T.C.

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DEMİR BİLYA ANOT ELEKTROTLAR KULLANARAK ELEKTROKOAGÜLASYON PROSESİ İLE İÇME SULARINDAN ARSENİK GİDERİMİ

EMRAH ŞIK

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE

2015

T.C.

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DEMİR BİLYA ANOT ELEKTROTLAR KULLANARAK ELEKTROKOAGÜLASYON PROSESİ İLE İÇME SULARINDAN ARSENİK GİDERİMİ

EMRAH ŞIK

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI

PROF. DR. ERHAN DEMİRBAŞ

II. DANIŞMANI

PROF. DR. MEHMET KOBYA

GEBZE

2015

T.R.

GEBZE TECNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

REMOVAL OF ARSENIC FROM GROUND WATER USING IRON BALL ANODES BY ELECTROCOAGULATION PROCESS

EMRAH ŞIK

A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF

DOCTOR OF PHILOSOPHY

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

THESIS SUPERVISOR

PROF. DR. ERHAN DEMİRBAŞ

II. THESIS SUPERVISOR

PROF. DR. MEHMET KOBYA

GEBZE

2015

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 24/06/2015 tarih ve 2015/39 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 08/07/2015 tarihinde tez savunma sınavı yapılan EMRAH ŞIK'ın tez çalışması KİMYA Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE (TEZ DANIŞMANI)	: Prof. Dr. Erhan DEMİRBAŞ
ÜYE (II. TEZ DANIŞMANI)	: Prof. Dr. Mehmet KOBYA
ÜYE	: Doç. Dr. Hatice CAN
ÜYE	: Prof. Dr. İsmail BOZ
ÜYE	: Prof. Dr. Sibel ZOR

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ...../...../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Su kaynaklarındaki arsenik kirliliği, Türkiye'nin yansıra tüm dünyada karşılaşılan en önemli çevresel problemlerden biridir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO, World Health Organisation) tarafından insan sağlığı üzerinde ki etkilerinden dolayı içme sulardaki maksimum arsenik konsantrasyonunu (MCL), 50 µg/L'den 10 µg/L'ye düşürmesi ile ülkemizde arsenik kirliliği sorunu daha da önemli bir hale gelmiştir. Bu yüzden sulardan daha etkili bir As giderim yönteminin gerekliliği ortaya çıkmıştır.

Bu çalışmada Fe bilya anotların kullanıldığı hava takviyeli kesikli bir elektrokoagülasyon reaktörü ile içme sularından arsenik giderimi amaçlanmıştır. Deneysel tasarım optimizasyonu ile (Box-Behnken) sulardan As(III) ve As(V) giderim üzerine bağımsız değişken etkilerinin yansıra anyon ve katyonların As giderimi üzerine etkileri de incelenmiştir. Yanıtlar ile bağımsız değişkenler arasındaki ilişkinin kuatratik model eşitlikleri ile ifade edildiği ve ANOVA analizinde ise yüksek R^2 (>0.85) and Adj-R^2 (>0.80) değerleri bulunmuştur. Fe anotlar ile As(III) ve As(V) giderimi üzerine özellikle akım şiddeti (i), EC süresi (t_{EC}), hava debisi (Q_{hava}) ve reaktör anot yüksekliği (h)'nin etkisi olduğu görülmüştür. İstenen MCL'nin sağlanması bakımından değerlendirecek olursak; Fe anotlar ile As(V) gideriminin As(III)'den daha düşük t_{EC} ve i değerlerin de sağlandığını göstermiştir. Ayrıca bu prosesin As(III) gideriminde de etkili olduğu saptanmıştır.

Arsenik giderim verimi, zamana karşı $C_{SiO_3\text{-}Si}$ ve $C_{PO_4\text{-}P}$ anyonlarındaki konsantrasyon artışı ile azalırken diğer anyonlar önemli bir etki göstermemişlerdir. Diğer taraftan, zamana karşı C_{Fe} ve C_{Ca} katyonlarındaki artış arsenik giderim verimi üzerine önemli bir etki göstermişdir. Sonuç olarak bu çalışma sulardan As giderimi için alternatif bir proses olarak düşünülebilir.

Anahtar Kelimeler: Arsenik Giderimi, Elektrokoagülasyon, Modelleme ve Optimizasyon, Bilya Anot Elektrot, Katyonların ve Anyoların Etkisi.

SUMMARY

Arsenic contamination in the water sources is one of the most important environmental problems in the world including Turkey. The problem especially became more critical when World Health Organisation (WHO) decided to reduce the maximum level of arsenic concentration (MCL) in drinking water from 50 μg/L to 10 μg/L due to negative effects on the health. Therefore, the development of more effective arsenic removal methods has been required since then.

In this study, the removal of arsenic from waters was carried out in an air lift batch mode electrocoagulation (EC) reactor where Fe balls were used as anode materials. Effects of independent variables besides anions and cations on removal of As(III) and As(V) from waters were investigated by Box-Behnken experimental design optimization. The relationship between responses and independent variables was expressed with quadratic model equations and high values of R^2 (>0.85) and Adj-R^2 (>0.80) from ANOVA analysis were obtained. Effects of especially current (i), EC time (t_{EC}), air flow rate (Q_{hava}) and column height in the reactor (h) on removal of As(III) and As(V) from waters were observed when Fe anode balls were used. As we considered to provide the required MCL on removals of As(V) and As(III) with Fe anode balls, values of lower t_{EC} and i showed for better removal efficiency of As(V) with Fe anode balls. In addition, this process was also very effective for removal of As(III). Removal efficiency of arsenic was reduced with increasing concentrations of $C_{SiO3-Si}$ and C_{PO4-P} while its removal efficiency is increased with increase in operating time. The rest of the anions show hardly noticable effect on the removal effciency of arsenic. In contrast the removal efficiency of arsenic significantly increased by increasing concentrations of C_{Fe} and C_{Ca} and its removal efficiency increased when operating time increased. As a conclusion, this study could be considered for removal of arsenic from waters as an alternative process.

Key Words: Removal of Arsenic, Electrocoagulation, Modeling and optimization, Iron Ball Anodes, Effects of Cations and Anions.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamda gerekli olanakları sağlayan, bilgi ve tecrübesiyle her zaman beni destekleyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Erhan DEMİRBAŞ'a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince değerli fikirleri ile bana yol gösteren kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Mehmet KOBYA'a en derin saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tez izleme komitesinde yer alan ve tez çalışmalarım süresince katkılarını esirgemeyen değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. İsmail BOZ ve Doç. Dr. Hatice CAN'a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarımın başlangıcından itibaren yardımlarını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Salim ÖNCEL ve Doç. Dr. Abdurrahman AKYOL'a teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarında bana eşlik eden arkadaşım Yağmur GÖREN'e ve her zaman desteğini esirgemeyen ve analizler konusunda yardım gösteren Sayın Adem ŞEN'e ve bu dönemimde bana yardımcı olan ismini yazamadığım tüm arkadaşlarıma ve sevdiklerime teşekkür ederim.

Sadece tez sürecinde değil hayatımın her bölümünde yanımda olan, bana her türlü sabır ve anlayışı gösteren sevgili aileme desteklerinden ötürü teşekkür ederim.

Bu tez çalışması finansal olarak Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından TÜBİTAK ÇAYDAĞ projesi kapsamında 111Y103 nolu proje ile desteklendi.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLOLAR DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Önemi	1
1.2. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı	6
2. GENEL BİLGİLER	8
2.1. Dünyada Yeraltı ve Yüzey Sularında Arsenik Kirliliği	8
2.2. Türkiye'de Yeraltı ve Yüzey Sularında Arsenik Kirliliği	14
2.3. Arsenik Kirliliğinin Oluşum Mekanizmaları	18
2.4. Sulardaki İnorganik Arsenik Türleri	21
2.5. Sulardan Arsenik Giderim Yöntemleri	25
2.5.1. Koagülasyon-Filtrasyon Prosesi ile As Giderimi	25
2.5.2. Kireçle Yumuşatma Prosesi ile As Giderimi	27
2.5.3. Oksidasyon-Filtrasyon Prosesi ile As Giderimi	28
2.5.4. İyon Değiştirme ve Adsorpsiyon ile As Giderimi	31
2.5.5. Membran Prosesi ile As Giderimi	33
3. ELEKTROKOAGÜLASYON PROSESİ İLE ARSENİK GİDERİMİ	37
3.1. Kolloidal Sistemler ve Zeta Potansiyeli	37
3.2. Elektrokoagülasyon Prosesi	41
3.2.1. Demir Anotlar ile EC	43
3.3. Literatürde EC ile Arsenik Giderim Çalışmaları	48
4. MATERYAL ve METOT	56
4.1. Kullanılan İçme Suyu ve Özellikleri	56
4.2. Kullanılan Kimyasallar	57

4.3. Reaktör Tasarımı 58
4.3.1. Reaktörlerin Sınıflandırılması 58
4.3.2. Elektrokimyasal Hücrelerde Matematiksel Modelleme 61
4.3.3. EC Hücre Tasarımına Etki Eden Faktörler 62
4.3.4. EC Reaktörün Yapımı ve Deney Sisteminin Kurulumu 66
4.4. Deneysel Tasarımı ve Optimizasyon 70
4.4.1. Deneysel Tasarım 70
4.5. Deneysel İşlem 72
4.5.1. Kullanılan Deneysel Malzemeler 72
4.6. Deneysel Metot 74
4.6.1. Kullanılan Cihazlar ve Ölçümler 75
4.6.2. Analiz Yöntemleri 77
4.6.3. Sonuçların Hesaplamasında Kullanılan Eşitlikler 85
5. BULGULAR ve TARTIŞMA 89
5.1. Fe Anotlar ile As(V) Giderim Çalışmaları 89
5.1.1. Fe Anotlar ile As(V) Giderimi İçin Modelleme Sonuçları 89
5.1.2. Fe Anotlar ile As(V) Giderimi Üzerine Değişken Etkileri 122
5.1.3. Fe Anotlar ile As(V) Giderimi İçin Model Doğrulama Sonuçları 132
5.1.4. Fe Anotlar ile As(V) Giderimi İçin Optimizasyon Sonuçları 137
5.2. Fe Anotlar ile As(III) Giderim Çalışmaları 140
5.2.1. Fe Anotlar ile As(III) Giderimi İçin Modelleme Sonuçları 140
5.2.2. Fe Anotlar ile As(III) Giderimi Üzerine Değişken Etkileri 170
5.2.3. Fe Anotlar ile As(III) Giderimi İçin Model Doğrulama Sonuçları 183
5.2.4. Fe Anotlar ile As(III) Giderimi İçin Optimizasyon Sonuçları 190
5.3. Fe Anotlar ile Arsenik Giderimi Üzerine As Türünün Etkileri 193
5.3.1. Değişken Parametre (pH_i, i, Q_{hava}, h, d_p) Etkilerinin İncelenmesi 193
5.3.2. Fe Bilya Anotlar ile EC Süresince Oluşan Fe^{2+} ve Fe^{3+} Türleri ve Bu Türlerin Arsenik Giderimi Üzerine Etkileri 216
5.4. Fe Anotlar ile Arsenik Giderimi Üzerine Katyonların Etkisi 230
5.4.1. Fe Anotlar ile Arsenik Giderimi Üzerine Katyonların Etkisi İçin Modelleme Sonuçları 232
5.4.2. Katyonların Arsenik Giderimi Üzerine Etkilerinde Yanıtların Durmu 246

5.4.3. Fe Anotlar ile Arsenik Giderimi Üzerine Katyonların Etkisi İçin Model Doğrulama Sonuçları 249
5.4.4. Fe Anotlar ile Arsenik Giderimi Üzerine Katyonların Etkisi İçin Optimizasyon Sonuçları 251
5.5. Fe Anotlar ile Arsenik Giderimi Üzerine Anyonların Etkisi 252
5.5.1. Arsenik Giderimi Üzerine Fosfat İyonunun Etkisi 253
5.5.2. Arsenik Giderimi Üzerine Silikat İyonunun Etkisi 257
5.5.3. Arsenik Giderimi Üzerine Bikarbonat İyonunun Etkisi 262
5.5.4. Arsenik Giderimi Üzerine Sülfat İyonunun Etkisi 263
5.5.5. Arsenik Giderimi Üzerine Nitrat İyonunun Etkisi 265
5.5.6. Arsenik Giderimi Üzerine Flor İyonunun Etkisi 266
5.5.7. Arsenik Giderimi Üzerine Bor İyonunun Etkisi 267
5.5.8. Fe Anotlar ile Arsenik Giderimi Üzerine Anyonların Etkisi İçin Modelleme Sonuçları 268
5.5.9. Fe Anotlar ile Arsenik Giderimi Üzerine Anyonların Etkilerinde Yanıtların Durumu 291
5.5.10. Fe Anotlar ile Arsenik Giderimi Üzerine Anyonların Etkisi İçin Optimizasyon Sonuçları 295
5.6. Çamur Karakterizasyonu 297
5.6.1. Infrared Spektroskopisi Analizleri 297
5.6.2. X Işınları Kırınımı Spektroskopisi Karakterizasyonu 301
5.6.1. Taramalı Elektron Mikroskopisi Analizi 302
6. SONUÇLAR 308
6.1. İleride Yapılması Planlanan Çalışmalar 310

KAYNAKLAR 312
ÖZGEÇMİŞ 331
EKLER 332

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Kısaltmalar		**Açıklamalar**
C_f	:	Arsenik proses çıkış konsantrasyonu
E_h	:	Redoks potansiyeli
F	:	Faraday sabiti
İ	:	Uygulanan akım şiddeti
J	:	Akım yoğunluğu
M_w	:	Kullanılan anotun kütlesel ağırlığı
q_e	:	As adsorpsiyon kapasitesi
pH_f	:	Çıkış pH değeri
R_e	:	Yüzde arsenik giderim verimi
R^2	:	Korelasyon katsayısı
$S_{elektrot}$	:	Aktif anot yüzey alanı
t_{EC}	:	İşletme süresi
Q	:	Elektrik yük birimi
x_1	:	Başlangıç pH değeri (pH_i)
x_2	:	Uygulanan akım (i)
x_3	:	İşletme veya EC süresi (t_{EC})
x_4	:	Fe anot çapı (d_p)
x_5	:	Başlangıç arsenik konsantrasyonu (C_o)
x_6	:	EC reaktöründeki anot yüksekliği (h)
x_7	:	Reaktöre beslenen hava debisi (Q_{hava})
V	:	EC reaktöründeki su hacmi
$W_{çamur}$	:	Çamur ağırlığı
Z	:	Anotun kimyasal ekivalent değeri
As(V)	:	Arsenat
As(III)	:	Arsenit
CC	:	Kimyasal koagülasyon
CV	:	Varyans katsayısı
DC	:	Doğru akım

EC	:	Elektrokoagülasyon
EDX	:	Enerji dağılım spektroskopisi
ELC	:	Elektrot tüketimi
ENC	:	Enerji tüketimi
EUC	:	Avrupa Topluluğu
FT-IR	:	Fourier Dönüşümlü Kızıötesi spektroskopisi
GF-AAS	:	Grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometrisi
HG-AAS	:	Hidrürlü atomik absorpsiyon spektrometrisi
ICP-AES	:	İndüklenmiş eşleşmiş plazma-atomik emisyon spektrometrisi
ICP-MS	:	İndüklenmiş eşleşmiş plazma-kütle spektrometrisi
ICP-OES	:	İndüklenmiş eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi
MCL	:	İzin verilen maksimum As konsantrasyonu
OC	:	İşletme maliyeti
PRESS	:	Tahminlenmiş kalıntı hata kareler toplamı
RC	:	Yük yoğunluğu
RSM	:	Yanıt yüzey yöntemi
SD	:	Standart sapma
SEM	:	Taramalı elektron mikroskobu
S/V	:	Elektrot yüzey alanı/hacmi oranı
TDS	:	Toplam çözünmüş katı miktarı
TSE	:	Türk Standartları Enstitüsü
U	:	EC prosesinde elektrotlar arası gerilim
US-EPA	:	Amerika Birleşik Devletler-Çevre Koruma Ajansı
XRD	:	X Işınları kırınımı spektroskopisi
XAS	:	X-ray absorpsiyon spektrometresi
WHO	:	Dünya Sağlık Örgütü

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No:		Sayfa
2.1:	Dünyada arsenik kirliliği görülen ülkeler.	10
2.2.	Arsenik türlerinin su ortamında E_h-pH arasındaki ilişkisi.	21
2.3:	Sulu ortamda pH değerine bağlı olarak a) As(III) b) As(V) türleri.	22
3.1:	Zeta Potansiyelin şematik gösterimi.	38
3.2:	EC proses süresince kolloidal sistemdeki değişiklikler.	40
3.3:	Hava enjeksiyonlu, bilya anot elektrot EC hücresi ve hücre içi değişimler.	42
3.4:	Sulu ortamda pH değerine bağlı olarak Fe türlerinin değişimi.	45
4.1:	Reaktör tasarım aşamaları	59
4.2:	EC reaktör sistemlerinin sınıflandırılması.	60
4.3:	Elektrokimyasal reaktörlerin sınıflandırılması.	61
4.4:	Örnek EC reaktörleri.	65
4.5:	Elektrik bağlantı noktasına göre EC hücreleri.	65
4.6:	Reaktör taban çizimi.	68
4.7:	Reaktör boy çizimi.	68
4.8:	EC reaktörün görünüşü.	69
4.9:	Anot bilyaların delikli pleksiglass boru içerisine yerleştirilmiş hali.	69
4.10:	Hava beslemeli EC reaktörününü şematik gösterimi ve hava difüzör ünitesinin alttan görünümü.	69
4.11:	As gideriminde kullanılan EC deney düzeneği.	70
4.12:	EC reaktöründe kullanılan diğer kısımlar	72
4.13:	ICP-OES ölçüm prensibi.	78
4.14:	ICP-OES cihazı ve kısımları	78
4.15:	Analizlerde kullanılan As(III) kalibrasyon grafiği.	82
4.16:	Analizlerde kullanılan As(V) kalibrasyon grafiği.	83
4.17:	Suda nitrat ve fosfat analizinde kullanılan kalibrasyon grafikleri.	83
4.18:	Na, K, Ca, Mg, Fe ve Al analizleri için kalibrasyon grafikleri.	84
5.1:	Farklı konsantrasyonlarda As(V) için (C_f ve R_e) deney-model ilişkisi.	115
5.2:	Düşük konsantrasyonda As(V) için (15-45 µg/L) bağımsız değişken etkileri.	118
5.3:	Düşük konsantrasyonda As(V) için (50-150 µg/L) bağımsız değişken etkileri.	119
5.4:	Yüksek konsantrasyonda As(V) için (200-1000 µg/L) bağımsız değişken	120

etkileri.
5.5: As(V) giderimi üzerine başlangıç pH_i etkisi. 123
5.6: As(V) giderimi üzerine akım ve t_{EC}'nin etkisi. 126
5.7: As(V) giderimi üzerine bilya çapının etkisi. 127
5.8: As(V) giderimi üzerine bilya anot yüksekliğinin etkisi. 128
5.9: As(V) giderimi üzerine başlangıç As konsantrasyonunun etkisi. 129
5.10: As(V) giderimi üzerine hava debisinin etkisi. 130
5.11: Farklı hava enjeksiyon koşullarında EC çıkış suları. 131
5.12: Düşük kosantrasyonda As(V) (15-45 μg/L) için model doğrulama grafikleri. 133
5.13: Düşük kosantrasyonda As(V) (50-150 μg/L) için model doğrulama grafikleri. 134
5.14: Yüksek kosantrasyonda As(V) (200-1000 μg/L) için model doğrulama grafikleri. 135
5.15: Farklı konsantrasyonda As(III) için (C_f ve R_e) deney-model ilişkisi. 164
5.16: Düşük konsantrasyonda As(III) için (20-50 μg/L) bağımsız değişkenlerin etkileri. 167
5.17: Düşük konsantrasyonda As(III) için (50-200 μg/L) bağımsız değişkenlerin etkileri. 168
5.18: Yüksek konsantrasyonda As(III) için (200-100 μg/L) bağımsız değişkenlerin etkileri. 169
5.19: Fe elektrotlar ile As(III) giderimi üzerine pH_i' nin etkisi. 170
5.20: Fe elektrotlar ile As(III) giderimi üzerine i ve t_{EC}'nin etkisi. 176
5.21: Fe elektrotlar ile As(III) giderimi üzerine bilya çapının etkisi. 177
5.22: Fe elektrotlar ile As(III) giderimi üzerine bilya anot yüksekliğin etkisi. 178
5.23: Fe elektrotlar ile As(III) giderimi üzerine hava debisinin etkisi. 183
5.24: Düşük konsantrasyonlarda As(III) (20-50 μg/L) için model doğrulama grafikleri. 184
5.25: Düşük konsantrasyonlarda As(III) (50-200 μg/L) için model doğrulama grafikleri. 185
5.26: Yüksek konsantrasyonlarda As(III) (200-1000 μg/L) için model doğrulama grafikleri. 186
5.27: Fe anotlar ile farklı arsenik türlerinin giderimi üzerine pH_i'nın etkisi (200 μg/L As(III) ve 200 μg/L As(V)). 198
5.28: Fe anotlar ile farklı arsenik türlerinde As giderimi üzerine pH_i'nın etkisi (150 μg/L As(III) + 50 μg/L As(V)). 199

5.29: Fe anotlar ile farklı arsenik türlerinde As giderimi üzerine pH_i'nın etkisi (100 µg/L As(III) + 100 µg/L As(V)). 200
5.30: Fe anotlar ile farklı arsenik türlerinde As giderimi üzerine pH_i'nın etkisi (C_o = 50 µg/L As(III) + 150 µg/L As(V)). 201
5.31: Fe anotlar ile farklı arsenik türlerinde As giderimi üzerine uygulanan akımın etkisi (200 µg/L As(III) ve 200 µg/L As(V)). 204
5.32: Fe anotlar ile farklı arsenik türlerinde As giderimi üzerine uygulanan akımın etkisi (150 µg/L As(III) + 50 µg/L As(V)). 205
5.33: Fe anotlar ile farklı arsenik türlerinde As giderimi üzerine uygulanan akımın etkisi (100 µg/L As(III) + 100 µg/L As(V)). 206
5.34: Fe anotlar ile farklı arsenik türlerinde As giderimi üzerine uygulanan akımın etkisi (50 µg/L As(III) + 150 µg/L As(V)). 207
5.35: Fe anotlar ile farklı arsenik türlerinde As giderimi üzerine Q_{hava}'nın etkisi (200 µg/L As(III) ve 200 µg/L As(V)). 210
5.36: Fe anotlar ile farklı arsenik türlerinde As giderimi üzerine Q_{hava}'nın etkisi (100 µg/L As(III) + 100 µg/L As(V)). 211
5.37: Fe anotlar ile farklı arsenik türlerinde As giderimi üzerine Q_{hava}'nın etkisi (150 µg/L As(III) + 50 µg/L As(V)). 212
5.38: Fe anotlar ile farklı arsenik türlerinde As giderimi üzerine Q_{hava}'nın etkisi (50 µg/L As(III) + 150 µg/L As(V)). 213
5.39: Fe anotlar ile farklı arsenik türlerinde As giderimi üzerine d_p'nın etkisi (100 µg/L As(III) + 100 µg/L As(V)). 214
5.40: Fe anotlar ile farklı arsenik türlerinde As giderimi üzerine h'nın etkisi (100 µg/L As(III) + 100 µg/L As(V)). 215
5.41: Zeta potansiyel ölçümlerinde a) pH etkisi, b) Akım etkisi, c) As türü etkisi 218
5.42: Farklı hava enjeksiyon koşullarında EC proses çıkış suları. 219
5.43: Farklı pH ve hava enjeksiyon koşullarında oluşan Fe^{+2} türleri. 220
5.44: Farklı pH ve hava enjeksiyon koşullarındaki Fe türleri (0 L/dak.). 223
5.45: Farklı pH ve hava enjeksiyon koşullarındaki Fe türleri (6 L/dak.). 224
5.46: Farklı pH ve hava enjeksiyon koşullarındaki Fe türleri (0 L/dak., O_2 < 2 mg/L.). 225
5.47: Farklı pH değerlerinde Fe türlerinin çözünmüş O_2 ile değişimleri. 226
5.48: Farklı hava enjeksiyon ve DO şartlarında kulon başına giderilen arsenik 227

miktarları.
5.49: Farklı hava enjeksiyon ve DO şartlarında mol Fe başına giderilen mol arsenik. 228
5.50: Parametre etkileşimlerinin As gideriminde çıkış konsantrasyonu üzerine etkileri (Yanıt-1: C_f) 241
5.51: Parametre etkileşimlerinin As gideriminde işletim maliyeti üzerine etkileri (Yanıt-2: OC). 242
5.52: Arsenik giderimine katyonların etkisi için (C_f ve R_e) deney-model ilişkisi. 244
5.53: Arsenik giderimine katyonların etkisi için bağımsız değişkenlerin etkileri. 245
5.54: Farklı Ca, Mg, Fe ve Mn konsantrasyonlarda As giderimi. 247
5.55: Arsenik giderimine katyonların etkisi için model doğrulama grafikleri. 250
5.56: Sulu çözeltide pH değerlerine göre fosfat türlerinin yüzde dağılımı. 253
5.57: Silisilik asitin farklı pH'larda çözünürlüğü veya iyonlaşma grafiği. 257
5.58: Fe(III) klorür ile As giderimi üzerine silikat konsantrasyonunun etkisi. 259
5.59: Suyun pH değerine bağlı olarak karbonat türleri. 262
5.60: Fe(III) klorür ile As giderimi üzerine sülfat konsantrasyonunun etkisi. 263
5.61: $KMnO_4$-Fe(II) ile As(III) giderimi üzerine pH'nın etkisi. 264
5.62: As giderimi üzerine bazı anyonların etkileri. 265
5.63: As(III) ve As(V) giderimi üzerine bazı anyonların etkisi. 266
5.64: Sulu ortamda pH'ya bağlı olarak poliborat iyonlarının bulunma kesirleri. 268
5.65: Fe elektrotların kullanıldığı EC prosesinde R_e (%) için PO_4-P konsantrasyonuna göre değişken etkileri. 281
5.66: Fe elektrotların kullanıldığı EC prosesinde R_e (%) için SiO_3-Si konsantrasyonuna göre değişken etkileri. 282
5.67: Fe elektrotların kullanıldığı EC prosesinde R_e (%) için bikarbonat (HCO_3^-) konsantrasyonuna göre değişken etkileri. 283
5.68: Fe elektrotların kullanıldığı EC prosesinde R_e (%) için flor, bor, nitrat ve t_{EC} süresine göre değişken etkileri. 284
5.69: Fe elektrotların kullanıldığı EC prosesinde *OC* için PO_4-P göre değişken etkileri. 285
5.70: Fe elektrotların kullanıldığı EC prosesinde *OC* için SiO_3-Si konsantrasyonuna göre değişken etkileri. 286
5.71: Fe elektrotların kullanıldığı EC prosesinde *OC* için HCO_3^- göre değişken etkileri. 287

5.72: Fe elektrotların kullanıldığı EC prosesinde *OC* \$/m^3 için flor, nitrat, bor ve t_{EC} süresine göre değişken etkileri. 288
5.73: Anyonların As giderimi üzerine etkisi için deney-model ilişkisi. 289
5.74: Anyonların etkisi çalışmalarında bağımsız değişkenlerin etkileri. 290
5.75: Anyonların As giderimine etkileri. 291
5.76: Yeraltı sularından As türlerinin giderimi üzerine bazı iyonların etkileri. 293
5.77: Yeraltı sularından As türlerinin giderimi üzerine bazı iyonların etkilerinde program sonuçları. 294
5.78: Demir hidrosit yüzeylerine As adsorpsiyonunun şematik gösterimi. 298
5.79: Hava desteksiz As(III) için elde edilen çamurların FTIR sonuçları. 298
5.80: Hava desteksiz As(III) deneyi için farklı dakikalarda elde edilen çamurların FTIR sonuçları. 299
5.81: As(III) içeren sularda EC prosesi sonucunda oluşan anot çamurunda XRD analizi. 301
5.82: As(III)+(V) içeren sularda EC prosesi sonucunda oluşan anot çamurunda XRD analizi. 302
5.83: EC prosesi sonucunda oluşan çamurun SEM/EDAX sonuçları 304
5.84: SEM Görüntüleri 306

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo No:		Sayfa
2.1:	Dünyadaki yeraltı ve yüzey sularındaki arsenik kirliliği.	10
2.2:	Türkiye'de bazı su kaynaklarında ölçülen arsenik konsantrasyonları.	15
2.3:	Arsenik giderim teknolojilerinin karşılaştırması.	35
3.1:	Zeta potansiyeli ve kolloidal sistem davranışı arasındaki ilişki.	38
3.2:	EC prosesi ile As giderim çalışmalarının karşılaştırılması.	52
4.1:	Kullanılan içme suyunun özellikleri.	56
4.2:	Deneylerde kullanılan kimyasallar ve özellikleri.	57
4.3:	Ortalama bilya deformasyonu.	73
4.4:	Bilya anot yüksek - bilya alan ilişkisi.	73
4.5:	Akım yoğunluğu – bilya yüksekliği ilişkisi.	74
4.6:	ICP-OES ile As analizi için enstrümantal ve kimyasal parametreler.	80
5.1:	As(V) gideriminde kullanılan bağımsız değişken seviyeleri ve aralıkları.	90
5.2:	Düşük As(V) konsantrasyonu (15-45 μg/L) içeren sularda giderime ait model deney planı.	92
5.3:	Düşük As(V) konsantrasyonu (15-45 μg/L) içeren sularda giderime ait sonuçlar I.	93
5.4:	Düşük As(V) konsantrasyonu (15-45 μg/L) içeren sularda giderime ait sonuçlar II.	94
5.5:	Düşük As(V) konsantrasyonu (50-150 μg/L) içeren sularda giderime ait model deney planı.	96
5.6:	Düşük As(V) konsantrasyonu (50-150 μg/L) içeren sularda giderime ait sonuçlar I.	97
5.7:	Düşük As(V) konsantrasyonu (50-150 μg/L) içeren sularda giderime ait sonuçlar II.	98
5.8:	Yüksek As(V) konsantrasyonu (200-1000 μg/L) içeren sularda giderime ait model deney planı.	100
5.9:	Yüksek As(V) konsantrasyonu (200-1000 μg/L) içeren sularda giderime ait sonuçlar I.	101
5.10:	Yüksek As(V) konsantrasyonu (200-1000 μg/L) içeren sularda giderime ait sonuçlar II.	102

5.11: Düşük konsantrasyonlarda (15-45 μg/L) As(V) için hesaplanan ANOVA sonuçları. 104
5.12: Düşük konsantrasyonlarda (50-150 μg/L) As(V) için hesaplanan ANOVA sonuçları. 104
5.13: Yüksek konsantrasyonlarda (200-1000 μg/L) As(V) için hesaplanan ANOVA sonuçları. 104
5.14: Model doğrulama deneyleri için elde edilen istatistikler veriler. 136
5.15: As(III) gideriminde kullanılan bağımsız değişken seviyeleri ve aralıkları. 141
5.16: Düşük As(III) konsantrasyonu (20-50 μg/L) içeren sularda giderime ait model deney planı. 142
5.17: Düşük As(III) konsantrasyonu (20-50 μg/L) içeren sularda giderime ait sonuçlar I. 143
5.18: Düşük As(III) konsantrasyonu (20-50 μg/L) içeren sularda giderime ait sonuçlar II. 144
5.19: Düşük As(III) konsantrasyonu (50-200 μg/L) içeren sularda giderime ait model deney planı. 146
5.20: Düşük As(III) konsantrasyonu (50-200 μg/L) içeren sularda giderime ait sonuçlar I. 147
5.21: Düşük As(III) konsantrasyonu (50-200 μg/L) içeren sularda giderime ait sonuçlar II. 148
5.22: Yüksek As(III) konsantrasyonu (200-1000 μg/L) içeren sularda giderime ait model deney planı. 150
5.23: Yüksek As(III) konsantrasyonu (200-1000 μg/L) içeren sularda giderime ait sonuçlar I. 151
5.24: Yüksek As(III) konsantrasyonu (200-1000 μg/L) içeren sularda giderime ait sonuçlar II. 152
5.25: Düşük konsantrasyonlarda As(III) (20-50 μg/L) için hesaplanan ANOVA sonuçları. 156
5.26: Düşük konsantrasyonlarda As(III) (50-200 μg/L) için hesaplanan ANOVA sonuçları. 156
5.27: Yüksek konsantrasyonlarda As(III) (200-1000 μg/L) için hesaplanan ANOVA sonuçları. 156
5.28: Farklı yöntemlerle As giderim çalışmaları. 188

5.29: As(III) model doğrulama deneylerinden elde edilen istatistikler veriler. 190
5.30: As(III) ve As(V) giderimi üzerine arsenik türünün etkisi. 194
5.31: Fe anotlar ile As(V) ve As(III) giderimi üzerine başlangıç pH_i'nın etkisi. 196
5.32: Fe anotlar ile As(V) ve As(III) giderimi üzerine uygulanan akımın etkisi. 203
5.33: Fe anotlar ile As(V) ve As(III) giderimi üzerine hava debisinin etkisi. 209
5.34: Zeta potansiyeli ve kolloidal sistem davranışı arasındaki ilişki. 217
5.35: 10 dakikalık EC süresi ve 3 farklı hava debisi altında pH-As giderim verimi ilişkisi. 221
5.36: As giderimi üzerine bazı katyonların etkisi için EC deneylerde dikkate alınacak bağımsız değişken seviye ve aralıkları. 233
5.37: Fe anotlar ile As giderimi üzerine katyonların etkisine ait model deney planı. 234
5.38: Fe anotlar ile As giderimi üzerine katyonların etkisine ait sonuçlar I. 236
5.39: Fe anotlar ile As giderimi üzerine katyonların etkisine ait sonuçlar II. 237
5.40: As giderimi üzerine katyonların etkisi için hesaplanan ANOVA sonuçları. 239
5.41: Arsenik gideriminde katyonların etkisi deneylerinde model doğrulama için hesaplanan istatistikler veriler. 249
5.42: Dünyanın farklı bölgelerinde bulunan yeraltı sularındaki anyon konsantrasyonları. 253
5.43: As giderimi üzerine anyonların etkileri konusunda yapılan çalışmalar. 256
5.44: As giderimi üzerine anyonların etkisinde için bağımsız değişken seviyeleri ve aralıkları. 269
5.45: As giderimi üzerine bazı anyonların etkisine ait deney model planı. 271
5.46: As giderimi üzerine bazı anyonların etkisine ait sonuçlar I. 273
5.47: As giderimi üzerine bazı anyonların etkisine ait sonuçlar II. 275
5.48: As giderimi üzerine bazı anyonların etkisi için hesaplanan ANOVA sonuçları. 277
5.49: Arsenik gideriminde anyonların etkisi deneylerinde model doğrulama için hesaplanan istatistikler veriler. 294
5.50: SEM-EDAX sonuçlarına göre çamurdaki Fe ve As oranları. 305

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Önemi

Hızlı nüfus artışı, sanayileşme ve ekonomik gelişmelerden dolayı gün geçtikçe temiz su ihtiyacımız artmaktadır. Özellikle günümüzde içme suyu olarak kullanılan yüzeysel ve yeraltı su kaynakları üzerine çevre kirliliği ve bu kirliliğin sonucu olarak ortaya çıkan küresel iklim değişikliği etkilerinin yoğun bir şekilde hissedildiği görülmektedir. Bu tür etkiler kuraklık, sel şeklinde dünyanın birçok bölgesinde uzun yıllar görülen yıllık yağış oranlarındaki düzensizliklere neden olmaktadır. Su kaynaklarının etkileşimde bulunduğu doğal toprak minerallerinin çözünerek suya geçmesi küresel iklim değişikliğinin bir diğer etkisi olarak görülmektedir. Hem insan faaliyetleri ve hem de iklim değişikliği etkileri nedeniyle kirlenen doğal su kaynaklarının kullanımının kısıtlanması sonucu dünyanın birçok bölgesinde su sıkıntısına yol açmaktadır. Sonuç olarak, içme suyu kaynaklarının azalması ile birlikte su kalitesinin doğal ve çevresel koşullardan olumsuz etkilenmesi günümüzde en önemli problemlerden biri olarak görülmektedir. Bu problemlerden biri de son yıllarda tüm dünya genelinde doğal su kaynaklarında görülen arsenik kirliliğidir [Mandal and Suzuki, 2002], [Ng et al., 2003], [Smedley and Kinniburgh, 2002]. Arsenik, metal ile ametal arasında bir özelliğe sahip, yerkabuğunda en çok bulunan doğal elementlerden biridir. Genellikle doğal su kaynaklarında görülen arsenik kirliliğinin; toprak minerallerin oksidasyonu (piritin oksidasyonu gibi), indirgen ortamlardan desorpsiyon ve çözünme, oksitleyici çevrelerden desorpsiyon ve jeotermal bölgelerde mineral çözünmesi gibi dört ana etkenden kaynaklandığı görülmektedir [Smedley and Kinniburgh, 2002]. Özellikle indirgen ve havasız koşullar, jeotermal ve tektonik faaliyetler ile doğal yollarla arseniğin bağlı olduğu kayaçlardan, minerallerden ve maden filizlerinden çözünmesi gibi etkenler sonucu doğal su kaynaklarında arsenik kirliliği ortaya çıkmaktadır. Sülfürlü mineral (FeAsS, As_2S_3, As_4S_4, $PbCuAsS_3$, Cu_3As gibi) oksidasyonu görülen bölgelerde yeraltı ve yüzey sularında 1-5000 µg/L arasında arsenik konsantrasyonlarına rastlanabilmektedir [Ravenscroft et al., 2009], [Welch and Stollenwerk, 2003]. Bu yüzden, tüm dünyada arsenik kirliliğinin en önemli nedeninin büyük ölçüde bu doğal süreçler olduğu düşünülmektedir [Smedley and Kinniburgh, 2002]. Ayrıca, insan

kaynaklı faaliyetler ve endüstriyel üretim işlemleri de (metal sanayi, cam ve seramik endüstrisi, lastik üretimi, boya ve pestisit üretimi, petrol rafinerileri, arsenik bileşikleri üretimi gibi) arsenik kirliliğine katkıda bulunmaktadır [Benefield et al., 1982]. Dünyada yeraltı sularında arsenik kirliliği özellikle daha çok yeni çökelmiş geniş delta ve alüvyon ovalarında (Arjantin, Meksika, Şili, ABD, Bangladeş, Çin, Hindistan ve Vietnam) çok yoğun bir şekilde görülmektedir. Amerika Birleşik Devletleri, Arjantin, Bangladeş, Çin, Hindistan, Japonya, Kamboçya, Kanada, Meksika, Moğolistan, Nepal, Pakistan, Şili, Taylan, Tayvan, Türkiye, Vietnam ve Yeni Zelanda gibi pek çok ülkede yeraltı ve yüzeysel sularda yüksek seviyelerde arsenik kirlenmesi rapor edilmiştir [Bundschuh et al., 2012], [Chakraborti et al., 2009], [Mcclintock et al., 2012] [Welch et al., 2000]. Örneğin; Arjantin'in Chaco-Pampean ovası (<4-5300 µg/L), Meksika'nın Comarca Lagunera ovası (<8-624 µg/L), Çin'in Shanki eyaleti (<50-4400 µg/L) ve İç Mongolia-Huhhot havzası (<1-1480 µg/L), Bangladeş Bengal havzası (<1-4000 µg/L), Kamboçya (<1-1340 µg/L), Tayvan (<1-3590 µg/L), Türkiye-Kütahya İğdeköy (8900-10700 µg/L) ve Dulkadirköy (300-500 µg/L), Vietnam Kırmızı ve Mekong nehir deltaları (<1-3050 µg/L) yeraltı sularında yüksek arsenik konsantrasyonları tespit edilmiştir [Chiou et al., 2001], [Dogan and Dogan, 2007], [Henke, 2009], [Litter et al., 2010], [Ng et al., 2003], [Ravenscroft et al., 2009], [Smedley et al., 2007], [Smedley et al., 2003], [Sun et al., 2001], [Shinkai et al., 2007]. ABD'nin batı bölgelerinde yeraltı ve yüzey sularındaki arsenik kirliliği jeotermal aktiviteler nedeniyle 80-15000 µg/L düzeyindedir [Lopez et al., 2012]. Dünyada Türkiye'nin de aralarında bulunduğu yaklaşık 70 ülkede ve hemen hemen tüm kıtalarda yeraltı ve yüzeysel sularda arsenik kirliliği tespit edilmiştir. Dünyada doğal sularda arsenik kirliliğini konusunda yeteri derecede veri bulunmadığından dolayı (özellikle Afrika kıtası gibi) boyutunun daha geniş olduğu sanılmaktadır.

Arsenik kirliliği bulunan yeraltı ve yüzeysel suları arıtılmadan insanlar tarafından kullanılması durumunda deri, gırtlak, akciğer, karaciğer, mesane ve böbrek kanserleri, kalp-damar ile ilgili hastalıklar, deri renginin (pigmentasyon) değişimi ve kalınlaşma (hiperkeratosis) gibi ciddi sağlık sorunları ortaya çıkmaktadır [Mcclintock et al., 2012], [Sharma and Sohn, 2009], [Rahman et al., 2009]. Bangladeş'te toplam nüfusun %40'nın yani yaklaşık 57 milyon kişinin 50 µg/L ve 164 milyon kişinin ise 10 µg/L üzerinde arsenik içeren suyu yıllarca içtikleri tahmin edilmekte olup, bu durum dünya tarihindeki en büyük arsenik zehirlenmesine yol

açtığı ifade edilmektedir [Ng et al., 2003]. Hindistan'nın Batı Bengal eyaletinde yaklaşık 15 milyon insan <5-4730 µg/L arsenik içeren içme sularını kullandığından dolayı risk altındadır [Smith et al., 2000], [Ravenscroft et al., 2009]. Şili'nin Antofagasta şehrinde ise yaklaşık 1.3 miyon kişi 900-1040 µg/L As içeren yeraltı sularını kullanmış ve bundan dolayı birçok sağlık sorunları ortaya çıkmıştır [Ng et al., 2003]. Arjantin'de arsenik sorunu 100 yıldır bilinmekte olup, 2 milyon insan 100-1000 µg/L düzeyinde arsenikli su içmektedir [Ng et al., 2003]. Arseniğin insan sağlığı üzerine toksik etkilerinden dolayı; Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (US-EPA), Dünya Sağlık Örgütü (WHO), ve Avrupa Topluluğu (EU) içme ve kullanma sularındaki arseniğin izin verilen maksimum düzeyleri (MCL) 50 µg/L değerinden 10 µg/L değerine çekmiştir [US-EPA, 2001], [European Commission, 1998], [WHO, 1993]. Hatta US-EPA insan sağlığı açısından bu değerin 5 µg/L değerine çekilmesi gerektiğini belirtmiştir [Hering et al., 1997]. Önceden birçok ülke sularında arsenik için uygulanan MCL değerinin 50 µg/L'nin altında olması bir sorun teşkil etmez iken, yeni MCL değeri ise önemli bir sorundur. Çünkü mevcut arıtma sistemlerini yeni MCL $\leq$ 10 µg/L değerine göre revize etmeleri gerekmektedir.

Son günlerde sularda arsenik kirliliğinin yoğun görüldüğü bölgelerde insan sağlığı üzerine olumsuz etkileri ve yeni MCL değerine göre güvenli su tüketiminden dolayı, su arıtımı için uygun teknolojilerin geliştirilmesi üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Sulardan arsenik giderimi; koagülasyon/çökelme, iyon değiştirme, adsorpsiyon, kireçle yumuşatma, membran prosesler (mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve ters osmoz), filtrasyon, gibi çeşitli yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmektedir [Elcik et al., 2013], [Jain and Singh, 2012], [Baskan and Pala, 2010], [Mohan and Pittman, 2007], [Mondal et al., 2006], [Song et al., 2006], [An et al., 2005], [Jiang, 2001], [Hering et al, 1997], [Mcneill and Edwards, 1997a]. US-EPA tarafından 2001 yılında sulardan arsenik giderim için en uygun veya kullanılabilir arıtım teknolojiler ile ilgili bir doküman yayınlanmıştır [US-EPA, 2005], [US-EPA, 2001a, 2001b], [US-EPA, 1999]. US-EPA arıtım maliyetini dikkate alarak sulardan arsenik gideriminde küçük sistemler için teknolojiler (aktif alümina, aktif alümina/ters osmoz ve değiştirilmiş (modified) kireçle yumuşatma) ve diğer teknolojileri (iyon değiştirme, koagülasyon/destekli mikrofiltrasyon, değiştirilmiş koagülasyon/filtrasyon, yeşil kum içeren oksidasyon/filtrasyon ve ters osmoz) en uygun arıtım teknolojisi olarak tanımlamıştır. Ancak önerilen bu teknolojiler As(V) gideriminde etkilidir. Bu teknolojiler ve As giderim verimleri:

koagülasyon/filtrasyon (%95), iyon değiştirme (%95), aktif alümina ile adsorpsiyon (%95), kireçle yumuşatma (%90), ters osmoz (>%95), elektrodiyaliz (%85) ve oksidasyon/filtrasyon (%80) şeklindedir [Mondal et al., 2006], [US-EPA, 2002], [Johnston et al., 2001]. Bu yöntemlerden en çok kullanılanı, koagülasyon/çökelme ve filtrasyondur. Bu yöntemlerin As giderim etkinliği; arıtılacak suyun miktarına (debisine), sudaki arsenik konsantrasyonuna ve türüne (As(III) ve/veya As(V)), su içinde bulunan diğer kimyasal türlere (fosfat, silikat, vb.) bağlı olarak değişmektedir [Maiti et al, 2012], [Laky and Licsko, 2011], [Meng et al., 2002], [Meng et al, 2000]. Bu klasik As giderim proseslerinde kimyasalların kullanımı, su kalitesi üzerine etkisi ve kontrolünün zorluğu, bazı durumlarda ikincil bir arıtım gerekliliği, fazla miktarda arsenik içeren çamur oluşumu, As giderim verimi üzerine sülfat ve diğer iyonların olumsuz etki etmeleri ve yüksek proses kurulum ve işletme maliyeti gibi birçok olumsuz etkileri bulunmaktadır. Ayrıca mevcut klasik su arıtım proseslerinin; arsenik gideriminde istenen MCL değerinin her zaman sağlanmasının zorluğu, bir kısım proseslerde verimin düşük olması, sudaki As(III)'in bir ön oksidasyon işlemi ile As(V)'e oksidasyonunun gerekliliği, gibi birçok dezavantajları vardır. Arsenik giderimi ilgili proseslerin dezavantajları düşünüldüğünde; arsenik giderim verimi yüksek, her iki arsenik türünün gideriminde etkili ve ön oksidasyon işlemi gerektirmeyen, ilave kimyasal madde gereksinimi olmayan, arıtılan suda ikincil kirletici oluşturmayan, daha az arıtma çamuru ve atık oluşturan, işletimi ve bakım-onarım maliyetleri düşük olan alternatif arsenik arıtım prosesinin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu maksatla son yıllarla geliştirilen ve su arıtım prosesleri arasında yer alan teknolojilerden biri de elektrokoagülasyon (EC) prosestir. Arsenik içeren sentetik olarak hazırlanan su örneklerinden ve gerçek doğal sulardan EC prosesi ile arsenik giderimi üzerine birçok laboratuvar ve pilot tesis çalışmaları yapılmış olup, bu proses ile sulardan arseniğin etkili bir şekilde giderilebildiği görülmüştür [Kobya et al., 2015], [Sık et al., 2014], [Majumder and Gupta, 2011a], [Kobya et al., 2011a], [Wan et al., 2011], [Lakshmanan et al.,2010], [Villafane and Ocampo, 2010], [Kumar and Goel, 2010], [Lara and Ocampo, 2010], [Garcia-Lara et al., 2009], [Thella et al., 2008], [Gomes et al., 2007], [Hansen et al., 2007], [Hansen et al., 2006], [Parga et al., 2005a], [Kumar et al., 2004], [Balasubramanian and Madhavan, 2001]. Arsenik kirliliği görülen bazı doğal su kaynaklarında arsenik giderimi için EC prosesi uygulamaya girmiştir [Parga et al., 2005a]. EC prosesinin mevcut arıtım proseslerinden daha etkili olduğu görülmüştür. Prosesin en önemli avantajı ise diğer

proseslerdeki gibi bir ön oksidasyon işlemi gerektirmemesi ve proses işletme kolaylığıdır. Ayrıca EC teknolojisinin bir diğer avantajı ise; giriş suyunun koagülasyon, aktif alümina ve iyon değiştirme ve kireçle yumuşatma proseslerinde önemli olan arıtım öncesi ve sonrası bir pH ayarlanma işlemine ihtiyaç duyulmamasıdır.

EC prosesinde reaktör tasarımı giderme verimini ve prosesin işletilmesini etkilemektedir. Literatüre bakıldığında arsenik gibi kirleticilerin sudan gideriminde kullanılan reaktörlerin tasarımı ve modellenmesi ile ilgili çalışmaların yetersiz olduğu görülmektedir. EC reaktörlerinin tasarımında; genellikle reaktörün kesikli veya sürekli işletilmesi, reaktör geometrisi, uygulanacak akım yoğunluğu, ölçek büyütme (scale-up) gibi fiziksel faktörler dikkate alınarak yapılmaktadır. EC reaktörünün geometrisi; proses esnasında Fe hidroksil floklarının oluşumu ve flotasyonu, karışım ve çökelme özellikleri, su akış rejimi gibi işletme parametrelerini etkilemektedir [El-Ashtoukhy et al., 2013], [Holt et al., 1999]. Literatürdeki EC prosesi ile arsenik giderim çalışmalarında genellikle kesikli ve sürekli modda işletilen reaktörlerde Fe plaka elektrotlar kullanılmıştır. Ayrıca kullanılan reaktör geometrisi ise; silindir, kare ve diktörtgen şeklindedir. EC proseslerde elektrotların reaktör içindeki yüzey alanları sınırlı olup, reaktör tasarımında ve kullanımında bir kısım sorunlar yaratmaktadır. Bu sorunları ortadan kaldırmak için bu proje çalışmasında anot elektrot olarak Fe bilyalar kullanılmıştır. Sulardan arsenik gideriminde kullanılan bu yeni tür reaktör ‘’hava enjeksiyonlu sabit yatak EC reaktörü‘’ olarak da adlandırılabilir. Reaktörün geometrik şekli silindirik olup; reaktör içinde su ve hava giriş çıkışını sağlamak amacıyla üzerinde delikler olan bir silindir şeklinde titanyum katot, katotun içinde ise plexiglassdan yapılmış ve katottaki gibi üzerinde delikler olan bir sabit yatak içerisinde Fe bilya anotlar bulunmaktadır. Anotlar ile elektriksel güç kaynağı arasında elektriksel iletkenliği sağlamak amacıyla bir çelik çubuk yer almaktadır. Aynı şekilde katotta elektriksel güç kaynağına bağlanarak reaktöre istenen akım ve voltaj verilebilmektedir. Ayrıca reaktör içinde karışım ve anotta çözünen metalin oksidasyonunu sağlamak için reaktörün tabanında özel olarak tasarlanmış bir sistem ile reaktörün içine hava enjeksiyonu yapılmaktadır. Literatürde yer alan EC reaktörleri arasında bu çalışmadaki gibi bir reaktör daha önce kullanılmadığı görülmektedir. Kullanılan hava enjeksiyonlu sabit yatak EC reaktörün avantajları ise; sabit yatak içinde daha fazla anot yer alacağı için anot yüzey alanı yüksek olacak, bu şekilde polarizasyon ve

pasivizasyon sonucu işletme akım yoğunluğu azalacaktır, sabit yatak içine yerleştirilecek anotların tamamen kullanımı mümkün olacak ve reaktöre yeni anot ilavesini kolaylaştıracak, anotta konsantrasyon polarizasyonu azalacak ve yatak içindeki anot bilyaların temasını artıracaktır.

1.2. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

Bu çalışmada, EC prosesi ile içme suyu örneklerinden yukarıda kısaca ifade edilen hava enjeksiyonlu sabit yatak EC reaktörü ile arsenik giderimi için proses geliştirme ve prosesinin optimizasyonu incelenmiştir. Literatür çalışmaları ve EC prosesi üzerindeki deneyimlerimize göre, sulardan arsenik giderimi üzerinde etkili olduğu düşünülen yedi adet proses değişkeninin (başlangıç pH değeri (x_1: pH_i), uygulanan akım (x_2: i) işletme süresi (x_3:t_{EC}), anot çapı (x_4:d_p), arsenik konsantrasyonu (x_5: C_o) , reaktörde anot yüksekliği (x_6:h) ve reaktöre beslenen hava debisi (x_7:Q_{hava})) etkileri araştırılmıştır. Ayrıca sularda bulunan ve arsenik giderimi üzerine etki eden bazı anyon ve katyon etkileri de belirlenmiştir. Yukarıda ifade edilen bağımsız proses değişken etkileri ve optimizasyonu; Yanıt Yüzey Yöntemi (RSM) altında yer alan Box-Behnken deneysel tasarım programı ile üç seviyeli olarak yapılmıştır. EC prosesi ile arsenik giderimi için; yüzde arsenik giderim verimi (R_e, %), arsenik proses çıkış konsantrasyonu (C_f, µg/L), enerji tüketimi (*ENC*, kWh/m^3), elektrot tüketimi (*ELC*, kg/m^3), işletme maliyeti (*OC*, \$/m^3) ve arsenik giderim veya adsorpsiyon kapasitesi (q_e, µg As/mg Fe) yanıtlar (responses) olarak belirlenmiştir. Varyans analizi ile yanıtlar üzerine değişken etkileri ve elde edilen model ve model eşitlikleri değerlendirilmiştir. Daha sonra model doğrulama deneyleri ile modelin doğruluğu istatistiksel olarak analiz edilmiştir. Son olarak ise değişkenler ve yanıtlar ile ilgi hedefler dikkate alınarak optimizasyon sonuçları belirlenmiştir. Çalışmada Fe bilya anotlar kullanılarak arsenik giderim çalışmaları yapılmıştır. İçme suyu örneğinden arsenik giderimi ile ilgili çalışmalar aşağıdaki başlıklar şekilde incelenmiştir:

Fe bilya anotlar ile arsenik giderim üzerine yapılan çalışmalar:

i) Düşük (>50 µg/L), orta (50-200 µg/L) ve yüksek (200-1000 µg/L) As(V) içeren suların giderimi,

ii) Düşük (>50 µg/L), orta (50-200 µg/L) ve yüksek (200-1000 µg/L) As(III) içeren suların giderimi,

iii) Sulardan As(III) ve As(V) birlikte giderimi,

iv) Sulardan arsenik giderimi üzerine katyonların etkisi,

v) Sulardan arsenik giderimi üzerine anyonların etkisidir.

2. GENEL BİLGİLER

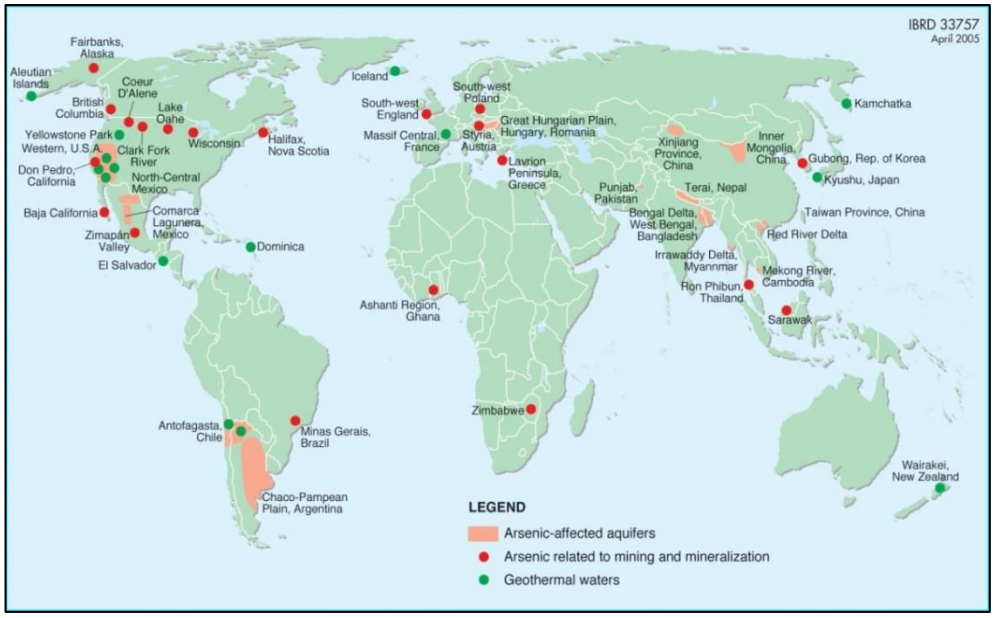
2.1. Dünyada Yeraltı ve Yüzey Sularında Arsenik Kirliliği

Sularda arsenik kirliliği dünya çapında büyük bir problemdir [Ravenscroft et al., 2009], [Mandal and Suzuki, 2002]. Dünya genelinde doğal sularda arsenik kirliliği bazı coğrafik bölgelerde daha yoğun bir şekilde görülmektedir [Henke, 2009], [Ravenscroft et al., 2009], [Van Halem et al., 2009], [Smedley and Kinniburgh, 2002]. Dünyada yeraltı ve yüzey sularında arsenik kirliliği; özellikle Kuzey Amerika Kıtası (Amerika Birleşik Devletleri, Kanada ve Meksika), Güney Amerika Kıtası (Şili, Arjantin, Brezilya), Avrupa Kıtası (Romanya, Almanya, Fransa, Slovakya, Macaristan, İngiltere, Norveç), Güney Doğu Asya (Çin, Bangladeş, Hindistan, Vietnam, Japonya, Nepal, Pakistan) ve Avustralya Kıtası'nda bazı bölgelerde yoğunlaştığı Tablo 2.1 ve Şekil 2.1'de görülmektedir. Afrika Kıtası ve dünyanın diğer bölgeleri ile ilgili çok fazla veri olmadığından As kirliliği ile ilgili durum belirsizdir. Ancak bu bölgelerde de As kirliliği probleminin olduğu sanılmaktadır. Birleşmiş Milletlerin 2006 tarihli insani gelişme raporunda, yeraltı sularında arsenik problemi olan başlıca ülkeler arasına Türkiye'de eklenmiştir.

Doğal arsenik genellikle; deniz orijinli sedimenter ve volkanik kayaçlarda, fosil yakıtların ve jeotermal kaynakların olduğu bölgelerde, maden sahalarında bulunmaktadır. Özellikle arsenik içeren sülfürlü minerallerin oksidasyonu (FeAsS, As_2S_3, As_4S_4, $PbCuAsS_3$, Cu_3As gibi) olduğu bölgelerde yeraltı ve yüzey sularında 100-5000 µg/L arsenik konsantrasyonları görülmektedir [Ravenscroft et al., 2009], [Welch and Stollenwerk, 2003]. Sularda en yüksek arsenik konsantrasyonları, özellikle jeokimyasal koşulların arseniğin çözünmesine yardımcı olduğu yeraltı sularında bulunmaktadır. ABD'nin batı bölgelerinde yeraltı ve yüzey sularındaki arsenik kirliliği bu bölgedeki jeotermal aktiviteler nedeniyle 80-15000 µg/L düzeyindedir. Çin, Tibet, Moğolistan, Hindistan, Bangladeş, Kamboçya, Taylan, Tayvan, Arjantin ve Meksika gibi ülkelerde arsenik seviyesi, 100-3000 µg/L düzeyinde değişmektedir. Bangladeş'te çok ciddi düzeyde arsenik zehirlenmesi vardır. Yeraltı sularında arsenik <1-4700 µg/L arasında değişmektedir [Ng et al., 2003]. Bu ülkede yaklaşık 35-77 milyon kişinin, 50 µg/L'lik eski standart değerin üzerinde arsenik içeren su içtikleri tahmin edilmektedir [Jiang et al., 2013], [Smedley

and Kinniburgh, 2002]. Şu anda uygulanan >10 µg/L As standardı düşünüldüğünde yaklaşık 164 milyon kişinin arsenikli su içtiği ifade edilmiştir [Jiang et al., 2013], [Gaus et al., 2003]. Sonuçta en az 1 milyon kişinin arsenik zehirlenmesine ‘’arsenicosis’’ maruz kaldığı belirtilmektedir [Yu et al., 2003], [Smith et al., 2000]. Özellikle Hindistan'nın Batı Bengal eyaleti yaklaşık 15 milyon insan arsenik içeren (<5-4730 µg/L) içme sularından dolayı risk altında bulunmaktadır [Smith et al., 2000], [Ravenscroft et al., 2009]. 1960'lı yıllarda Şili'nin Antofagasta şehrinde yaklaşık 1.5 milyon insan >800 µg/L As içeren yeraltı sularını kullanmış ve bundan dolayı birçok sağlık sorunları ortaya çıkmıştır [Borgono and Greiber, 1971]. Arjantin'de arsenik sorunu 100 yıldır bilinmekte olup, 2 milyon insan 100-1000 µg/L düzeyinde arsenikli su içmektedir [Ng et al., 2003]. Özellikle Arjantin'in Chaco-Pampean Ovasında alkali yükseltgen koşullardan dolayı akiferlerdeki yeraltı sularında arsenik 4-5300 µg/L düzeyinde ve ovanın bazı bölgelerinde yeraltı sularının %99'nun >10 µg/L değerinin üzerinde olduğu görülmüştür [Litter et al., 2010], [Smedley and Kinniburgh, 2002]. Çin'in Shanxi eyaletinde 129 köyde 2373 kuyu suyunda <50-4400 µg/L arsenik konsantrasyonu tespit edilmiş, 5.6 milyon insanın As kirliliğinden etkilendiği ve 20000'nin üzerinde arsenicosis hastası rapor edilmiştir [Sun et al., 2001]. Ayrıca Çin'in İç Mongolia ve Xinjiang bölgelerinde yaklaşık 1 milyon insan <1-8000 µg/L arasında As içeren yeraltı suyu kullanmaktadır [Ng et al., 2003]. İç Mongolia bölgesinde Huhhot havzasında sığ akiferlerdeki yeraltı sularında <1-1480 µg/L ve derin akiferlerdeki yeraltı sularında ise <1-308 µg/L As belirlenmiştir [Smedley and Kinniburgh, 2002]. Kamboçya, Laos ve Pakistan 'da yaklaşık 60 milyon insanın >50 µg/L As içeren suyu tükettiğini ve 10 µg/L As içeren su tüketen nüfusun çok daha fazla olduğu ifade edilebilir [Ravenscroft et al., 2009]. Kamboçya'da içme sularından 350 kişi/km^2''de arsenikten kronik olarak zehirlendiği ve <1-1340 µg/L (ortalama 163 µg/L) arsenik konsantrasyonu görülmüştür [Buschmann et al., 2007]. Vietnam'ın Kırmızı Nehir Deltasında 1-3050 µg/L ve Mekong Nehir Deltasında ise <1-321 µg/L As saptanmış ve yaklaşık 11 milyon insanın bu kirlilikten etkilendiği belirtilmiştir [Berg et al., 2001]. Macaristan, Romanya, Slovakya, Finlandiya gibi Doğu Avrupa ülkelerinde de içme suyundaki arsenik düzeyi Avrupa Birliği'nin kabul ettiği içme suyu standartların üzerindedir. Nepal, Myanmar, Pakistan, Vietnam, Kamboçya, Japonya ve Endenozya'nın Sumatra Adası'nda sınır değerlerin çok üzerinde olan arsenikli sular içilmeye devam edilmektedir. Ayrıca göçler ve nüfus değişimleri nedeniyle

arsenik kirliliğine maruz kalan nüfusu kesin olarak tahmin etmek mümkün olmamakla birlikte, tüm dünyada etkilenen nüfuzun daha büyük bir sayıda olduğu düşünülmektedir.



Şekil 2.1: Dünyada arsenik kirliliği görülen ülkeler.

Tablo 2.1: Dünyadaki yeraltı ve yüzey sularındaki arsenik kirliliği.

Ülke	Konsantrasyon (µg/L)	Ülke	Konsantrasyon (µg/L)
Afrika-Okavango Deltası	117	Hindistan-Tripura	444
Alaska (Iceland)	48	Hindistan-Nagaland	278
Almanya-Bavaria	10-150	Hindistan-Assam	657
Almanya-Paderborn	38	Hindistan-Chandigarh	545
Almanya- Wiesbaden	100	Hindistan-Chattisgarh	<10-1930
ABD-Illinois Mahomet Akiferi	<1-266	Hindistan-Manipur	986
ABD-Michigan	0.5-278	Hindistan-Chennai	146
ABD-Minnesota, Iowa	<1-157	Hindistan-Son Nehri	1654
ABD-New Englad	408	Hindistan-Bihar Semria Ojha Patti	<50-1654
ABD-Grass Dağı, Güney Dakota	117	Hindistan-Hyderabad A. Pradesh	8.84-40.25
ABD-Sierra Nevada	<1-7700	Hindistan-Kanker Bölgesi	<1-900

Tablo 2.1: Devam.

ABD-Oklahoma Norman	<0.5-232	Hindistan-Raichur Karnataka	0.1-41.5
ABD-Ozark Dağları	<1-15	Hindistan-Batı Bengal	1-880
ABD-Cook Inlet Havzası	110	Hindistan-Batı Bengal	3-3882
ABD-Alaska Fairbanks	<3-1670	Hollanda-Gouda	15
ABD-Grass, Güney Dakota	117	Hollanda-Brabant	44
ABD-Güney Batı Bölgesi	1300	İtalya-Anzasca vadisi Etna	6390
ABD-Washington State	33000	İtalya-Siena	14
ABD-Willamette Havzası	2150	İspanya-DueroNehri Havzası	20-290
ABD-Hawaii	70	İspanya-Madrid Havzası	<10-91
ABD-Massachusetts	<30-700	İspanya-Salamanca	52
ABD-Alaska Ester Dome	<3-1160	İspanya-Castellon Valencia	14
ABD-Alaska CookInlet Havzası	<1-150	İngiltere-Carlisle havzası	233
ABD-Arizona Verde Vadisi	10-210	İngiltere-York Vadisi	39
ABD-California San Joaquin Vadisi	9-75	İngiltere-ManchesterDoğu Cheshire	57
ABD-California Kerr Nehri	1-211	İngiltere-Liverpool Rufford	355
ABD-Connecticut	<0.2-24	İngiltere-Batı Midlands	30
ABD-Illinois (doğu-merkez)	<5-290	İngiltere-Kuzey Humberside	63
ABD-Kentucky	<10-265	İngiltere-Güney Batı	<1-80
ABD-Maine	<5-400	İrlanda-Unspecified	32
ABD-Montana	16-550	İran-Güney Hazar	104
ABD-New Hampshire	<0.02-399	İsviçre	20-2800
ABD-New Mexico	<2-1500	İsviçre-Sottoceneri Bölgesi	20-60
ABD-Utah	<1-210	İsveç-Güney İsveç	200
ABD-Güney Dakota	181-336	İsveç-Uppsala	300
ABD-Wisconsin Brown Algoma	2-12000	İsviçre-Malcantone su havzası	300
ABD-Wisconsin Winnebago	<10-15000	Japonya-Fukui	50
ABD-Wisconsin Fox Nehri	0.3-166	Japonya-Fukuoka-Kumamoto	370
Arjantin-Bahia Blanco	500	Japonya-Osaka kaynak suları	2-54
Arjantin-Tucuman	1000	Japonya-Shinji ovası	114
Arjantin-Pampa and Chaco	<4-5280	Japonya-Takatsuki	60
Arjantin-Tucuman Los	0.6-758	Japonya-Sendai	11

Tablo 2.1: Devam.

Arjantin-La Pampa Eyaleti	<4-5300	Kamboçya	1700
Arjantin-Cordoba	3810	Kamerun-Ekondo Titi	2000
Arjantin-San Antonio de los Cobres	220	Kazakistan-Güney Mangyshlak	1500
Arjantin-Santiago del Estero	14969	Kanada-Bowen adası	0.5-580
Avustralya-Perth	<1-7300	Kanada-Owens Gölü	163000
Avustralya- Stuarts	337	Kanada-San Joaquin vadisi	2600
Bangladeş-Chittagong ovası	4000	Kanada-Saskatchewan	<1-117
Bangladeş-Manikganj Bölgesi	<1-240	Kanada-Yellowstone ve Arizona	1000
Bangladeş-Brahmanbaria Bölgesi	1.80-439	Kanada-Carson çölü, Nevada	1000
Bangladeş-Sonargaon	30-750	Kanada-Sunshine sahili	>1000
Bangladeş-Bengal havzası	<0.5-4000	Kanada-Newark havzası	70
Bangladeş-Noakhali Bölgesi	2700	Kanada-Saskatchewan	117
Belçika-Neogene, Flanders	60	Kanada-Madoc, Ontario	3780
Bolivya-Antiplano	1000	Kanada-Nova Scotia	1050
Brezilya-Iron Quadrangle	250	Laos-Inchampasak ve Sarava	54
Brezilya-Jundiai Sao Paulo	130-170	Laos-Attapeu Eyaleti	112
Brezilya- Cambodia	<10-1700	Nepal-Batı Terai	2620
Burkina Faso-Yatenga	1630	Nigaragua-Sebaco Matagalpa	1320
Çin-Xinjiang	40-880	Nigaragua-Wari Port Harcourt	780
Çin-Shanxi	2783	Nijerya-Wari Port Harcourt	780
Çin-Liaoning Eyaleti	500	Norveç	19
Çin-Zhongmou, Zhengzhou	186	Pakistan-Punjab Muzaffargarh	<10-906
Çin-Jinchuan ve Sichuan	287	Pakistan-Penjap, Kalalanwala	1900
Çin-Ningxia Tibet platosu	126000	Pakistan-Penjap, İndus vadisi	972
Çin-Kuzey/Güney Yunnan	200	Peru-Aricota Gölü	500
Çin-Datong havzası	<1-1530	Polanya-Sudetes Dağları	140
Slovakya-Celina Mokrsko	1500	Rusya-Sakhalin	10000
Çin-Beijing ve Houshayu	91	Rusya-Trans-Baikal	700
Çin-iç Mongolia	<1-2400	Rusya-Doğu Caucasuss	1500
Çin-iç Mongolia Huhhot	<1-1480	Romanya	176

Tablo 2.1: Devam.

Çin-Mongolia HetaoBölgesi	1-969	Slovakya-Batı Slovakya	39
Çin-Jilin Eyaleti	360	Slovenya-Radovljica	559
Çin-Tongxiang, Zhejiang	70	Sudi Arabistan-Jabail Şehri	0.05-11.14
Çin-iç Mongolia Ban Men Bölgesi	<1-1800	Şili-Rio Elqui	110
Çin-Weichang, Hebei	48	Şili-Rio Loa	2000
Danimarka Fensmark	30	Şili-Lluta Nehir Havzası	5-45
Elsalvador-Ilopango Gölü	770	Şili hidrotermal maden sahası	100-1000
Endenozya-Citarum nehri	279	Şili-Antofagasta	60-300
Ekvator-Rio Tambo	5080	Şili-Rio Camarones	1252
Etopya-Rift Vadisi	96	Tayland-Hat Yai	1000
Filipinler-Güney Batı Finland	2230	Taylan-Nakorn Chaisi	100
Finlandiya-Finnish Lapland	35	Taiwan	10-1820
Finlandiya-Ischia	460	Taiwan-Putai	470-897
Finlandiya-Emilia Romagna	1300	Taiwan-Ron Phibun Madeni	5000
Finlandiya-Tiber vadisi	52	Taiwan-Kuzey Doğu Bölgesi	3000
Finlandiya-Lazio	52	Taiwan-Güney Batı Bölgesi	1410
Finlandiya-Toscana	14	Ukrayna-Donets Havzası	<2-1200
Finlandiya-Stromboli Volkanı	130	Uruguay-Güney Batı Uruguay	58
Finlandiya-Vesuvius Po Havzası	92	Uruguay-Aricota Gölü	500
Fransa-Aquitaine	49	Yeni Zelanda-Waikato Nehri	1320
Fransa-Massif Central	100	Yenizelanda-Waiotapu vadisi	260
Ghana-Batı Amansie	10-1200	Yenizelanda Wairu Ovası	50
Ghana-Bolgatanga Bölgesi	<1-141	Vietnam-Mekong nehri	500
Ghana-Obuasi	<1-557	Vietnam-Kırmızı Nehir Havzası	<1-3050
Hırvadistan-Eastern Croatia	612	Yunanistan-E. Thessaly	125

2.2. Türkiye'de Yeraltı ve Yüzey Sularında Arsenik Kirliliği

Tüm dünyada içme sularında arsenik kirliliği ile ilgili uyarılar gündeme geldikten sonra Türkiye'de de aslında birçok bölgedeki su kaynaklarında arsenik kirliliğinin varlığı tespit edilmiştir. As kirliliği bakımından, Türkiye'nin Batı, İç ve Doğu Anadolu Bölgelerinin en riskli bölgeler olduğu görülmektedir [Baba and Tayfur, 2011], [Alpaslan vd., 2010]. Türkiye'de standart değerden daha yüksek konsantrasyonda arsenik içeren bazı su kaynaklarına ait ölçülen arsenik konsantrasyonları Tablo 2.2'de gösterilmiştir. Yapılan çalışmalarda Türkiye'de yeraltı ve yüzey sularında; Kütahya-Emet, Kütahya-Hisarcık, Kütahya-Simav, Uşak-Eşme, İzmir-Balçova, İzmir-Göksu ve Sarıkız, Nevşehir, Afyon, Manisa-Soma, Kırklareli-Babaeski, Çanakkale-Ayvacık, Sivas-Şarkışla, Van, Niğde, Aksaray, Kayseri gibi birçok yerleşimde standart değerin üzerinde arsenik tespit edilmiştir. Türkiye'de birçok bölgede yeraltı ve yüzeysel sularındaki arsenik düzeyinin 10 µg/L çok üzerinde olduğunun saptanması sorunun boyutunu ortaya koymaktadır. Ancak Türkiye'de tüm bölgelerde yeraltı ve yüzey sularında arsenik seviyeleri ile ilgili detaylı ve son yasayla birlikte güncel bir çalışma raporunun bulunmaması oldukça önemli bir eksikliktir. Tablo 2.2 incelendiğinde; Balıkesir-Bigadiç yeraltı suları (30-911 µg/L), İzmir-Balçova yeraltı ve yüzey suları (0.7-231 µg/L), Kütahya-Hisarcık kaynak ve yüzey suları (380-510 µg/L), Sivas-Şarkışla Ovası yeraltı ve yüzey suları (0.5-345 µg/L), Kütahya-Emet Dulkadir köyü içme suları (300-500 µg/L) ve Kütahya-Emet İğdeköy yeraltı ve yüzey suları (10-10700 µg/L) gibi bazı yerleşimlerde ise daha yüksek As kirliliği sorununun yaşandığı görülmektedir [Colak et al., 2003], [Dogan et al., 2005], [Dogan and Dogan, 2007]. Kütahya-Emet havzası yüzey sularında 65-210 µg/L bor ve 21-655 µg/L arsenik, yeraltı sularında ise 280-3025 µg/L B ve 35-1660 µg/L As saptanmıştır. Balıkesir-Bigadiç havzası yüzey sularında 10-250 µg/L As ve yeraltı sularında ise 30-911 µg/L As ölçülmüştür [Gemici et al., 2008]. Arsenik ve bor kirliliği görülen bölgelerden biri de İzmir Balçova jeotermal sahasıdır. Kütahya'nın Simav Ovası'nda yapılan bir çalışmada Kütahya-Simav Ovası akiferlerdeki As konsantrasyon dağılımı yüzeysel sularda 60-179.2 µg/L, yeraltı sularında 0.5-561.5 µg/L ve jeotermal sularda ise 436.7-594 µg/L olarak tespit edilmiştir.

Tablo 2.2: Türkiye'de bazı su kaynaklarında ölçülen arsenik konsantrasyonları.

Bölge	Kosantrasyon (µg/L)	Kaynak
Afyon termal sular	30-1471	Gemici and Tarcan, 2004
Afyon-Heybeli termal sular	1122-1471	
Afyon-Heybeli jeotermal bölge yeraltı suları	<30	
Aksaray-Taşpınar içme suyu (kuyu)	52.4	Altaş et al., 2011
Aksaray-Hamidiye sulama suyu (kuyu)	15.7	
Aksaray-Aratol sulama suyu (kuyu)	72.7	
Aksaray-Yenikent içme suyu (kuyu)	16	
Aksaray-Akın içme suyu (kuyu)	17.7	
Aksaray-Kuzukuyular sulama suyu (kuyu)	201	
Aksaray-İncesu içme suyu (kuyu)	27.5	
Aksaray-Armutlu içme suyu (kuyu)	13.8	
Aksaray-Tatlıca içme suyu (kuyu)	11.1	
Aksaray-Bozkır içme suyu (kuyu)	37.1	
Aksaray-Balcı içme suyu (kuyu)	13.8	
Aksaray-Eskiahırlı içme suyu (kuyu)	15.7	
Aksaray-Sağlık içme suyu (kuyu)	41.5	
Aksaray-Yuva sulama suyu (kuyu)	27.8	
Aksaray-Helvadere içme suyu (kuyu)	10.3-13.3	
Aksaray-Selime içme suyu (kuyu)	11.4	
Aksaray-Karasu nehri suyu	20.9	
Aksaray-Melendiz nehri suyu	54.6	
Aksaray-Bağlıkaya içme suyu (kuyu)	10.3	
Aksaray-Ortaköy içme suyu (kuyu)	42	
Aksaray-Bozkır Barajı suyu	115	
Aksaray-Mamasun Barajı suyu	51.7	
Aksaray-Hirfanlı Barajı sulama suyu	11.1	
Ankara-Kızılırmak içme suyu	12	Öngür, 2008
Balıkesir-Bigadiç yeraltı suyu	30-911	Gemici et al., 2008
Bursa içme suyu	0.05-21.4	Erdol ve Ceylan, 1997

Tablo 2.2: Devam.

Eğridir Gölü Havzası-Pupa çayı	9-10	Şener vd., 2012
Eğridir Gölü suları	7-16	
Eğridir Gölü Havzası-Yalvaç deresi	6-13	
Eğridir Gölü Havzası-Çay deresi	9.2	
Eğridir Havzası-Yalvaç-Gelendost yeraltı suları	15-46	
Eğridir Havzası-Senirkent-Uluborlu yeraltı suları	20-28	
Giresun içme suyu kaynakları	50-120	Karakaya et al., 2007
İzmir-Göksu yeraltı suyu	59	Başkan and Pala, 2009c
İzmir-Sarıkız yeraltı suyu	32	
İzmir-Hatay yeraltı suyu	11.8	
İzmir-Bornova yeraltı suyu	13.5	
İzmir-Halkapınar yeraltı suyu	13	
İzmir-Menemen yeraltı suyu	10	
İzmir-Balçova termal sular	173.2-1419.8	Şimşek, 2005
İzmir-Balçova jeotermal bölge yeraltı suları	0.7-170.1	
İzmir-Balçova jeotermal bölge yüzeysel sular	1.5-182.4	
İzmir-Balçova termal sular	163.5-1419.8	Aksoy et al., 2009
İzmir-Balçova yeraltı suları	0.7-170.1	
İzmir-Balçova yüzey suları	1.5-182.4	
Kütahya-Hisarcık çeşme suyu	380	Çöl and Çöl, 2003
Kütahya-Hisarcık yeraltı suyu	50	
Kütahya-Hisarcık yüzeysel su	510	
Kütahya-Emet İğdeköy yüzeysel su	10-20,	Çolak et al., 2003
Kütahya-Emet İğdeköy yeraltı suyu	10-7754	
Kütahya-Emet Dulkadir köyü içme suyu	300-500	Dogan et al., 2005
Kütahya-Emet İğde köy içme suyu	8900-9300	
Kütahya-Emet içme suyu kaynağı	448	Oruç, 2004
Kütahya-Simav Ovası yeraltı suları	0.5-561.5	Gündüz et al., 2010
Kütahya-Simav Ovası yüzey suları	60-179.2	
Kütahya-Simav Ovası termal sular	436.7-594	
Nevşehir-İnallı beldesi içme suyu	31-36.4	Üzeltürk, 2009
Nevşehir-Suvermez beldesi içme suyu	12	

Tablo 2.2: Devam.

Kütahya-Simav termal suları	100-900	Dogan and Dogan, 2007
Kütahya-Gediz termal suları	80-300	
Kütahya-Yoncalı termal suları	0-950	
Kütahya-Murat Dağı termal suları	70-120	
Kütahya-Örencik termal suları	67-106	
Kütahya-Simav jeotermal bölge yeraltı suları	20-50	Dogan and Dogan, 2007
Kütahya-Emet jeotermal alan yeraltı suları	8900-10700	
Kütahya-Yoncalı jeotermal bölge yeraltı suları	<10	
Kütahya-Emet İğdeköy jeotermal yeraltı suları	10700	
Kütahya-Emet termal sularında	170-213	
Kütahya-Tavşanlı termal suları	120-125	
Kütahya-Yeniceköy termal suları	10-90	
Kütahya-Simav termal suları	100-900	
Sivas-Şarkışla Ovası yeraltı suları	0.5-345	Simsek, 2013
Sivas-Şarkışla Ovası yüzeysel sular	>100	
Uşak-Eşme yeraltı suyu	50	Çamtepe, 2006
Van-Muradiye ilçesi köyleri içme suları	5.4-14.2	Yılmaz ve Ekici, 2004
Van–Çaldıran ilçesi köyleri içme suları	9.4-12.0	
Van-Çatak ilçesi köyleri içme suları	4.1-10.4	
Van Başkale ilçesi köyleri içme suları	7.0-9.7	

Bazı bölgelerde jeotermal suları tarafından yeraltı akifer sularının kirletildiği belirtilmiştir. Simav Ovası yüzey sularında 1.5-182.4 µg/L, yeraltı sularında 0.70-170.1 µg/L ve jeotermal sularda ise 163.5-1419.8 µg/L arsenik ölçülmüştür. Bu ovada yüzey akiferlerinde ortalama As konsantrasyonu 99.2 µg/L ve maksimum 561.5 µg/L 'dir. Bölgedeki kayaç ve sedimentler incelendiğinde metamorfik kayaç türünün As içeren sülfür mineralleri içerdiği belirtilmiştir. Bu bölgede geçmişte Cu-Pb-Zn madeninin işletildiği ve maden oluşumlarında en yüksek As miktarı 660 mg/kg olarak bulunduğu ifade edilmiştir.

Türkiye'deki yataklarda gözlenen borat mineralleri, başlıca Ca, Na-Ca, Na ve Mg- boratlardır. Kırka, Emet ve Bigadiç'te ender olarak Sr-borat (tünellit) bulunmaktadır. Bunun yanısıra Emet yöresinde Ca-As-boratların varlığı

bilinmektedir. Emet havzasındaki yüzey sularında bor 65-210 µg/L ve arsenik 21-655 µg/L arasında değişirken, yeraltı sularında ise bor 280-3025 µg/L ve arsenik ise 35-1660 µg/L arasında değiştiği saptanmıştır. Bigadiç havzasında ise yeraltı suyu ve kaynaklarında 30-910 µg/L As arasında değişirken yüzey sularında ise 10-250 µg/L As arasındadır [Helvacı et al., 1984]. Yeraltı ve yerüstü sularında As ve B gibi birçok elementin hızlı oksitlenme, yüksek çözünürlük ve mobilitelerine bağlı olarak normal standartların üstündeki değerlere eriştikleri sıkça gözlenmiştir.

Özellikle Kütahya'nın Emet ilçesinin İğdeköy yeraltı sularında oldukça yüksek As kirliliği olduğu ortadadır. Türkiye'de yeraltı sularındaki arsenik kirliliği büyük ölçüde jeolojik kaynaklı olup, dünyada doğal inorganik arsenik bulunma potansiyeli yüksek 7-8 ülke arasında yer almaktadır. Bu nedenle, inorganik arseniğin gerek jeotermal kaynaklardan ve gerekse arsenik minerallerince zengin kayaçlardan (pirit, bor mineralleri gibi) doğal yollarla yeraltı sularına ulaştığını söylemek mümkündür [Dogan and Dogan, 2007]. Sonuç olarak, dünyada olduğu gibi Türkiye'de de tektonik bölgelerdeki jeotermal alanlar ve bu alanlara yakın yerlerdeki yüzey ve yeraltı sularında As kirliliği sorunu ortaya çıkmaktadır. Ayrıca yukarıda ifade edildiği gibi As içeren maden cevherlerin bulunduğu bölgelerdeki sulardada As kirliliği görülmektedir.

2.3. Arsenik Kirliliğinin Oluşum Mekanizmaları

Arsenik yerkabuğunda nadir bulunan bir element olmasına rağmen bazı sularda genellikle yüksek konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Arsenik en fazla farklı minerallerin sülfür ve oksitlerinde yer almaktadır. Arsenik; arsenik sülfit veya orpiment (As_2S_3), arsenik sülfür veya realgar (AsS), arsenopirit (FeAsS) gibi sülfür minerallerinde, ayrıca pirit veya demir sülfür (FeS_2), kalkopirit ($CuFeS_2$), galena veya kurşun sülfür (PbS), sphalerite veya çinko sülfür (ZnS) gibi en yaygın bulunan minerallerde de bulunmaktadır [Ravenscroft et al., 2009], [Henke, 2009], [Smedley and Kinniburgh, 2002]. Bu mineraller metal cevherleri ile birlikte ve jeotermal aktivitelerin görüldüğü alanlarda mevcuttur. Ancak bu minerallerden en fazla mevcut olanı pirit olup, bazı akifelerde, göl ve deniz yataklarının altında, turba kömür havzalarında ve bataklıklarda yer almaktadır. Oksijene maruz kalmadığı sürece bu minerallerdeki arsenik kararlıdır. Yükseltgenme ve indirgenme koşulları altında

minerallerde arseniğin tutulma olasılığı vardır. Oksik koşullardaki sularda metal oksitler üzerine arseniğin adsorpsiyonu, indirgen koşullardaki sularda ise sülfür mineralleri üzerine adsorpsiyon veya birlikte çökelme (co-precipitation) şeklindeki iki yaygın proses söz konusudur. Doğal sularda arsenik kirliliğinin dört mekanizmadan kaynaklandığı ifade edilmiştir [Ravenscroft et al, 2009].

i) İndirgen çözünme prosesi; indirgen koşullar altında arseniğin adsorplandığı minerallerin çözünmesiyle bu minerallerden arsenik su içine geçecektir ve bu olaya indirgen çözünme adı verilmektedir. Bu prosesin gerçekleştiği yeraltı suları her zaman kuvvetli indirgen durumda olup, bu sularda demir ve bikarbonat konsantrasyonları yüksek iken nitrat ve sülfat bulunmamaktadır. ABD-Alaska, Minnesota, Iowa, NandS Dakota, Ohio, Illinois ve Michigan'da, Bengal havzası, ABD'de aluvyonal buzul akiferleri Kanada-Saskatchewan'daki buzul ve fluvio-buzul sedimentlerinin yer aldığı bölgelerde indirgen çözünme görülmektedir [Ravenscroft et al., 2009]. Bu sularda; As(III) yaygın arsenik türüdür. Ayrıca bu sular oksijensiz (anoksik), nötral pH, yüksek Fe, Mn, NH_4^+, bikarbonat ve çözünmüş organik karbon mevcut, düşük sülfat gibi özelliklere sahiptir.

ii) Alkali desorpsiyon prosesi; alkali koşullar altında, kil veya metal oksitler üzerine adsorplanmış olan arseniğin doğrudan desorpsiyonu söz konusudur, bu olay alkali desorpsiyonu olarak adlandırılmaktadır [Ravenscroft et al., 2009]. Yüksek pH ($pH \geq 8$) değerlerinde, çözünmüş oksijen, nitrat veya sülfat varlığında ortaya çıkan sular alkali-oksik olarak ifade edilmekte ve düşük demir ve mangan konsantrasyonlarına sahip olduğunda alkali desorpsiyon meydana gelmektedir [Mcarthur et al., 2004], [Bexfield and Plummer, 2003]. Dünyada alkali desorpsiyon görülen yerlerle ile ilgili örnekler; ABD-Güney Dakota tersiyer genç volkanik jeolojik bölge; ABD-Oklahoma ve İngiltere İngiliz-Midlands Palaeozoik-Mesozoik sedimenter akiferleri; Arjantin Chaco-Pampean ovası, Batı Bengal ovası, Kanada-Sunshine sahili ve Bowen Adası Palaeo-Mesozoik volkanik ve metamorfik jeolojik bölge; Güneybatı-Finlandiya ve ABD-New England PreCambrian-Palaeozoik kristal kaya katmanları, İspanya Madrid ve Duero Havzaları, Meksika-Zimapan gibi kurak bölgelerde alkali desorpsiyon görülen bölgelerdir [Ravenscroft et al., 2009]. Sonuç olarak bu sular çözünmüş oksijen, ve/veya nitrat azotu ve sülfat içermekte, $pH \geq 8$, Fe ve Mn

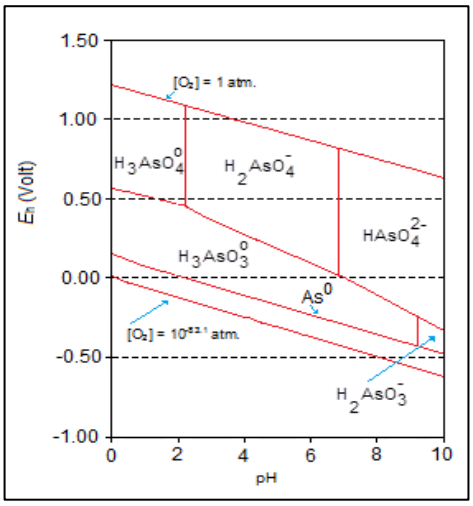
konsantrasyonu düşük, baskın tür As(V), etkin taşınım mekanizması ise alkali-desorpsiyon şeklindedir.

iii) Sülfür oksidasyon prosesi; arsenik içeren sülfür minerallerinin bozunması veya oksidasyonu olayıdır (sülfür oksidasyonu) [Smedley and Kinniburgh, 2002]. Pirit ve arsenopirit gibi sülfit mineralleri oksijene maruz kaldığında oluşan sular hem asidik (pH 1-6) hem de sülfatça zengin, fakat yüksek demir içermeyen koşullarda sülfür oksidasyonu ortaya çıkmaktadır [Appelo et al., 2002], [Langmuir, 1997]. ABD-Winconsin Palaeozoik-Mesozoik sedimentleri; ABD-Washington State, Kanada-Scotia ve Finlandiya-Lapland PreCambrian-Palaeozoik kristal kaya katmanları; Türkiye-Emet Hisarcık, Yunanistan-E.Thessalonika, Güneybatı-Ghana ve Burkina Faso-Yatenga'da kurak ve yarı kurak bölgelerde; Brezilya-Quadrangle tropikal bölge gibi yerlerde sülfür oksidasyonu görülmektedir [Ravenscroft et al., 2009]. Sonuç olarak bu sular oldukça asidik (pH 1.0-6.0), sülfatı çok yüksek ve Fe konsantrasyonları yüksek, florür düşük-orta, Mn değişken, NH_4-N yok, fosfat değişken, alkalinite düşük-orta, klorür değişken, çözünmüş oksijen değişken, yaygın tür As(V) ve etkin taşınım mekanizması ise sülfür oksidasyonudur.

iv) Jeotermal sularda çözünme; oldukça derin veya volkanik aktivitelerin olduğu alanlarda jeotermal sular (sıcak sular) ile kayaçlardan arseniğin çözünmesi olayıdır. Bazı derin volkanik kayaçlardan çözünen arsenik bulunmaktadır. Bu sularda arsenik varlığının genellikle sıcaklık artışı ve klorür ile ilişkili olduğu görülmüştür [Ballantyne and Moore, 1988]. El Salvador-Ilopango Gölü, Tibet-Qinghai jeotermal suları, Şili, Yeni Zelanda, Avusturya, ABD, Almanya, İtalya'da Etna, Stromboli, Vulcano ve Vesuvius bölgeleri jeotermal suları, Türkiye'de birçok bölgedeki jeotermal sularda jeotermal çözünme prosesi sonucu arsenik kirliliği görülmektedir [Ravenscroft et al., 2009]. Sonuç olarak jeotermal sularda su sıcaklığı yüksek, As ve klorür konsantrasyonları arası korelasyonlar görülür, As(III) ve As(V) yaygın türler olarak görülür ve etkin taşınım mekanizması ise kimyasal çözünmedir.

2.4. Sulardaki İnorganik As Türleri

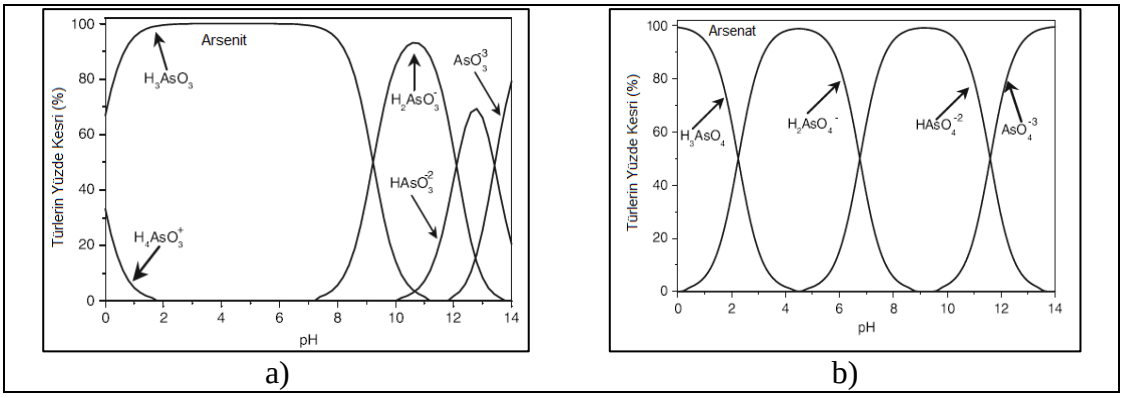
Arsenik doğada hem organik hem de inorganik formda bulunmaktadır. Doğal sularda farklı redoks şartları altında arsenik (3-), (0), (3+) ve (5+), oksidasyon durumlarında bulunmaktadır. Yeraltı suyunda çözünmüş arsenik (inorganik arsenik) esas olarak arsenat [As(V)] ve arsenit [As(III)] türleri şeklinde bulunmaktadır. Hangi As(III) veya As(V) türünün baskın olması yani sulu ortamda bulunması suyun pH değeri ve redoks potansiyeli (E_h) bağlıdır (Şekil 2.2). Her iki arsenik türü suyun pH değerine bağlı olarak protonlaşma derecesine göre türler oluşturmaktadır. Arsenat, yükseltgen (oksitleyici) koşullarda kararlıdır. Yüksek redoks potansiyellerinde As(V) ve düşük redoks potansiyellerinde ise As(III) türleri kararlıdır. Yüksek redoks potansiyeli altında (>+0.5 V) beş değerlikli arsenik türleri baskın olup, (-0.25 V) ile (+0.25 V) arasındaki redoks değerlerinde üç değerlikli arsenik türleri oluşmaya başlamakta ve düşük redoks değerlerinde (<-0.25 V) elementel arsenik ve arsenik hidrid oluşmaktadır. İndirgen koşullarda (genellikle E_h<0.10 mV) ve nötre yakın pH değerlerinde en yaygın inorganik As(III) formu $H_3AsO_3^0$'dür.



Şekil 2.2: Arsenik türlerinin su ortamında E_h-pH arasındaki ilişkisi.

Genllikle yeraltı sularında As(III) türleri, yüzey sularında ise As(V) türleri hakimdir. Oksijence zengin aerobik ortamlarda As(V) arsenik türleri baskın ve kararlı iken, yeraltı suyu gibi indirgen anaerobik koşullarda ise As(III) türleri

baskındır [Viraraghavan et al., 1999]. Sulu ortamda pH değerine bağlı olarak görülen arsenik türleri Şekil 2.3'de verilmiştir [Gupta and Chen, 1978].



a) b)

Şekil 2.3 Sulu ortamda pH değerine bağlı olarak. a) As(III), b) As(V) türleri.

Şekil 2.3 b)'den görüldüğü üzere sulu çözeltinin pH'sına bağlı olarak 4 farklı As(V) türü söz konusudur. pH 2'nin altında çözeltide H_3AsO_4, pH 3-6 arasında $H_2AsO_4^-$, pH 8-10 arasında $HAsO_4^{2-}$ ve pH 12'nin üzerinde ise AsO_4^{3-} arsenik türü bulunmaktadır [Balasubramanian and Madhavan, 2001]. pH 6-9 arasında beş değerlikli arsenat bileşiklerinden $H_2AsO_4^-$ ve $HAsO_4^{2-}$ türleri baskındır. pH 6.7'de $H_2AsO_4^-$ ve $HAsO_4^{2-}$ dağılımları birbirine eşittir ve pH 7.4 değerinde arsenat bileşiklerinin sudaki dağılımları $H_2AsO_4^-$ %20 iken $HAsO_4^{2-}$ miktarı %80 oranındadır. pH 7 ile 12 arasında hâkim olan üç değerlikli arsenit türü $H_2AsO_3^-$ ve <pH 7'de ortamda sadece H_3AsO_3 türü bulunmaktadır (Şekil 2.3 (a)). pH 10-14 arasında ise $HAsO_3^{2-}$ ve AsO_3^{3-} türleri baskın hale gelmektedir. Suda yükseltgen koşullarda ise As(V)'in türleri: H_4AsO_4, $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ ve AsO_4^{3-} bulunmaktadır. Düşük pH'lar ve orta indirgen koşullarda ise (>0.10 V), As(III) termodinamik olarak kararlı olup, As(III) türleri: $H_3AsO_3^0$, $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$ ve AsO_3^{3-} sularda bulunmaktadır. Doğal suların pH değeri 5-8 arasında olduğu için bu sularda As(III) ve As(V) bulunabilmektedir. Bu pH aralığında As(III)'ün sudaki türü H_3AsO_3 iyonu halinde ve As(V) türleri ise $H_2AsO_4^-$ ve $HAsO_4^{2-}$ iyonlardır. As(III) ve As(V)'in sulu çözeltilerde denge denklemleri ve sabitleri ise aşağıda verilmiştir.

As(III)'ün sulu çözeltilerde ki reaksiyonları:

$$H_3AsO_3 + H_2O \leftrightarrow H_2AsO_3^- + H^+ \quad (pK_{a1} = 9.22) \qquad (2.1)$$

$$H_2AsO_3^- + H_2O \leftrightarrow HAsO_3^{2-} + H^+ \ (pK_{a2} = 12.13) \quad (2.2)$$

$$HAsO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrow AsO_3^{3-} + H^+ \ (pK_{a3} = 13.40) \quad (2.3)$$

As(V)'ın sulu çözeltilerde vermiş olduğu reaksiyonlar:

$$H_3AsO_4 + H_2O \leftrightarrow H_2AsO_4^- + H_3O^+ \ (pK_{a1} = 2.20) \quad (2.4)$$

$$H_3AsO_4^- + H_2O \leftrightarrow HAsO_4^{2-} + H_3O^+ \ (pK_{a2} = 6.97) \quad (2.5)$$

$$HAsO_4^{2-} + H_2O \leftrightarrow AsO_4^{3-} + H_3O^+ \ (pK_{a3} = 11.53) \quad (2.6)$$

Yeraltı sularında As(III)/As(V) oranı büyük oranda değişecektir. pH 7'ye yakın değerlerde, hidrojeolojik sistemde inorganik As(III) yüksüz olan $H_3AsO_3^0$ şeklindedir. As(V) anyonunun birçok doğal su pH değerinde güçlü bir şekilde mineral yüzeylerine adsoplanmakta ve bu yüzden As(V) dağılım katsayısı As(III)'kinden genellikle daha büyüktür. As(III) asidik ve yükseltgen koşullarda As(V)'den 5-6 kez daha hızlı hareket etmektedir. pH 7.0'ye yakın değerlerde As(V) asidik koşullar göre çok daha hareketlidir, fakat hala As(III)'den daha düşük mobiliteye sahiptir. Alkali pH ve indirgen koşullarda hem As(III) ve hem de As(V) hızlı bir şekilde hareket etmektedir. As(V) türleri oksijenli sularda ve As(III) türleri ise yer altı veya kuyu suyu gibi anaerobik koşullardaki sularda yaygın As türleri şeklindedir. pH 4.0-10.0 arasındaki sularda As(III) türleri yüksüz veya nötr iken As(V) türleri ise negatif yüklüdür. As(III) oksidasyonu her zaman gerçekleşmez ve türler yükseltgen yeraltı sularında bulunabilir. Ancak doğal sularda oksidasyon dereceleri arasındaki zaman periyodu belirsizdir. Örneğin, arsenitin arseneta oksijen varlığında termodinamik olarak dönüşümü tercih edilmektedir. Ancak bu dönüşüm özel koşullara bağlı olarak günler, haftalar hatta aylar sürebilir. Mangan oksit, klor, permanganat ve diğer oksidantların varlığında ortamda oksijen olmadığı durumda bile arsenit arsenata doğrudan yükseltgenebilir. Diğer bir ifade ile arsenik doğal suyun pH ve redoks potansiyeline bağlı olarak birkaç formda bulunur. Herhangi bir klasik arıtım prosesi ile sulardan arsenik giderim verimine göre bir değerlendirme yapılacak olursa As(III) giderim verimi daima As(V)'den daha düşüktür. Bu durum sudaki arsenik çeşidinin giderimde etkili olduğunu göstermektedir. Etkili bir arsenik

giderim prosesi seçileceği zaman arsenik türüne göre pH dikkate alınmalı veya geniş bir pH aralığında (genellikle yeraltı ve yüzeysel suların görüldüğü pH 6.0-9.0) yüksüz olan As(III)'in bir arıtım ön işlemi ile As(V)'e oksitlenmesi (Cl_2, NaOCl, $KMnO_4$, O_3 gibi oksitleyiciler) gerekmektedir. Yeraltı suları genel olarak anaerobik olduğu için tüm arsenik bileşikleri genel olarak ortamında şartlarına da bağlı olarak As(III) halinde bulunur. Oksijen bakımından zengin aerobik şartlarda ise arsenik genel olarak As(V) halinde bulunur. Çünkü As(III), su içinde bulunan oksijeni kullanarak As(V) dönüşmektedir. Arsenit aerobik (oksijenli) ortamlarda termodinamik olarak kararlı olmayıp, As(V) oksitlenebilir. Fakat yapılan birçok çalışma oksitleyici oksijen olması durumunda As(III)'in As(V) yükseltgenme reaksiyonunun oldukça yavaş olduğunu göstermiştir. Saf oksijen ile doygun suda pH 7.0'de As(III) oksidasyon hızı analiz edilmiş olup, oksijensiz su ile karşılaştırıldığında 6 ay sonunda As(III)'ün yalnızca %25'inin oksitlendiği görülmüştür [Cherry et al., 1979]. Ayrıca diğer bir çalışmada atmosferik oksijen ile dengedeki suda As(III) oksidasyonunun 1-3 yıl arasında %50'sinin oksitlendiği saptanmıştır [Eary and Schramke, 1990]. Bu deneylerde oksidasyon hızının pH 5.5'de minimum, ancak yüksek ve düşük pH değerlerinde arttığı belirtilmiştir. Atmosferik ve alkali koşullarda (pH>9) As(III)'ün As(V)'e oksidasyon hızının önemli derecede arttığı görülmüştür [Manning and Goldberg, 1997].

Türkiye'de As kirliliği çok yüksek olduğu yerlerden biri de Kütahya'nın Emet ilçesidir. Emet'in Dulkadir 300-500 µg/L ve İğdeköy'de ise 8900-10700 µg/L içme sularında toplam arsenik konsantrasyonu ölçülmüştür. Arsenik türü hakkında bir bilgi verilmemiştir [Dogan and Dogan, 2007], [Dogan et al., 2005]. Diğer bir çalışmada ise Hisarcık (Kütahya-Emet) kolemanit madeni alanında yeraltı sularında 474-7754 µg/L toplam arsenik belirlenmiştir [Çolak et al., 2003]. Bu suların E_h-pH özelliğine göre yaygın arseniğin As(III) olduğu ifade edilmiş, ancak konsantrasyon konusunda bir veri verilmemiştir. Yeraltı sularında yüksek arsenik kirliliğinin, bu madenin İğdeköy bölgesinde arsenik içeren minerallerin çözünmesiyle kil katmanındaki bor cevherinden arseniğin doğal olarak çözünmesinden kaynaklandığı belirtilmektedir. Bu bölgedeki yüzeye çıkan yeraltı sularında As konsantrasyonu bölgenin jeolojik, mineralojik özelliğine ve akiferdeki yeraltı suyunun borat cevheri katmanına temas etmesine göre değiştiği belirtilmiştir. Özetle Türkiye'de As kirliliği ölçümleri toplam arsenik üzerinden yapılmış olup As(III) konsantrasyonları bilinmemektedir.

2.5. Sulardan Arsenik Giderim Yöntemleri

2.5.1. Koagülasyon-Filtrasyon Prosesi ile As Giderimi

Sulardan arsenik giderme yöntemlerinden en çok kullanılanı, koagülasyon/çökelme ve filtrasyondur. Özellikle arsenik giderimi amaçlandığı zaman debiye ve uygulama yerine göre seçilebilecek farklı prosesler uygulanır. Koagulasyon-çöktürme, 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. Fakat bu teknolojiler arsenik giderim verimi, dünyadaki bölgesel doğal su kaynaklarının durumu, sosyal ve ekonomik koşullar dikkate alınarak arıtım proses maliyeti ve bakım/onarım işlemleri, gibi etkenlerin göz önüne alınması gerekmektedir.

Koagülasyon-filtrasyon prosesi ile sudaki katı maddelerin ve kolloitlerin uzaklaştırılması mümkündür. Bu prosesin koagülasyon aşamasında, tanecikler yumak oluşturacak şekilde bir araya gelir, oluşan yumaklar çökeltim havuzlarında ve/veya granüler malzemenin bulunduğu konvansiyonel filtrelerde tutularak sudan uzaklaştırılır. Kullanılan koagülan, taneciklerin bir araya gelmesini engelleyen yükleri nötralize ederek itme etkisini azaltır ve taneciklerin yumak oluşturmasını kolaylaştırır. En yaygın kullanılan koagülanlar demir ve alüminyum tuzlarıdır. Kireç ($Ca(OH)_2$), demir klorür ($FeCl_3.nH_2O$) ve alüminyum sülfattır ($Al_2(SO_4)_3.nH_2O$) kullanarak As(V) çöktürülerek giderilebilir. Bu tür arıtma metodu ile arsenatın yanısıra, bulanıklık, demir, mangan, fosfat, florür, birçok askıda ve çözünmüş katı madde de giderilir. Koagülasyon-floklasyon ve filtrasyon işlemi esnasında As(V); i) çözünür olmayan $AlAsO_4$ veya $FeAsO_4$ bileşikleri şeklinde çökelme, ii) çözünür arsenik türlerini büyüyen metal hidroksit fazı içinde birlikte çökelmesi ve iii) çözünür arseniğin çözünür olmayan metal hidroksitin dış yüzeyine elektrostatik olarak adsorpsiyonu şeklindeki üç temel mekanizma ile giderilir. Bu üç işlem birbirinden bağımsız olarak arsenik giderimine katkıda bulunmaktadır [Kang et al., 2003], [Hering et al., 1997], [Gregor, 2001], [Chen et al., 1994].

$$Fe^{3+} + AsO_4^{3-} \leftrightarrow FeAsO_{4(s)} \quad (2.7)$$

$$Al^{3+} + 3H_2O \leftrightarrow Al(OH)_{3(s)} + 3H^+ \quad (2.8)$$

$$Al(OH)_{3(s)} + H_2AsO_4^- \leftrightarrow Al-As(Komplek) + Diğer\ ürünler \quad (2.9)$$

Al-As kompleksi olarak Al hidroksil flokları üzerine adsorplanan arsenik çökeltme ile sudan giderilir. Flokların sudan tamamen giderilmesi için filtrasyon gereklidir. Fe(III) klorür ve Fe(III) sülfat gibi koagülantlar kullanıldığında ise alüminyumdaki reaksiyonlara benzer Fe-As kompleksleri oluşur, sedimentasyon ve filtrasyon ile arsenik sudan giderilir. Suda oluşan hidroksil Fe oksitler ile arsenatın sudan aşağıdaki reaksiyonlarda gibi giderildiği belirtilmiştir [Mok and Wai, 1994], [Hering et al., 1996].

$$Fe(OH)_{3(s)} + H_3AsO_4 \rightarrow FeAsO_4.2H_2O + H_2O \quad (2.10)$$

$$\equiv FeOH^o + AsO_4^{3-} + 3H^+ \rightarrow \equiv FeH_2AsO_4 + H_2O \quad (2.11)$$

$$\equiv FeOH^o + AsO_4^{3-} + 2H^+ \rightarrow \equiv FeHAsO_4^- + H_2O \quad (2.12)$$

Koagülasyonda suyun pH'sı çok önemlidir. Alum ile koagülasyonda arsenik giderimi pH 7.2-7.5'de ve Fe(III) koagülanları ile ise pH 6.0-8.5 arasında etkindir. Çökelme reaksiyonlarının yanısıra birlikte çöktürme ve adsorpsiyon reaksiyonları da As(V) giderimine katkıda bulunmaktadır. Uygun işletme koşullarında demir veya alüminyum tuzları ile çok yüksek oranda (>%90) arsenik giderimi elde edilebilmekte ve arsenik konsantrasyonu 1 μg/L seviyesinin altına inilebilmektedir [Cheng et al., 1994]. Kireç ile %90, alüminyum sülfat ile %90 ve demir bileşiği ile %95 oranında As(V)'i giderilebilmektedir. Alum, demir klorür ve demir sülfatın koagülan olarak kullanıldığı koşullarda As(V) gideriminin daha etkili olduğu belirtilmektedir [Baskan and Pala, 2009a], [Baskan and Pala, 2009b], [Hering et al., 1996], [Edwards, 1994]. Bu koagülanlar ile As(III) giderim verimi düşük olduğundan ön oksidasyon işlemi

uygulanmalıdır. Aluminyum tuzları ile %50 As(III) giderimi de sağlanmaktadır [Laky and Licsko, 2011], [Meng et al., 2002], [Meng et al., 2000], [Hering et al., 1996], [Do et al., 1995]. Sudan As(III) bulunması halinde koagülasyon öncesinde oksidasyon ve pH ayarlamasını takipen koagülasyon-filtrasyon prosesi ile As(V) giderimi gerçekleştirilir.

2.5.2. Kireçle Yumuşatma Prosesi ile As Giderimi

Arsenik içeren yüksek sertliğe sahip sular kireçle yumuşatma prosesi ile arıtılmaktadır. Bu proses ile %90'nın üzerinde As(V) giderimi sağlanmaktadır. Sertlik ağırlıklı olarak kalsiyum ve magnezyum bileşiklerinden kaynaklanmaktadır. Eklenen kireç ile suyun pH'sı artmakta, bikarbonat karbonata dönüşmekte ve kalsiyum ile birleşerek kalsiyum karbonat olarak çökelmektedir. Eğer su içerisinde sertliği gidermek için yeterli bikarbonat yok ise sodyum karbonat eklenmesi gerekir. Kireçle yumuşatma yöntemi ile arsenik giderimi pH değerlerine bağlıdır. Eğer arıtılacak suda As(III) baskın ise kireçle kireçle yumuşatma işleminden önce As(III)'in As(V)'e oksidasyonu giderim verimini artıracaktır. Arsenat giderimi kireçle yumuşatma sırasında oluşan kalsiyum karbonat, magnezyum hidroksit ve demir hidroksit katıları ile gerçekleşmektedir. Sudan sertlik ile birlikte arsenik giderimi de sağlanmaktadır. Bu maksatla suya kireç (CaO veya $Ca(OH)_2$ şeklinde) ilave edilir. Kireç kullanılarak As(V)'i kalsiyum arsenat şeklinde çöktürmek mümkündür. Arsenat içeren suyun pH değeri 10.5'in üzerine (pH 11.0-12.0 olması tavsiye edilir) yükseltilir ve As(V) kalsiyum ile reaksiyona girerek kalsiyum arsenat halinde çökelir [Song et al., 2006], [US-EPA, 2000b], [Mcneill and Edwards, 1997a, [1997b and 1995]. As(III) ve As(V) giderimi için pilot ölçekli birçok çalışma yapılmıştır. pH 9.5 ve pH 11.3 değerlerinde, sırasıyla 0.34 µg/L As(III) başlangıç konsantrasyonunda %71 giderim elde edilirken, 0.58 µg/L As(V) için %99 giderim verimi elde edilmiştir [Sorg and Logsdon, 1978]. Bir diğer çalışmada 300 mg/L $CaCO_3$ sertliğinde 0.4 mg/L As(V) içeren kuyu suyu kullanılmıştır. pH 10.5 ve üzerinde %100'e yakın giderim verimi elde edilmişlerdir. Optimum pH değerinin altına inildikçe giderim verimi de azalmaktadır [Alpaslan vd., 2010].

2.5.3. Oksidasyon-Filtrasyon Prosesi ile As Giderimi

Oksidasyon/filtrasyon prosesi ile içme sularından demir ve mangan giderimine yönelik olarak kullanılan bir sistemdir. Proses, özellikle yeraltı sularında çözünmüş formda bulunan demir ve manganın oksidasyonu ile çökelebilir bileşiklerin oluşması ve ardından filtrelerde bu bileşiklerin tutulması prensibiyle çalışmaktadır. Suda arsenik bulunduğunda ise öncelikle çözünmüş demir ve As(III) okside olmakta, ardından As(V) demir hidroksit bileşiklerine adsorplanarak filtrelerde tutulmaktadır. Arsenik giderim verimi sudaki demir konsantrasyonuna ve Fe/As oranına bağlıdır. Kütlesel olarak demir miktarı arseniğin 20 katından az olmamalıdır (Fe/As oranı >20/1). Bu koşullarda %80-95 oranında arsenik giderimi elde edilebilmektedir. Bazı durumlarda arsenik giderimini arttırmak amacıyla sürecin başında demir koagülanlarının eklenmesi düşünülebilir. Arsenik bileşiklerinin demir ile birlikte tutulması için uygun pH aralığı 5.5-8.5 olarak belirtilmektedir. Bunun dışında, suda yüksek miktarda doğal organik maddeler, fosfat bileşikleri ve silikatlar bulunması arsenik bileşiklerinin adsorpsiyonunu zayıflatmaktadır [Alpaslan vd., 2010]. Oksidasyon-filtrasyon prosesi yeraltı sularında Fe(II) konsantrasyonu baskın olduğu durumlarda arsenik giderimi için kullanılmaktadır. 1 mg/L Fe(II) ile 22 μg/L arsenat %83 oranında giderilmektedir [Canıyılmaz, 2005], [Bissen and Frimmel, 2003]. 2 mg/L Fe(II) ile oksidasyon ve çöktürme proseslerini uygulayarak başlangıç konsantrasyonu 188 μg/L olan arsenat %60 oranında giderilmektedir [Canıyılmaz, 2005], [Edwards, 1994]. Arsenik giderim etkinliği sadece pH ve demir içeriğine bağlı olmayıp aynı zamanda örneğin ortofosfatların varlığı gibi su içerisindeki bileşenlere, bulanıklık gibi parametrelere de bağlıdır [Bissen and Frimmel, 2003]. Bir diğer çalışmada pH 7'de 4.9 mg/L Fe(III) ile 50 μg/L As(V) için %90'nın üzerinde As(III) için %20-30 arasında giderim elde edilmiştir [Hering et al., 1997]. Sudaki doğal organik maddelerin varlığında $Fe(OH)_{3(s)}$ ile pH 4.0-9.0 arasında As(III) gideriminde azalma gözlemlemiştir [Bissen and Frimmel, 2003].

Yer altı sularında mevcut As(III)'ün As(V)'e yükseltgenmesi bazı süreçlerde arsenat giderimi daha kolay olduğu için uygulanır. Oksidasyon; klor, klor dioksit, ozon veya potasyum permanganat gibi yükseltgenlerin kullanımı ile gerçekleştirilir [Hu et al., 2012], [Sorlini and Gialdini, 2010], [Guan et al., 2009], [Li et al., 2007], [Dodd et al., 2006]. 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 reaksiyonları arseniği su ortamından gidermez. Fakat diğer reaksiyonlar için ortamı optimize eder. As(III)'ün sularda oksijen ile oksidasyonu çok yavaş olup, 4 aylık bir sürede sudaki As(III)'ün sadece %20'sinin As(V)'e yükseltgendiği ifade edilmektedir. Oksijen ile As(III)'ün oksidasyon hızının pH, ışık, iyonik kuvvet etkileşimlerinden etkilenmediği görülmüştür. Ancak demir ve mangan oksihidroksitlerin (FeO_x ve MnO_x) varlığında ise As(III) oksidasyonu hızlı olup, 15 dakikada kristal ve amorf yapıdaki Fe ve Mn oksihidroksitlerin As(III)'in %80'ninin As(V)'e yükseltgendiği görülmektedir. Mn-Ox varlığında ise başlangıç As(III)'ün %20'sinin 5 dakikada As(V) oksitlendiği belirlenmiştir. Çözünmüş oksijenin metal oksitler ile As(III) oksidasyonuna etki etmediği saptanmıştır [Jiang, 2001], [Johnston et al., 2001]. Hava ile As(III)'ün As(V)'e 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 yapılı As(III) As(V)'e okside olur. Havanın oksijeni ile arsenitin arsenata dönüşüm reaksiyonu aşağıda verilmiştir. Suyun pH 8.6 'dan pH 6.0'ya düşürülmesi halinde havanın oksijeni ile reaksiyon daha hızlı gerçekleşmektedir. Havalandırma işleminden sonra filtrasyon işlemi uygulanmak zorundadır.

$$2H_3AsO_3 + O_2 \rightarrow 2H_2AsO_4^- + 2H^+ \qquad (2.13)$$

As(III), klor gazı, hipoklorit, ozon, permanganat, hidrojen peroksit ve Fenton reaktifi (H_2O_2+Fe(II)) gibi kimyasallar ile doğrudan okside edilebilir. Mangan oksitler gibi bazı katı maddelerde As(III)'ü okside eder. Hem klorlama hem de potasyum permanganatla oksidadyonda ortamın pH 6.3-8.3 arasında olması istenir. As(III)'ün bu pH aralığında oksidantlar, birkaç dakika içinde arseniti arsenata okside eder. Hipoklorür (HOCl) ile As(III)'ün As(V)'e dönüşümü aşağıdaki denklemde verilmiştir.

$$H_3AsO_3 + OCl^- \rightarrow H_2AsO_4^- + H^+ + Cl^- \qquad (2.14)$$

Klor sıvı sodyum hipoklorit veya klor gazının suda çözünmüş hali kullanılır. Klor gazı ve sodyum hipoklorit ucuz ve kolay olarak temin edilen maddelerdir. pH 9.2 'un altında As(III) değiştirmek pek mümkün olmadığı için As(V)'in giderimi yoğun uygulanmaktadır. pH 9.20 'nın altında As(III) genel olarak H_3AsO_3 halinde bulunur [Alpaslan vd., 2010]. Bu yüzden çoğu sistemlerde As(III)'ün önce As(V) şekline dönüştürülür. Sadece oksidasyon kademesi ile arseniği gidermek mümkün değildir. Oksidasyon işleminden sonra mutlaka yumaklaştırma, adsorsiyon, filtrasyon veya iyon değiştirme prosesleri uygulanır. Ozon (O_3), dezenfeksiyon, oksidasyon, koku ve tat giderimi için kullanılmaktadır. Ozon As(III)'ün yanında, Fe(II), Mn(II), HS^- ve organik maddeleri de okside eder [Edwards, 1994]. Dolayısıyla dozajını iyi ayarlamak gereklidir. Avrupa ülkelerinde ve ABD'de 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(III)'ün As(V)'e oksidasyonu yanında de Fe(II) ve Mn(II)'ye oksidasyonunda etkili olmaktadır. Aynı ozon dozunda As(III)'ün yarılanma süresinin 4 dakika olduğu görülmüştür. Ozon kuvvetli bir oksidanttır. Klor gazı veya hipokloritin aksine arıtılmış suya nihai kalıntı bırakmaz. Ozonla arsenitin arsenata dönüşümü aşağıdaki denklemde verilmiştir.

$$H_3AsO_3 + O_3 \rightarrow H_2AsO_4^- + H^+ + O_2 \qquad (2.15)$$

Permanganat As(III) yanında, Fe(II), Mn(II), HS^- ve organik maddeleri de okside eder. Ayrıca tat ve kokuyu da giderir. As(III)'ün oksidasyonunda Fe(II)-$KMnO_4$ prosesinin $KMnO_4$-Fe(III) prosesinden daha etkin olduğu ve pH 5.0-9.0 arasında %15-38 As(III) daha yüksek verim elde edildiğini göstermiştir [Guan et al., 2009]. Bu yüzden uygulanacak permanganat dozajı iyi optimize edilmelidir. Permanganat ile arsentin arsenata oksidasyonu reaksiyonu aşağıda verilmiştir.

$$3H_3AsO_3 + 2MnO_4^- \rightarrow 3H_2AsO_4^- + H^+ + 2MnO_{2(s)} + H_2O \qquad (2.16)$$

Reaksiyon 2.16'daki oksidasyon işlemi sonucu $MnO_{2(s)}$ çökeltisi oluşur. $MnO_{2(s)}$ çökeltisini (0.5 mg/L limit değer) gidermek için filtrasyon işlemi uygulanır [Sorlini and Gialdini, 2010], [Guan et al., 2009], [Li et al., 2007]. Ham su yüksek

oranda çözülmüş demir içeriyorsa hidrojen peroksit etkili bir oksidant olarak kullanılabilir. Arsenik kirliliğini birlikte giderdiği için önemli bir oksidanttır. Son yıllarda filtrasyon işleminde mangandioksit içeren çeşitli filtre malzemelerinin kullanıldığı sistemler yaygınlaşmaktadır [Alpaslan vd., 2010].

2.5.4. İyon Değiştirme ve Adsorpsiyon ile As Giderimi

Çeşitli doğal ve sentetik katı maddeler (killer, zeolitler), aktif karbonlar, demir ve aluminyum hidroksit gibi metal oksit ve hidroksitler, sentetik iyon değiştirici reçineler, çözünmüş arsenik için kuvvetli bir affiniteye sahiptir. Arsenik, bu katıların yüzeyindeki adsorplama bölgelerine kuvvetli bir şekilde çekilir. Böylece sulu çözelti içinden etkili bir şekilde arsenik giderilir [Lodeiro et al., 2013], [Han et al., 2013], [Awual et al., 2012], [Mostafa et al., 20011], [Gupta et al., 2011], [Mamindy-Pajany et al., 2011], [Guerra et al., 2010], [Çakıroğlu, 2009], [Mohan and Pittman, 2007].

Çeşitli kuvvetli baz esaslı iyon değiştirici reçineler, piyasada kolayca temin edilebilmekte ve sudan arsenatı gidermek için etkili olarak kullanılmaktadır [Qureshi et al., 2013], [Kukucka et al., 2012], [An et al., 2005], [Jay et al., 2004], [Vagliasındi and Benjamin, 1998]. Giderme sonucu arsenik konsantrasyonu 1 μg/L 'nin altına indirebilmektedir. Yüklü olmayan arseniti gidermek mümkün değildir. Eğer su ortamında arsenik As(III) halinde ise öncelikle arsenata okside edilmesi gereklidir. Klasik sülfat seçici reçineler arsenat giderimi için özellikle uygundur. Nitrat seçici reçineler de arseniği giderirler. Çok genel olarak, reçineler yüzeyde klorür iyonu oluşturmak için HCl asidi ile ön işleme tabi tutulur. Klorür As(V) ile kolayca yer değiştirir. Arseniğin As(V) dönüştürüldükten sonra anyon iyon değiştirici reçinelerle oldukça verimli olarak bertaraf edilir. Su ortamının pH 6.5 'dan pH 8.5 çıktıkça iyon değiştiricinin adsorplama kapasitesi düşmektedir. As(V) 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 konsantrasyonun düşük olması tercih edilir.

US-EPA'ya göre sulardan arsenik giderim için en uygun veya kullanılabilir arıtım teknolojiler biri de adsorpsiyondur [US-EPA, 2001]. Al ve Fe oksitler (amorf Fe hidroksit: ($Fe(OH)_3$, götit: FeOOH, lepidocrocite: γ-FeOOH, hematit: Fe_2O_3,

maghmetite, ve Fe(III) hidrat: $Fe_2O_3.nH_2O$, Schwertmannite: $Fe_8O_8(OH)_{8-2x}(SO_4)_x$ gibi), Mn oksitler (Birnessite: $Na_{0.55}Mn_2O_4 \cdot 1.5H_2O$, Hausmannite: Mn_3O_4) ve bu oksitlerin nanopartikülleri, killer ve zeolitler (montmorillonite, diatomit, perlit, sepiyolit, gibi), tarımsal atıklardan veya karbonlu malzemelerden yapılan aktif karbonlar, karbon nanotüpler, yüzeyi Fe oksit kaplı kum, Ti, Y, La ve Zr kaplı aktif karbon veya doğal maddeler gibi adsorbentler arsenik gideriminde kullanılmaktadır [Silva et al., 2013], [Simsek et al., 2013], [Dou et al., 2013], [Lodeiro et al., 2013], [Tuutijarvi et al., 2012], [Mostafa et al., 2011], [Na et al., 2010], [Guerra et al., 2010], [Zhang et al., 2007], [Mohan and Pittman, 2007], [Jang et al., 2006], [Budinova et al., 2006], [Dixit and Hering, 2003], [Pierce and Moore, 1982]. Literatürde adsorpsiyon ile arsenik giderimi üzerine yapılmış birçok çalışma bulunmaktadır. Fe_2O_3 ve Al_2O_3 kullanılarak içme sularındaki As(V) giderilmesi ile ilgili yapılan bir çalışmada düşük pH 'da (<7.0) 20-60 dakika temas süresi içinde As(V) in %95 in üzerinde giderilebildiği gözlenmistir. Fe_2O_3 ve Al_2O_3 kullanılarak maksimum As(V)'in adsorbe edildiği pH 6 olduğu ve pH 6'daki As (V) adsorbsiyonunun ise Fe_2O_3 ve Al_2O_3 için sırasıyla 0.66 mg/g ve 0.17 mg/g olduğu bulunmuştur [Jeong et al., 2007]. 100 As μg/L arsenik içeren içme sularından pH 7.6'da Fe oksit kaplı kum ile adsorpsiyon sonucunda 0.041-0.136 mg/g As(III) ve 0.008-0.043 mg/g As(V) giderilmiştir [Mohan and Pittman, 2007]. Zeytin çekirdeği gibi bir tarımsal atıktan üretilen aktif karbonlar ile 5-20 mg/L As içeren içme sularından pH 7.0'de giderim gerçekleştirilmiş olup, adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğu ve adsorpsiyon kapasitesinin ise 0.210-1.393 mg/g As(III) olduğu ifade edilmiştir [Budinova et al., 2006]. Mn_3O_4 magnetik partiküller üzerine sudaki As(III)'ün As(V)'e oksitlenerek adsorplandığını ve 5-16 mg/g As(III) (en yüksek 35 mg/g) adsorpsiyon kapasitesi bulunmuştur [Silva et al., 2013]. Perlit üzerine nano boyutta Fe oksit kaplanarak sulardan As(V) giderimi gerçekleştirilmiş ve pH 4.0-8.0 arasında 0.39 mg/g adsorpsiyon kapasitesi tespit edilmiştir [Mostafa et al., 2011]. Ticari maghmetite partikülleri tarafından 1 mg/L As(V) içeren yeraltı sularından adsorpsiyon ile pH 3.0'de 3.4 mg/g As(V) ve pH 7'de ise 2.8 mg/g As(V) adsorpsiyon kapasitesi bulunmuştur [Tuutijarvi et al., 2012]. Yüzeyi değiştirilmiş aktif karbonların pH 6-8 arasında adsorpsiyon kapasitesi 370-1250 mg/g As(V) olarak bulunmuş olup, karbonun yüzey alanının artması (632 m^2/g-1101 m^2/g) ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüştür [Vitela-Rodriguez and Rangel-Mendez, 2013].

2.5.5. Membran Prosesler ile As Giderimi

Sulardan arsenik gideriminde etkili olan ve kullanılan arıtım teknolojilerinden bir diğeri de membran teknolojileridir. Arsenik; ters ozmos, nanofiltrasyon, ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon ve elektrodiyaliz yöntemleri ile giderilebilmektedir. Son yıllarda; ters osmoz, nanofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon membran prosesler ile arsenik giderimi üzerine çalışmalar yapılmıştır [Zhao et al., 2012], [Figoli et al., 2010], [Uddin et al., 2007], [Shih, 2005], [Saitua et al., 2005], [Floch and Hideg, 2004], [Sato et al., 2002], [Brandhuber and Amy, 200], [Oh et al., 2000], [Vrijenhoek and Waypa, 2000], [Urase et al., 1998]. Membran prosesinden beklenen sudaki düşük miktardaki arsenik türlerinin bile yüksek verimle sudan bertaraf edilmesidir. Yapılan çalışmalar sonucunda As(V)'in giderim veriminin As(III)'e oranla daha yüksek olduğu ve As(V)'in giderme veriminin ise sıcaklığın artması ve pH değerinin azalması ile düştüğü görülmüştür. Aromatik poliamit ince film kompozit nanofiltrasyon membranlar kullanılarak 316 μg/L As(V) içeren sulardan arsenik %60-90 arasında giderilmiştir [Vrijenhoek and Waypa, 2000]. Bir diğer çalışmada üç farklı membran (ES-10 poliamit, NTR-7250 polivinil alkol ve NTR-729HF polivinil alkol) kullanılarak %95 As(V) giderimi gerçekleştirilmiştir [Sato et al., 2002]. Bu üç membrandan NTR-7250 ve NTR-729HF membranların por çapı daha büyük olduğundan dolayı As(III) giderim verimi %22'nin altında, ES-10 ise As(III) giderim verimi %75'in üzerinde görülmüştür. Düşük işletme basınçlarında (0.2-0.6 MPa) ES-10 membranı için %99 As(V) ve %55 As(III) rejeksiyonlar bulunmuştur [Oh et al., 2000]. Spiral ince film kompozit poliamit membranlar (192-NF300) As gideriminde As rejeksiyonunun sıcaklık, çapraz akış hızı ve membran basıncından bağımsız olduğu, sentetik hazırlanan sulardan %93-99 As(V) ve yeraltı sularından ise %95 As(V) giderimi sağlanmıştır [Saitua et al., 2005]. İki ticari poliamit membran (NF-90 ve NF 200) kullanılarak içme suyundan %65 As(III) ve % 98 As(V) giderilmiştir [Uddin et al., 2007]. As(V) içeren (100-600 μg/L) bir sudan ticari sprial N30F membran ile %91 ve NF-90 membran ile %98'in üzerinde As giderimi elde edilmiştir [Figoli et al., 2010]. Nanofiltrasyon ile yapılan çalışmalarda As(V) %80-95, As (III) ise %15-35 oranında verimle arıtılmıştır. Başlangıç konsantrasyonu 60 μg/L olan arsenikli çözeltideki arsenik miktarı, ters osmoz

yöntemi ile yapılan çalışmalar sonucunda %99'luk bir verimle 0.9 µg/L'ye düşmüştür [Ning, 2002].

Ters osmoz ve nanofiltrasyon gibi yüksek basınçlı membranlar çözünmüs arseniğin giderimi için uygun gözenek büyüklüğüne sahiptirler [Choong et al., 2007]. Son dönemde yapılan çalısmalar 40 psi'den 400 psi'ye kadar değişen basınçlarda arseniğin hem indirgenmiş hem de okside olmuş formlarında ters osmoz ve nanofiltrasyon'nin eşit etkilere sahip olduğunu göstermektedir. Bu nedenle özellikle yeraltı sularında arseniğin indirgenmiş formda bulunması sebebiyle, membran proseslerinin arsenik giderimi için en uygun proseslerin başında geleceği görülmektedir. Ayrıca yapılan bir diğer çalısma ise arsenik giderimi için kullanılan membran prosesinin pH'dan bağımsız oldugunu göstererek pH ayarlamasına gerek kalmadan çalışma yapılabileceğini göstermiştir [Shih, 2005]. Membran proseslerinin en önemli dezavantajı membranların tıkanmasıdır. Demir, mangan, organik madde gibi içerikler membranların tıkanmasına yol açabilir. Bu nedenle membran sistemi kullanımından önce ham suda bir ön arıtma gereksinimini ortaya çıkarır. Arsenik gideriminde membran filtrasyonun verimliliği arıtılmamış sudaki kirleticilere ve karakteristik özelliklerine bağlı olarak degişiklik gösterir. Membran filtrasyonun verimliligi ham suda bulunan kirleticilere ve suyun karakteristiğine göre degişir [Petrusevski et al., 2007]. Membran proseslerin adsorpsiyona göre avantajı giderim veriminin besleme suyu pH'ından ve suyun kimyasal kompozisyonundan daha az etkilenmesidir. Nanofiltrasyon membranlarının arsenatı %95 üzerinde giderdiğini gözlenmiştir [Sato et al., 2002]. Başlangıç arsenik konsantrasyonları 20-90 µg/L arasında değişen arsenik konsantrasyonları %90-100 As(V) ve %10 As(III) giderimi bulunmuştur [Xia et al., 2007]. Ters osmoz sistemleri ile yapılan bir çalışmada As(III)'ün giderim veriminin pH değeri 7'den 10'a arttırıldığında, giderim veriminin arttığını gözlemlemişlerdir [Kang et al., 2000]. Düşük basınçlı ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon membranları ile düşük miktarda koagülan kullanılarak koagülasyon prosesinden daha verimli arsenik gideriminin sağlandığı ifade edilmiştir [Elcik, 2013], [Çakmakçı et al., 2009].

Arsenik giderim yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları Tablo 2.3'de verilmiştir [Mondal et al., 2006], [Parga et al., 2005a], [Leist et al., 2000], [Kartinen and Martin, 1995].

Tablo 2.3: Arsenik giderim teknolojilerinin karşılaştırması.

Yöntem	Belirgin özellikleri	Avantajları	Dezavantajları
Alum ile çöktürme	pH ≤ 6.5, R_e: %20-90, C_f ≤ 20 µg/L, OC: orta, ECA.düşük-yüksek $C_{o,As}$	Düşük maliyetli, basit ve uygun bir prosesdir.	Düşük As giderimi, kimyasal kullanımı, toksik çamur oluşumu, ön oksidasyon gereksinimi.
Fe ile çöktürme	pH. 6-8, R_e: %60-90, C_f ≤ 20 µg/L, OC: orta ECA:düşük-yüksek $C_{o,As}$	Yaygın, kendini ispatlamış ve güvenilir. Alum koagulasyona göre daha verimli bir prosesdir.	Orta seviyede As(III) giderimi, kimyasal kullanımı, oksidasyon, filtrasyon gereksinimi.
Fe/Mn ile çöktürme	pH>7, $R_{e:}$ %40-90, C_f ≤ 10 µg/L, OC: orta ECA: düşük-yüksek $C_{o,As}$	Kendini ispatlamış ve güvenilir bir prosesdir.	Çok yüksek ve düşük pH'larda As verimi düşer, kimyasal kullanılır, toksik çamur oluşur, oksidasyon kimyasalları giderim verimini çok etkiler.
Kireçle yumuşatma	pH ≥ 10.5, $R_{e:}$ %80-90, C_f ≤ 10 µg/L, OC: yüksek ECA: düşük $C_{o,As}$	Ticari olarak yaygın, kendini ispatlamış ve güvenilir bir proses, korozyonu azaltır.	Çıkış pH'ı yeniden ayarlanmalı, sülfat iyonları verimi etkiler, ikincil bir arıtım gerektirir ve kimyasallar kullanılır.
Ters osmoz	R_e ≥ %90, C_f ≤ 2 µg/L, OC. yüksek ECA: düşük $C_{o,As}$	En yüksek kalitete su eldesi sağlar, sudaki çözünmüş tuzlar, mineraller ve bulanıklığı giderir.	Teknolojik işletme ve bakım maliyeti yüksek, sık aralıklarla membran izlenmeli, pH, sıcaklık ve basınç kontrolü gerekir.
Elektrodializ	pH: 7-9, R_e ≥ %95, C_f ≤ 3 µg/L, OC: yüksek ECA: düşük $C_{o,As}$	Diğer kirleticileri de giderim gücüne sahiptir. Saf su kalitesinde su elde edilir.	Maliyetli bir proses, oksitleyici kimyasallar gerektirir ve toksik atıksu oluşur.

Tablo 2.3: Devam.

İyon değiştiriciler	pH: 7.5, $R_e \geq$ %90, $C_f \leq 2$ µg/L, OC: yüksek ECA: düşük $C_{o,As}$	pH'dan bağımsızdır. Arıtılan suda çok düşük As konsantrasyonları sağlar.	Düşük As(III) giderimi. Yüksek maliyet ve reçine ömrü sınırlıdır. Suda bulunan anyonlar verimi etkiler.
Aktif Alüminayla adsorpsiyon	pH: 5.5-6.0, $R_e \geq$ %90, $C_f \leq 1$ µg/L, OC: düşük, ECA: düşük $C_{o,As}$	İyi yapılanmış, evde kullanım için uygun, değişimi basit ve pahalı değil, suyun koku ve tadını iyileştirir.	Dikkatli izlenmesi gerekir, etkinliği, kirletici tipi, konsantrasyonu ve su kullanım hızına bağlı, bakteriler alümina yüzeylerinde çoğalabilir.
Aktif karbonla adsorpsiyon	pH: 2-9, R_e: %30-90, $C_f \leq 7$ µg/L, OC: düşük, ECA: düşük $C_{o,As}$	Genellikle değişimi basit ve pahalı değil, suyun koku ve tadını iyileştirir.	Etkinliği karbonun kül içeriği ve metal konsantrasyonuna bağlı, etkinliği tam olarak kanıtlanmamıştır.
Nanofiltrasyon	$R_e \geq$ %90, $C_f \leq 1$ µg/L, OC: yüksek, ECA:orta-yüksek $C_{o,As}$	İyi bilinen ve yüksek verimli bir yöntemdir.	Yüksek atıksu oluşumu. Ön maliyetler ve çalıştırma maliyetleri yüksektir.
R_e: As giderim verimi, C_f: Arıtım çıkış As konsantrasyonu, OC: işletme maliyeti, ECA: Etkin olduğu aralık			

Literatürde elde edilen bilgiler incelendiğinde arsenik giderimindeki klasik arıtım proseslerinin bir kısım dezavantajlarının EC prosesi tarafından giderildiği ve bu prosesler kadar EC prosesinin de As gideriminde etkin olduğu görülmektedir. EC prosesinin diğer proseslerden diğer avantajlı yönleri ise proseste sudaki As(III)'ün As(V)'e oksidasyonunun gerçekleşmesi ve bunun için herhangi bir kimyasal maddenin suya ilavesinin gerekmemesi, proses işletme kolaylığı, basit ekipman gereksinimi, kimyasal madde tüketiminin çok az olması, düşük miktarda çamur oluşumu, çamurun stabil ve kolay çökelmesi, arıtma çamuru dışında ikincil ve toksik bir madde oluşmaması şeklinde sıralanabilir.

