

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

ELEKTROKİMYASAL ATIKSU
ARITIM PROSESİ İLE ARSENİK
GİDERİMİ

Uğur GEBOLOĞLU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

GEBZE
2010

**T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ**

**ELEKTROKİMYASAL ATIKSU
ARITIM PROSESİ İLE ARSENİK
GİDERİMİ**

**TEZ DANIŞMANI
Doç. Dr. Mehmet KOBYA
Yrd. Doç.Dr. M. Salim ÖNCEL**

**Uğur GEBOLOĞLU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

**GEBZE
2010**

 GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ	MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ JÜRİ ONAY FORMU
--	---

JÜRİ

ÜYE (BAŞKAN) : Doç. Dr. Yılmaz YILDIRIM

ÜYE : Doç. Dr. Erhan DEMİRBAŞ

ÜYE : Doç.Dr. Mehmet KOBYA (Tez Danışmanı)

ÜYE : Yrd. Doç.Dr. M. Salim ÖNCEL (Tez Danışmanı)

ÜYE : Yrd. Doç.Dr. Bülent HEKİMBAŞI

Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun .../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı ile yukarıdaki öğretim elemanlarından oluşmuş jüri tarafından düzenlenen/...../..... tarihli Tez Savunma Tutanağı neticesinde Yüksek Lisans öğrencisi Uğur GEBOLOĞLU' nun çalışması GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Yönetim Kurulu/...../..... tarih ve/..../..... sayılı kararıyla Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak onaylanmıştır.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: ELEKTROKİMYASAL ATIKSU ARITIM PROSESİ İLE ARSENİK GİDERİMİ

YAZAR ADI: UĞUR GEBOLOĞLU

Bu çalışmada; As içeren içme ve kullanma sularından elektrokoagülasyon (EC) prosesinin As giderimi üzerine etkisi araştırılmıştır. EC prosesinde C_{iAs} , Akım yoğunluğu (AY), işletme süresi, elektrot yüzey alanı/arıtılan su hacmi oranı (S/V, m^2/m^3), elektrot bağlantı şekli (MP-P, MP-S, BP-S) ve pH' ın etkileri incelenmiştir.

Başlangıç pH_i değeri 6,5'de $C_{iAs} = 500 \mu g/L$ konsantrasyonunda, $AY = 2.5 A/m^2$ 'de % 98,2 As giderim verimi, EC çıkış değerinin yaklaşık pH_f 7,5, istenilen As çıkış değeri, 10 $\mu g/L$ değeri için 6 dakikalık işletme süresinin yeterli olduğu saptanmış olup işletme maliyetinin 0.040 €/m³ olduğu bulunmuştur.

AY'nin As giderim veriminde etkili olduğu belirlenmiştir. $AY = 2.5 A/m^2$ 'de 75 $\mu g/L$ C_{iAs} için 7,5 dak., $\geq 150 \mu g/L$ C_{iAs} için ≥ 15 dak. işletme süresi gerekli olduğu ve işletme maliyetinin ise 0.091 – 0.109 €/m³ arasında değiştiği bulunmuştur.

Elektrot bağlantı şeklininde As giderimine etkili olduğu saptanmıştır. Monopolar seri (MP-S) bağlantı şeklinde düşük işletme süresi ve düşük akım yoğunluklarında ($t_{EC} = 2.5$ dak. ve $AY = 2.5 A/m^2$) etkili olduğu belirlenmiş ve As giderim verimi ve işletme maliyeti etkinlik sırasının MP-S>MP-P>BP-S şeklinde olduğu bulunmuştur.

EC prosesi ile As üzerine etki eden AY, t_{EC} ve C_{iAs} belirlenmiş, yüzey yanıt metodolojisi (RSM) ile optimize edilmiştir. ANOVA ve istatistiksel veriler ELC, ENC ve IM eşitlikleri kuadratik model denklemleri ile ($\geq R^2 = 0.84$; $\geq Adj-R^2 = 0.70$ ve $Prob>F \leq 0.0054$) ortaya konulmuş ve RSM sonuçları $AY = 5.61 A/m^2$, $t_{EC} = 5$ dak., $C_{iAs} = 50 \mu g/L$ tasarım değişkenlerinde $C_{eAs} = 4.81 \mu g/L$, $R_e = \%99.98$, $ENC = 0.01119 kWh/m^3$, $ELC = 0.0762 kg Fe/m^3$ ve $0.0662 €/m^3$ elde edilmiştir.

Ölçek büyütme çalışmalarında, elektrot yüzey alanı/arıtılan As içeren su hacmi oranı (S/V, m^2/m^3) azaldıkça işletme süresinin azaldığı (75 $\mu gAs/L$ için; 7.5 dak'dan 2.5 dak.'ya) ve işletme maliyetinin S/V = 19.5 m^2/m^3 değerinden sonra fazla değişmediği (0.010 €/m³) bulunmuştur.

SUMMARY

THESIS TITLE: REMOVAL OF ARSENIC BY ELECTROCHEMICAL WASTEWATER TREATMENT PROCESS

WRITER NAME: UĞUR GEBOLOĞLU

In this study As containing drinking and used water has been investigated for effect of removal of As by electrocoagulation (EC). Effect of initial concentration, current density, operating time, electrode surface area/treated water volume rate, connection mode (MP-P, MP-S, BP-S) and initial pH on EC have been performed.

Removal efficiency of As containing water in EC were 98,2% when initial pH 6.5, C_{iAs} of 500 μ g/L, current density of 2,5 A/m² and exit parameters and operating cost were determined in 6 min. of operating time as pH_{fin} 7.5, 10 μ g/L and 0.040 €/m³.

Current density had an effect in removal of As. When CD of 2.5 A/m² and C_{iAs} of 75 μ g/L, and CD of 2.5 A/m² and C_{iAs} of ≥ 150 μ g/L, operating times and costs were found as 7.5 and 15 min. and 0.091 – 0.109 €/m³.

Removal efficiency of As was found to have an effect with connection types of electrode. Monopolar serie (MP-S) connection type was the most effective since removal of As had operating time of 2.5 min. and CD of 2.5 A/m² and removal efficiency of As and operation cost were in order of MP-S>MP-P>BP-S.

ANOVA and statistical data were treated with ELC, ENC and OC equations ($\geq R^2 = 0.84$; $\geq \text{Adj-}R^2 = 0.70$ ve $\text{Prob}>F \leq 0.0054$). RSM results was obtained with 5.61 A/m², 5 min. and 50 μ g/L and design variables such as C_eAs (4.81 μ g/L), R_e (99.98%), ENC (0.01119 kWh/m³), ELC (0.0762 kg Fe/m³ and 0.0662 €/m³) were obtained.

In Scale up studies, electrode surface area/treated As containing water volume rate (S/V, m²/m³) was decreased with decreasing operating time (7.5 min. to 2.5 min. for 75 μ gAs/L) and hardly any changes in operating cost with S/V = 19.5 m²/m³ was obtained as 0.010 €/m³.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın başından sonuna kadar, danışmanım Doç. Dr. Mehmet KOBYA'ya cesaret verici duruşu, değerli rehberliği, sonsuz destek ve yardımlarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım süresince, gerekli laboratuvar desteğini sağlayan, vermiş olduğu fikirleriyle katkıda bulunan Doç.Dr. Erhan DEMİRBAŞ'a, yardım ve hoşgörüsü için aynı zamanda analizlerin yapılmasında emeğinden ötürü danışmanım Yrd. Doç.Dr. M. Salim ÖNCEL'e en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Ayrıca; laboratuvar çalışmalarım sırasında bana zaman ayıran ve yardımlarını esirgemeyen Emrah ŞIK, Şule AŞKIN, İsmail DÜLGER ve GYTE Çevre Mühendisliği Bölümü Personeli'ne teşekkür ediyorum.

Tez çalışmam boyunca manevi desteklerini esirgemeyen yeğenlerim Elif DEMİRPOLAT ve Eda DEMİRPOLAT'a, değerli arkadaşlarım A. Kenan SERT, Saadet ÖZDEMİR Esra GÜLSEREN ve A. Kaan BALCI'ya teşekkür ediyorum

Bu eserimi, desteklerini her daim almış olduğum sevgili aileme ithaf ediyorum.

Uğur GEBOLOĞLU

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

İçerik	Sayfa
İÇ KAPAK SAYFASI	ii
KABUL VE ONAY SAYFASI	iii
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. Giriş	1
1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	3
2. ARSENİK KİRLİLİĞİ VE ETKİLERİ	4
2.1. Arseniğin Doğada Bulunuşu ve Kirliliği	4
2.2. Sulu Ortamdaki Arsenik Türleri	10
2.3. Arsenik Kirliliğinin Dünyadaki Boyutu ve Etkileri	14
2.4. Türkiye’de Sulardaki Arsenik Kirliliği	23
2.5. Arsenik Kirliliğinin Toksisitesi ve Sağlık Üzerine Etkileri	30

2.6. İçme Suyundaki Arseniğin Standart Değeri	35
2.7. İçme Sularından Arsenik Giderim Yöntemleri	37
2.7.1. Koagülasyon-Flokülasyon Prosesi ile Arsenik Giderimi	37
2.7.2. Kimyasal Oksidasyon ile Arsenik Giderimi	42
2.7.3. İyon Değıştirme ve Alümina ile Arsenik Giderimi	45
2.7.4. Adsorpsiyon ile Arsenik Giderimi	49
2.8. Endüstriyel Atıksularda Arsenik Konsantrasyonları ve Arıtımı	56
3. ELEKTROKOAGÜLASYONUN PRENSİPLERİ	68
3.1. Elektrokimyasal Prosesin Esasları ve Faraday Kanunu	68
3.2. Elektrokimyasal Atıksu Arıtım Prosesleri	70
3.3. Elektrokoagülasyon (EC) Prosesi	71
3.4. EC ile Arsenik Giderimi Üzerine Yapılan Çalışmalar	80
4. MATERYAL VE METOD	102
4.1. Kullanılan Materyal	102
4.2. Metot ve Deneyin Yapılışı	102
4.3. Kimyasal Analizler	104
4.4. Sonuçların Hesaplanmasında Kullanılan Eşitlikler	106
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	108
5.1. EC ile Arsenik Giderimi Üzerine pH'nin Etkisi	109
5.2. EC ile Arsenik Giderimi Üzerine AY'nin Etkisi	118
5.3. EC ile As Giderimi Üzerine As Konsantrasyonunun Etkisi	126
5.4. EC ile As Giderimi Üzerine Elektrot Bağlantı Şeklinin Etkisi	127
5.5. EC ile RSM Metodu ile As Gideriminin Optimizasyonu	133
5.6. Ölçek Büyütme (Scale-Up) Çalışmaları İle As Giderimi	144
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	148
KAYNAKLAR	151
ÖZGEÇMİŞ	169

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Sembol	Açıklama	Birimi
A	Aktif anot yüzey alanı	cm ²
AC	Alternatif akım	Amper (A)
AY	Akım yoğunluğu	A/m ²
C _{elektrot}	Toplam çözünen (anot + katot) elektrot miktarı	g
C _D	Kirletici deşarj konsantrasyonu	(μ g/L)
C _{enerji}	Enerji Maliyeti	€/kWh
C ₀	Kirletici deşarj konsantrasyonu	(μ g/L)
CV	Varyans katsayısı	-
DC	Doğru akım	Amper
df	Serbestlik derecesi	-
ε	Deneysel hata	-
Ee	Akım verimliliği	%
E	Elektirik enerjisi	Watt.saat (Wh)
EC	Elektrokoagülasyon	-
EF	Elektroflotasyon	-
ELC	Elektrot tüketimi	kg Fe/m ³
ENC	Enerji tüketimi	Kwh/ m ³
EOx	Elektrooksidasyon	-
F	Faraday sabiti	96485 C/mol
I	Akım şiddeti	Amper (A)
I _j	Bir elektrottaki akım	Amper (A)
IM	İşletme Maliyeti	(€/m ³)
m	Teorik olarak çözünen metalin miktarı	mol
m _{act}	Pratikte çözünen metalin miktarı	mol
M _A	Pratikte anotun çözünme miktarı	g
M _{Ate}	Teorik anotun çözünme miktarı	g
M _K	Pratikte katotun çözünme miktarı	g
M _T	Toplam çözünen (anot + katot) elektrot miktarı	g
M _w	Yükseltgenen metalin molekül ağırlığı	g/mol
n	Yükseltgenen metalin tesir değeri	-

q	Yük veya akım miktarı	C
SD	Standart sapma	%
t _{EC}	İşletme süresi	dak. veya sn
V	EC prosesinde elektrotlar arası gerilim	V
v:	EC reaktörü hacmi	L
W _{çamur}	Atıksuda oluşan çamur miktarı	(kg/m ³)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Açıklama	Sayfa
2.1.	Bazı önemli toksik arsenik bileşiklerinin yapısı	9
2.2.	Sulu ortamda pH değerine bağlı olarak As^{3+} türleri	11
2.3.	Sulu ortamda pH değerine bağlı olarak As^{5+} türleri	11
2.4.	Tabakalaşmış bir gölde arsenik çevrimi	12
2.5.	Arsenik için E_H -pH diyagramı	13
2.6.	Dünyada arsenik kirliliği olan bölgeler	19
2.7.	Koagülasyon ve filtrasyonla arsenat giderimi akım şeması	40
2.8.	Koagülasyon ve filtrasyon ile arsenik giderimi	40
2.9.	Filtrasyon ile Şili içme sularından arsenik giderimi	42
2.10.	İyon değiştiriciyle arsenat giderimi akım şeması	47
2.11.	Farklı Fe^{3+} konsantrasyonlarında pH bağlı olarak arsenik giderimi	64
3.1.	Bir elektrokimyasal hücrenin şematik görünümü	68
3.2.	EC prosesi ile ilgili reaktör ve arıtım sisteminin şematik görünümü	73
3.3.	Bir EC reaktörü ve özelliklerinin şematik görünümü	74
3.4.	BP-S bağlı bir EC reaktörünün şematik görünümü	74
3.5.	Elektrokoagülasyonun Oluşum Mekanizması	76
3.6.	Lamar Mobil Pilot EC prosesinin görünüşü	82
3.7.	As gideriminde kullanılan hava enjeksiyonlu EC prosesinin görünüşü	83
3.8.	Sürekli akış EC prosesi ve elde edilen deneysel sonuçlar	84
3.9.	Fe elektrotlar ile As gideriminde elde XRD ve EDAX analiz sonuçları	86
3.10.	Farklı elektrotlar ile As giderimi	87
3.11.	Arsenik gideriminde kullanılan üç farklı EC reaktörü	88
3.12.	Al ve Fe elektrotlar ile alkali-asidik koşullarda As^{3+} ve As^{5+} giderimi	91
3.13.	Model ve yeraltı su örneklerinin EC'si	93
3.14.	Farklı koşullarda arsenik giderimi	95
3.15.	Arsenik giderimi üzerine bazı parametre etkileri	97
3.16.	Farklı işletme koşullarında EC prosesi ile arsenik giderim değerleri	100
4.1.	Kesikli EC proses çalışmalarında kullanılan deney düzeneği	104
4.2.	Arsenik analizleri için kullanılan standart eğri	105
4.3.	KOI ve TOK konsantrasyonu ölçümü için kalibrasyon grafiği	106

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devamı)

Şekil	Açıklama	Sayfa
5.1.	Fe elektrotların kullanıldığı EC prosesinde iyonların davranışı	109
5.2.	pH' a bağlı olarak oluşan Fe türleri	111
5.3.	As gideriminde oluşan çökeltiden pH'a göre As'nin çözünmesi	115
5.4.	Fe kompleksleri tarafından arseniğin giderim mekanizması	116
5.5.	Arsenik Giderimi Üzerine Başlangıç pH 'nın Etkisi	116
5.6.	Farklı pH _i 'da As giderim verimi ve EC çıkış pH _f değişimi	117
5.7.	Farklı AY ve farklı arsenik konsantrasyonlarında EC (pH = 6.5)	124
5.8.	Farklı AY ve arsenik konsantrasyonlarında EC ile arsenik giderimi	127
5.9.	Elektrot bağlantı şekilleri ((a): MP-P, (b): MP-S, (c): BP-S)	128
5.10.	Farklı elektrot bağlantı şekillerinin arsenik giderimi üzerine etkileri	132
5.11.	Yanıtlar ile değişkenler arasındaki 3D Surface Grafikleri	141
5.12.	Yanıtlar ile değişkenler arasındaki 3D Surface Grafikleri	142
5.13.	Model tahmin değerleri ile ölçülen değerler arasındaki ilişki	143
5.14.	Farklı As konsantrasyonları ve S/V oranlarında As giderimi	147

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Açıklama</u>	<u>Sayfa</u>
2.1.	Yerkabuğunun çeşitli yerlerindeki doğal arsenik mineralleri	6
2.2.	Sulu ortamda pH değerine bağlı olarak arsenik türleri	10
2.3.	Dünyadaki yer altı ve yüzey sularındaki arsenik kirliliği durumu	15
2.4(a).	Avrupa ülkelerinde içme suyu ile As kirliliği ile ilişkili nüfus etkileri	20
2.4(b).	Asya ülkelerinde içme suyu ile As kirliliği ile ilişkili nüfus etkileri	20
2.4(c).	Kuzey-Güney Amerika, Afrika, Avustralya ve Okyanusya ülkeleri içme suyu ile arsenik kirliliğine maruz kalan nüfus etkileri	21
2.5.	Arsenikten etkilenen ülkeler ve bu ülkelerdeki kişi sayısı	22
2.6.	Çeşitli Bölgelerde İçme Suyu Kaynaklarındaki As Konsantrasyonu	26
2.7.	Çeşitli ülkelerde içme suyunda As ile ilgili izin verilen sınır değerleri	35
2.8.	Koagülasyon - flokülasyon ile arsenat giderimi	39
2.9.	Aktif alümina ile girişimde bulunan suyun kalitesi	48
2.10.	Bazı endüstriyel atıksular ve içerdiği arsenik konsantrasyonları	58
2.11.	Bazı arsenik arıtım metotları ve arıtım verimleri	59
2.12.	Altın ekstraksiyondan As^{3+} ve As^{5+} çöktürülerek giderimi	60
2.13.	Asidik kömür yıkama atıksularının kireç ile arıtım sonuçları	61
2.14.	Sularından farklı atıksu arıtım işlemleri ile As giderimi	65
2.15.	Arsenik giderim teknolojilerinin birbirleriyle karşılaştırması	66
3.1.	Elektrokimyasal redoks reaksiyonları	68
3.2.	Elektrokoagülasyonun avantajları	74
3.3.	Elektrokoagülasyonun dezavantajları	75
3.4.	Bazı endüstriyel atıksuların elektrokoagülasyon ile arıtım sonuçları	79
3.5.	Farklı pH ve arsenik türlerinde EC ile arsenik giderimi	81
3.6.	Sürekli akış EC prosesi için elde edilen sonuçlar	84
3.7.	Farklı elektrot çiftleri ile arsenik giderim sonuçları	85
3.8.	Üç farklı EC reaktörü ile As giderimi için elde edilen sonuçlar	88
3.9.	Hava ile karıştırılan EC ile As giderimi için elde edilen sonuçlar	89
3.10.	Sürekli akış EC reaktör ile As giderimi için elde edilen sonuçlar	90
3.14.	Taguchi metodu ile EC prosesi As gideriminin optimizasyonu	101
3.15.	As gideriminin optimizasyonunda kullanılan Taguchi deney planı	101
4.1.	Çalışmada kullanılan musluk suyunun kimyasal özellikleri	102

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Açıklama</u>	<u>Sayfa</u>
4.2.	EC çalışmalarında kullanılan prosesin özellikleri	104
5.1.	Fe elektrotlar ile EC’de farklı pH’ler de oluşan reaksiyonlar	112
5.2.	Farklı pH’de elde edilen EC sonuçlarının değerlendirilmesi	117
5.3.	İşletme süresine bağlı olarak farklı AY’de As giderimi (75 □g As/L)	121
5.4.	İşletme süresine bağlı olarak farklı AY’de As giderimi (150 □g As/L)	122
5.5.	İşletme süresine bağlı olarak farklı AY’de As giderimi (500 □g As/L)	123
5.6.	Farklı As konsantrasyon ve AY için sonuçların değerlendirilmesi	125
5.7.	Farklı AY ve arsenik konsantrasyonları sonuçlarının değerlendirilmesi	125
5.8.	Monopolar seri (MP-S) elektrot bağlantı şekli ile arsenik giderimi	130
5.9.	Bipolar seri (BP-S) elektrot bağlantı şekli ile arsenik giderimi	131
5.10.	EC ile arsenik giderimi üzerine elektrot bağlantı şeklinin etkisi	133
5.11.	EC ile arsenik giderimindeki bağımsız değişkenler ve seviyeleri	136
5.12.	DeneySEL tasarım planı ve elde edilen yanıtlar	137
5.13.	EC çıkış arsenik konsantrasyonu için ANOVA model sonuçları	137
5.14..	EC arsenik giderme verimi için ANOVA model sonuçları	138
5.15.	Elde edilen yanıtlar için istatistiksel verilerin değerlendirilmesi	138
5.16.	EC prosesi ile As giderim RSM optimizasyon sonuçları	139
5.17.	EC ile As giderimi için elde edilen optimizasyon sonuçları	140
5.18.	Ölçek büyütme çalışmalarında kullanılan reaktörler ve özellikleri	144
5.19.	Arsenik giderimi üzerine ölçek büyütmenin (S/V) etkisi	146

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi

Yeryüzündeki toplam su hacmi 1.3×10^9 km³ olup, bu rakamın sadece 4 milyon km³'ü, yani toplam su hacminin sadece % 0.3'ü insanlar tarafından kullanılabilir. Bu sınırlı miktarın kaynağını nehirler, göller ve yeraltı suları oluşturmaktadır. 1680 yılında dünyada su tüketimi yılda 86 km³ iken, bu miktar 1900 yılında 522 km³'e, 1980'de 2120 km³'e ve 2000 yılında ise 2700 km³'e erişmiştir. Tahminlere göre, gelecek 30 yıl içinde insanların tüketeceği su miktarı bu değerin 3 katına çıkacaktır. Dünya nüfusunun %40'ı, su sıkıntısının kronik düzeyde olduğu ülkelerde yaşamaktadır. Bugün elliden fazla ülke ciddi düzeyde su sıkıntısıyla karşı karşıyadır. Birleşmiş Milletler'in tahminine göre, 2025 yılına kadar dünya nüfusunun üçte ikisi, yeterli düzeyde içme suyuna sahip olamayacaktır (UGSÜK, 2009).

Hızlı nüfus artışı ve ekonomik gelişmelerden dolayı su ihtiyacının artması, çevresel gereksinimler, yağış oranlarındaki değişim, seller, su kaynaklarının kirlenmesi, su sıkıntısı çekilmesine sebep olan en önemli faktörlerdir. İnsanlar tarafından tüketilen suyun %70'inin tarımsal sulamada kullanıldığı tahmin edilmektedir. Tarımsal aktivitelere ilişkin olarak yaşanan sorun, sadece sulamada kullanılan suyun büyük miktarda olması değildir. Tarımda kontrolsüz aşırı gübre tüketimi, pestisitler ve diğer kimyasallar da büyük sorun oluşturmaktadır. Endüstriyel amaçlı tüketilen su miktarı %20 düzeyindedir. Kalan %10, her ne kadar bölgesel farklılık gösterse de, insanların günlük kullanımda tükettikleri ortalama su miktarıdır. Su kaynaklarının miktarının azalması ile birlikte su kalitesinin doğal ve çevresel koşullardan olumsuz etkilenmesi günümüzde en önemli problemlerden biri olarak görülmektedir. Bu nedenle, ülke yönetimlerinde su kaynaklarının kalitesi ve alınacak önlemler önemli olmaktadır (UGSÜK, 2009).

Yüzey sularının yeraltına sızması sırasında süzülen suyun içerdiği askıdaki katı maddeler toprağın gözeneklerinde tutulur. Suyun sızma ve yeraltına hareketi sırasında çözünmüş minerallerin derişimleri önemli ölçüde artar. Bu artış miktarı

kayaç ve sedimentlerin mineral bileşimine bağlıdır. Yeraltı sularında en yüksek derişime sahip element iyonları kalsiyum ve magnezyumdur. Daha düşük derişimlerde bulunan demir ve mangan su temini ve özellikle su kullanımında önemli sorunlar yaratır. Genelde çok düşük derişimlerde bulunan arsenik, selenyum, kurşun, krom gibi metal iyonları toksik etkileri nedeniyle su kalitesi bakımından önem taşırlar.

Arsenik insan sağlığına zarar veren bir element olduğu için, sulara bulunması bütün dünyada kaygı uyandıran bir konudur. Elementel formdaki arsenik ve arsenik bileşikleri, Avrupa Birliği'nin 67/548/EEC sayılı direktifine göre, çevre için zehirli ve tehlikeli maddeler sınıfına dahil edilmiştir. ABD'nin batı bölgelerinde yeraltı ve yüzey sularındaki arsenik kirliliği bu bölgedeki jeotermal aktiviteler nedeniyle 80-15.000 µg/L düzeyindedir. Çin, Tibet, Moğolistan, Hindistan, Bangladeş, Kamboçya, Taylan, Tayvan, Arjantin ve Meksika gibi ülkelerde arsenik seviyesi, 100-2.000 µg/L düzeyindedir. Bangladeş'de çok ciddi düzeyde arsenik zehirlenmesi vardır. Bu ülkede yaklaşık 57 milyon kişinin, Dünya Sağlık Örgütünün arsenik için daha önceden belirlediği 50 µg/L'lik standart değerin daha üzerinde arsenik içeren su içtikleri tahmin edilmektedir. Dünya Sağlık Örgütü (World Health Organization: WHO), 1993 yılında sulara arsenik için izin verilen maksimum düzeyini, 10 µg/L olarak revize etmiştir. Bu değer, ABD'de 2001 yılında uygulamaya koyulmuştur. Güvenli İçme Suyu Yasası, The U.S. Environmental Protection Agency (USEPA)'nın içme suyunda arsenik için izin verilen düzey olan 50 µg/L değerini revize etmesini istemiştir. 2001 yılında, USEPA yeni standardı kabul etmiş, kamuya ait su sistemlerinde 10 µg/L'lik standart değer, 2003 yılından itibaren uygulamaya konulmuştur.

Türkiye'de, 17.02.2005 tarihinde yayımlanarak yürürlüğe giren İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik ile 29.04.2005 tarihinde yayımlanarak revize edilen TS 266 - İnsani Tüketim Amaçlı Sular Standardında arsenik parametresi 50 µg/L'den, 10 µg/L değerine düşürülmüştür. Son günlerde ülkemiz için önem arz eden bu değişikliğin gerektirdiği yatırımlar, arseniğin insan sağlığına etkisi ve güvenli su üretimine ilişkin olarak diğer ülkelerdeki uygulamalar konularında uluslararası bir organizasyonun düzenlenmesinin ve bu etkinliliğin

kamuoyuna yansıtılmasının önemli bir sorumluluk ve kamu hizmeti olacağı düşünülmüştür. Yeraltı sularının içme suyu kaynağı olarak kullanıldığı Macaristan, Romanya, Slovakya gibi Doğu Avrupa ülkelerinde içme suyundaki arsenik düzeyinin, AB'nin kabul ettiği içme suyu standartlarının üzerinde olduğu belirtilmektedir. AB' ye yeni katılan bu ülkelerde; sulardan arsenik giderimi için yeni standartları karşılayacak, düşük maliyetli alternatif teknolojilere gereksinim duyulmaktadır.

1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Bu çalışmada içme sularından elektrokimyasal proseslerden biri olan EC prosesi ile arsenik giderimi üzerine pH, arsenik konsantrasyonu, AY, işletme süresi ve elektrot bağlantı şekli etkileri incelenmiştir. Ayrıca ölçek büyütme (scale-up) çalışmaları ile arsenik giderimi araştırılmıştır. EC prosesi ile arsenik gideriminde enerji tüketimi, elektrot tüketimi, oluşan çamur miktarları ve işletme maliyetleride hesaplanmıştır. İçme sularından arsenik giderimi üzerine etki eden parametrelerin optimizasyonu yapılmış olup, ilgili parametreleri kapsayan matematiksel ifadeler gösterilmiştir.

2. ARSENİK KİRLİLİĞİ VE ETKİLERİ

2.1. Arseniğin Doğada Bulunuşu ve Kirliliği

Elementel arsenik ilk olarak Alman kimyacı Albertus Magnus (1193-1280) tarafından keşfedilmiştir. Metalik arsenikten ilk olarak III. ve IV. yüzyılda Zosimus bahsetmiş olup, beyaz oksit olarak ifade etmiştir. Arap kimyacı Geber, VIII. y.y' da sülfürlerinden arsenik üretmiş olup, fakat bunu bir metal olarak tanımlamıştır. 1641'de Schroeder odun kömürü ile arsenik oksit (As_2O_3) ile indirgenerek elementel arsenik elde etmiştir. Brand 1733'de arseniğin kimyasını araştırmış ve beyaz arseniği ilk olarak tanımlamıştır. 1755 yılında Scheele arsenik asit ve arseniğin hidrojenle yaptığı bileşiklerini keşfetmiştir. Davy hidrojen sülfür bileşiklerinden katı arseniti elde etmiştir. Daha sonra Berzelius arsenik ve arsenik sülfür bileşiklerini arasındaki ilişkileri araştırmıştır. İlk olarak ünlü İsveçli kimyacı Scheele tarafından keşfedilen arsin gazı (AsH_3), o zamana kadar bu gazın öldürücü etkisi bilinmediğinden Münih'de Alman kimyacı Gehlen tarafından bulunduğu için 1915'de birkaç dakika içerisinde ölmüştür (Nriagu, 1994).

Kimyasal olarak arsenik, periyodik cetvelde 5A grubunda fosfor ve antimon arasında yer almakta olup, atom numarası 33 ve atom ağırlığı 74.91, kokusuz ve tatsız özellikte bir yarı metaldir. Yarı metal olarak düşünülür ancak metalik ve metalik olmayan özelliklerin her ikisini de taşımaktadır. Kırılgan, saf formda bulunan gri metaldir ama doğada çoğunlukla diğer metallerle, demir, bakır, gümüş, nikel, oksijen ve sülfürün kombinasyonları ile birlikte bulunmaktadır. Demir, nikel ve manganezden ağır ancak, gümüş, kurşun ve altından hafiftir. Redoks reaksiyonlarında (3-), (0), (3+) ve (5+) olmak üzere 4 değerlik, ama en çok inorganik formlarda, bir arsenit veya arsenatın oksijen ile bileşimlerine göre As^{3+} ve As^{5+} değerliklerini almaktadır. Arsenik doğada 200'ün üzerinde mineralin ana bileşeni olarak en çok bulunan 20. element olup, yerkabuğunun milyonda 0.50'ini oluşturur. Deniz suyunda en çok bulunan 14. ve insan vücudunda ise 12. elementtir. Kayaçların çoğunda 1-15 mg/kg (ortalama 2 mg/kg) bulunmaktadır. Kumtaşları ile kireç taşlarında da aynı miktarlarda arsenik bulunmaktadır. Fosfat kayalarında 200 mg/kg, sedimenter kayaçlarda ise 900 mg/kg değerlerine kadar arsenik bulunmaktadır.

Arsenik yer kabuğunun nadir bir elementi değildir, fakat sulara oldukça yüksek konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Yer kabuğunun çeşitli yerlerindeki doğal minerallerde rastlanan bazı arsenik içeren mineraller **Tablo 2.1**'de verilmiştir (Nriagu, 1994). Arsenik biotite (mika grubu minerallerden olup, formülü; $K(Mg, Fe)_3AlSi_3O_{10}(F, OH)_2$ şeklindedir) gibi bazı silika minerallerinde bulunmasına rağmen, en önemli birikimler nasıl çözünmüş arseniğin yeraltı sularından giderileceğini belirten sülfür ve oksitleri şeklindeki iki ayırt edici minerallerinde bulunmaktadır. Arsenik orpiment (As_2S_3 ; Kral sarısı, Çin sarısı veya Orpiment sarısı olarak adlandırılır), realgar (As_4S_4) ve arsenopirit ($FeAsS$) gibi sülfür minerallerinden oluşmakta ve pirit (FeS_2), kalkoprit ($CuFeS_2$), galena (PbS) ve sphalerite ($(Zn, Fe)S$) gibi en yaygın minerallerde bulunmaktadır. Orpiment ve realgar mineralleri Roma imparatorluğu ve Çin 'de tıpta, boya ve pigment yapımında kullanılıyordu. 19. yüzyılda arsenik Kral sarısı (As_2S_3), mineral mavi veya bakır potasyum arsenat, Scheele yeşili ($CuHAsO_3$), Paris veya emerald yeşili [$Cu(AsO_2)_2Cu(C_2H_3O_2)_2$] gibi birçok organik ve inorganik renkli maddeler oluşturmaktadır. Birinci dünya savaşı öncesinde dünyada yıllık arsenik trioksit (As_2O_3) üretimi yaklaşık 10.000 ton, böcek ilaçlarının üretiminin artması ile 1920'de arsenik trioksit üretimi de 25.000 ton/yıl çıkmış ve 1931'de ise 45.000 ton/yıl olmuştur. 1960'larda 62.000 ton/yıl ve günümüzde ise bu miktarlar düzeyinde üretildiği düşünülmektedir. Günümüzde tüm dünyada arsenik Cu, Pb, Co ve Au madenlerinin ergitilmesinde bir yan ürün olarak elde edilmektedir. Bakır ve kurşun cevherlerinde arsenik %2-3 dolayında iken, altın cevherlerinde %11 dolayındadır. Arsenik demir dışı metal cevherleri ve konsantrelerinin ergitilmesinden, yaklaşık %20'si bu işlemin yapıldığı ülkelerde arsenik trioksit olarak geri kazanılmaktadır. Ergitme işlemi esnasında As_2O_3 buharlaşır ve bu buharlardan geri kazanılır. Ticari saflıktaki arsenik metali %99 saflıkta olup, 1990'da arsenik metal üretiminin büyük bir kısmı Çin'de üretilmektedir. Yüksek saflıktaki arsenik $\geq$ %99.99 yarı iletken endüstrisinde kullanılmakta olup, yaklaşık 10 şirket tarafından üretilmektedir. Almanya, Kanada ve Japonya dünyanın en büyük üreticileridir. Dünyada arsenik en fazla hidrotermal aktivitenin yoğun olduğu bölgelerde ve bazı mineral cevherleriyle birlikte bulunmaktadır. Dünyada en çok bulunan minerallerden biri olan pirit ayrıca bazı akiferlerde, deniz ve göl yataklarının altında, kömür ve bataklık alanlarda ortaya çıkmaktadır.

Tablo 2.1. Yerkabuğunun çeşitli yerlerindeki doğal arsenik mineralleri

Mineral adı	Kimyasal Bileşimi	Dünya 'da Bulunduğu Bölge
Adamite	$Zn_2AsO_4 OH$	
Aktashite	$Cu_6Hg_3As_4S_{12}$	Hidrotermal alanlarda
Alocronite	As_8S_9	Hidrotermal alanlarda
Arsenolite	As_2O_3	
Arsenargentite	Ag_3As	
Arsenopirit	$FeAsS$	Altın madenleri, hidrotermal yataklar, metamorfizim alanlar
Baumbauerite	$(Pb_3As_4S_9)$	İsviçre (Valais bölgesi ve Binnental 'de); USA (New Jersey Sterling Hill 'de); Kanada (Ontario, Thunder körfezi)
Bellite	$[(PbCrO_4)(AsO_4)(SiO_2)]$	Tasmania'da
Chloanthite	$(Ni, Co)As_{3-x}$	
Cobaltite	$CoAsS$	Kanada (Ontario; İsveç; Norveç; Almanya; İngiltere; Avusturya; Fas 'da hidrotermal ve mineral sahalarında
Domeykite	Cu_3As	İran Talmessi-Meskeni madeni
Enargite	Cu_3AsS_4	
Erythrite	$[Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O];$ $[(Co, Ni)_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O];$ $[Ni_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O]$	Kanada (Ontario); Fas (Bou Azzer); Almanya (Saxony, Schneeberg)
Freibergite	$[(Ag, Cu, Fe)_{12}(Sb, As)_4S_{13}]$	Almanya (Saxony'da Freiberg'de)
Galena	PbS	
Gersdorffite	$NiAsS$	Avusturya (Schladming madeni)
Geocronite	$[(Sb, As)_6S_{23}]$	İspanya, İrlanda, İsveç jeotermal alanlarında
Glaucodot	$(Co, Fe)AsS$	İsveç, Şili, Yunanistan jeotermal alanlar
Gratonite	$Pb_9As_4S_{15}$	Peru (Cerro de Pasco, Excelsior madeni)
Hutchinsonite	$(Tl, Pb)_2 As_5S_9$	İsviçre 'de jeotermal alanlarda
Loellingite	$FeAs_2$	
Lorandite	$TlAsS_2$	Makedonya (Kavadarci, Alshor madeni)
Niccolite	$NiAs$	
Olivenite	$Cu_2AsO_4 OH$	
Orpiment	As_2S_3	-
Pearceite	$Ag_{16}As_2S_{11}$	
Pharmacosiderite	$Fe_3(AsO_4)_2 (OH)_3 \cdot 5H_2O$	
Polybasite	$[(Ag, Cu)_{16}(Sb, As)_2S_{11}]$	Dünyadaki gümüş madenlerinde
Proustite	Ag_3AsS_3	
Realgar	$\alpha-As_4S_4; \beta-As_4S_4$	-
Reinerite	$Zn_3(AsO_3)_2$	Nambia 'da
Routhierite	$[Tl(Cu, Ag) (Hg, Zn)_2 (As, Sb)_2S_6]$	Fransa Alp dağları; Rusya (Kuzey Ural dağları); Kanada (Ontario, Thunder körfezi)
Safflorite	$(Co, Fe)As_2$	
Scorodite	$(Fe, Al) (AsO_4) \cdot 2H_2O$	
Seligmannite	$PbCuAsS_3$	İsviçre (Lengenbach Quarry, Valais Canton); Peru (Lima bölgesi, Raura); Nambia (Oshikoto bölgesi, Tsumeb); USA (New Jersey, Sussex Country, Sterling madeni)
Skutterudite	$(Co, Ni)As_3$	
Sperrylite	$PtAs_2$	
Tennantite	$(Cu, Fe)_{12}As_4S_{13}$	
Ullmannite	$NiSbS$	Avusturya (Schladming madeni)
Zimbabweite	$(Na, K)_2PbAs_4(Nb, Ta, Tl)_4O_{18}$	Zimbabve

Bu yerlerde oksijen olmadığı için kararlı bir durum bulunmakta olup, oksidasyon ile kolaylıkla maden cevherleri oksitlenebilir. Oksit minerallerinin yapısında arsenik bulunmaz, fakat oksitlerin yüzeylerine arsenik büyük bir adsorpsiyon kapasitesine sahiptirler. Demir oksitler yeraltı suyundaki arseniği kontrol eden en önemli minerallerdir. Sülfütlerin aksine, oksitler oksijenin bulunduğu ortamlarda oluşur, anaerobik ortamlarda ise bozunur ve çözünürler. Bundan dolayı, yükseltgen ve indirgen koşullarda minerallerdeki arseniğin tutulmasında iki rekabetçi durum söz konusudur. Arsenik kirliliği, çözültiden arsenik gideriminde ne sülfid nede oksitlerden meydana geldiği şeklinde ifade edilebilir.

Doğal sularda arsenik, genellikle hemen hemen jeolojik ve iklimsel meydana geldiği, sebep olan özelliklerin biriyle ilişkili veya taşınım mekanizması şeklindeki dört kimyasal bileşiminden biriyle ortaya çıkmaktadır. Arsenik kirliliğinde, su çeşitleri ve taşınım mekanizması önemli rol oynamaktadır. Arsenik kirliliğinin nasıl en iyi arıtılabilirliği ve nasıl tarımı etkilediği konusu önemlidir. Önem sırasına göre dört mekanizma tanımlanabilir:

- 1) **İndirgen çözünme**; organik maddenin ayrışma etkisi (oksijen kaynaklardan tüketildiği) altında ayrışma ve çözünme ile proseste serbest kalan arseniğin demir oksitler yüzeyine adsorpsiyonu indirgen çözünme şartlarında gerçekleşmiş olmaktadır.
- 2) **Alkali desorpsiyon**; yüksek pH ($\text{pH} \geq 8$), çözülmüş oksijen, nitrat veya sülfat varlığında ortaya çıkan sular alkali-oksit olarak ifade edilmekte ve düşük demir ve mangan konsantrasyonlarına sahip olduğunda alkali desorpsiyon meydana gelmektedir.
- 3) **Sülfid oksidasyonu**; pirit ve arsenopirit gibi sülfid mineralleri oksijene maruz kaldığında (su tablasında çok sık karşılaşılır) oluşan sular hem asidik (pH 1-6) hem de sülfatça zengin, fakat yüksek demir içermeyen koşullarda sülfid oksidasyonu ortaya çıkmaktadır.
- 4) **Jeotermal sular**; derin, bazı volkanik kayalardan yıkanan (liçing) arsenik kaynaklarından kaynaklanır. Bu sularda arsenik genellikle sıcaklık artışı ve klorür ile ilişkili olarak görülmektedir.

En yaygın mineral şekli arsenopirit (FeAsS) olup arsenikli mineraller; % 60 arsenat, % 20 sülfürlü tuzlar, kalan % 20'si arsenürlü, arsenitli, oksitli tuzlar şeklindedir. Arsenik; doğal atmosferik ve jeokimyasal tepkimelerle, biyolojik etkinlikler, volkanik emisyonlar ile taşınmaktadır. Toprak erozyonu ile bir yılda 61.200 ton ve liçing ile 238.000 ton arsenik okyanuslarda çözünmüş ve koloidal şekillerde bulunmaktadır. Çevresel arsenik problemlerinin çoğu, doğal koşullarda taşınımın sonucu ortaya çıkmaktadır. Fakat madencilik etkinlikleri, fosil yakıtların yakılması, arsenikli tarım ilaçlarının kullanımı da ilave olarak çevreyi etkilemektedir (Sistempark, 2009).

Arsenik, daha önce ifade edildiği gibi yer kabuğunun yapısında doğal olarak bulunan bir elementtir ve akifer ile kuyuların içerisine doğal prosesler sonucunda girmektedir. Dünyada doğal aşınma prosesleri sonucunda yıllık olarak yaklaşık 40.000 ton arsenik çevreye verilmektedir. Bu değer insan faaliyetleri sonucunda verilen miktarın iki mislidir. Kayalar arseniğin başlıca birikim yerleridir ve kayaların aşınması, jeotermal ve volkanik faaliyetler arseniğin birincil doğal kaynaklarıdır. Arseniğin diğer doğal kaynakları ise toprak ve okyanuslardır. İnsan merkezli faaliyetler örneğin madencilik ve madencilikte kullanılan ergitme işlemleri, böcek ilaçlarının ve fosil yakıtların kullanılmış olması doğal çevredeki arsenik miktarları üzerinde dramatik sonuçlara yol açmıştır. Endüstriyel bazlı, insan merkezli kaynaklar az da olsa bulunmaktadır. Arsenik ve arsenik bileşikleri renk maddesi ve boyalarda, tahta ve hayvan derilerinde koruyucu madde olarak, selüloz ve kağıt üretiminde, petrol rafine işlemlerinde, elektro kaplama işlemlerinde, akü plakalarında, boya ve sabunlarda, seramik ve yarı iletkenlerin üretiminde, cam ve çeşitli ilaç özlerinde kullanılmaktadır.

Daha önce ifade edildiği gibi inorganik ve organik arsenik bileşiklerinde arsenik; (3-), (0) (3+), (5+) ve değerliklerini alabilir. Arsenik 3- (arsin), 0 (elementel arsenik), As^{3+} (arsenit) ve As^{5+} (arsenat) değerlikli olarak bulunabilir. Çevrede bulunan formları ise arsenöz asitler (H_3AsO_3), arsenik asitler (H_3AsO_4), arsenit, arsenat, metilarsenik asit, dimetil arsinik asit ve arsinidir (**Şekil 2.1**) (Hughes, 2002). Arsenit ve arsenat doğal sularda en yaygın bulunan arsenik formlarıdır. Arsenat oksidasyon kademesinde en kararlı form olup en çok bulunan arsenik şeklidir. Pek

çok kaynakta arsenatın yüzey sularında bulunabileceğini, yer altı sularında ise arsenitin daha çok bulunacağını belirtilmiştir. Çünkü yer altı sularında mevcut anaerobik indirgen bakteriler arsenatı, arsenite indirgeyebilir. Ancak, yapılan bazı çalışmalar yer altı sularında da % 100 arsenat olabileceğini göstermektedir. Arsenat ve arsenitin toksisite ve giderim yöntemleri farklı olduğu için bu bilgi çok önemlidir. Fakat nicel arsenik analizi toplam inorganik arsenik derişimini vermektedir.

Arsenik tüm dünyada bulunmakla birlikte bazı coğrafik bölgelerde daha yoğun bir şekilde bulunmaktadır. Doğal arsenik genellikle, deniz orijinli sedimentler kayaçlarda, volkanik kayaçlarda, fosil yakıtların ve jeotermal kaynakların olduğu alanlarda bulunmaktadır. Doğal olarak yeryüzünde içme sularında bulunur ya da tarımsal ve endüstriyel uygulamalar sonucunda içme sularına katılmaktadır.

$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO} - \text{As}^{5+} - \text{OH} \\ \\ \text{OH} \\ \text{Arsenic Acid} \\ (\text{Arsenik asit}) \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{HO} - \text{As}^{3+} - \text{OH} \\ \\ \text{OH} \\ \text{Arsenous Acid} \\ (\text{Arsenik asit}) \end{array} $
$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO} - \text{As}^{5+} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \\ \text{Monomethylarsonic acid} \\ (\text{Mono metil arsenik asit}) \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{HO} - \text{As}^{3+} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \\ \text{Monomethylarsonous acid} \\ (\text{Mono metil arsenik asit}) \end{array} $
$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO} - \text{As}^{5+} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{Dimethylarsinic acid} \\ (\text{Dimetil arsenik asit}) \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{HO} - \text{As}^{3+} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{Dimethylarsinous acid} \\ (\text{Dimetil arsenik asit}) \end{array} $

Şekil 2.1. Bazı önemli toksik arsenik bileşiklerinin yapısı

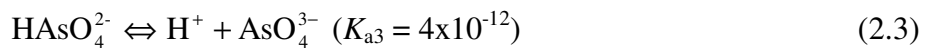
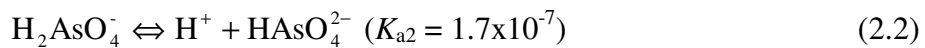
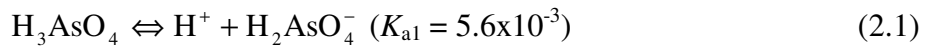
2.2. Sulu Ortamdaki Arsenik Türleri

Arsenik temin edilen yeraltı ve yüzeysel sularda genellikle inorganik şekildedir. Fakat son yıllarda birçok organik arsenik bileşiklerinin de sularda bulunduğu gözlenmiştir. Farklı redoks şartları altında arsenik (3-), (0), (3+) ve (5+), oksidasyon durumunda bulunmaktadır. Beş değerlikli veya arsenat (As^{5+}) türleri AsO_4^{3-} , HAsO_4^{2-} ve H_2AsO_4^- şeklinde; üç değerlikli veya As^{3+} ise $\text{As}(\text{OH})_3$, $\text{As}(\text{OH})_4^-$, $\text{AsO}_2\text{OH}^{2-}$ ve AsO_3^{3-} şeklinde bulunmaktadır. Oksijence zengin aerobik ortamlarda As^{5+} arsenik türleri baskın ve kararlı iken, yer altı suyu gibi indirgen anaerobik koşullarda ise As^{3+} türleri baskındır (Viraraghavan *et al.*, 1999). Arsenat ve arsenit türlerinin baskın olması yani sulu ortamda bulunmasını pH belirlemektedir. Sulu ortamda pH değerine bağlı olarak arsenik türleri aşağıdaki **Tablo 2.2** 'de verilmiştir (Gupta and Chen, 1978).

Tablo 2.2. Sulu ortamda pH değerine bağlı olarak arsenik türleri

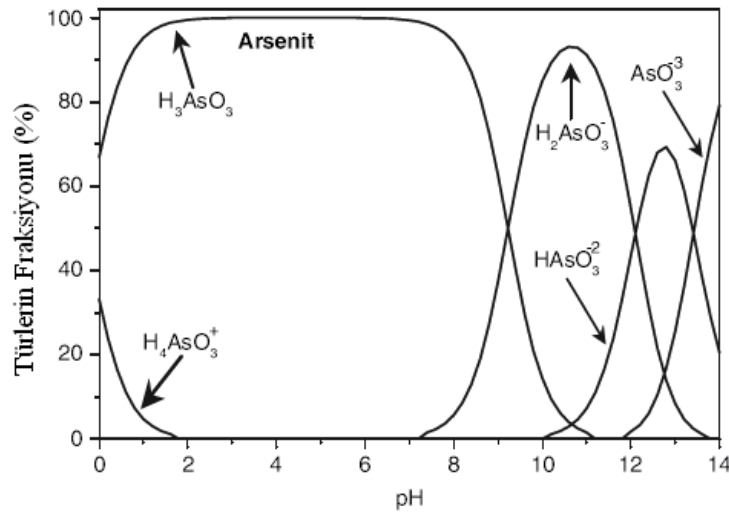
pH	0-9	10-12	13	14
As^{3+}	H_3AsO_3	H_2AsO_3^-	HAsO_3^{2-}	AsO_3^{3-}
pH	0-2	3-6	7-11	12-14
As^{5+}	H_3AsO_4	H_2AsO_4^-	$\text{H}_3\text{AsO}_4^{2-}$	AsO_4^{3-}

Arsenik asit çok kuvvetli bir asit olup, aşağıdaki şekilde hidroliz reaksiyonları meydana getirmektedir (Brady and Holum, 1993).

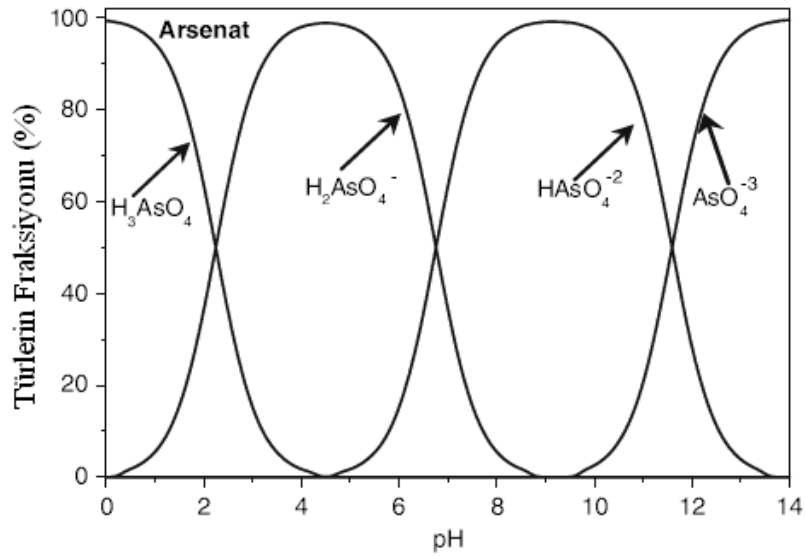


Arsenik türlerinin suda bulunma türleri ortamın pH'ına ve redoks potansiyeline bağlıdır. Düşük pH ve orta indirgeme şartlarında (>100 mV), As^{3+} termodinamik olarak karardır ve As^{3+} bileşikleri, genelde (H_3AsO_3 , H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} ve AsO_3^{3-} şeklindedir. Doğal sularda arseniğin iki hakim bileşiği As^{3+} ve As^{5+} olarak bilinen AsO_3^{3-} ve AsO_4^{3-} 'dür. As^{3+} bileşikleri As^{5+} bileşiklerine göre suda 4 ila 10 kat çözünür halde bulunur. Oksidasyon şartlarının hakim olduğu durumlarda arsenik

As^{3+} halinde bulunur. pH bağılı olarak arsenit (As^{3+}) ve arsenat (As^{5+}) türleri **Şekil 2.2** ve **Şekil 2.3**'de verilmiştir (toplam As^{5+} konsantrasyonu 50 mg/L) (Vaclavikova *et al.*, 2008). Arsenit As^{3+} , suyun pH'a bağılı olarak değişik şekillerde bulunur. As^{3+} , pH 2-7 arasında genel olarak H_3AsO_3 halinde bulunmaktadır. Suyun pH > 8 üzerinde olduğu zaman yine ortamın pH'a bağılı olarak As^{3+} , H_3AsO_3 , H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} ve AsO_3^{3-} halinde bulunmaktadır. As^{5+} , su ortamının pH değerine bağılı olarak değişik formda bulunur.



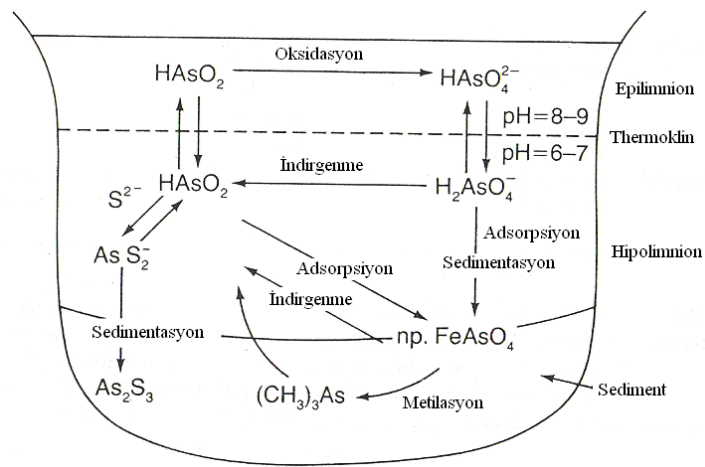
Şekil 2.2. Sulu ortamda pH değerine bağılı olarak As^{3+} türleri



Şekil 2.3. Sulu ortamda pH değerine bağılı olarak As^{5+} türleri

Doğal suların tipik pH = 5-8 arasında genel olarak iki oksitleme halinde bulunur. Bunlar genel olarak As^{3+} bileşikleri H_3AsO_3 iyonu halinde ve As^{5+} H_2AsO_4^- ve HAsO_4^{2-} iyonları halinde suda çözünür halinde bulunur.

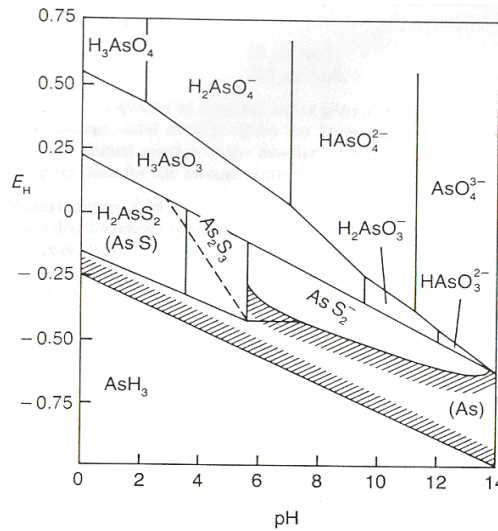
Tabakalaşmış bir gölde yükseltgenme (oksidasyon) ve indirgenme bölgelerinde (zone) farklı arsenik türlerinin meydana geldiği birçok reaksiyon olmaktadır (Şekil 2.4) (Dojlido and Best, 1993).



Şekil 2.4. Tabakalaşmış bir gölde arsenik çevrimi

Epilimnion bölgesinde arsenitler arsenatlara yükseltgenir ve demir oksit, alüminyum oksit ve kil partikülleri ile çökelirler. Bu maddeler hipolimnion bölgesindeki anoksik alana geçtiğinde arsenatlar sudaki sülfür içeriği ve E_H değerine bağlı olarak HAsO_2 veya AsS_2^- indirgenmektedir. Arsenik sonunda birlikte çökme, partikül madde üzerine adsorpsiyon veya kristalizasyon sonucunda gölün tip sedimentlerine geçer. Sedimentteki kuvvetli indirgen ortam demir tuzlarını indirger, arsenat ve arsenit çözünür veya çözünmez arsenik sülfite ve/veya elementel arsenik formlarına dönüşür. Ayrıca mikroorganizmalar tarafından metil arsenat oluşturmak için arsenik bileşiklerinin metilasyonunun meydana geldiği düşünülmektedir.

Yüzey sularında oluşan arsenik türleri ise **Şekil 2.5**'de gösterilmiştir ($As = 10^{-5}$ mol/L, $S = 10^{-3}$ mol/L). Yüksek E_H değerlerinde suda $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ ve AsO_4^{3-} türleri, orta E_H değerlerinde yani biraz indirgen ortamda ise arsenitler: H_3AsO_3 , $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$ ve AsO_3^{3-} baskın türler, ve düşük pH ve sülfidlerin varlığında ise $HAsS_2$ esas tür, $pH > 3.7$ ise baskın tür AsS_2^- 'dir. Düşük E_H değerli sularda metalik arsenik çok düşük E_H değerlerinde bile kararlı şekilde olup, suda çözünür şekilde bulunan AsH_3 'e dönüşmektedir. Metil arsenat türleri bitki ve hayvanlarla ilişkili ve su mikroorganizmaları tarafından metilasyon ile oluşmaktadır. Fakat biyolojik birikim çok düşüktür (Dojlido and Best, 1993).



Şekil 2.5. Arsenik için E_H -pH diyagramı

Arsenik düşük molekül ağırlıklı organik maddeler ile kompleksler oluşturmakta olup, fakat esas olarak arsenik süspanse partikül maddededir. Arsenik hem sülfür hemde karon bileşiklerini kuvvetli bir şekilde bağlamaktadır. Bundan dolayı sentetiklerinin yanı sıra birçok doğal arsenikli organik bileşik bulunmaktadır. Cacodylic asit, $(CH_3)_2AsOOH$ ve methano-arsenik asit, $CH_3AsO(OH)_2$ gibi bazı arsenikli organik bileşikler pestisel (böcek öldürücü) özelliklere sahiptirler (Dojlido and Best, 1993).

2.3.Arsenik Kirliliğinin Dünyadaki Boyutu ve Etkileri

Arsenik tüm dünyada bulunmakla birlikte bazı coğrafik bölgelerde halen yoğun bir şekilde bulunmaktadır. Doğal arsenik genellikle, deniz orijinli sedimenter kayalarda, volkanik kayalarda, fosil yakıtların ve jeotermal kaynakların olduğu alanlarda bulunmaktadır. İçme sularında arsenik kirlenmesi, ABD, Çin, Şili, Bangladeş, Tayvan, Meksika, Arjantin, Macaristan, Polonya, Kanada, Yeni Zelanda, Japonya, Hindistan gibi pek çok gelişmiş ve gelişmekte olan 21 ülkede rapor edilmiştir (**Tablo 2.3** ve **Şekil 2.6**). Özellikle sülfür mineralizasyonunun olduğu bölgelerde yer altı ve yüzey sularında 0.1-5 mg/L arsenik konsantrasyonları bilinmektedir.

Tayvan, Batı Bengal (Hindistan) ve Bangladeş'in pek çok bölgesinde içme suyu kuyularında 1 mg/L arsenik derişimleri ölçülmüştür. Yakın zamanlarda, güneybatı Finlandiya'da bazı kuyularda 0.98 mg/L derişime kadar arsenik saptanmıştır. Ayrıca, jeotermal alanlarda (kaplıcalarda) 35 mg/L ve 25.7 mg/L derişiminde arsenik bulunmuştur. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından 1963 yılında içme sularında zorunlu arsenik sınır değeri 50 µg/L olması gerektiği belirlenmiş ve 1993 yılında ise bu değerin 10 µg/L 'ye düşürülmesi hedeflenmiştir. USEPA, 2001 yılında bu değeri standart olarak kabul etmiş, fakat uygulamaya Ocak 2006'da başlanmıştır. AB bu değeri standart olarak uygulamaya Ocak 2007'de başlanmıştır. Çin, Nepal, Bangladeş gibi Asya Ülkeleri ile Şili, Arjantin, Meksika ise 50 µg/L arsenik değerini düşürmemiştir. USEPA, içme sularında arsenik limitinin 5 µg/L olması gerektiğini ileri sürmektedir. Dünya'da yeraltı sularında arsenik konsantrasyonu yüksek olan ülkeler, Hindistan, Bangladeş, Pakistan, Şili, Çin, Arjantin, Meksika, Tayvan, Vietnam gibi ülkelerdir. Bu ülkelerde arseniğin sağlık üzerine etkileri ve arıtımı ile ilgili yoğun çalışmalar yapılmıştır. Birleşmiş Milletlerin 2006 tarihli İnsani Gelişme Raporu'nda, Türkiye, sulardaki arsenik konsantrasyonu yüksek olan ülkeler arasında yer almaktadır. Yeraltı sularında arsenik problemi olan başlıca ülkeler arasında Türkiye'nin yanı sıra Arjantin, Bangladeş, Şili, Çin, Macaristan, Hindistan, Meksika, Tayvan ve Vietnam gibi ülkeler de gösterilmektedir.

