

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**İÇME SUYUNUN POLİMERİK NANOKOMPOZİT
MEMBRANLAR ile ARITIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Zeynep ÜSTKAYA

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

EYLÜL 2023

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İÇME SUYUNUN POLİMERİK NANOKOMPOZİT
MEMBRANLAR ile ARITIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Zeynep ÜSTKAYA

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof.Dr. Nurtaç ÖZ

EYLÜL 2023

Zeynep Üstkaya tarafından hazırlanan “İçme Suyunun Polimerik Nanokompozit Membranlar İle Arıtımı” adlı tez çalışması 25.09.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı :	Prof.Dr. Neşe TÜFEKÇİ İstanbul Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Prof.Dr. Nurtaç ÖZ (Danışman) Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Doç.Dr. Aliye Suna ERSES YAY Sakarya Üniversitesi	



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “İÇME SUYUNUN POLİMERİK NANOKOMPOZİT MEMBRANLAR ile ARITIMI” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(...../...../2023)

(imza)

Zeynep ÜSTKAYA





Değerli Nurtaç Öz Hocam, Sevgili Babam, Abim ve Canım Arkadaşlarıma...



TEŞEKKÜR

Akademik çalışmamda birlikte yol aldığımız beni her zaman destekleyerek yanımda olan tez Danışmanım sayın Prof. Dr. Nurtaç ÖZ'e verdiği emeklerinden ve beni yüreklendirmesinden sonsuz teşekkür ederim. Ayrıca tez çalışmamda akademik imkanlarını tarafımıza sunup bize rehberlik eden sayın Prof. Dr. Neşe TÜFEKÇİ'ye teşekkürlerimi borç bilirim.

Çalışmam boyunca hizmetleriyle maddi manevi her türlü imkanı sağlayarak desteklerini esirgemeyen Sakarya Büyükşehir belediye başkanı sevgili Ekrem YÜCE'ye teşekkür ederim.

Çalıştığım kurum olan Sakarya Su ve Kanalizasyon İdaresi genel müdürlüğüne ve çalışma arkadaşlarıma her türlü katkı ve manevi desteklerinden ötürü teşekkür ederim.

Ayrıca hayatım boyunca yanımda olan bana maddi manevi desteklerini esirgemeyen sevgili aileme, ağabeyime ve babama teşekkürlerimi borç bilirim. Son olarak insanın bir diğer ailesi olduğuna inandığım çocukluğumdan beri yanımda olan arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bu yüksek lisans tezi Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü 2022-7-24-96 proje kodu ile desteklenmiştir.

Zeynep ÜSTKAYA



İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xiii
SİMGELER	xv
TABLO LİSTESİ	xvii
ŞEKİL LİSTESİ	xix
ÖZET	xxi
SUMMARY	xxv
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Kapsamı	3
1.2. Tezin Amacı	4
2. GENEL KISIMLAR	5
2.1. Hacımercan İçmesuyu Arıtma Tesisi Tanıtımı	5
2.1.1. Akçay su karakterizasyonu	6
2.2. İçmesuyu Kalitesi	8
2.2.1. Çalışma kapsamındaki parametreler	9
2.2.1.1. Gösterge parametreler	9
2.2.1.2. Kimyasal parametreler	10
2.2.1.3. İlave parametreler	11
2.3. İçme Suyu Arıtma Teknikleri	11
2.3.1. Fiziksel arıtma	12
2.3.2. Konvansiyonel arıtma	12
2.3.2.1. Kimyasal arıtma	13
2.3.3. İleri arıtma yöntemleri	23
2.3.3.1. Adsorbsiyon	23
2.3.3.2. İyon değiştirme	24
2.3.3.3. UV, ozon ve potasyum permanganat ile dezenfeksiyon	24
2.3.3.4. Kartuş filtreler	24
2.3.3.5. Membran filtrasyonu	24
2.4. Membran Filtrasyon ile Konvansiyonel Sistemlerin Karşılaştırılması	25
2.5. Membran Teknolojileri	25
2.5.1. Membranların sınıflandırılması	27
2.5.1.1. Membranların gözenek çaplarına göre sınıflandırılması	27
2.5.1.2. Membranların geometrik şekillerine göre sınıflandırılması	29
2.5.1.3. Membranların yapısına ve morfolojisine göre sınıflandırılması	30
2.5.1.4. Membranların malzemesine göre sınıflandırılması	31
2.5.1.5. Membranların ayırma prosesine göre sınıflandırılması	35
2.5.1.6. Membranların üretim metotları	38
2.6. Literatür Araştırması	41
3. MATERYAL ve METOT	49

3.1. Malzemeler	49
3.2. Pes Polimeri ve CuO/ZnO Katkılı Membranların Sentezi	50
3.3. Membranların Karakterizasyonu	53
3.3.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	53
3.3.2. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)	53
3.3.3. Membran saf su akısı (permeabilite)	54
3.3.4. Membran filtrasyon analizleri	55
3.3.4.1. pH-iletkenlik analizi	55
3.3.4.2. Inductively coupled plasma (ICP)	56
3.3.4.3. İyon kromatografisi (IC)	56
3.3.4.4. Renk-koku-tat analizi	57
3.3.4.5. Toplam organik karbon (TOC) analizi	57
3.3.5. Giderme verimleri	58
4. BULGULAR	59
4.1. Karakterizasyon Sonuçları	59
4.1.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	59
4.1.2. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)	65
4.2. Membran Saf Su Akısı (Permeabilite)	67
4.3. Membran Filtrasyon Analizleri	69
4.4. Arıtma Verimleri	71
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	75
KAYNAKLAR	79
ÖZGEÇMİŞ	87

KISALTMALAR

AFM : Atomik Kuvvet Mikroskopi

AKÇAYSUYU: Akçay Barajından ve yan derelerden paçallanarak Hacımercan İçmesuyu Arıtma Tesisi girişine beslenen yüzeysel bir sudur.

AKM : Askıda Katı Madde

ALUM : Alüminyum Sülfat

CNT : Karbon Nanotüp

CNF : Selülöz Nanofiber

DMSO : Dimetil Sülfoksit

EPA : Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı

HES : Hidroelektrik Santral

HKF : Hızlı Kum Filtre

İC : İyon Kromatografisi

ICP : Atomik Emisyon Spektrometresi

İAT : İçmesuyu Arıtma Tesisi

İTASHY : İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik

MF : Mikrofiltrasyon

MWCO : Molekül Ağırlığı Engelleme Sınırı

NC : Nano Kompozit

NF, NP : Nano Filtrasyon, Nano Parçacık

PES : Polietersülfon

RO : Reverse (Ters) Osmoz

SEM : Taramalı Elektron Mikroskopi

TFC : Nanokompozit alt tabakalı ince film nanokompozit

TFN : İnce film Nanokompozit

TOC : Toplam Organik Karbon

UF : Ultrafiltrasyon

UV : Ultraviyole Radyasyon

YKF : Yavaş Kum Filtre

WHO : Dünya Sağlık Örgütü



SİMGELER

mg	: Miligram [Birim]
µg	: Mikrogram [Birim]
g	: Gram [Birim]
m	: Metre [Birim]
µm	: Mikrometre [Birim]
nm	: Nanometre [Birim]
km	: Kilometre [Birim]
cm	: Santimetre [Birim]
µS	: Mikrosiemens [Birim]
Pt-Co	: Platin-Kobalt ölçeği [Birim]
NTU	: Nephelometric Turbidity Unit [Birim]
L	: Litre [Birim]
mL	: Mililitre [Birim]
Da	: Dalton [Birim]
sa	: Saat [Birim]
dk	: Dakika [Birim]
g/mol	: Gram / mol sayısı [Birim]
ppm	: parts per million (mg/L) [Birim]
L/m².sa	: Litre/metrekaare*saat [Birim]
CuO	: Bakır Oksit
ZnO	: Çinko Oksit
°C	: Santigrat derece
Fe⁺², Fe⁺³	: Demir iyonu
Mn⁺², Mn⁺³	: Mangan iyonu
Al⁺³, Cu⁺²	: Alüminyum iyonu, Bakır iyonu
Ca⁺², Mg⁺²	: Kalsiyum iyonu, Magnezyum iyonu
pH	: Sudaki Hidrojen iyonu konsantrasyonu
O₂, CO₂	: Oksijen, Karbondioksit
H⁺, OH⁻	: Hidrojen iyonu, Hidroksil iyonu



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. Akçay suyu 2022 yılına ait kış ve yaz aylarında alınan numune analiz sonuçları ve İTASHY, WHO Su Kalitesi Klavuzu ve EPA İçmesuyu Standartları Karşılaştırması.....	8
Tablo 2.2. Yumaklaştırmada kullanılan koagülantlar, koagülant yardımcıları ve diğer kimyasallar.	14
Tablo 2.3. Bazı membran malzemelerinin kimyasal dayanımı.	34
Tablo 2.4. Sürücü kuvvetlere göre membran proseslerin sınıflandırılması.....	35
Tablo 3.1. Membran sentezi çalışmalarında kullanılan kimyasal malzemeler.....	49
Tablo 3.2. Membran solüsyonu bileşen miktarları.....	50
Tablo 4.1. Yumaklaştırmada kullanılan koagülantlar, koagülant yardımcıları ve diğer kimyasallar.	66
Tablo 4.2. Bazı membran malzemelerinin kimyasal dayanımı.	67
Tablo 4.3. Sürücü kuvvetlere göre membran proseslerin sınıflandırılması.....	70
Tablo 4.4. Membran sentezi çalışmalarında kullanılan kimyasal malzemeler.....	71



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Hacımercan İçmesuyu Arıtma Tesisi	5
Şekil 2.2. Akçay Barajı kuşbakışı görünüm.	6
Şekil 2.3. Akçay Barajı bilgileri ve baraj suyu iletimi ağ yapısı.	7
Şekil 2.4. Jar testi cihazı / karıştırma hemen sonrası ve beklemeyle çökelme sonrası	15
Şekil 2.5. İçmesuyu arıtma tesisleri proses akışı ve koagülant beslenmesi.	18
Şekil 2.6. Membran Filtrasyonu.....	26
Şekil 2.7. Membranların ayırma özellikleri ve gözenek çaplarına göre sınıflandırılması.	28
Şekil 2.8. Geometrik şekillerine göre membranlar sırayla: Düz plaka, İçi boşluklu (hollow) fiber, Tübüler (borusal), Çok delikli membranlar	29
Şekil 2.9. Membranların morfolojik yapısına göre sınıflandırılması.....	31
Şekil 2.10. PES kimyasal formülü.	32
Şekil 2.11. Su arıtımında kullanılan çeşitli nanomalzeme içerikli membranlar.	33
Şekil 2.12. Sinterleme işlemi şematik gösterimi.....	39
Şekil 3.1. Membran sentez çalışmalarında kullanılan kimyasal malzemeler.	50
Şekil 3.2. Isıtıcıli manyetik karıştırıcı ve polimerli membran solüsyonları.....	51
Şekil 3.3. a) Ultrasonic su banyosu ve b) Membran döküm camı ve bıçağı.....	51
Şekil 3.4. a) Membran çözeltisi dökümü, b) Koagülasyon banyosu işlemi.....	52
Şekil 3.5. Koagülasyon banyosunda polimerizasyon sonrası membran oluşumu	52
Şekil 3.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	53
Şekil 3.7. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM).....	54
Şekil 3.8. a) Dead-end filtrasyon sistemi düzeneği, b) Azot gazı tüpü.....	55
Şekil 3.9. pH metre-İletkenlik ölçüm cihazı	56
Şekil 3.10. İyon Kromatografisi (IC).....	57
Şekil 3.11. TOC Analyzer.....	58
Şekil 4.1. Bakır oksite (CuO) ait yüzey SEM görüntüleri.	59
Şekil 4.2. Çinko oksite (ZnO) ait yüzey SEM görüntüleri	60
Şekil 4.3. Saf PES membranına ait yüzey SEM görüntüleri.....	60
Şekil 4.4. Ağırlıkça %0.5 CuO içeren CuO-PES-NC membranına ait yüzey SEM görüntüleri.	61
Şekil 4.5. Ağırlıkça %1 CuO içeren CuO-PES-NC membranına ait yüzey SEM görüntüleri.	61
Şekil 4.6. Ağırlıkça % 0.5 ZnO içeren ZnO-PES-NC membranına ait yüzey SEM görüntüleri.....	61
Şekil 4.7. Ağırlıkça % 1 ZnO içeren ZnO-PES-NC membranına ait yüzey SEM görüntüleri.....	62
Şekil 4.8. Filtrasyon sonrası saf PES membranına ait yüzey SEM görüntüleri.....	62
Şekil 4.9. Filtrasyon sonrası ağırlıkça %0.5 CuO-PES-NCmem. ait yüzey SEM görüntüleri.....	63

Şekil 4.10. Filtrasyon sonrası ağırlıkça %1 CuO-PES-NCmem. ait yüzey SEM görüntüleri.....	63
Şekil 4.11. Filtrasyon sonrası ağırlıkça %0.5 ZnO-PES-NCmem. ait yüzey SEM görüntüleri.....	63
Şekil 4.12. Filtrasyon sonrası ağırlıkça %1 ZnO-PES-NCmem. ait yüzey SEM görüntüleri.....	64
Şekil 4.13. Saf PES membrana ait AFM analiz sonuçları	65
Şekil 4.14. Ağırlıkça % 0.5 'lik CuO-PES membrana ait AFM analiz sonuçları.....	65
Şekil 4.15. Ağırlıkça % 1 'lik CuO-PES membrana ait AFM analiz sonuçları.....	65
Şekil 4.16. Ağırlıkça % 0.5 'lik ZnO-PES membrana ait AFM analiz sonuçları.....	66
Şekil 4.17. Ağırlıkça % 1 'lik ZnO-PES membrana ait AFM analiz sonuçları.....	66
Şekil 4.18. Saf PES, CuO-PES ve ZnO-PES membranların saf su akı değerleri.	69



İÇME SUYUNUN POLİMERİK NANOKOMPOZİT MEMBRANLAR ile ARITIMI

ÖZET

Son yıllarda ekonomik gelişmeler, sanayileşme, hızlı nüfus artışı, göçler ve iklim değişiklikleri gibi etkiler su kaynaklarının miktarını azaltmış ve su kalitesini olumsuz etkilemiştir. Dünyanın %70'inden fazlasının sularla kaplı olması birçok bölgede içme suyunun kıt olduğu gerçeğini değiştirmiyor. Membran filtrasyon sistemleri, yüksek giderme verimi, basit işletimi, düşük alan gereksinimi ve filtrasyon sırasında kimyasallara ihtiyaç duyulmaması nedeniyle içme sularının arıtımında kullanılan geleneksel sistemlere iyi bir alternatiftir. Su kaynaklarının kısıtlılığı ve kirletici parametrelerin artmasına karşın alternatif ileri teknolojilerin gelişmesi, içmesularından kirliliğin giderilmesinde nanokompozit membran uygulamalarını önemli kılmıştır.

Suyun verimli bir şekilde kullanılması ve içme suyu kalitesi yüksek, güvenilir su ihtiyacının karşılanması için son zamanlarda nanokompozit katkılı polimerik membranlarla ilgili çalışmalar küresel ölçekte artmıştır. Polimerik membranlar kolay üretimleri ve düşük maliyetleri nedeniyle su arıtımında yaygın olarak kullanılırlar. Polimerik membran matrislerine nano malzemelerin uygun miktarda ilave edilmesiyle membranların akı ve arıtma performansı önemli ölçüde iyileştirilebilir. Nanokompozit membranlar, iyileştirilmiş geçirgenlik ve giderim, azaltılmış kirlenme özelliklerine sahip olup su arıtımında geleneksel polimerik membranların modifiye edilmiş şeklidir.

Bakıroksit, çinko ve çinko oksit gibi nanokompozit malzemelerin membran matris yapısına ilavesi seçici geçirgenliği, termal-mekanik dayanımı, permeability, kirlilik direncini ve arıtma performansını geliştirip iyileştirmektedir. Bu çalışmada ZnO ve CuO katkılı polimerik mikrofiltrasyon (MF) membranları sentezlenerek içme sularının arıtılmasındaki kullanım potansiyeli incelenmiştir. Polietersülfon (PES) polimerinin istenmeyen bir özellik olan hidrofobik yapısı nanomalzeme ilavesiyle iyileştirilmesini gerektirmektedir. PES polimeri, farklı membran deneylerine uygun olması, termal-kimyasal dayanımı, yüksek performans ve düşük maliyet gibi avantajlarından dolayı tercih edilmektedir. PES polimerinin hidrofobik yapısı sebebiyle büyük moleküllerin membran yüzeyinde birikerek kontamine olması ise dezavantajdır. PES, gözenek boyutunun istenilen büyüklükte ayarlanabilmesi ve boru-levha şeklinde kullanılabilmesi nedeniyle RO, UF ve MF proseslerinde tercih edilmektedir.

Bu çalışma kapsamında, çözücü olarak DMSO (Dimetil Sülfoksit) kullanılmış, saf polietersülfon (PES), PES/nano bakır oksit (CuO) ve PES/nano çinko oksit (ZnO) membranlar daldırmalı faz inversiyon yöntemiyle üretilmiştir. Çözücü olarak kullanılan malzemenin türü ayrıca membran gözenekliliğini, temas açısını, kirlenme direncini, geçirgenliği ve dolayısıyla arıtma performansını etkiler. Nanokompozit membranlar için, membran üretim yöntemi ile üretilen membranların gözeneklilik gibi özellikleri ve membran performansı arasında güçlü bir bağlantı vardır. Ağırlıkça %16 PES kullanılarak sentezlenen ağırlıkça % 0.5-% 1'lik ZnO ve % 0.5-% 1'lik CuO katkılı MF membranların gözenekliliği, yüzey kirlenmeleri ve pürüzlülükleri, Elektron

Tarama Mikroskopu (SEM), Atomik Kuvvet Mikroskopu (AFM) görüntüleme cihazları kullanılarak incelenmiştir. Filtrasyon sonrası kirlenen membranların SEM yüzey görüntüleri karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. Sentezlenen membranların filtrasyon ve permeabilite deneyleri dikey akışlı ve basınç sürücülü bir membran filtrasyon sistemi olan Dead-end cihazıyla 3 bar basınç altında gerçekleştirilmiştir. Saf PES membranın 355.14 L/m².sa olan saf su akısı nano CuO ve nano ZnO katkısıyla önemli ölçüde artmıştır ve nanokompozit membranların saf su akıları 392.65-429.74 L/m².sa aralığında değişmiştir. Permeabilitesi en yüksek olan %1 ZnO-PES membranı, en düşük olan saf PES membranıdır.

Membranların filtrasyon performanslarının belirlenmesinde ağır metal analizi için Atomik Emisyon Spektrometresi (ICP), iyon analizinde İyon Kromatografisi (IC), toplam organik karbon analizinde TOC analizör, pH-İletkenlik tayininde pH-İletkenlik analiz cihazları kullanılarak Demir, İletkenlik, pH, TOC, Baryum, Bor, Toplam Krom ve Selenyum giderme verimleri karşılaştırılmıştır. Nano CuO ve nano ZnO katkılı PES nanokompozit membranlar, saf PES membrana göre daha yüksek iletkenlik, renk, toplam organik karbon, bor, demir, selenyum, baryum ve toplam krom giderim verimleri sergilemiştir. Saf PES membrana ağırlıkça %0.5 ve %1 nano CuO ve nano ZnO ilavesiyle membranın iletkenlik, renk, toplam organik karbon, bor, demir, selenyum, baryum ve toplam krom giderim veriminin arttığı tespit edilmiştir.

Su filtrasyonundan sonra SEM görüntüleri incelenen membran yüzeyleri, ağırlıkça %0.5 nano CuO ve nano ZnO içeren membranların yüzeylerinin ağırlıkça %1 nano CuO ve nano ZnO içeren membran yüzeylerine göre kirlenmeye karşı daha dirençli olduğunu, saf membranın ise en kirli olduğunu ortaya koymuştur. Arıtma verimlerinin genel olarak birbirine yakın olduğu, gözeneklilik, permeabilite, hidrofilitiklik, kirlenme direnci özellikleri bakımından en iyi performansın ZnO katkılı membranlara ait olduğu kanısına varılmıştır. ZnO, katalitik, antibakteriyel özellikleri nedeniyle dikkat çeken ve polimerin hidrofilitiklik, mekanik, kimyasal özelliklerinin iyileşmesini sağlayan çok fonksiyonlu inorganik nanoparçacıktır. Nano ZnO, diğer inorganik malzemelere kıyasla daha fazla hidroksil grubu absorblayarak, polimerin hidrofilitikliğini, mekanik-kimyasal özelliklerini geliştirir. Bakır iyonlarının NC membranlar üzerindeki etkisinin sınırlı olduğu ve antibakteriyel özellikleri geliştirerek biyokirillik kontrolünde daha etkili olduğu düşünülmektedir. Polimerik membranlara ZnO ve CuO gibi nano partiküllerin eklenmesi kontaminasyona karşı direnci artırır, membran ömrünü uzatır.

Bu çalışmada Demir ağır metali, arıtma performansı açısından değerlendirilebilecek en uygun parametredir. Sentezlenen tüm membranlarda demir giderim verimi genel olarak yüksek ve birbirine çok yakındır. %0.5 ZnO-PES nanokompozit membran %84.1 ile en yüksek demir giderim verimine sahipken, en düşük %80.9 giderme verimi ile %1 ZnO-PES membrandır. Sentezlenen saf PES ve ZnO, CuO nanoparçacık katkılı NC polimerik membranların hepsi demir gidermede çok yakın performans göstermiş ve oldukça etkili olmuştur. Su arıtma performansı en başarılı olan ham sudaki Demir konsantrasyonunu 460 µg/L'den 73 µg/L'ye düşüren %0.5 ZnO-PES NC membrandır. ZnO katkı yüzdesi arttığında gözenek boyutu artmakta ve partiküller belirli yerlerde birikip agregasyonu artırarak arıtma performansının düşmesine neden olmaktadır. Tüm membran karakterizasyonları dikkate alındığında ağırlıkça %0.5 nano ZnO katkılı PES membranın yüksek saf su akısı (427.14 L/m².sa), yüksek kirletici parametre giderim verimi ve kirlenme direnci nedeniyle arıtılacak su kaynağı için en uygun membran olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen bulgular, membran sentezinde kullanılacak polimer çözeltisinin homojenliği, pıhtılaşma banyosunun bileşimi ve

sıcaklığı, ortam koşulları gibi birçok faktör nedeniyle literatürdeki diğer çalışmalardan farklılık gösterebilir.





TREATMENT of DRINKING WATER with NANOCOMPOSITE MEMBRANES

SUMMARY

In recent years, effects such as economic developments, industrialization, rapid population growth, migrations and climate changes have reduced the amount of water resources and adversely affected water quality. The fact that more than 70% of the world is covered by water does not change the fact that drinking water is scarce in many regions. Membrane filtration systems are good alternatives to conventional systems used in the treatment of drinking water because of their high separation efficiency, simple operation, low space requirements, and lack of need for chemicals during filtration. The limitations of water resources and the development of alternative technologies in response to the increase in pollutant parameters have increased the number of studies on nanocomposite membrane applications in the removal of pollution from drinking water.

Recently, studies on nanocomposite blended polymeric membranes have increased on a global scale in order to use water efficiently and to meet the need for high quality, reliable drinking water. Polymeric membranes are widely used in water treatment because of their ease of fabrication and low cost. The flux and purification performance of membranes can be significantly improved by incorporating appropriate amounts of nanomaterials into the polymeric membrane matrix. Nanocomposite membranes are modified form of traditional polymeric membranes for water treatment with characteristics of enhanced permeation, improved rejection and reduced fouling. Polymeric nanocomposite membranes are widely used to improve the properties of standard membranes.

The addition of nanocomposite materials such as copper oxide, zinc and zinc oxide to the membrane matrix structure improves selective permeability, thermal and mechanical strength, permeability, pollution resistance and treatment performance. In this study, ZnO and CuO based polymeric Microfiltration (MF) membranes were synthesized and their potential for use in drinking water treatment was investigated. The hydrophobic structure of Polyether Sulfone (PES) polymer, which is an undesirable feature, brings with it the need to improve it with the addition of nanomaterials. PES polymeric material is preferred due to its advantages such as being suitable for different membrane experiments, thermal and chemical resistance, high performance and low cost. Due to the hydrophobic nature of the PES polymer, it is a disadvantage that large molecules accumulate on the membrane surface and become contaminated. Polyethersulfone is preferred in RO, UF and MF processes as the pore size can be adjusted to the desired size and can be used in tubular and sheet form.

In this study, bare polyethersulfone (PES), PES/nano copper oxide (CuO), and PES/nano zinc oxide (ZnO) membranes were fabricated via submerged phase inversion method dissolving in Dimethyl Sulfoxide (DMSO) solvent. The type of material used as a solvent also affects membrane porosity, contact angle, fouling

resistance, permeability and thus treatment performance. For nanocomposite membranes, there is a strong connection between the membrane fabrication method, the properties of fabricated membranes such as porosity, and membrane performance. In this study, porosity, surface contamination and surface roughness of %0.5- %1 ZnO and %0.5 - %1 CuO based MF membranes synthesized by phase inversion method using %16 by weight PES, Electron Scanning Microscope (SEM) and Atomic Force Microscope (AFM) were examined using imaging devices. SEM surface images of the contaminated membranes after filtration were compared and evaluated. The filtration and permeability tests of the synthesized membranes were carried out with a dead-end device, which is a vertical flow and pressure driven membrane filtration system, under 3 bar pressure. The pure water flux of the bare PES membrane, which was 355.14 L/m².h, increased significantly with the addition of nano-CuO and nano-ZnO, and the pure water fluxes of the nanocomposite membranes varied in the range of 392.65-429.74 L/m².h. The 1% ZnO-PES membrane with the highest permeability is the pure PES membrane with the lowest.

Iron, Conductivity, pH, TOC, Barium, by using Atomic Emission Spectrometer (ICP) for heavy metal analysis in determination of filtration performance of membranes, Ion Chromatography (IC) for ion analysis, TOC analyzer for total organic carbon analysis, pH-Conductivity analyzers for pH-Conductivity determination, Boron, Total Chromium and Selenium removal efficiencies were compared. As a result, nano CuO and nano ZnO doped PES nanocomposite membranes exhibited higher conductivity, color, total organic carbon, boron, iron, selenium, barium and total chromium removal efficiencies than bare PES membrane. It was determined that the conductivity, color, total organic carbon, boron, iron, selenium, barium and total chromium removal efficiency of the membrane increased with the addition of 0.5 and 1% wt. nano CuO and nano ZnO to the bare PES membrane.

The membrane surfaces examined by Scanning Electron Microscopy (SEM) after water filtration revealed that those containing 0.5% wt. nano CuO and nano ZnO were more resistant to fouling than the membrane surfaces containing 1% wt. nano CuO and nano ZnO. Based on the results of this study, 0.5% wt. nano ZnO doped PES membrane was found to be the most suitable membrane for use in water treatment due to its high pure water flux (427.14 L/m².h), high pollutant removal efficiency and high fouling resistance. With the addition of 0.5% nano CuO and nano ZnO to the pure PES membrane, the pure water flux of the membrane increased by 16.9% and 20.2% respectively. Nanocomposite membranes containing 0.5% by weight nano CuO and nano ZnO exhibited better surface fouling resistance after filtration than the membrane containing 1% by weight nano CuO and nano ZnO.

It has been concluded that the treatment efficiencies are generally close to each other, and the best performance in terms of porosity, permeability, hydrophilicity, and contamination resistance properties belongs to ZnO based membranes. Zinc oxide (ZnO), on the other hand, is a multifunctional inorganic nanoparticle that attracts attention due to its catalytic, antibacterial and bactericidal physical and chemical properties. ZnO nanoparticles can absorb more hydroxyl (OH-) groups compared to other inorganic materials, adding nanoparticles to the membrane as an additive improves the hydrophilicity, mechanical and chemical properties of the polymer. It is thought that the effect of copper ions (CuO) on nanocomposite membranes is limited and more effective in biopollution control by improving antibacterial properties. The addition of nanoparticles such as ZnO and CuO to polymeric membranes increases the resistance to contamination and prolongs the lifetime of the membranes.

When the SEM images after filtration are examined, it is seen that the pure PES membrane is quite dirty, while the CuO-PES and ZnO PES membranes are less contaminated. It was observed that the amount of contamination in the 1% CuO-PES membrane was lower than the 1% CuO-PES membrane.

In this study, Iron, which is an unwanted heavy metal in excess, is the most appropriate parameter to be evaluated in terms of purification performance. Iron removal efficiency was generally high in all synthesized membranes and was found to be very close to each other. The 0.5% ZnO-PES nanocomposite membrane has the highest iron removal efficiency with 84.1%, and the lowest is the 1% ZnO-PES membrane with 80.9% purification efficiency. The synthesized pure PES and ZnO, CuO nanoparticle doped nanocomposite polymeric membranes all showed very close performance in iron removal and were quite effective. If we order from the membrane with the highest purification efficiency in iron removal to the lowest, the purification efficiency of 0.5-ZnO-PES is 84.1%, 1-CuO-PES 82.4%, pure PES 81.5%, 1-ZnO-PES 80.9% and 0.5-CuO 80.4% type. The water treatment performance was the most successful with 0.5% ZnO-PES, which reduced the Iron concentration in raw water from 460 µg/L to 73 µg/L. When the percentage of ZnO doped membrane increased, the pore size increased and the particles accumulated in certain places and the aggregation increased, resulting in a decrease in the treatment performance. Since the increase in the amount of ZnO added to the PES polymer increases the pore size, a slight decrease has occurred in the membrane treatment performance. Since the increase in the amount of ZnO added to the PES polymer increases the pore size, a slight decrease has occurred in the membrane water treatment performance.

Selenium and Total Chromium parameters were found in very low amounts in raw water and were completely removed with 100% efficiency. The 1%-ZnO-PES membrane has the highest TOC removal efficiency with 26.1% and the lowest is the 0.5%-CuO-PES membrane with 20.7%. The 1%-ZnO-PES membrane has the highest conductivity treatment efficiency with 20.9%, and the lowest is the pure PES polymeric membrane with 18%. Considering the results of the pH analysis, the pH values increased slightly compared to the pure PES polymer, since the nanomaterial additive increased the number of hydroxyl (OH-) groups.

Within the scope of this study, the most suitable membrane for the water source to be treated is 0.5% by weight ZnO-PES nanocomposite membrane, due to the closeness of treatment performances and higher permeability when all membrane characterization is taken into account. The findings obtained may differ from other studies in the literature due to many different factors such as the homogeneity of the polymer solution to be used in membrane synthesis, the composition and temperature of the coagulation bath, and ambient conditions.



1. GİRİŞ

Son yıllarda yaşanan ekonomik gelişmeler, sanayileşme ve hızlı nüfus artışı, göçler, iklim değişiklikleri gibi etkiler su kaynaklarının hem miktarını azaltmış hem de su kalitesini olumsuz etkilemiştir. Su, ticari bir hizmet değil korunması, değerinin bilinmesi gereken bir miras olarak görülmelidir. Yeryüzünde havada, yüzeyde, denizlerde, okyanuslarda ve yer altında yalnızca %2.5 tatlı su olup bunların çoğunluğu buzullar içerisinde donmuş halde bulunmaktadır (Karali, 2013). Kalan kısım ise büyük oranda yeraltında bulunurken dünya üzerindeki su kaynaklarından içme suyu olarak kullanılabilen kısım toplam su varlığının % 0.3'üne tekabül etmektedir. İnsan vücudunun ise %60'ı sudan oluşmakla beraber diğer canlıların da güvenilir suya ihtiyaçları vardır (OECD istatistikleri, 2017).

Sağlıklı bir yaşam için vücudun temel bileşeni olan içilebilir ve güvenilir suya erişim en temel insan hakkıdır. Güvenilir içme suyu kaynaklarına ulaşmak halk sağlığı açısından önem arz etmekle birlikte ulusal, bölgesel ve yerel gelişmişlikle de ilgili bir meseledir. Su yaşamın sürdürülebilir olması için herkese yetecek düzeyde, korunaklı ve ulaşılabilir olmalıdır. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) uluslararası içme suyu kalite standartlarıyla ilgili olarak farklı zamanlarda standart kılavuzlar yayınlarak güncel bir rehber oluşturmuştur. İçme suyu kalitesi için uluslararası standartların belirlenmesinin temel sebebi risk-fayda yaklaşımının (nitel ve nicel) kullanılmasının sağladığı avantajlardır. Ayrıca uluslararası bu standartlar su havzasından kullanıcıya kadar entegre önleyici bir su yönetimini teşvik eder. Hem halk sağlığını korur hem de sağlık açısından nispeten daha az öneme sahip parametrelerin gereksiz takip edilmesini önler (WHO, 2017).

Türkiye’de ise içme suyu kalitesinin takibi ve kontrolünün sağlanması amacıyla 2005 yılında Sağlık Bakanlığınca “İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik” yürürlüğe koyularak içme sularının teknik ve hijyenik şartlara uygunluğu, kalite standartlarının sağlanması denetim altına alınarak usul ve esaslar belirlenmiştir.

Temiz su kaynaklarının giderek azalmasından ötürü içme suyu ihtiyacının karşılanmasında suların arıtılması mefhumu daha da önem kazanmıştır. İçme sularının

arıtımında kullanılan başlıca arıtma sistemleri konvansiyonel yöntemler ve ileri arıtma yöntemleridir. Konvansiyonel arıtma tesisleri ise düşük işletme ve bakım maliyetleri nedeniyle en yaygın kullanılan sistemlerdir. Ancak bazı su kaynaklarında bulunan kirletici türlerinin gideriminde konvansiyonel sistemlerin yetersiz kaldığı, su kalitesi iyileştirilmiş ve insan sağlığına zararlı kirleticileri içermeyen su eldesi için ileri arıtmaya ihtiyaç duyulduğu görülmektedir. İleri arıtmayla teknolojileriyle su kaynaklarının tamamına yakını içme ve kullanma suyu olarak kullanılabilir hale getirilebilir. İleri arıtma denildiğinde ise ilk akla gelen yöntemlerden biri dünyada da kullanımı yaygın olan membran proseslerdir. Membran, iki homojen fazı ayıran seçici geçirgen malzemedir. Tesis içerisinde daha az alan kaplaması, çıkış su kalitesinin yüksek olması, inşaat ihtiyacının ve kimyasal sarfiyatının az olması membran proseslerin avantajları arasındadır. Membranın zamanla kirlenmesi-tıkanması, ilk yatırım ve işletme maliyetinin yüksek olması ve nispeten yeni bir teknoloji olmasının verdiği deneyim eksikliği ise dezavantajlarıdır (Aksu, 2019).

Membranların ilk kullanımı 1752’de Nollet tarafından su-etanol karışımı ve su arasına konularak gerçekleştirilmiş ve membran malzemenin yalnızca etanolü geçirdiği keşfedilmiştir. Daha sonra Fick 1855’de difüzyon kanunlarını yayınlamış, Graham 1866’da membranlardaki kütle taşınımı üzerine çalışmış ve bu çalışmalar hayvan mesaneleri ya da kauçuk gibi doğal malzemelerden üretilmiştir. 1877’de osmotik basınç, 1888’de akı denklemleri, 20. yy başlarında Bechold tarafından ilk sentetik membran, 1964’te Loeb ve Sourirajan tarafından ise tuz tutma potansiyeli ve akısı yüksek ters osmoz membran keşfedilmiştir (Koyuncu, 2018). “Membran filtre” ifadesi 20. yy başlarında kullanılmaya başlamış olup II. Dünya Savaşı sonrasında su temini gereğiyle mühim bir hal almıştır. 1992’de ABD’de yaşanan “Cryptosporidium” salgınıyla içme sularının arıtılmasında “Mikrofiltrasyon ve Ultrafiltrasyon” sistemlerine ağırlık verilmiştir (Fane ve ark.,2011).

Membran uygulamalarında elektrodializ, pervaporasyon ve gaz ayırımına dair gelişmeler 1970 ve 1980’lerde başlamıştır. Daha sonra kontrollü ilaç salınımı, pillerde enerji dönüşümü ve yakıt hücreleriyle ilgili membran çalışmaları gerçekleştirilmiştir. 2000 yılı ve sonrasında ise gelişen nanoteknolojinin kullanılmasıyla nanomalzemeyle iyileştirilmiş kompozit membranlar sentezlenmiştir (Koyuncu, 2018). Nano boyuttaki tanecikler membranın tıkanmaya karşı direnciyle birlikte akı miktarını ve membranların ekonomik ömrünü de arttırmaktadır.

