



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**FE(II) VE MN(II)'NİN BİRLİKTE GİDERİMİNE DOM
ETKİSİ VE BATIK MEMBRAN FİLTRELERLE İLERİ
ARITIMI**

**Çevre Yük. Müh. Suna Özden ÇELİK
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman
Doç.Dr. Neşe TÜFEKÇİ**

Temmuz, 2011

İSTANBUL



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**FE(II) VE MN(II)'NİN BİRLİKTE GİDERİMİNE DOM
ETKİSİ VE BATIK MEMBRAN FİLTRELERLE İLERİ
ARITIMI**

**Çevre Yük. Müh. Suna Özden ÇELİK
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman
Doç.Dr. Neşe TÜFEKÇİ**

Temmuz, 2011

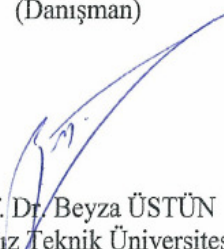
İSTANBUL

Bu çalışma 18/07/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora programında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi


Doç. Dr. Neşe TÜFEKÇİ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi
(Danışman)


Prof. Dr. Reşat APAK
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi


Prof. Dr. Beyza ÜSTÜN
Yıldız Teknik Üniversitesi
İnşaat Fakültesi


Doç. Dr. Vedat UYAK
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi


Doç. Dr. Mehmet ÇAKMAKCI
Yıldız Teknik Üniversitesi
İnşaat Fakültesi


Prof. Dr. İsmail KOYUNCU
İstanbul Teknik Üniversitesi
İnşaat Fakültesi
(Eş Danışman)

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterlięinin 2810 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Tez çalışmasını yürütürken her zaman yanımda olan tez danışmanım sayın Doç. Dr. Neşe TÜFEKÇİ'ye, özellikle tez çalışmasının ikinci kısmında çok önemli katkıları bulunan, desteğini esirgemeyen eş danışmanım sayın Prof. Dr. İsmail KOYUNCU'ya, değerli yorum ve katkıları ile yolumu aydınlatan Prof. Dr. Reşat APAK ve Prof. Dr. Beyza ÜSTÜN'e, tez çalışmasının yürütülmesi için gerekli finansal desteği sağlayan İÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne, membran denemelerini yürüttüğüm laboratuvar çalışmaları boyunca beraber olduğum İTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü laboratuvarı çalışanları ve öğrencilerine yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Tez teslimi sırasında yaşanan sancılı süreçte beni yalnız bırakmayan ve her zaman yanımda olan sevgili aileme, özellikle annem Nurgül ÇELİK'e en derin şükranlarımı sunarım.

Temmuz, 2011

Suna Özden ÇELİK

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİL LİSTESİ	iv
TABLO LİSTESİ	x
SEMBOL LİSTESİ	xi
ÖZET	xii
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	3
2.1. DEMİR VE MANGAN.....	3
2.1.1. Demir ve Manganın Doğada Bulunuşu.....	3
2.1.2. Demir ve Mangan Kimyasının Kısa Özeti.....	7
2.1.3. Konvansiyonel Demir ve Mangan Giderme Yöntemleri.....	7
2.1.4. Demir ve Manganın Havalandırma ile Oksidasyon Kinetiği.....	8
2.1.4.1. Fe(II)'nin Homojen Oksidasyonu	8
2.1.4.2. Fe(II)'nin Heterojen Oksidasyonu	10
2.1.4.3. Mn(II)'nin Homojen Oksidasyonu.....	12
2.1.4.4. Mn(II)'nin Heterojen Oksidasyonu	13
2.1.5. Demir ve Mangan Oksihidroksitleri	16
2.1.5.1. Demir Oksihidroksitleri	16
2.1.5.2. Mangan Oksihidroksitleri.....	26
2.2. DOĞAL ORGANİK MADDELER.....	28
2.2.1. İçme Sularında Doğal Organik Madde Giderimi	32
2.2.2. Doğal Organik Maddelerin Fe(II) ve Mn(II) Giderimine Etkileri.....	33
2.3. DEMİR VE MANGAN OKSİTLERLE DOM ETKİLEŞİMLERİ.....	43
2.4. İÇME SUYU ARITIMINDA BATIK MEMBRAN SİSTEMLERİ.....	49

3. MALZEME VE YÖNTEM	65
3.1. HAVALANDIRMA DENEYLERİ	65
3.1.1. Deney Düzenegi.....	65
3.1.2. Çözeltilerin Hazırlanması	67
3.1.3. Deneylerin Yürütülmesi.....	67
3.2. BATIK MEMBRAN DENEYLERİ	69
3.2.1. Çözeltilerin Hazırlanması	69
3.2.2. Deney Düzenegi.....	71
3.2.3. Membranların Hazırlanması.....	75
3.2.3.1. MF Hollow Fiber Membranların Hazırlanması	75
3.2.3.2. UF Hollow Fiber Membranların Hazırlanması.....	76
3.2.4. Deneylerin Yürütülmesi	76
4. BULGULAR	78
4.1. HAVALANDIRMA DENEYLERİNDE ELDE EDİLEN SONUÇLAR	78
4.1.1. I. Aşama Havalandırma Deneyleri.....	78
4.1.2. II. ve III. Aşama Havalandırma Deneyleri.....	78
4.1.3. IV. Aşama Havalandırma Deneyleri.....	84
4.1.4. V. ve VI. Aşama Havalandırma Deneyleri	85
4.1.5. VII. ve VIII. Aşama Havalandırma Deneyleri.....	87
4.2. MEMBRAN DENEYLERİNDE ELDE EDİLEN SONUÇLAR.....	94
4.2.1. MF Membran İle Elde Edilen Demir ve Mangan Ölçüm Sonuçları.....	94
4.2.2. UF Membran İle Elde Edilen Demir ve Mangan Ölçüm Sonuçları.....	105
4.2.3. MF ve UF Membranlarla Elde Edilen TOK ve UV ₂₅₄ Sonuçları	117
4.2.4. MF Deneylerinde Elde Edilen Basınç Değişimleri.....	126
4.2.5. UF Deneylerinde Elde Edilen Basınç Değişimleri.....	133
4.2.6. MF ve UF Membranların Basınç Değişimlerinin Karşılaştırılması.....	140
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	147
KAYNAKLAR.....	151
EKLER	161
ÖZGEÇMİŞ	192

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	: Fe(II)'nin pH'a bağlı olarak homojen oksidasyon hızı	9
Şekil 2.2	: Artan Fe(III) konsantrasyonunun oksidasyon hızına etkisi	12
Şekil 2.3	: Mn(II)'nin oksijen varlığında ve yokluğunda γ -FeOOH ile giderim kinetiği	15
Şekil 2.4	: Demir oksihidroksitlerin dönüşümü	18
Şekil 2.5	: Oktahedral ve tetrahedral ferrihidritin kristal yapısı ve çift oktahedral zincirli goetit	21
Şekil 2.6	: Fe(II)'nin oksidasyonu üzerine organik maddenin etkilerini gösteren modelin şematik diyagramı	37
Şekil 2.7	: Fe(II)'nin oksidasyonu üzerine organik maddenin etkilerini gösteren modelin şematik diyagramı	38
Şekil 2.8	: pH:7'de 10 mg/l SRFA mevcudiyetinde tahmin edilen başlıca demir türleri	42
Şekil 2.9	: Demir oksitler ile DOM arasındaki olası ligand değişimleri	45
Şekil 2.10	: pH'a bağlı olarak zeta potansiyeli ve boyut değişimi	48
Şekil 2.11	: Membran sistemleri	51
Şekil 3.1	: Deney düzeneğinin görünüşü	66
Şekil 3.2	: Oksidasyon deney düzeneğinin şematik görünümü	66
Şekil 3.3	: Batık membran sisteminin şematik gösterimi	72
Şekil 3.4	: Batık membran deney düzeneği	72
Şekil 3.5	: Batık membran sistemi elemanları	74
Şekil 4.1	: pH:6.7'de, başlangıç konsantrasyonu olarak 0-10.0 mg/l Fe(II) içeren çözeltilerle yürütülen deneylerde Fe(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi	79
Şekil 4.2	: pH 6.7'de başlangıç Fe(II) konsantrasyonuna bağlı olarak giderim sabitinin değişimi	80
Şekil 4.3	: pH:6,7'de 5.0 mg/l [Fe(II)] başlangıç konsantrasyonunda hümik asit ve demir (oksi)hidroksit katkısının giderime etkisi	81
Şekil 4.4	: pH:6,7'de HA ve demir (oksi)hidroksitin Fe(II) giderimine etkisi	82
Şekil 4.5	: pH 8.5'da HA ve demir (oksi)hidroksitin Fe(II) giderimine etkisi	83
Şekil 4.6	: pH:8.5'de başlangıç Mn(II) konsantrasyonuna bağlı olarak giderim sabitinin değişimi	84
Şekil 4.7	: pH:8.5'de başlangıç Mn(II) konsantrasyonuna bağlı olarak giderim sabitinin değişimi	85
Şekil 4.8	: HA ve MnOx'in Mn(II)'nin havalandırma ile giderimine etkisi	86
Şekil 4.9	: HA konsantrasyonuna bağlı olarak HA ve MnOx'in Mn(II)'nin havalandırma ile giderimine etkisi	87
Şekil 4.10	: pH:6.7'de Fe(II) ve Mn(II)'nin birlikte bulunduğu çözeltilerde HA ve FeOx'in havalandırma ile Fe(II) giderimine etkisi	88
Şekil 4.11	: pH: 6.7'de elde edilen k değerlerinin toplu gösterimi	88

Şekil 4.12	: pH:8.5’da Fe(II) ve Mn(II)’nin birlikte bulunduğu durumda HA ve FeOx’ın havalandırma ile Mn(II) giderimine etkisi	89
Şekil 4.13	: pH:8.5’da Fe(II) ve Mn(II)’nin birlikte bulunduğu durumda HA ve MnOx’ın havalandırma ile Mn(II) giderimine etkisi	90
Şekil 4.14	: pH:8.5’da Fe(II) ve Mn(II)’nin birlikte bulunduğu durumda HA ve FeOx ve/veya MnOx’ın havalandırma ile Mn(II) giderimine etkisi	91
Şekil 4.15	: Mn(II)’ye göre k değerlerinin değişimi	92
Şekil 4.16	: pH:8.5’da Fe(II) ve Mn(II)’nin birlikte bulunduğu durumda HA ve FeOx’ın Fe(II)’nin havalandırma ile giderimine etkisi	93
Şekil 4.17	: pH:8.5’da Fe(II) ve Mn(II)’nin birlikte bulunduğu durumda HA’ın ve FeOx-MnOx’ın Fe(II)’nin havalandırma ile giderimine etkisi	93
Şekil 4.18	: Sadece Fe(II) ve Fe(II)-hümik asit kombinasyonlarını içeren çözeltilerde MF’da ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen demir konsantrasyonları ve giderim yüzdeleri	94
Şekil 4.19	: Fe(II)-hümik asit-demir (oksi)hidroksit kombinasyonlarını içeren çözeltilerde MF’da ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen demir konsantrasyonları ve giderim yüzdeleri	95
Şekil 4.20	: MF membranda Fe(II)-hümik asit-demir (oksi)hidroksit kombinasyonlarını içeren çözeltilerle membran çıkışta elde edilen demir giderim verimlerinin karşılaştırılması	96
Şekil 4.21	: Sadece Mn(II) ve Mn(II)-hümik asit kombinasyonlarını içeren çözeltilerde MF’da ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen mangan konsantrasyonları ve giderim yüzdeleri	97
Şekil 4.22	: Mn(II)-hümik asit-mangan (oksi)hidroksit kombinasyonlarını içeren çözeltilerde MF’da ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen mangan konsantrasyonları ve giderim yüzdeleri	98
Şekil 4.23	: MF membranda Mn(II)-hümik asit-mangan (oksi)hidroksit kombinasyonlarını içeren çözeltilerle membran çıkışta elde edilen mangan giderim verimlerinin karşılaştırılması	98
Şekil 4.24	: Fe(II)- Mn(II)- hümik asit kombinasyonlarını içeren çözeltilerde MF’da ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen demir ve mangan konsantrasyonları ve giderim yüzdeleri	99
Şekil 4.25	: Fe(II)-Mn(II)-HA-demir (oksi)hidroksit ve/veya mangan (oksi)hidroksit kombinasyonlarını içeren çözeltilerde elde edilen toplam demir ve mangan konsantrasyonları ve giderim yüzdeleri	100
Şekil 4.26	: MF membranda Fe(II)-Mn(II)-hümik asit-demir (oksi)hidroksit- mangan (oksi)hidroksit kombinasyonlarını içeren çözeltilerle membran çıkışta elde edilen demir ve mangan giderim verimlerinin karşılaştırılması	101
Şekil 4.27	: Danamandıra doğalsuyu ile yürütülen çalışmalarda MF’da ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen demir ve mangan konsantrasyonları ve giderim yüzdeleri	102
Şekil 4.28	: Ömerli doğalsuyu ile yürütülen çalışmalarda MF’da ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen demir ve mangan konsantrasyonları ve giderim yüzdeleri	103

Şekil 4.29	: Doğal sularla yürütülen deneylerde demir ve mangan MF membran çıkış verimlerinin karşılaştırılması	104
Şekil 4.30	: Sadece Fe(II) ve Fe(II)-hümik asit kombinasyonlarını içeren çözeltilerde UF'da ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen demir konsantrasyonları ve giderim yüzdeleri	105
Şekil 4.31	: Fe(II)-hümik asit- demir (oksi)hidroksit kombinasyonlarını içeren çözeltilerde UF'da ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen demir konsantrasyonları ve giderim yüzdeleri	106
Şekil 4.32	: Fe(II)-hümik asit-demiroksihidroksit kombinasyonları ile elde edilen UF Membran demir çıkış verimlerinin karşılaştırılması	106
Şekil 4.33	: Mn(II)-HA kombinasyonlarını içeren çözeltide UF membranda ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen mangan konsantrasyonları ve giderim yüzdeleri	107
Şekil 4.34	: Mn(II)=1,0 mg/l-HA-MnOx kombinasyonlarını içeren çözeltilerle UF membranda ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen mangan konsantrasyonları ve giderim yüzdeleri	108
Şekil 4.35	: Mn(II)-hümik asit-mangan (oksi)hidroksit kombinasyonları ile elde edilen UF mangan çıkış verimlerinin karşılaştırılması	108
Şekil 4.36	: Fe(II)=5,0 mg/l-Mn(II)=1,0-HA=7,0 mg/l içeren çözeltide UF membranda ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen demir ve mangan konsantrasyonları ve giderim yüzdeleri	109
Şekil 4.37	: Fe(II)-Mn(II)-HA-FeOx-MnOx kombinasyonlarını içeren çözeltilerde UF membranda ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen demir ve mangan konsantrasyonları ve giderim yüzdeleri	110
Şekil 4.38	: Fe(II)-Mn(II)-hümik asit-demiroksihidroksit-mangan oksihidroksit kombinasyonları ile elde edilen UF Membran demir ve mangan çıkış verimlerinin karşılaştırılması	111
Şekil 4.39	: Danamandıra su alma yapısı yeraltısuyu ile yürütülen deneylerde UF membranda ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen demir ve mangan konsantrasyonları ve giderim yüzdeleri	112
Şekil 4.40	: Ömerli Barajı'ndan alınan yüzeysel su ile yürütülen deneylerde UF membranda ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen demir ve mangan konsantrasyonları ve giderim yüzdeleri	113
Şekil 4.41	: Doğal sular ile yürütülen deneylerde demir ve mangan UF membran çıkış verimlerinin karşılaştırılması	114
Şekil 4.42	: MF ve UF membran çıkış demir ve mangan giderim verimlerinin karşılaştırılması	115
Şekil 4.43	: Doğal sularla yürütülen deneylerde MF ve UF membran çıkış demir giderim verimlerinin karşılaştırılması	116
Şekil 4.44	: HA=1,0 mg/l içeren çözeltide MF ve UF membranda ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen TOK ve UV ₂₅₄ giderim verimleri	117
Şekil 4.45	: HA=7,0 mg/l içeren çözeltide MF ve UF membranda ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen TOK ve UV ₂₅₄ giderim verimleri	117

Şekil 4.46	: Mn(II)=1,0 mg/l-HA=1,0 mg/l içeren çözeltide MF ve UF membranda ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen TOK ve UV ₂₅₄ giderim verimleri	118
Şekil 4.47	: Mn(II)=1,0 mg/l-HA=7,0 mg/l içeren çözeltide MF ve UF membranda ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen TOK ve UV ₂₅₄ giderim verimleri	118
Şekil 4.48	: Mn(II)=1,0 mg/l-HA=1,0-MnOx=50 mg/l içeren çözeltide MF ve UF membranda ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen TOK ve UV ₂₅₄ giderim verimleri	118
Şekil 4.49	: Mn(II)=1,0 mg/l-HA=7,0-MnOx=50 mg/l içeren çözeltide MF ve UF membranda ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen TOK ve UV ₂₅₄ giderim verimleri	119
Şekil 4.50	: Fe(II)=5,0 mg/l-HA=1,0 mg/l içeren çözeltide MF ve UF membranda ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen TOK ve UV ₂₅₄ giderim verimleri	119
Şekil 4.51	: Fe(II)=5,0 mg/l-HA=7,0 mg/l içeren çözeltide MF ve UF membranda ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen TOK ve UV ₂₅₄ giderim verimleri	120
Şekil 4.52	: Fe(II)=5,0 mg/l-HA=1,0 mg/l-FeOx=50,0 mg/l içeren çözeltide MF ve UF membranda ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen TOK ve UV ₂₅₄ giderim verimleri	120
Şekil 4.53	: Fe(II)=5,0 mg/l-HA=7,0 mg/l-FeOx=50,0 mg/l içeren çözeltide MF ve UF membranda ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen TOK ve UV ₂₅₄ giderim verimleri	120
Şekil 4.54	: Fe(II)=5,0 mg/l-Mn(II)=1,0 mg/l-HA=1,0 mg/l içeren çözeltide MF ve UF membranda ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen TOK ve UV ₂₅₄ giderim verimleri	121
Şekil 4.55	: Fe(II)=5,0 mg/l-Mn(II)=1,0-HA=7,0 mg/l içeren çözeltide MF ve UF membranda ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen TOK ve UV ₂₅₄ giderim verimleri	121
Şekil 4.56	: Fe(II)=5,0 mg/l-Mn(II)=1,0 mg/l-HA=1,0 mg/l-FeOx=50,0 mg/l içeren çözeltide MF ve UF membranda ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen TOK ve UV ₂₅₄ giderim verimleri	121
Şekil 4.57	: Fe(II)=5,0 mg/l-Mn(II)=1,0 mg/l-HA=7,0 mg/l-FeOx=50,0 mg/l içeren çözeltide MF ve UF membranda ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen TOK ve UV ₂₅₄ giderim verimleri	122
Şekil 4.58	: Fe(II)=5,0 mg/l-Mn(II)=1,0 mg/l-HA=1,0 mg/l-FeOx=50,0-MnOx=50,0 mg/l içeren çözeltide MF ve UF membranda ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen TOK ve UV ₂₅₄ giderim verimleri	122
Şekil 4.59	: Fe(II)=5,0 mg/l-Mn(II)=1,0 mg/l-HA=7,0 mg/l-FeOx=50,0-MnOx=50,0 mg/l içeren çözeltide MF ve UF membranda ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen TOK ve UV ₂₅₄ giderim verimleri	122
Şekil 4.60	: Ömerli hamsuyu ile MF ve UF membranda ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen TOK ve UV ₂₅₄ giderim verimleri	123
Şekil 4.61	: Demir(oksi)hidroksit katkısı ile Ömerli doğalsuyunda MF ve UF membranda ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen TOK ve UV ₂₅₄ giderim verimleri	123

Şekil 4.62	: Demir(oksi)hidroksit ve mangan(oksi)hidroksit katkısı ile Ömerli doğalsuyunda MF ve UF membranda ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen TOK ve UV ₂₅₄ giderimi	123
Şekil 4.63	: Danamandıra hamsuyu ile MF ve UF membranda ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen TOK ve UV ₂₅₄ giderim verimleri	124
Şekil 4.64	: Demir(oksi)hidroksit katkısı ile Danamandıra doğalsuyunda MF ve UF membranda ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen TOK ve UV ₂₅₄ giderim verimleri	124
Şekil 4.65	: Demir(oksi)hidroksit ve mangan(oksi)hidroksit katkısı ile Danamandıra doğalsuyunda MF ve UF membranda ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen TOK ve UV ₂₅₄ giderim verimleri	124
Şekil 4.66	: MF deneylerinde 1 ve 7 mg/l HA içeren sentetik çözeltilerle elde edilen basınç değişimlerinin karşılaştırılması	126
Şekil 4.67	: MF deneylerinde 1 mg/l Mn(II); 1 ve 7 mg/l hümik asit ve 50 mg/l mangan(oksi)hidroksit kombinasyonları ile hazırlanan sentetik çözeltilerle elde edilen basınç değişimlerinin karşılaştırılması	126
Şekil 4.68	: MF deneylerinde MnOx'ın 1 mg/L hümik asit mevcudiyetinde basınç değişimine etkisi	127
Şekil 4.69	: MF deneylerinde MnOx'ın 7,0 mg/L hümik asit mevcudiyetinde basınç değişimine etkisi	127
Şekil 4.70	: MF deneylerinde Fe(II) içeren sentetik çözeltilerle elde edilen basınç değişimlerinin karşılaştırılması	128
Şekil 4.71	: MF deneylerinde FeOx'ın düşük HA konsantrasyonunda basınç değişimine etkisi	129
Şekil 4.72	: MF deneylerinde FeOx'ın yüksek HA konsantrasyonunda basınç değişimine etkisi	129
Şekil 4.73	: MF deneylerinde Fe(II) ve Mn(II)'yi birlikte içeren sentetik çözeltilerle elde edilen basınç değişimlerinin karşılaştırılması	130
Şekil 4.74	: MF deneylerinde Fe(II) ve Mn(II)'yi birlikte içeren çözeltilerde FeOx'ın düşük HA konsantrasyonunda basınç değişimine etkisi	131
Şekil 4.75	: MF deneylerinde Fe(II) ve Mn(II)'yi birlikte içeren çözeltilerde FeOx'ın yüksek HA konsantrasyonunda basınç değişimine etkisi	131
Şekil 4.76	: Danamandıra köyü yeraltısuyundan alınan örneklerle yürütülen MF deneylerinde elde edilen basınç değişimleri	132
Şekil 4.77	: Ömerli Barajı yüzeysel suyundan alınan örneklerle yürütülen MF deneylerinde elde edilen basınç değişimleri	132
Şekil 4.78	: UF deneylerinde 1 ve 7 mg/l HA içeren sentetik çözeltilerle elde edilen basınç değişimlerinin karşılaştırılması	134
Şekil 4.79	: UF deneylerinde Mn(II) içeren sentetik çözeltilerle elde edilen basınç değişimlerinin karşılaştırılması	134
Şekil 4.80	: UF deneylerinde Mn(II) içeren çözeltilerde MnOx'ın düşük HA konsantrasyonunda basınç değişimine etkisi	135
Şekil 4.81	: UF deneylerinde Mn(II) içeren çözeltilerde MnOx'ın yüksek HA konsantrasyonunda basınç değişimine etkisi	135

Şekil 4.82	: UF deneylerinde Fe(II) içeren sentetik çözeltilerle elde edilen basınç değişimlerinin karşılaştırılması	136
Şekil 4.83	: UF deneylerinde Fe(II) içeren çözeltilerde FeOx'ın düşük HA konsantrasyonunda basınç değişimine etkisi	136
Şekil 4.84	: UF deneylerinde Fe(II) içeren çözeltilerde FeOx'ın yüksek HA konsantrasyonunda basınç değişimine etkisi	137
Şekil 4.85	: UF deneylerinde Fe(II) ve Mn(II)'yi birlikte içeren sentetik çözeltilerle elde edilen basınç değişimlerinin karşılaştırılması	137
Şekil 4.86	: UF deneylerinde Fe(II) ve Mn(II)'yi birlikte içeren sentetik çözeltilerde FeOx'ın düşük HA konsantrasyonunda basınç değişimine etkisi	138
Şekil 4.87	: UF deneylerinde Fe(II) ve Mn(II)'yi birlikte içeren sentetik çözeltilerde FeOx'ın yüksek HA konsantrasyonunda basınç değişimine etkisi	138
Şekil 4.88	: Danamandıra köyü yeraltısuyundan alınan örneklerle yürütülen UF deneylerinde elde edilen basınç değişimleri	139
Şekil 4.89	: Ömerli Barajından alınan örneklerle yürütülen UF deneylerinde elde edilen basınç değişimleri	140
Şekil 4.90	: HA içeren sentetik çözeltilerle yürütülen membran deneylerinde MF ve UF membranda basınç değişimlerinin karşılaştırılması	140
Şekil 4.91	: Mn(II) içeren sentetik çözeltilerle yürütülen membran deneylerinde elde edilen basınç değişimlerinin karşılaştırılması	141
Şekil 4.92	: Fe(II) içeren sentetik çözeltilerle yürütülen membran deneylerinde elde edilen basınç değişimlerinin karşılaştırılması	143
Şekil 4.93	: Fe(II) ve Mn(II)'yi birlikte içeren sentetik çözeltilerle yürütülen membran deneylerinde elde edilen basınç değişimlerinin karşılaştırılması	144
Şekil 4.94	: Doğal su örnekleri ile yürütülen membran deneylerinde elde edilen basınç değişimlerinin karşılaştırılması	146
Şekil 5.1	: Membran Deneylerinde Oluşabilecek Kirlenme İhtimalleri	149

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1.	: Demir ve mangan içme suyu standartları	8
Tablo 2.2.	: pH'a bağlı olarak $t_{1/2}$ değerleri	16
Tablo 2.3	: Demir oksihidroksitlerin genel özellikleri	19
Tablo 2.4	: Fe_2O_3 için mineraolojik veriler	19
Tablo 2.5	: $FeOOH$ mineralleri için mineraolojik veriler	20
Tablo 2.6	: Hümik ve fulvik asitlerdeki temel elementler	32
Tablo 2.7	: Doğal organik maddelerin kimyasal grupları	32
Tablo 2.8	: Membran tıkanma tipleri	53
Tablo 3.1	: Havalandırma deneylerinde hazırlanan çözeltiler	68
Tablo 3.2	: Membran deneylerinde hazırlanan sentetik çözeltiler	70
Tablo 3.3	: Ömerli barajı hamsu karakterizasyon sonuçları	73
Tablo 3.4	: Danamandıra hamsu karakterizasyon sonuçları	73
Tablo 3.5	: MF membran genel karakteristikleri	76
Tablo 3.6	: UF membran genel karakteristikleri	76

SEMBOL LİSTESİ

k	: katsayı
k''	: yüzey oksidasyon hız sabiti
pO₂	: Oksijen basıncı
SUVA	: spesifik UV absorbansı
β₂^s	: yüzey kompleksleşme sabiti
{SOH}	: yüzey yoğunluğu
A	: partikül oksit miktarı
K_{s0}	: çözünürlük sabiti
PZC	: sıfır yük noktası

ÖZET

FE(II) VE MN(II)'NİN BİRLİKTE GİDERİMİNE DOM ETKİSİ VE BATIK MEMBRAN FİLTRELERLE İLERİ ARITIMI

Demir ve mangan pek çok doğal su kaynağında yüksek konsantrasyonlarda bulunan ve içme suyu temini için belirli limitlere düşürülmesi gereken kirleticilerdir. İçme sularında demir giderimi için, oksidasyonda düşük pH gereksinimi dolayısıyla havalandırma yeterli olurken, mangan giderimi için ozon, klor, klor dioksit, permanganat, hidrojen peroksit gibi oksidanlar kullanılır. Bunun yanında içme sularının temin edildiği doğal su kaynaklarında çeşitli bozunma süreçleri sonucu oluşan ve yüksek konsantrasyonlara ulaşabilen doğal organik maddelere de rastlanmaktadır. Doğal organik maddeler, arıtmada kullanılan kimyasala bağlı olarak kanserojen dezenfeksiyon yan ürünleri oluşturma potansiyeli dolayısıyla insan sağlığına tehdit oluşturabilmektedirler. Doğal su kaynaklarında demir, mangan ve Doğal organik maddelerin birlikte bulunuş mekanizması oldukça karmaşıktır ve doğal organik maddelerin, metallerin stabilitesine etkisi pek çok araştırmaya konu olmuştur.

Konvansiyonel arıtma sistemlerinde karşılaşılan problemler sebebiyle, içme sularının arıtılmasında uzun yıllardır konvansiyonel yöntemlerin yerini alacak yeni yöntemler araştırılmaktadır. Bunlardan biri olan batık membran sistemler, halihazırda arıtma tesislerinde kullanılmakta olan arıtma birimlerine adapte edilebilmeleri, az alan ihtiyacı, yüksek arıtma verimleri dolayısıyla kullanım alanı bulmaya başlamıştır. Giderim verimini artırmak üzere batık membran sistemlerin havalandırma, koagülasyon, adsorpsiyon gibi diğer arıtma yöntemleri ile birlikte kullanıldığı hibrit sistemlerle ilgili çeşitli araştırmalar yürütülmektedir.

Bu çalışmada Fe(II) ve Mn(II)'nin, havalandırma ve havalandırma-batık membran sistemiyle giderimine doğal organik madde ve demir ve mangan (oksi)hidroksitin etkilerinin araştırılması amaçlanmıştır. Doğal organik maddeyi temsilen, doğal organik maddelerin önemli bir yüzdesini oluşturan hümik asit seçilmiştir. Bu şekilde demir ve mangan (oksi)hidroksitin adsorplayıcı ve oksidasyonu katalizleyici etkilerinden yararlanarak, hümik asit mevcudiyetinde Fe(II) ve Mn(II) giderimi araştırılmıştır.

Birinci bölümü oluşturan Giriş kısmında, çalışmanın amaç ve kapsamı açıklanmış, İkinci bölümde, demir, mangan, doğal organik maddeler, demir ve mangan oksitler hakkında yapılan geniş literatür araştırması verilmiş, doğal organik maddeler ile Fe(II), Mn(II) ve demir ve mangan oksitler arası etkileşimler tartışılmış, son olarak literatürde içme suyu arıtımında batık membran sistemlerin uygulandığı çalışmalardan örnekler verilmiştir. Üçüncü bölümde havalandırma ve batık membran deneylerinin yürütüldüğü sistemler ve kullanılan malzemeler hakkında ayrıntılı bilgi verilmiş ve uygulanan yöntemler açıklanmıştır. Çalışmada havalandırma ve membran deneylerinde elde edilen

sonuçlar dördüncü bölümde ve elde edilen bulgular, havalandırma ve membran deneyleri için ayrı ayrı ve birlikte değerlendirilerek beşinci bölümde verilmiştir. Deneysel çalışmalar iki kısımda gerçekleştirilmiştir. Birinci kısımda, bir tanesi yüksek Mn(II) konsantrasyonuna sahip yeraltısuyu ve diğeri nispeten yüksek doğal organik madde içeriğine sahip yüzeysel su kaynağı olmak üzere doğal su kaynakları seçilerek mevsimlere göre Fe(II), Mn(II) ve TOK profilleri elde edilmiştir. Bu profiller doğrultusunda belirlenen konsantrasyonlar baz alınarak, çeşitli Fe(II)-Mn(II)-Hümik asit-Demir (oksi)hidroksit ve Mangan (oksi)hidroksit kombinasyonlarında sentetik çözeltiler hazırlanmış ve bu çözeltilere havalandırma uygulanması durumunda Fe(II) ve Mn(II) giderim verimlerinin belirlendiği havalandırma deneyleri yapılmıştır. Çalışmanın yürütüldüğü pH 8.5'e ek olarak, Fe(II)'nin hızlı oksidasyonu sebebiyle reaksiyonların yürüyüşünü gözlemleyebilmek açısından pH 6,7'de de deneyler yapılmıştır.

İkinci kısımda ise, demir ve mangan (oksi)hidroksit çökeltilerinin, doğal organik maddeyi temsilen seçilen hümik asit varlığında, Fe(II) ve Mn(II) giderimi amacıyla havalandırma-batık membran birleşik sisteminde uygulanması durumunda çeşitli kombinasyonlarda hazırlanan sentetik çözeltiler ve doğal sularda elde edilecek toplam demir, toplam mangan, TOK ve UV₂₅₄ giderme verimleri araştırılmış, basınç artışına ve membrandaki kirlenmeye etki ortaya konmaya çalışılmıştır. Batık membran deneyleri, hollow fiber mikrofiltrasyon (MF) ve ultrafiltrasyon (UF) membranları ile paralel yürütülmüş ve her iki membrandaki giderimler karşılaştırılmıştır. Kullanılmış membranlarda SEM görüntülemesi ile membran lifleri üzerinde oluşan kek tabakası karakterize edilmeye çalışılmış ve çeşitli Fe(II)-Mn(II)-Hümik asit ve demir ve mangan (oksi)hidroksit kombinasyonlarının basınç artışı ve giderime etkisi değerlendirilmiştir.

Havalandırma deneylerinde hümik asidin, Fe(II)'nin havalandırma ile giderim veriminde artışa sebep olduğu belirlenmiştir. Bu etki, özellikle pH 6,7'de yürütülen çalışmalarda dikkate değer bulunmuştur. Buna ek olarak demir (oksi)hidroksitin mevcut olduğu sentetik çözeltilerle yürütülen çalışmalarda, demir (oksi)hidroksitin, Fe(II) giderim veriminde oldukça önemli bir artışa sebep olduğu belirlenmiştir. Aynı etki, pH 8.5'da tek başına havalandırma ile giderilemeyen Mn(II)'nin gideriminde mangan (oksi)hidroksit ile de elde edilmiştir.

Fe(II) ve Mn(II)'nin birlikte bulunduğu çözeltilerle yürütülen havalandırma deneylerinde, Mn(II) giderimine mangan (oksi)hidroksitin etkisinin, demir (oksi)hidroksitten daha fazla olduğu ve giderim verimini önemli ölçüde arttırdığı belirlenmiştir.

Batık membran deneylerinde, demir (oksi)hidroksitin basınçtaki artışı, dolayısıyla membran gözeneklerinde meydana gelen kirlenmeyi azalttığı belirlenmiştir. Demir (oksi)hidroksit içeren sentetik çözeltilerle yürütülen deneylerde, demir (oksi)hidroksitin, MF ve UF membranlar ile % 99'un üzerinde toplam demir ve mangan giderimi, aynı zamanda önemli TOK ve UV₂₅₄ giderimleri sağladığı belirlenmiştir. Başlangıç konsantrasyonu olarak sadece 5 mg/l Fe(II) ve 1 ve 7 mg/l hümik asit içeren sentetik çözeltilerde TOK ve UV₂₅₄ giderim verimleri birbirine yakın olarak gerçekleşirken, demir(oksi)hidroksitin mevcut olduğu kombinasyonlarda UV₂₅₄ giderim verimi, TOK gideriminden fazla gerçekleşmiştir. Bu durum, demir(oksi)hidroksit katkısı ile SUVA değerinde, dolayısıyla aromatik kısımda daha fazla giderim sağlandığını göstermektedir.

SUVA'daki azalma, SUVA değerinin yüksek olduğu sularda dezenfeksiyon yan ürünü oluşumunun azaltılması bakımından özellikle önemlidir. Fe(II) ile Mn(II)'nin birlikte bulunduğu çözeltilerle elde edilen TOK ve UV₂₅₄ giderim verimleri, Fe(II)-HA kombinasyonları ile yürütülen deneylerdekine benzer olup, giderim veriminde bir miktar daha artış gözlenmiştir.

UF membran, boşluk büyüklüğüne bağlı olarak, her durumda MF membrandan daha fazla toplam demir, toplam mangan, TOK ve UV₂₅₄ giderimi sağlamıştır. Fakat, demir (oksi)hidroksitin mevcut olduğu durumlarda MF ve UF membran için toplam demir ve mangan giderimleri ile TOK ve UV₂₅₄ giderim verimleri birbirine yakın gerçekleşmiştir. Buna göre, çalışmada uygulanan demir (oksi)hidroksitin, daha büyük boşluk büyüklüğüne sahip MF membranda, UF membranda elde edilen verimin yakalanmasını sağladığı sonucuna varılmıştır.

Kullanılmış membranlara ait SEM görüntüleri incelendiğinde, demir (oksi)hidroksitin olmadığı deneylerde kullanılan membranlara göre, demir (oksi)hidroksitin mevcut olduğu deneylerde membran üzerinde daha kalın ve sıkı bir kek tabakası olduğu görülmektedir. Buna rağmen basınç artışının diğer kombinasyonlardan düşük gerçekleşmesi ve giderimin daha yüksek bulunması, membran porlarından ziyade membran yüzeyinde kirletici birikimi olduğunu göstermektedir. Bu durumun literatürdeki çeşitli çalışmalarda da belirtildiği üzere membran üzerinde oluşan ve aynı zamanda ikinci bir filtre tabakası görevi gören kek tabakasına bağlı olması olasıdır. SEM görüntüleri incelendiğinde bu tabakanın kopma/kırılma ile kolayca membran yüzeyinden ayrılabilir karakterde olduğu görülmektedir.

Demiroksihidroksit mevcudiyetinde doğal sularla yürütülen deneylerde ise sentetik sularla elde edilen verimler kadar yüksek verimler elde edilememiştir. Doğal sulardaki organik maddelerin çeşitli biyojeokimyasal süreçler sonucu meydana gelmeleri dolayısıyla, deneysel çalışmalarda kullanılan sentetik hümkik asit çözeltileri ile elde edilenden farklı sonuçlar elde edilmesi olağandır. Çalışmada kullanılan Aldrich hümkik asidin, aromatikliğin bir göstergesi olarak 254 nanometrede elde edilen UV adsorbans ölçümünün, çözünmüş organik karbon değerine oranı olarak verilen SUVA değeri oldukça yüksektir. Demir (oksi)hidroksitlerin aromatik karakterdeki organik maddelere olan eğiliminin yüksek olduğu bilindiğinden, sentetik sularla elde edilen yüksek TOK ve UV₂₅₄ giderim verimleri, çalışmada hümkik asit içeren sentetik çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan Aldrich hümkik asidin yüksek SUVA değeri ile açıklanmıştır. Doğal sularla yürütülen deneylerde kullanılan Ömerli Barajı ve özellikle Danamandıra su alma yapısından alınan örneklerde belirlenen SUVA değerleri ise sentetik çözeltiye göre oldukça düşüktür.

Çalışmanın birinci kısmında Fe(II) ve hümkik asidin birlikte bulunduğu çözeltilerde elde edilen yüksek ve hızlı Fe(II) giderim veriminin, membran deneylerinde hamsu ve bir günlük havalandırma sonucu elde edilen toplam demir değerleri ile karşılaştırıldığında, Fe(II) ile hızlı kompleks oluşumu ve bu kompleksin daha hızlı oksidasyonu ile Fe(III) ve/veya Fe(III)-Hümkik asit kompleksi oluşumu ile açıklanması mümkündür. Nitekim, 5 mg/l Fe(II) ile birlikte 7 mg/l hümkik asit içeren sentetik çözelti ile yürütülen membran deneylerinde bir günlük havalandırma sonucu ham suda toplam demir ölçümü yapıldığında, suda nispeten yüksek toplam demir mevcudiyeti söz konusudur.

SUMMARY

EFFECT OF NOM ON THE REMOVAL OF FE(II) AND MN(II) AND ADVANCED TREATMENT WITH IMMERSED MEMBRANE SYSTEM

Iron and manganese are two important pollutants which can be found in high concentrations in many natural waters. Aeration is useful application to remove iron in drinking water because low pH requirements. But manganese removal requires strong oxidants like ozone, chlorine, chlorine dioxide, permanganate, hydrogen peroxide. Beside this, many natural waters have high concentrations of natural organic matter resulting from several degradation processes. As a carcinogenic disinfection byproduct precursors, natural organic matters can be threat to human health. The occurrence mechanism and interaction of Fe(II), Mn(II) and natural organic matter in natural water is quite complicated. The effect of natural organic matter on the stability of metals have been subjected in a lot of investigation.

Due to problems encountered in conventional treatment systems, new treatment systems have been researched to treat drinking water for several decades. Immersed membrane system is an alternative and have lots of advantage. To provide high removal efficiency, immersed membrane systems can be adopt to conventional treatment system or can be use to upgrade currently used treatment plant. There are various researches in the literature about hybrid membrane systems, which combined membrane with other conventional processes such as aeration, coagulation, adsorption to increase removal efficiency.

In this research, the effect of natural organic matter and iron and manganese (oxy)hydroxide to Fe(II) and Mn(II) removal have been researched in aeration and aeration-immersed membrane system. Humic acid has been selected to represent natural organic matter. In this manner, in the presence of humic acid, the adsorptive and catalytic effect of iron and manganese (oxy)hydroxide to Fe(II) and Mn(II) removal have been investigated.

In the first chapter, the objective and scope of the thesis was demonstrated by Introduction caption. Comprehensive literature review about iron, manganese, natural organic matter and iron and manganese oxides and interactions were given in the second chapter. In the second chapter, some examples using immersed membrane in drinking water treatment given, too. The systems conducted aeration and immersed membrane experiments were represented in third chapter. The results of the aeration and membrane experiments were given in forth chapter and discussion of them seperately and together were given in fifth chapter.

Experiments have been constituted as two stage. In the first stage, a ground water source characterized with high Mn(II) and a surface water source characterized with high natural organic matter content have been selected and Fe(II), Mn(II) and TOC profiles with seasonal variations have been revealed. According to these profiles, Fe(II), Mn(II) and humic acid concentrations have been selected and synthetic solutions have been prepared with various combination of Fe(II)-Mn(II)-Humic acid- Iron and manganese (oxy)hydroxide. In the aeration experiments, the removal efficiencies of Fe(II) and Mn(II) have been investigated with aerated synthetic solutions. HA, iron and/or manganese oxyhydroxide effect on the removal efficiencies have been evaluated. Because Fe(II) are oxidized fast at pH 8.5, to sight of Fe(II) removal by aeration, some experiments have been done at pH 6.7 beside pH 8.5.

In the second stage, in the presence of humic acid and iron and manganese oxyhydroxide, the removal efficiencies of Fe(II), Mn(II), TOC and UV₂₅₄ have been determined in the hybrid aeration-immersed membrane systems. The effect of humic acid and iron and manganese oxyhydroxide to pressure increase and membrane fouling have been evaluated. Immersed membrane experiments conducted with hollow fiber MF and UF membrane and results yielded from experiments were compared. Cake covering of the used membrane were visualized with SEM and characterization of this cake tried to made. The effect of different combination of Fe(II)-Mn(II)-humic acid and iron and manganese oxy(hydr)oxide on pressure change and removal efficiencies have been evaluated.

At the aeration experiments, it was determined that, humic acid raisened up of Fe(II) removal by aeration. This effect is notable at pH 6.7. Beside this, it was determined that iron (oxy)hydroxide have raising effect on the Fe(II) removal efficiencies. Manganese oxides had same effect on Mn(II) removal efficiencies at pH 8.5.

With synthetic solutions, Fe(II) and Mn(II) including together, the effect of manganese (oxy)hydroxide on Mn(II) removal efficiencies were higher than iron (oxy)hydroxide. Mangan (oxy)hydroxide have raisened up removal efficiencies, to a large extent.

In the immersed membrane experiments iron (oxy)hydroxide had positive effect on pressure rise and fouling. More than % 99 total iron and manganese removal and high TOC and UV₂₅₄ removal efficiencies were yielded with both MF and UF membrane with synthetic solutions in the presence of iron oxyhydroxide. With synthetic solutions containing 5 mg/l Fe(II) and 1 and 7 mg/l humic acid, TOC and UV₂₅₄ removal efficiencies were very similar. But in the presence of iron (oxy)hydroxide, UV₂₅₄ removal efficiency was upwards of TOC removal. This phenomenon can be explained by iron (oxy)hydroxide preferentially removed SUVA, especially aromatic fractions of NOM. The reduction of SUVA is important because, provide disinfection by products reduction.

UF membrane had higher total iron, total manganese TOC and UV₂₅₄ removal efficiencies than MF membrane because of pore size. But, in the presence of iron (oxy)hydroxide, total iron and manganese, TOC and UV₂₅₄ removal efficiencies were similar both MF and UF membrane. It is concluded that iron oxyhydroxide gives opportunity to MF having bigger pore sizes, to provide same removal efficiency with UF.

SEM was carried out on the fouled membranes and it was visualized that iron oxide constituted thick and tighter cake layer on membrane. But, pressure increase was lower and removal efficiencies were higher than other combination. For this reason, it was concluded that foulant possibly collected on membrane surface, not in the membrane pore. It was seen that, this cake layer have cracking character and can easily removable from the membrane surface.

Experiments with natural solutions have yielded lower rate of removal efficiencies. Because natural organic matter are formed according to various biogeochemical processes, it is normal to yield different results from the experiments with synthetic solutions. SUVA, ratio of absorbance value in 254 nanometer to dissolved organic carbon content, is indicator of aromaticity. SUVA value of Aldrich humic acid, used in this work is quite high. It is known that iron oxyhydroxide have high affinity to aromatic fraction of natural organic matter. High TOC and UV_{254} removal efficiencies yielded in the experiment with synthetic solution were explained by high aromaticity and high SUVA value of Aldrich humic acid used in the experiments. However, SUVA values of Omerli Dam and Danamandira ground water used in the experiments were lower than Aldrich humic acid.

In the first stage of experiments, with Fe(II)-HA combination, it can be seen that Fe(II) removal is quite high and fast. When this results compared with raw water and one day aerated water total iron concentrations in the immersed membrane experiments, this fast and high Fe(II) removal can be explained by Fe(II)-HA complex formation and fast oxidation of this complex, transforming to Fe(III) and/or Fe(III)-HA complex. As a matter of fact, with membrane experiment conducted with synthetic solution containing 5 mg/l Fe(II) and 7 mg/l humic acid, after one day aeration raw water have relatively high total iron concentration.

1. GİRİŞ

Bu çalışmada Fe(II) ve Mn(II)'nin havalandırma ve batık membran sistemiyle giderimine hümik asit ve demir ve mangan (oksi)hidroksitlerinin etkisi araştırılmıştır.

Bu amaçla tez çalışmasının deneysel kısmını oluşturan çalışmalar iki kısımda yürütülmüştür. Birinci kısımda, bir tanesi yüksek Mn(II) konsantrasyonuna sahip yeraltı suyu ve diğeri nispeten yüksek doğal organik madde içeriğine sahip yüzeysel su kaynağı olmak üzere doğal su kaynakları seçilerek mevsimlere göre Fe(II), Mn(II) ve TOK profilleri elde edilmiştir. Bu profiller doğrultusunda belirlenen konsantrasyonlar baz alınarak çeşitli Fe(II)-Mn(II)- Hümik asit- Demir (oksi)hidroksit ve Mangan (oksi)hidroksit kombinasyonlarında sentetik çözeltiler hazırlanmış ve çözeltilere laboratuvar ölçekli kesikli reaktör sisteminde havalandırma uygulanması durumunda Fe(II) ve Mn(II) giderim verimleri belirlenmiştir. Birinci kısmı oluşturan havalandırma deneylerinde sistemde sabit pH, sıcaklık ve alkalinite çalışılmış ve Fe(II) ve Mn(II) giderimi çalışmalar boyunca, uygun zaman aralıklarıyla örnekler alınarak izlenmiştir. Havalandırma çalışmaları, Fe(II) içeren çözeltilerde Fe(II)'nin hızlı oksidasyonu sebebiyle, reaksiyonların yürüyüşünü gözlemleyebilmek açısından, pH 6.7 ve pH 8.5'da; Mn(II) için ise pH 8.5'ta yürütülmüştür.

Deneysel çalışmaların ikinci kısmını oluşturan batık membran deneylerinde ise, demir ve mangan (oksi)hidroksit çökeltilerinin, hümik asit varlığında, Fe(II) ve Mn(II) giderimi amacıyla havalandırma-batık membran birleşik sisteminde uygulanması durumunda çeşitli kombinasyonlarda hazırlanan sentetik çözeltilerde ve doğal sularda elde edilecek giderme verimleri araştırılmış, basınç artışına ve membrandaki kirlenmeye etki ortaya konmaya çalışılmıştır. Batık membran deneylerinde sentetik çözeltilerle yürütülen deneylerde, çalışmanın birinci kısmını oluşturan havalandırma deneylerinde uygulanan konsantrasyonlardan Fe(II):5 mg/l; Mn(II):1 mg/l; Hümik asit: 1 ve 7 mg/l alınmış, demir ve mangan (oksi)hidroksit: 50 mg/l olarak uygulanmıştır. Sentetik çözeltiler ve doğal su örnekleri sisteme verilmeden önce bir gün boyunca

havalandırılmış ve daha sonra üç gün boyunca peristaltik pompa aracılığıyla batık membran sistemine beslenmiştir. Membrandan geçen süzüntü, batık membran sisteminin çalıştırıldığı süre boyunca reaktörün dip kısmından verilen hava eşliğinde vakum uygulanarak çekilmiştir. Sistemde batık membran yüzeyinde oluşacak kirlenmeyi azaltmak ve oksidasyonu devam ettirmek üzere, membrandan geçen filtrelenmiş suyun geri yıkama pompaları ile membrana tersten basılması ile saatte bir, bir dakika boyunca geri yıkama uygulanmıştır. Batık membran deneyleri hollow fiber MF ve UF membranlarla yürütülmüştür.

Membran deneylerinde membrandaki kirlenmenin bir göstergesi olarak basınçtaki artış takip edilmiş, hamsudan ve sistemin çalıştırıldığı üç gün boyunca reaktör içi ve membran çıkışından örnekler alınarak, toplam demir, toplam mangan, TOK ve UV₂₅₄ ölçümleri yapılmıştır. Böylece hümik asit ve demir ve mangan (oksi)hidroksitin her iki membranda elde edilecek giderim verimlerine ve basınç artışı ve SEM görüntülemeleri aracılığıyla kirlenmeye etkileri ortaya konmaya çalışılmıştır. Ayrıca MF ve UF membranlarla elde edilen basınç artışları ve giderim verimleri karşılaştırılarak, membran türünün basınç artışı ve giderme verimi üzerindeki etkisi ortaya konmaya çalışılmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. DEMİR VE MANGAN

2.1.1. Demir ve Manganın Doğada Bulunuşu

Demir ve mangan, çevresel jeokimyada iki önemli elementtir ve çok sayıda araştırmaya konu olmuştur. Çevresel açıdan demir ve mangan ile bu denli ilgilenilmesinin sebebi doğada bolca bulunmaları, biyolojik faaliyetlerde görev almaları, demir ve mangan oksitlerinin çeşitli anyon ve katyonlar için adsorptif özelliklere sahip olması dolayısıyla çevrede ağır metallerin taşınımında önemli rol oynamaları ve su kalitesini etkilemeleridir (Sung, 1980).

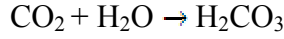
Demir, toprakta çözünmeyen Fe(III) oksitler şeklinde bulunur. Fakat bu topraklar, su ile temas ettiklerinde tabandaki bitkiler çürümeye başlayarak sudaki çözünmüş oksijeni kullanırlar. Böylece tabandaki sular tamamen oksijensiz kalarak, temas halinde bulundukları topraktaki demiroksitlerden oksijen alarak onları çözünebilen Fe(II) formuna dönüştürür ve demirin suya karışmasına neden olurlar. Bu sularla beslenen akiferlerden sağlanan yeraltısuları demir içerir. Aynı olay kışın göllerin üzeri buz tabakası ile kaplandığında da meydana gelir. Bu şekilde havalanma olanağından yoksun kalan bu gibi göl ve göletlerden sağlanacak sular demir içerebilirler. İçerisinde çözünmüş oksijen bulunmayan, buna karşılık karbondioksit bulunan sularla temas eden demirin çözelti haline geçişi aşağıdaki formüllerle ifade edilmiştir.



Bu oksijen bitkilerdeki karbon ile birleşerek CO₂'yi oluşturur.



CO₂ ise su ile birleşerek karbonik asidi meydana getirmektedir.



2.3



2.4

$\text{FeH}_2(\text{CO}_3)_2$ suda kolayca çözündüğünden su demir içerir hale gelmektedir. Bu şekilde su kütlesinin alt kısmında oluşan, suda çözünebilir $\text{FeH}_2(\text{CO}_3)_2$, yoğunluk ve akıntıların etkisiyle üst kısma çıkar. Yüzeydeki oksijenle birleşerek tekrar Fe(III) oksit haline dönüşür ve oluşan CO_2 tekrar havaya karışır. Fe(III) oksit çözünmemesi dolayısıyla tekrar gölün dibine çöker. Bu sebeple göl ve barajlarda yüzeydeki sular az miktarda Fe(II) içerir. Göllerdeki demir çevrimi yükseltgenme-indirgenme proseslerinin önemli bir göstergesidir (Tüfekçi, 1996). Bu türlerden birinin su içinde baskın çıkması ortamın pH'ı, çözünmüş oksijen içeriği, Eh (redoks potansiyeli) ve suyun sıcaklığına bağlıdır.

Demir ve mangan su içerisinde,

Çözünmüş halde: Ferrous demir (Fe^{2+}) ve Mangan (Mn^{2+})

Partiküller halde: Ferrik demir (Fe^{3+}) ve Mangan (Mn^{4+})

Kolloidal halde: Çökeltmesi ve filtrelenmesi zor olan partiküller halinde bulunur.

Asit-baz ve redox reaksiyonları, mikrobiyal ve fotokimyasal etkileşimler gibi doğa koşullarında ferrik oksitlerin çözünmesi demir döngüsünde oldukça önemlidir. Demir oksitlerin yapısal kimyası oldukça zengindir ve iki değerlikli, üç değerlikli veya karışık yüklü bileşenler şeklinde mevcut olabilir (Jolivet v.d., 2006). 16 demir oksit türü belirlenmiştir ve içinde bulundukları koşullara bağlı olarak bunların neredeyse tamamına çevrede rastlanır. Belli başlı demir oksit türleri olarak goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$), lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$), hematite (Fe_2O_3), ferroxhyte ($\delta\text{-FeOOH}$), ferrihydrite ($\text{Fe}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ve magnetite sayılabilir. Bu demir oksitlerin stabilite özellikleri, spesifik yüzey alanları ve reaktiviteleri birbirinden farklıdır. Goethite, hematite ve magnetite kristalinitesi yüksek demir mineralleri olarak sayılabilirken, ferrihydrite zayıf kristallidir. Doğal çevrede ferrihydrite, Fe(II) veya diğer metal iyonları, anyonlar, pH ve sıcaklığa bağlı olarak çeşitli mekanizmalar aracılığıyla diğer demir oksitlere dönüşebilmektedir (Cornell ve Schwertmann, 2003).

Sedimette en önemli elektron vericisi organik maddedir. Demir oksitler organik madde ile abiyotik reaksiyonlar ile veya daha sıklıkla organik maddeyi substrat olarak kullanan mikroorganizmalar aracılığıyla mikrobiyal olarak indirgenebilirler (Santano-Casiano v.d., 2000; Lovley ve Blunt-Harris, 1999; Pedersen v.d., 2005). Fe(III)'ün Fe(II)'ye indirgenmesi sonucu sedimentte Fe(III) tüketilebilir ve yeraltısularında çözünmüş Fe(II)'nin artışı söz konusu olabilir (Lovley ve Blunt-Harris, 1999). Mikrobiyal Fe(III) oksit indirgenme hızı, oksit yüzey alanına ve/veya kristalinitesine bağlıdır. Genel olarak, daha az kristalli Fe(III) oksit türlerinin mikrobiyal indirgenmeye daha yatkın olduğu belirlenmiştir (Roden ve Zachara, 1996; Lovley ve Phillips, 1988; Dollhopf v.d., 2000; Luu ve Ramsay, 2003). Ortamda organik madde ve çeşitli anyonların mevcudiyeti havalandırma ile oluşan demir oksit türünü ve zaman içinde dönüşümünü belirleyen önemli faktörlerdendir (Cornell ve Schwertmann, 2003; Pedersen v.d., 2005; Van Cappellen ve Wang, 1996).

Mangan yerkabuğunda bolca bulunan elementlerdendir. Doğada çeşitli oksidasyon kademelerinde bulunabilir. II ve IV değerlikli oksidasyon kademeleri doğal sularda büyük öneme sahiptir (Morgan, 1967). Doğal su pH'ında, oksijen mevcudiyetinde Mn(IV) formu mevcut iken, indirgeyici ortamda Mn(II) söz konusudur. Suda mangan döngüsü, pH ve redoks değişimlerinden oldukça etkilenir. Sularda çözünmüş, kolloidal ve partiküler halde bulunan manganın mevcudiyeti büyük ölçüde ortam pH'ına ve çözünmüş oksijen miktarına bağlı olarak değişir. Mn(II) su ortamında birçok kompleks oluşturabilir.

Mn(IV), manganın suda çözünmeyen formudur. Mn(IV) oksitlerin kristal kimyası oldukça karmaşıktır; doğada yirmiden fazla mangan oksit ve hidroksit formu belirlenmiştir. Bu minerallerin bulunuşu, yapıları ve özellikleri ayrıntılı şekilde incelenmiştir (Davies, 1985). Yeryüzünde bulunan belli başlı mangan cevherleri, pirolusit (MnO_2), groutite ($\alpha\text{-MnOOH}$), feiknechtite ($\beta\text{-MnOOH}$), birnesitte ($\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), todorokite ($(\text{Na,Ca,K})_{0.3-0.7}(\text{Mn,Mg})_6\text{O}_{12} \cdot n\text{H}_2\text{O}$), vernadite, psilomelan (MnO_2), polianite (MnO_2), hausmannite (Mn_3O_4), manganite (MnOOH), dialogite (MnCO_3) ve rhodonite (MnSiO_3)'tir.

Mn(II)'nin oksijen içeren sularda mevcudiyeti doğal organik maddelerle yüksek oksidasyon aşamalarından indirgenme ve Mn(II)'nin yavaş oksidasyon kinetiği ile açıklanabilir. Doğal sularda Mn(II) oksidasyonu yavaş olsa da, yine de homojen çözeltilerde elde edilenden birkaç kat büyüktür. Normalde çözünmüş mangan bileşiklerinin manganoksit haline dönüşmesi ancak yüksek pH değerlerinde gerçekleştiği için, manganın çözünmeyen manganoksitler halinde bulunması, doğal suların pH aralığı için pek mümkün değildir. Fakat mikrobiyal etkiler ve çeşitli metal oksitlerin katalizleyici etkisi dolayısıyla bu sularda manganoksitler oluşabilir (Davies, 1985). Su ortamında pH 6-8'de Mn(II)'nin manganoksitlere mikrobiyal katalizli oksidasyonu, abiyotik oksidasyondan beş kat daha hızlıdır (Tebo v.d., 2005).

Mangan toprakta çözünmeyen manganoksitler şeklinde bulunmaktadır. Ancak mangan oksit içeren topraklar sular altında kaldıklarında tabanda bulunan bitkiler çürümeye başlar ve sudaki çözünmüş oksijeni kullanırlar. Bu şekilde taban suları tamamen oksijensiz kalır. Oksijensiz kalan sular temas halinde bulundukları toprak mangan oksitlerindeki oksijeni kullanarak, onları çözünebilen mangan formlarına dönüştürürler. Oksijen bulunmadığı durumda H_2S ile MnO_2 'nin oluşturacağı reaksiyon aşağıdaki denklemle verilmiştir. Mangan içeren bu sular, yoğunluk, sıcaklık, rüzgar akıntıları gibi etkiler nedeniyle suyun üst kısmına çıkarlar ve yüzeyde bol oksijen bulunduğundan tekrar dört değerlikli çözünmeyen mangan bileşikleri halinde gölün dibine çökerler.



Benzer şekilde yağmur sularının düşük pH ve anaerobik şartlar altında çözünmüş mangan bileşikleri içeren topraklardan geçmesi sonucu sızan yağmur suları, manganın çözünmüş şekillerini içerir. Bu nedenle yeraltına sızan yağmur suları ile beslenen yeraltısuyu kaynakları yüksek miktarlarda mangan içermektedir. Ötrofik göllerin hipolimnion tabakası ve anoksik yeraltısuları yüksek miktarda Mn(II) içerir. Bu sulardaki düşük oksijen seviyeleri manganın indirgenmiş formlarda bulunmasına yol açar. Manganın yeraltısularında devamlı, yüzeysel sularda ise yılın bazı aylarında yüksek konsantrasyonlarda bulunması doğadaki su çevriminin bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır (Johnson v.d., 1995).

2.1.2. Demir ve Mangan Kimyasının Kısa Özeti

Demir ve manganın sucul sistemlerdeki kimyası Stumm ve Morgan (1970) ve Hem (1972) tarafından özetlenmiştir. Demir ve mangan periyodik tabloda ilk geçiş elementleri serisinde yer alır. Çeşitli oksidasyon kademelerinde bulunuşları önemli karakteristikleridir. Demirin sucul sistemlerdeki kimyası Fe(II) ve Fe(III) oksidasyon kademelerini içerirken, manganın Mn(II), Mn(III) ve Mn(IV) oksidasyon kademeleri de önemlidir.

Genel bir ifade ile, asidik anaerobik şartlar daha çözünür ve daha mobil formlar olan Fe(II) ve Mn(II)'yi meydana getirirken alkali aerobik şartlar ise düşük çözünürlüklü ve düşük mobiliteli okside formların oluşumunu sağlar. İnorganik laboratuvar sistemlerinde Fe(II) ve Mn(II)'nin oksidasyon kinetiği pH'a önemli ölçüde bağlıdır ve Fe(II) ve Mn(II) için sırasıyla pH 6.5 ve pH 9.5'un üzerinde dakikalar mertebesinde. Geçiş elementlerinin kimyası çeşitli Lewis bazları ile stabil kompleksler oluşturan Lewis asidi gibi davranabilmeleri ile öne çıkmaktadır (Sung, 1980).

2.1.3. Konvansiyonel Demir ve Mangan Giderme Yöntemleri

İçme ve kullanma sularındaki demir ve manganın giderilmesi, esas olarak çözünebilen şekillerinin çeşitli yöntemlerle oksitlenerek çözünmeyen demir ve mangan bileşiklerine dönüştürülmesi ve oksidasyon ürünlerinin çöktürülerek ve/veya filtre edilerek uzaklaştırılmasından ibarettir. Oksidasyon hızı; pH, alkalinite, organik madde içeriği ve ortamda başka okside edici madde olup olmamasına bağlıdır. Başlıca demir ve mangan giderme yöntemleri, kimyasal oksidasyon, havalandırma, çöktürme, filtrasyon ve iyon değiştirmedir.

Demir ve manganın kimyasal oksidasyonunda oksijen, klor, klordioksit, ozon, klorla birlikte bakır, potasyum permanganat, kireç-soda yöntemi ve yumuşatma aralığından daha düşük pH değerlerinde kireç kullanılmaktadır. Kimyasal oksidasyon ile Fe^{3+} 'e oksitlenen ve $Fe(OH)_3$ olarak çöken demir ve Mn^{+4} 'e oksitlenip MnO_2 olarak çöken mangan, yumaklaştırma-çöktürme ve filtrasyon ile sudan ayrılır (Yasavul ve diğ., 2002; Tüfekçi, 1996). Değişik otoritelerce belirlenen içme suyu demir ve mangan standartları Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Demir ve Mangan İçme Suyu Standartları (mg/l)

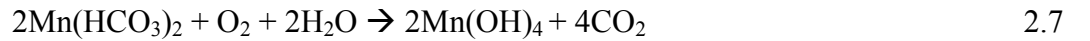
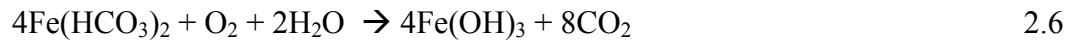
	İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik		W.H.O. (2006)		E.P.A.		Avrupa Birliği (EC 1998)		Kanada Standardı C.A.	
	1*	2*	1*	2*	1*	2*	1*	2*	1*	2*
Fe	0.2	1.0	0.3	1.0	0.3	-	0.05	0.2	0.3	-
Mn	0.05	0.5	0.4	0.1	0.05	0.1	0.05	0.1	0.05	0.1

1* Müsade edilen değer 2* Maksimum değer

2.1.4. Demir ve Manganın Havalandırma İle Oksidasyon Kinetiği

İçme sularında Fe(II) gideriminin yüksek pH gerektirmemesinden dolayı havalandırma ile yüksek giderim verimleri elde edilmesi mümkündür. Ayrıca Fe(II) oksidasyonunun oluşan oksidasyon ürünleri ile katalizlendiği bilinmektedir. Fakat, doğal sularda rastlanan pH aralığında Mn(II)'nin havalandırma ile giderimi oldukça zordur. Mn(II) oksidasyonu sırasında MnO₂'lerin oluştuğu ve bu bileşenlerin oksidasyonu katalizlediği bilinmektedir (Coughlin ve Matsui, 1976; Wilson, 1980; Aydın, 1998; Gregory ve Carlson, 2003).

Hava oksijeni ile demir ve manganın oksidasyon denklemleri genel olarak aşağıdaki şekilde yazılabilir:



2.1.4.1. Fe (II)'nin Homojen Oksidasyonu

Fe(II)'nin laboratuvar sistemlerinde oksijenle oksidasyon kinetiği birçok araştırmacı tarafından araştırılmış ve elde edilen hız kanunu :

$$\frac{-d[\text{Fe(II)}]}{dt} = k[\text{OH}^-]^2 P_{\text{O}_2} [\text{Fe(II)}] \quad 2.8$$

şeklinde verilmiştir.

k. Homojen hız sabiti, $M^{-2} \cdot atm^{-1} \cdot dk^{-1}$

[OH⁻]: Hidroksil iyonu konsantrasyonu

Fe(II): Toplam Fe(II) iyonu konsantrasyonunu ifade etmektedir.

Sabit pH ve PO₂'de denklem 1. derece eşitliğe indirgenir.

$$\frac{-d[Fe(II)]}{dt} = k_1[Fe(II)] \quad 2.9$$

$$k_1 = k [OH^-]^2 P_{O_2} \quad 2.10$$

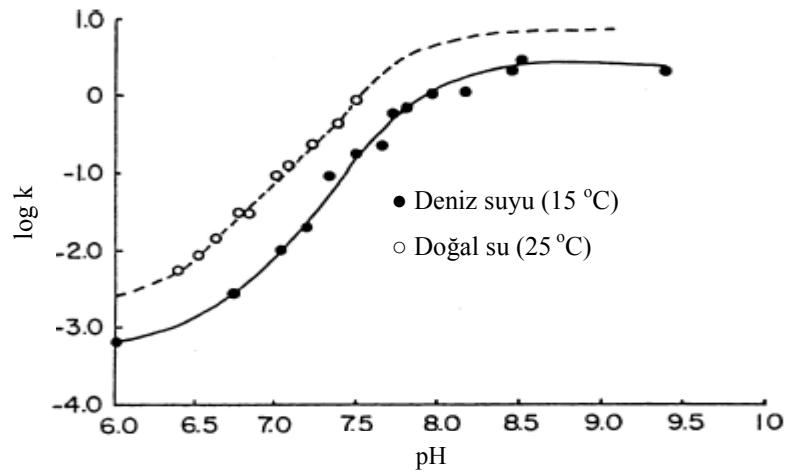
Denklem integre edildiğinde;

$$[Fe(II)] = [Fe(II)]_0 \exp(-k_1 t) \text{ elde edilir.} \quad 2.11$$

$$Fe(II) = \frac{Fe(II)_0}{2} \text{ olduğundan} \quad 2.12$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} \text{ şeklinde belirlenebilir (Sung, 1980).} \quad 2.13$$

Denklem 2.8'den de anlaşılabileceği gibi Fe(II) oksidasyon hızı, pH arttıkça (pH>5) önemli ölçüde artar. pH'a bağlı olarak Fe(II)'nin havalandırma ile gideriminin değişimi Şekil 2.1'den görülebilmektedir (Morgan ve Lahav, 2007). Su arıtma tesisleri veya deniz sularında Fe(II)'ye bağlı olarak yalancı 1.° kinetik de gözlenmiştir (Sung, 1980).



Şekil 2.1. Fe(II)'nin pH'a bağlı olarak homojen oksidasyon hızı

2.1.4.2. Fe(II)'nin Heterojen Oksidasyonu

Fe(III) varlığında, Fe(II)'nin oksidasyonu iki şekilde açıklanabilmektedir. Bunlardan biri, çözelti fazında oluşan homojen reaksiyon, diğeri Fe(III) hidroksit yumaklarının yüzeyinde olan heterojen reaksiyondur.



Reaksiyon hızı iki reaksiyonun toplamıdır (Tüfekçi, 1996).

Tamura v.d. (1976), ferrik hidroksitin Fe(II) oksidasyonuna etkilerini araştırdıkları çalışmalarında, sabit pH ve O₂ konsantrasyonu altında, oksidasyon hızını aşağıdaki ifade ile vermiştir.

$$\frac{-d[\text{Fe(II)}]}{dt} = (k_1 + k_2 [\text{Fe(III)}]) [\text{Fe(II)}] \quad 2.16$$

Burada k₁ homojen hız sabiti (zaman⁻¹), k₂ ise heterojen hız sabiti (M⁻¹.dk⁻¹)dir.

Araştırmacılar k₂'yi;

$$k_2 = k_s [\text{O}_2] K / [\text{H}^+] \quad 2.17$$

şeklinde vermiştir.

Burada k_s, yüzey hızı (4380 M⁻¹ dk⁻¹), [O₂] çözeltideki oksijen konsantrasyonu ve K ferrik hidroksitte adsorpsiyon sabitidir ve nümerik değeri Fe(III) perkloratın pH 7.0 de hidrolizi ile oluşmuş amorf ferrik hidroksit için 10^{-9.6} mol mg⁻¹ dir. Bu değer boyutsuz 10^{-4.85} e dönüştürülebilir. Adsorpsiyon adımının, homojen ve yüzey oksidasyon adımlarından hızlı olduğu varsayılır. K, [Fe²⁺]_{ads} [H⁺] / [Fe (III)][Fe²⁺] olarak yazılabilir ve [Fe²⁺]_{ads} adsorbe edilen ferrous demir konsantrasyonunu ifade eder.

Ferrik demir, başlangıç Fe(II) içeriğinin oksidasyonu ile oluşabileceği gibi, dışarıdan ilave edildiğinde de katalitik etkiye sebep olur.

Ferrik demirin başlangıçta olmadığı sistemler için, herhangi bir zamanda kütle dengesi adsorbe edilen Fe(II) ihmal edilerek yaklaşık olarak aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$[\text{Fe(III)}] + [\text{Fe(II)}] \sim [\text{Fe(II)}]_0 \quad 2.18$$

2.18 denklemi 2.16'da yerine konursa

$$\begin{aligned} \frac{-d[\text{Fe(II)}]}{dt} &= \{k_1 + k_2 ([\text{Fe(II)}]_0 - [\text{Fe(II)}])\}[\text{Fe(II)}] \\ &= (k_1 + k_2 [\text{Fe(II)}]_0)[\text{Fe(II)}] - k_2 [\text{Fe(II)}]^2 \end{aligned} \quad 2.19$$

Denklem $[\text{Fe(II)}] = [\text{Fe(II)}]_0$ koşulu için $t=0$ da integre edilirse:

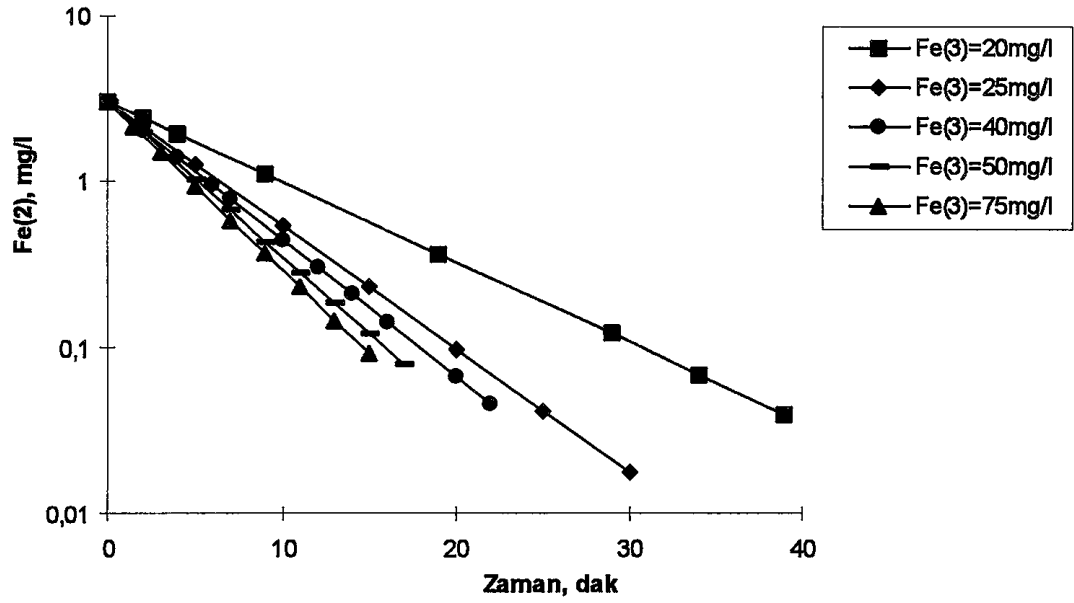
$$[\text{Fe(II)}] = \frac{[\text{Fe(II)}]_0 (k_1 + k_2 [\text{Fe(II)}]_0)}{k_2 [\text{Fe(II)}]_0 + k_1 \exp[(k_1 + k_2 [\text{Fe(II)}]_0)t]} \quad 2.20$$

elde edilir. Ayrıca $[\text{Fe(II)}] = [\text{Fe(II)}]_0/2$ olduğu $t_{1/2}$ de belirlenebilir (Sung, 1980).

$$t_{1/2} = \frac{\ln[2k_1 + k_2 [\text{Fe(II)}]_0] / k_1}{k_1 + k_2 [\text{Fe(II)}]_0} \quad 2.21$$

Sung (1980), demir oksit türünün Fe(II)'nin katalitik oksidasyonuna etkisini inceledikleri çalışmasında, α -FeOOH ve β -FeOOH kullanmış ve ikinci demir (oksi)hidroksitin daha verimli olduğunu belirlemiştir (Sung, 1980).