Tablo 2.3. Dünyadaki yer altı ve yüzey sularındaki arsenik kirliliği durumu

Ülke	Bölge	µg As/L (max.)
Bangladeş	Bengal havzası	4000
Kamboçya	Kamboçya	1700
Çin	Datong havzası	1530
	Beijing yanı, Houshayu	91
	Huhhot, İç Mongolia	1480
	Liaoning eyaleti Linbei, Wuhe, Anhui	500
	Ningxia eyaleti Qinghai-Tibet platosu	126000
	Shanxi	2783
	Tongxiang, Zhejiang	70
	Weichang, Hebei	48
	Xinjiang eyaleti W. Xinjiang-Tarim	880
	Kuzey ve Güney Yunnan	200
	Zhongmou, Zhengzhou	186
Hindistan	Assam	657
	Chandigarh	545
	Chattisgarh	1930
	Nagaland	278
	Thoubal (Manipur)	986
	Tripura	444
	Chennai	146
	Son Nehri, Garwha bölgesi	1654
Endonezya	Citarum nehri	276
İran	Güney Hazar	104
Japonya	Fukui	50
	Fukuoka-Kumamoto	370
	Osaka	11
	Shinji ovası	114
	Takatsuki	60
Kazakistan	Güney Mangyshlak	1500
Laos	Inchampasak ve Sarava	54
	Attapeu eyaleti	112
Malezya	Kampong Sekolah	73
Nepal	Batı Terai	2620
Pakistan	Penjap, İndus vadisi	972
	Penjap, Kalalanwala	1900
	Sindh, İndus vadisi	906
Filipinler	Güney Batı Finland	2230
Fransa	Aquitaine, Centre ve Batı C France	49
	Massif Central	100
Almanya	Bavaria	150
	Paderborn	38
	Wiesbaden	100
Yunanistan	E. Thessaly	125

Tablo 2.3. Dünyadaki yer altı ve yüzey sularındaki arsenik kirliliği durumu (Devam)

Ülke	Bölge	µg As/L (max.)
Macaristan	Tisza interfluve Güney Batı	4000 4000
İtalya	Etna Siena	6390 14
İspanya	Duero havzası Madrid havzası Salamanca	290 91 52
İsveç	Güney İsveç Uppsala	200 300
İsviçre	Malcantone su havzası	300
İngiltere	Batı Midlands Carlisle havzası York vadisi Manchester-Doğu Cheshire Liverpool-Rufford Kuzey Humberside	30 233 39 57 355 63
Kanada	Bowen adası Madoc, Ontario Nova Scotia Saskatchewan Sunshine sahili/Powell adası Carson çölü, Nevada Yellowstone ve Arizona San Joaquin vadisi Owens Gölü Newark havzası, Pennsylvania	580 3780 1050 117 >1000 1000 1000 2600 163000 70
Arjantin	Bahia Blanco Tucuman Cordoba San Antonio de los Cobres Santiago del Estero	500 1000 3810 220 14969
Rusya	Sakhalin	10000
Tayvan	Kuzey Doğu Taiwan Güney Batı Taiwan	3000 1410
Tayland	Hat Yai Nakorn Chaisi Ron Phibun kalay maden kuşağı	1000 100 5000
Türkiye	Afyon, Heybeli kaplıca Emet-Hisarcık	1240 700
Vietnam	Mekong nehri Kırmızı (Red) nehir	500 3050
Belçika	Neogene, Flanders	60
Hırvatistan	Doğu Croatia	612
Çekoslovakya	Celina-Mokrsko	1500
Danimarka	Fensmark	30

Tablo 2.3. Dünyadaki yer altı ve yüzey sularındaki arsenik kirliliği durumu (Devam)

Ülke	Bölge	µg As/L (max.)
Finlandiya	Finnish Lapland	35
	Stromboli, Vulcano	130
	Vesuvius	92
	Tiber vadisi	52
	Emilia-Romagna	1300
	Lombardia	>400
	Veneto	480
	Toscana	14
	Lazio	52
	Ischia	460
Litvanya	-	33
Hollanda	Gouda	15
	Brabant	44
Norveç	-	19
Polanya	Sudetes Dağları	140
Romanya	-	176
Rusya	Doğu Caucasuss Dağ yamaçları	1500
	Trans-Baikal	700
Slovakya	Batı Slovakya	39
Slovenya	Radovljica	559
İspanya	Castellon-Valencia	14
Meksika	Durango	624
	Rio Verde nehir havzası	54
	San Antonio, Baja California	410
	Sonora	305
	Zimapan	1100
USA	Grass Dağı, Güney Dakota	117
	Sierra Nevada	1000
	Cook Inlet havzası	110
	Fairbanks Alaska	1370
	Illinois	266
	Michigan	220
	Minnesota, Iowa	145
	New Englad	408
	Oklahoma	232
	Rio Grande	264
	Güney Batı USA	1300
	Washington State	33000
	Willamette Havzası, Oregon	2150
	Wisconsin	12000
Bolivya	Antiplano	1000
Brezilya	Iron Quadrangle	250

Tablo 2.3. Dünyadaki yer altı ve yüzey sularındaki arsenik kirliliği durumu (Devam)

Ülke	Bölge	$\mu\text{g As/L (max.)}$
Şili	Antofagasta	870
	Rio Camarones	1252
	Rio Elqui	110
	Rio Loa	2000
Ekvator	Rio Tambo	5080
Elsalvador	Ilopango Gölü	770
Nikaragua	Sebaco-Matagalpa	1320
Peru	Aricota Gölü	500
Uruguay	Güney Batı Uruguay	58
Afrika	Okavango Deltası	117
Burnika Faso	Yatenga	1630
Kamerun	Ekondo Titi	2000
Etopya	Rift Vadisi	96
Gana	Obuasi	557
Nijerya	Ogun State	220
	Wari-Port Harcourt	780
Avustralya	Perth	800
	Kuzey Güney Batı Stuarts Point	337
Yeni Zelanda	Waikato Nehri	1320
	Waiotapu vadisi	260
	Wairu Ovası	50
Guam	Tumon Körfezi	1
Alaska (Iceland)	Alaska	48
USA	Hawaii	70

İçme ve yemek pişirmek için yeraltı suyu kullanıldığında doğal olarak ortaya çıkan arsenik, küresel boyutta veya dünya ölçeğinde bir felaket olarak karşımıza çıkmaktadır. Tarihteki en büyük arsenik zehirlenmesinin, 1998-1999 yılları arasında yaklaşık 27 milyon insan tarafından $>50 \mu\text{g/L As}$ içeren içme suyunu kullanmış olduğu, Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından duyurulmuştur (Smith *et al.*, 2000). Ayrıca Hindistan Batı Bengal’de 6 milyon insanda bu duruma ilave edilebilir. Bangladeş’de nüfusun %40 oluşturan 50 milyon insan, Batı Bengal’de yaklaşık 12 milyon insan arsenik içeren tehlikeli su kullanmaktadır. Fakirlikle boğuşan bu ülkelerde yaşayan insanların ayrıca arsenikten kaynaklanan hastalıklarla mücadele etmeleri zor görülmektedir. Altı kıtada 70’den fazla ülkede arsenikli kirli suların olduğu **Şekil 2.6’**da görülmektedir. Fakat mevcut eldeki bilgilerin dışında veri elde edilemeyen birçok yer bulunmaktadır (Ravenscroft *et al.*, 2009).

a) $>50 \mu\text{g (ppb) As}$ b) $>\mu\text{g (ppb) As}$ **Şekil 2.6.** Dünyada arsenik kirliliği olan bölgeler

Arsenik kirliliğine maruz kalan nüfus ve etkileri ise her bir kıta için aşağıda **Tablo 2.4(a)-(c)** 'de verilmiştir (Ravenscroft *et al.*, 2009). Afrika, Okyanusya ve Avustralya 'daki ülkelerdeki sularda arsenik konsantrasyonları konusunda yeterli derecede bilgi bulunmamaktadır.

Tablo 2.4(a). Avrupa ülkelerinde içme suyu ile As kirliliği ile ilişkili nüfus etkileri

Ülke	Coğrafi sınıf ⁽¹⁾	Derişim sınıfı ⁽²⁾	Etkilenen nüfus (milyon)		Sulamada kullanım	Klinik bulgular	Not
			>50 ppb	>10 ppb			
Belçika	A	A	0.0	-	-	Bilgi yok	-
Croatia	B	B	0.2	0.2	-	Deride değişim	-
Çekeslovakya	A	C	-	-	-	Bilgi yok	-
Danimarka	A	A	0.0	-	-	Bilgi yok	-
Finlandiya	C	A	-	-	-	Kanser şüphesi	-
Fransa	B	AB	0.02	0.2-	-	Rapor yok	-
Almanya	B	A	-	-	-	Rapor yok	-
Yunanistan	B	A	-	0.005	-	Rapor yok	-
Macaristan	C	B	0.5	>0.5	-	Kanser	-
İtalya	B	A	-	-	Evet	Bilgi yok	-
Litvanya	A	A	0.0	-	-	Bilgi yok	-
Hollanda	A	A	-	-	-	Rapor yok	-
Norveç	A	A	-	-	-	Rapor yok	-
Polanya	A	B	-	-	-	Kanser şüphesi	Tarihi durum
Romanya	B	AB	-	-	-	Deride değişim	-
Sırbistan	C	-	-	-	-	Bilgi yok	-
Slovakya	C	B	-	-	-	Bilgi yok	-
Slovenya	B	AB	-	-	-	Bilgi yok	-
İspanya	B	AB	-	-	-	Rapor yok	-
İsveç	B	A	-	-	-	Rapor yok	-
İngiltere	A	A	0.0	0.0	-	Rapor yok	-
Toplam	-	-	0.7	0.9	-	-	-

Tablo 2.4(b). Asya ülkelerinde içme suyu ile As kirliliği ile ilişkili nüfus etkileri

Ülke	Coğrafi sınıf ⁽¹⁾	Derişim sınıfı ⁽²⁾	Etkilenen nüfus (milyon)		Sulamada kullanım	Klinik bulgular	Not
			>50 ppb	>10 ppb			
Afganistan	B	A	?	0.5	Evet	Rapor yok	Tümü Ghazni 'de
Bangladeş	C	BC	27	50		Ölüm	-
Kamboçya	C	BC	0.5	0.6		Deride değişim	Nüfusun büyük kısmı maruz
Çin	C	B	5.6	14.7	Evet	Ölüm	Sun (2004)
Hindistan	C	B	11	30		Ölüm	Nickson <i>et al.</i> , (2007)
Endonezya	A	?	-	-		Bilgi yok	-
Iran	A	C	-	-	Evet	Deride değişim	-
Japonya	B	A	-	-		Rapor edilmedi	-
Kazakistan	B	B	0.0	0.0		Bilgi yok	-
Lao PDR	C	B	*	*	Evet	Bilgi yok	Çok fazla
Malezya	A	?	-	-		Bilgi yok	-
Mongolia	C	BC	-	0.1		Deride değişim	-
Myanmar	C	B	2.5	>2.5	Evet	Deride değişim	-
Nepal	C	B	0.55	2.5		Deride değişim	-
Pakistan	C	B	2	5		Deride değişim	Sadece Punjab
Rusya	B	C	-	-	-	Bilgi yok	Termal sular
Sri Lanka	A	?	-	-	-	Ölüm	-
S. Arabistan	A	A	-	-	-	Bilgi yok	Güney batı
Tayvan	C	BC	-	0.06	-	Ölüm	Sadece Tayvan
Tayland	B	A	0.015	>0.015	-	Deride değişim	-
Türkiye	A	C	-	-	-	Deride değişim	-
Vietnam	C	B	1.5	>1.5	-	Biomarker	-
Toplam	-	-	50.6	107.5	-	-	-

(1) A: Bölgesel etki (tek bir köy, kasaba vs.), B: Albölge (tek bir şehir, küçük havza veya kasaba grupları), C: Ülkedeki büyük bir yerleşim bölgesi (2) A: Su genellikle 10-50 µg/L As içerir, B: >50 µg/L As fakat nadiren >200 ppb As içerir, C: rutin olarak >50 µg/L As ve çoğunlukla >200 µg/L As içerir. (*) Şüpheli ve (-) bilgi elde edilemedi.

Tablo 2.4(c) Kuzey-Güney Amerika, Afrika, Avustralya ve Okyanusya ülkeleri içme suyu ile arsenik kirliliğine maruz kalan nüfus etkileri

Ülke	Coğrafi sınıf	Derişim sınıfı	Etkilenen nüfus (milyon)		Sulamada kullanım	Klinik bulgular	Not
			>50 ppb	>10 ppb			
Kanada	B	A	-	-	-	Ölüm	-
Küba	A	?	-	-	-	Bilgi yok	-
Meksika	C	B	0.4	2	Evet	Ölüm	Langunera bölgesi
USA	C	A	3	29.6	-	Kanser şüphesi	-
Toplam	-	-	3.4	31.6	-	-	-
Arjantin	C	C	2	2	Evet	Ölüm	-
Bolivya	C	-	0.025	>0.025	-	Deride değişim	-
Brezilya	A	-	-	-	-	Biomarker	-
Şili	B	C	0.5	>0.5	Evet	Ölüm	-
Kostarika	A	?	-	-	-	Bilgi yok	-
Ekvator	A	C	-	-	-	Bilgi yok	-
El Salvador	B	BC	0.3	>0.3	-	Bilgi yok	-
Guatemala	A	?	-	-	-	Bilgi yok	-
Honduras	A	?	-	-	-	Bilgi yok	-
Nikaragua	A	AB	-	0.001	-	Deride değişim	-
Peru	A	B	-	-	-	Bilgi yok	-
Uruguay	B	A	-	-	-	Bilgi yok	-
Toplam	-	-	2.8	2.8	-	-	-
Botswana	A	A	-	-	-	Rapor yok	-
Burkina Faso	B	?	-	-	-	Deride değişim	-
Kamerun	A	?	-	-	-	Bilgi yok	-
Etiyopya	A	A	-	-	-	Bilgi yok	-
Gana	C	B	-	1.5	-	Deride değişim	-
Nijerya	A	?	-	-	-	Bilgi yok	-
Toplam	-	-	0.0	1.5	-	-	-
Avustralya	A	A	-	-	-	Bilgi yok	-
Yeni Zelanda	B	AB	-	0.1	-	Sadece hayvanlarda	-
Toplam	-	-	0.0	0.1	-	-	-
Antartika	A	B	-	-	-	Bilgi yok	-
USA (Hawaii)	A	B	0.0	0.0	-	Bilgi yok	-
G. Toplam	-	-	57.5	144.4	-	-	-

Ayrıca göçler ve nüfus değişimleri nedeniyle arsenik kirliliğine maruz kalan nüfusu kesin olarak tahmin etmek mümkün olmamakla birlikte, tüm dünyada etkilenen nüfusun daha büyük bir sayıda olduğu düşünülmektedir. Fakat kesin olarak 50 milyon daha fazla insanın >50 µg As/L ve 140 milyondan daha fazla insanın da 10 µg As/L As içeren içme suyunu içtiğini söyleyebiliriz. Kamboçya, Laos ve Pakistan 'da yaklaşık 60 milyon insanın >50 µg/L As içeren suyu tükettiğini ve 10 µg As/L içeren su tüketen nüfusun çok daha fazla olduğu ifade edilebilir. Bu konu günümüzde

tartışmaya devam edilmekte olup, şu anda yaklaşık yaklaşık 150 milyon insanın >10 $\mu\text{g As/L}$ suları kullandığı tahmin edilmektedir.

Birçok Asya ülkesinde arseniğin sebep olduğu yeraltısu kirliliği büyük bir çevresel krize yol açmıştır. Özellikle Hindistanın Batı Bengal eyaleti, Nepal ve Bangladeş’de 35 milyondan daha fazla bir insan arsenik içeren içmesularından dolayı risk altında bulunmakta olup (Smith *et al.*, 2000; Ravenscroft *et al.*, 2009), bu durum **Tablo 2.5**’de verilmiştir. Sudan ortaya çıkan hastalıklar ile mücadele edilmemesi sonucu uzun bir yaşam bölgesi olan bu tropik bölgede krizin bir diğer nedenini oluşturmaktadır. Gastrolojik hastalıklar ve çocuk ölümleri gibi akut sağlık problemleri mikrobiyolojik olarak kirli yüzey sularını içmeden de ortaya çıkmaktadır. Yeraltı sularının ise mikrobiyolojik kirliliğe maruz kalmayacağı düşünülmektedir. Ganges - Brahmaputra nehir tabanının altındaki alüvyonal akiferlerin mineral şekilde arsenik içerdiği bilinmektedir. Son 25 yılda yaklaşık 4 milyon kuyuda 200 m’den daha düşük bir derinlikteki kuyulardan sığ bir akifer tabakasından yeraltı suyu temin edilmektedir (UNICEF, 1999). Bu kuyulardan temin edilen içme ve kullanma sularında arsenik bulunmaktadır (Rahman *et al.*, 2001).

Tablo 2.5. Arsenikten etkilenen ülkeler ve bu ülkelerdeki kişi sayısı

Ülke	Maruz kalan nüfus	
	>50 $\mu\text{g/L As}$	>10 $\mu\text{g/L As}$
• Bangladeş	27	50
• Hindistan	11	30
• Çin	5.6	15
• USA	3	30
• Myanmar	2.5	-
• Pakistan	2	5
• Arjantin	2	-
• Vietnam	1.5	-
• Nepal	0.55	2.5
• Kamboçya	0.5	0.6
• Macaristan	0.5	-
• Şili	0.5	-
• Meksika	0.4	2

Arsenik konusunda dünyanın önde gelen uzmanlarına göre, ABD’nin batı bölgelerinde yer altı ve yüzey sularındaki arsenik kirliliği 80-15.000 $\mu\text{g/L}$; Çin,

Tibet, Moğolistan, Hindistan, Bangladeş, Kamboçya, Taylan, Tayvan, Arjantin ve Meksika gibi ülkelerde 100-2000 µg/L düzeylerindedir. Bangladeş’de 57 milyon kişi Dünya Sağlık Örgütü’nün belirlediği 50 µg/L standart değerin çok üzerinde “arsenikli su” içmektedir. Macaristan, Romanya, Slovakya gibi Doğu Avrupa ülkelerinde de içme suyundaki arsenik düzeyi AB’nin kabul ettiği içme suyu standartların üzerindedir. Arjantin’de arsenik sorunu 100 yıldır bilinmekte olup, 1000 µg/L düzeyinde 2 milyon insan arsenikli su içmektedir. Nepal, Myanmar, Pakistan, Vietnam, Kamboçya, Çin Halk Cumhuriyeti’nin bazı bölgelerinde ve Endonezya’nın Sumatra Adası’nda sınır değerlerin çok üzerinde olan arsenikli sular içilmeye devam edilmektedir. Vietnam da bazı köylerde arsenik konsantrasyonu 1400 µg/L’nin üzerindedir.

Bugün Dünya’da birçok insan yüksek arsenik kirlenmesine maruz kalmaktadır. Güneybatı Tayvan, Güney Tayland, Moğolistan’ın iç kesimleri, Çin, Hindistan, Bangladeş ve Kuzey Meksika’nın da aralarında bulunduğu dünyanın birçok yerinde yüzeysel ve yeraltı sularında arsenik kirliliğinin olduğu bildirilmiştir. Ülkemizdeki durum, bu ülkelerdeki problemle kıyaslandığında çok küçük kalmaktadır.

2.4. Türkiye’de Sulardaki Arsenik Kirliliği

Birleşmiş Milletlerin 2006 tarihli insani Gelişme Raporu’nda, Türkiye, sulardaki arsenik konsantrasyonu yüksek olan ülkeler arasında yer almaktadır. Ülkemizde arsenik kirliliği ve bununla ilgili tartışmaların özellikle içme suyu içindeki arsenik konsantrasyonunun 50 µg/L’den 10 µg/L’ye indirildiği, çeşitli bölgelerdeki içme sularındaki arsenik konsantrasyonlarının 10 µg/L değerini aştığı için ortaya çıktığı görülmüştür. Bu mevzuat çıkarılırken yerel yönetimlere gerekli yatırımları yapmaları için süre verilmiştir.

Ülkemizde, 17.02.2005 tarihinde yayımlanarak yürürlüğe giren İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik ile 29.04.2005 tarihinde yayımlanarak revize edilen TS 266 – İnsani Tüketim Amaçlı Sular Standardında arsenik parametresi 50 µg/L’den, 10 µg/L değerine düşürülmüştür. Son günlerde ülkemiz için önem arz

eden bu değişikliğin gerektirdiği yatırımlar, arseniğin insan sağlığına etkisi ve güvenli su üretimine ilişkin olarak diğer ülkelerdeki uygulamalar konularında uluslararası bir organizasyonun düzenlenmesinin ve bu etkinliliğin kamuoyuna yansıtılmasının önemli bir sorumluluk ve kamu hizmeti olacağı düşünölmüştür. Konunun bilimsel ortamlarda tartişılması arsenik konusundaki bilgi kirliliğini önleme açısından da önem taşımaktadır. Bu kapsamda su konusundaki en güncel araştırma, deneyim ve uygulamaların paylaşılıp sunulduğu bir platform yaratmak amacıyla İzmir Büyükşehir Belediyesi ve Ege Üniversitesi işbirliği ile 21 – 23 Ocak 2009 tarihleri arasında İzmir’de “Uluslararası Güvenli Su Üretimi Kongresi” düzenlenmiştir. Dünyanın biręok ülkesinden kendi alanlarında öncü olan bilim insanı ile önemli kurum ve kuruluş temsilcileri “güvenli su üretimi” hakkında görüş ve ęalıřmalarını kongreye katılan 340 bilim insanı ve İzmir halkıyla paylaşmışlardır. Kongreye 4 ayrı kıtadan aralarında Japonya, ABD, İngiltere, Polonya, Almanya, İsveç, Güney Kore, Güney Afrika, şili, Arjantin, İspanya, ęek Cumhuriyeti, Bulgaristan, Ukrayna, KKTC, İtalya, Kosta Rika gibi 17 farklı ülkeden ęok sayıda bilim insanı katılarak 37 bildiri sunmak suretiyle katkıda bulunmuşlardır. Kongreye katılan bilim insanları konularında dünya ęapında arsenik kirliliği ve giderimi üzerine ęalıřmaları bulunan kişilerden oluşmaktadır. Bu bilim insanları dünyanın farklı bölgelerdeki sularda arsenik kirliliğinin araştırılması ve sulardan arsenik giderilmesi konusunda uluslararası projelerde ęalıřarak bu konuda küresel ęözömler üretmiş kişilerdir. Kongre nedeniyle İzmir’e gelen uzmanlar, İzmir’de arsenik arıtımı konusunda Belediye ve üniversitelerin işbirliği ile geręekleřtirilen bu kongreye büyük ilgi göstermiştir. Teknik anlamda yapılan ęalıřmaların doğru ve yapılması gereken ęalıřmalar olduğunu vurgulayarak İzmir Büyükşehir Belediyesi’nin İzmir’de yaşanan problemi görmezden gelmeyip derhal ęözüm üretmeye kalkışmasını ve bu konuda yatırım yapmasını takdir etmişlerdir. Kendilerinin her türlü desteği verebileceklerini de ayrıca ifade etmişlerdir. Kongrenin Belediye, üniversiteler, diğer kamu kuruluşları ve meslek odaları arasında bu türden bilimsel ve teknik işbirliklerin sürdürölmesinde de önemli olacağı da ayrıca vurgulanmıştır. İzmir Su (İZSU) Genel Müdürü Dr. Ahmet H.Alpaslan, aşağıdaki maddeleri göz önünde bulundurarak;

- Doğal su kaynakları insani gelişim için temel elementtir. Fakat Türkiye ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO)’nun standart değeri olan 10 µg/L’yi aşan

yüksek konsantrasyonlarda jeojenik arsenik içermeleri, Türkiye’de şehirlerde ve bunun yanında kırsal bölgelerde su teminini etkilemektedir.

- İçme ve sulama suyu temel kaynağı olan yeraltı sularında arsenik varlığı, 21. yüzyılın temel çevresel sağlık riskidir.

Uluslararası Güvenli Su Üretimi Kongresi İzmir-Türkiye’nin organizatörleri, uluslararası bilimsel komite üyeleri (ve katılımcıları) oybirliği ile aşağıdaki maddelere karar vermiştir:

- Su kaynaklarında arsenik varlığının, kaynağının ve mobilizasyonunun araştırılması gerekmektedir.
- Arsenik içme ve sulama amaçlı kullanılan sularda analiz edilmesi zorunlu bir parametre olarak listelenmelidir.
- İnsani tüketim için kullanılan su kaynaklarında arsenik varlığı ve olumsuz sağlık etkileri hakkında, bilim camiasında olduğu kadar halk, su ve halk sağlığı ve gıda ve tarım otoriteleri arasında farkındalık yaratılması gereklidir.
- Yüksek arsenik konsantrasyonları içeren su kaynaklarının arıtımı ve/veya halka su sağlayacak alternatif su kaynakları için uygun teknolojilerin tanımlanması ve teşvik edilmesi ve ayrıca bu gibi proseslerden kaynaklanan atıkların güvenli bertarafı için yol gösterilmesi gereklidir.

Türkiye’de çevrede arsenik ve ilgili elementlerin interdisipliner ve multidisipliner bir yaklaşımla araştırılması için uluslararası işbirliğinin teşvik edilmesi ve başlatılması önerilmektedir. Bu; coğrafi bilimleri, hidrojeolojiyi, hidrokimyayı, kimya mühendisliğini, tarımı, gıda ve beslenmeyi, toksikolojiyi, epidemiyolojiyi, halk sağlığını ve tıbbi bilimleri gerektirmektedir.

Dolayısıyla su kaynaklarının yönetimi ve tahsisi, tarımda ve sanayide su yönetimi, içme suyunun tüketiciye sağlıklı olarak ulaştırılması ve atık suların uzaklaştırılması dahil bir su kanunu mutlaka çıkarılması gerektiği ifade edilmiştir. Su kanunu ile çok başlılığa son verilmesi, yetki ve sorumluluklar net olarak belli olması gerektiği vurgulanmıştır. Bu nedenle küresel su arıtma pazarı, arsenik değerlerini

Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) izin verdiği önceki değer olan 50µg/L'den 10 µg/L'nin altına düşürmede teknolojik çözümler üretmek için çalışmaktadır. Avrupa ve Kuzey Amerika dışında 15 ülke yeni standardın uygulanması için tarih belirlemiştir.

Ülkemizin bazı bölgelerinde yapılan ölçümlere göre içme suyu kaynaklarında arsenik konsantrasyonu oldukça yüksek bulunmuştur (**Tablo 2.6**) (Çöl, et al., 2004).

Tablo 2.6. Çeşitli Bölgelerde İçme Suyu Kaynaklarındaki As Konsantrasyonu

Yerleşim Bölgesi	Arsenik konsantrasyonu (µg/L)
Hisarcık-Kütahya çeşme ve kuyu suyu	380
Hisarcık-Kütahya yüzeysel su	50-510
İğdeköy-Emet-Kütahya yüzeysel ve yeraltı suyu	10-77
Hisarcık-Kütahya yeraltı suyu	0.10-20
Bigadiç-Balıkesir yeraltı suyu	30-900
Eşme-Uşak yeraltı suyu	50

İzmir Büyükşehir Belediyesi mücavir alanında 2008 yılında çeşitli kuyularda yapılan arsenik ölçümlerinde arsenik konsantrasyonu, Göksu'da 59 µg/L, Sarıkız'da 32 µg/L, Menemen'de 10 µg/L ve Halkapınar'da ise 13 µg/L ölçülmüştür. İnsan sağlığını korumak için bu kadar yüksek arsenik içeren içme sularının seyreltildikten veya arıtıldıktan sonra şebeke sistemlerine verilmesi gerektiği vurgulanmıştır. Ham içme suyu kaynaklarında bulunması muhtemel arsenik kirliliğinin gideriminin zor olmadığı, ancak bu tür tesislerin sürekli olarak işletilmesi gerekliliği ifade edilmiştir. Ayrıca mevcut yerel yönetimlerin çoğunun içme suyu arıtma tesisleri bulunmamakta olup, mali ve teknik kapasitesi yetersiz olan belediyelerin bu tür tesisleri işletmelerinin mümkün olmadığı belirtilmiştir. İzmir Büyükşehir Belediyesi'nin yapımına başladığı Göksu ve Sarıkız arsenik arıtma tesisi, günlük 259 bin m³ kapasitesiyle alanında dünyadaki en büyük tesisi olacağı belirtilmektedir (Nemakimya, 2009, E-belediye, 2009). Halen Türkmenistan'ın başkenti Aşkabat'da bulunan dünyanın en büyük kapasiteli arsenik arıtması, günde 200 bin m³ su arıtmaktadır. Büyük Kanal Projesi ile Türkiye'nin en büyük çevre yatırımlarından birine imza atan İzmir Büyükşehir Belediyesi, küresel ısınma ve kuraklığa bağlı

olarak gündeme gelen arsenik arıtma tesisleri ile dünyanın en büyük yatırımlarından birini gerçekleştirdiği ifade edilmiştir. Yeraltı sularında görülen kimyasal değişimlerle birlikte yükselen sudaki arsenik oranını standartların altına çekmek için hızla harekete geçen İzmir Büyükşehir Belediyesi, 15 milyon € (Euro)'luk yatırımla Menemen, Halkapınar, Göksu ve Sarıkız kuyularına arsenik arıtma tesisi kurmaya başlamış olup, bu tesislerin kısa sürede devreye alacağı bildirilmiştir (Nemakimya, 2009). Arıtma projesini üstlenen Culligan Italiana S.P.A.-Nema Kimya Dış Ticaret Ortak Girişimi yetkililerinden alınan bilgiye göre, Manisa'da Göksu ve Sarıkız kuyularından gelen günlük $259 \times 10^3 \text{ m}^3$ suyu arıtacak arsenik arıtma tesisi, bu alanda dünyanın en büyük arıtma tesisi unvanına sahip olacaktır. Türkiye'de ise sadece Uşak-Eşme ve Manisa'da arsenik arıtma tesisi yer almaktadır. Saniyede 800 litre, (günde 69.120 m^3) arsenik arıtımı yapılan Manisa tesisleri, Türkiye'nin şu ana kadar çalışan en büyük arsenik arıtma tesisi olarak bilinmektedir (Nemakimya, 2009).

23 Ocak 2009 Cuma - "Uluslararası Güvenli Su Üretimi Kongresi " için farklı ülkelerden İzmir e gelen bilim insanları, dünyanın çeşitli bölgelerindeki "yüksek arsenik değerlerine " ilişkin örnekler verirken, sorunun üstüne gidip kısa sürede çözen İzmir örneğini başarılı bulduklarını açıklamışlardır. İzmir de ilk kez 2007 yazında görülmeye başlayan, İzmir Büyükşehir Belediyesi nin kısa sürede aldığı önlemler ve kurduğu arıtma tesisleriyle standart değerlere çekilen arseniğin, pek çok ülkede en sık karşılaşılan problemler arasında yer aldığı bildirildi. İzmir Büyükşehir Belediyesi, İZSU Genel Müdürlüğü ve Ege Üniversitesi işbirliği ile gerçekleştirilen "Uluslararası Güvenli Su Üretimi Kongresi ", dünyada arsenik sorunu ile ilgili çarpıcı bilgileri de ortaya koymuştur (UGSÜK, 2009; Turizm rehberliği, 2009; İZSU 2009).

Prosun Bhattacharya (Royal Teknoloji Enstitüsü - İsveç) tarafından Uluslararası Güvenli Su Üretimi Kongresi İzmir-Türkiye'nin organizatörlüğünde düzenlenen bilimsel toplantıda ifade edildiğine göre; özellikle madencilik alanı olan Kuzey İsveç'de maden tortullarından oluşan arsenik problemi uzun zamandır olduğunu belirtmiştir. Son zamanlarda yeraltı sularında ve kayalarda arsenik tespit edilmiş olduğunu ifade etmiştir. Stockholm bölgesinde arsenik değerleri $82 \mu\text{g/L}$ civarında olduğu ve evlerde filtrasyon sistemi kurulmaya çalışıldığını

söylemiştir. İsveç Uluslararası Gelişim Birliği Sürdürülebilir Arsenik Azaltım Projesi kapsamında, Bangladeş 'de çalıştığını belirtmiş ve 1990 yılından beri Bangladeş de arsenik sorunu yoğun bir şekilde devam ettiğini ifade etmiştir. İzmir'in 10-15 katı, neredeyse 50-900 $\mu\text{g/L}$ arasında sularda çok yüksek arsenik bulunduğunu belirtmiştir. Vatandaşların kurulan filtrasyon sistemini kullanmadığı ve bu suyu içmeye devam ettiklerini söylemiştir. İzmir de sunumlardan arsenik giderimi ile ilgili ne tür mekanizmaların işlediği konusunda bilgi sahibi olduğunu ifade etmiştir. Arseniğin nereden geldiğini, nereden kaynaklandığını fark etmek için çalışmalar yapılması gerektiğini, İzmir'de bu konuda da çalışmalar yapıldığını gördüğünü söylemiştir. Diğer bir bilim insanı olan Paul Sylvester (Solmetex firması-ABD) tarafından ifade edildiğine göre ise; ABD'nin özellikle Kuzey Doğu ve Güney Doğu kısmında Arizona, Boston, Kaliforniya, Teksas, Nevada ve New Hampshire bölgelerinde jeolojik nedenlerden dolayı arsenik sorunu olduğu belirtilmiştir. Arsenik değerleri 400 – 500 $\mu\text{g/L}$ kadar ulaşmakta ve İzmir'deki değerlerin çok üstünde olduğunu söylemiştir. Çok masraflı bir iş olduğu için bazı eyaletlere AB'nin belirlediği sınır değer olan 10 $\mu\text{g/L}$ ulaşmak için 5-6 yıl süre verilmiş ve ABD'nin Güney Batı bölgesinde arıtma tesislerinin kurulmuş olduğunu ifade etmiştir. İzmir'de kurulan arsenik arıtma tesislerin yakında tam kapasite çalışacağını öğrendiğini ve ilginç bir çalışma olduğunu belirtmiştir. Arıtma tesislerinde çöktürme yöntemiyle arsenik giderileceğini ve farklı bölgelere göre farklı arıtma yöntemleri gerektiğini vurgulamıştır. Diğer bir araştırmacı Dr. Kazuharu Yoshizuka (Kitakyushu Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü-Japonya), jeotermal sularda Japonya'da İzmir'in 10 katı kadar arsenik oranı söz konusu olduğunu söylemiştir. Jeotermal sulardan arsenik giderimini iyon değişimi metodu ile yapmaya çalıştıklarını ifade etmiştir. Japonya'da 200 bin civarında insanın AB 'nin belirlediği sınır değerlerin 10 $\mu\text{g/L}$ üzerindeki arsenikli su kullandığını belirtmiştir. Bu kongreye katılan bilim insanlarından Dr. Marta Litter (General San Martin Üniversitesi-Arjantin), Türkiye'deki değerler çok önemli ve yüksek gibi görünse de, aslında çok düşük olduğunu ifade etmiştir. Bu değerlerin Arjantin'deki değerler ile kıyas kabul etmeyeceğini belirtmiştir. Arjantin de farklı bölgelerde arsenik değerleri, sezona ve mevsime göre çok büyük farklılıklar gösterdiği ve bazı yerlerde 1000 $\mu\text{g/L}$ 'yi aştığını söylemiştir. İzmir olarak konunun

ve sorunun çok iyi farkında ve bilincinde olduğunu ve İzmir Büyükşehir Belediyesinin çalışmalarını çok başarılı gördüğünü belirtmiştir.

Ankara Büyükşehir Belediyesince yapılan yazılı açıklamada, "Kızılırmak suyundaki arsenik miktarının hiçbir zaman tehlike arz edecek durumda olmadığı" bildirilmiştir (Anadolu Ajansı(AA), 2008; Hürriyet Gazetesi, 2008, NTV, 2008). OrtaDoğu Teknik Üniversitesi (ODTÜ) Rektörü Prof. Dr. Ural Akbulut tarafından çeşitli televizyon kanallarında Kızılırmak suyuna ait raporların eski olduğu, o raporda arseniğin ölçülemeyecek kadar küçük çıktığı (yani 0) ancak yeni yapılan ölçümlerde Kızılırmak ham suyunun arsenik miktarının 10 µg/L 'nin üzerinde çıktığı ifade edilmiştir. Bu açıklamada, ODTÜ'nün raporunun, Kimya Mühendisleri Odası 'nın internet sitesinde yayımlandıktan sonra alındığı belirtilmiş ve Kimya Mühendisleri Odası'nın Kızılırmak suyu konusunda ilk günden bu yana Ankara Büyükşehir Belediyesi aleyhinde bir tutum izlediği ileri sürülmüştür. Arseniğin tüm su kaynaklarında mevsimlere ve yağış rejimine bağlı olarak değişkenlik gösterebilen bir madde olduğu ifade edilen açıklamada, zaman zaman Çamlıdere ve Kurtboğazi ham sularında da arseniğe rastlandığı belirtilmiştir. Kesikköprü Baraj suyundan 4 Aralık 2007 tarihinde Ankara Su Kanalizasyon İdaresi (ASKİ) tarafından alınan numunede de arsenik oranının 8 µg/L olarak ölçüldüğüne işaret edilmiş olup, yönetmeliklerin izin verdiği değerin ise 10 µg/L olduğu vurgulanmıştır. İvedik içme suyu arıtma tesisleri 'nde havalandırma ve alüminyum sülfat ile çöktürme metotları sayesinde %92 oranında arsenik giderimi sağlandığı belirtilmiştir. Ayrıca arıtma tesisinde bulunan, ancak ihtiyaç olmadığı için kullanılmayan kireçle yumuşatma metoduyla da %95 'in üzerinde arsenik giderim verimi sağlandığı açıklanmıştır. Ankara'nın şebeke suyundaki arsenik miktarı 1 µg/L 'nin altında olduğu belirtilmiştir. Diğer yandan, Kesikköprü Barajı'ndan numune alarak analiz yapan kurumların raporlarında da arsenik sonuçları numunenin alındığı tarihe bağlı olarak değişiklik gösterdiği ifade edilmiş olup, ancak bunun hiçbir zaman bir tehlike arz edecek durumda olmadığı saptanmıştır. Sayın ODTÜ Rektörü Ural Akbulut'un açıklamasında yer aldığı gibi mevcut arsenik miktarı arıtma tesisinde kolaylıkla arıtılarak şehre 1 µg/L altında değerlerde içilebilir nitelikte verilmekte olduğu ve Ankara'nın şebeke suyunda hiçbir problem bulunmadığı ifade edilmiştir.

2.5. Arsenik Kirliliğinin Toksisitesi ve Sağlık Üzerine Etkileri

Arsenik, ilkçağlardan bu yana zehir olarak bilinmektedir. Bilinen en eski zehir olan arsenik, günümüzde milyonlarca insanın yaşamını tehdit eden dünyanın en büyük tehlikelerinden biri olduğu düşünülmektedir. Meharg (2005)'in *Venomous Earth (Yeryüzündeki Zehirleri)* adlı yazmış olduğu kitapta, arseniğin duvar kağıdı olarak, tıpta ve öldürme amaçlı kullanımını oldukça iyi bir şekilde açıkladığını görmekteyiz. Kırıl zehiri olarak da bilinen arsenik binlerce yıl önce Uzak Doğuda milattan önce yaklaşık 3000 yıllarda bronzu sertleştirmek için kullanıldığı bilinmekte, ayrıca Yunanlılar, Romalılar ve Mısırlılar tarafından oldukça değerli bir boya olarak kullanılıyordu. Milattan önce ellinci yılda Hippocrates arsenik bileşiklerini ülser tedavi edici olarak önermiştir. Milattan sonra birinci ve ikinci yüzyıllarda Pontus kralları Nero ve Mithridates düşmanlarının öldürmek için arseniği kullandılar. Arseniğin geçmişte bu şekilde kullanılması oldukça korkunç bir olay olup, arseniğin insan için ne derece toksik ve tehlikeli bir element olduğunu ortaya koymaktadır.

Arsenik son günlerde gündemi oldukça fazla işgal eden bir element oluverdi. Aslını sorarsanız arsenik her dönemde kendinden bahsettirmiştir. Napolyon'un ölümünde de bu sinsi elementimiz sorumlu tutulmuştur. Her zaman kötü yüzüyle dikkat çekmemiş; penisilinin keşfine kadar frengi gibi hastalıklara neden olan etkenlerle savaşmak için ilaçlamada arsenik kullanılmıştır. Doğal olarak toprağın yapısında bulunmasına rağmen; yeraltı suları, denizler, göller ve nehirlerde de arsenik ve bileşikleri bulunmaktadır. Özellikle suyun ısının arttığı yerlerde arsenik oranı artmaktadır. Arsenik pek çok pestisitinin yapısında bulunmaktadır. Bugün bizi bitkiler tarafından kökleri yardımı ile alınmasının yanı sıra, yeraltı suları ve nehirleri ile kayalardan ve topraklardan doğal olarak ortaya çıkan arseniğin çevre ve insan sağlığı üzerindeki artan ve yaygınlaşan etkileri ilgilendirmektedir. Arseniğin insan vücudundaki etkileri dört bin yılın üzerinden beri bilinmektedir. Arseniğin zararları fazlasıyla bilinmektedir ama ayrıca ilaç tedavisi de vardır. Hipokrat, arsenik tuzlarını birçok kanser içeren hastalıklarda, ülser, romatizma, tüberküloz ve cinsel yolla bulaşan hastalıklarda kullanmışlardır. Arsenik tuzları ve kuvvet verici ilaçları,

Fowler, De Valagin ve Donovan gibi solüsyonları 1700'lerde hastalıkları tedavi etmek için, devamında da 20. yüzyılda kullanmışlardır. Hatta bugün, arsenik kan kanseri ve kolon kanseri müdavileri için de bir kullanımdır. Şiddetli maruz kalma sonucunda da hızla teşhis edilebilir belirtileri; mide ve akciğerde acı hissi, kusma ve kanlı ishaldir. Kronik (devamlı) etkileri hızlıca belli olmaz ama çoğunlukla sinsi bir hastalıktır. Uzun süre maruz kalmada erken etki göstermeyebilir. Kronik seviyenin etkileri; yaş, cinsiyet, ağırlık ve diğer faktörler arasında belirtilir. Beş veya daha sonraki yıllarda kişinin cildinde kararma el ve ayaklarında koyu benekler görülebilir. 10 yıldan sonra düşük seviyelerde maruz kalma devam ettiğinde, arsenik iç hastalıklar gösterebilir, diyabet gibi veya nörolojik sistemin hücresel yapısına zarar verebilir, karaciğer, böbrek veya idrar torbası ve diğer organları tahrip edebilir veya kanser olabilir.

İnorganik arsenik bileşikleri oral yolla 60 mg üzeri vücuda alındığında insanlar için sonuç ölümdür. Arsenit, arsenata göre 60 kez daha toksik özellikte olup, inorganik arsenik bileşikleri de organik bileşiklerine göre 100 kez daha toksiktir. Uluslararası Kansere Araştırmaları Ajansı (IARC) tarafından arsenik 1. grup kanser yapıcı bileşikler arasındadır. Arseniğin kronik olarak artışı kromozom ve genler üzerinde negatif değişimlere neden olmaktadır. Doğal olarak yeryüzünde ve yiyeceklerde bulunan arsenatlar şeklindeki organik arsenik bileşikleri çok zehirli değildir. Vücut tarafından böbreklerde kolaylıkla giderilirler (Sistempark, 2009).

Arsenik, bakır ve kurşun alaşımlarının sertleştirilmesi, boya pigment uygulamaları, cam, tekstil ve çeşitli sanayi dallarında kullanılmaktadır. USEPA arseniği birinci derecede kanserojen maddeler grubuna sokmuş ve sularda müsaade edilen miktarı 5 µg/L 'in altına indirmiştir. Zeolit arsenik iyonları içeren suyla temas ettirildiğinde, sudaki arsenik zeolit tarafından tutulur. Sudaki arsenik suyla yıkanamayacak bir biçimde tutulduğundan arsenik sulu atık fazı katı atığa dönüştürülmektedir. Arsenik, bakır ve kurşun alaşımlarının sertleştirilmesi, boya pigment uygulamaları, cam, tekstil ve çeşitli sanayi dallarında kullanılmaktadır.

Arsenik trioksitler gibi, inorganik arsenik bileşikleri endüstriyel olarak özellikle insektisit olarak kullanılırlar ve toprağı, dolayısıyla yiyecek maddelerini kirleterek esas problemi teşkil ederler. Bunlar vücutta, saçta, ciltte, tırnaklarda ve iç

organlarda birikirler. Ortalama olarak insan vücudunda 10-20 mg'ın üzerindeki oranlarda bulunan arsenik problem yaratır. Böbrek fonksiyonlarındaki azalma da arsenik birikimini arttırır. Arsenik absorpsiyonu en fazla % 5 gibi düşük oranlarda gerçekleşir ve büyük kısmı dışkı ve idrar yoluyla vücuttan atılır. Tavsiye edilen güvenlik limiti yetişkinlerde 15 µg/kg (vücut ağırlığı/hafta)'dır. Çözünebilen inorganik arsenik bileşikler kuvvetli zehir olduklarından yüksek dozlarda emilimi, sindirim sistemi belirtileri, kardiyovasküler ve sinir sistemi fonksiyonlarında bozukluklara ve sonuçta ölüme sebebiyet vermektedir. İçme suyundaki arseniğin (≤ 50 µg/L) uzun süreli etkileşimi sonucunda deri, akciğer ve böbrek kanserine yakalanma riski çok yüksek olup aynı zamanda deri görüntüsünün değişimi görülmektedir. Mesleki arsenik alınımları büyük oranda solunum yoluyla olup genelde akciğer kanseri ile sonuçlanmaktadır. Besin maddelerinden alınan günlük toplam arsenik, çoğunlukla 20 ile 300 µg/gün'dür. Besinlerin içindeki arseniğin yaklaşık % 25'i inorganik olup, bu durum besinin emilim şekline yüksek oranla bağlıdır. Arseniğin akciğerlere etkisi sigara içenlerde yaklaşık 10 µg/gün iken, sigara kullanmayanlarda 1 µg/gün'dür. İçme suyunda arsenik uzun sürede deri, akciğer, karaciğer, mesane ve böbrek kanseri ile deride pigmentasyon değişimleri ve kalınlaşma (hiperkeratosis), kas zayıflığı, iştah kaybı ve nörolojik bozukluklara neden olur. İçme sularındaki yüksek arsenik konsantrasyonu nedeni ile yalnız Bangladeş'te yılda 200.000 üzeri insanın kanserden ölebileceği bildirilmektedir. Akut zehirlenme durumunda kusma, mide bulantısı, karın ağrısı ve kanlı ishal görülür. Arsenik birçok kanser çeşidine neden olmaktadır. Bunlar mesane, akciğer, cilt, böbrek, gırtlak, karaciğer ve prostat kanserleri olarak sıralanabilir. Bunun dışında arsenik insan vücudunda kanser yapmayan zararlı etkilere de neden olmaktadır. Arsenit değerlerinin yüksek olduğu sularla deri teması sonucu da deri lezyonları görülmüştür.

Arsenik zehirlenmesi sağlık açısından oldukça önemlidir. İnsanda arsenik zehirlenmesi As_2O_3 (arsenik anhidrit), bakır asetoarsenit, kalsiyum veya kurşun arsenat gibi arsenik bileşikler ile hazırlanmış böcek ilaçlarının ağız veya tenefüs yoluyla alınmasıyla meydana gelir. Kokusuz ve renksiz olan arsenik gastrointestinal sistem, solunum ve parenteral yollarla absorbe olur. İnorganik arseniğin gastrointestinal absorpsiyon hızı; organik arsenikten daha yüksektir. En fazla

absorbsiyon incebağırsaktan olmaktadır. Sütteki kazein absorpsiyonunu azaltır. Solunum yoluyla alınan arseniğin %80 'i sistemik absorpsiyonla sonuçlanır. Arseniğin cilt tarafından sistematik absorpsiyonu çok fazla değildir. Akut alımlarda en fazla dağılım karaciğer ve böbreklerde olur, daha sonra da beyindedir.

Arseniğin zehirli etkisi, vücutta bazı enzimlerle birleşerek hücre metabolizmasını bozucu etkide bulunur. Arseniğin sülfüre karşı özel bir ilgisinin olması, vücutta zehirli olmasının ana etkenidir. Arsenik, bazı enzimlerin protein kısmındaki serbest tiyol(-SH) gruplarına bağlanarak bu enzimleri inhibe ederler yani çalışmaz hale getirirler. Bunun için zehirlenmelerde bunun önüne geçilmesi gerekir. Tiyol grupları ile arsenik bağlanmasından daha kuvvetli bağ oluşturabilen DMSA denilen 2,3-dimerkaprosüksinik asit (Dimercaprol) verilir. Arseniğe bağlanır ve enzimi serbest hale getiren DMSA vücuttan idrar yoluyla atılır. DMSA'nın toksik olmaması suda ve lipidlerde iyi çözünüyor olması ilaç olarak kullanılmasında oldukça fayda sağlamaktadır (Öz, 2009).

Akut zehirlenmenin başlıca belirtileri; mide bulantısı, kusma, ağız ve boğazda yanma ve şiddetli karın ağrılarıdır. Bunu takiben dolaşım bozukluğu ve kalp yetersizliği başlar ve birkaç saat içerisinde ölümle neticelenebilir. Kronik zehirlenme ise yavaş yavaş güçten düşme, boşaltım bozukluğu, deride tümör, şuur bozukluğu, sinir sistemi bozukluğu, kansızlık, tırnaklarda tipik çizgilerin meydana gelmesiyle belli olmaktadır. Akut zehirlenme bir kerede yüksek dozda arsenik alınması sonucu oluşur. Kronik zehirlenme ise küçük dozlarda ard arda almaktan kaynaklanmaktadır. Akut zehirlenmede ilk iş mideyi yıkamak ve dimercoprol ilacı almaktır. Eğer akut (şiddetli) arsenikli zehirlenmeden şüphelenilirse, hızlı bir şekilde tıbbi müdahale edilmelidir. Her ne kadar birçok tedavi yöntemi mevcut olsa da vücut fonksiyonlarının stabilizasyonu için gereklidir. Sıkça hastanın midesi temizlenmeli, sindirim bölgesi toksik maddelerden arındırılmalıdır. Ayrıca böbrek ve nörolojik faaliyetleri gözlenmeli ve desteklenmelidir. Dimercoprol gibi ilaçların hemodiyaliz, kelasyon tedavisinde başarılı bir şekilde kullanıldığı bazı örneklerde görülür. Kronik olarak maruz kalmış kişiye yapılabilecek birinci ve büyük olasılıkla en önemli adım, suyun kaynaklarını araştırmaktır. Böylelikle içme ve mutfak suyundan arseniği çıkarmak mümkündür. Yeraltı sularının sağlandığı kuyulardan elde edilen içme ve kullanma sularında bulunan arsenik aniden ölümlere neden olmamaktadır. Fakat,

tarihteki tüm arsenik zehirlenmesi ile ölenlerden çok daha fazla insanın, son 20-30 yıl içerisinde olduğu görülmektedir (Ravenscroft *et al.*, 2009). İnsanların kullandıkları yiyecek ve sular ile düşük konsantrasyonlu uzun dönemli maruz kaldıkları arseniğin sağlık üzerine etkileri oldukça fazla olup, tüm bu sağlık etkilerini kapsayan ‘‘arsenicosis’’ terimi kullanılmaktadır. Arseniğin etkileri kümülatif (katlanmış) bir şekilde etkiye maruz kaldığı için en fazla yaşam şekline bağlı olarak kadınlardan çok erkeklerde ve yetişkinlerde görülmektedir. Arseniğe maruz kalan kişilerde zamanla arsenikle ilgili yukarıda ifade ettiğimiz arsenik zehirlenmesine dair belirtiler (semptomlar) görülecektir. Arsenik toksik, sağlık açısından zararlı, kanser yapıcı bir maddedir. Özellikle inorganik arsenik bileşikleri organoarsenik bileşiklerine göre çok toksiktir. Arsenit arsenata göre 30 ila 40 kat daha toksittir. Farklı arsenik türlerinin toksisitesi; arsenite > arsenate > mono-metilarsenat (MMA) > dimetilarsinat şeklinde değişmektedir.

Araştırmalar, arsenit ve arsenat ’ın insan vücudundaki birçok organı etkileyebileceğini göstermiştir. Yetişkin bireyler için öldürücü doz 1- 4 mg As/kg vücut ağırlığı şeklindedir. Uzun süreli içme suyu olarak arsenik alındığında pikmentasyon değişikliği, deri kalınlaşması, nörolojik bozukluk, adale zayıflığı, iştahsızlık ve bulantı yanında deri, akciğer, mesane ve böbrek kanserine sebep olmaktadır. Havada bulunan arseniğin konsantrasyonu genellikle sadece birkaç $\mu\text{g}/\text{m}^3$ mertebesinde. ABD’de ortalama tahmini değer ise 0.006 $\mu\text{g As/L}$ ’dir. Gıdalar da önemli arsenik kaynaklarıdır. Kanada’da yapılan bir araştırmaya göre birçok gıdanın (balık, meyveler ve sebzeler hariç olmak üzere) arsenik içeriği esas olarak inorganik arsenik türleridir (tipik olarak % 65-75). Bazı gıda türleri daha fazla arsenik konsantrasyonu içermesine rağmen, yemek yeme alışkanlıklarındaki önemli bir değişiklik vücuda alınan inorganik arsenik miktarını etkilemektedir. Örneğin, denizden çıkan yengeç, ıstakoz ve karides yaklaşık olarak 10- 40 mg As/kg içerirken, sığır eti ve tatlı su balıklarında bu değer 1 mg As/kg ’ın altındadır. Arseniğe maruz kalmanın en önemli kaynağı ise içme suyudur. Sularda en yüksek arsenik konsantrasyonları, özellikle jeokimyasal koşulların arseniğin çözünmesine yardımcı olduğu yeraltı sularında bulunmaktadır.

2.6. İçme Suyundaki Arseniğin Standart Değeri

WHO'nun tavsiyesine göre içme suyunda arsenik için sınır değeri 10 µg/L'den fazla olmamalıdır (WHO, 1999). Birçok ülke hala WHO'nun daha önceki 50 µg/L sınır değerini uygulamaktadır. Çeşitli ülkelerde içme suyunda bulunmasına izin verilen maksimum arsenik konsantrasyonu değerleri **Tablo 2.7**'de verilmiştir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) 1958 yılında 0.2 mg/L arsenik konsantrasyonunu kabul edilebilir bir limit olarak saptamıştır. 1963 yılında bu limit değeri 50 µg/L'ye düşürülmüştür.

Tablo 2.7. Çeşitli ülkelerde içme suyunda As ile ilgili izin verilen sınır değerleri

Ülkeler	Maksimum izin verilen konsantrasyon (µg/L)
• Arjantin	50
• Bangladeş	50
• Çin	50
• Şili	50
• Hindistan	10
• Meksika	50
• Nepal	50
• Yeni Zelanda	10
• Tayvan	10
• Amerika Birleşik Devletleri (USA)	10
• Vietnam	10
• Avrupa Birliği Ülkeleri (EU)	10
• Türkiye	10
• Dünya Sağlık Örgütü (WHO)	10

Amerika Birleşik Devletleri Kamu Sağlığı Teşkilatı 1962 yılında kamuya su temin eden şebekelerde maksimum 10 µg/L arsenik konsantrasyonu olmasını önermiş ve maksimum izin verilebilecek arsenik konsantrasyonunun ise 50 µg/L olması gerektiği saptamıştır. Arseniğin kanserojen ve uzun süreli sağlık etkileri üzerine çalışmalar devam etmiş ve 50 µg/L olan maksimum kirlenme seviyesinin yeniden değerlendirmesini teşvik etmiştir. WHO 1993 yılında tavsiye edilen arsenik konsantrasyonunun 10 µg/L'ye düşürmüştür, USEPA ise 2002 yılında yeniden gözden

geçirilmiş olan, yeni maksimum kirlenme seviyesini 10 µg/L olarak bildirmiştir. Ülkemizde ise daha önce 50 µg/L olarak uygulanan standart, 2005 yılından beri, 10 µg/L olarak uygulanmaktadır. Bugün ülkemizde oluşan arsenik kargaşasının arkasında, standardın, 50'den 10'a indirilmesinin rolü büyüktür. Çünkü, arseniğin yüksek olduğu yerleşim yerlerinde arsenik konsantrasyonu 10-50 µg/L arasında değişmekte ve standardın 50 µg/L 'ye düşürülmesi ile doğal olarak bu yerlerde arsenik standardın üzerinde kalmışlardır.

USA Halk Sağlığı Servisi 1942 'de arsenik standardını 50 µg/L olarak belirtmiş ve 1962 yılına kadar bu değerin 10 µg/L olmasını amaçlamıştır. WHO 1993'de Tayvan'daki salgın hastalıklara dayanan verileri göz önüne alarak içme su yönetmeliklerinde arseniğin 50 µg/L'den 10 µg/L değerine düşürülmesini önermiştir. Eğer kanserojen olarak bilinen bir lineer bir extrapolarizasyon (yaklaşık bir değerde tahmin) uygulanmış olsaydı, arseniğin yönetmeliklerindeki değerinin 1.7 µg/L olması gerekirdi. O zamanki laboratuvarlar bu As konsantrasyonunu güvenilir bir şekilde analiz edememişler ve geçici bir yönetmelik ile bu değer 10 µg/L olarak oluşturulmuştur. Fakat Almanya 1996'da ve Avrupa Birliği 2003'de bu değeri (10 µg As/L) bir standart olarak kabul etmiştir. USA'de tuhaf tartışmalar yaşanmış ve zaman geçtikten sonra USEPA 1996'da µg As/L konsantrasyonunu benimsemiştir.

Farklı itirazların yanı sıra tartışmalı bir konu olmasına rağmen, çoğu ülkede arsenik için 50 µg/L standardı uygulanmaktadır. Bangladeş'de 10 µg As/L As'lik bir standart uygulandığında ülkedeki kuyuların yaklaşık %45'i (yaklaşık 5 milyon) anlamına gelmekte olduğu belirtilmiştir. Bu durumda ve farklı sebeplerden dolayı, Smith ve Hira-Smith (2004) sudaki arseniğe maruz kalan gelişen büyük nüfusa sahip ülkelere içme suyu standartlarında 50 µg As/L konsantrasyonu tavsiyesinde bulunmuşlardır. Fakat As standardı konusunda gelişmiş ülkeler tarafından çifte standart uygulandığı ifade edilmiştir (Mukherjee *et al.*, 2005). Bu tartışmaların sonunda görülmek istenen <10 µg/L As konsantrasyonu olduğu belirtilmiştir. Tartışmalar sıkı bir zaman-sınırlama temeline dayanan ve belirli şartlar altında bu değerden yüksek konsantrasyonlara müsaade edecek uyan iki düzeyde tanımlanan daha esnek bir yaklaşımın en iyi çözüm olacağı sonucuna varılmıştır. Fakat ilave

sebeplerden dolayı daha düşük bir standardın daha erkenden benimsenmesinin yiyeceklerden dolayı maruz kalınan etkilerden dolayı gerekliliği vurgulanmıştır.

