

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TÜRKİYE’DEKİ BAZI YERALTI SULARINDAN
ELEKTROKOAGÜLASYON YÖNTEMİ İLE ARSENİK
GİDERİMİ

BURCU ÖZAYDIN ŞENOL
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2019

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TÜRKİYE’DEKİ BAZI YERALTI
SULARINDAN ELEKTROKOAGÜLASYON
YÖNTEMİ İLE ARSENİK GİDERİMİ

BURCU ÖZAYDIN ŞENOL
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. MEHMET KOBYA

GEBZE
2019

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

**ARSENIC REMOVAL FROM SOME
UNDERGROUND WATERS IN TURKEY BY
ELECTROCOAGULATION METHOD**

BURCU ÖZAYDIN ŞENOL
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE**
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. MEHMET KOBYA

GEBZE

2019

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 31/01/2019 tarih ve 2019/07 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 20/02/2019 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Burcu ÖZAYDIN ŞENOL'un tez çalışması "Türkiye'deki Bazı Yeraltı Sularından Elektrokoagülasyon Yöntemi İle Arsenik Giderimi" Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Mehmet KOBYA



ÜYE

: Prof. Dr. Mehmet Salim ÖNCEL



ÜYE

: Doç. Dr. Erhan GENGEÇ



ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

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

ÖZET

Bu çalışmada üç farklı kaynaktan alınan doğal yeraltı sularından; plaka, bilye ve talaş demir elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon (EC) prosesi ile arsenik giderimi araştırılmıştır. Doğal yeraltı sularından arsenik giderimi üzerine pH, iletkenlik, arsenik konsantrasyonu, akım yoğunluğu, işletme süresi, enerji ve elektrot tüketimi, çamur oluşumu, arsenik giderim kapasitesi, adsorpsiyon kinetikleri, işletme maliyetleri incelenip elektrot şekline göre bu parametrelerdeki değişimler gözlemlenmiştir.

Deneylerde kullanılan yeraltı suları; GW-1 (538.8 µg As / L), GW-2 (1132.1 µg As / L) ve GW-3 (52.000 µg As / L) Türkiye'nin Batı Anadolu bölümünden temin edilmiştir. Laboratuvar ölçeğinde bir EC reaktöründe; plaka, bilye ve talaş demir elektrotlara 0.025, 0.05, 0.1, 0.3 Amper akım yoğunlukları 80-100 dakika uygulanmıştır. Proses çıkışında Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (ABD-EPA) ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) maksimum kirletici madde seviyesi (MCL) 10 µg As / L'nin altında arsenik konsantrasyonları (% 98.3 – 99.99 verim) ölçülmüştür. İşletme koşullarında 10 µg As / L'ye ulaşabilmek için; enerji tüketimi 0.00732 - 2.8755 kWh / m³, elektrot tüketimi 0.0144 - 0.7375 kg / m³, işletme maliyeti, 0.0256- 1.772 \$ / m³'dür.

As gideriminde demir elektrot kullanılan EC prosesi; operasyonda kolaylık, kompakt arıtma, düşük maliyetler, çamur miktarının azaltılması, proses öncesi/sonrası kimyasal kullanılmaması, elektrokimyasal oluşan demir iyonlarının pıhtılaşmaya olumlu etkileri gibi avantajlar sunmaktadır. Bununla birlikte; çalışma sonucu elde edilen veriler aynı yeraltı suyunda optimum anot şekli ve akım yoğunluğu seçiminde, farklı yer altı sularında ise arıtma verimi ve işletme maliyeti gibi parametrelerde kıyas yapabileme imkanı sağlamaktadır.

Anahtar Kelimeler: Elektrokoagülasyon, Demir Anotlar, Arsenik Giderimi, Yeraltı Suyu.

SUMMARY

In this study, removal of arsenic in natural ground water was researched by taking samples from three different ground water by using electrocoagulation process (EC), in which plate, iron balls and scraps were used. On removal of arsenic in ground water pH, conductivity, arsenic concentration, flow density, operation time, consumption of electrode and electricity, sludge formation, capacity of removing arsenic, adsorption kinetics cost of management were searched and according to electrode types conversion of these parameters were monitored.

Ground waters used in the experiment, GW-1(538.8 $\mu\text{g As / L}$), GW-2 (1132.1 $\mu\text{g As / L}$) and GW-3 (52.000 $\mu\text{g As / L}$) were supplied from east Anatolia in Turkey. In laboratory scale, in one EC reactor on plate, iron balls and scrap 0.025, 0.05, 0.1, 0.3 amperes electrical current were applied for 80- 100 minutes. In the process output, below united states environmental protection agency (US – EPA) and World Health Organization (WHO) maximum contaminant level (MCL) 10 $\mu\text{g As/L}$ arsenic concentration 98% was measured. In the operating condition to attain 10 $\mu\text{g As/L}$ the energy consumption is 0.00732- 2.8755 kWh / m^3 the electrode consumption is 0.0144 - 0.7375 kg / m^3 the operating cost is 0.0256- 1.772 $\text{\$/ m}^3$.

EC process in which iron electrode is used for AS removal has the advantage of easy operation, low cost, reducing mud amount, avoiding using chemicals both after and before the process, positive effects on electrochemically formed iron ions on coagulation. At the same time, data obtained from the study allows to compare optimum anode type and amperage choice in the same ground water to parameters in purification efficiency and operation cost in different ground water.

Keywords: Electrocoagulation, Iron Anodes, Arsenic Removal, Groundwater.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimim ve tez çalışmalarım boyunca benden hiçbir şekilde desteklerini esirgemeyen, her daim yol gösterici olup, fikirler üreten ve bu tezin tamamlanmasında büyük emeği olan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Mehmet KOBYA'ya, analizlerim sırasında yardımlarını esirmeyen Prof. Dr. Mehmet Salim ÖNCEL'e teşekkürü bir borç bilirim.

Sadece bu çalışmada değil; eğitim hayatım ve mesleğimde her zaman bana destek veren ve yanımda olan değerli aileme, eşim Uğur ŞENOL'a, kuzenim Nebahat ÇANKIRILI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xiii

1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	2
2. ARSENİK KİRLİLİĞİ ve ETKİLERİ	4
2.1. Doğadaki Arsenik ve Bileşikleri	4
2.2. Sulu Ortamlarda İnorganik Arsenik Türleri	16
2.3. Dünyada Doğal Su Kaynaklarında Arsenik Problemi	19
2.4. Türkiye’de Doğal Sularda Arsenik Kirliliği	28
2.5. Arsenik Toksisitesi ve Sağlık Üzerine Etkileri	41
2.6. İçme Suyu Arsenik Standart Değeri	44
3. SULARDAN ARSENİK GİDERİM YÖNTEMLERİ	47
3.1. Sulardan As Giderimi İçin Kullanılan Mevcut Arıtım Teknolojileri	47
3.1.1. Oksidasyon	47
3.1.2. Koagülasyon –Flokülasyon	50
3.1.3. Adsorpsiyon İşlemleri	52
3.1.4. İyon Değişimi İşlemleri	53
3.1.5. Basınçla Çalışan Membran Sistemleri	54
3.2. Sulardan As Giderimi İçin Nanopartiküllerin Uygulanması	58
3.2.1. Karbon Nanotüpler(CNTs)	60
3.2.2. Titanyum Tabanlı Nanopartiküller	60
3.2.3. Demir Tabanlı Nanopartiküller	61
3.2.4. Diğer Metal Tabanlı Nanopartiküller	62

3.2.5. Arsenikle Kirlenmiş Nanoparçacıkların Bertarafı	63
3.3. Gözenekli Adsorbanlar olarak Metal Organik Çerçeveler (İskelet Yapı)	63
3.4. Elektrokoagülasyon Prosesi ve EC Prosesi ile Arsenik Giderimi	64
4. MATERYAL ve METOT	100
4.1. Materyal	100
4.2. Metot ve Deneyin Yapılışı	101
4.3. Kimyasal İşlemler ve Analizler	104
4.4. Sonuçların Hesaplanmasında Kullanılan Eşitlikler	106
5. TARTIŞMA ve SONUÇLAR	109
5.1. Yeraltı Suyu Örneklerinden Arsenik Giderimi Üzerine Farklı Akım Değerlerinin Etkisi	109
5.2. Yeraltı Suyu Örneklerinden As Giderimi İçin Enerji ve Elektrot Tüketimleri	115
5.3. Farklı Akımlarda Arsenik Giderim Kapasitesi ve Adsorpsiyon Kinetikleri	124
5.4. Arsenik giderimi için işletme maliyeti	129
6. SONUÇ ve ÖNERİLER	135
KAYNAKLAR	137
ÖZGEÇMİŞ	158