Tüfekçi (1996), çözeltiye farklı konsantrasyonlarda Fe(III) ilavesinin etkilerini incelediği çalışmasında, Fe(III)'ün Fe(II)'nin havalandırma ile giderim verimini katalizleyerek artırdığını belirlemiştir. Çalışmada Fe(III) katkısının 50 mg/l'ye kadar giderim hızında önemli bir artışa neden olduğu, 50 mg/l'nin üzerindeki değerlerde ise artışın azalarak devam ettiği görülmüştür. Çalışmada 25 °C sabit sıcaklık, 0.85 atm basınç altında ve $2 \cdot 10^{-2}$ eq/l alkalinite şartlarında 3 mg/l'lik başlangıç Fe(II) konsantrasyonu için, pH 6.7'de elde edilen sonuçlar Şekil 2.2 ile verilmiştir. Çalışmada şekilden görülebileceği gibi 50 mg/l'nin üzerindeki konsantrasyonlarda Fe(III) ilavesinin oksidasyonla giderimde önemli bir fark meydana getirmediği belirlenmiştir.



Şekil 2.2. Artan Fe(III) konsantrasyonunun oksidasyon hızına etkisi (Tüfekçi, 1996)

2.1.4.3. Mn (II)'nin Homojen Oksidasyonu

Morgan (2005), Mn(II)'nin homojen sistemlerdeki oksidasyonunu aşağıdaki hız ifadesi ile vermiştir.

$$-d[\text{Mn(II)}]/dt = k [\text{Mn(II)}][\text{O}_2][\text{OH}^-]^2 \quad 2.22$$

Bu denklem integre edilirse k zamanındaki Mn(II) konsantrasyonu;

$$[\text{Mn(II)}]_t = [\text{Mn(II)}]_i e^{-kt} \text{ olarak belirlenebilir.} \quad 2.23$$

Burada k: hız sabiti

$[\text{Mn(II)}]_t$: t zamanındaki konsantrasyon

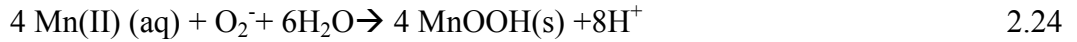
$[\text{Mn(II)}]_i$: başlangıç konsantrasyonunu ifade etmektedir.

Hız sabiti, oksijen konsantrasyonuna ve hidroksil konsantrasyonun karesine bağlıdır. Bir diğer deyişle oksidasyon pH artışı ile artar.

Diem ve Stumm (1984), Mn^{2+} 'nin bakteriler veya yüzey katalizleyici mevcut olmadığı durumda okside edilemeyeceğini göstermişlerdir. Bu araştırmacıların çalışmaları dikkatli incelendiğinde, Mn(II)'nin O_2 ile oksidatif gideriminin homojen çözeltilerde pH

8.0 civarında başladığı görülmektedir. Bu durumda 20 °C, oksijen doygunluğu ve 7.5 µM başlangıç Mn(II) konsantrasyonunda, Mn(II)'nin yarılanma ömrü 200-300 gün olarak tahmin edilmiştir. Oksidasyon için yalancı birinci derece hız sabiti, 10⁻⁴ saat⁻¹ olarak belirlenmiştir. Von Langen v.d. (1997), pH 8.16'da deniz suyunda yalancı 1. derece hız sabitini 6.7 10⁻⁵sa⁻¹ olarak vermiştir.

Özet olarak, Mn(II)'nin orta alkalın pH'ta çözünmüş oksijenle oksidasyon stokiyometrisi,



şeklinde yazılabilir.

Aynı pH'ta Mn(II)'nin homojen oksidasyon hızının, Fe(II)'den ikiyüz kat daha az olduğu belirlenmiştir. Örneğin deniz suyunda pH 8'de Mn(II) ve Fe(II) için yarılanma süreleri sırasıyla 340 gün ve 20 saat olarak belirlenmiştir (Morgan, 2005).

2.1.4.4. Mn(II)'nin Heterojen Oksidasyonu

Mn(II)'nin oksijenle oksidasyon kinetiği için deneysel veriler Fe(II) için olduğu gibi integre hız ifadeleri şeklinde verilebilir. Sabit pH ve PO₂'de;

$$\frac{-d[\text{Mn(II)}]}{dt} = (k_1[\text{Mn(II)}] + k_2 [\text{MnOx}][\text{Mn(II)}]) \quad 2.25$$

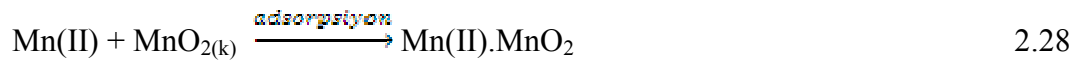
denklemini yazılabilir. Burada k₁ homojen hız sabitini, k₂ heterojen hız sabitini, [MnOx], okside edilmiş mangani ifade etmektedir. Bu oksit ürünlerin genellikle stokiyometrik olmadığı bilinmektedir. Morgan (1967), Mn(II)'ye pH 9-10 aralığında havalandırma ile oksidasyon uygulandığında, x'in 1.24'ten 1.43' e kadar değiştiğini göstermiştir (Sung, 1980).

Metal oksit yüzeylerinin, oksijenle Mn(II) oksidasyonunu hızlandırabildiği belirlenmiştir. Bu konuyla ilgili örnekler literatürde mangan dioksit (Wilson, 1980), lepidocrosite (Sung ve Morgan, 1981), ve goethite ve lepidocrosite için (Davies ve Morgan, 1989) mevcuttur.

Coughlin ve Matsui (1976) tarafından yapılan bir çalışmada, Mn(II) oksidasyonunun çeşitli metal oksitler tarafından katalize edilebildiği ve oluşan manganoksitler ile oksidasyon reaksiyonunun otokatalitik olduğu belirtilmiştir. pH 8’de 4.36 mM Mn(II) konsantrasyonunda α -MnO₂, β -MnO₂, γ -MnO₂, δ MnO₂, manganit, mangan nodülleri, plagioclase, microcline, olivine, rutile, hematit ve silika jelin yüzeylerinin katalitik etkilerini göstermişlerdir. Deneysel sonuçlar, otokatalitik reaksiyon, heterojen oksidasyon reaksiyonu ve Mn(II)’nin çeşitli katı materyallerde sorpsiyonu için verilmiştir. Çalışmada pH’ın yeterince büyük olması durumunda oluşan mangan oksitlerin reaksiyonu katalizlediği belirlenmiştir. Çalışmada oksidasyonu katalize eden çeşitli katı yüzeylerin oldukça farklı özelliklere sahip olduğu ve bu aktivitelerin Mn(II) adsorplama yeteneği ile basitçe ilişkilendirilemeyeceği öne sürülmüştür. Oksidasyona pH ve sıcaklığın etkisinin araştırıldığı çalışmada, artan sıcaklıkla oksidasyon reaksiyonunun hızlandığı belirlenmiştir. Katalizleyici bulunmaması halinde homojen olarak yürüyen reaksiyonun, yüksek Mn(II) konsantrasyonlarında oluşan manganoksitlerin katalizleyici etkisi ile heterojen bir reaksiyon olarak devam ettiği belirlenmiştir. Bu durumda Mn(II)’nin oksijenle oksidasyonu sırasında ve ortamda katalizleyici etki oluşturacak metal oksitlerin bulunmadığı durumda gerçekleşen otokatalitik oksidasyon aşağıda verilen reaksiyonlarla açıklanmıştır.



Ortamda katı mangan oksitlerin bulunması durumunda reaksiyonların,



şeklinde gelişeceği belirtilmiştir. Çalışmada otokatalitik oksidasyon reaksiyonlarının, ortama ayrıca manganoksit katılması durumunda oluşacak reaksiyonlar ile paralel yürüyeceği ifade edilmiştir.

Mn(II)’nin heterojen oksidasyonu Davies ve Morgan (1989) tarafından da ayrıntılı şekilde araştırılmıştır.

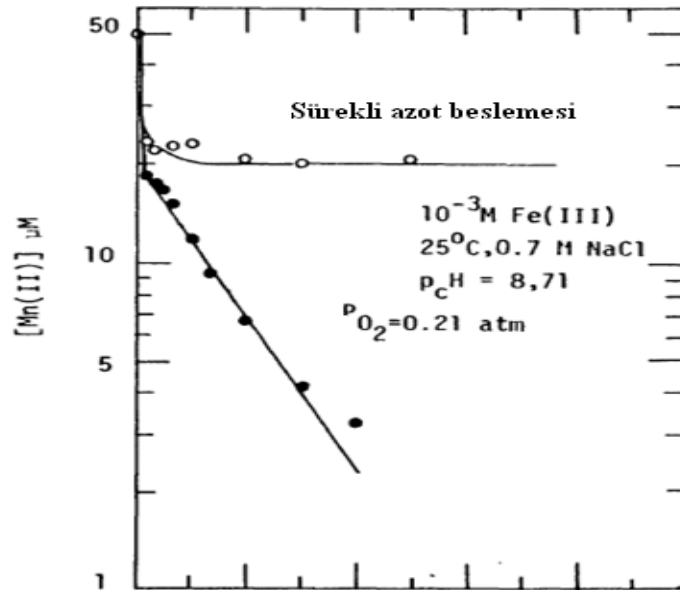
[Mn(II)], $A \cdot \{SOH\}$ 'a göre küçükse, metaloksitler mevcudiyetinde Davies and Morgan (1989) tarafından verilen hız ifadesi:

$$-d[Mn(II)]/dt \approx k'' \cdot \beta_2^* \{SOH\} [Mn^{2+}] [H+]^{-2} A P_{O_2} \text{ dir.} \quad 2.29$$

25°C'de Lepidocrocite için yüzey oksidasyon hız sabiti, k'' , $0.05 \text{ dk}^{-1} \text{ atm}^{-1}$, yüzey kompleksleşme sabiti β_2^* $3.10^{-13} \text{ mol l}^{-1}$, yüzey yoğunluğu $\{SOH\}$, 0.002 mol g^{-1} olarak belirlenmiştir. pH 8 için, P_{O_2} 0.21 atm, ve $A = 1 \text{ mg/l}$ partikül oksit mevcudiyetinde Mn(II) oksidasyonu için birinci derece hız sabiti 10^{-3} sa^{-1} elde edilmiştir (Morgan, 2005).

Van der Weijden (1975), deniz ortamında Mn(II) ve Co(II)'nin adsorpsiyon ve oksidasyonu ile ilgili çalışmışlardır. Mn (II) için oksidatif giderimin kum, kil, karbonat, demir hidroksit ve mangan oksitlerle toplam adsorpsiyona katkısı araştırılmıştır.

Sung (1980), iki farklı prosedürle hazırlanmış γ -FeOOH'ın Mn(II)'nin havalandırma ile giderimine etkisini araştırmıştır. Buna göre γ -FeOOH'ın çözeltiye eklenmesinden sonra elde edilen başlangıçtaki hızlı giderim adsorbsiyonla açıklanmıştır. Elde edilen çalışma sonuçları Şekil 2.3 ve Tablo 2.2'de verilmiştir. Çalışmada γ -FeOOH (lepidocrocite)in MnO_x kadar etkili bir katalizleyici olduğu sonucu elde edilmiştir.



Şekil 2.3. Mn(II)'nin oksijen varlığında ve yokluğunda γ -FeOOH ile giderim kinetiği (Sung, 1980)

Tablo 2.2. pH'a bağı olarak yarılanma süreleri (Sung, 1980)

Prosedür A'ya göre hazırlanan γ -FeOOH			
pH	Mn(II) ₀ (μ M)	$t_{1/2}$ (dk.)	MnO _x oluşum hızı (Mdk ⁻¹)
8.0	40	2559	$1.35 \cdot 10^{-8}$
8.24	35.5	370.7	$9.26 \cdot 10^{-8}$
8.52	32.5	174	$1.95 \cdot 10^{-7}$
8.64	27.5	83.7	$3.98 \cdot 10^{-8}$
Prosedür B'ye göre hazırlanan γ -FeOOH			
8.08	34.7	785	$4.40 \cdot 10^{-8}$
8.33	28.5	164.9	$2.06 \cdot 10^{-7}$
8.55	20.0	57.8	$5.50 \cdot 10^{-7}$
8.71	20.3	36.8	$8.57 \cdot 10^{-7}$

Davies ve Morgan (1989), Mn(II) oksidasyonunun goethite (α -FeOOH) mevcudiyetinde, lepidocrocite (γ -FeOOH) veya silisyum oksit mevcudiyetinde olduğundan daha hızlı olduğunu belirtmiştir.

2.1.5. Demir ve Mangan Oksi(hidroksit)leri

2.1.5.1. Demir (oksi)hidroksitleri

Demir içeren çeşitli ortam şartlarına sahip suların havalandırılması durumunda çok çeşitli ve her biri farklı kimyasal, fiziksel ve manyetik özelliklere sahip demir oksitler oluşur. Demir oksitler doğada yaygın olarak bulunan ve laboratuarda kolayca sentezlenen bileşenlerdir. Atmosfer, pedosfer, biyosfer, hidrosfer, litosfer gibi global sistemin neredeyse her bir bölümünde mevcut ve bunlar arasındaki etkileşimlerin bir parçasıdır. Demiroksitlerin oluşum prosesleri ve boyutları, adsorpsiyon ve birlikte çökme ile diğer metallerin giderilmesini sağlama özelliklerinden dolayı arıtma tesislerinin işletilmesinde önemlidir. Demir oksitler, toprak ve sedimentlerin kaçınılmaz bileşenleridir. 16 demir oksit türü belirlenmiştir ve bunlar demir oksit, demir hidroksit ve demir (oksi)hidroksitlerdir. Literatürde genel bir isimlendirme için *demiroksitler* terimi kullanılmaktadır. Bunlardan, goethite, lepidocrocite, akageneite, schwertmannite, δ -FeOOH, ferroxhyte, yüksek basınç FeOOH, ferrihydrite, bernalite, Fe(OH)₂, green rusts demir (oksi)hidroksit ve hidroksitleri, hematite, magnetite, maghemite, β -Fe₂O₃, ϵ -Fe₂O₃, Wüstite FeO ise demir oksitleridir. Demir oksit bileşenleri Fe, O ve/veya OH türlerinden ibarettir ve bazıları ayrıca yapısal su içerir. Demir oksitlerin çoğu Fe³⁺

içerirken bazıları Fe^{2+} de içerir. Demir oksit yapısı tipik olarak oktahedral ve kimi zaman tetrahedral bölgelerinde demirin baskın olduğu yakın sarılmış anyonlarla sıralanmıştır ve bu basit yapısal birimlerin sıralarında polimerler değişkendir (Cornell ve Schwertmann, 2003). Bu mineraller birincil mineralin hava koşullarına maruz kalması, Fe^{2+} ve Fe^{3+} 'ün redox reaksiyonları ve çökme/hidroliz reaksiyonları gibi çeşitli mekanizmalarla meydana gelmektedirler. Demir oksit mineralleri, yüksek spesifik yüzey alanına sahiptir ($>100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) ve reaktif hidr(okso) yüzey fonksiyonel grupları dolayısıyla, birçok çözülmüş iyon, molekül ve gazlar için efektif sorbentlerdir. Demir oksitler, alüminyum, silikon ve arsenik gibi türleri yapılarında bulundurabilirler. Doğal olarak çokça bulunmaları, redox reaktiviteleri ve yüzey adsorptif özelliklerine bağlı olarak ağır metaller ve antropojenik kirleticiler gibi çeşitli türlerin dönüşüm ve taşınımalarında önemli rol oynarlar (Erbs, 2009; Cornell ve Schwertmann, 2003; Tanwar, 2008).

Demir oksitler oldukça düşük çözünürlük ürünlerine sahiptir (Schwertmann ve Taylor, 1989). Bu sebeple doğal çevrede, Fe(III) genellikle katı faz Fe(III) halinde bulunur ve pH 4-10 aralığında ortamda kompleksleyici madde yok ise Fe(III) konsantrasyonu 10^{-6} M 'ın altındadır. Demirden başka, mangan, alüminyum veya nikel gibi çeşitli katyonlar da demir oksit yapısına girebilir. Yer alma olasılığı, iyonik çapa ve katyonun yüküne bağlıdır. Buna göre en uygun katyonlar iyonik çapı 0.053-0.076 nanometre arası üç değerlikli katyonlardır. İki ve dört değerlikli katyonlar da demir oksit yapısında demir yerine ikame edilebilir, fakat bu değerliklilerin alımı genellikle %10'dan azdır (Cornell ve Schwertmann, 2003).

İklim maruziyet sonucu oluşan demir oksitlerin doğası, demirin ayrıldığı birincil mineralin yapısından daha çok çevre şartlarına bağlıdır (Cornell ve Schwertmann, 2003). Oluşan ferrihydrite, hematite ve goethite kaynağı olarak davranabilir. Yüksek toprak sıcaklığı ferrihidritin dehidratasyonunu artırır ve hematite oluşumunu destekler. Organik maddelerin bozunması hematite oluşumunu tetikler. Tropik ve yarı tropik topraklarla ilgili çalışmalar hematite karşılık ferrihidritin daha az bulunduğunu gösterir. Bu durum, hematite direkt dönüşümün olabileceği fikrini desteklemektedir (Schwertmann ve Taylor, 1989). Toprak sıcaklığı ve su aktivitesi dehidratasyon ve ferrihidritin hematite oluşturmak için yeniden yapılanmasında direkt rol oynar. pH

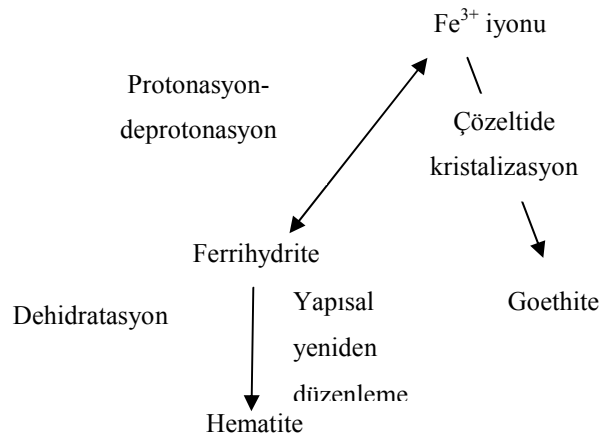
4'ten 8'e arttığında, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ iyonunun aktivitesi azaldığı için goethite oluşumunu azaltarak hematite oluşumunu tetikler. Bu çalışmalar ferrihydritin gerekli hematite prekürsörü olabileceğini göstermektedir. Bu proses, oldukça dağınık olması ve su içermesi haricinde ferrihydrite zaten hematite tipi yapı sergilediği için muhtemeldir (Memon, 2008).

Organik bileşenlerin demir oksitlerin kristalizasyonunu engellediği veya geciktirdiği, oluşan demir oksitin doğasını değiştirdiği bilinmektedir (Cornell ve Schwertmann, 2003). Demir oksitler, kinin türleri ve hümik bileşenler gibi organik bileşenler ile biyotik ve abiyotik elektron transfer reaksiyonları ile indirgenebilirler. İndirgenme-çözünme, adsorbe edilen ya da bağlanan türlerin ayrılmasına ve faz dönüşümlerine sebep olur (Erbs, 2009; Cornell ve Schwertmann, 2003; Tanwar, 2008).

Faktörler

Fe salınım hızı
Organik madde
pH (3-8)
Toprak sıcaklığı
Toprak nemliliği

Prosesler



Şekil 2.4. Demir oksitlerin dönüşümü (Schwertmann ve Taylor, 1989)

Doğal sularda ve toprakta bulunan demir (oksi)hidroksitleri doğal suların jeokimyasını yönlendirmede anahtar rol oynamaktadır. Bu mineraller ayrıca çevresel kirleticilerin bozunması ve taşınmasını içeren çeşitli heterojen kimyasal dönüşümlerde önemli bir substrat olarak yer alırlar. Demir (oksi)hidroksitler, ayrıca sudaki $\text{Fe}(\text{II})$ ve katı faz $\text{Fe}(\text{III})$ arasında redoks çifti aracılığıyla demirin mevcudiyeti ve jeokimyasal döngüsünde önemli rol oynar (Tanwar, 2008).

Demir oksitlerin genel özellikleri Tablo 2.3’de verilmiştir. Doğal çevrede hematite ve maghemite gibi iki Fe_2O_3 formu, goethite, akaganeite, lepidocrocite ve ferroxhyte gibi dört FeOOH formu ve jarosite, hidronium jarosite, amonio jarosite, argento jarosite, natro jarosite and plumbo jarosite gibi altı jarosite bileşeninin mevcudiyeti belirlenmiştir. Doğadaki Fe_2O_3 ’ün iki polimorfu: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematite) ve $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemite)’tir (Dutrizac ve Monheimus, 1986). Dutrizac and Monheimus (1986)’a göre bu polimorflar arasındaki başlıca farklar Tablo 2.4’de özetlenmiştir. Dutrizac ve Monheimus (1986) minerolojik farklarına göre FeOOH ’ı 4 polimorfa ayırmıştır (Tablo 2.5).

Tablo 2.3. Demir oksitlerin genel özellikleri (Cornell ve Schwertmann, 2003)

Mineral adı	Goethite	Lepidocrocite	Akaganeite	Schwertmanite	Ferroxyhyte
	ortorombik	ortorombik	monoklinik	tetragonal	hexagonal
Hücre büyüklüğü (nm)	a=0,9956 b=0,30215 c=0,4608	a=0,307 b=1,253 c=0,388	a=1,0546 b=0,3031 c=1,0483 $\beta=90,63^\circ$	a=1,065 b=0,604	a=0,293 c=0,456
Hücre başına formül birimi	4	4	8	2	2
Oktahedral doluluk oranı	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
Renk	Sarı-kahve	Turuncu	Sarı-kahve	Turuncu-kahve	Kırmızı-kahve
Magnetizma türü	Antiferromag.	Antiferromag.	Antiferromag.	Antiferromag.	ferrimag.
Neel(Curie) sıcaklığı (K)	400	77	290	-	440-460
Serbest oluşma enerjisi ΔG° (kJ mol ⁻¹)	-488,6	-477,7	bilinmiyor		bilinmiyor
Çözünürlük ürünleri (pFe +3pOH)	40-44	42	34,8		bilinmiyor

Tablo 2.4. Fe_2O_3 için minerolojik veriler (Dutrizac ve Monheimus, 1986)

Maghemite	Hematite
Manyetik	Genellikle manyetik değil, bazıları oldukça manyetik
Sentez, genellikle sulu şartlarda lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$)’in dehidratasyonu veya magnetitin oksidasyonu yoluyla olur.	Hematite-ilmenitin birarada olduğu çözeltilerde hematite genellikle yüksek miktarda Ti içerir.
Maghemite tropik ve yarı tropik iklimlerde, iklim koşullarına (hava, güneş, rüzgar, yağmur) maruz kalmış topraklarda oldukça yaygındır.	Hematit, iklim koşullarına maruziyet boyunca, ferrous minerallerin (goethite ve magnetite) oksidasyonu aracılığıyla, ferrik sülfat veya ferrik klorür çözeltilerinin diğer sülfür ve silikat mineralleri ile reaksiyonları aracılığıyla ve bu çözeltilerden çökme ile oluşur. Yüksek sıcaklıkta Ferrihidritten çökme ile sentez edilir.

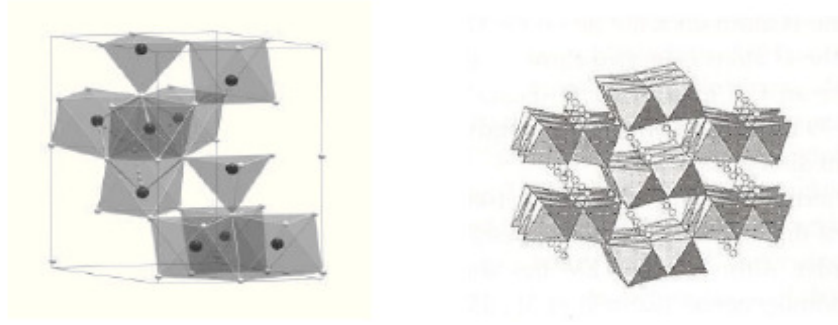
Goethite, FeOOH

Goethite (α -FeOOH), adını ünlü Alman şair ve mineralojist Goethe'den alan bir (oksi)hidroksittir. Tüm dünyada tropik ve yarıtropik topraklarda bolca bulunan ve toprağa yeşilimsi kahverengi rengini veren bir mineraldir (Schwertmann, 1985). Kristal agregalarda goethite, koyu kahverengi veya siyah iken, toz halinde sarı renktedir. Goethite genellikle soğuk ve ılıman iklimlerdeki topraklarda, hematite ise sıcak iklim topraklarında oluşur (Schwertmann ve Taylor, 1989).

Tablo 2.5. FeOOH mineralleri için mineralojik veriler (Dutrizac ve Monhemius, 1986)

FeOOH Mineralleri
Goethite, α -FeOOH
1. Ortorombik simetri 2. Doğal goethite çözeltide birlikte çökelme dolayısıyla iz miktarda Al, Ni, Co, Cr, Ca, Mn v.d. içerir. 3. Ferrihidriteten kolayca sentez edilebilir. 4. Genellikle hematite ile birlikte bulunur ve demir içeren sülfür, oksit, karbonat ve silikat v.d.den iklime maruziyet sonucu oluşur. 5. Goethite demiroksitlerin toprakta en çok bulunan formudur.
Akaganeite, β -FeOOH
1. Tetragonal simetri 2. Genellikle az miktarda Cl içerir (ağırlıkça %2-6), bu sebeple FeOOH. Cl_n formülü önerilmektedir. 3. Sentetik bileşen genellikle FeCl₃ çözeltisinin hidrolizi ile oluşur. 4. Doğal akaganeite e nadir rastlanır. Goethite, lepidocrocite, hematite, jarosite, kalıntı pyrrhotite ve demir sülfat mineralleri ile birlikte asidik volkanik fumarollerin tahrif ürünü olarak bulunur. 5. 220 C'ye kadar ısıtıldığında akaganeite hematite dehidrate olur.
Lepidocrocite, γ -FeOOH
1. Ortorombik simetri 2. Genellikle az miktarda Mn, Co ve Al içerir. 3. Genellikle pyrite, arsenopyrite in değişimi ile oluşur. Goethite ile birlikte düz kristaller veya yığın şeklinde veya renkli goethitein boşluklarını dolduran ince kırımlar olarak gossan, kil ve sedimentlerde bulunur. Hidromorfik topraklarda çöken ferrous hidroksi bileşenlerin oksidasyonu ile oluşur. 4. Lepidocrocite ısıtma ile maghemite e dehidrate olur. 5. pH:7.0'de FeCl₂ çözeltisinin oksijen ile reaksiyonundan sentez edilir ve yüksek konsantrasyonda KOH ile goethite e çevrilir.
Feroxyhyte, δ -FeOOH
1. Hegzagonal 2. Nonmanyetik 3. Oldukça nadirdir, genellikle Pasifik Okyanusu, Baltık ve Beyaz Denizde Fe-Mn yoğunlaşması şeklinde bulunur. Goethite ve lepidocrocite ile birlikte glaciöfluvial kum ve gravellerde yeraltısuyundan Fe-oxide çökeltilerinde bulunur. 4. Fe(OH)₂'nin oksidasyonu ile veya pH:5-8 arasında H₂O₂ ile FeCl₂ çözeltisinin oksidasyonu sonucu sentez edilir. 5. Mineral ve sentetik bileşen, mevcut organik madde miktarı ve ısıtma sırasındaki hava kaynağı miktarına bağlı olarak yüksek sıcaklıkta hematite veya maghemite e dönüşür.

Büyüklüğü oluşma şartlarına bağlı olarak on nanometrelerden birkaç mikrona kadar değişir (Cornell ve Schwertmann, 2003). Goethite yapısında, köşe paylaşımları ile oktahedral bağlanmış ikili zincirler oluşturmak için Fe(III) iyonları oktahedral pozisyonun yarısını işgal eder ve polihedral modelde boşluklar olarak görülen boş bölgelerin ikili zincirleri ile ayrılır. Oktahedraya bağlanan Fe-O-Fe ve H bağları ikili zincirli oktahedraya komşudur (Memon, 2008).



Şekil 2.5. Oktahedral ve tetrahedral ferrihidritin kristal yapısı (sol) ve çift oktahedral zincirli goethite (sağ) (Erbs, 2009)

Goethite, α -FeOOH, en stabil demir oksit türlerinden biridir ve demir oksit faz dönüşümlerinin son ürünüdür. İlk oluşan demir oksit olabileceği gibi, dönüşümün son ürünü de olabilir (Schwertmann ve Taylor, 1989). Goethite kristal yapısı iki oktahedra zincirden ibarettir. Goethite kristalleri tipik olarak iğne şeklindedir ve büyüklüğü 10 nanometreden birkaç mikrona kadar değişir. 100 yüzü hızla gelişir ve sentetik, iğnemsî goetit kristalleri 100 yönü boyunca uzanır. Ferrihidritin hidrotermal yaşlandırılması, agregasyona ve goethite dönüşümüne sebep olabilir (Erbs, 2009).

Doğal goethite, genellikle demir içeren sülfürler, oksitler, karbonatlar ve silikatların iklim maruziyeti sonucu ürün olarak oluşur. Mineral topraktaki sulu şartlar altında hematitten sonra oldukça stabildir. Hematite ve goethitin bağıl stabilitesi birçok yayına konu olmuştur. Literatür, oluşan farklı demir hidr(oksit) türlerinin tam fiziksel özellikleri konusunda net değildir.

Dutrizac and Monhemius (1986), bu minerallerin doğada görece bolluğunu, iklimsel maruziyet şartlarında bağıl stabilitelerinin göstergesi olarak kullanmışlardır. Goethite oldukça yaygın iken, feroxyhyte oldukça nadirdir. Akaganeite nadir olsa da toprakta nispeten sık rastlanır. Lepidocrocite, maghemite dehidrate olacaktır ve diğer üç bileşen

genellikle hematite dehidrate olurlar. Doğal yüzeysel iklime maruziyet şartları altında, hematite ve goethitin bağıl stabiliteleri birbirine oldukça benzerdir, fakat çevre şartları ile çeşitlenir. Nemli şartlarda (tropikal iklime maruziyet) goetit, hematitten daha stabildir.

Sıcak, kuru iklime maruziyet durumunda, hematite daha stabildir. Yüksek sıcaklıklar (70-90°C) goethitten ziyade hematite oluşumu lehinedir. Goethite için maksimum stabilite sıcaklığı 1 atmosferde 40°C'dir. Hematitin nemli çevre şartlarında iklime maruziyeti sonucu genellikle goethite oluşurken, hematite kuru, sıcak çevre şartlarında daha yaygındır. Genellikle yüksek sıcaklıklar goethitten çok hematite oluşumuna sebep olurken, yüksek pH ve yüksek su aktivitesi goethite stabilitesini sağlar. Yüksek pH'la Fe^{2+} 'nin oksidasyonun kolaylaştığı bilinse de ticari çökeltiler, pH 2-3.5 aralığında elde edilir. Sistemdeki elemental yerdeğiştirmeler, bağlı mineraller ve çözelti kompozisyonu gibi minör değişiklikler hematite-goethite bağıl stabilite ilişkisini etkileyebilir (Cigan v.d.,1980; Dutrizac and Monhemius, 1986).

Dutrizac and Monhemius (1986), ayrıca goethite yapısındaki alüminyumun doğal iklime maruziyet şartlarında (25°C, 1 atm) hematite nazaran goethitin stabilitesini artırdığını ve toprakta Al-içeren goethitin muhtemelen termodinamik olarak hematitten daha stabil olduğunu belirtmişlerdir. Bu durum, artan pH ile goethitin, $AlO(OH)$ ile yerdeğiştirmesinin artışı gösteren deneysel sonuçlarla da desteklenmiştir. Literatürden şu sonuçlara varmışlardır:

- (1) Goethite ve hematite doğal koşullar altında benzer stabilitelere sahiptirler, fakat pH, bağlı mineraller, ve çözeltiler gibi küçük değişikliklerle bağıl stabiliteleri kolayca değişebilir.
- (2) Yüksek sıcaklıklar (70-90°C), stabilite açısından goethitten daha çok hematitin lehinedir.
- (3) Yüksek pH değerleri goethite stabilitesi lehinedir.
- (4) Goethite stabilitesi düşük sıcaklıklarda Al yer değiştirmesi ile artırılabilir.
- (5) Düşük pH ve yüksek Eh (asidik çevre) jarosite stabilitesi lehine iken, yüksek pH ve nispeten düşük Eh (normal iklime maruz çevre) goethite stabilitesi lehinedir.

Kosmulski vd. (2003), 2.5 M KOH ile 0.15 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ çözeltilerini karıştırarak goethite elde etmişlerdir. Çözelti kuvvetli bir şekilde karıştırılmış ve 48 saat 80°C 'de yaşlandırılmıştır. Çökelti fazla çözeltiyi gidermek üzere santrifüj edilmiş ve HNO_3 çözeltisi ile yıkanmıştır. Kurutma ve yıkama birkaç kere tekrarlanmıştır. Bir porsiyon sarı-kahve çökelti dondurularak saklanmıştır. Elde edilen materyal goethite 25 olarak isimlendirilmiştir. Diğer porsiyon goethite, 140°C fırında gece boyunca kurutulmuş ve elde edilen materyal goethite 140 olarak isimlendirilmiştir. Goehite 25'in X-ışını difraksiyon sonucu tipik saf goethite olduğunu göstermektedir. Goehite 140 için elde edilen sonuçlar goethite ve hematite olarak iki faza sahiptir. Dutrizac ve Monhemius (1986), $70-90^\circ\text{C}$ arasındaki sıcaklıklarda hematitin oluştuğunu belirtmişlerdir, fakat Kosmulski v.d. (2003), saf goethitin 80°C 'de oluştuğunu göstermiştir. Fakat, Dutrizac ve Monhemius demir kompleks oluşumunda oldukça önemli bir parametre olan zaman ölçeğinden bahsetmemiştir.

Cigan v.d. (1980)'e göre 1 g/l'den az Fe^{3+} konsantrasyonlarında goethite çöktürmek için yüksek pH değerleri ve nispeten yüksek sıcaklıklar ($75-95^\circ\text{C}$) gereklidir. Goethite çöktürmesi, oluşan protonları nötralize etmek için nispeten yüksek pH gerekmesinden dolayı yeterli pH kontrolü gerektirir. Eğer pH çok yüksek olursa, polimerizasyon reaksiyonu demir jel aşaması ile kontrol edilir.

Goethitin öncüsü olan demir polimeri aslında anyon-hidroksil polimeridir ve anyonlar, belirli bir zamanda çöken bileşeni belirlemede önemli rol oynarlar. ClO_4 , NO_3 ve Br gibi anyonlar demir ile zayıf bağlanma eğilimi gösterir ve α - veya γ - FeOOH oluştururlarken, F ve Cl gibi anyonların eğilimi yüksektir ve β - FeOOH oluştururlar. Sıcaklık da önemli bir rol oynar ve sonunda sıcaklık artışıyla Fe_2O_3 oluşur. Çökelti yüksek yüzey alanına sahiptir ve anyonlar ve katyonlar FeOOH partiküllerine adsorbe olabilirler. Zn, Cu, Co ve Ni gibi geçiş metal katyonları da muhtemelen FeOOH yapısında demirin yer değiştirmesi ile çökeltide içerilebilirler (Cigan v.d., 1980).

Hove v.d. (2008), çalışmalarında $\text{Fe}(\text{II})$ içeren çözeltiden, düşük ve yüksek pH'lar olarak seçilen pH 6 ve pH 9'da demir partiküllerinin oluşumunu incelemişlerdir. $\text{Fe}(\text{II})$ çözeltisi oluşturmak için $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ kullanmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre, çökeltme prosesi başlangıç aşamalarında nükleasyon ve son aşamada agregasyon ile

yönetilmektedir. Çalışmada yüksek pH'ta elde edilen çökeltinin diğer demiroksit formlarına dönüşümünün daha hızlı olduğu, pH 6'da elde edilen çökeltinin ise daha büyük boyutlu, fakat daha az stabil olduğu belirlenmiştir. Araştırmacılar, demiroksit oluşumunun erken aşamalarında örnekler alarak, partikül büyüklüklerini belirlemiş ve buna göre ilk beş dakikada oluşan partikül boyutlarının 0.03-1.5 mikron arasında, 180 dakika sonunda ise 0.5-2 mikron arasında olduğu belirlenmiştir. 24 saat sonunda ise 0.7-2.2 mikron arasında partiküller elde edilmiştir. 24 saat sonunda pH 6'da elde edilen partikül büyüklüklerinin ise 1.2-3 mikrometre arasında olduğu belirlenmiştir. pH 6'da oluşan demiroksitin başlıca bileşeninin ferrihydrite, pH 9'da ise başlıca bileşenin goethite olduğu belirlenmiştir. Cornell ve Giovanoli (1985) de çalışmalarında yüksek pH'ta 24 saatte ferrihydritin goethite dönüştüğünü tespit etmişlerdir.

Spesifik adsorblayıcı iyon mevcut olmadığında, amfoterik metal oksitlerin yüzey yükü sıfırdır ve bu nokta *point of zero charge* (PZC) ile ifade edilir. Bu noktada pozitif ve negatif bölgeler eşit orandadır. PZC'n altındaki pH'larda oksit yüzeyi pozitif, üzerindeki pH'larda ise negatiftir. Literatürde yapılmış çok sayıda çalışmadan derlenen sonuçlara göre goethitin *point of zero charge*'ı 7-10 arasındadır (Ankomah, 1991; Kosmulski v.d., 2003; Cornell ve Schwertmann, 2003; Lützenkirchen v.d., 2004; Pozas v.d., 2002; Tombacz v.d., 2004). Fakat anyon adsorbsiyonu, PZC'ı daha düşük pH'lara indirirken, katyon adsorbsiyonu PZC'I yüksek pH'lara kaydırır (Cornell ve Schwertmann, 2003).

Ferrihydrite

Ferrihydrite ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$), demir içeren sularda pH yükseltildiğinde ve/veya oksidasyon uygulandığında çöken kırmızı-kahverengi bir mineraldir. Zayıf kristalli, metastabildir ve goethite ve hematite gibi daha stabil demir oksitlerin öncüsüdür. Yapısal düzensizlik derecesi ve yüksek yüzey alanı ferrihydriti en reaktif demir oksitlerden biri yapar. Ferrihydrite, X ışını difraksiyonunda verdiği piklere göre iki veya altı dizili olarak tanımlanır. 2, 3 ve 6 nm büyüklüğe sahip ferrihydrite örneklerinin aynı yapıya sahip olduğu varsayılmıştır. $\text{Fe}_5\text{O}_8\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$ formülü ile ifade edilir (Erbs, 2009; Cornell ve Schwertmann, 2003).

Ferrihydrite, çözültiden arsenat gibi iyonları yapısına alabilir ve böylelikle doğal sistemlerde bu gibi türlerin taşınımını etkileyebilir. Özellikle arsenik, sediment materyallerinde genellikle demirle birlikte bulunur. Demir oksitlere yüksek ilgisinden dolayı doğal ferrihydrite örneklerinde arsenik konsantrasyonunun ağırlıkça %14'e kadar çıkabildiği belirtilmiştir. Çökme mekanizması ve hızı, çözünme ve redox, bu gibi türlerin çözeltide mevcudiyeti, mineral yüzeyine adsorpsiyon veya demir oksit mineralleriyle birleşmeyi etkiler (Erbs, 2009).

Ferrihydrite ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 3-10 nm arasında partikül büyüklüğüne sahip metastabil demir oksit türüdür ve çevrede önemli bir role sahiptir. Ferrihydritin reaktivitesi, azalan partikül büyüklüğü ile arttığı bilinen yüzey alanına oldukça bağlıdır. Boyut ayrıca yapısal ve/veya termodinamik özellikleri de etkiler. Ferrihydrite için indirgenme ile çözünmenin boyuta bağlılığı 3.4-5.9 nm arasında incelenmiştir. Karakterizasyon ve kinetik sonuçlara göre ferrihidrit nanopartikül yapısı, elektronik yapı, veya redox reaktivitesinin sonuçları etkilemediği ya da çok az etkilediği görülmüştür. Bunun aksine, ferrihydrite nanopartikülleri büyüklüğü goethite nanoçubuklarını üretmek üzere agregasyon üzerinde oldukça etkilidir ve agregasyon prekürsör büyüklüğü küçüldükçe önemli oranda artar (Erbs, 2009). Erbs (2009), ferrihydrite nanopartikülleri büyüklüğünün, homojen çözeltide nükleasyon boyunca hidroliz sıcaklığı ile kontrol edilebileceğini göstermiştir. Ayrıca yaşlandırılmış goethite nanokristallerinin büyüklüğünün direkt olarak ferrihydrite nanopartiküllerinin büyüklüğüne bağlı olduğunu da göstermiştir.

Lepidocrocite

Lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$) adını düz kristal şeklinden (lepidos=pul) alır ve turuncu renklidir. Goethite ve akaganeite gibi tünel yapıya sahip demir oksitlerin aksine, lepidocrocite çok katlıdır. Kaya, toprak, biyotada mevcuttur ve genellikle Fe^{2+} 'nin oksidasyon ürünüdür. Kübik kapalı sıralı anyonlara istinaden Boehmite ($\gamma\text{-AlOOH}$) yapısına sahiptir.

Yavaş kristalizasyon (oksidasyon) ve/veya yüksek sıcaklık ile tekli iyi yapılanmış çubuklar oluşur. Bu kristaller 0.5-1.0 μm uzunluğunda, 0.1-0.2 μm genişliğinde ve <0.1

μm kalınlığındadır. Eğer hızlı olursa, kristaller kalın ve çok alanlıdır. Lepidocrocite için spesifik yüzey alanı $15\text{-}260\text{ m}^2/\text{g}$ 'dır (Cornell ve Schwertmann, 2003).

Hematite

Toprakta bolca bulunan bir diğer demir oksit, yüksek termodinamik stabiliteye sahip toprağın kırmızı renginden sorumlu olan hematittir (Schwertmann ve Taylor, 1989).

Hematite kristalleri için en yaygın oluşum rhombohedral, tabaka ve çok yönlü yapıdır. Tabakaların kalınlığı çeşitlidir ve çok yönlü, hegzagonal veya düzensiz şekilde olabilirler. Hidrotermal şartlar altında, sıcaklık düştüğünde bu üç morfoloji baskındır.

Sentetik hematitin yüzey alanı oksitin kalsinasyon ile oluşumuna veya çözeltide gelişip gelişmediğine bağlıdır. Isıtma sıcaklığı yüzey alanını etkiler. Ticari olarak hematite genellikle kalsinasyonla üretilir ve bundan dolayı düşük yüzey alanına sahiptir. Hematite sıcaklığı $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den düşük çözeltiilerden, partikül büyüklüğü ve şekline bağlı olarak $10\text{-}90\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ yüzey alanına sahip olacak şekilde oluşur (Cornell ve Schwertman, 2003).

2.1.5.2. Mangan (oksi)hidroksitleri

Su kimyasında önemli mangan oksidasyon kademeleri Mn(II), Mn(III) ve Mn(IV)'tür. Mangan oksijene maruz bırakıldığında mangan dioksit (MnO_2) veya mangan (oksi)hidroksit formunda çözünmeyen ürünler oluşur. Manganoksitlerin çözünürlüğü oldukça düşüktür ($\delta\text{-MnO}_2$ için $K_{\text{so}} = 10^{-56}$) ve koyu kahve-siyah renge sahiptirler (Katsoyiannis ve Zouboulis, 2004).

Mangan oksitleri okyanus tabanını kaplayan mangan nodüllerinin ve birçok yüzeysel doğal su kaynağının önemli bir bileşenidir. Otuzdan fazla mangan oksit türü belirlenmiştir. Mangan oksit mineralleri toprak ve sedimentte bolca bulunur ve yer altı suyu ve toprak kompozisyonunu etkileyebilen çeşitli kimyasal reaksiyonlar sonucu çökelirler. Mangan oksitlerin oldukça ince partiküller halinde bulunmaları, aromatik yapıları ve kristal kimyalarını belirlemeyi zorlaştırır (Post, 1999). Toprak redox proseslerinin başlıca iştirakçisi olarak bilinir ve toprak ekosisteminde hümitik-enzim komplekslerinin oluşumunda katalitik rol oynarlar (Bartlett, 1988; Shindo v.d., 1996).

Mangan oksitlerin iz metaller adsorptif eğilimi ile ilgili çok sayıda araştırma mevcuttur. Mangan oksit çökeltileri geniş yüzey alanına sahiptir ve birçok iz metaller için verimli adsorbanlardır. Mangan dioksitin *point of zero charge*'ı 1,5'tur ve birçok doğal su kaynağında negatif yüklüdür (Balistrieri ve Murray, 1986).

Klorür ve sülfat gibi anyonlar, mangan oksitler üzerinde okside olamazlar. Çünkü spesifik adsorbsiyon enerjileri, negatif yüklü yüzeyin elektrostatik itme kuvvetinin üstesinden gelebilmek için yetersizdir. Deniz ortamında pH 8'de, mangan oksitlerin yüzeyinin % 84,4'ü protonlar, % 8,4'ü Mg, % 4,6'sı Ca, % 1,6'sı Na ve % 0,6'sı K ile işgal edildiği belirlenmiştir. Amorf mangan oksitlerin iz metaller için eğilim sıralaması tipik olarak $Cd^{2+} < Ni^{2+} < Zn^{2+} < Cu^{2+} < Co^{2+} < Mn^{2+} < Pb^{2+}$ şeklinde sıralanabilir (Tonkin v.d., 2004).

Mangan oksitleri X-ışını difraksiyonu gibi konvansiyonel yöntemlerle belirlemek zordur. Mn(IV) oksitlerin stokiyometrik olmayan yapıları adsorbe edilen büyük miktarda Mn(II)'ye bağlı olabilmektedir. Kimyasal olarak Mn(III) ile Mn(II) ve Mn(IV)'ü ayırmak zordur. Fiziksel-kimyasal yöntemler uygulansa bile anlaşılır sonuçlar elde edilemez. Örneğin X ışını analizlerinin Mn(III)'ü kuşatan O^{2-} ve OH^- iyonlarına bağlı olarak γ -MnOOH, manganite yapısı sergilemesine rağmen, manyetik anizotropi ölçümlerinin Mn(II) ve Mn(IV)'ün %50-%50 karışımlarını gösterdiği rapor edilmiştir (Sung, 1980).

Stumm ve Giovanoli (1976), 5-10 μM Mn(II) içeren simule göl sularının havalandırılması sonucu γ -MnOOH oluştuğunu göstermişlerdir. Sung (1980), milimolar seviyesinde Mn(II), HCO_3^- mevcudiyetinde ve yokluğunda havalandırıldığında, β -MnOOH mevcudiyetini ortaya koymuştur.

Mn(II)'nin nanomolar ve mikromolar seviyelerinde bulunduğu doğal su ve deniz sularının çözünmüş mangan içeriği, genellikle bulunan pH aralığında nadiren $Mn(OH)_2$ katısının çözünürlük limitlerini aşabilecek kadar yüksektir. Fakat, çözelti şartlarında Mn(II) oksidasyonu ile ilgili laboratuvar çalışmalarında $Mn(OH)_2$ fazının çökmeye başladığı görülmüştür. $Mn(OH)_2$ 'in oksijenle oksidasyonu oldukça hızlıdır ve $Mn_3O_{4(k)}$ fazının oluşumuna sebep olur (Morgan, 2005).

Düşük Mn(II) konsantrasyonları ve düşük pH'ta da, Mn(III) katı oksidasyon ürünü gözlenmiştir. Kessick ve Morgan (1975), oksijene doymuş ammonia-ammonium tampon çözeltilerinde pH 8.69-8.98 aralığında, 0.5 mM $(\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{k}))$ çökeltisi açısından doygunluğun altında Mn(II) başlangıç konsantrasyonunda yürüttükleri çalışmada, çözeltiden Mn(II)'nin tamamen tüketilmesi sonucu ortaya çıkan oksidasyon ürününün $\text{MnOOH}(\text{k})$ olduğunu belirlemiş ve ampirik oksidasyon durumu formülünü $\text{MnO}_{1.51}-\text{MnO}_{1.54}$ olarak vermişlerdir.

2.2. DOĞAL ORGANİK MADDELER

Doğal organik maddeler (DOM), makro-moleküler hümik yapılar, küçük molekül ağırlıklı hidrofilik asitler, proteinler, yağlar, karboksilik asitler, amino asitler, karbonhidratlar, ve hidrokarbonlar gibi organik maddeleri içeren heterojen bir karışımdır (Thurman, 1985).

Yüzey ve yeraltı sularında bulunan doğal organik maddeler (DOM) karmaşık biyotik ve abiyotik reaksiyonlar sonucunda oluşurlar. DOM'in klorla etkileşimi sonucu trihalometanlar (THM) gibi kanserojen ürünler oluşturduğu bilinmektedir. DOM'un klor, kloraminler, klor dioksit ve ozon gibi kimyasal oksidanlarla reaksiyona girmesi sonucu çok sayıda halojenli ve halojensiz yan ürünler verdiği görülmüştür. Bu yan ürünlerin oluşumu, kullanılan dezenfektana, su içinde dezenfektanla tepkime verecek öncü bileşiklere ve ortam şartlarına bağlıdır. Organik maddelerin mevcudiyeti, içme suyu arıtma tesislerinin verimini ve tasarımı etkileyen önemli bir husustur ve sulardaki DOM'un varlığı içme suyu arıtma işlemlerinde birçok probleme neden olur. Örneğin, koagülant ve oksidan ihtiyacını artırır, filtre ömrünü kısaltır, suya renk verir ve şebeke sistemlerinde bakterilerin tekrar büyümesine yardımcı olurlar (Kitiş, 2001).

Yönetmeliklerde zaman içinde yapılan değişimler sonucu içme suyu arıtma tesislerinde dezenfeksiyon yan ürünü oluşumunu azaltmaya yönelik daha kapsamlı önlemler alınmaya ve arıtma sistemleri geliştirilmeye başlanmıştır. ABD'deki içme suyu yönetmelikleri, limit değerlerin sağlanması için içme suyu arıtma tesislerinin dezenfeksiyon yan ürünleri oluşumunda önemli rol oynayan ve öncü bileşikler

(prekürsör) olarak adlandırılan toplam organik karbon (TOK) konsantrasyonunun 2 mg/l'nin altına çekilmesini zorunlu kılmaktadır (USEPA, 1994).

Çevrede hümik bileşenlerin mevcudiyetinin olumlu ve olumsuz sonuçları söz konusudur. Hümik bileşenler içme suyunda kokuya neden olur, ayrıca organizmalara zararlı etkide bulunabilirler. Bakır ve iyotun hümik asitte fiksasyonu organizma tarafından alımını azaltır. Sucul çevrede hümik asitler metal iyonları ile kompleks oluşturabilir ve pestisid ve hidrokarbonların çözünürlüğüne katkıda bulunurlar. Diğer yandan, hümik bileşenler ağır metalleri bloke ederek toksik etkilerini azaltır ve bu yolla bu gibi elementlerin canlılarda olası birikimini engellemiş olurlar. İçme suyu arıtma tesisi giriş suları genellikle 2-6 mg/l çözünmüş organik madde içerir.

Su kaynaklarında hümik bileşenler çeşitli sebeplerle istenmez. Hümik bileşenlerden kaynaklanan başlıca problemler:

1. Suda renk oluşturmaları gibi estetik açıdan istenmeyen problemler meydana getirmeleri
2. Klorlamada potansiyel olarak zararlı THM'lerin prekürsörleri olarak davranmaları
3. Klorlamada oluşan diğer klor içeren düşük ve yüksek moleküler ağırlıklı organik bileşenlerin prekürsörleri olarak davranmaları
4. Ozonlamada oluşan düşük ve yüksek moleküler ağırlıklı organik bileşenlerin prekürsörleri olarak davranmaları
5. Koagülasyonda dağılmış veya koloidal partikülleri stabilize etmeleri
6. Ozonlamada biyolojik olarak parçalanamayan organik bileşenlerin oluşumuna neden olmaları ve bu sebeple su dağıtım sistemlerinde mikroorganizmaların yeniden gelişimini artırmaları
7. GAC adsorpsiyonunda adsorpsiyon bölgelerinde kirleticilerle rekabet etmeleri
8. Dağıtım sistemlerinde çökmeleri, bu çökmenin musluk suyu kalitesini düşürmesi ve boruların temizlenmesi ihtiyacı yaratmasıdır (Gönenç, 1998).

Hümik bileşenlerle ilgili tablo, bu terim oldukça heterojen yapıları organik makromolekülleri ifade ettiği için belirsizliklerle doludur. Hümik bileşenler 300-30000 dalton arası yüksek moleküler ağırlıklı, polar, amorf, kahverengi veya siyah, hidrofilik,

asidik, makromoleküler kümelerdir. Parçalayıcı prosesler olmadan yapıları sınıflandırılmaz, bu sebeple fiziksel ve kimyasal karakteristiklerinin tam olarak belirlenmesi zordur. Hümik bileşenler, karboksilik ve fenolik gruplarının bolluğundan dolayı negatif yüklüdür. Yüklü grupların hidrasyonuna ve çözünmeyen hümik bileşenlerin yükleri arasındaki elektrostatik itmeye bağlı olarak, kendilerini elektrostatik itmenin azalması veya artması ve daha sıkı veya zayıf halka konfigürasyonu ile sonuçlanan çevresel şartlarına göre ayarladıkları söylenebilir. Hümik ve fülvik maddelerin yapısal özellikleri birbirine benzer olmakla birlikte aralarında moleküler ağırlık ve fonksiyonel gruplar açısından iki önemli fark vardır. Hümik bileşenler, çözünürlük ve moleküler ağırlıklarına göre aşağıdaki gibi sınıflandırılabilirler.

a) Fulvik asitler: Fulvik asitler, hümik asitlere göre daha küçük boyutlu, daha büyük yüklü ve daha polardırlar. Daha yakın düzenlenmiş negatif yükler arasındaki itme, makromoleküllerin, hümik asitlerdeki küresel şekilden farklı olarak lineer şekillenmesine neden olur. Fulvik asitin, hümik asit ve hümüne göre moleküler ağırlığı düşüktür, fakat daha fazla hidrofilik gruplar içerir. Ortalama moleküler ağırlık <2000 dalton, makromoleküllerin ortalama uzunluğu 60 nanometre, ortalama çap 2 nanometre dir. Bu bileşenler genellikle suda çözünebilir. Düşük pH' da fulvik asit çözünmüş olarak kalır. Fulvik asit, karboksilik fonksiyonel gruplarının yüksek konsantrasyonu dolayısıyla hümik asitten daha asidiktir. Fulvik asidin oksijen muhtevası yüksektir ve birim ağırlık başına daha fazla fonksiyonel grup içerir (COOH, OH, C-O). Karboksilik gruplarla birlikte fenolik-OH grupları, organik maddenin kation değiştirme kapasitesinin yanı sıra metallerle kompleksasyonuna da katkıda bulunur. Karboksilik gruplar, fenolik-OH gruplarından daha reaktiftir, çünkü karboksilik gruplar daha kolay disosiyasyon olur.

b) Hümik asitler: Büyük hümik asitler, lineer yerine küresel olduklarından ve küresel şekillerinden dolayı fonksiyonel grupların serbest olamamasından ve onları metallere bağlamaya yetmeyeceğinden dolayı bağlama etkeni olarak verimsizdir. Ortalama moleküler ağırlığı 2000–5000 Da'dır. Kimyasal yapılarında fenol grupları ve uzun karboksilik yağ asitleri v.b. baskındır. Bu makromoleküller, fulvik asitlerle karşılaştırıldığında daha hidrofobiktir. Hümik asitler bazik ortamda çözünür, asidik ortamda ise çöker.

c) Hümikler(Hümin): Bazlarda ve asitlerde çözünmeyen hümik bileşenler fraksiyonunu oluştururlar. Metil-izobutil-ketonla fraksiyonlarına ayrılır. Humikler, yağ asitleri ve hümik asitlerle birleşik bitümden oluşurlar. Hümin fraksiyonu alkalın veya asit şartlarında çözünmezdir (Domany v.d, 2006; Özden, 2002; Gönenç, 1998).

Su ortamındaki DOM'ler boyutlarına göre, çözünmüş fraksiyon ve partiküler fraksiyon olmak üzere iki kısma ayrılabilir. Partiküler kısım toplam organik karbonun (TOK) yaklaşık %10-20'si, çözünmüş fraksiyon (ÇOM) ise, TOK'un kalan %80-90'ıdır (Kıtiş, 2001).

Suda DOM gidermek için birçok konvansiyonel arıtma teknikleri uygulanabilir. Koagülasyon-flokülasyon, adsorbsiyon veya iyon değiştirme gibi bu metodlar, kirleticilerin su fazından diğer bir faza dönüştürülerek giderimine veya biyolojik parçalanmaya dayalı metodlardır. Biyolojik parçalanmaya dayalı metodlar, doğal olarak bulunan hümik asitlerin, kısmi aromatik yapıları dolayısıyla parçalanmaya dirençli olmaları sebebiyle yetersiz kalmaktadır.

Hümik bileşenler Fenolik OH, karboksilik ve hidrokarbon iskelete bağlanmış alifatik OH grupları gibi çeşitli fonksiyonel gruplarına bağlı olarak elektrolit olarak kabul edilebilirler. Örneğin, yüksek oksijen içeriğine sahip materyaller, yüksek fonksiyonel grup konsantrasyonuna sahip olacaktır. Diğer yandan, fonksiyonel grubun oksijen içeriği yüksek olduğunda, materyal daha asidik olacak ve metal iyonları ile kompleksleşmesi artacaktır. Hümik moleküllerin katyon değiştirme bölgeleri başlıca hidrojen iyonları ile dolduğunda, materyal asit olarak düşünülebilir. Fakat, bu durumun pH üzerine önemli bir etkisi yoktur, çünkü asit suda çözünmez. Katyon değiştirme bölgelerindeki baskın katyon hidrojenden başka ise, materyal hümat olarak isimlendirilir. Tek değerlikli alkali metallerin hümatları suda çözünürdür, fakat çok değerlikli metallerin hümatları suda çözünmez (Gönenç, 1998).

DOM'lerin bir diğer önemli kaynağı da mikroorganizmalardır. Algler, bakteriler, aktinomisetler yüzeysel sularda en yaygın bulunan mikroorganizmalardır. Bu organizmaların popülasyonlarının geliştiği dönemler alg patlamalarının olduğu dönemlerdir ve hücre kütleleri hemen hemen suyun toplam TOK miktarını oluşturur.

Hümik ve fulvik asitlerin güçlü hidrofobik fonksiyonlarının renk problemine yol açtığı bilinmektedir. Yüzeysel sularda bulunan çözünmüş organiklerin yaklaşık % 45'inin hidrofobik akuatik hümiklerden oluştuğu tahmin edilmektedir. Bu oran yüksek renkli sularda % 10–90 arasında değişmektedir (Aydın, 1999). Tablo 2.6'da hümik ve fulvik asitlerdeki temel elementler, Tablo 2.7' de ise hidrofobik ve hidrofilik doğal organik maddelerin kimyasal grupları verilmiştir.

Tablo 2.6. Hümik ve Fulvik Asitlerdeki Temel Elementler (Aydın, 1999)

Element	Hümik Asit %100 Kuru Ağırlık	Fulvik Asit %100 Kuru Ağırlık
C	50-60	40-50
H	4-6	4-6
O	30-35	44-50
N	2-6	<1-3
S	0-2	0-2

Tablo 2.7. Doğal Organik Maddelerin Kimyasal Grupları (Aydın, 1999)

Kimyasal Grup	
Hidrofobik	
Kuvvetli asit	Hümik ve fulvik asitler, yüksek molekül ağırlıklı alkiller, monokarboksilik ve dikarboksilik asitler, aromatik asitler
Zayıf asit	Fenoller, taninler, ara ürün yüksek molekül ağırlıklı alkiller ile monokarboksilik ve dikarboksilik asitler
Bazlar	Proteinler, aromatik aminler, yüksek molekül ağırlıklı alkil aminler
Nötraller	Hidrokarbonlar, aldehytler, yüksek molekül ağırlıklı metil karbonlar ve alkil alkoller, eterler, furanlar
Hidrofilik	
Asitler	Hidroksi asitler, şekerler, düşük molekül ağırlıklı alkil monokarboksilik ve dikarboksilik asitler
Bazlar	Aminoasitler, purinler, pyrimidinler, düşük molekül ağırlıklı alkil aminler
Nötraller	Polisakkaritler, düşük molekül ağırlıklı alkiller ile alkol ve ketonlar

2.2.1. İçme Sularında Organik Madde Giderimi

İçme sularında bulunan organik maddeler konvansiyonel olarak oksidasyon, koagülasyon/ flokülasyon ve adsorbsiyon gibi arıtma yöntemleri ile giderilirler. İçme sularında oksidasyon amaçlı ozon, klor, klordioksit, permanganat hidrojenperoksit gibi oksidanlar kullanılmaktadır. Oksidasyon organik maddenin ve sudaki diğer kirleticilerin

giderilecek forma dönüştürüldüğü bir ön arıtma prosesidir. Fakat bu sistemlerin organik maddeleri giderme verimleri düşüktür.

Bu maddeler sadece oksidasyon amacıyla değil, dezenfeksiyon sağlama amacıyla da uygulanmaktadır. Oksidasyon ile organik maddelerin yapısının bozulması sağlanmakta, böylece koagülasyonun etkisi artmaktadır.

Sudaki organik kirleticilerin arıtımı için ileri oksidasyon prosesleri önemli proseslerdir. Bu prosesler, başlatıcı olarak işlev gören hidroksil radikalleri gibi oldukça reaktif serbest radikaller oluşumuna dayanırlar. Bu prosesler, yüksek moleküler refraktör maddelere göre daha kolay parçalanabilen düşük moleküler fraksiyonların oluşumunu sağlarlar. Tam oksidasyonun son ürünleri, mineralizasyon neticesi CO₂ ve su olabilir (Gönenç, 1998).

Koagülasyon flokülasyon prosesleri içme suyu arıtımında koloidal veya partiküler formda organik ve inorganik kirleticileri gidermek amacıyla uygulanan en yaygın proseslerdir. Bu prosesler içme suyu arıtımında temel parametre olan bulanıklık gideriminde etkili olmakla beraber, organik madde giderimine etkisi düşüktür (Özden, 2002). Adsorpsiyon, aktif karbon ve toz şeklinde aktif karbon (PAC) uygulaması ile yapılır. Ayrıca manyetik iyon değiştirici (MIEX) reçine ile ÇOK giderimi yapılabilmektedir. DOM giderimi için yüksek verimle çeşitli membran konfigürasyonları uygulanmaktadır. Bu uygulamalarla ilgili örnekler Bölüm 2.3 ve 2.4’de verilmiştir.

2.2.2. Doğal Organik Maddelerin Fe(II) Ve Mn(II) Giderimine Etkileri

Doğal sularda demir ve mangan genellikle doğal organik maddelerle birlikte bulunmaktadır. Hümik bileşenler, metallerin doğal çevrede davranışı ve geleceklerini belirlemede önemli bir rol oynayarak, toprakta ve doğal sularda metal iyon konsantrasyonlarını ve mobilitelerini kontrol edebilirler.

Hümik bileşenler, farklı moleküler ağırlıklı bileşenlerin bir karışımıdır. Karboksil ve fenolik gruplar tarafından şelatlaşma, metal kompleksleşmesinin başlıca modudur. Hümik bileşenler arasında, hümik asit ve fulvik asitler, iyonların bağlanabileceği çeşitli

tiplerde fonksiyonel gruplara sahip doğal organik polielektrolitlerin polidispers karışımıdır. Karboksilik gruplar ve fenolik gruplar özellikle önemlidir. Amino, sülfhidril ve kinin grupları da mevcut olabilir ve metal iyonları ile güçlü etkileşimler yapabilir. Fakat, sayıları çok daha az olduğu için, iyon bağlanmasına etkileri genellikle azdır.

Doğal sistemlerde, metal iyon bağlanması çeşitli proseslerden ve hümik asit özelliklerinden etkilenir. Fonksiyonel gruplarına bağlı olarak, hümik asitler heterojen ligandlar gibi davranırlar ve bu kimyasal heterojenlik onların iyon bağlanma özelliklerini yansıtır. Hümik asitlerin polielektrolitik davranışları da elektrostatik etkileşimlere bağlı olarak iyon bağlanmasını etkileyecektir. Doğal sular, mevcut bağlanma bölgeleri oldukça geniş veya daha az olan çeşitli iyonları içerirler. Akuatik sistemlerde protonlar her zaman mevcuttur ve hümik asitlere bağlanma açısından metal iyonları ile rekabet edecektir. Hümik asitlerin yüküne ek olarak proton konsantrasyonu fonksiyonel grupların bağlanmasını belirler.

Fulvik ve hümik asitlerin bağlanma karakteristiklerinin $\text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^{2+} > \text{K}^{+}$ şeklinde olduğu belirlenmiştir.

Hümik ve fulvik asitlerin kompleksleşme özellikleri genellikle bilinen konsantrasyonda hümik bileşenlerin uygun koşullarda (sabit veya değişken pH, sabit iyonik güç, Ca^{2+} ve Mg^{2+} gibi majör katyonların aşırılığında v.b.) metal iyonlarla titrasyonu ile serbest metal ve kompleks bağlı metal konsantrasyonun analizi ile belirlenir (Gönenç, 1998).

Doğal bitkisel çürümenin ürünü olan hümik maddelerin Fe(II) ve Mn(II) 'nin oksidasyonunu ve giderilmesini güçleştirdikleri iddia edilmektedir. Hümik madde yapısında olan birçok model organik bileşiklerin, homojen bikarbonat ortamlardaki Fe(II) 'nin oksidasyon hızını önemli ölçüde etkilediği gösterilmiştir. Doğal organik bileşikler sulu sistemdeki demir ve mangan üstünde stabilize olma etkisi gösterirler. Doğal organiklerce zengin sulu ortamlarda yüksek konsantrasyonda demir ve mangan bulunması bu durumla ilişkilendirilmektedir.

Demir-organik madde ilişkileri ile sulardan demir giderilmesi, limnoloji zemin bilimi alanlarında yapılan birçok araştırmanın konusu olmuştur. Özellikle, sulardan demir giderme tesislerinde verim, Fe(II)'nin oksidasyonu ile bunu takip eden Fe(OH)₃'ün çökeltmesi ve filtrasyonundaki verimlere çok bağlıdır. Demir giderilmesi açısından, organik maddelerin, havalandırma sonucu oluşan yumakların çökeltme özelliklerine etkisi de, oksidasyon kinetiğine olan etki kadar önemlidir.

Doğal organiklerle demirin birlikte bulunma durumunu açıklayan kesin bir mekanizma mevcut değildir. Literatürdeki görüşleri dört grupta toplamak mümkündür:

- Organik maddenin Fe(II) ile kompleks oluşturması
- Organik maddenin Fe(III) ile kompleks oluşturması ve Fe(OH)₃'nin kolloidal stabilitesini artırması
- Fe(III)'ün organik madde ile indirgenmesi
- Fe(II)'nin organik maddelerle oksidasyonu (Sarıkaya, 1978).

Fakat konu ile ilgili literatür çalışmaları incelendiğinde pH ve oksidasyon ya da havalandırma durumuna göre doğal sularda yukarıda verilen durumlardan her birine rastlamanın mümkün olduğu görülmektedir (Sarıkaya, 1978; Pham v.d., 2004; Rose ve Waite, 2002). Organik maddelerin Fe(II) ile oluşturduğu kompleksler özellikle oksidasyon hızının yavaş olduğu düşük pH'larda önemli hale gelmektedir. Yüksek pH'larda ise kompleksleşme ya da oksidasyon durumlarından hangisinin baskın olduğu oksidasyon hızına bağlı olmaktadır. Eğer oksidasyon yavaş ise ortamda, Fe(II) ve Fe(III) kompleksleri baskın iken, oksidasyon hızlı ise, Fe(II)-organik madde kompleksleri okside olacağından Fe(II) kompleksleri miktarı oldukça azalır. Kompleks oluşumu ve kompleksin ortamdaki oksijenle oksidasyonu sistemden başlangıçtaki hızlı Fe(II) gideriminden sorumlu iken, bu zayıf kompleksin parçalanması daha sonraki aşamalarda yavaş giderime neden olur (Pham v.d., 2004).

Organik maddelerin bir Lewis asidi olan Fe(III) ile daha kuvvetli kompleksler teşkil ettiği bilinmektedir (Rose ve Waite, 2003a). Fakat Fe(III)'ün, hidroksit iyonuna olan kuvvetli bağlılığı sebebiyle organik madde ve hidroksit iyonu Fe(III) ile kompleks teşkil

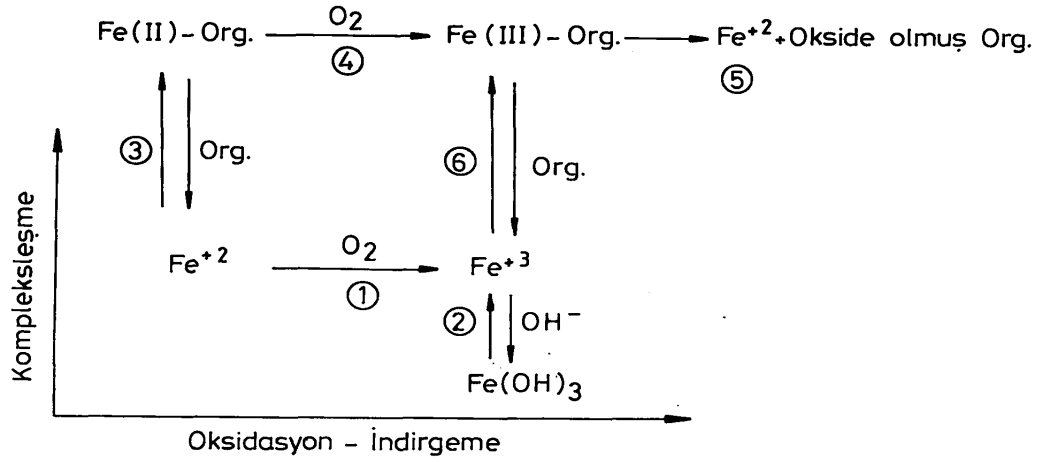
etme açısından rekabet halindedir. Ayrıca, organik maddenin $\text{Fe}(\text{OH})_3$ kolloidlerinin stabilitesine olan tesirleri, organik madde- $\text{Fe}(\text{III})$ ilişkilerini oldukça karmaşık duruma sokmaktadır.

$\text{Fe}(\text{III})$ ve organik maddenin reaktöre ilave ediliş sıraları değiştirildiği zaman, yani önce $\text{Fe}(\text{III})$ ortama ilave edilip, pH ayarlandıktan sonra, organik madde ilave edildiğinde, indirgenmenin önceki kadar süratli ve önemli miktarda olmadığı belirlenmiştir. Yüksek pH değerlerinde meydana gelen $\text{Fe}(\text{III})$ kompleksleri indirgenmeye karşı daha dirençlidirler (Sarıkaya, 1978).

Theis ve Singer (1974), $\text{Fe}(\text{II})$ oksidasyonu ile ilgili olarak demir-organik madde ilişkilerini aşağıdaki model ile açıklamışlardır. Şekil 2.6'da bu modelin şematize edilmiş hali verilmektedir. Bu modele göre, hümik asit, tannik asit gibi organik maddelerin bulunmadığı ortamda $\text{Fe}(\text{II})$ ortamdaki oksijenle hızlı bir şekilde $\text{Fe}(\text{III})$ haline okside olmakta ve sonra hidrolize olarak $\text{Fe}(\text{OH})_3$ şeklinde çökerek sistemden uzaklaşmaktadır (Reaksiyon 1 ve 2). Eğer ortamda önemli miktarda organik madde mevcutsa organik maddenin $\text{Fe}(\text{II})$ ile kompleks oluşturması reaksiyonu (Reaksiyon 3) $\text{Fe}(\text{II})$ 'nin oksidasyonu ile rekabet halinde olur. Kompleksleşen veya okside olan $\text{Fe}(\text{II})$ miktarları, ortamın pH'ına, organik madde tipi ve konsantrasyonuna bağlıdır. Kompleksleşen $\text{Fe}(\text{II})$ 'nin oksidasyonu (Reaksiyon 4) oldukça yavaştır. Manometrik çalışmalar $\text{Fe}(\text{II})$ -organik madde kompleksinin önemli ölçüde okside olması için birkaç gün gerektiğini göstermiştir. 4 ve 6 nolu reaksiyonların sonucunda oluşan $\text{Fe}(\text{III})$ -organik madde kompleksi stabil olmayıp 5 nolu reaksiyona göre indirgenir. Böylece oluşan $\text{Fe}(\text{II})$ çevrime yeniden katılmak üzere serbesttir. 5 nolu reaksiyon hızı özellikle organik maddenin tipine bağlıdır.

