

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALÜMİNYUM BİLYE ANOTLARIN KULLANILDIĞI
ELEKTROKOAGÜLSAYON REAKTÖRÜ İLE YERALTI
SULARINDAN As(III) VE As(V) GİDERİM PROSESİNİN
MODELLEMESİ VE OPTİMİZASYONU

AYŞEGÜL YAĞMUR GÖREN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2015

**T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ALÜMİNYUM BİLYE ANOTLARIN
KULLANILDIĞI ELEKTROKOAGÜLASYON
REAKTÖRÜ İLE YERALTI SULARINDAN As(III)
VE As(V) GİDERİM PROSESİNİN MODELLEMESİ
VE OPTİMİZASYONU**

**AYŞEGÜL YAĞMUR GÖREN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMANI
DOÇ. DR. MEHMET KOBYA**

**GEBZE
2015**

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**MODELLING AND OPTIMIZING OF As(III) AND
As(V) REMOVAL FROM GROUNDWATER BY
ELECTROCOAGULATION REACTOR USING
ALUMINIUM BALL ANODES**

AYŞEGÜL YAĞMUR GÖREN
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
DOÇ. DR. MEHMET KOBYA

GEBZE
2015

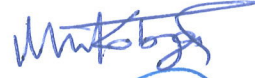
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU
--------------------------------------	--------------------------------------

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 29/12/2014 tarih ve 2014/73 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 26/01/2014 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Ayşegül Yağmur GÖREN'in tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç.Dr. Mehmet KOBYA



ÜYE

: Doç.Dr. Mehmet Salim ÖNCEL



ÜYE

: Prof.Dr. Erhan DEMİRBAŞ



ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu çalışmada; tasarlanan hava enjeksiyonlu ve Al bilye anotların kullanıldığı bir elektrokoagülasyon (EC) reaktörü ile yeraltı sularından arsenik giderimi üzerine; başlangıç pH_i, t_{EC}, i, C_o, Q_{hava}, d_p ve h proses değişken etkileri incelenmiştir. Proses değişkenleri ile yanıtlar arasındaki modelleme ve optimizasyon yanıt yüzey yöntemi (YYY)-Box-Behnken deneysel tasarımı ile yapılmıştır.

Yeraltı sulardan As(V) giderim verimi üzerine en fazla etki eden proses değişkenleri; t_{EC} = 2-10 dak., h = 2-5 cm, Q_{hava} = 2-6 L/dak., i = 0.1-0.3 A ve d_p = 5-7.5 mm aralığında saptanmıştır. Yanıtlar için elde edilen (C_f, R_e, ENC, ELC, q_e ve OC) değişkenleri içeren quatratik model eşitliklerinin ANOVA sonuçları modelin doğruluğunu (R² ≥ 0.87, Adj-R² ≥ 0.71 ve Prob>F = <0,0001) ortaya koymaktadır. EC arıtım çıkış toplam As konsantrasyonu 9.9 µg/L ve bunun dışındaki tüm değişkenler ve yanıtlar değişken aralığında olmak koşulu ile optimizasyon sonuçları: pH_i = 7.03, i = 0.29 A, t_{EC} = 10.12 dakika, d_p = 7.37 mm, C_o = 613.4 µg/L , h = 5.1 cm ve Q_{hava} = 6.4 L/dakika ve yanıtların değerleri ise C_f = 9.9 µg/L , R_e = %98.87, ENC = 1.85 kWh/m³, ELC = 0.0198 kg/m³, OC = 0.442 \$/m³ ve q_e = 32.35 µg As/mg Al (3.02 µg As/C) olarak belirlenmiştir.

As(III) giderim verimi üzerine en fazla etki eden proses değişkenleri; t_{EC} = 8-15 dak., h = 2-5 cm, Q_{hava} = 2-6 L/dakika, i = 0.1-0.3 A ve d_p = 5-7.5 mm aralığında saptanmıştır. Yanıtlar için elde edilen quatratik model eşitliklerinin ANOVA sonuçları modelin doğruluğunu (R² ≥ 0.916, Adj-R² ≥ 0.822 ve Prob>F = <0,0001) ortaya koymaktadır. Al anotların kullanıldığı EC arıtım işlemi sonunda çıkış toplam As konsantrasyonu 9.9 µg/L olması durumunda optimizasyon yapılmıştır. Bu durumda değişkenlerin optimum değerleri: pH_i = 6.71, i = 0.32, t_{EC} = 15.11 dakika, d_p = 7.69 mm, C_o = 505.41 µg/L , h = 5.51 cm ve Q_{hava} = 5.91 L/dakika ve yanıtların değerleri ise C_f = 9.9 µg/L , R_e = %97.34, ENC = 2.2033 kWh/m³, ELC = 0.034 kg/m³, OC = 0.928 \$/m³ ve q_e = 13.80 µg As/mg Al (1.29 µg As/C) olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: As(III) ve As(V) giderimi, Al bilye anot, Elektrokoagülasyon, Modelleme ve optimizasyon.

SUMMARY

In this study; designed air injection and Al tape anode using an electrocoagulation (EC) upon the removal of arsenic from groundwater with the reactor; the starting pH_i , t_{EC} , h , i , C_o , d_p and Q_{air} , examined the effects of process variables on d_p and h . Modeling and optimization of process variables in the response surface method with answers between (YYY)-Box-Behnken design is made with the experimental.

From groundwater As (V) I will yield maximum impact upon the process variables; t_{EC} = 2-10 min, h = 2-5 cm, Q_{hava} = 2-6 L/min, i = 0.1-0.3 A and d_p = 5-7.5 mm was determined in the range. Obtained for answers (Cf, Re, ENC, ELC, qe and OC) variables quadratik containing the results of the ANOVA model accuracy of the model equation (R^2 0.87, Adj- R^2 0.71 and Prob > F = < 0.0001) reveals. EC treatment output total Al concentration 9.9 $\mu\text{g/L}$, and all other variables and responses to be in the range of the variable with the condition that the optimization results: pH_i = 7.03, i = 0.29 A, t_{EC} = 10.12 min, d_p = 7, 37 mm, C_o = 613.4, h = 5.1 cm, and Q_{hava} = 6.4 L/min and values of the Cf response= 9.9 $\mu\text{g/L}$, Re= 98.87%, ENC= 1.85 kWh/m^3 , ELC= 0.0198 kg/m^3 , OC= 0.442 \$ kg./m^3 and qe= 32.35 $\mu\text{gAs/mgAl}$ (3.02 $\mu\text{gAs/C}$) is designated as. Al (III) go over the maximum yields, affecting the process variables; t_{EC} = 8-15 min, h = 2-5 cm, Q_{hava} = 2-6 L/min, i = 0.1-0.3 A and d_p = 5-7.5 mm was determined in the range. Answers obtained for quadratik model equality of ANOVA results the accuracy of the model (R^2 0.916, Adj- R^2 0.822 and Prob > F = < 0.0001) reveals. Al anode used at the end of the process of the concentration of total output As the EC treatment have made optimization of 9.9 $\mu\text{g/L}$. In this case, the optimum values of variables: pH_i = 6.71, i = 0.32, t_{EC} = 15.11 minutes, d_p = 7.69 mm, C_o = 505.41, h = 5.51 cm and Q_{hava} = 5.91 L/minute and response values of the C_f = 9.9, Re= 97.34%, ENC= 2.2033 kWh/m^3 , ELC= 0.034 kg/m^3 , OC= 0.928 \$ kg./m^3 and qe= 13.80 $\mu\text{gAs/mg Al}$ (1.29 $\mu\text{gAs/C}$) has been determined as.

Key Words: As(III) and As(V) removal, Al ball anode, Electrocoagulation, Modeling and optimization.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca her sıkıntıda desteğini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyip değerli rehberliği ile bu çalışmanın oluşmasının yolunu açan danışmanım Doç.Dr. Mehmet KOBYA'ya teşekkürlerimi sunarım. Bu çalışma TÜBİTAK 111Y103 nolu elektrokoagülasyon ile sulardan arsenik giderimi: proses geliştirme ve proses optimizasyonu konulu proje tarafından desteklenmiştir (Proje ekibi: Doç.Dr. Mehmet KOBYA, Prof.Dr. Erhan DEMİRBAŞ, Prof.Dr. Yılmaz YILDIRIM, Doç.Dr. Abdurrahman AKYOL).

Tez çalışmalarım boyunca, vermiş olduğu fikirleriyle katkıda bulunan Prof.Dr. Erhan DEMİRBAŞ'a, sonsuz destek ve hoşgörüsü için, aynı zamanda analizlerin yapılması sürecindeki emeklerinden ötürü Doç.Dr. Salim ÖNCEL'e içtenlikle teşekkür ederim.

Aynı zamanda tez çalışmama boyunca bana destek olan ve yardım eden değerli çalışma arkadaşım Emrah ŞIK'a, çalışmam boyunca manevi desteklerini esirgemeyen Tuğba YILMAZ, Mehmet OKTA, Ender KARA, Serkan AKKÖSE, Şeyda AKSU, Duygu TOPALOĞLU ve Ayşegül Derya ALTINAY'a teşekkür ediyorum.

Benim bu aşamalara gelmem de katkısı olan aileme, sevgi, sonsuz destek, güven ve sabırlarından dolayı en içten dileklerimle teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Önemi	1
1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	3
2. ARSENİK KİRLİLİĞİ ve GİDERİM YÖNTEMLERİ	4
2.1. Arseniğin Doğada Bulunuşu ve Kirliliği	4
2.2. Doğal Sularda Arseniğin Bulunuşu ve Türleri	6
2.3. Arsenik Kirliliğinin Boyutu ve Etkileri	10
2.4. Arsenik Kirliliğinin Türkiye’deki Boyutu	18
2.5. Arsenik Kirliliğinin Sağlık Üzerine Etkileri	23
2.6. Arsenik Giderim Yöntemleri ve Değerlendirilmesi	26
2.6.1. Ön Oksidasyon	28
2.6.2. Koagülasyon-Flokülasyon Prosesi ile Arsenik Giderimi	31
2.6.3. Adsorpsiyon ile Arsenik Giderimi	32
2.6.4. İyon Değiştirme ile Arsenik Giderimi	34
2.7. EC Yöntemi ve Arsenik Giderimi	36
2.7.1. Elektrokimyasal Arıtım Prosesi	36
2.7.2. Elektrokoagülasyon Prosesi	39
2.7.2.1. Alüminyum (Al) anotlar ile EC	42
2.7.3. Elektrokoagülasyon ile Arsenik Giderim Çalışmaları	48
3. MATERYAL ve YÖNTEM	67
3.1. Kullanılan Yeraltı Suyunun Özellikleri	67
3.2. Kullanılan EC Reaktörü ve Deneysel İşlem	68

3.2.1. EC Rektörü ve Deneysel Sistem	68
3.2.2. Deneysel İşlem	70
3.3. Kullanılan Deneysel Tasarım-Optimizasyon Metodu	71
3.3.1. Deneysel Tasarım-Optimizasyon Metodu	71
3.3.2. Deneysel Tasarım-Optimizasyon Çalışmaları	76
3.4. Analiz Yöntemleri ve Kullanılan Eşitlikler	78
3.4.1. Analiz Yöntemleri	78
3.4.2. Sonuçların Hesaplanmasında Kullanılan Eşitlikler	83
4. SAYISAL ÖRNEK ve SONUÇLAR	87
4.1. Al Anotlar ile As(V) Giderim Çalışmaları	87
4.1.1. Al Anotlar ile As(V) Giderimi İçin Modelleme Sonuçları	87
4.1.2. Al Anotlar ile As(V) Giderimi Üzerine Değişken etkileri	118
4.1.3. Al Anotlarla As(V) için Model Doğrulama ve Optimizasyonu	124
4.2. Al Anotlar ile As(III) Giderim Çalışmaları	127
4.2.1. Al Anotlar ile As(III) Giderimi İçin Modelleme Sonuçları	127
4.2.2. Al Anotlar ile As(III) Giderimi Üzerine Değişken etkileri	160
4.2.3. Al Anotlarla As(III) için Model Doğrulama ve Optimizasyonu	164
5. SONUÇ ve ÖNERİLER	167
KAYNAKLAR	172
ÖZGEÇMİŞ	185

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u> Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
A	: Amper
C	: Cloumb
C ₀	: Başlangıç arsenik konsantrasyonu (µg/L)
C _f	: EC prosesi çıkışı arsenik konsantrasyonu (µg/L)
C _{WHO}	: Dünya Sağlık Örgütü arsenik konsantrasyonu (µg/L)
E _h	: Redoks Potansiyeli (V)
F	: Faraday sabiti (F/m ³)
H	: Anot yüksekliği (cm)
İ	: Akım (A)
J	: Akım yoğunluğu (A/m ²)
M _W	: Anot metalinin molekül ağırlığı
q _e	: Çözünen birim anot başına giderilen As miktarı (µg As/mg)
Q	: Yük yoğunluğu (C/L)
Q _{hava}	: Hava debisi (L/dakika)
Re	: Arsenik giderimi verimi (%)
S _{elektrot}	: Anot yüzey alanı (m ²)
t _{EC}	: İşletme süresi (s veya dak.)
U	: Elektrotlar arası uygulanan voltaj (V)
V	: EC reaktöründeki çözelti hacmi
Z	: Anotun ekivalent değeri
x ₁	: Başlangıç pH değeri (pH _i)
x ₂	: Uygulanan akım (i)
x ₃	: İşletme veya EC süresi (t _{EC})
x ₄	: Al anot çapı (d _p)
x ₅	: Başlangıç arsenik konsantrasyonu (C ₀)
x ₆	: EC reaktöründe anot yüksekliği (h)
x ₇	: Reaktöre beslenen hava debisi (Q _{hava})
A	: Birim enerji maliyeti (\$/kWh)
B	: Birim elektrot maliyeti (\$/kg)

AB	:	Avrupa Birliği
AEC	:	Hava beslemeli EC reaktörü
EC	:	Elektrokoagölasyon
ENC	:	Enerji tüketimi (kWh/m ³)
ELC	:	Elektrot tüketimi (kg/m ³)
EPA	:	Çevre Koruma Ajansı
F	:	Faraday sabiti
GF-AAS	:	Grafit fırın Atomik Adsorpsiyon Spektrometrisi
HG-AAS	:	Hidrörlü Atomik Adsorpsiyon Spektrometrisi
IARC	:	Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı
ICP-AES	:	İndüklenmiş Eşleşmiş Plazma-Atomik Emisyon Spektrometresi
ICP-MS	:	İndüklenmiş Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi
ICP-OES	:	İndüklenmiş Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi
MEC	:	Modifiye sürekli akış EC reaktörü
OC	:	İşletme maliyeti (\$/m ³)
PRESS	:	Tahminlenmiş kalıntı hata kareler toplamı
SD	:	Standart sapma
TSE	:	Türk Standartları Enstitüsü
TEC	:	Türbilanslı akış EC reaktörü
US-EPA	:	Amerika Birleşik Devletler-Çevre Koruma Ajansı
YYY	:	Yüzey Yanıt Yöntemi
WHO	:	Dünya Sağlık Örgütü

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Arseniğin doğada oluşumu ve döngüsü.	5
2.2: Arsenik için Eh-pH diyagramı.	8
2.3: Sulu ortamda pH değerine bağlı olarak As(III) türleri.	9
2.4: Sulu ortamda pH değerine bağlı olarak As(V) türleri.	10
2.5: Dünyada arsenik kirliliği olan bölgeler.	14
2.6: Arseniğin sağlık üzerine etkileri.	24
2.7: Dünyada uygulanan arsenik arıtımı için bazı akım şemaları.	27
2.8: Koagülasyon-flokülasyon ve filtrasyon prosesi ile As giderimi.	32
2.9: Koagülasyon-flokülasyon ve mikrofiltrasyon ile As giderimi.	32
2.10: Adsorpsiyon ile As giderimi.	33
2.11: İyon değiştiriciler ile As giderimi.	35
2.12: Basit bir elektrokimyasal hücrenin şematik görünüşü.	41
2.13: Suda alüminyumun hidroliz mekanizması.	45
2.14: Sulu ortamda oluşan alüminyum kompleksleri ve pH ilişkisi.	46
2.15: As gideriminde kullanılan EC reaktörleri.	53
3.1: Çalışmada kullanılan deneysel malzemeler.	69
3.2: Çalışmalarda kullanılan EC reaktör ve deneysel düzenek.	70
3.3: Üç faktörlü Box-Behnken tasarımının geometrisi.	72
3.4: ICP-OES ve hidrürleşme sisteminin görünümü.	79
3.5: Analizlerde kullanılan As(III) kalibrasyon grafiği.	82
3.6: Analizlerde kullanılan As(V) kalibrasyon grafiği.	83
4.1: Al anotlar As(V) giderimi için C_f üzerine pH_i etkisi.	93
4.2: Al anotlar As(V) giderimi için C_f üzerine akımın etkisi.	94
4.3: Al anotlar As(V) giderimi için C_f üzerine t_{EC} 'nin etkisi.	95
4.4: Al anotlar As(V) giderimi için C_f üzerine d_p , C_0 ve h etkisi.	96
4.5: Al anotlar As(V) giderimi için R_e üzerine pH_i etkisi.	97
4.6: Al anotlar As(V) giderimi için R_e üzerine akımın etkisi.	98
4.7: Al anotlar As(V) giderimi için R_e üzerine t_{EC} 'nin etkisi.	99
4.8: Al anotlar As(V) giderimi için R_e üzerine d_p , C_0 ve h etkisi.	100

4.9:	Al anotlar As(V) giderimi için ENC üzerine pH_i etkisi.	101
4.10:	Al anotlar As(V) giderimi için ENC üzerine akımın etkisi.	102
4.11:	Al anotlar As(V) giderimi için ENC üzerine t_{EC} 'nin etkisi.	103
4.12:	Al anotlar As(V) giderimi için ENC üzerine d_p , C_0 ve h etkisi.	104
4.13:	Al anotlar As(V) giderimi için ELC üzerine pH_i etkisi.	105
4.14:	Al anotlar As(V) giderimi için ELC üzerine akımın etkisi.	106
4.15:	Al anotlar As(V) giderimi için ELC üzerine t_{EC} 'nin etkisi.	107
4.16:	Al anotlar As(V) giderimi için ELC üzerine d_p , C_0 ve h etkisi.	108
4.17:	Al anotlar As(V) giderimi için OC üzerine pH_i etkisi.	109
4.18:	Al anotlar As(V) giderimi için OC üzerine akımın etkisi.	110
4.19:	Al anotlar As(V) giderimi için OC üzerine t_{EC} 'nin etkisi.	111
4.20:	Al anotlar As(V) giderimi için OC üzerine d_p , C_0 ve h etkisi.	112
4.21:	Al anotlar As(V) için yanıtların deneysel model ilişkisi.	117
4.22:	Al anotlar ile As(V) giderimi perturbation grafikleri.	121
4.23:	Al anotlar ile As(V) giderimi için değişken etkileri.	123
4.24:	Al anotlar ile As(V) için model-deneysel doğrulama grafikleri.	125
4.25:	Al anotlar As(III) giderimi için C_f üzerine pH_i etkisi.	133
4.26:	Al anotlar As(III) giderimi için C_f üzerine akımın etkisi.	134
4.27:	Al anotlar As(III) giderimi için C_f üzerine t_{EC} 'nin etkisi.	135
4.28:	Al anotlar As(III) giderimi için C_f üzerine d_p , C_0 ve h etkisi.	136
4.29:	Al anotlar As(III) giderimi için R_e üzerine pH_i etkisi.	137
4.30:	Al anotlar As(III) giderimi için R_e üzerine akımın etkisi.	138
4.31:	Al anotlar As(III) giderimi için R_e üzerine t_{EC} 'nin etkisi.	139
4.32:	Al anotlar As(III) giderimi için R_e üzerine d_p , C_0 ve h etkisi.	140
4.33:	Al anotlar As(III) giderimi için ENC üzerine pH_i etkisi.	141
4.34:	Al anotlar As(III) giderimi için ENC üzerine akımın etkisi.	142
4.35:	Al anotlar As(III) giderimi için ENC üzerine t_{EC} 'nin etkisi.	143
4.36:	Al anotlar As(III) giderimi için ENC üzerine d_p , C_0 ve h etkisi.	144
4.37:	Al anotlar As(III) giderimi için ELC üzerine pH_i etkisi.	145
4.38:	Al anotlar As(III) giderimi için ELC üzerine akımın etkisi.	146
4.39:	Al anotlar As(III) giderimi için ELC üzerine t_{EC} 'nin etkisi.	147
4.40:	Al anotlar As(III) giderimi için ELC üzerine d_p , C_0 ve h etkisi.	148

4.41:	Al anotlar As(III) giderimi için OC üzerine pH_i etkisi.	149
4.42:	Al anotlar As(III) giderimi için OC üzerine akımın etkisi.	150
4.43:	Al anotlar As(III) giderimi için OC üzerine t_{EC} 'nin etkisi.	151
4.44:	Al anotlar As(III) giderimi için OC üzerine d_p , C_0 ve h etkisi.	152
4.45:	Al anotlar ile As(III) için yanıtların deneysel-model ilişkisi.	158
4.46:	Al anot As(III) için bağımsız değişken etkileri.	159
4.47:	Al anotlar ile As(III) giderimi üzerine değişken etkileri.	163
4.48:	Al anotlar ile As(III) giderimi için model doğrulama grafikleri.	165

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: İçme suyu kalite parametre değerleri.	2
2.1: Dünyada doğal As kirliliği görülen bölgeler.	15
2.2: Türkiye’de bazı su kaynaklarında ölçülen As konsantrasyonları.	19
2.3: Dünyada içme sularında As kirliliğinin sağlık üzerine etkileri.	26
2.4: Sulardan As(V) giderimi teknolojileri ve verimleri.	27
2.5: As(III) kimyasal oksidasyonunda kullanılan oksitleyiciler.	29
2.6: EC prosesinde farklı elektrot çiftleri ile arsenik giderimi.	52
2.7: Üç farklı EC reaktörü ile As giderimi için elde edilen sonuçlar.	54
2.8: Hava karıştırırmalı EC reaktörü ile As giderimi için sonuçlar.	55
2.9: Sürekli akış EC reaktör ile As giderimi için sonuçlar.	56
3.1: Çalışmada kullanılan yeraltı suyunun kimyasal özellikleri.	67
4.1: Al anotlar ile As(V) giderimi için bağımsız değişken seviyeleri.	88
4.2: Al anotlar ile As(V) giderimi deneysel tasarım ve sonuçları.	114
4.3: Al anotlar ile As(V) giderimi için ANOVA sonuçları.	118
4.4: Al anotlar As(V) için model doğrulama için istatistiksel veriler.	124
4.5: Al anotlar ile As(III) giderimi için bağımsız değişken seviyeleri.	127
4.6: Al anotlar ile As(III) giderimi deneysel tasarım sonuçları.	128
4.7: Al anotlar ile As(III) giderimi için ANOVA sonuçları.	131
4.8: Al elektrotlar ile As(III) model doğrulama verileri.	164

1.GİRİŞ

1.1.Çalışmanın Önemi

Dünyamızda hızlı nüfus artışı ve bu duruma bağlı olarak su ihtiyacının artması, çevresel gereksinimler, yağış oranlarındaki değişimler ve su kaynaklarının kirlenmesi içilebilir ve kullanılabilir su miktarının günden güne azalmasına neden olan önemli faktörlerdendir. Dolayısıyla hızla artan dünya nüfusunun içme suyu ihtiyacını karşılamak için olan talepler, hem yeraltı hem de yüzey suyu kaynakları üzerinde ciddi baskı oluşturmaktadır. Yüzey ve yeraltı suyu kaynaklarındaki, çevre ve insan sağlığını tehdit eden arsenik kirlenmesi dünya çapında önemli bir sorun olarak ortaya çıkmaktadır. Ülkemiz de dahil olmak üzere bir çok ülkede insanlar arsenik içeren yeraltı suları tüketmektedir. Arsenik insan sağlığına zarar veren bir element olduğu için, sularda bulunması bütün dünyada kaygı uyandıran bir konudur. Elementel formdaki arsenik ve arsenik bileşikleri, Avrupa Birliği'nin 67/548/EEC sayılı direktifine göre çevre için zehirli ve tehlikeli maddeler sınıfına dahil edilmiştir. Uluslar Arası Kanseri Araştırmaları Ajansı (IARC) tarafından ise arsenik 1.grup kanser yapıcı bileşikler arasında gösterilmektedir.

Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından 1963 yılında içme sularında zorunlu arsenik sınır değeri 50 µg/L olması gerektiği belirlenmiş ve 1993 yılında ise bu değerin 10 µg/L 'ye düşürülmesi hedeflenmiştir. ABD'de Çevre Koruma Ajansı (EPA), 2001 yılında bu değeri standart olarak kabul etmiş fakat uygulamaya Ocak 2006'da başlamıştır [Lee et al., 2003]. Avrupa Birliği (AB) bu değeri standart olarak uygulamaya Ocak 2007 'de başlamıştır. Türkiye'de ise 17.02.2005 tarihinde yayımlanarak yürürlüğe giren İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik ile 29.04.2005 tarihinde yayımlanarak revize edilen TS 266- İnsani Tüketim Amaçlı Sular Standardında arsenik parametresi 50 µg/L 'den, 10 µg/L değerine düşürülmüştür [ResGaz, 1]. İnsani Tüketim Amaçlı Sular Standardı (TS 266), Avrupa Birliği (AB) standardı ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından belirlenen içme suyu kalite parametre değerleri Tablo 1.1'de gösterilmektedir [Web 1, 2015]

Tablo 1.1: İçme suyu kalite parametre değerleri.

İÇME SUYU KALİTE PARAMETRE DEĞERLERİ (Kabul Edilebilir Maksimum Değerler)			
Standartlar	TSE 266 Türk Standartları Enstitüsü	EC Avrupa Birliği	WHO Dünya Sağlık Teşkilatı
Mikrobiyolojik (EMS/100 mL)			
Toplam Koliform	0	0	0
E.Coli	0	0	0
C.Perfringens	0	0	0
Enterokok	0	0	0
Fiziko-kimyasal parametreler			
Nitrat (NO ₃)	50	50	50
Nitrit (NO ₂)	0.50	0.50	0.50
Bor (B)	1	2	2
Nikel (Ni)	0.02	0.02	0.02
Arsenik (As)	0.01	0.01	0.01
Kadmiyum (Cd)	0.005	0.005	0.003
Krom Toplam (Cr)	0.05	0.05	0.05
Florür (F)	1.50	1.50	1.50
Kurşun (Pb)	0.01	0.01	0.01
Siyanür (CN)	0.05	0.05	0.07
Bromat (Br)	0.010	0.010	0.025
Benzen (C ₆ H ₆)	0.001	0.001	0.010
Selenyum (Se)	0.010	0.010	0.010
Antimon (Sb)	0.005	0.005	0.005
Bakır (Cu)	2.0	2.0	2.0
pH (pH)	6.5-9.5	6.5-9.5	6.5-8.5
Renk (Co-Pt birimi)	20	20	15
Bulanıklık (NTU birimi)	5.0	4.0	5.0
İletkenlik (µS/cm)	2500	2500	2500
Demir (Fe)	0.2	0.2	0.3
Mangan (Mn)	0.05	0.05	0.10

Tablo 1.1: Devam.

Fiziko-kimyasal parametreler			
Alüminyum (Al)	0.20	0.20	0.20
Amonyum (NH ₄)	0.50	0.50	1.50
Sodyum (Na)	200	200	200
Klorür (Cl)	250	250	250
Sülfat (SO ₄)	250	250	250
Sertlik (CaCO ₃)			500

Dünyamızda; küresel ısınma, volkanik hareketlilik, kayaç çözünmesi gibi doğal yollar ile oluşan arseniğin çevreye ve insan sağlığına olan olumsuz etkilerini tolere etmek bir dereceye kadar mümkün olmuştur. Ancak son yıllarda denetimsiz endüstriyel atıklar, arsenik içeren tarım ilaçlarının aşırı kullanımı ve kimyasal maddelerin kullanımı gibi toplumsal nedenler sonucu meydana gelen arsenik kirliliği miktarı doğal yollarla oluşan arsenik kirliliği miktarından fazla olmaktadır. Dolayısıyla günümüzde insan faaliyetleri sonucu oluşan arsenik kirliliğinin, hem çevreye hem de insan sağlığına olumsuz etkilerini tamamen ortadan kaldırmak veya minimuma indirmek amacıyla düşük maliyetli alternatif teknolojiler geliştirilmektedir.

1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Bu çalışma, son yıllarda ülkemizin bazı bölgelerinin yeraltı sularında görülen arsenik kirliliğinin elektrokimyasal proseslerden biri olan elektrokoagülasyon prosesi ile giderimi amaçlamaktadır. Laboratuvar koşullarında hava enjeksiyonlu bir EC reaktöründe Al bilye anotlar kullanılarak elektrokimyasal olarak yeraltı sularından arsenik giderimi gerçekleştirilecektir. Arsenik giderimi üzerine; başlangıç pH, EC süresi, uygulanan elektriksel akım, arsenik konsantrasyonu, reaktör hava besleme debisi, anot çapı gibi proses değişkenleri yanıt yüzey yöntemi (YYY) kullanılarak modelleme ve optimizasyonu gerçekleştirilecektir.

2. ARSENİK KİRLİLİĞİ VE GİDERİM YÖNTEMLERİ

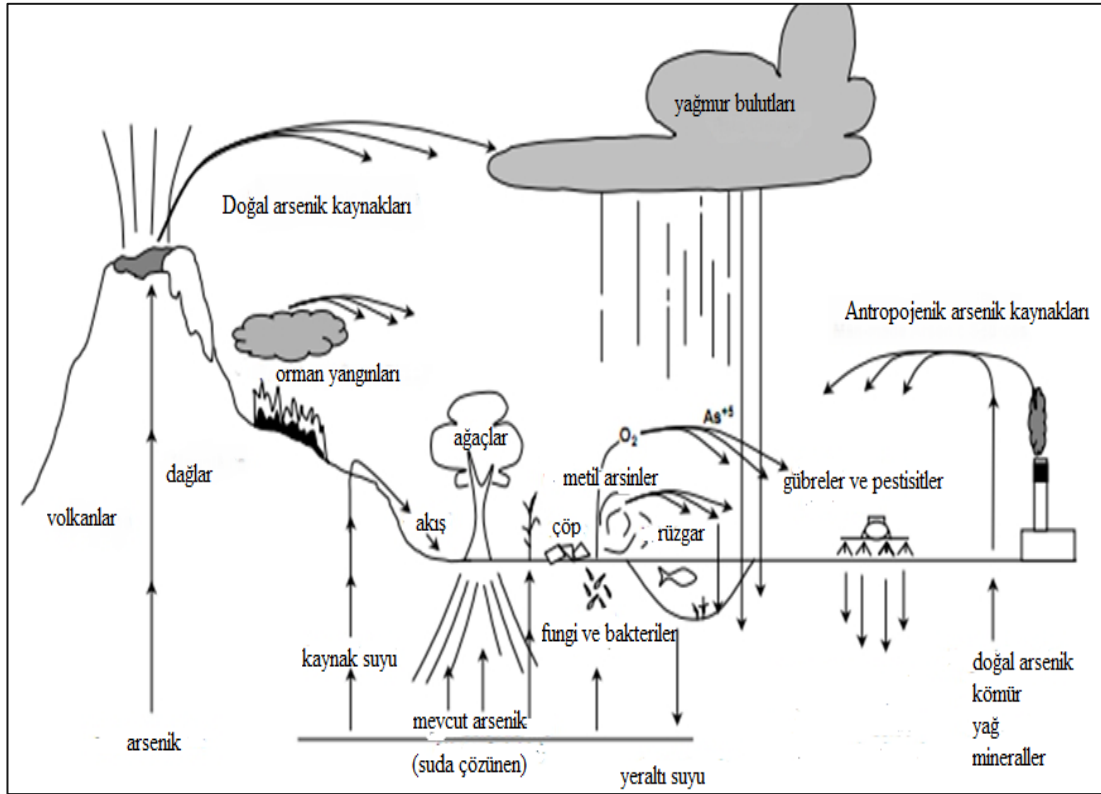
2.1. Arseniğin Doğada Bulunuşu ve Kirliliği

Kimyasal olarak arsenik, periyodik cetvelde 5A gurubunda fosfor ve antimon arasında yer almakta olup, atom numarası 33 ve atom ağırlığı 74.91 olan kokusuz ve tatsız özellikte zehirli bir metaloid elementtir [Smedly and Kinniburgh, 2002], [Bissen and Frimmel, 2003]. Yerkabuğunda en çok bulunan elementlerden biri olan ve doğada genellikle kristal formda bulunan arsenik metal olmayan ya da metaloid olarak sınıflandırılmaktadır ve ağır metal grubunda yer almaktadır. Bunun dışında arsenik aynı zamanda bir arada bulunduğu elementlerin türüne göre inorganik ve organik bileşikler olarak da sınıflandırılabilir. İnorganik arsenik bileşikleri oksijen, sülfür, klor gibi elementlerle bir arada bulunurken organik arsenik bileşikleri ise karbon ve hidrojen ile bir arada bulunur [Kumaresan and Riyazuddin, 2001], [Dousova et al., 2003]. Arseniğin kimyası pek çok forma sahip olması nedeniyle karmaşıktır. Doğada, +5 (arsenat), +3 (arsenit), 0, ve -3 oksidasyon basamaklarında bulunur. -3 ve 0 değerlikli arsenik doğada nadiren bulunur [Bissen and Frimmel, 2003]. Ancak arsenik en çok inorganik formlarda, bir arsenit veya arsenatın oksijen ile bileşimlerine göre As^{3+} ve As^{5+} değerliklerini almaktadır. Arsenik yerkabuğunda en çok bulunan 20. element olup, 200'ün üzerine mineralin ana bileşenini ve yer kabuğunun da 0.50'sini oluşturur. Doğada arsenik hem doğal hem de antropojenik kaynaklı olarak bulunabilir. Arseniğin doğadaki oluşumu ve döngüsü Şekil 2.1'de gösterilmektedir [Wang and Mulligan, 2006].

Arsenik, toprakta, bazı kaya türlerinde ve özellikle kurşun ve bakır içeren mineral ve cevherlerde doğal olarak bulunur. Toprakta ve bazı minerallerde doğal olarak bulunan arsenik rüzgar erozyonu, yüzeysel akış ve yeraltına sızma sonucunda hava ve suya geçebilir [Chou and Rosa, 2003].

Arseniğin doğal kaynakları arasında kaplıcalar, ılıcalar, volkanik kayalar, çöküntü kayaları (organik/inorganik killer), başkalaşım kayaları, deniz suyu ve mineral çökeltiler yer alır [EPA, 2003a]. Ayrıca volkanik hareketler, kaya erozyonu ve

orman yangınları da arseniğin doğal kaynakları arasında yer almaktadır [EPA, 2003b].



Şekil 2.1: Arseniğin doğada oluşumu ve döngüsü.

Yerkabuğunda bulunan arseniğin ortalama olarak kilogramda 6 mg olmak üzere toplam miktarının 4.01×10^6 kg olduğu tahmin edilmektedir. Deniz suyunda ve yeraltı suyunda bulunan arsenik konsantrasyonları ise sırasıyla 0.09-24 $\mu\text{g/L}$, 0.15-0.45 $\mu\text{g/L}$ arasında değişmektedir [Bissen and Frimmel, 2003]. Doğada arseniğin en önemli kaynağı sülfür mineralleridir. Arsenik içeren en önemli mineraller arasında As_2S_3 (orpiment), AsS (realgar), FeAsS , FeAs_3 , NiAs , CoAsS , $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ ve Cu_3AsS_4 yer almaktadır [Matschullat, 2000], [Bissen and Frimmel, 2003].

Ülkemizde de arseniğin özellikle doğal kaynaklardan meydana geldiği bazı bölgeler bulunmaktadır. Kütahya’da içme ve kullanma sularında ölçülen yüksek arsenik konsantrasyonlarının en önemli kaynaklarından birisi bölgede yer alan tersiyer çökellerdeki alünit, çört, kolemanit ve jips gibi minerallerdir. Ayrıca karbonatlı kayalar, kireçtaşı/dolomit ve travertendeki kırık zonlar boyunca oluşan

realgar ve orpiment formundaki epitermal jipsler ve volkano-sedimanter istiflerdeki volkanik kayalar da önemli arsenik kaynakları arasında bulunmaktadır [Doğan ve Doğan, 2007]. Ege Bölgesi'ndeki bor yatakları, volkanik yapı, kaya ve mineral yapısı nedeniyle de içme suyu kaynaklarında yüksek miktarda arsenik çıkacağı tahmin edilmektedir.

Arseniğin doğal kaynaklarına ek olarak arsenik içeren endüstriyel üretimler, ahşap, kereste koruma işlemleri, kozmetikler, boya işletmeleri, ilaç sanayi, herbisit sanayi, yarı iletken madde üretimi, dericilik, cam üretimi, tıbbi kullanımlar, kağıt ve kağıt hamuru üretimi ve çimento işletmeleri, bakır, nikel, altın madenciliği ve cevher tasfiye etme işlemleri, zirai uygulamalar, fosil yakıtların kullanımı, düzenli depolama sahası sızıntı suları da arseniğin antropojenik kaynaklarını oluşturmaktadırlar [Bissen and Frimmel, 2003], [Ning, 2002]. Arsenik diğer önemli insan kaynakları arasında zararlı bitki ve böcekleri yok eden tarım ilaçlarının kullanımı ve madencilik faaliyetleri gelmektedir [Mandal and Suzuki, 2002], [Moore, 2005].

2.2. Doğal Sularda Arseniğin Bulunuşu ve Türleri

Doğal sularda arsenik genellikle jeolojik ve iklimsel değişimler sonucu meydana gelmekle beraber antropojenik kaynaklarda arsenik sorununa neden olmaktadır. Arsenik kirliliğinde su çeşitleri ve taşınım mekanizmaları önemli rol oynamaktadır. Sulardaki arsenik oluşumu önem sırasına göre dört mekanizma ile tanımlanabilir.

İndirgen çözünme; organik maddenin ayrışma etkisi altında ayrışma ve çözünme ile proseste serbest kalan arseniğin demir oksitler yüzeyine adsorpsiyonu indirgen çözünme şartlarında gerçekleşmiş olmaktadır.

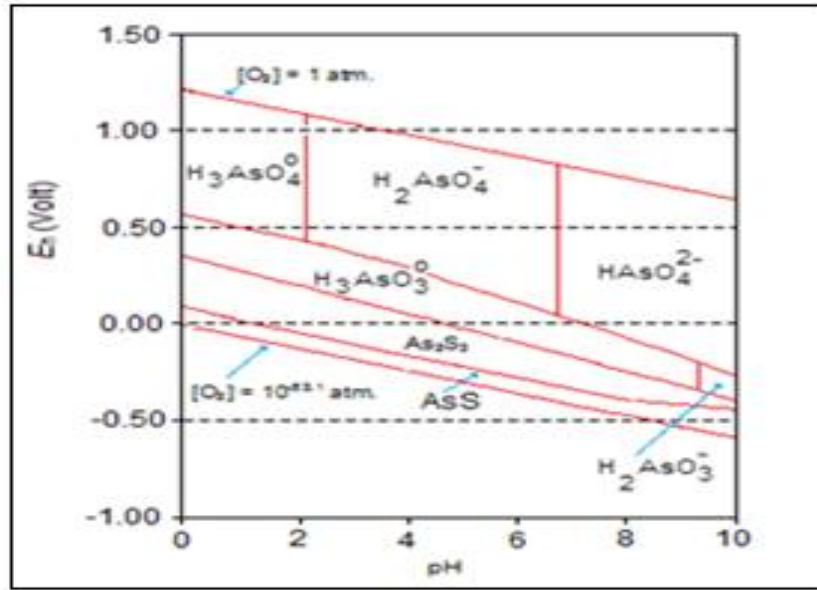
Alkali desorpsiyon; yüksek pH ($pH > 8$), çözünmüş oksijen, nitrat veya sülfat varlığında ortaya çıkan sular alkali-oksit olarak ifade edilmekte ve düşük demir ve mangan konsantrasyonlarına sahip olduğunda alkali desorpsiyon meydana gelmektedir.

Sülfat oksidasyonu; pirit ve arsenopirit gibi sülfat mineralleri oksijene maruz kaldığında oluşan sular hem asidik hem de sülfatça zengin, fakat yüksek demir içermeyen koşullarda sülfat oksidasyonu ortaya çıkmaktadır.

Jeotermal sular; derin, bazı volkanik kayalardan yıkanan arsenik kaynaklarından meydana gelir. Bu sulara arsenik genellikle sıcaklık artışı ve klorür ile ilişkili olarak görülmektedir.

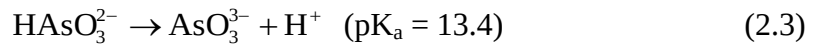
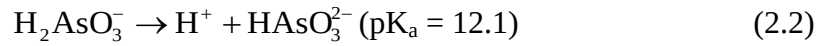
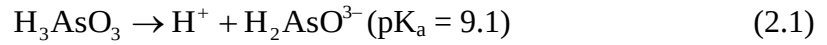
Doğada en çok bulunan arsenik türü olan inorganik arsenik yüzeysel su, yeraltı suyu ve deniz suyunda baskın tür olarak bilinmektedir. Ancak son yıllarda birçok organik arsenik bileşiklerinin de sulara bulunduğu gözlenmiştir. Farklı redoks şartları altında arsenik (3-), (0), (3+) ve (5+) oksidasyon durumunda bulunmaktadır [Nanor, 1999], [Newcombe, 2003]. As^{5+} türleri AsO_4^{3-} , $HAsO_4^{2-}$ ve $H_2AsO_4^{-}$ şeklinde, As^{3+} ise $As(OH)_3$, $As(OH)_4^{-}$, $AsO_2(OH)^{2-}$ ve AsO_3^{3-} şeklinde bulunmaktadır [Bissen and Frimmel, 2003], [Wang and Mulligan, 2006]. Oksijence zengin yüzeysel su kaynakları gibi aerobik ortamlarda As^{5+} türleri baskın ve karalı iken, oksijence zengin olmayan yeraltı su kaynakları gibi anaerobik ortamlarda ise As^{3+} türleri baskındır [Smedley and Kinniburgh, 2002]. Arsenik türlerinin hangisinin sulu ortamda baskın olacağı sulu ortamın pH değerine redoks potansiyeli, sülfür, demir ve kalsiyum gibi iyonların varlığı ve mikrobiyal aktiviteler tarafından belirlenmektedir [EPA, 2002]. pH ve redoks potansiyeli, arsenik türünü kontrol eden en önemli parametrelerdir. Şekil 2.2’de inorganik arsenik için pH ve redoks potansiyeli grafiği gösterilmiştir [Ferguson and Gavis, 1972], [Pookrod, 2004], [Aragon, 2004].

Yükseltgenme durumunda yani E_h pozitif iken arsenat baskın arsenik türüdür. İndirgenme durumunda ise arsenit baskın olan arsenik türüdür. Şekilde görüldüğü gibi arsenit sulu çözeltilerde dört formda bulunur: H_3AsO_3 , $H_2AsO_3^{-}$, $HAsO_3^{2-}$, AsO_3^{3-} . Arsenat ise H_3AsO_4 , $H_2AsO_4^{-}$, $HAsO_4^{2-}$, AsO_4^{3-} formlarında bulunmaktadır. Yükseltgenme durumunda, $H_2AsO_4^{-}$ 6.9’dan daha düşük pH değerlerinde baskın olan tür iken daha yüksek pH’larda $HAsO_4^{2-}$ baskın olan türü oluşturmaktadır. Sulu ortamda pH’nın yaklaşık 3 den küçük olduğu asidik şartlar altında H_3AsO_4 bulunurken, pH’nın yaklaşık 11 olduğu bazik koşullar altında da AsO_4^{3-} bulunmaktadır. İndirgenme durumunda ise; pH’nın 9.2’den daha düşük olduğu durumlarda yüksüz olan H_3AsO_3 baskın durumdadır.

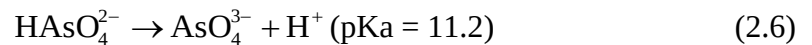


Şekil 2.2: Arsenik için Eh-pH diyagramı.

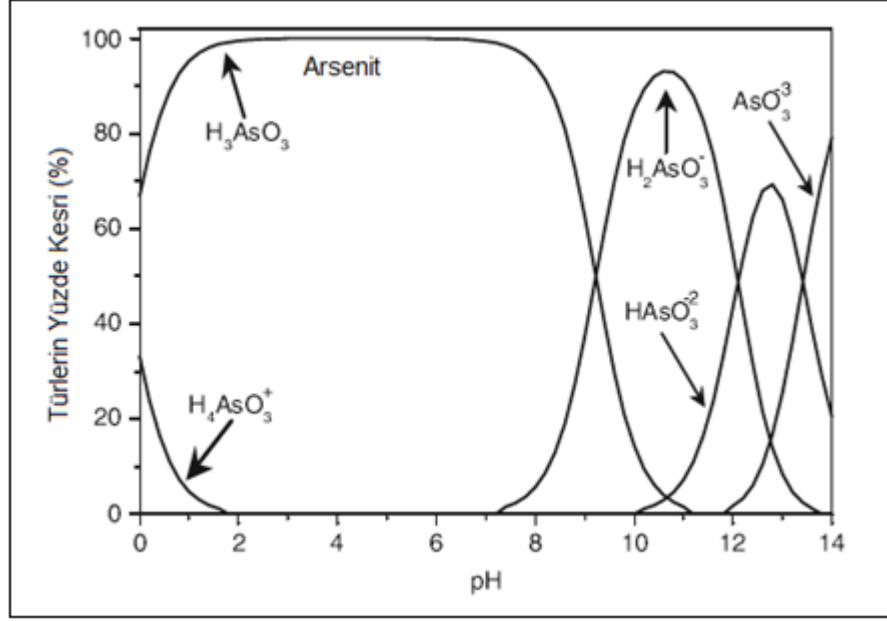
İndirgenmiş sularda arsenit aşağıda verilen tepkimelere göre iyonlaşmaktadır [Mohan and Pittman, 2007]:



Benzer şekilde, yükseltgenmiş sularda ise arsenat aşağıda verilen tepkimelere göre iyonlaşmaktadır [Mohan and Pittman, 2007]:

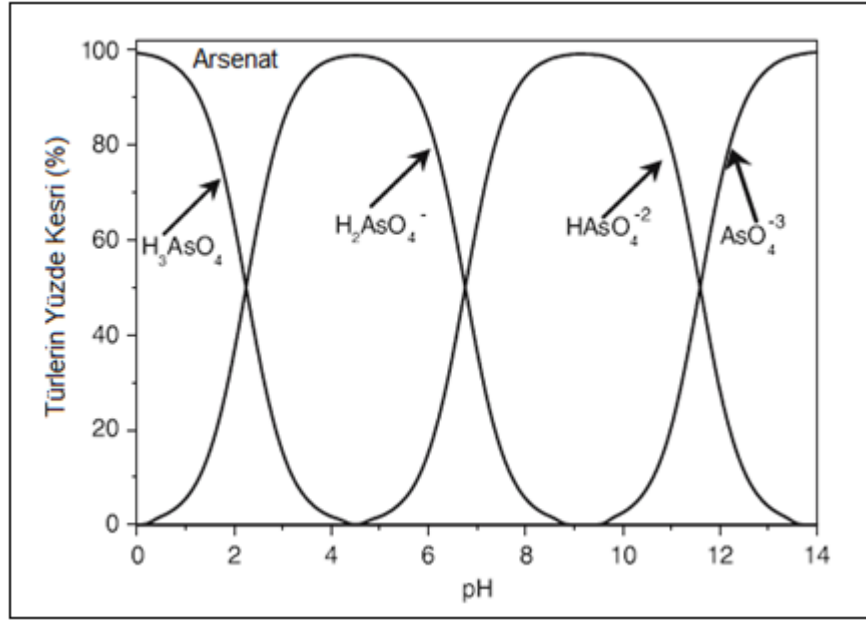


Daha öncede bahsedildiği gibi sulu ortamdaki arsenik türlerinin belirlenmesinde pH önemli bir parametredir. pH'a bağlı olarak sulu ortamda bulunan arsenit ve arsenat türlerinin dağılımı sırasıyla Şekil 2.3 ve Şekil 2.4'de gösterilmektedir [Smedley and Kinniburgh, 2002].



Şekil 2.3: Sulu ortamda pH değerine bağlı olarak As^{3+} türleri.

Yeraltı sularının en çok bulunduğu pH olan 6-9 aralığında baskın olan arsenit türü H_3AsO_3 iken aynı pH aralığında baskın olan arsenat türleri ise $H_2AsO_4^-$ ve $HAsO_4^{2-}$ dir [Mortazavi, 1995]. Yapılan bir çalışma ile yeraltı suyu akiferindeki arsenik kimyası araştırılmıştır. Çalışma sonucunda literatürdeki verilere uyumlu olarak en çok bulunan arsenik türlerinin asidik yeraltı sularında $H_2AsO_4^-$ olduğu, alkali yeraltı sularında ise $HAsO_4^{2-}$ olduğu bulunmuştur. H_3AsO_4 ve AsO_4^{3-} türlerinin konsantrasyonları ise oldukça düşük bulunmuştur [Sadiq and Alam, 2004].



Şekil 2.4: Sulu ortamda pH değerine bağlı olarak As^{5+} türleri.

2.3. Arsenik Kirliliğinin Boyutu ve Etkileri

Doğal sularda arsenik (As) 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 2.5'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 raporu'nda, yeraltı sularında arsenik problemi olan başlıca ülkeler arasına Türkiye'de eklenmiştir.

Doğal arsenik genellikle; deniz orijinli sedimentler ve volkanik kayalarda, fosil yakıtların ve jeotermal kaynakların olduğu bölgelerde, maden sahalarında bulunmaktadır. Özellikle arsenik içeren sülfürlü minerallerin oksidasyonu (FeAsS ,

As₂S₃, As₄S₄, PbCuAsS₃, Cu₃As 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 vd., 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 vd., 2000], [Ravenscroft et al., 2009]. 1960'lı yıllarda Şili'nin Antofagasta şehrinde yaklaşık 1.5 milyon insan >800 µg /L As 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 et al., 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 20 000'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

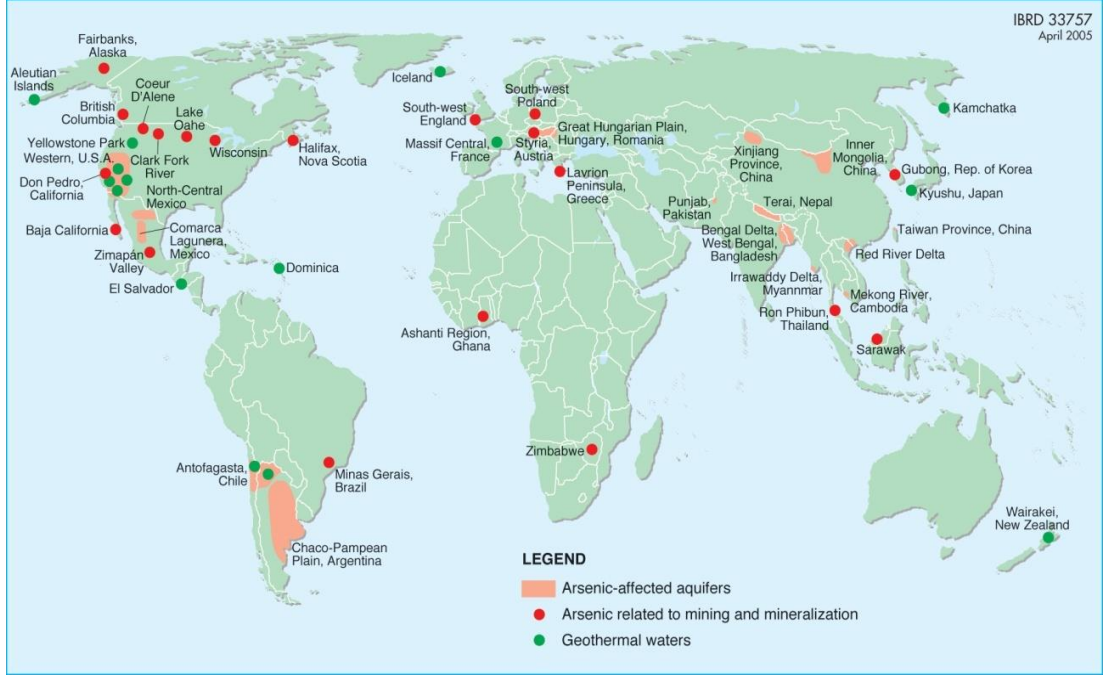
derin akiferlerdeki yeraltı sularında ise $<1-308 \mu\text{g/L}$ As belirlenmiştir [Smedley and Kinniburgh, 2002]. Kamboçya, Laos ve Pakistan 'da yaklaşık 60 milyon insanın $>50 \mu\text{g/L}$ As içeren suyu tükettiğini ve $10 \mu\text{g/L}$ As içeren su tüketen nüfusun çok daha fazla olduğu ifade edilebilir [Ravenscroft et al., 2009]. Kamboçya'da içme sularından 350 kişi/km^2 'de arsenikten kronik olarak zehirlendiği ve $<1-1340 \mu\text{g/L}$ (ortalama $163 \mu\text{g/L}$) arsenik konsantrasyonu görülmüştür [Buschmann et al., 2007]. Vietnam'ın Kırmızı Nehir Deltasında $1-3050 \mu\text{g/L}$ ve Mekong Nehir Deltasında ise $<1-321 \mu\text{g/L}$ 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 Endonezya'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.

Arsenik kirliliği dünyada birçok ülkede yeraltı ve yüzeysel su kaynaklarında karşılaşılan sorunlardan birini oluşturmaktadır. Doğal arsenik genellikle; deniz orijinli sedimenter ve volkanik kayalarda, fosil yakıtların ve jeotermal kaynakların olduğu bölgelerde, maden sahalarında bulunmaktadır. Arsenik tüm dünyada bulunmakla birlikte bazı coğrafik bölgelerde yoğun halde bulunmaktadır [Henke, 2009], [Ravenscroft et al., 2009], [Smedley and Kinniburgh, 2002]. Dünyada As kirliliğinin ABD, Kanada, Meksika, Şili, Arjantin, Brezilya, Romanya, Almanya, Yeni Zelanda, Fransa, Slovakya, Macaristan, İngiltere, Norveç, Çin, Bangladeş, Hindistan, Vietnam, Japonya, Nepal, Pakistan gibi pek çok gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde yoğunlaştığı görülmektedir. Birleşmiş Milletlerin 2006 tarihli İnsani Gelişme Raporun'da, Türkiye de sularındaki arsenik konsantrasyonu yüksek olan ülkeler arasında yer almaktadır.

Tayvan, Batı Bengal (Hindistan) ve Bangladeş 'in pek çok bölgesinde içme suyu kuyularında 1 mg/L ($1000 \mu\text{g/L}$) arsenik derişimleri ölçülmüştür. Özellikle Hindistann ve Bangladeş'deki arsenik problemi milyonlarca insanın maruz kaldığı en büyük zehirlenme olayı olarak tarihe geçmiştir [Smith et al., 2000], [Chakraborti et al., 2009]. ABD'nin batı bölgelerinde ise yeraltı ve yüzey sularındaki arsenik

kirliliği bu bölgedeki jeotermal aktiviteler nedeniyle 80-15,000 µg/L düzeyindedir. Çin, Tibet, Moğolistan, Hindistan, Bangladeş, Kamboçya, Taylan, Tayvan, Arjantin ve Meksika gibi ülkelerde arsenik seviyesi, 100-2000 µg/L aralığındadır. Bangladeş'te çok ciddi düzeyde arsenik zehirlenmesi vardır. Bu ülkede yaklaşık 30-35 milyon kişinin, 50 µg/L 'lik eski standart değerin üzerinde arsenik içeren su içtikleri tahmin edilmektedir [Smedley and Kinniburgh, 2002]. Şu anda uygulanan >10 µg/L As standardı düşünüldüğünde yaklaşık 57 milyon kişinin arsenikli su içtiği ifade edilmiştir [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 As) içme sularından dolayı risk altında bulunmaktadır [Smith et al., 2000], [Ravenscroft et al., 2009]. 1960'lı yıllarda Şili'nin Antofagasta şehrinde yaklaşık 1,3 milyon insan >800 µg/L As yeraltı sularını kullanmış ve bundan dolayı birçok sağlık sorunları ortaya çıkmıştır [Borgono and Greiber, 1971]. Yapılan araştırmalar sonucunda arsenik kirliliğinden etkilenen ülkeler ve arsenik konsantrasyonları Tablo 2.1'de altı kıtada 70'den fazla ülkede ki arsenik kirliliğinin olduğu bölgeler ise Şekil 2.5'de gösterilmektedir. Ancak göçler, nüfus değişimleri ve teknolojinin yetersizliği gibi bazı nedenlerden dolayı mevcut bilgilerin dışında bilgi edinilemeyen birçok yer bulunmaktadır [Ravenscroft et al., 2009].

Dünyada pek çok ülkede içme sularının arsenikle kirlenmesi ve bunun neden olduğu sağlık etkilerinin önüne geçebilmek amacıyla Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından 1963 yılında içme sularında zorunlu arsenik sınır değeri 50 µg/L olması gerektiği belirlenmiş ve 1993 yılında ise bu değerin 10 µg/L 'ye düşürülmesi hedeflenmiştir. ABD 'de Çevre Koruma Ajansı (EPA) , 2001 yılında bu değeri standart olarak kabul etmiş, fakat uygulamaya Ocak 2006 'da başlamıştır [Lee et al., 2003]. Avrupa Birliği (AB) bu değeri standart olarak uygulamaya Ocak 2007 'de başlamıştır. Bu gelişmelerin ardından ülkemizde de minimum arsenik standart değeri 2005 yılında yayımlanan ve 2008 yılında yürürlüğe giren İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik ile 10 µg/L 'ye düşürülmüştür.



Şekil 2.5: Dünyada arsenik kirliliği olan bölgeler.

Bugün dünyada pek çok insan arsenik kirlenmesine maruz kalmaktadır. Güneybatı Tayvan, Güney Tayland, Moğolistan'ın iç kesimleri, Çin, Hindistan, Bangladeş ve Kuzey Meksika'nın da aralarında bulunduğu dünyanın birçok yerinde yüzeysel ve yeraltı sularında arsenik kirliliğinin olduğu bildirilmiştir. Fakat günümüzde sahip olduğumuz teknolojik imkânlar ve insanların çevreye olan duyarlılıklarının artmasının bir sonucu olarak arsenik kirliliği gibi çevre felaketlerinin önlenmesi adına umut verici çalışmalar yapılmaktadır.

Tablo 2.1: Dünyadaki doğal As kirliliği görülen bölgeler.

Ülke	µg /L	Ülke	µg /L
Afrika-Okavango Deltası	117	Bangladeş-Manikganj	<1-240
Alaska (Iceland)	48	Bangladeş-Noakhali Bölgesi	2700
Almanya-Bavaria	10-150	Belçika-Neogene, Flanders	60
Almanya-Paderborn	38	Bolivya-Antiplano	1000
Almanya- Wiesbaden	100	Brezilya-Iron Quadrangle	250
ABD-Illinois Mahomet	<1-266	Brezilya-Jundiai Sao Paulo	130-170
ABD-Michigan	0.5-278	Brezilya- Cambodia	<10-1700
ABD-Minnesota, Iowa	<1-157	Burkina Faso-Yatenga	1630
ABD-New Englad	408	Çekoslovakya-Celina	1500
ABD-Grass Dağı	117	Çin-Beijing ve Houshayu	91
ABD-Sierra Nevada	<1-7700	Çin-iç Mongolia	<1-2400
ABD-Oklahoma Norman	<0.5-232	Çin-iç Mongolia Huhhot	<1-1480
ABD-Ozark Dağları	<1-15	Çin-iç Mongolia Hetao Bölgesi	1-969
ABD-Cook Inlet Havzası	110	Çin-Jilin Eyaleti	360
ABD-Alaska Fairbanks	<3-1670	Çin-Tongxiang, Zhejiang	70
ABD-Grass Mt	117	Çin-iç Mongolia	<1-1800
ABD-Güney Batı Bölgesi	1300	Çin-Weichang, Hebei	48
ABD-Washington State	33000	Çin-Xinjiang	40-880
ABD-Willamette Havzası	2150	Çin-Shanxi	2783
ABD-Hawaii	70	Çin-Liaoning Eyaleti	500
ABD-Massachusetts	<30-700	Çin-Zhongmou, Zhengzhou	186
ABD-Alaska Ester Dome	<3-1160	Çin-Jinchuan ve Sichuan	287
ABD-Alaska Cook	<1-150	Çin-Ningxia Tibet platosu	126000
ABD-Arizona Verde Vadisi	10-210	Çin-Kuzey	200
ABD-Wisconsin Brown	2-12000	Finlandiya-Lazio	52

Tablo 2.1: Devam.

Ülke	µg /L	Ülke	µg /L
ABD-Wisconsin Winnebago	<10-15000	Finlandiya-Toscana	14
Arjantin-Bahia Blanco	500	Finlandiya-Strombo	130
Arjantin-Tucuman	1000	Fransa-Aquitaine	49
Arjantin-Pampa and Chaco	<4-5280	Fransa-Massif	100
Arjantin-Tucuman Los	0.6-758	Ghana-Batı Amansie	10-1200
Arjantin-La Pampa Eyaleti	<4-5300	Ghana-Bolgatanga	<1-141
Arjantin-Cordoba	3810	Ghana-Obuasi	<1-557
Arjantin-San Antonio	220	Hırvatistan	612
Arjantin-Santiago del Estero	14969	Hindistan-Tripura	444
Avustralya-Perth	<1-7300	Hindistan-Nagaland	278
Avustralya- Stuarts	337	Hindistan-Assam	657
Bangladeş-Chittagong ovası	4000	Hindistan	545
Bangladeş-Bengal havzası	<0.5-4000	Hindistan-Chattisga	<10-1930
Bangladeş-Brahmanbaria	1.80-439	Hindistan-Manipur	986
Bangladeş-Sonargaon	30-750	Hindistan-Chennai	146
Hindistan-Son Nehri	1654	Meksika-Kuzey	624
Hindistan-Bihar Semria Ojha	<50-1654	Meksika-Rio Verde	54
Hindistan-Hyderabad	8.84-40.25	Meksika	410
Hindistan-Kanker Bölgesi	<1-900	Meksika-Sonora	305
Hindistan-Raichur Karnataka	0.1-41.5	Meksika-Zimapan	1100
Hindistan-Batı Bengal	1-880	Meksika-Guanajuato	9-500
Hindistan-Batı Bengal	3-3882	Meksika-Lagunera	8-624
Hollanda-Gouda	15	Meksika-Lerma	1-100
Hollanda-Brabant	44	Meksika-Rioverde	<5-53.5
İtalya-Anzasca vadisi Etna	6390	Macaristan-Tisza	60-4000
İtalya-Siena	14	Macaristan-Güney	60-4000
İspanya-Duero Nehri Havzası	20-290	Nepal-Terai Alluvial	<10-2620
İngiltere-Batı Midlands	30	Pakistan-Penjap,	972
İngiltere-Kuzey Humberside	63	Peru-Aricota Gölü	500
İngiltere-Güney Batı İngiltere	<1-80	Polanya-Sudetes	140
İrlanda-Unspecified	32	Rusya-Sakhalin	10000

Tablo 2.1: Devam.

Ülke	µg /L	Ülke	µg /L
İsviçre	20-2800	Rusya-Doğu Caucasuss	1500
İsviçre-Sottoceneri Bölgesi	20-60	Romanya	176
İsveç-Güney İsveç	200	Slovakya-Batı Slovakya	39
İsveç-Uppsala	300	Slovenya-Radovljica	559
İsviçre-Malcantone	300	Sudi Arabistan-Jabail	0.05-11.14
Japonya-Fukui	50	Şili-Rio Elqui	110
Japonya-Fukuoka	370	Şili-Rio Loa	2000
Japonya-Osaka	2-54	Şili-Lluta Nehir Havzası	5-45
Japonya-Shinji ovası	114	Şili hidrotermal sahası	100-1000
Japonya-Takatsuki	60	Şili-Antofagasta	60-300
Japonya-Sendai	11	Şili-Rio Camarones	1252
Kamboçya	1700	Tayland-Hat Yai	1000
Kazakistan-Güney	1500	Taylan-Nakorn Chaisi	100
Kamerun-Ekondo Titi	2000	Taiwan	10-1820
Kanada-Bowen adası	0.5-580	Taiwan-Putai	470-897
Kanada-Owens Gölü	163000	Taiwan-Ron Phibun	5000
Kanada-San Joaquin vadisi	2600	Taiwan-Kuzey Doğu	3000
Kanada-Saskatchewan	<1-117	Taiwan-Güney Batı	1410
Kanada-Yellowstone ve Arizona	1000	Ukrayna-Donets Havzası	<2-1200
Kanada-Carson çölü, Nevada	1000	Uruguay-Güney Batı Uruguay	58
Kanada-Sunshine sahili	>1000	Uruguay-Aricota Gölü	500
Kanada-Newark havzası	70	Yeni Zelanda-Waikato	1320
Kanada-Saskatchewan	117	Yenizelanda-Waiotapu	260
Kanada-Madoc, Ontario	3780	Yenizelanda Wairu Ovası	50
Kanada-Nova Scotia	1050	Vietnam-Mekong nehri	500
Laos-Inchampasak	54	Vietnam-Kırmızı Nehir	<1-3050
Laos-Attapeu Eyaleti	112	Yunanistan-E. Thessaly	125

2.4.Arsenik Kirliliğinin Türkiye'deki Boyutu

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 ve Tayfur, 2011], [Alpaslan vd., 2010]. Literatürde 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 $\mu\text{g/L}$ çok üzerinde olduğunun saptanması sorunun boyutunu ortaya koymaktadır. Ancak Türkiye'de tüm bölgelerde yeraltı ve yüzey sularında arsenik seviyeleri ile ilgili detaylı bir çalışma raporunun bulunmaması oldukça önemli bir eksikliktir. Tablo 2.2'de incelendiğinde; Balıkesir-Bigadiç yeraltı suları (30-911 $\mu\text{g/L}$), İzmir-Balçova yeraltı ve yüzey suları (0.7-231 $\mu\text{g/L}$), Kütahya-Hisarcık kaynak ve yüzey suları (380-510 $\mu\text{g/L}$), Sivas-Şarkışla Ovası yeraltı ve yüzey suları (0.5-345 $\mu\text{g/L}$), Kütahya-Emet Dulkadir köyü içme suları (300-500 $\mu\text{g/L}$) ve Kütahya-Emet İğdeköy yeraltı ve yüzey suları (10-10700 $\mu\text{g/L}$) gibi bazı yerleşimlerde ise daha yüksek As kirliliği sorununun yaşandığı görülmektedir [Colak vd., 2003], [Dogan vd., 2005], [Dogan ve Dogan, 2007]. Kütahya-Emet havzası yüzey sularında 65-210 $\mu\text{g/L}$ bor (B) ve 21-655 $\mu\text{g/L}$ arsenik (As), yeraltı sularında ise 280-3025 $\mu\text{g/L}$ B ve 35-1660 $\mu\text{g/L}$ As saptanmıştır. Balıkesir-Bigadiç havzası yüzey sularında 10-250 $\mu\text{g/L}$ As, ve yeraltı sularında ise 30-911 $\mu\text{g/L}$ As ölçülmüştür [Gemici vd., 2008]. Arsenik ve Bor kirliliği görülen bölgelerden biri de İzmir Balçova jeotermal sahasıdır.. Sıcak sularda As 1420 $\mu\text{g/L}$ ve Bor 21333 $\mu\text{g/L}$ konsantrasyonlarına, soğuk yer altı sularında ise As 170.1 $\mu\text{g/L}$ ve B 8463 $\mu\text{g/L}$ değerlerine ulaşmaktadır. Diğer taraftan yüzey sularında maksimum As 182.4 $\mu\text{g/L}$ ve B 9499 $\mu\text{g/L}$ ölçülmüştür [Aksoy vd., 2009]. Kütahya'nın Simav Ovası'nda yapılan bir

çalışmada Piper diyagramına göre yüzeysel ve yeraltı sularının tipiksel olarak Ca-HO₃ ve Na-HCO₃ tipi sular, termal suların ise Na-HCO₃ tipi sular olduğu belirtilmiştir [Gunduz vd., 2010]. 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.

Yerleşim Bölgesi	µg /L	Kaynak
Afyon termal sular	30-1471	[Gemici ve Tarcan, 2004]
Afyon-Heybeli termal sular	1122-1471	
Afyon-Heybeli jeotermal bölge yeraltı suları	<30	
Aksaray-Taşpınar içme suyu (kuyu)	52.4	[Altaş vd., 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	

Tablo 2.2: Devam.

Yerleşim Bölgesi	µg /L	Kaynak
Aksaray-Ortaköy içme suyu (kuyu)	42	[Altaş vd., 2011]
Aksaray-Bozkır Barajı suyu	115	
Aksaray-Mamasun Barajı suyu	51.7	
Aksaray-Hirfanlı Barajı sulama suyu	11.1	
Ankara-Kızılırmak içme suyu	12	[Web 2, 2008]
Balıkesir-Bigadiç yeraltı suyu	30-911	[Gemici vd., 2008]
Bursa içme suyu	0.05-21.4	[Erdol ve Ceylan, 1997]
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 vd., 2007]
İzmir-Göksu yeraltı suyu	59	[Başkan ve Pala, 2009c]
İzmir-Sarıköz 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 vd., 2009]

Tablo 2.2: Devam.

Yerleşim Bölgesi	µg /L	Kaynak
İzmir-Balçova yeraltı suları	0.7-170.1	[Aksoy vd., 2009]
İzmir-Balçova yüzey suları	1.5-182.4	
Kütahya-Hisarcık çeşme suyu	380	[Çöl ve Çöl, 2003]
Kütahya-Hisarcık yeraltı suyu	50	
Kütahya-Hisarcık yüzeysel su	510	
Kütahya-Emet Dulkadir köyü içme suyu	300-500	[Dogan vd., 2005]
Kütahya-Emet İğde köy içme suyu	8900-9300	
Kütahya-Emet içme suyu kaynağı	448	[Oruç, 2004]
Kütahya-Emet İğdeköy yüzeysel su	10-20	[Çolak vd., 2003]
Kütahya-Emet İğdeköy yeraltı suyu	10-7754	
Kütahya-Simav Ovası yeraltı suları	0.5-561.5	[Gündüz vd., 2010]
Kütahya-Simav Ovası yüzey suları	60-179.2	
Kütahya-Simav Ovası termal sular	436.7-594	
Kütahya-Simav jeotermal bölge yeraltı suları	20-50	[Dogan ve Dogan, 2007]
Kütahya-Emet jeotermal alan yeraltı suları	8900-10700	
Kütahya-Yoncalı jeotermal bölge yeraltı suları	<10	
Kütahya-Emet İğdeköy jeotermal alanyeraltı 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	
Kütahya-Simav termal suları	100-900	[Dogan ve Dogan, 2007]
Kütahya-Gediz termal suları	80-300	
Kütahya-Yoncalı termal suları	0-950	
Kütahya-Murat Dağı termal suları	70-120	
Nevşehir-İnallı beldesi içme suyu	31-36.4	
Nevşehir-Suvermez beldesi içme suyu	12	

Tablo 2.2: Devam.

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	

Kütahya-Simav'ın Eynal, Çitgöl ve Nasa jeotermal alanlarında ($T = 76.6-114$ °C), termal sularda As(III) hızlı bir şekilde As(V) oksitlenmesinden dolayı, 476-594 $\mu\text{g/L}$ şeklinde yüksek As(V) konsantrasyonunun görülmüştür. Bazı bölgelerde sıcak jeotermal suları tarafından yeraltı akifer sularının kirletildiği belirtilmiştir. Bu suların sıcaklığının diğer yer altı sularına göre 3-5 °C daha yüksek olduğu görülmüştür. Simav Ovası yüzey sularında 1.5-182.4 $\mu\text{g/L}$, yeraltı sularında 0.70-170.1 $\mu\text{g/L}$ ve jeotermal sularda ise 163.5-1419.8 $\mu\text{g/L}$ arsenik ölçülmüştür. Bu ovada yüzey akiferlerinde ortalama As konsantrasyonu 99.2 $\mu\text{g/L}$ ve maksimum 561.5 $\mu\text{g/L}$ '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 660 mg/kg 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 yanı sıra Emet yöresinde Ca-As-boratların varlığı bilinmektedir. Emet havzasındaki yüzey sularında Bor (B) 65-210 $\mu\text{g/L}$, arsenik (As) 21-655 $\mu\text{g/L}$ arasında değişirken, yeraltı sularında ise bor 280-3025 $\mu\text{g/L}$, arsenik ise 35-1660 $\mu\text{g/L}$ arasında değiştiği saptanmıştır. Bigadiç havzasında ise yeraltı suyu ve kaynaklarında As 30-910 $\mu\text{g/L}$ arasında değişirken yüzey sularında ise 10-250 $\mu\text{g/L}$ arasındadır [Helvacı vd., 1984]. Batı Anadolu'da yer alan zengin bor yatakları ve ilgili Neojen havzalarının yanı sıra As, S, Li, Sr, Sb, Pb, Mn gibi elementlerde yaygın olarak değişik miktarlarda bu havzalarda mevcut olduğu ifade edilmiştir. Bu havzaların oluşumu sırasında volkanik faaliyetler ile bunlarla ilişkili olan hidrotermal veya termal kaynakların etkili olduğu belirtilmiştir. 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 Iğdeköy 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 kayalardan (pirit, bor mineralleri gibi) doğal yollarla yeraltı sularına ulaştığını söylemek mümkündür [Dogan ve 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 sularda da As kirliliği görülmektedir.