3. ELEKTROKOAGÜLASYON PROSESİ İLE ARSENİK GİDERİMİ

3.1. Kolloidal Sistemler ve Zeta Potansiyeli

Kolloidal sistemler homojen görünümlü heterojen sistemlerdir. Kolloidal sistemlerdeki partikül büyüklükleri gözle görülemeyecek kadar küçük 1 nm ile 1 μm arasında değişir. Kolloidal parçacıkların sularda dağınık halde olmasının nedeni durgun elektriksel kuvvetlerdir. Bu tip sistemlerin fiziksel kararlılığını (çökme hızı, dağılabilirlik, agregasyon) etkileyen en önemli unsur taneciklerin büyüklüğüdür. Kolloidal sistemlerde partiküllerin büyüklüğünün yanısıra partiküllerin yüzey yükleri, partikül-çözücü veya partikül-partikül etkileşimleri de sistemin kararlılığında önemlidir. Kolloidal sistemler berraktırlar, çökmezler, Brown hareketi yaparlar, partikül yüzeyleri elektriksel yüklüdür, anyonik veya katyonik olabilirler. Birçok kolloidal sulu ortamdaki partiküller elektriksel olarak negatif yüklüdürler. Kolloidal sistemlerde partiküllerin elektriksel özellikleri yüzey yüklerine bağlıdır. Sulu ortamda dispers olan partikülleri çeşitli yollar ile yük kazanabilirler. Örneğin sulu ortamdaki partiküller OH^- iyonlarını kendilerine bağlayarak yüzey yüklerini değiştirebilirler yada katyon/anyon içeren bir dispers ortamda partiküller çözünmüş haldeki bu iyonlarla etkileşebilirler [Martin et al., 1993]. Özetle kolloidal sistemlerde partiküller pozitif veya negatif yükle yüklenebilirler.

Zeta potansiyeli, kolloidal bir sistemin elektrokinetik potansiyelini ifade eder [Web 1, 2015], [Mikko Vepsäläinen, 2012]. Yüzeydeki yük yoğunluğu ve elektriksel çifte tabakanın kalınlığı ile ilişkilidir. Zeta potansiyeli direkt olarak kolloidal sistemlerin stabiliteleri ile alakalıdır. Zeta potansiyeli düşük olduğu durumlarda, Van der Waals gibi partiküller arası çekim kuvvetleri elektrostatik itme kuvvetlerini yenerek sıvı çözeltide flok oluşumu/agregasyon gözlenir. Uygulanan akım devam ettikçe flok büyüklüğü artmakta ve çökelme oluşumuna neden olmaktadır [Web 1, 2015], [Mikko Vepsäläinen, 2012], [Jae-Kean, 1998], [Hiemenz, 1986]. Floklar sulu sistemlerdeki kolloitlerin sıvı içerisinde oluşturdukları bir yapıdır [Web 2, 2015]. Sıvı içinde çözünmezler. Partikül agregasyonu, kolloitlerin destabilizasyonuna sebep olan bir araya gelme olayıdır. Agregasyon sıvı sistemlerde flokasyon / koagülasyon olarak da ifade edilir. Agregasyon kolloidal sistemdeki partiküller arası

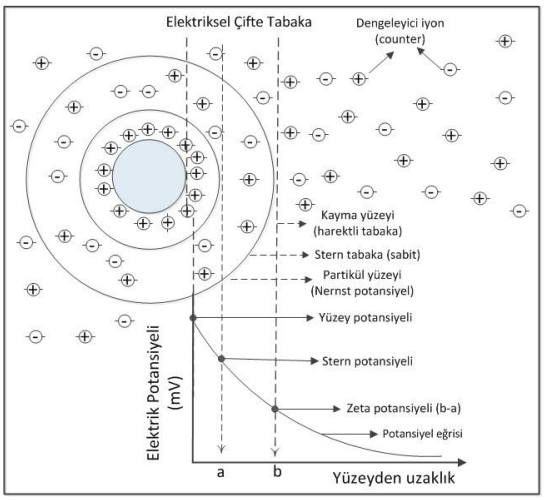
etkileşimlerden meydana gelir. Partikül agregasyonu bazen tuzların ve koagülantların ilavesiylede gerçekleştirilebilir [Web 3, 2015].

Tablo 3.1.'de su ve atık sulardaki kollidal sistemin zeta potansiyel değerlerine karşın sistemin göstereceği davranışlar gösterilmiştir.

Tablo 3.1: Zeta potansiyeli ve kolloidal sistem davranışı arasındaki ilişki.

Zeta potensiyeli (mV)	Kolloidal sistemin davranışı
-5 - +5	Flokasyon/koagülasyon oluşumu (destabilize durum)
±10 - ±30	Stabilite eşiği/sınırı
±30 - ±40	Orta halli bir stabilite
±40 - ±60	İyi bir stabilite
< ±61	Muhteşem bir stabilite

Tablo 3.1'de görüleceği üzere negatif veya pozitif yüksek zeta potansiyellerinde sistem stabildir. Zeta potansiyel değeri -5 ve +5 mV değerleri arasındaki kolloidal sistemler koagülasyon ile giderim için uygun sistemlerdir. (a: Stern tabaka, b: Elektriksel çifte tabaka, b-a: zeta potansiyeli)



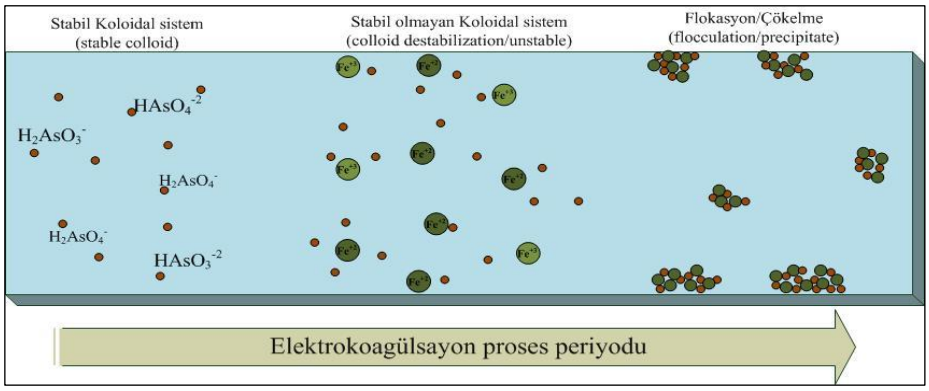
Şekil 3.1: Zeta potansiyelin şematik gösterimi.

Zeta potansiyeli kolloidal sistemlerde tanecikler arasındaki itme veya çekme kuvvetlerinin bir değeridir. Partikül yüzeyindeki net etkili yük miktarıdır (Şekil 3.1, b-a=zeta potansiyel) ve birimi miliVolt'tur. Sistemin kararlılığı ve elektrostatik dağılma kontrolünün bir anahtarıdır. Emülsiyonlarda genellikle ±30-50 mV olması istenir. Yüklü tanecik çözelti içerisindeki karşı yükteki iyonları çekerek yüklü taneciğin yüzeyinde güçlü bir bağ oluşturur. Daha sonra yüklü taneciğin dış yüzeyine doğru yayılmış bir kayma yüzeyi oluşturur. Partikül taneciğine bağlı olmayan, hareketli ikinci bir iyon tabakası vardır. Bu tabaka Helmholtz çift tabakası veya hareketli difüze çift tabakadır. Partikül tanecik yüzeyine yapışmış olan elektriksel tabakanın potansiyeline elektro termodinamik potansiyel veya Nernst potansiyeli denir. Yüklü tanecik ve etrafında bulunan iyon bulutunun kayma yüzeyine kadar olan kısmı tek bir parça gibi hareket eder. Bu kayma yüzeyindeki potansiyel aynı zamanda zeta potansiyelidir Şekil 3.1, flokasyon ve koagülasyon prosesleri için oldukça önemlidir. Suların içinde istenmeyen kolloidal maddeler vardır. Genelde atıksu sistemlerindeki kolloidal maddeler negatif yüklüdürler. Bu maddeler Brown hareketi yaparak çözelti sistem içerisinde gelişi güzel hareket ederler, birbirlerine çarparlar ve birbirlerini itmeye çalışırlar. Sonuçta sistem içerinde bir kaos oluşur ve bu istenmeyen maddeler çökmezler. Pozitif ve negatif yüklerin eşit olduğu "izo elektronik noktaya" doğru gelince çarpışan partiküller artık birbirlerini itmezler aksine tutunurlar ve kümeleşmeye başlarlar. Oluşan bu yumak birlikte hareket etmeye başlar ve destabilize olmuşlardır. Yumak çapı git gide büyür, ağırlığı artar ve belli bir noktada bu agrege olan flok yerçekimi etkisiyle çöker. Bu kümeleşme olayı elektrokinetik bir olaydır.

Zeta potansiyel değerinin bilinmesinin en önemli nedeni partiküller tanecik etrafındaki elektriksel çifte tabakanın büyüklüğünü belirlemektir. Zeta gerilimi, kolloidal sistemlerin birçok özelliklerinin anlaşılmasını ve tanecikler üzerindeki elektriksel yükün belirlenmesini sağlar. Kolloitlerin kararlılığının bozulması, bu maddelerin taşıdıkları elektriksel yükün ortadan kaldırılması ile mümkündür. Elektrokoagülasyon veya kimyasal koagülantlar ile kolloidal kararlılığının bozulması sağlanır [Ballice et al., 1997]. Tabaka sıkıştırması, zıt yüklü iyonlar vasıtası ile olur. Bu amaçla kolloitin bozulması için ortama zıt yüklü bir elektrolit ilavesi yapılır. Zıt yüklü iyonlar kolloidal tanecikler arasındaki itmeyi azaltır. Elektrolit derişimine bağlı olarak kolloidal tanecik etrafındaki tabaka kalınlığı azalır ve böylece kararlılığının bozulması sağlanır [Ballice et al., 1997].

Elektrokoagülasyon/koagülasyon, kolloidal madde içeren sulu sistemlerde yüklü kolloidal partiküllerin (kirleticiler) zıt yüklü ($Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, FeOOH, $Al(OH)_3$ vb.) gibi metal hidroksit gruplar ile çarpışması sonucu birleşerek ve partikül yüzey yükünün indirgenmesi veya nötralize olması ile Van der Waals elektrostatik çekim kuvvetler ile taneciklerin bir araya gelerek floklaşması olayıdır. Flokasyon sonucunda sistemin kararlılığı bozulur. EC prosesinde anodik çözünme ile atık suda metal koagülantların oluşması sonucu kolloidal maddelerin taşıdıkları elektriksel yükü minimize olur veya kolloidal sistemlerin kararlılığını (stabilite) bozararak destabilizasyona neden olur (Şekil 3.2, Şekil 3.3). Demir elektrotların EC esnasında elektrokimyasal çözünerek ortama Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonları salarak oluşturdukları metalhidroksitler çözeltideki partiküllere yapışarak ortamdan uzaklaştırır. Su içerisinde pozitif yüklü iyon konsantrasyonunun fazla olması, yüzeyde yoğun bir dengeleyici iyon varlığıdır ve bu da elektriksel çift tabakayı inceltir. Eletkriksel çift tabakanın incelmesi koagülasyonu olumlu yönde etkiler. Sonuç olarak Na^{1+}, Ca^{2+}, Fe^{2+}, Mg^{2+} gibi monovalent, divalent ve polivalent katyonların kolloidal sistemdeki varlığı kirleticilerin giderim verimini olumlu yönde etkilerler.

Elektrokoagülasyonda karıştırma veya hava sirkülasyonu gibi dış etkiler kolloidal sistem içerisinde taneciklerin çarpışma sayısını ve adezyonu etkiler ve sonucunda floklaşma hızı artar.



Şekil 3.2: EC proses süresince kolloidal sistemdeki değişiklikler.

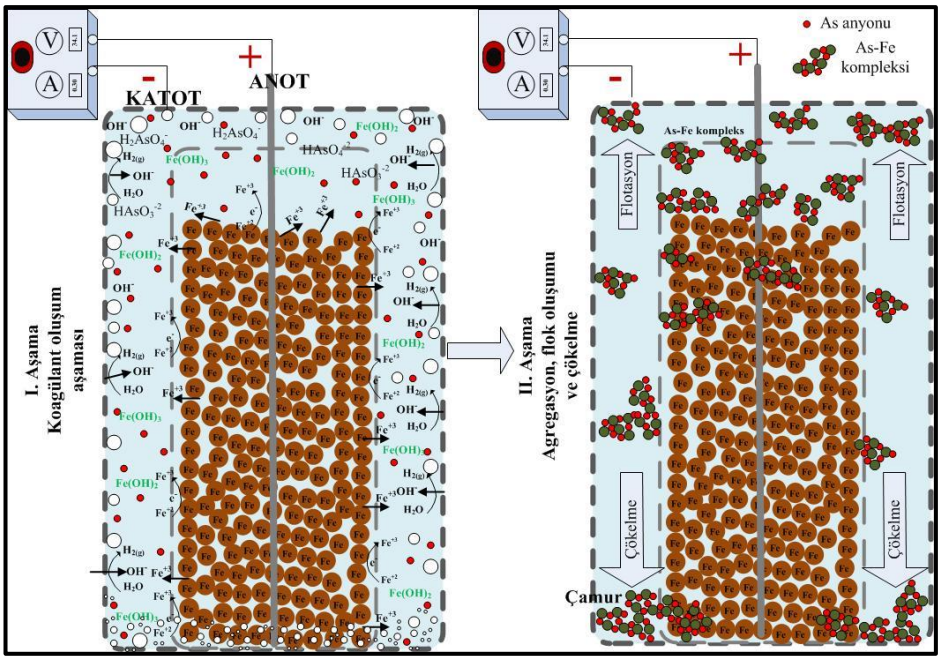
Şekil 3.2'de beklendiği gibi uygulanan akım miktarı arttıkça kolloitlerin etrafındaki negatif yük azalmaktadır. Yüksek akımlarda kolloidal partiküllerin etrafındaki negatif yüklerin azalması itme kuvvetlerini düşürerek flokların agregasyonunu kolaylaştırmaktadır. Flok oluşumunu daha kısa sürelerde arttırmak

için akım yoğunluğunun artması gerekir. Bu durum düşük akımlarda daha uzun sürede gerçekleşmekte ve arsenik giderim verimini azaltmaktadır.

3.2. Elektrokoagülasyon Prosesi

Su ve atıksu arıtımında elektrokoagülasyon (EC) 19. yüzyılda önerilen bir proses olmasına rağmen, aslında İngiltere'nin Londra şehrinin kanalizasyon sularının arıtımında ortaya çıkmıştır [Chen, 2004]. 1909 yılında Al ve Fe elektrotların kullanıldığı EC prosesi ile atıksu arıtımı ABD patentlenmiştir. 1940'lı yıllarda elektrokimyasal olarak çözünen Fe ve Al anot elektrotların kullanıldığı bu prosesler "elektronik koagülatör" olarak adlandırılmıştır [Moreno-Casillas et al., 2009]. ABD'de 1946'da büyük ölçekte bir EC prosesi ile içme sularının arıtımı ilk olarak yapılmıştır. İngiltere'de 1956 yılında nehir sularının arıtımı için Fe elektrotların kullanıldığı bir EC prosesi kullanılmıştır [Moreno-Casillas et al., 2009]. 1970'li yıllarda Rusya, Güney Amerika ve Avrupa'da metal kaplama ve işlemleri atıksularının ve içme sularının arıtımında EC teknolojisi kullanılmıştır. Yatırım ve işletim maliyetlerinin yüksek, elektrik temininin pahalı olması gibi nedenlerden elektrokimyasal su ve atıksu arıtım teknolojileri geniş bir uygulama alanı bulamamıştır. Ancak 20. yüzyılın başından itibaren ise elektrokimyasal teknolojilere yoğun bir ilgi olduğu, bu prosesler üzerine bilimsel ve uygulama çalışmalarının arttığı görülmektedir. Mühendislerin optimizasyon çalışmaları ile bu proseslerin yaygınlaştığı ve uygulama alanlarının arttığı saptanmıştır. Özellikle elektrik enerji tüketiminin minimizasyonu ve arıtım verimlerinin maksimizasyonu üzerine yapılan optimizasyon çalışmaları ile EC proseslerinin verimliliği ortaya konulmuştur. Elektrokoagülasyon prosesinin su ve atıksulardan organik ve inorganik kirleticileri, patojenleri, hidrokarbonları, yağları, kolloidal maddeleri gidermede etkili olduğu görülmektedir.

Elektrokoagülasyon prosesi, bir elektrolit içine daldırılan metal elektrotlar (genellikle Fe ve Al) ve bu elektrotlara uygulanan elektrik akımının yer aldığı bir elektrokimyasal reaktörden oluşur. Genellikle bir doğru akım (DC) güç kaynağına bağlı olan bir anot ve bir katottan oluşan basit bir hücredir. Tezde Fe bilye anot ve Ti katotun kullanıldığı EC hücresi ve bu hücrede gerçekleşen olaylar Şekil 3.3'de gösterilmiştir.



Şekil 3.3: Hava enjeksiyonlu bilya anot elektrot EC hücresi ve hücre içi değişimler.

Çözelti sistemlerinin elektrokimyasal proses mekanizması oldukça komplekstir. Proseste genellikle elektrokoagülasyon, elektroflotasyon ve elektrooksidasyon olmak üzere üç önemli mekanizmanın birlikte meydana gelmektedir [Emamjomeh and Sivakumar, 2009]. Yukarıda ifade edildiği gibi elektrokimyasal proseste anotta yükseltgenme, kattotta ise indirgenme olacaktır. Elektrokoagülasyon prosesinde genellikle art arta üç aşamanın olduğu kabul edilmektedir. i) elektrolitik oksidasyonda çözünen elektrot ile koagülant türlerin oluşumu, ii) kirleticilerin destablizasyonu, partikül süspansiyonu ve emülsiyonların kırılması ve iii) destablize edilmiş fazlarda flokların toplanmasıdır. Kirleticilerin destablizasyon mekanizması ise, partikül süspansiyonu ve emülsiyon kırılması ile çözelti içinden geçen akımdan dolayı elektrotun çözünmesiyle meydana gelen iyonların etkileşimleri sonucu yüklü türlerin, oluşan iyonlar etrafındaki çift tabakanın sıkıştırılması sağlanır. Daha sonra ise sudaki mevcut iyonik türlerin yüklerinin nötralizasyonu, elektrokimyasal olarak çözünen elektrotlar tarafından üretilen zıt iyonlarla sağlanır. Elektrokoagülasyonun mekanizması, ortamın kimyasal özelliğine ve iletkenliğine bağlıdır. Ayrıca pH, ortamdaki kolloidal partiküllerin boyutu ve kimyasal türlerin konsantrasyonu gibi özellikler de elektrokoagülasyon prosesi üzerine etki etmektedir. EC prosesi esnasında anot reaksiyonları ile eş zamanlı olarak gerçekleşen katot reaksiyonları ile $H_{2(g)}$ hidrojen gazı oluşmaktadır. $H_{2(g)}$'nin flotasyon etkisi ile çözeltideki hidroliz reaksiyonlarınca oluşan metal hidroksil

flokları sıvının yüzeyine taşınacak ve ayrıca çözeltinin karışımı kısmen de olsa sağlanacaktır. Katot reaksiyonları sonucu oluşan hidroksil iyonları çözeltinin pH değerini biraz artırarak metal hidroksillerin oluşumuna katkı sağlayarak çökelmelerine yol açacaktır [Chen, 2004], [Kobya et al.,2003]. EC prosesinin kirleticileri uzaklaştırmadaki prensibi koagülasyon, adsorpsiyon çöktürme ve flotasyon giderme mekanizmalarının biri veya bir kaçına dayandığı, alüminyum ve demir gibi metal anotların anodik çözünmeye uğraması ve hidrolizi ile çok az çözünen $Al(OH)_{3(s)}$, $Fe(OH)_{2(s)}$ ve $Fe(OH)_{3(s)}$ gibi metal hidroksitlerin oluşması şeklindedir. Bu elektrotlardan çözünen metal iyonları ortam koşullarına göre metal-polimer kompleksleri oluşturmakta ve kirleticileri adsorplayarak koagüle olmaktadır.

3.2.1. Demir Anotlar ile EC

EC prosesinde Fe elektrotlar kullanıldığında iki tür mekanizma oluştuğu ifade edilmektedir [Moreno-Casillas et al., 2009], [Mollah et al., 2001].

i) Mekanizma'ya göre anot, katot ve çözelti reaksiyonları aşağıdaki gibidir:

Anot reaksiyonları:

$$4Fe_{(s)} \rightarrow 4Fe^{2+} + 8e^{-} \quad (3.1)$$

$$Fe_{(s)} \rightarrow Fe^{3+} + 3e^{-} \quad (3.2)$$

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^{-} \quad (3.3)$$

Katot reaksiyonu:

$$8H^{+} + 8e^{-} \rightarrow 4H_{2(g)} \quad (3.4)$$

Çözelti reaksiyonu:

$$4Fe^{2+} + 10H_2O + O_{2(g)} \rightarrow 4Fe(OH)_{3(s)} + 8H^{+} \quad (3.5)$$

Toplam reaksiyon:

$$Fe^{2+} + H_2O + O_{2(g)} \rightarrow Fe(OH)_{3(s)} + H_{2(g)} \quad (3.6)$$

$$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_{3(s)} \quad (3.7)$$

ii) Mekanizma'ya göre anot, katot ve çözelti reaksiyonları ise aşağıdaki gibidir:

Anot reaksiyonu:

$$Fe_{(s)} \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \quad (3.8)$$

Katot reaksiyonu:

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2OH^- \quad (3.9)$$

Çözelti reaksiyonları:

$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_{2(s)} \quad (3.10)$$

Toplam reaksiyon:

$$Fe_{(s)} + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_{2(s)} + H_{2(g)} \quad (3.11)$$

Fe elektrotların kullanıldığı EC prosesinde anotta çözünen Fe(II) iyonları çözeltide hidroliz reaksiyonlarına göre $Fe_n(OH)_{2n-3n}$ 'e polimerleşirler (n: 2 veya 3). Çözeltinin pH değerine bağlı olarak pH 4.5-9.0 arasında oluşan hidroliz reaksiyonları monomerik ve polimerik $FeOH^{+2}$, $Fe(OH)^+_2$, $Fe_2(OH)_2^{+4}$, $Fe(H_2O)_2^+$, $Fe(H_2O)_5^+(OH)^{+2}$, $Fe(H_2O)_4(OH)_2^+$, $Fe(H_2O)_8(OH)_2^{+4}$, $Fe_2(H_2O)_6(OH)^{+2}$ gibi Fe-hidroksil türleri oluşturmaktadır. Çözeltide pH 9.50 gibi yüksek pH değerlerinde ise $Fe(OH)_4^-$ şeklinde anyonik türler oluşmaktadır. Elektrostatik çekim veya kompleksleşme reaksiyonları ile çözeltide $Fe(OH)_{3(s)}$ veya $Fe(OH)_{2(s)}$ çökelti flokları meydana gelmektedir [Mollah et al., 2001], [Benefield et al., 1982]. EC anında oluşan metal hidroksit partiküllerinin adsorpsiyon özellikleri çok yüksektir. Suda oluşan Fe(II) ve Fe(III) hidroksil türlerine ait reaksiyonlar (iyonik şiddet: 0 ve 25 ^oC) aşağıda verilmiştir [Benefield et al., 1982]:

$$Fe^{2+} + 2H_2O \leftrightarrow FeOH^+ + 3H^+ \quad (\log K: -8.3) \quad (3.12)$$

$$Fe^{2+} + 3H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_3^- + 3H^+ \quad (\log K: -32.0) \quad (3.13)$$

$$Fe^{2+} + 4H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_4^{2-} + 4H^+ \quad (\log K: -46.4) \quad (3.14)$$

$$Fe^{2+} + 2OH^- \leftrightarrow Fe(OH)_{2(s)} \quad (\log K: -15.1) \quad (3.15)$$

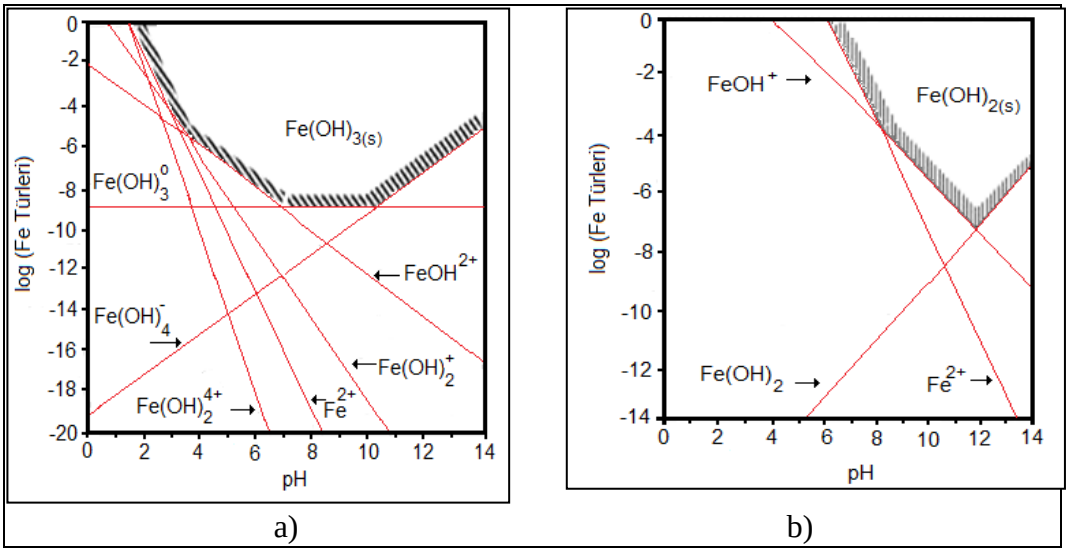
$$Fe^{3+} + H_2O \leftrightarrow Fe(OH)^{2+} + H^+ \quad (\log K: -3.0) \quad (3.16)$$

$$Fe^{3+} + 2H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_2^+ + 2H^+ \quad (\log K: -6.4) \quad (3.17)$$

$$2Fe^{3+} + 2H_2O \leftrightarrow Fe_2(OH)_2^{4+} + 2H^+ \quad (\log K: -3.1) \quad (3.18)$$

$$Fe^{3+} + 2H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_4^- + 4H^+ \quad (\log K: -23.5) \quad (3.19)$$

$$Fe^{3+} + 3OH^- \leftrightarrow Fe(OH)_{3(s)} \quad (\log K: -37.5) \quad (3.20)$$



Şekil 3.4: Sulu ortamda pH değerine bağlı olarak Fe türlerinin değişimi. a) Demir hidroksit türleri, b) Fe türleri.

Sulu çözeltide pH değerlerine bağlı olarak çözünen Fe türlerinin sudaki arsenik gibi türleri, adsorpsiyon veya yüzey kompleks oluşum reaksiyonları ile giderim mekanizmasının daha yüksek olasılık olduğu literatürde belirtilmektedir [Kuan et al., 2009], [Hansen et al., 2007], [Gomes et al., 2007]. Diğer taraftan ise, Fe elektrotların kullanıldığı EC prosesi ile arsenik gideriminde oluşan türlerin oldukça önemli olduğu birçok çalışmada ifade edilmiştir [Garcia-Lara and Montero-Ocampo, 2010], [Gomes et al., 2007]. As(V)'in amorf $Fe(OH)_{3(s)}$, hidroksi demir oksit (HFO), goethite (FeO(OH)) gibi Fe(III) oksitler tarafından kuvvetli bir şekilde adsorplandığı ifade edilmiştir [Gomes et al., 2007]. Fe içeren adsorbentler ile arsenik gideriminde pH' ın etkisi şu şekilde açıklanmaktadır:

Adsorbentler yüksek bir pH'a doğru bir miktar değişmektedir, arsenik adsorpsiyonunda pH'da biraz azalma olduğu, adsorbentlerin pH 7.0 civarında tamponlanma etkisi gibi davranışlar sergiledikleri ifade edilmiştir.

Bu çalışmalarda pH değişiminin arseniği sudan adsorbent üzerine adsorpsiyonu veya adsorbent üzerindeki arseniğin çözeltiye geçmesi ve suyun pH ile ilgili olduğu ve sudaki hidrojen iyonunu adsorbent yüzeyine transfer reaksiyonuyla ilgili olduğu söylenmektedir. Elektrostatik çekim veya kompleksleşme ve takip eden koagülasyon ile sudan kirleticileri kirleticiler $Fe(OH)_{n(s)}$ tarafından giderilir. Yüzey kompleksleşmede sudaki kirletici $Fe(OH)_{n(s)}$ partikül yüzeylerine kimyasal olarak bağlanan bir ligand gibi davranır [Mollah et al., 2001]. Bununla ilgili reaksiyon aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:

$$L-H(OH)OFe_{(s)} \rightarrow L-OFe_{(s)} + H_2O \quad (3.21)$$

Aynı zamanda Fe(III) katyonik hidroksil türleri suda alüminyuma benzer Şekil 3.4 reaktif kompleks yapıların oluşumuna neden olur. Oluşan Fe(III) kompleksleri sudaki kirleticilerin giderimini sağlamaktadır [Mollah et al., 2001]. EC prosesi ile arsenik gideriminde, EC proses esnasında oluşan Fe hidroksil flokları tarafından adsorpsiyon ve/veya yüzey kompleks oluşum reaksiyonları ile arsenik gideriminin gerçekleştiği ifade edilmiş olup, ilgili reaksiyonlar aşağıda verilmiştir [Kobya et al., 2011a], [Kobya et al., 2011b], [Wan et al., 2011], [García-Lara and Montero-Ocampo, 2010], [Lakshmanan et al., 2009], [Balasubramanian et al., 2009a], [Balasubramanian et al., 2009b]:

$$mFe^{3+} + (3m-n)OH^- + nHAsO_4^{2-} \rightarrow Fe_m(OH)_{(3m-n)}(HAsO_4)_{n(s)} \quad (3.22)$$

$$Fe^{2+} + 3OH^- \rightarrow FeOOH + H_2O + e^- \quad (3.23)$$

$$H_2AsO_4^- + 2FeOOH_{(s)} \rightarrow (FeO)_2HAsO_{4(s)} + H_2O + OH^- \quad (3.24)$$

$$HAsO_4^{2-} + 3FeOOH \rightarrow (FeO)_3AsO_{4(s)} + H_2O + 2OH^- \quad (3.25)$$

$$Fe(OH)_{3(s)} + AsO_4^{3-} \rightarrow \left[Fe(OH)_3 * AsO_4^{3-}\right]_{(s)} \quad (3.26)$$

Sudan nötral pH değerlerinde As(III) ve As(V)'in aşağıdaki reaksiyonlarındaki gibi $FeAsO_{3(s)}$ ve $FeAsO_{4(s)}$ şeklinde giderildiği belirtilmiştir [Danilenko et al., 2005]:

$$Fe^{3+} + H_2AsO_4^- \rightarrow FeAsO_{4(s)} + 2H^+ \quad (3.27)$$

$$Fe^{3+} + H_3AsO_3 \rightarrow FeAsO_{3(s)} + 3H^+ \quad (3.28)$$

EC prosesi ile sulardan arsenik gideriminde elde edilen çamurların x-ışınları kırınımı analizinde proses esnasında oluşan demirin; kristal manyetit (magnetite: Fe_3O_4; $Fe_{3-x}O_4$), maghemit (maghemite: Fe_2O_3 veya γ-Fe_2O_3), götit veya lepidokrit (goethite veya lepidocrocite: FeO(OH)), amorf skorotit (scorodite: $FeAsO_{4(s)}$), simplesit (symplesite: $Fe_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O_{(s)}$) ve hidroksi Fe(III) oksit (HFO) olduğu belirlenmiştir [Kobya et al., 2013], [Lacasa et al., 2011], [Van Genuchten et al., 2012], [Wan et al., 2011], [Lakshmipathiraj et al., 2010], [Parga et al., 2005a], [Gomes et al., 2007]. Oluşan hidroksi veya hidrat Fe(III) oksitlerin (HFO) suda çözünürlüğü oldukça düşük ($K_{sp} = 10^{-38}$) turuncu-kahverengi renkte jelatimsi floklar oluşturur. Bu süspanse katıların yüzey alanı ise yaklaşık 600 m^2/g olup, oldukça yüksek arsenik adsorpsiyon kapasitesine sahiptirler [Gutierrez et al., 2010].

Demir anotların elektrokimyasal oksidasyonu ile oluşan Fe(III) 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. Çözünmez formdaki FeOOH yüzeyleri üzerine arsenik bağlanarak giderim gerçekleşmektedir. Çözeltinin pH değeri pH 7'de As(V)'in %60 $HAsO_4^{-2}$ ve %40 ise $H_2AsO_4^-$ formunda bulunmaktadır. pH 4-8 arasında oluşan $Fe(OH)_{3(s)}$'in arsenik gideriminde çok etkili olduğu ifade edilmektedir [Basha et al., 2008]. HFO tarafından bağlanan arsenat anyonu dominant katı fazda $FeAsO_4.2H_2O$ (scorodite) ve $Fe_3(AsO_4)_2.8H_2O$ (symplesite) gibi doğal olarak oluşan arsenat mineralleri şeklindedir. EC esnasında işletme süresi arttıkça anot yüzeylerinden çözünerek oluşan demir hidroksil flokları ile yüzeyde kompleks oluşumu veya elektrostatik çekim ile arsenik giderimi gerçekleşmektedir. Yüksek akım yoğunlukları veya yüksek işletme sürelerinde oluşan hidroksil miktarı arttığından giderim verimide daha da iyileşmektedir. 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 üç arsenat ($FeAsO_4.2H_2O$) çözünür şekilde bir davranış sergilemektedir. $Fe(OH)_3$ ve $Fe(OH)_2$ 'nin K_{sp} değerleri sırasıyla $K_{sp,Fe(OH)3} = 4x10^{-38}$ ve $K_{sp,\ Fe(OH)2} = 8x10^{-16}$ olup, $Fe(OH)_3$ ve $Fe(OH)_2$ şeklinde çökelmesi için gerekli pH değerleri sırasıyla ≥ 5 ve >9'dır. Bu yüzden demir türleriyle ya bir kimyasal bileşik oluşturarak veya yüzey kompleks adsorpsiyon ile veya her ikisiyle giderilmektedir [Garcia-Lara et al, 2009]. Buna göre Fe(II)'nin Fe(III)'e oksidasyonu önemli olup, EC prosesinde genellikle oluşan Fe(III) As(V) gideriminde etkili olmaktadır. Bu yüzden EC prosesinde $Fe(OH)_{3(s)}$ partikülleri veya çökeltilerinin oluşumu önemlidir [Zhuang et al., 2009]. Anotta elektrolitik olarak çözünen demir EC reaktöründeki sudaki çözünmüş oksijen konsantrasyonu ve pH koşullarına göre Fe(III)'e oksitlenmesi 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]. Ancak yüksek akım yoğunluklarında EC prosesinde $O_{2(g)}$ gazı çıkışı olacaktır. Fe(II)'nin havayla oksidasyonuyla Fe(III)'e dönüşebilir, ancak bu reaksiyon pH'ya bağlıdır ve oldukça yavaştır. pH 6.56 değerinin altında reaksiyon oldukça yavaş iken pH 7'nin üzerinde hızlıdır [Benefield et al., 1982].

3.3. Literatürde EC ile Arsenik Giderim Çalışmaları

EC prosesi ile As giderimi üzerinde literatürde yer alan çalışmalar ile ilgili bilgiler aşağıda özetlenmiştir.

Sürekli akış bir reaktör kullanılarak sentetik olarak hazırlanan su örneklerinden As giderimi araştırılmıştır [Lacasa et al., 2011]. Boyutları 10 x 10 cm olan Fe ve Al elektrotlar kullanılmıştır. Elektrotlar arası mesafe 9 mm'dir. Sentetik çözeltide As konsantrasyonu 20 mg/L ve destekleyici elektrolit olarak ise 1000 mg/L NaCl kullanılmıştır. Çıkış suyunda 10 µg/L değerini sağlamak için; akım yoğunluğu 2 mA/cm^2 değerinin altında Al elektrotların Fe elektrotlar kadar etkili olmadığı, pH 7.0-9.0 arasında As giderim veriminin %99.9 olduğu saptanmıştır. pH'nın sınırlayıcı parametre olmadığı tespit edilmiştir.

EC prosesi ile iki seviyeli beş faktöriyel deneysel tasarım (As(III) konsantrasyonu (0.23-1.18 mg/L), çözelti hacmi (1-3 L), akım (0.6-3 A), elektrot alanı (57-91.2 cm^2) ve arıtım süresi (30-120 s) kullanılarak musluk suyundan As gideriminin modellemesi yapılmıştır [Majumder and Gupta, 2011a]. EC reaktöründe anot ve katot olarak 12.8 x 7.6 x 0.3 cm boyutlarında plaka tipi 2 adet elektrot kullanılmıştır. Faktöriyel tasarımı sonucunda As giderimi üzerine; As konsantrasyonu ve çözelti hacminin negatif etki, elektrot alanı, arıtım süresi ve uygulanan akımın ise pozitif etki yaptığı saptanmıştır. Model tahmin sonuçlarının oldukça iyi olduğu ifade edilmiştir (hata <%2). Elektrot alanının As giderim verimini fazla etkilemediği görülmüştür. Optimum işletme koşullarında (1.18 mg/L As, 1 L çözelti, 3 A, 120 s) %98.56 As giderim verimi elde edilmiştir. Aynı araştırıcılar diğer bir çalışmada ise çözelti hacmi 1L, elektrot alanı 91.2 cm^2, akım 0.6 A ve arsenat konsantrasyonu 1.034 mg/L koşullarında yer altı suyundaki bazı iyonların etkisini araştırmak için faktöriyel deneysel tasarım yaklaşımını kullanmışlardır [Majumder and Gupta, 2011b]. Değişkenler; PO_4-P konsantrasyonu 1-10 mg/L, SiO_3-Si 1-30 mg/L, bikarbonat 50-780 mg/L, kalsiyum 20-450 mg/L $CaCO_3$, demir 3.46-20.75 mg/L ve arıtım süresi 20-120 saniye olup, iki seviyeli tam faktöriyel tasarımı uygulanmıştır. Arsenik giderimi üzerine fosfat ve silisyumun negatif, kalsiyum ve demirin ise pozitif etki yaptığı saptanmıştır. Bikarbonat alkalinitesinin As giderim verimi üzerine pozitif etkisinin ihmal edilebilecek seviyede olduğu belirtilmiştir.

Fe elektrotlar kullanılarak modifiye sürekli akış, türbülanslı akış ve hava beslemeli EC reaktörleri ile arsenik giderimi gerçekleştirilmiştir [Hansen et al., 2007]. Türbülanslı akış EC reaktöründe 6 adet Fe elektrot (3 anot ve 3 katot) kullanılmış, toplam anot alanı 5 dm^2, 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 yerleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar ise Tablo 3.2'de verilmiştir. EC sonuçları 100 mg/L arsenik konsantrasyonu 1.2 A/dm^2 'de modifiye ve hava ile yükseltme reaktörleri kullanıldığında çıkış arsenik konsantrasyonu 2 mg/L 'ye düşürülmüştür. Üç farklı EC reaktörü ile yapılan As gideriminde, 1.2 A/dm^2 akım yoğunluğu ve başlangıç 101-105 mg/L As konsantrasyonlarında Fe elektrotlar ile 3 ve 2 saat, >98 giderim verimi, q: 15.163 ve 9.274, Fe/As: 19.9 ve 13.7 olarak

bulunmuştur. Genel olarak TEC reaktör en düşük As giderim verimini vermiştir. [Hansen et al., 2007].

EC ile sulu çözeltilerden arsenik giderimi gerçekleştirilmiş olup; EC reaktörü 250 mL, elektrotlar aynı boyutta ve yüzey alanı 4.2 cm^2 ve elektrotlar arası 1.5 cm'dir [Balasubramanian et al., 2009a, 2009b]. Fe ve Al elektrotların kullanıldığı EC prosesleri ile arsenik giderimi üzerine deneysel tasarım parametre (akım yoğunluğu, arsenik konsantrasyonu, işletme süresi ve çözelti pH) etkileri yüzey yanıt metodu ile analiz edilmiştir. Bu çalışmada her iki elektrot için R^2 değerleri 0.89 üzerindedir. 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. Optimum koşullarda 0.5-1.5 A/dm^2, işletme süresi 50 dakika, başlangıç As konsantrasyonu 100 mg/L ve pH 7'de Fe elektrotlar için %85-86 ve Al elektrotlar için ise %73 As giderim verimi elde edilmiştir. EC prosesi ile arsenik gideriminde, proses esnasında oluşan Fe ve Al flokları tarafında adsorpsiyon ve/veya çökelme ile arsenik gideriminin gerçekleştiği ifade edilmiştir.

Meksika'nın kuzeyinde bir bölgedeki yeraltı suyundan EC prosesi ile arsenik giderimi üzerine enerji ve elektrot tüketimi analiz edilmiştir [Martinez-Villafane et al., 2009]. EC proseste; As giderimi üzerine elektrotlar arası mesafe (d), akım yoğunluğu (j), elektrot alanı-reaktör hacmi oranı (S/V) ve hava enjeksiyonu-su sirkülasyonu modu (LM) etkileri incelenmiştir. Optimum işletme parametre değerleri; *d*: 3 mm, LM: a, S/V: 0.466 cm^{-1}, j: 3 mA/cm^2 ve bu koşullarda enerji tüketimi 58.78 Wh/m^3 (minimum), elektrot tüketimi 9.59 g/m^3 olarak saptanmıştır. Ayrıca As giderimi üzerine işletme koşullarının önem derecesi d>LM>S/V>j şeklindedir. Aynı araştırıcılar, yeraltı suyundan EC ile arsenik gideriminde enerji tüketimini Taguchi metodu ile optimize etmişlerdir [Martinez-Villafane and Montero-Ocampo, 2010]. Meksika'nın kuzey bölgesinden kuyulardan elde edilen yeraltı suyundaki arsenik konsantrasyonu 131 μg/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/dakika şeklinde reaktöre verilmiştir. Hava ise reaktöre bir hava pompası ile 1.6 L/dakika olarak beslenmiştir. Elektrot alanı-reaktör hacmi oranı (S/V) elektrotların sayısı 4 ve 6 tane şeklinde kullanılarak ayarlanmıştır. Elektrotlar arası mesafe (d), akım yoğunluğu (j), elektrot alanı-reaktör hacmi oranı (S/V) ve sıvı akış durumu dört faktör ve üç faklı

seviyede optimizasyonu yapılmıştır. ANOVA varyans analizi sonuçları yorumlanmış ve optimum signal-noise (S/N) oranlarının maksimum değerine göre verilmiş olup, d: 3 mm, j: 1.5 mA/cm^2, S/V: 0.466 (1/cm) ve LM: aw (aw: hava enjeksiyonu-su sirkülasyon modu) olarak bulunmuştur. EC prosesi ile As giderimi üzerine değişkenlerin önem sırası: d>LM>A/V>j şeklindedir. Elektrotlar arası mesafenin katkısı %61.04 olarak saptanmıştır.

Sentetik ve gerçek bakır ergitme atıksularından, Fe elektrotların yer aldığı bir tam karışımlı ve hava kullanılan EC reaktörüne dışarıdan H_2O_2 ilave edilerek bakır ve arsenik giderimi gerçekleştirilmiştir [Gutierrez et al., 2010]. Sentetik atıksulardan en yüksek giderim verimi (>%99 Cu ve %84 As); pH 6.5, 180 dakika arıtım süresi, 171.7 A/m^2 (2 A), 4 g/L NaCl, 1001 mg/L Cu(II) ve 2.868 mg/L As başlangıç konsantrasyonlarında elde edilmiştir. Gerçek atıksularda ise hem As hem de bakır giderimi; aynı işletme koşullarında ve pH 3.5, 5.0 ve 6.5 değerlerinde ve 294 mg/L Cu(II) ve 1007 mg/L As başlangıç konsantrasyonlarında >%99 As ve Cu giderim verimi sağlanmıştır. En hızlı As gideriminin pH 3.5'da olduğu görülmüş olup, 1000 mg/L As ve 300 mg/L Cu(II) konsantrasyonlarına sahip atıksuların bu yöntem ile kolaylıkla arıtılabildiği saptanmıştır.

Elektrokoagülasyon prosesi ile arsenik giderimine ait benzer literatür çalışmaları Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2: EC prosesi ile As giderim çalışmalarının karşılaştırılması.

Reaktör tipi	Su	Deney koşulları	Elektrot	Re (%)	OC ($/m^3)	Referans
Kesikli ve hava enjeksiyonlu	GW	pH: 6.5-8.5, t_{EC}:1-12 dk. İ: 0.05-0.3 (A)	Anot:Fe bilya, Katot:Ti	98.9% As(III)	0.0501$/m^3	Kobya et al., 2015
Kesikli ve hava enjeksiyonlu	SW	pH: 6.5-8.5, t_{EC}:0.5-2.5 dk., i: 0.01-0.1 (A)	Anot: Fe bilya, Katot: Ti	>94% As(V)	0.0206$/m^3	Sık et al., 2014.
Kesikli elektrokimyasal oksidasyon	GW	C_o: 500 µg/L (AsIII+AsV), pH: 6.0-8.0, t_{EC}:60 dk., i: 5-60 mA	Fe plaka	>90% As(III) >98% As(V)		Songhu Yuan et al., 2014.
Kesikli elektroliz	GW	pH : 7.1, t_{EC}:120 dk., Fe talaş:8-32 mg/L	Fe talaş	%93.6 As(III) %99 As(V)		Lei Li et al., 2014
Kalsiyum takviyeli EC/CA proses	GW	C_o: 375-1500 mg/L As(V), pH 7.0, t_{EC}:40 dk.,	Al	>95%	0.83-1.014$/$m^3$	Wen-Hui Kuan et al., 2014
Kesikli Elektro-kimyasal (ECAR) reaktör	DW	C_o: 266 µg/L, pH: 7, , t_{EC}:0-15 dk., j: 1.5 -9.0 mA/cm^2	Fe	>98 %	0.83$/$m^3$	Amrose Susan et al., 2014
Piston akışlı reaktör EC-MF ve CC-MF	DW	C_o: 100 µg/L, pH: 6.0-7.5, 4 mg Fe/L	Fe	CC-MF %97	CC-MF 0.066$/$m^3$ EC-MF 0.12$/$m^3$	Mólgora et al., 2013
Kesikli reaktör		pH: 2.4, 4.0, 6.0,10.0 t_{EC}: 60 dk, J: 1.5 mA/cm^2	Fe, Al	>99.6% Fe-Al >99.6% Fe-Fe 97.8% Al-Al	0,009-0,060€/m^3	JoséL et al., 2013
EC_1: modifiye sürekli akış EC_2: türbilanslı akış EC_3: kesikli hava beslemeli		C_o:100 mg/L, t_{EC}:0-210 dk., j: 0.8-2.8 A/dm^2	Fe (6 adet)	>98 % EC1 40 % EC2 >98 % EC3		Hansen et al., 2007
Kesikli reaktör	DW	pH 6-8, t_{EC}: 60 dk. j: 1.5mA/ cm^2	Fe, Zn, Cu–Zn	>%93 Fe >%93Zn >%73Cu–Zn >%67Cu		Maldonado-Reyes et al., 2007
Kesikli reaktör	DW	pH: 6.0-8.0 j: 0.65-1.53 mA/cm^2	Fe, Al, Ti plaka	%97-99.0 Fe (AsIII, AsV) Fe>Ti>Al		Kumar et al., 2004

Tablo 3.2: Devam.

Kesikli reaktör	DW	C_o: 100-1000 µg/L (AsIII, AsV), pH: 5.0-9.0	Fe çubuk	>%99.0	0.011$/m^3	Daniel E. G. et al., 2011
Kesikli reaktör	DW	C_o: 100 mg/L, J: 0.5, 1.25 A/dm^2	Çelik	%90-95		Balasubramanian and Madhavan, 2001
Kesikli reaktör	DW	C_o: 0.5-5 mg/L As(III),pH>3,t_{EC}: 20 dk.	Çelik	%64.9-94.9		Pinisakul et al., 2002
Kesikli reaktör	DW	pH 7.2-7.5	Fe, Al ve Ti	Fe >%99 Al %37 Ti %58		Kumar et al., 2004
Pilot ölçek reaktör	GW	C_o: 20 mg/L, pH 5.5-7.1 J: 3.7-4.6 mA/cm^2	Katot: Karbon çelik, Anot: Fe	%97.3 (havasız) %99.9 (havalı)	ENC: 0.002 $/m^3	Parga et al., 2005a; 2005b
EC reaktörü ve sedimantasyon tankı	SW	C_o: 100 mg/L, j: 1.2 A/dm^2, t_{EC}: 9 dk., sıvı akış hızı 3 L/saat,	çelik (A37-24ES)	>98		Hansen et al., 2006
Elektrooksidasyon-elektrokoagülasyon		C_o: As(III) 1 mg/L, J: 4 mA/cm^2, t_{EC}: 40 dk.	Fe ve Al plaka (4 plaka)	Fe >%100 Al %75 Al-Fe %98 (3:1 plaka)		Zhao Xu et al., 2011
Kesikli reaktör		C_o: 15 mg/L, pH: 2-8 J: 25, 50, 75, 100 A/m^2	Anot: Fe(MS), Katot: çelik (304)t	58-100%		Thella et al., 2008
Hava takviyeli sürekli akış reaktör	GW	pH 8.06, C_o: 133 µg/L, j: 15-45 A/m^2 t_{EC}: 90 ve 120 dk.	Fe (AISI 1018)	>93%		Garcia-Lara et al., 2009
Sürekli akış reaktör	GW	pH 7.98, C_o: 133 µg/L, j: 5,10,20 A/m^2 akış hızı: 0.25-1.0 L/dk. elektrot yüzey alanı: 929 cm^2	Fe	99%	ENC: 50.8–309.8 Wh/m^3	Garcia-Lara et al., 2014

Tablo 3.2: Devam.

Sürekli akış reaktör	DW	C_o: 1 mg/L, V: 10, 15 ve 25 V	Çelik	%65-75		Kumar and Goel, 2009
Geri devirli reaktör		C_o: 0.05 mg/L, pH 6.5, 7.5 ve 8.5	Anot: çubuk Fe Katot: Çelik silindir	>%83- %99		Lakshmanan et al.,2010
Silindirik yukarı hava akışlı kesikli EC reaktör + zero valent Fe partikül	WW	pH: 2.0, t_{EC}: 120 dk., i: 2.4(A), 20 mg/L nano Fe partikül dozajı	Fe	%99		Nunez et al., 2011
Tam karışımlı Kesikli EC	SW	pH 7.0, j: 0.05-0.4 A/dm C_o: 0.5 mg/L As (V)	Al	%94-99		Vasudevan et al., 2010a; 2010b
Kesikli reaktör	SW, GW	SW,C_o 100 µg/L As(III), pH 5.0-8.0, t_{EC}:30 dk., GW, C_o: 400-700 µg/L, pH 6.8-7.1, t_{EC}:15-75 dk.	Fe çubuk	>91% (SW) <97% (GW)	ENC: 0.11 \$/m^3	Wan et al., 2011
Sürekli sistem EC/Flokasyon (ECF)	GW	pH: 7.4, C_o 15 µg/L, j: 8.86 mA/cm^2	Al	%64	0.25 €/m^3	Mohora et al., 2014
Filter-Press-FM01-LC EC reaktör	GW	C_o: 59 µg/L As_{top}, pH: 7.5 j: 5.5-6.5 mA/cm^2	Anot: Al	% 92,2	ENC: 3.9 kWh/m^3	Flores et al., 2014
Kesikli reaktör	DW	C_o:50-500 µg/L As(V), pH: 8.2, t_{EC}: 0-15 dk., j: 1.5-9.0 mA/cm^2, aktif elektrot yüzey alanı: 266 cm^2	Fe	%84-95		Baskan et al., 2013
Kesikli reaktör	DW	C_o:150 µg/L As(III), pH: 6.5 (Fe), pH: 7.0 (Al), j: 2.5-7.5 A/m^2, t_{EC}: 4-15 dk., aktif elektrot yüzey alanı: 266 cm^2	Fe, Al	Fe:%93,5 Al: %95,7	Fe: 0.02 €/m^3, Al: 0.017 €/m^3	Kobya et al., 2011b
Kesikli reaktör (hibrit plaka elektrotlar)	DW	C_o:150 µg/L, pH: 7.0, j: 2.5 A/m^2, t_{EC}: 0-15 dk.	Fe-Al	Fe-Al-Al-Fe : %96	Fe: 0.002 €/m^3	Kobya et al., 2013
Kesikli EC reaktör (MP-S, MP-P, BP-S)	DW	C_o:150 µg/L As(III), pH: 4.0-9.0, j: 1.75-7.75 A/m^2, t_{EC}: 0-15 dk.	Fe, Al	Fe : %94.1 (MP-S), Al: %93.5 (MP-S)	Fe: 0.047 €/m^3, Al: 0.064 €/m^3	Kobya et al., 2011a
GW: yeraltı suyu, SW: sentetik su, DW: içme suyu, MF: mikrofiltrasyon						

Tablo 3.2'de EC yöntemiyle çeşitli tipde reaktörler ile faklı tip sulardan As giderimine ait literatürde yapılmış örnek çalışmalar gösterilmektedir. Genel olarak As (V) giderim verimlerinin As (III) giderim verimlerine göre daha yüksek ve daha düşük maliyetli olduğu görülmektedir.

Yeni geliştirdiğimiz hava enjeksiyonlu EC reaktör ile As(V) giderimi üzerine yaptığımız çalışmada 94% giderim verimi (C_f< 10 μg/L) 0.0206 \$/m^3 maliyetle elde edilirken, As(III) giderim çalışmasında 98.9% giderim verimi (C_f< 10 μg/L) 0.0501 \$/m^3 maliyete elde edilmiştir. Bu sonuçlar literatürdeki sonuçlar ile karşılaştırıldığında daha yüksek bir giderimin gerçekleştiği görülmektedir. Maliyet olarak da literatürdeki az sayıdaki As(III) çalışmalarına göre hesaplı olduğu bulunmuştur. Literatürdeki çalışmalar ile karşılaştırıldığında daha kısa işletme sürelerinde (1-12 dak.) ve daha düşük akımlarda (0.05-0.3 A) As(III) konsantrasyonunu WHO tarafından belirlenen 10 mg/L seviyesinin altına düşürülmüştür. Bilye anot elektrot hava enjeksiyonlu kesikli sistem EC reaktörünün hem As(V) hem de As (III) giderim için iyi bir performans gösterdiğini elde edilen sonuçlardan görülmektedir.

4. MATERYAL ve METOT

4.1. Kullanılan İçme Suyu ve Özellikleri

Çalışmada kullanılan içme su örneği Kocaeli-Gebze ovasında bulunan bir kuyudan temin edilmiş olup, 5 ton'luk bir polietilen su tankında depolanmıştır. Su tankı Çevre Mühendisliği Bölümü binasının bodrum katında dış yüzeyi gün ışığını görmesini engellemek için siyah bir naylon ile kaplanarak, serin bir ortamda muhafaza edilmiştir. Her bir çalışma öncesinde su tankından alınan içme suyu örneklerine istenen konsantrasyonlarda As(III) ve/veya As(V) ilave edilerek ardından arsenik analizleri yapıldı ve deneysel tasarımındaki, planlara göre çalışmalar yürütülmüştür. Çalışmada kullanılan içme suyu örneğinin özellikleri Tablo 4.1'de verilmiştir. Tüm parametreler standart su analiz yöntemlerine göre yapılmıştır [APHA, 2005].

Tablo 4.1: Kullanılan içme suyunun özellikleri.

Parametre	Birimi	Analizde kullanılan Cihaz	Değeri
pH	-	Elektrometrik (Mettler Toledo Seven)	7.6
İletkenlik	(mS/cm,20°C)	İletkenlik (Mettler Toledo Seven Go)	1055
TDS	(mg/L)	TDS (Mettler Toledo Seven Go)*	528
Bulanıklık	(NTU)	Turbitimetre (Hach Lange DR 2800)*	1
TOC	(mg/L)	TOC (Tekmar Dohrmann, Apollo 9000)	5
Toplam alkalinite	(mg/L$CaCO_3$)	Titrimetrik (Standart metot 403)*	260
Toplam sertlik	(mg/L$CaCO_3$)	Titrimetrik (Standart metot 314)*	418
Toplam Ca	(mg /L)	ICP-OES (Perkin Elmer Optima 7000 DV)	151.8
Toplam Mg	(mg /L)	ICP-OES (Perkin Elmer Optima 7000 DV)	15.17
Toplam Na	(mg /L)	ICP-OES (Perkin Elmer Optima 7000 DV)	22.1
Toplam K	(mg /L)	ICP-OES (Perkin Elmer Optima 7000 DV)	1.016
Toplam Fe	(mg /L)	ICP-OES (Perkin Elmer Optima 7000 DV)	0
Toplam Al	(mg /L)	ICP-OES (Perkin Elmer Optima 7000 DV)	0
Toplam Mn	(mg /L)	ICP-OES (Perkin Elmer Optima 7000 DV)	0.006
Toplam Si	(mg /L)	ICP-OES (Perkin Elmer Optima 7000 DV)	10.18
Toplam As	(mg /L)	ICP-OES (Perkin Elmer Optima 7000 DV)	0
Klor	(mg /L)	İyon Kromotografi (Shimadzu HIC20A)	127

Tablo 4.1: Devam.

Sülfat	(mg /L)	Türbitimetrik (Hach Lange DR 2800)*	94.2
Flor	(mg /L)	İyon Kromotografi (Shimadzu HIC20A)	0
Nitrat	(mg /L)	İyon Kromotografi (Shimadzu HIC20A)	24.0
Fosfat	(mg /L)	İyon Kromotografi (Shimadzu HIC20A)	0

As(V) çözeltilerini hazırlamak için sodyum arsenat tuzu ($Na_2HAsO_4.7H_2O$, Merck, >%99,5) ve As(III) çözeltilerini hazırlamak için sodyum meta arsenit tuzu ($NaAsO_2$, Fluka, >%99,5) kullanıldı. Çözeltiler günlük olarak hazırlandı ve pH ayarlamaları 0.1 N HCl ve 0.1 N NaOH kullanılarak yapıldı. Tüm cam malzemeler %10 HCl ile temizlendikten sonra distile su ile yıkandı. Çözeltilerin hazırlanmasında ultra saf su (18.0 M/cm) (Milipore marka saf su cihazı) kullanıldı.

4.2. Kullanılan Kimyasallar

Kullanılan kimyasallar analitik saflıkta temin edilmiş olup, Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2: Deneylerde kullanılan kimyasallar ve özellikleri.

Adı	Üretici Firma	Formülü	Saflığı
Arsenat hepta hidrat	Merck	$Na_2HAsO_4.7\ H_2O$	>%99.5
Sodyum meta arsenit	Fluka	$NaAsO_2$	>%99.5
Sodyum bor hidrür	Merck	$NaBH_4$	> % 98
Potasyum iyodür	Sigma-Aldrich	KI	>%99.5
Askorbik asit	AppliChem	$C_6H_8O_6$,	> % 99
Sitrik asit	Merck	$C_6H_8O_7$	>%99
Sodyum sitrat	Merck	$C_6H_5Na_3O_7.2H_2O$	%99
Hidro klorik asit	Merck	HCI	% 37
Sodyum Hidroksit	Riedel de Haen	NaOH	>%99

4.3. Reaktör Tasarımı

Elektrokimyasal reaktörlerin gelişimi incelendiğinde son yıllarda endüstrileşme ve sanayideki farklı beklentiler, araştırmalar ve çeşitli sanayi uygulamaları neticesinde yenilikçi/inovatif elektrokimyasal reaktör tasarımları yapılmıştır. Çevreye duyarlı, enerji verimli, daha ekonomik ve endüstriyel ölçekte reaktörler geliştirilmiştir [Pletcher and Walsh, 1993], [Janssen and Koene, 2002].

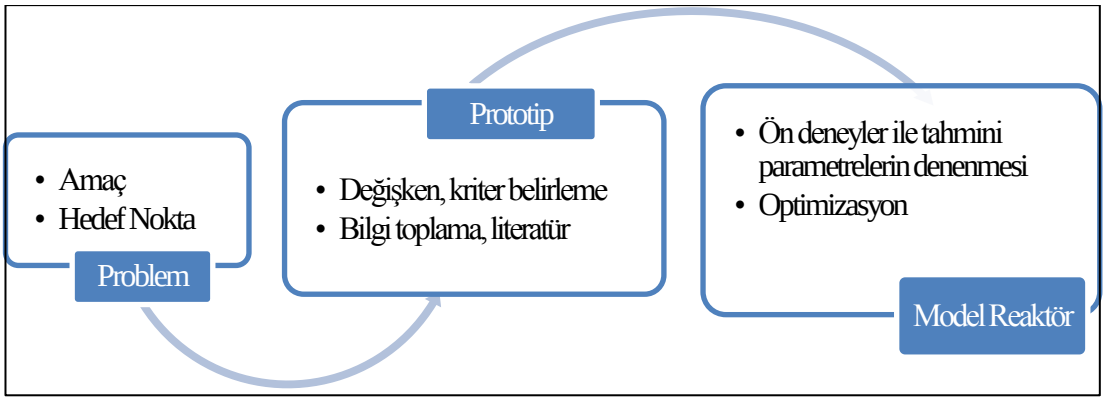
- Sanayileşme ve rekabetçi politikalar sonucunda yatırımcılar;
- Operasyon maliyetlerinin düşürülmesi,
- Çıkış konsantrasyonların minimize edilmesi,
- Yatırım maliyetlerinin azaltılması,
- Ürün kalitesinin arttırılması,
- Çevre dostu olması,

gibi özelliklere sahip olan reaktörler talep etmektedirler [Wendt and Kreysa, 1999].

4.3.1. Reaktörlerin Sınıflandırılması

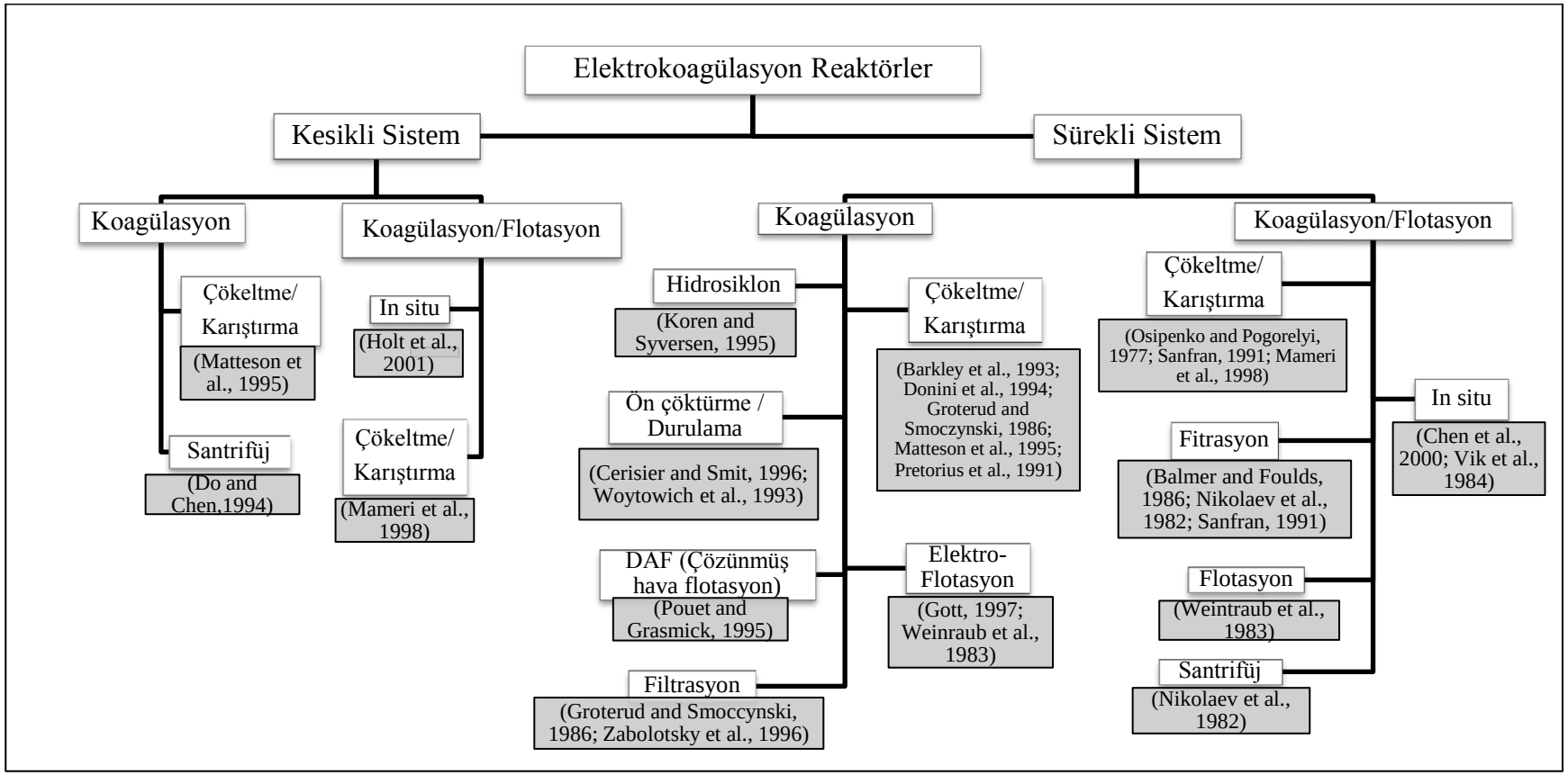
Sürekli sistem, kesikli sistem, sürekli karıştırmalı, homojenize piston akışlı (plug flow) ve sabit yataklı katalilitik reaktörler gibi pek çok reaktör tipi mevcuttur. Reaktörleri net bir şekilde sınıflandırmak olası bir yaklaşım değildir. Çünkü uygulama alanı, kullanım amacına göre birçok mühendislik dalları için uygun reaktörler mevcuttur. Reaktörleri belli kriterlerde sınıflandırmak mümkündür [Fogler ,1992], [Smith, 1981], [Forment and Bischoff, 1990];

- Enerji kaynağına göre; termokimyasal, biyokimyasal, elektrokimyasal, fotokimyasal, plazma ve sonokimyasal,
- Operasyon moduna göre; sürekli-kesikli sistem; tant, tank battery ve tubülar,
- Katalitik-nonkatalitik; dolgu yataklı katalitik reaktör, piston akışlı reaktör,
- Temas fazına göre; sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı, sıvı-katı ve gaz-sıvı-katı gibi.



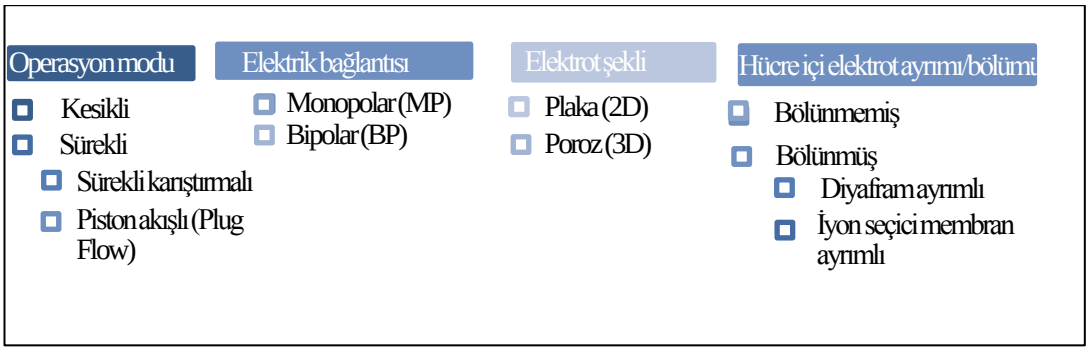
Şekil 4.1: Reaktör tasarım aşamaları.

Reaktör tasarımına başlamadan önce Şekil 4.1'deki gibi bir yapı diagramı oluşturulduktan, sonra reaktör biçimine karar verilmesi önemlidir [J. Ingham et al., 2007]. P.K. Holt ve arkadaşları 2005 yılında yaptığı bir çalışmada EC proseslerinde kullanılan reaktör tiplerini Şekil 4.2'deki gibi sınıflandırmışlardır [P.K. Holt et al., 2005].



Şekil 4.2: EC reaktör sistemlerinin sınıflandırılması.

Wendt ve arkadaşları [Wendt and Kreysa, 1999] elektrokimyasal reaktörler için Şekil 4.3'deki gibi bir sınıflandırma yapmışlardır. Bu sınıflandırma elektrokimyasal reaktörler için temel bir ayırımdır. Daha farklı ve ayrıntılı reaktör sınıflandırmaları literatürde verilmiştir [Wendt and Kreysa,1999].



Şekil 4.3: Elektrokimyasal reaktörlerin sınıflandırılması.

4.3.2. Elektrokimyasal Hücrelerde Matematiksel Modelleme

Teknolojideki her yeni gelişim beraberinde sektörlerde yenilikçi yaklaşımları getirmektedir. Reaktörlerin tasarımı kompleks, disiplinler arası bir yaklaşımdır [Rodrigo et al, 2013], [Wagner, 1962]. Elektrodiyalizden elektro kaplamaya birçok elektrokimyasal uygulamada hücrenin geometrisinden elektrotların bağlantılarına (mono polar, bipolar), farklı elektrot şekillerinden (plaka, silindirik, küre şeklinde bilya) farklı elektrot malzemelerine (demir, bakır, grafit, karbon, çelik, titan) kadar uzanan geniş bir yelpazede çalışmalar yürütülmektedir. Uzun yıllar klasik elektrokimyasal reaktörler kullanılmıştır. Elde var olan bilgilerin ve matematiksel denklemler üzerine ileri düzeyde çalışmayı mümkün kılacak teknolojilerin yetersiz kalışından dolayı reaktör tasarımları üzerine fazla çalışma yürütülememiştir. Matematiksel modellemede ki amaç operasyon maliyetlerinin düşürülmesi, maksimum verime ulaşma ve minimum enerji maliyetlerini yakalamaktır. Ancak son 10-20 yılda hesaplamalı kimya, matematik alanında yazılım programlarındaki gelişmeler ve kompleks denklemlerin çözülebilir hale gelmesiyle reaktör tasarımı konusundaki çalışmalar hız kazanmıştır [Weber and Newman, 2004], [Wendt and Kreysa, 1999].

4.3.3. EC Hücre Tasarımına Etki Eden Faktörler

EC ile arıtım metal hidroksitlerin oluşumuyla başlar. EC esnasında anot ve katot elektrotlarda çok küçük gaz kabarcıkları çıkmaya başlar. Bu gaz kabarcıkları elektroflotasyon yöntemiyle çoğu kirleticileri sudan uzaklaştırır.

EC reaktörlerinden maksimum verim alınabilmesi için tasarımı yapılırken aşağıdaki faktörler dikkate alınmalıdır [Mollah et al., 2004], [Kobya et al., 2014], [Kobya et al., 2015];

- Elektrotlar arasındaki kütle transferi,
- Elektrot materyal cinsi,
- Elektrotların reaktöre yerleşimi,
- Elektrotlar arasındaki mesafe,
- Elektrotun geometrisidir.

- Elektrotlar arası kütle transferi:

  Elektrokoagülasyon işleminde, proses hızını etkileyen en önemli etken elektrolit/elektrot ara yüzeyidir. Bu ara yüzeyde gerçekleşen taşınım olaylarında elektrotlar arası iyon göçü söz konusudur. Kütle taşınımı, elektrik alan etkisiyle çözelti içindeki yüklü taneciklerin zıt yüklü elektrot bölgesine doğru göç hareketidir [Yenigül, et al, 2001]. Elektrolitin konsantrasyonu ve elektrotlar arası mesafe iyon göçünde önemli rol oynar. Elektrotlar arası kütle taşınımı migrasyon, difüzyon ve konveksiyon yoluyla gerçekleşir.

- Elektrot materyali:

  Elektrokoagülasyonda giderim verimini etkileyen anahtar parametrelerden biride elektrot materyalidir. Farklı proseslerde farklı reaksiyonlar gerçekleştiği için elektrot materyali büyük önem taşımaktadır. Elektrokoagülasyonda en yaygın kullanılan elektrot türleri demir, çelik ve alüminyum elektrotlardır [Kobya et al., 2011a, [Kobya et al., 2011b], [Kobya et al., 2003], [Mollah et al., 2004], [Vasudevan et al., 2010b].

- Elektrotların yerleşimi:

  Elektrokimyasal arıtım proseslerinde elektrotların reaktör içerisinde yerleşimi oldukça önemlidir. Bir anot ve bir katottan oluşan elektrokoagülasyon

prosesinde elektrotların yerleşimi farklı şekillerde yapılabilir. Literatürde monopolar ve bipolar elektrotlar kullanılarak seri ve paralel bağlanmak suretiyle farklı çalışmalar yapıldığı görülmektedir [Kobya et al., 2015], [Sık et al., 2014], [Kobya et al., 2011a], [Kobya et al., 2011b], [Mollah et al., 2004].

- Elektrotlar arasındaki mesafe:

  Elektrokimyasal proseslerde anot/katot olarak kullanılan elektrotlar arasındaki mesafe işletim maliyetinden giderim verimine kadar pek çok sonucu etkilemektedir. EC reaktöründe elektrotların optimum mesafede yerleştirilmesi elektrokimyasal arıtım çalışmaları için oldukça önemli bir parametredir.

- Elektrotun geometrisi:

  Elektrokimyasal proseslerde giderim veriminden işletim maliyetine kadar birçok parametreyi etkileyen diğer bir değişkende elektrotun şekli/yapısıdır. Şekil 4.4‘ de görüldüğü gibi plaka, çubuk ve silindirik tiplerindeki elektrotlar kullanılarak farklı çalışmalar yapılmıştır [Kobya et al., 2015], [Kobya et al., 2014], [Mollah et al., 2004].

4.3.3.1. Elektrokimyasal Hücre Dizaynında Temel İlkeler

Gelişen mühendislik ve modelleme teknolojileri ve standartlardaki değişmeler son yıllarda farklı tiplerde reaktör hücresi tasarlanmasına yol açmıştır. Etkili bir hücre tasarımı hacim-zaman veriminin iyileştirilmesi ile gerçekleşecektir (elektrot alanı ve/veya kütle transfer katsayıları). Elektrokimyasal hücreler üç grupta sınıflandırılabilirler.

Elektrokimyasal arıtım proseslerinde ekonomik ve verimli bir arıtım için sisteminde hacim–zaman veriminin hesabı yapılmalıdır [Grimm et al, 1998] Eşitlik 4.1’de hacim-zaman verimi için kullanılan denklem verilmiştir.

$$\xi = q \times k \times c \qquad (4.1)$$

Burada ξ : hacim-zaman verimi, *q*: spesifik elektrot yüzeyi (m^2/m^3), *k*: şarj transfer katsayısıdır (m/sec).

Diğer bir deyişle, bir elektroliz sisteminde yüksek hacim–zaman verimi elde edebilmek için teknolojik olarak mümkün en büyük katot alanı seçilmelidir.

Bir başka çalışmada ise elektrokimyasal hücrelerde hacim-zaman kazancı aşağıdaki Eşitlik 4.2 ile ifade edilebilir [Grimm et al, 1998].

$$\frac{M \times a \times j \times A_v}{n \times F} = \partial \tag{4.2}$$

∂: birim olarak kg/L.saat, Av: kısmi elektrot yüzeyi, a: kazanç faktörü, j: akım yoğunluğu (A/m^2), n: elektron sayısı ve F: Faraday sabitidir.

- Artırılmış kütle transferine sahip hücreler:

  Bu tip hücrelerde hareketli elektrotlar ya da hücre içerisindeki türbülansı artırıcı teçhizatlar kullanılarak kütle transferi ve böylece akım yoğunlukları artırılır. Bu tip hücrelerde nispeten daha düşük elektrot alanı kullanılır. Bu kategoriye uygun hücreler için örnek çizim Şekil 4.4'de verilmiştir.
- Yüksek elektrot alanlı hücreler:

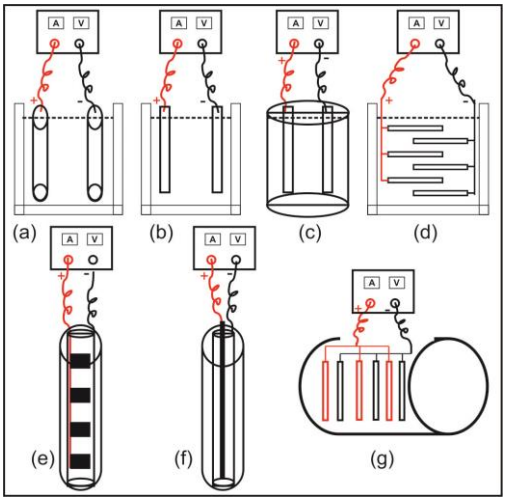
  Bu hücrelerde amaç daha yüksek elektrot alanlarının sağlanmasıdır. Bu ise çoğunlukla elektrotların çoklu modda kullanılmasıyla yapılır (Şekil 4.4 ve Şekil 4.5). Son yıllarda farklı geometriye sahip silindirik [Raju et al., 2010], [Lakshmanan et al., 2010], metal talaşları gibi partiküller [Kejia Zhang et al., 2014] ve bilya [Kobya et al., 2014] gibi çalışmalarda yüksek yüzey alanına sahip elektrotların kullanıldığı çalışmalar literatürde görülmektedir.
- Yüksek kütle transferi ve yüksek elektrot alanına sahip hücreler:

  Bu hücrelerde üç boyutlu elektrotlar kullanılır. Dolgu yataklı, gözenekli hücreler, akışkan yataklı hücreler bunlara tipik örneklerdir. Üç boyutlu elektrotların dizaynı esas olarak iki boyutlu elektrotların üç boyutta büyütülmesi ile ortaya çıkmıştır. Bu tip üç boyutlu elektrotların iç kısmındaki özel hidrolik akım şartları sebebiyle bu elektrotların kullanıldığı hücreler sadece yüksek yüzey alanları değil aynı zamanda yüksek kütle transfer katsayılarına sahiptirler [Jüttner et al. 2000].

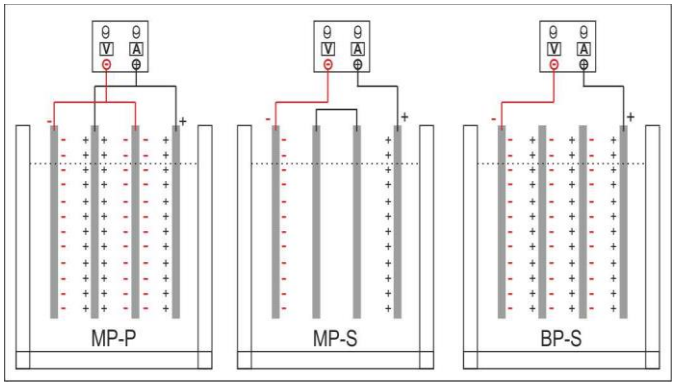
Literatürde konu ile ilgili yapılan çalışmalara bakıldığında, EC reaktörlerinin tasarımı ve performansının gelişimi ile ilgili çok az veri mevcuttur. Elektrokimyasal proseslerin en önemli farklılıkları prosesin şekli ve yapısıdır (Elektrot materyali,

elektrot şekli, uygulanan akım, elektriksel gerilim ve hücre tipi). Özellikle elektrot tipi elektrokimyasal proseslerde giderim verimi, işletim maliyetini belirleyen en önemli parametredir.

Elektrokimyasal arıtım verimi, sulu ortamın kimyasına, iletkenliğine ve pH'ına bağlıdır. Bununla birlikte elektrot tipi, reaksiyon süresi, etkin elektrot yüzey alanı gibi parametreler de giderim verimi başta olmak üzere işletim maliyeti, enerji ve elektrot tüketimlerini etkilemektedir.



Şekil 4.4: Örnek EC reaktörleri.



Şekil 4.5: Elektrik bağlantı noktasına göre EC hücreleri.

Klasik plaka tipi elektrotların kullanıldığı EC proses uygulamalarında; elektrotların boyutu, montajı ve değiştirilmesi sorun yaratmaktadır. Klasik EC prosesinde kullanılan elektrot tiplerinde elektrotların yüzey alanları sınırlıdır. Plaka ve silindir şeklinde elektrotların kullanıldığı reaktörlerde elektrotların yüzey alanını artırmak istendiğinde, elektrot boyutunun artırılması gerekmektedir. Bu durumda

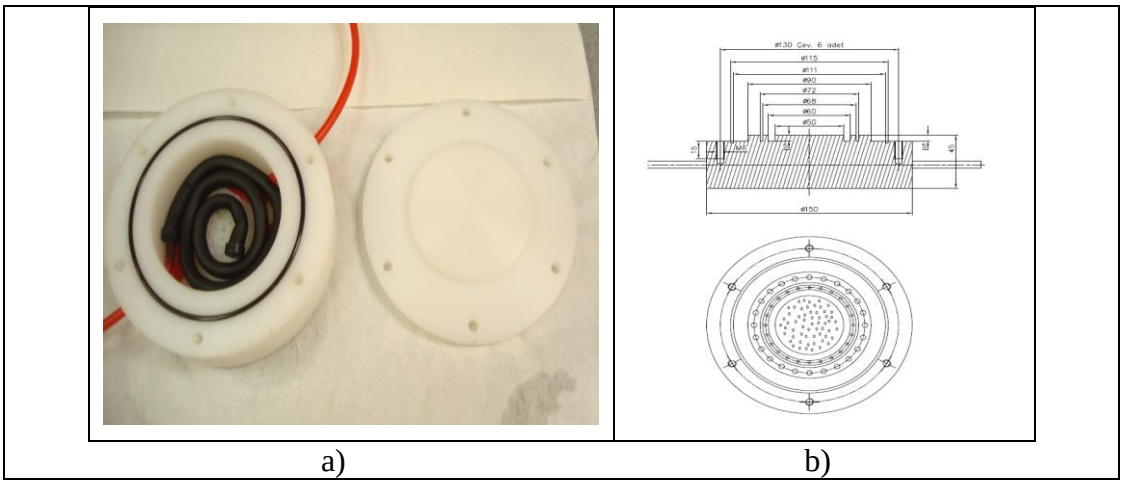
EC'de kullanılan reaktör boyutu ve dolayısıyla EC reaktörünün maliyeti artmaktadır. Oysaki anotta kullanılan elektrot tipi metal bilya şeklinde olması halinde, yüzey alanı artmış ve böylelikle EC reaktöründe elektrotların değiştirilmesi, montajı ve boyutundan kaynaklanan herhangi bir unsur kalmamış olacaktır. Demir bilyaların EC reaktörüne ilavesi reaktörün üst kısmından kolaylıkla yapılarak, elektrotların literatürde yer alan çalışmalardaki gibi değiştirilme gibi bir sorunu ortadan kalkmış olacaktır. EC reaktörünün tabanından hava verilmesi türbülansa neden olacağından elektrot yüzeylerinde giderim esnasında oluşacak metal hidroksil çamurlarının yarattığı pasivizasyon bu yolla önlenmiş olacaktır.

EC reaktörüne giren içme suyundaki arsenik ve diğer kirletici maddeler, anot ve katot reaksiyonları sonucu oluşan metal hidroksitler tarafından adsorpsiyon-birlikte çökelme-yüzey kompleks oluşumu gibi reaksiyonlar yardımıyla giderilmiş olacaktır. Böylece sıvının akış hızı ve reaktörün tabanından verilen hava yardımıyla floklar EC reaktörünün üst kısmına taşınması da kolaylaşmış olacaktır.

4.3.4. EC Reaktörünün Yapımı ve Deney Sistemin Kurulumu

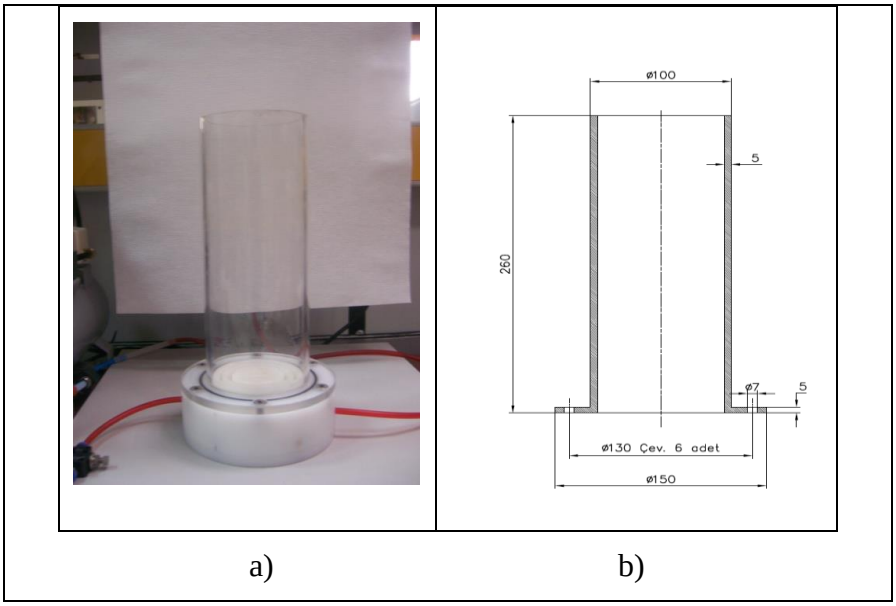
Deneylerde içme sularından arsenik giderimi için kullanılan EC reaktörü ve reaktörü meydana getiren parçaları Şekil 4.6-4.11'de gösterilmiştir. Reaktörün; en alt kısmı teflondan yapılmış (150 mm çap ve 45 mm kalınlık) olup iki parçadan oluşmaktadır. İki teflon parçanın arasına hava difüzörünün yerleştirildiği boş bir kısım bulunmaktadır Şekil 4.6. ve bu kısım dışarıdan hem hava hem de sıvı girişine imkan vermektedir. Bu parçanın reaktörün iç kısmına bakan yüzeyi üzerinde 2 mm çapında çok sayıda delikler (elek görünümünde) açılmıştır. Teflondan yapılmış taban kısmı yukarıda ifade edilen difüzörün yerleştirildiği kısma dışarıdan vidalar ile sabitlenmiştir. Suyun sızmasının önüne geçmek için iki parça arasına conta yerleştirilmiştir. Bu iki parçanın birleştiği kısım reaktörün alt taban kısmını oluşturmaktadır. Bu kısmın üzerine EC reaktörünün ana gövdesini teşkil eden, silindir şeklinde pleksiglas boru (260 mm yükseklik, 100 mm çapında ve 5 mm kalınlık) Şekil 4.7'de gösterilen kısma yerleştirilmiştir. Silindir şeklindeki pleksiglas boru içerisine sırası ile silindir şeklinde ve üzerinde her 10 mm mesafede ve eksen boyunca 3 mm çapında delikler açılmış olan titanyumdan (Ti) yapılan boru Şekil 4.2.3'de gösterilen kısma yerleştirilmiştir. Şekil 4.8'de gösteriken bu silindirik Ti

boru katot işlevi görmektedir. Silindir şeklindeki katot elektrotun iç kısmına silindir şeklinde pleksiglasdan yapılmış boru (250 mm yükseklik, 60 mm çap ve 5 mm kalınlık) ve borunun ekseni boyunca 2 mm aralıklarla sıvı giriş-çıkışı sağlamak için Şekil 4.9'de gösterilen delikler açılmıştır. Anot olarak ise küre şeklinde Fe bilyalar (3.0, 5.0, 7.5 ve 10.0 mm çapında) kullanılmıştır (Şekil 4.12). Fe bilyalar pleksiglas içerisine belirli bir yükseklikte (2-5-8 cm) olacak şekilde Şekil 4.10'de gösterildiği üzere yerleştirilmiştir. Anot elektrotunu güç kaynağına bağlamak ve bilya anotların birbirleri ile temasını sağlamak amacıyla 2 mm kalınlığında ve 26 cm uzunluğunda paslanmaz çelik bir çubuk pleksiglas silindir içerisinde bilyaların bulunduğu alana daldırılmıştır. Bu paslanmaz çubuk üzerinde aynı kalınlıktaki çelik çubuktan T şeklinde parçalar (4 cm) kaynak yapılmıştır. Bunların amacı ise anotlara elektrik akımının iletimini sağlamaktır. Katot elektrot Şekil 4.10.'da gösteridiği gibi güç kaynağının negatif kutbuna bağlanmıştır. Reaktörde kesikli sistemde deneyler yapılmıştır. Reaktör içerisine hava bir hava kompresörü (Roccia air compresor / OLC 2524) Şekil 4.11. ile reaktörün tabanından geçecek şekilde verilmiştir. Böylelikle su ile havanın karışımı en iyi oranda sağlanmıştır. EC reaktörüne tabandan hava verilmesi ile hem anot elektrotta çözünen demirin Fe^{2+}'den Fe^{3+}'e oksidasyonu hem de reaktörde oluşan metal hidroksil floklarının reaktör yüzeyine flotasyonu sağlamaktadır. Reaktöre giren havanın debisi sıvı ve gaz debi ölçer kullanılarak kontrol edilmiştir. Anot elektrot olarak kullanılan demir bilyalar yurt içinde temin edilmiştir. Katot ve anot elektrotlardaki akım ve voltaj bir elektriksel güç kaynağı (Agilent 6675A DC Power Supply 0-120 V / 0-18A) ile kontrol edilmiştir. Kesikli çalışmalarda reaktör içerisine 1 L As içeren çözelti ilave edilmiştir.



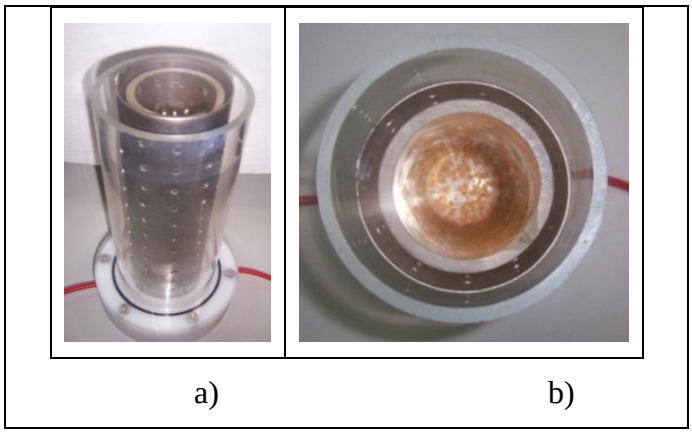
a) b)

Şekil 4.6: Reaktör taban çizimi. a) Teflondan yapılmış tabanın alt ve üst görünüşü, b) Teknik çizimi.



a) b)

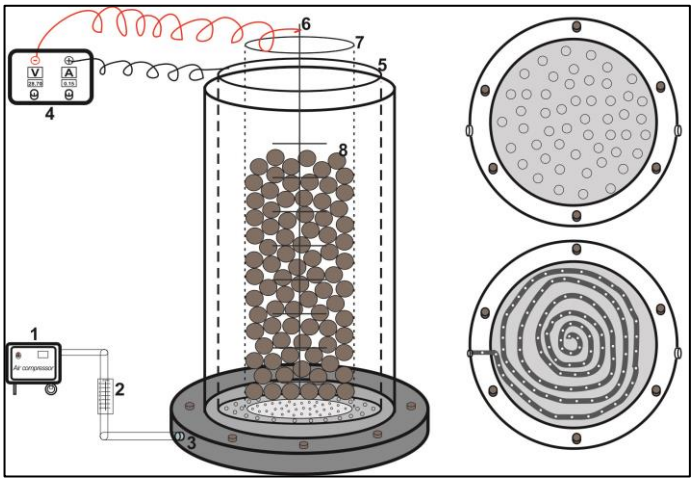
Şekil 4.7: Reaktör boy çizimi. a) Pleksiglas borunun teflon tabanı üzerine yerleştirilmesi, b) Teknik çizim.



Şekil 4.8: EC reaktörün görünüşü. a) Yandan, b) Üstten.

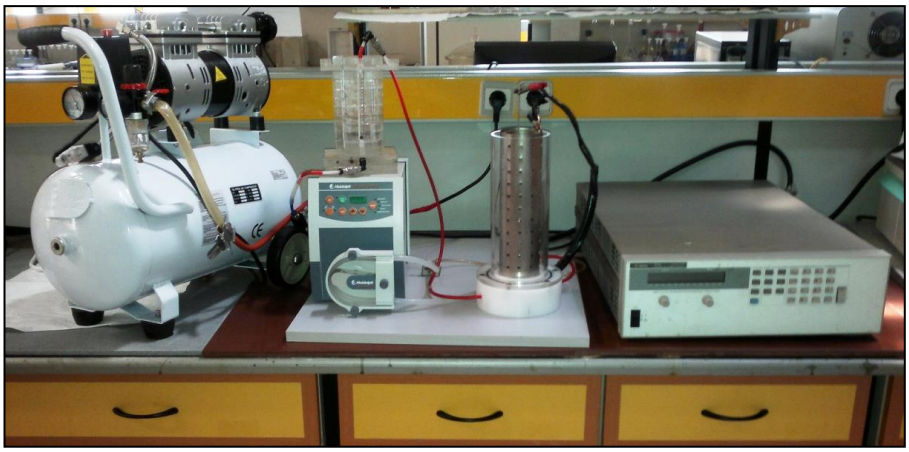


Şekil 4.9: Anot bilyaların delikli pleksiglass boru içerisine yerleştirilmiş hali.



(1. Hava kompresörü, 2. Akış ölçer, 3. Hava besleme hattı, 4. DC güç kaynağı, 5. Silindirik Ti katot, 6. Çelik anot destek çubuğu, 7. İç silindirik plexiglas, 8. Fe bilya anot, 9. Hava difüzör ünitesi).

Şekil 4.10: Hava beslemeli EC reaktörünün şematik gösterimi ve hava difüzör ünitesinin alttan görünümü.



Şekil 4.11: As gideriminde kullanılan EC deney düzeneği.

4.4. Deneysel Tasarım ve Optimizasyon

4.4.1. Deneysel Tasarım

Türkiye'nin de yer aldığı birçok dünya ülkesinde içme ve kullanma amaçlı olarak tüketilen yeraltı sularında bulunan As türleri ve konsantrasyonlarını dikkate alarak bir çalışma programı planlanmıştır. Deneylerde kullanılacak bağımsız değişken aralıkları, literatürde yer alan araştırmalar, daha önce yapmış olduğumuz çalışma ve deneyimlerimiz dikkate alınarak seçilmiştir. Bu çalışmada arsenik giderimi için deneysel tasarım, modelleme, model doğrulama, ve optimizasyon çalışmaları yapılmıştır:

Deney tasarım çalışmaları: Farklı çaplarda Fe bilya anotların kullanıldığı EC prosesinde As(V) ve As(III) giderimleri üzerine; başlangıç pH değeri (x_1: pH_i), uygulanan akım (x_2 : i), elektroliz süresi (x_3: t_{EC}), Fe bilya anot çapı (x_4 : d_p), As(V) başlangıç konsantrasyonu (x_5: C_o), anot yüksekliği (x_6 : h) ve hava debisi (x_7 : Q_{hava}) gibi değişkenler bağımsız değişkenler olarak dikkate alınmıştır. Yapılan deneylerde deneme sürümlü deneysel tasarım ve optimizasyon programı kullanıldı (Design-Expert 8.0.4.1, software from Stat-Ease, Inc. trial version). Bağımsız değişkenlerin seviye ve aralıklarına göre deneysel tasarım planları çıkarılmıştır. Deneysel tasarım planları, deneysel tasarım programında yanıt yüzey (response surface, study type) metodu altında yer alan Box-Behnken tasarımı (design type) kullanılarak

gerçekleştirilmiştir. Box-Behnken deneysel tasarımında nümerik faktörler (bağımsız değişkenler) ve kategorik faktörler yer almaktadır. Bulgular kısmında Fe bilya elektrotlar ile arsenik giderimi üzerine yapılan çalışmalar ile ilgili deneysel tasarım tablolarında verilmiş ve elde edilen sonuçlar ilgili kısımda tartışılmıştır. Her bir bağımsız değişken (belirli bir aralıkta belirlenen) düşük (low, -1), orta veya merkez (0) ve yüksek (high, +1) olmak üzere üç farklı seviyede değerleri Box-Behnken deneysel tasarımına girilir ve programda deneysel tasarımda hangi yanıtlar (responses) incelenecek ise onlarla ilgili tablonun listelenmesi istenir. Klasik deney tasarım metotlarından tam faktöriyel tasarım ile 3^7 =2187 adet deney yapmak yerine 7 adet bağımsız değişkenin göstereceği etkinin yanı sıra parametreler arasındaki bileşik etkilerinin de incelenebildiği Box-Behnken deneysel tasarım kullanılarak bu sonuçları sadece 62 adet deney yaparak elde etmek mümkündür.

Deneylerden elde edilen veriler Design-Expert paket programının deneme sürümü kullanılarak analiz edilmiştir. Bu çalışmada, EC çıkış arsenik konsantrasyonu (C_f, µg/L), arsenik giderim verimi (R_e, %), enerji tüketimi (*ENC*, kWh/m^3), elektrot tüketimi (*ELC*, kg/m^3), işletme maliyeti (*OC*, \$/m^3) ve arsenik giderim kapasitesi (q_e, µg As/mg Fe veya µg As/C) yanıtlar olarak deneysel tasarım programında belirtilmiştir.

Matematiksel modelleme çalışmaları: Design-Expert paket programının deneme sürümünde Box-Behnken deneysel tasarımında bağımsız değişkenler ile ilgili her bir yanıtın değeri girilerek quadratik modele uygunluğu ANOVA varyans analiz sonuçlarına göre analiz edilmiştir. Model denklemleri kodlanmış ve gerçek değerler şeklinde program tarafından verilmiştir. Ancak bu çalışmada gerçek bağımsız değişkenlere göre model denklemleri verilmiştir. ANOVA sonuçları model denklemleri ile birlikte tablolar halinde sonuçlar ve tartışma kısmında gösterilmiştir.

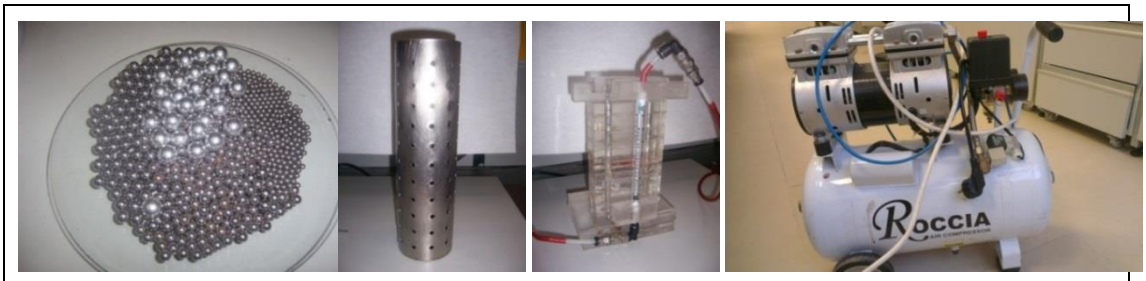
Model doğrulama çalışmaları: Fe elektrotlar ile arsenik giderimi için bağımsız değişken ve aralıklarına göre elde edilen deneysel tasarım tablolarındaki değerlere göre gerçekleştirilen deneyler dışında da bazı çalışmalar yapılmıştır. Diğer bir ifade ile, bu tablolarda yer alan deneysel koşullar dışında bağımsız değişken değerleri değiştirilerek ilave doğrulama deneyleri yapılmıştır. Bağımsız değişken değerlerine göre modelin vermiş olduğu değerler ile deneysel olarak elde edilen değerlerin korelasyonlarına bakılarak modelin doğruluğu test edilmiştir. As(III) ve As(V) gideriminde gerçekleştirilen çalışmalarda model doğrulama sonuçları da ilgili kısımda verilmiştir.

Optimizasyon çalışmaları: Bulgular kısmında verilen bağımsız değişkenlere göre modelleme yapıldıktan sonra arsenik konsantrasyonu çıkış değeri C_f <10 µg/L, minimum işletme maliyeti (*OC*) ve maksimum giderme verimi (%R_e) gibi kriterlere göre değişkenlerin (x_1, $x_2, x_3, \ldots, x_n$) ve yanıtların (*y;* C_f, R_e, *ENC, ELC, OC,* q_e) optimum değerleri de belirlenmiştir. Bu işlem deneysel tasarım ve optimizasyon programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4.5. Deneysel İşlem

4.5.1. Kullanılan Deneysel Malzemeler

İçme sularından arsenik giderim çalışmalarında EC reaktörü, anot materyali olarak demir bilya elektrot Şekil 4.12. a), katot olarak titanyum silindir Şekil 4.12. b), hava kompresörü Şekil 4.12. c) ve hava akış ölçer Şekil 4.12. d) kullanılmıştır.



a) b) c) d)

Şekil 4.12 : EC reaktöründe kullanılan diğer kısımlar. a) Fe bilya elektrotlar, b) Ti katot elektrot, c) Hava akış ölçer, d) Hava kompresörü.

4.5.1.1. Bilyaların Hazırlanması ve Temizlenmesi

Bilyalar CNC-torna tezgâhlarında işlem gördüğü için yüzeyleri yağ, kir ve pas halindedir. Deney öncesi bu problemlerin giderilmesi için bilya anot elektrotların yüzeyleri 1 M HCl asit çözeltisinde 2-10 dakika arası bekletilerek temizlendi. Ardından saf su ile iyice yıkandıktan sonra 105 °C'de etüvde (BINDER ED 115) kurutulup deneylerde kullanılmaya hazır hale getirildi.

3.0 mm, 5.0 mm, 7.5 mm ve 10.0 mm'lik Fe bilyalar kullanılarak deneylere başlanıldı. Yapılan deneyler sonucunda bilya çaplarındaki değişimler gözlemlendi ve dijital bir kumpas (INSIZE SL-A) yardımıyla deney sonunda anot bilya çaplarındaki değişimler ölçüldü ve sonuçlar Tablo 4.3'de gösterilmiştir.

Tablo 4.3: Ortalama bilya deformasyonu.

Deney Sayısı	Fe bilya çapları			
	3.0 mm	5.0 mm	7.5 mm	10.0 mm
75	2.978	4.989	7.485	9.990

Tabloda görüldüğü gibi bilyalarında belli bir kullanım ömürleri vardır. Bu kullanım ömürleri baz alınarak işletme koşulları gerektiğinde revize edilmesi gerekmektedir.

- Bilya Anot Elektrotların Aktif Yüzey Alanı - Akım Yoğunluğu Hesapları

Deneyde çalışılan bilya anot yüksekliği ve buna karşılık gelen farklı bilya çapları için gerekli bilya adeti ve aktif anot yüzey alanları Tablo 4.4'de hesaplanmıştır. Bilya adet ve yüzey alanı hesabından yola çıkarak literatürde çalışılan farklı akım yoğunluklarına göre akım hesabı Tablo 4.5'de verilmiştir.

Tablo 4.4: Bilya anot yüksekliği - bilya alan ilişkisi.

Bilya Anot yüksekliği (cm)	Fe bilya çapları					
	5.0 mm		7.5 mm		10.0 mm	
	Adet	Alan (m^2)	Adet	Alan (m^2)	Adet	Alan (m^2)
2	420	0.03297	180	0,03179	50	0.01570
5	890	0.069865	430	0.07595	110	0.03454
8	1680	0.13188	660	0.11657	160	0.05024

Tablo.4.5: Akım yoğunluğu – Bilya yüksekliği ilişkisi.

Akım yoğunluğu (A/m^2)	Bilya anot yüksekliği (cm)	Fe bilya çapları		
		5.0 mm	7.5 mm	10.0 mm
		Akım (Amper)		
1 A/m^2	2	0.032	0.031	0.015
	5	0.069	0.075	0.034
	8	0.130	0.110	0.050
2.5 A/m^2	2	0.080	0.078	0.040
	5	0.175	0.190	0.090
	8	0.330	0.290	0.130
5 A/m^2	2	0.160	0,150	0.080
	5	0.350	0.380	0.170
	8	0.660	0.580	0.250
7.5 A/m^2	2	0.250	0.240	0.120
	5	0.520	0.570	0.260
	8	0.990	0.870	0.380

Tablo 4.5 incelendiğinde, deneylerde 0.01, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1, 0.15, 0.25, 0.3, 0.4 ve 0.5 A akım uygulanmıştır. Literatürde sıklıkla $1A/m^2$, 2.5 A/m^2, 5 A/m^2, 7.5 A/m^2, 12 A/m^2, 30 A/m^2 ve 50 A/m^2'lerde çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmada, minimum $1A/m^2$ ve maksimum $5A/m^2$ akım yoğunlukları kullanılmıştır.

4.6. Deneysel Metot

Öncelikle deneysel tasarım parametrelerine göre değişken aralıkları dikkate alınarak deneyler yapılmıştır. Fe bilya elektrotların kullanıldığı EC deneyleri aşağıda açıklandığı şekilde yapılmıştır.

- EC reaktörüne Şekil 4.10.'da gösterildiği gibi bağlantılar yapıldı ve anot bilya Şekil 4.12.a) ve katot elektrotlar Şekil 4.12. b) reaktör içerisine yerleştirildi.
- Deney planına göre hazırlanan içme suyu örneğinden 1 litre reaktör içerisine ilave edildi.

- Hava kompresörü (Şekil 4.12 (c) ve hava akış ölçerin (Şekil 4.12 (d) debileri ayarlandı.
- Doğru akım elektrik güç kaynağından (Agilent 6675A model, 120 V ve 18 A) istenen akım ayarlanarak çalışmaya başlanıldı.
- EC süresince elektrik güç kaynağından voltaj ve akımdaki değişmeler kaydedildi.
- Çalışmalar sabit akımda yapıldığından, deney süresince voltaj kayıt edilerek ortalama voltaj değeri alındı. Enerji tüketiminin hesaplanmasında Eşitlik 4.6 kullanıldı.
- Belirli zaman aralıkları ile reaktörden alınan örnekler 0.45 μm membran filtre ile filtrelendi, %1'lik HCl ile asitlendirildikten sonra analizleri yapılmak üzere saklandı.
- Reaktörden belirli zaman aralıkları ile alınıp, filtre edilen örneklerin pH ve iletkenlik değerleri ölçülerek reaksiyon takip edildi.
- EC deney sonrasında reaktörden bilya elektrotlar çıkarıldı ve saf su ile yıkanarak etüvde kurutuldu ve kütle farkları belirlendi (Precisa XB 220 A model). Bilya elektrotların EC öncesi ve sonrası tartım değerleri farkından toplam elektrot tüketimi eşitlik Eşitlik 4.7 kullanılarak hesaplandı ve maliyete eklendi.
- Deney sonunda reaktörde kalan sıvı filtre edildi, 105° C'de etüvde kurutulduktan sonra anot çamur miktarı hesaplandı. XRD, EDX ve SEM analizleri yapılarak anot çamuru karakterize edilmiştir.

4.6.1. Kullanılan Cihazlar ve Ölçümler

4.6.1.1. pH Ölçümü

METTLER TOLEDO MP 220 model pH metre cihazı kullanılarak, pH ölçümleri yapılmıştır. EC prosesinin mekanizmasını ve verimini etkileyen en önemli parametrelerden biri kullanılan suyun pH değeridir. Elektroliz sırasında anot ve katot reaksiyonlarının su içerisindeki reaksiyonları sonucu çözeltinin pH değerinde değişimler olmaktadır. As giderim verimi, giderim süresi, işletme maliyeti, elektrot ve enerji tüketimleri gibi parametreler pH ile doğrudan ilişkili parametrelerdir.

Asidik, bazik veya nötral pH değerlerinde arsenik giderimi üzerinde değişiklikleri göstermektedir.

İçme sularının pH değeri genel olarak 6-8 arasında değişmektedir. Bu sebeple Fe bilya anot elektrotlar ile As giderim çalışmalarında başlangıç pH değerleri içme suyunun pH aralığı göz önüne alınarak 6.5-8.5 olarak seçilmiştir.

4.6.1.2. İletkenlik Ölçümü

Kocaeli-Gebze'den temin edilen içme suyundaki iletkenlik değeri 700 µS/cm'dir. Her deney öncesi hazırlanan çalışma sularında iletkenlik değerleri 1000-1100 µS/cm değerine göre ayarlanmıştır. Mettler Toledo Seven Go Conductivitiy model iletkenlik/TDS ölçer kullanılarak, µS/cm olarak iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. Ayrıca ortamdaki partiküllerin boyutu ve kimyasal türlerin konsantrasyonu gibi özellikler de EC prosesi üzerine etki etmektedir. Giderim öncesi ve sonrası numunelerdeki iletkenlik değerlerinde meydana gelen değişimler izlenmiştir.

4.6.1.3. Çözünmüş Oksijen

İçme sularının çözünmüş oksijen değeri önemli bir parametredir. Sularda çözünmüş oksijen değeri aynı zamanda sıcaklıkla değişmektedir. Bilindiği gibi gazların çözünürlüğü sıcaklıkla ters orantılıdır. Düşük sıcaklıklarda çözünmüş oksijen değerleri daha yüksektir. As içeren sularda yaygın olarak arsenat (As^{5+}) ve arsenit (As^{3+}) formu bulunur. As^{3+} oksijence zengin sularda (yüzey suları gibi) As^{5+}'e okside olmaktadır. Çalışma sularında çözünmüş oksijen değerinin yüksek olması EC prosesinde hem arseniğin hem de Fe^{2+}'nin Fe^{3+}'e oksidasyonu için önemlidir. Çözünmüş oksijen değeri Hach Lange HQ40d oksijen metre kullanılarak ölçülmüştür.

4.6.1.4. Zeta Potansiyeli Ölçümü

Zeta potansiyelleri Malvern Mastersizer Zeta-Meter 2000 cihazı ile farklı pH, akım ve As türleri için ölçümler yapılmış ve yüzey yüklerindeki değişimler

izlenmiştir. Yüzey potansiyeli, kolloidal sistemlerin stabilitesinde önemli bir parametredir.

4.6.1.5. Demir Hidroksit Flok Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntem ve Cihazlar

EC prosesi sonucunda oluşan demir hidroksit flokları çözeltiden filtre edilerek 105 °C de etüvde kurutulmuştur. Flokların yüzey morfolojisi FTIR, XRD, SEM ve XPS ile analizleri yapılarak incelenmiştir.

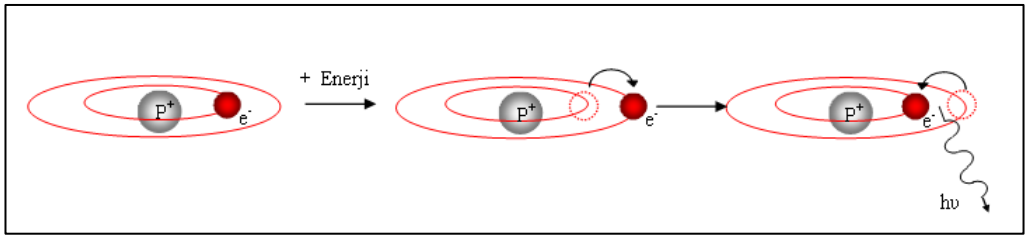
- Fourier Transform Infrared (FT-IR) Analizi: FTIR analizleri yeni nesil Bio-Rad Tropical Option for FTS 175 C FT-IR spekrometre cihazı kullanılarak yapıldı. As(V) için Şekil 5.6.2'de ve As(III) için Şekil 5.6.3'de gösterildi. 450-4000 cm^{-1} frekans aralığında demir hidroksit flokların absorpsiyon spektrumları elde edilerek içerdiği bağ yapıları incelendi.
- XRD Analizi: Flokların kristal yapısı, Rigaku Dmax 2200 marka X ışınları kırınım cihazı ile incelendi. Tarama; $5° \leq 2\theta \leq 75°$ aralığında ve 5° dak^{-1} tarama hızı ile yapıldı. Sonuçlar Şekil 5.6.4 ve 5.6.5'de verilmiştir. Bu cihaz malzemenin kristal yapıda olup olmadığı, kristal yönelimleri, ortalama tanecik boyutları, kristal kusurları hakkında bilgi vermektedir. Elde edilen piklerle örgü içindeki atomik yerleşmeler konusunda bilgi sağlamaktadır.

4.6.2. Analiz yöntemleri

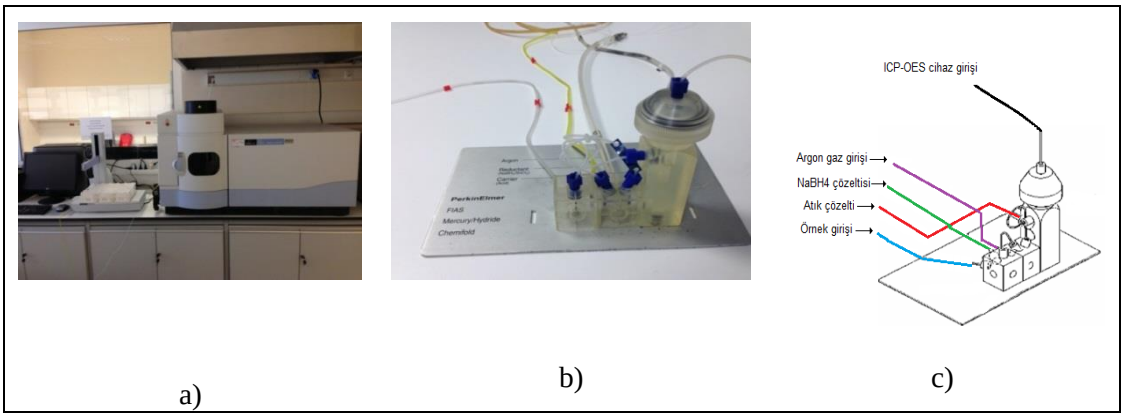
Hidrür yöntemi ile arsenik analizi, EC prosesinde, örneklerde ki arsenik analizleri hidrürleşme yöntemine göre yapılmıştır. Arsenik analizi için birçok analitik yöntem geliştirilmiştir. Hidrür oluşum teknikleri arsenik, antimon, kalay, selenyum, bizmut ve kurşun elementlerinin, gaz halinde atomlaştırıcıya verilmesi için kullanılan bir yöntemdir [Sarojam, 2010], [EPA, 2007], [APHA, 2005], [Quinaia and Rollemberg, 2001]. Cihaz üzerinde arseniğin hidrürleştirildiği sistem Şekil 4.13'de verilmiştir. Uçucu hidrürlerin hızlı oluşumu genel olarak bir cam kapta bulunan %1-5'lik sulu sodyum borhidrürün küçük bir hacmi içine numunenin asitlendirilmiş sulu çözeltisinin ilavesiyle hemen sağlanır. Bu teknikte tayini yapılacak elementler

indirgeyici yardımıyla (asidik arsenik çözeltideki borhidrür ile arseniğin) uçucu hidrürleri şekline dönüştürülür, aleve ya da ısıtılmış kuvars küvete gönderilir. Uçucu hidrür arsin gazına (AsH_3) dönüşür ve inert bir taşıyıcı gaz (Ar, He) ile atomlaştırma odasına sürüklenir. Bu oda, silisten yapılmış bir borudur. Bu boru, yine boru şeklinde bir fırın yardımı ile birkaç yüz dereceye ısıtılır. Bu sıcaklıkta hidrür bozunur; analitin nötral atomları oluşur ve atomların derişimi, absorpsiyon veya emisyon ölçümleriden bulunur.

İndüktif eşleşmiş plazma spektroskopisi temel prensibi aşağıda Şekil 4.13'de gösterildiği gibidir [Toscalı et al., 2004]. Temel halden birkaç yüz derece ısıtılmış fırın içerisine sürüklenen analitdeki atomun temel halden uyarılmış hale geçtikten sonra geri dönerken yaptığı ışımanın dalga boyuna (As: 193,7 nm) ve şiddetine bağlı olarak Lambert-Beer yasasına göre konsantrasyonu belirlenir.



Şekil 4.13: ICP-OES ölçüm prensibi.



Şekil 4.14: ICP-OES cihazı ve kısımları. a) ICP-OES cihazı, b) Hidrürleşme aparatı, c) Giriş ve çıkış noktaları.

Tablo 4.6: ICP-OES ile As analizi için enstrümantal ve kimyasal parametreler.

Parametreler	Değerler
Dalga boyu, (nm)	193.7
Nebu (Numune akış hızı), (L/dak.)	0.40
Plazma	16
Power, (W)	1450
Aux	0.2
Tekrar sayısı	3
Taşıyıcı gaz	Yüksek saflıkta Argon
As_{Top} için indirgeyici	%0.2 $NaBH_4$ (%0,05'lik NaOH)
As(III) için indirgeyici	%0.1 $NaBH_4$ (%0,02'lik NaOH)
As(III) için taşıyıcı çözelti	2M pH 5.0 sitrik asit/sodyum sitrat tamponu

Arsenik analizinde hidrür sistemine bağlı olarak; hidrür üretimli atomik absorpsiyon spektrometrisi (HG-AAS), grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometrisi (GF-AAS), indüklenmiş eşleşmiş plazma-kütle spektrometrisi (ICP-MS), indüklenmiş eşleşmiş plazma-atomik emisyon spektrometrisi (ICP-AES) ve indüklenmiş eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) cihazları kullanılmaktadır. Hidrür sistemini içeren bu cihazlar için kullanma kılavuzunda önerilen çalışma koşulları sağlanmış ve kalibrasyon grafiklerine göre arsenik analizleri gerçekleştirilmiştir. Hidrürleşme ile arseniğin tipik reaksiyon denklemleri Reak. 4.3.-4.5.'de verilmiştir [Burguera and Burguera, 1997].

$$2KI + H_3AsO_4 + 2H^+ \rightarrow I_2 + H_3AsO_3 + H_2O + 2K^+ \quad (4.3)$$

$$H_3AsO_3 + 3BH_4^- + 3H^+ \rightarrow AsH_{3(s)} + 3BH_{3(g)} + 3H_2O \quad (4.4)$$

$$AsH_{3(s)} + 3BH_{3(g)} + 3H_2O \xrightarrow{> 800\ ^oC} As + 3H_2 + H_3BO_3 \quad (4.5)$$

Arsenik analizi (arsenit ve arsenat) indüklenmiş eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi (Perkin Elmer Optima 7000 DV model ICP-OES) ile

yapılmıştır. Arsenik analizinde kullanılan çözeltiler ve analiz kalibrasyon grafikleri ile ilgili bilgiler aşağıda verilmiştir. Arsenik analizinde kullanılan çözeltiler günlük olarak aşağıdaki şekilde hazırlanmıştır:

Stok As(III) çözeltisi: Sodyum meta arsenit ($NaAsO_2$, Fluka, >%99,5) bileşiğinden 1.73 g ve sodyum hidroksitten (Riedel de Haen, NaOH, >%99) 4 g alınarak ultra saf suda çözünerek litreye tamamlanır. Hazırlanan bu çözelti 1 mg/L As(III) veya 1000 µg/L As(III) içermektedir.

Standart As(V) çözeltisi: Bu çözelti ticari bir çözelti olup, As(V) konsantrasyonu 1000 mg/L'dir (EMD Millipore, Certipur® AAS standards, Element: As Composition: H_3AsO_4 in HNO_3 0.5 mol/L, concentration: 1000 mg/L, Order no: 1.19773.0100).

Sodyum tetraborat çözeltisi: Bu çözelti arseniğin indirgenmesinde kullanılmakta olup, sodyum tetra borat ($NaBH_4$, Merck, >%98) bileşiğinden 4 g ve sodyum hidroksitten (Riedel de Haen, NaOH, >%99) 0.5 g balon jojeye alınarak, ultra saf suda çözünerek litreye tamamlanır. Bu çözelti %0.40 $NaBH_4$ ve %0.05'lik NaOH içermektedir.

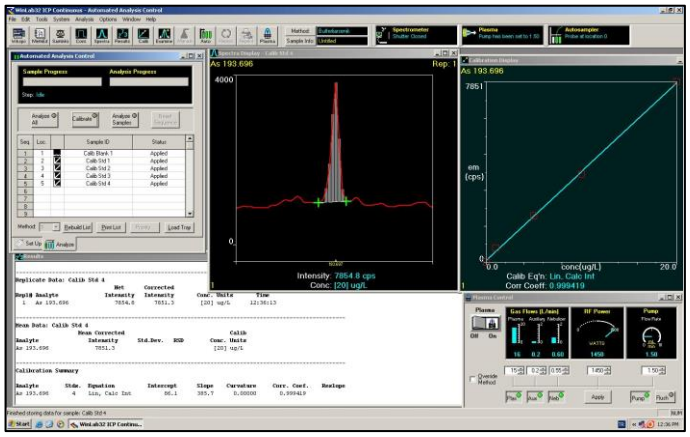
Hidroklorik asit çözeltisi: Standart ve örneklerin hazırlanmasında kullanılır. 100 mL derişik HCl (Merck, %37) balon jojeye alındı ve ultra saf su ile litreye tamamlandı.

Potasyum iyodür-askorbik asit çözeltisi: As(III)'in ön indirgenmesi işleminde kullanılır. 5 g potasyum iyodür (KI, Sigma-Aldrich, >%99,5) ve 5 g askorbik asit ($C_6H_8O_6$, AppliChem) balon jojeye alınır ve ultra saf suda çözünerek 100 ml'ye tamamlanır. Hazırlanan bu çözelti %5 KI ve %5 askorbik asit karışımını içerir.

Sodyum sitrat/sitrik asit tampon çözeltisi: Bu çözelti sodyum sitrat ($C_6H_5Na_3O_7.2H_2O$, Merck, >%99) bileşiğinden 150 g alınır ve saf su ile 250 ml'ye tamamlanır, elde edilen çözelti 2 M'dır. Sitrik asitten ($C_6H_8O_7$, Merck, >%99) ise 105 g alınır ve saf su ile 250 ml'ye tamamlanır. Bu iki çözelti pH 5.0 olacak şekilde sitrik asitten 1 birim ve sodyum sitrattan 2 birim alınarak karıştırılır. Bu karışım çözeltisi sodyum sitrat/sitrik asit tamponu olarak As(III) analizinde kullanılır.

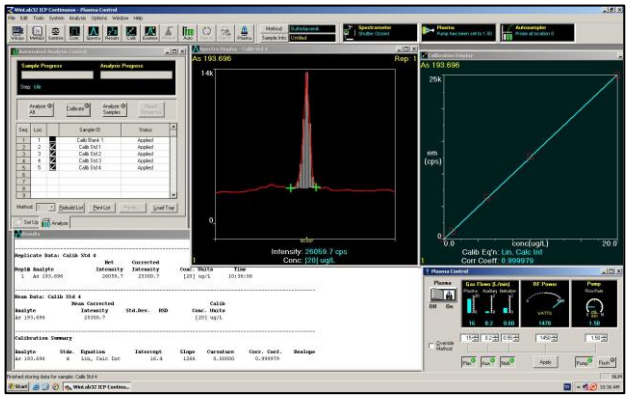
As(III) analizi için kalibrasyon grafiğinin hazırlanması: Yukarıda hazırlanan stok As(III) çözeltisi kullanılarak As(III) kalibrasyon grafiği hazırlandıktan sonra, bu eğriye göre yapılmıştır. Cam yüzeylerine arseniğin adsorplanmasından kaçınmak için, tüm standart ve örneklerin hazırlanması ve saklanmasında vida kapaklı plastik balon jojeler (Vit-Lab) kullanılmıştır. 1 µg/L, 5 µg/L, 10 µg/L ve 20 µg/L'lik

kalibrasyon arsenik çözeltileri için stok As(III) arsenik çözeltisinden sırası ile 100'er ml'lik balon jojelere 0.1 mL, 0.5 mL, 1 mL ve 2 mL alınmıştır. Daha sonra balon jojelerdeki her bir kalibrasyon arsenik çözeltisine 20'şer mL sitrik asit/sitrat tamponu ilave edilip, 1 saat beklendikten sonra ultra saf suyla 100 mL'ye tamamlanmıştır. Burada ilave edilen tampon çözelti ile balon jojedeki çözeltinin pH değeri yaklaşık pH 5'e ayarlandığından, sadece çözeltideki As(III) $AsH_{3(g)}$'e dönüşerek arsenik analizini mümkün hale getirmiştir. As(V) analizinde taşıyıcı çözelti yerine (HCl) 2M'lık sitrik asit/sitrat tamponu kullanılmıştır. Daha sonra ICP-OES'de bu standart As(III) değerlerine göre grafik oluşturulur. Analizleri yapılacak örneklerde 10 mL'lik vida kapaklı plastik balon jojelere 1 mL As(III) içeren su örneği ve 2 mL sitrat tamponu ilave edilerek saf su ile 10 mL'ye tamamlanmış ve 1 saat beklendikten sonra yukarıda oluşturulan standart As(III) kalibrasyon eğrisine göre analizler yapılmıştır. ICP-OES cihazı %1.5 $NaBH_4$ çözeltisi (indirgeyici reaktif) ile örnekteki çözeltiyi cihaza göndererek AsH_3 oluşumunu sağlar, bu gazın Ar ile taşınımı sağlanarak arsenik ölçümü Eşitlik 4.4.'de verilen reaksiyonla gerçekleştirilir. ICP-OES cihazı aynı örnek için 3 defa okuma yaparak, bu üç değerin ortalamasını verecek şekilde ayarlanmıştır. Eğer analiz yapılan örneklerde cihazın ölçmüş olduğu değerler arasında çok fark varsa yani standart sapması düşük ise o örnekler tekrardan analiz edilmektedir. Korelasyon (R^2) katsayısı değerinin > 0.999 olduğu görülmektedir.



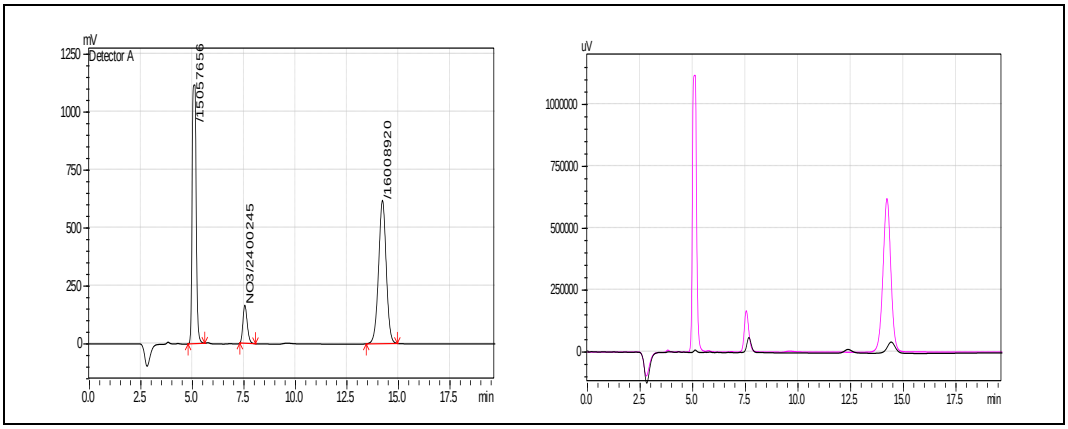
Şekil 4.15: As(III) kalibrasyon grafiği.

As(V) analizi için kalibrasyon grafiğinin hazırlanması: Standart arsenik çözeltisi kullanılarak (EMD Millipore, Certipur® AAS standards, Element: As bileşimi: H_3AsO_4 in HNO_3 0.5 mol/L, derişim: 1000 mg/L, Order no: 1.19773.0100) arsenik standart kalibrasyon grafiği hazırlanmıştır. Standart As(V) kalibrasyon çözeltisinden kalibrasyon için 1, 5, 10 ve 20 µg/L'lik arsenik çözeltileri hazırlanmış olup, bu kalibrasyon grafiğine göre örneklerin analizleri yapılmıştır. Bunun için 1, 5, 10 ve 20 µg/L'lik kalibrasyon arsenik çözeltileri için standart arsenik çözeltisinden sırası ile 100'er ml'lik balon jojelere 0.1, 0.5, 1 ve 2 mL alınmıştır. Daha sonra balon jojelerde ki her bir kalibrasyon arsenik çözeltisine 10 ml derişik HCl çözeltisi ve 10 mL %5 KI-askorbik asit reaktifi ilave edilip, 1 saat beklendikten sonra ultra saf suyla 100 mL'ye tamamlanmıştır. Daha sonra ICP-OES'de bu standart As(V) değerlerine göre grafik çıkarılır. Analiz yapılacak örneklerde ise 10 mL'lik vida kapaklı plastik balon jojelere 1 mL As(V) içeren su örneği üzerine 1 mL derişik HCl ve 1 mL %5 KI-askorbik asit reaktifi ilave edilerek saf su ile 10 ml'ye tamamlanıp, 1 saat beklendikten sonra yukarıda oluşturulan standart As(V) kalibrasyon eğrisine göre analiz edilmiştir. ICP-OES cihazı %3-5 sodyum bor hidrür ($NaBH_4$) çözeltisi (indirgeyici reaktif) ile örnekteki çözeltiyi cihaza göndererek AsH_3 oluşumunu sağlayarak, bu gazın argon gazı ile taşınımı sağlanarak arsenik ölçümü gerçekleşmiş olmaktadır (Eşitlik 4.4). ICP-OES cihazı aynı örnekte 3 defa okuma yaparak, bu üç değerin ortalamasını verecek şekilde ayarlanıştır. Eğer analiz yapılan örneklerde cihazın ölçmüş olduğu değerler arasında çok fark varsa yani standart sapması değeri yüksek ise o örnekleri tekrar analizler yapılır. Korelasyon R^2 değerinin 0.999 olduğu görülmektedir. Bu yönteme göre arsenik 193.7 nm dalga boyunda analiz edilmiştir. Arsenik analiz yönteminde en düşük analiz değeri (detection level) 1 µg/L 'dir.

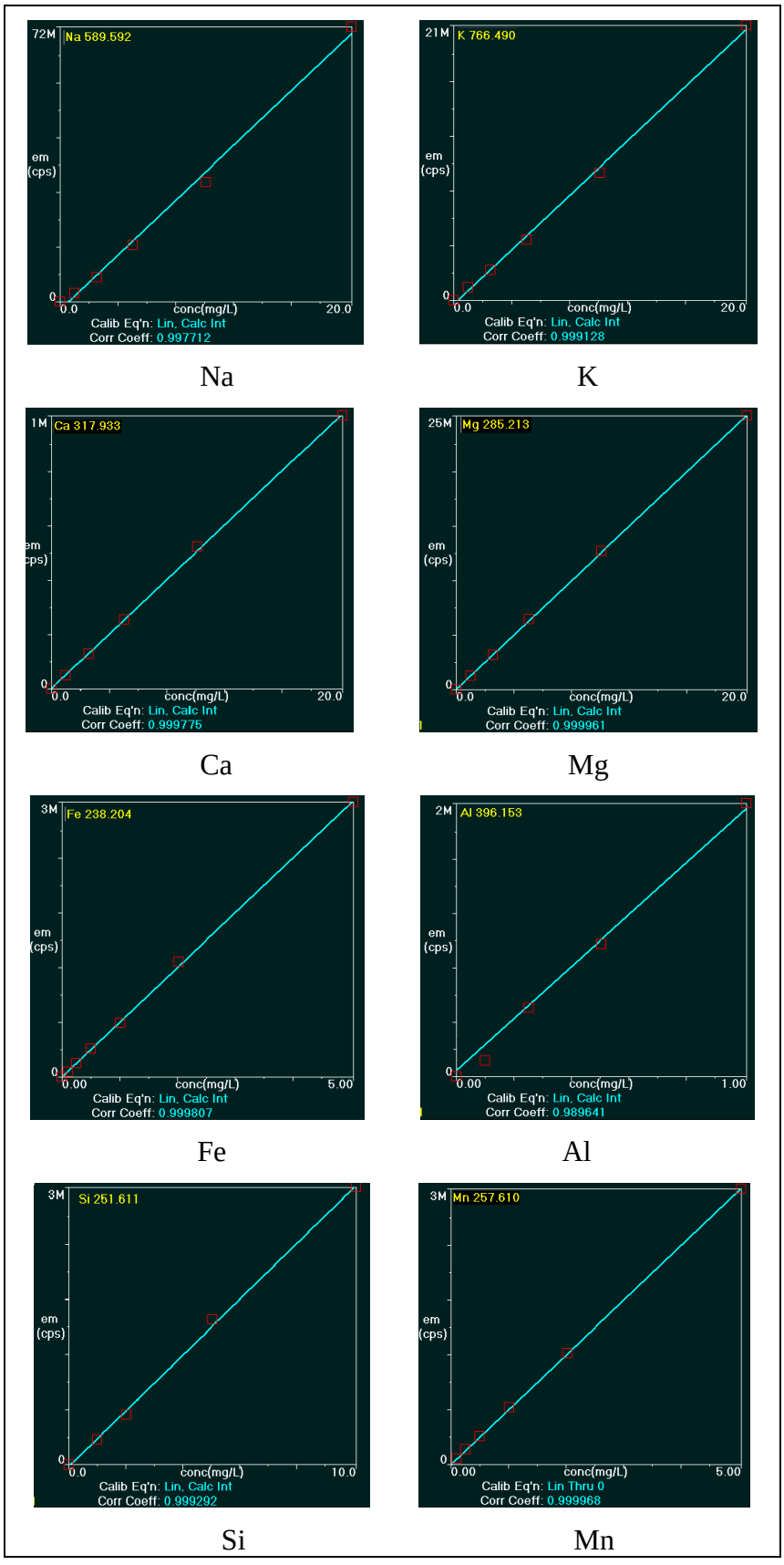


Şekil 4.16: As(V) kalibrasyon grafiği.

Toplam alkalinite, sertlik ve klorür ise standart yöntemlere göre titrimetrik olarak analiz edilmiştir. Örneklerde toplam Na, K, Fe, Al, Mn, Ca, ve Mg hidrür sistemli indüktif bağlantılı plazma emisyon spektrometresi (PerkinElmer ICP-OES Optima 7000 DV) kullanılarak yapılmıştır. Nitrat ve fosfat analizleri iyon kromotografi cihazı (Shimadzu HIC-20A) ile yapılmıştır. Su örneğinde flor fotometre (Hach Lange DR 2800, LCK 323 kit) ile analiz edilmiştir. Su ve örneklerde toplam Fe ve Fe(II) analizleri yapılmıştır. Toplam Fe yukarıda ifade edilen ICP-OES cihazı ile yapılırken, Fe(II) analizleri ise standart yöntemlerde 1-10 fenontrolin metoduna göre spektrometre (Hach Lange DR 2800, PP 103769) ile yapılmıştır [APHA, 2005].



Şekil 4.17: Suda nitrat ve fosfat analizinde kullanılan kalibrasyon grafikleri.



Şekil 4.18: Na, K, Ca, Mg, Fe, Al, Si ve Mn analizleri için kalibrasyon grafikleri.

Ayrıca çalışmada kullanılan içme suyundaki As(III) ve As(V) ise sodyum arsenat hepta hidrat ($Na_2HAsO_4.7H_2O$, Merck, >%99,5) ve sodyum meta arsenit ($NaAsO_2$, Fluka, >%99,5) bileşikleri kullanılarak istenen konsantrasyonda hazırlanmıştır. İçme su örneğinden EC prosesi ile arsenik giderimi üzerine bazı anyon ve katyonların etkileri incelendiğinde suya kalsiyum klorür ($CaCl_2.2H_2O$, Merck), magnezyum klorür ($MgCl_2.6H_2O$, Merck), demir(II) sülfat ($FeSO_4.7H_2O$, Merck), mangan(II) klorür ($MnCl_2.4H_2O$, Merck), sodyum hidrojen fosfat ($Na_2HPO_4.12H_2O$), sodyum bikarbonat ($NaHCO_3$), sodyum florür (NaF, Merck), borik asit (H_3BO_3, Merck), sodyum nitrat ($NaNO_3$, Merck) ve sodyum meta silikat ($Na_2SiO_3.5H_2O$, Sigma-Aldrich) bileşikleri kullanılarak sudaki anyon ve katyon konsantrasyonları deneysel tasarım değişken aralıklarında belirtildiği gibi ilgili konsantrasyonlara göre ayarlanmıştır.