Theis ve Singer (1974), hidroksit ile organik madde türleri arasında, $\text{Fe}(\text{III})$ için rekabet olduğunu belirtmişlerdir (Reaksiyon 2-6). Diğer taraftan, organik madde tarafından kompleksleştirilen (Reaksiyon 6), indirgenen (Reaksiyon 5) ve hidrolize olan $\text{Fe}(\text{III})$ 'ün (Reaksiyon 2) relatif miktarlarının, organik madde konsantrasyonu ile hidroksit iyonu konsantrasyonunun relatif miktarlarına bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Ancak, $\text{Fe}(\text{III})$ ile organik madde ilişkileri Theis ve Singer (1974) tarafından verildiği kadar kesin değildir. Ortamın pH'ına ve organik madde miktar ve türüne bağlı olarak karışık $\text{Fe}(\text{III})$ -

hidrokso-organik madde kompleksleri meydana gelebildiği gibi, organik maddeler, Fe(III)'ün bir kısmı ile kompleksler oluştururken, aynı zamanda Fe(OH)₃ kolloidlerinin stabilitesini de artırabilirler.

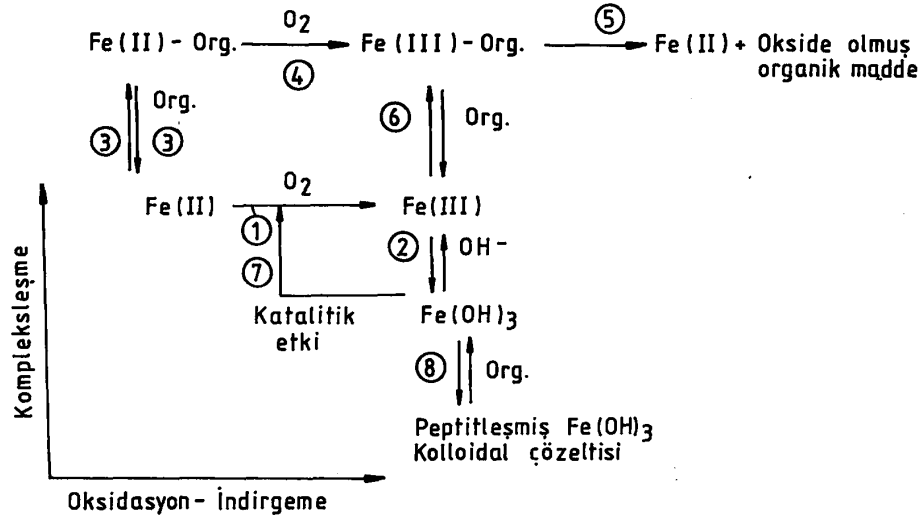


Şekil 2.6. Fe(II)'nin oksidasyonu üzerine organik maddenin etkilerini gösteren modelin şematik diyagramı (Theis ve Singer, 1974)

Fe(II)'nin oksidasyonu üzerine organik maddelerin etkisini açıklamak üzere Sarıkaya (1978) tarafından Theis ve Singer (1974)'ün verdiğiinden daha kapsamlı bir model önerilmiştir. Bu modelin şematik diyagramı Şekil 2.7'de verilmiştir. Bu modele göre, ortamda mevcut Fe(II), ya Şekil 2.7'de gösterilen 1 nolu reaksiyona göre okside olarak Fe(III) haline dönüşür veya organik madde ile 3 nolu reaksiyona girerek "Fe(II)-organik madde" kompleksini oluşturur. Doğal sularda ve evsel kullanılmış sularda normal olarak karşılaşılan pH değerlerinde Fe(II)'nin OH⁻ iyonları ile kompleks oluşturmasının önemli olmaması sebebiyle modelde gösterilmemiştir.

k_3 , 3 nolu reaksiyonun hız sabitini ve k_1 ise 1 nolu reaksiyonun hız sabitini gösterirse, Fe(II)-organik madde kompleksinin stabilite sabiti $K=k_3/k_1$ şeklinde ifade edilebilir. Meydana gelen Fe(III)-organik madde kompleksi, 5 nolu reaksiyona göre indirgenerek Fe(II) ile okside olmuş organik maddeyi meydana getirir ve böylece Fe(II) çevrim için tekrar serbest kalır. Organik madde ile kompleks meydana getirmeyip, 1 nolu reaksiyona göre okside olan Fe(II), ortamın kolloidal yapısına bağlı şekilde katalize olarak Fe(III) haline gelir.

Fe(II)'den farklı olarak, meydana gelen Fe(III), organik maddenin tip ve konsantrasyonuna göre, ya 6 nolu reaksiyon yolunu takip ederek "Fe(II)-organik madde" kompleksini oluşturur, ki bu daha sonra 5 nolu reaksiyona göre indirgenerek Fe(II) ve okside olmuş organik maddeyi oluşturur veya OH⁻ iyonlarıyla Fe(OH)₃ şekline hidrolize olur.



Şekil 2.7. Fe(II)'nin oksidasyonu üzerine organik maddenin etkilerini gösteren modelin şematik diyagramı (Sarıkaya, 1978)

Eğer ortamdaki organik madde meydana gelen Fe(OH)₃ kolloidal çökeltisinin yapısını etkilemezse Fe(OH)₃, 1 nolu reaksiyonu hızlandırır. Eğer organik madde Fe(OH)₃ kolloidal çökeltisinin stabilitesini artırarak peptitleşmiş Fe(OH)₃ kolloidal çökeltisi meydana getirirse, 7 nolu reaksiyon ile şematize edilmiş katalitik etki meydana gelmez, hatta demir kolloidleri negatif yüzeysel yüke sahip olursa meydana gelen Fe(OH)₃ kolloidal çökeltisi 1 nolu reaksiyonu geciktirir. Sarıkaya (1978)'in çalışmasında verdiği modelden farklı olarak gerçekte pH ile organik madde tip ve konsantrasyonuna bağlı olarak karışık Fe(III)-hidrokso-organik madde komplekslerinin meydana geldiği bilinmektedir. Buna göre, 2 ve 4 nolu reaksiyonlarla meydana gelen komplekslerin sırasıyla organik madde ve hidroksit iyonları da içerebileceklerini hatırlamak gerekir. Fe(III)-organik madde kompleksi 5 nolu reaksiyona göre indirgendiği halde Fe(OH)₃ ve peptitleşmiş Fe(OH)₃ kolloidal çökeltisi indirgenmemektedir (Theis ve Singer 1974). Gerek 6 ve gerekse 8 nolu reaksiyonlar Fe(OH)₃ yumaklarının 1 nolu reaksiyona göre Fe(II)'nin oksidasyonuna olan katalitik etkisini önlerler. Şekildeki 1 nolu reaksiyona ait

hız sabiti k_1 ve 4 nolu reaksiyona ait hız sabiti k_4 ile gösterilirse aşağıdaki durumlar elde edilir

- a) K küçük, $k_4 \ll k_1$
- b) K büyük, $k_4 \ll k_1$
- c) K büyük, $k_4 > k_1$

a koşulunda, organik madde tarafından kompleksleşen Fe(II) miktarı azdır ve oksidasyon 1 nolu reaksiyona göre meydana gelir. Bunun sonucu olarak meydana gelen Fe(III) daha çok hidrolize olarak Fe(OH)_3 yumaklarını meydana getirir ve bu durum 1 nolu reaksiyonu hızlandırır. Bunun için ortamdaki organik maddenin Fe(OH)_3 tanelerinin kolloidal yapısını etkilememesi gerekir. Böylece organik maddesiz ortamda elde edilenlere benzer oksidasyon kinetiği elde edilir. Bu bakımdan laktik asit, ürik asit, asetik asit, glisin, sistein, glukoz, sakkaroz gibi organik maddelerin Fe(II) oksidasyonunu etkilemediği hatırlanırsa bu maddeler ile oksidasyonda (a) koşulunun geçerli olduğu anlaşılabilir.

b koşulunda, Fe(II)-organik madde kompleksinin stabilite sabiti büyük olduğundan Fe(II)_0 ve organik maddenin bağlı konsantrasyonlarına bağlı olarak demirin tamamı veya bir kısmı organik madde tarafından kompleksleştirilir. K_4 sabiti, k_1 sabitine göre çok küçük olduğundan kompleksleşen Fe(II) oldukça yavaş okside olmaktadır. Kompleksleşmeyen Fe(II) ise 1 nolu reaksiyona göre okside olmaktadır. Eğer organik madde Fe(III) ile kuvvetli kompleksler oluşturursa 1 nolu reaksiyonun hızlandığı belirlenmiştir. Buna göre tannik asit, hümik asit ve fulvik asit gibi organik maddelerin oksidasyon kinetiğine olan etkileri (b) halindeki esaslara göre olduğu söylenebilir. Bu organik maddelerin Fe(OH)_3 kolloidlerinin stabilitesini de oldukça arttırdığı bilindiğinden, 1 nolu reaksiyon Fe(OH)_3 yumaklarıyla katalize edilmez. Bununla birlikte, reaksiyon ortamında hüküm süren yüksek Fe(II) konsantrasyonlarını sadece Fe(II)-organik madde kompleksinin yavaş oksidasyonu ile açıklamak doğru olmaz. 4 ve 6 nolu reaksiyonlar sonucu meydana gelen Fe(III)-organik madde kompleksinin indirgenerek Fe(II) ve oksitlenmiş organik madde verdiği belirlenmiştir. Bu işlem ortamdaki organik madde tamamen okside olana kadar devam eder (Theis ve Singer, 1974).

c koşuluna göre ortamdaki Fe(II)'nin bir kısmı veya tamamı organik madde ile kompleksleşir ve kompleksleşen Fe(II), serbest Fe(II)'ye göre daha çabuk okside olur (Sarıkaya, 1978; Özgül, 1996).

Eğer demir, doğal organik madde (DOM) ile kompleksleşmiş ve çözünmüş formda ise konvansiyonel filtrasyon metodları ile giderilmesi oldukça güçtür. Partiküler demir oksitler şeklinde bulunması durumunda ise kolayca giderilir. Rezervuarlarda demirin başlıca kaynağı anoksik hale gelmiş bentik sedimentlerdir. İndirgenen Fe(II), DOM'e bağlanarak çözünmüş formda muhafaza edilebilir veya hızla çöken Fe(III) türlerine okside olan inorganik hidroksil kompleksleri oluşturabilir.

İki değerlikli demir (Fe(II)), çözeltide doğal organik maddelere bağlı ferrik kompleksler halinde tutulabilir. Bu kompleksler arıtma tesislerinde tutulamayarak, manganda olduğu gibi su dağıtım sistemlerinde çökebilirler. Demirin kolayca filtrelenebilen partiküler ferrik oksitler oluşturması ya da çok daha problemlili olan çözünmüş demir-DOM kompleksleri oluşturmasını belirleyen kritik faktör, inorganik ve organik demir formlarını belirleyen Fe(II)-DOM komplekslerinin oluşması ve çözülmesidir (Rose ve Waite, 2003a).

Rose ve Waite (2002), doğal organik maddeyi temsilen Uluslararası Hümik Bileşenler Topluluğu (IHSS) Suwanee Nehri fulvik asit (SRFA) standardını kullanarak, fulvik asit mevcudiyetinde ve yokluğunda Fe(II)'nin oksidasyonu için Haber-Weiss modelini genişleterek detaylı bir kinetik model tanımlamışlardır. Çalışmada deniz suları için tipik olan nanomolar seviyesindeki Fe(II) konsantrasyonlarında, kritik reaksiyonun Fe(II)'nin oksidasyonu ve oksijenle kompleksleri ve Fe(II)'nin organik maddeyle kompleksleşmesi olduğu sonucuna varmışlardır.

Pham v.d. (2004), çalışmalarında doğal göl sularında tipik olan mikromolar seviyelerinde Fe(II)'nin çeşitli pH'larda SRFA mevcudiyetinde oksijenle oksidasyon kinetiğini incelemişlerdir. Fe(II)'nin giderim kinetiği, pH'ın değişmesi ile oksidasyon ve kompleksleşme hız sabitlerinin değişimini değerlendirmek üzere modellenmiştir. Çalışmada genel olarak, düşük pH'da organik maddelerin yokluğunda, Fe(II)'nin oksijenle oksidasyon kinetiğinin nispeten yavaş olduğu belirlenmiştir. pH 7'de

Fe(II)'nin yarılanma süresinin saatler mertebesinde olduğu, fakat pH 8'de hızla okside olduğu ve yarılanma süresinin sadece dakikalar bazında olduğu belirtilmiştir. Bu hızlı oksidasyon kinetiği, iki değerlikli demir türlenmesinin değişimi ve özellikle oldukça reaktif olan FeCO_3^{2-} , $\text{Fe}(\text{CO}_3)(\text{OH})^-$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^0$ gibi türlerin konsantrasyonundaki artışla açıklanmıştır.

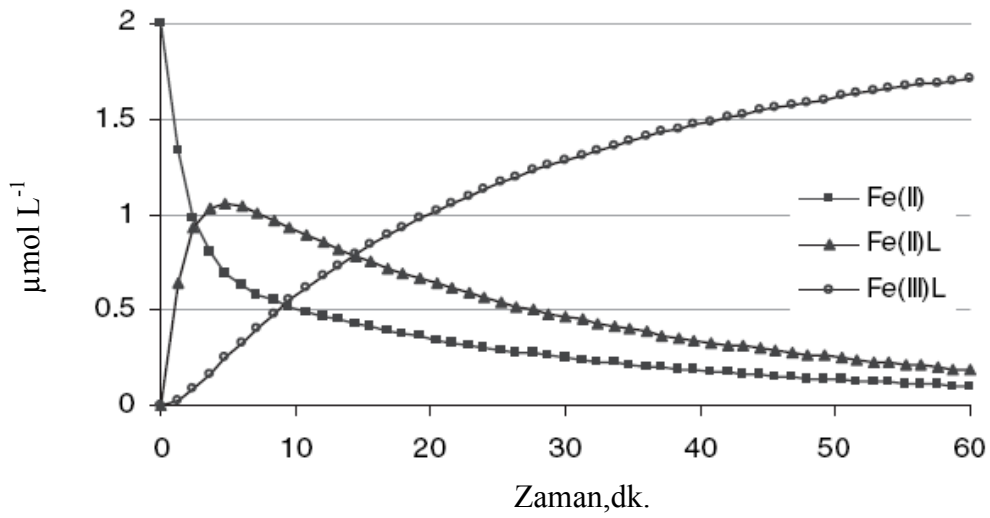
pH 6'da Fe(II)'nin oksidasyonu saatler bazında iken, 10 mg/l SRFA eklenmesinin çözeltide Fe(II)'nin yarılanma süresini dakikalar mertebesine indirdiği belirlenmiştir. pH 7'de de benzer etkiler gözlenmiştir, fakat pH 8'de organiklerin etkisinin nispeten daha az olduğu görülmüştür. Organik maddelerin mevcudiyetinin pH 8'de daha az etkili olması, bu pH'ta Fe(II)'nin oksijenle hızlı okside olabilmesinden kaynaklanmaktadır. Artan SRFA konsantrasyonunun giderim verimini artırdığı belirlenmiştir.

Çalışmada inorganik Fe(II)'nin pH arttıkça artan oksijenle oksidasyon kinetiğine benzer şekilde, Fe(II)'nin SRFA ile kompleksleşmesinin de artan pH'la arttığından bahsedilmiştir, fakat, pH'la Fe(II)'nin organik kompleksleşme hızındaki artış, oksidasyon hızındaki artıştan daha az olacağı için, beklendiği gibi, 8'in üzerindeki pH'larda kompleksleşme önemsiz hale gelmiştir. Pham v.d. (2004)'nin çalışmalarında artan pH ile kompleksleşmenin artışı elektrostatik kuvvetlerin etkisi ile açıklanmıştır. SRFA karboksilik ve fenolik grupların baskın olduğu büyük moleküllerdir. pH arttığında, organik moleküllerin toplam negatif yükü artan protonasyon dolayısıyla artacaktır. Bunun sonucu olarak, Fe(II) ile organik maddeler arasındaki kompleksleşme eğilimi de artacaktır.

Pham v.d. (2004)'ün çalışmasında Fe(II)'nin pH 8'de oksidasyon kinetiğinin Rose ve Waite (2002)'in deniz suyunda yürüttükleri çalışmaya göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durum deniz suyunda oksijenle daha az reaksiyon veren FeCl^+ ve FeSO_4^- gibi türlerin hızlı oluşumunun, Fe(II) oksidasyonunu yavaşlatabilmesi ile açıklanmıştır.

Kompleksleşme hızına bir diğer etki, pH ile inorganik Fe(II) türlerinin değişiminden kaynaklanmaktadır. Farklı inorganik demir türleri kompleks oluşturmak üzere organik ligandlarla farklı şekilde reaksiyon verebilir, böylelikle Fe(II) türlenmesindeki değişim,

kompleksleşme hız sabitindeki değişimleri artıracaktır. SRFA mevcut olmadığı durumda, Fe(II) oksidasyonunda en önemli iki demir türü Fe(III)'ün hidrolizinden kaynaklanan amorf demir (oksi)hidroksit ve inorganik Fe(II)'dir. Fakat, SRFA mevcudiyetinde, başlıca demir türleri çözünmüş Fe(III)-kompleksleridir. Pham v.d. (2004)'nin çalışmasında, SRFA mevcudiyetinde ortamda tahmin edilen demir türleri Şekil 2.8'de verilmiştir. Buna göre, Fe(II)-SRFA konsantrasyonu hızla maksimuma erişir ve daha sonra parçalanmaya başlarken, bu arada ferrik kompleks konsantrasyonu gittikçe artar (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. pH:7'de 10 mg/l SRFA mevcudiyetinde tahmin edilen başlıca demir türleri (Pham v.d.,2004)

Okyanus sularındaki kuvvetli ferrik şelatlayıcılar son zamanlarda araştırılmaya başlansa da DOM'in demir çözünürlüğü açısından kıyı sularındaki rolünü inceleyen oldukça az sayıda çalışma mevcuttur. Kıyı sularında mevcut DOM'in çok çeşitli olmasından dolayı, demir türlenmesini tahmin eden kinetik veriler sınırlıdır. Buna ek olarak, demir türlenmesi redox durumundan da etkilenecektir. Işık alan sularda, Fe(III), ligand-metal yük transferleri ve ışık etkisi ile oluşan süperoksitler ile Fe(II)'ye indirgenebilir ve yeniden okside olabilir. Bu yolla demir döngüsü, ve özellikle Fe(II) oksidasyonu kompleks oluşumu dolayısıyla DOM mevcudiyetinden oldukça etkilenir (Emmeneger, 2001; Santana-Casiano v.d., 2000). Genellikle ferrik demir, kuvvetli Lewis asidi olduğundan Fe(II) komplekslerinin Fe(III) komplekslerinden zayıf olduğu varsayılır (Emmeneger v.d., 2001). Rose ve Waite (2003a), çalışmalarında havalandırma

uygulanmaması durumunda, Fe(II) kompleksleri oluşum hızının, Fe(II) oksidasyonu ile aynı zaman ölçeğinde meydana geldiğini göstermişlerdir.

2.3. DEMİR VE MANGAN OKSİTLERLE DOM ETKİLEŞİMLERİ

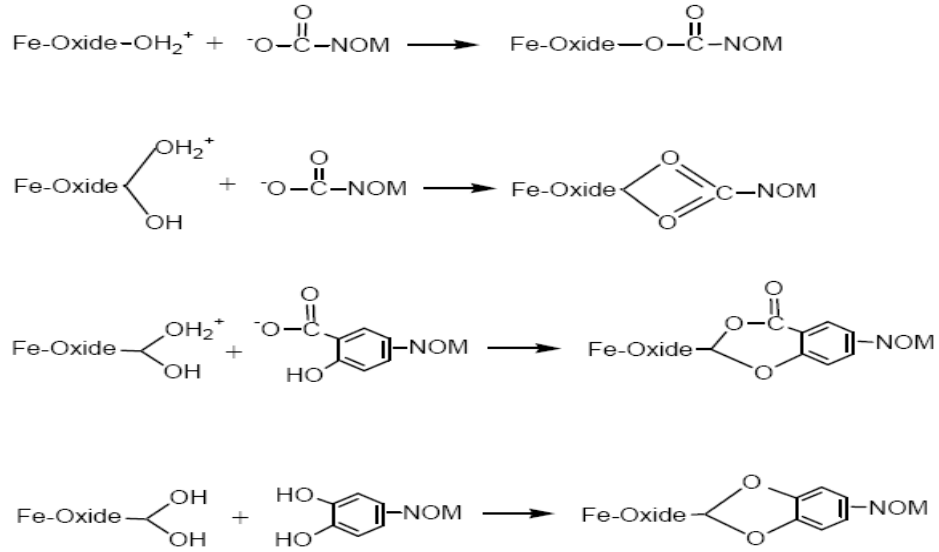
Demir oksitler yüzey alanlarının büyüklüğü ve fonksiyonel grupları dolayısıyla birçok çözülmüş iyon, molekül ve gazlar için önemli adsorbanlardır. Demir oksitlerin fonksiyonel grupları olan yüzey koordine hidroksil grupları asitlerle ve bazlarla reaksiyon verebilirler. Bu özellik demir oksitleri, özellikle goetiti, su ortamında DOM gibi organik anyonlar dahil olmak üzere çeşitli katyonlar ve anyonlar için önemli bir adsorban yapar (Chunli, 2009). Manganoksitlerin yüksek BET yüzey alanına sahip olduğu ve demir oksitler gibi yüzey hidroksil gruplarının oldukça fazla olduğu belirlenmiştir (Liu, 2007). Demir oksitlerin yüzeyine DOM adsorpsiyonu çok sayıda araştırmacı tarafından incelenmiştir (Gu v.d., 1994, 1995, 1996a ve b; Chang, 1997; Bolto v.d., 2001; Filius, 2003; Kaiser, 2003; Teerman ve Jekel, 1999; Kaplan, 2007; Avena ve Koopal, 1999; Chi ve Amy, 2004). Mangan oksitlere DOM adsorpsiyonu ile ilgili araştırmalardan literatür araştırmaları sırasında ulaşılabilenler ise Liu (2007), Bernard vd.(1997) ve Ruiping (2007)'nin çalışmaları ile sınırlıdır.

Hümik bileşenler çeşitli mineral yüzeylerde adsorbe olarak hidrofilik yüzeyleri hidrofobik yapabilir ve kirleticiler için potansiyel kompleksleşme bölgeleri yaratabilir. Mineral bağlı hümik bileşenler organik bileşenlerin ve inorganik iyonların tutulumunu etkilerler. Mineral yüzeyinin organik maddelerle değişimi, organik maddenin yapısal ve kimyasal özellikleri iklim ve jeokimyasal çevreye bağlı olarak değişken olduğundan dolayı kirletici taşınımının tahminini zorlaştırır ve bu değişkenlikler kirletici tutulumunu etkiler. Farklı hümik bileşenler farklı polarite ve aromatiklik özelliği sergilediği için bağlanma özellikleri değişkendir. Doğal organik maddelerin C ve O içeriği, aromatiklik, fonksiyonel grup dağılımı, ortalama moleküler büyüklük, asidite v.b. gibi özelliklerinin farklı olması dolayısıyla, farklı hümik bileşenlerle gerçekleştirilen çalışmaları karşılaştırmak genellikle zordur. Tipping ve Heaton (1983), hümik bileşenler goethite bağlandığında yeni metal kompleksleşme bölgelerinin oluştuğunu belirtmiştir. Bunun aksine, Zachara v.d. (1994) hümik bileşenlerin su fazındaki kompleksleşme davranışlarına eşdeğer şekilde metal tutulumuna katkıda bulunduklarını göstermişlerdir.

Doğal organik maddelerin mineral yüzeylere adsorpsiyon ve desorpsiyon mekanizmaları, DOM ve adsorban yüzeyinin heterojenliği ve kompleks yapısı sebebiyle tam olarak anlaşılamamıştır. Demir oksitler üzerinde DOM adsorpsiyonuna katkıda bulunan prosesler, ligand değişimi, elektrostatik etkileşimler (anyon değişimi), hidrofobik etkiler, Van der Waals etkileşimi, hidrojen bağları, entropik etkiler ve katyon köprülenmesidir (Gu vd., 1994). DOM'nin heterojen yapısından dolayı, çeşitli adsorpsiyon mekanizmalarının kombinasyonu söz konusudur. DOM'nin asidik hidroksil (karboksilik ve fenolik) grupları ve demir oksitteki yüzey koordine OH ve H₂O grupları arasındaki ligand değişiminin demir oksit yüzeyinde DOM adsorpsiyonunda baskın mekanizma olduğu düşünülmektedir (Chi ve Amy, 2004). Chi ve Amy (2004)'ün çalışmaları ligand değişiminin ardından hidrofobik etkilerin demir oksit yüzeylerinde DOM tutulmasından sorumlu olduğunu göstermektedir. Gu v.d. (1994 ve 1995), özellikle asidik veya zayıf asidik pH şartlarında bu yaklaşımı kanıtlamıştır.

Doğal sularda bulunan askıda partiküllerin büyük bir kısmı adsorbe edilen DOM dolayısıyla negatif yüklüdür. Adsorbe edilen DOM, adsorbe edildiği maddenin elektroforetik mobilitesi, kolloidal stabilitesi ve taşınımı gibi fizikokimyasal özelliklerini maskeleyebilmektedir. Adsorbe edilen DOM, hidrofilik yüzeyi hidrofobik yapabilir ve organik maddenin tutulma kapasitesini artırabilir (Gu v.d., 1994).

Şekil 2.9, Gu v.d. (1994) tarafından önerilen demir oksitlerle DOM arasındaki ligand değişimi etkileşiminin olası modlarını göstermektedir. Elektrostatik itme *point of zero charge* (PZC)'ın üzerindeki pH'larda olmasına rağmen, demir oksit yüzeyinin pozitif yüklü, DOM moleküllerinin ise negatif yüklü olduğu *point of zero charge* (PZC)'ın altındaki pH'larda elektrostatik etkileşimler olabilmektedir. Fakat, artan elektrolit konsantrasyonunun elektrostatik etkileşimi azaltacağı gerçeğine rağmen, demir oksitte DOM adsorpsiyonunun artan iyonik şiddetle arttığı belirlendiği için, elektrostatik etkileşimler daha az önemli hale gelecektir. Van der Waals etkileşimleri sadece yüksek iyonik şiddet veya sistemin dehidrate olmaya bırakıldığı durumlarda önemlidir (Chunli, 2009).



Şekil 2.9. Demir oksitler ile DOM arasındaki olası ligand değişimleri (Gu v.d., 1994)

Demir oksitte DOM adsorpsiyonunu etkileyen çeşitli fiziksel ve kimyasal parametreler söz konusudur. DOM'un kompozisyonu demir oksitte öncelikli olarak tercih edilecek DOM fraksiyonunu belirler. Genel olarak karboksilik ve fenolik gruplar metal oksit yüzeyinde DOM adsorbsiyonunda anahtar rol oynar. Bu fonksiyonel grupların miktarı ve pozisyonunun adsorbsiyonu etkileyen en önemli unsur olduğu belirlenmiştir (Evanko ve Dzombak, 1998). Çeşitli çalışmalarda elde edilen sonuçlara göre, oksitlerde DOM adsorpsiyonu seçici olarak karboksilik asit grupları içeren molekülleri giderir. Buna ek olarak, çözelti koşulları ve kompozisyonu da DOM için demir oksit adsorpsiyonunu etkileyebilir. Genel olarak demir oksitler üzerinde DOM adsorpsiyonunun azalan pH'la (Chang v.d., 1997; Teermann ve Jekel, 1999; Lai v.d., 2001; Weng v.d., 2006) ve artan iyonik şiddet ile arttığı (Gu v.d., 1995; Arnarson ve Keil, 2000) belirlenmiştir. Fakat iyonik şiddetin NOM adsorbsiyonuna etkisi önemsizdir. Gu v.d. (1994) sodyum klorür konsantrasyonundaki on katlık bir artışın demiroksitte DOM adsorpsiyonunda önemli bir değişikliğe yol açmadığını belirlemiştir. Demir oksitte DOM adsorpsiyonu, demir oksitin yüzeyinin pozitif olduğu pH'ta maksimuma ulaşır ve bu durumun elektrostatik etkileşim mekanizması ile uyumlu olduğu görülür. Fakat, Gu v.d. (1994), demir oksit yüzeyindeki hidroksil gruplarının çözeltiye verildiği ligand değişimi mekanizmasına da uygun olduğunu işaret etmiştir. Aromatik karbon içeren moleküller de öncelikli olarak giderilir (Gu v.d., 1995; Polubesova v.d., 2008; Korshin v.d., 1997). DOM'ın büyük moleküler boyut fraksiyonunun demir oksit yüzeyine, küçük moleküler boyut fraksiyonundan daha fazla eğilimi olduğu belirlenmiştir (Teermann ve Jekel, 1999).

Bunun yanında çok değerlikli iyonlar da demir oksit yüzeyi ve DOM arasındaki etkileşimi etkiler. Ca^{2+} gibi polivalent katyonlarla demir oksit yüzeyinin negatif yükü ve DOM'un anyonik grupları arasında oluşan katyon köprüsünün de demir oksitte tutulumu artırdığı belirtilmiştir (Chi ve Amy, 2004). Pozitif iki değerlikli iyonlar, özellikle Ca^{2+} , iki negatif yüklü grup arasında köprü görevi görerek demir oksitlerde DOM adsorpsiyonunu kolaylaştırır. Ca^{2+} iyonu DOM adsorpsiyonunu artırmada tek değerlikli Na^+ iyonundan daha etkilidir (Arnarson ve Keil, 2000; Chi ve Amy, 2004).

Diğer yandan, rekabet yaratacak anyonlar demir oksitte DOM adsorpsiyonunu azaltır. Fosfatın etkisi, sülfat ve tek değerlikli anyonlardan daha fazladır (Gu v.d., 1994; Arnarson ve Keil., 2000), çünkü fosfat iyonları demir oksite bağlanmak için DOM ile rekabet edecek kadar kuvvetli kompleksleyici ligandlardır (Chi ve Amy, 2004). Ayrıca arsenat da demir oksitte kuvvetli kompleksler oluşturabilir (Genz v.d., 2008).

DOM'in demir ve alüminyum oksit üzerinde tutulumu daha çok yüzey kompleksleşmesi ve DOM'un karboksilik grupları ile oksit minerali arasındaki ligand değişimi reaksiyonları ile olur (McKnight v.d., 1992). DOM'nin goethite, ferrihydrite ve amorf $\text{Al}(\text{OH})_3$ üzerinde tutulumunun organik maddenin aromatik ve karboksilik C fraksiyonlarından kaynaklandığı gösterilmiştir (Kaiser, 2003). Davis (1984) ve Laxen (1985), hümik bileşenlerle metal kompleksleşmesinin yüzeyde çözeltide olduğundan daha kuvvetli olduğu sonucuna varmışlardır.

Suwannee River fulvik asidinin (SRFA) goethite yüzeyinde tutulma eğilimi Wang v.d. (1997) tarafından araştırılmıştır. Çalışmada tutulamayan SRFA fraksiyonunun artan pK_a 'sı, goethitte kuvvetli asidik fraksiyonların öncelikli adsorbsiyonunu göstermiştir. Kang ve Xing (2008), goethitte HA' in nispeten düşük moleküler fraksiyonunun adsorpsiyonunu rapor etmiştir. Fakat, Genz v.d. (2008), ferrik hidroksitlerde yüksek moleküler ağırlığa sahip fraksiyonun daha çok tutulduğunu gözlemlemiştir. Chrover ve Amistadi (2001), goethitin karbonhidrat ve alifatik fraksiyonlardan çok karboksilik fonksiyonel gruplara eğilimi olduğuna dikkat çekmiştir. Kaiser ve Gugenberger (2000) de çözünmüş organik maddenin asidik organik ligandlarla metal oksitler arasında oluşan kuvvetli komplekslerle alüminyum ve demir oksitlere tutunduğunu göstermiştir.

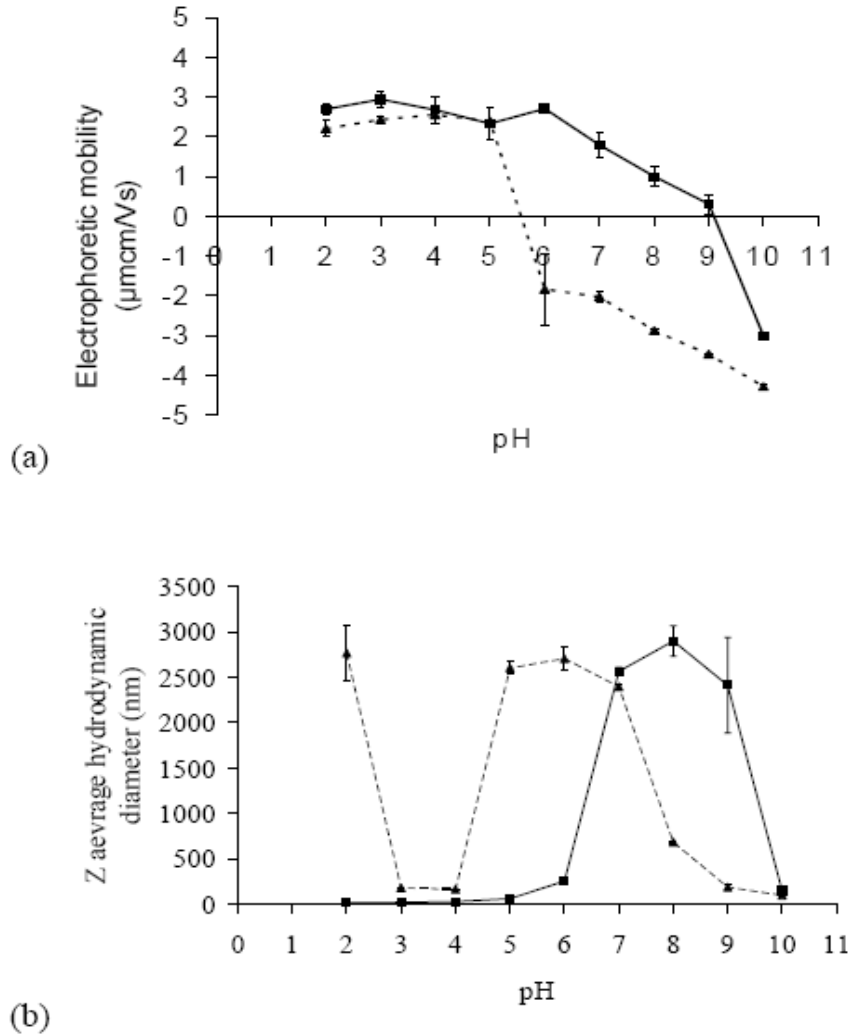
Evanko ve Dzombak (1998), goethitin, doğal organik madde ve hümik asitle etkileşimlerini incelemişlerdir. Birçok organik asidin sorpsiyon karakteristiğinin anyonik sorbatlar için tipik olduğunu belirtmiş ve düşük pH'ta tutulmanın yüksek olduğunu ve pH arttıkça azaldığını kaydetmişlerdir. Basit organik asitlerin tutulumunun reaktif fonksiyonel grupların sayısına, tipine ve pozisyonuna oldukça bağlı olduğunu ve benzer özellikler gösteren bileşenlerin benzer tutulma eğilimi gösterdiğini göstermişlerdir. Basit aromatik organik asitlerin tutulumunu yöneten en önemli yapısal karakteristiğin bitişik karboksil grupları, bitişik fenol grupları, karboksil grupları ile bağlantılı orto pozisyonundaki fenol grupları ve bileşenin toplam asiditesi olduğunu belirtmişlerdir. Organik asit adsorpsiyonunun bazı bileşenlerin hidrofobik etkileşimlerinden etkilendiği gözlenmiştir

Ghosh v.d. (2009), pH 5'te kaolinit, montmorillonit ve goethitte hümik asit tutulumunu araştırmışlardır. Kaolinite ve montmorillonit yüzeyinde alifatik fraksiyonunun, goethitte ise karboksilik fraksiyonun tutulduğunu belirlemişlerdir. Tutulan hümik asit fraksiyonunun mineral yüzeyini değiştirerek, organik bileşenlerle etkileşimi etkileyeceği sonucuna varmışlardır.

Baalousha v.d. (2008), saflaştırılmamış demir oksit nanopartikülleri (~7nm) ile Suwannee River hümik asidinin (SRHA) etkileşimini incelemişlerdir. Çalışmada kullanılan demir oksitin, hematit ve akaegenitin karışımı olduğu belirlenmiştir. Düşük pH'da, toplam demirin yaklaşık % 35'i çözünür fazda iken, pH>4'de, bu konsantrasyonun hidroliz yoluyla yeni partiküllerin oluşumu dolayısıyla ihmal edilebilir seviyelerde olduğu bulunmuştur. Dinamik ışık saçınımı ölçümlerine göre, nanopartiküllerin agregasyonunun yaklaşık pH 5-6'da başlayıp, 8.5'da maksimuma erişirken, SRHA eklenmesi ile agregasyonun pH 4-5 gibi düşük pH değerlerine düştüğü ve SRHA konsantrasyonundan etkilendiği belirlenmiştir. Agregasyon başlıca yük nötralizasyonu ile açıklanmıştır. Sonuçlar, demir oksit nanopartiküllerinin üzerinde yaklaşık 1 nanometrelik SRHA yüzey kaplaması oluşumunu göstermiştir ve bu kaplamanın kalınlığının, SRHA konsantrasyonu arttıkça arttığı belirlenmiştir. Demir oksit nanopartiküllerinin pH'ın 2'den 6'ya artırılması ve SRHA konsantrasyonunun 0'dan 25 mg/L'ye artırılması ile daha büyük agregalar oluşturduğu görülmüştür. Bu agregaların yapısı ve agregasyon mekanizmasının pH'a ve SRHA konsantrasyonuna

bağlı olduğu belirtilmiştir. Buna göre SRHA mevcut olmadığı durumda, açık poroz agregalar oluşurken, SRHA mevcudiyeti ile daha kompakt agregaların oluştuğu belirtilmiştir.

Çalışmada demir oksit nanopartiküllerinin *point of zero charge* (PZC)'ı 9.1 olarak belirlenmiştir. Çalışma sonuçları SRHA eklenmesinin, PZC'ı daha düşük pH'lara (pH 5.6) düşürdüğünü göstermektedir. pH'a bağlı olarak agrega boyut dağılımının değişimi Şekil 2.10'da verilmiştir.



Şekil 2.10. pH'a bağlı olarak zeta potansiyeli ve boyut değişimi (a) Demir oksit nanopartiküllerinin zeta potansiyeli (100 mg/L) (■) hümik asit mevcut olmadığı durum (▲) 5 mg/l HA mevcudiyeti durumu ve (b) Demir oksit nanopartiküllerinin ortalama Z hidrodinamik çapı (Baalousha v.d.,2008).

Kaplan v.d. (2007), çalışmalarında yüzeyleri demir oksitlerle kaplı çeşitli doğal pomza partiküllerini kullanılarak, adsorpsiyonla yüksek spesifik UV absorbans (SUVA) değerlerine sahip sulardan doğal organik madde (DOM) giderimi ve dezenfeksiyon yan ürünü (DYÜ) kontrolünü araştırmıştır. Demir oksit kaplama sonucu yüzey alanları artırılarak, DOM adsorpsiyonu önemli oranda artırılmıştır. Demir kaplı yüzeylerin, yüksek miktarlarda UV₂₅₄ nm ışını absorplayan DOM bileşenlerini diğer DOM bileşenlerine göre tercihen daha çok adsorpladığı bulunmuştur. Adsorpsiyon sonucu yüksek SUVA değerlerine sahip sularda % 96'lara varan UV absorbansı ve % 77'lere varan çözünmüş organik karbon giderimi sağlanmıştır.

Yüksek SUVA değerlerine sahip Myrtle Beach (A.B.D.) suyunda adsorpsiyon sonucu trihalometanların (THM) oluşum miktarında % 94'lere varan azalma elde edilmiştir. Nötral pH değerlerinde bile yüksek DOM adsorpsiyon kapasitelerine sahip olması, yüksek miktarlarda UV absorplayan DOM fraksiyonlarını tercihen gidermesi ve klorlama sonucu THM oluşumunu önemli miktarlarda azaltması, demir oksitle kaplı pomzanın sulardan DOM gideriminde ve DYÜ kontrolünde umut verici yeni bir adsorban olabileceğini göstermiştir.

Weng v.d. (2006), çalışmalarında pH 3-11 aralığında hümik asit ve fulvik asidin goethite adsorpsiyonunu karşılaştırmışlardır. FA'e göre HA adsorpsiyonunun daha kuvvetli ve iyonik şiddete bağlılığının daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir. HA ve FA adsorpsiyonunun artan pH'la azaldığını ve HA'in düşük pH'lardaki adsorpsiyonla karşılaştırıldığında yüksek pH'ta adsorpsiyonunun daha fazla azaldığını belirlemişlerdir. Model hesaplamaları, adsorbe edilen FA'in Stern tabakasında yeralmasına karşılık, adsorbe edilen HA'in Stern tabakasının ötesine nüfuz ettiğini belirlemişlerdir. Adsorbe edilen FA'in yüzeye yakın yeralmasının FA partikülleri ve yüzey arasında daha fazla etkileşime sebep olduğunu ve bu durumun düşük pH'ta daha fazla proton salınımına ve yüksek pH'ta daha fazla adsorbe olmaya sebep olduğunu belirtmişlerdir.

2.4. İÇME SUYU ARITIMINDA BATIK MEMBRAN SİSTEMLERİ

Membran prosesler son zamanlarda içme suyu ve atıksu arıtılması amacıyla yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Membran proseslerin avantajları arasında başlıca,

kesiksiz ve otomatik işletme sağlayan sürekli prosesler olmaları, ne faz ne de sıcaklık değişimlerinden etkilenmemesi, az enerji kullanımı, belirli bir boyut sınırlandırılması olmaması, modüler olarak tasarımının yapılabilmesi, kirleticinin formu ve kimyası üzerinde etki yapmaması, kimyasal katkı ihtiyacının olmaması, çok az yer ihtiyacının olması, çok yüksek konsantrasyonlarda uygulanabilmesi, taşınabilir olması, herhangi bir inşaat gerektirmemesi ve maliyetinin gün geçtikçe daha da aşağılara çekilmesi sayılabilir (Koyuncu ve Topacık, 1998; Koyuncu v.d., 2000a 2000b).

Membranların performansı, akı ve verim veya seçicilik olarak adlandırılan terimler ile ifade edilmektedir. Akı, birim zamanda membranın birim alanından geçen akım miktarıdır. Alıkoyma, membran tarafından, alıkonan kısmın ölçüsü, seçicilik ise membrandan geçen kısmın ölçüsüdür. İdeal bir membranda, yüksek seçicilik veya alıkoyma ile yüksek akı veya geçirimsizlik istenir (Mulder, 1996).

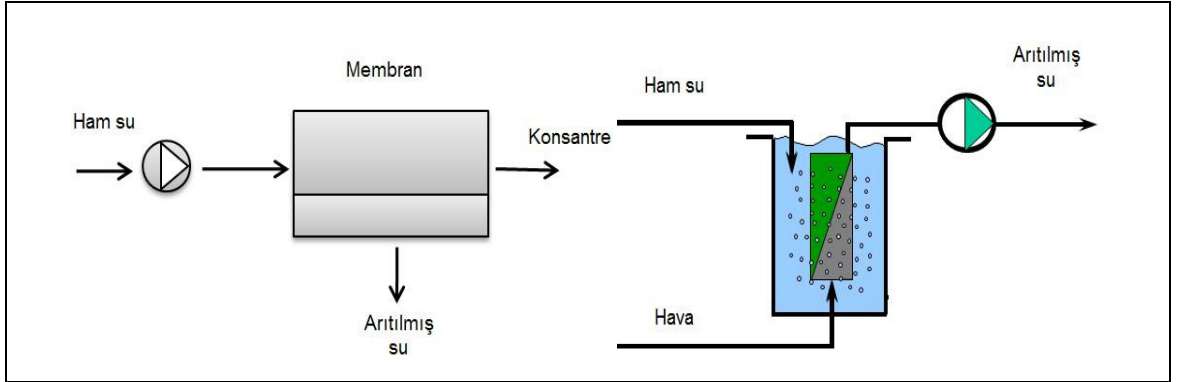
Membranlar çeşitli materyallerden üretilirler. Seramik, polimer ve sinterlenmiş metaller en yaygın membran tipleridir. Seramik ve sinterlenmiş metaller endüstriyel uygulamalarda yer bulurken, polimerik membranlar içme suyu arıtımı ve kentsel uygulamalar için oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Diğer membran uygulamalarında olduğu gibi, yüzey suyu arıtımı için tercih edilen membran materyali genellikle plaka/hollow fibre konfigürasyonlu polimerik membrandır (Zularisam v.d., 2006).

Membranlar yapılarına göre doğal veya sentetik, organik veya inorganik, boşluklu veya boşluksuz, simetrik veya asimetric membranlar olarak gruplandırılabilirler. Organik membranların ana maddesi polimerlerdir. İnorganik membranlar, kimyasal ve termal olarak organik membranlara göre daha iyi dayanım gösterirler. Kullanılan membran tipine göre, membran performansları önemli ölçüde değişmektedir. Membranların tıkanmaya karşı direnci ve tıkanmadan sonra kolay temizlenebilme özelliği, membran seçiminde önemli bir faktördür (Mulder, 1996).

Su arıtımında membran sistemler iki farklı konfigürasyonda kullanılabilirler. Bunlardan ilki olan basınçlı sistemlerde su, basınç altında membrandan geçirilerek süzüntü ve konsantre akım olarak ikiye ayrılır. Son zamanlarda yeni membran konfigürasyonlarının

geliştirilmesi ile birlikte, membranin direkt işlem tankının içine daldırılarak işletilmesi mümkün olmuştur. Bu tip membran sistemleri **batık (submerged=immersed)** membran sistemleri olarak isimlendirilmektedir. Batık membran sistemlerinde membranlar, bir tanka yerleştirilerek suyun vakum uygulanarak çekilmesi sağlanır. Membrandan geçemeyen konsantre kısım ise tank içerisinde kalmaktadır. Bu şekilde membranın ayrı basınçlı kaplarda uygulanması yerine, halihazırda kullanılan havalandırma/koagülasyon v.b. gibi arıtma birimlerinin içine daldırılması ve iki işlemin bir arada yürütülmesi başarılabilmektedir. Bu sistemin avantajı, konsantre kısmın debisinin azalması ve vakum altında çalıştığı için basınç altında çalışan sistemlere göre enerji maliyetinin daha az olmasıdır. Membranların içme suyu arıtımında kullanılış biçimleri Şekil 2.11’de gösterilmiştir.

Son yıllarda basınçlı sistemlere göre maliyetinin daha az olmasından dolayı batık membran sistemleri, içme suyu arıtımında öne çıkmaktadır. Bu sistemlerin ters osmoz membranları öncesinde kullanılmasının, hem kuyu suyunda hem de deniz suyunda ters osmoz membranlarının verimini artırdığı görülmüştür (Cote ve diğ., 2000). Ayrıca, içme suyu arıtımında batık membran sistemlerinin kullanımının daha kolay ve ucuz olmasının yanı sıra, yer kazanımı sağlaması gibi avantajları da söz konusudur.



Şekil 2.11. Membran sistemleri a) Basınçlı membran sistemi, b) Batık membran sistemi

İçme suyu arıtımında batık membran sistemler;

- Yüzeysel suların doğrudan filtrasyonu amacıyla,
- Doğal organik madde gideriminde koagülasyon sonrası filtrasyon amacıyla,
- Demir ve mangan gideriminde oksidasyon sonrası filtrasyon amacıyla,
- Ters osmos öncesi yüzeysel suların ön arıtımı amacıyla kullanılmaktadır.

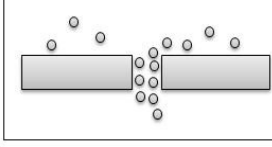
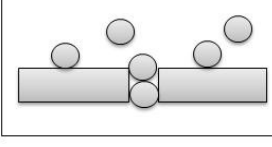
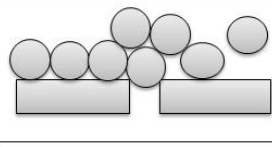
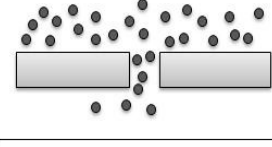
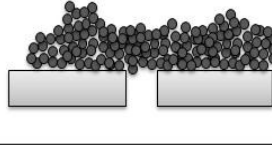
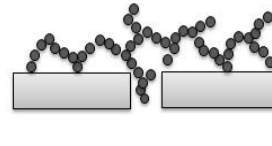
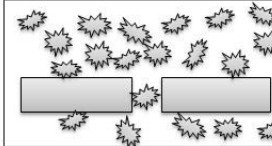
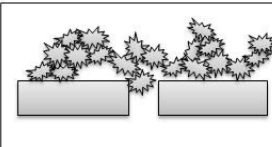
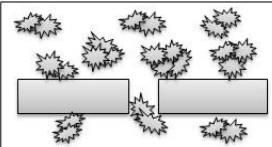
Batık membranlar tek başına direkt filtrasyonda kullanılabileceği gibi, çözünmüş ve partikül kirleticilerin birlikte giderimi için oksidasyon, koagülasyon, absorpsiyon veya biyolojik arıtma gibi konvansiyonel proseslerle birlikte kullanılabilecek şekilde esnek bir yapıya sahiptir. Arıtma seviyesi su kaynağı kalitesi veya değişen içme suyu standardına göre kolayca artırılabilir. Batık membranlar ayrıca oldukça çok yönlü olarak kullanılabilir. Bu tip membranlar yeni tesisler inşa ederken kullanılabileceği gibi mevcut tesislerde arıtma sistemine veya dönüştürülmüş kum filtresine direkt daldırılarak tesis verimini artırma amacıyla da kullanılabilir (Cote v.d., 2000)

Membran proseslerde karşılaşılan en önemli sorunlardan birisi, membran verimi ve kullanım ömrünü azaltan kirlenmedir (fouling). Kirlenme, membran filtrasyonunda başlıca engeldir ve üretilen suda akı azalmasına ve böylelikle sistem performansını sabit tutmak için ek enerji ihtiyacı neden olur. Kirlenme, membran özelliklerindeki geri dönüştürülebilir ve geri dönüştürülemez değişiklikleri ifade eder. Geri dönüştürülebilir kirlenmeden kasıt, genelde kek tabakası şeklinde çözeltiden alıkonan maddelerin membran yüzeyinde toplanmasıdır. Geri dönüştürülemeyen kirlenme ise, alıkonan maddenin membran porlarının içinde veya üzerinde adsorbsiyonu veya tıkanmasıdır.

Konsantrasyon polarizasyonu, alıkonan materyalin membran üzerindeki sınır tabakasında osmotik basınca ve hidrolik direnç etkisine bağlı olarak birikimidir. Hidrolik dirençteki artma veya değişme, çeşitli kirlenme mekanizmalarına sahip organik bileşenler, inorganik partiküller, kolloidler ve mikroorganizmalardan kaynaklanır. Kirlenme mekanizması, kirletici maddenin çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklerinden etkilenir. Kirletici, moleküler yapı, yüzey yükü, moleküler büyüklük ve fonksiyonel grubuna göre sınıflandırılabilir.

Bu sebeple, herhangi bir arıtma işleminden önce olası kirlenme maddeleri ve kirlenmeye neden oluş şekillerini bilmek oldukça önemlidir. Son yıllarda membran kirlenmesi ve kirlenmenin önlenmesi ile ilgili birçok araştırma yapılmıştır. Bu çalışmalarda membranların yüzey morfolojisi ve yapısının, membranın işletme verimini etkilediği görülmüştür.

Tablo 2.8. Membran tıkanma tipleri (Singh, 2006).

A	Yüzeysel tıkanmada gözeneklerin etkisi
	Gözenek Adsorpsiyonu ($d_{\text{çözünen}} \ll d_{\text{gözenek}}$): Kolloidler ya da çözülmüş maddeler membran çeperlerine tutunarak, gözenek çapını daraltır ve akı azalması görülür.
	Gözenek Tıkanması ($d_{\text{çözünen}} = d_{\text{gözenek}}$): Gözenek çapıyla aynı çaptaki kolloidler ya da çözülmüş maddeler gözenekleri tamamen tıkarlar. Membran porozitesinde düşme ve ciddi bir akı azalması görülür.
	Kek Oluşumu ($d_{\text{çözünen}} \gg d_{\text{gözenek}}$): Gözenek çapından büyük olan kolloidler ya da çözülmüş maddeler, gözeneklerden geçemediklerinden membranda tutulur ve membran yüzeyinde kek oluşumuna sebep olurlar. Gözenek ile partikül çapının oranına bağlı olarak akı azalması görülür (Kek tabakasının kalınlığının yanı sıra geçirimsiliği de önemlidir).
B	Kolloidlerin ve çözülmüş maddelerin stabilitesinin etkisi
	Kararlı kolloidler membran gözenek çapından daha küçüktür ve membran malzemesi tarafından adsorplanmadığı sürece tutulamazlar.
	Kararlı haldeki maddeler, yavaş koagülasyon sonucu yoğun kütleler haline gelirler ve membran yüzeyinde kek tabakası oluşturarak tutulurlar. Bu kümelenmiş yapı, yığın üzerindeki kuvvetlerin ve yığının stabilitesinin etkisiyle çökeldiğinde akıda azalma görülür.
	Hızlı koagülasyon sonucu ise seyrek kütleler oluşur ve membranda tutularak membran yüzeyinde kek tabakası oluştururlar. Bu kümeleşme de yığının stabilitesi ve üzerindeki kuvvetlere bağlıdır. Filtrasyon süresince oluşan bu yapı korunuyorsa, boşluklardan geçebilen akı yüksek olur.
C	Çözülmüş maddeler arasındaki etkileşim
	Kolloidler gözeneklerden küçük olup organik maddelerle kararlı hale geliyorsa ve eğer membran malzemesi tarafından adsorplanmaz ya da yüksek tuz konsantrasyonu ile kararsız hale getirilemezse, membran tarafından tutulamazlar.
	Maddelerin yığınlar oluşturmasıyla organik maddeler de bu yığınlarda adsorplanır ve tamamen membran tarafından tutulurlar. Ancak membranın üst tabakasından içeri doğru geçebilir.
	Kısmen kararsız ve yığınlar haline gelen kolloidler: Çözeltide tuzların, kolloidlerin ve çözülmüş organik maddelerin bulunmasıyla pek çok çözülmüş madde birbirleri ile etkileşim haline girer ve birbirinden farklı küçük yığınları oluştururlar ki bu durum da gözeneklerin tıkanmasına sebep olur.

Membranın por boyutu ve por boyut dağılımı gibi yüzey özellikleri, yüzey pürüzlülüğü ve yapısı, Zeta potansiyeli gibi elektrokinetik özellikleri, hidrofobiklik/hidrofiliklik gibi kimyasal özellikleri ve kimyasal yapısı, kirlenmeyi etkileyen önemli faktörlerdir. Membranların hidrofobik ya da hidrofilik yapıda olup olmadığı, temas açısı ölçümleri ile belirlenmektedir. Temas açısı azaldığında membranın hidrofilik olma özelliği artmaktadır. Membranın yüzey morfolojisi, por boyut dağılımı ve filtrasyon özellikleri Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM) ile belirlenmektedir (Mulder, 1991; Zularisam v.d.,2006).

Tıkanma mekanizmasını etkileyen en önemli faktör, membran gözenek büyüklüğünün tıkanmaya neden olan kirletici büyüklüğüne oranıdır. Batık membran filtrasyonunda tıkanmanın en aza indirilmesi, böylelikle membran ömrünün uzatılması ve enerji tüketiminin azaltılması için çeşitli konfigürasyonlar ve işletme metodları araştırılmıştır. Membranda inorganik ve organik kirlenmeyi gidermek için farklı metodlar uygulanır.

Membranların mekanik olarak temizlenebilmesinin yanında, kimyasal maddeler kullanılarak temizlenmesi de yapılabilmektedir. Ayrıca yatay hız değişikliği, geri yıkama, permeatın geri döndürülmesi gibi uygulamalar da söz konusudur. Batık membran ile yapılan çalışmalarda, membranın batırıldığı reaktörde yapılan havalandırmanın membranın temiz kalmasına ve tıkanmaların ve kirlenmelerin azaltılmasına yardımcı olduğu görülmüştür (Best v.d., 2001; Cote v.d., 2004). Membranın havalandırılması, katı maddelerin askıda kalmasını sağlarken membran yüzeyinin de temizlenmesine yardımcı olur. Yükselen hava kabarcıkları, membran yüzeyinde oldukça yüksek kesme kuvveti yaratırlar. Hava debisine bağlı olarak süzüntünün akısı da önemli ölçüde değişir. Geri yıkama yöntemi ile membran üzerindeki kek tabakası kolaylıkla uzaklaştırılabilmektedir (Ng vd, 2004).

Membran tıkanmasını önlemek için ayrıca son zamanlarda kritik akı ile ilgili araştırmalar yürütülmektedir. Kritik akı sistemin hidrolik verimini azaltmadan uygulanabilecek maksimum akı olarak tanımlanmaktadır. Teorik olarak sistemin bu kritik akıdan daha düşük bir akı ile işletilmesi halinde membran yüzeyinde veya içinde kirletici birikmeyecek ve hidrolik verim azalmayacaktır (Espinasse v.d., 2002; Bacchin

v.d., 2005). Pratikte ise hibrid batık membran sistemlerde tıkanmanın, kritik akıdan daha düşük akı uygulanması durumunda bile kısa bir süre sonra başladığı gözlenmiştir.

Yüzeysel sular yüksek miktarda organik madde, mikroorganizma, bakteri ve virüs içeriği ile karakterize edilirler. Ham sularda suya renk veren hümik bileşenler gibi maddelerin yanı sıra doğal organik maddeler (DOM) de bulunur. DOM, doğal yüzey sularının vazgeçilmez bir bileşenidir. Yüzeysel sulardaki hümik bileşenler, stabil bileşenler oluşturmak üzere koloidal partiküllere bağlanma eğilimi gösterirler ve bu da onlara hidrofilik karakter vererek suda bulanıklığa neden olur. Koagülasyonla bulanıklık gidermek zordur. Membran ile DOM gideriminde, DOM filtrasyonda geri dönüşlü ve geri dönüşsüz kirlenmelerde önemli bir faktör olarak düşünülmektedir. Mangan da en önemli membran kirleticileri arasındadır (Best v.d., 2001; Zularisam v.d., 2006).

Kuyu sularındaki yüksek konsantrasyondaki demir ve manganın konvansiyonel kum filtreleri ile giderilmesi oldukça zordur ve bu durum membran teknolojilerini öne çıkarmaktadır. Kum filtreleri ve oksidasyon/çökeltme gibi konvansiyonel teknolojiler, düşük ve orta konsantrasyon seviyelerinde verimlidir. Kuyu suları, 5 mg/l'den yüksek konsantrasyonda demir ve 1 mg/l'den yüksek mangan içerdiğinde, konvansiyonel teknolojiler, çökelen demir ve demir bakterileri filmleri dolayısıyla filtrenin işe yaramaz hale gelmesi sonucu verimli olamamaktadır.

Membran sistemlerin düşük-orta kalitedeki ham sulara uygulanabilmesi genellikle çökeltilmiş ve filrlenmiş suların ileri arıtmasıyla sınırlıdır. Bu bağlamda, batık membranların konfigürasyonu ve uygulanması ile ilgili son zamanlardaki gelişmeler, UF membranların yeni kombine arıtma prosesleri kullanılarak, konvansiyonel ön arıtma işlemleri olmaksızın bulanıklığı yüksek ve organik yükü fazla su kaynaklarına ekonomik bir şekilde uygulanabilmesinin yolunu açmıştır. Bu proses ile membranlar, direkt koagüle veya floküle edilen ham suyun içine daldırılabilir. Bu entegre koagülasyon/membran prosesi, hızlı kum filtresi ve çökeltme ihtiyacını ortadan kaldırır ve yüksek bulanıklık ve TOK seviyelerinden negatif etkilenmez. Bulanıklık ve patojen gideriminin yanı sıra, proses ayrıca DOM, renk ve TOK giderimi için optimize edilebilir ve toz aktif karbon (PAC) ile kombine şekilde birlikte uygulanabilir (Best v.d., 2001).

UF tek başına tat ve renk problemleri oluşturarak su kalitesini bozan Fe ve Mn gibi inorganik çözülmüş bileşenleri tamamen gidermede yeterli olmayabilir. Konvansiyonel arıtmada, demir ve manganın oksijen, klor, ozon veya potasyum permanganat gibi çeşitli oksidanlarla oksidasyonu bu sebeple yapılır, daha sonra oluşan çökeltiler berraklaştırma ve/veya kum filtreleri ile giderilir. Oksidasyon kimyası fosfat ve fulvik asit gibi türler mevcut olduğunda oldukça karmaşıklaşır, bu sebeple, normalde kolayca okside edilebilen ferrous iyonunun oksidasyonu bile engellenir. Metallerin oksidasyon sonrası filtrasyonla giderilmesi, metal çökeltilerin büyüklüğüne bağlıdır.

Mangan ve demirin de, DOM'a ek olarak, kirlenmelere neden olduğu belirlenmiştir. Fakat, bununla beraber, okside demir ve mangan partikülleri, DOM ile birlikte bulunduğu, membranın üst tabakasında koruyucu bir kaplama tabakası oluşturan DOM tarafından membran kirlenmelerinin azaltıldığı veya önlendiği belirlenmiştir. Bu sebeple, bu metallerin membran kirlenmelerini nasıl bazen artırdığı, bazen de artırmadığı net olarak anlaşılmış değildir (Kwang-Ho Choo v.d., 2005).

Batık membran sistemleri içme suyu arıtılması amacıyla yakın zamanda denenmeye ve çeşitli tesislerde kullanılmaya başlanmıştır. Bu sebeple literatürde batık membranın içme suyu amacıyla kullanıldığı az sayıda araştırma mevcuttur. Batık membran sistemlerin içme suyu arıtılmasında uygulandığı araştırmalar, kirleticilerin giderilmesi için genellikle oksidasyon, adsorpsiyon ve koagülasyon prosesleri ile kombine edildiği araştırmalardır. Bu çalışmalarda oksidasyon, adsorpsiyon ve koagülasyon gibi konvansiyonel sistemlerin tek başına giderme verimleri ve batık membranla birlikte uygulandığı durumda giderme verimleri araştırılmıştır. Aşağıda hem basınçlı hem de batık membran sistemleri ile içme suyunda uygulama örnekleri verilmektedir.

Abdur Rahman v.d. (2000), mikrofiltrasyon membran ile mangan giderimine ön arıtma olarak havalandırma ve UV ışını ile birlikte H_2O_2 uygulamasının etkisini araştırdıkları çalışmalarında, pH 9.7'de havalandırma ve ardından mikrofiltrasyon uygulanması ile % 97'lik mangan giderim verimi elde edildiği belirlenmiştir.

Ellis v.d. (2000), doğal su ve sentetik çözeltilerle yürüttükleri çalışmalarında potasyum permanganat uygulanması ile oksidasyon ve sonrasında mikrofiltrasyon uygulanması ile

% 96'lık mangan giderim verimi elde etmişlerdir. Polimerik polietersülfon membranın kullanıldığı çalışmada, basınç artışının akıda azalmaya neden olduğu belirlenmiş, doğal ve sentetik sularla elde edilen sonuçlar birbirine oldukça benzer bulunmuştur. Çalışmada oksidasyon sonucu partikül büyüklüklerinin analizi sonucu, partiküllerin 1.5-50 µm aralığında olduğu belirlenmiştir.

Xia v.d. (2004), çalışmalarında boşluklu fiber poliakrilonitril (PAN) UF membranın akı ve arıtılmış su kalitesi açısından performansını değerlendirmişlerdir. pH 4-9 arasında çalışılmıştır. Ham suyun türbiditesi düşük ise, direkt UF için membrana pompalanmıştır. Besleme suyu yüksek bulanıklık içerdiğinde, kum filtresiyle ön arıtma uygulanmış ve eğer gerekliyse flokülasyon kimyasalları dozlanmıştır. UF fazında su, boşluklu fiberin içinden dışına filtrelenmiştir. Geri yıkama fazında, yıkama suyu dışarıdan yaklaşık 0.2 MPa basınçlandırılarak boşluklu fiberin dışından içeri doğru verilmiştir. UF membran, permeat bulanıklığını 0.1 NTU ya düşürmüştür. Koagülant olarak toz aktif karbonun kullanıldığı koagülasyon-UF prosesi hariç, demir, mangan ve alum tamamen giderilmiştir. UF membran ayrıca tüm koliform bakterileri tamamen gidermiştir. TOK'daki azalma tatmin edicidir. Ames testi membran permeatının mutajenik aktivitesinin negatif olduğunu göstermiştir. Çalışmada, yüksek bulanıklığa sahip ham su ile yapılan koagülasyon-UF prosesindeki membran akısının, koagülasyon-kum filtresi-UF prosesinde elde edilenden daha iyi olduğu belirlenmiştir.

Orecki v.d. (2004), çalışmalarında yüzeysel sudan doğal organik madde ve sertlik giderimini incelemiştir. Besleme ve permeattaki organik madde içeriği; TOK, renk, bulanıklık, KOI_{Mn} ve 254 nmdeki UV absorpsiyonu belirlenerek tahmin edilmiştir. UV_{254} adsorpsiyonunun belirlenmesi ile yapılan incelemeler, %100 hümk asit gideriminin ve yüksek renk (%93.3), TOK (%93.5) ve türbidite gideriminin (%85.5) olduğunu göstermektedir. Çalışmada, permeatın sabit besleme konsantrasyonu sağlamak üzere besleme tankına geri döndürüldüğü kapalı sistemde çalıştırılan tübüler modüllü membran kullanılmıştır. Proses, kolloidal ve askıda maddelerin ve mikroorganizmaların neden olduğu membran kirlenmelerini azaltmak için çapraz akışlı modda işletilmiştir. Araştırma, 5 bar aralıklarla değişen 10-25 bar arası transmembran basıncında gerçekleştirilmiştir. Çalışmada direkt yüzey suyu ve RO tesisi çıkış suyu besleme olarak uygulanmıştır. İki değerlikli iyonların giderim oranı: %90 olarak belirlenmiştir.

Choo v.d. (2005), çalışmalarında göl sularından demir ve mangan giderimini, in-line ön klorlamalı UF sistemleri kullanarak incelemiştir. Okside edilmiş demir ve mangan partiküllerinin neden olduğu membran kirlenmeleri, membran derinliklerinin görüntülenmesi ile değerlendirilmiştir. 1 mg/l demir ve/veya 0.5 mg/l mangan içeren besleme suyu için, çözünmüş oksijen ile iki değerlikli demirin üç değerlikli demire oksidasyonuna bağlı olarak, klor eklemesi olmaksızın demir giderimi ve daha az çözülebilir demir hidroksit partikülleri oluşumu başarılmıştır. Klor olmadan sadece ihmal edilebilir miktarda mangan giderimi olmuştur, fakat klor dozlarıyla mangan giderim verimliliği önemli ölçüde artmıştır ve 3 mg/l Cl_2 dozunda % 80'in üzerine çıkmıştır. Daha yüksek klor dozlarında, metal iyonlarının gideriminde önemli artış olmamıştır, fakat daha yüksek miktarda membran kirlenmeleri olmuştur. Çalışmada okside edilmiş manganın, klorlamanın uygulandığı UF boyunca membran kirlenmelerinden önemli oranda sorumlu olduğu belirlenmiştir. Bu durum, oksitlenmiş partiküllerin geri yıkama boyunca porlarda birikiminden çok, membranın üst tabakasının üzerinde birikimiyle açıklanmıştır. Gerçek arıtma tesisi suyu ile yapılan uzun dönem UF deneyleri boyunca, bulanıklık ve DOM giderim verimleri membran geçirgenliği değişimleri izlenerek de değerlendirilmiştir. Membran kirlenme mekanizmasını aydınlatmak için, SEM kullanılarak okside edilmiş partiküllerin karakteristikleri ve dinamikleri sistematik olarak belirlenmiştir. Çalışmada UF hollow fiber membran modülleri kullanılmıştır. Membranlar selüloz asetatın yapılmış ve 10 nm'lik nominal boşluk büyüklüğüne bağlı olarak moleküler ağırlık sınırı (MWCO) 100 kDa'dur. Çalışmada klorlama ile oluşan oksit partikülleri sorpsiyon dolayısıyla, bulanıklık ve DOM giderimine katkıda bulunmuştur. Demir oksit partiküllerinin aksine, okside edilmiş mangan partikülleri çapraz akışlı ve deadend UF'da önemli kirlenmelere neden olmuştur. Ayrıca, DOM de kirlenmelere küçük bir katkıda bulunmuştur. Çalışmada içme suyu arıtımında demir ve mangan giderimi için, ön klorlamalı dead-end UF'un çapraz akışlı UF'dan daha uygun olduğu görülmüştür.

Dong v.d. (2006), çalışmalarında, koagülasyon uygulandığı ve uygulanmadığı durumda membran kirlenmelerine pH'ın etkisini incelemişlerdir. Toplam çözünmüş madde, UV_{254} ile belirlenmiştir. pH 5.5, 6.5 ve 7.5 da çalışılmış ve tabaka tipi UF kullanılmıştır. Koagülasyonsuz UF filtrasyonu için, azalan pH, DOM giderimini artırmıştır. UV_{254} ile yapılan ölçümlere göre, pH 7.5'teki %5.5 luk giderim verimi, pH 5.5 da % 26.8'e

çıkarmıştır. Çalışmada düşük pH, UF membran yüzeyinde depolanan DOM miktarını azaltsa da, DOM büyüklüğündeki azalma ve negatif yükle açıklanabilen ve DOM'ın membran yüzeyinde adsorpsiyonunu artıran önemli kirlenmeler olduğu belirlenmiştir. Koagülasyon uygulanan durumda azalan pH, DOM giderimini pH 7.5'da % 27.1'den küçük boyuttaki DOM'lerin giderimine katkıda bulunarak pH 5.5 da % 44.4'e çıkarmıştır. Düşük pH değerlerinde beslemeden membrana gelen DOM konsantrasyonu azalmıştır. Fakat, düşük pH'larda önemli kirlenmeler söz konusudur.

Best v.d. (2001) tarafından yapılan çalışma, direkt veya koagülasyonla birlikte uygulanan batık membranların, limitleri karşılarken düşük kalitede ham su kaynaklarından içme suyu elde edilmesinde uygulanabileceğini göstermiştir. Araştırmacılar yüksek bulanıklık ve TOK içeren suların arıtımı için batık membran sistemlerinin ekonomik olarak da uygulanabilir bir alternatif olduğunu göstermişlerdir. Çalışmada kullanılan batık membran direkt besleme suyu içerisine daldırılmış olan dıştan içe hollow fiber UF modülünden oluşan membran prosesidir. Hava membran modülünün altından aralıklı veya sürekli olarak verilmiştir. Temizleme, permeat akısını membrandan tersine uygulama şeklinde sağlanmıştır. Membran sistemin çıkışında mikrobiyal büyümeyi kontrol altına almak ve temizliğe yardımcı olmak için sodyum hipoklorit formundaki klor, geri basma akımına eklenmiştir. Yapılan çalışmada, bulanıklık değeri 0.1 NTU'nun altına düşmüş ve organik maddedeki yüksek giderme verimi dezenfeksiyon yan ürünü oluşumunu azaltmıştır.

Cote v.d. (1998), çalışmalarında iki örnek çalışma aracılığıyla batık mikrofiltrasyon membran uygulamalarını sunmuştur. İki kentsel arıtma tesisi de, işlem tankına batırılmış şekilde boşluklu fiber batık membran sistemi ile donatılmıştır. Tesislerden birindeki permanganatla oksidasyon ve batık membran filtrasyonu kombinasyonu ile demir ve mangan giderimi yapılmıştır. Tesiste karmaşık proses kontrolü olmaksızın, 1.5 mg/l'ye varan oldukça değişken besleme çözeltisi değerleri ile çıkış suyunda 0.02 mg/l mangan elde edilmiştir.

Membran, nominal boşluk çapı 0.1 μm olan, klora dayanıklı MF membranıdır. Dibe hollow fibreyi yavaşça ajite etmek ve tank içeriğini karıştırmak için kaba baloncuklu havalandırıcı entegre edilmiştir. Modüller, proses tankına batırılmış fiziksel birimde

bulunan kasetlerden oluşmaktadır. Filtrasyon, 10-50 kPa gibi düşük transmembran basıncı altında 40 ve 70 l/m²/saat arasında değişen akılarda yapılmıştır. Transmembran basıncı, konvansiyonel santrifüj pompa kullanılarak besleme tarafında statik basınç ve permeat tarafında negatif basıncın kombinasyonundan elde edilmiştir. Kirlenmeleri kontrol etmek ve kimyasal temizlemelerin aralığını genişletmek için depolanmış permeat ile periyodik geridevir uygulanmıştır.

Farakbash v.d., (2002), düşük bulanıklık ve renk içeren suların arıtımında uygulanan üç farklı düşük basınçlı membran pilot tesisi değerlendirmiştir. İlk ünite (membran A), hidrofilik batık UF membran, Membran B ve C, MF ve UF birimleridir. Membran ünitelerinin tümü 0.01-0.2 μ m nominal boşluk büyüklüğüne sahip hollow fibre hidrofilik membranlardır. Üç membranın performanslarını karşılaştırmak için çıkış suyu kalitesine ek olarak, her membranın spesifik akısı da değerlendirilmiştir. Ön arıtmanın membran performansına ve DYÜ giderimine etkisini değerlendirmek için kimyasal koagülasyon ve toz aktif karbon uygulanmıştır. Kimyasal koagülasyon, DYÜ prekürsörlerinin giderilmesinde ve membran kirlenmelerinin önlenmesinde olumlu bir etki göstermiştir. Toz aktif karbon eklenmesi, orta verimde DYÜ giderimi sağlamış, fakat membran kirlenmelerini artırmıştır. Alum ve poliamonyum klorür ile koagülasyon iyi bir DYÜ giderimi sağlamış ve geri dönüştürülebilir membran kirlenmelerini azaltmıştır. Koagülasyon, geri yıkama verimini artırarak tıkanmayı azaltmıştır.