2.7. İçme Sularından Arsenik Giderim Yöntemleri

Sulardan arsenik giderme yöntemleri olarak, koagülasyon-çökelme ve filtrasyon, geliştirilmiş koagülasyon yöntemi, demir ve mangan oksidasyonu, iyon değişimi, aktif alüminyum oksit, kireçle yumuşatma işlemleri, oksidasyon, membran prosesler, granüler demir hidroksit, demir nanopartikülleri ile arsenik giderimi ve doğal zeolitler sayılabilir. Bu yöntemlerden en çok kullanılanı, koagülasyon/çökelme ve filtrasyondur. Özellikle arsenik giderimi amaçlandığı zaman debiye ve uygulama yerine göre seçilebilecek farklı prosesler uygulanır. Koagülasyon-flokülasyon, filtrasyon ve kireçle yumuşatma süreçleri yüksek debili içme suyu arıtımında kaynakta arsenik giderimi amacı ile de kullanılır. Küçük debilerde ve kullanım noktalarında ise adsorbsiyon, iyon değiştirme ile ters ozmos ve nanofiltrasyon gibi membran arıtma süreçleri uygulanabilir. Aşağıda tüm arsenik giderim süreçleri olumlu ve olumsuz yönleri ile tartışılmaktadır:

2.7.1.Koagülasyon-Flokülasyon Prosesi ile Arsenik Giderimi

Arsenatı birçok kimyasal madde su da az çözünür yapıya dönüştürerek çöktürmek mümkündür. En çok kullanılan kimyasallar kireç (Ca(OH)_2), demir klorür ($\text{FeCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) ve alüminyum sülfattır ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Kireç ile %90, alüminyum sülfat ile %90 ve demir bileşiği ile %95 oranında As^{5+} 'i gidermek mümkündür. Çöktürme işlemi ile, kireç gibi, suda az çözünür haldeki arsenatı, kalsiyum arsenat haline dönüştürerek çöktürmek mümkündür. Arsenat içeren suya kireç ilave edilerek suyun pH 10'un üzerine yükseltilir. Su içindeki arsenat kalsiyum ile reaksiyona girerek kalsiyum arsenat halinde çöker. Arsenatı çöktürmek için ortamın pH 10.52'in üzerinde olması istenir. Yani su ortamının pH = 11-12 olması tavsiye edilir. Bu esnada su içinde bulunan magnezyumda magnezyum hidroksit çökerken arsenatı da birlikte çöktürür. pH = 10.5 altında birlikte çöktürme ile arsenat ancak %10 oranında bertaraf edilebilir. Karbon dioksitli ortamlarda kalsiyum arsenatın kararlı

olması mümkün değildir. Karbon dioksitli ortamda kalsiyum, kalsiyum karbonata ve arseniğe dönüşür. Böylece arsenik suda çözünür hale geçer. Fazla kireç ilavesiyle çözünür haldeki arsenik konsantrasyonunu 10 µg/L altına indirmek mümkündür. Oluşan katı madde çöktürme ve filtrasyonla ortamdan giderilir. Arsenat içeren su içine koagülan ilave edildiği zaman belli süre karıştırma sonucu floklar oluşur. Arsenik ilave edilen kimyasala bağlanarak çözünmez hale dönüşür. Oluşan katı madde askıda kalır. Koagülasyon işleminden sonra flokülasyon işlemi ile katı maddeler bir araya getirilerek floklar büyür. Büyüyen flokların çökmesi daha kısa sürede olur. Çöktürme işleminden sonra geriye kalması muhtemel askıda katı maddeler filtrasyon işlemi ile giderilir. Kireçle arsenat gideriminde aşırı derecede çamur oluşur. Tipik çamur konsantrasyonu %1-4 arseniktir. Çamur giderilmeden önce yoğunlaştırılmalı ve suyunun alınması gereklidir. Kimyasal bir madde ilave edilerek arsenikle bir reaksiyon oluşturarak arseniği çözünür şekilden çözünür olmayan forma dönüştürmek mümkündür. Arseniği As^{3+} sülfür, alüminyum arsenat veya demir arsenat halinde sudan ayrıştırarak çöktürmek mümkündür. As_2S_3 halinde arseniği çözünür olmayan şekle dönüştürmek için su ortamının pH'ın 4'ün altında olması istenir. Arsenik gideriminde en fazla kullanılan metotlardan biride koagülasyon ve filtrasyondur. Üç değerlikli metal tuzları (alüminyum sülfat, demir klorür gibi) kullanılarak koagülasyon ve filtrasyon işlemi sonucu arsenat giderilir. Bu tür arıtma metodu ile arsenatın yanı sıra, bulanıklık, demir, mangan, fosfat, flüorür, birçok askıda ve çözünmüş katı madde de giderilir. Önemli oranda koku, renk ve trihalometan oluşturma potansiyelini önemli oranda düşürmek mümkündür. Koagülasyon-flokülasyon ve filtrasyon işlemi esnasında arsenat, üç temel mekanizma ile giderilir. Bunlar:

- Çökeltme: Çözünür olmayan $Al(AsO_4)$ veya $Fe(AsO_4)$ bileşiklerinin oluşumu,
- Birlikte çöktürme: Çözünür arsenik türlerini büyüyen metal hidroksit fazı içinde birleştirme,
- Adsorpsiyon: Çözünür arseniğin çözünür olmayan metal hidroksitin dış yüzeyine elektrostatik bağlanması şeklinde gerçekleşmektedir.

Bu üç işlem birbirinden bağımsız olarak arsenik giderimine katkıda bulunmaktadır. Arsenat gideriminde sadece çökeltme önemli rol oynamaz, birlikte çöktürme ve adsorpsiyonda giderime katkıda bulunmaktadır. Fe^{3+} bileşiği ile

arsenatı, demir arsenat, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, halinde çöktürmek için ortamın pH = 5.5-8.5 arasında olması yeterlidir. Ön klorlama işleminden sonra demir ile arsenat gideriminde verimlilik %90 'nın üzerindedir. Klorlu ve klorsuz şartlara göre pıhtılaştırma ve yumaklaştırma ile arsenik giderimi özetle **Tablo 2.8**'de verilmiştir.

Tablo 2.8. Koagülasyon - flokülasyon ile arsenat giderimi

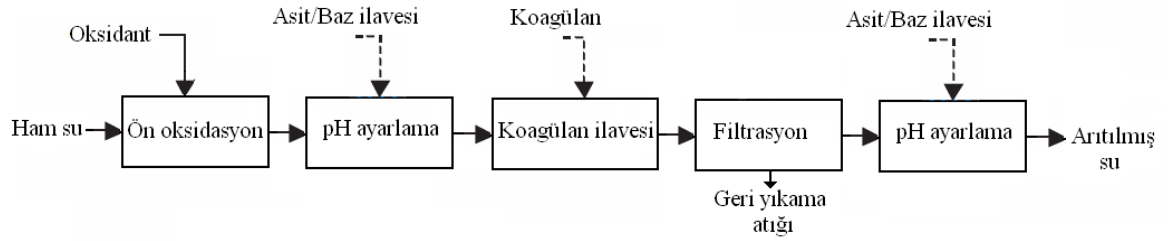
Kimyasallar	Arıtım koşulları	Giderim verimi (%)
Al^{3+}	Cl_2 ile (pH = 7)	90
	Cl_2 'suz	10
Demir 3 sülfat; $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2$	Cl_2 ile (pH <8.5)	90
	Cl_2 'suz	50-60
Kireç; $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Cl_2 ile (pH>11)	90
	Cl_2 'suz (pH>11)	80
Demir 3 klorür; FeCl_3	Cl_2 ile ve Fe/As oranı > 30	90-100
Al^{3+}	Cl_2 ile (6.8<pH<8.5)	67-88
Polialüminyum klorür	Cl_2 ile	87-88

Genel olarak pH'ı kireçle ayarlanması suya öncelikle koagülan ilave edilir ve hızlı ve yavaş karıştırma işlemlerinden sonra oluşan yumakların çökmesi sağlanır. Hızlı karıştırma işlemi için bir dakikalık süre yeterlidir. Yavaş karıştırma için 20 dakika ve çöktürme işlemi genelde dikdörtgen tanklarda yapılır. Demir bileşiği piyasada kolay bir şekilde temin edilmektedir. Demir ile elde edilen floklar, alum floklarından ağırlıkça daha etkindir.

Alüminyum bileşiği ile koagülasyon-flokülasyon ve çöktürme işlemi için optimum pH 6-7 arasındadır. Daha yüksek pH aralığında giderme verimi ciddi şekilde düşer. Suyun pH 7'den pH 9'a çıktığı zaman arsenik giderimi %90'dan %10'a düşer. Arseniti ön klorlama işlemi ile arsenata döndürdükten sonra alüminyum bileşiği ile %98 oranında gidermek mümkündür. Alüminyum bileşiği piyasada bol olarak bulunur ve işletmenin maliyeti düşüktür.

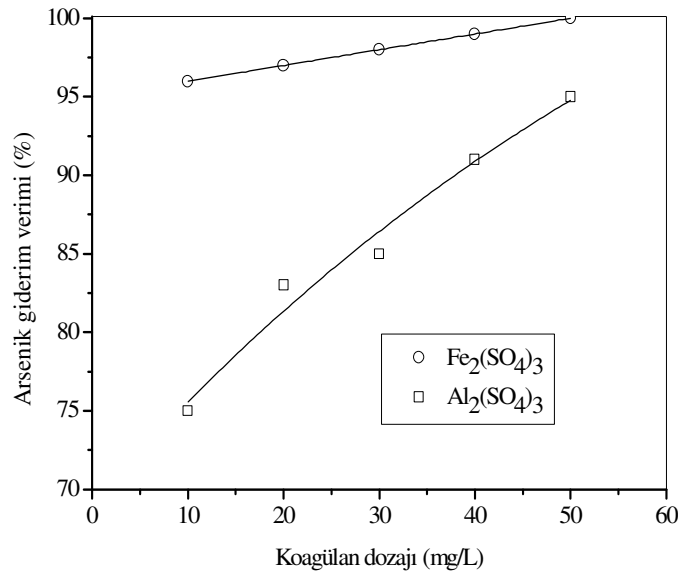
pH'sı ayarlanmış su alüminyum sülfat çözeltisi konur. Bir dakika hızlı, 20 dakika yavaş karıştırma işlemi ile koagülasyon ve flokülasyon işlemi yapılır. Çöktürme ve filtrasyon işleminden sonra su kullanıma sunulur. Filtrasyon işlemi

olmaksızın koagülasyon-flokülasyon ve çöktürme ile arsenik ancak %30 oranında giderilebilmektedir. Koagülasyon-flokülasyon ve çöktürme işleminden sonra 1 μm gözenek çaplı filtre arasından geçirildiği zaman arsenik %96 oranında bertaraf edilmektedir. Koagülasyon-flokülasyon ve filtrasyon işlemi arsenatın giderimi **Şekil 2.7**'de verilmiştir.



Şekil 2.7. Koagülasyon ve filtrasyonla arsenat giderimi akım şeması

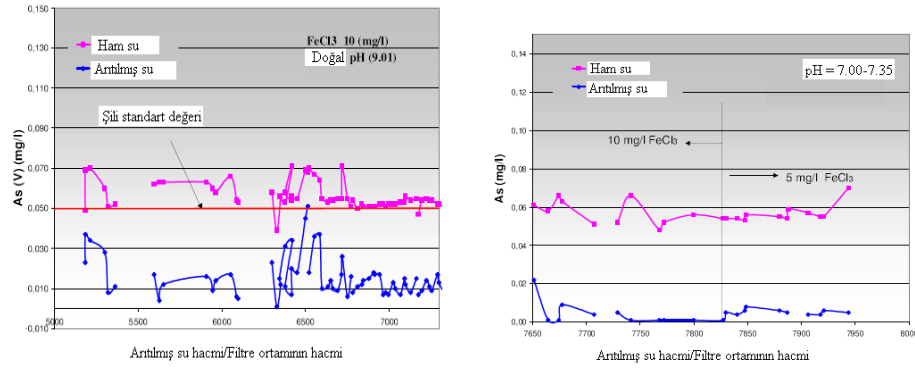
Kullanılan koagülan dozajına bağlı arsenik giderimi **Şekil 2.8**'de verilmiştir. Şekil den de görüldüğü gibi arsenik giderimi için yüksek miktarda alüm kullanılması gerekirken demir sülfat bileşiği ile daha düşük dozajda sonuca ulaşmak mümkündür. Pratik uygulamalarda iki kademe filtrasyon uygulaması ile arsenik daha iyi giderilmektedir.



Şekil 2.8. Koagülasyon ve filtrasyon ile arsenik giderimi

En yaygın ve ekonomik yöntem olan kireçle yumuşatma işleminde suyun pH değeri sönmüş kireçle 10.5 üzerine getirildiğinde arsenat % 95 oranında çöktürme ile uzaklaştırılabilir. Sakıncalı yanı toksik çamur üretmesi ve pH değerinin tekrar ayarlanması gereğidir. Bu yöntemle arsenit giderimi olmamaktadır. Koagülasyonun amacı ile Fe^{2+} ve Fe^{3+} tuzları çok kullanılır. Bu tuzlarla da arsenit giderimi düşük olduğundan ön oksidasyon uygulanmalıdır. Fakat alüminyum tuzları kullanıldığında % 90 arsenat giderimi sağlanırken % 50 arsenit giderimi de sağlanmaktadır. Pıhtılaştırmanın ardından çöktürme veya filtrasyon uygulanır. Toksik çamur giderimi gerekir. Arıtılan suda çözünmüş demir ve alüminyum derişimleri de kontrol edilmelidir.

Şili’de içme sularından arsenik giderimi bir koagülasyon-filtrasyon pilot tesis ile giderilmiş olup, elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir (**Şekil 2.9**). Şili’de içme sularındaki kabul edilebilir arsenik konsantrasyonu 50 $\mu g/L$ ’dir (Sancha et al. 1999; Sancha, 2000). Fakat bu değer yüksektir. İçme sularında 30 $\mu g/L$ As için pH ayarlamaksızın 10 mg/L $FeCl_3$ koagülan için %88 ve pH ayarlamaksızın 10-15 mg/L $FeCl_3$ için ise %95 giderim verimi sağlanmıştır. Aynı koagülan dozajlarında 20 $\mu g/L$ As için pH ayarlamaksızın ve pH ayarlayarak sırası ile %79 ve %91 giderme verimi elde edilmiştir. Arsenik konsantrasyonu 10 $\mu g/L$ düşmesi halinde ise giderme verimleri pH ayarlamaksızın ve pH ayarlayarak %19 ve %91 olmuştur. Bu durum yeraltı suyunun pH değerini ayarlayarak koagülasyon-filtrasyon prosesi ile arsenik giderimini etkilediği görülmüştür. Ayrıca pH 9’da aynı yeraltı suyu arıtımında aktif boksit ($q_e = 24$ mg/g), MnO_2 kum ($q_e = 4$ mg/g) ve granül demir hidroksit ($q_e = 108$ mg/g) ve pH = 6 ‘da ise aktif boksit ($q_e = 65.4$ mg/g), MnO_2 kum ($q_e = 342$ mg/g) ve granül demir hidroksit ($q_e = 1200$ mg/g) adsorpsiyon kapasitesi laboratuvar çalışmaları ile saptanmıştır. Pilot tesis çalışmalar ile adsorpsiyon kapasiteleri; aktif boksit, MnO_2 kum ve granül demir hidroksit için 31, 233 ve 39.2 mg/g bulunmuştur.



Şekil 2.9. Filtrasyon ile Şili içme sularından arsenik giderimi

Bangladeşte yeraltı sularından 20 mg FeCl_3/L ile arsenat 1000 $\mu\text{g}/\text{L}$ 'den 30 $\mu\text{g}/\text{L}$ değerine düşürülmüştür (Adeel, 2001). Aynı sular, demir kaplı kum içeren bir kolon ile arsenit ve arsenat 300 $\mu\text{g}/\text{L}$ 'den 50 $\mu\text{g}/\text{L}$ 'nin altına düşürülmüş olup, bu çıkış değeri içme suyu otoritelerce kabul edilebilir değerdir. Breakthrough temas süresi 1 dakika, yatak hacmi 200-225 olmuştur. Kolon çıkış arsenik konsantrasyonu 50 $\mu\text{g}/\text{L}$ için, kolon yatak yüksekliği 40 cm iken yatak hacmi 350-400 ve temas süresi 3-3.5 dakikadır. Kolonda akış hızı 10-15 mL/dak.'dır. Bu koagülasyon ve demir kaplı kum sistemi Bangladeş köylerindeki gerçek kuyu sularına uygulanarak halkın kullanımına sunulmuş olup, arıtım çıkışı arsenik değerinin 20 $\mu\text{g}/\text{L}$ 'nin altında olduğu görülmüştür. Ayrıca arıtılan sulardan demir ve fosfatında giderildiği, fakat silika gideriminin ise düşük olduğu saptanmıştır. Arıtılmış sudaki mangan konsantrasyonunun ise 0.05 mg/L altında olduğu görülmüştür.

2.7.2. Kimyasal Oksidasyon ile Arsenik Giderimi

Yer altı sularında mevcut +3 değerlikli arsenitin, +5 değerlikli arsenata yükseltgenmesi bazı süreçlerde arsenat giderimi daha kolay olduğu için uygulanır. Oksidasyon; klor, klor dioksit, ozon veya potasyum permanganat gibi yükseltgenlerin kullanımı ile gerçekleştirilir. Kullanılan kimyasalların veya yan ürünlerinin toksik etkileri nedeni ile hava kullanılarak katalitik oksidasyon yöntemlerinin uygulanması ise üzerinde çok çalışılan konudur.

Su ortamına yükseltgeyici ve indirgeyici kimyasal maddeler ilave edilerek arseniğin kimyasal yapısı değiştirilebilir. İndirgeme-yükseltgeme (redoks) reaksiyonları arseniği su ortamından gidermez. Fakat diğer reaksiyonlar için ortamı

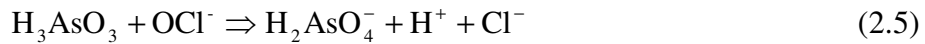
optimize eder. Arsenik içeren suyun havalandırılma ile oksidasyonu mümkün olduğu halde ön oksidasyon teknolojisinde oksidant olarak genelde klorlama, potasyum permanganat ve ozon kullanılır.

Hava ile As^{3+} 'ün As^{5+} oksidasyonu en ekonomik ve basit metottur. Fakat reaksiyon oldukça yavaş ve süre uzundur. Bu yüzden yeterli havalandırma alanına ihtiyaç vardır. Suda bulunan inorganik ve organik yapıları As^{3+} bileşikleri As^{5+} bileşiğine okside olur. Havanın oksijeni ile arsenitin arsenata dönüşüm reaksiyonu aşağıda verilmiştir. Suyun pH 8.6'dan pH 6'ya düşürülmesi halinde havanın oksijeni ile reaksiyon daha hızlı gerçekleşmektedir. Havalandırma işleminden sonra mutlaka filtrasyon işlemi uygulanmak zorundadır.



As^{3+} , klor gazı, hipoklorit, ozon, permanganat, hidrojen peroksit ve Fenton reaktifi ($H_2O_2 + Fe^{+2}$) gibi kimyasallar ile doğrudan okside edilebilir. Mangan oksitler gibi bazı katı maddelerde As^{3+} 'ü okside eder.

Hem klorlama hem de potasyum permanganatla oksidasyonda ortamın pH 6.3-8.3 arasında olması istenir. Arsenitin Bu pH aralığında oksidantlar, birkaç dakika içinde arseniti arsenata okside eder. Hipoklorür ($HOCl$) ile arsenitin arsenata dönüşümü aşağıdaki denklemde verilmiştir. Stokiyometrik değerin 3 katı hipoklorür kullanmak gereklidir. Reaksiyon süresi 42 saniyedir. Sülfür gibi maddeler içermesi halinde reaksiyon süresi 60 saniyeye kadar çıkmaktadır.



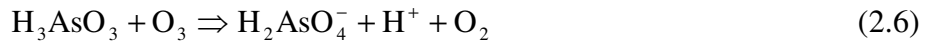
Klor sıvı sodyum hipoklorit veya klor gazının suda çözünmüş hali kullanılır. Klor gazı ve sodyum hipoklorit ucuz ve kolay olarak temin edilen maddelerdir. Ticari hipoklorit bileşiği %5.25-12.5 oranında satılır. Tankların hacmi 7 ila 21 günlük hipokloriti depolayacak kapasite de olması tavsiye edilir. Klor gazının uygun şartlarda depolanması gereklidir. Aksi durumda gaz halindeki klor hızlı şekilde kaybolur.

Okside edilecek su içinde organik maddeler bulunuyorsa klor bu maddelerle reaksiyona girerek, trihalometan bileşikleri (THMs) gibi, organo klor yan ürün

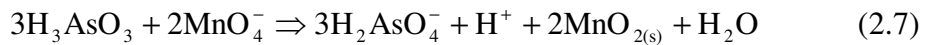
bileşikleri oluşturur. Klor oksidasyon yapılacaksa sudaki organik madde miktarının mutlaka tespit edilmesi gereklidir. Halbuki permanganat dezenfektan değildir ve yan ürün oluşturmaz, rejenere edilebilir fakat çok pahalıdır.

pH 9.2'nin altında As^{3+} değiştirmek pek mümkün olmadığı için As^{5+} 'in giderimi yoğun uygulanmaktadır. pH 9.20'nin altında As^{3+} genel olarak H_3AsO_3 halinde bulunur. Bu yüzden çoğu sistemlerde As^{3+} önce As^{5+} şekline dönüştürülür. Sadece oksidasyon kademesi ile arseniği gidermek mümkün değildir. Oksidasyon işleminden sonra mutlaka yumaklaştırma, adsorpsiyon, filtrasyon veya iyon değiştirme prosesleri uygulanır.

Dezenfeksiyon, oksidasyon, koku ve tat giderimi için kullanılmakta olan ozon (O_3) % 0,1 konsantrasyonda üretilen bir gazdır. O_3 As^{3+} 'in yanında, Fe^{2+} , Mn^{2+} , HS^- ve organik maddeleri de okside eder. Dolayısıyla dozajını iyi ayarlamak gereklidir. Avrupa ülkelerinde ve artan bir şekilde Amerika Birleşik Devletleri'nde artan bir şekilde ozon oksidant olarak kullanılmaktadır. Gelişmekte olan ülkelerde ozon henüz geniş olarak kullanılmamaktadır. Ozon filtrasyon işleminden önce 2 mg/L dozda bir dakika temas süresi içinde As^{3+} 'in As^{5+} oksidasyonu yanında de Fe^{2+} ve Mn^{2+} 'de oksidasyonunda etkili olmaktadır. Aynı ozon dozunda a As^{3+} 'in yarılanma süresinin 4 dakika olduğu görülmüştür. Ozon kuvvetli bir oksidanttır. Klor gazı veya hipokloritin aksine arıtılmış suya nihai bakiye bırakmaz. Ozonla arsenitin arsenata dönüşümü aşağıdaki denklemde verilmiştir. Stokiyometrik değerin 3 katı ozon kullanmak gereklidir. Reaksiyon süresi 18 saniyedir. Sülfür gibi maddeler içermesi halinde reaksiyon süresi 132 saniyeye kadar çıkar.



Permanganat (MnO_4^-) As^{3+} 'in yanında, Fe^{2+} , Mn^{2+} , HS^- ve organik maddeleri de okside eder. Ayrıca tat ve kokuyu da giderir. Bu yüzden uygulanacak permanganat dozajı iyi optimize edilmelidir. Permanganat ile arsenitin arsenata oksidasyonu reaksiyonu aşağıda verilmiştir. Bu reaksiyon 36 saniye gibi kısa sürede oluşur. Sülfür gibi maddeler varsa reaksiyon 54 saniyeye kadar çıkabilir.



Zayıf bir dezenfektan etkiye sahip olan potasyum permanganat gelişmekte olan ülkelerde geniş olarak elde edilmektedir. Çünkü bu ülkelerde az miktarda olmasına rağmen tropikal antibiyotik olarak kullanılmıştır. Uzun raf ömürlü olup oldukça kararlı maddedir. Genelde oksidasyon işlemlerinde 60 g/L doymuş çözelti halinde uygulanır. Oksidasyon işlemi sonucu $\text{MnO}_{2(s)}$ çökeltisi oluşur. Bakiye mangan dünya sağlık teşkilatının belirlediği 0.5 mg/L değerini aşmamalıdır. $\text{MnO}_{2(s)}$ çökeltisini gidermek için filtrasyon işlemi uygulanır. Ham su yüksek oranda çözünmüş demir içeriyorsa hidrojen peroksit etkili bir oksidant olarak kullanılabilir. Arsenik kirliliğini birlikte bertaraf ettiği için önemli bir oksidanttır.

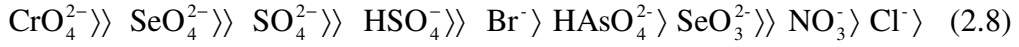
2.7.3. İyon Değiştirme ve Alümina ile Arsenik Giderimi

Çeşitli katı maddeler, demir ve alüminyum hidroksit yumakları dahil, çözünmüş arsenik için kuvvetli bir affiniteye sahiptir. Arsenik, bu katıların yüzeyindeki sorplama bölgelerine kuvvetli bir şekilde çekilir. Böylece çözelti içinden etkili bir şekilde arsenik bertaraf edilir. İyon değiştirici absorsiyonun özel türü olarak değerlendirmeye alınır. İyon değiştirmede su içinde çözünür halde bulunan iyonlar ile iyon değiştiricideki bir iyonun yer değiştirmesi ile bu işlem olur. Su da çözünür halde bulunan bazı iyonlar kuvvetli bir şekilde iyon değiştirici tarafından yer değiştirir. Sentetik iyon değiştirici reçineler suda çözünür halde bulunan birçok arzu edilmeyen çözünür haldeki maddeleri, çoğu sertliği gidermek için geniş olarak kullanılmaktadır. Yüklü fonksiyonel gruplar, kovalent bağlanma yoluyla matrise hücum ettirilir. Bu grupları dört grup altında toplamak mümkündür. Bunlar;

- Kuvvetli asidik (e.g. sülfonat, $-\text{SO}_3\text{H}$)
- Zayıf asidik (e.g. karboksilik, $-\text{COOH}$)
- Kuvvetli bazik [e.g. kuaterner amin, $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$]
- Zayıf bazik [yani üçüncü derece amin, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$]

Asidik reçineler, negatif olarak şarj edilir ve katyonlar (Na^+) ile yüklenebilir. Çünkü su arıtımı esnasında diğer katyonlarla kolayca yer değiştirebilir. Bu tür katyon değiştirici sert suları saflaştırmak için çok genel olarak uygulanır. Ters olarak, kuvvetli temel reçineler, klorür (Cl^-) gibi anyonlarla ön arıtmaya tabi tutulur ve geniş

aralıktaki negatif yüklü türleri bertaraf etmek için kullanılır. Bir tip bir kuvvetli bazik anyonik reçineler için bazı genel anyonların aşağıda nispi affiniteler verildi.



Çeşitli kuvvetli baz esaslı iyon değiştirici reçineler, piyasada kolayca temin edilebilmekte ve sudan arsenatı gidermek için etkili olarak kullanılmaktadır. Giderme sonucu arsenik konsantrasyonu 1 µg/L arsenik'in altına indirebilmektedir. Yükle olmayan arseniti bertaraf etmek mümkün değildir. Eğer su ortamında arsenik arsenit halinde ise öncelikle arsenata okside edilmesi gereklidir.

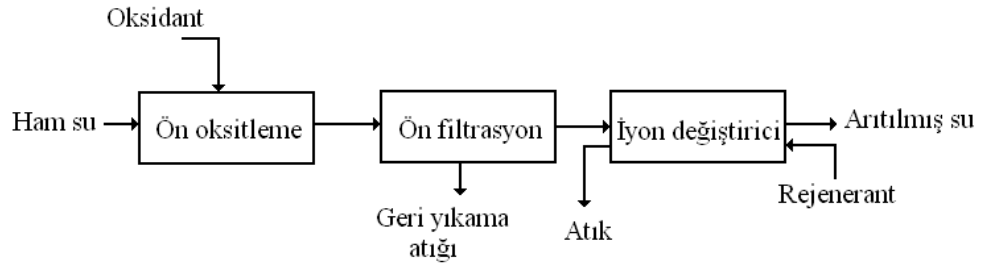
Klasik sülfat seçici reçineler arsenat giderimi için özellikle uygundur. Nitrat seçici reçineler de arseniği giderirler fakat arsenik kırılması daha erken meydana gelir. Çok genel olarak, reçineler yüzeyde klorür iyonu oluşturmak için HCl asidi ile ön işleme tabi tutulur. Klorür arsenat ile kolayca yer değiştirir. Bu reçineler bromür veya asetat gibi diğer anyonlarla da kullanıma hazır hale gelebilir.

İyon değiştirici içinde arıtılacak suyun hidrolik bekleme süresinin 15 dakika olması idealdir. Paket yataklar, 1.5-3 dakika boş yatak temas süresi (EBCT) olarak dizayn edilmektedir. Arseniğin arsenata dönüştürüldükten sonra anyon iyon değiştirici reçinelerle oldukça verimli olarak bertaraf edilir. Su ortamının pH 6.5'dan pH 8.5'a çıktıkça iyon değiştiricinin sorplama kapasitesi düşmektedir. Arsenat giderimi, pH ve giriş suyu konsantrasyonundan nispeten bağımsızdır. Diğer yandan, anyonlar içinde özellikle sülfat, kuvvetli bir etkiye sahiptir. Çünkü iyon değiştirici reçine öncelikli olarak arsenattan önce sülfatı alıkoymayı tercih eder. Bu yüzden ham su içinde sülfat konsantrasyonunun düşük olması tercih edilir. Aşağıdaki denklemlerden anlaşılacağı üzere arsenat giderimini etkileyen en önemli parametrelerden birisi sülfat konsantrasyonudur. Arsenik nüfus etmesinden (giriş suyu konsantrasyonunun %10 olarak kabul edilen) önce arıtılabilir olan birçok yatak hacmi sayısı kabaca aşağıdaki denklemler ile tespit edilebilir.

$$120 \text{ mg/L} > [\text{SO}_4^{2-}] \text{ için: yatak hacmi (BV)} = -606. \ln[\text{SO}_4^{2-}] + 3.15 \quad (2.9)$$

$$120 \text{ mg/L} < [\text{SO}_4^{2-}] \text{ için: yatak hacmi (BV)} = -200. \ln[\text{SO}_4^{2-}] + 1.25 \quad (2.10)$$

Burada; SO_4^{2-} , ham sudaki sülfat konsantrasyonu, mg/L'dir. Düşük sülfat içeren sularda, iyon değiştirici reçine ile arsenat %95 oranında bertaraf edebilir. Arsenik nüfus etmesi meydana gelmeden önce yeterli arıtım için önemli miktarda yatak hacmine ihtiyaç vardır. USEPA, iyon değiştirici reçineler, su içindeki sülfat konsantrasyonu >120 mg/L ve TDS >500 mg/L aştığı zaman kullanılmaması gerektiği tavsiye edilmektedir. 25 mg/L gibi düşü sülfat konsantrasyonlarında arsenat içeren suları arıtımında çok olumlu sonuçlar vermektedir. Ham su içinde askıda katı madde varsa önceden bertaraf edilmeli, yani bulanıklık 0.30 NTU'ün ve çözünmüş katı madde konsantrasyonu 500 mg/L'nin altında olmalıdır iyon değiştirici reçine arsenat gideriminde belli doygunluğa, yani arsenik giderimi düşmeye başladığı zaman rejenere edilmelidir. Rejenere işlemi dört kademede olur. Bunlar, 1. Geri yıkama, 2. Klorür içeren tuzlu su veya kostik soda ile çalkalama ve yıkama, 3. Yavaşça su ile yıkama, 4. Hızlı olarak su ile yıkama kademelerinden oluşmaktadır. İyon değiştirici ile arsenat giderimi kabaca **Şekil 2.10**'da gösterilmiştir.

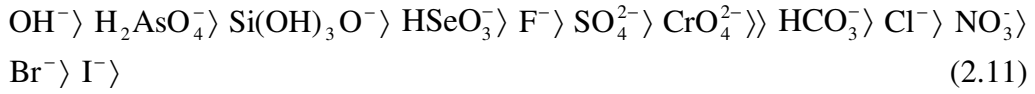


Şekil 2.10. İyon değiştiriciyle arsenat giderimi akım şeması

Arsenik gideriminde aktif alümina (Al_2O_3) adsorbent olarak kullanılmaktadır. Gözenekli ve granüle olan aktif alümina veya alüminyum oksit, 200-300 m^2/g gibi çok geniş yüzey alana sahiptir. Bu geniş yüzey alanı malzemeye çok sayıda bölgesinde sorpsiyon meydana gelir. Aktive edilmiş alümina, flüorür bertarafında da geniş olarak kullanılmaktadır. 1970 yıllardan beri sudaki arsenat bertarafında da kullanılmaktadır. Arsenik giderme mekanizması zayıf bazik iyon değiştirme işlemine benzemekte ve işlemden sık sık adsorpsiyon olarak bahsedilir. Alümina yüzeyinde arsenik bertaraf kinetiği, iyon değiştirici reçinelerden oldukça yavaştır. Bazı arsenik sızıntısı, aktiveleştirilmiş alümina sistemlerinde sık sık not edilir. Alüminanın arsenat giderme kapasitesi %95'dir. Fakat arsenit giderme kapasitesi çok değişkendir. pH

5.5-6.0 arasında arsenat giderme çok yüksektir. Çünkü alümina protonlaşır. Asit anyonları sorpsiyon bölgelerinde arsenikle yarışacak yeterli konsantrasyonda değildir. Etkili arsenik giderimi için nötr ve bazik suyun pH'nın önceden ayarlanmasında yarar vardır. Suyun pH 8.2 de iken arsenik giderme kapasitesi hızla düşer.

Aktif alümina partikül çapı 28-48 mesh arsenik giderimi için kullanılmış olup, boş yatak temas süresi (EBCT) 5-8 dakika bulunmuştur. Optimum pH aralığında çalışıldığı zaman aktive edilmiş alüminanın çalışma süresi iyon değiştirici reçineye göre çok yüksektir. Suyun pH 6 civarında ise 1.60 g/L aktif alümina ile $q_e = 4$ mg/g arsenat tutma kapasitesine ulaşılabilir. Su ortamının pH 7.4-8.0 arasında ise kapasite $q_e = 1$ mg/g düşmektedir. Arsenattan başka birçok anyonda aktif alümina tarafından adsorplama kapasitesine sahiptir. pH 5.5-8.5 arasında aktif alüminanın çeşitli anyonları adsorplama kabiliyetleri sırasıyla;



Adsorpsiyon kabiliyetinde görüldüğü gibi arsenik bileşiğinin arsenat halinde olması istenir. Su ortamında bazı maddeler ve kirleticilerle ilgili sınır değerleri **Tablo 2.9'** da verilmiştir.

Tablo 2.9. Aktif alümina ile girişimde bulunan suyun kalitesi

Parametre	Problem seviyesi (mg/L)
Klorür	250
Florür	2
Silika	30
Demir	0.5
Mangan	0.05
Sülfat	720
Çözülmüş organik karbon	4
Toplam çözülmüş katılar	1000

Aktif alümina %4 NaOH çözeltisi ile rejenere edilir. Belli doygunluğa gelmiş aktif alümina NaOH çözeltisi ile çalkalanır. Böylece arsenik alümina yüzeyinden alınır. Takiben asit çözeltisi ile çalkalanır. Böylece, yüzey tekrar pozitif yüklü hale dönüştürülerek aktif hale getirilir. Rejenerasyon oldukça zordur ve iyon değiştirici reçineden %50-%80 daha az komplekstir.

Aktif alümina ile arsenik gideriminde sistem, az miktarda işletme gereksinimi ve bakımı gerektiren basit bir sistemdir. Aktif alümina ile arsenik gideriminde suyun pH değeri çok önemli olup, aktif alümina dar bir pH aralığında iyi çalışmaktadır. Arsenit ve alüminyum oksit arasındaki bağlar zayıf olduğundan diğer iyon değiştirici anyonlarla benzerlik göstermektedir. Arsenit, sudaki nötral değişimi ile, aktif alüminyum oksit üzerinde adsorbe olmamaktadır. Aktif alüminyum oksit kimyasal olarak rejenere olabilir fakat rejenerasyondan sonra orijinal kapasitesinin % 85-95'i sınırlı olarak geri kazanılabilir.

Sonuç olarak, içme suyundan arseniğin giderimi için yüksek seçici kapasiteye sahip uygun adsorbent ve iyon değiştiriciler kullanılarak arsenik değerini 3 µg/L'nin altına düşürülebilmektedir. Adsorbent ve iyon değiştiricilerin arsenik giderme kapasitesinin yüksek olması ve arıtım sonucunda çamur oluşmaması, hem As^{3+} hem de As^{5+} değerlikli iyonları sudan ayırması ve işletme kolaylığı gibi avantajları nedeniyle en yaygın kullanılan ve güvenilir arsenik giderim metotlarından biridir.

2.7.4. Adsorpsiyon ile Arsenik Giderimi

İçme suyu ve atık su teknolojilerinin en önemli tedarikçilerinden olan İngiliz Severn Trent Water şirketi (Türkiye yetkili temsilcisi ARTAŞ A.Ş.) 1994 yılında, yüksek arsenik giderim kapasitesine sahip, depolaması, taşınması ve kullanımı kolay, maliyet bakımından ekonomik, performans ve sonuç açısından da güvenilir bir arsenik giderim metodu için araştırmalar yapmıştır (Artaş, 2009; Ekoloji Teknik, 2009b). Bunun için arsenik gideriminde adsorbent olarak demir (ferrik) hidroksit granüllerinin ümit verici sonuçlar verdiğini belirtmiştir. Alman kimya devi Lanxess (vaktiyle BAYER AG) ile yapılan işbirliği anlaşması sonucunda Severn Trent Water için yeni bir granül "ferrik oksit hidroksit" geliştirmiştir. Lanxess'in kimyasallardaki tecrübeleri ve Severn Trent'in su arıtmadaki uzmanlığı birleşince, arsenik giderimi

için özel olarak dizayn edilmiş ferrik oksit medyası ve adsorbsiyon sistemi kombinasyonu ortaya çıkmıştır. Akabindeki yoğun laboratuvar testleri, pilot projeler ve tam ölçekli arazi tecrübeleri sonunda, arsenik değerlerini 3 µg/L'nin altına sürekli düşüren adsorbsiyon sistemleri 16 yapay bölgede (59 kanal) kurulmuştur. Severn Trent Water(STS), İngiltere ve İrlanda'da 5 yıldır içme suyundan arsenik giderimi konusunda çözümler sunuyor. Firma 10 yıldan daha fazladır bu konu üzerinde kendini geliştiri-yor. Bu tecrübeyle STS, UK Ticaret ve Yatırım (UKTI) tarafından görevlendirme için Macaristan Çevre Bakanlığı ile bağlantıya geçildi. Buradaki görev esasen STS'nin arsenik giderim prosesini öğrenme ve Great Plains'in arsenikli içme suyunun arıtımında karşılaştıkları problemlerle yüzleşmekti. STS, arsenik değerini 10µg/L'nin altına düşürerek suyu güvenli hale getirdi. Bu, Dünya Sağlık Örgütü tarafından İngiltere'deki 2 milyon kişi için uygulandığı belirlenen maksimum kirlenici seviyesidir. Şu anda 15 tesiste günde 140 milyon litre arıtım söz konusudur. STS şu anda aynı teknoloji ile Amerika Birleşik Devletleri ve dünya çapında 150 tesiste arıtım yapmaktadır. Macar üyeler, STS'in SORB 33 kurulumunu ve arsenik giderimi için Bayoxide E33 medya kullanması için oldukça istekli olduklarını ifade etmişlerdir. Severn Trent Water, adsorbsiyon sistemleri ve ferrik oksit medyası üzerinde hesapladığı bilgilerini, Amerika'daki firması olan Severn Trent Services'e aktardı. Sonrasında the SORB 33® arsenik giderim sistemi ve Bayoxide® E33 adsorbantif medya ticarileştirildi. Bugüne kadar, Bayoxide medyası Amerika Birleşik Devletleri'nde 26 eyaletten fazlasında izin verilen ve işletilen, en geniş çapta kabul edilen ve kullanılan arsenik giderim adsorbsiyon medyasıdır, Bayoxide® E33 kullanımıyla demir adsorpsiyonu, arsenik için yüksek kapasitesi, mekanik dayanıklılığı, stabilitesi ve üniform granül boyutu, düşük filtreleme potansiyeli, minimal yük kaybı artışı ve prosesin dur-kalklarında hemen etkili olmasıyla arsenik gideriminin en uygun metodudur. Büyük çapta, arsenik giderim prosesi SORB® 33 olarak ticarileştirilmişti. The SORB® 33 arsenik giderim sistemi, içme suyu ve atıksu uygulamalarında arsenik seviyelerini 4 µg/L'nin altına düşürmek için the DWI onaylı Bayoxide® E33 ferrik oksit adsorbantif medyasını kullanır. Medya, sızıntı suyu geçişlerinde ve değişimleri arasında uzun çalışma sürelerine sahiptir. Düşük maliyetli, kimyasalsız SORB® 33 prosesinde debi kesintileri ya söz konusu değildir ya da çok azdır ve çok düşük miktarda atık oluşturur. Büyük ölçekli SORB® 33 sistemleri 1999 yılından beri ticari faaliyet içerisinde. İngiltere'de 500.000'in

üzerinde müşterisi için 16 adet 174 mL/gün'ün üzerindeki kapasitede arsenik giderim tesisleri çalışmaktadır. Bayoxide medyası pellet halinde tüm sistem ve pilot ölçekte kullanılmaya başlanmıştır. Denemeler sonucunda pellet haline getirilen Bayoxide E33 medyası, aynı yüksek kapasite arsenik giderimine sahip olmasının yanı sıra, atığının kolay taşınması, geri yıkama esnasında az miktarda ince katı oluşturmaması ve kuru halde tozsuz olduğundan bölmeye aktarılmasının kolaylığı ekstra avantajlarıdır. Severn Trent Services tarafından Aqua PA'ya önerilen APU-300 sisteminin kapasitesi 300 gpm veya nihai kapasitenin %67'sidir. Sistem çıkışında bypass yapılan kalıntı su ve arıtılmış su karıştırılır ve arsenik miktarı 6µg/L'nin altına indirilir. 16x6x9 inç boyutlarındaki ünite; 2 adet 51/4- FRP adsorblayıcı ve üni-teye 3 bölmeden yerleştirilen 152 ft³ Bayoxide E33 demiroksit medya içermektedir. Sistemde ayrıca PLC ile kontrol edilen 5 tanesi adsorplayıcılara ait 10 otomatik valf bulunmaktadır. Sistemde 80'lik PVC boru ve PVC kelebek valf kullanılmıştır. Adsorplayıcıların geri yıkama işlemi 4-5 ayda bir yapılmaktadır.

Bir Amerikan firması olan Aqua Pennsylvania (Aqua Pennsylvania SORB 33 APU 300 Sistem Collegeville, Pa), Collegeville kasabasında 190 galon/gün kapasiteli kuyu ve pompa istasyonu işletmektedir. Aqua PA şimdi ikinci bir kuyu ile mevcut kapasiteyi 250 galon/dakika (gpm) ve ileride de 450 gpm seviyelerine çıkarmayı hedeflemektedir. Kuyu suyu pompa istasyonunda kimyasal dozaj (NaOCl ve PO_4^{3-}) ile dezenfeksiyon ve metal giderimi gerçekleştirilmektedir. Collegeville kasabası suyunun arsenik içeriği 14 µg/L (çoğunlukla As^{3+}) civarındadır ve suyun PO_4 seviyesinin yükseltilmesi ile bu su SORB 33 arıtma sistemine uygun hale getirilir. Filadelfiya'nın 40 mil kuzeyinde olan Perkasi Borough Authority yaklaşık 4500 evin ve 200 kuruluşun su ve atıksu ihtiyaçlarını karşılamaktadır. Toplam ihtiyaç günlük 0.750 -1.34 milyon galon arasında değişmektedir ve dağıtım 120 ila 500 galon/dakika arasında değişmektedir. Firmada dezenfeksiyon için klor, korozyon kontrolü için polifosfat kullanılmaktadır. Fakat bazı kuyularda endüstriyel kaynaklı sızıntı sonucu trikloroetilen ve arsenik saptanmıştır. Trikloroetilen saptanan kuyular USEPA standartları gereğince kapatılmış ve arsenik saptanan kuyularda ise arsenik giderim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla Perkasi Borough Authority, PA SORB 33 demir bazlı sistemini ve Bayoxide E33 arsenik giderim medyasını kullanılmaktadır. 2007 Mart ayında devreye giren sistemde 3 adet 6 ft yarıçaplı

adsorplayıcılar paralel olarak çalıştırılarak sistem kapasitesi 500 gpm'e çıkarılmıştır. Ayrıca medya ömrünü uzatmak için bir günde sadece 2 adsorplayıcı(1.gün 1 ve 2, 2. gün 3 ve 4 gibi) kullanılmıştır.

Arsenik arıtma sistemi yaklaşık olarak 160 gpm debide çalışmakta ve kalan 340 gpm arıtılmamış su ile karıştırılıp çıkışta arsenik miktarı 8-9 µg/L arasına çekilmiştir. Bu karıştırma işlemi Bayoxide medyanın ömrünü uzatmakla birlikte, Pensilvanya Çevre Koruma Departmanı(PADEP) tarafından kabul görmüş olup ayrıca PADEP'in growing greener hibe kampanyası vasıtasıyla firmaya ekonomik destek sağlanmıştır.

New Mexico'nun (Taos, New Mexico SORB 33 Sistemi) kuzey kısmında yer alan 8000 nüfuslu Taos kasabası, Severn Trent Services SORB 33 arsenik arıtma sisteminde Ocak 2005'te geçmiştir. Sistem motor kontrol bölümüne, klorlama ünitesine ve booster pompaya sahiptir. Pompa kapasitesi 480gpm ve 50.000 galonluk tanka iletmektedir. Suyun arsenik miktarı 14µg/L ve pH 9.5'tir. SORB 33 sisteminde ön arıtma ile pH düşürülmekte ve bu sayede hem suyun alkalinitesi azalmakta hem de Bayoxide E33 medyanın arsenik adsorplama performansı artmaktadır. pH kontrolü CO₂ ile aşağı akımlı olarak yapılmakta ve 15 mg/L CO₂ pH'ı maximum adsorpsiyon için optimum olan 7.4'e çekmektedir. Bu gaz, kuyu suyuna boru içine yerleştirilen membranın gözeneklerinden difüze olmaktadır. Gazın tam olarak çözünmesi 10 ft boruda olmaktadır. CO₂ sıvı olarak 480 lb/hafta olarak kuyuya verilmekte ve acil durumlar için 250 lb yüksek basınçlı CO₂ silindiri yedek olarak bulunmaktadır. Taos'ta adsorplayıcı olarak ayrıca pellet haline getirilmiş Bayoxide E33 granülden oluşan yeni Bayoxine E33P medya kullanılmaktadır. Bu pelletler aynı kapasitede olmasına karşın daha sıkıştırılmış boyutlarda (1.0x1.4 mm) olduğu için daha düşük basınç farkı ve normal sistemlerde daha az sıklıkta geri yıkama sağlamaktadır.

Tuskon (Flowing Wells Irrigation District, AZ SORB 33 Sistemi), Arizona yer altı suyu, arıtılmış atıksu ve Colorado nehrinin suyu olmak üç farklı su kaynağına sahiptir. Özellikle yer altı suyu için su kalitesini yakalamak oldukça zordur, çünkü Amerika'da genelde arsenik miktarı 20-30 µg/L iken, genellikle Arizona bölgesinde bu 50 µg/L ve üzerindedir. Bunun yanı sıra bölge sularında yüksek miktarda uçucu organik bileşenleri (VOCs) saptanmıştır. Ayrıca USEPA'nın içme suyundaki arsenik

standardını 10 µg/L düzeyine indirmesi ile su kalitesinin elde edilmesi daha da zorlaşmıştır.

Bölge uzun araştırmalardan sonra arsenik giderimi için gra-nüler metal medya sistemini benimsemiş ve sistem kurulumu için White Plains, NY ile anlaşmaya varmıştır. Sistem olarak Severn Trent Services` SORB 33 arsenik giderim sistemi ve Bayoxide E33 medya seçilmiştir.

Arsenik giderim sistemi, granül aktif karbon sistemi ile VOCs giderimini takiben tek 12 ft`lik SORB 33 adsorblayıcı araç içermektedir. Yeraltı suyunda hem  $As^{3+}$  hem de  $As^{5+}$  bulunmaktadır. Yapılan çalışmalar sonucu Bayoxide medyanın  $As^{5+}$  üzerinde daha etkili olduğu anlaşılmış ve sisteme ½ mg/L klor eklenerek  $As^{3+}$  `in As^{5+} `e dönüştürülmüş ve sistem verimliliği arttırılmıştır. Arsenik giderim ünitesi ve granül aktif karbon ile VOC giderim üniteleri 6 Nisan 2007 `de devreye alınmıştır ve bu tarihten itibaren arsenik miktarında fark edilir azalma meydana gelmiş, dokuzuncu ayın sonunda ise 8 µg/L olmuştur. VOC ise sistem işletilmeye başladığından itibaren artık gözlenmemiştir.

Granüler demir medya, tıkanmalara ve verim azalmasına karşı periyodik olarak geri yıkanmalıdır. Yerel yetkililer geri yıkamanın en üst tabaka ve en alt tabaka arasındaki farkın 12 psi olması halinde geri yıkamanın yapılması gerektiğini belirtmiştir. Üretici firma yetkililerinin yaptığı araştırmada ise 9 ay sonunda basınçta çok fazla bir artış olmamakla birlikte sıkışma miktarı değişmemiştir. Firma yetkilileri Bayoxide medyalı SORB 33 sisteminin işletme ve bakımının çok kolay ve belirtilen yatak hacminin öngörülen süreden daha fazla dayandığını belirtmiştir.

Hindistan`ın (Habra SORB 33 Arsenik İzleme Ünitesi, Batı Bengal, Hindistan) Batı Bengal bölgesindeki Halk Sağlığı Mühendislik Bölümü (PHED) içme suyunda arsenik giderimi için arıtma proseslerini incelemiştir. Ülkede arsenik limit değeri 50 µg/L olup bazı bölgelerde bu 1000 µg/L civarındadır ve ülke limit değeri 10 µg/L değerine kadar indirmeyi planlamaktadır. Bu amaçla arsenik görevlendirme gücü (ATF) oluşturulmuş ve arsenik miktarını kabul edilebilir değerlere getiren teknoloji ve prosesler belirlenmeye çalışılmıştır. ATF`nin ana

görevi, arsenik miktarı 1000 µg/L olan suları arıtmak ve oluşan çamurda minimum miktarda toksik olmayan arsenik ihtiva eden prosesler geliştirmektir. Yoğun araştırmalar sonunda, sudan hem arsenik hem de demir gideren ve çamurda en az arsenik ihtiva eden sistemin SORB 33 olduğuna karar verilmiştir. Habra`daki SORB 33 arsenik izleme ünitesi 378 L/dak. kapasitede dizayn edilmiş ve 15 Mart 2007 ‘de devreye alınmıştır. Sisteme 90 gün deneme periyodu verilmiştir. SORB 33 ünitesi 12x2x3 metrelik bir konteynır içerisinde inşa edilmiştir ve 3 tane karbon çelik basınç bölmeleri bulunmaktadır. 1. bölmede çökelmiş demir ve manganez giderimi için Omni-SORB medya, 2. ve 3. bölmelerde arsenik giderimi için Bayoxide E33 medya bulunmaktadır. Ham su demirin, manganezin ve arsenik(+3)in oksitlenmesi amacıyla sodyum hipoklorit ile birlikte dozajlanır. Dozlanan su önce 1. bölmede arıtmaya tabi tutulur ve yarı yarıya diğer bölmelere aktarılır. Son çıkış suyu ise genel dağıtım birimine deşarj edilir. Üç basınç birimi ham su ile geri yıkanır ve buradan çıkan atık su kasabanın atık drenajına ve buradan da kasabanın gölüne aktarılır. Deneme süresi sonunda SORB 33 sistemiyle arsenik için limit olan 10µg/L ve demirde limit değer olan 100µg/L `nin altında değerler saptanmıştır. Deneme süresince geri yıkama çıkışındaki askıda madde miktarı 7 µg/L ve adsorblayıcı medya geri yıkama çamur miktarı ise 41 g `dır ki, bu miktar 230 yılda 1 ton etmektedir. Ana ünite geri yıkaması ise haftada 2 kez yapılmaktadır.

Tesis deneme süresi bitiminde alınan çıkış suyu numuneleri sızıntı suyu testlerine tabi tutulur. Bayoxide medya EPA TCLP ve California Wet testlerinden başarıyla geçmiş ve toprağa gömme işleminin hem güvenli hem de ekonomik olduğu saptanmıştır. Batı Bengal PHED için Severn Trent Service tarafından yapılan deneme çalışması ham suda arsenik ve demir gideriminin az miktarda arsenik içeren çamur oluşturan sisteme sahip olduğunu göstermiştir. Arsenik izleme ünitesi çıkış değerleri itibariyle limit altı, az miktardaki geri yıkama çamuru ile ve sızıntı testlerinden başarıyla geçen kullanılmış adsorplayıcı medyası ile güvenilir bir sistem olduğunu göstermiştir ve bu sayede alıcı ortama verilmesi sakıncalı değildir. Ayrıca deneme süresi sonunda çıkış suyundaki arsenik miktarı limit değeri olan 10 µg/L`nin altında çıkması sistemin mükemmel çalıştığının bir göstergesidir.

Sonuç olarak;

1. Arsenik giderimi geri yıkama esnasında da devam etmekte ve %66 oranında giderim sağlanmaktadır. Eğer geri yıkamada arsenik ve demir miktarları kabul edilemeyecek kadar yüksek çıkarsa, sistem arıtılmış suyla geri yıkama yapılacak şekilde tekrar şekillendirilebilir.
2. Geri yıkamada basınç bölmelerinden az miktarda çamur çıkmıştır. SRL sonuçlarına göre geri yıkama başına1. bölümden 41g, yıllık 4.3 kg çamur oluşmaktadır.
3. Arsenik izleme ünitesinin güvenilirliği mükemmeldir. 90 günlük deneme süresince hiçbir sorun yaşanmamıştır.
4. Arsenik izleme ünitesi iki farklı kuyudan ham su almıştır ve değişim süresince iki kuyuda da ne arsenik ne de demir gideriminde problem yaşanmamıştır.
5. Ham su farklı bir kuyudan alındığında karakteri ilk bir iki gün kötüdür, fakat bu sistemde her hangi bir etki yaratmamıştır.
6. Arsenik izleme ünitesi haftada 6 gün devrededir ve herhangi bir ek işlem olmaksızın tekrardan hemen devreye alınabilir. Diğer sistemlerde tekrar devreye almak için ek işlemler yapılmalıdır.
7. Bağımsız bir bilim adamı olan Dr. Modak yaptığı sızıntı suyu analizlerinde, kullanılmış Bayoxide medyasının düzenli depolanmasının hem güvenli hem ekonomik olduğu sonucuna varmıştır.

FILTERSORB® AS hem içme suyu hem de endüstriyel uygulamalarda kullanılır. FILTERSORB® AS çok verimli ve etkili bir arsenik adsorbsiyon medyasıdır. Klasik arsenik giderim ürünlerinin As^{3+} için verimleri oldukça düşüktür. FILTERSORB® AS ise hem As^{3+} hem de As^{5+} gideriminde çok etkilidir ve giderim için çok kısa bir kontak zamanına ihtiyaç duyar. 30 saniye-2 dakika arasındaki kontak süresi toplam arsenik konsantrasyonunu 10 µg/L değerinin altına

indirmek için yeterlidir. FILTERSORB® AS herhangi bir kimyasal dozajı, rejenerasyon ya da ters yıkama gerektirmez. Sadece tank içinde kanallaşmanın önüne geçmek için periyodik olarak yatağın gevşetilmesi gerekir. Tüm bu sebeplerle işletme maliyeti ve su sarfıyatı çok düşüktür. Arsenik, medya tarafından geri dönülemez bir şekilde tutulur. Bu nedenle medya değişiminden sonra düzenli depolamaya gönderildiğinde çevreye arsenik kaçağı gerçekleşmez. Bu özellik de FILTERSORB® AS ürünü çevre dostu bir ürün yapmaktadır. Bazı avantajları: 10 µg/L değerinin altında arsenik giderim verimi, As^{3+} ve As^{5+} 'in güvenilir giderimi, 48g As/kg FILTERSORB® AS değerine ulaşan giderim kapasitesi , rejenerasyon gerektirmez, kimyasal dozajı gerektirmez, yüksek verim, düşük işletme maliyeti, kısa kontak süresi şeklinde sıralanabilir. FILTERSORB® AS ürünü için fiziksel ve kimyasal özellikler ise: su sıcaklığı max. 30 °C, yatak kabarma yüksekliği (freeboard) 50 %, kontak süresi 30 saniye- 2 dak., granul form, beyaz renkli, 0.5-1.5 mm partikül boyutu ve bulk yoğunluğu 0.5 kg/L 'dir.

2.8. Endüstriyel Atıksularda Arsenik Konsantrasyonları ve Arıtımı

İnorganik arsenik suda arsenit (AsO_2^-) ve arsenat (AsO_4^{3-}) iyonları, yani As^{3+} ve As^{5+} şeklinde bulunmaktadır. Sulu ortamda çözülmüş oksijenin bulunması durumunda arsenit sonunda daha az toksik yapıda olan arsenata oksitlenmektedir. Nötral pH ve iyi havalandırılmış atıksularda arsenit (As^{3+}) yavaş bir şekilde daha karalı olan arsenata (As^{5+}) dönüşmektedir. Arseniğin anyonik durumu arsenik giderimi için bazı arıtım tekniklerinin verimi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir.

Arsenik ve arsenik bileşikler metalurji endüstrisi atıksuları, cam ve seramik ürünleri proses atıksuları, deri işleme atıksular, boya ve pestisit üretim proses atıksularında görülmektedir (Patterson, 1985). Endüstriyel atıksularda arsenik; organik ve inorganik kimyasal üretim atıksuları, petrol rafinasyon atıksuları ve maden üretim ve işleme endüstrisi atıksularında bulunmaktadır. Son yıllarda ise arsenik içeren birçok organik arsenikli bileşik sentezlenmiş ve sentezlenmekte olup, bu bileşikler içeren sıvı atıkların arıtımında bazı zorluklar ortaya çıkabilir. Arsenik

ve arsenik bileşiklerinin diğer endüstriyel uygulamaları ise ahşah ve ahşap ürünlerini koruyucu, cam üretiminde renk giderici, pigmet üretimi, silah sanayinde patlayıcı ve patlayıcı ürünlerin retimi, fosfatlı deterjanların üretimi, fosfatın kalsinasyon ile saflaştırıcı olarak birçok gübrede kullanılmaktadır. Ayrıca kömür ve linyit gibi enerji elde etmek için doğal enerji kaynağı olarak kullanılan birçok termik santral uçuçu kül atıkları ve bu atıkların depolandığı alanlardaki atıksularda hem arsenat ve arsenit şeklinde arsenik bulunmaktadır. Kömür ve linyitlerde arsenik konsantrasyonu dünya üzerinde bulunduğu yere göre değişmekte olup, genellikle 100 mg/kg şeklindedir.

Demir dışı metallerin ergitilmesi ve saflaştırılması esnasında arsenik içeren sıvı atıklar ortaya çıkmaktadır. Arsenik oldukça verimli bir şekilde 1-3 mikron gibi oldukça küçük bir partikül boyutunda elde edilebilir. Arseniğin çözünen konsantrasyonu atıksuyun pH değerine ve kimyasal türüne bağlıdır. Örneğin, arsenik altın madeni ekstraksiyon proses atıksularından pH 9.50'de partikül şekilde 910 mg/L ve sadece 10.1 mg/L çözünmüş şekilde bulunmaktadır. Çözünmüş şekilde toplam arseniğin sadece %1'i çözünmüş arsenit şeklindedir. Diğer bir altın madeni ekstraksiyon prosesi sıvı atıklarında pH 3.1'de; partikül şeklindeki arsenik 880 mg/L iken çözünür şeklindeki arseniğin ise 132 mg/L, yani %13 oranında olduğu görülmüştür. Maden sahası asidik maden drenaj atıksularının (Rocky Mountains) 6-22 mg/L çözünür arsenik içerdiği ifade edilmiştir (Patterson, 1985). Sülfürik asit üretim atıksuları 200-500 mg/L toplam arsenik içerdiği belirlenmiştir. Tesiste kullanılan SO₂ bir sülfite madeni tavlama işleminden oluşmakta olup, yüksek arsenik konsantrasyonu muhtemelen maden cevherinin içerdiği arsenikten ileri geldiği şeklinde ifade edilmiştir (Patterson, 1985). Endüstriyel atıksulardaki yüksek seviyelerdeki arsenik farklı atıksu arıtım metotları ile arıtılarak alıcı ortamlara deşarj edilmesi gerekmekte ve arıtılmış bu atıksuların yeniden endüstriyel prpseslerde kullanımı ancak arsenik giderimi, diğer bir ifade ile arıtımı ile mümkün olmaktadır. Orta ve Güney Amerika'daki birçok yer altı suyunda içme ve endüstriyel su olarak kullanımına engel miktarda arsenik bulunmaktadır. Ayrıca Taiwan ve Bangladeş gibi Uzak Doğu Asya ülkelerindeki yer altı sularında da 2 mg/L'ye kadar arsenik olduğu görülmüştür. Amerika Birleşik Devletlerinin güney batısındaki çöl bölgelerindeki derin kuyu suları 0.1 mg/L'den daha fazla arsenik konsantrasyonları görülmüştür (Patterson, 1985). Bu arsenikli suları kullanan insanlarda blackfoot (ayaklarda

morarma) hastalığı olarak adlandırılan bir endemik hastalığa neden olduğu saptanmıştır (Patterson, 1985). Bazı endüstriyel atıksular ve içerdiği arsenik konsantrasyonları **Tablo 2.10**'da özetlenmiştir (Patterson, 1985).