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
DE	: Diatomlu toprak
EC	: Elektrokoagülasyon
IARC	: Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı
MF	Mikro filtrasyon
MLC	: Müsaade edilebilir maksimum kirletici konsantrasyonu
NF	Nanofiltrasyon
RO	Ters Ozmoz
SAI	: Silika Adsorpsiyon İnhibitörü
US-EPA	: Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı
US-FDA	: Amerika Birleşik Devletleri-Gıda ve İlaç İdaresi
UF	Ultra Filtrasyon
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Küresel arsenik çevrimi.	5
2.2: Bazı bor minerallerindeki bulunan arsenik mineralleri (realgar ve orpiment).	11
2.3: Tabakalaşmış bir gölde arsenik çevrimi.	17
2.4: Sulu ortamda pH değerine bağlı olarak As(III) ve As(V) türleri.	18
2.5: Arsenik için EH-pH diyagramı.	19
2.6: Dünyada arsenik kirliliği olduğu bilinen bölgeler.	20
2.7: Türkiye'nin tektonik fay hatları ve jeotermal aktif alanları.	35
2.8: Kütahya İğdeköy yüksek As içeren bir doğal su kaynağının görünüşü.	37
2.9: Arseniğin neden olduğu bazı deri lezyonları.	44
3.1: Basit bir EC hücresi ve bu hücrede oluşan ana reaksiyonlar.	66
3.2: Sulu ortamda pH değerine bağlı olarak Fe türlerinin değişimi.	70
3.3: Arsenik gideriminde kullanılan, modifiye sürekli, türbilanslı ve hava ile karıştırılan EC reaktörleri.	79
3.4: ECAR Prosesi.	93
4.1: Demir plaka elektrotlar ile EC prosesi düzeneği.	101
4.2: Demir bilye elektrotlar ile EC prosesi düzeneği.	102
4.3: Demir talaş elektrotlar ile EC prosesi düzeneği.	103
4.4: Su örneklerinde toplam arsenik analizinde kullanılan ICP-OES cihazı.	105
5.1: Fe bilye anotlar kullanılarak farklı akımlarda ve farklı yeraltı suyu örnekleri için arsenik giderimleri	110
5.2: Fe plaka anotlar kullanılarak farklı akımlarda ve farklı yeraltı suyu örnekleri için arsenik giderimleri.	110
5.3: Fe talaş anotlar kullanılarak farklı akımlarda ve farklı yeraltı suyu örnekleri için arsenik giderimleri.	112
5.4: Fe bilye anotlar ile arsenik giderimi için enerji ve elektrot tüketimleri.	117

5.5:	Fe plaka anotlar ile arsenik giderimi için enerji ve elektrot tüketimleri.	119
5.6:	Fe talaş anotlar ile arsenik giderimi için enerji ve elektrot tüketimleri.	122
5.7:	Fe Bilye Anotlar Kullanılarak Farklı Akımlarda Arsenik Giderim Kapasiteleri.	126
5.8:	Fe Plaka Anotlar Kullanılarak Farklı Akımlarda Arsenik Giderim Kapasiteleri.	126
5.9:	Fe Talaş Anotlar Kullanılarak Farklı Akımlarda Arsenik Giderim Kapasiteleri.	128
5.10:	Fe Bilye Anotlar ile Arsenik Giderimi İçin Toplam İşletme Maliyeti.	130
5.11:	Fe Plaka Anotlar ile Arsenik Giderimi İçin Toplam İşletme Maliyeti.	132
5.12:	Fe Talaş Anotlar ile Arsenik Giderimi İçin Toplam İşletme Maliyeti.	134

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Önemli Arsenik Bileşiklerinin Fizikokimyasal Özellikleri.	7
2.2: Yerkabuğunun Çeşitli Yerlerindeki Bulunan Bazı Doğal Arsenik Mineralleri.	9
2.3: Dünyadaki Yeraltı ve Yüzey Sularındaki Arsenik Kirliliği.	22
2.4: Arsenikten Etkilenen Ülkeler ve Bu Ülkelerdeki Nüfus.	25
2.5: Türkiye’de Doğal Arsenik Kirliliği ve Konsantrasyonları.	29
2.6: Aksaray İlinde Bazı Doğal Sularda Arsenik Kirliliği.	30
2.7: Kütahya İlinde Bazı Doğal Sularda Arsenik Kirliliği.	32
3.1: Arseniti Oksitlemek İçin Kullanılan Farklı Oksidanlar, Çalışma Koşulları ve Özellikleri.	48
3.2: Arsenik Gideriminde Kullanılan Koagülantlar, Çalışma Koşulları ve Özellikleri.	51
3.3: Arsenik Arıtım Yöntemleri Avantaj, Dezavantaj İncelemesi.	57
3.4: Arsenik Giderimi İçin Kullanılan Nano Adsorbanlar ve Özellikleri.	59
3.5: EC Prosesinde Farklı Elektrot Çiftleri ile Arsenik Giderimi İncelemesi.	76
3.6: Üç Farklı EC Reaktörü ile As Giderimi İçin Elde Edilen Sonuçlar.	78
3.7: Hava Karıştırmalı EC Reaktörü ile As Giderimi İçin Elde Edilen Sonuçlar.	80
3.8: Sürekli Akış EC Reaktör ile As Giderimi İçin Elde Edilen Sonuçlar.	80
3.9: Arsenik Adsorpsiyon Deneyleri İçin Oluşturulan Koşullar.	91
3.10: Demir Türlerine Adsorbe Edilen Arsenik Türleri.	92
3.11: Sulardan EC ile Arsenic Giderimi Üzerine Yapılmış Çalışmalar.	95
4.1: EC Prosesinin Uygulandığı Yer Altı Sularının Özellikleri.	100
5.1: Farklı Yeraltı Suyu Örnekleri İçin Arsenik Giderimlerinin Değerlendirilmesi.	113
5.2: Fe Bilye Anotlar ile Elde Edilen Bazı Optimum Sonuçlar.	117
5.3: Fe Plaka Anotlar ile Elde Edilen Bazı Optimum Sonuçlar.	121
5.4: Fe Talaş Anotlar ile Elde Edilen Bazı Optimum Sonuçlar.	123

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi

Dünya üzerindeki göl, nehir gibi yüzeysel sular ve yer altı suyu gibi içme suyu kaynaklarının gün geçtikçe kalitesi bozulmakta ve kirlenmektedir. Hızlı nüfus artışı ile aşırı kullanım ve yoğun sanayi üretimi sonucu birçok kirleticinin yüzeysel ve yeraltı içme suyu kaynaklarının kirlenmesine neden olmaktadır. Ayrıca günümüzde, küresel ısınma ve doğal jeolojik aktiviteler (depremler, hidrojeolojik ve hidrotermal etkileşimler, magma-yer altı suyu etkileşimleri sonucu kayaçlardaki arsenik gibi bazı minerallerin çözünmesi gibi) de içme suyu kaynaklarının kirlenmesi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Dünyanın birçok ülkesinde ve bazı bölgelerinde doğal arsenik kirliliği içme ve kullanma suyu kaynaklarındaki başlıca sorunlardan biridir. 2001 yılında Dünya Sağlık Örgütü (WHO) gibi birçok otorite içme sularındaki maksimum arsenik konsantrasyonunu 50 µg/L değerinden 10 µg/L değerine düşürmüşlerdir. As konsantrasyonunu düşürmede en önemli etken arseniğin oldukça toksik ve kanserojen etkiye sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Dünyanın birçok ülkesinde (özellikle Hindistan, Bangladeş, Çin, Vietnam, Tayland, Meksika, Şili, Arjantin, Kamboçya, Nepal, gibi) yaklaşık 150 milyon insan 50 µg/L değerinin üzerinde As konsantrasyonuna sahip içme suyu kullandığından dolayı hayatını kaybetmiş ve farklı kanser türlerine yakalanmıştır. Ayrıca doğal arsenik kirliliği görülen içme sularının mevcut arıtım proseslerinde yeni arsenik standardının (<10 µg/L) sağlanması için revizyonlara veya alternatif arıtım teknolojilerinin uygulanması için çalışmalara başlanmıştır.