Çıkış suyu kalitesi UV₂₅₄ ölçümü ile ve permeatta partikül sayımı ile belirlenmiştir. Membran sistemleri arasında anlamlı bir karşılaştırma yapabilmek için TMP yerine spesifik akı (permeabilite) kullanılmıştır. Her membran gerekli çıkış suyu kalitesini sağlamıştır. Membran A ve B, UV₂₅₄ absorbansına katkıda bulunan DOM'lerin sadece küçük bir kısmını tutabilmiştir. Bu sonuçlar, çıkış suyu kalitesinin, membran performanslarının karşılaştırılmasında yeterli olmadığını göstermektedir.

Zularisam ve diğ. (2007) çalışmalarında ultrafiltrasyon membranlarında farklı DOM fraksiyonlarının membran tıkanmasına etkisini araştırmışlardır. Batık UF membranı olarak 68 kDa MWCO polisülfon (PSF) ve 50 kDa MWCO selüloz asetat membranları kullanılmıştır. Göl suyu, iyon değiştirici reçineler ile hidrofobik, transfilik ve hidrofilik fraksiyonlara ayrılmıştır. Çalışmada DOM fraksiyonlarının membranda meydana

getirdiği tıkanmaların mekanizmalarının farklı olduğunu belirlenmiştir. Buna göre, membran tıkanıklığına sebep olan mekanizmalar hidrofobik fraksiyon için konsantrasyon polarizasyonu, transfilik fraksiyon için kek tabakası ve hidrofilik fraksiyon için adsorpsiyondur. En fazla akı azalmasına neden olan hidrofilik fraksiyon olurken, hidrofobik fraksiyonun etkisi daha az olmuş, transfilik fraksiyonun akı azalmasındaki etkisi ise daha az meydana gelmiştir. En fazla akı azalmasına sebep olmasına rağmen hidrofilik fraksiyonun düşük ÇOM ve UV₂₅₄ giderimine neden olduğu görülmüştür. ÇOM ve UV₂₅₄ giderimi ile akı azalması arasında bir korelasyon olmadığı sonucuna varılmıştır.

Lee ve diğ. (2008), ham su ve benzer karakterde hazırlanan sentetik suların batık MF filtrasyonunda baskın kirlenme mekanizmasının hidrofilik membran için kek tabakası ve hidrofobik membran için gözeneklerin daralması olduğunu belirtmişlerdir. SEM mikroskobu ile bu tıkanma mekanizmaları görüntülenmiştir.

Gray vd., (2007) tarafından yürütülen çalışmada hidrofobik ve hidrofilik membran tipleri kullanılmıştır. Hidrofilik fraksiyon, hızlı akı azalmasına ve kek tabakası oluşumuna sebep olurken, hidrofobik fraksiyon membran gözeneklerinde adsorbe olmuş ve herhangi bir kek tabakası oluşumu meydana getirmemiştir. Çalışmada gözeneklerinin daha küçük olması sebebiyle hidrofobik membranların hidrofilik membranlara göre daha çabuk tıkanıldığı belirlenmiştir. Nötral ve yüklü hidrofilik bileşikler, hidrofobik ve küçük gözenekli membranlarda hızlı tıkanmaya neden olan baskın kirleticiler olmuştur. Koagülasyon ön arıtımı ile gözeneklerin tıkanıp daralmasının önlendiği ve böylece membran tıkanıklığının azaldığı belirlenmiştir. Koagülantlar, daha çok hidrofobik fraksiyonun giderilmesini ve daha az miktarda nötral hidrofilik kısmın giderilmesini sağlamıştır.

Choi ve diğ. (2008), çalışmalarında koagülasyonla oluşan flokların membran tıkanmasına etkisini araştırmışlardır. Çalışmalar düşük hümik asit (2 mg/l) içeren doğal sular ve yüksek hümik asit (6 mg/l) içeren sentetik sular ile yürütülmüştür. Çalışmada yüksek hümik asit içeren sularda oluşan flokların, düşük hümik asit içeren sulara göre daha kolay sıkıştırılabilir kek tabakası oluşturduğu görülmüştür. Membran tıkanması,

spesifik kek tabakası direncinin artması ve akı azalması ile oluşurken, tıkanma derecesinin oluşan flokların fiziksel özelliklerine bağlı olduğu anlaşılmıştır.

İçme suyu arıtımında koagülasyon-membran hibrit sistemlerinde, filtrasyon öncesi koagülasyon için optimum koagülant dozu belirlenmesi konusunda belirsizlikler söz konusudur. Konvansiyonel sistemlerdeki optimum doz, membran sistemler için uygulanamamaktadır. Kimura ve diğ. (2008), alüminyum tuzlarının koagülant olarak kullanıldığı çalışmada, fiziksel olarak geri dönüşü olmayan membran tıkanmalarının azaltılmasını araştırmışlardır. Yüzeysel sulardan alınan organik madde ya da HA içeren ham su polialüminyum klorür (PACl) koagülantı ilavesinden sonra 0,1 mikron gözenek çapındaki MF membrandan filtre edilmiştir. Koagülasyonun fiziksel olarak geri dönüşü olmayan membran tıkanmasına büyük etkisi olduğu görülmüştür. Asidik koşulların da arıtılmış suyun kalitesini arttırdığı, ancak nötral ve alkali koşullara göre daha fazla tıkanmaya neden olduğu anlaşılmıştır. Yüksek dozajlarda koagülant kullanımı, tıkanmaya daha fazla sebep olmuştur. Asidik şartlarda floklar daha küçük olduğundan, süzüntü suyunda yüksek konsantrasyonda alüminyuma rastlamıştır. Ayrıca bu koşullarda oluşan küçük floklar membranın gözeneklerini tıkayarak ya da adsorplanarak membran tıkanmasına neden olmaktadır. Laboratuvar ölçekli çalışmalar, uzun süreli pilot ölçekli sistemde de denenmiş ve benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Sundaramoorthy ve diğ. (2005) yaptıkları çalışmada DOM'nin farklı fraksiyonlarının, koagülasyon ile ön arıtımı ve batık MF membran tıkanmasına etkilerini araştırmışlardır. Çalışmalarda 3-5 mg/l TOK içeren, yüksek bulanıklığa sahip yüzeysel su kullanılmıştır. Koagülasyon, pH 7.5'de polialüminyum klorür (PACl) ile yapılmıştır. Membran performansı akının azalmasına ve geri yıkamadan sonra geri kazanıma bağlı olarak değerlendirilmiştir. Çalışmada, partiküler kısmın kalıcı tıkanmayı azalttığı, kolloidlerin ise kalıcı tıkanmaya en çok sebep olan fraksiyon olduğu sonucuna varılmıştır.

Konieczny ve diğ. (2007), koagülasyon-ultrafiltrasyon ve koagülasyon-çöktürme-UF hibrit sistemleri ile deneysel çalışmalar yürütmüşlerdir. Çalışmada kullanılan sentetik su, 30 mg/l hümitik asit içermekte ve süzüntü akısı $5,7 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{sa}$ 'dır. Çalışmalarda dört farklı koagülant kullanılmış, süzüntü akısı ve fizikokimyasal analizler ile membranın performansı değerlendirilmiştir. Süzüntü suyunda alüminyum ve demir gibi metal iyonlarına rastlanmıştır, ancak standartlara uygun seviyede olduğu belirtilmiştir.

Hibrit sistem ile organik maddenin daha fazla giderildiği görülmüştür. Çalışmada koagülasyon ile koagülant tipine bağlı olarak organik maddenin sadece % 37-63'ü giderilmiştir. Koagülasyon ile bulanıklık giderimi TOK giderimine göre daha fazla olmuştur. Sadece UF membranının kullanılması ile bulanıklık gideriminde yüksek verim (% 98.3) elde edilirken, organik madde giderimi düşük kalmıştır (% 43). Çalışmada hibrit sistemin uygulanması ile koagülant tipine ve uygulanma şekline bağlı olarak daha yüksek organik madde giderim verimleri elde edilmiştir.

Zularisam ve diğ. (2008), batık UF membran öncesi koagülasyonun ve diğer işletme parametrelerinin doğal organik madde giderimi üzerine etkilerini araştırmışlardır. Alüm ile koagülasyon ve ardından UF membran filtrasyonu ile yürütülen çalışmalar sonucunda % 96'nın üzerinde renk giderimi, % 87 UV₂₅₄ giderimi, % 99'un üzerinde askıda katı madde giderimi elde edilmiş olup, çıkış bulanıklık değeri 0.2 NTU'nun altına düşürülmüştür.

Chiemchaisri ve diğ. (2008), koagülant olarak poliamonyum klorür kullandıkları çalışmalarında, koagülasyon sonrası granüler filtre ve ardından batık MF membran sistemi ile DOM giderimini araştırmışlardır. Çalışmada kullanılan granüler filtre yatağında optimum filtrasyon hızı 11 m³/m²/sa olduğunda, giderim veriminin % 82,2 olduğu görülmüştür. Bu adımı takip eden 0,45 m³/m³/gün filtrasyon hızına sahip MF membran sisteminde giderim verimi % 85.7–86.6'ya ulaşmıştır. Bulanıklığın ve organik maddenin basıncı etkilediği, ancak, organik maddenin membran yüzeyinde adsorplanmasıyla meydana gelen tıkanmanın basıncı daha fazla etkilediği belirtilmiştir.

Choo v.d. (2008), çalışmalarında batık fotokatalitik membran reaktörde DOM giderimi ve membran kirlenmesinin kontrolüne olan etkiyi incelemişlerdir. Çalışmada özellikle hümik asit ve göl DOM'nin TiO₂ ve ferrihydrite adsorpsiyon ve desorpsiyonunu araştırmışlardır. Yüksek tutma kapasitesine sahip ferrihydrite eklenmesinin TiO₂'den desorbe olan DOM'yi gidermeye yardımcı olduğu belirlenmiştir. Fakat çözeltideki askıda ferrihydrite maddelerinin düşük spesifik UV absorbansına sahip göl sularında DOM'un fotokatalize olmasını engellediğini belirlemişlerdir. Ferrihydritten UV ışını saçınımını engellemek için, ferrihydrite batık MF membrana tutturulmuştur. Bu şekilde fotokatalitik membran reaktörün uzun dönem işletilmesi halinde yüksek DOM giderimi

elde etmişlerdir. Çalışmada fotokatalitik membran reaktör yüksek akı seviyelerinde işletilse bile ($> 25 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$) önemli bir membran kirlenmesi söz konusu olmamıştır.

Park ve Yoon (2009), HA giderimi için direkt MF ile birlikte uygulanan koagülasyon proseslerinde, iki değerlikli, önceden hidrolize-iki değerlikli ve üç değerlikli demir türlerinin koagülant olarak davranışı ve inert minerallerin (cam, bentonit ve zeolit) koagülasyona etkisini araştırmıştır. Çalışmada pH 3 ve 9 aralığında, 0.01 mM-1 mM arasında, çeşitli demir tuzlarının eklenmesi durumunda giderim verimleri değerlendirilmiştir. HA giderimi için iki ve üç değerlikli demir tuzlarının maksimum kompleksleşme kapasitesi, sırasıyla 472.3 mg ÇOK/L-mM ve 739.2 mg ÇOK/L-mM olarak belirlenmiştir. HA giderimi için optimum pH aralığı üç değerlikli demir için pH 4.5 - 6.3, iki değerlikli demir için pH 3–4 ve önceden hidrolize olmuş iki değerlikli demir için pH 6–7 olarak belirlenmiştir. Önceden hidrolize olmuş iki değerlikli demir için optimum pH aralığının iki değerlikli demir tuzu için olandan daha geniş olduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, HA giderimi için inert partiküllerin eklenmesi durumunda, inert mineral sadece pH 5'in altında hümkik asit adsorbe etmesine rağmen, pH aralığı oldukça genişlemektedir. Ayrıca, inert minerallerin eklenmesi kritik akıyı, sadece üç değerlikli demir eklenmesi durumuna göre yedi kat daha büyük olan $700 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$ (TMP 101 kPa)'a yükseltmiştir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1.HAVALANDIRMA DENEYLERİ

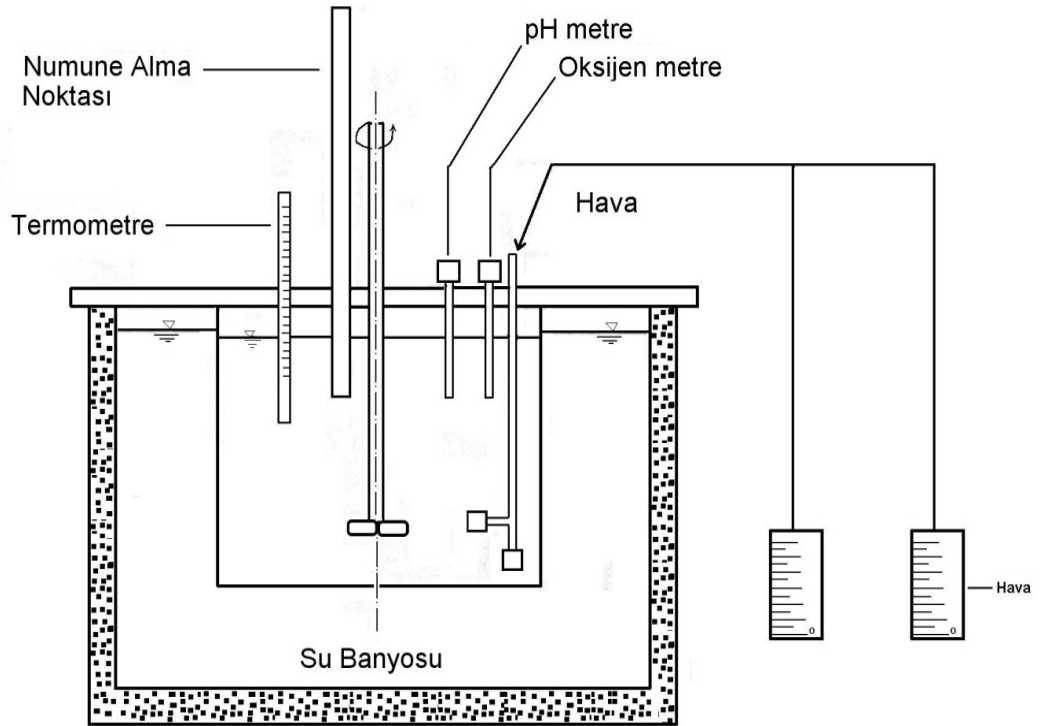
Çalışmanın birinci kısmını oluşturan havalandırma deneylerinde, seçilen doğal su kaynaklarının mevsimlere göre karakterizasyonu sonucu belirlenen konsantrasyonlar baz alınarak çeşitli Fe(II)-Mn(II)-Hümik asit-Demir (oksi)hidroksit ve Mangan (oksi)hidroksit kombinasyonlarında sentetik çözeltiler hazırlanmış ve laboratuvar ölçekli kesikli reaktör sisteminde havalandırma uygulanması durumunda Fe(II) ve Mn(II) giderimi belirlenmiştir. Havalandırma deneyleri sabit pH, sıcaklık ve alkaliniteye yürütülmüş ve Fe(II) ve Mn(II) giderimi çalışmalar boyunca, uygun zaman aralıklarıyla örnekler alınarak izlenmiştir. Havalandırma çalışmaları Fe(II) içeren çözeltilerde Fe(II)'nin hızlı oksidasyonu sebebiyle, reaksiyonların yürüyüşünü gözlemleyebilmek açısından pH 6.7 ve pH 8.5'da; Mn(II) için ise pH 8.5'ta yürütülmüştür.

3.1.1.Deney Düzeneği

Oksidasyon deneyleri için kesikli reaktör şeklinde kurulan laboratuvar düzeneğinde, Fe(II) ve Mn(II)'nin atmosferik oksijenle oksidasyonu sabit pH, sıcaklık ve alkaliniteye incelenmiştir. Oksidasyon, pH ve sıcaklığın sabit tutulduğu 2 lt hacmindeki reaksiyon kabında yürütülmüştür. Reaksiyon çözeltisinin sıcaklığı su banyosu vasıtasıyla 25°C'de sabit tutulmuştur. Sisteme difüzörler yardımı ile belirli oranda oksijen verilmiş ve oksijenmetre ile ölçülmüştür. Çözeltide 250 mg/L alkalinite elde edilecek şekilde deiyonize suya NaHCO₃ ilave edilmiştir. Çözelti mekanik bir karıştırıcı ile kuvvetli şekilde (110 devir/dk.) karıştırılmıştır. pH metre ile çözeltinin pH kontrolü ± 0.001 pH birimi hassasiyetle yapılmıştır. pH kontrolü, CO₂ akımı değiştirilerek veya asit/baz ilavesi ile sağlanmıştır. Seçilen tampon ile istenilen seviyede pH sağlanmış ise de, bu çözeltilerin eklendiği anda oluşan pH değişiklikleri asit/baz ilavesi ile kontrol altına alınmış ve sabit pH'da çalışma ortamı sağlanmıştır. Fe(II) deneylerinde sisteme oksijenin yanında CO₂ verilerek pH kontrolü sağlanmıştır. Oksidasyon deneylerinin yürütüldüğü düzenek Şekil 3.1.'de, şematik gösterim ise Şekil 3.2.'de verilmiştir.



Şekil 3.1.. Deney düzeneğinin görünüşü



Şekil 3.2. Oksidasyon çalışmalarının yürütüldüğü deney düzeneğinin şematik görünümü

3.1.2. Çözeltilerin Hazırlanması

Çözeltiler hazırlanırken 250 mg/l alkalinite elde edilecek şekilde deiyonize suya NaHCO_3 ilave edilmiştir. Daha sonra $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve Aldrich hümkik asitten 1 g/l olarak hazırlanmış Fe(II), Mn(II) ve HA stok çözeltilerden uygun miktarda ilaveler yapılarak istenilen konsantrasyonlar elde edilmiştir. Demir ve mangan (oksi)hidroksitlerinin etkilerinin araştırıldığı deneylerde çözeltilere, daha önce havalandırma ile elde edilmiş demir ve mangan (oksi)hidroksit ilaveleri de yapılmıştır.

Demir ve mangan (oksi)hidroksitlerinin hazırlanmasında da $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kullanılmıştır. Demir(oksi)hidroksit çökeltisi elde etmek üzere, iki litre distile su içeren kaba uygun miktarda $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ilavesi yapılarak başlangıç pH'ı 8.5'a ayarlanmış ve bir gün boyunca havalandırılmıştır. Elde edilen demir (oksi)hidroksit herhangi bir işlem uygulanmadan direkt olarak ham halde deneylerde kullanılmıştır. Mangan (oksi)hidroksitleri hazırlanırken ise yine uygun miktarda $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ilavesi yapılarak başlangıç pH'ı 9.5'a ayarlanmış ve üç gün boyunca havalandırma uygulanmıştır.

3.1.2. Deneylerin Yürütülmesi

Havalandırma deneyleri sekiz aşamada gerçekleştirilmiştir. Fe(II) ile yürütülen çalışmalarda, I. aşamada Fe(II)'nin konsantrasyon artışı ile giderim veriminin değişimini incelemek üzere 0.5-10 mg/l Fe(II) konsantrasyonları ile havalandırma deneyleri yapılmıştır. II. aşamada Fe(II) için 5 mg/l konsantrasyonu seçilerek, 0-7 mg/l HA ilavesi durumunda giderim verimleri araştırılmıştır. Çalışmanın geneli doğal suların sahip olduğu pH 8.5' da yürütülmesine rağmen, Fe(II)'nin havalandırma ile giderim kinetiğinin oldukça hızlı olması sebebiyle etkiyi belirleyebilmek amacıyla bu etkinin gözlemlenebilir olduğu pH 6.7'de de çalışmalar yürütülmüştür. III. aşamada demir(oksi)hidroksitlerin HA mevcudiyetinde havalandırma ile Fe(II) giderimine etkisini araştırmak amacıyla 50 mg/l demir (oksi)hidroksit katkısıyla deneyler yürütülmüştür.

Mn(II) ile yürütülen çalışmalarda doğal sularda rastlanabilecek pH 8.5 uygulanmıştır. IV. aşamada Mn(II)'nin konsantrasyon artışı ile giderim veriminin değişimini incelemek üzere 0.5-10 mg/l Mn(II) konsantrasyonları ile havalandırma deneyleri

yapılmıştır. V. aşamada Mn(II) için 1 mg/l konsantrasyonu seçilerek, 0-7.0 mg/l HA ilavesi durumunda giderim verimleri araştırılmıştır. VI. Aşamada mangan (oksi)hidroksitlerin HA mevcudiyetinde havalandırma ile Mn(II) giderimine etkisini araştırmak amacıyla 50 mg/l mangan (oksi)hidroksit katkısıyla deneyler yürütülmüştür. Daha sonra Fe(II) ve Mn(II)'nin birlikte bulunduğu çözeltilerde HA'nın (VII. aşama) ve demir ve mangan(oksi)hidroksitlerin (VIII. aşama) etkisi araştırılmıştır.

Fe(II) ve Mn(II)'nin havalandırma ile giderimine HA ve demir ve mangan (oksi)hidroksitlerin etkilerinin incelendiği çalışmalarda hazırlanan çözeltiler toplu olarak Tablo 3.1'de verilmiştir.

Oksidasyon sonrası numuneler, 0,2 µm'lik membran filtreden süzildükten sonra, Fe(II) konsantrasyonları modifiye 1,1 phenantrolin yöntemi ile, Mn(II) konsantrasyonları ise alevli AAS yöntemi ile belirlenmiştir.

Tablo 3.1. Havalandırma deneylerinde hazırlanan çözeltiler

	Konsantrasyon (mg/l)
I.aşama: Sadece Fe(II)	Fe(II): 0.5-10 mg/l
II. aşama: Fe(II)-HA	Fe(II):5 mg/l-HA:0-7 mg/l
III.aşama:Fe(II)-HA-Demir (oksi)hidroksit	Fe(II):5 mg/l-HA:0-7 mg/l-Demir (oksi)hidroksit: 50 mg/l
IV.aşama:Sadece Mn(II)	Mn(II): 0.5-10 mg/l
V.aşama:Mn(II)-HA	Mn(II):1 mg/l-HA:0-7 mg/l
VI.aşama:Mn(II)-HA-Mangan (oksi)hidroksit	Mn(II):1 mg/l-HA:0-7 mg/l-Mangan (oksi)hidroksit:50 mg/l
VII. aşama:Fe(II)-Mn(II)-HA	Fe(II):5 mg/l- Mn(II):1.0 mg/l-HA:0-7 mg/l
VIII.aşama:Fe(II)-Mn(II)-HA-Demir (oksi)hidroksit ve/veya Mangan (oksi)hidroksit	Fe(II):5 mg/l- Mn(II):1 mg/l- HA:0-7 mg/l- Demir (oksi)hidroksit: 50 mg/l Fe(II):5 mg/l- Mn(II):1 mg/l- HA:0-7 mg/l- Mangan (oksi)hidroksit: 50 mg/l Fe(II):5 mg/l- Mn(II):1 mg/l- HA:0-7 mg/l- Demir (oksi)hidroksit: 50 mg/l- Mangan (oksi)hidroksit: 50 mg/l

3.2.BATIK MEMBRAN DENEYLERİ

Tez çalışmasının ikinci kısmını oluşturan membran deneylerinde, demir ve mangan (oksi)hidroksit çökeltilerinin, hümik asit varlığında, Fe(II) ve Mn(II) giderimi amacıyla havalandırma-batık membran birleşik sisteminde uygulanması durumunda çeşitli kombinasyonlarda hazırlanan sentetik çözeltilerde ve doğal sularda elde edilecek toplam demir, toplam mangan, TOK ve UV₂₅₄ giderim verimleri araştırılmış, basınç artışına ve membrandaki kirlenmeye etki ortaya konmaya çalışılmıştır. MF ve UF membranlarla elde edilen basınç artışları ve giderim verimleri karşılaştırılarak, membran türünün basınç artışı ve giderim verimi üzerindeki etkisi ortaya konmaya çalışılmıştır. Batık membran deneylerinde sentetik çözeltilerle yürütülen deneylerde, çalışmanın birinci kısmını oluşturan havalandırma deneylerinde uygulanan konsantrasyonlardan Fe(II):5 mg/l; Mn(II):1 mg/l; Hümik asit: 1 ve 7 mg/l alınmış, demir ve mangan (oksi)hidroksit: 50 mg/l seçilerek uygulanmıştır.

Membran deneylerinde hamsudan ve sistemin çalıştırıldığı üç gün boyunca reaktör içi ve membran çıkışından örnekler alınarak, toplam demir, toplam mangan, TOK ve UV₂₅₄ ölçümleri yapılmıştır.

3.2.1.Çözeltilerin Hazırlanması

Batık membran deneyleri sentetik olarak hazırlanmış çözeltiler ve doğal sular ile yürütülmüştür. Sentetik çözeltilerin hazırlanmasında bir önceki havalandırma kısmında uygulanan konsantrasyonlardan seçimler yapılarak düşük ve yüksek HA konsantrasyonunu temsilen 1 ve 7 mg/l HA- 5 mg/l Fe(II)- 1 mg/l Mn(II) ve 50 mg/l Demir (oksi)hidroksit ile 50 mg/l mangan (oksi)hidroksit kombinasyonları uygulanmıştır. Sentetik çözeltiler üç gün boyunca batık membranın içinde bulunduğu reaktöre beslemenin yapılabilmesi için 70-100 litre hacminde hazırlanmıştır. Batık membran deneylerinde uygulanan çözeltiler Tablo 3.2’de verilmiştir.

Batık membran deneylerinde de havalandırma deneylerinde olduğu gibi çözeltiler hazırlanırken ilk etapta 250 mg/l alkalinite elde edilecek şekilde deiyonize suya NaHCO₃ ilave edilerek istenilen alkalinite değeri sağlanmıştır.

Tablo 3.2. Membran deneylerinde hazırlanan sentetik çözeltiler

	Konsantrasyon (mg/l)	Sembol
Sadece Fe(II)	Fe(II): 5.0 mg/l	Fe5
Fe(II)- Hümik asit	Fe(II):5.0 mg/l-HA:1.0 mg/l; Fe(II):5.0 mg/l-HA:7.0 mg/l	Fe5HA1 Fe5HA7
Fe(II)- Hümik asit- Demir(oksi)hidroksit	Fe(II):5.0 mg/l-HA:1.0 mg/l-Demir (oksi)hidroksit: 50 mg/l Fe(II):5.0 mg/l-HA:7.0 mg/l-Demir (oksi)hidroksit: 50 mg/l	Fe5HA1-FeOx Fe5HA7-FeOx
Sadece Mn(II)	Mn(II): 1.0 mg/l	Mn1
Mn(II)- Hümik asit	Mn(II):1.0 mg/l-HA:1.0 mg/l; Mn(II):1.0 mg/l-HA:7.0 mg/l	Mn1HA1 Mn1HA7
Mn(II)-Hümkasit- Mangan(oksi)hidroksit	Mn(II):1.0-HA:1.0- Mangan (oksi)hidroksit: 50 mg/l Mn(II):1.0-HA:7.0- Mangan (oksi)hidroksit: 50 mg/l	Mn1HA1-MnOx Mn1HA7-MnOx
Fe(II)-Mn(II)-Hümik asit	Fe(II):5.0 mg/l- Mn(II):1.0 mg/l-HA:1,0 mg/l Fe(II):5.0 mg/l- Mn(II):1.0 mg/l-HA:7,0 mg/l	Fe5Mn1HA1 Fe5Mn1HA7
	Fe(II):5.0-Mn(II):1.0-HA:1.0 mg/l-Demir(oksi)hidroksit:50 mg/l Fe(II):5.0-Mn(II):1.0-HA:7.0 mg/l-Demir(oksi)hidroksit:50 mg/l	Fe5Mn1HA1-FeOx Fe5Mn1HA7-FeOx
Fe(II)-Mn(II)-Hümik asit-Demir(oksi)hidroksit ve/ veya Mangan (oksi)hidroksit	Fe(II):5.0-Mn(II):1.0-HA:1.0 mg/l-Mangan(oksi)hidroksit:50 mg/l Fe(II):5.0-Mn(II):1.0-HA:7.0 mg/l-Mangan(oksi)hidroksit:50 mg/l	Fe5Mn1HA1-MnOx Fe5Mn1HA7-MnOx
	Fe(II):5.0-Mn(II):1.0-HA:1.0 mg/l-Demir(oksi)hidroksit:50 mg/l- Mangan(oksi)hidroksit:50 mg/l Fe(II):5.0-Mn(II):1.0-HA:7.0 mg/l-Demir(oksi)hidroksit:50 mg/l- Mangan(oksi)hidroksit:50 mg/l	Fe5Mn1HA1-FeOx- MnOx Fe5Mn1HA7-FeOx- MnOx

Daha sonra $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve Aldrich hümik asitten 1 g/l olarak hazırlanmış Fe(II), Mn(II) ve HA stok çözeltilerden uygun miktarda ilaveler yapılarak istenilen konsantrasyonlar elde edilmiştir. Demir ve mangan (oksi)hidroksitlerinin etkilerinin araştırıldığı deneylerde çözeltilere, daha önce havalandırma ile elde edilmiş demir ve mangan (oksi)hidroksit ilaveleri de yapılmıştır.

Çözeltilere batık membranın içinde bulunduğu reaktöre verilmeden önce bir gün boyunca besleme tankında havalandırma uygulanmış ve daha sonra üç gün boyunca reaktöre beslenerek basınçtaki değişim izlenmiştir. Üç gün boyunca batık membranın içinde bulunduğu reaktörden ve membran çıkışından örnekler alınarak demir, mangan, TOK ve UV_{254} konsantrasyonlarındaki değişim takip edilmiştir.

Doğal sularla yürütülen batık membran deneylerinde Ömerli Barajı'ndan alınan yüzeysel su ve Danamandıra Köyü su alma yapısından alınan yeraltısuyu örnekleri kullanılmıştır. Doğal sularla yürütülen deneylerde de sentetik sularla yürütülen deneylerde olduğu gibi bir gün boyunca havalandırma uygulanmış ve daha sonra üç gün boyunca reaktöre besleme yapılarak konsantrasyonlardaki ve basınçtaki değişim takip edilmiştir. Doğal su örnekleri ile ham su halleriyle ve demir ve manganoksit katkılarıyla çalışılmıştır.

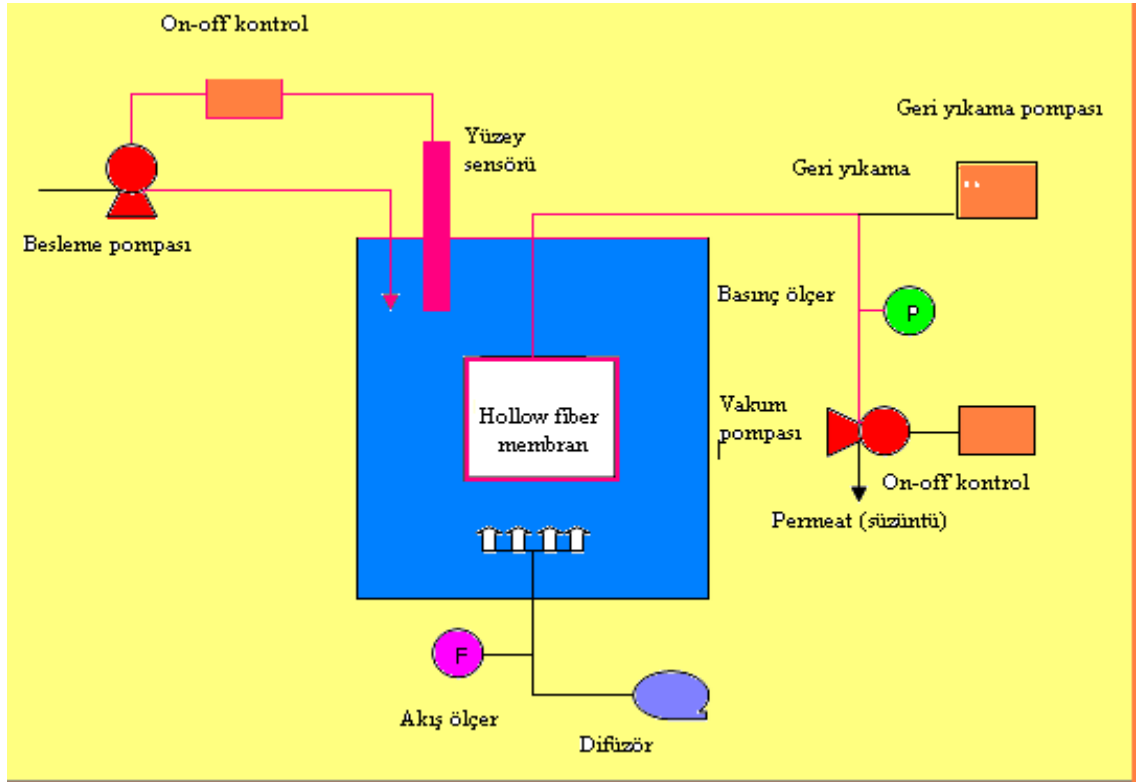
3.2.2. Deney Düzeneği

Batık membran deney düzeneği içerisinde havalandırmanın yapıldığı 2 adet 100 L'lik PE ham su besleme tankı, 2 adet 10cmx10cmx45cm boyutlarında pleksiglas reaktör, küçük tanklardan reaktörlere suyu beslemek üzere Watson Marlow 323 E model peristaltik pompa, hollow fiber MF/UF membranları, 2 adet 50 L hacminde PE çıkış suyu biriktirme ve geri yıkama suyu besleme tankı, 2 adet Alldos marka geri yıkama pompasından oluşmaktadır (Şekil 3.4).

Besleme tankında bulunan havalandırılmış sentetik çözelti, peristaltik bir pompa aracılığıyla membranın içerisine yerleştirildiği pleksiglas reaktöre basılmış ve membrandan geçen süzüntü ise vakum uygulanarak çekilmiştir. Basınçtaki değişim 2 adet Siemens marka 0–2 bar aralığında ölçüm yapabilen basınç ölçerle ölçülmüş ve Hach Lange SC 1000 data logger ile online olarak beş dakikada bir basınç ölçümü sonuçları alete bağlı veri transfer kablosu ile bilgisayara aktarılmıştır. Reaktöre verilen hava debisini ölçmek üzere 2 adet rotometre kullanılmıştır. Ham su besleme tankları sirkülasyon pompaları ile sürekli karıştırılarak dipte çökelti oluşması engellenmiştir.

Ayrıca elektrik kesilmesi durumunda sistemin çalışmasında aksaklık olmaması için sistem UPS kesintisiz güç kaynağına ve jeneratöre bağlanmıştır. Sistemde batık membran yüzeylerindeki kirlenmeyi azaltmak üzere bir saatte bir, bir dakika boyunca membrandan geçen temiz suyun geri yıkama pompaları ile membrana tersten basılması ile geri yıkama uygulanmıştır.

Çalışmada kullanılan doğal sulardan mevsimlere bağlı olarak alınan örneklerin karakterizasyon sonuçları Tablo 3.3 ve 3.4 ile verilmiştir.



Şekil 3.3. Batık membran sisteminin şematik gösterimi



Şekil 3.4. Batık membran deney düzeneği

Çalışmada kullanılan yüzeysel su olarak seçilen Ömerli Barajı'na ait mevsimlere göre karakterizasyon sonuçları Tablo 3.3'de, yer altı suyu olarak seçilen Danamandıra Köyü su alma yapısına ait karakterizasyon sonuçları ise Tablo 3.4'de verilmiştir.

Tablo 3.3. Ömerli Barajı ham su karakterizasyon sonuçları

	Şubat 2010	Nisan 2010	Ağustos 2010	Kasım 2010
pH	7,14	7,66	7,57	7,7
Bulanıklık (NTU)	4,9	3,4	3,1	4,9
İletkenlik ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	373	298	482	373
Renk (mg/l Pt-Co)	35	32	10	35
Toplam Sertlik (mg/l CaCO_3)	84	101	106	118
Toplam Alkanite (mg/l CaCO_3)	64	85	79	101
Toplam Fe (mg/l)	0,45	0,65	1,5	1,05
Toplam Mn (mg/l)	0,71	0,71	0,98	0,9
TOK (mg/l)	5,8	6,6	4,3	3,9
ÇOM (mg/l)	4,8	6,1	4,0	3,0
UV ₂₅₄ (1/cm)	0,144	0,207	0,166	0,111
SUVA ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)	3,0	3,4	4,15	3,7
Cu (mg/l)	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25
Toplam Cr (mg/l)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Cd (mg/l)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Ni (mg/l)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Pb (mg/l)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Na (mg/l)	25,4	16,8	27,5	22,8
Zn (mg/l)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

Tablo 3.4. Danamandıra ham su karakterizasyon sonuçları

	Şubat 2010	Nisan 2010	Ağustos 2010	Kasım 2010
pH	7,03	7,46	7,12	6,68
Bulanıklık (NTU)	2,9	2,69	2,1	2,0
İletkenlik ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	621	699	644	647
Renk (mg/l Pt-Co)	14	15	08	10
Toplam Sertlik (mg/l CaCO_3)	280	284	196	213
Toplam Alkanite (mg/l CaCO_3)	155	181	161	158
Toplam Fe (mg/l)	0,642	1,1	1,6	0,96
Toplam Mn (mg/l)	1,4	0,99	1,8	2,08
TOK (mg/l)	1,49	0,8	2,76	1,66
ÇOM (mg/l)	1,3	0,65	2,04	1,4
UV ₂₅₄ (1/cm)	0,03	0,01	0,046	0,034
SUVA ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)	2,3	1,5	2,3	2,4
Cu (mg/l)	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25
Toplam Cr (mg/l)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Cd (mg/l)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Ni (mg/l)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Pb (mg/l)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Na (mg/l)	34	22,8	21	36,7
Zn (mg/l)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1



Şekil 3.5. Batık membran sistemi elemanları a) SC1000 data logger, b) Hamsu besleme ve vakum pompaları, c) Rotametreler, d) Basınçölçerler

Şekil 3.3’de şematik gösterimi ve Şekil 3.4’de ise fotoğrafı verilen sistemde karşılaştırmalı olarak giderim verimlerini belirlemek üzere MF ve UF membranları ile iki ayrı reaktörde paralel olarak çalışmalar yürütülmüştür. Çalışmada kullanılacak membran tipi olarak hollow fiber membran seçilmiştir. MF membran polipropilen, UF membran ise PVDF malzemeden üretilmiştir. MF membran, Zena Membran, UF membran ise GE Water’den temin edilen ZW 10 membrandır. Membranlar ile yürütülen havalandırma-batık membran sisteminde çalışma şu aşamalardan oluşmaktadır:

1. Membranların hazırlanması
2. Sentetik çözeltilerin havalandırılması
3. Havalandırılmış sentetik çözeltilerle membran deneylerinin yürütülmesi
4. Alınan numunelerde TOK, UV_{254} , Fe(II) ve Mn(II) tayini
5. Kullanılmış membranlarda SEM analizi

3.2.3. Membranların Hazırlanması

Çalışmada MF ve UF membranlar ile aynı yüzey alanında çalışılmış ve çalışmanın başında deneylerde kullanılacak membran lifleri çalışılacak yüzey alanını oluşturacak şekilde hazırlanmıştır.

3.2.3.1. MF Hollow Fiber Membranların Hazırlanması:

Hazır halde gelen membran modülünü oluşturan lifler sayılarak 100 adedi ayrılmış, membran yüzey alanı $0,0235 \text{ m}^2$ olacak şekilde membran fiberler, U oluşturacak şekilde bir araya getirilmiş ve alüminyum folyo ile tutturulmuştur. U şekline getirilmiş membran lifleri, faydalı uzunluk 12 cm kalacak şekilde geri kalan kısım yapıştırıcıya bulanıp, yapıştırıcının tüm tellere nüfuz etmesi sağlanmıştır. Daha sonra yapışkanlı kısım 10 cm çapında 5 cm uzunluğunda bir pnömomatik hortumun içinden geçirilmiş ve membran tellerinin hortumun diğer ucundan çıktığına emin oluncaya kadar teller çekilmiştir. Hortumun içinin tamamının yapıştırıcı ile dolması için bir enjektör vasıtasıyla yapıştırıcı hortuma üst kısımdan alttan taşınmaya kadar enjekte edilmiştir. Reaktörde kullanılacak membranların uzunluğunun toplam $12+12=24$ cm olması planlanmıştır. Bu uzunluk korununcaya kadar hortumun dışındaki kısımlara da yapıştırıcı sürülmüştür. Hazırlanan membranlar oda sıcaklığında 2 gün kurumaya bırakıldıktan sonra diğer işlemler için hazır hale gelmiştir.

Membranlar kuruduktan sonra hortumun alt ucundan itibaren 2 cm'lik kısım kesilerek atılmıştır. Kesilen kısım incelenerek, membranların yapıştırıldığı bölümde hiç hava kabarcığı kalmadığı, yapıştırıcının bu bölümün tamamına nüfuz ettiği de teyit edildikten sonra membranların sızdırmazlığını test etmek üzere membranlar 1 lt hacminde su dolu behere daldırılarak bir pompa ile bu membranlardan vakum etkisi altında yaklaşık 15 dakika su çekilmeye çalışılmıştır. Hiç su çıkmadığı gözlemlendiğinde yapıştırma işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğine ve membranların sızdırmaz olduğuna karar verilmiştir.

Tablo 3.5. MF Membran Genel Karakteristikleri

Özellik	Nominal değer	Minimum değer	Maksimum değer	Birim
Polipropilen hammadde				
Fiber iç çapı	0.240	0.220	0.260	mm
Fiber dış çapı	0.310	0.290	0.320	mm
Fiber et kalınlığı	0.035	0.030	0.040	mm
Fiber uzunluğu	150	145	155	cm
Fiber gözenek boyutu	0.1x0.7		0.2x0.9	mikron
Kabarcık (bubble) testi (2 Bar Lumen Press in IPA)		Hızlı kabarcık yok		
Fiber hacimsel porozite	50	43	57	%
Musluk suyu akısı	300	250	400	l/m ² /sa (1.0 bar, 25°C)
Dayanıklılığı	2	1.7		N/fiber

3.2.3.2. UF Hollow Fiber Membranların Hazırlanması:

UF membranlar da MF membranlarla aynı yüzey alanını sağlayacak şekilde hazırlanmıştır. Bunun için hazır halde gelen membran modülünü oluşturan lifler sayılarak bir deney için 12 adedi kullanılmış ve reaktörde kullanılacak membranların uzunluğu toplam 16+16=32 cm olacak şekilde hazırlanmıştır. UF membran özellikleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 3.6. UF Membran Genel Karakteristikleri

Membran tipi	Kapiler, hidrofilik
Nominal alan, m ²	0.93
Membran materyali	PVDF
Nominal membran boşluk büyüklüğü, nm	40
Kapiler dış çap, mm	1.95
Kapiler iç çap, mm	0.75
Modül uzunluğu, mm	692
Modül genişliği, mm	109.5
Transmembran basıncı,	40 C'de max. 62 kPa
Akı, l/m ² sa	15-35

3.2.4. Deneylerin Yürütülmesi

Çözeltilere batık membranın içinde bulunduğu reaktöre verilmeden önce bir gün boyunca besleme tankında havalandırma uygulanmıştır. Batık membran sistemi, kurulan otomasyon düzeneği ile 24 saat kesintisiz olarak çalıştırılmıştır. Küçük tanktan reaktörlere su beslenmesi bir seviye şalterinden gönderilen sinyale bağlı olarak pompa ile sağlanmaktadır. Reaktörlerdeki su seviyesi, belirlenen seviyenin altına indiğinde pompa 80 mL/dk debi ile su basmakta, yine önceden belirlenen seviyeye ulaştığında ise

besleme durmaktadır. Ham su, reaktördeki birinci bölmenin üst kısmında bulunan giriş yapısına geldikten sonra savaklanarak dökülmektedir. Birinci bölme, suyun membran ile karşılaşmadan önce iyi bir karışıma uğraması amacıyla kullanılmaktadır. Buradan membranların bulunduğu ikinci bölmeye su geçişi alttan sağlanmaktadır. Arıtılmış suların toplandığı tanklar aynı zamanda geri yıkama suyu besleme tankı olarak kullanılmaktadır. Zaman rölesi ile kontrol edilen sistemde 1 saat boyunca membranlardan su çekişi devam ederken, takip eden 1 dakika süresince geri yıkama yapılmaktadır. Basınçlı hava sisteme sürekli olarak difüzörler ile verilmektedir. Her bir reaktörde membranların olduğu bölmede 4 adet difüzör bulunmaktadır. Kompresörden 6 bar basınç altında gelen havanın basıncı regülatör ile yaklaşık 3 bara düşürülmektedir. Hava debisi 300 lt/saat olacak şekilde MBLD marka rotometreler ile kontrol edilmektedir.

Tüm deneylerde üç gün boyunca her gün ham sudan, membran çıkışından ve reaktör içinden numune alınmıştır. Reaktör içinden alınan numuneler önce santrifüjden geçirilmiş, üst faz 0.45 mikron filtreden süzülerek TOK ve UV₂₅₄ ölçümleri için hazırlanmıştır. UV₂₅₄ ölçümleri asitlendirilmemiş numunede, numune alınır alınmaz yapılmıştır. Debi ölçümü sabah ve akşam olmak üzere günde iki kere manuel olarak gerçekleştirilmiştir. TOK ölçümleri için, Shimadzu TOK-V_{CPH} cihazı kullanılmıştır. TOK ölçümleri, Standart Metod'larda belirtilen 5310 B nolu Yanma Infrared metoduna göre gerçekleştirilmiştir (APHA, 1998). TOK ölçümü için numuneler platinyum oksit katalizörü ile kaplı ısıtılmış reaksiyon çemberine enjekte edilmektedir. Ardından numunedeki tüm organik karbon CO₂ gazına dönüştürülmüş ve bu inorganik gaz nondispersif infrared analizörü ile ölçülmüş ve ppm olarak kaydedilmiştir. UV₂₅₄ absorbans ölçümleri asitlendirilmemiş numunelerle 254 nm dalga boyunda 1 cm'lik kuvars hücreye sahip Perkin Elmer Lambda 25 UV Visible Spektrofotometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numunelerde girişime sebep olabilecek safsızlıklar 0,45 µm membran filtreden süzme işlemi ile elimine edilmiştir. Absorbans ultra saf su kullanılarak sıfırlanmış ve ardından ölçüm hücresi 2 kez numune ile yıkanmış ve daha sonra numune ile içinde hiç hava boşluğu kalmayacak şekilde doldurulmuştur. Bu işlemin ardından 254 nm'de absorbans değerleri ölçülmüştür. Toplam demir ve mangan analizleri Perkin Elmer ICP-OES cihazı ile yapılmıştır. Kullanılmış membranlarda kirlenme karakteristiğini belirlemek üzere SEM ile görüntüleme yapılmıştır.

4. BULGULAR

4.1. HAVALANDIRMA DENEYLERİNDE ELDE EDİLEN SONUÇLAR

4.1.1. I. Aşama Havalandırma Deneyleri

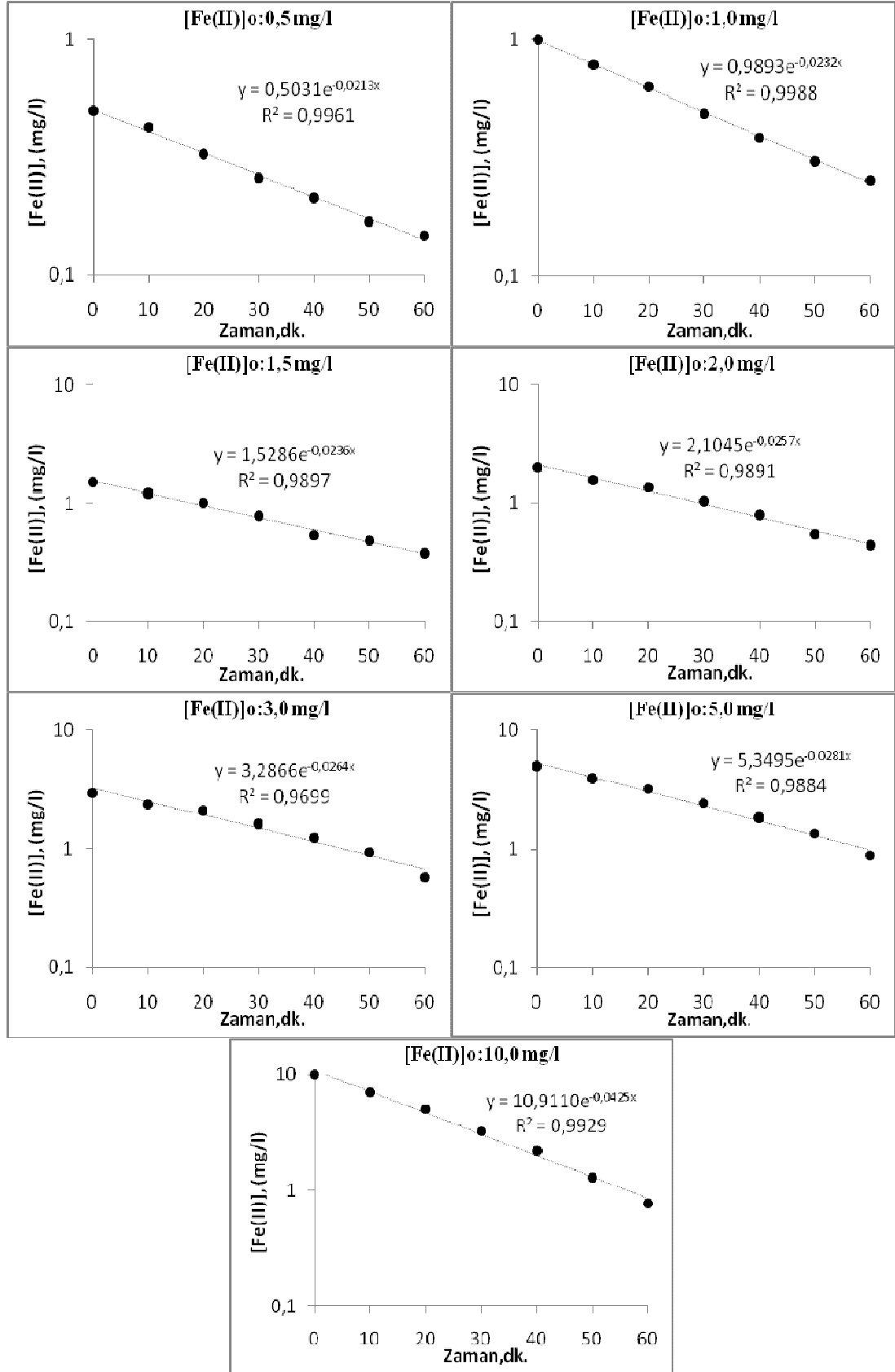
Çalışmanın bu kısmında değişimin izlenebileceği pH 6.7’de, sadece Fe(II)’nin bulunduğu çözeltilerle havalandırma deneyleri yapılmıştır. Fe(II) konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak, giderim verimindeki değişimi izleyebilmek amacıyla çalışmalar [Fe(II)]’nin 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 5.0 ve 10.0 mg/l başlangıç konsantrasyonları ile yürütülmüştür. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.1’de verilmiştir.

Şekil 4.1 incelendiğinde çözeltideki Fe(II) konsantrasyonu arttıkça Fe(II) giderim veriminin arttığı sonucuna varılabilmektedir. Bu durum Fe(II) konsantrasyonuna karşılık giderim verimlerinin toplu olarak gösterildiği Şekil 4.2’de daha net bir şekilde görülebilmektedir. Buna göre Fe(II) başlangıç konsantrasyonunun 10.0 mg/l’ye kadar çıkması durumunda, giderim veriminde lineer artış meydana gelmektedir.

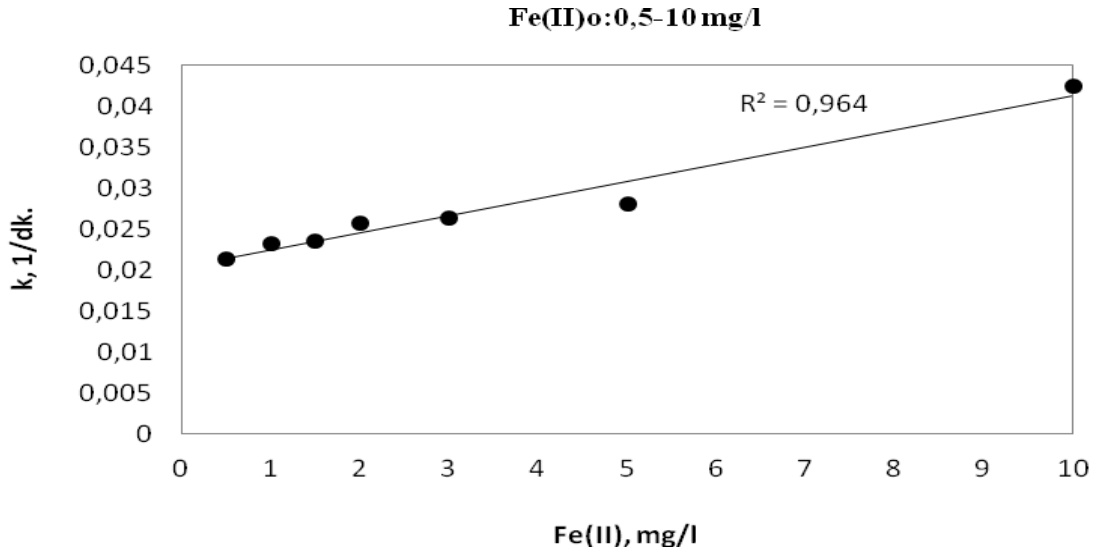
4.1.2. II. ve III. Aşama Havalandırma Deneyleri

II. ve III. aşama havalandırma deneyleri, değişimi daha iyi gözlemleyebilmek amacıyla pH:6.7 ve 8.5’da yürütülmüş ve karşılaştırma amacıyla sonuçlar toplu olarak verilmiştir. II. aşamada hümik asit mevcudiyetinin havalandırma ile Fe(II) giderimine etkisini değerlendirmek üzere [Fe(II)]’nin 5.0 mg/l başlangıç konsantrasyonu ve 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0 ve 7.0 mg/l hümik asit konsantrasyonları ile deneyler yürütülmüştür.

III. aşamada ise demir (oksi)hidroksitin, hümik asit mevcudiyetinde havalandırma ile Fe(II) giderimine etkisini değerlendirmek üzere çalışmalar yürütülmüştür. Distile su ile hazırlanan ve 50 mg/l Fe(II) içeren çözelti ilk önce uygun sürelerde havalandırmaya maruz bırakılmış ve demir(oksi)hidroksit oluşması sağlanmıştır. Daha sonra çözeltilere 5 mg/l Fe(II) ve 0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0 ve 7.0 mg/l hümik asit eklenerek oksidasyon takip edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.3. ile verilmektedir.



Şekil 4.1. pH:6.7’de, başlangıç konsantrasyonu olarak 0-10.0 mg/l Fe(II) içeren çözeltilerle yürütülen deneylerde Fe(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi

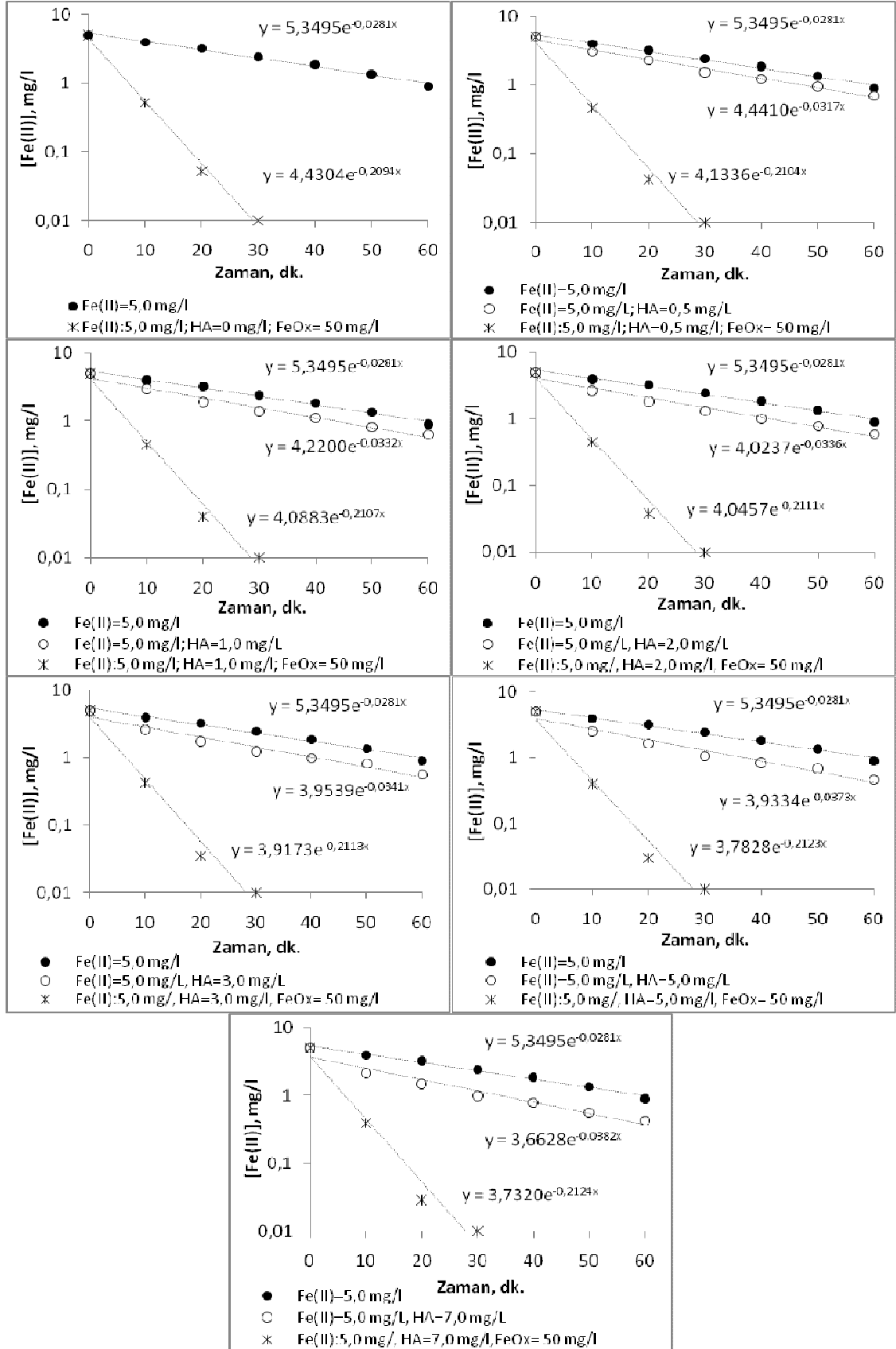


Şekil 4.2. pH:6.7’de başlangıç Fe(II) konsantrasyonuna bağlı olarak giderim sabitinin değişimi

Şekil 4.3’deki sonuçlar değerlendirildiğinde, hümik asidin Fe(II) giderim verimini olumlu yönde etkilediği görülmektedir. Fe(II)’nin doğal organik maddelerle kompleks oluşturma eğilimi olduğu bilinmektedir. Literatürde çeşitli pH ve çözünmüş oksijen şartları altında çeşitli organik maddelerle yürütülen çalışmalarda, organik maddelerin oksidasyonu hızlandırdığı, geciktirdiği veya etki etmediği belirlenmiştir (Theis ve Singer, 1974; Rose ve Waite, 2003; Pham v.d., 2004). Bu çalışmada ise uygulanan çalışma şartlarında doğal organik maddeyi temsilen uygulanan hümik asidin Fe(II) giderim verimini artırdığı Şekil 4.3 ile verilen grafiklerden açıkça görülmektedir.

Bu çalışmada elde edilen sonuca paralel olarak, Pham v.d. (2004), fulvik asidin Fe(II)’nin havalandırma ile giderimine etkisini araştırdıkları çalışmalarında, fulvik asit konsantrasyonu arttıkça Fe(II) giderim veriminin arttığını belirlemişlerdir. Pham v.d.’nin çalışmasında uygulanan pH aralığı oldukça geniştir ve bahsedilen etkinin özellikle pH 8’in altında önemli olduğu görülmektedir.

Literatürde Fe(II)’nin doğal organik maddeler ile yaptığı kompleksin, Fe(III) ile yaptığı komplekse göre daha zayıf olduğu belirtilmektedir (Rose ve Waite, 2003). Bu çalışmada giderim veriminin yüksek bulunması, oluşması muhtemel Fe(II)-hümik asit komplekslerinin oksidasyona direnç gösterememesi ve havalandırma ile okside olması ile açıklanabilecektir.

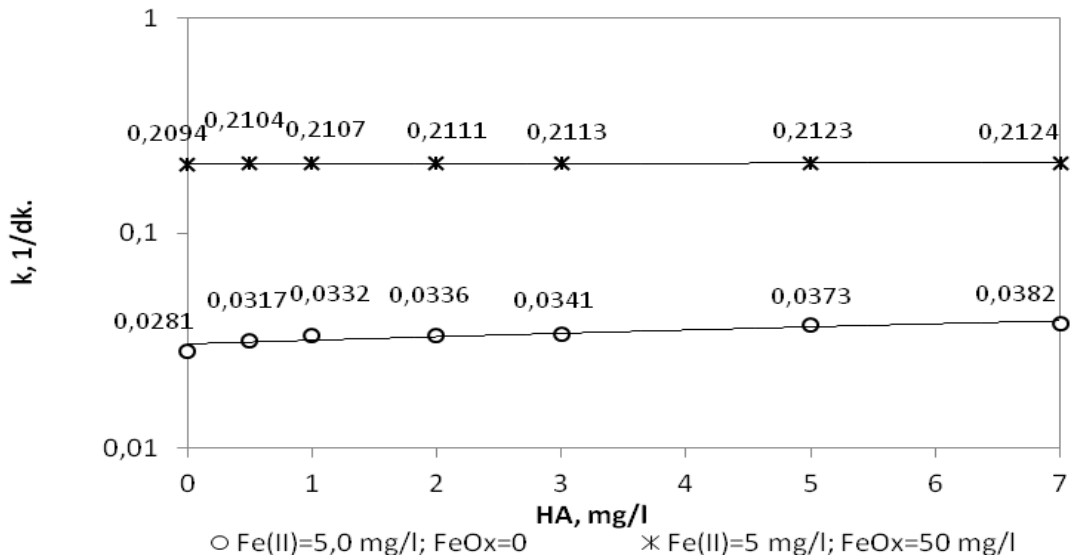


Şekil 4.3. pH:6,7’de 5.0 mg/l [Fe(II)] başlangıç konsantrasyonunda hümik asit ve demir (oksi)hidroksit katkısının giderime etkisi

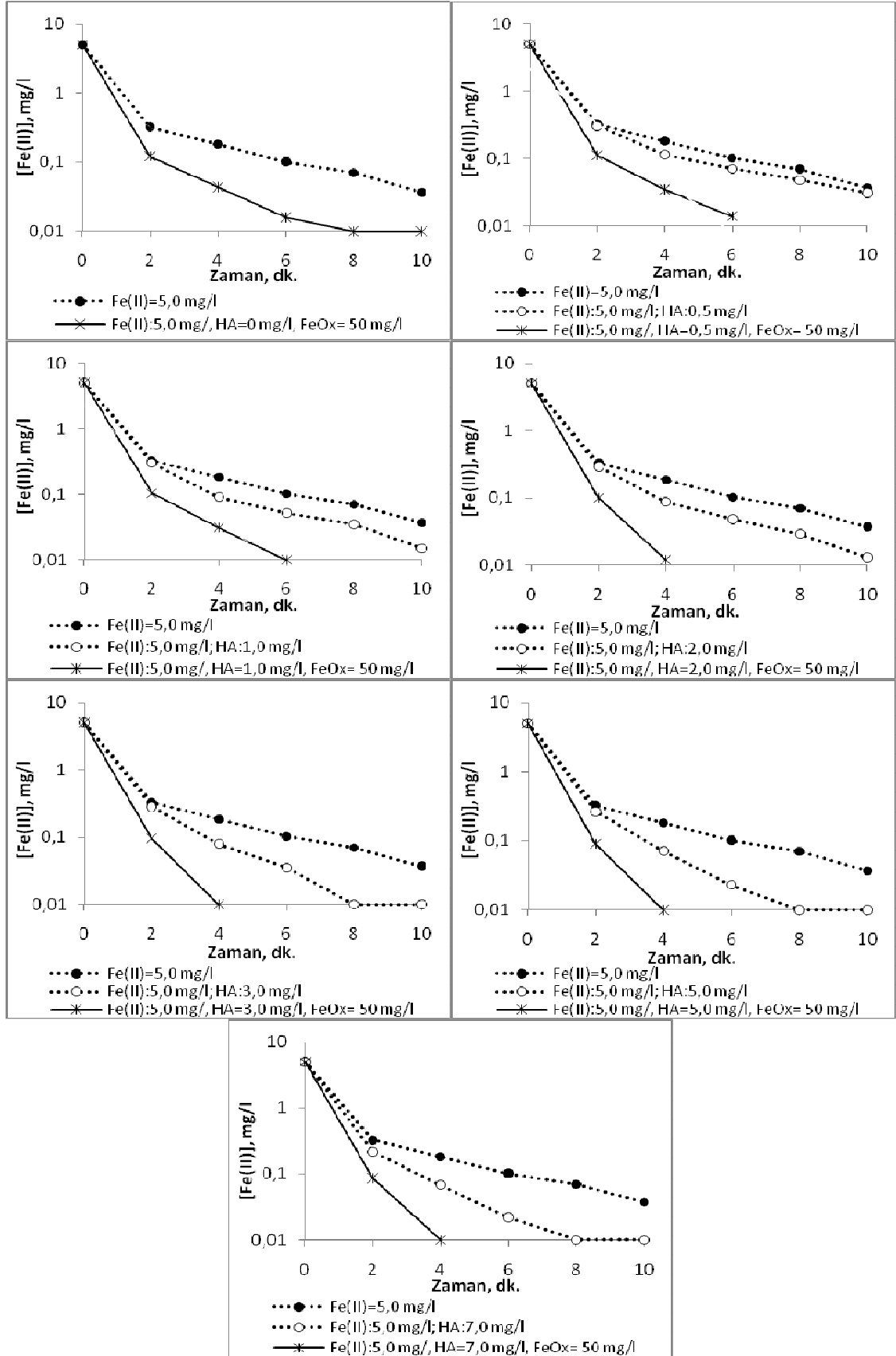
Hümik asidin ve demir (oksi)hidroksitlerin Fe(II) giderim verimi üzerindeki etkisini daha açık bir şekilde inceleyebilmek açısından pH:6,7' de elde edilen giderim verimleri Şekil 4.4'de toplu olarak verilmiştir. Şekil 4.4'den görülebildiği gibi, demir (oksi)hidroksit katkısının olmadığı durumda giderim verimleri özellikle yüksek HA konsantrasyonlarında göze çarpacak şekilde artmakta iken, demir (oksi)hidroksitlerin mevcut olduğu durumda HA'nın reaksiyonlar üzerinde belirgin bir etkisi olmamıştır.

pH:8,5'da ise giderim verimleri çok daha yüksek bulunmuş ve çok daha kısa sürede (~10 dakika) çözeltideki Fe(II) konsantrasyonunun 0,01 mg/l'nin altına düştüğü tespit edilmiştir.

pH:8,5'da yürütülen çalışma sonuçlarının verildiği Şekil 4.5 incelendiğinde, pH 8.5'da beklendiği gibi Fe(II)'nin havalandırma ile gideriminin oldukça hızlı olduğu, HA katkısının giderimi yine bir miktar hızlandırdığı görülmektedir. FeOx'lerin katkısı durumunda Fe(II)'nin havalandırma ile giderimi neredeyse takip edilemeyecek kadar hızlanmıştır.

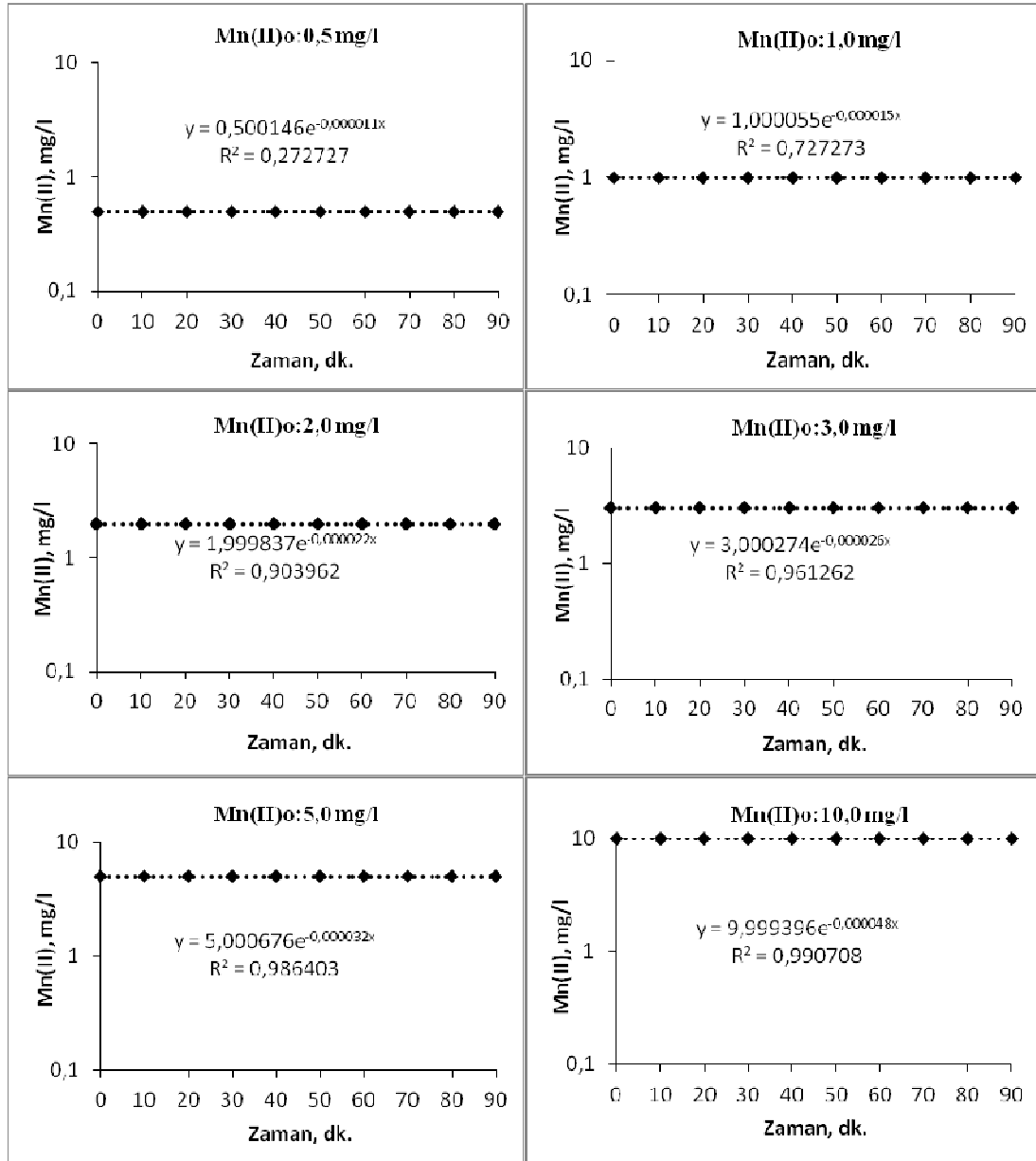


Şekil 4.4. pH:6,7'de HA ve demir (oksi)hidroksitlerin Fe(II) giderimine etkisi



Şekil 4.5. pH:8,5'ta HA ve demir (oksi)hidroksitin Fe(II) giderimine etkisi

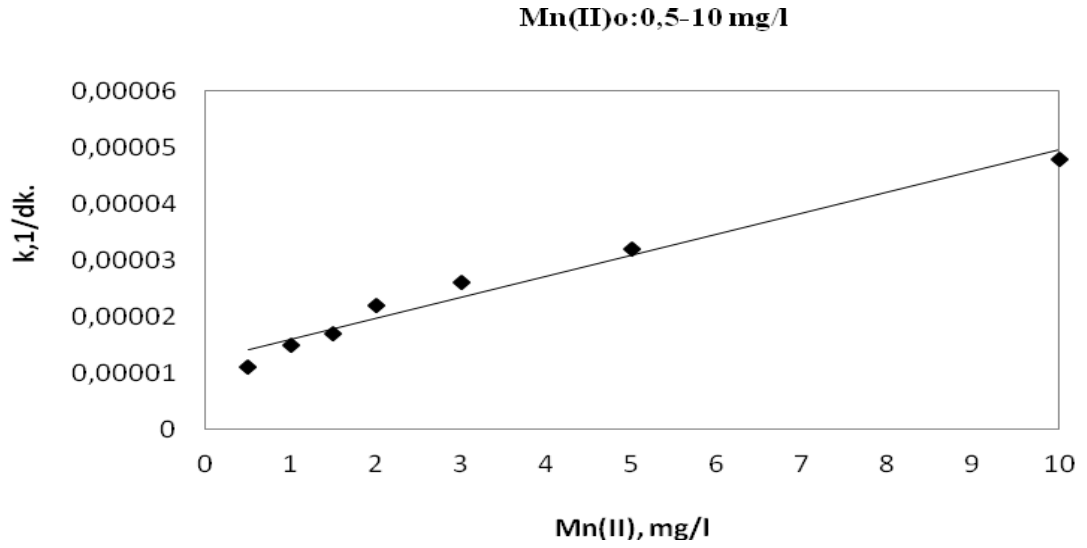
4.1.3. IV. aşama havalandırma deneyleri



Şekil 4.6. pH:8.5’de başlangıç Mn(II) konsantrasyonuna bağlı olarak giderim sabitinin değişimi

Çalışmanın bu aşamasında ilk önce Mn(II) konsantrasyonundaki artışın Mn(II) giderimine etkisini görmek amacıyla Mn(II):0-10 mg/l arası konsantrasyonlarda havalandırma deneyleri yürütülmüştür (Şekil 4.6).