Yirmi yıl önce arsenik içeren atıksuların arıtımı ile ilgili teknolojiler konusundaki bilgilerin sınırlıydı. Fakat son yıllarda hem içme suları hem de endüstriyel atıksulardan arsenik arıtımı üzerine yapılan çalışmaların arttığını görmekteyiz. Arsenik arıtım teknolojilerinin yaygınlaştığı, sonuç olarak da bu teknolojiler konusunda teknik ve literatür bilgilerinin arttığı belirlenmiştir.

Tablo 2.10. Bazı endüstriyel atıksular ve içerdiği arsenik konsantrasyonları

Atıksu kaynağı	Arsenik konsantrasyonu (mg/L)	
	Toplam As	Çözünmüş As
Böcek öldürücü (insektisit) üretimi	362	-
Altın madeni ekstraksiyonu	910-1012	10.1-132
Asit madeni drenaj atıksuları	0-2.3	0-22
Sülfürik asit üretim atıksuları	200-500	-
Çinko madeni (cevheri) ekstraksiyonu atıksuları	-	0.1-0.7
Bakır cevheri slag granulation atıksuları	-	0.05-5.7
Bakır cevheri slag granulation asit liçing atıksuları	230	0.15-19
Arsekik üç oksit (As_2O_3) üretim atıksuları	310	-
Elektrolitik bakır üretim atıksuları	-	0.001-51
Borik asit üretim atıksuları	-	0.04-0.92
Amonyak üretim atıksuları	430	-
Ahşah ürünleri üretim prosesleri	-	13-50
Kereste ürünleri işleme prosesleri	0-14	-
Jeotermal yer altı suları	0.03-3	-
Jeotermal enerji üretim yoğunlaşma suları	11	-
Termik santral uçucu kül depolama havuz suları	0.001-1	-
Buhar elektrik üretim tesis temizleme suları	0-310	-
Kömür yıkama liçing atıksuları	-	0.76
Petrol damıtma atıksuları	0-0.48	-
Boya ve mürekkep üretim atıksuları	0-0.8	-
Ticari kauçuk üretim atıksuları	0-1.6	-
Porselen emayeleme işlem atıksuları	0-2.8	-

İçme ve atıksular için genellikle benzer arıtım teknolojileri kullanılmaktadır. Arsenik arıtımı ile ilgili bazı arıtım metotlarına ait veriler **Tablo 2.11**'de verilmiştir (Patterson, 1985). Arseniğin en yaygın arıtma metotları kireç veya sülfid ile çöktürme ya da demir veya alüminyum hidroksit ile birlikte çöktürme, buna ek olarak koagülan flokları üzerine adsorpsiyondur. Atıksu arıtımında $Al(OH)_3(s)$ ve $Fe(OH)_3(s)$ şeklinde çöktürme işlemi ise koagülasyon olarak bilinmektedir. Arsenik aktif karbon ve alümina üzerine adsorpsiyon, ve iyon değişimi ile giderilmiş ve oldukça iyi sonuçlar elde edilmiştir. Altın cevheri ekstraksiyon atıksularından As^{5+} sülfid şeklinde çöktürülerek giderimin metodunun etkili, diğer taraftan As^{3+} gideriminde ise etkili olmadığı görülmüştür. pH 6-7'de Na_2S ve H_2S şeklinde ilavesi sonucu sülfid olarak arseniğin çöktürülerek giderilmesi ile çıkış arsenik seviyesinin 0.05 mg/L kabul edilebilir düzeye düşürülmüştür. Bu atıksuların sülfid çöktürmesinde optimum pH 7 ve S/As oranı 0.5 olduğu ve arsenatın 132 mg/L'den 26.4 mg/L'ye düşürülmüştür. Arsenit içeren atıksuların sülfid ile çöktürülerek giderilmediği saptanmıştır. Sülfid ile çöktürmeden elde edilen sonuçlar **Tablo 2.11**'de verilmiştir.

Tablo 2.11. Bazı arsenik arıtım metotları ve arıtım verimleri

Arıtım metodu	Giriş As konsantrasyonu (mg/L)	Çıkış As konsantrasyonu (mg/L)	Giderim Verimi (%)
Sülfid ile çöktürme	132	26.4	80
Fe^{3+} sülfid filtrasyon yatağı	0.8	0.05	94
Kireç ile çöktürme	0.2	0.03	85
Kireç ile çöktürme	0.5	0.03	95
Alum ile birlikte çöktürme	0.35	0.003-0.005	85-92
Alum ile birlikte çöktürme	430	0.023	>99
$FeSO_4$ ile birlikte çöktürme	0.31-0.35	0.003-0.006	98-99
$FeSO_4$ ile birlikte çöktürme	25	5	80
$FeCl_3$ ile birlikte çöktürme	3	0.005	98
$FeCl_3$ ile birlikte çöktürme	0.58-0.90	0-0.13	81-100
$FeCl_3$ ile birlikte çöktürme	362	15-20	94-96
Aktif karbon adsorpsiyonu	0.5	0.3	40
İyon değişirme	2.3	0.52	77

kireç ile çöktürme ile sülfitten daha iyi sonuçlar elde edilmiş olup, kullanılan kirecin sülfid tuzlarından daha ucuz olması nedeniyle etkili olduğu söylenebilir. Kireç ile arsenat ve arsenit giderilebilmektedir. Çünkü kireç kullanıldığında yüksek pH'lar da hızlı bir şekilde arsenit (As^{3+}) arsenata (As^{5+}) dönüşmektedir.

Kireç ile çöktürerek arsenik gidermenin esas dezavantajı oldukça yüksek pH'da arıtımın gerçekleştirilmesidir. Bu durum **Tablo 2.12** 'de de görülmekte olup, optimum pH 12'de en yüksek giderim elde edilmektedir.

Tablo 2.12. Altın ekstraksiyondan As^{3+} ve As^{5+} çöktürülerek giderimi

Çöktürmede kullanılan madde	Arsenik şekli	Optimum pH	Giderme verimi (%)	Optimum çökelen iyon/As oranı
Na_2S	AsO_4^{3-}	7	80	$\text{S}^{2-}/\text{As} = 0.5$
	AsO_2^-	Çökelme yok	0	
Na_2S	AsO_4^{3-}	10	80	$\text{S}^{2-}/\text{As} = 3.8$
	AsO_2^-	Çökelme yok	0	
Kireç	AsO_4^{3-}	12	95	$\text{Ca}^{2+}/\text{As} = 9.8$
	AsO_2^-	12	95	8
FeSO_4	AsO_4^{3-}	8	94	$\text{Fe}^{2+}/\text{As} = 1.5$
	AsO_2^-	Çökelme yok	0	
FeCl_3	AsO_4^{3-}	9	90	$\text{Fe}^{3+}/\text{As} = 4$
	AsO_2^-	8	95	
Alum	AsO_4^{3-}	7-8	90	$\text{Al}^{3+}/\text{As} = 4$
	AsO_2^-	7-8	95	
Kostik (NaOH)	AsO_4^{3-}	10	80	$\text{Na}^+/\text{As} = 3.8$
	AsO_2^-	Çökelme yok	0	

Diğer bir çalışmada ise pH 0.6 olan sülfürik asit atıksularını arıtmak için 20 g/L sönmüş kireç kullanılmakta olup, en yüksek verim pH 11.9'da sağlanmıştır. Kireç ile arsenik gideriminde oldukça fazla çamur oluşması ve çık fazla kimyasal sarfiyatı bu metodun dezavantajlarıdır. Ayrıca kalsiyum $\text{CaSO}_{4(s)}$ (gibsit) şeklinde çöktürülerek giderilir ve arıtılan atıksuyun nötralize edilerek alıcı ortama deşarj edilmesi gerekir (Patterson, 1985). Kireç ile çöktürmede atıksudaki diğer metal iyonlarında arsenikle birlikte giderilir. Kireç ile çöktürmede birlikte (ortak) çökelme

(coprecipitation) görülmekte olup, çökelen $\text{Fe}(\text{OH})_3$ üzerine arseniğin adsorplanarak giderildiği ileri sürülmüştür. Asidik kömür yıkama atıksularının kireç ile arıtım sonuçlarına ait veriler **Tablo 2.13**'de verilmiştir. Arsenik $\text{pH} = 2.70$ 'de kısmen Fe^{3+} ile birlikte çökmesi şeklinde giderildiği belirlenmiş, hem alüminyum ve hem de Fe^{3+} birlikte tamamen çökmesi ise $\text{pH} = 5.80$ 'de gerçekleştiği görülmüştür. Bu tabloda çözünür kalsiyum konsantrasyonlarındaki değişimler hem kireç ilavesi hem de $\text{CaSO}_{4(s)}$ 'in çökmesini ortaya koymaktadır (Patterson, 1985).

Tablo 2.13. Asidik kömür yıkama atıksularının kireç ile arıtım sonuçları

pH	Çözünür konsantrasyonlar (mg/L)				
	Ca^{2+}	Al^{3+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	As
2.3	350	370	1680	1630	0.76
2.7	540	370	1800	160	0.26
5.8	430	0.46	1350	<0.02	<0.02
6.5	450	<0.10	-	-	-

Kireç ile su yumuşatma prosesinde, kentsel atıksulardan arsenik 0.20 mg/L'den 0.03 mg/L'ye düşerek %85'lik bir giderim verimi sağlanmıştır. Kireç ile sertlik giderim prosesinin arsenik giderimine katkıda bulunduğu görülmüştür (Patterson, 1985).

Fosfor üç klorür (PCl_3) üretim, demir dışı metallere bakır ve çinko ergitme ve saflaştırma işlem atıksularından arsenik gideriminde en uygun arıtım teknolojisinin kireç ile arıtım olduğu ifade edilmiştir. Bu atıksulardan kireç ile birlikte ağır metallerin birlikte çökeldiği görülmüştür. Bir çinko ergitme ve saflaştırma atıksularının $\text{pH} = 8.20$ 'de kireç ile arıtımında arsenik %75 oranında arıtılmış olup, çıkış arsenik konsantrasyonu <0.10 mg/L'nin altında olmuştur. Giderimde esas mekanizmanın adsorpsiyon ve ağır metal hidroksitlerin birlikte (ortak) çökmesi olduğu ifade edilmiştir (Patterson, 1985).

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ ile birlikte çöktürme ile arsenat giderim kinetiğinin hızlı olduğu, 10 dakikalık bir sürede arsenat giderim veriminin %90 ve 1 saatlik reaksiyon süresi sonunda kararlı kalıntı arsenik seviyelerine ulaşılmıştır. Burada çözünür arsenatın

gideriminin demir hidroksit üzerine adsorpsiyon şeklinde olduğu ifade edilmiştir. Organik arsenik bileşiklerinin gideriminde de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ birlikte çökmesinin etkili olduğu ileri sürülmüştür (Paterson, 1985).

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ şeklinde birlikte çöktürerek arsenat giderim verimi üzerinde pH oldukça etkili olup, pH 9 üzerinde verimin azatlığı tespit edilmiştir. Bu pH etkisinde arsenat giderim mekanizmasının $\text{Fe}(\text{OH})_3$ üzerine adsorpsiyonu ile giderildiğini göstermektedir. Arsenat gideriminden sonra ortamın pH değerini değiştirirsek, yani daha da alkali yaparsak adsorplanan arsenatın yavaş bir şekilde desorpsiyon ile atıksu çözeltisine geçtiği saptanmıştır (Patterson, 1985).

Arsenik gideriminde koagülan olarak FeCl_3 kullanıldığında en iyi giderim verimi $\text{Fe}^{3+}/\text{As} = 4$ optimum dozaj oranı şeklindedir. Bir sülfürik asit üretim tesisi atıksularının arıtımında bu oran 8'e kadar çıkarılmış olup, fakat demir dozajlarını bu oranın üzerine çıkarmanın verimde bir iyileşme sağlamadığı saptanmıştır. Koagülan dozajını artırmanın çamur oluşumuna neden olduğu görülmüştür (Patterson, 1985).

Bir pilot tesisinde yer alan koagülasyon, floklasyon, çöktürme, filtrasyon ve aktif karbon adsorpsiyon birimleri ile bir kentsel atıksuyundan arsenik giderilmiştir. Koagülan olarak $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ kullanıldığında dozaj 45 mg/L Fe ve pH 6 (çöktürme ile %90 + filtrasyon ile %89+ aktif karbon adsorpsiyonu ile ise %96-98 arsenik giderimi sağlanmış ve çıkış arsenik konsantrasyonu 0.06 mg/L'dir) ve düşük dozajda kireç kullanıldığında ise 260 mg/L kireç ve buna ilave olarak $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ şeklinde 20 mg/L Fe pH 10'da uygulanmıştır (çöktürme ile %79 + filtrasyon ile %79 ve bunu takiben ise %82-84 arsenik giderimi, sonuçta 0.92 mg/L arsenik elde edilmiştir). Ayrıca 600 mg/L yüksek dozajda kireç pH 11.5 kullanılmıştır (çöktürme ile %73 + filtrasyon ile %75 + adsorpsiyon ile ise %84-88 arsenik giderimi ve 0.77 mg/L çıkış konsyonu bulunmuştur) (Patterson, 1985).

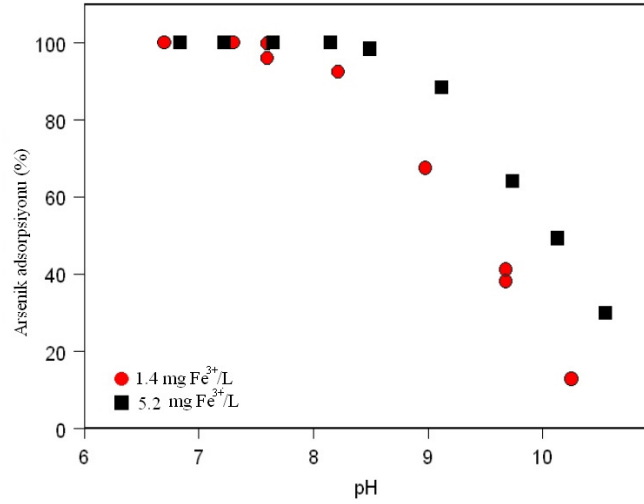
Koagülasyon, çöktürme ve filtrasyon arıtım birimlerinden oluşan bir klasik su arıtım tesisi ile arsenik giderimi yapılmıştır. Kullanılan koagülan dozajı 500 mg/L $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ olup, sudan arsenik 25 mg/L'den 5 mg/L'nin altına düşürülmüştür. Koagülasyon ile arıtım öncesi arsenitin arsenata kimyasal oksidasyonu ile arsenik

giderim verimin iyileştiği ve arsenatın çökelen metal ile çok kararlı adsorplanmış kompleks oluşturduğu ifade edilmiştir (Patterson, 1985). Su temin edilen bir arıtma tesisi sularından FeSO_4 şeklinde birlikte çöktürme ile etkili olarak arsenik giderilmiştir. Bu tesiste arsenik giderimi için FeSO_4 ilavesi ile çöktürmeden sonra filtrasyon işlemi uygulanmıştır. Arıtım çıkışında arsenik ≤ 0.05 mg/L değerinin altına düşürülmüştür (Patterson, 1985).

Bir pilot tesis çalışması ile atıksulardan $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (alum) ve $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ koagülanları ile arsenat giderilmiştir. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ile 0.31-0.35 mg/L arsenat %91-94 oranında giderilmektedir. Bu işlemi takiben filtrasyon ile de %5-7 arsenat giderimi sağlanmış olup, sonuçta giderim verimi %98-99 ve çıkış arsenik konsantrasyonu 0.003-0.006 mg/L'dir. Alum ile arsenat gideriminin daha az etkili olduğu, filtrasyonsuz %75-79 ve filtrasyon ile ise %85-92 arasında bir verim sağlanmıştır. Alum ve FeCl_3 ile sırasıyla %10-25 ve %40-60 arsenit giderimi elde edilmiştir. Fakat koagülan ilavesinden sonra atıksuyun klorlanması ile arsenit arsenat oksitlenmesi ile arsenatın koagülasyonunda elde edilen arsenik giderim verim değerlerine ulaşıldığı saptanmıştır. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ çöktürmesinde arıtım veriminin pH = 5.5-8.5 arasında sabit kaldığı görülmüş ve bu pH değerimin üzerinde verimin azaldığı görülmüştür. Alum ile çöktürme pH 7'de gerçekleştirilmiş, pH 7'nin altında giderim veriminin biraz azaldığı ve pH 7'nin üzerine ise verimin hızlı bir şekilde düştüğü elde edilmiştir. Birçok çalışmada alum ve demir koagülan tuzları ile arsenatın arıtımında benzer pH etkileri ait sonuçlar görülmüştür. Bir amonyak üretim proses atıksularının bir pilot tesis ile alum ilavesini takiben klorlama şeklinde arıtımında arsenik 430 mg/L 'den 0.023 mg/L'ye düşürülmüştür. Arıtımın pH 5 ve filtrasyonu takiben son çöktürücüden oluşmaktadır (Patterson, 1985).

Derin kuyu sularından arsenik, tam ölçekli arıtım tesisi ile arıtımında Cl_2 ve KMnO_4 etkili oksitleyiciler olduğu, arsenitin arsenata oksitlenmesini sağladığı belirtilmiştir. Arseniğin çöktürülmesinde alum gibi CuSO_4 'ın da zayıf bir koagülan olduğu, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ve FeCl_3 koagülanların ile ise iyi giderim verimleri elde edilmiştir. Dört aylık bir işletme süresinde 0.35-0.56 mg/L arsenik konsantrasyonu 0.10-2.2 mg/L'lık bir kalıntı klor ile klorlaması ve 30-60 mg/L FeCl_3 ile 0.01 mg/L'nin altına düşürülmüştür (Patterson, 1985). Farklı Fe^{3+} konsantrasyonlarında pH bağlı olarak

arsenik giderimi **Şekil 2.11** 'de gösterilmiştir. Fe^{3+} konsantrasyon artışına bağlı olarak pH arttıkça arsenik giderim veriminin azaldığı şekilden saptanmıştır.



Şekil 2.11. Farklı Fe^{3+} konsantrasyonlarında pH bağlı olarak arsenik giderimi

Birlikte (ortak) çöktürme ile arsenik arıtımda ortaya çıkan arıtma çamurları ile ilgili bazı problemler vardır. Bir altın cevheri liçing atıksuyunun FeCl_3 ($\text{Fe}^{3+}/\text{As} = 2.50/1$) çöktürmesinden kireç ile birlikte çöktürmede zayıf çökelme özelliğine sahip küçük partiküller ve büyük hacimde arıtım çamuru ortaya çıkmıştır. Atıksudaki arsenik konsantrasyonu 300-600 mg/L arıtım ile 0.5 mg/L'ye düşürülmüş, polimer (polielektrolit) ilavesi ile partiküllerin çökebilirliği iyileşmiş, fakat çamurun susuzlaştırma özelliğinde bir iyileşmenin olmadığı görülmüştür. Birlikte çökelen arsenik çamurlarının filtre pres, belt filtre pres, santrifüj ve vakum filtresi ile susuzlaştırılmasında kekteki katı içeriği sırasıyla %25, %13-16, %10 ve %10-15 olarak elde edilmiştir. Çamurun susuzlaştırılmasına çamur işletme maliyetinin yüksek olduğu belirtilmiştir (Patterson, 1985).

İçme suyundan arsenik giderimi aktif karbon adsorpsiyonu ile gerçekleştirilmiştir. İçme suyundan arsenik 0.20 mg/L'den 0.06 mg/L'de düşürülerek %70'lik bir giderim verimi elde edilmiştir. Bir diğer çalışmada ise sulardaki 0.50-0.30 mg/L'lik arsenik için ise %40 giderim verimi sağlandığı görülmüştür. Bu sonuçlar adsorpsiyon ile arsenik gideriminin diğer arsenik giderim metotlarına göre daha az etkili olduğunu göstermiştir (Patterson, 1985). Hem zayıf hem de kuvvetli bazik iyon değiştirici reçinelerin sulardan arsenit ve arsenatın gideriminde etkili

olduğu saptanmıştır. pH = 6.9'da 68 mg/L arsenat içeren atıksuların bir zayıf bazik anyon değiştirici ile %82-100 giderim sağlanmıştır. Orta ve kuvvetli bazik reçinelerin ise arsenik gideriminde daha az etkili olduğu görülmüştür. Bir zayıf bazik reçine ile pH 3'ün altında ve bir kuvvetli bazik reçineler ile pH = 4-13'de arsenit içeren atıksuların başarılı bir şekilde arıtıldığı belirtilmiştir. Bir orta bazik reçineler için optimum giderimin pH 4.5-6.0 olduğu, fakat tamamen arsenik gideriminin ise ya kuvvetli yada zayıf bazik reçinelerden daha az olduğunu göstermiştir (Patterson, 1985). Sonuç olarak, arsenik bir kimyasal madde olarak ve farklı endüstriyel proseslerden bir atık olarak ortaya çıkmaktadır. Bundan dolayı arsenik ve arsenik bileşiklerinin atıksulardan arıtımı ile ilgili çalışmalar ve ortaya konulan verilerin son yıllarda arttığı görülmektedir. Bu maksat ile yüzeysel ve yer altı sularından farklı atıksu arıtım işlemleri ile arsenik giderim verimleri **Tablo 2.14**'de gösterilmiştir.

Tablo 2.14. Sularından farklı atıksu arıtım işlemleri ile As giderimi

Arıtım birimi	Amaç	Giderme verimi (%)	
		Yeraltı suyu	Yüzeysel su
Ön çökelme (sedimentasyon)	Partikül As giderimi	0	25
Havalandırma	As ³⁺ oksidasyonu	26	14
Ön dezenfeksiyon-oksidasyon	As ³⁺ oksidasyonu	78	85
Yumuşatma	Çözünür As giderimi	16	20
Koagülasyon	Çözünür As giderimi	0	89
Fe-Mn giderimi	Çözünür As giderimi	23	-
Sedimentasyon	Partikül As giderimi	-	82
Filtrasyon	Partikül As giderimi	30	89

Kentsel ve endüstriyel atıksulardan arsenik koagülanların ilavesi ile oluşan floklar yardımıyla kimyasal çöktürme ve diğer metaller ile birlikte çökelerek giderildiği saptanmıştır. Eğer atıksularda arsenik arsenit (As³⁺) şeklinde ise, birlikte çöktürme (coprecipitation) işlemi öncesi Cl₂ veya KMnO₄ ilavesi ile arsenata (As⁵⁺) oksitlenerek etkili bir arsenik giderimi sağlanabilir. Sülfid veya kireç çöktürmesi ile de etkili arsenik giderilebilir. Düşük arsenik konsantrasyonu içeren atıksulardan bu prosesler ile ≤0.05 mg/L çıkış arsenik konsantrasyonu elde edilmektedir. 0.1-0.5 milyon galon gün arıtma tesisinin, koagülasyon, çöktürme ve filtrasyondan oluşan arıtım prosesi ile toplam işletme maliyetinin 0.15-0.45 \$/1000 gal olduğu ifade

edilmiştir. Arsenik giderim yöntemlerinin bir karşılaştırılması aşağıda özetlenmiştir. Arsenik giderim yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları ve yüzde arsenik giderme verimleri **Tablo 2.15**'de verilmiştir (Parga *et al.*, 2005).

Tablo 2.15. Arsenik giderim teknolojilerinin birbirleriyle karşılaştırması

Aritım teknolojisi	Avantajları	Dezavantajları	R_e (%)
Ters osmoz	Toksik katı atık oluşmaz	Yüksek teknolojik işletme ve bakım gerektirir.	96
Elektrodializ	Diğer kirleticileri de giderim gücüne sahiptir.	Toksik atıksular oluşur.	95
Membran teknikleri, Nanofiltrasyon	İyi bilinen ve yüksek giderme verimine sahiptir.	Çok yüksek yatırım maliyeti, ön şartlandırma ve yüksek su rejeksiyonu gereklidir.	95
Fe koagülasyonu	Yaygın kimyasallar kullanılır. Kullanılan kimyasal miktarına göre alum koagülasyonundan daha etkilidir.	As^{3+} ortam giderimi, sedimentasyon ve filtrasyon gereklidir.	94.5
Fe kaplı kum	Ucuz olması gerekir, rejenerasyona ihtiyaç yoktur. Hem As^{3+} ve hem de As^{5+} giderir.	Henüz standart duruma getirilemedi, toksik katı atık oluşur.	93
Kireçle yumuşatma	Çok yaygın kimyasallar ticari olarak kullanılır.	pH'nın çıkışta yeniden ayarlanması gerekir.	91
Kimyasal oksidasyon	Mikroorganizmalar ve diğer kirleticiler de oksitlenir. Gerçekte basit ve hızlı bir prosestir. Giderim sonunda minimum kalıntı arsenik sağlar	Oksidasyon adımı ve pH'nın etkili kontrolü gerekir.	90
Koagülasyon/birlikte çöktürme (co-precipitation), Alum koagülasyonu	Durable toz kimyasallar kullanılır, Düşük yatırım maliyeti ve basit işletmeye sahiptir. Geniş bir pH aralığında etkili giderim	Toksik arıtım çamurları oluşur, Düşük arsenik giderimi. Ön oksidasyon gereklidir.	90
Sorpsiyon teknikleri, Aktif alümina	Gerçekten iyi bilinen ve ticari olarak kullanılan proseslerdendir.	Dört veya beş rejenerasyondan sonra yenilenmesi gerekir.	88
İyon değiştirici reçineler	Ortam ve kapasite iyi tanımlanmış, Proses suyun pH 'sına daha az bağlıdır.	Yüksek maliyet, Yüksek teknolojik işletme ve bakım gerektirir.	87
Oksidasyon/çöktürme Hava oksidasyonu	Basit ve düşük maliyetli, fakat yavaş proses olarak arsenik giderimi, ayrıca sudaki diğer organik ve inorganiklerde oksitlenir	Esas olarak As^{5+} giderilir ve oksidasyon prosesi hızlıdır.	80

Arsenik giderim teknolojilerinin avantaj ve dezavantajlarını değerlendirdiğimizde son yıllarda üzerinde yoğun bir şekilde çalışılan ve uygulamaya yönelik atıksu arıtımında kullanılmaya başlanan elektrokoagölasyon teknolojisi ile arsenik giderimi giderme verimi, proses işletme kolaylığı, kimyasal madde tketimeinin çok az olduğu, arıtma çamuru dışında ikincil ve toksik bir madde oluşmadığı gibi avantajlarının bu prosesi ön plana çıkarmaktadır. EC ile arsenik giderimi üzerine yapılmış çalışmaların zeti aşağıda verilmiş olup, EC teknolojisi ile arsenik gideriminde oldukça yüksek giderim verimlerinin elde edilebildiği görülecektir.

3.ELEKTROKOAGÜLASYONUN PRENSİPLERİ

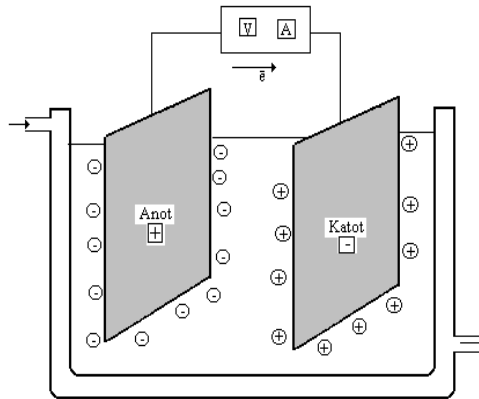
Bu çalışmanın esas konusunu oluşturan elektrokimyasal prosesin iyi bir şekilde tanımlanması gerekmektedir. Bundan dolayı aşağıda elektrokimyasal arıtım proseslerine girmeden önce temel prensipler açıklanmıştır:

3.1. Elektrokimyasal Prosesin Esasları ve Faraday Kanunu

Elektrokimyasal tepkimeler, elektrolitten hareket eden iyonik bileşiklerin anotta ve katotta yükseltgendiği veya indirgendiği heterojen iyon transferi tepkimeleridir. Anot ve katotta genellikle metal, karbon veya bir yarı iletken elektrot kullanılmaktadır (Scott, 1995). Bir elektroliz hücresinin şematik olarak görünüşü **Şekil 3.1**'de, anot ve katotta gerçekleşen reaksiyonlar ise **Tablo 3.1**'de verilmiştir (Scott, 1995; Pletcher and Walsh, 1990). Bir elektroliz işleminin gerçekleşebilmesi için; anot ve katot arasında bir bağlantı ve elektroliz çözeltisinde belli bir iletkenlik (anyon ve katyonlar) olması gerekir.

Tablo 3.1. Elektrokimyasal redoks reaksiyonları

Anot reaksiyonları	Katot reaksiyonları
•Anot elektron verir •Anotta yükseltgenme olur •Anotta çözünme olur ($\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$) •Anyonlar anotta toplanır •Anolit bölge oluşur •Anotta oksijen çıkışı gözlenir: $2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) \uparrow + 4\text{H}^+$ •Ortamda klorür iyonu var ise anotta klor çıkışı gözlenir: $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_{2(\text{g})} \uparrow$	•Katot elektron alır •Katotta indirgenme olur •Katotta birikme olur ($\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$) •Katyonlar katotta toplanır •Katolit bölge oluşur •Katotta hidrojen çıkışı gözlenir: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) \uparrow + 2\text{OH}^-$ •Ortamdaki çözünen gaz indirgenir: $\text{O}_{2(\text{g})} \uparrow + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$



Şekil 3.1. Bir elektrokimyasal hücrenin şematik görünümü

Elektrokimyasal prosesleri çevre kirlilik problemlerini önlemede ve çözmeye ön plana çıkaran esas kriterleri ise aşağıdaki şekilde özetleyebiliriz (Scott, 1995):

Cok yönlülük: Elektrokimyasal prosesler birçok çevre probleminin çözümünde doğrudan veya dolaylı olarak kullanılabilir. Elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme sonucu, çözeltilerin derişiklendirilmesi veya seyreltilmesi yani faz ayırmaları gerçekleştirilir. Sonuç olarak birçok kirleticinin ve maddenin çok düşük konsantrasyonlara kadar bile ayrılması söz konusudur.

Enerji verimliliği: Elektrokimyasal prosesler klasik proseslere göre daha düşük sıcaklıklara ihtiyaç duymaktadırlar (termal yanma gibi). Düşük elektriksel akım dağılımları, voltaj düşmeleri ve yan reaksiyonlardan dolayı oluşan güç kayıplarını minimize etmek için uygun elektrot ve hücre tasarımları ile enerji verimleri artırılabilir. Böylece klasik sistemlere göre daha az enerji tüketimi ortaya çıkmış olacaktır.

Otomasyona uyma kabiliyeti: Elektrokimyasal proseslerde elektriksel değişkenler (voltaj ve akım gibi) genellikle veri elde etmeyi kolaylaştırma, proses kontrolü ve otomasyonu için uygun özelliklerdir.

Cevreye uyum: Elektrokimyasal proseslerde ana reaktif elektrottur. Prosesle genellikle çok fazla ekstra reaktifler gerekmemektedir. İlave olarak bu proseslerin birçoğunun yüksek seçicilik özelliğinden dolayı ikincil ürünlerin oluşumu gözlenmemektedir.

Maliyet tesirliliği: Elektrokimyasal ekipmanın üretimi, işletilmesi ve kontrolünün tasarlanması basit ve ucuzdur. Birçok ekipmana göre çok az bir alan işgal etmektedir.

Elektrokimyasal proseslerde kullanılan temel kanun Faraday Kanunu ve akım verim eşitlikleridir. Bir elektrokimyasal hücreden geçen akımın miktarı q ve akım şiddeti I ile t zamanı arasındaki ilişki (Pletcher and Walsh, 1990; Scott, 1995);

$$q = \int (I dt) \quad (3.1)$$

(3.1) reaksiyonu ile tanımlanır. Yukarıdaki eşitlikte çözünen metalin (mol olarak) miktarı Faraday kanunu ile ifade edilirse (Pletcher and Walsh, 1990; Scott, 1995);

$$m = \frac{q}{n F} = \frac{I t}{n F} \quad (3.2)$$

şeklinde yazılır. Bu eşitlikte; m : çözünen metalin mol miktarı, n : çözünen metalin tesir değeri, F : Faraday sabiti ve 96485 C/mol değerine eşittir. Bu proseslerde her bir elektrotta bir veya birden fazla reaksiyon eşzamanlı olarak gerçekleşir. Bu reaksiyonlar akım verimi ile ilişkili olup, elektrokimyasal sistemin verimini ölçmedeki en önemli kriterdir. Bir elektrokimyasal sistemde; Faraday değerindeki kayıp veya akım verimi (CE) ile ifade edilirse; akım verimi yük geçişine bağlı olarak tanımlanır (Scott, 1995; Pletcher and Walsh, 1990):

$$CE = \frac{q_p}{q_T} \quad (3.3)$$

Bu eşitlikte; q_p : oluşan ürünün harcadığı yük ve q_T : toplam harcanan yük değerini ifade etmektedir. Oluşan ürün veya harcanan reaktantın miktarı esas alınarak ölçülen (m_{act}) ve teorik (m) akım verimi arasındaki ilişki;

$$CE = \frac{m_{act}}{m} \quad (3.4)$$

şeklinde ifade edilir. (3.2) eşitliği (3.4) eşitliğinde yerine yazılırsa aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$CE = \frac{m_{act} n F}{q} \quad (3.5)$$

Bir elektrottaki toplam akım, her reaksiyonun akımlarının toplamına eşit olacaktır. Bu durumda bir elektrottaki toplam akım I_j ,

$$I = \sum I_j \quad (3.6)$$

olacaktır. Elektrokimyasal proseste herhangi bir anda akım verimi, akıma bağlı olarak şeklinde ifade edilir.

$$CE = \frac{I_j}{I} \quad (3.7)$$

3.2. Elektrokimyasal Atıksu Arıtım Prosesleri

Elektrokimyasal atıksu arıtım proseslerini birbirinden ayıran en önemli özellik kirleticilerin giderilmesini sağlayan elektrokimyasal prosesin şekli ve yapısıdır. Bu durumu belirleyen kullanılan elektrotların özellikleridir. Elektrokimyasal atıksu arıtımında en çok elektrooksidasyon (EOx), elektroflotasyon (EF) ve elektrokoagülasyon (EC) prosesleri kullanılmaktadır. Bu prosesler birlikte veya ayrı olarak bir sistem içerisinde olabilir. Atıksuda bulunan kirleticiler bu prosesler ile okside, adsorbe veya reaktör yüzeyinde birikerek ayrımı sağlanmaktadır.

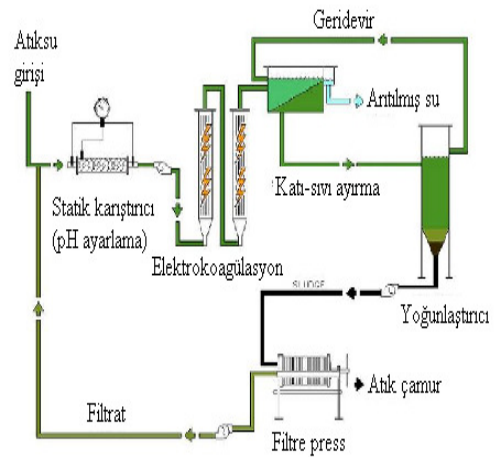
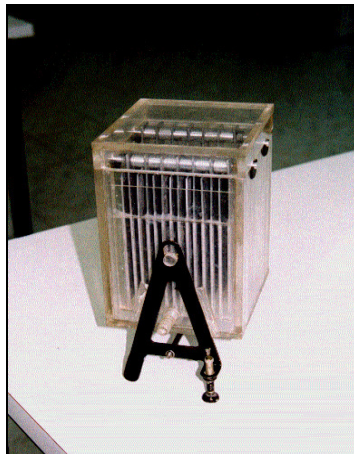
Elektrooksidasyon ve elektroflotasyon proseslerinde ortama karşı dayanıklı çözünmeyen inert metal veya metal alaşımlarından yapılmış elektrotlar (Ti/Sn, Ti/Ru, Pt/Ti/Ir, çelik gibi) kullanılmaktadır (Rajeshwar *et al.*, 1994; Szpyrkowicz *et al.*, 1995; Vlyssides *et al.*, 2001). EOx'da elektrokimyasal olarak oluşan $\text{OH}^\bullet$ radikali ile organik maddelerin oksidasyonu olmaktadır. Elektroflotasyonda ise oksidasyondan ziyade çıkan gazlar (O_2 ve H_2) yardımıyla kirleticilerin reaktör yüzeyinde toplanarak ayrılması sağlanır. EC'de ortamda çözünen metal elektrotlar (Al ve Fe gibi) kullanılmaktadır. Bu elektrotlardan çözünen metal iyonları ortam koşullarına göre metal-polimer kompleksleri oluşturarak kirleticileri adsorplayarak koagüle olmaktadır. EC prosesinde kirleticilerin kısmen de EOx gerçekleşmez. EC 'nin diğer proseslerden farkı ortamdan kirletici gideriminin oksidasyon, koagülasyon ve flotasyon olayları birlikte olabilmektedir. Ancak EC prosesinde kirleticilerin oksidasyonu pek açık olmayıp, ortam şartlarına bağlıdır.

3.3. Elektrokoagülasyon (EC) Prosesi

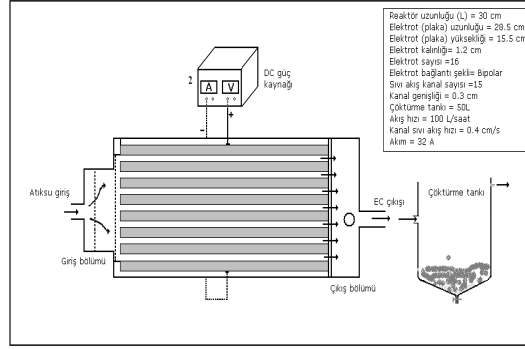
EC ile atıksu arıtımı ilk olarak 1889'da İngiltere'de önerilmiştir (Matteson *et al.*, 1995). Daha sonra ABD'de 1909'da demir ve alüminyum elektrotlar kullanılarak elektrokoagülasyon ile atıksuların arıtımı ile ilgili bir patent alınmıştır. Büyük ölçekte EC ile içme sularının arıtımı 1946'da ABD'de ilk olarak uygulanmıştır. Bu metotta alüminyum anotlar kullanılarak elektrokimyasal hidrolize ile alüminyum hidroksit flokları oluşturulur. Elektroliz ile oluşan flokların çökmesi veya

sedimentasyonu hızlıdır. İçme sularından renk giderimi gerçekleştirilmiş olur. Aynı sistem ile demir elektrotlar kullanılarak 1956'da İngiltere'de nehir suları arıtılmıştır. 1946 ve 1956 yıllarında yapılan iki araştırmada renk ve türbidite gideriminde yüksek kaliteye arıtılmış suyun elde edilmesi sonuçların ümit verici olduğunu göstermiştir. Kimyasal koagülasyon prosesi ile karşılaştırıldığında yüksek başlangıç yatırım maliyetinden dolayı o yıllarda pek kabul görmemiştir. Son zamanlarda, atıksu arıtım deşarj çıkışlarına getirilen sınırlamalardan dolayı EC yeniden gündeme gelmiştir. 1972'de EC ile gıda endüstrisi atıksuları arıtılmıştır. Bu çalışmada; EC çözünmüş hava flotasyonu ile yapılan kimyasal dozlama ile karşılaştırılmıştır. Her iki proseste de flok oluşumu söz konusu olup, EC'de daha hızlı yoğun bir floklaşma gözlenmektedir. EC'deki düşünce kültürlerden mikroorganizmaların ve atıksudan çözünmüş maddeler ve protein giderimine uygulanmıştır (Matteson *et al.*, 1995). 1980'de Rus bilim adamları atıksuların farklı metotlar ile arıtımını inceleyerek EC ile bu konudaki düşüncelere yeni bakış açıları getirmişler ve yağ-su karışımlarından yağı gidermişlerdir. Alüminyum elektrotlar kullanıldığında istenmeyen çökeltilerin oluşumu yukarıdaki çalışmaların ortak görüşüdür. EC esnasında meydana gelen çökeltiler genellikle çok fazla metal hidroksit oluşumundan kaynaklanmaktadır. Bu hidroksitler çözünen elektrot malzemesinden ileri gelmektedir. Eğer alüminyum elektrotlar kullanılıyorsa, sonuçta oluşacak çökeltiler çöp sahalarına boşaltılacaktır. EC'de bundan dolayı demir elektrotlar daha fazla tercih edilmektedir. Çünkü çöp deponi alanlarında ağır metal kirliliği ortaya çıkabilir. EC demir elektrot kullanması halinde Al elektrot kullanıldığı sistem kadar renk açısından bir şeffaflık sağlanamamaktadır. Çok az miktarda da olsa çözünmüş demir iyonları suda renk oluşumuna yol açmaktadır. EC proseslerinde genellikle doğru akım (DC) ve doğru akım güç sağlayıcıları kullanılmaktadır. 1980'li yılların başında alternatif akım kullanan EC sistemleri üzerine çalışmalar yapıldığı görülmektedir. Özellikle maden endüstrisinde oluşan kömür partikülleri ve süspanse killerin stabilitesi yani kararlılığının kırılmasında alternatif akımlı EC sistemi kullanılmıştır (USEPA, 1993). 20. yüzyılda atıksuların arırtımında EC prosesinin kullanım düşüncesi sınırlı iken, özellikle son 20 yıl içerisinde popülaritesi ve etkinliği özellikle Avrupa ve Güney Amerika ülkelerinde kullanımının arttığını görmekteyiz. Kağıt ve kağıt hamuru endüstrisinde, maden ve metal proses endüstrisinde kullanılmıştır. Ayrıca gıda, yağ, boya, maden sanayi atıksuları, organik madde içeren sızıntı suları, lokanta, flor

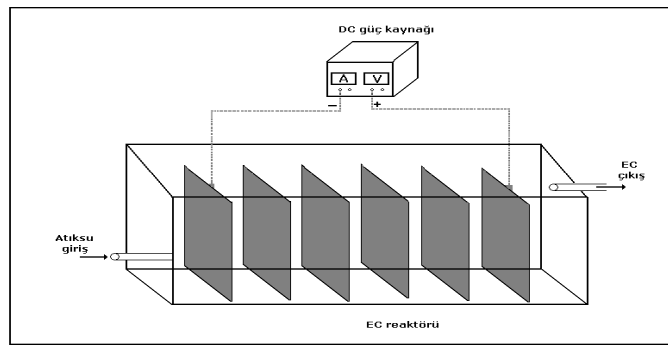
giderimi, tekstil, sentetik deterjan ve maden üretim işlemleri atıksularının arıtımında kullanılır. EC 'de anot olarak çözünen demir veya alüminyum elektrotlar kullanılması halinde bu elektrotlar çözünerek çözeltiye Al^{3+} ve Fe^{2+} , Fe^{3+} iyonları vermekte olup, bu iyonlar sudaki hidroksil iyonları ile birleşerek çok az çözünen $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_2$ ve $Fe(OH)_3$ gibi metal hidroksitler oluşturmaktadır. Elektrokoagülasyon anında oluşan metal hidroksit partiküllerinin adsorbsiyon özellikleri çok yüksektir. Yirminci yüzyılda atıksuların arıtımında EC prosesinin kullanım düşüncesi sınırlı iken, özellikle son 20 yıl içerisinde popülaritesi ve etkinliği özellikle Avrupa ve Güney Amerika ülkelerinde kullanımının arttığını görmekteyiz. Bununla birlikte son zamanlarda atıksulardaki kirleticilere getirilen kısıtlamalar nedeniyle EC 'nın kullanımına olan ilgi artmıştır (Mollah *et al.*, 2001). EC son 15 yılda gelişmiş ülkelerde endüstriyel atıksuların arıtımı için kullanılmaya başlandı (Scott, 1995). EC'da alüminyum (Al) ve/veya demir (Fe) anot olarak kullanılır. Anot ve katotlarda oluşan hidroliz reaksiyonları tarafından alüminyum veya demir hidroksit flokları ortaya çıkar. Bu şekilde üretilen floklar hızla çökerek veya flotasyonla yüzeyde toplanarak atıksulardaki kirleticilerin giderimine neden olurlar. Bu arada EC yüksek ilk yatırım maliyeti, onun diğer arıtma teknolojileri kadar yaygın kullanımını engellemiştir. Bu ilgi EC 'nin bir çok su ve atıksu için basit ve verimli bir arıtma metodu olduğundanır (Chen, 2004; Mollah *et al.*, 2001). EC'da kullanılan bazı reaktörler ve prosesler Şekil 3.2-3.4'de gösterilmiştir. Atıksu arıtım işlemlerine göre elektrokoagülasyon prosesinin avantaj ve dezavantajları ortaya konulmuş olup, bu durum sırasıyla **Tablo 3.2** ve **Tablo 3.3**'de özetlenmiştir (Mills, 2000; Mollah *et al.*, 2001; Chen, 2004).



Şekil 3.2. EC prosesi ile ilgili reaktör ve arıtım sisteminin şematik görünümü



Şekil 3.3. Bir EC reaktörü ve özelliklerinin şematik görünümü



Şekil 3.4. BP-S bağlı bir EC reaktörünün şematik görünümü

Tablo 3.2. Elektrokoagülasyonun avantajları

- Basit ekipmanlar ve işletme şartları gerektirir. Arıtım çıkışı renksiz, kokusuz ve berraktır.
- Oluşan çamur, metal oksit ve metal hidroksitlerden oluştuğu için kolaylıkla stabil hale getirilir ve susuzlaştırılabilir. Çamur miktarı azdır.Oluşan floklar kimyasal floklara benzemekle birlikte; daha büyük floklar olma eğiliminde ve daha az bağlı su içermektedirler. Asidik ortama dirençli ve stabil olup, filtrasyonla daha hızlı ayrılabilirler.
- Kimyasal arıtma ile karşılaştırıldığında elektrokoagülasyon çıkış suyu daha az toplam çözünmüş katılar içerir. Elektrokoagülasyon prosesler en küçük koloidal parçacıkları giderme avantajına sahiptirler. Çünkü cihazların uyguladığı elektrik alan onların daha hızlı hareket etmelerini sağlayarak koagülasyonu kolaylaştırır.
- Elektrokoagülasyonda kimyasal madde kullanımından kaçınılır ve böylece kimyasal koagülasyonda ilave edilen yüksek konsantrasyondaki kimyasal maddenin sebep olduğu ikincil kirlenme olasılığı ve aşırı kimyasalların nötralizasyonu problemi ortadan kaldırılmış olunur.
- Elektroliz sırasında üretilen gaz kabarcıkları kirleticileri çözelti yüzeyine taşıyabilir, daha kolay ayrılmaları sağlanır.Elektrokoagülasyon hücresi içindeki elektrodlar sabit konumda olup, elektriksel olarak kontrol edilir, böylece daha az bakım gerektirir.
- Elektrokoagülasyon prosesi için, kırsal alanlarda elektrik prosese ilave edilen güneş panellerinden temin edilebilir.

Tablo 3.3. Elektrokoagülasyonun dezavantajları**EC dezavantajları:**

- Çözünen ‘harcanan elektrot’ ların düzenli olarak yenilenmesi gerekmektedir.
- Bazı yerlerde elektrik kullanımı pahalı olabilir.
- Katot üzerinde geçirimsiz bir film tabakası oluşumu prosesin verimliliğini düşürebilir
- Atıksu çözeltilerinin yüksek iletkenliğe sahip olması gerekir.
- Bazı durumlarda jelatinli hidroksit çözünme yönüne meyledebilir.

En basit bir EC reaktörü, bir elektrolit içine daldırılmış bir anot ve bir katottan oluşmaktadır. Çözünen anot ve katot elektrotlar bir güç kaynağına bağlanır. Bu durumda anotta oksidasyon olacağından anot materyali elektrokimyasal olarak çözünecektir. Bu arada katot ise pasivasyona maruz kalacaktır. Fakat bu durum atıksu arıtımı için uygun değildir; çünkü metal elektrotların yeterli miktarda çözünmesi için kullanılan elektrotların geniş yüzey alanına sahip olmaları gerekmektedir.

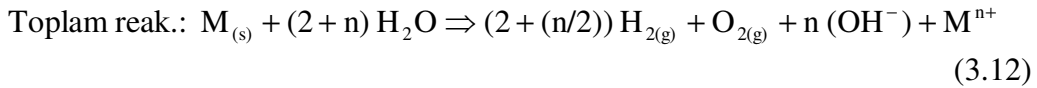
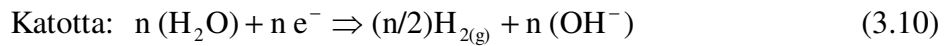
EC’de anot olarak çözünen demir veya alüminyum elektrotlar kullanılması halinde bu elektrotlar çözünerek çözeltiliye Al^{3+} ve Fe^{2+} , Fe^{3+} iyonları vermekte olup, bu iyonlar sudaki hidroksil iyonları ile birleşerek çok az çözünen $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_2$ ve $Fe(OH)_3$ gibi metal hidroksitler oluşturmaktadır. EC anında oluşan metal hidroksit partiküllerinin adsorpsiyon özellikleri çok yüksektir. Çözelti sistemlerinin elektrokimyasal proses mekanizması oldukça kompleksdir. Prosesde genellikle EC, EF ve EOx olmak üzere üç önemli mekanizmanın birlikte meydana geldiğine inanılmaktadır (Moreno-Casillas *et al.*, 2007; Canizares *et al.*, 2006; Canizares *et al.*, 2005; Holt *et al.*, 2002; Gürses *et al.*, 2002; Jianga *et al.*, 2002). Elektrokimyasal proseste anotta yükseltgenme, kattotta ise indirgenme olacaktır. EC prosesinde genellikle ard arda üç aşamanın olduğu kabul edilmektedir (**Şekil 3.5**).

- Elektrolitik oksidasyonda çözünen elektrot ile koagülan türlerin oluşumu
- Kirleticilerin destabilizasyonu, partikül süspansiyonu ve emülsiyonların kırılması
- Destablize edilmiş fazlarda flokların toplanması

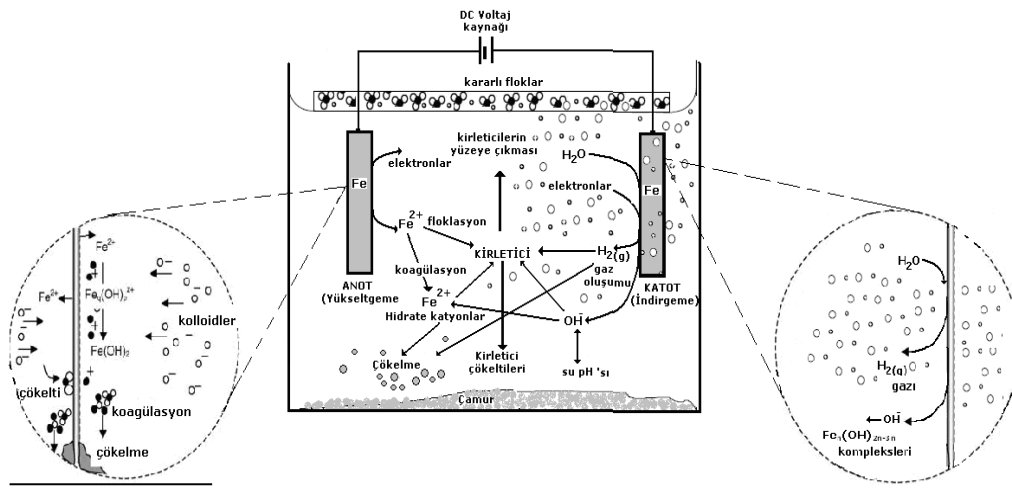
Kirleticilerin destabilizasyon mekanizması, partikül süspansiyonu ve emülsiyon kırılması aşağıdaki şekilde tanımlanır:

- Çözelti içinden geçen akımdan dolayı çözünen elektrotun çözünmesiyle meydana gelen iyonların etkileşimleri sonucu yüklü türlerin, oluşan iyonlar etrafındaki dağılık çift tabakanın sıkıştırılması sağlanır.
- Sudaki mevcut iyonik türlerin yüklerinin nötralizasyonu elektrokimyasal olarak çözünen elektrotlar tarafından üretilen zıt iyonlarla sağlanır.

EC 'nın mekanizması, ortamın kimyasal özelliğine ve iletkenliğine bağlıdır. Ayrıca pH, ortamdaki kolloidal partiküllerin boyutu ve kimyasal türlerin konsantrasyonu gibi özellikler de EC prosesi üzerine etki etmektedir. EC 'da Al ve Fe elektrotlar en çok tercih edilen ve kullanılan elektrot materyalleridir (Chen *et al.*, 2000; Mollah *et al.*, 2001; Chen, 2004).



Elektrokimyasal proseste anot olarak kullanılan metal M(s): Fe veya Al ifade eder.



Şekil 3.5. Elektrokoagülasyonun oluşum mekanizması

Bazı farklı atıksuların EC prosesi ile arıtımı **Tablo 3.4'**de verilmiştir.

Ayrıca flor içerikli atıksular (Mameri et al. 2001; Shen et al., 2003), tekstil atıksuları ve tekstil boyalarının arıtımında (Can, 2002; Sözbir, 2002; Kobya et al., 2003; Şentürk vd., 2003; Özgürses, 2003; Uygun 2003; Şentürk 2004; Kobya et al., 2006; Arslan-Alaton et al., 2008; Şensoy vd., 2008; Şensoy 2008; Şensoy vd., 2008; Karagözoğlu vd., 2008; Arslan-Alaton et al., 2009; Kobya et al., 2009), akü üretim atıksuları (Ekici, 2009), yüksek COD içerikli yağlı atıksular (Calvo et al., 2003), metal kaplama atıksuları ve metal fosfatlama (Adhoum and Monser, 2004; Yiğit, 2008; Uzun-Parlak, 2008; Dedeli, 2008; Dedeli vd. 2008; Kabdaslı *et al.*, 2009; Kobya *et al.*, 2010;), deri sanayii atıksuları (Şanlı, 2007), çamaşırhane (Ge *et al.*, 2004) fenol içeren atıksuların arıtımı (Şahin, 2009), ilaç üretim atıksuları (Koğan, 2009), maya üretim atıksuları (Delipınar, 2007; Kobya and Delipınar, 2008), metal kesme atıksuları (Çiftçi, 2007; Kobya *et al.*, 2008), piliç kesimhane atıksuları (Kobya *et al.*, 2006) gibi birçok atıksu da EC prosesi ile başarılı bir şekilde arıtıldığı saptanmıştır.

Tablo 3.4. Bazı endüstriyel atıksuların elektrokoagülasyon ile artım sonuçları

Atıksu tipi	Optimum proses şartları			Elektrot tipi	Giriş KOI (mg/L)	KOI giderimi (%)	İşletme maliyeti (\$/m ³)	Kaynaklar
	Akım yoğunluğu A/cm ²	pH	İşletme süresi (dak.)					
Alkol distilasyon işlemi atıksuları	20	5.2	180	Fe	4750	15	6.32	Yavuz, (2007)
Alkol distilasyon işlemi atıksuları	182	4.8	60	Al	14555	76		Kannan <i>et al.</i> , (2006)
Süthane atıksuları	0.6	7.0	1	Fe	18300	98		Sengil and Ozacar, (2006)
Patates cips üretim atıksuları	300	4-6	40	Al	2200-2800	62		Kobyas <i>et al.</i> , (2006(a))
Pasta ve yemek üretim proses atıksuları	18.2	4.0	60	Al	7500	80		Roa-Morales <i>et al.</i> , (2006)
Gıda proses atıksuları	18.2	4.0	30	Al	2500-23000	88		Barrera-Diaz <i>et al.</i> , (2006)
Zeytinyağı üretim atıksuları	75	4-6	25	Al	30.000	76		Adhoum and Monser, (2004)
Zeytinyağı üretim atıksuları	20	6.2	30	Al	48500	52		Inan <i>et al.</i> , (2004)
Zeytinyağı üretim atıksuları	20	6.2	30	Fe	48500	42		Inan <i>et al.</i> , (2004)
Yumurta üretim proses atıksuları	80	5.0	35	Al	4200	92		Xu <i>et al.</i> , (2002)
Tavuk mezbahane atıksuları	150	2.0	25	Al	27500	93		Bayramoglu <i>et al.</i> , (2006)
Tavuk mezbahane atıksuları	150	2.0	25	Fe	27500	85		Bayramoglu <i>et al.</i> , (2006)
Lokanta (resturant) atıksuları	30-80	6-10	90	Al	606-4240	84-99		Chen et al., (2000(a))
Maya üretim proses atıksuları	70	7.0	50	Fe	2485	69		Kobyas and Delipinar, (2008)
Maya üretim proses atıksuları	70	6.5	50	Al	2485	71		Kobyas and Delipinar, (2008)
Tekstil atıksuları	30	5.0	15	Al	2031	63	0.40	Bayramoglu <i>et al.</i> , (2007)
Tekstil atıksuları	30	7.0	15	Fe	2031	65	0.25	Bayramoglu <i>et al.</i> , (2007)
Kağıt hamuru ve kağıt üretim atıksuları	55.6	7.0	60	Fe	2050	80		Mahesh <i>et al.</i> , (2006)
Karışık endüstriyel atıksular	45.5	4-8	60	Al	800-2500	51-88		Linares-Hernandez <i>et al.</i> , (2007)
Sigara endüstrisi atıksuları	10.9	7.2	85	Fe	1180	60		Bejankiwar, (2002)
Kimyasal polishing atıksuları	93	7.3	30	Al/Fe	500	85		Lai and Lin, (2003)

3.4. EC ile Arsenik Giderimi Üzerine Yapılan Çalışmalar

EC ile arsenik giderimi 500 mL'lik bir reaktörde çelik elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Balasubramanian and Madhavan, 2001). Arsenik konsantrasyonu 100 mg/L, 0.5 ve 1.25 A/dm² akım yoğunluklarında EC gerçekleştirilmiş olup, %90-95'in üzerinde giderim verimi elde edilmiştir. Yaklaşık 6 saatlik bir elektroliz sonucunda arsenik giderme hızının elektroliz süresinden bağımsız olduğu görülmüştür. Reaktör çözelti hacmi 500 mL, AY = 1.25 A/dm² de 25 mg/L arsenik konsantrasyonunda yaklaşık 2 saatlik elektroliz süresinde %95 üzerinde bir giderim verimi sağlanmıştır. AY = 1.25 A/dm² ve 100 mg/L arsenik konsantrasyon koşullarında reaktördeki çözelti konsantrasyonu 200 mL'ye düşürülerek gerçekleştirilen EC'de giderme veriminin çok fazla değişmediği sonucuna varılmıştır. Yaklaşık pH 1.40'de (AY = 1.25 A/dm² ve 0.5 A/dm², 100 mg/L ve 500 mL reaktör çözelti hacmi) gerçekleştirilen EC'de 3. saattten sonra EC çıkış pH değerinin sürekli artarak, pH 5 değerine ulaştığı gözlenmiştir. Asidik koşullarda Fe³⁺ iyonları meydana geldiği, Fe(OH)₃ oluşumundan ziyade oluşan Fe³⁺ iyonlarının arsenat ile reaksiyona eğilimli olduğu ifade edilmiştir. Arseniğin büyük bir kısmının giderildiği yaklaşık 1-2 saatlik sürede çıkış pH değerinin sabit kaldığı, 3 saatten sonra çıkış pH değerinin sürekli artmaya başladığı görülmüştür. Asidik koşullarda FeAsO₄ oluştuğu, bunun da çıkışdaki renk değişimi (açık sarı renk) ile teyit edildiği saptanmıştır. pH = 4.60 olduğunda bu renk gözlemlendiği ve bu pH değerine kadar FeAsO₄'in oluştuğu, elektroliz süresinin daha da artırılması ile bazik demir arsenat bileşiğinin oluştuğu ifade edilmiştir.