4.6.3. Sonuçların Hesaplanmasında Kullanılan Eşitlikler

Deneysel/teorik bilgi ve veriler kullanılarak aşağıdaki eşitliklere göre bazı hesaplamalar yapılmıştır. Bu çalışmada kullanılan önemli eşitlikler ile ilgili açıklamalar aşağıda verilmiştir.

i) Yüzde arsenik giderimi: Yüzde arsenik giderimi (R_e, %) EC reaktörüne giriş (C_o, µg/L) ve çıkış arsenik (C_f, µg/L) konsantrasyonları arasındaki farkın bulunması ve elde edilen değerin başlangıç konsantrasyon değerine bölünmesiyle elde edilir ve aşağıda gösterilen Eşitlik 4.6 yardımıyla hesaplanmıştır:

$$R_e(\%) = \frac{(C_o - C_f)}{C_o} \text{x}100 \tag{4.6}$$

Elektrik yük birimi kulon (Coulomb, *C*) ile ölçülmektedir. Birim zamanda bir devreden geçen elektrik akım miktarı veya akım şiddeti ise amper'dir ($q = i \times t_{EC}$). Diğer bir ifade ile bir elektrik devresinden saniyede 1 kulon akım geçiyorsa, bu akım şiddeti 1 Amper olur (1 A = 1 C/s). Ohm Kanunu'na uyan maddeler üzerinden geçen akım bu maddenin direnci ile ters orantılı, akımı oluşturan gerilim ile doğru orantılıdır. Bu yüzden t_{EC} (dak) şeklinde ise, EC reaktöründeki

içme suyunun litresi başına geçen akım şiddeti veya yük yoğunluğu (q, C/L) aşağıdaki Eşitlik 4.7 ve Eşitlik 4.8 ile hesaplanmıştır:

$$q\ (\mathrm{C}) = i \times t_{\mathrm{EC}} \times 60 \tag{4.7}$$

$$q\ (\mathrm{C/L}) = \frac{i \times t_{\mathrm{EC}} \times 60}{v} \tag{4.8}$$

Diğer önemli bir eşitlik ise akım yoğunluğudur. Akım yoğunluğu, elektrik akımı yoğunluğunun bir ölçüsü olup, uygulanan elektrik akımının (i) seçilen alana oranını (S) veren bir vektörel büyüklüktür. Diğer bir ifade ile bir iletkenin 1 mm^2'lik kesitinden geçen akım miktarına akım yoğunluğu denir. j harfi ile gösterilir. Bu çalışmada, akım yoğunluğu aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır. Bu eşitlikte; j = akım yoğunluğu (A/m^2), i = akım şiddeti (Amper) ve S_{elektrot} (aktif anot yüzey alanı, m^2)'dir. Bu durumda akım yoğunluğu (j) = i/S_{elektrot} şeklinde ifade edilir.

ii) Enerji tüketimi: EC prosesinde enerji ve elektrot tüketimleri önemlidir. Enerji tüketimi (*ENC*), 1 amper şiddetinde olan bir elektrik akımının 1 Ohm direncinde olan bir iletkenden 1 saniye süre ile geçmesi halinde 1 Joule enerji açığa çıkar. Ohm yasası'na göre, direnci 1 Ohm olan bir iletkenden eğer 1 amper şiddetinde bir akım geçiyorsa, bu iletkenin iki ucu arasında 1 volt'luk bir potansiyel farkı vardır. Buna göre; 1 Volt = 1 Amper x 1 Ohm ve 1 Joule = 1 Voltx1 Amper x 1 saniye'dir. SI birimine göre güç = enerji/zaman olup, bu durumda 1 Watt = 1volt x 1 Amper'dir. Harcanan elektrik enerjisini kiloWatt saat (kWh) cinsinden aşağıdaki Eşitlik 4.9 ile hesaplanmıştır [Ghosh et al., 2008], [Bayramoglu et al., 2004], [Yalçın ve Koç, 1999]:

$$ENC\ (\mathrm{kWh/m^3}) = \frac{U \times i \times t}{10000 \times v} \tag{4.9}$$

Bu eşitlikde; U: EC reaktöründeki elektriksel potansiyel (V), i: uygulanan akım (A), t_{EC}: EC veya reaksiyon süresi (saat) ve v: EC reaktöründeki su hacmi (m^3)'dir.

iii) Elektrot tüketimi: EC prosesinde anot elektrotların çözünerek çözeltiye iyonların geçişi Faraday Kanunu ile ifade edilir. Bir elektroliz hücresinden yaklaşık 96500 kulon akım geçtiğinde elektrotlarda bir eşdeğer gram madde açığa çıkar veya kaybolur. Bir eşdeğer gram madde açığa çıkaran elektrik miktarına 1 Faraday denir. Bu durumda EC prosesinde Fe anot elektrotların çözünerek çözeltiye geçen Fe miktarı Faraday Kanunu'na göre aşağıdaki Eşitlik 4.10 ile hesaplanmıştır [Kuokkanen et al., 2013], [Ghosh et al., 2008], [Chen et al., 2000], [Vik et al., 1984].

$$ELC\,(\mathrm{kg/m^3}) = \frac{i \times t \times M_{\mathrm{W}}}{z \times F \times v} \tag{4.10}$$

$$\mathrm{Faraday/m^3\ (F/m^3)} = \frac{i \times t}{F \times v} \tag{4.11}$$

Bu eşitliklerde; i: uygulanan akım (A), t_{EC}: EC veya reaksiyon süresi (s), v: EC reaktöründeki suyun hacmi (m^3), M_w: Kullanılan anotun kütle ağırlığı ($M_{W,Fe}$ = 56.8 g/mol,), z: anotun (Fe) kimyasal ekivalent değeri veya reaksiyonda transfer edilen elektron sayısı (z_{Fe}= 2) ve F: Faraday sabiti (96487 C/mol e^-). ELC: reaktöründeki çözünen Fe metal elektrot miktarıdır (kg/m^3).

Ayrıca yük yoğunluğu yani Kulon yük başına giderilen arsenik miktarı (RC), EC prosesinde çözünen Fe bilya miktarı ve kulon başına giderilen arsenik miktarı (qe, µg As/mg elektrot (Fe), veya µg As/C) olarak ifade edilir. Burada q_e adsorplanan arsenik miktarıdır. Bu ifadeler ile ilgili eşitlikler Eşitlik 4.12 - Eşitlik 4.13'de aşağıda verilmiştir:

$$RC = \frac{(C_{\mathrm{o}} - C_{\mathrm{f}})}{i \times t \times 60} \tag{4.12}$$

$$q_{\mathrm{e}} = \frac{(C_{\mathrm{o}} - C_{\mathrm{f}})}{ELC} \tag{4.13}$$

$$q_{\mathrm{e}} = \frac{(C_{\mathrm{o}} - C_{\mathrm{f}})}{q} \tag{4.14}$$

Bu eşitliklerde; C_o ve C_f içme suyundaki başlangıç ve EC arıtım çıkış As konsantrasyonları (µg/L), *i*: uygulanan akım (A), t_{EC}: EC süresi (dak), *ELC*: elektrot tüketimi (kg/m^3)'dir.

iv) İşletme Maliyeti (OC): EC prosesinde esas işletme maliyeti elektrik ve metal elektrot tüketim maliyetlerinden ortaya çıkmaktadır [Asselin et al., 2008], [Ghosh et al., 2008], [Bayramoglu et al., 2004], [Donini et al., 1994]. Bu yüzden yukarıda hesaplanan enerji ve elektrot tüketimlerine göre işletme maliyeti (*OC*, \$/m^3) Eşitlik 4.15 ile hesaplanmıştır. Hava kompresörü elektrik sarfiyatı ve pH_i ayarlamasında kullanılacak kimyasal madde maliyeti gibi maliyetler *OC* hesaplamalarında kullanılmamıştır. Piyasa araştırması yapılmış ve Ocak 2014 tarihli fiyat indeksleri esas alınarak birim elektrik enerji maliyeti (α) = 0.19 \$/kWh (TEDAŞ, 2014; EE, 2014), birim Fe bilya elektrot maliyeti (β) = 4.5 \$/kg Fe (ARKAL Rulman, 2012, BİLGE Kimya, 2012; MURAT Rulman, 2012;) esas alınarak işletme maliyeti (*OC*, \$/m^3) hesaplanmıştır:

$$OC\,(\$/\mathrm{m}^3) = (\alpha \times ENC) + (\beta \times ELC) \tag{4.15}$$

Bu eşitliklerde α birim enerji fiyatı ve ise β birim elektrot fiyatıdır.

Ayrıca her bir deney sonunda oluşan anot çamur miktarı kg/m^3 olarak verilmiştir. Her bir deneyde EC işlemi sonucunda arıtılan su örneği filtreden geçirildikten sonra 105 ^{o}C'de kurutulmuştur. Buradan m^3 arıtılan su örneği başına kuru ağırlık olarak çamur miktarı hesaplanmıştır.

5. BULGULAR ve TARTIŞMA

5.1. Fe Anotlar ile As(V) Giderim Çalışmaları

5.1.1. Fe Anotlar ile As(V) Giderimi İçin Modelleme Sonuçları

Fe bilya anotların kullanıldığı EC reaktör ile içme suyu örneğinden arsenik giderimi üzerine başlangıç pH değeri (x_1: pH_i), uygulanan akım (x_2: i), EC süresi (x_3: t_{EC}), Fe bilya anot çapı (x_4: d_p), As(V) başlangıç konsantrasyonu (x_5: C_o), anot yüksekliği (x_6: h) ve hava debisi (x_7: Q_{hava}) gibi değişkenlerin etkileri incelendi. Sularda iki farklı inorganik arsenik türleri (As(V) ve/veya As(III)) bulunmaktadır. Dünyada, içme ve kullanma sularında izin verilen toplam arsenik konsantrasyonu 50 µg/L değerinden 10 µg/L'nin altına düşürülmesi sebebiyle bazı bölgelerde As kirlilik problemleri ortaya çıkmıştır [TSE, 2005], [US-EPA, 2000a], [WHO, 2006]. Ancak Türkiye'nin yer aldığı bu ülkelerde bazı bölgelerdeki yeraltı ve yüzey sularında ise 50 µg/L değerinin çok üzerinde As konsantrasyonlarının varlığı görülmüştür. Kullanılan içme sularında bu durum genellikle düşük ve yüksek As konsantrasyonları şeklinde göz önüne alınmıştır. Bu çalışmada, EC prosesi ile As gideriminde üç farklı konsantrasyon aralığında (C_o: 15-45 µg/L; C_o: 50-150 µg/L ve C_o: 200-1000 µg/L) çalışmalar yapılmıştır. Diğer bağımsız değişken aralıkları ise literatürde yer alan çalışmalar ve daha önce yapmış olduğumuz çalışmalar dikkate alınarak seçilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda As(V) içeren içme suyu örneğinden As(V) giderimi için belirlenen bağımsız proses değişkenleri ve seviyeleri. Tablo 5.1'de verilmiştir. Deneysel tasarım planı Design-Expert 8.0.4.1 (Design-Expert Software from Stat-Ease, Inc., trial version) yardımıyla çıkarılmıştır.

Tablo 5.1: As(V) gideriminde kullanılan bağımsız değişken seviyeleri ve aralıkları.

Bağımsız değişkenler	Değişken seviyeleri ve aralıkları								
	C_o: 15-45 µg/L			C_o: 50-150 µg/L			C_o:200-1000 µg/L		
	(-1)	(0)	(+1)	(-1)	(0)	(+1)	(-1)	(0)	(+1)
x_1 : Başlangıç pH (pH_i, -)	6.5	7.5	8.5	6.5	7.5	8.5	6.5	7.5	8.5
x_2 : Uygulanan akım (i, A)	0.01	0.06	0.10	0.1	0.3	0.5	0.1	0.3	0.5
x_3 : EC süresi (t_{EC}, dakika)	0.50	1.50	2.50	1	2	3	4	8	12
x_4 : Fe anot çapı (d_p, mm)	5.0	7.5	10.0	5.0	7.5	10.0	5.0	7.5	10.0
x_5 :As(V) konsantrasyonu (C_o,µg/L)	15	30	45	50	100	150	200	600	1000
x_6 : Anot yüksekliği (h, cm)	2	5	8	2	5	8	2	5	8
x_7 : Hava debisi (Q_{hava}, L/dak.)	2	6	10	2	6	10	2	6	10

Deneysel tasarım planları yazılım programında cevap yüzey (response surface, study type) başlığı altında yer alan Box-Behnken tasarımı (design type) seçilerek gerçekleştirilmiştir. Box-Behnken deneysel tasarımında nümerik faktörler (bağımsız değişkenler) ve kategorik faktörler yer almaktadır. Tablo 5.1'de verilen her bir bağımsız değişkenlerin düşük (low, -1), orta veya merkez (0), ve yüksek (high, +1) değerleri Box-Behnken deneysel tasarımında girildi, cevaplar Tablo 5.2'deki deney planında gösterilmiştir. Düşük, orta ve yüksek As(V) konsantrasyonlarını içeren içme suyu örneğinin EC ile gideriminde planlanan deneysel tasarım ve sonuçları sırasıyla Tablo 5.2 – 5.4, Tablo 5.5 – 5.7 ve Tablo 5.8 – 5.10'da verilmiştir. Bu tablolardaki bazı sonuçlar Bölümde 4.6.3'de gösterilen hesaplamalar yardımıyla yapılmıştır. Ayrıca, elde edilen deneysel sonuçlar deneysel tasarım programı kullanılarak analiz edilmiş ve yanıtlar ile ilgili fonksiyon eşitlikleri oluşturulmuştur. Yukarıdaki bağımsız değişkenler ile EC çıkış arsenik konsantrasyonu (C_f, µg/L) ve arsenik giderim verimi (R_e, %) eşitliklerinin yanı sıra enerji tüketim (ENC, kWh/m^3), elektrot tüketimi (ELC, kg Fe/m^3), işletme maliyeti (OC, \$/m^3) ve arsenik adsoplama veya giderim kapasitesi (q_e, µg As/mgFe veya µg As/C) her bir deney için hesaplanarak deneysel tasarım programına girdi olarak verilmiştir. Hesaplanarak programa girilen yanıtların değerleri ile bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiler farklı As(V)

konsantrasyonları için aşağıda verilmiştir. Ayrıca elde edilen sonuçlar ile ilgili olarak ANOVA veya istatistiksel verilerin bir değerlendirilmesi ise Tablo 5.11 – 5.13'de verilmiştir. Bu tablolardaki sonuçlara baktığımızda başlangıç As(V) konsantrasyonları farklı içme suyu örnekleri ile ilgili yanıtlar ile bağımsız değişkenler arasındaki ilişkinin kuatratik model eşitlikleri şeklinde ve R^2 değerlerinin yüksek olduğu görülmüştür. Ancak, yanıt olarak elektrot tüketimi ile bağımsız değişkenler arasındaki ilişki lineer modele uygunluk göstermiş olup, R^2 ve $Adj\text{-}R^2$ değerleri oldukça düşüktür. Ayrıca yüksek As(V) konsantrasyonları hariç q_e için de düşük R^2 ve $Adj\text{-}R^2$ değerleri saptanmıştır. Diğer yanıtların (C_f, R_e, *ENC*, q_e ve *OC*) kuatratik modele uyduğu ve yüksek R^2 ve $Adj\text{-}R^2$ değerleri saptanmıştır. *ELC* hariç, bağımsız değişkenler için kurulan matematiksel modellerin her bir su örneği için *F* değerleri (Prob>F; <0.0001) olduğundan modeldeki terimlerin istenilen yanıtlar üzerinde önemli bir etkisinin olduğunu göstermektedir. Ayrıca R^2 (>0.83) ve $Adj\text{-}R^2$ (>0.60) değerleri de bu durumu desteklemektedir.

Tablo 5.2: Düşük As(V) konsantrasyonu (15-45 µg/L) içeren sularda giderime ait model deney planı.

D. No	$x_1: pH_i$ (-)	$x_2: i$ (A)	$x_3: t_{EC}$ (dak.)	$x_4: d_p$ (mm)	$x_5: C_o$ (µg/L)	$x_6: h$ (cm)	$x_7: Q_{hava}$ (L/dak.)	C_f (µg/L)	R_e (%)
1	7.5	0.06	2.5	5.0	30	5	2	1.72	94.27
2	8.5	0.01	1.5	5.0	30	5	6	21.17	29.45
3	7.5	0.06	1.5	7.5	30	5	6	10.33	65.58
4	6.5	0.10	1.5	10.0	30	5	6	1.61	94.68
5	8.5	0.06	0.5	7.5	45	5	6	27.83	38.16
6	7.5	0.10	1.5	7.5	15	5	2	2.88	80.79
7	7.5	0.06	1.5	5.0	15	2	6	7.01	53.31
8	6.5	0.01	1.5	5.0	30	5	6	7.25	75.83
9	7.5	0.06	1.5	7.5	30	5	6	6.85	77.18
10	8.5	0.10	1.5	5.0	30	5	6	4.93	83.57
11	7.5	0.10	1.5	7.5	45	5	2	11.55	74.33
12	7.5	0.06	0.5	5.0	30	5	10	9.29	69.05
13	6.5	0.06	1.5	7.5	30	8	2	18.43	38.57
14	6.5	0.06	0.5	7.5	45	5	6	37.63	16.38
15	7.5	0.06	2.5	10.0	30	5	10	8.62	71.27
16	8.5	0.01	1.5	10.0	30	5	6	15.87	47.10
17	7.5	0.10	1.5	7.5	15	5	10	5.57	62.88
18	8.5	0.06	1.5	7.5	30	2	10	19.72	34.28
19	7.5	0.06	1.5	5.0	15	8	6	1.26	91.60
20	6.5	0.06	1.5	7.5	30	2	10	9.81	67.32
21	7.5	0.01	2.5	7.5	30	2	6	12.86	57.13
22	6.5	0.06	0.5	7.5	15	5	6	10.03	33.17
23	7.5	0.10	0.5	7.5	30	2	6	19.87	33.78
24	7.5	0.10	0.5	7.5	30	8	6	17.13	42.92
25	7.5	0.10	1.5	7.5	45	5	10	19.34	57.02
26	7.5	0.06	2.5	5.0	30	5	10	3.15	89.52
27	7.5	0.01	1.5	7.5	15	5	10	12.04	19.71
28	7.5	0.01	0.5	7.5	30	8	6	19.74	34.22
29	7.5	0.06	1.5	5.0	45	8	6	8.74	80.58
30	7.5	0.06	1.5	10.0	15	2	6	13.79	8.05
31	7.5	0.01	2.5	7.5	30	8	6	15.43	48.58
32	7.5	0.06	1.5	7.5	30	5	6	5.41	82.02
33	7.5	0.06	1.5	7.5	30	5	6	7.65	74.50
34	6.5	0.10	1.5	5.0	30	5	6	2.35	92.17
35	7.5	0.06	1.5	10.0	15	8	6	7.09	52.72
36	7.5	0.06	1.5	10.0	45	2	6	33.85	24.78
37	7.5	0.01	0.5	7.5	30	2	6	26.04	13.20
38	8.5	0.06	1.5	7.5	30	2	2	24.11	19.65
39	7.5	0.06	0.5	10.0	30	5	10	22.52	24.93
40	7.5	0.10	2.5	7.5	30	2	6	14.04	53.22
41	7.5	0.06	1.5	5.0	45	2	6	34.65	23.00
42	7.5	0.06	1.5	7.5	30	5	6	5.73	80.92
43	6.5	0.06	1.5	7.5	30	8	10	16.68	44.42
44	8.5	0.06	1.5	7.5	30	8	2	22.32	25.60
45	7.5	0.06	0.5	5.0	30	5	2	18.61	37.97
46	6.5	0.06	2.5	7.5	45	5	6	21.28	52.71
47	7.5	0.06	2.5	10.0	30	5	2	11.27	62.43
48	7.5	0.10	2.5	7.5	30	8	6	3.54	88.22
49	7.5	0.01	1.5	7.5	45	5	2	16.61	63.09

Tablo 5.2: Devam.

50	8.5	0.10	1.5	10.0	30	5	6	26.48	11.75
51	6.5	0.01	1.5	10.0	30	5	6	13.48	55.08
52	7.5	0.01	1.5	7.5	45	5	10	37.42	16.84
53	8.5	0.06	2.5	7.5	45	5	6	23.61	47.53
54	8.5	0.06	0.5	7.5	15	5	6	10.88	27.50
55	8.5	0.06	1.5	7.5	30	8	10	10.28	65.73
56	7.5	0.06	1.5	7.5	30	5	6	7.25	75.85
57	7.5	0.06	0.5	10.0	30	5	2	19.35	35.50
58	7.5	0.01	1.5	7.5	15	5	2	13.52	9.87
59	6.5	0.06	2.5	7.5	15	5	6	5.27	64.88
60	7.5	0.06	1.5	10.0	45	8	6	22.91	49.10
61	8.5	0.06	2.5	7.5	15	5	6	13.26	11.59
62	6.5	0.06	1.5	7.5	30	2	2	18.75	37.50

Tablo 5.3: Düşük As(V) konsantrasyonu (15-45 µg/L) içeren sularda giderime ait sonuçlar I.

D. No	U (V)	$S_{elektrot}$ (m^2)	j (A/m^2)	Faraday (F/m^3)	pH_f (-)	$W_{çamur}$ (kg/m^3)	ENC (kWh/m^3)	ELC (kg/m^3)	OC ($/m^3$)
1	6.1	0.06986	0.859	0.110	7.8	0.1176	0.0178	0.00383	0.0206
2	1.6	0.06986	0.143	0.011	8.6	0.0834	0.0005	0.00038	0.0018
3	6.8	0.07595	0.790	0.066	7.9	0.0733	0.0120	0.00230	0.0126
4	8.4	0.03454	2.895	0.110	7.3	0.0774	0.0248	0.00383	0.0220
5	6.7	0.07595	0.790	0.022	8.7	0.0678	0.0039	0.00077	0.0042
6	9.4	0.07595	1.317	0.110	8.2	0.1031	0.0277	0.00383	0.0225
7	6.4	0.03297	1.820	0.066	8.0	0.0788	0.0112	0.00230	0.0125
8	1.4	0.06986	0.143	0.011	6.8	0.0799	0.0004	0.00038	0.0018
9	7.8	0.07595	0.790	0.066	7.8	0.0838	0.0137	0.00230	0.0129
10	9.6	0.06986	1.431	0.110	7.9	0.1401	0.0283	0.00383	0.0226
11	9.4	0.07595	1.317	0.110	8.1	0.1199	0.0276	0.00383	0.0225
12	7.	0.06986	0.859	0.022	7.9	0.1144	0.0042	0.00077	0.0042
13	5.6	0.11657	0.515	0.066	7.2	0.0854	0.0099	0.00230	0.0122
14	6.7	0.07595	0.790	0.022	7.1	0.1491	0.0040	0.00077	0.0042
15	6.5	0.03454	1.737	0.110	7.9	0.0814	0.0191	0.00383	0.0209
16	1.6	0.03454	0.290	0.011	8.4	0.0519	0.0005	0.00038	0.0018
17	9.2	0.07595	1.317	0.110	8.1	0.0656	0.0269	0.00383	0.0224
18	6.8	0.03179	1.887	0.066	8.1	0.0547	0.0121	0.00230	0.0126
19	3.6	0.13188	0.455	0.066	7.9	0.0177	0.0064	0.00230	0.0116
20	8.2	0.03179	1.887	0.066	8.0	0.0464	0.0144	0.00230	0.0131
21	2.3	0.03179	0.315	0.018	8.1	0.0409	0.0011	0.00064	0.0031
22	9.9	0.07595	0.790	0.022	7.6	0.0327	0.0058	0.00077	0.0045
23	7.6	0.03179	3.146	0.037	8.1	0.0209	0.0075	0.00128	0.0072
24	7.1	0.11657	0.858	0.037	8.1	0.0416	0.0069	0.00128	0.0071
25	6.4	0.07595	1.317	0.110	8.2	0.0516	0.0188	0.00383	0.0208
26	6.9	0.06986	0.859	0.110	7.9	0.0420	0.0203	0.00383	0.0211
27	1.7	0.07595	0.132	0.011	7.8	0.0176	0.0005	0.00038	0.0018
28	1.2	0.11657	0.086	0.004	7.7	0.0240	0.0001	0.00013	0.0006
29	5.5	0.13188	0.455	0.066	7.8	0.1066	0.0098	0.00230	0.0122
30	5.7	0.0157	3.822	0.066	8.0	0.0516	0.0101	0.00230	0.0123
31	1.3	0.11657	0.086	0.018	7.7	0.0184	0.0006	0.00064	0.0030
32	5.2	0.07595	0.790	0.066	7.9	0.0773	0.0091	0.00230	0.0121
33	4.5	0.07595	0.790	0.066	8.0	0.0201	0.0080	0.00230	0.0119

Tablo 5.3: Devam.

34	6.3	0.06986	1.431	0.110	7.2	0.0459	0.0185	0.00383	0.0208
35	3.9	0.05024	1.194	0.066	8.0	0.0244	0.0068	0.00230	0.0116
36	5.0	0.0157	3.822	0.066	7.8	0.0006	0.0088	0.00230	0.0120
37	2.3	0.03179	0.315	0.004	7.6	0.0144	0.0002	0.00013	0.0006
38	5.3	0.03179	1.887	0.066	8.6	0.0229	0.0094	0.00230	0.0121
39	4.6	0.03454	1.737	0.022	7.8	0.0573	0.0027	0.00077	0.0040
40	7.9	0.03179	3.146	0.183	7.8	0.0184	0.0385	0.00638	0.0360
41	5.5	0.03297	1.820	0.066	7.6	0.0194	0.0096	0.00230	0.0122
42	5.2	0.07595	0.790	0.066	7.8	0.0281	0.0092	0.00230	0.0121
43	4.2	0.11657	0.515	0.658	7.5	0.0197	0.0743	0.02298	0.1175
44	3.9	0.11657	0.515	0.066	7.9	0.0180	0.0070	0.00230	0.0117
45	4.6	0.07595	0.790	0.022	8.0	0.0117	0.0027	0.00077	0.0040
46	4.9	0.07595	0.790	0.110	7.2	0.0197	0.0147	0.00383	0.0200
47	4.5	0.03454	1.737	0.110	8.1	0.1789	0.0132	0.00383	0.0198
48	7.2	0.11657	0.858	0.183	7.9	0.1856	0.0350	0.00638	0.0354
49	1.8	0.07595	0.132	0.011	7.6	0.0079	0.0005	0.00038	0.0018
50	5.6	0.03454	2.895	0.110	8.8	0.0347	0.0165	0.00383	0.0204
51	1.4	0.03454	0.290	0.011	7.0	0.0101	0.0004	0.00038	0.0018
52	1.4	0.07595	0.132	0.011	7.7	0.0124	0.0004	0.00038	0.0018
53	4.5	0.07595	0.790	0.110	7.6	0.1594	0.0132	0.00383	0.0197
54	5.6	0.07595	0.790	0.022	7.8	0.1604	0.0033	0.00077	0.0041
55	4.8	0.11657	0.515	0.066	7.8	0.1522	0.0084	0.00230	0.0119
56	5.2	0.07595	0.790	0.066	7.9	0.1380	0.0092	0.00230	0.0121
57	4.7	0.03454	1.737	0.022	8.1	0.0460	0.0028	0.00077	0.0040
58	1.9	0.07595	0.132	0.011	7.8	0.0618	0.0006	0.00038	0.0018
59	5.1	0.07595	0.790	0.110	7.5	0.1666	0.0150	0.00383	0.0201
60	3.9	0.05024	1.194	0.066	8.3	0.0241	0.0068	0.00230	0.0116
61	4.6	0.07595	0.790	0.110	8.9	0.1076	0.0135	0.00383	0.0198
62	5.7	0.03179	1.887	0.066	7.9	0.1301	0.0100	0.00230	0.0122

Tablo 5.4: Düşük As(V) konsantrasyonu (15-45 µg/L) içeren sularda giderime ait sonuçlar II.

D. No	q (C)	RC (µg/LC)	n_{Fe} (mol)	n_{As} (mol)	$n_{Fe/As}$ (molFe/ molAs)	q_e (µg As/ mgFe)	q_e (µgAs/C)
1	9.00	3.14	4.7×10^{-5}	3.8×10^{-7}	123.69	8.69	2.51
2	0.90	9.82	0.47×10^{-5}	1.2×10^{-7}	39.59	27.13	7.85
3	5.40	4.40	2.8×10^{-5}	3.2×10^{-7}	88.37	12.16	3.52
4	9.00	3.16	0.47×10^{-5}	3.8×10^{-7}	123.14	8.72	2.52
5	1.80	9.54	0.9×10^{-5}	2.3×10^{-7}	40.74	26.37	7.63
6	9.00	1.35	4.7×10^{-5}	1.6×10^{-7}	288.60	3.72	1.08
7	5.40	1.48	2.8×10^{-5}	1.1×10^{-7}	262.34	4.10	1.19
8	0.90	25.28	0.47×10^{-5}	3.0×10^{-7}	15.38	69.87	20.22
9	5.40	4.29	2.8×10^{-5}	3.1×10^{-7}	90.64	11.85	3.43
10	9.00	2.79	4.7×10^{-5}	3.3×10^{-7}	139.52	7.70	2.23
11	9.00	3.72	4.7×10^{-5}	4.5×10^{-7}	104.57	10.27	2.97
12	1.80	11.51	0.9×10^{-5}	2.8×10^{-7}	33.77	31.81	9.21
13	5.40	2.14	2.8×10^{-5}	1.5×10^{-7}	181.39	5.92	1.71
14	1.80	4.09	0.9×10^{-5}	1.0×10^{-7}	94.92	11.32	3.28
15	9.00	2.38	4.7×10^{-5}	2.9×10^{-7}	163.61	6.57	1.90

Tablo 5.4: Devam.

16	0.90	15.70	0.47×10^{-5}	1.9×10^{-7}	24.75	43.40	12.56
17	9.00	1.05	4.7×10^{-5}	1.3×10^{-7}	370.85	2.90	0.84
18	5.40	1.90	2.8×10^{-5}	1.4×10^{-7}	204.06	5.26	1.52
19	5.40	2.54	2.8×10^{-5}	1.8×10^{-7}	152.75	7.03	2.04
20	5.40	3.74	2.8×10^{-5}	2.7×10^{-7}	103.92	10.34	2.99
21	1.50	11.43	0.8×10^{-5}	2.3×10^{-7}	34.01	31.59	9.14
22	1.80	2.76	0.9×10^{-5}	0.7×10^{-7}	140.62	7.64	2.21
23	3.00	3.38	1.5×10^{-5}	1.4×10^{-7}	115.04	9.34	2.70
24	3.00	4.29	1.5×10^{-5}	1.7×10^{-7}	90.56	11.86	3.43
25	9.00	2.85	4.7×10^{-5}	3.4×10^{-7}	136.32	7.88	2.28
26	9.00	2.98	4.7×10^{-5}	3.6×10^{-7}	130.25	8.25	2.39
27	0.90	3.28	0.47×10^{-5}	0.4×10^{-7}	118.33	9.08	2.63
28	0.30	34.22	0.16×10^{-5}	1.4×10^{-7}	11.36	94.58	27.37
29	5.40	6.71	2.8×10^{-5}	4.8×10^{-7}	57.88	18.56	5.37
30	5.40	0.22	2.8×10^{-5}	0.2×10^{-7}	1737.36	0.62	0.18
31	1.50	9.72	0.8×10^{-5}	1.9×10^{-7}	40.00	26.86	7.77
32	5.40	4.56	2.8×10^{-5}	3.3×10^{-7}	85.30	12.59	3.65
33	5.40	4.14	2.8×10^{-5}	3.0×10^{-7}	93.90	11.44	3.31
34	9.00	3.07	4.7×10^{-5}	3.7×10^{-7}	126.51	8.49	2.46
35	5.40	1.46	2.8×10^{-5}	1.1×10^{-7}	265.33	4.05	1.17
36	5.40	2.06	2.8×10^{-5}	1.5×10^{-7}	188.23	5.71	1.65
37	0.30	13.20	0.16×10^{-5}	0.5×10^{-7}	29.44	36.49	10.56
38	5.40	1.09	2.8×10^{-5}	0.8×10^{-7}	355.72	3.02	0.87
39	1.80	4.16	0.9×10^{-5}	1.0×10^{-7}	93.53	11.49	3.32
40	15.0	1.06	7.8×10^{-5}	2.1×10^{-7}	365.05	2.94	0.85
41	5.40	1.92	2.8×10^{-5}	1.4×10^{-7}	202.78	5.30	1.53
42	5.40	4.50	2.8×10^{-5}	3.2×10^{-7}	86.46	12.43	3.60
43	54.0	0.25	2.8×10^{-4}	1.8×10^{-7}	1569.14	0.68	0.20
44	5.40	1.42	2.8×10^{-5}	1.0×10^{-7}	273.27	3.93	1.14
45	1.80	6.33	0.9×10^{-5}	1.5×10^{-7}	61.42	17.49	5.06
46	9.00	2.64	4.7×10^{-5}	3.2×10^{-7}	147.47	7.29	2.11
47	9.00	2.08	4.7×10^{-5}	2.5×10^{-7}	186.75	5.75	1.66
48	15.0	1.76	7.8×10^{-5}	3.5×10^{-7}	220.28	4.88	1.41
49	0.90	31.54	0.5×10^{-5}	3.8×10^{-7}	12.32	87.19	25.24
50	9.00	0.39	4.7×10^{-5}	0.5×10^{-7}	992.31	1.08	0.31
51	0.90	18.36	0.5×10^{-5}	2.2×10^{-7}	21.17	50.75	14.69
52	0.90	8.42	0.5×10^{-5}	1.0×10^{-7}	46.15	23.28	6.74
53	9.00	2.38	4.7×10^{-5}	2.9×10^{-7}	163.53	6.57	1.90
54	1.80	2.29	0.9×10^{-5}	0.6×10^{-7}	169.59	6.33	1.83
55	5.40	3.65	2.8×10^{-5}	2.6×10^{-7}	106.43	10.09	2.92
56	5.40	4.21	2.8×10^{-5}	3.0×10^{-7}	92.23	11.65	3.37
57	1.80	5.92	0.9×10^{-5}	1.4×10^{-7}	65.69	16.35	4.73
58	0.90	1.64	0.5×10^{-5}	0.2×10^{-7}	236.34	4.55	1.32
59	9.00	1.08	4.7×10^{-5}	1.3×10^{-7}	359.42	2.99	0.87
60	5.40	4.09	2.8×10^{-5}	2.9×10^{-7}	94.99	11.31	3.27
61	9.00	0.19	4.7×10^{-5}	0.2×10^{-7}	2012.59	0.53	0.15
62	5.40	2.08	2.8×10^{-5}	1.5×10^{-7}	186.55	5.76	1.67

Tablo 5.5: Düşük As(V) konsantrasyonu (50-150 µg/L) içeren sularda giderime ait model deney planı.

D. No	$x_1: pH_i$ (-)	$x_2: i$ (A)	$x_3: t_{EC}$ (dak.)	$x_4: d_p$ (mm)	$x_5: C_o$ (µg/L)	$x_6: h$ (cm)	$x_7: Q_{hava}$ (L/dak.)	C_f (µg/L)	R_e (%)
1	7.5	0.3	1	7.5	100	2	6	4.84	95.16
2	8.5	0.3	2	7.5	100	8	2	7.61	92.39
3	8.5	0.3	2	5.0	100	5	6	0.65	99.35
4	7.5	0.3	2	7.5	150	5	2	6.61	95.59
5	7.5	0.1	1	5.0	100	5	2	29.18	70.82
6	7.5	0.3	3	10.0	100	5	2	8.62	91.38
7	6.5	0.1	2	7.5	100	2	2	23.01	76.99
8	7.5	0.3	1	5.0	100	5	10	4.63	95.37
9	6.5	0.5	2	5.0	100	5	6	21.01	78.99
10	6.5	0.1	2	5.0	100	5	6	0.45	99.55
11	8.5	0.3	2	10.0	100	5	6	13.53	86.47
12	6.5	0.5	2	10.0	100	5	6	16.47	83.53
13	7.5	0.1	2	5.0	50	2	6	0.84	98.32
14	7.5	0.3	1	10.0	100	5	10	16.01	83.99
15	7.5	0.5	3	5.0	100	5	2	0.52	99.48
16	8.5	0.5	1	7.5	50	5	6	0.89	98.22
17	7.5	0.3	1	7.5	100	8	6	8.38	91.62
18	8.5	0.3	2	7.5	100	2	10	6.71	93.29
19	6.5	0.3	2	7.5	100	2	10	5.92	94.08
20	6.5	0.3	3	7.5	150	5	6	0.59	99.61
21	7.5	0.3	2	7.5	150	5	10	25.22	83.19
22	7.5	0.5	3	7.5	100	2	6	0.43	99.57
23	7.5	0.3	2	5.0	50	8	6	2.39	95.22
24	7.5	0.3	2	7.5	100	5	6	3.67	96.33
25	8.5	0.3	2	10.0	100	5	6	2.38	97.62
26	6.5	0.3	2	7.5	100	8	10	6.43	93.57
27	7.5	0.3	2	7.5	150	5	2	8.62	94.25
28	7.5	0.5	2	7.5	100	5	6	2.78	97.22
29	7.5	0.1	2	10.0	150	2	6	9.47	93.69
30	8.5	0.3	3	7.5	150	5	6	2.39	98.41
31	7.5	0.5	2	10.0	150	8	6	8.38	94.41
32	6.5	0.3	3	7.5	50	5	6	0.63	98.74
33	8.5	0.3	2	5.0	100	5	6	7.29	92.71
34	7.5	0.3	2	10.0	50	8	6	1.62	96.76
35	7.5	0.3	2	7.5	100	5	6	3.41	96.59
36	7.5	0.5	2	7.5	150	5	10	2.54	98.31
37	7.5	0.3	3	5.0	100	5	10	9.52	90.48
38	7.5	0.3	2	7.5	100	5	6	4.03	95.97
39	7.5	0.1	2	7.5	50	5	2	0.52	98.96
40	7.5	0.3	3	10.0	100	5	10	0.71	99.29
41	7.5	0.3	2	7.5	50	5	10	0.63	98.74
42	7.5	0.3	2	7.5	50	5	2	4.64	90.72
43	7.5	0.3	2	5.0	150	8	6	1.51	98.99
44	7.5	0.3	1	7.5	100	2	6	39.55	60.45
45	7.5	0.3	2	10.0	50	2	6	4.59	90.82
46	8.5	0.3	2	7.5	100	8	10	1.48	98.52
47	7.5	0.5	2	7.5	100	5	6	3.51	96.49
48	7.5	0.3	1	10.0	100	5	2	9.51	90.49
49	6.5	0.5	1	7.5	150	5	6	24.36	83.76

Tablo 5.5: Devam.

50	6.5	0.1	2	7.5	100	8	2	23.01	76.99
51	6.5	0.3	2	10.0	100	5	6	3.75	96.25
52	8.5	0.1	2	7.5	100	2	2	7.01	92.99
53	7.5	0.3	1	7.5	100	8	6	29.18	70.82
54	6.5	0.1	1	7.5	50	5	6	11.14	77.72
55	7.5	0.3	2	7.5	100	5	6	5.36	94.64
56	7.5	0.1	3	7.5	100	2	6	16.55	83.45
57	7.5	0.5	3	7.5	100	8	6	0.49	99.51
58	8.5	0.3	3	7.5	50	5	6	1.65	96.7
59	7.5	0.1	2	7.5	50	5	10	8.57	82.86
60	7.5	0.3	2	5.0	150	2	6	13.14	91.24
61	8.5	0.5	1	7.5	150	5	6	13.64	90.91
62	7.5	0.1	3	7.5	100	8	6	4.72	95.28

Tablo 5.6: Düşük As(V) konsantrasyonu (50-150 µg/L) içeren sularda giderime ait sonuçlar I.

D. No	U (V)	$S_{elektrot}$ (m^2)	j (A/m^2)	Faraday (F/m^3)	pH_f (-)	$W_{çamur}$ (kg/m^3)	ENC kWh/m^3	ELC (kg/m^3)	OC ($/m^3$)
1	29.2	0.0760	3.95	0.2195	7.7	0.0139	0.1188	0.0077	0.057
2	23.9	0.0760	3.95	0.4390	7.8	0.0485	0.2821	0.0153	0.123
3	21.5	0.0760	3.95	0.4390	7.1	0.0594	0.2528	0.0153	0.117
4	19.7	0.0502	5.97	0.4390	7.4	0.0182	0.2315	0.0153	0.113
5	9.1	0.1166	0.86	0.0732	7.8	0.0786	0.1288	0.0026	0.036
6	21.1	0.0318	9.44	0.6584	6.9	0.0105	0.3729	0.0230	0.174
7	129	0.0318	3.15	0.1463	7.8	0.022	0.3681	0.0051	0.093
8	17.7	0.1166	2.57	0.2195	7.2	0.0718	0.1039	0.0077	0.054
9	18.4	0.0760	6.58	0.7316	7.4	0.0526	0.3600	0.0255	0.183
10	7.9	0.0345	2.90	0.1463	7.6	0.1013	0.0308	0.0051	0.029
11	12.8	0.0318	9.44	0.4390	7.0	0.024	0.1504	0.0153	0.098
12	19.3	0.0760	6.58	0.7316	7.4	0.0468	0.3782	0.0255	0.187
13	36.9	0.0699	1.43	0.1463	7.5	0.0349	0.1449	0.0051	0.051
14	56.6	0.0157	19.11	0.2195	8.0	0.084	0.3328	0.0077	0.098
15	24.9	0.0760	6.58	1.0974	8.0	0.0856	0.6126	0.0383	0.289
16	10.6	0.1166	4.29	0.3658	7.1	0.1591	0.1041	0.0128	0.077
17	21.7	0.0502	5.97	0.2195	7.6	0.0222	0.0978	0.0077	0.053
18	48.1	0.0760	3.95	0.4390	7.2	0.0851	0.4054	0.0153	0.146
19	23.1	0.0760	3.95	0.4390	7.2	0.1042	0.2712	0.0153	0.120
20	50.3	0.0699	4.29	0.6584	7.6	0.0973	0.5880	0.0230	0.215
21	21.3	0.1166	2.57	0.4390	6.9	0.0361	0.2508	0.0153	0.117
22	35.7	0.1166	4.29	1.0974	7.5	0.0094	0.5282	0.0383	0.273
23	4.1	0.0318	9.44	0.4390	7.6	0.0311	0.0484	0.0153	0.078
24	14.9	0.0699	4.29	0.4390	7.6	0.1175	0.1756	0.0153	0.102
25	40.6	0.0760	3.95	0.4390	7.5	0.0683	0.4776	0.0153	0.160
26	23.4	0.0760	3.95	0.4390	7.2	0.1958	0.2749	0.0153	0.121
27	12.9	0.0345	8.69	0.4390	7.1	0.2548	0.1516	0.0153	0.098
28	26.1	0.0318	15.73	0.7316	7.9	0.1431	0.3098	0.0255	0.174
29	40.9	0.0760	1.32	0.1463	8.1	0.0106	0.1603	0.0051	0.053
30	43.4	0.0345	8.69	0.6584	8.0	0.0707	0.4357	0.0230	0.186
31	15.5	0.0318	15.73	0.7316	7.3	0.2954	0.3041	0.0255	0.173
32	23.7	0.0760	3.95	0.6584	8.1	0.1668	0.4174	0.0230	0.183
33	26.1	0.0330	9.10	0.4390	7.1	0.1256	0.3065	0.0153	0.127

Tablo 5.6: Devam.

34	19.3	0.1166	2.57	0.4390	7.3	0.1894	0.2274	0.0153	0.112
35	14.1	0.0760	3.95	0.4390	7.4	0.1751	0.1658	0.0153	0.100
36	31.9	0.0345	14.48	0.7316	7.2	0.1899	0.6259	0.0255	0.234
37	22.9	0.0345	8.69	0.6584	7.7	0.1144	0.4048	0.0230	0.180
38	23.3	0.1319	2.27	0.4390	7.4	0.3009	0.2736	0.0153	0.121
39	9.1	0.0345	2.90	0.1463	7.3	0.0894	0.0355	0.0051	0.030
40	21.3	0.1319	2.27	0.6584	7.4	0.1948	0.3759	0.0230	0.175
41	18.6	0.0760	3.95	0.4390	7.4	0.2111	0.2191	0.0153	0.111
42	36.5	0.0760	3.95	0.4390	7.3	0.0532	0.4294	0.0153	0.151
43	109	0.0760	3.95	0.4390	8.2	0.0511	0.5832	0.0153	0.180
44	44.5	0.0330	9.10	0.2195	7.7	0.0744	0.2617	0.0077	0.084
45	22.2	0.0699	4.29	0.4390	7.4	0.2652	0.4615	0.0153	0.157
46	25.9	0.0318	9.44	0.4390	7.7	0.0658	0.3442	0.0153	0.134
47	16.2	0.0345	14.48	0.7316	6.9	0.1176	0.3178	0.0255	0.175
48	22.5	0.0157	19.11	0.2195	7.3	0.1296	0.1322	0.0077	0.060
49	27.9	0.0699	7.16	0.3658	8.2	0.3831	0.2738	0.0128	0.109
50	31.6	0.0318	3.15	0.1463	7.6	0.0848	0.1239	0.0051	0.047
51	25.7	0.0345	8.69	0.4390	7.7	0.2054	0.3025	0.0153	0.126
52	46.3	0.0760	1.32	0.1463	7.9	0.0486	0.1815	0.0051	0.057
53	19.6	0.0760	3.95	0.2195	7.2	0.1581	0.1152	0.0077	0.056
54	9.9	0.1166	0.86	0.0732	7.7	0.0113	0.1032	0.0026	0.031
55	72.9	0.0699	4.29	0.4390	8.0	0.0027	0.3571	0.0153	0.137
56	9.8	0.0760	1.32	0.2195	8.2	0.0078	0.3771	0.0077	0.106
57	33.7	0.0699	7.16	1.0974	7.3	0.2276	0.5915	0.0383	0.285
58	26.5	0.1166	2.57	0.6584	8.5	0.2413	0.4669	0.0230	0.192
59	29.3	0.0760	1.32	0.1463	7.6	0.0339	0.1150	0.0051	0.045
60	14.7	0.0760	3.95	0.4390	7.3	0.0858	0.1732	0.0153	0.102
61	21.7	0.0760	6.58	0.3658	7.7	0.1121	0.2127	0.0128	0.098
62	10.8	0.0699	1.43	0.2195	7.9	0.1447	0.1649	0.0077	0.066

Tablo 5.7: Düşük As(V) konsantrasyonlarda (50-150 µg/L) içeren sularda giderime ait sonuçlar II.

D. No	q (C)	RC (µg /LC)	n_{Fe} (mol)	n_{As} (mol)	$n_{Fe/As}$ (molFe/ molAs)	q_e (µgAs/ mgFe)	q_e (µgAs/C)
1	18	2.51	0.93×10^{-4}	0.6×10^{-6}	154.91	6.94	2.01
2	36	2.57	1.87×10^{-4}	1.2×10^{-6}	151.44	7.09	2.05
3	36	2.76	1.87×10^{-4}	1.3×10^{-6}	140.83	7.63	2.21
4	36	2.34	1.87×10^{-4}	1.1×10^{-6}	165.80	6.48	1.88
5	6	11.80	3.11×10^{-4}	0.9×10^{-6}	32.93	32.63	9.44
6	54	1.69	2.79×10^{-4}	1.2×10^{-6}	229.67	4.68	1.35
7	12	6.42	0.62×10^{-4}	1.0×10^{-6}	60.58	17.73	5.13
8	18	5.30	0.93×10^{-4}	1.3×10^{-6}	73.35	14.65	4.24
9	60	2.15	3.11×10^{-4}	1.7×10^{-6}	180.78	5.94	1.72
10	12	8.30	0.62×10^{-4}	1.3×10^{-6}	46.85	22.93	6.64
11	36	2.40	1.87×10^{-4}	1.2×10^{-6}	161.81	6.64	1.92
12	60	0.56	3.11×10^{-4}	0.45×10^{-6}	695.47	1.54	0.45
13	12	8.26	0.62×10^{-4}	1.3×10^{-6}	47.03	22.84	6.61
14	18	1.89	0.93×10^{-4}	0.45×10^{-6}	205.82	5.22	1.51
15	90	0.55	4.66×10^{-4}	0.66×10^{-6}	706.93	1.52	0.44

Tablo 5.7: Devam.

16	30	3.30	1.55×10^{-4}	1.3×10^{-6}	117.64	9.13	2.64
17	18	7.87	0.93×10^{-4}	1.9×10^{-6}	49.40	21.75	6.29
18	36	3.98	1.87×10^{-4}	1.9×10^{-6}	97.64	11.00	3.18
19	36	2.61	1.87×10^{-4}	1.3×10^{-6}	148.72	7.22	2.09
20	54	1.84	2.79×10^{-4}	1.3×10^{-6}	211.12	5.09	1.47
21	36	2.08	1.87×10^{-4}	0.99×10^{-6}	187.10	5.74	1.66
22	90	1.11	4.66×10^{-4}	1.3×10^{-6}	351.30	3.06	0.89
23	36	2.71	1.87×10^{-4}	1.3×10^{-6}	143.34	7.49	2.17
24	36	2.68	1.87×10^{-4}	1.3×10^{-6}	145.25	7.40	2.14
25	36	2.71	1.87×10^{-4}	1.3×10^{-6}	143.33	7.50	2.17
26	36	2.60	1.87×10^{-4}	1.2×10^{-6}	149.53	7.18	2.08
27	36	2.54	1.87×10^{-4}	1.2×10^{-6}	153.11	7.02	2.03
28	60	1.62	3.11×10^{-4}	1.3×10^{-6}	239.86	4.48	1.30
29	12	11.71	0.62×10^{-4}	1.9×10^{-6}	33.19	32.37	9.37
30	54	1.81	2.79×10^{-4}	1.3×10^{-6}	215.01	5.00	1.45
31	60	1.53	3.11×10^{-4}	1.2×10^{-6}	254.52	4.22	1.22
32	54	0.91	2.79×10^{-4}	0.66×10^{-6}	425.10	2.53	0.73
33	36	3.96	1.87×10^{-4}	1.9×10^{-6}	98.04	10.96	3.17
34	36	2.73	1.87×10^{-4}	1.3×10^{-6}	142.22	7.55	2.19
35	36	1.29	1.87×10^{-4}	0.62×10^{-6}	300.31	3.58	1.04
36	60	1.62	3.11×10^{-4}	1.3×10^{-6}	239.27	4.49	1.30
37	54	1.73	2.79×10^{-4}	1.2×10^{-6}	224.51	4.79	1.38
38	36	4.05	1.87×10^{-4}	1.9×10^{-6}	95.85	11.21	3.24
39	12	8.29	0.62×10^{-4}	1.3×10^{-6}	46.88	22.92	6.63
40	54	0.91	2.79×10^{-4}	0.66×10^{-6}	425.79	2.52	0.73
41	36	4.12	1.87×10^{-4}	1.9×10^{-6}	94.30	11.39	3.30
42	36	2.65	1.87×10^{-4}	1.3×10^{-6}	146.72	7.32	2.12
43	36	4.12	1.87×10^{-4}	1.9×10^{-6}	94.23	11.40	3.30
44	18	0.58	0.93×10^{-4}	0.14×10^{-6}	669.45	1.60	0.46
45	36	2.65	1.87×10^{-4}	1.3×10^{-6}	146.65	7.33	2.12
46	36	2.74	1.87×10^{-4}	1.3×10^{-6}	142.02	7.56	2.19
47	60	1.61	3.11×10^{-4}	1.3×10^{-6}	241.67	4.45	1.29
48	18	7.81	0.93×10^{-4}	1.9×10^{-6}	49.80	21.57	6.24
49	30	2.52	1.55×10^{-4}	1.0×10^{-6}	154.15	6.97	2.02
50	12	6.42	0.62×10^{-4}	1.0×10^{-6}	60.58	17.73	5.13
51	36	2.67	1.87×10^{-4}	1.3×10^{-6}	145.37	7.39	2.14
52	12	11.92	0.62×10^{-4}	1.9×10^{-6}	32.62	32.94	9.53
53	18	3.93	0.93×10^{-4}	0.94×10^{-6}	98.78	10.88	3.15
54	6	14.81	3.11×10^{-4}	1.2×10^{-6}	26.24	40.94	11.85
55	36	2.63	1.87×10^{-4}	1.2×10^{-6}	147.84	7.27	2.10
56	18	1.86	0.93×10^{-4}	0.45×10^{-6}	209.14	5.14	1.49
57	90	1.11	4.66×10^{-4}	1.3×10^{-6}	351.51	3.06	0.88
58	54	1.82	2.79×10^{-4}	1.3×10^{-6}	213.39	5.03	1.46
59	12	3.45	0.62×10^{-4}	0.55×10^{-6}	112.57	9.54	2.76
60	36	1.02	1.87×10^{-4}	0.49×10^{-6}	379.59	2.83	0.82
61	30	4.55	1.55×10^{-4}	1.8×10^{-6}	85.51	12.56	3.64
62	18	5.29	0.93×10^{-4}	1.2×10^{-6}	73.42	14.63	4.23

Tablo 5.8: Yüksek As(V) konsantrasyonu (200-1000 µg/L) içeren sularda giderime ait model deney planı.

D. No	$x_1: pH_i$ (-)	$x_2: i$ (A)	$x_3: t_{EC}$ (dak.)	$x_4: d_p$ (mm)	$x_5: C_o$ (µg/L)	$x_6: h$ (cm)	$x_7: Q_{hava}$ L/dak.)	C_f (µg/L)	R_e (%)
1	8.5	0.3	8	7.5	600	8	2	40.04	93.33
2	8.5	0.3	4	7.5	200	5	6	32.24	83.88
3	7.5	0.3	8	7.5	600	5	6	45.62	92.40
4	7.5	0.5	12	7.5	600	8	6	9.31	98.45
5	7.5	0.3	4	5.0	600	5	10	50.35	91.61
6	7.5	0.3	4	5.0	600	5	2	45.13	92.48
7	7.5	0.1	8	7.5	200	5	10	29.54	85.23
8	6.5	0.3	8	7.5	600	8	10	13.65	97.73
9	7.5	0.3	8	5.0	200	2	6	19.28	90.36
10	7.5	0.3	12	10.0	600	5	2	7.86	98.69
11	7.5	0.5	8	7.5	200	5	10	15.82	92.09
12	7.5	0.3	8	5.0	1000	8	6	44.91	95.51
13	8.5	0.1	8	10.0	600	5	6	8.81	98.53
14	8.5	0.1	8	5.0	600	5	6	14.85	97.53
15	6.5	0.3	12	7.5	1000	5	6	11.94	98.81
16	6.5	0.1	8	5.0	600	5	6	26.70	95.55
17	7.5	0.5	4	7.5	600	2	6	73.89	87.69
18	7.5	0.3	4	10.0	600	5	10	69.99	88.34
19	7.5	0.3	8	10.0	1000	2	6	43.10	95.69
20	7.5	0.1	8	7.5	1000	5	10	68.25	93.18
21	7.5	0.3	8	10.0	1000	8	6	28.61	97.14
22	7.5	0.3	8	7.5	600	5	6	36.50	93.92
23	7.5	0.5	8	7.5	1000	5	10	8.87	99.11
24	7.5	0.3	8	5.0	200	8	6	4.87	97.57
25	7.5	0.3	12	5.0	600	5	2	2.355	99.61
26	6.5	0.3	8	7.5	600	2	10	8.28	98.62
27	8.5	0.3	12	7.5	1000	5	6	15.19	98.48
28	7.5	0.3	8	10.0	200	2	6	16.40	91.80
29	6.5	0.3	4	7.5	200	5	6	2.73	98.63
30	8.5	0.3	8	7.5	600	2	2	8.32	98.61
31	7.5	0.3	12	5.0	600	5	10	9.83	98.36
32	7.5	0.5	4	7.5	600	8	6	5.51	99.08
33	7.5	0.1	8	7.5	200	5	2	21.88	89.06
34	7.5	0.3	4	10.0	600	5	2	59.47	90.09
35	7.5	0.1	12	7.5	600	2	6	61.40	89.77
36	6.5	0.3	12	7.5	200	5	6	3.611	98.19
37	8.5	0.3	8	7.5	600	8	10	24.28	95.95
38	8.5	0.3	4	7.5	1000	5	6	212	78.80
39	6.5	0.5	8	5.0	600	5	6	4.56	99.24
40	7.5	0.1	4	7.5	600	2	6	178.00	70.33
41	7.5	0.3	8	7.5	600	5	6	35.78	94.04
42	7.5	0.5	8	7.5	200	5	2	3.47	98.27
43	7.5	0.3	8	7.5	600	5	6	15.86	97.36
44	8.5	0.5	8	10.0	600	5	6	10.50	98.25
45	7.5	0.1	4	7.5	600	8	6	118.40	80.27
46	7.5	0.3	8	7.5	600	5	6	11.26	98.12
47	7.5	0.5	12	7.5	600	2	6	19.4	96.77
48	6.5	0.3	8	7.5	600	2	2	18.24	96.96
49	6.5	0.3	4	7.5	1000	5	6	61.77	93.82

Tablo 5.8: Devam.

50	7.5	0.3	8	10.0	200	8	6	19.02	90.49
51	6.5	0.1	8	10.0	600	5	6	15.93	97.35
52	7.5	0.3	8	5.0	1000	2	6	36.25	96.38
53	8.5	0.5	8	5.0	600	5	6	3.36	99.44
54	7.5	0.1	12	7.5	600	8	6	6.25	98.96
55	6.5	0.3	8	7.5	600	8	2	15.94	97.34
56	7.5	0.1	8	7.5	1000	5	2	112.3	88.77
57	6.5	0.5	8	10.0	600	5	6	31.40	94.77
58	7.5	0.3	8	7.5	600	5	6	20.76	96.54
59	7.5	0.5	8	7.5	1000	5	2	12.2	98.78
60	8.5	0.3	12	7.5	200	5	6	6.85	96.58
61	7.5	0.3	12	10.0	600	5	10	18.64	96.89
62	8.5	0.3	8	7.5	600	2	10	55.08	90.82

Tablo 5.9: Yüksek As(V) konsantrasyonu (200-1000 µg/L) içeren sularda giderime ait sonuçlar I.

D. No	U (V)	$S_{elektrot}$ (m^2)	j (A/m^2)	Faraday (F/m^3)	pH_f (-)	$W_{çamur}$ (kg/m^3)	ENC kWh/m^3	ELC (kg/m^3)	OC ($/m^3$)
1	21.2	0.07595	3.95	1.756	8.10	0.0139	0.999	0.0365	0.354
2	23.1	0.07595	3.95	0.878	8.39	0.0829	0.543	0.0248	0.215
3	21.2	0.07595	3.95	1.756	8.16	0.1281	0.997	0.0325	0.336
4	34.7	0.11657	4.29	4.390	7.98	0.1246	4.078	0.0750	1.112
5	23.0	0.06986	4.29	0.878	8.04	0.0796	0.541	0.0290	0.233
6	21.2	0.06986	4.29	0.878	7.84	0.0600	0.498	0.0246	0.205
7	8.5	0.07595	1.32	0.585	8.00	0.0474	0.134	0.0084	0.063
8	10.3	0.13188	2.27	1.756	6.23	0.0229	0.483	0.0903	0.498
9	23.8	0.03297	9.10	1.756	8.05	0.0993	1.119	0.0610	0.487
10	21.5	0.03454	8.69	2.634	7.76	0.1383	1.518	0.0350	0.446
11	36.3	0.07595	6.58	2.926	7.82	0.1569	2.844	0.0750	0.878
12	21.6	0.13188	2.27	1.756	7.83	0.1639	1.017	0.0450	1.218
13	6.8	0.03454	2.90	0.585	7.96	0.1204	0.107	0.0107	0.068
14	9.2	0.06986	1.43	0.585	8.05	0.1585	0.145	0.0076	0.062
15	20.4	0.07595	3.95	2.634	6.81	0.1621	1.440	0.1367	0.889
16	7.9	0.06986	1.43	0.585	7.00	0.0604	0.124	0.0095	0.066
17	37.9	0.03179	15.7	1.463	7.95	0.0061	1.487	0.0419	0.471
18	21.5	0.03454	8.69	0.878	7.80	0.0250	0.505	0.0074	0.129
19	24.9	0.0157	19.1	1.756	7.92	0.0510	1.174	0.0185	0.306
20	9.5	0.07595	1.32	0.585	8.03	0.0065	0.149	0.1317	0.621
21	20.5	0.05024	5.97	1.756	7.88	0.0585	0.967	0.0273	0.307
22	23.1	0.07595	3.95	1.756	7.72	0.0711	1.088	0.0257	0.322
23	38.2	0.07595	6.58	2.926	7.79	0.1234	2.994	0.0412	0.754
24	21.5	0.13188	2.27	1.756	7.53	0.0674	1.012	0.0199	0.282
25	23.3	0.06986	4.29	2.634	7.51	0.1231	1.644	0.0484	0.530
26	20.9	0.03179	9.44	1.756	6.25	0.0891	0.986	0.0400	0.367
27	23.2	0.07595	3.95	2.634	7.97	0.1610	1.637	0.0509	0.540
28	24.8	0.0157	19.1	1.756	7.62	0.0410	1.167	0.0215	0.919
29	21.9	0.07595	3.95	0.878	6.78	0.0334	0.517	0.0294	0.231
30	23.6	0.03179	9.44	1.756	8.09	0.1278	1.111	0.0237	0.318
31	23.4	0.06986	4.29	2.634	8.05	0.1175	1.650	0.0313	0.454
32	33.4	0.11657	4.29	1.463	7.76	0.0637	1.311	0.0264	0.368

Tablo 5.9: Devam.

33	9.5	0.07595	1.32	0.585	7.63	0.0484	0.149	0.0047	0.049
34	20.8	0.03454	8.69	0.878	7.85	0.0760	0.488	0.0210	0.187
35	10.4	0.03179	3.15	0.878	8.02	0.0321	0.246	0.0025	0.058
36	22.0	0.07595	3.95	2.634	7.15	0.0673	1.556	0.0870	0.687
37	20.3	0.11657	2.57	1.756	7.97	0.0415	0.957	0.0326	0.329
38	20.5	0.07595	3.95	0.878	8.28	0.0598	0.481	0.0065	0.121
39	29.2	0.06986	7.16	2.926	7.23	0.0356	2.291	0.0310	0.575
40	10.3	0.03179	3.15	0.293	7.45	0.0235	0.081	0.0062	0.043
41	23.2	0.07595	3.95	1.756	7.80	0.0395	1.093	0.0045	0.035
42	37.4	0.07595	6.58	2.926	7.99	0.0420	2.930	0.0601	0.827
43	24.2	0.07595	3.95	1.756	7.62	0.1070	1.139	0.0049	0.239
44	35.8	0.03454	14.4	2.926	8.05	0.0984	2.807	0.0797	0.892
45	8.8	0.11657	0.86	0.293	7.81	0.0875	0.069	0.0276	0.137
46	23.4	0.07595	3.95	1.756	7.91	0.1476	1.103	0.0452	0.413
47	38.8	0.03297	15.1	4.390	7.90	0.2021	4.563	0.0515	1.099
48	23.2	0.03297	9.10	1.756	7.21	0.1013	1.093	0.0221	0.307
49	22.1	0.07595	3.95	0.878	7.30	0.0796	0.519	0.0124	0.154
50	22.2	0.05024	5.97	1.756	7.10	0.1498	1.046	0.0284	0.327
51	7.5	0.03454	2.90	0.585	7.20	0.0674	0.118	0.0117	0.075
52	25.7	0.03297	9.10	1.756	7.87	0.1089	1.211	0.0307	0.368
53	30.8	0.06986	7.16	2.926	7.75	0.2107	2.416	0.0720	0.783
54	9.2	0.11657	0.86	0.878	8.02	0.0796	0.215	0.0085	0.079
55	20.1	0.11657	2.57	1.756	7.13	0.1281	0.944	0.0266	0.299
56	9.2	0.07595	1.32	0.585	7.72	0.0420	0.144	0.0009	0.031
57	30.3	0.03454	14.4	2.926	6.90	0.1371	2.376	0.0371	0.618
58	24.3	0.07595	3.95	1.756	7.58	0.1186	1.143	0.0150	0.285
59	33.4	0.07595	6.58	2.926	7.98	0.2303	2.617	0.0218	0.595
60	21.6	0.07595	3.95	2.634	8.15	0.2263	1.521	0.0337	0.441
61	22.2	0.03454	8.69	2.634	7.04	0.1401	1.567	0.0380	0.469
62	23.9	0.03179	9.44	1.756	7.97	0.0127	1.123	0.0132	0.273

Tablo 5.10: Yüksek As(V) konsantrasyonu (200-1000 µg/L) içeren sularda giderime ait sonuçlar II.

D. No	q (C)	RC (µg/L C)	n_{Fe} (mol)	n_{As} (mol)	$n_{Fe/As}$ (molFe/ molAs)	q_e (µgAs/ mgFe)	q_e (molFe/ molAs)
1	144	2.51	0.93×10^{-4}	0.6×10^{-6}	154.91	6.94	2.01
2	72	2.57	1.87×10^{-4}	1.2×10^{-6}	151.44	7.09	2.05
3	144	2.76	1.87×10^{-4}	1.3×10^{-6}	140.83	7.63	2.21
4	360	2.34	1.87×10^{-4}	1.1×10^{-6}	165.80	6.48	1.88
5	72	11.80	0.31×10^{-4}	0.94×10^{-6}	32.93	32.63	9.44
6	72	1.69	2.80×10^{-4}	1.2×10^{-6}	229.67	4.68	1.35
7	48	6.42	0.62×10^{-4}	1.0×10^{-6}	60.58	17.73	5.13
8	144	5.30	0.93×10^{-4}	1.3×10^{-6}	73.35	14.65	4.24
9	144	2.15	3.11×10^{-4}	1.7×10^{-6}	180.78	5.94	1.72
10	216	8.30	0.62×10^{-4}	1.3×10^{-6}	46.85	22.93	6.64
11	240	2.40	1.87×10^{-4}	1.2×10^{-6}	161.81	6.64	1.92
12	144	0.56	3.11×10^{-4}	0.45×10^{-6}	695.47	1.54	0.45
13	48	8.26	0.62×10^{-4}	1.3×10^{-6}	47.03	22.84	6.61
14	48	1.89	0.93×10^{-4}	0.45×10^{-6}	205.82	5.22	1.51

Tablo 5.10: Devam.

15	216	0.55	4.66×10^{-4}	0.66×10^{-6}	706.93	1.52	0.44
16	48	3.30	1.56×10^{-4}	1.3×10^{-6}	117.64	9.13	2.64
17	120	7.87	0.93×10^{-4}	1.9×10^{-6}	49.40	21.75	6.29
18	72	3.98	1.87×10^{-4}	1.9×10^{-6}	97.64	11.00	3.18
19	144	2.61	1.87×10^{-4}	1.3×10^{-6}	148.72	7.22	2.09
20	48	1.84	2.80×10^{-4}	1.3×10^{-6}	211.12	5.09	1.47
21	144	2.08	1.87×10^{-4}	1.0×10^{-6}	187.10	5.74	1.66
22	144	1.11	4.66×10^{-4}	1.3×10^{-6}	351.30	3.06	0.89
23	240	2.71	1.87×10^{-4}	1.3×10^{-6}	143.34	7.49	2.17
24	144	2.68	1.87×10^{-4}	1.3×10^{-6}	145.25	7.40	2.14
25	216	2.71	1.87×10^{-4}	1.3×10^{-6}	143.33	7.50	2.17
26	144	2.60	1.87×10^{-4}	1.3×10^{-6}	149.53	7.18	2.08
27	216	2.54	1.87×10^{-4}	1.2×10^{-6}	153.11	7.02	2.03
28	144	1.62	0.311×10^{-4}	1.3×10^{-6}	239.86	4.48	1.30
29	72	11.71	0.62×10^{-4}	1.9×10^{-6}	33.19	32.37	9.37
30	144	1.81	2.80×10^{-4}	1.3×10^{-6}	215.01	5.00	1.45
31	216	1.53	3.11×10^{-4}	1.2×10^{-6}	254.52	4.22	1.22
32	120	0.91	2.80×10^{-4}	0.66×10^{-6}	425.10	2.53	0.73
33	48	3.96	1.87×10^{-4}	1.9×10^{-6}	98.04	10.96	3.17
34	72	2.73	1.87×10^{-4}	1.3×10^{-6}	142.22	7.55	2.19
35	72	1.29	1.87×10^{-4}	0.62×10^{-6}	300.31	3.58	1.04
36	216	1.62	3.1×10^{-4}	1.3×10^{-6}	239.27	4.49	1.30
37	144	1.73	2.80×10^{-4}	1.3×10^{-6}	224.51	4.79	1.38
38	72	4.05	1.87×10^{-4}	20×10^{-6}	95.85	11.21	3.24
39	240	8.29	0.62×10^{-4}	1.3×10^{-6}	46.88	22.92	6.63
40	24	0.91	2.80×10^{-4}	0.66×10^{-6}	425.79	2.52	0.73
41	144	4.12	1.87×10^{-4}	2.0×10^{-6}	94.30	11.39	3.30
42	240	2.65	1.87×10^{-4}	1.3×10^{-6}	146.72	7.32	2.12
43	144	4.12	1.87×10^{-4}	2.0×10^{-6}	94.23	11.40	3.30
44	240	0.58	0.93×10^{-4}	0.14×10^{-6}	669.45	1.60	0.46
45	24	2.65	1.87×10^{-4}	1.3×10^{-6}	146.65	7.33	2.12
46	144	2.74	1.87×10^{-4}	1.3×10^{-6}	142.02	7.56	2.19
47	360	1.61	3.11×10^{-4}	1.3×10^{-6}	241.67	4.45	1.29
48	144	7.81	0.93×10^{-4}	1.9×10^{-6}	49.80	21.57	6.24
49	72	2.52	1.56×10^{-4}	1.0×10^{-6}	154.15	6.97	2.02
50	144	6.42	0.62×10^{-4}	1.0×10^{-6}	60.58	17.73	5.13
51	48	2.67	1.87×10^{-4}	1.3×10^{-6}	145.37	7.39	2.14
52	144	11.92	0.62×10^{-4}	1.9×10^{-6}	32.62	32.94	9.53
53	240	3.93	0.93×10^{-4}	0.94×10^{-6}	98.78	10.88	3.15
54	72	14.81	0.31×10^{-4}	1.2×10^{-6}	26.24	40.94	11.85
55	144	2.63	1.87×10^{-4}	1.3×10^{-6}	147.84	7.27	2.10
56	48	1.86	0.93×10^{-4}	0.45×10^{-6}	209.14	5.14	1.49
57	240	1.11	4.66×10^{-4}	1.3×10^{-6}	351.51	3.06	0.88
58	144	1.82	2.80×10^{-4}	1.3×10^{-6}	213.39	5.03	1.46
59	240	3.45	0.62×10^{-4}	0.55×10^{-6}	112.57	9.54	2.76
60	216	1.02	0.187×10^{-4}	0.49×10^{-6}	379.59	2.83	0.82
61	216	4.55	1.56×10^{-4}	1.8×10^{-6}	85.51	12.56	3.64
62	144	5.29	0.93×10^{-4}	1.3×10^{-6}	73.42	14.63	4.23

Tablo 5.11: Düşük konsantrasyonlarda (15-45 µg/L) As(V) için hesaplanan ANOVA sonuçları.

Yanıtlar	R^2	Adj-R^2	SD	CV	PRESS	F-value	Prob>F	AP
C_f (µg/L)	0.941	0.861	3.03	21.71	1675.70	11.83	<0.0001	15.1
R_e (%)	0.922	0.818	9.62	18.12	16862.0	8.83	<0.0001	12.3
ENC (kWh/m^3)	0.996	0.990	0.003	17.48	0.0010	165.25	<0.0001	74.4
ELC (kg/m^3)	0.909	0.896	0.0005	21.95	0.0001	76.70	<0.0001	37.2
OC ($/m^3)	0.999	0.997	0.0005	4.21	0.0004	534.13	<0.0001	96.8
q_e (µgAs/mg Fe)	0.841	0.628	11.51	76.42	24485.5	3.94	0.0003	9.9
q_e (µg As/C)	0.841	0.628	3.33	76.40	2051.0	3.94	0.0003	9.9

Tablo 5.12: Düşük konsantrasyonlarda (50-150 µg/L) As(V) için hesaplanan ANOVA sonuçları.

Yanıtlar	R^2	Adj-R^2	SD	CV	PRESS	F-value	Prob>F	AP
C_f (µg/L)	0.948	0.879	3.06	34.0	1714.8	13.62	<0.0001	14.2
R_e (%)	0.944	0.869	2.99	3.28	1627.7	12.55	<0.0001	15.1
ENC (kWh/m^3)	0.906	0.780	0.072	25.42	0.780	7.15	<0.0001	10.9
ELC (kg/m^3)	0.430	0.357	0.007	44.09	0.003	5.83	<0.0001	9.5
OC ($/m^3)	0.831	0.604	3.65	31.99	0.250	4.68	0.0005	8.7
q_e(µgAs/mg Fe)	0.652	0.184	7.70	75.79	10742.3	1.39	0.1925	5.8
q_e (µg As/C)	0.652	0.184	2.20	75.79	899.8	1.39	0.1925	5.8

Tablo 5.13: Yüksek konsantrasyonlarda (200-1000 µg/L) As(V) için hesaplanan ANOVA sonuçları.

Yanıtlar	R^2	Adj-R^2	SD	CV	PRESS	F-value	Prob>F	AP
C_f (µg/L)	0.903	0.772	14.19	43.13	31986.5	6.93	<0.0001	12.3
R_e (%)	0.882	0.723	3.77	4.15	2242.1	5.55	<0.0001	10.8
ENC (kWh/m^3)	0.986	0.966	0.18	14.84	5.65	50.49	<0.0001	32.7
ELC (kg/m^3)	0.310	0.207	0.025	73.78	0.046	3.27	0.0057	7.7
OC ($/m^3)	0.933	0.842	0.120	29.24	2.06	10.30	<0.0001	13.0
q_e(µgAs/mg Fe)	0.979	0.951	2.88	18.54	1529.4	34.48	<0.0001	23.6
q_e (µg As/C)	0.979	0.951	0.83	18.54	128.1	34.48	<0.0001	23.6

Çalışmada elde edilen ANOVA değerleri literatürdeki sonuçlara göre benzerlik göstermiştir [Balasubramanian et al., 2009b], [Baskan and Pala, 2009a], [Baskan and Pala, 2009b], [Baskan and Pala, 2010], [Pal et al., 2014]. Tablo 5.8 – 5.10, Tablo 5.11 – 5.13'de hesaplanan korelasyon katsayılarına bakıldığında yüksek değerler elde edilmiştir. EC prosesi ve RSM metodolojisi kullanılarak yapılan As giderim çalışmalarında literatürde verilen ANOVA sonuçları, R^2: 0.89, *Adj-*$R^{2:}$ 0.776 ve düşük P-value değeri [Balasubramanian et al., 2009b], R^2: 0.922- 0.973, *Adj-*R^2: 0.823- 0.9389 [Baskan and Pala, 2009a], R^2: 0.9726, *Adj-*R^2: 0.9375, *AP*: 14.899, *p-value*<0.05 [Baskan and Pala, 2010], R^2: 0.987, *Adj-*R^2: 0.974, *S.D*: 1.60, *CV*: 2.0, *F-value*: 77.21, *AP*: 37.78 ve *p-value*: 0.0001 [Pal et al., 2014] dir. Tablo 5.11 – 5.13'deki elde ettiğimiz sonuçlar literatürdeki çalışmalar ile uyum göstermektedir (çalışmamızda 200-1000 μg/L aralığı için elde ettiğimiz değerler; *50-1500 μg/L*'de R_e için R^2: 0.944, *Adj-*R^2: 0.869, *S.D*: 2.99, *CV*: 3.28, *F-value*: 12.55, *AP*: 15.1 ve *p-value*: <0.0001; *200-1000 μg/L*'de R_e için R^2: 0.882, *Adj-*R^2: 0.723, *S.D*: 3.77, *CV*: 4.5, *F-value*: 12.55, *AP*: 10.8 ve *p-value*: <0.0001). Şekil 5.1'de ise As(V) içeren sular ile ilgili yanıtlar (C_f ve R_e) için model ve deneysel sonuç ilişkileri gösterilmiştir.

Yukarıda da belirtildiği üzere düşük konsantrasyonlarda As(V) (15-45 μg/L) içeren su örneklerinden arsenik gideriminde elde edilen yanıtlar ile bağımsız değişkenler ile arasındaki ilişkiler model eşitlikler Eşitlik 5.1-5.7 ile ifade edilmiştir.

$$C_f\ (\mu g/L) = +232.3-50.07\times pH_i-290.81\times i\ -31.01\times t_{EC}-2.72\times d_p+0.24\times C_o+0.957\times h-3.77\times Q_{hava}+\ 36.53\times pH_i\times i+\ 2.409\times pH_i\times t_{EC}+\ 0.639\times pH_i\times d_p-\ 0.136\times pH_i\times C_o-0.882\times pH_i\times h-0.117\times pH_i\times Q_{hava}\ +5.75\times i\times t_{EC}+2.07\times i\times d_p-1.67\times i\times C_o-12.5\times i\times h+0.099\times i\times Q_{hava}+\ 2.5.10^{-3}\times t_{EC}\times d_p-\ 0.152\times t_{EC}\times C_o+0.213\times t_{EC}\times h+0.123\times t_{EC}\times Q_{hava}+\ 0.029\times d_p\times C_o+0.1\times d_p\times h\ +0.11\times d_p\times Q_{hava}-\ 0.046\times C_o\times h+\ 0.038\times C_o\times Q_{hava}+0.016\times h\times Q_{hava}+\ \ 3.298\times (pH_i)^2+353.52\times i^2+3.73\times t_{EC}^2-0.183\times d_p^2+0.023\times C_o^2+0.513\times h^2+0.177\times Q_{hava}^2 \quad (5.1)$$

$$R_e\ (\%) = -692.38+162.86\times pH_i+\ 1385.77\times i+117.135\times t_{EC}-1.602\times d_p+0.0576\times\ C_o+2.345\times h+13.56\times Q_{hava}-121.75\times pH_i\times i-9.32\times pH_i\times t_{EC}-2.13\times pH_i\times d_p\ +0.631\times pH_i\times C_o+\ \ 2.75\times pH_i\times h\ \ +0.388\times pH_i\times Q_{hava}\ \ -19.11\times i\times t_{EC}-6.90\times i\times d_p-4.61\times i\times C_o+41.68\times i\times h-9.99\times i\times Q_{hava}+0.192\times t_{EC}\times d_p+0.249\times t_{EC}\times C_o-0.71\times t_{EC}\times h-0.284$$

$$\times t_{EC} \times Q_{hava} + 0.169 \times d_p \times C_o - 0.383 \times d_p \times h - 0.343 \times d_p \times Q_{hava} - 0.042 \times C_o \times h - 0.139 \times C_o \times Q_{hava} - 0.054 \times h \times Q_{hava} - 11.05 \times (pH_i)^2 - 1556.82 \times i^2 - 12.25 \times t_{EC}^2 + 0.742 \times d_p^2 - 0.082 \times C_o^2 - 1.644 \times h^2 - 0.622 \times Q_{hava}^2 \quad (5.2)$$

$$ENC \ (kWh/m^3) = -0.187 - 0.051 \times pH_i + 0.232 \times i + 0.016 \times t_{EC} + 0.021 \times d_p + 1.68 \times 10^{-3} \times C_o + 0.054 \times h + 0.041 \times Q_{hava} + 3.7 \times 10^{-3} \times pH_i \times i - 5.9 \times 10^{-5} \times pH_i \times t_{EC} - 9.1 \times 10^{-4} \times pH_i \times d_p + 2.1 \times 10^{-5} \times pH_i \times C_o - 0.011 \times pH_i \times h - 0.8 \times 10^{-3} \times pH_i \times Q_{hava} + 0.160 \times i \times t_{EC} - 6.1 \times 10^{-3} \times i \times d_p + 3.6 \times 10^{-4} \times i \times C_o - 3.12 \times 10^{-3} \times i \times h + 4.24 \times 10^{-4} \times i \times Q_{hava} - 2.2.10^{-4} \times t_{EC} \times d_p + 4.9 \times 10^{-6} \times t_{EC} \times C_o - 1.4 \times 10^{-4} \times t_{EC} \times h + 2.2 \times 10^{-4} \times t_{EC} \times Q_{hava} - 9.9 \times 10^{-6} \times d_p \times C_o - 1.01 \times 10^{-5} \times d_p \times h + 2.2 \times 10^{-5} \times d_p \times Q_{hava} + 1.7 \times 10^{-5} \times C_o \times h - 3.75 \times 10^{-5} \times C_o \times Q_{hava} + 2.7 \times 10^{-3} \times h \times Q_{hava} + 0.011 \times pH_i^2 - 1.918 \times i^2 - 5.57 \times 10^{-3} \times t_{EC}^2 - 9.3 \times 10^{-4} \times d_p^2 - 2.8 \times 10^{-5} \times C_o^2 + 1.17 \times 10^{-3} \times h^2 + 7.2 \times 10^{-4} \times Q_{hava}^2 \quad (5.3)$$

$$ELC \ (kg/m^3) = -2.1 \times 10^{-3} - 7.7 \times 10^{-6} \times pH_i + 0.0383 \times i + 1.5 \times 10^{-3} \times t_{EC} + 3.2 \times 10^{-19} \times d_p - 2.8 \times 10^{-11} \times C_o + 2.6 \times 10^{-6} \times h + 1.9 \times 10^{-6} \times Q_{hava} \quad (5.4)$$

$$OC \ (\$/m^3) = -6.81 \times 10^{-3} + 7.76 \times 10^{-3} \times pH_i + 0.026 \times i - 9.51 \times 10^{-4} \times t_{EC} + 4.59 \times 10^{-4} \times d_p + 1.06 \times 10^{-4} \times C_o - 4.46 \times 10^{-3} \times h - 3.41 \times 10^{-3} \times Q_{hava} + 5.56 \times 10^{-4} \times pH_i \times i - 2.0 \times 10^{-5} \times pH_i \times t_{EC} - 1.70 \times 10^{-4} \times pH_i \times d_p + 3.33 \times 10^{-6} \times pH_i \times C_o + 9.48 \times 10^{-4} \times pH_i \times h + 7.11 \times 10^{-4} \times pH_i \times Q_{hava} + 0.145 \times i \times t_{EC} - 1.11 \times 10^{-3} \times i \times d_p - 2.96 \times 10^{-4} \times i \times C_o - 5.56.10^{-4} \times i \times h - 1.25 \times 10^{-3} \times i \times Q_{hava} - 4.0 \times 10^{-5} \times t_{EC} \times d_p - 6.9 \times 10^{-20} \times t_{EC} \times C_o - 2.5 \times 10^{-5} \times t_{EC} \times h + 4.38 \times 10^{-5} \times t_{EC} \times Q_{hava} - 2.0 \times 10^{-6} \times d_p \times C_o - 3.33 \times 10^{-6} \times d_p \times h + 5.0 \times 10^{-6} \times d_p \times Q_{hava} + 3.3 \times 10^{-6} \times C_o \times h - 3.3 \times 10^{-6} \times C_o \times Q_{hava} - 2.52 \times 10^{-4} \times h \times Q_{hava} - 1.05 \times 10^{-3} \times pH_i^2 + 1.72 \times 10^{-4} \times i^2 + 4.3 \times 10^{-4} \times t_{EC}^2 + 6.2 \times 10^{-5} \times d_p^2 + 1.8 \times 10^{-6} \times C_o^2 - 1.2 \times 10^{-4} \times h^2 - 4.8 \times 10^{-5} \times Q_{hava}^2 \quad (5.5)$$

$$q_e \ (\mu g \ As/mg \ Fe) = +95.5 - 6.43 \times pH_i - 1804.3 \times i + 3.75 \times t_{EC} - 14.9 \times d_p + 2.36 \times C_o + 5.18 \times h + 4.44 \times Q_{hava} + 115.7 \times pH_i \times i - 2.11 \times pH_i \times t_{EC} + 1.43 \times pH_i \times d_p + 0.16 \times pH_i \times C_o + 0.63 \times pH_i \times h + 0.28 \times pH_i \times Q_{hava} + 164.6 \times i \times t_{EC} + 3.92 \times i \times d_p - 15.8 \times i \times C_o - 45.3 \times i \times h + 39.1 \times i \times Q_{hava} + 0.84 \times t_{EC} \times d_p - 0.11 \times t_{EC} \times C_o - 2.64 \times t_{EC} \times h - 0.28 \times t_{EC} \times Q_{hava} - 1.27 \times 10^{-3} \times d_p \times C_o - 0.12 \times d_p \times h - 0.22 \times d_p \times Q_{hava} + 0.035 \times C_o \times h - 0.15 \times C_o \times Q_{hava} - 0.06 \times h \times Q_{hava} - 1.26 \times pH_i^2$$

$$+719\times i^2 +2.67\times t_{EC}^2 +0.29\times d_p^2 -0.021\times c_o^2 -0.216\times h^2 -0.199\times Q_{hava}^2 \quad (5.6)$$

$$q_e\,(\mu g\ As/C) = +27.65-1.86\times pH_i-522.2\times i +1.09\times t_{EC}- 4.3\times d_p+0.68\times C_o+1.5\times h+1.29 \times Q_{hava}- 33.49\times pH_i\times i +0.61\times pH_i\times t_{EC}+0.42pH_i\times d_p+ 0.04pH_i\times C_o\times d_p+ 0.18\times pH_i\times h +0.08\times pH_i\times Q_{hava}+ 47.62\times i \times t_{EC}- 1.14\times i -4.57\times i \times C_o- 13.11\times i \times h +11.29\times i \times Q_{hava} +0.24\times t_{EC}\times d_p-0.03\times t_{EC}\times C_o-0.77\times t_{EC}\times h-0.08\times t_{EC}\times Q_{hava}-3.67\times 10^{-4}\times d_p\times C_o-0.04\times d_p \times h- 0.07\times d_p\times Q_{hava}+ 0.01\times C_o\times h -0.04\times C_o\times Q_{hava}- 0.018\times h\times Q_{hava} - 0.36\times pH_i^2+ 208\times i^2 +0.77\times t_{EC}^2 +0.08\times d_p^2 -6.2\times 10^{-3}\times c_o^2 -0.06\times h^2 -0.06\times Q_{hava}^2 \quad (5.7)$$

As giderimi üzerine düşük konsantrasyonlarda As(V) (50-150 µg/L) için elde edilen yanıtlar ile ilgili model eşitlikleri Eşitlik 5.8-5.12 arasında gösterilmiştir.

$$C_f\,(\mu g/L)= +258.77-33.69\times pH_i-232.91\times i -44.55\times t_{EC}-2.69\times d_p+0.442\times C_o+0.733\times h- 14.87\times Q_{hava} +14.68\times pH_i\times i +2.97\times pH_i\times t_{EC}+0.061\times pH_i\times d_p+7.75\times 10^{-4}\times pH_i\times C_o- 0.381\times pH_i\times h+ 1.039\times pH_i\times Q_{hava}+ 18.85\times i \times t_{EC}-1.168\times i \times d_p - 0.358\times i \times C_o+ 4.333\times i \times h+1.17\times i \times Q_{hava}+0.229\times t_{EC}\times d_p-0.063\times t_{EC}\times C_o-0.414\times t_{EC}\times h+1.129\times t_{EC}\times Q_{hava}+2.20\times 10^{-4}\times d_p\times C_o+0.103\times d_p\times h+0.264\times d_p\times Q_{hava}-9.417\times 10^{-3}\times C_o\times h- 7.19\times 10^{-3}\times C_o\times Q_{hava}- 0.097\times h\times Q_{hava}+ 1.066\times pH_i + 104.81\times i^2 + 2.574\times t_{EC}^2 +0.022\times d_p^2 -2.09\times 10^{-4}\times C_o^2 +0.204\times h^2 +0.263\times Q_{hava}^2 \quad (5.8)$$

$$R_e\ (\%) =-226.88+40.43\times pH_i+270.265\times i +56.92\times t_{EC}+1.545\times d_p+0.074\times C_o-1.322\times h+ 14.99\times Q_{hava} -14.68\times pH_i\times i - 3.861\times pH_i\times t_{EC} -0.061\times pH_i\times d_p- 0.031\times pH_i\times C_o +0.381\times pH_i\times h- 1.039\times pH_i\times Q_{hava}- 18.85\times i \times t_{EC} + 1.168\times i \times d_p - 0.0126\times i \times C_o- 4.33\times i \times h-1.442\times i \times Q_{hava}-0.23\times t_{EC}\times d_p+9.63\times 10^{-3}\times t_{EC}\times C_o+0.414\times t_{EC}\times h-1.13 \times t_{EC}\times Q_{hava}+3.83.10^{-3}\times d_p\times C_o+0.034\times d_p\times h-0.264\times d_p\times Q_{hava}+4.69\times 10^{-3}\times C_o\times h+ 5.669\times 10^{-3}\times C_o\times Q_{hava}+0.097\times h\times Q_{hava}-1.177\times pH_i^2-102.45\times i^2 -2.69\times t_{EC}^2 -0.0197\times d_p^2 +2.655\times 10^{-4}\times C_o^2 -0.202\times h^2 -0.257\times Q_{hava}^2 \quad (5.9)$$

$$ENC\ (kWh/m^3) = +2.359 - 0.40 \times pH_i - 7.11 \times i + 0.190 \times t_{EC} + 0.163 \times d_p + 4.296 \times 10^{-3} \times C_o - 0.137 \times h - 0.154 \times Q_{hava} + 0.424 \times pH_i \times i - 5.32.10^{-3} \times pH_i \times t_{EC} - 0.011 \times pH_i \times d_p - 6.60 \times 10^{-4} \times pH_i \times C_o + 0.0117 \times pH_i \times h + 7.25 \times 10^{-3} \times pH_i \times Q_{hava} + 0.461 \times i \times t_{EC} + 0.159 \times i \times d_p + 7.31 \times 10^{-3} \times i \times C_o + 0.084 \times i \times h + 0.149 \times i \times Q_{hava} - 0.0251 \times t_{EC} \times d_p - 3.49 \times 10^{-4} \times t_{EC} \times C_o + 7.73 \times 10^{-4} \times t_{EC} \times h - 0.0119 \times t_{EC} \times Q_{hava} - 7.88 \times 10^{-4} \times d_p \times C_o - 6.73 \times 10^{-3} \times d_p \times h + 5.45 \times 10^{-3} \times d_p \times Q_{hava} + 7.37 \times 10^{-4} \times C_o \times h + 3.90x10^{-4} \times C_o \times Q_{hava} + 8.98.10^{-4} \times h \times Q_{hava} + 0.0224 \times pH_i^2 - 0.282 \times i^2 + 0.036 \times t_{EC}^2 + 7.276 \times 10^{-4} \times d_p^2 + 2.68 \times 10^{-7} \times C_o^2 - 9.96 \times 10^{-4} \times h^2 + 8.29 \times 10^{-5} \times Q_{hava}^2 \quad (5.10)$$

$$ELC\ (kg/m^3) = -0.0169 + 4.26 \times 10^{-4} \times pH_i + 0.0085 \times i + 8.09 \times 10^{-3} \times t_{EC} + 1.70 \times 10^{-4} \times d_p + 4.26 \times 10^{-5} \times C_o + 5.68 \times 10^{-4} \times h + 3.19 \times 10^{-4} \times Q_{hava} \quad (5.11)$$

$$OC\ (\$/m^3) = -6.81 \times 10^{-3} + 7.76 \times 10^{-3} \times pH_i + 0.026 \times i - 9.51 \times 10^{-4} \times t_{EC} + 4.59 \times 10^{-4} \times d_p + 1.06 \times 10^{-4} \times C_o - 4.462 \times 10^{-3} \times h - 3.408 \times 10^{-3} \times Q_{hava} + 5.56 \times 10^{-4} \times pH_i \times i - 2.0 \times 10^{-5} \times pH_i \times t_{EC} - 1.70 \times 10^{-4} \times pH_i \times d_p + 3.33 \times 10^{-6} \times pH_i \times C_o + 9.48 \times 10^{-4} \times pH_i \times h + 7.11 \times 10^{-4} \times pH_i \times Q_{hava} + 0.145 \times i \times t_{EC} - 1.11 \times 10^{-3} \times i \times d_p - 2.96 \times 10^{-4} \times i \times C_o - 5.56.10^{-4} \times i \times h - 1.25.10^{-3} \times i \times Q_{hava} - 4.0.10^{-5} \times t_{EC} \times d_p - 6.90 \times 10^{-20} \times t_{EC} \times C_o - 2.5 \times 10^{-5} \times t_{EC} \times h + 4.38 \times 10^{-5} \times t_{EC} \times Q_{hava} - 2.0 \times 10^{-6} \times d_p \times C_o - 3.33 \times 10^{-6} \times d_p \times h + 5.0 \times 10^{-6} \times d_p \times Q_{hava} + 3.33 \times 10^{-6} \times C_o \times h - 3.33 \times 10^{-6} \times C_o \times Q_{hava} - 2.52 \times 10^{-4} \times h \times Q_{hava} - 1.05 \times 10^{-3} \times (pH_i)^2 + 1.72 \times 10^{-4} \times i^2 + 4.25 \times 10^{-4} \times t_{EC}^2 \quad 6.21 \times 10^{-5} \times d_p^2 + 1.83 \times 10^{-6} \times C_o^2 - 1.21 \times 10^{-4} \times h^2 - 4.82 \times 10^{-5} \times Q_{hava}^2 \quad (5.12)$$

As giderimi üzerine yüksek konsantrasyonlarda As(V) (200-1000 µg/L) için elde edilen yanıtlar ile ilgili model eşitlikleri Eşitlik 5.13-5.19 arasında gösterilmiştir.

$$C_f\ (\mu g/L) = -645.62 + 136.43 \times pH_i - 97.58 \times i + 13.80 \times t_{EC} + 22.47 \times d_p + 0.139 \times C_o + 1.10 \times h - 3.82 \times Q_{hava} - \times pH_i \times i - 4.12 \times pH_i \times t_{EC} - 0.799 \times pH_i \times d_p + 0.0123 \times pH \times C_o - 0.598 \times pH_i \times h + 0.97 \times pH_i \times Q_{hava} + 19.93 \times i \times t_{EC} + 12.96 \times i \times d_p - 0.199 \times i \times C_o + 3.29 \times i \times h + 7.095 \times i \times Q_{hava} - 0.395 \times t_{EC} \times d_p - 0.012 \times t_{EC} \times C_o - 0.039 \times t_{EC} \times h - 0.074 \times t_{EC} \times Q_{hava} - 2.59 \times 10^{-3} \times d_p \times C_o - 0.102 \times d_p \times h + 0.258 \times d_p \times Q_{hava} + 6.2 \times 10^{-4} \times C_o \times h - 5.266 \times 10^{-3} \times C_o \times Q_{hava} - 0.447 \times h \times Q_{hava} - 5.89 \times pHi^2 + 176.79 \times i^2 + 0.954 \times t_{EC}^2 - 1.068 \times d_p^2 + 6.88 \times$$

$$10^{-6}\times C_o^2+0.501\times h^2-0.110\times Q_{hava}^2$$

(5.13)

$$R_e\ (\%)= +80.78- 22.39\times pH_i+24.38\times i +5.85\times t_{EC} + 13.13\times d_p- 0.037\times C_o+ 3.740\times h+9.107\times Q_{hava}+7.98\times pH_i\times i +0.859\times pH_i\times t_{EC}-0.395\times pH_i\times d_p+2.13\times 10^{-4}\times pH_i\times C_o-0.15\times pH_i\times h-0.899\times pH_i\times Q_{hava}-3.508\times i\times t_{EC}+2.595\times i\times d_p-0.023\times i\times C_o-3.91\times i\times h+1.269\times i\times Q_{hava}-0.709\times t_{EC}\times d_p+6.297\times 10^{-4}\times t_{EC}\times C_o-0.156\times t_{EC}\times h-0.168\times t_{EC}\times Q_{hava}+8.23\times 10^{-4}\times d_p\times C_o-0.103\times d_p\times h-0.329\times d_p\times Q_{hava}-5.542\times 10^{-4}\times C_o\times h+2.289\times 10^{-3}\times C_o\times Q_{hava}+ 0.0124\times h\times Q_{hava}+ 1.218\times pH_i^2- 63.49\times i^2 -0.199\times t_{EC}^2 - 0.205\times d_p^2 +1.75\times 10^{-5}\times C_o^2 +0.091\times h^2 -0.065\times$$ (5.14)

$$ENC\ (kWh/m^3)= -2.891+1.349\times pH_i-8.978\times i -0.151\times t_{EC}-0.011\times d_p-5.247\times 10^{-4}\times C_o-0.064\times h - 0.157\times Q_{hava} + 0.342\times pH_i\times i +5.4\times 10^{-3}\times pH_i\times t_{EC} + 0.014\times pH_i\times d_p+5.3\times 10^{-5}\times pH_i\times C_o+0.0156\times pH_i\times h+0.017\times pH_i\times Q_{hava}+0.864\times i\times t_{EC}+0.13\times i\times d_p-9.7\times 10^{-4}\times i\times C_o-0.129\times i\times h+0.117\times i\times Q_{hava}-2.0\times 10^{-3}\times t_{EC}\times d_p+4.7\times 10^{-6}\times t_{EC}\times C_o-3.4\times 10^{-3}\times t_{EC}\times h -3.9.10^{-5}\times t_{EC}\times Q_{hava} -2.1\times 10^{-5}\times d_p\times C_o-4.50\times 10^{-4}\times d_p\times h+2.1\times 10^{-4}\times d_p\times Q_{hava}- 1.80\times 10^{-5}\times C_o\times h+7.3\times 10^{-5}\times C_o\times Q_{hava}-4.25\times 10^{-3}\times h\times Q_{hava}-0.117\times pH_i^2+9.04\times i^2 -2.01\times 10^{-3}\times t_{EC}^2 -6.52\times 10^{-3}\times d_p^2 +1.09\times 10^{-7}\times C_o^2 +2.08\times 10^{-3}\times h^2 -2.12\times 10^{-3}\times Q_{hava}^2$$ (5.15)

$$ELC\ (kg/m^3)= +0.0101-5.91\times 10^{-3}\times pH+0.0797\times i +0.0036\times t_{EC}-1.23\times 10^{-3}\times d_p+7.26\times 10^{-6}\times C_o+1.55\times 10^{-3}\times h+2.22\times 10^{-3}\times Q_{hava}$$

(5.16)

$$OC\ (\$/m^3) = -0.045+ 0.030\times pH_i- 2.528\times i + 0.117\times t_{EC}+ 0.053\times d_p+2.39\times 10^{-3}\times C_o-0.028\times h-0.014\times Q_{hava} + 0.167\times pH_i\times i - 6.76\times 10^{-3}\times pH_i\times t_{EC} - 4.4\times 10^{-3}\times pH_i\times d_p - 2.4\times 10^{-4}\times pH_i\times C_o+4.1\times 10^{-3}\times pHi\times h-5.99\times 10^{-5}\times pH_i\times Q_{hava}+0.26\times i\times t_{EC}+0.042\times i\times d_p+1.96\times 10^{-3}\times i\times C_o+0.0158\times i\times h+0.051\times i\times Q_{hava}-9.4\times 10^{-3}\times t_{EC}\times d_p-1.8\times 10^{-4}\times t_{EC}\times C_o+1.47\times 10^{-4}\times t_{EC}\times h-5.13\times 10^{-3}\times t_{EC}\times Q_{hava}-1.9\times 10^{-4}\times d_p\times C_o-5.1\times 10^{-4}\times d_p\times h+1.6\times 10^{-3}\times d_p\times Q_{hava}+1.78\times 10^{-4}\times C_o\times h+1.0\times 10^{-4}\times C_o\times Q_{hava}-3.1\times 10^{-4}\times h\times$$

$$Q_{hava} - 1.8\times10^{-3}\times pH^2 - 0.133\times i^2 + 9.3\times10^{-3}\times t_{EC}^2 + 8.71.10^{-5}\times d_p^2 - 2.38\times10^{-6}\times C_o^2 - 1.812\times10^{-3}\times h^2 - 7.22\times10^{-4}\times Q_{hava}^2 \quad (5.17)$$

$$q_e\,(\mu g\ As/mg\ Fe) = +63.1 - 3.69\times pH_i - 172.3\times i - 6.91\times t_{EC} - 0.89\times d_p + 0.088\times C_o + 0.939\times h + 0.251\times Q_{hava} - 0.52\times pH_i\times i + 0.21\times pH_i\times t_{EC} - 2.3\times10^{-3}\times pH_i\times d_p - 1.5\times10^{-3}\times pH_i\times C_o + 1.7\times10^{-3}\times pH_i\times h - 0.026\times pH_i\times Q_{hava} + 6.84\times i\times t_{EC} - 0.34\times i\times d_p - 0.104\times i\times C_o - 1.53\times i\times h - 0.34\times i\times Q_{hava} + 0.01\times t_{EC}\times d_p - 2.5\times10^{-3}\times t_{EC}\times C_o - 0.065\times t_{EC}\times h + 2.9\times10^{-3}\times t_{EC}\times Q_{hava} + 4.97\times10^{-5}\times d_p\times C_o + 1.96\times10^{-3}\times d_p\times h - 3.07\times10^{-3}\times d_p\times Q_{hava} - 1.2\times10^{-5}\times C_o\times h + 2.5\times10^{-4}\times C_o\times Q_{hava} + 0.011\times h\times Q_{hava} + 0.19\times pH_i^2 + 216.13\times i^2 + 0.19\times t_{EC}^2 + 0.057\times d_p^2 - 2.70\times10^{-6}\times c_o^2 + 0.01\times h^2 - 0.12\times Q_{hava}^2 \quad (5.18)$$

$$q_e\,(\mu g\ As/C) = +18.23 - 1.07\times pH_i - 49.86\times i - 2.01\times t_{EC} - 0.26\times d_p + 0.025\times C_o + 0.27\times h + 0.073\times Q_{hava} - 0.15\times pH_i\times i - 0.062\times pH_i\times t_{EC} - 6.58\times10^{-4}\times pH_i\times d_p - 4.2\times10^{-4}\times pH_i\times C_o + 4.9\times10^{-4}\times pH_i\times h - 7.51\times10^{-3}\times pH_i\times Q_{hava} + 1.98\times i\times t_{EC} - 0.098\times i\times d_p - 0.03\times i\times C_o - .44\times i\times h - 0.09\times i\times Q_{hava} + 4.06\times10^{-3}\times t_{EC}\times d_p - 7.23\times10^{-4}\times t_{EC}\times C_o - 0.019\times t_{EC}\times h + 8.38\times10^{-4}\times t_{EC}\times Q_{hava} + 1.44\times10^{-5}\times d_p\times C_o + 5.67\times10^{-4}\times d_p\times h - 8.89\times10^{-4}\times d_p\times Q_{hava} - 3.45\times10^{-6}\times C_o\times h + 7.14\times10^{-5}\times C_o\times Q_{hava} + 3.17\times10^{-3}\times h\times Q_{hava} + 0.06\times pH_i^2 + 62.6\times i^2 + 0.06\times t_{EC}^2 + 0.02\times d_p^2 - 7.81\times10^{-7}\times c_o^2 + 3.03\times10^{-3}\times h^2 - 3.6\times10^{-3}\times Q_{hava}^2 \quad (5.19)$$

Eşitlik 5.1'e bakıldığında, bağımsız değişkenler bu değişkenlerin aralarındaki iç etkileşimler ve bağımsız değişkenlerin kareleri şeklinde terimlerden oluşan kuatratik bir model eşitliği olduğu görülmektedir. Bu eşitlik ve diğerlerinde de görülebileceği üzere herbir terimin önündeki katsayı ve katsayının önündeki işaretin önemli olduğunun bilinmesi gerekmektedir. Katsayının önündeki eksi (-) işareti o değişken teriminin negatif bir etkiye ve artı (+) işareti ise o değişken teriminin pozitif bir etkiye sahip olduğunu ifade etmektedir. Terimlerin önündeki katsayının büyüklüğü ise o terimin negatif veya pozitif yöndeki etkisini göstermektedir.

Çıkış As konsantrasyonu (C_f) için düşük As(V) (15-150 µg/L) konsantrasyon aralıklarında en büyük etkiyi yalnızca akım (i) değişkeni gösterirken yüksek oranda As(V) içeren sularda (200-1000 µg/L) *akım* ve pH_i en büyük etkiyi göstermişlerdir. Başlangıç As(V) konsantrasyonu (C_o) üç farklı konsantrasyon aralığı içinde en az etkiyi gösteren bağımsız değişken olmuştur. Tablo 5.2, 5.5 ve 5.8 incelendiğinde

bakıldığında başlangıç *pHi* değerleri 6.5-8.5 aralığında ve başlangıç *pHi* değerinin As giderimi üzerine önemli bir etkisinin olduğu Eşitlik 5.1, 5.8 ve 5.13'de görülmektedir. Literatürdeki benzer çalışmalar incelendiğinde pH:4-10 aralığında benzer sonuçlar elde edildiği görülmektedir [Baskan and Pala, 2010], [Baskan and Pala, 2009a], [Lakhsmanan et al., 2010], [Balasubramanian et al., 2009a], [Balasubramanian et al.,2009b], [Vasudevan et al., 2012], [Kumar and Goel, 2010], [Drogui et al., 2013].

Yüzde As giderimi (R_e, %) çıkış As konsantrasyonu ile ters orantılıdır. *i* ve pH_i bağımsız değişkenleri arasında en büyük etki gösteren değişkenler olmuştur. Yüksek konsantrasyonda (200-1000 µg/L) As(V) içeren sularda t_{EC}, Q_{hava} ve d_p değişkenleri yüzde arsenik giderimine (R_e) etki eden değişkenlerdir. Tüm konsantrasyon aralıkları için Eşitlik 5.1-5.19'da görüldüğü gibi başlangıç pH_i değişkeni negatif katsayıya sahiptir. Başlangıç pH_i değeri arttıkça R_e değeri azalmaktadır. As(V) için pH_i ve R_e ters orantılı iken *i*, t_{EC}, *h*, Q_{hava} ile doğru orantılıdır.

Tüm enerji ile ilgili eşitliklerde görüleceği üzere (5.3, 5.10 ve 5.15) enerji tüketimi (*ENC*) üzerine etki eden tek değişken akımdır. Diğer bağımsız değişkenlerin etkileri ihmal edilebilir seviyelerdedir. Tablo 5.3, 5.6 ve 5.9'daki enerji tüketim değerleri; 0.0039-0.0743 kWh/m^3 (15-45 µg/l As(V)), 0.0308-0.6259 kWh/m^3 (50-150 µg/l As(V)) ve 0.081-4.075 kWh/m^3 (200-1000 µg/l As(V)) olarak hesaplanmıştır. Benzer bir çalışmada optimum As giderim verimi için enerji tüketim değerleri 0.724 kWh/m^3 ve 1.035 kWh/m^3 olarak hesaplanmıştır (C_o: 500 µg/l As(V), pH_i: 7.0) [Vasudevan et al., 2012]. EC prosesi ile klasik plaka tipi elektrotlar kullanarak yapılan As giderim çalışmasında *ENC* değerleri 0.0149 kWh/m^3, 0.0276 kWh/m^3 ve 0.0375 kWh/m^3 (C_o: 150 µg/l As(V), pH_i: 6,5) olarak bulunmuştur [Kobya et al., 2011a]. Fe plaka tipi elektrotlar ile yeraltı sularından As giderim çalışmasında 0.05878 kWh/m^3 enerji sarfiyatı (C_{oAs}: 131 µg/l, pH_i: 7.22) olmuştur [Martínez-Villafane et al., 2009]. Pilot ölçekli sürekli sistem EC reaktörle yeraltı sularından As giderim çalışmasında (C_{oAs}: 50 µg/l, pH_i: 7.5, *A.Y*: 5 mA/cm^2) enerji tüketimi 3.9 kWh/m^3 bulunmuştur [José et al., 2013]. Sürekli akışlı bir reaktörde EC/Flotasyon istemiyle As ve NOM gideriminde hesaplanan enerji tüketimi 1.7 kWh/m^3 (pH_i: 5.0, *A.Y*: 5.78 mA/cm^2) [Mohora et al., 2012] ve 3.03 kWh/m^3'dür (pH_i: 5.0, *A.Y*: 8.86 mA/cm^2) [Mohora et al., 2014]. As giderim çalışmaları için Tablo 5.6'da hesaplanan *ENC* değerlerimiz literatürdeki değerler karşılaştırıldığında benzer sonuçlar elde edilmekle beraber yüksek konsantrasyonlarda As(V) içeren

içme suları için daha düşük enerji tüketim değerleri elde edilmiştir. Çalışmamızda plaka tipi elektrotlara göre daha yüksek yüzey alanına sahip bilya tipi anot elektrotlar tercih ettiğimiz ve reaktöre alttan sağlanan hava enjeksiyonu ile hızlı kütle taşınımı ve homojenlikten dolayı daha düşük voltaj değerlerinde çalışıldı. Sonuç olarak düşük voltaj değerlerinden dolayı enerji tüketim miktarlarımız daha düşük çıkmıştır.

Elektrot tüketimi (*ELC*) üzerine etki eden bağımsız değişkenler akım ve EC süresidir (Eşitlik 5.4, 5.11, 5.16). Elektrot tüketim maliyeti üzerine düşük arsenik konsantrasyonları için yalnızca akım etkili olurken (Eşitlik 5.4, 5.11) yüksek arsenik konsantrasyonlarında EC süresinin de işletme maliyeti üzerinde etkili olduğu görülmektedir (Eşitlik 5.17). Tablo 5.3, 5.6 ve 5.9'da farklı As konsantrasyonları için *ELC* değerleri gösterilmiştir. *ELC* tüketimi ile ilgili yapılan benzer çalışmalarda, Fe plaka tipi elektrotlar ile yeraltı sularından As giderim çalışmasında (C_{oAs}: 131 µg/l, pH: 7.22) elektrot tüketimi 0.00959 kg/m^3 [Martínez-Villafane et al., 2009], hibrit elektrotlar ile (Al-Fe) içme sularından As gideriminde ise 0.0095-0.025 kg/m^3 (C_{oAs}: 150 µg/l, pH_i: 7.0 A.Y: 2.5 A/m^2) [Kobya et al., 2013], bir diğer EC çalışmasında ise *ELC* tüketimi 0.0268 kg/m^3 (C_{oAs}: 150 µg/l, pH_i: 6.5, j: 7.5 A/m^2) [Kobya et al., 2011a], sürekli akışlı bir reaktörde EC/Flotasyon istemiyle As ve NOM gideriminde hesaplanan *ELC* tüketimi 0.0066 kg Al/m^3 (pH_i: 5.0, j: 5.78 mA/cm^2) [Mohora et al., 2012] ve 0.0059 kg Al/m^3'dür (pH: 5.0, A.Y: 8.86 mA/cm^2) [Mohora et al., 2014], Hindistanda EC prosesi ile içme sularından As giderimi çalışmasında *ELC* değerleri 0.72-0.78 kWh/m^3'dür (C_{oAs}: 100-1000 µg/l, pH_i: 5.0-9.0) [Daniel Giammar et al., 2011]. Literatürdeki *ELC* değerleri yapılan çalışmada elde edilen *ELC* değerleri ile karşılaştırıldığında daha düşük çıkmıştır (Tablo 5.3, 5.6 ve 5.9). Faraday II. yasaya göre (Eşitlik 4.11) uygulanan akım ve işletme süresine göre anodik çözünme sonucu tüketilen elektrot mitarı artış gösterdiğinden bilya tipi elektrotlar tercih edilerek daha kısa sürede ve düşük miktarlarda elektrot tüketimi gerçekleştirilmiş ve bunun sonucunda düşük maliyette As giderimi elde edilmiştir.

İşletme maliyeti üzerine etki eden bağımsız değişken ise akım olmuştur (Eşitlik 5.5, 5.12, 5.17). İşletme maliyeti üzerine düşük arsenik konsantrasyonları için yalnızca akım etki ederken (Eşitlik 5.5, 5.12), yüksek arsenik konsantrasyonlarında sürenin maliyete olan etkisinin arttığı Eşitlik 5.17, Tablo 5.3, 5.6 ve 5.9'daki değerlerden görülmektedir. Benzer literatür çalışmalarında, sürekli akışlı bir reaktörde EC/Flotasyon sistemiyle As ve NOM gideriminde hesaplanan *OC* maliyeti 0.025 €/m^3 (pH_i: 5.0, j: 8. 86 mA/cm^2) [Mohora et al., 2014]. Hindistanda EC prosesi

ile içme sularından As giderimi çalışmasında *OC* 0.11$/m^3 ($C_{oAs}$: 100-1000 µg/l, pH_i: 5.0-9.0) [Daniel Giammar et al., 2011], EC/MC ve CC/MCiçme sularından As giderim çalışmasında EC/MC sistemi için *OC* 0.12$/m^3 ($C_{oAs}$: 100 µg/l, pH_i: 7.0, elektrot yüzey alanı: 310.37 cm^2) [Patrick Drogui et al., 2013], hibrit elektrotlar ile (Al-Fe) içme sularından As gideriminde *OC* 0.009-0.06 €/m^3 (C_{oAs}: 150 µg/l, pH_i: 7.0 *j*: 2.5 A/m^2) [Kobya et al., 2013], bir diğer EC çalışmasında ise *OC* 0.0261 €/m^3 (C_{oAs}: 150 µg/l, pH_i: 6.5, *j*: 7.5 A/m^2) olarak hesaplanmıştır [Kobya et al., 2011a]. Elde edilen işletim maliyet değerleri literatürde bulunan değerlerle uyum içerisinde olduğu ve bazı çalışmalara göre daha az işletim maliyetiyle giderimin olduğu görülmüştür.

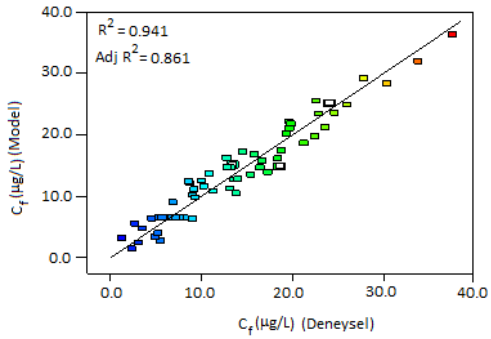
Miligram Fe başına As giderimi (*µg As/mgFe*) yada kulon başına As giderimi (*µg As /C*) için en büyük etkiyi gösteren bağımsız değişken akım olmakla beraber t_{EC} ve pH_i'de etki eden diğer değişkenlerdir (Eşitlik 5.6-5.7, 5.11-5.1.12, 5.18-5.19). Tablo 5.7'de (50-150 µg/l As(V)) çözeltilerinde kulomb değerlerinin 6.0-90.0 C arasında değiştiği görülmektedir. Benzer konsantrasyonda EC prosesi ile yapılmış bir arsenat giderim çalışmasında kulomb değerleri 4.347-151.20 (C) aralığında hesaplanmıştır [Hansen et al., 2007]. Diğer bir çalışmada ise kulomb değerleri 7.5-24 (C) arasında bulunmuştur [Kobya et al., 2011a]. Çalışmada elde edilen değerlerimiz literatürdeki verilerle örtüştüğü görülmektedir.

Tablo 5.4, Tablo 5.7 ve Tablo 5.10'da hesaplanan n_{Fe} (mol), n_{As} (mol) ve n_{Fe}/n_{As} (mol/mol) değerleri gösterilmiştir. Literatürde çok az çalışmada verilen bu değerler ve çalışmamızdan elde edilen benzer veriler $n_{Fe(mol)}$: 0.070-0.783, $n_{As(mol)}$: 0.0019-0.020 ve $n_{Fe}/n_{As(mol/mol)}$:6.8-115 (C_o: 100 µg/l As(V)) [Hansen et al., 2007]; $n_{Fe(mol)}$: $3.9x10^{-5}$-$1.2x10^{-4}$, $n_{As(mol)}$: $1.88x10^{-6}$-$1.97x10^{-6}$ ve $n_{Fe}/n_{As(mol/mol)}$:20.7-63.2 (C_o: 150 µg/l As(V)) [Kobya et al., 2011a] dir. Tablo 5.7'de ki (50-150 µg/l As(V)) değerleri literatürdeki benzer değerlerle karşılaştırıldığında $n_{Fe(mol)}$ ($4.7x10^{-4}$-$6.2x10^{-4}$) ve $n_{As(mol)}$ ($1,4x10^{-7}$-$1,9x10^{-6}$) değerlerinin daha düşük olduğu, $n_{Fe}/n_{As(mol/mol)}$ değerlerimizin ise benzer aralıkta olduğu görülmektedir. Etkili bir As giderimi elde etmek için $n_{Fe}/n_{As(mol/mol)}$ oranının 10'dan büyük olması gerektiği birçok çalışmada ifade edilmektedir [Hansen et al., 2007], [Mamtaz and Bache, 2001]. Bilya tipi anot elektrotlar tercih edildiğinde elektrot tüketim miktarlarının azaldığı ve yüksek As giderim veriminin elde edildiği gözlenmiştir.

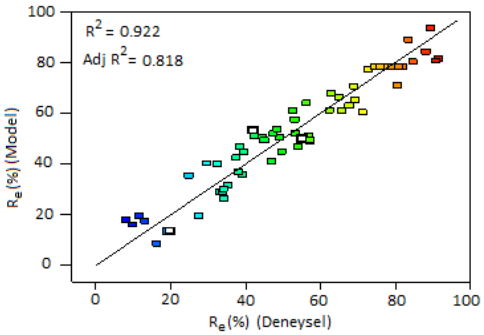
Çözünen anot başına giderilen arsenik miktarı yani arsenik adsorpsiyon kapasitesi (q_e, µg As/mg Fe)'dir. Uygulanan akım ve t_{EC} arttıkça anotlardan çözünen

Fe miktarı artacağından q_e değeri azalacaktır. Bu durumda özellikle *i* arttıkça q_e azalmakta, diğer bağımsız değişkenler ise q_e üzerine fazla etki ettiği (Şekil 5.2-5.4) ’de görülmektedir. Tablo 5.4’deki değerlerden q_e’nin 0.5-95 µg As/mg Fe arasında değiştiği görülmektedir. EC prosesi ile As gideriminde Fe/As: 6.8-27.9 olarak bulunmuştur [Hansen et al., 2007]. Benzer bir çalışmada $FeCl_3/Al(OH)_3$ ile çöktürme işlemleri için metal/As oranının 5 ila 191 arasında, Fe/As oranının 20-28 aralığında olmasının gerektiği belirtilmektedir [Vasudevan et al., 2010], [Hansen et al., 2008], [Thella et al., 2008], [Hansen et al., 2007], [Maldonado-Reyes et al., 2007], [Hansen et al., 2006]. Ayrıca etkili bir As(V) giderimi için Fe/As oranının 10’dan büyük olması gerektiği farklı kaynaklardan anlaşılmaktadır [Mamtaz, 2000]; [Kobya et al., 2011a], [Vasudevan et al., 2010], [Hansen et al., 2008], [Wilkie and Hering, 1996]. Tablo 5.4, Tablo 5.7 ve Tablo 5.10‘a bakıldığında elde edilen değerlerin bu aralıklarda olduğu görülmektedir. Tablo 5.10‘da *38* ve *40* nolu deneylerde çıkış As değerlerinin (24 µg/L ve 178 µg/L) limit değerinin üstünde olduğu, *mol Fe/mol As* değerlerinin sırasıyla 95 ve 425 *µgAs/mgFe* değerleride sırasıyla 11.2 ve 0.7’dir. Aynı Tablo 5.10‘da *25, 32, 39* ve *53* nolu deneylerde çıkış As konsantrsyonları limit değerin altına düşürülmüştür. Bu deneylede *mol Fe/mol As* değerleri 143, 425, 46 ve 98 iken *µgAs/mgFe* değerleride 7.5, 5.2, 22.9, 10.9’dur.

Tablo 5.10’da kulon başına giderilen As değerleri (*µgAs/C*) 0.44-11.85 arasında değişmektedir. Literatürde ki bazı çalışmalarda elde edilen değerler; *mol Fe/mol As:* 486, *mgAs/C:* 0.08–0.1 [Hansen et al., 2008], mol Fe/mol As: 0.05, toplam As/toplam Fe: 0.026 [Hsia et al., 1994], toplam As/toplam Fe oranı 0.0026 [Pierce and Moore, 1982], [Pierce and Moore, 1980], mg As/Kulon 20-28 ve mol Fe/mol As 0.0136 [Hansen et al., 2008] dır. Ayrıca literatürde mol demir başına adsorbent oranı 0,2 mol ise zayıf bağlanma, 0.05 mol’den büyük olduğunda kuvvetli bağlanma olarak nitelendirmiştir [Dzombak and Morel, 1990].

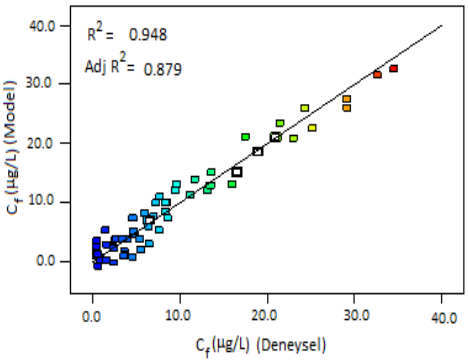


Deney-model ilişkisi (C_f)

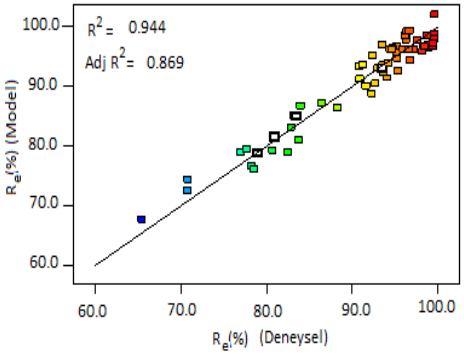


Deney-model ilişkisi (R_e)

Düşük konsantrasyonlarda As(V) (15-45 µg/L) için (C_f ve R_e) deney-model ilişkisi.

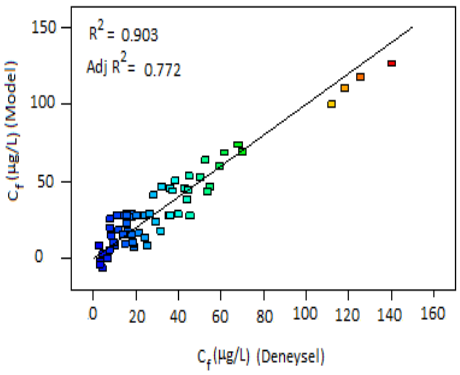


Deney-model ilişkisi (C_f)

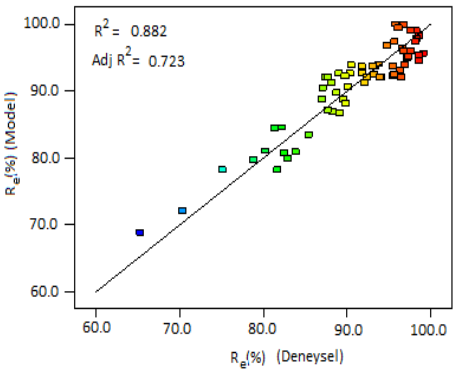


Deney-model ilişkisi (R_e)

Düşük konsantrasyonlarda As(V) (50-150 µg/L) için (C_f ve R_e) deney-model ilişkisi.



Deney-model ilişkisi (C_f)



Deney-model ilişkisi (R_e)

Yüksek konsantrasyonlarda As(V) (200-1000 µg/L) için (C_f ve R_e) deney-model ilişkisi.

Şekil 5.1: Farklı konsantrasyonlarda As(V) için (C_f ve R_e) deney-model ilişkisi.

Şekil 5.1.'de deney ve model ilişkisini veren grafikler incelendiğinde, tüm noktaların referans eksen etrafında toplandığı görülmektedir. Noktaların dağınık olması düşük korelasyon değerini verecektir. Çıkış arsenik konsantrasyonu ve arsenik giderim verimi için elde edilen R^2: 0.882-0.948 ve Adj-R^2: 0.772-0.876 değerleri yüksek bulunmuştur. Yüksek R^2 değerleri deneysel modelin uygunluğunu gösterir [Tanyolac et al., 2006], [Kobya et al., 2013].

5.1.1.1. As(V) Gideriminde Etkilerinin Perturbasyon Grafiklerini Kullanarak Gösterimi

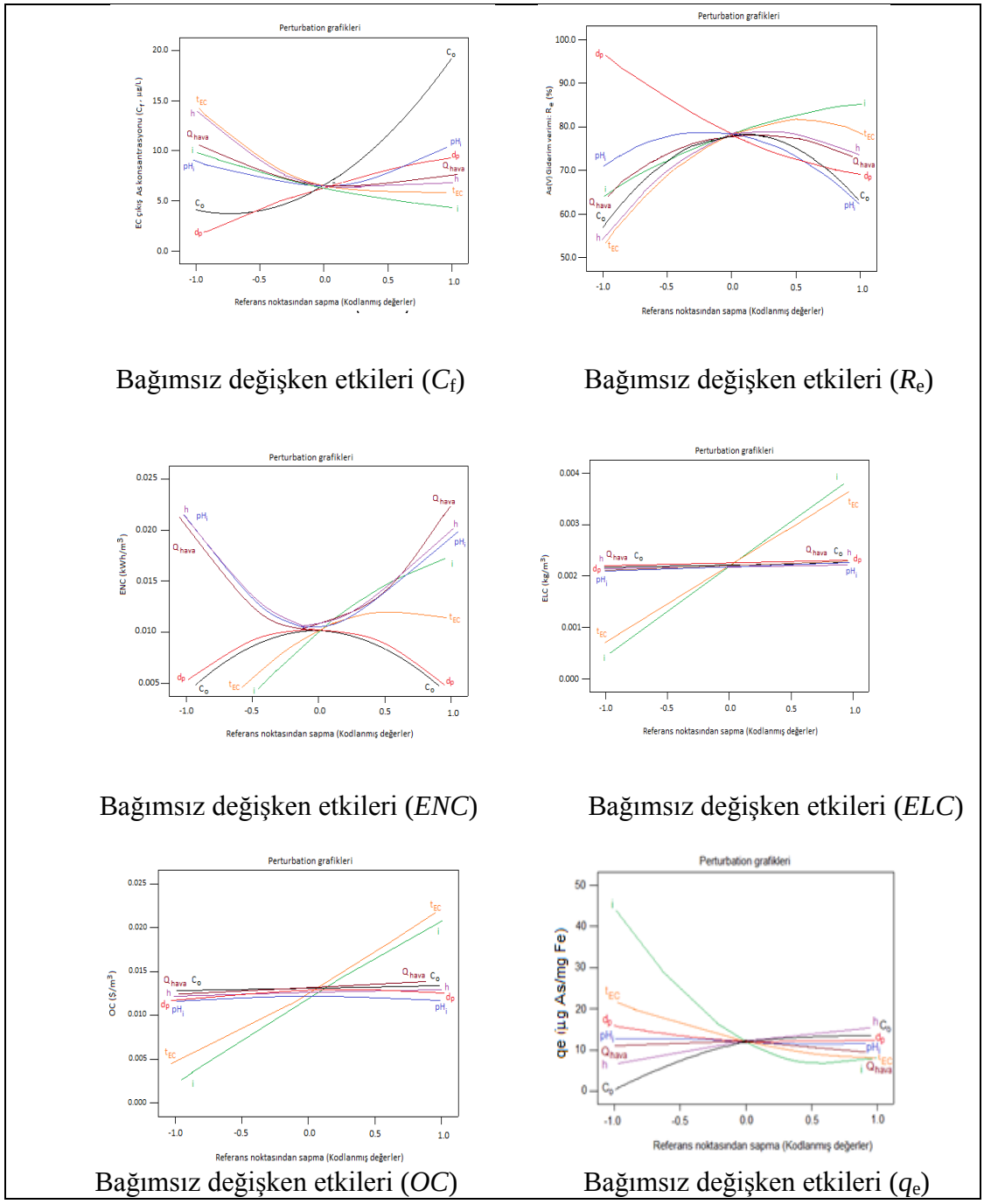
Fe bilya anotların kullanıldığı EC prosesi ile düşük ve yüksek As(V) içeren sulardan arsenik giderimi için bağımsız değişkenlerin etkileri en iyi şekilde perturbasyon grafikleri ile değerlendirilebilir. Farklı konsantrasyonlarda As(V) içeren içme suyu örneklerinden EC ile As giderimi üzerine bağımsız proses değişken etkileri birlikte değerlendirildiğinde, Design-Expert programınından elde edilen perturbasyon grafiklerinden bu etkileri farklı bir açıdan da yorumlanabilir. Düşük As(V) konsantrasyonu (15-45 µg/L) içeren su örneğinin EC ile gideriminde yanıtlardan EC reaktör çıkış arsenik konsantrasyonunun (C_f, µg/L) başlangıç As(V) konsantrasyonunun (C_o, µg/L) artmasıyla arttığı görülmektedir (Şekil 5.2). Yaklaşık C_o= 35 µg/L As(V)'de C_f değeri 10 µg/L 'nin altında kalmakta ve izin verilen WHO limit değerini sağladığı görülmektedir. Diğer önemli bir bağımsız değişken de Fe bilya anot çapı (d_p) olup, anot çapı arttıkça (5-10 mm) C_f değerinin arttığı görülmüştür. Diğer bağımsız değişkenler ise başlangıç As(V) konsantrasyon değeri arttıkça C_f değeri azalmakta, merkez nokta değerlerinden (0) sonra C_f değeri 10 µg/L 'nin altına düşmektedir. Düşük Fe bilya anot çapları ve düşük başlangıç As(V) konsantrasyonlarının (d_p= 5 mm ve <C_o= 15 µg/L) yanısıra yüksek akım ve EC sürelerinde C_f değerlerinin 10 µg/L değerinin altında kaldığı görülmüştür.

Düşük As(V) içeren (15-45 µg/L) içme suyu örneği için bir diğer yanıt ise arsenik giderim verimi (R_e, %) olup, bağımsız değişkenler ile ilgili perturbasyon grafiği Şekil 5.2'de verilmiştir. Bu şekilden görülebileceği gibi Fe bilya anot çapı arttıkça As giderim verimi düşmektedir. Anot bilya çapı 7.5 mm'de arsenik giderim verimi %80'nin altına düşmektedir. Bilya çapının artması EC reaktöre yerleştirilen bilya miktarının azalmasına, sonuç olarak anot elektrot yüzey alanının azalmasına

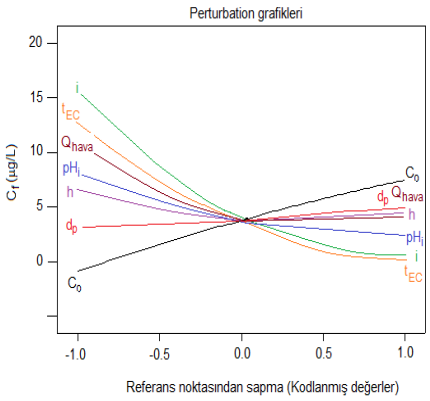
yol açacağından As(V) giderim verimi de azalacaktır. Diğer bağımsız değişkenler için ise merkez nokta değerlerine kadar R_e'nin arttığı (~%78) ve bu noktadan itibaren *i* hariç azaldığı görülmüştür. Uygulanan akım 0.01 (A) - 0.10 (A) değeri arasında değişmekte olup, akım arttıkça As giderim verimi de artmıştır, akımın artması EC prosesinde Fe bilya anot elektrotlardan çözünen Fe miktarının artmasına neden olmaktadır. Böylelikle As içeren içme suyu örneğinde meydana gelen Fe hidroksit türleri tarafından giderilen As veriminde artmaya yol açacaktır. Diğer bir yanıt olan enerji tüketimine (*ENC*) bakıldığında, pH_i, Q_{hava} ve anot reaktör yüksekliği (*h*) değişkenlerinin merkez nokta değerlerine kadar azalarak bir minimum verdiği (bu noktada yaklaşık *ENC* = 0.01 kWh/m^3) ve bu noktadan itibaren tekrar arttığı Şekil 5.2'de ilgili perturbasyon grafiğinde görülmektedir. Ayrıca t_{EC} arttıkça *ENC*'nin merkez nokta değerine kadar arttığı ve bu noktadan sonra fazla değişmediği gözlenmiştir. Uygulanan akımın artması ile *ENC*'nin arttığı da görülmektedir. Diğer bağımsız değişkenlerin (d_p ve C_o) artması ile merkez nokta değerlerine kadar *ENC*'nin arttığı ve bu noktadan sonra ise *ENC*'nin azaldığı görülmektedir. Elektrot tüketimi (*ELC*) ve işletme maliyeti (*OC*) yanıt olarak değerlendirildiğinde, *i* ve t_{EC} arttıkça *OC* ve *ELC*'nin arttığı, diğer değişkenlerin bu yanıtlar üzerine etkisinin olmadığı Şekil 5.2'de görülmektedir.

Başlangıç As(V) (50-150 µg/L) konsantrasyonu (C_o) arttıkça C_f'nin arttığı görülmektedir (Şekil 5.3). Diğer bağımsız değişkenlerin değeri (*i*, t_{EC}, Q_{hava}, pH_i ve *h*) arttıkça C_f değeri azalmakta (Şekil 5.3) ve sadece düşük *i*: 0.1 A, t_{EC}: 1 dak. ve Q_{hava}: 2 L/dak. şartlarında C_f değeri 10 µg/L'nin üzerinde çıkmaktadır. Diğer bir yanıt olan yüzde As giderim verimi üzerine bağımsız değişken etkileri için Şekil 5.3 'de perturbasyon grafiğinde, C_o ve d_p değişiminin arsenik giderim verimi üzerine etkisinin olmadığı, ancak diğer değişkenlerin (*h*, pH_i, Q_{hava} ve t_{EC}) artışı ile As giderim veriminin arttığı saptanmıştır. Değişkenlerin merkez nokta değerlerinde ~%95'in üzerinde bir giderim verimi elde edilmiştir. Enerji tüketimi (*ENC*) en fazla t_{EC}'den etkilenmekte olup, t_{EC} arttıkça *ENC* değeri de artmaktadır. Merkez noktada tüketim 0.27 kWh/m^3 (2 dakika) ve t_{EC}= 3 dakikada ise 0.40 kWh/m^3 değerinin üzerine çıkmaktadır. C_o, Q_{hava} ve *i* artışı ile *ENC* değeri biraz artmakta, diğer değişkenlerin (d_p, *h* ve pH_i) *ENC* üzerine etkilerinin olmadığı belirlenmiştir (Şekil 5.3 ve Eşitlik 5.10). Elektrot tüketiminin (*ELC*) sadece t_{EC} artışı ile arttığı ve merkezi noktada yaklaşık 0.015 kg/m^3 olduğu görülmüştür. Diğer bağımsız değişken etkilerinin *ELC* üzerine etki etmediği saptanmıştır (Şekil 5.3 ve Eşitlik 5.11). İşletme

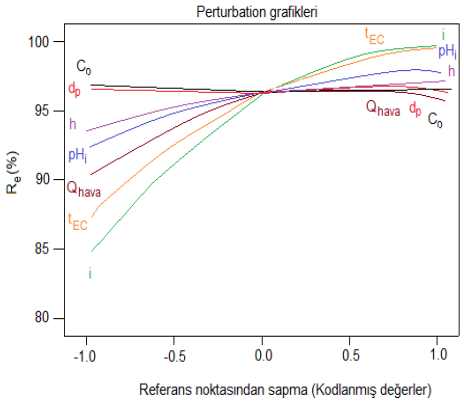
maliyeti üzerine t_{EC}'nin etki ettiği, t_{EC} arttıkça *OC*'nin arttığı belirlenmiştir. Diğer değişken etkilerinin artışı ile *OC*'nin çok az arttığı (d_p, pH_i ve *h* hariç) görülmüştür (Şekil 5.3 ve Eşitlik 5.12). % 95'in üzerinde bir arsenik giderim verimi elde etmek için yaklaşık *OC*= 0.15 \$/m^3 ve üzeri bir maliyetin gerekli olduğu Şekil 5.3'den saptanmıştır. Ayrıca birim adsorbent veya Fe miktarı başına adsorplanan arsenik miktarı (q_e) ise *i* artışı ile artar iken, diğer değişkenlerin değerlerinin artışı ile bu değerin azaldığı görülmüştür.



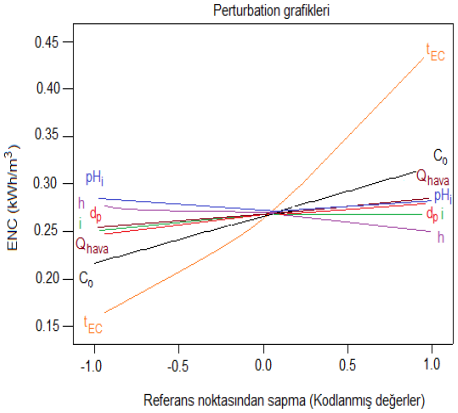
Şekil 5.2: Düşük konsantrasyonda As(V)için (15-45µg/L) bağımsız değişken etkileri.



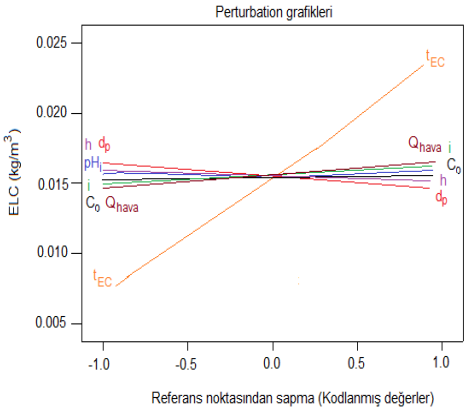
Bağımsız değişken etkileri (C_f)



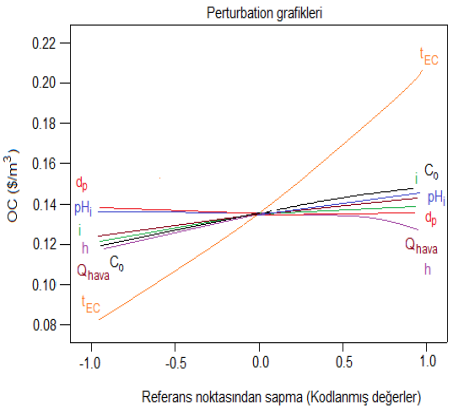
Bağımsız değişken etkileri (R_e)



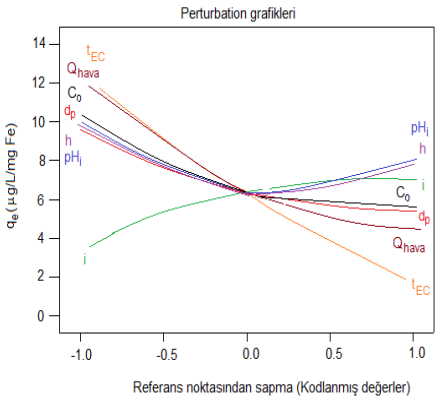
Bağımsız değişken etkileri (*ENC*)



Bağımsız değişken etkileri (*ELC*)

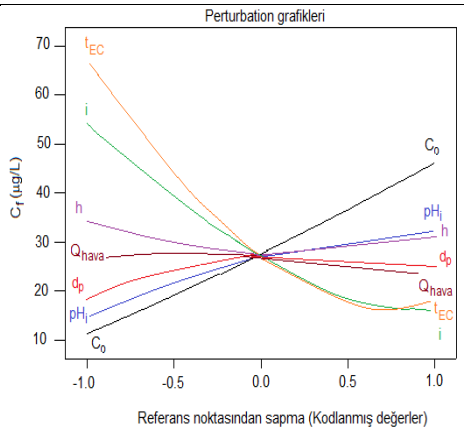


Bağımsız değişken etkileri (*OC*)

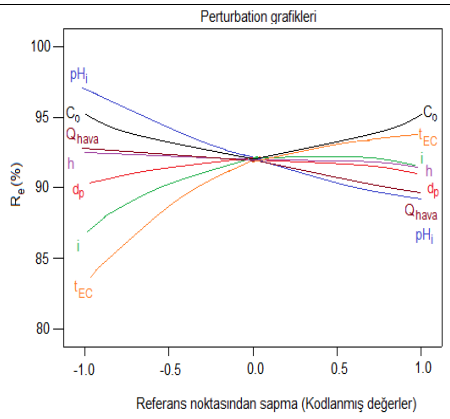


Bağımsız değişken etkileri (q_e)

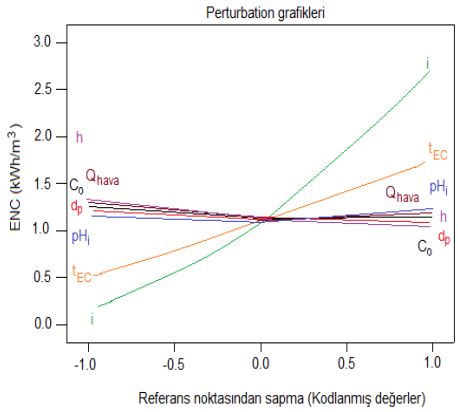
Şekil 5.3: Düşük konsantrasyonda As(V) için (50-150 µg/L) bağımsız değişken etkileri.