Membranların yapısı gereği çabucak tıkanması ve tıkanmadan işletilmelerinin mümkün olmaması membranın temizlenmesini ya da değiştirilmesini mecbur kılar. Membran filtrasyon esnasında yaşanan bu önemli problem membran teknolojisinin geniş alanlarda kullanımını kısıtlamaktadır (Çelik ve ark., 2010).

Membran üretiminde polietersülfon (PES), polisülfon (PSf), poliakrilonitril (PAN), selüloz asetat (SA), poliamid (PA) gibi polimerik malzeme kullanılabilir. Polietersülfonlar (PES) mikrofiltrasyon (MF) ve ultrafiltrasyon (UF) membran üretiminde sıklıkla kullanılan organik polimerik yapılardır. Membran yüzeyinin kimyasal yapısı membran performansının tespit edilmesinde önemli rol oynar (Reddy ve Patel, 2008). Membranlar yapısı ve doğası gereği hidrofobik olduğu için süzülme esnasında makromoleküller membran yüzeyinde kolayca birikerek tıkanmalara yol açar (Blanco ve ark., 2006).

1.1. Tezin Kapsamı

Yüzeysel su kaynakları endüstriyel, evsel atıksu deşarjlarının ve yüzeysel akışların da etkisiyle antropojenik kaynaklardan kirlenmektedir. İleri arıtma teknolojileri su kaynaklarının büyük bir kısmının içme suyu olarak kullanıma uygun hale getirilebilmesini mümkün kılmaktadır. Türkiye’de Membran Sistemler önceden ağırlıklı olarak endüstride proses, içme ve kullanma suyu ihtiyacı için kullanılırken günümüzde temiz içme suyu kaynaklarının azalmasıyla il ve ilçelerde içme suyu ihtiyacını karşılamak için de kullanılabilen sistemler haline gelmişlerdir.

Sular bulundukları toprak, topoğrafya ve iklim yapısına da bağlı olarak içerisinde çözünmüş ve askıda katı madde bulundurur. Yüzeysel su kaynaklarının çoğu içme, kullanma ve sanayi suyu ihtiyaçlarını karşılamak için doğrudan doğruya kullanılmaya uygun olmadığından bu sulara arıtma prosesi uygulamak elzemdir.

Polietersülfon (PES) polimeriyle faz inversiyon yöntemi kullanılarak sentezlenen PES/Nanoparçacık esaslı polimerik membranların karakterizasyonu Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleme teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yüzeysel su örneği sentezlenen membranlardan süzülerek yüzeysel sulardan kimyasal ve gösterge parametrelerinin giderimi esnasında bu membranların akı, arıtma verimi ve tıkanma profilleri incelenmiştir.

1.2. Tezin Amacı

Bu çalışmada amaç, Polietersülfon (PES) polimerinin içerisine farklı miktarlarda çevre dostu olan Bakıroksit (CuO) ve Çinkooksit (ZnO) nanomalzemeleri ilave edilerek üretilen nanokompozit membranların içme sularının arıtılmasında uygulanması ve İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmeliğe göre kimyasal ve gösterge parametrelerinin gideriminde kullanım performansının araştırılmasıdır. Bu amaçla yapılan bu çalışma dört kademedен oluşmaktadır.

- PES polimeri ve CuO, ZnO nanotoz malzemeleri kullanılarak Nanokompozit membran sentezinin gerçekleştirilmesi,
- Sentezlenen PES/Nanoparçacık içerikli Nanokompozit membranlarının karakterizasyonlarının yapılması,
- PES/Nanoparçacık esaslı nanokompozit membranlarının geçirgenlik testlerinin yapılması,
- Sentezlenen Nanokompozit membranlar ile yaz aylarında alınan Akçay suyu numunelerinde kimyasal ve gösterge parametrelerinin arıtma veriminin, membran akısının, membran tıkanma profillerinin belirlenmesi, birbiriyle karşılaştırılarak değerlendirilmesi

2. GENEL KISIMLAR

2.1. Hacımercan İçmesuyu Arıtma Tesisi Tanıtımı

Sakarya ili Sapanca ilçesi sınırları içerisinde bulunan Hacımercan İçmesuyu Arıtma Tesisi 2013 yılında Siemens firması tarafından yapılmış Konvansiyonel Arıtma Tesisidir. Arıtma Tankları; Tüplü Çöktürme, Adsorpsiyon Durultucu ve Multimedya Filtre olmak üzere üç ana bölmeden oluşmaktadır. Tesis içerisinde iki adet 320 m³/saat kapasiteli arıtma tankı bulunmaktadır. Maksimum kapasiteyle çalıştırılmaları durumunda tesis günde 15.360 m³ yılda ise 5.606.400 m³ suyu arıtabilmektedir. Tamamen otomasyon sistemiyle çalıştırılan tesis Akçay Suyu ile beslenmekte olup ihtiyaç halinde zaman zaman devreye alınıp kapatılabilmektedir.



Şekil 2.1. Hacımercan İçmesuyu Arıtma Tesisi.

Arıtma Tankları Lamella (Tüplü) Çöktürme Ünitesi, Adsorpsiyon Durultucu Ünite ve Multimedya Filtre Ünitesinden meydana gelmektedir. Lamella Teknolojisi; arıtma verimini arttıran yukarı akışlı bir çöktürme işlemidir. Bu aşamada koagüle olmuş askıda katı maddelerin (AKM) büyük kısmı tüplü durultucuda çöktürülerek giriş suyundaki AKM konsantrasyonu azaltılır.

Adsorpsiyon Durultucu Ünite; aşağıdan yukarıya akışlı bir proses olup yaklaşık 1.2 metre derinlikte durultucu medya dediğimiz HDPE (high density polyethylene) boncuk (0.93-0.97 g/cm³) filtre malzemesi bulunmaktadır. Boncuk filtre malzeme yoğunluğu suyunkinden düşük olduğu için proses esnasında suda yüzer vaziyette bulunmakta ve iri flokları tutmaktadır. Durultucu ünite geri yıkaması, bölme tabanında bulunan difüzörlerle hava verilerek gerçekleştirilerek flokların giderimi sağlanır.

Multimedya Filtre Ünitesi; kum filtre yatak tasarımı Siemens-Microfloc olup malzeme kombinasyonu kabadan inceye, suyun akış ve filtrasyon yönü ise yukarıdan aşağı doğrudur. Filtre yatak malzemesinin tanecik boyutu ve permeabilitesi aşağı yönde azalırken yoğunluğu ise artmaktadır. Filtre yatağında sırasıyla üç farklı malzeme kullanılmaktadır; antrasit (1.6 g/cm^3) , kum (2.33 g/cm^3) ve garnet (4.1 g/cm^3).

Arıtma Prosesi; Koagülant kimyasalları ana hamsu hattına dozajlandıktan sonra bu hat iki tanka ayrılır. Flokülasyon içinse polimer malzeme tank girişlerinde bulunan oransal vanalardan önce suya dozajlanır. Koagülasyon ve flokülasyon kimyasalı dozajlanan su lamellaların içinden yukarı yönde akar. Adsorpsiyon durultucu bölmesine pompalanan su tabandan giriş yaparak boncuk filtre malzemesinden yukarı doğru, multimedya kum filtre kısmında ise aşağı doğru süzülerek temiz su çıkış hattına taşınır.

2.1.1. Akçay su karakterizasyonu

Hacımercan İçmesuyu Arıtma Tesisi giriş suyu çalışmamızda “Akçay suyu” dediğimiz barajdan ve yan derelerden paçallanarak beslenen yüzeysel bir sudur. Akçay Barajı, Pamukova Eskiya ile havzasında deniz seviyesinden 868 m yükseklikte inşa edilmiş olup Sapanca Gölü’ne alternatif bir içmesuyu kaynağıdır. Baraj 70 m gövde yüksekliğine sahip olup 20 milyon m^3 su depolama hacmi ve 20 milyon m^3 aktif su hacmiyle yıllık toplamda 40 milyon m^3 ’lük bir su potansiyeli oluşturmaktadır.



Şekil 2.2. Akçay Barajı kuşbakışı görünüm.

Akçay Barajı suyu kapalı boru hattı ile öncelikle İkraniye HES’e transfer edilmekte ve Akçay Deresiyle paçallanarak yine kapalı bir boru hattı ile Hacımercan HES’e taşınmakta burada ise yan derelerle paçallandıktan sonra Hacımercan İAT girişine

(çalışmada numune olarak kullanılan Akçay suyu) alınmaktadır. Akçay Barajı ile Hacımercan İAT arasında 20 km'lik bir kapalı boru çelik isale iletim hattı bulunmaktadır. Hattın tamamı üzerinde toplamda 3 adet inşa edilen İkramiye, Hacımercan ve Hızırilyas HES ile Sakarya'nın enerji üretim kapasitesi de arttırılmıştır. Hacımercan İAT'den sonra barajdan alınan ve yan derelerle paçallanan bu suyun yolculuğu 11.150 m'lik çelik isale hattıyla Hızırilyas HES ve Hızırilyas İçmesuyu Arıtma Tesisi'ne alınarak devam etmektedir.



Şekil 2.3. Akçay Barajı bilgileri ve baraj suyu iletimi ağı yapısı.

Akçay suyu kalite bakımından değerlendirildiğinde, suyun analiz sonuçları İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmeliğe göre parametre analiz sınır değerlerinin genel olarak çok altındadır. Kış aylarında mevsimsel yağışlara ve baraj havzasındaki kayaç-toprak yapısına bağlı olarak Tablo 2.1'de görüldüğü üzere Demir ve Manganez değerlerinde yükselme tespit edilmiştir. Demir ve Mangan problemi çoğunlukla yeraltı sularında görülmekle beraber yağışlara bağlı olarak belli aylarda yüzeysel sularda da görülebilmektedir. Tablo 2.1'de verilen Demir ve Mangan sonuçları okside olmuş Fe^{3+} ve Mn^{3+} ve çözülmüş haldeki Fe^{2+} ve Mn^{2+} formlarının toplam nicel değeridir.

Tablo 2.1. Akçay suyu 2022 yılına ait kış ve yaz aylarında alınan numune analiz sonuçları ve İTASHY, WHO Su Kalitesi Klavuzu ve EPA İçmesuyu Standartları karşılaştırılması.

Parametreler	Kimyasal Formül	Birim	Ocak	Haziran	İTASHY	WHO	EPA
Alüminyum	Al	µg/L	132	81	200	200	200
Amonyum	NH ₄	mg/L	<0.5	<0.5	0.5	1.5	-
Antimon	Sb	µg/L	0.24	0.2	5	5	6
Arsenik	As	µg/L	<1	<1	10	10	10
Bakır	Cu	mg/L	0.05	0.05	2	2	1
Baryum	Ba	µg/L	6	10	-	700	2000
Berilyum	Be	µg/L	<1	<1	-	-	4
Bor	B	mg/L	<0.010	<0.010	1	0.5	-
Bulanıklık	-	NTU	13.6	2.5	-	-	-
Cıva	Hg	µg/L	0.186	<0.1	1	6	2
Çinko	Zn	mg/L	0.051	0.2	-	3	-
Demir	Fe	µg/L	328	126	200	300	300
Florür	F	mg/L	0.04	<0.04	1.5	1.5	2
Gümüş	Ag	µg/L	<1	<1	-	100	100
İletkenlik	-	µS/cm	194.1	160	2500	-	-
Kadmiyum	Cd	µg/L	<0.1	<0.1	5	1	5
Kalsiyum	Ca ²⁺	mg/L	31.66	39.18	-	200	-
Klorür	Cl	mg/L	2.92	2.32	250	250	250
Koku	-	Organoleptik	Normal	Normal	TKEDY	-	-
Kurşun	Pb	µg/L	2	2	10	10	0
Magnezyum	Mg	mg/L	7.51	4.42	-	30-150	-
Mangan	Mn	µg/L	428	46	50	50	50
Nikel	Ni	µg/L	5.3	<3	20	20	20
Nitrat	NO ₃	mg/L	1.11	1.39	50	50	10
Nitrit	NO ₂	mg/L	<0.2	<0.2	0.5	3	1
pH	-	-	7.83	7.9	≤ 9,5-6,5≤	≤ 8,5-6,5≤	≤ 8,5-6,5≤
Potasyum	K	mg/L	<1	<1	-	-	-
Renk	-	Pt-Co	<10	<10	TKEDY	-	15
Selenyum	Se	µg/L	<1	1	10	10	50
Siyanür	CN	µg/L	0	0	50	50	200
Sodyum	Na	mg/L	2.93	2.5	200	200	-
Sülfat	SO ₄	mg/L	5.55	4.67	250	250	250
Tat	-	Organoleptik	Normal	Normal	TKEDY	-	-
Toplam Krom	T-Cr	µg/L	3.22	2	50	-	-
Toplam Organik Karbon	TOC	mg/L	1.99	1.42	ADY	-	-
Toplam Sertlik	CaCO ₃	°F	11	11.6	-	-	-

2.2. İçmesuyu Kalitesi

İçme sularının kullanılacağı amaca uygun hale getirilebilmesi için istenilen su kalitesi parametre değerlerine göre arıtma işlemleri uygulanması gerekir. Bir suyun sağlık

açısından güvenilir olup içme suyu olarak kullanılabilmesi için şu özellikleri bulundurması beklenir;

- ✓ Suda hastalığa sebebiyet verici mikroorganizmalar bulunmamalıdır.
- ✓ Suda sağlığa zararlı kimyasal maddeler (kurşun, civa vb) bulunmamalıdır.
- ✓ Kokusuz, renksiz, berrak ve içmeye uygun tat ve sıcaklıkta olmalıdır.
- ✓ Agresif (aşındırıcı) ve aşırı kireçli olmamalıdır.
- ✓ Sular kullanım maksadına elverişli olmalıdır (Akğiray,2003; Dobooğlu, 2014).

Suların kalitesini belirlemede fiziksel parametreler (sıcaklık, renk, koku, tat vb), kimyasal parametreler (sertlik, nmş oksijen, ağır metaller, anyonlar, katyonlar vb) ve mikrobiyolojik parametreler (alg, bakteri ve virüs) kullanılır.

Su kalitesini belirlemek ve insanlara sürekli olarak belirli bir kalitede su teminini sağlamak için kullanılan çeşitli yönetmelik ve standartlar bulunmaktadır. Türkiye’de 2005’te yürürlüğe giren ‘‘Türk İçme Suyu Standartları’’ (TS 266) ve ‘‘İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik’’ (İTASHY), 2019’da yürürlüğe giren ‘‘İçme suyu Temin Edilen Suların Kalitesi ve Arıtılması Hakkında Yönetmelik’’ (İTESKAHY) su kalitesi parametrelerinin sınır değerlerini belirlemektedir. Ayrıca içme suyu kalitesi parametrelerine ait limit değerleri belirleyen WHO ve EPA gibi uluslararası standartlar da bulunmaktadır.

2.2.1. Çalışma kapsamındaki parametreler

2.2.1.1. Gösterge parametreler

Demir: Demir sularda; kayaç yapısı, mineraller, maden suları, katı atık sızıntıları ve demir endüstrisi atık su deşarjı kaynaklı olarak bulunabilir. Bundan başka demir bazlı koagülant kullanımı ya da demir boruların korozyonuyla da suya karışabilir (Stefan ve ark., 1990). Demir doğada znen (Fe^{+2}) veya çözünmeyen (Fe^{+3}) formda bulunabilir. İnsan vücudu için gerekli elementlerden olup sağlığa zararı yoktur. Ancak demir-mangan gibi metallerin oksidasyonuyla oluşan bileşikler suya renk verdiği için yüksek miktarda bulunmaları istenmez. Sulardaki demir yüzeylerde, tekstil endüstrisinde boyamada vb. kırmızımsı-kahverengi leke bırakır (Akğiray, 2003; Eroğlu, 2008). İTASHY’e göre içme sularında müsaade edilen demir sınır değeri 200 $\mu g/L$ ’dir.

İletkenlik: Su içerisinde bulunan iyon türüne ve derişimine bağlı olup elektrik akımı iletme yeteneğinin bir ölçüsüdür. Kirlilik hakkında bilgi verir; fenol, alkol ve şeker gibi bileşikler iletkenliği düşürürken klor, nitrat, sülfat ve fosfat anyonları veya demir,

alüminyum, sodyum, magnezyum katyonları iletkenliği artırır (Thomann, 1987). İTASHY'e göre bulunması gereken maksimum iletkenlik sınır değeri 2500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 'dir.

pH: Sudaki hidrojen iyonu konsantrasyonunun ölçüsü olup 0-14 aralığında değer alır. pH 7 iken hidrojen ve hidroksil iyon derişimi eşitlenir, su nötr olur. Sudaki H^+ iyon derişimi arttığında pH azalır ($\text{pH}<7$) asidik olur, sudaki OH^- iyonu arttığında pH artar ($\text{pH}>7$) bazik (alkali) olur (Dobooğlu, 2014). pH'ın suya alkalinite, klorlama (düşük pH ister), sertlik, koagülasyon ve korozivite olarak etkisi olmaktadır.

Renk: Ağaç ve çeşitli bitki artıklarının suda çözünmesi suya sarı-kahverengimsi bir renk verir. İçme suyu kaynaklarında suya renk veren humik maddeler insan sağlığına zarar vermeseler de klorlama sonrası istenmeyen yan ürünler oluşturabilirler (Akıray, 2003). Renk daha çok psikolojik olarak kullanıcıyı rahatsız eden bir parametredir.

Koku ve Tat: İçme suyu kalitesini daha çok estetik açıdan etkileyen ve genellikle birlikte bulunan parametrelerdir. Sudaki koku ve tat, organik veya inorganik madde (algler, çinko, bakır, demir, mangan, florür, serbest klor, aktinominestler, geosmin, metilzoborneol vb.) kaynaklı olabilir. Ayrıca içme suyu şebeke hatlarında demir, sülfür ve nitrifikasyon bakterileri üremesiyle de tat ve koku oluşur. Havalandırma, koagülasyon, aktif karbon, klorlama vb ile giderilebilir (Akıray, 2003; Eroğlu, 2008).

Toplam Organik Karbon: Tatlı sulardaki organik karbon varlığı suda bulunan canlı varlığı ya da atık deşarjlarından kaynaklanır. Sulardaki kirlilik derecesinin önemli bir göstergesidir. Toplam organik karbon için ulusal ya da uluslararası limit değeri yoktur.

2.2.1.2. Kimyasal parametreler

Baryum: İçme sularında çoğunlukla volkanik ve tortul kayalardan kaynaklanır, klorürlü ve nitratlı baryum tuzları suda çözünür. Yeraltı sularında daha yüksek konsantrasyonlarda bulunabilir (WHO, 2011). Kaslara, kalp adalelerine, damarlara ve sinir sistemine hasar verir; nefes almada zorluk, mide tahrişi, karaciğer, böbrek ve dalak hastalıklarına yol açar (Eroğlu, 2008; Wang ve ark., 2023). İTASHY'de bir limit değeri bulunmayıp İTESKAHY'ye göre müsaade edilen limit değeri 2000 $\mu\text{g}/\text{L}$ 'dir.

Bor: Borat ve boroksilat içeren kayal ve toprak yapısının olduğu yerlerde yeraltı sularına sızabilir. Yüzeysel sulardaki borun kaynağı ise deterjan vb temizlik ürünleri kaynaklı atıksu deşarjlarıdır. İçme sularında bor fazlalığı sindirim ve sinir sisteminde bazı rahatsızlıklara, karaciğerde büyümeye yol açmaktadır (WHO, 2011). İTASHY'e göre içme sularında müsaade edilen bor sınır değeri 1 mg/L 'dir.

Selenyum: Doğal ve insan kaynaklı olabilir. İnsan vücudunda bulunması gereken selenyumun fazlası zehirleyicidir. Eksikliğinde kas iltihabı, fazlalığında tırnak ve saç kaybı, kan dolaşımında sorunlar, el ve ayaklarda uyuşmalar olur (WHO, 2011; Akgiray, 2003). İTASHY'e göre içme sularında azami selenyum değeri 10 µg/L'dir.

Toplam krom: Cr⁺⁶ formu toksik olup karaciğer ve böbreklere zarar verir. İTASHY'e göre içme sularında müsaade edilen kadmiyum sınır değeri 50 µg/L'dir.

2.2.1.3. İlave parametreler

Kalsiyum: Kalsiyum tüm organizmalarda bulunan bir elementtir. İnsan vücuduna zararı olmamakla beraber kemik yapısı için faydalıdır. Suda yaşayan omurgasızların kabukları ve omurgalıların kemiklerinde de bulunur. Sudaki kalsiyum toprak-kayaç yapısından ve karbonattan kaynaklanabilir. Kalsiyum minerali için ulusal standartlarda sınır değeri bulunmamakla beraber WHO'ya göre limit değeri 200 mg/L'dir.

Magnezyum: Doğal sularda yaygın olarak bulunur. Sudaki magnezyum toprak-kayaç yapısından ve karbonat kayalardan kaynaklanabilir. Suda bulunan Ca⁺⁺ ve Mg⁺⁺ iyonları suya sertlik verir. Sert sular borularda, kazanlarda kireçlenme ve taşlaşmaya neden olur, enerji tüketimini arttırır. Magnezyum minerali için ulusal standartlarda sınır değeri bulunmamakla beraber WHO'ya göre limit değeri 30-150 mg/L'dir.

Potasyum: Potasyum insan vücudunda (sinir-kas sistemi için) bulunması gereken önemli bir mineraldir. Potasyumun içme sularında bulunmasıyla ilgili olarak İTASHY, WHO ve EPA'da herhangi bir sınır değeri yoktur.

Toplam sertlik: Doğal sularda sertlik Ca⁺⁺ ve Mg⁺⁺ tuzlarından kaynaklanmaktadır. Ayrıca +2, +3 değerlikli metal iyonları da suda sertliğe sebep olur. Sertliğe sebep olan iyonların insan sağlığına herhangi bir zararı bulunmamaktadır. Sert sular ısıtıldığında çökerek tortu (kireç taşı) oluşturarak tıkanma yapar, dokuma sanayiini de olumsuz etkiler (Akgiray, 2003; Eroğlu, 2008). İçme sularındaki toplam sertlik parametresiyle ilgili olarak İTASHY, WHO ve EPA'da herhangi bir sınır değeri yoktur.

2.3. İçme Suyu Arıtma Teknikleri

İçme suyu temin edilen suların kalitesi ve arıtılması hakkında yönetmeliğe göre, "A1 kalitede" olan yeraltı suları kirlenmemiş olması ve İTASHY'e uygun olması kaydıyla fiziksel arıtma yapılmadan sadece dezenfeksiyon ile yerleşim yerlerine iletilir. Bunun dışında Türkiye'deki belediyelerde içme ve kullanma suyu

arıtımında kullanılan arıtma sistemlerini ele alacak olursak T   K'in de verilerinde gruplandırığı gibi; Fiziksel Arıtma, Konvansiyonel Arıtma ve İleri Arıtma Teknikleri olmak üzere üç ana başlıkta incelememiz mümkündür.

T   K 2018 yılı verilerine göre Türkiye'deki arıtma tesislerinde toplam 4.045.485.539 m³ su arıtılmaktadır. Değişen konjonktür ve su kaynaklarının kirlilik yüküyle birlikte konvansiyonel arıtma sistemleri yerini giderek ileri (gelişmiş) arıtma sistemlerine bırakmaktadır. Türkiye'de 22 adet Fiziksel Arıtma Tesisi, 197 adet Kimyasal Arıtma Tesisi ve 410 adet İleri Arıtma Tesisi olmakla birlikte toplamda 629 adet İçmesuyu Arıtma Tesisi bulunmaktadır. Sakarya il geneli ve ilçelerinde ise 11 adet Konvansiyonel Arıtma Tesisi bulunmaktadır (T   K, Belediye Su İstatistikleri, 2018).

2.3.1. Fiziksel arıtma

Yalnızca klorlamanın yapıldığı ya da doğrudan filtrasyona ilave olarak klorlamanın yapıldığı kimyasal malzemelerin kullanılmadığı arıtma sınıfıdır. Klorlama işleminin halk sağlığını korumak için elzem olduğu kabulüyle birlikte klorlamanın kimyasal bir işlem olup olmadığı ayrıca ele alınabilecek bir husustur.

2.3.2. Konvansiyonel arıtma

Konvansiyonel arıtma sistemlerinde çoğunlukla yüzeysel su kaynakları kullanılmakla birlikte gerekli durumlarda biriktirme, havalandırma gibi fiziksel işlemlerin yanı sıra koagülasyon, flokülasyon, çöktürme gibi kimyasal işlemlere de başvurulmaktadır. Konvansiyonel içme suyu arıtma yöntemleriyle halk sağlığı için risk oluşturan kimyasal ve mikrobiyal birçok parametrenin giderimi mümkündür.

Konvansiyonel sistemlerde arıtıma tabi tutulacak suyun oksijen ihtiya ı yüksekse havalandırma, yüzeysel su kaynağının türüne göre askıda katı madde oranı yüksekse   keltim, kimyasal ilavesiyle koagülasyon-flokülasyon, filtrasyon/süzülme (kum) ve dezenfeksiyon ( oğunlukla klorlama) basamakları uygulanır.

Bunların dışında sertlik derecesine bağlı olarak sudaki Ca²⁺ ve Mg²⁺ iyonlarının giderilmesi için ‐Yumuşatma‐, demir ve manganezin yüksek olduğu durumlarda ise ‐Demir-Mangan Giderimi‐ prosesleri uygulanmaktadır. İçme suyu arıtma tesisi tasarlanırken prosese eklenecek arıtma basamaklarını belirleyen ana unsur iletimi yapılacak suyun kalitesi ve özellikleridir.

2.3.2.1. Kimyasal arıtma

Kimyasal Arıtma olan proseslerde arıtma işlemlerinde yardımcı malzeme olarak çeşitli kimyasal malzemeler kullanılmaktadır. pH değerinin ayarlanması (nötralizasyon), koagülasyon/flokülasyon (pıhtılaştırma/yumaklaştırma), redüksiyon (kimyasal oksidasyon) ve dezenfeksiyon işlemleri kimyasal arıtma türevleridir.

➤ Koagülasyon/Flokülasyon (pıhtılaştırma/yumaklaştırma)

Ham suyun içerisinde çözünmüş maddeler (Na^+ , O_2 , N_2 vb.), yavaş çökelen ve çökelmeyen kolloidal maddeler (kil, SiO_2 , Fe_2O_3 ve virüsler vb.) , süspansiyonlar (AKM: bakteriler, kum, kil bitki-hayvan artıkları vb.) bulunmaktadır. Flokülasyon sudaki bu küçük parçacıkların koagüle (pıhtılaştırma) olduktan sonra kümelenerek yumaklaştırılmasıdır. Bunun için suya kimyasal madde (koagülant) ilave edilerek askıda katı maddeler hızlı çökelen floklara çevrilir. Taneciğin çökeltme hızı tane çapına, özgül ağırlığına ve bulunduğu sıvının viskozitesine bağlıdır (Eroğlu, 2008).

Yumaklaştırma işlemi, selenyum, çinko, bakır, civa, kadmiyum, arsenik, krom, kurşun gibi ağır metallerin yanı sıra fosfat, alg ve bakteri gideriminde, bulanıklık, askıda katı madde ve renk kontrolünde rol almaktadır. Kobalt, nikel, nitrat, amonyum, siyanür ve fenollerin içme sularından gideriminde koagülasyon /flokülasyon işleminin bir etkisi olmamaktadır (Eroğlu, 2008).

Hızlı karıştırma üniteleri suya ilave edilen kimyasalların homojen bir şekilde karışmasını sağlarlar. Karıştırma işleminin verimliliği en az güç kullanımı ve en yüksek miktarda türbülansla elde edilmelidir.

Ham suda bulunan bu süspanse ve kolloidal parçacıklar çoğunlukla anyondur ve çökelmeyi engelleyen bir itme mukavemeti gösterirler. Bu nedenle suya pozitif yüklü metal iyonları içeren koagülant ilavesiyle karışım nötralize edilerek destabilizasyon sağlanır. Nötralizasyon sonucunda parçacıklar birleşmesiyle koagülasyon/flokülasyon gerçekleşirken koagülant yardımcıları pıhtıların yoğunluklarını arttırır ve oluşan floklar çökeltme ve filtrasyonla sudan giderilir. İçme suyu arıtımında su kalitesi standartlarını sağlamak için “renk” ve “bulanıklık” veren maddelerin gideriminde koagülasyon/flokülasyon işlemleri önemli basamaklardır.

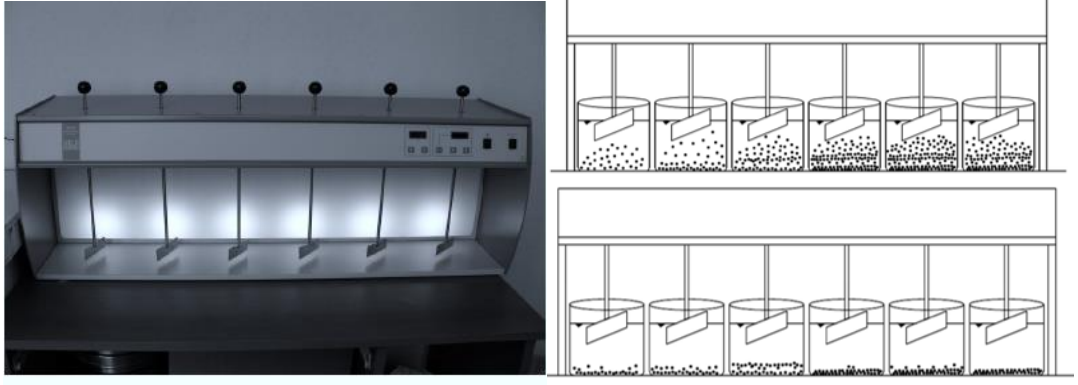
Tablo 2.2’de verilen arıtma kimyasallarının belirlenmesinde maliyet düşüklüğü, prosesteki etkinliği, kolay bulunabilir olması, kullanım ve saklama kolaylığı gibi etmenler rol oynamaktadır (Yetilmezsoy, 2013).

Tablo 2.2. Yumaklaştırmada kullanılan koagülanlar, koagülant yardımcıları ve diğer kimyasallar (Yetilmezsoy, 2013).

Özellik	Kimyasal Madde	Kimyasal Formülü
En çok kullanılan Koagülanlar	Alüminyum Sülfat	[Al ₂ (SO ₄) ₃ .16H ₂ O]
	Demir Sülfat	[Fe ₂ (SO ₄) ₃ .9H ₂ O]
	Demir Klorür	(FeCl ₃ .6H ₂ O)
	Demir Sülfat	(FeSO ₄ .7H ₂ O)
	Magnezyum Karbonat	(MgCO ₃ .3H ₂ O)
	Sodyum Alüminat	(NaAlO ₂)
Koagülant yardımcıları	Aktif Silika	
	Anyonik Polielektrolit	
	Katyonik Polielektrolit	
	Non-iyonik Polimer	
Oksitleyici maddeler	Klor	(Cl ₂)
	Klor Dioksit	(ClO ₂)
	Potasyum Permanganat	(KMnO ₄)
	Kalsiyum Hipoklorit	(CaOCl ₂ .4 H ₂ O)
	Sodyum Hipoklorit	(NaOCl)
Alkaliler	Kalsiyum Karbonat	(CaCO ₃)
	Dolomitik Kireç	(%5 CaO ve %40 MgO)
	Kalsiyum Hidroksit (kireç)	[Ca(OH) ₂]
	Magnezyum Oksit	(MgO)
	Sodyum karbonat	(Na ₂ CO ₃)
	Sodyum hidroksit	(NaOH)
Diğer maddeler	Bentonit	
	Kaolin	
	Diğer kil ve mineraller	
	Aktif karbon (toz)	C

İçme suyu arıtma tesislerinde kullanılacak koagülant çeşidinin seçiminde öncelikle kavanoz testi de denilen Jar Testi yapılmalıdır. Al⁺³ ve Fe⁺³ içeren koagülanlar asidik karakterli olduğundan suyun pH değerini düşürür. Koagülasyonun gerçekleşebilmesi için asiditenin düşük alkalitenin yüksek olması gerekmektedir.

Jar Testi: Sudaki askıda ve çözünmüş katı maddelerin koagülasyon-flokülasyonla bir araya getirilip giderilmesini sağlamak için hamsuya beslenmesi gereken optimum koagülant madde miktarının laboratuvar ölçekli kesikli deney şeklinde belirlenmesidir. Özellikle hızlı karıştırma yapılan tesisler için uluslararası standartlara dayanan başarılı bir metottur. Ancak gerçek tesis koşullarında beslenmesi gereken koagülant miktarı test sonucuyla aynı olmayabilir (Çakmancı ve Yetilmezsoy, 2013).



Şekil 2.4. Jar testi cihazı / karıştırma hemen sonrası ve beklemeyle çökeltme sonrası.

Ham su numunesi test öncesinde çalkalandıktan sonra 1000 ml’lik beherlere alınarak ilk pH, bulanıklık, sıcaklık ve alkalinite değerleri kaydedilir. pH ayarı yapıldıktan sonra her behere aynı dozda koagülant eklenerek önce hızlı, sonra yavaş karıştırma yapılır. Flok boyutu, görünüşü takip edilir. Beherler çıkarılıp 30-45 dk yavaş çökeltme için bırakılır; renk, bulanıklık ve pH ölçülür. Başarılı olunmazsa koagülant miktarı, karıştırma hızı ve süreler değiştirilir, optimum koşullar bulunur (Yetilmezsoy, 2013).

➤ Koagülantlar

Alüminyum sülfat: İçme sularının arıtımında su kalitesini iyileştirmede floklaşmanın gerçekleşmesi için en çok kullanılan koagülant (pıhtılaştırıcı) maddedir. Alüminyum Sülfat tuzları suya karıştırıldıklarında iyonlarına ayrışarak OH^- , karbonat ya da bikarbonat iyonlarıyla tepkimeye girerek çözünmeyen bileşikler oluşturur. Piyasada şap olarak da bilinen alüminyum sülfatın arıtma verimi oldukça iyi olmakla beraber çözelti hali koroziftir (aşındırıcı) (Çakmakçı, 2013).

Suda pıhtılaşmanın oluşabilmesi için alkalitenin yüksek olması gerekmektedir. Alkanilinite düşükse suya kireç (CaO), soda ya da sodyum hidroksit (NaOH) ilavesiyle bikarbonat alkaliliği artırılarak pıhtılaşma gerçekleştirilebilir. İşletme koşullarında genellikle teoride hesaplanan dozaj miktarının üzerine çıkılır, bunun nedeni suyun içindeki diğer yabancı maddelerde de etkileşime girmesidir.

Sıvı alum katıya oranla iki kat fazla Al_2O_3 içerdiğinden nakliye sıkıntısının olmadığı yerler için maaliyeti daha avantajlı ve verimi daha yüksektir. Ham suya beslendiğinde dağılması kuru alume göre daha hızlıdır (Yetilmezsoy, 2013).

Demir/Demir tuzları: Hamsuya eklendiklerinde bikarbonat, karbonat ya da OH^- iyonlarıyla reaksiyona girerek demir hidroksit bileşiklerini oluştururlar. Ferro sülfat ve

ferri sülfat, demir klorür çözeltileri korozyif özelliktedir. Reaksiyon basamakları ve çözelti içerisindeki davranışları alüminyum sülfat gibidir. Bikarbonattan kaynaklı alkalinite durumunda demir hidroksit bileşikler meydana getirirler.

Demir sülfat: En ucuz koagülant maddelerinden biridir. Safsızlık miktarının, tane büyüklüklerinin az olması gereklidir. Demirli diğer koagülantlar kadar aşındırıcı olmamakla beraber agresif özelliği de bulunmaktadır. Demir sülfat suya kendiliğinden bir alkalilik vermekle beraber alkaliliği arttırmak için eklenen kireçle reaksiyon verip demir hidroksit yumaklarını oluşturur (Yetilmezsoy, 2013).