2.5. Arsenik Kirliliğinin Sağlık Üzerine Etkileri

Arsenik, ilk çağlardan bu yana zehir olarak bilinmesinin yanı sıra geçmiş yıllarda frengi (syphilis) ve amipli dizanteri (Amoebic dysentery) gibi hastalıkların tedavisinde de kullanılmıştır. Günümüzde dünya ölçeğinde yılda 75.000-100.000 ton dolayında arsenik üretildiği ve bunun yaklaşık 80%'nin tarımsal koruma ilaçları, endüstriyel ve veteriner ilaçlarında kullanıldığı bilinmektedir. Ancak arsenik endüstriyel, zirai, eczacılık ve başka amaçlar için faydalı olmasına rağmen insan da dahil olmak üzere çeşitli organizmalar üzerinde toksik bir etkisi vardır ve kanserojendir [Duker et al., 2005]. Ancak arsenik toksik ve kanserojenik olmasına rağmen, sağlık üzerindeki etkileri vücuda alınan arsenik türüne, miktarına, nasıl alındığına (solunarak, yenerek veya içilerek, temas sonucu) ve maruz kalınma sıklığına bağlıdır. Örneğin; arsenit, arsenata göre 60 kez daha toksik olup, inorganik arsenik bileşikler de organik arsenik bileşiklerine göre 100 kez daha toksiktir.

Uluslar Arası Kanser Araştırmaları Ajansı (IARC) tarafından arsenik 1.grup kanser yapıcı bileşikler arasındadır. Arsenik zehirlenmesi akut ve kronik zehirlenme olarak iki sınıfa ayrılmaktadır. Akut zehirlenmenin başlıca belirtileri; mide bulantısı,

kusma, ağız ve boğazda yanma ve şiddetli karın ağrılarıdır. Buna takiben dolaşım bozukluğu ve kalp yetersizliği başlar ve birkaç saat içinde ölümle neticelenebilir. Kronik zehirlenme de ise halsizlik, boşaltım bozukluğu, deride tümör, şuur bozukluğu, sinir sistemi bozukluğu, kansızlık, tırnaklarda tipik çizgilerin meydana gelmesi ile belli olmaktadır. Akut zehirlenme bir kerede yüksek dozda arsenik alınması sonucu oluşur. Kronik zehirlenme ise küçük dozlarda uzun bir süre zarfında maruz kalınması sonucu meydana gelmektedir. Arseniğin insan vücudundaki kronik olarak artışı kromozom ve genler üzerinde negatif değişimlere neden olmaktadır. Arseniğin sağlık üzerine bazı etkileri Şekil 2.6'da gösterilmiştir [Dogan ve Dogan, 2007].



Şekil 2.6: Arseniğin sağlık üzerine etkileri.

Doğal olarak yeryüzünde ve yiyeceklerde bulunan arsenatlar şeklindeki organik arsenik bileşikleri çok zehirli değildir. Vücut tarafından böbreklerde kolaylıkla giderilebilirler. Arsenik trioksitler gibi, inorganik arsenik bileşikleri endüstriyel olarak özellikle insektisid olarak kullanılırlar ve toprağı, dolayısıyla da yiyecek maddeleri ve su kaynaklarını kirleterek asıl problemi oluşturmaktadırlar. Bunlar vücutta, saçta, ciltte, tırnaklarda ve iç organlarda birikirler. Arsenik vücuda alındıktan sonra solunum, kalp ve damar, bağışıklık, genital ve üriner sistemleri, üreme, sinir sistemi ve sindirim sistemini de içeren çok farklı organları etkilemektedir [Abernathy, 2001], [Smith et al., 1992]. Ortalama olarak insan vücudunda 10-20 mg'ın üzerindeki oranlarda bulunan arsenik problem yaratır.

Arseniğin vücutta adsorbsiyonu en fazla 5% gibi oranlarda gerçekleşir ve büyük kısmı da idrar yolu ile vücuttan atılır. Adsorplanan arsenik öncelikle karaciğer, akciğer, böbrek ve kalpte depolanmaktadır. Daha az miktarlarda da kas ve sinir dokusunda da birikmektedir. Arsenik alımından iki veya dört hafta sonra keratin sülfidril gruplar tarafından bağlanarak tırnak, saç ve ciltte birikmeye başlamaktadır [Bissen and Frimmel, 2003].

Arseniğin yetişkinlerde tavsiye edilen güvenlik limiti 15 µg/kg (vücut ağırlığı/hafta) dır. Besin maddelerinden alınan günlük toplam arsenik miktarı ise çoğunlukla 20 ile 300 µg/gün dür. Arseniğin sigara içen bir insanın akciğerlerine etkisi 15 µg/gün iken, sigara kullanmayanlarda 1 µg/gün dür.

Dünyada özellikle Bangladeş, Batı Bengal, Hindistan, Çin, Şili, Yunanistan, İngiltere ve Nepal gibi ülkelerin bazı bölgelerinde içme suyu olarak tüketilen yeraltı sularında 100 ppb'nin üzerinde arsenik bulunması nedeniyle, yeraltı suyunda arsenik kirliliğinin önemi ve yarattığı sağlık etkilerinin daha iyi anlaşabilmesi için pek çok araştırma yapılmıştır [Mazumder, 2003], [Ravenscroft et al., 2009], [Atabey, 2009]. Bazı ülkelerde ki içme suyunda mevcut olan arsenik konsantrasyonu ve arsenik kirliliğinin insanlar üzerindeki klinik etkileri Tablo 2.3'de gösterilmektedir. Yapılan çalışmalar da içme sularındaki yüksek arsenik konsantrasyonu nedeni ile yalnız Bangladeş'te yılda 200.000 üzeri insanın kanserden ölebileceği bildirilmektedir. Ayrıca içme suyu ile arseniğe maruz kalmanın etkileri arasında çeşitli, deri lezyonları, nörolojik etkiler, hipertansiyon, solunum rahatsızlıkları, şeker hastalığı, ödem, kangren, ülser, cilt ve başka kanser türleri, düşük, ölü doğum, zayıflık, halsizlik, uyuşukluk, kansızlık gibi çeşitli hastalıkların tespit edildiği de çok sayıda araştırmacı tarafından bildirilmiştir. [Karagas vd., 2002], [Mukherje et al., 2003], [Ali ve Tarafdar, 2003].

Ülkemizde ise yüksek miktarda arsenik içeren suların kullanımına bağlı olarak özellikle Kütahya-Emet'te sağlık sorunları ortaya çıkmıştır [Doğan vd., 2005]. Emet-İğdeköy'de yapılan bir çalışmada arsenikçe zengin (1.7 ppm) kuyu suyunu tüketen bireylerin kan ve saç örnekleri üzerinde yapılan araştırmada önemli derecelerde DNA hasarı tespit edildiği, ayrıca Dünya Sağlık Örgütü tarafından izin verilen maksimum arsenik değeri içme suyunda 0.01 mg/L, saçta 0.01-1 mg/kg ve kanda 2-23 µg/L iken; alınan örneklerden saptanan değerlerin ise sırasıyla 1.70 mg/L, 89 (39-169) mg/kg, 115 (114-264) µg /L şeklinde olduğu belirtilmiştir [Şardaş, 2009].

Tablo 2.3: Dünyada içme sularında As kirliliğinin sağlık üzerine etkileri.

Ülkeler	Etkilenen nüfus sayısı, milyon		Klinik bulgular
	>50 µg /L	>10 µg /L	
Meksika	0.4	2	Ölüm
USA	3	29.6	Kanser şüphesi
Bolivya	0.025	>0.025	Deride değişim
Bangladeş	27	50	Ölüm
Şili	0.5	>0.5	Ölüm
Gana	-	1.5	Deride değişim
Tayland	0.015	>0.015	Deride değişim
Myanmar	2.5	>2.5	Deride değişim
Çin	5.6	14.7	Ölüm
Hindistan	11	30	Ölüm
Macaristan	0.5	>0.5	Kanser

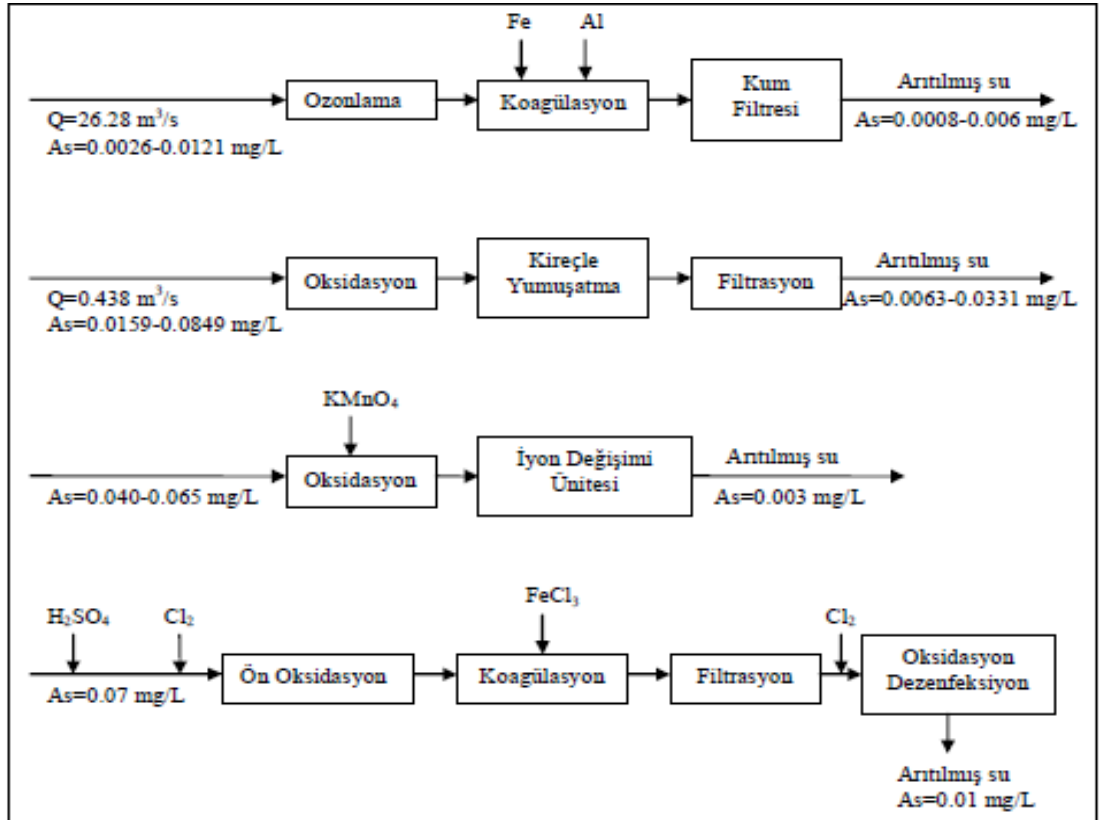
2.6. Arsenik Giderim Yöntemleri ve Değerlendirilmesi

İçme ve yeraltı sularından arsenik giderimi için pek çok teknoloji uygulanmaktadır. Bu teknolojilerden bir kısmı suyun yüzeyde arıtılmasını bir kısmı da yeraltı suyunun yerinde ıslahını kapsamaktadır. Yer yüzeyinde yaygın olarak uygulanan arıtma teknolojileri; geliştirilmiş koagülasyon yöntemi, adsorpsiyon ve iyon değişimi [Xu et al., 2002], [Zeng, 2003], [Jay et al., 2004], [An et al., 2005], [Sun et al., 2006] koagülasyon-flokülasyon , membran filtrasyon yöntemi [Brandhuber and Amy, 1998], [Urase et al., 1998], ters osmoz yöntemi [Kang et al., 2000], [Ning, 2002], [Gholami et al., 2006] dir. Arsenikli yeraltı sularının yeraltında arıtılmasında kullanılan teknikler ise geçirimli reaktif duvarlar, elektrokinetik arıtma, fitoremediasyon ve mikrobiyal arıtmadır. Amerika Çevre koruma ajansı tarafından sulardan arsenik giderimi için seçilen ve en uygun teknolojiler olarak isimlendirilen 7 yöntem ve bu yöntemler sonucu elde edilen As(V) giderim verimleri Tablo 2.3 de gösterilmektedir [EPA, 2000], [Johnston et al., 2001]. Bu yöntemlerin

belirlenmesinde yöntemlerin kullanılabilirliğinin kanıtlanmasına ek olarak maliyet ve arazi kullanım durumlarının uygunluğu da göz önünde bulundurulmuştur.

Tablo 2.4: Sulardan As(V) giderimi teknolojileri ve verimleri.

Arıtma Yöntemi	Maksimum verim,%
Aktif Alum	95
Koagülasyon-Filtrasyon	95
İyon değişimi	95
Kireçle yumuşatma	90
Ters osmoz	>95
Elektrodiyaliz	85
Oksidasyon-filtrasyon	80



Şekil 2.7: Dünyada uygulanan arsenik arıtımı için bazı akım şemaları.

Arsenik giderimi için seçilen ve en uygun teknolojiler olarak isimlendirilen teknolojiler günümüzde birçok ülkede küçük ve büyük ölçekli arıtma tesislerinde etkin bir biçimde kullanılmaktadır. Arsenik giderimi için dünyanın çeşitli bölgelerinde kullanılan farklı arıtma tesislerine ait akım şemaları şekil 2.7.'de gösterilmektedir [EPA, 2002], [Sancha, 2006]. Şekilde görüldüğü gibi sudaki arsenik konsantrasyonu farklı arıtma yöntemleri ile 10 µg/L 'nin altına düşürülebilmektedir

2.6.1. Ön Oksidasyon

Arseniğin arıtımında kimyasal formu önemli bir rol oynamaktadır. Özellikle yeraltı sularından arseniğin giderilmesinde karşılaşılan en önemli sorun arseniğin hem As(III) hem de As(V) formunda bulunmasıdır. Arsenat bileşiklerin uzaklaştırılmasının etkili olan arıtma teknolojileri arsenit bileşiklerini sulardan etkili bir biçimde uzaklaştıramazlar. Bu nedenle arseniğin yeraltı suyundan etkin bir biçimde giderilebilmesi için As(III)'ün As(V) formuna dönüştürülmesi gerekmektedir [Fuhrman, 2004]. Arsenata yükseltgenme işlemi, yükseltgeyici madde (oksidant) ilavesi ile arıtma prosesinin başında gerçekleşir. Ancak oksidasyon işlemi ile sudaki arsenik giderilemez, arsenitin arsenata yükseltgenme işlemi gerçekleştirilerek bunu takip eden kimyasal çöktürme, filtrasyon, membran süreçler ile arseniğin giderimi sağlanabilmektedir.

Arsenik oksidasyonu için gaz veya sıvı klor, permanganat, hidrojen peroksit, ozon ve fenton gibi oksidantlar ön oksidasyon aşamasında kullanılan etkin oksitleyici ajanlardır. Arsenit oksidasyonu için kullanılacak oksidantların olumlu ve olumsuz özellikleri Tablo 2.5'de gösterilmektedir [Malik et al., 2009], [EPA, 2003].

Kullanılan oksidantların olumlu olumsuz etkilerine ek olarak oksidan seçimi esnasında; kullanılacak arıtma yöntemi, tesisin kapasitesi, maliyet gibi özelliklerde göz önünde bulundurulması gereken özellikler arasındadır. Özellikle AB ülkelerinde ve ABD'nde ön oksidasyon için ozon kullanımının arttığı görülmektedir. Bizim ülkemiz gibi gelişmekte olan ülkelerde ise ekonomik olması nedeniyle gaz kloru tercih edilmektedir.

Tablo 2.5: As(III) kimyasal oksidasyonunda kullanılan oksitleyiciler.

Oksidant	Avantajları	Dezavantajları
Klor	-Düşük maliyet, -Ön dezenfeksiyon etkisi sağlaması, -Çok kısa sürede oksidasyon sağlaması (<1 dk),	-Ortamda organik bileşiklerin varlığı durumunda dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşması, - Membranda tıkanma riski, -Taşıma ve depolama gereksinimi,
Permanganat	-Dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşmaması, -Çok kısa sürede oksidasyon sağlanması (<1dk), -Manuel ve otomatik olarak ölçülebilir,	-Yüksek maliyet, -Ön dezenfeksiyon etkisi yok, -Suya pembe renk vermesi, -Kullanma güçlüğü (korozyif), -Dezenfeksiyon için ek oksidan gereksinimi,
Oksijen	-Kolaylıkla bulunabilir, -Tehlikeli değildir,	-Oksidasyon yavaştır, -Oksidasyonu hızlandırmak için gerekli ek ekipmanlar ve çalışma maliyetlerini arttırır,
Hidrojen peroksit	-Güvenli bir oksidant, -Manuel veya otomatik olarak ölçülebilir,	-Pratik kullanım için oksidasyon hızı çok yavaş, -Oksidasyon solüsyonu etkisini çabuk yitirebilir,

Tablo 2.5: Devam.

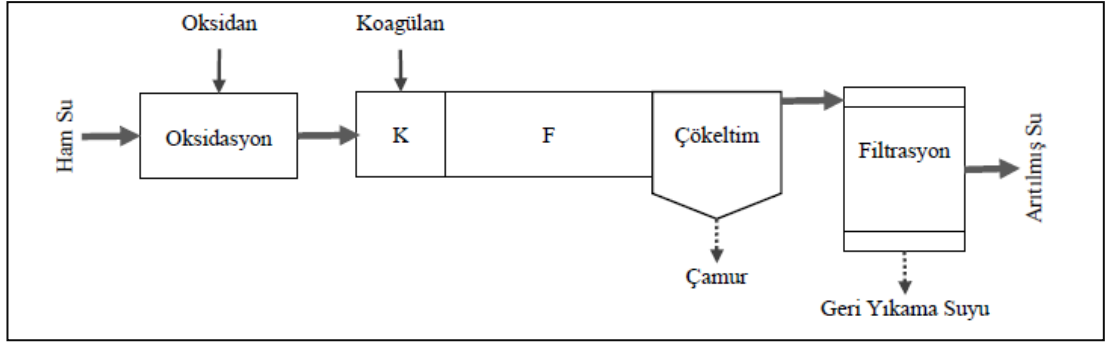
Oksidant	Avantajları	Dezavantajları
Fenton	-Oksidasyon oranı hidrojen peroksitten daha hızlıdır, -Oksidasyon solüsyonu daha duyarlıdır,	-Fe(II) bileşiğinin hidrojen peroksit ile karışında uygulayıcı hatası sonuçları bozabilir,
Ozon	-Depolama gereksinimi olmaması, -Ön dezenfeksiyon etkisi, -Suda kimyasal yan ürün kalmaması, -Kısa sürede oksidasyon sağlaması (1dk)	-Suda bulunan sülfid, organik karbon gibi diğer maddelerle etkileşime girmesi halinde oksidasyon için gerekli ozon miktarının artması ve daha uzun süreye gerek duyulması, -Dezenfeksiyon için ilave kimyasal gereksinimi, -Yerinde üretme zorunluluğu, -Sağlık riski, -Yüksek çalışma ve bakım maliyetleri,
Hipoklorit	-Oksidasyon reaksiyonu hızlıdır, -Potansiyel hastalık yapıcı maddeleri uzaklaştırır	-Sistem parçaları korozyondan zarar görebilir, -Oksidasyon solüsyonu etkisini zamanla yitirebilir,

2.6.2. Koagülasyon-Flokülasyon Prosesi ile Arsenik Giderimi

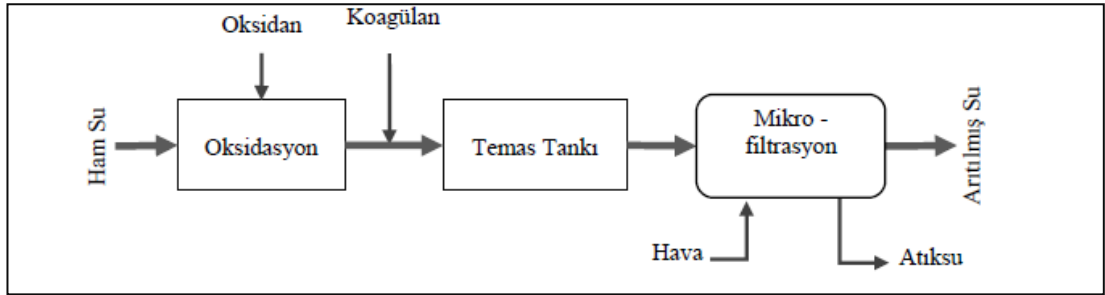
Koagülasyon-Flokülasyon prosesi arsenik içeren içme sularının arıtılmasında en sık kullanılan metotlardan biridir. Koagülasyon yöntemi ile suda bulunan çözünmüş haldeki arsenik ilave edilen kimyasallar yardımı ile çözünmeyen katı bileşiklere dönüştürülürler. Flokülasyon işlemi ile de koagülasyon işleminden sonra meydana gelen katı bileşikler bir araya getirilerek büyük floklar oluşturulur ve bu sayede çökme işleminin hızlanması sağlanır. Arseniğin sudan uzaklaştırılmasında kullanılan birçok arıtma prosesi koagülasyon-flokülasyon aşamalarının bir kombinasyonunu içermektedir. Koagülasyon-flokülasyon prosesi genellikle pH ayarlaması ve koagülant eklemesi gerektirir. Daha öncede bahsedildiği gibi ek olarak bir ön arıtma aşaması olarak oksidasyon işlemi de yapılabilir.

Koagülasyon-Flokülasyon prosesi ile arseniğin sudan uzaklaştırılmasında birçok koagülant kullanılmaktadır. Kullanılan koagülantlar arasında ferrik klorür, ferrik sülfat, ferrik hidroksit, amonyum sülfat, alum, kireç, manganez sülfat, bakır sülfat ve sülfat sayılabilir. Bu koagülantlar arasında en çok kullanılan ve en etkili olan kimyasallar kireç, demir klorür ve alüminyum sülfattır. Kireç ile 90%, alüminyum sülfat ile 90% ve demir bileşiği ile de 95% oranında As(V) gidermek mümkündür [Kohnhorst, 2000]. Koagülasyon-flokülasyon ile arsenik gideriminde pH da önemli bir parametredir. Alum koagülasyonunda arseniğin sudan uzaklaştırılması pH 7.2-7.5 aralığında, kireç koagülasyonunda arsenik giderimi pH 11-12 aralığında etkili olurken demir koagülasyonunda etkin bir arsenik giderimi 6-8.5 gibi daha geniş bir pH aralığında etkilidir [EPA, 2002]. Giderim verimlerinden de görüldüğü gibi demir tuzları arseniğin sudan uzaklaştırılmasında alum ve kirece göre daha başarılı ve daha geniş bir pH aralığında etkilidir.

Koagülasyon-flokülasyon prosesinde alum, kireç ya da demir klorür arsenik içeren suya eklenir. Eklenen koagülantlar ile alüminyum ya da demir hidroksit flokları oluşur. Flokülasyon esnasında da oluşan partiküller ve negatif yüklü iyonlar floklara tutunur. Oluşan tüm floklar filtrasyon ve sedimentasyon gibi ek süreçler ile tamamen uzaklaştırılır. Koagülasyon-flokülasyon prosesine filtrasyon, mikrofiltrasyon gibi diğer ek süreçlerin eklendiği bazı arıtım sistemlerinin akım şemaları Şekil 2.8 ve Şekil 2.9'da gösterilmektedir.



Şekil 2.8: Koagülasyon-flokülasyon ve filtrasyon prosesi ile As giderimi.



Şekil 2.9: Koagülasyon-flokülasyon ve mikrofiltirasyon prosesi ile As giderimi.

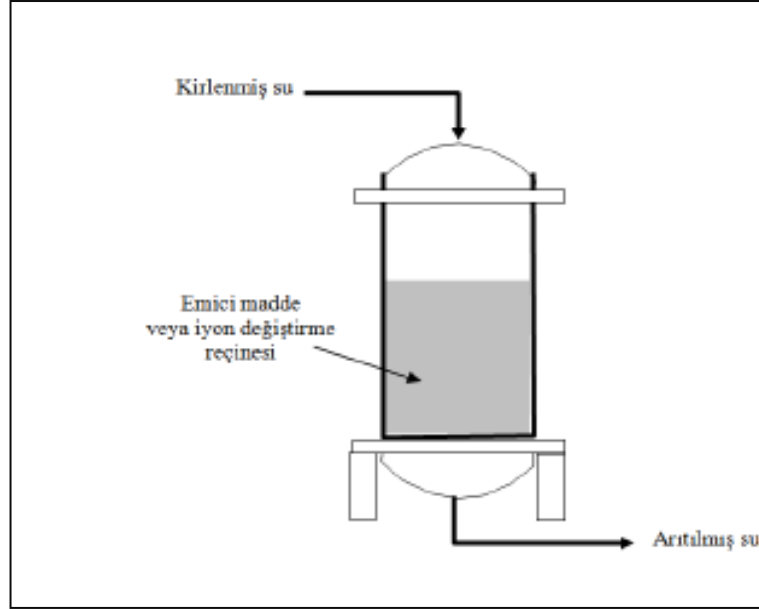
Koagülasyon-flokülasyon prosesi ile arsenik giderimi sonucunda genellikle atık çamur oluşmaktadır. Oluşan bu atık çamurun susuzlaştırılması ve güvenli depolanması gerekmektedir. Oluşan atıkların bazıları tehlikeli olabileceğinden dolayı atık deponi alanlarında depolanmadan önce ıslah edilmektedir. Ayrıca kullanılan koagülant çeşidine bağlı olarak proses sonunda arıtılan su içinde pH ayarlaması yapmak gerekmektedir.

Sonuç olarak bu proses ile sudaki arsenik konsantrasyonu 0.050 mg/L'nin altına düşürülebilmektedir ve hatta bazı durumlarda arsenik konsantrasyonu 0.010 mg/L'nin altına dahi düşürülebilmektedir.

2.6.3. Adsorpsiyon ile Arsenik Giderimi

Adsorpsiyon ile arsenik giderimi daha çok küçük ölçekli arıtma tesislerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Adsorpsiyon prosesinde adsorbant bir kolon içerisine yerleştirilir. Daha sonra arsenik içeren su kolondan geçirilerek kirletici adsorbant

yüzeyine fiziksel ve aynı zamanda kimyasal kuvvetler yardımı ile tutunur ve bu şekilde arsenik giderimi sağlanır. Şekil 2.9 da adsorpsiyon prosesinin gerçekleştiği bir arıtma sisteminin modeli gösterilmektedir.



Şekil 2.10: Adsorpsiyon ile As giderimi.

Adsorpsiyon ile arsenik giderimin de aktif alümin, aktif karbon, granüler demir hidroksit, demir oksit ile kaplı kum, bakır-çinko granülleri, zeolit gibi bir çok malzeme adsorbant olarak kullanılmaktadır. Bu adsorbantlar arasında en yaygın kullanılanlar demir bazlı adsorbantlar ve aktif alümin dir. Aktif alümin arsenik giderimi üzerindeki verimliliği pH, tuzluluk ve adsorpsiyon yüzeyleri için rekabet halinde olan anyonların suda bulunuşu gibi etkenlerden etkilenmektedir. Ayrıca aktif alümin partikül boyutu da arsenik gideriminde önemli bir parametredir. Aktif alümin'in adsorbant olarak kullanıldığı durumlarda maksimum adsorpsiyon pH 6 değerinde gerçekleşmektedir. Adsorbant yüzeyi daha fazla arseniği tutamadığı anda ise kolon rejenere edilmeli ya da yenisi ile değiştirilmelidir.

Adsorpsiyon arıtma sistemlerinin çalıştırılması oldukça kolaydır. Kimyasal ilavesi gerekmeyen bu arıtma sistemlerinde tek ya da bir seri adsorbant filtresi kullanılmaktadır. Adsorpsiyon arıtma prosesinin performansı arıtılacak suyun pH'sına, arseniğin türüne, akış oranına ve tortu oluşumuna bağlıdır. Adsorpsiyon prosesi ile arsenatı uzaklaştırmak arseniti uzaklaştırmaktan daha kolaydır.

2.6.4. İyon Değişirme ile Arsenik Giderimi

İyon değişirme prosesi, reçinenin yüzeyinde elektrosataik kuvvetlerle tutulan iyonların suyun bünyesindeki benzer yük değerine sahip iyonlarla yer değiştirdiği fiziksel ve kimyasal bir süreçtir. İyon değişirme prosesi aslında adsorpsiyon prosesinin özel bir türü olarak değerlendirilmektedir. İyon değişirme için kullanılan ortam sentetik organik, anorganik ya da doğal polimerik malzemelerden yapılan bir reçinedir. Dört tür iyon değişirme reçinesi kullanılmaktadır. Bunlar;

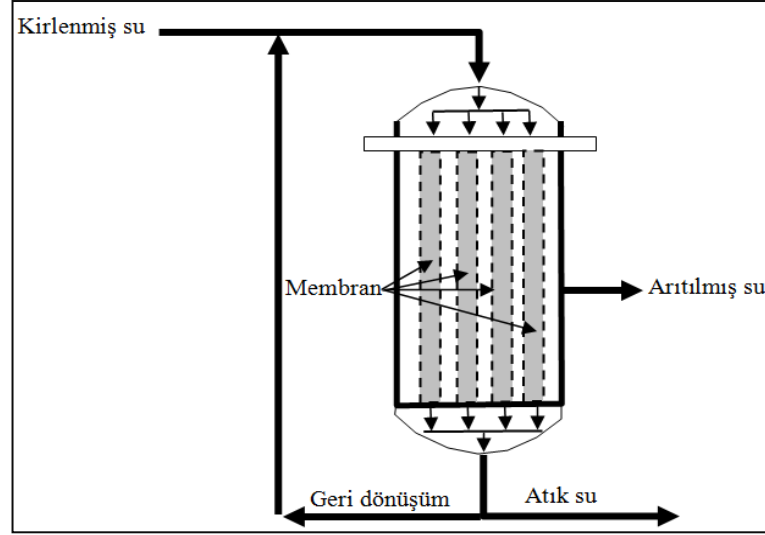
- Kuvvetli asit
- Kuvvetli baz
- Zayıf asit
- Zayıf baz

Kuvvetli ve zayıf asit reçineleri katyonları yer değiştirirken kuvvetli ve zayıf baz reçineler anyonları değiştirir. Çözülmüş arsenik türlerinin genelde anyonik olması ve zayıf baz reçinelerin de düşük pH aralığında etkin olmasından dolayı, kuvvetli baz reçineler arsenik arıtımında yaygın olarak tercih edilmektedir. Kuvvetli baz reçinelerle giderme sonucu arsenik konsantrasyonu 1 µg/L arsenik'in altına kadar indirilebilmektedir. Ancak yüklü olmayan arseniti direk olarak bertaraf etmek mümkün değildir. Eğer su ortamında arsenik arsenit halinde ise öncelikle arsenata okside edilmesi gerekmektedir. Klasik sülfat seçici reçineler arsenat giderimi için özellikle uygundur.

İyon değişirme prosesinde reçine genelde kolon içerisine yerleştirilir ve arsenikli su kolondan geçerken arsenik iyonları kullanılan reçinenin türüne göre reçine yüzeyindeki klorür yada hidroksit gibi iyonlar ile yer değiştirir. İyon değiştirici ile arsenat giderimi kabaca Şekil 2.11'de gösterilmektedir.

İyon değişirme prosesinin performansı arseniğin oksidasyon hali, suda aynı yüzeylere tutunmak için rekabet eden iyonların bulunması, tortu oluşumu, trivalent demir iyonunun suda varlığı ve pH gibi birçok faktöre bağlıdır. Suda trivalent demir iyonunun bulunması durumunda arseniğin demir ile reaksiyonu sonucu sudan iyon değişirme prosesi ile sudan uzaklaştırılamayan kompleksler oluşabilir. Ayrıca

kullanılan reçine türüne bağlı olarak da ortamın pH'sı önemlidir. Örneğin; klorür tipi kuvvetli baz reçinelere için 6,5 ile 9 aralığındaki pH en uygundur. Bu pH aralıklarının dışında iyon değiştirme prosesinin verimi hızlıca düşer.



Şekil 2.11: İyon değiştiriciler ile As giderimi.

Sonuç olarak, arsenik giderimi için yüksek seçici kapasiteye sahip uygun iyon değiştirici reçineler kullanarak ve su ortamında mevcut olan pH, arsenik ile rekabet halinde olan iyonlar gibi parametreleri uygun şartlara getirerek arsenik değerini 3 $\mu\text{g/L}$ 'nin altına düşürmek mümkündür. İyon değiştiricilerin arsenik giderme kapasitesinin yüksek olması ve arıtım sonucunda çamur oluşmaması, hem As(III) hem de As(V) değerlikli iyonların sudan ayrılması ve işletme kolaylığı gibi avantajları nedeniyle yaygın kullanılan arsenik giderim metotlarından biridir.

2.7. EC Yöntemi ve Arsenik giderimi

2.7.1. Elektrokimyasal Arıtım Prosesi

Elektrokimyasal tepkimeler, elektrolitten göç eden iyonik bileşiklerin anotta ve katotta yükseltgendiği veya indirgendiği heterojen iyon transferi tepkimeleridir. Elektrokimyasal arıtım proseslerinin genel mekanizmasında koagülasyon, adsorpsiyon, çöktürme ve flotasyon prosesleri bulunur [Ihara et al., 2004]. Son yıllarda elektrokimyasal arıtım prosesi çevreye uyumlu ve çevre kirlilik problemlerini çözmede ön plana çıkan bir arıtım prosesi olmasından dolayı atıksu arıtımında oldukça dikkat çekmektedir. Elektrokimyasal prosesleri çevre kirlilik problemlerini önlemede ve çözmede ön plana çıkaran önemli kriterler aşağıdaki şekilde özetleyebiliriz [Scott, 1995]:

- Enerji verimliliği

Düşük elektriksel akım dağılımları, voltaj düşmeleri ve yan reaksiyonlardan dolayı oluşan güç kayıplarını minimize etmek için uygun elektrot ve hücre tasarımları ile enerji verimleri artırılabilir. Böylece klasik sistemlere göre daha az enerji tüketimi ortaya çıkmış olacaktır.

- Otomasyona uyma kabiliyeti

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

- Çevreye uyum

Elektrokimyasal proseslerde ana reaktif elektrottur. Proseste genellikle ekstra reaktifler gerekmemektedir. İlave olarak bu proseslerin birçoğunun yüksek seçicilik özelliğinden dolayı ikincil ürünlerin oluşumu gözlenmemektedir.

- Maliyet tesirliliği

Elektrokimyasal ekipmanın üretimi, işletilmesi ve kontrolünün tasarlaması basit ve ucuzdur. Birçok ekipmana göre çok az bir alan işgal etmektedir.

Elektrokimyasal proseslerin en önemli farklılıkları prosesin şekli ve yapısıdır (elektrot tipi, uygulanan akım, elektriksel gerilim ve prosesin tipi). Özellikle elektrot tipi sistemin elektrokoagülasyonu mu yoksa elektrooksidasyonu mu tetikleyeceğinin belirleyen unsurların başında gelmektedir. Elektrokimyasal arıtım elektrokoagülasyon, elektrooksidasyon ve elektroflotasyon olmak üzere başlıca 3 yöntemden oluşmaktadır. Bu sistemler tek tek çalışabildiği gibi bazı sistemlerde birkaç elektrokimyasal proses aynı anda kullanılabilir. Örneğin elektrokoagülasyon prosesi esansında doğal olarak oluşan gaz çıkışı ile kısmen bir elektroflotasyonda gerçekleşmektedir. Bu da elektrokimyasal arıtım proseslerinde kısa sürede etkin bir arıtım veriminin oluşmasına olanak tanımaktadır.

Dolayısıyla elektrokimyasal arıtım yöntemleri basit ve verimli bir yöntem olarak birçok su ve atıksu arıtımında kullanılmaktadır. İçme suyu arıtımı, evsel atıksu, tekstil atıksuları, boyalı atıksular, mezbaha atıksuları, süt endüstrisi atıksuları, sızıntı atıksuları, kağıt endüstrisi atıksuları, deterjan atıksuları ve maden atıksuları gibi pek çok alanda uygulanmaktadır. Elektrokimyasal arıtım yöntemleri, ağır metal giderimi, yağ giderimi, organik madde giderimi, askıda katı madde giderimi, renk giderimi, nitrat giderimi, fenol giderimi, arsenik giderimi, lignin ve organik kirliliğin gideriminde yaygın olarak kullanılabilir [Chen, 2004], [Mollah, 2001].

Elektrokimyasal proseslerde arıtım verimi büyük oranda arıtımı yapılacak sulu ortamın kimyasına, özellikle iletkenliğine bağılıdır. Ayrıca pH ve partikül büyüklüğü de önemli parametreler arasındadır [Mollah, 2001]. Bununla birlikte elektrot tipi, reaksiyon süresi, etkin elektrot yüzey alanı gibi parametrelerde göz ardı edilmemelidir. Elektrokimyasal arıtım proseslerini etkileyen önemli işletme parametrelerini aşağıdaki şekilde özetleyebilir:

- Elektrot tipi

Elektrokoagülasyonda sonucu etkileyen en önemli parametrelerin başında elektrot tipi seçimi gelir. Elektrot tipi elektrokimyasal arıtım türünü belirlediği gibi

kirletici giderim verimini de doğrudan etkiler. Farklı prosesler için farklı oluşumlar gerçekleştiği için elektrot tipi büyük önem taşımaktadır. Örneğin, elektrokoagülasyon yöntemi için seçilen elektrot türleri akım ile birlikte ortamda çözünürken, elektrooksidasyon prosesinde OH^- radikalleri oluşturup herhangi bir çözünme söz konusu olmamaktadır. Elektrokoagülasyon yöntemi için demir ve alüminyum elektrotlar yaygın şekilde kullanılırken elektrooksidasyonda bu elektrotların yerini, titan, platin, rutenyum vb. elektrotlar almaktadır.

- Elektrotların yerleşimi

Elektrot tipi seçiminin yanı sıra elektrotların reaktör içerisinde de yerleşimi de büyük önem taşımaktadır. Monopolar ve bipolar elektrotlar kullanılarak seri ya da paralel şekilde bağlanmak suretiyle farklı giderim verimleri sağlanabilmektedir. Genel olarak düşünüldüğünde bir anot ve bir katottan oluşmasına rağmen elektrotlar çok farklı şekilde yerleştirilebilir. Daneshvar [Daneshvar, 2004], sentetik boya içerikli bir sudan renk gideriminde elektrotların yerleşimi üzerinde bir optimizasyon yapmıştır. Çalışmada seri ve paralel elektrotlardan klasik elektrokimyasal hücreye oranla daha iyi sonuçlar elde edildiği gözlenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalarda monopolar elektrotlardan bipolar elektrotlara oranla daha iyi verimler elde edildiği, seri bağlı elektrot tiplerinden de paralel bağlı elektrotlara oranla daha etkin verim sağlandığı belirlenmiştir.

- Akım yoğunluğu

Elektrokimyasal arıtımda önemli işletme şartlarından biri de akım yoğunluğudur. Akım yoğunluğunun optimizasyonu elektrokimyasal arıtım yöntemi için çok önemlidir. Gerekenden fazla akım yoğunluğu uygulandığında maliyet artışı oluşabileceği gibi eğer elektrokoagülasyon yöntemi uygulanıyor ise akım yoğunluğuna paralel olarak çamur oluşumu da artacaktır. Ayrıca arıtım çalışmalarında akım yoğunluğu ile arıtım süresi yakından ilişkilidir. Yüksek akım yoğunluğu uygulandığında daha kısa süreli bir arıtım gerçekleşmektedir.

- pH

pH, ortamda oluşan elektrolitik reaksiyonları direkt olarak etkilediği için

büyük öneme sahiptir. Gerek elektrooksidasyon için hidroksil radikallerinin oluşumu ve gerekse elektrokoagülasyon için metal hidroksitlerin oluşumunda pH birinci dereceden etkilidir. Belli pH değerleri dışında koagülantlar oluşmayacağı gibi hidroksil radikallerinin oluşum yüzdesi de büyük oranda azalacaktır. Ayrıca prosesler sonucunda pH'nın değişimi de söz konusudur. Elektrooksidasyonun baskın olduğu durumlarda pH giderek düşerken elektrokoagülasyon uygulamalarında pH'nın giderek arttığı gözlenmektedir. Giderim verimleri başlangıç pH'ına bağlı olduğu kadar son durumdaki pH değerlerine de bağlıdır [Casillas, 2007]. Zeytinyağı atıksuyunun elektrokoagülasyonla arıtıldığı bir çalışmada gerek demir ve gerekse alüminyum anotlar için farklı başlangıç pH değerlerinde çalışılıp optimum pH değerlerine ulaşılmıştır. Yapılan incelemelerde başlangıç pH'ları 4.6, 6, 7 ve 9 olan numunelerde demir anotlar için en yüksek verimi pH 9 sağlarken bu değer alüminyum anotlar için pH 6 seviyelerindedir [Inan et al., 2004].

- Arıtım süresi

Arıtım süresi tüm arıtım proseslerinde olduğu gibi elektrokimyasal arıtım uygulamalarında da önemlidir. Yapılacak çalışmalarda, arıtım süresinin optimizasyonu gerekir. Aksi takdirde gerekenden az bir arıtım süresi uygulandığında ihtiyaç duyulan verim sağlanamayabileceği gibi uzun süreli arıtmalar ise gerek maliyet açısından ve gerekse çamur ve köpük oluşumu bakımından uygun değildir.

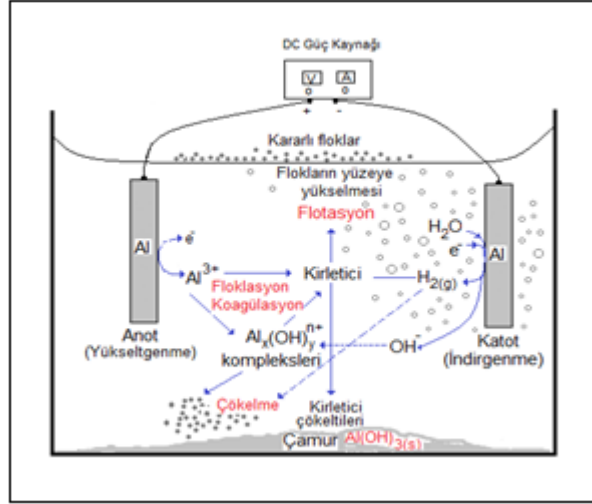
2.7.2. Elektrokoagülasyon Prosesi

Su ve atıksu arıtımında elektrokoagülasyon (EC) ondokuzuncu yüzyılda önerilen bir proses olmasına rağmen, aslında İngiltere'nin Londra şehrinin kanalizasyon sularının arıtımı için 1889 yılında ortaya çıkmıştır [Chen, 2004]. Su arıtımında elektrik enerjisinin veya diğer bir ifadeyle elektrokimyasal teknolojinin kullanıldığı ilk uygulamada atıksular deniz suyu ile karıştırılarak elektroliz edilmiştir. Daha sonra 19. yüzyılın başından itibaren EC prosesi ile ilgili uygulama çalışmalarının arttığı görülmüştür. Minerallerin yer aldığı çözeltilerden metallerin elektroliz ile elde edilmesi 1904'de ve gemilerin sintine sularının arıtımı ise 1906'da EC proseslerinin kullanıldığı ve patentlendiği ilk çalışmalardır. 1909 yılında Al ve Fe

elektrotların kullanıldığı EC prosesi ile atıksu arıtımı Amerika Birleşik Devletleri'nde (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]. Bu elektronik koagülatörde katotta oluşan hidroksil iyonları ile anotta çözünen Al elektrotların çözeltiye verdiği Al^{3+} iyonları ile reaksiyonu sonucu $Al(OH)_{3(s)}$ oluştuğu, hidroksillerin flokülasyonu ve süspanse katıların koagülasyonu ile suyun arıtıldığı ifade edilmiştir. 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. Su arıtımında oldukça geniş bir ölçeğe sahip olan EC teknolojisi suda çözünmüş solventlerin gideriminde çok etkili değildir. Çeşitli yağlı atık içeren prosesler, tekstil, ağır metal içeren endüstriler, çeşitli evsel ve endüstriyel proselerden kaynaklanan atıksuların arıtımında etkili olduğu literatür özet çalışmalarında verilmiştir [Kuokkanen et al., 2013], [Kabdasi vd., 2012], [Emamjomeh and Sivakumar, 2009], [Chen, 2004], [Mollah et al., 2001]. Ayrıca EC prosesinin esasları, teorisi ve kullanılan reaktör konfigürasyonları ile ilgili literatür özet çalışmalarının da yapıldığı görülmektedir [Mollah et al., 2004], [Chen, 2004], [Mollah et al., 2001]. Yukarıda verilen literatür özet çalışmalarında EC teknolojisi ile ilgili detaylı bilgi elde edilebilir.

Elektrokoagülasyon prosesi, en basit ifadeyle bir elektrolit (su ve atıksu) içine daldırılan metal elektrotlar (genellikle Fe ve Al) ve bu elektrotlara uygulanan elektrik

akımının yer aldığı bir elektrokimyasal reaktörden oluşmaktadır. Genellikle bir doğru akım (DC) güç kaynağına bağlı olan bir anot ve bir katottan oluşan basit bir EC hücresi veya reaktöründe eşzamanlı anotta yükseltgenme (oksidasyon) katotta ise indirgenme (redüksiyon) reaksiyonları meydana gelecektir [Chen, 2004], [Mollah et al., 2001]. Bir Al anot ve katotun kullanıldığı EC hücresi ve bu hücrede olan esas reaksiyonlar Şekil 3.1’de gösterilmiştir [Holt et al., 2002].



Şekil 2.12: Basit bir elektrokimyasal hücrenin şematik görünüşü.

Çözelti sistemlerinin elektrokimyasal proses mekanizması oldukça kompleksdir. Prosesde genellikle elektrokoagülasyon, elektroflotasyon ve elektrooksidasyon olmak üzere üç önemli mekanizmanın birlikte meydana geldiğine inanılmaktadır [Emamjomeh and Sivakumar, 2009]. Yukarıda ifade edildiği gibi elektrokimyasal proseste anotta yükseltgenme, katotta ise indirgenme olacaktır. Elektrokoagülasyon prosesinde genellikle art arda üç aşamanın olduğu kabul edilmektedir. i) Elektrolitik oksidasyonda çözünen elektrot ile koagülant türlerin oluşumu, ii) Kirlenicilerin destabilizasyonu, partikül süspansiyonu ve emülsiyonların kırılması ve iii) Destablize edilmiş fazlarda flokların toplanmasıdır. Kirlenicilerin destabilizasyon mekanizması ise, partikül süspansiyonu ve emülsiyon kırılması ile çözelti içinden geçen akımdan dolayı çözünen elektrotun çözünmesiyle meydana gelen iyonların etkileşimleri sonucu yüklü türlerin, oluşan iyonlar etrafındaki dağınık 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 koloidal partiküllerin boyutu ve kimyasal türlerin konsantrasyonu gibi özellikler de elektrokoagülasyon prosesi üzerine etki etmektedir. Elektrokoagülasyonda alüminyum ve demir elektrotlar ençok tercih edilen ve kullanılan elektrot materyalleridir. EC prosesi esnasında anot reaksiyonları ile eşzamanlı 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], [Koby vd.,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.

2.7.2.1. Alüminyum (Al) anotlar ile EC

EC prosesinde Al elektrotların kullanılması durumunda oluşan anot ve katot reaksiyonları aşağıdaki şekildedir [Mollah et al., 2010],[Gu et al., 2009], [Canizares et al., 2007], [Canizares et al., 2005], [Can vd., 2003]:

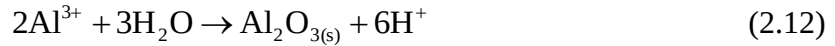
Anot reaksiyonu:



Katot reaksiyonu:

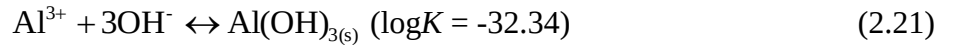
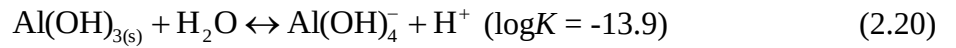
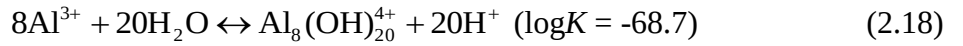
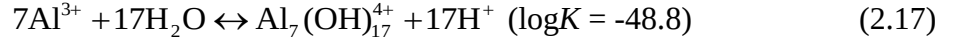
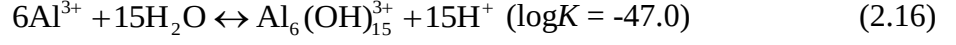
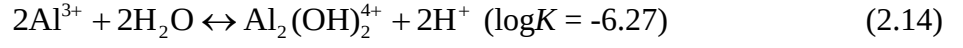


Çözelti reaksiyonları:



Alüminyum elektrotların kullanıldığı EC prosesinde oluşan alüminyum iyonları, çözeltinin pH'a bağlı olarak monomerik ve polimerik alüminyum hidroksit kompleks türlerini oluşturur. EC'da genellikle anot yüzeyleri biraz asitik ve katot yüzeyleri ise biraz bazik olacaktır. Bu kompleksler pH 4.0-7.0 aralığında polimerize olma eğilimindedir. Su veya çözeltide, genel polimerizasyon reaksiyonu sonucu oluşan bazı monomerik ve polimerik alüminyum türleri: Al(OH)^{2+} , Al(OH)_2^+ , $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, Al(OH)_4^- , ve en çok bilinen polimerik türler; $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$, $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$, $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$, $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$ 'dir [Can vd., 2003], [Mollah et al., 2001], [Sposito, 1996], [Rebhun and Lurie, 1993]. pH 9'ın üzerinde EC prosesinde katota hidroksil iyonlarının saldırısı ile Al(OH)_4^- oluşur ve bu durumda ortamın pH değeri biraz düşecektir [Deniel et al., 2008]. Sulu çözeltilerde polihidroksilik alüminyum türlerinin oluşum mekanizması Şekil 2.13'de gösterilmiştir [Rodriguez et al., 2007], [Sposito, 1996], [Mollah et al., 2001], [Rebhun and Lurie, 1993]. pH 4-7 arasında pozitif yüklü polihidroksil kompleksleri etkili flokulantlardır. Aşırı doygunluk durumu ve amorf alüminyum hidroksit floklarının oluşumu ile suda flokların biraraya gelerek yumaklaştığı görülür. Suda oluşan Al hidroksil türlerine ait reaksiyonlar (iyonik şiddet = 0 ve 25 °C) aşağıda verilmiştir [Canizares et al., 2005], [Rebhun and Lurie, 1993], [Benefield et al., 1982], [Hem and Roberson, 1967]:



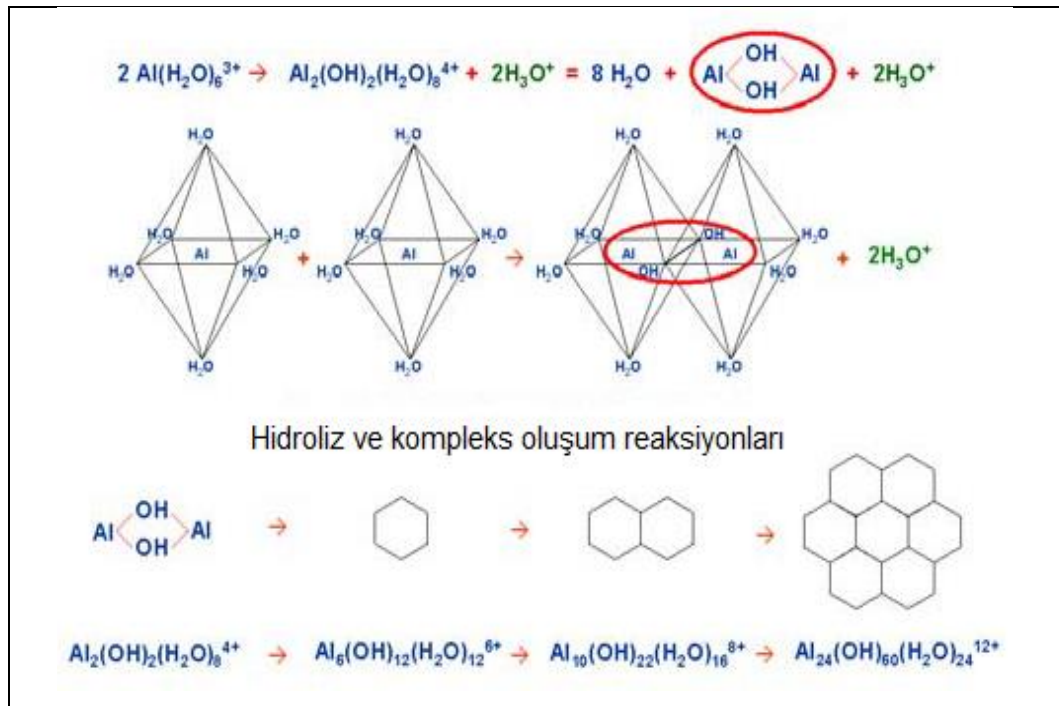


EC prosesi ile oluşan değişik türde Al-polimer komplekslerinin oluşum oranı sudaki kirleticilerin giderimin de önemli bir rol oynar. Kirletici molekülleri ve hidroksil ürünleri arasında birkaç etkileşim mekanizması mümkündür. Bunlar ortamın pH'ına ve mevcut iyonların tipine bağlıdır. Genel olarak iki ana mekanizmanın var olabileceği düşünülmektedir. pH 6.5'tan yüksek pH'larda adsorpsiyon ve daha düşük pH'larda çökelme prosesi meydana gelmektedir. Oluşan amorf $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ "süpürücü flok"lar geniş yüzey alanına sahip olduğu için sudaki kirletici bileşikleri hızlı bir şekilde adsorplayarak ve kolloidal partikülleri ise yakalararak atıksudan uzaklaştırırlar [Aouni et al., 2009]. Bu floklar (2.9) eşitliğindeki şekilde polimerize olurlar. Bu floklarda ortamdan ya çökelme ile ya da $\text{H}_{2(g)}$ flotasyonu ile kolayca giderilebilirler.

Yukarıda da ifade edildiği gibi sudaki hidroksil iyonları elektronlardan çözülmüş olan Al^{3+} iyonları ile birleşerek ortamın pH değerine göre komplekslerin oluşumuna yol açacaktır [Benefield et al., 1982], [Holt et al., 2002]. Yaklaşık pH 9.0'ın üzerinde sudaki esas Al türü $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 'dir. Bu durum katot reaksiyonu ile

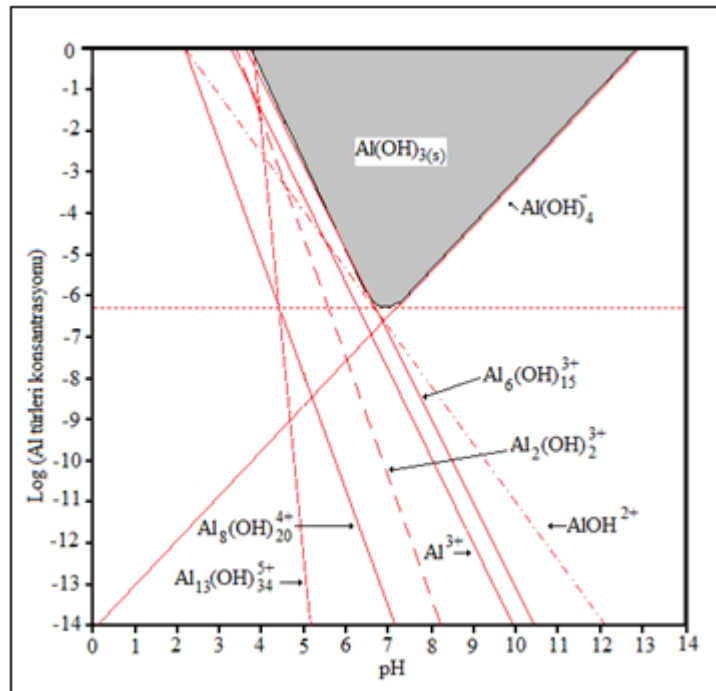
oluşan hidroksil iyonlarının pH artmasına neden olduğu düşünülmektedir. Suda negatif yüklü iyonların artması ile kirleticilerin giderim verimi biraz düşebilir. Bu yüzden genellikle çözeltinin zeta potansiyeli pH arttıkça azalır. Bu yüzden amorf $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ floklarının zeta potansiyeli pH arttıkça azalacaktır. Al elektrotlar kullanıldığında izoelektrik noktanın 4.0-8.0 arasında (genellikle 5.5-6.5) olduğu görülmektedir [Holt et al., 2002].

İzoelektrik noktada negatif yüklü kirletici partiküllerin pozitif yüklü Al katyonik türleri ile yük nötralizasyonu sonucu stabilize olarak floklar oluşturmaktadır. Burada izoelektrik nokta ise zeta potansiyelinin sıfır olduğu noktadır. Ayrıca asidik ortam koşullarında katot çevresinde çözelti biraz bazik özellik göstermektedir. Bu durumda katot reaksiyonu sonucu oluşan hidroksil iyonları ile anotta çözünen $\text{Al}(\text{III})$ iyonları ile polimerleşmeye başlar. Belirli bir işletme süresi sonucunda ortamdaki hidroksil iyonları artmaya başlar ve bu hidroksil iyonları ile kompleks oluşturacak yeteri miktarda $\text{Al}(\text{III})$ iyonları ortamda olmadığından dolayı reaktördeki çözeltinin pH değeri artmaya başlamaktadır.



Şekil 2.13: Suda alüminyumun hidroliz mekanizması.

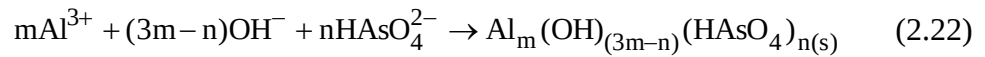
EC işleminin başlangıcında çözünen Al(III) iyonları biraz asidik özellik göstereceğinden kısa sürelide olsa ayarlanan değerin biraz altına düşmektedir. Daha sonra pH değeri başlangıç değerindeki pH'dan daha yüksek olacak şekilde artmaya başlamaktadır. Bundan dolayıdır ki EC proses genellikle çıkış değerleri pH 8.5-9.5 değerlerine çıkmaktadır. pH değerleri alüminyum anotun elektrolitik çözeltideki ürünleri düşük pH'da Al(III) ve Al(OH)_2^+ gibi katyonik türlerdir ki bunlar uygun pH $\text{Al}_n(\text{OH})_{3n}$ 'e polimerleşir ve sonuçta $\text{Al(OH)}_{3(s)}$ şeklinde çökelecektir. $\text{Al(OH)}_{3(s)}$ 'in pH 6.30 'de 0.03 mg/L minimum bir çözünürlüğe sahip olup, daha asidik ve bazik pH değerlerinde bu çözünürlüğün arttığı ifade edilmiştir [Holt et al., 2002]. EC esnasında oluşan amorf yapıdaki $\text{Al(OH)}_{3(s)}$ floklar bir araya gelerek daha büyük çökeltiler oluşturmaktadır. Ayrıca sudaki kolloidal partiküllerde biraraya gelerek yumaklaşan alüminyum hidroksit flokları tarafından tutuklanarak çökelmelerine yardımcı olmaktadır. Oluşan çökeltilerin bir kısmı katotta oluşan $\text{H}_{2(g)}$ gazı ile EC reaktörünün yüzeyinde toplanır. EC esnasında oluşan Al hidroksil çökeltileri daha sonra sedimentasyon veya elektroflotasyon ile giderilebilir. Aynı reaktörde elektroflotokoagülasyon ile çökelen katı partiküllerin giderimi sağlanabilir. EC prosesinde alüminyum elektronların sulu ortamda oluşturacağı Al kompleksleri kompleksleri Şekil 3.3'de gösterilmiştir.



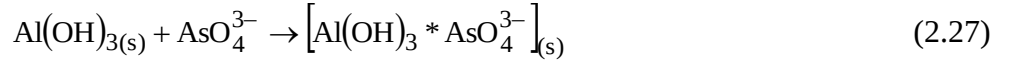
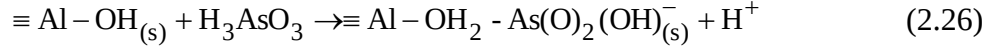
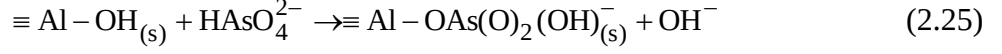
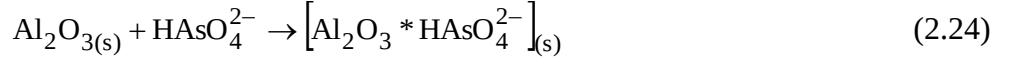
Şekil 2.14: Sulu ortamda oluşan Al kompleksleri ve pH ilişkisi.

EC ile sulardan arsenik gideriminin arsenik türü, pH ve sudaki diğer inorganik türlere bağlı olduğu görülmektedir. Genellikle yüzeysel sularda As(V) ve yeraltı sularında ise As(III) arsenik türü bulunmaktadır. Suda As(V) pH 0-14 arasında H_3AsO_4 (>pH 2), H_2AsO_4^- (pH 2.0-6.9), HAsO_4^{2-} (pH 6.9-11.0), ve AsO_4^{3-} (<pH 12.0) dört farklı tür şeklindedir [Danilenko et al., 2005], [Balasubramanian and Madhavan, 2001]. Nötral pH'da (yaklaşık pH 7) ise yüzeysel sularda HAsO_4^{2-} negatif yüklü arsenat anyonu şeklinde iken yeraltı sularında ise HAsO_2 ve H_3AsO_3 yüksüz arsenit şeklindedir [Pourbaix, 1974]. EC prosesinde oluşan $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ ve $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$ floklarınca sudaki negatif yüklü HAsO_4^{2-} iyonunun adsorplandığı düşünülmektedir [Flores et al., 2013], [Hernandez et al., 2010], [Koby vd., 2011b], [Mohora et al., 2012]. Oluşan bu flokların pozitif zeta potansiyel değerine sahip olduğu belirtilmiştir [Flores et al., 2013]. Diğer taraftan sudan As(III)'in ise EC prosesinde oluşan $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ ve $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$ floklarınca süpürücü koagülasyon (sweep coagulation) ile giderildiği ifade edilmektedir [Hernandez et al., 2010]. EC prosesi ile arsenik gideriminde aşağıda ifade edilen mekanizma ile arsenik gideriminin gerçekleştiği düşünülmektedir. Bu durumda Al elektrotlar ile çökeltme (co-precipitation) ve adsorpsiyon ile arsenik giderimi gerçekleşmekte olup, aşağıdaki reaksiyonlarda bu durum görülmektedir (Bu eşitliklerde ($\equiv$) sembolü katı yüzeylerini göstermekte olup, $[\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}]_m$ yüzeyleri: $\equiv \text{Al-OH}_{(s)}$ şeklindeki gibi). EC prosesi ile arsenik gideriminde, proses esnasında oluşan Al flokları tarafında adsorpsiyon ve/veya çökeltme ile arsenik gideriminin gerçekleştiği ifade edilmiş olup, ilgili reaksiyonlar aşağıda verilmiştir [Koby vd., 2011a], [Wan et al., 2011], [Kuan et al., 2009], [Gomes et al., 2007], [Kumar et al., 2004]:

Birlikte çöktürme reaksiyonu:



Adsorpsiyon reaksiyonları:



Al elektrotların kullanıldığı EC’da oluşan çamurun x-ışınları kırınım analizinde ise bayerit (bayerite: $\text{Al}(\text{OH})_3$), diaspor $\text{AlO}(\text{OH})$, ve mansfieldit (mansfieldite: $\text{AlAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) alüminyum oksitler saptanmıştır [Koby vd., 2013], [Lacasa et al., 2013], [Gomes et al., 2007].

2.7.3. Elektrokoagülasyon ile Arsenik Giderimi Çalışmaları

EC prosesi ile As giderimi üzerinde literatürde yer alan çalışmalar ile ilgili bilgiler aşağıda özetlenmiştir. Yapılan bir çalışmada, EC prosesi ile arsenik giderimi kesikli bir reaktörde çelik elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir [Balasubramanian and Madhavan, 2001]. Arsenik konsantrasyonu (C_0) 100 mg/L, akım yoğunlukları (j) 0.5 ve 1.25 A/dm² deneysel koşullarında %90-95’in üzerinde As giderim verimi elde edilmiştir. Yaklaşık 6 saatlik bir elektroliz sonucunda arsenik giderme hızının elektroliz süresinden bağımsız olduğu görülmüştür. EC reaktör çözelti hacmi 500 mL, $j = 1.25$ A/dm² ve $C_0 = 25$ mg/L As konsantrasyonunda yaklaşık 2 saatlik elektroliz süresinde %95’in üzerinde bir giderim verimi sağlanmıştır. $j = 1.25$ A/dm² ve $C_0 = 100$ mg/L koşullarında reaktördeki çözelti konsantrasyonu 200 mL ‘ye düşürülerek gerçekleştirilen EC ‘da giderme veriminin çok fazla değişmediği görülmüştür. Yaklaşık pH 1.40’de $j = 1.25$ A/dm² ve 0.5 A/dm², $C_0 = 100$ mg/L ve 500 mL reaktör çözelti hacmi) gerçekleştirilen EC ‘da 1-2

saatlik sürede çıkış pH değerinin sabit kaldığı, 3'inci saatten sonra EC çıkış pH değerinin ise sürekli artarak yaklaşık pH 5 değerine ulaştığı gözlenmiştir. EC prosesi esnasında asidik koşullarda Fe(III) iyonları oluşumu sonucu $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ ve $\text{FeAsO}_{4(s)}$ bileşikler ortaya çıktığı ifade edilmiştir. Bu durumun çıkıştaki renk değişimi (açık sarı renk) ile teyit edildiği saptanmıştır. pH 4.6 değerine kadar çözelti renginin açık sarı olmasının gözlenmesinin FeAsO_4 'in oluştuğunu teyit ettiği, elektroliz süresinin daha da artırılması ile bazik demir arsenat bileşiğinin ortaya çıktığı ifade edilmiştir.

Bir diğer çalışmada 1.5 L'lik bir EC reaktörü (genişlik x uzunluk x derinlik = 5 x 30 x 10 cm) ile sulardan arsenik giderimi gerçekleştirilmiştir [Pinisakul et al., 2002]. Reaktöre 0.20 x 10 x 30 cm boyutlarında iki çelik elektrot 5 cm aralıklarla yerleştirilmiştir. Başlangıç As(III) konsantrasyonu 0.5-5 mg/L, 0.1 M KCl, 200 V/m elektriksel gradyent ve pH>3 koşullarında, 20 dakika arıtım süresinde 0.01 mg/L As seviyelerine ulaşılmıştır. Klorür iyonunun As giderim verimini nitrat iyonuna göre iyileştirdiği, nitrat iyonlarının As giderim verimini azalttığı saptanmıştır. Yapılan çamur analizinde maghemite (%98.29 Fe_2O_3) ve angelellite (%0.26 $\text{Fe}_4\text{As}_2\text{O}_{11}$) belirlenmiştir. Kütle balansı hesaplamalarına göre As gideriminde arseniğin %64.9-94.9'nın oluşan çamurda adsorplandığı, %10.5-15.6'sının AsH_3 dönüştüğü, %0.03-1.1'nin reaktör ve elektrotlarca adsorplandığı ve geri kalanının ise çözeltide bulunduğu ifade edilmiştir.

Fe, Al ve Ti elektrotlar kullanılarak EC prosesi ile laboratuvar ölçeğinde arsenik giderimi incelenmiş olup, Fe elektrotların arsenik gideriminde daha etkili olduğu saptanmıştır [Kumar et al., 2004]. EC reaktörü 1.5 L, reaktördeki çözelti hacmi 1 L, her bir elektrotun yüzey alanı 36 cm^2 ve iki elektrot arası mesafe 0.5 cm'dir. Arsenik çözeltileri %1'lik NaOH çözeltisinde As_2O_3 çözülerek hazırlanmış ve kullanılmadan önce saf su ile seyreltilmiştir. Ayrıca $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 'den arsenat çözeltisi hazırlanmıştır. Bu stok çözeltilerden musluk suyuna istenen konsantrasyonda arsenik ilave edilerek EC deneylerinde kullanılan çözeltiler hazırlanmıştır. Musluk suyunun pH 7.2-7.5 ve bikarbonat alkalinitesi 45-50 mg/L CaCO_3 olup, çözeltide çözünmüş Fe, fosfat ve arseniğin bulunmadığı ifade edilmiştir. $j = 0.65\text{-}1.53 \text{ mA/cm}^2$ 'de arsenik gideriminin çok hızlı ve pH 6-8 arasında arsenik giderimi üzerine pH'nın etkisinin olmadığı saptanmıştır. EC prosesi ile As(III) giderim veriminin kimyasal koagülasyondan daha iyi, fakat As(V) giderim veriminin ise kimyasal koagülasyon ile aynı olduğu bulunmuştur. Fe elektrotlar ile $j = 1.53 \text{ mA/cm}^2$, pH 7.1 koşullarında >%99 As(III) giderimi, 100 Cloumb/L'de 10

$\mu\text{g/L}$ çıkış As elde edilmiştir. Al elektrotlar ile $j = 2.19 \text{ mA/cm}^2$ ve pH 7.2'de arsenik konsantrasyonu 0.2 mg/L'den 0.053 mg/L'ye (%37) düşürülmüştür. Al elektrotlardaki koşullarda Ti elektrot ile %58'lik arsenik giderimi sağlanmıştır. Elektriksel yük 180 Kulon/L ve arsenik konsantrasyonu 0.164-0.278 mg/L arasında değişmiştir. İşletme süresi 5 dakikada yaklaşık %50-60 arsenik giderim verimi bulunmuş olup, çıkış 10 $\mu\text{g/L}$ konsantrasyon değerine ulaşılmıştır.

Kuzey Meksika 'da La Comarca Lagunera bölgesindeki kuyu sularında arsenik 0.24-1 mg/L arasında olduğu, arsenik zehirlenme belirtilerinin gözlemlendiği ve yaklaşık 2 milyon insanın risk altında bulunduğu ifade edilmiştir [Parga et al., 2005]. Kimyasal madde ilavesi ve rejenerasyon gibi bir işlem gerektirmeyen EC prosesi ile bu sulardan arseniğin giderilebileceği söylenmiş olup, bunun üzerine bir çalışma yapılmıştır. Karbon çelik katot ve Fe anot elektrotlar (10 cm x 15.4 cm) kullanılmıştır. Elektrotlar arası mesafe 6 mm olan 1200 mL'lik bir EC reaktörü ile La Comarca Lagunera bölgesindeki kuyu sularından arsenik giderilmiştir. Kuyu suyu arıtılmadan önce 600 mL/dakika bir pompa ile havalandırılmıştır. Arsenik konsantrasyonu 20 mg/L ve $j = 3.7\text{-}4.6 \text{ mA/cm}^2$ ($i = 4\text{-}5 \text{ A}$ ve $U = 20\text{-}40 \text{ V}$) yaklaşık 1.5 dakikada arseniğin büyük ölçüde giderildiği gözlenmiştir. La Comarca Lagunera bölgesindeki kuyu sularının (arsenik konsantrasyonu 0.025-0.05 mg/L; iletkenlik 600-4000 $\mu\text{S/cm}$ ve pH 5.5-7.1) arıtımında pilot ölçekte bir EC reaktörü kullanılmıştır. Reaktörde kalış süresi 1 dakika, voltaj 20-30 V ve akım 5 amper koşullarında EC 'dan sonra >%99 üzerinde (EC çıkış 0.002 mg/L, çıkış pH 8.50 ve iletkenlik 500-2000 $\mu\text{S/cm}$) arsenik giderim verimi sağlanmıştır. Arsenik giderimi için bu kuyu sularının arıtımı için bir mobil proses ile (Lamar mobil pilot tesisi) Meksika Torreon şehrindeki kuyu sularından arsenik giderimi gerçekleştirilmiştir. Mobil prosesin kapasitesi 30 L/dakika, kuyu suyu arsenik konsantrasyonu 0.04 mg/L ve pH 7.0'dır. Pilot tesis; EC reaktörleri, ayırma tankları, pompalar, güç kaynağından (5 dakikada bir otomatik faz değiştirebilen 3 fazlı 480 V alternatif akım ile işletilen bir elektriksel güç kaynağı) oluşmaktadır. Mobil tesis arsenik konsantrasyon çıkışı 0.002 mg/L (As giderim verimi >%99) olup, pilot tesis çalışmalarında elde edilen değerlere benzer çıkışlar görülmüştür. Mobil tesis ile arıtılan kuyu suyu kapasitesi 2500 m³/gün olup, güç ihtiyacı yaklaşık 216 kWh/gün ve enerji maliyeti 0.002 US \$/m³'dir, fakat bu sistem ile As giderim maliyetinin sudaki As konsantrasyonu ile doğrudan ilgili olduğu belirtilmiştir. Ayrıca aynı araştırmacılar tarafından yapılan bir

diğer çalışmada EC reaktöründe kalış süresi 1 dakika, elektriksel gerilim 20-30 Volt ve akım (i) 5 amper koşullarında hava enjeksiyonsuz proseste reaktöre giren sudaki arsenik 2.4 mg/L'den 0.10 mg/L (%95.54) ve çıkış pH 6.36 (giriş su pH 2.86) iken, hava enjeksiyonlu EC prosesinde ise çıkış arsenik konsantrasyonu 0.002 mg/L (%99.77) ve çıkış pH 8.30 bulunmuştur [Parga vd., 2005]. Akım verimliliği hava enjeksiyonsuz ve hava enjeksiyonlu EC prosesi için sırasıyla %97.3 ve %99.9 olarak hesaplanmıştır. Arıtım çıkış iletkenlik değerinin 500-2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ arasında değiştiği görülmüştür.