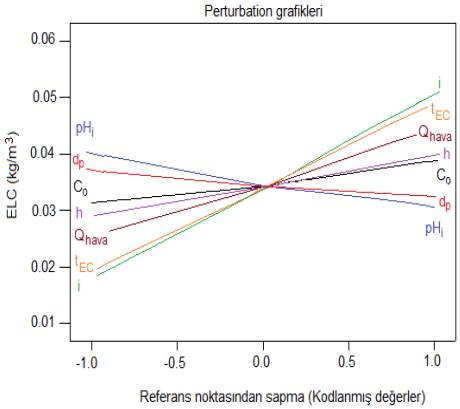
Bağımsız değişken etkileri (C_f)



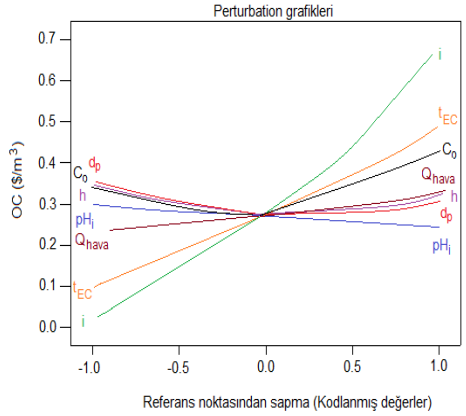
Bağımsız değişken etkileri (R_e)



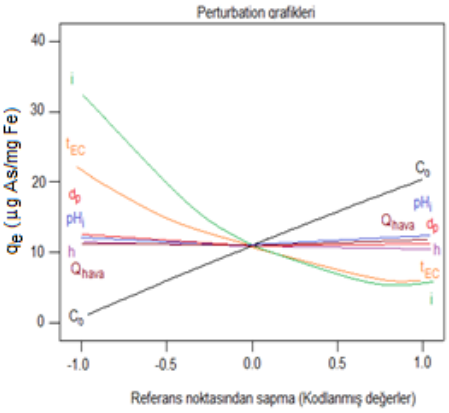
Bağımsız değişken etkileri (*ENC*)



Bağımsız değişken etkileri (*ELC*)



Bağımsız değişken etkileri (*OC*)



Bağımsız değişken etkileri (q_e)

Şekil 5.4: Yüksek konsantrasyonda As(V) için (200-1000 µg/L) bağımsız değişken etkileri.

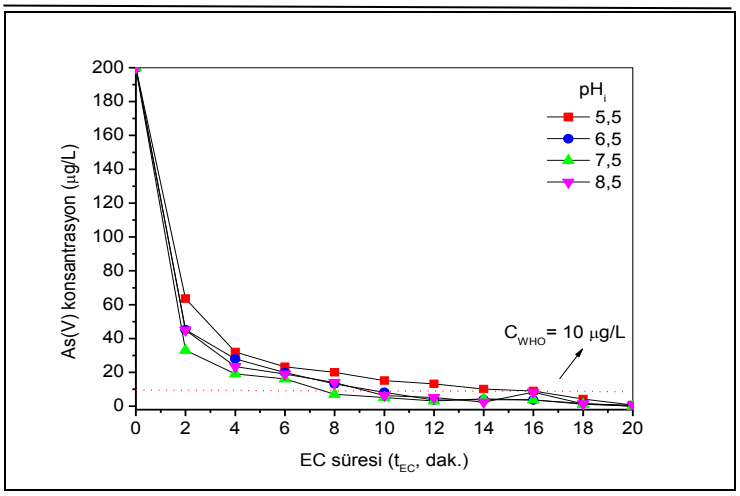
Yüksek As(V) konsantrasyonu (200-1000 µg/L) içeren içme suyu örneği için perturbasyon grafikleri Şekil 5.4'de verilmiştir. Yanıtlardan EC reaktör çıkış arsenik

konsantrasyonu (C_f, μg/L) üzerine en fazla etki eden değişkenler t_{EC} ve *i*'dir. t_{EC} ve *i* arttıkça C_f değeri azalmaktadır (Şekil 5.2- Şekil 5.4 ve Eşitlik 5.13). Ancak düşük C_o= 200 μg/L ve yüksek t_{EC}= 12 dakika ve *i*= 0.5 A değerlerinde C_f = 10 μg/L ve altına inmektedir. C_o ve pH_i arttıkça C_f değeri artmakta, diğer değişkenler ise (*h*, Q_{hava} ve d_p) C_f değerini çok fazla etkilememektedir. Benzer şekilde yüzde arsenik giderim verimi ise *i* ve t_{EC} arttıkça artmakta; pH_i, C_o ve Q_{hava} arttıkça azalmaktadır. *h* ve d_p'nin giderim verimi üzerine çok fazla bir etkisi olmamaktadır (Eşitlik 5.14). C_f ve R_e birlikte değerlendirildiğinde t_{EC} ve *i* artmasıyla (0.5 A ve 12 dakika üzerindeki değerlerde) C_f değeri 10 μg/L 'nin altına düşmektedir. C_o ve pH_i değerinin artışı ile *i* ve t_{EC} değerlerinin de artışı ile istenen çıkış C_f değeri (≤ 10 μg/L) sağlanabilir. Şekil 5.4 ve Eşitlik 5.15'den görülebileceği gibi *ENC* üzerine en büyük etki t_{EC} ve *i* yapmaktadır. *i* ve t_{EC} arttıkça *ENC* artmakta ve diğer bağımsız değişkenlerin hemen hemen hiç etkisinin olmadığı görülmektedir. Bölüm 4.6.3'deki enerji tüketimi ile ilgili denklemler düşünüldüğünde, enerji tüketiminin *i* ve t_{EC}'ye bağlı olduğu görülmektedir. *ELC* ise *i*, t_{EC}, Q_{hava} ve *h* ile arttığı pH_i ve d_p ile azaldığı ve C_o'dan çok fazla etkilenmediği Şekil 5.2-5.4 ve Eşitlik 5.16'da belirtilmiştir. Merkez nokta değerlerinde yaklaşık 0.035 kg/m^3 elektrot tüketimi olduğu saptanmıştır. Ayrıca *ENC* ve *ELC*'ye bağlı olduğu düşünüldüğünde işletme maliyeti üzerine en fazla etkinin *i* ve t_{EC}'den kaynaklandığı, bu değişkenlerin artışı ile *OC* değerinin arttığı görülmektedir. Diğer değişkenlerin ise *OC* üzerine çok fazla bir etkisinin olmadığı saptanmıştır. Etkin bir arıtım için (yüksek R_e ve düşük C_f) 0.60 \$/m^3 üzerinde bir işletme maliyetinin gerekli olduğu görülmektedir. Su örneği içindeki As(V) konsantrasyonu arttıkça işletme maliyetinin özellikle *i* ve t_{EC} artışından dolayı artacağı açıktır. Yüksek As(V) içeren (200-1000 μg/L) sulardan arsenik giderimi için q_e, C_o artışı ile artmakta ve *i* ve t_{EC} artışı ile Şekil 5.2 ve Şekil 5.4 , Eşitlik 5.18 ve 5.19 gösterildiği gibi azalmaktadır. Diğer bağımsız değişken etkilerinin q_e üzerine bir etkisi bulunmamaktadır. *i* ve t_{EC} çözünen anot miktarını artıracağı için Bölüm 4.6.3'de verilen q_e eşitliğinde paydadaki ifade büyüyeceğinden *i* ve t_{EC} arttıkça q_e değeri azalacaktır. Diğer taraftan aynı eşitlikte paydaki ifade As giderim verimi artışı ile artacağından q_e değeri de büyüyecektir. Yüksek değişken değerlerinde, yaklaşık q_e= 18 μg As/mg Fe bir adsorplama kapasitesi Tablo 5.10.'da hesaplanmıştır.

5.1.2. Fe Anotlar ile As(V) Giderimi Üzerine Değişken Etkileri

5.1.2.1. Başlangıç pH_i Değerinin Etkisi

EC prosesinde çözeltinin başlangıç pH_i değeri oldukça önemli olup, EC ile su ve atıksulardan kirleticilerin giderimi çok karmaşık bir mekanizmaya sahiptir. Çözeltinin pH'ı oluşacak demir hidroksit türlerinin dağılımını ve çözelti içindeki iyonik arsenik türünü etkileyeceğinden dolayı kirleticilerin giderim verimi üzerine belirleyici bir rol oynar. Bu çalışmada kullanılan içme suyu örneklerinden 200 µg/L As(V) giderimi üzerine başlangıç pH_i etkisi Şekil 5.5'de verilmiştir (deneysel koşullar: C_o = 200 µg/L, h = 5.0 cm, i = 0.3 A, d_p = 7.5 mm, Q_{hava} = 6 L/dak.). Şekil 5.5'den görülebileceği gibi pH_i değişiminin 5.5-8.5 arasında As(V) giderimi üzerine çok fazla bir etkisinin olmadığı saptanmıştır. Yaklaşık 10 dakika'da çıkış arsenik konsantrasyonu Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından öngörülen 10 µg/L değerinin altına düştüğü görülmektedir. Ancak pH_i 7.5 değerinde giderme verimi biraz daha yüksek olmaktadır. Perturbasyon grafikleri (Şekil 5.2 – Şekil 5.4) ve sonuç verileri Tablo 5.3, 5.6 ve 5.9. bu durumu desteklemektedir. EC giderim mekanizmasında katotta H_2 gazı ve aynı zamanda anotta ise Fe elektrotların elektrokimyasal olarak çözünmesi gerçekleşir. Bunun sonucu çözeltide pH değerine göre Fe veya metal hidroksil kompleksleri oluşmakta ve oluşan floklar flotasyon ile su yüzeyine çıkmaktadır. Su ve atıksudan kirleticiler bu metal hidroksil türleri tarafından adsorpsiyon ve yumaklaşma mekanizmasıyla giderilmektedir. Ayrıca çözünen Fe türlerinin sudaki arsenik gibi türleri, adsorpsiyon veya yüzey kompleks oluşum reaksiyonları ile giderim mekanizmasının daha yüksek olasılık olduğu literatürde belirtilmektedir [Kuan et al., 2009], [Hansen et al., 2007], [Gomes et al., 2007]. Ayrıca As(V) adsorpsiyonunun pH'ın bir fonksiyonu olduğu pek çok çalışmada belirtilmektedir [Pierce and Moore, 1982], [Manning and Goldberg, 1997], [Garcia-Sanchez et al., 2002], [Deschamps et al., 2003]. As(V) adsorpsiyonu pH artışı ile azaldığı ve adsorpsiyon bölgelerindeki negatif yüzey potansiyelinin arttığı belirtilmektedir. As(V) adsorpsiyonu, yüzeydeki hidroksil grupları ile yer değişimi şeklinde gerçekleşmektedir [Pierce and Moore, 1982]. Kulombik itme kuvvetlerindeki artışın adsorpsiyonda düşmeye sebep olduğu ifade edilmektedir [Maiti et al., 2007].



Şekil 5.5: As(V) giderimi üzerine başlangıç pH_i etkisi.

Diğer taraftan ise, Fe elektrotların kullanıldığı EC prosesi ile arsenik gideriminde oluşan türlerin oldukça önemli olduğu birçok çalışmada ifade edilmiştir [Garcia-Lara and Montero-Ocampo, 2010], [Gomes et al., 2007]. As(V)'in amorf $Fe(OH)_{3(s)}$, hidroksi demir oksit (HFO), goethite (FeO(OH)) gibi Fe (III) oksitler tarafından kuvvetli bir şekilde adsorplandığı ifade edilmiştir [Gomes et al., 2007]. Çalışmalarda pH değişiminin arseniği sudan adsorbent üzerine adsorpsiyonu veya adsorbent üzerindeki arseniğin çözeltiye geçmesi ve suyun pH'ı ile ilgili olduğu ve sudaki hidrojen iyonunu adsorbent yüzeyine transfer reaksiyonuyla ilgili olduğu belirtilmektedir. Sularda arsenat (As(V)), pH'a bağlı olarak AsO_4^{3-}, $HAsO_4^{2-}$ ve $H_2AsO_4^-$ şeklinde bulunmaktadır. pH 5.5-8.5 arasında çözeltide baskın arsenat türleri ise $HAsO_4^{2-}$ ve $H_2AsO_4^-$'dir. Demir anotların elektrokimyasal oksidasyonu ile oluşan Fe(III) 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 partiküller oldukça yüksek afiniteye sahiptir. pH 7.3 civarında $Fe(OH)_{3(s)}$ partiküllerinin pozitif yüklü olduğu ve negatif yüklü arsenat anyonu ile yüzey kompleks reaksiyonları ile partikül yüzeylerine adsorplandığı ifade edilmiştir [Baskan and Pala, 2009a]. Arsenik giderimi yüksek pH değerlerinde gerçekleşir, ancak düşük pH değerlerindeki kadar etkili değildir [Chwirka et al., 2004]. pH 8.0'in üzerindeki arsenik giderim verimi azalmakta, özellikle yüksek alkali koşullarda $Fe(OH)_4^-$ türü oluşacağından dolayı sulu çözeltideki negatif yüklü arsenat iyonlarının adsorpsiyon veya çökelme veriminin azalmasına yol açacaktır [Raven et al., 1998], [Gulledge and O'Connor,

1973]. Arsenat demir ile birlikte çökelmesine rağmen biraz alkali veya alkali pH değerlerinde $Fe(OH)_{3(s)}$ ve FeOOH üzerine adsorplanır. Ayrıca hem As(III) hem de As(V) amorf $Fe(OH)_{3(s)}$, hidroksi Fe (III) oksit (HFO) ve götit (FeOOH) gibi Fe (III) oksitler tarafından adsorplanmaktadır [Bordoloi et al., 2013]. Ayrıca bu oksit ve hidroksitlerde hidroksil iyonu sayısı azaldıkça çözünürlükleri de azalır. HFO tarafından bağlanan arsenat anyonu dominant katı fazda $FeAsO_4.2H_2O$ (scorodite) ve $Fe_3(AsO_4)_2.8H_2O$ (symplesite) gibi doğal olarak oluşan arsenat mineralleri şeklindedir. EC esnasında işletme süresi arttıkça anot yüzeylerinden çözünerek oluşan demir hidroksil flokları ile ya yüzeyde kompleks oluşumu veya elektrostatik çekim ile arsenik giderimi gerçekleşmektedir. Yüksek akım yoğunlukları veya yüksek işletme sürelerinde oluşan hidroksil miktarının artması, giderim verimini de daha da iyileştirmektedir. Arsenik gideriminde oluşan demir arsenat ($FeAsO_4$) ile demir hidroksit ($Fe(OH)_3$) birleşerek $FeAsO_4 \chi Fe(OH)_3$ oluşturmaktadır. Bu yüzden demir türleriyle ya bir kimyasal bileşik oluşturmakta veya yüzey kompleksleşmesi ile veya her ikisiyle giderilmektedir [Garcia-Lara et al., 2009]. Diğer önemli konulardan biride EC proses çıkış pH_f değeridir (pH_f). Anot ve katot reaksiyonlarının yanı sıra çözeltide gerçekleşen reaksiyonlar sonucu ortamın pH değeri değişmektedir. Fe elektrotların kullanıldığı EC prosesi ile As gideriminde genellikle pH_i: 6.5-9.0 arasında proses çıkış pH_f değerleri (Tablo 5.3, Tablo 5.6 ve Tablo 5.9) elde edilmektedir. İşletme süresi, uygulanan akım, başlangıç pH_i değeri gibi birçok faktör EC esnasında pH değişimi üzerinde etkili olmaktadır. Bu tablolardaki sonuçlardan, genellikle çıkış pH değerlerinin başlangıç değerlerinden yüksek olduğu gözlenmiştir. EC proses anot ve katot reaksiyonlarına göre, özellikle katot reaksiyonunun bu yükselmeye neden olduğu söylenebilir. Anodik çözünmeyle oluşan Fe türleri hidroksil iyonları tarafından Fe hidroksillerin oluşumunda kullanılır. Böylece Fe hidroksil flokları oluşur. Katotda suyun hidrolizi sonucu açığa çıkan hidroksil iyonlarının bir kısmı çözeltinin pH değerinin yükselmesine neden olmaktadır. Aslında pH değerinin EC esnasında artması arsenat iyonlarının oluşan hidroksil partikülleri yüzeyine adsorpsiyonu veya demir ile birlikte çökelmesine yardımcı olmaktadır. Ancak yüksek bazik koşullarda (>pH 9.5) oluşan anyonik Fe türlerinden dolayı arsenik giderim verimi düşmektedir.

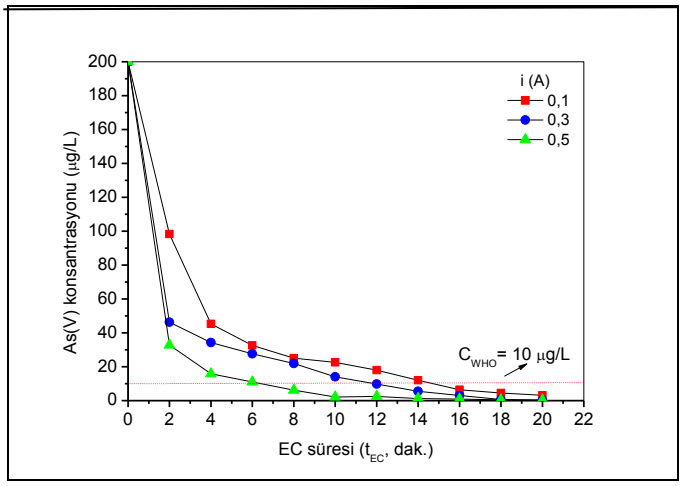
EC prosesi kullanılarak yapılan As giderim çalışmalarında elde edilen sonuçlar; çözelti pH'sının As(V) giderimine etkisi %5-14 ve nötral pH aralığında (pH 6-8) etkilememekte [F.Partey et al., 2009], bipolar Al elektrotlar (14x13x0.3 cm)

ile pH_i: 5.3'de maksimum R_e: %93 (t_{EC}: 30dak, *ELC*: 0.059 kg Al/m^3, *j*: 8.86 mA/cm^2) ve pH_i:'ın asidik ve bazik koşullarda olmasının alüminyum hidroksit floklarının çözünürlüğünü etkilemekte [Parga, 2005a], pH 6.6 dan pH 7.0'a doğru arttıkça demir hidroksit floklarının iyi bir giderim verimi sergilediği görülmektedir [Espinoza, 2010]. Ayrıca pH 7.0'den pH 7.7'ye çıkarıldığında, çözeltiye As iyonlarının geçtiği bununda pH değişimiyle arseniğin kimyasında bir değişime neden olduğu ve As ile Fe hidroksit flokları arasındaki affinite değişmektedir [Drogui et al., 2013], As(III) için pH_i: 3.0, 4.0, 7.0 ve 10.0 da sırasıyla R_e: %25, %35, %85 ve %70, As(V) için pH_i: 4.0-10.0 aralığında R_e: %99.5'dur. Hem As(V) hem de As(III) için pH_i: 7 de, maksimum adsorpsiyon verimi elde edilmiş ancak As(V) adsorpsiyon verimi üzerine pH_i: etkisi ihmal edilmektedir [Chammui et al., 2014], pH_i değeri 5.0'dan 11.0'a doğru yüksekdikçe As giderim verimi düşmektedir. As(V) için optimum değerler pH_i: 5.0'da deneysel R_e: % 98.4 (Fe dozajı 250 mg/L, Ca dozajı 500 mg/L) [Pal et al., 2014], pH_i: 3.0, 5.0, 7.0, 9.0 ve 11.0 olmak üzere 4 farklı seviyede incelenmiş (t_{EC}: 40 dk, C_o: 500 µg/L) ve en iyi As giderim verimi pH_i: 5.0-7.0'aralığında, en kötü verim pH_i: 11.0 ve 3.0'de gözlenmiştir. Çıkış pH'ları, asidik çözeltilerde (pH_i: 3.0-6.0) bir miktar yükseldiği (pH_f: 5.0-7.5), bazik olan çözeltilerde (pH_i: 9.0-12.0) ise düştüğü (pH_f: 8.0-9.5) gözlenmiştir [Zhaohui et al., 2014].

5.1.2.2. Uygulanan Akım ve İşletme Süresinin Etkisi

Sisteme uygulanan akımın şiddetiyle anot elektrotlardan çözünen metal miktarı arasında bir ilişki vardır. Akım yoğunluğu birim anot yüzey alanına uygulanan akım olduğuna göre akım miktarının artması ile çözünen anot miktarının arttığı görülür. Faraday kanununa göre Fe anot elektrot tüketim hızı akım (uygulanan potansiyel) ve EC süresi ile doğru orantılıdır [Can et al., 2003], [Yalçın ve Koç, 1999], [Vik et al., 1984]. Bu eşitlikten akım yoğunluğu arttıkça çözünen anot miktarının artacağı ve yüksek akım yoğunluklarında önemli miktarda anot metalinin çözünerek bunun sulu çözeltiden giderilen kirletici miktarını artıracağı açıktır. Sonuç olarak optimum akım yoğunluğu elde edilecektir. Belirli bir akım yoğunluğundan (optimum akım yoğunluğu) sonra atıksudan kirleticilerin giderim verimi çok fazla değişmeyecektir. Ayrıca, akım veya akım yoğunluğu artırılarak işletme süresi azaltılarak veya tersi

durumda istenen kirletici giderme verimi sağlanabilir. Bu durumda ise elektrik ve elektrot tüketimleri dolayısı ile işletme maliyeti değişecektir. Şekil 5.6.'da farklı akımlarda işletme süresine göre arsenik giderimi verilmiştir (deneysel koşullar: C_o = 200 µg/L, pH_i: 7.5, h = 5.0 cm, d_p = 7.5 mm, Q_{hava} = 6 L/dakika). Şekil 5.6' da görülebileceği gibi uygulanan i değeri arttıkça daha kısa t_{EC} süresinde istenen çıkış arsenik konsantrasyon değerini sağlandığı saptanmıştır. i: 0.5 A değerinde yaklaşık 7 dakikada çıkış konsantrasyonu C_{WHO}: 10 µg/L 'nin altına düştüğü yada 0.1 A ve yaklaşık 15 dakikada istenen bu çıkış konsantrasyonunun altına inilebilmektedir. Oluşan Fe hidroksil partiküllerinin yeteri derecede su içinde oluşumu Faraday yasası'na göre t_{EC} ve i'ye bağlıdır. t_{EC} arttıkça i'ye bağlı olarak Fe anotlardan çözünen Fe(II) iyonları ve zamanla çözelti içindeki reaksiyonlar sonucu Fe hidroksil floklarının oluşumu mümkün olmaktadır. Yeteri derecede oluşan Fe hidroksil partikülleri arsenat iyonlarının çözeltiden giderilmesine neden olmaktadır.

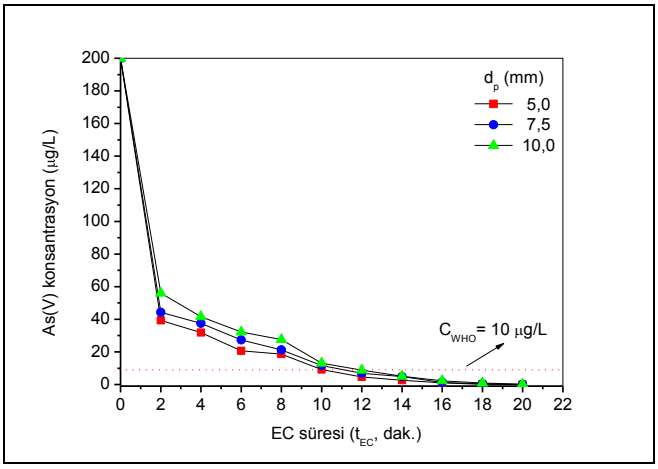


Şekil 5.6: As(V) giderimi üzerine akım ve t_{EC}'nin etkisi.

EC prosesi kullanılarak yapılan As giderim çalışmalarında elde edilen sonuçlar; 0.014 A ve 8 dak., *R*e: %95 iken 0.027 (A) ve 6 dak., *R*e: %93 [Kobya et al., 2013], 0.05 (A) ve 12,5 dakikada, *R*e: %93,5 iken 0.16 (A) ve 5 dakikada, *R*e: %93,9 [Kobya et al., 2011a], 0,3-4,5 mA/cm^2, 5 dakikada, *R*e: %75-99 [Ucar et al., 2013], 0,4 ve 6 mA/cm^2, *R*e: %91-93 [Gilberto Carreño et al., 2014], 2.78-13.89 mA/m^2, 30 dakikada, *R*e: %50-99 [Zhaohui Yang et al., 2014] dir. Şekil 5.6.'daki sonuçlar literatürdeki sonuçlar ile karşılaştırıldığında daha kısa sürelerde ve akımlarda 10 µg/L limit değere ulaşıldığı görülmektedir.

5.1.2.3. Fe Bilya Anot Çapının Etkisi

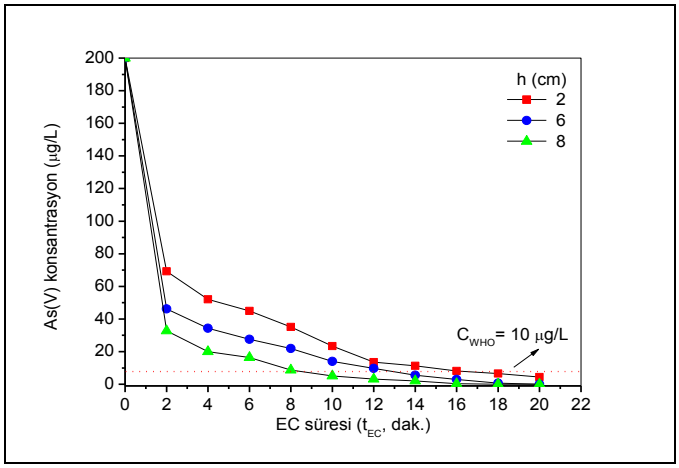
Bu çalışmada EC prosesinde As(V) giderim verimi üzerine etki eden bir diğer bağımsız değişken de Fe bilya anot çapıdır. Bu bağımsız değişkenin As(V) giderimi üzerine olan etkisi Şekil 5.7'de gösterilmiştir (Deneysel koşullar: C_o = 200 µg/L, i = 0.3 A, pHi 7.5, Q_{hava} = 6 L/dak., h = 5 cm). Elektrotların plaka ve silindirik kullanıldığı EC proseslerinde elektrot yüzey alanları sınırlı kalmakta ve bu durum reaktör tasarımında ve kullanımında birçok sorun yaratmaktadır. Bu nedenle elektrotların yüzey alanını artırmak için demir bilya elektrotlar tercih edilmiştir. Anot çapı arttıkça birim hacimdeki anot miktarına bağlı olarak toplam anot yüzey alanı azalmaktadır (Tablo 4.4). Anot yüzey alanı azalması ile uygulanan sabit akımda prosesdeki akım yoğunluğu (j: $i/S_{elektrot}$) artar. Sabit EC reaktör yüksekliğinde d_p arttıkça toplam anot yüzey alanının azaldığı ve sabit d_p'de ise h arttıkça toplam anot yüzey alanının arttığı görülmektedir. Bu durumda h arttıkça ve d_p azaldıkça EC reaktördeki toplam anot yüzey alanı artacaktır. Sabit birim anot yüzey alanına uygulanan akım arttıkça anotlardan çözünen metal miktarıda artacaktır. Bu durumda sudan giderilen arsenik miktarıda artacaktır. Bu şekilden Fe anot çapının As(V) giderimi üzerine çok fazla bir etkisinin olmadığı saptanmıştır. Anot çapı d_p: 5.0 cm yani en düşük anot çapı diğerlerine göre biraz daha iyi sonuç vermektedir. Sudaki mevcut arsenik konsantrasyonlarının çok düşük konsantrasyonlarda olması ve oluşan Fe hidroksil türlerine karşı ilgisinden dolayı As(V) gideriminde EC prosesi çok etkili olmaktadır. Yaklaşık 12 dakikada çıkış konsantrasyonu 10 µg/L değerinin altına düştüğü görülmektedir.



Şekil 5.7: As(V) giderimi üzerine bilya çapının etkisi.

5.1.2.4. Fe Anot Yüksekliğinin Etkisi

EC reaktöründe kullanılan anotların miktarı veya reaktördeki yüksekliği de As(V) giderimi üzerine etki etmektedir. Şekil 5.8'de EC reaktöründeki Fe anot yüksekliğinin etkisi verilmiştir (Deneysel koşullar: C_o = 200 µg/L, i = 0.3 A, pH_i 7.5, Q_{hava} = 6 L/dak., d_p = 5.0 mm). EC reaktöründe bilya yüksekliği 2 cm ve bilya çapları 5.0, 7.5 ve 10 mm olduğunda Fe anot yüzey alanları ise 0.03297 m^2, 0.03179 m^2 ve 0.0157 m^2 olmaktadır. Eğer d_p: 5.0 mm alınırsa bu durumda 2, 5 ve 8 cm için Fe anot yüzey alanları 0.03297 m^2, 0.06986 m^2 ve 0.13188 m^2 olur (Tablo 4.4). Burada anot yüksekliği arttıkça, EC proses çıkış As(V) konsantrasyonunun da azaldığı ve daha düşük t_{EC} sürelerinde C_{WHO} değerine ulaşıldığı görülmüştür. Tablo 5.2, Tablo 5.5 ve Tablo 5.8'deki değerler bu durumu teyit etmektedir.

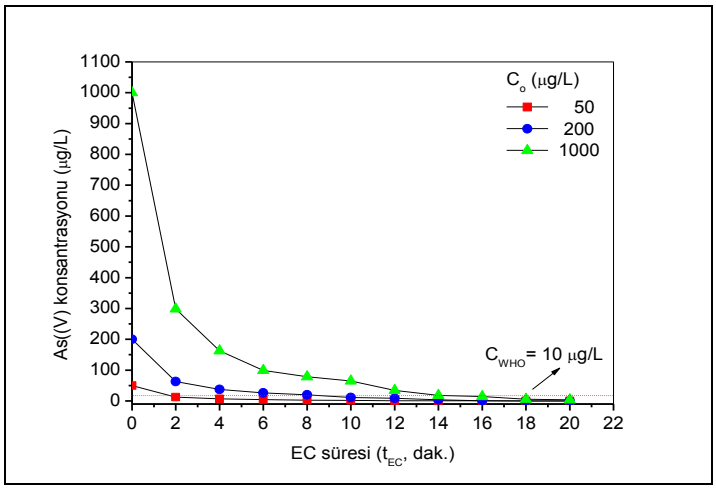


Şekil 5.8: As(V) giderimi üzerine bilya anto yüksekliğinin etkisi.

Şekil 5.8'deki grafikte, h değerinin artmasıyla (2 cm - 8 cm'e) 10 µg/l değerine ulaşmak için gerekli işletme süresi azalmıştır. Faraday II. yasasına göre çözünecek bilya miktarı h yüksekliğinin artmasıyla artacağından gerekli sürede orantılı bir şekilde azalmıştır. EC prosesi ile yapılan bir arsenik giderim çalışmasında kullanılan eletrot yüzey alanı 179.55 cm^2 olmakla beraber C_o: 255 µg/L ve 500 µg/L için sırasıyla t_{EC}: 15 dak., 3.30 mA/cm^2 ve t_{EC}: 15 dak., 4.50 mA/cm^2 gibi yüksek akım yoğunluklarında çalışılmış ve ancak limit değerin altına ulaşılamıştır [Uçar et al., 2013]. 759.5 cm^2 gibi yüksek bilya anot yüzey alanı (d_p: 7.5 cm ve h: 5cm) literatürde gözlenen değerlere göre daha düşük akım yoğunluklarında istenen çıkış As konsantrasyon limit değerine ulaşılmıştır.

5.1.2.5. Başlangıç As(V) Konsantrasyonunun Etkisi

İçme sularından arsenik giderimi üzerine etki eden parametrelerden bir diğeri de arsenik konsantrasyonudur. Şekil 5.9'da farklı başlangıç As(V) konsantrasyonlarında Fe anotlar ile arsenik giderimi verilmiştir (deneysel koşullar: i: 0.3 A, pH_i: 7.5, Q_{hava}: 6 L/dak., h: 5 cm, d_p: 5.0 mm). Düşük As(V) konsantrasyonlarında daha düşük t_{EC} sürelerinde 10 µg/L değerinin altına düşülür iken yüksek As(V) konsantrasyonlarında ise daha yüksek t_{EC} sürelerinde 10 µg/L değerinin altına düşülebilmektedir. Başlangıç As(V) 50 µg/L değerinde t_{EC} yaklaşık 4 dakika iken 200 µg/L ve 1000 µg/L As(V) için ise t_{EC} yaklaşık 8 ve 17 dakika olmaktadır. EC prosesi kullanılarak yapılan farklı As konsantrasyonlarında (C_o: 200, 500 ve 1000 µg/L) As giderimi için elde edilen sonuçlar $\%R_e$: 99.9, 93.8 ve 64.2 (13.89 A/m^2, t_{EC}: 30 dak) [Zhaohui Yang et al., 2014], C_o: 50 µg/L'den 500 µg/L'ye çıkıldıkça (4.5 mA/cm^2, t_{EC}: 5 dak) R_e: %84'den %95'e çıkmış ancak C_o: 200, 350 ve 500 µg/L için 5 dakikalık bir EC süresi limit değeri yakalamak için yeterli olmamıştır [Uçar et al., 2013]. Bilya anotların plaka tipi elektrotlara göre daha yüksek yüzey alanına sahip olmasından dolayı literatürdeki sonuçlara göre daha kısa sürelerde istenen limit konsantrasyon değerinin altına ulaşılmıştır. EC prosesi ile As giderim çalışmaları sonucunda yüksek başlangıç konsantrasyonlar için As limit seviyelerine ulaşmak için daha uzun süreler aldığı As seviyesini düşürmek için daha fazla metal hidroksitlere ihtiyaç olduğu ifade edilmiştir [Zhaohui Yang et al., 2014].

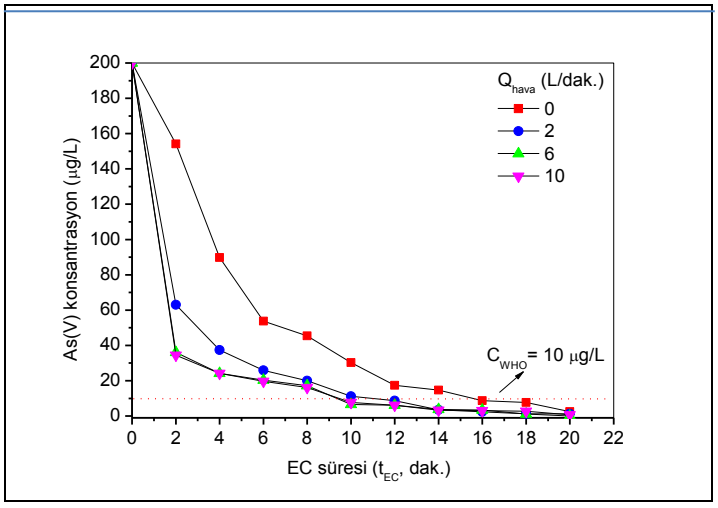


Şekil 5.9: As(V) giderimi üzerine başlangıç As konsantrasyonunun etkisi.

Şekil 5.9'da görüldüğü gibi C_o değeri arttıkça 10 µg/L değerine ulaşmak için gerekli EC süresi artmaktadır. Özellikle yüksek miktarda As içeren sularda, arsenik giderimi için gerekli süre ve şartlar değişmektedir. C_o: 1000 µg/L arsenik içeren sularda 10 µg/L değerin altına inebilmek için i: 0.5 A, t_{EC}: 8 dak. ve h: 5 cm deney şartlarında C_f : 8.87 µg/L (deney no: 23, Tablo 5.10) i: 0.3 A, t_{EC}: 8 dak. ve h: 8 cm deney şartlarında C_f: 44.91 µg/L (deney no: 12, Tablo 5.10) ve i: 0.1 A, t_{EC}: 8 dak. ve h: 5 cm deney şartlarında C_f değeri 112.3 µg/L'dir (deney no: 56, Tablo 5.10). Görüldüğü gibi yüksek konsantrasyonlarda hem yüksek akımlar hemde daha uzun işletme süreleri gerekmektedir.

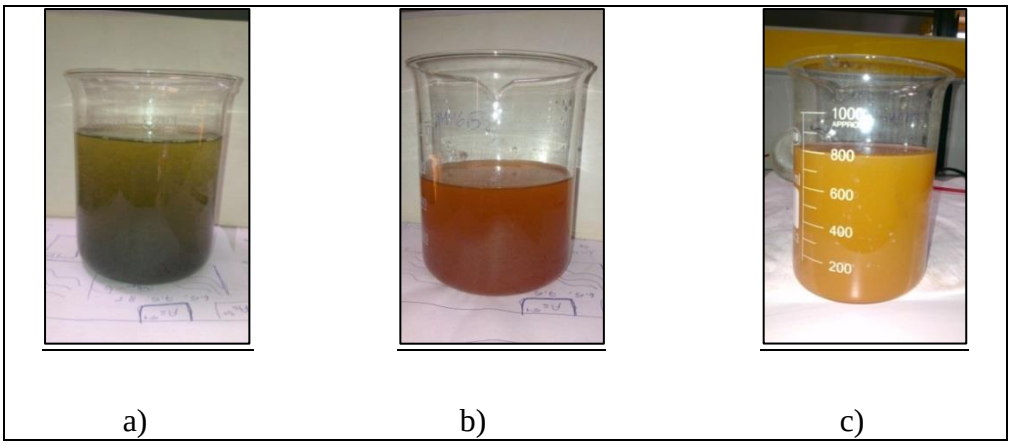
5.1.2.6. Hava Debisinin As Giderme Verimi Üzerine Etkisi

Bu çalışmada As(V) giderimi üzerine etki edecek bir diğer bağımsız değişken EC reaktörüne beslenen hava debisidir. Çalışmada kullanılan EC reaktörünün havayla desteklenmesinin iki nedeni bulunmaktadır. Bunlardan birincisi reaktör içindeki suyun homojen olarak karışımını sağlamak, ikincisi ise elektrokimyasal olarak çözünen demirin oksitlenerek Fe(III) dönüşümünü teşvik etmektir. As(V) giderimi üzerine hava debisinin etkisi Şekil 5.10'da verilmiştir (deneysel koşullar: 0.3 A, pH_i: 7.5, C_o: 200 µg/L, h: 5 cm, d_p: 5.0 mm). Görüldüğü üzere Fe anotların kullanıldığı EC prosestehavanın As(V) giderimi üzerinde pozitif etkisi bulunmaktadır. Q_{hava} değeri arttıkça As(V) giderimi için gerekli t_{EC} süresinin azaldığı görülmektedir.



Şekil 5.10: As(V) giderimi üzerine hava debisinin etkisi.

EC reaktörüne hiç hava verilmemesi durumunda reaktör içinde katotta oluşan H_2 gazının çok azda olsa reaktörde bir karışım sağladığı görülmüştür. Hava verilmesi durumunda reaktör içinde oluşan Fe hidroksil floklarının homojen karışımı sağlanmıştır. Hava debisinin As(V) giderimi üzerine çok fazla bir etkisinin olmadığı saptanmıştır. As konsantrasyonunun yaklaşık t_{EC}: 10-12 dakika sürede C_{WHO} değerinin altına düştüğü görülmüştür. EC reaktördeki su örneğinin işletme süresi boyunca Q_{hava}: 0, 2, 6, 10 L/dakika için başlangıç çözünmüş oksijen konsantrasyonu sırası ile 9.0, 9.0, 9.1 ve 9.2 mg/L O_2 (18 C) iken çıkış yani 20. dakikadaki oksijen konsantrasyonları ise 4.63, 7.14, 8.78, 9.02 mg/L O_2 (sıcaklık 18 C) olduğu görülmüştür. Buradan da görüldüğü gibi hiç hava verilmediği durumda sudaki oksijen konsantrasyonu zamanla azalmaktadır. Diğer durumlarda ise sudaki oksijenin değeri doygunluk değerine yakındır. Su içerisindeki havanın doygunluk değerine yakın olması verilen havanın sudaki doygunluk oksijen konsantrasyonunu sağlamakta ve oluşan demir türlerinin oksitlenmesine, dolayısıyla As(V) giderimi üzerine etkisinin olduğunu ortaya koymaktadır. Özellikle sudaki O_2 konsantrasyonunun doygunluk değerine yakın olması As(V) giderim hızını artırmakta ve reaksiyon süresini diğer bir deyişle işletme süresinin azalmasına neden olmaktadır. Özellikle oksijenin elektrokimyasal olarak çözünen demirin oksidasyonun da önemli bir rol oynadığı bilinmektedir. Şekil 5.11 a, b ve c'de farklı hava enjeksiyon koşullarındaki EC proses çıkış suyu görülmektedir.



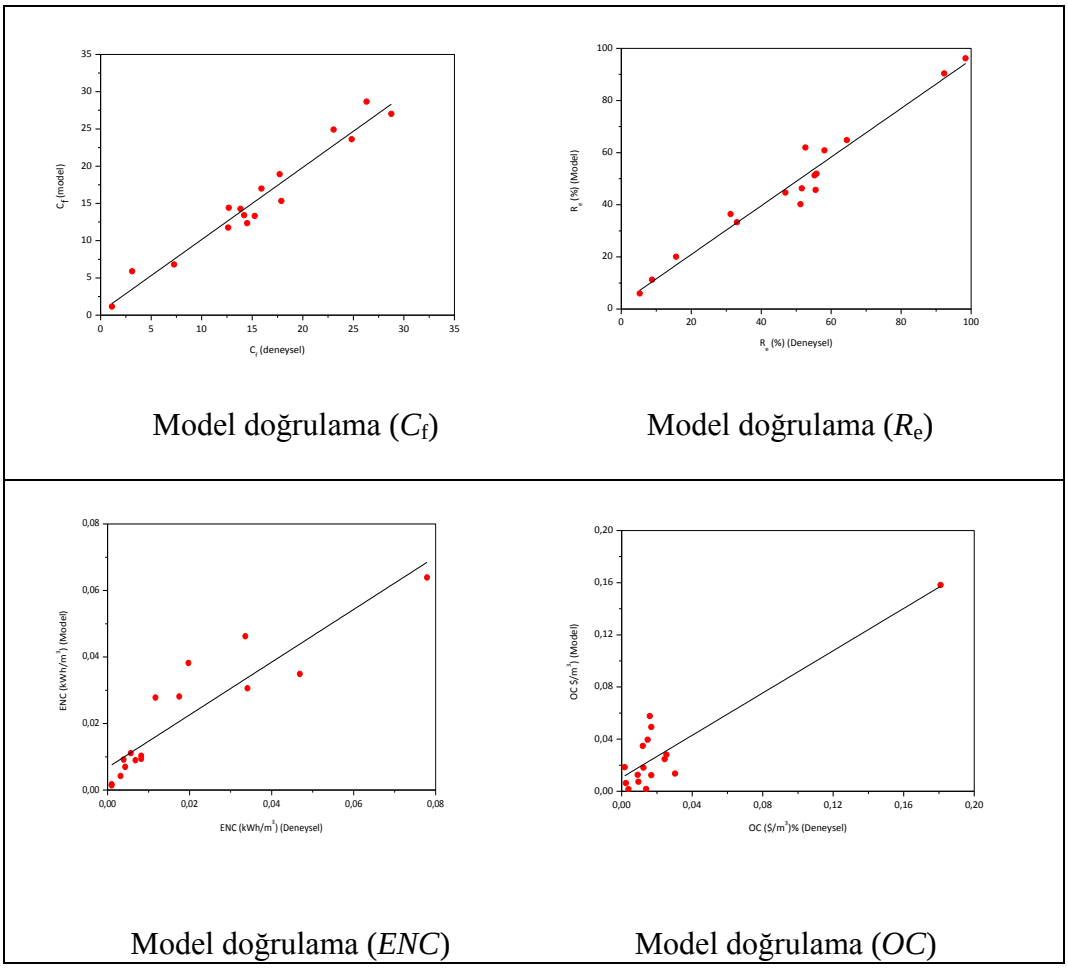
Şekil 5.11: Farklı hava enjeksiyon koşullarında EC çıkış suları. a) 0 L/dak., b) 2.0 L/dak., c) 6.0 L/dak

Şekil 5.11'de hava desteği sağlanmayan durumlarda EC çıkış suyu Fe^{2+} konsantrasyonunun yüksek olmasından dolayı koyu yeşil renkte iken, b) 2.0 L/dak ve c) 6.0 L/dak hava desteği sağlanan deneylerde demir anotta çözünen Fe^{2+}'nin hızlı bir şekilde Fe^{3+}'e okside olmasından dolayı EC çıkış suyunun rengi koyu yeşil renkten turuncuya doğru değişmiştir. EC prosesi ile arsenik giderim çalışmalarında; hava desteği sağlanmayan deneylerde önemli bir As giderim verimi elde edilmemiştir. Çünkü anodik çözünmeyle meydana gelen Fe^{2+} iyonlarının yalnızca elektrooksidasyonla Fe^{3+}'e oksitlenmiştir. Diğer taraftan hava desteği sağlanan deneylerde ise As giderim yüzdesinin arttığı ve Fe^{2+} nin sudaki mevcut çözünmüş oksijen tarafından Fe+^{3}'e okside olduğu, daha sonra $Fe(OH)_3$'lerin meydana geldiği ve As(V) inde bu metal hidroksitlere adsorbe olduğu veya birlikte çöktüğü belirtilmiştir. Ayrıca bu hava desteğinin sadece demirin oksidasyonuna değil aynı zamanda koagülasyon ve flokasyona destek sağladığıda belirtilmektedir [Hansen et al., 2008a, 2008b]. Literatürde yapılan hava enjeksiyonlu deneylerde elde edilen bulgular ile çalışma sonucu elde ettiğimiz bulgular benzerlik göstermektedir. Demirin türü, suyun pH'ı, sudaki oksijen konsantrasyonu gibi etkiler dikkate alınarak Bölüm 5.5'de ayrı bir başlık altında bu konu incelenmiş ve elde edilen bulgular ilgili kısımda tartışılmıştır.

5.1.3. Fe Anotlar ile As(V) Giderimi İçin Model Doğrulama Sonuçları

Diğer önemli bir konu da As(V) gideriminde bağımsız değişkenler ile oluşturulan model eşitliklerinin doğruluğunun test edilmesidir. Matematiksel modelin bağımsız girdi değişkenleri ile çıktı değişkenleri (yanıtlar) arasındaki ilişkiyi ne derecede temsil ettiğini matematiksel modelle elde etmek için yapılan deneylerde incelenen parametrelerden birinin veya bir kaçının seviyesini değiştirmek suretiyle model test edilir. Faklı As(V) içeren su örnekleri (15-45 µg/L, 50-150 µg/L ve 200-1000 µg/L) için model ve deneysel model doğrulama ile ilgili ilişkiler Şekil 5.12-14'de verilmiştir. Ayrıca model ve deneysel değerlere uygunluğu için R^2, standart yüzde hata ve *Prob>F* değerlerine göre model doğrulama sonuçları yorumlanmıştır. R^2 değerleri ne kadar 1'e yakın olur ise deneylerden elde edilen sonuçlar ile matematiksel modelden hesaplanan sonuçların uyumlu olduğu söylenebilir ve ayrıca

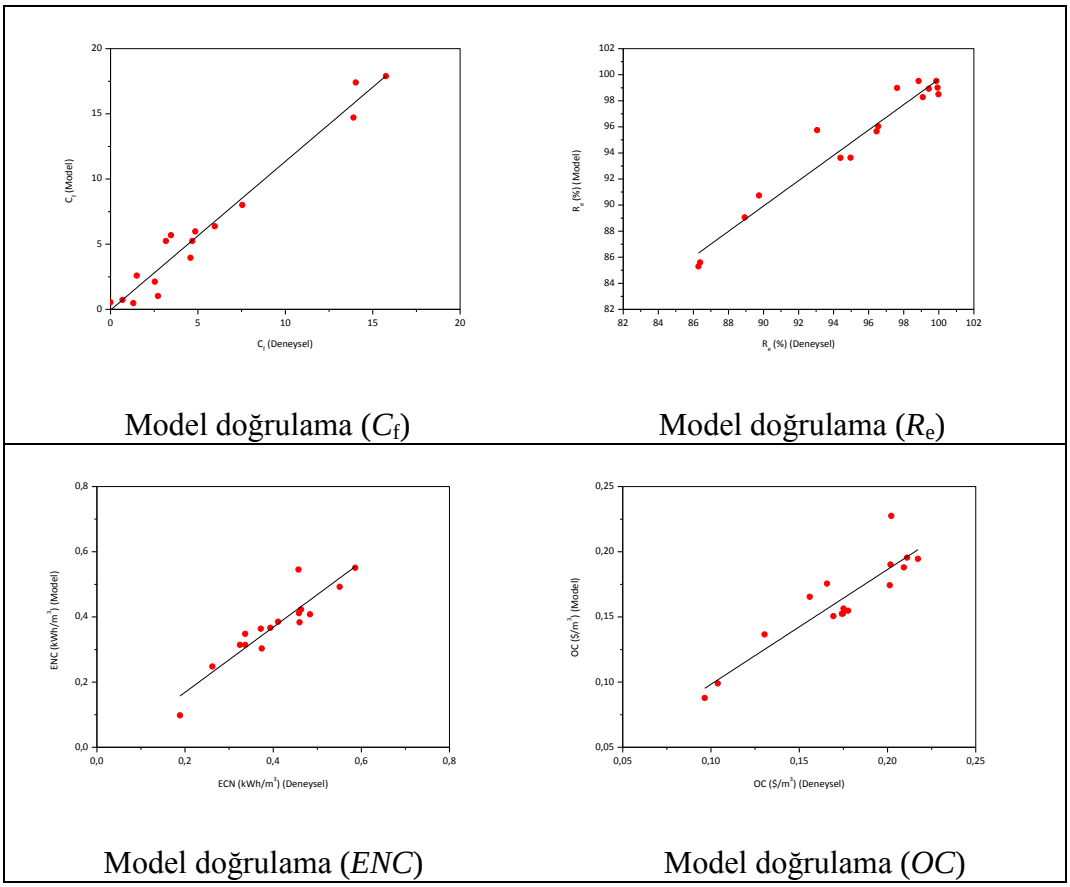
doğrulama deneyleri ile matematiksel model yardımıyla hesaplanan sonuçlar arasındaki yüzde hata da kabul edilebilir sınırlar arasında olmalıdır. Bu durumda kurulan matematiksel modellerin bağımsız girdi değişkenleri ile çıktı değişkenleri arasındaki ilişkiyi iyi temsil ettiği sonucuna varılır. Tablo 5.11- 5.13'de görüldüğü gibi R^2 değerleri 0.80-0.97 aralığındadır. Bu sonuçlar bize deneysel sonuçlar ile model sonuçlarının oldukça yüksek derecede uyumlu olduğunu göstermektedir. Ayrıca standart yüzde hatalarda kabul edilebilir sınırlar içinde olduğu görülmektedir.



Model doğrulama (C_f) Model doğrulama (R_e)

Model doğrulama (*ENC*) Model doğrulama (*OC*)

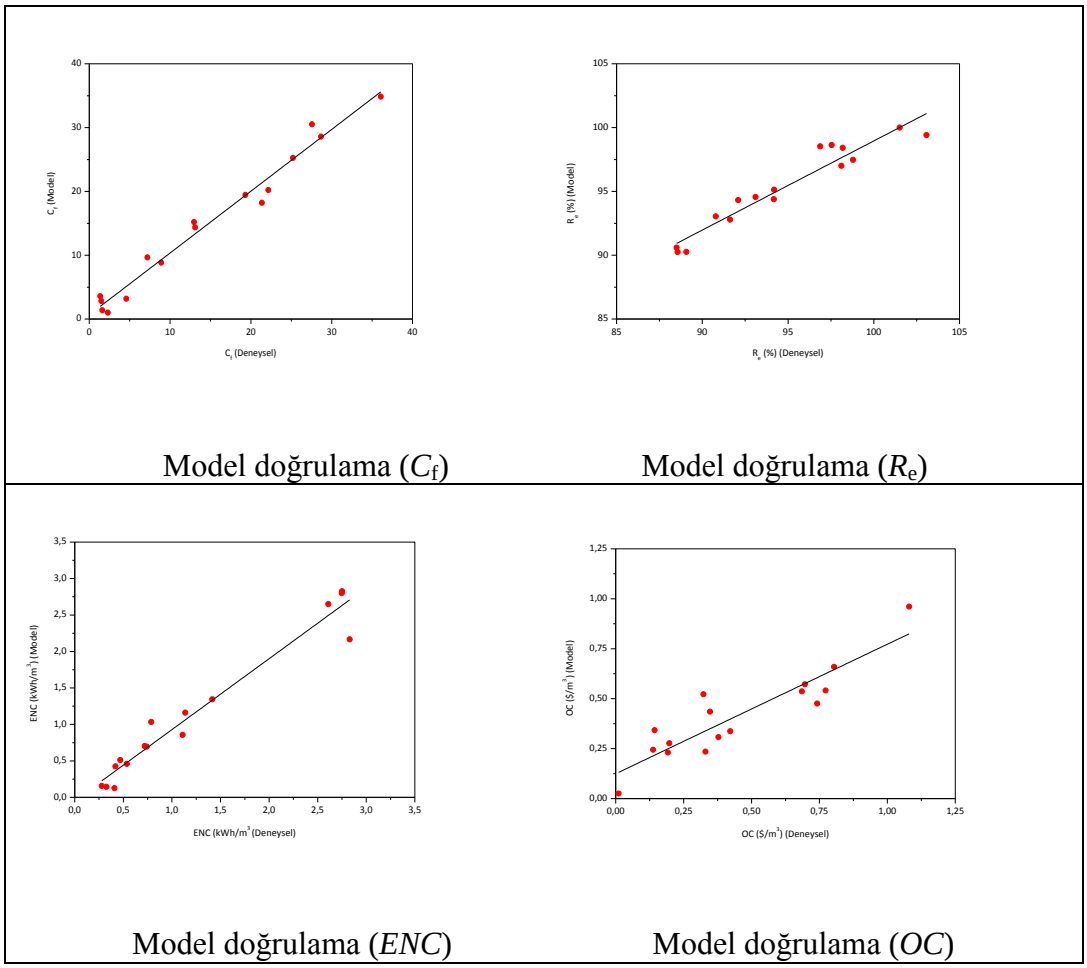
Şekil 5.12: Düşük kosantrasyonda As(V) (15-45 µg/L) için model doğrulama grafikleri.



Model doğrulama (C_f) Model doğrulama (R_e)

Model doğrulama (*ENC*) Model doğrulama (*OC*)

Şekil 5.13: Düşük kosantrasyonda As(V) (50-150 µg/L) için model doğrulama grafikleri.



Şekil 5.14: Yüksek kosantrasyonda As(V) (200-1000 µg/L) için model doğrulama grafikleri.

Ayrıca tüm deneylerde EC prosesi sonucunda oluşan toplam çamur miktarlarıda her bir su örneği için 105 ^{o}C'de etüvde kurutulmuştur. Tablo 5.3, Tablo 5.6 ve Tablo 5.9'da verilmiştir. Anot çamur miktarını etkileyen en önemli konu ise EC esnasında uygulanan akım, EC süresi ve pH'dır. Fe hidroksil floklarının oluşumu genellikle pH 4.5-9.5 arasında gerçekleşmektedir. Uygulanan akım ve t_{EC} süresi arttıkça Fe anotlardan çözünen Fe(II) konsantrasyonu artacağından, sonuçta oluşan $Fe(OH)_{3(s)}$ miktarının artmasına neden olacaktır. Bu durumda oluşan çamur miktarı artacaktır. As(V) konsantrasyonu 200-1000 µg/L içeren su örnekleri için gerçekleştirilen deneysel sonuçlardan elde edilen toplam çamur miktarları 0.0061-0.2303 kg/m^3 arasında değişmiştir (Tablo 5.3). C_o = 15-45 µg/L ve 50-150 µg/L için elde edilen çamur miktarları Tablo 5.6 ve Tablo 5.9'da verilmiş olup, 0.0006-0.1856 kg/m^3 ve 0.0027-0.3831 kg/m^3 arasında değişmektedir. Bu çalışmanın 4.6.3 Bölümünde verilen ve EC çalışmalarında önemli olan bir diğer eşitlik de

Faraday/m^3'dür. Tamamen uygulanan akım ve t_{EC}'ye bağlıdır. Akım ve süre arttıkça elektriksel yük miktarı da artacaktır. Sonuçta *ELC, ENC* ve *OC*'nin artmasına neden olacaktır. İlgili sonuçlar Tablo 5.3, Tablo 5.6 ve Tablo 5.9'da verilmiş olup, yukarıda ifade edildiği şekilde Faraday/m^3 arttıkça *ELC, ENC* ve *OC*'nin arttığı görülmüştür. C_o= 15-45 µg/L, 50-150 µg/L ve 200-1000 µg/L olan su örnekleri için hesaplanan Faraday/m^3 değerleri sırası ile 0.011-0.11 F/m^3, 0.0732-1.0974 F/m^3 ve 0.293-4.39 F/m^3 olarak bulunmuştur. Ayrıca anotlardan çözünen birim Fe miktarı veya kulon yük başına (mg Fe veya C) giderilen arsenik miktarlarının da C_o = 15-45 µg/L, 50-150 µg/L ve 200-1000 µg/L su örnekleri için sırası ile 0.53-94.58 µg As/mg Fe (0.15-27.37 µg As/C), 1.52-40.94 µg As/mg Fe (0.44-11.85 µg As/C) ve 1.52-40.94 µg As/mg Fe (0.44-11.85 µg As/C) olarak hesaplanmıştır. Bu değerler ile ilgili sonuçlar da Tablo 5.4, Tablo 5.7 ve Tablo 5.10'da verilmiştir.

Tablo 5.14: Model doğrulama deneyleri için elde edilen istatistikiler veriler.

As(V) konsantrasyonu	Yanıtlar	R^2	Standart yüzde hata	*Prob>F*
C_o = 15-45 µg/L	C_f (µg/L)	0.95	0.06	<0.0001
	R_e (%)	0.96	0.05	<0.0001
	ENC (kWh/m^3)	0.82	0.09	<0.0001
	ELC (kg/m^3)	0.89	0.07	<0.0001
	OC ($/$m^3$)	0.81	0.09	<0.0001
	q_e(µg As/mg Fe)	0.92	0.05	<0.0001
	q_e µg As/C	0.92	0.05	<0.0001
C_o = 50-150 µg/L	C_f (µg/L)	0.96	0.06	<0.0001
	R_e (%)	0.94	0.06	<0.0001
	ENC (kWh/m^3)	0.84	0.11	<0.0001
	ELC (kg/m^3)	0.91	0.06	<0.0001
	OC ($/$m^3$)	0.82	0.11	<0.0001
	q_e(µg As/mg Fe)	0.94	0.05	<0.0001
	q_e µg As/C	0.94	0.05	<0.0001
C_o = 200-1000 µg/L	C_f (µg/L)	0.97	0.04	<0.0001
	R_e (%)	0.92	0.05	<0.0001
	ENC (kWh/m^3)	0.95	0.06	<0.0001
	ELC (kg/m^3)	0.87	0.06	<0.0001
	OC ($/$m^3$)	0.80	0.08	<0.0001
	q_e(µg As/mg Fe)	0.96	0.04	<0.0001
	q_e µg As/C	0.96	0.04	<0.0001

5.1.4. Fe Anotlar ile As(V) Giderimi için Optimizasyon Sonuçları

Yukarıda As(V) içeren her bir su örneği için model denklemleri, ANOVA sonuçları elde edilmiş ve bir değerlendirilmesi yapılmıştır. Bu çalışmada optimizasyon üç farklı kritere göre yapılmıştır:

- Düşük As(V) içeren su örneği (C_o = 15-45 µg/L) için optimizasyon sonuçları:

  i) EC arıtım işlemi sonunda çıkış As konsantrasyonu tüm yanıtlar ve değişkenler değişken aralığında olması durumunda; değişkenler (pH_i 7.50, i = 0.06 A, t_{EC} = 1.5 dakika, d_p = 7.5 mm, C_o = 30 µg/L As(V), h = 5 cm ve Q_{hava} = 6 L/dak.) ve yanıtlar (C_f = 6.52 µg/L As(V), R_e = %78.3, *ENC* = 0.0102 kWh/m^3, *ELC* = 0.00184 kg/m^3, *OC* = 0.0122 \$/m^3 ve q_e = 12.02 µg As/mg Fe veya 3.48 µg As/C) değerleri elde edilmiştir.

  ii) Sadece içme sularında olması istenen maksimum As konsantrasyonu (MCL) değerinin 10 µg/L 'nin altında olması amaçlanmıştır (C_f = 9.9 µg/L). EC işlemi sonunda çıkış As konsantrasyonu C_f = 9.9 µg/L dışında yanıtlar ve değişkenler değişken değer aralıklarında olması durumudur: Bu durumda değişkenler (pH_i 6.56, i = 0.05 A, t_{EC} = 0.68 dakika, d_p = 7.3 mm, C_o = 15.3 µg/L As(V), h = 4.86 cm ve Q_{hava} = 6.3 L/dak.) ve yanıtlar (C_f = 9.9 µg/L As(V), R_e = %39.2, *ENC* = 0.0061 kWh/m^3, *ELC* = 0.0016 kg/m^3, *OC* = 0.0056 \$/m^3 ve q_e = 9.08 µg As/mg Fe veya 2.62 µg As/C) değerleri elde edilmiştir.

  iii) Optimizasyonda kriter olarak R_e (maksimum) ve *OC* (minimum) olması durumunda; değişkenler (pH_i 7.38, i = 0.01 A, t_{EC} = 1.82 dakika, d_p = 5 mm, C_o = 27 µg/L As(V), h = 6.35 cm ve Q_{hava} = 9.01 L/dak.) ve yanıtlar (C_f = 3.81 µg/L As(V), R_e = %85.66, *ENC* = 0.0138 kWh/m^3, *ELC* = 0.0021 kg/m^3, *OC* = 0.00136 \$/m^3 ve q_e= 37.2 µg As/mg Fe veya 10.8 µg As/C) değerleri elde edilmiştir.

- Düşük As(V) içeren su örneği (C_o = 50-150 µg/L) için optimizasyon sonuçları:

  i) EC arıtım işlemi sonunda çıkış As konsantrasyonu tüm yanıtlar ve değişkenler değişken aralığında olması durumunda; değişkenler (pH_i 8.50, i = 0.50 A, t_{EC} = 2 dakika, d_p = 5 mm, C_o = 100 µg/L As(V), h = 5 cm ve Q_{hava} = 6

L/dak.) ve yanıtlar (C_f = 1.7 µg/L As(V), R_e = %98.7, *ENC* = 0.017 kWh/m^3, *ELC* = 0.442 kg/m^3, *OC* = 0.186 \$/m^3 ve q_e = 7.03 µg As/mg Fe veya 2.03 µg As/C) değerleri elde edilmiştir.

ii) EC işlemi sonunda çıkış As konsantrasyonu 9.9 µg/L dışında yanıtlar ve değişkenler değişken değer aralıklarında olması durumunda: Bu durumda değişkenler (pH_i 7.54, i = 0.22 A, t_{EC} = 1.94 dakika, d_p = 8 mm, C_o = 114.4 µg/L As(V), h = 4.72 cm ve Q_{hava} = 6.12 L/dak.) ve yanıtlar (C_f = 9.9 µg/L As(V), R_e = %91.73, *ENC* = 0.0147 kWh/m^3, *ELC* = 0.253 kg/m^3, *OC* = 0.1274 \$/m^3 ve q_e= 5.73 µg As/mg Fe veya 1.66 µg As/C) değerleri elde edilmiştir.

iii) Optimizasyonda kriter olarak R_e (maksimum) ve *OC* (minimum) olması durumunda; değişkenler (pH_i 8.5, i = 0.48 A, t_{EC} = 1.11 dakika, d_p = 6.65 mm, C_o = 53.92 µg/L As(V), h = 5.89 cm ve Q_{hava} = 5.80 L/dak.) ve yanıtlar (C_f = 0.45 µg/L As(V), R_e = %99.63, *ENC* = 0.0084 kWh/m^3, *ELC* = 0.0311 kg/m^3, *OC* = 0.0284 \$/m^3 ve q_e= 17.7 µg As/mg Fe veya 5.1 µg As/C) değerleri elde edilmiştir.

- Yüksek As(V) içeren su örneği (C_o= 200-1000 µg/L) için optimizasyon sonuçları:

  i) EC arıtım işlemi sonunda çıkış As konsantrasyonu tüm yanıtlar ve değişkenler değişken aralığında olması durumunda; değişkenler (pH_i 7.50, i = 0.30 A, t_{EC} = 12 dakika, d_p = 10 mm, C_o = 600 µg/L As(V), h = 5 cm ve Q_{hava} = 2 L/dak.) ve yanıtlar (C_f = 5.6 µg/L As(V), R_e = %92.5, *ENC* = 1.6344 kWh/m^3, *ELC* = 0.0365 kg/m^3, *OC* = 0.459 \$/m^3 ve q_e = 6.73 µg As/mg Fe veya 1.95 µg As/C) değerleri elde edilmiştir.

  ii) Sadece içme sularında olması istenen maksimum As konsantrasyonu (MCL) değerinin C_{WHO} = 10 µg/L 'nin altında olması amaçlanmıştır (Burada hedef olarak C_f = 9.9 µg/L alınmıştır). EC işlemi sonunda çıkış As konsantrasyonu C_f = 9.9 µg/L dışında yanıtlar ve değişkenler değişken değer aralıklarında olsun: Bu durumda değişkenler (pH_i 7.44, i = 0.28 A, t_{EC} = 8.2 dakika, d_p = 8.13 mm, C_o = 236.2 µg/L As(V), h = 7.87 cm ve Q_{hava} = 2.6 L/dak.) ve yanıtlar (C_f = 9.9 µg/L As(V), R_e = %99.1, *ENC* = 1.091 kWh/m^3, *ELC* = 0.027 kg/m^3, *OC* = 0.245 \$/m^3 ve q_e= 2.71 µg As/mg Fe veya 0.786 µg As/C) değerleri elde edilmiştir.

iii) Optimizasyonda kriter olarak R_e (maksimum) ve *OC* (minimum) olması durumunda; değişkenler (pH_i 6.66, i = 0.12 A, t_{EC} = 9.95 dakika, d_p = 5.44 mm, C_o = 201.8 µg/L As(V), h = 6.45 cm ve Q_{hava} = 5.47 L/dak.) ve yanıtlar (C_f = 5.1 µg/L As(V), R_e = %99.5, *ENC* = 0.174 kWh/m^3, *ELC* = 0.032 kg/m^3, *OC* = 0.022 \$/m^3 ve q_e= 9.1 µg As/mg Fe veya 2.6 µg As/C) değerleri elde edilmiştir.

Tüm bu amaçlarda istenen veya arzu edilen değer (desirability) 1.0 olduğu görülmüş olup, önem derecesi 3'dür.

5.2. Fe Anotlar ile As(III) Giderim Çalışmaları

5.2.1. Fe Anotlar ile As(III) Giderimi İçin Modelleme Sonuçları

Bu bölümde Fe bilya anotlar ile As(III) giderimi üzerine yapılan çalışmalar sunulmuştur. Daha önce ifade edildiği gibi içme sularında farklı arsenik türleri (As(V) ve/veya As(III)) bulunmaktadır. Genellikle yeraltı sularında As(III) ve yüzeysel sularda ise As(V) baskın olarak bulunmaktadır. Bazen iki türünde doğal sularda bulunmasına rağmen genellikle doğal sularda As(V) konsantrasyonu As(III)'den daha fazladır.

Fe bilya anotların kullanıldığı EC reaktör ile kullanılan içme suyu örneğinden As(III) gideriminde: başlangıç pH değeri (x_1: pH_i), uygulanan akım (x_2: i), EC süresi (x_3:t_{EC}), Fe anot çapı (x_4:d_p), As(III) başlangıç konsantrasyonu (x_5: C_o), anot yüksekliği (x_6: h) ve hava debisi (x_7:Q_{hava}) en önemli bağımsız değişkenler olarak dikkate alınmıştır. Kullanılan içme sularında bu durum genellikle düşük ve yüksek As konsantrasyonları şeklinde göz önüne alınması ve proje çalışmasında bağımsız değişkenlerden biri olan As(III) konsantrasyonunun üç farklı aralıkta (C_o = 20-50 µg/L; C_o = 50-200 µg/L ve C_o = 200-1000 µg/L) EC prosesi ile giderim çalışmaları yapılmıştır. Farklı konsantrasyonlarda As(III) içeren içme su örneğinden As gideriminde bağımsız proses değişkenleri ve seviyeleri Tablo 5.15'de verilmiştir.

Tablo 5.15: As(III) gideriminde kullanılan bağımsız değişken seviyeleri ve aralıkları.

Bağımsız değişkenler	Değişken seviyeleri ve aralıkları								
	C_o = 20-50 µg/L			C_o = 50-200 µg/L			C_o = 200-1000 µg/L		
	(-1)	(0)	(+1)	(-1)	(0)	(+1)	(-1)	(0)	(+1)
x_1 : Başlangıç pH (pH_i, -)	6.5	7.5	8.5	6.5	7.5	8.5	6.5	7.5	8.5
x_2 : Uygulanan akım (i, A)	0.05	0.10	0.15	0.06	0.18	0.30	0.1	0.3	0.5
x_3 : EC süresi (t_{EC}, dakika)	1	3	5	4	8	12	6	11	16
x_4 : Fe anot çapı (d_p, mm)	5.0	7.5	10.0	5.0	7.5	10.0	5.0	7.5	10.0
x_5 : As(III) konsantrasyonu(C_o,µg/L)	20	35	50	50	125	200	200	600	1000
x_6 : Anot yüksekliği (h, cm)	2	5	8	2	5	8	2	5	8
x_7 : Hava debisi (Q_{hava}, L/dak.)	2	6	10	2	6	10	2	6	10

Deneysel tasarım tabloları ve elde edilen sonuçlar; düşük (20-50 µg/L) için Tablo 5.16-5.18 ve 50-200 µg/L için ise Tablo 5.19-5.21'de verilmiştir. Yüksek As(III) konsantrasyonları (200-1000 µg/L) içeren içme su örneğinde EC deneysel tasarım planı ve sonuçlar Tablo 5.22-5.24'de gösterilmiştir.

İçme sularının EC ile arıtılmasının yukarıdaki bağımsız değişkenler ile EC çıkış arsenik konsantrasyonu (C_f, µg/L) ve arsenik giderim verimi (R_e, %) eşitliklerinin yanı sıra enerji tüketim (*ENC*, kWh/m^3), elektrot tüketimi (*ELC*, kg/m^3) işletme maliyeti (*OC*, \$/m^3) ve arsenik adsoplama veya giderim kapasitesi (q_e, µg As/mgFe veya µg As/C) her bir As(III) içeren içme su örneğinde yanıt fonksiyonları olarak tanımlanmış ve veriler tasarım programına girilmiştir. As(III) konsantrasyonu 20-50 µg/L, 50-200 µg/L ve 200-1000 µg/L olan içme suyu örneklerinde Fe bilya anot elektrotların kullanıldığı EC prosesi ile arıtımından elde edilen ANOVA sonuçları, istatistiksel veriler ve bu verilerin değerlendirilmesi Tablo 5.25-5.27'de verilmiştir.

Tablo 5.16: Düşük As(III) konsantrasyonu (20-50 µg/L) içeren sularda giderime ait model deney planı.

D. No	$x_1: pH_i$ (-)	$x_2: i$ (A)	$x_3: t_{EC}$ (dak)	$x_4: d_p$ (mm)	$x_5: C_o$ (µg/L)	$x_6: h$ (cm)	$x_7: Q_{hava}$ (L/dak.)	C_f (µg/L)	R_e (%)
1	7.5	0.05	1	7.5	35	8	6	18.61	46.83
2	6.5	0.05	3	10.0	35	5	6	21.38	38.91
3	7.5	0.15	3	7.5	50	5	2	34.44	31.12
4	8.5	0.15	3	5.0	35	5	6	10.13	71.07
5	7.5	0.10	3	7.5	35	5	6	19.40	44.57
6	6.5	0.10	5	7.5	20	5	6	7.91	60.46
7	6.5	0.10	3	7.5	35	8	2	18.34	47.60
8	8.5	0.05	3	5.0	35	5	6	9.82	71.94
9	7.5	0.10	5	10.0	35	5	10	6.50	81.44
10	7.5	0.15	3	7.5	20	5	10	8.44	57.80
11	7.5	0.10	3	10.0	50	8	6	28.80	42.40
12	7.5	0.15	5	7.5	35	2	6	7.81	77.71
13	6.5	0.10	1	7.5	50	5	6	38.84	22.32
14	8.5	0.10	3	7.5	35	2	2	16.61	52.54
15	7.5	0.10	1	10.0	35	5	10	20.07	42.66
16	7.5	0.10	5	5.0	35	5	2	6.53	81.34
17	8.5	0.10	1	7.5	50	5	6	39.92	20.16
18	7.5	0.05	5	7.5	35	2	6	13.13	62.49
19	7.5	0.10	5	10.0	35	5	2	3.76	89.25
20	8.5	0.10	5	7.5	50	5	6	9.67	80.65
21	7.5	0.10	3	10.0	50	2	6	28.05	43.90
22	7.5	0.10	1	10.0	35	5	2	15.67	55.23
23	6.5	0.10	3	7.5	35	8	10	11.22	67.94
24	7.5	0.10	3	5.0	50	8	6	25.26	49.48
25	7.5	0.10	5	5.0	35	5	10	3.89	88.88
26	7.5	0.10	3	7.5	50	2	6	35.6	28.80
27	7.5	0.05	3	7.5	20	5	2	12.41	37.95
28	7.5	0.10	3	7.5	35	5	6	14.60	58.29
29	7.5	0.15	3	7.5	20	5	2	6.95	65.25
30	7.5	0.05	1	7.5	35	2	6	28.92	17.37
31	7.5	0.10	3	7.5	35	5	6	15.79	54.89
32	6.5	0.10	1	7.5	20	5	6	10.20	49.01
33	7.5	0.10	3	7.5	35	5	6	15.04	57.03
34	7.5	0.10	3	7.5	35	5	6	17.35	50.43
35	7.5	0.10	1	5.0	35	5	2	28.70	18.00
36	7.5	0.15	3	7.5	50	5	10	30.84	38.32
37	6.5	0.10	5	7.5	50	5	6	26.44	47.12
38	8.5	0.10	3	7.5	35	2	10	17.65	49.57
39	6.5	0.10	3	7.5	35	2	10	15.98	54.34
40	6.5	0.15	3	5.0	35	5	6	8.32	76.24
41	7.5	0.15	5	7.5	35	8	6	2.07	94.08
42	7.5	0.05	3	7.5	50	5	10	27.9	44.20
43	7.5	0.15	1	7.5	35	2	6	21.5	38.57
44	8.5	0.10	1	7.5	20	5	6	3.53	82.37
45	8.5	0.10	3	7.5	35	8	2	2.30	93.44
46	6.5	0.05	3	5.0	35	5	6	3.47	90.11
47	7.5	0.10	3	5.0	20	8	6	0.29	98.67
48	8.5	0.15	3	10.0	35	5	6	1.59	95.45
49	7.5	0.10	1	5.0	35	5	10	10.09	71.19

Tablo 5.16: Devam.

50	7.5	0.10	3	10.0	20	8	6	2.27	88.63
51	6.5	0.10	3	7.5	35	2	2	11.67	66.66
52	7.5	0.10	3	10.0	20	2	6	2.79	86.11
53	8.5	0.10	3	7.5	35	8	10	2.29	93.46
54	7.5	0.10	3	7.5	35	5	6	7.96	77.27
55	7.5	0.05	3	7.5	20	5	10	3.96	80.20
56	7.5	0.10	3	5.0	20	2	6	6.78	66.10
57	8.5	0.05	3	10.0	35	5	6	2.62	92.51
58	8.5	0.10	5	7.5	20	5	6	0.87	95.65
59	7.5	0.15	1	7.5	35	8	6	11.73	66.47
60	6.5	0.15	3	10.0	35	5	6	5.47	84.37
61	7.5	0.05	3	7.5	50	5	2	30.60	38.80
62	7.5	0.05	5	7.5	35	8	6	1.43	95.91

Tablo 5.17: Düşük As(III) konsantrasyonu (20-50 μg/L) içeren sularda giderime ait sonuçlar I.

D. No	U (V)	$S_{elektrot}$ (m^2)	j (A/m^2)	Faraday (F/m^3)	pH_f (-)	$W_{çamur}$ (kg/m^3)	ENC (kWh/m^3)	ELC (kg/m^3)	OC ($/m^3$)
1	4.6	0.11657	0.42893	0.03887	7.62	0.0188	0.004771	0.0021	0.012
2	5.2	0.03454	1.44760	0.11660	7.36	0.0099	0.016094	0.0035	0.022
3	7.5	0.07595	1.97498	0.34979	7.72	0.0188	0.070125	0.0118	0.076
4	14.9	0.06987	2.14700	0.34979	8.36	0.0178	0.139875	0.0106	0.083
5	8.9	0.07595	1.31666	0.23319	7.94	0.0275	0.055625	0.0078	0.052
6	8.6	0.07595	1.31666	0.38865	7.65	0.0236	0.089375	0.0109	0.075
7	7.7	0.11657	0.85785	0.23319	7.16	0.0235	0.047938	0.0067	0.044
8	6.4	0.06987	0.71567	0.11660	8.78	0.0789	0.019906	0.0035	0.022
9	9.7	0.03454	2.89519	0.38865	8.17	0.0323	0.100729	0.0112	0.079
10	11.2	0.07595	1.97498	0.34979	7.96	0.0303	0.104625	0.0124	0.086
11	6.5	0.05024	1.99045	0.23319	7.86	0.0988	0.040688	0.0109	0.066
12	14.1	0.03179	4.71846	0.58298	7.66	0.0792	0.220625	0.0319	0.211
13	5.5	0.07595	1.31666	0.07773	7.01	0.0535	0.011500	0.0022	0.014
14	10.1	0.03179	3.14564	0.23319	8.70	0.0526	0.062813	0.0141	0.087
15	10.6	0.03454	2.89519	0.07773	7.65	0.0651	0.022167	0.0022	0.016
16	9.8	0.06987	1.43133	0.38865	7.85	0.1435	0.102083	0.0169	0.109
17	5.3	0.07595	1.31666	0.07773	8.82	0.0261	0.010958	0.0025	0.015
18	5.9	0.03179	1.57282	0.19433	7.68	0.0324	0.030833	0.0069	0.042
19	11.1	0.03454	2.89519	0.38865	7.74	0.0965	0.115104	0.0130	0.091
20	7.7	0.07595	1.31666	0.38865	8.82	0.7774	0.079792	0.0127	0.082
21	7.4	0.0157	6.36943	0.23319	7.85	0.0451	0.045938	0.0074	0.048
22	9.5	0.03454	2.89519	0.07773	7.68	0.0161	0.019875	0.0031	0.020
23	8.3	0.11657	0.85785	0.23319	7.23	0.0388	0.051563	0.0086	0.055
24	5.6	0.13188	0.75827	0.23319	7.80	0.0354	0.035188	0.0066	0.042
25	9.8	0.06987	1.43133	0.38865	8.12	0.0421	0.101563	0.0246	0.150
26	6.9	0.03297	3.03306	0.23319	8.08	0.1708	0.043688	0.0133	0.079
27	4.9	0.07595	0.65833	0.11660	7.62	0.0256	0.015281	0.0064	0.037
28	9.3	0.07595	1.31666	0.23319	7.97	0.0136	0.057938	0.0068	0.047
29	11.2	0.07595	1.97498	0.34979	7.70	0.0335	0.104906	0.0099	0.072
30	8.1	0.03179	1.57282	0.03887	7.60	0.0465	0.008385	0.0023	0.014
31	8.6	0.07595	1.31666	0.23319	7.81	0.0485	0.053938	0.0074	0.049
32	7.9	0.07595	1.31666	0.07773	6.95	0.0259	0.016521	0.0023	0.015

Tablo 5.17: Devam.

33	9.1	0.07595	1.31666	0.23319	7.72	0.0261	0.056813	0.0066	0.046
34	9.3	0.07595	1.31666	0.23319	7.65	0.0431	0.058188	0.0068	0.047
35	8.5	0.06987	1.43133	0.07773	7.62	0.0509	0.017750	0.0024	0.016
36	7.3	0.07595	1.97498	0.34979	7.82	0.0506	0.067969	0.0134	0.084
37	5.8	0.07595	1.31666	0.38865	7.23	0.0313	0.060313	0.0109	0.069
38	10.3	0.03179	3.14564	0.23319	8.72	0.2504	0.064438	0.0075	0.052
39	10.4	0.03179	3.14564	0.23319	7.33	0.0143	0.064688	0.0088	0.059
40	11.7	0.06987	2.14700	0.34979	6.87	0.0814	0.109594	0.0113	0.081
41	10.0	0.11657	1.28678	0.58298	6.63	0.0268	0.156250	0.0345	0.213
42	5.8	0.07595	0.65833	0.11660	7.80	0.0321	0.018000	0.0034	0.022
43	14.6	0.03179	4.71846	0.11660	7.76	0.0188	0.045719	0.0035	0.027
44	6.8	0.07595	1.31666	0.07773	8.17	0.0078	0.014167	0.0024	0.015
45	8.7	0.11657	0.85785	0.23319	8.80	0.0181	0.054625	0.0069	0.047
46	9.5	0.06987	0.71567	0.11660	7.18	0.0653	0.029813	0.0042	0.028
47	9.3	0.13188	0.75827	0.23319	7.64	0.1374	0.058250	0.0066	0.046
48	7.7	0.03454	4.34279	0.34979	8.78	0.1038	0.071906	0.0102	0.068
49	10.7	0.06987	1.43133	0.07773	7.80	0.0534	0.021396	0.0023	0.016
50	8.3	0.05024	1.99045	0.23319	7.82	0.0774	0.051938	0.0068	0.046
51	8.2	0.03179	3.14564	0.23319	6.86	0.0289	0.051188	0.0068	0.046
52	10.4	0.01570	6.36943	0.23319	7.92	0.0414	0.065250	0.0114	0.073
53	7.2	0.11657	0.85785	0.23319	8.71	0.0434	0.044750	0.0072	0.047
54	8.9	0.07595	1.31666	0.23319	7.72	0.0454	0.055313	0.0108	0.068
55	6.1	0.07595	0.65833	0.11660	7.83	0.0328	0.019094	0.0033	0.021
56	10.2	0.03297	3.03306	0.23319	7.94	0.0503	0.064000	0.0155	0.094
57	5.9	0.03454	1.44760	0.11660	8.82	0.0244	0.018563	0.0033	0.021
58	8.0	0.07595	1.31666	0.38865	8.71	0.0826	0.083750	0.0114	0.076
59	11.9	0.11657	1.28678	0.11660	7.74	0.0073	0.037031	0.0071	0.044
60	11.9	0.03454	4.34279	0.34979	7.31	0.0661	0.111281	0.0120	0.085
61	3.9	0.07595	0.65833	0.11660	7.74	0.0549	0.012344	0.0035	0.021
62	4.9	0.11657	0.42893	0.19433	7.87	0.0188	0.025313	0.0055	0.034

Tablo 5.18: Düşük As(III) konsantrasyonu (20-50 µg/L) içeren sularda giderime ait sonuçlar II.

D. No	q (C)	RC (µg/LC)	n_{Fe} (mol)	n_{As} (mol)	$n_{Fe/As}$ (molFe/ molAs)	q_e (µgAs/ mgFe)	q_e (µgAs/C)
1	3	5.46	0.16×10^{-4}	2.19×10^{-7}	71.13	15.10	4.37
2	9	1.51	0.47×10^{-4}	1.82×10^{-7}	256.82	4.18	1.21
3	27	0.58	1.40×10^{-4}	2.07×10^{-7}	674.40	1.59	0.46
4	27	0.92	1.40×10^{-4}	3.32×10^{-7}	421.89	2.55	0.74
5	18	0.87	0.93×10^{-4}	2.08×10^{-7}	448.45	2.40	0.69
6	30	0.40	1.56×10^{-4}	1.61×10^{-7}	964.32	1.11	0.32
7	18	0.93	0.93×10^{-4}	2.22×10^{-7}	419.91	2.56	0.74
8	9	2.80	0.47×10^{-4}	3.36×10^{-7}	138.92	7.73	2.24
9	30	0.95	1.56×10^{-4}	3.80×10^{-7}	409.08	2.63	0.76
10	27	0.43	1.40×10^{-4}	1.54×10^{-7}	907.75	1.18	0.34
11	18	1.18	0.93×10^{-4}	2.83×10^{-7}	329.99	3.26	0.94
12	45	0.60	2.33×10^{-4}	3.63×10^{-7}	643.09	1.67	0.48
13	6	1.86	0.31×10^{-4}	1.49×10^{-7}	208.95	5.14	1.49
14	18	1.02	0.93×10^{-4}	2.45×10^{-7}	380.41	2.82	0.82

Tablo 5.18: Devam.

15	6	2.49	0.31×10^{-4}	1.99×10^{-7}	156.19	6.88	1.99
16	30	0.95	1.56×10^{-4}	3.80×10^{-7}	409.58	2.62	0.76
17	6	1.68	0.31×10^{-4}	1.34×10^{-7}	231.34	4.64	1.34
18	15	1.46	0.78×10^{-4}	2.92×10^{-7}	266.57	4.03	1.17
19	30	1.04	1.56×10^{-4}	4.17×10^{-7}	373.24	2.88	0.83
20	30	1.34	1.56×10^{-4}	5.38×10^{-7}	289.13	3.72	1.08
21	18	1.22	0.93×10^{-4}	2.93×10^{-7}	318.71	3.37	0.98
22	6	3.22	0.31×10^{-4}	2.58×10^{-7}	120.64	8.91	2.58
23	18	1.32	0.93×10^{-4}	3.17×10^{-7}	294.19	3.65	1.06
24	18	1.37	0.93×10^{-4}	3.30×10^{-7}	282.77	3.80	1.10
25	30	1.04	1.56×10^{-4}	4.15×10^{-7}	374.81	2.87	0.83
26	18	0.80	0.93×10^{-4}	1.92×10^{-7}	485.82	2.21	0.64
27	9	0.84	0.47×10^{-4}	1.01×10^{-7}	460.85	2.33	0.67
28	18	1.13	0.93×10^{-4}	2.72×10^{-7}	342.93	3.13	0.91
29	27	0.48	1.40×10^{-4}	1.74×10^{-7}	804.11	1.34	0.39
30	3	2.03	0.56×10^{-4}	0.81×10^{-7}	191.77	5.60	1.62
31	18	1.07	0.93×10^{-4}	2.56×10^{-7}	364.17	2.95	0.85
32	6	1.63	0.31×10^{-4}	1.31×10^{-7}	237.95	4.51	1.31
33	18	1.11	0.93×10^{-4}	2.66×10^{-7}	350.49	3.07	0.89
34	18	0.98	0.93×10^{-4}	2.35×10^{-7}	396.36	2.71	0.78
35	6	1.05	0.31×10^{-4}	0.84×10^{-7}	370.15	2.90	0.84
36	27	0.71	1.40×10^{-4}	2.55×10^{-7}	547.68	1.96	0.57
37	30	0.79	1.56×10^{-4}	3.14×10^{-7}	494.89	2.17	0.63
38	18	0.96	0.93×10^{-4}	2.31×10^{-7}	403.21	2.66	0.77
39	18	1.06	0.93×10^{-4}	2.54×10^{-7}	367.81	2.92	0.85
40	27	0.99	1.40×10^{-4}	3.56×10^{-7}	393.24	2.73	0.79
41	45	0.73	2.33×10^{-4}	4.39×10^{-7}	531.14	2.02	0.59
42	9	2.46	0.47×10^{-4}	2.95×10^{-7}	158.28	6.79	1.96
43	9	1.50	0.47×10^{-4}	1.80×10^{-7}	259.10	4.15	1.20
44	6	2.75	0.31×10^{-4}	2.20×10^{-7}	141.55	7.59	2.20
45	18	1.82	0.93×10^{-4}	4.36×10^{-7}	213.90	5.02	1.45
46	9	3.50	0.47×10^{-4}	4.20×10^{-7}	110.92	9.69	2.80
47	18	1.10	0.93×10^{-4}	2.63×10^{-7}	354.52	3.03	0.88
48	27	1.24	1.40×10^{-4}	4.45×10^{-7}	314.12	3.42	0.99
49	6	4.15	0.31×10^{-4}	3.32×10^{-7}	93.59	11.48	3.32
50	18	0.98	0.93×10^{-4}	2.36×10^{-7}	394.66	2.72	0.79
51	18	1.30	0.93×10^{-4}	3.11×10^{-7}	299.86	3.58	1.04
52	18	0.96	0.93×10^{-4}	2.30×10^{-7}	406.21	2.64	0.77
53	18	1.82	0.93×10^{-4}	4.36×10^{-7}	213.86	5.02	1.45
54	18	1.50	0.93×10^{-4}	3.61×10^{-7}	258.67	4.15	1.20
55	9	1.78	0.47×10^{-4}	2.14×10^{-7}	218.07	4.93	1.43
56	18	0.73	0.93×10^{-4}	1.76×10^{-7}	529.18	2.03	0.59
57	9	3.60	0.47×10^{-4}	4.32×10^{-7}	108.04	9.94	2.88
58	30	0.64	1.56×10^{-4}	2.55×10^{-7}	609.49	1.76	0.51
59	9	2.59	0.47×10^{-4}	3.10×10^{-7}	150.34	7.15	2.07
60	27	1.09	1.40×10^{-4}	3.94×10^{-7}	355.34	3.02	0.87
61	9	2.16	0.47×10^{-4}	2.59×10^{-7}	180.28	5.96	1.72
62	15	2.24	0.78×10^{-4}	4.48×10^{-7}	173.68	6.19	1.79

Tablo 5.19: Düşük As(III) konsantrasyonu (50-200 µg/L) içeren sularda giderime ait model deney planı.

D. No	$x_1: pH_i$ (-)	$x_2: i$ (A)	$x_3: t_{EC}$ (dak)	$x_4: d_p$ (mm)	$x_5: C_o$ (µg/L)	$x_6: h$ (cm)	$x_7: Q_{hava}$ (L/dak.)	C_f (µg/L)	R_e (%)
1	7.5	0.18	8	10.0	50	2	6	7.32	85.35
2	8.5	0.18	8	7.5	125	8	2	3.33	97.34
3	7.5	0.18	12	10.0	125	5	10	0.78	99.37
4	8.5	0.18	12	7.5	50	5	6	1.69	90.62
5	8.5	0.06	8	10.0	125	5	6	13.55	89.16
6	7.5	0.30	4	7.5	125	2	6	16.54	86.77
7	7.5	0.06	4	7.5	125	8	6	17.80	85.77
8	8.5	0.18	12	7.5	200	5	6	2.20	98.90
9	7.5	0.18	8	10.0	200	8	6	4.28	97.86
10	7.5	0.06	4	7.5	125	2	6	17.82	69.75
11	7.5	0.30	8	7.5	200	5	10	7.42	96.29
12	7.5	0.06	12	7.5	125	2	6	10.41	91.67
13	7.5	0.30	8	7.5	50	5	10	1.42	97.16
14	7.5	0.18	8	10.0	200	2	6	19.34	90.33
15	7.5	0.18	8	5.0	200	2	6	21.58	89.21
16	7.5	0.18	8	7.5	125	5	6	0.72	99.43
17	8.5	0.18	8	7.5	125	2	2	4.01	94.01
18	7.5	0.18	4	10.0	125	5	2	16.46	86.83
19	7.5	0.18	8	5.0	50	8	6	2.22	95.57
20	7.5	0.18	12	10.0	125	5	2	4.52	96.38
21	7.5	0.30	8	7.5	200	5	2	3.05	98.47
22	6.5	0.18	8	7.5	125	2	2	1.28	98.99
23	6.5	0.06	8	5.0	125	5	6	1.65	98.68
24	6.5	0.30	8	5.0	125	5	6	0.54	99.57
25	7.5	0.18	12	5.0	125	5	10	1.16	99.08
26	7.5	0.18	12	5.0	125	5	2	0.41	99.67
27	8.5	0.18	4	7.5	50	5	6	11.45	77.10
28	7.5	0.18	8	10.0	50	8	6	3.32	93.35
29	7.5	0.18	4	5.0	125	5	2	9.53	92.37
30	6.5	0.18	8	7.5	125	8	2	2.75	97.81
31	6.5	0.18	8	7.5	125	8	10	0.76	99.38
32	7.5	0.06	8	7.5	50	5	2	10.86	78.28
33	7.5	0.30	12	7.5	125	8	6	1.36	98.92
34	7.5	0.18	8	5.0	200	8	6	3.80	98.11
35	7.5	0.30	8	7.5	50	5	2	0.87	98.26
36	7.5	0.18	8	7.5	125	5	6	1.01	99.21
37	6.5	0.06	8	10.0	125	5	6	4.46	96.43
38	6.5	0.30	8	10.0	125	5	6	0.38	99.70
39	7.5	0.18	8	5.0	50	2	6	4.20	91.61
40	7.5	0.18	4	5.0	125	5	10	13.71	89.04
41	7.5	0.18	8	7.5	125	5	6	0.37	99.70
42	7.5	0.06	8	7.5	50	5	10	5.75	88.50
43	8.5	0.30	8	10.0	125	5	6	0.23	99.82
44	6.5	0.18	4	7.5	50	5	6	3.20	93.60
45	7.5	0.18	8	7.5	125	5	6	1.02	99.20
46	7.5	0.18	8	7.5	125	5	6	3.92	96.86
47	7.5	0.18	8	7.5	125	5	6	1.62	98.71
48	7.5	0.06	8	7.5	200	5	10	25.52	87.24
49	8.5	0.18	4	7.5	200	5	6	37.16	81.42

Tablo 5.19: Devam.

50	8.5	0.18	8	7.5	125	2	10	4.92	96.47
51	6.5	0.18	4	7.5	200	5	6	20.54	94.73
52	8.5	0.18	8	7.5	125	8	10	0.44	99.65
53	7.5	0.06	12	7.5	125	8	6	2.84	97.73
54	7.5	0.06	8	7.5	200	5	2	24.06	87.97
55	7.5	0.30	4	7.5	125	8	6	9.99	92.01
56	8.5	0.30	8	5.0	125	5	6	0.17	99.87
57	7.5	0.30	12	7.5	125	2	6	5.86	95.31
58	7.5	0.18	4	10.0	125	5	10	10.56	91.55
59	6.5	0.18	12	7.5	50	5	6	7.08	85.84
60	8.5	0.06	8	5.0	125	5	6	6.02	95.18
61	6.5	0.18	8	7.5	125	2	10	1.41	98.89
62	6.5	0.18	12	7.5	200	5	6	6.78	96.61

Tablo 5.20: Düşük As(III) konsantrasyonu (50-200 µg/L) içeren sularda giderime ait sonuçlar I.

D. No	U (V)	$S_{elektrot}$ (m^2)	j (A/m^2)	Faraday (F/m^3)	pH_f (-)	$W_{çamur}$ (kg/m^3)	ENC (kWh/m^3)	ELC (kg/m^3)	OC ($/m^3$)
1	11.9	0.01570	11.4649	1.11932	8.39	0.0079	0.35730	0.0481	0.323
2	9.2	0.11657	1.54414	1.11932	8.82	0.0079	0.27720	0.0345	0.235
3	8.1	0.03454	5.21135	1.67898	8.45	0.0885	0.36360	0.0612	0.393
4	11.7	0.07595	2.36998	1.67898	8.73	0.1743	0.52695	0.0481	0.354
5	3.8	0.03454	1.73712	0.37311	8.79	0.0230	0.03760	0.0210	0.113
6	14.6	0.03179	9.43693	0.93277	7.86	0.0088	0.36600	0.0290	0.223
7	3.6	0.11657	0.51471	0.18655	7.93	0.0890	0.01790	0.0068	0.039
8	9.1	0.07595	2.36998	1.67898	8.80	0.3528	0.40995	0.0643	0.419
9	7.4	0.05024	3.58280	1.11932	8.80	0.0591	0.22290	0.0371	0.239
10	4.7	0.03179	1.88739	0.18655	8.13	0.0198	0.02340	0.0069	0.041
11	13.1	0.07595	3.94997	1.86554	8.31	0.0908	0.65500	0.0849	0.574
12	4.7	0.03179	1.88739	0.55966	8.10	0.0265	0.07005	0.0193	0.115
13	17.5	0.07595	3.94997	1.86554	8.35	0.1066	0.87400	0.0575	0.471
14	9.1	0.01570	11.4649	1.11932	8.28	0.0340	0.27150	0.0361	0.243
15	9.8	0.03297	5.45951	1.11932	8.17	0.0188	0.29370	0.0489	0.315
16	8.9	0.07595	2.36998	1.11932	8.04	0.1854	0.26940	0.0388	0.257
17	9.3	0.03179	5.66216	1.11932	8.83	0.1109	0.27900	0.0379	0.254
18	7.9	0.03454	5.21135	0.55966	7.82	0.0361	0.11865	0.0164	0.109
19	9.8	0.13188	1.36488	1.11932	8.04	0.1763	0.29370	0.0446	0.292
20	8.6	0.03454	5.21135	1.67898	7.80	0.1468	0.38700	0.0518	0.348
21	12.5	0.07595	3.94997	1.86554	7.72	0.1585	0.62300	0.0853	0.570
22	9.5	0.03179	5.66216	1.11932	7.15	0.1563	0.28350	0.0329	0.228
23	3.9	0.06987	0.85880	0.37311	6.93	0.0015	0.03960	0.0190	0.108
24	14.5	0.06987	4.29400	1.86554	6.96	0.0073	0.72550	0.0637	0.475
25	9.3	0.06987	2.57640	1.67898	8.25	0.1149	0.41670	0.0515	0.352
26	9.5	0.06987	2.57640	1.67898	7.93	0.0310	0.42885	0.0622	0.410
27	11.2	0.07595	2.36998	0.55966	8.88	0.0771	0.16860	0.0246	0.162
28	9.6	0.11657	1.54414	1.11932	8.27	0.0652	0.28710	0.0432	0.284
29	9.3	0.06987	2.57640	0.55966	7.85	0.0165	0.13995	0.0232	0.149
30	7.1	0.11657	1.54414	1.11932	7.11	0.0345	0.21330	0.0368	0.236
31	7.1	0.11657	1.54414	1.11932	7.38	0.0411	0.21390	0.0436	0.272
32	4.9	0.07595	0.78999	0.37311	7.94	0.0056	0.04950	0.0133	0.080
33	12.0	0.11657	2.57356	2.79830	8.15	0.1326	0.90225	0.0951	0.675

Tablo 5.20: Devam.

34	7.7	0.13188	1.36488	1.11932	7.88	0.2337	0.23100	0.0435	0.274
35	16.1	0.07595	3.94997	1.86554	7.89	0.0818	0.80700	0.0652	0.499
36	8.9	0.07595	2.36998	1.11932	8.20	0.0125	0.26580	0.0506	0.319
37	3.5	0.03454	1.73712	0.37311	7.26	0.0893	0.03530	0.0137	0.079
38	12.7	0.03454	8.68558	1.86554	7.13	0.2426	0.63350	0.0726	0.505
39	12.5	0.03297	5.45951	1.11932	8.27	0.0849	0.37530	0.0492	0.332
40	8.7	0.06987	2.57640	0.55966	8.25	0.0418	0.13110	0.0162	0.111
41	9.1	0.07595	2.36998	1.11932	8.15	0.2179	0.27330	0.0336	0.230
42	5.5	0.07595	0.78999	0.37311	8.41	0.0852	0.05540	0.0153	0.092
43	13.3	0.03454	8.68558	1.86554	8.81	0.1904	0.66450	0.0561	0.424
44	13.1	0.07595	2.36998	0.55966	7.25	0.1250	0.19605	0.0178	0.132
45	9.6	0.07595	2.36998	1.11932	8.05	0.0162	0.28830	0.0486	0.312
46	9.2	0.07595	2.36998	1.11932	8.12	0.0768	0.27630	0.0391	0.260
47	9.4	0.07595	2.36998	1.11932	8.22	0.1236	0.28140	0.0355	0.242
48	4.1	0.07595	0.78999	0.37311	8.26	0.7204	0.04140	0.0136	0.080
49	8.9	0.07595	2.36998	0.55966	8.75	0.0119	0.13455	0.0166	0.114
50	9.5	0.03179	5.66216	1.11932	8.78	0.0055	0.28620	0.0434	0.284
51	7.2	0.07595	2.36998	0.55966	7.09	0.0934	0.10815	0.0209	0.131
52	7.6	0.11657	1.54414	1.11932	8.83	0.9732	0.22800	0.0406	0.259
53	3.3	0.11657	0.51471	0.55966	8.09	0.3446	0.04965	0.0183	0.106
54	3.6	0.07595	0.78999	0.37311	7.61	0.0425	0.03560	0.0160	0.092
55	12.1	0.11657	2.57356	0.93277	8.04	0.3541	0.30125	0.0334	0.234
56	13.4	0.06987	4.29400	1.86554	8.85	0.0133	0.67050	0.0603	0.447
57	14.6	0.03179	9.43693	2.79830	8.37	0.2832	1.09125	0.0922	0.696
58	8.2	0.03454	5.21135	0.55966	8.21	0.3033	0.12315	0.0195	0.127
59	10.2	0.07595	2.36998	1.67898	7.25	0.0128	0.45810	0.0519	0.362
60	3.8	0.06987	0.85880	0.37311	8.76	0.1669	0.03810	0.0122	0.072
61	9.3	0.03179	5.66216	1.11932	7.11	0.1127	0.27810	0.0526	0.332
62	7.7	0.07595	2.36998	1.67898	7.47	0.0004	0.35730	0.0499	0.330

Tablo 5.21: Düşük As(III) konsantrasyonu (50-200 µg/L) içeren sularda giderime ait sonuçlar II.

D. No	q (C)	RC (µg/LC)	n_{Fe} (mol)	n_{As} (mol)	$n_{Fe/As}$ (molFe/ molAs)	q_e (µgAs/ mgFe)	q_e (µg As/C)
1	86.4	0.49	4.48×10^{-4}	0.57×10^{-6}	786.83	1.37	0.40
2	86.4	1.41	4.48×10^{-4}	1.62×10^{-6}	275.99	3.89	1.13
3	129.6	0.96	6.72×10^{-4}	1.67×10^{-6}	405.49	2.65	0.77
4	129.6	0.37	6.72×10^{-4}	0.64×10^{-6}	1.042.67	1.03	0.30
5	28.8	3.87	1.49×10^{-4}	1.49×10^{-6}	100.43	10.70	3.10
6	72.0	1.51	3.73×10^{-4}	1.45×10^{-6}	257.99	4.16	1.21
7	14.4	7.44	0.75×10^{-4}	1.43×10^{-6}	52.20	20.58	5.96
8	129.6	1.53	6.72×10^{-4}	2.64×10^{-6}	254.65	4.22	1.22
9	86.4	2.27	4.48×10^{-4}	2.61×10^{-6}	171.57	6.26	1.81
10	14.4	7.44	0.75×10^{-4}	1.43×10^{-6}	52.22	20.57	5.95
11	144.0	1.34	7.46×10^{-4}	2.57×10^{-6}	290.61	3.70	1.07
12	43.2	2.65	2.24×10^{-4}	1.53×10^{-6}	146.52	7.33	2.12
13	144.0	0.34	7.46×10^{-4}	0.65×10^{-6}	1.151.99	0.93	0.27
14	86.4	2.09	4.48×10^{-4}	2.41×10^{-6}	185.87	5.78	1.67
15	86.4	2.07	4.48×10^{-4}	2.38×10^{-6}	188.21	5.71	1.65

Tablo 5.21: Devam.

16	86.4	1.44	4.48×10^{-4}	1.66×10^{-6}	270.19	3.98	1.15
17	86.4	1.39	4.48×10^{-4}	1.60×10^{-6}	279.82	3.84	1.11
18	43.2	2.51	2.24×10^{-4}	1.45×10^{-6}	154.68	6.95	2.01
19	86.4	0.55	4.48×10^{-4}	0.64×10^{-6}	702.75	1.53	0.44
20	129.6	0.93	6.72×10^{-4}	1.61×10^{-6}	418.08	2.57	0.74
21	144.0	1.37	7.46×10^{-4}	2.63×10^{-6}	284.17	3.78	1.09
22	86.4	1.43	4.48×10^{-4}	1.65×10^{-6}	271.41	3.96	1.15
23	28.8	4.28	1.49×10^{-4}	1.65×10^{-6}	90.74	11.84	3.43
24	144.0	0.86	7.46×10^{-4}	1.66×10^{-6}	449.67	2.39	0.69
25	129.6	0.96	6.72×10^{-4}	1.65×10^{-6}	406.68	2.64	0.76
26	129.6	0.96	6.72×10^{-4}	1.66×10^{-6}	404.28	2.66	0.77
27	43.2	0.89	2.24×10^{-4}	0.51×10^{-6}	435.51	2.47	0.71
28	86.4	0.54	4.48×10^{-4}	0.62×10^{-6}	719.40	1.49	0.43
29	43.2	2.67	2.24×10^{-4}	1.54×10^{-6}	145.41	7.39	2.14
30	86.4	1.41	4.48×10^{-4}	1.63×10^{-6}	274.69	3.91	1.13
31	86.4	1.44	4.48×10^{-4}	166×10^{-6}	270.31	3.97	1.15
32	28.8	1.36	1.49×10^{-4}	0.52×10^{-6}	285.98	3.76	1.09
33	216.0	0.57	11.19×10^{-4}	1.65×10^{-6}	678.90	1.58	0.46
34	86.4	2.27	4.48×10^{-4}	2.62×10^{-6}	171.15	6.28	1.82
35	144.0	0.34	7.46×10^{-4}	0.66×10^{-6}	1.139.14	0.94	0.27
36	86.4	1.44	4.48×10^{-4}	1.65×10^{-6}	270.78	3.97	1.15
37	28.8	4.19	1.49×10^{-4}	1.61×10^{-6}	92.86	11.57	3.35
38	144.0	0.87	7.46×10^{-4}	1.66×10^{-6}	449.09	2.39	0.69
39	86.4	0.53	4.48×10^{-4}	0.61×10^{-6}	733.13	1.47	0.42
40	43.2	2.58	2.24×10^{-4}	1.48×10^{-6}	150.86	7.12	2.06
41	86.4	1.44	4.48×10^{-4}	1.66×10^{-6}	269.43	3.99	1.15
42	28.8	1.54	1.49×10^{-4}	0.59×10^{-6}	252.97	4.25	1.23
43	144.0	0.87	7.46×10^{-4}	1.66×10^{-6}	448.54	2.40	0.69
44	43.2	1.08	2.24×10^{-4}	0.62×10^{-6}	358.76	2.99	0.87
45	86.4	1.44	4.48×10^{-4}	1.65×10^{-6}	270.79	3.97	1.15
46	86.4	1.40	4.48×10^{-4}	1.61×10^{-6}	277.34	3.87	1.12
47	86.4	1.43	4.48×10^{-4}	1.65×10^{-6}	272.16	3.95	1.14
48	28.8	6.06	1.49×10^{-4}	2.33×10^{-6}	64.15	16.75	4.85
49	43.2	3.77	2.24×10^{-4}	2.17×10^{-6}	103.11	10.42	3.02
50	86.4	1.37	4.48×10^{-4}	1.57×10^{-6}	284.37	3.78	1.09
51	43.2	4.15	2.24×10^{-4}	2.39×10^{-6}	93.56	11.48	3.32
52	86.4	1.44	4.48×10^{-4}	1.66×10^{-6}	269.59	3.98	1.15
53	43.2	2.83	2.24×10^{-4}	1.63×10^{-6}	137.44	7.82	2.26
54	28.8	6.11	1.49×10^{-4}	2.35×10^{-6}	63.62	16.89	4.89
55	72.0	1.60	3.73×10^{-4}	1.53×10^{-6}	243.31	4.42	1.28
56	144.0	0.87	7.46×10^{-4}	1.66×10^{-6}	448.33	2.40	0.69
57	216.0	0.55	11.19×10^{-4}	1.59×10^{-6}	704.64	1.52	0.44
58	43.2	2.65	2.24×10^{-4}	1.53×10^{-6}	146.71	7.32	2.12
59	129.6	0.33	6.72×10^{-4}	0.57×10^{-6}	1.173.51	0.92	0.26
60	28.8	4.13	1.49×10^{-4}	1.59×10^{-6}	94.08	11.42	3.30
61	86.4	1.43	4.48×10^{-4}	1.65×10^{-6}	271.69	3.95	1.14
62	129.6	1.49	6.72×10^{-4}	2.58×10^{-6}	260.69	4.12	1.19

Tablo 5.22: Yüksek As(III) konsantrasyonu (200-1000 µg/L) içeren sularda giderime ait model deney planı.

D. No	$x_1: pH_i$ (-)	$x_2: i$ (A)	$x_3: t_{EC}$ (dak)	$x_4: d_p$ (mm)	$x_5: C_o$ (µg/L)	$x_6: h$ (cm)	$x_7: Q_{hava}$ (L/dak.)	C_f (µg/L)	R_e (%)
1	7.5	0.30	16	5.0	600	5	10	1.79	99.70
2	8.5	0.30	6	7.5	200	5	6	11.78	94.11
3	8.5	0.30	16	7.5	1000	5	6	29.28	97.07
4	6.5	0.30	11	7.5	600	8	2	8.50	96.75
5	7.5	0.50	11	7.5	200	5	2	0.65	99.68
6	7.5	0.50	11	7.5	1000	5	10	8.33	99.17
7	7.5	0.30	16	10.0	600	5	10	7.65	98.73
8	7.5	0.30	11	7.5	600	5	6	10.67	98.22
9	7.5	0.10	11	7.5	1000	5	2	51.10	94.89
10	7.5	0.10	11	7.5	200	5	2	7.52	96.25
11	7.5	0.30	16	5.0	600	5	2	3.61	99.40
12	8.5	0.50	11	10.0	600	5	6	12.61	97.90
13	7.5	0.50	11	7.5	1000	5	2	11.57	98.84
14	7.5	0.30	11	5.0	200	8	6	2.97	98.52
15	7.5	0.50	16	7.5	600	2	6	44.46	92.59
16	8.5	0.30	11	7.5	600	8	2	19.87	96.69
17	6.5	0.30	11	7.5	600	8	10	4.05	99.33
18	6.5	0.30	16	7.5	200	5	6	1.75	99.13
19	8.5	0.50	11	5.0	600	5	6	12.24	97.96
20	6.5	0.10	11	10.0	600	5	6	41.52	93.08
21	7.5	0.10	6	7.5	600	8	6	124.62	79.23
22	7.5	0.10	11	7.5	1000	5	10	61.65	93.84
23	7.5	0.30	11	7.5	600	5	6	9.05	98.49
24	7.5	0.30	11	10.0	200	8	6	5.88	97.08
25	7.5	0.30	11	10.0	1000	2	6	32.01	96.80
26	6.5	0.30	16	7.5	1000	5	6	4.08	99.59
27	6.5	0.10	11	5.0	600	5	6	20.35	96.61
28	7.5	0.30	11	10.0	1000	8	6	22.60	97.74
29	8.5	0.30	11	7.5	600	8	10	23.63	96.06
30	7.5	0.30	11	5.0	1000	8	6	40.28	95.97
31	7.5	0.30	11	7.5	600	5	6	28.01	95.33
32	7.5	0.10	16	7.5	600	2	6	54.80	90.87
33	8.5	0.10	11	5.0	600	5	6	66.60	88.90
34	6.5	0.30	11	7.5	600	2	2	11.62	98.06
35	7.5	0.30	11	7.5	600	5	6	23.39	96.10
36	8.5	0.30	11	7.5	600	2	10	8.24	98.63
37	7.5	0.30	6	5.0	600	5	10	45.60	92.40
38	6.5	0.30	11	7.5	600	2	10	19.43	96.76
39	7.5	0.10	16	7.5	600	8	6	46.86	92.19
40	6.50	0.50	11	5.0	600	5	6	44.28	92.62
41	7.5	0.50	11	7.5	200	5	10	3.04	98.48
42	7.5	0.30	6	5.0	600	5	2	23.40	96.10
43	7.5	0.50	6	7.5	600	2	6	65.64	89.06
44	7.5	0.10	11	7.5	200	5	10	14.98	92.51
45	6.5	0.30	6	7.5	1000	5	6	81.7	91.83
46	7.5	0.30	16	10.0	600	5	2	22.74	96.21
47	6.5	0.30	6	7.5	200	5	6	9.53	95.23
48	6.5	0.50	11	10.0	600	5	6	24.36	95.94
49	7.5	0.30	6	10.0	600	5	2	46.98	92.17

Tablo 5.22: Devam.

50	8.5	0.30	6	7.5	1000	5	6	60.35	93.97
51	7.5	0.50	16	7.5	600	8	6	54.54	90.91
52	8.5	0.10	11	10.0	600	5	6	78.78	86.87
53	8.5	0.30	16	7.5	200	5	6	10.82	94.59
54	7.5	0.30	11	7.5	600	5	6	7.07	98.82
55	7.5	0.30	11	5.0	200	2	6	4.59	97.71
56	7.5	0.30	11	10.0	200	2	6	7.05	96.48
57	7.5	0.30	11	5.0	1000	2	6	8.96	99.10
58	7.5	0.1	6	7.5	600	2	6	132.60	77.90
59	7.5	0.30	6	10.0	600	5	10	31.32	94.78
60	7.5	0.30	11	7.5	600	5	6	6.63	98.90
61	8.5	0.30	11	7.5	600	2	2	25.11	95.82
62	7.5	0.50	6	7.5	600	8	6	23.78	96.03

Tablo 5.23: Yüksek As(III) konsantrasyonu (200-1000 µg/L) içeren sularda giderime ait sonuçlar I.

D. No	U (V)	$S_{elektrot}$ (m^2)	j (A/m^2)	Faraday (F/m^3)	pH_f (-)	$W_{çamur}$ (kg/m^3)	ENC (kWh/m^3)	ELC (kg/m^3)	OC ($/m^3$)
1	20.9	0.06987	4.29400	3.73107	8.31	0.2464	2.089000	0.06290	0.730
2	20.4	0.07595	3.94997	1.39915	8.73	0.1189	0.763875	0.03260	0.318
3	21.4	0.07595	3.94997	3.73107	8.98	0.2196	2.141000	0.05800	0.714
4	17.7	0.11657	2.57356	2.56511	7.04	0.1825	1.217563	0.00604	0.263
5	32.8	0.07595	6.58328	4.27519	7.86	0.1843	3.757188	0.08910	1.186
6	33.9	0.07595	6.58328	4.27519	8.06	0.2158	3.893542	0.09260	1.231
7	21.8	0.03454	8.68558	3.73107	8.45	0.2132	2.179000	0.05330	0.697
8	22.9	0.07595	3.94997	2.56511	7.87	0.2857	1.575063	0.04640	0.545
9	8.2	0.07595	1.31666	0.85504	7.78	0.2224	0.187458	0.00760	0.076
10	8.8	0.07595	1.31666	0.85504	7.89	0.2091	0.200750	0.01230	0.103
11	20.8	0.06987	4.29400	3.73107	8.11	0.3349	2.084000	0.06050	0.717
12	30.5	0.03454	14.4759	4.27519	8.85	0.0335	3.490208	0.09480	1.166
13	28.7	0.07595	6.58328	4.27519	7.74	0.2925	3.287396	0.26800	2.045
14	20.4	0.13188	2.27480	2.56511	8.19	0.2783	1.401125	0.04700	0.515
15	37.9	0.03179	15.7282	6.21845	7.98	0.3341	6.326667	0.09840	1.724
16	18.3	0.11657	2.57356	2.56511	8.95	0.2961	1.259500	0.06540	0.586
17	16.3	0.11657	2.57356	2.56511	7.75	0.2669	1.120625	0.02700	0.356
18	20.9	0.07595	3.94997	3.73107	8.01	0.2914	2.086000	0.04000	0.608
19	35.4	0.06987	7.15666	4.27519	8.86	0.3355	4.060833	0.08160	1.204
20	8.1	0.03454	2.89519	0.85504	7.24	0.1893	0.184479	0.01700	0.125
21	6.6	0.11657	0.85785	0.46638	7.63	0.1093	0.082625	0.05040	0.283
22	7.9	0.07595	1.31666	0.85504	7.67	0.1459	0.181729	0.00530	0.063
23	18.9	0.07595	3.94997	2.56511	7.70	0.7316	1.297313	0.02850	0.398
24	20.1	0.05024	5.97134	2.56511	8.11	0.2644	1.380500	0.05390	0.548
25	24.6	0.01570	19.1082	2.56511	8.25	0.2688	1.694000	0.02750	0.468
26	20.9	0.07595	3.94997	3.73107	7.84	0.8674	2.097000	0.04450	0.634
27	8.5	0.07595	1.31666	0.85504	7.52	0.1615	0.195708	0.01200	0.101
28	21.2	0.05024	5.97134	2.56511	7.80	0.2333	1.458875	0.07550	0.677
29	23.2	0.11657	2.57356	2.56511	8.91	0.6409	1.593625	0.03480	0.487
30	20.0	0.13188	2.27480	2.56511	8.01	0.2219	1.377063	0.03580	0.451
31	21.0	0.07595	3.94997	2.56511	8.16	0.4118	1.445813	0.02490	0.407
32	10.3	0.03179	3.14564	1.24369	8.35	0.4381	0.342333	0.03030	0.226

Tablo 5.23: Devam.

33	8.4	0.06987	1.43133	0.85504	8.92	0.2621	0.191583	0.00620	0.069
34	21.3	0.03179	9.43693	2.56511	7.63	0.2384	1.465750	0.01790	0.373
35	18.2	0.07595	3.94997	2.56511	8.10	0.2514	1.249188	0.03190	0.406
36	23.0	0.03179	9.43693	2.56511	8.87	0.3276	1.581250	0.01930	0.403
37	23.2	0.06987	4.29400	1.39915	8.40	0.3182	0.868125	0.08050	0.592
38	26.7	0.03179	9.43693	2.56511	7.53	0.2779	1.834938	0.03010	0.508
39	7.4	0.11657	0.85785	1.24369	7.71	0.0166	0.247667	0.01280	0.115
40	34.6	0.06987	7.15666	4.27519	7.46	0.4285	3.961146	0.09490	1.256
41	35.5	0.07595	7.15666	4.27519	7.67	0.3854	4.066563	0.09440	1.273
42	21.2	0.06987	4.29400	1.39915	7.90	0.2883	0.793500	0.06680	0.505
43	39.4	0.03179	15.7282	2.33192	8.37	0.2491	2.461250	0.07260	0.852
44	8.7	0.07595	1.31666	0.85504	7.77	0.0389	0.198917	0.00855	0.083
45	19.1	0.07595	3.94997	1.39915	7.22	0.0069	0.717000	0.00680	0.172
46	20.5	0.03454	8.68558	3.73107	7.71	0.3405	2.050000	0.07130	0.767
47	32.5	0.07595	3.94997	1.39915	6.97	0.1084	1.219875	0.07380	0.623
48	22.2	0.03454	14.4759	4.27519	7.74	0.0013	2.543750	0.08060	0.910
49	16.9	0.03454	8.68558	1.39915	7.96	0.0189	0.634125	0.08080	0.549
50	17.4	0.07595	3.94997	1.39915	8.94	0.0128	0.652500	0.04210	0.347
51	31.5	0.11657	14.4759	6.21845	8.29	0.0152	5.251667	0.14430	1.763
52	8.4	0.03454	1.31666	0.85504	8.50	0.0291	0.193188	0.00590	0.068
53	20.4	0.07595	3.94997	3.73107	8.92	0.1243	2.039000	0.01850	0.485
54	20.5	0.07595	3.94997	2.56511	7.98	0.1094	1.409375	0.02950	0.424
55	26.2	0.03297	9.09918	2.56511	8.06	0.1041	1.802625	0.02960	0.499
56	24.2	0.01570	19.1082	2.56511	7.96	0.0899	1.661000	0.01580	0.399
57	24.3	0.03297	9.09918	2.56511	7.81	0.1394	1.669250	0.00840	0.362
58	9.5	0.03179	3.14564	0.46638	7.73	0.0444	0.118625	0.01030	0.077
59	25.8	0.03454	8.68558	1.39915	8.14	0.1538	0.969000	0.05610	0.481
60	21.4	0.07595	3.94997	2.56511	7.85	0.1595	1.471938	0.02540	0.414
61	22.8	0.03179	9.43693	2.56511	8.89	0.1273	1.570250	0.01310	0.368
62	30.9	0.11657	4.28927	2.33192	7.98	0.1716	1.930000	0.13900	1.103

Tablo 5.24: Yüksek As(III) konsantrasyonu (200-1000 µg/L) içeren sularda giderime ait sonuçlar II.

D. No	q (C)	RC (µg/LC)	n_{Fe} (mol)	n_{As} (mol)	$n_{Fe/As}$ (molFe/ molAs)	q_e (µgAs/ mgFe)	q_e (µgAs/C)
1	288	2.08	1.49×10^{-3}	0.80×10^{-5}	187.1	5.74	1.66
2	108	1.74	0.56×10^{-3}	0.25×10^{-5}	223.0	4.82	1.39
3	288	3.37	1.49×10^{-3}	1.29×10^{-5}	115.3	9.32	2.70
4	198	2.99	1.03×10^{-3}	0.79×10^{-5}	129.9	8.27	2.39
5	330	0.60	1.71×10^{-3}	0.27×10^{-5}	643.4	1.67	0.48
6	330	3.01	1.71×10^{-3}	1.32×10^{-5}	129.3	8.31	2.40
7	288	2.06	1.49×10^{-3}	0.79×10^{-5}	189.0	5.69	1.65
8	198	2.98	1.03×10^{-3}	0.79×10^{-5}	130.6	8.23	2.38
9	66	14.38	0.34×10^{-3}	1.27×10^{-5}	27.0	39.74	11.50
10	66	2.92	0.34×10^{-3}	0.26×10^{-5}	133.3	8.06	2.33
11	288	2.07	1.49×10^{-3}	0.80×10^{-5}	187.7	5.72	1.66
12	330	1.78	1.71×10^{-3}	0.78×10^{-5}	218.3	4.92	1.42
13	330	3.00	1.71×10^{-3}	1.32×10^{-5}	129.8	8.28	2.40
14	198	1.00	1.03×10^{-3}	0.26×10^{-5}	390.6	2.75	0.80

Tablo 5.24: Devam.

15	480	1.22	2.49×10^{-3}	0.78×10^{-5}	318.6	3.37	0.98
16	198	2.93	1.03×10^{-3}	0.77×10^{-5}	132.6	8.10	2.34
17	198	3.01	1.03×10^{-3}	0.79×10^{-5}	129.1	8.32	2.41
18	288	0.69	1.49×10^{-3}	0.26×10^{-5}	564.6	1.90	0.55
19	330	1.78	1.71×10^{-3}	0.78×10^{-5}	218.2	4.92	1.42
20	66	8.46	0.34×10^{-3}	0.75×10^{-5}	45.9	23.39	6.77
21	36	12.71	0.19×10^{-3}	0.61×10^{-5}	30.6	35.12	10.16
22	66	14.22	0.34×10^{-3}	1.25×10^{-5}	27.3	39.30	11.37
23	198	2.98	1.03×10^{-3}	0.79×10^{-5}	130.2	8.25	2.39
24	198	0.98	1.03×10^{-3}	0.26×10^{-5}	396.4	2.71	0.78
25	198	4.89	1.03×10^{-3}	1.29×10^{-5}	79.5	13.51	3.91
26	288	3.46	1.49×10^{-3}	1.33×10^{-5}	112.4	9.56	2.77
27	66	8.78	0.34×10^{-3}	0.77×10^{-5}	44.3	24.28	7.03
28	198	4.94	1.03×10^{-3}	1.30×10^{-5}	78.7	13.64	3.95
29	198	2.91	1.03×10^{-3}	0.77×10^{-5}	133.5	8.05	2.33
30	198	4.85	1.03×10^{-3}	1.28×10^{-5}	80.2	13.40	3.88
31	198	2.89	1.03×10^{-3}	0.77×10^{-5}	134.5	7.99	2.31
32	96	5.68	0.49×10^{-3}	0.73×10^{-5}	68.4	15.70	4.54
33	66	7.82	0.34×10^{-3}	0.69×10^{-5}	49.7	21.61	6.25
34	198	2.97	1.03×10^{-3}	0.79×10^{-5}	130.8	8.21	2.38
35	198	2.91	1.03×10^{-3}	0.77×10^{-5}	133.5	8.05	2.33
36	198	2.99	1.03×10^{-3}	0.79×10^{-5}	130.0	8.26	2.39
37	108	4.91	0.56×10^{-3}	0.71×10^{-5}	79.1	13.58	3.93
38	198	2.93	1.03×10^{-3}	0.77×10^{-5}	132.5	8.11	2.35
39	96	6.14	0.50×10^{-3}	0.79×10^{-5}	63.3	16.96	4.91
40	330	1.81	1.71×10^{-3}	0.80×10^{-5}	214.6	5.01	1.45
41	330	0.60	1.71×10^{-3}	0.26×10^{-5}	651.2	1.65	0.48
42	108	5.51	0.56×10^{-3}	0.79×10^{-5}	70.6	15.22	4.40
43	180	2.80	0.93×10^{-3}	0.67×10^{-5}	138.7	7.74	2.24
44	66	2.80	0.34×10^{-3}	0.25×10^{-5}	138.6	7.75	2.24
45	108	8.22	0.56×10^{-3}	1.18×10^{-5}	47.3	22.73	6.58
46	288	2.05	1.49×10^{-3}	0.79×10^{-5}	189.9	5.66	1.64
47	108	1.76	0.56×10^{-3}	0.25×10^{-5}	220.4	4.87	1.41
48	330	1.78	1.71×10^{-3}	0.78×10^{-5}	218.3	4.92	1.42
49	108	4.90	0.56×10^{-3}	0.71×10^{-5}	79.3	13.54	3.92
50	108	8.70	0.56×10^{-3}	1.25×10^{-5}	44.7	24.05	6.96
51	480	1.24	0.002487	0.79×10^{-5}	314.4	3.42	0.99
52	66	7.62	0.34×10^{-3}	0.67×10^{-5}	51.0	21.08	6.10
53	288	0.69	1.49×10^{-3}	0.27×10^{-5}	562.0	1.91	0.55
54	198	2.99	1.03×10^{-3}	0.79×10^{-5}	129.8	8.28	2.40
55	198	0.99	1.03×10^{-3}	0.26×10^{-5}	393.8	2.73	0.79
56	198	0.97	1.03×10^{-3}	0.26×10^{-5}	398.8	2.69	0.78
57	198	5.01	1.03×10^{-3}	1.32×10^{-5}	77.6	13.84	4.00
58	36	11.48	0.19×10^{-3}	0.55×10^{-5}	33.8	31.74	9.19
59	108	5.49	0.56×10^{-3}	0.79×10^{-5}	70.8	15.17	4.39
60	198	3.00	1.03×10^{-3}	0.79×10^{-5}	129.7	8.28	2.40
61	198	2.90	1.03×10^{-3}	0.77×10^{-5}	133.9	8.03	2.32
62	180	3.20	0.93×10^{-3}	0.77×10^{-5}	121.4	8.85	2.56

Tablo 5.16,5.19 ve 5.22'deki tabloları ve Şekil 5.16 ve 5.18'deki perturbasyon grafikleri incelendiğinde;

- Başlangıç As konsantrasyonu (X_5) arttıkça yüzde As giderim veriminin arttığı 1 ve 14 nolu deneylerde gözlenmiştir (Tablo 5.19). C_o: 50 µg/L'de ve $\%R_e$: 85 iken 14 nolu deneyde C_o: 300 µg/L'de $\%R_e$: 90'a çıkmıştır (Deneysel koşullar pH_i 7.50, i = 0.18 A, 8 dk, d_p = 10.0 mm, h = 2.0 cm ve Q_{hava} = 6.0 L/dak.). Benzer şekilde Tablo 5.19'da 19 ve 34 nolu deneylerde incelenecek olursa aynı deneysel koşullar altında (pH_i 7.50, i = 0.18 A, t_{EC}: 8 dak, d_p = 5.0 mm, h = 8.0 cm ve Q_{hava} = 6.0 L/dak.) başlangıç As konsantrasyonu 19 nolu deneyde 50 µg /L'den 200 µg/L'ye (34 nolu deney) arttıkça yüzde As giderim veriminin %95.57'den %98.11'e arttığı görülmüştür. Tablo 5.22'de 55 ve 57 nolu deneylerde C_o: 200 µg /L'den (deney 55) C_o: 1000 µg/L'ye (deney 57) çıkarıldığında yüzde As giderim verimi % 97'den %99'a çıktığı görülmüştür.
- Tablo 5.16 - Tablo 5.24 incelediğinde Fe bilya çapının (X_4), As giderim verimi ve çıkış As konsantrasyonuna olan etkisinin çok az olduğu görülmektedir. Tablo 5.19'da deney 24 ve 38 karşılaştırıldığında bilya çapı 5.0 mm'den 10.0 mm'ye çıkarıldığında yüzde giderim veriminin 99.57'den 99.7'ye çıktığı görülmüştür. 14 ve 15 nolu deneylerde de buna benzer bir durum görülmektedir (d_p:10.0mm, $\%R_e$: 90.3 iken 15 nolu deneyde d_p: 5.0mm, $\%R_e$: 89.2'dir.). Tablo 5.22'de ise yüksek konsantrasyonda As(III) içerdiğinden dolayı bilya çapının etkisi bir miktar görülmektedir. Deney 1 ve 7'de sırasıyla bilya çapı 5.0 mm iken %Re:99.7 ve bilya çap 10.0 mm'e çıkarıldığında anot yüzey alanı azaldığından dolayı giderim verimi 98,7'e düşmüştür.
- Bilya anot yüksekliği (X_6), Tablo 5.22'de 10 ve 7 nolu deneylerde düşük akım ve EC süresinin olduğu deneysel koşullarda $\%\ R_e$: 69'dan $\%R_e$: 85'e çıkarak etkisini gösterirken (pH_i 7.50, i = 0.06 A, 4 dk, d_p = 7.5 mm ve Q_{hava} = 6.0 L/dak.) yüksek akım ve EC sürelerinde ise bilya çapı As giderim verimi üzerine etkisi olmamıştır (deney 14 ve 15, d_p: 10.0 mm, $\%\ R_e$: 90.3 ve d_p: 5.0 mm, $\%\ R_e$: 89.2; Tablo 5.19).
- Tüm konsantrasyon aralıklarında akım bağımsız değişkeni (X_2) en büyük etkiyi gösterdiği Şekil 5.16 ve 5.18 ve Eşitlik 5.20 ve 5.40'da görülmektedir.
- Şekil 5.16 ve 5.18'deki perturbasyon grafiklerinde de görüleceği üzere reaktöre uygulanan hava debisi (X_7), düşük konsantrasyonlar için fazla etki göstermezken yüksek konsantrasyonda As içeren sularda etkili olmaktadır. Tablo 5.19'da 17 ve

50 nolu deneylerde C_o: 125 µg/L As içeren sular için sırasıyla hava besleme debisi 2 L/dak. ve 10 L/dak. ve *% R_e* değerleride 94 ve 96'dır. Tablo 5.22'de daha yüksek konsantrasyonlarda bu etki biraz daha öne çıkmaktadır. 4 ve 17 nolu deneylerde aynı deneysel koşullar altında 600 µg/L As konsantrasyonunda hava debisi 2 L/dak'dan 10 L/dak'ya çıkarıldığında yüzde As giderim verimi %96'den %99'a çıkmıştır. As(III) içeren sularda hava desteğinin etkisi gözlenebilirken yalnızca As(V) içeren sularda hava enjeksiyonunun etkisi gözlenmemiştir (Bölüm 5.1, Tablo 5.3 ve 5.5).

- Diğer bir değişken olan EC işletim süresi (t_{EC}), akım ile beraber As giderim verimi, çıkış As konsantrasyonu, elektrot tüketim miktarı (*ELC*), enerji tüketim miktarı (*ENC*), işletme maliyeti (*OC*) ve kulon başına/mg Fe başına giderilen (q_e) As miktarına etki eden en önemli değişkenlerden biridir (Şekil 5.16 ve 5.18).

Tablo 5.25: Düşük konsantrasyonlarda As(III) (20-50 µg/L) için hesaplanan ANOVA sonuçları.

Yanıtlar	R^2	Adj-R^2	S.D.	CV	PRESS	F-value	Prob>F	AP
C_f (µg/L)	0.949	0.881	3.68	26.13	2071.2	13.84	<0.0001	15.2
R_e (%)	0.889	0.740	11.49	18.40	20910.5	5.96	<0.0001	10.4
ENC (kWh/m^3)	0.964	0.916	0.012	20.76	0.030	19.91	<0.0001	22.4
ELC (kg/m^3)	0.913	0.796	0.003	32.93	0.002	7.78	<0.0001	13.4
OC ($/m^3)	0.934	0.845	0.016	27.96	0.050	10.48	<0.0001	16.0
q_e (µgAs/mg Fe)	0.891	0.731	1.380	33.27	340.94	5.75	<0.0001	12.7
q_e (µg As/C)	0.886	0.732	0.40	33.25	28.56	5.74	<0.0001	12.9

Tablo 5.26: Düşük konsantrasyonlarda As(III) (50-200 µg/L) için hesaplanan ANOVA sonuçları.

Yanıtlar	R^2	Adj-R^2	S.D.	CV	PRESS	F-value	Prob>F	AP
C_f (µg/L)	0.937	0.851	2.98	42.75	1596.3	10.97	<0.0001	16.4
R_e (%)	0.914	0.799	2.88	3.07	1508.1	7.92	<0.0001	13.4
ENC (kWh/m^3)	0.994	0.985	0.029	9.42	0.160	117.44	<0.0001	47.4
ELC (kg/m^3)	0.954	0.891	0.007	17.53	0.008	15.26	<0.0001	16.7
OC ($/m^3)	0.962	0.929	0.041	15.25	0.220	29.49	<0.0001	13.6
q_e(µgAs/mg Fe)	0.930	0.970	1.20	22.13	265.6	24.09	<0.0001	20.4
q_e (µg As/C)	0.970	0.931	0.35	22.13	22.25	24.02	<0.0001	20.4

Tablo 5.27: Yüksek konsantrasyonlarda As(III) (200-1000 µg/L) için hesaplanan ANOVA sonuçları.

Yanıtlar	R^2	Adj-R^2	S.D.	CV	PRESS	F-value	Prob>F	AP
C_f (µg/L)	0.948	0.878	9.780	35.10	15297.4	13.50	<0.0001	17.8
R_e (%)	0.951	0.884	1.460	1.53	328.98	14.27	<0.0001	19.2
ENC (kWh/m^3)	0.985	0.964	0.500	14.76	10.77	47.97	<0.0001	33.0
ELC (kg/m^3)	0.876	0.708	0.024	47.51	0.10	5.23	<0.0001	11.7
OC ($/m^3)	0.960	0.907	0.130	22.76	3.12	18.00	<0.0001	17.9
q_e(µgAs/mg Fe)	0.981	0.956	1.87	16.87	645.47	38.95	<0.0001	25.8
q_e (µg As/C)	0.980	0.955	0.54	16.86	54.07	38.04	<0.0001	25.9

İçme suları ile ilgili olarak elde edilen ANOVA sonuçları ve istatistiksel verilerin değerlendirilmesi Tablo 5.25-5.27'de verilmiştir. Tabloya 5.25-5.27'ye bakıldığında başlangıç As(III) konsantrasyonları farklı içme suyu örnekleri için elde edilen yanıtların (C_f, R_e, *ELC, ENC OC* ve q_e) kuatratik modele uyduğu ve yüksek R^2 (0.88-0.98) ve *Adj* R^2 (0.70-0.98) verdiği saptanmıştır. Tablolardaki *F* değerleri (*Prob>F*) (<0,0001) olduğundan modeldeki terimlerin istenilen yanıtlar üzerinde önemli bir etkisinin olduğunu göstermektedir.

Ayrıca, Fe bilya anotlar ile farklı konsantrasyonlarda As(III) içeren sular EC deney sonrasında elde edilen deneysel veriler tasarım programı yardımıyla analiz edilmiş, yanıtlar ve ilgili fonksiyon eşitlikleri tanımlanmıştır (Eşitlik 5.20-5.40).