Demir klorür: Sıvı formu aşındırıcı olmakla birlikte kuru/susuz kristalleri de bulunmaktadır. Demir oksit suya ilave edildiğinde polimerize olarak hidrus oksit yumakları oluşturur. Alum floklarına göre daha yoğun ve ağırdırlar, flok oluşum süreleri biraz daha kısadır. Yumuşaklığı ve renkliliği fazla olan sularda alüminyumdan daha etkili pıhtılar oluşturur. Toz kireçle kullanımında suyun alkaliliğiyle birleşmesiyle arıtma verimi açısından oldukça başarılı sonuç alınır (Yetilmezsoy, 2013).

Sodyum alüminat: Sodyum oksit ve alüminyum oksitten oluşur, alkalinitesi yüksek olan sularda kullanılır. Geniş pH aralığında çalışmakla beraber düşük sıcaklıklarda etkili koagülasyon/flokülasyon görülür. Alüminyum yetersiz kaldığı soğuk sularda birlikte kullanılabilir. Alum floklarıyla birbirinin aynısıdır, avantajı ise kendinden alkali olduğu için alkali madde eklenmesine gerek olmamasıdır (Yetilmezsoy, 2013).

➤ Koagülant Yardımcıları

Arıtma tesislerinde koagülasyon ve flokülasyon proseslerini hızlandırıp daha iri floklar oluşturmak, koagülant madde miktarını ve bulanıklığı azaltmak için kullanılan yardımcı maddelerdir. Ham suyun sıcaklığı düşük olması durumunda viskozite artacak flokların çökme hızları düşecektir. Koagülasyon adımı suya kireç taşı, kil gibi yardımcı maddeler eklenerek çökme hızı artırılır (Eroğlu, 2008).

Kil: Koagülant sonucu oluşan flokların tutunması için çekirdek görevi görür. Ham sudaki koku ve tada sebep olan maddeleri adsorbe eder. Kil, flok ağırlığını arttırdığı için çökme hızını artırır (Eroğlu, 2008). Bu nedenle aşırı hızlı filtrasyona sahip arıtma tesislerinde kullanımı uygundur. Bentonit kil az bulanıklıktaki ham suyla temas ettiğinde şişerek sağlam floklar meydana getirir. Koagülant masrafını azaltır, floklaşma verimini artırır, sudaki alkali iyonlarını değiştirebilir (Yetilmezsoy, 2013).

Aktif silika (silis): Koagülasyon yardımcı maddesi olarak en çok kullanılanlardandır. Alüminyum sülfatla kısa zincirli polimerler meydana getirerek flokleşmayı sağlar ve flokların çökelme karakteristiğini (büyüklük, ağırlık) artırır (Eroğlu, 2008). Ham suya verilecek miktar suyun özelliklerine ve aktive silisin hazırlanma yöntemine bağlıdır. Aktive silis anyonik olmakla beraber oluşturduğu anyonik kararlı kolloidler katyonik alum floklarıyla birleşerek düşük sıcaklıklı sularda sağlam ve ağır floklar meydana getirir. Bulanıklığı düşük olan sularda yüksek verimli sonuçlar alınabilir. Arıtma tesislerinde kullanımı oldukça teknik uzmanlık gerektirir (Yetilmezsoy, 2013).

Kalsit: Bulanıklığı az olan suların arıtılmasında kil bulunmadığı hallerde toz kalsiyum karbonat (kalsit) kullanılır. Düşük bulanıklıktaki sulara alum ilave edildiği anda veya hemen sonrasında kalsit süspansiyonu beslenmesi uygundur. Pıhtılaşmaya taban teşkil ederek üzerlerine tutunan flokların ortasında eriyip suya alkalilik verir, flok oluşumuna fiziksel-kimyasal olarak yardım ederler (Eroğlu, 2008; Yetilmezsoy, 2013).

Polielektrolitler: Doğal ve sentetik çeşitleri bulunup anyonik, katyonik ve iyonik olmayan polielektrolitler olarak sınıflandırılabilirler. Alum ve demir koagülantlarının etkilerini arttırarak birlikte hızlı çökebilen ağır yumaklar oluştururlar. İnsan sağlığına zararlı (toksik) olmayanları seçilmelidir, maaliyetleri yüksektir (Eroğlu, 2008).

➤ Alkali ve Asidik Kimyasallar

Ham suyun koagülasyon/flokülasyon aşamasında pH değeri önemli etkiye sahiptir. Bu sebeple alkalinitenin yeterli gelmediği hallerde sönmüş kireç (Ca(OH)_2), sönmemiş kireç (CaO), sodyum hidroksit (NaOH) veya soda kullanılır. Sülfirik asit yaygın olarak alum ve demirle birlikte renk gidermede pH ayarlayıcı olarak kullanılır ve koagülant miktarının fazla olmasına gerek kalmaz (Eroğlu, 2008; Yetilmezsoy, 2013).

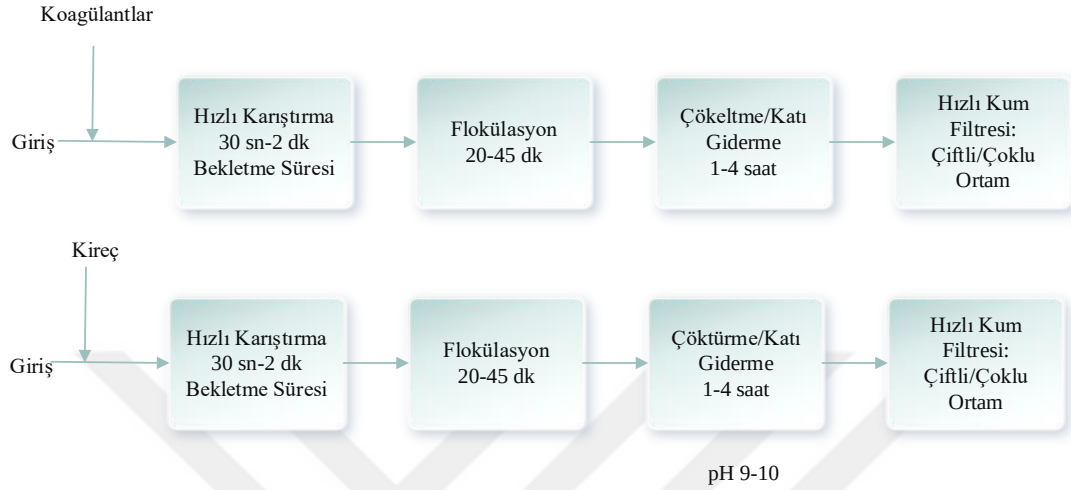
Sülfürik asit: Sularda yüksek renklilik ve yumuşaklık olduğu durumlarda alumla birlikte kullanıldığında alum miktarını azaltır. Kullanılırken kesinlikle su aside ilave edilmemeli, suya yavaşça asit eklenerek sıçrayıp zarar vermesi önlenmelidir.

Sodyum karbonat (soda külü): Ham sudaki alkalilik koagülasyon için yetersiz kaldığında kullanılır. Alumla birlikte kullanılırsa açığa çıkan CO_2 miktarını yarı yarıya azaltır, ihtiyaç fazlası verilirse CO_2 oluşmaz. Küçük içme suyu tesisleri için uygundur.

Sönmemiş ve sönmüş kireç: Sönmemiş kireç alumla ve demir sülfatla birlikte alkaliliği sağlamada ve suların yumuşatılmasında kullanılır. CaO içeriği yüksek kireç daha hızlı

ve iyi söndüğünden pahalı da olsa tercih sebebidir. Arıtma performansı söndürme eyleminin dikkatli ve az suyla yapılmasına bağlıdır (Yetilmezsoy, 2013).

İçme suyu arıtma tesis proseslerinde koagülantların ham suya verildiği noktalar aşağıdaki şekildeki gibidir.



Şekil 2.5. İçme suyu arıtma tesisleri proses akışı ve koagülant beslenmesi.

Konvansiyonel arıtma tesislerinde floklaşma verimini etkileyen faktörler ise ham suyun analiz değerleri, bulanıklığı, kolloidal maddelerin karakterizasyonu ve miktarı, suyun pH'ı, proses türüyle birlikte hızlı karıştırma ve floklaştırma işleminde bekleme süreleri, suyun sıcaklığı ve alkalitesi ve koagülantların türüdür (Eroğlu, 2008).

➤ Filtrasyon/Süzülme

Doğada kendiliğinden gerçekleşen doğal arıtma sistemlerinin temelidir. AKM gibi farklı kirleticilerin giderildiği bir sistemdir. Dezenfeksiyondan önce yapılan filtrasyon dezenfeksiyon ünitelerine gelen madde yükünü azaltır (Randtke ve Horsley, 2012).

Filtrasyon sürecine ilişkin çeşitli teorilere göre süzülme, çökelme, çarpma ve kesişme gibi farklı mekanizmaların birleşmiş etkisiyle arıtma gerçekleşir. Filtre malzemesi arasındaki boşluk boyutundan büyük olan katı maddeler bu boşluklardan geçemez ve tutulurak süzülür (Qasim ve ark., 2000).

Filtrasyon, konvansiyonel arıtma sistemlerinde içmesularının arıtılmasında en çok kullanılan en eski yöntemlerden olup suyun gözenekli bir ortamdan geçirilip süzülmesi işlemidir. Filtrasyon esnasında süzülme, adsorpsiyon, koagülasyon/flokülasyon gibi süreçlerin etkisiyle suya katı maddeler, bulanıklık, organik bileşikler, kil, silt, demir ve mangan gibi parametreler ve mikroorganizmalar arıtılmaktadır. Suyun geçiş

debisine göre hızlı kum filtreleri (HKF), yavaş kum filtreleri (YKF) ve diatoma filtreler; bunlara ilaveten basınçlı filtreler (BF) ve membran filtrasyon prosesleri de vardır. Kolloidal parçacıklar tutularak bulanıklık düşürülür ham su berraklaştırılır.

Tesislerde filtre hızları literatürde belirlenen değerleri geçmemeli ve küçük flok ve bakterileri tutabilecek şekilde tasarlanmalıdır. Kirlenen filtre malzemelerinin temizliği filtre bölme tabanından hava ve su verilip kaynatılarak geri yıkamalar şeklinde yapılır. Filtre bölmesinin geri yıkama suyu arıtılmış sulardan temin edilmelidir (Demir, 2013).

➤ Filtrasyon Yöntemleri

Diatoma filtreler: Diatom kaplı ızgaraların kullanıldığı filtrelerdir. Ön kaplama olarak diatomun yanı sıra perlit de kullanılabilir (Randtke ve Horsley, 2012). Diatom tebeşirimsi, mikroalg kültürlerin artıklarından üretilen bir malzemedir. Por boyutları küçük olmakla beraber sayısı fazla olduğu için yüksek filtrasyon hızına sahiptir. Bulanıklığı ve organik madde miktarı düşük olan suların arıtılmasında uygundur (Logsdon ve ark., 1981). Basınçlı ve vakumlu olmak üzere iki tiptir. Basınçlı diatoma filtreler giriş suyuna yüksek basınç uygulandığı için kapalı tasarlanırlar, vakumlu filtrelerde ise atmosferik basınçtan düşük basınçta çalışıldığı için kapalı tasarım ihtiyacı yoktur; yatay ya da dikey konumlandırılabilirler (Randtke ve Horsley, 2012).

Yavaş kum filtreleri: Suyun gözenekli bir kum filtre tabakasından düşük hızda geçirilerek arıtıldığı sistemlerdir. 1800'li yıllarda kullanılmaya başlanmış olup hızlı kum filtrelerin geliştirilmesiyle küçük arıtma tesislerinde tercih edilir hale gelmiştir. Filtre yatağındaki yük kaybının az olması filtre malzemesinin kullanım ömrünü uzun tutmaktadır. Arıtma mekanizması fiziksel filtrasyon işlemi ve biyolojik proseslerle yatak yüzeyi yakınında meydana gelmektedir (Randtke ve Horsley, 2012). YKF uygulanabileceği bazı parametrelere ait sınır değerleri şöyledir: Bulanıklık 5-10 NTU, Renk 15-25 Pt-Co, Çözünmüş oksijen >6 mg/L, Demir<1 mg/L, Mangan<1 mg/L (Collins vd., 1994). YKF'de uygun filtrasyon hızı 0.08-0.25 m/sa'tir. YKF güvenilir bir sistem olup Giardia ve Cryptosporidium, bakteri ve virüsleri gidermede etkindir. Arıtma tesislerinde büyük alanlar gerektirmesi kullanımını kısıtlayan faktörlerdendir. Bulanıklık değeri, demir-mangan değeri düşük ve endüstriyel kirlilik içermeyen suların arıtılmasında başarılıdır (Akgiray, 2003).

Hızlı granüler filtreler: Suyun gözenekli bir kum filtre tabakasından daha hızlı süzülerek arıtıldığı sistemlerdir. Filtrasyon hızları yüksek olduğu için yük kayıpları

yüksektir. HKF'ler genellikle koagülasyon, flokülasyon ve çöktürme işlemlerinden sonra başvurulmuş sistemlerdir. Koagülant etkisiyle destabilize olmuş partiküller filtre malzemesinde daha kolay tutulur. AKM giderimi öncelikle askıdaki katı maddelerin filtre malzemelerine ya da malzemeye yapışmış floklara transferi sonrasında, elektrokinetik-moleküler çekim gücüyle bu transfer bölgelerine yapışması sonucunda olur. Küçük parçacıklar Brown hareketi sergiler. YKF'den farkı tamamen fiziksel arıtma olup biyolojik aktivite sınırlıdır. HKF tasarımında ön arıtma sistemleri, yatak malzemesi seçimi, filtrasyon hızları, geri yıkama ve drenaj önemlidir (Demir, 2013).

Arıtma tesislerinde hızlı filtreleme sistemleri tasarlanırken arıtılacak suyun kalitesi göz önünde bulundurularak içme suyu standartlarını karşılayacak malzeme seçilmesi ve sistem boyutlandırmasının yapılması gerekmektedir. İlk akla gelen proses tasarımı "ön arıtma" olmalıdır ki etkin işletme koşulları ve yüksek arıtma verimleri sağlanabilsin. En çok kullanılan ön arıtım prosesleri konvansiyonel koagülasyon, flokülasyon ve çöktürmedir. HKF'de arıtma hat üzerinde ise 20 NTU bulanık 50 Pt-Co renk, doğrudan filtrasyon için 80 NTU bulanıklık ve 50 Pt-Co renk ve konvansiyonel filtrasyon sistemleri için ise 3000 NTU bulanıklık 100 Pt-Co renk üst limit değeri bulunur (Randtke ve Horsley, 2012). Bu limitler genel olup ham suyun kalitesi, askıda katı madde içeriği, kullanılan yatak malzemesi ve kalınlığı, kullanılan polimer, filtre tasarımı ve filtrasyon hızına göre asıl limitler değişebilir.

Doğrudan filtrasyon olan arıtma tesislerinde flokülasyon tankından çıkan su doğrudan filtre malzemesinin bulunduğu üniteye verilir, çöktürme tankı kullanılmasına gerek kalmaz; böylelikle yatırım ve işletme maliyetleri düşer. Bu sistemlerin dezavantajı ise filtre yatağı/malzemesi üzerinde biriken katı madde/flok yükü miktarı sebebiyle tıkanmalar meydana gelmesi, hizmet süresi kısılırken arıtılan suyun geri yıkamada harcanan kısmının artmasıdır.

HKF'de filtre malzemesi seçiminde daha önceden tesis edilen işletmelerdeki tecrübelerden ve çeşitli ulusal/yerel standartlardan faydalanılır. Yatak malzeme seçiminde yatak kalınlığı ve boyutlandırılması, yatak bileşimi ve özgül ağırlık, adsorpsiyon kapasitesi belirleyici kriterlerdir. Doğrudan veya hat üzerinde filtrasyon prosesler için flok tutma kapasitesi yüksek ve daha uniform derin yataklı filtre malzemesi seçilir. Yüksek (10-25 m/sa) filtre hızları için inceden kabaya doğru olmak üzere ters kum dizilimi kullanılır. HKF'de silis kum, garnet/lal, kırık antrasit kömür, granül aktif karbon vb. malzemeler kullanılarak sisteme uygun kombinasyonlar elde

edilir. Filtre tankının tabanına doğru filtre malzemesinin tane çapı azalır fakat yoğunluğu artar (Randtke ve Horsley, 2012). Geri yıkama olarak adlandırılan filtre temizliği tank tabanından hava ve su verip yatağı kabartmak yoluyla arıtılmış suyla yapılır. Geri yıkama zamanını tıkanmaya bağlı basınç, ham suyun özellikleri belirler.

➤ Dezenfeksiyon

Temel su arıtma proseslerinden olan dezenfeksiyon suda bulunan insan sağlığına zararlı hastalık yapıcı mikroorganizmaların giderilmesi işlemidir. Sterilizasyon dezenfeksiyondan daha ileri bir işlem olup sudaki sporlar dahil tüm canlıları yok eder, dezenfeksiyonla karıştırılmamalıdır. Mikroorganizmaların giderilmesinde; kaynatma vb fiziksel yöntemler, UV dezenfeksiyon, bakır ve gümüş gibi metal iyonlar, ozon, potasyum permanganat gibi oksidantlar ile dezenfeksiyon gerçekleştirilebilir. Klor gazı, sodyum hipoklorit, klor dioksit, kalsiyum hipoklorit ve ozon gazı en çok kullanılan dezenfektanlardır. Hedef mikroorganizma türü ve konsantrasyonu, dezenfektan cinsi ve konsantrasyonu, gerekli temas süresi, ham suyun sıcaklığı ve kimyasal özellikleri (pH, Fe^{++} , Mn^{++} vb), dezenfeksiyon verimini etkileyen önemli faktörlerdir. Sudaki partikül ve kolloidal maddelere tutunan mikroorganizmalara dezenfektanın etkisi az olacaktır. Patojenler koliformlara göre daha dayanıksız olup virüsler ise bakterilerden daha dayanıklıdır (Çakmakçı,2013; Eroğlu, 2008).

Dezenfeksiyon işleminde öncelikli hedef patojen mikroorganizmaları yok etmek ikinci amaç ise suyun dağıtımı esnasındaki olabilecek mikrobiyal faaliyetleri önlemektir (Çakmakçı, 2013). Ayrıca demir ve mangan oksidasyonu, kimyasal oksidasyonla koku ve tat giderimi, koagülasyon ve filtrasyon ünitelerinin veriminin artırılması, tank ve filtrelerdeki alg büyümelerinin engellenmesi de dezenfektan etkisi ile gerçekleşebilir. Dezenfeksiyon işlemi ham suya kimyasallar eklenmeden önce (ön dezenfeksiyon) ve filtrasyondan sonra (son dezenfeksiyon) uygulanır. Ön dezenfeksiyon kadar ikincil dezenfeksiyon da önemlidir. Bu aşamada bakiye dezenfektan kalması gerektiğinden kalıntı ürün bırakmayan dezenfektanların kullanımı uygun olmamaktadır. Ozon gibi bakiye bırakmayan ürünler ön dezenfeksiyon için uygundur. Klor, Klordioksit ve Kloramin gibi dezenfektanlar bakiye bırakır (Qasim ve ark., 2000). İkincil dezenfeksiyonun amacı içme suyu şebekelerinde bakiye/kalıntı bırakarak mikrobiyal oluşumu engellemektir. Suyun tasfiye işleminde terfi merkezlerinde bekletilen ve şebekeye verilen sularda kâfi dezenfektan bakiyesi olması gerekir (EPA, 1999).

Klorla dezenfeksiyon: Kullanımı en yaygın olan klor normal şartlar altında sarımsı-yeşil havadan ağır keskin kokuya sahip bir gazdır. Gaz klor veya sodyum hipoklorit (OCl^-) suya ilave edildiğinde serbest klor olarak da adlandırılan hipoklorit iyonu ve hipokloröz asit (HOCl) oluşur. İçme suyu arıtımında kullanılan gaz ve sıvı klorun uluslararası standardı bulunmaktadır. Ayrıca katı toz yada tablet klorlar (hipoklorit) dezenfektan olarak kullanılabilirler. Asal gazlar ve oksijen hariç bütün elementlerle etkileşebilir. Platin, altın, gümüş, bakır ve demir ile reaksiyon vermeyeceği için bu materyalle taşımak ve muhafaza etmek makuldür. Sodyum hidroksit çözeltisine klor verilerek elde edilen sodyum hipoklorit çözeltisi ışıktan korunaklı küçük tesisler için uygundur. Dezenfeksiyon verimi için suyun bulanıklık değeri düşük olmalıdır (EPA, 1999; Eroğlu, 2008). Klorla temas süresi bittiğinde suda hedeflenen miktarda bakiye klor kalmalı ve bakiye klora göre dozaj ayarı yapılabilmelidir (Qasim ve ark., 2000).

Ozonla dezenfeksiyon: Ozon oksijenin üç atomlu molekülü olup atmosferdeki oksijenin yüksek voltaj (7000-15000 volt) elektrik akımıyla maruziyeti sonucunda uygulama yerinde elde edilir. Saf oksijen ya da düşük sıcaklıktaki ($-4\text{ }^{\circ}\text{C}$) nemsiz kuru hava kullanılarak üretilir. Sudaki çözünürlüğü sıcaklıkla ters orantılıdır. Kuvvetli bir dezenfektan ve oksidant olan ozon birkaç dakikalık temasla algleri, bakterileri, virüsleri, Giardia ve Cryptosporidiumu hücre duvar yapısını bozarak yok edebilir. Koku, tat ve renk yapan organik maddeleri, Demir ve mangan gibi elementleri okside ederek giderir su kalitesini iyileştirir. Suda bulunması istenmeyen yan ürünler oluşturmaz, pestisit gideriminde yardımcı rol alır. Üretim maliyetinin yüksek olması nedeniyle büyük kapasiteli arıtma tesisleri için daha uygundur. İçme sularının arıtımında ikincil dezenfeksiyonda kullanımı bakiye (kalıntı) bırakmadığı için uygun değildir. Zamanla pH'a bağlı olarak %100 olan dezenfeksiyon kuvveti, kararsız olması sebebiyle azalır (Çakmakçı, 2013; Eroğlu, 2008; Randtke and Horsley, 2012).

Klor dioksit: Klor ve ozon dışında dezenfeksiyonda kullanılan bir diğer dezenfektan klordioksit (ClO_2), potasyum klorat ya da sodyum klorat üzerine konsantre sülfirik asit veya hidroklorik asitin dökülmesiyle elde edilir. Güçlü ve kararlı bir dezenfektandır, birincil ve ikincil dezenfektan olarak kullanılabilir. Aşırı uçucudur, sudaki çözünürlüğü fazladır ve yüksek derişimleri stabil olmadığı için uygulanacağı yerde üretilir. Yapılan pek çok çalışmaya göre Giardia, Cryptosporidium ve virüslerin gideriminde, alg büyümesinin durdurulmasına ve çözünmüş demir-manganez

oksidasyonuna tesir eder. Oksidasyon reaksiyonuyla oluşan partiküller çöktürme havuzu ve filtrasyonla arıtılarak sudan giderilir (Hoehn ve ark., 2010).

Ultraviyole (UV) radyasyonu: UV sisteminde cihaz içerisinde uygulanan gerilimle elde edilen ateşlemeye bağlı buharlaşan cıvanın iyonlaşarak ultraviyole ışınları meydana getirilmesidir (Arı, 2009). UV ışınları su içerisinde hızlıca yayılırken absorbe olarak yansır. Suda bakiye bırakmaması istenmeyen yan ürün oluşturmaması açısından elverişli ikincil dezenfeksiyon içinse elverişsiz bir yöntem olduğunu gösterir. UV ışınlarının mikroorganizmaları etkisiz hale getirmesi kimyasal değil ışığın absorpsiyonu sonucunda hücre içerisindeki nükleik asitlerin tahribasyonu ile hücrenin öldürüldüğü fotokimyasal bir reaksiyondur. UV dezenfeksiyonunda maksimum enerjinin elde edildiği 253.7 nm dalga boyu tercih edilir. UV dezenfeksiyon pH, sıcaklık, alkalinite gibi kimyasal su kalitesi parametrelerinden etkilenmezken demir, sülfatlar, nitrit ve fenoller gibi bazı çözünmüş ya da askıda katı maddelerden ışını absorblamaları sebebiyle olumsuz etkilenir (akmakı, 2013).

2.3.3. İleri arıtma yöntemleri

İçme sularının arıtılmasında Fiziksel ve Konvansiyonel Arıtma Sistemlerinin dışında İleri Arıtma Sistemlerinin kullanımıyla sular yüksek düzeyde arıtılabilir. Adsorpsiyon (aktif karbon), iyon değiştirme, membran filtrasyonu, oksidasyon, UV, ozon ve permanganat ile dezenfeksiyon; paket sistemler vb sistemler ileri arıtma proseslerine örnek olarak verilebilir (Arı, 2009). Bu prosesler özetle; tat, renk ve koku giderimi, organik maddelerin oksidasyonu ile dezenfeksiyon yan ürünlerinin aza indirgenmesi, ileri düzeyde dezenfeksiyon, hedef mikrokirleticilerin giderimi ve oksidasyon gibi işlemlerin gerçekleştirilmesinde kullanılır.

2.3.3.1. Adsorbsiyon

Adsorpsiyon özünmüş katı, sıvı ya da gaz iyon/moleküllerin bir adsorban yüzeyinde fiziksel tutulmasıdır. Adsorban yüzeyinde tutulan madde konsantrasyonu ve çözültide kalan madde konsantrasyonu arasında denge sağlanıncaya kadar devam eder. Aktif karbon en yaygın kullanılan adsorban olup insan sağlığına zararsızdır. Tat ve kokuya sebep olan maddeleri ve organik maddeleri tutar. Toz-granüler veya aktif karbon filtreler halinde olup yüksek bir gözenekliliğe sahiptir (Eroğlu, 2008; Arı, 2009). Toz aktif karbon senede birkaç aydan kısa süren koku ve tat sorununda kullanılırken granüler aktif karbon (GAC) bütün sene boyunca devam eden koku ve tat sorununda

kullanılarak ekonomik fayda sağlanır. Aktif karbon filtreleri ise hızlı filtrasyondan sonra bulanıklığı giderilen sularda kullanılabilir. Aktif karbon filtreler daha çok miktar ve çeşitteki çözünmüş organikleri tutar, maliyetleri yüksektir (Akgiray, 2003).

2.3.3.2. İyon değiştirme

Bir iyonun başka bir iyonla yer değiştirmesi işlemidir. Su iyon değiştirici reçineden süzülür, giderilmesi istenen iyonlar tutulurken farklı iyonlar suya geçer. Pozitif bir iyonun (Ca^{++} , Fe^{++} , Mn^{++} vb.) başka bir pozitif iyonla yer değiştirmesi katyon/baz değiştirme işlemi olup negatif bir iyonun (Cl^- , NO_3^- vb.) başka negatif bir iyonla yer değiştirmesi anyon/asit değiştirme işlemidir. Kullanım alanları; sertlik giderimi (yumuşatma), arsenik, demir ve manganez giderimidir. Reçineli katyon değiştiriciler sentetik organik polimerlerdir (Eroğlu, 2008; Akgiray, 2003).

2.3.3.3. UV, ozon ve potasyum permanganat ile dezenfeksiyon

İçme sularının ön dezenfeksiyonunda ultraviyole ışınları ve ozon gazı yaygın olarak kullanılan zararlı mikroorganizmaları yok eden kuvvetli dezenfektanlardır. Ancak her ikisi de suda bakiye bırakmadıkları için ikincil dezenfeksiyonda kullanılamazlar. Ön klorlamanın yerine ön ozonlamanın yapılması ile THM'lerin oluşması engellenir. Potasyum permanganat (KMnO_4) dezenfeksiyon işleminde, ekonomik olması sebebiyle tat ve koku gideriminde oksitleyici olarak klordan sonra akla gelen kararlı ve kuvvetli bir dezenfektandır (Arı, 2009; Akgiray, 2003).

2.3.3.4. Kartuş filtreler

Kartuş filtreler ön arıtma sağlamakla beraber sudaki mikron derecesindeki katı maddeler elek yüzeyinde tutulur. Membran proseslerin fazla katı madde yükünden korunup veriminin artırılması için MF ve UF sistemleri öncesi 100-500 μm çap aralığında, RO ve NF sistemleri öncesinde ise 1-25 μm çap aralığında kartuş filtreler uygulanabilir. Kuyu sularının arıtımında RO ve NF öncesinde 5 μm elektrodiyaliz işlemi öncesinde 20-25 μm kartuş filtreler uygulanır (Randtke and Horsley, 2012).

2.3.3.5. Membran filtrasyonu

Membran proseslerde genel olarak amaç; farklı seçiciliğe sahip yarı geçirgen bariyer malzeme olan membran boyunca sürücü kuvvetin homojen bir şekilde tatbikiyle filtrasyonun gerçekleştirilmesidir. Membran proseslerden sürücü kuvveti basınç olanlara ilerleyen kısımlarda detaylı değinilecek olup genel olarak prosesler şunlardır: Mikrofiltrasyon (MF), Ultrafiltrasyon (UF), Nanofiltrasyon (NF), Reverse Osmoz

(RO), İleri Osmoz (İO), Membran Distilasyonu (MD), Elektrodializ (ED), Elektrodeiyonizasyon (EDI), Pervaporasyon (PV) ve Membran Kontaktör (MK).

2.4. Membran Filtrasyon ile Konvansiyonel Sistemlerin Karşılaştırılması

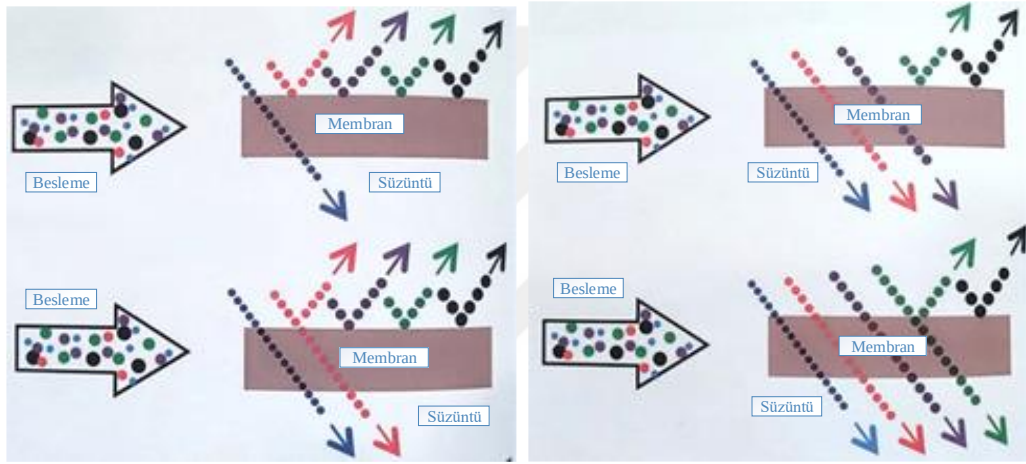
Konvansiyonel sistemlerde ön oksidasyon, hızlı karıştırma, yavaş karıştırma, çöktürme, hızlı/yavaş kum filtreleri ve dezenfeksiyon basamakları bulunmaktadır. MF/UF sistemlerde ise ön filtrasyon, kimyasal madde verilmesi ve dezenfeksiyon vardır. Membran sistemlerin konvansiyonel sistemlere göre en büyük avantajı ön dezenfeksiyona ihtiyaç olmaması ve koagülant, flokülant vb. kimyasal maddelerin kullanılmamasıdır. Daha az dezenfektan kullanımı dezenfeksiyon yan ürünü oluşumunu, kimyasal kullanılmaması ise toksisiteyi azaltır. Membran proseslerin az alan kaplaması, otomasyonunun basit olması, partikül ve mikrobiyal arıtmaya veriminin oldukça iyi ve su kalitesinin sabit olması gibi avantajları da bulunmaktadır. Tübüler membran tiplerinin bir kısmında ön ızgara kullanımına ihtiyaç yoktur. Ancak MF/UF membranlar tek başına kullanıldığında organik madde arıtma verimi çok az olduğu için ön arıtmaya (koagülant/aktif karbon ilavesi) ihtiyaç vardır. Membranlar akı değeri azalıp tıklandığında temizlenmeleri ya da değişim gereklidir. Membranların tıkanması ve maliyeti dezavantajları arasındadır. MF/UF membranlar dayanımı sebebiyle 2-3 bar gibi düşük basınçlarda çalıştırılır. NF ve RO sistemleri ise desalinasyon ve sertlik gidermede, su geri kazanımında kullanılmaktadır. Su kalitesi parametrelerinin düşük limitlere çekilmesi membran sistemlerin konvansiyonel sistemlerin yerine kullanımını yaygınlaştırmaktadır (Koyuncu, 2018; Jacangelo ve ark.,1996).

2.5. Membran Teknolojileri

Membranı kısaca iki homojen fazı ayıran seçici geçirgen malzeme olarak tanımlamak mümkündür. Membran kullanımının tahrihsel süreçte ilk kullanımı 1752'de Nollet tarafından su-etanol karışımı ve su arasına konularak gerçekleştirilmiş ve yalnızca etanolün geçtiği keşfedilmiştir. 19. ve 20. yüzyıllarda daha çok membranların fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerine laboratuvar ortamında çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Baker, 2004). Örneğin; Fick 1855'de difüzyon kanunlarını yayınlamış, Graham 1866'da membranlardaki kütle taşınımı üzerine çalışmış, 1877'de osmotik basınç, 1888'de akı denklemleri geliştirilmiştir. 20. yy başlarında ise Bechold tarafından ilk sentetik membran sentezlenmiştir. Polimer kimyasının gelişmesine bağlı olarak

1964'te Loeb ve Sourirajan tarafından selülöz asetat içerikli tuz tutma potansiyeli ve akısı yüksek ters osmoz membran keşfedilmiştir. Asimetrik yapılı bu membranlar deniz suyundan içme suyu eldesinde en önemli adım olmuştur (Koyuncu, 2018).

Ters osmoz membranlar 1968 yılında Bray ve Westmorland tarafından ilk olarak düz plaka şeklinde sonrasında spiral sargılı modüllerde kullanılmıştır (Strathmann ve diğ., 2006). Membran uygulamalarında elektrodializ, pervaporasyon ve gaz ayırımı dair gelişmeler 1970 ve 1980'lerde başlamıştır. Daha sonra kontrollü ilaç salınımı, pillerde enerji dönüşümü ve yakıt hücreleriyle ilgili membran çalışmaları gerçekleştirilmiştir. 2000 yılı ve sonrasında ise gelişen nanoteknolojinin kullanılmasıyla nanomalzemeye iyileştirilmiş kompozit membranlar sentezlenmiştir (Wang ve ark., 2011).



Şekil 2.6. Membran Filtrasyonu (Koyuncu, 2018).

Suların arıtılmasında kullanılan membranlara baktığımızda ise ilk defa 1920'li yıllarda bakteri sayımında, sıvı ve gaz akışlarından bakteri ve parikül madde gideriminde mikrogözenekli membranlar kullanılmıştır (Belfort ve ark., 1994). 1980'lerden sonra ise içme suyu arıtımında membran filtrasyon kullanılan işletmeler artmıştır. Membran düzenek şekillerinin ve geri yıkama proseslerinin gelişmesiyle Ultrafiltrasyon (UF) ve Mikrofiltrasyonla (MF) arıtım maliyetlerini azaltmaktadır.

Yüksek arıtma verimi sağlayan membran filtrasyon yöntemine başvuru tesislerin sayısı sektörde ilerlemelerin de kaydedilmesiyle düşen maliyetler neticesinde giderek artmıştır. Artan bu ilgiyle beraber membran filtrasyonu yüksek miktarlardaki yüzeysel suların arıtılmasında gereken yüksek kapasitelerdeki arıtma tesislerinde de uygulanabilir alternatif bir teknoloji olarak yerini almıştır (Crittenden ve ark., 2012).