Bir diğer çalışmada iki paralel elektrotun kullanıldığı bir EC reaktörü ve sedimentasyon tankından oluşan bir sürekli akış proses (5.5 L) ile arsenik içeren atıksuların arıtımı gerçekleştirilmiştir [Hansen et al., 2006]. EC reaktörü ve sedimentasyon kısmı aynı reaktör içerisinde yer almaktadır. Reaktörde 0.47 L'lik kısımda iki çelik elektrot (A37-24ES) bulunmaktadır. Her bir elektrotun yüzey alanı 2.34 dm^2 ve elektrotlar arası mesafe 2 cm'dir. Reaktördeki sedimentasyon kısmı ise 4 L'dir. Arsenik çözeltisi NaAsO_2 (100 mg/L) saf su ile hazırlanmış ve As(III)'in H_2O_2 ile oksitlenerek As(V) dönüştürülmüştür. Arsenik konsantrasyonu 100 mg/L, sıvı akış hızı 3 L/saat, $j = 1.2 \text{ A}/\text{dm}^2$ ve yaklaşık 9 dakika işletme süresi koşullarında $<2 \text{ mg/L}$ altında bir çıkış As değeri elde edilmiştir. Kararlı duruma 1.2 ve $1.5 \text{ A}/\text{dm}^2$ 'de ulaşıldığı, kalış süresi EC reaktöründe 9.4 dakika ve sedimentasyon kısmında ise 80 dakika olarak hesaplanmıştır.

Yapılan bir çalışmada farklı elektrot (anot/katot) çiftlerinin kullanıldığı EC prosesi ile sudan arsenik giderimi gerçekleştirilmiş olup, elde edilen sonuçlar Tablo 2.6'da verilmiştir [Gomes et al., 2007]. Bu çalışma kesikli laboratuvar ölçeğinde 250 mL'lik bir reaktörde gerçekleştirilmiştir (bir anot ve bir katottan oluşan elektrotlar arası mesafe 30 mm; Al elektrot 30 mm x 20 mm x 0.5 mm boyutlarında ve Fe elektrot ise 30 mm x 25 mm x 0.5 mm). Stok arsenik çözeltisi; 1.32 g/L As_2O_3 alınarak %20'lik KOH çözeltisinde çözülerek hazırlanmış, fenofalein dönüm noktasına kadar %20'lik H_2SO_4 ile nötralize edilerek ve daha sonra %1'lik H_2SO_4 ile litreye seyreltilmiş ve gerekli çözeltiler bu stok çözeltilerden hazırlanmıştır. Tablo 3.1'den de görülebileceği gibi Fe-Al elektrot çifti kullanıldığında yüksek arsenik giderimi elde edilmiştir. Diğer taraftan Fe-Fe elektrot çiftinde oldukça yüksek arsenik giderim verimi sağlamaktadır. Al-Fe elektrot çiftinde en iyi arsenik gideriminde pH 6 optimum gözükmektedir. Hem As(III) hem de As(V)'in amorf $\text{Fe}(\text{OH})_3$, hidroksi demir oksit (HFO), goethite ($\text{FeO}(\text{OH})$) gibi Fe(III) oksitler

tarafından kuvvetli bir şekilde adsorplandığı ifade edilmiştir. HFO tarafından bağlanan arsenat anyonu dominant katı fazda $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (scorodite) ve $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (symplesite) gibi doğal olarak oluşan arsenat mineralleri şeklinde olduğu saptanmıştır. Fe elektrotların kullanıldığı EC prosesinde ya bileşik oluşumu veya yüzey kompleks adsorpsiyonu veya her ikisi ile oluşan demir türleriyle arsenik giderimi gerçekleştiği ifade edilmektedir. EC sonunda oluşan arıtma çamurunda; Fe_3O_4 (magnetite), $\text{FeO}(\text{OH})$ (lepidocrocite), FeO (demir oksit) gibi kristal demir oksitler ve $\text{Al}(\text{OH})_3$ (bayerite), $\text{AlO}(\text{OH})$ (diaspore), $\text{AlAsO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ (mansfieldite) gibi metal oksitler saptanmıştır.

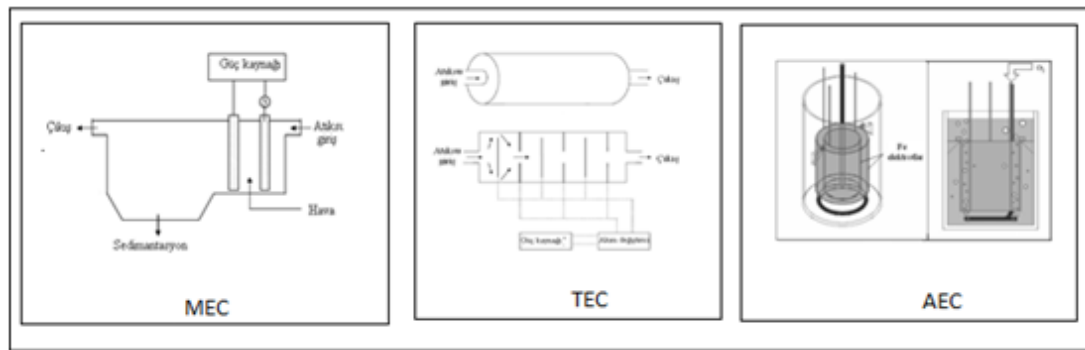
Tablo 2.6: EC prosesinde farklı elektrot çiftleri ile arsenik giderimi.

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

Bir diğer çalışmada EC prosesinde çinko (Zn), pirinç (Cu-Zn), bakır (Cu) ve demir (Fe) elektrotlar kullanılarak arsenikle kirlenmiş içme sularının arıtımı gerçekleştirilmiştir [Maldonado-Reyes et al., 2007]. Laboratuvarında koşullarında gerçekleştirilen deneylerde kullanılan içme suyundaki arsenik konsantrasyonu $C_0 = 70\text{--}130 \mu\text{g/L}$ ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak)'dır. İki elektrot 1.5 cm aralıklar ile 0.75 L arsenik içeren çözelti içine yerleştirilmiştir (reaktör hacmi 1 L). Kullanılan disk elektrotun çapı 12.7 mm, kalınlığı 3 mm ve alanı 1 cm²'dir. Diğer elektrot plaka

şeklinde ve alanı 20 cm^2 'dir. Arsenik konsantrasyon $130 \text{ } \mu\text{g/L}$, Fe elektrotlar için arsenik giderim hızı 10 dakikadan daha düşük olduğu belirlenmiştir. Maksimum arsenik giderimi Fe, Zn, Cu-Zn ve Cu elektrotlar için sırasıyla $>93\%$, $>93\%$, $>73\%$ ve $>67\%$ bulunmuştur. Fe, Cu ve Zn elektrotlar ile As giderimi için optimum $j = 12 \text{ mA/cm}^2$ ve istenen $10 \text{ } \mu\text{g/L}$ çıkış As değerine ise Fe, Zn ve Cu elektrotlar için 3.3, 10 ve 20 dakikalarda ulaşıldığı saptanmıştır. Çözünmez FeOOH yüzeyleri üzerine arsenik bağlanarak giderim gerçekleşmektedir. Suyun indirgenmesi ile ortam alkali durumda olacağından Fe(II) aşağıdaki şekilde yükseltgenmektedir. pH 7'de As(V)'in 60% 'ı HAsO_4^{2-} ve 40% 'ı H_2AsO_4^- şeklindedir. Bu durumda sudaki FeOOH tarafından H_2AsO_4^- türünün $(\text{FeO})_2\text{HAsO}_4(s)$ ve HAsO_4^{2-} türünün ise $(\text{FeO})_3\text{HAsO}_4(s)$ giderildiği ifade edilmiştir.

Fe elektrotlar kullanılarak modifiye sürekli akış (MEC), türbülanslı akış (TEC) ve hava beslemeli EC reaktörleri (AEC) ile arsenik giderimi gerçekleştirilmiştir [Hansen et al., 2007]. Bu reaktörlerin şematik görünümü Şekil 2.15'de verilmiştir. 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 $15 \text{ cm} \times 11 \text{ cm}$ boyutlarında dikdörtgen ve hacmi 2.5 L , hücre içinde 7.5 cm ve 5 cm çaplarında iki silindirik Fe plaka (yüksekliği 8.2 cm), hücrenin tabanından 3 cm yüksekte ve 2.5 L atıksu yerleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar ise Tablo 2.7'de verilmiştir. EC sonuçları 100 mg/L arsenik konsantrasyonu $j = 1.2 \text{ A/dm}^2$ 'de modifiye ve hava ile yükseltme reaktörleri kullanıldığında çıkış arsenik konsantrasyonu 2 mg/L 'ye düşürülmüştür.



Şekil 2.15: Arsenik gideriminde kullanılan EC reaktörleri.

Hava ile karıştırılan EC reaktörü (20 cmx10 cm boyutlarında dikdörtgen ve hacmi 1.5 L, hücre içinde 7 cm ve 5 cm çaplarında 10 cm yüksekliği iki silindir Fe plaka, hücrenin tabanından 3 cm yüksekte, elektrot yüzey alanı/hacmi (S/V) 16.7 m²/m³ ve kullanılan çözelti hacmi 1 L) ile arsenik giderilmiştir [Hansen et al., 2008a]. EC reaktöründe hava ve O₂ kullanılmış olup, 5 mL/dakika olarak reaktöre verilmiştir. $j = 60\text{-}180 \text{ A/m}^2$ ve 60-420 dakika işletme sürelerinde arsenik giderimi incelenmiştir.

Tablo 2.7: Üç farklı EC reaktörü ile As giderimi için elde edilen sonuçlar.

Reaktör türü	C _{As} (mg /L)	j (A/dm ²)	S/V (m ² /m ³)	t _{EC} (saat)	R _e (%)	C _{Fe2+} (mol)	Fe/As oranı
MEC	100	0.8	50	3	80	0.070	21.8
MEC	101	1.2	50	3	>98	0.079	19.9
MEC	103	1.5	50	3	97	0.098	25.3
TEC	101	1.3	33	3	40	0.364	6.8
TEC	102	2.0	33	3	15	0.560	27.9
TEC	105	2.8	33	3	5	0.783	115.0
AEC	105	0.5	6.5	2	58	0.023	12.1
AEC	105	1.2	6.5	2	>98	0.048	13.7
AEC	105	1.2	6.5	2	>98	0.048	13.7

Elde edilen sonuçlar Tablo 2.8’de özetlenmiştir. Arsenik konsantrasyonu 1000 mg/L ‘den 40 mg/L ‘ye (%96) düşürülmüş, arsenik giderim hızı ise 0.08-0.1 mg As/Kulon(C) ve Fe/As oranı 4-6 mol/mol olarak bulunmuştur. Yukarıda özellikleri verilen bir sürekli akış hava ile karıştırmalı silindirik EC reaktörü ile As giderilmiş olup, 1000 mg/L ‘den 220 mg/L ‘ye (%78) ve 100 mg/L As konsantrasyonu için %88 giderim verimi (3A, 0.06 L/dakika ve 100 mg As/L koşullarında) sağlanmıştır [Hansen et al., 2008b].

Ayrıca teorik olarak Fe/As oranı ise 1.3-1.5 olarak (1000 mg As/L ‘de) bulunmuş olup, reaktör bu şekilde işletilmiştir. Oksijen akış hızı 1.7 L/dakika’dır. Çözelti akış hızı arttıkça arsenik giderim veriminin azaldığı sonucuna varılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 2.9’da özetlenmiştir. Tam karıştırmalı reaktör (CSTR) için $C_t = C_0 e^{-t/\tau}$ ise; $\tau = (-t/\log(C_t/C_0))$ buradan alıkonma süresi hesaplanmıştır.

Fe elektrotların (Fe anot, 304 çelik katot, elektrot boyutları 13cmx10cm, elektrotlar arası mesafe 1.4 cm, her bir elektrotun çözeltideki yüzey alanı 100 cm²) kullanıldığı kesikli bir reaktörde (2 litre) EC ile sıvı çözeltilerden krom ve arsenik giderimi üzerine başlangıç pH (2-8), işletme süresi, başlangıç arsenik ve krom konsantrasyonu (10-100 mg/L), karıştırma hızı, elektrotlar arası mesafe ve akım yoğunluğu etkileri incelenmiştir [Thella et al., 2008]. EC ile krom ve arsenik gideriminin pH ve akım yoğunluğuna oldukça bağlı olduğu ifade edilmiştir. Arsenik giderimi için optimum pH 4 ve $j = 75 \text{ A/m}^2$ (25, 50, 75 ve 100 A/m^2 'de sırası ile %58.1, %88.6, %99.3 ve %100), krom giderimi için ise pH 2 ve $j = 50 \text{ A/m}^2$ olarak bulunmuştur. Elektrotlar arası mesafe ve başlangıç konsantrasyonunun azalması ile giderme veriminin arttığı ve 100 rpm karıştırmanın yeterli olduğu belirtilmiştir.

Tablo 2.8: Hava karıştırmalı EC reaktörü ile As giderimi için sonuçlar.

C ₀	Hava /O ₂	i	t _{EC}	C _{e,As}	C _{e,Fe}	R _e	Giderilen As	Oluşan Fe	Fe/As oranı
5000	Hava	2	300	4700	-	6	0.0069	0.186	42-62
5000	Hava	3	300	4500	-	10	0.0139	0.279	35-55
5000	O ₂	3	300	1130	<1	77	0.0716	0.279	5.4-6.0
5000	O ₂	3	420	45	<1	99	0.0633	0.391	5.9-7.7
1000	O ₂	1	180	170	<1	85	0.0768	0.055	3.6-6.6
1000	O ₂	2	180	60	-	94	0.0653	0.111	3.8-8.9
1000	O ₂	3	180	40	<1	96	0.0444	0.167	3.8-13
100	Hava	2	60	<2	-	>98	0.0136	0.037	20-28
100	O ₂	2	60	<2	-	>98	0.0136	0.037	21-28

Farmakoloji endüstrisi çıkışlarından arsenit ve arsenat iyonlarının EC prosesi ile arıtımında Al, Fe ve hibrid Al/Fe anotlar kullanılmıştır [Deniel et al., 2008]. Tam karışım ve kesikli bir reaktörde 5 mm aralıklar ile iki adet elektrot (Al-Al, Al-Fe, Fe-Fe) kullanılmıştır. Aktif anot yüzey alanı 35 cm²'dir. Sentetik atıksu örneklerinden (50 mg/L As(III) ve 50 mg/L As(V)) elde edilen sonuçlara göre; her üç elektrot türü için pH 6, akım yoğunluğu: 0.48 A/dm² ve işletme süresi: 10 dakika

optimum işletme koşullarında %99.9 giderim verimi sağlanmıştır. Kimyasal oksijen ihtiyacı ve arsenik gideriminde Fe elektrotların Al ve hibrid elektrotlara göre daha etkili olduğu ifade edilmiştir. Hidroksil-Fe oksitlerin As(III) giderim veriminin düşük olduğu, fakat EC esnasında As(III)'ün As(V)'e oksidasyonu ile bu Fe oksitlerin adsorpsiyonu ile giderim veriminin arttığı görülmüştür.

Tablo 2.9: Sürekli akış EC reaktör ile As giderimi için sonuçlar.

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

Bir bakır ergitme ve saflaştırma endüstriyel atıksularından 1000-2000 mg/L konsantrasyonlarındaki arsenik EC prosesi ile giderilmiştir [Basha et al., 2008]. Atıksuyun pH değeri 0.60'dır. As giderimi için kullanılan proses sırası ile elektrodializ, iyon değiştirme ve elektrokoagülasyon adımlarından oluşmaktadır. Akım yoğunluğu 2 A/dm²'de %91.4 As ve %37.1 sülfat giderim verimi ve 1.5 A/dm² akım yoğunluğunda ise %100 As giderimi sağlanmıştır. pH 4-8 arasında oluşan Fe(OH)_{3(s)}'den dolayı As giderim veriminin en yüksek olduğu ifade edilmiştir.

Saf su ile hazırlanan sentetik arsenik çözeltileri (1x10⁻³ M As(III) ve As(V), ve 1x10⁻² M NaCl elektrolit) kullanılarak As giderimi gerçekleştirilmiştir [Kuan et al., 2009]. EC reaktöründe 7 Al veya Fe elektrot ve elektrotlar bipolar paralel kesikli şekilde bağlanmış, voltaj 25-30 V ve sabit akım 0.4 amper, 25 °C ve 400 rpm koşullarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Artım süresi 25 dakikada As(V)'in hem

Al hem de Fe elektrotlar ile tamamen giderildiği ve 0-25 dakika arasında alkali koşullarda Al elektrotun Fe elektrotlardan daha yüksek bir giderim verimi sağladığı tespit edilmiştir. Asidik koşullarda daha yüksek giderim verimleri elde edilmiştir. Fe elektrotların As(III) giderme veriminin oldukça yüksek olduğu, fakat Al elektrotlar için aynı durum söz konusu olmadığı belirtilmiştir. As(III) iyonları Fe hidroksitlerin iç yüzeylerine kuvvetli bir şekilde bağlandığı, fakat Al hidroksit dış yüzeylerine ise zayıf bir şekilde adsorplandığı ifade edilmiştir. Arıtım süresi 40 dakikada Al elektrotlar ile sadece %80 As(III) giderim verimi sağlanmaktadır. İşletme süresi 5 dakikada Al elektrot alkali sistemin pH değeri biraz azalmaktadır. Al hidroksitin tamponlanması pH 9 civarında bu olaya katkı sağlamaktadır. Al hidroksit yüzeylerinde ($\equiv\text{Al-OH}_{(s)}$) arsenit (H_3AsO_3^-) yüzey kompleksi ($\equiv\text{Al-OH}_2\text{-As(O)}_2\text{(OH)}_{(s)}$) oluşturarak hidrojen iyonlarının çözeltiye transferine neden olmaktadır. Böylece arsenik giderimini gerçekleştirdiği belirtilmektedir. Burada ($\equiv$) sembolü katı yüzeyleri göstermektedir. Ayrıca, Al ve Fe elektrotlar ile birlikte çökeltme ($\text{Fe}_m(\text{OH})_{(3m-n)}(\text{HAsO}_4)_n(s)$ ve adsorpsiyon ($\equiv\text{Al-OAs(O)}_2\text{(OH)}_{(s)}$, $\equiv\text{Fe} | \text{O}_2\text{As(O)(OH)}_{(s)}$) ile şeklinde arsenik giderimi gerçekleşmektedir.

EC prosesi ile arsenik giderimi üzerine yapılan önemli çalışmalardan birinde model içme suyu kullanılmış olup, bu su örneği yaklaşık 190 $\mu\text{g/L}$ As(V) içermekte ve pH 8.07 'ye ayarlanmıştır [Garcia-Lara and Montero-Ocampo, 2009]. Kullanılan diğer su örneği ise Meksika'nın kuzey bölgesinden kuyulardan temin edilen yeraltı suyudur (toplam arsenik konsantrasyonu 133 $\mu\text{g/L}$, Na(I) 104.92 mg/L, Ca(II) 46.44 mg/L, silika 67.62 mg/L, sülfat 46.34 mg/L). Ayrıca yeraltı suyuna 1 g/L olacak şekilde bir silika adsorpsiyon inhibitörü ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ilave edilerek veya etmeden EC deneyleri gerçekleştirilmiştir. Dışarıdan sirkülasyonlu bir reaktör sistemi kullanılmış olup, bu reaktörde arıtılan su hacmi 5 L, 2 katot ve bir anot (AISI 1018 karbon çelik plaka, boyutları 15.24cmx15.24cmx0.63cm ve aralarındaki mesafe 0.3 cm) elektrot kullanılmıştır. Reaktörden çıkan su, reaktör dışındaki 5 L'lik bir tanka gönderilmiş ve burada 270 rpm 'de karıştırılarak 3 L/dakika akış hızı ile EC reaktörüne beslenmiştir. Tüm çalışmalarda Fe(II)'nin Fe(III)'e oksitlenmesi için sürekli hava 1.50 L/dakika hızıyla reaktöre verilmiştir. Her bir deney öncesi ve sonrası pH ölçülmüştür (model su örneği için başlangıç pH_i 8.07 ve EC çıkış pH_f 8.25, yer altı suyu için ise pH_i 8.06 ve pH_f 8.12). Diğer taraftan silika inhibitörü olarak magnezyum klorür ilave edilmeyen su örneklerine aşırı enerji tüketimine

neden olmamak için 1 g/L NaCl ilave edilmiştir. Bu maddeleri ilave etmeden önce model su örneği ve yeraltı suyu örneğinin iletkenlik değerleri 20 °C ‘de sırasıyla 983.7 ve 1018 $\mu\text{S}/\text{cm}$ olarak, bu maddeler ilave edildikten sonra ise 1897.2 ve 1931.8 $\mu\text{S}/\text{cm}$, ve yeraltı su örneğine silika inhibitörü ilave edildiğinde ise 1863.4 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ölçülmüştür. Model su örneği için EC deneyleri 15, 30 ve $j = 45 \text{ A}/\text{m}^2$, yer altı suyu için ise $45 \text{ A}/\text{m}^2$ ‘de deneyler gerçekleştirilmiştir. EC işleminde arsenik analizi için örnekler yeraltı suyu için 8 dakika içinde ve model su örneği için ise 5 dak. içinde alınmıştır. Model su örneğine EC prosesinden As gideriminde uygulanan j arttıkça elektroliz süresinin kısaldığı görülmüş olup (10 $\mu\text{g}/\text{L}$ As değerini sağlamak için), 15, 30 ve $45 \text{ A}/\text{m}^2$ için arıtım süresi sırasıyla 2, 0.5 ve 0.08 dakika olarak saptanmıştır. Bu işletme süresindeki değişim EC sırasıyla oluşan Fe hidroksit dozajı oluşumu ile ilgili yüzey kompleks oluşum reaksiyonları veya elektrostatik çekim ile arseniğin giderildiği ifade edilmiştir. Yer altı su örneğinden arsenik gideriminde ise; silika adsorpsiyon inhibitörü (SAI) ilave etmeksizin 6.5 dak. ve SAI ilavesi ile ise 3.5 dakikada yeraltı suyunda 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ çıkış arsenik konsantrasyonu elde edilmektedir. Arıtım süresi 2 dakikada SAI ilavesiz %40 (53.2 $\mu\text{g}/\text{L}$) ve SAI ilaveli ise %90 (13 $\mu\text{g}/\text{L}$) arsenik giderimi sağlanmaktadır. Yeraltı suyuna SAI ilave edilerek gerçekleştirilen EC ‘dan sonra, kalıntı silika konsantrasyonu 15.88 mg/L, kalsiyum 42.65 mg/L ve sülfat 45.64 mg/L bulunmuştur. Kalsiyum ve sülfat değerlerinde sırasıyla %7.74 ve %8.79’lık bir azalma olur iken, silika konsantrasyonunda %76.52 ‘lik bir azalma gözlenmiştir. Silika gideriminin As gideriminde önemli rol oynadığı ifade edilebilir. Yeraltı suyuna SAI ilavesi ile gerçekleştirilen EC ‘da MgHAsO_4 , $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2$, Mg-silikat komplekslerinin oluştuğu ileri sürülmüş ve SEM ve EDS spektrumları ile bu türlerin oluştuğu gösterilmiştir. Yeraltı suyuna SAI ilave edilerek EC uygulamaksızın 4 dakika karıştırılmış silikon konsantrasyonu 67.62 mg/L ‘den 42.23 mg/L ‘ye azaldığı (%37 giderim verimi), bu esnada arsenik konsantrasyonu ise 133 $\mu\text{g}/\text{L}$ ‘den 114 $\mu\text{g}/\text{L}$ ‘ye azalmış (%15 giderim verimi) saptanmıştır. Katı adsorbent fazı üzerine arseniğin adsorpsiyonunun yalancı ikinci mertebe adsorpsiyon modeli ($t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e$) ile ifade edileceği; yeraltı suyu için deneysel $q_e = 128.33 \mu\text{g}/\text{g}$ (teorik ise $q_e = 130.15 \mu\text{g}/\text{g}$), $k_2 = 0.007 \text{ g}/\mu\text{g dak.}$ ve $R^2 = 0.98$ iken; SAI ilaveli yeraltı suyu için ise deneysel $q_e = 131.05 \mu\text{g}/\text{g}$ (teorik ise $q_e = 130.96 \mu\text{g}/\text{g}$), $k_2 = 0.02 \text{ g}/\mu\text{g dakika}$ ve $R^2 = 0.99$ olarak hesaplanmıştır.

Diğer bir çalışmada 1.4 L hacminde ve 19.32 x 10.96 x 25.28 cm (yükseklik x genişlik x derinlik) boyutlarında bir sürekli akış reaktör kullanılarak yeraltı sularından arsenik giderimi incelenmiştir [Garcia-Lara et al., 2009]. Reaktörde 0.63 x 15.24 x 10 cm (kalınlık x uzunluk x genişlik) boyutlarında 4 adet plaka tipi Fe elektrotlar (karbon çelik AISI 1018) kullanılmış ve bu elektrotlar 0.3 cm aralıklarla bipolar olarak bağlanmıştır. Kullanılan reaktöre bir hava pompası ile sürekli hava verilmektedir. Kullanılan yeraltı suyu pH 8.06, iletkenlik 1018 $\mu\text{S}/\text{cm}$, sertlik 131.64 mg/L CaCO_3 , toplam As 133 $\mu\text{g}/\text{L}$, As(III) 10.51 $\mu\text{g}/\text{L}$, As(V) 122.49 $\mu\text{g}/\text{L}$, toplam Fe <0.02 mg/L, kalsiyum 46.44 mg/L, SiO_2 67.62 mg/L ve sülfat 46.34 mg/L özelliklerine sahiptir. Akım yoğunluğu 15-45 A/m^2 arasında sıvı akış hızının artması ile arıtım süresinin arttığı saptanmıştır. Akım yoğunluğu 30 A/m^2 'de 0.875 ve 1.75 L/dakika akış hızlarında sırası ile 90 ve 120 dakika arıtım süresi elde edilir iken, 45 A/m^2 'de aynı sıvı akış hızlarında 45 ve 90 dakikalık arıtım süreleri bulunmuştur. Bu işletme süreleri 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ çıkış toplam As konsantrasyonu dikkate alınarak belirlenmiştir. 30 A/m^2 de ve 3.5 L/dakika koşullarında ise arıtım süresi >6 dak. olduğu görülmüştür. Arsenik giderimi proses esnasında oluşan demir hidroksitlerin adsorpsiyonu ile gerçekleştiği ve sonuçların ikinci merteye Lagergren adsorpsiyon kinetik modeline uyum sağladığı ($R^2>0.99$) ifade edilmiştir.

Bir sürekli akış EC reaktörü ile (36 cm x 12 cm x 11.5 cm boyutlarında ve uzunluk/genişlik oranı 3; akış hızı 2 L/h; hidrolik kalış süresi 2 h; çelik elektrot boyutları = 14.5 cm x 2.5 cm x 0.1 cm ve elektrotlar arası mesafe 7 cm ve 9 cm derinliğinde sıvıya batmış şekilde) içme suyundan nitrat ve arsenik giderimi gerçekleştirilmiştir [Kumar and Goel, 2009]. Reaktörden çıkan su 6 mm cam boncuklarla doldurulmuş 20 mm'lik bir kolondan geçirilmiştir. Musluk suyuna $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 'dan 1 ve 2 mg/L As(V) içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Arsenik konsantrasyonu 1 mg/L olan içme suyu çözeltisi işletme zamanına bağlı olarak farklı voltajlarda 10, 15 ve 25 V artırmıştır. Uygulanan voltajın ve işletme süresinin artması ile arsenik giderme verimin arttığı, işletme süresi ile kararlı duruma ulaşıldığı görülmüştür. Sürekli akış EC reaktörü ile arıtmada arsenik gideriminde kararlı duruma 60 dakikanın altında bir sürede ulaşılmıştır. Uygulanan 10 V'da 120 dakikada kararlı duruma ulaşılmakta ve yaklaşık %65 arsenik giderimi elde edilirken, 15 ve 20 V'da ise 60 dakikada kararlı duruma ulaşılmakta ve yaklaşık %70'lik bir giderim verimi sağlanmıştır. Aynı çalışmada, uygulanan gerilim 20 V ve 1 mg/L As konsantrasyonu

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

Toplam arsenik konsantrasyonu $C_o = 148 \pm 5 \mu\text{g/L}$ olan ($113 \pm 3 \mu\text{g/L As(III)}$ ve $35 \pm 2 \mu\text{g/L As(V)}$) bir yeraltı suyu ozonlama yapıldıktan sonra bir yukarı akışlı dielektrik bariyer deşarjlı bir reaktör ve ardından filtrasyon sistemi kullanılarak arıtılmıştır [Manojlovic et al., 2009]. Ozonlama yapılmaksızın ticari Greensand ve Birm adsorbentlerin arsenik giderim verimi %11 ve %27 iken; ozonlama yapıldıktan sonra ise bu adsorbentlerin giderim verimleri sırasıyla %76 ve %93.2 olmuştur. Ozonlamadan sonra elektrolitik reaktörden geçirildikten sonra ise yeşil kum (greensand) ve Birm (adsorbent) ile As giderme verimleri ise sırasıyla %96.6 ve %99.5 bulunmuştur. As(V) giderme veriminin As(III)'den yüksek olduğu ifade edilmiştir. Oluşan hidroksil radikallerinin As(III)'ü As(V)'e oksitlediği belirtilmiştir.

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], [Balasubramanian et al., 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; $j = 0.5\text{-}1.5 \text{ A/dm}^2$, 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 çökeltme 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]. Yeraltı suyunun bileşimi: arsenik 131 $\mu\text{g/L}$, pH 7.22, iletkenlik 1067 $\mu\text{S/cm}$, sertlik 250.35 mg/L CaCO_3 , Ca(II) 56.82 mg/L, Mg(II) 43.32 mg/L, Na(I) 106.48 mg/L, K(I) 20.28 mg/L, SiO_2 59.38 mg/L, sülfat 203.04 mg/L, klorür 60.50 mg/L ve flüorür 0.934 mg/L şeklindedir. EC proسته; As giderimi üzerine elektrotlar arası mesafe (d), akım yoğunluğu (j), elektrot alanı-reaktör hacmi oranı (S/V) ve hava enjeksiyonu-susirkülasyonu 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 $d > \text{LM} > \text{S/V} > j$ şeklindedir. Aynı araştırmacılar, yeraltı suyundan EC ile arsenik gideriminde enerji tüketimini Taguchi metodu ile optimize etmişlerdir (Martinez-Villafane ve Montero-Ocampo, 2010). Meksika'nın kuzey bölgesinden kuyulardan elde edilen yeraltı suyundaki arsenik konsantrasyonu 131 $\mu\text{g/L}$ 'dir. Elektrotlar bipolar paralel bağlı (boyutları = 10 cmx14 cmx0.635 cm ve düşük karbon çelik ASTM 1018) 1 L bir EC reaktörü kullanılmıştır. Suyun sirkülasyonu bir pompa ile 2.5 mL/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 farklı seviyede optimizasyonu yapılmıştır. ANOVA varyans analizi sonuçları yorumlanmış ve optimumum 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: $d > \text{LM} > \text{S/V} > j$ şeklindedir. Elektrotlar arası mesafenin katkısı %61.04 olarak saptanmıştır.

Sentetik ve gerçek bakır ergitme atıksularından, Fe elektrotların yer aldığı bir tam karışım 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 (i = 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.

Sentetik olarak hazırlanan çözeltilerden arsenik elektrokoksiasyon-elektrokoagülasyon prosesi ile giderilmiştir [Zhao et al., 2010]. 1.5 L hacminde bir kesikli EC reaktörü kullanılmış olup, reaktöre 1 L atıksu çözeltisi koyulmuştur. Reaktör içine en dışta olacak şekilde 2 adet boyutsal kararlı anot (DSA) elektrotlar yerleştirilmiş ve bu elektrotların biri güç kaynağının pozitif diğeri ise negatif ucuna bağlanmıştır. İki DSA elektrot arasında 2 cm aralıklarla 3 adet Fe elektrot yerleştirilmiştir. Çözeltilerde başlangıç As(III) 899 µg /L ve As(V) 980 µg /L olup, 0.24-0.4 A/m² akım yoğunluğu ve 30 dakika arıtım süresinde As(III) %99.9 giderildiği ve 30 dakika arıtım süresi ve 0.4 A/m²’de ise As(V)’in %99.9 giderildiği görülmüştür. As(III) ve As(V) birlikte 0.24 A/m² ve 30 dakikada giderilebildiği saptanmıştır. En yüksek As giderme veriminin pH 8 olduğu belirlenmiştir. Bu proseste As(III)’in oksiasyon hızının yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca Ca(II) ve Mg(II) iyonların As giderimini iyileştirdiği, fakat klorür, karbonat, fosfat ve silikat iyonlarının ise inhibe ettiği ifade edilmiştir.

Sentetik olarak hazırlanan yeraltı suyundan (40.1 mg/L Ca(II), 12.6 mg/L Mg(II), 88.9 mg/L Na(I), 183 mg/L bikarbonat, 50 mg/L sülfat, 71 mg/L klorür, 2 mg/L nitrat, 1 mg/L florür, 0.04 mg/L fosfat, 20 mg/L silikat, 0.05 mg/L As(III) veya As(V)) EC prosesi ile As(III) ve As(V) giderimi yapılmış ve ayrıca FeCl₃ kimyasal koagülasyonu ile karşılaştırılmıştır [Lakshmanan et al.,2010]. Yapılan çalışmada laboratuvar ölçeğinde 490 mL hacminde geri devirli bir reaktör kullanılmıştır. Reaktörde silindirik çubuk Fe anotlar (boyu 22 cm x çapı 0.48 cm) ve bu anotların dışında aynı boyutta ve dış çapı 0.85 cm olan poröz silindirik paslanmaz çelik katotlar bulunmaktadır. İç içe geçmiş anot-katot silindirik elektrotlardan 3 adet olup, bu elektrotlar geri devirli bir reaktöre yerleştirilmiştir. Arıtım süresi 2 dakika sonunda pH 6.5, 7.5 ve 8.5 değerlerinde As(V) giderimi incelenmiş olup, bu pH’larda sırası ile >%99, >%99 ve %83 As giderim verimi elde edilmiştir. Burada çözünür Fe(II) ve çözünmeyen formdaki Fe(III)’in (Fe(OH)_{3(s)}/FeOOH_(s))’nin önemli olduğu ifade edilmiştir. pH azaldıkça çözünür Fe(II) konsantrasyonunun arttığı belirtilmiştir. Çözünür demir konsantrasyonlarının pH 6.5’da %70-85 ve pH 7.5’da ise %20-30 Fe(II) olduğu ifade edilmiştir. pH 6.5’da demirin çoğu Fe(II) formunda

olduğu için As(V) adsorplamayacaktır, bu pH değerinde kimyasal Fe(II) koagülasyonuna göre %10 As(V) adsorplanır iken EC’da As(V) adsorpsiyonu %50’dir. Bunun nedeni oluşan Fe hidroksil türlerinden ve EC esnasında pH artışı ile Fe(II)’nin oksidasyonundan (EC esnasında Fe(II)’nin oksidasyonu %15-30 ve kimyasal koagülasyonda ise %5) kaynaklandığı ifade edilmiştir. pH 7.5’da demirin %70-80’i çözeltide $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ formunda olduğu için 2 dakika sonunda As(V) giderimi çok yüksek olduğu görülmüş, fakat çıkışta hala çözünür forma bir kısım demirin saptanmıştır.

Farklı toplam As konsantrasyonuna sahip iki atıksular ($10,290 \pm 190$ mg/L As ve pH 0.5 ± 0.2 , 2200 ± 50 mg/L As ve pH 2.1 ± 0.1) hacmi 1.5 L olan silindirik yukarı hava akışlı kesikli bir EC reaktörü kullanılarak ($h = 20$ cm ve $\text{çap} = 10$ cm) arıtılmıştır [Nunez et al., 2011]. İkinci atıksu örneğinin pH değeri $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kullanılarak ayarlanmıştır. Reaktöre yükseklikleri 10 cm olan iç içe 7 ve 5 cm çaplarında iki silindir Fe elektrot yerleştirilmiştir. Reaktöre 1 L atıksu örneği ve farklı miktarlarda (20-90 mg/L) nano demir partikülleri ilave edilmiştir. Çok düşük pH değerlerinde nano Fe partikülleri ile birlikte EC prosesinin As giderim verimi oldukça düşük olduğu görülmüştür. İşletme süresi 180 dakika, uygulanan akım 2.5 A, nano Fe partikül dozajı 90 g/L, son pH değeri 1.5’de %7.6 As giderimi bulunmuştur. pH 2’ye ayarlanan ikinci atıksudan ise 120 dakikalık işletme süresinde 2.4 Amper akımda ve 20 mg/L nano Fe partikül dozajında As giderim verimi %99.9 ve çıkış pH değeri de 3.9 olarak belirlenmiştir. Akım yoğunluğu ve nano Fe partikül dozajının giderimini etkilediği sonucuna varılmıştır.

Tam karışımlı kesikli bir reaktör kullanılarak saf su ile hazırlanan sentetik çözeltilerden plaka tipi Al anotlar kullanılarak As(V) giderilmiştir [Vasudevan et al., 2010a],[Vasudevan et al., 2010b]. Elektrotlar arası mesafe 0.005 m ve yüzey alanı 0.2 dm^2 ’dir. Katotlar ise paslanmaz çelik ve anotlar ile aynı boyuttur. Reaktöre her bir deneyde 0.9 L çözelti koyulmuştur. pH 7 ve 0.5 mg/L As konsantrasyonunda, akım yoğunluğu (j) = 0.05-0.4 A/dm² aralığında %94.0-99.4 giderim verimi sağlanmıştır. Optimum pH 7 ve akım yoğunluğu 0.2 A/dm² olarak belirlenmiştir. Ayrıca 0.2 A/dm² ve pH 7 koşullarında, başlangıç As konsantrasyonunun 0.5-1.5 mg/L aralığında ikinci mertebe kinetik modele uygunluk gösterdiği ($R^2 = 0.99$) ve 30 dak. denge süresinde oluşan metal hidroksil floklarının adsorpsiyon kapasitesinin 0.474 ve 1.4 mg/g olduğu ifade edilmiştir. Ayrıca elde edilen verilerin Langmuir izotermine uyduğu ($Q^0 = 55.96$ mg/g, $b = 0.0171$ L/m, $R^2 = 0.99$) bulunmuştur.

Karbonat iyonu konsantrasyonu (5-250 mg/L) arttıkça As giderim veriminin düştüğü (%98.4-15), fakat 5 mg/L değerinin altında giderme verimini etkilemediği saptanmıştır. Fosfat konsantrasyonunun artması (5-50 mg/L) ile As giderme veriminin azaldığı (%98.4-45), 5 mg/L'nin üzerinde fosfat konsantrasyonunun As giderimi etkilediği ifade edilmiştir. Silika konsantrasyonunun 5-15 mg/L olması durumunda As giderme veriminin %98.4'den %27'ye, flüorür konsantrasyonunun 0-5 mg/L olması durumunda ise As giderim veriminin %98.4'den %20'ye düştüğü görülmüştür.

Laboratuvar ölçeğinde 1 L'lik bir reaktörde gerçekleştirilen hem sentetik hem de yeraltı sularından EC prosesi ile As giderimi gerçekleştirilmiştir [Wan et al., 2011]. Çalışmada 20 cm uzunluğu ve 1.75 cm çapında Fe çubuk elektrotlar kullanılmıştır. Elektrotlar arası mesafe 2 cm ve her bir elektrotun çözelti içerisindeki yüzey alanı 57 cm²'dir. Sentetik su örneklerinde (sülfat, fosfat ve silikat bulunmayan) As(III) 100 µg /L, pH 5.0-8.0 koşullarında; 30 dakikada arsenik konsantrasyonu 10 µg /L ve 90 dakikada ise 1 µg /L 'nin düşürülmüştür. Aynı örneklerden pH 7.0'de; 10 µg /L çıkış As konsantrasyonu için başlangıç As(III) 1000 µg /L için 90 dakika, As(V) 1000 µg /L için ise 45 dakika arıtım süresi gereklidir. Sentetik su örneklerinde (sülfat, fosfat ve silikat bulunmayan) As(V) 100 µg /L 'de pH 5.0, 6.0, 7.0, 8.0 ve 9.0 değerlerinde çıkış As konsantrasyonu 10 µg /L değerini sağlamak için sırasıyla 15, 15, 5, 75 ve 75 dakikalık arıtım süresi gerekmektedir. Kullanılan yeraltı sularında pH 6.8-7.1, toplam As konsantrasyonu 400-700 µg /L, çözünmüş Fe 0.5- 4 mg/L, As(V) 0-125 µg /L ve fosfat konsantrasyonu 144-753 µg /L arasındadır. EC prosesi ile arıtılan yeraltı sularının çöktürülme ve filtrasyonu çıkış sularında birkaç örnek hariç toplam As ve fosfat tespit edilmemiştir. Fakat çöktürme işlemi sonunda alınan örneklerde (51-7.9 µg /L arasında değişmektedir) ise birçoğunun 10 µg /L değerini aştığı görülmüştür. Ayrıca yeraltı sularının EC ile arıtımında elektrik maliyeti 0.11 \$/m³ olarak hesaplanmıştır.

Bir elektrooksidasyon-elektrokoagülasyon reaktörü ile sulardan arsenik ve flüorür birlikte giderilmiş olup [Zhao et al., 2011], kullanılan reaktörün özellikleri daha önceki çalışmada verilmiştir [Zhao et al., 2010]. Reaktörde DSA (boyutsal kararlı anot) elektrotlar arasında Fe ve Al elektrotlar (plaka tipi elektrot boyutları 4.5 x 7.5 cm) kullanılarak çalışmalar yapılmıştır. Başlangıç As(III) 1 mg/L ve florür 4.5 mg/L konsantrasyonlarında, 4 mA/cm² akım yoğunluğu ve 40 dakika arıtım süresi

koşullarında: 4 adet Fe elektrot kullanılması durumunda %8.1 flüorür ve %100 As, 4 adet Al elektrot kullanıldığında ise %89 florür ve %7.5 As, ve 3 adet Al ve 1 adet Fe elektrot kullanılması halinde %81 flüorür ve %98 As giderimi sağlanmıştır. Akım yoğunluğunun 80 mA/cm²'den 140 mA/cm²'ye artması ile florür giderim veriminin %75'den %92'ye arttığı, diğer taraftan As gideriminin çok fazla değişmediği (>%97-100) görülmüştür. pH değerinin arsenik giderimini çok fazla etkilemediği, fakat florür giderimini etkilediği ve en yüksek flüorür giderim veriminin pH 6 'da olduğu saptanmıştır.

Fe ve Al plaka elektrotların kullanıldığı 750 mL hacminde bir EC reaktörü (81 mm x 81 mm x 126 mm boyutlarında) ile düşük konsantrasyonlarda (150 µg /L) arsenik içeren içme sularının As giderimi gerçekleştirilmiştir [Koby vd., 2011a]. En yüksek arsenik gideriminin $j = 2.5 \text{ A/m}^2$ akım yoğunluğunda monopolar seri elektrot bağlantı şeklinde Fe elektrotlar ile pH 6.5, 2.5 dakika (%94.1) ve Al elektrotlar ile pH 7'de, 4 dakikada (%93.5) sağlanmıştır. Fe ve Al elektrotlar için işletme maliyeti sırasıyla 0.0047 ve 0.0064 €/m³ olarak hesaplanmıştır. Aynı reaktör kullanılarak diğer bir çalışmada ise farklı işletme koşullarında monopolar paralel elektrot bağlantı şeklinde 2.5 A/m^2 akım yoğunluğu ve başlangıç 75-500 µg /L As konsantrasyonlarında 10 µg /L değerinin altında çıkış değeri sağlamak amacıyla Fe elektrotlar için 12.5 dakika, pH 6.5, 0.02 €/m³ ve Al elektrotlar için ise 15 dakika işletme süresi, pH 7, 0.017 €/m³ değerleri optimum olarak bulunmuştur [Koby vd., 2011b].

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 ise 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/cm² değerinin altında Al elektrotların Fe elektrotlar kadar etkili olmadığı, pH 7.0-9.0 arasında As giderim veriminin %99.9 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 cm²) ve arıtım süresi (30-120 s)) kullanılarak musluk suyundan As gideriminin modellenmesi yapılmıştır [Majumder and Gupta, 2011a]. Kullanılan

musluk suyunun bileşimi: alkalinite 320-350 mg/L CaCO_3 , pH 7.30-7.55, sertlik 690-720 mg/L CaCO_3 , iletkenlik 3000-3350, klorür 650-700 mg/L, toplam demir 0.6-1 mg/L, fosfat 1.24 mg/L, Si 16.71 mg/L, sülfat 1.39 mg/L ve nitrat 1.082 mg/L'dir. EC reaktöründe anot ve katot olarak 12.8 x 7.6 x 0.3 boyutlarında plaka tipi 2 adet elektrot kullanılmıştır. Elektrotlar arası mesafe ise 3 cm'dir. 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 sonuçları oldukça iyi olduğu ifade edilmiştir (hata $<2\%$). Elektrot alanının As giderim verimini çok 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 araştırmacılar 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; $\text{PO}_4\text{-P}$ konsantrasyonu 1-10 mg/L, $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 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.

Ayrıca EC ve elektrodializ ile arsenik giderimi üzerine bir literatür çalışması yayımlanmıştır [Imran et al., 2011]. Bu çalışmada yukarıda özetlenen çalışmalar ile ilgili bilgiler verilmiştir. Fe anot ve Cu katotlar kullanılarak sentetik yeraltı suyundan arsenik giderimi, EC çökeltilerinde Fe ve As'ın x-ray absorpsiyon spektrometresi (XAS) ile bölgesel koordinasyon durumu incelenmiştir [Van Genuchten et al., 2012]. EC prosesinde 0.02-100 mA/cm^2 aralığındaki farklı akım yoğunluğu elde edilen örneklerde Fe ve As K-kenar EXAFS spektrumlarının benzer olduğu görülmüştür. EC çökeltilerinin Fe K-kenar EXAFS spektrumları incelendiğinde esas olarak köşeleri FeO_6 oktahektra yapıda olduğu anlaşılmıştır. Kimyasal yapının köşelerinde FeO_6 oktahektra yokluğunda EC çökeltilerinin arseniği etkili şekilde bağlayan köşeleri oktahektra nano boyutta polimerlere benzediği görülmüştür.

3. MATERİYAL ve YÖNTEM

3.1.Kullanılan Yeraltı Suyunun Özellikleri

Çalışmada kullanılan yeraltı su örneği Kocaeli-Gebze’de bir kuyudan temin edilmiş olup, 5 ton’luk bir polietilen su tankında depolanmıştır. Suyun fiziko-kimyasal özelliklerinde bir değişim olmasın diye, Çevre Mühendisliği Bölümü binasının bodrum katında bulunan bir su tankının dış yüzeyi ışık etkisini azaltmak için siyah bir bez ile örtülmüş ve sıcaklığı 4-8 °C arasında kontrol edilmiştir. Çalışma boyunca kullanılan su örneğinin fiziko-kimyasal özelliklerinde bir değişim olmadığı görülmüştür.

Tablo 3.1: Çalışmada kullanılan yeraltı suyunun kimyasal özellikleri.

Parametre	Değeri
pH	7.6
İletkenlik (mS/cm)	1055
Çözünmüş oksijen (mg/L)	8.95
Mangan (mg/L)	0.006
Sodyum (mg/L)	22
Kalsiyum (mg/L)	152
Magnezyum (mg/L)	15
Klorür (mg/L)	127
Sülfat (mg/L)	94.2
Nitrat (mg/L)	24
Toplam silisyum (mg/L)	10.2
Toplam alkalinite (kalsiyumkarbonat) (mg/L)	260
Toplam sertlik (mg/L)	418
Toplam organik karbon (mg/L)	5

Herbir çalışma öncesi bu su tankından alınan yeraltı suyu örneklerine istenen konsantrasyonlarda arsenik ilave edilip ve arsenik analizleri yapılarak deneysel tasarımındaki planlara göre çalışmalar yürütülmüştür. Aşağıdaki bölümlerde de ifade edildiği gibi su tankından alınan su örneğinde arsenik tuzları çözünerek eklenmiş ve böylece çalışmada istenen As(III) ve As(V) konsantrasyonları ayarlanmıştır. Çalışmada kullanılan yeraltı suyu örneğinin fiziko-kimyasal özellikleri Tablo 3.1’de verilmiştir. Gerek ham yeraltı su örneğinin gerekse çalışma esnasındaki örneklerde fiziko-kimyasal parametreler aşağıda kalibrasyon analiz grafikleri verilen yöntemlere göre gerçekleştirilmiştir.

3.2. Kullanılan EC Reaktörü ve Deneysel İşlem

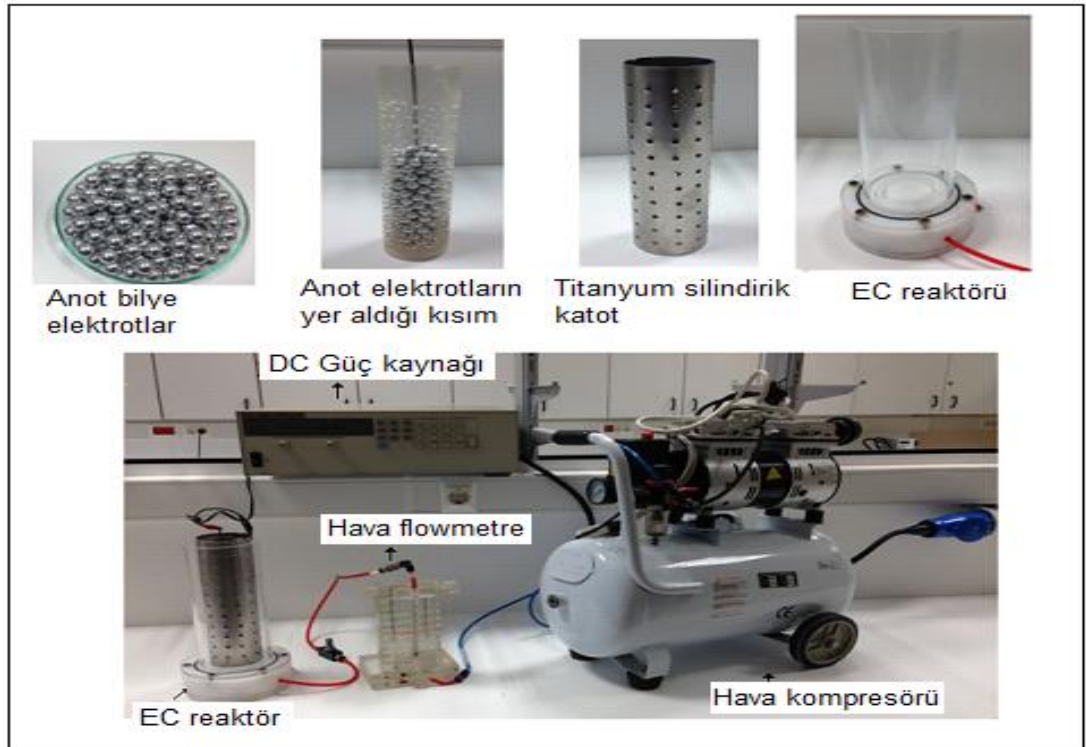
3.2.1. EC Reaktörü ve Deneysel Sistem

Deneylerde kullanılacak EC reaktörü aşağıda açıklanan ve gösterilen kısımlardan oluşmaktadır. Reaktörün; en alt kısmı teflondan yapılmış (150 mm çap ve 45 mm kalınlık) ve iki parçadan oluşmaktadır. İki teflon parçanın arasında hava difüzörünün yerleştirildiği bir boş kısım bulunmaktadır. Bu kısma dışarıdan hem hava hem de sıvı girişi söz konusudur. Bu parçanın reaktörün iç kısmına bakan bölümü üzerinde 2 mm çapında çok sayıda hava ve sıvının reaktöre girişini sağlayacak delikler (1.0-1.5 mm çapında) açılmıştır. Teflondan yapılmış taban kısmı yukarıda ifade edilen difüzörün yerleştirildiği kısma dışarıdan vidalar ile sabitlenmiştir. Bu kısımda suyun sızmasını engellemek için iki parça arasına conta (o-ring) yerleştirilmiş olup, bu iki parçadan oluşan kısım reaktörün alt tabanını oluşturmaktadır. Bu kısmın üzerine EC reaktörünün ana gövdesi oturmakta olup, silindirik pleksiglas borudan (260 mm yükseklik, 100 mm çapında ve 5 mm kalınlık) oluşmaktadır. Oturmuş olduğu teflon parçaya vidalar ile sabitlenmiş ve sıvı sızmasını engellemek için conta kullanılmıştır. Silindirik pleksiglas boru içerisine yukarıda bahsedilen teflon parça üzerine geçecek şekilde sırası ile silindirik katot ve anot elektrotları içeren kısım yerleştirilmiştir. Silindirik boru titanyum (Ti) katot elektrot

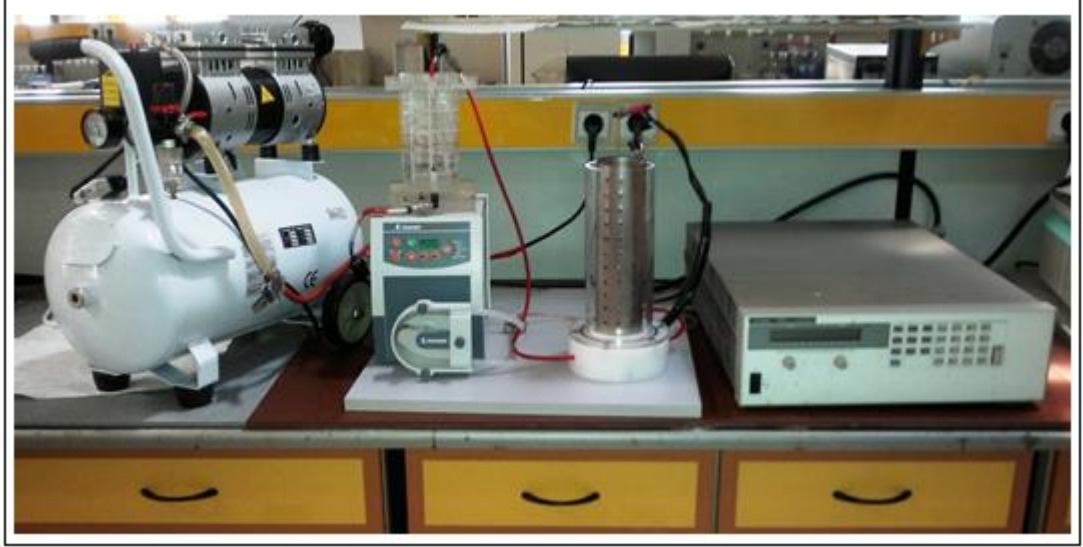
üzerine (yükseklik 255 mm, 70 mm çap ve 1.0 mm kalınlık) 10 mm aralıklarla sıvı giriş-çıkışı sağlamak için boru boyunca delikler (3 mm çapında) bulunmaktadır

Silindirik katot elektrotun iç kısmına silindirik pleksiglasdan yapılmış boru (250 mm yükseklik, 60 mm çap ve 5 mm kalınlık) ve üzerinde boru boyunca 2 mm aralıklarla sıvı giriş-çıkışı sağlamak için delikler bulunmaktadır. Bu silindirik pleksiglas boru içersine farklı boyutlarda Al bilye anotlar yerleştirilmiştir. Anotları güç kaynağına bağlamak ve anotlar ile teması sağlamak amacı ile bu kısmın tam ortasına 2 mm kalınlığında paslanmaz çelik bir çubuk yerleştirilmiştir. Bu paslanmaz çubuk üzerinde aynı kalınlıktaki çelik çubukdan T şeklinde parçalar (4 cm) kaynak yapılmıştır. Bunların amacı ise anotlara elektrik akımının iletimidir. Aynı şekilde reaktörün üst kısmından anot ve katot elektrotta en üst kısmından güç kaynağına bağlanmıştır. Deneyde kullanılan bu malzemeler şekil 3.1’de, deneyde kullanılan EC reaktörü ve deneysel düzenek ise şekil 3.2’de gösterilmektedir.

Reaktöre sıvı bir peristaltik pompa, hava ise bir hava kompresörü ile dışarıdan verilmiştir. Reaktöre giren hava ve sıvının debisinin kontrolü için sıvı ve gaz debi ölçerler kullanılarak hava ve sıvı akış debisi kontrol edilmiştir. Kesikli çalışmalarda reaktöre 1 L As içeren çözelti konulmuştur.



şekil 3.1: Çalışmada kullanılan deneysel malzemeler.



Şekil 3.2: Çalışmalarda kullanılan EC reaktör ve deneysel düzenek.

3.2.2. Deneysel İşlem

Öncelikle deneysel tasarım parametrelerine göre tasarım değişken aralıkları dikkate alınarak deneyler yapılmıştır. EC deneyleri aşağıda ifade edildiği şekilde gerçekleştirilmiştir. Anot elektrotlar yüzeyleri HCl asit çözeltisi ile (1 M) muamele edilerek (yaklaşık 2-10 dakika arası) temizlenir. Bu işlemin anot yüzeylerindeki yağ, kir ve oksitlenmeden oluşan kalıntıların giderimi amacıyla yapılmaktadır [Can vd., 2003]. Daha sonra saf su ile iyice yıkanır ve durulanır. Bu işlemin amacı anot yüzeylerindeki asitin uzaklaştırılmasıdır. Saf su ile yıkanan anotlar etüvte kurutulur ve tartılarak EC reaktöründe anotların yerleştirildiği kısma konulur. Daha sonra başlangıç deneysel koşullara göre içeriği hazırlanan (pH, As konsantrasyonu ve türü gibi) arsenik içeren yeraltı suyu örneğinden reaktöre 1 litre konulur. Hava kompresöründen (Roccia Air Compressor, OLF-2524 model) ve hava akış ölçerden (Cole-Parmer Gilmont R, No.13, 0-13 L/min) hava debisi ayarlanır. Daha sonra ise doğru akım (DC) elektrik güç kaynağından (Agilent 6675A model, 120 V ve 18 A) istenen akım ayarlanarak çalışmaya başlanır. EC esnasında güç kaynağı üzerinden voltaj ve elektriksel akım değerleri kaydedilir. Belirli aralıklar veya belirli bir sürede gerçekleştirilen işlem sonundan EC reaktöründen su örneği alınır, 0.45 μm membran filtre kullanılarak filtre edildi ve filtrat %1'lik HCl ile asitlendirildikten sonra arsenik ve ilgili kimyasal türlerin analizi gerçekleştirildi [Wan et al., 2011]. EC işlemi

sonunda EC reaktöründeki su filtrasyon işleminden tamamen geçirilerek proses esnasında oluşan çamur miktarı belirlenir. Filtre edilen çamur 24 saat etüvde (Binder marka) 105 °C’de kurutulduktan sonra kuru ağırlık olarak tartılarak hesaplanır. EC işlemi sonunda anotlar saf su ile yıkanır, etüvte kurutulur ve tartılır (Precisa XB 220 A model). Buradan elektrot tüketimi ise EC işlemi öncesi ve sonrası ağırlık farkından hesaplanır. Elektrot ve enerji tüketimleri aşağıdaki bölümlerde ifade edildiği şekilde hesaplanmıştır.

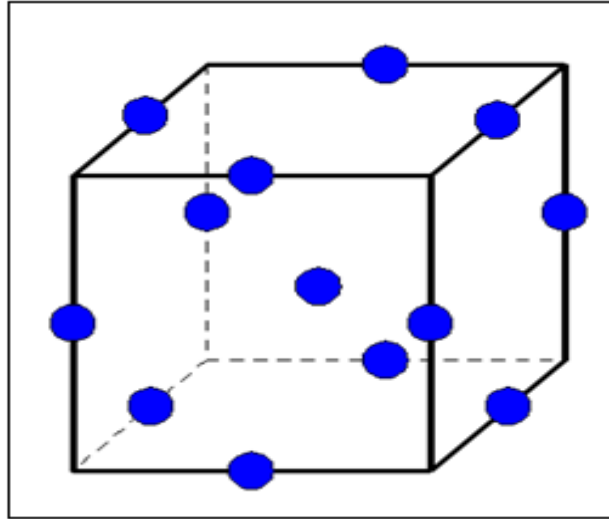
3.3. Kullanılan Deneysel Tasarım-Optimizasyon Metodu

3.3.1. Deneysel Tasarım-Optimizasyon Metodu

Yanıt Yüzey Yöntemi (YYY), 1951 yılında Box ve Wilson tarafından geliştirilmiş ve tanımlanmıştır. İlk olarak kimya endüstrisine uygulanmıştır. Daha sonra bu yöntem, proseslerin geliştirilmesi ve optimizasyonu için gerekli istatistiksel ve matematiksel tekniklerin birlikte kullanıldığı bir yöntem olarak tanımlanmıştır [Box and Draper, 2007], [Khuri, 2006], [Myers and Montgomery, 1996], [Montgomery, 1996]. Yanıt yüzey yöntemi, proses değişkenlerinin deneysel uzayını araştırmak için deneysel stratejileri, sistemin yanıtı ve üzerinde etkili olan bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi belirlemek için kullanılan ampirik modelleme tekniklerini içermektedir. Genel olarak YYY: i) deneysel tasarım, ii) matematiksel modelleme, iii) model doğrulama ve iv) optimizasyon şeklinde 4 aşamadan oluşmaktadır.

i) Deneysel tasarım: YYY çalışmalarında veri toplama aşamasının planlanması oldukça önemlidir. Geleneksel deneysel tasarım yöntemleri yüksek malzeme maliyeti, uzun zaman ve kaynak gerektiren yöntemlerdir. Her bir parametrenin deney üzerindeki etkisini araştırmak için diğer bütün parametreler sabit tutularak her seferinde bir parametre denenir. Bu durumda parametrelerin aynı anda 4 ya da 5’ten fazla seviyelerinin incelenmesine olanak sağlamaz. Dolayısıyla; deney sayısının azaltılması, zamandan ve maliyetten tasarruf, kaynakların verimli

kullanılması ve araştırma-geliştirme faaliyetlerinin hızlandırılması için sistemin incelenen yanıtın ölçülmesini sağlayacak deneylerin tasarlanması gerekmektedir. Yanıt modellerini oluşturmak için gerekli veriler genellikle tam faktöriyel, kesirli faktöriyel veya merkezi kompozit tasarım gibi bir istatistiksel deney tasarımı yöntemi vasıtasıyla elde edilir. Bu çalışmada deney sayısını en aza indiren ve en iyi sonucu veren Box-Behnken deneysel tasarımı kullanılmıştır [Montgomery, 1996]. Box-Behnken tasarımı bağımsız kuartatik tasarım olup, faktöriyel ve fraksiyonel faktöriyel tasarımları kapsamamaktadır. Bu tasarımda kombinasyonlar merkezde ve proses uzayının kenarlarının orta noktalarında yer almaktadır. Bu tasarımlar döndürülebilmekte ve her bir faktör veya değişkenin 3 seviyesi bulunmaktadır. Örneğin üç değişken veya faktör için Box-Behnken tasarımının geometrisi Şekil 3.3’de gösterilmiştir.



Şekil 3.3: Üç faktörlü Box-Behnken tasarımının geometrisi.

Box-Behnken tasarımı birçok alanda kullanılmakta olan istatistiksel çözümleme tekniklerini içermekte olup, tek ve çift yönlü varyans analizi esasına göre çalışmaktadır [Montgomery, 1996]. Varyans analizinde en az bir bağımlı ve bir bağımsız değişken olmak zorundadır. Bağımlı değişken sürekli ölçme düzeyine sahip iken, bağımsız değişken kategorik ya da gruplanmıştır. Amaç, bağımsız değişkendeki gruplar boyunca bağımlı değişkene ait ortalama değerlerin birbirinden farklılık gösterip göstermediğini tespit etmektir. Bir bağımsız değişken olduğu durum tek yönlü varyans analizi, iki bağımsız değişken olduğu

durum ise iki yönlü varyans analizi olarak adlandırılır. Eğer varyans analizi sonucunda grup ortalamaları arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık tespit edilirse, analizin devamında çoklu karşılaştırma testleri yapılarak hangi gruplar arasında farklılık olduğu tespit edilmeye çalışılır.

ii) Matematiksel modelleme: Bir süreçteki girdi değişkenleri ile yanıt değişkenleri arasındaki ilişkinin yapısı bilindiğinde, girdi değişkenleri seviyeleri, optimum cevap değerini elde edecek şekilde seçilebilir. Ancak, yanıt ile girdi değişkenleri arasındaki ilişkinin gerçek yapısı bilinmediğinde, girdi değişkenlerinin yanıt üzerindeki etkilerinin ampirik olarak bulunması söz konusudur. Birçok yanıt yüzey yöntemi probleminde, yanıt ve bağımsız değişkenler arasındaki fonksiyonun matematiksel formu genellikle bilinmediğinden tahmin edilmesi gerekmektedir. Diğer bir deyişle, yanıt ile girdi değişkenleri arasındaki ilişkiyi temsil eden ampirik bir modelin bulunması söz konusudur. Dolayısıyla; birinci aşamada toplanan verilere en iyi uyumu sağlayacak matematiksel modelin bulunması önemlidir. YYY modeli derece çeşitleri ve değişken ilişkileri ise aşağıdaki şekildedir (Örneğin, 3 değişken için): (1) Lineer ilişkiler ($x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$), (2) İkinci mertebe ilişkileri ($x_1^2, x_2^2, x_3^2, \dots, x_n^2$) ve (3) İç etkileşim ilişkileri ($(x_1 \cdot x_2), (x_1 \cdot x_3), (x_2 \cdot x_3) \dots$). YYY genellikle tasarım ve deneyler, regresyon ile yanıt yüzey modellemesi ve optimizasyon adımlarından oluşur. YYY'de esas amaç prosesin optimum şartlarını belirlemek veya işletme değişkenlerini karşılayacak uygun bir bölgeyi belirlemektir [Montgomery, 1996]. Yanıt (y) ve bağımsız değişkenler fonksiyonu f , ε : deneysel hata ve x_1, x_2 ve x_3 bağımsız değişkenlerdir.

$$y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) \pm e \quad (3.1)$$

y 'nin beklenen yanıt eğrisi ile yanıt yüzeyi olarak bilinen bir yüzey elde edilir. Fonksiyonun şekli bilinmez ve oldukça karmaşık olabilir. Bundan dolayı uygun düşük mertebeli bir polinom ile f yaklaşımıyla amaçlanarak bir YYY bağımsız proses değişkenlerinin bir bölgesi olarak tanımlanır. Deneysel tasarım ışığında yapılan deneylerde elde edilen yanıtlar, faktörlerin fonksiyonu olarak tanımlanmakta, model denkleminin oluşturulması için çeşitli polinom modelleri

kullanılmaktadır. Bu polinomlar, elde edilen sistem yanıtının parametre değerlerinin aynı anda değiştirilmesinden nasıl etkilendiğini göstermektedir. Box-Behnken tasarımı gibi yanıt yüzeyi verebilen tasarımlarda genellikle kullanılan polinom modeli eşitliği ile verilmektedir:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=2}^k \beta_{ij} x_i x_j + e \quad (3.2)$$

Burada y sistemin yanıtı; β_0 sabit; β_i , β_{ii} , β_{ij} herbir faktörün katsayısı; x_i , x_j ise kodlanmış değişkenler (faktörler), k ise faktör sayısıdır. Sistemin yanıtı, bağımsız değişkenin bir lineer fonksiyonu olarak iyi bir uyum veriyorsa, birinci dereceden lineer denklem, model olarak kullanılabilir. Bazı durumlarda birinci dereceden polinomiyal modeller gerçek yanıt yüzeyindeki eğriliği tahminleme de yetersiz kalmaktadır. Bu durumlarda ikinci dereceden polinomiyal denklemler gibi daha yüksek dereceli polinomiyal denklemler kullanılmalıdır [Box and Draper, 2007], [Khuri, 2006]. İkinci dereceden polinomiyal modellerin yanıt yüzey yönteminde yaygın olarak kullanımının pek çok nedeni vardır: Esnekliği nedeni ile çok çeşitli fonksiyonel formlar alabildiğinden gerçek yanıt fonksiyonun tahmin edilmesinde kolaylık sağlamakta, katsayı değerleri karmaşık hesaplamalar olmadan en küçük kareler yöntemi kullanılarak belirlenebilmektedir. Bunların yanı sıra; yanıtların temsilinde kübik, daha yüksek dereceli polinomiyal modeller, üssel ve exponansiyel modeller de kullanılabilir. Yanıtların hesaplanmasında yukarıda belirtilen model denklemlerinde, her bir katsayı için F-anlamlılık (F-significance veya F-value)) testi kapsamında istenen kriter olan %90 önemlilik derecesini ($\alpha = 0,1$) sağlamayan katsayıya ait terimler modelden çıkartılmıştır. Design Expert yazılımı her bir katsayı için bu testi uygulayıp modelden çıkartılması gereken terimleri belirttiğinden, ayrıca bir hesaplama yapılmamıştır. Deneylerde elde edilen sonuçlar ile model denklemleri olarak elde edilen polinomlar arasındaki uygunluk derecesini anlayabilmek için kalanların toplamına ve korelasyon katsayılarına bakılmıştır. Kalanların toplamının (Σe) 0'a, korelasyon katsayısının (R^2) ise 1'e yakınlık derecesi, elde edilen model denkleminin sonuçları ile deneysel sonuçlar arasındaki yakınlık derecesini göstermiştir. Ayrıca, elde edilen

bütün model denklemleri, istatistiksel anlam açısından uygunluklarının test edilmesi amacıyla, varyans analizine (ANOVA) tabi tutulmuştur. ANOVA bağımsız değişkenlerin kendi aralarında nasıl etkileşime girdiklerini ve bu etkileşimlerin bağımlı değişken üzerindeki etkilerini analiz etmek için kullanılır. Regresyondan dolayı verilerin kareler toplamı (SSR) ve toplam kareler toplamına (SSD) oranı olan tahmin edilen yanıtın toplam varyansı model katsayısı R^2 ile ifade edilir. Diğer bir ifade ile belirleme katsayısı R^2 değeri 1.0 'e ne kadar yakınsa o modelin uygun olduğunu ifade eder ve R^2 ayarlanmış R^2 (Adj- R^2) ile mantıklı bir uyum içerisinde olması gerekir. Yüksek R^2 değerleri lineer, iç etkileşim ve kuadratik modelin deneysel verilere uyumlu olduğunu ifade eder. Elde edilen yanıtların regresyon model sonuçlarını değerlendiren diğer bir parametrede standart sapma (SD) olup, optimizasyondaki hataların standart sapmasını gösterir. Ayrıca varyans katsayısı (CV) gözlenen yanıtların ortalama değerini tahmin için standart hata oranı olarak modelin yeniden oluşumunu tanımlar. Normalde %10'dan daha büyük olmaması gerekir. Elde edilen ANOVA sonuçları ve istatistiksel verilere göre model değerlendirilir. Bu amaçla, varyasyon katsayısının (CV) hesaplanması, regresyon analizine hipotez testlerinin uygulanması, hipotez testlerinin regresyon katsayılarına bireysel olarak uygulanması, regresyon katsayısının (R^2) ve düzeltilmiş regresyon katsayısının hesaplanması (Adj- R^2), tahminlenmiş kalıntı hata kareler toplamının (PRESS) hesaplanması, yeterli tahminleme (AP, adequate precision) değerinin hesaplanması, model uygunsuzluğunun test edilmesi (lack of fit testi) ve kalıntı analizi gibi farklı test yöntemleri uygulanmaktadır.

$$R^2 = 1 - \frac{SS_k}{SS_{model} + SS_k} \quad (3.3)$$

$$Adj-R^2 = 1 - \frac{(SS_{kalınlı} / DF_{kalınlı})}{(SS_{model} + SS_{kalınlı}) / (DF_{model} + DF_{model})} \quad (3.4)$$

Bu eşitliklerde SS kareler toplamı ve DF ise serbestlik derecesidir. $SS_{kalıntı}$ veya $SS_{residual}$ ise ölçülen (gözlem) ve hesap sonuçları arasındaki farktır. Ayrıca,

oluşturulan matematiksel modelin prosesi tam olarak temsil edip etmediğini belirleyebilmek için yukarıda belirtilen istatistiksel analizlerin yanı sıra birinci aşamada matematiksel modeli elde etmek için yapılan deneylerde incelenen parametrelerden birinin ve/veya bir kaçının seviyesini değiştirmek suretiyle doğrulama deneyleri yapılarak modelden elde edilen sonuçla karşılaştırılabilir.

iii) Model doğrulama: Matematiksel model tahmin edildikten sonra bu denklemin ilişkiyi ne derece açıkladığının ve bu denklemi kullanarak yapılacak tahminlerin ne derece hassas olacağının araştırılması gerekmektedir. Yapılan varsayımlardan biri olan, seçilen modelin matematiksel formunun uygun olduğu, dolayısıyla gerçek ortalama yanıtı temsil edebildiği de test edilmelidir. Doğrulama deneylerinden elde edilen sonuçlarla matematiksel modelden elde edilen sonuçlar arasındaki hatanın kabul edilebilir sınırlar arasında olması durumunda modelin prosesi temsil ettiği söylenebilir.

iv) Optimizasyon: Prosesin belirlenen hedefler (yanıtlar) doğrultusunda, bağımsız değişkenlerin birbirleriyle olan etkileşimleri ve bu bağımsız değişkenlerin hedefe (yanıt) olan etkileri de göz önünde bulundurularak bir araya getirilip uygulanması işlemidir. Herhangi bir optimizasyon işlemi, genellikle hedef fonksiyonu adı verilen önceden tanımlanmış kriterleri maksimize veya minimize etmek için karar (bağımsız) değişkenleri adı verilen belirlenen koşulların değiştirilmesini içerir. Optimizasyon proses tasarımlarını verimli hale getirmek için kullanılmaktadır. Yanıt yüzey yöntemi ile elde edilen prosesi temsil eden matematiksel model kullanılarak optimizasyon yapılabilir.