- Düşük As(III) içeren içme suyu (20-50 µg/L) için model eşitlikleri (5.20-5.26):

$$C_f\ (\mu g/L) = -270.62+58.11\times pH_i- 104.96\times i+7.67\times t_{EC}+ 18.02\times d_p- 0.245\times C_o+7.59\times h -4.78\times Q_{hava}+25.84\times pH_i\times i -1.14\times pH_i\times t_{EC}-1.54\times pH_i\times d_p-0.0164\times pH_i\times C_o-1.316\times pH_i \times h+0.12\times pH_i\times Q_{hava}+12.01\times i\times t_{EC}-22.1\times i\times d_p+1.29\times i\times C_o+5.43\times i\times h+5.65\times i\times Q_{hava} +0.072\times t_{EC}\times d_p -0.157\times t_{EC}\times C_o+ 0.055\times t_{EC}\times h + 0.224\times t_{EC}\times Q_{hava}-6.72\times 10^{-3}\times d_p\times C_o +0.285\times d_p\times h + 0.355\times d_p\times Q_{hava} -7.15\times 10^{-3}\times C_o\times h + 1.38\times 10^{-3}\times C_o\times Q_{hava}- 0.13\times h\times Q_{hava}-2.79\times pH_i^2-431.24\times i^2 -0.04\times t_{EC}^2 -0.53 d_p^2 +0.02 c_o^2 -0.07\times h^2 +0.02\times Q_{hava}^2 \quad (5.20)$$

$$R_e\ (\%) = +685.09 -145.91\times pH_i+ 449.47\times i - 8.38\times t_{EC}-53.33\times d_p+ 3.80\times C_o- 20.34\times h+ 17.39\times Q_{hava}- 73.84\times pH_i\times i + 2.35\times pH_i\times t_{EC}+ 4.40\times pH_i\times d_p- 0.311\times pH_i\times C_o+ 3.76\times pH_i\times h-0.34\times pH_i\times Q_{hava}-34.31\times i\times t_{EC}+ 63.14\times i\times d_p-3.08\times i\times C_o-15.50\times i\times h-29.94\times i\times Q_{hava}- 0.206\times t_{EC}\times d_p+ 0.25\times t_{EC}\times C_o- 0.158\times t_{EC}\times h - 0.639\times t_{EC}\times Q_{hava} -6.52\times 10^{-3}\times d_p\times C_o-0.872\times d_p\times h-1.014\times d_p\times Q_{hava}-0.044\times C_o\times h-0.046\times C_o\times Q_{hava} +0.371\times h\times Q_{hava} +7.71\times pH_i^2+822.71\times i^2 + 0.068\times t_{EC}^2 +1.72\times d_p^2-0.035\times c_o^2 +0.336\times h^2 -0.131\times Q_{hava}^2 \quad (5.21)$$

$$ENC\ (kWh/m^3) = -0.339+ 0.047\times pH_i+ 0.526\times i -0.0135\times t_{EC}+0.0151\times d_p+2.21\times 10^{-4} + 0.0104\times h+0.0105\times Q_{hava} - 4.14\times 10^{-3}\times pH_i\times i + 1.05\times 10^{-3}\times pH_i\times t_{EC} - 2.86\times 10^{-3}\times pH_i \times d_p + 2.24\times 10^{-4}\times pH_i\times C_o - 4.79\times 10^{-4}\times h - 7.93\times 10^{-4}\times pH_i\times Q_{hava}+0.314\times i\times t_{EC}-0.051 \times i\times d_p - 0.011\times i\times C_o-0.053\times i\times h - 7.44\times 10^{-3}\times i\times Q_{hava}+2.32\times 10^{-4}\times t_{EC}\times d_p -1.03\times 10^{-4}$$

$$\times t_{EC}\times C_o - 1.20\times10^{-3}\times t_{EC}\times h - 3.26\times10^{-4}\times t_{EC}\times Q_{hava} + 4.27\times10^{-5}\times d_p\times C_o - 7.19\times10^{-5}\times d_p \times h - 1.90\times10^{-4}\times d_p\times Q_{hava} + 1.48\times10^{-5}\times C_o\times h - 6.51\times10^{-8}\times C_o\times Q_{hava} - 2.23\times10^{-4}\times h\times Q_{hava} - 2.0\times10^{-3}\times pH_i^2 + 2.5\times i^2 + 5.98\times10^{-4}\times t_{EC}^2 + 6.49\times10^{-4}\times - 4.8\times10^{-5}\times c_o^2 + 1.26\times10^{-4}\times h^2 - 1.1\times10^{-5}\times Q^2_{hava} \quad (5.22)$$

$$ELC\ (kg/m^3) = -0.0743 + 0.0268\times pH_i - 0.207\times i - 2.72\times10^{-3}\times t_{EC} - 8.28\times10^{-4}\times d_p - 2.91\times10^{-4}\times C_o - 4.07\times10^{-3}\times h + 2.05\times10^{-3}\times Q_{hava} - 4.01\times10^{-3}\times pH_i\times i + 1.18\times10^{-4}\times pH_i\times t_{EC} - 2.60\times10^{-5}\times pH_i\times d_p + 1.27\times10^{-5}\times pH_i\times C_o - 3.04\times10^{-4}\times pH_i\times h - 3.19\times10^{-4}\times pH_i\times Q_{hava} + 0.060\times i\times t_{EC} + 1.24\times10^{-3}\times i\times d_p - 9.43\times10^{-4}\times i\times C_o - 6.43\times10^{-3}\times i\times h + 4.55\times10^{-3}\times i\times Q_{hava} - 4.5\times10^{-4}\times t_{EC}\times d_p + 5.2\times10^{-6}\times t_{EC}\times C_o - 4.4\times1\times t_{EC}\times h + 1.08\times10^{-4}\times t_{EC}\times Q_{hava} + 7.67\times10^{-6}\times d_p\times C_o + 2.41\times10^{-4}\times d_p\times h - 1.28\times10^{-4}\times d_p\times Q_{hava} + 2.87\times10^{-5}\times C_o\times h + 4.37\times10^{-6}\times C_o\times Q_{hava} + 7.08\times10^{-5}\times h\times Q_{hava} - 1.5\times10^{-3}\times pH_i^2 + 0.28\times i^2 + 3.06\times10^{-4}\times t_{EC}^2 + 7.7\times10^{-5}\times d_p^2 - 2.04\times10^{-6}\times c_o^2 + 2.32\times10^{-4}\times h^2 + 4.63\times10^{-6}\times Q^2_{hava} \quad (5.23)$$

$$OC\ (\$/m^3) = -0.458 + 0.151\times pH_i - 0.997\times i - 0.0172\times t_{EC} - 1.51\times10^{-3}\times d_p - 1.12\times10^{-3}\times C_o - 0.02\times h + 0.013\times Q_{hava} - 0.02\times pH_i\times i + 8.2\times10^{-4}\times pH_i\times t_{EC} - 6.8\times10^{-4}\times pH_i\times d_p + 1.10\times10^{-4}\times pH_i\times C_o - 1.7\times10^{-3}\times pH_i\times h - 1.84\times10^{-3}\times pH_i\times Q_{hava} + 0.378\times i\times t_{EC} - 3.2\times10^{-3}\times i\times d_p + 2.9\times10^{-3}\times i\times C_o + 0.024\times i\times h + 0.023\times i\times Q_{hava} - 2.3\times10^{-3}\times t_{EC}\times d_p + 7.8\times10^{-6}\times t_{EC}\times C_o - 4.59\times10^{-4}\times t_{EC}\times h + 5.1\times10^{-4}\times t_{EC}\times Q_{hava} + 4.9\times10^{-4}\times d_p\times C_o + 1.3\times10^{-3}\times d_p\times h - 7.2\times10^{-4}\times d_p\times Q_{hava} + 1.6\times10^{-4}\times C_o\times h + 2.3\times10^{-5}\times C_o\times Q_{hava} + 3.3\times10^{-4}\times h\times Q_{hava} - 8.62\times10^{-3}\times pH_i^2 + 1.96\times i^2 + 1.74\times10^{-3}\times t_{EC}^2 + 5.3\times10^{-4}\times d_p^2 - 2.01\times10^{-5}\times c_o^2 + 1.25\times10^{-3}\times h^2 + 2.26\times10^{-5}\times Q^2_{hava} \quad (5.24)$$

$$q_e\ (\mu g\ As/mg\ Fe) = +38.5 - 7.73\times pH_i - 42.77\times i - 2.15\times t_{EC} - 4.18\times d_p + 0.52\times C_o + 0.18\times h + 1.80\times Q_{hava} - 8.99\times pH_i\times i - 0.024\times pH_i\times t_{EC} + 0.42\times pH_i\times d_p - 0.022\times pH_i\times C_o + 0.20\times pH_i\times h - 0.02\times pH_i\times Q_{hava} + 3.61\times i\times t_{EC} + 4.46\times i\times d_p - 0.74\times i\times C_o - 6.92\times i\times h - 2.1\times i\times Q_{hava} - 0.035\times t_{EC}\times d_p + 0.022\times t_{EC}\times C_o - 0.21\times t_{EC}\times h - 0.10\times t_{EC}\times Q_{hava} + 1.03\times10^{-3}\times d_p\times C_o - 0.044\times d_p\times h - 0.139\times d_p\times Q_{hava} + 1.10\times10^{-3}\times C_o\times h - 2.59\times10^{-3}\times C_o\times Q_{hava} + 0.021\times h\times Q_{hava} + 0.40\times pH_i^2 + 485.81\times i^2 + 0.34\times t_{EC}^2 + 0.12\times d_p^2 - 4.45\times10^{-3}\times c_o^2 + 9.71\times10^{-3}\times h^2 - 1.31\times10^{-3}\times Q^2_{hava} \quad (5.25)$$

$$q_e\ (\mu g\ As/C) = +11.14 - 2.24\times pH_i - 12.38\times i - 0.62\times t_{EC} - 1.21\times d_p + 0.15\times C_o + 0.051\times h + 0.52 \times Q_{hava} - 2.61\times pH_i\times i - 6.94\times 10^{-3}\times pH_i\times t_{EC} + 0.12\times pH_i\times d_p - 6.45\times 10^{-3}\times pH_i\times C_o + 0.059 \times pH_i\times h - 5.34\times 10^{-3}\times pH_i\times Q_{hava} + 1.05\times i\times t_{EC} + 1.29\times i\times d_p - 0.22\times i\times C_o - 2.01\times i\times h - 0.59 \times i\times Q_{hava} - 0.01\times t_{EC}\times d_p + 6.43\times 10^{-3}\times t_{EC}\times C_o - 0.06\times t_{EC}\times h - 0.03\times t_{EC}\times Q_{hava} + 2.99\times 10^{-4} \times d_p\times C_o - 0.013\times d_p\times h - 0.04\times d_p\times Q_{hava} + 3.18\times 10^{-4}\times C_o\times h - 7.51\times 10^{-4}\times C_o\times Q_{hava} + 5.78 \times 10^{-3}\times h\times Q_{hava} + 0.12\times pH_i^2 + 140.6\times i^2 + 0.01\times t_{EC}^2 + 0.034\times d_p^2 - 1.29\times 10^{-3}\times C_o^2 + 2.81 \times 10^{-3}\times h^2 - 3.8\times 10^{-4}\times Q_{hava}^2 \quad (5.26)$$

- Düşük As(III) içeren içme suyu (50-200 µg/L) için model eşitlikleri (5.27-5.33):

$$C_f\ (\mu g/L) = -107.91 + 20.12\times pH_i + 76.99\times i + 4.11\times t_{EC} + 0.61\times d_p - 6.17\times 10^{-3}\times C_o + 3.29\times h + 0.164\times Q_{hava} - 14.58\times pH_i\times i\ 1.089\times pH_i\times t_{EC} + 0.247\times pH_i\times d_p + 0.0153\times pH_i\times C_o - 374 \times pH_i\times h + 0.0276\times pH_i\times Q_{hava} + 0.79\times i\times t_{EC} - 4.35\times i\times d_p - 0.344\times i\times C_o 1.203\times i\times h + 2.23 \times i\times Q_{hava} - 2.88\times 10^{-4}\times t_{EC}\times d_p - 0.0179\times t_{EC}\times C_o - 0.058\times t_{EC}\times h - .01\times t_{EC}\times Q_{hava} - 4.01\times 10^{-3} \times d_p\times C_o + 0.012\times d_p\times h - 0.182\times d_p\times Q_{hava} - 0.015\times C_o\times h + 4.33\times 10^{-3}\times C_o\times Q_{hava} - 0.07\times h \times Q_{hava} - 0.62\times pH_i^2 + 172.1\times i^2 + 0.32\times t_{EC}^2 + 0.01\times d_p^2 + 9.58\times 10^{-4}\times C_o^2 + 0.15\times h^2 + 0.035\times Q_{hava}^2 \quad (5.27)$$

$$R_e\ (\%) = +175.26 - 23.05\times pH_i + 80.20\times i - 1.92\times t_{EC}\ 2.15\times d_p + 0.176\times C_o + 1.35\times h + 0.079 \times Q_{hava} + 11.66\times pH_i\times i + 1.15\times pH_i\times t_{EC} - 0.197\times pH_i\times d_p + 1.18\times 10^{-3}\times pH_i\times C_o + 0.29\times pH_i \times h - 0.02\times pH_i\times Q_{hava} - 4.81\times i\times t_{EC} + 3.48\times i\times d_p - 0.126\times i\times C_o - 4.59\times i\times h - 3.32\times i\times Q_{hava} + 2.3\times 10^{-4}\times t_{EC}\times d_p + 5.7\times 10^{-3}\times t_{EC}\times C_o - 0.121\times t_{EC}\times h + 8.0\times 10^{-3}\times t_{EC}\times Q_{hava} + 6.23\times 10^{-4} \times d_p\times C_o + 0.05\times d_p\times h + 0.15\times d_p\times Q_{hava} + 2.48\times 10^{-3}\times C_o\times h - 5.01\times 10^{-3}\times C_o\times Q_{hava} + 0.058 \times h\times Q_{hava} + 0.667\times pH_i^2 - 175.96\times i^2 - 0.305\times t_{EC}^2 + 0.051\times d_p^2 - 8.52\times 10^{-4}\times C_o^2 - 0.189\times h^2 - 2.94\times 10^{-4}\times Q_{hava}^2 \quad (5.28)$$

$$ENC\ (kWh/m^3) = +0.112 + 0.041\times pH_i - 0.756\times i - 0.027\times t_{EC} - 0.016\times d_p - 1.197\times 10^{-3}\times C_o - 5.74\times 10^{-4}\times h + 0.013\times Q_{hava} - 0.026\times pH_i\times i + 4.15\times 10^{-3}\times pH_i\times t_{EC} + 4.49\times 10^{-3}\times pH_i\times d_p + 8.01\times 10^{-5}\times pH_i\times C_o + 3.10\times 10^{-3}\times pH_i\times h - 1.16\times 10^{-3}\times pH_i\times Q_{hava} + 0.325\times i\times t_{EC} - 0.039\times i\times d_p - 5.21\times 10^{-3}\times i\times C_o - 0.079\times i\times h + 0.023\times i\times Q_{hava} - 8.21\times 10^{-4}\times t_{EC}\times d_p - 4.43\times 10^{-5}\times t_{EC}\times C_o - 1.45\times 10^{-3}\times t_{EC}\times h - 2.44\times 10^{-4}\times t_{EC}\times Q_{hava} - 3.8\times 10^{-6}\times d_p\times C_o + 4.25\times 10^{-4}\times d_p\times h + 2.6\times 10^{-5}\times d_p\times Q_{hava} + 2.3\times 10^{-5}\times C_o\times h - 1.5\times 10^{-5}\times C_o\times Q_{hava} - 5.3\times 10^{-4}\times h\times Q_{hava} - 6.5$$

$$\times 10^{-3}\times pH_i^{\,2} + 6.30\times i^{2} - \; 2.98\times 10^{-4}\times t_{EC}^{2} - 7.03\times 10^{-4}\times d_p^{2} + 5.18\times 10^{-6}\times c_o^{2} - 9.92\times 10^{-4}\times h^{2} - 1.85\times 10^{-4}\times Q_{hava}^{2} \quad (5.29)$$

$$ELC\ (kg/m^3) = -0.094 + 0.0316\times pH_i + 0.059\times i + 9.04\times 10^{-4}\times t_{EC} - 2.91\times 10^{-3}\times d_p - 2.73\times 10^{-4}\times C_o - 1.97\times 10^{-3}\times h + 1.13\times 10^{-3}\times Q_{hava} - 0.02\times pH_i\times i + 2.48\times 10^{-4}\times pH_i\times t_{EC} + 1.01\times 10^{-6}\times pH_i\times d_p + 1.21\times 10^{-5}\times pH_i\times C_o - 4.79\times 10^{-5}\times pH_i\times h - 4.64\times 10^{-4}\times pH_i\times Q_{hava} + 0.026\times i\times t_{EC} + 9.17\times 10^{-4}\times i\times d_p + 6.46\times 10^{-4}\times i\times C_o + 2.9\times 10^{-3}\times i\times h - 2.01\times 10^{-3}\times i\times Q_{hava} + 3.71\times 10^{-5}\times t_{EC}\times d_p + 8.02\times 10^{-6}\times t_{EC}\times C_o - 2.48\times 10^{-5}\times t_{EC}\times h + 2.16\times 10^{-5}\times t_{EC}\times Q_{hava} - 1.11\times 10^{-5}\times d_p\times C_o + 1.01\times 10^{-4}\times d_p\times h + 3.74\times 10^{-4}\times d_p\times Q_{hava} + 2.81\times 10^{-6}\times C_o\times h + 1.2\times 10^{-6}\times C_o\times Q_{hava} - 1.2\times 10^{-4}\times h\times Q_{hava} - 1.9\times 10^{-3}\times pH_i^{\,2} + 0.02\times i^{2} - 2.6\times 10^{-4}\times t_{EC}^{2} + 5.1\times 10^{-5}\times d_p^{2} + 3.4\times 10^{-7}\times c_o^{2} + 6.2\times 10^{-5}\times h^{2} + 3.9\times 10^{-5}\times Q_{hava}^{2} \quad (5.30)$$

$$OC\ (\$/m^3) = -0.477 + 0.172\times pH_i + 0.169\times i - 2.88\times 10^{-4}\times t_{EC} - 0.018\times d_p - 1.68\times 10^{-3}\times C_o - 6.45\times 10^{-3}\times h + 8.51\times 10^{-3}\times Q_{hava} - 0.111\times pH_i\times i + 2.11\times 10^{-3}\times pH_i\times t_{EC} + 8.58\times 10^{-4}\times pH_i\times d_p + 7.92\times 10^{-5}\times pH_i\times C_o + 3.35\times 10^{-4}\times pH_i\times h - 2.68\times 10^{-3}\times pH_i\times Q_{hava} + 0.202\times i\times t_{EC} - 2.52\times 10^{-3}\times i\times d_p + 2.43\times 10^{-3}\times i\times C_o + 3.9\times 10^{-4}\times i\times h - 6.29\times 10^{-3}\times i\times Q_{hava} + 4.07\times 10^{-5}\times t_{EC}\times d_p + 3.41\times 10^{-5}\times t_{EC}\times C_o - 4.07\times 10^{-4}\times t_{EC}\times h + 6.84\times 10^{-5}\times t_{EC}\times Q_{hava} - 5.96\times 10^{-5}\times d_p\times C_o + 6.16\times 10^{-4}\times d_p\times h + 1.99\times 10^{-3}\times d_p\times Q_{hava} + 1.92\times 10^{-5}\times C_o\times h + 3.6\times 10^{-6}\times C_o\times Q_{hava} - 7.76\times 10^{-4}\times h\times Q_{hava} - 0.012\times pH_i^{\,2} + 1.31\times i^{2} - 1.47\times 10^{-3}\times t_{EC}^{2} + 1.39\times 10^{-4}\times d_p^{2} + 2.80\times 10^{-6}\times c_o^{2} + 1.41\times 10^{-4}\times h^{2} + 1.75\times 10^{-4}\times Q_{hava}^{2} \quad (5.31)$$

$$q_e\ (\mu g\ As/mg\ Fe) = +20.95 + 0.45\times pH_i - 135.91\times i - 2.82\times t_{EC} + 0.12\times d_p + 0.15\times C_o - 0.42\times h + 0.16\times Q_{hava} + 1.36\times pH_i\times i + 0.056\times pH_i\times t_{EC} - 0.023\times pH_i\times d_p - 9.21\times 10^{-4}\times pH_i\times C_o\times i + 0.012\times pH_i\times h - 8.8\times 10^{-4}\times pH_i\times Q_{hava} + 5.35\times i\times t_{EC} + 0.41\times i\times d_p - 0.28\times i\times C_o - 0.063\times h - 0.1\times i\times Q_{hava} + 2.0\times 10^{-3}\times t_{EC}\times d_p - 4.2\times 10^{-3}\times t_{EC}\times C_o + 2.9\times 10^{-3}\times t_{EC}\times h - 6\times 10^{-4}\times t_{EC}\times Q_{hava} + 1.28\times 10^{-4}\times d_p\times C_o - 3.7\times 10^{-4}\times d_p\times h + 9.25\times 10^{-3}\times d_p\times Q_{hava} + 4.77\times 10^{-4}\times C_o\times h - 2.93\times 10^{-4}\times C_o\times Q_{hava} + 2.3\times 10^{-3}\times h\times Q_{hava} - 0.069\times pH_i^{\,2} + 212.4\times i^{2} + 0.077\times t_{EC}^{2} - 8.76\times 10^{-3}\times d_p^{2} - 7.37\times 10^{-5}\times c_o^{2} + 0.028\times h^{2} - 0.014\times Q_{hava}^{2} \quad (5.32)$$

$$q_e(\mu gAs/C) = +6.06 + 0.13\times pH_i - 39.33\times i - 0.82\times t_{EC} + 0.035\times d_p + 0.043\times C_o - .12\times h + 0.046$$

$$\times Q_{hava}+0.4\times pH_i\times i+0.02\times pH_i\times t_{EC}-6.6\times10^{-3}\times pH_i\times d_p-2.7\times10^{-4}\times pH_i\times C_o+3.5\times10^{-3}\times pH_i\times h-2.6\times10^{-4}\times pH_i\times Q_{hava}+1.55\times i\times t_{EC}+0.12\times i\times d_p-0.08\times i\times C_o-0.018\times i\times h-0.034\times i\times Q_{hava}+5.8\times10^{-4}\times t_{EC}\times d_p-1.2\times10^{-3}\times t_{EC}\times C_o+8.6\times10^{-4}\times t_{EC}\times h+1.0\times10^{-4}\times t_{EC}\times Q_{hava}+3.7\times10^{-5}\times d_p\times C_o-1.07\times10^{-4}\times d_p\times h+2.68\times10^{-3}\times d_p\times Q_{hava}+1.38\times10^{-4}\times C_o\times h-8.5\times10^{-5}\times C_o\times Q_{hava}+6.7\times10^{-4}\times h\times Q_{hava}-0.02\times pH_i^2+61.5\times i^2+0.024\times t_{EC}^2-2.53\times10^{-3}\times d_p^2-2.13\times10^{-5}\times c_o^2+8.07\times10^{-3}\times h^2-4.04\times10^{-3}\times Q_{hava}^2 \quad (5.33)$$

- Yüksek As(III) içeren içme suyu (200-1000 µg/L) için model eşitlikleri (5.34 ve 5.40).

$$C_f(\mu g/L)= +95.37+1.14\times pH_i+130.18\times i-35.45\times t_{EC}+8.41\times d_p+0.21\times C_o-22.33\times h+18.57\times Q_{hava}-79.56\times pH_i\times i+1.33\times pH_i\times t_{EC}+0.57\times pH_i\times d_p-2.3\times10^{-3}\times pH_i\times C_o+1.24\times pH_i\times h-0.55\times pH_i\times Q_{hava}+20.6\times i\times t_{EC}-13.2\times i\times d_p-0.12\times i\times C_o-3.3\times i\times h-2.95\times i\times Q_{hava}+0.16\times t_{EC}\times d_p-6.25\times10^3\times t_{EC}\times C_o+0.43\times t_{EC}\times h-0.15\times t_{EC}\times Q_{hava}+1.1\times10^{-6}\times d_p\times C_o-0.67\times d_p\times h-0.64\times d_p\times Q_{hava}+2.6\times10^{-3}\times C_o\times h-1.9\times10^{-4}\times C_o\times Q_{hava}+0.09\times h\times Q_{hava}+0.4\times pH_i^2+0.6\times i^2+0.79\times t_{EC}^2-0.15\times d_p^2-\times1.5.10^5\times c_o^2+1.17\times h^2-0.63\times Q_{hava}^2 \quad (5.34)$$

$$R_e\ (\%)= +83.62-1.50\times pH_i-10.67\times i+6.09\times t_{EC}-1.34\times d_p-0.029\times C_o+4.09\times h-3.33\times Q_{hava}+13.26\times pH_i\times i-0.20\times pH_i\times t_{EC}-0.094\times pH_i\times d_p+1.65\times10^{-3}\times pH_i\times C_o-0.21\times pH_i\times h+0.09\times pH_i\times Q_{hava}-3.4\times i\times t_{EC}\times 2.2\times i\times d_p-1.9\times10^{-4}\times i\times C_o+0.55\times i\times h+0.61\times i\times Q_{hava}-0.03\times t_{EC}\times d_p+4.05\times10^{-4}\times t_{EC}\times C_o-0.07\times t_{EC}\times h+0.024\times t_{EC}\times Q_{hava}+2.7\times10^{-4}\times d_p\times C_o+0.064\times d_p\times h+0.11\times d_p\times Q_{hava}-3.74\times10^{-4}C_o\times h+3.30\times10^{-4}\times C_o\times Q_{hava}-0.016\times h\times Q_{hava}-0.054\times pH_i^2-100.08\times i^2-0.13\times t_{EC}^2+0.024\times d_p^2+8.7\times10^{-6}\times c_o^2\times0.2\times h^2+0.1\times Q_{hava}^2 \quad (5.35)$$

$$ENC\ (kWh/m^3)=+4.46+0.014\times pH_i-8.11\times i-0.26\times t_{EC}-0.27\times d_p-2.32\times10^{-3}\times C_o-0.262\times h-0.06\times Q_{hava}+0.65\times pH_i\times i+0.013\times pH_i\times t_{EC}+0.043\times pH_i\times d_p+1.51\times10^{-4}\times pH_i\times C_o+0.03\times pH_i\times h+2.28\times10^{-3}\times pH_i\times Q_{hava}+0.850\times i\times i\times d_p-9.57\times10^{-4}\times i\times C_o-0.31\times i\times h+0.144\times i\times Q_{hava}+1.15\times10^{-3}\times t_{EC}\times d_p+4.55\times t_{EC}-0.49\times10^{-5}\times t_{EC}\times C_o-5.0\times10^{-3}\times t_{EC}\times h-1.7\times10^{-3}\times t_{EC}\times Q_{hava}+3.4\times10^{-5}\times d_p\times C_o+2.9\times10^{-3}\times d_p\times h+4.8\times10^{-3}\times d_p\times Q_{hava}+1.6\times10^{-5}\times C_o\times h+2.3\times10^{-5}\times C_o\times Q_{hava}-1.5\times10^{-3}\times h\times Q_{hava}-0.059\times pH_i^2+12.87\times i^2\times t_{EC}^2-1.9\times10^{-3}\times d_p^2+3.2\times10^{-7}\times c_o^2+0.012\times h^2-1.36\times10^{-4}\times Q_{hava}^2 \quad (5.36)$$

$$ELC\ (kg/m^3) = -0.245+0.154\times pH_i-0.385\times i-0.018\times t_{EC}-0.026\times d_p-4.18\times10^{-4}\times C_o-0.02\times h+0.026\times Q_{hava}+0.01\times pH_i\times i-5.3\times10^{-5}\times pH_i\times t_{EC}+1.1\times10^{-3}\times pH_i\times d_p+3.5\times10^{-5}\times pH_i\times C_o+3.5\times10^{-3}\times pH_i\times h-1.8\times10^{-3}\times pH_i\times Q_{hava}+6.1\times10^{-3}\times i\times t_{EC}-1.5\times10^{-3}\times i\times d_p+2.9\times10^{-4}\times i\times C_o+0.019\times i\times h-0.026\times i\times Q_{hava}+1.16\times10^{-4}\times t_{EC}\times d_p+6.34\times10^{-6}\times t_{EC}\times C_o-6.51\times10^{-4}\times t_{EC}\times h-2.88\times10^{-5}\times t_{EC}\times Q_{hava}+8.21\times10^{-6}\times d_p\times C_o+6.88\times10^{-4}\times d_p\times h-7.4\times10^{-4}\times d_p\times Q_{hava}+2.1\times10^{-6}\times C_o\times h-1.4\times10^{-5}\times C_o\times Q_{hava}-2.9\times10^{-4}\times h\times Q_{hava}-0.014\times pH_i^2+0.627\times i^2+6.9\times10^{-4}\times t_{EC}^2+9.1\times10^{-4}\times d_p^2+2.4\times10^{-8}\times c_o^2-4.3\times10^{-4}\times h^2+7.7\times10^{-4}\times Q_{hava}^2 \quad (5.37)$$

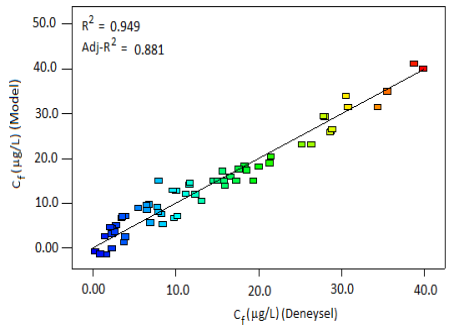
$$OC\ (\$/m^3) = -0.45+0.82\times pH-3.58\times i-0.15\times t_{EC}-0.19\times d_p-2.66\times10^{-3}\times C_o-0.16\times h+0.12\times Q_{hava}+0.18\times pH_i\times i+2.19\times10^{-3}\times pH_i\times t_{EC}+0.014\times pH_i\times d_p+2.13\times10^{-4}\times pH_i\times C_o+0.024\times pH_i\times h-9.1\times10^{-3}\times pH_i\times Q_{hava}+0.19\times i\times t_{EC}-0.10\times i\times d_p+1.35\times10^{-3}\times i\times C_o+0.041\times i\times h-0.11\times i\times Q_{hava}+8.32\times10^{-4}\times t_{EC}\times d_p+4.23\times10^{-5}\times t_{EC}\times C_o-4.40\times10^{-3}\times t_{EC}\times h-4.8\times10^{-4}\times t_{EC}\times Q_{hava}+4.99\times10^{-5}\times d_p\times C_o+4.2\times10^{-3}\times d_p\times h-2.98\times10^{-3}\times d_p\times Q_{hava}+1.40\times10^{-5}\times C_o\times h-6.99\times10^{-5}\times C_o\times Q_{hava}-1.8\times10^{-3}\times h\times Q_{hava}-0.08\times pH_i^2+5.77\times i^2+4.2\times10^{-3}\times t_{EC}^2+4.5\times10^{-3}\times d_p^2+1.85\times10^{-7}\times c_o^2-4.95\times10^{-6}\times h^2+4.038\times10^{-3}\times Q_{hava}^2 \quad (5.38)$$

$$q_e\ (\mu g\ As/mg\ Fe) = +31.86+0.486\times pH_i-141.22\times i-2.05\times t_{EC}-0.50\times d_p+0.053\times C_o+0.87\times h-0.61\times Q_{hava}+3.06\times pH_i\times i-0.037\times pH_i\times t_{EC}+0.022\times pH_i\times d_p+3.5\times10^{-4}\times pH_i\times C_o-0.017\times pH_i\times h+7.6\times10^{-3}\times pH_i\times Q_{hava}+3.05\times i\times t_{EC}+0.33\times i\times d_p-0.08\times i\times C_o-0.73\times i\times h+0.119\times i\times Q_{hava}-3.8\times10^{-4}\times t_{EC}\times d_p-1.4\times10^{-3}\times t_{EC}\times C_o-0.026\times t_{EC}\times h+3.9\times10^{-4}\times t_{EC}\times Q_{hava}-1.6\times10^{-8}\times d_p\times C_o+9.4\times10^{-3}\times d_p\times h+0.041\times d_p\times Q_{hava}-3.6\times10^{-5}\times C_o\times h-6.4\times10^{-6}\times C_o\times Q_{hava}-1.4\times10^{-3}\times h\times Q_{hava}-0.1\times pH_i^2+14.1\times i^2+0.065\times t_{EC}^2-5.4\times10^{-3}\times d_p^2+1.2\times10^{-6}\times c_o^2-0.019\times h^2+0.0163\times Q_{hava}^2 \quad (5.39)$$

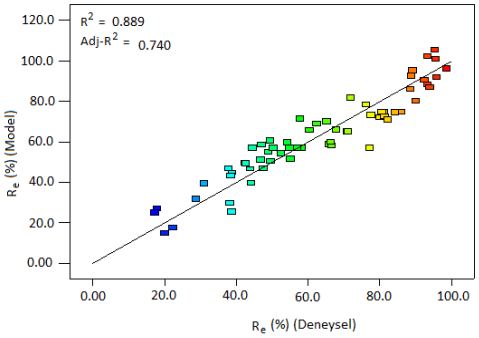
$$q_e\ (\mu g\ As/C) = +9.22+0.141\times pH_i-40.87\times i-0.59\times t_{EC}-0.145\times d_p+0.015\times C_o+0.25\times h-0.172\times Q_{hava}+0.89\times pH_i\times i-0.011\times pH_i\times t_{EC}+6.25\times10^{-3}\times pH_i\times d_p+1.02\times10^{-4}\times pH_i\times C_o-4.99\times10^{-3}\times pH_i\times h+2.2\times10^{-3}\times pH_i\times Q_{hava}+0.88\times i\times t_{EC}+0.097\times i\times d_p-0.023\times i\times C_o-.2\times i\times h+0.035\times i\times Q_{hava}-1.1\times10^{-4}\times t_{EC}\times d_p-3.98\times10^{-4}\times t_{EC}\times C_o-7.7\times10^{-3}\times t_{EC}\times h+1.1\times10^{-4}\times t_{EC}\times Q_{hava}-4.55\times10^{-9}\times d_p\times C_o+2.7\times10^{-3}\times d_p\times h+0.012\times d_p\times Q_{hava}-1.0\times10^{-5}\times C_o\times h-1.85$$

$$\times 10^{-6} \times C_o \times Q_{hava} - 3.9 \times 10^{-4} \times h \times Q_{hava} - 0.03 \times pH_i^2 + 41.4 \times i^2 + 0.02 \times t_{EC}^2 - 1.6 \times 10^{-3} \times d_p^2 + 3.3 \times 10^{-7} \times c_o^2 - 5.5 \times 10^{-3} \times h^2 + 4.7 \times 10^{-3} \times Q_{hava}^2 \quad (5.40)$$

Ayrıca yanıtlar için model ve deneysel veriler arasındaki ilişkiler ise Şekil 5.15'de verilmiştir. Bu şekillerden de yanıtlar için elde edilen model verileri ile deneysel veriler arasındaki ilişkilerin yüksek korelasyon katsayıları ile ifade edildiği görülmektedir. Deneysel ve model verilerinin uyum içinde olduğu söylenebilir.

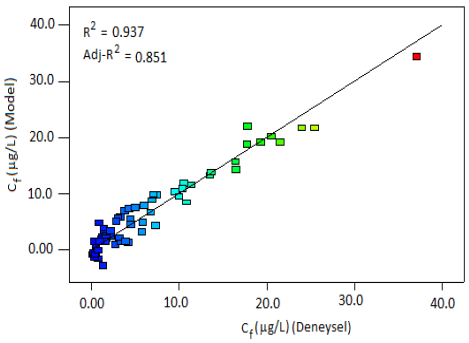


Deney-model ilişkisi (C_f)

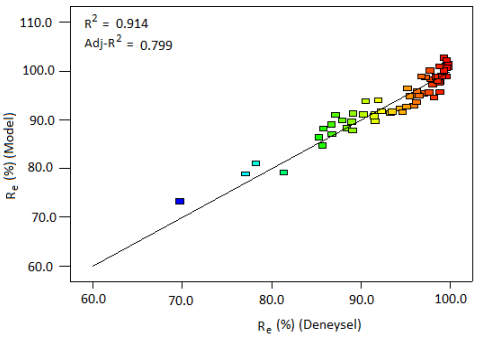


Deney-model ilişkisi (R_e)

Düşük konsantrasyonlarda As(III) (20-50 µg/L) için (C_f ve R_e) deney-model ilişkisi.

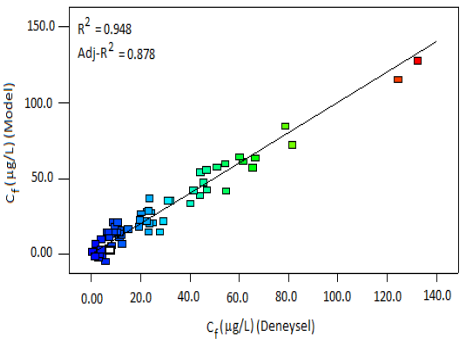


Deney-model ilişkisi (C_f)

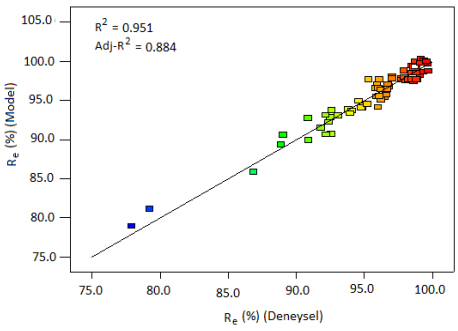


Deney-model ilişkisi (R_e)

Düşük konsantrasyonlarda As(III)(50-200 µg/L) için (C_f ve R_e) deney-model ilişkisi.



Deney-model ilişkisi (C_f)



Deney-model ilişkisi (R_e)

Düşük konsantrasyonlarda As(III)(200-1000 µg/L) için (C_f ve R_e) deney-model ilişkisi.

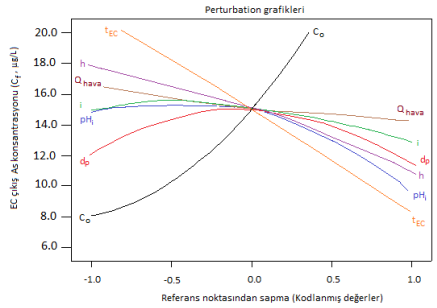
Şekil 5.15: Farklı konsantrasyonlarda As(III) için (C_f ve R_e) deney-model ilişkisi.

5.2.1.1. As(III) Gideriminde Perturbasyon Grafikleri

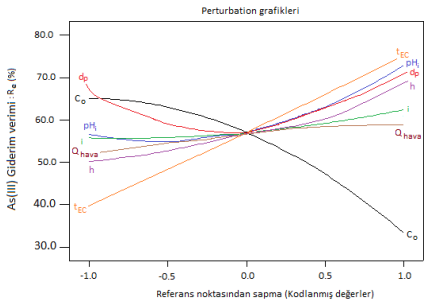
Fe bilya anotların kullanıldığı EC prosesi ile düşük ve yüksek As(III) içeren sulardan arsenik giderimi üzerine bağımsız değişkenlerin etkileri en iyi şekilde perturbasyon grafikleri ile açıklanabilir. Farklı konsantrasyonlarda As(III) içeren içme suyu örneklerinden EC ile As giderimi üzerine bağımsız proses değişken etkileri birlikte değerlendirildiğinde Design-Expert programından elde edilen perturbasyon grafiklerinden yararlanıldı. Fe elektrotlar ile As(III) gideriminde perturbasyon grafikleri farklı As(III) içeren su örnekleri için Şekil 5.16-5.18'de verilmiştir. Düşük (20-50 µg/L) As(III) konsantrasyonu içeren içme suyundan As giderimi her bir yanıt için bağımsız değişken aralıklarına göre değerlendirilmiş olup, ilgili grafikler Şekil 5.16'da gösterilmiştir. Bu grafiklerde x-ekseninde değişkenlerin kodlanmış değerleri yer almaktadır. Şekil 5.16'dan de görülebileceği gibi, yanıtlardan en önemlisi olan arsenik giderim verimi üzerine bu değişkenlerin etkisi incelendiğinde; başlangıç As(III) konsantrasyonu 20 µg/L'den 50 µg/L 'ye artırıldığında As(III) giderim veriminin azaldığı %65'den %35 değerlerine kadar azaldığı görülmektedir. Diğer bir ifade ile kodlanmış değer (-1) yani 20 µg/L As(III) konsantrasyonunda giderim verim yaklaşık %65 iken kodlanmış değer (+1)'de yani 50 µg/L As(III) konsantrasyonunda ise giderim verimi yaklaşık %35'lere düşmektedir. Deneysel koşullarda (pH_i 7.50, i = 0.15 A, t_{EC} = 3 dak., d_p = 7.5 mm, h = 5.0 cm ve Q_{hava} = 2.0 L/dakika) başlangıç As(III) konsantrasyonu 20 µg/L'de R_e = %65.25 iken 50 µg/L 'de R_e = 31.12 olarak bulunmuştur (Tablo 5.16, 3 ve 29 nolu deneyler). As(III) konsantrasyonu arttıkça bu koşullar altında giderim verimi düşmektedir, bunun nedeni su içerisinde arseniği giderecek Fe hidroksit floklarının yeterli miktarda olmamasındandır. Eğer burada verilen bağımsız değişken aralığı dışında uygulanan akım ve/veya EC süresinin artırılması halinde, arsenik giderim veriminin de arttacağı kaçınılmazdır. Genel olarak, konsantrasyon değeri arttıkça giderim veriminde düşme görülür. Konsantrasyonun artması atık su ortamında moleküller arası etkileşimi artıracağından dolayı yeterli akım veya sürenin olması durumunda giderim verimi konsatrasyonunun artmasıyla artacaktır.

Şekil 5.16 incelendiğinde As(III) giderim verimi üzerine etki eden bir diğer önemli parametrenin de EC süresi olduğu görülmektedir. EC süresi arttıkça As giderim veriminin arttığı, t_{EC} = 1 dakikada (-1 kodlanmış değer) yaklaşık %20 As

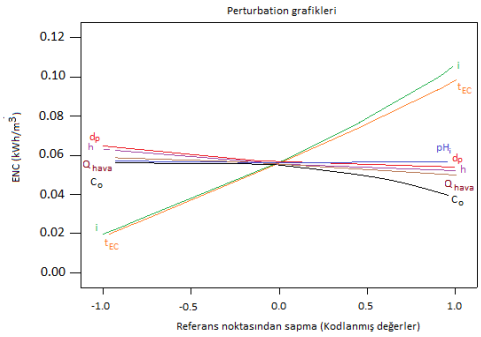
giderim verimi sağlanır iken bu değer t_{EC} = 5 dakikaya (+1 kodlanmış değer) çıkarıldığında % 70'lik As(III) giderimi elde edilmektedir. Deneysel koşullarda (pH_i 6.50, i = 0.10 A, d_p = 7.5 mm, C_o = 50 µg/L , h = 5.0 cm ve Q_{hava} = 6.0 L/dak.) t_{EC} = 5 dakika olduğunda R_e değeri % 47.12 iken t_{EC} = 1 dak.'da bu değer % 22.32 olmaktadır (Tablo 5.16, 37 ve 13 numaralı deneyler). Diğer bağımsız değişkenlere bakıldığında pH_i, Q_{hava}, h ve i arttıkça yüzde As giderim verimi artmaktadır. Fe bilya çapı 5.0 mm'den 7.5 mm değerine çıkarıldığında As(III) giderim veriminin azaldığı ve bu noktadan sonra ise 10 mm değerinde ise arttığı görülmektedir. Aslında Fe bilya çapının artması ile giderim veriminin azalması, elektrot yüzey alanının azalmasından dolayı beklenen bir durumdur. Fakat As(III) konsantrasyonunun düşük ve diğer bağımsız değişken etkilerinden dolayı Fe bilya çapının etkisi anlaşılamamaktadır. Tablo 5.16-5.18'de verilen değerler ve yukarıda tartışılan bağımsız değişken etkilerinden elde edilen sonuçlar da bu durumu desteklemektedir. Diğer bir yanıt grafiğine bakıldığında %R_e yapılan yorumlara benzer sonuçların olduğu görülmektedir. Fe bilya anotların kullanıldığı EC prosesi ile As(III) giderimi üzerine diğer yanıtların etkisi (perturbasyon grafikleri) uygulanan akım ve EC süresinin artması ile elektrot ve enerji tüketimlerinin, ayrıca işletme maliyetinin de arttığı görülmektedir. Diğer bağımsız değişkenlerin *ENC*, *ELC OC* ve q_e üzerinde çok az etkisinin olduğu gözlenmiştir.



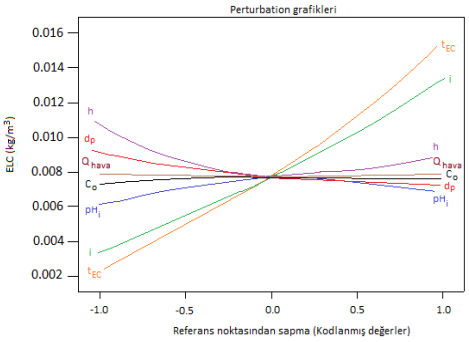
Bağımsız değişken etkileri (C_f)



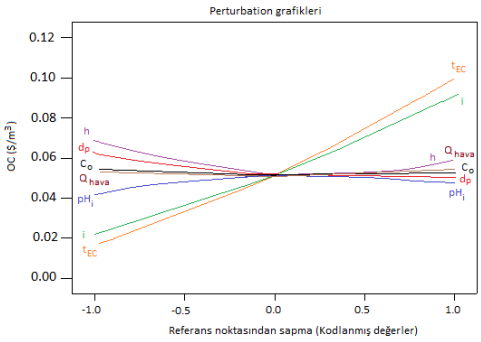
Bağımsız değişken etkileri (R_e)



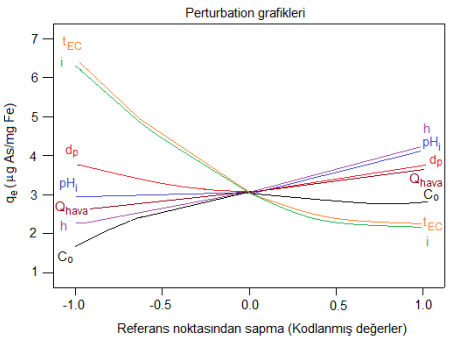
Bağımsız değişken etkileri (*ENC*)



Bağımsız değişken etkileri (*ELC*)

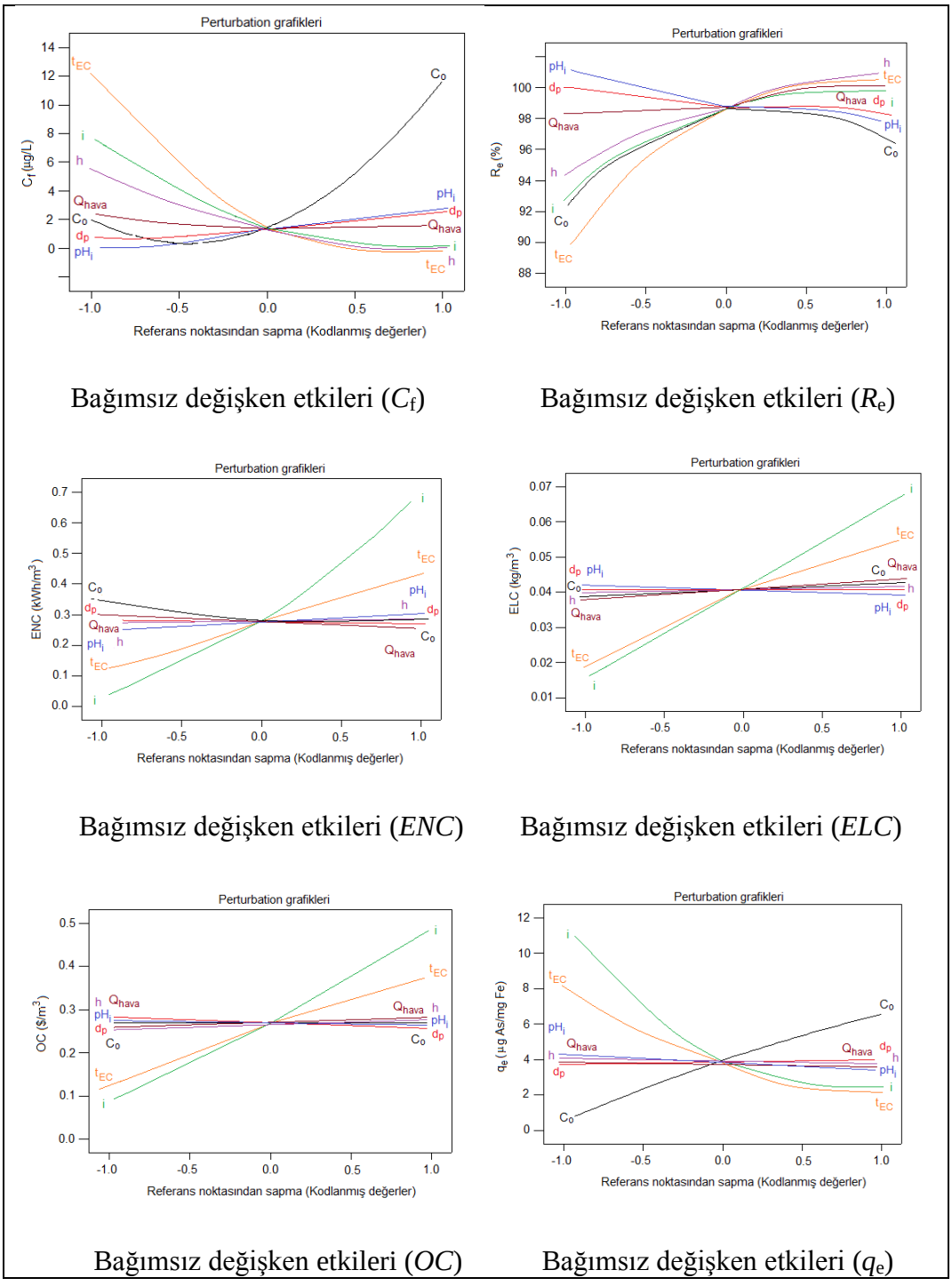


Bağımsız değişken etkileri (*OC*)

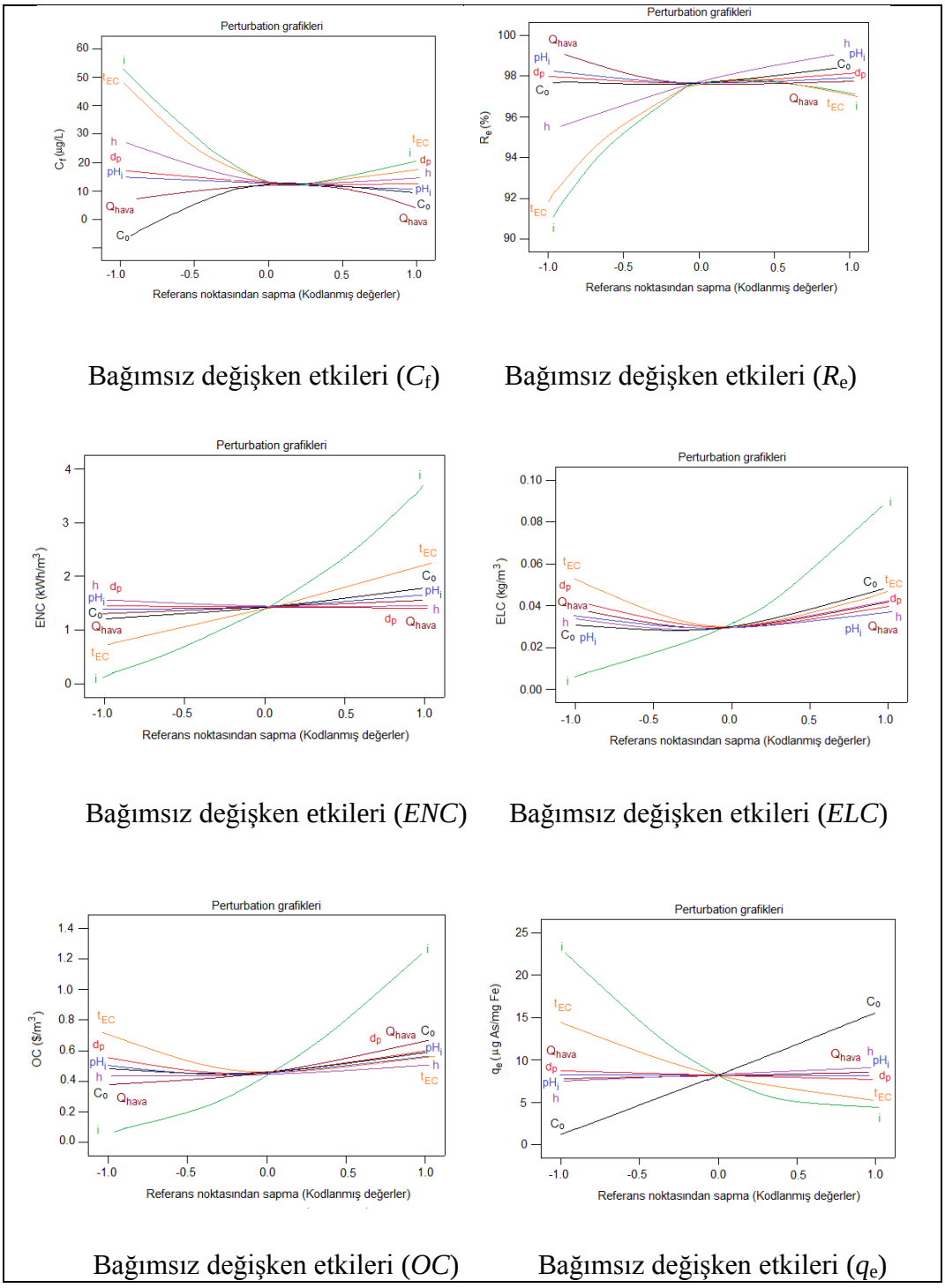


Bağımsız değişken etkileri (q_e)

Şekil 5.16: Düşük konsantrasyonda As(III) için (20-50 µg/L) bağımsız değişkenlerin etkileri.



Şekil 5.17: Düşük konsantrasyonda As(III) için (50-200 µg/L) bağımsız değişkenlerin etkileri.

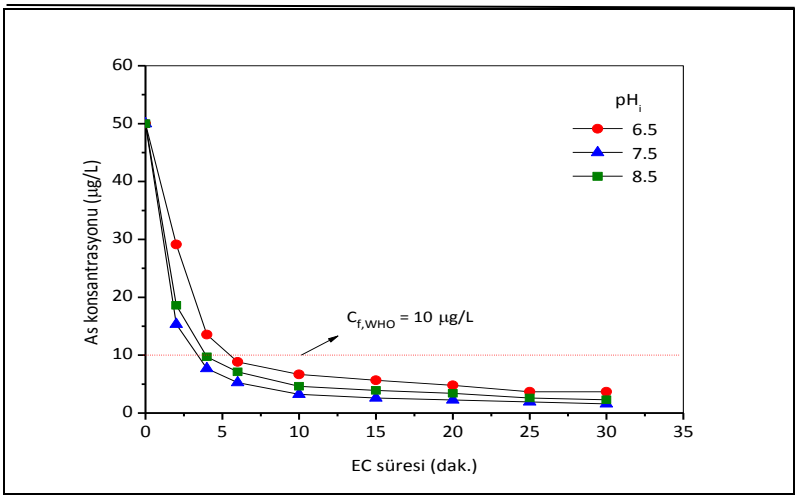


Şekil 5.18: Yüksek konsantrasyonda As(III) için (200-100 µg/L) bağımsız değişkenlerin etkileri.

5.2.2. Fe Anotlar ile As(III) Giderimi Üzerine Değişken Etkileri

5.2.2.1. Başlangıç pH_i Değerinin Etkisi

EC prosesinde, su ve atıksuların arıtımında suyun başlangıç pH_i değeri oldukça önemlidir [Garcia-Lara and Montero-ocampo, 2010], [Lakshmanan et al., 2010], [Lakshmanan et al., 2009], [Kuan et al., 2009], [Kobya et al., 2011a], [Kobya et al., 2001b]. Arsenik türlerinin konsantrasyonları pH ve redoks potansiyeline bağlıdır. Düşük pH'lar da ve orta indirgen koşullarda (>0.10 V), As(III) termodinamik olarak kararlı olup, arsenik asit olarak ($H_3AsO_3^0$, $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$ ve AsO_3^{3-}) sularda bulunmaktadır [Smedley and Kinniburgh, 2002]. Arsenit indirgen ortamlarda kararlı olup; pH 9.2 değerine kadar $H_3AsO_3^0$ ve pH 9.2-12 arasında ise $H_2AsO_3^-$ yaygındır. pH değerinin artmasıyla $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$ ve AsO_3^{3-} türleri oluşmakta ve baskın hale gelmektedir. pH 4.0-9.2 arasındaki sularda, As(III) türleri yüksüz veya nötr iken As(V) türleri negatif yüklüdür. Bu çalışmada kullanılan içme suyu örneklerinden As(III) giderim verimi üzerine başlangıç pH_i değerinin etkisi Şekil 5.19'da gösterilmiştir (deneysel koşullar: C_o = 50 µg/L As(III), i = 0.10 A, h = 8.0 cm, d_p = 7.5 mm ve Q_{hava} = 6 L/dak.). Başlangıç pH_i değerinin etkisi, daha önce verilen As(V) çalışmalarına benzer şekilde aynı aralıkta (pH_i 6.5-8.5) incelenmiştir. Bu aralıkta pH_i'nin etkisinin incelenmesinin sebebi genellikle içme suyu, yeraltı veya yüzeysel sularının pH değerleri arasında bulunmasındandır.



Şekil 5.19: Fe elektrotlar ile As(III) giderimi üzerine pH_i' nin etkisi.

pH_i 7.5 değerinde As(III) giderim verimi diğer pH_i değerlerine göre karşılaştırıldığında daha iyi olduğu Şekil 5.19'da görülmektedir. EC süresine bağlı olarak pH_i 6.5-8.5 arasında olduğunda As(III) konsantrasyonunda azalma görülmüştür. Dünya sağlık örgütüne göre içme sularında toplam As konsantrasyonu (C_{WHO}) ≤ 10 µg/L'nin altına olması gerekir [WHO, 2006]. İstenen bu değere göre pH_i 7.5 ve 8.5 'da As(III) giderimi için $<t_{EC}$ = 5 dakikanın altında arıtım için yeterli iken pH_i 6.5 olduğunda bu sürenin üzerinde olması gerekmektedir. İçme sularında çok ekstrem değerler haricinde genellikle pH 6.5-8.5 arasında giderimin olduğu ve istenen çıkış konsantrasyonuna sahip olduğu bilinmektedir. Bu durum göz önüne alındığında pH_i değerinin As(III) giderimi üzerine çok büyük bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Ayrıca Tablo 5.16'dan da görülebileceği üzere aynı değişken değerlerinde (i = 0.10 A, t_{EC} = 3 dak., d_p = 7.5 mm, C_o = 35 µg/L, h = 8.0 cm ve Q_{hava} = 2.0 L/dak.) pH_i 6.5'da As(III) giderim verimi %47 (C_f = 18.34 µg/L) ve pH_i 8.5'da ise %93.44 (C_f = 2.30 µg/L) elde edilmiştir (7 ve 45 nolu deneylerde). Benzer şekilde 57 ve 2, 60 ve 48, 32 ve 44, 53 ve 23 numaralı deneylerde benzer sonuçların olduğu görülmektedir.

EC esnasında Fe bilya anot elektrotların elektrokimyasal oksidasyon ile Fe(II) iyonları oluşmaktadır (Reak. 5.41). Bu iyonlar çözelti içerisinde Fe(III) iyonlarına oksitlenerek çözeltinin pH'sına bağlı olarak monomerik, polimerik ve $Fe(OH)_{3(s)}$ oluşmasına neden olmaktadır (Reak. 5.42). Bu monomerik ve polimerik hidroksil kompleksleri: $FeOH^{2+}$, $Fe(OH)_2^{+}$, $Fe_2(OH)_2^{4+}$, $Fe(OH)_4^{-}$, $Fe(H_2O)_2^{+}$, $Fe(H_2O)_6^{3+}$, $Fe(H_2O)_5(OH)^{2+}$, $Fe(H_2O)_4(OH)_2^{+}$, $Fe_2(H_2O)_8(OH)_8^{4+}$ ve $Fe_2(H_2O)_6(OH)_4^{2+}$ şeklindedir [Kobya et al., 2003]. Bu Fe oksitler arsenik gibi zıt yüklü iyonlara karşı kuvvetli afiniteye sahip olup, koagülasyona neden olmaktadırlar. Ayrıca, hem As(V) hem de As(III) amorf $Fe(OH)_{3(s)}$, hidroksi demir(III) oksit (HFO) ve goethite (FeO(OH)) gibi Fe(III) hidroksitler tarafından kuvvetli bir şekilde adsorplanmaktadırlar. HFO bağlı arsenat anyonu katı fazda baskın en yaygın $FeAsO_4.2H_2O$ (scorodite) ve $Fe_3(AsO_4)_2.8H_2O$ (symplesite) doğal arsenik minerallerinin oluşumuna yol açmaktadır. Bundan dolayı sulardan arsenik, çözeltide oluşan Fe türleri ile bileşik oluşumu veya yüzey kompleks adsorpsiyonu veya ikisi birlikte giderimi şeklinde gerçekleşmektedir. $FeAsO_4$ düşük çözünürlüğe sahip ve $Fe(OH)_{3(s)}$'den daha iyi As(V) adsorpsiyon özelliği göstermektedir [Hansen et al., 2007], [Garcia-Lara et al., 2009], [Zhuang et al., 2009], [Gomes et al., 2007]. Oluşan bu çökeltilerin arseniği adsorplayarak gideriminin olduğu ifade edilmektedir. EC

esnasında As(III)'in bir kısmının As(V)'e oksitlendiği belirtilmektedir [Wan et al., 2011].

$$Fe_{(s)} \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-} \quad (5.41)$$

$$Fe^{2+} + \frac{3}{2}H_2O + O_{2(g)} \rightarrow \gamma - FeOOH_{(s)} + 2H^{+} \quad (5.42)$$

$$2Fe^{2+} + O_{2(g)} + 2H_2O \rightarrow 2FeO(OH) + 4H^{+} \quad (5.43)$$

$$FeO(OH) + H_2AsO_4^{-} + H^{+} \rightarrow FeO - H_2AsO_4 + H_2O \quad (5.44)$$

EC prosesinde oluşan lepidokrosit'nin izo elektriksel pH değerinin yaklaşık 7.0 olduğu (zeta potansiyeli, pH_{zpc} 0 mV) potansiyometrik titrasyon ile bulunmuştur [Peacock and Sherman, 2004]. İzo elektriksel nokta üzerindeki pH değerlerinde (>pH 7.0) As(V) türleri ve lepidokrosit yüzeylerinin negatif yüklü olmasından dolayı As adsorpsiyonu daha az olmaktadır. Ayrıca lepidokrosit, nötüre yakın pH değerlerinde As(III)'ü As(V)'den daha iyi adsorpladığı görülmüştür [Choi et al., 2001]. Bu yüzden, As giderim hızı lepidokrosit oluşum hızı ve lepidokrositin adsorpsiyon hızına bağlı olarak değişmektedir. Lepidokrosit oluşturmak için Fe anotlardan Fe(II)'nin oksidasyonu hızlı olup, lepidokrosit oluşumunun hızı belirleyen basamak olduğu ve birinci mertebeden olduğu ifade edilmektedir [Wan et al., 2011], [Balasubramanian et al., 2009a]. Genellikle, EC prosesi ve Fe oksitler gibi metal oksitler tarafından adsorpsiyon ile sulu çözeltilerden As(V) gideriminin As(III) 'den daha hızlı olduğu bir çok çalışmada belirtilmektedir [Kumar et al., 2004], [Meng et al., 2002]. Bundan dolayı mineral yüzeylerine güçlü bir şekilde adsorplanma olasılığı daha düşük olmasından dolayı As(III) türünün hareketi artar. Bazı Fe oksit ve zeta potansiyel değerleri: hematit (α-Fe_2O_3, yüzey alanı = 1.8 m^2/g) pH_{zpc} 8.50, $Fe(OH)_3$ (yüzey alanı = 250-600 m^2/g) pH_{zpc} 8.50, goethite (α –FeOOH, yüzey alanı = 45-169 m^2/g) pH_{zpc} 9.30, lepidokrosit (γ-FeOOH, yüzey alanı = 48.98-150.28 m^2/g) pH_{zpc} 7.0 dır [Wan et al., 2011], [Choi et al., 2001], [Lakshmipathiraj et al., 2006]. Ayrıca Fe(III) oksihidroksit türlerinin tipiksel pH_{zpc} 7.90-8.20 arasında olduğu belirtilmiştir [Dzombak and Morel, 1990]. As(V) anyonunun birçok doğal su pH değerinde güçlü bir şekilde mineral yüzeylerine adsoplanmakta ve bu yüzden As(V) dağılım katsayısı As(III)'den genellikle daha büyüktür. As(III) asidik ve yükseltgen koşullarda

As(V)'den 5-6 kez daha hızlı hareket etmektedir. pH 7.0'ye yakın değerlerde As(V) asidik koşullara göre çok daha hareketlidir, fakat hala As(III)'den daha düşük mobiliteye sahiptir. Alkali pH ve indirgen koşullarda hem As(III) ve hem de As(V) hızlı bir şekilde hareket etmektedir.

EC prosesi ile sulu çözeltilerden As(III) giderim çalışmalarında, arıtım süresinin başlangıcından itibaren belli bir sürede As(V) konsantrasyonu artmakta ve daha sonra ise reaksiyon süresi ile azaldığı görülmüştür. Diğer taraftan ise toplam As konsantrasyonunun EC süresi ile sürekli azaldığı birçok çalışmada vardır [Kobya et al., 2014], [Kobya et al., 2011], [Wan et al., 2011], [Kumar et al., 2004]. Fe elektrotların kullanıldığı EC prosesi ile As(III) giderimin çalışmalarında, As(III)'in en az %25'inin As(V)'e oksitlendiğini bilinmektedir [Wan et al., 2011]. Bir diğer çalışmada ise, Fe elektrotların kullanıldığı EC prosesi esnasında As(III) giderim mekanizmasının; As(III)'ün As(V)'e oksidasyonu ve EC proses esnasında meydana gelen Fe oksitlerce As(V)'in adsorpsiyonu şeklinde olduğu ifade edilmiştir [Kumar et al., 2004]. Burada As(III) oksidasyonunun sulu çözeltideki çözünmüş oksijen ve EC proses esnasında oluşan Fe(II) oksidasyon türlerine bağlıdır [Ciardelli et al., 2008], [Sahai et al., 2007]. As(III)'ün oksidasyonunun ayrıca Fe(II)'in Fe(III) oksi hidroksitlerin çözeltide olduğu durumda da gerçekleştiği, reaktif Fe türlerinin oluşum mekanizmalarının As(III)'ün oksidasyonunda önemli rol oynadığı da görülmüştür [Amstaetter et al., 2010], [Bisceglia et al., 2005].

Literatürdeki As giderim çalışmalarında, pH 9 gibi yüksek pH değerlerinde As(V) gideriminin As(III) gideriminden daha yavaş olduğu belirtilmiştir. Yüksek pH değerinde (>pH 9.0) lepidokrosit türünün yüzey yükü negatiftir, As(III) türünün yüzey yükü nötr ve As(V)'in yüzey yüküde negatiftir. Dolayısıyla As(V) ile lepidokrosit türü arasında bir itme kuvveti meydana geldiğinden As(III) gideriminin daha hızlı gerçekleştiği belirtilmiştir [Wan, 2010], [Wan et al, 2011].

EC proses çıkış As konsantrasyonu pH_i 5-8 arasında, pH değerinden bağımsız olduğu görülmüştür. Diğer bir çalışmada ise pH_i 6-8 arasında As(III) ve As(V) giderim veriminin pH değerinden bağımsız olduğu ifade edilmiştir [Kumar et al., 2004]. 100 µg/L As(III) içeren sularda, pH_i 5.0-8.0'de ve 30 dakikada, pH_i 9'da ve 45 dakikada arsenik çıkış konsantrasyonu 10 µg/L değeri altına düştüğü belirtilmiştir [Wan et al., 2011]. EC giderim mekanizmasında katotta oluşan $H_{2(g)}$ ile flotasyon, aynı zamanda anotta ise Fe elektrotların elektrokimyasal olarak çözünmesi sonucu çözelti pH değerine göre Fe veya metal hidroksil kompleksleri oluşmaktadır. Su ve

atıksudan kirleticiler bu metal hidroksil türleri tarafından adsorpsiyon ve yumaklaşma mekanizmasıyla giderilmektedir. Ayrıca çözünen Fe türlerinin sudaki arsenik gibi türleri, adsorpsiyon veya yüzey kompleks oluşum reaksiyonları ile giderim mekanizmasının daha yüksek olasılık olduğu literatürde belirtilmektedir [Kuan et al., 2009], [Hansen et al., 2007], [Gomes et al., 2007]. pH 4.0-7.0 arasında HFO'in As(V) adsorpsiyon kapasitesi 0.075-0.16 mg As(V)/g Fe [Driehaus et al., 1998], [Hering ans Wilkie, 1996], pH 7.0'de ise As(III) adsorpsiyon kapasitesi 0.06-0.07 mg As(III)/g Fe [Pierce and Moore, 1982], [Hering and Wilkie, 1996] olarak hesaplanmıştır. Arsenat metal oksi anyonlara benzer şeklinde hareket eder, düşük pH'da daha fazla adsorplanma eğiliminde veya pH arttıkça adsorplanma eğilimi azalmaktadır [Pierce and Moore, 1982]. pH 2.2-6.9 arasında suda bulunan negatif yüklü arsenat türü olan $H_2AsO_4^-$ ve düşük pH'da pozitif yüklü yüzey arasında bir bağlanma meydana gelmektedir [Stollenwerk et al, 2007]. pH 6.9 üzerinde ise daha da negatifleşerek baskın As(V) türü $HAsO_4^{2-}$ çözeltide bulunacaktır, ancak HFO yüzeyleri daha az pozitif olacağından adsorpsiyon kapasitesi de doğal olarak azalacaktır. Sulu çözeltilerden As(III)'ün giderimi üzerine pH'nın etkisi As(V)'den farklıdır. pH 9.2'nin altında baskın As(III) türü $H_3AsO_3^0$ olup, nötrdür. Bundan dolayı bu tür negatif yüklü As(V) türünden çok daha kolay yüzeydeki hidroksil (OH^-) grubunu verebilir.

As(III)'ün As(V)'e elektrokimyasal oksidasyonunda standart potansiyel E_h = +0.56 V olup, bu değer Fe(II)'nin Fe(III) ve tipiksel bir yer altı suyunda bulunan diğer türlerin oksidasyonundan daha düşüktür. Ancak havanın varlığında Fe(II) oksidasyonu oldukça hızlıdır, As(III)'ün oksidasyon hızı ise oldukça yavaştır. Bu yüzden oksitleyici koşullar altında As(V) termodinamik olarak kararlı iken, As(III) çözünmüş oksijen tarafından düşük bir oranda yavaş bir şekilde oksitlenir. Hava ile doygun ve pH 7.6-8.5 arasındaki suda, düşük demir konsantrasyonlarında As(III)'ün yarılanma süresinin 9 gün olduğu belirtilmiştir [Kim and Nriagu, 2000]. Bu düşük oksidasyon hızından dolayı yeraltı sularında arsenik esas olarak As(III) ve yüzey sularında ise As(V) şeklinde bulunmaktadır.

Fe elektrotların kullanıldığı EC prosesi ile As gideriminde genellikle pH_i 6.5-9.0 arasında proses çıkış pH değerleri Tablo 5.17, Tablo 5.20 ve Tablo 5.23'de verilmiştir. İşletme süresi, uygulanan akım, başlangıç pH_i değeri gibi birçok faktör EC esnasında pH değişimi üzerinde etkili olmaktadır. EC proses çıkışında başlangıç pH_i değerinden daha yüksek pH değerleri gözlemlenmiştir. Yukarıda verilen anot ve

katot reaksiyonlarına göre, özellikle katot reaksiyonunun bu yükselmeye neden olduğu söylenebilir. Oluşan Fe türleri hidroksil iyonları tarafından Fe hidroksillerin oluşumunda kullanılır. Böylece Fe hidroksil flokları oluşur. Hidroksil iyonlarının bir kısmı çözeltinin pH değerinin yükselmesine neden olmaktadır.

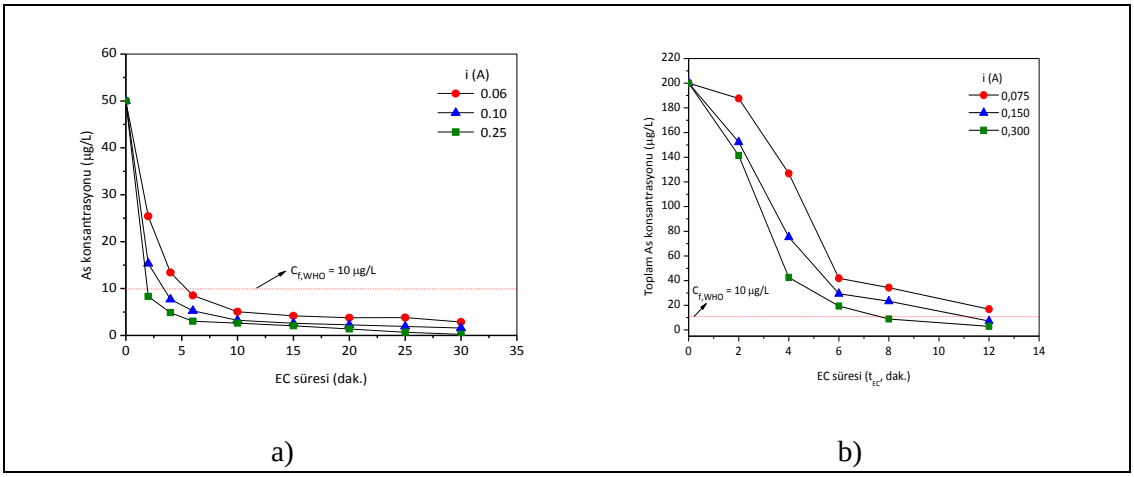
5.2.2.2. Uygulanan Akım ve İşletme Süresinin Etkisi

Daha öncedende ifade edildiği gibi EC prosesinde uygulanan akım şiddetine bağlı olarak elektrotlardan çözünen (anot elektrotlar) metal miktarı arasında bir ilişki vardır. Akım veya akım yoğunluğu birim anot yüzey alanına uygulanan akım miktarı olduğuna göre akım miktarının artması ile çözünen anot miktarının arttığı görülür. Bölüm 4.6.3'de verilen eşitliklerden akım arttıkça çözünen anot miktarının artacağı ve yüksek akım değerlerinde önemli miktarda anot metalinin çözünerek sulu çözeltiden giderilen kirleticilerin miktarını artıracağı açıktır. Belirli bir akımda sudan kirleticilerin giderim verimi çok fazla değişmeyecektir. Ayrıca, akımı veya akım yoğunluğu artırılarak işletme süresi azaltılarak veya tersi durumda istenen kirletici giderme verimi sağlanabilir. Bu durumda ise elektrik ve elektrot tüketimleri dolayısı ile işletme maliyeti değişecektir. Tüm bu durumlar göz önüne alındığında optimum bir değer bulunulması çalışma optimizasyon kısmında irdelenmiştir.

Şekil 5.20 a)'da iki farklı başlangıç As(III) konsantrasyonunda (50 ve 200 µg/L) giderim üzerine EC prosesinde uygulanan akımın etkisi incelenmiş olup, uygulanan akımın artması ile As(III) giderim veriminin, diğer bir ifade ile çıkış As konsantrasyonunun azaldığını göstermiştir (pH_i 7.5, h = 8.0 cm, d_p = 7.5 mm, Q_{hava} = 6.0 L/dak.). 50 µg/L As(III) konsantrasyonu için 0.06 A'de 5 dakikanın altında, 0.10 A'de 4 dakika, 0.25 A'de yaklaşık 1.5 dakikada içme sularından izin verilen toplam As konsantrasyon değeri sağlanmaktadır. Ancak 0.30 A ve 8.0 dakikada C_f değeride 10 µg/L'nin altına düşmektedir. Aynı şekilde 200 µg/L As(III) konsantrasyonu için i değeri arttıkça t_{EC} değerinin düştüğü görülmüştür.

Ayrıca Tablo 5.16 - Tablo 5.24'de verilen sonuçlardan da aynı deneysel koşullarda i ve t_{EC} arttıkça As(III) giderim veriminin arttığı görülmektedir. Tablo 5.22'de 58 ve 32 nolu deneylerde EC süresi 6 dakikadan 16 dakikaya çıkarıldığında, R_e değeri %77.90'dan %90.87'ye çıkmıştır. Aynı tabloda deney 58 ve 43'de ise

uygulanan akım 0.1 A'den 0.5 A'e çıkarıldığında R_e değeri %77.90'dan %89.06'ya yükselmiştir.



a) b)

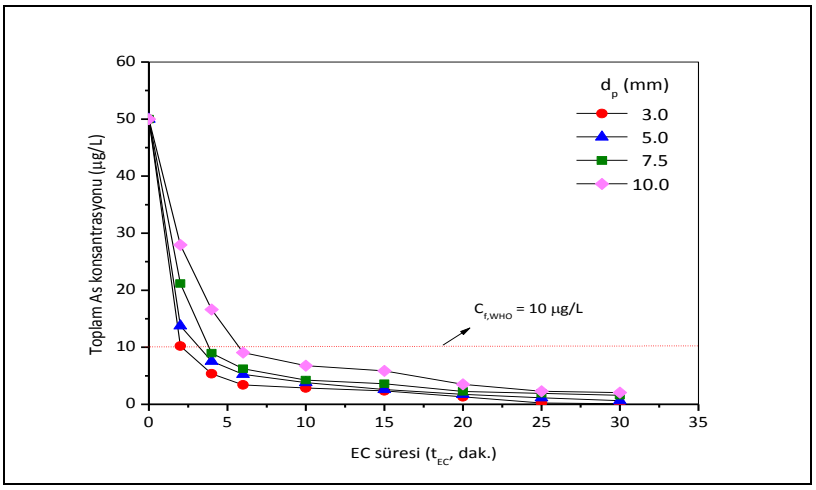
Şekil 5.20: Fe elektrotlar ile As(III) giderimi üzerine. a) *i* etkisi, b) t_{EC}'nin etkisi.

Tablo 5.20'deki sonuçlara baktığımızda (19 ve 33 nolu deneyler) aynı deneysel koşullarda (pH_i 8.5, t_{EC} = 11 dak., d_p = 5.0 mm, C_o = 600 µg/L, h = 5.0 cm, Q_{hava} = 6.0 L/dakika) i = 0.50 A akımda As(III) giderim verimi %97.96 (C_f =12.24 µg/L) iken, 0.10 A'de %88,90 (C_f = 66,60 µg/L)'dır. Tüm bu sonuçlar değerlendirildiğinde, Faraday eşitliğine göre (Bölüm 4.6.3, Eşitlik 4.11) Fe anotların çözünmesi ve çözeltide Fe oksi-hidroksil türlerinin oluşumunun uygulanan akım ve süreye bağlı olduğu görülmektedir. Akımın artırılması ile daha fazla Fe oksi-hidroksil oluştuğundan daha fazla As(III) adsorplanarak giderilmiştir.

5.2.2.3. Fe Bilya (Anot) Çapının Etkisi

Bu çalışmada farklı çaplarda (5.0, 7.5 ve 10.0 mm) Fe anotların As(III) giderimine etkisi incelenmiş (deneysel koşullar: C_o = 50 µg/L, pH_i 7.5, i = 0.10 A, h = 8 cm, Q_{hava} = 6.0 L/dak.) sonuçlar Şekil 5.21, Tablo 5.16- Tablo 5.24'de verilmiştir. Verilen sonuçlardan da aynı deneysel koşullarda d_p arttıkça As(III) giderim verimi artmıştır. Örneğin, Tablo 5.22'de (12 ve 19 nolu deneylerde) aynı deneysel koşullarda (pH_i 8.5, i = 0.50 A, t_{EC} = 11 dak., C_o = 600 µg/L, h = 5.0 cm, Q_{hava} = 6.0 L/dak.) 10.0 mm ve 5.0 mm Fe anot çaplarında çalışıldığında As(III) giderim verimleri %97.90 ve %97.96 olarak bulunmuştur. Şekil 5.16 5.18'deki perturbasyon grafiklerindeki sonuçlar, Fe anot çapının As(III) giderimi üzerine çok

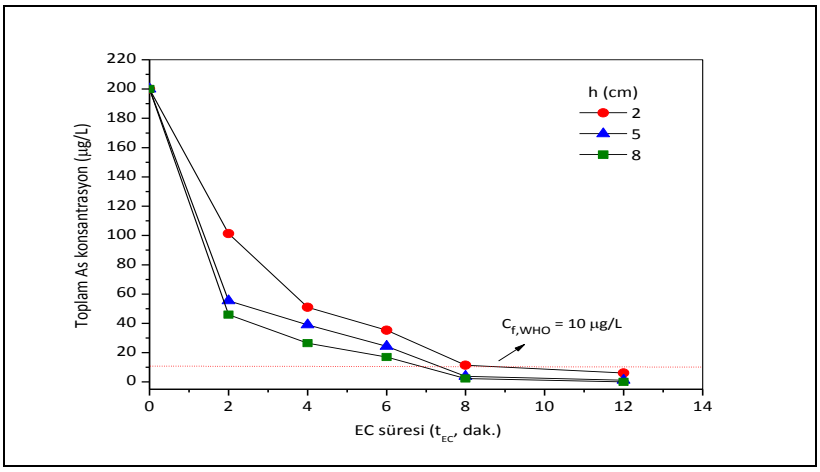
fazla etkisinin olmadığını göstermiştir. Perturbasyon grafiklerinde 5.0 mm'den 7.5 mm'ye kadar As(III) giderim verimi biraz düşmekte ve 10.0 mm olduğunda ise verim biraz artmaktadır. Ayrıca, Şekil 5.21'de görüleceği gibi Fe bilya çapı arttıkça giderim veriminin artığı ve daha düşük t_{EC} değerlerinde istenen 10 µg/L değerinin altında çıkış As konsantrasyonları elde edilmiştir. 50 µg/L konsantrasyonunda bir içme suyunda 3 mm Fe bilya anotların kullanılması halinde yaklaşık 2.5 dakikada, 5.0 ve 7.5 mm Fe bilya anotların kullanılması durumunda ise yaklaşık 5 dakikanın altında ve 10.0 mm bilya çapında yaklaşık 6.5 dakikada 10 µg/L değerine ulaşılmıştır.



Şekil 5.21: Fe elektrotlar ile As(III) giderimi üzerine bilya çapının etkisi.

5.2.2.4. Fe Anot Yüksekliğinin Etkisi

Fe bilya anotların kullanıldığı silindirik EC reaktöründe diğer önemli bir parametrede reaktör içindeki Fe bilya anot yüksekliğidir. Anot yüksekliğinin As(III) giderimi üzerine etkisi Şekil 5.22'de üç farklı h (2.0, 5.0, ve 8.0 cm) yükseklik için gösterilmiştir (deneysel koşullar: d_p = 7.5 mm, pH_i 7.5, i = 0.10 A, C_o = 200 µg/L, Q_{hava} = 6.0 L/dak.).



Şekil 5.22: Fe elektrotlar ile As(III) giderimi üzerine bilya anot yüksekliğinin etkisi.

Aynı Fe anot bilya çapında reaktöre farklı yüksekliklerde Fe anot bilyaları ayrı şekilde yerleştirip deneyler yapıldığında, anot Fe bilya sayısının değişmesiyle anot yüzeyi değişecektir. Anot yüzeyinin artması sabit akım ve EC süresinde anotlardan çözünen Fe(II) iyonlarının artması anlamına gelir. Böylece su içerisinde oluşacak Fe oksi-hidroksil türlerinin artması ve daha fazla As(III) iyonlarının sudan giderilmesine neden olacaktır. Tablo 5.16-Tablo 5.24'de gösterilen sonuçlardan reaktördeki Fe anot yüksekliği artıkça As(III) giderim veriminin artığı görülmüştür. Örneğin, Tablo 5.16 18 ve 62 nolu deneylerde (pH_i 7.5, i = 0.05 A, t_{EC} = 5 dakika, C_o = 35 µg/L, d_p = 7.5 mm, Q_{hava} = 6.0 L/dak.) 8.0 cm ve 2.0 cm Fe anot yükseklikliği olduğunda, As(III) giderim verimleri %95.91 (C_f = 1.43 µg/L) ve % 62.49 (C_f = 13.13 µg/L) bulunmuştur. Ayrıca Tablo 5.17'den 18 ve 62. Nolu deneylere bakıldığında elektrot yüzey alanları ($S_{elektrot}$) arasında yaklaşık 3.70 kat bir farkın olduğu görülmektedir. h = 2.0 cm olduğunda $S_{elektrot}$ = 0.03179 m^2 iken h = 8.0 cm olursa $S_{elektrot}$ = 0.11657 m^2 olarak hesaplandı. h değeri arttıkça $S_{elelektrot}$ değerinin artması, As(III) giderim veriminin artmasını sağlayacaktır. Şekil 5.16- 5.18'deki perturbasyon grafiklerinde EC reaktöründeki anot yüksekliği artışının As(III) gideriminin artmasına sebep olduğu sonuçlardan görülmektedir. 200 µg/L As(III) içeren yer altı suyu örneğinin EC prosesi ile arıtımında $h \geq 5.0$ cm olması durumunda $<t_{EC}$ = 8 dakika iken, h = 2.0 cm olduğunda t_{EC} > 8 dak. üzerinde bir arıtım süresi gerektiği sonuçlardan anlaşılmaktadır. Belirli bir t_{EC} süresinden sonra ise h'nin herhangi bir etkisinin olmadığı görülmektedir.

5.2.2.5. Başlangıç As(III) Konsantrasyonunun Etkisi

İçme ve kullanma sularından arsenik giderimi üzerine etki eden bir diğer parametre arsenik konsantrasyonudur [Kobya et al., 2011(b)], [Wan et al., 2011]. Dünyada ve Türkiye 'de problem olarak görülen arsenik konsantrasyonu 10-500 µg/L arasında değiştiği görülmektedir. Bu durum göz önüne alınarak, EC prosesi ile arsenik giderimi üç farklı aralıkta (≤50 µg/L, 50-200 µg/L ve 200-1000 µg/L) modellenmiş ve optimize edilmiştir. Elde edilen modelleme sonuçları Tablo 5.16 - Tablo 5.24'de verilmiştir. Şekil 5.16- 5.18'den görülebileceği gibi içme suyundaki As(III) konsantrasyonu artıkça giderim veriminin diğer bir deyişle arsenik çıkış konsantrasyon değerinin artığını görülmüştür. Örneğin Tablo 5.16'da 9 ve 10 numaralı deneylerde (pH_i 7.50, i = 0.10 A, t_{EC} = 11 dak., d_p = 7.50 mm, h = 8.0 cm ve Q_{hava} = 2.0 L/dak.) 200 µg/L As(III) konsantrasyonu içeren içme suyunda %96.25 (C_f = 7.52 µg/L) giderim verimi, 1000 µg/L As(III) içeren suyun arıtımında ise %94.89 (C_f = 51.10 µg/L) giderim verimi tespit edilmiştir. As(III) konsantrasyonu artıkça giderim verimindeki düşüşün nedeni EC prosesi esnasında oluşan Fe oksi-hidroksil türlerinin sudaki As(III) gidermek için yeterli olmamasından kaynaklanmaktadır. Ancak EC süresi attıkça As(III) konsantrasyonu da artmaktadır. Örneğin Tablo 5.22'de 1 ve 37 numaralı deneysel sonuçlara göz atıldığında (pH_i 7.50, i = 0.30 A, C_o =1000 µg/L, d_p = 5.0 mm, h = 5.0 cm ve Q_{hava} = 10.0 L/dak.) 6 dakikada %92.40 As(III) giderim verimi sağlanır iken 16 dakikada ise As(III) giderim verimi değerinin %99.70'e çıktığı gözlenmiştir. Yüksek As(III) konsantrasyonlarında t_{EC} süresinin de arttığı görülmektedir. İçme suyu örneğinde başlangıç As(III) konsantrasyonunun etkisi deneylerinde optimum şartlar pH_i 7.5, h = 8.0 cm, d_p = 7.5 mm, i = 0.10 A ve Q_{hava} = 6.0 L/dak. olarak belirlenmiştir.

5.2.2.6. Hava Debisinin Etkisi

Fe bilya anotların kullanıldığı EC reaktöründe As giderimi üzerine sudaki oksijen konsantrasyonu veya reaktöre verilecek havanın önemli bir etkisinin olduğu düşünülmektedir. Bu çalışmada kullanılan EC reaktöründe havanın kullanılmasının iki nedeni bulunmaktadır; bunlardan birincisi reaktör içindeki suyun homojen karışımını sağlamak ve ikincisi ise elektrokimyasal olarak çözünen demirin

oksitlenerek Fe(III)'e dönüşümünü sağlamaktır. Diğer taraftan As(III)'ün As(V)'e yükseltgenmesine yardımcı olmaktır [Hansen et al., 2008], [Parga et al., 2005a], [Balasubramanian and Madhavan, 2001].

Anodik çözünmeyle oluşan Fe^{2+} türleri hızlı bir şekilde çözeltideki çözünmüş oksijen sayesinde Fe^{3+}'e yükseltgenirler (Reak 5.45) [Kobya et al., 2014]. 1 mol Fe^{2+}'nin oksidasyonu için 1 mol H^+ tüketilir. Ayrıca çözünen Fe^{2+} türleri çözeltideki oksijen ile Fe hidroksitleride oluşturur (Reaksiyon 5.46 ve 5.47) [Kobya et al., 2014].

$$O_{2(g)} + 4Fe^{2+} + 4H^+ \rightarrow 4Fe^{3+} + 2H_2O \quad (5.45)$$

$$O_{2(aq)} + 4Fe^{2+} + 2H_2O + 8OH^- \rightarrow 4Fe(OH)_3 \quad (5.46)$$

$$O_{2(aq)} + 4Fe^{2+} + 6H_2O \rightarrow 4FeOOH_s + 8H^+ \quad (5.47)$$

As(III)'ün As(V)'e oksidasyonu için çeşitli oksidasyon yöntemleri vardır. MnO_2 nin bulunduğu ortamlarda, Mn'nın As(III)'ün okside eden önemli bir oksidant olduğu ifade edilmiştir [Amirbahman et al., 2006], [Chen et al.,2006], [Liao et al., 2013].

$$MnO_2 + H_3AsO_3 + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + H_2AsO_4^- + H_2O \quad (5.48)$$

Oksijenin varlığında pH 2,2'nin üzerindeki çözelti ortamında As(III)'ün As(V)'e oksidasyonu Reak. 5.49'daki gibi gerçekleştiği belirtilmiştir [Villalobos, 2014].

$$2H_3As^{III}O_3 + O_2 \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2As^{V}O_4^- + 2H^+ \quad (5.49)$$

Ozon mikro kabarcıklarıyla As(III)'ün As(V)'e oksidasyonunda etkili olduğu literatürde belirtilmektedir [Khuntia et al., 2014]. Oksidasyonda ozon oluşum oranı ve pH etkilidir. Farklı pH'larda farklı anyonik As türlerinin oluşacağı rapor edilmiştir (Reak. 5.50 ve 5.51) [Moore et al., 1990], [Khuntia et al., 2014]. Başlangıç As(III) konsantrasyonunun (50-200 µg/L, ozon dojazı:0.56 mg/s) yarısı 15 dk.'lık süre içinde okside olurken, >%90 oksidasyon için yaklaşık 25 dak.'lık bir sürenin yeterli olacağı ifade edilmektedir [Khuntia et al., 2014].

pH:6.5

$$H_3As^{III}O_3 + O_3 \rightarrow H_2As^{V}O_4^- + O_2 + H^+ \quad (5.50)$$

pH:8.5

$$H_3As^{III}O_3 + O_3 \rightarrow HAs^{V}O_4^{2-} + O_2 + 2H^+ \quad (5.51)$$

Literatürde bir başka As(III) oksidasyon çalışması peroksidisülfat iyonları varlığında sonokimyasal oksidasyon çalışmasıdır [Ashokkumar, 2010]. Sonokimyasal proseslerde oluşan akustik kavitasyon süresince meydana gelen SO_4^{2-} anyon radikaller ve OH^- radikalleri (Reak. 5.52 ve 5.53) ile As(III) As(V)'e kolayca ve hızlı olarak okside olur. pH: 3-8 aralığında etkili bir parametre olmadığı buna karşın sulardaki çözünmüş oksijenin oksidasyonda önemli bir rol oynadığı belirtilmektedir. Oksijen yokluğunda %40 oranlarında olan As(III) oksidasyon oranı 10.0 mg/L O_2 varlığında ve 5 dakikalık bir sonitasyon süresinde bu oranın %80'lere çıktığı bulunmuştur [Ashokkumar, 2010].

$$H_2O \xrightarrow{)))))} H^\bullet + H^\bullet \quad (5.52)$$

$$S_2O_8^{2-} + OH^\bullet \rightarrow HSO_4^- + SO_4^- + \frac{1}{2}O_2 \quad (5.53)$$

Oluşan $OH^\cdot$ radikali As(III)'ün oksidasyonunda Reak. 5.54 ve 5.55'deki mekanizmalar ile gerçekleşir [Lee and Choi, 2002].

$$As(III) + HO^\bullet \rightarrow As(IV) + HO^- \quad (5.54)$$

$$As(IV) + HO^\bullet \rightarrow As(V) + HO^- \quad (5.55)$$

Sülfat radikal anyonu ise Reak. 5.56 ve 5.57'deki mekanizmalar oksidasyonda rol alır [Neppolian, 2008].

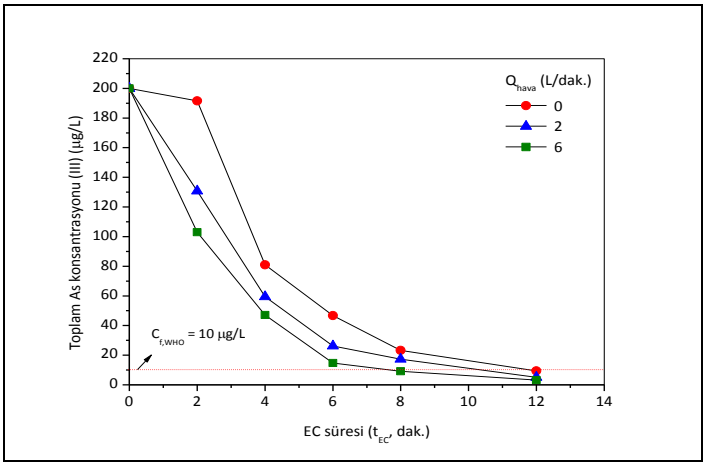
$$As(III) + SO_4^{-\bullet} \rightarrow As(IV) + SO_4^{2-} \quad (5.56)$$

$$As(IV) + SO_4^{-\bullet} \rightarrow As(V) + SO_4^{2-} \quad (5.57)$$

EC prosesinde As(III)'ün As(V)'e nasıl okside olduğu aslında tam olarak açıklanabilmiş değildir. As(III)'ün öncelikle suda mevcut çözünmüş oksijen ile oksidasyona uğradığı, Fe(II) türlerinin Fe(III) oksi-hidroksitler ile birlikte bulunduğu durumlarda okside olduğu ve son olarakda EC süresi boyunca elektrotlar tarafında oksidasyona uğradığı ifade edilmektedir [Wan Wei, 2010].

Bir kısım araştırmacılar EC esnasında hava ile As(III)'ün As(V) oksitlendiğini düşünür iken [Wan et al., 2011], [Kumar et al., 2004], diğerleri ise sudaki çözünmüş oksijenin veya verilen havanın As(III)'ün As(V)'e oksitlemediği ve EC proses esnasında oluşan Fe(II) oksitleyerek oluşan Fe(III) oksitler üzerine As(III) adsorplandığını veya birlikte çökeldiğini ileri sürmüşlerdir [Lakshmanan et al., 2010], [Lowry and Lowry, 2002]. Yeraltı suyu örneğinde, Fe plaka elektrotlar ile EC reaktörde hava ve havasız ortamda arıtılmıştır [Parga et al., 2005a]. Hava verildiğinde (40 V ve 4 A koşullarında) toplam As konsantrasyonunun 2.24 mg/L'den 0.005 mg/L (pH_f 8.30) değerine ve havasız işlemde ise 0.10 mg/L (pH_f 6.36) değerine düşürüldüğü saptanmıştır. Burada As(III)'ün oksidasyonunun olup olmadığı ile ilgili bir bilgi verilmemiştir [Parga et al., 2005a].

C_o = 200 µg/L As(III) içeren su örneğinin Fe elektrotlar ile EC üzerine hava debisinin etkisi Şekil 5.23'de gösterilmiştir (deneysel koşullar: d_p 7.5 mm, pH_i 7.5, i 0.10 A, h 8.0 cm). Hava debisi arttıkça giderme veriminin arttığı ve EC süresinin azaldığını ortaya koymaktadır. Hava debisi 6.0 L/dak. olduğunda yaklaşık olarak t_{EC} 8 dak. iken Q_{hava} < 6.0 L/dak. olduğunda ise t_{EC} > 12 dakika'lık bir EC süresi istenen çıkış As konsantrasyonunu sağlamaktadır. Yukarıda ifade edildiği gibi As(III) giderim verimi üzerine havanın pozitif bir etki yaptığı görülmektedir. EC proses esnasında reaktöre verilen havanın elektrokimyasal olarak oluşan Fe(II) iyonlarının Fe(III) iyonlarına oksidasyonunu sağladığı, diğer taraftan ise As(III)'ün oksidasyonu üzerine etki ettiği düşünülmektedir. Ayrıca Tablo 5.16 - Tablo 5.24'de gösterilen sonuçların literatürle uygun olduğu görülmektedir. Tablo 5.22'deki 4 ve 17 numaralı deneyler (pH_i 6.50, i 0.30 A, t_{EC} 11 dak., d_p 7.50 mm ve C_o 600 µg/L) da Q_{hava} 2.0 L/dak. olduğunda %98.75 As giderimi ve Q_{hava} 10.0 L/dak. durumunda ise %99.33 As giderim verimi bulunmuştur.

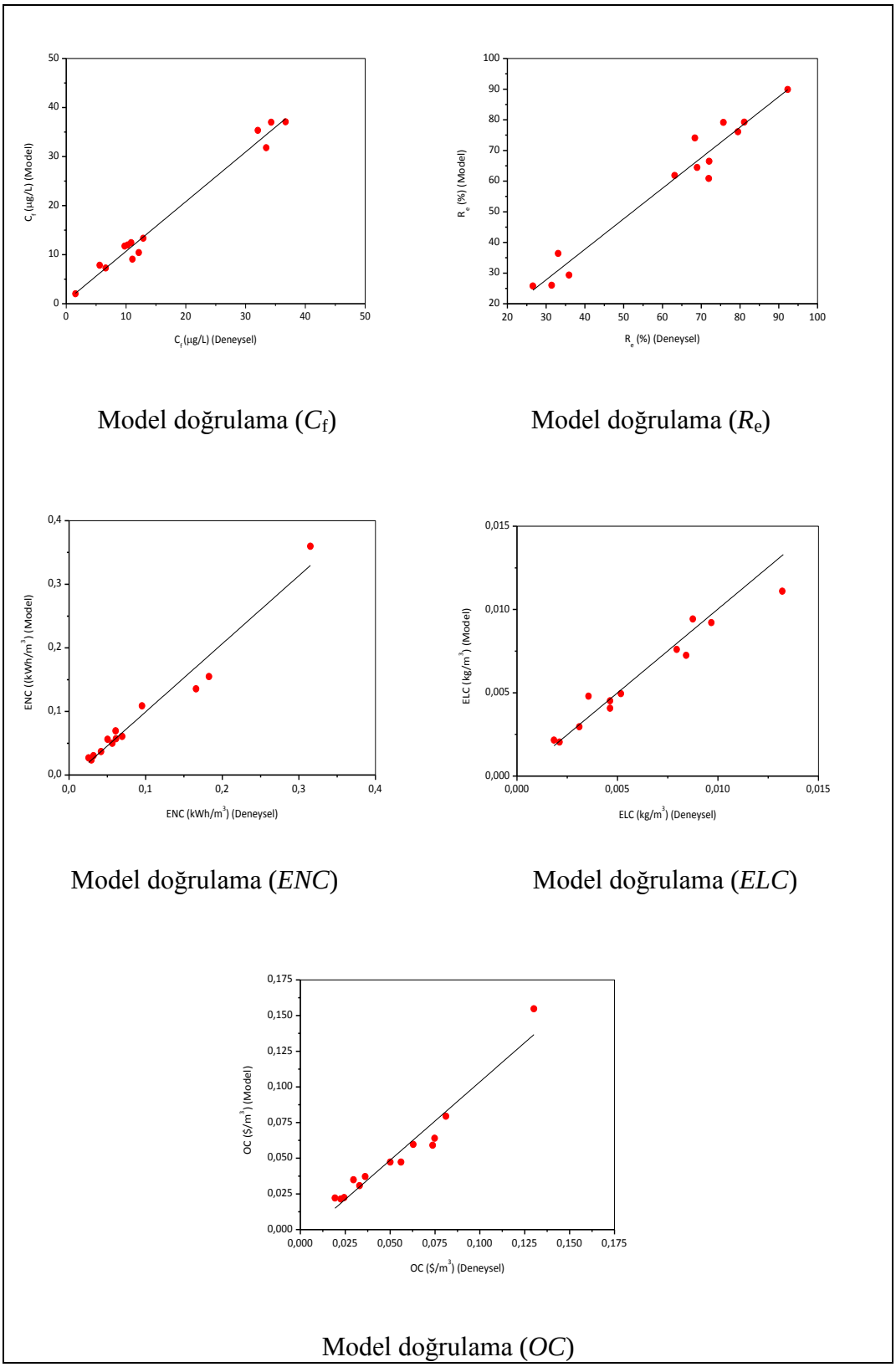


Şekil 5.23: Fe elektrotlar ile As(III) giderimi üzerine hava debisinin etkisi.

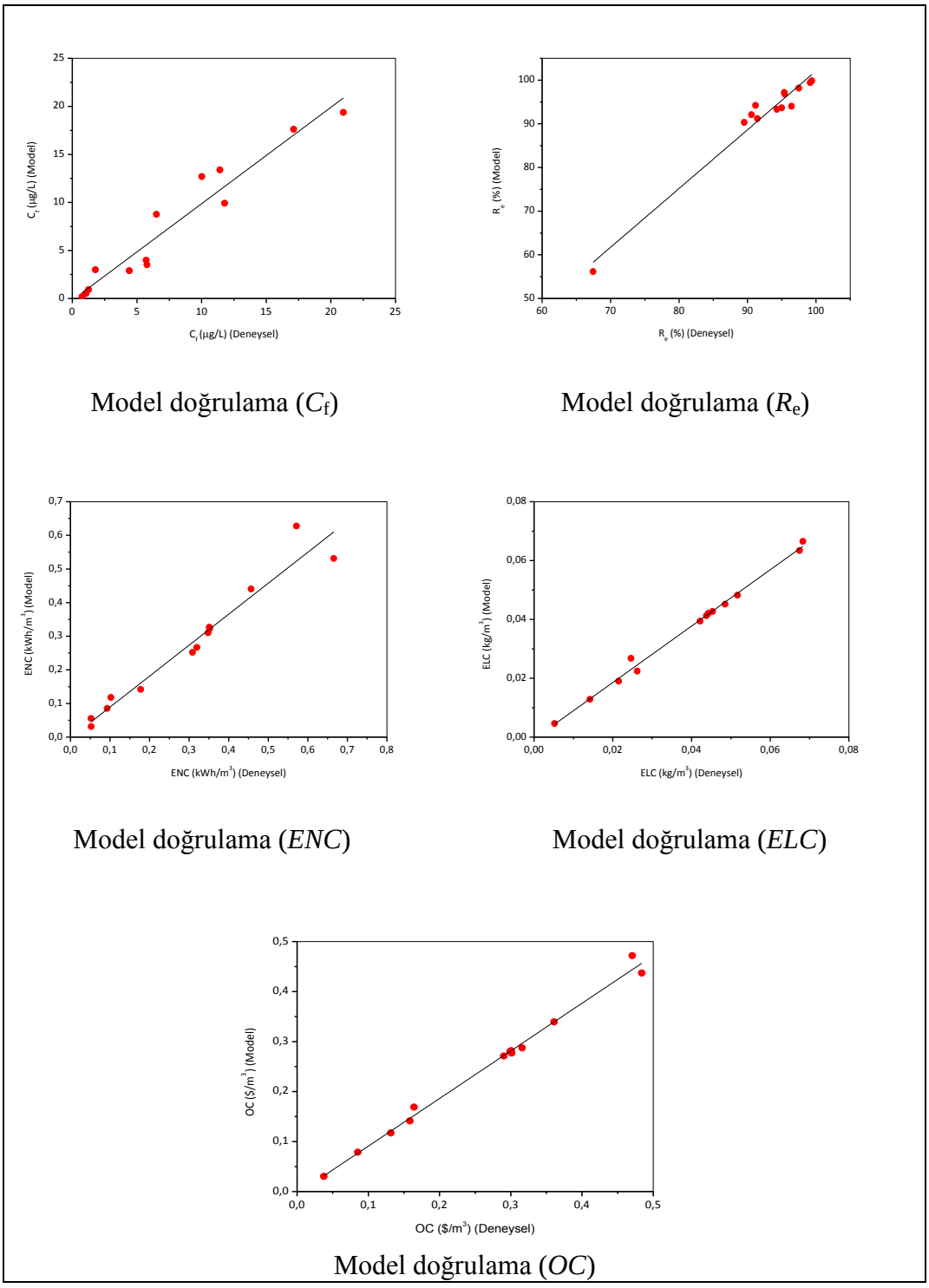
5.2.3. Fe Anotlar ile As(III) Giderimi için Model Doğrulama Sonuçları

EC prosesinde Fe bilya elektrotlar ile As(III) gideriminde bağımsız değişkenler ile oluşturulan model eşitliklerinin doğruluğu yanıtlar açısından test edildi ve her bir As(III) içeren su örneği ile ilgili sonuçlar Tablo 5.24-5.27'de ve Şekil 5.24-26'da verildi. Model ve deneysel sonuçlara olan uygunluğu için R^2, standart yüzde hata ve *Prob>F* değerlerine bakarak karar verilebilir. Bu değerler neticesinde deneysel ile model sonuçlarının uyumlu olduğu anlaşılır.

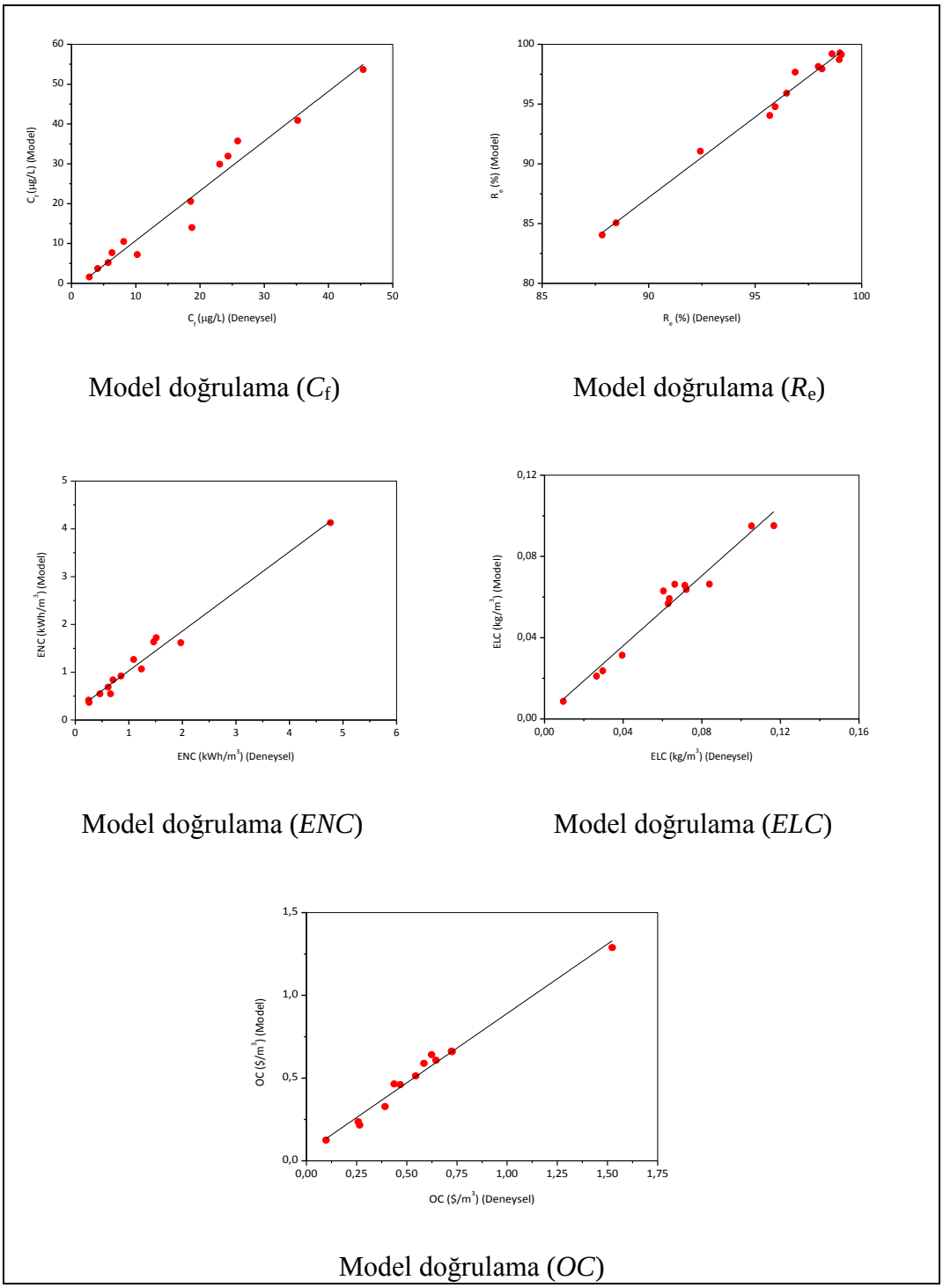
EC proseste çözünen Fe miktarı ve kulon başına giderilen As mikarı da (q_e, µg As/mg Fe veya µg As/C) önemlidir. As(III) giderimi için elde edilen *qe* değerleri ile ilgili sonuçlar Tablo 5.18, Tablo 5.21 ve Tablo 5.24'de verilmiştir. Örnek olarak düşük konsantrasyonlarda (20-50 µg/L) As(III) içeren sularda farklı deneysel koşullarda (Tablo 5.18), *RC* = 0.403-5.464 µg As/LC ve q_e 1.11-15.10 µg As/mg Fe (veya 0.32-4.37 µg As/C) aralığında değiştiği görülmektedir. Bu sonuçlar farklı deneysel koşullarda elektrokimyasal çözünen birim Fe miktarı (mg) başına adsorplanan As miktarını veya uygulanan yük (C) başına giderilen As miktarını göstermektedir. Diğer tablolarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Yukarıda ifade edilen tablolarda verilen elektriksel yük As giderimi ile ilişkilidir.



Şekil 5.24: Düşük konsantrasyonlarda As(III) (20-50 µg/L) için model doğrulama grafikleri.



Şekil 5.25: Düşük konsantrasyonlarda As(III) (50-200 µg/L) için model doğrulama grafikleri.



Şekil 5.26: Yüksek konsantrasyonlarda As(III) (200-1000 µg/L) için model doğrulama grafikleri.

EC prosesinde uygulanan elektriksel yükün bir fonksiyonu olarak toplam As giderimini ifade etmektedir. Tablo 5.18, Tablo 5.21 ve Tablo 5.24'de verilen *RC* değerlerine bakıldığında, yüksek *RC* değerlerinin reaksiyon kinetiklerini ve kütle transferini belirleyen adımları içerdiği düşünülmektedir. Bu yüzden yüksek giderim

hızları mümkün olmaktadır. Elde edilen bu verilerin literatürdekilere benzer sonuçlar olduğunu göstermektedir [Hansen et al., 2008]. Tablo 5.18, Tablo 5.21 ve Tablo 5.24'de verilen bir diğer önemli sonuçta Fe/As ($n_{Fe/As}$, mol/mol) oranıdır. Bu oranlar literatürdeki verilerle karşılaştırıldığında oldukça yüksek olduğu görülmüştür [Hansen et al., 2008].

As(III) giderim çalışmalarında EC süresini As(V) çalışmalarındaki EC süresine göre daha uzun tuttulduğunda Kulon değerlerinin As(V) giderim çalışmalarındaki değerlere göre daha yüksek olduğu görülmektedir (Tablo 5.18, Tablo 5.21 ve Tablo 5.24). Sürenin uzaması beraberinde anodik çözünme sonucu çözünen demirin miktarındaki artışdan dolayı mol Fe değerleride As(V) deki değerlere göre daha yüksek olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır. Giderilen µg As miktarı yada mol As miktarları As(V) giderimindeki değerlerle bakıldığında yakın olduğu görülmektedir. As(III) giderim çalışmalarında mol Fe başına giderilen mol As değerleri çözünen mol Fe miktarının yüksek olmasıdan ötürü As(V) giderim çalışmalarındaki değerlere kıyasla daha yüksektir.

Literatürde daha önceden yapılmış çalışmalar incelendiğinde (Tablo 5.28), mol Fe değerleri sırasıyla 0.079 ve 0.037311 olup yüksek değerlerdir [Hansen et al., 2007], [Hansen et al., 2008]. Bu ise anodik çözünme sonucu fazla miktarda demirin çözündüğünü gösterir. Ayrıca mol Fe başına giderilen mol As değerleride bizim çalışmadaki değerlere göre oldukça düşük bulunmuştur. Diğer bir sonuçta, mg Fe başına giderilen µg As miktarı değerleri 2.8-3.3'dür [Sherman and Randall, 2003]. Granüler demir hidroksit adsorbenti ile As(III) giderim çalışmasında mg Fe başına giderilen µg As miktarı 112 ve 41.4 [Thirunavukkarasu et al., 2003], [Vıraraghavan et al, 2003] ve As(III) için mol Fe/mol As oranıda 67 bulunmuştur [Thirunavukkarasu et al., 2003]. Tablo 5.28 ve literatürdeki bu değerlerin, Tablo 5.18, Tablo 5.21 ve Tablo 5.24'deki değerler ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

Tablo 5.28: Farklı yöntemlerle As giderim çalışmaları.

Referans	As Giderim Prosesi	As türü ve Deneysel Şartlar		R_e (%)	Kulon	Fe (mol)	Giderilen As(mol)	q_e mol/mol	q_e µgAs/mgFe	q_e µgAs/C
Emrah et al, 2014	Elektrokoagülasyon C_o:600 µg/L	As V	0,3 (A), 12 dk, pH 7,5	99.6	216	$1.86x10^{-4}$	$1.3x10^{-6}$	143.3	7.5	2.70
			0,5 (A), 8 dk, pH: 6,5	99.2	240	$6.20x10^{-4}$	$1.3x10^{-6}$	46.8	22.9	6.60
		As III	0,3 (A), 16 dk, pH: 7,5	99.7	288	0.00149	$7.9x10^{-6}$	187.0	5.7	1.66
			0,3 (A), 16 dk, pH: 6,5	99.6	288	0.00149	$1.3x10^{-5}$	112.0	9.6	2.77
Kobya et al., 2011a, 2001b	Elektrokoagülasyon As III C_o:150 µg/L	pH:6.5, 2.5 A/m^2, 12.5 dk		93.5	37.5	$1.9,x10^{-4}$	$1.5\ x10^{-6}$	123.8		
		pH:6.5,5.0 A/m^2, 7.5 dk		94.1	49.5	$2.5,x10^{-4}$	$1.8\ x10^{-6}$	137.4		
		pH:6.5,7.5 A/m^2, 5.0 dk		93.9	48.0	$1.8,x10^{-4}$	$1.8\ x10^{-6}$	132.5		
Lakshmanan et al, 2010	Kimyasal koagülasyon ($FeCl_3$), C_o: 50 µg/L	As(V), pH:7.5, 20 dk, 0.5mg/L $FeCl_3$		88					40	
		As(III), pH:7.5, 20dk, 2mg/L $FeCl_3$		<50					>20	
	Elektrokoagülasyon (Fe elektrot), C_o: 50 µg/L	As(V), pH:7.5, 20 kd		>90					30	
		As(III), pH:7.5, 20dk		>50					>6	
Hansen et al., 2008	Hava destekli,kesikli EC reaktör	As(V), C_o: 1000 µg/L, 2 (A), 60 dk.		%98		0.037311		20-28		13.60
Hansen et al., 2007	Farklı EC prosesler As V, C_o:1000 µg/L	(1.2A/dm^2, 3 saat)		>98	15.16	0.079	0.0039	19.9		
		(1.5A/dm^2, 3 saat)		>97	18.95	0.098	0.0039	25.3		
		(0.8A7dm^2, 3 saat)		>80	13.48	0.070	0.0032	21.8		
Thirunavukkarasu et al., 2003	Granüler ferrik hidrosksit (GFH) adsorbent	As(III) C_o:500 µg/L						67	112	
		As(V) C_o:500 µg/L						100	159	

Tablo 5.28: Devam.

Sherman and Randall, 2003	Goethite (α-FeOOH) pH:4.0	C_o: 4.0 mg/L As(V), pH:7.0						2.8	
	Lepidokrosit (γ-FeOOH), pH:7.0							2.8	
	Hematite (α-Fe_2O_3) pH:4.0							3.1	
	Ferrihydrite pH:4.0	C_o: 12.4 mg/L As(V), pH:4.0						3.3	
Vıraraghavan et al, 2003	Granüler ferrik hidroksit adsorbenti (IOCS), pH: 7.6	As(V)						42.6	
		As(III)						41.4	

Tablo 5.29: As(III) model doğrulama deneylerinden elde edilen istatistikler veriler.

As(III) konsantrasyonu	Yanıtlar	R^2	Standart Yüzde Hata	*Prob>F*
C_o = 20-50 µg/L	C_f (µg/L)	0.79	3.150	<0.0001
	R_e (%)	0.95	0.060	<0.0001
	ENC (kWh/m^3)	0.96	0.061	<0.0001
	ELC (kg/m^3)	0.90	0.095	<0.0001
	OC ($/m^3)	0.93	0.001	<0.0001
	q_e(µg As/mg Fe)	0.95	0.050	<0.0001
	q_e (µg As/C)	0.95	0.050	<0.0001
C_o = 50-200 µg/L	C_f (µg/L)	0.93	0.082	<0.0001
	R_e (%)	0.96	0.079	<0.0001
	ENC (kWh/m^3)	0.95	0.065	<0.0001
	ELC (kg/m^3)	0.99	0.022	<0.0001
	OC ($/m^3)	0.99	0.025	<0.0001
	q_e(µg As/mg Fe)	0.93	0.074	<0.0001
	q_e (µg As/C)	0.93	0.067	<0.0001
C_o = 200-1000 µg/L	C_f (µg/L)	0.96	0.076	<0.0001
	R_e (%)	0.99	0.041	<0.0001
	ENC (kWh/m^3)	0.98	0.038	<0.0001
	ELC (kg/m^3)	0.96	0.051	<0.0001
	OC ($/m^3)	0.98	0.034	<0.0001
	q_e(µg As/mg Fe)	0.96	0.065	<0.0001
	q_e (µg As/C)	0.96	0.059	<0.0001

5.2.4. Fe Anotlar ile As(III) Giderimi için Optimizasyon Sonuçları

Tablo 5.29'da As(III) içeren her bir su örneği için model denklemleri ve ANOVA sonuçları hakkında bir değerlendirme yapılmıştır. Optimizasyonda birçok kriter dikkate alınabilir. Bu çalışmada, optimizasyon üç farklı durum için yapılmıştır:

- Düşük As(III) içeren su örneği (20-50 µg/L) için optimizasyon çalışmaları:

  i) EC arıtım işlemi sonunda çıkış As konsantrasyonu tüm yanıtlar ve değişkenler değişken aralığında olması durumunda, diğer bir deyişle herhangi bir sınırlama olmaması durumunda; değişkenler (pH$_i$ 7.50, i = 0.15 A, t_{EC} = 3 dak., d_p = 7.5 mm, C_o = 20 µg/L As(III), h = 5 cm ve Q_{hava} = 2 L/dak.) ve yanıtlar için (C_f = 5.52 µg/L As(III), R_e = %70.03, ENC = 0.1117 kWh/m^3, ELC = 0.0111 kg/m^3, OC = 0.0825 $/m^3 ve q_e = 1.163 µg As/mg Fe veya 0.34 µg As/C) değerleri optimum değerlerdir.

  ii) Sadece içme sularında olması istenen izinli maksimum As konsantrasyonu (MCL) değerinin C_{WHO} = 10 µg/L 'nin altında olması amaçlanmıştır (Hedef

çıkış konsantrasyon değeri 9.9 µg/L). EC işlemi sonunda çıkış As konsantrasyonu 9.9 µg/L dışında yanıtlar ve değişkenler istenen değer aralıklarında olsun: Bu durumda değişkenler için (pH_i 7.03, i = 0.09 A, t_{EC} = 3.02 dak., d_p = 9.14 mm, C_o = 26.09 µg/L As(III), h = 3.45 cm ve Q_{hava} = 5.01 L/dak.) ve yanıtlar için (C_f = 9.9 µg/L As(III), R_e = %60.93, *ENC* = 0.0554 kWh/m^3, *ELC* = 0.0071 kg/m^3, *OC* = 0.047 \$/m^3 ve q_e = 2.3 µg As/mg Fe veya 0.7 µg As/C) değerleri optimum değerlerdir.

iii) Optimizasyonda kriter olarak R_e (maksimum) ve *OC* (minimum) olması durumunda; değişkenler için (pH_i 8.25, i = 0.05 A, t_{EC} = 2.66 dak., d_p = 6.83 mm, C_o = 31.2 µg/L As(III), h = 7.74 cm ve Q_{hava} = 7.54 L/dak.) ve yanıtlar için (C_f = 0.36 µg/L As(III), R_e = %98.8, *ENC* = 0.0189 kWh/m^3, *ELC* = 0.0021 kg/m^3, *OC* = 0.0121 \$/m^3 ve q_e = 10.7 µg As/mg Fe veya 3.1 µg As/C) değerleri optimum değerlerdir.

- Düşük As(III) içeren su örneği (50-200 µg/L) için optimizasyon çalışmaları:

  i) EC arıtım işlemi sonunda çıkış As konsantrasyonu tüm yanıtlar ve değişkenler istenen aralıkta olması durumunda, diğer bir deyişle herhangi bir sınırlama olmaması durumunda; değişkenler için (pH_i 7.50, i = 0.18 A, t_{EC} = 8 dak., d_p = 7.5 mm, C_o = 125 µg/L As(III), h = 5 cm ve Q_{hava} = 6 L/dak.) ve yanıtlar için (C_f = 1.4 µg/L As(III), R_e = %98.9, *ENC* = 0.2758 kWh/m^3, *ELC* = 0.041 kg/m^3, *OC* = 0.270 \$/m^3 ve q_e = 3.95 µg As/mg Fe veya 1.14 µg As/C) değerleri optimum değerlerdir.

  ii) EC işlemi sonunda çıkış As konsantrasyonu 9.9 µg/L dışında yanıtlar ve değişkenler değişken değer aralıklarında olsun: Bu durumda değişkenler (pH_i 7.55, i = 0.29 A, t_{EC} = 7.93 dak., d_p = 7.53 mm, C_o = 199.4 µg/L As(III), h = 5 cm ve Q_{hava} = 9.8 L/dak.) ve yanıtlar (C_f = 9.9 µg/L As(III), R_e = %93.8, *ENC* = 0.610 kWh/m^3, *ELC* = 0.075 kg/m^3, *OC* = 0.515 \$/m^3 ve q_e = 2.2 µg As/mg Fe veya 0.61 µg As/C) değerleri optimum değerler olarak bulunmuştur.

  iii) Optimizasyonda kriter olarak R_e (maksimum) ve *OC* (minimum) olması durumunda; değişkenler için (pH_i 6.5, i = 0.07 A, t_{EC} = 7.43 dak., d_p = 5 mm, C_o = 138.3 µg/L As(III), h = 7.02 cm ve Q_{hava} = 8.63 L/dak.) ve yanıtlar için (C_f = 3.9 µg/L As(III), R_e = %99.9, *ENC* = 0.0181 kWh/m^3, *ELC* = 0.0115 kg/m^3, *OC* = 0.0641 \$/m^3 ve q_e = 13.1 µg As/mg Fe veya 3.9 µg As/C) değerleri optimum değerler olarak bulunmuştur.

- Yüksek As(III) içeren su örneği (200-1000 µg/L) için optimizasyon çalışmaları:

  i) EC arıtım işlemi sonunda çıkış As konsantrasyonu tüm yanıtlar ve değişkenler isteen değişken aralığında olması durumunda, (herhangi bir sınırlama olmaması durumu) değişkenler için (pH_i 7.50, i = 0.50 A, t_{EC} = 11 dak., d_p = 7.5 mm, C_o = 200 µg/L As(III), h = 5 cm ve Q_{hava} = 2 L/dak.) ve yanıtlar için (C_f = 0.93 µg/L As(III), R_e = %99.65, ENC = 3.714 kWh/m^3, ELC = 0.089 kg/m^3, OC = 1.222 \$/m^3 ve q_e = 4.10 µg As/mg Fe veya 1.19 µg As/C) değerleri optimum değerler olarak bulunmuştur.

  ii) EC işlemi sonunda çıkış As konsantrasyonu 9.9 µg/L olması durumunda, yanıtlar ve değişkenler istenen değer aralıklarında olsun: Bu durumda değişkenler (pH_i 8.4, i = 0.34 A, t_{EC} = 10.87 dak., d_p = 7.56 mm, C_o = 553.34 µg/L As(III), h = 7.75 cm ve Q_{hava} = 9.95 L/dak.) ve yanıtlar için (C_f = 9.9 µg/L As(III), R_e = %97.9, ENC = 1.796 kWh/m^3, ELC = 0.0506 kg/m^3, OC = 0.564 \$/m^3 ve q_e = 6.2 µg As/mg Fe veya 1.8 µg As/C) değerleri optimum değerler olarak bulunmuştur.

  iii) Optimizasyonda kriter olarak R_e (maksimum) ve OC (minimum) olması durumunda; değişkenler için (pH_i 6.6, i = 0.13 A, t_{EC} = 15.92 dak., d_p = 5.95 mm, C_o = 791.5 µg/L As(III), h = 5.93 cm ve Q_{hava} = 4.06 L/dak.) ve yanıtlar için (C_f = 6.2 µg/L As(III), R_e = %99.8, ENC = 0.307 kWh/m^3, ELC = 0.010 kg/m^3, OC = 0.038 \$/m^3 ve q_e = 20.2 µg As/mg Fe veya 5.9 µg As/C) değerleri optimum değerlerdir.

Tüm bu amaçlarda istenen veya arzu edilen değer (desirability) 0.95-1.0 olduğu görüldü ve bunun önem derecesi 3'dür.

5.3. Fe Anotlar ile Arsenik Giderimi Üzerine As Türünün Etkileri

5.3.1. Değişken Parametre (pH_i, *i*, Q_{hava}, *h* ve d_p) Etkilerinin İncelenmesi

Sulardan arsenik gideriminde dikkate alınması gereken en önemli konulardan biri de sudaki inorganik arsenik türüdür. Yüzeysel sularda arsenik genellikle arsenat (As(V)), yeraltı sularında ise arsenit (As(III)) şeklindedir. Bu sularda As(III) ve As(V) türlerinin bulunması; diğer kimyasal türlerin varlığı, yeraltı suyunun çıkarıldığı kuyunun derinliği, jeolojik ve jeokimyasal durumu gibi birçok etkene bağlıdır. Bu yüzden, bazı yeraltı sularında As(III) ve As(V) birlikte bulunabilmektedir. Yükseltgen koşullarda ise esas arsenik türü As(V) olup, arsenik asit şeklinde (H_3AsO_4, $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ ve AsO_4^{3-}) bulunmaktadır. Düşük pH'lar da ve orta indirgen koşullarda, As(III) termodinamik olarak kararlı olup, arsenik asit olarak (H_3AsO_3, $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$ ve AsO_3^{3-}) sularda bulunmaktadır. Doğal sularda pH 5-8 arasında hem As(III) hem de As(V) bulunabilir. Bu pH aralığında As(III) türü H_3AsO_3 iyonu şeklinde ve pH 9.2'nin üzerinde baskın olan arsenit türü ise $H_2AsO_3^-$ ve <pH 7.0'nin altında ise ortamda sadece H_3AsO_3 türü bulunmaktadır. pH 10-14 arasında ise $HAsO_3^{2-}$ ve AsO_3^{3-} türleri baskın hale gelmektedir. As(V) olarak sularda pH 6.7'de $H_2AsO_4^-$ ve $HAsO_4^{2-}$ dağılımları birbirine eşittir ve pH 7.4 değerinde arsenat bileşiklerinin sudaki dağılımlarında $H_2AsO_4^-$ %20 iken $HAsO_4^{2-}$ miktarı %80 oranındadır. Dünya'da ve Türkiye'de yeraltı sularında inorganik arsenik türleri ve konsantrasyonu ile ilgili bilgiler bu çalışmanın 2. Bölümünde genel bilgiler kısmında verilmiştir. Fe bilya anotların kullanıldığı EC prosesi ile arsenik giderimi üzerine arsenik türünün etkisi Tablo 5.30'da gösterilen çalışma planına göre gerçekleştirilmiştir.

Tablo 5.30: As(III) ve As(V) giderimi üzerine arsenik türünün etkisi.

Deneyler	As türü ve konsantrasyonu		
	As(III)	As(V)	Toplam As
I	200 µg/L	-	200 µg/L
II	-	200 µg/L	200 µg/L
III	100 µg/L	100 µg/L	200 µg/L
IV	150 µg/L	50 µg/L	200 µg/L
V	50 µg/L	150 µg/L	200 µg/L

Bu çalışmada başlangıçta 200 µg/L As(III) ve 200 µg/L As(V) içeren sulardan Fe bilya anotların kullanıldığı EC prosesi ile arsenik giderimi gerçekleştirilmiştir.

Ayrıca As(III) ve As(V) türlerini birlikte içeren 150 µg/L As(III) + 50 µg/L As(V), 100 µg/L As(III) + 100 µg/L As(V) ve 50 µg/L As(III) + 150 µg/L As(V)) su örneklerinden arsenik giderim çalışmalarıda yapılmıştır. Çalışmanın materyal ve metot kısmında kimyasal özellikleri verilen içme suyuna yukarıda ifade edilen konsantrasyonlarda As(III) ve As(V) ilave edilerek hazırlanan örneklerden arsenik giderimleri gerçekleştirilmiştir. Burada içme suyundan Fe bilya anotların kullanıldığı EC prosesi ile arsenik giderimi üzerine içme suyunun pH_i değeri, uygulanan akım, EC süresi, hava debisi, anot çapı ve reaktör anot yüksekliğinin etkileri incelenmiştir (Tablo 5.30). Arsenik giderimi üzerine yukarıda ifade edilen parametrelerin etkileri aşağıda tartışılmıştır.

5.3.1.1. Arsenik Türünün Giderimi Üzerine Başlangıç pH_i Değerinin Etkisi

As türünün giderimi üzerine içme suyunun başlangıç pH_i değerinin etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar 200 µg/L As(III) ve 200 µg/L As(V) için Şekil 5.27, 150 µg/L As(III) + 50 µg/L As(V) için Şekil 5.28, 100 µg/L As(III) + 100 µg/L As(V) için Şekil 5.29 ve 50 µg/L As(III) + 150 µg/L As(V) için ise Şekil 5.30'da gösterilmiştir. Deneylerde uygulanan akım 0.30 A, reaktör anot yüksekliği 5.0 cm, d_p = 7.5 mm ve Q_{hava} = 6 L/dak. olarak alınmıştır.

As(III)'ün giderimi üzerine pH_i etkisi incelendiğinde, içme suyunun içinde sadece As(III) bulunmaktadır. EC süresi başlangıcında içme suyu örneğinde başlangıç As(III) konsantrasyonu 200 µg/L ve As(V) konsantrasyonu ise sıfırdır. EC süresi arttıkça farklı pH_i değerlerinde As(III) konsantrasyonları azalmakta, diğer taraftan EC süresi arttıkça (t_{EC} 2 dak.) su içerisinde As(V) konsantrasyonu artmakta ve daha sonra ise düşmektedir (Şekil 5.27). Bu sonuçlara göre, As(III)'ün bir kısmı EC prosesi esnasında As(V)'e yükseltgenmektedir. EC süresi ilerledikçe oluşan Fe oksi-hidroksil floklarının miktarı artmakta ve böylece bu floklar tarafından su içindeki As türlerinin giderimi gerçekleşmektedir. Bundan dolayı EC süresi ilerledikçe belirli bir süreden sonra (t_{EC} 2 dak.) toplam arsenik türlerinin konsantrasyonunda azalma görülmüştür. Su içinde yalnızca 200 µg/L As(V) durumunda ise farklı pH_i değerlerinde giderim veriminin EC süresi ile azaldığı saptanmıştır (Şekil 5.55). Bu şekilden görülebileceği gibi tüm pH_i değerlerinde $C_{f,WHO}$ değerinin altına ~11 dakikalık bir sürede ulaşılmaktadır. Oysa su içerisinde As(V) giderimi bakımından değerlendirecek olursak daha düşük t_{EC} değerlerinde (~ 6 dak.) 10 µg/L değerinin altına düşülmektedir. Bilindiği üzere burada toplam arsenik konsantrasyonunun 10 µg/L değerinin altına düşürülmesi amaçlanmıştır.

Tablo 5.31: Fe anotlar ile As(V) ve As(III) giderimi üzerine başlangıç pH_i'nın etkisi.

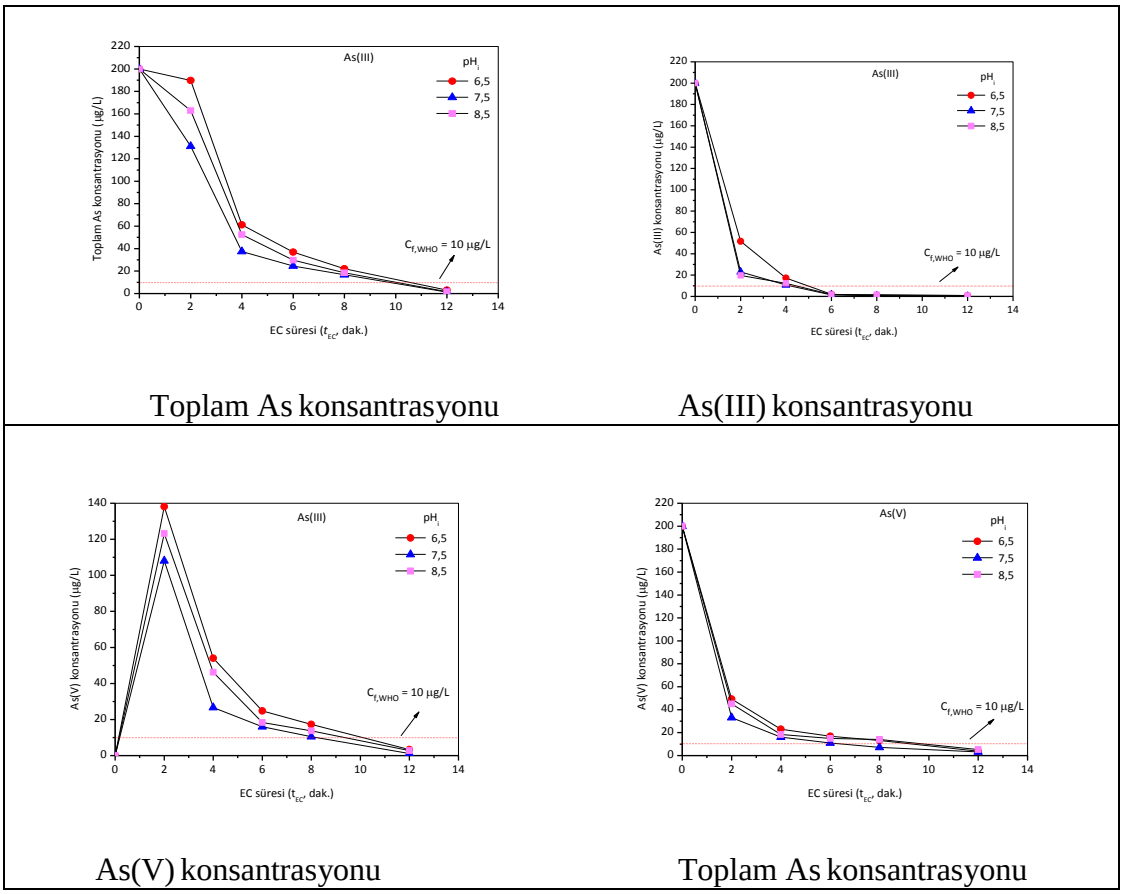
As türü ve konsantrasyonu (µg/L)	pH_i (-)	U (V)	C_f (µg/L)	R_e (%)	ELC (kg/m^3)	ENC (kWh/m^3	$W_{çamur}$ (kg/m^3)	pH_f (-)	OC ($/m^3)
200 µg/L As(III)	6.5	23.8	3.1	98.47	0.0899	2.042	0.1100	7.0	0.864
200 µg/L As(III)	7.5	23.0	7.3	99.50	0.0898	1.976	0.1276	7.8	0.851
200 µg/L As(III)	8.5	22.7	1.6	99.18	0.0926	1.949	0.0973	8.9	0.861
200 µg/L As(V)	6.5	23.4	3.7	98.18	0.0794	1.755	0.1358	7.2	0.754
200 µg/L As(V)	7.5	23.5	1.1	99.44	0.0811	1.763	0.1087	7.7	0.765
200 µg/L As(V)	8.5	23.3	2.5	98.77	0.0853	1.748	0.1258	8.8	0.784
150 µg/L As(III)+50 µg/L As(V)	6.5	21.8	1.2	99.39	0.0923	1.865	0.1389	7.7	0.844
150 µg/L As(III)+50 µg/L As(V)	7.5	21.6	1.3	99.35	0.0913	1.852	0.1189	7.8	0.836
150 µg/L As(III)+50 µg/L As(V)	8.5	19.4	2.8	98.60	0.0927	1.659	0.1231	8.8	0.806
100 µg/LAs(III)+100 µg/LAs(V)	6.5	27.0	1.6	99.20	0.1100	2.314	0.1407	7.6	1.023
100 µg/LAs(III)+100 µg/LAs(V)	7.5	25.5	1.7	99.16	0.0915	2.189	0.1232	7.9	0.901
100 µg/LAs(III)+100 µg/LAs(V)	8.5	24.6	2.5	98.75	0.0907	2.109	0.1309	8.9	0.881
50 µg/L As(III)+150 µg/L As(V)	6.5	21.1	3.2	98.40	0.0969	1.806	0.0819	6.7	0.857
50 µg/L As(III)+150 µg/L As(V)	7.5	22.2	3.2	98.49	0.0964	1.899	0.1267	7.8	0.872
50 µg/L As(III)+150 µg/L As(V)	8.5	22.3	1.6	99.21	0.1021	1.915	0.0751	8.7	0.905

Su örneği içinde toplam arsenik konsantrasyonu sabit kalmak koşulu ile (200 µg/L) As(III) konsantrasyonu arttıkça EC esnasında As(III)'ün bir kısmının As(V)'e yükseltgendiği görülmektedir (Şekil 5.27-5.30). Yüksek As(III) konsantrasyonlarında oksitlenen As(III) konsantrasyonu daha fazla olmaktadır. Ayrıca EC süresine bağlı olarak pH_i 6.5 ve pH_i 8.5 değerlerinde arsenik giderimi pH_i 7.5 değerine göre biraz daha düşük olmaktadır. Bu durumda reaktördeki suda As(V) ve toplam arsenik konsantrasyonunun daha fazla olduğu görülmüş ve EC süresine bağlı olarak azalmıştır. Fe anotlar ile daha önce As(III) ve As(V) giderim sonuçları da bu durumu doğrulamaktadır. Başlangıç pH_i 6.5-8.5 aralığında farklı arsenik türleri ile ilgili grafikler değerlendirildiğinde pH_i'nin arsenik giderim verimi üzerine etkisinin çok fazla olmadığı, ancak daha önce yukarıda ifade edildiği gibi en iyi arsenik gideriminin pH_i 7.50 değerinde olduğu görülmektedir. pH değeri arttıkça elektrokimyasal olarak oluşan Fe(II)'nin daha hızlı bir şekilde Fe(III)'e oksitlenmesi ile oluşan Fe(III) oksi-hidroksil flokları tarafından arsenik türlerinin adsorpsiyonu daha uygun hale gelmektedir [Li et al., 2012], [Lakshmanan et al., 2009], [Kumar et al., 2004].