Türkiye’de yer altı ve yüzeysel sularında arsenik kirliliği görülen ülkelerden biridir. Bu konuda Türkiye’nin su kaynaklarındaki arsenik konsantrasyonları ile ilgili maalesef kapsamlı bir çalışma bulunmamaktadır. Bu konu ile ilgili haritalar mevcut değildir. Ancak doğal arsenik kirliliğinin yoğun olduğu bölgelerdeki su kaynaklarındaki As konsantrasyonları ile ilgili bazı çalışmalar literatürde yer almaktadır. Türkiye’de özellikle deprem fay hatlarının bulunduğu bölgelerdeki jeotermal sular (kaplıca, ılıca gibi) ve bu suların akışı ile doğal su kaynakları arsenikçe kirlenilmektedir. Kütahya, Afyon, Uşak, Bursa, İzmir, Aydın, Manisa, Ankara, gibi illerdeki jeotermal kaynakların fazla oluşundan dolayı bu illerdeki doğal su

kaynaklarında çok yüksek As konsantrasyonları (10-10,700 µg/L) görülmektedir. Ayrıca bu fay hatlarının bulunduğu bölgelerdeki yer altı sularında da oldukça yüksek (>10 µg/L üzerinde) arsenik konsantrasyonlarına rastlanmaktadır. Kömür, bakır, çinko-kurşun, altın-gümüş, bor madenleri gibi madenlerin yoğun bulunduğu bölgelerde mevcut mineraller ve kayalarındaki yüksek arsenik içeriğinden dolayı maden sahası ve çevresindeki doğal su kaynaklarında da çok yüksek arsenik konsantrasyonları mevcuttur. Çanakkale-Çan, Kütahya-Tavşanlı gibi kömür madenleri; Balıkesir-Bigadiç, Kütahya-Emet ve Hisarcık, Bursa-Mustafakemalpaşa, Eskişehir-Kırka bor madenleri ve bölgesi; Kütahya-Gümüşköy gümüş madeni; Uşak-Eşme, Erzincan-Ovacık, Çanakkale, İzmir-Bergama, gibi altın madenleri, Balıkesir-Balya ve Kayseri-Yahyalı Pb-Zn madenleri; Kastamonu-Küre ve Artvin-Murgul bakır madenleri, Sivas-Divriği demir madenleri, gibi birçok maden sahalarında ve çevresindeki bazı yer altı ve yüzeysel sularında yüksek As konsantrasyonları görülmektedir. Bu bölgelerdeki içme suyu kaynaklarının gerekli As standardını sağladıktan sonra içilmesi ve kullanılması gerekmektedir. Bu sebeple su kaynaklarından arsenik giderim veya arıtım teknolojilerinin kullanılması gerekmektedir.

1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Türkiye’de doğal su kaynaklarında arsenik kirliliğinin en yoğun görüldüğü bölge Batı Anadolu’dur. Bu bölgedeki yoğun maden sahaları ve jeotermal kaynakların çokluğu nedeniyle doğal su kaynaklarında yüksek arsenik konsantrasyonları görülmektedir. Bazı bölgelerde yüksek arsenik içeriğine sahip içme sularının kullanımından dolayı ölümler ve kronik sağlık problemleri tespit edildiği literatürde vurgulanmıştır. Özellikle bor madenlerinin bulunduğu bölgelerde (Kütahya-Emet-Hisarcık, Balıkesir-Bigadiç ve Bursa-Mustafakemalpaşa) bor cevherlerindeki (kolemanit ve uleksit gibi) arsenik minerallerinin (genellikle realgar ve orpiment gibi) çözünmesinden dolayı doğal su kaynaklarında yüksek arsenik konsantrasyonları görülmektedir.

Bu çalışmada bor madenlerinin bulunduğu bölgelerdeki bazı doğal su kaynaklarındaki arsenik konsantrasyonlarının tespiti, elektrokimyasal su ve atıksu arıtım proseslerinden biri olan elektrokoagülasyon ile bu bölgedeki bazı yer altı suyu örneklerinden arsenik giderimi amaçlanmıştır.

Türkiye'nin Kütahya ilinin Emet ve Hisarcık ilçelerinde açık ocaklar şeklinde işletilen bor maden sahaları etrafındaki yüzeysel ve yeraltı sularında arsenik konsantrasyonlarının belirlenmesi bu çalışmanın birinci kapsamını oluşturmaktadır. Çalışmanın ikincil kapsamı ise Türkiye'nin bor maden sahaları ve çevresinde yüksek arsenik içeren yer altı suyu örneklerinden arsenik giderimidir. Elektrokoagülasyon prosesi ile bu sulardan arsenik giderimi üzerine etki edecek bazı parametre (uygulanan elektriksel akım, EC süresi, Fe elektrot tipleri; plaka, bilye ve talaş gibi) etkileri incelenmiştir. Ayrıca arsenik içeren her bir su örneği için optimum işletme koşulları ve bu koşullardaki işletme maliyetleri, enerji ve elektrot tüketimleri de hesaplanmıştır.

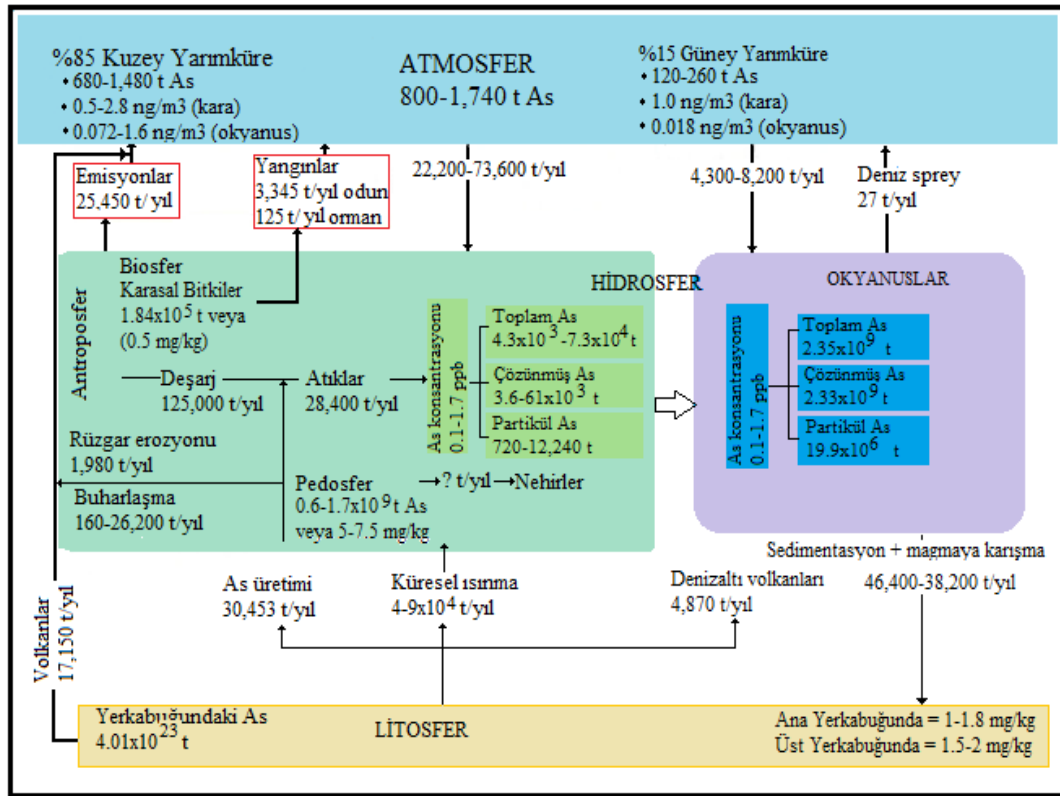
2. ARSENİK KİRLİLİĞİ ve ETKİLERİ

2.1. Doğadaki Arsenik ve Bileşikleri

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

Yerkabuğu, okyanuslar ve atmosferdeki arseniğin büyük bir kısmı litosferde bulunmaktadır (Şekil 2.1). Litosferin boyutu okyanusların yaklaşık beş katıdır. Kayaçların ısınması, jeotermal ve volkanik aktiviteler, küresel iklim değişikliği, madencilik ve ergitme-işleme faaliyetleri ile karasal ve okyanus çevrelerden litosfere arsenik girişi olmaktadır [Matschullat, 2000], [Zhu et al., 2014]. Sülfürlü çökeltilerde en fazla bulunmasına rağmen karasal konsantrasyonu yaklaşık 5 mg/kg'dır. Fosfat-kaya çökeltilerinin yansıra sedimenter demir ve mangan cevherleri 2900 mg/kg arsenik içermektedir. Doğal şartlar altında en yüksek ve en geniş boyutta arsenik konsantrasyonları yeraltı sularında bulunmaktadır. Bunun nedeni ise; kuvvetli su-kaya etkileşimi, fiziksel ile jeokimyasal koşullarda akiferlere taşınımı ve birikimidir. Jeotermal suların deşarjı, madencilik ve endüstriyel faaliyetlerin yapıldığı bölgeler nehir sistemlerine arsenik girişinin en fazla olduğu yerlerdir. Göl ve nehir sularında $As(V)$ genellikle $As(III)$ 'den daha yüksek konsantrasyonlarda bulunan, dominant arsenik türüdür. Sularda arseniğin türü ve konsantrasyonları; As içeren kaynakların sulara girişi, ortamın redoks koşulları ve biyolojik aktivitesine bağlıdır. Sularda $As(III)$ bulunması ise; $As(III)$ içeren bir su ve atığın bir kaynaktan su ortamına kısa zaman