Fe, Al ve Ti elektrotlar kullanılarak EC prosesi ile laboratuvar ölçeğinde arsenik giderimi incelenmiş olup, Fe elektrotların arsenik gideriminde daha etkili olduğu saptanmıştır (Kumar *et al.*, 2004). AY = 0.65-1.53 mA/cm² de arsenik gideriminin çok hızlı ve pH = 6-8 arasında arsenik giderimi üzerine pH'nın etkisinin olmadığı saptanmıştır. EC prosesi ile As³⁺ giderim veriminin kimyasal koagülasyondan daha iyi, fakat As⁵⁺ giderim veriminin ise kimyasal koagülasyon ile aynı olduğu bulunmuştur. EC reaktörü 1,5 L, reaktördeki çözelti hacmi 1 L, herbir elektrotun yüzey alanı 36 cm² ve iki elektrot arası mesafe 0.5 cm'dir. Arsenik

çözeltileri %1'lik NaOH çözeltisinde As_2O_3 çözülerek hazırlandı ve kullanılmadan önce saf su ile seyreltilti. Ayrıca $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ 'den arsenat çözeltisi hazırlanmıştır. Bu stok çözeltilerden musluk suyuna istenen konsantrasyonda arsenik ilave edilerek EC deneylerinde kullanılan çözeltiler hazırlanmıştır. Musluk suyunun pH = 7.2-7.5, bikarbonat alkalitesi 45-50 mg/L $CaCO_3$, çözünmüş Fe, fosfat ve arseniğin bulunmadığı ifade edilmiştir. Fe elektrotlar ile As^{3+} giderimi 1.53 mA/cm^2 ve pH = 7.1'de >%99 arsenik giderimi, 100 Clomb/L'de 10 µg/L çıkış As elde edilmiştir. Al elektrotlar ile AY 2.19 mA/cm^2 ve pH =7.2'de arsenik konsantrasyonu 0.2 mg/L'den 0.053 mg/L'ye (%37) düşürülmüştür. Al elektrotlardaki koşullarda Ti elektrot ile %58'lik arsenik giderimi sağlanmıştır. Elektiriksel yük 180 Cloumb/L ve arsenik konsantrasyonu 0.164-0.278 mg/L arasında değişmiştir. İşletme süresi 5 dakikada yaklaşık %50-60 arsenik giderim verimi bulunmuş olup, çıkış 10 ppb konsantrasyon değerine ulaşılmıştır. Elde edilen veriler aşağıda özetlenmiştir (**Tablo 3.5**):

Tablo 3.5. Farklı pH ve arsenik türlerinde EC ile arsenik giderimi

pH	As türü	Koagulan dozajı (mg Fe/L)				
		1.8	4.3	10.3	17.0	38.4
		Arsenik giderimi (%)				
	As^{3+}	14	54	86	95	99
6	As^{5+}	21	44	95	98	99
	As^{3+}	10	52	90	95	99
7	As^{5+}	35	56	90	99	99
8	As^{3+}	11	51	74	90	99

Kuzey Meksika'da La Comarca Lagunera bölgesindeki kuyu sularında arsenik 0.24-1 mg/L arasında olduğu, arsenik zehirlenme belirtilerinin gözleendiği ve yaklaşık 2 milyon insanın risk altında olduğu ifade edilmiştir (Parga *et al.*, 2005). Kimyasal madde ilavesi ve rejenerasyon gibi bir işlem gerektirmeyen EC prosesi ile bu sulardan arseniğin giderilebileceği söylenmiş olup, bunun üzerine bir çalışma yapılmıştır. Karbon çelik katot ve Fe anod elektrotların (10cmx15.4cm), elektrotlararası mesafe 6mm olan 1200 mL'lik bir EC reaktörü ile La Comarca Lagunera bölgesindeki kuyu sularından arsenik giderilmiştir. Kuyu suyu arıtılmadan önce 600 mL/dak. bir pompa ile havalandırıldı. Arsenik konsantrasyonu 20 ppm ve AY = $3.7-4.6 \text{ mA/cm}^2$ (4-5 A ve 20-40 V) yaklaşık 1.5 dakikada arseniğin büyük

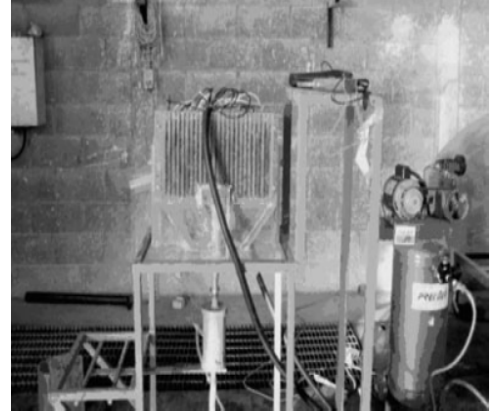
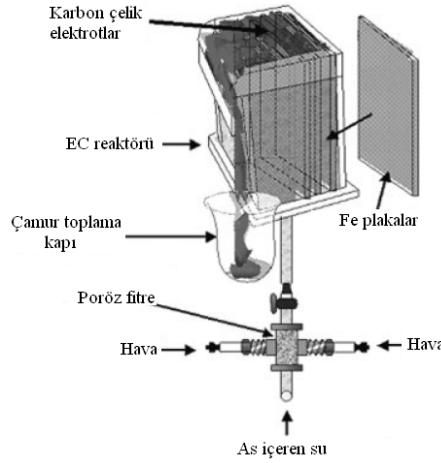
ölçüde giderildiği gözlenmiştir. La Comarca Lagunera bölgesindeki kuyu sularının (arsenik konsantrasyonu 0.025-0.05 ppm; iletkenlik = 600-4000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ve pH = 5.5-7.1) EC bir pilot tesis çalışması ile gerçekleştirilmiştir. Reaktörde kalış süresi 1 dakika, voltaj = 20-30 V ve akım = 5 amper koşullarında EC'den sonra >%99 üzerinde (EC çıkış 0.002 ppm, çıkış pH = 8.50 ve iletkenlik 500-2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$) arsenik giderim verimi sağlanmıştır. Arsenik giderimi için bu kuyu sularının arıtımı için bir mobil proses ile (Lamar Mobil Pilot Tesis) Meksika Torreon şehrindeki kuyu sularından arsenik giderimi gerçekleştirilmiştir (**Şekil 3.6**). Mobil prosesin kapasitesi 30 L/dakika, kuyu suyu arsenik konsantrasyonu 0.04 mg/L ve pH 7'dir. Pilot tesis; EC reaktörleri, ayırma tankları, pompalar, güç kaynağından (5 dakikada bir otomatik faz değiştirebilen 3 fazlı 480 V alternatör akım (AC) işletilen bir rectifier) oluşmaktadır. Mobil tesis arsenik konsantrasyon çıkışı 0.002 ppm (>%99) olup, pilot tesis çalışmalarında elde edilen değerlerde çıkışlar görülmüştür. Mobil tesis ile arıtılan kuyu suyu kapasitesi 2500 m³/gün olup, güç ihtiyacı yaklaşık 216 kWh/gün ve enerji maliyeti 0.002 US \$/m³, fakat bu sistem ile arıtılan maliyetinin kirleticilerin miktarı ile doğrudan ilgili olduğu belirtilmiştir.



Şekil 3.6. Lamar Mobil Pilot EC prosesinin görünüşü

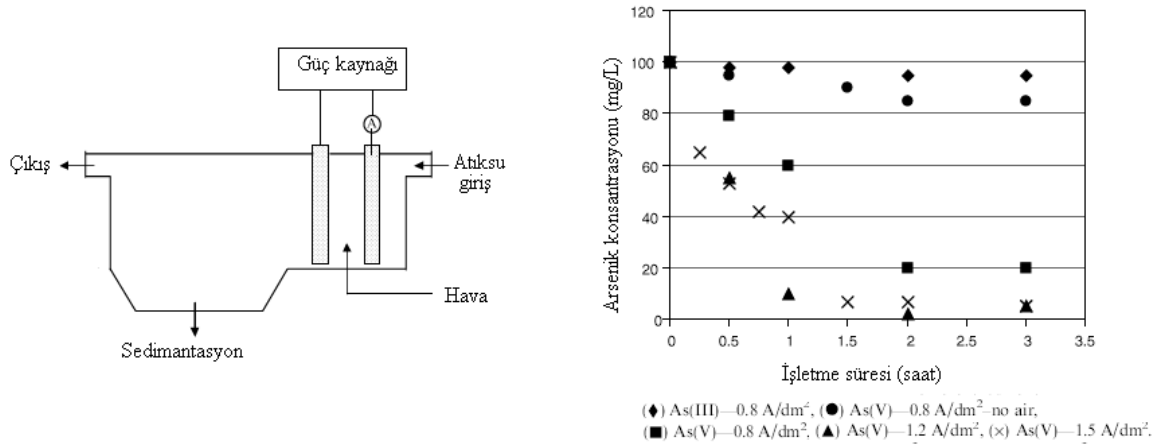
Ayrıca aynı araştırmacılar tarafından yapılan bir diğer çalışmada EC reaktöründe kalış süresi 1 dakika, 20-30 Volt gerilim ve akım = 5 amper uygulanmış olup, hava enjeksiyonsuz proseste reaktöre giren sudaki arsenik 2.4 mg/L'den 0.10 mg/L (%95.54) ve çıkış pH = 6.36 (giriş su pH = 2.86) iken, hava enjeksiyonlu EC prosesinde ise çıkış arsenik konsantrasyonu 0.002 mg/L (%99.77) ve çıkış pH = 8.30

bulunmuştur (Parga *et al.*, 2005). Akım verimliliği hava enjeksiyonsuz ve hava enjeksiyonlu EC prosesi için sırasıyla %97.3 ve 99.9 olarak hesaplanmıştır. Çıkış iletkenlik değeri 500-2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ arasında değişmektedir. As gideriminde kullanılan prosesin görünümü **Şekil 3.7**'de gösterilmiştir.



Şekil 3.7. As gideriminde kullanılan hava enjeksiyonlu EC prosesinin görünüşü

İki paralel elektrotun kullanıldığı ve sedimentasyon kısmından oluşan bir sürekli akış EC reaktörü ile arsenik içeren atıksuların arıtımı gerçekleştirilmiştir (Hansen *et al.*, 2006). **Şekil 3.8** 'de gösterilen sürekli akış EC prosesi 5.5 L, EC kısmı yaklaşık 0.47 L, sedimentasyon kısmı 4 L, iki çelik elektrot (A37-24ES) ve herbir elektrotun yüzey alanı 2.34 dm^2 , elektrotlar arası mesafe 2 cm'dir. Arsenik konsantrasyonu sıvı akış hızı 3 L/saat, 100 mg/L, AY $1.2 \text{ A}/\text{dm}^2$ ve yaklaşık 9 dakika işletme süresinde $<2 \text{ mg/L}$ altında bir çıkış As değeri elde edilmiştir. Arsenik çözeltisi NaAsO_2 (100 mg/L) safsu ile hazırlandı ve arsenit H_2O_2 ile oksitlenerek As^{5+} dönüştürüldü. Kararlı duruma 1.2 ve $1.5 \text{ A}/\text{dm}^2$ 'de ulaşıldığı, EC birimi kısmında kalış süresi $(0.47\text{L}/3 \text{ L saat}^{-1}) = 9.4$ dakika ve sedimentasyon kısmında ise $4/3 \text{ h} = 80$ dakika olarak hesaplanmıştır. Elde edilen veriler **Tablo 3.6**'da özetlenmiştir.



Şekil 3.8. Sürekli akış EC prosesi ve elde edilen deneysel sonuçlar

Tablo 3.6. Sürekli akış EC prosesi için elde edilen sonuçlar

C_{As} (mg/L)	C_{As3+} (mg/L)	C_{As5+} (mg/L)	AY (A/dm ²)	Hava	t_{EC} (saat)	R_e (%)	t_{ss} (saat)
100	100	-	0.8	Var	3	8	2
101	<1	101	0.8	Yok	3	15	2
103	<1	102	0.8	Var	3	80	2
101	<1	99	1.2	Var	3	>98	1.5
103	<1	100	1.5	Var	3	97	1.5

t_{ss} = kararlı duruma ulaşılan süre

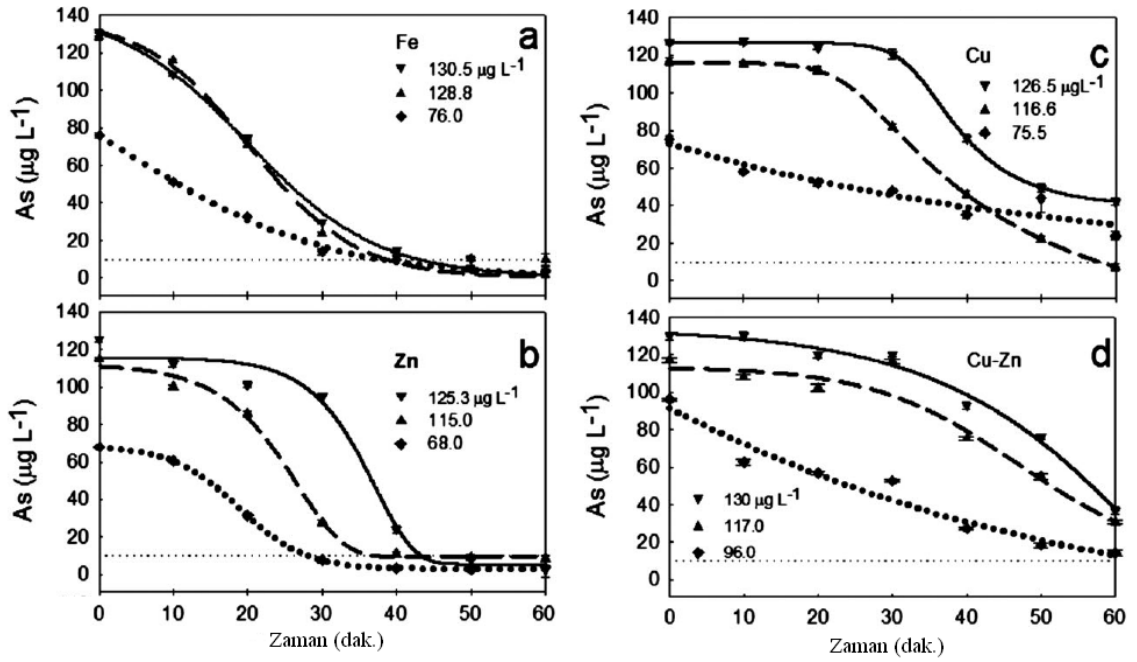
Yapılan bir çalışmada farklı elektrot (anot/katot) çiftlerinin kullanıldığı elektrokoagülasyon ile sudan arsenik giderimi gerçekleştirilmiş olup, elde edilen sonuçlar **Tablo 3.7**'de verilmiştir (Gomes *et al.*, 2007). Bu çalışma kesikli lab ölçeğinde 250 mL 'lik bir reaktörde gerçekleştirilmiştir (bir anot ve bir katottan oluşan elektrotlar arası mesafe 30 mm; Al elektrot 30 mmx20 mmx0.5 mm boyutlarında ve Fe elektrot ise 30 mm x 25 mm x 0.5 mm). Stok arsenik çözeltisi 1.32 g/L (As_2O_3 alınarak %20'lik KOH çözeltisinde çözülerek hazırlandı ve daha sonra fenofalein dönüm noktasına kadar %20 'lik H_2SO_4 ile nötrale edildi ve daha sonra %1'lik H_2SO_4 ile litreye seyreltildi, gerekli çözeltiler bu stok çözeltilerden hazırlandı). Hem As^{3+} hem de As^{5+} 'in amorf $Fe(OH)_3$, hidroksi demir oksit (HFO), goethite ($FeO(OH)$) gibi Fe^{3+} oksitler tarafından kuvvetli bir şekilde adsorplandığı ifade edilmiştir. HFO tarafından bağlanan arsenat anyonu dominant katı fazda $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$ (scorodite) ve $Fe_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ (symplesite) gibi doğal olarak oluşan arsenat mineralleri şeklindedir. Fe elektrotların kullanıldığı EC prosesinde ya bileşik

oluşumu veya yüzey kompleks adsorpsiyonu veya herikisi ile oluşan demir türleriyle arsenik giderimi gerçekleştiği ifade edilmektedir. **Tablo 3.7'**dan da görülebileceği gibi Fe-Al elektrot çifti kullanıldığında yüksek arsenik giderimi elde edilmiştir (Gomes *et al.*, 2007).

Tablo 3.7. Farklı elektrot çiftleri ile arsenik giderim sonuçları

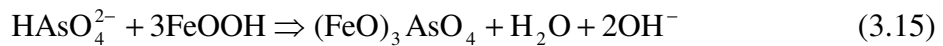
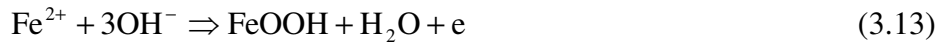
Elektrot	pH	Arsenik konsantrasyonu (mg/L)		Giderim verimi (%)	t _{EC} (dak.)	AY (mA/cm ²)
		Başlangıç	Çıkış			
Al-Fe	4	1.42	0.30	78.9	60	30
	4	13.4	<0.05	>99.6	60	30
	4	123	17.1	86.1	60	30
	4	1230	129	89.5	60	30
Al-Fe	6	1.42	<0.10	>93	60	30
	6	123	1.43	98.8	60	30
Al-Fe	10	1.42	0.12	91.5	60	30
	10	123	10.7	91.3	60	30
Fe-Fe	2.4	13.4	<0.05	>99.6	60	30
	2.4	13.4	<0.05	>99.6	120	3
Al-Al	2.4	13.4	10.5	21.6	10	30
	2.4	13.4	0.94	83.0	30	30
	2.4	13.4	0.37	97.2	60	30
	2.4	13.4	0.09	99.3	120	3
	4	13.4	0.29	97.8	60	30
	6	13.4	0.34	97.5	60	30

Diğer taraftan Fe-Fe elektrot çiftide oldukça yüksek arsenik giderim verimi sağlamaktadır. Al-Fe elektrot çiftinde en iyi arsenik gideriminde pH 6 optimum gözükmemektedir. EC sonunda oluşan arıtma çamuru XRD (Powder X-ray Diffraction), XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), SEM/EDAX (Scanning Electron Microscope/Energy Dispersive Analysis of X-rays), FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) ve Mössbauer spectroscopy ile analiz edilmiş ve arseniğin nasıl bağlandığı ve ne tür bileşikler oluşturduğu kapsamlı bir şekilde analiz edilmiştir. Analiz sonucunda; Fe₃O₄ (magnetite), FeO(OH) (lepidocrocite), FeO (demir oksit) gibi kristal demir oksitler ve Al(OH)₃ (bayerite), AlO(OH) (diaspore), AlAsO₄.2(H₂O) (mansfieldite) gibi alüminyum oksitler saptanmıştır (**Şekil 3.9**).



Şekil 3.10. Farklı elektrotlar ile As giderimi ($C_{As} = 70\text{-}130 \text{ } \mu\text{g/L}$, $AY = 1.5 \text{ mA/cm}^2$)

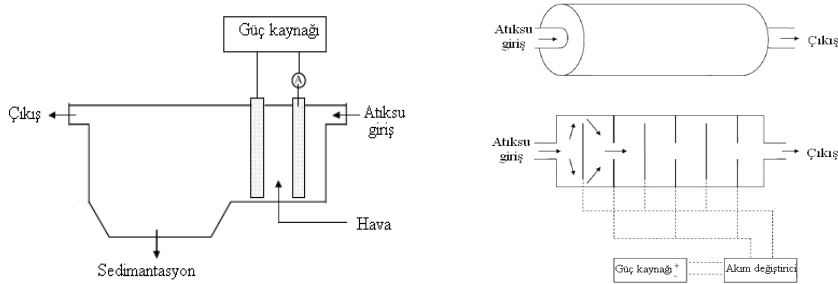
Şekiller'den $130 \text{ } \mu\text{g/L}$ arsenik konsantrasyonunda, Fe elektrotlar için arsenik giderim hızı 10 dakikadan daha düşüktür. Maksimum arsenik giderimi Fe, Zn, Cu-Zn ve Cu elektrotlar için sırasıyla $>93\%$, $>93\%$, $>73\%$ ve $>67\%$ bulunmuştur. Çözünmez FeOOH yüzeyleri üzerine arsenik bağlanarak giderim gerçekleşmektedir. Suyun indigenmesi ile ortam alkali durumada olacağından Fe^{2+} aşağıdaki şekilde yükseltgenir. pH 7'de As^{5+} 'in 60% HAsO_4^{2-} ve 40% 'ı $\text{H}_2\text{AsO}_4^{-}$ dir.



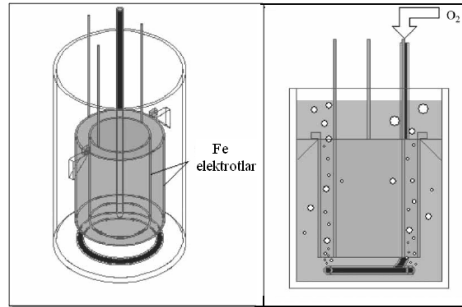
Fe, Cu ve Zn elektrotlar ile As gideriminde optimum $AY = 12 \text{ mA/cm}^2$ ve istenen $10 \text{ } \mu\text{g/L}$ çıkış As değerine Fe, Zn ve Cu için 3.30, 10 ve 20 dakikalarda ulaşıldığı saptanmıştır.

Fe elektrotlar kullanılarak bir modifiye sürekli akış, türbülanslı akış ve hava ile karıştırma (yükseltme) EC reaktörleri ile arsenik giderimi gerçekleştirilmiştir (Hansen *et al.*, 2007). Bu reaktörler Şekil 3.11'de gösterilmiştir. Şekil 3.11(a) reaktörün özellikleri daha önce verilmiştir (Hansen *et al.*, 2006). Türbülanslı akış EC

reaktöründe 6 adet Fe elektrot (3 anot ve 3 katot) kullanıldı, toplam anot alanı = 5 dm², akış hızı = 30 mL/dakika, toplam atıksu hacmi 100 mL ve EC biriminin hacmi 1.5 L'dir. Hava ile karıştırılan EC reaktörü 15 cmx11 cm boyutlarında dikdörtgen ve hacmi 2.5 L, hücre içinde 7.5 cm ve 5 cm çaplarında iki silindir Fe plaka (yüksekliği 8.2 cm), hücrenin tabanından 3 cm yüksekte ve 2.5 L atıksu yerleştirildi. Elde edilen sonuçlar ise **Tablo 3.8**'de verilmiştir. EC sonuçları 100 mg/L arsenik konsantrasyonu $AY = 1.2 \text{ A/dm}^2$ de modifiye ve hava ile yükseltme reaktörleri kullanıldığında çıkış arsenik konsantrasyonu 2 mg/L'ye düşürülmüştür.



(a) Modifiye sürekli akış EC reaktörü (MEC) (b) Türbülanslı akış EC reaktör (TEC)



(c) hava ile karıştırılan EC reaktörü (AEC)

Şekil 3.11. Arsenik gideriminde kullanılan üç farklı EC reaktörü

Tablo 3.8. Üç farklı EC reaktörü ile As giderimi için elde edilen sonuçlar

Reaktör türü	C_{As} (mg/L)	NaCl ilavesi	AY (A/dm ²)	S/V (m ² /m ³)	t_{EC} (saat)	R_e (%)	SS (dak.)	C (Colomb)	$C_{Fe^{2+}}$ (mol)	Fe/As oranı
MEC	100	Yok	0.8	50	3	80	120	13,478	0.070	21.8
MEC	101	Yok	1.2	50	3	>98	90	15,163	0.079	19.9
MEC	103	Yok	1.5	50	3	97	90	18,954	0.098	25.3
TEC	101	Yok	1.3	33	3	40	-	70,200	0.364	6.8
TEC	102	Yok	2.0	33	3	15	-	108,000	0.560	27.9
TEC	105	Yok	2.8	33	3	5	-	151,200	0.783	115.0
AEC	105	Yok	0.5	6.5	2	58	-	4,347	0.023	12.1
AEC	105	Yok	1.2	6.5	2	>98	-	9,274	0.048	13.7
AEC	105	Var	1.2	6.5	2	>98	-	9,274	0.048	13.7

*SS: kararlı durum süresi, $C_{Fe^{2+}}$: teorik oluşan Fe miktarı ($C_{Fe^{2+}} = C/2F$, F: Faraday sabiti), (S/V): elektrot yüzey alanı/reaktör hacmi oranı,

Hava ile karıştırılan EC reaktörü (20 cmx10 cm boyutlarında diktörgen ve hacmi 1.5 L, hücre içinde 7 cm ve 5 cm çaplarında 10 cm yüksekliğinde iki silindir Fe plaka, hücrenin tabanından 3 cm yüksekte, elektrot yüzey alanı/hacmi (S/V) = $16.7 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ve kullanılan çözelti hacmi 1 L) ile arsenik giderilmiştir (Hansen *et al.*, 2008(a)). EC reaktöründe hava ve O₂ kullanılmış olup, 5 mL/dakika olarak reaktöre verilmiştir. AY = 60-180 A/m² ve 60-420 dakika işletme sürelerinde arsenik giderimi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar **Tablo 3.9**'da özetlenmiştir. Arsenik konsantrasyonu 1000 mg/L'den 40 mg/L'ye (%96) düşürülmüş, arsenik giderim hızı ise 0.08-0.1 mg As/Coloumb ve Fe/As oranı 4-6 mol/mol olarak bulunmuştur.

Tablo 3.9. Hava ile karıştırılan EC ile As giderimi için elde edilen sonuçlar

C_0 (mg/L)	Hava/O ₂ ilavesi	i (A)	t_{EC} (min)	$C_{e,As}$ (mg/L)	$C_{e,Fe}$ (mg/L)	R_e (%)	Giderilen As/yük (mg/C)	Oluşan Fe (mol)	Fe/As oranı
5000	Hava	2	300	4700	-	6	0.0069	0.18656	42-62
5000	Hava	3	300	4500	-	10	0.0139	0.27984	35-55
5000	O ₂	3	300	1130	<1	77	0.0716	0.27984	5.4-6.0
5000	O ₂	3	420	45	<1	99	0.0633	0.39178	5.9-7.7
1000	O ₂	0	180	1010	60	0	-	0.000107	-
1000	O ₂	1	180	170	<1	85	0.0768	0.05597	3.6-6.6
1000	O ₂	2	180	60	-	94	0.0653	0.11193	3.8-8.9
1000	O ₂	3	180	40	<1	96	0.0444	0.16790	3.8-13
100	Hava	2	60	<2	-	>98	0.0136	0.037311	20-28
100	O ₂	2	60	<2	-	>98	0.0136	0.037311	21-28

Yukarıda özellikleri verilen bir sürekli akış hava ile karıştırmalı silindirik EC reaktörü ile As giderilmiş olup, 1000 mg/L'den 220 mg/L'ye (%78) ve 100 mg/L As konsantrasyonu için %88 giderim verimi (3A, 0.06 L/dak. ve 100 mg As/L koşullarında) sağlanmıştır (Hansen *et al.*, 2008(b)). Ayrıca teorik olarak Fe/As oranı ise 1.3-1.5 olarak (1000 mg As/L'de) bulunmuş olup, reaktör bu şekilde işletilmiştir. Oksijen akış hızı 1.7 L/dakika'dır. Çözelti akış hızı arttıkça arsenik giderim veriminin azaldığı sonucuna varılmıştır. Elde edilen sonuçlar **Tablo 3.10**'da özetlenmiştir. Tam karıştırmalı reaktör (CSTR) için $C_t = C_0 e^{-t/\tau}$ ise; $\tau = (-t/\log(C_t/C_0))$ buradan alıkonma süresi hesaplanmıştır.

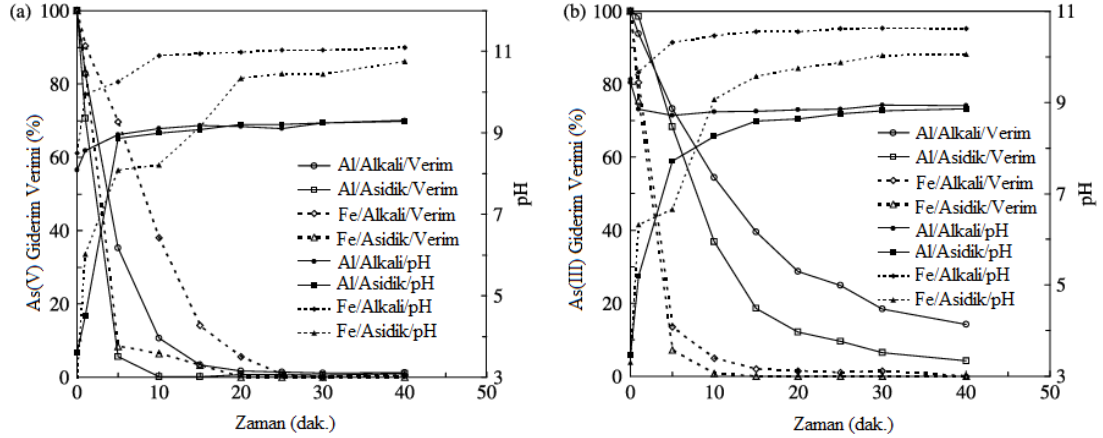
Tablo 3.10. Sürekli akış EC reaktör ile As giderimi için elde edilen sonuçlar

C_0 (mg/L)	Akış hızı (L/dak.)	i (A)	τ (dak.)	Elektriksel yük (C)	$C_{e,As}$ (mg/L)	$C_{e,Fe}$ (mg/L)	R_e (%)	Fe/As oranı	C_{enerji} (Wh)
100	0.06	3	16.67	3000	12	<1	88	13.2	8.3
1000	0.06	3	16.67	3000	220	<1	78	1.5	8.0
1000	0.06	3	16.67	3000	225	<1	77.5	1.5	8.0
100	0.12	3	8.33	1500	20	<1	80	7.3	4.3
1000	0.12	3	8.33	1500	600	<1	40	1.5	4.1
100	0.24	3	4.17	750	50	<1	50	5.8	4.2
1000	0.24	3	4.17	750	770	<1	23	1.3	4.0
1000	0.06	0	16.67	-	980	8	2	-	-
1000	0.06	1	16.67	1000	700	<1	30	1.3	1.0
1000	0.06	2	16.67	2000	410	<1	59	1.3	2.8

Fe elektrotların (Fe anod, 304 çelik katot, elektrot boyutları 13cmx10cm, elektrotlararası mesafe 1.4 cm, herbir elektrodun çözeltideki yüzey alanı 100 cm²) kullanıldığı kesikli bir reaktörde (2 litre) EC ile sıvı çözeltilerden krom ve arsenik giderimi üzerine başlangıç pH (2-8), işletme süresi, başlangıç arsenik ve krom konsantrasyonu (10-100 mg/L), karıştırma hızı, elektrotlararası mesafe ve akım yoğunluğu etkileri incelenmiştir (Thella *et al.*, 2008). EC ile krom ve arsenik gideriminin pH ve akım yoğunluğuna oldukça bağlı olduğu ifade edilmiştir. Arsenik giderimi için optimum pH = 4 ve AY = 75 A/m² (25, 50, 75 ve 100 A/m²'de sırası ile %58.1, %88.6, %99.3 ve %100), krom giderimi için ise pH 2 ve AY 50 A/m² olarak bulunmuştur. Elektrotlararası mesafe ve başlangıç konsantrasyonunun azalması ile giderme veriminin arttığı ve 100 rpm karıştırmanın yeterli olduğu belirtilmiştir.

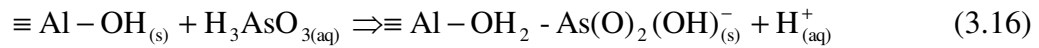
Saf su ile hazırlanan sentetik arsenik çözeltileri (Na₂HAsO₄ ve NaAsO₂) ve 1 litre çözeltide 1x10⁻³ M As³⁺ ve As⁵⁺ içermekte, ve 1x10⁻² M NaCl elektrolit olarak kullanılmıştır (Kuan *et al.*, 2009). EC reaktöründe 7 Al veya Fe elektrot ve elektrotlar bipolar paralel kesikli şekilde bağlanmış, voltaj = 25-30 V ve sabit akım = 0.4 amper, 25 °C ve 400 rpm koşullarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar **Şekil 3.12'**de gösterilmiştir. İşletme süresi 25 dakikada As⁵⁺'nin hem Al hem de Fe elektrotlar ile tamamen giderildiği ve 0-25 dakika arasında alkali koşullarda Al elektrodun Fe elektrotlardan daha yüksek bir giderim hızı ile giderildiği şekillerden görülmektedir. Asidik koşullarda daha yüksek giderim

verimleri elde edilmiştir. Fe elektrotların As^{3+} giderme verimi oldukça yüksek, fakat Al elektrotlar için aynı durum söz konusu değildir. As^{3+} iyonları Fe hidroksitlerin iç yüzeylerine kuvvetli bir şekilde bağlanır iken Al hidroksit dış yüzeylerine zayıf bir şekilde adsorplandığı ifade edilmiştir.



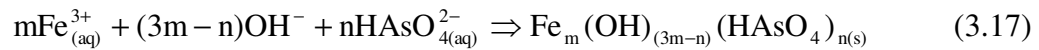
Şekil 3.12. Al ve Fe elektrotlar ile alkali-asidik koşullarda As^{3+} ve As^{5+} giderimi

İşletme süresi 40 dakikada Al elektrotlar ile sadece %80 As^{3+} giderim verimi sağlanmaktadır. İşletme süresi 5 dakikada Al elektrot alkali sistemin pH 'sı biraz azalmaktadır. Al hidroksitin tamponlanma pH 9 civarında bu olaya katkı sağlamaktadır. Al hidroksit yüzeylerinde dış yüzey kompleksi oluşturarak H^+ iyonlarının çözeltiye tranferine neden olmaktadır.

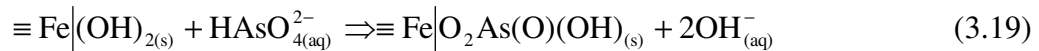
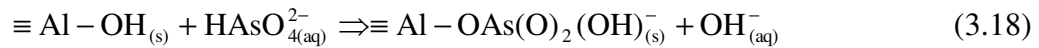


Al ve Fe elektrotlar ile çökelme (co-precipitation) ve adsorpsiyon ile arsenik giderimi gerçekleşmekte olup, aşağıdaki reaksiyonlarda bu durum görülmektedir (Bu eşitliklerde ($\equiv$) sembolü katı yüzeylerini göstermekte olup, $[Al(OH)_3]_m$ yüzeyleri $\equiv Al - OH_{(s)}$ şeklindeki gibi).

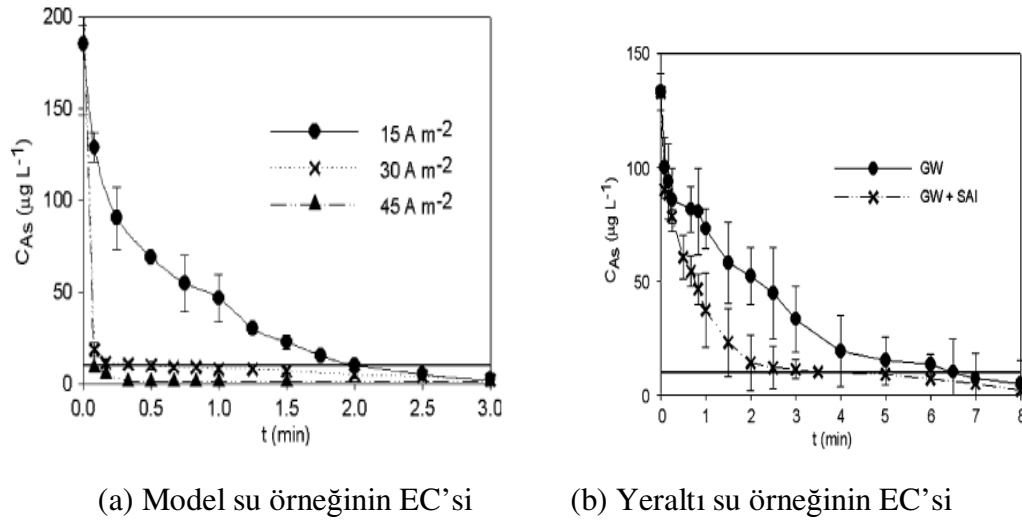
Birlikte çöktürme:



Adsorpsiyon:



EC prosesi ile arsenik giderimi üzerine yapılan önemli çalışmalardan birin de model içme suyu kullanılmış olup, bu su örneği yaklaşık $190 \mu\text{g/L As}^{5+}$ içermekte ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak hazırlanmış) ve pH 8.07'ye ayarlanmıştır (Garcia-Lara and Montero-Ocampo, 2009). Kullanılan diğer su örneği ise Meksika 'nın kuzey bölgesinden kuyulardan temin edilen yer altı suyudur (toplam arsenik konsantrasyonu = $133 \mu\text{g/L}$, $\text{Na}^+ = 104.92 \text{ mg/L}$, $\text{Ca}^{2+} = 46.44 \text{ mg/L}$, silika = 67.62 mg/L , sülfat = 46.34 mg/L). Ayrıca yeraltı suyuna 1 g/L olacak şekilde bir silika adsorpsiyon inhibitörü ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ilave edilerek veya etmeden EC deneyleri gerçekleştirilmiştir. Dışarıdan sirkülasyonlu bir reaktör sistemi kullanılmış olup, bu reaktörde sirküle edilerek arıtılan su hacmi 5 L , 2 katot ve bir anod (AISI 1018 karbon çelik plaka, boyutları $15.24\text{cm} \times 15.24\text{cm} \times 0.63\text{cm}$ ve aralarındaki mesafe 0.3 cm) elektrot kullanılmıştır. Reaktörden çıkan su, reaktör dışındaki 5 L 'lik bir tanka gönderilmiş ve burada 270 rpm 'de karıştırılarak 3 L/dakika akış hızı ile EC reaktörüne beslenmiştir. Tüm çalışmalarda Fe^{2+} 'nin Fe^{3+} oksitlenmesi için sürekli hava 1.50 L/dakika hızıyla reaktöre verilmiştir. Herbir deney öncesi ve sonrası pH ölçülmüştür (model su örneği için pH_i 8.07 ve pH_f 8.25, yer altı suyu için ise pH_i 8.06 ve pH_f 8.12). Diğer taraftan silika inhibitörü olarak magnezyum klorür ilave edilmeyen su örneklerine aşırı enerji tüketimine neden olmamak için 1 g/L NaCl ilave edilmiştir. Bu maddeleri ilave etmeden önce model su örneği ve yeraltı suyu örneğinin iletkenlik değerleri 20°C 'de sırasıyla 983.7 ve $1018 \mu\text{S/cm}$ olarak, bu maddeler ilave edildikten sonra ise 1897.2 ve $1931.8 \mu\text{S/cm}$, ve yeraltı su örneğine silika inhibitörü ilave edildiğinde ise $1863.4 \mu\text{S/cm}$ ölçülmüştür. Model su örneği için EC deneyleri $15, 30$ ve 45 A/m^2 , yer altı suyu için ise 45 A/m^2 'de deneyler gerçekleştirilmiştir. EC işleminde arsenik analizi için örnekler yeraltı suyu için 8 dakika içinde ve model su örneği için ise 5 dakika içinde alınmıştır. Elde edilen sonuçlar **Şekil 3.13**'de verilmiştir.



Şekil 3.13. Model ve yeraltı su örneklerinin EC'si (GW = yeraltı suyu, GW+silika adsorpsiyon inhibitörü (SAI))

Şekil 3.13(a)'dan görülebileceği gibi EC prosesine uygulanan AY arttıkça elektroliz süresinin kısalttığı görülmüş olup (10 µg/L As değerini sağlamak için), 15, 30 ve 45 A/m² için işletme süresi sırasıyla 2, 0.5 ve 0.08 dakika olarak saptanmıştır. Bu işletme süresindeki değişim EC sırasında oluşan Fe hidroksi dozajı oluşumu ile ilgili yüzey kompleks oluşum reaksiyonları veya elektrostatik çekim ile arseniğin giderildiği ifade edilmiştir. Silika adsorpsiyon inhibitörü (SAI) ilave etmeksizin 6.5 dakika ve SAI ilavesi ile ise 3.5 dakikada yer altı suyunda 10 µg/L çıkış arsenik konsantrasyonu elde edilmektedir (**Şekil 3.13(b)**). İşletme süresi 2 dakikada SAI ilavesiz %40 (53.2 µg/L) ve SAI ilaveli ise %90 (13 µg/L) arsenik giderimi sağlanmaktadır. Yeraltı suyuna SAI ilave edilerek gerçekleştirilen EC'den sonra, kalıntı silika konsantrasyonu 15.88 mg/L, kalsiyum = 42.65 mg/L ve sülfat = 45.64 mg/L bulunmuştur. Kalsiyum ve sülfat değerlerinde sırasıyla %7.74 ve %8.79'luk bir azalma olur iken, silika konsantrasyonunda %76.52'lik bir azalma gözlenmiştir. Silika gideriminin As gideriminde önemli rol oynadığı ifade edilebilir. Yeraltı suyuna SAI ilavesi ile gerçekleştirilen EC'de MgHAsO₄, Mg₃(AsO₄)₂, Mg-silikat komplekslerinin oluştuğu ileri sürülmüş ve SEM ve EDS spektrumları ile bu türlerin oluştuğu gösterilmiştir. Yeraltı suyuna SAI ilave edilerek EC uygulamaksızın 4 dakika karıştırılmış silikon konsantrasyonu 67.62 mg/L'den 42.23 mg/L'ye azaldığı (%37 giderim verimi), bu esnada arsenik konsantrasyonu ise 133 µg/L'den 114

$\mu\text{g/L}$ 'ye azalmış (%15 giderim verimi) saptanmıştır. Elde edilen enerji ve elektrot tüketimleri **Tablo 3.11**'de özetlenmiştir. Katı adsorbent fazı üzerine arseniğin adsorpsiyonunun yalancı ikinci mertebe adsorpsiyon modeli ($t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e$) ile ifade edileceği; yeraltı suyu için deneysel $q_e = 128.33 \mu\text{g/g}$ (teorik ise $q_e = 130.15 \mu\text{g/g}$), $k_2 = 0.007 \text{ g}/\mu\text{g dak.}$ ve $r^2 = 0.98$ iken; SAI ilaveli yer altı suyu için ise deneysel $q_e = 131.05 \mu\text{g/g}$ (teorik ise $q_e = 130.96 \mu\text{g/g}$), $k_2 = 0.02 \text{ g}/\mu\text{g dak.}$ ve $r^2 = 0.99$ olarak hesaplanmıştır.

Tablo 3.11. Model ve yeraltı su örneği için enerji ve elektrot tüketimleri

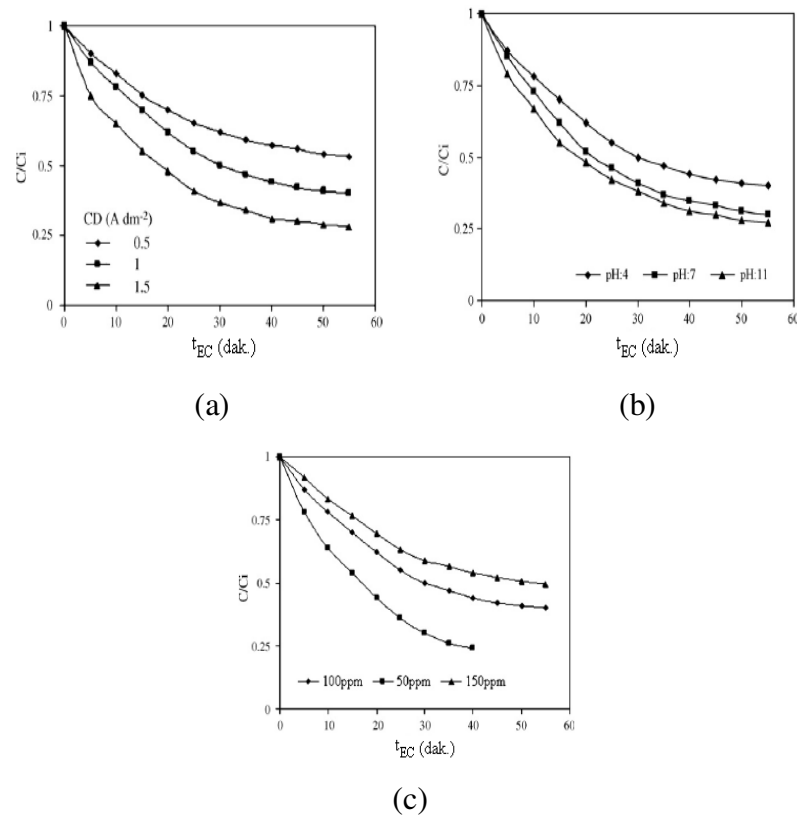
Su türü	AY (A/m ²)	Voltaj (V)	t _{EC} (sn)	C _{electrode} (g/m ³)	C _{enerji} (Wh/m ³)
MW	15	3.97	120	17.01	73.84
MW	30	4.65	30	8.49	46.90
MW	45	4.82	5	1.98	18.18
GW	45	3.86	390	112.85	606.38
GW+SAI	45	4.41	210	60.76	376.50

Model su (MW), Yeraltı suyu (GW), Silika adsorpsiyon inhibitörü (SAI)

Bir sürekli akış EC reaktörü ile (36 cm x12 cm x11.5 cm boyutlarında ve uzunluk/genişlik oranı = 3; akış hızı 2 L/h; hidrolik kalış süresi = 2 h; çelik elektrot boyutları = 14.5 cm x 2.5 cm x 0.1 cm ve elektrotlar arası mesafe = 7 cm ve 9 cm derinliğinde sıvıya batmış şekilde) içme suyundan nitrat ve arsenik giderimi gerçekleştirilmiştir (Kumar and Goel, 2009). Reaktörden çıkan su 6 mm cam boncuklarla doldurulmuş 20 mm'lik bir kolondan geçirilmiştir. Musluk suyuna Na₂HAsO₄.7H₂O'dan 1 ve 2 ppm As⁵⁺ içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Arsenik konsantrasyonu 1 mg/L olan içme suyu çözeltisi işletme zamanına bağlı olarak farklı voltajlarda 10, 15 ve 25 V artılmıştır. Uygulanan voltajın ve işletme süresinin artması ile arsenik giderme verimin arttığı, işletme süresi ile kararlı duruma ulaşıldığı görülmüştür. Sürekli akış EC reaktörü ile arıtmada arsenik gideriminde kararlı duruma 60 dakikanın altında bir sürede ulaşılmıştır. Uygulanan 10 V'da 120 dakikada kararlı duruma ulaşılmakta ve yaklaşık %65 arsenik giderimi elde edilirken, 15 ve 20 V'da ise 60 dakikada kararlı duruma ulaşılmakta ve yaklaşık %70'lik bir giderim verimi sağlanmıştır. Aynı çalışmada, uygulanan gerilim 20 V ve 1 ppm As konsantrasyonu koşullarında musluk ve saf sudan arsenik giderimi zamana göre araştırılmıştır. Giderme verimi hemen hemen aynı olmuş olup, saf sudan arsenik gideriminin

musluk suyundan biraz daha iyi olduğu (%2) görülmüş, bu duruma musluk suyundaki bazı iyonların yol açtığı ifade edilmiştir. Uygulanan gerilim 20 V'da 1 ve 2 ppm arsenik içeren musluk suyu arıtılmış olup, 2 mg/L içeren sudan arsenik giderimi %10 daha fazla gerçekleşmiştir. İşletme süresi 3-6 saat arasında musluk suyundan %75 arsenik ve %84 nitrat giderimi elde edilmiştir. Ayrıca çıkış su pH = 9.5 olduğu görülmüştür.

EC ile sulu çözeltilerden arsenik giderimi gerçekleştirilmiş olup; EC reaktörü 250 mL, elektrotlar aynı boyutta ve çözeltideki yüzey alanı 4.2 cm^2 , elektrotlar arası 1.5 cm, deneyler $28 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, ve stok As^{5+} çözeltisi $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 'dan saf su ile hazırlanmıştır (Balasubramanian *et al.*, 2009). Elde edilen sonuçlar **Şekil 3.14**'de verilmiştir. EC ile arsenik giderimi yüzey yanıt metodu ile analiz edilmiş olup, deneysel tasarım parametre değerleri ve Fe ve Al elektrotlar için elde edilen As giderim değerleri **Tablo 3.12**'de verilmiştir (Balasubramanian *et al.*, 2009). EC reaktörü 250 mL, elektrotlar aynı boyutta ve çözeltideki yüzey alanı 4.2 cm^2 'dir. Elektrotlar arası 1.5 cm ve deneyler $28 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştirildi. Stok As^{5+} çözeltisi $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 'dan saf su ile hazırlanmıştır.



Şekil 3.14. Farklı koşullarda arsenik giderimi

Tablo 3.12. EC ile arsenik giderimi deneysel tasarım parametreleri ve yanıtlar

CD (A/dm ²)	C ₀ (mg As/L)	t _{EC} (dak.)	pH	As giderim verimi (%)	
				Fe elektrot	Al elektrot
0.5	50	30	7	56	48
1.5	50	30	7	82	70
0.5	150	30	7	46	40
1.5	150	30	7	65	55
1	100	10	4	42	35
1	100	50	4	59	50
1	100	10	10	33	28
1	100	50	10	72	62
.5	100	10	7	24	20
1.5	100	10	7	50	43
0.5	100	50	7	86	73
1.5	100	50	7	85	73
1	50	30	4	40	34
1	150	30	4	37	31
1	50	30	10	75	62
1	150	30	10	45	39
0.5	100	30	4	38	33
1.5	100	30	4	63	54
0.5	100	30	10	40	34
1.5	100	30	10	62	53
1	50	10	7	18	15
1	150	10	7	18	15
1	50	50	7	84	71
1	150	50	7	50	42
1	100	30	7	61	50
1	100	30	7	61	52
1	100	30	7	62	53

Bu sonuçlardan elde edilen; Al ve Fe elektrotlar için yüzde arsenik giderimi kodlanmış proses parametreleri (akım yoğunluğu (A), arsenik konsantrasyonu (B), işletme süresi (C) ve çözelti pH (D)) arasındaki matematiksel ilişkiler aşağıda verilmiştir:

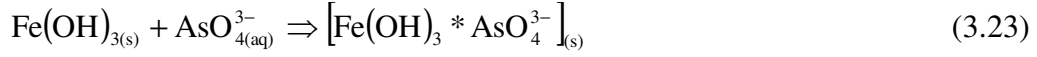
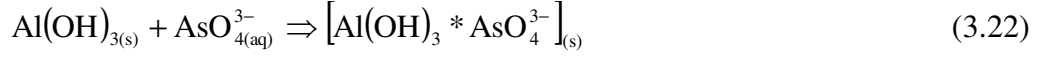
Al elektrot ile:

$$R_{As}(\%) = 51.6667 + 8.33 A - 6.5 B + 17.9167 C + 3.4167 D + 3.667A^2 - 5.5833 B^2 - 4.9583 C^2 - 6.4583 D^2 - 1.75 AxB - 5.75 AxC - 0.5 AxD - 7.25 BxC - 5 BxD + 4.75 CxD \quad (3.20)$$

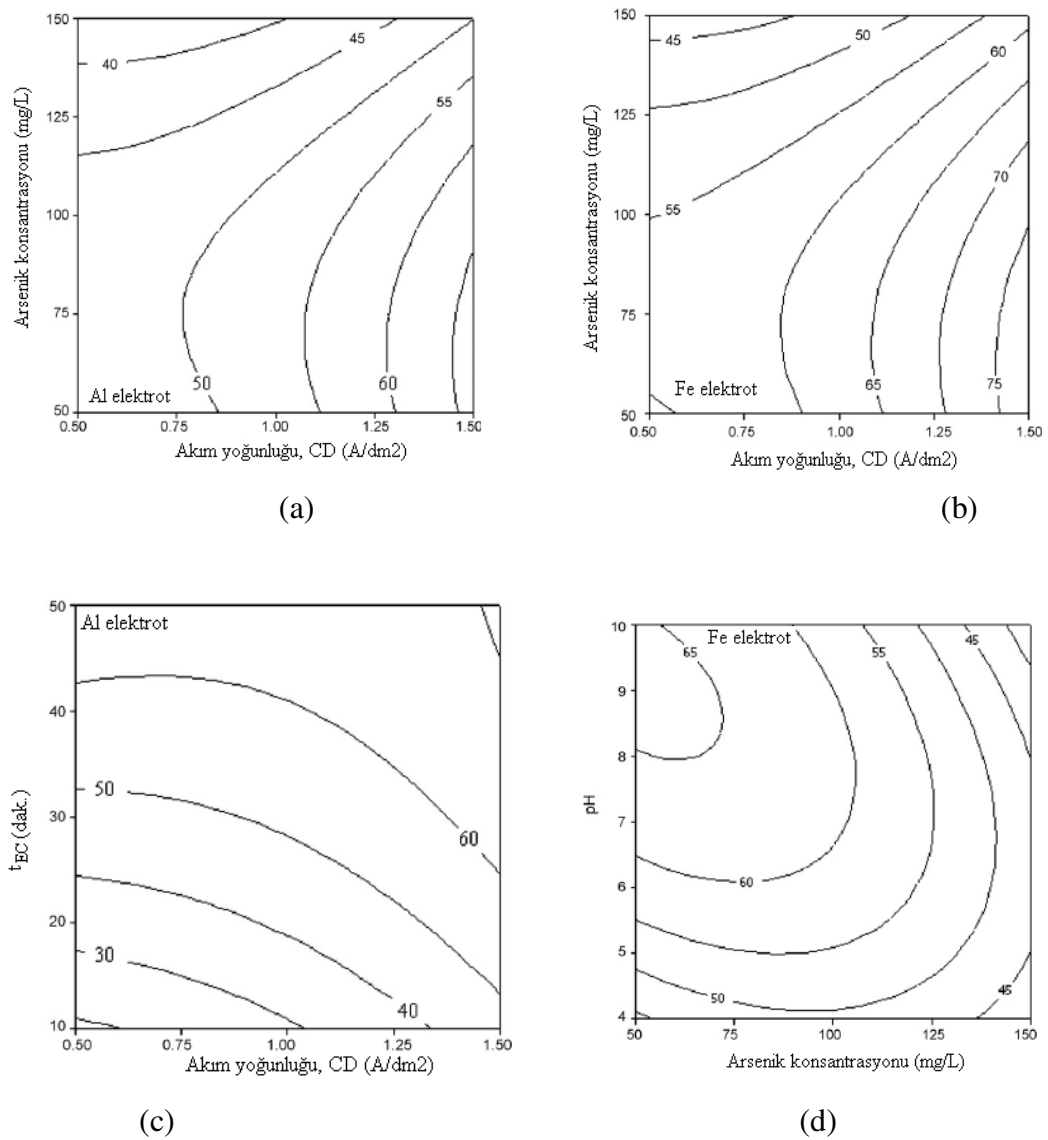
Fe elektrot ile:

$$R_{As}(\%) = 60.6 + 9.775 A - 7.7667 B + 21.05 C + 4.0417 D + 4.0458 A^2 - 6.2667 B^2 - 5.6167 C^2 - 7.3792 D^2 - 1.95 AxB - 6.725 AxC - 0.8 AxD - 78.45 BxC - 6.55 BxD + 5.325 CxD \quad (3.21)$$

EC prosesi ile arsenik gideriminde, proses esnasında oluşan Fe ve Al flokları tarafında adsorpsiyon ve/veya çökelme ile arsenik gideriminin gerçekleştiği ifade edilmiş olup, ilgili reaksiyonlar aşağıda verilmiştir:



Yüzey yanıt metotuna göre bazı proses parametreleri arasındaki ilişkiler **Şekil 3.15**'de verilmiştir.



Şekil 3.15. Arsenik giderimi üzerine bazı parametre etkileri (contour eğri grafikleri)

Akım yoğunluğunun (AY) artması (Faraday Kanunu'na göre AY arttıkça çözünen elektrot yani metal miktarı artmaktadır) ile arsenik giderme veriminin arttığı **Şekil 3.15(a)**'da görülmektedir. Kimyasal koagülasyonda olduğu gibi metal iyon konsantrasyonu (koagülan) arttıkça giderme veriminin arttığı bilinmektedir. Arsenik konsantrasyonunun artması ile arsenik giderim oranının azaldığı ifade edilebilir (**Şekil 3.15(b)**). Asitik ve nötral pH dğerlerinde arsenik gideriminin arttığı, fakat $\text{pH} > 7$ üzerinde (oluşan $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ arsenik giderimine katkıta bulunmamaktadır) ise giderme veriminin azaldığı sonucuna varılmış olup (**Şekil 3.15(c)**), bu durumun birçok çalışmada da teyit edildiği ileri sürülmüştür (Gomes *et al.*, 2007; Vik *et al.*, 1984). **Şekil 3.15(d)**'de ise işletme süresinin artışı ile yüzde arsenik gideriminin arttığı saptanmıştır. Regresyon katsayılarının önemini analiz etmek için '*p*' ve '*t*' testleri kullanılmıştır. Arsenik konsantrasyonu, uygulanan yük ve pH'nın lineer etki katsayıları kuadratik terimlerde bu parametrelerin önemini ortaya koymaktadır. '*t*' değeri ne kadar büyükse ve '*p*' değeri ne derece küçük olması ilgili katsayı terimlerinin önemini göstermektedir. Varyans analiz sonuçları (ANOVA) heriki elektrot için yapılmış olup, regresyon *F*-istatistik değerlerinin yüksek olduğu görülmüştür. Çok büyük *F*-değerleri yanıtaki (response) çoğu varyasyonun regresyon model eşitliği ile açıklanabileceğini göstermektedir. İlgili '*p*' değeri *F*-istatistiklerinin istatistiksel önemini belirtmek için yeteri derecede büyük olup olmadığını tahmin etmede kullanılmaktadır. '*p*' değerlerinin çok düşük olması modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğunu ifade etmektedir. Model ayarlanmış- R^2 (Adj- R^2) ve R^2 ile kontrol edilir. Bu çalışmada her iki elektrot için modelde $R^2 = 0.89$ gibi yüksek bir değer ortaya koymaktadır ki, bu durumda modelin yanıtları ($\%R_{As}$) başarılı bir şekilde açıkladığını göstermektedir. Al elektrot için Adj- $R^2 = 0.766$ ve Fe elektrot için ise Adj- $R^2 = 0.762$ olarak bulunmuş olup, bu sonuçlar da modelin başarılı bir şekilde değişkenler arasındaki ilişkiyi açıkladığını ifade etmektedir. Elde edilen sonuçlardan ANOVA; değişkenler ve arsenik giderme verimi (yanıt) arasındaki gerçek ilişkinin yeterli ve önemli olan ikinci mertebe polinom model eşitliği ile ifade edilebileceğini göstermiştir.

Meksika'nın kuzeyinde bir bölgedeki yeraltısuyundan elektrokoagülasyon ile arsenik giderimi üzerine enerji ve elektrot tüketimi analiz edilmiştir (Martinez-Villafane *et al.*, 2009). Yer altı suyunun bileşimi; arsenik = 131 $\mu\text{g/L}$, pH = 7.22,

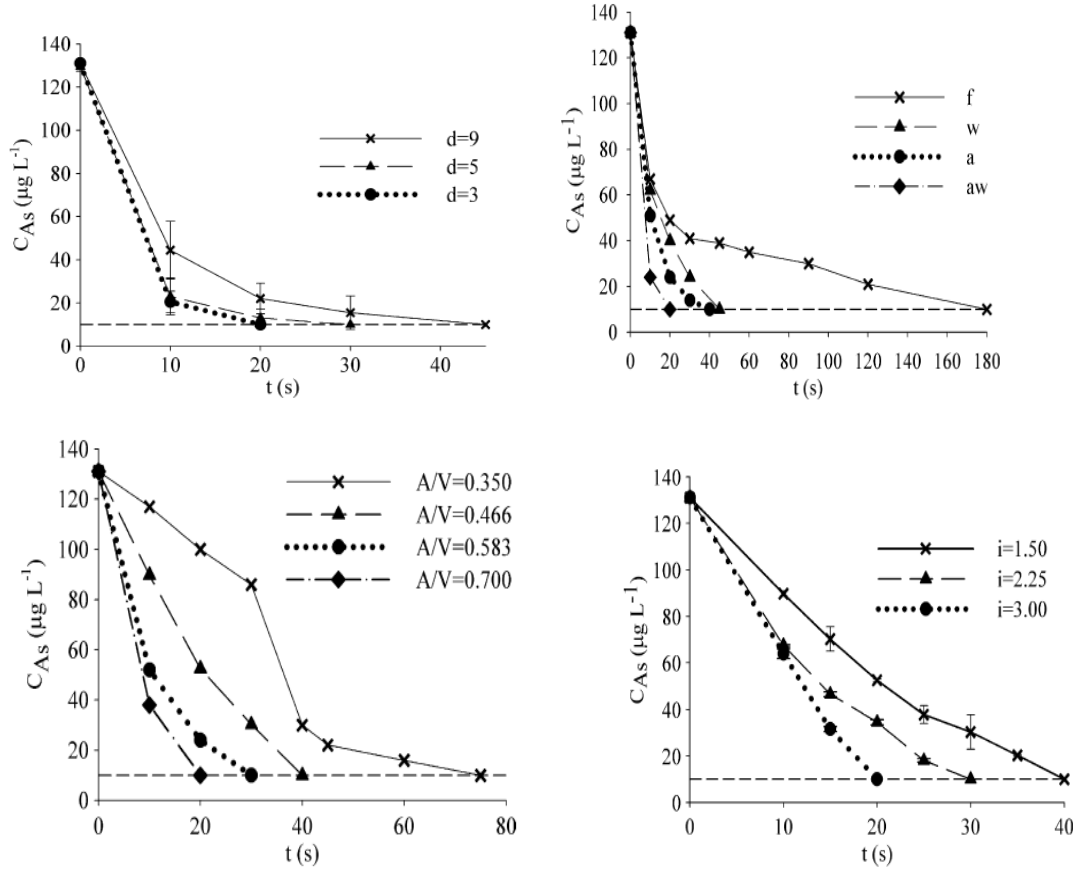
iletkenlik = 1067 $\mu\text{S}/\text{cm}$, sertlik = 250.35 mg/L, Ca = 56.82 mg/L, Mg = 43.32 mg/L, Na = 106.48 mg/L, K = 20.28 mg/L, SiO_2 = 59.38 mg/L, SO_4^{2-} = 203.04 mg/L, Cl^- = 60.50 mg/L ve F^- = 0.934 mg/L şeklindedir. Kullanılan EC reaktörü ve prosesi ile özellikleri aşağıdaki çalışmada verilmiştir (Martinez-Villafane and Montero-Ocampo, 2010). İşletme koşulları ve elde edilen sonuçlar **Tablo 3.13**'de verilmiştir. Ayrıca herbir işletme koşulu için arsenik giderim verimleri **Şekil 3.16**'da gösterilmiştir.