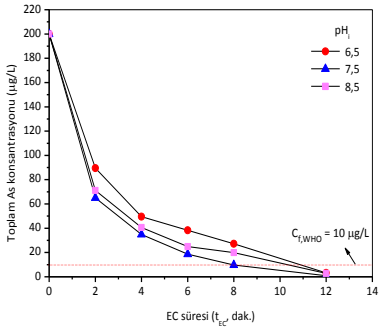
EC prosesinin en önemli avantajlarından biri de EC prosesi esnasında pH_i değerinde artma olmasıdır. Bu durumda arsenik adsorpsiyonunu ve Fe(II) türlerinin oksidasyonunu üzerine pozitif etkiye neden olmaktadır. Bundan dolayı pH_i değeri ve EC süresi arttıkça EC prosesinde arsenik giderim verimi artmaktadır [Kumar et al., 2004].

Diğer önemli bir konu ise EC prosesi esnasında As(III)'ün As(V)'e oksidasyonudur. Fe elektrotların kullanıldığı birçok çalışmada EC prosesinde As(III)'ün proses esnasında As(V)'e oksidlendiği ifade edilmiştir [Li et al., 2012], [Lakshmipathiraj et al., 2010], [Kuan et al., 2009], [Hansen et al., 2007], [Pinisakul et al., 2002]. Fe bilya anotların kullanıldığı yeni hava destekli EC reaktöründe EC esnasında As(III)'ün As(V)'e oksidasyonu ve pH değerindeki artış Tablo 5.31 ve Şekil 5.27 - Şekil 5.30'da görülmektedir.

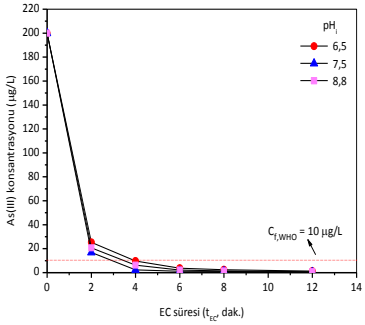
Tüm bu veriler literatürdeki çalışmalar ile elde edilen veriler ile uygunluk göstermiştir. Ayrıca su örneğindeki As türünün (As(III) ve/veya As(V)) birlikte farklı konsantrasyonlarda bulunmasının faklı pH_i değerlerinde önemli bir etkisinin olmadığını ortaya koymuştur. Bu çalışmada incelenen tüm olası durumlarda arsenik giderim veriminin yaklaşık t_{EC} = 10-12 dakikalık bir EC süresinde gerçekleştiği, diğer bir ifade ile $C_{f,WHO}$ değerinin altına bu sürede ulaşılmıştır.



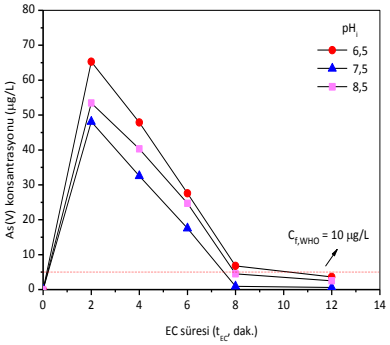
Şekil 5.27: Fe anotlar ile farklı arsenik türlerinin giderimi üzerine pH_i'nın etkisi (200 µg/L As(III) ve 200 µg/L As(V)).



Toplam As konsantrasyonu

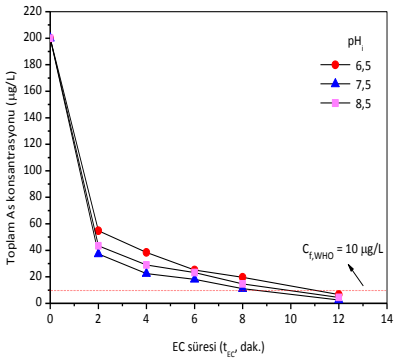


As(III) konsantrasyonu

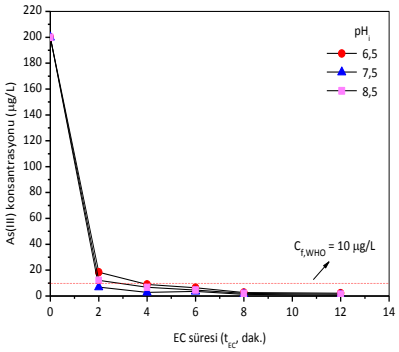


As(V) konsantrasyonu

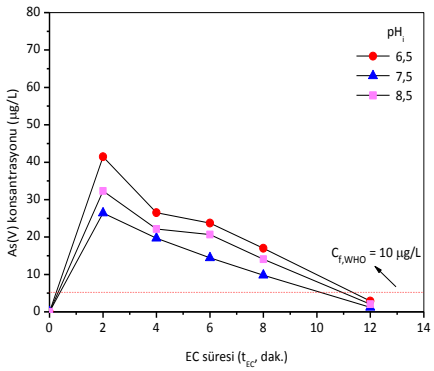
Şekil 5.28: Fe anotlar ile farklı arsenik türlerinde As giderimi üzerine pH_i'nın etkisi (150 µg/L As(III) + 50 µg/L As(V)).



Toplam As konsantrasyonu

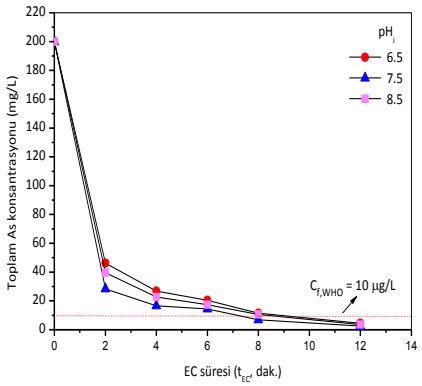


As(III) konsantrasyonu

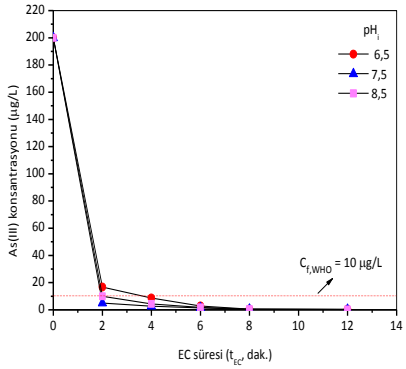


As(V) konsantrasyonu

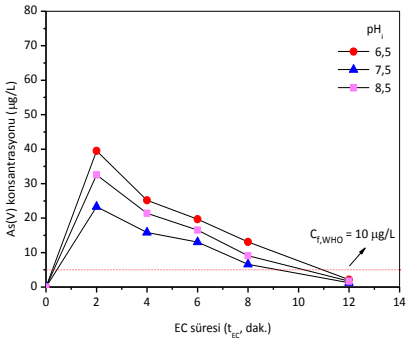
Şekil 5.29: Fe anotlar ile farklı arsenik türlerinde As giderimi üzerine pH_i'nın etkisi (100 µg/L As(III) + 100 µg/L As(V)).



Toplam As konsantrasyonu



As(III) konsantrasyonu



As(V) konsantrasyonu

Şekil 5.30: Fe anotlar ile farklı arsenik türlerinde As giderimi üzerine pH_i'nın etkisi (C_o = 50 µg/L As(III) + 150 µg/L As(V)).

Farklı arsenik türlerinde As giderimi üzerine pH_i etkisi için *ELC* = 0.0794-0.110 kg/m^3, *ENC* = 1.659-2.340 kWh/m^3, $W_{çamur}$ = 0.0751-0.1407 kg/m^3 ve *OC* = 0.754-1.023 \$/m^3 olarak hesaplanmıştır (Tablo 5.31). Arsenik türü ve konsantrasyon değişiminin *ELC*, *ENC*, $W_{çamur}$ ve *OC*'yi çok fazla etkilemediği görülmektedir.

5.3.1.2. As Türünün Gideriminde Uygulanan Akımın Etkisi

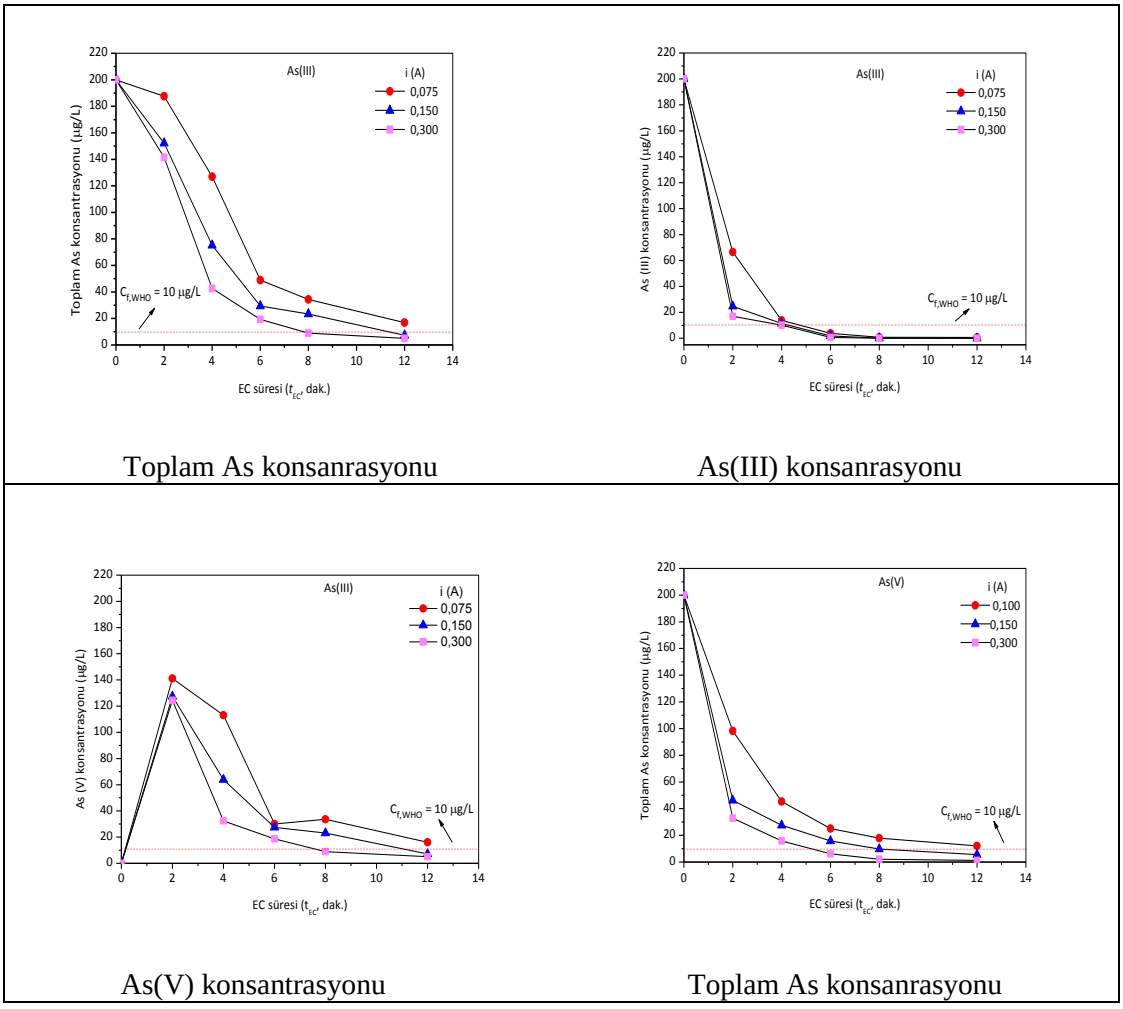
Fe bilya anotların kullanıldığı EC prosesi ile arsenik giderimi üzerine uygulanan akımın etkisi incelenmiş olup, sonuçlar Tablo 5.32 ve Şekil 5.31-5.34'de verilmiştir (deneysel koşullar: h = 5.0 cm, d_p = 7.5 cm, Q_{hava} = 6.0 L/dak., pH_i 7.5). Tablo 5.32'deki koşullara göre gerçekleştirilen deneylerde, uygulanan akım arttıkça arsenik giderim veriminin arttığı tespit edilmiştir. Sadece 200 µg/L As(III) içeren yeraltı suyu örneğinin EC çalışmasında EC süresi arttıkça toplam arsenik ve As(III) konsantrasyonunun sürekli azaldığı ve diğer taraftan ise t_{EC} = 2 dakikada As(V) konsantrasyonunun uygulanan akım aralığında 130-145 µg/L değerine yükseldiği ve t_{EC}'nin artması ile sürekli azaldığı görülmüştür. Ayrıca aynı şekilde sadece 200 µg/L As(V) içeren su örneğinin EC ile arıtımında da uygulanan akım arttıkça arsenik giderim veriminin arttığını ortaya koymuştur. Arıtım çıkış toplam arsenik değerini sağlamak için 0.30 A koşullarında As(III) giderimi yaklaşık t_{EC} = 8 dakikalık bir sürede yeterli olur iken, As(V) giderimi için ise yaklaşık t_{EC} = 6 dakikalık bir süreye ihtiyaç duyulmaktadır. Su içindeki başlangıç As(III) konsantrasyonu arttıkça EC esnasında As(V)'e oksitlenen arsenik konsantrasyonu da artmıştır. EC süresine bağlı olarak uygulanan akımın artması arsenik giderim veriminin yanısıra suda oksitlenerek giderilen As(III) konsantrasyonunda artmasına sebep olmuştur (Şekil 5.31-5.34).

Tablo 5.32: Fe anotlar ile As(V) ve As(III) giderimi üzerine uygulanan akımın etkisi.

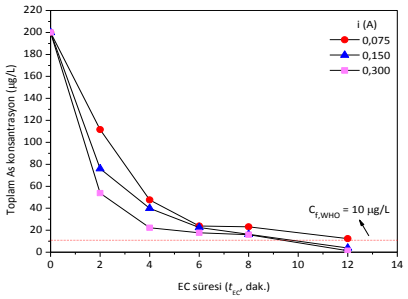
As türü ve konsantrasyonu (µg/L)	i (A)	U (V)	C_f µg/L	R_e (%)	ELC (kg/m^3)	ENC kWh/m^3	$W_{çamur}$ (kg/m^3)	pH_f (-)	OC ($/m^3)
200 µg/L As(III)	0.075	7.7	20.8	89.59	0.0231	0.164	0.0449	7.7	0.154
200 µg/L As(III)	0.150	13.1	7.3	96.36	0.0509	0.560	0.0620	7.8	0.376
200 µg/L As(III)	0.300	23.1	7.3	99.50	0.0898	1.976	0.1276	7.6	0.851
200 µg/L As(V)	0.075	7.7	10.9	95.00	0.0247	0.166	0.0463	7.8	0.158
200 µg/L As(V)	0.150	12.8	8.1	95.97	0.0394	0.4800	0.0256	7.6	0.300
200 µg/L As(V)	0.300	23.5	1.1	99.44	0.0811	1.7625	0.1087	7.6	0.765
150 µg/L As(III)+50 µg/LAs(V)	0.075	6.6	16.4	91.82	0.0246	0.142	0.0489	7.8	0.157
150 µg/L As(III)+50 µg/LAs(V)	0.150	12.3	3.8	98.09	0.0463	0.525	0.0614	7.8	0.345
150 µg/LAs(III)+50 µg/L As(V)	0.300	21.6	1.3	99.35	0.0913	1.852	0.1189	7.6	0.836
100µg/LAs(III)+100 µg/LAs(V)	0.075	7.9	14.3	92.86	0.0260	0.169	0.0473	7.6	0.170
100µg/L As(III)+100µg/LAs(V)	0.150	13.2	4.0	97.99	0.0503	0.565	0.0635	7.6	0.374
100µg/LAs(III)+100 µg/LAs(V)	0.300	25.5	1.7	99.16	0.0915	2.189	0.1232	7.6	0.901
50 µg/LAs(III)+150 µg/L As(V)	0.075	7.2	12.9	93.52	0.0259	0.154	0.0466	7.7	0.167
50 µg/LAs(III)+150 µg/L As(V)	0.150	12.9	3.7	98.17	0.0473	0.552	0.0623	7.6	0.356
50 µg/LAs(III)+150 µg/L As(V)	0.300	22.2	3.0	98.49	0.0964	1.899	0.1267	7.8	0.872

Sulardaki As(III) ve As(V) türleri düşünüldüğünde ve Tablo 5.31 ve 5.32'deki pH_f değerleri ile ilişkilendirildiğinde EC prosesi esnasında oluşan Fe türleri ve arsenik türleri arasındaki etkileşimlerden As(V)'in As(III)'e göre daha kolay giderildiği görülmektedir. As gideriminde su içinde oluşan türler arasındaki Van der Waals gibi çekim kuvvetlerinin rolünün olduğu düşünülmektedir. Diğer önemli husus, sudan arsenik gideriminde oluşan Fe(III) oksi-hidroksil türleri ile arsenik türlerinin birlikte çökelmesi ve/veya adsorpsiyonudur. As(III) ve As(V) içeren sulardan farklı i değerlerinde Tablo 5.32'de pH_f değerlerine bakıldığında yaklaşık pH_f'nin 7.60 dolayında olduğu görülmektedir. Bu pH_f değerlerinde As(III) türü yüksüz As(V) ise $H_2AsO_4^-$ ve $HAsO_4^{2-}$ şeklindedir. Büyük bir olasılık ile su içindeki As(III)'ün bir kısmının As(V)'e oksitlendiği, oksitlenmeyen kısmının ise adsorplandığını göstermektedir. Oksitlenen As(III)'ün As(V) türü şeklinde gideriminin daha kolay olduğu ifade edilebilir. Su içindeki As(V) konsantrasyonunun artmasının sudan arsenik giderim verimini biraz iyileştirdiği sonucuna varılmıştır (Şekil 5.31). Eşit miktarda su içerisinde arsenik türlerinin bulunması durumunda ise sadece As(V) ve As(III) bulunmasına benzer sonuçlar elde edilmiştir (Şekil 5.32). Su

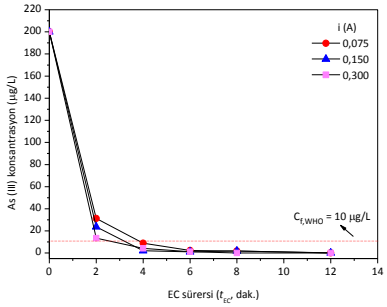
içindeki As(V) konsantrasyonu arttıkça t_{EC} değerinin biraz azaldığı sonucuna varılmıştır. Bu durum bir çok çalışmada da tartışılmıştır [Wan et al., 2011], [Parga et al., 2005b], [Kumar et al., 2004]. EC prosesinin kimyasal koagülasyona göre önemli avantajının olduğu bilinmektedir [Wan et al., 2011], [Hansen et al., 2007], [Kumar et al., 2004].



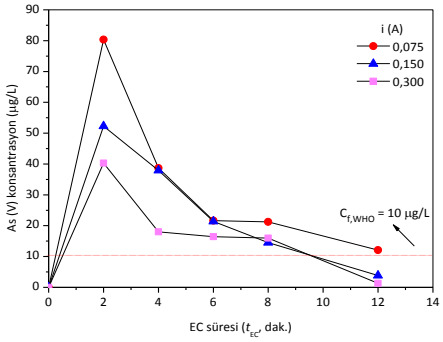
Şekil 5.31: Fe anotlar ile farklı arsenik türlerinde As giderimi üzerine uygulanan akımın etkisi (200 µg/L As(III) ve 200 µg/L As(V)).



Toplam As konsantrasyonu

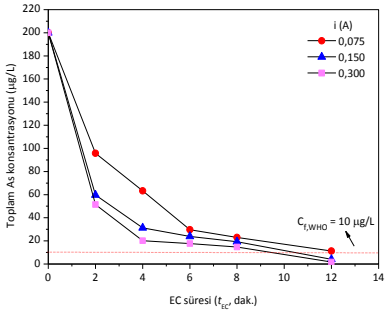


As(III) konsantrasyonu

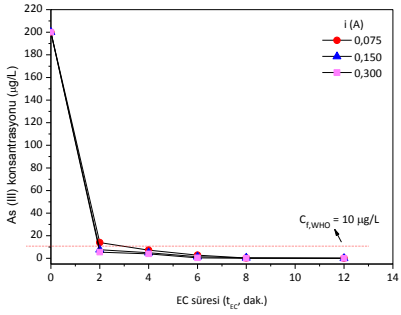


As(V) konsantrasyonu

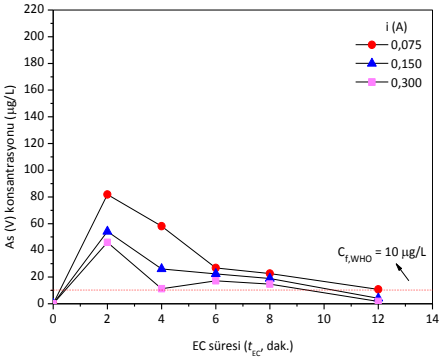
Şekil 5.32: Fe anotlar ile farklı arsenik türlerinde As giderimi üzerine uygulanan akımın etkisi (150 µg/L As(III) + 50 µg/L As(V)).



Toplam As konsantrasyonu

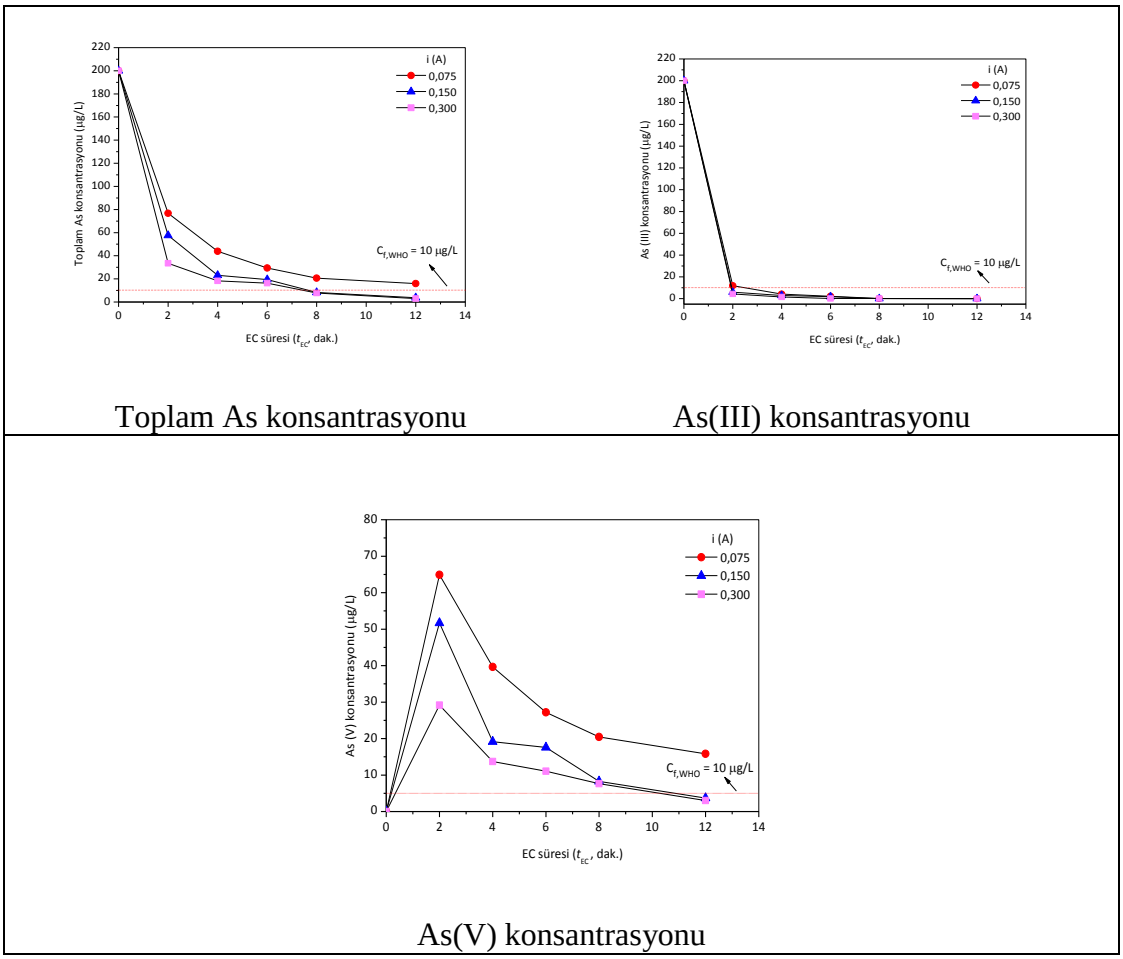


As(III) konsantrasyonu



As(V) konsantrasyonu

Şekil 5.33: Fe anotlar ile farklı arsenik türlerinde As giderimi üzerine uygulanan akımın etkisi (100 µg/L As(III) + 100 µg/L As(V)).



Şekil 5.34: Fe anotlar ile farklı arsenik türlerinde As giderimi üzerine uygulanan akımın etkisi (50 µg/L As(III) + 150 µg/L As(V)).

Literatürde değinildiği üzere kimyasal koagülasyondan önce As(III)'ün As(V)'e oksitlenmesi ile ancak yüksek arsenik giderim verimleri elde edilebilir iken Tablo 5.31 ve Tablo 5.32'de görüldüğü gibi hava destekli EC prosesinde arsenik türünün toplam arsenik giderim verimi üzerine önemli bir etkisinin olmadığını göstermektedir. Ancak hava destekli EC prosesinde As(III)'ün oksidasyonu gerçekleştiğinden dolayı kimyasal koagülasyondaki gibi bir ön oksidasyon işlemi gerekmemektedir. Bu durum arsenik gideriminde EC prosesinin önemli ve etkili bir proses olduğunu ortaya koymaktadır. Farklı arsenik türlerinde arsenik giderimi üzerine pH_i'nın etkisinde Tablo 5.32'de verilen koşullarda *ELC* = 0.0231-0.0964 kg/m^3, *ENC* = 0.142-2.189 kWh/m^3, $W_{çamur}$ = 0.0256-0.1267 kg/m^3 ve *OC* = 0.154-0.901 \$/m^3 olarak hesaplanmıştır. Arsenik türü ve konsantrasyon değişiminde uygulanan akımın artması ile *ELC*, *ENC*, $W_{çamur}$ ve *OC*'nin de arttığı görülmüştür.

5.3.1.3. Arsenik Türünün Giderimi Üzerine Hava Debisinin Etkisi

EC prosesinde Fe bilya anotlar kullanılarak arsenik giderimi üzerine hava debisinin etkisi incelendi ve elde edilen sonuçlar Tablo 5.33 ve Şekil 5.35-5.38'de verilmiştir (deneysel koşullar: h = 5.0 cm, d_p = 7.5 cm, i = 0.30 A., pH_i 7.5). Sadece 200 µg/L As(III) kullanıldığı su örneğinde As(III) giderimi incelendiğinde, hava debisi arttıkça As(III) ve toplam arsenik giderim veriminde artma, As(III)'ün t_{EC} = 2 dakikada yaklaşık %75'inin As(V)'e oksitlendiği ve EC süresi arttıkça giderim veriminin arttığı görülmüştür (Şekil 5.35). EC reaktörüne hava verilmesi durumunda toplam arseniğin yaklaşık t_{EC} = 8 dakikada giderilebildiği ve hiç hava kullanılmaması durumunda ise bu sürenin uzadığı, yaklaşık 12 dakikada 10 µg/L değerinin altına düştüğü saptanmıştır (Şekil 5.35).

Sudaki As(V) konsantrasyonu arttıkça giderme veriminde biraz iyileşme, daha düşük EC sürelerinde istenen arıtım çıkış değerlerine ulaşıldığı görülmektedir. As(III)/As(V) oranı büyüdükçe arsenik giderimi yavaşlamaktadır. Literatürde de belirtildiği gibi As(III)'ün demir hidroksitler tarafından adsorplanma kinetiği As(V)'in adsorpsiyon kinetiğine göre daha yavaştır [Dixit and Hering, 2003], [Meng et al., 2002].

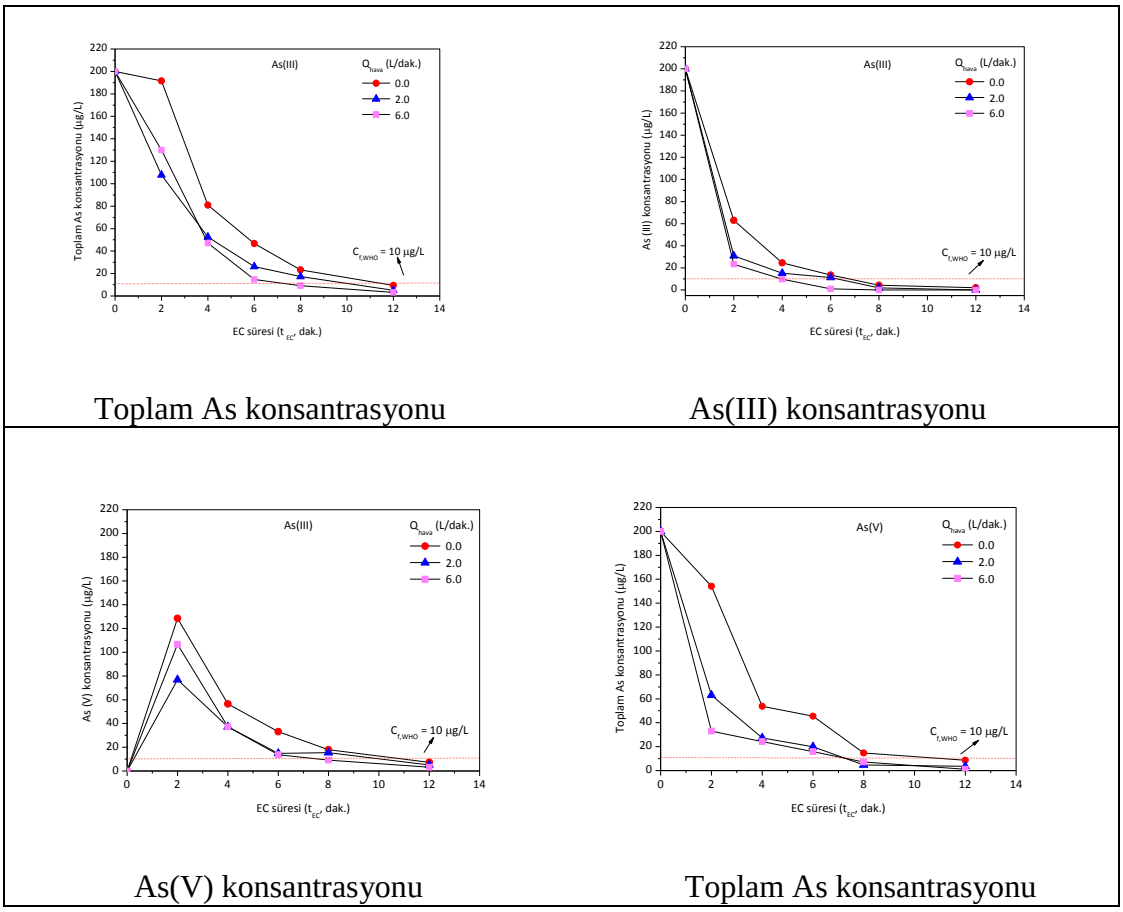
EC reaktörüne verilen hava ile oluşan Fe(II) oksitler hızlı bir şekilde Fe(III)'e oksitlenerek literatürde belirtildiği gibi lepidokrosite (γ-$FeOOH_{(s)}$) oluşumunu hızlandırmakta ve böylece lepidokrosite'nin adsorpsiyon hızının artmasına yol açmaktadır [Wan et al., 2011], [Garc´ıa -Lara and Montero-Ocampo, 2010]. Sonuç olarak arsenik giderim hızı lepidokrosite'nin oluşum hızı ve arsenik giderim hızına bağlı olacaktır. Hava debisinin arsenik türü ve değişiminin giderim verimi üzerine çok fazla bir etkisinin olmadığı saptanmıştır. EC reaktöründe havanın kullanılmasının sebepleri sırasıyla;

- Reaktör içindeki suyun homojen karışımını sağlamak,
- Elektrokimyasal olarak çözünen Fe^{2+}'nin oksitlenerek Fe^{3+}'e dönüşümünü sağlamak,
- As(III)'ün As(V)'e yükseltgenmesine yardımcı olmaktır.

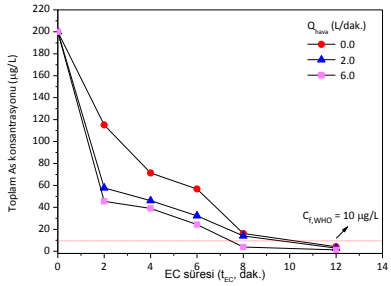
Tablo 5.33: Fe anotlar ile As(V) ve As(III) giderimi üzerine hava debisinin etkisi.

As türü ve konsantrasyonu (µg/L)	Q_{hava} (L/dak)	U (V)	C_f µg/L	R_e (%)	ELC (kg/m^3)	ENC (kWh/m^3	$W_{çamur}$ (kg/m^3)	pH_f (-)	OC ($/m^3)
200 µg/L As(III)	0	12.3	6.4	96.8	0.0456	0.5259	0.0216	7.6	0.342
200 µg/L As(III)	2	12.0	3.0	98.5	0.0476	0.5147	0.0228	7.6	0.350
200 µg/L As(III)	6	11.3	1.1	99.5	0.0472	0.4847	0.0123	7.8	0.342
200 µg/L As(V)	0	12.3	12.0	94.0	0.0451	0.5260	0.0260	7.7	0.351
200 µg/L As(V)	2	12.4	8.9	95.5	0.0420	0.5065	0.0385	7.7	0.320
200 µg/L As(V)	6	12.8	8.1	95.9	0.0394	0.4800	0.0256	7.6	0.300
150µg/L As(III)+50µg/L As(V)	0	10.4	6.0	96.9	0.0523	0.4466	0.0477	7.8	0.362
150µg/L As(III)+50µg/L As(V)	2	10.9	3.9	98.1	0.0474	0.4671	0.0351	7.9	0.340
150µg/L As(III)+50µg/L As(V)	6	11.5	1.5	99.3	0.0516	0.4941	0.1061	7.9	0.367
100µg/L As(III)+100µg/L As(V)	0	12.3	4.2	97.9	0.0464	0.5267	0.0874	7.5	0.346
100µg/L As(III)+100µg/L As(V)	2	12.3	1.9	99.0	0.0447	0.5280	0.0673	7.6	0.337
100µg/L As(III)+100µg/L As(V)	6	12.4	1.2	99.4	0.0486	0.5323	0.0227	7.9	0.359
50µg/L As(III)+150µg/L As(V)	0	11.2	2.7	98.7	0.0469	0.4791	0.0999	7.4	0.340
50µg/L As(III)+150µg/L As(V)	2	12.2	1.2	99.4	0.0487	0.5211	0.1166	7.5	0.357
50µg/L As(III)+150µg/L As(V)	6	11.7	1.1	99.5	0.0507	0.5010	0.3437	7.8	0.364

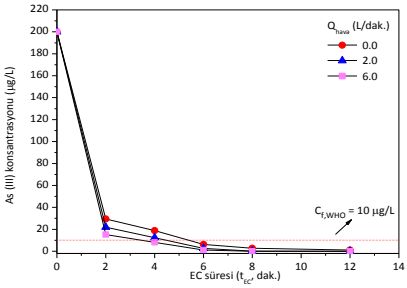
Fe bilya anotların kullanıldığı EC reaktöründe arsenik giderimi üzerine reaktöre verilen havanın etkili olduğu görülmüştür (Tablo 5.33).



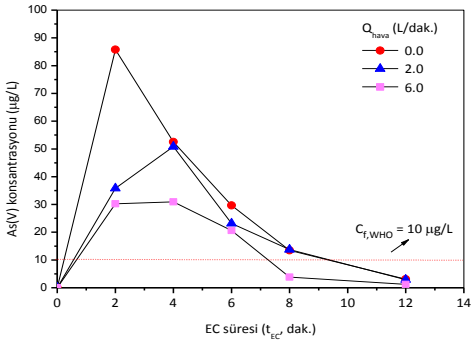
Şekil 5.35: Fe anotlar ile farklı arsenik türlerinde As giderimi üzerine Q_{hava}'nın etkisi (200 µg/L As(III) ve 200 µg/L As(V)).



Toplam As konsantrasyonu

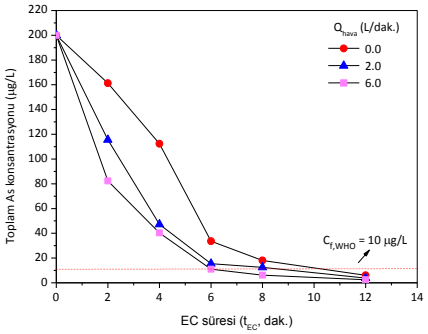


As(III) konsantrasyonu

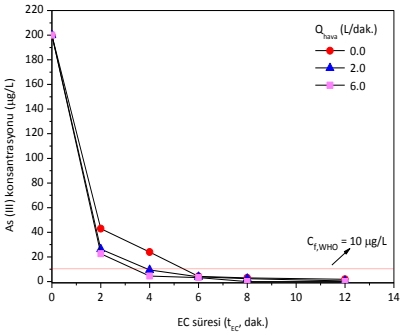


As(V) konsantrasyonu

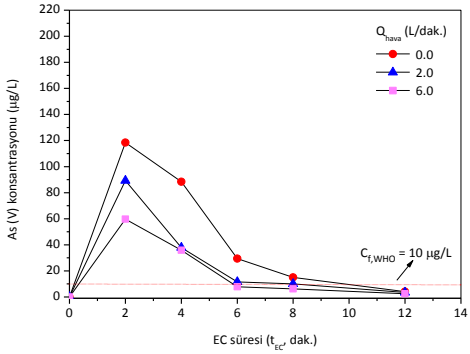
Şekil 5.36: Fe anotlar ile farklı arsenik türlerinde As giderimi üzerine Q_{hava}'nın etkisi (100 µg/L As(III) + 100 µg/L As(V))



Toplam As konsantrasyonu

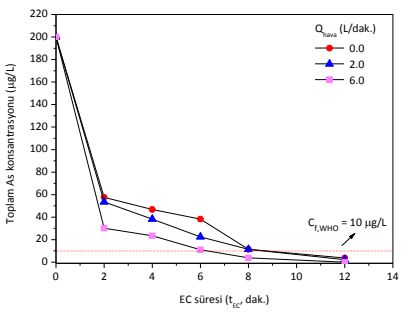


As(III) konsantrasyonu

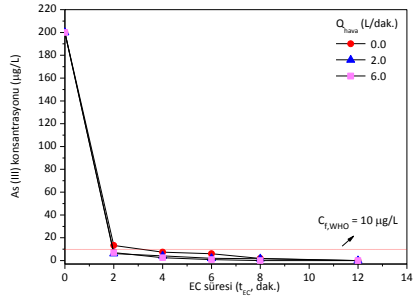


As(V) konsantrasyonu

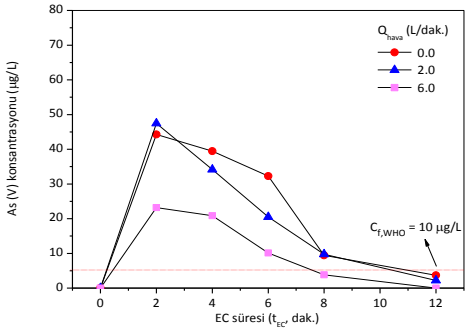
Şekil 5.37: Fe anotlar ile farklı arsenik türlerinde As giderimi üzerine Q_{hava}'nın etkisi (150 µg/L As(III) + 50 µg/L As(V)).



Toplam As konsantrasyonu



As(III) konsantrasyonu



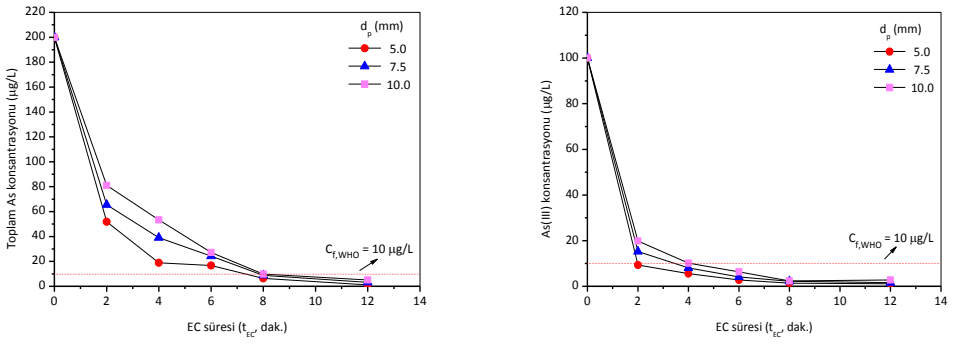
As(V) konsantrasyonu

Şekil 5.38: Fe anotlar ile farklı arsenik türlerinde As giderimi üzerine Q_{hava}'nın etkisi (50 µg/L As(III) + 150 µg/L As(V))

5.3.1.4. Arsenik Türünün Giderimi Üzerine Anot Fe Bilya Çapı ve Bilya Yüksekliğinin Etkileri

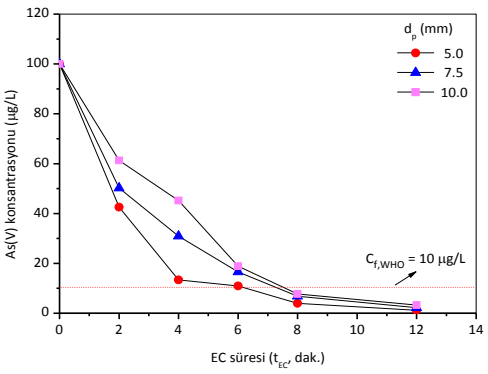
Daha önce yapılan çalışmalarda, Fe elektrotlar ile sadece As(III) ve As(V) gideriminde anot bilya çapının artması ile As giderim veriminin düştüğü, sebebi anot yüzey alanının azalmasından kaynaklanmıştır. Şekil 5.39'da görüldüğü gibi 100 µg/L As(III) ve 100 µg/L As(V) içeren su örneğinden As giderimi üzerine Fe anot çapının etkisi incelenmiştir (deneysel koşullar: h = 5.0 cm, d_p = 7.5 cm, i = 0.30 A, pH_i 7.5, Q_{hava} = 6.0 L/dak.). Anot çapı arttıkça arsenik giderim veriminin arttığı şekilden görülmektedir. $C_{f,WHO}$'ya göre toplam arsenik gideriminin yaklaşık $>t_{EC}$ = 8 dakikanın üzerinde olduğu, As(V)'in çok düşük EC sürelerinde As(III)'ün ise daha yüksek EC sürelerinde giderildiğini göstermektedir. Bu durumda As(III)'ün As(V)'e

göre daha büyük t_{EC} sürelerinde giderilmesinin nedeni ise EC esnasında As(III)'ün bir kısmının As(V)'e oksitlendiğidir.



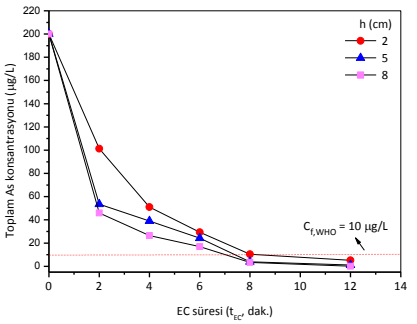
Toplam As konsantrasyonu

As(III) konsantrasyonu

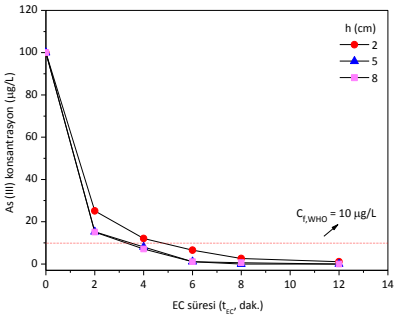


As(V) konsantrasyonu

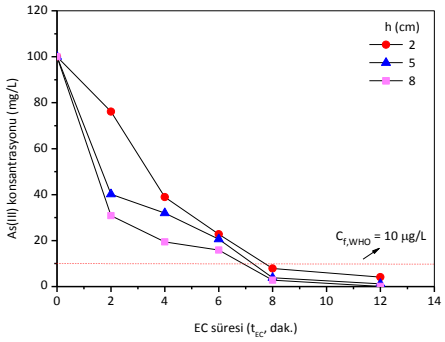
Şekil 5.39: Fe anotlar ile farklı arsenik türlerinde As giderimi üzerine d_p'nın etkisi (100 µg/L As(III) + 100 µg/L As(V)).



Toplam As konsantrasyonu



As(III) konsantrasyonu



As(V) konsantrasyonu

Şekil 5.40: Fe anotlar ile farklı arsenik türlerinde As giderimi üzerine *h*'nın etkisi (100 µg/L As(III) + 100 µg/L As(V)).

Sonuç olarak Fe bilya anot çapının elektrot yüzey alanı 0.06987 m^2'den (d_p = 5.0 mm) 0.03454 m^2'ye (d_p = 10.0 mm) azalması ile arsenik giderim veriminde düşme, ancak belirli bir EC süresinden sonra bu etkinin önemli olmadığı sonucuna varılmıştır. Arsenik giderimi üzerine etki eden bir diğer önemli parametre de EC reaktöründeki Fe bilya anot yüksekliğidir. Fe bilya anot yüksekliğinin etkisi; 100 µg/L As(III) ve 100 µg/L As(V) içeren su örneğinde Q_{hava} = 6.0 L/dak., d_p = 7.5 cm, i = 0.30 A ve pH_i 7.5 deneysel koşullarında incelendi ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.40'da gösterilmiştir. EC reaktöründe h değeri arttıkça Fe anot sayısı, dolayısı ile yüzey alanı artacağından dolayı arsenik giderim verimi de artacaktır. Şekil 5.40'da görüldüğü gibi anot yüksekliğinde artma arsenik giderim verimi de artmıştır. Reaktör anot yüksekliği h = 2 cm için (d_p = 7.5 mm) $S_{elektrot}$ =0.03179 m^2 iken, h = 8 cm için ise $S_{elektrot}$ = 0.11657 m^2'dir. As(V) ve toplam arsenik yaklaşık >t_{EC} = 8 dakikada 10 µg/L değerinin altına düşmüştür.

5.3.2. Fe Bilya Elektrotlar ile EC Süresince Oluşan Fe^{2+} ve Fe^{3+} Türleri ve Bu Türlerin Arsenik Giderimi Üzerine Etkileri

Sularda Fe^{2+}'nin bulunması tüketiciler için istenmeyen ve yaygın görülen bir çevre problemidir [Berthon et al., 2002], [Zhaoh et al., 2006]. Dünya Sağlık Örgütü limit değeri bazı sağlık problemlerine yol açtığından dolayı 0.2 mg/L olarak belirlemiştir [Kvech and Edwards, 2002].

Fe^{2+}'nin Fe^{3+}'e oksidasyonu EC prosesinde As(V) gideriminde etkili olan Fe^{3+} hidroksitin çözünmez bir formda olması açısından önemlidir. Anotta elektrolitik olarak çözünen demirin EC reaktöründeki koşullara göre (çözünmüş oksijen konsantrasyonu ve pH) Fe^{3+}'e oksitlenmesi arsenik giderim verimini etkilemektedir. Bu yüzden Fe^{2+}'nin havayla oksidasyonu ile Fe^{2+} $Fe^{3+'}$e dönüştürülür [El Azher et al., 2008]. Aynı zamanda oluşan demir hidroksil mikro partikülleri ile As(III) As(V)'e oksitlenir. Sonuç olarak havalandırma ile $Fe^{2+'}$nin $Fe^{3+'}$e dönüşmesi sonucunda anot çamurunda Fe^{3+}–As(V) kompleksleri meydana gelir.

$$4Fe^{+2} + O_2 + 4H_2O \quad + 4H \quad \rightarrow 4\,Fe^{+3} + 6\,H_2O \tag{5.58}$$

Fe^{2+}'nin Fe^{3+}'e oksidasyonu için Reaksiyon 5.58 kullanılır [M. Yousuf et al., 2001]. Reaksiyon 5.58'de gösterilen sulu çözeltilerdeki Fe^{2+}'nin oksidasyon kinetiği Eşitlik 5.59'da gösterilen amprik denklem ile hesaplanır [Stumm and Lee, 1961]. Bu denklem pH ($[OH^-]$), oksijenin kısmi basıncı (P_{O2}) ve çözünmüş oksijen konsantrasyonu (DO) gibi parametrelere bağlıdır [El Azher et al., 2008].

$$\frac{d[Fe^{+2}]}{dt} = -k[Fe^{+2}][P_{O2}]^{\alpha}[OH^-]^{\beta} \tag{5.59}$$

Eşitlik 5.58'de gösterilen amprik denklemdeki pH, P_{O2} ve Fe^{2+} konsantrasyonu ile ilgili deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Bu çalışmaların sonuçları Şekil 5.41'de verilmiştir.

Zeta potansiyeli, kolloidal bir sistemin elektrokinetik potansiyelini ifade eder [Web 1, 2012]. Zeta potansiyeli direkt olarak kolloitlerin stabiliteleri ile ilgilidir. Zeta potansiyeli düşük olduğunda Van der Waals gibi partiküller arası çekim kuvvetleri elektrostatik itme kuvvetlerini yenerek sıvı çözeltide flok

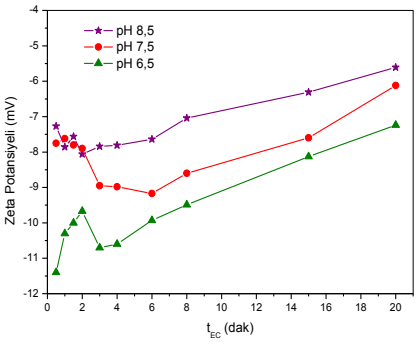
oluşumu/agregasyon gözlenir. Uygulanan akım devam ettikçe flok büyüklüğü artmakta ve çökelme oluşumuna neden olmaktadır [Web 1, 2012], [Jae-Kean Lee, 1998], [Hiemenz, 1986]. Floklar sulu sistemlerdeki kolloitlerin sıvı içerisinde oluşturdukları bir yapıdır ve sıvı içinde çözünmezler [Web 2, 2012]. Partikül agregasyonu, kolloitlerin destabilizasyonuna sebep olan bir araya gelme olayıdır. Agregasyon sıvı sistemlerde flokasyon / koagülasyon olarak da ifade edilir. Agregasyon kolloidal sistemdeki partiküller arası etkileşimlerden meydana gelir. Partikül agregasyonu bazen tuzların ve koagülantların ilavesiylede gerçekleştirilebilir. Stabil bir süspansiyon sisteminde partüküllerde agregasyon gerçekleşmezken, süspansiyonun stabilitesi bozuldukça agregasyon başlar ve süreç devam ettikçe agrege olan partüküllerin büyüklüğü artar. Partiküllerin agregasyonu tersinmez bir olaydır. Agrege olan bir sistem kolay kolay parçalanmaz ve büyüdükçe çöker (sedimentasyon). Birçok su arıtım teknolojilerinde Fe ve Al gibi agregasyon ajanları kullanılır [Web 3, 2012].

Tablo 5.34.'de su ve atık sulardaki kollidal sistemin zeta potansiyel değerlerine göre sistemin göstereceği davranışlar gösterilmiştir.

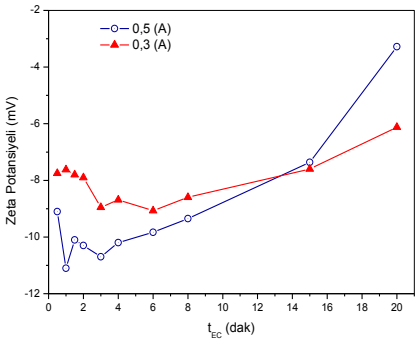
Tablo 5.34: Zeta potansiyeli ve kolloidal sistem davranışı arasındaki ilişki.

Zeta potensiyeli (mV)	Kolloidal sistemin davranışı
-5 - +5	Flokasyon/koagülasyon oluşumu (destabilize durum)
±10 - ±30	Stabilite eşiği/sınırı
±30 - ±40	Orta halli bir stabilite
±40 - ±60	İyi bir stabilite
< ±61	Muhteşem bir stabilite

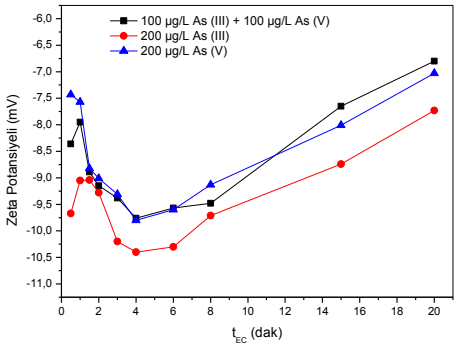
Tablo 5.34'de görüleceği üzere negatif veya pozitif yüksek zeta potansiyellerinde sistem kararlıdır. Zeta potansiyel değeri -5 ve +5 mV değerleri arasındaki kolloidal sistemler koagülasyon ile giderim için uygun sistemlerdir.



a) pH etkisi
(i: 0.3 A, 100 µg/L As (III) + 100 µg/L As (V)



b) Akım etkisi
(pHi: 7.5, 100 µg/L As (III) + 100 µg/L As (V)



c) As türünün etkisi (pHi: 7.5, i:0.3 A).

Şekil 5.41: Zeta potansiyel ölçümleri (*h:*5 cm, d_p:7.5mm ve Q_{hava}:6 L/dak).

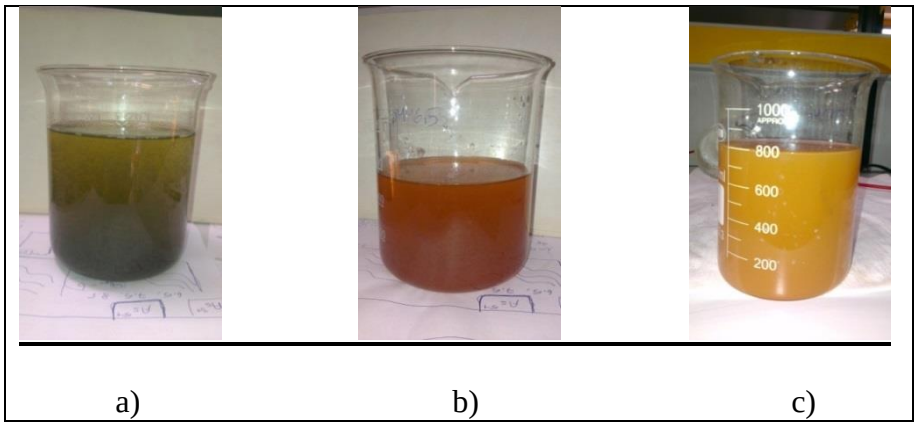
Şekil 5.41'de üç farklı pH_i değerinde (6.5, 7.5 ve 8.5) EC süresine göre zeta potansiyelindeki değişimler incelenmiştir. pH 6.5'da zeta potasiyelinin negatif yönde çok yüksek olduğu fakat pH 7.5 ve 8.5 da ise zeta potansiyellerinin birbirine yakın olduğu görülmüştür. Kolloitlerin yüzey yükleri negatiftir ve elektrokoagülasyon süresi arttıkça yüzey yükü düşmektedir.

Şekil 5.41'de beklendiği gibi uygulanan akım miktarı arttıkça kolloitlerin etrafındaki negatif yük azalmaktadır. Yüksek akımlarda kolloidal partiküllerin etrafındaki negatif yüklerin azalması itme kuvvetlerini düşürerek flokların agregasyonunu kolaylaştırmaktadır. Flok oluşumunu daha kısa sürelerde gerçekleştirmek için akım yoğunluğunun artması gerekir. Bu durum düşük akımlarda daha uzun sürede gerçekleşmekte ve arsenik giderim verimini de azalmaktadır.

Şekil 5.41'de As türlerinin zeta potansiyelleri ile değişimini göstermektedir. Sadece As(III) içeren sularda zeta potansiyeli negatif yönde daha yüksek iken yalnızca As(V) ve As(III) + As(V) içeren sulardaki zeta potansiyeli değişimleri aynı seviyelerdedir. Sıvı ortamda bulunan metal hidroksitler gibi kolloitler elektriksel bir yük taşırlar ve elektriksel alanda hareket ederler.

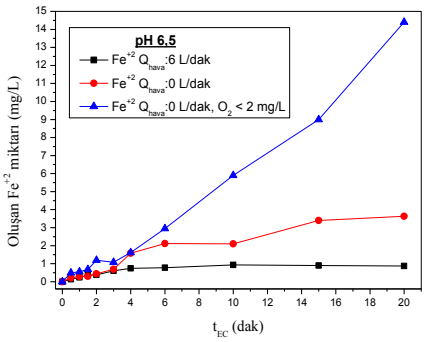
İçme suyunun pH aralığı 6.5-8.5 iken pH'ın zeta pontasiyeli üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Ayrıca bu pH aralığında As(III) ve As(V) için de önemli bir yüzey yükünde değişim gözlenmemiştir.

Şekil 5.42'de farklı hava enjeksiyon koşullarındaki, EC proses çıkış suyuları görülmektedir.

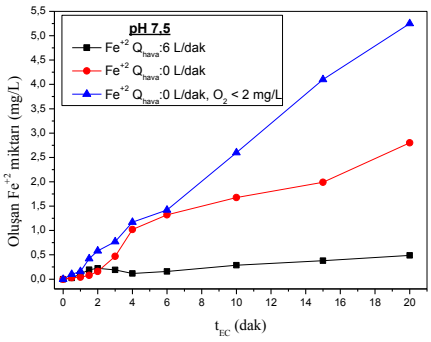


Şekil 5.42: Farklı hava enjeksiyon koşullarında EC proses çıkış suları. a) Q_{hava}: 0 L/dakika, b) Q_{hava}: 2.0 L/dakika, c) Q_{hava}: 6.0 L/dakika

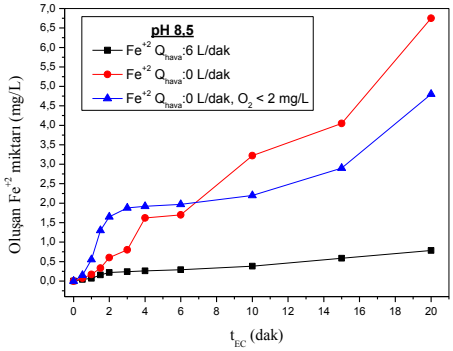
Şekil 5.42 a)'da görüldüğü gibi, hava desteği sağlanmayan durumlarda EC çıkış suyu koyu yeşil renkte iken, b) 2.0 L/dak ve c) 6.0 L/dak hava desteği sağlanan deneylerde Fe^{2+}'nin hızlı bir şekilde Fe^{3+}'e okside olmasında dolayı EC çıkış suyunun rengi turuncu olmuştur.



pH:6.5 Fe^{2+} konsantrasyonu



pH:7.5 Fe^{2+} konsantrasyonu



pH:8.5 Fe^{2+} konsantrasyonu

Şekil 5.43: Farklı pH ve hava enjeksiyon koşullarında oluşan Fe^{2+} türleri.

Şekil. 5.43, Fe^{2+} nin farklı pH ve hava besleme debilerinde zaman karşı konsantrasyonundaki değişimlerini göstermektedir. pH'a karşı Fe^{2+} konsantrasyonunu değerlendirildiğinde, en yüksek miktarda Fe^{2+}'nin pH 6.5 da meydana geldiği, pH 8.5'a doğru arttıkça anotta çözünen Fe^{2+} miktarında azalma olduğu görülmüştür. pH azaldıkça Fe^{2+} miktarında artma, pH 7.5'in üstüne çıkıldığında Fe^{3+} ve Fe_{toplam} miktarında artma olduğu belirtilmiştir [Zhao et al., 2008]. Suda çözünmüş oksijen seviyesinin 8000-9000 µg/L olduğu koşullarda bile pH artışıyla Fe^{2+} miktarında azalma görülmüştür [Lakshmanan et al., 2009]. Literatürdeki bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar Şekil 5.43'deki sonuçlar ile benzerlik göstermektedir.

Fe^{2+} konsantrasyonunu çözünmüş oksijene (DO) göre değerlendirildiğinde, DO miktarı arttıkça Fe^{+2} konsantrasyonu azalmaktadır. pH 6.5-8.5 için DO < 2.0 mg/L olduğu durumda en yüksek Fe^{2+} konsantrasyonu görülmektedir. Suda Fe^{2+}'nin Fe^{3+}'e oksidasyonu için yeterli oksijen bulunmaktadır. Reaktöre 6 L/dak. hava enjeksiyonu

sağladığında en düşük Fe^{2+} konsantrasyon seviyeleri görülmektedir ki bu durum bize tüm pH'larda Fe^{2+}'nin zamanla Fe^{3+}'e okside olduğunu göstermektedir. Reaktöre hiç hava enjeksiyonu yapılmadığında Fe^{2+} konsantrasyonu, 6.0 L/dak hava enjeksiyonu sağlanarak yapılan deneylere oranla yüksek iken DO < 2.0 mg/l şartlarında gerçekleştirilen deneylere oranla oldukça düşük bulunmuştur. Sudaki mevcut DO seviyesi (25 °C' de 8.2 mg/L) anodik çözünme ile çözeltiye geçen Fe^{+2} iyonlarının bir kısmının EC prosesinin daha ilk dakikalarından itibaren çok kısa bir sürede Fe^{3+}'e oksidasyonunu sağlamada yeterli olduğu grafiklerden görülmektedir. Bu sonuçlara göre, EC reaktörü tasarlanırken hava enjeksiyonu ile amaçlanan Fe^{2+}'nin Fe^{3+}'e oksidasyonu başarıyla gerçekleştirilmiş olmaktadır. Bu durum arsenik giderim yüzdesini arttırmaktadır. Çünkü $Fe(OH)_3$'lerin arseniğe karşı affinitesi $Fe(OH)_2$'lere oranla oldukça yüksektir [Balasubramanian and Madhavan, 2001]. Nötral sularda $Fe(OH)_3$ $Fe(OH)_2$'den daha az çözünürdür. Bu nedenle oksijence zengin sulardaki EC prosesleri daha başarılıdır [Samsunlu, 1999].

Tablo 5.35: 10 dakikalık EC süresi ve 3 farklı hava debisi altında pH-As giderim verimi ilişkisi.

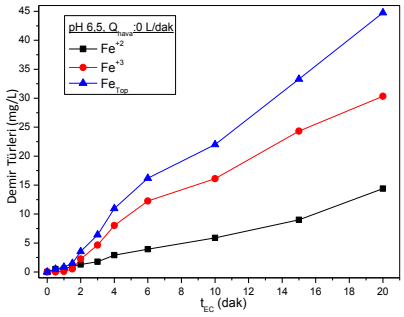
pH	0 L/dak. (DO = 8.2 mg/L)				6 L/dak. (DO = 8.2 mg/L)				0 L/dak. ve DO<2.0 mg/L.			
	C_f µg/L	*R*e (%)	*q*e	Fe / As mol/mol	C_f µg/L	*R*e (%)	*q*e	Fe/As mol/mol	C_f µg/L	*R*e (%)	*q*e	Fe / As mol/mol
6.5	14.8	92.6	8.4	159.6	6,3	96.7	76.1	17.6	26.6	86.7	5.6	241.8
7.5	22.2	90.9	12.9	103.9	5.1	97.5	74.4	18.1	29.7	85.2	5.9	225.2
8.5	10.7	94.7	6.0	195.1	5.4	97.3	53.0	35.3	62.9	68.6	7.6	176.9

C_f: Toplam arsenik konsantrasyonu, q_e: mg As/mg Fe, Fe/As: mol/mol

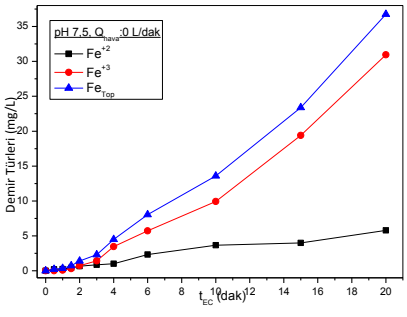
Tablo 5.35'den görüleceği üzere 10 dakikalık bir EC süresi sonunda, en yüksek arsenik giderim verimi 6 L/dak. (DO 8.2 mg/L)'lık bir hava enjeksiyonu ile pH 7.5-8.5 arasında elde edilirken en düşük arsenik giderim verimi de 0 L/dak. ve DO<2.0 mg/L şartlarında pH 8.5 da elde edilmiştir. Hava enjeksiyonu sağlanmayan hiçbir durumda, pH değeri ne olursa olsun çıkış toplam arsenik konsantrasyonu WHO tarafından içme sularındaki sınır arsenik değerinin altına inilememiştir. Diğer taraftan düşük DO (<2.0 mg/L) değerine sahip sulardaki yüksek Fe^{2+} konsantrasyonundan dolayı arsenik giderim verimi düşmüştür. Arsenik giderim verimini etkileyen bir diğer parametrede As(III) ve As(V) içeren sularda, arsenik

giderim yüzdesini arttırmak için As(III)'ün As(V)'e oksidasyonunun sağlanmasıdır. 0 L/dak. (DO 8.2 mg/L) ve 0 L/dak. ve DO<2.0 mg/L deneysel koşullar altında hava enjeksiyonu sağlanmadığı için öncelikle As(III)'ün As(V)'e oksidasyon hızı azalmakta çünkü sudaki oksijenin varlığında aynı zamanda Fe^{2+} Fe^{3+}'e okside olmaktadır. Bu arsenik giderim verimini etkileyen bir diğer parametredir.

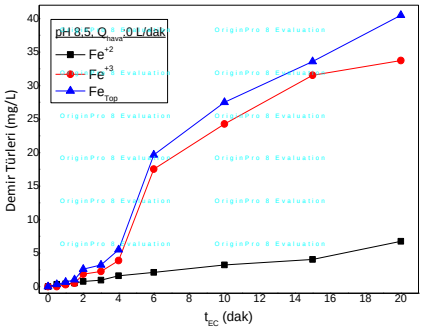
Ayrıca mg Fe başına giderilen mg As(q_e) oranlarına bakıldığında, en yüksek q_e oranı 6 L/dak. (DO 8.2 mg/L) koşulları altında iken en düşük q_e 0 L/dak. ve DO<2.0 mg/L deney şartlarındadır. 0 L/dak. ve DO<2.0 mg/L deneysel şartlarında anodik çözünmenin az olduğu ve daha az demirin çözüldüğü ve/veya Fe^{2+} konsantrasyonu çok yüksek olduğu için çözelti içinde gerçekleşen hidroliz reaksiyonunda oluşan $Fe(OH)_2$ arsenik giderimini düşürmektedir. Fe /As oranının küçük olduğu durumlarda düşük arsenik giderim verimi elde edilmiş ve etkin bir arsenik giderimi gerçekleştirmek için ise Fe/As oranının 10'dan büyük olması gerektiği ifade edilmiştir [Henrik et al., 2009] (R_e:% 98, Fe^{2+}:0.079, 0.048 ve 0.048 mol, Fe / As (mol/mol): 19.9, 13.7 ve 13.7). Çalışmada elde edilen değerler (Tablo 5.35) literatürdeki değerler ile karşılaştırıldığında bezer sonuçların elde edildiği görülmektedir. Benzer bir çalışmada hava desteğinin sağlanmaması durumunda önemli bir arsenik giderim veriminin elde edilemediği tespit edilmiştir. Anodik çözünmeyle meydana gelen Fe^{2+} iyonlarının yalnızca elektrooksidasyonla Fe^{3+}'e okside olabilmesine bağlamışlardır [Hansen et al, 2006]. Diğer taraftan hava desteği sağlanan deneylerde ise arsenik giderim yüzdesinin arttığı ve Fe^{2+}'nin sudaki mevcut çözünmüş oksijen tarafından Fe^{3+}'e okside olduğu, daha sonra $Fe(OH)_3$'lerin meydana geldiği ve As(V) inde bu metal hidroksitlere adsorbe olduğu veya birlikte çöktüğü belirtilmektedir [Hansen et al, 2006]. Ayrıca bu hava desteğinin sadece demirin oksidasyonuna değil aynı zamanda koagülasyon ve flokasyona destek sağladığı da belirtilmektedir. Hava desteğinin sağlanması durumunda Fe^{2+}'nin aşağıdaki Eşitlik 5.59'da ki gibi hızlı bir şekilde okside olduğu ve bu oksidasyon hızının DO'ye bağlı olduğu belirtilmektedir.



pH: 6.5 Fe türleri

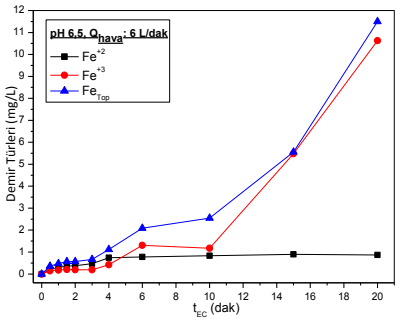


pH: 7.5 Fe türleri

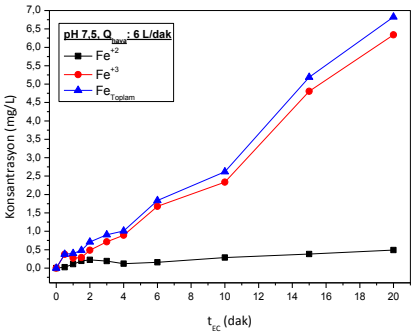


pH: 8.5 Fe türleri

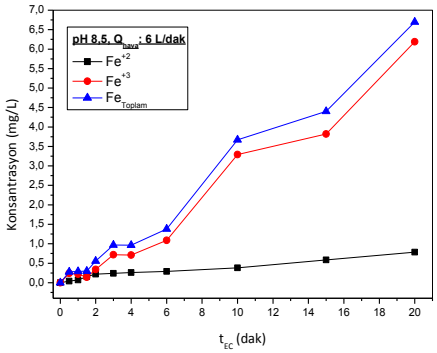
Şekil 5.44: Farklı pH ve hava enjeksiyon koşullarındaki Fe türleri (Q_{hava}: 0 L/dak.)



pH: 6.5 Fe türleri

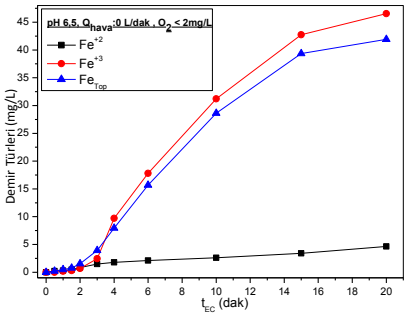


pH: 7.5 Fe türleri

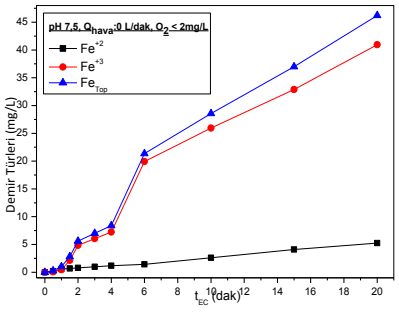


pH: 8.5 Fe türleri

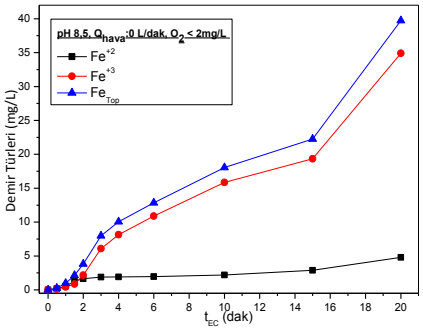
Şekil 5.45: Farklı pH ve hava enjeksiyon koşullarındaki Fe türleri (Q_{hava}: 6 L/dak.)



pH: 6.5 Fe türleri



pH: 7.5 Fe türleri



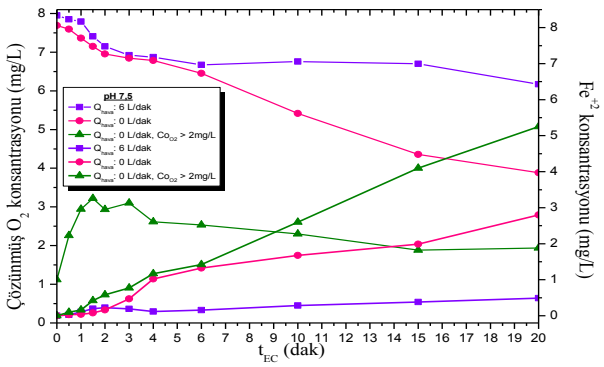
pH: 8.5 Fe türleri

Şekil 5.46: Farklı pH ve hava enjeksiyon koşullarındaki Fe türleri (Q_{hava}: 0 L/dak., O_2 < 2 mg/L.).

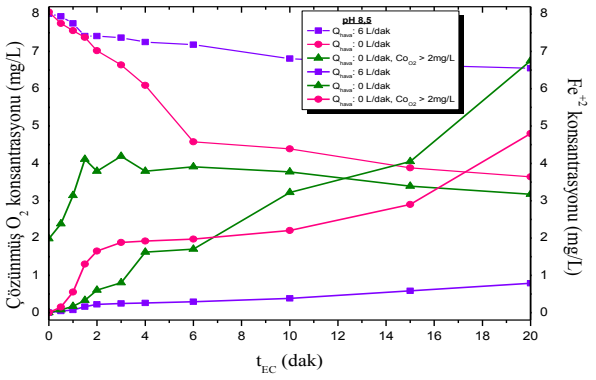
Şekil 5.43'de görüldüğü gibi 6 L/dak.'lık bir hava enjeksiyonu sağlandığında pH 6.5, 7.5 ve 8.5 için Fe^{2+} konsantrasyonunda artış neredeyse hiç gözlenmemektedir. Hava enjeksiyonu sayesinde anotta çözünen Fe^{2+} iyonlarının tamamına yakını Fe^{3+}'e okside olmuştur. Fakat gene de pH 6.5 değerine bakıldığında oluşan Fe^{2+} miktarı diğer pH 7.5 ve 8.5'a göre bir miktar daha fazladır. Çünkü pH değeri azaldıkça oluşacak Fe^{2+} miktarı artacaktır. Şekil 5.43'de hava desteği sağlanmaya durumlarda Fe^{2+} miktarı 10 mg seviyelerine kadar ulaşırken, 6 L/dak. hava desteği sağladığımız durumda Fe^{2+} miktarı 1mg 'ın altında kalmaktadır.

Farklı pH koşulları ve hava enjeksiyonu altında yapılan deneyler göstermiştir ki, EC süresince reaktöre 6 L/dak.'lık bir hava enjeksiyonu sağlandığında suda çözünmüş halde bulunan O_2 (yaklaşık 8.0 mg/L) sayesinde oluşan Fe^{2+} türleri kısa bir süre içinde Fe^{3+}'e okside olmaktadır. Hava enjeksiyonu ile suya oksijen desteği olmadığı durumda yalnızca suda mevcut çözünmüş O_2 sayesinde bir miktar Fe^{2+}

Fe^{3+}'e okside olmaktadır. Hava enjeksiyonu sağlanmadığı ve çözünmüş O_2 < 2 mg/L altında olduğu koşullarda EC süresince oluşan Fe^{2+} miktarı en fazladır. Fe^{2+}'nin Fe^{3+}'e oksidasyonunu sağlayacak bir ortam mevcut değildir. Yalnızca elektrooksidasyon ile Fe^{2+} Fe^{3+}'e okside olmaktadır. Tüm bu elde edilen sonuçlar EC prosesinin diğer proseslere göre daha avantajlı olduğunu göstermektedir.



pH:7.5 Fe türlerinin çözünmüş O_2 ile değişimi

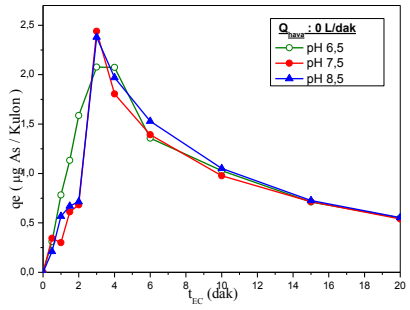


pH:8.5 Fe türlerinin çözünmüş O_2 ile değişimi

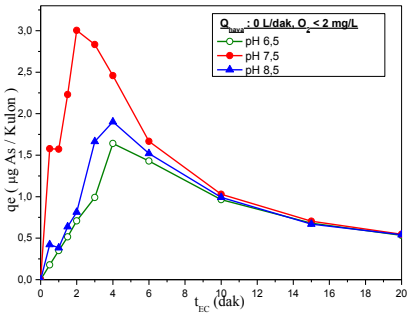
Şekil 5.47: Farklı pH değerlerinde Fe türlerinin çözünmüş O_2 ile değişimleri.

Şekil 5.47'de görüldüğü üzere, 6 L/dak. hava desteği sağlanan şartlarda suyun DO değerinde çok küçük bir azalma gösterirken beraberinde de Fe^{+2} miktarı neredeyse hiç artmamış ve 1 mg seviyesinin altında seyretmiştir. Bu sonuca dayanarak Fe^{2+}'nin neredeyse tamamı Fe^{3+}'e okside olmuştur denilebilir. Diğer taraftan hava desteği sağlanmayan deneylerde, Fe^{2+} miktarının zamanla arttığı ve sabit kalmadığı gözlenmiştir. Çünkü anodik çözünme sonucu sudaki Fe^{2+} iyonlarının

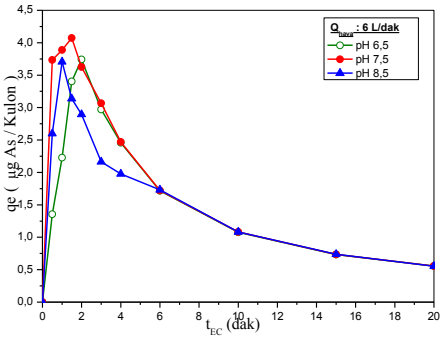
oksidasyonu için yeterli miktarda oksijen ortamda bulunmadığı için artmıştır. DO <2.0 mg olduğu durumda, sudaki çözünmüş oksijen miktarı minimum olduğundan en fazla Fe^{2+} miktarı da bu şartlar altında gözlenmiştir. Çünkü Fe^{2+} 'nin oksidasyonu yalnızca elektrooksidasyon ile gerçekleşmektedir.



kulon başına giderilen arsenik (0 L/dak.)



kulon başına giderilen arsenik (0 L/dak. ve O_2< 2 mg/L)

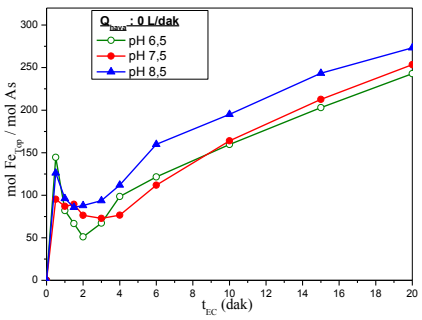


kulon başına giderilen arsenik (6 L/dak.)

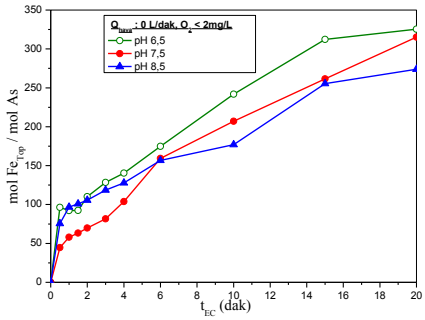
Şekil 5.48: Farklı hava enjeksiyon ve çözünmüş Oksijen şartlarında kulon başına giderilen arsenik miktarları.

Şekil 5.48'de görüldüğü üzere, kulon başına arsenik giderimi en fazla 6 L/dak. hava desteği sağlanan durumlarda gözlenirken, kulon başına en az arsenik giderimi, havasız ve DO= 2.0 mg/L şartlarında gözlenmiştir. Havasız ortamda yapılan ve iki farklı deneyde DO seviyesi 2.0 mg/L olan sulardaki kulon başına giderimle As miktarı, DO seviyesi 8.2 mg/L olan sulara göre pH 6.5 ve 8.5 için düşerken pH 7.5 için arsenik giderimi aynı kalmıştır. Bu sonuçlar, hava takviyeli deneylerde q_e (µgAs/Kulon)'nin havasız yapılan deneylere göre daha yüksek olduğunu göstermektedir. Atık sulardan hava destekli kesikli reaktörle yapılan As giderim

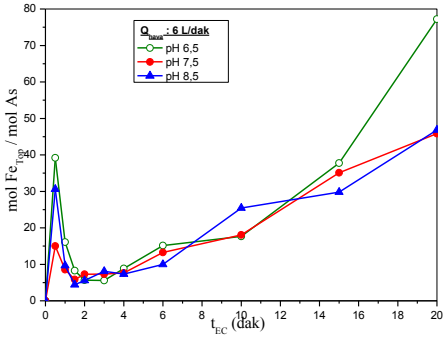
çalışmasında, kulon başına giderilen arsenik miktarı 0.1 mg olarak hesaplanmıştır [Hansen et al, 2008a],[Hansen et al,2008b]. Geliştirilen hava enjeksiyonlu EC reaktöründe elektrokoagülasyon prosesinin başlarında kulon başına arsenik giderimi 4.0 mg seviyelerinde iken bu miktar 20 dk.'lık bir EC süresinde 0.5 mg seviyelerine kadar düşmüştür. Literatürdeki değerlerle karşılaştırıldığında, EC süresi boyunca kulon başına daha yüksek arsenik giderimi elde edilmiştir [Hansen et al, 2008a],[Hansen et al,2008b].



mol Fe başına giderilen mol arsenik (0 L/dak.)



mol Fe başına giderilen mol arsenik (0 L/dak. ve O_2< 2 mg/L)



mol Fe başına giderilen mol arsenik (6 L/dak.)

Şekil 5.49: Farklı hava enjeksiyon ve çözünmüş Oksijen şartlarında mol Fe başına giderilen mol arsenik.

Şekil 5.49'da görüldüğü üzere, mol Fe başına giderilen mol arsenik, havasız ve DO= 8.2 mg/L şartların da 250-300 aralığında, havasız ve DO= 2.0 mg/L de 300-350 aralığında iken 6 L/dak. hava destekli deneyde bu oran 50-80 arasında değişmektedir. Atık sulardan hava destekli kesikli reaktörle yapılan arsenik giderim çalışmasında,

oksijen enjeksiyonlu çökeltilerin/flokların hava kabarcıkları sayesinde daha büyüdüğü ve %98'den fazla bir As(V) gideriminin olduğu bulunmuştur [Henrik et al, 2008]. Aynı zamanda reaktöre verilen, saf oksijenin havadan arsenik giderimi açısından daha etkin olduğu belirtilmiştir.

5.4. Fe Anotlar ile Arsenik Giderimi Üzerine Katyonların Etkisi

Suların içerdiği kimyasallardan dolayı yapısı genellikle komplekstir. Kalsiyum, magnezyum, sodyum, demir, mangan, organik maddeler, bikarbonat, sülfat, fosfat, nitrat, flor, klor ve silisyum gibi iyonları çözünmüş halde yapısında barındırır. Bu anyonik ve katyonik türler As adsorpsiyonu üzerine negatif veya pozitif yönde etki edebilir [Pan et al., 2014], [Wen-Hui Kuan et al., 2014], [Meng et al., 2002]. Özellikle anyonik türlerin As ile demirhidroksit yüzeylerine adsorplanma da yarış halinde oldukları yapılan çalışmalardan görülmektedir [Biswas et al., 2014], [Kejia Zhang et al., 2013], [Manning and Goldberg, 1997].

Alkali desorpsiyon görülen sularda düşük-orta konsantrasyonlarda Fe ve Mn konsantrasyonlarına rastlanmaktadır. Sülfür oksidasyon prosesi olan sularda Fe değeri yüksek veya düşük olabilir. Jeotermal sularda Fe ve Mn konsantrasyonlarıda değişebilir. As kirliliği görülen sularda diğer toksik elementler de bulunmakta olup; indirgen çözünen sularda: Ba, alkali desorpsiyonlu sularda: florür (F), molibden (Mo), selenyum (Se), vanadyum (V), antimon (Sb), sülfür oksidasyonlu sularda: kobalt (Co), krom (Cr), nikel (Ni), çinko (Zn) ve jeotermal sularda: bor (B) şeklinde sıralanır.

Kalsiyum Al oksit üzerine As(V)'in adsorpsiyonunu artırır, çünkü doğal olarak Al oksitler ferrihidritin silika girişiminden çok daha duyarlıdır. Ancak, kalsiyum varlığında arseniğin adsorpsiyonu birkaç saat içerisinde artmaktadır. Bundan dolayı, hidrojeolojik zaman ölçeğinde önemli olmasa da bu durum su artımında önemlidir [Smith and Edwards, 2005]. Kalsiyum; pH 8.5 üzerinde silikanın varlığında amorf demir hidroksit tarafından arsenik giderimini artırır ve reaksiyon süresini kısaltır [Smith and Edwards, 2005]. Adsorpsiyon ve koagülasyon prosesleri ile arsenik gideriminde kalsiyumun giderme verimini artırdığı belirtilmektedir [Hering et al., 1996], [Wilkie and Hering et al., 1996].

Fosfat (3 mg P/L) ve silisyum (30 mg Si/L) varlığında As(III) gideriminde 50-55 mg/L Fe(II) ve >80 mg/L Fe(III), As(V) için ise 10-12 mg/L Fe(II) ve 15-18 mg/L Fe(III) gerektiği bulunmuştur [Roberts et al., 2004]. Ön oksitlenenen yer altı suyunun gideriminde, As, Si ve P bulunan sularda As konsantrasyonunu 50 µg/L 'nin altına düşürmede 12 mg/L Fe(II)'nin yeterli ve As gideriminde Fe(II)'nin Fe (III)'den çok

daha etkin olduğu belirtilmiştir. Mangan içeren (1 mg/L), 75 µg/L ve 150 µg/L As(V) iki su örneğinden pH 10.5'da %80 (75 µg/L için) ve %30 (150 µg/L için) bulunmuştur. pH 10.5'den sonra As(V) giderim veriminin düştüğü gözlenmiştir. Burada giderimin $Mn(OH)_2$ şeklinde adsorpsiyon veya birlikte çökelme veya $Mn_3(AsO_4)_2$ şeklinde çökelme ile giderimin gerçekleştiği, giderilen 0.004-0.04 mol As/mol çökelen Mn olarak hesaplanmıştır [McNeill and Edwards, 1997a].

Koagülasyon ile As(V) giderimi üzerine Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonlarının varlığı Si varlığında etkisini azalttığı belirtilmiştir [Meng et al., 2000]. Kireçle yumuşatma prosesi genellikle sertliği yüksek olan sular (>150 mg/L $CaCO_3$) için önerilmektedir. Kireçle yumuşatma prosesi jar deneyleri ile 400 µg/L As içeren kuyu sularından pH>11.0'de %75 As(III) ve pH 9.2-10.4'de ise %20 As(III) giderim verimi elde edilmiştir. pH 8.5'da %30 As(V) giderilmiş ve giderim veriminin pH ile lineer bir şekilde arttığı pH≥10.5'de yaklaşık %100 olduğu görülmüştür [Sorg and Logsdon, 1978]. Ayrıca kireç ile yumuşatma prosesi ile 340-580 µg/L As içeren suların pilot tesis çalışmalarında pH 11.3'de %75 ve pH 9.5'da %25 As(III) giderim verimleri elde edilir iken, pH 9.5'da %50 ve pH 11.3'de %100 As(V) giderim verimleri elde edilmiştir [Sorg and Logsdon, 1978]. Kireç ile yumuşatma proseslerinde As gideriminin adsorpsiyon veya sorpsiyon, birlikte çökelme ve çökelme mekanizmaları ile gerçekleştiği görülmektedir. Muhtemel giderim mekanizma eşitlikleri aşağıda gösterilen şekilde verilmektedir [McNeill and Edwards, 1997a]:

$$3Ca^{2+} + 2AsO_4^{3-} \leftrightarrow Ca_3(AsO_4)_2 \quad (5.60)$$

$$3Mg^{2+} + 2AsO_4^{3-} \leftrightarrow Mg_3(AsO_4)_2 \quad (5.61)$$

$$10Ca^{2+} + 2OH^- + 3PO_4^{3-} \leftrightarrow Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6 \quad (5.62)$$

$$3Mn^{2+} + 2AsO_4^{3-} \leftrightarrow Mn_3(AsO_4)_2 \quad (5.63)$$

$$3Fe^{2+} + 2AsO_4^{3-} \leftrightarrow Fe_3(AsO_4)_2 \quad (5.64)$$

Ayrıca yumuşatma prosesi öncesi sulara az miktarda Fe ilavesinin As(V) giderim verimini önemli ölçüde artırtığı saptanmıştır. pH 9'da; ortamda Fe^{3+} yok iken %38 As(V) ve 0.25-9 mg/L olduğunda %63.1 As(V) giderim verimi elde

edilmiştir [McNeill and Edwards, 1997]. Karbonat demir ile birlikte olduğunda As(V) giderim verimini azaltma yönünde etkisi olmuştur.

pH 9.3 civarlarında az bir miktar $CaCO_3$ çökeltisinin oluşabileceği ve bununda As giderimini etkilemediği gözlenmiştir. Ancak pH 10-10.5'da ortamda karbonat iyonunun varlığı As giderim veriminin %96'dan %78'e azalacağını tespit etmişlerdir [McNeill and Edwards, 1997]. Düşük pH değerlerinde magnezyum As giderimine pozitif yönde katkı sağlarken pH 11'in üzerinde $Mg(OH)_2$nin As gideriminin çok etkin bir adsorbent olduğu belirtilmektedir.

$$3\,Mg^{2+} + 2\,AsO_4^{3-} \leftrightarrow Mg_3(AsO_4)_2 \tag{5.65}$$

Karbonatın var olduğu sistemlerde karbonatın demir hidroksitlere As ile beraber adsorplanma yarışında olduğu ve As giderim verimini azalttığı ifade edilmektedir [McNeill and Edwards, 1997].

Demirin elektrolizi ile sentetik sulardan As giderim çalışmalarında, Ca^{2+} ve Mg^{2+}'nin etkisi çalışılmış [Lei Li et al., 2014]. Kalsiyum ve magnezyum içermeyen sentetik arsenik içeren su örneğinde (500 mg/L As (III), 3,0 mg/L P, 30 mg/L Si) Zeta potansiyelinin 26.0-28.8 mV ve ortalama partikül büyüklüğününde 15.3-123.5 nm arasında değiştiği fakat kalsiyum ve magnezyum içeren sularda ise bu değerlerin sırasıyla 8.9-11.6 mV ve 884-964 nm olduğu hesaplanmıştır. Görüldüğü gibi iki değerlikli kalsiyum ve magnezyum katyonları zeta potansiyel değerinin düşmesine ve yüzey yükü azalan flokların daha kolay bir araya gelerek daha büyük floklar oluşturduğu görülmüştür. Ayrıca yaklaşık 0.4 mM konsantrasyonda Ca^{2+}/Mg^{2+}'nin HFO yüzey yükünü nötralize etmede yeterli olduğu belirtilmiştir [Lei Li et al., 2014].

5.4.1. Fe Anotlar ile As Giderimi Üzerine Katyonların Etkisi için Modelleme Sonuçları

Fe bilya anotların kullanıldığı EC reaktör ile içme suyu örneğinden arsenik gideriminde: kalsiyum konsantrasyonu (x_1: C_{Ca}), magnezyum konsantrasyonu (x_2 : C_{Mg}), Fe konsantrasyonu (x_3 : C_{Fe}), Mn konsantrasyonu (x_4 : C_{Mn}) ve EC süresi (x_5 : t_{EC}) gibi önemli bağımsız değişkenler dikkate alınmıştır. Tablo 5.36'da özellikleri verilen içme suyu örneğinden As gideriminde bağımsız proses değişkenleri ve

seviyeleri Tablo 5.36'da gösterilmiştir. Tablodaki bağımsız değişkenlerin seviye ve aralıkları Design-Expert 8.0.4.1 paket programının deneme sürümü kullanılarak deneysel tasarım planı çıkarılmıştır.

Tablo 5.36: As giderimi üzerine bazı katyonların etkisi için bağımsız değişken seviye ve aralıkları.

Bağımsız değişkenler	Değişken seviyeleri ve aralıkları		
	-1	0	+1
x_1 : C_{Ca} (mg/L)	125	225	325
x_2 : C_{Mg} (mg/L)	15	35	55
x_3 : C_{Fe} (mg/L)	0.50	2.50	4.50
x_4 : C_{Mn} (mg/L)	0.50	2.50	4.50
x_5 : t_{EC} (dak.)	2	5	8

EC prosesi ile As giderim verimi üzerine içme suyu içinde bulunan bu katyonların etkisinin incelenmesi için 46 deney yapıldı ve sonuçlar Tablo 5.37-39'da verilmiştir. Fe bilya anotların kullanıldığı EC reaktöründe toplam arsenik miktarı 200 µg/L (100 µg/L As (III) +100 µg/L As (V)) olup deneyde uygulanan parametreler sırası ile 0.15 A, Fe bilya anot çapı (d_p) 7.5 mm, kolon yüksekliği 5.0 cm, reaktöre verilen hava debisi (Q_{hava}) 6.0 L/dak., elektrot yüzey alanı 0.0760 m^2 seçildiğindeki koşullarda giderim yapılmıştır. İçme suyunun pH_i değeri 7.5'dir. Bu çalışmada sudaki farklı katyonların (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+} ve Mn^{2+}) As giderme verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Bu katyonların konsantrasyonları içme suyundaki katyonların mevcut konsantrasyonları ve literatürdeki değerler dikkate alınarak belirlenmiştir. Bu duruma göre x_1 = 125-325 mg/L, x_2 = 15-55 mg/L, x_3 = 0.5-4.5 mg/L ve x_4 = 0.5-4.5 mg/L değişken olarak alınmıştır. Ayrıca EC süreside (x_5 = 2-8 dak.) değişken olarak gözönüne alınmıştır. Tablo 5.37 - 5.39'da bu değişkenlere göre EC prosesinde çıkış toplam As konsantrasyonu ($C_{f,As}$) ve yüzde As giderim verimi (R_e,%) gösterilmiştir. Deneysel değişkenler ve verilere göre elde edilen yanıtlar (enerji ve elektrot tüketimi, işletme maliyeti, çıkış pH_f, Faraday/m^3 gibi parametreler) Tablo 5.37'de gösterilmiştir. Uygulanan kulon yük ve elektrokimyasal olarak çözünün Fe miktarı başına giderilen arsenik miktarı Tablo 5.39'da verilmiştir.

Tablo 5.37: Fe anotlar ile As giderimi üzerine katyonların etkisine ait model deney planı.

D. No	$x_1: C_{Ca}$ (mg/L)		$x_2: C_{Mg}$ (mg/L)		$x_3: C_{Fe}$ (mg/L)		$x_4: C_{Mn}$ (mg/L)		$x_5: t_{EC}$	C_f	R_e
	$C_{o.Ca}$	$C_{f.Ca}$	$C_{o.Mg}$	$C_{f.Mg}$	$C_{o.Fe}$	$C_{f.Fe}$	$C_{o.Mn}$	$C_{f.Mn}$	(dak.)	(µg/L)	(%)
1	225.0	196.3	15.00	13.84	2.50	0.372	4.50	1.932	5.00	21.74	89.13
2	225.0	206.3	15.00	14.15	4.50	1.679	2.50	1.015	5.00	18.82	90.59
3	225.0	196.6	55.00	36.47	2.50	0.713	0.50	0.169	5.00	19.39	90.31
4	225.0	190.3	15.00	13.74	2.50	0.562	2.50	1.038	8.00	8.48	95.75
5	325.0	223.3	35.00	24.90	2.50	0.810	0.50	0.128	5.00	17.35	91.33
6	225.0	183.9	15.00	13.44	2.50	0.608	2.50	1.129	2.00	57.05	71.48
7	125.0	108.7	35.00	25.12	2.50	1.146	4.50	1.712	5.00	25.09	87.46
8	225.0	204.4	55.00	39.11	2.50	1.289	2.50	0.981	8.00	16.17	91.92
9	225.0	206.0	35.00	27.62	4.50	0.919	2.50	0.909	8.00	4.33	97.84
10	225.0	185.0	55.00	34.95	0.50	0.566	2.50	0.910	5.00	17.08	90.46
11	225.0	193.4	35.00	27.03	2.50	1.336	2.50	1.084	5.00	22.62	88.69
12	225.0	188.9	35.00	25.33	4.50	1.811	0.50	0.153	5.00	9.23	95.39
13	225.0	193.7	35.00	24.82	0.50	0.597	2.50	0.999	8.00	11.07	94.47
14	225.0	201.1	35.00	26.57	0.50	0.491	4.50	1.904	5.00	16.26	91.87
15	225.0	189.6	35.00	25.01	2.50	1.273	2.50	0.814	5.00	20.60	89.70
16	325.0	218.2	15.00	13.05	2.50	0.924	2.50	0.977	5.00	20.52	89.74
17	125.0	105.4	15.00	13.76	2.50	1.063	2.50	0.889	5.00	23.92	88.04
18	325.0	205.9	55.00	35.13	2.50	0.985	2.50	0.872	5.00	13.25	93.38
19	325.0	213.8	35.00	27.40	0.50	0.427	2.50	1.109	5.00	18.31	90.85
20	225.0	190.5	35.00	25.19	2.50	1.038	4.50	1.597	8.00	17.62	91.19
21	125.0	115.1	35.00	27.11	4.50	1.688	2.50	1.027	5.00	16.35	91.83
22	225.0	199.4	35.00	25.93	0.50	0.365	2.50	1.100	2.00	47.15	76.43
23	125.0	101.3	35.00	25.82	2.50	1.111	2.50	0.838	8.00	9.43	95.29
24	225.0	202.7	35.00	27.82	2.50	1.721	2.50	1.151	5.00	19.41	90.30
25	225.0	212.6	35.00	28.31	2.50	2.395	2.50	1.256	5.00	18.44	90.78
26	225.0	196.1	35.00	26.49	2.50	0.972	0.50	0.197	8.00	6.39	96.81
27	325.0	216.7	35.00	27.27	2.50	0.949	2.50	1.086	2.00	42.72	78.64
28	225.0	203.2	35.00	27.31	2.50	0.816	2.50	1.260	5.00	20.15	89.93
29	225.0	193.3	55.00	36.41	4.50	1.298	2.50	0.935	5.00	8.55	95.73
30	225.0	196.5	35.00	26.51	2.50	1.033	2.50	0.949	5.00	27.52	86.24
31	225.0	185.4	35.00	26.03	2.50	0.381	4.50	1.987	2.00	35.54	82.23
32	225.0	209.3	35.00	28.17	4.50	1.942	2.50	1.242	2.00	34.97	82.52
33	125.0	114.4	35.00	27.35	2.50	1.773	2.50	1.166	2.00	46.96	76.52
34	225.0	210.0	15.00	14.33	0.50	0.587	2.50	1.196	5.00	28.25	85.88
35	325.0	243.1	35.00	28.38	4.50	1.820	2.50	0.848	5.00	8.91	95.55
36	225.0	203.5	55.00	38.54	2.50	0.793	2.50	1.053	2.00	36.95	81.53
37	225.0	214.5	55.00	39.32	2.50	0.507	4.50	2.180	5.00	12.59	93.71
38	225.0	185.4	35.00	26.19	0.50	0.379	0.50	0.148	5.00	29.73	85.14

Tablo 5.37: Devam.

39	125.0	109.9	35.00	26.19	0.50	0.441	2.50	1.001	5.00	26.98	86.51
40	225.0	191.7	15.00	14.79	2.50	1.122	0.50	0.147	5.00	17.65	91.18
41	325.0	242.2	35.00	29.81	2.50	0.617	2.50	1.159	8.00	7.60	96.20
42	225.0	194.4	35.00	27.06	4.50	2.505	4.50	1.539	5.00	3.29	98.36
43	125.0	109.4	35.00	27.29	2.50	0.762	0.50	0.155	5.00	20.32	89.84
44	225.0	203.0	35.00	26.43	2.50	1.011	0.50	0.101	2.00	57.80	71.10
45	125.0	111.3	55.00	39.37	2.50	0.565	2.50	1.095	5.00	10.23	94.89
46	325.0	204.5	35.00	27.92	2.50	0.355	4.50	1.651	5.00	4.88	97.56

Tablo 5.37'deki sonuçlardan As gideriminin yanısıra diğer katyonlarında bir miktar giderildiği görülmektedir. Manganın %60.6 ila %79.8 arasında değişen giderim veriminin olduğu, demirde ise giriş ile çıkış değerleri arası farkın yüksek olduğu, suda mevcut halde bulunan demir iyonlarının elektroliz süresince katotda suyun hidroliz olmasıyla oluşan OH^- iyonlarıyla birleşerek $Fe(OH)_n$ türlerini oluşturduğu söylenebilir. Kalsiyum ve magnezyumda giderim sırasıyla %7.9 - %18.9 ve %25.2 - %37.1 arasında değişmektedir. Bunların bir kısmı $Ca(OH)_2$ ve $Mg(OH)_2$ halinde çökelmekte ve azda olsa oluşabilecek bu türlerin As giderimi üzerine etkisinin olduğu sonucuna varılabilir.

Tablo 5.38: Fe anotlar ile As giderimi üzerine katyonların etkisine ait sonuçlar I.

D. No	U (V)	t_{EC} (dak)	Faraday (F/m^3)	pH_f (-)	$W_{çamur}$ (kg/m^3)	ENC (kWh/m^3)	ELC (kg/m^3)	OC ($/m^3)
1	8.3	5	0.583	7.48	0.008	0.13016	0.01750	0.1175
2	8.1	5	0.583	7.80	0.0129	0.12672	0.01649	0.1115
3	6.8	5	0.583	7.46	0.0235	0.10672	0.01754	0.1132
4	7.6	8	0.933	7.58	0.0246	0.18975	0.02755	0.1821
5	9.5	5	0.583	7.94	0.0159	0.14844	0.01730	0.1199
6	7.7	2	0.233	7.56	0.0381	0.04819	0.00660	0.0441
7	6.9	5	0.583	7.71	0.0915	0.10781	0.01760	0.1138
8	6.5	8	0.933	7.77	0.0908	0.16275	0.02710	0.1746
9	7.4	8	0.933	7.74	0.0836	0.18575	0.02730	0.1800
10	8.3	5	0.583	7.98	0.0679	0.12938	0.01730	0.1163
11	8.2	5	0.583	7.77	0.0049	0.12859	0.01820	0.1209
12	8.3	5	0.583	7.76	0.0105	0.12891	0.01780	0.1188
13	6.7	8	0.933	7.88	0.0103	0.16750	0.02780	0.1792
14	7.2	5	0.583	7.34	0.0086	0.11234	0.01660	0.1093
15	7.0	5	0.583	7.41	0.0083	0.10891	0.01810	0.1166
16	7.1	5	0.583	7.67	0.0229	0.11063	0.01650	0.1085
17	10.6	5	0.583	7.81	0.0388	0.16563	0.01850	0.1295
18	6.6	5	0.583	7.74	0.0325	0.10234	0.01790	0.1143
19	7.2	5	0.583	7.68	0.0766	0.11250	0.01840	0.1189
20	7.2	8	0.933	7.72	0.0686	0.17975	0.02840	0.1847
21	9.1	5	0.583	7.80	0.0473	0.14219	0.01710	0.1176
22	7.9	2	0.233	7.69	0.0694	0.04956	0.00690	0.0460
23	10.2	8	0.933	8.04	0.0486	0.25500	0.02740	0.1937
24	8.0	5	0.583	7.80	0.0208	0.12516	0.01780	0.1181
25	7.3	5	0.583	6.92	0.0063	0.11438	0.01859	0.1202
26	7.3	8	0.933	7.27	0.0294	0.18175	0.02850	0.1856
27	7.2	2	0.233	7.55	0.0234	0.04513	0.00710	0.0462
28	7.4	5	0.583	7.69	0.0235	0.11563	0.01810	0.1179
29	7.1	5	0.583	7.69	0.0185	0.11047	0.01790	0.1159
30	7.4	5	0.583	7.84	0.0058	0.11516	0.01805	0.1175
31	8.0	2	0.233	7.58	0.0041	0.04994	0.00736	0.0485
32	7.8	2	0.233	7.63	0.0081	0.04900	0.00780	0.0507
33	10.2	2	0.233	8.03	0.0143	0.06375	0.00751	0.0519
34	7.8	5	0.583	7.15	0.0257	0.12188	0.01759	0.1164
35	6.9	5	0.583	7.42	0.0709	0.10844	0.01728	0.1122
36	7.0	2	0.233	7.45	0.0321	0.04400	0.00701	0.0455
37	6.9	5	0.583	7.51	0.0812	0.10703	0.01746	0.1129
38	7.2	5	0.583	7.74	0.0098	0.11219	0.01740	0.1135
39	9.9	5	0.583	7.93	0.0192	0.15516	0.01740	0.1217
40	7.7	5	0.583	7.71	0.0238	0.11969	0.01830	0.1197
41	6.8	8	0.933	7.84	0.0642	0.17050	0.02550	0.1675
42	7.2	5	0.583	7.75	0.0085	0.11297	0.01750	0.1142
43	9.1	5	0.583	7.58	0.0182	0.14219	0.01790	0.1219
44	7.7	2	0.233	7.61	0.0059	0.04831	0.00750	0.0489
45	9.0	5	0.583	7.72	0.0250	0.14063	0.01680	0.1158
46	6.9	5	0.583	7.85	0.0167	0.10844	0.01690	0.1102

Tablo 5.39: Fe anotlar ile As giderimi üzerine katyonların etkisine ait sonuçlar II.

D. No	q	RC (µg/L C)	n_{Fe} (mol)	n_{As} (mol)	$n_{Fe/As}$ molFe/molAs	q_e (µgAs/mgFe)	(µg As/C)
1	45.0	3.961	0.0002332	0.000002377	98.11	10.95	2.54
2	45.0	4.026	0.0002332	0.000002416	96.53	11.13	2.58
3	45.0	4.014	0.0002332	0.000002408	96.84	11.09	2.57
4	72.0	2.660	0.0003731	0.000002554	146.11	7.35	1.70
5	45.0	4.059	0.0002332	0.000002435	95.75	11.22	2.60
6	18.0	7.942	0.0000933	0.000001906	48.94	21.95	5.08
7	45.0	3.887	0.0002332	0.000002332	99.99	10.74	2.49
8	72.0	2.553	0.0003731	0.000002451	152.22	7.06	1.63
9	72.0	2.718	0.0003731	0.000002609	143.01	7.51	1.74
10	45.0	4.020	0.0002332	0.000002412	96.67	11.11	2.57
11	45.0	3.942	0.0002332	0.000002365	98.60	10.90	2.52
12	45.0	4.239	0.0002332	0.000002544	91.68	11.72	2.71
13	72.0	2.624	0.0003731	0.000002519	148.11	7.25	1.68
14	45.0	4.083	0.0002332	0.000002450	95.19	11.29	2.61
15	45.0	3.987	0.0002332	0.000002392	97.49	11.02	2.55
16	45.0	3.988	0.0002332	0.000002393	97.44	11.02	2.55
17	45.0	3.913	0.0002332	0.000002348	99.33	10.82	2.50
18	45.0	4.150	0.0002332	0.000002490	93.65	11.47	2.66
19	45.0	4.038	0.0002332	0.000002423	96.26	11.16	2.58
20	72.0	2.533	0.0003731	0.000002432	153.43	7.00	1.62
21	45.0	4.081	0.0002332	0.000002449	95.23	11.28	2.61
22	18.0	8.492	0.0000933	0.000002038	45.77	23.47	5.43
23	72.0	2.647	0.0003731	0.000002541	146.84	7.32	1.69
24	45.0	4.013	0.0002332	0.000002408	96.85	11.09	2.57
25	45.0	4.035	0.0002332	0.000002421	96.33	11.15	2.58
26	72.0	2.689	0.0003731	0.000002581	144.53	7.43	1.72
27	18.0	8.738	0.0000933	0.000002097	44.48	24.15	5.59
28	45.0	3.997	0.0002332	0.000002398	97.24	11.05	2.56
29	45.0	4.254	0.0002332	0.000002553	91.35	11.76	2.72
30	45.0	3.833	0.0002332	0.000002300	101.40	10.59	2.45
31	18.0	9.137	0.0000933	0.000002193	42.54	25.26	5.85
32	18.0	9.168	0.0000933	0.000002200	42.39	25.34	5.87
33	18.0	8.502	0.0000933	0.000002041	45.71	23.50	5.44
34	45.0	3.817	0.0002332	0.000002290	101.83	10.55	2.44
35	45.0	4.246	0.0002332	0.000002548	91.52	11.74	2.72
36	18.0	9.058	0.0000933	0.000002174	42.91	25.04	5.80
37	45.0	4.165	0.0002332	0.000002499	93.32	11.51	2.67
38	45.0	3.784	0.0002332	0.000002270	102.72	10.46	2.42
39	45.0	3.845	0.0002332	0.000002307	101.08	10.63	2.46
40	45.0	4.052	0.0002332	0.000002431	95.91	11.20	2.59
41	72.0	2.672	0.0003731	0.000002565	145.44	7.39	1.71
42	45.0	4.371	0.0002332	0.000002623	88.91	12.08	2.80
43	45.0	3.993	0.0002332	0.000002396	97.34	11.04	2.56
44	18.0	7.900	0.0000933	0.000001896	49.20	21.84	5.06
45	45.0	4.217	0.0002332	0.000002530	92.16	11.66	2.70
46	45.0	4.336	0.0002332	0.000002602	89.63	11.99	2.78

Tablo 5.37- Tablo 5.39, Eşitlik. 5.66-5.72, Şekil 5.53'deki perturbasyon grafikleri incelendiğinde;

- Operasyon süresi (X5) arttıkça yüzde As giderim veriminin arttığı görülmüştür. Operasyon süresinin 2 dak. olduğu tüm deneysel durumlarda (deney no: 6, 22, 27, 31, 32, 33, 36 ve 44) limit As seviyesi olan 10 µg/L'nin altına düşülememiştir. Ancak işletme süresinin 8 dak. olduğu deneylerde (deney no: 4, 9, 20, 23, 26 ve 41) limit seviyenin altına düşüldüğü görülmüştür.
- Tablo 5.37 incelediğinde sudaki Fe miktarının (X3), As giderim verimi üzerine önemli bir etkisinin olduğu belirlenmiştir. Tablo 5.37'de Fe = 0.5 mg/L konsantrasyon değerinde (deney no: 10, 13, 14, 19 ve 22) limit seviyenin altına düşülemediği ancak sudaki başlangıç Fe konsantrasyon değeri arttıkça As giderim verimininde arttığı görülmüştür (Şekil 5.50, Şekil 5.53 ve Şekil 5.54).
- En yüksek giderim veriminin elde edildiği 42 nolu deneyde 5 dak.'lık bir operasyon süresine karşın C_{Fe} ve C_{Mn} katyonlarının konsantrasyon değeri 4.5 mg/L olduğu görülmektedir. Henüz elektrokoagülsayon prosesinin ilk zamanlarında anodik çözünme ve devamında katotda suyun hidrolizi sonucu OH^- iyonlarının oluşması sonucunda metalhidroksitlerin meydana gelmesi sürecini hızlandırmaktadır. Ayrıca oluşan metalhidroksit floklarının yumaklaşması ve büyümesi için öncelikli olan sudaki kolloidal partiküllerin destabilizasyonu için zeta potansiyelinin düşürülmesini hızlandırmaktadır.
- *OC* maliyetleri incelendiğinde en yüksek maliyetlerin çıktığı 2 ve 26 nolu deneylerde 8 dakika iken en düşük maliyetli durumlarında 6 ve 36 nolu deneylerde 2 dakikaya çıktığı belirlenmiştir.
- Yüzde As giderim verim Tablo 5.37'de görüldüğü üzere %71,10 ila %98,36 arasında çıkmıştır. En düşük verim işletme süresinin 2 dakika olduğu, en yüksek verimde 8 dakika olduğu deneysel durumlarda gözlenmiştir.
- EC süresinin As giderim verimi üzerine oldukça fazla etkisinin olduğu, süre arttıkça As giderim veriminin arttığı görülmüştür. C_{Ca} ve C_{Fe} dışındaki su içindeki katyonların EC prosesinde As giderimi üzerine fazla bir etkisinin olmadığı bulunmuştur (Şekil 5.50 ve Şekil 5.53).

Tablo 5.37'de verilen sonuçlar ile ilgili olarak elde edilen ANOVA sonuçları ve istatistiksel verilerin bir değerlendirilmesi ise Tablo 5.40'da verilmiştir. Tablo 5.40'da gösterilen yanıtların (C_f, R_e, *ELC*, *ENC*, *OC* ve q_e) kuatratik modele uyduğu ve yüksek R^2 ve *Adj*-R^2 verdiği saptanmıştır. *F* değerleri (*Prob*>*F*) <0,0001 olduğundan modeldeki terimlerin istenilen yanıtlar üzerinde önemli bir etkisi olduğunu göstermektedir. Ayrıca R^2 (≥0.92) ve *Adj*-R^2 (≥0.86) değerleri de bu durumu desteklemektedir.

Tablo 5.40: As giderimi üzerine katyonların etkisi için hesaplanan ANOVA sonuçları.

Yanıtlar	R^2	Adj-R^2	S.D.	CV	PRESS	F-value	Prob>F	AP
C_f (µg/L)	0.961	0.929	3.52	16.53	1099.56	30.45	<0.001	22.2
R_e (%)	0.961	0.929	1.76	1.97	274.89	30.45	<0.001	22.2
ENC (kWh/m^3)	0.949	0.908	0.014	11.18	0.018	23.07	<0.001	20.7
ELC (kg/m^3)	0.923	0.862	0.002	13.48	0.0004	15.02	<0.001	16.4
OC ($/m^3)	0.954	0.917	0.01	9.70	0.009	25.90	<0.001	21.6
q_e(µg As/mg Fe)	0.997	0.995	0.37	2.94	13.39	470.12	<0.001	73.2
q_e (µg As/C))	0.997	0.995	0.11	2.94	1.12	470.12	<0.001	73.2

As giderimi üzerine katyonların etkisi sonrasında elde edilen deneysel veriler tasarım programı yardımıyla analiz edilmiş, yanıtlar ve ilgili fonksiyon eşitlikleri tanımlanmıştır (Eşitlik. 5.66-5.72).

$$C_f(\mu g/L) = +106.79+0.097\times C_{Ca}-0.62\times C_{Mg}-1.142\times C_{Fe}+0.55C_{Mn}-23.52\times t_{EC}+6.78\times 10^{-4} C_{Ca}\times C_{Mg}+1.54\times 10^{-3}\times C_{Ca}\times C_{Fe}+2- 0.022\times C_{Ca}\times C_{Mn}+ 2.01\times 10^{-3}\times C_{Ca}\times t_{EC}-6.88\times 10^{-3}\times C_{Mg}\times C_{Fe}+0.068\times C_{Mg}\times C_{Mn}+ 0.116\times C_{Mg}\times t_{EC}+0.471\times C_{Fe}\times C_{Mn}+0.227\times C_{Fe}\times t_{EC}+1.41\times C_{Mn}\times t_{EC}-2.45\times 10^{-4}\times (C_{Ca})^2- 1.1\times 10^{-3}\times (C_{Mg})^2- 0.83\times (C_{Fe})^2- 0.551\times (C_{Mn})^2 + 0.917\times (t_{EC})^2 \quad (5.66)$$

$$R_e(\%) = 46.601-0.049\times C_{Ca}+0.298\times C_{Mg}+0.571\times C_{Fe}-0.273\times C_{Mn}+11.761\times t_{EC}-3.39\times 10^{-4} C_{Ca}\times C_{Mg}+ 0.011\times C_{Ca}\times C_{Mn}-1.00\times 10^{-3}\times C_{Ca}\times t_{EC}+ 3.44\times 10^{-3}\times C_{Mg}\times C_{Fe}+ 0.035\times C_{Mg}\times C_{Mn}- 0.058\times C_{Mg}\times t_{EC}- 0.236\times C_{Fe}\times C_{Mn}- 0.114\times C_{Fe}\times t_{EC}- 0.698\times C_{Mn}\times t_{EC}+1.23\times 10^{-4}\times (C_{Ca})^2+9.98\times 10^{-4}\times (C_{Mg})^2+0.417\times (C_{Fe})^2+0.275\times (C_{Mn})^2-0.459\times (t_{EC})^2 \quad (5.67)$$

$$ENC\ (kWh/m^3)=0.038-5.66\times10^{-4}\times C_{Ca}+2.67\times10^{-4}\times C_{Mg}+1.017\times10^{-3}\times C_{Fe}+7.1384\times10^{-3}\times C_{Mn}+0.0397\times t_{EC}+2.09\times10^{-6}\times C_{Ca}\times C_{Mg}+1.11\times10^{-5}\times C_{Ca}\times C_{Fe}-7.03\times10^{-6}\times C_{Ca}\times C_{Mn}+5.49\times10^{-5}\times C_{Ca}\times t_{EC}-1.48\times10^{-4}\times C_{Mg}\times C_{Fe}-6.35\times10^{-5}\times C_{Mg}\times C_{Mn}-9.51\times10^{-5}\times C_{Mg}\times t_{EC}-1.006\times10^{-3}\times C_{Fe}\times C_{Mn}+7.839\times10^{-4}\times C_{Fe}\times t_{EC}-1.51\times10^{-4}C_{Mn}\times t_{EC}+1.313\times10^{-6}\times(C_{Ca})^2-1.091\times10^{-6}\times(C_{Mg})^2+7.845\times10^{-5}\times(C_{Fe})^2-5.11\times10^{-4}\times(C_{Mn})^2-2.83\times10^{-4}\times(t_{EC})^2 \quad (5.68)$$

$$ELC\ (kg/m^3)=0.028+1.48\times10^{-5}\times C_{Ca}+7.13\times10^{-4}\times C_{Mg}+9.00\times10^{-4}\times C_{Fe}+2.86\times10^{-3}\times C_{Mn}+7.49\times10^{-3}\times t_{EC}-5.50\times10^{-7}\times C_{Ca}\times C_{Mg}+1.23\times10^{-5}\times C_{Ca}\times C_{Fe}+1.49\times10^{-5}\times C_{Ca}\times C_{Mn}+2+7.58\times10^{-6}\times C_{Ca}\times t_{EC}+3.5\times10^{-5}\times C_{Mg}\times C_{Fe}+2-2.5\times10^{-5}\times C_{Mg}\times C_{Mn}-4.15\times10^{-5}\times C_{Mg}\times t_{EC}-3.44\times10^{-4}\times C_{Fe}\times C_{Mn}+1.38\times10^{-4}\times C_{Fe}\times t_{EC}-7.48\times10^{-4}\times C_{Mn}\times t_{EC}-1.78\times10^{-7}\times(C_{Ca})^2-5.95\times10^{-6}\times(C_{Mg})^2-8.23\times10^{-4}\times(C_{Fe})^2-6.99\times10^{-5}\times(C_{Mn})^2-3.91\times10^{-4}\times(t_{EC})^2 \quad (5.69)$$

$$OC(\$/m^3)=-0.140-2.90\times10^{-5}\times C_{Ca}+3.83\times10^{-3}\times C_{Mg}+4.96\times10^{-3}\times C_{Fe}+0.017\times C_{Mn}+t_{EC}-2.52\times10^{-6}\times C_{Ca}\times C_{Mg}+6.70\times10^{-5}\times C_{Ca}\times C_{Fe}+7.75\times10^{-5}\times C_{Ca}\times C_{Mn}+2.98\times10^{-5}\times C_{Ca}\times t_{EC}+1.57\times10^{-4}\times C_{Mg}\times C_{Fe}-1.45\times10^{-4}\times C_{Mg}\times C_{Mn}-2.38\times10^{-4}\times C_{Mg}\times t_{EC}-2.02\times10^{-5}\times C_{Fe}\times C_{Mn}+8.78\times10^{-4}\times C_{Fe}\times t_{EC}-3.99\times10^{-3}\times C_{Mn}\times t_{EC}-6.92\times10^{-7}\times(C_{Ca})^2-3.17\times10^{-5}\times(C_{Mg})^2-4.35\times10^{-3}\times(C_{Fe})^2-4.68\times10^{-4}\times(C_{Mn})^2-2.12\times10^{-3}\times(t_{EC})^2 \quad (5.70)$$

$$q_e\ (\mu g\ As/mg\ Fe)=31.18-3.31\times10^{-3}\times C_{Ca}+0.084\times C_{Mg}+0.0303\times C_{Fe}+0.436\times C_{Mn}-6.53\times t_{EC}-4.93\times10^{-5}\times C_{Ca}\times C_{Mg}-9.44\times10^{-5}\times C_{Ca}\times C_{Fe}+1.32\times10^{-3}\times C_{Ca}\times C_{Mn}-4.85\times10^{-4}\times C_{Ca}\times t_{EC}+4.22\times10^{-4}\times C_{Mg}\times C_{Fe}+4.18\times10^{-3}\times C_{Mg}\times C_{Mn}-0.0141\times C_{Mg}\times t_{EC}-0.0289\times C_{Fe}\times C_{Mn}-0.067\times C_{Fe}\times t_{EC}-0.16\times C_{Mn}\times t_{EC}+1.41\times10^{-5}\times(C_{Ca})^2+5.31\times10^{-5}\times(C_{Mg})^2+0.064\times(C_{Fe})^2+0.029\times(C_{Mn})^2+0.495\times(t_{EC})^2 \quad (5.71)$$

$$q_e\ (\mu g\ As/C)=9.02-9.58\times10^{-5}\times C_{Ca}+0.0244\times C_{Mg}+0.0877\times C_{Fe}+0.126\times C_{Mn}-1.891\times t_{EC}-1.427\times10^{-5}\times C_{Ca}\times C_{Mg}-2.73\times10^{-5}\times C_{Ca}\times C_{Fe}+3.83\times10^{-4}\times C_{Ca}\times C_{Mn}-1.40\times10^{-4}\times C_{Ca}\times t_{EC}+1.22\times10^{-4}\times C_{Mg}\times C_{Fe}+1.2\times10^{-3}\times C_{Mg}\times C_{Mn}-4.08\times10^{-3}\times C_{Mg}\times t_{EC}-8.37\times10^{-3}\times C_{Fe}\times C_{Mn}-0.019\times C_{Fe}\times t_{EC}-0.05\times C_{Mn}\times t_{EC}+4.09\times10^{-6}\times(C_{Ca})^2+1.54\times10^{-5}\times(C_{Mg})^2+0.0185\times(C_{Fe})^2+8.40\times10^{-3}\times(C_{Mn})^2+0.143\times(t_{EC})^2 \quad (5.72)$$

Eşitlik 5.67'de yüzde As giderim verimi incelendiğinde en büyük etkiyi operasyon süresinin (t_{EC}) gösterdiği görülmektedir. Fe^{2+} ve Mn^{2+} da As giderimine

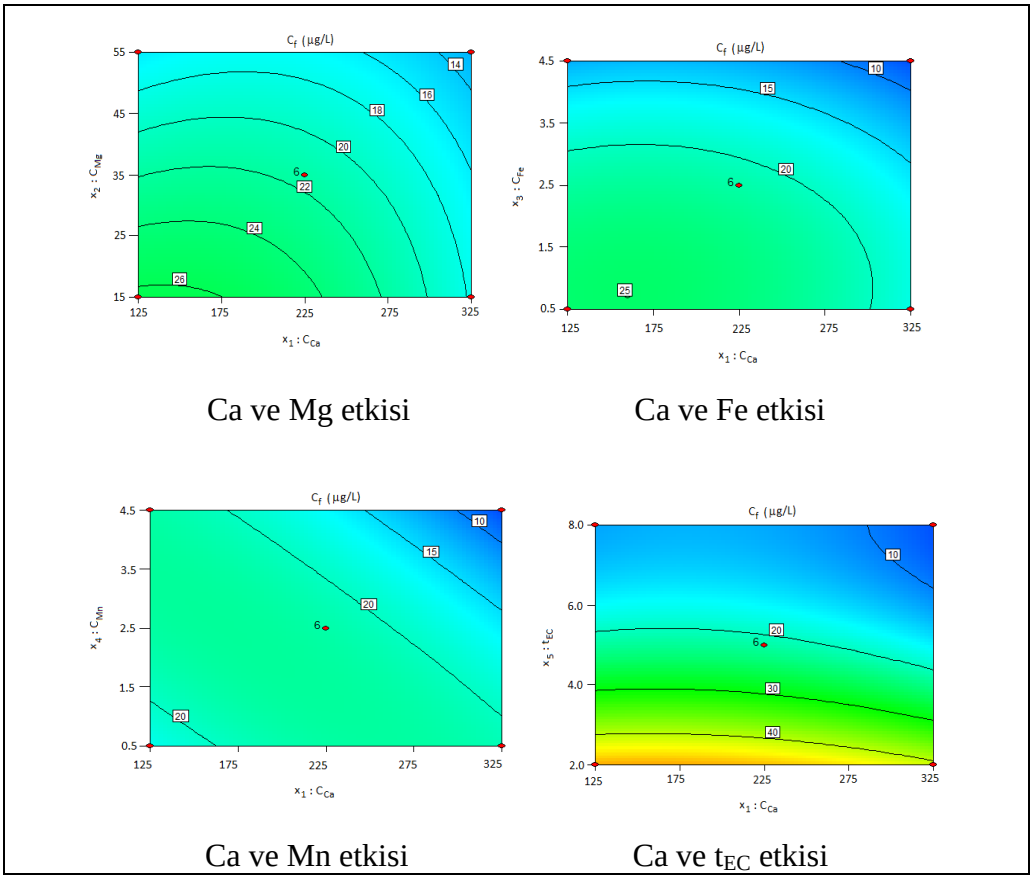
etki eden diğer katyonlar olarak öne çıkarken Ca^{2+} ve Mg^{2+} etkisi daha çıkmıştır. Benzer sonuçların çıktığı bir literatür çalışmasında, Ca^{2+} katyonunun varlığında (50 mg/L ve 500 mg/L) hem As(III) hemde As(V) giderim veriminin bir miktar yükseldiği belirtilmiştir [Tanboonchuy et al., 2012].

Eşitlik 5.68'de *ENC*'ye etki eden en önemli parametre işletme süresi (t_{EC})'dir (Şekil 5.53). Eşitlik 5.69'da *ELC*'ye tüm parametrelerin çok az etkisi olduğu görülmüştür (Şekil 5.53).

Eşitlik 5.70'de *OC*'yi arttıran öncelikli değişken t_{EC} iken Mn konsantrasyonuda *OC*'yi arttırmaktadır. C_{Ca} katyonundaki artış diğer katyonlardan farklı olarak *OC*'yi azaltmaktadır. Buda iletkenlik değerinde meydana getirdiği artış ve zeta potansiyelinde meydana getirdiği değişikliklerden kaynaklanmaktadır.

Eşitlik 5.71 ve Eşitlik 5.72'de *mg Fe başına giderilen As ve kulon başına giderilen As* miktarlarına etki eden değişken öncelikle t_{EC}'dir.

Yanıtlara göre tasarım değişken etkileri ve bileşik tasarım değişken etkileri arasındaki ilişkiler kontör grafikleri C_f, ve *OC* için Şekil 5.50 ve 5.51'de gösterilmiştir.

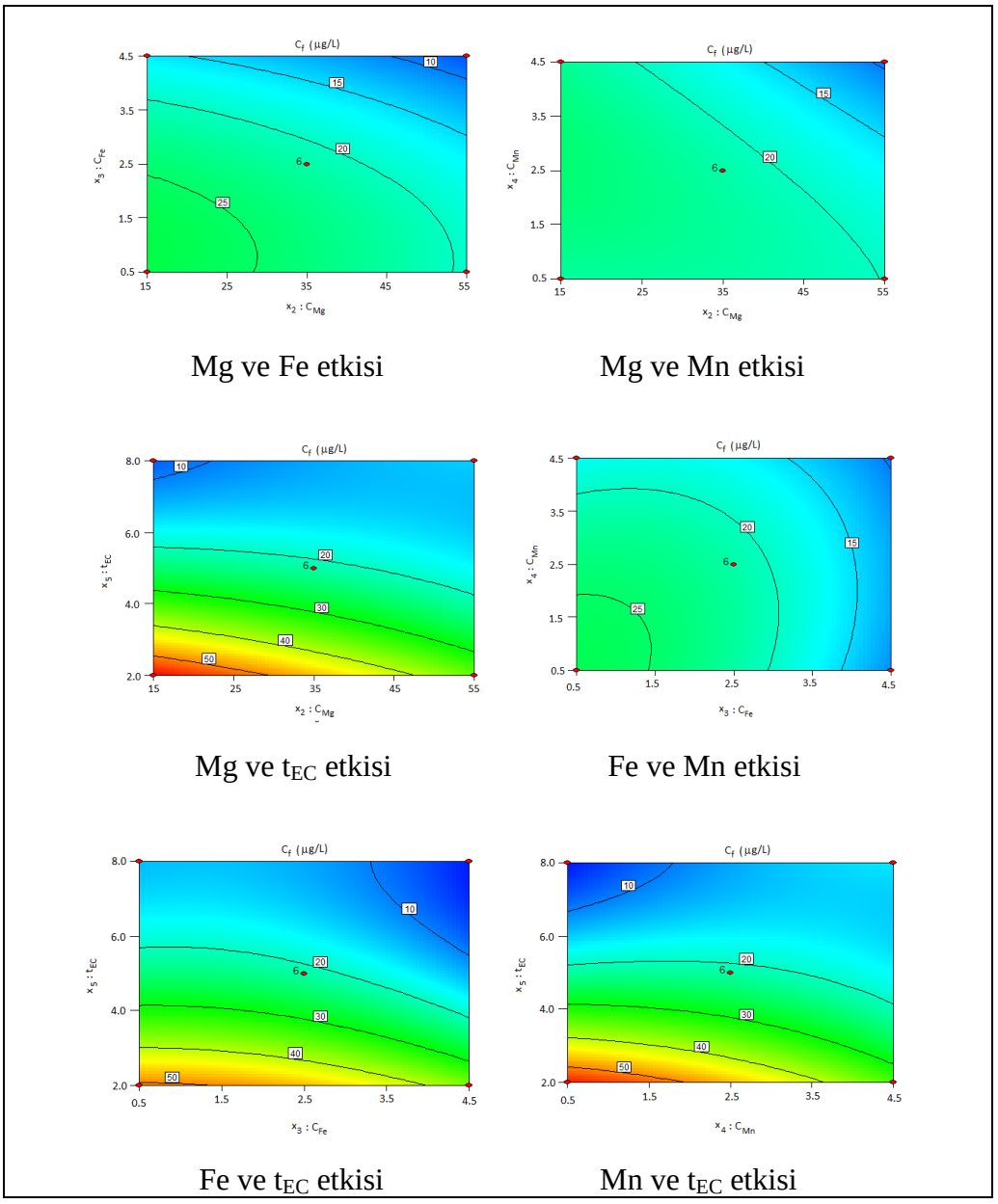


Ca ve Mg etkisi

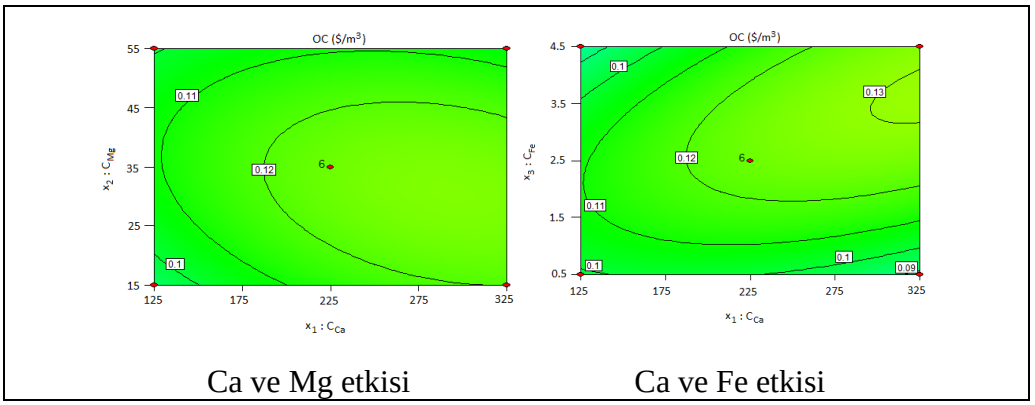
Ca ve Fe etkisi

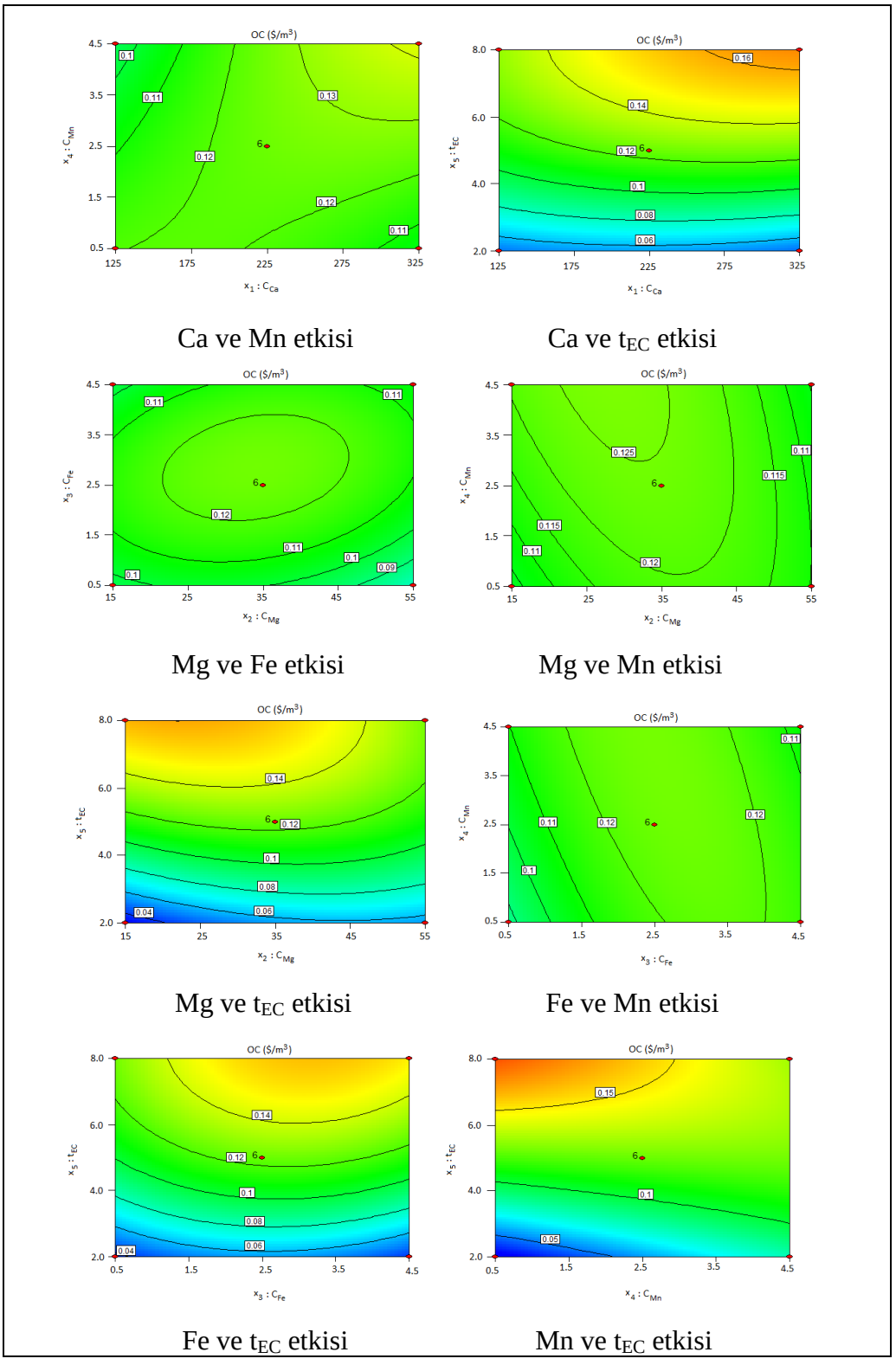
Ca ve Mn etkisi

Ca ve t_{EC} etkisi



Şekil 5.50: Parametre etkileşimlerinin As gideriminde çıkış konsantrasyonu üzerine etkileri (Yanıt-1: C_f).