Mn(II) konsantrasyonuna karşılık giderim hız sabitlerinin verildiği Şekil 4.7 incelendiğinde Fe(II)’de olduğu gibi konsantrasyon arttıkça giderim veriminin arttığı görülmektedir.

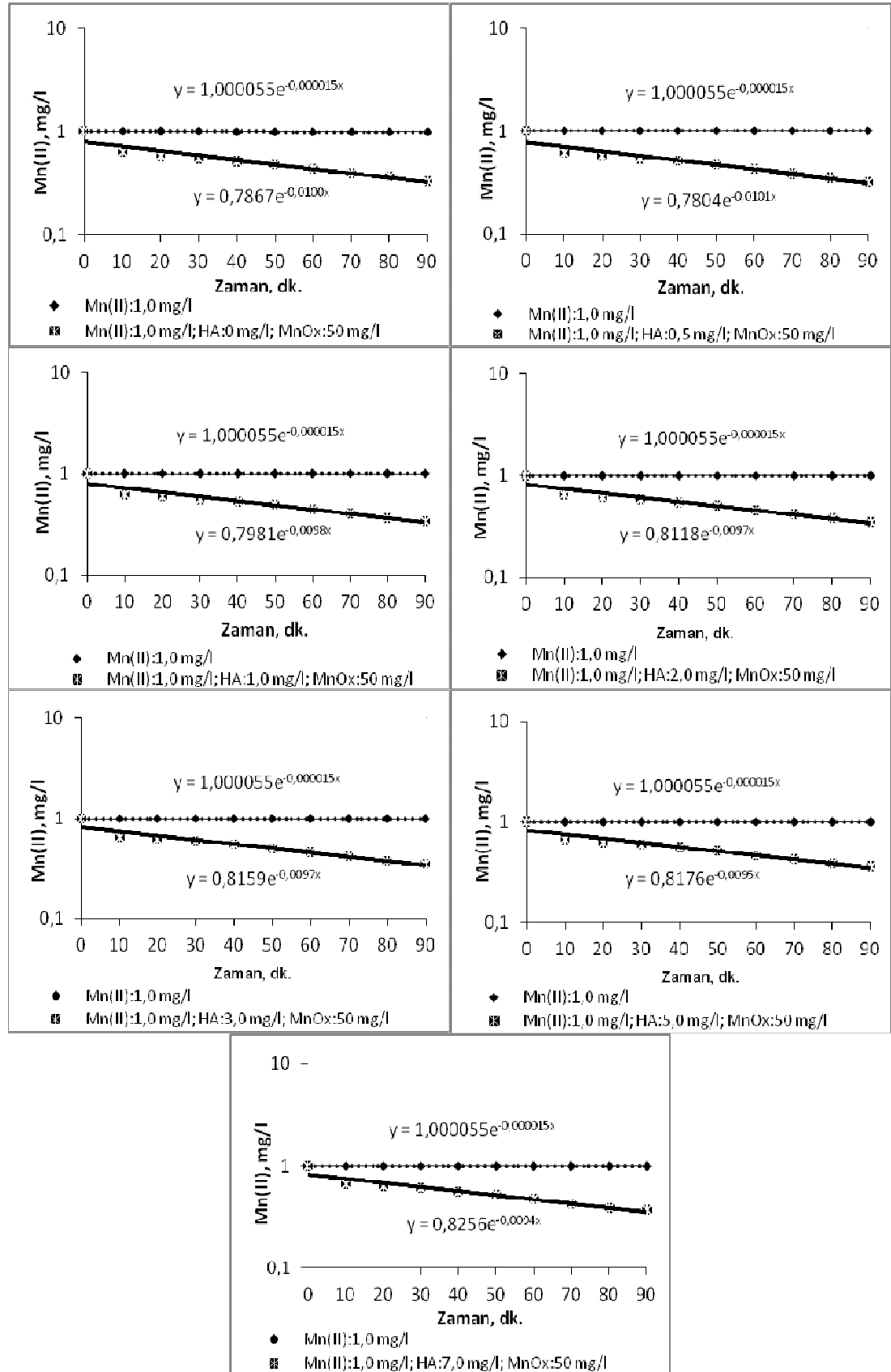


Şekil 4.7. pH:8.5’de başlangıç Mn(II) konsantrasyonuna bağlı olarak giderim sabitinin değişimi

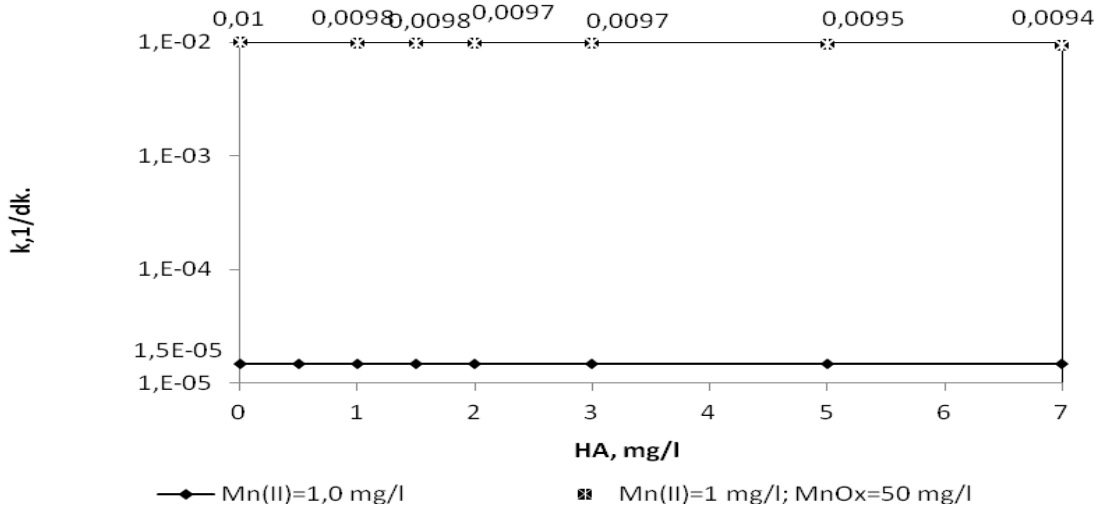
4.1.4. V. ve VI. aşama havalandırma deneyleri

Çalışmanın V. ve VI. aşamalarında HA’in ve MnOx katkısının Mn(II) giderim verimine etkisi araştırılmıştır. Çalışmanın yürütüldüğü pH’da normalde havalandırma ile Mn(II) giderimi oldukça yavaş olmasına rağmen, MnOx katkısı durumunda Mn(II) giderim veriminin önemli oranda arttığı görülmektedir (Şekil 4.8). Grafiklerden HA’in giderimde az da olsa azalmaya sebep olduğu görülmüşse de, HA ve MnOx yüzeylerinin çalışılan pH’da negatif olduğu dikkate alındığında, HA’in MnOx yüzeyine tutunamayacağı, bu durumun muhtemelen Mn(II)-HA kompleksleşmesi veya ölçümdeki küçük hatalardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Coughlin ve Matsui (1976)’nın yaptıkları çalışmada daha yüksek başlangıç Mn(II) konsantrasyonları ile çalışılmış ve oluşan mangan oksitlerin, Mn(II) oksidasyonuna katalitik etkisi ortaya konmuştur. Coughlin ve Matsui (1976), mangan oksitlerin, Mn(II)’nin havalandırma ile giderimini katalizlediğini ve giderimdeki artışın sadece mangan oksit yüzeyine tutunma ile açıklanamayacağını belirtmişlerdir. Benzer şekilde Aydın (1998), Mn(II) oksidasyonuna Mn(IV)’ün katalitik etkisini araştırdığı çalışmasında, pH 9.5 ve 1.10-2 eq/l alkalinite şartlarında, artan konsantrasyonlarda başlangıç Mn(II) konsantrasyonu ile deneyler yapmış ve Mn(II) konsantrasyonu arttıkça oluşan oksit ürün dolayısıyla giderim hızında artış oluştuğunu belirlemiştir.



Şekil 4.8. HA ve MnOx'in Mn(II)'nin havalandırma ile giderimine etkisi



Şekil 4.9. HA konsantrasyonuna bağlı olarak HA ve MnOx'ın Mn(II)'nin havalandırma ile giderimine etkisi

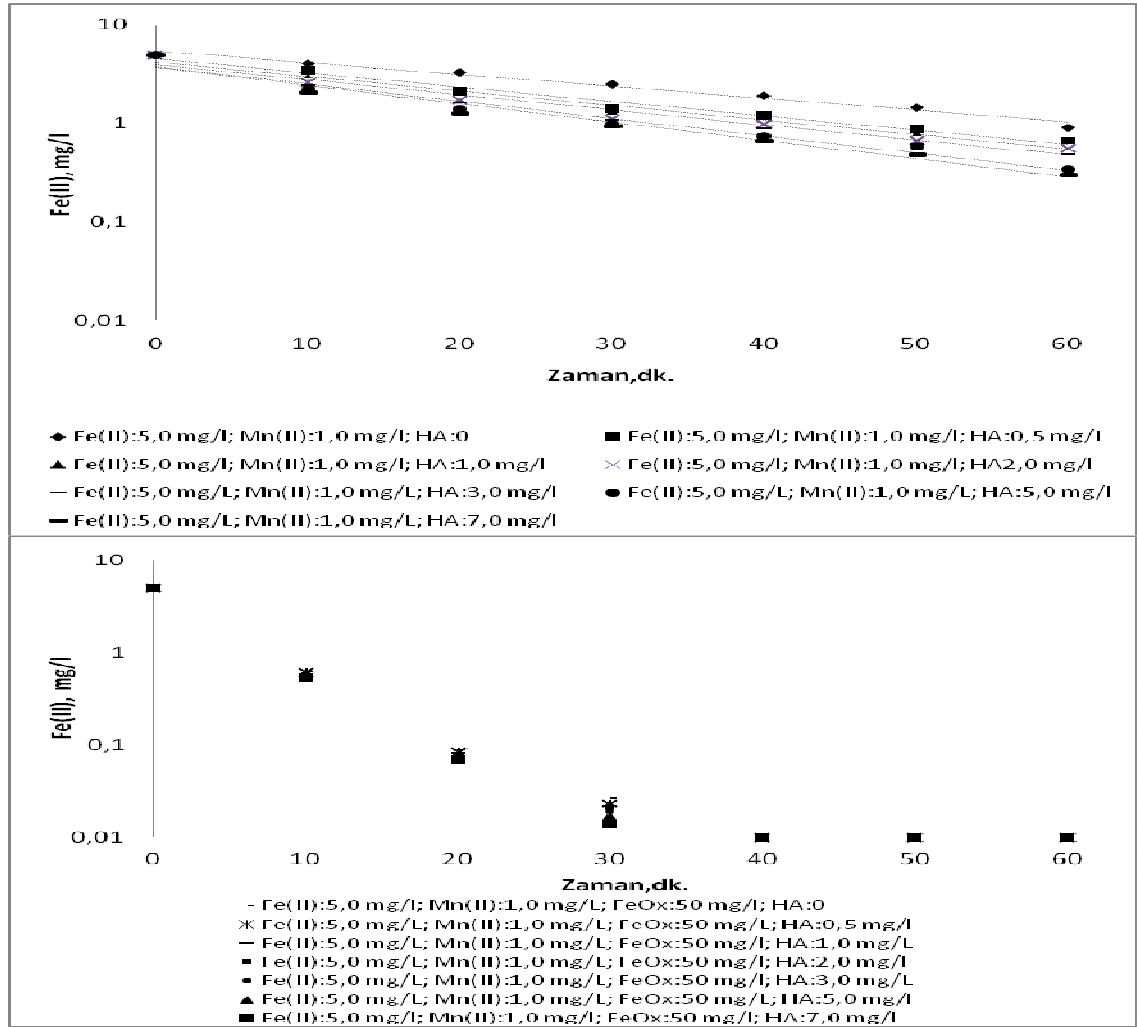
Aydın (1998), başlangıç Mn(II) konsantrasyonunu 10 mg/l olarak uyguladığı deneylerde 5-700 mg/l arasında değişen MnO₂ katkısı ile çalışmış ve artan MnO₂ konsantrasyonunun Mn(II) oksidasyonunu hızlandırdığını belirlemiştir.

4.1.5. VII. ve VIII. aşama havalandırma deneyleri

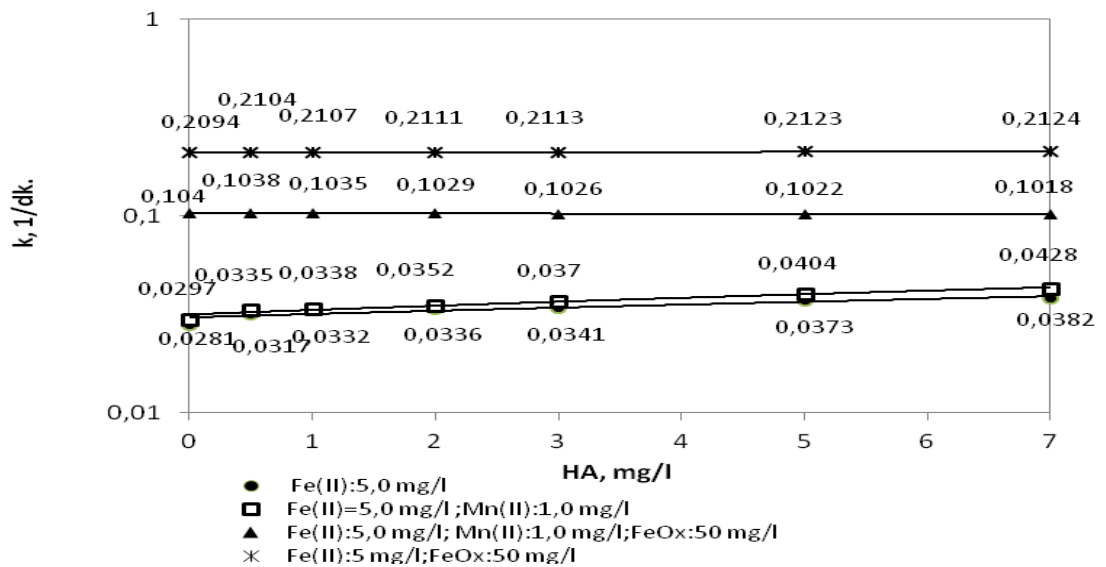
Çalışmanın bu kısmında Fe(II) ve Mn(II)'nin birlikte bulunduğu durumda havalandırma ile giderim verimlerini değerlendirmek üzere HA ve demir ve/veya mangan (oksi)hidroksitin etkileri araştırılmıştır.

Fe(II)- Mn(II)- HA ve Demir (oksi)hidroksitlerin bulunduğu durumda çalışmalar pH 6.7 ve pH 8.5'ta gerçekleştirilmiştir. Fe(II)- Mn(II)- HA ve demir ve/veya manganoksihidroksitlerinin birlikte bulunduğu çözeltilerle pH:8.5'ta çalışılmıştır.

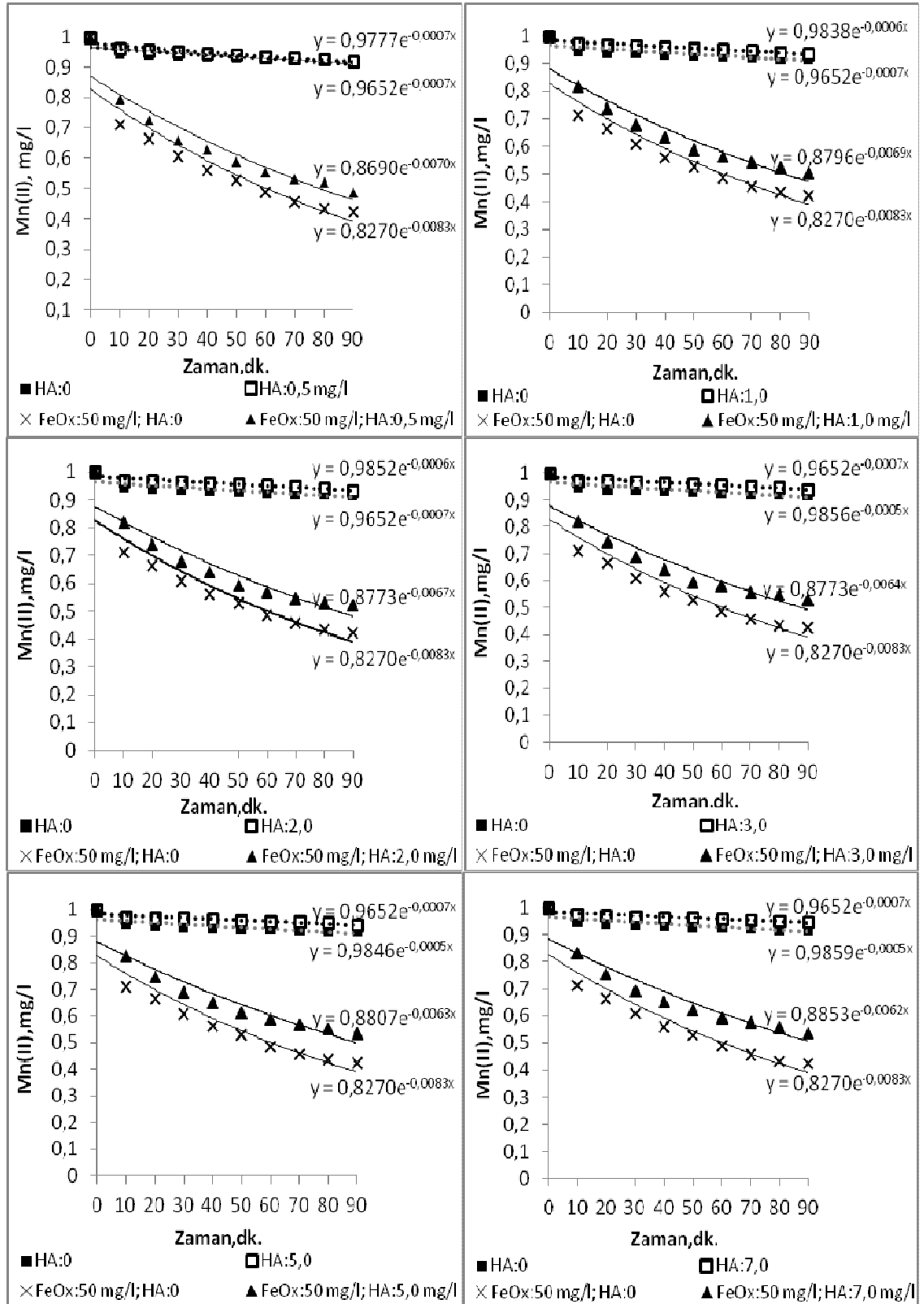
Çalışma sonuçları Şekil 4.10 ve 4.11 ile verilmiştir. Şekilden görülebileceği gibi pH:6.7'de Mn(II), FeOx mevcudiyetinde Fe(II) giderim veriminde azalmaya neden olmuştur. Fakat Şekil 4.3 ve Şekil 4.10 dikkatli incelendiğinde bu azalmanın giderim veriminde azalma olarak düşünülmemesi gerektiği, sadece reaksiyon süresindeki değişimlerden kaynaklandığı görülmektedir.



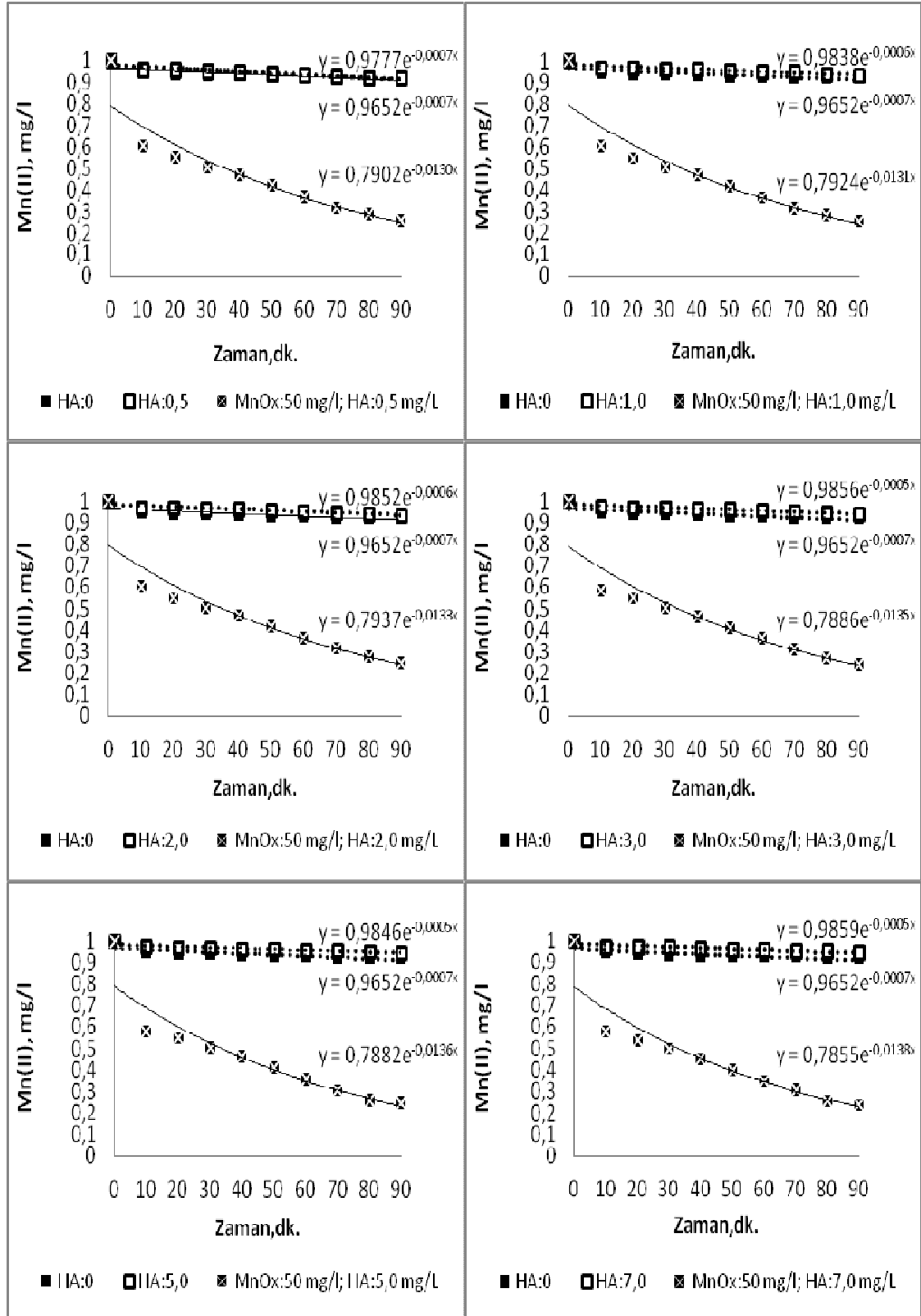
Şekil 4.10. a) pH:6.7’de Fe(II) ve Mn(II)’nin birlikte bulunduğu çözeltilerde HA’ın havalandırma ile Fe (II) giderimine etkisi, b) pH:6.7’de Fe(II)-Mn(II)-HA’ın birlikte bulunduğu çözeltilerde FeOx’in havalandırma ile Fe(II) giderimine etkisi



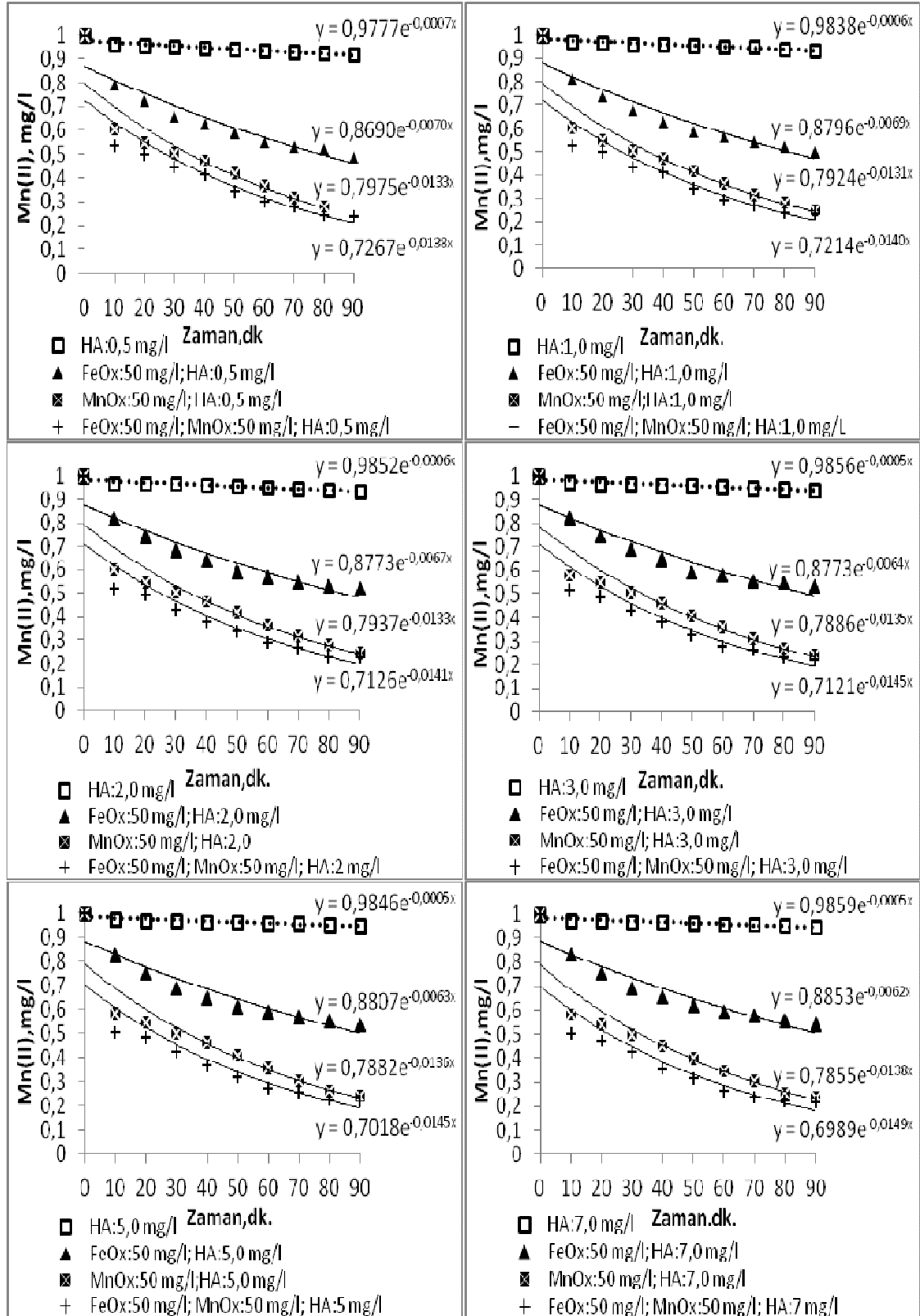
Şekil 4.11 pH: 6.7’de elde edilen k değerlerinin toplu gösterimi



Şekil 4.12. pH:8.5’da Fe(II) ve Mn(II)’nin birlikte bulunduğu durumda HA ve FeOx’in havalandırma ile Mn(II) giderimine etkisi



Şekil 4.13 pH 8.5’da Fe(II) ve Mn(II)’nin birlikte bulunduğu durumda HA ve MnOx’in havalandırma ile Mn(II) giderimine etkisi

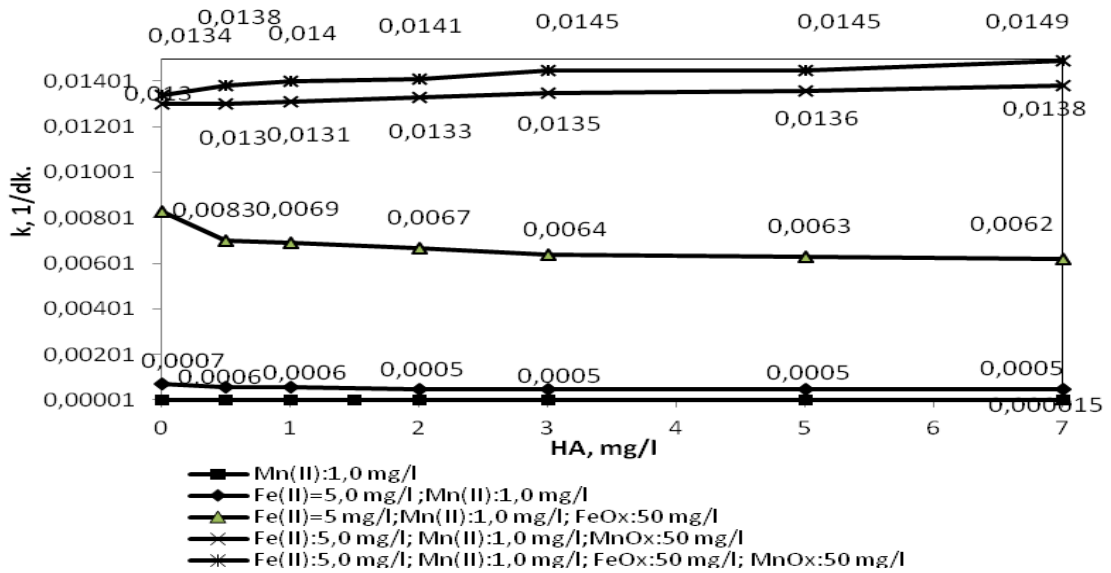


Şekil 4.14. pH:8.5’da Fe(II) ve Mn(II)’nin birlikte bulunduğu durumda HA ve FeOx ve/veya MnOx’in havalandırma ile Mn(II) giderimine etkisi

pH 6.7’de sadece Fe(II)’nin bulunduğu çözeltiler ile yürütülen deneylere göre (Şekil 4.3), Fe(II) ve Mn(II)’nin birlikte bulunduğu çözeltilerde (Şekil 4.11), aslında Mn(II)’nin giderim verimini azaltmayıp, Fe(II)’nin havalandırma ile giderim hızında bir miktar azalmaya neden olduğu anlaşılmaktadır.

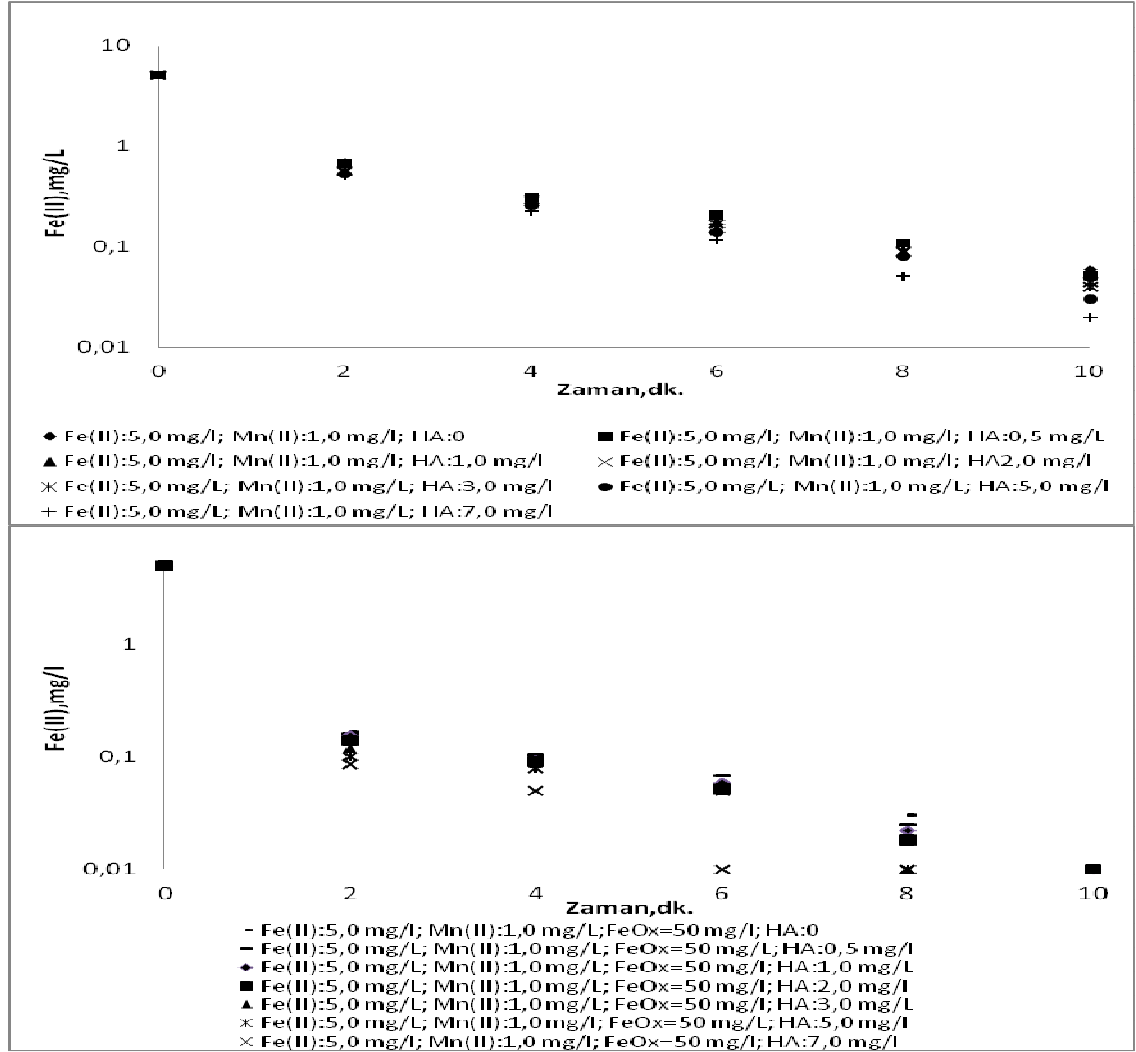
pH 8.5’da yürütülen çalışmaların verildiği Şekil 4.12 incelendiğinde, HA’nın FeOx’ın Mn(II) giderim verimine olan olumlu etkisinde azalmaya yol açtığı görülmektedir. Bu durumun negatif yüklü HA moleküllerinin FeOx üzerinde tutunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 4.8 ve Şekil 4.12 birlikte değerlendirildiğinde, Mn(II) giderimine FeOx’ın katkısının MnOx kadar olmadığı göze çarpmaktadır.

Mn(II)’nin tek başına bulunduğu durumdaki Mn(II) giderimine göre (Şekil 4.8), Fe(II) ve Mn(II)’nin birlikte bulunduğu durumda (Şekil 4.13) giderimin arttığı göze çarpmaktadır. FeOx ve MnOx’ın birlikte bulunması, en yüksek Mn(II) giderimi elde edilmesini sağlamıştır (Şekil 4.14). Bu durum Şekil 4.15’deki karşılaştırmalı giderim verimleri grafiğinde açık şekilde gösterilmektedir.

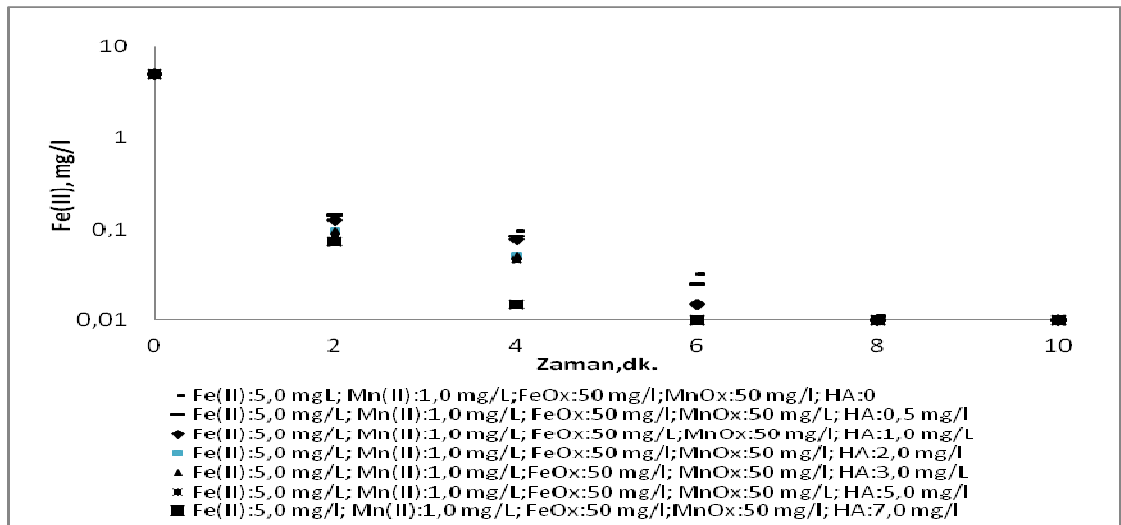


Şekil 4.15. Mn(II)'ye göre k değerlerinin değişimi

pH 8.5’da yürütülen çalışmalarda elde edilen sonuçlar Şekil 4.16 ve 4.17’de verilmektedir. pH 8.5’da tek başına Fe(II) içeren çözeltiler ile yürütülen deneylere karşılık (Şekil 4.5), Fe(II) ve Mn(II)’nin birlikte bulunduğu çözeltilerde (Şekil 4.17) Fe(II) giderim hızının bir miktar yavaşladığı görülmektedir.



Şekil 4.16. pH 8.5’da Fe(II) ve Mn(II)’nin birlikte bulunduğu durumda a) HA’nın b) FeOx’in Fe(II)’nin havalandırma ile giderimine etkisi

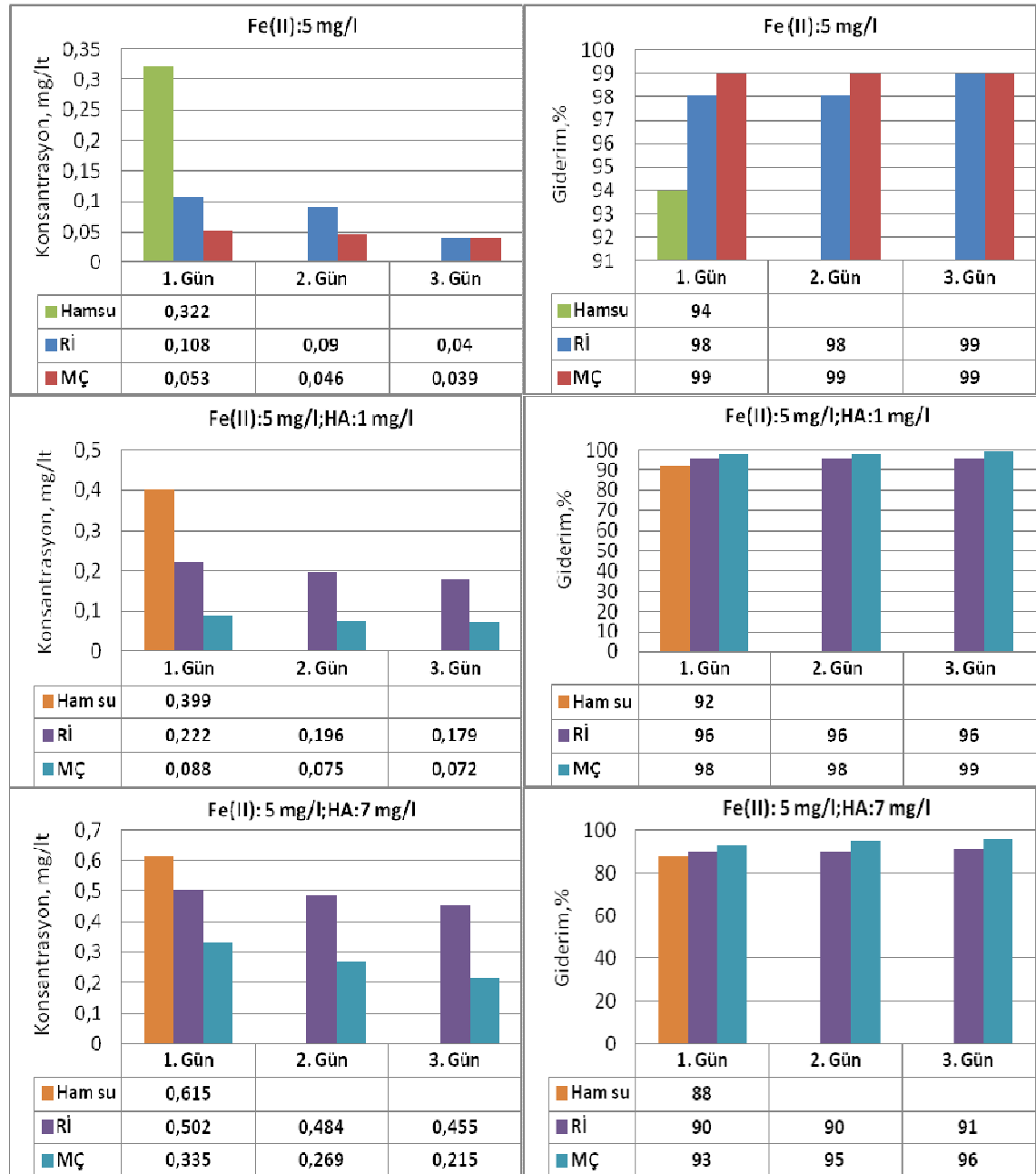


Şekil 4.17. pH 8.5’da Fe(II) ve Mn(II)’nin birlikte bulunduğu durumda HA’nın ve FeOx-MnOx’in Fe(II)’nin havalandırma ile giderimine etkisi

4.2. MEMBRAN DENEYLERİNDE ELDE EDİLEN SONUÇLAR

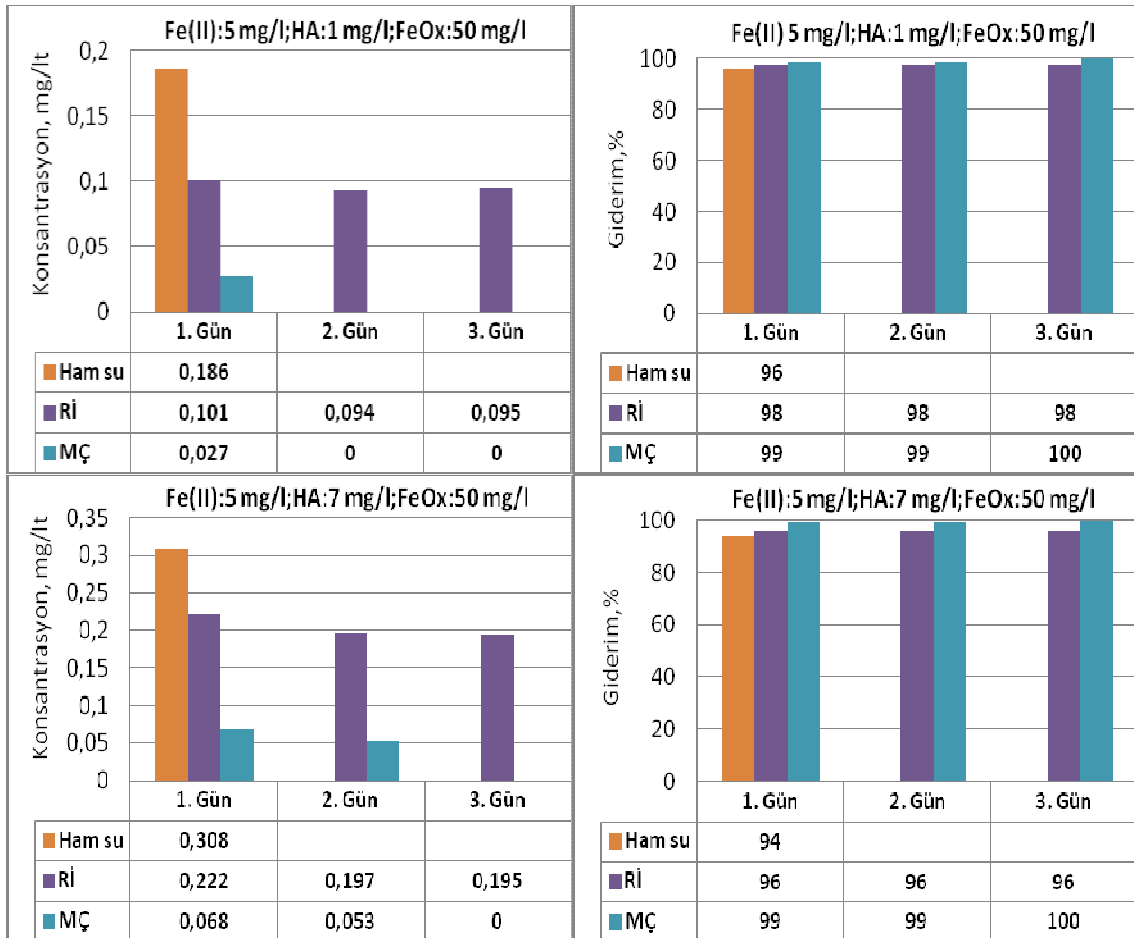
Membran deneylerinde MF ve UF membranlarda çeşitli kombinasyonların uygulanması ile elde edilen toplam demir, toplam mangan, TOK ve UV₂₅₄ ölçüm sonuçları ve basınç değişimleri sırasıyla verilmiş, MF ve UF membranlarda giderim ve basınç değişimleri kendi içinde ve birbirleriyle karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.

4.2.1. MF Membran İle Elde Edilen Demir ve Mangan Ölçüm Sonuçları

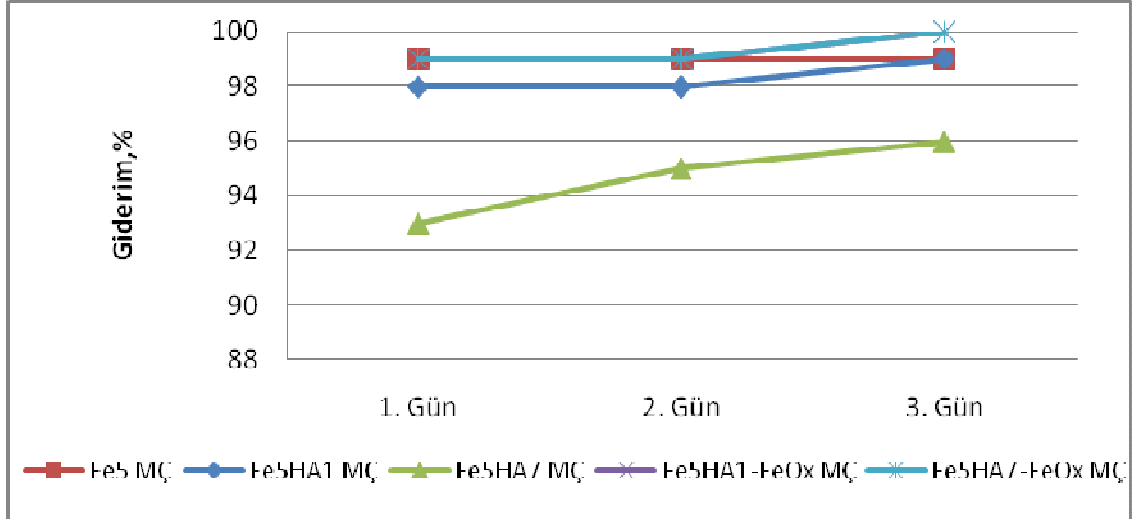


Şekil 4.18. Sadece Fe(II) ve Fe(II)-hüyük asit kombinasyonlarını içeren çözeltilerde MF’da ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen demir konsantrasyonları ve giderim yüzdeleri

MF membran deneylerinde ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen toplam demir ve mangan ölçümleri Şekil 4.18 ile verilmektedir. Şekilden, hümik asit mevcudiyetinin hamsu, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen toplam demir giderim veriminde bir miktar azalmaya neden olduğu görülmektedir. Buna göre, sadece Fe(II)'nin mevcut olduğu çözeltide hamsuda % 94 toplam demir giderim verimi sağlanmışken, 5 mg/l Fe(II) ile birlikte 1 mg/l hümik asit mevcudiyetinde hamsuda toplam demir giderim verimi % 92'ye düşmüştür. Hümik asit konsantrasyonu 7 mg/l olarak uygulandığında ise hamsuda % 88 toplam demir giderim verimi elde edilebilmiştir. Benzer şekilde reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen toplam giderim verimlerinde de daha az miktarlarda olmakla birlikte azalmalar olmuştur. MF membran çıkış değerleri incelendiğinde, 1 mg/l hümik asit mevcudiyetinin giderimi önemli oranda etkilemediği, 7 mg/l hümik asit mevcudiyetinin ise giderim veriminde daha fazla azalmaya sebep olduğu görülmektedir.



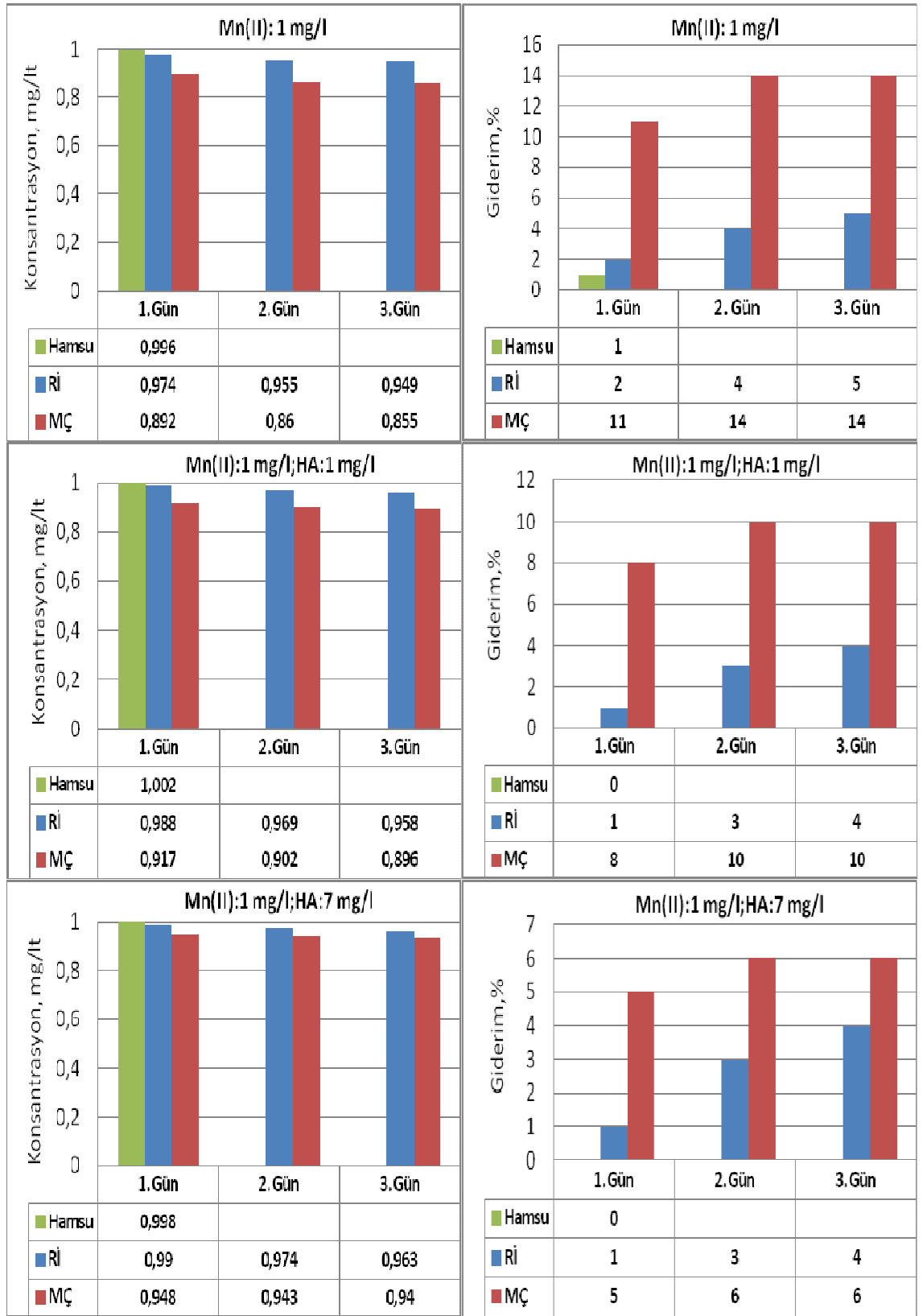
Şekil 4.19. Fe(II)-hümik asit-demir (oksi)hidroksit kombinasyonlarını içeren çözeltelerde MF'da ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen demir konsantrasyonları ve giderim yüzdeleri



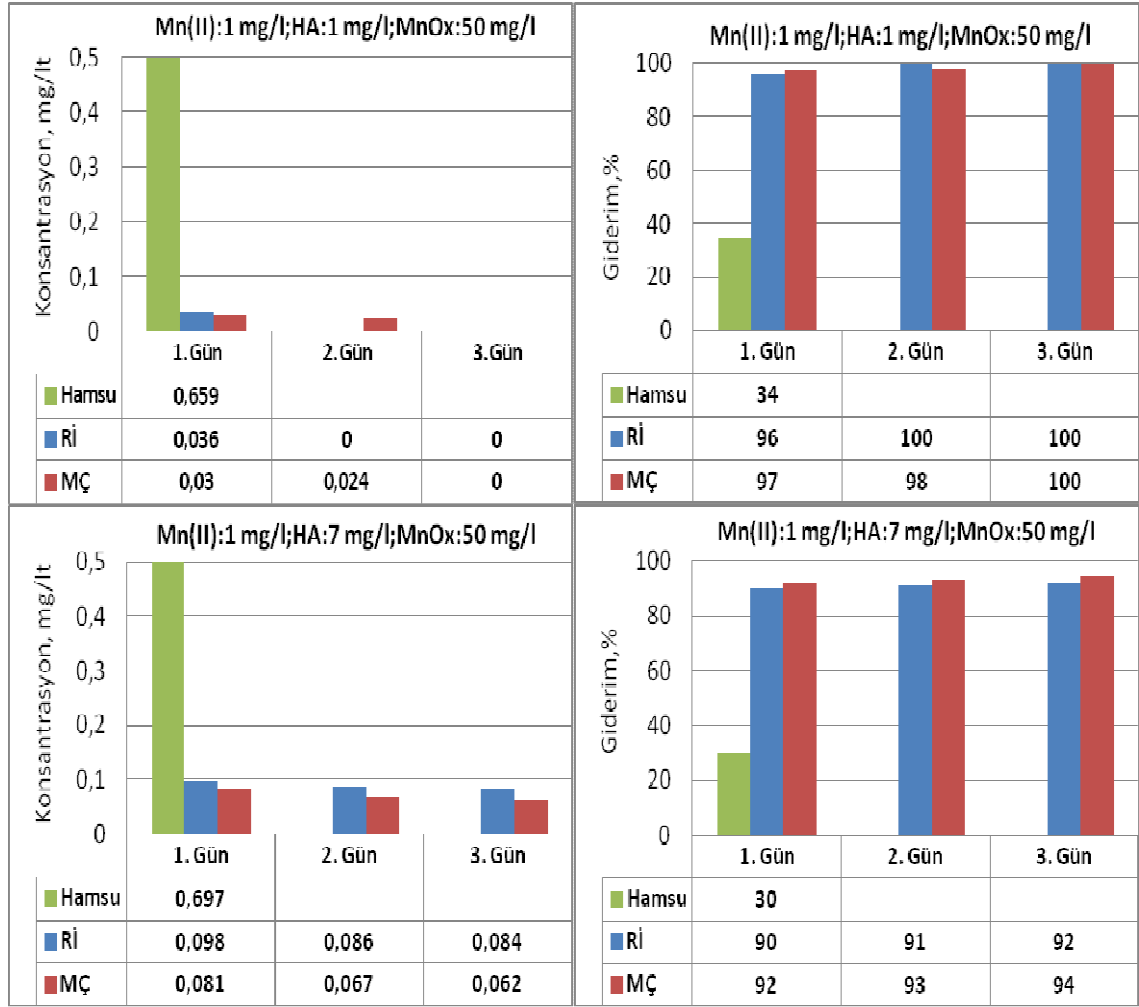
Şekil 4.20. MF membranda Fe(II)-hümik asit-demir (oksi)hidroksit kombinasyonlarını içeren çözeltilerle membran çıkışta elde edilen demir giderim verimlerinin karşılaştırılması

Şekil 4.20 incelendiğinde, MF membran çıkışında tüm demir-HA-demir oksit kombinasyonlarında % 90'ın üzerinde demir giderimleri elde edildiği görülmektedir. Hümik asit konsantrasyonunun 7 mg/l olduğu Fe(II)-HA kombinasyonunda ortalama % 94 giderim elde edilmiştir. Demiroksit mevcudiyeti, hümik asidin düşük ve yüksek konsantrasyonları için giderimde bir değişim meydana getirmemiştir. Buna göre demir oksit konsantrasyonunun, çalışılan hümik asit konsantrasyonlarında, membrandan geçişe engel olacak kadar büyük yumaklar oluşturduğu düşünülebilir. Nitekim, Bölüm 4.2.4 ile verilen MF membranda demir oksitlerin basınç artışında meydana getirdiği olumlu etki ile birlikte düşünüldüğünde, demir oksit mevcudiyeti, Fe(II)-HA-demir oksit kombinasyonlarında hem membran tıkanmasında azalmaya neden olmuş, hem de yeterli oranda demir giderimi sağlamıştır.

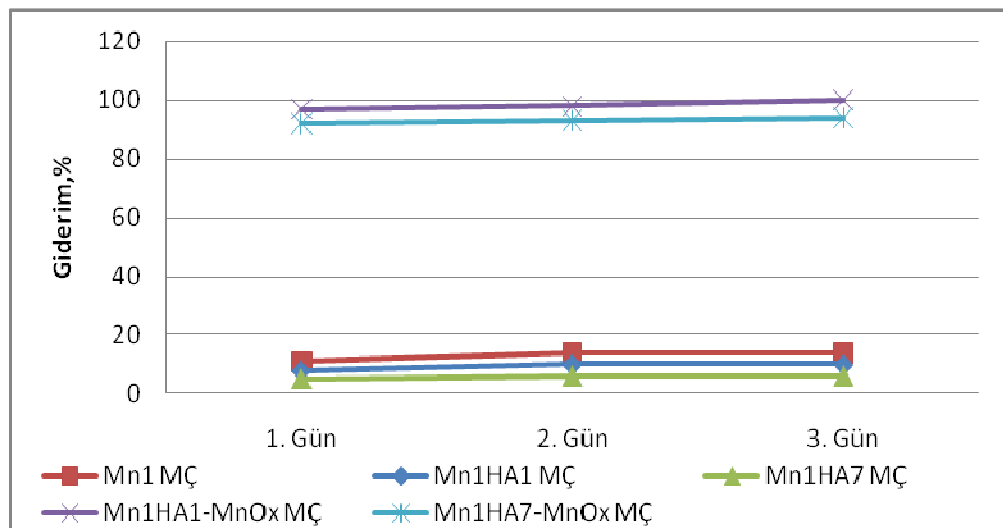
Şekil 4.21 ve 4.22 ile Mn(II)- HA- mangan oksit kombinasyonlarının uygulandığı çalışma sonuçları verilmektedir. Şekil 4.23 incelendiğinde, MF'de mangan giderimi beklendiği gibi oldukça düşük verimle gerçekleşmiştir. Mangan oksitlerin, mangan giderimine etkisi dikkate alındığında, ham suda ilk anda manganoksit ilavesinden sonra elde edilen %30'lar seviyesindeki giderim göze çarpmaktadır (Şekil 4.22). Bir gün boyunca havalandırma sonucu, membrandan geçirilen mangan oksit içeren çözeltilerde, % 90'ın üzerinde mangan giderimleri elde edilmiştir. Mangan oksihidroksit her iki hümik asit konsantrasyonunda da giderimi önemli oranda arttırmıştır.



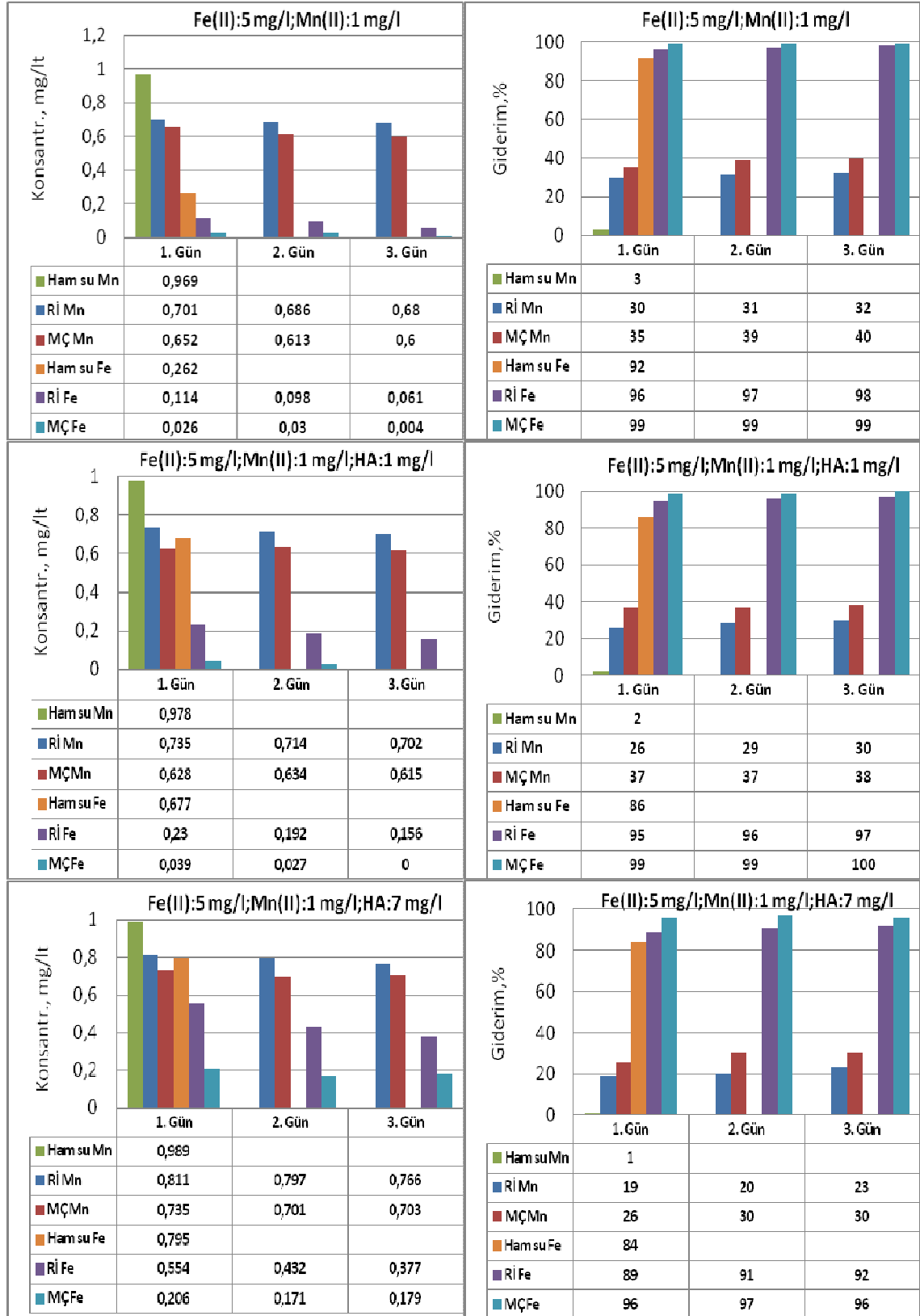
Şekil 4.21. Sadece Mn(II) ve Mn(II)-hümik asit kombinasyonlarını içeren çözeltilerde MF’da ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen mangan konsantrasyonları ve giderim yüzdeleri



Şekil 4.22. Mn(II)-hümkik asit-mangan (oksi)hidroksit kombinasyonlarını içeren çözeltilerde MF’da ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen mangan konsantrasyonları ve giderim yüzdeleri



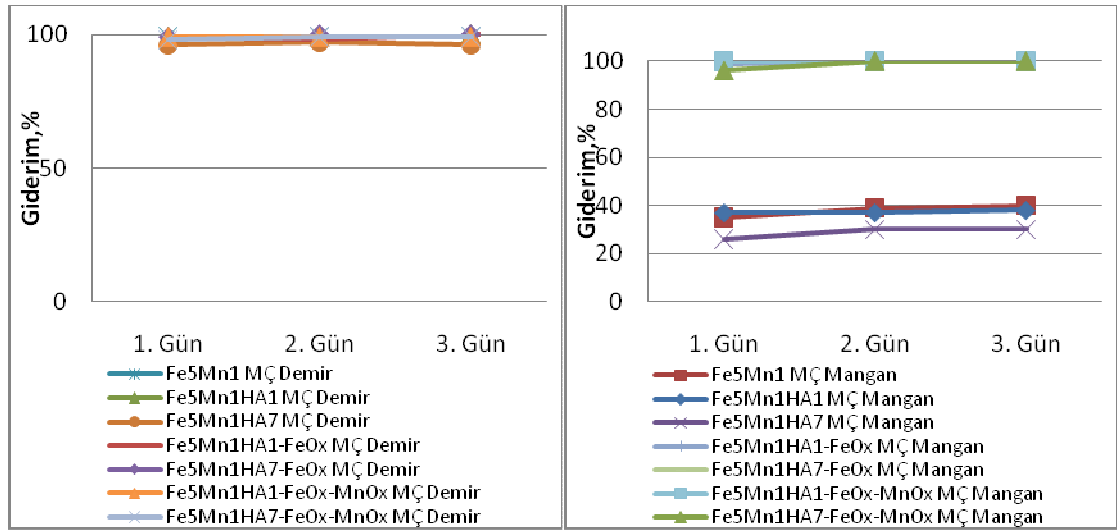
Şekil 4.23. MF membranda Mn(II)-hümkik asit-mangan (oksi)hidroksit kombinasyonlarını içeren çözeltilerle membran çıkışta elde edilen mangan giderim verimlerinin karşılaştırılması



Şekil 4.24. Fe(II)- Mn(II)- hümk asit kombinasyonlarını içeren çözeltilerde MF’da ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen demir ve mangan konsantrasyonları ve giderim yüzdeleri



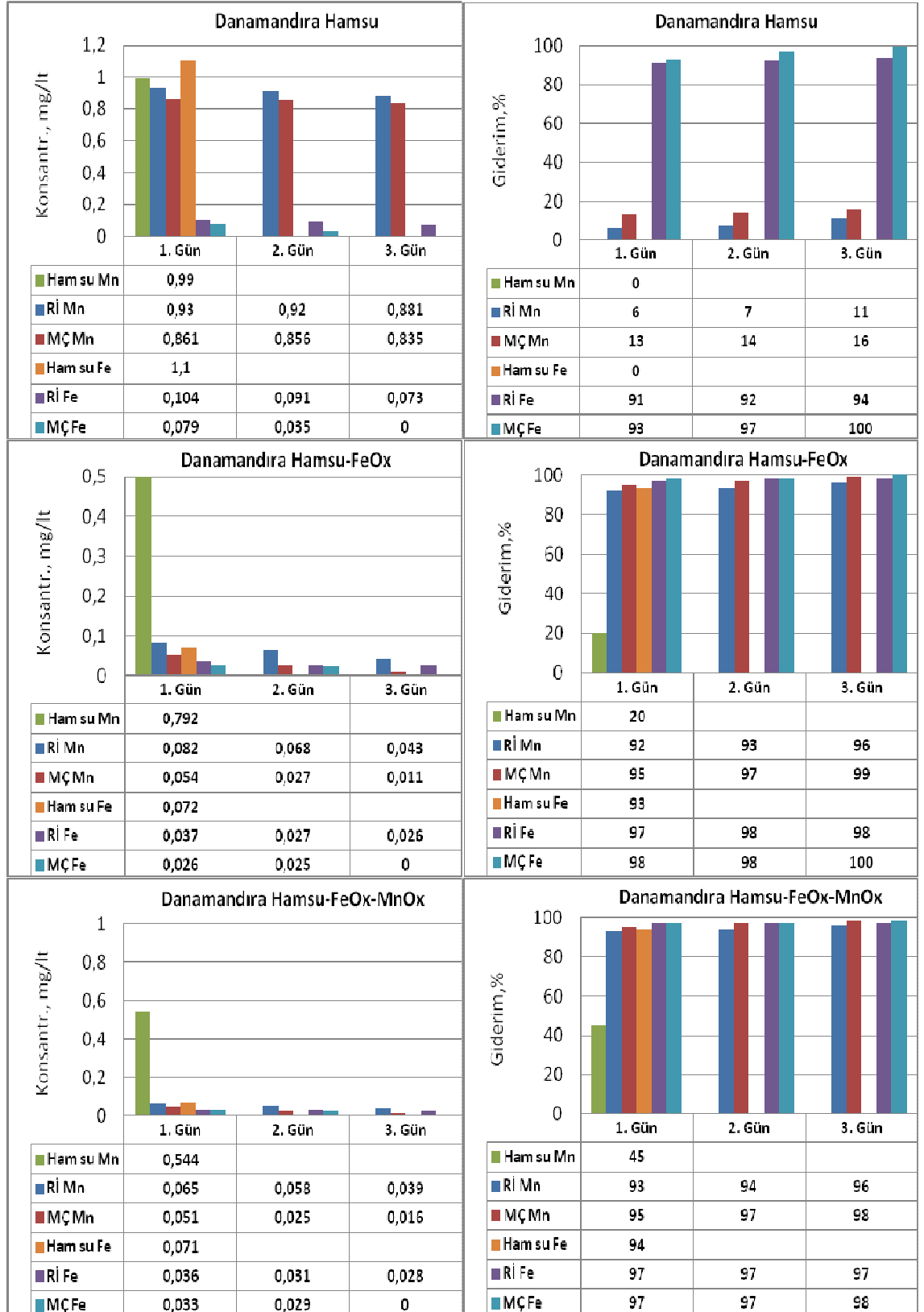
Şekil 4.25. Fe(II)-Mn(II)-HA-demir (oksi)hidroksit ve/veya mangan (oksi)hidroksit kombinasyonlarını içeren çözeltilerde elde edilen toplam demir ve mangan konsantrasyonları ve giderim yüzdeleri



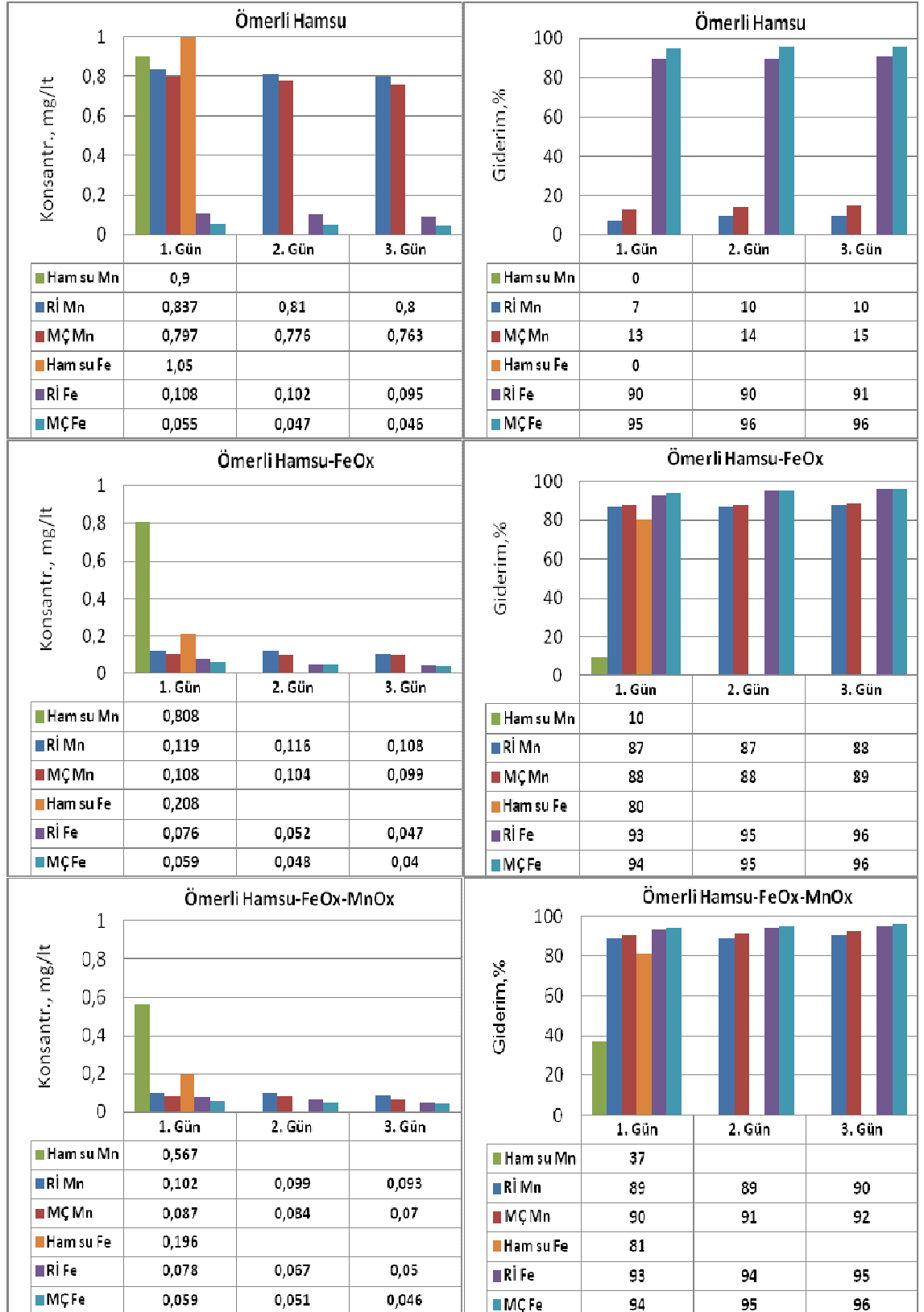
Şekil 4.26. MF membranda Fe(II)-Mn(II)-hümik asit-demir (oksi)hidroksit-mangan (oksi)hidroksit kombinasyonlarını içeren çözeltilerle membran çıkışta elde edilen demir ve mangan giderim verimlerinin karşılaştırılması

Fe(II)-Mn(II)-hümik asit ve demir ve mangan oksihidroksit kombinasyonları ile yürütülen çalışmalarda ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen toplam demir ve mangan konsantrasyonları ve giderim verimleri Şekil 4.24 ve 4.25 ile verilmiştir. Şekil 4.25 incelendiğinde % 98'in üzerinde toplam demir giderim verimleri elde edildiği görülmektedir. Mn(II) giderim verimlerinin ise, demir ve mangan oksihidroksitin bulunduğu kombinasyonlarda % 96'nın üzerinde olduğu belirlenmiştir. Demir ve mangan oksihidroksitlerin bulunmadığı çözeltilerde bile % 40'a varan Mn (II) giderim verimlerinin elde edilmesi, demir ve mangan oksitlerin katalizleyici etkisini ortaya koymaktadır. Buna göre 5 mg/l'lik başlangıç Fe(II) konsantrasyonunun havalandırma ile oksidasyonu sonucu oluşan az miktardaki demir oksitlerin bile, Mn(II) giderimini arttırdığı görülmektedir.