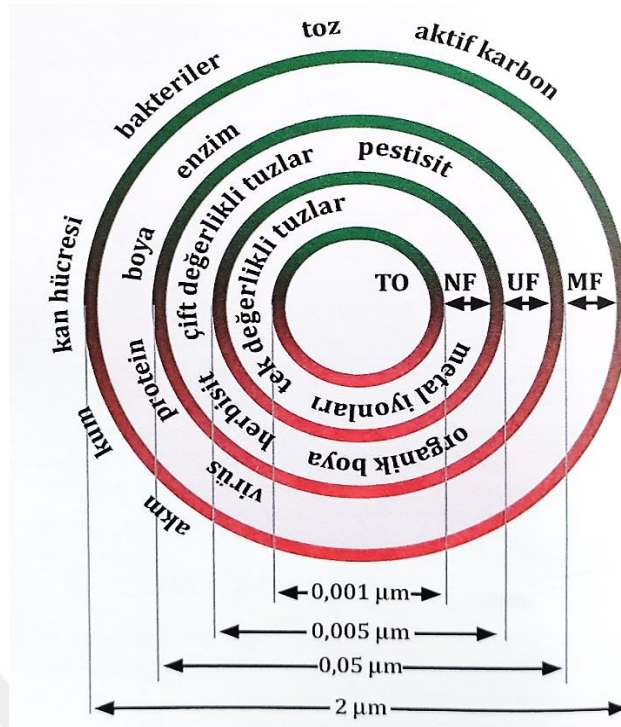
MF ve UF membranlar basınç sürücü kuvvetiyle çalışan ilk membranlardır, mikron ya da daha büyük boyuttaki parçacıkları tutarlar (Jacangelo ve ark., 1996). MF ve UF membranlar dayanıklılıkları nedeniyle düşük basınçlarda (2-3 bar) işletilmeye uygundur. Membrandan geçemeyen yoğun kısım zamanla membran yüzeyinde birikerek direnç tabakası oluşturur. Bu tabaka arıtma verimini arttırırken akı değeri çok azaldığında ekonomikliğini kaybederek temizlenme işlemi veya değişim gerektirir (Scott, 1995). Su kalitesi standartlarında son zamanlarda limitlerin kirletici parametreler açısından daha düşük değerlere çekilmesi konvansiyonel sistemlere alternatif olarak MF/UF uygulamalarını tercih edilir hale getirmiştir. Membran sistemler içme ve kullanma suyu arıtımında, endüstriyel kullanma suyu eldesi ve geri kazanımında, atıksuların arıtılmasında, denizden su eldesinde kullanılmaktadır. MF ile mikroorganizmaların yüksek oranda giderilmesi, daha az dezenfektan kullanılmasını ve dezenfeksiyon yan ürünü oluşmasını sağlar (Mallavialle ve ark., 1996).

2.5.1. Membranların sınıflandırılması

Membranlar üzerine yapılan araştırma ve çalışmalar ilerleyip farklı membranların da üretilmesiyle sistematik bir şekilde sınıflandırılma ihtiyacı doğmuştur. Membranları geometrik şekillerine, yapı ve morfolojilerine, gözenek çaplarına, üretildiği ham malzemesine ve ayırma prosesine göre sınıflandırmak mümkündür. Membran prosesleri filtrasyon için gereken itici güç olarak basınç sürücü kuvvetine göre sınıflandıracak olursak içme suyu temininde en çok MF, UF, NF ve RO membranlar kullanılmaktadır (Karali, 2013).

2.5.1.1. Membranların gözenek çaplarına göre sınıflandırılması

Membranları gözenek çaplarına göre büyüklük sırasıyla Mikrofiltrasyon (MF), Ultrafiltrasyon (UF), Nanofiltrasyon (NF) ve Ters Osmoz (TO) olarak sınıflandırabiliriz.



Şekil 2.7. Membranların ayırma özellikleri ve gözenek çaplarına göre sınıflandırılması (Koyuncu, 2018).

Mikrofiltrasyon: Sürücü kuvveti basınç ve gözenek çapları 0.05-2.0 μm olan bulanıklık, askıda katı madde, bakteri, partikül gibi maddelerin tutulmasında etkilidir (Koyuncu, 2018; Karali, 2013). Membran yüzeyine dik akışlı ve 0.2-3 bar düşük basınçlarında çalışırlar. Yüzeyde biriken konsantre akı zamanla direnç oluşturur, akı hızı azalır. Bu aşamaya gelindiğinde temizlenmeleri gerekir. Titreşimler, ses dalgaları ve vorteks akımlarla tıkanmanın etkisi azaltılabilir (Koyuncu, 2001).

Ultrafiltrasyon: UF membranlarda gözenek çapından ziyade molekül ağırlığı engelleme sınırı (MWCO) kavramı tercih edilir. Arıtma performansının en az %90 olduğu molekül ağırlığını belirtir. Bir UF membranın MWCO değeri 20 KDa ise molekül ağırlığı 20 KDa ve üzeri partikülleri %90 ve oranında giderir demektir. Membran yüzeyindeki gözeneklilik ve boyutu önemlidir. Bu membranların virüs, organik madde, enzim ve protein vb tutma özelliği vardır (Koyuncu, 2018). MF’da uylanan basıçtan yüksek değerlerde 0.5-10 bar aralığında işletilirler (Bayar, 2017).

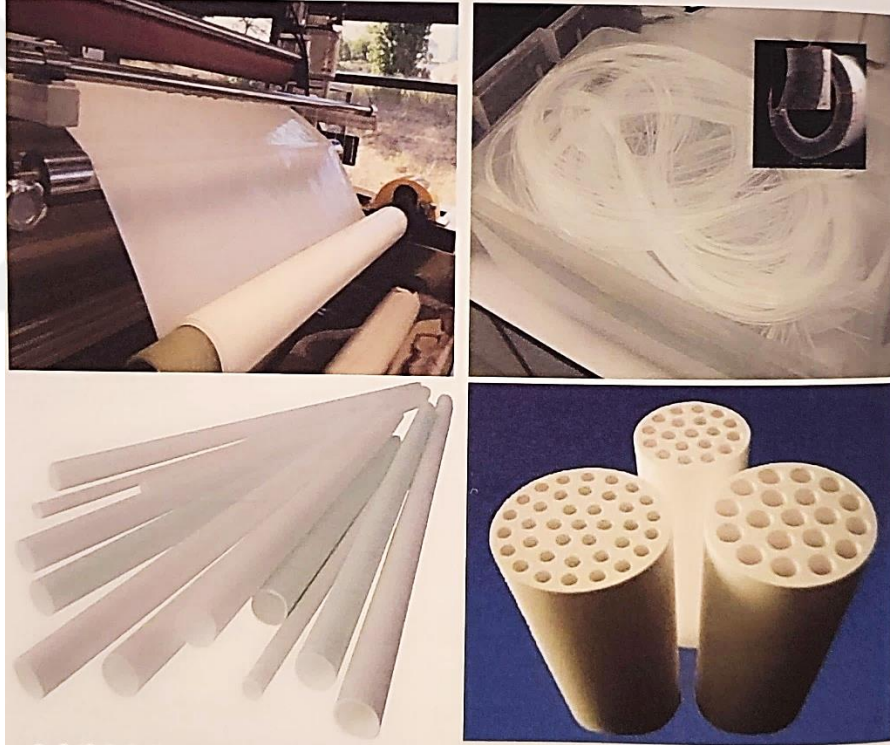
Nanofiltrasyon: Sürücü kuvveti MF ve UF’dan daha yüksek basınçlar 7-25 bar ve gözenek çapları 0.005-0.001 μm olan çift değerlikli tuzlar, organik boya, pestisit, sertlik vb gideriminde etkilidir (Koyuncu, 2018; Akdağlı ve ark., 2008). İyon seçici

olmaları diğer membranlardan ayıran önemli özelliktir. Tek değerlikli iyonlar büyük oranda geçerken sülfat ve karbonat gibi çift değerlikli iyonlar tutulur (Naharcı, 2007).

Ters Osmoz: Reverse/ters osmoz (RO) membranların gözenek sayısı daha az olup 0.001 μm 'den küçük tek değerlikli tuzların, metal iyonları vb maddelerin tutulmasında etkilidir (Koyuncu, 2018). MF, UF ve NF proseslerinden daha yüksek osmotik basınca sahip olmakla birlikte 7-100 bar basınç aralığında çalışırlar. Konsantre akının osmotik basıncından daha fazla bir basınç uygulanarak kütle geçişine RO denir (Koyuncu, 2001). Verimli bir arıtma için seri olarak uygulanması daha etkili olur (Bayar, 2017).

2.5.1.2. Membranların geometrik şekillerine göre sınıflandırılması

Membranlar çoğunlukla düz plaka, içi boşluklu fiber, tübüler ve çoklu delikli şekilde üretilip kullanılmaktadır.



Şekil 2.8. Geometrik şekilllerine göre membranlar sırayla: Düz plaka, İçi boşluklu (hollow) fiber, Tübüler (borusal), Çok delikli membranlar (Koyuncu, 2018).

Düz Plaka (Levha Çerçeve) Membran: Bir yüzeylerinden membrandan süzülen su alınıp diğer yüzeyi tutma suretiyle ayırmayı sağlar. Bir destek malzemenin yüzeyine polimer malzeme kaplanarak elde edilir (Koyuncu, 2018). Levha membran proseslerinin kapasitesi 100-400 m^2/m^3 olup su kalitesi kötü olan suların tasfiyesinde kullanılırlar (Karali, 2013).

Tübüler (Borusal) Membran: Geniş çaplı ve silindirik şeklinde, aktif yüzeyinin içte olması nedeniyle içten dışa çalışan membranlardır. Askıda katı maddesi yüksek olan suların arıtılmasında tercih edilirler. İnce boşluklu membranlardan daha uzundurlar ve çapları daha büyüktür. Birim alan başına düşük membran yüzeyine sahip olması sebebiyle fazla yer kaplaması ve yüksek maliyeti dezavantajlarıdır (Karali, 2013).

İç Boşluklu (Hollow) Fiber Membran: İçten dışa ya da dıştan içe çalışabilen içi boşluklu fiber yapıda membranlardır. MF ve UF arıtma proseslerinde en çok kullanılan membranlar olup tutulmanın yapıldığı aktif yüzey içte veya dışta olabilir. 0.5-1.5 mm iç çapındaki boşlukların binlercesinin bir araya gelmiş halidir. Ön arıtma ihtiyacının olmaması ve geri yıkama özelliğinin bulunması içme suyu arıtımında kullanımını kolaylaştırır (Koyuncu, 2018; Karali, 2013).

Çok Delikli Membran: İçten dışa prensibine ve yapısında birden fazla akış kanalına sahiptir. Polimerik veya seramik malzemeden üretilebilirler (Koyuncu, 2018).

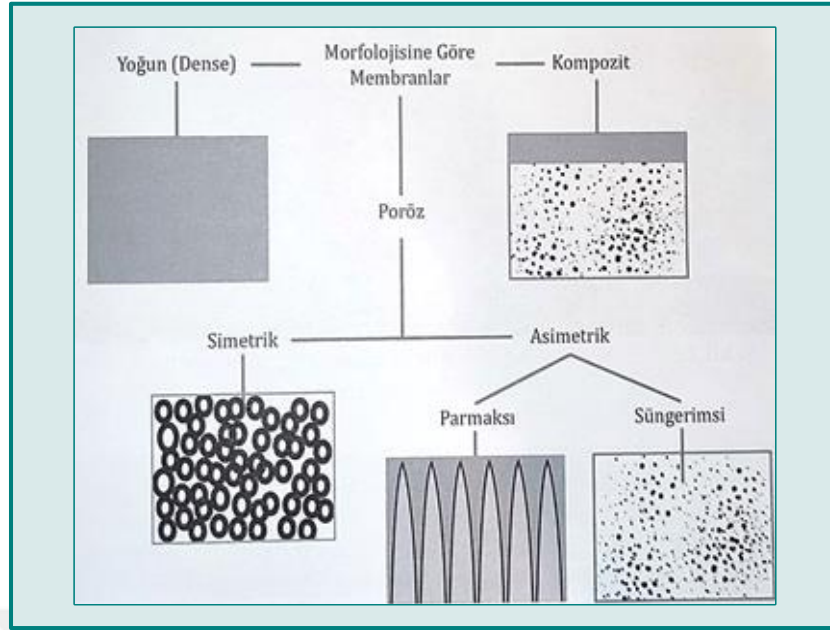
Spiral Sargılı Membran: Birden fazla membran tabakasının ve destek malzemelerinin delikli bir çelik boru etrafına ard arda sarılmasıyla üretilir. Bu dizayn minimum hacim maksimum yüzey alanı sağlar. Yalnızca NF ve RO proseslerde uygulanır, arıtma verimi yüksek ve biraz pahalıdır (Karali, 2013).

2.5.1.3. Membranların yapısına ve morfolojisine göre sınıflandırılması

Gözle bakıldığında düzgün (uniform) yapılu gözüken membranlar ileri görüntüleme teknikleriyle incelendiğinde yapısal farklılıklar gösterir. Morfolojilerine göre yoğun, gözenekli ve kompozit olmak üzere sınıflandırılırlar .

Yoğun (Dense) Membran: Akı değerinin düşük olması sebebiyle RO prosesine daha uygundur.

Gözenekli (Poröz) Membran: Yüzeyinde ve iç yapısında simetrik ve asimetrik gözenekler bulunduğundan yoğun polimer yapısı yoktur. Simetrik gözenekler membranın her yerinde eşit büyüklüktedir. Asimetrik olanlarda ise alt kısımdan yukarı doğru membran gözenek çapları küçülür. Asimetrik membranlar yüzeylerindeki giderilecek maddenin tutulduğu gözeneklerin küçük alt kısımların daha geniş olması süzülmede karşılaşılan hidrolik direnci düşürdüğü için simetrik membranlardan daha iyi arıtma verimiyle çalışırlar. Süngerimsi ve parmaksı yapıda iki çeşit asimetrik membran bulunur. Parmaksı yapıdakiler MF/UF gibi yüksek basınç gerektirmeyen proseslerde tercih edilir. Süngerimsi yapıdakiler ise RO prosesler için daha uygundur.



Şekil 2.9. Membranların morfolojik yapısına göre sınıflandırılması (Koyuncu, 2018).

Kompozit Membran: Suya temas eden yüzeyi yoğun, alt kısmı gözenekli yapıda olan membranlardır. En başarılı kompozit ürünü ince film kompozit kaplı membranlardır. Gözeneksiz yoğun olan üst kısım yüksek seçicilikte olup gözenekli destek tabakası seçici değildir. Desalinasyon (tuz giderme) prosesiyle deniz suyundan içme suyu eldesinde kullanılır. Hem ince hem yoğun olması yüksek arıtma verimi sağlar. Son yıllarda nanofiber yapılarla desteklenen membran üretimi artmıştır (Koyuncu, 2018).

2.5.1.4. Membranların malzemesine göre sınıflandırılması

Membranın üretiminde hangi maddelerin kullanılacağı istenilen tutulma oranına, membran morfolojisine ve işletme koşullarına göre değişir. Kimyasal ve mekanik dayanıklılık ve üretim maliyeti de önemli kriterlerdir (Saleh ve Gupta, 2016). Kullanılan malzemeler sentetik malzemeler (polimer ve elastomerler), modifiye doğal ürünler (selülöz bazlı malzeme) ve inorganikler olmak üzere üçe ayrılır. Söz konusu hammaddelerle üretilen membranlar ise malzemesine göre Organik, İnorganik ve Kompozit membranlar olmak üzere üç grupta toplanabilir. Üretilen membranın bir ayırma prosesinde verimli olabilmesi için şu özellikleri içermesi beklenir: Yüksek mekanik ve kimyasal dayanım, yüksek termal dayanım, yüksek geçirgenlik, yüksek seçicilik veya tutma oranı, ekonomik olması (Koyuncu, 2018)

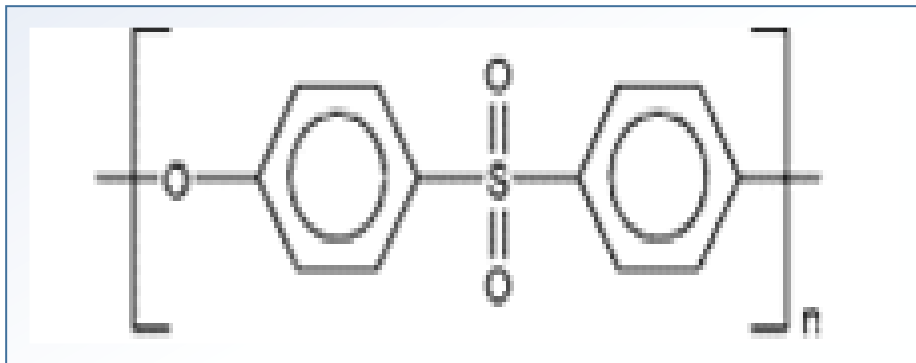
İçme sularının arıtılmasında kullanılmak amacıyla üretilen membranların tamamına yakını polimer malzemeden sentezlenmektedir. NF ve RO membranlar çoğunlukla

selüloz asetat veya poliamit malzemeden elde edilir. MF ve UF membranlar ise polivinil klorür, poliakrilonitril, polipropilen, polieter sülfon, selüloz asetat ve diğer polimerlerden üretilir. Bu malzemelerin pH, yüzey yükü, hidrofobiklik, dayanıklılık ve oksidan toleransı gibi özellikleri de bulunmaktadır (Özkal, 2010).

Organik Membranlar: Sentetik ve modifiye doğal ürünler kullanılarak elde edilirler. Polietersülfon (PES), Polisülfon (PSf), Selüloz Asetat (CA), Poliamid (PA) ve Polivinildenflorür (PVDF) gibi polimerlerden üretilmekle beraber su ve atıksu arıtımında en çok kullanılan membranlardır. Sıcaklık, pH, serbest klorun olumsuz etkilenmeleri sebebiyle uygulanmalarında sınırlar bulunur. Bu şartlardaki proseslerde seramik ve metal bazlı membranlar daha uzun ömürlü olur (Koyuncu, 2018).

Selüloz en önemli doğal polimer olup inorganik (nitrat) ve organik (asetat) esterler en çok kullanılan çeşitleridir. Hidrofilik yapıları sayesinde çabuk kirlenmezler. Çalışma sıcaklık aralığının darlığı, klor ve türevlerine dayanıklı olmayışı ve düşük pH'ı dezavantajlarıdır (Nath, 2008). Aromatik poliamidler, selüloz asetatın aksine yüksek sıcaklık ve pH'tan etkilenmez ancak klor dayanımı CA'dan düşüktür. Klor aromatik halkalara zarar verdiği için membran geçirgenliği artar seçicilik azalır (Nath, 2008).

Polietersülfon (PES), farklı membran çalışmalarına uygunlukları, yüksek performans ve düşük maliyetleri kullanımlarını yaygın kılmaktadır. Yüksek sıcaklık ve geniş pH aralıklarında kullanılabilmeyle beraber kimyasal dayanımları iyidir (Aslan, 2016). Yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip olup farklı gözenek boyutlarına sahip asimetrik membran üretiminde kullanılırlar. Hidrofobik doğası sebebiyle membran yüzeyinde büyük moleküllerin birikip kolayca kirlenmesi dezavantajıdır (Blanco ve ark., 2006).



Şekil 2.10. PES kimyasal formülü.

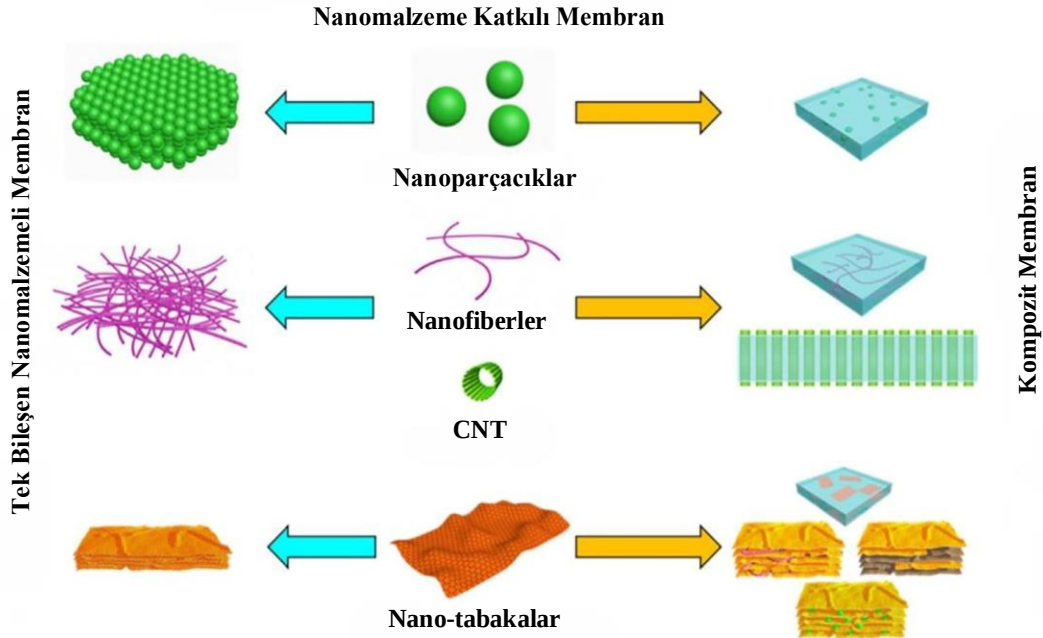
Polisülfon ve polietersülfon membranlar, mukavemetleri iyi, sert ve dirençlidirler. Klora dayanıklılığı diğer membranlara göre daha yüksektir. Gözenek boyutunun

istenilen büyüklükte ayarlanabilmesi, tübüler ve levha halinde kullanılabilir olması RO, UF ve MF proseslerde tercih sebebidir (Nath, 2008).

İnorganik Membran: Alüminyum oksit, titanyum dioksit, silisyum dioksit, zirkonyum dioksit gibi seramik malzemeler ve sinterlenmiş çelik fiberler gibi metal inorganik malzemeler kullanılarak elde edilirler. 100 °C üzeri yüksek sıcaklıklara ve kimyasallara dayanıklı olup geniş pH aralığında çalışırlar. Bu nedenle solvent direnci ve termal kararlılık isteyen UF ve MF proseslerde kullanılabilirler (Koyuncu, 2018).

Seramik membranların avantajları: Uniform bir gözenek çapı dağılımı ve sıcaklığa ve kimyasallara karşı yüksek dayanımları bulunur, kullanım ömürleri uzundur. Katalitik reaksiyon, elektrokimyasal aktivite ve kimyasal yıkama proseslerine dayanıklıdır. Dezavantajları ise; üretim zorlukları ve yüksek üretim maliyetleri, doğal kırılgen yapısı, ağır olmaları ve fazla alan kaplamalarıdır (Saleh ve Gupta, 2016).

Kompozit ve Nanokompozit Membran: Organik-organik, inorganik-inorganik, organik-inorganik malzemeler ve nano yapıda gümüş, zeolit titanyum dioksit vb. ilavesiyle elde edilen membranlardır. Nanokompozit membran sentezinde son yıllarda nanoteknolojik yöntemler kullanılmaktadır. Tablo 2.3’de bazı polimerik kompozit membranların çeşitli kimyasal koşullara dayanımı verilmiştir (Koyuncu, 2018).



Şekil 2.11. Su arıtımında kullanılan çeşitli NP içeren membranlar (Hani, 2023).

Nanokompozit membranlar nanomalzemenin membrandaki yerine ve membran yapısına göre; geleneksel nanokompozit, ince film nanokompozit (TFN),

nanokompozit alt tabakalı ince film kompozit (TFC), nanokompozit yüzeyli kompozit membranlar olmak üzere dörde ayrılır (Subaşı ve ark., 2017). Polimerik nanokompozitler standart polimerik membranların özelliklerini geliştirirler. Membran sentezi sırasında eklenen nanokompozit malzemelerle geçirgenlik, seçicilik, tıkanma direnci performansı arttırılabilir; kimyasal, termal ve mekanik dayanımı iyileştirilebilir. Su arıtımında kullanılan nanokompozit membranlar bakır oksit, çinko oksit, titanyum dioksit, silisyum oksit, demir oksit, karbon nanotüpler, nano boyutta gümüş parçacıkları eklenerek elde edilebilir (Ursino ve ark., 2018). Ayrıca nano kompozit membranlar tuz giderimi; nanopartiküllerin, inorganik kirleticilerin ve doğal inorganik maddelerin gideriminde kullanılmaktadır. Son yıllarda nanokompozit membranların saf su eldesi, çeşitli mikroorganizmaların ve ağır metallerin gideriminde etkili olduğu görülmüştür. Nanokompozit malzeme değiştirilerek farklı seçicilik ve geçirgenlikte, oldukça yüksek oranlarda giderim sağlayan uygun nanokompozit membranlar sentezlenerek yüksek kalitede içilebilir su elde edilebilir (Hani, 2023).

Tablo 2.3. Bazı membran malzemelerinin kimyasal dayanımı (Koyuncu, 2018).

Kimyasal Şartlar	Kompozit	PSf	PAN	PVDF	SiO ₂	Selülöz	Selülöz Asetat
3<pH<8	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
pH<3 veya pH>8	✓	✓	✓	✓	✓	✓	☒
Sıcaklık >35°C	✓	✓	✓	✓	✓	✓	☒
Hümkik asit	✓	☒	✓	☒	☒	✓	✓
Proteinler	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Polisakkaritler	✓	✓	✓	☒	✓	☒	☒
Tekstil atığı	✓	✓	✓	✓	☒	☒	☒
Alifatik hidrokarbonlar	☒	☒	✓	✓	✓	✓	☒
Aromatik hidrokarbonlar	☒	☒	☒	✓	✓	✓	☒
Oksitleyiciler	☒	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Ketonlar, Esterler	☒	☒	☒	✓	✓	✓	☒
Alkol	✓	✓	✓	✓	✓	✓	☒

2.5.1.5. Membranların ayırma prosesine göre sınıflandırılması

Membranla ayırma proseslerinde membran, besleme ve süzöntü fazları arasında konulurken giderme işlemi süzöntü sürücü kuvvetlerin etkisinde gerçekleşir. Bu sürücü kuvvetler besleme akımını, konsantre ve süzöntü akımına ayırarak besleme fazındaki bileşenin daha kolay şekilde süzöntüye geçmesini sağlar. İki faz arasındaki basınç (ΔP), konsantrasyon (ΔC), sıcaklık (ΔT) ve elektriksel potansiyel (ΔE) ve farkları bu sürücü kuvvetlerdir. En yaygın sürücü kuvvet olan basınca örnek MF, UF, NF, RO, gaz ayırma ve buhar süzme prosesleridir (Koyuncu, 2018; Mulder, 1996). MF, UF, NF, RO, gaz ayırma, pervaporasyon gibi prosesler basınç sürücülü membran proseslere örnek verilebilir. Tablo 2.4'te membran proses ve sürücü kuvvet tipleri besleme ve süzöntü fazına göre listelenmiştir. Reverse osmoz (RO) ve membran distilasyon hem sıcaklık hem de basınç sürücü kuvvetli membran proseslerine örnektir. Uygun ayırma prosesinin seçilmesinde ayrımı yapılacak bileşenlerin boyut, yoğunluk, buhar basıncı, çekim ve elektriksel yük gibi özellikleri önemlidir (Koyuncu, 2018).

Tablo 2.4. Sürücü kuvvete göre membran proses sınıflandırılması(Saleh-Gupta,2016).

Membran Prosesi	Besleme Fazı (Faz I)	Süzüntü Fazı (Faz II)	Ayırma Mekanizması	Sürücü Kuvvet
Mikrofiltrasyon	Sıvı	Sıvı	Boyut	Basınç (ΔP)
Ultrafiltrasyon			Boyut ve Çekim	
Nanofiltrasyon				
Ters Osmoz			Boyut ve Çekim	
Gaz Ayırma Buhar Geçirgenliği	Gaz	Gaz	Boyut ve Çekim	Elektriksel Potansiyel (ΔE)
Pervaporasyon	Sıvı	Gaz	Çekim	
Elektrodiyaliz	Sıvı	Sıvı	Elektrik Yükü	
Membran Elektrolizi				
Diyaliz	Sıvı	Sıvı	Boyut	Konsantrasyon (ΔC)
Difüzyon Diyalizi			Boyut ve Çekim	
Membran Kontaktör			Çekim	
Osmoz			Kimyasal Özellik	
Sıvı Membranlar				
Membran Kontaktör	Gaz	Sıvı	Çekim	(ΔC) / (ΔP)
Membran Kontaktör	Sıvı	Gaz	Çekim	
Ters Osmoz Membran Distilasyonu	Sıvı	Sıvı	Buhar Basıncı	(ΔT) / (ΔP)

➤ Basınç sürücülü membranlar

Bütün membran proseslerdeki ortak amaç sürücü kuvvetin membran boyunca homojen şekilde uygulanmasıdır. Sürücü kuvvetin eşit dağılımı ve hidrodinamik şartların kontrolünün sağlanabilmesi proses tasarımında ve modüllerinin geliştirilmesinde önemli ayrıntılardır. Günümüzde en çok tercih edilip kullanımı yaygınlaşanlar MF, UF, NF, RO gibi sürücü kuvveti basınç olanlardır (Koyuncu, 2018).

➤ Mikrofiltrasyon (MF) prosesi

Gözenek çapları 0.05-2.0 µm olup bu gözenek çapından büyük olan tüm maddeleri gidermek için kullanılır. Ayırma mantığı ve çalışması fiziksel elekten geçirme işlemi prensibi gibidir (Fane ve ark., 2011; Baker, 2004). Membranların gözeneklerinin ve filtrelenen maddelerinin boyutlarının düzensiz olması net bir filtreleme boyutunun oluşmasına engel olur. Yüzey gözenek boyutları orta ve alt kısımlarına göre daha küçük asimetrik yapıları membranlar kullanılarak membranın suya karşı hidrolik direnci düşürülerek parçacıkların tamamına yakını yüzeyde tutulur.

MF membranlarıyla ilgili çalışmalar 20. yy başlarında başlayıp 1992 yılında ABD’de yaşanan Cryptosporidium salgını sonrasında içme suyu arıtımında MF-UF uygulamaları hız kazanmıştır. MF membranların yoğun gözenekli yapısı ve hidrodinamik direncinin düşük olması akı değerlerinin yüksek olmasını sağlar. En önemli sorunu yüzeyde tutulan parçacıkların birikerek kek tabakası oluşturup membranı tıkayarak akıyı düşürmesidir (Fane ve ark., 2011).

➤ Ultrafiltrasyon (UF) prosesi

Gözenek çapları 1-100 nm olup MWCO değeri 1000 Da’dan büyük olan partikülleri gidermek için kullanılır. Bu partiküller osmotik basınca sebep olsa dahi UF prosesinde giderim işlemi uygulanan 1-10 bar hidrostatik basınç farkıyla sağlanır. Akı taşınım işleyişi difüzyon ve moleküler ayırmadır (Fane ve ark., 2011). Sudaki kolloidal maddelerin membran yüzeyine tutunması MF ve UF mekanizmalarına etkiyerek membranın hidrolik geçirgenlik ve seçiciliğini değiştirebilir (Koyuncu, 2018).

Asimetrik gözenekli yapıdaki UF membranlar faz inversiyon yöntemiyle elde edilirler. Poliakrilonitril, polisülfon, polivinil klorür, aromatik poliamidler, polietersülfon en çok kullanılan polimerlerdir. Klor dayanımları yüksek olup geniş pH ve sıcaklık aralığında çalıştırılabilirler. Basınç arttığında akının da arttığı bir elek mekanizması gibidir. MF membranlarla benzer tıkanma sorunları görülür (Koyuncu, 2018).

Yüzeysel suların arıtımında UF membranlar doğrudan uygulanabildiği gibi koagülasyon/flokülasyon süreçlerine entegre de edilebilirler. RO sistemlerin ön arıtmasında uygulanabilirler (Koyuncu, 2018).

➤ **Nanofiltrasyon (NF) prosesi**

Gözenek çapları 0.005-0.001 µm olup FilmTec tarafından besleme fazındaki bazı iyonların seçici geçişine izin veren “ters osmoz prosesi” olarak tanımlanmıştır. Genellikle 200-1000 Da gibi düşük molekül ağırlığındaki çözeltilerin tutulmasını sağlar. Tuz gideriminde etkili olmaları sebebiyle UF membranların tutamadığı çok değerlikli çözülmüş tuzları, düşük molekül ağırlıklı organik maddeleri giderebilmektedir. NF arıtma verimi ise RO membranlara göre düşüktür. NF membranları gözenekli ve gözeneksiz membran arayüzünde eleme ve difüzyon mekanizmalarıyla beraber çalışırlar. Gevşek yapılı olmaları daha düşük basınçlarda yüksek akılar elde edilmesiyle enerji tasarrufu sağlar (Fane ve ark., 2011).

NF membranların önemli bir özelliği de iyon seçicilikleridir. Ca, Mg, Sülfat ve karbonat gibi çift değerlikli tuzları giderebilirken, Na, Cl vb. tek değerlikli tuzların tutulmasında RO’dan düşük performanstadır (Naharcı, 2007). İçme ve kullanma sularının yumuşatılmasında, RO sistemlerinde ön arıtma prosesi veya iyon değiştirici olarak kullanılırlar (Bayar, 2017).

NF membranlar yüzeysel sulardan sertlik ve organik madde gideriminde, kuyu sularından çözülmüş katı ve nitrat, pestisit ve mikrokirletici gideriminde etkilidir. Yüzeysel suyun osmotik basıncı düşüğe işletme basıncı ve gereken enerji de düşük olur. NF membranlar ile tutulan organik maddeler dezenfeksiyon yan ürünlerini oluşturur. Yüzeysel sulara uygulandığında doğal organik bileşikler elek mekanizmasıyla, inorganik tuzlar ise elektrostatik etkileşimle giderilir. Membran yüzeyindeki zeta potansiyeli, pH ve konsantrasyonla değişir (Koyuncu, 2018).

➤ **Reverse (Ters) osmoz (RO) prosesi**

Yoğun aktif yüzeyi olması sebebiyle diğer proseslerden daha yüksek işletme basıncı gerektiren bu membranlar tuz ve küçük moleküllerin gideriminde etkilidir. Polimerik RO membranların yüzeyleri gözeneksizdir. Çözünme ve difüzyona dayalı bir su akışı mekanizması bulunur. Membran polimeri ile süzüntü fazı arasındaki moleküler sürtünme yüksek basınç uygulanarak yenilir. Osmoz, konsantrasyon farkı nedeniyle doğal olarak oluşan bir basınç farkına dayanır. Yarı geçirgen bir membranla ayrılan su

az yoğun ortamdan çok yoğun ortama difüze olur. Zar yalnızca suyu geçirerek iki taraftaki su konsantrasyonunu eşitleyebilir ve madde konsantrasyonu fazla olan kısımdaki su seviyesi yükselir. Suyun ters difüzyonu için osmotik basınçtan yüksek bir basınç uygulanır. Yüksek konsantrasyonlu çözeltideki su düşük konsantrasyonlu çözeltiliye geçer. Tuzlu su tarafındaki osmotik basıncın artışıyla transmembran basıncı azalsa da dışardan uygulanan basınç dinamik osmotik basınçtan fazla olduğu için su filtrelenerek arıtılır. Osmoz olayı tersine işletildiğinden prosese ters osmoz denir. RO membranlar çoğunlukla asimetrik ve ince film kompozit membranlardır. Asimetrik membranların üretiminde faz inversiyon metodu kullanılmaktadır. Endüstride ultra saf su üretiminde ve deniz suyu, tuzlu suların tuzsuzlaştırılmasında kullanılmaktadır (Koyuncu, 2018).

Mikrofiltrasyon, Ultrafiltrasyon, Nanofiltrasyon ve Ters Osmoz prosesleri dışında İleri Osmoz (İO), Membran Distilasyonu (MD) gibi basınç sürücülü başka membran prosesleri de bulunmaktadır. İleri Osmoz (İO) prosesleri çözünmüş madde konsantrasyonu düşük olan çözeltiden çözünmüş madde konsantrasyonu yüksek olana doğru akışlı bir proses olup temel sürücü kuvvet osmotik basınçtır (Koyuncu, 2018). Membran distilasyonu (MD) çözeltilerin kaynama noktasından düşük bir sıcaklık ve atmosferik basınçta gerçekleşir. Bu süreçte sürücü kuvvet membran ara yüzeyindeki buhar basıncıdır. MD, güneş, jeotermal vb yenilenebilir enerji türleriyle kullanılabilir (Alkudhiri ve ark., 2012).