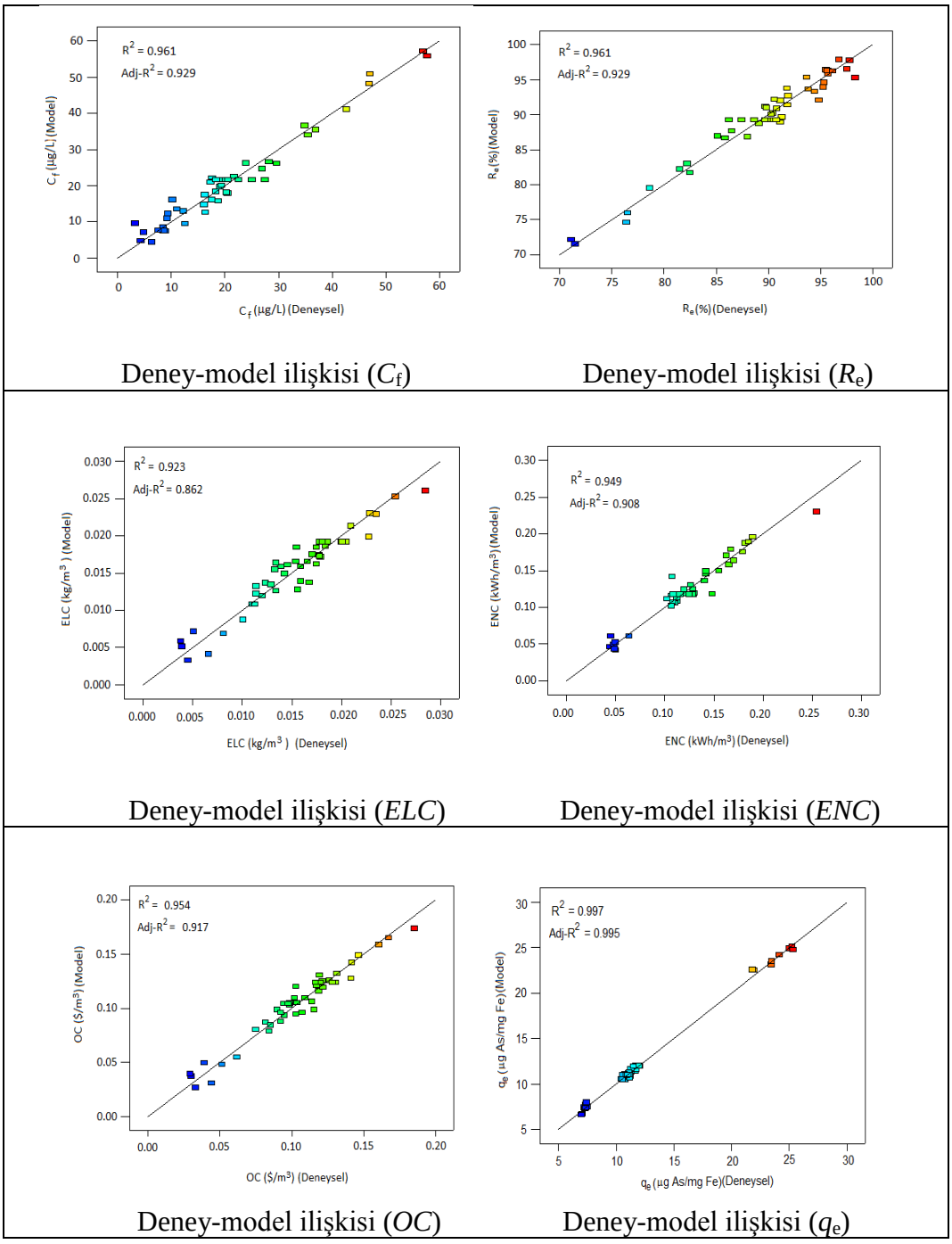




Şekil 5.51: Parametre etkileşimlerinin As gideriminde işletim maliyeti üzerine etkileri (Yanıt-2: *OC*).

Yanıtlar için deneysel sonuçlar ile matematiksel modelden elde edilen sonuçların karşılaştırılması Şekil 5.51'de gösterilmiştir. Şekil 5.52'de verilen

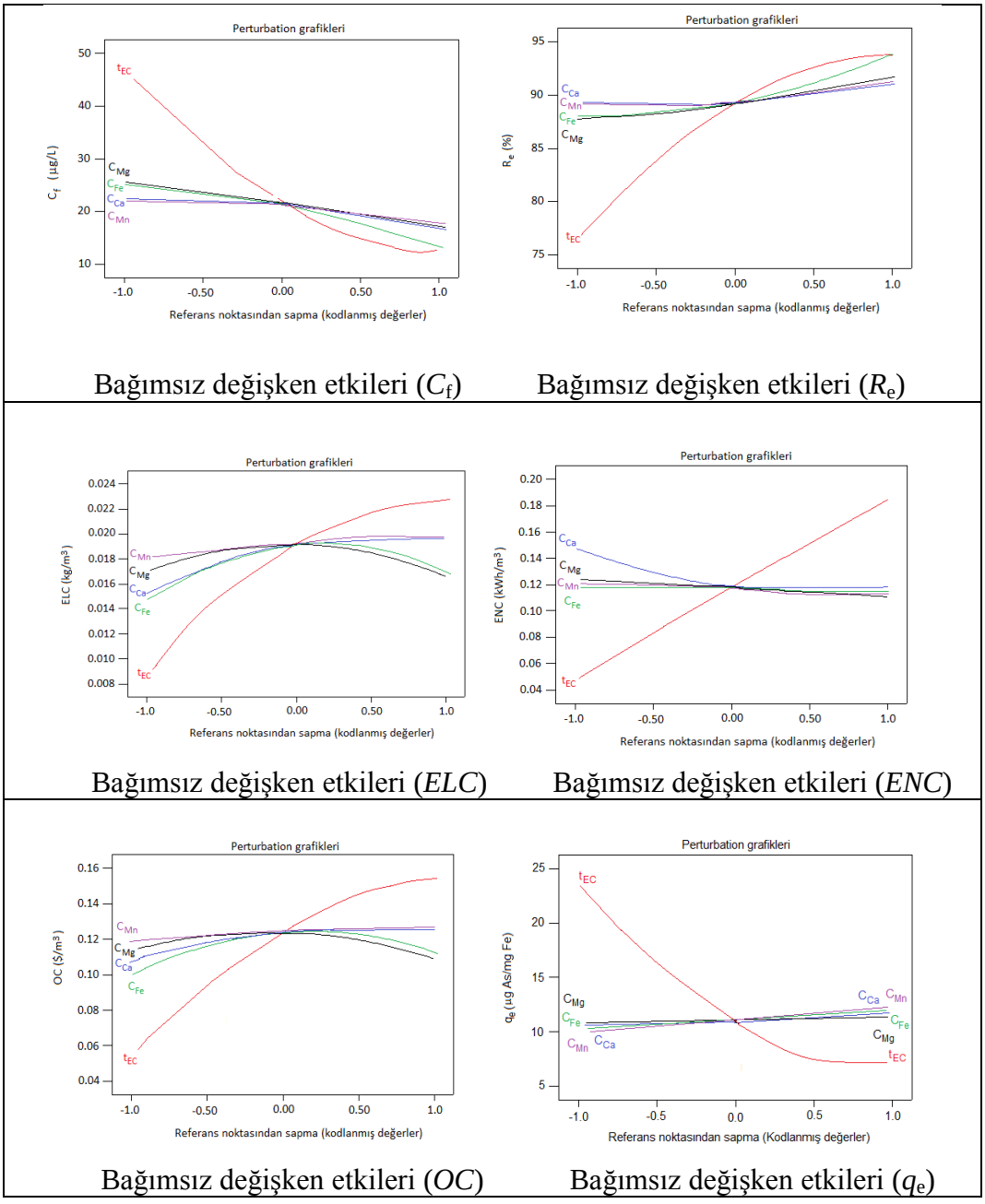
yanıtlarda deneysel ve model uyumunun ANOVA tablosunda da (Tablo 5.40) görüldüğü gibi desteklendiğini göstermiştir. Ayrıca yanıtlar için model ve deneysel veriler arasındaki ilişkiler ise Şekil 5.52'de verilmiştir. Bu şekillerden de yanıtlar için elde edilen model verileri ile deneysel veriler arasındaki ilişkilerin yüksek korelasyon katsayıları ile ifade edildiği görülmektedir. Deneysel ve model verilerinin uyum içinde olduğu söylenebilir.



Şekil 5.52: Arsenik giderimine katyonların etkisi için (C_f ve R_e) deney-model ilişkisi.

5.4.1.1. Katyonların As Giderimi Üzerine Etkilerinin Perturbasyon Grafikleri

Fe bilya anotların kullanıldığı EC prosesi ile As giderimi üzerine katyonların etkisi proses değişkenlerine göre her bir yanıt için ilgili perturbasyon grafikleri Şekil 5.53'de gösterilmiştir. Yanıt 1'e (Şekil 5.50, C_f) baktığımızda EC süresi (t_{EC}) arttıkça EC çıkış toplam As konsantrasyonu azalmaktadır. EC süreleri arttıkça daha düşük C_f değerleri elde edilmektedir.

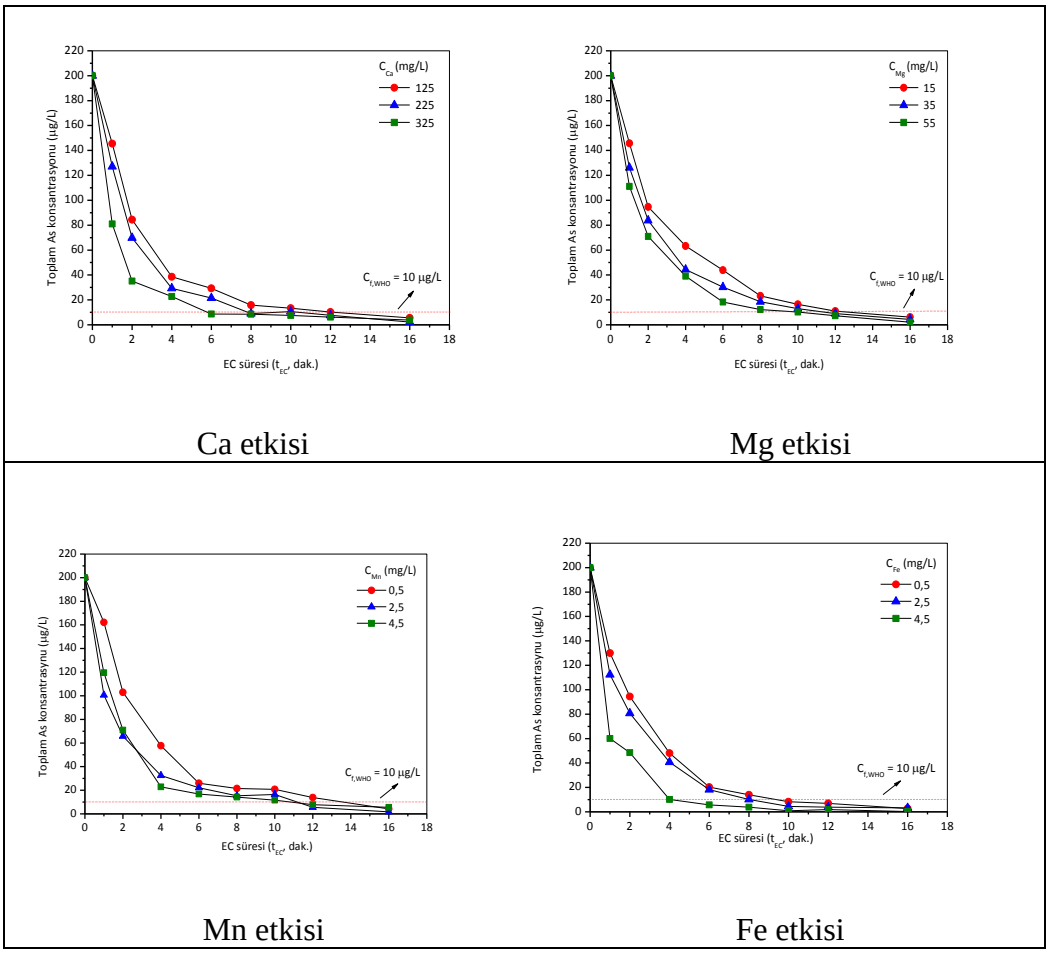


Şekil 5.53: Arsenik giderimine katyonların etkisi için bağımsız değişkenlerin etkileri.

Diğer parametreler arttıkça C_f değerinin çok fazla etkilenmediği, sadece C_f değerinin çok az azaldığı görülmektedir. Diğer taraftan Yanıt 2 (R_e) ise t_{EC} arttıkça toplam As giderim veriminin arttığı ve diğer parametrelerin As giderim verimi üzerine çok az etkisinin olduğunu göstermektedir. Elektrot tüketiminde t_{EC} artışı ile arttığı, C_{Ca}, C_{Mg}, C_{Mn} ve C_{Fe} konsantrasyon artışı ile belirli bir değere kadar arttığı daha sonra ise pek fazla etkilenmediği görülmektedir. Enerji tüketimini etkileyen en önemli etken t_{EC} ve uygulanan akım veya voltaj değeridir. İşletme maliyeti üzerine t_{EC}'nin dışında diğer parametrelerin çok fazla etkisinin olmadığıda görülmektedir. Çünkü *OC*'yi etkileyen en önemli etken EC esnasında elektrot ve enerji tüketimleridir. *ENC* ve *ELC* arttıkça *OC* artmaktadır. EC süresinin As giderim verimi üzerine oldukça fazla etkisinin olduğu, süre arttıkça As giderim veriminin arttığı görülmüştür. Ca ve Fe dışında su içerisinde bulunan katyonların EC prosesinde As giderimi üzerine fazla bir etkisinin olmadığı sonuçlardan görülmektedir.

5.4.2. Katyonların As Giderimi Üzerine Etkilerinde Yanıtların Durumu

Fe bilya anotlar kullanılarak EC prosesi ile As giderimi üzerine bazı katyonların etkisi incelenmiş, aşağıda EC süresine göre her bir katyonun varlığında (farklı konsantrasyonlarda) toplam As giderimi Şekil 5.54'de gösterilmiştir. Bu şekillerden de görüleceği gibi kalsiyum konsantrasyonu EC süresi artışına bağlı olarak Ca konsantrasyonu arttıkça toplam As giderim veriminin arttığı görülmüştür. C_{Ca} = 125 mg/L'de yaklaşık >12 dakikada As çıkış konsantrasyonu WHO tarafından belirlenen limiti (10 µg/L) sağlarken C_{Ca} = 225 mg/L olduğunda çıkış konsantrasyonuna ulaşmadaki geçen süre 8 dakikaya kadar düşmüştür. Aynı şekilde sudaki Mg konsantrasyonu 15-55 mg/L arasında olup, Mg konsantrasyonu arttıkça arıtım süresi artışına bağlı olarak toplam As giderim verimi de artmıştır. Toplam As konsantrasyonu 200 µg/L'den 10 µg/L 'nin altına Mg konsantrasyonları 15, 35 ve 55 µg/L ile çalışıldığında giderim süreleri 10, 8 ve 4 dakikanın altına düşmüştür.



Şekil 5.54: Farklı Ca, Mg, Fe ve Mn konsantrasyonlarında As giderimi.

As giderim verimi üzerine suda bulunan Ca ve Mg konsantrasyonunun etkisinin olduğu sonuçlardan görülmektedir. Suda toplam As giderim verimi üzerine etki eden bir diğer değişken katyon ise mangandır. Mangan konsantrasyonu arttıkça toplam As giderim verimi de artmaktadır. Özellikle C_{Mn} = 2.5 mg/L'nin üzerinde EC süresi 12 dakikada içme suyunda bulunması gereken limit değerine ulaşıldığında, 0.5 mg/L mangan konsantrasyonunda ise bu EC süresi 14 dakikaya kadar çıkmaktadır. Gerçekte arsenik içeren suyun içesindeki mangan uygulanan akım ve pH değeri (7.40) bir arada düşünüldüğünde As giderim verimi üzerine fazla etkisinin olmayacağı sonuçlardan anlaşılmaktadır. Suda farklı konsantrasyonlarda Fe'in bulunması mangandakine benzer sonuçlar göstermiştir. Ancak suda EC'nin gerçekleştirildiği pH değerinde proses esnasında Fe hidroksillerin oluşumunun As gideriminde verimi artırıcı yönde etki yapmıştır. Özellikle C_{Fe} = 4.5 mg/L olduğunda toplam As giderimi 200 µg/L'den 10 µg/L'nin altına 4 dakikada düşmüştür.

Ca^{2+} iyonunun varlığında (düşük: 50 mg/L, yüksek: 500 mg/L) As giderimini arttırdığı saptanmıştır [Tanboonchuy et al., 2014]. Pozitif yüklü adsorbentlerin yüzey yükünü arttırarak negatif yüklü arsenik türlerini minimize ettiği ifade edilmektedir. Benzer bir ifadeyle Ca^{2+} katyonu, anyonik As(III) ve As(V) türlerini nötralize ederek elektrostatik itme kuvvetlerini azaltıp etkin bir floklaşma meydana geldiği belirtilmiştir [Raven et al., 1998], [Parks et al., 2003], [Vaishya and Gupta, 2004].

Düşük konsantrasyonlarda Ca^{2+} ve Mg^{2+} varlığı arseniğin davranışını etkilememektedir [Saalfield and Bostick, 2010]. Sulardaki Ca^{2+} ve Mg^{2+} gibi katyoların As(V) ile meydana getireceği bir kompleksin arseniğin çözünürlüğünde bir artış getirecektir ve Reaksiyon 5.73'de ki gibi bir kompleks oluşumunun gerçekleşeceği ifade edilmektedir. Ca-As kompleksinin pH: 7,7 'deki *log K*: 2,5-3'dür [Whiting, 1992], [Bothe and Brown, 1999a, 199b].

$$Ca^{2+} + HAsO_4^{3-} \rightarrow CaHAsO_4^{\ 0} \qquad (5.73)$$

As(V) gideriminde Ca ilavesi ile birinci olarak arsenik gideriminin iyileştirildiği ve ikinci olarakda aşırı potansiyel uygulanmasının önüne geçilmesi şeklinde iki büyük avantajı olmaktadır [Hu et al., 2014]. Bir alkali solüsyona Ca tuzu ilave edildiğinde Ca-As, As-Hidroksi apatit veya Ca-As-Hidroksit çökeltisinin (Reaksiyon 5.74) meydana geleceği ifade edilmiştir [Bothe and Brown, 1999a, 1999b], [Raposo et al., 2004].

$$3Ca^{2+} + 2AsO_4^{3-} \leftrightarrow Ca_3(AsO_4)_2 \qquad (5.74)$$

pH > 7.0 de eş molar As ve Ca durumunda As(V) adsorpsiyonunun %20 arttığı ancak As:Ca oranı 1:10 olması durumunda aynı pH da adsorpsiyonunun %60 arttığı söylenmiştir. Çalışmada yüksek pH'lara gidildikçe (pH > 7.0) Ca'un As adsorpsiyonunu arttırdığı görülmüştür [Nagar et al., 2010].

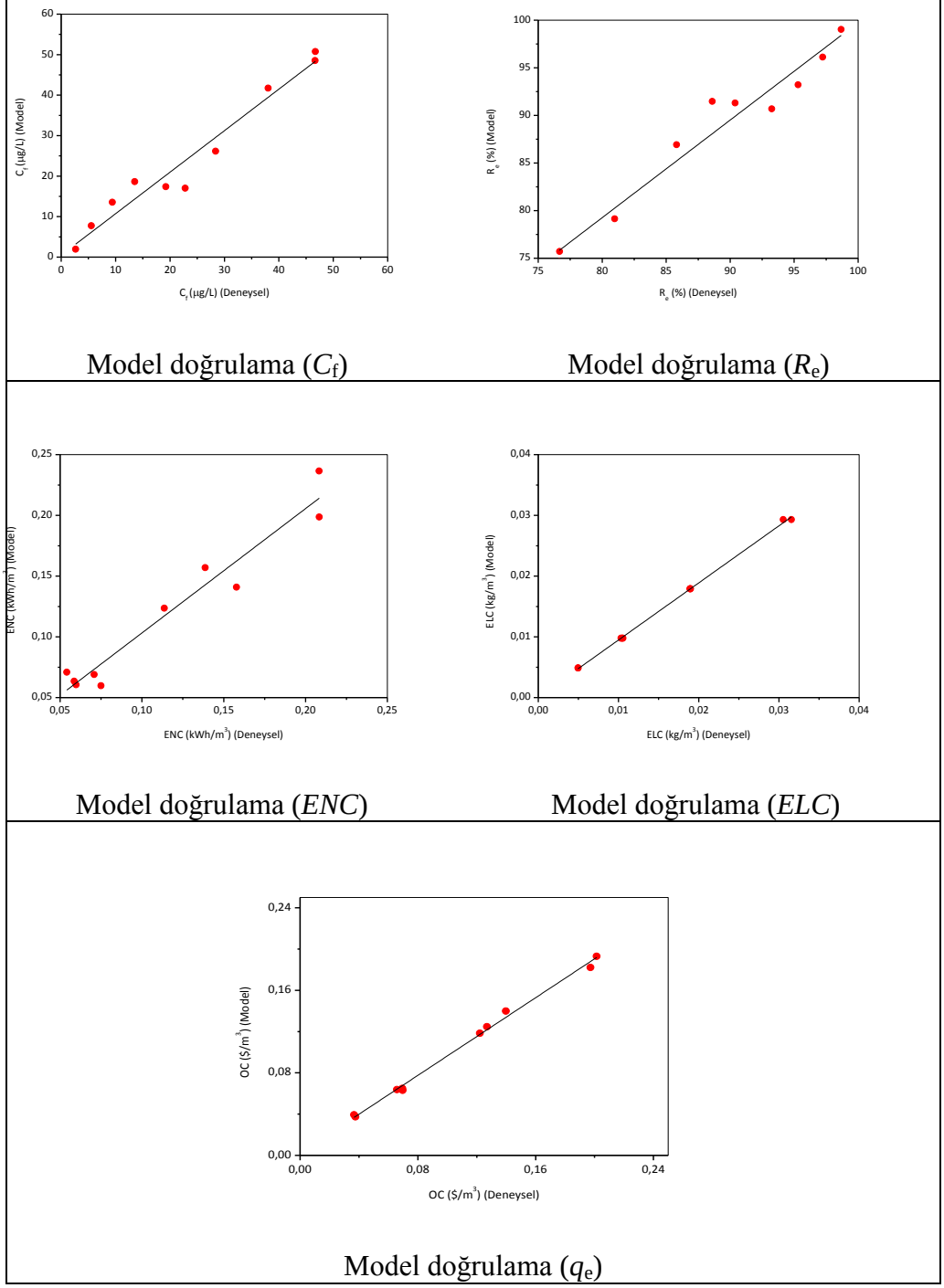
5.4.3. Fe Anotlar ile As Giderimi Üzerine Katyonların Etkisi İçin Model Doğrulama Sonuçları

As giderim verimi üzerine katyonların etkisi çalışmalarında model doğrulama deneyleri yapıldı. Model ve deneysel değerlere uygunluğu için R^2, standart yüzde hata ve *Prob>F* değerlerine göre model doğrulama sonuçları Tablo 5.41'de gösterilmiştir.

Tablo 5.41: Arsenik gideriminde katyonların etkisi deneylerinde model doğrulama için hesaplanan istatistikler veriler.

Yanıtlar	R^2	Standart Yüzde Hata	*Prob>F*
C_f (µg/L)	0.95	0.08	<0.001
R_e (%)	0.95	0.08	<0.001
ENC (kWh/m^3)	0.91	0.09	<0.001
ELC (kg/m^3)	0.99	0.01	<0.001
OC ($/m^3)	0.99	0.02	<0.001
q_e (µg As/mg Fe)	0.99	0.02	<0.001
q_e (µg As/C)	0.99	0.02	<0.001

Kullanılan içme su örneklerinde katyonların etkisi deneylerinde elde edilen model doğrulama grafileri her bir yanıt için Şekil 5.55'de gösterilmiştir. R^2 değerleri 1'e ne kadar yakın olur ise deneylerden elde edilen sonuçlar ile matematiksel modelden hesaplanan sonuçların uyumlu oldukları anlaşılır ve aralarındaki yüzde hatanın da kabul edilebilir sınırlar arasında olduğu değerlendirilir. Tablo 5.41'de R^2 değerleri 0.82-0.97 aralığında ve 1 değerine oldukça yakın olduğu bulunmuştur. Sonuçlar bize deneysel ile model sonuçlarının oldukça yüksek uyumlu olduğu ve model sonuçlarının doğruluğunu ve güvenilir olduğunu göstermiştir.



Model doğrulama (C_f) Model doğrulama (R_e)

Model doğrulama (*ENC*) Model doğrulama (*ELC*)

Model doğrulama (q_e)

Şekil 5.55: Arsenik giderimine katyonların etkisi için model doğrulama grafikleri.

5.4.4. Fe Anotlar ile As Giderimi Üzerine Katyonların Etkisi için Optimizasyon Sonuçları

İçme sularından arsenik giderimi üzerine sudaki bazı katyonların etkisi ile ilgili model denklemleri bir üst kısımda verilmiş ve sonuçlar açıklanmıştır. Bazı kriterler ve hedefler dikkate alınarak optimizasyonlar yapıldı ve sonuçlar aşağıda gösterilmiştir:

- Fe bilya anotların kullanıldığı EC arıtım işlemi sonunda değişkenler (C_{Ca}, C_{Mg}, C_{Fe}, C_{Mn}, ve t_{EC}) ve yanıtlar (C_f, R_e, *ENC*, *ELC*, *OC* ve q_e) için herhangi bir sınırlama ve hedef olmadığı durumda optimizasyon yapılmıştır. Bu durumda, değişkenlerin optimum değerleri: C_{Ca} = 225 mg/L, C_{Mg} = 35 mg/L, C_{Fe} = 2.5 mg/L, C_{Mn} = 2.5 mg/L ve t_{EC} = 5.0 dak. ve yanıtlar ise C_f = 21.46 µg/L, R_e= %89.3, *ENC* = 0.118 kWh/m^3, *ELC*= 0.019 kg/m^3, *OC* = 0.124 \$/m^3 ve q_e= 10.97 µg As/mg Fe (3.17 µgAs/C) olarak bulunmuştur.
- Fe bilya anotların kullanıldığı EC arıtım işlemi sonunda çıkış toplam As konsantrasyonu (C_f) içme sularında istenen limit değer olan 9.9 µg/L (hedef değer) ve bunun dışındaki tüm değişkenler ve yanıtlar verilen aralıkta olması halindeki optimizasyon yapılmıştır. Bu durumda değişkenlerin optimum değerleri: C_{Ca} = 250.4 mg/L, C_{Mg} = 54 mg/L, C_{Fe} = 2.91 mg/L, C_{Mn} = 3.97 mg/L ve t_{EC} = 4.88 dak. ve yanıtlar ise C_f = 9.9 µg/L, R_e= %95.05, *ENC* = 0.098 kWh/m^3, *ELC* = 0.0175 kg/m^3, *OC* = 0.111 \$/m^3 ve q_e = 12.31 µg As/mg Fe (3.56 µg As/C) olarak bulunmuştur.
- As gideriminde EC arıtım işlemi sonunda As giderim verimi (R_e) maksimum (kriter) ve *OC* (minimum) olması, diğer taraftan değişkenler ve yanıtların değer aralıklarında (hiçbir kriterin olmaması) ele alındığında bulunan optimum değerler: C_{Ca} = 125 mg/L, C_{Mg} = 55 mg/L, C_{Fe} = 4.5 mg/L, C_{Mn} = 4.48 mg/L ve t_{EC} = 4.04 dak. ve yanıtlar ise C_f = 6.3 µg/L, R_e= %96.9, *ENC* = 0.091 kWh/m^3, *ELC* = 0.059 kg/m^3, *OC* = 0.049 \$/m^3 ve q_e = 16.10 µg As/mg Fe (4.64 µg As/C) dir.

Tüm bu amaçlarda istenen veya arzu edilen değer (desirability) 0.90-1.0 arasında olduğu bulundu ve bunun önem derecesi 3'dür.

5.5. Fe Anotlar ile Arsenik Giderimi Üzerine Anyonların Etkileri

İçme ve yeraltı suları katyonların yanı sıra bikarbonat, sülfat, fosfat, nitrat, flor ve klor gibi iyonları çözünmüş halde yapısında barındırır. Bu iyonik türler As adsorpsiyonu üzerine negatif veya pozitif yönde etki yapabilir [Wen-Hui et al., 2014], [Meng et al., 2002]. Özellikle anyonik türlerin (fosfat, sülfat, karbonat ve silikat gibi negatif yüklü iyonlar) As ile demir hidroksit yüzeylerine (lepidokrosit, γ-$FeOOH_{(s)}$), geotit veya ferrihidrit (α-$FeOOH_{(s)}$) adsorplanmada yarış halinde oldukları literatürdeki çalışmalardan görülmektedir [Wan Wei et al., 2011], [Majumder and Gupta, 2011a, 2011b], [García-Lara and Montero-Ocampo, 2010], [Lakshmanan et al., 2010], [Meng et al., 2000]. Doğal anorganik anyonlar doğal sularda değişik zamanlarda ve farklı yerlerde görülebilmektedir. Bu anyonik türler metallerin yüzeylerinde bağ yapabilecek reaktiviteye sahiptirler. Bundan dolayı anyonik türler As giderimi üzerine etkide bulunmaktadır [Su and Puls, 2001].

Çalışmanın bu bölümünde PO_4^{3-}, NO_3^-, HCO_3^-, SiO_2^- gibi yaygın çalışılmış anyonlar ve bunun yanı sıra üzerinde az sayıda çalışma bulunan flor ve dünya üzerinde en fazla kaynağa sahip olduğumuz bor gibi anyonik türlerin As giderimi üzerine etkileri incelendi. CO_3^{2-}, SiO_3^{2-} ve PO_4^{3-} anyonik türleri As türleri ile sahip oldukları benzer kimyasal ve moleküler yapısı itibariyle As giderimini en çok etkileyen anyonik türlerdir [Su and Puls, 2001]. Fosfat, arsenik ile aynı grupta yer almakla beraber yapısı arsenik iyonu ile en fazla benzerlik gösteren iyondur [Wang et al 2010], [Gu, 2005], [Ghosh, 2006], [Krauskopf K.B. 1955].

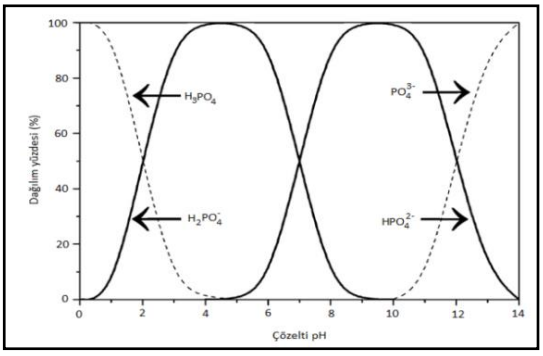
Tablo 5.42'de arsenik kirliliği görülen bazı bölgedeki yeraltı sularındaki anyon konsantrasyonları gösterilmiştir.

Tablo 5.42: Dünyanın farklı bölgelerinde bulunan yeraltı sularındaki anyon konsantrasyonları.

Bölge ve Akifer	Proses	pH (-)	As (ppb)	HCO_3^- (ppm)	SO_4^{2-} (ppm)	Cl^- (ppm)
Bangladeş-Faridpur, alüvyonal	RD	6.9	95	536	3	9.3
Batı Bengal-Barasat, alüvyonal	RD	7.0	188	583	5	51
Macaristan-Duna Tisza interfluve	RD	7.6	50	330	-	4.6
USA Mahomet Buried Vadi akiferi, fluvio-glacial sediment	RD	7.2	37	587	<0.1	63
Çin Huhhot Havzası, derin alüvyon	AD/RD	7.9	128	409		87
Çin Shanxi eyaleti Datong Havzası, alüvyonal	AD/RD	8.2	366	580	107	200
Meksika Orta Rio Grande Havzası, alüvyonal	AD	8.2	23	174	92	13
Arjantin Santiago del Estero, alüvyonal ve sarımsı topraklar	AD	7.6	743	581	446	221
İspanya-Madrid Havzası	AD	7.9	25	185	56	28
USA-New England, kristal kaya katmanları	AD/SO	7.6	5.5	116	15	32
Finlandiya-Pirkanamaa, kristal kaya katmanları	AD/SO	7.4	10	124	21	14
Almanya-Bavaria, Triassic kumtaşı	-	7.3	19	298	36	31
*RD: İndirgen çözünme, AD: Alkali desorpsiyon, SO: sülfür oksidasyonu						

5.5.1. As Giderimi Üzerine Fosfat (PO_4^{3-}) İyonunun Etkisi

Fosfat, genellikle doğal sularda orto-fosfat türleri (PO_4^{3-}) şeklinde bulunmaktadır. Doğal suların arıtımda fosfat diğer türler gibi (arsenik gibi) arıtım verimi üzerine olumsuz etkide bulunabilmektedir. Orto-fosfat As giderimi için bir girişim gösterebilir çünkü "orto-fosfat" arsenat (AsO_4^{3-}) kimyasal olarak benzer geometriye sahiptir [Krauskopf 1955]. Fosfatın sudaki çözünürlüğü ve bileşimi ise suyun pH değerine bağlı olup, aşağı bu durum gösterilmiştir [Delaney et al., 2011] (Şekil 5.56).



Şekil 5.56: Sulu çözeltide pH değerlerine göre fosfat türlerinin yüzde dağılımı.

Fosfatın sulu çözeltide verdiği reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir ve bu reaksiyonlar suyun pH değerine bağlıdır.

$$PO_4^{3-} + H^+ \leftrightarrow HPO_4^{2-} \quad (\log K = 12.372) \tag{5.75}$$

$$PO_4^{3-} + H^+ \leftrightarrow HPO_4^{2-} \quad (\log K = 12.372) \tag{5.76}$$

$$PO_4^{3-} + 3H^+ \leftrightarrow H_3PO_4^- \quad (\log K = 21.721) \tag{5.77}$$

As giderimi yönünden en büyük düşüş nötral ve alkali pH'larda olduğu ifade edilmektedir. Bu pH aralığında demir hidroksit/oksihidroksit gibi flokların oluşumunun fosfat anyonu tarafından inhibe edildiği ve adsorpsiyon bölgelerindeki azalmalardan kaynaklandığı belirtilmektedir [Guan et al., 2009]. Fosfatın, goetit ve ferrihidrit üzerine adsorpsiyonu benzer etkiler göstermiştir [Jain et al., 2000], [Manning and Goldberg, 1996]. Yüksek fosfat konsantrasyonlarında ve alkali oksijenli sularda As(V)'in adsorpsiyonun azalabileceği, fakat indirgen nötre yakın özellikteki sularda ise As(V)'in adsorpsiyonu üzerine çok küçük bir etkisinin olacağı rapor edilmiştir. Fosfat pH>6'da As(V)'in adsorpsiyonunu önemli derecede düşürürken, As(III) adsorpsiyonu ise pH artışı ile artmaktadır. Sulu çözeltilerde goetit gibi site yüzeylerine arsenat, fosfat ve molibtat'ın adsorpsiyonunun pH değerine bağlı olduğu ve adsorpsiyon afinitesinin ise fosfat>arsenat>molibtat şeklinde değiştiği belirtilmiştir [Manning and Goldberg, 1996]. Fosfatın varlığı anodik çözünmeyi inhibe ettiği gibi oluşacak demir hidroksit türlerinin varlığını da azaltacaktır [Meng et al., 2002].

Hem As hem de PO_4^{3-} triptonik asittir ($3H^+$ iyonu) ve bunların yapısal özellikleri, Ka değerleri ve kimyasal özellikleri benzer oldukları için birbirlerini inhibe ederler. Literatürde bu konuda fikir birliği vardır ve tüm çalışmalarda geçen ortak varsayım fosfatın As giderim verimini azalttığı ve metal hidroksitlere adsorplanmada fosfatın arsenik ile yarış halinde olduğudur [Zhao and Stanforth, 2001], [Jain and Loeppert, 2000], [Violante and Pigna, 2002], [Frau et al., 2008]. Şekil 5.75 b)'de anyonların adsorplanmaları ve zamanla konsantrasyonlarındaki değişimleri literatürdeki sonuçlara benzerlik göstermektedir ve fosfat konsantrasyonun zamanla azaldığı yani EC süresince oluşan demir hidroksit floklarına adsorplandığı düşünülmektedir. As giderimi üzerine en fazla etkiyi silikat

ve fosfat gösterirken sülfat As giderimi üzerine gözle görünür bir etki yapmadığı Şekil 5.75 a)'da görülmektedir.

Başka bir çalışmada, nano zero-valent demir prosesi ile yeraltı sularından As türlerinin giderimi çalışmasında çeşitli iyonların etkileri incelenmiştir [Chih-Hsiang Liao et al., 2012]. Fosfat demir (oksi)hidroksitlere hidroksil gruplardan bağlanarak iç küre yüzey kompleksi oluşturduğu ve fosfatın demire karşı olan affinitesinin arsenikten daha yüksek olduğunu ifade edilmiştir [Hsu et al., 2008], [Meng et al., 2002]. Ayrıca C. Su ve R.W. Puls'ın raporuna göre fosfat As(V) giderimini yüksek pH'larda düşük pH'lara göre daha fazla engellediği ve bunun tam terside As(III) gideriminde görülmüştür [Su and Puls, 2001], [Chih-Hsiang Liao et al., 2012].

Tablo 5.43'de As giderimi üzerine anyonların etkileri üzerine çeşitli yöntemler ile yapılmış çalışmalar verilmiştir.

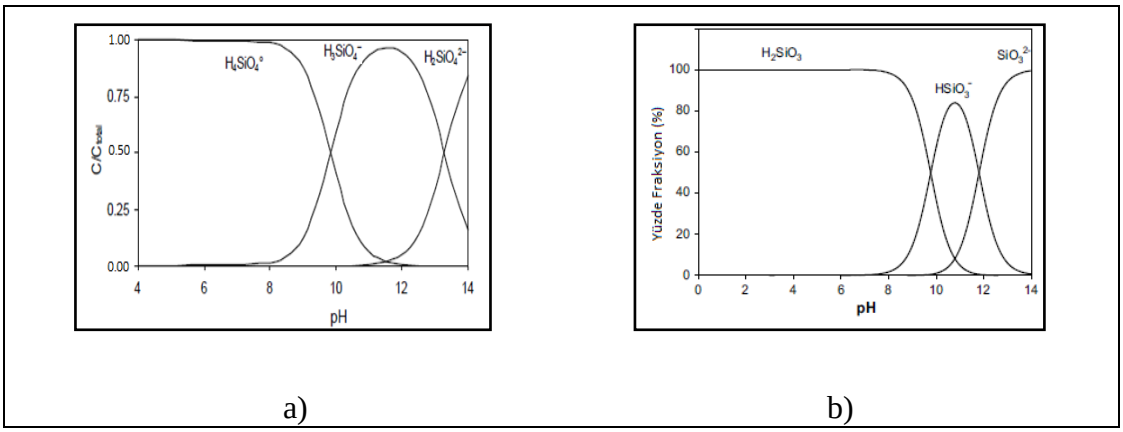
Tablo 5.43: As giderimi üzerine anyonların etkileri konusunda yapılan çalışmalar.

Proses	As türü	Referans
Amorf demir oksit (goetit)	pH 4.0, As/P oranı: 1/10 As (V) adsorpsiyonu %100'den %60'a, As (III) adsorpsiyonu >%95'den %50'ye	Dixit and Hering, 2006
$KMnO_4$-Fe(II) koagülasyon	As (III), pH: 5.0 P: 0 mg/L, Re %99,1 P: 1 mg/L, Re %47,3 P: 2.5 mg/L, Re % 39,5	Guan et al., 2009
magnetite (Fe_3O_4)/ maghemite nanopartikülleri	As_{Top}: 1.13 mg/l, pH:6.5, magnetite-maghemite: 0.4 g/L P > 3.0 mg/L, %50 düşüş (As_{Top} Adsorpsiyonu) P > 5.0 mg/L, %60 düşüş (As_{Top} Adsorpsiyonu)	Chowdhury and Yanful, 2010
Al elektrot EC prosesi	As (V): 0.5 mg/l P: 0 mg/L, Re % 98,4 P: 2 mg/L, Re % 97,8 P: 5 mg/L, Re % 60 P: 25 mg/L, Re % 55	Vasudevan et al., 2010
$FeCl_3$ koagülant	As_{Top}: 0.25 mg/l, SO_4^{2-} , P, Si: 0 mg/L, Re > 99 SO_4^{2-}: 500 mg/L, Re % 88 P: 3 mg/L, Re % 84 Si: 10 mg/L, Re % 80	Dutta et al., 2013
nano-hidrat zirkonyumoksit(HZO) / polistiren hibrid adsorbenti	As: 20 mg/l, pH: 6.0 P: 0 mM, Re % 99 P: 0.1 mM, Re % 97 P: 1 mM, Re % 50 P: 10 mM, Re % 10	Weiming Zhan et al., 2014
Fe Bilya elektrot EC prosesi	As_{Top}: .0.2 mg/l, pH: 7.6, i: 0.15 (A) P: 0 mg/L, Re > 99 P: 5.5 mg/L, Re > 90	Sık et al., 2014

Literatürde verilen değerlerin, Tablo 5.43 ve Şekil 5.75 (a ve b)'deki değerler ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

5.5.2. As Giderimi Üzerine Silikat İyonunun ($SiO_2/SO_3/Si$) Etkisi

Silikat doğal sularda en yaygın anyon türü olup, silikat ve türleri tüm yeraltı ve yüzey sularında bulunmaktadır. Genellikle, yeraltı suyunda temas halindeki kayaçlardan kuvars'ın (kristal şeklinde SiO_2) çözünür türlerinden ortaya çıkmaktadır. Yüzey sularında genellikle 1-20 mg/L Si ve yeraltı sularında ise 7-45 mg/L arasında bulunur [Montero-Ocampo and Maldonado, 2008]. Diğer bir çalışmada ise doğal sularda silikat konsantrasyonun 0.50-14 mg/L Si değişmekte olduğu rapor edilmiştir [Clesceri et al., 1989]. Silisilik asitin pH değerine bağlı olarak çözünürlüğü ve türleri Şekil 5.57'de gösterilmiştir [Guan et al., 2009].



a) b)

Şekil 5.57: Silisilik asitin farklı pH'larda. a) Çözünürlüğü, b) İyonlaşma grafikleri.

Silisilik asit H_4SiO_4 şeklinde silanol grubu içeren ve genel kimyasal formülü $[SiO_x(OH)_{4-2x}]_n$ şeklinde olan kimyasal bir bileşiktir. Esas olarak doğal sularda orto silisilik asit bulunmaktadır. Genellikle çözünmüş veya reaktif silika (SiO_2) yeraltı suyunda monomerik silisilik asit (H_4SiO_4) şeklinde (suda SiO_2 çözünür) veya silikat anyonu ($H_3SiO_4^-$) şeklinde bulunmaktadır.

$$SiO_{2(s)} + 2H_2O_{(aq)} \leftrightarrow H_4SiO^{o}_{4(aq)} \leftrightarrow Si(OH)_{4(aq)} \quad (5.78)$$

$$SiO_{2(s)} + 2H_2O_{(aq)} \leftrightarrow H_4SiO^{o}_{4(aq)} \quad (5.79)$$

$$H_4SiO^{o}_{4(s)} + H_2O \leftrightarrow H_3SiO^{-}_{4(aq)} + H_3O^{+}_{(aq)} \quad (5.80)$$

$$H_4SiO^{o}_{4(s)} \leftrightarrow H_2SiO^{2-}_{4(aq)} + 2H^{+}_{(aq)} \quad (5.81)$$

Sulardan maksimum silisyum giderimi pH = 8.5-11.5 arasında giderildiği görülmektedir. pH> 7.5 değerlerinde kolloidal silikanın polimerizasyonu ile hızlı bir şekilde H_2SiO_3 monomer Si türü oluşmakta, 200 mg Si/L konsantrasyonunda ve 10 dakika sürede ve pH 10.5 değerinde ise Si giderim verimi %90 değerine ulaşmaktadır. Sulu çözeltilerde pH 2.5-7.5 arasında silika SiH_4 olarak bulunmakta olup, bu tür yüksüz ve kararsızdır. Pourboix diyagramına göre ise SiH_4 türünün kararlı olduğu alan suyun stabilitesinin en düşük olduğu seviyenin altındadır. pH 7.5 üzerinde ise sulu çözeltinin rengi beyazımsı olup, silisyum çözeltide $H_2SiO_4^{2-}$ formundadır. Bazik koşullarda bu iyondan dolayı çözünmüş silikanın çözünürlüğü artar.

$$2Si + 2OH^-_{(aq)} + 2H_2O_{(aq)} \leftrightarrow H_2SiO^{2-}_{4(aq)} + SiH_{4(g)} \qquad (5.82)$$

pH 7.5 üzerindeki değerlerde çözeltiye yavaş bir şekilde hidroksil iyonları ilave edilirse silisilik asidin ($H_4SiO_4^0$) iyonlaşması kolaylaşarak kararlı anyon olan $H_3SiO_4^-$ oluşmaktadır.

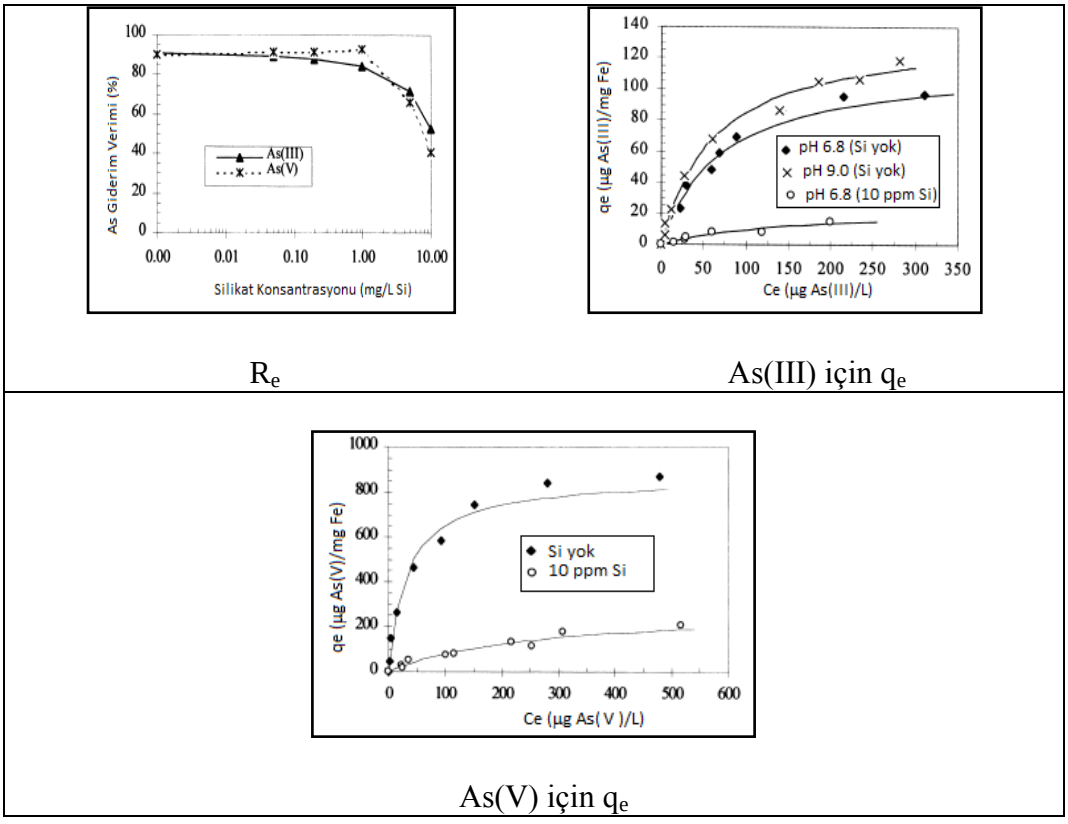
$$H_4SiO^o_{4(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightarrow H_3SiO^-_{4(aq)} + H_2O \qquad (pK_a = 9.84) \qquad (5.83)$$

Alkali ortamlarda bu yüzden çözünmüş silikanın en yaygın türleri: $H_3SiO_4^-$ ve $H_2SiO_4^{-2}$, nötr pH değerlerinde ise $H_4SiO_4^0$ dir. Silisilik asit, pH 7.0'nin altında çözünmez, pH 8.0 ve üzerinde iyonlaşmaya başlar. Nötr moleküllerin Fe hidroksit yüzeylerine affinitesi zayıf olduğundan Fe(III) ile koordinasyonu çok zordur, bundan dolayı asidik koşullarda koagülasyon ve adsorpsiyon ile As giderimi üzerine silikanın çok az etkisi olmaktadır. Alkali koşullarda ise bu durumun tamamen tersi söz konusudur. pH arttıkça H_4SiO_4 çözünmesinden dolayı silikatın konsantrasyonu artar [Montero-Ocampo and Maldonado, 2008]. Fe hidroksit (FeOH) floklarının yüzeyinde Si-OH grupları ($[Si(OH)_{4-x}]^{-x}$) birikir, çözünen silika hidroksil iyonları ile birleşerek sudan uzaklaşmaktadır.

Fe(III) hidroksit tarafından As(V) ve As(III) anyonların adsorpsiyonu silikat, sülfat, karbonat ve doğal organik madde (NOM) gibi anyonlarca olumsuz yönde etkilenmektedir. Silikatın adsorpsiyonu Fe(III) hidroksit tarafından SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, PO_4^{3-} ve CrO_4^{2-} gibi anyonların adsorpsiyonu azalmaktadır. Fe(III) hidroksit üzerine

silikatın adsorpsiyonu As(III)'ün adsorpsiyonuna benzerdir. Çünkü her ikisi de suda zayıf asit olarak bulunmaktadır [Meng et al., 2000]. Aynı şekilde As(III) giderimi yüzey potansiyeli azaldığında silikat giderim verimi de artmaktadır. Fe(III) hidroksitler üzerindeki adsorplanacak aktif yerlere As(III) ve silikatın kimyasal bağlanma affinitesi, yüklü yüzey ve anyonlar arasındaki elektrostatik itmeyi yenebileceğini göstermektedir.

Birçok yeraltı suyunda SiO_2 1-10 ppm arasında bulunmaktadır. Silika pH = 4.0-10.0 arasında ferrihidrit üzerine As(III)'ün adsorpsiyonunu %35'e kadar ve ayrıca As(V)'in adsorpsiyonunu ise pH 6.0'ın üzerinde %60 azalmasına neden olmaktadır [Swedlund and Webster, 1999]. Yeraltı suyundaki silika pH 7.5 üzerinde adsorplayıcı oksit yüzeylerinde arsenik adsorpsiyonunun azalmasına neden olmaktadır [Swedlund and Webster, 1999]. Ancak, doğal sularda bu etkiler magnezyum tarafından ortadan kaldırılır, özellikle kalsiyum pH = 9.0'da ferrihidrit üzerine As(V) adsorpsiyonunu artırmaktadır [Wilkie and Hering, 1996], [Smith and Edwards, 2005]. Şekil 5.58'de silikat konsantrasyonu 0-1 mg/L arasında olduğu zaman As giderim veriminde herhangi bir değişikliğe sebep olmamıştır.



R_e As(III) için q_e

As(V) için q_e

Şekil 5.58: Fe(III) klorür ile As giderimi üzerine silikat konsantrasyonunun etkisi.

pH 7.0'nin üzerinde ve 4.5 mg/L Si konsantrasyonunda As(V) giderimi azalmaktadır [Meng et al., 2000]. pH 6.8'in altında silikanın varlığında As(V) giderimi etkilenmemektedir. Yüksek pH değerlerinde Si adsorpsiyonu arttığından As(V) adsorpsiyonunun buradaki ters etkisi daha iyi anlaşılmaktadır. Diğer taraftan Ca^{2+} ve Mg^{2+} varlığında Si ters etkisi azalmakta olup, bunun nedeni ise negatif yüzey yüklerinin nötralizasyonundan ortaya çıkmaktadır. Geniş bir pH aralığında silika tarafından As(III) giderim veriminin önemli derecede azaldığı görülmüştür [Meng et al., 2000]. pH = 8.6 ve üzerinde olduğunda 4.5 mg/L Si konsantrasyonunda As(III) giderim verimindeki azalma Fe hidroksitin çökelmesi ile miktarının azalmasından kaynaklandığı belirtilmiştir. 5 ve 20 mg/L gibi düşük konsantrasyonlarda çözünmüş silika varlığında yüksek oranda silika gideriminin gerçekleşmesi ve lepidokrosit oluşumunu inhibe etmesine rağmen As giderimi üzerine etkisinin olmadığı gözlenmiştir. 36 mg/L silika değerine kadar metal hidroksitlere adsorplanan As(V) miktarında bir azalma görülmemiştir [Meng et al., 2002].

106 mg/L silika (SiO_2 olarak) ve 120 µg/L As(V) konsantrasyonlarına sahip bir yeraltı suyuna 1 g/L silika adsorpsiyon inhibitörü ($MgCl_2.6H_2O$) ilave edilerek, Fe elektrotların kullanıldığı EC prosesi 3 mA/cm^2 akım yoğunluğunda As giderim verimi %76 ve 6 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ise %92 verim elde edilmiştir [Montero-Ocampo and Maldonado, 2008]. Silika inhibitörü ilave edilmeksizin 3 mA/cm^2'de %13 As giderim verimi sağlanmıştır. Burada kullanılan yeraltı suyu Meksika'nın kuzey bölgesindeki bir kuyudan temin edilmiş olup, As(V) = 120 µg/L, Ca^{2+} = 55.6 mg/L, Mg^{2+} = 7.9 mg/L, SO_4^{3-} = 60.7 mg/L, PO_4^{3-} <1.07 mg/L, Na^+ = 55.6 mg/L, K^+ = 0.69 mg/L ve SiO_2 = 105.8 mg/L içermektedir. Burada $Mg(OH)_2$'in As giderim kapasitesi FeOOH'den daha çok etkilidir. EC esnasında pH = 7.9 değerinden 8.6 değerine ulaşınca $Mg(OH)_2$ çökelir, böylece silika oluşan $Mg(OH)_2$ yüzeylerinde Si türlerinin birikimi ile giderilmiş olur. Ayrıca Mg^{2+} iyonları silika ile reaksiyona girmektedir.

$$\equiv Si - O^- + Mg^{2+} \rightarrow \equiv Si - O - Mg \quad (5.84)$$

$$Mg^{2+} + SiO_4^{4-} \rightarrow Mg_2SiO_{4(s)} \quad (5.85)$$

$$Mg^{2+} + HAsO_4^{2-} \rightarrow MgHAsO_{4(s)} \quad (5.86)$$

Ayrıca SiO_2'in ferrihidritin arsenik giderim verimi azalttığı belirtilmiştir [Emett and Khoe, 1994]. Al elektrotlar kullanılarak EC prosesi ile farklı silika konsantrasyonlarında (0.5, 10 ve 15 mg/L) arsenat giderim verimleri %98.4, %54, %48, ve %27 olarak bulunmuş ve arsenat giderim veriminin silika konsantrasyonunun artması ile azaldığı görülmüştür [Vasudevan et al., 2010]. Silikat konsantrasyonu arttıkça arsenat yerine silikat adsorpsiyonundan dolayı verim düşmektedir. Sonuç olarak amorf silikanın çözünürlüğü doğal sulardan elektrokoagülasyon ile As giderimini önemli ölçüde etkilemektedir. Yapılan çalışmalar özellikle arıtım süresini (EC süresi) oldukça artırdığını ortaya koymuştur [Montero-Ocampo and Maldonado, 2008]. Eğer çözeltide düşük konsantrasyonlarda bile Al ve Fe iyonları varsa, çözünmüş silika bir çökelti oluşturmaktadır.

$$FeOOH \times H_2O + Si(OH)_4 \rightarrow Fe(OH)_3 \times SiO_{2(s)} + 2H_2O \qquad (5.87)$$

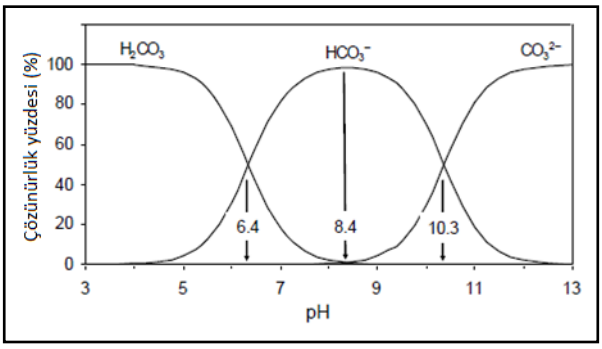
Böylece silika Al ve Fe iyonları ile adsorpsiyon ve kompleks oluşumu ile giderilmesi sağlanır. Elektrostatik etkileşimlerden dolayı pH 7.0'nin üzerinde negatif yüklü silika polimer yüzeylerindeki silanol ($\equiv$Si-O^-) grupları polimerik metal katyonları tarafından adsorplanmaktadır [Bremere et al., 2000]. Fe(III) iyonları silika yüzeylerine çok kuvvetli bir şekilde adsorplanma eğilimi göstermektedir. pH 7.0'de silika jel yüzeyi ara yüzeyde iyonlaşan silanol gruplarından dolayı negatif yüklüdür, ve silika jel kolloitleri monomerik silikanın desorpsiyonunu oluşturmaktadır.

$$\equiv SiO^-_{(s)} + Si(OH)_{4(aq)} \rightarrow \equiv Si - O - Si(OH)_{3(s)} + OH^-_{(aq)} \qquad (5.88)$$

Sonuçta silika kolloitleri bir araya gelerek polimerleşir. pH ≥ 7.5 değerinde iyonlaşan yüzeydeki silanol grupları polimerin negatif yükünü belirleyecektir. Negatif yüklü silika polimerleri negatif yüklü silika jel kolloitlerinden itilecek ve sulu çözelti stabil kalacaktır.

5.5.3.As Giderimi Üzerine Bikarbonat (HCO_3^-) İyonunun Etkisi

Birçok doğal suyun pH 6.3-10.3 arasında olduğundan dolayı çözünmüş karbonat genellikle bikarbonat (HCO_3) iyonu şeklindedir. Sulu çözeltilerde bikarbonat iyonu-pH arasındaki ilişki Şekil 5.59'da verilmiştir. Bazı araştırıcılar USA Michigan Palaeozoik kumtaşı sülfürleri [Kim et al., 2000] ve Bengal havzasındaki alüvyonlarından [Appelo et al., 2002], [Anawar et al., 2004] yüksek karbonat ve bikarbonat konsantrasyonlarında arseniğin taşındığını ifade etmişlerdir. Fakat laboratuvar deneyleri [Neuberger and Helz, 2005], Fe-kaplanmış kum ile adsorpsiyon kolon araştırmaları [Radu et al., 2005], ve Batı Bengal havzası'ndaki [McArthur et al., 2004] çalışmaların yukarıdaki iddiaları desteklemediği belirlenmiştir. Ayrıca arseniğin Bangladeş Pleistocene kumu üzerine adsorpsiyon çalışmalarında bikarbonatın herhangi bir etkisinin olmadığı görülmüştür [Stollenwerk et al., 2007].



Şekil 5.59: Suyun pH değerine bağlı olarak karbonat türleri.

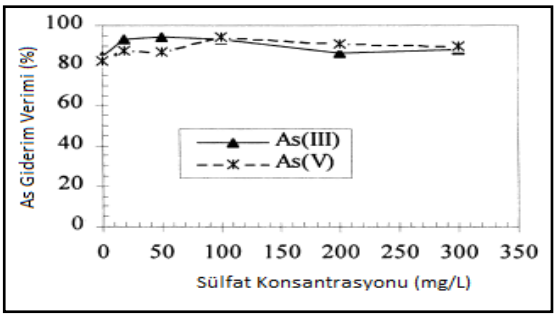
Diğer bir çalışmada karbonatın hem As(V) ve hem de As(III) giderim verimi üzerine etkisinin ihmal edilecek düzeyde olduğu belirtilmiştir [Meng et al., 2000]. Al elektrotlar kullanılarak EC prosesi ile 0, 2, 5, 65, 150 ve 250 mg/L karbonat konsantrasyonlarında As(V) giderim verimleri (0.5 mg/L As(V)) %98.4, %97.6, %70, %65, %20 ve %15 olarak bulunmuştur [Vasudevan et al., 2010b]. Bu sonuçlara göre <5 mg/L karbonat konsantrasyonlarında arsenik giderim verimi karbonat konsantrasyonundan etkilenmemektedir. 5 mg/L'nin üzerindeki karbonat konsantrasyonlarının ise As giderimi üzerine etkisinin olduğu ifade edilmektedir. Bu etkinin anodun pasivizasyonundan dolayı çözünmenin engellendiği rapor edilmiştir.

Bikarbonat varlığında sulardaki Fe^{2+} iyonları ile Reaksiyon 5.89'daki gibi reaksiyon verip demir-karbonat ($FeCO_3$) bileşiklerini oluşturarak As adsorpsiyon kapasitesinin düşmesine neden olmaktadır [Heuer and Stubbins, 1999], [Chih-Hsiang Liao et al., 2012].

$$2Fe^{2+} + 2HCO_3^- \rightarrow Fe(HCO_3)_2 \rightarrow FeCO_3 + CO_2 + H_2O \qquad (5.89)$$

5.5.4. As Giderimi Üzerine Sülfat (SO_4^{2-}) İyonunun Etkisi

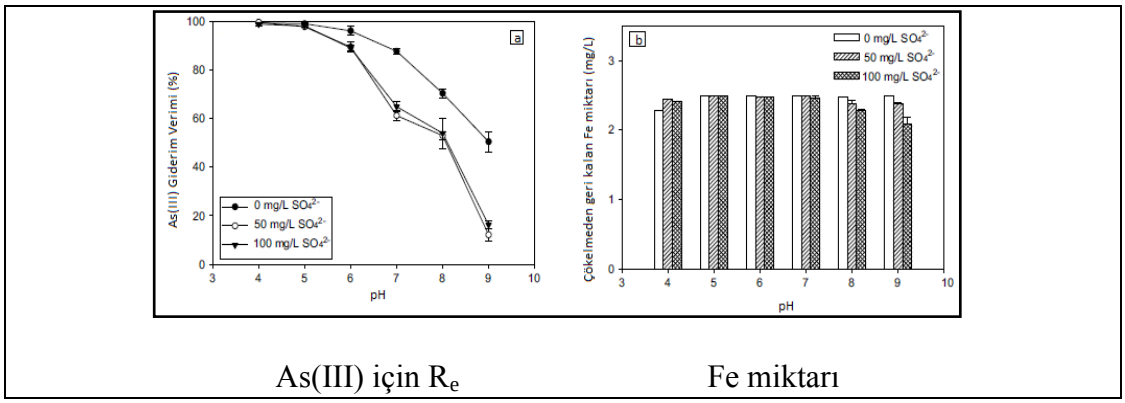
Sülfatın herhangi bir pH değerinde ferrihidrit üzerine As(V)'in adsorpsiyonunu etkilemediği görülmüştür [Jain and Loeppert, 2000]. Fakat sülfat pH 2.0-6.0 arasında As(III) adsorpsiyonunun azalmasına neden olmaktadır. Ancak pH 7.0-10.0 arasında ise herhangi bir etkisi olmamaktadır (Şekil 5.60) [Meng et al., 2000]. Bundan dolayıdır ki sülfat çökelti akiferlerinde arsenik adsorpsiyonunu üzerine önemli bir etkisinin olmadığı ifade edilmektedir. Sülfatın As(V) ve As(III) giderimi üzerine etkisinin ihmal edilecek düzeyde olduğu belirtilmiştir [Meng et al., 2000].



Şekil 5.60: Fe(III) klorür ile As giderimi üzerine sülfat konsantrasyonunun etkisi (pH: 6.8, As(III): 100 µg/L ve Fe: 5 mg/L; As(V): 300 µg/L ve 1 mg/L; 0.04 M KNO_3.

As(III) giderimi üzerine sülfatın etkisi pH 4.0-9.0 arasında incelenmiştir [Guan et al., 2009]. Burada koagülasyon deneyleri As(III) konsantrasyonu 13.3 µmol/L, $KMnO_4$ dozajı 18.6 µmol/L ve Fe(II) miktarı 44.6 µmol/L koşullarında gerçekleştirilmiştir. pH 4.0-5.0 arasında As(III) giderim verimi üzerine sülfatın etkisi ihmal edilecek ölçüde olduğu görülmektedir (Şekil 5.61). pH 6.0-9.0 arasında ise As(III) giderim verimi %36-%6.5 arasında azalmaktadır. Bu durum As(III) adsorpsiyonu için oluşan uygun yerlerin As iyonları yerine sülfat iyonlarınca doyurulduğu anlamına gelmektedir. Sülfatın varlığında çözeltide çökeltiden geriye

kalan Fe miktarının pH 4.0'de biraz arttığı ve pH 5.0-7.0 arasında herhangi bir etkisinin olmadığı görülmektedir (Şekil 5.61). pH 8.0-9.0 arasında 50-100 mg/L sülfat varlığında As(V) giderim verimi üzerine %5-9 arasında bir etkinin olduğu belirtilmektedir [Guan et al., 2009]. Bu durumun sülfatın, $Fe(OH)_3$ oluşumu ve hidrolizi üzerine herhangi bir etkisinin olmadığı belirtilmektedir. Bu sonuçlara göre sülfat varlığında As(V) giderimindeki önemli düşüşün oluşan Fe hidroksit yüzeylerine As(V) ve sülfat iyonları arasındaki yarışmacı etkiden kaynaklandığıdır. pH 4.0-5.0 arasında bu etkinin çok az olmasının nedeni bu pH ve koagülan dozajında sülfatın varlığında bile As(V)'in adsorpsiyonu için uygun ve yeterli olduğunu ortaya koymaktadır.



As(III) için R_e Fe miktarı

Şekil 5.61: $KMnO_4$-Fe(II) ile As(III) giderimi üzerine pH'nın etkisi.

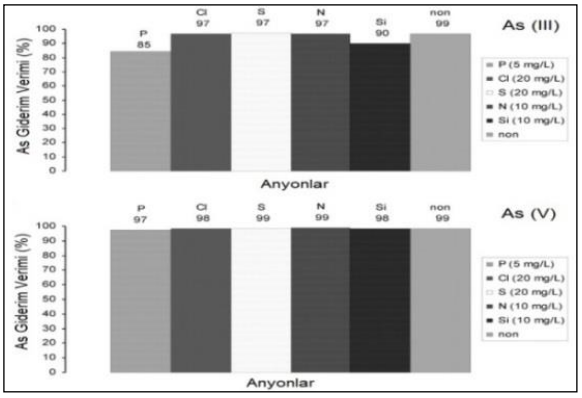
pH 6.8'de $FeCl_3$ ile As(V) gideriminde 300 mg/L sülfat konsantrasyonlarına kadar bu etkilerin ihmal edilecek düzeyde olduğu [Meng et al., 2000], demir hidroksitin sülfatı bağlama veya adsorplama kapasitesinin As(V)'den çok daha zayıf olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca bir diğer çalışmada ise pH 4 ve 6'da 960 mg/L sülfat konsantrasyonuna kadar As(V) giderimi üzerine sülfatın önemli bir etkisinin olmadığı belirtilmiştir (Hering et al., 1996). İçme sularından As giderimi üzerine suyun kimyasal özellikleri incelenmiş [Giammar et al., 2011]. Sülfatın 50 mg/L ve 100 mg/L konsantrasyonlarda EC prosesi ile As giderimi üzerine bir etkisinin olmadığı ve lepidokrosit gibi demir hidroksit türlerinin oluşumu üzerinede bir etki göstermediği belirtilmiştir. Benzer bir sonuç, >200 mg/L SO_4^{2-} konsantrasyonu içinde bulunmuştur [Meng et al., 2000].

Nano zero-valent demir prosesi ile yeraltı sularından As türlerinin giderimi çalışmasında, sülfat anyonu >pH 7.0'de As giderimi üzerine çok az etki ettiği bunun

da iki sebepten kaynaklandığı ifade edilmektedir. Birincisi negatif yüklü arsenik türleri ile SO_4^{2-} anyonu arasındaki elektriksel itme kuvvetleri, ikinci sebebi demir (oksi)hidroksit yüzeylerindeki değişim sonucunda arseniğin adsorplanması için uygun bölgelerin azalmasından kaynaklandığıdır [Bi et al., 2009], [Chih-Hsiang Liao et al., 2012].

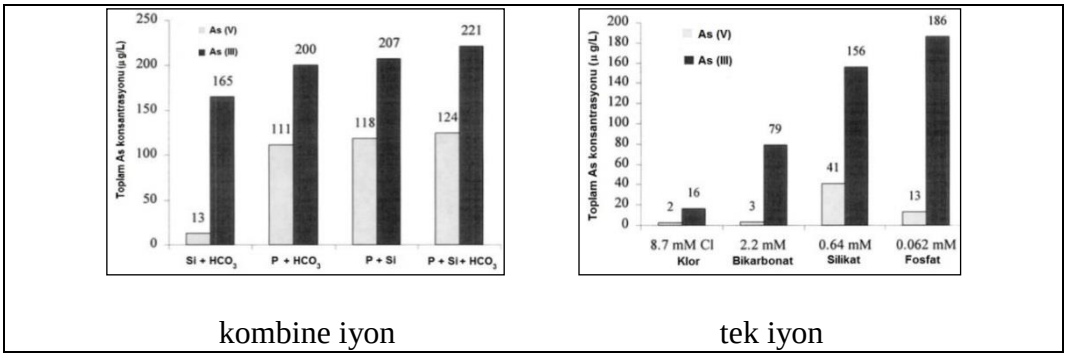
5.5.5. As Giderimi Üzerine Nitrat (NO_3^-) İyonunun Etkisi:

As(V)'in adsorpsiyonu üzerine klorür ve nitratın bir etksinin olmadığı ifade edilmiştir [Naidu et al., 2006]. Jeotermal sulardan As(V) ve As(III) giderimi üzerine sıcaklık, PO_4^{3-} ve NO_3^- etkileri incelendiğinde, NO_3^--N'ün hem As(V) hem de As(III) giderimi azalmıştır [Nikolaidis et al., 2006]. 2 saatlik bir reaksiyon süresi sonunda (40 ºC) As(III) giderimi sırasıyla NO_3^--N = 0 mg/L, NO_3^--N = 10 mg/L ve NO_3^--N = 20 mg/L varlığında % 75, % 59 ve % 31 bulunmuştur. Aynı deneysel şartlarda As(V) giderimi sırasıyla NO_3^--N = 0 mg/L, NO_3^--N = 10 mg/L ve NO_3^--N = 20 mg/L varlığında % 86, % 80 ve % 38 olarak bulunmuştur [Nikolaidis et al., 2006]. Nitrat, sülfat, fosfat, klor ve silikat gibi yaygın bazı anyonlarının As giderimi üzerine (500 µg/L As(V) + As(III)) etkisinin incelendiği diğer bir Ni/NiBorid nanopartikülleri (Ni/Ni_xB-NPCR) ile yapılmış adsorpsiyon çalışmasında [Çiftçi and Henden, 2015], fosfat ve silikat haricinde diğer nitrat, klor ve sülfatın As(III) giderimi üzerine etkisinin olmadığı bulunmuştur. Silikatın (10 mg/L) As(III) giderimini %10 ve fosfatında (5 mg/L) As(III) giderimini %15'e düşürdüğü hesaplanmış ve As(V) giderimi üzerine hiçbir anyonun etki göstermediği rapor edilmiştir (Şekil 5.62).



Şekil 5.62: As giderimi üzerine bazı anyonların etkileri (fosfat, klor, silikat, nitrat) (As: 500 µg/L, adsorpsiyon: 24 saat, 25 ºC).

Bangladeş yeraltı ve sentetik suyla demir hidroksitler ile As giderimi üzerine klor, fosfat, silikat ve bikarbonat anyonlarının kombine etkilerini kesikli bir deney sistemi ile incelenmiş [Meng et al., 2002] ve bu anyonların demir hidroksitlere karşı affinitesini arsenat > fosfat > arsenit > silikat > bikarbonat şeklinde değiştiğini bulmuşlardır. Bangladeş yeraltı suyunda normal seviyelerdeki fosfat konsantrasyonu (<70 μM) tek başına As(V) giderimine önemli bir etkisinin olmadığı ancak silikat ve bikarbonat anyonları varlığında As(III) giderimini inhibe ettiği belirtilmektedir. Ayrıca kombine anyonların varlığında As(III)'ün demir hidroksit yüzeylerinde düşük adsorplanma ve düşük affinite gösterdiği ifade edilmektedir. Cl^- anyonu hariç diğer tüm anyonlar As(III) giderimin üzerine önemli etki gösterirken, As(V) giderimi üzerine anyonların tek başlarına fosfat ve silikat hariç klor ve bikarbonatın etkisinin oldukça düşük olduğu görülmektedir (Şekil 5.63). Anyonların esas etkisi sularda birlikte bulunmaları durumunda gerçekleşmektedir. Özellikle *P+HCO_3^-*, *P+Si ve P+Si+ HCO_3^-* durumlarında hem As(III) hem de As(V) giderim verimleri önemli ölçüde düşmektedir (Şekil 5.63).



kombine iyon tek iyon

Şekil 5.63: As(III) ve As(V) giderimi üzerine bazı anyonların etkisi.

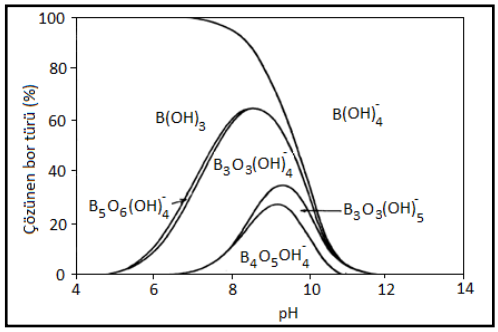
5.5.6. As Giderimi Üzerine Flor İyonunun (F^-)Etkisi

Dünyada birçok doğal su kaynaklarında As ve flor kirliliği birlikte bulunmaktadır. Bundan dolayı doğal su kaynaklarından arsenik gideriminde flor anyonunun varlığı da dikkate alınmalıdır. Dünya Sağlık Örgütü raporlarına göre içme sularında 1.5 mg/L'ye kadar flor bulunması kabul edilmekte ve bunun üzerindeki miktarların ise flor zehirlenmelerine yol açacağı bildirilmektedir [WHO, 2004]. Kullanılan yiyecek ve sulardaki aşırı flor diş ve kemiklerde erimelere ve bozukluklara (fluorosis) neden olmaktadır. Dünyada yaklaşık 70 milyon insanın

fluorosis hastalığı sorunu yaşadığı tahmin edilmektedir [Sehn, 2008]. Sularında yüksek flor konsantrasyonu tespit edilen ülkeler Suriye, Ürdün, Mısır, Libya, Tunus, Sudan, Kenya, Türkiye, İran, Irak, Afganistan, Hindistan, Çin ve kuzey Tayland şeklindedir. Amerika ve Japonya'da da sularda flor sorunu görülmektedir [Tang et al., 2009], [Amini et al., 2008]. Özellikle Çin'in batısındaki bölgelerdeki sularda çok yüksek konsantrasyonlarda flor görülmüştür [Zhu et al., 2006]. Çin'in Shanxi eyaletinde yeraltı sularında 2000-142000 µg/L arsenik ve 8.3 mg/L flor, Meksika'nın Meoqui şehrinde 75-134 µg/L As ve 4.8-5.9 mg/L F kirliliği birlikte görülmüştür [Reyes-Gomez et al., 2013].

5.5.7. As Giderimi Üzerine Bor İyonunun Etkisi

Yeraltı ve yüzey sularındaki arsenik kirliliği, volkanik hareketlilik, mineral-kayaç çözünmesi gibi doğal olaylar yanında, insan kaynaklı aktivitelerden de kaynaklanabilir. Ülkemizde Ege Bölgesinde içme ve kullanma sularında ölçülen yüksek arsenik konsantrasyonlarının en önemli kaynağı olarak ise bölgede yer alan tersiyer çökellerdeki alünit, çört, kolemanit ve jips gibi mineraller dolayısıyla bor yatakları gösterilmektedir. Jeokimyasal araştırmalar, bor minerallerinin kristal yapısına giren arsenik elementinin kaynağının büyük bir olasılıkla; akarsular tarafından borat havzasından taşınan tersiyer volkanik kayaçların ayrışma ürünleri, volkanik küllerin doğrudan borat havzasına depolanması ve termal kaynaklar ile ilgili olduklarını göstermektedir. Kolemanitin içinde bulunması muhtemel en önemli safsızlıklardan biri olan arsenik, daha çok realgar (As_2S_2) ve orpiment (As_2S_3) şeklinde bulunmaktadır. Cevherde bulunan açık kırmızı-kahve renkli realgarın oksidasyon sonucu açık sarı-kırmızı renkli orpimente dönüşürken bir miktar As_2O_3 de oluşturabilmektedir. Arsenikli kolemanitten gerek borik asit üretimi gerekse boraks üretimi esnasında elde edilen ürüne bir miktar arsenik geçebilmektedir. Mobilitesi yüksek olan arsenik ve borun, yeraltı ve yerüstü sularında yüksek oranlarda bulunması su, hava ve toprak arasındaki transfer kolaylığı düşünüldüğünde de oldukça tehlikelidir. Bu nedenle, arseniğin ve borun sularda kontrolü şarttır [Can, 2010].



Şekil 5.64: Sulu ortamda pH'ya bağlı olarak poliborat iyonlarının bulunma kesirleri.

Şekil 5.64'deki sulu ortamda pH'ya bağlı olarak borat iyonlarının değişimi grafiği incelendiğinde borun düşük pH'larda poliborat, yüksek pH'larda ise mono boratlar şeklinde bulunduğu görülmektedir [Juang et al., 1993]. pH 8.0 civarında iken bor sulu ortamda iyonlaşma derecesi en düşük olan $B(OH)_3$ halinde en fazla bulunurken ortam pH 8.0'den büyük olduğunda $B(OH)_4^-$ formunda bulunmaktadır. Arsenik ve bor içeren sulu çözeltilerden en yüksek arsenik ve bor giderimi çözeltinin başlangıç pH 4.0'de; Bandırma Borik Asit Fabrikası borik asit ana çözeltisinden en yüksek arsenik giderimi çözeltinin başlangıç pH 5.0'de elde edilmiştir. Akım yoğunluğunun artırılması arsenik ve bor giderim hızını ve enerji tüketimlerini artırmıştır [Can, 2010]. Çözeltiye ilave edilen destek elektrolit giderim verimini artırırken, enerji tüketimini düşürmüştür. Alüminyum elektrotla yapılan denemelerde (0.54 mA/cm^2 akım yoğunluğunda, 150 devir/dakika karıştırma hızı, 60 dakika) 50 mg/L arsenik çözeltisinden %85 arsenik; 50 mg/L As ile 1000 mg/L borun birlikte bulunduğu çözeltiden %32.78 As giderim verimi elde edilmiştir. Demir elektrotla yapılan denemelerde aynı şartlarda 50 mg/L arsenik çözeltisinden ve 50 mg/L arsenik ile 1000 mg/L borun birlikte bulunduğu çözeltiden sırasıyla %100 ve %98.50 arsenik giderim verimi edilmiştir. B: 0 mg/L şartlarında As giderim verimi >% 96 iken B: 7.5 mg/L olması durumunda ise As giderim verimi %95'dir. Çalışmamızda bulunan değerler literatürdeki değerler ile örtüşme göstermektedir.

5.5.8. Fe Anotlar ile As Giderimi Üzerine Anyonların Etkileri İçin Modelleme Sonuçları

EC prosesinde arsenik giderimi üzerine katyonların etkisi incelenir iken bazı anyonların konsantrasyonları ve EC süresi değişken olarak seçilmiştir. Fe bilya

anotların kullanıldığı EC reaktör ile kullanılan içme suyu örneğinden arsenik gideriminde: fosfat konsantrasyonu (X_1: $C_{PO4\text{-}P}$), silisyum konsantrasyonu (X_2: $C_{SiO3\text{-}Si}$), bikarbonat konsantrasyonu (X_3: C_{HCO3}), flor konsantrasyonu (X_4: C_F), bor konsantrasyonu (X_5: C_B), nitrat konsantrasyonu (X_6: $C_{NO3\text{-}N}$) ve EC süresi (X_7:t_{EC}) önemli bağımsız değişkenler olarak dikkate alınmıştır. Özellikleri verilen içme suyu örneğinden As giderimi için bağımsız proses değişkenleri ve seviyeleri Tablo 5.44'de verilmiştir.

Tablo 5.44: As giderimi üzerine anyonların etkisi için bağımsız değişken seviyeleri ve aralıkları.

Bağımsız değişkenler	Değişken seviyeleri ve aralıkları		
	-1	0	+1
x_1: $C_{PO4\text{-}P}$ (mg/L)	1	5.5	10
x_2 : $C_{SiO3\text{-}Si}$ (mg/L)	20	50	80
x_3 : C_{HCO3} (mg/L)	130	400	670
x_4 : C_F (mg/L)	2	6	10
x_5 : C_B (mg/L)	5	7.5	10
x_6 : $C_{NO3\text{-}N}$ (mg/L)	5	20	35
x_7 : t_{EC} (dak.)	3	7	11

EC prosesi ile As giderim verimi üzerine su içindeki bazı anyonların etkisi incelenmiş olup, elde edilen sonuçlar Tablo 5.45- 5.47'de verilmiştir. Fe bilya anotların kullanıldığı bir EC reaktöründe toplam 200 µg/L As içeren (100 µg/L As(III) +100 µg/L As(V)) bir içme suyu örneğinin 0.15 A ve Fe anot 7.5 mm, 5.0 cm bilya yüksekliği ve reaktöre verilen hava debisi 6.0 L/dak. koşullarında arıtılmıştır. İçme suyunun pH_i değeri 7.4'dir. Bu çalışmada sudaki farklı anyonların (PO_4^{3-}, SiO_3^-, HCO_3^- , F^-, B^- *ve* NO_3^-) As giderme verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Bu anyonların kullanılan içme suyundaki konsantrasyonları literatürde içme sularında anyonların bulunan konsantrasyonları dikkate alınarak belirlenmiştir. Tablo 5.45'de bu değişkenlere göre EC prosesinde çıkış toplam As konsantrasyonu ($C_{f,As}$, µg/L) ve yüzde As giderim verimi (R_e, %) değerleri verilmiştir. Bu deneysel değişkenlere göre diğer hesaplanan ve deneysel verilere göre elde edilen bazı önemli yanıtlar (enerji ve elektrot tüketimi, arıtım maliyet, çıkış pH_f değeri, Faraday/m^3 gibi) ise Tablo 5.46'da gösterilmiştir. Uygulanan Kulon yük ve elektrokimyasal olarak

çözünen Fe miktarı başına giderilen arsenik miktarı ise Tablo 5.47'de verilmiştir Tablo 5.45 ve 5.47'deki veriler ile ilgili olarak elde edilen ANOVA sonuçları ve istatistiksel değerlendirilmesi ise Tablo 5.48'de verilmiştir. Regresyondan dolayı verilerin kareler toplamının (SSR) toplam kareler toplamına (SSD) oranı olan yanıtın toplam varyansı model katsayısı R^2 ile ifade edilir. Ayrıca R^2 ayarlanmış R^2 ile (*Adj* R^2) mantıklı bir uyum içerisinde olması gerekir. Yüksek R^2 değerleri lineer, iç etkileşim ve kuatratik modelin deneysel verilere uyumlu olduğunu ifade eder.

Tablo 5.45: As giderimi üzerine bazı anyonların etkisine ait model deney planı.

D. No	PO_4-P (mg/L)		SiO_3-Si (mg/L)		HCO_3^- (mg/L)		F^- (mg/L)		B^- (mg/L)		NO_3-N (mg/L)		t_{EC} (dk)	C_f (µg/L)	R_e (%)
	C_o	C_{fPO4}	C_o	C_{fSiO3}	C_o	C_{fHCO3}	C_o	C_{fF}	C_o	C_{fB}	C_o	C_{fNO3}			
1	5.5	0.36	50.0	25.2	400.0	332.6	6.0	5.65	7.50	7.40	20.0	11.8	7	6.1	96.9
2	5.5	0.70	80.0	24.9	130.0	112.5	6.0	5.71	7.50	7.23	5.0	5.9	7	16.8	91.6
3	5.5	2.59	80.0	32.7	400.0	380.6	6.0	5.89	10.0	9.80	20.0	11.9	3	43.1	78.5
4	10.0	2.03	50.0	28.4	670.0	550.2	6.0	5.41	5.0	4.93	20.0	11.6	7	17.1	91.5
5	5.5	0.48	50.0	27.8	400.0	327.4	6.0	5.56	7.50	7.44	20.0	11.3	7	10.5	94.8
6	5.5	0.49	50.0	28.6	400.0	323.5	6.0	5.28	7.50	7.47	20.0	11.3	7	11.3	94.4
7	1.0	0.69	80.0	56.2	400.0	345.8	2.0	1.85	7.50	7.48	20.0	12.1	7	34.9	82.5
8	5.5	0.93	50.0	24.8	130.0	121.5	2.0	1.95	7.50	7.44	20.0	11.7	3	23.9	88.0
9	5.5	0.32	20.0	7.2	400.0	297.5	6.0	5.68	5.0	4.78	20.0	10.9	11	2.4	98.8
10	10.0	2.65	80.0	53.0	400.0	342.2	2.0	1.75	7.50	7.50	20.0	10.8	7	27.7	86.2
11	5.5	0.30	20.0	8.2	400.0	262.5	6.0	5.34	10.0	9.71	20.0	11.1	11	2.9	98.6
12	1.0	0.21	50.0	22.6	130.0	100.8	6.0	5.86	5.0	4.91	20.0	11.5	7	13.3	93.4
13	5.5	0.45	50.0	20.7	400.0	325.5	10.0	9.81	10.0	9.96	35.0	16.1	7	18.8	90.6
14	10.0	2.51	50.0	7.6	130.0	105.8	6.0	5.90	10.0	9.92	20.0	11.5	7	9.9	95.1
15	10.0	0.95	50.0	22.6	130.0	99.7	6.0	5.67	5.0	4.90	20.0	12.1	7	9.5	95.2
16	5.5	0.45	50.0	23.6	130.0	111.3	10.0	9.95	7.50	7.47	20.0	10.9	3	14.9	92.5
17	5.5	1.53	80.0	41.5	670.0	556.4	6.0	5.89	7.50	7.50	5.0	5.8	7	30.4	84.8
18	5.5	0.49	20.0	8.0	400.0	342.6	6.0	2.97	5.0	5.00	20.0	11.8	3	17.7	91.1
19	5.5	0.33	20.0	6.8	670.0	474.8	6.0	5.78	7.50	7.49	35.0	17.9	7	6.6	96.7
20	5.5	0.39	20.0	7.2	670.0	481.3	6.0	5.83	7.50	7.45	5.0	6.0	7	5.2	97.4
21	10.0	0.67	50.0	19.1	400.0	297.5	6.0	5.36	7.50	7.22	35.0	15.7	11	5.2	97.4
22	10.0	1.78	50.0	13.6	670.0	528.9	6.0	5.93	10.0	9.92	20.0	10.9	7	22.1	88.9
23	1.0	0.17	50.0	12.7	400.0	294.3	6.0	5.58	7.50	7.35	35.0	15.0	11	9.3	95.3
24	1.0	0.34	50.0	13.3	400.0	351.2	6.0	5.79	7.50	7.50	35.0	16.0	3	33.3	83.4
25	10.0	2.48	80.0	32.8	400.0	338.6	10.0	9.79	7.50	7.39	20.0	11.5	7	26.9	86.5
26	5.5	1.05	80.0	38.5	400.0	327.5	6.0	5.20	10.0	9.51	20.0	12.1	11	13.4	93.3
27	5.5	0.53	20.0	6.1	130.0	95.6	6.0	5.73	7.50	7.47	5.0	6.2	7	4.2	97.9
28	5.5	0.77	50.0	11.7	670.0	417.6	10.0	9.01	7.50	7.20	20.0	11.7	11	5.7	97.2
29	5.5	2.40	80.0	34.7	400.0	340.7	6.0	5.83	5.0	4.98	20.0	11.9	3	41.9	79.1
30	1.0	0.19	50.0	25.0	130.0	100.7	6.0	5.68	10.0	9.88	20.0	11.7	7	5.0	97.5
31	10.0	3.61	50.0	50.9	400.0	386.8	6.0	5.91	7.50	8.59	5.0	6.7	3	35.4	82.3
32	5.5	1.69	80.0	32.9	670.0	519.5	6.0	5.69	7.50	7.95	35.0	16.3	7	37.8	81.1
33	5.5	0.61	50.0	20.6	400.0	336.8	2.0	1.86	5.0	5.71	35.0	16.6	7	12.1	93.9
34	5.5	0.53	50.0	35.1	400.0	332.2	10.0	9.77	5.0	5.73	35.0	16.2	7	9.9	95.1
35	1.0	0.46	50.0	29.1	670.0	486.3	6.0	5.69	5.0	5.30	20.0	11.2	7	14.9	92.5
36	5.5	0.64	50.0	33.5	400.0	329.1	2.0	1.76	5.0	5.88	5.0	6.3	7	13.6	93.2
37	1.0	0.33	20.0	18.5	400.0	281.5	10.0	9.82	7.50	10.35	20.0	11.2	7	6.9	96.6
38	5.5	0.35	50.0	31.6	400.0	319.7	2.0	1.81	10.0	10.87	35.0	16.4	7	8.3	95.9
39	10.0	1.16	20.0	27.9	400.0	304.6	2.0	1.85	7.50	8.38	20.0	11.7	7	15.9	92.2
40	1.0	0.77	80.0	53.8	400.0	324.3	10.0	9.56	7.50	7.84	20.0	12.4	7	31.9	84.0
41	5.5	0.25	20.0	5.2	130.0	90.2	6.0	5.74	7.50	8.19	35.0	15.7	7	6.6	96.7
42	1.0	0.21	50.0	24.8	400.0	364.2	6.0	5.87	7.50	7.79	5.0	6.25	3	20.4	89.8
43	5.5	1.38	50.0	22.5	670.0	502.8	2.0	1.98	7.50	7.33	20.0	11.6	3	27.0	86.5
44	5.5	1.75	50.0	21.4	400.0	233.5	6.0	5.54	7.50	7.47	20.0	11.21	7	10.1	94.9
45	5.5	0.32	50.0	22.4	400.0	327.1	6.0	5.83	7.50	7.61	20.0	11.18	7	6.9	96.5
46	5.5	0.19	50.0	20.3	130.0	76.8	10.0	9.12	7.50	7.34	20.0	11.22	11	1.5	99.3
47	10.0	0.89	50.0	26.1	400.0	295.3	6.0	5.48	7.50	7.18	5.0	6.3	11	8.2	95.9

Tablo 5.45: Devam.

48	1.0	0.17	50.0	27.7	670.0	509.7	6.0	5.82	10.0	9.79	20.0	11.4	7	9.2	95.4
49	5.5	0.42	50.0	26.4	400.0	325.2	10.0	9.49	5.0	4.90	5.0	6.85	7	6.0	97.0
50	5.5	0.94	80.0	42.9	130.0	114.2	6.0	5.70	7.50	7.40	35.0	16.2	7	16.9	91.6
51	5.5	0.43	50.0	21.2	400.0	317.3	6.0	5.61	7.50	7.41	20.0	11.9	7	7.2	96.4
52	5.5	1.46	50.0	28.4	670.0	495.9	10.0	9.34	7.50	7.47	20.0	11.7	3	25.5	87.2
53	5.5	0.53	50.0	23.2	400.0	328.4	2.0	1.86	10.0	9.72	5.0	6.7	7	8.8	95.6
54	5.5	0.23	50.0	22.9	130.0	82.6	2.0	1.75	7.50	7.31	20.0	10.9	11	1.2	99.4
55	1.0	0.19	50.0	20.1	400.0	297.1	6.0	5.90	7.50	7.26	5.0	5.9	11	7.7	96.2
56	5.5	0.42	20.0	2.0	400.0	369.5	6.0	5.96	10.0	9.85	20.0	12.0	3	13.5	93.2
57	5.5	0.80	80.0	34.0	400.0	296.5	6.0	5.66	5.0	4.60	20.0	11.9	11	11.1	94.4
58	5.5	0.30	50.0	20.7	670.0	480.5	2.0	1.79	7.50	7.30	20.0	11.4	11	3.7	98.1
59	1.0	0.20	20.0	6.2	400.0	294.3	2.0	1.92	7.50	7.46	20.0	11.4	7	3.4	98.3
60	10.0	0.77	20.0	3.4	400.0	321.5	10.0	9.88	7.50	7.43	20.0	11.3	7	13.5	93.3
61	5.5	0.59	50.0	21.6	400.0	337.1	10.0	9.93	10.0	9.83	5.0	6.8	7	8.3	95.9
62	10.0	4.55	50.0	22.0	400.0	355.8	6.0	5.99	7.50	7.50	35.0	15.4	3	32.9	83.5

Tablo 5.46: As giderimi üzerine bazı anyonların etkisine ait sonuçlar I.

D. No	i (A)	U (V)	t_{EC} (dk)	$S_{elektrot}$ (m^2)	j (A/m^2)	Q (C)	Faraday (F/m^3)	pH_f (-)	$W_{çamur}$ (kg/m^3)	ENC kWh/m^3	ELC (kg/m^3)	OC ($/m^3$)
1	0.15	7.9	7	0.076	1.975	63	0.816	8.3	0.2351	0.1733	0.1733	0.1588
2	0.15	6.8	7	0.076	1.975	63	0.816	8.2	0.2651	0.1503	0.1503	0.1497
3	0.15	6.6	3	0.076	1.975	27	0.350	8.1	0.2459	0.0623	0.0623	0.0688
4	0.15	6.8	7	0.076	1.975	63	0.816	8.6	0.2410	0.1498	0.1498	0.1557
5	0.15	7.4	7	0.076	1.975	63	0.816	8.4	0.2162	0.1625	0.1625	0.1560
6	0.15	7.5	7	0.076	1.975	63	0.816	8.4	0.2183	0.1638	0.1638	0.1544
7	0.15	6.9	7	0.076	1.975	63	0.816	8.4	0.8350	0.1514	0.1514	0.1569
8	0.15	8.5	3	0.076	1.975	27	0.350	8.2	0.1770	0.0796	0.0796	0.1106
9	0.15	8.9	11	0.076	1.975	99	1.283	8.6	0.0384	0.3070	0.3070	0.2603
10	0.15	6.5	7	0.076	1.975	63	0.816	8.2	0.0338	0.1422	0.1422	0.1603
11	0.15	8.2	11	0.076	1.975	99	1.283	8.4	0.0234	0.2812	0.2812	0.2568
12	0.15	9.4	7	0.076	1.975	63	0.816	7.9	0.0045	0.2048	0.2048	0.1617
13	0.15	7.6	7	0.076	1.975	63	0.816	8.3	0.0389	0.1669	0.1669	0.1532
14	0.15	9.4	7	0.076	1.975	63	0.816	8.1	0.0471	0.2063	0.2063	0.1607
15	0.15	9.6	7	0.076	1.975	63	0.816	8.1	0.0660	0.2091	0.2091	0.1602
16	0.15	9.8	3	0.076	1.975	27	0.350	7.7	0.0318	0.0917	0.0917	0.0830
17	0.15	5.9	7	0.076	1.975	63	0.816	8.4	0.1260	0.1297	0.1297	0.1618
18	0.15	7.7	3	0.076	1.975	27	0.350	8.2	0.0214	0.0727	0.0727	0.0715
19	0.15	6.8	7	0.076	1.975	63	0.816	8.4	0.0743	0.1483	0.1483	0.1567
20	0.15	7.0	7	0.076	1.975	63	0.816	8.2	0.1429	0.1538	0.1538	0.1551
21	0.15	7.7	11	0.076	1.975	99	1.283	8.4	0.163	0.2661	0.2661	0.2439
22	0.15	6.8	7	0.076	1.975	63	0.816	8.4	0.1408	0.1485	0.1485	0.1506
23	0.15	7.4	11	0.076	1.975	99	1.283	8.4	0.1521	0.2530	0.2530	0.2458
24	0.15	7.5	3	0.076	1.975	27	0.350	8.1	0.1038	0.0699	0.0699	0.0691
25	0.15	6.2	7	0.076	1.975	63	0.816	8.3	0.2083	0.1352	0.1352	0.1524
26	0.15	6.5	11	0.076	1.975	99	1.283	8.4	0.2414	0.2248	0.2248	0.2326
27	0.15	9.5	7	0.076	1.975	63	0.816	7.5	0.1308	0.2085	0.2085	0.1761
28	0.15	6.7	11	0.076	1.975	99	1.283	7.6	0.1795	0.2313	0.2313	0.2553
29	0.15	7.0	3	0.076	1.975	27	0.350	7.6	0.1798	0.0659	0.0659	0.0699
30	0.15	7.7	7	0.076	1.975	63	0.816	7.9	0.1026	0.1691	0.1691	0.1759
31	0.15	7.5	3	0.076	1.975	27	0.350	8.1	0.1203	0.0703	0.0703	0.0713
32	0.15	6.2	7	0.076	1.975	63	0.816	8.4	0.2695	0.1361	0.1361	0.1584
33	0.15	7.2	7	0.076	1.975	63	0.816	8.3	0.1148	0.1579	0.1579	0.1532
34	0.15	7.3	7	0.076	1.975	63	0.816	8.4	0.1481	0.1586	0.1586	0.1693
35	0.15	7.4	7	0.076	1.975	63	0.816	8.5	0.1746	0.1610	0.1610	0.1697
36	0.15	7.8	7	0.076	1.975	63	0.816	8.4	0.1555	0.1715	0.1715	0.1667
37	0.15	7.7	7	0.076	1.975	63	0.816	8.4	0.1256	0.1680	0.1680	0.1644
38	0.15	7.1	7	0.076	1.975	63	0.816	8.3	0.1413	0.1551	0.1551	0.1514
39	0.15	8.1	7	0.076	1.975	63	0.816	8.4	0.1274	0.1763	0.1763	0.1845
40	0.15	7.2	7	0.076	1.975	63	0.816	8.3	0.2936	0.1577	0.1577	0.1717
41	0.15	11.	7	0.076	1.975	63	0.816	8.4	0.1194	0.2496	0.2496	0.1713
42	0.15	7.6	3	0.076	1.975	27	0.350	8.1	0.1624	0.0715	0.0715	0.0711
43	0.15	6.5	3	0.076	1.975	27	0.350	8.2	0.1299	0.0611	0.0611	0.0752
44	0.15	7.8	7	0.076	1.975	63	0.816	8.4	0.1638	0.1704	0.1704	0.1768
45	0.15	7.1	7	0.076	1.975	63	0.816	7.9	0.1481	0.1549	0.1549	0.1679
46	0.15	7.8	11	0.076	1.975	99	1.283	7.9	0.1771	0.2695	0.2695	0.2506
47	0.15	7.7	11	0.076	1.975	99	1.283	8.4	0.2094	0.2643	0.2643	0.2497
48	0.15	6.6	7	0.076	1.975	63	0.816	8.4	0.1876	0.1450	0.1450	0.1627

Tablo 5.46: Devam.

49	0.15	7.1	7	0.076	1.975	63	0.816	8.3	0.1443	0.1558	0.1558	0.1548
50	0.15	8.8	7	0.076	1.975	63	0.816	8.0	0.3238	0.1925	0.1925	0.1843
51	0.15	7.3	7	0.076	1.975	63	0.816	8.3	0.1755	0.1593	0.1593	0.1548
52	0.15	5.9	3	0.076	1.975	27	0.350	8.2	0.1668	0.0553	0.0553	0.0681
53	0.15	6.5	7	0.076	1.975	63	0.816	8.3	0.1711	0.1418	0.1418	0.1806
54	0.15	9.0	11	0.076	1.975	99	1.283	8.3	0.1975	0.3101	0.3101	0.2630
55	0.15	7.7	11	0.076	1.975	99	1.283	8.5	0.2185	0.2650	0.2650	0.2491
56	0.15	8.3	3	0.076	1.975	27	0.350	8.0	0.1429	0.0780	0.0780	0.0717
57	0.15	6.5	11	0.076	1.975	99	1.283	8.4	0.1998	0.2234	0.2234	0.2412
58	0.15	7.2	11	0.076	1.975	99	1.283	8.5	0.1200	0.2468	0.2468	0.2576
59	0.15	8.4	7	0.076	1.975	63	0.816	8.3	0.0305	0.1842	0.1842	0.1562
60	0.15	8.0	7	0.076	1.975	63	0.816	8.4	0.1264	0.1752	0.1752	0.1669
61	0.15	8.3	7	0.076	1.975	63	0.816	8.3	0.0191	0.1805	0.1805	0.1575
62	0.15	7.4	3	0.076	1.975	27	0.350	8.1	0.1236	0.0695	0.0695	0.0702

Tablo 5.47: As giderimi üzerine bazı anyonların etkisine ait sonuçlar II.

D. No	i (A)	t_{EC} (dk)	q (C)	RC µg/L C)	n_{Fe} (mol)	n_{As} (mol)	$n_{Fe/As}$ (molFe/ mol As)	q_e (µg As/ mg Fe)	q_e (µg As/C)
1	0.15	7	63	3.077	0.000326	2.58×10^{-6}	126.30	8.51	2.46
2	0.15	7	63	2.909	0.000326	2.44×10^{-6}	133.62	8.04	2.33
3	0.15	3	27	5.813	0.000140	2.09×10^{-6}	66.86	16.07	4.65
4	0.15	7	63	2.903	0.000326	2.44×10^{-6}	133.87	8.02	2.32
5	0.15	7	63	3.008	0.000326	2.53×10^{-6}	129.20	8.31	2.41
6	0.15	7	63	2.996	0.000326	2.52×10^{-6}	129.74	8.28	2.40
7	0.15	7	63	2.619	0.000326	2.20×10^{-6}	148.38	7.24	2.10
8	0.15	3	27	6.520	0.000140	2.35×10^{-6}	59.61	18.02	5.22
9	0.15	11	99	1.996	0.000513	2.63×10^{-6}	194.74	5.52	1.60
10	0.15	7	63	2.735	0.000326	2.29×10^{-6}	142.09	7.56	2.19
11	0.15	11	99	1.991	0.000513	2.63×10^{-6}	195.22	5.50	1.59
12	0.15	7	63	2.964	0.000326	2.49×10^{-6}	131.13	8.19	2.37
13	0.15	7	63	2.876	0.000326	2.42×10^{-6}	135.12	7.95	2.30
14	0.15	7	63	3.018	0.000326	2.54×10^{-6}	128.77	8.34	2.41
15	0.15	7	63	3.023	0.000326	2.54×10^{-6}	128.56	8.36	2.42
16	0.15	3	27	6.853	0.000140	2.47×10^{-6}	56.72	18.94	5.48
17	0.15	7	63	2.692	0.000326	2.26×10^{-6}	144.39	7.44	2.15
18	0.15	3	27	6.751	0.000140	2.43×10^{-6}	57.57	18.66	5.40
19	0.15	7	63	3.070	0.000326	2.58×10^{-6}	126.58	8.49	2.46
20	0.15	7	63	3.092	0.000326	2.59×10^{-6}	125.71	8.55	2.47
21	0.15	11	99	1.967	0.000513	2.59×10^{-6}	197.54	5.44	1.57
22	0.15	7	63	2.824	0.000326	2.37×10^{-6}	137.60	7.81	2.26
23	0.15	11	99	1.926	0.000513	2.54×10^{-6}	201.79	5.32	1.54
24	0.15	3	27	6.174	0.000140	2.22×10^{-6}	62.95	17.07	4.94
25	0.15	7	63	2.747	0.000326	2.31×10^{-6}	141.48	7.59	2.20
26	0.15	11	99	1.885	0.000513	2.49×10^{-6}	206.17	5.21	1.51
27	0.15	7	63	3.108	0.000326	2.61×10^{-6}	125.05	8.59	2.49
28	0.15	11	99	1.963	0.000513	2.59×10^{-6}	198.00	5.43	1.57
29	0.15	3	27	5.857	0.000140	2.11×10^{-6}	66.36	16.19	4.69
30	0.15	7	63	3.095	0.000326	2.59×10^{-6}	125.58	8.55	2.48
31	0.15	3	27	6.097	0.000140	2.19×10^{-6}	63.75	16.85	4.88
32	0.15	7	63	2.574	0.000326	2.16×10^{-6}	150.98	7.12	2.06
33	0.15	7	63	2.982	0.000326	2.51×10^{-6}	130.32	8.24	2.39
34	0.15	7	63	3.018	0.000326	2.54×10^{-6}	128.77	8.34	2.41
35	0.15	7	63	2.937	0.000326	2.47×10^{-6}	132.35	8.12	2.35
36	0.15	7	63	2.958	0.000326	2.49×10^{-6}	131.37	8.18	2.37
37	0.15	7	63	3.065	0.000326	2.57×10^{-6}	126.81	8.47	2.45
38	0.15	7	63	3.044	0.000326	2.56×10^{-6}	127.69	8.41	2.43
39	0.15	7	63	2.923	0.000326	2.46×10^{-6}	132.96	8.08	2.34
40	0.15	7	63	2.667	0.000326	2.24×10^{-6}	145.71	7.37	2.13
41	0.15	7	63	3.070	0.000326	2.58×10^{-6}	126.58	8.49	2.46
42	0.15	3	27	6.651	0.000140	2.39×10^{-6}	58.43	18.38	5.32
43	0.15	3	27	6.407	0.000140	2.31×10^{-6}	60.66	17.71	5.13
44	0.15	7	63	3.015	0.000326	2.53×10^{-6}	128.92	8.33	2.41
45	0.15	7	63	3.064	0.000326	2.57×10^{-6}	126.86	8.47	2.45
46	0.15	11	99	2.005	0.000513	2.65×10^{-6}	193.83	5.54	1.60
47	0.15	11	99	1.938	0.000513	2.56×10^{-6}	200.56	5.36	1.55

Tablo 5.47: Devam.

48	0.15	7	63	3.028	0.000326	2.54×10^{-6}	128.34	8.37	2.42
49	0.15	7	63	3.079	0.000326	2.59×10^{-6}	126.21	8.51	2.46
50	0.15	7	63	2.907	0.000326	2.44×10^{-6}	133.69	8.04	2.33
51	0.15	7	63	3.060	0.000326	2.57×10^{-6}	127.00	8.46	2.45
52	0.15	3	27	6.461	0.000140	2.33×10^{-6}	60.15	17.86	5.17
53	0.15	7	63	3.034	0.000326	2.55×10^{-6}	128.08	8.39	2.43
54	0.15	11	99	2.008	0.000513	2.65×10^{-6}	193.54	5.55	1.61
55	0.15	11	99	1.943	0.000513	2.56×10^{-6}	200.08	5.37	1.55
56	0.15	3	27	6.907	0.000140	2.49×10^{-6}	56.27	19.09	5.53
57	0.15	11	99	1.908	0.000513	2.52×10^{-6}	203.72	5.27	1.53
58	0.15	11	99	1.983	0.000513	2.62×10^{-6}	196.04	5.48	1.59
59	0.15	7	63	3.120	0.000326	2.62×10^{-6}	124.57	8.62	2.50
60	0.15	7	63	2.961	0.000326	2.49×10^{-6}	131.27	8.18	2.37
61	0.15	7	63	3.043	0.000326	2.56×10^{-6}	127.71	8.41	2.43
62	0.15	3	27	6.188	0.000140	2.23×10^{-6}	62.81	17.11	4.95

Tablo 5.45'deki sonuçlardan As gideriminin yanı sıra diğer anyonlardan da bir miktar giderimlerin olduğu görülmektedir. %31-94 PO_4^{2-}, % 29-90 SiO_3-*Si*, %6-40 HCO_3^-ve de %46-57 NO_3^--*N* arasında giderildiği, B^- ve F^-'da ise giriş ile çıkış değerleri arası farkın çok az olduğu görülmektedir. Anyonlar EC süresinde oluşan floklara adsorplanmışlardır (Şekil 5.75) ve bu adsorpsiyonları sonucu As giderim veriminde düşme gözlenmiştir. Özellikle SiO_3-*Si* konsantrasyonunun maksimum olduğu 80 mg/L değerinde tüm deneyler için As giderim verimi WHO tarafından belirlenen limit değer altına ulaşılamamıştır (deney no: 2, 3, 7, 10, 17, 25, 26, 29 ve 57 ve Tablo 5.45). Bunun tam tersine SiO_3-*Si* konsantrasyonunun minimum olduğu 20 mg/L değerinde ise 11. dak. ve 7.dak.'lık tüm deneylerde (60 nolu deney hariç) limit değerin altına ulaşılmıştır.

Tablo 5.45, Şekil 5.75'deki sonuçlara bakıldığında PO_4^{2-} anyonu SiO_3-*Si* anyonuna göre bir miktar daha fazla adsorplanmaktadır. Fakat silisyumun As giderimini daha fazla inhibe ettiği sonucu açıkça görülmektedir (Şekil 5.75 a ve b). Bundan dolayı SiO_3-*Si* anyonunun metal hidroksitlere karşı daha yüksek fazla affinitesinin olduğu ve adsorpsiyon sitelerinde daha fazla yer kapladığı düşünülmektedir. Literatürdeki birçok çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiştir [Meng et al., 2002], [Nikolaidis et al., 2006], [Guan et al., 2009], [Vasudevan et al., 2010], [Wang et al., 2010], [Chih-Hsiang Liao et al., 2012], [Weiming Zhan et al., 2014].

Tablo 5.45‘ de verilere bakıldığında en yüksek As giderim verimi 11 dakikalık deneylerde (deney no: 11, 54, 46, 9 ve 58), en düşük As giderim verimi de 3 dakikalık deneylerde (deney no: 3 ve 29) olduğu görülmektedir.

Tablo 5.48: As giderimi üzerine bazı anyonların etkisi için hesaplanan ANOVA sonuçları.

Yanıtlar	R^2	Adj R^2	S.D.	CV	PRESS	F-value	Prob>F	AP	Model
C_f (µg/L)	0,984	0,962	2,100	14,07	684,70	45,61	<0,001	27,12	Önemli
R_e (%)	0,984	0,962	1,050	1,14	171,18	45,61	<0,001	27,12	Önemli
ENC(kWh/m^3)	0,987	0,969	0,011	6,75	0,022	56,21	<0,001	29,96	Önemli
ELC (kg/m^3)	0,929	0,833	0,004	30,93	0,003	9,68	<0,001	18,88	Önemli
OC (\$/m^3)	0,933	0,842	0,020	21,00	0,067	10,30	<0,001	18,08	Önemli

Tablo 5.48‘de görülen R^2 değerlerinin yüksek olması kullanılan modele uygun olduğunu göstermiştir. Yanıtların (C_f, R_e, *ELC*, *ENC* ve *OC*) kuatratik modele uyduğu ve yüksek R^2 ve *Adj* R^2 verdiği saptanmıştır. Ayrıca R^2 (>0.92) ve Adj R^2 (>0.86) değerleri de bu durumu desteklemektedir. EC prosesi ile arıtılan içme suyunun her bir yanıt için elde edilen model eşitlikleri ise Eşitlik 5.5.1-5.5.5’de verilmiştir. Yanıtlar (C_f, R_e, *ELC*, *ENC* ve *OC*) ile tasarım değişken etkileri ve bileşik tasarım değişken etkileri arasındaki ilişkiler kontur grafikleri olarak; R_e için Şekil 5.5.11-5.5.14, *ENC* için Şekil 5.5.15-5.5.18 ve *OC* için Şekil 5.5.19-5.5.22‘de gösterilmiştir. Yanıtlar için deneysel sonuçlar ile oluşturulan matematiksel modelden elde edilen sonuçların karşılaştırılması Şekil 5.5.18’de gösterilmiştir. Şekil 5.5.18’de verilen yanıtlar için deneysel ve model uyumunun ANOVA tablosunda da (Tablo 5.48 ve 5.49) görüldüğü gibi oldukça iyi bir uyum gösterdiğini ortaya koymaktadır.

Anyonların etkisi için yanıtlar ile bağımsız değişkenler arasındaki ilişkileri gösteren model eşitlikleri aşağıda ifade edilmiştir (Eşitlik 5.90-5.94):

$$C_f\,(\mu g/L)=+65.78-1.26\times(PO_4\text{-}P)-0.203\times(SiO_3\text{-}Si)-0.03\times(HCO_3^-)-3.984\times(F^-)-4.15\times(B^-)-0.335\times(NO_3\text{-}N)-4.020\times t_{EC}-0.029\times(PO_4\text{-}P)\times(SiO_3\text{-}Si)+1.43\times10^{-3}\times(PO_4\text{-}P)\times(HCO_3^-)-0.025\times(PO_4\text{-}P)\times(F^-)+0.214\times(PO_4\text{-}P)\times(B^-)-0.0369\times(PO_4\text{-}P)\times(NO_3\text{-}N)-0.127\times(PO_4\text{-}P)\times t_{EC}+5.18\times10^{-4}\times(SiO_3\text{-}Si)\times(HCO_3^-)-5.05\times10^{-3}\times(SiO_3\text{-}Si)\times(F^-)+0.0119\times(SiO_3\text{-}Si)\times(B^-)+1.053\times10^{-3}\times(SiO_3\text{-}Si)\times(NO_3\text{-}N)-0.0361\times(SiO_3\text{-}Si)\times t_{EC}+1.1\times10^{-3}\times(HCO_3^-)\times(F^-)+1.3\times10^{-3}\times(HCO_3^-)\times(B^-)+1.9\times10^{-4}\times(HCO_3^-)\times(NO_3\text{-}N)-7.99\times10^{-4}\times(HCO_3^-)\times t_{EC}+0.248\times(F^-)\times(B^-)+0.034\times(F^-)\times(NO_3\text{-}N)+0.099\times(F^-)\times t_{EC}+0.025\times(B^-)\times(NO_3\text{-}N)+0.0718\times(B^-)\times t_{EC}-0.024\times(NO_3\text{-}N)\times t_{EC}+0.237\times(PO_4\text{-}P)^2+6.5\times10^{-3}\times(SiO_3\text{-}Si)^2-7.6\times10^{-6}\times(HCO_3^-)^2+0.050\times(F^-)^2-0.0503\times(B^-)^2+6.87\times10^{-3}\times(NO_3\text{-}N)^2+0.251\times(t_{EC})^2 \quad (5.90)$$

$$R_e\,(\%)=+67.11+0.628\times(PO_4\text{-}P)+0.101\times(SiO_3\text{-}Si)+0.015\times(HCO_3^-)+1.99\times(F^-)+2.07\times(B^-)+0.168\times(NO_3\text{-}N)+2.01\times t_{EC}+0.0145\times(PO_4\text{-}P)\times(SiO_3\text{-}Si)-7.13\times10^{-4}\times(PO_4\text{-}P)\times(HCO_3^-)+0.012\times(PO_4\text{-}P)\times(F^-)-0.107\times(PO_4\text{-}P)\times(B^-)+0.0184\times(PO_4\text{-}P)\times(NO_3\text{-}N)+0.06\times(PO_4\text{-}P)\times t_{EC}-2.59\times10^{-4}\times(SiO_3\text{-}Si)\times(HCO_3^-)+2.53\times10^{-3}\times(SiO_3\text{-}Si)\times(F^-)-5.95\times10^{-3}\times(SiO3\text{-}Si)\times(B^-)-5.26\times10^{-4}\times(SiO_3\text{-}Si)\times(NO_3\text{-}N)+0.02\times(SiO_3\text{-}Si)\times t_{EC}-5.29\times10^{-4}\times(HCO_3^-)\times(F^-)-6.58\times10^{-4}\times(HCO_3^-)\times(B^-)-9.7\times10^{-5}\times(HCO_3^-)\times(NO_3\text{-}N)+3.99\times10^{-4}\times(HCO_3^-)\times t_{EC}-0.124\times(F^-)\times(B^-)-0.017\times(F\text{-})\times(NO_3\text{-}N)-0.049\times(F\text{-})\times t_{EC}-0.013\times(B\text{-})\times(NO_3\text{-}N)-0.036\times(B^-)\times t_{EC}+0.012\times(NO_3\text{-}N)\times t_{EC}-0.119\times(PO_4\text{-}P)^2-3.26\times10^{-3}\times(SiO_3\text{-}Si)^2+3.78\times10^{-6}\times(HCO_3^-)^2-0.025\times(F^-)^2+0.0252\times(B^-)^2-3.43\times10^{-3}\times(NO_3\text{-}N)^2-0.125\times(t_{EC})^2 \quad (5.91)$$

$$ENC\ (kWh/m^3)=+0.076-2.6\times10^{-3}\times(PO_4\text{-}P)-3.9\times10^{-4}\times(SiO_3\text{-}Si)-1.5\times10^{-4}\times(HCO_3^-)-1.03\times10^{-3}\times(F^-)-0.013\times(B^-)+8.29\times10^{-4}\times(NO_3\text{-}N)+0.037\times t_{EC}-2.88\times10^{-5}\times(PO_4\text{-}P)\times(SiO_3\text{-}Si)-5.1\times10^{-6}\times(PO_4\text{-}P)\times(HCO_3^-)+1.2\times10^{-5}\times(PO_4\text{-}P)\times(F^-)+5.3\times10^{-4}\times(PO_4\text{-}P)\times(B^-)+2.7\times10^{-5}\times(PO_4\text{-}P)\times(NO_3\text{-}N)+9.8\times10^{-5}\times(PO_4\text{-}P)\times(t_{EC})+1.2\times10^{-6}\times(SiO_3\text{-}Si)\times(HCO_3^-)+1.7\times10^{-5}\times(SiO_3\text{-}Si)\times(F^-)+3.0\times10^{-4}\times(SiO_3\text{-}Si)\times(B^-)+3.6\times10^{-6}\times(SiO_3\text{-}Si)\times(NO_3\text{-}N)-1.2\times10^{-4}\times(SiO_3\text{-}Si)\times(t_{EC})+8.3\times10^{-7}\times(HCO_3^-)\times(F^-)+3.9\times10^{-6}\times(HCO_3^-)\times(B^-)-2.55\times10^{-6}\times(HCO_3^-)\times(NO_3\text{-}N)-5.39\times10^{-6}\times(HCO_3^-)\times(t_{EC})+8.20\times10^{-4}\times(F^-)\times(B^-)-2.19\times10^{-5}\times(F^-)\times(NO_3\text{-}N)-4.87\times10^{-4}\times(F^-)\times(t_{EC})+3.50\times10^{-5}\times(B^-)\times(NO_3\text{-}N)-3.3\times10^{-4}\times(B^-)\times(t_{EC})-1.6\times10^{-5}\times(NO_3\text{-}N)\times(t_{EC})+8.8\times10^{-5}\times(PO_4\text{-}P)^2-7.6\times10^{-7}\times(SiO_3\text{-}Si)^2+1.05\times10^{-7}\times(HCO_3^-)^2-2.40\times10^{-4}\times(F^-)^2+1.18\times10^{-4}\times(B^-)^2+3.52\times10^{-7}$$

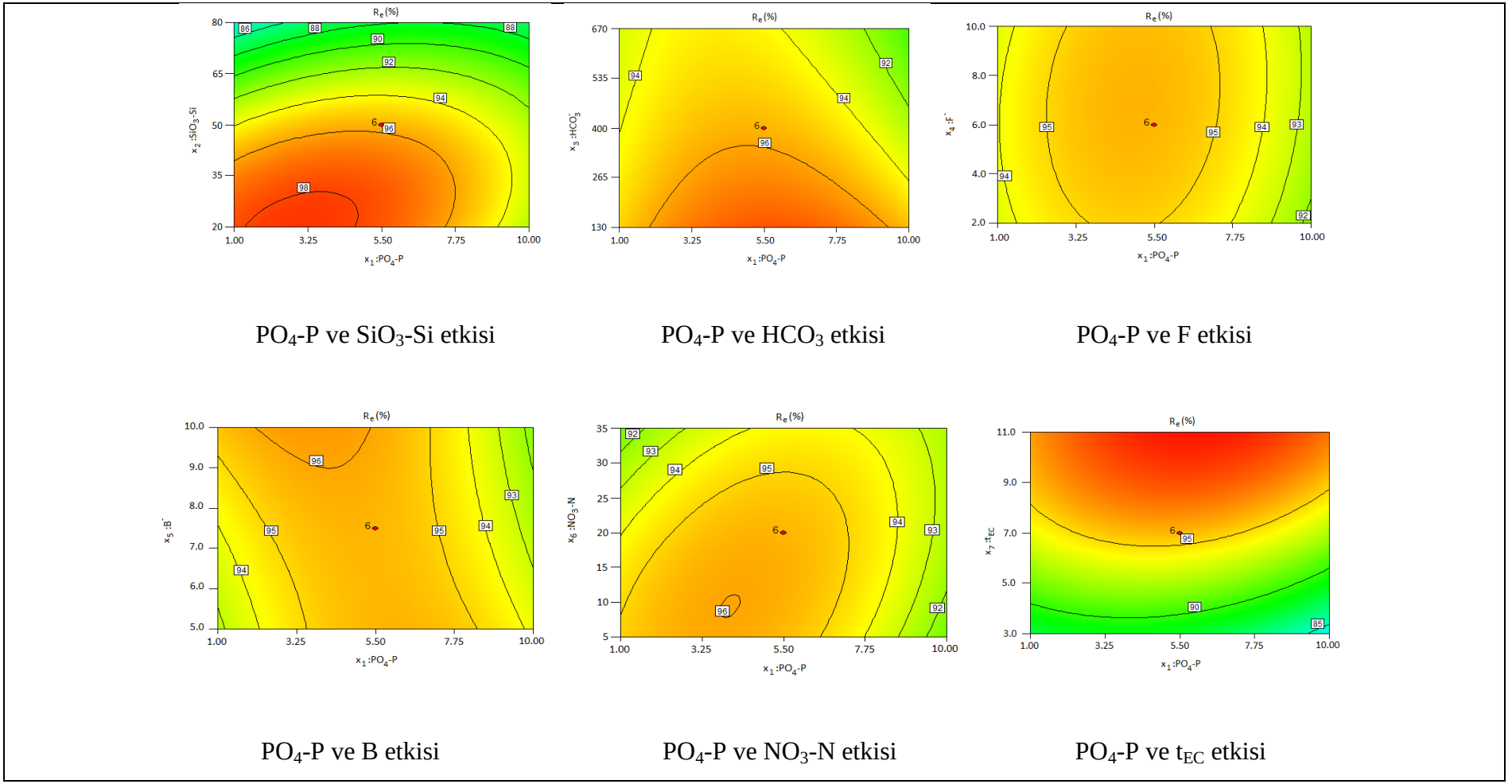
$$\times (NO_3\text{-}N)^2 + 2.07\times10^{-5}\times(t_{EC})^2 \quad (5.92)$$

$$ELC\ (kg/m^3) = -\ 3.1\times10^{-3}+8.6\times10^{-4}\times(PO_4\text{-}P)-6.6\times10^{-4}\times(SiO_3\text{-}Si)-3.7\times10^{-5}\times(HCO_3^-) -1.16\times10^{-3}\times(F^-)-2.22\times10^{-3}\times(B^-)+ 2.06\times10^{-3}\times(NO_3\text{-}N)+ 6.21\times10^{-3}\times t_{EC}-1.05\times10^{-5} \times(PO_4\text{-}P)\times(SiO_3\text{-}Si)+3.1\times10^{-6}\times(PO_4\text{-}P)\times(HCO_3^-)+1.4\times10^{-4}\times(PO_4\text{-}P)\times(F^-)-1.2\times10^{-4} \times(PO_4\text{-}P)\times(B_-)+7.6\times10^{-6}\times(PO_4\text{-}P)\times(NO_3\text{-}N)-7.0\times10^{-5}\times(PO_4\text{-}P)\times (t_{EC}) +1.2\times10^{-7} \times(SiO_3\text{-}Si)\times(HCO_3^-)-1.1\times10^{-5}\times(SiO_3\text{-}Si)\times(F^-)+1.6\times10^{-4}\times(SiO_3\text{-}Si)\times(B^-)-1.5\times10^{-5} \times(SiO_3\text{-}Si)\times(NO_3\text{-}N)-7.3\times10^{-5}\times(SiO_3\text{-}Si)\times(t_{EC})+2.9\times10^{-6}\times(HCO_3^-)\times(F^-)-3.0\times10^{-6} \times(HCO_3^-)\times(B^-)-1.0\times10^{-7}\times(HCO_3^-)\times(NO_3\text{-}N) +5.4\times10^{-7}\times (HCO_3^-)\times(t_{EC})-1.3\times10^{-4} \times(F^-)\times(B^-)+1.9\times10^{-5}\times(F^-)\times(NO_3\text{-}N)+6.6\times10^{-5}\times(F^-)\times(t_{EC})-1.6\times10^{-4}\times(B^-)\times(NO_3\text{-}N) -9.6\times10^{-4}\times(B^-)\times(t_{EC})+1.8\times10^{-5}\times(NO_3\text{-}N)\times(t_{EC})-1.1\times10^{-4}\times(PO_4\text{-}P)^2+4.6\times10^{-6} \times(SiO_3\text{-}Si)^2+1.6\times10^{-8}\times(HCO_3^-)^2-3.9\times10^{-5}\times(F^-)2+5.0\times10^{-4}\times(B^-)^2-9.1\times10^{-6}\times(NO_3\text{-}N)^2 +3.0\times10^{-4}\times(t_{EC})^2 \quad (5.93)$$

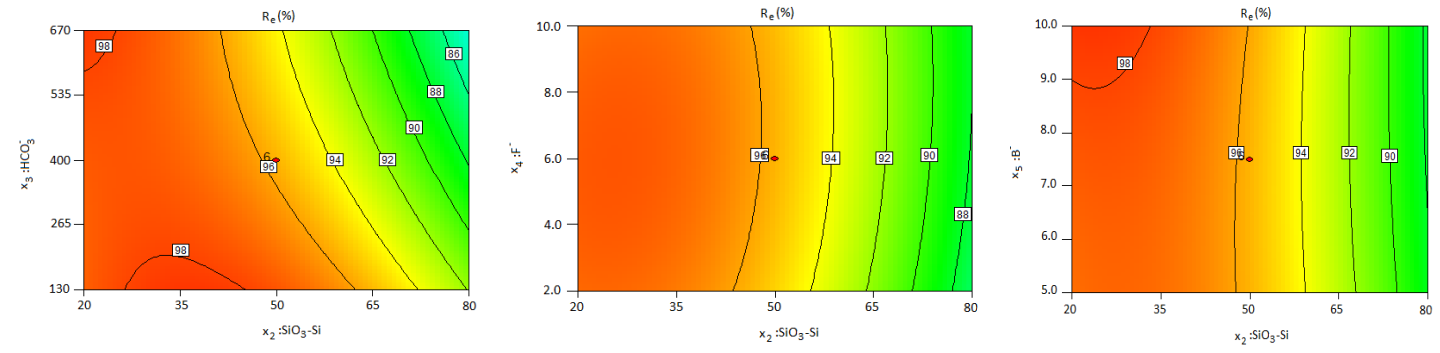
$$OC\ (\$/m^3) = -1.7\times10^{-3} + 4.1\times10^{-3}\times(PO_4\text{-}P) - 3.6\times10^{-3}\times(SiO_3\text{-}Si) - 2.25\times10^{-4}\times(HCO_3) -6.35\times10^{-3}\times(F)-0.014\times(B)+0.011\times(NO_3\text{-}N)+0.041\times t_{EC}-6.1\times10^{-5}\times(PO_4\text{-}P)\times(SiO_3\text{-}Si) +1.6\times10^{-5}\times (PO_4\text{-}P)\times(HCO_3) + 7.61\times10^{-4}\times (PO_4\text{-}P) \times(F) - 5.33\times10^{-4}\times(PO_4\text{-}P) \times(B) +4.6\times10^{-5}\times(PO_4\text{-}P)\times(NO_3\text{-}N)-3.54\times10^{-4}\times(PO_4\text{-}P)\times t_{EC}+8.8\times10^{-7}\times(SiO_3\text{-}Si)\times(HCO_3) -5.67\times10^{-5}\times(SiO_3\text{-}Si)\times(F)+8.34\times10^{-4}\times(SiO_3\text{-}Si)\times(B)- 7.75\times10^{-5}\times(SiO_3\text{-}Si)\times NO_3\text{-}N) -4.1\times10^{-4}\times(SiO_3\text{-}Si)\times t_{EC}+1.6\times10^{-5}\times(HCO_3)\times(F)-1.5\times10^{-5}\times(HCO_3)\times(B)-1.1\times10^{-6} \times(HCO_3)\times(NO_3\text{-}N)+1.8\times10^{-6}\times(HCO_3)\times t_{EC}-5.2\times10^{-4}\times(F)\times(B)+9.5\times10^{-5}\times(F)\times(NO_3\text{-}N) +2.6\times10^{-4}\times(F)\times t_{EC}-8.46\times10^{-4}\times(B)\times(NO_3\text{-}N)-5.2\times10^{-3}\times(B)\times t_{EC}+9.2\times10^{-5}\times NO_3\text{-}N \times t_{EC}-5.46\times10^{-4}\times(PO_4\text{-}P)^2+2.44\times10^{-5}\times(SiO_3\text{-}Si)^2+1.0\times10^{-7}\times(HCO_3)^2-2.6\times10^{-4}\times(F)^2 +2.7\times10^{-3}\times(B)^2-4.8\times10^{-5}\times(NO_3\text{-}N)^2+1.6\times10^{-3}\times(t_{EC})^2 \quad (5.94)$$

Eşitlik 5.90 ve 5.91'de As çıkış konsantrasyonu ve yüzde As giderim verimi incelendiğinde en büyük etkiyi işletme süresi (t_{EC}) ve B konsantrasyonunun gösterdiği görülmektedir. *PO_4-P, SiO_3-Si* ve *F*' da As giderimine etki eden diğer anyonlar olarak öne çıkarken *HCO_3* ve *NO_3-N* etkisi daha az olmuştur (Şekil 5.65 – Şekil 5.68). Benzer sonuçların çıktığı literatür çalışmasında, *PO_4-P* anyonunun hem As(III) hemde As(V) giderimini inhibe ettiği, *HCO_3* anyonunun ise As(III) giderimini As(V)'e göre daha fazla etkilediği belirtilmiştir [Chih-Hsiang Liao et al., 2012]. Diğer bir çalışmada *PO_4-P* ve *SiO_3-Si* anyonlarının As giderimini en fazla

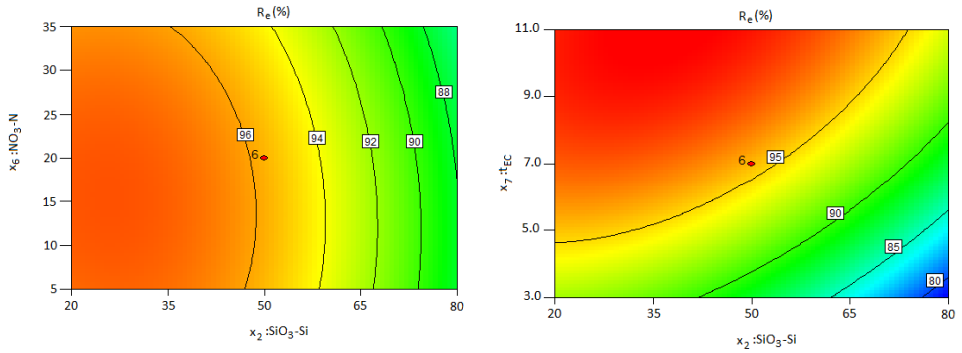
etkilediği ve HCO_3'nin ise en az etkiyi gösterdiği belirtilmektedir [Wang et al., 2010]. Eşitlik 5.5.3'de *ENC*'ye etki eden en önemli parametre işletme süresidir. Eşitlik 5.4.4'de *ELC*'ye tüm parametrelerin çok az etki ettiği görülmüştür. Eşitlik 5.4.5'de *OC*'yi arttıran öncelikli değişken t_{EC} iken anyonların konsantrasyonları *OC*'yi pek fazla etkilememiştir (Şekil 5.69 – Şekil 5.72).



Şekil 5.65: Fe elektrotların kullanıldığı EC prosesinde R_e (%) için PO_4-P konsantrasyonuna göre değişken etkileri.

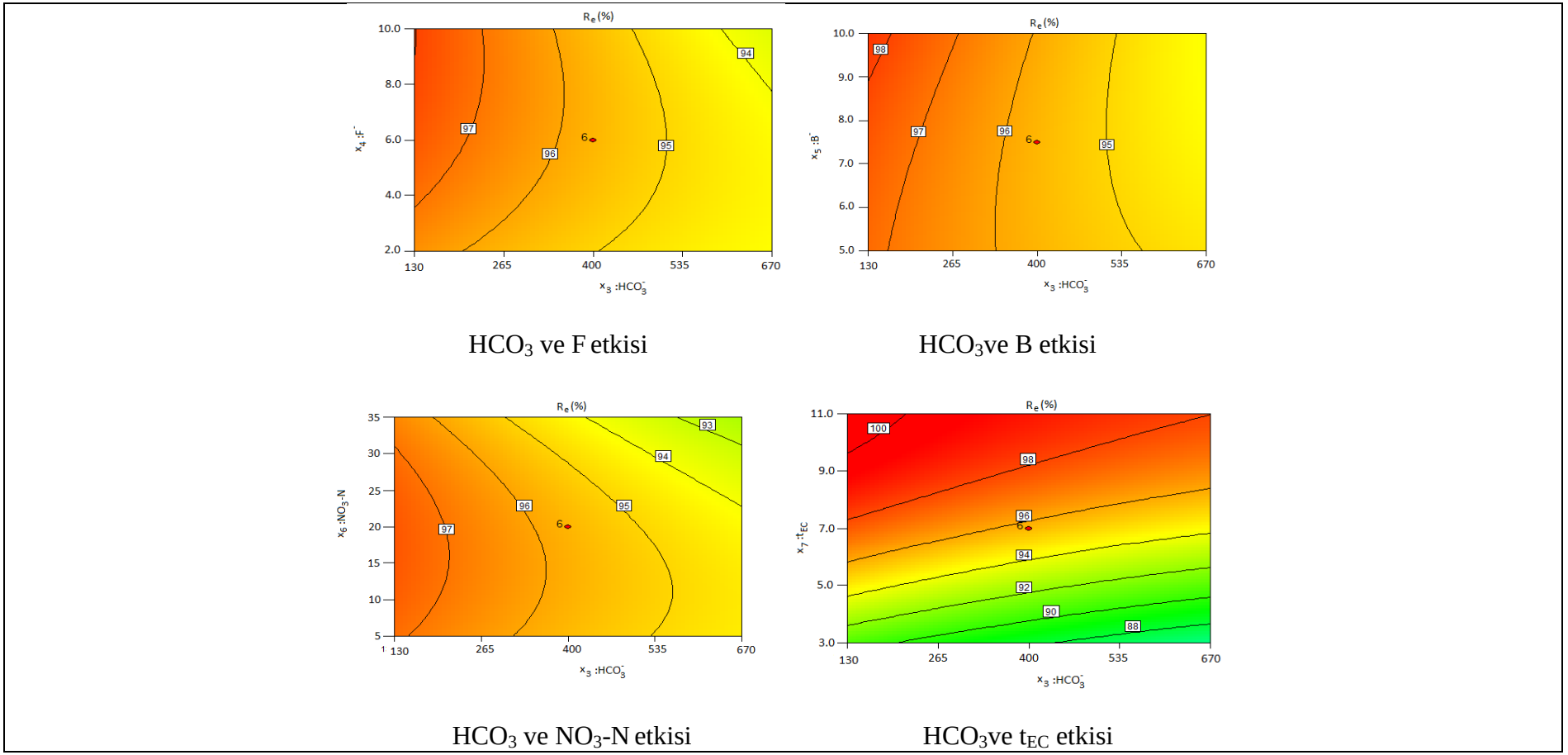


SiO_3-Si ve HCO_3 etkisi SiO_3-Si ve F etkisi SiO_3-Si ve B etkisi



SiO_3-Si ve NO_3-N etkisi SiO_3-Si ve t_{EC} etkisi

Şekil 5.66: Fe elektrotların kullanıldığı EC prosesinde R_e (%) için SiO_3-Si konsantrasyonuna göre değişken etkileri.