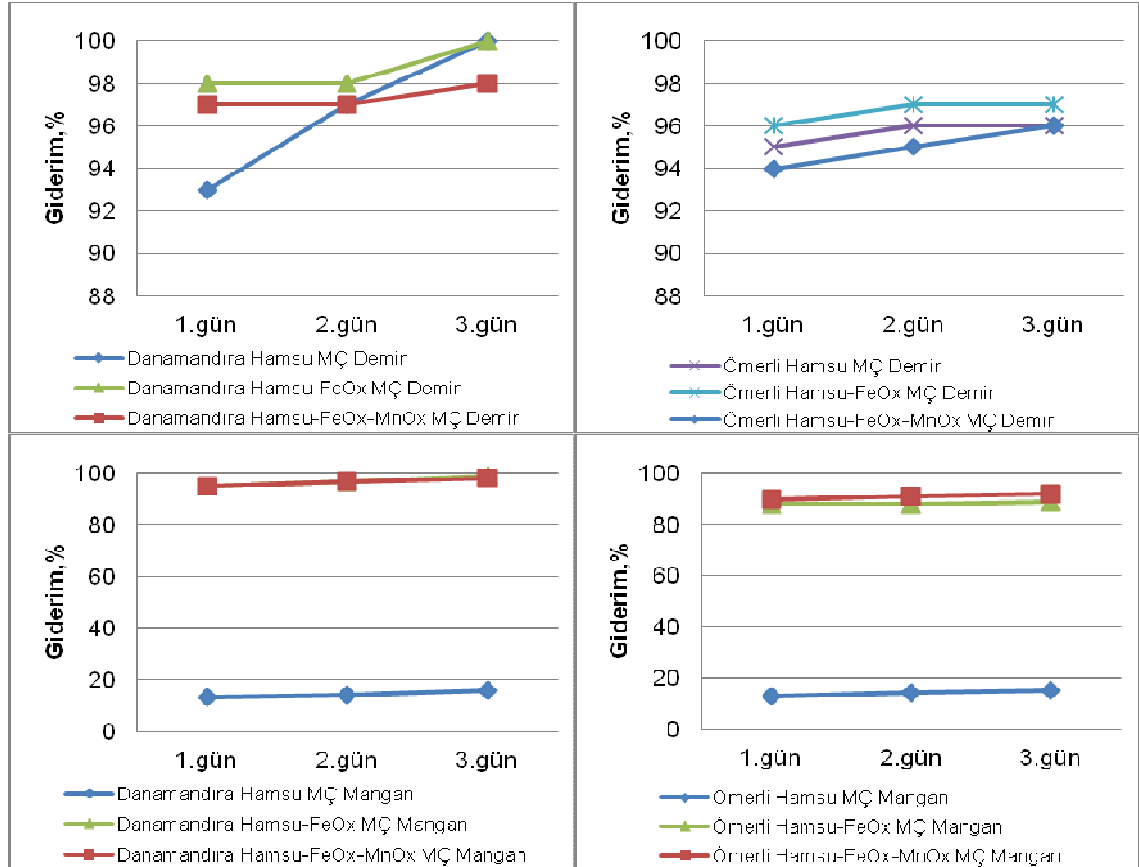
Doğal sular ile yürütülen deneylerde elde edilen demir ve mangan giderim verimleri Şekil 4.27 ve 4.28 ile verilmiştir. Şekiller incelendiğinde demir ve mangan (oksi)hidroksitlerin, doğal sularda da toplam demir ve mangan giderim verimini arttırdığı görülmektedir. Giderim daha çok demir ve mangan (oksi)hidroksitlerin, adsorpsiyon/yüzeyde oksidasyon aracılığıyla etkili olmasından kaynaklanmaktadır. Çözeltiler membrandan geçirildiğinde elde edilen giderim verimlerinde çok yüksek artışlar olmamıştır.



Şekil 4.27. Danamandıra doğalsuyu ile yürütülen çalışmalarda MF’da ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen demir ve mangan konsantrasyonları ve giderim yüzdeleri



Şekil 4.28. Ömerli doğalsuyu ile yürütülen çalışmalarda MF’da ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen demir ve mangan konsantrasyonları ve giderim yüzdeleri

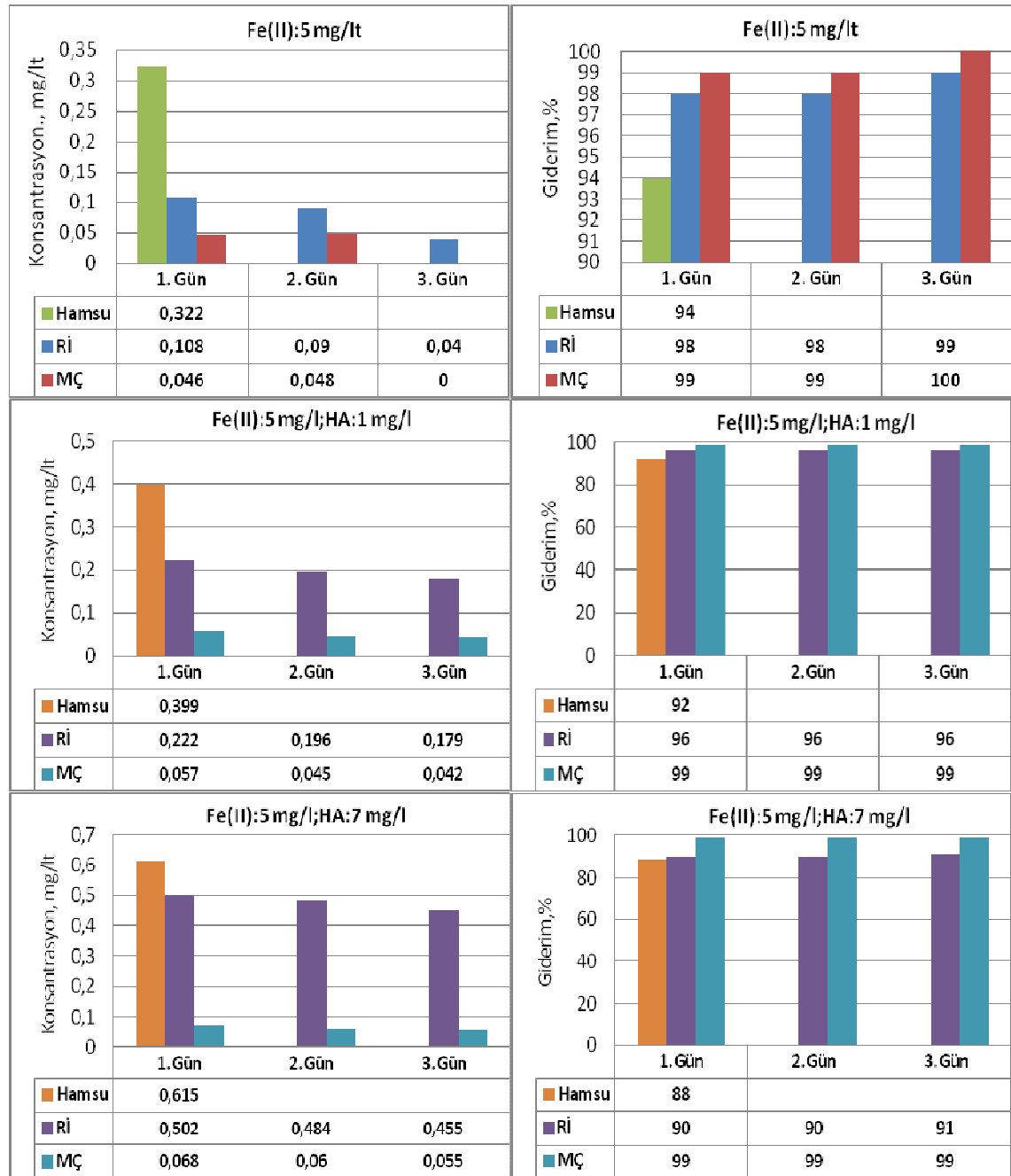


Şekil 4.29. Doğal sularla yürütülen deneylerde demir ve mangan MF membran çıkış verimlerinin karşılaştırılması

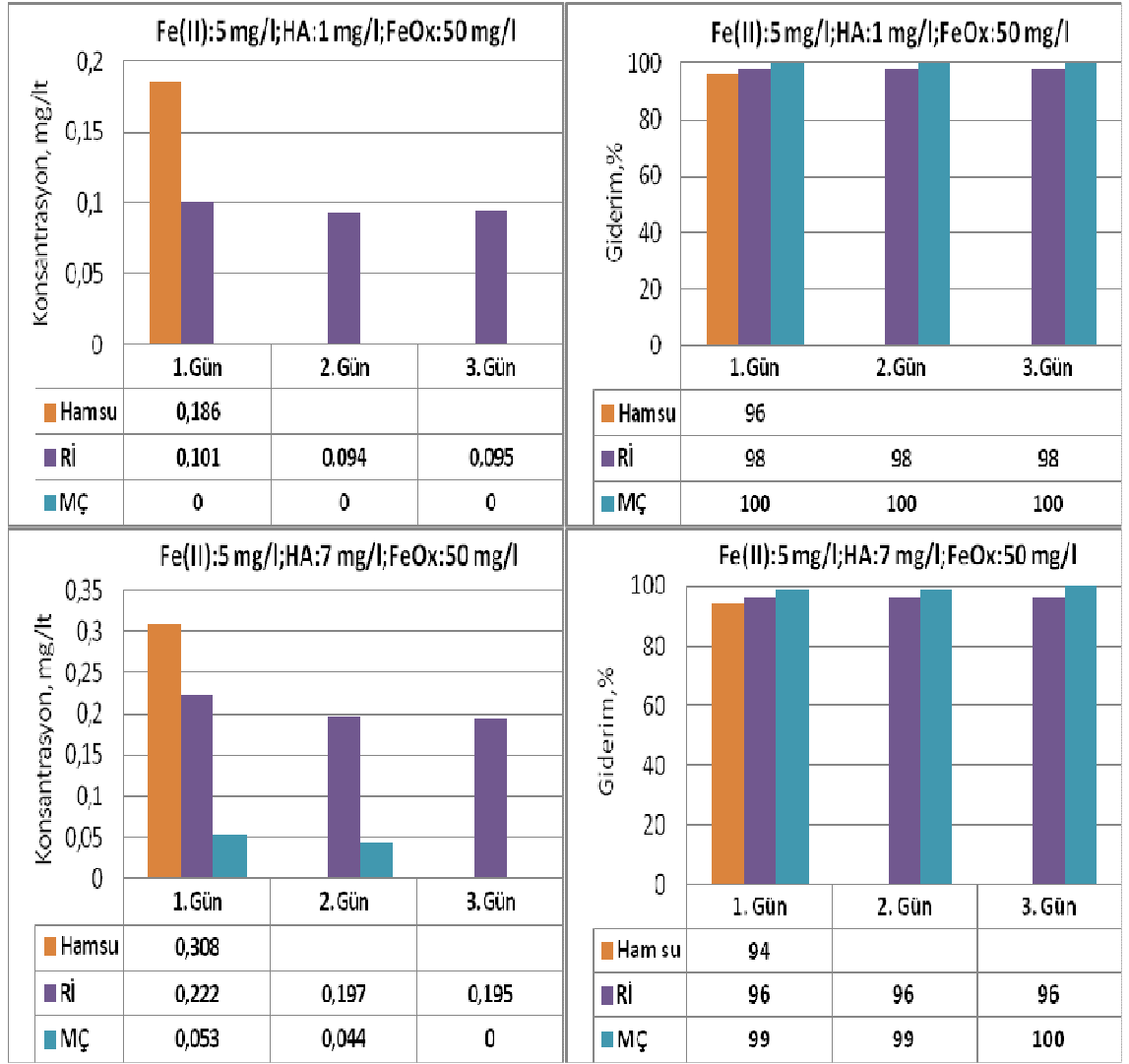
Özellikle Mn(II) konsantrasyonu oldukça yüksek olan Danamandıra su alma yapısından alınan örneklerle yürütülen deneylerde demir ve mangan (oksi)hidroksitlerle membran çıkışta % 95'in üzerinde toplam demir ve mangan giderim verimleri elde edildiği gözle çarpılmaktadır. Tek başına Danamandıra ham suyu ile yürütülen deneyde ise membran çıkışta ortalama % 15 Mn(II) giderimi elde edilmiştir. Ömerli ham suyu ile yürütülen deneyde de ortalama %15 Mn(II) giderimi elde edilmiştir. Demir ve mangan oksihidroksit katkısı durumunda, Danamandıra su alma yapısından alınan örneklerle yürütülen MF membran deneylerinde, Ömerli örnekleriyle yürütülenden daha yüksek toplam demir ve mangan giderim verimleri elde edilmiştir. Ömerli Barajı ve Danamandıra su alma yapısından alınan örneklerde yapılan TOK, ÇOM ve UV₂₅₄ deneyleri sonucunda Ömerli Barajı'nın DOM içeriğinin, Danamandıra su alma yapısından alınan örneklerde elde edilene göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Buradan, Ömerli Barajı örneklerindeki nispeten yüksek doğal organik madde muhtevasının havalandırma ve batık membran sistem ile demir ve mangan gideriminde olumsuz etkiye yol açtığı sonucuna varılabilmektedir.

4.2.2. UF Membran İle Elde Edilen Demir ve Mangan Ölçüm Sonuçları

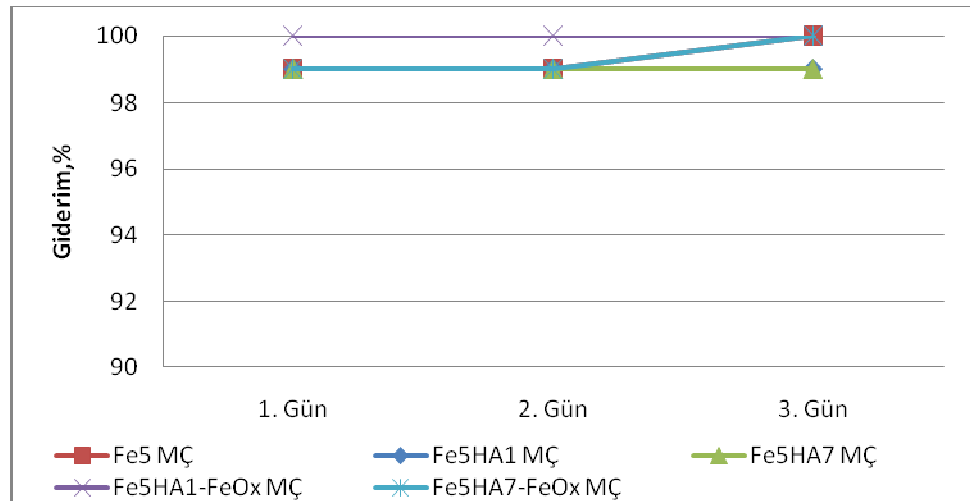
UF membran ile elde edilen demir ve mangan ölçüm sonuçları Şekil 4.30-4.38 arası grafiklerle verilmiştir. UF membran ile elde edilen toplam demir giderim verimleri, her durumda MF membranda elde edilenden daha fazla olmuştur. Bu durum, okside olan demir partiküllerinin daha düşük boşluk büyüklüğüne sahip UF membranda tutulma oranının daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Aynı durum, demire göre daha az da olsa, mangan kombinasyonları ile yürütülen çalışmalarda da göze çarpmaktadır.



Şekil 4.30. Sadece Fe(II) ve Fe(II)-hümik asit kombinasyonlarını içeren çözeltilerde UF’da ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen demir konsantrasyonları ve giderim yüzdeleri

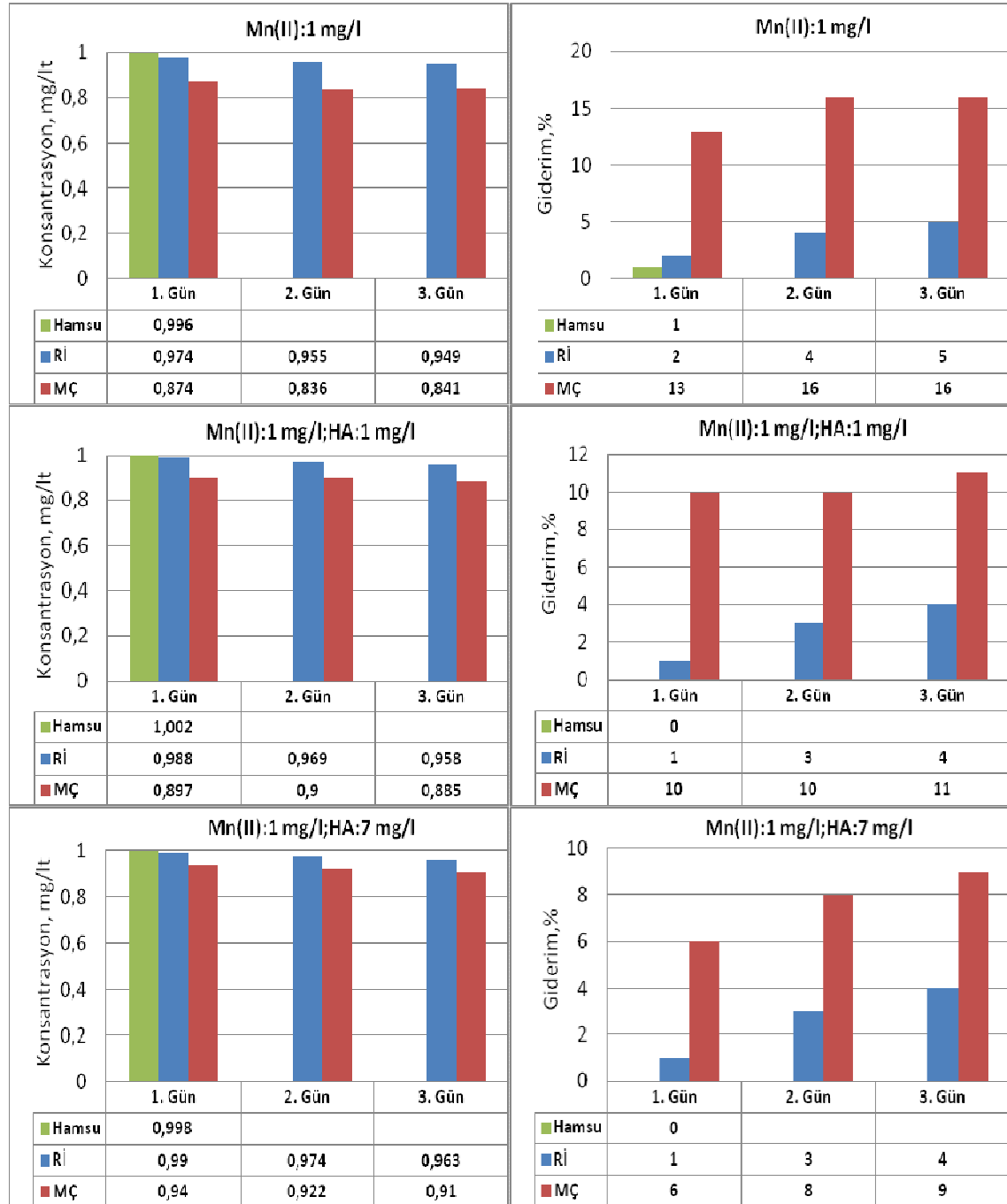


Şekil 4.31. Fe(II)-hümkik asit- demir (oksi)hidroksit kombinasyonlarını içeren çözeltilerde UF'da ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen demir konsantrasyonları ve giderim yüzdeleri

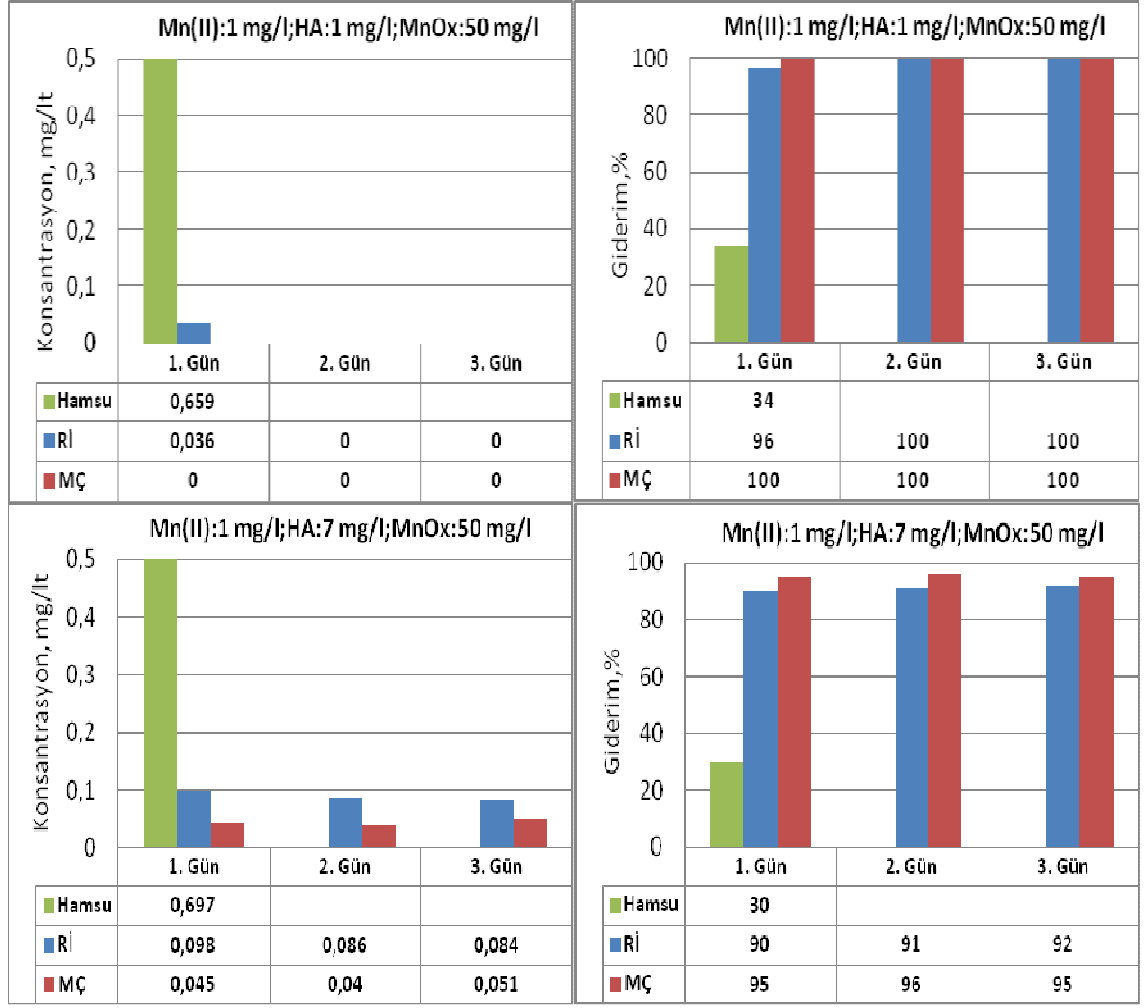


Şekil 4.32. Fe(II)-hümkik asit-demiroksihidroksit kombinasyonları ile elde edilen UF Membran demir çıkış verimlerinin karşılaştırılması

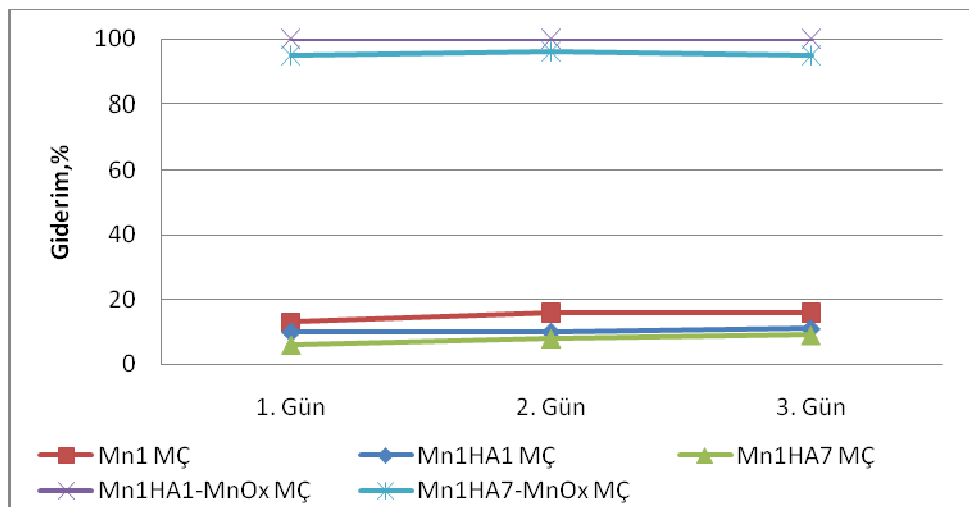
UF membran çıkışında da MF membrana benzer şekilde, toplam demir giderim verimleri oldukça yüksek gerçekleşmiş ve % 98'in üzerinde olduğu belirlenmiştir. Demir oksihidroksit mevcudiyeti giderimi bir miktar daha arttırarak % 100'e yaklaştırmıştır. Demir ve mangan oksihidroksitin mevcut olmadığı kombinasyonlarda membran çıkışta toplam mangan giderim verimi % 20'nin altında kalırken (Şekil 4.33), mangan oksihidroksit giderimi % 95'in üzerine çıkarmıştır (Şekil 4.34).



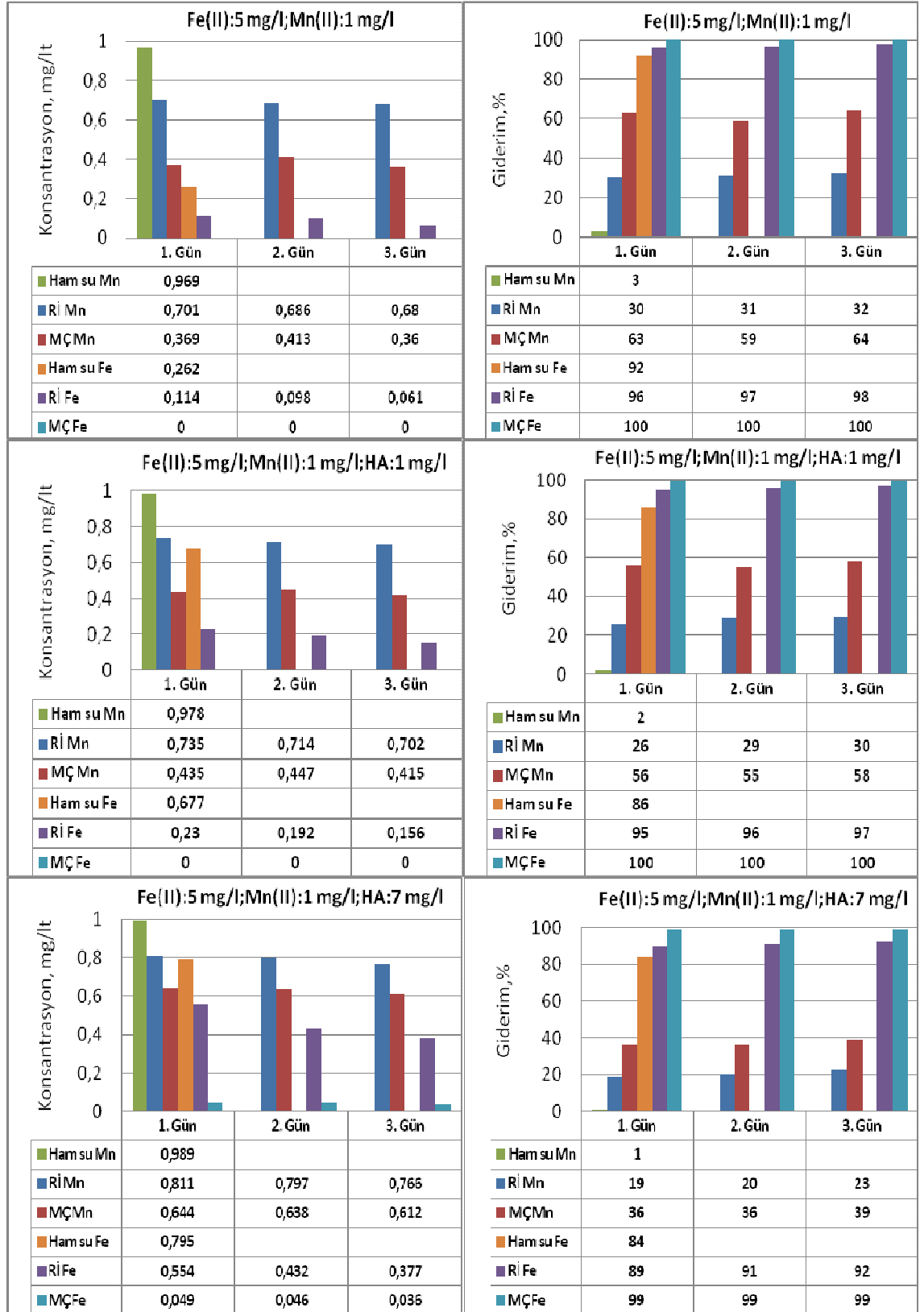
Şekil 4.33. Mn(II)–HA kombinasyonlarını içeren çözeltide UF membranda ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen mangan konsantrasyonları ve giderim yüzdeleri



Şekil 4.34. Mn(II)=1,0 mg/l –HA-MnOx kombinasyonlarını içeren çözeltilerle UF membranda ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen mangan konsantrasyonları ve giderim yüzdeleri



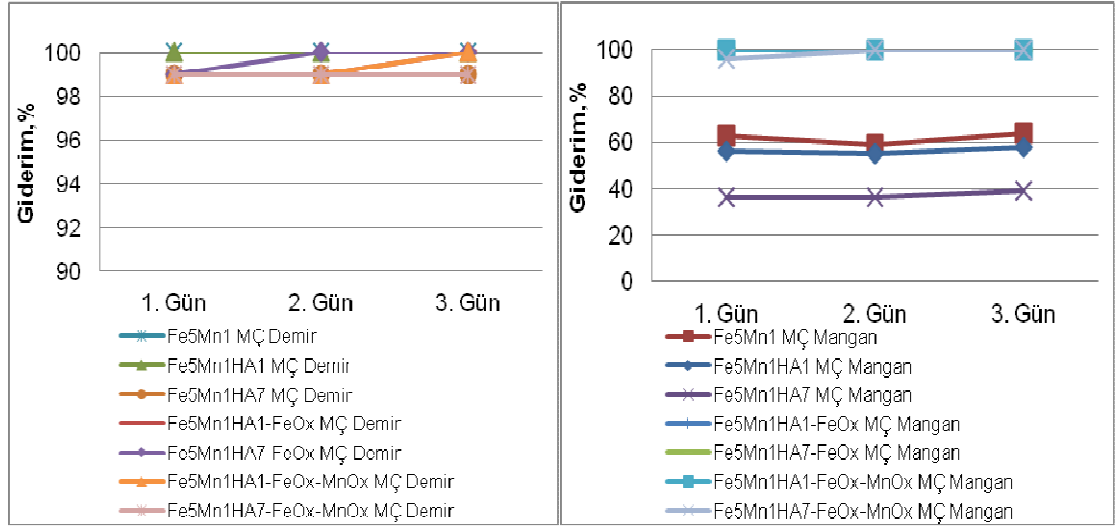
Şekil 4.35. Mn(II)-hüyük asit-mangan (oksi)hidroksit kombinasyonları ile elde edilen UF Membran mangan çıkış verimlerinin karşılaştırılması



Şekil 4.36. Fe(II)=5,0 mg/l-Mn(II)=1,0-HA=7,0 mg/l içeren çözeltide UF membranda ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen demir ve mangan konsantrasyonları ve giderim yüzdeleri



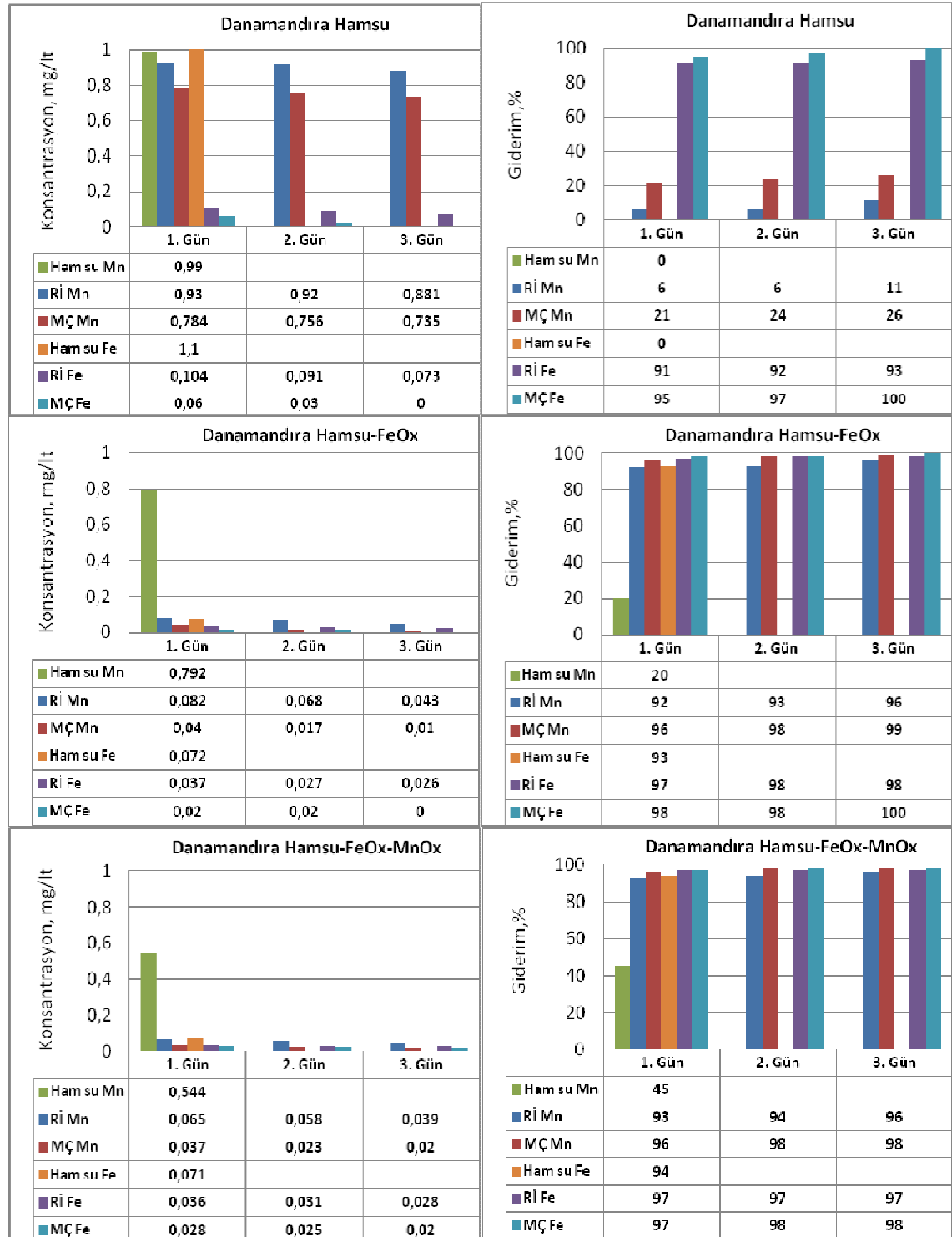
Şekil 4.37. Fe(II)-Mn(II)-HA-FeOx-MnOx kombinasyonlarını içeren çözeltilerde UF membranda ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen demir ve mangan konsantrasyonları ve giderim yüzdeleri



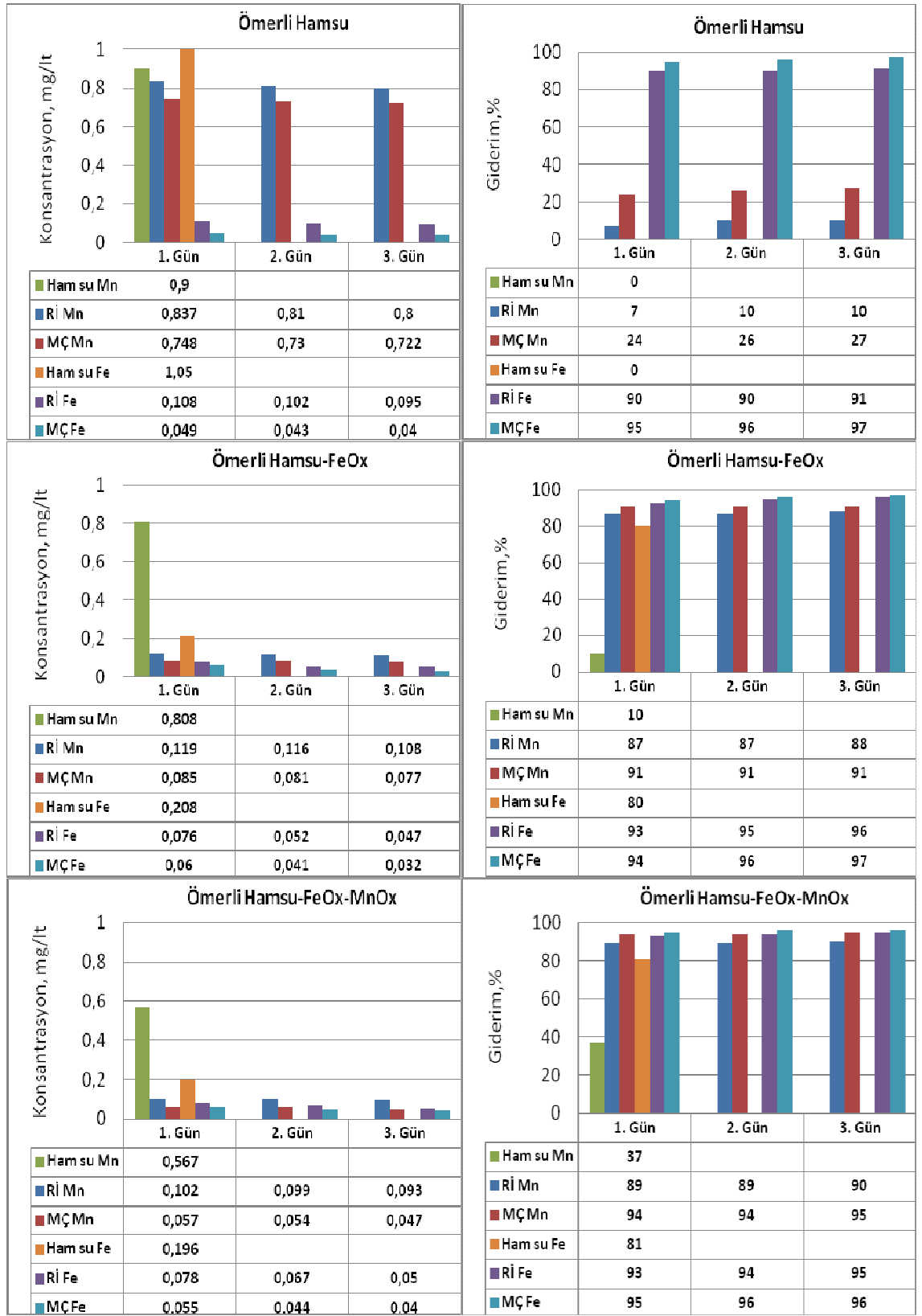
Şekil 4.38. Fe(II)-Mn(II)-hümik asit-demiroksohidroksit-mangan oksihidroksit kombinasyonları ile elde edilen UF Membran demir ve mangan çıkış verimlerinin karşılaştırılması

Başlangıç konsantrasyonu olarak 5 mg/l Fe(II) ve 1 mg/l Mn(II) içeren sentetik çözelti ile sadece 5 mg/l Fe(II) mevcudiyetinin havalandırma sonucu oluşan oksitler dolayısıyla, UF membranda mangan giderim verimini % 60 civarına artırması dikkat çekicidir. Aynı kombinasyonda MF membranda % 40 civarı toplam mangan giderimi elde edilmiştir. Bu durumun UF membran boşluk büyüklüğünün MF membrana göre düşük olması ile açıklanması mümkündür. Şekil 4.42 ve 4.43 ile verilen karşılaştırma grafikleri incelendiğinde, UF membranda da demir ve mangan çıkış sonuçları açısından MF membran ile benzer sonuçlar elde edildiği görülecektir. Demir(oksi)hidroksit mevcudiyetinde her iki membranda da % 100'e yakın toplam demir giderimi elde edilmiştir. Uygulanan membranın boşluk büyüklüğü açısından çok fazla seçici olmayan MF membran olması durumunda bile demir giderim veriminin yüksek olması beklendiğinden, demir(oksi)hidroksitlerin demir giderimine etkisinin, hümik asit mevcut olmadığı durumda önemli olmadığı söylenebilecektir. Fakat hümik asit mevcudiyeti durumunda da önemli toplam demir giderimi elde edilmesi, çalışmanın uygulandığı pH'ta kompleks oluşumunun oksidasyona ve sonrasında membranda tutulmaya olumsuz etki meydana getirmemesi ile açıklanabilir. Demir(oksi)hidroksit mevcudiyetinde, hümik asidin okside olmuş veya olmamış demir türleri ile meydana getirebileceği komplekslerin etkisi ortadan kalkmıştır. Şekilden görüldüğü gibi, sadece 5 mg/l'lik başlangıç Fe(II) mevcudiyeti, membran çıkışta ortalama % 38'lik mangan giderimi sağlamıştır. Ellis v.d. (2000)'nin pH 8'de yürüttükleri çalışmalarında benzer şekilde Fe(II) mevcudiyeti havalandırma sonucu % 20'lik mangan giderimi sağlamıştır.

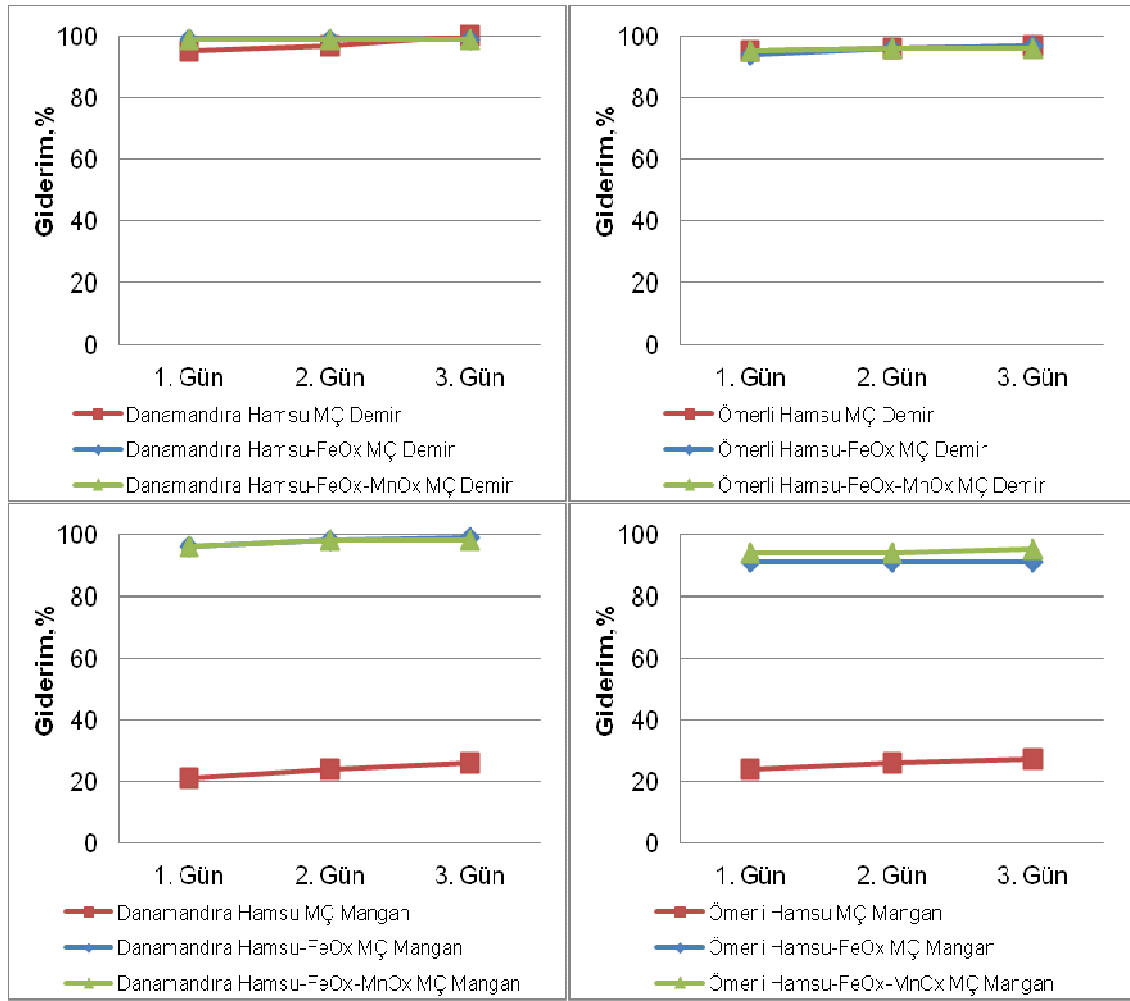
Çalışmada sadece Mn(II) içeren çözeltilerde ise havalandırma ile önemli oranda mangan giderimi sağlanamamıştır. Giderim verimindeki bu artış, Mn(II)'nin demir oksitte adsorbsiyonu veya demir ve manganın birlikte çökmesi ile açıklanmıştır.



Şekil 4.39. Danamandıra su alma yapısı yeraltısuyu ile yürütülen deneylerde UF membranda ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen demir ve mangan konsantrasyonları ve giderim yüzdeleri

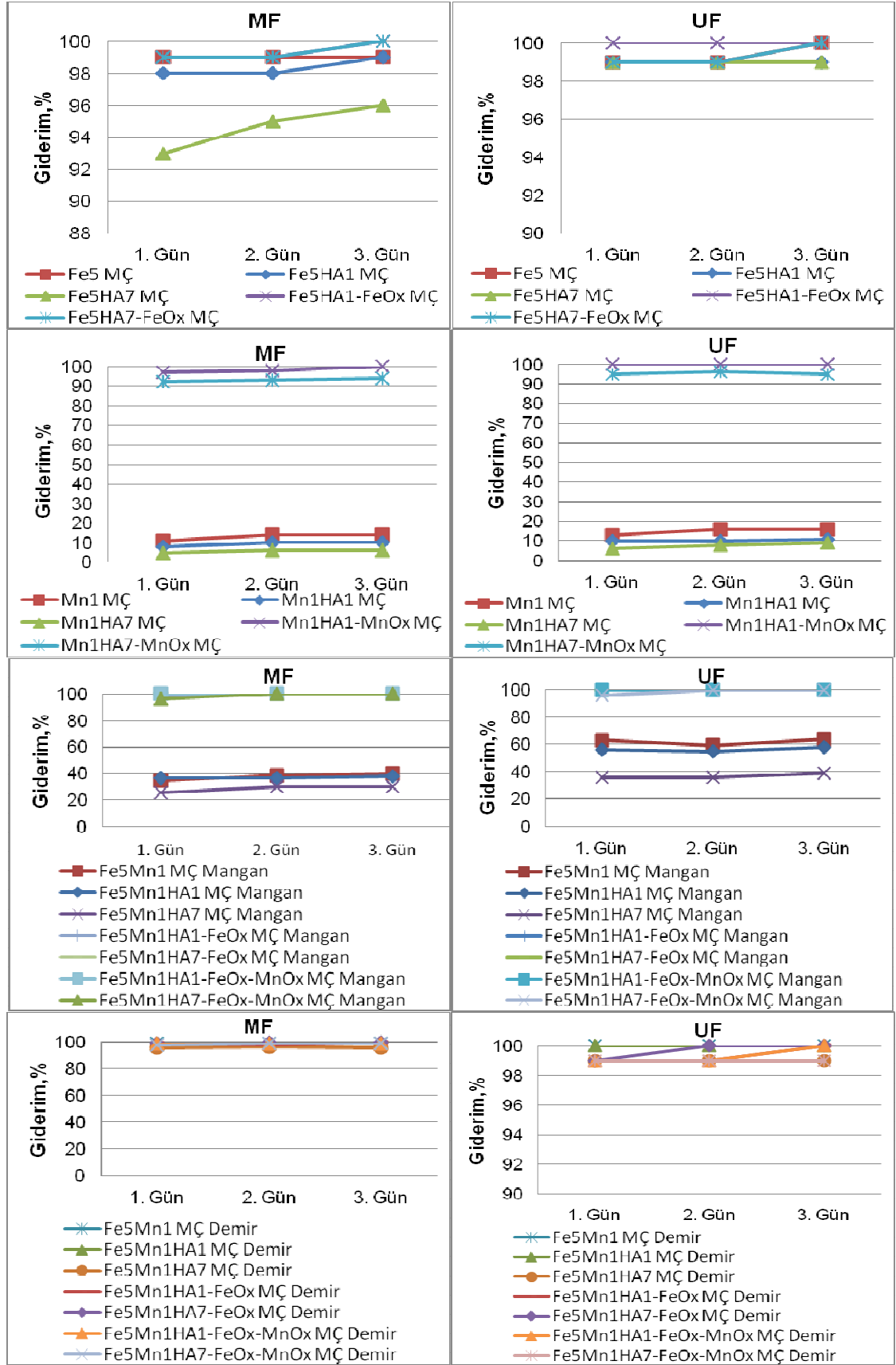


Şekil 4.40. Ömerli Barajı'ndan alınan yüzeysel su ile yürütülen deneylerde UF membranda ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen demir ve mangan konsantrasyonları ve giderim yüzdeleri

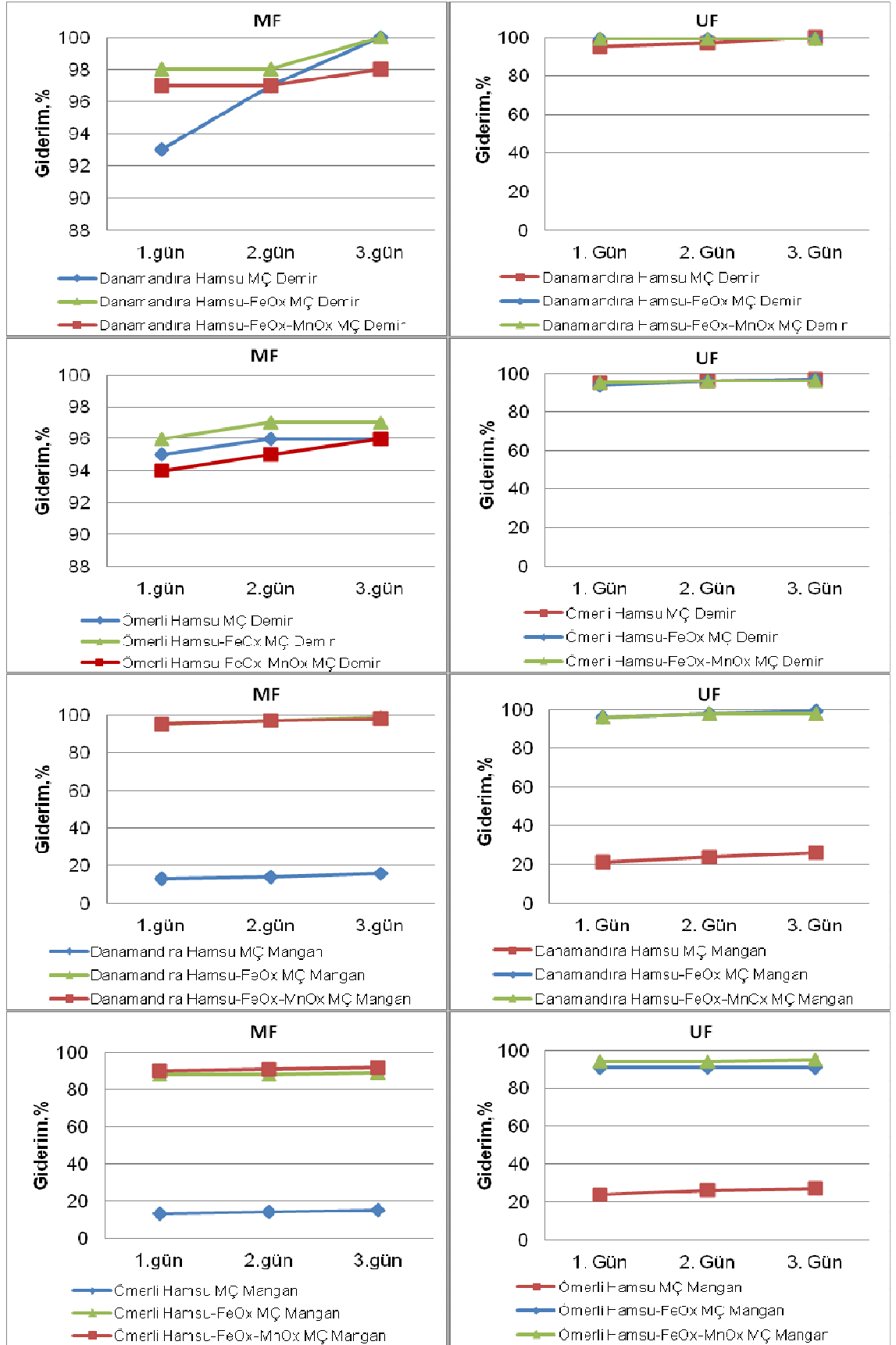


Şekil 4.41. Doğal sular ile yürütülen deneylerde demir ve mangan UF membran çıkış verimlerinin karşılaştırılması

UF membran ile doğal sularda yürütülen çalışmalarda elde edilen toplam demir ve mangan giderim sonuçları Şekil 4.39-4.41 ile verilmektedir. UF membranda da MF membranda elde edilen sonuçlara benzer şekilde Danamandıra doğal suyu ile yürütülen çalışmalarda, Ömerli doğal suyuna göre daha yüksek giderim verimleri elde edilmiştir. Danamandıra hamsuyu ile membran çıkışta üç günlük ortalama % 97 toplam demir giderimi sağlanırken, ortalama % 24 toplam mangan giderimi elde edilmiştir. Demir oksit mevcudiyetinde toplam demir giderimi ortalama % 99 toplam demir, % 98 gibi yüksek bir toplam mangan giderim verimi elde edilmiştir. Demir ve mangan oksit katkısı durumunda, ultrafiltrasyon membranda Danamandıra ve Ömerli doğal suları ile toplam demir ve toplam mangan giderimleri, mikrofiltrasyon membrana göre biraz daha yüksek gerçekleşmiş ve % 100'e yaklaşmıştır.

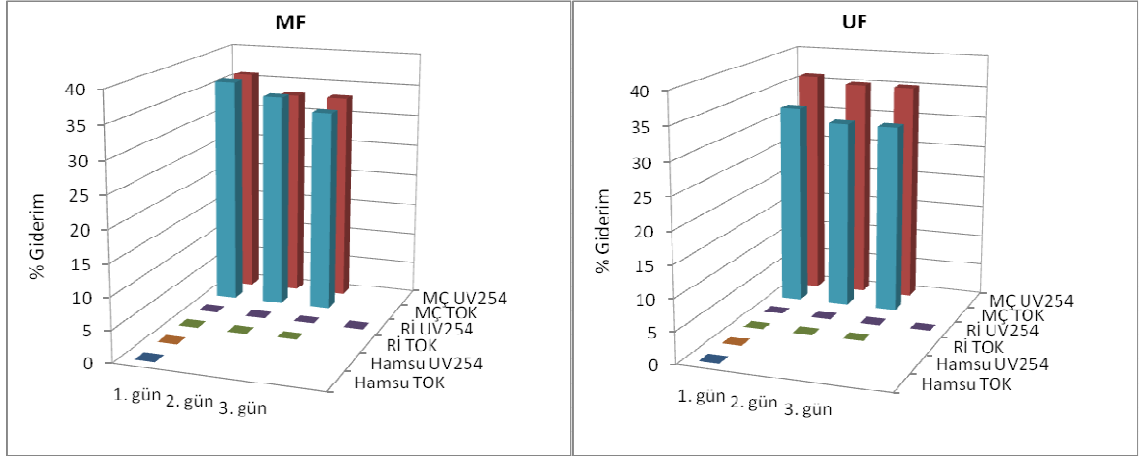


Şekil 4.42. MF ve UF membran çıkış demir ve mangan giderim verimlerinin karşılaştırılması

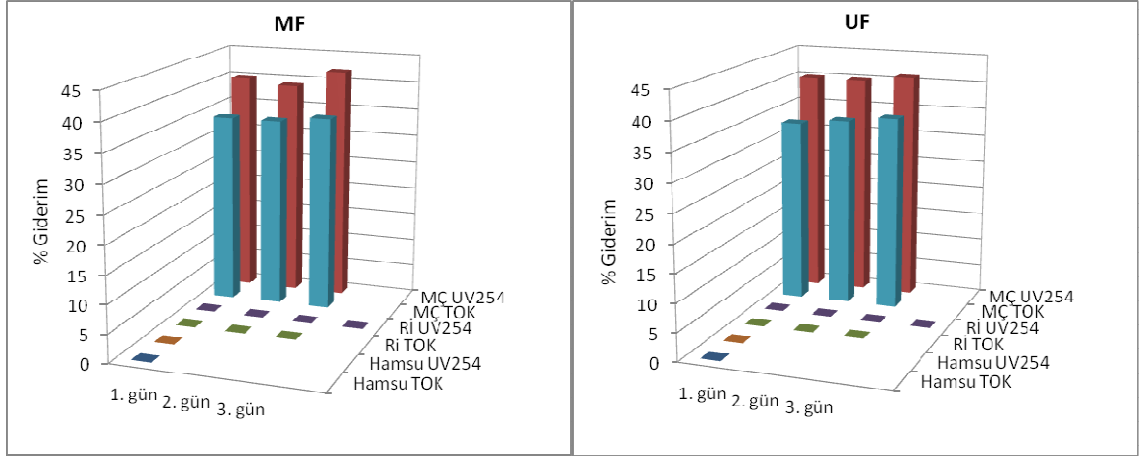


Şekil 4.43. Doğal sularla yürütülen deneylerde MF ve UF membran çıkış demir giderim verimlerinin karşılaştırılması

4.2.3. MF ve UF Membranlarla Elde Edilen TOK ve UV₂₅₄ Ölçüm Sonuçları

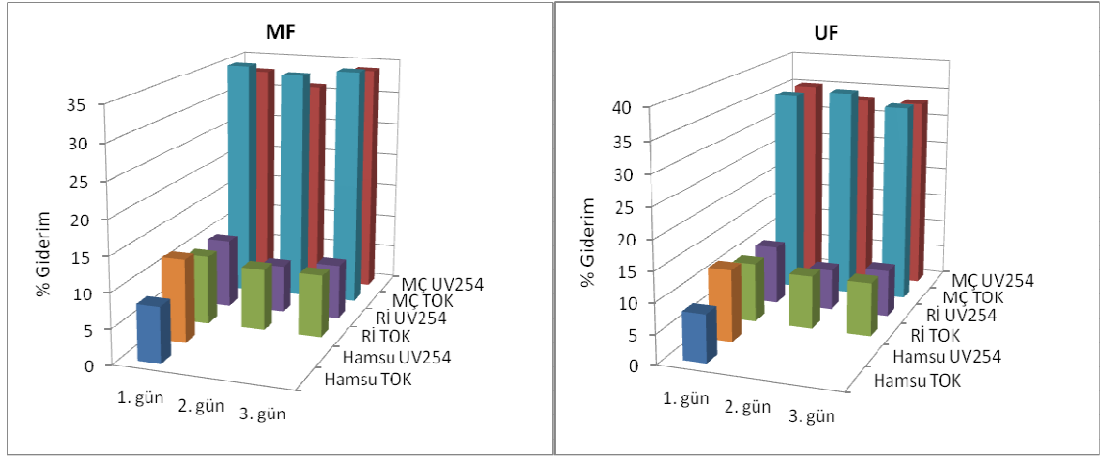


Şekil 4.44. HA=1,0 mg/l içeren çözeltide MF ve UF membranda ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen TOK ve UV₂₅₄ giderim verimleri

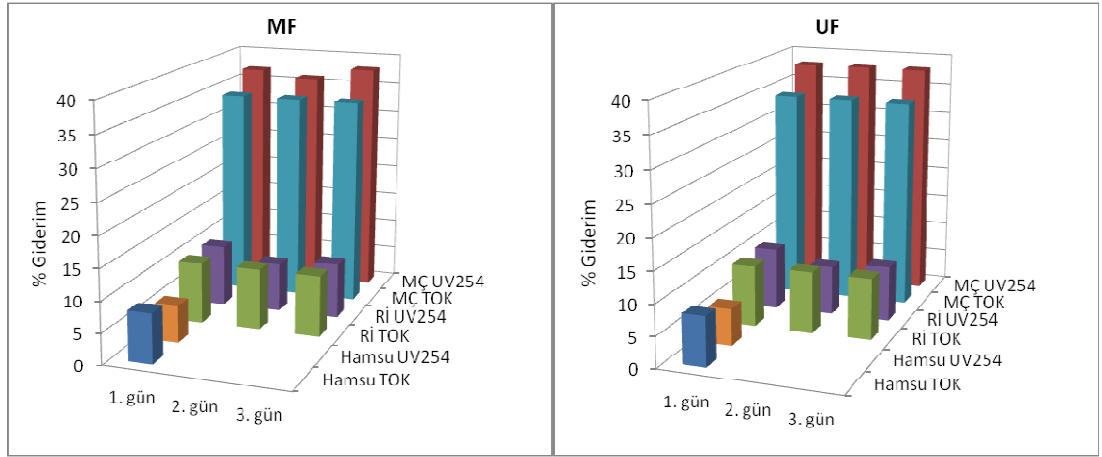


Şekil 4.45. HA=7,0 mg/l içeren çözeltide MF ve UF membranda ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen TOK ve UV₂₅₄ giderim verimleri

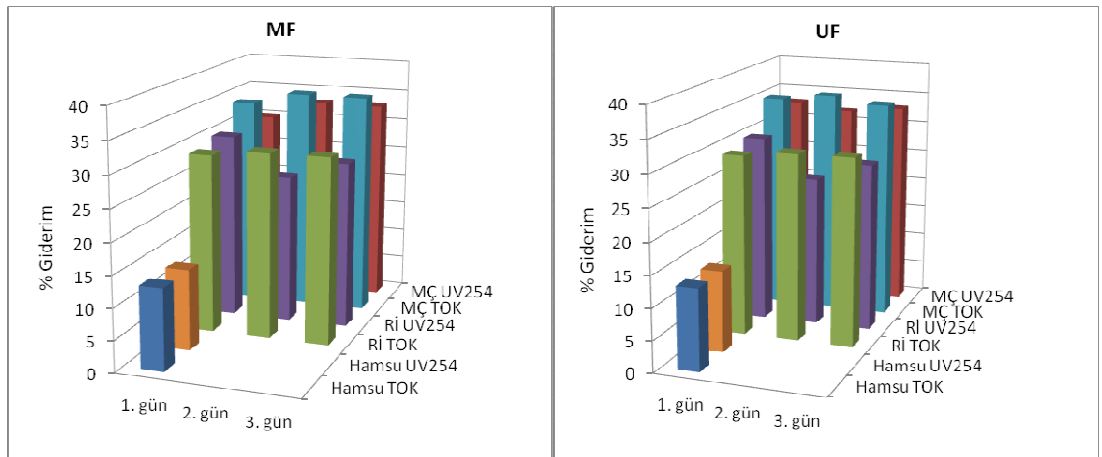
MF ve UF membranlarla çalışmanın yürütüldüğü üç gün boyunca ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen TOK ve UV₂₅₄ giderim verimleri Şekil 4.44-4.65 arasında verilmiştir. 1 ve 7 mg/l sentetik hümkik asit çözeltileri ile yürütülen MF ve UF membran deneylerinde TOK ve UV₂₅₄ giderim verimleri açısından benzer sonuçlar elde edilmiş ve membran çıkışta % 30'lar civarında TOK ve % 40'a yakın UV₂₅₄ giderimi belirlenmiştir. Hümkik asit konsantrasyonu arttıkça giderim verimindeki artış, konsantrasyon arttıkça hümkik asidin nispeten yüksek moleküler ağırlıklı kısmında da artış olmasından kaynaklanmaktadır. Beklendiği gibi başlangıç konsantrasyonu olarak 1 mg/l Mn(II) mevcudiyeti, önemli TOK ve UV₂₅₄ giderimi sağlamamıştır.



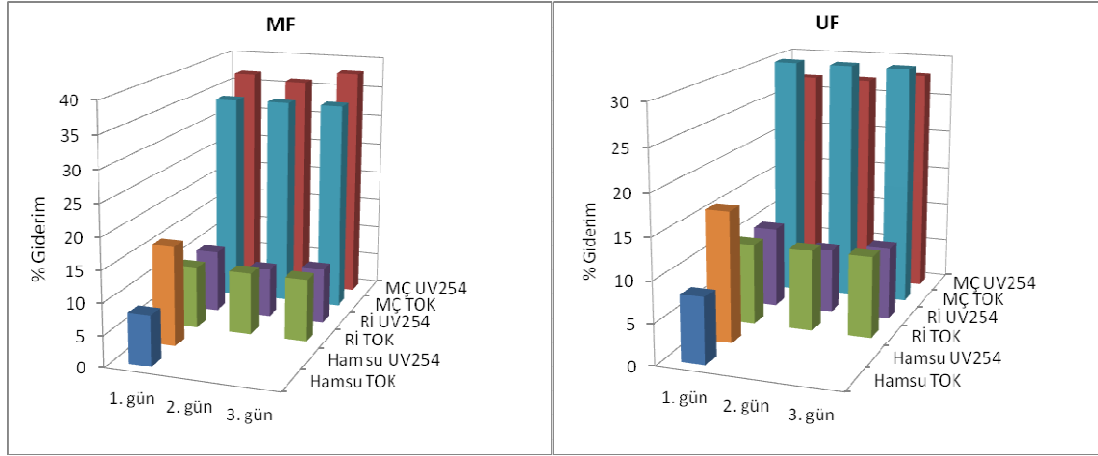
Şekil 4.46. Mn(II)=1,0 mg/l-HA=1,0 mg/l içeren çözeltide MF ve UF membranda ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen TOK ve UV₂₅₄ giderim verimleri



Şekil 4.47. Mn(II)=1,0 mg/l-HA=7,0 mg/l içeren çözeltide MF ve UF membranda ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen TOK ve UV₂₅₄ giderim verimleri

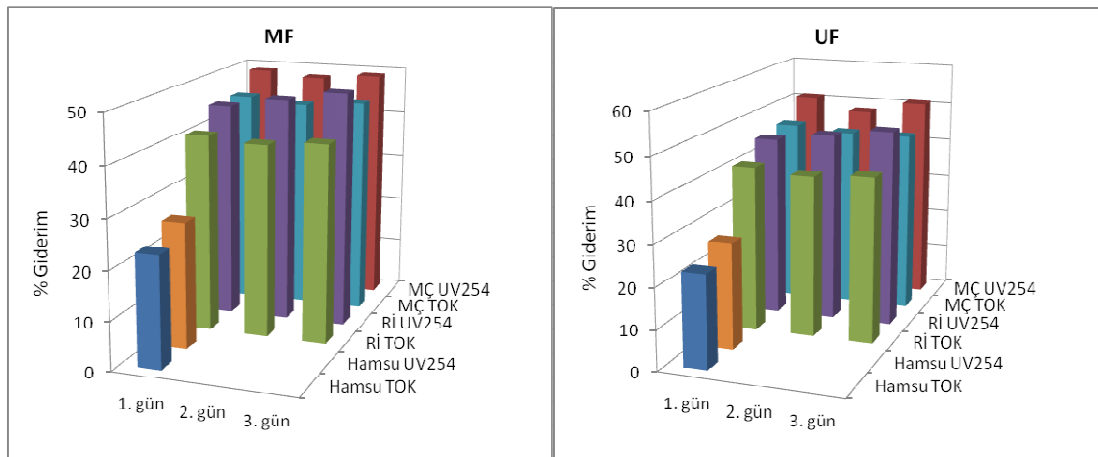


Şekil 4.48. Mn(II)=1,0 mg/l-HA=1,0-MnOx=50 mg/l içeren çözeltide MF ve UF membranda ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen TOK ve UV₂₅₄ giderim verimleri

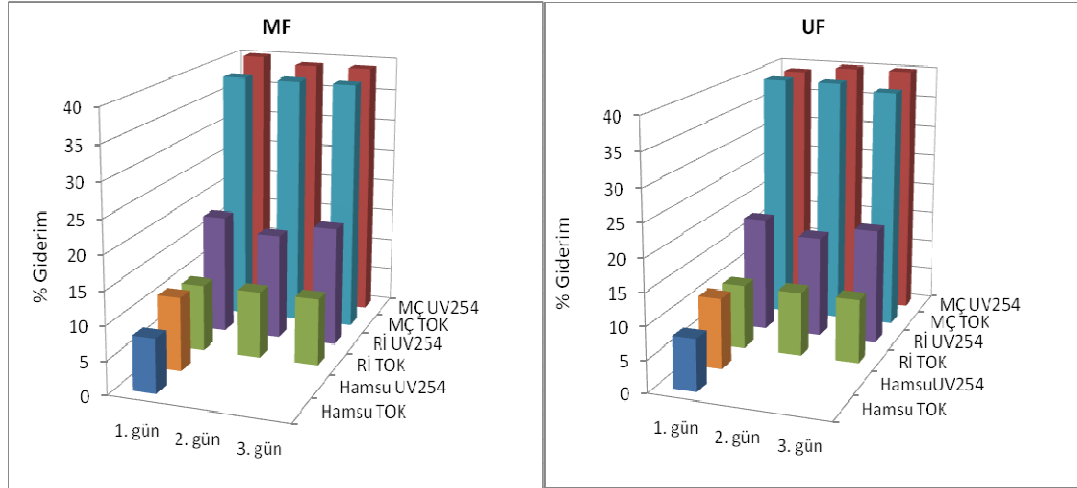


Şekil 4.49. Mn(II)=1,0 mg/l-HA=7,0-MnOx=50 mg/l içeren çözeltide MF ve UF membranda ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen TOK ve UV₂₅₄ giderim verimleri

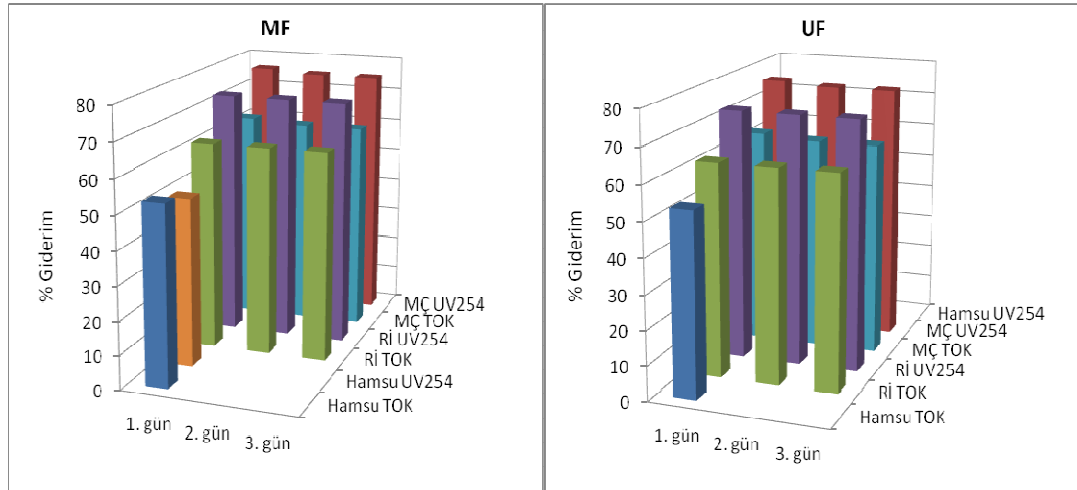
Hümk asit moleküllerinin eksi yüklü olduğu bilinmektedir. Manganoksitler, çalışmanın yürütüldüğü pH'ta *point of zero charge*'ın üzerinde olduğundan yine eksi yüklü olacaktır. Bu sebeple mangan(oksi)hidroksit mevcudiyeti ile elde edilen TOK ve UV₂₅₄ giderim verimleri önemli oranda bulunmamıştır. Fe5-HA1 kombinasyonunda hamsu, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen TOK ve UV₂₅₄ giderim verimleri ise dikkat çekicidir. Buna göre başlangıç konsantrasyonu olarak sadece 5 mg/l Fe(II) mevcudiyeti membran çıkışta % 40'ın üzerinde TOK ve % 50'ye yakın UV₂₅₄ giderimi sağlamıştır. Fe5-HA7 kombinasyonunda ise TOK ve UV₂₅₄ giderimi bir miktar daha az gerçekleşmiş ve membran çıkışta % 40'a yakın TOK ve UV₂₅₄ giderimi sağlamıştır.