2.5.1.6. Membranların üretim metotları

Membran sentezinde farklı hazırlama materyal ve metotları bulunmaktadır. Gerdirme, Kalıp Emdirme (template leaching), Sinterleme, Işınla Aşındırma (track-etching) ve Faz İnversiyon (dönüşüm) gibi membran hazırlama teknikleri bulunmaktadır. Faz inversiyon gözenekli membranların sentezlenmesinde en çok kullanılan ekonomik bir yöntemdir. Bu teknikler aslında kullanılan polimer ham maddesinin özelliklerine ve hedeflenen uygulamalara bağlı olarak geliştirilmiştir. Üretim teknikleri gözeneklilik, ortalama gözenek boyutu, ve gözenek boyutu homojenliği, seçicilik gibi fiziksel, mekanik olarak farklı membran özellikleri kazandırarak kullanım yerini belirler.

➤ Germe/Gerdirme (stretching)

Bu yöntemde polipropilen, polietilen gibi polimerler ısıtılarak dikey yönde ekstrüde (gerdirme) işlemi uygulanır. Gözeneksiz bir film/fiber ekstrüzyonundan sonraki germe işlemiyle kristal yapıya sahip mikro boşluklar, çatlaklar elde edilir. Yarı kristal yapıdaki polimerler kullanılarak sinterlemeden daha yüksek poroziteli (gözeneklilik)

membranlar sentezlenir. İstenen gözenek boyutunun eldesi için membran çeşitli sıcaklıklarda gerilir nihai ürünün çekmemesi için bir miktar gevşetilir (Mulder, 1996).

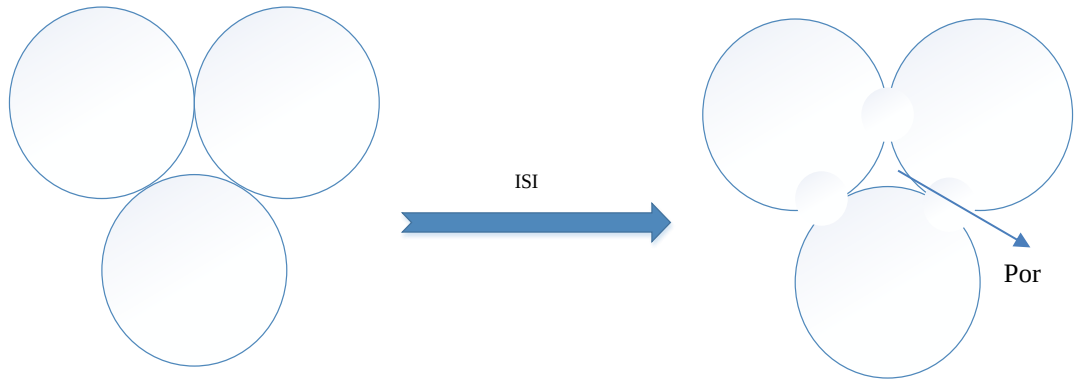
➤ **Kalıp emdirme (kaplama)**

Organik çözücülerde çözünmeyen polimerlerle gözenekli membran eldesini sağlamaya uygun bir tekniktir. Membran matris malzemesi ve süzülebilen bileşenlerin karışımıyla oluşan homojen bir film tabaka hazırlanır. Bu süzülebilen bileşenler çözünebilen ve düşük molekül ağırlıklı polivinil alkol (PVA), polietilen glikol (PEG) gibi malzemeler olabilir. Film yapısı hazırlandıktan sonra bu süzülebilen (sızılabilen) bileşenler uygun bir kimyasal işlem ile giderilir. Doğru koşullar tam olarak sağlanırsa gözenekli bir membran yapısı elde edilir (Sa-nguanruksa ve ark., 2004).

Fazlar arasındaki taşınma difüzyon prensibiyle gerçekleşen yoğun membranların akı değerleri düşüktür. Akı değerini yükseltmek için membran kalınlığı kompozit membran tercih edilerek düşük tutulmalıdır. Kompozit membranlar asıl seçiciliği sağlayan ince yüzey tabaka ve destek tabakası gibi davranan gözenekli orta tabakadan oluşur (Mulder, 1996).

➤ **Sinterleme**

Toz haldeki polimer partiküllerin film tabaka olarak preslenip erime noktasından biraz düşük bir sıcaklıkta sinterlenmesi işlemi basit bir tekniktir. Bu işlem ile çeşitli gözenek boyutu aralığında ve düzensiz gözenek dağılımında mikroporlu membranlar üretilir. Gözeneklerin boyutunu belirleyen faktör sinterlenen polimerik toz parçacık boyutudur. Polietilen, polietrafloroetilen, polipropilen gibi polimerler; paslanmaz çelik, tungsten gibi metaller, seramikler, zirkonyum oksit ve alüminyum oksit gibi bileşikler sinterleme için uygun malzemelerdir (Mulder, 1996).



Şekil 2.12. Sinterleme işlemi şematik gösterimi.

➤ Işınla aşındırma

Bir iyon kaynağından çıkarak yüksek enerjiyle hızlanan ışınlar ham polimer film tabakalara dikey olarak etki eder. Bu iyon ışınları polimer matrisine zarar vererek iz (por) bırakır. Işınlama esnasında polimer film vakum altında sabit bir hızda iyon ışını içinden geçirilerek taranır. İstenen gözenek yoğunluğu (iz) iyon ışını yoğunluğu ve film hızıyla tanımlanır. Son olarak asit veya alkali banyosuna daldırılarak gözenekli yapıların oluşması sağlanır (Mulder, 1996).

➤ Faz inversiyon (faz dönüşümü)

Loeb and Sourirajan 1960'ların başında selüloz asetat membran sentezleme aşamasında faz inversiyonu metoduna başvurmuşlardır. Polimer ham madde bir çözücü malzeme içerisinde çözünerek viskoz bir akışkan elde edilir. Cam bir levha üzerine ince tabaka halinde dökülen bu akışkan saf suya daldırıldığında suyla teması sonucunda başlayan polimerizasyon mekanizmasına bağlı olarak katılaşır (Erdem, 2010). Faz dönüşümü (ayırma) yöntemiyle polimer malzeme sıvıdan katı hale dönüştürülür. Gözenekli ya da gözeneksiz membran sentezleyebilmek için başlangıçtaki faz dönüşümü kontrollü olmalıdır. Faz inversiyonu prosesi sırasında istenilen küçük gözenek çapları elde edilebilir. Faz dönüşümü yöntemleri şunlardır: Buhar fazında çöktirme, kontrollü buharlaştırma, daldırma çöktürmesi ve solvent buharlaştırma tekniği. Genellikle kullanımı tercih edilen faz dönüşümüyle membran hazırlama yöntemi daldırarak bekletmedir (Mulder, 1996).

Daldırma çöktürmesi: Ticari olarak kullanılan membranların sentezlenmesinde genellikle bu yöntem tercih edilmektedir. Çözücüde çözülerek hazırlanan polimer-solvent karışımı cam gibi düzgün yüzeyli bir plakaya dökülerek bu karışımın çözölemeyeceği koagülasyon banyosuna batırılarak form alıncaya kadar tutulur. Faz dönüşümü ve kütle taşınımı mekanizmalarının çalışmasıyla solvent ve nonsolvent yer değiştirerek çökme meydana gelir ve membran malzeme sentezlenir (Mulder, 1996).

Soğutarak çöktürme: Genellikle anizotropik yapıli mikrofiltrasyon membranların sentezlenmesinde kullanılan bir yöntemdir. Tek bir solvent içerisinde polimer malzeme çözödürölerek hazırlanan karışım daha sonra soğutularak solvent buharlaşması sonucunda faz dönüşüm-ayrım mekanizması aracılığıyla membran elde edilir (Mulder, 1996).

Solvent buharlaştırma: Polimer ham madde bir solvent içerisinde çözöldükten sonra elde edilen karışım (solvent-çözücü) cam vb. düzgün yüzeyli bir plakaya dökölür. Bu

plaka/tabaka metal, cam, polimetil metakrilat vb. polimer, nonwoven polyester gibi gözenekli olabilir. Gözeneksiz ve homojen yapıda membran elde edebilmek için solvent madde uçurularak buharlaştırılır. Faz dönüşüm-ayırma yönteminde sentezlenen membranların büyük çoğunluğunun üretiminde bu yöntem kullanılmaktadır (Mulder, 1996).

Kontrollü buharlaştırma: Kullanımı daha yakın zamanlarda başlayan anizotropik yapıli membranların sentezlenmesinde kullanılan polimer çökelmesine dayalı bir yöntemdir. Çözücü/çözünen ve çözünmeyen malzeme aynı anda karıştırılarak polimer ham madde bu karışım içerisinde çözünür. Çözücü malzemenin buharlaşma noktası düşük olduğu için uçucudur ve çözünmeyen malzemeyle yer değiştirerek çözünmeyen madde konsantrasyonu artarak ortamda kalır (Mulder, 1996).

2.6. Literatür Araştırması

Polimer kimyasında yaşanan ilerlemeler özel taşıyım özelliklerinde, mekanik ve ısı dayanımları oldukça iyileştirilmiş sentetik polimerlerin sentezlenmesine imkan sağlayarak farklı membranların sentezlenmesine kapı açmıştır (Merten, 1966). Loeb ve Sourirajan (1964), faz dönüşüm (inversiyon) metoduyla homojen bir polimer çözeltisi kullanarak yoğun tabakalı yüzeye sahip asimetrik membranları geliştirerek yüksek seçicilik ve akı elde etmişlerdir. Polimer çözeltisinin katı polimer fazı bu yoğun yüzey tabakasını oluştururken polimersiz fazı ise membrana mekanik dayanım sağlayan gözenekli iç katmanı oluşturmuştur.

Daha sonra ise işlenebilirlik kolaylığı ve ucuzluğu sebebiyle Polisülfon (PSf), Poliamid (PA), Polietersülfon (PES), Polietilen (PE), Poliakrilonitril (PAN), Selülöz Asetat (CA), Poliviniliden Florür (PVDF) gibi farklı polimerler de organik sentetik membran üretiminde kullanılmaya başlanmış ve bu polimer malzemeler MF membranların büyük kapasiteli arıtma sistemlerinde kullanılmasına imkan sağlamıştır (Fane ve ark., 2011). Bray T. D. (1968), ara yüzey polimerizasyonu metoduyla akıları, kimyasal ve mekanik dayanımları, seçicilikleri daha yüksek olan membranlar sentezlemeyi başarmıştır. Bechold (20 yy.başı) farklı bileşimlerde membran sentezi çözeltisi hazırlanarak farklı gözenek boyutlarında membranlar elde edebilmiştir. Membran sentezinde yüksek camsı geçiş sıcaklık değerine sahip polimerlerin (PAN, PES, PVDF vb.) kullanılması önerilmektedir. Polietersülfon polimeri polisülfona göre biraz daha hidrofilik yapıdadır (Crittenden ve ark., 2012).

Son yıllarda polimerik kompozit membranların üretiminde özellik iyileştirici nanomalzemelerin ilavesiyle polimerik nanokompozit membran (PNCM) üretiminde artış olmuştur. Nanokompozit membranlar organik-organik, organik-inorganik ve inorganik-inorganik karışımlarından sentezlenebilmektedir. Kompozit membranların alt kısımları gözenekli yapıda suyun geçtiği üst kısım ise yoğun sıkı yapıdadır. İnce film kompozit membranlar bu yapıya ait en başarılı membran örnekleridir (MEM-TEK Kütüphanesi). Nanokompozit membran sentezinde nanomalzeme olarak nano yapıdaki gümüş (Ag), titanyum doksit (TiO_2), çinko oksit (ZnO), bakır oksit (CuO), karbon nanotüpler (CNT), grafen oksit (GO), alüminyum oksit (Al_2O_3), silikon dioksit (SiO_2), kobalt (Co), zirkonyum (ZrO_2), zeolit (NaX) ve kil nanopartiküller gibi malzemeler yaygın olarak kullanılmaktadır (Ursino ve ark., 2018). Asimetrik membranlara değinecek olursak simetrik membranlara göre daha verimli bir ayırma-giderim performansı sergilemekle beraber daha yüksek geçirgenlik elde edilebilmektedir. Asimetrik membranlar, çoğunlukla faz dönüşümü yöntemiyle sentezlenmektedir.

PNCM üretiminde iz dağlama (ışınla aşındırma), tabaka tabaka (katman katman) birleştirme (LLA), faz dönüşümü (PI), fiziksel kaplama (PC), elektrospinleme, çapraz bağlama (EC) ve arayüzey polimerizasyonu (IP) gibi farklı yöntemler kullanılmaktadır (Ursino ve ark., 2018; Hani, 2023). MF ve UF membranlarda yüksek geçirgenlik, seçicilik ve kimyasal-mekanik-termal dayanım sağladığı için çoğunlukla PSF, PES, PAN, PP, PTFE ve PVDF polimerleri kullanılır. PSF ve PES membranlar, UF membran üretiminde en çok kullanılan malzemelerdir. PSF membranlar istenmeyen bir özelliğe sahip olup hidrofobiktir. PP ve PVDF ise daha çok MF membranların üretiminde kullanılır. Nanokompozit membranlar, suyun saflaştırılmasında, su kaynaklarından çeşitli mikroorganizmaların, kimyasal bileşenlerin ve ağır metallerin giderilmesinde küresel ölçekte değerlendirilmeye alınmıştır (Ursino ve ark., 2018).

Yapılan birçok araştırma, polimerik membranlara farklı nanoparçacıkların eklenmesinin suların arıtımında ve farklı kirleticilerin giderilmesinde verimi oldukça arttırdığını göstermektedir. Su arıtımında polimerik nanokompozit malzeme içerikli membran uygulamalarıyla ilgili Hani'nin (2023) yaptığı incelemede basınç sürücülü membran proseslerin (RO) tuz gideriminde önemli bir üstünlüğü olduğuna, nanokompozit membranların ise akı değerini ve arıtma performansını arttırdığına değinilmiştir. Gahlot ve arkadaşları (2014), sülfonatlı PES içerisine nanokompozit

grafen oksit (GO) parçacıkları ekleyerek nanokompozit iyon değiştirici membranın performansını değerlendirmişlerdir. Polimere eklenen GO nanomalzemesinin yüzey hidrofiliğini değiştirerek suyun permeabilitesini %300 arttırdığını tuz (NaCl) giderimini ise etkilemediğini tespit etmişlerdir. Ayrıca polimerik nanokompozit membranların nano boyutlardaki partiküllerin sudan gideriminde oldukça etkili olduğu görülmüştür. Liang ve arkadaşları (2010), karbon nanofiber katkılı membran filtrasyonunun etkisini değerlendirmek için altın (Au) nanopartiküller içeren bir sulu çözeltiyi bu nanokompozit membrandan geçirdiklerinde Au nanopartiküllerinin tutularak giderildiği sonucunu elde etmişlerdir. Gopakumar ve arkadaşları (2017), farklı selüloz nanofiber katkılı PVDF membranlar sentezleyerek nanopartiküllerin sudan giderim performansını araştırdığında MAM-CNF-PVDF (Modifiye Meldrum Asit) nanokompozit membranının tutulmak istenen nanopartiküllerle daha güçlü bir elektrostatik çekim oluşturarak diğer membranlara göre daha iyi bir giderim sağladığını görmüşlerdir. Rezaee ve arkadaşları (2015), yaptıkları bir çalışmada faz inversiyon metodu kullanarak hazırladıkları GO nanomalzeme katkılı PSf nanokompozit membranla Arsenat kirleticisi parametresinin sudan giderilme performansını incelediler. Yaptıkları araştırmada ağırlıkça %1 oranında nanoparçacık kullanılarak sentezlenen membranların daha hidrofilik olduğu sonucuna vardılar. Rezvani-Boroujeni ve arkadaşları (2015), PES polimerik membrana thiolle fonksiyonelleştirilmiş nanosilika (MNS) ilavesiyle ağır metal gideriminde membran seçiciliği üzerine etkisini incelediklerinde, MNS-PES nanokompozit membranın ağır metal gideriminin ise saf PES membranla kıyaslandığında 50 ppm'den 1000 ppm'e çıktığını keşfetmişlerdir. Mukherjee ve arkadaşları (2014), sudan Nitrat kirleticisini uzaklaştırmak için Alümina/PAN karışımli matris membranı üreterek alümina nanoparçacıklarının membranın hidrofiliğini ve adsorpsiyon yeteneğini arttırdığı kanaatine vardılar. Kozmetik kirleticiler, farmasötikler, steroid hormonları ve pestisitler gibi sentetik bileşenli antropojenik kirleticilerin gideriminde nanokompozit membranların kullanımıyla ilgili çalışmalar yeni ve az sayıdadır.

Bakır (Cu) iyonlarının nanokompozit katkı olarak etkisi henüz net bilinmemekle beraber, bakır ve bakır bileşiklerinin farklı mikroorganizma, alg ve virüslere karşı etkisi olduğu gösterilmiştir (Ren, 2009). Ben-Sasson ve arkadaşları (2014) yaptıkları ince film kompozit ters osmoz (RO) membran çalışmasında, saf membranı CuSO_4 çözeltisine daldırıp emdirme yoluyla kaplamışlardır. Bakırın antibakteriyel özellikte

oluşu, maaliyetinin düşük olması ve gümüşe göre daha fazla bulunması biyokirlilik kontrolünde kullanım olanağı sağlamaktadır.

Xu ve arkadaşları, Cu-NPs ilavesiyle antimikrobiyal NC membran üretiminde çeşitli teknikler kullanmıştır (antibakteriyel bakır(II)-şelatlı (kısaçalı) PAN membranları). PAN membranı polielektrolit bir tabaka oluşturabilmek için PEI (Polyethylimine) çözeltisine daldırıldı, CuAc₂ solüsyonu, çözeltideki membrana çapraz bağlanmış PEI-Cu(II) kompleksinden kaynaklı bakır immobilizasyonunu desteklemiştir. Morfoloji sonuçları, PAN-PEI-Cu membran yüzeyindeki mikrogözenekler PAN-PEI membranından çok daha yoğun olduğunu gösterdi. Elde edilen morfolojik bulgular Ultrafiltrasyon deneyleriyle uyushmaktadır. PAN (1070 L/m²sa) membranın geçirgenliği PAN-PEI ve PAN-PEI-Cu (507 ve 594 L/m²sa) membranlarına göre çok daha fazladır. Bununla birlikte PEI'deki Cu immobilizasyonundan dolayı yüzey hidrofiliğinde azalma görülmüştür. Fakat PAN-PEI-Cu membranı daha düşük yüzey hidrofiliğine rağmen daha yüksek su geçirgenliği sergilemiştir. PAN-PEI-Cu membranı hümik asit (HA)'ya karşı %91 oranında güzel bir giderim sağlamıştır. E.Coli'ye karşı antibakteriyel etkinliği ise %71.5 oranında olduğu bildirilmiştir. Xu ve diğerleri yaptıkları bir başka çalışmada, çapraz bağlı PAN/PEI-Cu(II) membran kullanarak yaklaşık 2 mg/L (WHO içmesuyu standartlarına göre) eşik değerinin altındaki Cu⁺² salınımını modüle edilebildiğini (ayarlayabildiğini) tespit etti. Cu⁺² salınımı sayesinde antibakteriyel etkinlik yaklaşık %95'e ulaşarak, biyofilm tabakası oluşumu 6 aylık test süresi boyunca önledi (Xu ve ark.,2012,2015).

Akar ve arkadaşları (2013), ağırlıkça %14-18 olan polimer konsantrasyonunun etkisi üzerine yaptıkları ilginç bir çalışmada Cu-NPs-PES membranı hazırlamak için, solvent buharlaşma süresini 0-90 sn ağırlıkça Cu-NPs konsantrasyonu yüzdesini %0.002-0.05 olarak ayarlamışlardır. Beklendiği gibi su geçirgenliği polimer yüzdesi ağırlıkça 14'ten 18'e çıkıldıkça azalmıştır (606 L/m²sa' den 231 L/m²sa'te). Çalışmayı yapanlar, geçirgenliği arttırmak için NPs ilave edilmesinin membran gözenek yapısının boyutunu ve yüzeysel elektrik özelliklerini değiştirebileceğini, daha hidrofilik ve Cu-NPs'lerin yüzeyinde daha yüksek elektrostatik yük yoğunluğu elde edilebileceğini öne sürdüler. Membran kirlenme karşıtı özellik aktif çamur (kirletici çözelti olarak) kullanılarak değerlendirildiğinde, ağırlıkça % 0.05 oranında NC içeren membran saf membranla kıyaslandığında daha iyi kirlenme karşıtı özellik göstermiştir. Relatif Akı Azalması (RFR) incelendiğinde saf PES membranın RFR'si %93.8 iken

nanoparçacık konsantrasyonunun artmasıyla (%76.2'ye) NC membranının RFR'si azalmıştır. Zhang ve arkadaşları (2017), yürüttükleri benzer bir çalışmada antibakteriyel etkinlik özelliği, su akısı ve tuz giderimi bakımından iyi performansa sahip kompozit membranlar geliştirmişlerdir. Membranlar, polimer olarak kitosanla karboksilleştirilmiş Cu-NPs/CCTS ve çapraz bağlayıcı ajan olarak glutaraldehitin yerinde oluşumu ile elde edilmiştir. Çalışmada, uzun ömürlü antibakteriyel özellik ve protein kirlenmesine karşı önleyici özellik olarak Cu-NPs/CCTS modifikasyon yönteminin basit ve düşük maliyetli bir çözüm yolu sağladığı kanaatine varılmıştır.

Ma ve arkadaşları (2016), ters osmozda kullanılan ince film kompozit PA membranlarını fonksiyonel hale getirmek için spre (püskürtme) ve döndürme destekli bir tabaka tabaka birleştirme (LLA) yöntemi geliştirdi. Stabilite deneyleri Cu miktarının modifiye edilmiş membran yüzeylerinde neredeyse değişmeden kaldığını göstermiştir. Bu, nanoparçacıklarla membran yüzeyi arasında kararlı bir bağlanma olduğu anlamına gelir. 7 günlük test süresi boyunca Cu^{+2} salınımı membrandaki toplam bakır miktarı üzerinden %29.8 olarak hesaplanmıştır. Kaplama tabaka sayısı (1-10 aralığında) arttıkça su ve tuz geçirgenliğinde hafif bir azalma görülmesine karşın membran yüzeyinde Cu-NPs yüklenip biriktikçe bakterilerin inaktivasyonu da artmıştır. Sonuç olarak, Cu-NPs yerinde rejenerasyonu Ag-NPs gibi diğer inorganik malzemelerle karşılaştırıldığında düşük maliyetli RO membranının biyokirlenme karşıtlığı performansını geliştirmek için elverişli bir yol olabilir.

Çinko oksit (ZnO), katalitik, antibakteriyel ve bakteri yok edici fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle dikkat çeken çok fonksiyonlu inorganik nanoparçacıktır. Ayrıca ZnO nanoparçacıkları yüzey alanları diğer inorganik malzemelere göre daha fazla olan hidrofilik hidroksil (OH^-) gruplarını absorbe edebilir (Madaeni ve ark., 2015). ZnO inorganik nanoparçacıklarının katkı maddesi olarak membrana eklenmesi polimerin hidrofiliklik, mekanik ve kimyasal özelliklerinin iyileşmesini sağlar (Shen ve ark.,2012; Lin ve ark.,2009). Shen ve arkadaşları (2012), ZnO-PES kompozit membranlarda hidrofiliklik, termal özellikler ve su geçirgenliğinde iyileşmeyle birlikte kirlenmeye karşı direncinde bir artış gözlemledi. PES nanofiltrasyon membranına ZnO nanomalzemesinin eklenmesi hidrofilikliğini arttırırken ZnO katkılı NC membranların daha yüksek geçirgenlik özelliği olduğu görülür. Bununla birlikte ZnO katkılı membran kullanımı doğal sularda kirletici tipi olarak karşılaşılan hümik asit içeren çözeltilerin filtrasyonu esnasındaki kirlenme direncini iyileştirir (Balta ve ark., 2012).

Leo ve arkadaşları (2012) yaptıkları bir çalışmada, PSf membranları kompozit membranların gözeneklerinin mümkün olduğunca içlerinde ve membran yüzeyinde kirlenme karşıtı etki gösteren inorganik bir malzeme olan ZnO nano katkı malzemesiyle harmanlayarak hazırlamıştır. Ağırlıkça %2 ZnO içeren nanokompozit membranlar en yüksek geçirgenlik ve en az kirlenme özelliği göstermişlerdir. Liang ve arkadaşları (2012), ZnO nanoparçacık katkılı PVDF nanokompozit membranlar hazırlamışlardır. Hazırlanan membranlar, membran temizliğinden sonra %100 başlangıç (ilk) su geçirgenliği geri kazanımı sergilemişlerdir. Bu da genellikle membran proseslerde karşılaşılan geri dönüşümü olmayan membran kirlenme özelliğinin önüne geçildiği anlamına gelmektedir. Bai ve arkadaşlarının (2012) yaptıkları bir çalışmada, PVP ve ZnO bazlı nanokompozit membranlar, su arıtımında metilen mavisi ve HA giderimi esnasında kirlenme karşıtı özellik göstermişlerdir.

ZnO, GO gibi diğer katkı maddeleriyle hyrid olarak GO-PSf formunda karıştırılabilme özelliğine sahiptir. Bu sayede ZnO-GO-PSf kompozit membranlar diğer GO-PSf membranlara kıyasla daha hidrofilik özellikte olup HA çözeltilerinin filtrasyonu esnasında mükemmel kirlenme karşıtı ve antibakteriyel özellikler kazanmıştır (Tao ve ark., 2017). Sonuç olarak polimerik membranlara ZnO nanoparçacıkların eklenmesi kirlenmeye karşı direnci artırarak membranların kullanım ömrünü kesinlikle uzatır (Jhaveri ve Murthy, 2016). Ayrıca polimerik membranlara ZnO eklenmesiyle üretilen nanokompozit membranların geçirgenlik performansı daha iyi olup yüzey hidrofilikliği tatmin edici sonuçlar vermiştir (Wang ve ark., 2009).

Suların arıtılmasında membran performansını olumsuz etkileyen olgulara bakıldığında biyokirlenme (bakteri çoğalması) membran ömrünü, membran akısını azaltan; enerji maliyetlerini arttıran önemli bir etkidir (Justino, 2021). Bu nedenle son yıllarda membran performansını ve çalışma ömürlerini iyileştirmek için antibakteriyel özellikli membran geliştirme çalışmalarına ağırlık verilmiştir (J. Yin, 2015). Demir oksit, gümüş, veya bakır nanokompozit malzemeler membranların yüzeyinde membran antibakteriyel aktivitesini arttırabilir. CNT, CNF ve GO gibi karbonlu nano katkı malzemelerin eklenmesi yalnızca mekanik, kimyasal ve ısı özellikleri iyileştirmekle kalmaz su arıtma performansını da (hızlı adsorpsiyon kinetiği) artırır. (Esfehani, 2019). Zdrov ve arkadaşları (2009), PSf polimerik membran yüzeyinde gümüş nanoparçacıklar (AgNP) ilave ederek antibakteriyel/antiviral amaçlı kullanım için membranlar sentezlediler. Yaptıkları bu çalışmayla, AgNP nanomalzeme katkısının

PSf membranının hidrofilikliğini ve antibakteriyel faaliyetlerini arttırdığı sonucuna vardılar. Zhao ve arkadaşları (2015), PES polimer membran yapısına bakır (Cu) parçacıkları ilave ederek karışım matris nanokompozit membran (MMNM) ürettirler. Elde edilen bu heterojen hibrit yapıli membran yüzeyinde kirlenmeyi önleyici mekanizmalar (kirlenmeye dayanıklı, kirlenmeyi azaltıcı ve çok fonksiyonlu titanyum dioksit-PDA-ZF nanoparçacıklardan oluşan bir yapı bulunmaktadır.

Nanokompozit membranlar boyar maddelerin (kirlatici) sudan giderilmesinde oldukça yüksek bir verime sahiptir. Sulardan boyar madde gideriminin asıl mekanizması (itici gücü) boyayla membran yüzeyi arasında oluşan elektrostatik etkileşimdir. CNT ve GO membran üretiminde kullanılan verimli nanomalzemeler olup PES, PSf ve PVDF polimerleriyle başarılı bir şekilde birleşerek matrisler oluşturmaktadırlar. Zheng ve diğlerleri, Polivinil alkol (PVA) ve Polipropilen (PP) polimerik membranlara poliquaternium-10 ve glutaraldehit gibi nanomalzemeler ekleyerek hollow fiber nanofiltrasyon membran ürettirler. Ürettikleri bu membranla parlak yeşil, mavi ve kristal menekşe boyar maddelerini sudan sırasıyla %99.8 , %99.8 ve %99.2 oranında verimle giderdiler (Hani, 2023).

Gözenek (por) boyutu, gözeneklilik gibi morfolojik yapısal özelliklerde değışiklikler yapılarak sentezlenen fonksiyonel NC membranların kullanımıyla suda bulunan doğal organik maddeler (DOM) giderilebilir. Doğal organik maddeler suyun rengi ve tadını olumsuz etkilemekle beraber suyun kirlatici yükünü arttırmaktadır (Pang ve ark., 2021). DOM giderim verimini arttırmak için nanokompozit membran üretiminde katkı maddesi olarak en çok kullanılan nanokompozitler CNT, Au, SiO₂ ve ZnO'tir (Hani, 2023). Wang ve arkadaşları (2015), yaptıkları bir çalışmada ise; polivinil bütiral, NF membrana eklenen ağırlıkça %0.6'lık oksitlenmiş çok-duvarlı CNT'lerin DOM giderim etkinliğini kötüleştirdiğı bulgusunu elde etmiştir.

CNT'ler yüksek elektriksel, mekanik ve termal özelliklere sahip olmaları nedeniyle membranların fiziko-kimyasal özelliklerini değıştirirler. CNT katkılı membranlar seçicilikte azalma olmadan mekanik ve termal özelliklerde artış sağlamaktadır (Fontananova, 2017). Çelik ve arkadaşları (2011), yaptıkları bir çalışmada, ağırlıkça %2 CNT içeren PES ve saf PES polimeri sentezlediklerinde, üretilen % 2'lik MWCNT membranının hidrofilikliğinin artmasıyla saf su akısında artış kirlenme oranında ise azalma olduğunu tespit ettiler.

Daraei ve arkadaşları (2013), hidrofilik özelliği kimyasal olarak modifiye edilmiş çok duvarlı CNT ilavesiyle iyileştirilmiş PES membranı yüksek saf su akısı sunmaktadır. Karbon nanotüpler üzerinde dallanmış polisitrikasitlerin sağladığı fonksiyonel gruplar whey proteinlere karşı membran kirlenme direnci özelliklerini iyileştirmiştir. Shah ve Murthy (2013), amino-fonksiyonel-çok duvarlı CNT-PSf kompozit membran hazırlayarak ağır metal giderim verimini test etmişlerdir. MWNTs'lerin eklenmesi Krom (Cr^{+6}) için arıtma verimini (giderim oranı) %10.2'den %94.2'ye, Kadmiyum (Cd) için %9.9' dan %78.2'ye yükseltmiştir. Shen ve arkadaşları (2013), tarafından hazırlanan PMMA (polymethyl methacrylate) katkılı hidrofobik ince tabaka nanokompozit membranlar arayüz polimerizasyonu metoduyla çok duvarlı CNT'lerle modifiye edilmiştir. Sentezlenen bu membranlarla yüksek (%99) Na_2SO_4 giderimi ve su geçirme akısında % 62 oranında artış elde edildi.

Nanomalzemelerin polimerik membran yüzeyine düzgün ve homojen dağılamaması, çeşitli tiplerde nanokompozit membranların maaliyetlerinin ekonomik olmaması NC membran üretiminde karşılaşılan bazı zorlukların başında gelmektedir (Hani, 2023). Ayrıca polimerik membranların giderme performansının optimize edilmesine ve kararlılık, hidrofiliklik, kirlenme direnci gibi özelliklerinin de geliştirilmesine ihtiyaç vardır. Membran teknolojilerinde karşılaşılan büyük ölçekli tesis ve uygulamalardaki en büyük sorun ise membran kirlenmesidir (Ursino ve ark., 2018). Membran, DOM ve inorganik çözünen maddelerin membran gözeneklerinde ve yüzeyinde birikmesiyle tıkanabileceği gibi bakterilerin membran yüzeyinde kolonileşerek mikrobiyal biyofilm oluşturması neticesinde (geri dönüşümsüz mikrobiyal hücre tutunmasıyla) biyokirlenme yoluyla da tıkanabilir. Biyofilm tabakası transmembran basıncını arttırmaya yol açan membran boyunca çözücü geçirgenliğini engeller. Kirlenen membranlar yüksek miktarda temizlik maddesi harcanmasına neden olurken membran yüzeyi zarar görebilir ya da membranın değiştirilmesi gerekebilir. Bu sorunlar su arıtma tesislerinde daha fazla işletme ve bakım maaliyeti demektir (Boussu, 2007).

Membranların yeterliliğini artırmak ve kirlenmesini azaltmak için inorganik nano katkı malzemelerinin eklenmesi yeni ve gelişmeye açık uygulamalar arasındadır. Nano teknoloji su kalitesinin izlenmesinde ve kirleticilerin giderilmesindeki rolüyle su kaynaklarının artırılmasında oldukça önemli bir yere sahiptir.

3. MATERİYAL VE METOT

3.1. Malzemeler

Membran Sentezi çalışmalarımda polimer malzeme olarak Solvay firmasına ait Veradel® 3000P Polyethersulfone (PESU), Solvent (çözücü) olarak MERCK firmasına ait polar yapıdaki %99 saflıkta Dimethyl Sulfoxide C₂H₆OS (DMSO) kullanılmıştır. Nano malzeme ürün olarak ise Nanografi Nano Technology firmasından temin edilen %99.99 saflıktaki Bakır Oksit (CuO) ve %99.5 saflıktaki Çinko Oksit (ZnO) kullanılmıştır.

Tablo 3.1. Membran sentezi çalışmalarında kullanılan kimyasal malzemeler.

Malzemeler	Moleküler Ağırlık	Özellik
Polyethersulfone (PESU) (Veradel® 3000P)	63000 Dalton	Polimer
Dimethyl Sulfoxide (DMSO) (MERCK) (purity: %99)	78.13 g/mol	Solvent
Copper Oxide CuO (Nanografi Nano Technology) (purity: %99.99) (38 nm)	79.55 g/mol	Nanomalzeme
Zinc Oxide ZnO (Nanografi Nano Technology) (purity: %99.5) (30-50 nm)	81.37 g/mol	Nanomalzeme



Şekil 3.1. Membran sentez çalışmalarında kullanılan kimyasal malzemeler.

3.2. Pes Polimeri ve CuO/ZnO Katkılı Membranların Sentezi

Tablo 3.2. Membran solüsyonu bileşen miktarları.

Membran Adı	PES (g)	DMSO (g)	CuO (g)	ZnO (g)
PES (Saf)	16	84.0	-	-
PES-Bakır (0.5)	16	83.5	0.5	-
PES-Bakır (1)	16	83.0	1	-
PES-Çinko (0.5)	16	83.5	-	0.5
PES-Çinko (1)	16	83.0	-	1

Tüm membranların sentezinde faz inversiyon (dönüşüm) yöntemine başvurulmuştur. İlk olarak 16 g PES polimeri, 84 g DMSO polar solvent içerisinde çözülerek saf membran üretilmiştir. Daha sonra % 0.5 ve % 1 olmak üzere iki farklı nano malzeme yüzdesiyle çalışılmıştır. Nano malzeme katkılı membranlar üretilirken Tablo 3.2.'de verilen miktarlarda solvent ve nanomalzemelere 16 g PES polimeri eklenerek WiseStir marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda 60 °C'de 48 sa süreyle karıştırılmıştır. Homojen dağılımlı bir solüsyon eldesi için solvent içerisine öncelikle en küçük boyutlu nano malzemeler konularak 10 dk ön karışıma tabi tutulmuştur (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Isıtıcıli manyetik karıştırıcı ve polimerli membran solüsyonları.