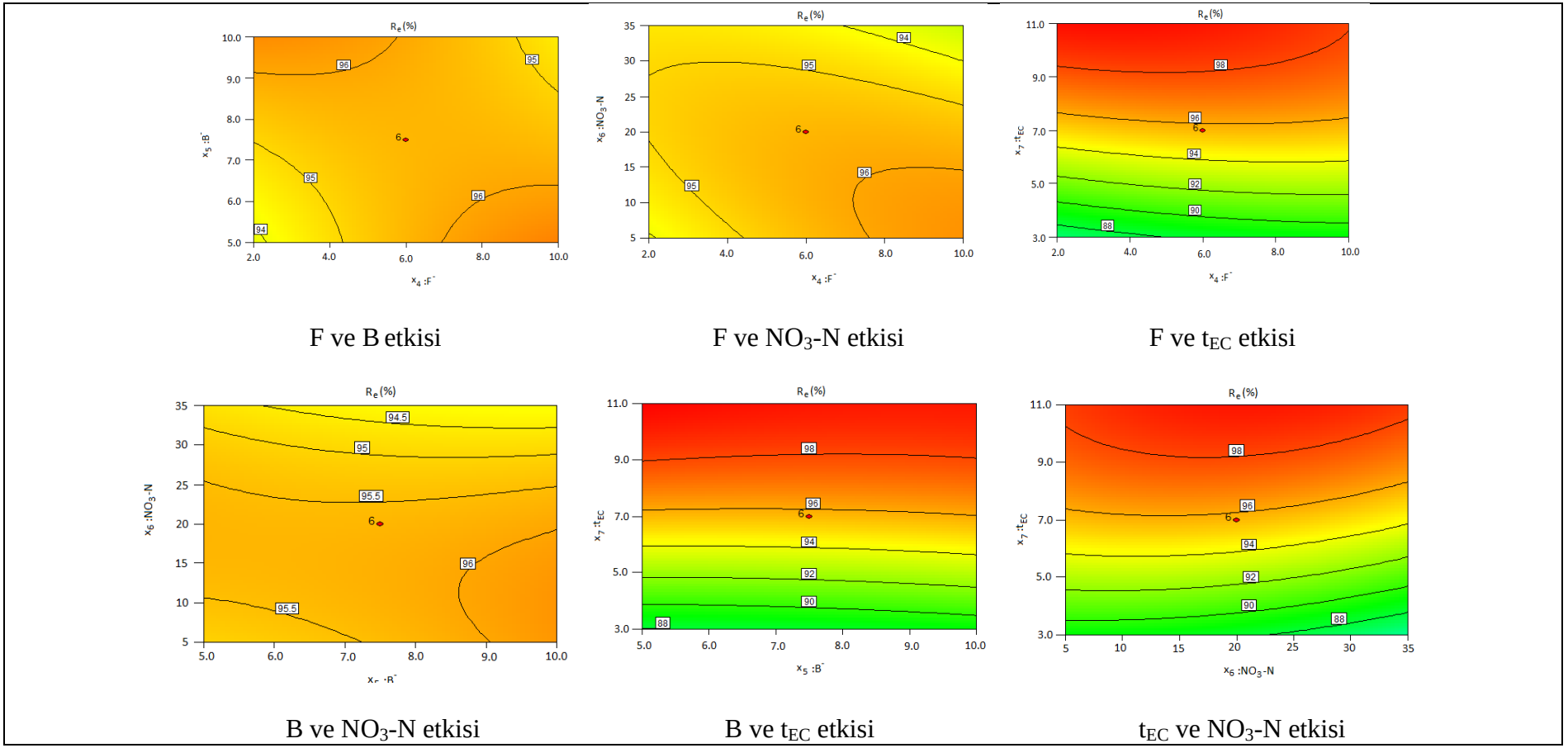
HCO_3 ve F etkisi

HCO_3ve B etkisi

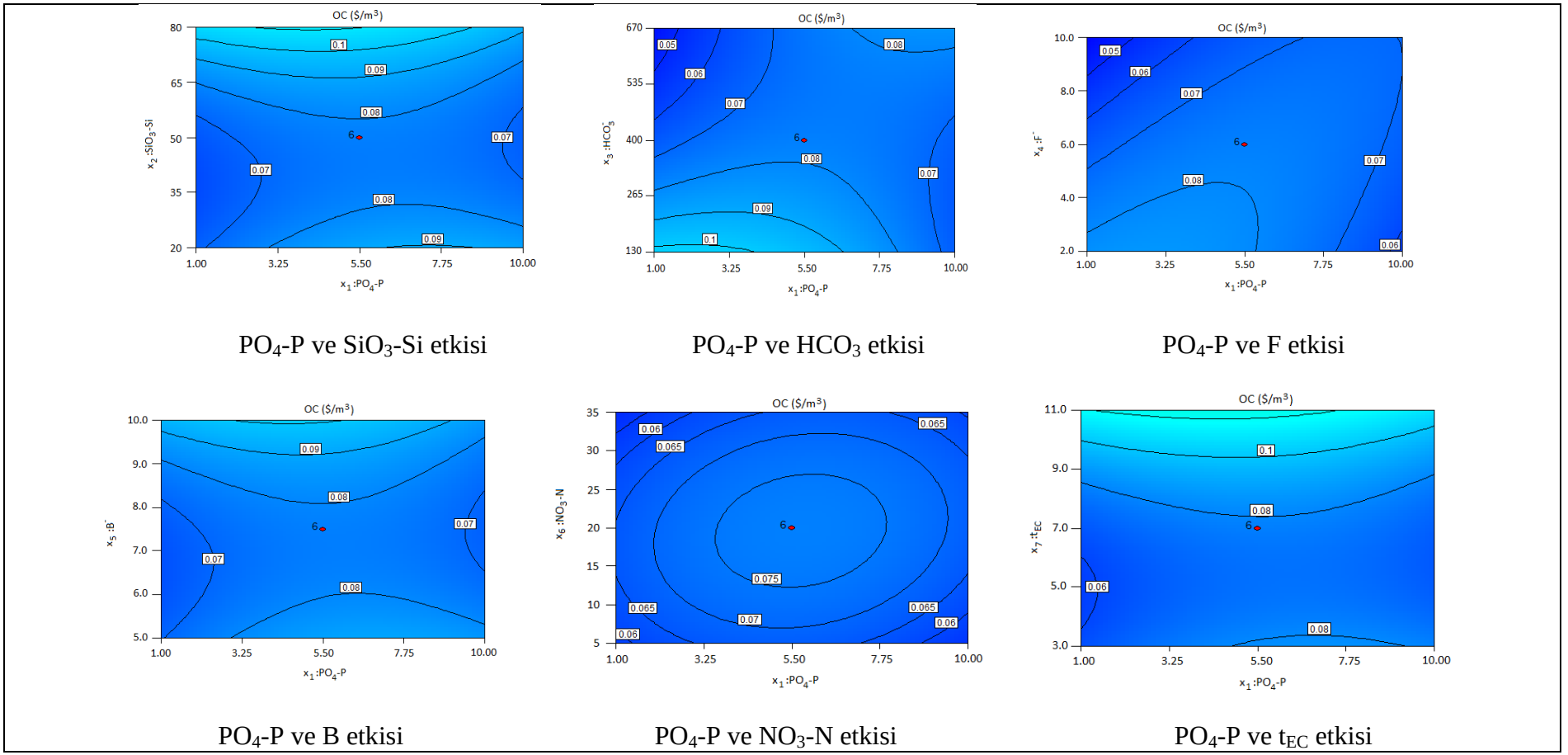
HCO_3 ve NO_3-N etkisi

HCO_3ve t_{EC} etkisi

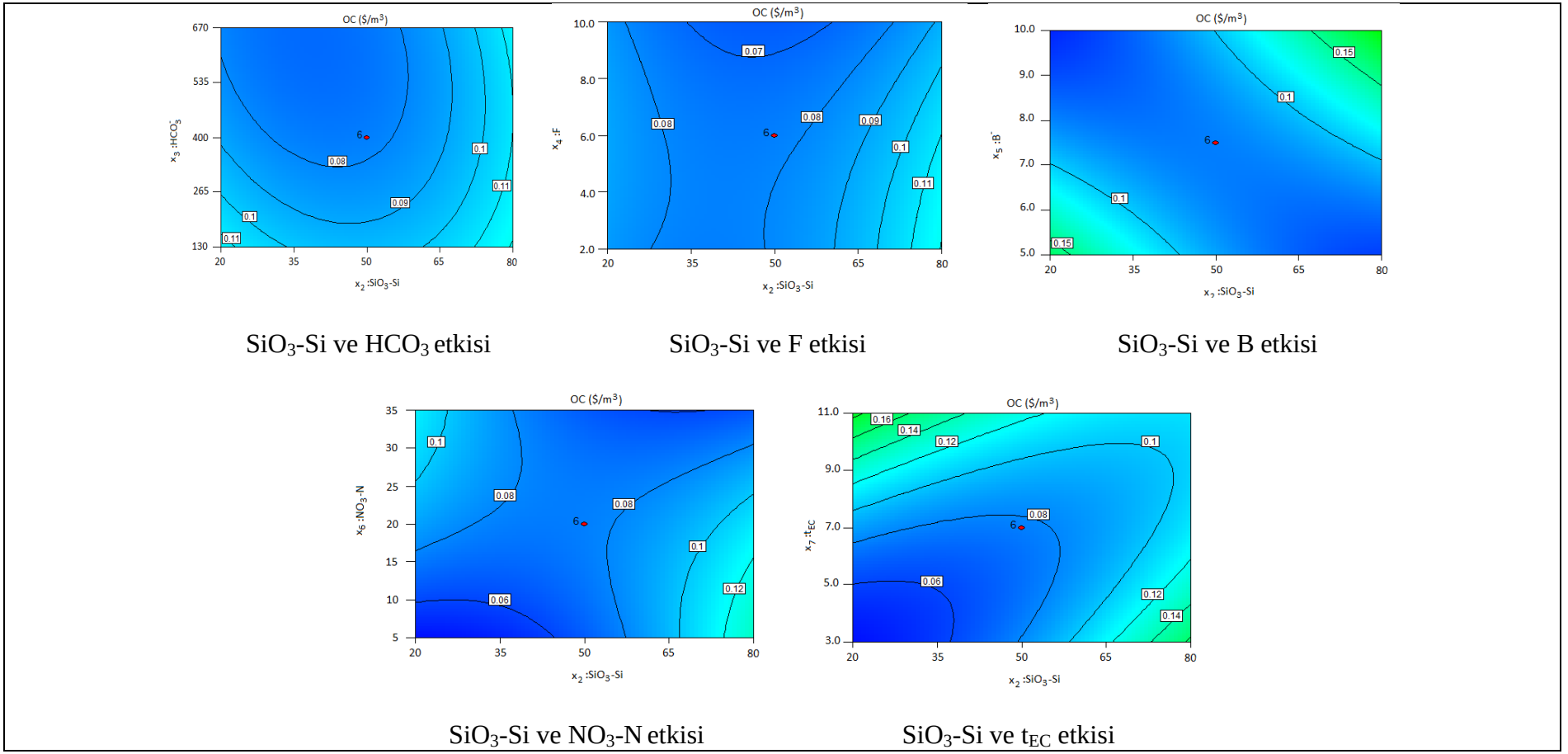
Şekil 5.67: Fe elektrotların kullanıldığı EC prosesinde R_e (%) için bikarbonat (HCO_3^-) konsantrasyonuna göre değişken etkileri.



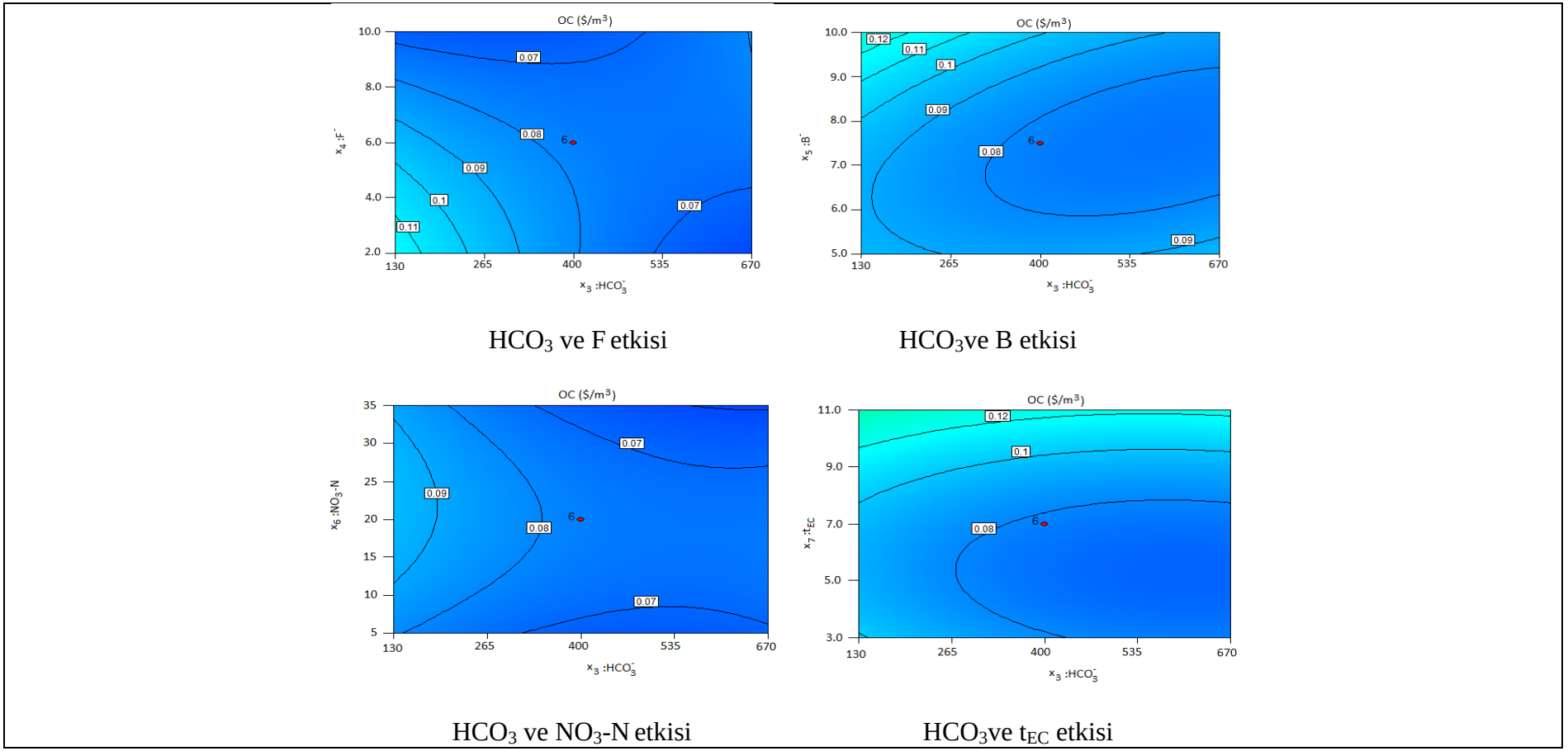
Şekil 5.68: Fe elektrotların kullanıldığı EC prosesinde R_e (%) için flor, bor, nitrat ve t_{EC} süresine göre değişken etkileri.



Şekil 5.69: Fe elektrotların kullanıldığı EC prosesinde *OC* için PO_4-P göre değişken etkileri.



Şekil 5.70: Fe elektrotların kullanıldığı EC prosesinde *OC* için SiO_3-Si konsantrasyonuna göre değişken etkileri.



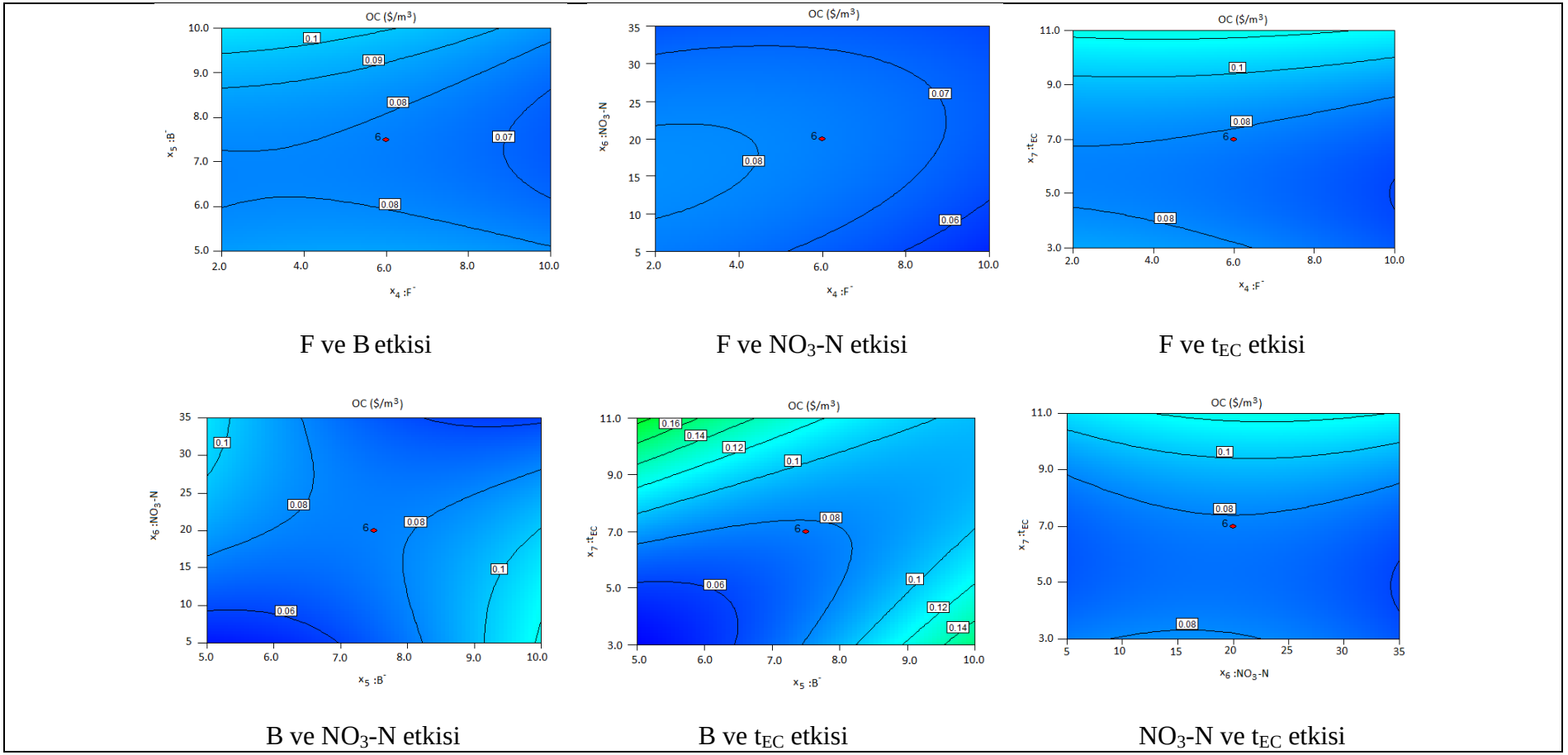
HCO_3 ve F etkisi

HCO_3ve B etkisi

HCO_3 ve NO_3-N etkisi

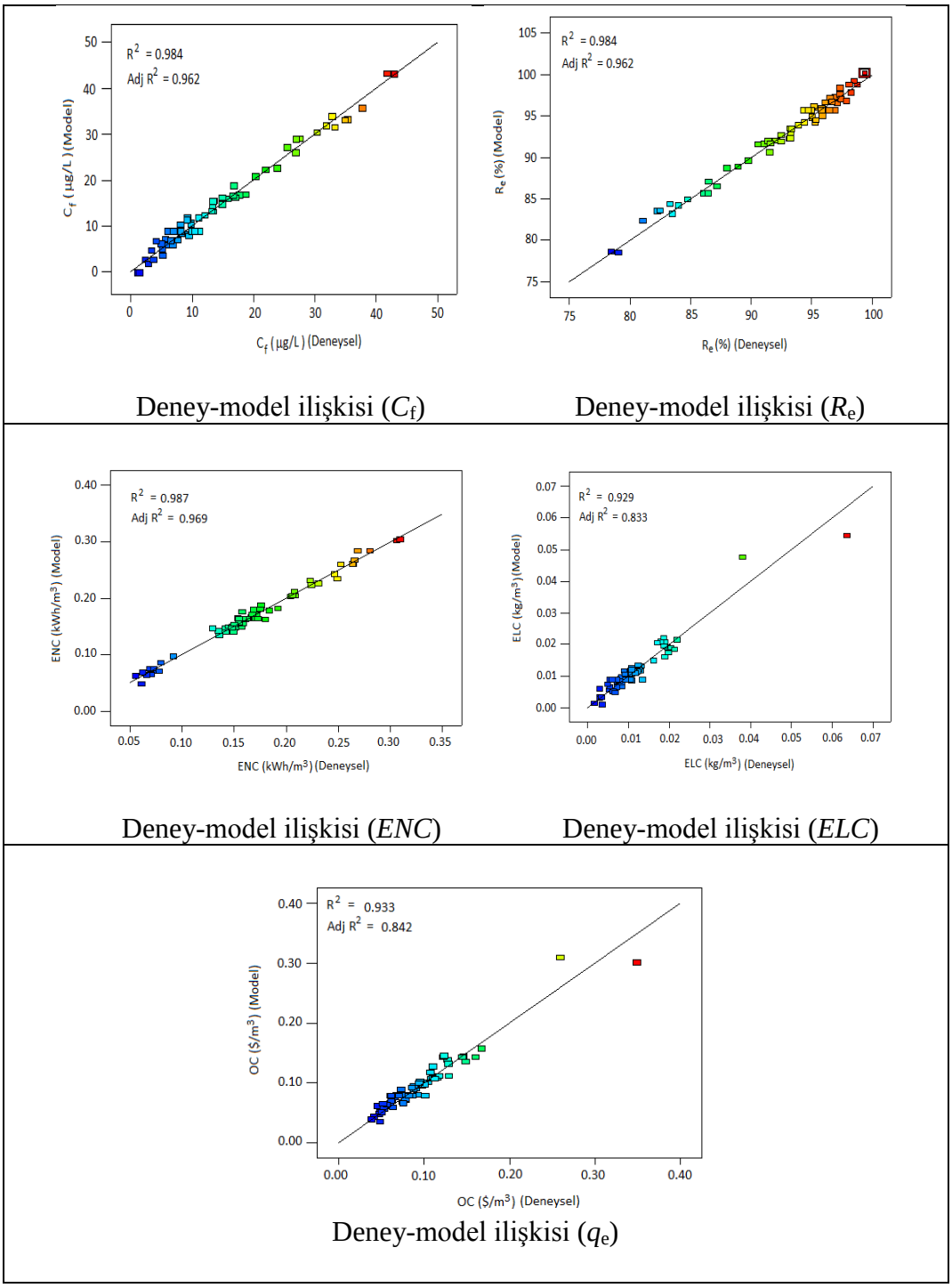
HCO_3ve t_{EC} etkisi

Şekil 5.71: Fe elektrotların kullanıldığı EC prosesinde *OC* için HCO_3^- göre değişken etkileri.



Şekil 5.72: Fe elektrotların kullanıldığı EC prosesinde *OC* \$/m^3 için flor, nitrat, bor ve t_{EC} süresine göre değişken etkileri.

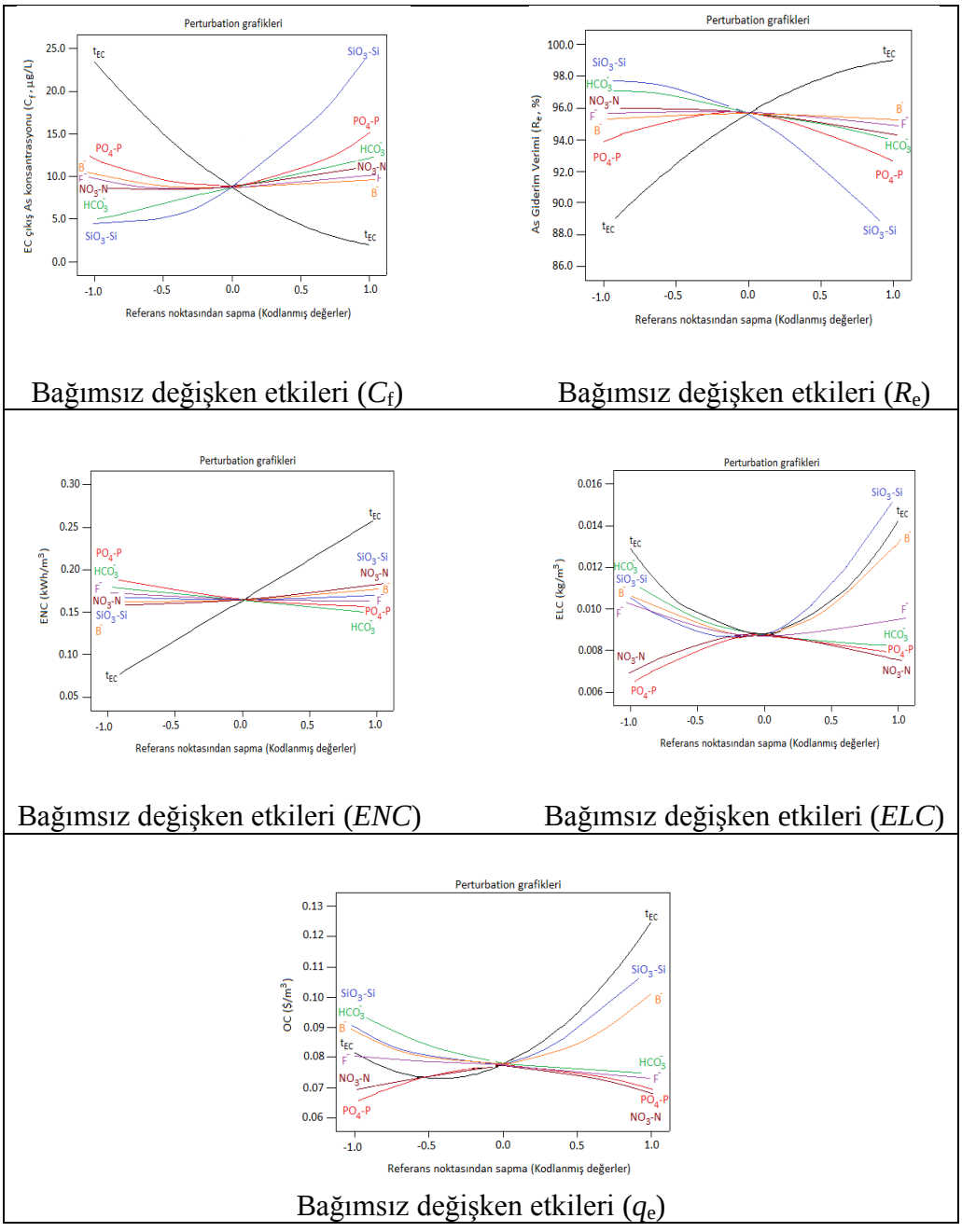
Ayrıca yanıtlar için model ve deneysel veriler arasındaki ilişkiler ise Şekil 5.73'de verilmiştir. Bu şekillerden de yanıtlar için elde edilen model verileri ile deneysel veriler arasındaki ilişkilerin yüksek korelasyon katsayıları ile ifade edildiği görülmektedir. Deneysel ve model verilerinin uyum içinde olduğu söylenebilir.



Şekil 5.73: Anyonların As giderimi üzerine etkisi için deney-model ilişkisi.

5.5.8.1. Anyonların As Giderimi Üzerine Etkilerinin Perturbasyon Grafikleri

Fe bilya anotların kullanıldığı EC prosesi ile As giderimi üzerine anyonların etkisi proses değişkenlerine göre her bir yanıt dikkate alınarak değerlendirilmiştir. Perturbasyon grafikleri bu amaçla kullanılmakta olup, her bir yanıt için ilgili grafikler aşağıdaki Şekil 5.74'de gösterilmiştir.

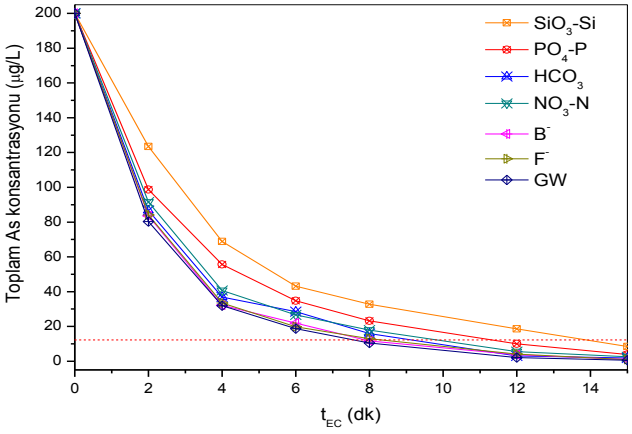


Şekil 5.74: Anyonların etkisi çalışmalarında bağımsız değişkenlerin etkileri.

Yanıt 1 (C_f) çıkış arsenik konsantrasyonunu etkileyen en önemli etken t_{EC}, silisyum ve fosfat olduğu Şekil 5.74'den görülmektedir. Bu parametreler arttıkça çıkış As konsantrasyonunun da arttığı ve diğer parametrelerin As giderim verimi üzerine fazla etkisinin olmadığı görülmüştür. İşletme maliyeti üzerine *SiO_3-Si* ve t_{EC}'nin en etkin parametreler olduğu görülmektedir. Çünkü *OC*'yi etkileyen en önemli etken EC esnasında elektrot ve enerji tüketimleridir. *EN*C ve *ELC* arttıkça *OC* artmaktadır. EC süresinin As giderim verimi üzerine oldukça fazla etkisinin olduğu, süre arttıkça As giderim veriminin arttığı görülmüştür. Nitrat, bor ve florun EC prosesinde As giderimi üzerine fazla bir etkisinin olmadığı sonuçlardan görülmektedir.

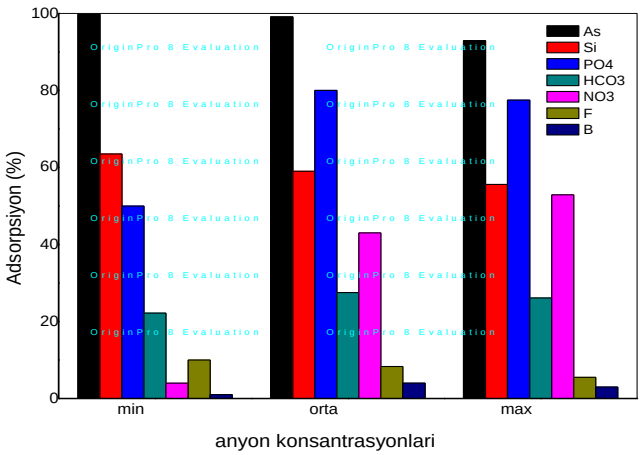
5.5.9. As Giderimi Üzerine Anyonların Etkilerinde Yanıtların Durumu

Fe bilya anotların kullanıldığı EC prosesi ile As giderimi üzerine anyonların etkisi Design Expert tasarım haricinde klasik deneysel metotla da incelenmiştir. Altı farklı anyon ve içme suyu örneği 15 dakikalık EC süresince incelenmiş olup her dakikada alınan örnekler neticesinde zamana karşı As_{top} konsantrasyon değerleri zamana karşı sonuçları Şekil 5.75'de verilmiştir.



a)

Şekil 5.75: Anyonların As giderimine etkileri. a) Anyonların varlığında toplam As giderimi toplam As giderimi, b) Üç farklı anyon konsantrasyonunda anyonların ve arseniğin adsorpsiyon miktarları.
(Deneysel şartlar (pH: 7.6, *i*: 0.15 A, As: 200 µg/L (As (V)/As(III), 1:1)).



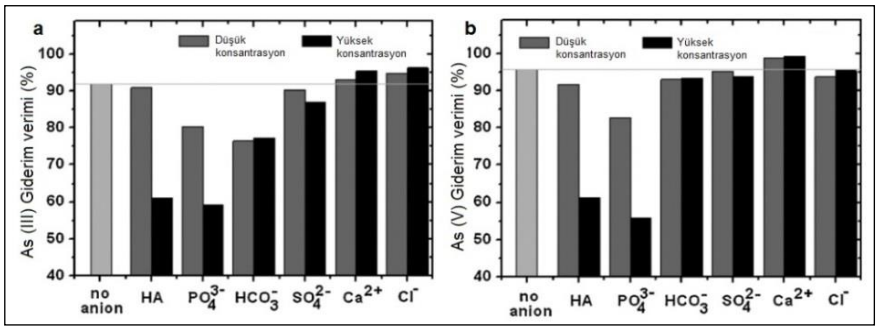
b)

Şekil 5.75: Devam.

Şekil 5.75.a)'da görüldüğü gibi içme sularında farklı anyonların varlığı As giderimi üzerine etki etmektedir. As giderimi üzerine anyonların etkisi çoktan aza doğru sıralandığında $Si > P > HCO_3 > NO_3 > B > F$ şeklindedir. Bu sıralama EC esnasında oluşan demir hidroksit floklarına As ve anyonların adsorplanmasında değişiklikler göstermektedir (Şekil 5.75 b)). Anyonların sudaki konsantrasyonları arttıkça adsorpsiyon miktarlarında artış göstermiştir. Demir hidroksitler üzerine en fazla adsorpsiyonu PO_4-P (5.5-10 mg/L P) göstermiştir. Literatürde birçok çalışmada görüldüğü gibi fosfatın arsenikle ile olan kimyasal benzerliğinden kaynaklanmaktadır. Aynı eğilim nitrat iyonu içinde geçerlidir. Nitrat konsantrasyonu 7.5 mg/L'den 35 mg/L'ye arttıkça nitratın adsorpsiyon miktarında artış göstermiştir. Anyonların konsantrasyonlarındaki artma adsorplanma miktarlarında artış ve bunun sonucu olarak As giderim veriminde düşme gözlenmiştir. Çünkü demir hidroksit yüzeylerindeki uygun adsorplanma bölgelerine adsorpsiyon için anyonlarda As ile yarış haline girerek adsorpsiyon bölgelerini doldurmuşlardır. Literatürde anyonların etkilerini gösteren bir çalışmada Cl^-, SO_4^{2-}, HCO_3^-, SiO_3^{2-} ve PO_4^{3-} anyonları farklı konsantrasyon aralıklarında incelenmiş (nano-hidrat zirkonyum oksit (HZO)/ polistiren hibrit adsorbent) [Weiming Zhan et al., 2014]. 0.1 mM ve 1.0 mM konsantrasyonlarında Cl^-, SO_4^{2-} ve HCO_3^-,ve SiO_3^{2-}'nin As giderimi üzerine önemli bir etkisi gözlenmezken PO_4^{3-} anyonu As giderim verimini %50 seviyelerine kadar düşürmüştür. Ancak 10 nM gibi yüksek bir konsantrasyon değerinde tüm anyonların As giderimine etki ettiği görülmüştür [Weiming Zhan et al., 2014].

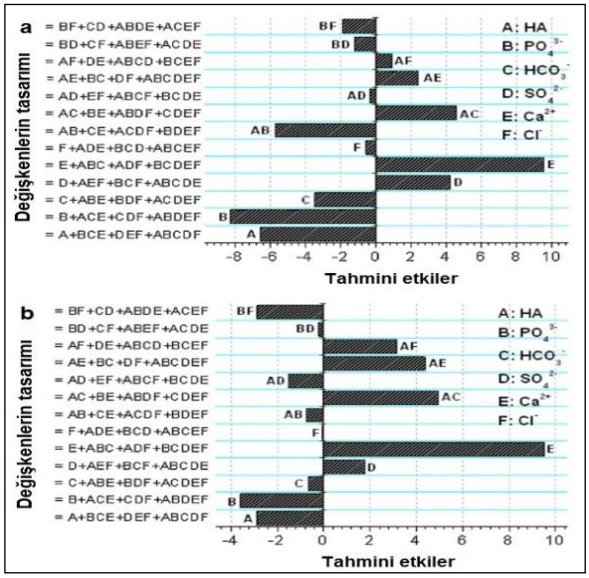
Demir esaslı kırmızı çamur kullanarak As giderim çalışmasında çeşitli anyonların etkileri (0.1 M, 0.5 mM, 1 mM, 5 mM ve 10 mM) incelenmiş [Wang et al., 2010]. CO_3^{2-}/HCO_3^- anyonu As giderimine en az etki gösteren anyon olurken PO_4^{3-} ve SiO_3^{2-} anyonları çok fazla etki göstermiştir. PO_4^{3-} ve SiO_3^{2-} anyonları 0.1 mM gibi düşük konsantrasyon değerinde bile As giderim verimini %80'nin altına düşürmüştür.

RSM metodoloji kullanılarak nano zero-valent demir prosesi ile yeraltı sularından As türlerinin giderimi çalışmasında sularda yaygın olarak karşılaşılan bazı iyonların (HA (hümik asit) hümik asit, PO_4^{3-}, HCO_3^-, SO_4^{2-}, Ca^{2+} ve Cl^-) etkileri incelenmiştir [Chih-Hsiang Liao et al., 2012]. Deneysel tasarım iki seviyeli (-1 ve +1) ful faktöriyel dizayn şeklinde oluşturulmuştur. As giderimi için oluşturulan dizayn matriksi (HA (0.5, 5), PO_4^{3-} (1, 5), HCO_3 (50, 500), SO_4^{2-} (10, 100), Ca^{2+} (50, 500), ve Cl^- (50, 500)) dir. PO_4^{3-} ve hümik madde As giderimini inhibe ederken kalsiyum iyonlarının ise giderimi arttırıcı yönde etki gösterdiği görülmüştür (Şekil 5.76). As(V) gideriminin bikarbonat (HCO_3^-) ve klor (Cl^-) anyonlarından As(III) türüne göre daha az etkilendiği ve nano-demir proseslerinde As gideriminden önce PO_4^{3-} ve HA için ön işleme tabi tutulması sonucuna varılmıştır (Şekil 5.76).



a) b)

Şekil 5.76: Yeraltı sularından As türlerinin giderimi üzerine bazı iyonların etkileri. a) As(III) giderimi, b) As(V) giderimi.
(4,4 L kesikli reaktör, pH: 7.9, SO_4^{-2}: 10-100 mg/L; HCO_3^-: 50-500 mg/L; PO_4^{3-}:1-5 mg/L; HA: 0.5-5 mg/L; Ca^{2+}: 50-500 mg/L; Cl^-: 50-500 mg/L)



Şekil 5.77: Yeraltı sularından As türlerinin giderimi üzerine bazı iyonların etkilerinde program sonuçları. a) As(III) giderim sonuçları, b) As(V) giderim sonuçları, As: 1000 µg/l, pH: 7.9, NZVI: 0.023 g/L).

Tasarım programından elde edilen sonuçlar deneysel verilerle örtüşmektedir (Şekil 5.76 ve Şekil 5.77). Her iki As türü içinde en büyük etkiyi PO_4^{3-} (B) ve hümik madde (A) göstermiştir. Kalsiyum (E) yatay eksenin sağ kolunda pozitif yönde As giderimine etki etmiştir. Hem As(V) hem de As(III) giderimi üzerine klor (F) ve bikarbonat (C) etkisi neredeyse gözlenmemiştir. Şekil 5.77'de aynı zamanda iyonların kombine etkileride görülmektedir [Chih-Hsiang Liao et al., 2012]. Literatür çalışmalardan elde edilen sonuçlar Şekil 5.76 ve Şekil 5.77'de gösterilen veriler ile çalışmada elde edilen sonuçlar Şekil 5.75 ile uyum göstermektedir.

Tablo 5.49: Arsenik gideriminde anyonların etkisi deneylerinde model doğrulama için hesaplanan istatistikler veriler.

Yanıtlar	R^2	Standart Yüzde Hata	*Prob>F*
C_f (µg/L)	0.95	0.06	$1.28 *10^{-10}$
R_e (%)	0.96	0.05	$4.72*10^{-11}$
ENC (kWh/m^3)	0.82	0.09	$1.02*10^{-6}$
ELC (kg/m^3)	0.80	0.09	$2.10*10^{-6}$
OC ($/m^3)	0.81	0.09	$1.05*10^{-6}$

R^2 değerleri 1'e ne kadar yakın olur ise deneylerden elde edilen sonuçlar ile matematiksel modelden hesaplanan sonuçların uyumlu oldukları anlaşılır ve aralarındaki yüzde hatanın da kabul edilebilir sınırlar arasında olduğu değerlendirilir. Tablo 5.49'da R^2 değerleri 0.80-0.95 aralığında ve 1 değerine oldukça yakın olduğu bulunmuştur. Bu sonuçlar bize deneysel ile model sonuçlarının oldukça yüksek uyumlu olduğu ve model sonuçlarının doğruluğunu ve güvenilirliğini göstermektedir.

5.5.10. Fe Anotlar ile As Giderimi Üzerine Anyonların Etkisi için Optimizasyon Sonuçları

İçme sularından arsenik giderimi üzerine sudaki bazı anyonların etkisi ile ilgili model denklemleri yukarıda verilmiş ve sonuçlar açıklanmıştır.

- Fe bilya anotların kullanıldığı EC arıtım işlemi sonunda değişkenler ($C_{PO4\text{-}P}$, $C_{SiO3\text{-}Si}$, C_{HCO3}, C_F , C_B , $C_{NO3\text{-}N}$ ve t_{EC}) ve yanıtlar (C_f, R_e, *ENC*, *ELC*, *OC* ve q_e) için herhangi bir sınırlama ve hedef olmadığı durumda optimizasyon yapılmıştır. Bu durumda değişkenlerin optimum değerleri: $C_{PO4\text{-}P}$ = 2.05 mg/L, $C_{SiO3\text{-}Si}$ = 40.50 mg/L, C_{HCO3} = 183.40 mg/L, C_F = 2.70 mg/L, C_B = 9.27 mg/L, $C_{NO3\text{-}N}$ = 18.60 mg/L ve t_{EC} = 6.83 dak. ve yanıtlar ise C_f = 3.65 µg/L, R_e= %98.20, *ENC* = 0.1745 kWh/m^3, *ELC* = 0.0179 kg/m^3 ve *OC* = 0.1279 \$/m^3 olarak bulunmuştur.
- Fe bilya anotların kullanıldığı EC arıtım işlemi sonunda çıkış toplam As konsantrasyonu (C_f) içme sularında istenen limit değer olan 9.9 µg/L (hedef değer) ve bunun dışındaki tüm değişkenler ve yanıtlar verilen aralıkta olması halindeki optimizasyon yapılmıştır. Bu durumda değişkenlerin optimum değerleri: $C_{PO4\text{-}P}$ = 5.60 mg/L, $C_{SiO3\text{-}Si}$ = 70.95 mg/L, C_{HCO3} = 136.40 mg/L, C_F = 5.10 mg/L, C_B = 7.50 mg/L, $C_{NO3\text{-}N}$ = 32.90 mg/L ve t_{EC} = 8.10 dak. ve yanıtlar ise C_f = 9.9 µg/L, R_e = %95.10 *ENC* = 0.2124 kWh/m^3, *ELC* = 0.0086 kg/m^3 ve *OC* = 0.0861 \$/m^3 olarak bulunmuştur.
- As gideriminde EC arıtım işlemi sonunda As giderim verimi (R_e) maksimum (kriter) ve *OC* (minimum) olması, diğer taraftan değişkenler ve yanıtların değer aralıklarında (hiçbir kriterin olmaması)ele alındığında bulunan değişkenlerin optimum değerleri: $C_{PO4\text{-}P}$ = 4.14 mg/L, $C_{SiO3\text{-}Si}$ = 60.83 mg/L, C_{HCO3} = 305.0 mg/L, C_F = 9.30 mg/L, C_B = 5.84 mg/L, $C_{NO3\text{-}N}$ = 8.27 mg/L ve t_{EC} = 6.74 dak.

ve yanıtlar ise C_f = 9.9 µg/L, R_e = %95.10, *ENC* = 0.1522 kWh/m^3, *ELC* = 0.0018 kg/m^3 ve *OC* = 0.0383 \$/m^3 dür.

Tüm bu amaçlarda istenen veya arzu edilen değer (desirability) 0.90-1.0 arasında olduğu bulundu ve bunun önem derecesi 3'dür.

5. 6. Çamur Karakterizasyonu

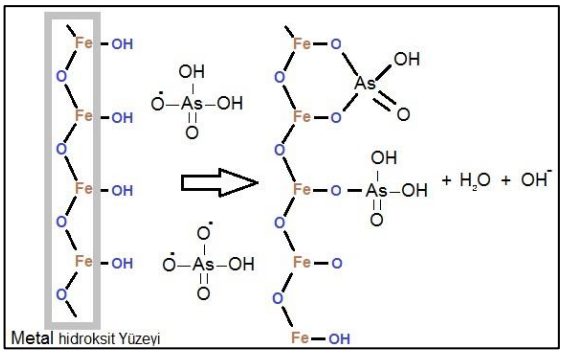
Bu çalışmada elde edilen arıtma çamurunun yapısı XRD, SEM-EDAX, ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı. İlaveten çamur karakterizasyonuna yardımcı olması ve destekleyici olarak zeta potansiyel ölçümleri yapıldı.

5.6.1. Infrared Spektroskopi Analizleri

FTIR analizleri, EC prosesi ile sulardan arsenik gideriminde elde edilen çamurların karakterizasyonu ve meydana gelecek demir-arsenat kompleksleri ve bu komplekslerin arsenik ile olan etkileşmelerin açıklanması amacıyla yapılmıştır.

EC prosesi sonucu meydana gelen FeOH, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, Fe_2O_3 vb. demir hidroksit yüzeyleri ile arsenat ve arsenit anyonları arasında OH^- iyonları aracılığıyla ligand değişimi meydana gelmektedir [Sherman and Randall, 2003], [Goldberg and Johnston, 2001]. Ligand değişimi sonucunda salınan OH^- iyonları pH yükselmesine neden olmaktadır [Arienzo et al., 2002], [Pradip., 1988]. Pozitif yüklü kolloidal demirhidroksit/oksihidroksit partiküller ile negatif yüklü As iyonları arasında bir elektrostatik etkileşim meydana gelir [Arcibar-Orozco et al., 2014].

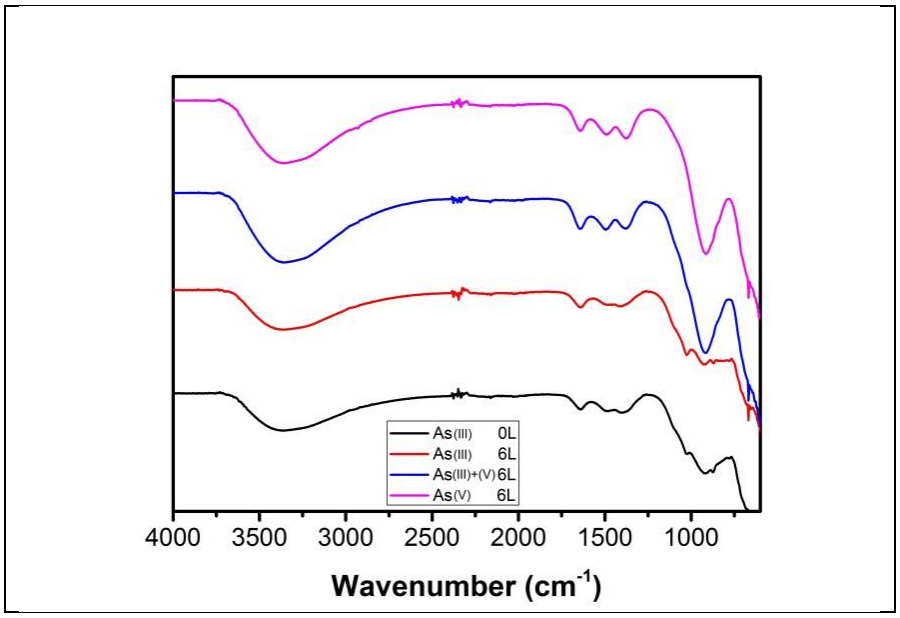
Yüzeydeki OH^- gruplarının arsenat ($HAsO_4^{2-}$, $H_2AsO_4^-$) ile ligand değişim mekanizmasıyla iç küre yüzey kompleksi oluşturaraktan demiroksit sitelerine tek dişli kompleks şeklinde adsorbe olduğu ifade edilmektedir [Hiemstra et al., 1999], [Sherman and Randall, 2003]. Ayrıca arsenat yüzeyde bulunan OH^- grupları ile yer değiştirerek çift çekirdekli (binuclear) türleri oluşturmaktadır [Fendorf et al., 1997]. Götit üzerinde arseniğin adsorplanmasında bağ yapma mekanizmalarından en çok çift dişli çift merkezli sistemin etkin olduğu belirtilmiştir [Waychunas et al., 1998], [Manceu,1995].



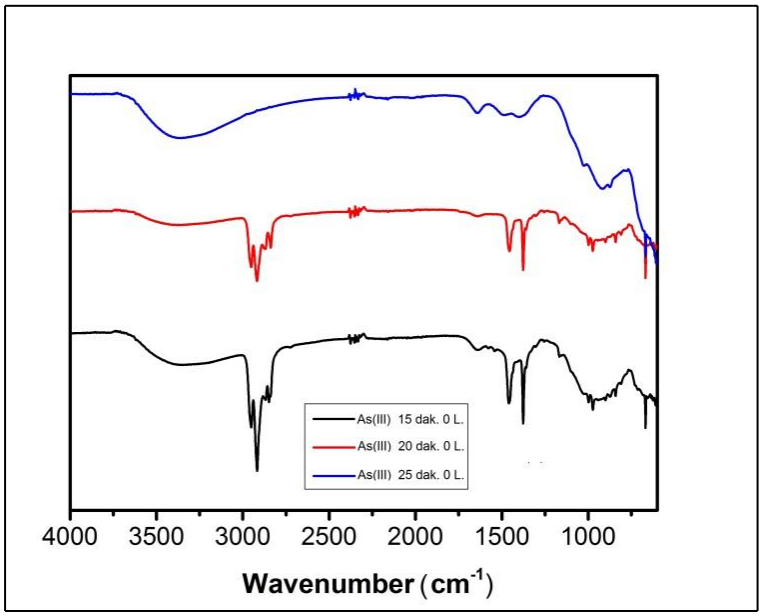
Şekil 5.78: Demir hidrosit yüzeylerine As adsorpsiyonunun şematik gösterimi.

Şekil 5.78'de metal yüzeylerine arsenik bileşiklerinin tek dişli (monodentate) ve çift dişli-çift çekirdekli (bidente-binuclear) bağlanmalar gösterilmiştir [Fendorf et al., 1997], [Wang and Mulligan, 2008], [Guan et al., 2009].

EC süresince toplanan numuneler PP tüplere alınmıştır. Numuneler 4'er dakika 5000 rpm de santrifüj edilmiştir. Ardından çözelti dekante edilerek çökelti alınıp Perkin Elmer marka Infrared Spektroskopi cihazı ile analiz edilmiş olup sonuçlar Şekil 5.79 ve Şekil 5.80'de gösterilmektedir.



Şekil 5.79: Hava desteksiz As(III) için elde edilen çamurların FTIR sonuçları. (Deney şartları (C_o: 200 µg/L, h: 5cm, d_p: 7.5 mm, pH: 7.5, t_{EC}: 20 dk.)



Şekil 5.80: Hava desteksiz As(III) deneyi için farklı zamanlarda elde edilen çamurların FTIR sonuçları.
(Deney şartları (C_o: 200 µg/L, h: 5cm, d_p: 7.5 mm, pH: 7.5, t_{EC}: 20 dak.)

Spektrum 5.79'da 3000 ile 4000 cm^{-1} arasında özellikle de 3349 cm^{-1} bölgesinde görülen pikler OH bağlarının titreşimlerinden kaynaklanmaktadır [Weerasooriya et al., 2004], [Ghosh et al., 2012], [Zhang et al., 2009], [Debasis et al., 2009], [Lakshmipathiraj et al., 2006]. Sudaki OH gerilmesi ve H-OH bükülmesi 1637-1642 cm^{-1} ve 1494-1400 cm^{-1} bölgesindeki piklerdendir [Gast et al., 1974], [Michael Falk, 1984], [Gomes et al., 2007], [Schwertmann and Cornell, 2000], [Luo., et al., 2012].

1000-1400 cm^{-1} civarında görülen (1024, 1090, 1373, 1100, 1411 cm^{-1}) pikler EC prosesi boyunca meydana gelen FeOH, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, FeO(OH) gibi demir hidroksit yüzeylerinde oluşan Fe-OH titreşimleridir [Debasis et al., 2009], [Weerasooriya et al., 2004], [Parteya et al., 2009]. 518 cm^{-1}, 513 cm^{-1}, 508 cm^{-1} ve alt bölgede 500-440 cm^{-1} bölgesinde yoğunlaşan pikler farklı demirhidroksit türlerindeki Fe-O gerilmelerine ait pikler olduğu benzer çalışmalardanda ifade edilmiştir [Pala et al., 2014], [Lakshmipathiraj et al., 2006]. Lepidocrocite (1024 cm^{-1}), Magnetite (570 cm^{-1}), FeOOH (513 cm^{-1}) gibi çeşitli demirhidroksit türlerine ait Fe-O gerilme pikleri de gözlenmiştir.

Ayrıca literatürde 559 cm^{-1} olarak geçen Fe-O bağının simetrik gerilme titreşimi Şekil 5.79'da As(V) ve As(III) + (V) için 508 ve 486 cm^{-1} de, As(III) için 567 ve 570 cm^{-1}'de görülmektedir [Ghosh et al., 2012], [Zhang et al., 2009],

[Debasis et al., 2009], [Lakshmipathiraj et al., 2006]. Yalnızca As(III) içeren sularda 570 cm^{-1}'de gözlenmiştir (Şekil 5.80). Şekil 5.80'de As(III) içeren sularda görülüp As(V) çamurunda gözlenmeyen 776 cm^{-1}'deki pik H_3AsO_3 veya $H_2AsO_3^-$'deki As-O piki olduğu düşünülmektedir [Goldberg and Johnston, 2001], [S.C.B. Myneni et al., 1998]. Ayrıca Fe-O simetrik gerilme bandı 667 cm^{-1} de As(V), As(III) ve As(III)/As(V) için hepsinde gözlenmiştir [Cornell and Schwertmann, 1996]. 911-916 cm^{-1} pikleri $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ ve AsO_4^{3-} gruplarında merkez Fe atomuna koordine olmuş As-O bağlarına ait gerilme frekansını, 868 cm^{-1}'de pik As(III) için gözlenmiştir [Pala et al., 2014], [Lakshmipathiraj et al., 2006], [Jia et al., 2007], [S.C.B. Myneni et al., 1998], [Goldberg and Johnston, 2001], [Ghosh et al., 2012], [Roddick-Lanzilotta et al., 2002]. Bu spektrum sonuçları literatürdeki sonuçlar ile uyum içerisindedir [Goldberg and Johnston, 2001]. Bu pikler $H_2AsO_4^-$, $HAsO4^{2-}$ gibi arsenik ve türlerinin demirhidroksit/oksihidroksit çökeltileri üzerine adsorplandığını gösterir. Ortamın pH değerine göre ortamdaki arsenit ve arsenat anyonlarının yapılarındaki lokal yük değişimleri bandlarda kaymalara neden olabilmektedir [Goldberg and Johnston, 2001], [Roddick-Lanzilotta et al., 2002], [Jia et al., 2007]. Yalnızca As(III) deneylerinin 15. ve 20. dakikalarında görülen 868 ve 776 cm^{-1} piklerinin (Şekil 5.80) serbest arsenik iyonundan ileri geldiği söylenmektedir [Deliyanni et al., 2003].

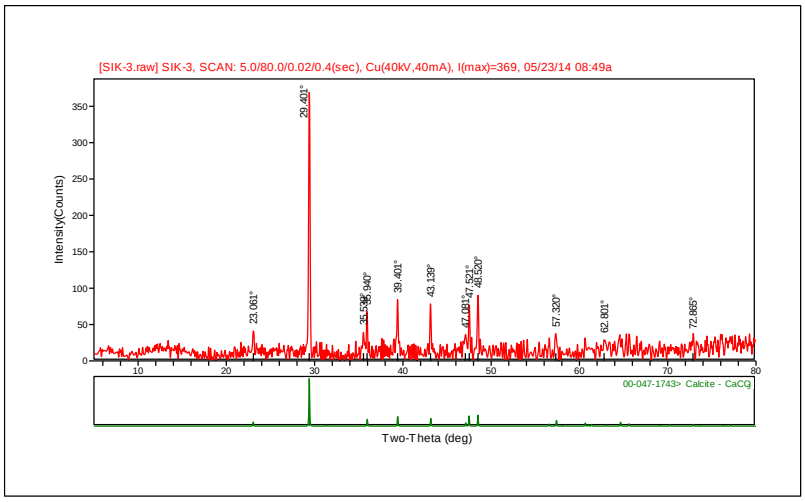
EC prosesinin 10. ve 15. dakikasında H_3AsO_3 'deki As(III)-O ne ait pikler 796 cm^{-1} de gözlenmiştir (Şekil 5.80). EC prosesi devam ettikçe, As(III) As(V)'e okside olduğundan dolayı As(III) pikleri kaybolmuş ve $H_2AsO_4^-$ ve $HAsO_4^{2-}$ deki As(V)-O pikleri 841, 895 cm^{-1} ve 916 cm^{-1}'de gözlenmiştir. As(V) As(III)'e göre daha kararlı bir oksidasyon basamağı olduğundan dolayı As(V)-O bağı daha kuvvetlidir ve enerjisi daha yüksektir. Bu sebeple Eşitlik 5.95'de verilen Hook Yasasına göre *k* sabiti yani bağ kuvveti arttıkça γ_m(As-O) titreşim frekansıda sol bölgeye kayacaktır. Bu sebeple As (V)-O bağı As (III)-O bağına göre daha yüksek dalga boyunda titreşim frekansı vermektedir.

$$\nu_m = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$
$$\nu_m = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k(m_1 \oplus m_2)}{(m_1 \otimes m_2)}} \qquad (5.95)$$

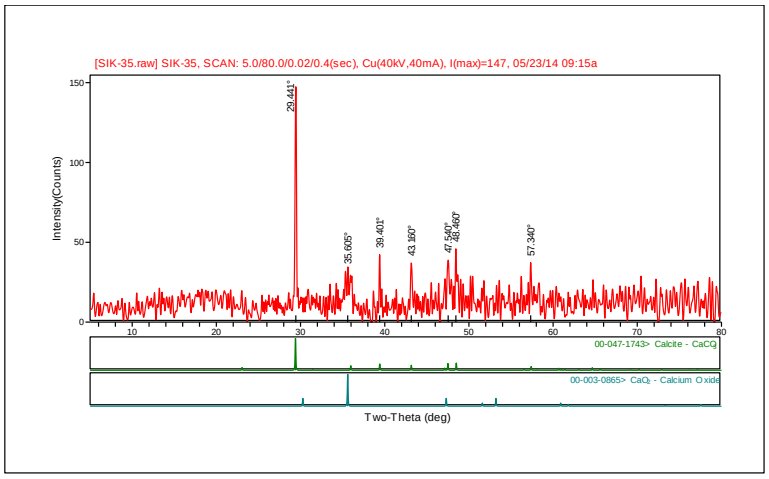
Elde edilen sonuçlar demirhidroksit ve arsenik türlerinin adsorbe olması sonucu As-O-Fe bağlarının oluşumunu ve As-O bağlarının varlığını kanıtlar ve yüzey kompleks oluşumu teorisini desteklemektedir.

5.6.2. X Işınları Kırınımı Spektroskopisi Karakterizasyonu

X-Ray ışınları difraksiyon spektrumu, Fe bilye elektrotlar ile EC prosesi sonucu oluşan çamurun yapısı ve demir hidroksit/oksihidroksit türleri hakkında bilgi verir [Lakshmipathiraj et al 2010], [Gomes et al., 2007]. Şekil 5.6.4 As(III) ve Şekil 6.5.5 As(III)+(V) içeren su ile yapılmış deneylere aittir. XRD analizi, EC prosesinden elde edilen çamur numunesinin 105°C'de 48 saat boyunca etüvde kurutulup tane boyutunun küçültülmesinden sonra yapılmıştır. EC prosesinde 20 dakikası sonunda elde edilen arıtma çamurunda XRD analizi gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.81 ve 5.82'de verilmiştir.



Şekil 5.81: As(III) içeren sularda EC prosesi sonucunda oluşan anot çamurunda XRD analizi. Deney şartları (200 µg/L, *h*: 5cm, d_p: 7.5 mm, *pH*: 7.5, t_{EC}: 20 dk.).



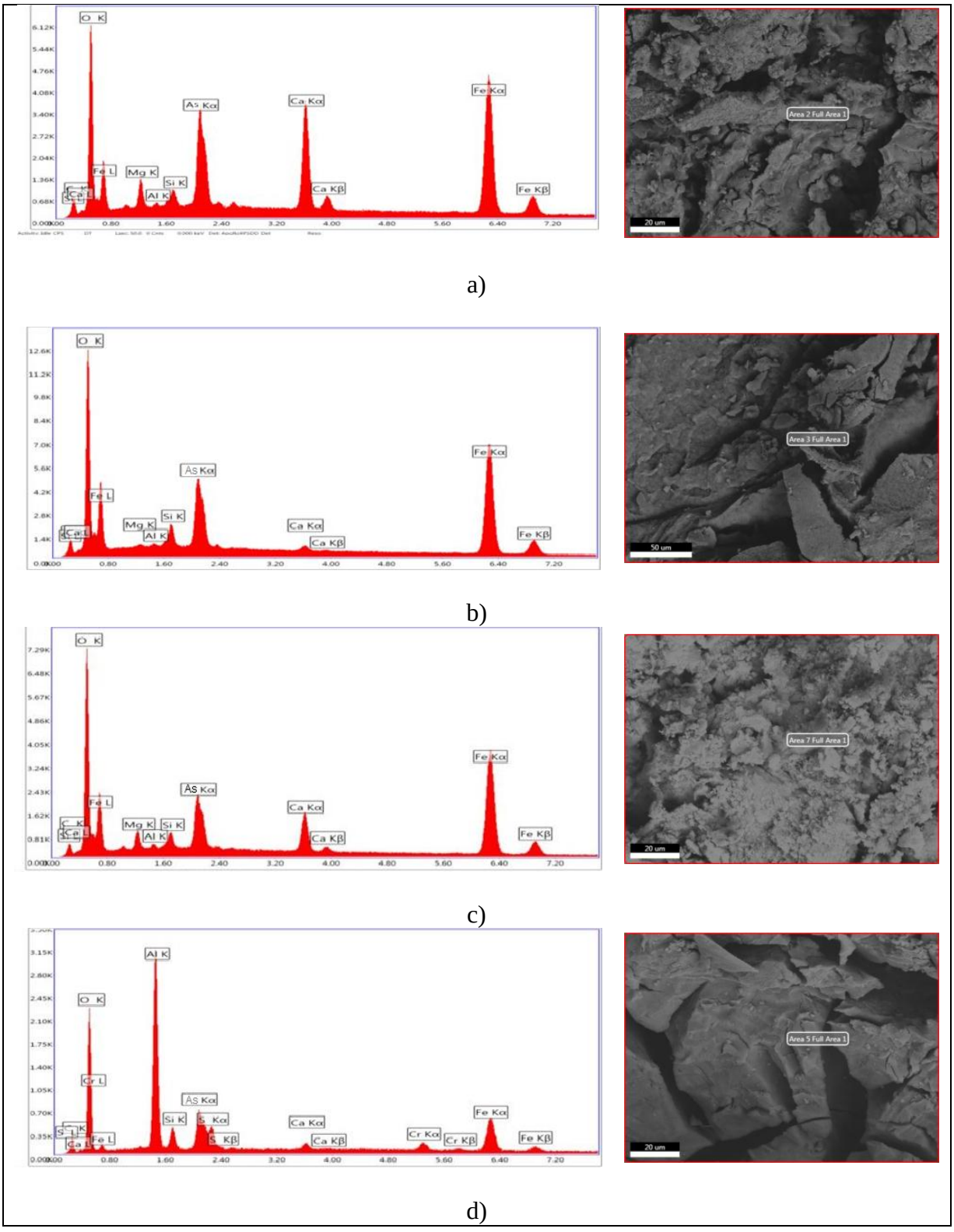
Şekil 5.82: As(III)+(V) içeren sularda EC prosesi sonucunda oluşan anot çamurunda XRD analizi. Deney şartları (200 µg/L, *h*: 5cm, d_p: 7.5 mm, *pH*: 7.5, t_{EC}: 20 dk.).

2Θ'da 31.75º'de pik demir oksit, 45.55º'de ki güçlü pikde demir hidroksit olduğu ve bu amorf çökeltinin bazı kristal demir oksitleri ve hidroksitleri içermesinden kaynaklanmaktadır [Bordoloi et al., 2013], [ICDD, 1993], [Eggleton and Fitzpatrick, 1998]. XRD bandında 2Θ'da ~28 ve 58º'deki pikler karakteristik ferrit-arsenat ($FeAsO_4.H_2O$) yapısına ait iken ~34º ve 61º'deki piklerde ferrit türünü gösterdiği ifade edilmiştir [Jia et al., 2007]. Benzer çalışmalarda da elde edilen XRD spektrumlarında; maksimum pik ~39º'de iken 34º, 44º, 75º, 64º'de orta şiddette (2Θ) [Lakshmipathiraj et al 2010], 25-30º'de şiddetli, 34º, 36º, 39º, 43º orta ve 56º'da zayıf pikler [Xin Hu et al., 2015], 35-38 º'de şiddetli pikin magnetite ve lepidocrocite fazının olduğu belirtilmektedir [Gomes et al., 2007]. XRD spektrum Şekil 5.81'de As(III) için en güçlü pik 29.4º, orta şiddetli olarak 39.4º, 47º ve 48.5º'de, 25.5º, 35.9º, 43.1º, 57.3º, 62.8º ve 72.8º'de zayıf pikler elde edilmiştir. As(III)+(V) için Şekil 5.6.5'de en güçlü pik 29.4º, orta şiddetli olarak 39.4º, 47.5º ve 48.4º'de, 35.6º, 43.1º, 57.3º'de zayıf piklerdir, XRD spektrumunda 2θ= 33,2 ve 35,7 º'deki zayıf pikler kristal α-Fe_2O_3 varlığını gösterirken 2θ= 35,7'deki pik γ-Fe_2O_3'den de kaynaklanabilir [Heinrich et al., 2002], [Mohamed et al., 2005]. Ayrıca literatürde 2θ= 24.2º ve 34.1º ve 54.3º civarında gözlenen piklerin α-Fe_2O_3 kristal yapısına ait olduğu ifade edilmektedir [Mohamed et al., 2005]. Şekil 5.81 ve 5.82'de elde edilen sonuçlar literatürdeki sonuçlar ile uyum içerisindedir. XRD analizi, EC prosesi arıtma çamurunun amorf yapıda olduğunu ve çökeltinin αFeOOH (goethite), γFeOOH (lepidocrocite), $Fe_2O_3xH_2O$ (ferrihydrite) ve αFe_2O_3 (hematite)'de gibi çeşitli demir hidroksit/oksihidroksit türlerinden oluştuğunu göstermektedir.

5.6.3. Taramalı Elektron Mikroskopisi Analizi

SEM-EDAX, EC prosesi sonucunda demir hidroksit çökeltilerindeki elemental dağılım, kütleler ve yüzeydeki değişimler hakkında bilgiler verir [Lakshmiparthiraj et al., 2010]. SEM görüntüleri EC prosesi süresince oluşan demir hidroksitlerin destabilize olarak floklaşmaların meydana geldiğini açıkça göstermektedir (Şekil 5.6.6). EDAX spektrumlarında oluşan Fe miktarının yüzde dağılımı görülmektedir. Yalnızca As(V) içeren deney sonucunda oluşan demir dağılımı yalnızca As(III) içerene göre yaklaşık 3.5 kat iken hava enjeksiyonsuz As(III) deney sonuçlarına göre 7 kat daha fazla olduğu saptanmıştır (Tablo 5.50). Buda hava destekli EC reaktörle daha yüksek As giderimi elde edilebilmesinin sebeplerinden birisidir. As(V) giderim sonucu elde edilen As-demir hidroksit kompleks yapıları daha geniş ve poroz yüzey yapısına sahiptir. Bunun sonucunda gerek literatür çalışmalarında gerekse tez çalışmasında elde ettiğimiz As(V) giderim veriminin As(III) giderim veriminden daha yüksek çıkmasını açıklamaktadır.

Aşağıda Fe bilye elektrot EC ürünlerinin SEM ve EDAX spektrumları verilmiştir. Deney şartları (200 µg/L, h: 5cm, d_p: 7.5 mm, pH: 7.5, t_{EC}: 20 dk.)



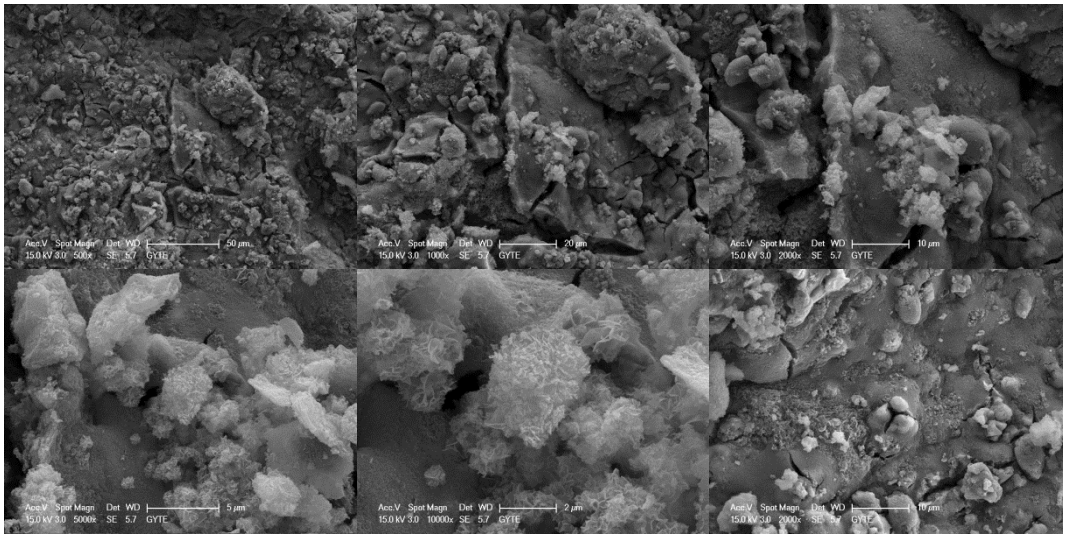
Şekil 5.83: EC prosesi sonucunda oluşan çamurun SEM/EDAX sonuçları. a) As(III (Q_{hava}: 6 L/dak.), b) As(V) (Q_{hava}: 6 L/dak.), c) As(III)+As(V) (Q_{hava}: 6 L/dak.), d) As(III) (Q_{hava}: 0 L/dak.)

SEM-EDAX sonuçları yalnızca anot çamurundaki elemental türler hakkında bilgileri vermekle kalmaz aynı zamanda arseniğin diğer elementler ile olan ilişkilerinide gösterir. Bu ilişkide Fe/As oranı EC prosesi ile su arıtımında önemlidir. Tablo 5.50'de görüleceği üzere Fe/As oranı 13-91 arasında değişmektedir. Oran arttıkça As giderim verimi arttmaktadır. Sonuç olarak, SEM-EDAX spektrumları, EC prosesi sonucunda arseniğin metalhidroksitlerle birlikte çökelerek giderildiğini göstermektedir. Bu giderim yüzdesinin sudaki As türüne göre farklılık gösterdiği Şekil 5.83'deki SEM-EDAX sonuçlarıda desteklemektedir.

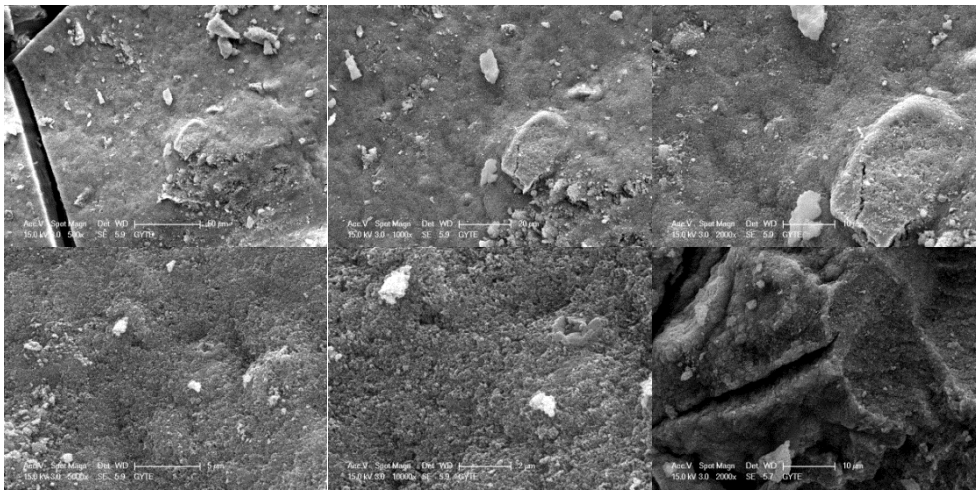
Tablo 5.50: SEM-EDAX sonuçlarına göre çamurdaki Fe ve As oranları.

Deney şartları	Çökeltideki % Fe	Çökeltideki Fe/As
As(III) (Q_{hava}: 6 L/dak.)	59.07	26
As(V) (Q_{hava}: 6 L/dak.)	67.94	91
As(III)+(V) (Q_{hava}: 6 L/dak.)	67.58	30
As(III) (Q_{hava}: 0 L/dak.)	29.47	13

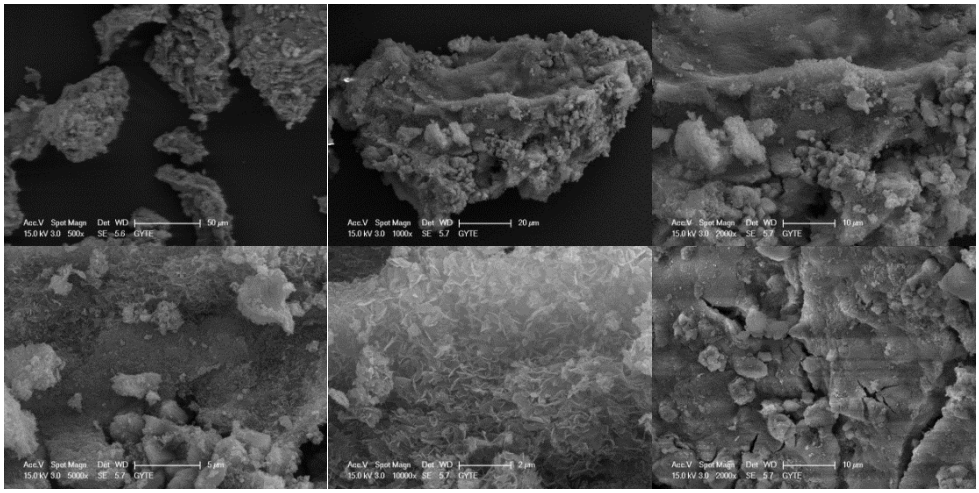
Tablo 5.50'deki sonuçlar As(V) giderim veriminin neden daha yüksek olduğunu ve hava enjeksiyonunun As giderim verimini neden arttırdığını açıklamaktadır. Hava desteğinin sağlanmadığı As(III) deneyinde ciddi anlamda Fe oluşumunun azaldığı ve Fe^{3+} oksidasyon hızının düştüğü (EDAX As(III) havasız) ve yüzey yapısnın değiştiği Şekil 5.84'ten anlaşılmaktadır.



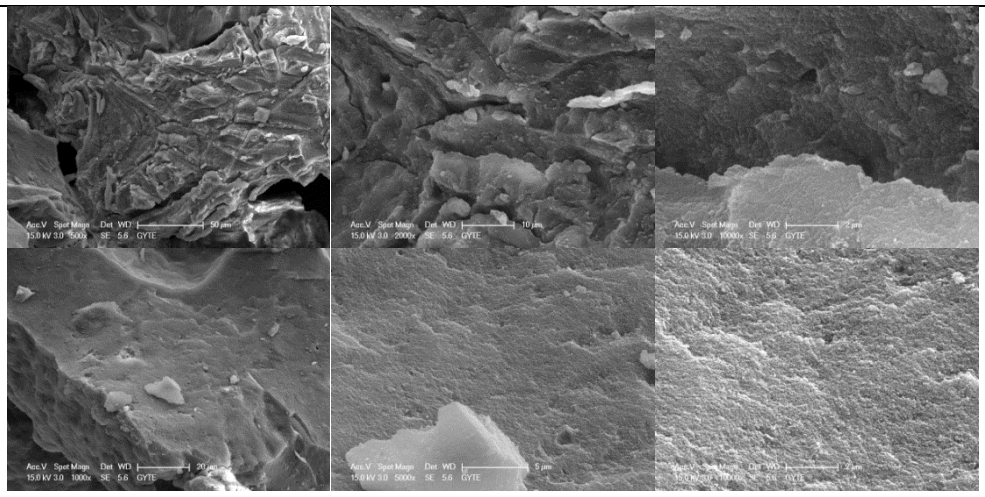
As(III) için SEM görüntüleri



As(V) için SEM görüntüleri



As(III) + (V) için SEM görüntüleri



Havasız As(III) için SEM görüntüleri

Şekil 5.84: SEM görüntüleri.

Şekil 5.84'teki görüntüler sırasıyla 50µm, 20µm, 10µm, 5µm, 2µm ve 1µm boyutlarındadır. EC prosesi sonucu oluşan demir hidroksitlerle birlikte çökelerek arseniğin giderildiği görülmektedir.

6. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında farklı arsenik türlerini As(V), As(III) ve As(V)+As(III) birlikte içeren üç farklı tipte içme suyu çalışılarak As giderimi üzerine As türlerinin etkileri incelendi. Çalışmada, hava enjeksiyonlu EC reaktöründe havanın As giderimi üzerine etkisi, As gideriminde kullanılan Fe anotların pH değerinden, verilen havadan ve su içindeki çözünmüş oksijen konsantrasyonundan (C_{DO}, mg/L) nasıl etkilendiği, çözünen Fe türlerinin miktarı ve As giderim verimi üzerine etkileri incelendi.

Ayrıca As giderimi üzerine katyonların ve anyonların etkilerini görmek amacıyla çeşitli katyonları (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+} ve Fe^{2+}) ve anyonları (PO_4^{3-}, SiO_2^{-}, HCO_3^{-}, NO_3^{-}, B ve F^{-}) içeren içme suyu örnekleri çalışıldı.

Hava destekli demir bilya anot EC reaktörler ile yapılan tüm arsenik giderim çalışmalarının sonuçları aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır;

Arsenik giderimleri düşük-orta ve yüksek (100 µg/L, 550 µg/L, 1000 µg/L) konsantrasyon değerlerinde incelenmiştir. Düşük konsantrasyonda arsenik giderimi için bağımsız değişkenlerin etkisi çok az görülmektedir. Fakat arsenik konsantrasyonu yükseldikçe bağımsız değişkenlerin etkisi ortaya çıkmaktadır.

Fe^{2+} 'nin Fe^{3+} 'e oksidasyonu hem arsenik giderimi için hem de çözünür formdaki Fe^{2+} 'nin sularda ikinci bir kontaminasyona sebep vermemesi için önemlidir. Sulu çözeltilerde anottan açığa çıkan Fe^{2+} iyonları suda bulunan oksijen ile Fe^{3+}'e oksitlenmektedir. Reaktör tasarımında hava enjeksiyonu ile oksidasyon hızı artmıştır. Hava enjeksiyonu ile suya hava yani oksijen beslenmemesi durumunda Fe^{2+}'nin Fe^{3+} 'e oksidasyonunun ise EC esnasındaki anot-katot reaksiyonları ve özellikle pH 7.0'nin üzerindeki pH değerlerinde olabildiği görülmektedir.

pH'ın, Fe^{2+} 'nin havayla oksidasyonunda etkin bir rol oynadığı görülmüştür. pH 7.5 değerinin altındaki pH değerlerinde Fe^{2+} konsantrasyonu önemli bir oranda artmaktadır.

İçme suyunun pH aralığı olan ve çalışma aralığı olarak belirlediğimiz pH 6.5-8.5 aralığında zeta potaniyelinin etkin bir rol oynamadığı görülmüştür. Ancak As(V) türü içeren sularda zeta potansiyelinin daha düşük değerlere sahip olduğu ve daha kısa sürelerde etkin bir flok oluşumu için hedeflenen -5 mV eşik değerine ulaştığı ve bu sayede yüksek bir arsenik giderim veriminin olduğu görülmüştür.

mol Fe başına giderilen mol arsenik veya kulon başına giderilen arsenik değeri hava destekli deneylerde daha yüksek olduğu, DO değerinin az olduğu ($<C_{DO}$ = 2 mg/L) sularda bu oranların düşük olduğu bulunmuştur.

Havanın hem As(V) hem de As(III) giderimi üzerinde pozitif etkisi bulunmaktadır. Sudaki O_2 konsantrasyonunun doygunluk değerine yakın olması As(III) giderim hızını artırmakta ve reaksiyon süresini diğer bir deyişle işletme süresinin azalmasına neden olmaktadır. As(III) giderim verimi üzerine havanın pozitif bir etki yaptığını göstermektedir. EC proses esnasında reaktöre verilen havanın elektrokimyasal olarak oluşan Fe^{2+} iyonlarının Fe^{3+} iyonlarına oksidasyonunu sağladığı, diğer taraftan ise As(III)'ün oksidasyonu üzerine etki ettiği düşünülmektedir.

As(III) ve As(V) türleri düşünüldüğünde, EC prosesi esnasında oluşan Fe türleri ve As türleri arasındaki etkileşimlerden As(V)'in As(III)'e göre daha kolay giderildiği görülmektedir. Burada As gideriminde su içinde oluşan türler arasındaki van der Waals gibi çekim kuvvetlerinin rolünün olduğu düşünülmektedir. Su içindeki As(III)'ün bir kısmının As(V)'e oksitlendiği, oksitlenen As(III)'ün As(V) türü şeklinde gideriminin daha kolay olduğu ifade edilebilir. Su içindeki As(V) konsantrasyonunun artmasının sudan As giderim verimini biraz iyileştirdiği sonucuna varılmıştır. Su içindeki As(V) konsantrasyonu arttıkça t_{EC} değerinin biraz azaldığı sonucuna varılmıştır.

Reaktör tabanından sağlanan hava desteği, çözünmüş veya askıdaki maddelerin sıvının yüzeyine taşınmasını sağlamaktadır.

Üç farklı pH_i koşulu ve hava enjeksiyonları altında, EC prosesi boyunca oluşan Fe(II) türünün konsantrasyonundaki değişimleri incelenmiştir. En fazla Fe(II) oluşumu 15mg/L ile pH 6.5'da gözlenmiştir. pH arttıkça oluşan Fe(II) konsantrasyonu düşmektedir. pH 7.5 ve 8.5'larda oluşan Fe(II) konsantrasyonu 5 mg/L gibi daha düşük seviyelerdedir. Tüm pH değerleri için EC prosesinin ilk dakikalarına bakacak olursak oluşan baskın demir türü Fe(II) olarak gözükmektedir. İlerleyen sürelerde gerek elektro-oksidasyon gereksede sudaki çözünmüş O_2 sayesinde Fe^{2+}'nin Fe^{3+}'e okside olmaktadır. Bu oksidasyon hızı ilk başlarda çok yavaş seyretmektedir. EC prosesinin son dakikalarına doğru çözeltideki demir türlerinin ağırlıklı olarak Fe(III) halinde bulunduğu görülmektedir. EC prosesi sonunda çıkış sularının pH değerlerinde ufak artışlar gözlemlenmiştir. Farklı pH_i

değerlerinde EC süresine göre katotta suyun hidrolizi ile hidoksil iyonları oluşmakta, bu durumda EC süresi arttıkça çözeltinin pH değeri de artmaktadır.

Suya verilen havanın EC esnasında oluşan Fe(II)'nin oksidasyonunu hızlandırdığı için mg Fe başına giderilen µg As miktarıda yüksek olmaktadır (yaklaşık q_e) 275 µg As/mg Fe).

Sudaki Fe türü ağırlıklı olarak Fe(III) formundadır. Fe(III) iyonlarının oluşturduğu $Fe(OH)_3$ hidroksitlerin As giderim etkinliği $Fe(OH)_2$'lere göre daha yüksektir. Hava enjeksiyonun 0 L/dakika olduğu ve $<C_{DO}$ = 2 mg/L seviyelerinin altına düşürüldüğü durumlarda Fe(II) iyonlarının konsantrasyonu fazla olmasından dolayı giderilen As miktarı buna bağlı olarak azalmıştır.

Başlangıç pH_i 6.5-8.5 aralığında farklı As türleri ile ilgili grafikleri değerlendirdiğimizde pH_i'nin As giderim verimi üzerine etkisinin çok fazla olmadığı, ancak en iyi As gideriminin pH_i 7.50 değerinde olduğu görülmektedir. pH arttıkça elektrokimyasal olarak oluşan Fe(II)'nin daha hızlı bir şekilde Fe(III) oksitlenmesi ile oluşan Fe(III) oksi-hidroksil flokları tarafından As türlerinin adsorpsiyonu daha uygun hale gelmektedir.

Fe bilye anotlar kullanılarak EC prosesi ile As giderimi üzerine bazı katyonların etkisi (Ca, Mg, Fe ve Mn) incelenmiş olup Kalsiyum ve demir dışındaki su içindeki katyonların EC prosesinde As giderimi üzerine fazla bir etkisinin olmadığı saptanmıştır.

EC esnasında oluşan lepidocrocite gibi Fe oksi hidroksil türlerinin yüzeyleri üzerine arsenik türlerinin yanısıra sudaki fosfat, silikat gibi anyonlar da adsorplanmaktadır. Su içindeki fosfat, silikat gibi türler arsenik anyon türleri ile rekabet halinde olmasından dolayı As giderim veriminin düşmesine neden olmaktadır. Ayrıca bor, flor, bikarbonat ve nitrat gibi anyonların As giderim verimi üzerine önemli bir etkisinin olmadığını görülmüştür.

6.1. İleride Yapılması Planlanan Çalışmalar

Tez çalışması kapsamında öncelikli olarak EC reaktörün tasarımı yapıldı. Ardından As(V), As(III), As(III) + (V) ve çeşitlik katyon ve anyonları içeren içme suları hazırlanarak bu suların demir bilya anot elektrotlar ile giderimi çalışıldı.

Bu çalışmanın devamı olarak EC reaktör tasarımının optimize edilmesi, bilya anot çapı gibi bazı değişken etkilerini sabit alarak reaktör giderim veriminin artırılması üzerine modelleme çalışmalarının yapılması planlanmaktadır.

Demir bilya anot elektrot ile gerçekleştirlen As giderim çalışmasına ek olarak diğer metallerinde As giderimi üzerine etkilerinin araştırılması ve literatüre katkıda bulunulması planlanmaktadır.

Hazırlanan farklı katyon ve anyon içeren içme suyu sistemlerinin etkisi başlangıç pH değeri dikkate alınarak çalışılması ve pH etkisinin görülmesi planlanmaktadır.

Ülkemiz mineral kaynaklarından bor ve madenlerindeki etkilerin As giderimi üzerine daha zengin bir çalışmanın yapılarak literatüre katkıda bulunulması düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Amini M., Mueller K., Abbaspour K.C., Rosenberg T., Afyuni M., Møller K. N., Sarr M., Johnson C.A., (2008), "Statistical modeling of global geogenic fluoride contamination in groundwaters", Environmental Science & Technology, 42, 3662-3668.

Amirbahman A., Kent D. B., Curtis G. P., Davis J. A., (2006), "Kinetics of sorption and abiotic oxidation of arsenic(III) by aquifer materials", Geochimica et Cosmochimica Acta, 70, 533–547.

Amrose S. E., Bandaru R.S., Delaire C., van Genuchten C. M., Dutta A., DebSarkar A., Orr C., Roy J., Das A., Gadgil A. J., (2014), "Electro-chemical arsenic remediation: Field trials in West Bengal", Science of the Total Environment, 488-489, 539-546.

Amstaetter K., Borch T., Larese-Casanova P., Kappler A., (2010), "Redox transformation of arsenic by Fe(II)-activated goethite (alpha-FeOOH)" Environmental Science & Technology, 44, 102-108.

An B., Steinwinder T. R., Zhao D., (2005), "Selective removal of arsenate from drinking water using a polymeric ligand exchanger", Water Research, 39, 4993-5004.

Anawar H. M., Akai J., Sakugawa H., (2004), "Mobilization of arsenic from subsurface sediments by effect of bicarbonate ions in groundwater", Chemosphere, 54, 753-62.

APHA, (2005), "Standard methods for the examination of water and wastewater", 21st Edition, American Public Health Association.

Arcibar-Orozco J. A., Josue D. B., Rios-Hurtado J. C., Rangel Mendez J. R., (2014), "Influence of iron content, surface area and charge distribution in the arsenic removal by activated carbons", Chemical Engineering Journal, 249, 201-209.

Arienzo M, Adamo P., Chiarenzelli J., Bianco M. R., De Martino A., (2002), "Retention of arsenic on hydrous ferric oxides generated by electrochemical peroxidation", Chemosphere, 48, 1009-1018.

Ashokkumar M., Neppolian B., Doronila A., (2010), "Sonochemical oxidation of arsenic(III) to arsenic(V) using potassium peroxydisulfate as an oxidizing agent", Water Research, 44, 3687-3695.

Asselin M., Drogui P., Benmoussa H., Blais J. F., (2008), "Effectiveness of electrocoagulation process in removing organic compounds from slaughterhouse wastewater using monopolar and bipolar electrolytic cells", Chemosphere, 72, 1727-33.

Balasubramanian N., Madhavan K., (2001), "Arsenic removal from industrial effluent through electrocoagulation", Chemical Engineering & Technology, 24, 519-521.

Balasubramaniana N., Kojima T., Ahmed Basha C., Srinivasakannan C., (2009a), "Removal of arsenic from aqueous solution using electrocoagulation", Journal of Hazardous Materials, 167, 966-969.

Balasubramanian N., Kojima T., Srinivasakannan C., (2009b), "Arsenic removal through electrocoagulation: Kinetic and statistical modeling", Chemical Engineering Journal, 155, 76-82.

Balmer L. M., Foulds A. W., (1986), "Separating oil from oil-inwater emulsions by electroflocculation/electroflotation", Filtration & Seperation, 23, 366-370.

Basha C.A., Selvi S.J., Ramasamy E., Chellammal S., (2008), "Removal of arsenic and sulphate from the copper smelting industrial effluent", Chemical Engineering Journal, 141, 89-98.

Barkley N. P., Farrell C. W., Gardner-Clayson T. W., (1993), "Alternating current electrocoagulation for superfund site remediation", Air Waste 43, 784-789.

Baskan M., Pala A., (2009a)," Determination of arsenic removal efficiency by ferric ions using response surface methodology", Journal of Hazardous Materials, 166, 796-801.

Baskan M., Pala A., (2009b), ''A statistical experiment design approach for arsenic removal by coagulation process using aluminum sulfate'', Desalination, 254, 42-8.

Baskan M. B., Pala A., (2010), "A statistical experiment design approach for arsenic removal by coagulation process using aluminum sulfate", Desalination, 254, 42-48.

Baskan. M. B, Ucar C., Pala A., (2013), "Arsenic removal from drinking water by electrocoagulation using iron electrodes", Korean Journal of Chemical Engineering, 30, 1889-1895.

Bayramoglu M., Kobya M., Can O. T., Sozbir M., (2004), "Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater", Separation and Purification Technology 37, 117-125.

Berthon G., (2002), "Aluminium speciation in relation to aluminium bioavailability, metabolism and toxicity. Coordination Chemistry Reviews, 228 (2), 319-341.

Bhaskar Raju G., Lakshmipathiraj P., Prabhakar S., (2010), "Studies on the electrochemical decontamination of wastewater containing arsenic", Separation and Purification Technology, 73, 114-121.

Bi E., Bowen I., Devlin J. F., (2009), "Effect of mixed anions (HCO^{3-}–SO_4^{2-}–ClO_4^-) on granular iron (Fe0) reactivity", Environmental Science & Technology, 43 (15), 5975-5981.

Bisceglia K. J., Rader K. J., Carbonaro R. F., Farley K. J., Mahony J. D., Di Toro D. M., (2005), "Iron(II)-catalyzed oxidation of arsenic(III) in a sediment column", Environmental Science & Technology, 39, 9217-9222.

Biswas A., Harald Neidhardt, Kundu A. K., Halder D., Chatterjee D., Berner Z., Jacks G., Spatial B. P., (2014), "Vertical and temporal variation of arsenic in shallow aquifers of the Bengal Basin: Controlling geochemical processes", Chemical Geology, 387, 157-169.

Bordoloi S., Nath S. K., Gogoi S., Dutta R. K., (2013), "Arsenic and iron removal from groundwater by oxidation–coagulation atoptimized pH: Laboratory and field studies", Journal of Hazardous Materials, 260, 618-626.

Bothe J. V., Brown P. W., (1999a), "Arsenic immobilization by calcium arsenate formation", Environmental Science & Technology, 33, 3806-3811.

Bothe J. V., Brown P. W., (1999b), "The stabilities of calcium arsenates at 23 ± 1 degrees", Journal of Hazardous Materials, 69, 197–207.

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

Budinova T., Petrov N., Razvigorova M., Parra J., Galiatsatou P., (2006), "Removal of arsenic(III) from aqueous solution by activated carbons prepared from solvent extracted olive pulp and olive stones'', Industrial & Engineering Chemistry Research, 45, 1896-1901.

Burguera M., Burguera J. L., (1997), "Analytical methodology for speciation of arsenic in environmental and biological samples", Talanta, 44, 1581-1604.

Can O. T., Bayramoglu M., Kobya M., (2003), ''Decolorization of reactive dye solutions by electrocoagulation using aluminum electrodes'', Industrial and Engineering Chemistry Research, 42, 3391-96.

Can B. Z., (2010), "Sulu Çözeltilerden Arsenik ve Bor'un Birlikte ve Seçimli Olarak Elektrokoagülasyon Yöntemi ile Giderimi", Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi.

Cerisier S. D. M., Smit J. J., (1996), "The electrochemical generation of ferric ions in cooling water as an alternative for ferric chloride dosing to effect flocculation", Water SA, 22 (4), 327-332.

Cesar Calderon Mólgora, Domínguez A. M., Avila E. M., Drogui P., Bueln G., (2013), "Removal of arsenic from drinking water: A comparative study between electrocoagulation-microfiltration and chemical coagulation-microfiltration processes", Separation and Purification Technology, 118, 645-651.

Chammui Y., Sooksamiti P., Naksata W., Thiansem S., Arqueropanyo O., (2014), "Removal of arsenic from aqueous solution by adsorption on Leonardite", Chemical Engineering Journal, 240, 202-210.

Chen X., Chen G., Yue P. L., (2000), “Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation”, Seperation and Purification Technology, 19, 65-76.

Chen Z., Kim K. W., Zhu Y. G., McLaren R., Liu F., He J. Z., (2006), Adsorption (AsIII, V) and oxidation (AsIII) of arsenic by pedogenic Fe–Mn nodules”, Geoderma, 136, 566–572.

Chen G., (2004), “Electrochemical technologies in wastewater treatment”, Separation and Purification Technology, 38 (1), 11-41.

Chih-Hsiang Liao, Tanboonchuy V., Grisdanurak N., (2012), “Background species effect on aqueous arsenic removal by nano zero-valent iron using fractional factorial design”, Journal of Hazardous Materials, 205–206, 40–46.

Ching-Yao H., Shang-Lien L., Wen-Hui Kuan, (2014), “High concentration of arsenate removal by electrocoagulation with calcium”, Separation and Purification Technology, 126, 7–14.

Choi S., Hong S., Ahn K., Baumann E. R., (2001), “Adsorption of ferrous iron on lepidocrocite surfaces”, Environmental Science and Technology, 22, 355-65.

Choong T. S. Y., Chuah T. G., Robiah Y., Koay F. L. G., Azni I., (2007), “Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques”, Desalination, 217, 139-66.

Chowdhury S. R., Yanful E. K., (2010), “Arsenic and chromium removal by mixed magnetiteemaghemite nanoparticles and the effect of phosphate on removal”, Journal of Environmental Management, 91, 2238-2247.

Chwirka J. D., Colvin C., Gomez J. D., Mueller P. A., (2004), “Arsenic removal from drinking water using the coagulation/microfiltration process”, Journal American Water Works Association (Journal AWWA), 96, 106-14.

Clesceri L. S., Greenberg A. E., Trussell R. R., Franson M. A., (1989), “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”, 17th Edition, American Public Health Association.

Çakmakcı M., Baspinar A. B., Balaban U., Uyak V., Koyuncu I., Kinaci C., (2009), “Comparison of nanofiltration and adsorption techniques to remove arsenic from drinking water”, Desalination and Water Treatment, 9, 149-54.

Daniel Giammar E., Wei Wan, Pepping T. J., Banerji T., Chaudhari S., (2011), “Effects of water chemistry on arsenic removal from drinking water by electrocoagulation”, Water research, 45, 384-392.

Debasis D., Mandal S. M., Bhattacharya J., Roy S. R. S. K., (2009),” Iron oxide nanoparticle-assisted arsenic removal from aqueous system”, Journal of Environmental Science and Health, 44, 155-162.

Delaney P., McManamon C., Hanrahan J. P., Copley M. P., Holmes J. D., Morris M.A, (2011), "Development of chemically engineered porous metal oxides for phosphate removal", Journal of Hazardous Materials, 185, 382-91.

Deliyanni E. A., Bakoyannakis D. N., Zouboulis A. I., Matis K. A., (2003), "Sorption of As(V) ions by akaganeite-type nanocrystal", Chemosphere 50, 155-163.

Deniz Çiftçi T., Henden E., (2015), "Nickel/nickel boride nanoparticles coated resin: A novel adsorbent for arsenic(III) and arsenic(V) removal", Powder Technology, 269, 470-480.

Deschamps E., Ciminelli V., Weidler P. G., Ramos A. Y., (2003), "Arsenic sorption onto soils enriched in Mn and Fe minerals," Clays and Clay Minerals, 51, 197-204.

Dixit S., Hering J. G., (2003), "Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: Implications for arsenic mobility", Environmental Science & Technology, 37, 4182-4189.

Dixit S., Hering J. G., (2006), "Sorption of Fe(II) and As(III) on goethite in single- and dual-sorbate systems", Chemical Geology, 228, 6-15.

Do J. S., Chen M. L., (1994), "Decolourization of dye-containing solutions by electrocoagulation", Journal of Applied Electrochemisrty, 24, 785-790.

Donini J. C., Kan J., Szynkarczuk J., Hassan T. A., Kar K.L., (1994), "Operating cost of electrocoagulation", Canadian Journal of Chemical Engineering, 72, 1007-1012.

Dou X., Mohan D., Pittman C. U., (2013), "Arsenate adsorption on three types of granular schwertmannite", Water Research, 47, 2938-48.

Driehaus W., Jekel M., Hildebrandt, U., (1998), "Granular ferric hydroxide - A new adsorbent for the removal of arsenic from natural water", Journal of Water Supply Research & Technology Aqua, 47, 30-35.

Dzombak D. A., Morel F. M. M., (1990), "Surface Complexation Modeling", First Edition, Wiley-Interscience.

Drogui P., Calderon Mólgora C., Domínguez A. M., Avila E. M., Buelna G., (2013), "Removal of arsenic from drinking water: A comparative study between electrocoagulation-microfiltration and chemical coagulation-microfiltration processes", Separation and Purification Technology, 118, 645-651.

Dutta R. K., Bordoloi S., Nath S. K., Gogoi S., (2013), "Arsenic and iron removal from groundwater by oxidation–coagulation at optimized pH: Laboratory and field studies", Journal of Hazardous Materials, 260, 618-626.

Eggleton R. A., Fitzpatrick R. W., (1988), "New data and the revised structural model for ferrihydrite, Clays and Clay Minerals, 36, 111-124.

Elcik H., (2013), "Sularda Bulunan Arseniğin Düşük Basınçla İşletilen Membranlarla Arıtılabilirliğinin Araştırılması", Yıldız Teknik Üniversitesi.

Emamjomeh M. M., Sivakumar M., (2009), "Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes", Journal of Environmental Management, 90, 1663-79.

Emett M. T., Khoe G. H., (1994), "Environmental stability of arsenic bearing hydrous iron oxide compounds", EPD Congress, 153-66.

Espinoza E. G., (2010), "Remoción de arsénico en agua por electrocoagulación", National Autonomous University of Mexico, Campus Morelos.

Espinoza-Quinones F. R., M˜odenes A. N., Theodoro P. S., (2012), "Optimization of the iron electro-coagulation process of Cr, Ni, Cu, and Zn galvanization by-products by using response surface methodology", Separation Science and Technology, 47 (5), 688-699.

Fendorf S., Eick M. J., Grossl P., Sparks D. L., (1997), "Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 1. Surface structure", Environmental Science & Technology, 31, 315-320.

Figoli A., Cassano A., Criscuoli A., Mozumder M. S. I., Uddin M. T., Islam M. A., Drioli E., (2010), "Influence of operating parameters on the arsenic removal by nanofiltration", Water Research, 44, 97-104.

Floch J., Hideg M. (2004), "Application of ZW-1000 membranes for arsenic removal from water sources", Desalination, 162, 75-83.

Flores O. J., Nava J. L., Carreño G., (2014), "Arsenic Removal from Groundwater by Electrocoagulation Process in a Filter-Press-Type FM01-LC Reactor", International Journal of Electrochemical Science, 9, 6658-6667.

Fogler H. S., (1992), "Elements of Chemical Reaction Engineering, 2nd Edition, Prentice Hall", Englewood Cliffs.

Forment G. F., Bischoff K. B., (1990), "Chemical Reactor Analysis and Design", 2nd Edition, John Wiley & Sons.

Frau F., Biddau R., Fanfani L., (2008) "Effect of major anions on arsenate desorption from ferrihydrite-bearing natural samples", Applied Geochemistry, 23, 1451-1466.

Frederick Parteya, Norman D. I., Ndur S., Nartey R., (2009), "Mechanism of arsenic sorption onto laterite iron concretions, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 337, 164-172.

Garc´ıa-Lara A. M., Montero-Ocampo C., Mart´ınezVillafane F., (2009), "An empirical model for treatment of arsenic contaminated underground water by electrocoagulation process employing a bipolar cell configuration with continuous flow," Water Science and Technology, 60, 2153–2160.

García-Lara A. M., Montero-Ocampo C., (2010), "Improvement of arsenic electro-removal from underground water by lowering the interference of other ions", Water Air Soil Pollution, 205 (1–4), 237–244.

García-Lara A. M., Montero-Ocampo C., Equihua-Guillen F., Camporredondo-Saucedo J. E., Servin-Castaneda R., Muñiz-Valdes C. R., (2014), "Arsenic Removal from Natural Groundwater by Electrocoagulation Using Response Surface Methodology", Journal of Chemistry, 13.

Garcia-Sanchez A., Alvarez-Ayuso E., Rodriguez-Martins F., (2002), "Sorption of As(V) by some oxyhydroxides and clay minerals. Application to its immobilization in two polluted mining soils", Clay Minerals, 37, 187-194.

Gast R. G., Landa E. R., Meyer G. W., (1974), "The interaction of water with goethite (α-FeOOH) and amorphous hydrated ferric oxide surfaces", Clays and Clay Minerals, 22 (1), 31-39.

Ghosh A., Saez A. E., Ela W., (2006), "Effect of pH, competitive anions and NOM on the leaching of arsenic from solid residuals", Science of the Total Environment, 363, 46–59.

Ghosh D., Solanki H., Purkait M. K., (2008), "Removal of Fe(II) from tap water by electrocoagulation technique", Journal of Hazardous Materials, 155, 135-43.

Ghosh M. K., Poinern G. E. J., Issa T. B., Singh P., (2012), "Arsenic adsorption on goethite nanoparticles produced throughhydrazine sulfate assisted synthesis method", Korean Journal of Chemical Engineering, 29, 95-102.

Gilberto Carreño, Del Ángel P., Nava J. L., Martínez M. T., Ortiz J., (2014), "Removal of arsenic and sulfates from an abandoned mine drainage by electrocoagulation, Influence of Hydrodynamic and Current Density", International Journal of Electrochemical Science, 9, 710-719.

Goldberg S., Johnston C. T., (2001), "Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy and surface complexation modeling", Journal of Colloid Interface Science, 234, 204-216.

Gomes J. A. G., Daida P., Kesmez M., Weir M., Moreno H., Parga J. R., Irwin G., McWhinney H., Grady T., Peterson E., Cocke D. L., (2007), "Arsenic removal by electrocoagulation using combined Al–Fe electrode system and characterization of products", Journal of Hazardous Materials, 139, 220-231.

Gott R., (1977), "Development of waste water treatment at the Climax Mine. Amer", Mining Cong Journal, 64 (4), 28- 34.

Grimm J., Bessarabov D., Sanderson R., (1998), "Review of Electro-assisted methods for water purification", Desalination 115, 285-294.

Groterud O., Smoczynski L., (1986), "Phosphorus removal from water by means of electrolysis", Water Research, 20 (5), 667-669.

Gu Z., Fang J., Deng B.L., (2005), "Preparation and evaluation of GAC-based iron containing adsorbents for arsenic removal", Environmental Science & Technology, 39, 3833-3843.

Guan X., Dong H., Ma J., Jiang L., (2009), "Removal of arsenic from water: effects of competing anions on As(III) removal in KMnO–Fe(II) process", Water Research, 43, 3891-3899.

Gulledge J. H., O'Connor J. T., (1973), "Removal of arsenic(V) from water by adsorption on aluminum and ferric hydroxides", Journal of American Water Works Association, 65, 548-52.

Gutierrez C., Hansen H. K., Nunez P., Jensen P. E., Ottosen L. M., (2010), "Electrochemical peroxidation as a tool to remove arsenic and copper from smelter wastewater", Journal of Applied Electrochemistry, 40, 1031-38.

Güney S., (2013), "Elektrokoagülasyon Prosesinin Çevre Mühendisliğindeki Uygulamaların Araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi.

Hansen H. K., Nunez P., Grandon R., (2006), "Electrocoagulation as a remediation tool for wastewaters containing arsenic", Minerals Engineering, 19, 521-524.

Hansen H. K., Nuñez P., Raboy D., Schippacasse I., Grandon R., (2007), "Electrocoagulation in wastewater containing arsenic: comparing different process designs", Electrochimica Acta, 52 (10), 3464-3470.

Hansen H. K., Nunez P., Jil C., (2008a), "Removal of arsenic from wastewaters by airlift electrocoagulation. Part 1: batch reactor experiments", Separation Science and Technology, 43, 212-224.

Hansen H. K., Nunez P., Jil C., (2008b), "Removal of arsenic from wastewaters by airlift electrocoagulation. Part 2. Continuous reactor experiments", Separation Science and Technology, 43, 3663-3675.

Heinrich F., Schmidt C., Löffler E., Menzel M., Grünert W., (2002), "Fe-ZSM-5 Catalysts for the Selective Reduction of NO by Isobutane-the Problem of Active Sites", Journal of Catalysis, 212, 157-72.

Heuer J. K., Stubbins J. F., (1999), "An XPS characterization of $FeCO_3$ films from CO_2 cor rosion", Corrosion Science, 41, 1231-1233.

Hiemstra T., Van Riemsdijk W. H., (1999), "Surface structural ion adsorption modeling of competitive binding of oxyanions by metal (hydr)oxides", Journal of Colloid and Interface Science, 210, 182-193.

Hiemenz D. C, (1986), "Principles of colloid and surface chemistry", 2nd Edition, Marcel dekker Inc.

Holt P. K., Barton G. W., Mitchell C. A., (2005), "The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology," Chemosphere, 59 (3), 355-367.

Hsia T. H., Lo S. L., Lin C. F., Lee D. Y., (1994), 'Characterization of arsenate adsorption on hydrous iron oxide using chemical and physical methods', Colloids Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects, 85, 1-7.

Hsu J. C., Lin C. J., Liao C. H., Chen S. T., (2008), "Evaluation of the multiple-ion competition in the adsorption of As(V) onto reclaimed iron-oxide coated sands by fractional factorial design", Chemosphere, 72, 1049-1055.

ICDD, (1993), "Mineral Powder Diffraction File Data Book", No. 5-586, International Centre for Diffraction Data.

Ingham J., Dunn I. J., Heinzle E., Prenosil J. E., Snape J. B., (2007), "Chemical Engineering Dynamics: An Introduction to Modelling and Computer Simulation", 3. Edition, Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, ISBN: 978-3-527-31678-6.

Jae-Kean L., (1998), "Surface charge effects on particulate retention by microporous membrane filters in liquid filtration", Environmental Engineering & Resesearch, 3 (2), 97-104.

Jain A., Loeppert R. H., (2000), "Effect of competing anions on the adsorption of arsenate and arsenite by ferrihydrite", Jounal of Environmental Quality, 29, 1422–1430.

Jang M., Min S. H., Kim T. H., Park J. K., (2006), "Removal of arsenite and arsenate using hydrous ferric oxide incorporated into naturally occurring porous diatomite", Environmental and Science Technology, 40, 1636-1643.

Jay J. A., Blute N. K., Hemond H. F., Durant J. L., (2004), "Arsenic-sulfides confound anion exchange resin speciation of aqueous arsenic", Water Research, 38, 1155-1158.

Jia Y. F., Xu L. Y., Wang X., Demopoulos G. P., (2007), "Infrared spectroscopic and X-ray diffraction characterization of the nature of adsorbed arsenate on ferrihydrite", Geochim. Cosmochim. Acta, 71, 1643-1654.

JoséL N., Omar J. F., Gilberto C., Enrique E., Francisco M., (2013), "Arsenic removal from ground water by electrocoagulation in a pre-pilot scale continuous filter press reactor", Chemical Engineering Science, 97, 1-6.

Kejia Zhang, Li L., Li J., Shao C., Yu S., Gao N., Deng Y., Yin D., (2014), "Arsenic removal in synthetic ground water using iron electrolysis", Separation and Purification Technology, 122, 225-230.

Khuntia S., Kumar Majumder S., Ghosh P., (2014), "Oxidation of As(III) to As(V) using ozone microbubbles", Chemosphere, 97, 120-124.

Kobya M., Can O. T., Bayramoglu M., (2003), ''Treatment of textile wastewaters by

electrocoagulation using iron and aluminum electrodes'', Journal of Hazardous Materials, 100, 163-78.

Kobya M., Gebologlu U., Ulu F., Oncel S., Demirbas E., (2011a), "Removal of arsenic from drinking water by the electrocoagulation using Fe and Al electrodes", Electrochimica Acta, 56, 5060-5070.

Kobya M., Ulu F., Gebologlu U., Demirbas E., Oncel M. S., (2011b), "Treatment of potable water containing low concentration of arsenic with electrocoagulation: Different connection modes and Fe-Al electrodes", Separation and Purification Technology, 77, 283-293.

Kobya M., Akyol A., Demirbas E., Oncel M. S., (2013), "Removal of arsenic from drinking water by batch and continuous electrocoagulation processes using hybrid Al-Fe plate electrodes", Environmental Progress & Sustainable Energy, 33, (1), (131-140).

Kobya M., Demirbas E., Oncel M.S., Yıldırım Y., Şık E., Goren A.Y., Akyol A., (2014), "Modeling and optimization of arsenite removal from groundwater using Al ball anodes by electrocoagulation process", Journal of Selçuk University Natural and Applied Science, 2147-3781.

Kobya M., Ozyonar F., Demirbas E., Sik E., Oncel M. S., (2015), "Arsenic removal from groundwater of Sivas-Şarkişla Plain, Turkey by electrocoagulation process: Comparing with iron plate and ball electrodes", Journal of Environmental Chemical Engineering, 3, 1096-1106.

Kumar N. S., Goel S., (2009), "Factors influencing arsenic and nitrate removal from drinking water in a continuous flow electrocoagulation (EC) process", Journal of Hazardous Materials, 173, 528-533.

Kumar N. S., Goel S., (2010), "Factors influencing arsenic and nitrate removal from drinking water in a continuous flow electrocoagulation (EC) process", Journal of Hazardous Materials, 173, 528-533.

Kumar P. R., Chaudhari S., Khilar K. C., Mahajan S. P., (2004), "Removal of arsenic from water by electrocoagulation", Chemosphere, 55 (9), 1245-1252.

Krauskopf K. B., (1955), "Sedimentary deposits of rare metals", Economic Geology, 50th Anniversary, 411-463.

Lakshmanan D., Dennis A. C., Gautam S., (2010), "Comparative study of arsenic removal by iron using electrocoagulation and chemical coagulation", Water Research, 44 (19), 5641-5652.

Lakshmipathiraj P., Prabhakar S., Raju G. B., (2010), "Studies on the electrochemical decontamination of wastewater containing arsenic", Separation and Purification Technology, 73, 114-121.

Lee H., Choi W., (2002), “Photocatalytic oxidation of arsenite in TiO suspension: kinetics and mechanisms”, Environmental Science & Technology, 36, 3872-3878.

Liao S., Zhou J., Wang H., Chen X., Wang H., Wang G., (2013), “Arsenite oxidation using biogenic manganese oxides produced by a deep-sea manganese-oxidizing bacterium”, Marinobacter sp., MnI7-9”, Geomicrobiology Journal, 30, 150-159.

Luo X. B., Wang C. C., Luo S. L., (2012), “Adsorption of As(III) and As(V) from water using magnetite Fe_3O_4-reduced graphite oxideMnO2 nanocomposites”, Chemical Engineering Journal, 187, 45-52.

Luo Y., Han C., Hongping P., Li H., Deng L., Huang S., (2013), “The optimization of As(V) removal over mesoporous alumina by using response surface methodology and adsorption mechanism”, Journal of Hazardous Materials, 254-255, 301-309.

Maiti A., DasGupta S., Basu J. K., De S., (2007), “Adsorption of arsenite using natural laterite as adsorbent”, Separation and Purification Technology, 55, 350-359.

Mamtaz R., (2000), “Low-cost technology for removal of arsenic from water: with particular reference to Bangladesh”, Doctorate Tthesis, University of Starthclyde, UK.

Mamtaz R., Bache D. H., (2001), “Low-cost technique of arsenic removal from water and its removal mechanism”, Chartered Institution of Water and Environmental Management, 14 (4), 260.

Manning B. A., Goldberg S., (1997), “Adsorption and stability of arsenic (III) at the clay mineral-water interface”, Environmental Science and Technology, 31, 171-177.

Maldonado-Reyes A., Montero-Ocampo C., Solorza-Feria O., (2007), “Remediation of drinking water contaminated with arsenic by electro-removal process using different metal electrodes”, Journal of Environmental Monitoring, 9, 1241–1247.

Manceau A., (1995), “The mechanism of anion adsorption on iron oxides: evidence for the bonding of arsenate tetrahedra on free Fe(O, OH)6 edges”, Geochimica et Cosmochim Acta, 59, 3647-3653.

Mandal B. K., Suzuki K. T., (2002), “Arsenic round the world: a review”, Talanta, 201-235.

Mario Villalobos, Ingrid N. Escobar-Quiroz, Salazar-Camacho C., (2014), “The influence of particle size and structure on the sorption and oxidation behavior of birnessite: I. Adsorption of As(V) and oxidation of As(III)”, Geochimica et Cosmochimica Acta, 125, 564-581.

Martínez-Villafane J. F., Montero-Ocampo C., García-Lara A. M., (2009), “Energy and electrode consumption analysis of electrocoagulation for the removal of arsenic from underground water”, Journal of Hazardous Materials, 172, 1617-1622.

Martinez-Villafane J. F., Montero-Ocampo C., (2010), ‘’Optimisation of energy consumption in arsenic electro-removal from groundwater by the Taguchi method’’, Separation and Purification Technology, 70, 302-5.

Meng X., Bang S., Korfiatis G. P., (2000), “Effects of silicate, sulfate, and carbonate on arsenic removal by ferric chloride”, Water Research, 34, 1255-1261.

Meng X., Korfiatis G. P., Bang S., Woong Bang K., (2002), “Combined effects of anions on arsenic removal by iron hydroxides, Toxicology Letters, 133, 103-111.

Michael Falk, (1984), “The frequency of the H-O-H bending fundamental in solids and liquids”, Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 40 (1), 43-48.

Myneni S. C. B., Traina S. J., Waychunas G. A., Logan T. J., (1998), “Vibrational spectroscopy of functional group chemistry and arsenate coordination in ettringite”, Geochimica et Cosmochimica Acta, 62 (21–22), 3499–3514.

Mohan D., Pittman C. U. Jr., (2007), “Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents a critical review”, Journal of Hazardous Materials, 142, 1-53.

Mohora E., Roncevic S., Agbaba J., Tubic A., Mitic M., Klašnja M., Dalmacija B., (2014), “Removal of arsenic from groundwater rich in natural organic matter (NOM) by continuous electrocoagulation/flocculation (ECF)”, Separation and Purification Technology, 136, 150–156.

Mohora E., Roncevic S., Dalmacija B., Agbaba J., Watson M., Karlovic E., Dalmacija M., (2012), “Removal of natural organic matter and arsenic from water by electrocoagulation/flotation continuous flow reactor”, Journal of Hazardous Materials, 235, 257-264.

Mohamed M. M., Ali I. O., Eissa N. A., (2005), “Effect of Thermal Treatment on Surface and Bulk Properties of Fe/ZSM-5 Zeolites Prepared by Different Methods”, Microporous and Mesoporous Materials, 87, 93-102.

Mollah M. Y. A., Morkovsky P., Gomes J. A. G., Kesmez M., Parga J., Cocke D. L., (2004), “Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation,” Journal of Hazardous Materials, 114 (1-3), 199-210.

Moore J. N., Walker J. R., Hayes T. H, (1990),” Reaction scheme for the oxidation of As(III) to As(V) by birnessite”, Clays & Clay Minerals, 38 (5), 549-555.

Nagar R., Sarkar D., Makris K. C., Datta R., (2010), “Effect of solution chemistry on arsenic sorption by Fe- and Al-based drinking-water treatment residuals”, Chemosphere, 78, 1028-1035.

Neppolian B., Celik E., Choi H., (2008), “Photochemical oxidation of arsenic (III) to arsenic (V) using peroxydisulfate ions as an oxidizing agent”, Environmental Science & Technology, 42, 6179-6184.

Ng J. C., Wang J., Shraim A., (2003), “Review: a global health problem caused by arsenic from natural sources”, Chemosphere, 1353-1359.

Nikolaidis N. P., Tyrovola K., Veranis N., Kallithrakas-Kontos N., Koulouridakis P. E., (2006), “Arsenic removal from geothermal waters with zero-valent iron—Effect of temperature, phosphate and nitrate”, Water Research, 40, 2375-2386.

Nunez P., Hansen H. K., Aguirre S., Maureira C., (2011), “Electrocoagulation of arsenic using iron nanoparticles to treat copper mineral processing wastewater”, Separation and Purification Technology, 79, 285-290.

Pala P., Chakrabortty S., Linnanen L., (2014), “A nanofiltration–coagulation integrated system for separation andstabilization of arsenic from groundwater”, Science of the Total Environment, 476-477, 601–610.

Parga J. R., Cocke D. L., Valenzuela J. K., Gomez J. A., Kesmez M., Irwin G., Moreno H., Weir M., (2005a), “Arsenic removal via electrocoagulation from heavy metal contaminated groundwater in La Magunera Mexico”, Journal of Hazardous Materials, 124, 247-254.

Parga J. R., Cocke D. L, Valenzuela J. L., Gomes J.A., Kesmez M., Irwin G., Moreno H., Weir M., (2005b), “Arsenic removal via electrocoagulation from heavy metal contaminated groundwater in La Comarca Lagunera México”, Journal Hazardous Materials, 30, (1-3), 247-54.

Parks J. L., Novak J., Macphee M., Itle C., Edwards M., (2003), “Effect of Ca on As releases from ferric and alum residuals”, Journal AWWA, 95 (6), 108-118.

Peacock C. L., Sherman D. M., (2004), “Copper(II) sorption onto goethite, hematite and lepidocrocite: A surface complexation model based on ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy”, Geochimica et Cosmochimica Acta, 68, 2623-2637.

Pierce M. L., Moore C. B., (1980), “Adsorption of arsenite on amorphous iron hydroxide from dilute aqueous solution”, Environmental Science & Technology, 14, 214-216.

Pierce M. L., Moore C. B., (1982), “Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide”, Water Research, 16, 1247-1253.

Pinisakul A., Polprasert C., Polprasert C., Parkplan P., Satayavivad J., (2002), “Arsenic removal efficiecny and mechanisms by electro chemical precipitation process”, Water Science Technology, 46, 247-254.

Pradip, (1988), “On the interpretation of electro kinetic behaviour of chemisorbing surfactant system”, Transactions of The Indian Institute of Metals, 41, 15-25.

Rabiul Awual M., Sherif El-Safty A., Jyo A., (2011), “Removal of trace arsenic(V) and phosphate from water by a highly selective ligand exchange adsorbent”, Journal of Environmental Sciences, 23 (12), 1947-1954.

Raposo J. C., Zuloaga O., Olazabal M. A., Madariaga J. M., (2004), "Study of the precipitation equilibria of arsenate anion with calcium and magnesium in sodium perchlorate at 25 C", Applied Geochemical, 19, 855-862.

Raven K. P., Jain A., Loeppert R. H., (1998), "Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes", Environmental Science & Technology, 32, 344-349.

Roddick-Lanzilotta A. J., McQuillan A. J., Craw D., (2002), "Infrared spectroscopic characterization of arsenate (V) ion adsorption from mine waters, Macraes mine, New Zealand", Applied Geochemistry, 17, 445-454.

Rodrigo M. A., Bebelis S., Bouzek K., Cornell A., Ferreira M. G. S., Kelsall G. H., Lapicque F., Ponce de Leóng C., Walsh F. C., (2013), "Highlights during the development of electrochemical engineering", Chemical Engineering Research & Design, 91 (10), 1998-2020.

Saalfield S. L., Bostick B. C., (2010), "Synergistic effect of calcium and bicarbonate in enhancing arsenate release from ferrihydrite", Geochimica et Cosmochimica Acta, 74, 5171-5186.

Saitua H., Campderros M., Cerutti S., Padilla A. P., (2005), "Effect of operating conditions in removal of arsenic from water by nanofiltration membrane", Desalination, 172, 173-80.

Samsunlu A., **(**1999)," Çevre Mühdisliği kimyası", Sam-Çevre Teknolojileri Merkezi Yayınları, 151.

Sarojam P., (2010), "Analysis of Wastewater for Metals Using ICP-OES", PerkinElmer, Inc. (www.perkinelmer.com), Shelton, USA.

Sato Y., Kang M., Kamei T., Magara Y., (2002), "Performance of nanofiltration for arsenic removal", Water Research, 36, 3371-77.

Sehn P., (2008), "Fluoride removal with extra low energy reverse osmosis membranes: three years of large scale field experience in Finland", Desalination, 223, 73-84.

Sharma V.K., Sohn M. (2009), ''Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation'', Environment International, 35, 743-59.

Sherman D. M., Randall S. R., (2003), "Surface complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydr)oxides: Structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy", Geochimica et Cosmochimica Acta, 67 (22), 4223-4230.

Shinkai, Y., Duong, V. T., Sumi, D., Canh, D., Kumagai, Y. (2007). ''Arsenic and other metal contamination of groundwater in the Mekong River Delta, Vietnam'', Journal of Health Science, 53, 344-6.

Sık E., Kobya M., Demirbas E., Oncel M. S., Goren A. Y., (2014), "Removal of As(V) from groundwater by a new electrocoagulation reactor using Fe ball anodes:optimization of operating parameters", Desalination and Water Treatment, 1-14.

Silva G. C., Almeida F. S., Dantas M. S. S., Ferreira A. M., Ciminelli V. S. T., (2013), "Raman and IR spectroscopic investigation of As adsorbed on Mn_3O_4 magnetic composites", Spectrochimica Acta Part A, 100, 161-5.

Smedley P. L., Kinniburgh D. G., (2002), "A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters", Applied Geochemistry, 17, 517-568.

Smedley P. L., Zhan M., Zhang G., Luo Z., (2003), ''Mobilisation of arsenic and other trace elements in fluviolacustrine aquifers of the Huhhot Basin, Inner Mongolia'', Applied Geochemistry, 18, 1453-77.

Smedley P. L., Knudsen J., Maiga D., (2007), ''Arsenic in groundwater from mineralized Proterozoic basement rocks of Burkina Faso'', Applied Geochemistry, 22, 1074-92.

Smith J. W., (1981) "Chemical Engineering Kinetics", 3rd Edition, McGraw-Hill.

Smith S. D., Edwards M., (2005), "The influence of silica and calcium on arsenate sorption to oxide surfaces", Aqua, 54, 201-211.

Smith A. H., Lingas E. O., Rahman M., (2000), "Contamination of drinking-water by arsenic in Bangladesh: a public health emergency", Bulletin of the World Health Organization, 78, 1093-1103.

Song S., Lopez-Valdivieso A., Hermandez-Campos D. J., Peng C., Monroy-Fermandez M. G., Razo-Soto I., (2006), "Arsenic removal from high arsenic water by enhanced coagulation with ferric ions and coarse calcite", Water Research, 40, 364-72.

Songhu Yuan, Tong M., Zhang P., Liao P., Alshawabkeh A. N., Xie X., Wang Y., (2014), "Electrochemically induced oxidative precipitation of Fe(II) for As(III) oxidation and removal in synthetic groundwater", Environmental Science & Technology, 48 (9), 5145-53.

Sorg T. J., Logsdon G. S., (1978), "Treatment technology to meet the interim primary drinking water regulations for inorganics: Part 2", Journal of American Water Works Association, 70, 379-93.

Sorlini S., Gialdini F., (2010), "Conventional oxidation treatments for the removal of arsenic with chlorine dioxide, hypochlorite, potassium permanganate and monochloramine", Water Research, 44, 5653-9.

Su C., Puls R. W., (2001), "Arsenate and arsenite removal by zerovalent iron: effect of phosphate, silicate, carbonate, borate, sulfate, chromate, molybdate, and nitrate, relative to chloride", Environmental Science & Technology, 35, 4562–4568.

Sun G. F., Liu S., Li B., (2001), ‘’Current situation of endemic Asosis in China’’, Environmental Science, 8, 425-34.

Stollenwerk K. G., Breit G.N., Welch A.H., (2007), “Arsenic attenuation by oxidized aquifer sediments in Bangladesh”, Science of the Total Environment, 379, 133-150.

Stumm W., Lee G. F, (1961), “Oxygenation of ferrous iron”, Industrial & Engineering Chemistry Research, 53, 143-146.

Swedlund P. J., Webster J. G., (1999), “Adsorption and polymerisation of silicic acid on ferrihydrite, and its effect on arsenic adsorption”, Water Research, 33, 3413-3422.

Şener Ş., Davraz A., Şener E., Varol S., (2012), “Eğridir gölü havzası yüzey ve yeraltı sularındaki arsenik kirliliğinin değerlendirilmesi”, 65.Türkiye Jeoloji Kurultayı, 132-133, Ankara, 2-6 Nisan.

Şimşek C., (2005), “Boron and arsenic contamination in Balcova Geothermal Field. Geothermal Energy”, TMMOB Chamber of Mechanical Engineers Publication, E/2005/393-2, 361- 368.

Şimsek C., (2013), ‘’Assessment of naturally occurring arsenic contamination in the groundwater of Sarkisla Plain (Sivas/Turkey)’’, Environmental Earth Science, 68, 691-702.

Tanboonchuy V., Grisdanurak N., Chih-Hsiang Liao, (2014), “Background species effect on aqueous arsenic removal by nano zero-valent iron using fractional factorial design”, Journal of Hazardous Materials, 205-206, 40-46.

Tanyolac A., Aktas N., Boyacı I. H., Mutlu M., (2006), “Optimization of lactose utilization in deproteinated whey by Kluyveromyces marxianus using response surface methodology (RSM)”, Bioresource Technology, 97, 2252–2259.

Thella K., Verma B., Srivastava V. C., Srivastava K. K., (2008), “Electrocoagulation study for the removal of arsenic and chromium from aqueous solution”, Journal of Environmental Science and Health Part A, 43, 554-562.

Thirunavukkarasu O. S., Viraraghavan T., Subramanian K. S., (2003), “Arsenic removal from drinking water using granular ferric hydroxide” Water SA, 29 (2), 161-170.

Toscalı E., Eren H. M., Gökçel İ. H., (2004), “Mikrodalga, Uv Ve Hot Plate İle Bozundurulmuş Sirke Örneklerinde Kadmiyum, Kurşun Ve Bakır İçeriğinin Potansiyometrik Sıyırma Analizi İle İncelenmesi”, İzmir.

Ucar C., Bilici M. B., Pala A., (2013), “Arsenic removal from drinking water by electrocoagulation using iron electrodes”, Korean Journal of Chemical Engineering, 30 (10), 1889-1895.

Vaishya R. C., Gupta S. K., (2004), “Modeling arsenic(V) removal from water by sulfate modified iron-oxide coated sand (SMIOCS)”, Separation Science and Technology, 39 (3), 645-666.

Vasudevan S., Lakshmi J., Sozhan G., (2010b), ‘’Studies on the Removal of arsenate by electrochemical coagulation using aluminum alloy anode’’, Clean, 38, 506-15.

Vasudevan S., Lakshmi J., Sozhan G., (2010), “Studies Relating to Removal of Arsenate by Electrochemical Coagulation Optimization, Kinetics, Coagulant CharactersationSep. Sci. Technol., 45, 1313-1325.

Vasudevan S., Lakshmi J., Sozhan G., (2012), “Studies on the removal of arsenate from water through electrocoagulation using direct and alternating current”, Desalination and Water Treatment, 48, 163-173.

Vıraraghavan T., Thırunavukkarasu O. S., Subramanıan K. S., (2003), “Arsenıc Removal From Drınkıng Water Usıng Iron Oxıde-Coated Sand”, Water, Air, and Soil Pollution, 142, 95-111.

Violante A., Pigna M., (2002), “Competitive sorption of arsenate and phosphate on different clay minerals and soils”, Soil Science Society of American Journal, 66, 1788-1796.

Wan W., Pepping T. J., Banerji T., Chaudhari S., Giammar D. E., (2011), “Effects of water chemistry on arsenic removal from drinking water by electrocoagulation”, Water Research, 45, 384-392.

Wan Wei, (2010), "Arsenic Removal From Drinking Water By Electrocoagulation" Doctorate Thesis, Washıngton Unıversıty In St. Louıs, School of Engineering Department of Energy, Environmental, and Chemical Engineering Electronic Theses and Dissertations.

Wang S., Mulligan C. N., (2008), “Speciation and surface structure of inorganic arsenic in solid phases: A review,” Environment International, 34, 867-879.

Wagner, C., (1962), “The scope of electrochemical engineering”, Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, 2nd Edition, Wiley-Interscience, 1-14.

Waychunas G.A., Rea B.A., Fuller C.C., Davis J.A., (1993), “Surface chemistry of ferrihydrite. Part 1: EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate”, Geochimica et Cosmochim Acta, 57, 2251-2269.

Weber A. Z., Newman J., (2004), “Modeling transport in polymer-electrolyte fuel cells”, Chemichal Review, 104, 4679-4726.

Weerasooriya R., Tobschall, H. J., Wijesekara H. K. D. K. Bandara A., (2004), “Macroscopic and vibration spectroscopic evidence for specific bonding of arsenate on gibbsite”, Chemosphere, 55, 1259-1270.

Weiming Zhang, Pan B., Li Z., Zhang Y., Xu J., Chen L., Dong H., (2014), "Acid and organic resistant nano-hydrated zirconium oxide (HZO)/polystyrene hybrid adsorbent for arsenic removal from water", Chemical Engineering Journal, 248, 290-296.

Wen-Hui K., Ching-Yao H., Shang-Lien L., (2014), "High concentration of arsenate removal by electrocoagulation with calcium", Separation and Purification Technology, 126, 7-14.

Wendt H., Kreysa G., (1999), "Electrochemical Engineering Science and Technology in Chemical and Other Industries", Springer Verlag.

Weintraub M. H., Gealer R. L., Golovoy A., Dzieciuch M. A., Durham H., (1983), "Development of electrolytic treatment of oily wastewater", Environmental Progress, 2, 32–37.

WHO, (2004), "Guidelines for Drinking Water Quality: Recommendations", World Health Organization, 3rd Edition.

WHO, (2006), "Guidelines for Drinking Water Quality", World Health Organization, 1, 306.

Welch A. H., Westjohn D. B., Helsel D. R., Wanty R. B., (2000), ''Arsenic in groudwater of the United States: Occurrence and geochemistry'', Groundwater, 38, 589-604.

Welch A. H., Stollenwerk K. G., (2003), "Arsenic in Groundwater: Geochemistry and occurrence", First Edition, Kluwer Academic Publishers.

Wilkie J. A., Hering J. G., (1996), 'Adsorption of arsenic on to hydrous ferric oxide: Effects of adsorbate/adsorbent ratios and co-occuring solutes", Colloids Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects, 107, 97-110.

Whiting K. S., (1992), "The Thermodynamics and Geochemistry of As with the Application to Subsurface Waters at the Sharon Steel Superfund Site Midvale", M.Sc. thesis, Utah University, Colorado School of Mines.

Woytowich D. L., Dalrymple C. W., Gilmore F. W., Britton M. G., (1993), "Electrocoagulation (CURE) treatment of ship bilgewater for the US coast guards in Alaska", Marine Technology Society Journal, 27, 62–67.

Web 1, (2015), http://en.wikipedia.org/wiki/Zeta_potential, (Erişim Tarihi: 02/11/2015).
Web 2, (2015), http://en.wikipedia.org/wiki/Flocculation, (Erişim Tarihi: 02/11/2015).

Web 3, (2015), http://en.wikipedia.org/wiki/Particle_aggregation, (Erişim Tarihi: 02/11/2015).

Xin Hu, Ding A., Zimmerman A. R., Wang S., Gao B., (2015), "Batch and column sorption of arsenic onto iron-impregnated biochar synthesized through hydrolysis", Water research, 68, 206 -216.

Yalçın H., Koç T., (1999), "Elektrokimya", Palme Yayıncılık,Birinci baskı.

Yenigül B., Ertaş F.N., Gökçel İ., Henden E., (2001), "Voltammetrik Analiz Yöntemleri I, Eser Analiz Yaz Okulu Kitabı, Ege Üniversitesi.

Yiran Li, Wang J., Luan Z., Liang Z., (2010), "Arsenic removal from aqueous solution using ferrous based red mud sludge", Journal of Hazardous Materials, 177, 131-137.

Zhao H.S., Stanforth R., (2001), "Competitive adsorption of phosphate and arsenate on goethite", Environmental Science & Technolohy, 35, 4753-4757.

Zhao X., Zhang B., Liu H., Qu J., (2011), "Simultaneous removal of arsenite and fluoride via an integrated electro-oxidation and electrocoagulation process", Chemosphere, 83 (5), 726-729.

Zhaohui Yang, Song P., Haiyin X., Huang J., Yang X., Wang L., (2014), "Investigation of influencing Factors and mechanism of Antimony and Arsenic removal by electrocoagulation using Fe-Al electrodes", Industrial & Engineering Chemistry Research, 53, 12911-1291.

Zhu C., Bai G., Liu X., (2006), "Screening high-fluoride and high-arsenic drinking waters and surveying endemic fluorosis and arsenism in Shaanxi Province in western China", Water Research, 40, 3015-3022.

ÖZGEÇMİŞ

Emrah ŞIK, 1982 İstanbul doğumlu olup ilk, orta ve lise öğrenimini İstanbul'da tamamlamıştır. 2006 yılında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Bölümünde lisans, 2009 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitisü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilimdalında yüksek lisans öğrenimini tamamladı. Ardından yine aynı üniversitede yeni adıyla Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilimdalında doktora çalışmasına başladı. 2014 yılından beri TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, Çevre ve Temiz Üretim Enstitüsü' nde Araştırmacı olarak görevini sürdürmektedir. Çalışma alanları temiz üretim ve sanayi uygulamaları, endüstriyel yağlayıcılar, metal kesme yağları, organik foto iletkenler ve uygulamaları, elektrokimyasal arıtım prosesleri, arsenik giderimi, optimizasyon ve modeleme olarak sıralanabilir.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar ve Bildiriler

Sık E., Kobya M., Demirbas E., Oncel M.S., Goren A.Y., (2014), "Removal of As(V) from groundwater by a new electrocoagulation reactor using Fe ball anodes: Optimization of operating parameters", Desalination and water treatment, 1-14.

Kobya M, Sık E, Demirbas E, Goren A.Y, Oncel M.S, (2014), "Optimization of some cations for removal of arsenic from groundwater by electrocoagulation process", Environmental Engineering and Management Journal.

Kobya M., Ozyonar F., Demirbas E., Sik E., Oncel M.S., (2015), "Arsenic removal from groundwater of Sivas-Şarkişla Plain, Turkey by electrocoagulation process: Comparing with iron plate and ball electrodes", Journal of Environmental Chemical Engineering, 3, 1096-1106.

Kobya M., Demirbas E., Oncel M.S., Yıldırım Y., Şık E., Goren A.Y., Akyol A., (2014), "Modeling and optimization of arsenite removal from groundwater using Al ball anodes by electrocoagulation process", Journal of Selçuk University Natural and Applied Science, 2147-3781.

Kobya M ., Demirbas E., Oncel M. S., Yıldırım Y., Şık E., Goren A. Y., Akyol A., (2014), "Modeling and Optimization of Arsenite Removal from Groundwater Using Al Ball Anodes by Electrocoagulation Process", Journal of Selçuk University Natural and Applied Science, ICOEST Conf. (Part II), 803-811.

Şık E., Gengeç E., Kobya M., Demirbas E, Öncel M.S., (2015), "Effect of Anions on Arsenic Removal from Groundwater by Air Feed Electrocoagulation Reactor Using Iron Ball Anodes, The International Conference on Civil and Environmental Engineering (ICOCEE 2015), Cappadocia, Turkey.

Kobya M., Ozyonar F., Demirbas E., Sık E., Oncel M.S., (2014), "Removal of arsenic from Sivas-Şarkışla Plain groundwaters by fixed bed electrocoagulation reactor using iron ball anodes", The 2nd International Conference on Recycling and Reuse, Istanbul-Turkey, 9-10.

Kobya M., Demirbas E., Oncel M.S., Yıldırım Y., Sık E., Goren A.Y., Akyol A., (2014), "Modeling and optimization of arsenite removal from groundwater using Al ball anodes by electrocoagulation process", 2nd International Conference on Environmental Science and Technology, Antalya Side/Turkey, 357-359.

Sık E, Kobya M, Demirbas E, Goren A.Y, Oncel M.S, (2013), "Effect of Ca, Mg, Fe and Mn on arsenic removal from groundwater by electrocoagulation process using iron ball anodes", Proceedings of the Second International Conference on Water, Energy and the Environment, Kusadası, Turkey.

Kobya M., Sık E., Oncel M.S., Demirbas E., Goren A.Y., Akyol A., Yildirim Y., (2013), "Removal of low concentration of As (V) from drinking water using an air injected electrocoagulation reactor with Fe ball anodes: Modeling and optimization", The international Conference on Environmental Science and Technology, ICOEST Cappadocia TURKEY.

Sık E., Kobya M., Demirbas E., Oncel M.S., Goren A.Y., (2013), "Removal of As(V) from groundwater by a new electrocoagulation reactor using Fe ball anodes: Optimization of operating parameters", The Fourth International Cemepe & Secotox Conference, Mykonos Island, GREECE.