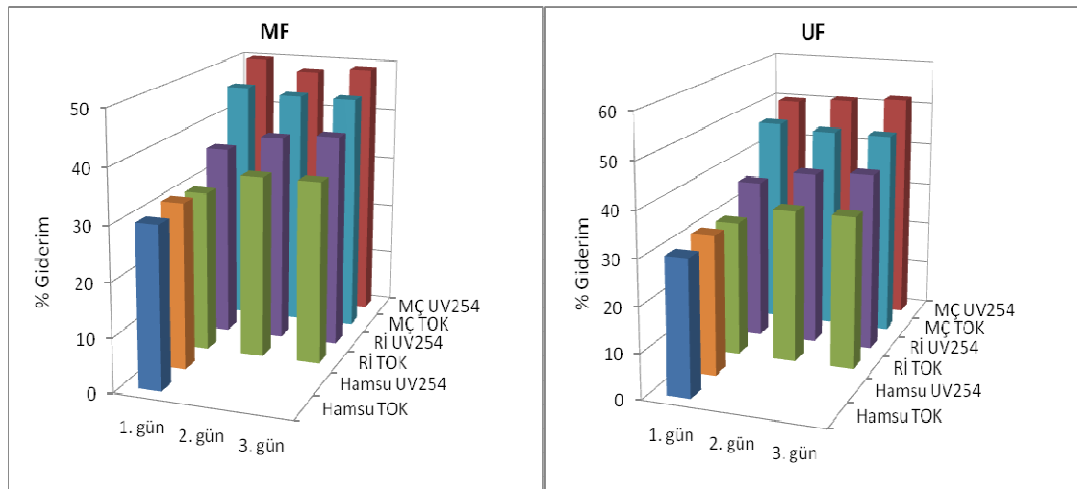
Şekil 4.50. Fe(II)=5,0 mg/l-HA=1,0 mg/l içeren çözeltide MF ve UF membranda ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen TOK ve UV₂₅₄ giderim verimleri



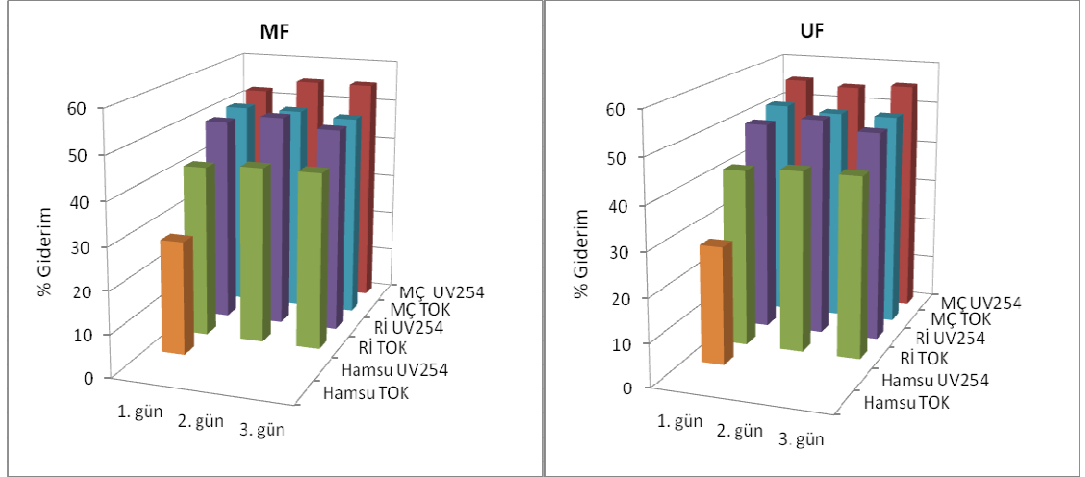
Şekil 4.51. Fe(II)=5,0 mg/l-HA=7,0 mg/l içeren çözeltide MF ve UF membranda ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen TOK ve UV₂₅₄ giderim verimleri



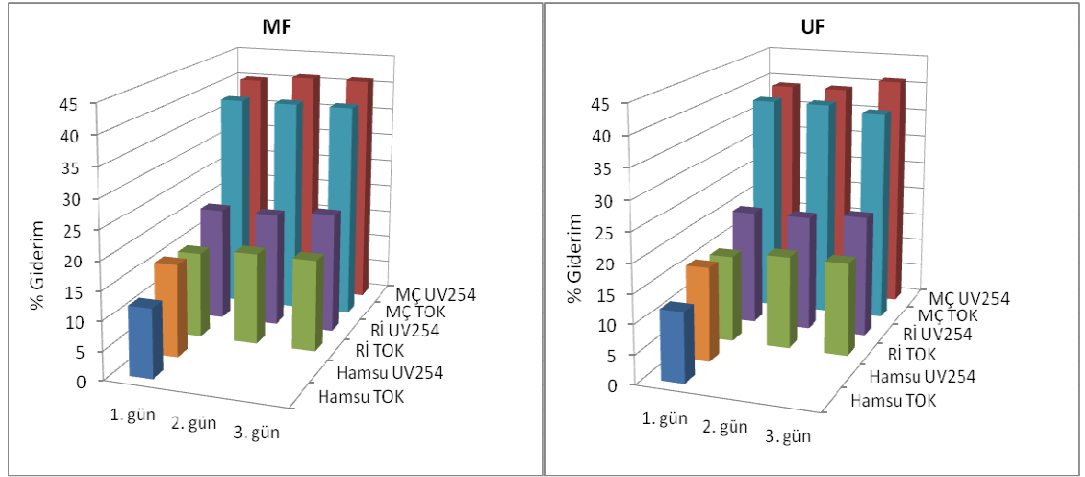
Şekil 4.52. Fe(II)=5,0 mg/l-HA=1,0 mg/l-FeOx=50,0 mg/l içeren çözeltide MF ve UF membranda ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen TOK ve UV₂₅₄ giderim verimleri



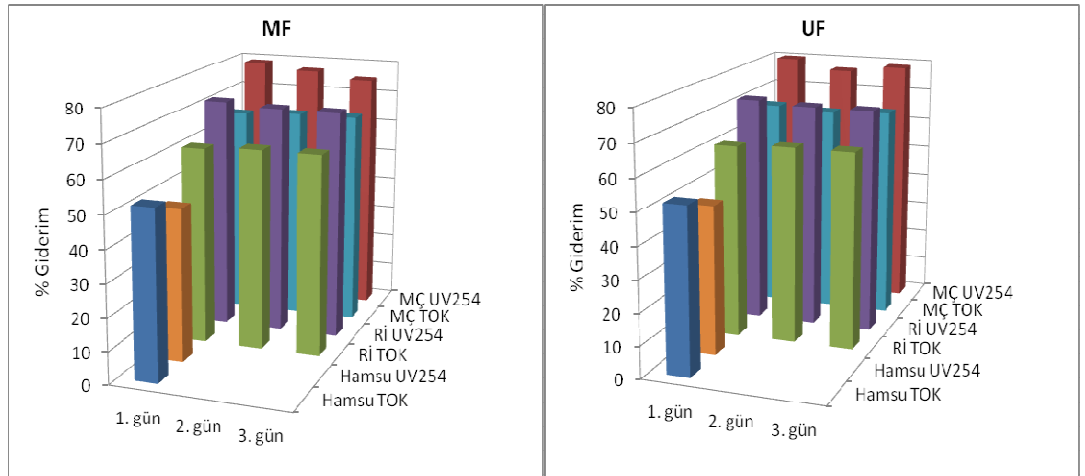
Şekil 4.53. Fe(II)=5,0 mg/l-HA=7,0 mg/l-FeOx=50,0 mg/l içeren çözeltide MF ve UF membranda ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen TOK ve UV₂₅₄ giderim verimleri



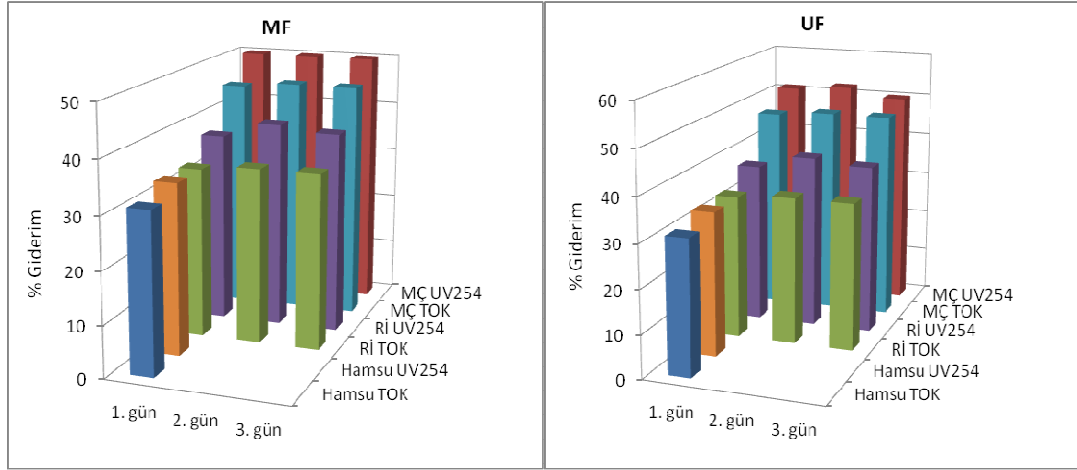
Şekil 4.54. Fe(II)=5,0 mg/l-Mn(II)=1,0 mg/l-HA=1,0 mg/l içeren çözeltide MF ve UF membranda ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen TOK ve UV₂₅₄ giderim verimleri



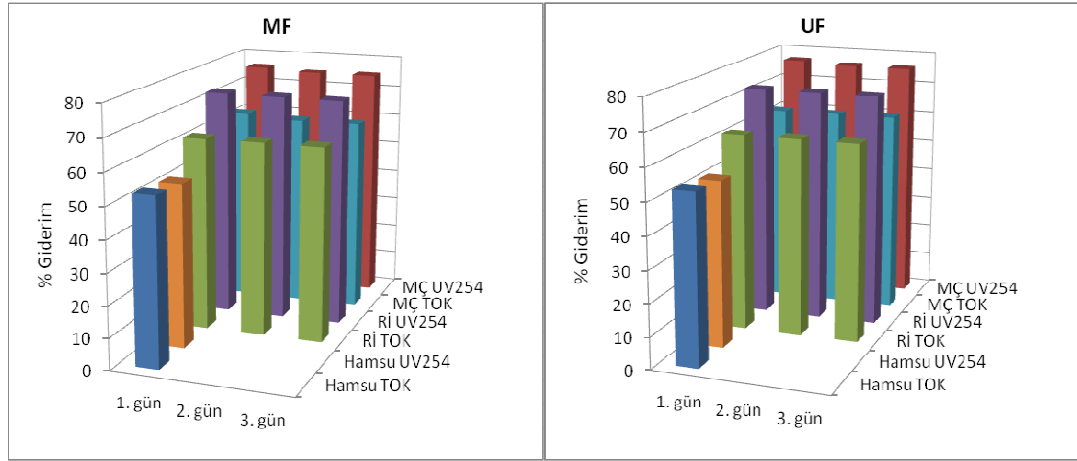
Şekil 4.55. Fe(II)=5,0 mg/l-Mn(II)=1,0 mg/l-HA=7,0 mg/l içeren çözeltide MF ve UF membranda ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen TOK ve UV₂₅₄ giderim verimleri



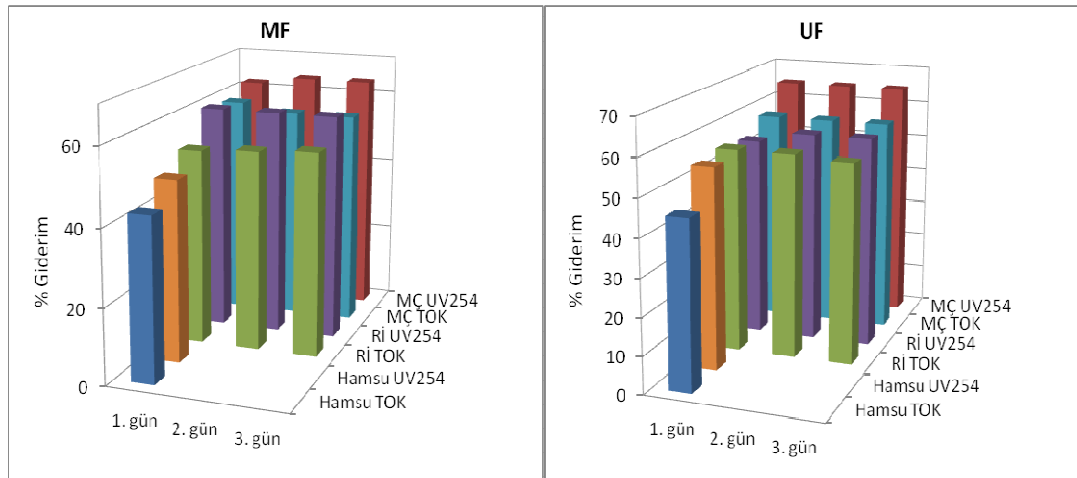
Şekil 4.56. Fe(II)=5,0 mg/l-Mn(II)=1,0 mg/l-HA=1,0 mg/l-FeOx=50,0 mg/l içeren çözeltide MF ve UF membranda ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen TOK ve UV₂₅₄ giderim verimleri



Şekil 4.57. Fe(II)=5,0 mg/l-Mn(II)=1,0 mg/l-HA=7,0 mg/l-FeOx=50,0 mg/l içeren çözeltide MF ve UF membranda ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen TOK ve UV₂₅₄ giderim verimleri

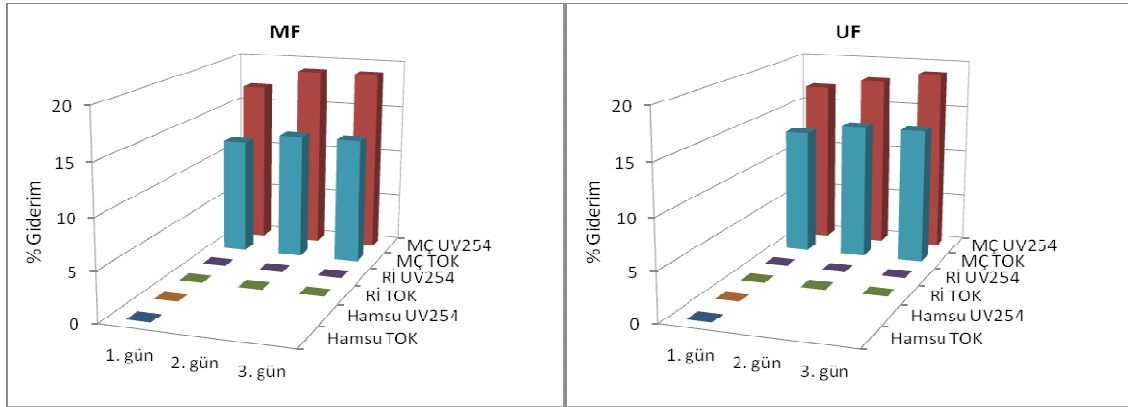


Şekil 4.58. Fe(II)=5,0 mg/l-Mn(II)=1,0 mg/l-HA=1,0 mg/l-FeOx=50,0-MnOx=50,0 mg/l içeren çözeltide MF ve UF membranda ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen TOK ve UV₂₅₄ giderim verimleri

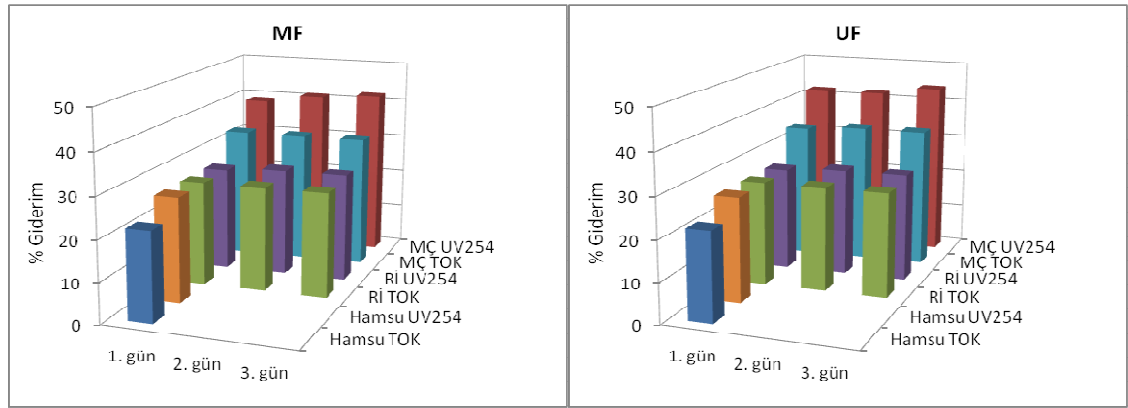


Şekil 4.59. Fe(II)=5,0 mg/l-Mn(II)=1,0 mg/l-HA=7,0 mg/l-FeOx=50,0-MnOx=50,0 mg/l içeren çözeltide MF ve UF membranda ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen TOK ve UV₂₅₄ giderim verimleri

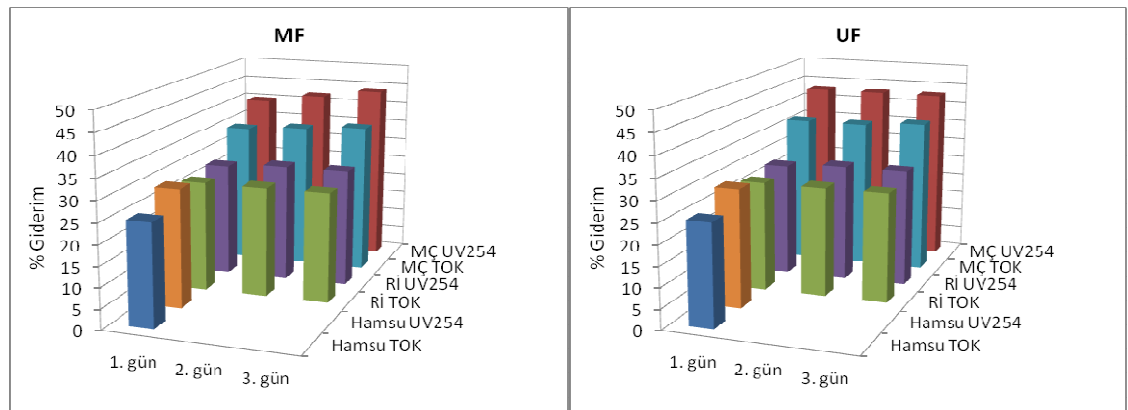
Fe-HA-FeOx kombinasyonunda çözeltilerde MF ve UF membranlar için TOK ve UV₂₅₄ için giderim verimleri benzer bulunmuş olup, TOK giderimi 1 mg/l HA mevcudiyetinde MF ve UF'de ortalama % 60 olarak belirlenmiştir. UV₂₅₄ giderim verimi ise ortalama % 75 olarak belirlenmiştir. 7 mg/l hümik asit mevcudiyeti TOK giderimini % 40'a düşürmüş, UV₂₅₄ giderimi ise ortalama % 49 olarak belirlenmiştir.



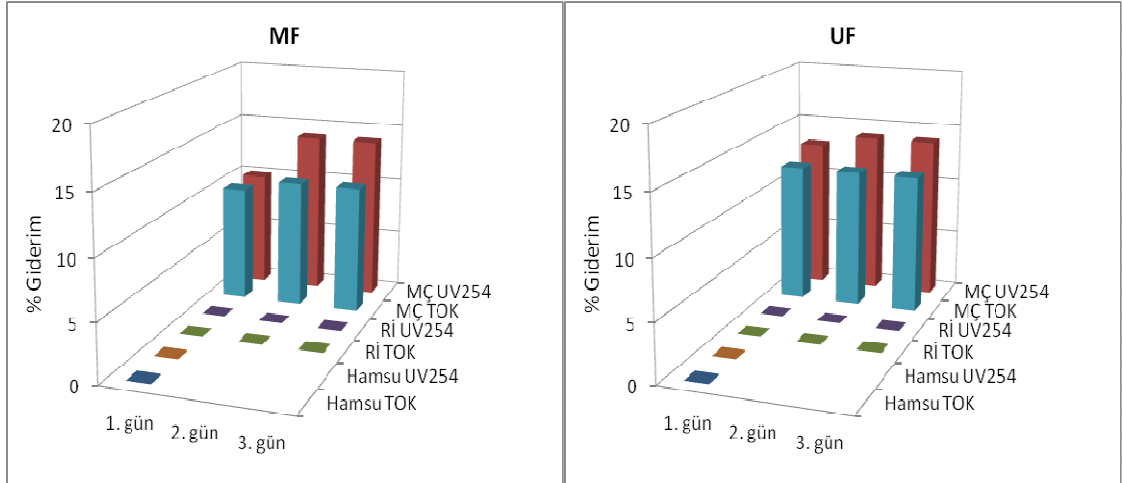
Şekil 4.60. Ömerli hamsuyu ile MF ve UF membranda ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen TOK ve UV₂₅₄ giderim verimleri



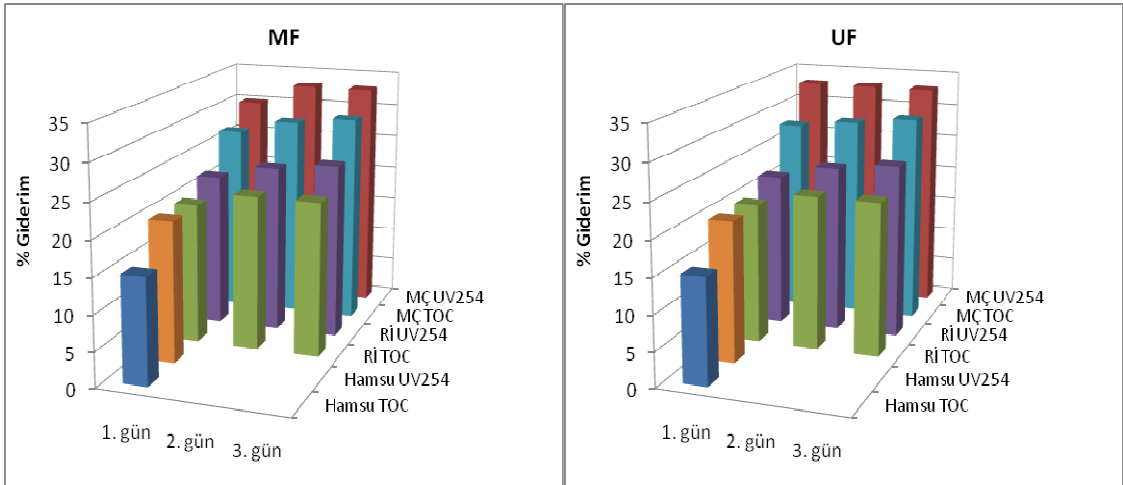
Şekil 4.61. Demir(oks)hidroksit katkısı ile Ömerli doğalsuyunda MF ve UF membranda ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen TOK ve UV₂₅₄ giderim verimleri



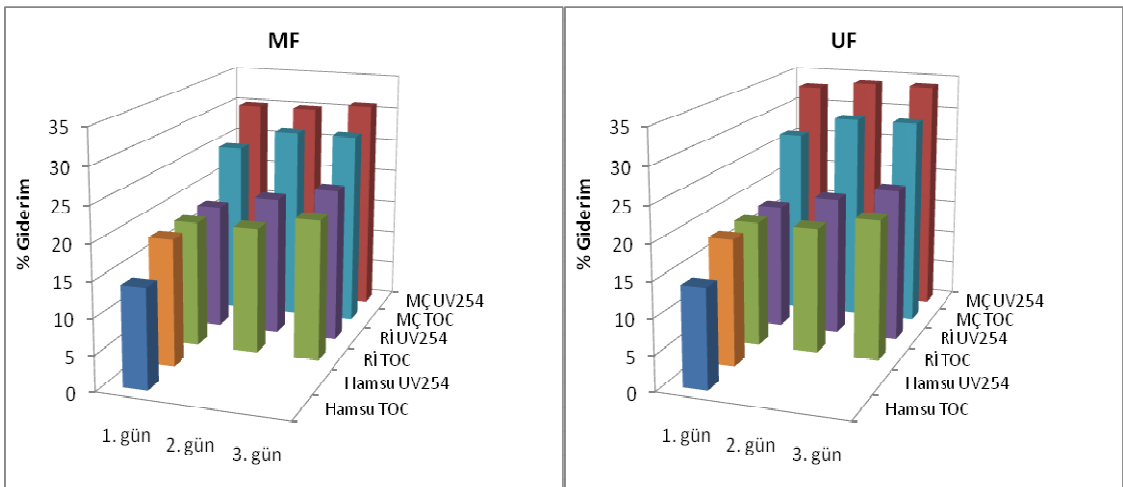
Şekil 4.62. Demir(oks)hidroksit ve mangan(oks)hidroksit katkısı ile Ömerli doğalsuyunda MF ve UF membranda ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen TOK ve UV₂₅₄ giderimi



Şekil 4.63. Danamandıra hamsuyu ile MF ve UF membranda ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen TOK ve UV_{254} giderim verimleri



Şekil 4.64. Demir(oks)hidroksit katkısı ile Danamandıra doğalsuyunda MF ve UF membranda ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen TOK ve UV_{254} giderim verimleri



Şekil 4.65. Demir(oks)hidroksit ve mangan(oks)hidroksit katkısı ile Danamandıra doğalsuyunda MF ve UF membranda ham su, reaktör içi ve membran çıkışta elde edilen TOK ve UV_{254} giderim verimleri

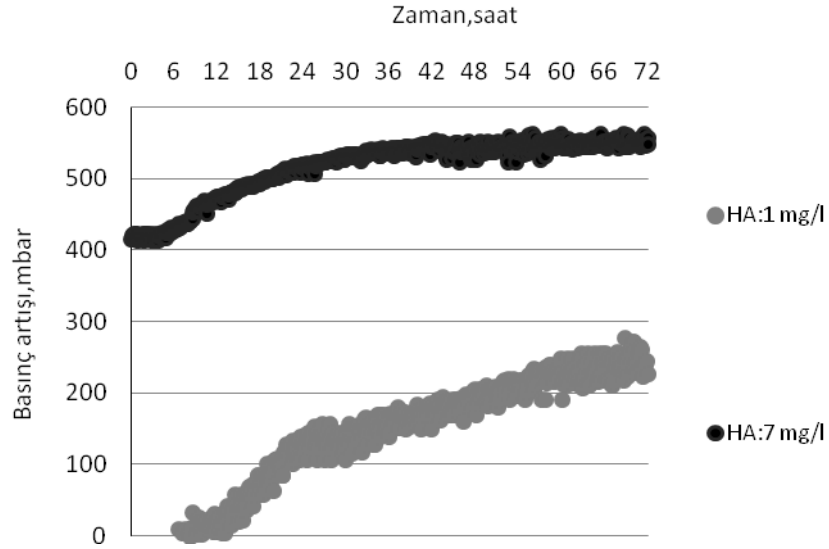
Demir(oksi)hidroksit mevcudiyetinde doğal sularla yürütülen deneylerde ise sentetik sularla elde edilen verimler kadar yüksek verimler elde edilememiştir. MF ve UF membranları çıkışında elde edilen TOK ve UV_{254} giderim verimleri paralel bulunmuştur. Ömerli ham suyu ile yürütülen çalışmalarda MF ve UF membranlar için sırasıyla, ortalama % 13 TOK, % 18 UV_{254} ve % 14 TOK ve % 18 UV_{254} giderim verimi elde edilebilmiştir. Demir(oksi)hidroksit mevcudiyeti MF membranda, membran çıkışta % 33 TOK, % 41 UV_{254} , UF membranda % 35 TOK, % 43 UV_{254} giderim verimi sağlamıştır. Doğal sularda da mangan(oksi)hidroksit mevcudiyetinin olumlu bir etkisinden bahsedilememektedir. Danamandıra hamsuyu ile yürütülen çalışmalarda elde edilen MF ve UF membran çıkış TOK giderim verimleri sırasıyla ortalama % 11 ve 12 , UV_{254} giderim verimleri ise % 14 olarak gerçekleşmiştir. Demir(oksi)hidroksit mevcudiyeti giderim verimini TOK için % 30'lara, UV_{254} için ise % 35'lere yükseltmiştir.

Doğal sulardaki organik maddelerin çeşitli biyojeokimyasal süreçler sonucu meydana gelmeleri dolayısıyla, deneysel çalışmalarda kullanılan sentetik hümik asit çözeltileri ile elde edilenden farklı sonuçlar elde edilmesi olağandır. Çalışmada kullanılan Aldrich hümik asidin, aromatikliğin bir göstergesi olarak 254 nanometrede elde edilen adsorbans ölçümünün, çözünmüş organik karbon değerine oranı olarak verilen SUVA değeri oldukça yüksektir.

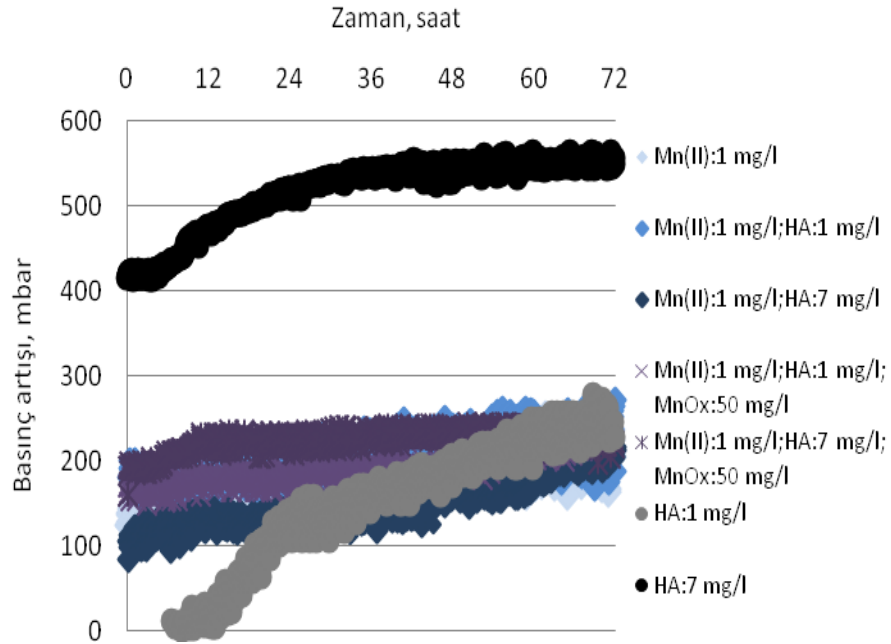
Demir (oksi)hidroksitlerin aromatik karakterdeki organik maddelere olan eğiliminin yüksek olduğu bilindiğinden, sentetik sularla elde edilen yüksek TOK ve UV_{254} giderim verimleri, çalışmada hümik asit içeren sentetik çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan Aldrich hümik asidin yüksek SUVA değeri ile açıklanabilecektir. Aldrich hümik asit SUVA değeri literatürde $6-9 \text{ m}^{-1} \text{ mg L}^{-1}$ olarak verilmiştir. Doğal sularla yürütülen deneylerde kullanılan Ömerli Barajı ve özellikle Danamandıra su alma yapısından alınan örneklerde belirlenen SUVA değerleri ise sentetik çözeltiye göre düşüktür.

4.2.4. MF Deneylerinde Elde Edilen Basınç Değişimleri

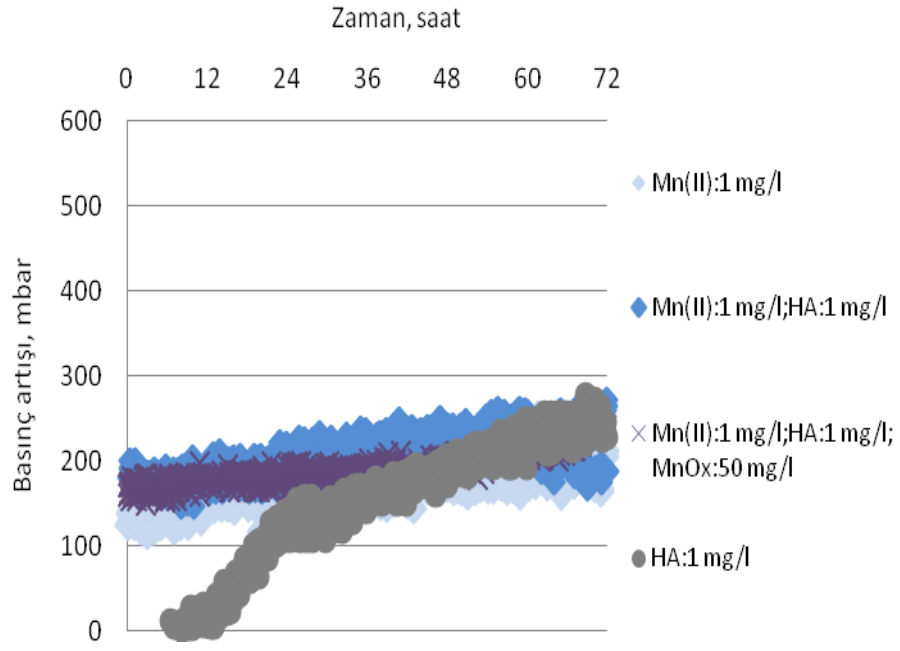
Membran deneylerinde kaydedilen basınç değişimlerinin, çeşitli kombinasyonlar için MF ve UF membranların kendi içinde ve birbirleriyle karşılaştırmalı olarak gösterildiği grafikler aşağıda verilmektedir.



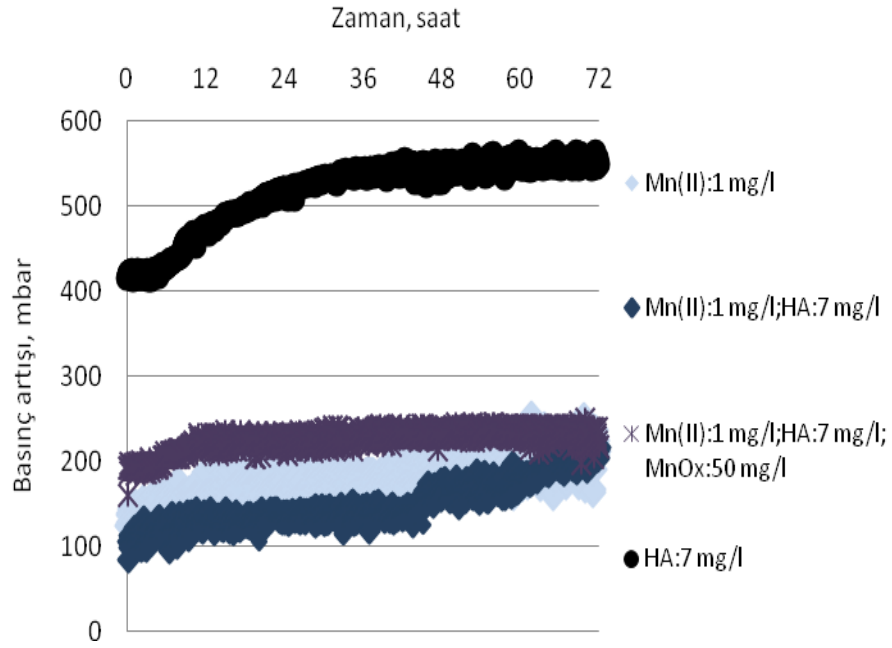
Şekil 4.66. MF deneylerinde 1 ve 7 mg/l HA içeren sentetik çözeltilerle elde edilen basınç değişimlerinin karşılaştırılması



Şekil 4.67. MF deneylerinde 1 mg/L Mn(II); 1 ve 7 mg/L hümk asit ve 50 mg/L mangan(oks)hidroksit kombinasyonları ile hazırlanan sentetik çözeltilerle elde edilen basınç değişimlerinin karşılaştırılması



Şekil 4.68. MF deneylerinde MnOx'in 1 mg/L hümkik asit mevcudiyetinde basınç değişimine etkisi

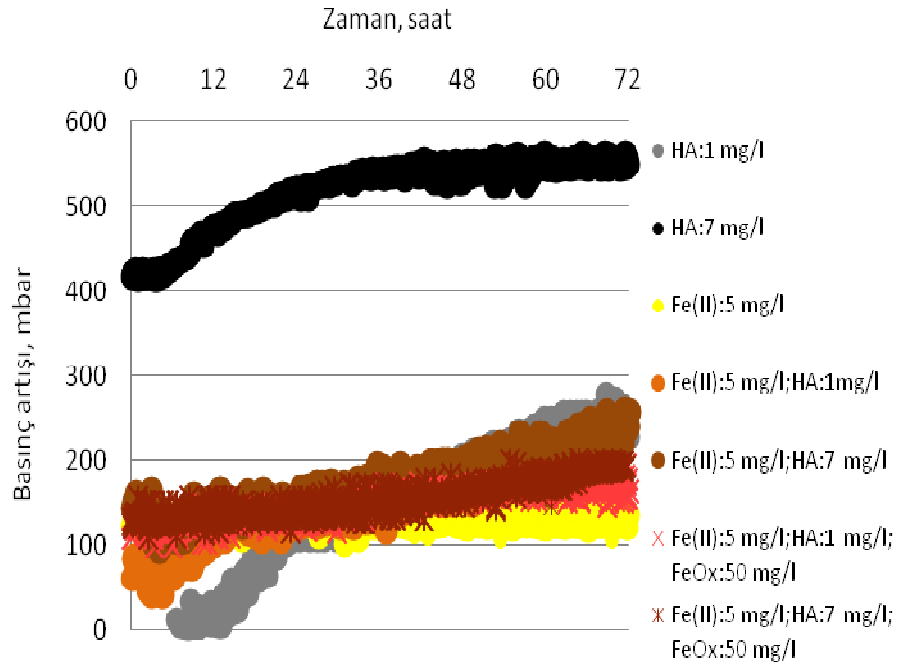


Şekil 4.69. MF deneylerinde MnOx'in 7,0 mg/L hümkik asit mevcudiyetinde basınç değişimine etkisi

Yukarıdaki şekiller incelendiğinde, mangan ile birlikte 1 mg/l hümkik asidin bulunduğu çözeltilerle yapılan deneylerde, tek başına hümkik asit içeren çözelti ile yapılan deneyde

elde edilene yakın basınç artışları elde edilmiştir. Mangan oksitlerin bulunduğu çözeltilerde ise hümik asidin mangan oksit üzerinde kısmen tutunması sebebiyle daha az basınç artışları elde edilmiştir. Manganoksitlerin olduğu çözeltilerle yürütülen deneylerde mangan oksitlerin basınç artışında az da olsa meydana getirdiği azalma görülebilmektedir (Şekil 4.68 ve Şekil 4.69).

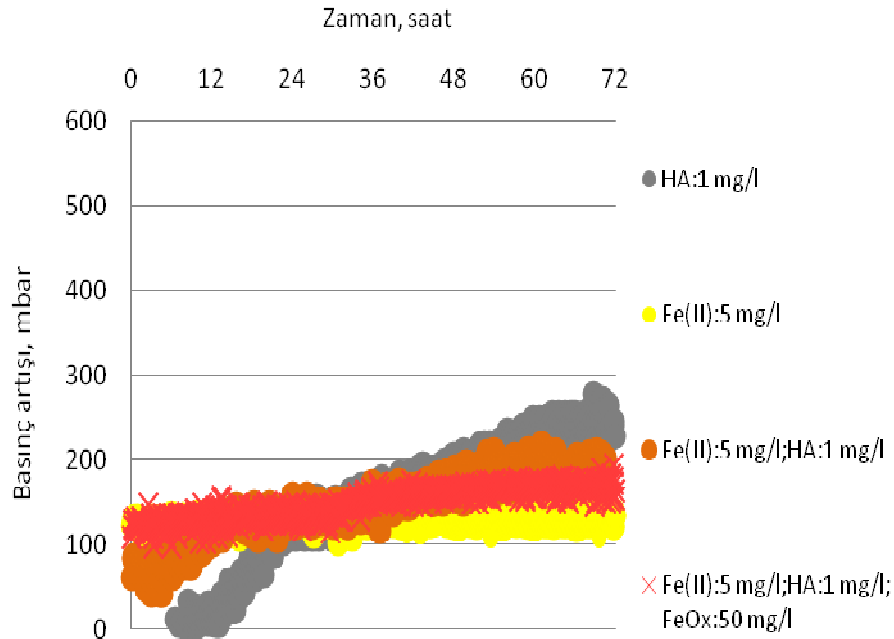
Hümik asit moleküllerinin eksi yüklü olduğu bilinmektedir. Manganoksitler, çalışmanın yürütüldüğü pH'ta *point of zero charge*'ın üzerinde olduğundan yine eksi yüklü olacaktır. Bu sebeple hümik asit konsantrasyonunun yüksek olduğu 7 mg/l konsantrasyonu için, mangan oksit üzerinde tutulma, 1 mg/l'lik hümik asit konsantrasyonunda elde edilen tutulmadan daha azdır ve bu durum basınç artışını yukarıdaki şekillerde görüldüğü gibi etkilemiştir.



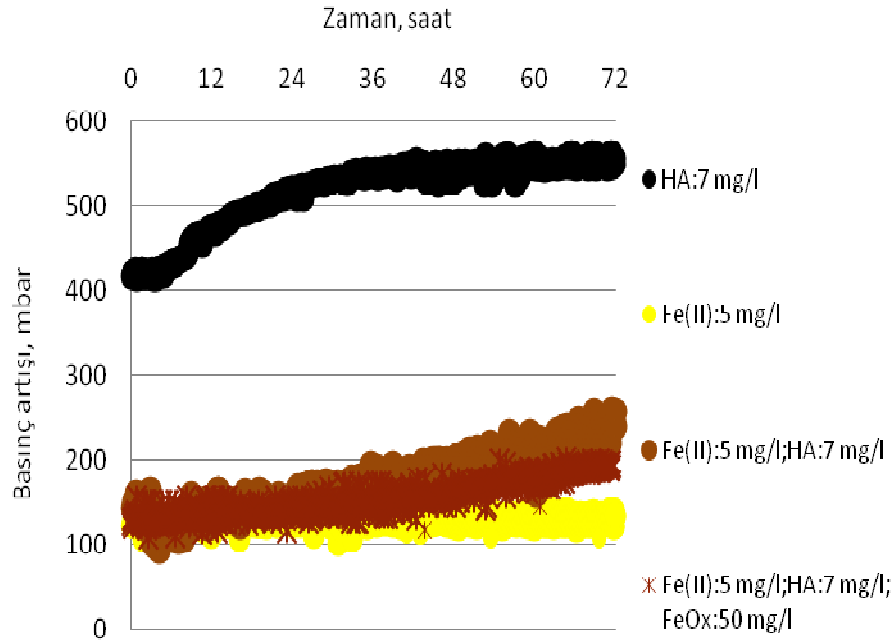
Şekil 4.70. MF deneylerinde Fe(II) içeren sentetik çözeltilerle elde edilen basınç değişimlerinin karşılaştırılması

Çeşitli demir, hümik asit ve demiroksit kombinasyonlarında yürütülen çalışma sonuçlarını gösteren yukarıdaki şekiller incelendiğinde demiroksitlerin basınç artışında azalma sağladığı görülmektedir. Çalışmanın yürütüldüğü pH'ta *point of zero charge*'ın üzerinde olan demiroksit partiküllerinin, negatif yüklü hümik asit moleküllerini

üzerinde tutarak yumaklaşma sağladığı ve membrandan geçen küçük partikül miktarını azaltarak bu etkiye sebep olduğu tahmin edilmektedir.



Şekil 4.71. MF deneylerinde FeOx'in düşük HA konsantrasyonunda basınç değişimine etkisi

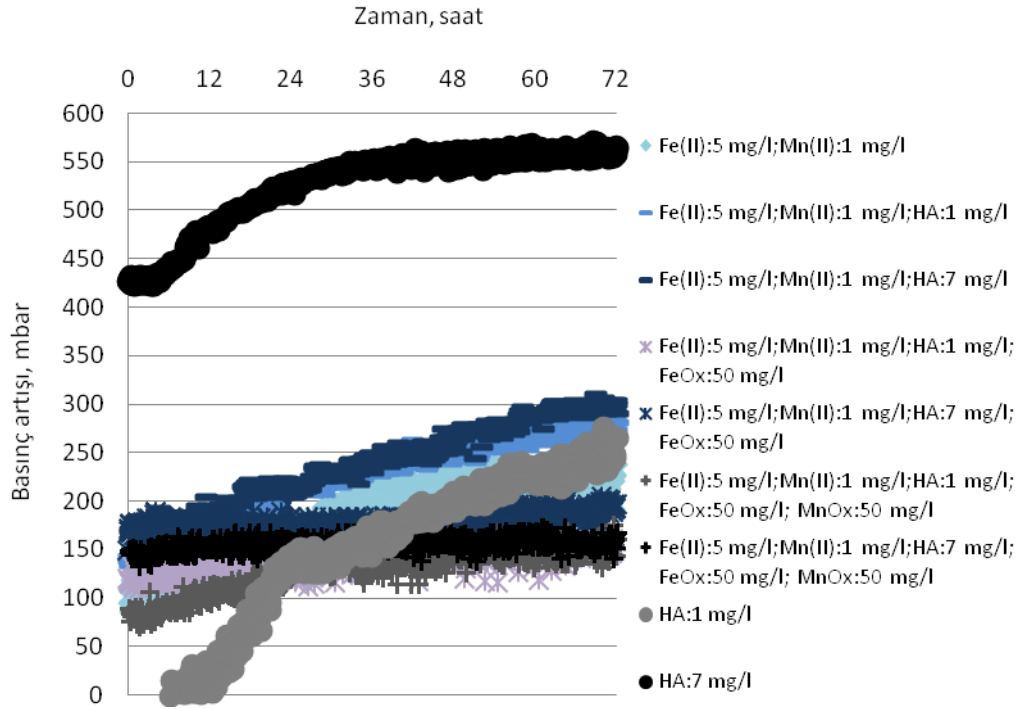


Şekil 4.72. MF deneylerinde FeOx'in yüksek HA konsantrasyonunda basınç değişimine etkisi

Son iki şekil incelendiğinde, hümik asit konsantrasyonundaki artışın basınç artışına önemli oranda olumsuz bir etkiye bulunmadığı göze çarpmaktadır. Düşük ve yüksek

hümik asit konsantrasyonlarının uygulandığı deneylerin her ikisinde de basınç artışında önemli oranda azalma elde edilmiştir.

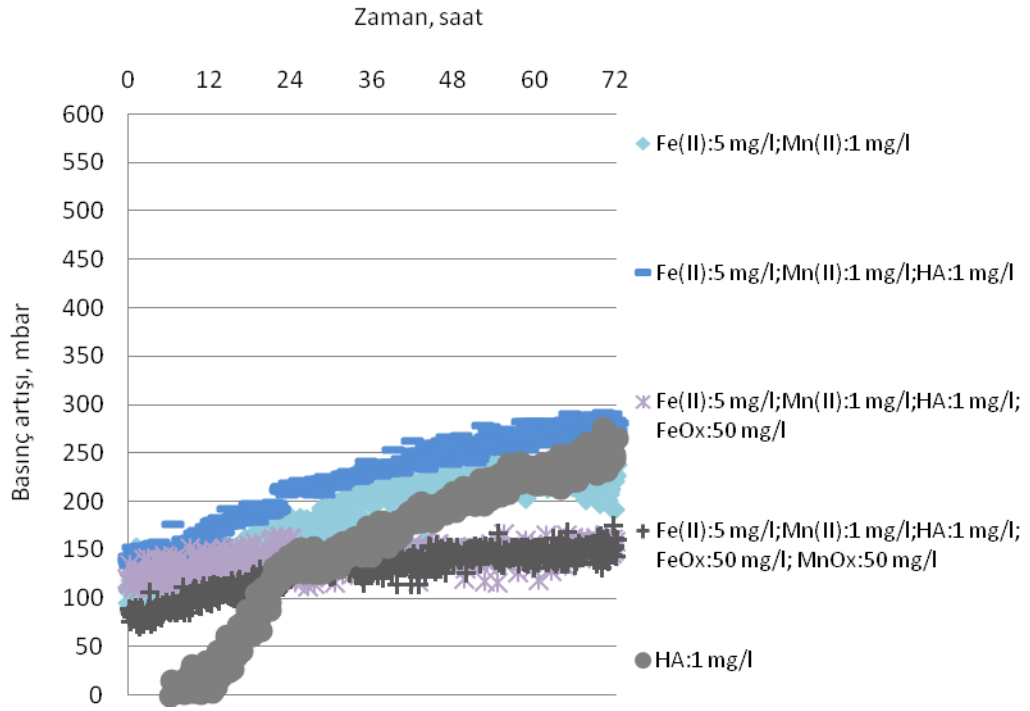
Aşağıdaki şekillerde demir, mangan, hümik asit ve demir ve mangan oksitlerin birlikte bulunduğu çözeltilerle yürütülen deneylerde elde edilen basınç değişimleri verilmektedir.



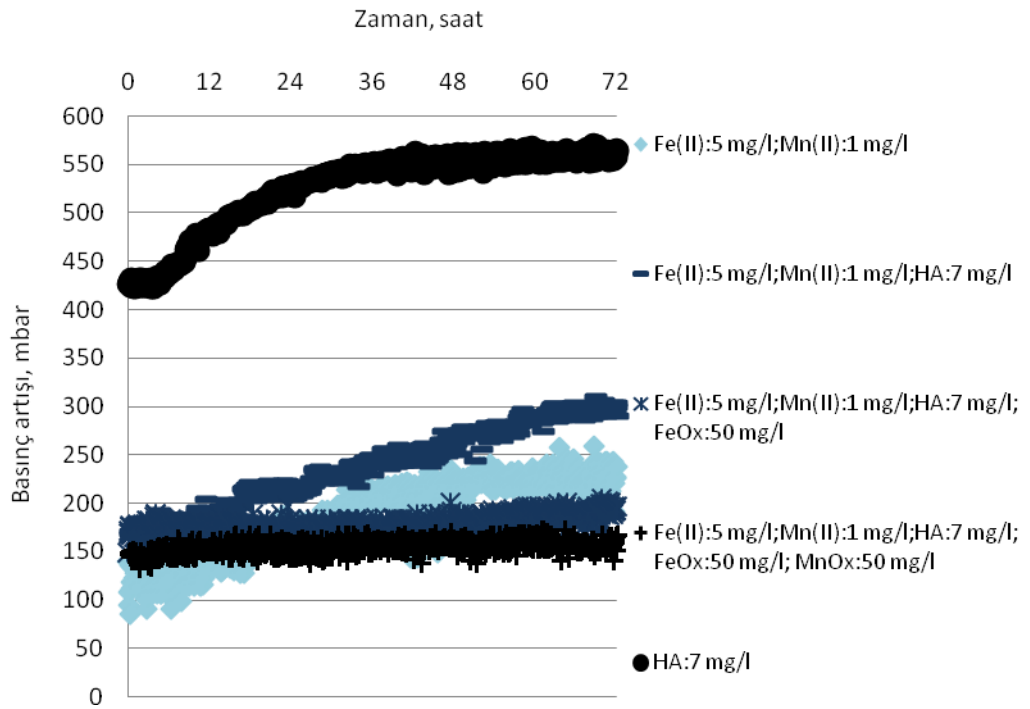
Şekil 4.73. MF deneylerinde Fe(II) ve Mn(II)'yi birlikte içeren sentetik çözeltilerle elde edilen basınç değişimlerinin karşılaştırılması

Fe(II)-Mn(II)-HA ve demir ve manganoksitlerin birlikte bulunduğu sentetik çözeltilerle yürütülen çalışmalarda, demir (oksi)hidroksitler Fe(II)-HA içeren sentetik çözeltilerle yürütülen çalışmalarda olduğu gibi basınç artışında önemli azalmalar meydana getirmiştir.

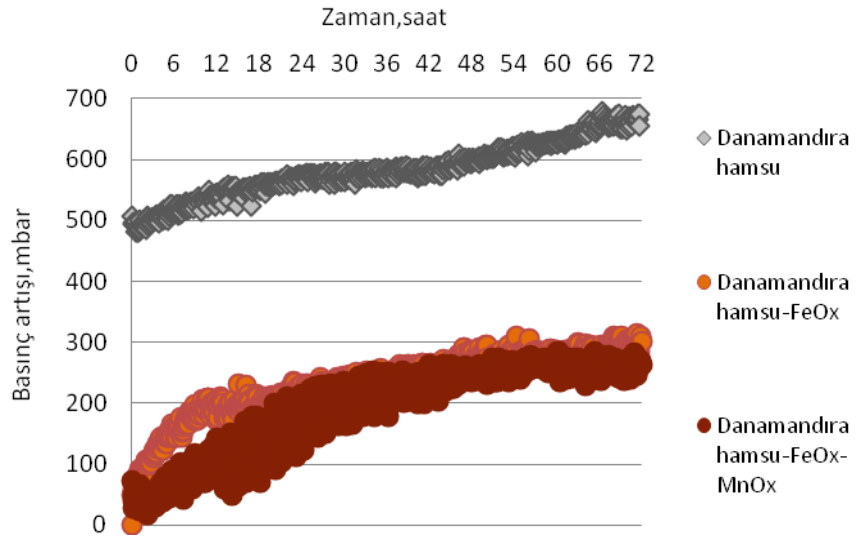
Şekil 4.76 ve 4.77 ile Ömerli Barajı ve Danamandıra su alma yapısından alınan örneklerle yürütülen çalışmalarda ölçülen basınçlarla oluşturulan basınç değişim grafikleri verilmektedir.



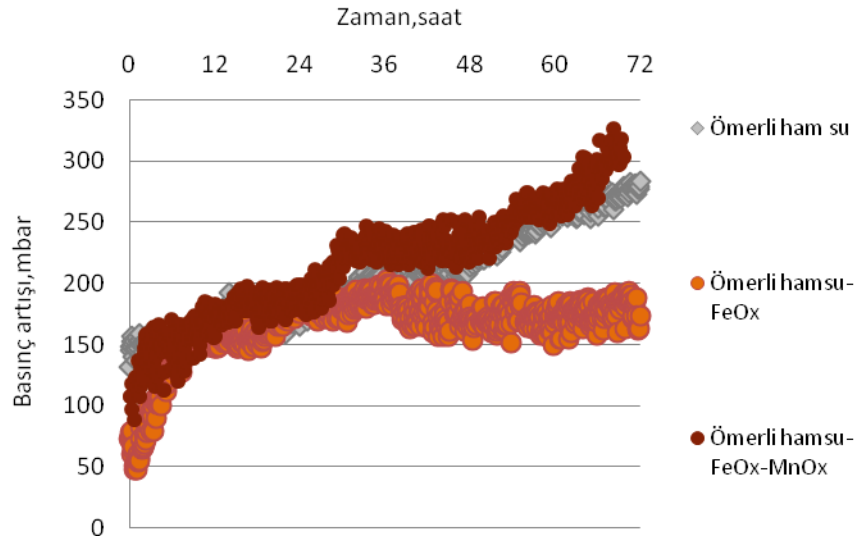
Şekil 4.74. MF deneylerinde Fe(II) ve Mn(II)'yi birlikte içeren çözeltilerde FeOx'ın düşük HA konsantrasyonunda basınç değişimine etkisi



Şekil 4.75. MF deneylerinde Fe(II) ve Mn(II)'yi birlikte içeren çözeltilerde FeOx'ın yüksek HA konsantrasyonunda basınç değişimine etkisi



Şekil 4.76. Danamandıra köyü yeraltısuyundan alınan örneklerle yürütülen MF deneylerinde elde edilen basınç değişimleri



Şekil 4.77. Ömerli Barajı yüzeysel suyundan alınan örneklerle yürütülen MF deneylerinde elde edilen basınç değişimleri

Danamandıra yeraltı suyundan alınan örneklerle yürütülen deneylerde elde edilen sonuçlar incelendiğinde (Şekil 4.76), demiroksitlerin basınç artışında önemli bir azalmaya sebep olduğu göze çarpmaktadır. Danamandıra yeraltı suyu yüksek mangan içeriğine sahiptir ve SUVA değeri Ömerli yüzeysel suyuna göre nispeten düşüktür. Bu sebeple, Danamandıra yeraltı suyu ile yürütülen deneylerde, demir oksitlerin

fonksiyonunun daha çok manganın adsorpsiyonu/yüzeyde oksidasyonu şeklinde olması muhtemeldir.

Şekil 4.76 incelendiğinde, demir oksite ek olarak mangan oksitin bulunduğu çözelti ile yürütülen deneyde (●), manganoksitin demir oksitin etkisinde azalma meydana getirdiği görülmektedir.

Ömerli Barajı yüzeysel suyu ile yürütülen deneylerde Danamandıra yeraltısuyu ile elde edilen basınç artışından daha az basınç artışları gözlenmiştir. Danamandıra yeraltı suyu yüksek mangan içeriği ve nispeten düşük SUVA değeri ile karakterize edilmiştir. Ömerli Barajı'ndan alınan örnekler karakterize edildiğinde ise, Ömerli Barajı'nın düşük mangan konsantrasyonu ve nispeten yüksek SUVA değerine sahip olduğu görülmüştür. Ömerli Barajı'ndan alınan örneklerle yürütülen deneylerin sonuçlarını gösteren Şekil 4.77 incelendiğinde demiroksitlerin basınç artışına gösterdiği olumlu etki göze çarpmaktadır. Fakat manganoksit mevcudiyeti, demiroksitin etkisinde, Danamandıra örnekleri ile yürütülen deneylere oranla azalmaya neden olmuş, hatta ham su ile elde edilene yakın basınç artışı meydana getirmiştir.

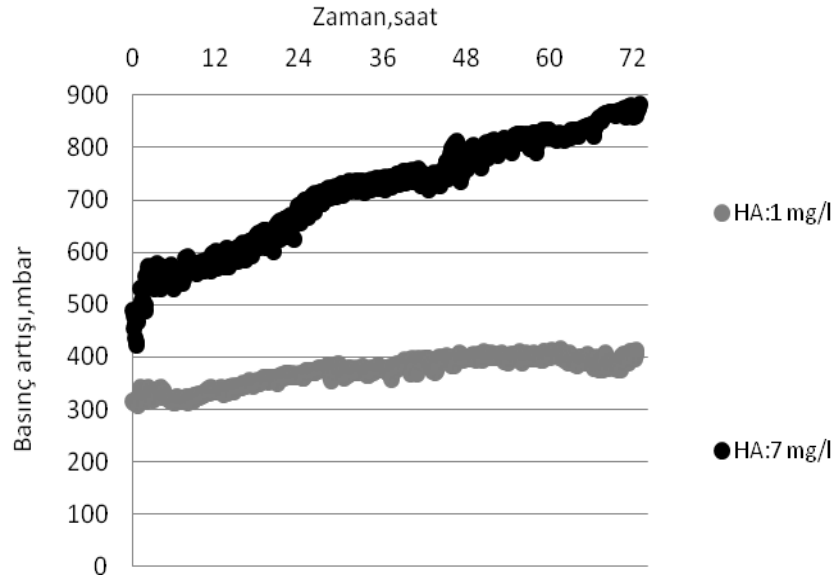
4.2.5. UF Deneylerinde Elde Edilen Basınç Değişimleri

Genel olarak ultrafiltrasyon membranla yürütülen deneyler incelendiğinde, mikrofiltrasyon membrana göre daha yüksek basınç artışları ile karşılaşılmaktadır. Ultrafiltrasyon membran boşluk büyüklüğünün mikrofiltrasyon membran boşluk büyüklüğünden daha küçük olması, membran porlarının tıkanmaya yatkınlığını artırmaktadır.

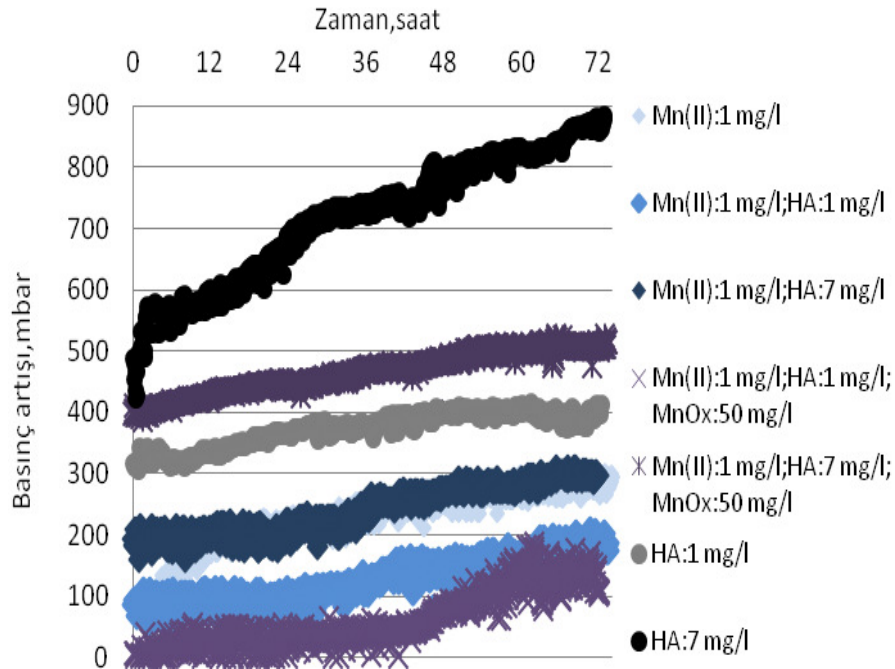
Şekil 4.78 incelendiğinde, UF ile 1 mg/l HA içeren sentetik çözeltide üç günün sonunda 410 mbar civarında basınç artışı olmuşken, 7 mg/l HA içeren sentetik çözelti ile üç günün sonunda 900 mbara varan basınç artışları söz konusudur.

Ultrafiltrasyon membranla yürütülen çalışmalarda, hümik asit konsantrasyonunun yüksek olduğu çözeltilerle, demir oksitlerle oluşan yumakların membrandan geçerken, ultrafiltrasyon membran porlarını kısmen tıkaması sebebiyle daha yüksek basınç artışları elde edilmiştir. Özellikle Fe5HA7 konsantrasyonunda MF'da elde edilen basınç

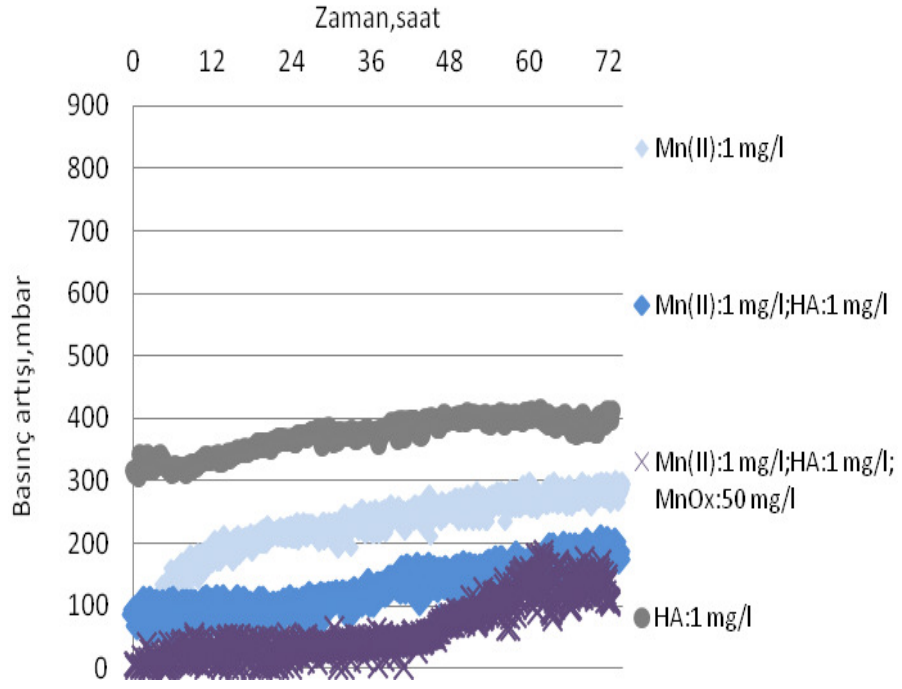
artışıyla karşılaştırıldığında basınç artışı oldukça yüksek olmuştur. Bu durumun, demir-hümik asit kompleksleri oluşmasına bağlı olarak, oluşan komplekslerin, UF membranda MF membrandan daha fazla tutulmasından kaynaklandığı tahmin edilmektedir.