önce giriş yapması ve oksijensiz ya da düşük konsantrasyonlarda çözünmüş oksijen içeren sularda biyolojik olarak As(V)'in As(III) indirgenmesi ile mümkün olmaktadır. Ayrıca nehir veya göle yakın bir noktada bulunan ve As(III) içeren atıkların bir endüstriden deşarjı ve jeotermal suların alıcı su ortamlarına deşarj edildiği ortamlarda As(III) konsantrasyonları daha yüksek ve baskın olabilmektedir [Hurwitz et al., 2007], [Morin and Calas, 2006]. Mevsimsel değişimlerden dolayı redoks koşulları değişeceğinden tabakalı göllerde As(III) ve As(V) oranları da değişim göstermektedir. Gölün oksijenli üst kısımlarında As(V) ve dip kısımlarında ise As(III) daha dominant olduğu görülür. Mevsimsel değişimlere göre mikrobiyolojik aktivite artışına bağlı olarak As(III) hızlı bir şekilde As(V) oksitlenmektedir [Oremland et al., 2000].



Şekil 2.1: Küresel arsenik çevrimi.

Dünyada arsenik üretiminin büyük bir bölümünü bakır ve kurşun metallerinin elde edilmesi aşamaları oluşturur. Dünyada demir dışı metallerin üretimini yapan büyük kuruluşların beyaz arsenik (As₂O₃) üretimleri yıllık 40-50 bin ton arasında olup, bu arsenik miktarının % 33'ünü ABD, % 30'unu İsveç, % 14'ünü Meksika ve geri kalanın büyük bir bölümünü de Avustralya, Peru ve Avrupa ülkeleri üretmektedir. Genellikle metalürji endüstrisinde arsenik zararlı ve istenmeyen bir element olduğu

için çok büyük istek ve yüksek fiyat söz konusu olmadıkça arseniğın kazanılması ve üretimi için herhangi bir çaba harcanmamaktadır. Ancak dünya arsenik üretimi metal üretimi için olan istekten çok daha fazladır. İsveç tek başına bütün istekleri karşılayabilecek durumdadır.

Kimyasal olarak arsenik, periyodik cetvelde 5A grubunda fosfor ve antimon arasında yer almakta olup, atom numarası 33 ve atom ağırlığı 74.91, kokusuz ve tatsız özellikte bir yarı metaldir. Arsenik ve bazı arsenik bileşiklerinin fiziksel ve kimyasal zellikleri Tablo 2.1’de verilmiştir [WHO, 2011]. Yarı metal olarak düşünülür ancak metalik ve metalik olmayan özelliklerin her ikisini de taşınmaktadır. Kırılgan, saf formda bulunan gri metaldir ama doğada çoğunlukla diğerk metalllerle, demir, bakır, gümüş, nikel, oksijen ve sülfürün kombinasyonları ile birlikte bulunmaktadır. Arsenik; demir, nikel ve manganezden ağır ancak; gümüş, kurşun ve altından hafiftir. Redoks reaksiyonlarında (3-), (0), (3+) ve (5+) olmak üzere 4 değerklik, ama en çok inorganik formlarda, bir arsenit veya arsenatın oksijen ile bileşimlerine göre As^{3+} ve As^{5+} değerkliklerini almaktadır.

Tablo 2.1: Önemli Arsenik Bileşiklerinin Fizikokimyasal Özellikleri.

As bileşiği	Kimyasal Formülü	M _w (g/mol)	m _p (°C)	b _p (°C)	D (g/cm ³)	C _w (g/L)	Kullanımı (kg/ha)	Toksisite (LD ₅₀ , mg/kg)
Arsenik	As	75.92	817	613	5.75	Çözünmez	-	0.4-26.6
Arsenik trioksit	As ₂ O ₃	197.84	312.3	465	3.738	37 (20 °C)	-	1-4
Arsenik pentoksit	As ₂ O ₅	229.84	315*	—	4.32	1500 (16 °C)	-	5-50
Arsenik sülfür	As ₂ S ₃	246.02	300	707	3.43	5x10 ⁻⁴ (18 °C)	-	185
Dimetilsarinik asit (DMA)	(CH ₃) ₂ AsO(OH)	74.922	200	-	-	829 (22 °C)	2.52	1800+
Monometillersonik asit (MMA)	(CH ₃)AsO(OH) ₂	161.95	-	-	-	-	2.52	1800+
Kurşun arsenat	PbHAsO ₄	347.13	720*	-	5.79	Çok az	3.36-67.3	100
Potasyum arsenat	KH ₂ AsO ₄	180.03	288	-	2.867	190 (6 °C)	-	10
Potasyum arsenit	K ₃ AsO ₃	146.02	573	-	8.76	Çözünür	45-9500	14
Kalsiyum arsenat	Ca ₃ (AsO ₄) ₂	398.07	1180	1455	3.63	0.9-4.4	1.68-3.36	150
Paris yeşili	Cu(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ ·3Cu(AsO ₂) ₂	1013,8	>345	-	1.1	Çözünmez	1.12-17.9	22
Sodyum arsenit	NaAsO ₂	129.91	550	160	1.87	1560	1.12-22.4	10
Roxarsone	C ₆ AsNH ₆ O ₆	263.04	>300	-	2.03	Çok çözünür	-	4-43

b_p: kaynama noktası, C_w: suda çözünürlüğü, d: yoğunluğu, m_p: erime noktası, M_w: bileşiğin molekül ağırlığı

Arsenik doğada 200'ün üzerinde mineralin ana bileşeni olarak en çok bulunan 20. element olup, yerkabuğunun milyonda 0.50'ini oluşturur. Deniz suyunda en çok bulunan 14. ve insan vücudunda en çok bulunan 12. elementtir. Kayaçların çoğunda 1-15 mg/kg (ortalama 2 mg/kg) bulunmaktadır. Kumtaşları ile kireç taşlarında da aynı miktarlarda arsenik bulunmaktadır. Fosfat kayalarında 200 mg/kg, sedimenter kayaçlarda ise 900 mg/kg değerlerine kadar arsenik bulunmaktadır. Arsenik yerkabuğunun nadir bir elementi değildir, ancak sularda oldukça yüksek konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Yerkabuğunun çeşitli yerlerindeki doğal minerallerde rastlanan bazı arsenik içeren mineraller Tablo 2.2'de verilmiştir [Nriagu, 1994]. Meteoritler % 0.0005-0.100 oranında arsenik içerir. Yerkabuğundaki oranı % 0.0005 ve ayrıca doğada çok az miktarda elementel olarak bulunmaktadır.

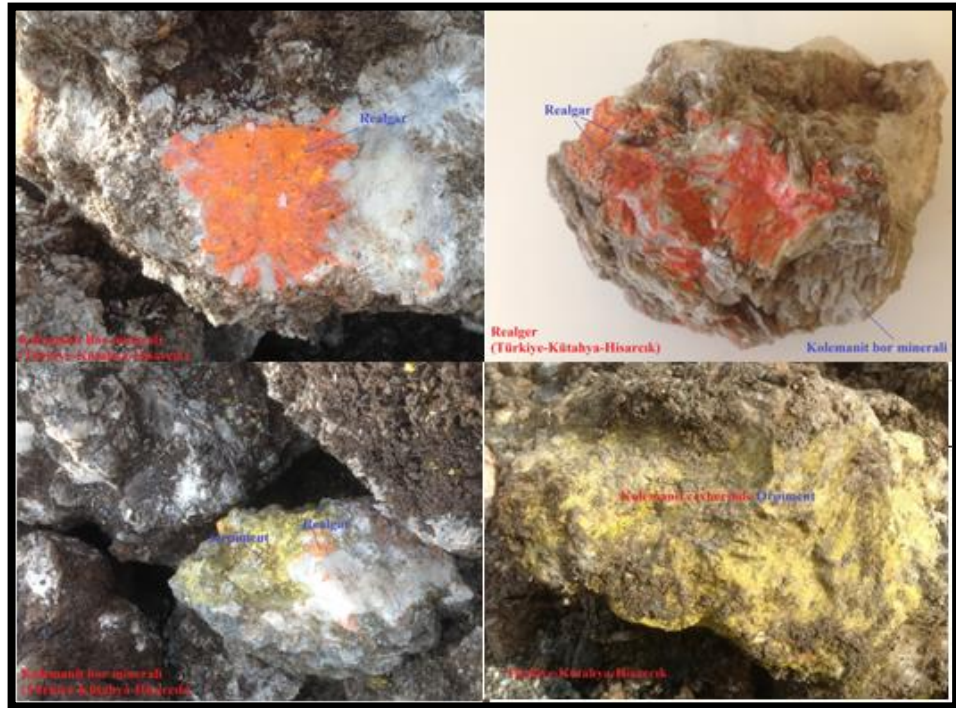
Tablo 2.2: Yerkabuğunun Çeşitli Yerlerindeki Bulunan Bazı Doğal Arsenik Mineralleri.