3.3.2. Deneysel Tasarım-Optimizasyon Çalışmaları

Bu çalışmada arsenik giderimi için deneysel tasarım, modelleme, model doğrulama ve optimizasyon çalışmaları aşağıdaki şekilde yapılmıştır:

- Deney tasarım çalışmaları: Bu amaçla farklı çaplarda Fe ve Al bilye anotların kullanıldığı EC prosesinde As(V) ve As(III) giderimi üzerine; 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(V) başlangıç konsantrasyonu (x_5 : C₀), anot yüksekliği (x_6 : h) ve hava debisi (x_7 :

Q_{hava}) etki eden en önemli bağımsız değişkenler olarak dikkate alınmıştır. Bir deneysel tasarım ve optimizasyon programının deneme sürümü kullanılarak (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 Design-Expert 8.0.4.1 deneysel tasarım programında (file version); 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 ve Al bilye elektrotlar ile arsenik giderimi üzerine yapılan çalışmalar ile ilgili deneysel tasarım tablolarında verilmiş ve elde edilen sonuçlar ilgili kısımda tartışılmıştır. Bu tablolarda verilen her bir bağımsız değişkenlerin düşük (low, -1), orta veya merkez (0), ve yüksek (high, +1) değerleri Box-Behnken deneysel tasarımına girilir ve daha sonra programda deneysel tasarım yapılırken yanıtların da (responses) belirtilmesi istenir, yanıtlarda tanımlandıktan sonra program bağımsız değişken ve aralıklarına göre deney planını ortaya koymaktadır. Bu tablodan da görüleceği gibi her bir parametre 3 farklı seviyede (düşük: (-1), orta: (0) ve yüksek: (+1)) incelenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlardan hesaplamalar yapıldıktan sonra, elde edilen veriler Design-Expert 8.0.4.1 paket programının deneme sürümü kullanılarak analiz edilmiştir. Diğer taraftan EC çıkış arsenik konsantrasyonu (C_f , $\mu\text{g/L}$) ve yüzde arsenik giderimi (R_e , %) yanıt fonksiyonları olarak tanımlanmıştır. Bu çalışmada; EC çıkış arsenik konsantrasyonu (C_f , $\mu\text{g/L}$), arsenik giderim verimi (R_e , %), enerji tüketimi (ENC, kWh/m^3), elektrot tüketimi (ELC, kg/m^3), işletme maliyeti (OC, $\$/\text{m}^3$) ve arsenik giderim kapasitesi (q_e , $\mu\text{g As/mg anot (Al)}$ veya $\mu\text{g As/C}$) yanıtlar olarak deneysel tasarım programında belirtilmiştir. Deneysel tasarım tablolarındaki deneyler yapılarak herbir deney için elde edilen yanıtlar ile ilgili değerler Box-Behnken deneysel tasarım programına girilmiştir. Daha sonra ise yukarıda belirtilen bağımsız değişkenler ile yanıtlar arasındaki ilişkileri belirten sonuçları ve denklemleri elde etmek için modelleme çalışmaları yapılmıştır. Bu işlem kullanılan program yardımıyla yapılmıştır.

- Matematiksel modelleme çalışmaları: Design-Expert 8.0.4.1 paket programının deneme sürümünde Box-Behnken deneysel tasarımında bağımsız değişkenler ile ilgili herbir yanıtın değeri girilerek kuadratik 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 da model denklemleri ile birlikte tablolar halinde gösterilmiştir.

- Model doğrulama çalışmaları: Al elektrotlar ile arsenik giderimi için bağımsız değişken ve aralıklarına göre elde edilen deneysel tasarım tablolarındaki değerlere göre gerçekleştirilen deneyler dışında bazı çalışmalar yapılmıştır. Diğer bir ifade ile bu tablolarda yer alan deneysel koşullar dışında bağımsız değişken değerleri değiştirilerek ilave deneyler yapılmıştır. Bağımsız değişken değerlerine göre modelin vermiş olduğu değerler ile deneysel olarak elde edilen değerlerin korelasyonlarına bakılmıştır. Modelin bu şekilde doğruluğu test edilmiştir. Her iki elektrot ile As(III) ve As(V) giderimi için gerçekleştirilen çalışmalar için model doğrulama sonuçları bu çalışmanın 4.bölümünde verilmiştir.

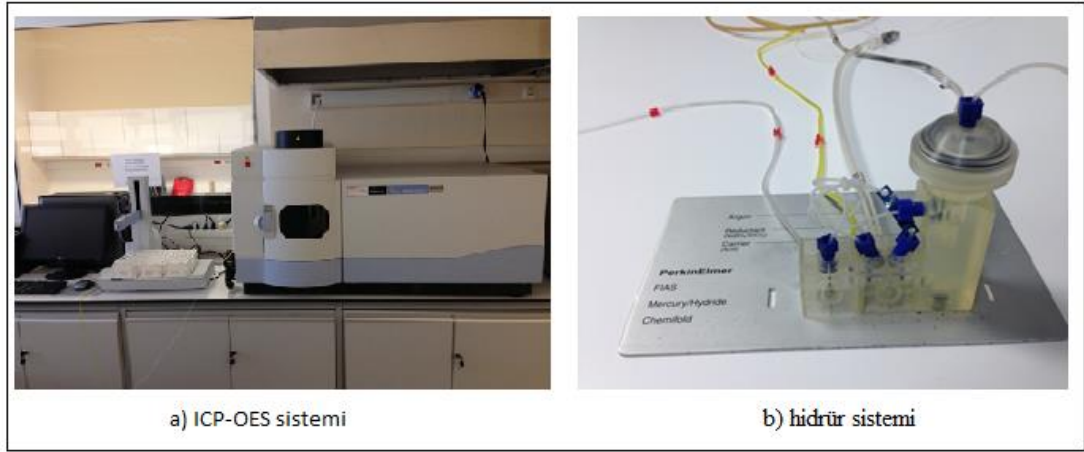
- Optimizasyon çalışmaları: Bu çalışmada bulgular kısmında verilen bağımsız değişkenlere göre modelleme yapıldıktan sonra ise arsenik çıkış değeri (C_f) $<10 \mu\text{g/L}$ ve işletme maliyeti (OC) minimum olsun gibi kriterlere göre değişkenlerin ($x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$) ve yanıtların (y ; C_f , R_e , ENC, ELC, OC, q_e) optimum değerleri belirlenmiştir. Bu işlem kullanılan deneysel tasarım ve optimizasyon programı (Design-Expert 8.0.4.1 deneme sürümü, yanıt yüzey-Box-Behnken tasarımı tipi) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.4. Analiz Yöntemleri ve Kullanılan Eşitlikler

3.4.1. Analiz Yöntemleri

EC prosesinde arsenik gideriminde arıtım proses çalışmalarında su örneklerinde arsenik analizleri yapılmıştır. Su örneklerinde arsenik analizi hidrürleşme yöntemine göre As(III) ve As(V) şeklinde gerçekleştirilmiştir. 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 sistemin görünümü Şekil 3.4’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 (örneğin asidik arsenik çözeltideki borhidrür ile arseniğin) uçucu hidrürleri şekline dönüştürülür, aleve ya da ısıtılmış kuvars küvete gönderilir. Uçucu hidrür (burada arsine yani AsH_3 dönüşür) 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 ölçümünden bulunur.



Şekil 3.4: ICP-OES ve hidrürleşme sisteminin görünümü.

Arsenik analizinde hidrür sistemine dayalı 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) içeren cihazlar geliştirilmiştir. Hidrür sistemini içeren bu cihazlar için kullanma kılavuzunda önerilen çalışma koşullar sağlanır ve yapılan kalibrasyon grafiklerine göre arsenik analizi gerçekleştirilir.

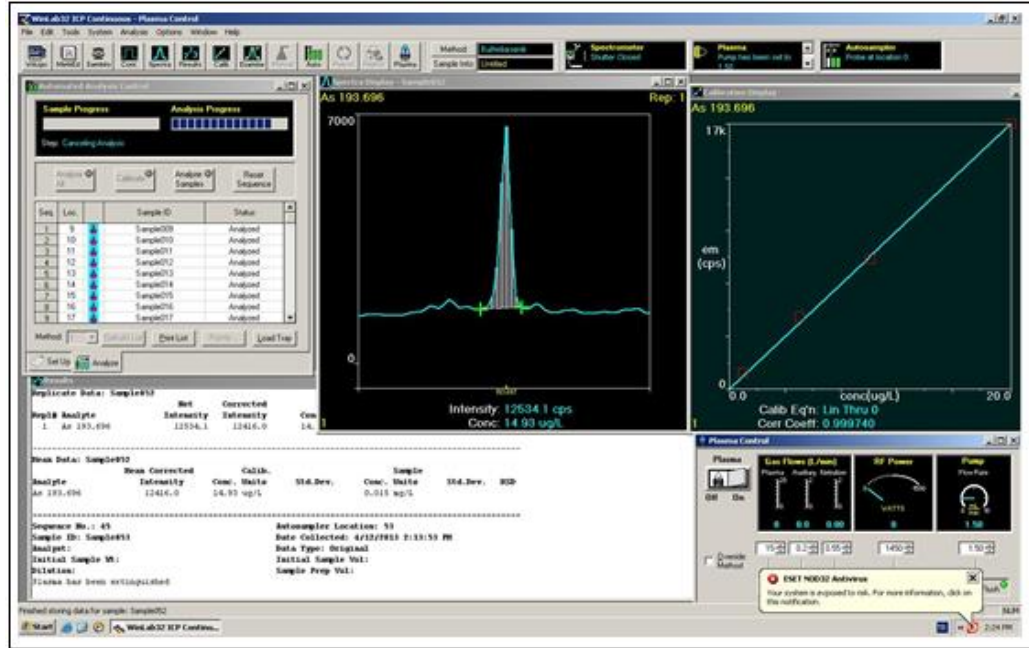
Arsenik analizinde kullanılan çözeltiler günlük olarak aşağıdaki şekilde hazırlanmıştır:

- 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 $\mu\text{g/L}$ 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 2 g ve sodyum hidroksitten (Riedel de Haen, NaOH , >%99) 0.5 g balon jojeye alınarak, ultra saf suda çözünerek litreye tamamlanır. Bu çözelti %0.20 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 tamamlanmıştır.
- Potasyum iyodür-askorbik asit çözeltisi: As(III)'in ön indirgenme işleminde kullanılır. 5 g potasyum iyodür (KI , Sigma-Aldrich, >%99,5) ve 5 g askorbik asit ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, AppliChem) balon jojeye alınır ve ultra saf suda çözünerek 100 mL'ye tamamlanır. Hazırlanan bu çözelti %5 KI ve %5 askorbik asit karışımı şeklindedir.
- Sodyum sitrat/sitrik asit tampon çözeltisi: Bu çözelti sodyum sitrat ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Merck, >%99) bileşiğinden 150 g alınır ve saf su ile 250 mL'ye tamamlanır, elde edilen çözelti 2 M'dır. Sitrik asitten ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 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 çıkarılmış olup, örnekler bu eğriye göre yapılmıştır. As(III) kalibrasyon grafiği Şekil 3.5'de gösterilmektedir. Cam yüzeylerine arseniğin adsorplanmasından kaçınmak için, tüm standart ve örneklerin hazırlanması ve saklanması vida kapaklı plastik

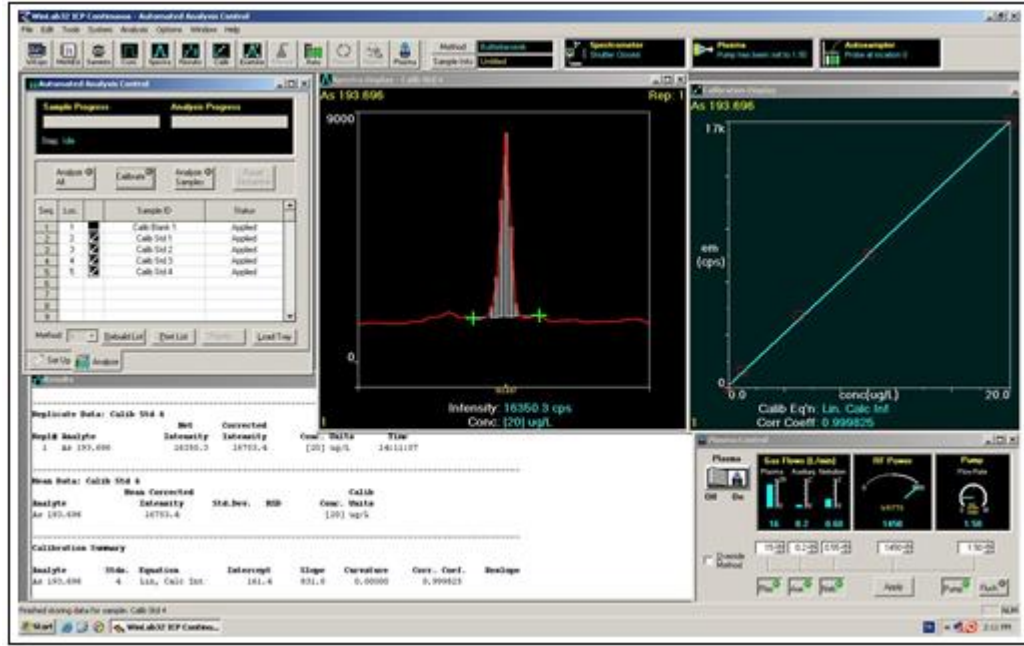
balon jojeler (Vit-Lab) kullanılmıştır. 1 µg/L, 5 µg/L, 10 µg/L ve 20 µg/L'lik kalibrasyon arsenik çözeltileri için stok As(III) arsenik çözeltisinden sırası ile 100'er mL'lik balon jojelere 0.1 mL, 0.5 mL, 1 mL ve 2 mL alınmıştır. Daha sonra balon jojelerdeki her bir kalibrasyon arsenik çözeltisine 20'er 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 ayarlanmış olmaktadır ki, sadece çözeltideki As(III) türü $\text{AsH}_3(\text{g})$ dönüşerek arsenik analizi mümkün olabilmektedir. As(V) analizinde taşıyıcı çözelti yerine (HCl yerine) burada sitrik asit/sitrat tamponu kullanılmış olmaktadır. Daha sonra ICP-OES'de bu standart As(III) değerlerine göre grafik oluşturulur. Analiz yapılacak örneklerde ise 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 analiz edilmiştir. ICP-OES cihazı %1.5 NaBH_4 çözeltisi (indirgeyici reaktif) ile örnekteki çözeltiyi cihaza göndererek AsH_3 oluşumunu sağlayarak, bu gazın argon (Ar) ile taşınımı sağlanarak arsenik ölçümü gerçekleştirilmiş olur. ICP-OES cihazı aynı örnekte 3 defa okuma yaparak, bu üç değerın 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 edilmiştir. Korelasyon R^2 değerinin 0.999 olduğu görülmektedir.

- As(V) analizi için kalibrasyon grafiğinin hazırlanması: Standart arsenik çözeltisi kullanılarak (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) arsenik standart kalibrasyon grafiği hazırlanmıştır. As(V) kalibrasyon grafiği Şekil 3.6'da gösterilmektedir. Standart As(V) kalibrasyon çözeltisinden kalibrasyon için 1, 5, 10 ve 20 µg/L'lik arsenik çözeltileri hazırlanmış olup, bu kalibrasyon grafiğine göre örneklerdeki analizler 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 jojelerdeki 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 oluşturulur. Analiz yapılacak örneklerde ise 10 mL’lik vida kapaklı plastik balon jöjelere 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 tamamlanmış, 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 gerçekleştirilmiş olur. ICP-OES cihazı aynı örnekte 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 edilmiştir. Korelasyon R^2 değerinin 0.999 olduğu görülmektedir. Bu yöntemle göre arsenik 193.7 nm dalga boyunda analiz edilmiştir. Arsenik analiz yönteminin en düşük analiz değeri (detection level) 1 $\mu\text{g/L}$ ‘dir.



Şekil 3.5: Analizlerde kullanılan As(III) kalibrasyon grafiği.



Şekil 3.6: Analizlerde kullanılan As(V) kalibrasyon grafiği.

3.4.2. Sonuçların Hesaplanmasında Kullanılan Eşitlikler

Bu çalışmada kullanılan önemli eşitlikler ile ilgili açıklamalar aşağıda verilmiştir. Deneysel ve teorik bilgi ve veriler kullanılarak aşağıdaki eşitliklere göre bazı hesaplamalar yapılmıştır. Yüzde arsenik giderimi (R_e , %) EC reaktör giriş (C_o , $\mu\text{g/L}$) ve çıkış arsenik (C_f , $\mu\text{g/L}$) konsantrasyonlarından aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır:

$$R_e(\%) = \frac{(C_o - C_f)}{C_o} \times 100 \quad (3.5)$$

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 ($1 \text{ A} = 1 \text{ C/s}$). Ohm Kanunu'na uyan maddeler üzerinden geçen akım bu maddenin direnci ile ters orantılı, akımı oluşturan gerilim ile doğru

orantılıdır. Bu yüzden bu çalışmada t_{EC} (dakika) şeklinde ise, EC reaktöründeki yeraltı suyunun litresi başına geçen akım şiddeti veya yük yoğunluğu (q , C/L) aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır:

$$q \text{ (C)} = i \times t_{EC} \times 60 \quad (3.6)$$

$$q \text{ (C/L)} = \frac{i \times t_{EC} \times 60}{v} \quad (3.7)$$

Diğer önemli bir eşitlikte akım yoğunluğudur. Akım yoğunluğu, elektrik akımı yoğunluğunun bir ölçümü olup, uygulanan elektrik akımının (i) seçili alana oranını (S) veren bir vektörel büyüklüktür. Diğer bir ifade ile bir iletkenin 1 mm²'lik kesitinden geçen akım miktarına akım yoğunluğu denir. j harfi ile gösterilir. Bu çalışmada kullanılan Al bilye anotlar için akım yoğunluğu aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır. Bu eşitlikte; j = akım yoğunluğu (A/m²), i = akım şiddeti (amper) ve $S_{elektrot}$ = aktif anot yüzey alanı (m²)'dir. Bu durumda akım yoğunluğu (j)= $i/S_{elektrot}$ şeklinde ifade edilir.

$$j(A/m^2) = \frac{i}{S_{elektrot}} \quad (3.8)$$

EC prosesinde enerji ve elektrot tüketimleri önemlidir. Enerji tüketimi (ENC), 1 amper şiddetinde olan bir elektrik akımının 1 Ohm direncinde olan bir iletken 1 saniye süre ile geçmesi halinde 1 Joule enerji açığa çıkar. Ohm yasası'na göre, direnci 1 Ohm olan bir iletken eğer 1 amper şiddetinde bir akım geçiyorsa, bu iletkenin iki ucu arasında 1 volt'luk bir potansiyel farkı vardır. Buna göre; 1 Volt= 1 Amperx1 Ohm ve 1 Joule= 1 Voltx1 Amperx1 saniye'dir. SI birimine göre güç= enerji/zaman olup, bu durumda 1 Watt= 1voltx1 Amper'dir. Harcanan elektrik enerjisini kiloWatt saat (kWh) cinsinden aşağıdaki gibi hesaplanır [Ghosh et al., 2008], [Bayramoglu vd., 2004], [Yalçın ve Koç, 1999]:

$$ENC (kWh/m^3) = \frac{U \times i \times t_{EC}}{10^3 \times v} \quad (3.9)$$

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.

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 veya Al anot elektrotların çözünerek çözeltiye geçen Fe veya Al miktarı Faraday Kanunu'na göre aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanır [Kuokkanen et al., 2013], [Ghosh et al., 2008], [Chen et al., 2000], [Vik et al., 1984]:

$$ELC (kg/m^3) = \frac{i \times t_{EC} \times M_w}{z \times F \times v} \quad (3.10)$$

$$Faraday/m^3 (F/m^3) = \frac{i \times t_{EC}}{F \times v} \quad (3.11)$$

Bu eşitliklerde; i: uygulanan akım (A), t_{EC} : EC veya reaksiyon süresi (s), v: EC reaktöründeki su hacmi (m^3), M_w : Kullanılan anotun kütle ağırlığı ($M_{w,Al} = 26.98$ g/mol), z: anotun (Al) kimyasal ekivalent değeri veya reaksiyonda transfer edilen elektron sayısı ($z_{Al} = 3$) ve F: Faraday sabiti (96487 C/mol e^-). ELC: reaktöründeki çözünen Fe veya Al metal elektrot miktarıdır (kg/m^3).

Ayrıca yük yoğunluğu yani Kulon yük başına giderilen As miktarı (RC), EC prosesinde çözünen Fe miktarı ve kulon başına giderilen As miktarı da (q_e , μg As/mg elektrot (Al), veya μg As/C) önemlidir. Burada q_e adsorplanan arsenik miktarıdır. Bu ifadeler ile ilgili denklemler aşağıda verilmiştir:

$$RC = \frac{(C_o - C_f)}{i \times t_{EC} \times 60} \quad (3.12)$$

$$q_e = \frac{(C_o - C_f)}{ELC} \quad (3.13)$$

$$q_e = \frac{(C_o - C_f)}{q} \quad (3.14)$$

Bu eşitliklerde; C_o ve C_f yeraltı suyundaki başlangıç ve EC arıtım çıkışı As konsantrasyonları ($\mu\text{g/L}$), i : uygulanan akım (A), t_{EC} : EC süresi (dakika), ELC: elektrot tüketimi (kg/m^3)'dir.

EC prosesinde esas işletme maliyeti elektrik ve metal elektrot tüketim maliyetlerinden ortaya çıkmaktadır [Asselin et al., 2008], [Ghosh et al., 2008], [Bayramoglu vd., 2004], [Donini et al., 1994]. Bu yüzden yukarıda hesaplanan enerji ve elektrot tüketimlerine göre işletme maliyeti (OC, $\$/\text{m}^3$) hesaplanmıştır. Piyasa araştırması yapılmış ve Ocak 2014 tarihli fiyat indeksleri esas alınarak birim elektrik enerji maliyeti (α) = 0.19 $\$/\text{kWh}$, birim Al bilye elektrot maliyeti= 15 $\$/\text{kg}$ esas alınarak işletme maliyeti (OC, $\$/\text{m}^3$) hesaplanmıştır:

$$OC (\$/\text{m}^3) = \alpha \times ENC + \beta \times ELC \quad (3.15)$$

Bu eşitliklerde α birim enerji fiyatı ve ise β birim elektrot fiyatıdır. Ayrıca her bir deney sonunda oluşan çamur miktarı da kg/m^3 olarak verilmiştir. Her bir deneyde EC işlemi sonucunda arıtılan su örneği filtreden geçirilerek 105°C 'de kurutulmuştur. Buradan m^3 arıtılan su örneği başına kuru ağırlık olarak çamur miktarı hesaplanmıştır.

4. SAYISAL ÖRNEK ve SONUÇLAR

4.1. Al anotlar ile As(V) giderim çalışmaları

EC prosesinde çok yaygın olarak kullanılan anotlardan biri de alüminyumdur. Alüminyum bilye anotlar kullanılarak sulardan yüksek As giderim verimleri sağlandığı literatürde mevcuttur. Bu çalışmada Al bilye anotlar kullanılarak Tablo 3.1’de özellikleri verilen su örneği ve EC reaktör ile arsenat giderimi gerçekleştirilmiştir.

4.1.1. Al anotlar ile As(V) giderimi için modelleme sonuçları

Al bilye anotların kullanıldığı EC prosesinde As(V) giderimi üzerine etki etmesi düşünülen parametrelerin (bağımsız değişkenlerin) etkileri optimize edilerek bir değerlendirilme yapılmıştır. Al bilye anotların kullanıldığı EC reaktör ile kullanılan yeraltı suyu örneğinden arsenik gideriminde: başlangıç pH değeri (x_1 : pH_i), uygulanan akım (x_2 : i), EC süresi (x_3 : t_{EC}), Al anot çapı (x_4 : d_p), As(V) başlangıç konsantrasyonu (x_5 : C₀), anot yüksekliği (x_6 : h) ve hava debisi (x_7 : Q_{hava}) en önemli bağımsız değişkenler olarak dikkate alınmıştır.

Bu kapsamda gerçekleştirilen çalışmalarda, Al bilye anotlar ile yeraltı su örneğinden As(V) giderimi için bağımsız proses değişkenleri ve seviyeleri Tablo 4.1’de verilmiştir. Bağımsız değişkenlerin seviye ve aralıklarına göre; Design-Expert 8.0.4.1 (trial version) paket programının deneme sürümü kullanılarak deneysel tasarım planı çıkarılmıştır. Deneysel tasarım planı Design-Expert 8.0.4.1 deneysel tasarım programında (File version); cevap yüzey (response surface, Study type) metodu altında yer alan Box-Behnken tasarımı (Design type) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.1’de verilen her bir bağımsız değişkenin düşük (low, -1), orta veya merkez (0), ve yüksek (high, +1) değerleri yer almaktadır. Burada bağımsız değişkenler ile EC çıkış arsenik konsantrasyonu (C_f, µg/L) ve arsenik giderim

verimi (R_e ,%) eşitliklerinin yanı sıra enerji tüketim (ENC, kWh/m³), elektrot tüketimi (ELC, kg/m³), işletme maliyeti (OC, \$/m³) ve q_e (µgAs/mgAl veya µgAs/C) her bir deney için hesaplanarak deneysel tasarım programına girilmiştir. Hesaplanarak programa (Design-Expert 8.0.4.1) girilen ENC, ELC, OC ve q_e değerleri ile bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiler ilave yanıt fonksiyonları olarak verilmiştir.

Tablo 4.1: Al anotlar ile As(V) giderimi için bağımsız değişken seviyeleri.

Bağımsız değişkenler	Değişken seviyeleri ve aralıkları		
	-1	0	+1
x_1 : Başlangıç pH _i (-)	5.5	7.0	8.5
x_2 : Uygulanan akım (i, A)	0.1	0.30	0.50
x_3 : EC süresi (t_{EC} , dakika)	2	10	18
x_4 : Al anot çapı (d_p , mm)	5.0	7.5	10.0
x_5 : As(V) konsantrasyonu (C_0 , µg/L)	100	550	1000
x_6 : Anot yüksekliği (h, cm)	2	5	8
x_7 : Hava debisi (Q_{hava} , L/dakika)	2	6	10

Al anotlar ile As(V) giderimi için elde edilen deneysel tasarım planı ve deneysel sonuçlar Tablo 4.2’de verilmiştir. Bu tablolardaki bazı sonuçlar bu çalışmanın 3. bölümünde verilen eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar ile ilgili olarak ANOVA veya istatistiksel verilerin bir değerlendirilmesi ise Tablo 4.3’de verilmiştir. Bu tablodaki ANOVA sonuçlarına göre yanıtların (C_f , R_e , ELC, ENC, OC ve q_e) kuadratik modele uyduğu ve yüksek R^2 ve Adj- R^2 verdiği saptanmıştır. Ayrıca F değerleri (Prob>F, <0,0001) olduğundan modeldeki terimlerin istenilen yanıtlar üzerinde önemli bir etkisi olduğunu göstermektedir. Burada yanıtlar için elde edilen $R^2 = 0.872-0.996$ ve ve Adj- R^2 ise 0.710-0.978 arasındadır. Tablo 4.3’den görülmektedir. Toplam varyansı model katsayısı R^2 ve ayarlanmış R^2 (Adj- R^2)’nin 1’e yakın olması; kurulan matematiksel modelin tasarım değişkenleri (pH_i, i, t_{EC} , d_p , C_0 , h ve Q_{hava}) ile yanıtlar (C_f , R_e , ELC, ENC, OC ve q_e) arasındaki

ilişkinin ölçüsü olarak dikkate alındığında model önemlidir. Bu durumda Al anotların kullanıldığı EC prosesi ile As(V) giderimi için elde edilen model eşitlikleri ise aşağıda verilmiştir:

$$\begin{aligned}
C_f (\mu\text{g/L}) = & 239.5 + 38.85 \times \text{pH}_i + 106.1 \times i - 14.86 \times t_{\text{EC}} - 40.1 \times d_p + 0.205 \times \\
& C_0 - 42.14 \times h - 27.67 \times Q_{\text{hava}} - 5.64 \times \text{pH}_i \times i + 0.582 \times \text{pH}_i \times t_{\text{EC}} + 0.503 \times \text{pH}_i \\
& \times d_p - 0.016 \times \text{pH}_i \times C_0 + 1.83 \times \text{pH}_i \times h + 1.43 \times \text{pH}_i \times Q_{\text{hava}} - 2.73 \times i \times t_{\text{EC}} + \\
& 1.949 \times i \times d_p - 0.34 \times i \times C_0 + 0.566 \times i \times h - 8.59 \times i \times Q_{\text{hava}} + 0.074 \times t_{\text{EC}} \times d_p \\
& - 7.15 \times 10^{3-} \times t_{\text{EC}} \times C_0 + 0.748 \times t_{\text{EC}} \times h + 0.046 \times t_{\text{EC}} \times Q_{\text{hava}} + 0.0124 \times d_p \\
& \times C_0 + 0.618 \times d_p \times h + 0.731 \times d_p \times Q_{\text{hava}} - 4.72 \times 10^{3-} \times C_0 \times h + 3.62 \times 10^{3-} \\
& \times C_0 \times Q_{\text{hava}} - 4.09 \times (\text{pH}_i)^2 + 183.45 \times (i)^2 + 0.362 \times (t_{\text{EC}})^2 + 1.422 \times (d_p)^2 + \\
& 4.60 \times 10^{5-} \times (C_0)^2 + 1.29 \times (h)^2 + 0.71 \times (Q_{\text{hava}})^2
\end{aligned} \tag{4.1}$$

$$\begin{aligned}
R_e (\%) = & 37.76 - 10.35 \times \text{pH}_i - 17.72 \times i + 2.66 \times t_{\text{EC}} + 9.86 \times d_p - 1.24 \times 10^{3-} \\
& \times C_0 + 10.97 \times h + 5.24 \times Q_{\text{hava}} + 1.03 \times \text{pH}_i \times i - 0.103 \times \text{pH}_i \times t_{\text{EC}} - 0.092 \times \\
& \text{pH}_i \times d_p + 2.71 \times 10^{3-} \times \text{pH}_i \times C_0 - 0.333 \times \text{pH}_i \times h - 0.26 \times \text{pH}_i \times Q_{\text{hava}} + \\
& 0.495 \times i \times t_{\text{EC}} - 0.354 \times i \times d_p + 0.044 \times i \times C_0 - 0.103 \times i \times h + 3.05 \times i \times Q_{\text{hava}} \\
& - 0.0134 \times t_{\text{EC}} \times d_p + 8.76 \times 10^{4-} \times t_{\text{EC}} \times C_0 - 0.1361 \times t_{\text{EC}} \times h - 8.4 \times 10^{3-} \times t_{\text{EC}} \\
& \times Q_{\text{hava}} - 3.17 \times 10^{3-} \times d_p \times C_0 - 0.382 \times d_p \times h - 0.133 \times d_p \times Q_{\text{hava}} + 1.1 \times 10^{3-} \\
& \times C_0 \times h - 1.05 \times 10^{3-} \times C_0 \times Q_{\text{hava}} - 0.092 \times h \times Q_{\text{hava}} + 0.958 \times (\text{pH}_i)^2 - 43.63 \\
& \times (i)^2 - 0.059 \times (t_{\text{EC}})^2 - 0.267 \times (d_p)^2 - 5.33 \times 10^{6-} \times (C_0)^2 - 0.24 \times (h)^2 - 0.015 \\
& \times (Q_{\text{hava}})^2
\end{aligned} \tag{4.2}$$

$$\begin{aligned}
ENC(kWh/m^3) = & 0.842 + 0086 \times pH_i - 10.07 \times i - 0.108 \times t_{EC} - 0.04 \times d_p \\
& + 1.81 \times 10^{4-} \times C_0 + 0.093 \times h - 7.65 \times 10^{3-} \times Q_{hava} + 0.197 \times pH_i \times i + 2.44 \\
& \times 10^{3-} \times pH_i \times t_{EC} + 2.33 \times 10^{3-} \times pH_i \times d_p - 1.03 \times 10^{5-} \times pH_i \times C_0 + 08.89 \\
& \times 10^{3-} \times pH_i \times h - 2.08 \times 10^{4-} \times pH_i \times Q_{hava} + 1.27 \times i \times t_{EC} - 0.268 \times i \times d_p \\
& - 7.8 \times 10^{4-} \times i \times C_0 - 0.11 \times i \times h - 0.0723 \times i \times Q_{hava} - 6.27 \times 10^{3-} \times t_{EC} \times d_p \\
& - 8.9 \times 10^{6-} \times t_{EC} \times C_0 - 5.89 \times 10^{3-} \times t_{EC} \times h + 7.5 \times 10^{4-} \times t_{EC} \times Q_{hava} + 9.1 \\
& \times 10^{6-} \times d_p \times C_0 - 8.49 \times 10^{3-} \times d_p \times h - 1.05 \times 10^{3-} \times d_p \times Q_{hava} - 1.01 \times 10^{5-} \\
& \times C_0 \times h + 3.13 \times 10^{5-} \times C_0 \times Q_{hava} + 1.16 \times 10^{3-} \times h \times Q_{hava} - 0.015 \times (pH_i)^2 \\
& + 17.49 \times (i)^2 + 8.03 \times 10^{4-} \times (t_{EC})^2 + 0.011 \times (d_p)^2 - 7.87 \times 10^{8-} \times (C_0)^2 - 1.94 \\
& \times 10^{3-} \times (h)^2 - 2.21 \times 10^{3-} \times (Q_{hava})^2
\end{aligned} \tag{4.3}$$

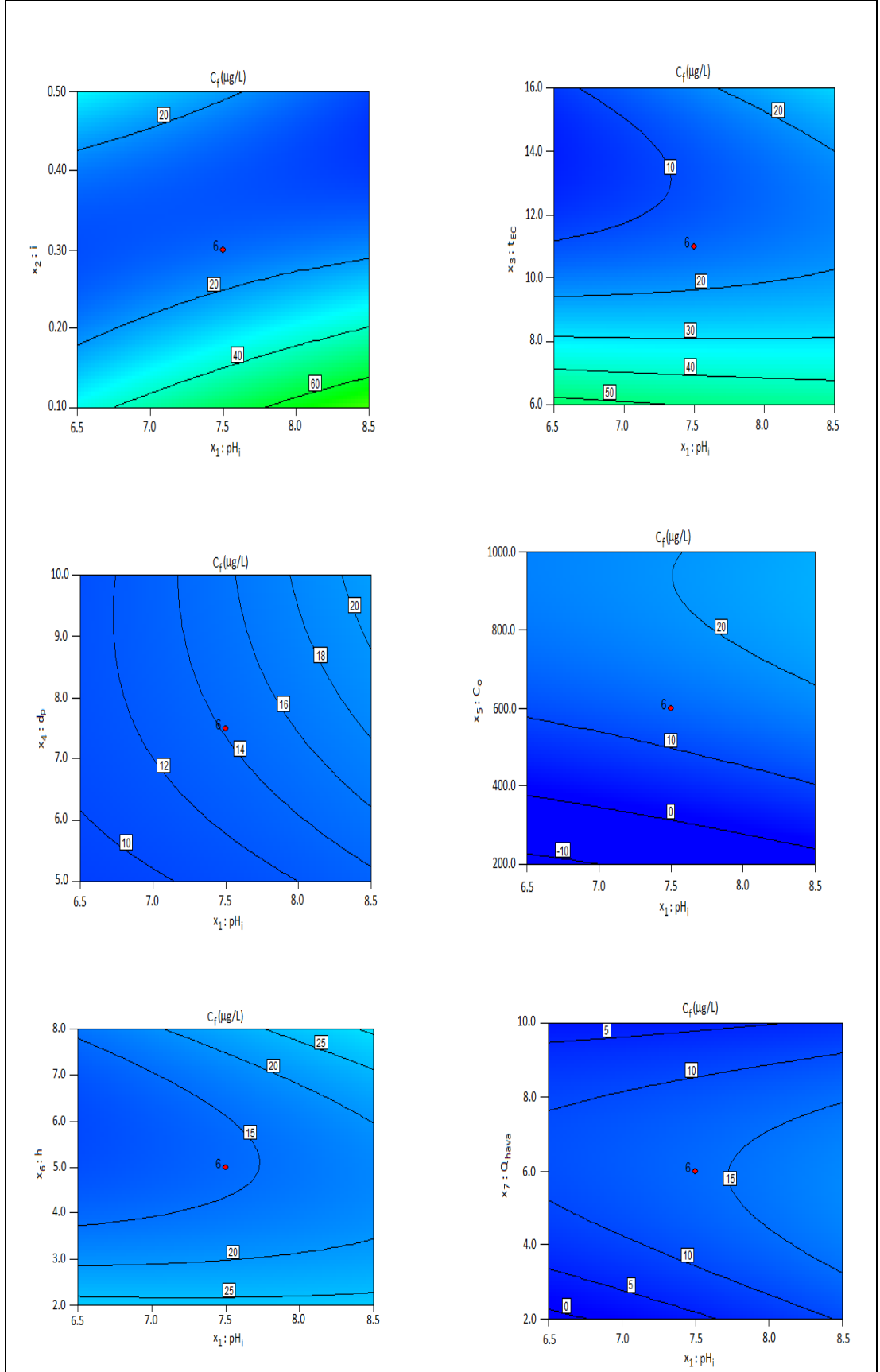
$$\begin{aligned}
ELC(kg/m^3) = & 1.66 \times 10^{3-} + 1.32 \times 10^{3-} \times pH_i - 0.011 \times i + 3.05 \times 10^{4-} \times t_{EC} - \\
& 3.92 \times 10^{4-} \times d_p - 9.45 \times 10^{6-} \times C_0 - 4.22 \times 10^{4-} \times h - 5.09 \times 10^{4-} \times Q_{hava} + \\
& 6.18 \times 10^{4-} \times pH_i \times i - 8.85 \times 10^{5-} \times pH_i \times t_{EC} - 8.25 \times 10^{5-} \times pH_i \times d_p \times 1.01 \\
& \times 10^{6-} \times pH_i \times C_0 - 1.66 \times 10^{18-} \times pH_i \times h - 4.98 \times 10^{19-} \times pH_i \times Q_{hava} + 7.1 \times \\
& 10^{3-} \times i \times t_{EC} + 3.71 \times 10^{4-} \times i \times d_p - 1.36 \times 10^{20-} \times i \times C_0 - 3.45 \times 10^{18-} \times i \times h \\
& - 8.51 \times 10^{19-} \times i \times Q_{hava} + 8.27 \times 10^{6-} \times t_{EC} \times d_p + 2.95 \times 10^{7-} \times t_{EC} \times C_0 - 1.60 \\
& \times 10^{20-} \times t_{EC} \times h + 5.17 \times 10^{6-} \times t_{EC} \times Q_{hava} + 9.71 \times 10^{22-} \times d_p \times C_0 + 4.55 \times 10^{19-} \\
& \times d_p \times h + 1.65 \times 10^{5-} \times (pH_i)^2 + 5.63 \times 10^{3-} \times (i)^2 + 1.9 \times 10^{6-} \times (t_{EC})^2 + 4.93 \times \\
& 10^{5-} \times (d_p)^2 + 1.93 \times 10^{10-} \times (C_0)^2 + 4.22 \times 10^{5-} \times (h)^2 + 2.89 \times 10^{5-} \times (Q_{hava})^2
\end{aligned} \tag{4.4}$$

$$\begin{aligned}
OC(\$ / m^3) = & -0.218 + 0.207 \times pH_i - 2.77 \times i + 0.027 \times t_{EC} - 0.018 \times d_p \\
& + 2.89 \times 10^{-4} \times C_0 - 0.055 \times h - 8.39 \times 10^{-3} \times Q_{hava} - 0.014 \times pH_i \times i + \\
& 2.44 \times 10^{-4} \times pH_i \times t_{EC} + 4.31 \times 10^{-3} \times pH_i \times d_p - 1.53 \times 10^{-5} \times pH_i \times C_0 \\
& - 1.02 \times 10^{-3} \times pH_i \times h + 2.67 \times 10^{-5} \times pH_i \times Q_{hava} + 0.21 \times i \times t_{EC} - 0.061 \\
& \times i \times d_p - 4.99 \times 10^{-4} \times i \times C_0 + 0.34 \times i \times h + 2.52 \times 10^{-3} \times i \times Q_{hava} - 3.99 \\
& \times 10^{-4} \times t_{EC} \times d_p - 1.73 \times 10^{-6} \times t_{EC} \times C_0 - 4.43 \times 10^{-3} \times t_{EC} \times h + 2.08 \times 10^{-3} \\
& \times t_{EC} \times Q_{hava} + 1.19 \times 10^{-5} \times d_p \times C_0 + 5.78 \times 10^{-4} \times d_p \times h - 7.08 \times 10^{-4} \times d_p \\
& \times Q_{hava} - 2.37 \times 10^{-5} \times C_0 \times h + 2.07 \times 10^{-5} \times C_0 \times Q_{hava} - 3.1 \times 10^{-4} \times h \times Q_{hava} \\
& + 0.016 \times (pH_i)^2 + 4.49 \times (i)^2 + 1.08 \times 10^{-3} \times (t_{EC})^2 + 1.2 \times 10^{-4} \times (d_p)^2 - 1.8 \times \\
& 10^{-7} \times (C_0)^2 + 4.26 \times 10^{-3} \times (h)^2 - 1.44 \times 10^{-3} \times (Q_{hava})^2
\end{aligned} \tag{4.5}$$

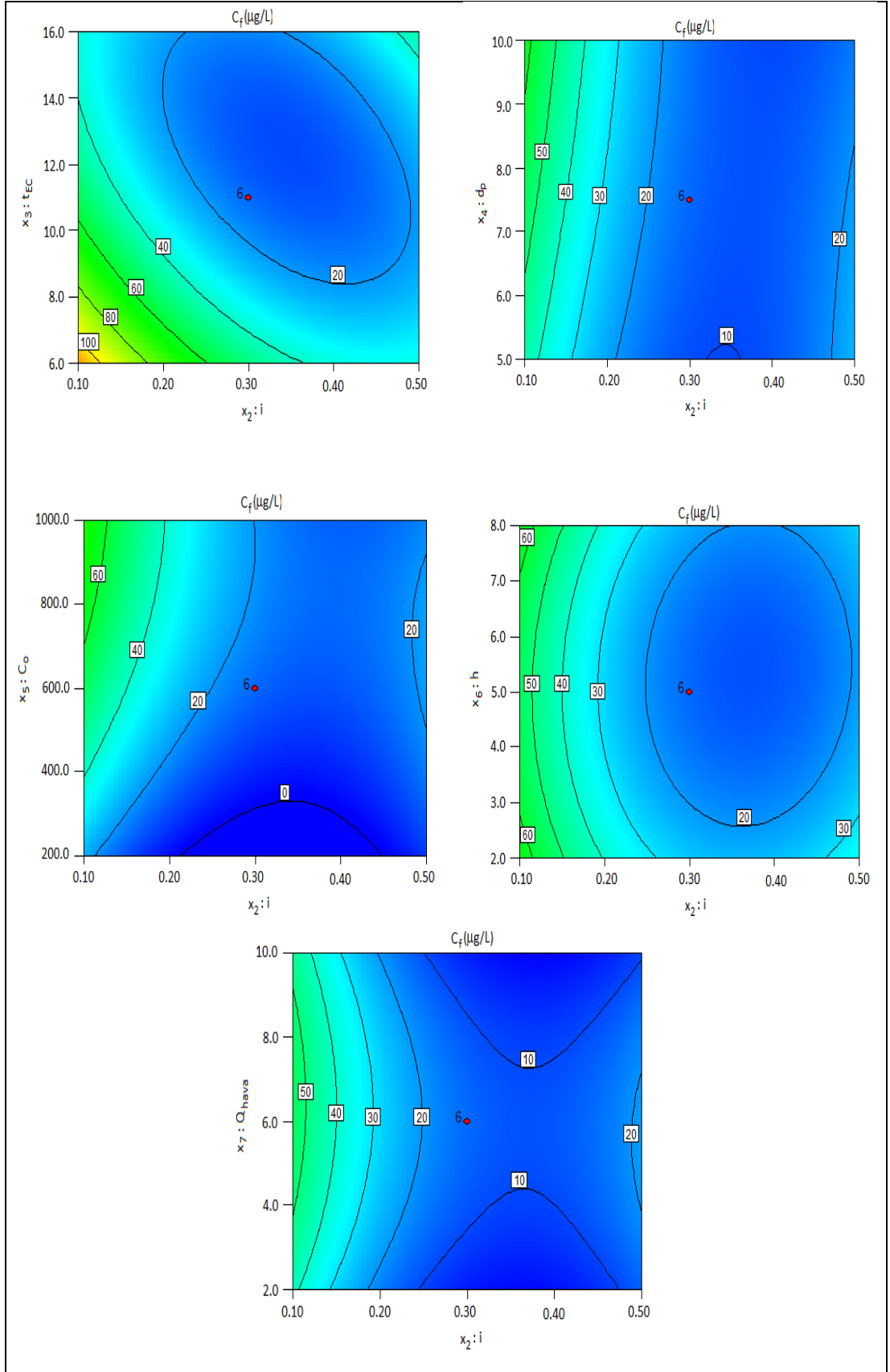
$$\begin{aligned}
q_e (\mu gAs / mgAl) = & 146.04 + 19.32 \times pH_i - 811.85 \times i - 24.1 \times t_{EC} + 11.64 \times \\
& d_p + 0.204 \times C_0 + 0.0384 \times h - 1.11 \times Q_{hava} + 1.15 \times pH_i \times i - 0.55 \times pH_i \times \\
& t_{EC} - 0.045 \times pH_i \times d_p + 0.01 \times pH_i \times C_0 + 0.161 \times pH_i \times h + 0.129 \times pH_i \\
& \times Q_{hava} + 40.6 \times i \times t_{EC} - 0.07 \times i \times d_p - 0.214 \times i \times C_0 - 18.89 \times i \times h - 3.16 \\
& \times i \times Q_{hava} - 0.16 \times t_{EC} \times d_p - 0.011 \times t_{EC} \times C_0 - 0.33 \times t_{EC} \times h + 0.33 \times t_{EC} \\
& \times Q_{hava} - 2.22 \times 10^{-4} \times d_p \times C_0 - 0.04 \times d_p \times h + 0.43 \times d_p \times Q_{hava} - 2.66 \times \\
& 10^{-4} \times C_0 \times h + 1.8 \times 10^{-3} \times C_0 \times Q_{hava} - 0.123 \times h \times Q_{hava} - 1.42 \times (pH_i)^2 \\
& + 686.7 \times (i)^2 + 0.746 \times (t_{EC})^2 - 0.766 \times (d_p)^2 - 2.64 \times 10^{-5} \times (C_0)^2 + 1.08 \times \\
& (h)^2 - 0.52 \times (Q_{hava})^2
\end{aligned} \tag{4.6}$$

$$\begin{aligned}
q_e (\mu\text{gAs/C}) = & 13.62 + 1.80 \times \text{pH}_i - 75.73 \times i - 2.25 \times t_{\text{EC}} + 1.09 \times d_p \\
& + 1.09 \times d_p + 0.019 \times C_0 - 3.58 \times 10^{3-} \times h - 0.104 \times Q_{\text{hava}} + 0.108 \times \\
& \text{pH}_i \times i + 0.0513 \times \text{pH}_i \times t_{\text{EC}} - 4.17 \times 10^{3-} \times \text{pH}_i \times d_p + 9.41 \times 10^{4-} \\
& \times \text{pH}_i \times C_0 + 0.015 \times \text{pH}_i \times h + 0.01225 \times \text{pH}_i \times Q_{\text{hava}} + 3.79 \times i \times \\
& t_{\text{EC}} - 6.58 \times 10^{3-} \times i \times d_p - 0.0199 \times i \times C_0 - 1.762 \times i \times h + 0.295 \times i \\
& \times Q_{\text{hava}} + 0.0149 \times t_{\text{EC}} \times d_p - 1.04 \times 10^{3-} \times t_{\text{EC}} \times C_0 - 0.0304 \times t_{\text{EC}} \times h \\
& + 0.0305 \times t_{\text{EC}} \times Q_{\text{hava}} - 2.08 \times 10^{5-} \times d_p \times C_0 - 4.03 \times 10^{3-} \times d_p \times h - \\
& 0.04 \times d_p \times Q_{\text{hava}} - 2.49 \times 10^{5-} \times C_0 \times h + 1.68 \times 10^{4-} \times C_0 \times Q_{\text{hava}} - \\
& 0.012 \times h \times Q_{\text{hava}} - 0.13 \times (\text{pH}_i)^2 + 64.05 \times (i)^2 + 0.07 \times (t_{\text{EC}})^2 - 0.071 \\
& \times (d_p)^2 - 2.46 \times 10^{6-} \times (C_0)^2 + 0.1 \times (h)^2 - 0.048 \times (Q_{\text{hava}})^2
\end{aligned} \tag{4.7}$$

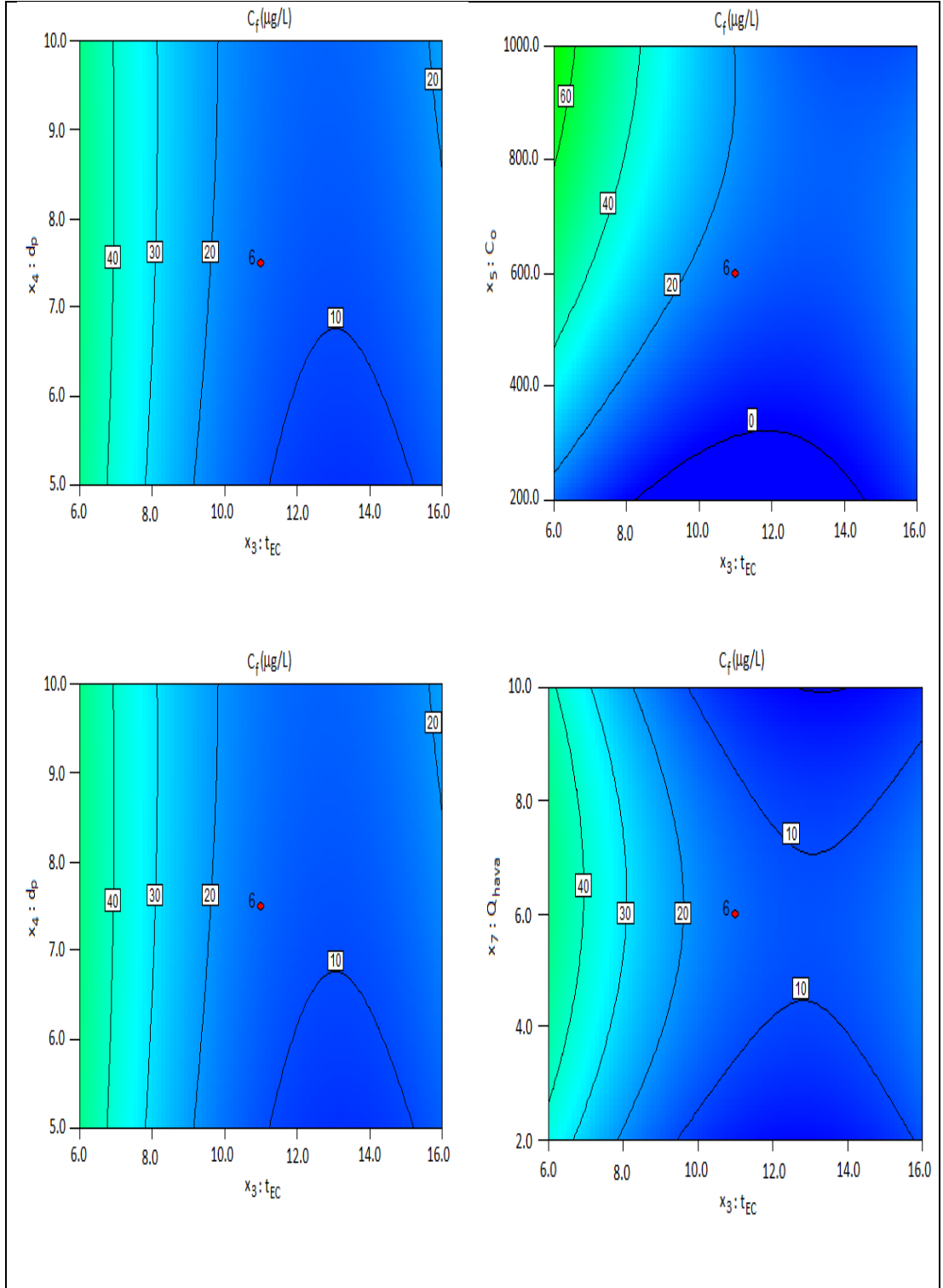
Yanıtlar için deneysel sonuçlar ile oluşturulan elde edilen sonuçların karşılaştırılması ise Şekil 4.21’de gösterilmiştir. matematiksel modelden Bu şekildeki yanıtlar için ANOVA tablosunda elde edilen değerler ile sonuçların uyduğu görülmektedir. Ayrıca tasarım değişken etkileri ve bileşik tasarım değişken etkilerinin arasındaki ilişkiler kontur grafikleri (Design-Expert programının çıktısı): C_f , için Şekil 4.1-Şekil 4.4, R_e için Şekil 4.5-Şekil 4.8, ENC için Şekil 4.9-Şekil 4.12, ELC için Şekil 4.13-Şekil 4.16 ve OC için ise Şekil 4.17-Şekil 4.20 arasında gösterilmiştir.



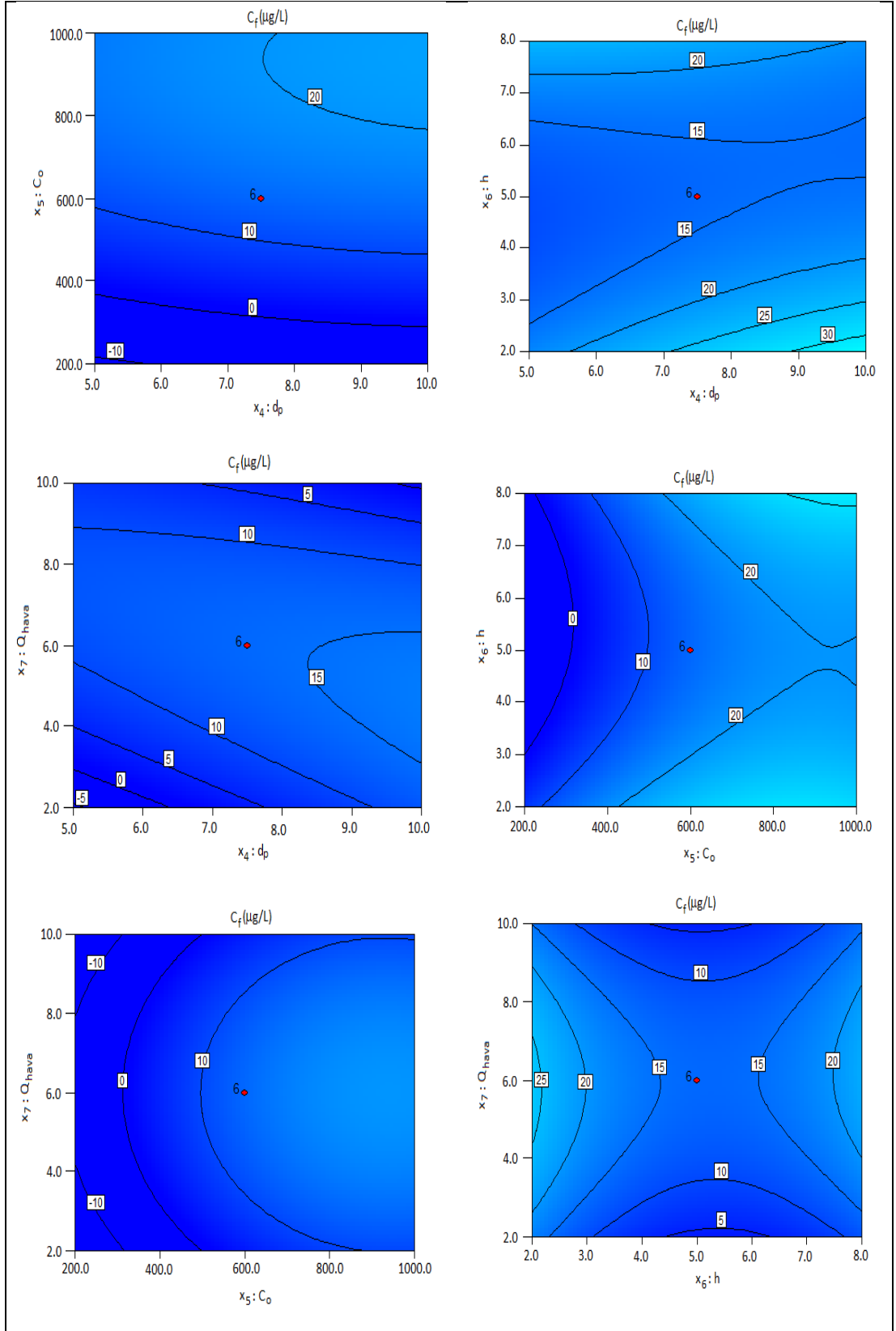
Şekil 4.1: Al anotlar As(V) giderimi için C_f üzerine pH_i etkisi.



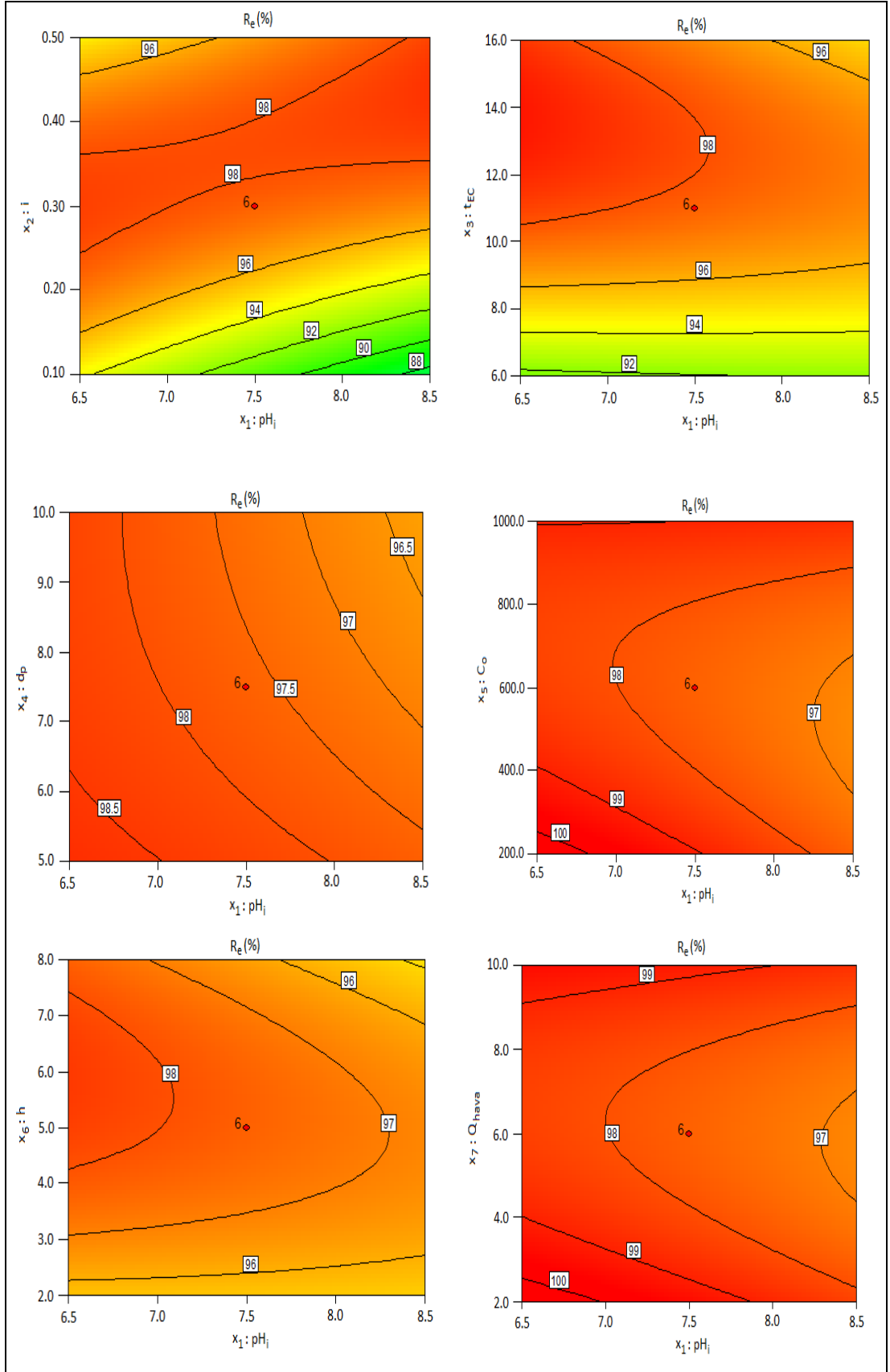
Şekil 4.2: Al anotlar As(V) giderimi için C_f üzerine akımın etkisi.



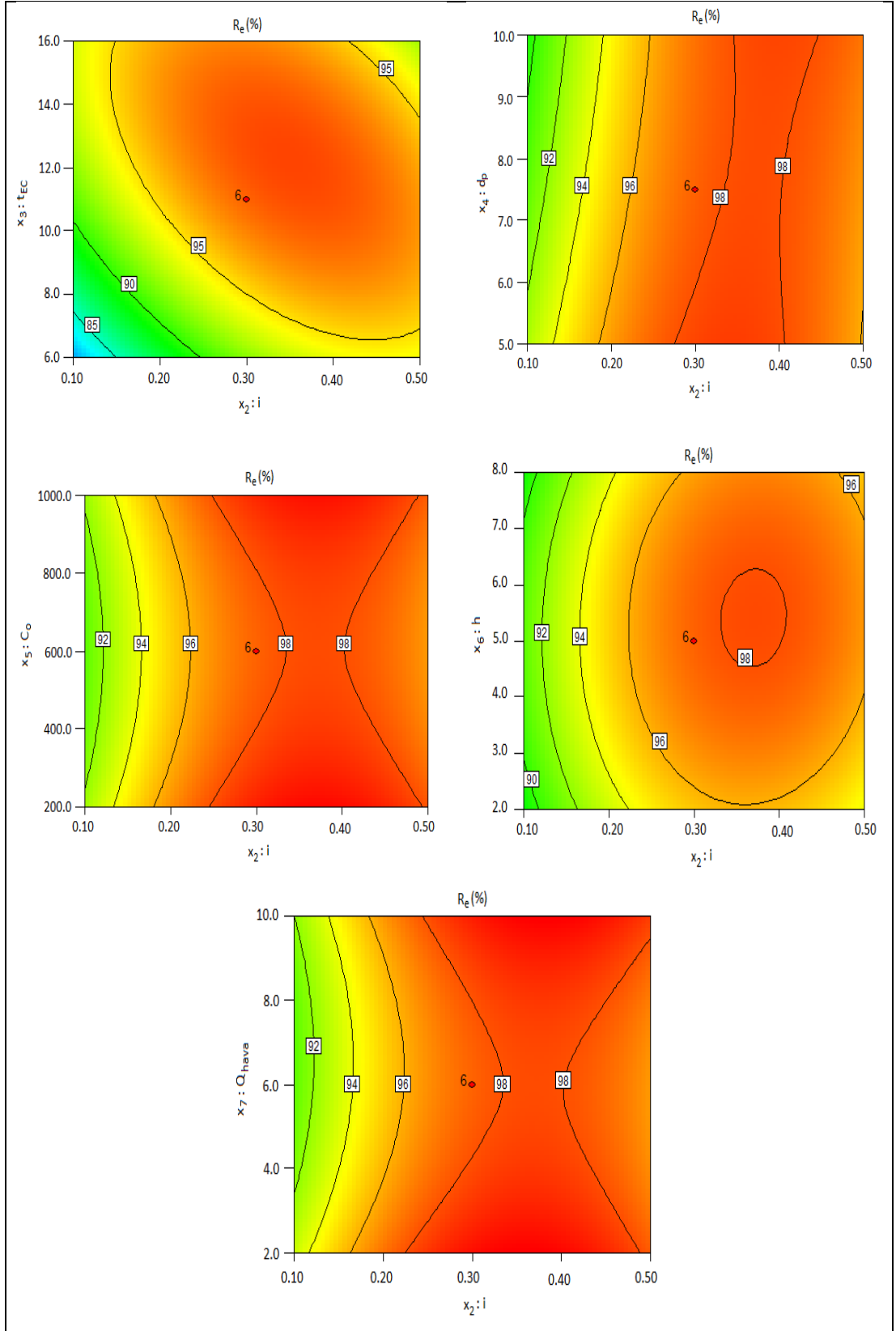
Şekil 4.3: Al anotlar As(V) giderimi için C_f üzerine t_{EC} 'nin etkisi.



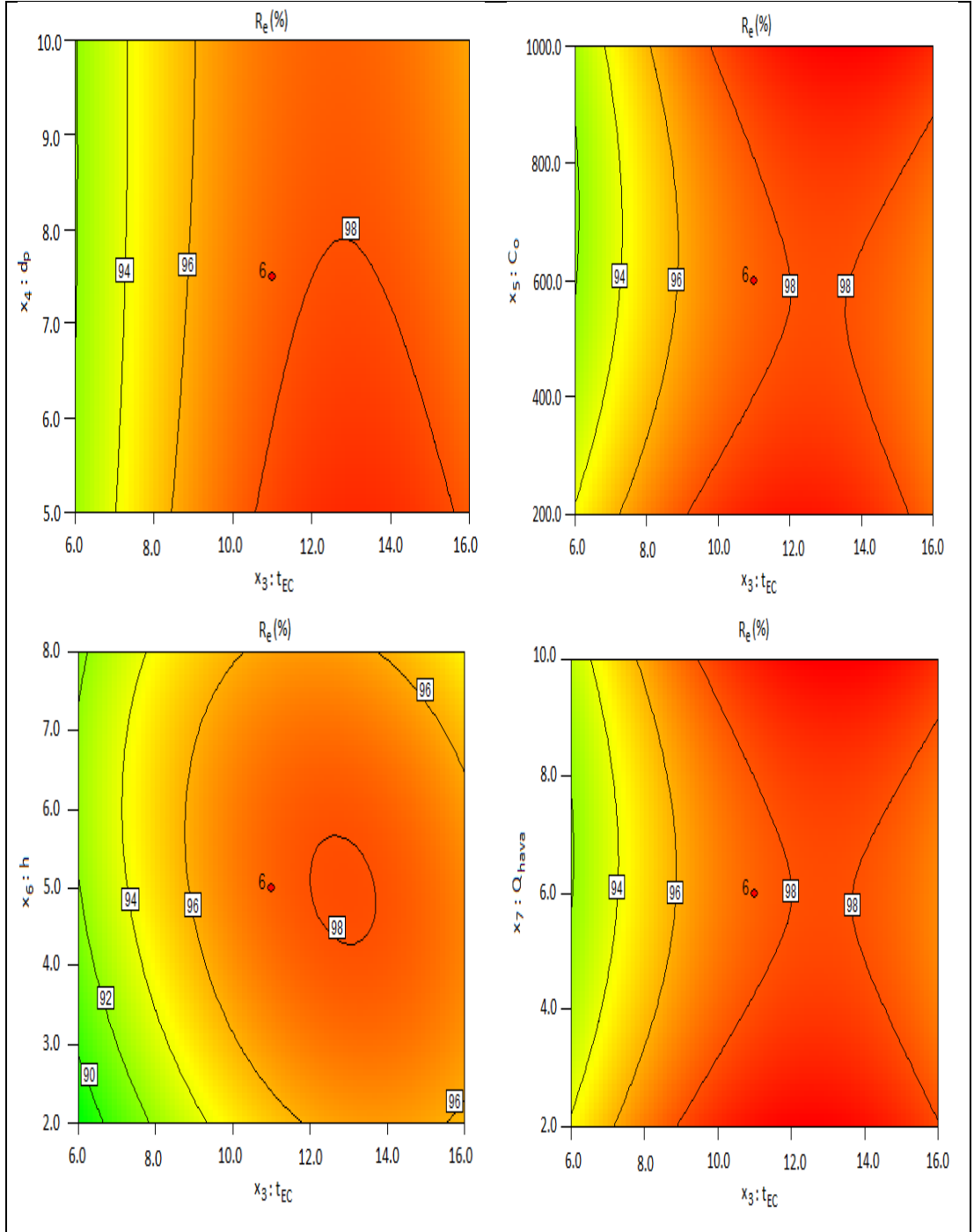
Şekil 4.4: Al anotlar As(V) giderimi için C_f üzerine d_p , C_0 ve h etkisi.



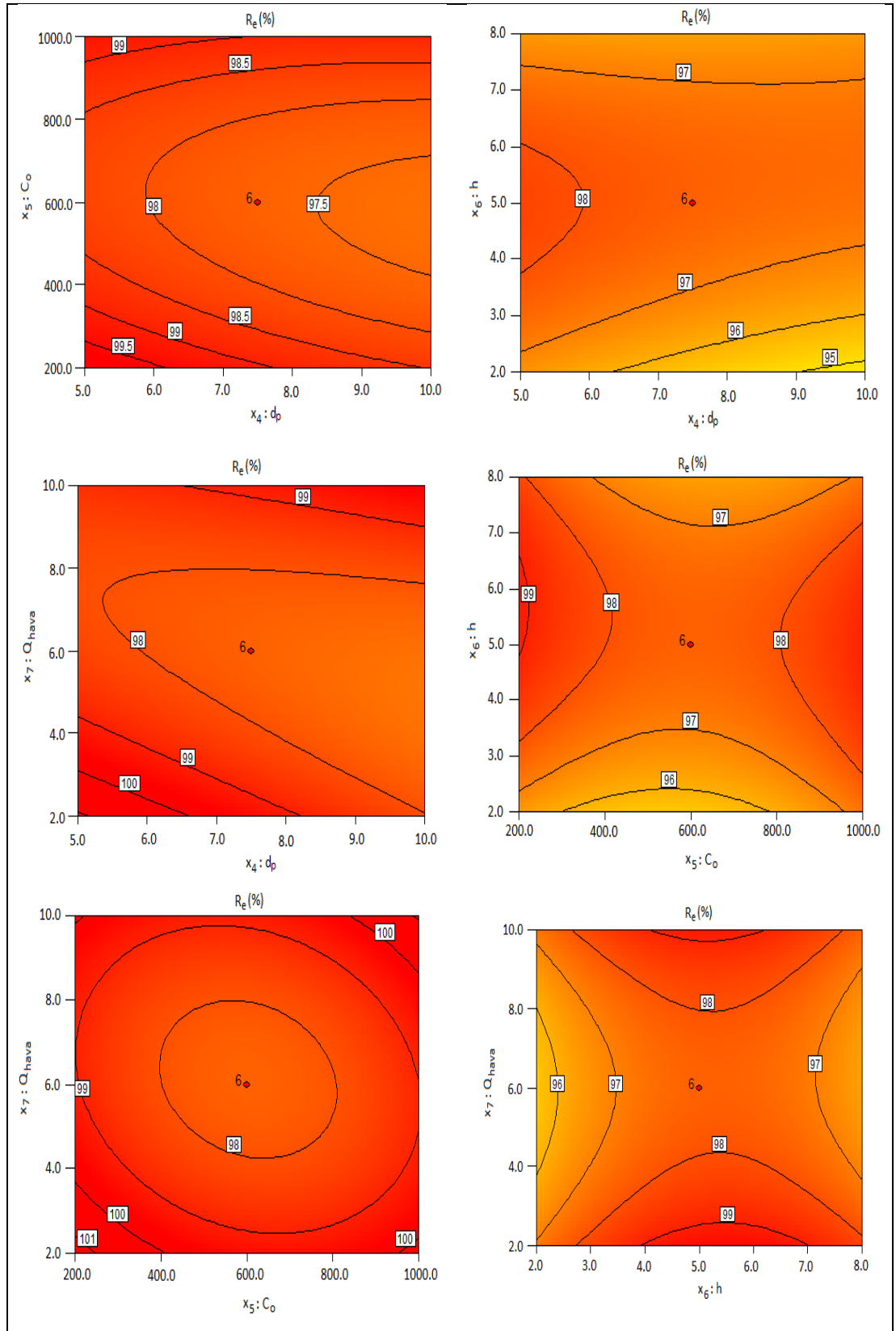
Şekil 4.5: Al anotlar As(V) giderimi için R_e üzerine pH_i etkisi.