Tablo 3.13. Farklı işletme koşullarında EC prosesi ile arsenik giderimi sonuçları

Parametre	İşletme koşulları				w_t	w_e	E
	d (mm)	LM	A/V (1/cm)	i (mA/cm ²)	(g/m ³)	(g/m ³)	(Wh/m ³)
d	3	aw	0.466	1.50	4.83	4.76	61
	5	aw	0.466	1.50	7.25	6.94	103
	9	aw	0.466	1.50	10.87	10.27	184
LM	3	f	0.466	1.50	43.50	40.99	120
	3	w	0.466	1.50	10.87	10.40	100
	3	a	0.466	1.50	9.66	9.42	56
	3	aw	0.466	1.50	4.83	4.79	61
A/V	3	a	0.350	1.50	13.67	12.97	81
	3	a	0.466	1.50	9.66	9.44	55
	3	a	0.583	1.50	9.05	8.88	63
	3	a	0.700	1.50	7.26	7.20	63
i	3	a	0.466	1.50	9.66	9.32	55.5
	3	a	0.466	2.25	10.86	10.51	57.5
	3	a	0.466	3.00	9.66	9.59	61.5

w_e : deneysel çözünen metal değeri, w_t : teorik çözünen metal değeri, f: serdest sıvı hareketi, a: hava enjeksiyonu, w: suyun içsel sirkülasyonu, aw: hava enjeksiyonu-su sirkülasyonu

Optimum işletme parametre değerleri; $d = 3$ mm, $LM = a$, $A/V = 0.466$ cm⁻¹, $i = 3$ mA/cm² ve bu koşullarda enerji tüketimi 58.78 Wh/m³ (minimum), elektrot tüketimi 9.59 g/m³ olarak saptanmıştır. Ayrıca As giderimi üzerine işletme koşullarının önem derecesi $d > LM > A/V > i$ şeklindedir.



Şekil 3.16. Farklı işletme koşullarında EC prosesi ile arsenik giderim değerleri

Yeraltı suyundan EC ile arsenik gideriminde enerji tüketimi Taguchi metodu ile optimize edilmiştir (Martinez-Villafane and Montero-Ocampo, 2010). Meksikanın kuzey bölgesinden kuyulardan elde edilen yeraltı suyundaki arsenik konsantrasyonu 131 $\mu\text{g/L}$ 'dir. Elektrotlar bipolar paralel bağlı (boyutları = 10 cmx14 cmx0.635 cm ve düşük karbon çelik ASTM 1018) 1 L bir EC reaktörü kullanılmıştır. Suyun sirkülasyonu bir pompa ile 2.5 mL/dak. şeklinde reaktöre verilmiştir. Hava ise reaktöre bir hava pompası ile 1.6 L/dak. olarak beslenmiştir. Elektrot alanı-reaktör hacmi oranı (A/V) elektrotların sayısı 4 ve 6 tane şeklinde kullanılarak ayarlanmıştır. Elektrotlar arası mesafe (d), akım yoğunluğu (i), elektrot alanı-reaktör hacmi oranı (A/V) ve sıvı akış durumu dört faktör ve üç farklı seviyede optimizasyonu yapılmıştır (**Tablo 3.14**). Ve bu seviyelerle ilgili Taguchi deney programı ise **Tablo 3.15**'de verilmiştir. Enerji tüketimi (E) = IUt eşitliğinden hesaplanmıştır (I = uygulanan akım, U = reaktördeki toplam hücre voltajı ve t = 10 $\mu\text{g/L}$ sağlandığı işletme süresi). Ayrıca $I = NA_E i$ (N = elektrot sayısı, A_E = herbir elektrotun yüzey alanı, i = akım

yoğunluğudur). Hava enjeksiyonuna (3 Wh) ve su sirkülasyonuna (6 Wh) göre enerji tüketimi (E^*) ve E_T ise toplam enerji tüketimidir.

Tablo 3.14. Taguchi metodu ile EC prosesi As gideriminin optimizasyonu

Faktörler	Seviyeler		
	1	2	3
A: d (mm)	3	5	9
B: i (mA/cm ²)	1.5	2.25	3
C: A/V (1/cm)	0.466	0.583	0.700
D: LM	w	a	aw

w: suyun içsirkülasyonu, a: hava enjeksiyonu, aw: hava enjeksiyonu-su sirkülasyonu

Tablo 3.15. As gideriminin optimizasyonunda kullanılan Taguchi deney planı

Deney no.	A	B	C	D	I (A)	U (V)	t (sn)	E^* (Wh/m ³)	E_T (y_i) (Wh/m ³)	S/N
1	1	1	1	1	0.83	2.35	45	75.00	99.52	-39.95
2	1	2	2	2	1.57	5.63	25	20.83	82.21	-38.29
3	1	3	3	3	2.52	8.52	10	25.00	84.64	-38.55
4	2	1	2	3	1.05	6.27	20	50.00	86.57	-38.74
5	2	2	3	1	1.89	9.20	35	58.33	227.38	-47.13
6	2	3	1	2	1.68	5.31	25	20.83	82.78	-38.35
7	3	1	3	2	1.26	10.80	45	37.50	207.60	-46.34
8	3	2	1	3	1.26	8.06	35	87.50	186.23	-45.40
9	3	3	2	1	2.10	10.65	40	66.66	315.16	-49.97

y_i : cevap değişkenleri, S/N : signal/noise oranı

ANOVA varyans analizi sonuçları yorumlanmış ve optimumum S/N oranlarının maksimum değerine göre verilmiş olup, $d = 3$ mm, $i = 1.5$ mA/cm², $A/V = 0.466$ (1/cm) ve $LM = aw$ olarak bulunmuştur (A faktörü için: $SS = 109$, $df = 2$ varyans = 54.5; B faktörü için: $SS = 5.82$, $df = 2$ ve varyans = 2.91; C faktörü için: $SS = 11.68$, $df = 2$ ve varyans = 5.84; D faktörü için: $SS = 44.90$, $df = 2$ ve varyans = 22.45; kareler toplamı (SS) ve serbestlik derecesi (df)). EC prosesi ile As giderimi üzerine değişkenlerin önem sırası: $d > LM > A/V > i$ şeklindedir. Elektrotlar arası mesafenin katkısı %61.04 olarak saptanmıştır.

4. MATERİYAL VE METOD

4.1. Kullanılan Materyal

Bu çalışmada, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Muallimköy Kampüsünden temin edilen musluk suyuna arsenik ilave edilerek farklı konsantrasyonlarda arsenik içeren içme suyu çözeltileri hazırlanmıştır. Arsenik içeren bu içme suyu çözeltileri farklı deneysel koşullar uygulanarak EC çalışmaları ile arsenik giderimi gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda kullanılan musluk suyunun bileşimi **Tablo 4.1**'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Çalışmada kullanılan musluk suyunun kimyasal özellikleri

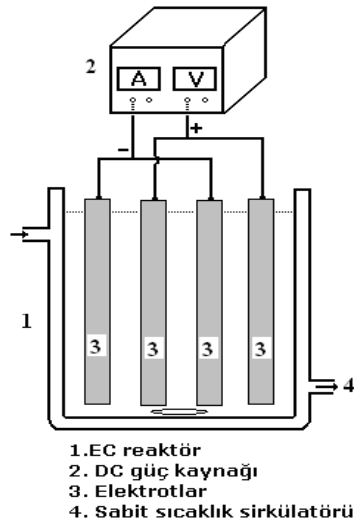
Parametre	Değeri
pH	7,9
İletkenlik (ms/cm)	1,5
Çözünmüş oksijen (mg/L)	7,9
Klorür (mg/L)	191
Sülfat (mg/L)	200
Alkalinite (bikarbonat) (mg/L)	85
Toplam sertlik	52
Toplam Demir (mg/L)	0,0
Toplam Mangan (mg/L)	0,0
Toplam Magnezyum (mg/L)	0,0
Toplam Fosfat (mg/L)	0,34
KOI (mg/L)	14,2
TOK (mg/L)	2,24

4.2. Metot ve Deneyin Yapılışı

Fe elektrotların kullanıldığı EC prosesi ile içme sularından arsenik giderimi çalışmaları kesikli bir reaktörde gerçekleştirilmiş olup, kullanılan proses ve özellikleri ise (**Şekil.4.1**) ve Tablo 4.2'de gösterilmiştir. EC deneyleri aşağıdaki şekilde gerçekleştirilmiştir:

- Fe elektrotların (piyasadan temin edilen plaka şeklindeki elektrotların saflığı >%98) yüzeylerindeki kir ve pas gibi maddeler bir çözeltiye batırılarak temizlenmiştir. (Elektrotları temizlemede saf su ile hazırlanan %35 lik HCl asid (300 mL) ve %2.80 hexametilentetramin ($(CH_2)_6N_4$) içeren bir çözelti karışımı kullanılmıştır). Temizleme çözeltisinden çıkarılan elektrotlar saf su ile iyice yıkanarak kurutulmuş ve sabit tartıma gelince tartılarak kayıt edilmiştir (Do and Chen, 1994).
- EC reaktörüne bağlantı şekli gözönüne alınarak elektrotlar yerleştirilmiştir. Daha sonra arsenik içeren çözelti reaktöre koyulmuştur.
- Elektrik güç kaynağından proste uygulanacak akım (Amper) ve voltaj (Volt) ayarlanır ve kontrol edilir.
- Reaktörde karışım bir manyetik karıştırıcı ile yapılmış olup, karıştırıcıdan karıştırma hızı ayarlanmıştır.
- Son kontroller yapılarak elektrik güç kaynağına elektrotlar bağlanarak çalışmaya başlanmıştır.
- Belirli zaman aralıkları ile reaktörden alınan örnekler filtre edilerek arsenik analizine hazırlanmıştır.
- İşletme süresince elektrik güç kaynağından (GPC 6030D Model güç kaynağı) akım ve voltaj izlenerek kayıt edilmiştir (Çalışmada sabit akımda çalışılmış olup, işletme süresince voltaj kayıt edilerek ortalama voltaj değeri alınmıştır. Enerji tüketiminde bu ortalama voltaj değeri kullanılmıştır).
- İşletme süresi sonunda reaktörden elektrotlar çıkarılmış ve saf su ile yıkanarak kurutulup tartılmıştır. Elektrotların deney başlangıcındaki tartım değerinde işletme sonundaki tartım değeri çıkarılarak toplam elektrot tüketimi hesaplanmıştır (Anot ve katot elektrot tüketimleri ayrı ayrı tartılmış, fakat hesaplamalarda toplam elektrot tüketimi dikkate alınarak maliyet hesaplamaları yapılmıştır).
- İşletme sonunda reaktördeki arıtılmış su çamuru filtre edilerek, 105 °C’de kurutularak tartılmış ve kuru ağırlık olarak çamur miktarı verilmiştir.
- Filtre edilen ve reaktörden belirli zaman aralıkları ile alınan örneklerde pH (Hanna HI 221 model pH metre) ve iletkenlik (DDS-307A model iletkenlik ölçer) ölçülmüştür.

- Yukarıdaki sıraya göre elektrotlar ve reaktör hazırlanarak diğer bir koşulda deneye başlanmıştır.



Şekil 4.1. Kesikli EC proses çalışmalarında kullanılan deney düzeneği

Tablo 4.2. EC çalışmalarında kullanılan prosesin özellikleri

Parametre	Özellikler
EC reaktör hacmi (L)	0,8
Reaktörde kullanılan atıksu hacmi (L)	0,56
Reaktör boyutları (mm)	81x81x126
Aktif elektrot yüzey alanı (cm ²)	219
Kullanılan elektrot sayısı	4
Kullanılan anot sayısı	2
Kullanılan katot sayısı	2
Elektrotlar arası mesafe (mm)	13
Elektrot boyutları (mm)	50x73x3
Elektrot bağlantı şekli	MP-P
Kullanılan elektrot materyali	Fe
DC akım ölçüm aralığı (A)	0-6
DC voltaj ölçüm aralığı (V)	0-30

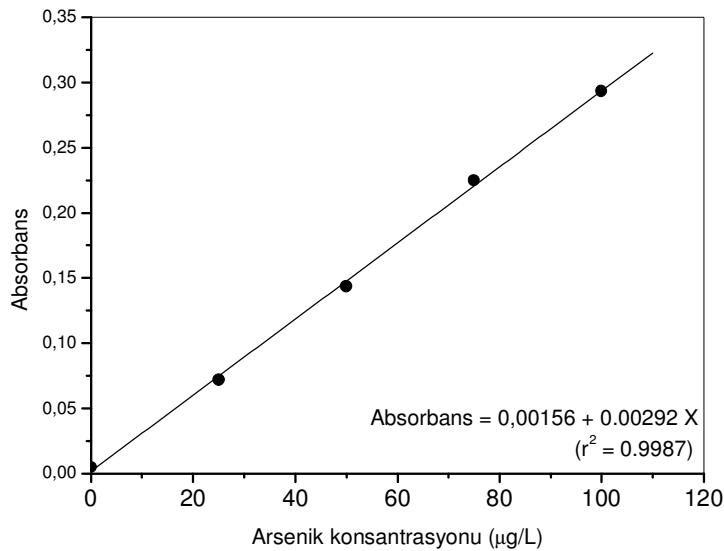
4.3. Kimyasal Analizler

Özellikleri **Tablo 4.1**'de verilen musluk suyuna daha önce hazırlanan stok arsenik çözeltisinden ilave edilerek farklı konsantrasyonlarda arsenik içeren çöeltiller

hazırlanmış olup, EC çalışmalarında bu çözeltiler kullanılmıştır (50-500 µg/L). Stok arsenik konsantrasyonu aşağıdaki şekilde hazırlanmıştır:

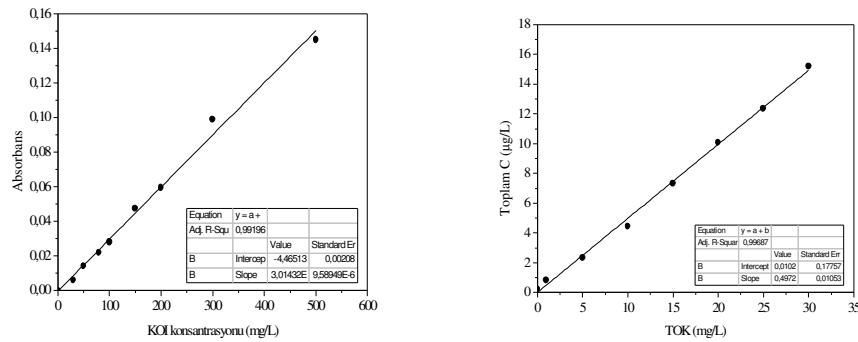
Stok arsenik çözeltisi: Arsenik üç oksit (As_2O_3 (Merck), >%99,5)'den 0,9504 g alınarak %20'lik KOH (Merck)'de çözeltisinde çözüldü, daha sonra %20'lik H_2SO_4 (Merck) çözeltisi ile fenolftaleyn dönüm noktasına kadar nötrale edildi, ve %1'lik H_2SO_4 ile 1000 mL'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan bu çözelti 720 mg/L (ppm) stok arsenik çözeltisi olup, tüm diğer kullanılan arsenik çözeltilerinin hazırlanmasında bu stok çözelti kullanılmıştır (Gomes *et al.*, 2007; Kumar *et al.*, 2004). Ayrıca tüm çözeltiler ve standartlar double distile ultra saf su kullanılarak hazırlanmıştır. Çözeltilerin EC önce pH ayarlamalarında 0,1-1 N NaOH ve 0,1-1 N H_2SO_4 çözeltileri kullanılmıştır.

İçme sularının EC'da elde edilen örneklerde arsenik analizi grafit fırın atomik absorpsiyon cihazı ile AAS (Perkin-Elmer SIMAA 6000 Simultaneous Multielement AA Spectrometer, Graphite Furnace) cihazıyla belirlenmiştir. Bu cihaz ile arsenik analizi için kullanılan standart analiz eğrisi double distile ultra saf su kullanılarak hazırlanmıştır. Elde edilen arsenik kalibrasyon eğrisi kullanılarak arsenik analizleri yapılmıştır (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. Arsenik analizleri için kullanılan standart eğri

Yapılan EC çalışmalarında kullanılan EC proseslerinde çalışma süresince arsenik, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOI), toplam organik karbon (TOK), pH, iletkenlik, ve Tablo 4.1’de belirtilen analizler Stantart Metodlar’a (**Standard methods for examination of water and wastewater**) göre yapılmıştır (APHA, 1998). KOI analizleri ifade edilen kapalı reflux KOI analiz metoduna göre yapılmış (APHA, 1992) ve UV spektrofotometre (Perkin Elmer Lamda 35) kullanılarak ölçülmüştür. KOI analiz metoduna göre hazırlanan potasyum hidrojen ftalat standart çözeltisinden (20-900 mg O₂/L KOI) bir kalibrasyon eğrisi hazırlanmış ve bu kalibrasyona göre atıksuların uygun bir şekilde seyreltilmesi ile KOI analizleri yapılmıştır. TOK ölçümleri ise yüksek sıcaklıkta yakma “High-Temperature Combustion” metoduna göre 680 °C fırın sıcaklığı ve kuru hava kullanan bir TOK cihazı ile (Teledyne Tekmar Apollo 9000) ile yapılmıştır. TOK analizleri potasyum hidrojen ftalat (C₈H₅KO₄) standart çözeltisi kullanılarak hazırlanan kalibrasyon eğrisi ile gerçekleştirilmiştir. KOI ve TOK analizde kullanılan standart analiz grafikleri **Şekil 4.3** ‘de gösterilmiştir.



Şekil 4.3. KOI ve TOK konsantrasyonu ölçümü için kalibrasyon grafiği

4.4. Sonuçların Hesaplanmasında Kullanılan Eşitlikler

Elde edilen deney sonuçları aşağıda verilen eşitliklere göre hesaplanmıştır. Gerekli sonuçlar ise bu çalışmanın Bölüm 5. Tartışma ve Sonuç kısmında sunulmuştur.

Akım yoğunluğu (AY):

$$AY = \frac{I}{A} \quad (4.1)$$

AY = Akım yoğunluğu (A/m^2), **I** = Akım şiddeti (amper) , **A** = Aktif anot yüzey alanı (cm^2)

Akım verimi (m): Anotta çözünecek maddenin mol miktarı yani; elektrolizin Faraday kanunuyla hesaplanır.

$$m = \frac{I \cdot t}{n \cdot F_s} \quad (4.2)$$

I = Akım şiddeti (amper), **t** = zaman (saniye), **n** = iyon yükü (Fe için +2), **F_s** = Faraday sabiti (96485 C/mol)

Akım verimliliği (E_e):

$$E_e = \frac{M_A}{M_{ATe}} \quad (4.3)$$

$$M_{ATe} = m(MA) \quad (4.4)$$

M_{ATe}: Anot elektrottaki teorik çözünme miktarı (g), **M_A**: Anot elektrottaki çözünme miktarı (g), **MA**: Molekül ağırlığı (Fe için 55.84 g)

Toplam çözünen elektrot miktarı (M_T):

$$M_T = M_A + M_K \quad (4.5)$$

M_K : pratikte katot elektrottaki çözünme miktarı (g) ; **M_A** : anot elektrodta çözünme miktarı (g) ; **M_T**: toplam çözünen miktar (g)

Enerji tüketimi (E):

$$E = V \cdot I \cdot t \quad (4.6)$$

E : Harcanan elektrik enerjisini (Watt-saat; Wh), **V** : Volt, **I** = Akım şiddeti (amper), **t** = Zaman (saat)

Faraday (F):

$$F = \frac{I \cdot t}{F_s \cdot v} \quad (4.7)$$

F = Faraday/ m^3 , **I**= Akım şiddeti (amper), **t** = Zaman (saniye) , **v** : Elektrolit yani atıksu hacmi (m^3), **F_s**= Faraday sabiti (96485 C/mol).

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

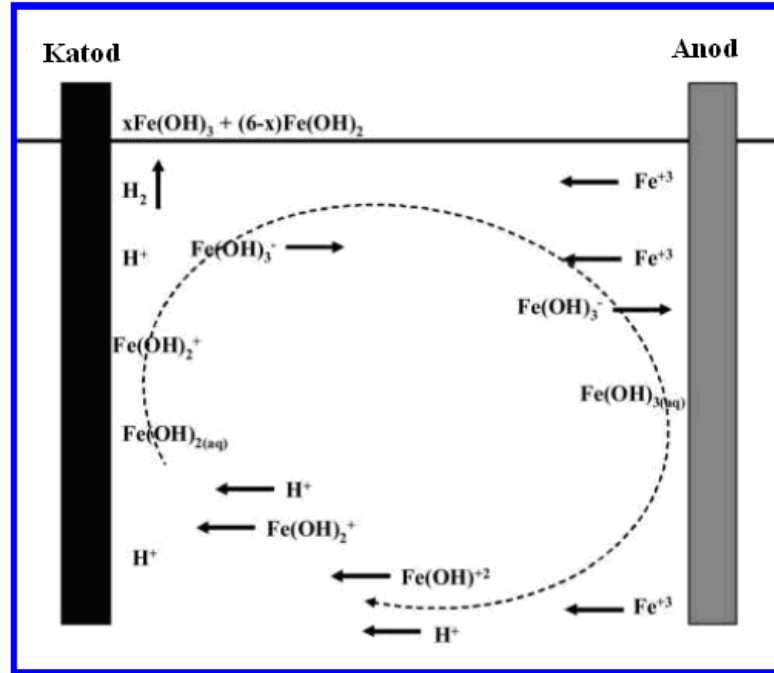
Dünya’da ve ülkemizde bazı yeraltı sularında arsenik kirliliğine rastlanmaktadır. Son yıllarda içme ve kullanma sularındaki arsenik konsantrasyonunu 50 $\mu\text{g/L}$ ’den 10 $\mu\text{g/L}$ ’ye düşürülmesi ile arsenik kirliliğinin boyutu daha da önem kazanmıştır. Genellikle yeraltı sularındaki arsenik konsantrasyonu, tektonik hareketlerin ve maden üretim bölgelerinin yer aldığı alanlardaki yer altı sularında ortaya çıkmaktadır. Ülkemizde ise son zamanlarda, İç Anadolu ve Ege Bölgesi’ndeki bazı yerleşim bölgelerinde temin edilen içme ve kullanma sularında arsenik kirliliğine rastlanmaktadır. Dünya’ daki bazı bölgelerdeki arsenik kirliliğine yol açan konsantrasyonlarda olmasa bile otoritelerce istenen 10 $\mu\text{g/L}$ ’yi aşan değerler ile karşılaşmaktadır. İçme ve kullanma suyunun temin edilmiş olduğu tesislerde, sadece dinlendirme ile şebekeye suyun verilmesi halinde arsenik kirliliğinin giderilmesi mümkün değildir. Arsenik kirliliğini gidermek için daha önce Bölüm 2’de açıklanan metotların bir veya bir kaçı kullanılarak istenen konsantrasyonlarda arsenik içeren suların elde edilmesi mümkündür. İçme ve kullanma sularından arsenik gideriminde etkili olan ve son yıllarda birçok suyun arıtımında kullanılan metotlardan biri de elektrokoagülasyondur. Elektrokoagülasyon ile arsenik giderimi üzerine literatürde yapılmış birçok çalışma bulunmaktadır. Fakat yapılmış çalışmalar daha çok yüksek arsenik içeren (mg/L seviyesinde) suların arıtılmasıyla ilgilidir. Bu durum, gelecek içme sularında bulunan arsenik seviyelerini yansıtmamaktadır. Ayrıca elektrokoagülasyon prosesi ile arsenik giderimi üzerine akım yoğunluğu, pH, arsenik konsantrasyonu, işletme süresi gibi proses değişkenlerinin optimize edilmediği ve kapsamlı bir şekilde tartışılmadığı görülmektedir. Literatürde yapılmış olan çalışmalarda elektrokoagülasyon ile içme sularında arsenik gideriminin işletme maliyeti üzerine de çok fazla bilginin olmadığı belirlenmiştir.

Bu çalışmada, gerek ülkemiz gerekse Dünya’daki içme ve kullanma sularındaki yaygın olarak bulunan arsenik konsantrasyonları göz önüne alınarak Fe elektrotların kullanıldığı EC prosesi ile arıtımı gerçekleştirilmiştir. İçme sularından arsenik giderimi üzerine pH, akım yoğunluğu, arsenik konsantrasyonu (50-

500 $\mu\text{g/L}$), işletme süresi ve elektrot bağlantı şekli etkileri incelenmiş ve arsenik giderim verimi üzerine bu parametrelerin etkileri optimize edilmiştir. Çalışmanın ikinci kısmında ise; yüzey yanıt modeli (RSM) ile EC ile As giderimi optimize edilerek, optimum koşullar belirlenmiştir. Ayrıca ölçek büyütme (scale-up) çalışmaları ile As giderimi incelenmiştir.

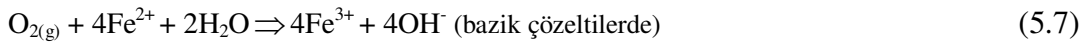
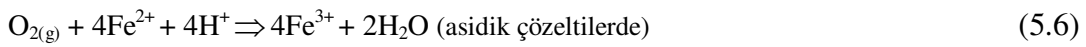
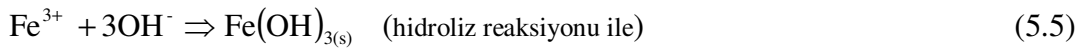
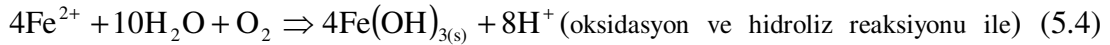
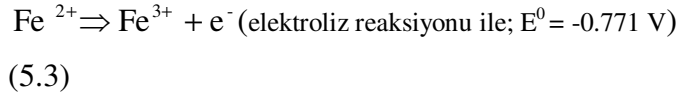
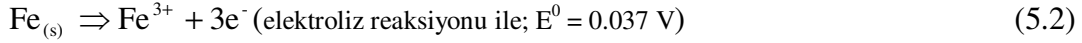
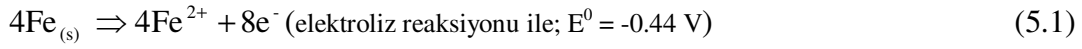
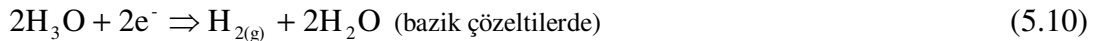
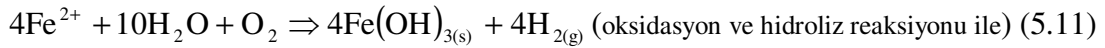
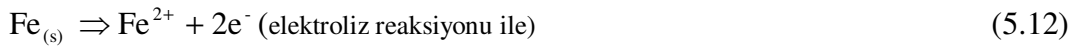
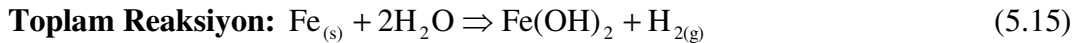
5.1. EC ile Arsenik Giderimi Üzerine pH'nin Etkisi

EC prosesi atıksu pH değerine oldukça bağlı olup, EC ile atıksulardan kirleticilerin giderimi çok karmaşık bir mekanizmaya sahiptir. EC giderim mekanizmasında katotta oluşan H_2 ile flotasyon, elektrotlardan elektrokimyasal olarak çözünen Fe'nin atıksuyun pH değerine göre oluşturacağı metal hidroksi komplekslerinin atıksudan kirleticileri adsorpsiyonu ve yumaklaşma mekanizmasıyla giderme, çözünen Fe'nin atıksudaki arsenik gibi türleri ile kimyasal reaksiyon, adsorpsiyon veya yüzey kompleks oluşum reaksiyonlarına göre giderilir. EC prosesinde Fe elektrotlar (anod) kullanılması durumunda anod ve katotta aşağıdaki reaksiyonlar (Şekil 5.1) oluşmaktadır (Moreno-Casillas *et al.*, 2009; Moreno-Casillas *et al.*, 2007; Mollah *et al.*, 2001; Vik *et al.*, 1984):



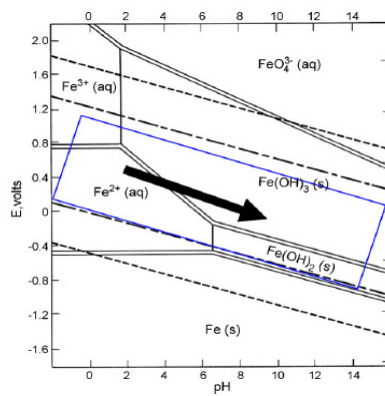
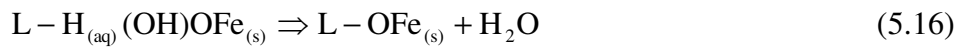
Şekil 5.1. Fe elektrotların kullanıldığı EC prosesinde iyonların davranışı

Anod ve katod reaksiyonları:

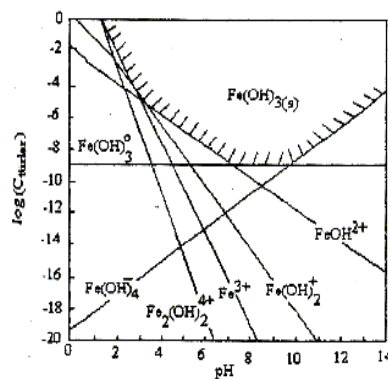
Mekanizma-1:**Anod:****Katod:****Toplam Reaksiyon:****Mekanizma-2:****Anod:****Katod:**

Fe elektrotların kullanıldığı EC prosesinde çözeltinin pH bağlı olarak oluşan reaksiyonlar ve reaksiyon ürünleri **Şekil 5.2** ve **Tablo 5.1**'de gösterilmiştir. Aynı zamanda Fe^{3+} katyonlarının hidroliz reaksiyonları ile oluşan floklar ile kirleticilerin giderimi sağlanır. Bu okso-hidroksi demir katyonları için yapısal modeller literatürde ifade edilmiştir (Moreno-Casillas *et al.*, 2009; Moreno-Casillas *et al.*, 2007; Mollah *et al.*, 2001). Redoks reaksiyonu ile katotta oluşan H_2 'nin flotasyon etkisi ile ortamda

anod ve çözeltideki hidroliz reaksiyonlarınca oluşan floklar, çözünmüş veya askıdaki maddelerin sıvının yüzeyine taşınmasını sağlamaktadır. Pourbaix diyagramında 0-0,8 V elektriksel gerilim ve $\text{pH} > 3$ 'de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ hidrolizi gerçekleşerek çökeltme meydana gelecektir. 0-(-0,8) V düşük elektriksel gerilim ve pH'nın 6,5 üzerinde olduğu durumlarda $\text{Fe}(\text{OH})_2$ çökeltisi oluşacaktır. Hücre şartlarının konsantrasyon, tür ve pH değişimine bağlı olduğu Şekil 5.2'de gösterilmiştir. Proses sabit koşullarda kalmayıp, paralel bir bölgede sağa doğru gelişmektedir. Fe^{3+} iyonları çözeltinin pH'ına bağlı olarak hidroliz reaksiyonları ile $\text{Fe}(\text{OH})_3$ türlerinin oluşumuna yol açmaktadır. EC prosesi esnasında anodtan çözünen Fe $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^{4+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2]^{4+}$, $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_4]^{2+}$ gibi Fe-hidroksi komplekslerin oluşumuna neden olmaktadır. Sonuçta $\text{Fe}(\text{OH})_3$ veya $\text{Fe}(\text{OH})_2$ oluşacaktır (Benefield *et al.*, 1982). Fe elektrotların anot olarak kullanıldığı EC prosesinde; elektrolitik çözeltideki ürünleri düşük pH'da anyonik $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ gibi türlerdir ki bunlar uygun pH değerlerinde önce $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 'e, sonuçta aşağıdaki mekanizmalardaki reaksiyonlara göre $\text{Fe}_n(\text{OH})_{2n-3n}$ 'e polimerleşirler. Elektrostatik çekim veya kompleksleşme ve bunu takiben koagülasyon ile atıksudan kirleticileri ayıran $\text{Fe}(\text{OH})_{n(s)}$ çökeltide jelatinimsi bir süspansiyon oluşturur. Yüzey kompleksleşme şeklinde kirleticiler $\text{Fe}(\text{OH})_{n(s)}$ 'a kimyasal olarak bağlanan bir ligand gibi davranır (Mollah *et al.*, 2001).



(a) Pourbaix diyagramı (Pourbaix, 1974)



(b) pH bağlı olarak oluşan türler

Şekil 5.2. pH'a bağlı olarak oluşan Fe türleri

Tablo 5.1. Fe elektrotlar ile EC’de farklı pH’ler de oluşan reaksiyonlar

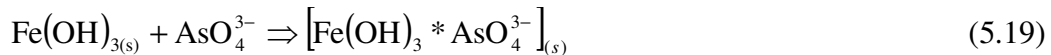
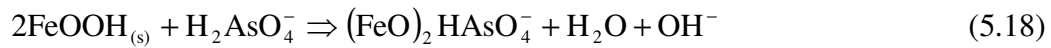
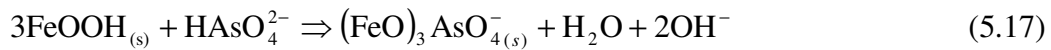
pH	Anod reaksiyonları	Katot reaksiyonları
pH<4	$\text{Fe}_{(s)} \Rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^{-}$	$4\text{H}^{+} + 2e^{-} \Rightarrow 4\text{H}_{2(g)} \uparrow$
	$\text{Fe}_{(s)} \Rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3e^{-}$	
	EC korozyonu teşvik edici bir proses olarak düşünülmektedir. Reaksiyonun hızı H^{+} iyonunun $\text{H}_{2(g)}$ gazına dönüşümüne bağlıdır. $\text{H}_{2(g)}$ gazına dönüşümüne bağlıdır. Bu reaksiyonun oluşumu çok düşük asidik pH’larda hızlıdır. Zayıf asidik durumda reaksiyonun hızı asidin pK_a bağlıdır. Fe^{2+} ve/veya Fe^{3+} asid ile ilgili olarak anyon ile raksiyon verebilir.	
4<pH<7	$\text{Fe}_{(s)} \Rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^{-}$	$4\text{H}^{+} + 2e^{-} \Rightarrow 4\text{H}_{2(g)} \uparrow$ (Katotta daha çok H_2 gazı oluşur. Fakat burada H^{+} zayıf asitler ve Fe hidrolizinden kaynaklanır.)
	$\text{Fe}_{(s)} \Rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3e^{-}$	
	<u>Hidroliz reaksiyonları:</u> $\text{Fe} + 6\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_{2(aq)} + 2\text{H}^{+} + 2e^{-}$ $\text{Fe} + 6\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_{3(aq)} + 3\text{H}^{+} + 3e^{-}$ Fe^{3+} hidroksit sarı renkli floklar şeklinde çökmeye başlar ve pas oluşur. $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_{3(aq)} \Rightarrow \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_{2(aq)}$ $2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_{3(aq)} \Rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{O}_{6(s)}$ (PAS)	
6<pH<9	$\text{Fe}_{(s)} \Rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^{-}$	$2\text{H}^{+} + 2e^{-} \Rightarrow 4\text{H}_{2(g)} \uparrow$ (Katotta daha çok H_2 gazı oluşur. Fakat burada H^{+} zayıf asitler ve Fe hidrolizinden kaynaklanır)
	$\text{Fe}_{(s)} \Rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3e^{-}$	
	Fe^{3+} hidroksitler çökmeye devam eder. Ayrıca Fe^{2+} hidroksit siyah-yeşil floklar şeklinde çökeler. $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_{2(aq)} \Rightarrow \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_{2(s)}$ $\text{Fe}(\text{OH})_n$ minimum çözünürlüğe sahip olduğu pH 7-8 olup, EC flokları Fe oksihidroksitlerin polimerizasyonu ile oluşur ve pas oluşumu aşağıdaki şekilde gerçekleşir. EC esnasında oluşan yan ürünler; hematite, maghemite, pas, magnetite, lepidocrocite ve goethite olduğu ifade edilmiştir (Parga et al., 2005; Gomes et al., 2007). $2\text{Fe}(\text{OH})_3 \Rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ (hematite, maghemite) $\text{Fe}(\text{OH})_2 \Rightarrow \text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{Fe}(\text{OH})_3 \Rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ (magnetite) $\text{Fe}(\text{OH})_3 \Rightarrow \text{FeO}(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O}$ (goethite, lepidocrocite) <u>Toplam reaksiyon:</u> $\text{Fe} + 6\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_{2(s)} + \text{H}_{2(g)} \uparrow$ $\text{Fe} + 6\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_{3(s)} + \text{H}_{2(g)} \uparrow$	

Eğer ortamın pH'sı çok asidik veya bazik olması halinde EC prosesinde yeşil pas oluşmayacak ve özellikle amfoterik metaller için kirleticileri giderme verimi düşük olacaktır.

Fe elektrotların kullanıldığı EC prosesi ile arsenik gideriminde oluşan türlerin önemli olduğu birçok çalışmada ifade edilmiştir (Garcia-Lara and Montero-Ocampo, 2009; Balasubramanian *et al.*, 2009; Gomes *et al.*, 2007, Hansen *et al.*, 2007). Hem As^{3+} hem de As^{5+} 'in amorf $Fe(OH)_3$, hidroksi demir oksit (HFO), goethite ($FeO(OH)$) gibi Fe^{3+} oksitler tarafından kuvvetli bir şekilde adsorplandığı ifade edilmiştir (Gomes *et al.*, 2007). HFO tarafından bağlanan arsenat anyonu dominant katı fazda $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$ (scorodite) ve $Fe_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ (symplesite) gibi doğal olarak oluşan arsenat mineralleri şeklindedir. EC esnasında işletme süresi arttıkça anot yüzeylerinden çözünerek oluşan demir hidroksil flokları, yüzeyde kompleks oluşumu veya elektrostatik çekim ile arsenik giderimi gerçekleşmektedir. Yüksek akım yoğunlukları veya yüksek işletme sürelerinde oluşan hidroksil miktarı arttığından giderim veriminde daha da iyileşmektedir. Arsenik gideriminde Fe/As mol oranı pratik olarak 5'den büyük olduğunda yüksek arsenik giderimi olduğu literatürde ifade edilmiştir (Zhuang *et al.*, 2009). Arsenik gideriminde oluşan demir arsenat ($FeAsO_4$) ile demir hidroksit ($Fe(OH)_3$) birleşerek $FeAsO_4 \chi Fe(OH)_3$ oluşturmaktadır. Fakat nötral ve yüksek pH'larda demir arsenat termodinamik olarak kararlı değildir. Kristal demir (III) arsenat ($FeAsO_4 \cdot 2H_2O$) çözünür şekilde bir davranış sergilemektedir. Demir (III) arsenat ile dengedeki sulu çözeltideki toplam arsenat konsantrasyonunun 1,9–10 mg/L olduğu bulunmuştur (Magalhaes, 2002). Oluşan demir arsenik çamurunun kararlılığını iyileştirmek için yani çözünürlüğünün azalması için Fe/As oranının arttırılmasıyla gerçekleştirilir. $Fe(OH)_3$ ve $Fe(OH)_2$ 'nin K_{sp} (çözünürlük çarpımı) değerleri sırasıyla $K_{sp, Fe(OH)_3} = 4 \times 10^{-38}$ ve $K_{sp, Fe(OH)_2} = 8 \times 10^{-16}$ olup demir (III) ve demir (II)'nin $Fe(OH)_3$ ve $Fe(OH)_2$ şeklinde çökmesi için gerekli pH değerleri sırasıyla ≥ 5 ve > 9 'dur. Buna göre Fe^{2+} 'nin Fe^{3+} 'e oksidasyonu önemli olup EC prosesinde Fe^{3+} arsenatın gideriminde etkili olan Fe^{3+} hidroksitin çözünmez bir formda olması önemlidir (Zhuang *et al.*, 2009). Anotta elektrolitik olarak çözünen demirin EC reaktöründeki koşullara göre (çözünmüş oksijen konsantrasyonu ve pH) Fe^{3+} 'e oksitlenmesi önemli olup arsenik giderim verimini etkilemektedir. Ayrıca elektrolitik reaksiyonlar sonucunda suyun oksidasyonu sonucu oluşan oksijenin oluşan demir hidroksil türleri üzerinde etkili

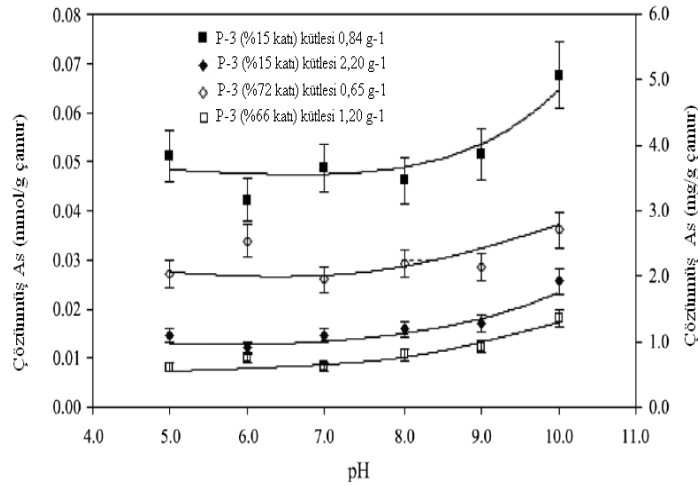
olduğu ifade edilmektedir (Zhuang *et al.*, 2009). Bu konu içme sularında arsenik giderimi için bu çalışmada ele alınmamıştır. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ile As^{3+} 'nın As^{5+} 'e oksidasyonu termodinamik olarak uygundur. Sulu fazdan As^{3+} 'nın biraz alkali ve nötr pH'larda $\text{Fe}(\text{OH})_3$ mikro partikülleri tarafından hemen hemen tamamen As^{5+} 'e oksitlendiği görülmüştür (Greenleaf *et al.*, 2003). Bu yüzden Fe^{2+} 'nin havayla oksidasyonu ile Fe^{2+} Fe^{3+} 'e dönüştürülerek Fe^{3+} oluşturulur. Aynı zamanda oluşan demir hidroksi mikro partikülleri ile As^{3+} 'ün As^{5+} 'e oksitlenmiş olur. Sonuç olarak havalandırma ile Fe^{2+} 'nin Fe^{3+} 'e dönüşmesi sonucu çamurda ($\text{Fe}^{3+}-\text{As}^{5+}$) kompleksleri meydana gelir. As^{3+} , Fe^{6+} ile oksitlendiği ve böylece Fe^{3+} koagülasyonu ile As^{5+} 'in giderilmesini takiben bu Fe^{6+} oksitlenmesinin gerçekleştiği kabul edilmektedir.

Demir anotların elektrokimyasal oksidasyonu ile oluşan Fe^{3+} iyonları sonucu çözeltinin pH'ına bağlı olarak monomerik ve polimerik hidroksil kompleksleri oluşur. Oluşan bu hidroksi veya poli hidroksi metalik bileşikler koagülasyona neden olacak şekilde zıt iyonlar gibi dispers partiküllere oldukça yüksek afiniteye sahiptirler. Ayrıca hem As^{3+} hem de As^{5+} amorf $\text{Fe}(\text{OH})_3$, hidroksi Fe^{3+} oksit (HFO) ve goethite (FeOOH) gibi Fe^{3+} oksitler tarafından adsorplandığı görülmüştür. HFO'ya bağlanan As^{5+} anyonu scorodite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve sympelisite ($\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) gibi doğal olarak oluşan As^{5+} bileşikleri meydana getirir. Katı fazda arsenik oluşmaktadır. Bu yüzden demir türleriyle ya bir kimyasal bileşik oluşturmaktadır (yukarıda olduğu gibi) veya yüzey kompleks adsorpsiyon ile veya her ikisiyle giderilmektedir (Gomes *et al.*, 2007; Hansen *et al.*, 2007; Thella *et al.*, 2008; Garcia-Lara and Montero-Ocampo, 2009). Kimyasal, yüzey-kompleks adsorpsiyon reaksiyonları:



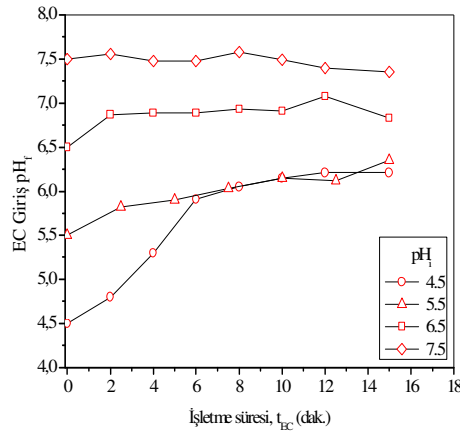
Fe iyonları ile koagülasyonda ve anodik çözünme sonucu oluşan demir yardımıyla elektrokoagülasyon ile arsenik gideriminde pH'ın etkili olduğu ifade edilmektedir. Fe hidoksitler tarafından adsorplanan arseniğin çözünürlüğü özellikle yüksek pH'larda mümkün olmaktadır. Farklı pH'larda Fe arsenik çamurundan arseniğin çözünmesi ile ilgili bir çalışma **Şekil 5.3'**de verilmiştir (Gomes *et al.*,

2007). 3-5 günlük kısa bir periyotta hava ile kurutulan çamurun katı içeriği arttıkça çözünürlüğünün azaldığı görülmüştür. Şekilden de görülebileceği gibi pH 6.7-7.8 aralığında tamponlandığı görülmektedir.



Şekil 5.3. As gideriminde oluşan çökeltiden pH 'a göre As 'nin çözünmesi

Fe içeren adsorbentler ile arsenik gideriminde pH'ın etkisi şu şekilde açıklanmaktadır: **1.** Adsorbentler yüksek bir pH'a doğru bir miktar değişmektedir, **2.** Arsenik adsorpsiyonunda pH'da biraz azalma olduğu, **3.** Adsorbentlerin pH 7 civarında tamponlanma etkisi gibi davranışlar sergiledikleri ifade edilmiştir. Bu çalışmalarda pH değişiminin arseniği sudan adsorbent üzerine adsorpsiyonu veya adsorbent üzerindeki arseniğin çözeltiliye geçmesi ve suyun pH'ı ile ilgili olduğu ve sudaki hidrojen iyonunu adsorbent yüzeyine transfer reaksiyonuyla ilgili olduğu söylenmektedir. Fe ve arsenik çamurunun ($\text{FeAsO}_4 \cdot x\text{Fe(OH)}_3$) pH tamponlanma fonksiyonu için aşağıdaki mekanizma (Şekil 5.4) olduğu ifade edilmektedir (Zhuang *et al.*, 2009). Fe^{3+} - As^{5+} kompleksleri pozitif yüklü hidrate demir (III) türleriyle oluşur. Böylelikle negatif yüklü As^{5+} anyonu şekilden de görüldüğü gibi giderilmiş olur. Oluşan amfoterik kompleksler ile arsenik bağlanmış olur. $\text{pH} > 7$ olduğu durumda kompleksler arasındaki dönüşüm şekilden görülebileceği gibi I'den V'e doğru hareket eder ve bunlar arasında IV ve V esas türleri oluşturur. OH^- tüketimi pH azalmasıyla arsenik tüketimine yol açar. $\text{pH} < 7$ 'de kompleksler arasındaki dönüşüm V'den I yönüne doğru olur. H^+ iyonu tüketilir, pH yükselir, arsenik adsorplanma eğiliminde olur. Bu yüzden I ve II Fe^{3+} - As^{5+} komplekslerinin oluşumu gözlenir. Çok kuvvetli alkali koşullarda Fe^{3+} - As^{5+} komplekslerindeki As^{5+} grupları



Şekil 5.6. Farklı pH_i'de As giderim verimi ve EC çıkış pH_f değişimi

EC prosesi ile arsenik gideriminde aslında işletme süresine bağlı olarak As giderim veriminde bir değişiklik görülmektedir. İşletme süresi 15 dakikada As giderim verimi başlangıç pH_i 4.5, 5.5, 6.5 ve 7.5 için sırasıyla %99.72, 99.20, 99.99 ve 99.9 olduğu tespit edilmiştir (**Tablo 5.2**). Bu süre sonunda As giderim veriminde çok fazla bir farkın olmadığı ifade edilebilir. Sularda olması istenen 10 µg/L As konsantrasyonu düşünüldüğünde %98 üzerinde bir giderim verimi sağlanması gerekmektedir. Bu değeri sağlamak için pH_i 4.5 için 10 dakikalık bir işletme süresi (%99.2 giderim verimi), pH_i 5.5 için 15 dakika (%99.2), pH_i 6.5 için ise 6 dakika (%98.2) ve pH_i 7.5 için 4 dakika (%99.4) gereklidir. **Tablo 5.2**'deki sonuçlara bakarsak pH_i arttıkça oluşan çamur miktarının da arttığını görmekteyiz. İşletme maliyeti ise pH_i 6.5 değerinde 0.04 €/m³ olarak hesaplanmıştır. Diğer pH_i'de daha yüksek bir İM bulunmuştur.

Tablo 5.2. Farklı pH_i'de elde edilen EC sonuçlarının değerlendirilmesi

pH _i	pH _f	t _{EC} (dak.)	C _i (µg/L)	C _e (µg/L)	R _e (%)	C _{enerji} (kWh/m ³)	C _{elektrot} (kg/m ³)	W _{çamur} (kg/m ³)	İM (€/m ³)
4.5	6,21	15	500	1,4	99.72	0,0246	0,0341	0,008	0,056
5.5	6,35	15	500	4	99.20	0,0206	0,0976	0,12	0,089
6.5	6,83	15	500	0.15	99.99	0,0246	0,0445	0,015	0,040
7.5	7,35	15	500	0.10	99.99	0,0246	0,0366	0,018	0,095

Diğer önemli konulardan biride EC proses çıkış pH değeridir. Anot ve katot reaksiyonlarının yanı sıra çözültide gerçekleşen reaksiyonlar sonucu ortamın pH değeri değişmektedir. Fe elektrotların kullanıldığı EC prosesi ile As gideriminde pH_i 4.5-7.5 arasında proses çıkış pH değişimi **Şekil 5.6**'da gösterilmiştir. İşletme süresi arttıkça özellikle pH_i 4.5-5.5 arasında EC çıkış pH_f (6.5) değerinin arttığı görülmektedir. pH 6.5 değerinde ise 2.5 dakikalık işletme süresinde 7.0 değerine çıkmakta ve bu değerde hemen hemen durağan kalmaktadır. pH_i 7.5 değerinde ise çıkış pH_f değeri çok fazla değişmemektedir. Bu durum EC süresinin başlangıcında, ilk adımlarında elektrolitik olarak oluşan hidroksil iyonlarının sistemde biriktiği ve yeteri derecede Fe çözünmediği için bu hidroksil iyonları ile reaksiyona girip kompleks oluşturacak Fe'in ortamda bulunmamasından arttığı ifade edilebilir. Daha sonra yani işletme süresi arttıkça çözünen Fe miktarının artması ile tüketilen ortamdaki hidroksi iyonları ortamın stabil hale gelmesini sağlamaktadır. Yüksek pH_i değerlerinde ise çok fazla hidroksil iyonları ortamın pH değerini artırmamakta, hatta bir tamponlanma etkisi gözlenmektedir. Bu durum pH_i 7.5 değerinde açıkça gözlenmektedir.

5.2. EC ile Arsenik Giderimi Üzerine AY'nin Etkisi

EC prosesinde sisteme uygulanacak akım ve aktif elektrot yüzey alanı arasındaki ilişki akım yoğunluğu olarak bilinir. Sisteme uygulanan akım şiddetine bağlı olarak elektrotlardan çözünen (anot elektrotlar) metal miktarı arasında bir ilişki vardır. Akım yoğunluğu birim aktif elektrot yüzey alanına uygulanan akım miktarı (Amper veya mili Amper) olduğuna göre akım miktarının artması ile çözünen anot miktarının arttığı görülür. Diğer taraftan EC prosesinde elektrokimyasal çözünmenin (Faraday yasası) yanı sıra reaktördeki proses kimyasına bağlı olarak katotik çözünme de gözlenebilir. Bunun olduğunun en önemli kanıtı ise akım verimliliğinden belirlenir. Faraday yasasına göre akım yoğunluğu ile ilişkili olarak sadece anot çözünmesi gerekir. Fakat katotların da çözünmesi ile akım verimliliği %100'ün üzerinde olması katotların da çözüldüğünü göstermektedir. Normal koşullarda yukarıda açıkladığımız gibi anot elektrotlarda metal çözünme (Fe) ve katot elektrotlarda ise H_2 çıkışı gözlenecektir. Anot elektrotlardan çözünen metal miktarı (koagülan miktarı) değil aynı zamanda EC'nin arıtım verimini etkileyecek gaz

kabarcıklarının (H_2) oluşum hızı, flokların boyut ve büyüklüğü de akım yoğunluğuna bağlıdır. Akım yoğunluğunun artması gaz kabarcıklarının (bubbles) yoğunluğunu artırır iken onların boyutunun azaltılmasına neden olmakta; sonuçta yukarı doğru daha büyük akış ve kirleticilerin daha hızlı giderimi ve çamur flotasyonu gözlenmektedir (Khosla, 1991). EC prosesinde anot Fe elektrotların çözünerek çözeltiye iyonların geçişi Faraday kanunu ile ifade edilir (Mollah, 2004):

$$C_{\text{elektrot}} = \frac{I x t_{\text{EC}} x M_w}{z x F x v} \quad (5.20)$$

Bu eşitlikte v : EC reaktörü hacmi, F : Faraday sabiti (96485,3 Coloumb/mol $\cong$ 96500 C/mol), z : anot metalin kimyasal ekivalent değeri veya reaksiyonda transfer edilen elektron sayısı ($z_{\text{Fe}} = 2$), M_w : anot metalinin molekül ağırlığı ($M_{\text{Fe}} = 56$ g/mol, I : akım (Amper), t_{EC} : işletme süresi (s) ve C_{elektrot} : EC reaktöründeki çözünen Fe metal elektrot miktarıdır (kg Fe elektrot/ m^3 arıtılan atıksu miktarı).

Enerji tüketimi ise aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmaktadır. Bu eşitlikte v : elektrolitik hücre veya EC reaktörü hacmi, I : akım (Amper), U : potansiyel fark (volt), t_{EC} : işletme süresi (s) ve C_{enerji} : EC prosesindeki enerji tüketimidir (kWh/ m^3).

$$C_{\text{enerji}} = \frac{U x I x t_{\text{EC}}}{v} \quad (5.21)$$

EC prosesinde işletme maliyeti (İM) esas itibariyle elektrot ve enerji tüketiminden kaynaklanmaktadır. Burada birim enerji maliyeti = 0.072 €/kWh, birim elektrot maliyeti = 0.85 €/kg Fe ve işletme maliyeti (€/m³) olarak hesaplanmış olur. Enerji ve elektrot tüketimlerine göre aşağıdaki eşitlik yazılarak, işletme maliyeti hesaplanmıştır (Koby et al. 2010; Koby et al. 2009):

$$\text{İşletme maliyeti (İM)} = 0.072 C_{\text{enerji}} + 0.85 C_{\text{elektrot}} \quad (5.22)$$

Akım yoğunluğunun birimi aktif elektrot yüzey alanı başına (m^2 veya cm^2) uygulanan veya kullanılan Amper (A) veya miliamper (mA) olarak akımdır. Faraday kanununa göre Fe anot elektrot tüketim hızı akım (uygulanan potansiyel) ve EC süresi ile doğru orantılıdır. Bu eşitlikten akım yoğunluğu arttıkça çözünen anot miktarının artacağı ve yüksek akım yoğunluklarında önemli miktarda anot metalinin çözünerek bunun atıksudan giderilen kirleticilerin miktarını artıracığı açıktır. Sonuçta bir optimum akım yoğunluğu elde edilecektir. Belirli bir akım

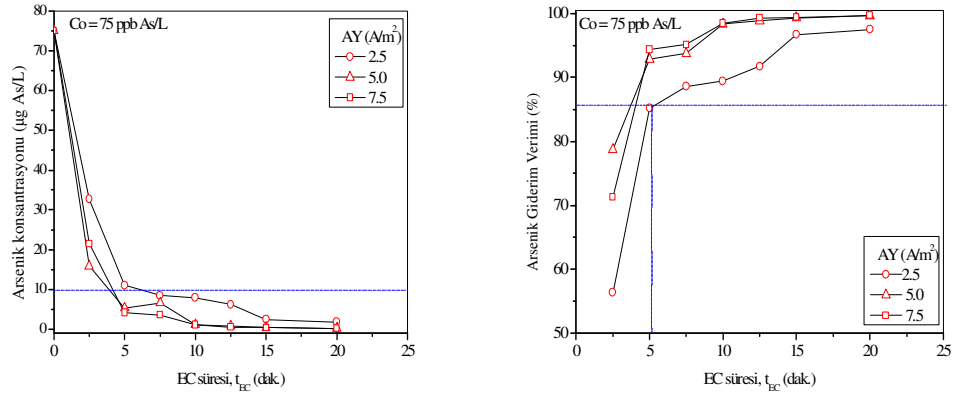
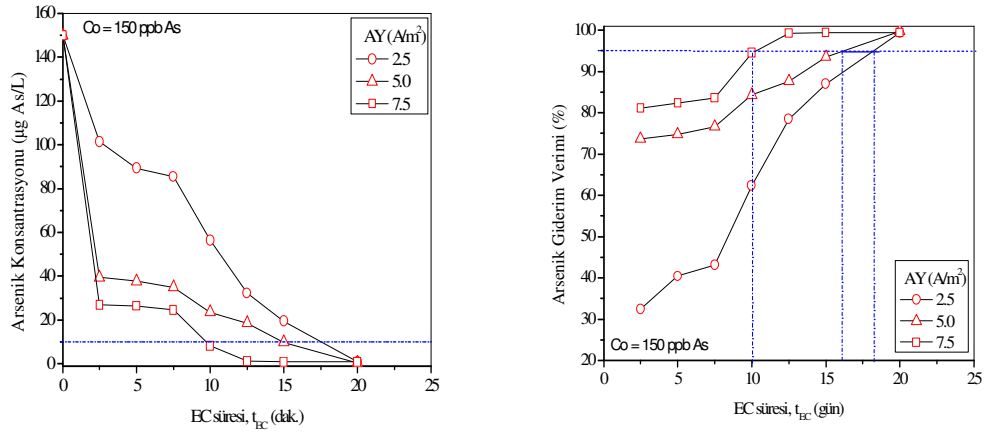
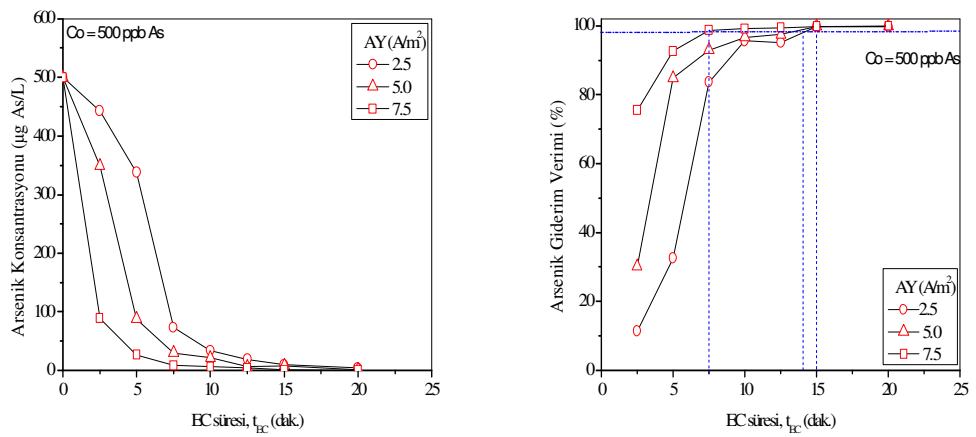
yoğunluğundan (optimum akım yoğunluğu) sonra atıksudan kirleticilerin giderim verimi çok fazla değişmeyecektir. EC prosesinde EC reaktöründeki atıksuyun veya çözeltinin ısınması gibi olumsuz etkilerin ortaya çıkmasını önlemenin yanı sıra aşırı O_2 oluşumundan kaçınmak için limit değerde bir akım yoğunluğu tavsiye edilir. Yüksek akım yoğunluklarında hızlı bir şekilde anot çözünerek çözeltiliye bu çalışmada olduğu gibi Fe iyonları verecektir, ekivalent elektrot başına hesaplanan giderim veriminin azaldığı görülecektir. Flotasyon ile atıksudan $Fe(OH)_2$ ve $Fe(OH)_3$ daha hızlı giderimi koagülan ve kirletici arasındaki olası çarpışmada bir azalmaya neden olacaktır (Holt, 2002).