Mineral adı	Kimyasal Bileşimi	Dünya’da Bulunduğu Bölge
Adamit	$Zn_2AsO_4 \cdot OH$	Hidrotermal alanlarda ikincil mineral olarak bulunur, Şili’nin Atacama bölgesi gibi.
Aktashite	$Cu_6Hg_3As_4S_{12}$	Hidrotermal alanlarda, Rusya’nın Batı Sibirya bölgesi Aktashskoye Cu-Sb-Hg yataklarında.
Alokronite, Arsenolit	As_8S_9 ve As_2O_3	Realgar ve orpiment ile birlikte, genellikle hidrotermal cevherleşmelerde görülür.
Arsenargentite	Ag_3As	Ag ve Au mineralleri ile birlikte bulunmaktadır.
Arsenopirit	$FeAsS$	Fe, Au, kömür gibi madenlerde, hidrotermal yataklar ve metamorfizim alanlarda.
Baumbauerite	$(Pb_3As_4S_9)$	İsviçre-Valais bölgesi ve Binnental’de, USA-New Jersey Sterling Hill’de, Kanada-Ontario, Thunder körfezindeki kayalarda bulunmaktadır.
Bellite	$[(PbCrO_4)(AsO_4)(SiO_2)]$	Tasmania’da bazı kayalarda rastlanmaktadır.
Kobaltit	$CoAsS$	Kanada-Ontario; İsveç; Norveç; Almanya; İngiltere; Avusturya; Fas’da hidrotermal ve minerallerde.
Domeykit	Cu_3As	Şili-Coquimbo-Algodones ve İran Talmessi-Meskani madenlerinde bulunmaktadır.
Enarjit	Cu_3AsS_4	Kanada, Şili, Meksika, Arjantin, Peru ve Filipinler Cu madenlerinde rastlanmaktadır.
Eritrit	$[Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O]$; $[(Co, Ni)_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O]$; $[Ni_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O]$	İkincil mineral olarak rastlanmaktadır. Kanada-Ontario, Fas-Bou Azzer, Almanya-Saxony-Schneeberg, Şili-La Cobaltera, İngiltere-Cornwall, USA-Idaho-Blackbird madeni, Meksika-Sonora-Alamos-Sara Alicia madeni, Güney Avustralya-Dome Rock Cu madeni gibi.
Freibergite	$[(Ag, Cu, Fe)_{12}(Sb, As)_4S_{13}]$	Almanya-Saxony’da-Freiberg’de madenlerde bulunmaktadır.
Gerssdorffite	$NiAsS$	Avusturya (Schladming madeni)
Jeokronit	$[(Sb, As)_6S_{23}]$	Fe ve Cu ile birlikte İspanya, İrlanda, İsveç’deki jeotermal alanlarında bulunmaktadır.
Glokodot	$(Co, Fe)AsS$	İsveç, Şili, Yunanistan jeotermal alanlarda pyrite ve Co-Fe ile birlikte bulunmaktadır.
Gratonit	$Pb_9As_4S_{15}$	Peru-Cerro de Pasco, Excelsior madeninde rastlanmaktadır.
Hutçinsonit	$(Tl, Pb)_2As_5S_9$	İsviçre-Binnental’da jeotermal alanlarda ve Peru-Santiago Quiruvilca madeninde.
Loellingite	$FeAs_2$	Dünyanın birçok yerinde Fe mineralleri ile birlikte, Avusturya-Carinthia bölgesi gibi.

Tablo 2.2: Devam.

Mineral adı	Kimyasal Bileşimi	Dünya'da Bulunduğu Bölge
Lorandite	TlAsS_2	Hidrotermal cevherleşme (Hg-Au çökeltileriyle), Makedonya-Kavadarci-Alshor madeni, Tacikistan-Dzhizhikrut Sb-Hg yataklarında, Rusya-Caucasus Dağı uranyum yataklarında, Çin-Guizhou-Lanmuchang Hg-Tl yataklarında, USA-Wyoming-New Rambler Cu-Ni madeninde
Niccolite	NiAs	Ni, Cu ve Co madenlerinde (Almanya-Erzgebirge, Avustralya-Kambalda) bulunmaktadır.
Olivenite	$\text{Cu}_2\text{AsO}_4 \cdot \text{OH}$	Dünyadaki birçok bakır cevherlerinde (Zn, Mn ve Pb ile birlikte) bulunmaktadır.
Orpiment	As_2S_3	Dünyanın birçok yerinde volkanik ve hidrotermal cevherleşmelerde (Pb, Ag ve Cu gibi) görülür.
Pearceite	$\text{Ag}_{16}\text{As}_2\text{S}_{11}$	Hidrotermal cevherleşmelerde görülür (USA-Colorado-Pitkin Country-Mollie Gibson madeni).
Farmakosiderit	$\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 (\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Dünyada hidrotermal çökeltilerde bulunmaktadır (Macaristan-Cornwall, USA-Utah).
Polibasit	$[(\text{Ag}, \text{Cu})_{16}(\text{Sb}, \text{As})_2\text{S}_{11}]$	Dünyadaki Ag-Cu-Sb madenlerinde bulunur (Kanada-Yukon Bölgesi Mayo madeni).
Proustite	Ag_3AsS_3	Hidrotermal cevherleşmelerde görülür (Şili-Chanarcillo, Almanya-Saxony-Freiberg).
Realgar	$\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$; $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$	Dünyanın birçok yerinde volkanik ve hidrotermal cevherleşmelerde (Pb, Ag ve Cu gibi) görülür.
Reinerite	$\text{Zn}_3(\text{AsO}_3)_2$	Afrika-Nambiya'da Tsumeb Pb-Zn-Cu madenlerinde bulunmaktadır.
Routhierite	$[\text{Tl}(\text{Cu}, \text{Ag}) (\text{Hg}, \text{Zn})_2 (\text{As}, \text{Sb})_2\text{S}_6]$	Fransa Alp dağları, Rusya-Kuzey Ural dağları, Kanada-Ontario-Thunder körfezi.
Seligmannite	PbCuAsS_3	İsviçre-Lengenbach Quarry-Valais Canton, Peru-Lima bölgesi- Raura, Nambiya-Oshikoto bölgesi-Tsumeb, USA-New Jersey-Sussex Country-Sterling madeni, PbS ve CuS minerallerinde.
Skutterudite	$(\text{Co}, \text{Ni})\text{As}_3$	Norveç-Skuterud madenleri, Fas-Bou Azzer, Anti-Atlas dağlarındaki Co ve Ni minerallerinde.
Sperrylite	PtAs_2	Kanada (Ontario, Vermillion madeni) ve Güney Afrika (Tweefontein)
Tennantite	$(\text{Cu}, \text{Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$	Genellikle dünyanın birçok yerinde Cu-Pb-Zn-Ag çökeltilerinde bulunmaktadır.
Ullmannite	NiSbS	Fransa, İngiltere, Avustralya, Galler ve Avusturya'da (Schladming madeni) bulunmaktadır.
Zimbabweite	$(\text{Na}, \text{K})_2\text{PbAs}_4(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Tl})_4\text{O}_{18}$	Zimbabve'de kil minerallerinde bulunmaktadır.

Doğada arsenik, esas olarak Ag, Cu, Pb, Ni, Co, Sb ve Fe gibi elementleri içeren kompleks minerallerde sülfürler şeklindedir. Arsenik 200'ün üzerindeki doğal mineralde mevcut olup, en yaygın bulunduğu mineral ise arsenoprittir (FeAsS). Ayrıca, realgar (AsS , kırmızımsı-turuncumsu renkte arsenik sülfür minerali) ve orpiment (As_2S_3 , parlak sarı renkli arsenik sülfür minerali) şeklinde de bulunmaktadır (Şekil 2.2). Arsenik biotite (mika grubu minerallerden olup, formülü; $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{F}, \text{OH})_2$ şeklindedir) gibi bazı silika minerallerinde bulunmasına rağmen, en önemli birikimleri çözünmüş arseniğin yeraltı sularından nasıl giderileceğini belirten sülfid ve oksitleri şeklindeki iki ayırt edici mineralde bulunmaktadır. Arsenik orpiment (As_2S_3 ; Kral sarısı, Çin sarısı veya orpiment sarısı olarak adlandırılır), realgar (As_4S_4) ve arsenopirit (FeAsS) gibi sülfür minerallerinden oluşmakta ve pirit (FeS_2), kalkoprit (CuFeS_2), galena (PbS) ve sphalerite ($(\text{Zn}, \text{Fe})\text{S}$) gibi en yaygın minerallerde bulunmaktadır. Orpiment ve realgar mineralleri Roma imparatorluğu ve Çin'de tıpta, boya ve pigment yapımında kullanılıyordu. 19. yüzyılda arsenik Kral sarısı (As_2S_3), mineral mavi veya bakır potasyum arsenat, Scheele yeşili (CuHAsO_3), Paris veya emerald yeşili $[\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2]$ gibi birçok organik ve inorganik renkli maddeler oluşturmaktadır.