48 saat sonra polimer malzeme tamamen çözünüp homojen bir çözelti elde edildiğinde, membran çözeltisi şişeleri ultrasonic su banyosuna yerleştirilmiştir (Şekil 3.3). Çözelti döküm işleminden önce solüsyon şişeleri 30 dk boyunca ultrasonikasyon işlemine maruz bırakılarak çözeltilerdeki hava kabarcıkları giderilmiş ve çözelti 25 °C oda sıcaklığına getirilmiştir. Ultrasonic banyodan sonra membran döküm adımına geçilmiştir. Bu aşamada çözeltilerin suyla temasını önlemek amacıyla membran döküm camı ve bıçağı kesinlikle hem temiz hem de kuru olmalıdır. Membran film tabakasının oluşumunda TOC Sheen marka bıçağın 200 µm ölçülü tarafı kullanılmıştır. Cam tabaka üzerine yeterli miktarda dökülen çözelti bıçak yardımıyla düzgün bir biçimde ve hızlıca çekilmiştir.



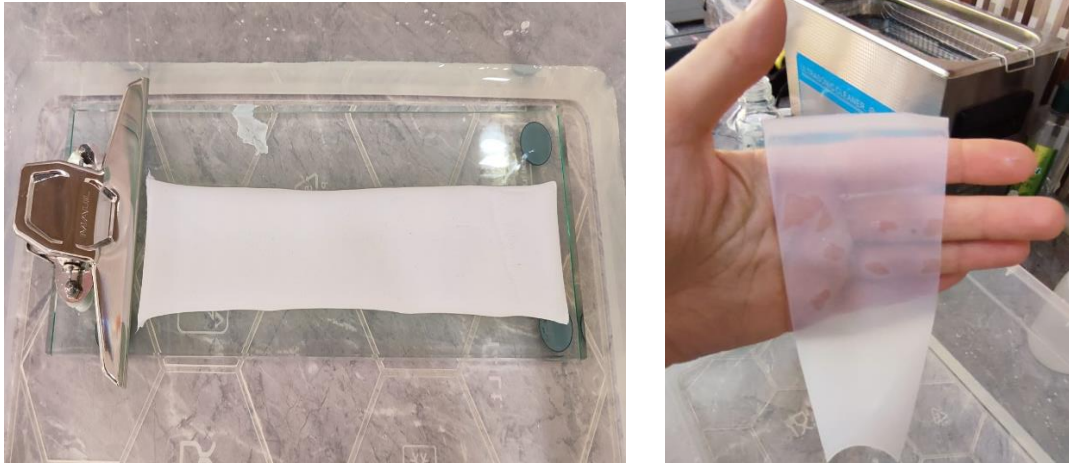
Şekil 3.3. a) Ultrasonic su banyosu, b) Membran döküm camı ve bıçağı.

Membran çözeltisi film tabakası şeklinde çekildikten hemen sonra distile su içeren koagülasyon banyosuna daldırılıp 2 dk süreyle bekletilmiştir.



Şekil 3.4. a) Membran çözeltisi dökümü, b) Koagülasyon banyosu işlemi.

Oda sıcaklığındaki distile su koagülasyon banyosunda (nonsolvent) polimerizasyon mekanizmasının başlamasıyla membran film tabakası katılaşp koyulaşarak belirgin hale gelir. Sentezlenen membranların üzerindeki çözücü vb. safsızlıkların giderilmesi amacıyla membranlar önce saf suyla yıkanır, ardından distile suda en az 24 saat bekletilerek gerçek membran olgunluğuna ulaşılır. (PES polimeri nem almaması için 45 °C’deki etüvde bekletilerek muhafaza edilir.)



Şekil 3.5. Koagülasyon banyosunda polimerizasyon sonrası membran oluşumu.

Membranlar üretilirken nano malzeme katkısında 30-50 nm tanecik boyutlu çinko oksit ve 38 nm tanecik boyutlu bakır oksit kullanılarak ağırlıkça %0.5 ve %1’lik kombinasyonlar şeklinde sentezlenmiştir. Farklı nanomalzeme ağırlık yüzdelerinde ve saf PES membranı üretiminde kullanılan solvent yüzdesi değişirken PES polimeri yüzdesi (ağırlığı) değişmeyip sabit kalmıştır.

3.3. Membranların Karakterizasyonu

Mikroskopik teknikler kullanılarak membranların morfolojisi hakkında görüntüleme dayalı bilgi edinmek mümkündür. Çalışmada Taramalı Elektron ve Atomik Kuvvet Mikroskopları kullanılarak yüzey ve kesit morfolojileri değerlendirilmiştir.

3.3.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), odaklanmış bir elektron demetinin örnek yüzeyini taraması sonucunda örnekteki atomlarla etkileşerek sinyallerle bilgisayar ekranında görüntü üretir. SEM ile seramik, kompozit, polimer veya ince film malzemelerin yüzey ve kesit görüntüleri incelenerek parçacık boyut ve şekilleri karakterize edilir. Bu amaçla, sentezlenen saf PES, PES-CuO ve PES-ZnO membranların yüzey ve kesit morfolojilerinin görüntülenmesi için Gebze Teknik Üniversitesi Araştırma Laboratuvarlarında (Gebzelab) bulunan Philips XL 30 SFEG marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır (şekil 3.8).



Şekil 3.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).

3.3.2. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), yüzeylerin yüksek çözünürlükte ve üç boyutlu olarak iğne uç yapısının örnekle etkileşimi sonucunda görüntülenmesini sağlar. Bu amaçla, sentezlenen saf PES, PES-CuO ve PES-ZnO membranların yüzeylerinin pürüzlüğünün (girinti-çıkıntı vs) ve yüzey toğografyasının üç boyutlu görüntüsünün alınabilmesi için Gebze Teknik Üniversitesi Araştırma Laboratuvarlarında (Gebzelab) bulunan atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılmıştır (şekil 3.9).



Şekil 3.7. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM).

3.3.3. Membran saf su akısı (permeabilite)

Membranların filtrasyon verimlerinin bir ölçüsü olan akı, birim zamanda membranın birim alanından geçen akım miktarı olup su arıtma sistemleri için önemli bir faktördür. Akı birimi $L/m^2.sa$ olarak hesaplanmıştır. Membrandan geçen akı membrana uygulanan sürücü kuvvet olan basınçla doğru orantılıdır. Üretilen PES, PES-CuO ve PES-ZnO membranların permeabilite deneyleri dikey akışlı ve basınç sürücülü bir membran filtrasyon sistemi olan Dead-end filtrasyon cihazıyla (Tin Mühendislikçe üretilmiş) gerçekleştirilmiştir. Membranlar filtre bölümüne uygun şekilde yuvarlak kesilip yerleştirildikten sonra dikey filtrasyon cihazı içerisine kapasitesi (300 mL) kadar saf su konulmuştur. Saf suyun cihaz tabanında bulunan membran filtreden süzülebilmesi için gereken sürücü kuvvet cihaz üzerindeki hortum vasıtasıyla basınç kaynağı olarak Azot gazı (N_2) kullanımıyla sağlanmıştır. Filtrasyon sonucunda elde edilen süzüntü hassas terazi (AND EJ-610) üzerinde bulunan behere akarak suyun ağırlığıyla orantılı biçimde akı oluşum profili zamana bağlı olarak gravimetrik bir şekilde bilgisayar ortamına aktarılmıştır. Membran saf su akısı hesaplanırken;

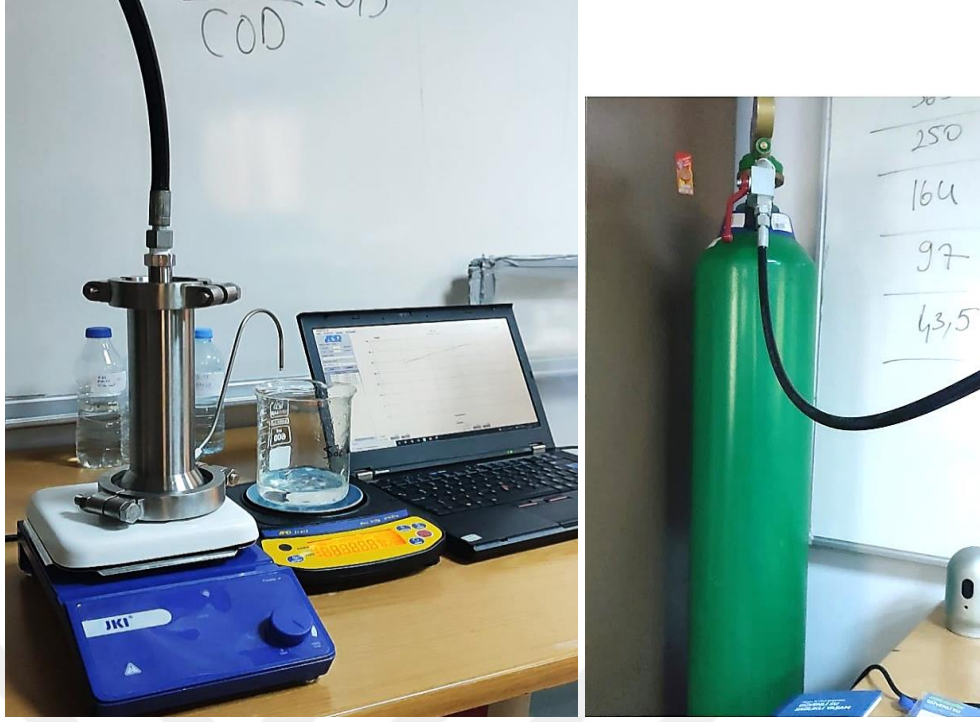
“ $J = \frac{V}{A \Delta T}$ ” formülüne başvurulmuştur.

J : Membran saf su akısı ($L/m^2.sa$)

V : Süzüntü hacmi (L)

A : Efektif membran yüzey alanı (m^2)

ΔT : Zamanı (sa)



Şekil 3.8. a) Dead-end Filtrasyon Sistemi düzeneği, b) Azot gazı tüpü.

3.3.4. Membran filtrasyon analizleri

Membran filtrasyon çalışmaları, üretilen saf PES, ağırlıkça %0.5 ve %0.1'lik PES-CuO ve %0.5 ve %0.1'lik PES-ZnO membranlarıyla yapılan permeabilite deneylerinin ardından numune olarak Akçay suyunun yine aynı şekilde Tin mühendislikçe geliştirilmiş olan dikey akışlı ve basınç sürücülü Dead-end membran filtrasyon sisteminden bu sentezlenen membranlarla süzülmesiyle gerçekleştirilmiştir. Saf PES polimeri, ağırlıkça %0.5 ve %0.1'lik PES-CuO ve ağırlıkça %0.5 ve %0.1'lik PES-ZnO membranlarıyla arıtılan Akçay suyunun arıtma performansını değerlendirmek için antimon, arsenik, baryum, bor, demir, iletkenlik, kadmiyum, koku, nitrat, pH, potasyum, renk, selenyum, tat, toplam krom, toplam organik karbon, toplam sertlik parametrelerinin analizleri her bir membran için ayrı ayrı yapılmıştır.

3.3.4.1. pH-iletkenlik analizi

pH metre cihazları sudaki hidrojen iyonu aktivitesine göre potansiyel ölçümü yapar. İletkenlik ise sulu çözeltilerin elektriği iletme kabiliyetinin sayısal değerle ifade edilmesidir. pH-İletkenlik analizi HACH firmasına ait HQ40d model cihazla cam elektrot prob numuneye daldırılarak yapılmıştır. Prob numuneye batırılmadan önce temizlenir saf sudan geçirilir.



Şekil 3.9. pH metre-İletkenlik Ölçüm cihazı.

3.3.4.2. Inductively coupled plasma (ICP)

Agilent Technologies 7700 Series ICP-MS marka model cihaz kullanılarak analiz yapılmıştır. Atomik emisyon spektrometresi ağır metallerin, ana elementlerin ve belli başlı iz elementlerin analizinde kullanılan bir yöntemdir. Demir, baryum, bor, selenyum ve toplam krom ölçümlerinde tüm kalibrasyon ve test ölçümleri yapılmış ICP (İndüktif Eşleşmiş Plazma) cihazı kullanılır. Numune öncelikle asitle mikrodalgada yakılarak metallerin çözünmüş halde suya geçmesi sağlanır. Daha sonra yakılan numune tüplerine konularak ICP cihazına konulur ve ölçüm sonuçları beklenir.

3.3.4.3. İyon kromatografisi (IC)

DIONEX ICS-3000 İyon Chromatography marka model cihaz kullanılmıştır. Anyon-Kasyon iletkenliğine göre ölçüm yapan cihazda mobil faz (çözelti) sürekli dolaşım halindedir. İyon kromatografisinde ölçülmek istenen parametreler numunede bulunuyorsa cihaz okuma esnasında o iyonla denk geldiğinde mobil faz çözeltisi pik vererek okuma değerini aktarır. Numuneler öncelikle 0.45 µm kartuş filtrelerden süzülerek viallere yerleştirilir ve analiz için IC cihazına bırakılır. Kalsiyum, magnezyum, potasyum ve toplam sertlik tayini bu cihazla yapılmıştır. Kalsiyum ve magnezyum değerleri bulunduktan sonra cihaz Toplam sertlik değerini standartlara göre hesaplama yöntemiyle kendi hesaplar.



Şekil 3.10. İyon Kromatografisi (IC).

3.3.4.4. Renk-koku-tat analizi

Renk tayini, saf suyla sıfırlama işleminden sonra numunenin platin-kobalt stok çözeltileriyle karıştırılarak spektrofotometre cihazına konulup ışık yoğunluğunun okunmasıyla belirlenirken koku ve tat tayini ise organoleptik yöntemle yapılmıştır. Renk tayininde HACH marka DR6000 model spektrofotometre cihazı kullanılmıştır.

3.3.4.5. Toplam organik karbon (TOC) analizi

Toplam organik karbon analizinde Sievers 5310C marka model Laboratory TOC Analyzer cihazı kullanılmıştır. Su numunesi temiz viallere 0.5 µm kartuş filtreden süzülerek alınır ve numune sıralaması TOC cihazındaki sıralamaya dikkat edilerek cihaza yerleştirilir. Numune vialleri cihaza yerleştirildikten sonra bilgisayar programı yardımıyla yeni sayfayla analiz ölçüm işlemi başlatılıp gaz pompası çalıştırılarak okuma için beklenir.



Şekil 3.11. TOC Analyzer.

3.3.5. Giderme verimleri

Membran giderme verimi boyutsuz bir büyüklük olup membran tarafından tutulan madde miktarının bir ölçüsüdür. “R” ile ifade edilen giderme verimi “0” ila “1” arasında değer alır. R değeri “1” olduğunda %100 giderim sağlanmış olup madde geçişine imkan tanınmamış olur. Gözlenen ve gerçek giderme verimi olmak üzere iki çeşit giderme verimi bulunur. Süzüntü akımı konsantrasyonu ile besleme akımı konsantrasyonu arasındaki giderme verimi gözlenen verimi ifade ederken gerçek giderme verimi membran yüzeyindeki konsantrasyona bağlıdır. Bu çalışmada sonuçlar gözlenen giderme verimi hesabıyla değerlendirilmiştir. (Koyuncu & Şengür ve diğ., 2018).

$$R_o (\%) = \frac{C_f - C_p}{C_f}$$

Cf: Besleme akımı konsantrasyonu

Cp: Süzüntü akımı konsantrasyonu

4. BULGULAR

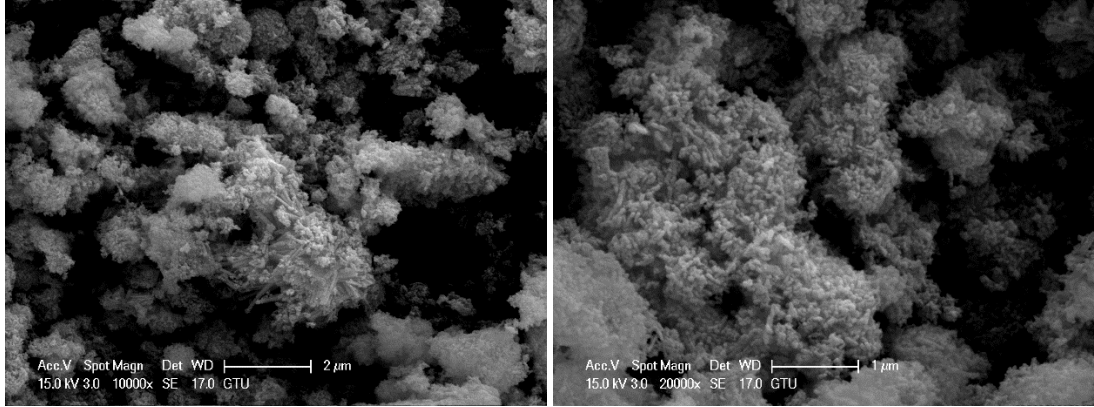
İçme sularının nanokompozit katkılı polimerik membranlarla arıtımı çalışmasına ait taramalı elektron (SEM) ve atomik kuvvet mikroskopu (AFM), permeabilite (saf su akışı), belirlenen bazı su kalitesi parametrelerinin membran filtrasyon verimleri ve membran filtrasyon analiz değerlendirmeleri sırasıyla bu kısımda verilmiştir.

4.1. Karakterizasyon Sonuçları

4.1.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

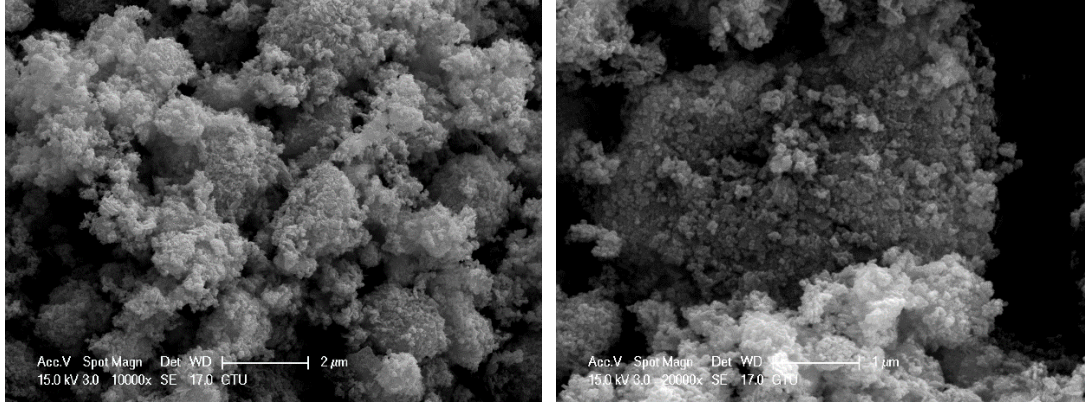
Polietersülfon polimerik membranına, ilave edilen nanoparçacıklara ve sentezlenen nanokompozit membranlara ait yüzey SEM görüntüleri aşağıda gösterilmektedir. Elde edilen SEM görüntüleri bize yüzey morfolojileri hakkında bilgi vermektedir.

Şekil 4.1’de PES polimerine ağırlıkça %0,5 ve %1 oranında eklenen %99.99 saflık ve 38 nm tanecik boyutlu toz bakır oksit nanomalzemesine ait sırasıyla 10000x ve 20000x büyütme oranlarıyla elde edilen yüzey morfolojisi SEM görüntüleri verilmiştir.



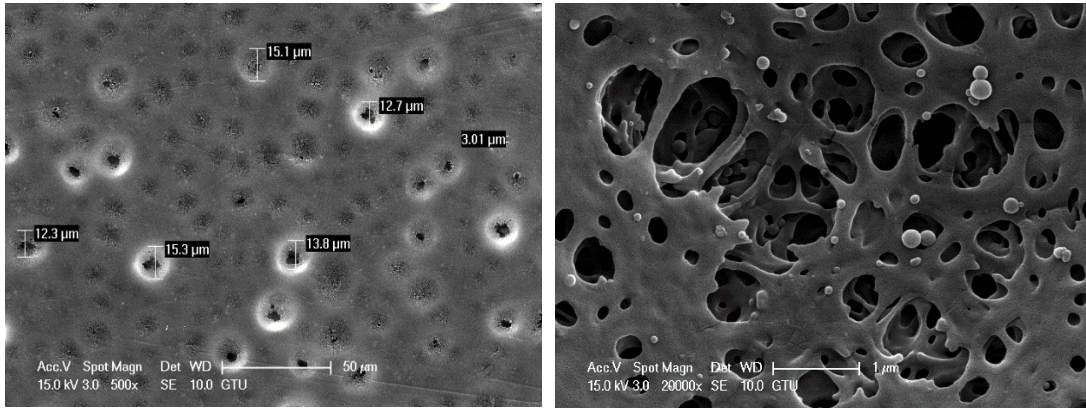
Şekil 4.1. Bakır oksite (CuO) ait yüzey SEM görüntüleri.

Şekil 4.2’de ise PES polimerine ağırlıkça %0.5 ve %1 oranında eklenen %99.5 saflık ve 30-50 nm tanecik boyutlu toz çinko oksit (ZnO) nanomalzemesine ait sırasıyla 10000x ve 20000x büyütme oranlarıyla elde edilen yüzey morfolojisi SEM görüntüleri verilmiştir.



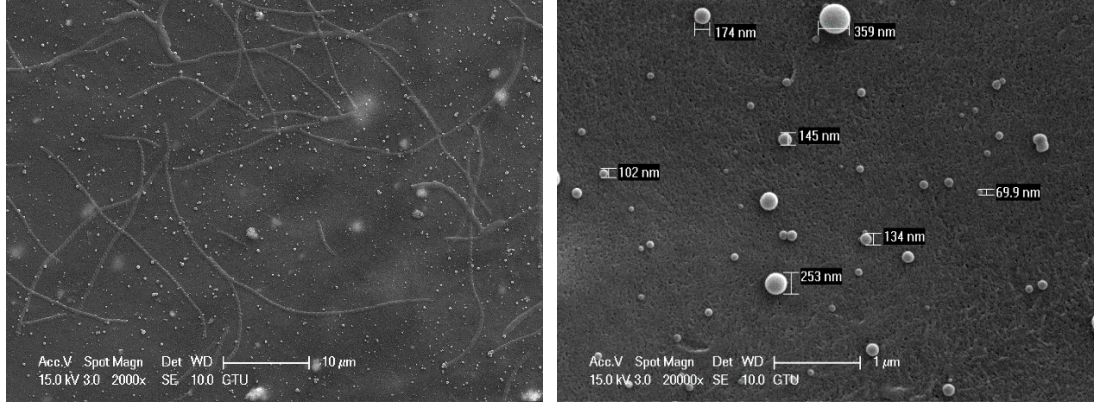
Şekil 4.2. Çinko oksite (ZnO) ait yüzey SEM görüntüleri.

Faz inversiyon metoduyla sentezlenen Saf PES membranı ve ağırlıkça %0.5 ve %1 oranında CuO ve ZnO içeren membranların hepsinde yoğun bir gözenekli (porlu) yapı olduğu görülmektedir. PES polimerine CuO ve ZnO ilave edilmesiyle elde edilen nanokompozit polimerik membranların yüzeylerinde bulunan gözenekli yapıda ve gözeneklerin boyutlarında değişiklikler gözlemlenmiştir. Saf PES membranı ve ZnO, CuO membranların gözenek boyutlarının ağırlıklı olarak ortalama 100 nm'den büyük olması sebebiyle sentezlenen membranların mikrofiltasyon (MF) membranı olduğu sonucuna varılmıştır. Şekil 4.3'de saf PES membranına ait 500x ve 20000x büyütme oranlarıyla elde edilen yüzey morfolojisi SEM görüntüleri verilmiştir. İkinci görüntüdeki yoğun gözenekli yapıya bakıldığında süngerimsi yapıya benzer şekilde porlanma olduğu ve porların alt alta farklı boyutlarda dizildiği görülmektedir.

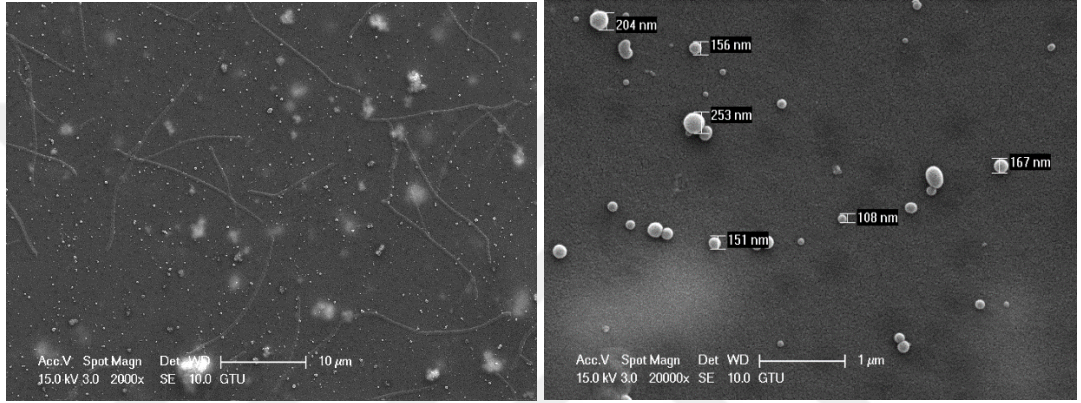


Şekil 4.3. Saf PES membranına ait yüzey SEM görüntüleri.

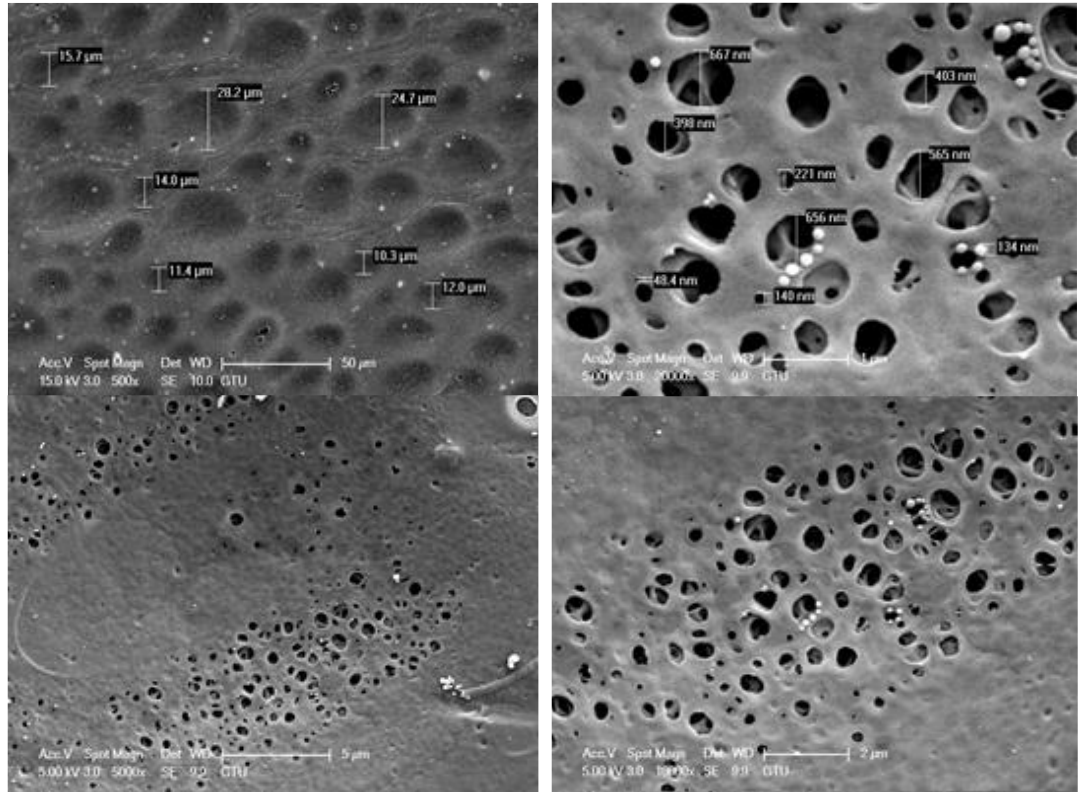
Şekil 4.4'de ağırlıkça %0.5 CuO içeren CuO-PES NC membranına ait yüzey SEM görüntüsü verilmiştir. Membranlardaki gözeneklilik ve CuO nanoparçacıklarının SEM görüntüsünde görülen çubuksu bakır yapısı CuO-PES membranı yüzey görüntüsünde de görülmektedir.



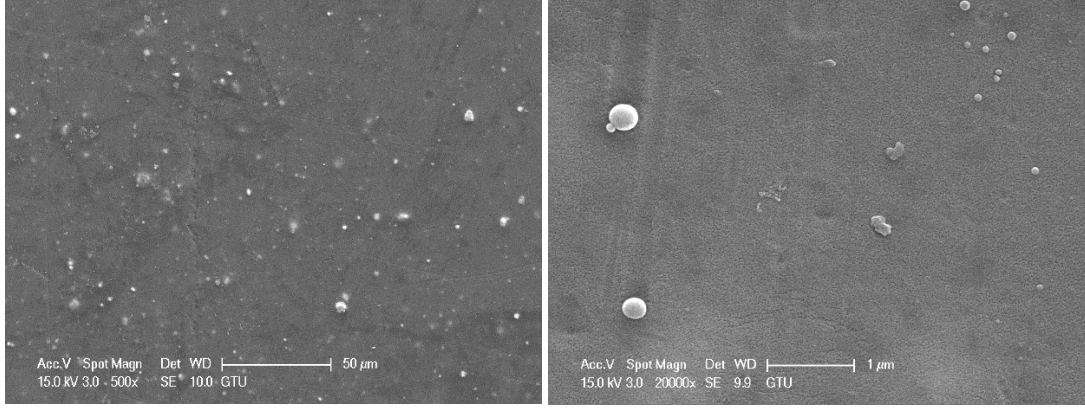
Şekil 4.4. Ağırlıkça %0.5 CuO içeren CuO-PES-NC membranına ait yüzey SEM.



Şekil 4.5. Ağırlıkça %1 CuO içeren CuO-PES-NC membranına ait yüzey SEM.

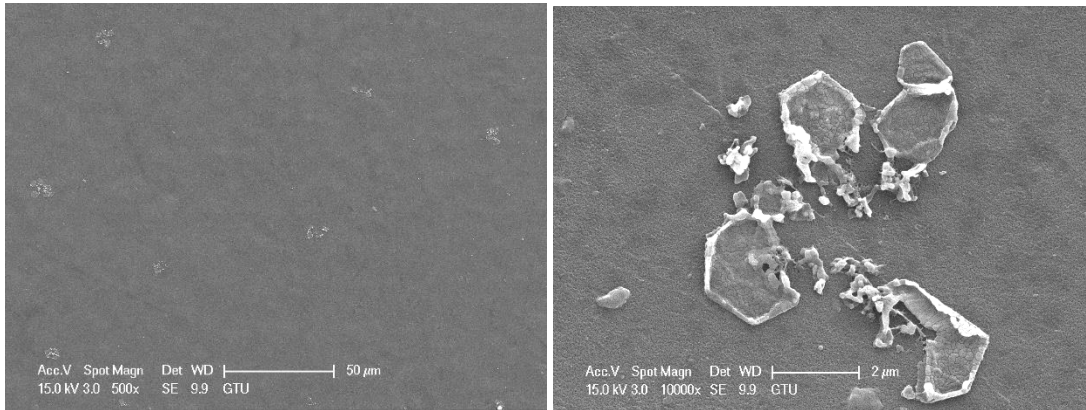


Şekil 4.6. Ağırlıkça % 0.5 ZnO içeren ZnO-PES-NC membrana ait yüzey SEM.



Şekil 4.7. Ağırlıkça % 1 ZnO içeren ZnO-PES-NC membranına ait yüzey SEM.

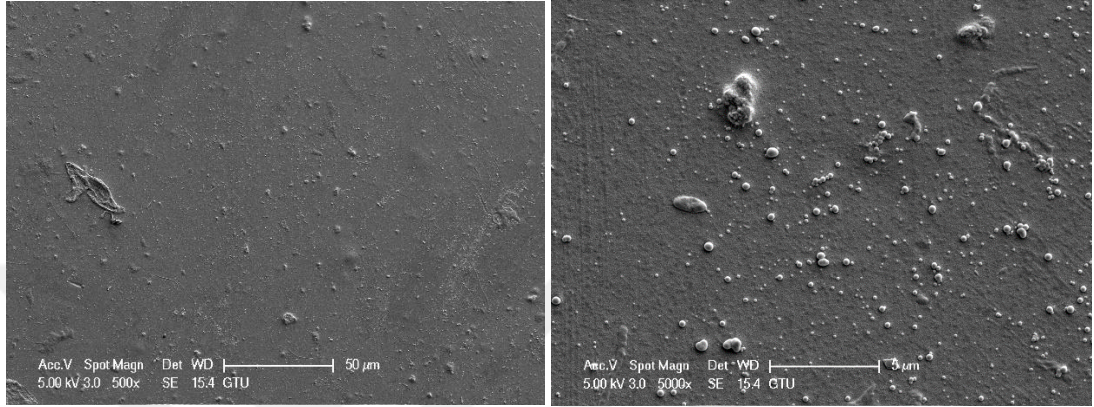
Filtrasyon sonrasında suda bulunan kirleticiler membran yüzeyinde ve gözeneklerinde birikir. Membranda biriken kirleticiler hem akı azalmasına hem de membran yapısını bozarak membran kullanım ömrünün azalmasına yol açmaktadır. Bunun yanı sıra kirlenme direnci düşük membranların temizlenme ve değiştirilme ihtiyaçlarının daha fazla olması işletme maliyetlerini de arttırır. SEM görüntüleri incelendiğinde temiz membran ile gözeneklerden geçemeyen maddelerin yüzeyde tutulması neticesinde kirlenmiş membran arasındaki morfolojik değişim karşılaştırılabilmektedir. Görüntüler 500x ile 10000x büyütme oranıyla yakınlştırılmıştır. Filtrasyon sonrası SEM görüntüleri incelendiğinde tüm membranların yüzey gözenekliliğinin azaldığı, kirlilik nedeniyle yüzey pürüzlülüğünün ve yoğunluğunun arttığı gözlemlenmiştir.



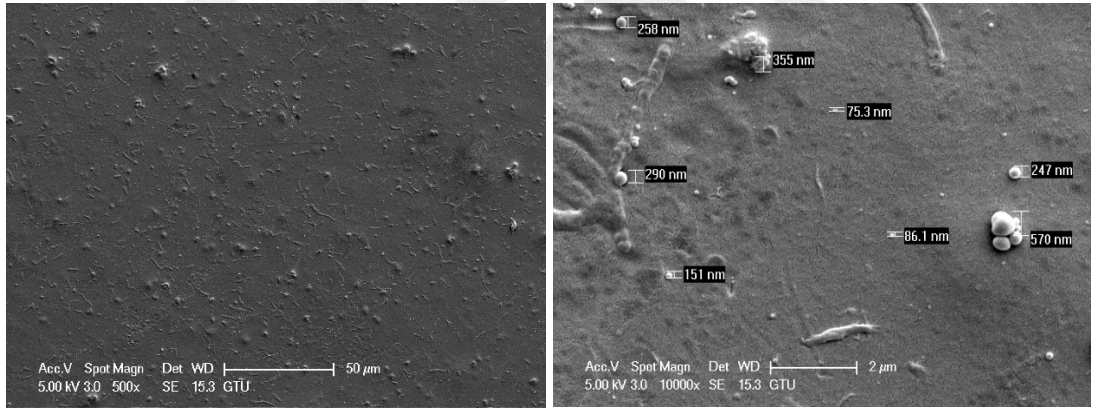
Şekil 4.8. Filtrasyon sonrası saf PES membranına ait yüzey SEM görüntüleri

CuO katkılı NC-PES membranlar saf PES membrana göre daha fazla kirleticiyi tutarak pürüzlü yüzey sergilemiştir. ZnO-PES NCmembran yüzeyinde biriken kirletici miktarı CuO-PES NCmembr. kıyasla daha azdır. SEM görüntüleri, nano ZnO parçacıklarının PES membranının kirlenmeye karşı modifiye edilmesinde nano CuO parçacıklarına göre daha başarılı olduğunu göstermektedir. Her iki nano malzeme için ağırlık yüzdesi

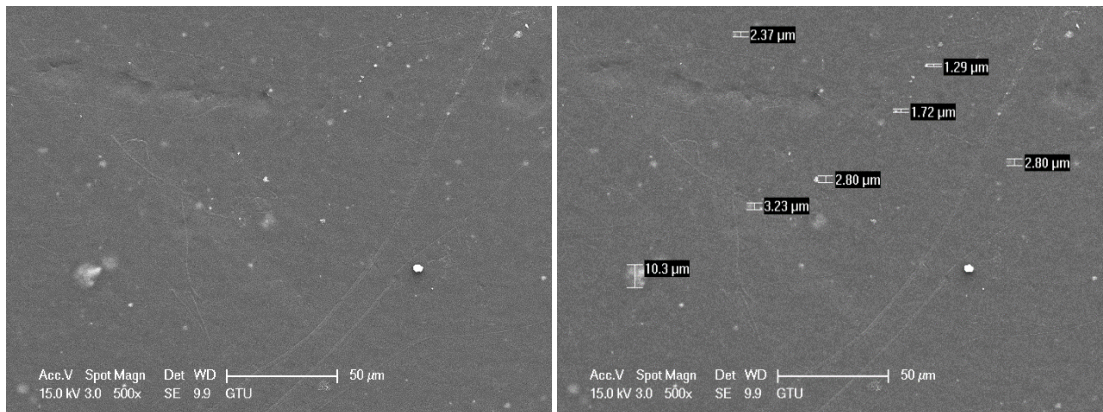
%0.5'ten %1 'e çıktığında membran kirlenme miktarının arttığı görülmektedir. Bu bulgu, nanomalzeme miktarının artması neticesinde membran döküm çözeltisinin viskozitesinin de artmasıyla faz inversiyon hızının azalması ve daha yoğun yüzeyli membranlar oluşmasıyla ilişkilendirilebilir. Membran yüzeyinin yoğun olması sudaki kirlleticilerin tutunup birikmesi için elverişli bir ortam sağlar. Çalışma, kirlenme direnci en yüksek membranın 0.5-ZnO-PES olduğu sonucunu ortaya koymuştur.