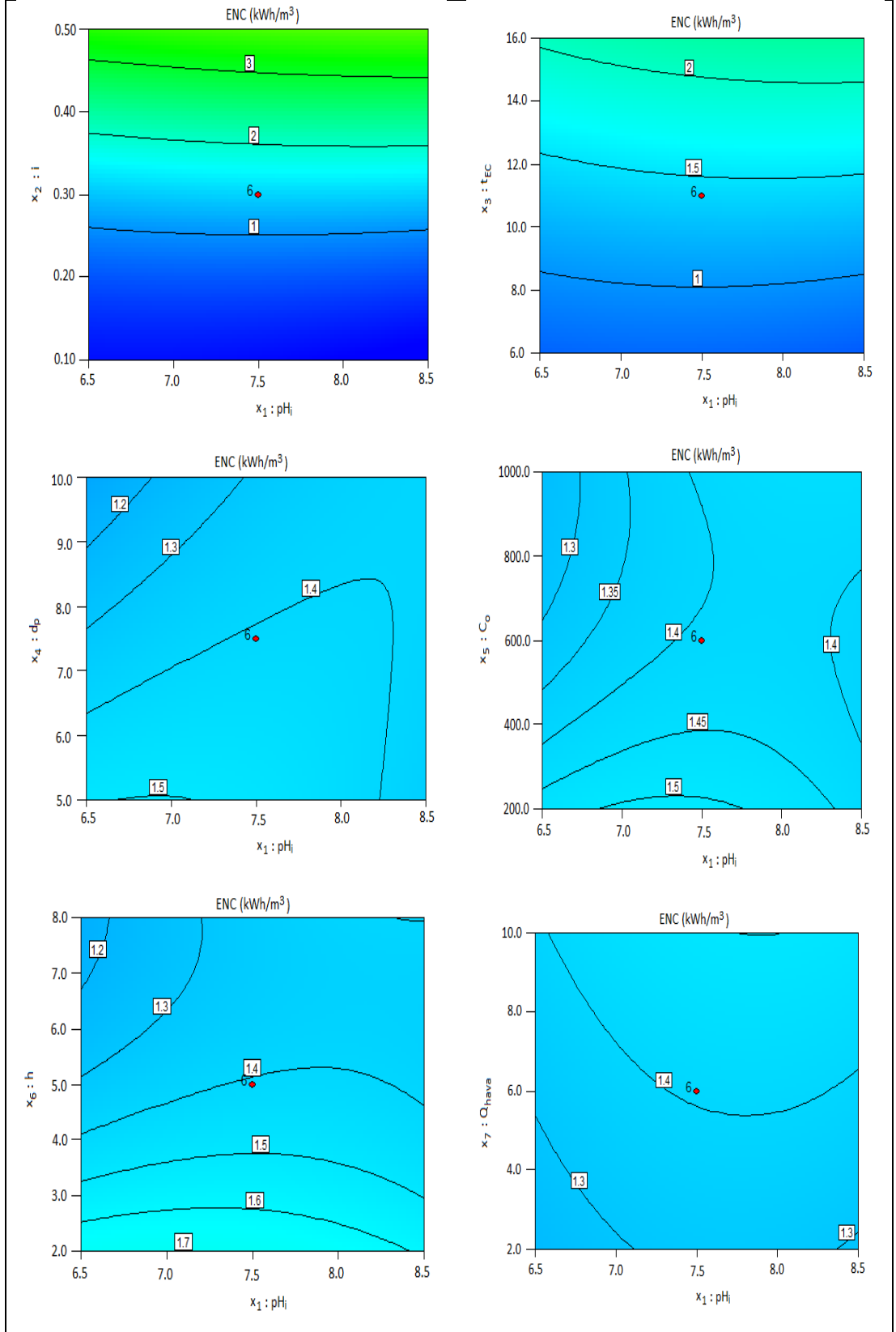
Şekil 4.6: Al anotlar As(V) giderimi için R_e üzerine akımın etkisi.



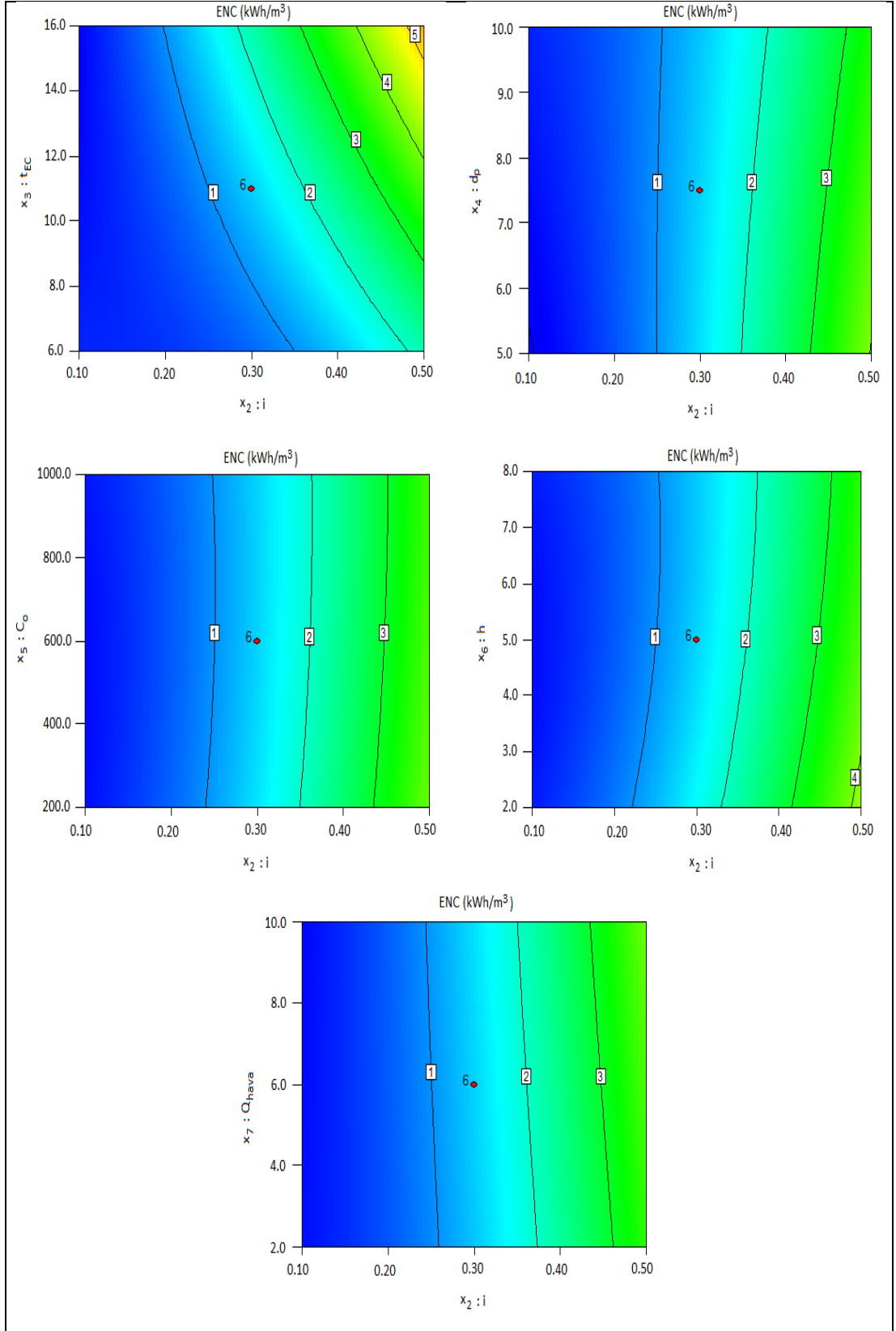
Şekil 4.7: Al anotlar As(V) giderimi için R_e üzerine t_{EC} 'nin etkisi.



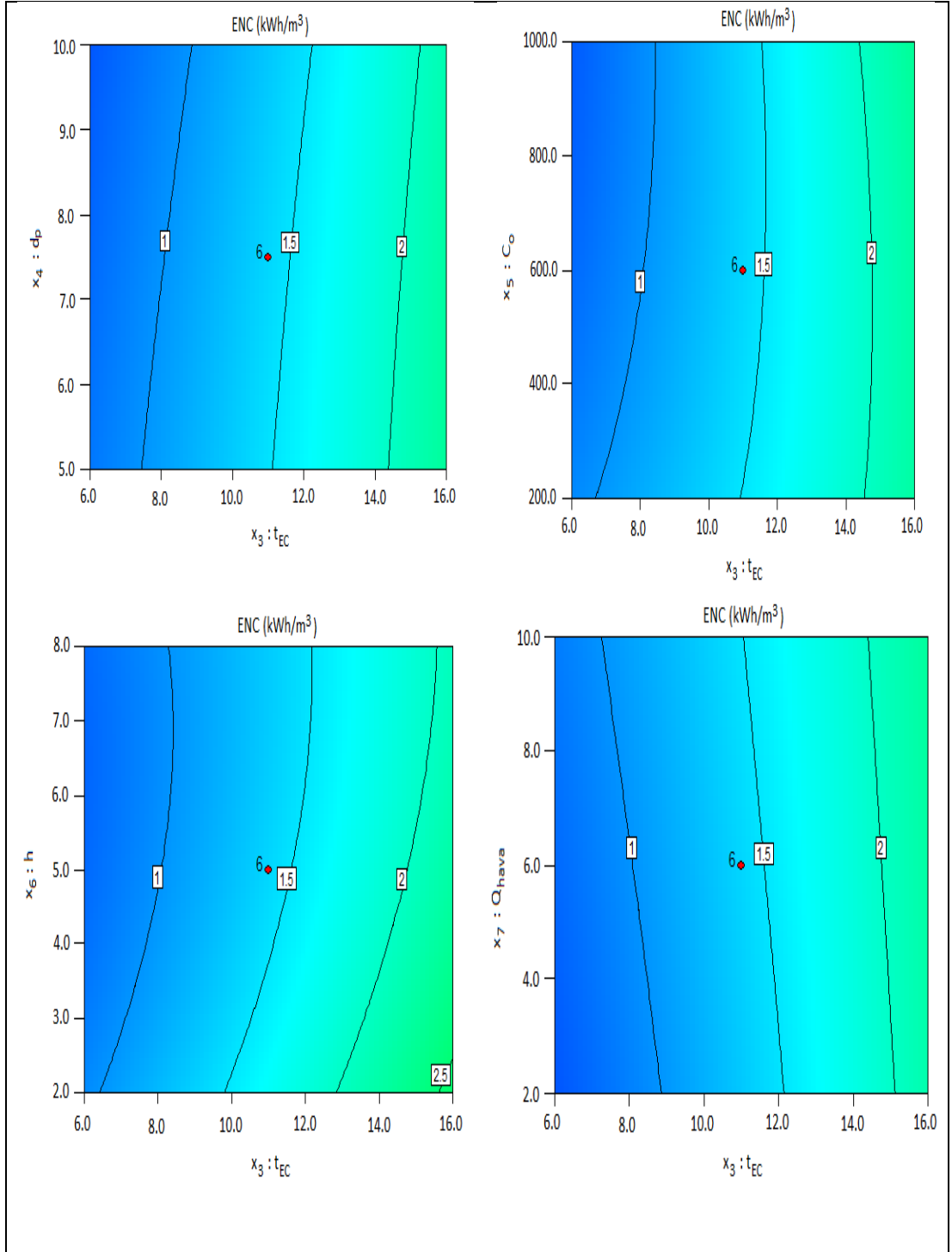
Şekil 4.8: Al anotlar As(V) giderimi için R_e üzerine d_p , C_o ve h 'nin etkisi.



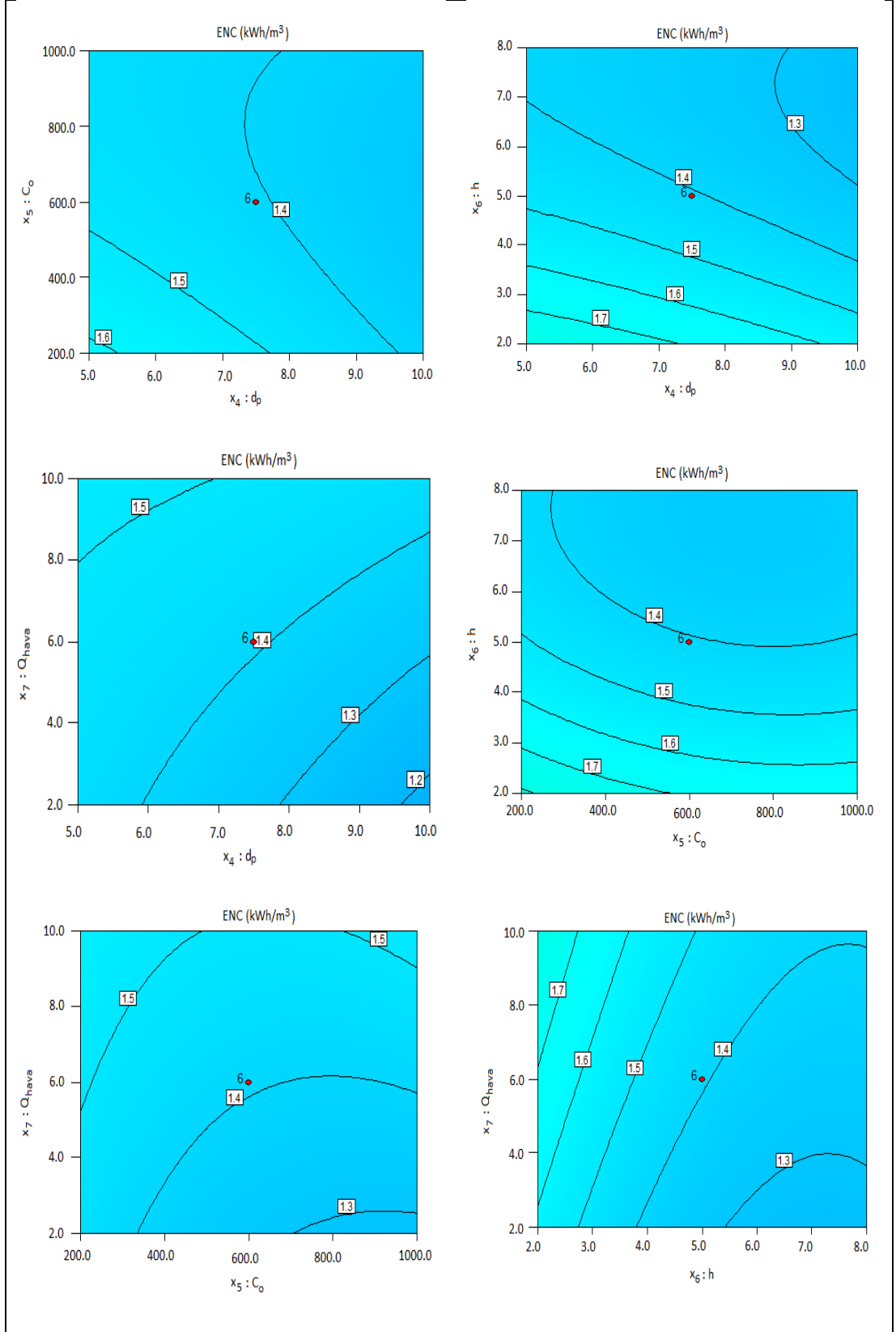
Şekil 4.9: Al anotlar As(V) giderimi için ENC üzerine pH_i etkisi.



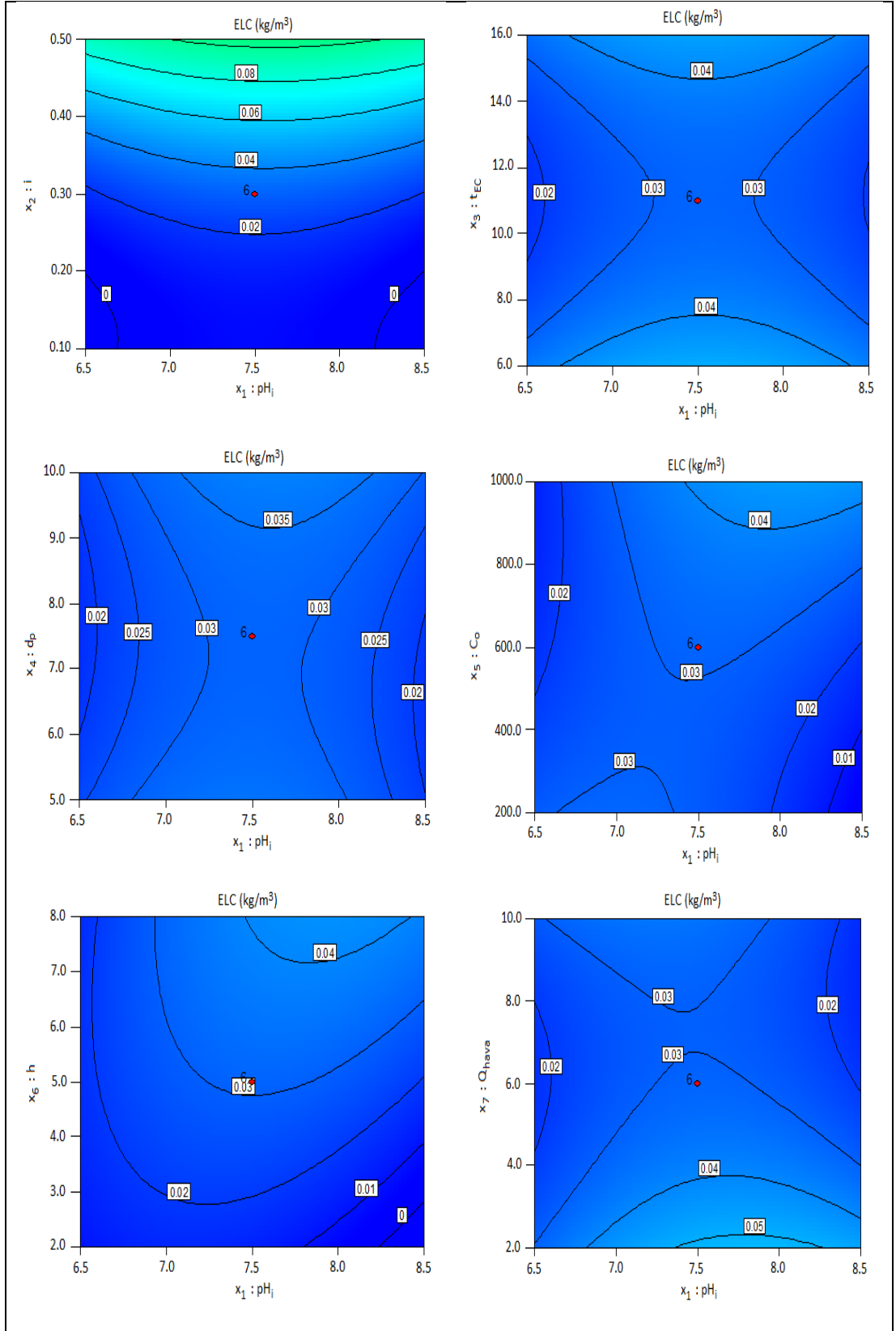
Şekil 4.10: Al anotlar As(V) giderimi için ENC üzerine akımın etkisi.



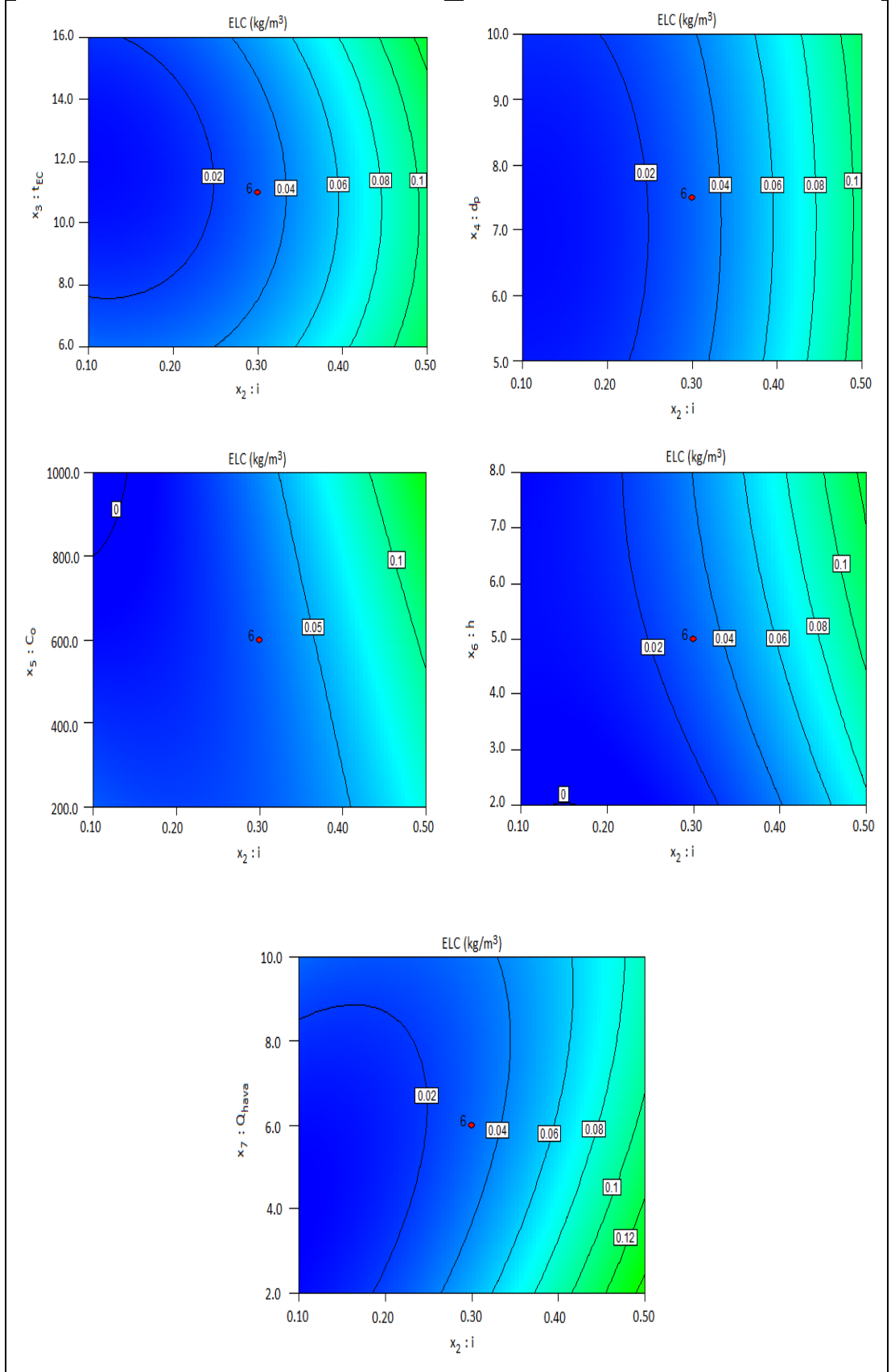
Şekil 4.11: Al anotlar As(V) giderimi için ENC üzerine t_{EC} 'nin etkisi.



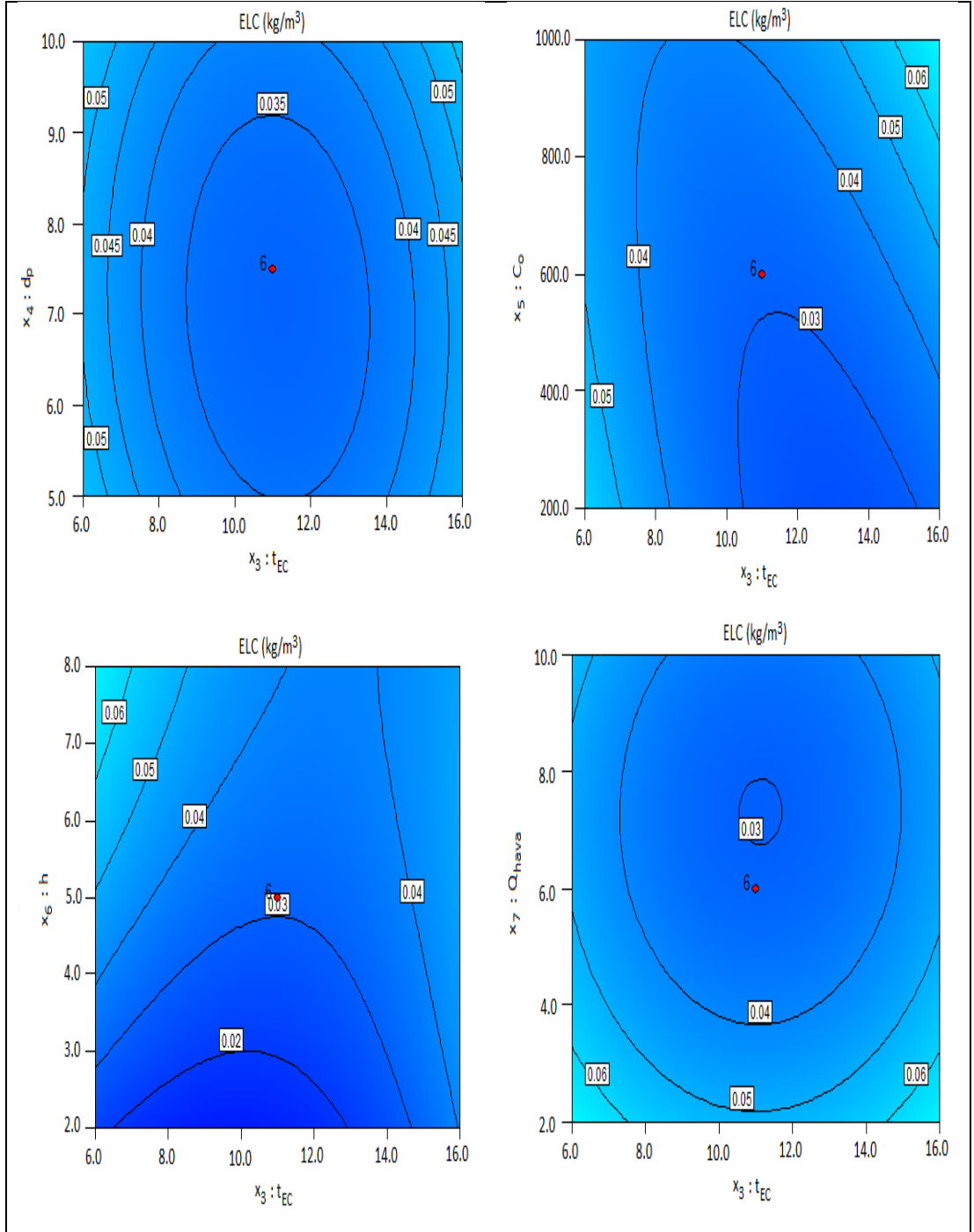
Şekil 4.12: Al anotlar As(V) giderimi için ENC üzerine d_p , C_o ve h etkisi.



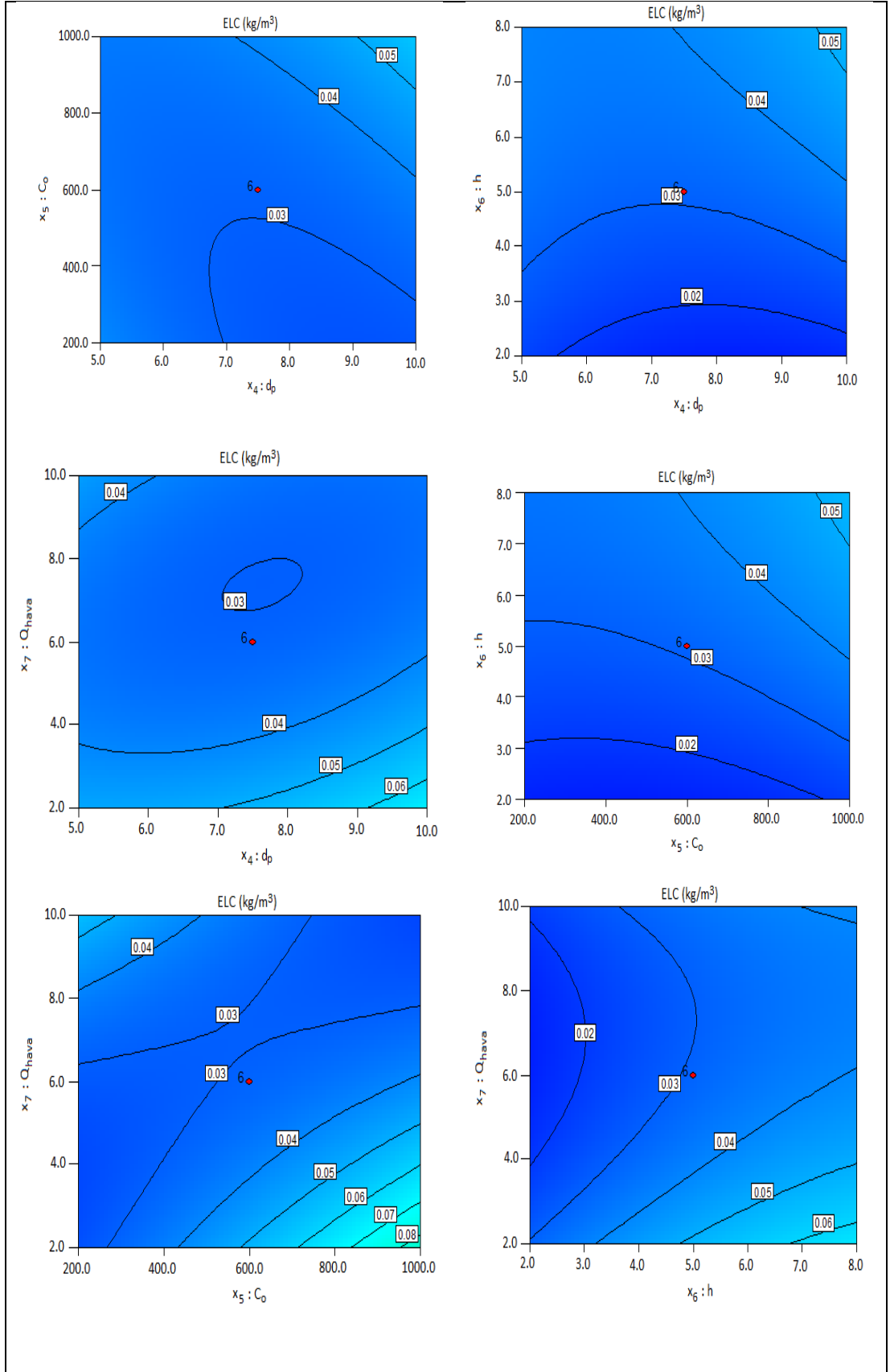
Şekil 4.13: Al anotlar As(V) giderimi için ELC üzerine pH_i etkisi.



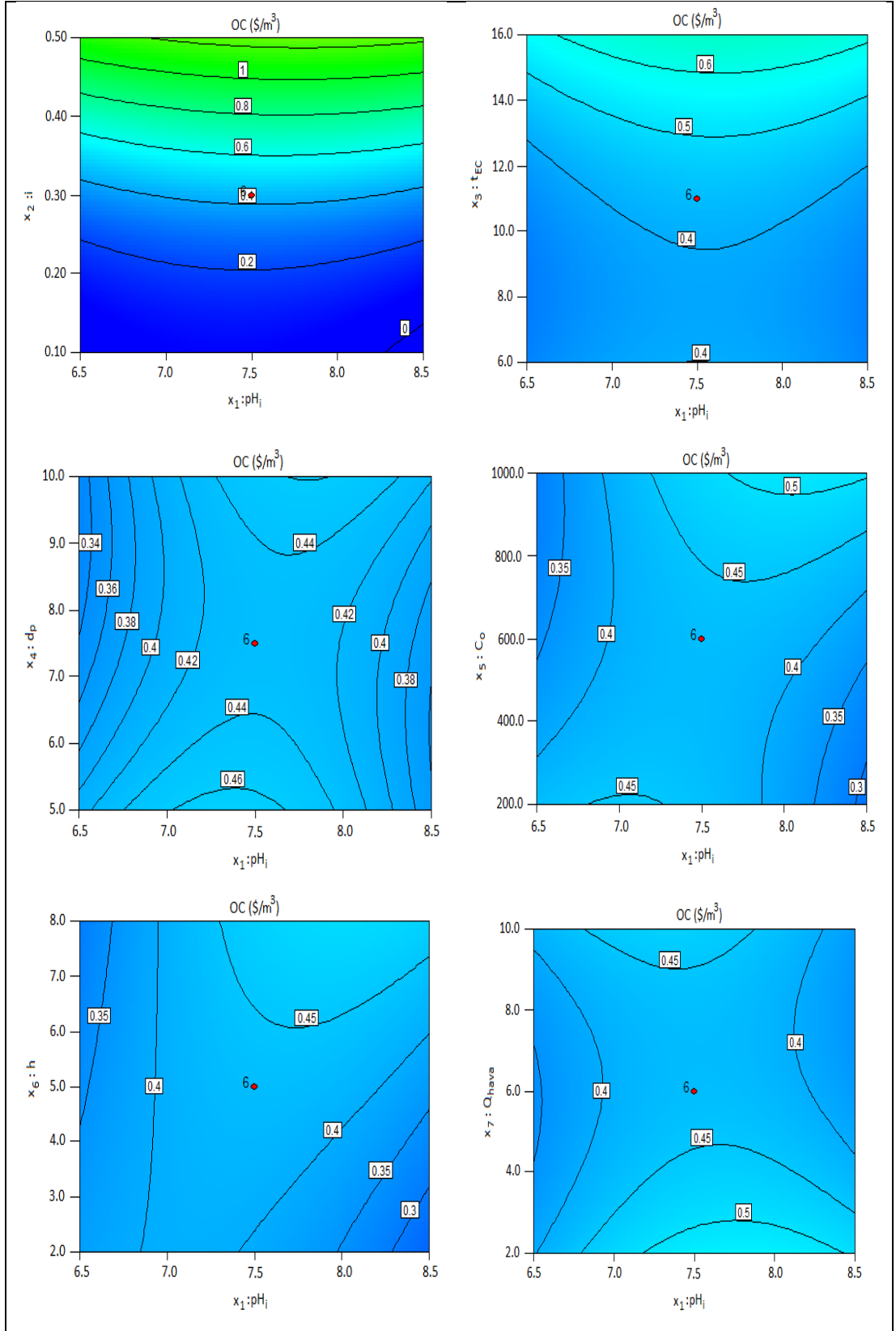
Şekil 4.14: Al anotlar As(V) giderimi için ELC üzerine akımın etkisi.



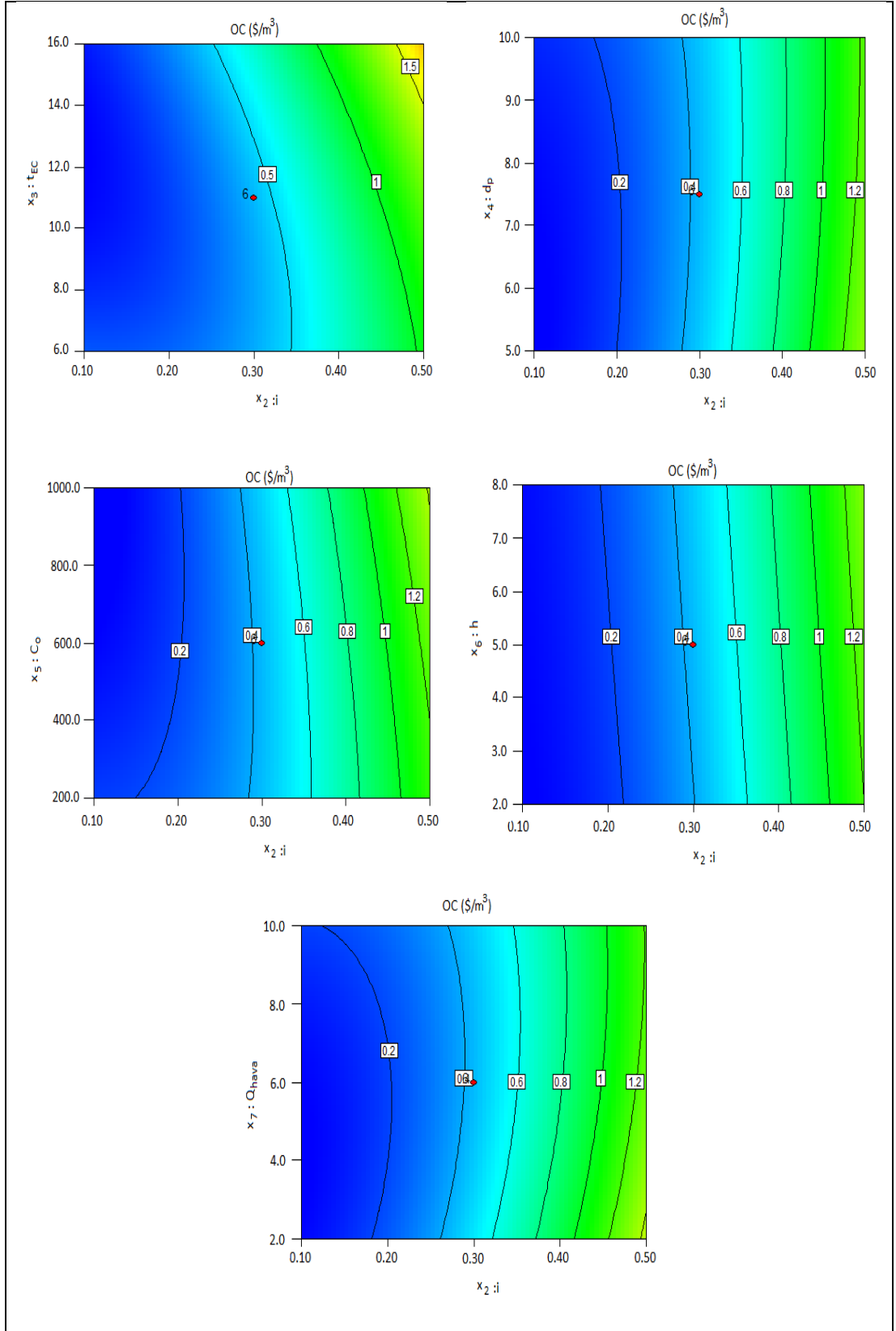
Şekil 4.15: Al anotlar As(V) giderimi için ELC üzerine t_{EC} 'nin etkisi.



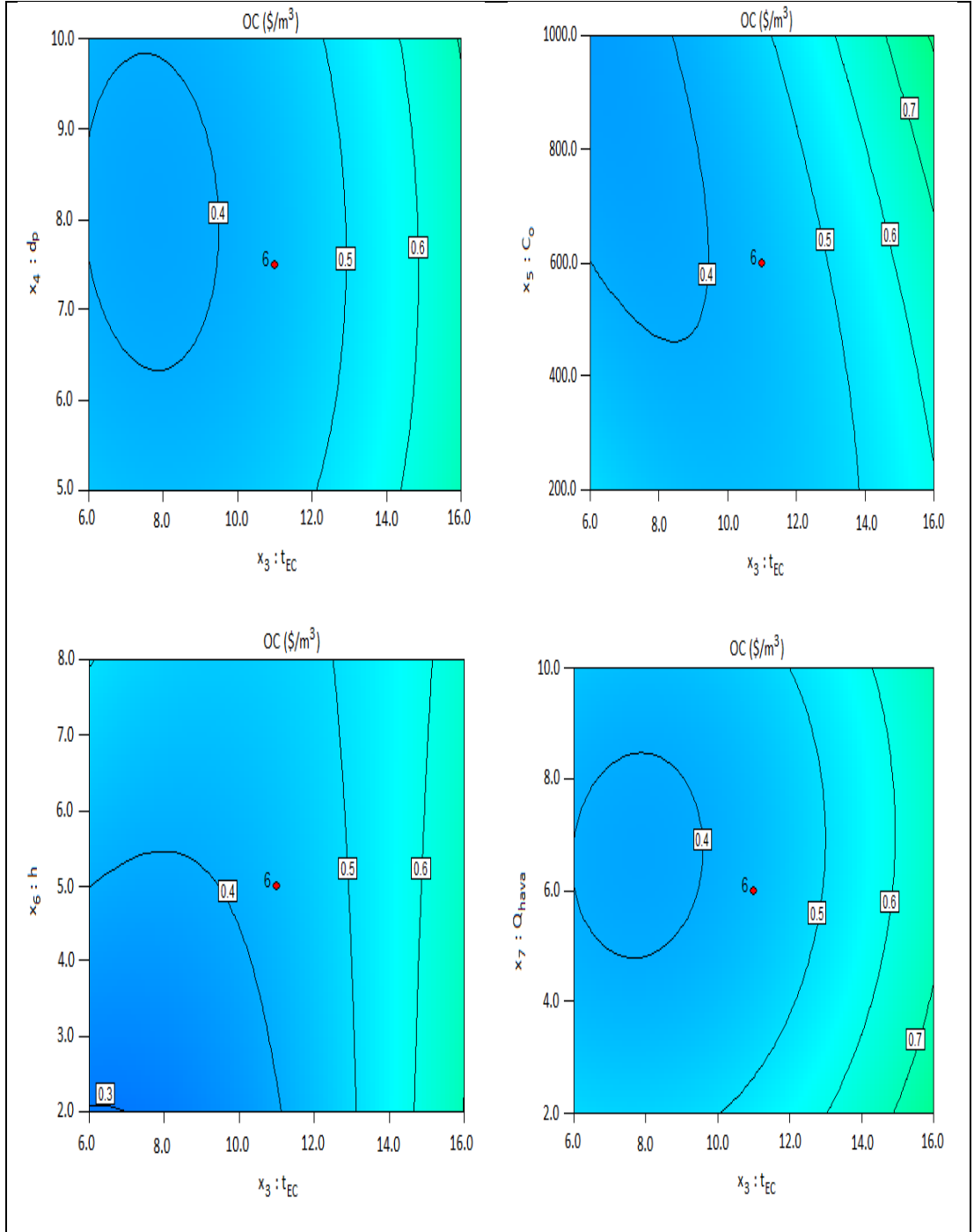
Şekil 4.16: Al anotlar As(V) giderimi için ELC üzerine d_p , C_0 ve h etkisi.



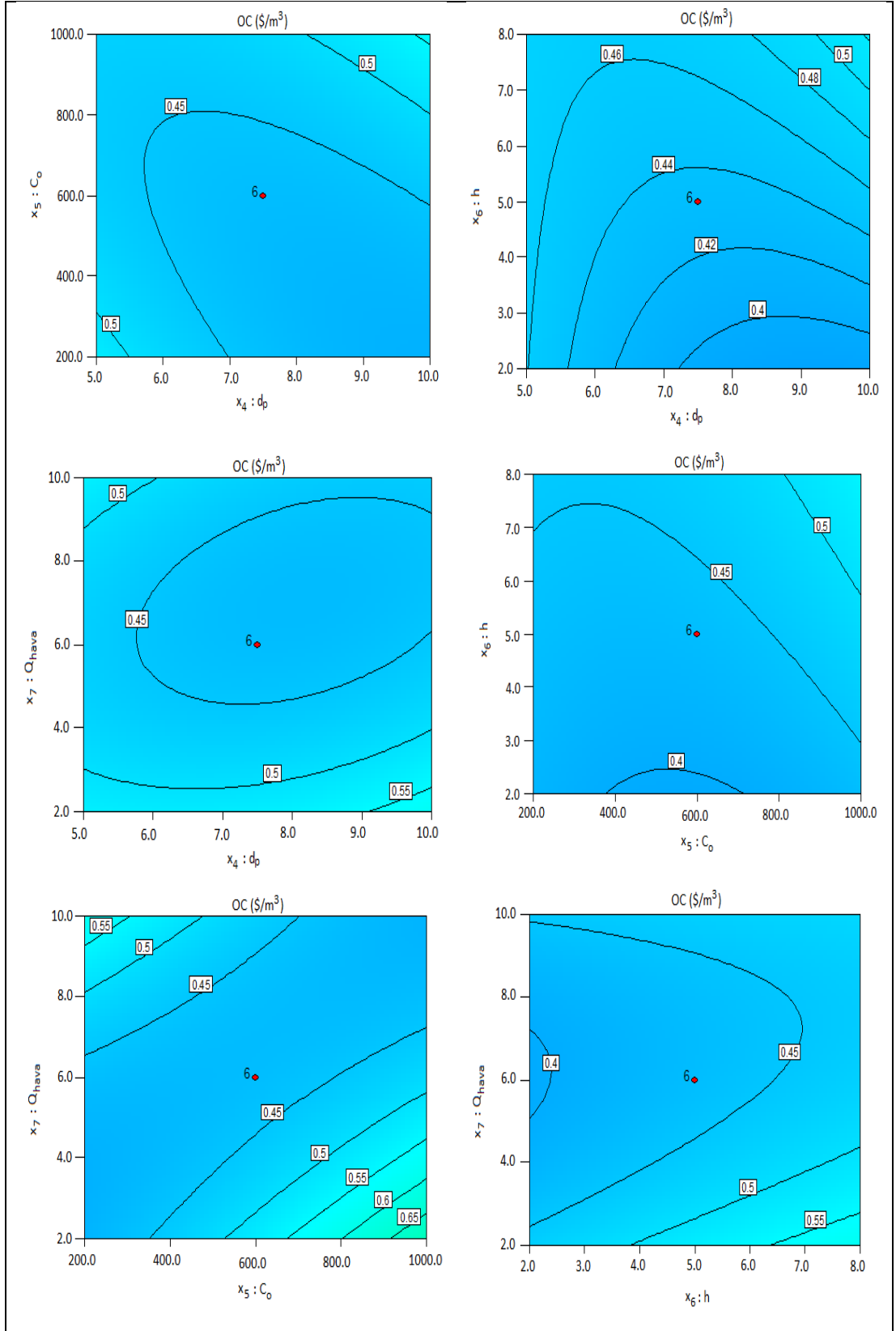
Şekil 4.17: Al anotlar As(V) giderimi için OC üzerine pH_i etkisi.



Şekil 4.18: Al anotlar As(V) giderimi için OC üzerine akımın etkisi.



Şekil 4.19: Al anotlar As(V) giderimi için OC üzerine t_{EC} 'nin etkisi.



Şekil 4.20: Al anotlar As(V) giderimi için OC üzerine d_p , C_o ve h etkisi.

- Perturbation grafiklerinin yorumlanması

Al anotların kullanıldığı EC prosesi ile As(V) içeren yeraltı su örneklerinden As giderimi üzerine bağımsız proses değişken etkilerini birlikte değerlendirecek olursak Design-Expert programının perturbation grafiklerinden yararlanabiliriz. Al elektrotlar ile As(V) giderimi her bir yanıt için bağımsız değişken aralıklarına göre değerlendirilmiş olup, ilgili grafikler Şekil 4.21’de gösterilmiştir. Bu şekilden de görülebileceği gibi $C_o = 100-1000 \mu\text{g/L}$ arasında sudaki As(V) konsantrasyonu arttıkça Al anotların kullanıldığı EC prosesinde çıkış As konsantrasyonunun (C_f) arttığı görülmektedir. Diğer taraftan pH_i ’nin artışı ile C_f değeri çok fazla değişmez iken, diğer değişkenlerin (i , h , d_p , Q_{hava} , t_{EC}) artışı C_f değerinin azaldığını ortaya koymuştur. Diğer bir yanıt olan R_e ’ye baktığımızda pH_i dışındaki diğer değişkenlerin merkez orta nokta değişken değerlerine kadar biraz arttığı ve daha sonra ise değişmediği veya biraz düştüğü gözlenmiştir. Bu durumda R_e ’nin %95’lerden %98’in üzerine çıktığı saptanmıştır. Düşük pH_i değerlerinde daha yüksek ($R_e = \%99.9$) As giderimi verimi elde edilmekte ve pH_i 7.0’de ise %98’lere düşmektedir. pH_i 5.5-8.5 arasında pH_i değerinin As(V) giderimi üzerine çok fazla bir etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır. ENC ve ELC yanıtlarına baktığımızda i ve t_{EC} dışındaki diğer değişkenlerin etkisinin olmadığı, i ve t_{EC} arttıkça ELC ve ENC değerlerinin arttığı saptanmıştır. Sonuç olarak benzer şekilde OC’de aynı şekilde etkilenmektedir. Ayrıca q_e ’nin ise C_o artışı ile arttığı ve i artışı ile azaldığı ve diğer değişkenlerden etkilenmediği görülmüştür.

Tablo 4.2: Al anotlar ile As(V) giderimi deneysel tasarım ve sonuçları.

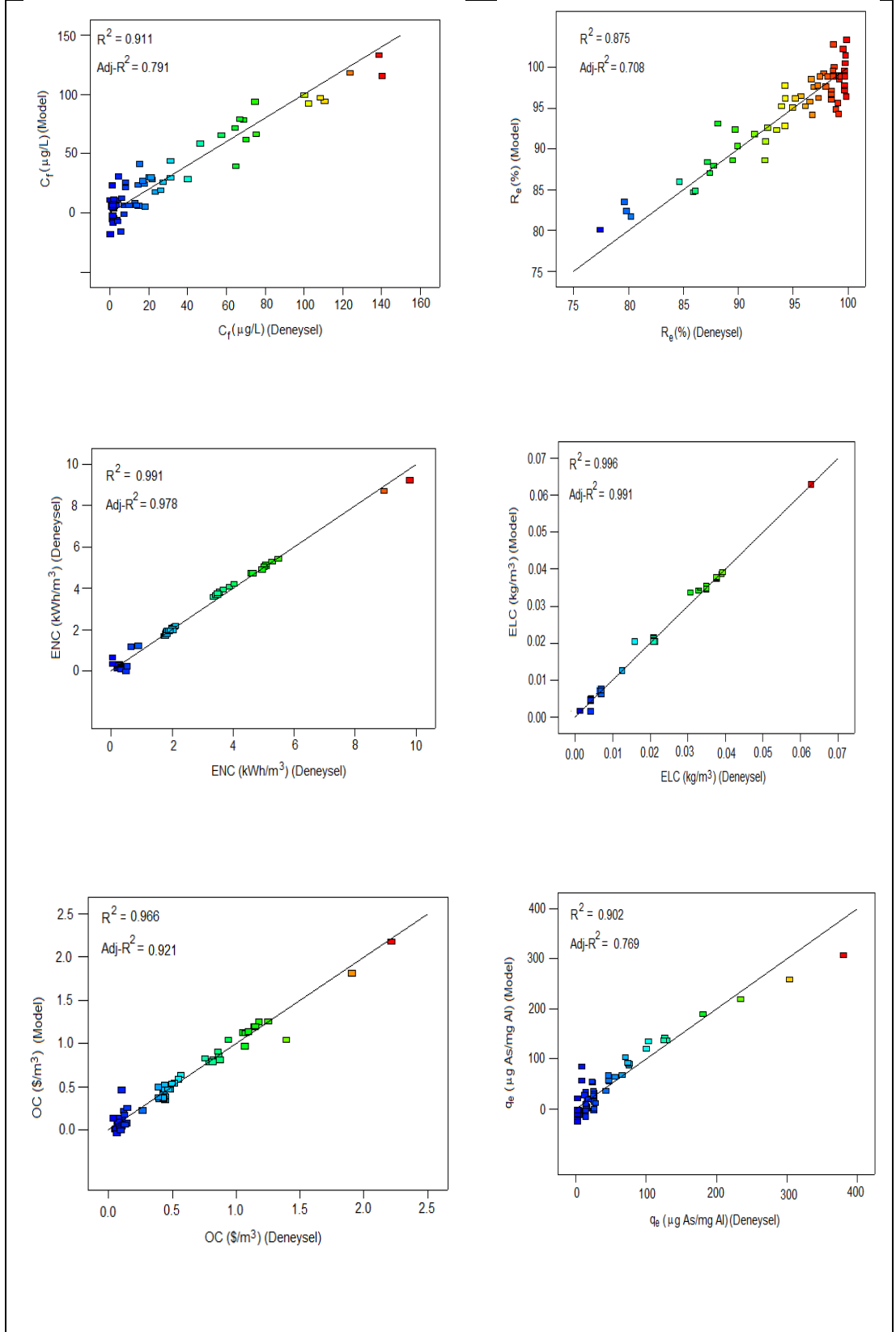
D. No	pH _i (-)	i (A)	t _{EC} (dak.)	d _p (mm)	C ₀ (µg/L)	h (cm)	Q _{hava} (L/dak.)	C _f (µg/L)	R _e (%)
1	8,5	0,1	10	10,0	550	5	6	31,32	94,31
2	8,5	0,5	10	5,0	550	5	6	1,59	99,71
3	7,0	0,3	10	7,5	550	5	6	3,37	99,39
4	7,0	0,3	10	7,5	550	5	6	1,48	99,73
5	7,0	0,1	10	7,5	100	5	10	5,72	94,29
6	5,5	0,1	10	10,0	550	5	6	16,94	96,92
7	7,0	0,3	10	5,0	100	8	6	0,25	99,75
8	7,0	0,5	18	7,5	550	8	6	1,59	99,70
9	5,5	0,5	10	10,0	550	5	6	1,68	99,71
10	7,0	0,5	10	7,5	100	5	10	2,00	98,00
11	7,0	0,1	18	7,5	550	8	6	31,42	94,29
12	7,0	0,3	10	7,5	550	5	6	7,56	98,63
13	5,5	0,5	10	5,0	550	5	6	1,70	99,70
14	7,0	0,1	10	7,5	100	5	2	3,46	96,54
15	5,5	0,3	10	7,5	550	8	2	4,20	99,24
16	5,5	0,3	2	7,5	100	5	6	1,01	99,10
17	7,0	0,1	10	7,5	1000	5	10	140,65	85,94
18	5,5	0,3	10	7,5	550	2	10	8,19	98,51
19	7,0	0,3	10	5,0	100	2	6	20,34	79,66
20	8,5	0,3	18	7,5	1000	5	6	1,45	99,90
21	7,0	0,3	10	7,5	550	5	6	1,65	99,70
22	5,5	0,3	18	7,5	100	5	6	0,19	99,81
23	7,0	0,5	10	7,5	100	5	2	15,33	84,68
24	7,0	0,3	10	5,0	1000	2	6	64,60	93,54
25	7,0	0,1	18	7,5	550	2	6	4,60	99,16
26	8,5	0,3	2	7,5	1000	5	6	74,88	92,51
27	7,0	0,3	18	5,0	550	5	10	14,88	97,29
28	7,0	0,3	10	10,0	100	2	6	1,50	98,50
29	8,5	0,3	2	7,5	100	5	6	1,09	98,91
30	7,0	0,5	10	7,5	1000	5	2	1,35	99,87
31	7,0	0,3	2	10	550	5	2	69,03	87,45
32	8,5	0,3	10	7,5	550	2	10	23,50	95,73
33	8,5	0,3	10	7,5	550	2	2	17,74	96,77
34	7,0	0,3	2	5,0	550	5	2	110,90	79,84
35	7,0	0,5	18	7,5	550	2	6	4,147	99,25
36	7,0	0,5	2	7,5	550	2	6	108,70	80,24
37	5,5	0,3	10	7,5	550	8	10	2,10	99,60
38	5,5	0,3	2	7,5	1000	5	6	139,00	86,10
39	5,5	0,3	18	7,5	1000	5	6	13,04	98,70
40	7,0	0,3	18	10,0	550	5	2	26,30	95,22
41	7,0	0,3	18	5,0	550	5	2	40,13	92,70
42	7,0	0,3	10	10,0	1000	2	6	102,63	89,74
43	5,5	0,3	10	7,5	550	2	2	70,40	87,20
44	8,5	0,3	10	7,5	550	8	10	14,55	97,35
45	8,5	0,3	18	7,5	100	5	6	6,03	93,97
46	7,0	0,3	2	10,0	550	5	10	67,10	87,80
47	7,0	0,3	10	7,5	550	5	6	13,82	97,49
48	8,5	0,5	10	10,0	550	5	6	7,26	98,68
49	7,0	0,3	18	10,0	550	5	10	8,15	98,52
50	7,0	0,1	2	7,5	550	2	6	124,00	77,45
51	8,5	0,3	10	7,5	550	8	2	18,18	96,69
52	8,5	0,1	10	5,0	550	5	6	27,60	94,98
53	7,0	0,5	2	7,5	550	8	6	65,05	98,17
54	7,0	0,1	10	7,5	1000	5	2	100,45	89,96
55	7,0	0,5	10	7,5	1000	5	10	2,16	99,78
56	7,0	0,3	2	5,0	550	5	10	57,60	89,53
57	7,0	0,3	10	7,5	550	5	6	10,02	98,18
58	7,0	0,3	10	10,0	1000	8	6	75,60	92,44
59	7,0	0,1	2	7,5	550	8	6	46,72	91,51
60	5,5	0,1	10	5,0	550	5	6	21,18	96,15
61	7,0	0,3	10	5,0	1000	8	6	21,82	97,82
62	7,0	0,3	10	10,0	100	8	6	1,23	98,77

Tablo 4.2: Devam.

D. No	U (V)	S _{elektrot} (m ²)	j (A/m ²)	q (C)	Faraday (F/m ²)	pH _f (-)	W _{çamur} (kg/m ³)	ENC (kWh/m ³)	ELC (kg/m ³)	OC (\$/m ³)
1	11,33	0,03454	2,8952	60	0,7773	7,84	0,1488	0,2360	0,0183	0,142
2	52,69	0,06987	7,1567	300	3,8865	7,73	0,2943	5,4885	0,0208	1,153
3	30,52	0,07600	3,9474	180	2,3319	7,34	0,2151	1,9069	0,0214	0,476
4	31,12	0,07600	3,9474	180	2,3319	7,69	0,1826	1,9450	0,0213	0,482
5	10,82	0,07600	1,3158	60	2,3319	7,80	0,0760	0,2254	0,0045	0,067
6	11,65	0,03454	2,8952	60	0,7773	7,70	0,1090	0,2427	0,0080	0,089
7	33,91	0,13188	2,2748	180	2,3319	7,62	0,1884	2,1194	0,0316	0,570
8	47,82	0,16570	3,0175	540	6,9958	7,86	0,2693	8,9663	0,0974	2,220
9	44,74	0,03454	14,476	300	3,8865	7,90	0,1488	4,6604	0,0363	1,078
10	48,87	0,07600	6,5790	300	3,8865	7,65	0,1419	5,0906	0,0334	1,144
11	13,14	0,16570	0,6035	108	1,3992	7,64	0,0545	0,4928	0,0009	0,098
12	31,85	0,07600	3,9474	180	2,3319	7,61	0,0986	1,9906	0,0159	0,462
13	50,83	0,06987	7,1567	300	3,8865	7,58	0,1331	5,2948	0,033	1,181
14	12,23	0,0760	1,3158	60	0,7773	7,45	0,0169	0,2548	0,0111	0,107
15	28,45	0,16570	1,8105	180	2,3319	7,78	0,0823	1,7781	0,0343	0,520
16	30,70	0,07600	3,9474	36	0,4664	7,54	0,0105	0,3838	0,0068	0,109
17	12,01	0,07600	1,3158	60	0,7773	7,62	0,0141	0,2502	0,0071	0,085
18	31,61	0,03179	9,4369	180	2,3319	7,56	0,0184	1,9756	0,0105	0,431
19	33,39	0,03250	9,2316	180	2,3319	7,54	0,0176	2,0869	0,0070	0,434
20	31,11	0,07600	3,9474	324	4,1975	7,70	0,1228	3,4998	0,0286	0,817
21	29,76	0,07600	3,9474	180	2,3319	7,58	0,0328	1,8600	0,0166	0,441
22	31,61	0,07600	3,9474	324	4,1975	7,81	0,1169	3,5561	0,0155	0,758
23	48,81	0,07600	6,5789	300	3,8865	7,56	0,2020	5,0844	0,0539	1,252
24	32,19	0,03250	9,2316	180	2,3319	7,55	0,0153	2,0118	0,0098	0,434
25	14,38	0,03179	3,1456	108	1,3992	7,54	0,0020	0,5393	0,0006	0,106
26	27,07	0,07600	3,9474	36	0,4664	7,58	0,0904	0,3384	0,0126	0,131
27	35,90	0,06987	4,2940	324	4,1975	7,77	0,1618	4,0388	0,0571	1,070
28	32,47	0,01570	19,108	180	2,3319	7,58	0,0345	2,0294	0,0115	0,447
29	23,36	0,07600	3,9474	36	0,4664	7,77	0,0723	0,2920	0,0049	0,081
30	44,19	0,07600	6,5789	300	3,8865	7,61	0,2305	4,6032	0,126	0,941
31	27,60	0,03454	8,6856	36	0,4664	7,59	0,047	0,3450	0,0103	0,120
32	29,41	0,03179	9,4369	180	2,3319	7,63	0,0990	1,8381	0,0080	0,392
33	29,50	0,03179	9,4369	180	2,3319	7,84	0,1035	1,8438	0,0089	0,397
34	32,47	0,06987	4,2940	36	0,4664	7,67	0,0550	0,4058	0,0364	0,270
35	52,29	0,03179	15,728	540	6,9958	7,54	0,2060	9,8044	0,0085	1,908
36	31,48	0,03179	15,728	60	0,7773	7,65	0,0061	0,6558	0,0049	0,151
37	29,33	0,16570	1,8105	180	2,3319	7,85	0,1190	1,8331	0,0283	0,498
38	27,97	0,07600	3,9474	36	0,4664	7,65	0,0409	0,3496	0,0021	0,078
39	31,13	0,07600	3,9474	324	4,1975	7,82	0,2445	3,5021	0,0393	0,874
40	29,96	0,03454	8,6856	324	4,1975	7,58	0,2315	3,3705	0,0281	0,789
41	34,57	0,06987	4,2940	324	4,1975	7,83	0,2039	3,8891	0,0155	0,821
42	32,33	0,01570	19,108	180	2,3319	7,87	0,1133	2,0206	0,0125	0,450
43	30,79	0,03179	9,437	180	2,3319	7,68	0,1454	1,9244	0,0130	0,435
44	30,52	0,16570	1,8105	180	2,3319	7,56	0,2509	1,9075	0,0153	0,444
45	32,80	0,07600	3,9474	324	4,1975	7,64	0,3553	3,6900	0,0308	0,864
46	28,65	0,03454	8,6854	36	0,4664	7,53	0,1348	0,3569	0,013	0,0750
47	31,22	0,07600	3,9474	180	2,3319	7,67	0,2211	1,9513	0,0186	0,469
48	47,61	0,03454	14,476	300	3,8865	7,59	0,2085	4,9594	0,0295	1,099
49	30,53	0,03454	8,6856	324	4,1975	7,76	0,2379	3,4346	0,0391	0,860
50	13,19	0,03179	3,1456	12	0,1555	7,56	0,0055	0,0549	0,0219	0,127
51	28,89	0,16570	1,8105	180	2,3319	7,59	0,1210	1,8056	0,0223	0,461
52	14,40	0,06987	1,4313	60	0,7773	7,65	0,0176	0,3000	0,0003	0,059
53	43,50	0,1657	3,0175	60	0,7773	7,62	0,0544	0,9062	0,2306	1,394
54	12,01	0,07600	1,3158	60	0,7773	7,62	0,0339	0,2502	0,0008	0,052
55	48,29	0,0760	6,5789	300	3,8865	7,68	0,2658	5,0303	0,0193	1,058
56	33,26	0,06987	4,2940	36	0,4664	7,75	0,0260	0,4158	0,0045	0,103
57	32,75	0,07600	3,9474	180	2,3319	7,78	0,1800	2,0469	0,0170	0,479
58	27,91	0,05020	5,9713	180	2,3319	7,66	0,1993	1,7443	0,0273	0,476
59	12,12	0,1657	0,6035	12	0,1555	7,86	0,0463	0,0505	0,0053	0,038
60	13,03	0,06987	1,4313	60	0,7773	7,95	0,0463	0,2715	0,0065	0,086
61	32,25	0,13188	2,2748	180	2,3319	7,63	1,4121	2,0156	0,0018	0,393
62	29,32	0,05024	5,9713	180	2,3319	7,64	0,1828	1,8325	0,0381	0,550

Tablo 4.2: Devam.

D. No	RC	n_{Al}	n_{As}	$n_{Al/As}$	q_e	
	($\mu\text{g/L C}$)	(mol)	(mol)	(mol Al/mol As)	($\mu\text{g As/mg Al}$)	($\mu\text{g As/C}$)
1	8,645	0,000005533	0,0002073	37,47	74,14	6,92
2	1,833	0,000005866	0,0010364	176,68	15,72	1,47
3	3,037	0,000005831	0,0006218	106,65	26,05	2,43
4	3,047	0,000005851	0,0006218	106,28	26,14	2,44
5	1,571	0,000001006	0,0002073	206,11	13,48	1,26
6	8,884	0,000005686	0,0002073	36,45	76,20	7,11
7	0,554	0,000001064	0,0006218	584,46	4,75	0,44
8	1,018	0,000005866	0,0018655	318,02	8,73	0,81
9	1,833	0,000005866	0,0010364	176,68	15,72	1,47
10	0,327	0,000001045	0,0010364	991,46	2,80	0,26
11	4,802	0,000005532	0,0003731	67,45	41,18	3,84
12	3,014	0,000005786	0,0006218	107,47	25,85	2,41
13	1,833	0,000005867	0,0010364	176,66	15,72	1,47
14	1,609	0,000001030	0,0002073	201,29	13,80	1,29
15	3,032	0,000005822	0,0006218	106,81	26,01	2,43
16	2,778	0,000001067	0,0001244	116,60	23,82	2,22
17	14,323	0,000009166	0,0002073	22,61	122,84	11,46
18	3,010	0,000005779	0,0006218	107,60	25,82	2,41
19	0,443	0,000000850	0,0006218	731,84	3,80	0,35
20	3,086	0,000010667	0,0011193	104,94	26,47	2,47
21	3,056	0,000005867	0,0006218	106,00	26,21	2,44
22	0,308	0,000001065	0,0011193	1.051,33	2,64	0,25
23	0,282	0,000000903	0,0010364	1.147,49	2,42	0,23
24	5,197	0,000009978	0,0006218	62,32	44,57	4,16
25	5,050	0,000005818	0,0003731	64,13	43,31	4,04
26	25,698	0,000009868	0,0001244	12,60	220,40	20,56
27	1,652	0,000005708	0,0011193	196,10	14,17	1,32
28	0,556	0,000001067	0,0006218	582,98	4,76	0,44
29	2,748	0,000001055	0,0001244	117,88	23,56	2,20
30	3,329	0,000010652	0,0010364	97,29	28,55	2,66
31	13,360	0,000005130	0,0001244	24,24	114,59	10,69
32	2,925	0,000005616	0,0006218	110,73	25,09	2,34
33	2,957	0,000005677	0,0006218	109,53	25,36	2,37
34	12,197	0,000004684	0,0001244	26,55	104,61	9,76
35	1,011	0,000005822	0,0018655	320,40	8,67	0,81
36	7,355	0,000004707	0,0002073	44,04	63,08	5,88
37	3,056	0,000005867	0,0006218	106,00	26,21	2,44
38	23,917	0,000009184	0,0001244	13,54	205,12	19,13
39	3,046	0,000010528	0,0011193	106,32	26,13	2,44
40	1,616	0,000005586	0,0011193	200,38	13,86	1,29
41	1,574	0,000005439	0,0011193	205,81	13,50	1,26
42	4,985	0,000009572	0,0006218	64,97	42,76	3,99
43	2,664	0,000005116	0,0006218	121,56	22,85	2,13
44	2,975	0,000005711	0,0006218	108,88	25,51	2,38
45	0,290	0,000001002	0,0011193	1.116,75	2,49	0,23
46	13,414	0,000005151	0,0001244	24,14	115,05	10,73
47	2,979	0,000005719	0,0006218	108,73	25,55	2,38
48	1,809	0,000005789	0,0010364	179,03	15,52	1,45
49	1,672	0,000005780	0,0011193	193,66	14,34	1,34
50	35,500	0,000004544	0,0000415	9,12	304,47	28,40
51	2,955	0,000005673	0,0006218	109,62	25,34	2,36
52	8,707	0,000005572	0,0002073	37,20	74,67	6,97
53	8,083	0,000005173	0,0002073	40,07	69,32	6,47
54	14,993	0,000009595	0,0002073	21,60	128,59	11,99
55	3,326	0,000010644	0,0010364	97,37	28,53	2,66
56	13,678	0,000005252	0,0001244	23,68	117,31	10,94
57	3,000	0,000005760	0,0006218	107,96	25,73	2,40
58	5,136	0,000009860	0,0006218	63,07	44,05	4,11
59	41,940	0,000005368	0,0000415	7,72	359,70	33,55
60	8,814	0,000005641	0,0002073	36,75	75,59	7,05
61	5,434	0,000010434	0,0006218	59,60	46,61	4,35
62	0,549	0,000001054	0,0006218	590,24	4,71	0,44



Şekil 4.21: Al anotlar As(V) için yanıtların deneysel-model ilişkisi. Al anotlar As(V) için C_f ($\mu\text{g/L}$), R_e (%), ENC (kWh/m^3), ELC (kg/m^3), OC ($\$/\text{m}^3$), q_e ($\mu\text{gAs/mgAl}$)'nin deneysel-model ilişkisi.

Tablo 4.3: Al anotlar ile As(V) giderimi için ANOVA sonuçları.

Yanıtlar	R ²	Adj-R ²	S.D.	CV	PRESS	F-value	Prob>F	AP
C _f (µg/L)	0.912	0.794	17.62	58.49	56602	7.70	<0,001	11
R _e (%)	0.872	0.710	3.260	3.44	1933	5.06	<0,001	9.5
ENC (kWh/m ³)	0.991	0.978	0.310	13.79	17.30	78.94	<0,001	39
ELC (kg/m ³)	0.996	0.991	0.001	6.35	0.002	201.4	<0,001	60
OC (\$/m ³)	0.966	0.921	0.130	24.11	3.15	21.36	<0,001	22
q _e (µg As/mg Al)	0.902	0.769	33.62	66.69	0.001	6.82	<0,001	13
q _e (µg As/C)	0.902	0.769	3.140	66.69	1818	6.82	<0,001	13

4.1.2. Al anotlar ile As(V) giderimi üzerine değişken etkileri

Alüminyum elektrotların kullanıldığı EC prosesinde oluşan alüminyum iyonları, çözeltinin pH'a bağlı olarak monomerik ve polimerik alüminyum hidroksit kompleks türlerini oluşturur. Bu kompleksler pH 4-7 aralığında polimerize olma eğilimindedir. EC prosesi ile arsenik gideriminde, proses esnasında oluşan Al flokları tarafında adsorpsiyon ve/veya çökeltme ile arsenik gideriminin gerçekleştiği ifade edilmiştir [Koby vd., 2011a], [Wan et al., 2011], [Kuan et al., 2009], [Kumar et al., 2004].

Doğal suların pH değeri genellikle 7.0'nin üzerindedir. pH_i 5.5-6.5 arasında As(V) giderim veriminin yüksek pH_i değerlerine göre yüksek olduğu görülmüştür. Çünkü Al(OH)_{3(s)} floklarının pH_i 5.5-6.0 arasında çökmesinin uygun ve sudaki alüminyumun çözünürlüğünün minimum olduğu bilinmektedir. Al hidroksil floklarının çöktüğü optimum pH_i değerlerinde baskın As(V) türleri ise H₂AsO₄⁻ ve HAsO₄²⁻ şeklinde suda bulunmaktadır. Al anotların kullanıldığı EC prosesinde sudan As(V) iyonlarının adsorpsiyon veya kompleks oluşum reaksiyonları ile

giderilmektedir. Ancak pH 9.5 üzerinde ise çözeltide $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ oluşumu ile verim düşmektedir. Oluşan bu iyon adsorpsiyon ve yüzey kompleks oluşum reaksiyonlarını olumsuz bir şekilde etkilemektedir. Tablo 4.2'deki sonuçlara bakıldığında 18 ve 32 nolu deneysel sonuçlardan pH_i 5.5'de As(V) giderim verimi %98.51 iken pH_i 8.5'da ise %95.73'dir. Tablo 4.2'ye bakacak olursak 18 ve 32 nolu deneyler için çıkış pH_f 7.56 ve 7.63'dir. Şekil 4.7 ve 4.8'de bu durumu teyit etmektedir. pH_i arttıkça As(V) giderim verimi biraz düşmektedir. Sonuç olarak suyun pH değeri çok yüksek değerlerde (pH_i 8.5 üzerinde) olmadıkça çıkış As(V) değeri istenen değerlerde ($C_{\text{WHO}} = 10 \mu\text{g/L}$) olmaktadır.

Al anotlar ile As(V) giderimi üzerine etki eden en önemli değişkenlerden biri de uygulanan akımdır. Uygulanan akım şiddeti hem enerji tüketimini hem de anottaki elektrot çözünmesini etkilediği için As(V) giderimi üzerine diğer değişkenlerden daha fazla etkisi olmaktadır. Tablo 4.2'de verilen sonuçlara baktığımızda 1 ve 48 nolu deneylerdeki aynı deneysel koşullarda (pH_i 8.5, $t_{\text{EC}} = 10$ dakika, $d_p = 10$ mm, $C_o = 550 \mu\text{g/L}$ As(V), $h = 5$ cm ve $Q_{\text{hava}} = 6$ L/dakika) $i = 0.1$ A'de As(V) giderim verimi %94.31 iken $i = 0.5$ A'de ise %98.68'dir. Ayrıca 53 ve 59 nolu deneylerde de aynı deneysel koşullarda (pH_i 7.0, $t_{\text{EC}} = 2$ dakika, $d_p = 7.5$ mm, $C_o = 550 \mu\text{g/L}$ As(V), $h = 8$ cm ve $Q_{\text{hava}} = 6$ L/dakika) $i = 0.1$ A'de As(V) giderim verimi %91.51 iken $i = 0.5$ A'de ise %98.17'dir. Şekil 4.8'de i arttıkça $\%R_e$ 'nin arttığı görülmektedir.