Şekil 2.2 : Bazı bor minerallerindeki bulunan arsenik mineralleri (realgar ve orpiment).

Birinci Dünya savaşı öncesi yılda 10,000 ton As_2O_3 üretilmiştir. Ayrıca 1920 yılından itibaren böcek ilaçlarının üretiminin artışıyla 25,000 ton/yıl, 1945’de ise 45,000 ton As_2O_3 /yıl, As bileşikleri üretimi (1960’da 60,000 ton As_2O_3 /yıl), yüksek saflıktaki arsenik % 99.99 yarı iletken endüstrisinde kullanılmakta olup, yaklaşık 10 şirket tarafından üretilmektedir. Almanya, Çin, Kanada ve Japonya dünyanın en büyük üreticileridir. Günümüzde tüm dünyada arsenik Cu, Pb, Co ve Au madenlerinin ergitilmesinde bir yan ürün olarak elde edilmektedir. Bakır ve kurşun cevherlerinde arsenik % 2-3 dolayında iken, altın cevherlerinde % 11 dolayındadır. Arsenik demir dışı metal cevherleri ve konsantrelerinin ergitilmesinden, yaklaşık % 20’si bu işlemin yapıldığı ülkelerde arsenik trioksit olarak geri kazanılmaktadır. Ergitme işlemi esnasında As_2O_3 buharlaşır ve bu buharlardan geri kazanılır. Ticari saflıktaki arsenik metali % 99 saflıkta olup, 1990’da arsenik metal üretiminin büyük bir kısmı Çin’de üretilmektedir. Metin tekrarı vardı sildim. Dünyada arsenik en fazla hidrotermal aktivitenin yoğun olduğu bölgelerde ve bazı mineral cevherleriyle birlikte bulunmaktadır. Dünyada en çok bulunan minerallerden biri olan pirit ayrıca bazı akiferlerde, deniz ve göl yataklarının altında, kömür ve bataklık alanlarda ortaya çıkmaktadır. Bu yerlerde oksijen olmadığı için kararlı bir durum bulunmakta olup, oksidasyon ile kolaylıkla maden cevherleri oksitlenebilir. Oksit minerallerinin yapısında arsenik bulunmaz, fakat oksit yüzeyleri arseniği büyük bir adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Demir oksitler yeraltı suyundaki arseniği kontrol eden en önemli minerallerdir. Sülfidlerin aksine, oksitler oksijenin bulunduğu ortamlarda oluşur, anaerobik ortamlarda ise çözünürler. Bundan dolayı, yükseltgen ve indirgen koşullarda minerallerdeki arseniğin tutulmasında iki rekabetçi durum söz konusudur. Arsenik kirliliği, çözeltilen arsenik gideriminde ne sülfid nede oksitlerden meydana geldiği şeklinde ifade edilebilir.

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

Doğal sularda arsenik; genellikle hemen hemen jeolojik ve iklimsel olaylarla meydana geldiği, sebep olan özelliklerin biriyle ilişkili olarak sonrasında taşınım mekanizması şeklinde ortaya çıkabilmektedir. Arsenik kirliliğinde, su çeşitleri ve

taşınım mekanizması önemli rol oynamaktadır. Arsenik kirliliğinin nasıl en iyi arıtılabilirliği ve nasıl tarımı etkilediği konusu önemlidir. Önem sırasına göre dört mekanizma tanımlanabilir:

İndirgen çözünme: Oksijenin tüketildiği ortamlarda organik maddenin ayrışma ve çözünme yanında demir oksitler yüzeyine adsorplanmış arsenik iyonları serbest duruma gelir.

Alkali desorpsiyon: Sularda yüksek pH ($\text{pH} \geq 8$) değerleri, çözünmüş oksijen, nitrat veya sülfat olması durumunda ve düşük Fe, Mn konsantrasyonlarında alkali desorpsiyonu ile arsenik iyonları çözünmektedir.

Sülfat oksidasyonu: Pirit ve arsenopirit gibi sülfat mineralleri oksijenli ortamda ve çözünmüş oksijen oksijen içeren sular ile temas etmesi halinde hem asidik ($\text{pH} 1 - 6$) hem de sülfatça zengin sulu ortam oluşur, fakat yüksek demir içermeyen koşullarda sülfat oksidasyonu ortaya çıkar, sonuçta arsenik iyonları oluşur. Bu durumda sularda arsenik konsantrasyonları artmaktadır.

Jeotermal akışlar: Magmaya yakın noktalarda yeraltı sularının ısınması ve ısınan suların kayalarındaki arsenikli mineralleri çözmesi ile ortaya çıkar. Özellikle dünyada deprem fay hatları ve bu hatların geçtiği bölgelerdeki kayserler, jeotermal akışlar, kaplıca ve ılıca suları diğer bazı minerallerin yansıra yüksek arsenik konsantrasyonları içermektedir. Bu suların doğal su kaynaklarına deşarjı (Yellow Stone Doğal parkı, İzlanda, Japonya gibi) ile arsenik problemi ortaya çıkmaktadır.

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

sabunlarda, seramik ve yarı iletkenlerin üretiminde, cam ve çeşitli ilaç özlerinde kullanılmaktadır.

En yaygın kullanılan inorganik arsenit (3+ değerlikli arsenik veya As(III)) bileşikleri: As(III) oksit (As_2O_3), sodyum arsenit (NaAsO_2), As(III) klorür (AsCl_3) ve galyum arsenit (GaAs, elektronik devrelerde ve LED ışık veren ampullerde)'dir. En yaygın kullanılan arsenat (5+ değerlikli veya As(V)) bileşikleri ise: arsenik asit (H_3AsO_4) ve arsenatlar (böcek öldürücü olarak kullanılan kurşun arsenat, PbHAsO_4 ; herbisit ve antiseptik olarak kullanılan kalsiyum arsenat, $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ gibi)'dir [Kuhar et al., 2013], [Wolz et al., 2003].

Organik arsenik bileşikleri böcek ilacı (pestisit), bitki öldürücü (herbisit), anti mikrobiyal büyüme teşvik edici ve kimyasal mücadele ajanı olarak kullanılmaktadır [Yoshinaga and Rosen, 2014]. Diğer taraftan en yaygın kullanılan organik arsenik bileşikleri ise arsanilik asit ($\text{C}_6\text{H}_8\text{AsNO}_3$), metil arsonik asit (CH_5AsO_3), dimetil arsinik asit (cacodylic acid, $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H}$) ve arsenobetaine ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{AsO}_2$)'dir. Elementel arsenik (As^0) As_2O_3 'ün kömür ile indirgenmesiyle elde edilir. As_2O_3 metal ergitme ve döküm işlemleri esnasında bir yan ürün olarak açığa çıkmaktadır. Paris yeşili; $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$, pigment, kereste koruyucu ve 1867-1900 yılları arasında ABD'de patates böceği ve sivrisinekler için böcek öldürücü olarak kullanılmıştır. 1800'li yıllardan sonra kurşun arsenat bitkiler için daha az toksik olduğu için Paris yeşili yerine etkili bir şekilde özellikle elma ve kiraz bahçelerinde kullanılmaya başlanmıştır. 1900-1960 yılları arasında çokça kullanılan Pb arsenatın hem meyve bahçelerindeki çalışanlar hem de meyvelerde toksik kalıntıların neden olduğu sağlık etkilerinden dolayı 1960'dan sonra kullanımı azalmaya başlamıştır [Nelson et al., 1973]. Resmi olarak 1988 yılına kadar Pb arsenatın kullanımı yasaklanmamıştır. Ayrıca 1900'li yılların başlangıcından itibaren arseniğin akut ve sağlık üzerine etkileri üzerine çalışmalar odaklanmıştır. Bu kapsamda meyve bahçelerinde çalışanların kanser ve arseniğe maruz kalmalar arasındaki ilişkiler analiz edilmeye başlanmıştır. Daha sonraları ise arsenikli pestisitlerin çevredeki konsantrasyonları ve taşınımı hakkında bilgi edinilmeye çalışılmıştır. Özellikle ABD'de New Jersey, Washington ve Wisconsin'daki meyve bahçelerinde 50 yılın üzerinde Pb arsenatın kullanılması bu bölgedeki tarım alanlarında yapılan çalışmalar hala bu pestisit kalıntılarının olduğunu ortaya koymaktadır [Hood, 2006].