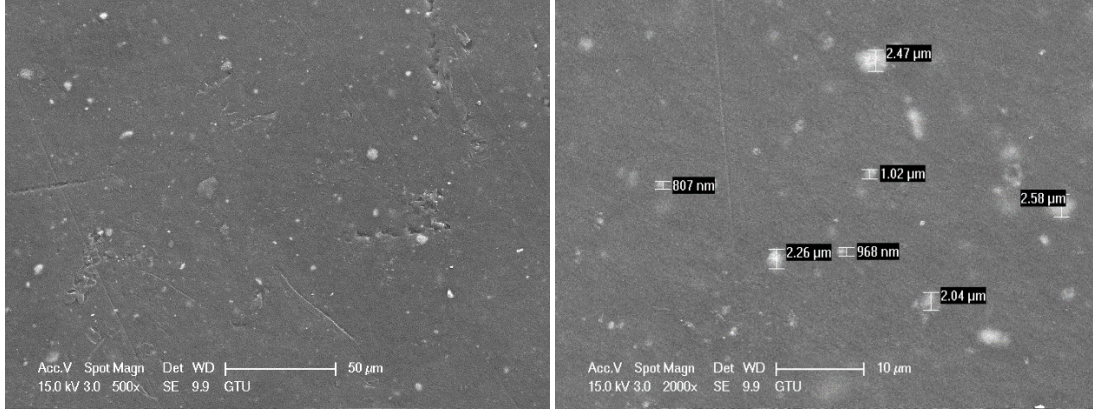
Şekil 4.9. Filtrasyon sonrası ağırlıkça %0.5 CuO-PES-NCmem. ait yüzey SEM.



Şekil 4.10. Filtrasyon sonrası ağırlıkça %1 CuO-PES-NCmem. ait yüzey SEM.



Şekil 4.11. Filtrasyon sonrası ağırlıkça %0.5 ZnO-PES-NCmem. ait yüzey SEM.

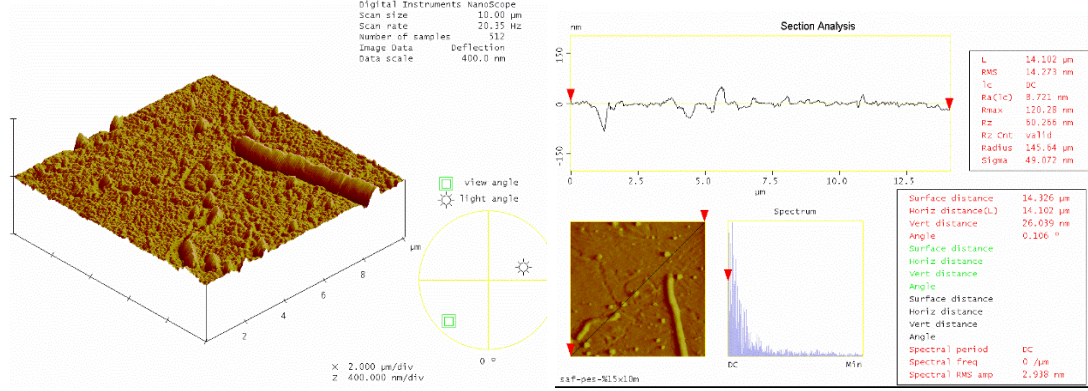


Şekil 4.12. Filtrasyon sonrası ağırlıkça %1 ZnO-PES-NCmem. ait yüzey SEM.

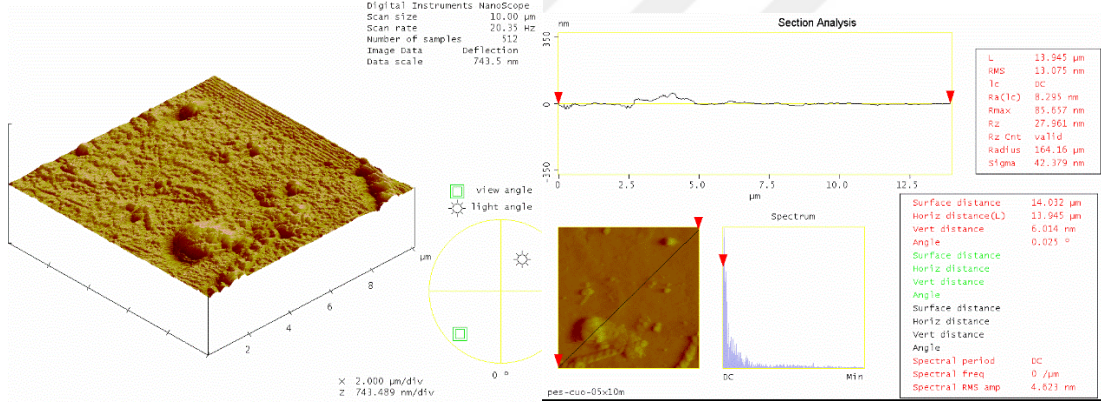
CuO-PES-NCmembranlarının filtrasyon sonrası yüzey SEM görüntülerine bakıldığında en küçük 75 nm ve 86 nm boyutlarındaki partiküllerin yüzeyde tutulduğu görülmektedir. ZnO-PES-NCmembranlarının filtrasyon sonrası yüzey SEM görüntülerine bakıldığında en küçük 1.29 µm ve 807 nm boyutlarındaki partiküllerin yüzeyde tutulduğu görülmektedir. Bu da membranların filtrasyon öncesine ait yüzey SEM görüntülerinde por boyutlarının çoğunluğunun büyüklüğü sebebiyle MF membranı tespitinin doğruluğunu göstermektedir. Ayrıca filtrasyon öncesi SEM görüntülerinde ZnO membranına ait por boyutlarının CuO membranı por boyutlarından daha büyük olduğu görülmektedir. Membranların yüzey SEM görüntülerinden en üstte yoğun gözenekli, alt katmanlarında ise düzensiz ve değişik boyutlardaki gözenekli yapı görülmektedir. Homojen olmayan düzensiz yapılaşma sebebiyle tipik bir asimetrik membran görüntüsüne sahip oldukları sonucuna varılabilir. Daldırma çökeltilmesiyle faz dönüşümü metodunda sentezlenen membranların yüzey morfolojik özelliklerini belirleyen ana faktör çözücüyle ve çözücü olmayan faz arasındaki yer değişim hızı ve oranıdır. Solvent ve non-solvent arasındaki bu faz dönüşümü kısa sürede ve yüksek değişim oranıyla gerçekleşirse membranda elde edilen por boyutları büyük ve gözeneklilik yüksek olur (Shahmirzadi ve ark., 2015). Solvent- nonsolvent madde arasındaki faz dönüşümünün yavaş olması membranda daha küçük por boyutlarına ve gözenek sayısına neden olur. Polimerik membran çözeltisinin viskozitesi solvent-nonsolvent arasındaki geçişin hızını belirler. Çözelti viskozitesi arttıkça solvent-nonsolvent arasındaki faz değişimi ve membranın oluşum hızı yavaşlar (Qiu ve ark., 2010).

4.1.2. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

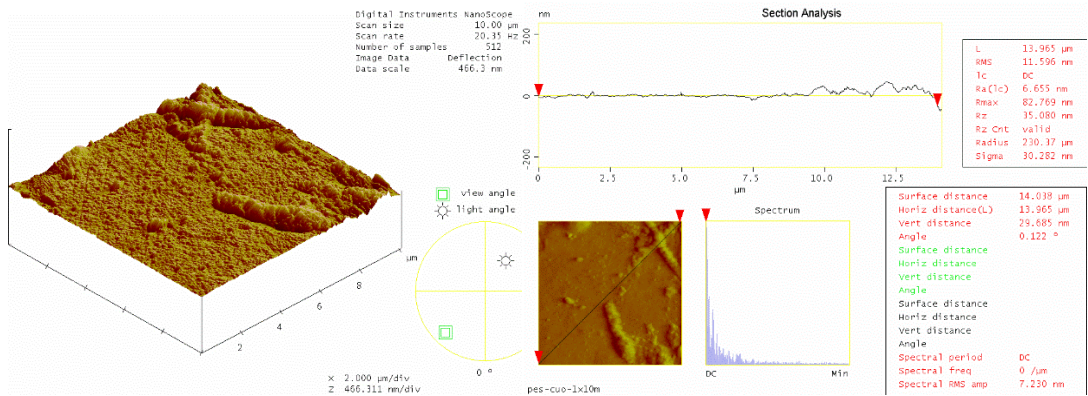
Sentezlenen saf PES, PES-CuO ve PES-ZnO bütün membranların üç boyutlu görüntüleri, yüzey topoğrafyaları AFM cihazı ile alınmıştır.



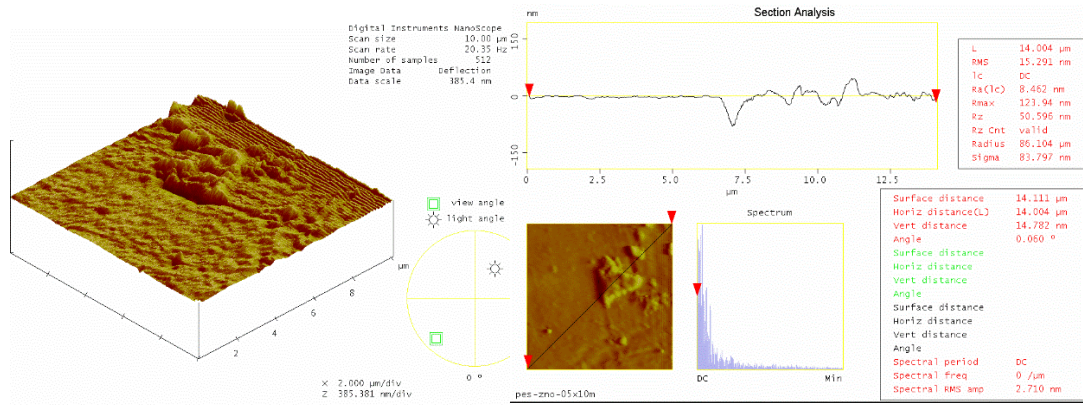
Şekil 4.13. Saf PES membrana ait AFM analiz sonuçları.



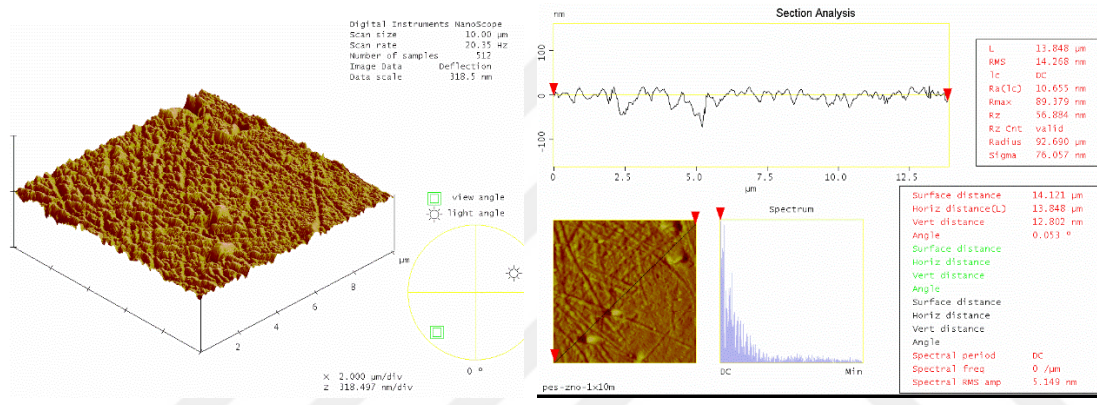
Şekil 4.14. Ağırlıkça % 0.5 'lik CuO-PES membrana ait AFM analiz sonuçları.



Şekil 4.15. Ağırlıkça % 1 'lik CuO-PES membrana ait AFM analiz sonuçları.



Şekil 4.16. Ağırlıkça % 0.5 ‘lik ZnO-PES membrana ait AFM analiz sonuçları.



Şekil 4.17. Ağırlıkça % 1 ‘lik ZnO-PES membrana ait AFM analiz sonuçları.

CuO ve ZnO nanomalzeme katkılı membranların ortalama pürüzlülük (R_a) değerinin saf PES polimerik membrana oranla genel olarak bir miktar düşük çıktığı görülmekle beraber %1’lik ZnO içeren membrana ait R_a değerinin saf PES membrandan daha yüksek çıktığı görülmüştür. En düşük pürüzlülüğe sahip membran ağırlıkça %0.5’lik ZnO içeren NC membran, en yüksek pürüzlülük değerine (R_a) sahip membran ise %1’lik ZnO içeren NC membran olarak bulunmuştur.

Tablo 4.1. Saf PES, CuO-PES ve ZnO-PES membranların (0-10µm) R_a değerleri.

Membran Türü	R_a (Ortalama Pürüzlülük)
Saf PES	7.573 nm
% 0.5 CuO-PES	7.127 nm
% 1 CuO-PES	7.336 nm
% 0.5 ZnO-PES	6.037 nm
% 1 ZnO-PES	8.452 nm

Polimerik membrana nanomalzeme ilavesinin ağırlıkça yüzdesinin artmasıyla ortalama pürüzlülük değeri CuO ve ZnO içeren her iki membranda da artmıştır.

4.2. Membran Saf Su Akısı (Permeabilite)

Sentezlenen saf PES, CuO-PES ve ZnO-PES membranlarına ait saf su akısı testleri 3 bar basınç altında gerçekleştirilmiştir. Membran saf su akısı oluşum profili zamana bağlı ve gravimetrik olarak bilgisayar ortamına aktarılıp süzüntü hacmi ve zamana bağlı olarak birim alandan geçen akı değerleri hesaplanmıştır. Saf PES membranın permeabilitesi yani saf su akısı 355,14 L/m²sa hızındayken nanomalzeme katkılı membranların permeabilite değerleri 392,65-429,74 L/m²sa aralığında değişmektedir. Maksimum permeabilite değerine ağırlıkça %1'lik ZnO içeren membranda ulaşılmış olup değeri 429,74 L/m²sa'dır. Minimum permeabilite değerinin ise saf PES membranında (355,14 L/m²sa) olduğu tespit edilmiştir. NC membranlardan %1'lik CuO-PES membranında minimum saf su akısı değeri elde edilmiştir. Membran performansı, membranın seçiciliğine, membran akısına, hidrofilikliğine, gözeneklilik yapısı ve bu gözenek (por) yapısının boyutlarına, membranın mekanik, kimyasal ve termal stabilitesinin iyi olmasına bağlıdır. Membran hidrofilikliği ne kadar yüksek olursa su geçişi de o kadar kolay ve hızlı olur. Özetle membran hidrofilikliği, gözeneklilik sayısı ve gözenek (por) boyutu ne kadar fazla ise sentezlenen membranların birim alanından birim zamanda geçen akı miktarı da fazla olur.

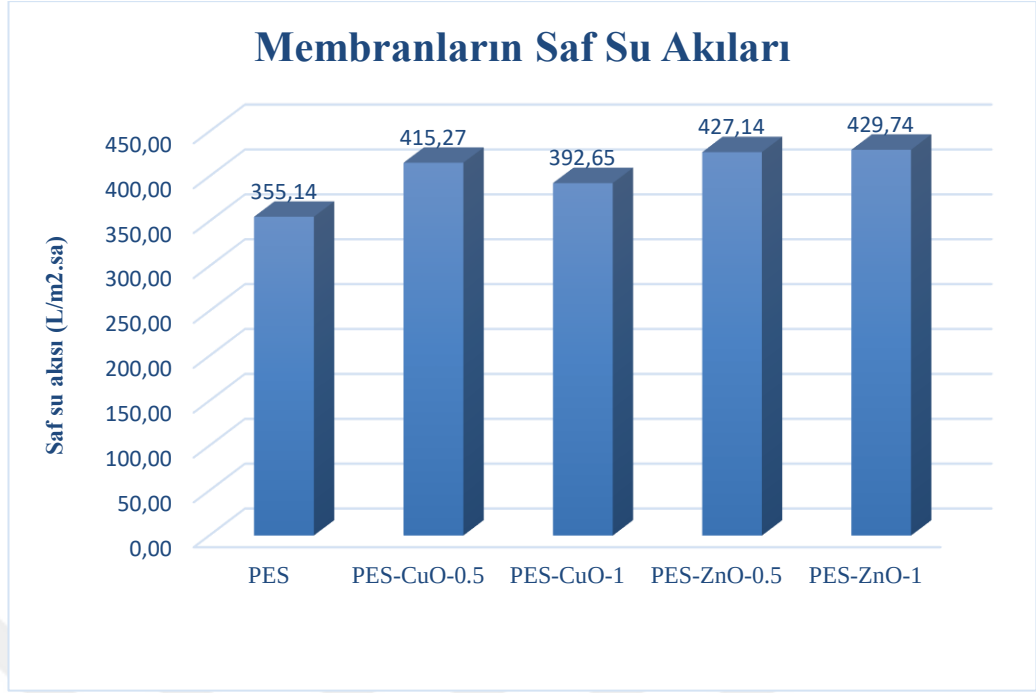
Tablo 4.2. Saf PES, CuO-PES ve ZnO-PES membranların saf su akı değerleri.

Saf Su Akıları (L/m ² sa)	
Saf PES	355.14
PES-CuO-0.5	415.27
PES-CuO-1	392.65
PES-ZnO-0.5	427.14
PES-ZnO-1	429.74

Membran yapısına nanomalzeme ilavesi hidrofilik fraksiyonu arttırmış ve akı değerini yükseltmiştir. Hidrofilik özelliğin modifiye edilmesinde ZnO nanomalzemesinin ilavesi hidrofilikliği önemli miktarda arttırabilir (Leo ve ark., 2012). Saf su akısının yükselmesi membran yapısı içerisindeki hidrofilik grupların suya karşı afiniteyi arttırmasından kaynaklanmaktadır. Membranlara eklenen ZnO parçacıklarıyla ilgili yapılan önceki çalışmalar permeabiliteyi, por boyutunu arttırdığı ve kirlenme karşıtı

özelliğini iyileştirdiği yönündedir. Ağırlıkça % 0,5'lik ZnO-PES membranın permeabilitesinin 427,14 L/m²sa %1'lik ZnO-PES membranının permeabilitesinin 429.74 L/m²sa olarak bulunması literatürle uyuşmaktadır. Ayrıca CuO nano parçacıkları da membran özelliklerini iyileştirmekte ve hidrofilikliğini arttırmaktadır. CuO parçacıklarının farklı bir kombinasyonun uygulandığı bir çalışmada membranların yüzeydeki por boyutlarının arttığı ve alttaki parmaklı (fingers) yapının genişlediği ve membran özelliklerinin iyileştiği görülmektedir (Silva Burgal ve ark., 2015). Bulgulara bakıldığında CuO nanomalzeme katkılı membranların permeabilite değerlerinin saf PES membrana göre daha yüksek olduğu görülmekte ve hidrofilikliğin arttığı yönündeki araştırma sonuçlarıyla uyuşmaktadır. Ancak ağırlıkça %0,5'lik CuO içeren PES polimerinin saf su akısının ağırlıkça %1 CuO içeren PES polimerine kıyasla daha düşük olması viskozitenin artması, membran iç yapısının ve yüzeyinin daha yoğun olmasına dayandırılabilir. Membran yoğunluğu arttığında su geçişinde karşılaşılan hidrolik direncinde artmasıyla saf su akısının düşmesi olağandır. CuO ve ZnO membranların bahsi geçen çalışmalarda hazırlanmasında polimerik membran sentezinde en çok kullanılan yöntem olan faz inversiyon (dönüşüm) metodu kullanılmıştır. Membranlar hazırlanırken nanomalzeme ve polimerin harmanlanması ve homojen dağılımı önem arz ettiğinden iyi karıştırılması ve sonikasyon işlemine maruz bırakılması uygundur. Faz inversiyon metodunda önemli olan husus solvent-nonsolvent arasındaki dönüşüm (değişim) oranıdır. ZnO nanopartiküllerinin yüzeylerinde bulunan OH- (hidroksil) grupları afiniteyi arttırdığı için geçirgenlik de artar ve permeabilite (akı) artar (Nasrollahi ve ark., 2018).

Saf su akısı yüksek olan membranların su arıtma kapasitesi daha yüksek, enerji tüketimleri daha düşük, işletme maliyetleri ve uygulanabilirliği daha verimli olmaktadır. Permeabilitesi düşük olan membranların işletilebilmesi için daha yüksek basınçlar dolayısıyla yüksek enerji gerekmektedir.



Şekil 4.18. Saf PES, CuO-PES ve ZnO-PES membranların saf su akı değerleri.

4.3. Membran Filtrasyon Analizleri

Su kalitesi parametre analiz değerlerini ölçmek ve değerlendirmek için çeşitli uluslararası ve ulusal standartlar bulunmaktadır. Bu çalışma kapsamında, sentezlenen membranlardan filtrelenerek arıtılan suyun belirlenen parametrelere ait analizleri Türk-Ak Akreditasyonuna tabi laboratuvar koşullarında İTASHY'e uygun yapıp değerlendirilmiştir. Akçay suyu analiz değerlerine mevsimsel olarak bakıldığında Tablo 2.1'de görüldüğü gibi kış aylarında yaşanan yağışlara bağlı olarak sudaki çözünmüş madde miktarının artması hamsu Alüminyum, Demir, Mangan değerlerinde ve dolayısıyla İletkenlik değerinde bir miktar artışa neden olmaktadır.

Tablo 4.1' de ham Akçay suyuna ve arıtma (filtrasyon) sonrasına ait belirlenen parametrelerin analiz sonuçları verilmiştir. Organoleptik yöntemle analizi yapılan Koku ve tat özelliğinde filtrasyon sonrasında da herhangi bir değişiklik olmamıştır. Ayrıca ham su ve filtrasyon sonrası analiz sonuçlarına bakıldığında Kalsiyum, magnezyum, potasyum ve toplam sertlik değerlerinde filtrasyon sonrasında çok fazla bir değişiklik olmaması sebebiyle sentezlenen membranların bu parametreler üzerinde etkisinin olmadığı sonucuna varılabilir.

Tablo 4.3. Akçay suyu filtrasyon öncesi ve sonrası belirli parametrelere ait analiz değerleri

Parametre Adı	İTASHY	Birim	Akçay Suyu	Saf PES (DMSO) (%16)	PES Çinkooksit "0.5"	PES Çinkooksit "1"	PES Bakıroksit "0.5"	PES Bakıroksit "1"
GÖSTERGE ÖZELLİKLERİ								
Demir	200	µg/L	460.00	85.00	73.00	88.00	90.00	81.00
İletkenlik	2500	µS/cm	232.00	190.30	186.20	183.60	187.70	185.80
pH	6,5-9,5	-	7.39	7.83	7.72	7.89	7.82	7.66
Renk	TKEDY	Pt-Co	3.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
Koku (Organoleptik)	TKEDY		Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal
Tat (Organoleptik)	TKEDY		Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal
TOC	ADY	mg/L	1.85	1.37	1.36	1.34	1.47	1.45
İLAVE PARAMETRELER								
Kalsiyum	-	mg/L	33.14	33.00	33.23	32.29	32.98	32.82
Magnezyum	-	mg/L	3.38	3.53	3.44	3.38	3.41	3.42
Potasyum	-	mg/L	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66
Toplam Sertlik	-	°F	9.67	9.69	9.71	9.45	9.64	9.60
KİMYASAL ÖZELLİKLER								
Baryum	-	µg/L	15.00	8.00	6.00	8.00	6.00	6.00
Bor	1	mg/L	0.07	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00
Selenyum	10	µg/L	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Toplam Krom	50	µg/L	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

pH değeri genel olarak üretilen tüm membran tiplerinde az miktarda artmış en yüksek pH değeri %1'lik çinko oksit katkılı nanokompozit membranda tespit edilmiştir. Sentezlenen membranların yüzeylerinde bulunan OH⁻ (hidroksil) grupları pH değerini arttırır. Platin-Kobalt stok çözeltisiyle renk ölçüm sonucuna bakıldığında ham suyun zaten oldukça açık renkte olduğu sonuç olarak 3'ten 2'ye (Pt-Co) düştüğü görülmektedir.

Sentezlenen tüm membranların filtrasyon performansı için Demir, iletkenlik, baryum, bor, selenyum, toplam krom ve toplam organik karbon (TOC) analiz sonuçlarına bakıldığında belirtilen parametre ölçüm değerlerinin hepsinde düşüş yaşandığı gözlemlenmektedir. Selenyum ve toplam krom hamsu numunesinde çok az miktarda bulunmakla birlikte tamamen giderilmiştir. En az giderilebilen parametre ise saf PES membrandan filtrasyon sonrasında iletkenlik olarak belirlenmiştir. Sentezlenen membranların iletkenlik, renk ve TOC filtrasyonlarının düşük olduğu analizler neticesinde görülmektedir. Ancak renk, selenyum ve toplam krom hamsu değerlerinin oldukça düşük olması membranların arıtma performanslarının bu parametreler açısından değerlendirilmesi sağlıklı olmayacaktır. Analiz sonuçlarına bakıldığında hamsuda en yüksek bulunan su kalitesi parametresi demir olmakla birlikte en az bulunan parametre ise toplam kromdur.

4.4. Arıtma Verimleri

Membran filtrasyon sonrası analiz sonuçlarına bakıldığında diğer parametrelerin ham suda düşük olması nedeniyle arıtma performansı açısından değerlendirmeye en uygun parametreler demir, iletkenlik, TOC, bor ve baryumdur. İletkenlik, uluslararası standartlarda limit değeri bulunmadığı için içme sularından giderilmesi amaçlanmayan ancak sudaki metal varlığıyla orantılı olması sebebiyle düşük tutulması arzu edilen bir parametredir. TOC'nin, standartlarda bir limit değeri bulunmamakla beraber sulardaki kirlilik varlığının bir göstergesi olduğu için sudaki varlığının yüksek olması istenmez. Akçay suyundaki bor ve baryum elementleri içme sularında bulunmasına müsaade edilen limit değerlerinin çok altında olduğu için membranların bu parametrelerin giderim performansını değerlendirilmesi açısından uygun bir su numunesi değildir.

Tablo 4.4. Akçay suyu filtrasyon sonrası belirli parametrelere ait arıtma verimleri.

ARITMA VERİMLERİ (%)					
Parametre Adı	Saf PES (DMSO) (%16)	PES Çinkooksit "0.5"	PES Çinkooksit "1"	PES Bakıroksit "0.5"	PES Bakıroksit "1"
GÖSTERGE ÖZELLİKLERİ					
Demir	81.5	84.1	80.9	80.4	82.4
İletkenlik	18.0	19.7	20.9	19.1	19.9
pH	Ph genel olarak yükselmiş, en yüksek Çinkooksit "1" de en düşük ise Bakıroksit "1"				
Renk	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3
TOC	25.9	26.5	27.6	20.7	21.6
KİMYASAL ÖZELLİKLER					
Baryum	46.7	60.0	46.7	60.0	60.0
Bor	88.6	94.3	90.0	92.9	92.9
Selenyum	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Toplam Krom	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

Hamsudaki demir miktarı standartlarda bulunan limit değerlerin üzerinde olup giderilmesi gereken ve arıtma performansının değerlendirilmesi açısından en uygun parametredir. Sentezlenen saf PES ve ZnO, CuO nanoparçacık katkılı nanokompozit polimerik membranların hepsi demir gideriminde birbirine çok yakın performans sergileyerek oldukça etkili olmuştur. Demir gideriminde arıtma verimi en yüksek olan membrandan en düşük olana doğru sıralayacak olursak 0.5-ZnO-PES arıtma verimi %84.1, 1-CuO-PES %82.4, saf PES %81.5, 1-ZnO-PES %80.9 ve 0.5-CuO %80.4'tür. Arıtma performansı en başarılı %0.5 ZnO-PES olup hamsudaki demir konsantrasyonunu 460 µg/L'den 73 µg/L'ye düşürmüştür. ZnO katkılı mambranın

ağırlıkça yüzdesi arttığında gözenek boyutunun da artması sebebiyle arıtma performansında düşüş yaşanmıştır.

Literatüre baktığımızda CuO ve ZnO katkılı nanokompozit PES membranlarıyla çeşitli su kalitesi parametre değerlerinin giderilmesi üzerinde bazı çalışmalar bulunmakla birlikte çalışmamızın içme sularından demir, iletkenlik, TOC, bor ve baryum giderim performansını karşılaştırılabileceğimiz benzer membran matris kombinasyonunda bir çalışma bulunamamıştır. Yapılan bir çalışmada, Kitosan (CS) kaplı PES polimerinin yüzeyine Cu ve BTC (benzen-1,3,5-trikarboksilat) karışımı bir ince film tabaka halinde eklenerek elde edilen nanofiltrasyon membranı demir ve manganez giderimi açısından değerlendirilmiştir. Sonuç olarak Cu-BTC/CS filminin oluşmasıyla katman yoğunluğu artarak metal iyonlarının geçişi azalmış ve daha iyi metal giderimi sağladığı görülmüştür. Cu-BTC/CS-PES nanokompozit membranın manganez giderimi %86 demir giderimi ise %99, saf CS kaplı PES nanokompozit membranın manganez giderme oranı ise %78 olarak bulunmuştur (Mozafari ve ark., 2019).

PES polimerinin ağır metal giderim performansına dair literatüre bakıldığında farklı nano parçacık katkılarıyla harmanlanmış çeşitli matris yapısında membran çalışmaları olduğu görülmektedir. Zareei ve arkadaşları (2021) tarafından yapılan bir çalışmada, PES (%18) polimerine düşük miktarda PVP (%1) ilave ederek ve N-Dimetilasetamid çözücü kullanarak faz inversiyon yöntemiyle hazırlanan $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$ (kobalt ferrit/aktif karbon) nano parçacık katkılı karışık matris yapılı nanofiltrasyon membranının ağır metal (Pb^{+2} , Ni^{+2} ve Cu^{+2}) giderim performansını değerlendirmiştir. Ağırlıkça %1 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$ nano parçacıklı PES membranın arıtma performansı en yüksek ve Cu, Ni ve Pb için arıtma verimleri sırasıyla %97, %90 ve %86 olarak bulunmuştur. Yine PES polimerik membranı ile yapılan farklı bir çalışmada grafen oksit (GO), PVP (polivinilpirolidon) ile harmanlanarak faz inversiyon metoduyla üretilen nanokompozit membranların kurşun giderim verimi değerlendirilmiştir. Çapraz akışlı filtrasyon düzeneğiyle 4 bar basınç ve pH 7 koşullarında gerçekleşen filtrasyon sonucunda nanoparçacık ilavesinin membranın fizikokimyasal özelliklerini etkileyerek geçirgenlik ve Pb^{+2} giderim oranını arttırdığı bulgusuna varılmıştır. En başarılı arıtma performansı %0.5 GO içeren (%18 PES, %1 PVP) membrana ait olup katkısız membrana kıyasla giderme verimini %38.9 ‘dan %80.6’ ya çıkarmıştır. Gözeneklerin yüzeye en iyi bu membranda yayıldığı ve kurşun giderim veriminin %1 GO içeren membrana oranla daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Daha yüksek

miktarlarda GO nano malzemesinin ilavesi bir miktar topaklaşmaya sebep olup viskoziteyi düşüreceği için önerilmemiştir. Elde edilen bu bulguyu, çalışmamızla kıyaslayacak olursan %1'lik nano ZnO ilavesi yine aynı şekilde %0.5'lik nano ZnO ilavesine kıyasla demir, baryum, bor giderimini bir miktar düşürmüştür. Bu sonuç nano parçacık miktarının artmasıyla parçacıkların membran matrisine homojen dağılımaması ve agregasyon oluşumuyla alakalıdır (Poolachira ve Velmurugan, 2022).

Bunların dışında PES polimerine alternatif olarak kullanılan selülöz nanokristaller (CNC) ağır metallerin giderilmesinde (Pb^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2} vb.) adsorban olarak kimyasal modifikasyon özelliklerine sahip olduğu için oldukça etkilidir. CNC'lerin dezavantajı büyük kapasiteli arıtma sistemlerinde sürekli akış için uygun olmamalarıdır, basit çalışma prensipleri ve düşük enerji tüketimi sebebiyle endüstriyel ölçekte alternatif seçenektir. Bakteriyel selülöz (BC) membran ise nanoliflerinin oluşturduğu gözenekli ağ yapısı, su arıtma uygulamalarında büyük fizibilite ile çevre dostu yapısı sayesinde kompozit membranlar hazırlamak için kullanılabilir. (Wang ve ark., 2023).

Araştırmalar bazı polimer ve biyopolimerlerin ağır metalleri absorbe eden amin, karboksil ve sülfonik asit vb. fonksiyonel gruplara sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Kil katkıli modifiye edilen nanokompozit membranlar kilin yapısındaki Brönsted ve Lewis asitliği sayesinde iyonik formlardaki As, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mn, Ni ve Zn ağır metallerini absorplar (Buruga ve ark., 2019).

PES polimerinin bor gideriminde kullanıldığı bir çalışmada, ara yüzey polimerizasyonu ile elde edilen ince film kompozit (TFN) ve boşluklu ince tabaka film (TFC) hollow fiber membranlar sülfolikali-aren (SCA_4) parçacıkları ile modifiye edildiğinde katkısız membranlara göre daha etkili olmuştur. TFC-TFN membranların bor giderim performansı pH 8'de %87.7 pH 10'da ise %97.3 olarak bulunmuştur (Lan ve ark., 2021). Bor gideriminde alternatif olarak ara yüz polimerizasyonu ile metanol karışımı çözeltiyle hazırlanmış polisülfon katkıli poliamid (PA) boşluklu yapıya sahip nanokompozit membranlara dönüştürülmüştür. Sonuç olarak polimerik alt tabaka üzerinde seçici bu ince tabaka film nanokompozit RO (reverse osmoz) membranlar pH 10'da %97.4 oranında bor giderimi sağlamıştır (Wu ve ark., 2023).