EC prosesinde As giderimini etkileyen en önemli parametre EC süresidir. EC süresi arttıkça Al anotlardan çözünen Al(III) miktarında artacaktır. Ayrıca bu anot çözünmesi aynı zamanda uygulanan akım şiddetine de bağlı olduğu unutulmamalıdır. Tablo 4.2'ye baktığımızda 46 ve 49 nolu deneysel sonuçlarda (pH_i 7.0, $i = 0.3$ A, $d_p = 10$ mm, $C_o = 550 \mu\text{g/L}$ As(V), $h = 5$ cm ve $Q_{\text{hava}} = 10$ L/dakika) $t_{\text{EC}} = 2$ dakika'dan 18 dakika'ya artırıldığında As giderim verimi de %87.80'den %98.52'ye çıkmaktadır. 59 ve 11 nolu deneylerde ise benzer sonuçlar elde edildiği görülmektedir. Burada aynı koşullarda (pH_i 7.0, $i = 0.1$ A, $d_p = 7.5$ mm, $C_o = 550 \mu\text{g/L}$ As(V), $h = 8$ cm ve $Q_{\text{hava}} = 6$ L/dakika), t_{EC} 2 ve 18'inci dakika'larda sırasıyla %91.51 ve %94.29 As giderim verimi sağlanmıştır.

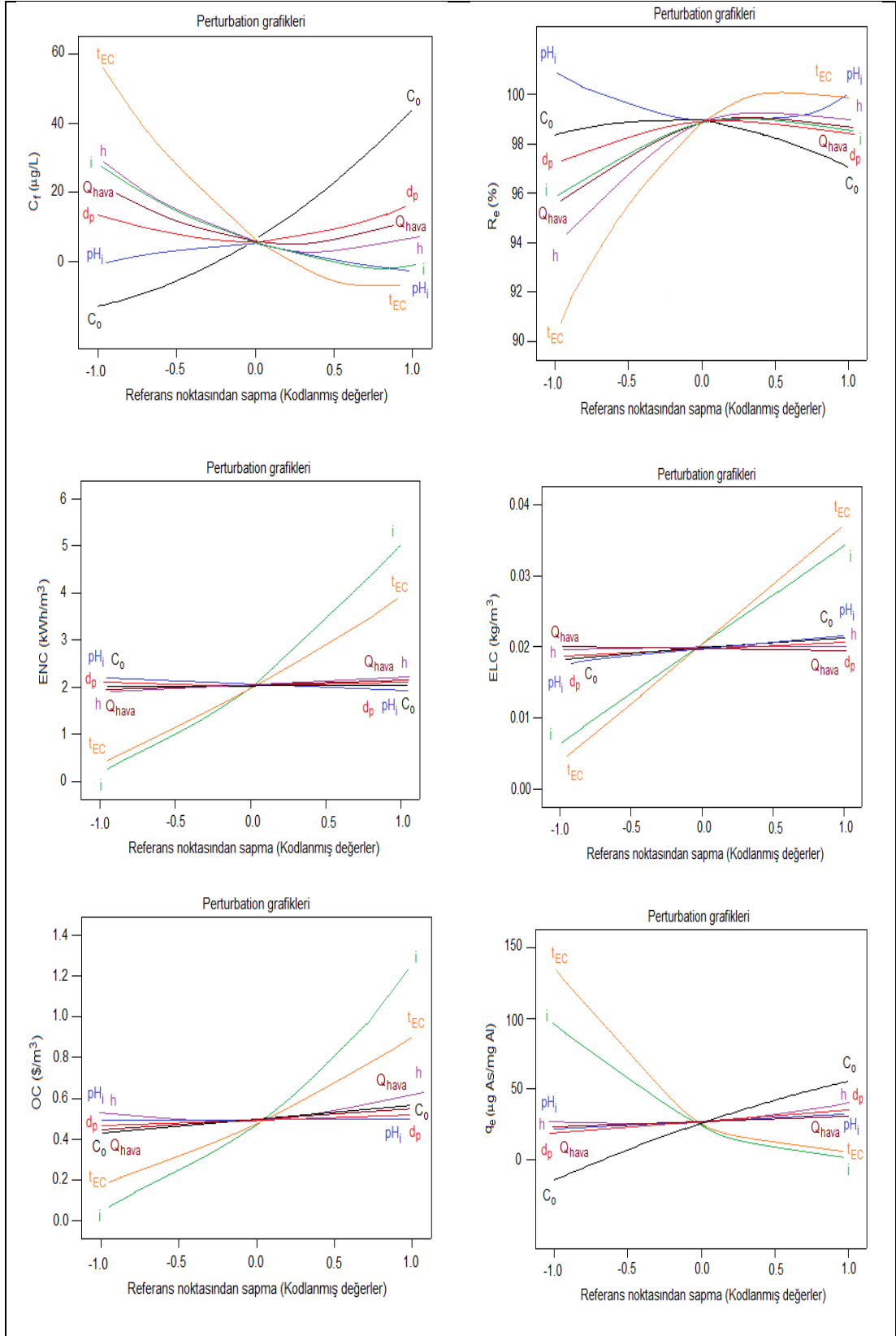
EC prosesi ile As(V) giderimini Al anot çapı da etkiler. Anot çapı küçüldükçe yüzey alanı artar. Bu durumda uygulanan akım sabit olduğuna göre anot yüzey alanının artması ile anotlardan çözünen Al miktarı yani çözeltideki Al(III) iyonları artacaktır.

Tablo 4.2'ye baktığımızda 40 ve 41 nolu deneylerde (pH_i 7.0, $i = 0.3$ A, $t_{EC} = 2$ dakika, $C_o = 550$ $\mu\text{g/L}$ As(V), $h = 5$ cm ve $Q_{hava} = 2$ L/dakika) $h = 5$ cm'de %92.7 ve $h = 10$ cm'de ise %95.22'lik As(V) giderimi elde edilmiştir. Burada As giderim verimi d_p büyüdükçe arttığı görülmektedir. Bu artış çok fazla olmayıp, As(V) giderimi üzerine d_p 'nin çok fazla bir etkisinin olmadığını göstermektedir. 31 ve 34 nolu deneysel sonuçlarda bu sonucu teyit etmektedir.

Tablo 4.2'den de görülebileceği gibi aynı koşullarda (pH_i 7.0, $i = 0.3$ A, $t_{EC} = 10$ dakika, $d_p = 10$ mm, $h = 8$ cm ve $Q_{hava} = 6$ L/dakika) $C_o = 100$ $\mu\text{g/L}$ 'de As(V) giderim verimi $R_e = \%98.8$ ve $C_o = 1000$ $\mu\text{g/L}$ 'de ise $R_e = \%92.4$ olmaktadır (deney no 58 ve 62). Aynı tabloda 5 ve 15 nolu deneylere bakarsak benzer deneysel koşullarda (pH_i 7.0, $i = 0.1$ A, $t_{EC} = 10$ dakika, $d_p = 7.5$ mm, $h = 5$ cm ve $Q_{hava} = 10$ L/dakika), $C_o = 100$ $\mu\text{g/L}$ 'de $R_e = \%94.3$ ve $C_o = 1000$ $\mu\text{g/L}$ 'de ise $R_e = \%85.9$ As(V) giderimi elde edilmiştir. Bu sonuçlardan da görülebileceği gibi C_o arttıkça As(V) giderim veriminin azaldığı görülmektedir. Literatürdeki bilgiler de bu durumu teyit etmektedir [Wan et al., 2011], [Kuan et al., 2009], [Kumar et al., 2004].

Al anotların kullanıldığı EC reaktöründeki değişkenlerden biri de reaktördeki anot yüksekliğidir. Reaktördeki anot yüksekliği veya miktarı arttıkça anotlardan çözünen Al miktarında artacaktır. Bu durum As(V) giderim verimini etkileyecektir. Tablo 4.2'de 7 ve 19 nolu deneysel sonuçlara bakacak olursak (pH_i 7.0, $i = 0.3$ A, $t_{EC} = 10$ dakika, $d_p = 5$ mm, $C_o = 100$ $\mu\text{g/L}$ As(V), $h = 8$ cm ve $Q_{hava} = 6$ L/dakika), $h = 8$ cm'de As(V) giderim verimi %99.75 iken $h = 2$ cm'de ise %79.66 olarak bulunmuştur. 24 ve 61 nolu deneylerde (pH_i 7.0, $i = 0.3$ A, $t_{EC} = 10$ dakika, $d_p = 5$ mm, $C_o = 1000$ $\mu\text{g/L}$ As(V) ve $Q_{hava} = 6$ L/dakika) ise $h = 8$ cm'de As(V) giderim verimi %97.82 iken $h = 2$ cm'de ise %93.54 olarak belirlenmiştir. 15 ve 43 nolu deneylerde de benzer sonuçlar elde edilmiştir. EC reaktöründeki anot yüksekliği arttıkça As giderim veriminin arttığı saptanmıştır.

Al anotlar ile As(V) giderimini etkileyebilecek bir diğer değişkende EC reaktöre beslenen hava debisidir. Tablo 4.2'ye baktığımızda 14 ve 5 nolu deneylerde hava debisi arttıkça $Q_{hava} = 2$ L/dakikadan 10 L/dakika 'ya) As giderim veriminin yaklaşık yüzde 2.5 azaldığını ($R_e = \%96.54$ 'den %94.29'a) ortaya koymuştur. Aynı şekilde tablodaki 17 ve 54 nolu deneylerde de benzer sonuçlar görülmüştür. Burada $Q_{hava} = 2$ L/dakika 'da $R_e = \%89.96$ iken $Q_{hava} = 10$ L/dakika 'da ise $R_e = \%85.94$ 'e düşmüştür. Ayrıca 44 ve 51 nolu deneylerde de benzer sonuçlar bulunmuştur. Şekil

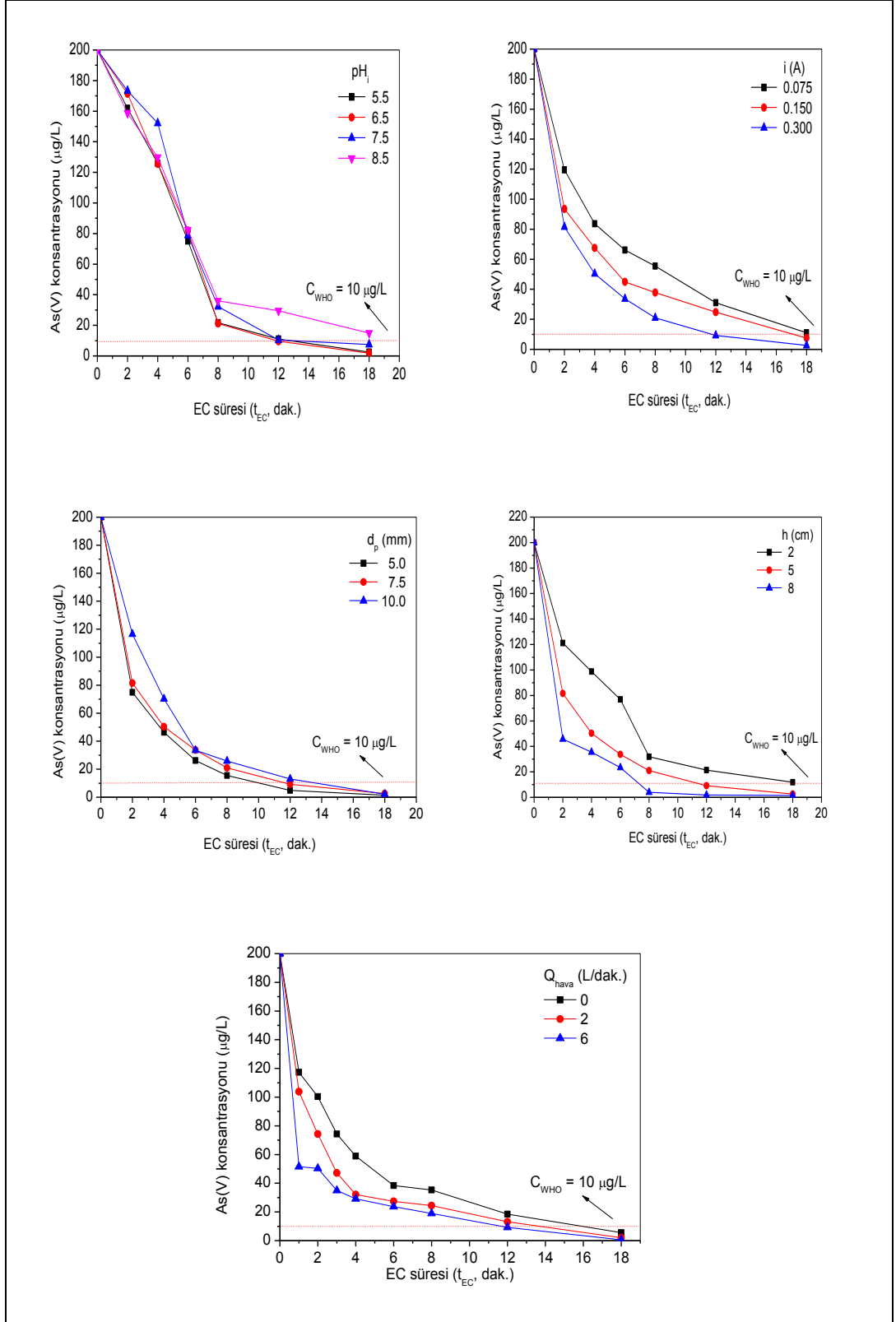


Şekil 4.22: Al anotlar ile As(V) giderimi perturbation grafikleri. Al anotlar ile As(V) giderimi C_f (µg/L), R_e (%), ENC (kWh/m³), ELC (kg/m³), OC (\$/m³), q_e (µgAs/mgAl) grafikleri.

4.23'de benzer durum söz konusudur. Beslenen havanın As(V) giderimi verimini biraz azalttığı saptanmıştır. Bunun nedenlerinden biri büyük bir olasılıkla anot yüzeylerinin oksitlenmesi (pasivizasyon) ile oluşan metal oksitlerdir. Bir diğeri ise anotların elektriksel iletkenliğinin aşırı hava beslemesinden dolayı azalması olabilir. Bu nedenler özel bir çalışma yapılarak araştırılması gerekmektedir. Ayrıca Al anotlar ile As(V) giderimi için; $RC = 0.29-41.94 \mu\text{g As/L.C}$ ve $q_e = 2.42-359.7 \mu\text{g As/mg Al}$ (veya $0.23-33.6 \mu\text{g As/C}$) arasında değiştiği görülmektedir. ENC, ELC ve OC ise $0.0505-8.966 \text{ kWh/m}^3$, $0.0008-0.2306 \text{ kg/m}^3$ ve $0.038-2.220 \text{ \$/m}^3$ arasında bulunmuştur. EC esnasında oluşan çamur miktarı ise $0.002-1.41 \text{ kg/m}^3$ (kuru ağırlık olarak) olarak hesaplanmıştır.

Şekil 4.23'den de görülebileceği gibi pH 7.0'nin altında daha düşük t_{EC} süresinde (yaklaşık 12 dakika) içme sularında istenen As konsantrasyon değeri ($C_{WHO} = 10 \mu\text{g/L}$) sağlanmaktadır. pH 8.5'da ise bu süre uzamaktadır. Alüminyumun elektroliz ve hidroliz reaksiyonlarına baktığımızda yaklaşık pH 6.0'da $\text{Al(OH)}_{3(s)}$ optimum oluşumu söz konusudur. Düşük pH değerlerinde oluşan Al(OH)^{2+} , Al(OH)_2^+ , $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ gibi monomerik ve polimerik Al türlerinin sudaki H_2AsO_4^- ve HAsO_4^{2-} arsenik türlerinin etkileşimi ve diğer taraftan oluşan $\text{Al(OH)}_{3(s)}$ 'in bu arsenat iyonlarını adsorpsiyonu ve yüzey kompleksleşme reaksiyonları daha müsait olmaktadır. EC esnasında sudaki hidroksil iyonları yüksek pH değerlerinin de daha da artmaktadır. Sudaki hidroksil iyonları arsenat iyonlarının oluşan Al türleri ile etkileşimini biraz da olsun engellemektedir. Bu sonuçlardan anlaşılabileceği üzere düşük pH değerlerinde (pH 7.0'in altında) daha çok yük nötralizasyonu ve yüzey kompleksleşme reaksiyonlarının etkili olduğu, diğer taraftan ise daha yüksek pH değerlerinde ise adsorpsiyon mekanizması ile As(V)'in giderildiği düşünülmektedir. Literatürdeki sonuçlarda bu durumu desteklemektedir [Kuan et al., 2009], [Kumar et al., 2004].

Uygulanan akım şiddeti arttıkça istenen As konsantrasyon değeri ($C_{WHO} = 10 \mu\text{g/L}$) sağlanmak için gerekli t_{EC} süresi kısalmaktadır. $i = 0.075$ ve 0.15 A değerlerinde $t_{EC} = 18$ dakika'nın üzerinde ve $i = 0.30 \text{ A}$ 'de ise $t_{EC} = 12$ dakika olmaktadır (Şekil 4.23). i arttıkça t_{EC} değerinin azaldığı görülmektedir. Al anot çapının As(V) giderimi üzerine fazla bir etkisinin olmadığı Şekil 4.23'den görülmektedir.



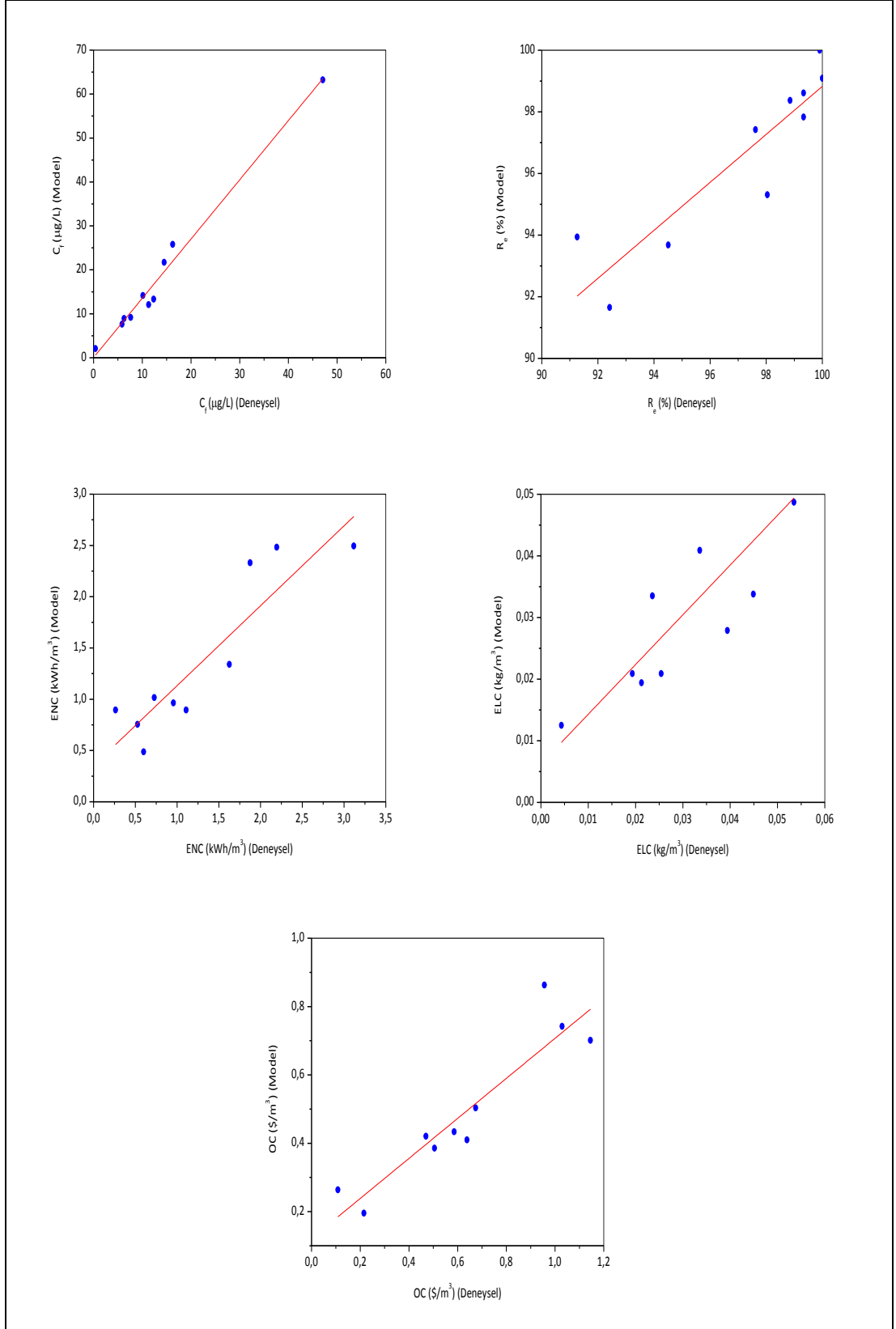
Şekil 4.23: Al anotlar ile As(V) giderimi için değişken etkileri. Al anotlar ile As(V) giderimi için pH_i etkisi, i etkisi, d_p etkisi, h etkisi, Q_{hava} etkisi.

4.1.3. Al anotlarla As(V) için model doğrulama ve optimizasyon

Yanıtlara göre Al anotlar ile As(V) gideriminde bağımsız değişkenler ile oluşturulan model eşitliklerinin doğruluğu test edilmiştir. Şekil 4.24 ve Tablo 4.4’de bu konu ile ilgili sonuçlar verilmiştir. Tablo 4.2’de verilen koşullar dışında ilave deneyler yapılarak modelde yerine yazılarak yanıtlar ve her bir yanıtın bir değerlendirilmesi yapılmıştır. Bu sonuçlardan görüldüğü gibi $R^2 = 0.83-0.98$ aralığında değiştiği görülmektedir. Diğer taraftan ise Prob>F değeri ise <0,0001’dir. Bu sonuçlar bize deneysel sonuçlar ile model sonuçlarının oldukça yüksek uyumlu olduğunu göstermekte ve modelimizin sonuçlarının doğruluğunun ve güvenilirliğinin bir ispatı olmaktadır. Ayrıca standart yüzde hatalarda kabul edilebilir sınırlar içinde olduğu görülmektedir.

Tablo 4.4: Al anotlar As(V) için model doğrulama için istatistiksel veriler.

Yanıtlar	R^2	Standart Yüzde Hata	Prob>F
$C_f (\mu\text{g/L})$	0.981	0.06	<0,0001
$R_e (\%)$	0.921	1.73	<0,0001
ENC (kWh/m ³)	0.797	1.45	<0,0001
ELC (kg/m ³)	0.720	1.95	<0,0001
OC (\$/m ³)	0.832	0.062	<0,0001
$q_e (\mu\text{g As/mg Al})$	0.901	1.05	<0,0001
$q_e (\mu\text{g As/C})$	0.901	0.02	<0,0001



Şekil 4.24: Al anotlar ile As(V) için model-deneysel doğrulama grafikleri. Al anotlar ile As(V) için C_f ($\mu\text{g/L}$), R_e (%), ENC (kWh/m^3), ELC (kg/m^3), OC ($\text{\$/m}^3$) etkilerini grafikleri.

- Optimizasyon sonuçları:

Al bilye anotlar ile yeraltı suyu örneğinden As(V) giderimi için optimizasyonda birçok kriter dikkate alınabilir. As(V) gideriminde EC prosesi için önemli olan ve aşağıda ifade edilen üç farklı kritere göre optimizasyon yapılmıştır:

i) Al bilye anotların kullanıldığı EC arıtım işlemi sonunda değişkenler (pH_i , i , t_{EC} , C_o , h , d_p ve Q_{hava}) 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: $pH_i = 6.82$, $i = 0.39$, $t_{EC} = 17.6$ dakika, $d_p = 9.08$ mm, $C_o = 490 \mu g/L$, $h = 3.7$ cm ve $Q_{hava} = 3.04$ L/dakika ve yanıtların değerleri ise $C_f = 6.32 \mu g/L$, $R_e = \%97.5$, $ENC = 5.6488 \text{ kWh/m}^3$, $ELC = 0.0474 \text{ kg/m}^3$, $OC = 1.175 \text{ \$/m}^3$ ve $q_e = 14.89 \mu g \text{ As/mg Al}$ ($1.39 \mu g \text{ As/C}$) olarak bulunmuştur.

ii) Al bilye anotların kullanıldığı EC arıtım işlemi sonunda çıkış toplam As konsantrasyonu (C_f) içme sularında istenen limit değer olan $9.9 \mu g/L$ (hedef değer) ve bunun dışındaki tüm değişkenler ve yanıtlar aralığında olsun durumunda optimizasyon yapılmıştır. Bu durumda değişkenlerin optimum değerleri: $pH_i = 7.03$, $i = 0.29$, $t_{EC} = 10.12$ dakika, $d_p = 7.37$ mm, $C_o = 613.4 \mu g/L$, $h = 5.1$ cm ve $Q_{hava} = 6.4$ L/dakika ve yanıtların değerleri ise $C_f = 9.9 \mu g/L$, $R_e = \%98.87$, $ENC = 1.8453 \text{ kWh/m}^3$, $ELC = 0.01976 \text{ kg/m}^3$, $OC = 0.442 \text{ \$/m}^3$ ve $q_e = 32.35 \mu g \text{ As/mg Al}$ ($3.02 \mu g \text{ As/C}$) olarak belirlenmiştir.

iii) As gideriminde EC arıtım işlemi sonunda As giderim verimi (R_e) maksimum (kriter) ve OC (minimum) olsun, diğer taraftan değişkenler ve yanıtlar değer aralıklarında (hiçbir kriter olmaması) olması düşünülmüştür. Bu durumda değişkenlerin optimum değerleri: $pH_i = 6.03$, $i = 0.11$, $t_{EC} = 12.27$ dakika, $d_p = 10$ mm, $C_o = 397.4 \mu g/L$, $h = 5.96$ cm ve $Q_{hava} = 5.08$ L/dakika ve yanıtların değerleri ise $C_f = 1.26 \mu g/L$, $R_e = \%99.99$, $ENC = 0.2455 \text{ kWh/m}^3$, $ELC = 0.00952 \text{ kg/m}^3$, $OC = 0.037 \text{ \$/m}^3$ ve $q_e = 46.61 \mu g \text{ As/mg Al}$ ($4.35 \mu g \text{ As/C}$) olarak bulunmuştur. Tüm bu amaçlarda istenen veya arzu edilen değer (desitability) 0.90-1.0 arasında olduğu görülmüş olup, önem derecesi 3'dür.

4.2. Al anotlar ile As(III) giderim çalışmaları

4.2.1. Al anotlar ile As(III) giderimi için modelleme sonuçları

Bu çalışmada EC reaktörü kullanılarak, Al bilye anotlar ile yeraltı su örneğinden As(III) giderimi incelenmiştir. Bu amaçla farklı çaplarda Al bilye anotların kullanıldığı EC prosesinde As(III) giderimi üzerine etki etmesi düşünülen parametrelerin (bağımsız değişkenlerin) etkileri optimize edilerek bir değerlendirilme yapılmıştır. Al bilye anotların kullanıldığı EC reaktör ile kullanılan yeraltı suyu örneğinden arsenik gideriminde: başlangıç pH değeri (x_1 : pH_i), uygulanan akım (x_2 : i), EC süresi (x_3 : t_{EC}), Al anot çapı (x_4 : d_p), As(III) başlangıç konsantrasyonu (x_5 : C₀), anot yüksekliği (x_6 : h) ve hava debisi (x_7 : Q_{hava}) en önemli bağımsız değişkenler olarak dikkate alınmıştır. Diğer bağımsız değişken aralıkları literatürde yer alan araştırmalar, daha önce yapmış olduğumuz çalışma ve deneyimlerimiz dikkate alınarak seçilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda As(III) içeren yeraltı suyu örneğinden As giderimi için bağımsız proses değişkenleri ve seviyeleri Tablo 4.5’de verilmiştir.

Tablo 4.5: Al anotlar ile As(III) giderimi için bağımsız değişken seviyeleri.

Bağımsız değişkenler	Değişken seviyeleri ve aralıkları		
	-1	0	+1
x_1 : Başlangıç pH _i (-)	5.5	7.0	8.5
x_2 : Uygulanan akım (i, A)	0.1	0.30	0.50
x_3 : EC süresi (t _{EC} , dakika)	8	15	22
x_4 : Al anot çapı (d _p , mm)	5.0	7.5	10.0
x_5 : As(III) konsantrasyonu (C ₀ , µg/L)	100	550	1000
x_6 : Anot yüksekliği (h, cm)	2	5	8
x_7 : Hava debisi (Q _{hava} , L/dakika)	2	6	10

Tablo 4.6: Al anotlar ile As(III) giderimi deneysel tasarım sonuçları.

D. No	pH (-)	i (A)	t _{EC} (dak.)	d _p (mm)	C _o (µg/L)	h (cm)	Q _{hava} (L/dak.)	C _f (µg/L)	R _e (%)
1	7,0	0,30	15	10,0	100	8	6	19,94	80,06
2	7,0	0,30	8	10,0	550	5	10	94,40	82,84
3	5,5	0,30	22	7,5	1000	5	6	28,20	97,18
4	7,0	0,30	15	7,5	550	5	6	42,39	92,29
5	8,5	0,30	15	7,5	550	2	10	107,80	80,40
6	5,5	0,30	15	7,5	550	8	10	69,33	87,39
7	7,0	0,10	8	7,5	550	8	6	84,58	84,62
8	7,0	0,50	15	7,5	100	5	2	6,08	93,92
9	7,0	0,30	15	5,0	1000	8	6	104,5	89,55
10	7,0	0,10	15	7,5	100	5	10	12,60	87,40
11	5,5	0,30	15	7,5	550	8	2	19,83	96,39
12	5,5	0,30	15	7,5	550	2	10	32,31	94,13
13	7,0	0,10	22	7,5	550	2	6	112,01	79,64
14	5,5	0,30	8	7,5	100	5	6	8,35	91,65
15	7,0	0,30	15	7,5	550	5	6	4,52	99,18
16	5,5	0,30	15	7,5	550	2	2	4,03	99,27
17	7,0	0,50	15	7,5	1000	5	2	10,95	98,91
18	7,0	0,50	22	7,5	550	8	6	0,98	99,82
19	7,0	0,10	15	7,5	100	5	2	23,74	76,26
20	7,0	0,10	8	7,5	550	2	6	150,44	72,65
21	5,5	0,30	8	7,5	1000	5	6	88,85	91,12
22	7,0	0,50	15	7,5	1000	5	10	19,02	98,10
23	8,5	0,30	22	7,5	100	5	6	2,67	97,33
24	8,5	0,30	8	7,5	100	5	6	22,46	77,54
25	7,0	0,30	15	7,5	550	5	6	8,55	98,45
26	8,5	0,30	22	7,5	1000	5	6	46,54	95,35
27	7,0	0,30	22	5,0	550	5	10	4,75	99,14
28	7,0	0,30	15	5,0	1000	2	6	120,40	87,96
29	8,5	0,30	8	7,5	1000	5	6	195,90	80,41
30	8,5	0,30	15	7,5	550	2	2	101,40	81,56
31	7,0	0,30	22	10,0	550	5	10	13,60	97,53
32	7,0	0,30	22	5,0	550	5	2	5,65	98,97
33	8,5	0,30	15	7,5	550	8	2	15,08	97,26
34	7,0	0,10	22	7,5	550	8	6	83,66	84,79
35	7,0	0,30	8	5,0	550	5	2	46,30	91,58
36	7,0	0,30	15	10,0	1000	8	6	95,52	90,45
37	7,0	0,30	15	10,0	1000	2	6	147,14	85,29
38	5,5	0,10	15	10,0	550	5	6	38,00	93,09
39	8,5	0,50	15	10,0	550	5	6	3,10	99,44
40	5,5	0,50	15	5,0	550	5	6	0,22	99,96
41	7,0	0,10	15	7,5	1000	5	10	211,6	78,84
42	7,0	0,50	8	7,5	550	8	6	13,70	97,51
43	8,5	0,50	15	5,0	550	5	6	6,45	98,83
44	7,0	0,50	8	7,5	550	2	6	71,72	86,96
45	7,0	0,30	15	7,5	550	5	6	13,82	97,49
46	7,0	0,10	15	7,5	1000	5	2	195,21	80,48
47	7,0	0,30	15	10,0	100	2	6	18,22	81,78
48	7,0	0,50	15	7,5	100	5	10	3,55	96,45
49	8,5	0,10	15	5,0	550	5	6	120,6	78,07
50	7,0	0,30	15	5,0	100	2	6	13,12	86,88
51	7,0	0,30	15	5,0	100	8	6	6,20	94,00
52	5,5	0,30	22	7,5	100	5	6	1,01	99,00
53	7,0	0,30	22	10,0	550	5	2	1,24	99,77
54	5,5	0,50	15	10,0	550	5	6	8,26	98,50
55	7,0	0,50	22	7,5	550	2	6	5,29	99,04
56	5,5	0,10	15	5,0	550	5	6	75,89	86,20
57	7,0	0,30	15	7,5	550	5	6	37,70	93,15
58	7,0	0,30	8	5,0	550	5	10	63,76	88,41
59	7,0	0,30	8	10,0	550	5	2	33,52	93,91
60	7,0	0,30	15	7,5	550	5	6	22,54	95,90
61	8,5	0,30	15	7,5	550	8	10	16,02	97,09
62	8,5	0,10	15	10,0	550	5	6	112,3	79,58

Tablo 4.6: Devam.

D. No	U (V)	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	21,20	0,0502	5,97134	270	3,49788	7,96	0,2438	1,98750	0,0346	0,897
2	20,05	0,0345	8,68558	144	1,86554	8,17	0,1381	1,00250	0,0565	1,038
3	18,92	0,0760	3,94997	396	5,13022	7,18	0,1768	2,60150	0,0279	0,913
4	21,34	0,0760	3,94997	270	3,49788	8,48	0,1634	2,00062	0,0271	0,787
5	20,37	0,0318	9,43693	270	3,49788	8,46	0,1004	1,90968	0,0005	0,370
6	18,95	0,1166	2,57356	270	3,49788	7,48	0,2061	1,77656	0,0431	0,984
7	10,35	0,1166	0,85785	48	0,62185	8,38	0,0730	0,17250	0,0155	0,265
8	33,90	0,0760	6,58328	450	5,82980	7,38	0,1389	5,29687	0,0426	1,645
9	21,41	0,1319	2,27480	270	3,49788	8,20	0,2071	2,00718	0,0584	1,257
10	10,60	0,0760	1,31666	90	1,16596	8,40	0,0121	0,33125	0,0120	0,243
11	19,26	0,1166	2,57356	270	3,49788	7,06	0,1074	1,80562	0,0479	1,062
12	21,36	0,0318	9,43693	270	3,49788	7,33	0,0685	2,00250	0,0170	0,635
13	9,99	0,0318	3,14564	132	1,71007	8,42	0,0114	0,45787	0,0040	0,147
14	20,47	0,0760	3,94997	144	1,86554	7,42	0,0073	1,02350	0,0286	0,623
15	21,81	0,0760	3,94997	270	3,49788	7,07	0,1190	2,04468	0,0276	0,802
16	21,06	0,0318	9,43693	270	3,49788	5,60	0,0549	1,97437	0,0533	1,175
17	33,68	0,0760	6,58328	450	5,82980	7,34	0,2134	5,26250	0,0508	1,762
18	33,42	0,1166	4,28927	660	8,55037	8,07	0,3943	7,65875	0,1033	3,005
19	10,44	0,0760	1,31666	90	1,16596	7,94	0,0168	0,32625	0,0054	0,143
20	10,64	0,0318	3,14564	48	0,62185	8,13	0,0816	0,17733	0,0036	0,088
21	21,47	0,0760	3,94997	144	1,86554	7,34	0,0094	1,07350	0,0186	0,483
22	35,94	0,0760	6,58328	450	5,82980	8,59	0,1694	5,61562	0,0556	1,901
23	24,91	0,0760	3,94997	396	5,13022	8,35	0,1225	3,42512	0,0370	1,206
24	22,06	0,0760	3,94997	144	1,86554	8,66	0,0241	1,10300	0,0195	0,502
25	20,91	0,0760	3,94997	270	3,49788	8,58	0,2270	1,96031	0,0318	0,849
26	22,30	0,0760	3,94997	396	5,13022	8,43	0,2589	3,06625	0,0218	0,910
27	24,54	0,0699	4,29400	396	5,13022	8,49	0,1541	3,37425	0,0435	1,294
28	24,43	0,0330	9,09918	270	3,49788	8,60	0,1028	2,29031	0,0043	0,500
29	22,57	0,0760	3,94997	144	1,86554	8,82	0,1504	1,12850	0,0266	0,613
30	21,07	0,0318	9,43693	270	3,49788	7,80	0,0608	1,97531	0,0018	0,402
31	19,94	0,0345	8,68558	396	5,13022	8,55	0,1569	2,74175	0,0363	1,065
32	23,85	0,0699	4,29400	396	5,13022	7,93	0,1454	3,27937	0,0999	2,122
33	22,20	0,1166	2,57356	270	3,49788	8,12	0,2648	2,08125	0,0186	0,674
34	9,32	0,1166	0,85785	132	1,71007	8,60	0,1338	0,42716	0,0255	0,464
35	24,10	0,0699	4,29400	144	1,86554	7,74	0,0181	1,20500	0,0266	0,628
36	19,76	0,0502	5,97134	270	3,49788	8,22	0,1790	1,85250	0,0278	0,769
37	22,46	0,0157	19,1083	270	3,49788	8,18	0,1330	2,10562	0,0135	0,603
38	8,77	0,0345	2,89519	90	1,16596	8,43	0,0699	0,27406	0,0054	0,133
39	31,34	0,0345	14,4760	450	5,82980	8,03	0,2923	4,89687	0,1031	2,477
40	32,41	0,0699	7,15666	450	5,82980	7,10	0,3046	5,06406	0,0795	2,155
41	10,05	0,0760	1,31666	90	1,16596	8,83	0,1121	0,31406	0,0088	0,192
42	29,52	0,1166	4,28927	240	3,10923	8,44	0,2029	2,46000	0,0680	1,487
43	36,19	0,0699	7,15666	450	5,82980	8,73	0,2765	5,65468	0,0726	2,163
44	32,86	0,0318	15,7282	240	3,10923	7,63	0,0825	2,73833	0,0070	0,625
45	21,29	0,0760	3,94997	270	3,49788	7,88	0,1440	1,99593	0,0228	0,721
46	9,50	0,0760	1,31666	90	1,16596	7,73	0,0373	0,29687	0,0096	0,200
47	21,62	0,0157	19,1083	270	3,49788	8,26	0,1210	2,02687	0,0084	0,511
48	32,29	0,0760	6,58328	450	5,82980	8,63	0,1748	5,04531	0,0421	1,590
49	9,63	0,0699	1,43133	90	1,16596	8,33	0,0041	0,30093	0,0321	0,538
50	24,81	0,0330	9,09918	270	3,49788	7,87	0,0665	2,32593	0,0107	0,602
51	23,10	0,1319	2,27480	270	3,49788	7,69	0,1403	2,16562	0,0373	0,971
52	20,14	0,0760	3,94997	396	5,13022	6,68	0,0973	2,76925	0,0336	1,030
53	18,49	0,0345	8,68558	396	5,13022	7,66	0,1721	2,54237	0,0388	1,065
54	25,96	0,0345	14,4760	450	5,82980	8,08	0,2099	4,05625	0,1033	2,320
55	32,93	0,0318	15,7282	660	8,55037	7,71	0,2049	7,54645	0,0410	2,049
56	9,84	0,0699	1,43133	90	1,16596	7,58	0,0148	0,30750	0,0383	0,632
57	21,66	0,0760	3,94997	270	3,49788	8,06	0,1026	2,03062	0,0283	0,810
58	21,90	0,0699	4,29400	144	1,86554	7,89	0,0250	1,09500	0,0073	0,318
59	18,86	0,0345	8,68558	144	1,86554	7,79	0,0638	0,94300	0,0139	0,388
60	21,91	0,0760	3,94997	270	3,49788	8,12	0,0734	2,05406	0,0326	0,879
61	21,02	0,1166	2,57356	270	3,49788	7,17	0,1375	1,97062	0,0452	1,052
62	8,83	0,0345	2,89519	90	1,16596	8,44	0,0824	0,27593	0,0365	0,600

Tablo 4.6: Devam.

D. No	RC	n _{Al}	n _{As}	n _{Al/As}	q _e	
	(µg /L C)	(mol)	(mol)	(mol Al/mol As)	(µg As/mg Al)	(µg As/C)
1	0,30	0,00093	0,0000011	873,81	2,54	0,24
2	3,16	0,00050	0,0000061	81,89	27,14	2,53
3	2,45	0,00137	0,0000130	105,58	21,05	1,96
4	1,88	0,00093	0,0000068	137,82	16,12	1,50
5	1,64	0,00093	0,0000059	158,20	14,05	1,31
6	1,78	0,00093	0,0000064	145,54	15,27	1,42
7	9,70	0,00017	0,0000062	26,72	83,16	7,76
8	0,21	0,00155	0,0000013	1.241,44	1,79	0,17
9	3,32	0,00093	0,0000119	78,12	28,45	2,65
10	0,97	0,00031	0,0000012	266,81	8,33	0,78
11	1,96	0,00093	0,0000071	131,95	16,84	1,57
12	1,92	0,00093	0,0000069	135,13	16,44	1,53
13	3,32	0,00046	0,0000058	78,09	28,46	2,65
14	0,64	0,00050	0,0000012	407,10	5,46	0,51
15	2,02	0,00093	0,0000073	128,25	17,33	1,62
16	2,02	0,00093	0,0000073	128,13	17,34	1,62
17	2,20	0,00155	0,0000132	117,89	18,85	1,76
18	0,83	0,00228	0,0000073	311,48	7,13	0,67
19	0,85	0,00031	0,0000010	305,79	7,27	0,68
20	8,32	0,00017	0,0000053	31,13	71,39	6,66
21	6,33	0,00050	0,0000121	40,95	54,27	5,06
22	2,18	0,00155	0,0000131	118,86	18,70	1,74
23	0,25	0,00137	0,0000013	1.054,19	2,11	0,20
24	0,54	0,00050	0,0000010	481,18	4,62	0,43
25	2,01	0,00093	0,0000072	129,20	17,20	1,60
26	2,41	0,00137	0,0000127	107,61	20,65	1,93
27	1,38	0,00137	0,0000073	188,18	11,81	1,10
28	3,26	0,00093	0,0000117	79,53	27,94	2,61
29	5,58	0,00050	0,0000107	46,40	47,89	4,47
30	1,66	0,00093	0,0000060	155,95	14,25	1,33
31	1,35	0,00137	0,0000072	191,28	11,62	1,08
32	1,37	0,00137	0,0000073	188,49	11,79	1,10
33	1,98	0,00093	0,0000071	130,78	16,99	1,58
34	3,53	0,00046	0,0000062	73,34	30,30	2,83
35	3,50	0,00050	0,0000067	74,07	30,00	2,80
36	3,35	0,00093	0,0000121	77,35	28,73	2,68
37	3,16	0,00093	0,0000114	82,03	27,09	2,53
38	5,69	0,00031	0,0000068	45,55	48,79	4,55
39	1,22	0,00155	0,0000073	213,19	10,42	0,97
40	1,22	0,00155	0,0000073	212,08	10,48	0,98
41	8,76	0,00031	0,0000105	29,58	75,13	7,01
42	2,23	0,00083	0,0000072	115,95	19,17	1,79
43	1,21	0,00155	0,0000072	214,51	10,36	0,97
44	1,99	0,00083	0,0000064	130,02	17,09	1,59
45	1,99	0,00093	0,0000071	130,47	17,03	1,59
46	8,94	0,00031	0,0000107	28,98	76,69	7,15
47	0,30	0,00093	0,0000011	855,44	2,60	0,24
48	0,21	0,00155	0,0000013	1.208,88	1,84	0,17
49	4,77	0,00031	0,0000057	54,31	40,92	3,82
50	0,32	0,00093	0,0000012	805,22	2,76	0,26
51	0,35	0,00093	0,0000013	744,23	2,99	0,28
52	0,25	0,00137	0,0000013	1.036,41	2,14	0,20
53	1,39	0,00137	0,0000073	186,98	11,89	1,11
54	1,20	0,00155	0,0000072	215,23	10,33	0,96
55	0,83	0,00228	0,0000073	313,94	7,08	0,66
56	5,27	0,00031	0,0000063	49,19	45,18	4,21
57	1,90	0,00093	0,0000068	136,56	16,27	1,52
58	3,38	0,00050	0,0000065	76,73	28,96	2,70
59	3,59	0,00050	0,0000069	72,24	30,76	2,87
60	1,95	0,00093	0,0000070	132,63	16,75	1,56
61	1,98	0,00093	0,0000071	131,01	16,96	1,58
62	4,86	0,00031	0,0000058	53,28	41,71	3,89

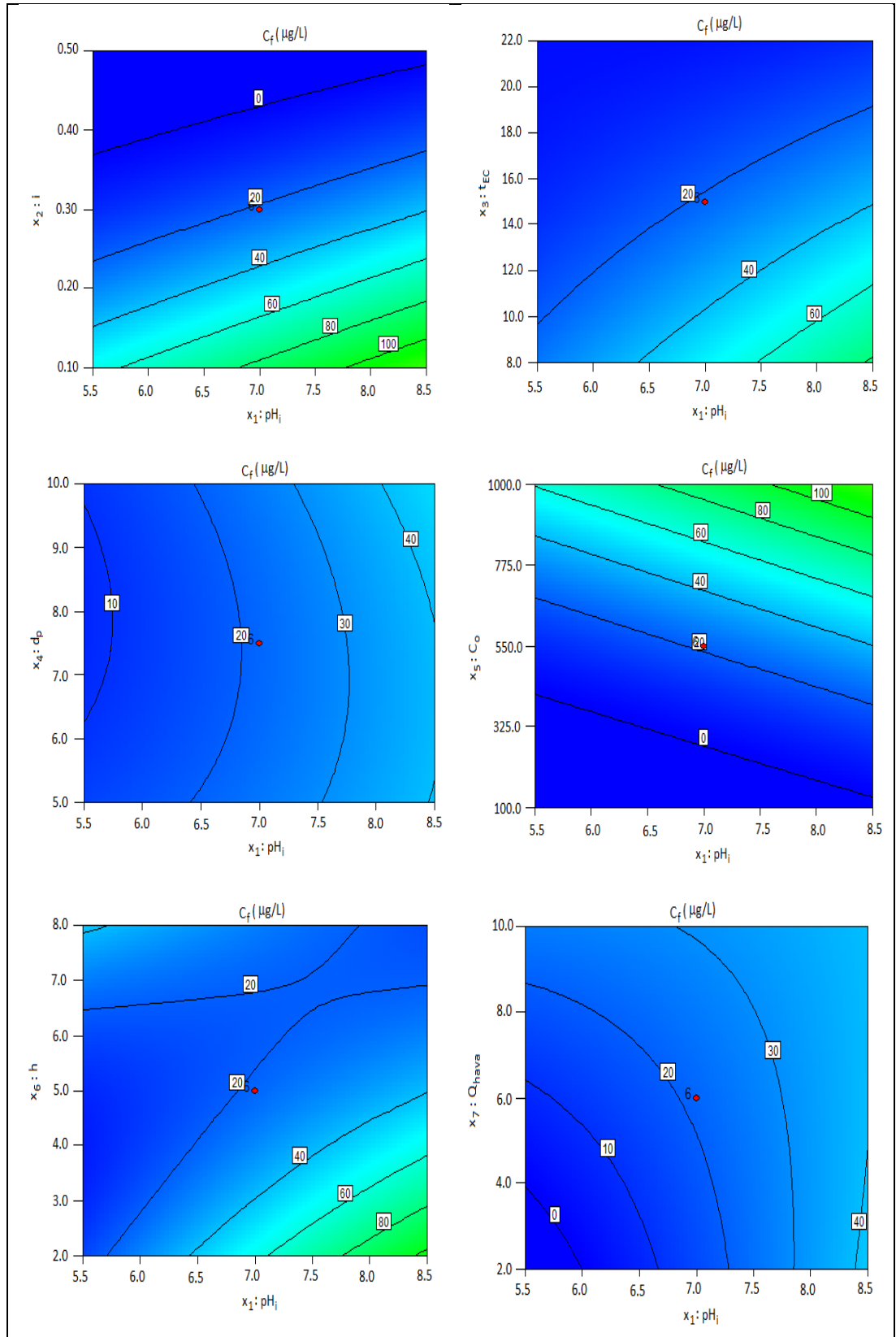
Deneyisel tasarım ve optimizasyon kullanılan programda yer alan Box-Behnken tasarımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneyisel tasarıma göre gerçekleştirilen deneyler ve sonuçları Tablo 4.6’da verilmiştir.

Tablo 4.7: Al anotlar ile As(III) giderimi için ANOVA sonuçları.

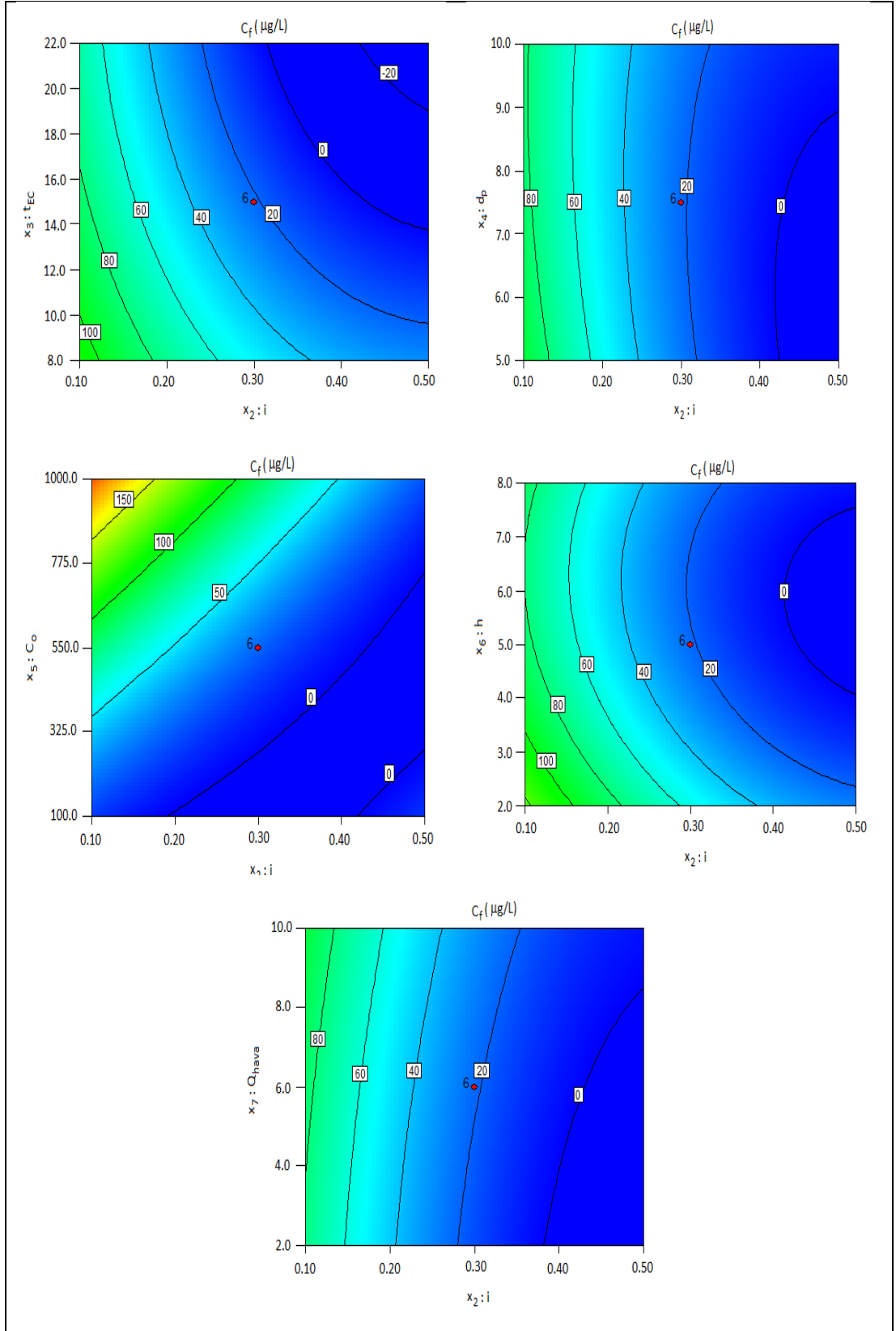
Yanıtlar	R^2	Adj- R^2	S.D.	CV	PRESS	F- value	Prob>F	AP
C_f ($\mu\text{g/L}$)	0.96	0.922	15.17	30.8	35654	21.5	<0,001	19
R_e (%)	0.92	0.822	3.26	3.59	1738	9.02	<0,001	12
ENC (kWh/m^3)	0.99	0.985	0.21	9.33	8.37	11.7	<0,001	44
ELC (kg/m^3)	0.91	0.804	0.011	33.6	0.024	8.13	<0,001	11
OC ($\$/\text{m}^3$)	0.96	0.925	0.18	18.9	5.76	22.4	<0,001	20
q_e ($\mu\text{g As/mg}$ Al)	0.97	0.933	4.94	22.4	4502.5	25.2	<0,001	20
q_e ($\mu\text{g As/C}$)	0.97	0.933	0.46	22.4	39.18	25.2	<0,001	20

EC gerçekleştirilen yeraltı suları ile ilgili olarak elde edilen ANOVA sonuçları ve istatistiksel verilerin bir değerlendirilmesi ise Tablo 4.7’de verilmiştir. R^2 ve Adj- R^2 ’nin 1’e yakın olması, kurulan matematiksel modellerin bağımsız girdi değişkenleri (tasarım değişkenleri: pH_i , i , t_{EC} , d_p , C_o , h ve Q_{hava}) ile çıktı değişkenleri (C_f , R_e , ENC, ELC, OC ve q_e) arasındaki ilişkiyi iyi temsil ettiğinin bir ölçüsü olarak dikkate alınır. Kurulan matematiksel modellerinin uygunluğunun tespit edildiği p-değeri (Prob>F), R^2 ve Adj- R^2 değerleri çıktı değişkenleri için elde edilir. Tablo 4.7’ye baktığımızda elde edilen yanıtların (C_f , R_e , ELC, ENC, q_e ve OC) kuadratik modele uyduğu ve yüksek R^2 ve Adj R^2 verdiği saptanmıştır. Tablo 4.7’de F değerleri (Prob>F) (<0,0001) olduğundan modeldeki terimlerin istenilen yanıtlar üzerinde önemli bir etkisi olduğunu göstermektedir. Ayrıca R^2 (≥ 0.916) ve Adj R^2 (≥ 0.822) değerleri de bu durumu desteklemektedir.

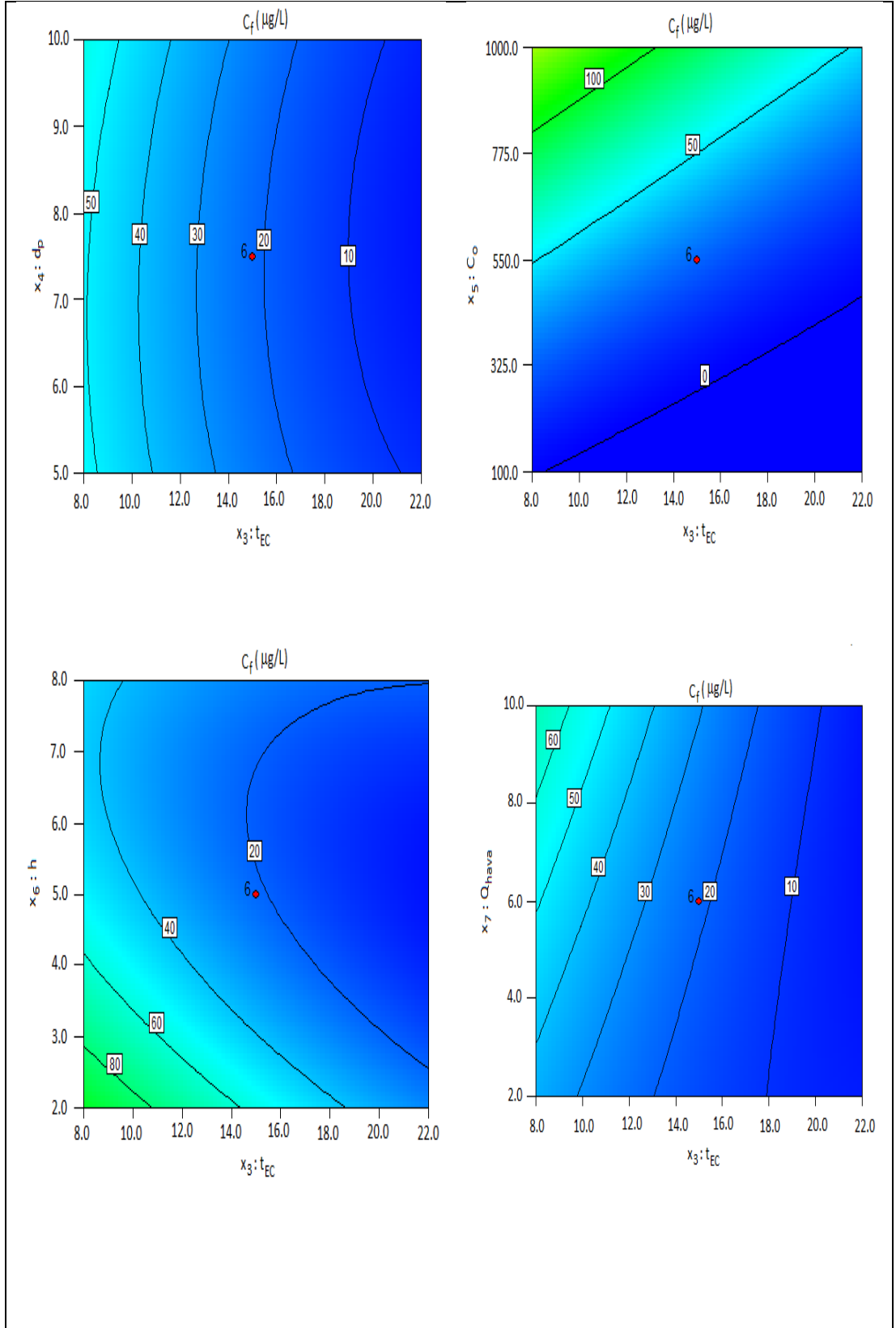
Yanıtlar için deneysel sonuçlar ile oluşturulan matematiksel modelden elde edilen sonuçların karşılaştırılması ise Şekil 4.25’de gösterilmiştir. Yanıtlara göre tasarım değişken etkileri ve bileşik tasarım değişken etkilerin arasındaki ilişkiler kontur grafikleri (Design-Expert programının çıktısı): C_f için Şekil 4.25-Şekil 4.28, R_e için Şekil 4.29-Şekil 4.32, ENC için Şekil 4.33-Şekil 4.36, ELC için Şekil 4.37-Şekil 4.40 ve OC için ise Şekil 4.41-Şekil 4.44 arasında gösterilmiştir.



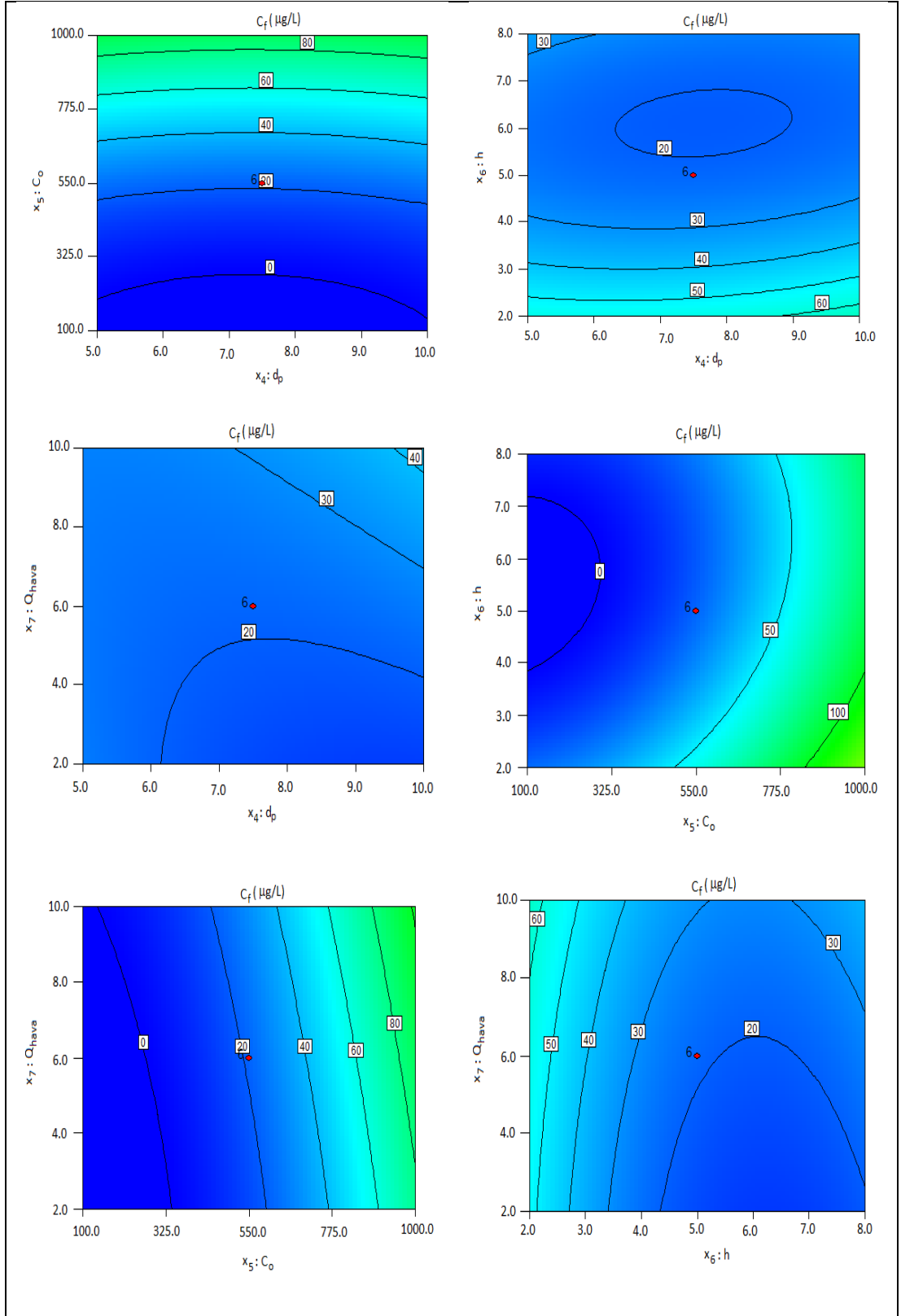
Şekil 4.25: Al anotlar As(III) giderimi için C_f üzerine pH_i etkisi.



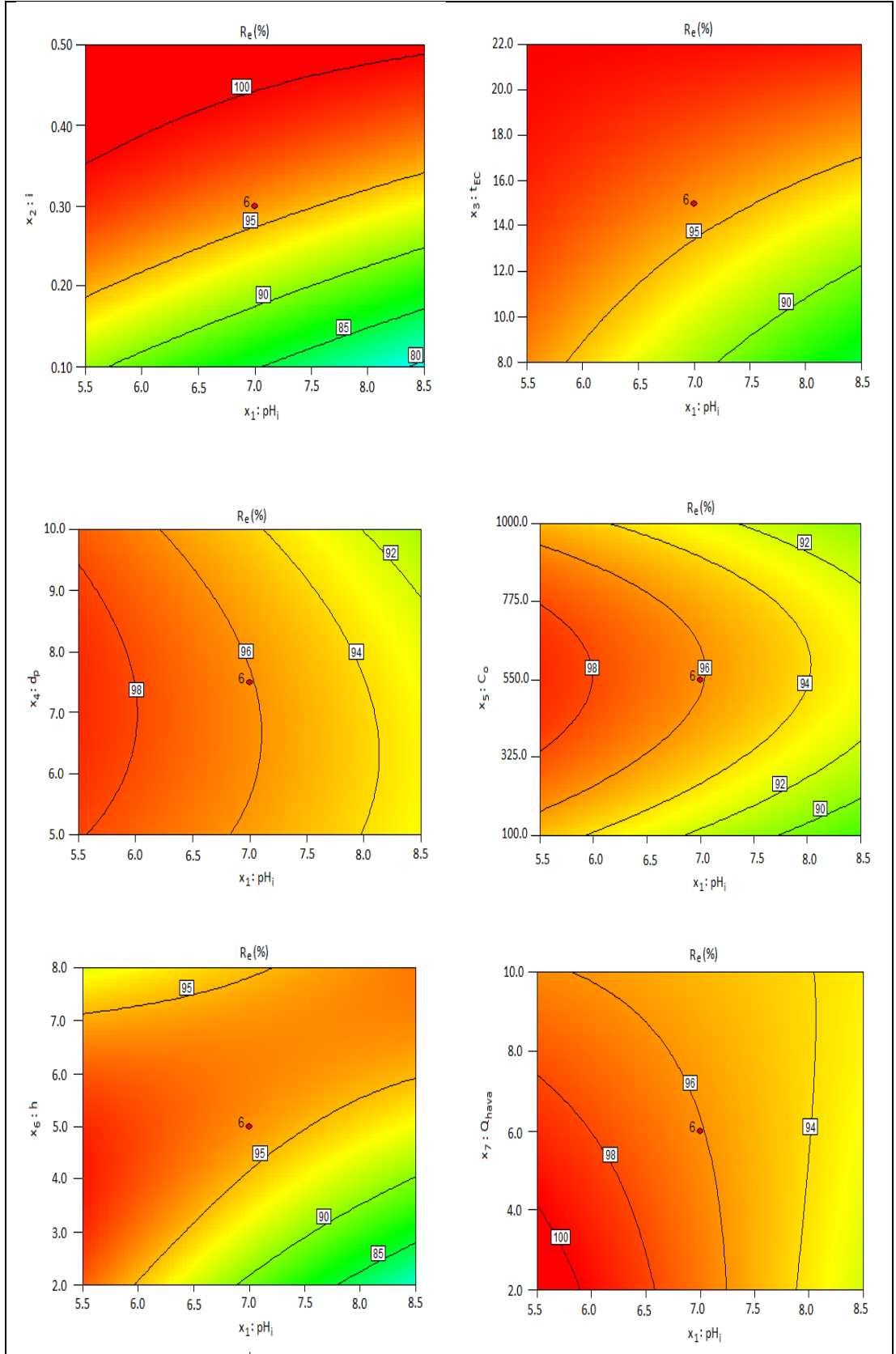
Şekil 4.26: Al anotlar As(III) giderimi için C_f üzerine akımın etkisi.



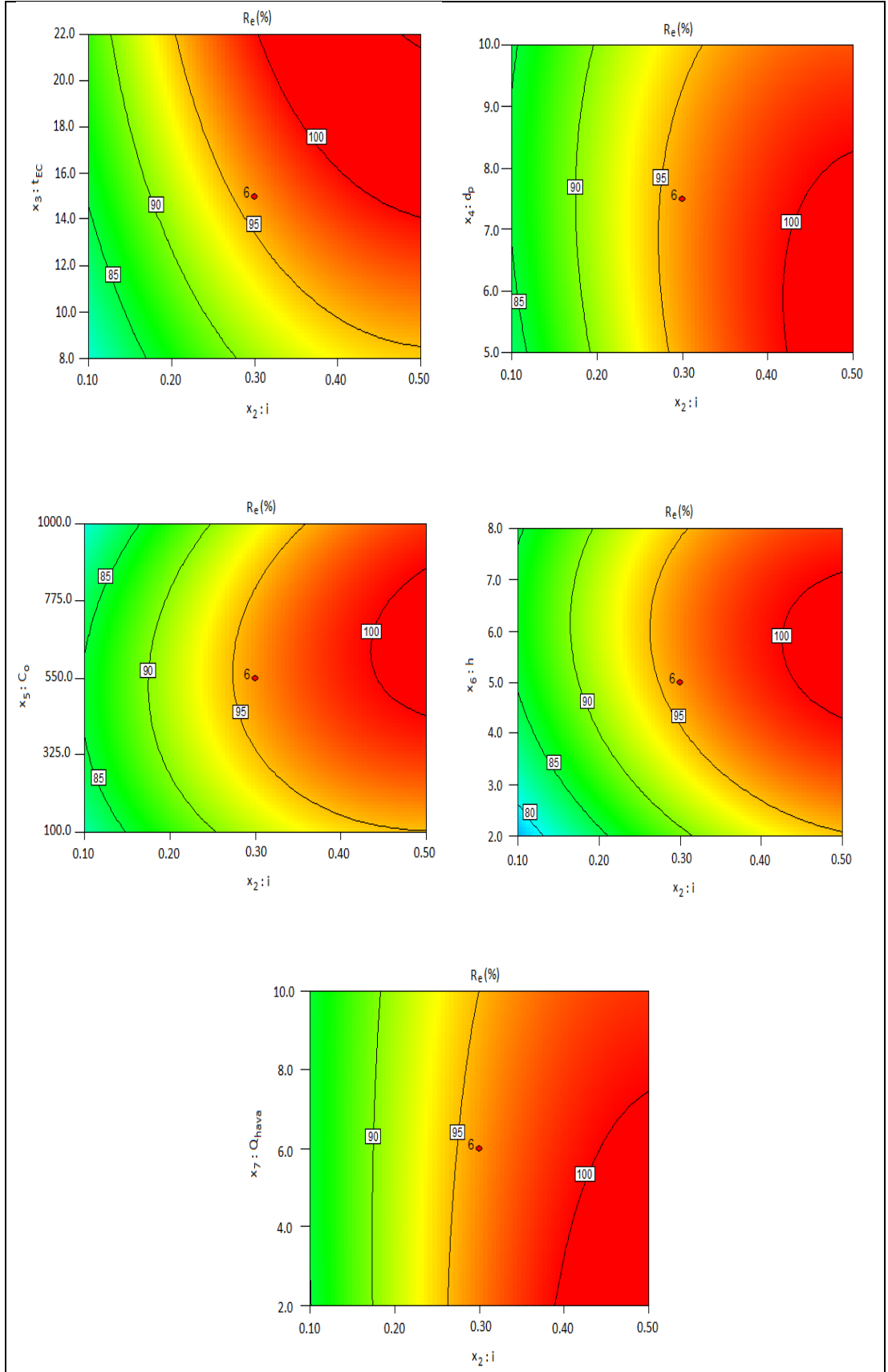
Şekil 4.27: Al anotlar As(III) giderimi için C_f üzerine t_{EC} 'nin etkisi.



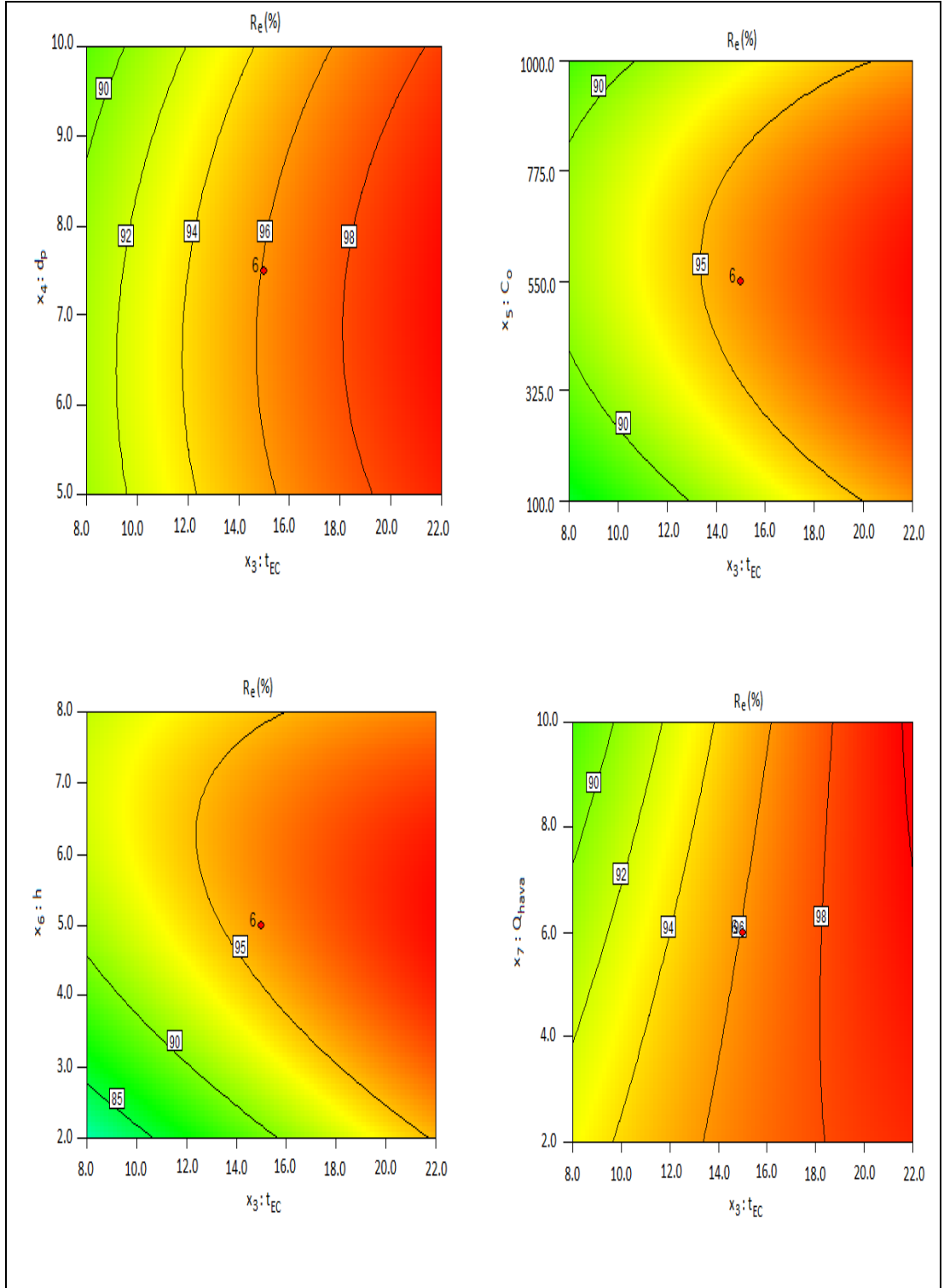
Şekil 4.28: Al anotlar As(III) giderimi için C_f üzerine d_p , C_o ve h etkisi.