Arsenik konsantrasyonu 75, 150 ve 500 $\mu g/L$ olan içme sularından işletme süresine bağlı olarak 2,5, 5 ve 7,5 A/m^2 akım yoğunluklarında (AY) gerçekleştirilen EC çalışmalarından elde edilen deneysel sonuçlar **Tablo 5.3-Tablo 5.5'**de verilmiştir. Elektrotlar monopolar paralel (MP-P) şeklinde bağlanmış ve içme suyunun pH 6.5 değerine ise ayarlanmıştır. Arsenik giderim verimi ve EC sonra kalan arsenik konsantrasyon değerleri; 75, 150 ve 500 $\mu g/L$ içme suyu arsenik konsantrasyonları için işletme süresine bağlı olarak 2,5, 5,0 ve 7,5 A/m^2 akım yoğunluklarında **Şekil 5.7'**de gösterilmiştir. Bu şekillerden ve **Tablo 5.3-5.5'**deki değerlerden elde edilen sonuçlar aşağıda tartışılmıştır. İçme ve kullanma sularında kabul edilebilir maksimum arsenik konsantrasyonu 10 $\mu g/L$ olup buna göre elde edilen sonuçlar değerlendirilerek **Tablo 5.6'**da özetlenmiştir. Bu verilerden de görülebileceği gibi 75 $\mu g/L$ arsenik içeren içme suyunun 2,5, 5,0, ve 7,5 A/m^2 'de deşarj süresi (t_D , dak.) sırasıyla 7,5, 5,0 ve 5,0 dak. olduğu belirlenmiştir (içme suyunda bulunabilir maksimum arsenik 10 $\mu g/L$ durumu göz önüne alınarak bu değerler belirlenmiştir). Aynı koşullarda 2,5, 5,0 ve 7,5 A/m^2 akım yoğunluğu için arsenik giderme verimleri sırasıyla, % 88,6 (8,55 $\mu g/L$), % 92,8 (5,38 $\mu g/L$) ve % 94,3 (4,25 $\mu g/L$) değerleri elde edilmiştir. Akım yoğunluğu arttıkça deşarj süresinin azaldığı ve giderilen arsenik konsantrasyonunun arttığı saptanmıştır. Diğer taraftan 150 $\mu g/L$ arsenik konsantrasyonu için ise 2,5, 5,0 ve 7,5 A/m^2 'de deşarj süresi (t_D , dak.) sırasıyla 20, 15, 10 dakika olduğu belirlenmiştir. Aynı koşullarda 2,5, 5,0 ve 7,5 A/m^2 akım yoğunluğunda arsenik giderme verimleri, %99,33 (1,01 $\mu g/L$), % 93,5 (9,75 $\mu g/L$), % 94,5 (8,25 $\mu g/L$) değerleri elde edilmiştir. 500 $\mu g/L$ arsenik

konsantrasyonu içeren atık su için ise 2,5, 5,0, ve 7,5 A/m²'de deşarj süresi (t_D, dak.) 15, 12,5 ve 7,5 dak olduğu tespit edilmiştir. Aynı koşullarda 2,5, 5,0 ve 7,5 A/m² akım yoğunluğunda arsenik giderme verimleri sırasıyla, % 98,1 (9,5 µg/L), % 98,7 (6,5 µg/L), % 98,3 (8,5 µg/L) olduğu bulunmuştur.

Tablo 5.3. İşletme süresine bağlı olarak farklı AY'de As giderimi (75 µg As/L)

AY (A/m ²)	Parametre	EC süresi, t _{EC} (dak.)							
		0	2.5	5	7.5	10	12.5	15	20
2.5	Akım (A)	-	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
	Voltaj (V)	-	0,68	0,68	0,68	0,68	0,68	0,68	0,68
	EC giriş pH	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
	EC çıkış pH _{çıkış}	-	7,89	7,56	7,55	7,41	7,4	7,34	7,38
	Başlangıç çözelti iletkenlik (mS/cm)	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75
	EC çıkış iletkenlik (mS/cm)	-	1,75	1,75	1,74	1,75	1,75	1,73	1,74
	Giriş arsenik konsantrasyonu (µg/L)	75							
	Çıkış arsenik konsantrasyonu (µg/L)	-	32,71	11,12	8,551	7,95	6,214	2,49	1,874
	Yüzde arsenik giderim, R _e (%)	0	56,39	85,17	88,6	89,4	91,71	96,68	97,50
	Enerji tüketimi (kWh/m ³)	-	0,0025	0,0051	0,0076	0,0101	0,0126	0,0152	0,0202
	Toplam çözünen elektrot (g)	-	-	-	-	-	-	-	0,0589
5	Akım (A)	-	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11
	Voltaj (V)	-	1,07	1,07	1,07	1,07	1,07	1,07	1,07
	EC giriş pH	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
	EC çıkış pH _{çıkış}	-	7,7	7,55	7,48	7,39	7,59	7,49	7,5
	Başlangıç çözelti iletkenlik (mS/cm)	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75
	EC çıkış iletkenlik (mS/cm)	-	1,75	1,74	1,75	1,74	1,74	1,75	1,75
	Giriş arsenik konsantrasyonu (µg/L)	75							
	Çıkış arsenik konsantrasyonu (µg/L)	-	15,94	5,377	6,661	1,25	0,85	0,52	0,28
	Yüzde arsenik giderim, R _e (%)	0	78,75	92,83	91,12	98,33	98,87	99,31	99,63
	Enerji tüketimi (kWh/m ³)	-	0,0080	0,0159	0,0239	0,0318	0,0398	0,0478	0,0637
	Toplam çözünen elektrot (g)	-	-	-	-	-	-	-	0,0818
7.5	Akım (A)	-	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16		
	Voltaj (V)	-	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6		
	EC giriş pH	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5		
	EC çıkış pH _{çıkış}	-	7,83	7,79	7,93	7,99	8,01		
	Başlangıç çözelti iletkenlik (mS/cm)	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75		
	EC çıkış iletkenlik (mS/cm)	-	1,75	1,75	1,73	1,74	1,75		
	Giriş arsenik konsantrasyonu (µg/L)	75							
	Çıkış arsenik konsantrasyonu (µg/L)	-	21,53	4,25	3,65	1,15	0,55		
	Yüzde arsenik giderim, R _e (%)	0	71,29	94,33	95,13	98,47	99,27		
	Enerji tüketimi (kWh/m ³)	-	0,0152	0,0305	0,0457	0,0610	0,0762		
	Toplam çözünen elektrot (g)	-	-	-	-	-	0,0514		

(a) $C_0 = 75 \mu\text{g As/L}$ (b) $C_0 = 150 \mu\text{g As/L}$ (c) $C_0 = 500 \mu\text{g As/L}$ **Şekil 5.7.** Farklı AY ve farklı arsenik konsantrasyonlarında EC (pH = 6.5)

Şekil 5.7 ve **Tablo 5.6** sonuçları için bir genel değerlendirme yapacak olursak, artırılmış suda bulunması gereken 10 µg/L arsenik konsantrasyonunu sağlamak için AY arttıkça işletme süresinin arttığı; diğer taraftan arıtılacak sudaki başlangıç arsenik konsantrasyonunun artması ile işletme süresinin de arttığı sonucuna varılmıştır. Farklı AY ve arsenik konsantrasyonlarında EC ile arsenik giderimi enerji, elektrot tüketimleri, EC sonunda oluşan çamur miktarı (103 °C kurutulmuş kuru ağırlık olarak) ve işletme maliyetinin bir genel değerlendirmesi ise **Tablo 5.7**'de özetlenmiştir.

Tablo 5.6. Farklı As konsantrasyon ve AY için sonuçların değerlendirilmesi

C_o (µg/L)	AY (A/m ²)	C_D (µg/L)	R_e (%)	t_D (dak.)
75	2,5	8,55	88,60	7,5
	5,0	5,38	92,80	5
	7,5	4,25	94,33	5
150	2,5	1,01	99,33	20
	5,0	9,75	93,50	15
	7,5	8,25	94,50	10
500	2,5	9,50	98,10	15
	5,0	6,50	98,70	12,5
	7,5	8,50	98,30	7,5

Tablo 5.7. Farklı AY ve arsenik konsantrasyonları sonuçlarının değerlendirilmesi

C_{As} (µg/L)	AY (A/m ²)	t_{EC} (dak.)	C_i (µg/L)	C_e (µg/L)	R_e (%)	C_{enerji} (kWh/m ³)	$C_{elektrot}$ (kg/m ³)	$W_{çamur}$ (kg/m ³)	İM (€/m ³)
75	2.5	20	75	1,87	97,50	0,0202	0,1052	0,0272	0,091
	5.0	20	75	0,28	99,63	0,0637	0,1461	0,1075	0,129
	7.5	10	75	0,55	99,27	0,0762	0,0918	0,1570	0,084
150	2.5	20	150	1.01	99,33	0,0262	0,1089	0,0450	0,094
	5.0	20	150	0.45	99,70	0,0737	0,1254	0,1250	0,112
	7.5	20	150	0.82	99,85	0,1547	0,1384	0,2346	0,129
500	2.5	20	500	4,07	99,20	0,0274	0,1255	0,0954	0,109
	5.0	20	500	1,50	99,70	0,0769	0,1400	0,1402	0,125
	7.5	20	500	0,50	99,90	0,1537	0,1657	0,1900	0,152

Tablo 5.7'deki verilerden AY ve arsenik konsantrasyonu arttıkça enerji ve elektrot tüketiminin arttığı görülmüştür. Bu durumda işletme maliyetinin de arttığı

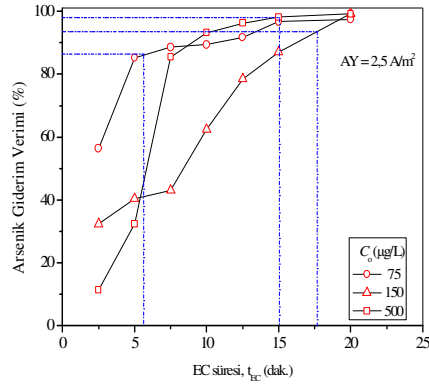
saptanmıştır. AY 2.5 A/m^2 'de ve 75, 150 ve 500 $\mu\text{g/L}$ arsenik konsantrasyonları için işletme maliyeti değerlerinin 0.091, 0.094 ve 0.109 €/m^3 olduğu bulunmuştur. İşletme maliyetinin arsenik konsantrasyonu artışına bağlı olarak az da olsa arttığı belirlenmiştir. Bu sonuçlar, ya yüksek AY 'da düşük bir işletme süresi (7.5 A/m^2 ve 5-7.5 dakika) yada düşük akım yoğunluğunda yüksek işletme süresi ile (2.5 A/m^2 ve 20-7.5 dakika) EC prosesinde arsenik giderimi oranında istenilen çıkış konsantrasyonu veya giderme verimi değerlerine ulaşıldığını ortaya koymuştur.

EC prosesinde diğer önemli bir konu da EC işlemi sonunda oluşan çamur miktarıdır. AY ve arsenik konsantrasyonu arttıkça oluşan çamur miktarının arttığı saptanmıştır. AY 2.5 A/m^2 ve 75, 150 ve 500 $\mu\text{g/L}$ arsenik konsantrasyonları için 0.0272, 0.045 ve 0.0954 kg/m^3 çamur oluşmuştur.

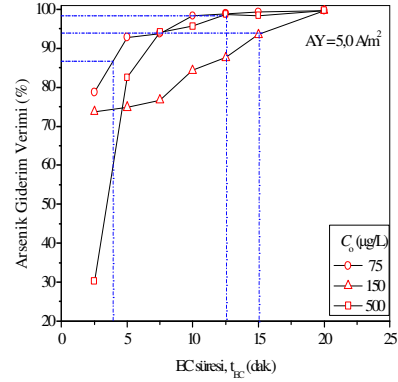
5.3. EC ile As Giderimi Üzerine As Konsantrasyonunun Etkisi

EC ile içme ve kullanma sularından arsenik giderimi üzerine arsenik konsantrasyonunun etkisi farklı akım yoğunluklarında incelenmiş olup, ilgili sonuçlar **Şekil 5.8**'de gösterilmiştir. **Şekil 5.8(a)**'da AY = 2.5 A/m^2 'de işletme süresi arttıkça arsenik giderme veriminin arttığı gözlenmiştir olup, 20 dakikalık işletme süresinde 75, 150 ve 500 için giderme verimi değerlerinin sırası ile 97.51, 99.32 ve 99.20 olduğu belirlenmiştir. Arsenik konsantrasyonu 75 için yaklaşık 6 dakika, 150 için ise 15 dakikadır. AY = 5 A/m^2 'de 75, 150 ve 500 $\mu\text{g/L}$ arsenik konsantrasyonları için 10 mg/L EC çıkış değerini sağlamak için sırası ile 2.5 dakika (%79 giderim verimi), 15 dakika (%93.3) ve 12.5 dakika (%98.7) işletme süresi ve giderme verimi değerleri elde edilmiştir (**Şekil 5.8(b)**). AY = 7.5 A/m^2 için ise, 150 $\mu\text{g/L}$ için 10 dakika, 500 $\mu\text{g/L}$ için ise 7.5 dakika ve 75 $\mu\text{g/L}$ için yaklaşık 4 dakika işletme süresi yeterli olmaktadır (**Şekil 5.8(c)**). Farklı AY = 2.5-7.5 A/m^2 değerlerinde 500 $\mu\text{g/L}$ As içeren suyun EC için giderim verimleri **Şekil 5.8(d)**'de gösterilmiştir. Buradan çıkan sonuç AY arttıkça işletme süresi azalmakta ve As giderim veriminin arttığını göstermektedir. Bu durum IM değerleri de göz önüne alınarak değerlendirilmelidir.

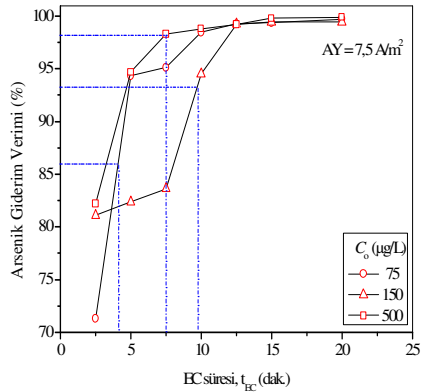
Düşük AY yüksek işletme süresi veya yüksek AY düşük işletme süresi şeklinde EC prosesi ile As giderimi gerçekleştirilmelidir.



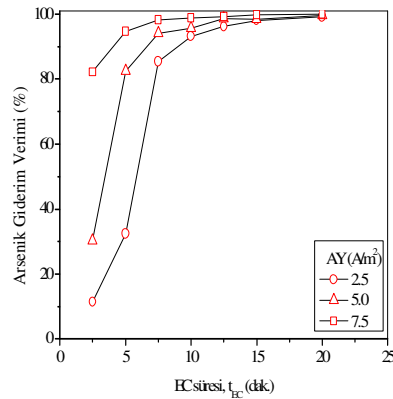
(a) ($AY = 2.5 \text{ A/m}^2$)



(b) ($AY = 5 \text{ A/m}^2$)



(c) ($AY = 7.5 \text{ A/m}^2$)



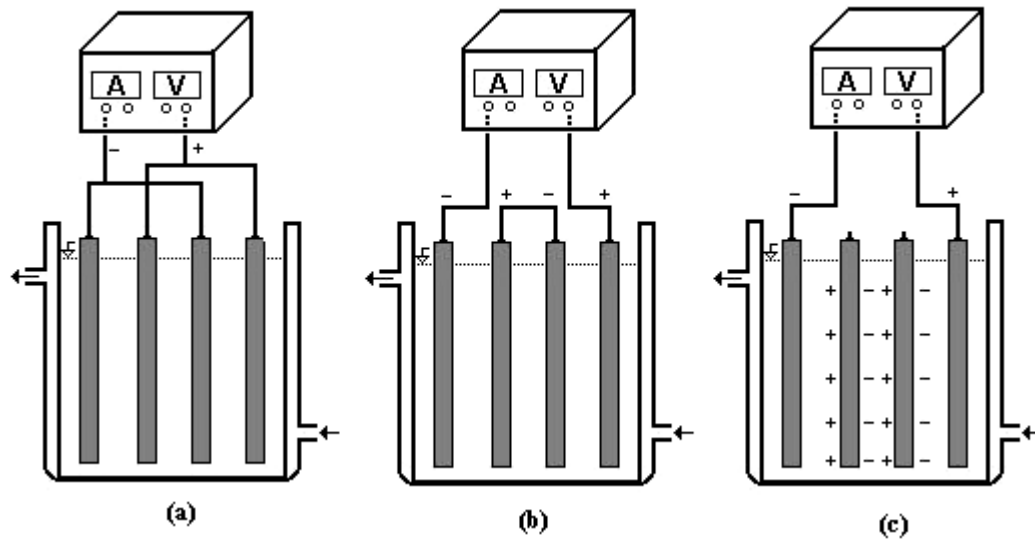
(d) ($C_0 = 500 \text{ ppb}$)

Şekil 5.8. Farklı AY ve arsenik konsantrasyonlarında EC ile arsenik giderimi

5.4. EC ile As Giderimi Üzerine Elektrot Bağlantı Şeklinin Etkisi

En basit bir EC reaktörü, bir elektrolit içine daldırılmış anot ve katottan oluşmaktadır. Çözünen anot ve katot elektrotlar bir güç kaynağına bağlanır. Bu durumda anotta oksidasyon veya yükseltgenme olacağından anot materyali elektrokimyasal olarak çözünecektir. Bu arada katot ise pasivasyona maruz

kalacaktır. Fakat bu durum atıksu arıtımı için uygun değildir; çünkü metal elektrotların yeterli miktarda çözünmesi için kullanılan elektrotların geniş yüzey alanına sahip olmaları gerekmektedir. EC prosesinde elektrotlar monopolar paralel (MP-P), monopolar seri (MP-S) ve bipolar seri (BP-S) şeklinde bağlanabilir. Anot ve katot elektrotlar paralel veya seri bağlanmak suretiyle tek kutuplu (monopolar) elektrokimyasal reaktörler oluşturulabilir. EC prosesinde farklı elektrot bağlantı şekilleri **Şekil 5.9**'da gösterilmiştir (Koby vd., 2006; Eyvaz 2006; Koby *et al.*, 2007)



Şekil 5.9. Elektrot bağlantı şekilleri ((a): MP-P, (b): MP-S, (c): BP-S)

Şekilden de görülebileceği gibi iki adet paralel iletken metal plaka paralel elektrotları oluşturmaktadır. Bu elektrotlar bir güç kaynağına bağlanmaktadır. Bu güç kaynağı üzerinden EC reaktöründeki akım ve voltaj değeri ayarlanır ve dijital olarak okunmaktadır. EC reaktörlerindeki iletken metal plakalar ‘tükenen elektrotlar’ olarak bilinmektedir. Anot elektrotların çözünmesi veya tükenmesi anodun çözünme potansiyeli düşmekte ve sonuçta katodun pasivizasyonunu minimize olmaktadır. Çözünen anot tipleri Fe, Al gibi çeşitli metallerden yapılabilir. Tek kutuplu (monopolar) elektrotların seri bağlanması ile **Şekil 5.9**'da gösterilen elektrokoagülasyon reaktörü ortaya çıkmaktadır. Şekilden de görülebileceği gibi her bir tükenen veya çözünen anot elektrot çiftleri birbirine bağlanmaktadır. Diğer taraftan ise monopolar anot ve katot elektrotlar bir güç kaynağına bağlıdır. İçteki çözünen anot elektrotların en dıştaki monopolar anot veya katot elektrotlar ile bir

bağlantısı bulunmamaktadır. Seri bağlı EC’de ortama verilecek akımın geçmesi için daha yüksek bir potansiyel fark uygulamak gerekmektedir. Çünkü seri bağlı EC reaktörlerinde direnç daha yüksektir. Bu yüzden reaktör içinde her yerde akım aynı değerdedir. Bir diğer EC reaktöründe ise elektrotlar paralel çift kutuplu (bipolar) olarak bağlanmaktadır (**Şekil 5.9**). Bir güç kaynağına bağlı monopolar anot ve katot elektrot arasına birbiri ile bağlantısı olmayan çözünen anot elektrotlar yerleştirilmiştir. Bu EC reaktör şekli, prosesin kullanım ve işletim kolaylığı amacıyla düzenlenmiştir. EC reaktöründeki sıvı çözeltiye elektrik akımı uygulandığında, ortadaki çözünen bağımsız anot elektrotların bir yüzeyi anot diğer yüzeyi katot gibi davranmaktadır. Böylece elektrokimyasal arıtım esnasında elektrotların pozitif tarafında anodik negatif tarafında ise katodik reaksiyonlar oluşacaktır. Çözünen elektrotların iyon oluşturduğu sistemde demir ve alüminyum gibi çözünen metal levhalar kullanılabilir. Ortama verilen bu iyonlar, yüklenmiş partikülleri nötralize ederek koagülasyon işleminin başlamasını sağlamaktadır. Elektrotlardan çözünen iyonlar; kimyasal reaksiyon ile çöktürme veya koloidal maddelerle birleşip elektroflotasyonla reaktör yüzeyine çıkan floklar oluşmaktadır. Ayrıca, elektriksel alandan dolayı sudaki koloidal partiküller, yağlar veya diğer bileşiklerin ayrılması da sağlanmaktadır. EC’de anot ve katot reaksiyonları ve ortamda oluşacak serbest radikal türleri, reaktör içindeki su ve bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirebilir. Tüm bu karmaşık EC işleminde kirleticiler atıksulardan uzaklaştırılarak arıtım yapılmış olunur. EC reaktörlerinde doğru akım (DC) veya alternatif akım (AC) uygulanmaktadır. Doğru akım EC (DC) teknolojisinde; oksitlenmeden dolayı anot bozunmakta, diğer taraftan ise katotta su geçirmeyen bir oksit tabakası oluşmasıdır. Bu olay EC’de verim kaybına sebep olmaktadır. EC reaktöründe çözünen paralel plaka elektrotlar eklenerek doğru akım kayıpları bir ölçüde küçültülür. Ancak birçok EC işleminde alternatif akım tercih edilmektedir.

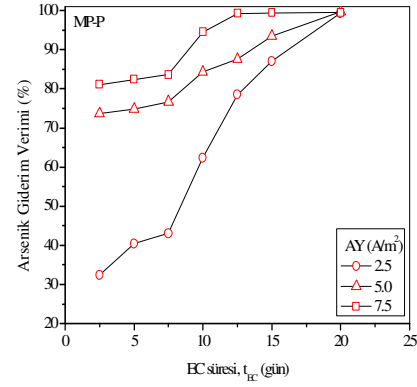
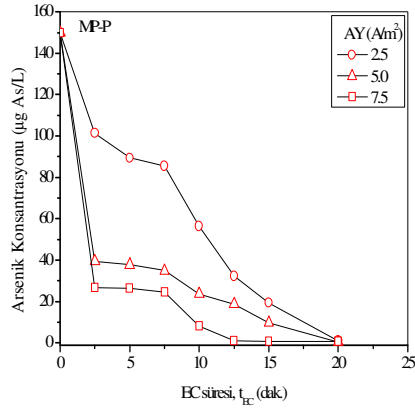
İçme ve kullanma sularından EC ile arsenik giderimi üzerine elektrot bağlantı şeklinin etkisi pH 6.5, $AY = 2.5 \text{ A/m}^2$, 150 µg/L arsenik konsantrasyonu koşullarında gerçekleştirilmiş olup, MP-P, MP-S ve BP-S elektrot bağlantıları için elde edilen sonuçlar **Tablo 5.4**, **Tablo 5.8** ve **Tablo 5.9**’da verilmiştir. Arsenik giderim verimi ve çözeltide EC sonunda kalan As işletme süresine bağlı olarak **Şekil 5.10**’da gösterilmiştir.

Tablo 5.8. Monopolar seri (MP-S) elektrot bağlantı şekli ile arsenik giderimi

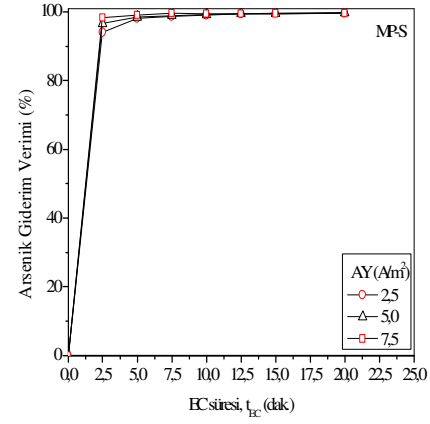
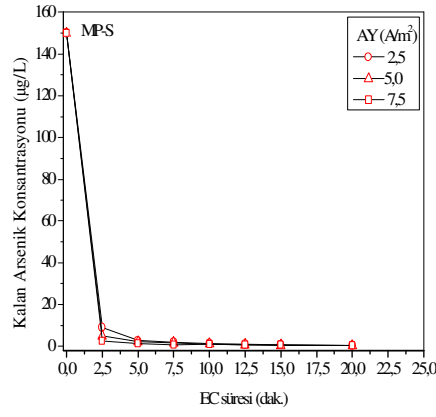
AY (A/m ²)	Parametre	EC süresi, t _{EC} (dak.)							
		0	2.5	5	7.5	10	12.5	15	20
2.5	Akım (A)	-	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
	Voltaaj (V)	-	3,77	3,77	3,77	3,77	3,77	3,77	3,77
	EC giriş pH	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
	EC çıkış pH _{çıkış}	-	6,75	6,92	6,83	6,74	6,83	6,92	6,95
	Başlangıç iletkenlik (mS/cm)	1,69	1,69	1,69	1,69	1,69	1,69	1,69	1,69
	EC iletkenlik (mS/cm)	-	1,73	1,7	1,68	1,68	1,86	1,79	1,65
	Giriş As konsantrasyonu (µg/L)	150							
	Çıkış As konsantrasyonu (µg/L)	-	8,9	2,7	1,9	1,4	0,9	0,8	0,5
	Yüzde arsenik giderim, R _e (%)	0	94,07	98,20	98,73	99,07	99,40	99,47	99,67
	Enerji tüketimi (kWh/m ³)	-	0,0140	0,0281	0,0421	0,0561	0,0701	0,0842	0,1122
	Toplam çözünen elektrot (g)	-	-	-	-	-	-	-	0,0931
5	Akım (A)	-	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11
	Voltaaj (V)	-	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7
	EC giriş pH	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
	EC çıkış pH _{çıkış}	-	6,97	6,86	7,12	7,05	7,3	7,3	7,5
	Başlangıç iletkenlik (mS/cm)	1,67	1,67	1,67	1,67	1,67	1,67	1,67	1,67
	EC çıkış iletkenlik (mS/cm)	-	1,74	1,75	1,78	1,8	1,78	1,82	1,81
	Giriş As konsantrasyonu (µg/L)	150							
	Çıkış As konsantrasyonu (µg/L)	-	4,95	2,2	1,6	1,1	0,7	0,5	0,4
	Yüzde arsenik giderim, R _e (%)	0	96,70	98,53	98,93	99,27	99,53	99,67	99,73
	Enerji tüketimi (kWh/m ³)	-	0,0467	0,0933	0,1400	0,1866	0,2333	0,2799	0,3732
	Toplam çözünen elektrot (g)	-							0,1214
7.5	Akım (A)	-	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16
	Voltaaj (V)	-	7,38	7,38	7,38	7,38	7,38	7,38	7,38
	EC giriş pH	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
	EC çıkış pH _{çıkış}	-	7,32	7,43	7,76	7,43	7,47	7,65	7,41
	EC çıkış iletkenlik (mS/cm)	-	1,72	1,7	1,73	1,75	1,69	1,77	1,74
	Giriş As konsantrasyonu (µg/L)	150							
	Çıkış As konsantrasyonu (µg/L)	-	2,49	1,4	0,6	0,9	0,8	0,7	0,5
	Yüzde arsenik giderim, R _e (%)	0	98,34	99,07	99,60	99,40	99,47	99,53	99,67
	Enerji tüketimi (kWh/m ³)	-	0,0879	0,1757	0,2636	0,3514	0,4393	0,5271	0,7029
	Toplam çözünen elektrot (g)	-							0,151

Tablo 5.9. Bipolar seri (BP-S) elektrot bağlantı şekli ile arsenik giderimi

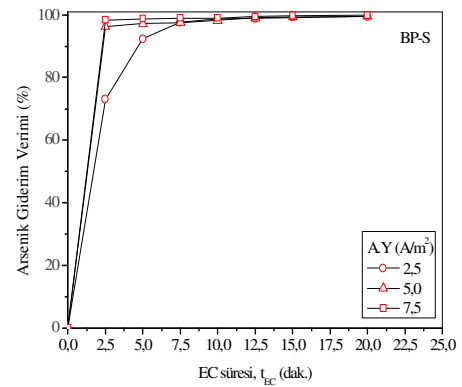
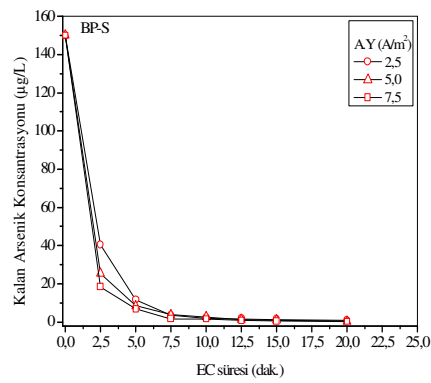
AY (A/m ²)	Parametre	EC süresi, t _{EC} (dak.)							
		0	2.5	5	7.5	10	12.5	15	20
2.5	Akım (A)	-	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
	Voltaj (V)	-	4,16	4,16	4,16	4,16	4,16	4,16	4,16
	EC giriş pH	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
	EC çıkış pH _{çıkış}	-	7,45	7,57	7,49	7,48	7,6	7,71	7,53
	EC çıkış iletkenlik (mS/cm)	-	1,72	1,77	1,74	1,75	1,78	1,71	1,77
	Giriş As konsantrasyonu (µg/L)	150							
	Çıkış As konsantrasyonu (µg/L)	-	40,45	11,55	3,54	1,98	1,67	1,32	0,76
	Yüzde arsenik giderim, R _e (%)	0	73,03	92,30	97,64	98,68	98,89	99,12	99,49
	Enerji tüketimi (kWh/m ³)	-	0,0155	0,0310	0,0464	0,0619	0,0774	0,0929	0,1238
	Toplam çözünen elektrot (g)	-	-	-	-	-	-	-	0,0848
5	Akım (A)	-	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11
	Voltaj (V)	-	7,25	7,25	7,25	7,25	7,25	7,25	7,25
	EC giriş pH	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
	EC çıkış pH _{çıkış}	-	7,45	7,57	7,49	7,48	7,6	7,71	7,53
	EC çıkış iletkenlik (mS/cm)	-	1,72	1,77	1,74	1,75	1,78	1,71	1,77
	Giriş As konsantrasyonu (µg/L)	150							
	Çıkış As konsantrasyonu (µg/L)	-	5,5	4,2	3,7	2,6	1,4	0,9	0,5
	Yüzde arsenik giderim, R _e (%)	0	96,33	97,20	97,53	98,27	99,07	99,40	99,67
	Enerji tüketimi (kWh/m ³)	-	0,0593	0,1187	0,1780	0,2374	0,2967	0,3560	0,4747
	Toplam çözünen elektrot (g)	-							0,1281
7.5	Akım (A)	-	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16
	Voltaj (V)	-	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3
	EC giriş pH	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
	EC çıkış pH _{çıkış}	-	6,75	6,92	6,83	6,74	6,83	6,92	6,77
	EC çıkış iletkenlik (mS/cm)	-	1,85	1,82	1,86	1,79	1,73	1,83	1,85
	Giriş As konsantrasyonu (µg/L)	150							
	Çıkış As konsantrasyonu (µg/L)	-	2,4	1,8	1,6	1,55	0,82	0,4	0,18
	Yüzde arsenik giderim, R _e (%)	0	98,40	98,80	98,93	98,97	99,45	99,73	99,88
	Enerji tüketimi (kWh/m ³)	-	0,0593	0,1187	0,1780	0,2374	0,2967	0,3560	0,8857
	Toplam çözünen elektrot (g)	-							0,1403



(a) Monopolar paralel (MP-P) elektrot bağlantı şekli



(b) Monopolar seri (MP-S) elektrot bağlantı şekli



(c) Bipolar seri (BP-S) elektrot bağlantı şekli

Şekil 5.10. Farklı elektrot bağlantı şekillerinin arsenik giderimi üzerine etkileri

EC prosesi ile As giderimi üzerine elektrot bağlantı şekli için elde edilen sonuçlar **Tablo 5.10**'da özetlenmiştir. Bu tablo ve yukarıdaki şekillere baktığımızda monopolar seri (MP-S) bağlantı şeklinde daha düşük işletme sürelerinde (2.5 dakika) %99'luk As giderme verimlerine ulaşılmaktadır. Fakat MP-P bağlantı şeklinde ise 20 dakika işletme süresinde bu değere ulaşılmaktadır. İşletme maliyeti ise MP-P bağlantı şeklinde MP-S'den daha düşük olmaktadır. Ayrıca BP-S bağlantı şeklide As gideriminde etkilidir. Fakat işletme maliyeti diğer bağlantı şekillerinden daha yüksektir.

Tablo 5.10. EC ile arsenik giderimi üzerine elektrot bağlantı şeklinin etkisi

Elektrot Bağlantı	AY (A/m ²)	t _{EC} (dak.)	C _i (µg/L)	C _e (µg/L)	Voltaj (V)	R _e (%)	C _{enerji} (kWh/m ³)	C _{elektrot} (kg/m ³)	W _{çamur} (kg/m ³)	IM (€/m ³)
MP-P	2,5	20	150	1,011	0,80	99,33	0,0262	0,1089	0,0450	0,094
	5,0	20	150	0,447	1,125	99,70	0,0737	0,1254	0,09	0,112
	7,5	20	150	0,818	1,575	99,45	0,1547	0,1384	0,2346	0,129
MP-S	2,5	20	150	0,5	3,77	99,67	0,1122	0,1052	0,1004	0,097
	5,0	20	150	0,4	5,70	99,73	0,3732	0,2168	0,0948	0,211
	7,5	20	150	0,5	7,38	99,67	0,7029	0,2696	0,2016	0,280
BP-S	2,5	20	150	0,76	4,16	99,49	0,1238	0,1514	0,1316	0,138
	5,0	20	150	0,5	7,25	99,67	0,4747	0,2288	0,2680	0,229
	7,5	20	150	0,18	9,30	99,88	0,8857	0,2505	0,5089	0,277

5.5. EC ile RSM Metodu İle As Gideriminin Optimizasyonu

Herhangi bir atıksu arıtım prosesinin uygulanmasında sistemin optimize edilmesi önemlidir. Bu amaçla, deneysel optimizasyon için son zamanlarda kullanılan optimizasyon modellerinden biri de yüzey yanıt metodudur (RSM – Response Surface Methodology). Literatürde RSM yöntemi kullanılarak zeytinyağı proses atıksularının Fenton ile (Ahmadi *et al.*, 2005), yarı iletken atıksularının koagülasyonu (Omar *et al.*, 2008), kağıt geri dönüşüm atıksularının koagülasyon-flokülasyon ile (Wang *et al.*, 2007), kimya laboratuvar atıksularının fenton prosesi ile (Benatti *et al.*, 2006) arıtım optimizasyonu yapılmıştır. Bu çalışmalar; elektrooksidasyon prosesi ile endüstriyel boya atıksularının ve tekstil boya atıksularının arıtım optimizasyonu gibi çalışmalar üzerine yoğunlaşmıştır. Yukarıda

verilen örneklerin yanı sıra, RSM yöntemi ile atıksuların EC prosesleriyle arıtımında birkaç çalışma bulunmaktadır. EC ile gerçek tekstil atıksularının arıtılması üzerine yapılmış bir çalışma bulunmamaktadır.

EC prosesinin RSM ile optimizasyonu üzerine yapılmış birkaç çalışma bulunmaktadır. EC prosesi ile biyolojik ayrıştırıcı çıkışlarının (Ponselvan *et al.*, 2009), atıksulardan Cr(VI) giderimi (Ölmez, 2009), yağlı atıksuların (Tir and Moulai-Mostefa, 2008), distilasyon atıksularının (Prasad *et al.*, 2008), tekstil atıksularının arıtımı (Şensoy, 2008 ; Şensoy *et al.*, 2008 ; Saravanathamizhan *et al.* 2007; Korbahti *et al.*, 2007), tekstil boyası (Acid Red 141) giderimi (Daneshvar *et al.*, 2004), Reaktif tekstil boyalarının giderimi (Gurses *et al.*, 2002) üzerine yapılmış çalışmaların son yıllarda arttığını görmekteyiz.

Merkezi Kompozit Dizayn optimizasyon programı birçok alanda kullanılmakta olan istatistiksel çözümleme tekniklerini içermekte olup, tek ve çift yönlü varyans analizi (ANOVA) esasına göre çalışmaktadır. Varyans analizinde en az bir bağımlı ve bir bağımsız değişken olmak zorundadır. Bağımlı değişken sürekli ölçme düzeyine sahip iken, bağımsız değişken kategorik ya da gruplanmıştır. Amaç, bağımsız değişkendeki gruplar boyunca bağımlı değişkene ait ortalama değerlerin birbirinden farklılık gösterip göstermediğini tespit etmektir. Bir bağımsız değişken olduğu durum tek yönlü varyans analizi, iki bağımsız değişken olduğu durum ise iki yönlü varyans analizi olarak adlandırılır. Eğer varyans analizi sonucunda grup ortalamaları arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık tespit edilirse, analizin devamında çoklu karşılaştırma testleri yapılarak hangi gruplar arasında farklılık olduğu tespit edilmeye çalışılır. Merkezi Kompozit tasarım programı içerisinde birçok alt program bulunmaktadır. Bunlardan en yaygın olarak kullanılanı ise RSM metodudur. RSM modeli derece çeşitleri ve değişken ilişkileri ise aşağıdaki şekildedir: (1) Lineer ilişkiler (x_1 , x_2 ve x_3), (2) İkinci mertebeli ilişkileri (x_1^2 , x_2^2 and x_3^2) ve (3) İç etkileşim ilişkileri ($(x_1 \cdot x_2)$, $(x_1 \cdot x_3)$, $(x_2 \cdot x_3)$). RSM genellikle dizayn ve deneyler, regresyon ile yanıt yüzey modellemesi ve optimizasyon adımlarından oluşur. RSM’de esas amaç prosesin optimum şartlarını belirlemek veya işletme değişkenlerini karşılayacak uygun bir bölgeyi belirlemektir (Montgomery, 1996;

Saravanathamizhan *et al.*, 2007; Korbahti *et al.*, 2007; Myers and Montgomery, 2002). Yanıt (y) ve bağımsız değişkenler fonsiyonu f , ε : deneysel hata ve x_1 , x_2 ve x_3 bağımsız değişkenlerdir.

$$y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) \pm \varepsilon \quad (5.23)$$

y'nin beklenen yanıt eğrisi ile yanıt yüzeyi olarak bilinen bir yüzey elde edilir. F şekli bilinmez ve oldukça karmaşık olabilir. Bundan dolayı uygun düşük mertebeli bir polinom ile f yaklaşımıyla amaçlanarak bir RSM bağımsız proses değişkenlerinin bir bölgesi olarak tanımlanır. Yanıt ve bağımsız değişken ilişkileri aşağıdaki şekilde tanımlanır:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \varepsilon \quad (5.24)$$

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=2}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (5.25)$$

İstatistiksel hesaplamalarda X_i değişkenleri aşağıdaki eşitlikteki x_i kodlanmıştır:

$$x_i = \frac{X_i - X_i^x}{\Delta X_i} \quad (5.26)$$

x_i : i th bağımsız değişkenin kodlanmış değeri, X_i : i th bağımsız değişkenin gerçek değeri, X_i^x : Merkez noktadaki i th bağımsız değişkenin gerçek değeri ve ΔX_i değişim adımıdaki değerdir.

Bu amaçla laboratuvar ölçeğinde kesikli bir EC prosesi ile arsenik giderimi optimize edilmiştir. EC ile içme ve kullanma sularından arsenik gideriminde akım yoğunluğu (x_1), işletme süresi (x_2) ve arsenik konsantrasyonu (x_3) en önemli bağımsız değişkenlerdir. Diğer taraftan EC çıkış arsenik konsantrasyonu (y_1) ve yüzde arsenik giderimi (y_2) yanıt fonksiyonları tanımlanmıştır. Bu çalışmada içme ve kullanma sularının EC ile arıtılmasının, yukarıdaki bağımsız değişkenler ile EC çıkış arsenik konsantrasyonu (y_1) ve arsenik giderim verimi (y_2) eşitliklerinin yanı sıra enerji tüketim (ENC, kWh/m³), elektrot tüketimi (ELC, kg Fe/m³) ve işletme maliyeti (IM, €/m³) eşitlikler de belirlenmiştir. EC ile arsenik giderimi için; RSM ve optimizasyonda Design Expert 7.1.3 soft ware (deneme versiyonu) kullanılmıştır. Kullanılan bağımsız değişkenler ve seviyeleri **Tablo 5.13**'de verilmiştir. Bu bağımsız değişkenlere göre gerçekleştirilen deneysel tasarım ve elde edilen sonuçlar ise **Tablo**

5.14'da verilmiştir. Bu tablo bağımsız değişkenlerin gerçek değerleri şeklinde gösterilmiştir. Elde edilen yanıt fonksiyon eşitlikleri ise, kodlanmış eşitlikler şeklinde verilmiştir. Deney no 1, 2, 11, 16, 17 ve 10 nolu deneyler tekrar deneyleridir. Bu tabloya baktığımızda (**Tablo 5.11** ve **Tablo 5.12**) regresyondan dolayı verilerin kareler toplamı (SSR) toplam kareler toplamına (SSD) oranı olan tahmin edilen yanıtın toplam varyansı model katsayısı R^2 ile ifade edilir. R^2 değeri 1'e ne kadar yakınsa modelin uygun olduğunu ifade eder ve R^2 ayarlanmış R^2 ile ($Adj R^2$) mantıklı bir uyum içerisinde olması gerekir. Yüksek R^2 değerleri lineer, iç etkileşim ve kuadratik modelin deneysel verilere uyumlu olduğunu ifade eder. Elde edilen yanıtların regresyon model sonuçlarını değerlendiren diğer bir parametrede Standart sapma (SD) olup, optimizasyondaki hataların standart sapmasını gösterir. Ayrıca varyans katsayısı (CV) gözlenen yanıtların ortalama değerini tahmin için standart hata oranı olarak modelin yeniden oluşumunu tanımlar. Normalde %10'dan daha büyük olmaması gerekir. Elde edilen ANOVA sonuçları ve istatistiksel verilerin bir değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.

EC prosesinde çıkış As konsantrasyonu ve yüzde As giderim verimi ANOVA model sonuçları sırasıyla **Tablo 5.13** ve **Tablo 5.14'**de verilmiştir. Yanıt yüzey kuadratik (quadratic) model sonuçları için sonuçlara baktığımızda modelin oldukça yüksek bir derecede uyum gösterdiği ve bağımsız değişken ilişkilerini tanımladığını göstermektedir. Yanıtlar için istatistiksel verilere bakarsak R^2 ve $Adj-R^2$ değerlerinin yüksek, standart sapmaların (SD) küçük ve Prob>F değerlerinin düşük olması modeli doğrulamaktadır (**Tablo 5.15**).

Tablo 5.11. EC ile arsenik giderimindeki bağımsız değişkenler ve seviyeleri

Faktörler	Seviyeler					
	Birim	- α	-1	0	+1	+ α
Akım yoğunluğu (x_1)	A/m ²	0.8	2.5	5	7.5	9.2
İşletme süresi (x_2)	dak.	1.59	5	10	15	18.41
As konsantrasyonu (x_3)	µg/L	15.91	50	100	150	184.09

Tablo 5.12. Deneysel tasarım planı ve elde edilen yanıtlar

	AY	t _{EC}	C _i	C	R _e	C _{enerji}	C _{elektrot}	W _{çamur}	IM	pH _f
	(A/m ²)	(dak.)	(µg/L)	(µg/L)	(%)	(kWh/m ³)	(kg/m ³)	(kg/m ³)	(€/m ³)	
1	5	10	100	4,513	95,30	0,0318	0,1100	0,0609	0,096	7,57
2	5	10	100	1,811	98,19	0,0318	0,1100	0,0609	0,096	7,57
3	9,20	10	100	0,55	97,45	0,1101	0,1088	0,1829	0,100	7,95
4	7,5	15	150	0,1	99,93	0,1129	0,1071	0,2330	0,099	7,62
5	2,5	5	150	41,92	72,05	0,0040	0,0448	0,1146	0,038	7,41
6	5	18,41	100	0,1	99,90	0,0543	0,1154	0,0653	0,102	7,43
7	7,5	15	50	4,39	91,22	0,1071	0,1502	0,1796	0,135	7,98
8	7,5	5	150	5,19	96,54	0,0362	0,0605	0,0770	0,054	7,47
9	5	10	184	6,97	96,21	0,0232	0,0793	0,0052	0,069	7,56
10	2,5	15	50	11	89,1	0,0165	0,0998	0,1314	0,086	7,45
11	5	10	100	2,79	97,21	0,0318	0,1100	0,0609	0,096	7,57
12	2,5	15	150	0,62	99,59	0,0138	0,0943	0,6805	0,081	7,47
13	5	10	15,91	0,1	99,37	0,0236	0,1002	0,0659	0,087	7,61
14	2,5	5	50	7,9	91,20	0,0046	0,0736	0,1120	0,063	7,58
15	5	1,59	100	46,77	85,23	0,0040	0,0482	0,0663	0,041	7,55
16	5	10	100	2,79	97,21	0,0318	0,0725	0,0621	0,064	7,58
17	5	10	100	2,79	97,21	0,0220	0,0954	0,0585	0,083	7,52
18	0,80	10	100	35,47	78,53	0,0013	0,0882	0,0453	0,075	7,23
19	5	10	100	2,79	97,21	0,0318	0,1100	0,0609	0,096	7,57
20	7,5	5	50	0,14	99,72	0,0393	0,0729	0,0743	0,065	7,53

Tablo 5.13. EC çıkış arsenik konsantrasyonu için ANOVA model sonuçları

Bağımsız Değişkenler (source)	Kareler toplamı (Sum of Squares)	Serbestlik derecesi (df)	Mean Square	F Value	p-value Prob > F
Model	3311.20	9	367.91	5.85	0.0054
CD (x_1)	891.62	1	891.62	14.18	0.0037
t _{EC} (x_2)	1011.44	1	1011.44	16.09	0.0025
C _{As} (x_3)	94.65	1	94.65	1.51	0.2479
CD x t _{EC} ($x_1 x_2$)	174.47	1	174.47	2.78	0.1267
CD x C _{As} ($x_1 x_3$)	65.44	1	65.44	1.04	0.3316
t _{EC} x C _{As} ($x_2 x_3$)	361	1	361.00	5.74	0.0375
CD ² (x_1^2)	219.02	1	219.02	3.48	0.0915
t _{EC} ² (x_2^2)	487.55	1	487.55	7.76	0.0193
C _{As} ² (x_3^2)	21.42	1	21.42	0.34	0.5723
Residual	628.62	10	62.86		
Lack of Fit	624.78	5	124.96	162.82	< 0.0001
Pure Error	3.84	5	0.77		
Cor Total	3939.82	19			

Tablo 5.14. EC arsenik giderme verimi için ANOVA model sonuçları

Bağımsız Değişkenler (source)	Kareler toplamı (Sum of Squares)	Serbestlik derecesi (df)	Mean Square	F Value	p-value Prob > F
Model	1021.09	9	1021.09	11.70	0.0003
CD (x_1)	333.52	1	333.52	34.39	0.0002
t_{EC} (x_2)	147.24	1	147.24	15.18	0.0030
C_{As} (x_3)	39.16	1	39.16	4.04	0.0722
CD x t_{EC} ($x_1 x_2$)	118.20	1	118.20	12.19	0.0058
CD x C_{As} ($x_1 x_3$)	24.61	1	24.61	2.54	0.1423
t_{EC} x C_{As} ($x_2 x_3$)	217.67	1	217.67	22.45	0.0008
CD^2 (x_1^2)	121.32	1	121.32	12.51	0.0054
t_{EC}^2 (x_2^2)	23.76	1	23.76	2.45	0.1486
C_{As}^2 (x_3^2)	13.24	1	13.24	1.37	0.2696
Residual	96.97	10	9.70		
Lack of Fit	92.51	5	18.50	20.72	0.0023
Pure Error	4.46	5	0.89		
Cor Total	1118.06	19			

Table 5.15. Elde edilen yanıtlar için istatistiksel verilerin değerlendirilmesi

Yanıt fonksiyonu	R^2	Adj R^2	SD	CV	Press	Prob>F	AP
y_1 ($\mu\text{g/L}$)	0.840	0.697	7.93	88.73	4986.1	0.0054	9.37
y_2 (%)	0.913	0.835	3.11	3.33	769.69	0.0003	14.26
ENC (kWh/m ³)	0.972	0.947	0.008	22.92	0.0045	<0.0001	19.80
ELC (kg Fe/m ³)	0.858	0.730	0.013	14.28	0.0666	0.0032	10.26
İM (€/m ³)	0.876	0.764	0.011	13.87	0.0048	0.0017	11.11

$$y_1 = 3.13 - 8.08x_1 - 8.61x_2 + 2.63x_3 + 4.67x_1x_2 - 2.86x_1x_3 - 6.72x_2x_3 + 3.90x_1^2 + 5.82x_2^2 - 1.22x_3^2 \quad (5.27)$$

$$y_2 = 97.01 + 4.94x_1 + 3.28x_2 - 1.69x_3 - 3.84x_1x_2 + 1.75x_1x_3 + 5.22x_2x_3 - 2.90x_1^2 - 1.28x_2^2 - 0.96x_3^2 \quad (5.28)$$

Enerji tüketimi (ENC), elektrot tüketimi (ELC) ve işletme maliyeti (İM) eşitlikleri bağımsız değişkenler arasındaki eşitlikler ise aşağıda verilmiştir:

$$\text{ENC (kWh/m}^3\text{)} = 0.03 + 0.032x_1 + 0.018x_2 + 0.0028x_3 + 0.015x_1x_2 + 0.00075x_1x_3 + 0.00085x_2x_3 + 0.011x_1^2 + 0.00165x_2^2 - 0.00455x_3^2 \quad (5.29)$$

$$\begin{aligned} \text{ELC (kg Fe/m}^3\text{)} = & 0.10 + 0.00826x_1 + 0.023x_2 - 0.00915x_3 + 0.00603x_1x_2 \\ & - 0.00265x_1x_3 - 0.000925x_2x_3 - 0.00130x_1^2 - 0.00720x_2^2 - 0.00439x_3^2 \end{aligned} \quad (5.30)$$

$$\begin{aligned} \text{IM (€/m}^3\text{)} = & 0.089 + 0.00930x_1 + 0.021x_2 - 0.00786x_3 + 0.00613x_1x_2 - 0.00213x_1x_3 \\ & - 0.000625x_2x_3 - 0.000522x_1^2 + 0.00618x_2^2 - 0.00388x_3^2 \end{aligned} \quad (5.31)$$

EC prosesi ile arsenik gideriminde EC çıkış As konsantrasyonu minimum, yüzde arsenik giderim verimi maksimum, enerji ve elektrot tüketimleri minimum ve işletme maliyetinin minimum olması esasına göre optimizasyon gerçekleştirilmiştir. Bu kısıtlamalar ile ilgili bilgiler **Tablo 5.16**'da gösterilmiştir. Optimizasyon sonuçları ise **Tablo 5.17**'de verilmiştir. 1 nolu adımda en uygun (optimum) çözüm değerleri verilmiştir.

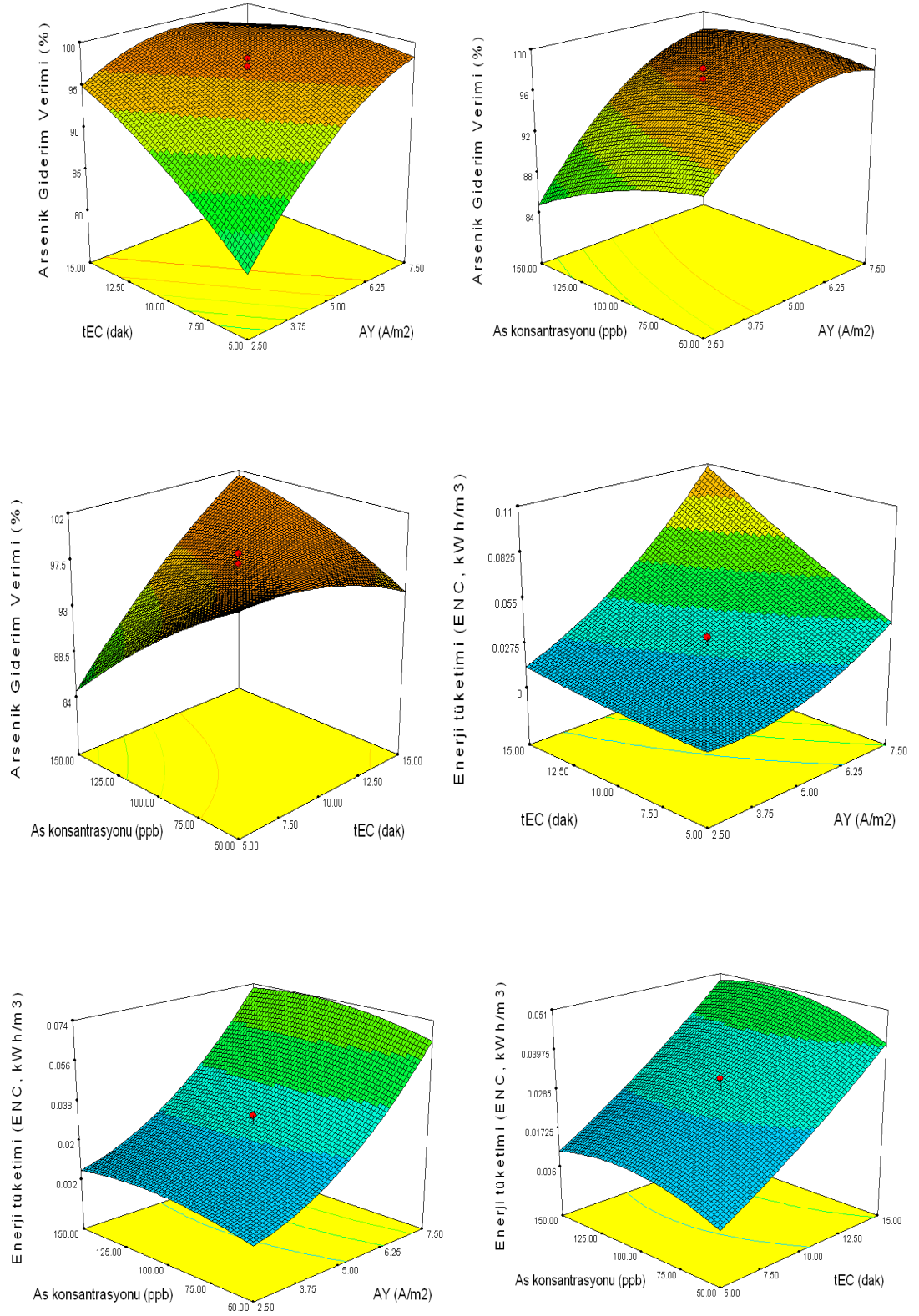
Tablo 5.16. EC prosesi ile As giderim RSM optimizasyon sonuçları

Parametre	Amaç	Düşük Limit	Yüksek Limit	Düşük ağırlık	Yüksek ağırlık	Önem
AY (A/m ²)	aralık	2.50	7.50	1	1	3
t _{EC} (min)	aralık	5.0	15.0	1	1	3
C _{iAs} (mg/L)	aralık	50	150	1	1	3
y ₁ = C _{eAs} (µg/L)	minimum	0.100	46.77	1	1	3
y ₂ = R _e (%)	maksimum	72.03	99.93	1	1	3
ENC (kWh/m ³)	minimum	0.0001	0.1129	1	1	3
ELC (kg/m ³)	minimum	0.0448	0.1502	1	1	3
IM (€/m ³)	minimum	0.038	0.135	1	1	3

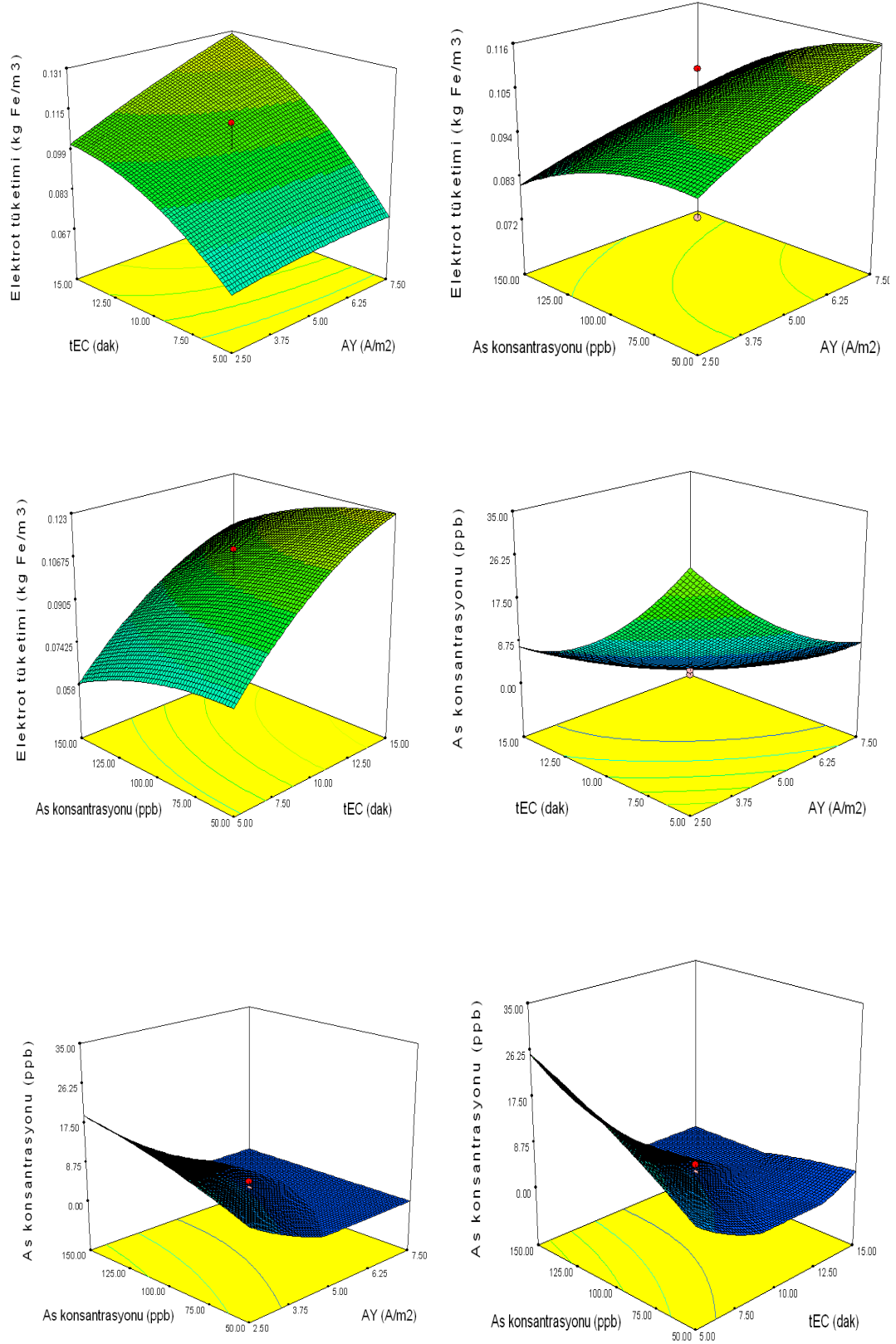
Bu sonuçlara göre; AY = 5.61 A/m², t_{EC} = 5 dakika ve C_i = 50 µg/L koşullarında; çıkış As konsantrasyonu = 4.81 µg/L (%99.93), ENC = 0.01119 kWh/m³, ELC = 0.07621 kg Fe/m³ ve IM = 0.0662 €/m³ olarak bulunmuştur. Bağımsız değişkenler ve yanıtlar arasındaki ilişkiler 3D yüzey ilişki grafikleri **Şekil 5.11** ve **Şekil 5.12**'de gösterilmiştir. Ayrıca arsenik giderim verimi, çıkış As konsantrasyonu ve işletme maliyeti için ise modelin tahmin ettiği ve ölçülen gerçek değerler arasındaki ilişkiler ise **Şekil 5.13**'de verilmiştir. Bu şekillerden tahmin edilen ile ölçülen değerlerin oldukça uyumlu olduğu görülmektedir. R² ve Adj-R² değerleri ve **Tablo 5. 17**'deki değerler de bu durumu teyit etmektedir.