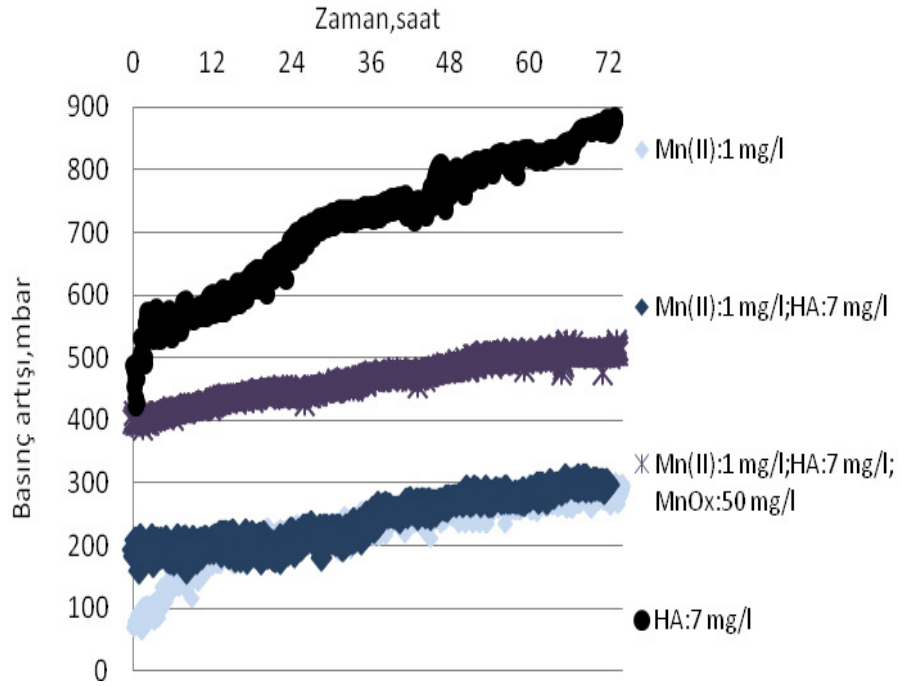
Şekil 4.78. UF deneylerinde 1 ve 7 mg/l HA içeren sentetik çözeltilerle elde edilen basınç değişimlerinin karşılaştırılması



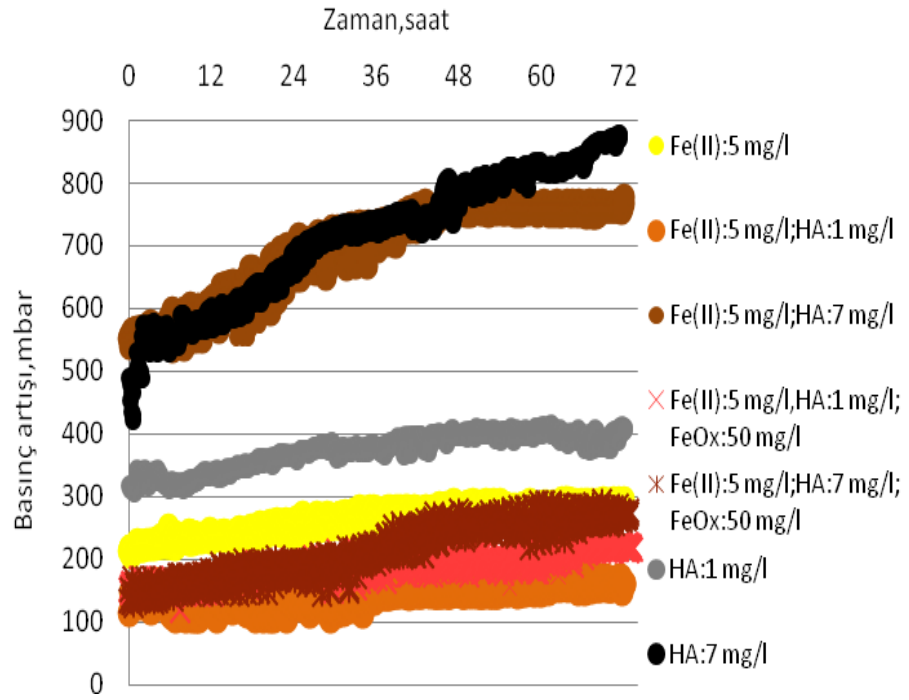
Şekil 4.79. UF deneylerinde Mn(II) içeren sentetik çözeltilerle elde edilen basınç değişimlerinin karşılaştırılması



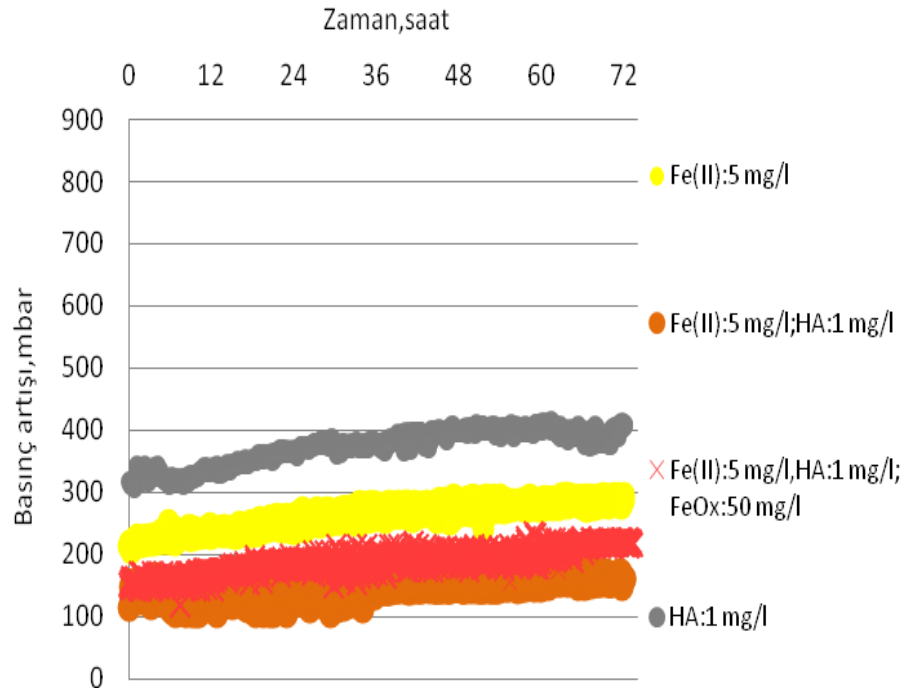
Şekil 4.80. UF deneylerinde Mn(II) içeren çözeltilerde MnOx'ın düşük HA konsantrasyonunda basınç değişimine etkisi



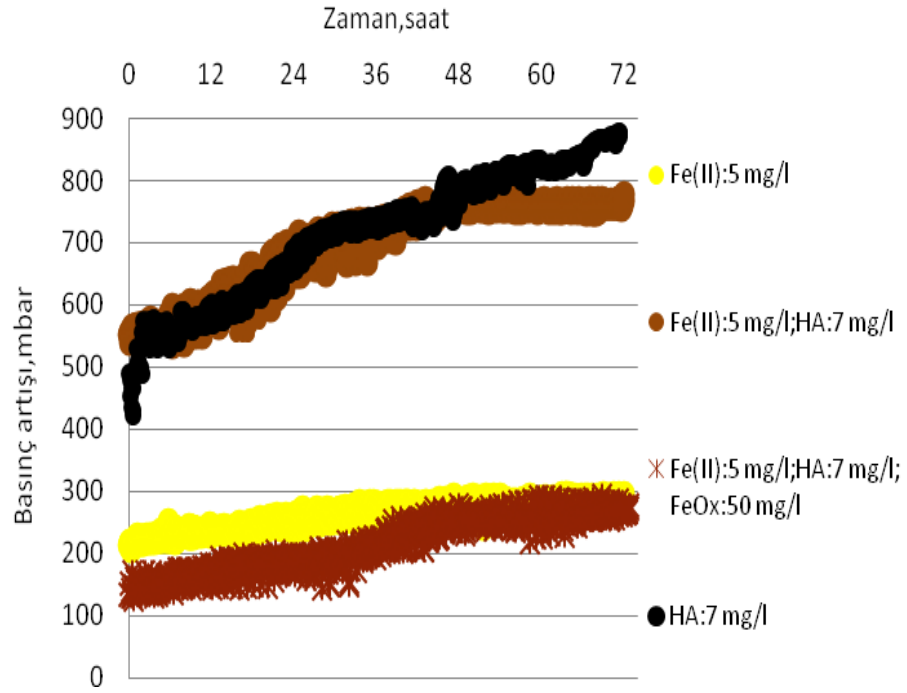
Şekil 4.81. UF deneylerinde Mn(II) içeren çözeltilerde MnOx'ın yüksek HA konsantrasyonunda basınç değişimine etkisi



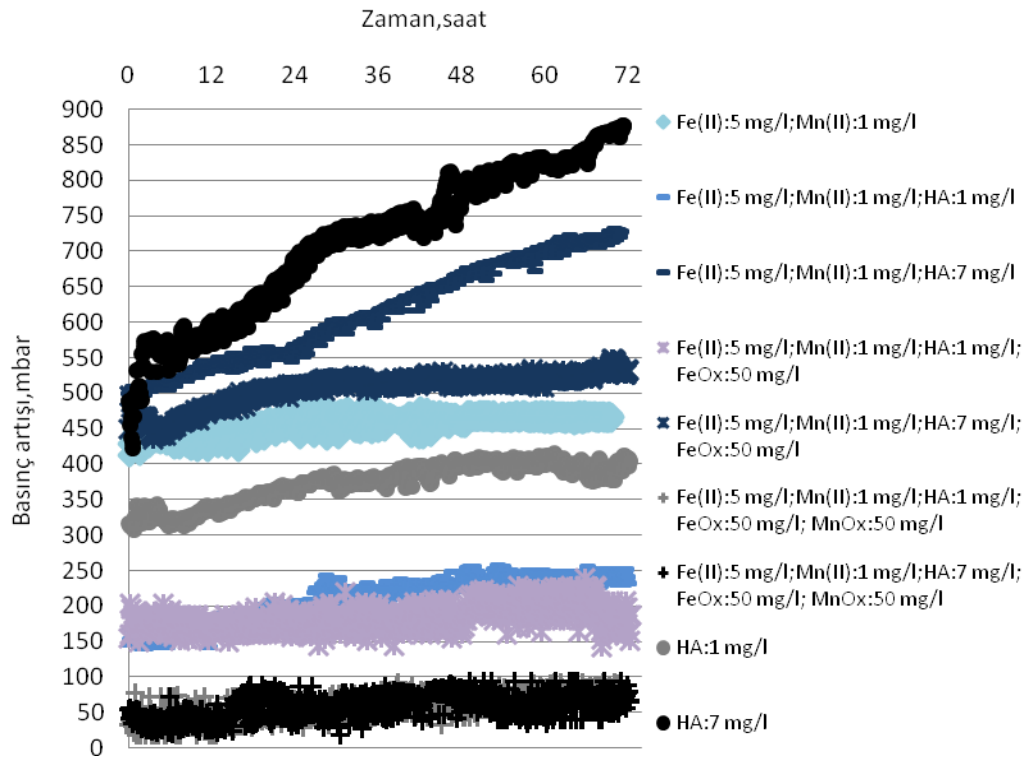
Şekil 4.82. UF deneylerinde Fe(II) içeren sentetik çözeltilerle elde edilen basınç değişimlerinin karşılaştırılması



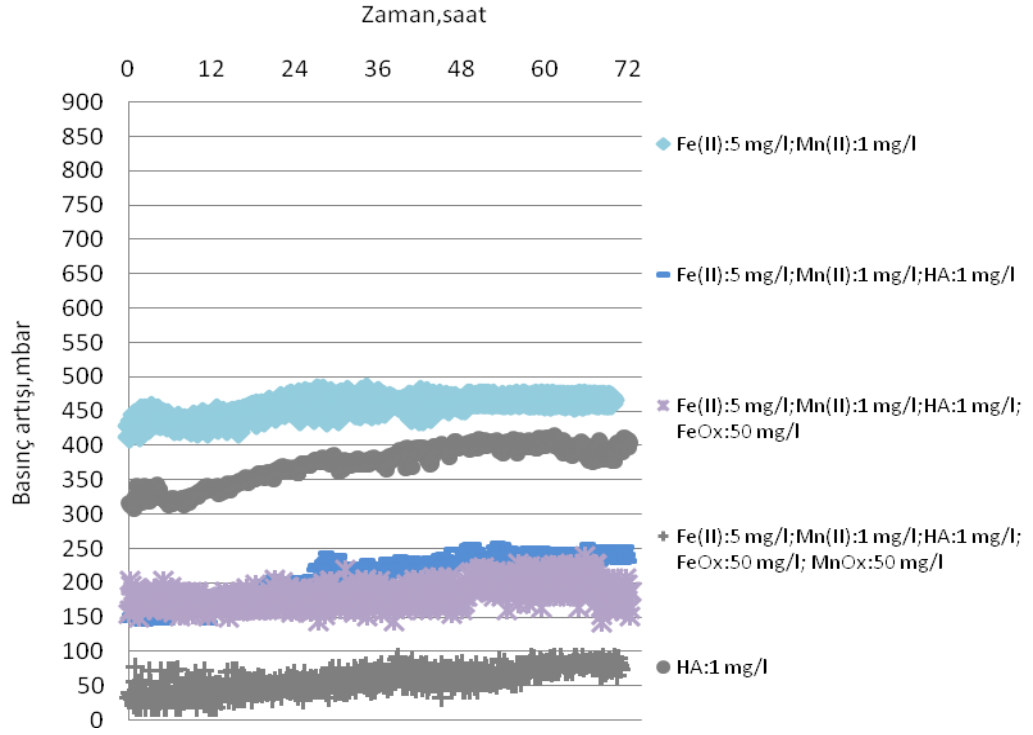
Şekil 4.83. UF deneylerinde Fe(II) içeren çözeltilerde FeOx'in düşük HA konsantrasyonunda basınç değişimine etkisi



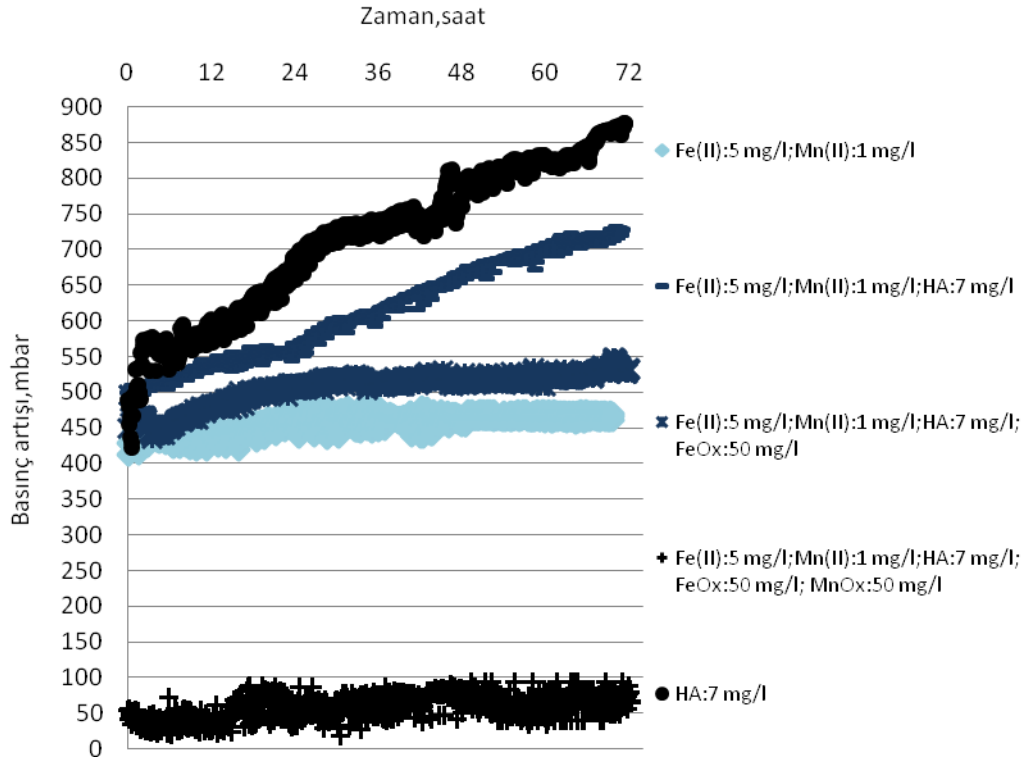
Şekil 4.84. UF deneylerinde Fe(II) içeren çözeltilerde FeOx'ın yüksek HA konsantrasyonunda basınç değişimine etkisi



Şekil 4.85. UF deneylerinde Fe(II) ve Mn(II)'yi birlikte içeren sentetik çözeltilerle elde edilen basınç değişimlerinin karşılaştırılması



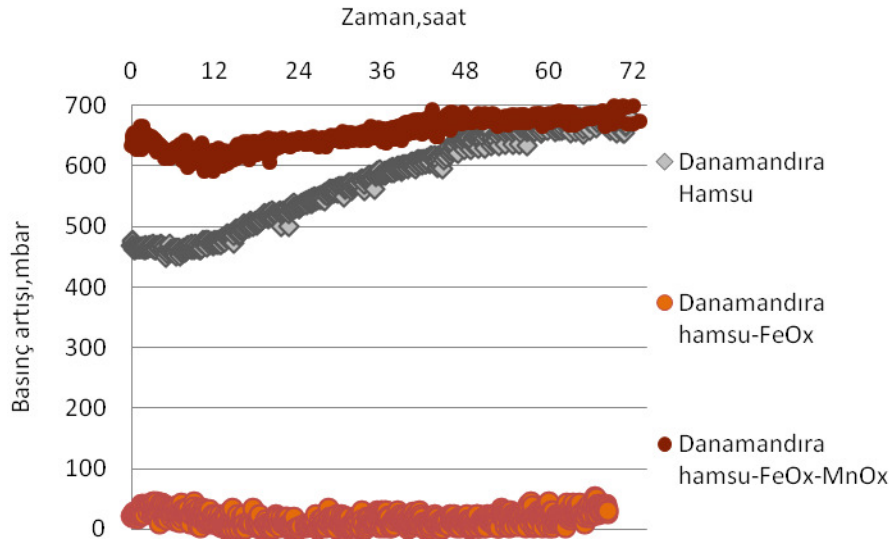
Şekil 4.86. UF deneylerinde Fe(II) ve Mn(II)'yi birlikte içeren sentetik çözeltilerde FeOx'ın düşük HA konsantrasyonunda basınç değişimine etkisi



Şekil 4.87. UF deneylerinde Fe(II) ve Mn(II)'yi birlikte içeren sentetik çözeltilerde FeOx'ın yüksek HA konsantrasyonunda basınç değişimine etkisi

Ultrafiltrasyon membranda Danamandıra yeraltı suyu örnekleri ile yürütülen çalışma sonuçları incelendiğinde, demir oksitlerin basınçta oldukça önemli bir azalmaya neden

olduğu, demir oksitlerle birlikte manganoksitlerin bulunması durumunda ise, basınç artışının ham su ile elde edilen basınçla benzer olduğu görülmektedir.



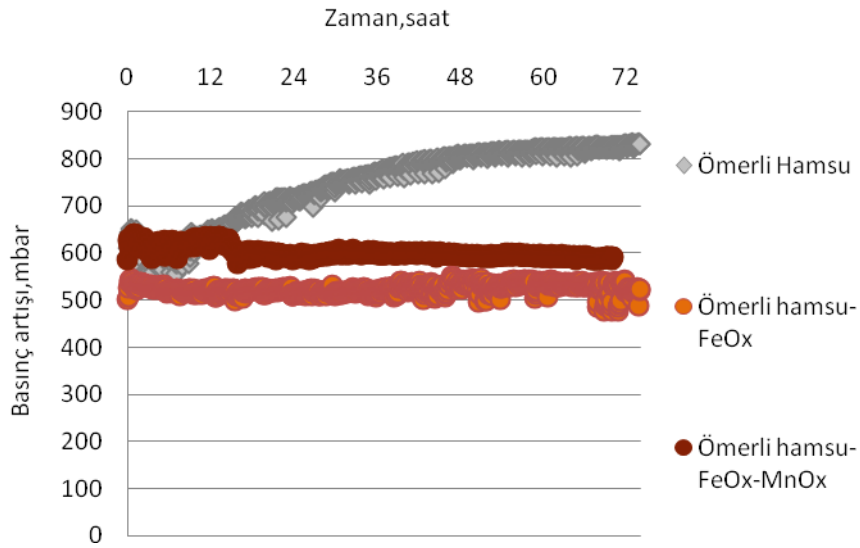
Şekil 4.88. Danamandıra köyü yeraltı suyundan alınan örneklerle yürütülen UF deneylerinde elde edilen basınç değişimleri

Ömerli Barajı'ndan alınan örneklerle yürütülen çalışmalarda, basınç artışındaki azalma, Danamandıra yeraltı suyu ile elde edilen basınç artışındaki azalma kadar olmamış, fakat yine de bir miktar başarı sağlanmıştır. Demir(oksi)hidroksitlerin UF membranda basınç artışına olumlu etkisi daha fazla meydana gelmiş ve neredeyse atmosfer basıncına yakın vakum basıncında kalmayı sağlamıştır.

Daha önce de bahsedildiği gibi, Danamandıra yeraltı suyundaki yüksek mangan içeriği, demir oksitler tarafından adsorbe/yüzeyde okside edilerek tutulmuş, nispeten yüksek SUVA değerine sahip Ömerli Barajı suyunda ise, doğal organik madde miktarının daha fazla olması sebebiyle aynı başarı elde edilememiştir.

Sentetik hümik asitle yürütülen çalışmalarda daha başarılı sonuçlar elde edilmesinin sebebinin, sentetik hümik asidin aromatik içeriğinin doğal sulara göre çok daha yüksek olmasından ve demiroksitlerin bu aromatik kısma eğiliminin fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu çalışmada doğal su örnekleri ile yürütülen çalışmalarda, demir oksitlerin etkisi, yüksek mangan içeriğini adsorbe/yüzeyde okside ederek tutması ve mangandan meydana gelebilecek kirlenmeyi azaltması şeklinde meydana gelmiştir. Doğal su örneklerindeki doğal organik madde kısmının

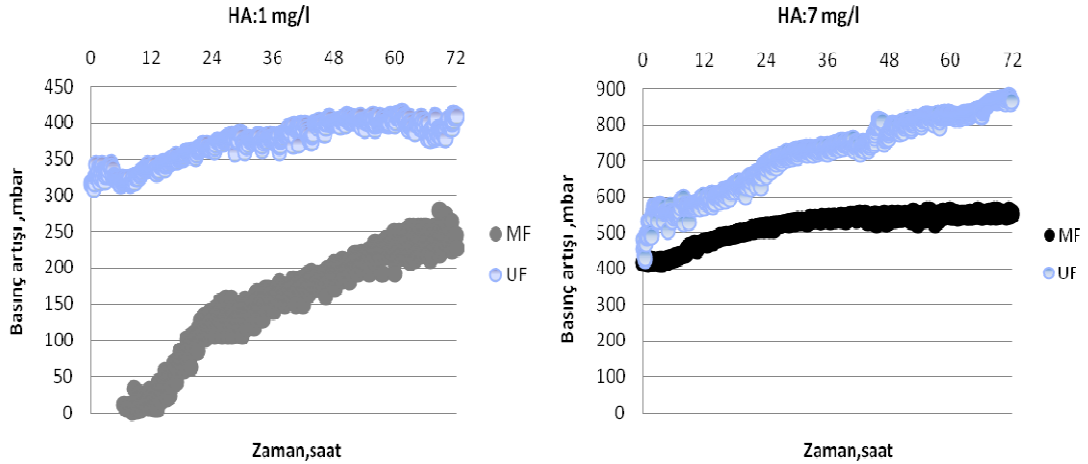
tutulmasında ise nispeten başarılı olunmuş, fakat yine de sentetik çözeltilerle yürütülen deneyler kadar başarı elde edilememiştir.



Şekil 4.89. Ömerli Barajından alınan örneklerle yürütülen UF deneylerinde elde edilen basınç değişimleri

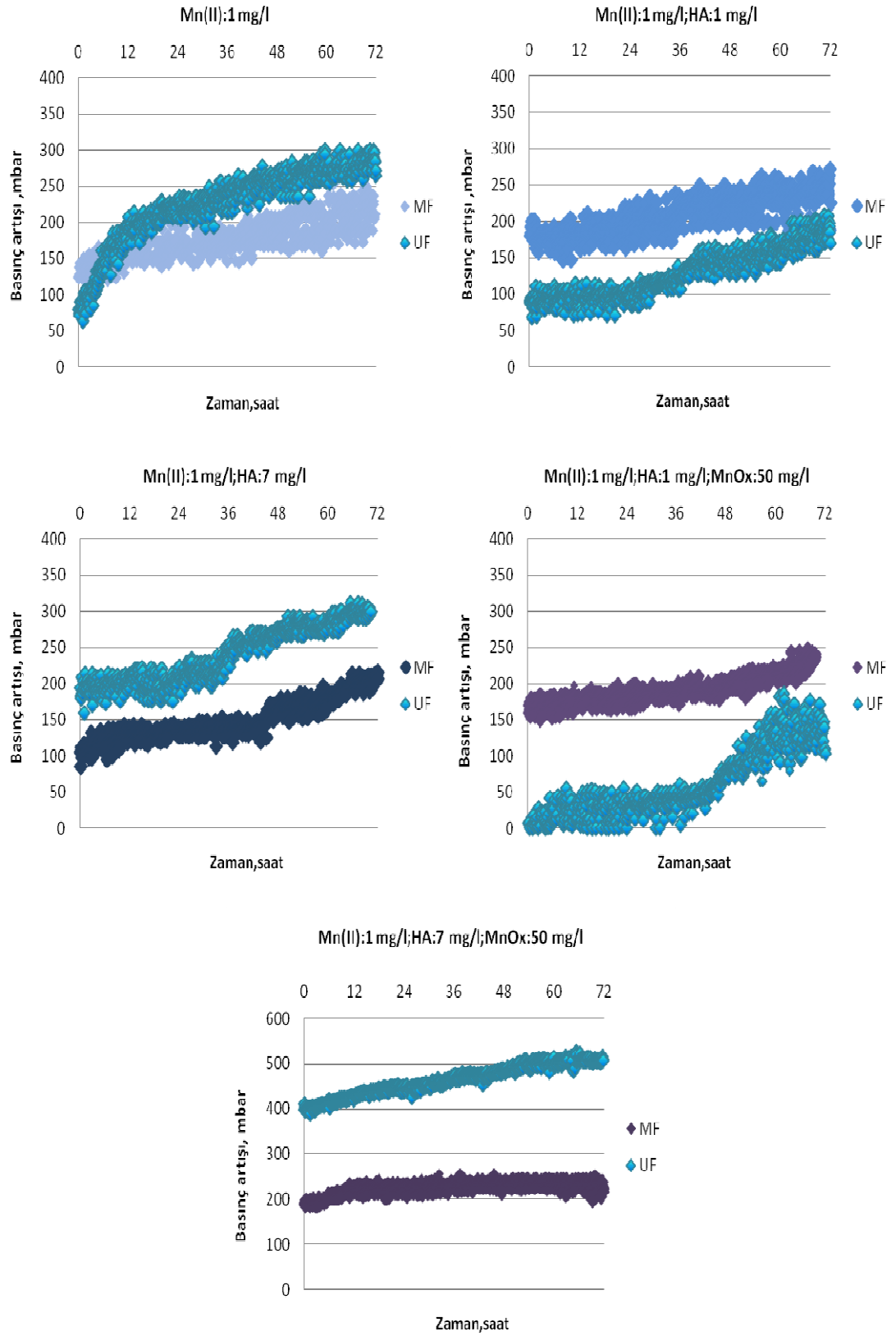
4.2.6. MF ve UF Membranların Basınç Değişimlerinin Karşılaştırılması

Aşağıda UF ve MF membranla elde edilen basınç değişimlerinin karşılaştırılması verilmektedir.



Şekil 4.90. HA içeren sentetik çözeltilerle yürütülen membran deneylerinde MF ve UF membranda elde edilen basınç değişimlerinin karşılaştırılması

Şekil 4.90 incelendiğinde, her iki hümik asit konsantrasyonunda da UF membranda meydana gelen basınç artışı MF membrana göre daha fazla olmuştur.



Şekil 4.91. Mn(II) içeren sentetik çözeltilerle yürütülen membran deneylerinde elde edilen basınç değişimlerinin karşılaştırılması

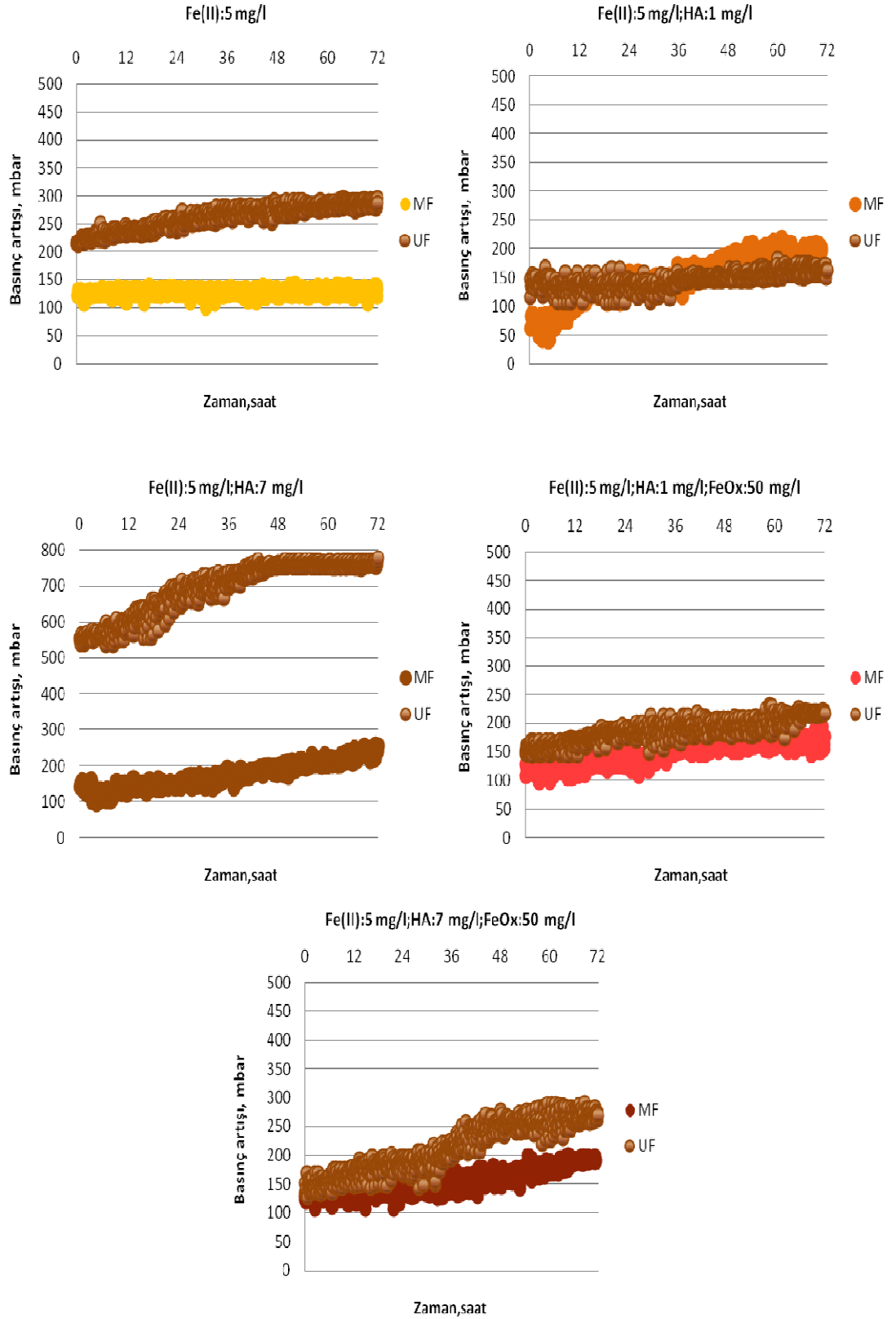
Şekil 4.91’de verilen Mn(II) içeren sentetik çözeltilerle yürütülen membran çalışmalarının sonuçları incelendiğinde, sadece Mn(II) içeren çözelti ile UF membranda beklendiği gibi daha fazla bir basınç artışı meydana gelmiştir. Düşük hümkik asit konsantrasyonu ile gerçekleştirilen deneyde 1 mg/l Mn(II) ve 1 mg/l hümkik asit içeren çözeltide ise, UF membrandaki basınç artışı MF membranın az da olsa altında kalmıştır. Buna göre hümkik asidin Mn(II)’nin oksidasyonu sonucu oluşan mangan oksitlere tutunarak UF membranda tutulabilir büyüklükte nispeten yumaklaştığı sonucu çıkarılabilmektedir.

Hümkik asidin düşük konsantrasyonu ile, 1 mg/l Mn(II)- 1 mg/l hümkik asit ve mangan oksit katkısıyla yürütülen deneyde de benzer şekilde UF membrandaki basınç artışı, MF membrandan az olmuştur. Elde edilen bu sonuç, mangan oksit partiküllerinin yumaklaşma sağlayarak, partikül büyüklüğünde artışa neden olduğu düşüncesini desteklemektedir. Hümkik asit konsantrasyonu 7 mg/l olarak uygulandığında ise, UF membrandaki basınç artışı MF membranda elde edilenden daha yüksek olarak gerçekleşmiştir.

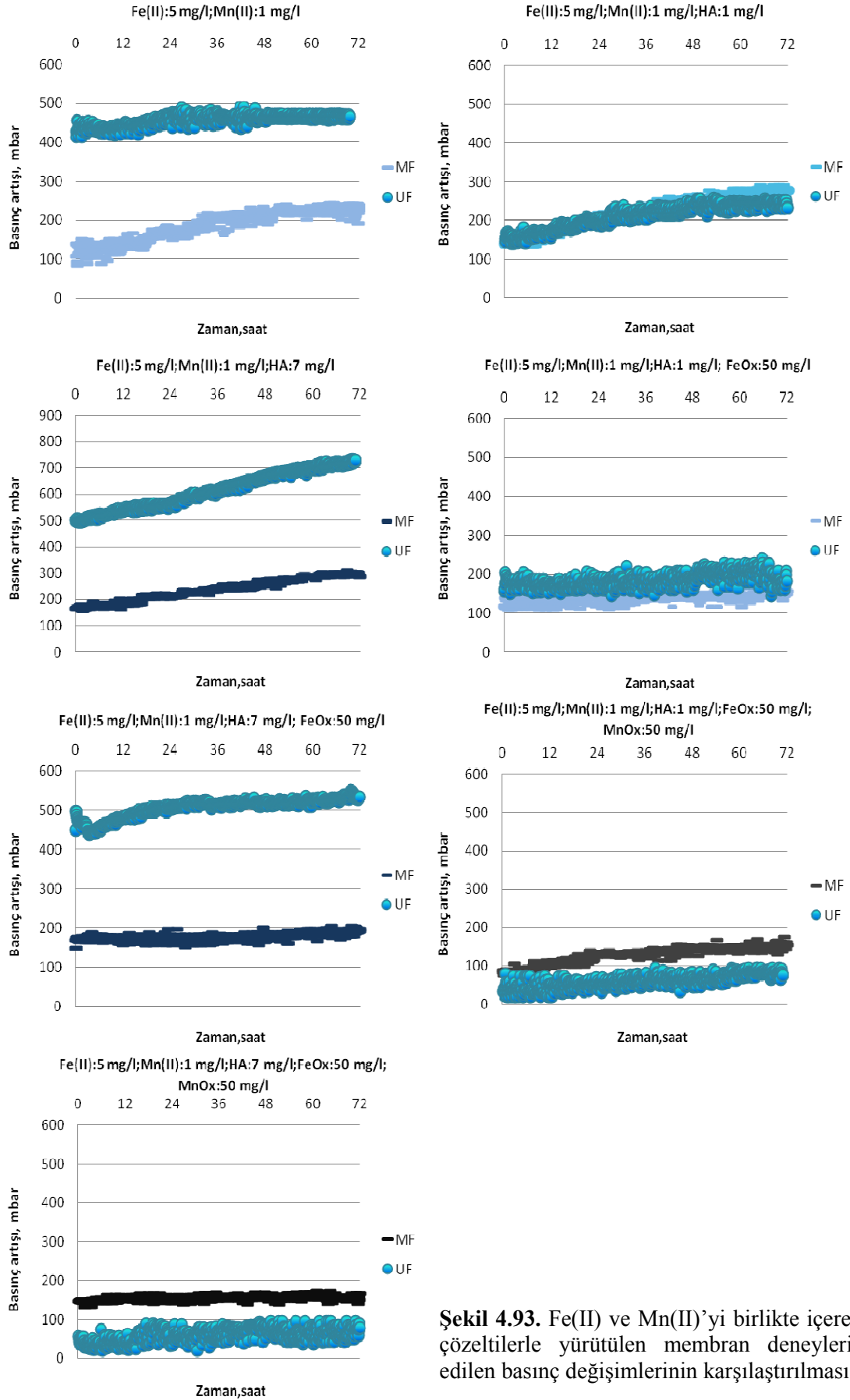
Şekil 4.92 incelendiğinde, demir (oksi)hidroksitlerin bulunmadığı çözeltilerde HA’ın düşük konsantrasyonun uygulandığı 5 mg/l Fe (II), 1 mg/l HA kombinasyonu hariç, her durumda UF membranda daha fazla basınç artışı meydana gelirken, demir(oksi)hidroksit mevcudiyetinde UF membranda elde edilen basınç artışı, MF membran ile benzer gerçekleşmiştir. Çalışmada kullanılan MF membranın 0.2 µM lik boşluk büyüklüğü ile karşılaştırıldığında, UF membran daha küçük boşluk büyüklüğüne sahiptir (0.04 mikrometre). Bu sebeple UF membranda flokların birikmesi ile oluşan kek tabakası, basınç artışının daha yavaş gerçekleşmesini sağlamıştır.

Başlangıç konsantrasyonu olarak 5 mg/l Fe(II), 1 mg/l HA içeren kombinasyonda ise, havalandırma ile oluşan sadece 5 mg/l’lik demir oksitin bile basınç artışında meydana getirdiği azalma dikkate değerdir. Bahsedilen kombinasyonda başlangıç konsantrasyonu olarak sadece Fe(II) içeren çözeltide elde edilenden bile daha düşük basınç artışı meydana gelmiştir. Başlangıç konsantrasyonu olarak 5 mg/l Fe(II), 7 mg/l HA içeren kombinasyonda ise, UF membranda 800 milibara varan önemli kirlenmeler söz

konusudur. Bu kombinasyonda havalandırma ile oluşabilecek demir oksit konsantrasyonu beklendiği gibi, hümik asidin kirlenme etkisini azaltmaya yetmemiştir.



Şekil 4.92. Fe(II) içeren sentetik çözeltilerle yürütülen membran deneylerinde elde edilen basınç değişimlerinin karşılaştırılması



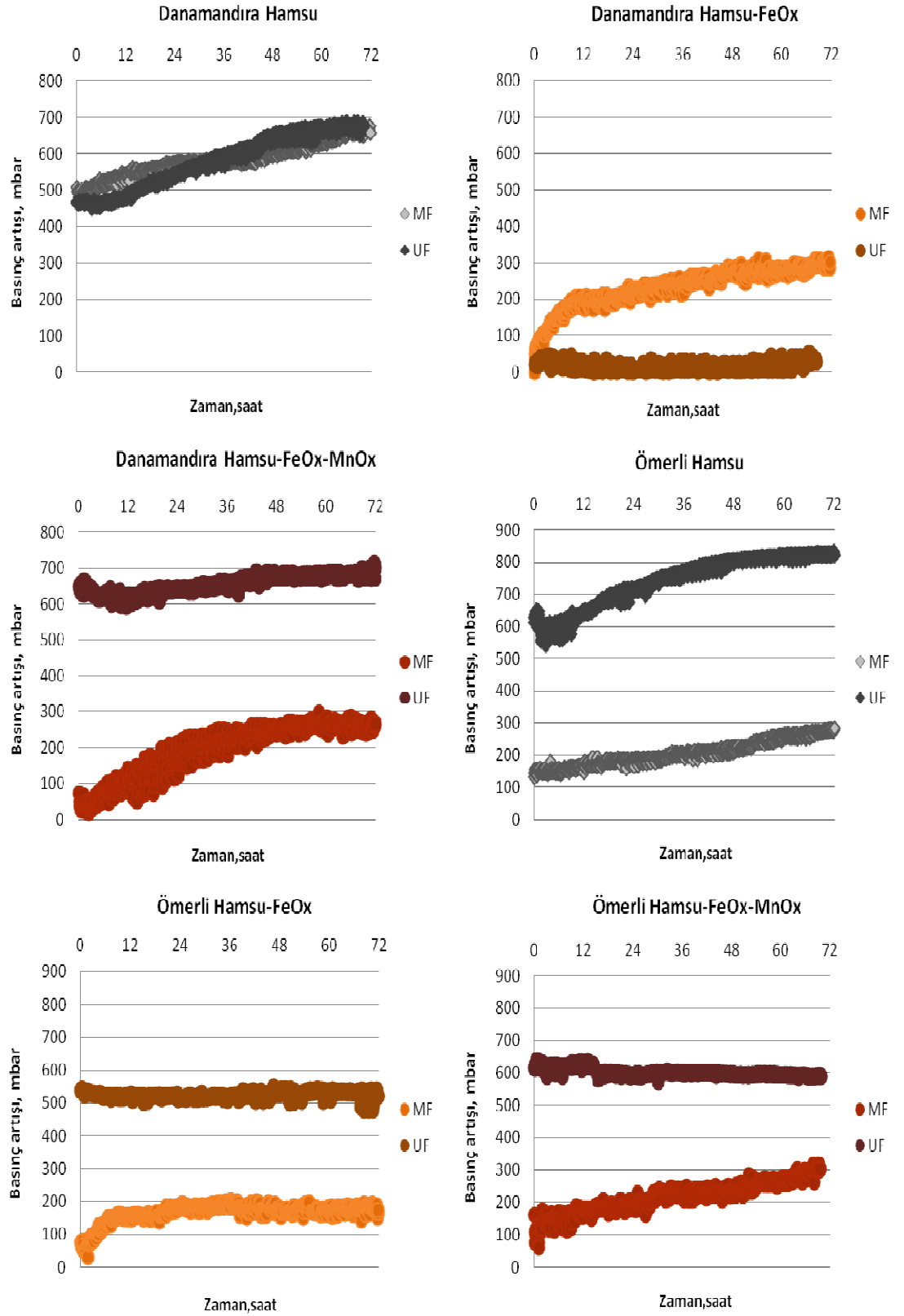
Şekil 4.93. Fe(II) ve Mn(II)'yi birlikte içeren sentetik çözeltilerle yürütülen membran deneylerinde elde edilen basınç değişimlerinin karşılaştırılması

Demir (oksi)hidroksitin mevcut olduğu kombinasyonlar, basınç artışlarında dolayısıyla kirlenmede önemli azalmalar meydana getirmiştir. Başlangıç konsantrasyonu olarak 5 mg/l Fe(II), 7 mg/l HA ve demir (oksihidroksit) içeren kombinasyona ait basınç grafiği incelendiğinde demir (oksi)hidroksitin UF membrandaki basınç artışını, demir oksihidroksit mevcut olmadığı durumda elde edilen 800 milibardan, yaklaşık 300 milibara kadar düşürdüğü görülmektedir.

Şekil 4.93 incelendiğinde ise, Fe(II)'nin Mn(II) ile birlikte bulunduğu çözeltilerde gerçekleşen basınç artışlarının da demir oksit mevcudiyetinde daha aşağılarda kaldığı görülmektedir. Buna göre başlangıç konsantrasyonu olarak 5 mg/l Fe(II), 1mg/l Mn(II) ve 7 mg/l HA içeren çözeltide MF membranda yaklaşık 300 mbar, UF membranda yaklaşık 730 mbar basınç artışı meydana gelmiş, bu başlangıç konsantrasyonlarına ek olarak demir oksidin mevcut olması durumunda ise MF membranda basınç artışının 200 mbara, UF membranda ise 530 mbara düştüğü görülmüştür.

Doğal sular ile yürütülen deneylerde, Danamandıra hamsuyu ile MF ve UF membranlarda basınç artışları benzer şekilde gerçekleşmiş ve üç günün sonunda 700 mbara kadar çıkmıştır. Danamandıra hamsuyu ile birlikte demir oksit içeren çözeltilerde, MF membran ile 300 mbara varan basınç artışı gözlenirken, şaşırtıcı şekilde UF membran ile üç günün sonunda basınç artışı 100 mbarlarda kalmıştır.

Ömerli hamsuyu ile MF membranda üç günün sonunda 300 mbara varan basınç artışları elde edilmiş, UF membranda ise basınç artışının 800 mbarın üzerinde olduğu belirlenmiştir. Ömerli hamsuyunda MF membran ile üç günün sonunda elde edilen 300 mbarlık basınç, toplam demir toplam mangan ve TOK ve UV₂₅₄ giderim verimleri ile birlikte değerlendirildiğinde, yeterli toplam mangan ve TOK ve UV₂₅₄ giderim verimleri sağlanamaması ve kirleticilerin MF membran porlarından geçebilecek büyüklükte olmaları ile açıklanabilir. Demiroksit katkısı ile basınçtaki artış MF membran için 200 mbara, UF membran için ise 530 mbara düşmüştür.



Şekil 4.94. Doğal su örnekleri ile yürütülen membran deneylerinde elde edilen basınç değişimlerinin karşılaştırılması

5.TARTIŞMA VE SONUÇ

Çalışmanın havalandırma kısmında elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, pH 6.7’de hümik asidin Fe(II) giderimine olumlu bir etkisi olduğu belirlenmiştir. Bu durumun literatürdeki çalışmalarda da rastlandığı gibi, hızlı Fe(II)-HA kompleksi oluşumu ve daha sonra bu kompleksin oksidasyon hızının büyüklüğü ile açıklanması mümkündür. Fakat pH 8.5’da Fe(II)’nin havalandırma ile oksidasyon hızı oldukça yüksek olduğundan ve çalışılan HA konsantrasyonlarının nispeten düşük olması sebebiyle, bu pH’da kompleks oluşumu mekanizmasının pH 6.7’deki kadar önemli olmadığı görülmüştür. Mn(II) giderimi, mangan oksihidroksit mevcudiyeti ile önemli oranda artmıştır.

Demir ve mangan (oksi)hidroksitlerin Fe(II) ve özellikle doğal su pH’ ında havalandırma ile giderilemeyen Mn(II) giderim verimini büyük ölçüde arttırdığı belirlenmiştir. Fe(II)’nin havalandırma ile giderimine hümik asitlerin kompleks oluşturma ve oluşan kompleksin demir(oksi)hidroksit yüzeyinde oksidasyonu dolayısıyla olumlu bir katkısının olduğu tahmin edilmektedir. Demir(oksi)hidroksit mevcudiyetinin, özellikle pH 6,7’de yürütülen deneylerde gözlemlendiği üzere, Fe(II) giderim verimini artırdığı belirlenmiştir. Fe(II)-Mn(II)-hümik asit- demir ve mangan (oksi)hidroksitler kombinasyonunda Mn(II)’ye göre giderim verimleri karşılaştırıldığında, giderimin mangan (oksi)hidroksit mevcudiyetinde daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durumun oluşan demir ve mangan oksihidroksitlerinin karakterine bağlı olduğu sonucuna varılmıştır.

Membran deneylerinde, özellikle demir (oksi)hidroksit katkısı durumunda çıkış suyunda yüksek toplam demir ve mangan konsantrasyonlarına rastlanmamıştır. Sentetik sularla yürütülen tüm çalışmalarda yüksek toplam demir konsantrasyonlarına rastlanmaması ve havalandırma deneylerinde elde edilen yüksek Fe(II) giderim verimleri, Fe(II)-HA kompleksleri oluşsa bile bu kompleksin hızla okside olduğu tezini desteklemektedir.

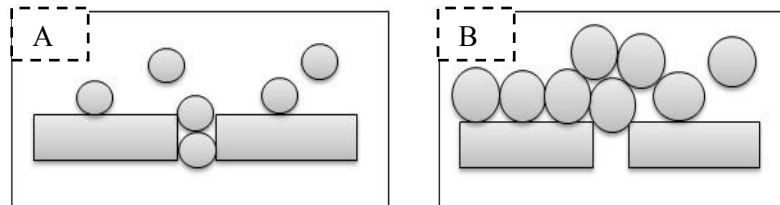
MF ve UF membranlar ile yürütülen çalışmalarda tek başına 5 mg/l Fe(II)'nin havalandırma ile meydana getirdiği oksitlerin de % 40'ın üzerinde TOK ve % 50'lere varan UV₂₅₄ giderimi sağladığı görülmüştür. TOK ve UV₂₅₄ giderim verimleri, FeOx katkısının olduğu deneylerde oldukça yüksek (~%80) bulunmuştur. Demir (oksi)hidroksitin membranda basınç artışı, dolayısıyla kirlenmeyi azalttığı belirlenmiştir. Bu durumun literatürdeki çeşitli çalışmalarda da belirtildiği üzere membran üzerinde oluşan ve aynı zamanda ikinci bir filtre tabakası görevi gören kek tabakasına bağlı olması olasıdır. Demir ve mangan (oksi)hidroksitin mevcut olduğu kombinasyonlarda sentetik çözeltilerle yürütülen deneylerde hamsuda önemli demir, mangan, TOK ve UV₂₅₄ giderim verimleri elde edilmiştir. Başlangıç konsantrasyonu olarak Fe(II):5,0 mg/l-Hümik asit:1,0 mg/l içeren sentetik çözelti ile membran çıkışta % 99 demir giderimi sağlanmasının yanında, MF membranda ortalama % 50 UV₂₅₄, % 43 TOK giderim verimi elde edilmiştir.

Demir (oksi)hidroksit mevcudiyetinde doğal sularla yürütülen deneylerde ise sentetik sularla elde edilen verimler kadar yüksek verimler elde edilememiştir. Doğal sulardaki organik maddelerin çeşitli biyojeokimyasal süreçler sonucu meydana gelmeleri dolayısıyla, deneysel çalışmalarda kullanılan sentetik hümik asit çözeltileri ile elde edilenden farklı sonuçlar elde edilmesi olağandır. Çalışmada kullanılan Aldrich hümik asidin, aromatikliğin bir göstergesi olarak 254 nanometre dalga boyunda elde edilen adsorbans ölçümünün, çözünmüş organik karbon değerine oranı olarak verilen SUVA değeri oldukça yüksektir. Demir (oksi)hidroksitlerin aromatik karakterdeki organik maddelere olan eğiliminin yüksek olduğu bilindiğinden, sentetik sularla elde edilen yüksek TOK ve UV₂₅₄ giderim verimleri, çalışmada hümik asit içeren sentetik çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan Aldrich hümik asidin yüksek SUVA değeri ile açıklanabilecektir. Aldrich hümik asit SUVA değeri literatürde 6-9 m⁻¹ mg L⁻¹ olarak verilmiştir. Doğal sularla yürütülen deneylerde kullanılan Ömerli Barajı ve özellikle Danamandıra su alma yapısından alınan örneklerde belirlenen SUVA değerleri ise sentetik çözeltilere göre düşüktür.

Kullanılmış membranlarda yapılan SEM görüntülemeleri ile elde edilen resimler (Ek 1) incelendiğinde, demir (oksi)hidroksit mevcudiyetinde membranlar üzerinde oluşan kek tabakasının oldukça yoğun olduğu ve SEM görüntülemesinin kuru membranlarda

yapılması sebebiyle kopma/kırılma ile kolayca ayrılabilir karakterde olduğu görülmüştür.

Membran sistemlerin verimli ve uzun ömürlü işletilebilmesi için membran ile arıtma uygulanması durumunda geri dönüştürülemeyen kirlenmenin oluşması istenmeyen bir sonuçtur. Membran uygulamasında, eğer kirleticilerin partikül boyutu, membran por boyutundan küçükse gözenek tıkanması ve gözenek adsorpsiyonu gibi geri dönüştürülemeyen kirlenmeye sebep olacak mekanizmalar devreye girer. Bu duruma arıtılması istenen kirletici partikül büyüklüğü membran porlarından küçük olduğunda rastlanabildiği gibi, membran uygulaması öncesi koagülasyon uygulanması durumunda, uygun dozun altında gözenek adsorpsiyonu meydana gelebilmektedir. Çalışmada elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde tek başına 1 mg/l Mn(II) ya da 1 ve 7 mg/l hümik asit içeren çözeltilerle yürütülen deneylerde belirli oranlarda geri dönüştürülemeyen kirlenmelerin oluşması olasıdır (Şekil 5.1 Durum A). Demir (oksi)hidroksitlerle yürütülen çalışmalarda ise, elde edilen sonuçlara göre uygulanan dozun yeterli gelmesi sebebiyle, membranın kullanım ömrünün artırıldığı ve geri dönüştürülebilir kirlenmeden ziyade, geri yıkama veya kimyasal temizleme ile geri dönüştürülebilen kirlenmenin meydana geldiği tahmin edilmektedir (Durum B).



Şekil 5.1. Membran Deneylerinde Oluşabilecek Kirlenme İhtimalleri

Çalışmada demir(oksi)hidroksit ile önemli toplam demir ve mangan giderim verimleri elde edilebileceği, bu giderimin önemli oranda demiroksitin çözeltideki Fe(II) ve Mn(II)'nin havalandırmayla gideriminde meydana getirdiği olumlu etkiden ve flokleşmeden kaynaklandığı, membran çıkışta ise giderimin bir miktar daha arttığı belirlenmiştir. Demir(oksi)hidroksit mevcudiyeti ile önemli TOK ve UV₂₅₄ giderim verimleri elde edilmiştir. Çalışmanın yürütüldüğü pH'ta demir(oksi)hidroksitin *point of zero charge*'ı dolayısıyla pozitif yüklü olduğu ve bu giderimin pozitif yüklü

demir(oksi)hidroksitlerin negatif yüklü hümik asit moleküllerini tutması ve flokleşme sebebiyle olduğu düşünülmektedir.

Çalışmada membran deneylerinde elde edilen bulgular birlikte değerlendirildiğinde, demir(oksi)hidroksitlerin basınç artışında olumlu bir azalmaya neden olarak membran kirlenmesini azalttığı, önemli toplam demir ve mangan giderimine ek olarak TOK ve UV_{254} gideriminin de dikkate değer olduğu belirlenmiştir. Membran kirlenmesi ile ilgili durumun daha ayrıntılı bir şekilde ortaya konabilmesi için çalışmaların genişletilerek, kullanılmış membranlarda ileri analizlerin yapılması, kirlenme ile ilgili daha ayrıntılı bilgi elde edilmesine yardımcı olacaktır.

KAYNAKLAR

ABDUR RAHMAN, M., HUANG, J. Y., IWAKAMI, Y., FUJITA, K., 2000, Pursuing the effect of aeration, pH increment, and H₂O₂ coupled with UV irradiation on the removal efficiency of manganese by microfilter membrane, *Water Science and Technology* 41(10-11), 25-31.

ANKAMAH, A.B., 1991, Filtration Rate Technique for Determining zero point of charge of iron oxides, *Clays and Clay Minerals*, Vol 39, No 1, 100-102.

ARNARSON, T. S.; KEIL, R. G., 2000, Mechanisms of pore water organic matter adsorption to montmorillonite. *Marine Chemistry*, 71, 309-320.

AVENA, M. J.; KOOPAL, L. K., 1999, Kinetics of humic acid adsorption at solid-water interfaces., *Environmental Science & Technology*, 33, 2739-2744.

AYDIN İ., 1999, *İçme Suyunda Koagülasyon ile Organik Madde Giderilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

AYDIN S., 1998, *Temas Havalandırma Sistemlerinde Mn(II) 'nin Oksidasyonu*, Doktora tezi, İÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

BAALOUSHA M., MANCIULEA A., CUMBERLAND S., KENDALL K., J. R. LEAD, 2008, Aggregation And Surface Properties Of Iron Oxide Nanoparticles: Influence Of pH And Natural Organic Matter, *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 27, No. 9, pp. 1875–1882.

BACCHIN P., ESPINASSE B., AIMAR P., 2005, Distributions of critical flux: modelling, experimental anaysis and consequences for cross-flow membrane filtration, *Journal of Membrane Science* 250, 1-2, 223-234.

BALISTRIERI L.S, MURRAY J.W., 1982, The Surface Chemistry of δ -MnO₂ in Major Ion Seawater, *Geochimica Cosmochimica Acta* 46, 1041-1052.

BARTLETT, R. J., 1988, Manganese redox reactions and organic interactions in soils. *Dev. Plant Soil Sci.*, 33(Manganese Soils Plants), 59-73.

BELLAR T. A., LICHTENBERG J. J., VE KRONER R. C., 1974., The occurrence of organohalides in chlorinated drinking water, *J. of AWWA*, 66, 703-706.

BERNARD S., CHAZAL PH., MAZET M., 1997, Removal Of Organic Compounds By Adsorption On Pyrolusite (β -MnO₂), *Wat. Res.*, Vol 31, No5, 1216-1222.

BEST G., MOURATO D., SINGH M., 2001, *Application Of Immersed Ultrafiltration Membranes On High Turbidity And High TOC Surface Waters*, AWWA Membrane Technology Conference, San Antonio TX

BOLTO, B.; DIXON, D.; ELDRIDGE, R.; KING, S., 2001, Cationic polymer and clay or metal oxide combinations for natural organic matter removal. *Water Research*, 35, 2669-2676.

CHANG, Y. J.; LI, C. W.; BENJAMIN, M. M., Iron oxide-coated media for NOM sorption and particulate filtration. *Journal of the American Water Works Association* 1997, 89, 100-113.

CHI, F. H.; AMY, G. L., 2004, Kinetic study on the sorption of dissolved natural organic matter onto different aquifer materials: the effects of hydrophobicity and functional groups, *Journal of Colloid and Interface Science*, 274, 380-391.

CHIEMCHAISRI C., PASSANANON, S., NGO, H.H. ve VIGNESWARAN, S., 2008, Enhanced natural organic matter removal in floating media filter coupled with microfiltration membrane for river water treatment, *Desalination*, Vol. 234, pp. 335–343.

CHOI, Y. H., KIM, H. S. AND KWEON, J. H., 2008, Role of hydrophobic natural organic matter flocs on the fouling in coagulation-membrane processes, *Separation and Purification Technology*, Vol. 62, pp. 531–536.

CHUNLI D., 2009, *Organic Cation-Modified Iron Oxide-Coated Sand For Adsorption Of Natural Organic Matter*, Phd Thesis, The Hong Kong University of Science and Technology, Hong-Kong.

CIGAN J.M., MACKEY T.S., O'KEEFE T.J., 1980, Lead-Zinc-Tin. *TMS-AIME world symposium on metallurgy and environmental control*. The Metallurgical Society of AIME, pp. 97-117, 532-559.

CORNELL R.M., SCHWERTMANN U, 2003, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 3-527-30274-3.

CORNELL, R.M., GIOVANOLI, R., 1985, Effect of solution conditions on the proportion and morphology of goethite formed from ferrihydrite, *Clays and Clay Minerals* 33, 424–432.

COTE P., MOURATO D., GUNGERICH C., RUSSELL J., HOUGHTON E., 1998, Immersed Membrane Filtration For The Production Of Drinking Water: Case Studies, *Desalination* 117, 181-188.

COTE P., GÜNGERICH C., MENDE U., 2000, edited by Hillis P., Immersed Membranes For Drinking Water Production, In *Membrane Technology In Water and Wastewater Treatment*, The Proceedings Book Of The Conference Being Held By The Water Chemistry Forum Of The Royal Society Of Chemistry and The European Desalination Society on Membrane Technology Water And Wastewater Treatment at The University Of Lancaster , UK.

COTE P., MASINI M., MOURATO D., 2004, Comparison Of Membrane Options For Water Reuse And Reclamation, *Desalination* 167 1-11.

COUGHLIN W.R., MATSUI U., 1976, Catalytic Oxidation of Aqueous Mn(II), *J. Catalysis*, 41, 108-123.

DAVIS COLLEY, R. J., NELSON P. O., WILLIAMSON K.J., 1984, Copper and Cadmium Uptake by Estuarine Sedimentary Phases, *Environ. Sci. Technol.*, 18, 491-499.

DAVIES S.H.R., 1985, *Mn(II) Oxidation In The Presence of Metal Oxides*, Thesis, (PHD), California Institute of Technology.

DAVIES S.H.R., MORGAN J.J., 1989, Manganese (II) Oxidation Kinetics on Metal Oxide Surfaces, *J. Colloid Interfac. Sci.* 129, 63-77.

DAVIS J.A., 1984, Complexation of Trace Metals by Adsorbed Natural Organic Material, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 679-691.

DIEM D., STUMM W., 1984, Is dissolved Mn^{2+} being oxidized by O_2 in absence of Mn-bacteria or surface catalysts? *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 1571-1573.

DOLLHOPF M. E., NEALSON K. H., SIMON D. M., LUTHER III G. W., 2000, Kinetics of Fe(III) and Mn(IV) reduction by the Black Sea strain of *Shewanella putrefaciens* using in situ solid state voltammetric Au/Hg electrodes. *Mar. Chem.* **70**, 171-180.

DOMANY Z., GALAMBOS I., VATAI G., MOLNAR E. B., 2002, Humic Substances Removal From Drinking Water By Membrane Filtration, *Desalination*, 145 333-337

DONG B.Z., Y. CHEN, GAO N.Y., FAN J.C., 2006, Effect Of PH On UF Membrane Fouling, *Desalination* 195 201-208

DUTRIZAC J.E., MONHEMIUS A.J., 1986, Mineralogical overview of iron control in hydrometallurgical processing. *Iron control in hydrometallurgy*. Chichester: Ellis Horwood Limited, pp. 19-46.

ELLIS, D., BOUCHARD, C., LANTAGNE, G., 2000, Removal of iron and manganese from groundwater by oxidation and microfiltration, *Desalination* 130(3), 255-264.

EMMENEGER L., SIGG L., SULZBERGER B., 2001, Light Induced Redox Cycling of Iron in Circumneutral Lakes, *Limnol. Oceanogr.* 46, 49-61.

ERBS J.J., 2009, *Insights on the Reactivity of Environmental Iron-Containing Nanoparticles*, Thesis (PHD), University of Minnesota.

ESPINASSE B., BACCHIN P., AIMAR P., 2002, On an experimental method to measure critical flux in ultrafiltration, *Desalination* 146, 9 1-96.

EVANKO C., DZOMBAK D., Influence of Structural Features on Sorption of NOM-Analogue Organic Acids to Goethite, *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32, 2846-2855.

FARAKBASH K., SMITH D. W., 2002, Performance comparison and pretreatment evaluation of three water treatment membrane pilot plants treating low turbidity water, *Journal of Env. Eng Science*, Vol. 1, 113-122.

FILIUS, J. D.; MEEUSSEN, J. C. L.; LUMSDON, D. G.; HIEMSTRA, T.; VAN RIEMSDIJK, W. H., Modeling the binding of fulvic acid by goethite: The speciation of adsorbed FA molecules. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2003**, 67, 1463-1474.

GENZ, A., BAUMGARTEN, B., GOERNITZ, M. AND JEKEL, M. 2008., NOM removal by adsorption onto granular ferric hydroxide: Equilibrium, kinetics, filter and regeneration studies. *Water Res.* 42: 238–248.

GHOSH S., WANG Z., KANG S., BHOWMIK P.C., XING B.S., 2009, Sorption and Fractionation of a Peat Derived Humic Acid by Kaolinite, Montmorillonite and Goethite, *Pedosphere*, 19 (1):21-30.

GÖNENÇ, D. 1998, *Oxidative Destruction Of Natural Organic Matter In Aqueous Media*", Thesis (PHD), Boğaziçi University

GRAY, N.F., 2008, Drinking Water Quality, Second Edition, Published in the United States of America by Cambridge University Press, New York.

GREGORY D., CARLSON K., 2003, Effect Of Soluble Mn Concentration On Oxidation Kinetics, *Journal Of AWWA*, 95:1.

GU, B. H.; SCHMITT, J.; CHEN, Z. H.; LIANG, L. Y.; MCCARTHY, J. F., Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: mechanisms and models. *Environmental Science & Technology* 1994, 28, 38-46.

GU, B. H.; SCHMITT, J.; CHEN, Z. H.; LIANG, L. Y.; MCCARTHY, J. F. 1995, Adsorption and desorption of different organic matter fractions on iron oxide, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 219-229.

GU, B. H.; MEHLHORN, T. L.; LIANG, L. Y.; MCCARTHY, J. F. Competitive adsorption, displacement, and transport of organic matter on iron oxide: I. Competitive adsorption. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1996a**, 60, 1943-1950.

GU, B. H.; MEHLHORN, T. L.; LIANG, L. Y.; MCCARTHY, J. F., Competitive adsorption, displacement, and transport of organic matter on iron oxide: II. Displacement and transport. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1996b, 60, 2977-2992.

HEM J.D., 1972, Chemical Factors that Influence the Availability of Iron and Manganese in Aqueous Systems, *Geol.Sci. Amer.*, Special Paper, 140, 17-24.

HOVE M., VAN HILLE R. P., LEWIS A. E., 2008, Mechanisms of formation of iron precipitates from ferrous solutions at high and low pH, *Chemical Engineering Science*, Vol.63, No 6, 1626-1635.

JOHNSON, D., CHISWELL, B., O'HALLORAN, K., 1995, Microorganisms and Manganese Cycling in a Seasonally Stratified Freshwater Dam, *Water Research*, Vol 29, No 12, 2739-2745.

JOLIVET J.P, TRONC E., CHANEAC C., 2006, Iron Oxides from Molecular Clusters to Solid. A Nice Example of Chemical Versatility, *C. R. Geoscience*, 338, 488–497.

KAISER, K. 2003., Sorption of natural organic matter fractions to goethite (α -FeOOH): Effect of chemical composition as revealed by liquid-state ^{13}C NMR and wet chemical analysis. *Org. Geochem.* 34: 1 569–1 579.

KAISER, K., GUGGENBERGER, G. 2000., The role of DOM sorption on mineral surfaces in the preservation of organic matter in soils. *Org. Geochem.* 31: 711–725.

KANG, S. AND XING, B. 2008., Humic acid fractionation upon sequential adsorption onto goethite. *Langmuir*. 24: 2 525–2 531.

KAPLAN Ş., KİTİŞ M., KARANFİL T., Yüksek SUVA Değerlerine Sahip Sulardaki Doğal Organik Maddelerin Yüzeyleri Demir Oksitlerle Kaplanmış Pomzularla Adsorptif Giderimi, 7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, Yaşam Çevre Teknoloji, 24-27 Ekim 2007, İzmir.

KATSOYIANNIS I.A., ZOUBOULIS A.I., 2004, Biological Treatment of Mn(II) and Fe(II) Containing Groundwater: Kinetic Considerations and Product Characterization, *Water Research* 38, 1922-1932.

KESSICK M.A., MORGAN J.J., 1975, Mechanism of Autooxidation of Manganese in Aqueous Solution, *Environ. Sci. Technol.* 9, 157-159.

KITIS M., 2001, *Probing Chlorine Reactivity of Dissolved Organic Matter for Disinfection By-Product (DBP) Formation: Relation with Specific Ultraviolet Absorbance (SUVA) and Development of the DBP Reactivity Profile*, Thesis (PHD), The Graduate School of Clemson University, Clemson, South Carolina.

KONIECZNY, K., BODZEK M., KOPEC A., SZCZEPANEK A., 2007, Coagulation – Submerged Membrane System for NOM Removal from Water, *Polish J. of Environ. Stud.*, Vol. 16, No. 4, 563-569.

KORSHIN, G. V.; BENJAMIN, M. M.; SLETTEN, R. S., 1997, Adsorption of natural organic matter (NOM) on iron oxide: effects on NOM composition and formation of organo-halide compound during chlorination. *Water Research* 1997, 31, 1643-1650

KOSMULSKI M., MACZKA E., LARTYCH E., ROSENHOLM J.B., 2003, Synthesis and characterization of goethite and goethite-hematite composite: experimental study and literature survey, *Advances in colloid and interface science*, 103, pp.57-76.

KOYUNCU, İ. VE TOPACIK, D., 1998, Cost of water treatment with membrane technology, Proceedings of the International Symposium on Water Supply and Treatment, 25-26 May 1998, Istanbul.

KOYUNCU, İ, TOPACIK, D. VE KINACI, C, 2000a, Ters Osmoz ile İçme Suyu Temininin Ekonomik Boyutu, Ulusal Çevre Kirliliği Kontrolü Sempozyumu, 4-6 Ekim, ODTU, Ankara.

KOYUNCU, I., KINACI, C. VE TOPACIK, D., 2000b. İşletme Koşullarına göre Ters osmoz sistemlerinin Maliyeti, Çevre ve Teknoloji Sempozyumu, 17-19 Nisan, Istanbul.

KWANG-HOO CHOO, RAN TAO, MİN-JİN KIM, 2008, Use of Photocatalytic Membrane Reactor for the Removal of Natural Organic Matter in Water: Effect of Photoinduced Desorption and Ferrihydrite Adsorption, *Journal of Membrane Science* 322, 368-374.

KWANG-HO CHOO., HAEBUM LEE, SANG-JUNE CHOI(2005), Iron And Manganese Removal And Membrane Fouling During UF In Conjunction With Prechlorination For Drinking Water Treatment, *Journal Of Membrane Science* 267 18–26.

LAI, C. H.; CHEN, C. Y., Removal of metal ions and humic acid from water by iron-coated filter media. *Chemosphere* 2001, 44, 1177-1184.

LEE, S., PARK, P., KİM, J., YEON K. AND LEE, C., 2008, Analysis of filtration characteristics in submerged microfiltration for drinking water treatment, *Water Research*, Vol. 42, pp. 3109–3121.

LAXEN P.H., 1985, Trace Metal Co-precipitation on Hydrous Ferric Oxide Under Realistic Conditions, *Water Res.* 19, 1229-1236.

LOVLEY D. R., BLUNT-HARRIS E. L., 1999, Role of Humic-Bound Iron as an Electron Transfer Agent in Dissimilatory Fe(III) Reduction, *Applied and Environmental Microbiology*, Vol 65, No 9, 4252-4254.

LOVLEY D.R., PHILLIPS E.J.P., 1988, Novel Mode of Microbial Energy Metabolism: Organic Carbon Oxidation Coupled to Dissimilatory Reduction of Iron or Manganese, *Appl. Environ. Microb.* 54, 1472-1480.

LUTZENKIRCHEN J., STUMPF F., BRENDLER V., BAYENS B., GROLİMUND D., 2004, International Workshop on Sorption Processes at Oxide and Carbonate Mineral Water Interface, SOPRO 2004, Karlsruhe.

LUU Y.S., RAMSAY J. A., 2003, Review: Microbial mechanisms of accessing insoluble Fe(III) as an energy source. *World J. Microbiol. Biotechnol.* 19, 215–225.

MCKNIGHT D. M. VE AIKEN G. R., 1998., *Sources and age of aquatic humus*, In: *Aquatic Humic Substances: Ecology and Biogeochemistry*, eds., D. O. Hessen and L. J. Tranvik, Ecological Studies, 133, pp. 9-39, Springer-Verlag, Berlin.

MEMON M., 2008, *Role of Fe-oxides for predicting phosphorus sorption in calcareous soils*, PhD Thesis, An der Fakultät für Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften Der Universität Karlsruhe (TH).

MORGAN J.J., 1967, *Chemical Equilibria and Kinetic Properties of Manganese in Natural Waters*, S.D. Faust and J.V. Hunter, editors, Principles and Applications of Water Chemistry, Wiley and Sons Inc, Newyork.

MORGAN J.J., 2005, Kinetics of reaction between O₂ and Mn(II) species in aqueous solutions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 69, No. 1, pp. 35-48.

MORGAN B., LAHAV O., 2007, The Effect of Ph on the Kinetics of Spontaneous Fe(II) Oxidation by O₂ in Aqueous Solution-Basic Principles and a Simple Heuristic Description, *Chemosphere* 68, 2080-2084.

MULDER, M., 1996, Basic Principles Of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands.

NG, K.S., UJANG, Z., LE-CLECH, P., 2004, Arsenic removal technologies for drinking water treatment, *Reviews in Environmental Science and BioTechnology*. Vol. 3, pp. 43–53.

ORECKI, M., TORNASZEWSKA, K., KARAKULSKI, A.W. MORAWSKI, 2004, Surface Water Treatment By The Nanofiltration Method, *Desalination* 162 47-54.

OZDEN S., 2002, *İçme Sularında Trihalometan Oluşumu Ve Organik Maddelerin Giderilmesi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi

ÖZGÜL, G., 1996, *Fe(II)'nin Oksidasyonuna Organik Asitlerin Etkisi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi

PARK S., YOON T., 2009, Effects of iron species and inert minerals on coagulation and direct filtration for humic acid removal, *Desalination* 239, 146–158.

PHAM A.N., ROSE A.L., FEITZ, A.J., WAITE T.D., 2004, The Effect of Dissolved Natural Organic Matter on the Rate of Removal of Ferrous Iron in Freshwaters, *Water Sci. Tech.* 4, 213-219.

PEDERSEN H.D., POSTMA D., JAKOBSEN R., LARSEN O., 2005, Fast Transformation of Iron Oxyhydroxides by Catalytic Action of Aqueous Fe(II), *Geochim. Cosmochim. Acta*. 69, 16, 3967-3977.

POLUBESOVA T., CHEN Y., NAVON R., CHEFETZ B., 2008, Interactions of Hydrophobic Fractions of Dissolved Organic Matter with Fe^{3+} - and Cu^{2+} -Montmorillonite, *Environ. Sci. Technol.* 42, 4797–4803

POST J., 1999, Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, Vol. 96, 3447–3454.

POZAS R., OCANA M., MORALES M.P., SERNA C.J., Uniform nanosized goethite particles obtained by aerial oxidation in the $\text{FeSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3$ system, *J. Colloid Int. Sci.*, 2002; 254:87-94.

RODEN E.E., ZACHARA J.M., 1996, Microbial Reduction of Crystalline Iron (III) oxides: Influence of Oxide Surface Area and Potential for Cell Growth, *Environ. Sci. Technol.* 30, 1618-1628.

ROSE, A.L., WAITE, T.D., 2002, Kinetic model for Fe(II) oxidation in seawater in the absence and presence of natural organic matter, *Environ. Sci. Technol.* 36, 433– 444.

ROSE A.L., WAITE T.D., 2003a, Kinetics of Iron Complexation by Dissolved Natural Organic Matter in Coastal Waters, *Marine chemistry* 84, 85-103.

ROSE A.L., WAITE T.D., 2003b, Effect of Dissolved Natural Organic Matter on the Kinetics of Ferrous Iron Oxygenation in Seawater, *Environ. Sci. Technol.*, 37, 4877-4886.

RUIPING L., YANG Y., LI G., HE W., HAN H., 2007, Adsorptive behaviors of humic acid onto freshly prepared hydrous manganese dioxides, *Front. Environ. Sci. Engin. China* 1(2): 240–245.

SANTANA-CASIANO J.M., GONZALEZ-DAVILA M., RODRIGUEZ M.J., MILLERO F.J., 2000, The effect of Organic Compounds in the Oxidation Kinetics of Fe(II) , *Mar. Chem.* 70, 211-222.

SARIKAYA H.Z., 1978, *Kullanılmış Sularda Fosfor Giderilmesi Yönünden Demir(2)'nin Oksidasyonu*, Doçentlik Tezi, İTÜ İnşaat Fakültesi.

SCHAFER, A.I., FANE, A.G AND WAITE, T.D., 2000, Fouling effects on rejection in the membrane filtration of natural waters. *Desalination*. Vol. 131, pp. 215-224.

SCHWERTMANN U., TAYLOR, R.M., 1989, *Iron Oxides*. In. Minerals in Soil Environments, SSSA Madison, 145-180.

SCHWERTMANN U., 1985, *The Effect of Pedogenic Environments on Ironoxide Minerals*, In: Advances in Soil Science, B.A. Stewart (ed.) I, Springer Verlag, Newyork, NY, 171-2000.

SHINDO, H., OSHITA, T., MATSUDOMI, N., USUI, K., GOH, T. B., 1996, Catalytic role of Mn(IV) oxide in the formation of humic-enzyme complexes in the soil ecosystem. *Soil Sci. Plant Nutr. (Tokyo)*, 42(1), 141-146.

SINGH, R., 2006: *Hybrid Membrane Systems for Water Purification: Technology, Systems Design and Operations*, Elsevier Science and Technology Books.

STUMM W., J.J. MORGAN, 1970, *Aquatic Chemistry*, Wiley-Interscience, Newyork.

STUMM W., GIOVANOLI R., 1976, On the Nature of Particulate Manganese in Simulated Lake Waters, *Chimia* 30, 9, 423-425.

SUNDARAMOORTHY, K., BRÜGGER, A., PANGLISCH S., LERCH A. AND GIMBEL, R., 2005, Studies on the minimisation of NOM fouling of MF/UF membranes with the help of a submerged "single" capillary membrane apparatus, *Desalination*, Vol. 179, pp. 355–367.

SUNG, W., 1980, *Catalytic Effects of the γ -FeOOH (lepidocrocite) Surface on the Oxygenation Removal Kinetics of Fe(II) and Mn(II)*, Thesis, (PHD), California Institute of Technology.

SUNG W., MORGAN J.J., 1981, Oxidatif Removal of Mn(II) from Solution Catalyzed by the γ -FeOOH (lepidocrocite) Surface, *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 2377-2383.

TAMURA, H., GOTO K., NAGAYAMA M., 1976, The Effect of Ferric Hydroxide on the Oxygenation of Ferrous Ions in Neutral Solutions, *Corrosion Science* 16, 197-207.

TANWAR K.S., 2008, *Surface Structure of Hydrated and Fe(II) Reacted Hematite (1102) and (0001)*, Thesis (PHD), University of Alaska Fairbanks.

TEBO B.M., JOHNSON H.A., MCCARTHY C.K., TEMPLETON A.S. (2005), Geomicrobiology of Manganese (II) Oxidation, *Trends in Microbiology*, 13, 9-16

TEERMANN, I. P.; JEKEL, M. R., 1999, Adsorption of humic subastances onto β -FeOOH and its chemical regeneration. *Water Science and Technology* 40, 199-206.

THEIS T.L. ve SINGER P.C. (1974), Complexation of Iron(II) by Organic Matter and Its Effect on Iron (II) Oxygenation, *Environmental Science and Technology*, Vol 8, 569-573.

THURMAN E. M., 1985, *Organic Geochemistry of Natural Waters*, Martinus Nijhoff Dr. Junk Publishers, Dordrecht, The Netherlands.

TIPPING E., HEATON M.J., 1983, The Adsorption of Aquatic Humic Substances by Two Oxides of Manganese, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 1393-1397

TOMBACZ E., LIBORA Z., ILLES E., MAJŽIKA A., KLUMPPB E., 2004, The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clay mineral and iron oxide particles, *Organic Geochemistry* 35, 257–267.

TONKIN J.V., BALISTRERI L.S., MURRAY J.W., 2004, Modelling Sorption of Divalent Metal Cations on Hydrous Manganese Oxide Using The Diffuse Double Layer Model, *Applied Geochemistry* 19, 29-53.

TÜFEKÇİ, N., 1996, *Temas Havalandırılmalı Sistemler ile Demir Giderilmesi*, Doktora tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.

USEPA, 1994, *National Primary Drinking Water Regulations, Disinfectants By Products*, Proposed Rule, Fed. Reg., (59), 145, 38668-38829

VAN CAPELLEN P., WANG Y., 1996, Cycling of Iron and Manganese in Surface Sediments : A General Theory for the Coupled Transport and Reaction of Carbon, Oxygen, Nitrogen, Sulfur, Iron and Manganese, *American Journal of Science* 296, 197-243.

VAN DER WEIJDEN, C.H., 1975, *Sorption Experiments Relevant to the Geochemistry of Manganese Nodules*, Thesis (PHD), University Utrecht, Netherlands.

WANG, L. L., CHIN, Y. P. AND TRAINA, S. J. 1997., Adsorption of (poly) maleic acid and aquatic fulvic acid by goethite, *Geochim. Cosmochim. Ac.* 61: 5 313–5 324.

WENG L., RIEMSDIJK W. H. V., KOOPAL H. K., HIEMSTARA T., Adsorption of Humic Substances on Goethite: Comparison between Humic Acids and Fulvic Acids, *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40, 7494-7500.

WILSON D.E., 1980, Surface and Complexation Effects on the Rate of Mn(II) Oxidation in Natural Waters, *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 1311-1317.

XIA S., LI X., LIU R., LI G., 2004, Study Of Reservoir Water Treatment By Ultrafiltration For Drinking Water Production, *Desalination* 167 23-26.

ZACHARA, J.M., SMITH, S.C., RESCH, C.T., 1994, Influence of Humic Substances on Co^{2+} Sorption by a Subsurface Mineral Separate and Its Mineralogical Components, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 553-566.

ZULARISAM A.W., ISMAIL A.F., SALIM R., 2006, Behaviours Of Natural Organic Matter In Membrane Filtration For Surface Water Treatment — A Review, *Desalination* 194, 211–23.

ZULARISAM, A.W., ISMAIL, A.F., SALIM M.R., SAKINEHA, M., OZAKI, H., 2007, The effects of natural organic matter (NOM) fractions on fouling characteristics and flux recovery of ultrafiltration membranes, *Desalination*, Vol. 212, pp. 191–208.

ZULARISAM, A.W., ISMAIL, A.F., SALIM, M. R., SAKINAH, M., MATSUURA, T., 2008, Application of coagulation-ultrafiltration hybrid process for drinking water treatment: Optimization of operating conditions using experimental design, *Separation and Purification Technology*, doi:10.1016/j.seppur.2008.10.018.

ÖZGEÇMİŞ

Trakya Üniversitesi Çorlu Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünden 1999 senesinde mezun olan Suna Özden Çelik, 2004’de Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’nde yüksek lisansını tamamlamıştır. 2000-2006 yılları arasında Trakya Üniversitesi Çorlu Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölüm’nde Araştırma Görevlisi olarak başladığı akademik çalışmalarını, 2006 yılından beri Namık Kemal Üniversitesi Çorlu Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği bölümünde Araştırma Görevlisi olarak devam ettirmektedir.