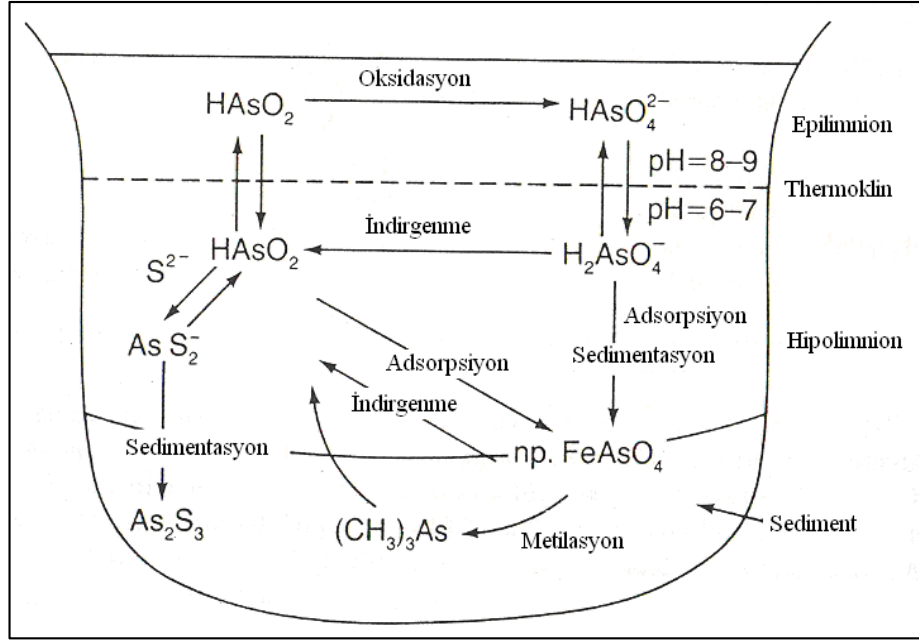
Arsenik ve arsenik bileşikleri üretilip, yüzyıllardır ticari olarak kullanılmaktadır. Günümüzde ve geçmişte arsenik; ilaçlar, kereste ve ahşap koruma, tarımsal kimyasallar, madencilik, metalürjik, cam üretimi ve yarı iletken endüstrileri uygulamalarında kullanılmaktadır. Dünyada arsenik üretiminin % 70'i bakır-krom arsenat olarak (As_2CrCuO_9) kereste koruma işlemlerinde, % 22'i tarımsal kimyasallarda ve % 8'i ise demir dışı metaller, cam ve ilaçların üretiminde kullanılmaktadır [WHO, 2001].

Tarihsel sürece baktığımızda, Amerika Birleşik Devletleri (ABD) dünyanın en büyük arsenik tüketicisidir. 2004 yılından önce arsenik tüketiminin yaklaşık % 90'nı ABD tarafından As(III) oksit şeklinde ağaç ürünlerini korumak amacıyla kullanıldığını göstermektedir. Ahşap ve mobilyadan yapılan ürünleri korumak amacıyla kullanılan krom-bakır arsenatın 2003 yılında yasaklandığı görülmektedir [Humphrey, 2002]. Cam üretiminde % 4 ve demir dışı metallerin üretiminde ise yaklaşık % 1-4 arsenik kullanılmıştır. Arsenik 1970'li yıllara kadar bazı tıbbi uygulamalarda kullanılmıştır. İnorganik arsenik bileşikleri lösemi, ağrılı kırmızı benek şeklindeki deri hastalıkları ve kronik astım; organik arsenik bileşikleri ise spiral ve protozoa tipi bakterilerin sebep olduğu hastalıkların tedavisindeki antibiyotiklerde kullanılmıştır. İnorganik arsenik mantar oluşumuna karşı ahşabı veya keresteyi koruyan bakır-krom arsenatın bir aktif bileşeni olup, bu koruyucu inorganik arsenik bileşiği 2003'den beri Kanada ve ABD'de yasaklanmış artık kullanılmamaktadır. Tarımsal endüstride arsenik geçmişte geniş ölçekte; pestisit, bitki ilacı (herbisit), böcek öldürücü ilaç (insektisit), pamuk bitkisini kurutmada, bitkilerde yaprak dökücü ilaçlarda ve toprağın sterilize edilmesinde kullanılmıştır. Anorganik arsenikli pestisitler 1993'den beri ABD'de tarımsal amaçla kullanılmamaktadır. Ancak, organik arsenik bileşikleri ise ABD'de bazı tarımsal pestisitlerde bulunmaktadır. Fakat 2009 yılında ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) aldığı kararla 2013 yılına kadar organik arsenikli pestisitlerin kullanımını aşamalı olarak kaldıracağını ilan etmiştir. Pamuk üzerine uygulanmasına devam edilecek ve geniş yapraklı yabancı otların öldürülmesinde kullanılan bir herbisit olan mono sodyum meta arsenat bu kapsamın dışında tutulmuştur. Küçük miktarlarda disodyum meta arsenat geçmişte herbisit olarak pamuk alanlarına uygulanmış olup, 2009 yılından beri bu organik arsenik bileşiği ABD-EPA tarafından yasaklanmıştır. Diğer organik arsenik bileşikleri (roxarsone: $C_6H_6AsNO_6$, arsenilik asit ve türevleri gibi) kümes hayvanları ve domuzların kilo kazanımını artırmak, beslenmelerini

iyileştirecek, dokularda renklendirici, hastalıkları iyileştirme ve önleme amacıyla beslenme katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Arsenik ve arsenik bileşikleri farklı endüstriyel maksatlarla da kullanılmaktadır. Elemental arsenik özellikle kurşun (kurşun asit bataryaları gibi) ve bakır gibi metal alaşımların üretiminde kullanılır. Galyum arsenit ve arsin yarı iletken ve elektronik endüstrilerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Yüksek elektron devingenlik veya mobilité, ışık yayma, elektromanyetik ve fotovoltaiik özelliklerinden dolayı, galyum arsenit; yüksek hızlı yarı iletken cihazlar, yüksek güce sahip mikrodalga ve milimetre dalga cihazları, optiksel iletkenlik cihazları, fiber optik kaynak ve detektörlerde kullanılmaktadır. Galyum arsin ise bilgisayar cipleri ve fiber optikler için kristallerin üretilmesinde doping maddesi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca arsenik ve arsenik bileşikleri deri koruyucu, pigmentler, renk değıştirici ve hayvan zehirlerinde kullanılmaktadır. Bu bileşikler ayrıca tıbbi görüntüleme cihazlarının (elektrofotografi; x-ray film) üretiminde, alaşımlarda (otomotiv radyatör ve lehimleme işlemlerinde), seramikler, boya ve sabunlarda, ilaç maddelerinde, katalizörlerde ve havai fişeklerde kullanılmaktadır. Ayrıca deniz taşıtları karinasına yapışan ve çoğalan deniz canlılarının çoğalmasını önleyen antifouling içeren boyaların üretiminde kullanılmaktadır.

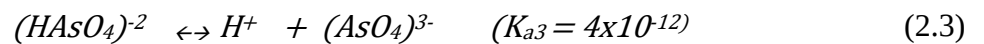
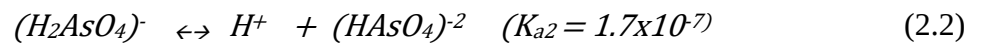
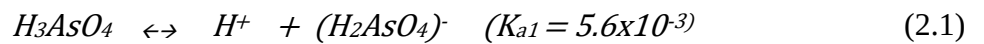
2.2. Sulu Ortamlarda İnorganik Arsenik Türleri

Tabakalaşmış bir gölde yükseltgenme (oksidasyon) ve indirgenme bölgelerinde (zone) farklı arsenik türlerinin meydana geldiğı birçok reaksiyon olmaktadır (Şekil 2.3) [Dojlido and Best, 1993]. Epilimnion bölgesinde arsenitler arsenatlara yükseltgenir ve demir oksit, alüminyum oksit ve kil partikülleri ile çökelirler. Bu maddeler hipolimnion bölgesindeki anoksik alana geçtiğinde arsenatlar sudaki sülfür içeriğı ve E_H değerine bağılı olarak $HAsO_2$ veya $(AsS_2)^-$ indirgenmektedir. Arsenik sonunda birlikte çökelme, partikül madde üzerine adsorpsiyon veya kristalizasyon sonucunda gölün tip sedimentlerine geçer. Sedimentteki kuvvetli indirgen ortam demir tuzlarını indirger, arsenat ve arsenit çözünür veya çözünmez arsenik sülfite ve/veya elementel arsenik formlarına dönüşür. Ayrıca mikroorganizmalar tarafından metil arsenat oluşturmak için arsenik bileşiklerinin metilasyonunun meydana geldiğı düşünülmektedir.