Tablo 5.17. EC ile As giderimi için elde edilen optimizasyon sonuçları

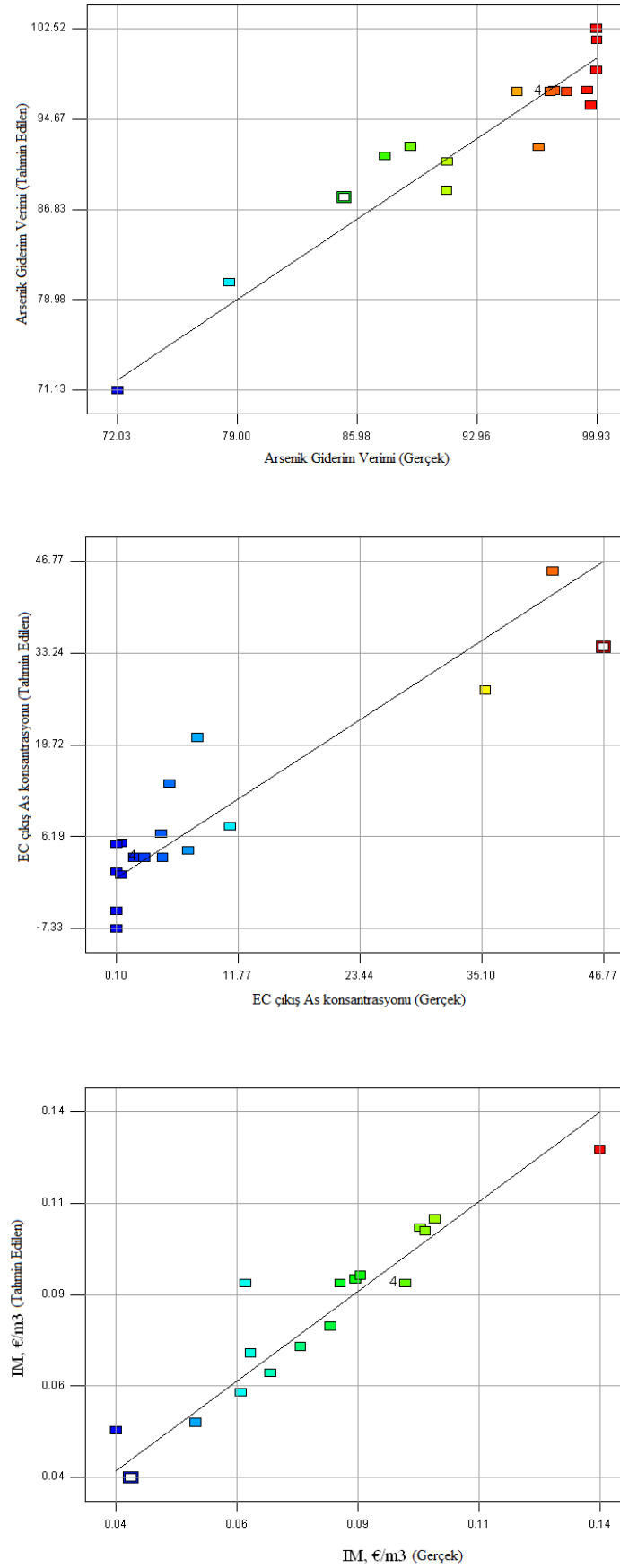
No	AY (x_1)	t_{EC} (x_2)	C_i (x_3)	C_e (µg/L)	R_e (%)	ENC (kWh/m ³)	ELC (kg Fe/m ³)	IM (€/m ³)
1	5.61	5.00	50.00	4.81	99.93	0.0111928	0.0762141	0.0661886
2	5.58	5.00	50.00	4.89	99.88	0.0109876	0.0761732	0.0661401
3	5.54	5.00	50.00	5.03	99.78	0.0106235	0.0760986	0.0660523
4	5.62	5.00	50.37	4.85	99.93	0.0114066	0.076239	0.0662191
5	5.42	5.00	50.00	5.45	99.48	0.00960754	0.0758789	0.0657971
6	5.64	5.00	50.79	4.89	99.93	0.0116485	0.0762657	0.0662523
7	5.61	5.05	50.00	4.70	99.93	0.0113703	0.0765836	0.0665173
8	5.73	5.00	52.87	5.07	99.93	0.0128689	0.0763867	0.0664094
9	6.05	5.00	50.00	3.51	100.0	0.0153824	0.0769338	0.0670747
10	5.61	5.21	50.00	4.29	99.93	0.0119929	0.0778446	0.0676403



Şekil 5.11. Yanıtlar ile değişkenler arasındaki 3D Surface Grafikleri



Şekil 5.12. Yanıtlar ile değişkenler arasındaki 3D Surface Grafikleri



Şekil 5.13. Modelin tahmin ettiği değerler (preredicted) ile ölçülen (actual) ilişkisi

5.6. Ölçek Büyütme (Scale-Up) Çalışmaları ile As Giderimi

İçme ve kullanma sularından arsenik giderimi çalışmaları; MP-P elektrot bağlantı şeklinde, pH 7.5, $AY = 2.5 \text{ A/m}^2$, 75, 150 ve 500 $\mu\text{g/L}$ arsenik konsantrasyonlarında 0-20 dakikalık işletme süresinde aşağıda detayları **Tablo 5.18**'de verilen EC reaktörleri kullanılarak araştırılmış olup, elde edilen sonuçlar **Tablo 5. 19** ve **Şekil 5.14**'de gösterilmiştir.

Tablo 5.18. Ölçek büyütme çalışmalarında kullanılan reaktörler ve özellikleri

Özellikler	EC Reaktör I	EC Reaktör II	EC Reaktör III
Kullanılan çözelti hacmi (L)	0.56	3.4	13.6
Reaktör boyutları (WxLxH, cm)	8.1 x 8.1 x 12.6	18.7 x 7.8 x 24.5	28 x 19 x 31
Fe Elektrot boyutları (cm)	5 x 7.3 x 0.2	23 x 4.8 x 0.3	10 x 27.6 x 0.5
Bir elektrotun yüzey alanı (cm^2)	36.5	0.01104	0.0276
Aktif elektrot yüzey alanı (m^2)	0.0219	0.06624	0.1656
Elektrot yüzey alanı/ $V_{\text{atıksu}}$ (S/V , m^2/m^3)	39.110	19.482	12.180
Elektrotlar arası mesafe (cm)	1.3	3.5	4.8
Elektrot sayısı	4	4	4
Akım yoğunluğu (A/m^2)	2.5	2.5	2.5
C = 75 $\mu\text{g/L}$ için Akım (A) ve voltaj (V)	0.05 A, 0.68 V	0.16 A, 2.4 V	0.41 A, 3.43 V
C = 150 $\mu\text{g/L}$ için Akım (A) ve voltaj (V)	0.05 A, 0.80 V	0.16 A, 1.8 V	0.41 A, 3.01
C = 500 $\mu\text{g/L}$ için Akım (A) ve voltaj (V)	0.05 A, 0.84 V	0.16 A, 1.54 V	0.41 A, 3.50 V
Reaktördeki çözelti karıştırma şekli	manyetik	Hava ile	Hava ile

İçme ve kullanma suyundaki arsenik konsantrasyonu 500 $\mu\text{g/L}$ olduğunda; S/V oranı (m^2/m^3) = 39.1'de EC işletme süresi 15 dakikada EC çıkış As konsantrasyonu 9.5 $\mu\text{g/L}$ (%98.1 giderim verimi), $S/V = 19.5 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 'de $t_{\text{EC}} = 7.5$ dakikada çıkış As 9.1 $\mu\text{g/L}$ (%98.2) ve $S/V = 12.2 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 'de ise $t_{\text{EC}} = 25$ dakikada çıkış As konsantrasyonu 9.6 $\mu\text{g/L}$ (%98.1) bulunmuştur. Diğer taraftan işletme maliyeti $S/V = 39.1$, 19.5 v3 12.2 m^2/m^3 için sırasıyla 0.109, 0.014 ve 0.099 €/m^3 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre $S/V = 19.5 \text{ m}^2/\text{m}^3$ değerine işletme maliyeti minimum olmaktadır. Burada $S/V = 19.5 \text{ m}^2/\text{m}^3$ değerinin ayrıca işletme süresi diğer S/V oranlarına göre düşük ($S/V = 39.1$ 'in yarısı ve $S/V = 12.2$ 'nin yaklaşık 3.3 kat daha düşük değerinde) olduğu görülmüştür.

Arsenik konsantrasyonu 150 $\mu\text{g/L}$ olduğunda; S/V oranı (m^2/m^3) = 39.1'de EC işletme süresi 20 dakikada EC çıkış As konsantrasyonu 1.011 $\mu\text{g/L}$ (%99.3 giderim verimi), $S/V = 19.5 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 'de $t_{\text{EC}} = 15$ dakikada çıkış As 1.7 $\mu\text{g/L}$ (%98.9) ve $S/V = 12.2 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 'de ise $t_{\text{EC}} = 5$ dakikada çıkış As konsantrasyonu 8.8 $\mu\text{g/L}$ (%94.1) bulunmuştur. Diğer taraftan işletme maliyeti $S/V = 39.1$, 19.5 ve 12.2 m^2/m^3 için sırasıyla 0.094, 0.030 ve 0.018 €/m^3 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre $S/V = 12.2 \text{ m}^2/\text{m}^3$ değerinde; işletme maliyeti ve işletme süresi minimum olmaktadır.

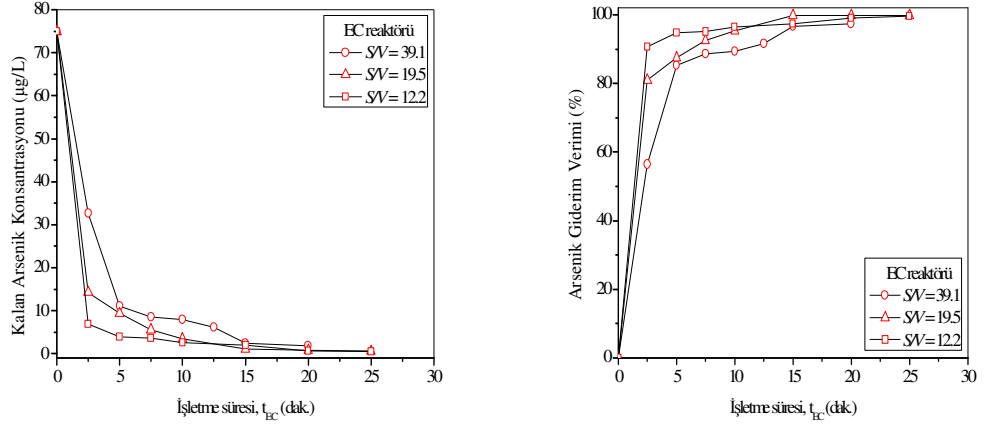
Arsenik konsantrasyonu 75 $\mu\text{g/L}$ olduğunda; S/V oranı (m^2/m^3) = 39.1 'de EC işletme süresi 7.5 dakikada EC çıkış As konsantrasyonu 8.55 $\mu\text{g/L}$ (%88.7 giderim verimi), $S/V = 19.5 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 'de $t_{\text{EC}} = 5$ dakikada çıkış As 9.38 $\mu\text{g/L}$ (%87.5) ve $S/V = 12.2 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 'de ise $t_{\text{EC}} = 2.5$ dakikada çıkış As konsantrasyonu 6.98 $\mu\text{g/L}$ (%90.7) bulunmuştur. Diğer taraftan işletme maliyeti $S/V = 39.1$, 19.5 ve 12.2 m^2/m^3 için sırasıyla 0.091, 0.011 ve 0.010 €/m^3 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre $S/V = 12.2 \text{ m}^2/\text{m}^3$ değerinde; işletme maliyeti ve işletme süresi minimum olmaktadır.

Bu sonuçlara göre S/V oranı azaldıkça As giderimide işletme süresinin azaldığı ve işletme maliyetinin düştüğü saptanmıştır. İşletme maliyetinin 0.01 €/m^3 olacağı görülmüştür. $S/V = 12.2 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 'de sudaki As konsantrasyonu arttıkça EC işletme süresinin arttığı (75, 150 ve 500 $\mu\text{g/L}$ için sırasıyla 2.5, 5 ve 25 dakika) görülmüştür. Bu durumda As konsantrasyonu arttıkça işletme maliyetinin de 75, 150 ve 500 $\mu\text{g/L}$ için 0.01, 0.018 ve 0.099 €/m^3 olacağı belirlenmiştir.

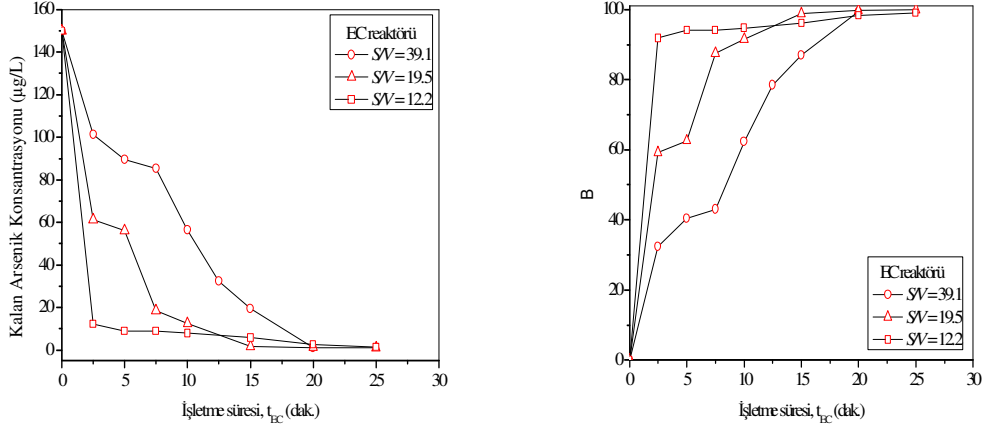
Tablo 5.19. Arsenik giderimi üzerine ölçek büyütmenin (S/V) etkisi

S/V	$C_i = 75 \mu\text{g/L}$						$C_i = 150 \mu\text{g/L}$						$C_i = 500 \mu\text{g/L}$					
	t_{EC} (dak.)	C_e ($\mu\text{g/L}$)	R_e (%)	C_{enerji} kWh/m^3	C_{elektrot} kg/m^3	IM €/m^3	t_{EC} (dak.)	C_e ($\mu\text{g/L}$)	R_e (%)	C_{enerji} kWh/m^3	C_{elektrot} kg/m^3	IM €/m^3	t_{EC} (dak.)	C_e ($\mu\text{g/L}$)	R_e (%)	C_{enerji} kWh/m^3	C_{elektrot} kg/m^3	IM €/m^3
39.1	0	75	0	0			0	150	0	0			0	500	0	0		
	2,5	32,71	56,4	0,0155			2,5	101,4	32,40	0,003			2,5	443	11,40	0,003		
	5,0	11,12	85,2	0,0310			5,0	89,37	40,42	0,007			5,0	338	32,40	0,007		
	7,5	8,55	88,6	0,0464			7,5	85,44	43,04	0,010			7,5	73	85,40	0,010		
	10,0	7,95	89,4	0,0619			10,0	56,43	62,38	0,013			10,0	34	93,20	0,014		
	12,5	6,21	91,7	0,0774			12,5	32,27	78,49	0,016			12,5	19	96,20	0,017		
	15,0	2,49	96,7	0,0929			15,0	19,46	87,03	0,020			15,0	9,5	98,10	0,021		
	20,0	1,87	97,5	0,1238	0,105	0,091	20,0	1,011	99,33	0,026	0,109	0,094	20,0	4	99,20	0,027	0,126	0,109
19.5	0	75	0	0	0		0	150	0	0	0	0	0	500	0	0	0	0
	2,5	14,3	80,93	0,029	0,004	0,006	2,5	61,13	59,25	0,021	0,004	0,005	2,5	60,82	87,84	0,018	0,004	0,005
	5,0	9,38	87,49	0,057	0,008	0,011	5,0	56,13	62,58	0,043	0,008	0,010	5,0	18,94	96,21	0,037	0,008	0,010
	7,5	5,58	92,56	0,086	0,012	0,017	7,5	18,56	87,63	0,064	0,012	0,015	7,5	9,121	98,18	0,055	0,012	0,014
	10,0	3,52	95,31	0,114	0,016	0,022	10,0	12,6	91,60	0,086	0,016	0,020	10,0	7,53	98,49	0,073	0,016	0,019
	15,0	1,54	99,5	0,171	0,025	0,033	15,0	1,65	98,90	0,129	0,025	0,030	15,0	1,983	99,60	0,110	0,025	0,029
	20,0	0,96	99,9	0,229	0,033	0,044	20,0	0,92	99,9	0,171	0,033	0,040	20,0	1,10	99,8	0,147	0,033	0,038
	25,0	0,83	99,9	0,286	0,041	0,055	25,0	0,65	99,9	0,214	0,041	0,050	25,0	0,85	99,9	0,183	0,041	0,048
12.2	0	75	0	0	0	0	0	150	0	0	0	0	0	500	0	0	0	0
	2,5	6,977	90,70	0,104	0,003	0,010	2,5	12,2	91,87	0,094	0,003	0,009	2,5	81	83,80	0,107	0,003	0,010
	5,0	3,927	94,76	0,209	0,005	0,020	5,0	8,83	94,11	0,188	0,005	0,018	5,0	68,3	86,34	0,214	0,005	0,020
	7,5	3,692	95,08	0,313	0,008	0,029	7,5	8,821	94,12	0,281	0,008	0,027	7,5	66,73	86,65	0,320	0,008	0,030
	10,0	2,657	96,46	0,418	0,010	0,039	10,0	7,848	94,77	0,375	0,010	0,036	10,0	54,87	89,03	0,427	0,010	0,040
	15,0	1,943	97,41	0,627	0,016	0,059	15,0	5,776	96,15	0,563	0,016	0,054	15,0	32,01	93,60	0,641	0,016	0,060
	20,0	0,669	99,11	0,836	0,021	0,078	20,0	2,462	98,36	0,750	0,021	0,072	20,0	18,47	96,31	0,854	0,021	0,079
	25		100	1,045	0,026	0,098	25	1,417	99,06	0,938	0,026	0,090	25	9,638	98,07	1,068	0,026	0,099

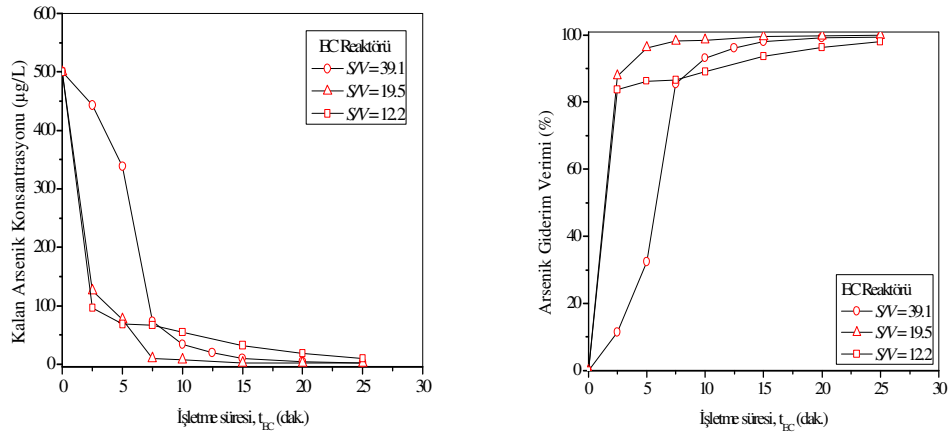
*Optimum değerler reklendirilerek gösterilmiştir (Standartlarca müsaade edilen EC çıkış konsantrasyonu 10 $\mu\text{g/L}$ değeri baz alınarak)



(a) 75 ppb



(b) 150 ppb



(c) 500 ppb As

Şekil 5.14. Farklı As konsantrasyonları ve S/V oranlarında As giderimi

6. Sonuç ve Öneriler

İçme ve kullanma sularından EC prosesi ile arsenik gideriminin oldukça etkili olduğu görülmüş olup, elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

- EC ile arsenik gideriminde arsenik giderilecek suyun pH değeri önemli olup, başlangıç pH_i 4.5-7.5 arasında arsenik giderim verimlerinin otoritelerce istenen 10 $\mu\text{g/L}$ değerinin altına düştüğü saptanmıştır. Başlangıç pH_i değerinin EC prosesi ile As giderim verimi üzerine çok fazla etki etmediği sonucuna varılmıştır. $pH_i = 6.5$ değerinde %98.2 As giderim verimi elde edilmiş, EC çıkış değerinin ise yaklaşık pH_f 7.5 ve işletme maliyetinin de 0.040 €/m^3 olduğu belirlenmiştir. pH_i değeri arttıkça işletme süresinin düştüğü, $pH_i = 6.5$ 'da istenen As çıkış değeri 10 $\mu\text{g/L}$ ($C_i = 500 \mu\text{g/L}$) değeri için 6 dakikalık işletme süresi ve $AY = 2.5 \text{ A/m}^2$ koşullarının yeterli olduğu saptanmıştır. Bu koşullarda EC prosesi esnasında anotta çözünen Fe^{2+} , Fe^{3+} iyonlarının ve ortam koşullarına göre oksidasyon ve Fe türlerinin polimerleşmesi ile oluşan flokların As gideriminde rol oynadığı sonucuna varılmıştır. Fe elektrotların kullanıldığı EC prosesi ile As gideriminin oldukça düşük işletme sürelerinde ve düşük AY 'da bile etkili olmasının en önemli nedeni, Fe iyonlarının ve oluşan ürünlerin As iyonuna karşı affinitesinin yüksek olmasının yanı sıra, As giderimi üzerinde oluşan Fe hidroksit flokları üzerine, adsorpsiyon ve/veya yüzey kompleks oluşumu, $(\text{FeAsO}_4, \text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2, (\text{FeO})_3\text{AsO}_4^-, (\text{FeO})_2\text{HAsO}_4^-, [\text{Fe}(\text{OH})_3 * \text{AsO}_4^{3-}]_{(s)})$ reaksiyonları ile de arsenik gideriminde etkili olduğu düşünülmüştür.

- EC prosesi ile As giderim verimi üzerinde AY'nin oldukça etkili olduğu sonucuna varılmıştır. AY arttıkça işletme süresinin azaldığı saptanmıştır. $AY = 2.5 \text{ A/m}^2$ 'de 75 $\mu\text{g/L}$ As konsantrasyonu için 7,5 dak., $\geq 150 \mu\text{g/L}$ As konsantrasyonu için ≥ 15 dak. işletme süresi gerekli olduğu ve işletme maliyetinin ise 0.091 – 0.109 €/m^3 arasında değiştiği bulunmuştur.

- EC prosesi ile arsenik giderimi üzerine etki eden diğer bir konuda elektrot bağlantı şekli olup, özellikle monopolar seri (MP-S) bağlantı şeklinde düşük işletme süresi ve düşük akım yoğunluklarında ($t_{EC} = 2.5$ dak. ve $AY = 2.5 \text{ A/m}^2$) etkili olduğu

sonucuna varılmıştır. EC prosesi ile arsenik gideriminde bağlantı için; As giderim verimi ve işletme maliyeti bakımından etkinlik sırasının MP-S>MP-P>BP-S şeklinde olduğu bulunmuştur. Arsenik konsantrasyonu 150 µg/L, AY = 2.5 A/m² ve t_{EC} = 20 dakika koşullarında işletme maliyeti sırasıyla 0.094, 0.097 ve 0.138 €/m³ olarak hesaplanmıştır. Fakat MP-S bağlantı şeklinde işletme süresi diğer bağlantı şekillerinden daha düşük olacağından işletme maliyeti de düşük olacaktır, bu durumda Fe elektrotlar ile As gideriminde MP-S bağlantı şekli daha avantajlı görülmektedir.

- ES prosesi ile As giderimi üzerine etki eden en önemli bağımsız proses değişkenleri; AY, t_{EC} ve C_{iAs} olduğu belirlenmiş olup, prosesin yüzey yanıt metodolojisi (RSM) ile optimizasyonu yapılmıştır. ANOVA ve istatistiksel veriler EC prosesi ile As giderim verimi ve çıkış As konsantrasyonu, ELC, ENC ve IM eşitliklerinin kuadratik model denklemleri ile oldukça iyi bir şekilde tanımlandığını ortaya koymuştur ($\geq R^2 = 0.84$; $\geq \text{Adj-}R^2 = 0.70$ ve $\text{Prob}>F \leq 0.0054$). Optimizasyonda EC proses As çıkış değeri (C_{eAs}) minimum, arsenik giderim verimi (R_e) maksimum, enerji ve elektrot tüketimleri minimum ve işletme maliyeti minimum olması yaklaşımı ile optimizasyon sonuçları ortaya konulmuştur. EC ile As giderim optimizasyon sonuçları; AY = 5.61 A/m², t_{EC} = 5 dak., C_{iAs} = 50 µg/L tasarım değişkenlerine göre C_{eAs} = 4.81 µg/L, R_e = %99.98, ENC = 0.01119 kWh/m³, ELC = 0.0762 kg Fe/m³ ve 0.0662 €/m³ değerlerini ortaya koymuştur.

- EC prosesi ile As giderimi için ölçek büyütme (scale-up) çalışmaları yapılmış olup, elektrot yüzey alanı/arıtılan As içeren su hacmi oranı (S/V, m²/m³) oranı azaldıkça işletme süresinin azaldığı (75 µgAs/L için; 7.5 dak'dan 2.5 dak.'ya) ve işletme maliyetinin S/V = 19.5 m²/m³ değerinden sonra fazla değişmediği (0.010 €/m³) bulunmuştur. S/V = 12.2 m²/m³'de sudaki As konsantrasyonu arttıkça EC işletme süresinin arttığı (75, 150 ve 500 µg/L için sırasıyla 2.5, 5 ve 25 dakika) görülmüştür. Bu durumda As konsantrasyonu arttıkça işletme maliyetinin de 75, 150 ve 500 µg/L için 0.01, 0.018 ve 0.099 €/m³ olacağı belirlenmiştir. Bu durumda S/V = 12.2 oranı EC prosesi ile As giderimi için uygun olduğu görülmüştür.

- Düşük arsenik içeriğine sahip içme ve kullanma sularından EC prosesi üzerine yaptığımız çalışma ve literatür verileri ele alındığında EC prosesinin etkili bir proses olarak arsenik gideriminde düşünülmesi gerektiğini ortaya koymuştur. Yapılan bu çalışma özellikle düşük konsantrasyonlarda 50-500 µg/L EC prosesinin yapılması bakımından önemlidir (Literatürde daha çok yüksek As konsantrasyonlarında EC sonuçları bulunmaktadır). Arsenik kirliliğinin sözkonusu olduğu gerçek yer altı sularının EC çalışmalarının yanı sıra, kimyasal koagülasyon (alum gibi) ile karşılaştırma, daha düşük akım yoğunluklarında prosesin daha detaylı analizi, elektrot bağlantı şekillerinin optimizasyonu gibi bir çok çalışmalar yapılması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- Adeel, 2001. Arsenic Crisis Today – A Strategy for Tomorrow, UNU Policy Paper, the United Nations University, Tokyo, Japan.
- Adhoum N., Monser L., Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation, **Chem. Eng. Proces.** 43 (2004) 1281–1287.
- Ahmadi M., Vahabzadeh F., Bonakdarpour B., Mofarrah E. and Mehranian M., Application of the central composite design and response surface methodology to the advanced treatment of olive oil processing wastewater using Fenton's peroxidation, **J. Hazard. Mater.**, 123(2005) 187–195.
- Anadolu Ajansı (AA); 12.06.2008; 14:24 [1397794]
- APHA-AWWA-WPCF, (1992), **Standard methods for the examination of water and wastewater**, 17th Edition, American Public Health Association, Washington D.C.
- APHA-AWWA-WPCF, (1998), **Standard methods for the examination of water and wastewater**, 19th Edition, American Public Health Association, Washington D.C.
- Arslan-Alaton I., **Kobyas M.**, Demirbas E., Akyol A., Electrocoagulation of azo dye production wastewater with iron electrodes: Process evaluation by multi-response central composite design, **Coloration Technology**, 125(2009) 234-241.
- Arslan-Alaton I., Kabdaşlı I., Hanbaba D., Kuybu E., Electrocoagulation of a real reactive dyebath effluent using aluminum and stainless steel electrodes, **J. Hazard. Mater.**, 150(2008), 166-173.
- Artaş, (2009), , <http://www.artas.com.tr>, Artas Endüstriyel Tesisler Taahhüt ve Tic. AŞ., Beşiktaş-İstanbul.
- Balasubramanian N., Kojima T., Srinivasakannan C., Arsenic removal through electrocoagulation: Kinetic and statistical modeling, **Chemical Engineering Journal**, 155 (2009) 76–82
- Balasubramanian N., Kojima T., Basha C.A., Srinivasakannan C., Removal of arsenic from aqueous solution using electrocoagulation, **J. Hazard. Mater.**, 167(2009) 966-969.

- Balasubramanian N., Madhavan K., Arsenic removal from industrial effluent through electrocoagulation, **Chem. Eng. Technol.**, 24(2001) 519-521.
- Barrera-Diaz C., Roa-Morales G., Avila-Cordoba L., Pavon-Silva T., Bilyeu B., Electrochemical treatment applied to food-processing industrial wastewater, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 45(2006) 34-38.
- Bayramoglu M., Eyvaz M., Kobya M., Treatment of the textile wastewater by electrocoagulation: economic evaluation, **Chem. Eng. J.**, 128 (2007) 155-161.
- Bayramoglu M., Kobya M., Eyvaz M., Senturk E., Technical and economic analysis of electrocoagulation for the treatment of poultry slaughterhouse wastewater, **Sep. Purif. Technol.** 51 (2006) 404–408.
- Bayramoglu M., Kobya M., Can O.T., Sozbir M., Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater, **Sep. Purif. Technol.**, 37(2004) 117-125.
- Bejankiwar R.S., Electrochemical treatment of cigarette industry wastewater: feasibility study, **Water Res.**, 36 (2002) 4386-4390.
- Benatti C.T., Tavares C.R.G. and Guedes T.A., Optimization of Fenton's oxidation of chemical laboratory wastewaters using the response surface methodology, **J. Environ. Manag.**, 80(2006) 66–74.
- Benefield L.D., Judkins J.F., Jr., Weand L.B., (1982), **Process chemistry for water and wastewater treatment**, First edition, Prentice-Hall, Inc., New Jersey.
- Brady J.E., Holum J.R., (1993), Chemistry the study of matter and its changes, John Wiley Sons Inc., New York.
- Calvo L.S., Leclerc J.P., Tanguy G., Cames M.C., Paternotte G., Valentin G., Rotsan A., Lapique F., An electrocoagulation unit for the purification of soluble oil wastes of high COD, **Environ. Progress**, 22 (2003) 57-65.
- Can O.T., (2002), **Aluminyum elektrotlar kullanılarak tekstil atıksu ve boyalarının elektrokoagülasyon ile arıtımı**, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enst., Çevre Müh. Anabilim Dalı, Gebze-Kocaeli.
- Canizares P., Martinez F., Jimenez C., Saez C., Rodrigo M.A., Coagulation and electrocoagulation of oil-in-water emulsions, **J. Hazard. Mater.**, 151(2008), 44-51.

- Canizares P., Carmona M., Lobato J., Martinez F., Rodrigo M.A., Electrodissolution of aluminum electrodes in electrocoagulation processes, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 44 (2005), 4178-4185.
- Canizares P., Martinez F., Jimenez C., Lobato J., Rodrigo M.A., Comparison of the aluminum speciation in chemical and electrochemical dosing processes, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 45 (2006) 8749-8756.
- Canizares P., Martinez F., Lobato J., Rodrigo M.A., Break-up of oil-in-water emulsions by electrochemical techniques, **J. Hazard. Mater.**, 145(2007), 233-240.
- Chen X., Chen G., Yue P.L., Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation. **Sep. Purif. Technol.**, 19(2000), 65–76.
- Chen G., Electrochemical technologies in wastewater treatment, **Sep. Purif. Technol.** 38 (2004) 11-41.
- Çiftçi Ç., (2007), **Metal Kesme atıksularının kimyasal koagülasyon ve elektrokoagülasyon ile arıtımı**, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen ve Mühendislik Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze-Kocaeli.
- Çöl M., Arsenic concentrations in the surface, well, and drinking waters of the Hisarcik area, Turkey, **Human Ecol. Risk Ases.**, 10(2004) 461–465.
- Daneshvar N., Sorkhabi H.A. and Kasiri M.B., Decolorization of dye solution containing Acid Red 14 by electrocoagulation with a comparative investigation of different electrode connections, **J. Hazard. Mater.**, 112(2004) 55–62.
- Dedeli A., Kobya M., Şensoy M.T., Demirbaş E., Yiğit S., Çinko fosfatlama prosesi durulama atıksularının elektrokimyasal arıtımı, **Çevre Sorunları Sempozyumu**, Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Kocaeli-2008, 14-17 Mayıs 2008, 385-392.
- Dedeli A., (2008), **Fosfatlama banyosu atıksularının elektrokimyasal arıtımı**, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen ve Mühendislik Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze-Kocaeli.
- Delipınar Ş., (2007), **Maya endüstrisi atıksularının kimyasal koagülasyon ve elektrokoagülasyon ile arıtımı**, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen ve Mühendislik Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze-Kocaeli.

- Do J.S., Chen, M.L., Decolourization of dye-containing solutions by electrocoagulation., **J. Applied Electrochem.**, 24 (1994) 785-790.
- Dojlido and J, and Best G.A. Chemistry of water and water pollution, Ellis Horwood Series in water and wastewater Technology, 1993.
- E-belediye, (2009) , <http://www.ebelediye.info>, Proje tanıtımı: Nema Kimya tarafından gerçekleştirilen “İzmir arsenik arıtma tesisi”, Mayıs-Haziran 2009, Sayı: 21, İzmir.
- Ekici M.H., (2009), **Akü üretim atıksularının elektrokimyasal metot ile arıtımı**, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen ve Mühendislik Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze-Kocaeli.
- Ekoloji Teknik, (2009a), Sudan arsenik giderimi, <http://www.ekolojiteknik.com>, **Ekoloji Teknik**, Çevre ve Enerji Sektörü Dergisi, 3(2009) 30-31.
- Ekoloji Teknik, (2009b), İzmir arsenik arıtma tesisi devreye alındı, <http://www.ekolojiteknik.com>, **Ekoloji Teknik**, Çevre ve Enerji Sektörü Dergisi, 3(2009) 24-30.
- USEPA, (1993), Electro-pure alternating current electrocoagulation, **Emerging Technol. Summary**, EPA /540/s-93/504.
- Eyvaz M., (2006), **Farklı demir ve alüminyum elektrod bağlantıları ile tekstil atıksularının elektrokoagülasyonu**, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen ve Mühendislik Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze-Kocaeli.
- Eyvaz M., Bayramoğlu M., Kobya M., Tekstil endüstrisi atıksularının elektrokoagülasyon ile arıtılması: teknik ve ekonomik değerlendirme, **İTÜ Dergisi/e-Su Kirlenmesi Kontrolü**, 16 (2006) 55-65.
- Gao P., Chen, X., Shen, F., Chen, G., Removal of chromium(VI) from wastewater by combined electrocoagulation–electroflotation without a filter, **Sep. Purif. Technol.**, 43 (2005), 117-123.
- Garcia-Lara A:M., Montero- Ocampo C., Martinez-Villafane F., An empirical model for treatment of arsenic contaminated water by electrocoagulation process employing a bipolar cell configuration with continuous flow, *water Sci. Technol.*, 60(2009) 2153-2160
- Ge J., Qu J., Lei P., Liu H., New bipolar electrocoagulation-electroflotation process for the treatment of laundry wastewater, **Sep. Purif. Technol.** 36 (2004) 33-39.

- Gomes J.A.G., Cocke D.L., Daida P., Kesmez M., Weir M., Moreno H., Parga J.R., Irwin G., McWhinney H., Grady T., Peterson E., Arsenic removal by electrocoagulation using combined Al-Fe electrode system and characterization of products, **J. Hazard. Mater.**, B139 (2007) 220-231.
- Greenleaf J.E., Cumbal L., Staina I., Sengupta A.K., Abiotic As(III) oxidation by hydrated Fe(III) oxide (HFO) microparticles in a plug flow columnar configuration, **Trans. Inst. Chem. Eng.**, B81 (2003), 1–12.
- Gupta S.K., Chen K.Y., Arsenic removal by adsorption, **J. Water Pollut. Cont. Fed.**, 50(1978) 493-506.
- Gurses A., Yalcin M., Dogar C., Electrocoagulation of some reactive dyes: a statistical investigation of some electrochemical variables, **Waste Manag.** 22 (2002) 491–499.
- Hansen H.K., Nunez P., Jil C., Removal of arsenic from wastewaters by airlift electrocoagulation. Part 1: Batch reactor experiments, **Sep. Sci. Technol.**, 43(2008) 212-224.
- Hansen H.K., Nunez P., Jil C., Removal of arsenic from wastewaters by airlift electrocoagulation. Part 2: Continuous reactor experiments, **Sep. Sci. Technol.**, 43(2008) 3663-3675.
- Hansen H.K., Nunez P., Raboy D., Schippacasse I., Grandon R., Electrocoagulation in wastewater containing arsenic: Comparing different process designs, **Electrochimica Acta**, 52(2007) 3464-3470.
- Hansen H.K., Nunez P., Grandon R., Electrocoagulation as a remediation tool for wastewaters containing arsenic, **Minerals Eng.**, 19(2006) 521-524.
- Holt P.H., Barton G.W., Wark M., Mitchell A.A., A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation, **Colloids Surf. A**, 211 (2002) 233-248.
- Hughes M.F., Arsenic toxicity and potential mechanisms of action, **Toxicology Let.**, 133 (2002) 1–16.
- Hürriyet Gazetesi, “Ankara suyunda arsenik polemîği”, <http://hurarsiv.hurriyet.com.tr>, 12 Haziran 2008.
- Inan H., Dimoglo A., Simsek H., Karpuzcu M., Olive oil mill wastewater treatment by means of electro-coagulation, **Sep. Purif. Technol.**, 36 (2004) 23-31.
- İpghaber, “İzmir dünyaya örnek oldu”, <http://www.ipghaber.com>, 23.01.2009.
- İkizoğlu E., Sularda arsenik, **Kimya Müh. Dergisi**, 170(2008?) 28-30.

- İSKİ, (2007), İstanbul Büyükşehir Belediyesi, Çevre Koruma ve Kontrol Daire Başkanlığı, Çevre Koruma Müdürlüğü, *Çevre Mevzuatı El Kitabı*, I. Cilt, 2. Baskı, İstanbul.
- İZSU, (2009), , <http://www.izsu.com.tr>, Ulusal Güvenli Su Üretim Kongresi, İzmir Büyükşehir Belediyesi, 21-23 Ocak 2009, İzmir-Türkiye
- Jianga J-Q., Grahama N., Andrea C., Kelsall G.H., Brandon N., Laboratory study of electro-coagulation–flotation for water treatment, **Water Res.** 36 (2002) 4064-4078.
- Kabdasli I., Arslan T., Ölmez-Hanci T., Arslan-Alaton I., Tünay O., Complexing agent and heavy metal removals from metal plating effluent by electrocoagulation with stainless steel electrodes, **J. Hazard. Mater.**, 165 (2009) 838–845.
- Kannan N., Karthikeyan G., Tamilselvan N., Comparison of treatment potential of electrocoagulation of distillery effluent with and without activated *Areca catechu* nut carbon, **J. Hazard. Mater.**, 137 (2006) 1803–1809.
- Karagözoğlu B., Özyonar F., Koby M., Malkoç R., Reaktif tekstil boylarının elektrokoagülasyon yöntemi ile giderimi, **Çevre Sorunları Sempozyumu**, Kocaeli Üniversitesi-Çevre Mühendisliği Bölümü, Kocaeli- 2008, 14-17 Mayıs 2008, 855-863.
- Khosla N.K., Venkatchalam S., Sonrasundaram P., Pulsed electrogeneration of bubbles for electroflotation, **J. Appl. Electrochem.**, 21(1991) 986–990.
- Koby M., Delipinar S., Treatment of the baker's yeast wastewater by electrocoagulation, **J. Hazard. Mater.**, 154 (2008) 1133-1140.
- Koby M., Romanov, A., Dimoglo, A., Aydiner, C., Atıksulardaki koloidal partiküllerin elektroflotokoagülasyonla giderimi, **Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi (SKKD)**, 11(2001) 25-31.
- Koby M., Hiz, H. Senturk, E., Aydiner, C., Demirbas, E., Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation, **Desalination**, 190 (2006) 201-211.
- Koby M., Demirbas E., Dedeli A., Sensoy M.T., Treatment of rinse water from zinc phosphate coating by batch and continuous electrocoagulation processes, **J. Hazard. Mater.**, 173(2010), 326-334.

- Koby M., Demirbas E., Akyol A., (2009). Electrochemical treatment and operating cost analysis of textile wastewater using sacrificial iron electrodes, **Water Sci. Techno.**, 60(2009), 2261-2270.
- Koby M., Bayramoglu M., Eyvaz M., Techno-economical evaluation of electrocoagulation for the textile wastewater using different electrode connections, **J. Hazard. Mater.**, 148(2007) 311-318.
- Koby M., Ciftci C., Bayramoglu M., Sensoy M.T., Study on the treatment of waste metal cutting fluids using electrocoagulation, **Sep. Purif. Technol.**, 60(2008), 285–291.
- Koby M., Senturk E., Bayramoglu M., Treatment of poultry slaughterhouse wastewaters by electrocoagulation, **J. Hazard. Mater.**, 133(2006), 172-176.
- Koby M., Demirbas E., Can O.T., Bayramoglu M., Treatment of levafix orange textile dye solution by electrocoagulation, **J. Hazard. Mater.**, 132(2006) 183-188.
- Koby M., Can O.T., Bayramoglu M., Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes, **J. Hazard. Mater.**, 100(2003) 163-178.
- Koğan S., (2009), **İlaç üretim proses atıksularının elektrokimyasal arıtımı**, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen ve Mühendislik Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze-Kocaeli.
- Korbahti B.K., Aktas N., Tanyolac A., Optimization of electrochemical treatment of industrial paint wastewater with response surface methodology, **J. Hazard. Mater.**, 148(2007), 83-90.
- Kuan W.H., Hu C.Y., Chiang M.C., Treatment of As(V) and As(III) by electrocoagulation using Al and Fe electrode, **Water Science Technol.**, 60(2009) 1341-1346.
- Kumar P.R., Chaudhari S., Khilar K.C., Mahajan S.P., Removal of arsenic from water by electrocoagulation, **Chemosphere**, 55(2004) 1245-1252.
- Kumar NS, Goel S., Factors influencing arsenic and nitrate removal from drinking water in a continuous flow electrocoagulation (EC) process., **J. Hazard Mater.**, 173(2009) 528-533.
- Lai, C.L., Lin S.H., Electrocoagulation of chemical mechanical polishing (CMP) wastewater from semiconductor fabrication, **Chem. Eng. J.**, 95 (2003) 205-211.

- Linares-Hernandez I., Barrera-Diaz C., Roa-Morales G., Bilyeu B., Urea-Nunez F., A combined electrocoagulation-sorption process applied to mixed industrial wastewater, **J. Hazard. Mater.**, 144 (2007) 240-248.
- Magalhaes M.C.F., Arsenic, an environmental problem limited by solubility, **Pure Appl. Chem.**, 74(2002), 1843–1850.
- Mahesh S., Prasad B., Mall I.D., Mishra I.M., Electrochemical degradation of pulp and paper mill wastewater. Part 1. COD and color removal, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 45 (2006) 2830-2839.
- Maldonado-Reyes A, Montero-Ocampo C, Solorza-Feria O., Remediation of drinking water contaminated with arsenic by the electro-removal process using different metal electrodes, **J. Environ. Monitor.**, 9(2007) 1241-1247.
- Mameri N., Lounici H., Belhocine D., Grib H., Piron D.L., Yahiat Y., Defluoridation of Sahara water by small plant electrocoagulation using bipolar aluminium electrodes, **Sep. Purif. Technol.** 24 (2001) 113-119.
- Mameri N., Yeddou A.R., Lounici H., Belhocine D., Grib H., Bariou B., Defluoridation of septentrional Sahara water of North Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes, **Water Res.** 32 (1998), 1604-1612.
- Martin-Dominguez A., Huerta M.D.R., Soberanis M.P., et al., Incidence of the velocity gradient in the electrocoagulation efficiency for arsenic removal in a plug-flow reactor, **Interciencia**, 33(2008) 496-502.
- Martinez-Villafane J.F., Montero-Ocampo C., Garcia-Lara A.M., Energy and electrode consumption analysis of electrocoagulation for the removal of arsenic from underground water, **J. Hazard. Materials**, 172 (2009) 1617-1622.
- Martinez-Villafane J.F., Montero-Ocampo C., Optimisation of energy consumption in arsenic electro-removal from groundwater by the Taguchi method, **Sep. and Purif. Technology**, 70 (2010) 302–305
- Matteson M.J., Dobson R.L., Glenn Jr. R.W., Kukunoor N.S., Waits W.H., III, Clayfield E.J., Electrocoagulation and separation of aqueous suspensions of ultrafine particles, **Colloids Surf. A**, 104 (1995) 101-109.
- Meharg A.A. (2005), **Venomous Earth: How Arsenic Caused the World's Worst Mass Chemical Poisoning**, Macmillan, London

- Mills D., A new process for electrocoagulation, **J. Am. Water Works Assoc.(JAWWA)**, 92 (2000) 34-43.
- Mollah M.Y.A., Schennach, R., Parga, J.R. and Cocke, D.L., Electrocoagulation (EC)-science and applications, **J. Hazard. Mater.**, 84 (2001) 29-41.
- Mollah M.Y.A., Schennach R., Parga J.P., and Cocke D.L., Electrocoagulation(EC)-science and applications, **J. Hazard. Mater.**, 84(2001), 29-41.
- Montgomery, D.C., (1996). **Design and Analysis of Experiments** (fourth ed.). John Wiley and Sons, USA.
- Moreno-Casillas H.A., Cocke D.L., Gomes J.A.G., Morkovsky P., Parga J.R., Peterson E., Electrocoagulation mechanism for COD removal, **Sep. Purif. Technol.** 56 (2007) 204–211.
- Moreno-Casillas H.A., Cocke D.L., Gomes J.A.G., Morkovsky P., Parga J.R., Peterson E., Garcia C., Electrochemical reactions for electrocoagulation using iron electrodes, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 48 (2009), 2275-2282.
- Mukherjee A., Sengupta M. K., Ahamed S., Hossain M. A., Das B., Nayak B., Chakraborti D., Comment on Reliability of a Commercial Kit to Test Groundwater for Arsenic in Bangladesh **Environ. Sci. Technol.**, 39 (2005), 5501-5502
- Myers R.H., Montgomery D.C., (2002). **Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments** (second ed.). John Wiley & Sons, USA.
- Nemakimya, (2009), <http://www.nemakimya.com.tr>, İzmir Göksu ve Sarıkız kuyuları içme suyu paket arıtma tesis projesi, Karaköy-İstanbul.
- Nickson R.T., Sengupta C., Mitra P., Current knowledge on arsenic in groundwater in five states of India, **J. Environ. Sci. Healt.**, 42(2007) 1707-1718.
- Nriagu J.O., (1994), **Arsenic in the Environment: Part I: Cycling and characterization**, John Wiley Sons, Inc., p: 1-15.
- NTV, (2008), <http://arsiv.ntvmsnbc.com/news/449819.asp>, (AA, güncelleme saat 17.21, TSİ 24 Haziran 2008 Perşembe).
- Olmez T., The optimization of Cr(VI) reduction and removal by electrocoagulation using response surface methodology, **J. Hazard. Mater.**, 162(2009), 1371-1378.

- Omar F.M., Rahman N.N.N.A., Ahmad A., COD reduction in semiconductor wastewater by natural and commercialized coagulants using response surface methodology, **Water Air Soil Pollut**, 95(2008), 345–352.
- Öz, H., (2009), Çok konuşulan arsenik, <http://hasanoz.azbuz.com>, Kimyager Hasan Öz, Sakarya Halk Sağlığı Laboratuvarı.
- Özgürses T., (2003), **Elektrokoagülasyon ile reaktif tekstil boya çözeltilerinin arıtımı**, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen ve Mühendislik Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze-Kocaeli.
- Parga J.R., Cocke D.L., Valverde V., Gomes J.A.G., Kesmez M., Moreno H., Weir M., Mencer D., Characterization of electrocoagulation for removal of Cr and As, **J. Chem. Eng. Technol.**, 28 (2005) 605-612.
- Parga JR, Cocke DL, Valenzuela JL, et al., Arsenic removal via electrocoagulation from heavy metal contaminated groundwater in La Comarca Lagunera Mexico, **J. Hazard. Mater.**, 124(2005), 247-254.
- Parga R.J., Cocke D.L., Valverde V., A.G.G. Jewel, Kesmez M., Mencer D., Characterization of electrocoagulation for removal of chromium and arsenic, **Chem. Eng. Technol.**, 28(2005) 605-612.
- Patterson, J. W., (1985), *Industrial Wastewater Treatment Technology*, Butterworth, Boston, USA, 437-454.
- Pletcher, D., Walsh FC., (1990), **Industrial Electrochemistry**, The University Press, Cambridge,
- Ponselvan F.I.A., Kumar M., Malviya J.R., Srivastava V.C., Mall I.D., Electrocoagulation studies on treatment of biodigester effluent using aluminum electrodes, **Water Air Soil Pollut.**, 199(2009), 371–379.
- Pourbaix M., **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions**, second ed., National Association of Corrosion Engineers, Texas, 1974.
- Prasad R.K., Kumar R.R., Srivastava S.N., Design of optimum response surface experiments for electro-coagulation of distillery spent wash, **Water Air Soil Pollut.**, 191(2008), 5–13.
- Rahman, M.M., K. Paul, U.K. Chowdhury, B.K. Biswas, D. Lodh, G.K. Basu, S. Roy, R.Das, B. Ahmed. I. Kaies, A.K. Barua, S.K. Palit, Q. Quamruzzaman, and D. Chakraborti, 2001. Current Status of Arsenic Pollution and Health Impacts in West Bengal and Bangladesh. **An International Workshop on**

- Arsenic Pollution of Drinking Water in South Asia and China**, March 10, 2001, Tokyo.
- ajeshwar K., Ibanez J.G., Swai, G.M., Electrochemistry and the environment, **J. Appl. Electrochem.** 24(1994) 1077-1091.
- Ravenscroft P., Brammer H., Richards K., (2009), Arsenic Pollution: A Global Synthesis, RGS-IBG Book Series, A John Wiley & Sons, Ltd., Publication, United Kingdom
- Roa-Morales G., Campos-Medina E., Aguilera-Cotero J., Bilyeu B., Barrera-Diaz C., Aluminum electrocoagulation with peroxide applied to wastewater from pasta and cookie process, **Sep. Purif. Technol.**, 54 (2006) 124-129.
- Sancha A.M., Removal of arsenic from drinking water supplies: Chile experience, **Water Supply**, 18(2000), 621–625.
- Sancha A.M. (1999) Full scale application of coagulation processes for arsenic removal in Chile: a successful case study. In: Chappell, W.R., Abernathy, C.O. & Calderon, R.L. (Eds) Arsenic Exposure and Health Effects III. Oxford: Elsevier, pp. 373–378.
- Saravanathamizhan R., Mohan N., Balasubramanian N., Ramamurthi V., Basha C.A., Evaluation of electro-oxidation of textile effluent using response surface methods, **Clean**, 35(2007), 355-361.
- Scott K., (1995), **Electrochemical processes of clean technology**, , The Royal Society of Chemistry, UK-Cambridge.
- Shen, F., Chen, X., Gao, P. and Chen, G., 2003. Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater, **Chem. Eng. Sci.**, 58, 987-993 .
- Sistempark, (2009), <http://www.sistempark.net/aritma>, “Sulardan arsenik”, Sistempark Aritma sistemleri Mühendislik Danışmanlık Hizmetleri, 17 Mayıs 2009, Bursa.
- Smith A.H., Lingas E.O., Rahman M., Contamination of drinking-water by arsenic in Bangladesh: a public health emergency, **Bullet. World Healt. Org.**, 78(2000) 1093-1103.
- Smith, A.H., Lopipero P.A., Bates M.N., Steinmaus C.M., Arsenic epidemiology and drinking water standards, **Science**, 296(52002) 2145-2146.
- Smith A.H., Marshall G., Yuan Y., Increased mortality from lung cancer and bronchiectasis in young adults after exposure to arsenic in utero and in early childhood, **Environ. Healt. Perspec.**, 114(2006) 1293-1296.

- Sengil I.A., Ozacar M., Treatment of dairy wastewaters by electrocoagulation using mild steel electrodes, **J. Hazard. Mater.**, 137 (2006) 1197–1205.
- Sözbir M., (2002), **Demir elektrodlar kullanılarak tekstil atıksu ve boyalarının elektrokoagülasyon ile arıtımı**, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen ve Mühendislik Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze-Kocaeli.
- Sun G., Arsenic contamination and arsenicosis in China, **Toxic. Appl. Pharmac.**, 198(2004) 268-271.
- Szpyrkowicz L., Naumcazyk J., Zilio Grandi F., Electrochemical treatment of tannery wastewater, **Wat. Res.** 29(1995) 517-524.
- Şahin O., (2009), **Fenol içeren atıksuların elektrokimyasal metot ile arıtımı**, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen ve Mühendislik Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze-Kocaeli.
- Şanlı N., (2007), **Deri Sanayi atıksularının kimyasal koagülasyon ve elektrokoagülasyon ile arıtımı**, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen ve Mühendislik Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze-Kocaeli.
- Şentürk E., (2004), **Dispers tekstil boyalarının elektrokoagülasyon ile arıtımı**, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen ve Mühendislik Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze-Kocaeli.
- Şentürk E., Can O.T., Bayramoğlu M., Koby M., Demir elektrodlar ile tekstil boyalarının elektrokoagülasyonu, **Türkiye ‘de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu-IV**, 9-10 Ekim, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü (GYTE), Gebze-Kocaeli-2003, 423-428.
- Şensoy M.T., (2008), **Sürekli akış kontrollü bir elektrokoagülasyon prosesi ile tekstil atıksularının arıtımı**, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen ve Mühendislik Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze-Kocaeli.
- Şensoy M.T., Koby M., Bayramoğlu M., Akyol A., Tekstil atıksularının sürekli akış elektrokoagülasyon prosesi ile arıtımı’, **Çevre Sorunları Sempozyumu**, Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Kocaeli-2008, 14-17 Mayıs 2008, 393-401.
- Şensoy M.T., Koby M., Bayramoğlu M., Akyol A., Elektrokoagülasyon ile tekstil atıksularının arıtımının yanıt yüzey metodu (RSM) ile optimizasyonu, **Çevre**

- Sorunları Sempozyumu**, Kocaeli Üniversitesi-Çevre Mühendisliği Bölümü, Kocaeli- 2008, 14-17 Mayıs 2008, 1312-1320.
- Tallmadge, J.A., Ion exchange treatment of mixed electroplating wastes, **Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.**, 6, 1967, pp:419-423.
- Thella K., Verma B., Srivastava V.C., Srivastava K.K., Electrocoagulation study for the removal of arsenic and chromium from aqueous solution , **J. Environ. Sci. Health Part A**, 43(2008) 554-562.
- Tir M., Moulai-Mostefa N., Optimization of oil removal from oily wastewater by electrocoagulation using response surface method, **J. Hazard. Mater.**, 158(2008), 107-115.
- Turizm Rehberliği, (2009), “İzmir dünyaya örnek oldu”, <http://turizmrehberligi.forumlari.net/haberler-f5>, Selçuk Üniversitesi, Turizm rehberliği 2009 mezunları, 24 Ocak 2009.
- UGSÜK (Ulusal Güvenli Su Üretim Kongresi), Açılış konuşması, İzmir Büyükşehir Belediyesi, 21-23 Ocak 2009, İzmir-Türkiye.
- UNICEF, 1999. Arsenic Mitigation in Bangladesh – Mediabrief. United Nation’s Children’s Fund (UNICEF), New York.
- Uygun R., (2003), **Demir ve alüminyum elektrodlar kullanılarak tekstil boyalarının elektrokoagülasyon ile arıtımı**, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen ve Mühendislik Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze-Kocaeli.
- Uzun Parlak N., (2008), **Metal kaplama prosesi durulama banyo atıksularının elektrokoagülasyon ile arıtımı**, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen ve Mühendislik Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze-Kocaeli.
- Vaclavikova M., Gallios G.P., Hredzak S., Jakabsky S., Removal of arsenic from water streams: an overview of available techniques, **Clean Techn Environ Policy**, 10(2008) 89-95
- Vik E. A., Carlson D. A., Eikun A. S., Gjessing E. T., Electrocoagulation of potable water, **Water Res.**, 18 (1984), 1355.
- Viraraghavan T., Subramanian K.S., Aruldoss J.A., Arsenic in drinking water problems and solutions, *Water Sci. Technol.*, 40 (1999) 69-76.

- Vlyssides A.G, Barampouti E.M., Mai S., Arapoglou D., Kotronarou A., Degradation of methylparathion in aqueous solution by electrochemical oxidation, **Environ. Sci. Technol.**, 38 (2004) 6125-6131.
- Vlyssides A.G., Karlis P., Laizidoy M., Zorpas A., Arapoglou D., Treatment of leachate from a domestic solid waste sanitary landfill by an electrolysis system, **Environ. Technol.** 22(2001) 1467-1476.
- Vlyssides A.G., Papaioannou D., Laizidoy M., Karlis P.K., Zorpas A.A., Testing an electrochemical method for treatment of textile dye wastewater, **Waste Manag.** 20 (2000) 569-574.
- Vlyssides A.G., Israilides C.J., Detoxification of tannery waste liquors with an electrolysis system, **Environ. Pollut.**, 97 (1997) 147-152.
- Yavuz Y., EC and EF processes for the treatment of alcohol distillery wastewater, **Sep. Purif. Technol.**, 53 (2007) 135–140.
- Wang J-P., Chen Y-Z., Ge X-W., Yu H-Q., Optimization of coagulation-flocculation process for a paper-recycling wastewater treatment using response surface methodology, **Colloids and Surf. A**, 302(2007) 204 - 210.
- World Health Organization, 1999. Fact Sheet No 210: Arsenic in drinking water. WHO, Geneva, February 1999.
- Xu L.J., Sheldon B.W., Larick D.K., Carawan R.E., Recovery and utilization of useful by-products from egg processing wastewater by electrocoagulation, **Poultry Sci.**, 81 (2002) 785-792.
- Yiğit S., (2008), **Nikel-siyanür metal kaplama işlemi durulama banyo atıksularının elektrokimyasal arıtımı**, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen ve Mühendislik Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze-Kocaeli.
- Zhuang J.M., Hobenshield E., Walsh T., Fe-As sludge stability and effluent quality for a two-stage As-contaminated water treatment with Fe(II) and aeration, **Environ. Technol.**, 30(2009), 199-213

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında İstanbul’ da doğan Uğur Geboloğlu, ilköğrenimini İstanbul’da, orta ve lise öğrenimini Antalya’da tamamladıktan sonra 2004 yılında İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği bölümünde lisans öğrenimini tamamladı. 2007 senesinde Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği bölümünde yüksek lisans eğitime başladı. Halen aynı bölümde öğrenimine devam etmektedir.