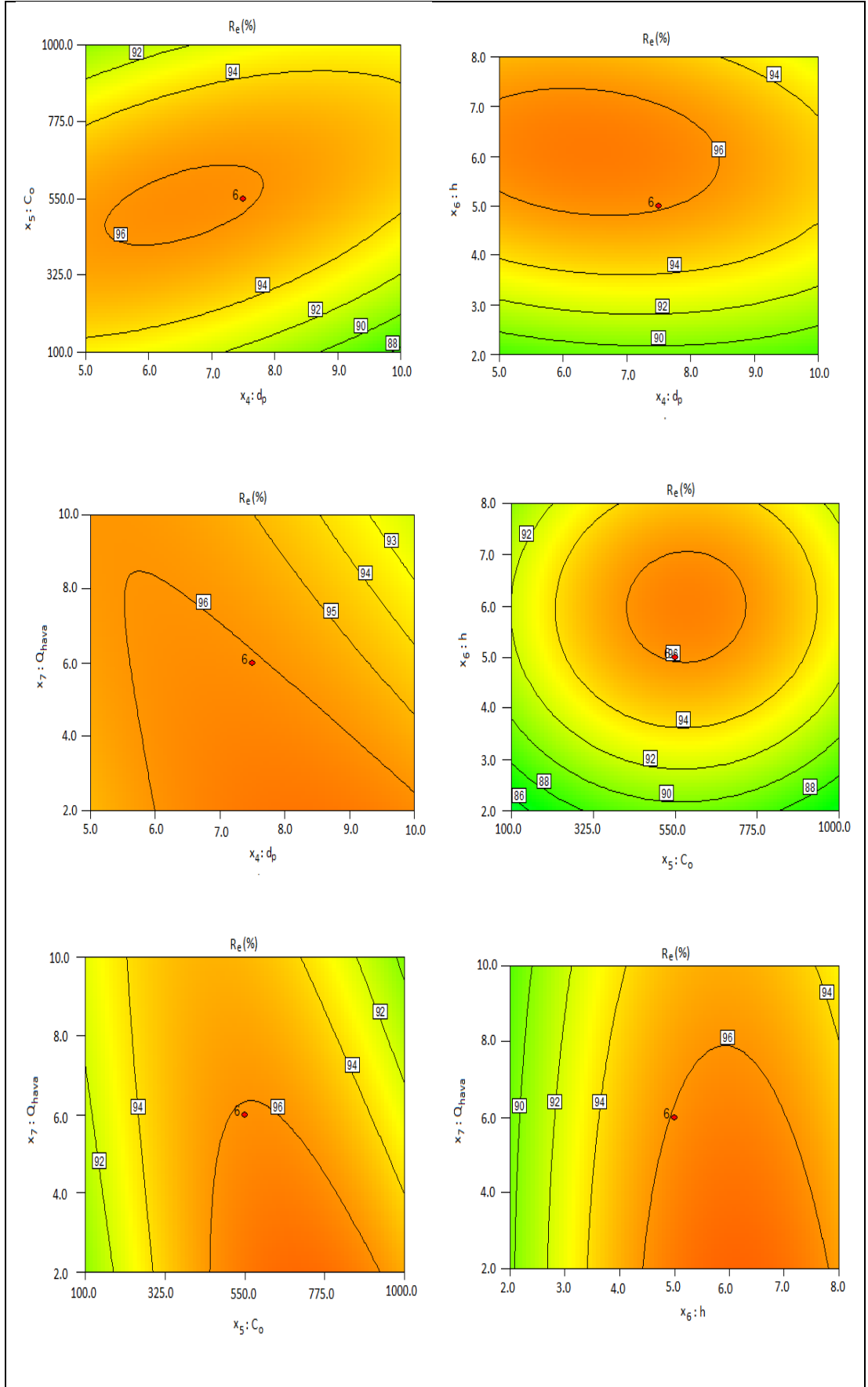
Şekil 4.29: Al anotlar As(III) giderimi için R_e üzerine pH_i etkisi.



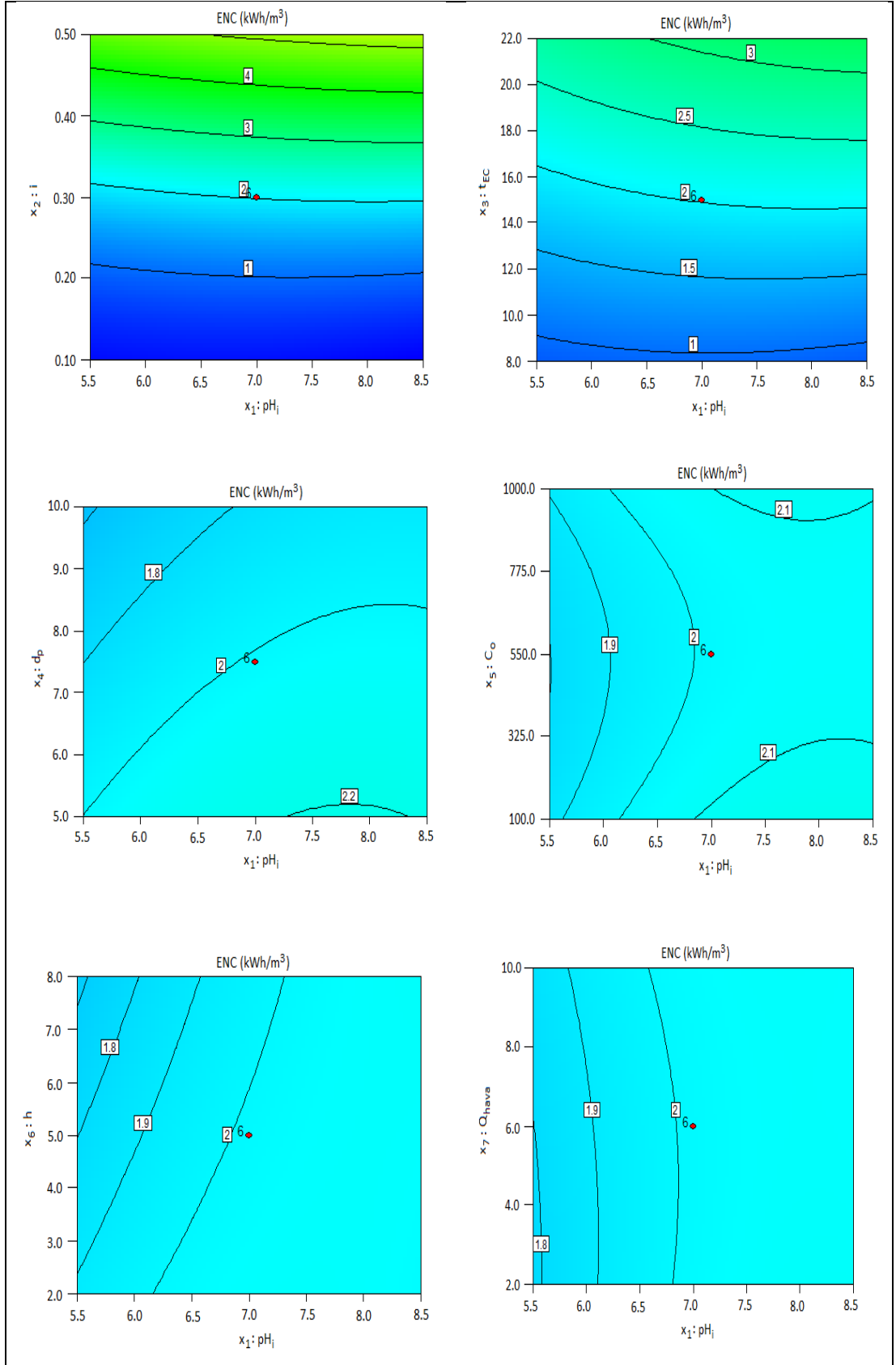
Şekil 4.30: Al anotlar As(V) giderimi için R_e üzerine akımın etkisi.



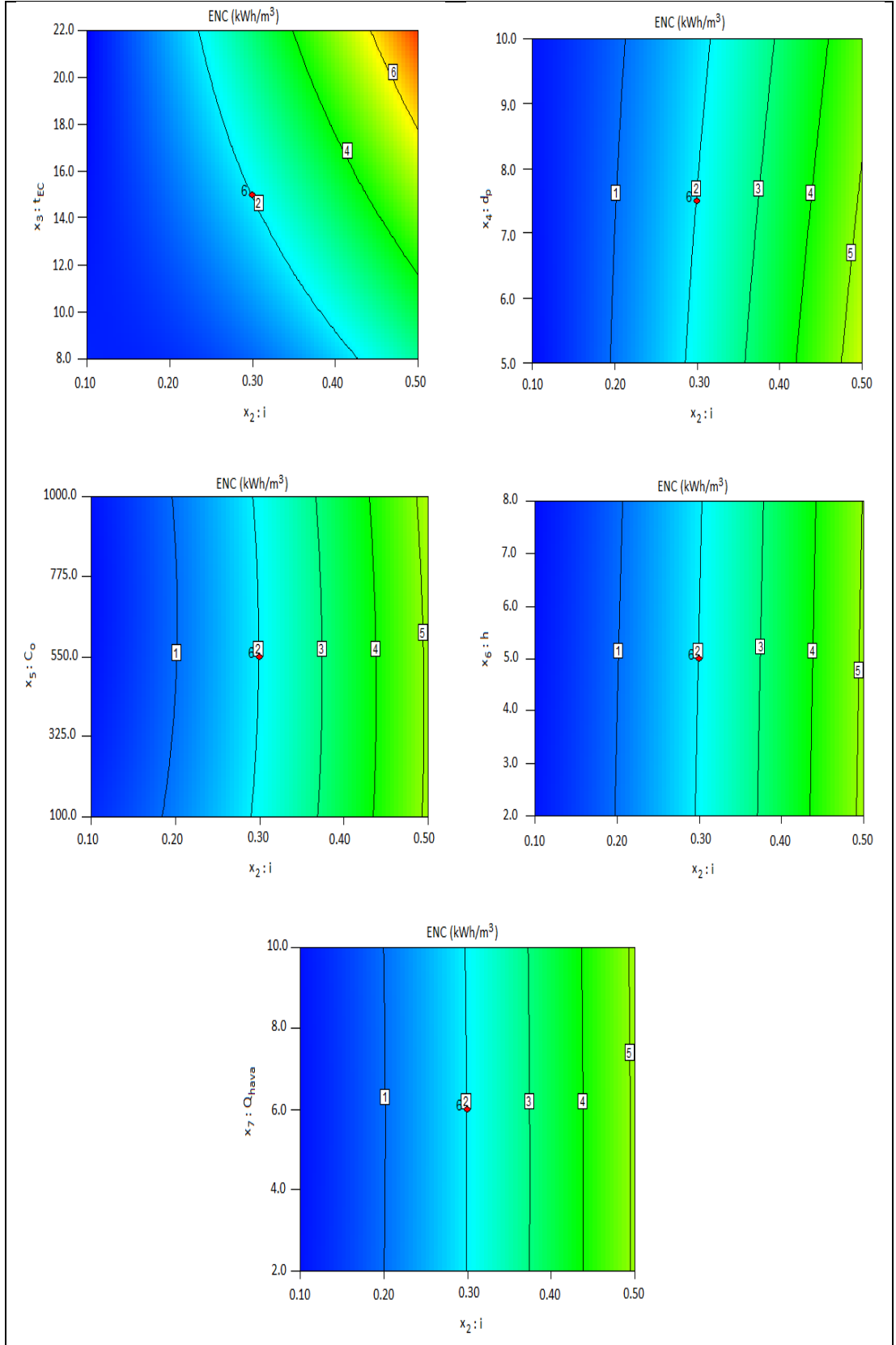
Şekil 4.31: Al anotlar As(III) giderimi için R_e üzerine t_{EC} 'nin etkisi.



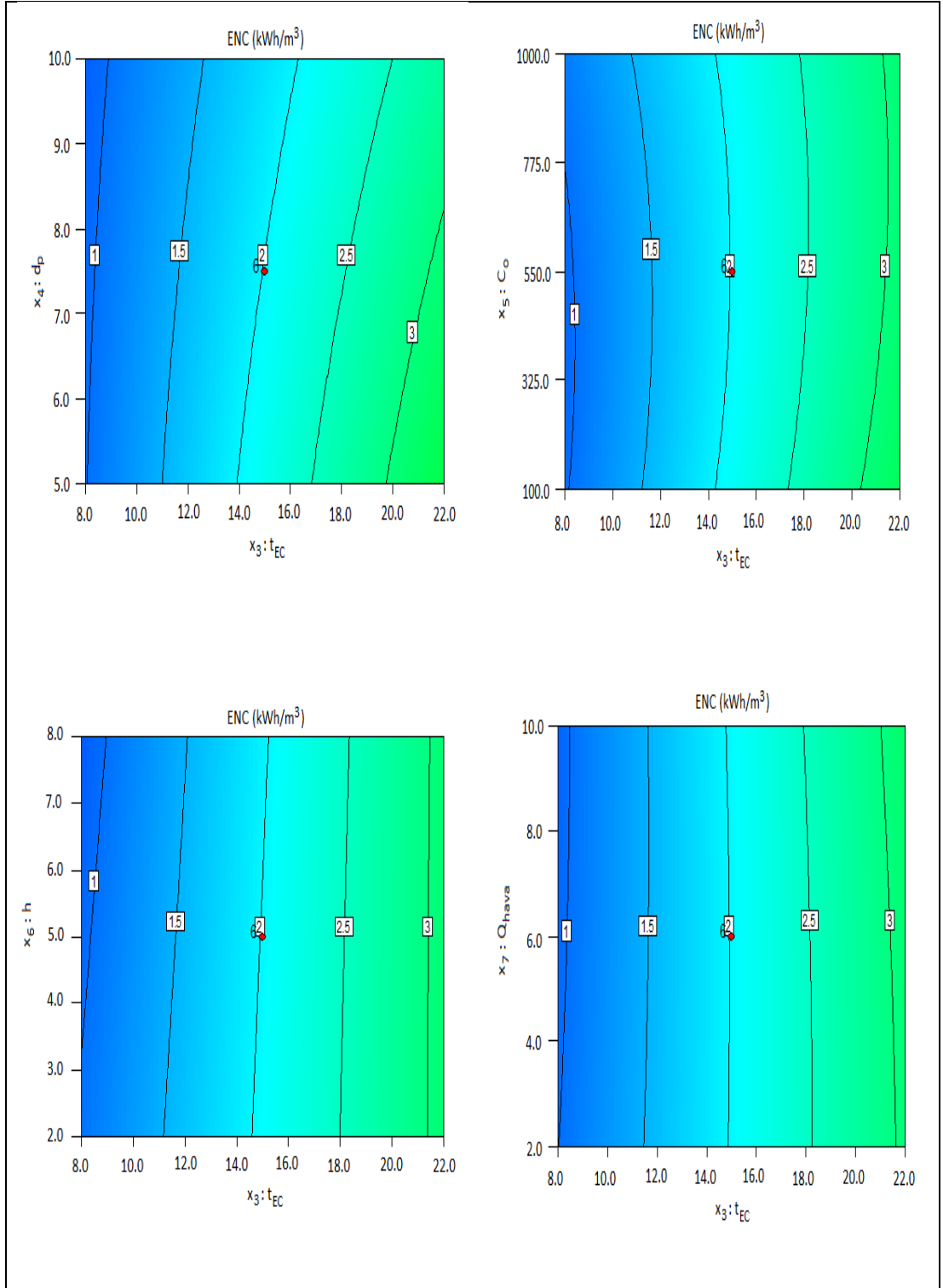
Şekil 4.32: Al anotlar As(V) giderimi için R_e üzerine d_p , C_o ve h etkisi.



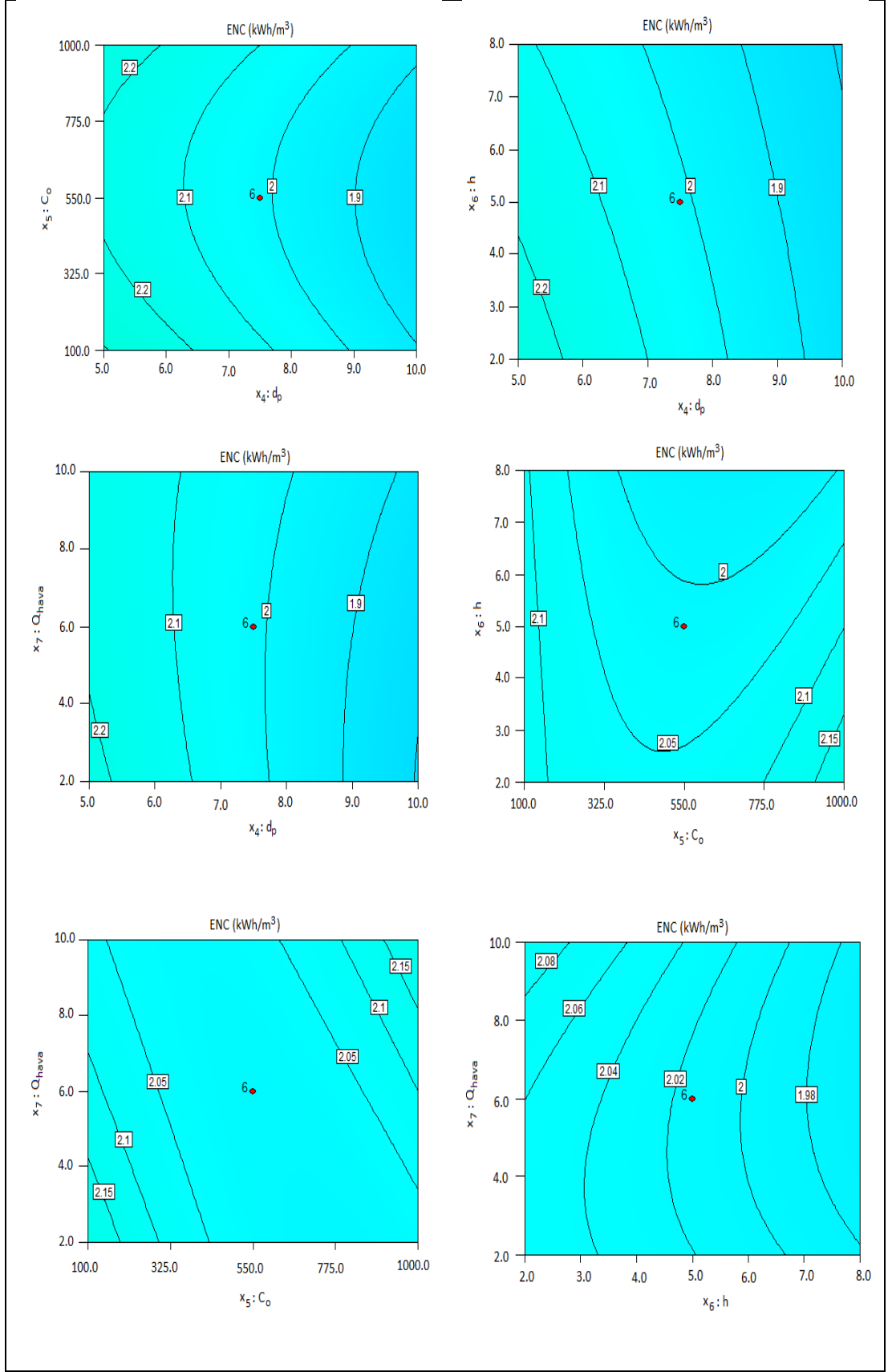
Şekil 4.33: Al anotlar As(III) giderimi için ENC üzerine pH_i etkisi.



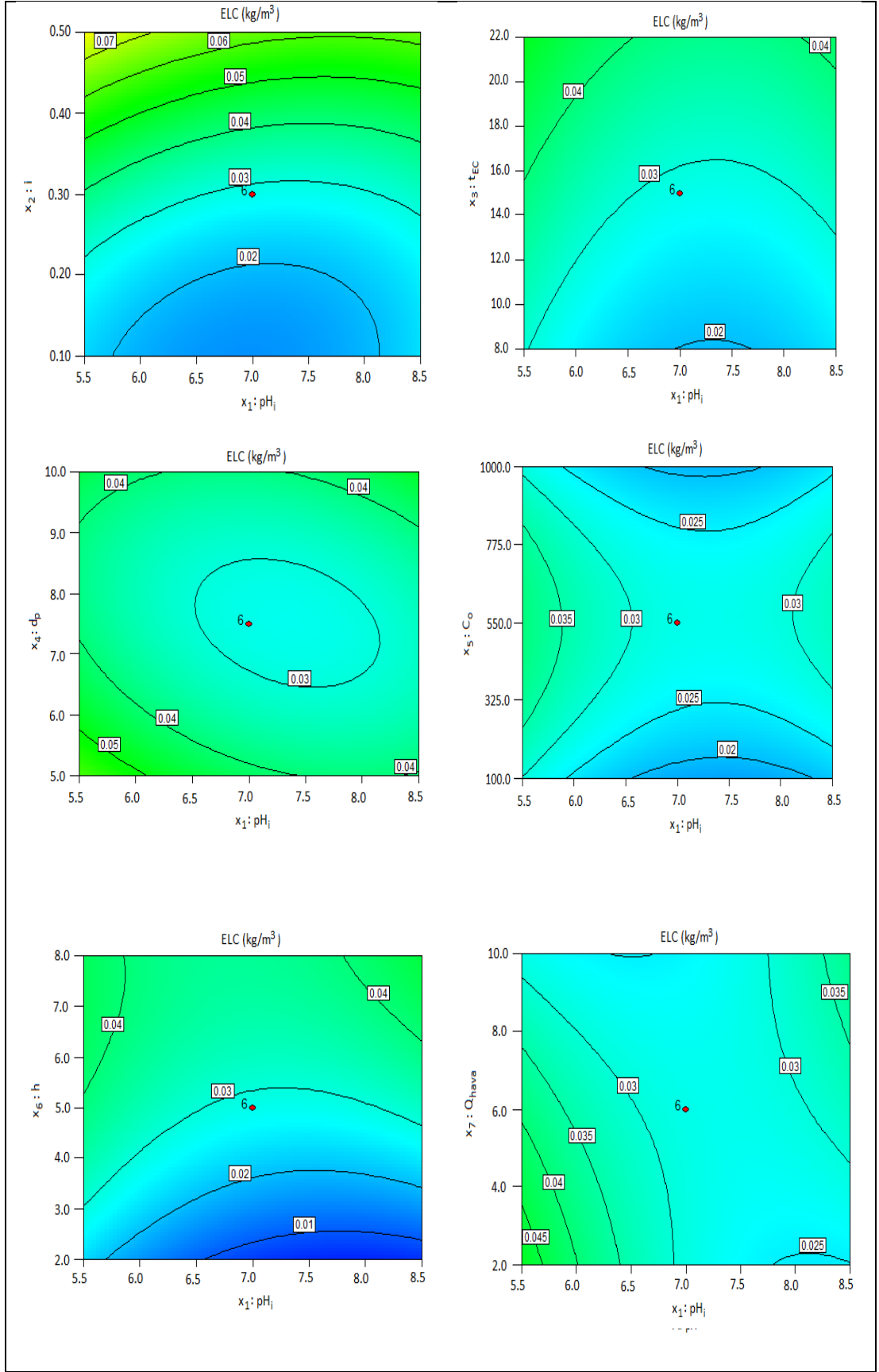
Şekil 4.34: Al anotlar As(III) giderimi için ENC üzerine akımın etkisi.



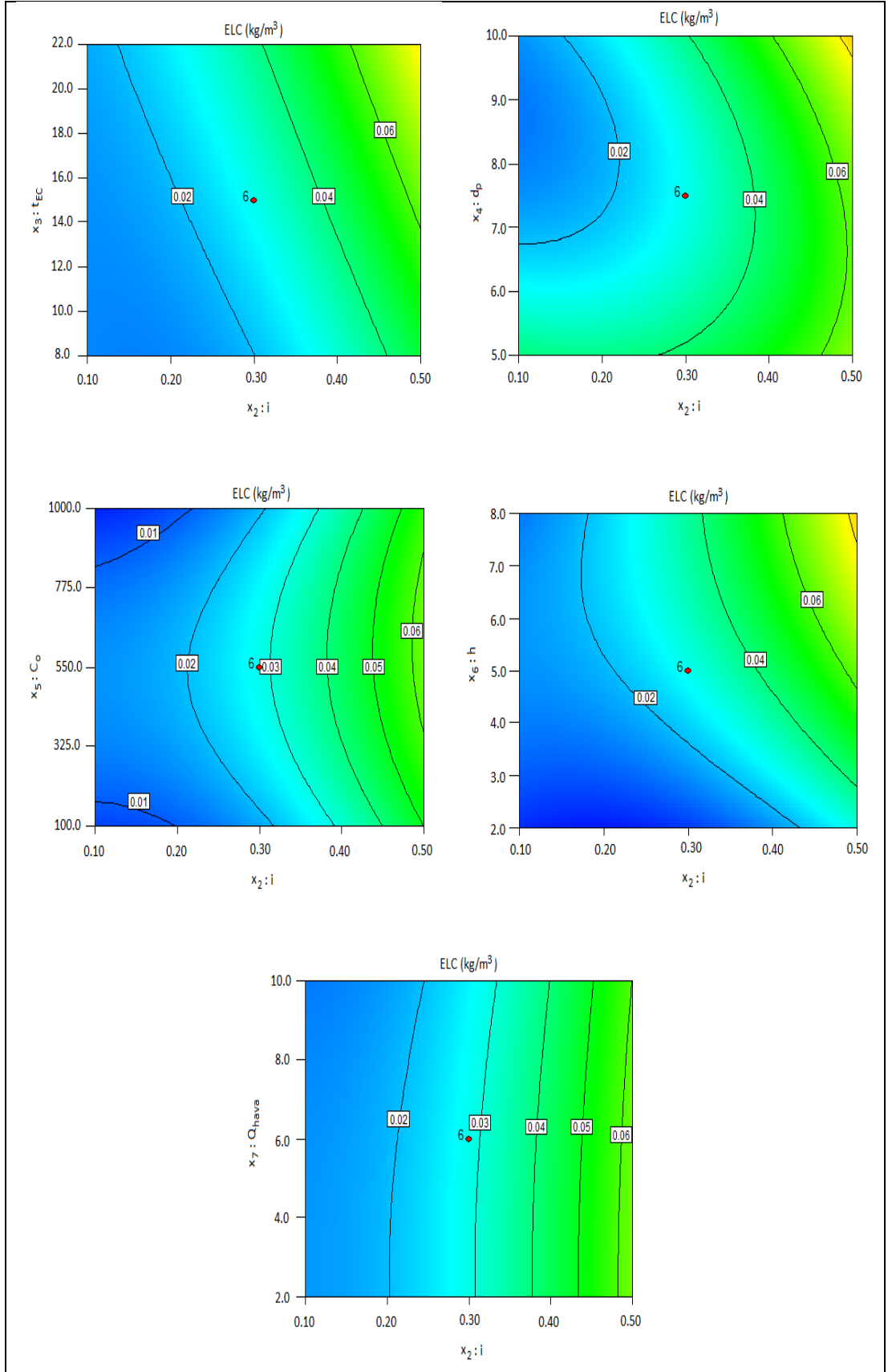
Şekil 4.35: Al anotlar As(III) giderimi için ENC üzerine t_{EC} 'nin etkisi.



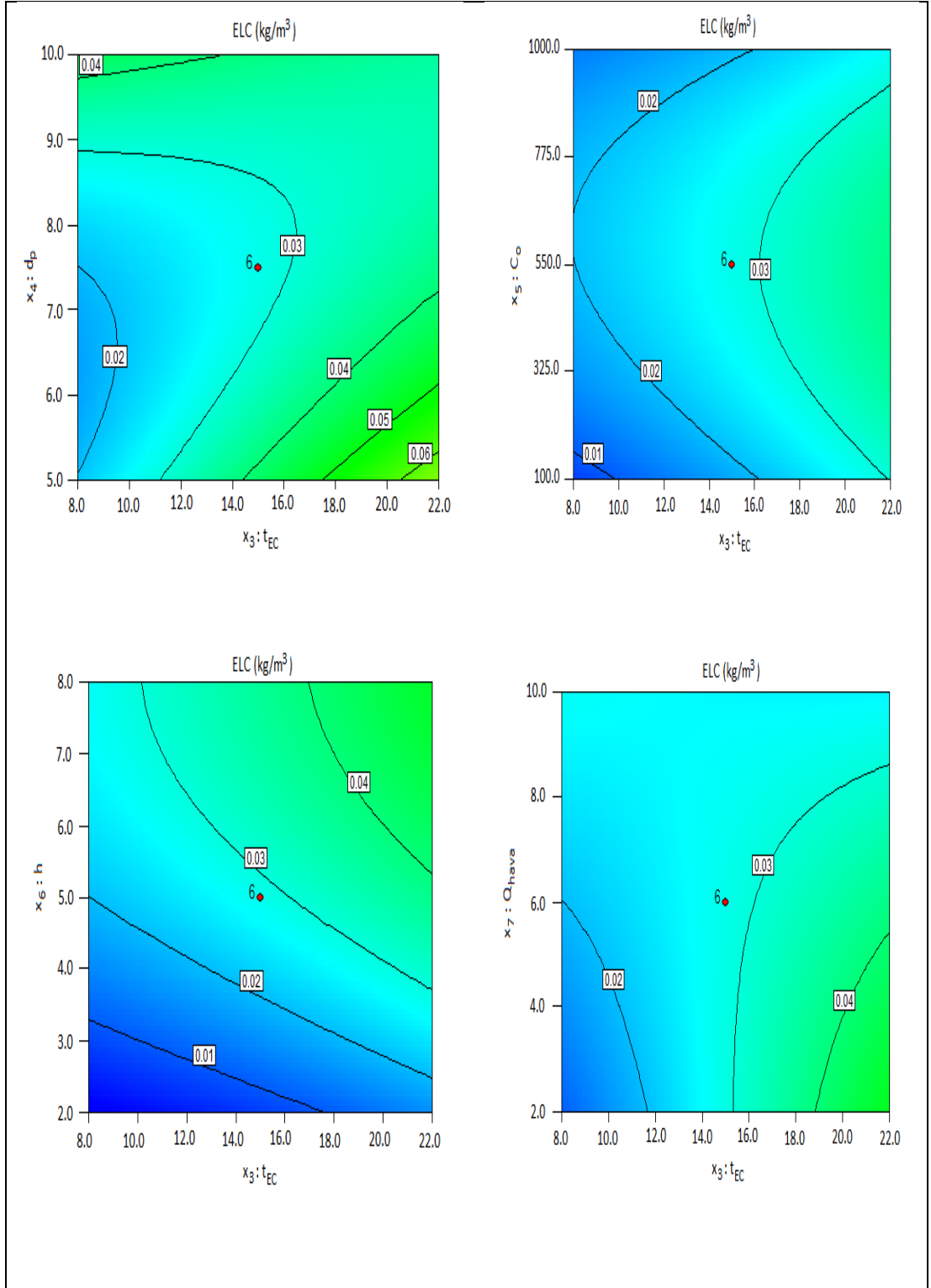
Şekil 4.36: Al anotlar As(III) giderimi için ENC üzerine d_p , C_o ve h etkisi.



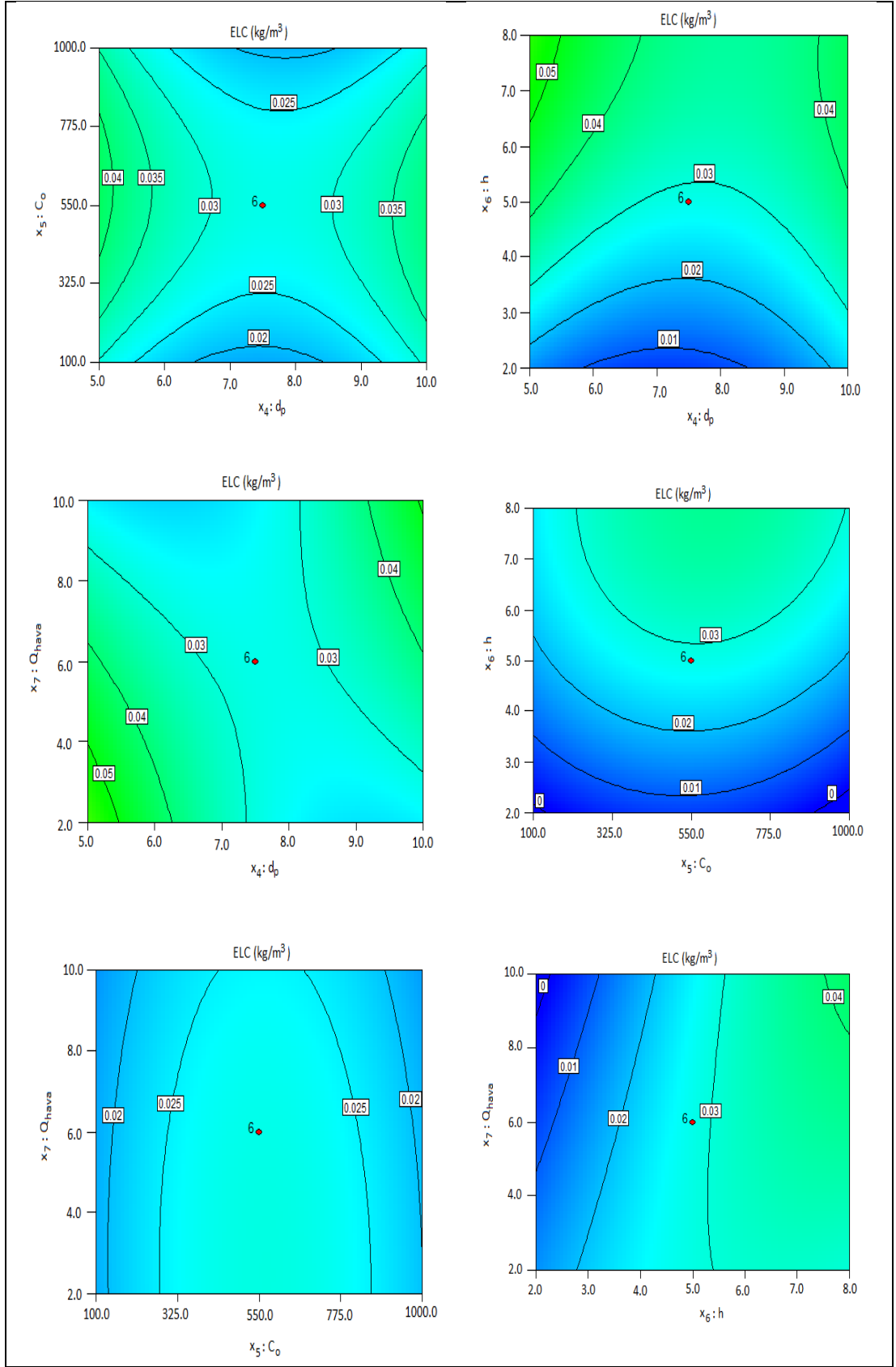
Şekil 4.37: Al anotlar As(III) giderimi için ELC üzerine pH_i etkisi.



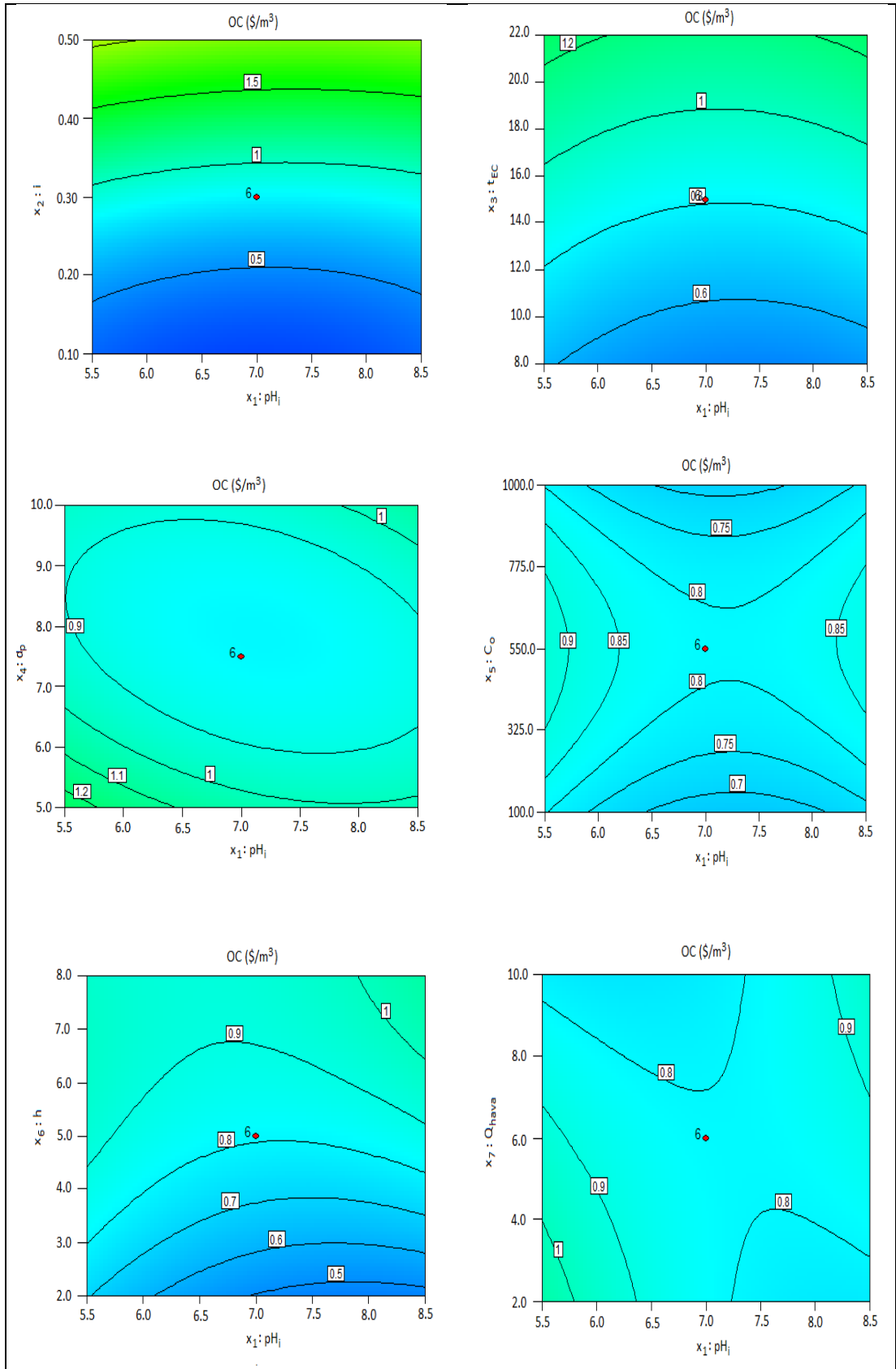
Şekil 4.38: Al anotlar As(III) giderimi için ELC üzerine akımın etkisi.



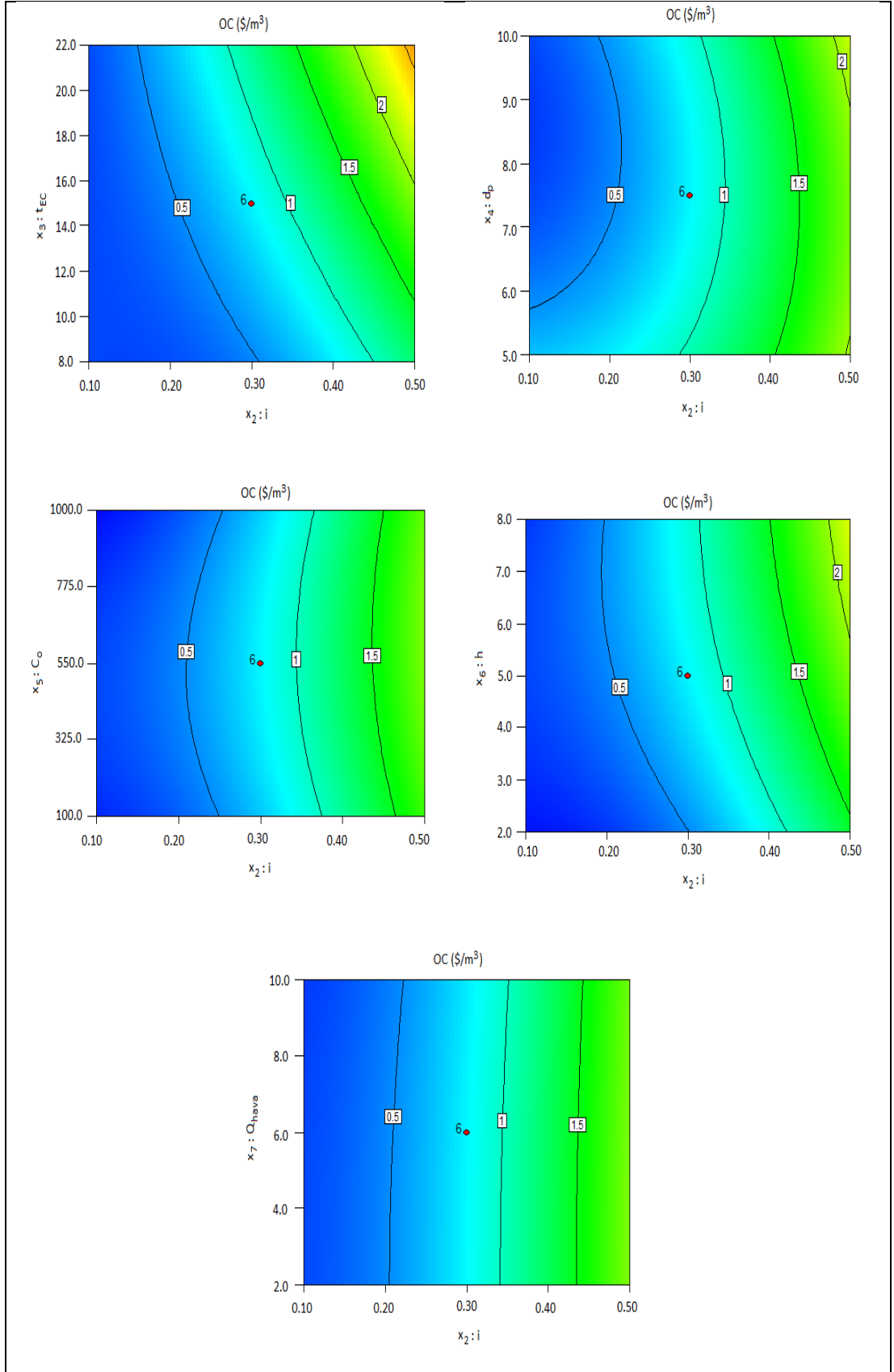
Şekil 4.39: Al anotlar As(III) giderimi için ELC üzerine t_{EC} 'nin etkisi.



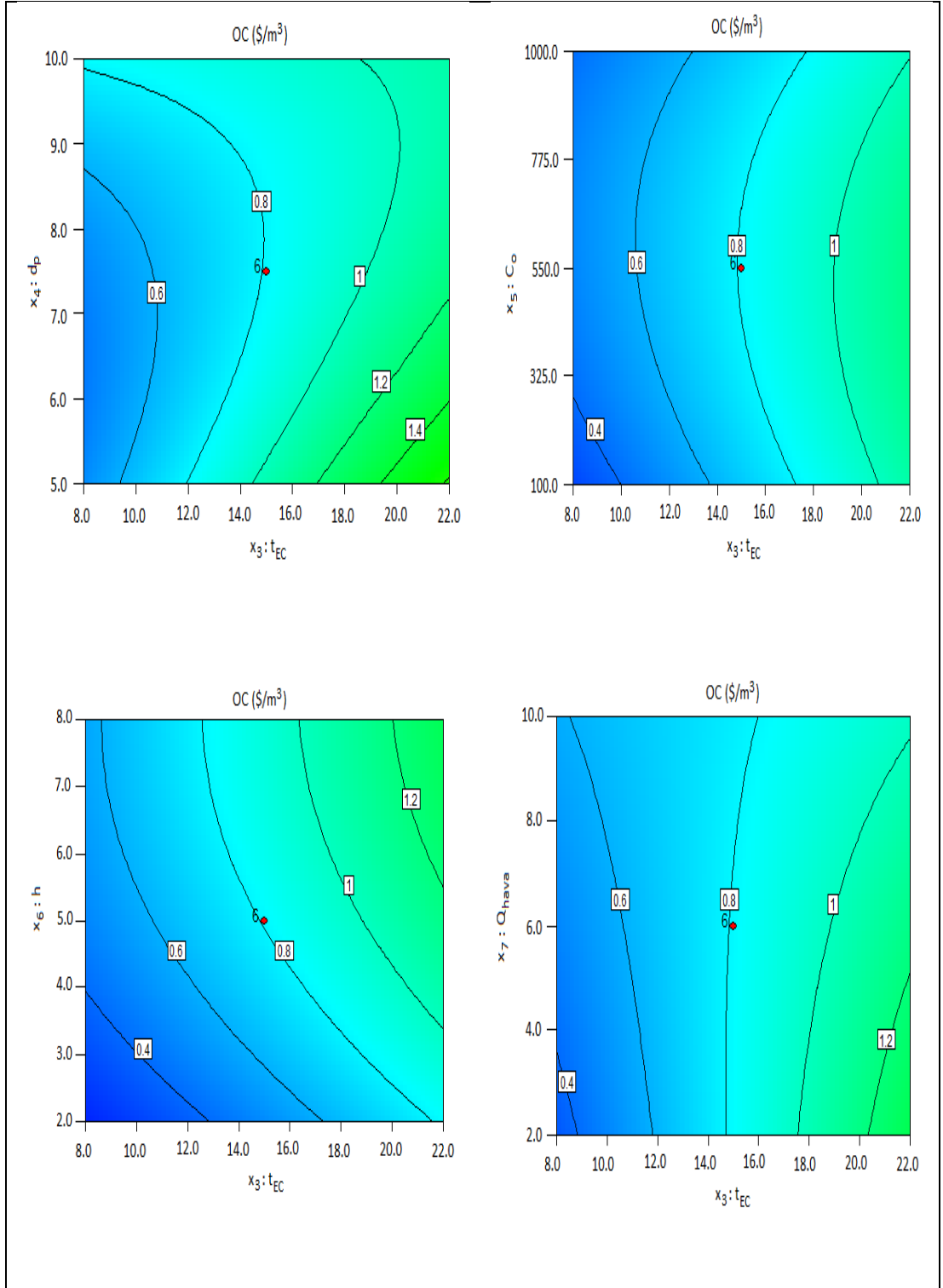
Şekil 4.40: Al anotlar As(III) giderimi için ELC üzerine d_p , C_o ve h etkisi.



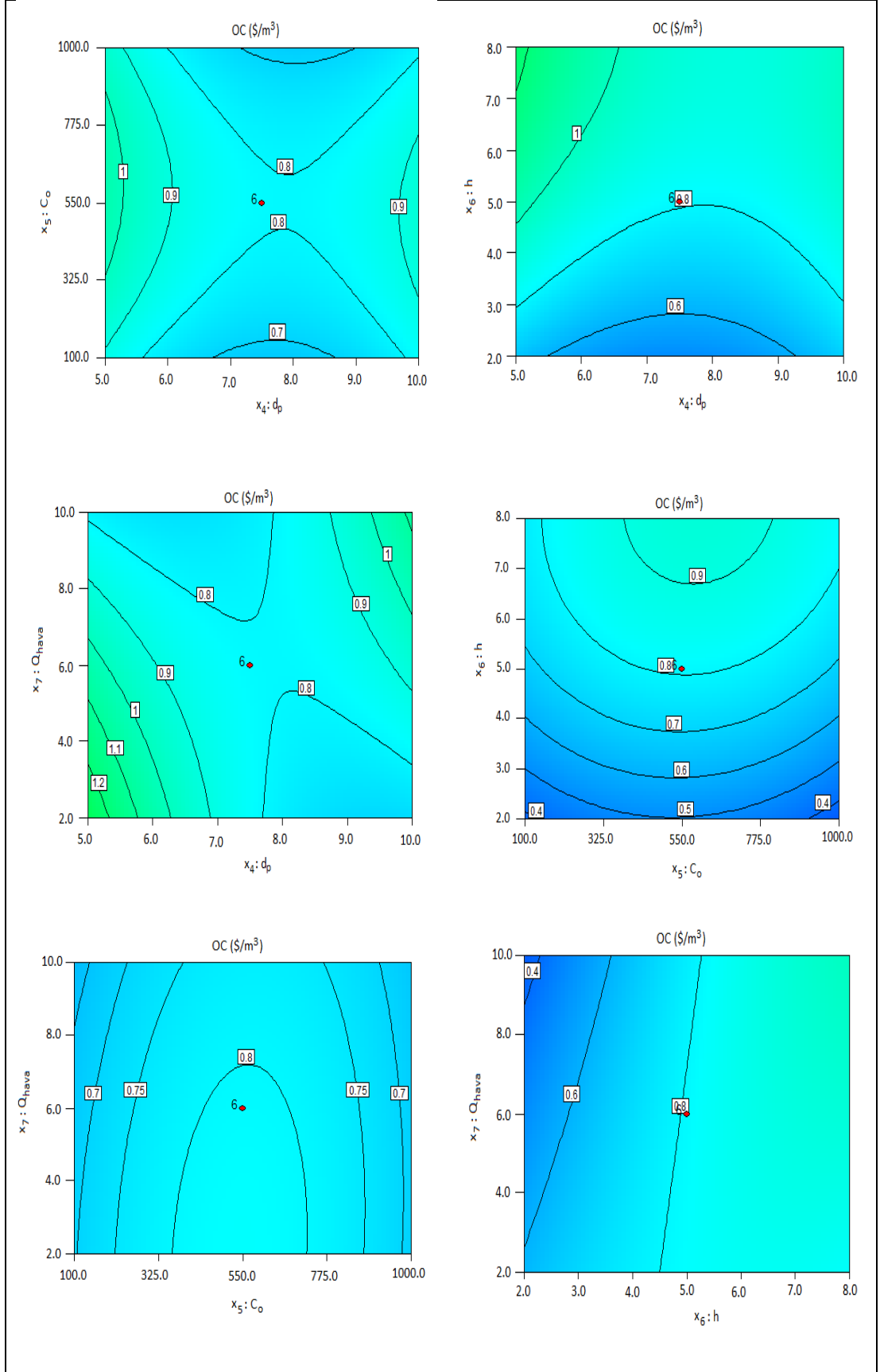
Şekil 4.41: Al anotlar As(III) giderimi için OC üzerine pH_i etkisi.



Şekil 4.42: Al anotlar As(III) giderimi için OC üzerine akımın etkisi.



Şekil 4.43: Al anotlar As(III) giderimi için OC üzerine t_{EC} 'nin etkisi.



Şekil 4.44: Al anotlar As(III) giderimi için OC üzerine d_p , C_o ve h etkisi.

Al anotların kullanıldığı EC prosesi ile As(V) giderimi için elde edilen model eşitlikleri ise aşağıda verilmiştir:

$$\begin{aligned}
 C_f (\mu\text{g/L}) = & -246.1 + 54.08 \times \text{pH}_i + 48.103 \times i + 6.38 \times t_{\text{EC}} - 18.04 \times d_p + 0.124 \\
 & \times C_0 + 12.79 \times h + 7.95 \times Q_{\text{hava}} - 49.14 \times \text{pH}_i \times i - 1.20 \times \text{pH}_i \times t_{\text{EC}} + 0.61 \times \text{pH}_i \\
 & \times d_p + 0.020 \times \text{pH}_i \times C_0 - 6.41 \times \text{pH}_i \times h - 1.47 \times \text{pH}_i \times Q_{\text{hava}} - 3.55 \times i \times t_{\text{EC}} + \\
 & 12.72 \times i \times d_p - 0.49 \times i \times C_0 + 6.64 \times i \times h + 0.045 \times i \times Q_{\text{hava}} - 0.096 \times t_{\text{EC}} \times d_p \\
 & - 7.26 \times 10^{3-} \times t_{\text{EC}} \times C_0 + 0.543 \times t_{\text{EC}} \times h - 0.30 \times t_{\text{EC}} \times Q_{\text{hava}} - 1.42 \times 10^{4-} \times \\
 & d_p \times C_0 - 0.448 \times d_p \times h + 0.709 \times d_p \times Q_{\text{hava}} - 5.75 \times 10^{3-} \times C_0 \times h + 2.65 \times 10^{3-} \\
 & \times C_0 \times Q_{\text{hava}} + 0.164 \times h \times Q_{\text{hava}} + 1.024 \times (\text{pH}_i)^2 + 440.97 \times (i)^2 + 0.117 \times (t_{\text{EC}})^2 \\
 & + 0.652 \times (d_p)^2 + 9.67 \times 10^{5-} \times (C_0)^2 + 2.26 \times (h)^2 + 0.094 \times (Q_{\text{hava}})^2
 \end{aligned} \tag{4.8}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Re}(\%) = & 128.03 - 14.46 \times \text{pH}_i + 35.73 \times i - 0.68 \times t_{\text{EC}} + 3.68 \times d_p + 9.11 \times 10^{3-} \times C_0 \\
 & - 0.18 \times h - 0.65 \times Q_{\text{hava}} + 8.94 \times \text{pH}_i \times i + 0.254 \times \text{pH}_i \times t_{\text{EC}} - 0.11 \times \text{pH}_i \times d_p + \\
 & 6 \times 10^{4-} \times \text{pH}_i \times C_0 + 1.17 \times \text{pH}_i \times h + 0.267 \times \text{pH}_i \times Q_{\text{hava}} + 0.65 \times i \times t_{\text{EC}} - 2.32 \\
 & \times i \times d_p + 0.015 \times i \times C_0 - 1.21 \times i \times h - 1.22 \times i \times Q_{\text{hava}} + 0.018 \times t_{\text{EC}} \times d_p - 2.44 \times \\
 & 10^{4-} \times t_{\text{EC}} \times C_0 - 0.099 \times t_{\text{EC}} \times h + 0.054 \times t_{\text{EC}} \times Q_{\text{hava}} + 1.92 \times 10^{3-} \times d_p \times C_0 - \\
 & 0.088 \times d_p \times h - 0.129 \times d_p \times Q_{\text{hava}} + 1.25 \times 10^{4-} \times C_0 \times h - 1.12 \times 10^{3-} \times C_0 \times Q_{\text{hava}} \\
 & - 0.030 \times h \times Q_{\text{hava}} - 0.067 \times (\text{pH}_i)^2 - 78.27 \times (i)^2 - 0.016 \times (t_{\text{EC}})^2 - 0.174 \times (d_p)^2 - \\
 & 1.95 \times 10^{5-} \times (C_0)^2 - 0.45 \times (h)^2 - 0.0123 \times (Q_{\text{hava}})^2
 \end{aligned} \tag{4.9}$$

$$\begin{aligned}
ENC \left(\text{kWh/m}^3 \right) = & 1.61 + 0.184 \times pH_i - 12.38 \times i - 0.138 \times t_{EC} + 0.087 \times d_p - 3.50 \times \\
& 10^4 \times C_0 - 0.1421 \times h - 0.054 \times Q_{hava} + 0.60 \times pH_i \times i + 0.0117 \times pH_i \times t_{EC} + 8.61 \\
& \times 10^3 \times pH_i \times d_p - 3.99 \times 10^5 \times pH_i \times C_0 + 0.0156 \times pH_i \times h - 3.65 \times 10^3 \times pH_i \\
& \times Q_{hava} + 0.8457 \times i \times t_{EC} - 0.4268 \times i \times d_p + 8.09 \times 10^4 \times i \times C_0 - 0.0272 \times i \times h + \\
& 0.0124 \times i \times Q_{hava} - 7.25 \times 10^3 \times t_{EC} \times d_p - 2.39 \times 10^5 \times t_{EC} \times C_0 + 2.17 \times 10^3 \times \\
& t_{EC} \times h + 1.54 \times 10^3 \times t_{EC} \times Q_{hava} + 1.53 \times 10^5 \times d_p \times C_0 + 2.52 \times 10^3 \times d_p \times \\
& h + 3.43 \times 10^3 \times d_p \times Q_{hava} - 3.12 \times 10^5 \times C_0 \times h + 4.28 \times 10^5 \times C_0 \times Q_{hava} - \\
& 1.06 \times 10^3 \times h \times Q_{hava} - 0.04395 \times (pH_i)^2 + 17.2154 \times (i)^2 + 9.27 \times 10^5 \times (t_{EC})^2 - \\
& 1.64 \times 10^3 \times (d_p)^2 + 4.63 \times 10^7 \times (C_0)^2 - 3.03 \times 10^4 \times (h)^2 + 8.92 \times 10^4 \times (Q_{hava})^2
\end{aligned} \tag{4.10}$$

$$\begin{aligned}
ELC \left(\text{kg/m}^3 \right) = & 0.424 - 0.071 \times pH_i - 0.2915 \times i + 7.31 \times 10^3 \times t_{EC} - 0.0395 \times d_p + 5.40 \\
& \times 10^5 \times C_0 - 1.89 \times 10^3 \times h - 0.0177 \times Q_{hava} - 0.0133 \times pH_i \times i - 1.90 \times 10^5 \times pH_i \times \\
& t_{EC} + 1.47 \times 10^3 \times pH_i \times d_p + 1.41 \times 10^6 \times pH_i \times C_0 + 1.13 \times 10^3 \times pH_i \times h + 1.38 \times \\
& 10^3 \times pH_i \times Q_{hava} + 5.26 \times 10^3 \times i \times t_{EC} + 0.0207 \times i \times d_p + 2.88 \times 10^5 \times i \times C_0 + \\
& 0.0187 \times i \times h - 2.34 \times 10^4 \times i \times Q_{hava} - 7.49 \times 10^4 \times t_{EC} \times d_p - 7.14 \times 10^7 \times t_{EC} \times \\
& C_0 + 6.49 \times 10^5 \times t_{EC} \times h - 3.67 \times 10^4 \times t_{EC} \times Q_{hava} - 1.82 \times 10^6 \times d_p \times C_0 - 6.70 \times \\
& 10^4 \times d_p \times h + 1.45 \times 10^5 \times d_p \times Q_{hava} + 1.44 \times 10^6 \times C_0 \times h - 1.46 \times 10^7 \times C_0 \times Q_{hava} \\
& + 6.19^2 \times 10^4 \times h \times Q_{hava} + 3.31 \times 10^3 \times (pH_i)^2 + 0.2699 \times (i)^2 + 1.48 \times 10^5 \times (t_{EC})^2 + \\
& 1.96 \times 10^3 \times (d_p)^2 - 4.85 \times 10^8 \times (C_0)^2 - 7.11 \times 10^4 \times (h)^2 - 6.10 \times 10^5 \times (Q_{hava})^2
\end{aligned} \tag{4.11}$$

$$\begin{aligned}
OC(\$ / m^3) = & 6.66 - 1.01 \times pH_i - 6.72 \times i + 0.084 \times t_{EC} - 0.576 \times d_p + 7.44 \times 10^{-4} \\
& \times C_0 - 0.055 \times h - 0.276 \times Q_{hava} - 0.086 \times pH_i \times i + 1.945 \times 10^{-3} \times pH_i \times t_{EC} + 0.237 \\
& \times pH_i \times d_p + 1.35 \times 10^{-5} \times pH_i \times C_0 + 0.020 \times pH_i \times h + 0.02 \times pH_i \times Q_{hava} + 0.24 \\
& \times i \times t_{EC} + 0.229 \times i \times d_p + 5.85 \times 10^{-4} \times i \times C_0 + 0.276 \times i \times h - 1.16 \times 10^{-3} \times i \times Q_{hava} \\
& - 0.013 \times t_{EC} \times d_p - 1.52 \times 10^{-5} \times t_{EC} \times C_0 + 1.39 \times 10^{-3} \times t_{EC} \times h - 5.21 \times 10^{-3} \times t_{EC} \\
& \times Q_{hava} - 2.44 \times 10^{-5} \times d_p \times C_0 - 9.57 \times 10^{-3} \times d_p \times h + 0.022 \times d_p \times Q_{hava} + 1.57 \times \\
& 10^{-5} \times C_0 \times h + 5.95 \times 10^{-6} \times C_0 \times Q_{hava} + 9.08 \times 10^{-3} \times h \times Q_{hava} + 0.042 \times (pH_i)^2 \\
& + 7.32 \times (i)^2 + 2.39 \times 10^{-4} \times (t_{EC})^2 + 0.029 \times (d_p)^2 - 6.4 \times 10^{-7} \times (C_0)^2 - 0.011 \times (h)^2 - \\
& 7.46 \times 10^{-4} \times (Q_{hava})^2
\end{aligned} \tag{4.12}$$

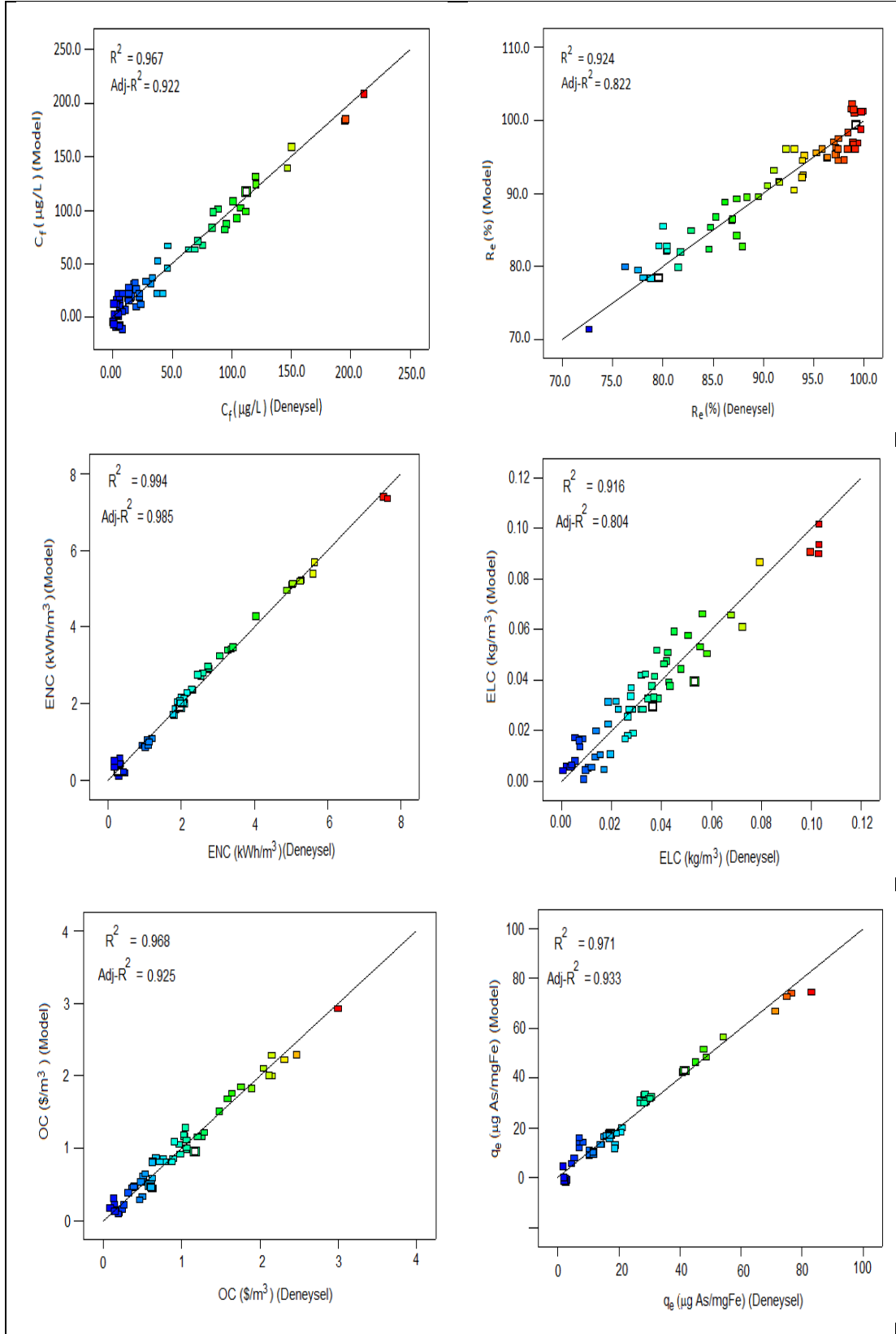
$$\begin{aligned}
qe(\mu gAs / mgAl) = & 77.97 - 0.85 \times pH_i - 290.48 \times i - 5.55 \times t_{EC} + 1.86 \times d_p + \\
& 0.13 \times C_0 + 0.197 \times h + 0.152 \times Q_{hava} + 4.72 \times pH_i \times i + 0.081 \times pH_i \times t_{EC} \\
& - 0.087 \times pH_i \times d_p - 1.09 \times 10^{-3} \times pH_i \times C_0 + 0.204 \times pH_i \times h + 0.047 \times pH_i \\
& \times Q_{hava} + 6.59 \times i \times t_{EC} - 1.123 \times i \times d_p - 0.14 \times i \times C_0 - 2.39 \times i \times h + 0.062 \\
& \times i \times Q_{hava} + 6.91 \times 10^{-3} \times t_{EC} \times d_p - 2.17 \times 10^{-3} \times t_{EC} \times C_0 - 0.071 \times t_{EC} \times h \\
& + 0.018 \times t_{EC} \times Q_{hava} + 4.52 \times 10^{-6} \times d_p \times C_0 + 0.014 \times d_p \times h - 0.036 \times d_p \\
& \times Q_{hava} + 1.83 \times 10^{-4} \times C_0 \times h - 1.96 \times 10^{-4} \times C_0 \times Q_{hava} - 5.21 \times 10^{-3} \times h \times \\
& Q_{hava} - 0.176 \times (pH_i)^2 + 280.81 \times (i)^2 + 0.096 \times (t_{EC})^2 - 0.056 \times (d_p)^2 - 6.47 \\
& \times 10^{-6} \times (C_0)^2 + 0.029 \times (h)^2 - 0.04 \times (Q_{hava})^2
\end{aligned} \tag{4.13}$$

$$\begin{aligned}
qe(\mu gAs/C) = & 7.28 - 0.079 \times pH_i - 27.1 \times i - 0.52 \times t_{EC} + 0.173 \times d_p + 0.012 \times C_0 + \\
& 0.018 \times h + 0.0142 \times Q_{hava} + 0.44 \times pH_i \times i + 7.53 \times 10^{-3} \times pH_i \times t_{EC} - 8.09 \times 10^{-3} \\
& \times pH_i \times d_p - 1.01 \times 10^{-2} \times pH_i \times C_0 + 0.019 \times pH_i \times h + 4.35 \times 10^{-3} \times pH_i \times Q_{hava} \\
& + 0.6142 \times i \times t_{EC} - 0.105 \times i \times d_p - 0.0133 \times i \times C_0 + 0.223 \times i \times h + 5.75 \times 10^{-3} \times i \times \\
& Q_{hava} + 6.45 \times 10^{-4} \times t_{EC} \times d_p - 2.02 \times 10^{-4} \times t_{EC} \times C_0 - 6.63 \times 10^{-3} \times t_{EC} \times h \\
& + 1.84 \times 10^{-3} \times t_{EC} \times Q_{hava} + 4.21 \times 10^{-7} \times d_p \times C_0 + 1.33 \times 10^{-3} \times d_p \times h - 3.35 \\
& \times 10^{-3} \times d_p \times Q_{hava} + 1.70 \times 10^{-5} \times C_0 \times h - 1.83 \times 10^{-5} \times C_0 \times Q_{hava} - 4.86 \times 10^{-4} \\
& \times h \times Q_{hava} - 0.0164 \times (pH_i)^2 + 26.2 \times (i)^2 + 8.93 \times 10^{-3} \times (t_{EC})^2 - 5.22 \times 10^{-3} \times \\
& (d_p)^2 - 6.03 \times 10^{-7} \times (C_0)^2 + 2.71 \times 10^{-3} \times (h)^2 - 3.69 \times 10^{-3} \times (Q_{hava})^2
\end{aligned} \tag{4.14}$$

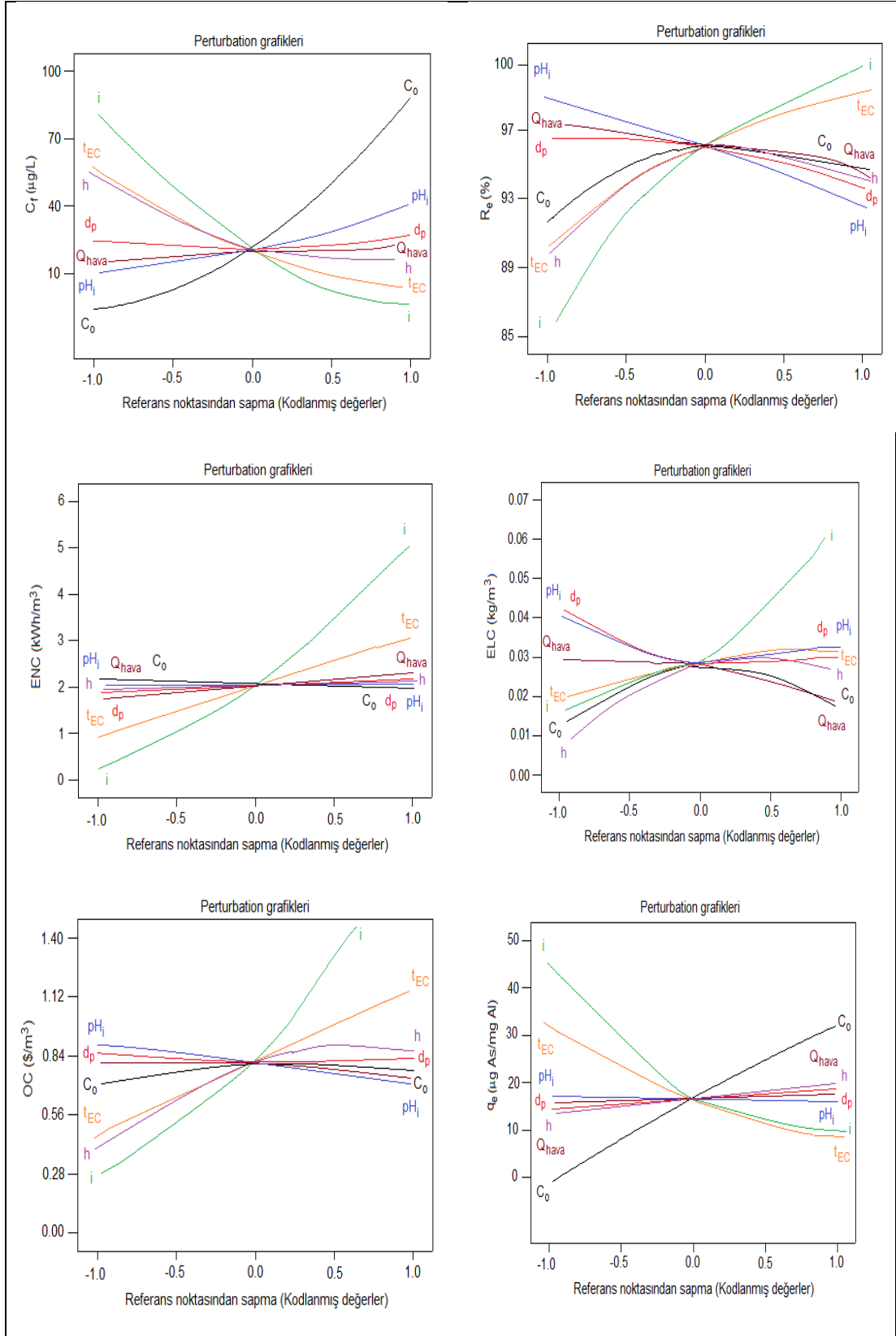
- Perturbation grafiklerinin yorumlanması:

Al anotların kullanıldığı EC prosesi ile As(III) giderimi üzerine bağımsız proses değişken etkilerini birlikte değerlendirecek olursak Design-Expert programının Perturbation grafiklerinden yararlanabiliriz. Yeraltı suyundan As giderimi her bir yanıt için bağımsız değişken aralıklarına göre değerlendirilmiş olup, ilgili grafikler Şekil 4.46’da gösterilmiştir. Bu grafiklerde x-ekseninde değişkenlerin kodlanmış değerleri yer almaktadır. Bu grafiklerde görülebileceği gibi EC proses çıkış As konsantrasyonu üzerine en fazla etkiye sahip değişkenin C_0 olduğu görülmektedir. C_0 arttıkça çıkış As(III) veya C_f değeride artmaktadır. C_f üzerine pH_i ’nin de az da olsa etki ettiği saptanmıştır. pH_i arttıkça çıkış As(III) konsantrasyonun da arttığı belirlenmiştir. Düşük pH_i değerlerinde As(III) giderim verimi de biraz daha yüksek olmaktadır. Diğer değişkenlerin C_f üzerine önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir (Şekil 4.46). Al anotlar ile As(III) giderim verimi üzerine perturbation grafiklerini değerlendirecek olursak; i , t_{EC} , h ve C_0 merkez nokta değerlerine kadar arttıkça $\%R_e$ değeri de artmaktadır. Ancak bu noktadan sonra ise sadece i ve t_{EC} artışı ile As(III) giderim veriminin de arttığı saptanmıştır. pH_i , d_p ve Q_{hava} değişkenlerinin artışı ile As(III) giderim veriminin azaldığı görülmüştür. Daha öncede belirtildiği gibi ENC üzerine i ve t_{EC} dışındaki değişkenlerin etkisi bulunmamaktadır. ELC üzerine ise t_{EC} , i , C_0 ve h ’ın merkez nokta değerlerine kadar artış yönünde bir etkisinin olduğu ve bu noktadan sonra sadece i ’nin ELC tüketimini arttırdığı saptanmıştır. Q_{hava} ’nın ELC tüketimi üzerine bir etkisi bulunmamaktadır.

pH_i ve d_p 'nin artışı ile merkez nokta değerlerine kadar ELC azaldığı ve daha sonra ise değiştiği görülmüştür (Şekil 4.46). İşletme maliyetinin değişkenlerden i , h ve t_{EC} artışı ile arttığı saptanmıştır. OC üzerine diğer değişkenlerin etkisinin olmadığı görülmüştür. Yanıtlardan q_e üzerine en fazla etki den i , t_{EC} ve C_o 'dır. Adsorpsiyon kapasitesi i ve t_{EC} arttıkça azalmaktadır. Diğer taraftan ise C_o ile arttığı görülmektedir (Şekil 4.46). Sonuç olarak t_{EC} ve i As(III) giderimi üzerine pozitif etki eder iken pH_i , d_p ve Q_{hava} negatif etki etmektedir. İşletme maliyeti üzerine ise en önemli etkiyi uygulanan akımın yaptığı gözlenmiştir.