Çalışmamızda nanokompozit malzeme olarak kullandığımız nano ZnO parçacıklarıyla yapılan toplam çözünmüş katı (TDS), S^{2-} , Cl^- ve bulanıklık giderimi çalışmasında, ZnO/PES nanohibrit membranın NIPS (kuru-yaş faz dönüşüm) yöntemiyle

hazırlandıktan sonra UV ışına ve termal tavlama işlemiyle yüzey modifikasyonu sağlanmıştır. %0.5-%1-%1.5'lük nano ZnO parçacık konsantrasyonlarında çalışıldığında ağırlık arttıkça agregasyonun arttığı, ZnO parçacıklarının belli yerlerde birikmesiyle arıtma performansının düştüğü görülmektedir (Bu, bizim çalışmamızda nano ZnO ilave miktarının artmasıyla demir, baryum, bor gideriminin bir miktar düşmesi bulgusuyla yine uyusmaktadır). Ağırlıkça %0,5 ZnO içeren membranın TDS giderimi %20 nin üzerinde, S^{2-} giderimi %45 civarında, Cl^{-} giderimi %35 üzerinde bulanıklık giderimi ise %95'ler civarı bulunmuştur (Kusworo ve ark., 2018).

Membranların arıtma performansı değerlendirilirken ve arıtılması hedeflenen suyun kalitesine en uygun membran kombinasyonu seçiminde yalnızca giderme verimleri belirleyici olmamalıdır. Büyük ölçekli tesis koşullarında işletme maliyetlerinin de oldukça önemli olduğu dikkate alınarak membran akısı ve kirlenmeye karşı dirençleri de belirleyici kriter olarak göz önünde bulundurulmalıdır. Bu çalışma kapsamında tüm membran karakterizasyonu dikkate alınarak değerlendirildiğinde, su kaynağına en uygun membran, yüksek giderme oranının yanı sıra arıtma performanslarının yakınlığı, permeabilitesinin daha yüksek olması ve kirlenmesinin düşük olması sebebiyle ağırlıkça %0.5'lik ZnO-PES nanokompozit membranıdır.

Dünyadaki içme suyu arıtımında kullanılan tesis ölçekli çeşitli membran sistem uygulamalarına bakıldığında sayının çok fazla olduğu MF ve UF teknolojilerinin oldukça hızlı geliştiği görülmektedir. Kaliforniya'daki Saratoga MF Su Arıtma Tesisin günlük 19.000 m^3 su arıtma kapasitesi olup bulanıklık değeri 250 NTU'dan 0,2 NTU değerlerine kadar düşürülmektedir. Yine ABD'de Seekonk UF Su Arıtma Tesisinde günlük 16.300 m^3 su arıtma kapasitesi bulunup oldukça yüksek olan demir ve mangan değeri sırasıyla 0.01 mg/Lt ve 0.03 mg/Lt değerlerine düşürülebilmektedir. Dünya'daki membran su arıtma uygulamalarının yanı sıra Türkiye'deki membran su arıtma tesislerine birkaç örnek verecek olursak; Ankara'da bulunan Polatlı NF İçmesuyu Arıtma Tesisin günlük 28.800 m^3 su arıtma kapasitesine sahip olup % 75'lik bir geri kazanımla toplam sertlik, sülfat ve mangan giderebilmektedir. Samsun-Bafra UF/TO İçmesuyu Arıtma Tesisinde ise günlük 39.744 m^3 su arıtılmaktadır. Yüksek konsantrasyonlarda demir ($380\text{ }\mu\text{g/L}$) ve mangan ($360\text{ }\mu\text{g/L}$) içeren kuyu sularının arıtılmasıyla bu değerler her iki parametre için de $10\text{ }\mu\text{g/L}$ 'nin altına düşürülmektedir (Koyuncu, 2018).

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Ülkemiz küresel iklim değışikliklerinden etkilenecek Akdeniz iklim kuşagında ve su stresi altındaki bölgeler arasında yer almaktadır. Yakın bir gelecekte ise kişi başına yılda düşen su miktarının giderek azalmasıyla Türkiye'nin "su kıtlığı" çeken ülkeler sınırına yaklaşacağı tahmin edilmektedir (Su Verimliliği Eylem Planı, 2023). Su kaynaklarının kısıtlılığı, kirletici parametrelerde yaşanan artışlara karşılık alternatif teknolojilerin gelişmesi içme sularından kirlilik gideriminde nanokompozit membran uygulamalarına yönelik çalışmaları arttırmıştır.

Son yıllarda nanokompozit membranlar, suyun saflaştırılması, farklı mikroorganizmaların ve ağır metallerin sulardan gideriminde küresel ölçekte ele alınmaktadır. Suyun verimli bir şekilde kullanılması ve içme suyu kalitesi yüksek, güvenilir su ihtiyacını karşılamak için uygun nanokompozit malzemeler seçilerek membran seçici geçirgenliği değıştirilebilir, yüksek arıtma verimi ve termal-mekanik dayanım elde edilebilir. Polimerik nanokompozitler standart polimerik membranların özelliklerini iyileştirmek için tercih edilmektedir. Bakır, çinko, bakır oksit ve çinko oksit gibi nanomalzemelerin membranların polimerik matris yapısına ilavesi membran filtrasyon verimini ve kirlenme direncini iyileştirmektedir (Nasrollahi, 2019).

Polisülfon membranlar hidrofobik özellikte olup, Polietersülfon (PES) polimeri biraz daha hidrofilik yapıdadır (Crittenden ve ark., 2012). Hidrofiliklik membran temas açısıyla ilişkili olup temas açısı azaldıkça hidrofiliklik artar. PES polimeriyle membran hazırlanmasında çoğunlukla faz inversiyon yöntemi kullanılır ve genelde asimetrik membranlar elde edilir. PES, yüksek mekanik dayanım ve yüksek sıcaklıklara karşı ısı dirence sahip bir polimer olup MF, UF ve NF membranların sentezlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Lin ve ark., 2016).

Cu iyonlarının NC membranlara etkisi sınırlı olmakla birlikte bakır bileşiklerinin (CuO) mikroorganizma, alg ve virüslere karşı etkili olduğu ve daha çok antibakteriyel özellik taşıyıp biyokirlilik kontrolünde etkili olduğu sonucuna ulaşılmıştır (Zhang ve ark., 2017). ZnO nanoparçacıklarının polimere ilavesi membranın hidrofiliklik, su geçirgenliği mekanik, kirlenme karşıtı özellik ve termal, kimyasal özelliklerini iyileştirir (Shen ve ark., 2012; Lin ve ark., 2009). Çözücü olarak kullanılan

malzemenin türü de membran gözenekliliğini, temas açısı, kirlenme direncini, permeabiliteyi ve dolayısıyla arıtma performansını etkiler. Membran sentezinde kullanılacak polimer çözeltisi homojenliği, koagülasyon banyosunun bileşimi ve sıcaklığı, ortam koşulları gibi bir çok farklı faktör sebebiyle elde edilen bulgular literatürdeki diğer çalışmalardan farklılık gösterebilir.

Bu çalışma kapsamında saf PES, %0.5 CuO-PES, %1 CuO-PES ve %0.5 ZnO-PES, %1 ZnO-PES membranların sentezlenmesinde daldırmalı faz inversiyon yöntemi kullanılmıştır. Üretilen membranlar Dead-end membran filtrasyon sistemine yerleştirilerek Akçay su numunesinin arıtma işlemi gerçekleştirilmiş ve saf su akısı oluşum profili zamana bağlı ve gravimetrik olarak elde edilmiştir. Sentezlenen membranların karakterizasyon çalışmalarında SEM, AFM mikroskopik görüntüleme yöntemleri kullanılmıştır. Filtrasyon sonrası SEM görüntülerine bakıldığında saf PES membranın oldukça kirli olduğu, CuO-PES ve ZnO-PES membranın ise daha az kirlendiği görülmektedir. %0,5'lik CuO-PES membranındaki kirlenme miktarının ise %1'lik CuO-PES membrana kıyasla daha düşük olduğu gözlenmiştir. AFM görüntülerine bakıldığında ortalama pürüzlülük değeri en yüksek olan %1'lik ZnO-PES membranı en düşük olan ise %0.5'lik ZnO-PES membranıdır. Ağırlıkça nanoparçacık yüzdesinin artması ortalama pürüzlülük değerini arttırmakla beraber saf PES membranın ortalama pürüzlülüğü %0.5 ve %1'lik CuO-PES membranından pürüzlülük değerinden fazladır.

Elde edilen bulgu ve sonuçlar polimerik membranlara az miktarlarda CuO ve ZnO takviyesinin membran morfolojisini (gözeneklilik) değiştirdiğini, permeabilitesini ise arttırdığını göstermektedir. Membran saf su akı değerlerine bakıldığında PES polimerine ZnO (30-50 nm) ilavesinin tanecik çapının daha büyük ve hidrofiliğinin daha yüksek olması nedeniyle CuO (38 nm) ilavesine kıyasla akıyı daha yüksek oranda arttırdığı görülmektedir. ZnO nanoparçacıkları hidrofilik özellikteki hidroksil (OH⁻) gruplarını absorplar (Madaeni ve ark., 2015). Permeabilitesi en yüksek olan %1'lik ZnO-PES membranı en düşük olan ise saf PES membranıdır. Bu sonuç, nanokompozit katkısının membran akı değerlerini iyileştirdiği literatür bilgisiyle uyushmaktadır. Ancak ağırlıkça %0.5'lik CuO içeren PES polimerinin saf su akısının ağırlıkça %1 CuO içeren PES polimerine kıyasla daha düşük olması membran iç yapısının ve yüzeyinin daha yoğun olmasına bağlı olarak viskozitenin artmasına dayandırılabilir. Membran yoğunluğu arttığında su geçişinde karşılaşılan hidrolik direncinde

artmasıyla saf su akısının düşmesi olağandır. Membran yoğunluğu arttığında su geçişinde karşılaşılan hidrolik direncinde artmasıyla saf su akısının düşmesi olağandır. Membran hidrofiliğinin artması yalnızca permeabiliteyi arttırmakla kalmaz ayrıca membran kirlenme direncini de arttırarak membranların kullanım ömrünü uzatır.

Membran filtrasyonu sonrası analiz sonuçlarını değerlendirecek olursak, ham Akçay suyunun analiz sonuçlarının birkaç kirletici parametre dışında limit değerlerinin oldukça altında olması arıtma verimi açısından değerlendirilmesini kısıtlamıştır. Sularda düşük konsantrasyonlarda bulunmasına müsaade edilen fazla miktarları ise istenmeyen bir ağır metal olan demir arıtma performansı açısından değerlendirilmeye en uygun parametredir. Demir giderim verimi genel olarak sentezlenen tüm membranlarda yüksek olup birbirine oldukça yakın bulunmuştur. Demir giderme verimi %84.1'le en yüksek olan %0.5'lik ZnO-PES nanokompozit membranı en düşük olan ise %80.9 arıtma verimiyle %1'lik ZnO-PES membranıdır. PES polimerine eklenen ZnO miktarının artması por boyutunu arttırdığı için membran arıtma performansında bir miktar düşüş meydana gelmiştir. Bunun dışında selenyum ve toplam krom parametreleri hamsuda çok düşük miktarda bulunup %100 verimle tamamen giderilmiştir. TOC giderim verimi en yüksek olan %26.1 ile %1-ZnO-PES membranı en düşük olan ise %20.7 ile %0.5-CuO-PES membranıdır. İletkenlik arıtma verimi en yüksek olan ise %20.9 ile %1-ZnO-PES membranı en düşük olan %18 ile saf PES polimerik membranıdır. pH analizi sonuçlarına bakıldığında nanomalzeme katkısı hidroksil (OH⁻) grubu sayısını arttırdığı için pH değerleri saf PES polimerine göre genel olarak bir miktar artmıştır.

Fe-Ni-Co katkılı PVDF polimerik membranla yapılan bir çalışmada TDS (toplam çözülmüş katılar) %66.1, TOC %75.4, bulanıklık %98.7, kurşun %98.2, kadmiyum %97.7 ve krom %100 oranında giderilmiştir (İkbal A., 2022).

Su arıtımında membrandan beklenen genel olarak yüksek akı değeri, yüksek seçicilik, düşük tıkanma profili ve yüksek arıtma performansı olmakla beraber bu özellikler membranın sentezlendiği polimer ham madde türüne ya da eklenen nanokompozitin türüne, miktarına ve sentezlenen membranın homojen dağılım sergilemesine göre değişiklik gösterebilir. Bu çalışma kapsamında, arıtılmak istenen su kaynağına en uygun membran, tüm membran karakterizasyonu dikkate alındığında arıtma performanslarının yakınlığı ve permeabilitesinin daha yüksek olması sebebiyle ağırlıkça %0,5'lik ZnO-PES nanokompozit membranıdır. Gözenekli yapının ve

gözenek boyutunun artması, hidrofilik özelliğinin modifiye edilerek artırılması 1-ZnO-PES nanokompozit membranın saf su akısını arttırmıştır (Leo ve ark., 2012).

Sonuç olarak, PES polimerik membrana yapılan nanokompozit CuO ve ZnO ilavesi membranın morfolojisini, kirlenme karşıtı özelliklerini, permeabiliteyi ve hidrofilikliğini iyileştirmiştir. Alternatif çalışmalarla polimerik membrana eklenen nanokompozit malzeme türü ya da ağırlıkça yüzde çalışma aralığı değiştirilerek membran morfolojisine, arıtma performansına ve permeabilitesine etkisi incelenebilir.

Yapılan çeşitli araştırma ve çalışmalar göstermektedir ki farklı nanomalzeme türlerinin polimerik membranlara eklenmesi su arıtımında giderim performansını arttırmakta, bununla birlikte büyük ölçekli kirleticilerin yüzeysel ve yeraltı sularından giderme verimlerinin artırılması için ise daha fazla araştırmaya ve membran modifikasyonu çalışmalarına ihtiyaç duyulmaktadır.

KAYNAKLAR

- Akar N., Asar B., Dizge N., Koyuncu I. (2013). “*Investigation of characterization and biofouling properties of PES membrane containing selenium and copper nanoparticles*” . Journal of Membrane Science, 437 (216–226).
- Akgiray Ö., (2003). “*İçmesuyu Kalitesi Parametreleri*”. Tesisat Dergisi. Mayıs 2003. <https://avesis.marmara.edu.tr/resume/downloadfile/omer.akgiray?key=d69018ef-da9f-46cc-a295-ec14bf42ed4b>
- Akdağlı M., Arslan S. (2008). “*Ters Osmoz İleri Arıtma Sistemleri ile Çok Amaçlı Su Arıtımında Proses Tasarımı*”. Lisans Tezi. İstanbul Üniversitesi.
- Alkudhiri, A., Darwish, N. Hilal, N., (2012). “*Membrane Distillation: A comprehensive review*”. Desalination 287. 5-18
- Arı P. H., (2009). “*Türkiye’de İçme Suyu Amaçlı Büyük Kapasiteli Membran Sistemlerinin Maliyet Analizi*”. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Aslan, M., (2016). “*Membran Teknolojileri*” (1. Baskı). Türkiye Çevre Koruma Vakfı.
- Bai H., Liu Z., Sun D.D. (2012). “*A hierarchically structured and multifunctional membrane for water treatment*”. Applied Catalysis B: Environmental, 111-112(571-577).
- Balta S., Sotto A., Luis P., Benea L., van der Bruggen B., Kim J.(2012). “*A new outlook on membrane enhancement with nanoparticles: The alternative of ZnO*”, Journal of Membrane Science, 389(155-161).
- Baker, R.W., (2004). “*Overview of Membrane Science and Technology. In: Membrane Technology and applications*”. 2nd ed. Wiley. England.
- Baker, R.W., (2004). “*Microfiltration In: Membrane Technology and applications*”. 2nd ed. Wiley. England. 275-300.
- Bayar S., (2017). “*Batık Membran Biyoreaktörlerde (Mbr) Eş Zamanlı Elektrofilitasyon ve Elektrokoagülasyon Uygulamaları İle Membran Kirlenmesinin Azaltılması*”. Doktora Tezi. Gebze Teknik Üniversitesi.
- Belfort, G., Davis, R.H., Zydney, A.L., (1994). “*Behavior of Suspensions and Macromolecular Solutions in Crossflow Microfiltration*”. Journal of Membrane Science. 96:1/2.
- Ben-Sasson M., Zdrov K.R., Gengeng Q., Kang Y., Giannelis E.P., Elimelech M. (2014). “*Surface functionalization of thin-film composite membranes with copper nanoparticles for antimicrobial surface properties*”, Environmental Science & Technol., 48(384–393).
- Blanco, JF., Sublet, J., Nguyen, QT., Schaetzel, P., (2006). “*Formation and morphology studies of different polysulfonesbased membranes made by wet phase inversion process*”, Journal of Membrane Science, 283 (1-2); 27-37.

- Boussu K., Belpaire A., Volodin A., Van Haesendonck C., Van der Meeren P., Vandecasteele C., Van der Bruggen B. (2007). “*Influence of membrane and colloid characteristics on fouling of nanofiltration membranes*”, Journal of Membrane Science, 289(220–230).
- Bray T. D., (1968). “*Reverse Osmosis Purification Apparatus*“.US-Patent 3 417 870.
- Buruga K., Song H., Shang J., Bolan N., Kalathi J. T., Kim K.H. (2019). “*A review on functional polymer-clay based nanocomposite membranes for treatment of water*”, Journal of Hazardous Materials, 379 (120584).
- Collins, M.R., Westersun, C.M., Cole, J.O., Roccaro, J.V., (1994). “*Evaluation of roughing filtration design variables*”. AWWARF Report: 90659. Denver. USA.
- Crittenden J. C., Rhodes T. R., Hand D. W., Howe K. J., Tchobanoglous G., (2012). “*MWH’s Water Treatment: Principles and Design*”. 3rd ed. John Wiley & Sons. Inc. Hoboken. New Jersey
- Çakmakçı M., Özkaya B., Yetilmezsoy K., Demir S., (2013). “*Su Arıtma Tesislerinin Tasarım ve İşletme Esasları*”. Orman ve Su İşleri Bakanlığı. Su Yönetimi Genel Müdürlüğü.
- Çelik E., Park H., Choi H. (2011). “*Carbon nanotube blended polyethersulfone membranes for fouling control in water treatment*”, Water Res., 45(274-282).
- Daraei P., Madaeni S.S., Ghaemi N., Khadivi M.A., Astinchap B., Moradian R. (2013). “*Enhancing antifouling capability of PES membrane via mixing with various types of polymer modified multi-walled carbon nanotube*”, J. of Membrane Sci., 444(184-191).
- Doboğlu Y., (2014). “*Kahramanmaraş İçmesuyu Projesinin Kalite Kontrol Parametreleri Açısından Değerlendirilmesi*”. Yüksek Lisans Tezi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi.
- EPA. (1999). “*Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual*”. 815-R-99014
- Erdem, S. (2010). “*Hidrokarbon İçeren Tuzlu Atıksuların Membran Prosesler ile Arıtımı*”. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Esfahani M.R., Aktij S.A., Dabaghian Z., Firouzjaei M.D., Rahimpour A., Eke J., Escobar I.C., Abolhassani M., Greenlee L.F., Esfahani A.R. (2019). “*Nanocomposite membranes for water separation and purification: Fabrication, modification, and applications*”, Separation and Purification Technology, 213(465-499).
- Fane, A. G., Wang, R., & Jia, Y. (2011). “*Membrane Technology: Past, Present and Future*”. In Handbook of Environmental Engineering. (13). Membrane and Desalination Technologies
- Fontananova E., Grosso V., Aljlil SA., Bahattab MA., Vuono D., Nicoletta AP., Curcio E., Drioli E., di Profio G. (2017). “*Effect of functional groups on the properties of multiwalled carbon nanotubes / polyvinylidene fluoride composite membranes*”, Journal of Membrane Science, 541(198-204).

- Gahlot S., Sharma P.P., Gupta H., Kulshrestha V., Jha P.K. (2014). “*Preparation of graphene oxide nano-composite ion-exchange membranes for desalination application*”, RSC Advances, 4(24662-24670)
- Gray, N.F. (2008). “*Drinking Water Quality – Problems and Solutions*” . 2nd ed. New York: Cambridge University Press
- Gopakumar D.A., Pasquini D., Henrique M.A., LC de Moraes, Grohens Y., Thomas S.(2017). “*Meldrum’s Acid Modified Cellulose Nanofiber-Based Polyvinylidene Fluoride Microfiltration Membrane for Dye Water Treatment and Nanoparticle Removal*”, ACS Sustain. Chem. and Eng. , 5(2026 – 2033).
- Hani U. (2023). “*Comprehensive review of polymeric nanocomposite membranes application for water treatment*”, Alexandria Engineering Journal, 72(307-321)
- Hoehn R.C., Shorney-Darby H. Ve Neemann J. (2010). “*White’s handbook of chlorination and alternative disinfectants: Chapter 14 Chlorine Dioxide*”. John Wiley & Sons. Inc. ISBN: 978-0-470-18098-3. Canada
- Jacangelo, J.G., Adham, S.A., Lainé J.M., (1996). “*Application of Membrane Filtration Techniques for Compliance with the Surface Water Treatment Rule, Final Report to the American Water Works Association Research Foundation*”.
- Jhaveri J.H., Murthy Z.V.P.(2016). “*Nanocomposite membranes*”, Desalination and Water Treatment, 57.
- Jintawat Sa-nguanruksa, Ratana Rujiravanit, Pitt Supaphol, Seiichi Tokura. (2004). “*Porous polyethylene membranes by template-leaching technique: preparation and characterization*”. Polymer Testing. 23(1), 91-99.
- Justino N.M., Vicentini D.S., Ranjbari K., Bellier M., Nogueira D.J., Matias W.G., Perreault F. (2021). “*Nanoparticle-templated polyamide membranes for improved biofouling resistance*”, Environmental Science: Nano, 8 (565-579).
- Karali İ., (2013). “*İstanbul Yüzeysel Sularının Düşük Basıncılı UF Membranları İle Arıtılması*”. Doktora Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi.
- Koyuncu İ., (2001). “*Nanofiltrasyon Membranları ile Tuz Gideriminde Organik İyon Etkisi*”. Doktora Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Koyuncu İ., (2018). “*Membran Teknolojileri ve Uygulamaları*”. 1.baskı. Ankara.
- Kusworo T.D., Soetrisnanto D., Aryanti N., Utomo D.P., Qudratun, Tambunan D., Simanjuntak N.R. (2012). “*Evaluation of Integrated modified nanohybrid polyethersulfone-ZnO membrane with single stage and double stage system for produced water treatment into clean water*”, Journal of Water Process Engineering, 23 (239-249).
- Lan N., Wang K. Y., Weber M., Maletzko C., Chung T.S. (2021). “*Investigation of novel molecularly tunable thin-film nanocomposite nanofiltration hollow fiber membranes for boron removal*”, Journal of Membrane Science, 620 (118887).
- Leo C.P., Lee W.P.C., Ahmad A.L., Mohammad A.W.(2012). “*Polysulfone membranes blended with ZnO nanoparticles for reducing fouling by oleic acid*” . Separation and Purification Technology, 89(51-56).
- Leo S., Xiao K., Mo Y., Huang X.(2012). “*A novel ZnO nanoparticle blended polyvinylidene fluoride membrane for anti-irreversible fouling*”, Journal of Membrane Science, 394(184-190)

- Liang H.W., Wang L., Chen P.Y., Lin H.T., Chen L.F., He D., Yu S.H. (2010). "Carbonaceous nanofiber membranes for selective filtration and separation of nanoparticles", *Advanced Materials*, 22(4691-4695).
- Liang S., Xiao K., Mo Y., Huang X.(2012). "A novel ZnO nanoparticle blended polyvinylidene fluoride membrane for anti-irreversible fouling" , *Journal of Membrane Science*, Volumes 394-395(184-192).
- Lin W., Xu Y., Ma Y., Shannon K.B., Chen D. (2009). "Toxicity of nano- and micro-sized ZnO particles in human lung epithelial cells" . *Journal of Nanoparticle Research*, 11(25-39).
- Lin J., Ye W., Zhong K., Shen J., Jullok N., Sotto A., Van Der B. (2016). "Enhancement of polyethersulfone (PES) membrane doped by monodisperse Stöber silica for water treatment", *Chemical Engineering Processing-Process Intensification*, 107(194-205).
- Loeb S., Sourirajan S., (1964). "Seawater Demineralization by Means of a Semipermeable Membrane, in *Advances in Chemisrty*". Edt Gould R. Washington D.C. American Chemical Society. 117-132
- Logsdon, G.S., Symons, J.M., Hoyer, R.L., Arozarena, M.M., (1981). "Alternative filtration methods for removal of *gGiardia* Cysts and Cyst models". *Journal AWWA* 73, 111-118.
- Ma W., Soroush A., Luong T.V., Brennan G., Rahaman M.S., Asadishad B., Tufenkji N. (2016). "Spray- and spin-assisted layer-by-layer assembly of copper nanoparticles on thin-film composite reverse osmosis membrane for biofouling mitigation" , *Water Research*, 99(188–199).
- Madaeni S.S., Ghaemi N., Rajabi H. (2015). "Advances in Polymeric Membranes for Water Treatment" , Woodhead Publishing Series in Energy, The Netherlands, 3-41.
- Mallevialle J., Odendaal P.E., Wiesner M.R., (1996). "Water Treatment Membrane Processes". American Water Works Association research Foundation. 1st ed. McGraw-Hill.
- Merten U., (1966). "Transport Properties of Osmotic Membranes, in *Desalination by Reverse Osmosis*".edt. Merten U. Cambridge. The M.I.T Press. 15-54.
- Mozafari M., Seyedpour F., Salestan S. K., Rahimpour A., Shamsabadi A. A., Firouzjaei M. D., Esfehiani M. R.,Tirafferri A., MohsenianH., Sangermano M., Soroush M. (2019). "Facile Cu-BTC surface modification of thin chitosan film coated polyethersulfone membranes with improved antifouling properties for sustainable removal of manganese " , *Jour. of Membrane Science*, 588(117200)
- Mukherjee R., De S. (2014). "Adsorptive removal of nitrate from aqueous solution by polyacrylonitrile-alumina nanoparticle mixed matrix hollow-fiber membrane", *Journal of Membrane Science*, 466(281-292).
- Mulder, M., (1996). "Basics Principles of Membrane Technology". 2nd ed. Kluwer Academic Pub. Dordrecht. Netherlands.
- Naharcı B., (2007). "Ters Osmoz Yöntemi İle İçmesuyu Elde Edilmesinin Araştırılması". Yüksek Lisans Tezi. Uludağ Üniversitesi.

- Nasrollahi N., Aber S., Vatanpour V., Mahmoodi N.M. (2018). *"The effect of amine functionalization of CuO and ZnO nanoparticles used as additives on the morphology and the permeation properties of polyethersulfone ultrafiltration nanocomposite membranes"*, Composites Part B: Engineering, 154 (388-409)
- Nasrollahi N., Vatanpour V., Aber S. (2019). *"Improving the permeability and antifouling property of PES ultrafiltration membranes using the drying method and incorporating the CuO-ZnO nanocomposite"*, Journal of Water Process Engineering, 31
- Nath K., (2008). *"Membrane separation processes"*, 1st ed. Prentice Hall of India Larning.
- Özkal C., B., (2010). *"Batık Membran Sistemleri İle İçmesuyu Arıtımına Nanopartiküllerin Etkisi"*. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Qiu, S., Wu, L., Pan, X., Zhang, L., Chen, H., & Gao, C. (2009). *"Preparation and properties of functionalized carbon nanotube/PSF blend ultrafiltration membranes"*, Journal of Membrane Science, 342(165-172).
- Qasim, S.R., Motley, E.M., Zhu, G., (2000). *"Water works engineering: Planning, Design, and Construction"*, Prentice Hall PTR, NJ, USA.
- Pang L., Meier-Haack J., Huang S., Qi L., Cui H., Ruan S., Zeng Y-J.(2021). *"Antibiofouling Thin-Film Nanocomposite Membranes for Sustainable Water Purification"*, Advanced Sustainable Systems, Volume 5
- Poolachira S., Velmurugan S. (2022). *"Efficient removal of lead ions from aqueous solution by graphene oxide modified polyethersulfone adsorptive mixed matrix membrane"*, Environmental Research, 210 (112924).
- Randtke, S.J., Horsley, M.B., (2012). *"Water Treatment Plant Design"*. 5th ed. McGraw-Hill. Inc. NY. USA.
- Ren G., Hu, D., Cheng E.W.C., Vargas-Reus M.A., Reip P., Allaker R.P.(2009). *"Characterisation of copper oxide nanoparticles for antimicrobial applications"*. *International Journal of Antimicrobial Agents*, 33(587–590).
- Rezaee R., Nasser S., Mahvi A.H., Nabizadeh R., Mousavi S.A., Rashidi A., Jafari A., Nazmara S. (2015). *"Fabrication and characterization of a polysulfone-graphene oxide nanocomposite membrane for arsenate rejection from water"* Journal of Environmental Health Science Eng., 13(1-11).
- Rezvani-Boroujeni A., Javanbakht M., Karimi M., Shahrjerdi C., Akbari-adergani B.(2015),. *"Immobilization of thiol-functionalized nanosilica on the surface of poly (ether sulfone) membranes for the removal of heavy-metal ions from industrial wastewater samples"*, Industrial Engineering Chemistry Research, 54 (502-513).
- Saleh, T. A., Gupta, V. K., (2016). *"Membrane Classification and Membrane Operations, Nanometarial and Polymer Membranes"*. 55-78.
- Scott, K., (1995). *"Handbook of Industrial Membranes"*. Elsevier Advanced Technology.
- Shah P., Murthy C.N. (2013). *"Studies on the porosity control of MWCNT/Polysulfone composite membrane and its effect on metal removal"*, Journal of Membrane Science, 437(90–98).

- Shahmirzadi M.A.A., Hosseini S.S., Ruan G., Tan N.R. (2015). *"Tailoring PES nanofiltration membranes through systematic investigations on the effect of prominent design, fabrication and operational parameters"*, RSC Advances, 61
- Shen J.N., Yu C.C., Ruan H.M., Gao C.J., van der Bruggen B. (2013). *"Preparation and characterization of thin-film nanocomposite membranes embedded with poly(methyl methacrylate) hydrophobic modified multiwalled carbon nanotubes by interfacial polymerization"*, Journal of Membrane Science, 442(18–26).
- Shen L., Bian X., Lu X., Shi L., Liu Z., Chen L., Hou Z., Fan K.(2012). *"Preparation and characterization of ZnO/polyethersulfone (PES) hybrid membranes"*, Desalination, 293(21–29).
- Silva Bural J.da, Peeva L., Marchetti P., Livingston A.(2015). *"Controlling molecular weight cut-off of PEEK nanofiltration membranes using a drying method"*, Journal of Membrane Science, 493(524-538).
- Stefan, H. G., Ambrose, R. B., Dortch, M.S., (1990). *"Surface water quality models: Modeler's Perspective, Proceedings of the International Symposium on Water Quality Modeling of Agricultural Non-Point Sources"*. Part 1. Utah State University. Logan. Ed.De Coursey. 421.
- Strathmann, H., Giorno, L., Drioli, E., (2006). *"An Introduction to Membrane Science and Technology"*. Institute on Membrane Technology.
- Subaşı, Y., Çiçek, B., (2017). *"Recent advances in hydrophilic modification of PVDF ultrafiltration membranes-a review:part II"*. Membrane Technology. (11).5–11.
- Tao Y., Mahmoudi E., Wahab A., Benamor A., Johnson D., Hilal N.(2017). *"Development of polysulfone-nanohybrid membranes using ZnO-GO composite for enhanced antifouling and antibacterial control"* , Desalination , 402(123-132).
- Thomann R.V., Mueller J.A. (1987). *"Principles of Surface Water Quality Modeling and Control"*. Harper Collins Publishers. 644.
- Ursino, C., Castro-Muñoz, R., Drioli, E., Gzara, L., Albeirutty, M. H., Figoli, A. (2018). *"Progress of Nanocomposite Membranes for Water Treatment"*. Membranes 2018. 8(2). 18.
- U.S. EPA (1998). *"National Primary Drinking Water Regulations: Interim Enhanced Surface Water Treatment: Final Rule"*. Fed. Reg. 63-241.
- Sustainable Systems, Volume 5
- Wang J., Lang W-Z., Xu H-P., Zhang X., Guo Y-J.(2015). *"Improved poly (vinyl butyral) hollow fiber membranes by embedding multi-walled CNT for the ultrafiltrations of bovine serum albumin and HA"*, Chem. Eng. J., 260(90-98).
- Wang, L.K., Chen, J.P., Hung, Y.T., Shammass, N.K., (2011). *"Membrane and Desalination Technologies, Handbook of Environmental Engineering"*.(13). 670.
- Wang Y., Yang L., Luo G., Dai Y.(2009). *"Preparation of cellulose acetate membrane filled with metal oxide particles for the pervaporation separation of methanol/methyl tert-butyl ether mixtures"*, Chemical Engineering Journal, 146(6-10).

- Wang Y., Guo Y., Yang C., Meng H., Li S., Sarp S., Li Z. (2023). “*Bio-inspired fabrication of adsorptive ultrafiltration membrane for water purification: Simultaneous removal of natural organic matters, lead ion and organic dyes*”, Journal of Environmental Chemical Engineering, 11(109798).
- World Health Organization-WHO. (2011). “*Guidelines for Drinking Water Quality*”. 4th ed. Geneva, World Health Organization. 320-323.
- Wu J., Gao J., Chen S.B., Chung T.S.(2023). “*Solvent-activated thin-film nano composite membranes molecularly tuned with macrocyclic cavities for efficient water desalination and boron removal*”, Chemical Eng. Journal, 469 (143982).
- Xu J., Feng X., Chen P., Gao C.(2012). “*Development of an antibacterial copper (II)-chelated polyacrylonitrile ultrafiltration membrane*”, Journal of Membrane Science, Volume 413–414, (62–69).
- Xu J., Zhang L., Gao X., Bie H., Fu Y., Gao C. (2015). “*Constructing antimicrobial membrane surfaces with polycation-copper(II) complex assembly for efficient seawater softening treatment*”, Journal of Membrane Science, 491(28–36).
- Yin J., Deng B.(2015). “*Polymer-matrix nanocomposite membranes for water treatment*”, Journal of Membrane Science, 479(256-275).
- Zareei F., Bandehali S., Parvizian F., Hosseini S.M., Shen J.N. (2021). “*Promoting the separation and antifouling properties of polyethersulfone-based nanofiltration membrane by incorporating of cobalt ferrite/activated carbon composite nanoparticles*”, Chemical Eng. Research & Design, 169 (204-213)
- Zhang A., Zhang Y., Pan G., Xu J., Yan H., Liu Y. (2017). “*In situ formation of copper nanoparticles in carboxylated chitosan layer: Preparation and characterization of surface modified TFC membrane with protein fouling resistance and long-lasting antibacterial properties*”. Sep.and Purif. Technology, 176(164–172).
- Zodrow K., Brunet L., Mahendra S., Li D., Zhang A., Li Q., Alvarez P.J.(2009). “*Polysulfone ultrafiltration membranes impregnated with silver nanoparticles show improved biofouling resistance and virus removal*”, Water Research, 43(715-723)
- <URL>: OECD statistics, (2017). https://www.oecd-ilibrary.org/environment/oecd-environmental-outlook-to-2050_9789264122246-en , erişim tarihi: 13.07.2022
- <URL>: WHO, Guidelines for Drinking-water Quality, (2017). <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/254637/9789241549950-eng.pdf> , erişim tarihi: 07.10.2022
- <URL>: Su Verimliliği Eylem Planı, (2023), (2017). https://www.tarimorman.gov.tr/SYGM/Belgeler/strateji%20eylem%20plan%C4%B1%2005.2023/su%20verimliliği%20eylem%20plan%C4%B1_print_11.04.2023.pdf, erişim tarihi: 25.05.2023



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Zeynep ÜSTKAYA

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2010, Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği
- **Yükseklisans** : 2023, Sakarya Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Çevre Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM:

- 2011-2012 yılları arasında Neutec İlaç'ta kalite güvence mühendisi olarak çalıştı.
- 2013 yılında Sakarya Kamu Hastaneleri Birliği Genel Sekreterliği'nde mühendis olarak çalıştı.
- 2016-2017 yılları arasında KYK' da memur olarak çalıştı.
- Halen-2020 yılları arasında SASKİ'de kimya mühendisi olarak çalışmakta.

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

- Ustkaya Z., Acarerer S., Güneş S., Öz N., Tüfekçi N., 2023 “*Treatment of Drinking Water with Nanocomposite Membranes: Akçay Dam Application*”, Sakarya University Journal of Science