Şekil 4.45: Al anotlar ile As(III) için yanıtların deneysel-model ilişkisi. Al anotlar ile As(III) için C_f ($\mu\text{g/L}$), R_e (%), ENC (kWh/m^3), ELC (kg/m^3), OC ($\text{\$/m}^3$), q_e ($\text{As}\mu\text{g/mgAl}$)'nin deneysel-model ilişkisi.



Şekil 4.46: Al anot As(III) için bağımsız değişken etkileri. Al anot As(III) için C_f ($\mu\text{g/L}$), R_e (%), ENC (kWh/m^3), ELC (kg/m^3), OC ($\$/\text{m}^3$), q_e ($\mu\text{gAs/mgAl}$) etkileri.

4.2.2. Al anotlar ile As(III) giderimi üzerine değişken etkileri

Al anotlar ile As(III) giderimi üzerine değişken etkileri ile ilgili sonuçlar Tablo 4.6'da ve Şekil 4.47'de verilmiştir. Al anotlar ile As(III) giderimi üzerine etki edecek parametrelerden biri pH_i 'dir. EC prosesinde ile su ve atıksuların arıtımında suyun başlangıç pH_i değeri oldukça önemlidir. Arsenik türlerinin konsantrasyonları esas olarak pH ve redoks potansiyeline bağlıdır. As(V) türleri oksijenli sularda ve As(III) türleri ise yer altı veya kuyu suyu gibi anaerobik koşullardaki sularda yaygın As türleri şeklindedir. Arsenit (As(III)) indirgen ortamlarda kararlı olup; pH 9.2 değerine kadar $H_3AsO_3^0$ türü ve pH 9.2-12 arasında ise $H_2AsO_3^-$ türü yaygındır. pH değerinin artmasıyla $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$ ve AsO_3^{3-} türleri oluşmakta ve baskın hale gelmektedir. pH 4-9.2 arasındaki sularda As(III) türleri yüksüz veya nötr iken As(V) türleri ise negatif yüklüdür. Tablo 4.6'daki değerlere bakacak olursak, aynı deneysel koşullarda ($i = 0.3$ A, $t_{EC} = 22$ dakika, $d_p = 7.5$ mm, $C_o = 1000$ $\mu g/L$, $h = 5$ ve $Q_{hava} = 6$ L/dakika) pH_i 5.5'de As giderim verimi %97.18 ve pH_i 8.5'de ise %95.35 olarak bulunmuştur (3 ve 26 nolu deneyler). 40 ve 43 nolu deneylerde ise pH_i 5.5'de %99.6 ve pH_i 8.5'de ise %98.83 As giderim verimi sağlanmıştır (deneysel koşullar: $i = 0.5$ A, $t_{EC} = 15$ dakika, $d_p = 5$ mm, $C_o = 550$ $\mu g/L$, $h = 5$ ve $Q_{hava} = 6$ L/dakika). 38 ve 62 nolu deneylerde ise pH_i 5.5'de %93.09 ve pH_i 8.5'de ise %79.58 As giderim verimi elde edilmiştir (deneysel koşullar: $i = 0.1$ A, $t_{EC} = 15$ dakika, $d_p = 10$ mm, $C_o = 550$ $\mu g/L$, $h = 5$ ve $Q_{hava} = 6$ L/dakika). Bu sonuçlara göre düşük pH_i değerlerinde As(III) giderim verimi daha yüksektir. EC çıkış pH_f değeri ise bu sonuçlardaki deneyler için 7.2-8.8 arasında değişmektedir. Yukarıdaki verilen bilgilere göre bu pH aralığında As(III) türü yüksüzdür. Ancak EC esnasında As(III)'in bir kısmı As(V)'e yükseltgenebilmektedir. Aslında adsorpsiyon ve yüzey kompleks reaksiyonları ve alüminyumun hidroliz reaksiyonlarının As(III) gideriminde etkisi olduğu görülmektedir. pH_i arttıkça oluşan $Al(OH)_{3(s)}$ yüzeyleri daha az aktif duruma geldiği için pH_i arttıkça As giderimi biraz azalmaktadır. $Al(OH)_{3(s)}$ floklarının 5.5-6.5 arasında oluşumunun diğer pH değerlerine göre daha uygun olduğu görülmektedir. Oluşan $Al(OH)_{3(s)}$ As(III) ve çözeltideki As(V)'in adsorpsiyonunu olası kılmaktadır. Şekil 4.47'de da pH_i 'nin As(III) giderimini çok fazla etkilemediği, sadece pH_i 5.5'de diğerlerinden biraz daha etkili As(III) giderimi gözlemlendiği saptanmıştır.

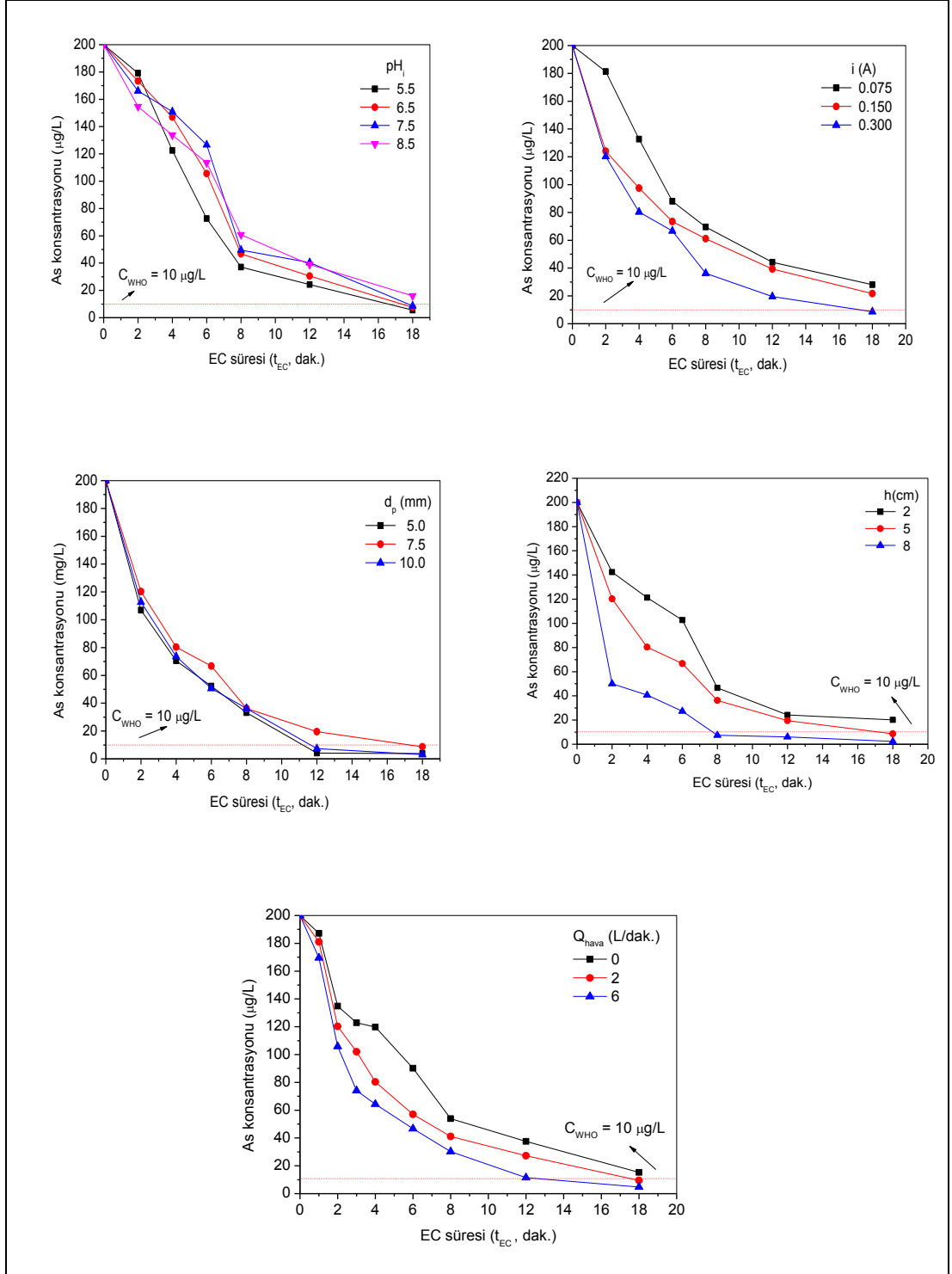
Al anotlar ile As(III) giderimi üzerine etki eden değişkenlerden biri de uygulanan akım şiddetidir. Akım şiddeti ve EC süresi anotun çözünmesi üzerine etki etmekte, bu durumda daha fazla Al(III) iyonları çözeltilmeye geçmektedir. Bu durumda belirli bir noktaya kadar i arttıkça As giderme verimi de artacaktır. Tablo 4.6'daki sonuçlara bakarsak, aynı deneysel koşullarda (pH_i 7.0, $t_{EC} = 15$ dakika, $d_p = 7.5$ mm, $C_o = 100 \mu\text{g/L}$, $h = 5$ ve $Q_{hava} = 2$ L/dakika), $i = 0.10$ A'de %76.26 ve $i = 0.50$ A'de ise %93.92 As giderim verimi elde edilmiştir (8 ve 19 nolu deneyler). Ayrıca 13 ve 55 nolu deneylerde $i = 0.1$ A'de %76.64 ve $i = 0.50$ A'de ise %99.04 As giderim verimi bulunmuştur (pH_i 7.0, $t_{EC} = 22$ dakika, $d_p = 7.5$ mm, $C_o = 550 \mu\text{g/L}$, $h = 2$ ve $Q_{hava} = 6$ L/dakika). 40 ve 56 nolu deneylerde aynı deneysel koşullarda (pH_i 5.5, $t_{EC} = 15$ dakika, $d_p = 5$ mm, $C_o = 550 \mu\text{g/L}$, $h = 5$ ve $Q_{hava} = 6$ L/dakika), $i = 0.10$ A'de %86.20 ve $i = 0.50$ A'de ise %99.96 As giderimi sağlanmıştır. Bu sonuçlardan ve Şekil 4.47'den de görülebileceği gibi i arttıkça As giderim veriminin arttığı saptanmıştır. İçme sularında istenen As konsantrasyonu ($C_{WHO} = 10 \mu\text{g/L}$) $i = 0.30$ A'de ulaşılır iken 0.30 A'den daha düşük akım şiddetlerinde daha yüksek t_{EC} süresinin gerekli olduğu sonucuna varılmıştır.

As(III) giderimi üzerine etki eden en önemli değişkenlerden biri de EC süresidir. Yukarıda ifade edildiği gibi (uygulanan akım şiddetinde olduğu gibi) t_{EC} arttıkça As giderim verimi de artacaktır. Tablo 4.6 ve Şekil 4.47'e bakacak olursak, aynı deneysel koşullarda (pH_i 8.5, $i = 0.30$ A, $d_p = 7.5$ mm, $C_o = 100 \mu\text{g/L}$, $h = 5$ ve $Q_{hava} = 6$ L/dakika), $t_{EC} = 8$ dakika'da As giderim verimi %77.54 iken $t_{EC} = 22$ dakika'da %97.33 olarak bulunmuştur (23 ve 24 nolu deneyler). 27 ve 58 nolu deneylerde $t_{EC} = 8$ dakika'da %88.41 ve $t_{EC} = 22$ dakika'da ise %99.14 As giderim verimi (pH_i 7.0, $i = 0.30$ A, $d_p = 5$ mm, $C_o = 550 \mu\text{g/L}$, $h = 5$ ve $Q_{hava} = 10$ L/dakika); 14 ve 52 nolu deneylerde ise $t_{EC} = 8$ dakika'da %91.65 ve $t_{EC} = 22$ dakika'da ise %99.0 As giderim verimi (pH_i 5.5, $i = 0.30$ A, $d_p = 7.5$ mm, $C_o = 100 \mu\text{g/L}$, $h = 5$ ve $Q_{hava} = 6$ L/dakika) elde edilmiştir.

Sudaki As konsantrasyonu (C_o) arttıkça istenen çıkış değerini sağlamak için t_{EC} ve i değerine bağlı olarak C_f değeride artmaktadır. İstenen C_f değerini sağlamak için diğer değişken etkilerinin önemli olduğunu ortaya koymaktadır. 23 ve 26 nolu deneylerde $C_o = 100 \mu\text{g/L}$ 'de %97.33 ve $C_o = 1000 \mu\text{g/L}$ 'de ise %95.35 As giderim verimi elde edilmiştir (pH_i 8.5, $i = 0.30$ A, $t_{EC} = 22$ dakika, $d_p = 7.5$ mm, $h = 5$ ve $Q_{hava} = 6$ L/dakika). Bir diğer deneyde (8 ve 17 nolu deneyler) ise aynı

koşullarda ($pH_i = 7.0$, $i = 0.50$ A, $t_{EC} = 15$ dakika, $d_p = 7.5$ mm, $h = 5$ ve $Q_{hava} = 2$ L/dakika), $C_o = 100 \mu\text{g/L}$ 'de %93.92 ve $C_o = 1000 \mu\text{g/L}$ 'de ise %98.91 As giderimi ve 3 ve 52 nolu deneylerde ise aynı koşullarda ($pH_i = 5.5$, $i = 0.30$ A, $t_{EC} = 22$ dakika, $d_p = 7.5$ mm, $h = 5$ ve $Q_{hava} = 6$ L/dakika), $C_o = 100 \mu\text{g/L}$ 'de %99 ve $C_o = 1000 \mu\text{g/L}$ 'de ise %97.18 As giderim verimi saptanmıştır. Tablo 4.6'da verilmiş olan verilerden, sudaki As(III) konsantrasyonunun giderme verimi üzerine çok fazla bir etkisinin olmadığını ortaya koymuştur.

Bir diğer değişkende EC reaktöründeki Al bilye çapıdır. Aynı deneysel koşullarda ($pH_i = 7.0$, $i = 0.30$ A, $t_{EC} = 15$ dakika, $C_o = 100 \mu\text{g/L}$, $h = 8$ ve $Q_{hava} = 6$ L/dakika), $d_p = 5$ mm'de %89.55 ve $d_p = 10$ mm'de ise %80.1 As giderim verimi sağlanmıştır. 49 ve 62 nolu deneyler de de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Şekil 4.47'den de görülebileceği gibi d_p 'nin As(III) giderimi üzerine etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır. Diğer bir değişkende EC reaktöründeki Al anot yüksekliğidir. 1 ve 47 nolu deneylerden de ($pH_i = 7.0$, $i = 0.30$ A, $t_{EC} = 15$ dakika, $d_p = 10$ mm, $C_o = 100 \mu\text{g/L}$ ve $Q_{hava} = 6$ L/dakika) görülebileceği gibi $h = 8$ cm'de %80.06 ve $h = 2$ cm'de ise %81.78 As giderimi elde edilirken 9 ve 28 nolu deneylerde ise ($pH_i = 7.0$, $i = 0.30$ A, $t_{EC} = 15$ dakika, $d_p = 5$ mm, $C_o = 1000 \mu\text{g/L}$ ve $Q_{hava} = 6$ L/dakika) $h = 8$ cm'de %89.55 ve $h = 2$ cm'de %87.96 As giderim verimi bulunmuştur. Bu sonuçlardan h 'ın As giderim verimi üzerine etkisi tam olarak anlaşılamamış olmasına rağmen Şekil 4.47'den görülebileceği gibi h arttıkça daha kısa t_{EC} süresinde istenen $10 \mu\text{g/L}$ As değerine ulaşılmaktadır (yaklaşık 8 dakikada). Bir diğer değişkende Q_{hava} 'dır. 6 ve 11 nolu deneylere göre $Q_{hava} = 10$ L/dakika'da %87.39 ve $Q_{hava} = 2$ L/dakika'da ise %96.39 As giderim verimi bulunmuştur (deneysel koşullar: $pH_i = 5.5$, $i = 0.30$ A, $t_{EC} = 15$ dakika, $d_p = 7.5$ mm, $C_o = 550 \mu\text{g/L}$ ve $h = 8$ cm). Ancak Şekil 4.47'de ise Q_{hava} debisi arttıkça As giderim veriminin arttığını ortaya koymaktadır.



Şekil 4.47: Al anotlar ile As(III) giderimi üzerine değişken etkileri. Al anotlar ile As(III) giderimi üzerine pH_i etkisi, i etkisi, d_p etkisi, h etkisi, Q_{hava} etkisi.

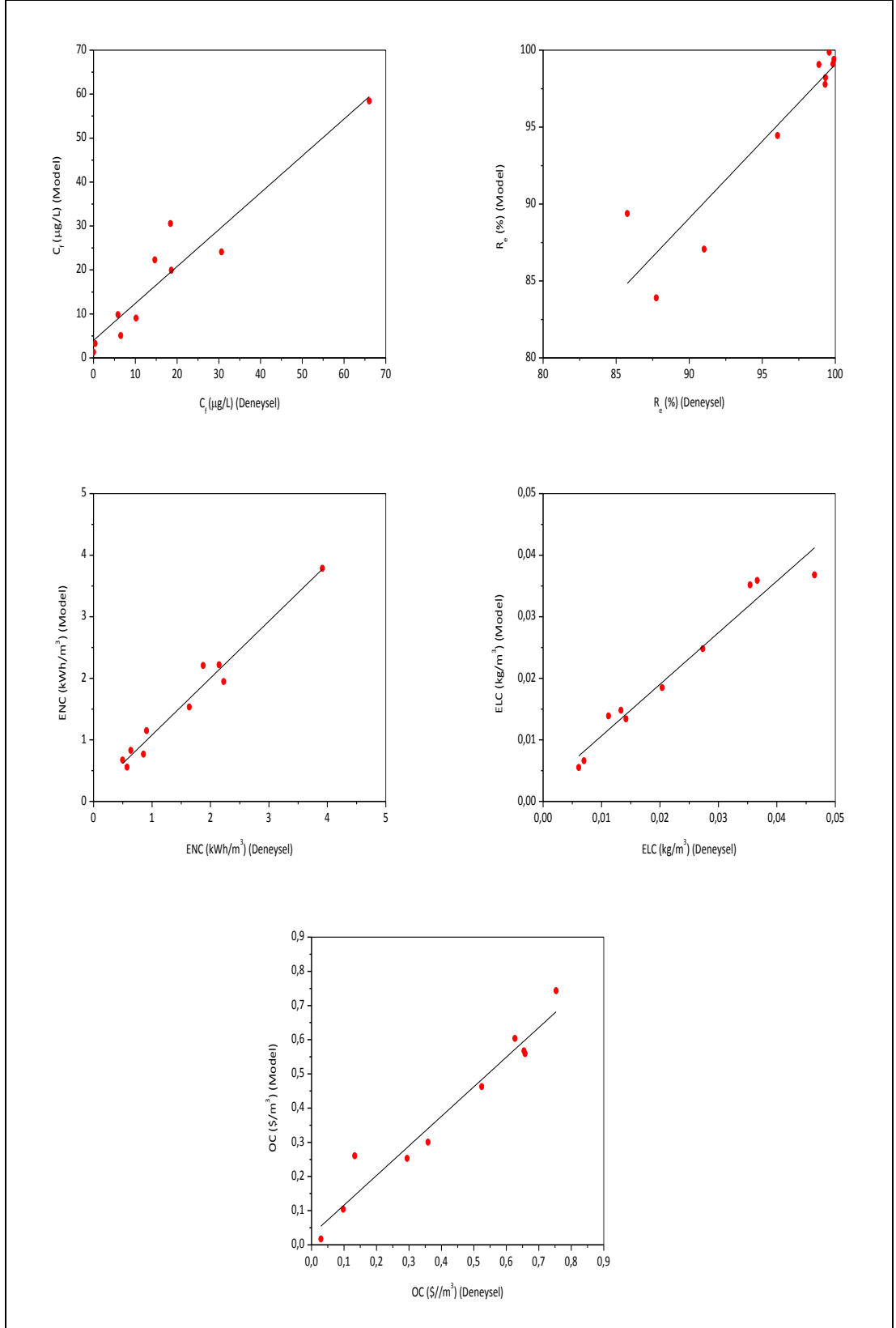
4.2.3. Al anotlar ile As(III) için model doğrulama ve optimizasyon

Matematiksel modelin bağımsız girdi değişkenleri ile çıktı değişkenleri (yanıtlar) arasındaki ilişkiyi ne derecede temsil ettiğini tespit etmek için matematiksel modeli elde etmek için yapılan deneylerde incelenen parametrelerden birinin veya bir kaçının seviyesini değiştirmek suretiyle modelin doğruluğu test edilir. Model ve deneysel değerlere uygunluğu için R^2 , standart yüzde hata ve Prob>F değerlerine göre model doğrulama sonuçları yorumlanmıştır.

Yanıtlar için bu ilgili grafikler ise Şekil 4.48'de gösterilmiştir. Şekil 4.48 ve Tablo 4.8'de bu konu ile ilgili sonuçlar verilmiştir. Bu sonuçlardan görüldüğü gibi $R^2 = 0.84-0.96$ aralığında değiştiği görülmektedir. Diğer taraftan ise Prob>F değeri ise <0,0001'dir. Bu sonuçlar bize deneysel sonuçlar ile model sonuçlarının oldukça yüksek uyumlu olduğunu göstermekte ve modelimizin sonuçlarının doğruluğunun ve güvenilirliğinin bir ispatı olmaktadır. Ayrıca standart yüzde hatalarda kabul edilebilir sınırlar içinde olduğu görülmektedir.

Tablo 4.8: Al elektrotlar ile As(III) model doğrulama verileri.

Yanıtlar	R^2	Standart Yüzde Hata	Prob>F
C_f (µg/L)	0.902	0.092	<0,0001
R_e (%)	0.848	0.140	<0,0001
ENC (kWh/m ³)	0.966	0.006	<0,0001
ELC (kg/m ³)	0.954	0.061	<0,0001
OC (\$/m ³)	0.943	0.070	<0,0001
q_e (µg As/mg Al)	0.932	0.132	<0,0001
q_e (µg As/C)	0.932	0.031	<0,0001



Şekil 4.48: Al anotlar ile As(III) giderimi için model doğrulama grafikleri. Al anotlar ile As(III) giderimi için C_f (μg/L), R_e (%), ENC (kWh/m³), ELC (kg/m³), OC (\$/m³) grafikleri.

- Optimizasyon sonuçları

Al bilye anotlar ile yeraltı suyu örneğinden As(III) giderimi için optimizasyonda birçok kriter dikkate alınabilir. As(III) gideriminde EC prosesi için önemli olan ve aşağıda ifade edilen üç farklı kritere göre optimizasyon yapılmıştır:

i) Al anotların kullanıldığı EC arıtım işlemi sonunda değişkenler (pH_i , i , t_{EC} , C_o , h , d_p ve Q_{hava}) 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: $pH_i = 6.92$, $i = 0.29$, $t_{EC} = 21.32$ dakika, $d_p = 5.11$ mm, $C_o = 593.82$ $\mu g/L$, $h = 4.96$ cm ve $Q_{hava} = 9.80$ L/dakika ve yanıtların değerleri ise $C_f = 9.44$ $\mu g/L$, $R_e = \%99.7$, $ENC = 3.1836$ kWh/m³, $ELC = 0.03583$ kg/m³, $OC = 1.142$ \$/m³ ve $q_e = 11.69$ μg As/mg Al (1.09 μg As/C) olarak bulunmuştur.

ii) Al anotların kullanıldığı EC arıtım işlemi sonunda çıkış toplam As konsantrasyonu (C_f) içme sularında istenen limit değer olan 9.9 $\mu g/L$ (hedef değer) ve bunun dışındaki tüm değişkenler ve yanıtlar aralığında olsun durumunda optimizasyon yapılmıştır. Bu durumda değişkenlerin optimum değerleri: $pH_i = 6.71$, $i = 0.32$, $t_{EC} = 15.11$ dakika, $d_p = 7.69$ mm, $C_o = 505.41$ $\mu g/L$, $h = 5.51$ cm ve $Q_{hava} = 5.91$ L/dakika ve yanıtların değerleri ise $C_f = 9.9$ $\mu g/L$, $R_e = \%97.34$, $ENC = 2.2033$ kWh/m³, $ELC = 0.034$ kg/m³, $OC = 0.928$ \$/m³ ve $q_e = 13.80$ μg As/mg Al (1.29 μg As/C) olarak belirlenmiştir.

iii) As gideriminde EC arıtım işlemi sonunda As giderim verimi (R_e) maksimum (kriter) ve OC (minimum) olsun, diğer taraftan değişkenler ve yanıtlar değer aralıklarında (hiçbir kriter olmaması) olması düşünülmüştür. Bu durumda değişkenlerin optimum değerleri: $pH_i = 5.5$, $i = 0.25$, $t_{EC} = 22$ dakika, $d_p = 6.6$ mm, $C_o = 316.4$ $\mu g/L$, $h = 2$ cm ve $Q_{hava} = 10$ L/dakika ve yanıtların değerleri ise $C_f = 2.10$ $\mu g/L$, $R_e = \%99.3$, $ENC = 2.2574$ kWh/m³, $ELC = 0.0051$ kg/m³, $OC = 0.464$ \$/m³ ve $q_e = 7.08$ μg As/mg Al (0.70 μg As/C) olarak bulunmuştur. Tüm bu amaçlarda istenen veya arzu edilen değer (desitability) 0.92-1.0 arasında olduğu görülmüş olup, önem derecesi 3'dür.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Yeraltı sularından hava enjeksiyonlu ve Al bilye anotların kullanıldığı yeni tip EC reaktörü ile As(V) giderimi üzerine etki eden proses değişkenleri ve yanıtlar ile ilgili modelleme ve optimizasyon sonuçları aşağıda özetlenmiştir.

i) EC ile As(V) gideriminde arsenik giderilecek yeraltı suyunun pH_i değerinin artışı ile C_f değerinin çok fazla değişmediği görülmektedir. Düşük pH_i değerlerinde daha yüksek ($R_e = \%99,9$) As(V) giderim verimi elde edilmektedir. pH_i 5.5-6.5 arasında As(V) giderim veriminin yüksek pH_i değerlerine göre daha fazla olduğu görülmüştür. Çünkü Al $(OH)_{3(s)}$ floklarının pH_i 5.5-6.5 arasında çökmesinin uygun ve sudaki Al çözünürlüğünün minimum olduğu bilinmektedir. Ancak pH 9.5 üzerinde ise çözeltideki $Al(OH)_4^-$ oluşumu ile verim düşmektedir. pH_i 5.5’de istenen As(V) çıkış değeri 10 $\mu g/L$ ($C_i = 550 \mu g/L$) değeri için 10 dakikalık işletme süresi ve $i = 0.3$ A koşullarının yeterli olduğu saptanmıştır. pH_i 5.5’de $\%98.51$ giderim verimi elde edilmiştir. pH 8.5’de ise 550 $\mu g/L$ As(V) giriş konsantrasyonu 10 dakikalık işletme süresi ve $i = 0.3$ A koşullarında 23.50 $\mu g/L$ As(V) çıkış konsantrasyonuna kadar düşürülebilmektedir. pH 8.5’de ise $\%95.73$ ’lük giderim verimi elde edilmiştir. Sonuç olarak suyun pH değeri çok yüksek değerlerde (pH_i 8.5’in üzerinde) olmadıkça çıkış As(V) değeri istenen değerlerde ($C_{WHO} = 10 \mu g/L$) olmaktadır.

ii) Al anotlar ile As(V) giderimi üzerine etki eden en önemli değişkenlerden biri de uygulanan akımdır. Uygulanan akım şiddeti hem enerji tüketimini hem de anottaki elektrot çözünmesini etkilediği için As(V) giderimi üzerine diğer değişkenlerden daha fazla etkisi olmaktadır. $i = 0.1$ A’de; pH_i 8.5, $t_{EC} = 10$ dakika, $d_p = 10$ mm, $C_o = 550 \mu g/L$ As(V), $h = 5$ cm ve $Q_{hava} = 6$ L/dakikalık deneysel koşullarda As(V) giderim verimi $\%94.31$ iken $i = 0.5$ A’de ise $\%98.68$ ’dir. Ayrıca pH_i 7.0, $t_{EC} = 2$ dakika, $d_p = 7.5$ mm, $C_o = 550 \mu g/L$ As(V), $h = 8$ cm ve $Q_{hava} = 6$ L/dakikalık deneysel koşullarda $i = 0.1$ A’de As(V) giderim verimi $\%91.51$ iken $i = 0.5$ A’de ise $\%98.17$ ’dir. sonuç olarak belirli bir değere kadar ($i = 0,5$) i arttıkça $\%R_e$ ’nin arttığı görülmektedir.

iii) EC prosesinde As(V) giderimini etkileyen en önemli parametre EC süresidir. EC süresi arttıkça Al anotlardan çözünen Al(III) miktarıda artacaktır. Ayrıca bu anot çözünmesi aynı zamanda uygulanan akım şiddetine de bağlı olduğu unutulmamalıdır. pH_i 7.0, $i = 0.3$ A, $d_p = 10$ mm, $C_o = 550$ µg/L As(V), $h = 5$ cm ve $Q_{hava} = 10$ L/dakikalık deneysel koşullarda $t_{EC} = 2$ dakika'dan 18 dakika'ya artırıldığında As giderim verimi de %87.80'den %98.52'ye çıkmaktadır. 59 ve 11 nolu deneylerde ise benzer sonuçlar elde edildiği görülmektedir. Aynı koşullarda yani pH_i 7.0, $d_p = 7.5$ mm, $C_o = 550$ µg/L As(V), $h = 8$ cm ve $Q_{hava} = 6$ L/dakika olup yalnızca $i = 0.1$ A olduğunda, t_{EC} 2 ve 18'inci dakika'larda sırasıyla %91.51 ve %94.29 As giderim verimi sağlanmıştır.

iv) As(V) gideriminde Al anot çapı da etkiler. Anot çapı küçüldükçe yüzey alanı artar. Bu durumda uygulanan akım sabit olduğuna göre anot yüzey alanının artması ile anotlardan çözünen Al miktarı yani çözeltideki Al(III) iyonları artacaktır. Tablo 4.2'ye baktığımızda 40 ve 41 nolu deneylerde (pH_i 7.0, $i = 0.3$ A, $t_{EC} = 18$ dakika, $C_o = 550$ µg/L As(V), $h = 5$ cm ve $Q_{hava} = 2$ L/dakika) $d_p = 10$ mm'de %92.7 ve $h = 10$ cm'de ise %95.22'lik As(V) giderimi elde edilmiştir. Burada As giderim verimi d_p büyüdükçe arttığı görülmektedir. Bu artış çok fazla olmayıp, As(V) giderimi üzerine d_p 'nin çok fazla bir etkisinin olmadığını göstermektedir.

v) Al anotların kullanıldığı EC reaktöründeki değişkenlerden biri de reaktördeki anot yüksekliğidir. Reaktördeki anot yüksekliği veya miktarı arttıkça anotlardan çözünen Al miktarıda artacaktır. Bu durum As(V) giderim verimini etkileyecektir. pH_i 7.0, $i = 0.3$ A, $t_{EC} = 10$ dakika, $d_p = 5$ mm, $C_o = 100$ µg/L As(V), $Q_{hava} = 6$ L/dakikalık deneysel koşullarda, $h = 8$ cm'de As(V) giderim verimi %99.75 iken $h = 2$ cm'de ise %79.66 olarak bulunmuştur. pH_i 7.0, $i = 0.3$ A, $t_{EC} = 10$ dakika, $d_p = 5$ mm, $C_o = 1000$ µg/L As(V) ve $Q_{hava} = 6$ L/dakikalık koşullarda, $h = 8$ cm'de As(V) giderim verimi %97.82 iken $h = 2$ cm'de ise %93.54 olarak belirlenmiştir.

vi) Al anotlar ile As(V) giderimini etkileyebilecek bir diğer değişkende EC reaktöre beslenen hava debisidir. Hava debisi arttıkça $Q_{hava} = 2$ L/dakikadan 10 L/dakika 'ya) As giderim veriminin yaklaşık yüzde 2.5 azaldığını ($R_e = \%96.54$ 'den %94.29'a) ortaya koymuştur.

vii) Al bilye 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 aralığında olsun durumunda

optimizasyon yapılmıştır. Bu durumda değişkenlerin optimum değerleri: $pH_i = 7.03$, $i = 0.29$, $t_{EC} = 10.12$ dakika, $d_p = 7.37$ mm, $C_o = 613.4$ $\mu\text{g/L}$, $h = 5.1$ cm ve $Q_{hava} = 6.4$ L/dakika ve yanıtların değerleri ise $C_f = 9.9$ $\mu\text{g/L}$, $R_e = \%98.87$, $ENC = 1.8453$ kWh/m^3 , $ELC = 0.01976$ kg/m^3 , $OC = 0.442$ $\$/\text{m}^3$ ve $q_e = 32.35$ $\mu\text{g As/mg Al}$ (3.02 $\mu\text{g As/C}$) olarak belirlenmiştir.

Yeraltı sularından hava enjeksiyonlu ve Al bilye anotların kullanıldığı yeni tip EC reaktörü ile As(III) giderimi üzerine etki eden proses değişkenleri ve yanıtlar ile ilgili modelleme ve optimizasyon sonuçları aşağıda özetlenmiştir.

i) Al anotlar ile As(III) giderimi üzerine etki edecek parametrelerden biri pH_i 'dir. EC prosesinde ile su ve atıksuların arıtımında suyun başlangıç pH_i değeri oldukça önemlidir. $i = 0.3$ A, $t_{EC} = 22$ dakika, $d_p = 7.5$ mm, $C_o = 1000$ $\mu\text{g/L}$, $h = 5$ ve $Q_{hava} = 6$ L/dakikalık deneysel koşullarda pH_i 5.5'de As giderim verimi $\%97.18$ ve pH_i 8.5'de ise $\%95.35$ olarak bulunmuştur. 40 ve 43 nolu deneylerde ise pH_i 5.5'de $\%99.6$ ve pH_i 8.5'de ise $\%98.83$ As giderim verimi sağlanmıştır (deneysel koşullar: $i = 0.5$ A, $t_{EC} = 15$ dakika, $d_p = 5$ mm, $C_o = 550$ $\mu\text{g/L}$, $h = 5$ ve $Q_{hava} = 6$ L/dakika). Bu sonuçlara göre düşük pH_i değerlerinde As(III) giderim verimi daha yüksektir.

ii) Al anotlar ile As(III) giderimi üzerine etki eden değişkenlerden biri de uygulanan akım şiddetidir. Bu durumda belirli bir noktaya kadar i arttıkça As giderim verimi de artacaktır. pH_i 7.0, $t_{EC} = 15$ dakika, $d_p = 7.5$ mm, $C_o = 100$ $\mu\text{g/L}$, $h = 5$ ve $Q_{hava} = 2$ L/dakikalık deneysel koşullarda, $i = 0.10$ A'de $\%76.26$ ve $i = 0.50$ A'de ise $\%93.92$ As giderim verimi elde edilmiştir. Ayrıca 13 ve 55 nolu deneylerde $i = 0.1$ A'de $\%76.64$ ve $i = 0.50$ A'de ise $\%99.04$ As giderim verimi bulunmuştur. Bu sonuçlardan ve Şekil 4.47'den de görülebileceği gibi i arttıkça As giderim veriminin arttığı saptanmıştır. İçme sularında istenen As konsantrasyonu ($C_{WHO} = 10$ $\mu\text{g/L}$) $i = 0.30$ A'de ulaşılır iken 0.30 A'den daha düşük akım şiddetlerinde daha yüksek t_{EC} süresinin gerekli olduğu sonucuna varılmıştır.

iii) As(III) giderimi üzerine etki eden en önemli değişkenlerden biri de EC süresidir. t_{EC} arttıkça As giderim verimi de artacaktır. Tablo 4.6 ve Şekil 4.47'e

bakacak olursak, aynı deneysel koşullarda (pH_i 8.5, $i = 0.30$ A, $d_p = 7.5$ mm, $C_o = 100$ $\mu\text{g/L}$, $h = 5$ ve $Q_{\text{hava}} = 6$ L/dakika), $t_{\text{EC}} = 8$ dakika'da As giderim verimi %77.54 iken $t_{\text{EC}} = 22$ dakika'da %97.33 olarak bulunmuştur (23 ve 24 nolu deneyler). 27 ve 58 nolu deneylerde $t_{\text{EC}} = 8$ dakika'da %88.41 ve $t_{\text{EC}} = 22$ dakika'da ise %99.14 As giderim verimi (pH_i 7.0, $i = 0.30$ A, $d_p = 5$ mm, $C_o = 550$ $\mu\text{g/L}$, $h = 5$ ve $Q_{\text{hava}} = 10$ L/dakika).

iv) Sudaki As konsantrasyonu (C_o) arttıkça istenen çıkış değerini sağlamak için t_{EC} ve i değerine bağlı olarak C_f değeride artmaktadır. İstenen C_f değerini sağlamak için diğer değişken etkilerinin önemli olduğunu ortaya koymaktadır. 23 ve 26 nolu deneylerde $C_o = 100$ $\mu\text{g/L}$ 'de %97.33 ve $C_o = 1000$ $\mu\text{g/L}$ 'de ise %95.35 As giderim verimi elde edilmiştir (pH_i 8.5, $i = 0.30$ A, $t_{\text{EC}} = 22$ dakika, $d_p = 7.5$ mm, $h = 5$ ve $Q_{\text{hava}} = 6$ L/dakika). Bir diğer deneyde (8 ve 17 nolu deneyler) ise aynı koşullarda (pH_i 7.0, $i = 0.50$ A, $t_{\text{EC}} = 15$ dakika, $d_p = 7.5$ mm, $h = 5$ ve $Q_{\text{hava}} = 2$ L/dakika), $C_o = 100$ $\mu\text{g/L}$ 'de %93.92 ve $C_o = 1000$ $\mu\text{g/L}$ 'de ise %98.91 As giderim verimi saptanmıştır. Tablo 4.6'da verilmiş olan verilerden, sudaki As(III) konsantrasyonunun giderme verimi üzerine çok fazla bir etkisinin olmadığını ortaya koymuştur.

v) Bir diğer değişkende EC reaktöründeki Al bilye çapıdır. Aynı deneysel koşullarda (pH_i 7.0, $i = 0.30$ A, $t_{\text{EC}} = 15$ dakika, $C_o = 100$ $\mu\text{g/L}$, $h = 8$ ve $Q_{\text{hava}} = 6$ L/dakika), $d_p = 5$ mm'de %89.55 ve $d_p = 10$ mm'de ise %80.1 As giderim verimi sağlanmıştır. Şekil 4.47'den de görülebileceği gibi d_p 'nin As(III) giderimi üzerine etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır.

vii). Diğer bir değişkende EC reaktöründeki Al anot yüksekliğidir. 1 ve 47 nolu deneylerden de (pH_i 7.0, $i = 0.30$ A, $t_{\text{EC}} = 15$ dakika, $d_p = 10$ mm, $C_o = 100$ $\mu\text{g/L}$ ve $Q_{\text{hava}} = 6$ L/dakika) görülebileceği gibi $h = 8$ cm'de %80.06 ve $h = 2$ cm'de ise %81.78 As giderimi elde edilirken 9 ve 28 nolu deneylerde ise (pH_i 7.0, $i = 0.30$ A, $t_{\text{EC}} = 15$ dakika, $d_p = 5$ mm, $C_o = 1000$ $\mu\text{g/L}$ ve $Q_{\text{hava}} = 6$ L/dakika) $h = 8$ cm'de %89.55 ve $h = 2$ cm'de %87.96 As giderim verimi bulunmuştur. Bu sonuçlardan h 'ın As giderim verimi üzerine etkisi tam olarak anlaşılamamış olmasına rağmen Şekil 4.47'den görülebileceği gibi h arttıkça daha kısa t_{EC} süresinde istenen 10 $\mu\text{g/L}$ As değerine ulaşılmaktadır (yaklaşık 8 dakikada).

viii) Bir diğer değişkende Q_{hava} 'dır. 6 ve 11 nolu deneylere göre $Q_{\text{hava}} = 10$ L/dakika'da %87.39 ve $Q_{\text{hava}} = 2$ L/dakika'da ise %96.39 As giderim verimi

bulunmuştur (deneysel koşullar: $pH_i = 5.5$, $i = 0.30$ A, $t_{EC} = 15$ dakika, $d_p = 7.5$ mm, $C_o = 550$ $\mu\text{g/L}$ ve $h = 8$ cm). Ancak Şekil 4.47’de ise Q_{hava} debisi arttıkça As giderim veriminin arttığını ortaya koymaktadır. As gideriminde EC arıtım işlemi sonunda As giderim verimi (R_e) maksimum (kriter) ve OC (minimum) olsun, diğer taraftan değişkenler ve yanıtlar değer aralıklarında (hiçbir kriter olmaması) olması düşünülmüştür. Bu durumda değişkenlerin optimum değerleri: $pH_i = 5.5$, $i = 0.25$, $t_{EC} = 22$ dakika, $d_p = 6.6$ mm, $C_o = 316.4$ $\mu\text{g/L}$, $h = 2$ cm ve $Q_{hava} = 10$ L/dakika ve yanıtların değerleri ise $C_f = 2.10$ $\mu\text{g/L}$, $R_e = \%99.3$, $ENC = 2.2574$ kWh/m^3 , $ELC = 0.0051$ kg/m^3 , $OC = 0.464$ $\$/\text{m}^3$ ve $q_e = 7.08$ $\mu\text{g As/mg Al}$ (0.70 $\mu\text{g As/C}$) olarak bulunmuştur. Tüm bu amaçlarda istenen veya arzu edilen değer (desitability) 0.92-1.0 arasında olduğu görülmüş olup, önem derecesi 3’dür.

Arsenik içeriğine sahip yeraltı sularından EC proses üzerine yaptığımız çalışma ve literatür verileride ele alındığında EC prosesinin etkili bir proses olarak arsenik gideriminde düşünülmesi gerektiğini ortaya koymuştur. Yapılan bu çalışma özellikle 100-1000 $\mu\text{g/L}$ EC prosesinin yapılması bakımında önemlidir (Literatürde daha yüksek As konsantrasyonlarında EC sonuçları bulunmaktadır. Arsenik kirliliğinin sözkonusu olduğu gerçek yeraltı sularının EC çalışmalarının yanısıra, Kimyasal koagülasyon ile karşılaştırma, Al bilye anotlardan farklı anot materyallerinin (Fe gibi) kullanıldığı durumlarda elde edilecek giderim verimlerinin optimizasyonu, kullanılan deney sisteminin gerçekte kullanılabilirliğinin test edilmesi gibi birçok çalışma yapılması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

Abernathy C., (2001), "United Nations synthesis report on arsenic in drinking water-chapter 3: exposure and health effects", 2nd Edition, World Health Organization.

Aksoy N., Şimşek C., Gunduz O., (2009), "Groundwater contamination mechanism in a geothermal field: A case study of Balçova, Turkey", Journal of Contaminant Hydrology, 103 (1), 13-28.

Ali M., Tarafdar S. A., (2003), "Arsenic in drinking water and in scalp hair by EDXRF: A Major recent health hazard in bangladesh", Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 256 (2), 297-305.

Alpaslan M. N., Dölgen D., Boyacıoğlu H., Sarptaş H., (2010), "İçme suyundan kimyasal yöntemlerle arsenik giderimi", İstanbul Teknik Üniversitesi Dergisi/e-Su Kirlenmesi Kontrolü, 20 (1), 15-25.

Altaş L., Işık M., Kavurmacı M., (2011), "Determination of arsenic levels in the water resources of Aksaray Province", Journal of Environment Management, 92 (9), 2182-2192.

An B., Steinwinder T. R., Zhao D., (2005), "Selective removal of arsenate from drinking water using a polymeric ligand exchanger", Water. Research, 39 (20), 4993-5004.

Aouni A., Fersi C., Ali, M. B. S., Dhahbi M., (2009), "Treatment of textile wastewater by a hybrid electrocoagulation/nanofiltration process", Journal of Hazardous Materials, 168 (2-3), 868-874.

APHA, (2005), "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 21st Edition, American Public Health Association.

Aragon A. R., (2004), "Development of a rapid small scale column testing procedure for the evaluation of arsenic adsorption media", Doctor of Philosophy Thesis, The University of New Mexico.

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 (11), 1727-1733.

Atabey E., (2009), "Arsenik ve Etkileri", 3.Baskı, Maden Teknik ve Arama yayınları.

Baba A., Tayfur G., (2011), "Groundwater contamination and its effect on health in Turkey", Environmental Monitoring Assessment, 183 (1), 77-94.

Balasubramanian N., Madhavan K., (2001), "Arsenic removal from industrial effluent through electrocoagulation", *Chemical Engineering and Technology*, 24 (5), 519-521.

Balasubramanian N., Kojima T., Basha C. A., Srinivasakannan C., (2009a), "Removal of arsenic from aqueous solution using electrocoagulation", *Journal of Hazardous Materials*, 167 (1-3), 966-969.

Balasubramanian N., Kojima T., Srinivasakannan C., (2009b), "Arsenic removal through electrocoagulation: Kinetic and statistical modeling", *Chemical Engineering Journal*, 155 (1), 76-82.

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 (1-3), 89-98.

Başkan M., Pala A., (2009a), "Determination of arsenic removal efficiency by ferric ions using response surface methodology", *Journal of Hazardous Materials*, 166 (2-3), 796-801.

Başkan M., Pala A., (2009b), "A statistical experiment design approach for arsenic removal by coagulation process using aluminum sulfate", *Desalination*, 254 (1-3), 42-48.

Başkan M. B., Pala A., (2009c), "İçme sularında arsenik kirliliği: Ülkemiz açısından bir değerlendirme", *Journal of Engineering Sciences*, 15 (1), 69-79.

Bayramoğlu M., Kobya M., Can O. T., Sozbir M., (2004), "Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater", *Separation and Purification Technology*, 37 (2), 117-125.

Benefield L. D., Judkins J. F. Jr., Weand L. B., (1982), "Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment", 1st Edition, Prentice-Hall Publishing.

Berg M., Tran H. C., Nguyen T. C., (2001), "Arsenic contamination of groundwater and drinking water in Vietnam: a human health threat", *Environmental Science and Technology*, 35 (13), 2621-2626.

Bissen M., Frimmel F. H., (2003), "Arsenic a review. Part I: Occurrence, toxicity, speciation, obility", *Acta hydrochimica et hydrobiologica*, 31(1), 9-18.

Borgono J. M., Greiber R., (1971), "Epidemiological study of arsenic poisoning in the city of Antofagasta", *Revista Medica Chile*, 99 (9), 702-707.

Box G. E. P., Draper N. R., (2007), "Response surfaces, mixtures, and ridge analyses", 2nd Edition, John Wiley.

Brandhuber P., Amy G., (1998), "Alternative methods for membrane filtration of arsenic from drinking water", *Desalination*, 117 (1-3), 1-10.

Buschman J., Berg M., Stengel C. (2007), "Arsenic and manganese contamination of drinking water resources in Cambodia: Coincidence of risk areas with low relief topography", *Environmental Science and Technology*, 41 (7), 2146-2152.

Can O. T., Bayramoglu M., Kobya M., (2003), "Decolorization of reactive dye solutions by electrocoagulation using aluminum electrodes", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 42 (14), 3391-3396.

Canizares P., Carmona M., Lobato J., Martinez F., Rodrigo M. A., (2005), "Electrodissolution of aluminum electrodes in electrocoagulation processes", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44 (12), 4178-4185.

Canizares P., Jimenez C., Martinez F., Saez C., Rodrigo M. A., (2007), "Study of the electrocoagulation process using aluminum and iron electrodes", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46 (4), 6189-6195.

Casillas H. A. M., Cocke D. L., Gomes J. A. G., (2007), "Electrocoagulation mechanism for COD removal", *Separation and Purification Technology*, 56 (2), 204-211.

Chakraborti D., Das B., Rahman M. M., Chowdhury U. K., Biswas B., Goswami A. B., Nayak B., Pal A., Sengupta M. K., Ahamed S., Hossain A., Basu G., Roychowdhury T., Das D., (2009), "Status of groundwater arsenic contamination in the state of West Bengal, India: A 20-year study report", *Molecular Nutrition and Food Research*, 53 (5), 542-551.

Chen X., Chen G., Yue P. L., (2000), "Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation", *Separation and Purification Technology*, 19 (1), 65-76.

Chen G., (2004), "Electrochemical technologies in wastewater treatment", *Separation and Purification Technology*, 38 (1), 11-41.

Chou H. S. J., Rosa C. T. D., (2003), "Case studies-arsenic", *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 206 (4-5), 381-386.

Çolak M., Gemici U., Tarcan G., (2003), "The effects of colemanite deposits on the arsenic concentrations of soil and groundwater in Emet, Kütahya, Turkey", *Water Air and Soil Pollution*, 149 (1-4), 127-143.

Çöl M., Çöl C., (2003), "Environmental boron contamination in waters of Hisarcik area in Kutahya province of Turkey", *Food and Chemical Toxicology*, 41 (10), 1417-1420.

Daneshvar N., Sorkhabi H. A., Kasiri M. B., (2004), "Decolorization of dye solution containing Acid Red 14 by electrocoagulation with a comparative investigation of different electrode connections", *Journal of Hazardous Materials*, 112 (1), 55-62.

Danilenko N. B., Savelev G. G., Yavorovskii N. A., Khaskelberg M. B., Yurmazova T. A., Shamanskii V. V., (2005), "Water purification to remove As(V) by

electropulse treatment of an active metallic charge”, Russian Journal of Applied Chemistry, 78 (10), 1631-1635.

Deniel R., Bindu V. H., Prabhakararao A. V. S., Anjaneyulu Y., (2008), “Removal of arsenic from wastewaters using electrocoagulation”, Journal of Environmental Science and Engineering, 50 (1), 283-288.

Dogan M., Dogan A. U., Celebi C., Baris Y. I., (2005), “Geogenic arsenic and a survey of skin lesions in the Emet region of Kutahya”, Indoor and Built Environment, 14 (6), 533-536.

Doğan M., Doğan A. U., (2007), “Arsenic mineralization, source, distribution, and abundance in the Kutahya Region of the Western Anatolia”, Environmental Geochemistry and Health, 29 (2), 119-129.

Donini J. C., Szynekarczuk J., Kan J., Hassan T. A. T., (1994), “Electrochemical coagulation of clay suspensions”, Clays and Clay Minerals, 42, 667-73.

Dousova B., Machovic V., Kolousek D., Kovanda F., Dornicak V., (2003), “Sorption of As(V) Species from aqueous systems”, Water, Air, and Soil Pollution, 149 (1-4), 251-267.

Duker A. A., Carranza E. J. M., Hale M., (2005), “Arsenic geochemistry and health”, Environmental International. 31 (5), 631-641.

Emamjomeh M. M., Sivakumar M., (2009), “Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes”, Journal of Environmental Management, 90 (5), 1663-1679.

Erdol S., Ceylan S., (1997), “Bursa yöresinde içme ve kullanma sularında arsenikle kirlenmenin araştırılması”, Uludağ Üniversitesi Veterinerlik Fakültesi Dergisi, 16 (1-3), 119-27.

EPA, (2003a), Workshop on Managing Arsenic risks to the Environment: Characterization of Waste, EPA-625-R-03-010, Environmental Protection Agency.

EPA, (2003b), Design Manual: Removal of arsenic from drinking water by ion Exchange, EPA-815-R-00-028, Environmental Protection Agency.

EPA, (2002), Arsenic treatment technologies for soil waste and water, EPA-816-R-02-008A, Environmental Protection Agency.

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

EPA, (2007), “Determination of Metals and Trace Metals in Water and Wastes by Inductively Coupled Plasma -Atomic Emission Spectrometry”, 846 Method-3051, Environmental Protection Agency.

Ferguson J. F., Gavis J., (1972), "A review of the arsenic cycle in natural waters", *Water Research*, 6 (11), 1259-1274.

Flores O. J., Nava J. L., Carreno G., Elorza E., Martinez F., (2013), "Arsenic removal from groundwater by electrocoagulation in apre-pilot-scale continuous filter press reactor", *Chemical Engineering Science*, 97 (10), 1-6.

Fuhrman-Genç H., (2004), "Arsenic removal from water using seawaterneutralized red mud (Bauxsol)", Doctor of Philoshopy Thesis, Technical University Denmark.

Garcia-Lara A. M., Montero-Ocampo C., Martinez-Villafane 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 (8), 2153-2160.

Garcia-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), 237-244.

Gaus I., Kinniburgh D. G., Talbot J. C., Webster R., (2003), "Geostatistical analysis of arsenic concentration in groundwater in Bangladesh using disjunctive kriging", *Environmental Geology*, 44 (8), 939-948.

Gemici U., Tarcan G., (2004), "Hydrogeological and hydrogeochemical features of the Heybeli Spa, Afyon, Turkey: Arsenic and the other contaminants in the thermal waters", *Bulletin of Environmental Contamination Toxicology*, 72 (6), 1107-1114.

Gemici U., Tarcan G., Helvacı C., Somay A. M., (2008), "High arsenic and boron concentrations in groundwaters related to mining activity in the Bigadiç Borate Deposits (Western Turkey)", *Applied Geochemistry*, 23 (8), 2462-2476.

Gholami M. M., Mokhtari M. A., Aameri A., Fard M. R. A., (2006), "Application of reverse osmosis technology for arsenic removal from drinking water", *Desalination*, 200 (1-3), 725-727.

Ghosh D., Solanki H., Purkait M. K., (2008), "Removal of Fe(II) from tap water by electrocoagulation technique", *Journal of Hazardous Materials*, 155 (1), 135-143.

Gomes J. A. G., Cocke D. L., Daida P., Kesmez M., Weir M., Moreno H., Parga J. R., Irwin G., McWhinney H., Grady T., Peterson E., (2007), "Arsenic removal by electrocoagulation using combined Al-Fe electrode system and characterization of products", *Journal of Hazardous Materials*, 139 (2), 220-231.

Gu Z., Liao Z., Schulz M., Davis J. R., Baygents J. C., Farrell J., (2009), "Estimating dosing rates and energy consumption for electrocoagulation using iron and aluminum electrodes", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 (29), 3112-3117.

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 (6), 1031-1038.

Gündüz O., Simsek C., Hasozbek A., (2010), "Arsenic pollution in the groundwater of Simav Plain, Turkey: Its impact on water quality and human health", *Water Air & Soil Pollution*, 205 (1-4), 43-62.

Hansen H. K., Nunez P., Grandon R., (2006), "Electrocoagulation as a remediation tool for wastewaters containing arsenic", *Minerals Engineering*, 19 (5), 521-524.

Hansen H. K., Nunez P., Raboy D., Schippacasse I., Grandon R., (2007), "Electrocoagulation in wastewater containing arsenic: comparing different process designs", *Electrochimica Acta*, 52 (7), 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 (2), 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 (14), 3663-3675.

Helvacı C., (1984), "Occurrence of rare borate minerals: Veatchit-A, tunellite, terugitte, and cahnite in the Emet borate deposits, Turkey", *Mineral Deposita*, 19, 217-226.

Hem J. D., Roberson C. E., (1967), "Form and Stability of Aluminum Hydroxide Complexes in Dilute Solution", 1st Edition, U.S. Government Printing Office.

Henke K. R., (2009), "Arsenic: Environmental Chemistry: Health Threats and Waste Treatment", 1st Edition, John Wiley Publishing.

Hernandez J. R., Nava J. L., Carreno G., Martinez F., (2010), "Removal of arsenic(v) by electro-coagulation process", *Proceedings of the 13th International Symposium on Water-Rock Interaction (WRI-13)*, 583-585, Torres, Alvarado, London, 16-20 Augustos.

Holt P. K., Barton G. W., Wark M., Mitchell C. A., (2002), "A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation", *Colloids and Surfaces*, 211 (2-3), 233-248.

Imran A., Khan T. A., Mohd A., (2011), "Removal of arsenic from water by electrocoagulation and electrodialysis techniques", *Separation and Purification Reviews*, 40 (1), 25-42.

Inan H., Dimoglo A., Şimşek H., (2004), "Olive oil mill wastewater treatment by means of electro-coagulation", *Separation and Purification Technology*, 36 (1), 23-31.

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 (5), 1155-1158.

Jiang J. Q., Ashekuzzaman S. M., Jiang A., Sharifuzzaman S. M., Chowdhury S. R., (2013), "Arsenic contaminated groundwater and its treatment options in Bangladesh", *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 10 (1), 18-46.

Kabdasli I., Arslan-Alaton I., Olmez-Hanci T., Tunay O., (2012), "Electrocoagulation applications for industrial wastewaters: a critical review", *Environmental Technology Reviews*, 1 (1), 2-45.

Karagas M. R., Stukel T. A., Tosteson T. D., (2002), "Assessment of Cancer Risk and Environmental levels of arsenic in New Hampshire", *International Journal of Hygiene Environmental Health*, 205 (1-2), 85-94.

Karakaya N., Karakaya M. C., Nalbantçılar M. T., Yavuz F., (2007), "Relation between spring-water chemistry and hydrothermal alteration in the Saplıca volcanic rocks, Sebinkarahisar (Giresun, Turkey)", *Journal of Geochemical Exploration*, 93 (1), 35-46.

Khuri A. I., (2006), "Response Surface Methodology and Related Topics", 1st Edition, World Scientific Publishing.

Koby M., Can O. T., Bayramoglu M., (2003), "Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes", *Journal of Hazardous Materials*, 100 (1-3), 163-178.

Koby M., Ulu F., Gebologlu U., Demirbas E., Oncel M. S., (2011a), "Treatment of potable water containing low concentration of arsenic with electrocoagulation: Different connection modes and Fe-Al electrodes", *Separation and Purification Technology*, 77 (3), 283-293.

Koby M., Gebologlu U., Ulu F., Oncel M. S., Demirbas E., (2011b), "Removal of arsenic from drinking water by the electrocoagulation using Fe and Al electrodes", *Electrochimica Acta*, 56 (14), 5060-5070.

Kohnhorst A., Paul P., (2000), "Testing Simple Arsenic Removal Methods", *Water, Sanitation And Hygiene*, 26th WEDC Conference, 177-181, Dhaka, Bangladesh, 2-6 November.

Kuan W. H., Hu C. Y., Chiang M. C., (2009), "Treatment of As(V) and As(III) by electrocoagulation using Al and Fe electrode", *Water Science and Technology*, 60 (5), 1341-1346.

Kumar P. R., Chaudhari S., Khilar K. C., Mahajan S. P., (2004), "Removal of arsenic from water by electrocoagulation", *Chemosphere*, 55 (9), 1245-1252.

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 (1-3), 528-533.

Kumaresan M., Riyazuddin P., (2001), "Overview of speciation chemistry of arsenic", *Current Science*, 80(7), 837-846.

Kuokkanen V., Kuokkanen T., Ramo J., Lassi U., (2013), "Recent applications of electrocoagulation in treatment of water and wastewater-A review", *Green and Sustainable Chemistry*, 3 (2), 89-121.

Lacasa E., Canizares P., Saez C., Fernandez F. J., Rodrigo M. A., (2011), "Removal of arsenic by iron and aluminium electrochemically assisted coagulation", *Separation and Purification Technology*, 79 (1), 15-19.

Lakshmanan D., Clifford D. A., Samanta G., (2010), "Comparative study of arsenic removal by iron using electrocoagulation and chemical coagulation", *Water Research*, 44 (19), 5641-5652.

Lee Y., Um I., Yoon J., (2003), "Arsenic(III) oxidation by iron(VI) (ferrate) and subsequent removal of arsenic(V) by iron(III) coagulation", *Environmental Science and Technology*, 37 (24), 5750–5756.

Majumder C., Gupta A., (2011a), "Prediction of arsenic removal by electrocoagulation: Model development by factorial design", *Journal of Hazardous Toxic and Radioactive Waste*, 15 (1), 48-54.

Majumder C., Gupta A., (2011b), "Factorial design approach to investigate the effects of groundwater cooccurring solutes on arsenic removal by electrocoagulation", *Journal of Hazardous Toxic and Radioactive Waste*, 15 (1), 55-61.

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 (11), 1241-1247.

Malik A. H., Khan Z. M., Mahmood O., Nasreen S., Bhatti Z. A., (2009), "Perspectives of low cost arsenic remediation of drinking water in Pakistan and other countries", *Journal of Hazardous Materials*, 168 (1), 1–12.

Mandal B. K., Suzuki K. T., (2002), "Arsenic round the world: A Review". *Talanta*, 58 (1), 201-235.

Manojlovic D., Popara A., Dojcinovic B. P., Nikolic A., Obradovic B. M., Kuraica M. M., Puric J., (2009), "Comparison of two methods for removal of arsenic from potable water", *Vacuum*, 83 (1), 142-145.

Martinez-Villafane J. F., Montero-Ocampo C., Garcia-Lara A. M., (2009), "Energy and electrode consumption analysis of electrocoagulation for the removal of arsenic from underground water", *Journal of Hazardous Materials*, 172 (2-3), 1617-1622.

Matschullat J., (2000), "Arsenic in the geosphere-a review", *Science of the Total Environment*, 249 (1-3), 297 -312.

Mazumder D. N. G., (2003), "Chronic Arsenic toxicity: clinical features, epidemiology, and Treatment: Experience in West Bengal", *Journal of Environmental Science Health*, 38 (1), 141-163.

Mohan D., Pittman C. U., (2007), "Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review", *Journal of Hazardous Materials*, 142 (1-2), 1-53.

Mohora E., Roncevic S., Dalmacija B., Agbaba J., Watson M., Karlovic E., Dalmacija M., (2012), "Removal of natural organic matter and arsenic from under water electrocoagulation/flotation continuous flow reactor", *Journal of Hazardous Materials*, 235 (1), 257-264.

Mollah M. Y. A., Schennach R., Parga J. R., (2001), "Electrocoagulation (EC) science and application", *Journal of Hazardous Materials*, 84 (4), 29-41.

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.

Mollah M. Y. A., Gomes J. A. G., Das K. K., Cocke D. L., (2010), "Electrochemical treatment orange II dye solution-use of aluminum sacrificial electrodes and floc characterization", *Journal of Hazardous Materials*, 174 (1-3), 851-858.

Montgomery D. C., (1996), "Design and Analysis of Experiments", 4th Edition, John Wiley Publishing.

Moore K., (2005), "Treatment of arsenic contaminated groundwater using oxidation and membrane filtration", Master Thesis, University of Waterloo.

Moreno-Casillas H. A., Cocke D. L., Gomes J. A. G., Morkovsky P., Parga J. R., Peterson E., Garcia C., (2009), "Electrochemical reactions for electrocoagulation using iron electrodes", *Industrial & Engineering Chemical Research*, 48 (17), 2275-2282.

Mortozavi S., (1995), "Removal of Arsenic from water using adsorption on alumina/membrane separation", Master Thesis, University of Ottawa.

Mukherje S. C., Rahman M. M., Chowdhury U. K., Sengupta M. K., Lodh D., Chanda C. R., Saha K. C., Chakraborti D., (2003), "Neuropathy in arsenic toxicity from groundwater arsenic contamination in West Bengal, India", *Journal of Environmental Science Health*, 38 (1), 165-183.

Myers R. H., Montgomery D. C., (2002), "Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments", 2nd Edition, John Wiley Publishing.

Nanor J., (1999), "Removal and Stabilization of Arsenic", Master Thesis, University of Nevada.

Newcombe R. L., (2003), "Arsenic Removal from Drinking Water", Doctor of Philosophy Thesis, University of Idaho

Ning Robert Y., (2002), "Arsenic Removal by Reverse Osmosis", *Desalination*, 143 (3), 237–241.

Ng, J. C., Wang, J., Shraim, A., (2003), "A global health problem caused by arsenic from natural sources", *Chemosphere*, 52 (9), 1353-1359.

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 (1), 285-290.

Oruç, N., (2004), "Emet-Kütahya içme sularında arsenik düzeyi, önemi ve bor yatakları ile ilişkisi", II. Uluslararası Bor Sempozyumu, 127-132, Eskişehir, Türkiye, 23-25 Eylül.

Parga J. R., Cocke D. L., Valenzuela J. L., Gomes J. A., Kesmez M., Irwin G., Moreno H., Weir M., (2005), "Arsenic Removal via electrocoagulation from heavy metal contaminated groundwater in La Comarca Lagunera Mexico", *Journal of Hazardous Materials*, 124 (1-3), 247-254

Pinisakul A., Polprasert C., Parkpian P., Satayavivad J., (2002), "Arsenic removal efficiency and mechanisms by electro-chemical precipitation process", *Water Science and Technology*, 46 (9), 247-254.

Pookrod P., Haller K. J., Scamehorn J. F., (2004), "Removal of Arsenic anions from water using enhanced polyelectrolyte- enhanced ultrafiltration" , *Separation Science and Technology*, 39 (4), 811–831.

Pourbaix M., (1974), "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", 1st Edition, Non-fiction Publisher.

Quinaia S. P., Rollemberg M. C. E., (2001), "Selective reduction of arsenic species by hydride generation-atomic absorption spectrometry", *Journal of Brazilian Chemistry Society*, 12 (1), 37-41.

Ravenscroft P., Brammer H., Richards K., (2009), "Arsenic Pollution: A Global Synthesis", 1st Edition, John Wiley Publishing.

Rebhun M., Lurie M., (1993), "Control of organic matter by coagulation and floc separation", *Water Science and Technology*, 27 (11), 1-20.

ResGaz 1, (2005), İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik, 17 Şubat 2005 tarih ve 25730 sayılı Resmi Gazete.

Rodriguez J., Stopic S., Krause G., Friedrich B., (2007), "Feasibility assessment of electrocoagulation towards a new sustainable wastewater treatment", *Environmental Science and Pollution Research*, 14 (7), 477-482.

Sposito G., (1996), "The Environmental Chemistry of Aluminum", 2nd Edition, Lewis Publishers.

Smedly P. L., Kinniburgh D. G., (2002), "A Review of The Source, Behaviour and Distribution of Arsenic In Natural Waters, Applied Geochemistry", 17 (5), 517-568.

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 (9), 1093-1103

Sadiq M., Alam I., (2004), "Arsenic chemistry in a groundwater aquifer from the eastern province of Saudi Arabia", Water, Air and Soil Pollution, 89 (1), 67-76

Simsek C., (2013), "Assessment of naturally occurring arsenic contamination in the groundwater of Sarkisla Plain (Sivas,Turkey)", Environmental Earth Science, 68 (3), 691-702.

Smith P. H., Hopenhayn-Rich C., Bates M. N., Goeden H. M., Hertz-Piccioto I., Duggan J. M., Wood R., (1992), "Cancer risks for arsenicin drinking water",Environmental Health Perspectives, 97 (28), 256–267.

Şardaş S., (2009), "Arsenik maruziyetinde risk değerlendirilmesi", 1. Tıbbi Jeoloji Çalıştayı, 12-23, Ürgüp/Nevşehir/ Türkiye, 30 Ekim 1 Kasım 2009.

Sancha A. M., (2006), "Review of coagulation technology for removal of arsenic: Case of Chile", Journal Health Population and Nutrition, 24 (3), 267-272.

Sun H., Wang L., Zhang R., Sui J., Xu G., (2006), "Treatment of groundwater polluted by arsenic compounds by zero valent Iron", Journal Hazardous Material, 129 (1-3), 297-303.

Scott K., (1995), "Electrochemical processes of clean technology", The Royal Society of Chemistry, 12 (8), 205-208

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,Türkiye, 2-6 Nisan.

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",43,554-562.

Urase T., Oh J., Yamamot K., (1998), "Effect of pH rejection of different species of arsenic by nanofiltration", Desalination, 117, 11-18.

Üzeltürk B., (2009), "Nevşehir ili belediyeleri, içme suyunda arsenik sorunu", 1.Tıbbi Jeoloji Çalıştayı, 61-70, Ürgüp-Nevşehir, 30 Ekim-1 Kasım 2009.

Van-Halem D., Bakker S. A., Amy G. L., Van-Dijk J. C., (2009), "Arsenic in drinking water: a worldwide water quality concern for water supply companies", *Drinking Water Engineering and Science*, 2 (1), 29-34.

Van-Genuchten C. M., Addy S. E. A., Pena J., Gadgil A. J., (2012), "Removing arsenic from synthetic groundwater with iron electrocoagulation: An Fe and As K-edge EXAFS study", *Environmental Science and Technology*, 46 (2), 986-994.

Vasudevan S., Lakshmi J., Sozhan G., (2010a), "Studies relating to removal of arsenate by electrochemical coagulation: Optimization, kinetics, coagulant characterization", *Separation Science and Technology*, 45, 1313-1325.

Vasudevan S., Lakshmi J., Sozhan G., (2010b), "Studies on the Removal of arsenate by electrochemical coagulation using aluminum alloy anode", *Clean*, 38, 506-515.

Wang S., Mulligan C. N., (2006), "Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, Behaviour and Distribution", *Science of the Total Environment*, 366 (2-3), 701-721.

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 (1), 384-392.

Web 1, (2015), http://www.permoakdeniz.com/icme_suyu_olcumu.html, (Erişim Tarihi: 14/01/2015).

Web 2, (2008), http://haber.sol.org.tr/yazarlar/tahir-ongur/sudaki_arsenige_dair-1-1507, (Erişim Tarihi: 18/12/2008).

Welch A. H., Stollenwerk K. G., (2003), "Arsenic in Groundwater: Geochemistry and Occurrence", 1st Edition, Kluwer Academic Publishers.

Vik E. A., Carlson D. A., Eikum A. S., Gjessing E. T., (1984), "Electrocoagulation of potable water", *Water Research*, 18 (11), 1355-1360.

Xu Y., Nakajima T., Ohki A., (2002), "Adsorption and removal of arsenic(V) from drinking water by aluminum-loaded Shirasu-zeolite", *Journal of Hazardous Material*, 92 (3), 275-287.

Yalçın H., Koç T., (1999), "Elektrokimya", 1. Baskı, Palme Yayıncılık,

Yılmaz O., Ekici K., (2004), "Van yöresinde içme sularında arsenikle kirlenme düzeyleri", *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 15, 47-51.

Yu W., Harvey C. M., Harvey C. F., (2003), "Arsenic in groundwater in Bangladesh: a geostatistical and epidemiological frame work for evaluating health effects and potential remedies", *Water Resources Research*, 39 (6), 1146-1163.

Zhao X., Zhang B., Liu H., Qu J., (2010), "Removal of arsenite by simultaneous electro-oxidation and electro-coagulation process", *Journal of Hazardous Materials*, 184 (1-3), 472-476.

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.

Zeng L., (2003), "A Method for preparing silicacontaining iron(III) oxide adsorbents for arsenic removal", *Water Research*, 37, 4351-4358.

ÖZGEÇMİŞ

Ayşegül Yağmur GÖREN 1991 yılında Üsküdar’da doğdu. 2008 yılında başladığı Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünü 2012 yılında başarıyla tamamlayarak aynı yıl yüksek lisans eğitimine Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında başladı.