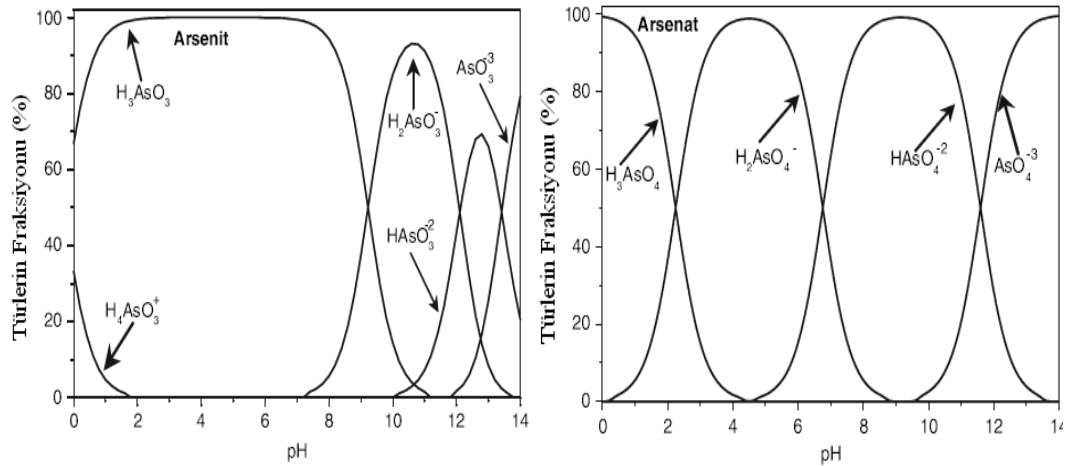


Şekil 2.3: Tabakalaşmış bir gölde arsenik çevrimi.

Arsenik temin edilen yeraltı ve yüzeysel sularda genellikle inorganik şekildedir. Fakat son yıllarda birçok organik arsenik bileşiklerinin de sularda bulunduğu gözlenmiştir. Farklı redoks şartları altında arsenik (3-), (0), (3+) ve (5+), oksidasyon durumunda bulunmaktadır. Sulu ortamda pH değerine bağlı olarak arsenik türleri değişmektedir [Gupta and Chen, 1978]. Beş değerlikli veya arsenat (As(V)) türleri $(AsO_4)^{3-}$, $(HAsO_4)^{2-}$ ve $(H_2AsO_4)^{-}$ şeklinde; üç değerlikli veya As(III) ise $As(OH)_3$, $[As(OH)_4]^{-}$, AsO_2OH^{2-} ve $(AsO_3)^{3-}$ şeklindedir. Oksijenli aerobik ortamlarda As(V) arsenik türleri baskın ve kararlı iken, yer altı suyu gibi indirgen anaerobik koşullarda ise As(III) türleri baskındır [Viraraghavan et al., 1999]. pH 0-9 aralığında H_3AsO_3 , pH 10-12 aralığında ise $(H_2AsO_3)^{-}$, pH 13-14 aralığında $(HAsO_3)^{2-}$ ve $(AsO_3)^{2-}$ türleri baskın As(III) türleridir. pH 0-2 arasında H_3AsO_4 , pH 3-6 arasında $(H_2AsO_4)^{-}$ ve pH 13-14 arasında ise $(H_3AsO_4)^{2-}$ ve $(AsO_4)^{2-}$ As(V) türleri bulunmaktadır. Arsenik asit çok kuvvetli bir asit olup, aşağıdaki şekilde hidroliz reaksiyonları meydana getirmektedir [Brady and Holum, 1993].



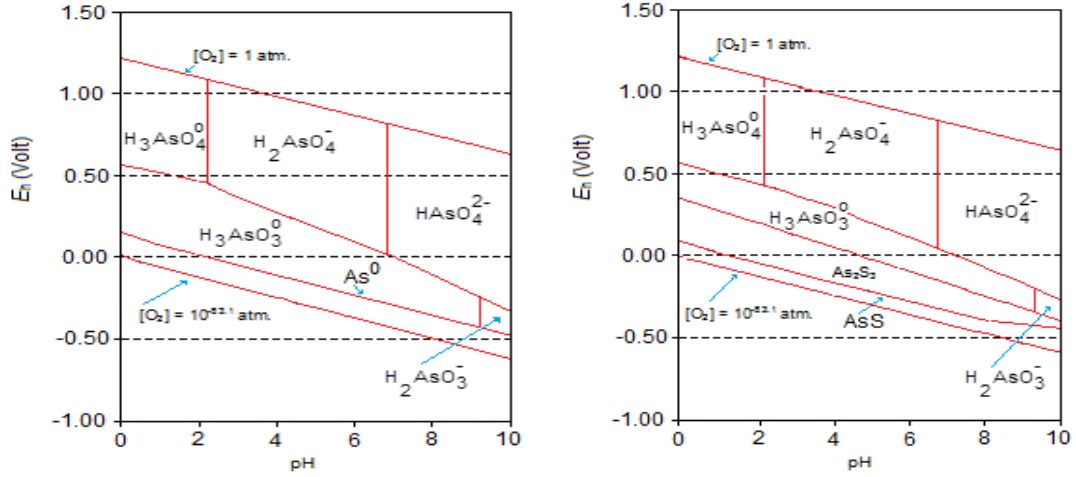
Arsenik türlerinin suda bulunma türleri ortamın pH değeri ve redoks potansiyeline bağlıdır. Düşük pH ve orta indirgeme şartlarında (>100 mV), As(III) termodinamik olarak karardır ve As(III) bileşikleri, genelde H_3AsO_3 , $(\text{H}_2\text{AsO}_3)^-$, $(\text{HAsO}_3)^{2-}$ ve $(\text{AsO}_3)^{3-}$ şeklindedir. Doğal sularda arseniğin iki hakim bileşiğı As^{3+} ve As^{5+} olarak bilinen $(\text{AsO}_3)^{3-}$ ve $(\text{AsO}_4)^{3-}$ 'dür. As(III) bileşikleri As^{5+} bileşiklerine göre suda 4 ila 10 kat çözünür halde bulunur. Oksidasyon şartlarının hakim olduğı durumlarda arsenik As(III) halinde bulunur. pH değerine bağılı olarak arsenit (As(III)) ve arsenat (As(V)) türleri Şekil 2.4'de verilmiştir (toplam As(V) konsantrasyonu 50 mg/L) [Vaclavikova et al., 2008]. Arsenit As(III), suda pH'a bağılı olarak değışik şekillerde bulunur. As(III), pH 2-7 arasında genel olarak H_3AsO_3 halinde bulunmaktadır. Suyun pH > 8 üzerinde olduğı zaman yine ortamın pH'a bağılı olarak As(III), H_3AsO_3 , $(\text{H}_2\text{AsO}_3)^-$, $(\text{HAsO}_3)^{2-}$ ve $(\text{AsO}_3)^{3-}$ halinde bulunmaktadır. As(V), su ortamının pH değerine bağılı olarak değışik formda bulunur. Doğal suların tipik pH 5-8 arasında genel olarak iki oksitleme halinde bulunur. Bunlar genel olarak As(III) bileşikleri H_3AsO_3 iyonu halinde ve As^{5+} $(\text{H}_2\text{AsO}_4)^-$ ve $(\text{HAsO}_4)^{2-}$ iyonları halinde suda çözünür halde bulunur.



Şekil 2.4: Sulu ortamda pH değerine bağılı olarak As(III) ve As(V) türleri.

Yüzey sularında oluşan arsenik türleri ise Şekil 2.5' de gösterilmiştir ($\text{As} = 10^{-5}$ mol/L, $\text{S} = 10^{-3}$ mol/L). Yüksek E_H değerlerinde suda H_2AsO_4 , $(\text{H}_2\text{AsO}_4)^{-1}$, $(\text{HAsO}_4)^{-2}$ ve $(\text{AsO}_4)^{-2}$ türleri, orta E_H değerlerinde yani biraz indirgen ortamda ise arsenitler: H_3AsO_3 , $(\text{H}_2\text{AsO}_3)^{-1}$, $(\text{HAsO}_3)^{-2}$ ve $(\text{AsO}_3)^{-2}$ baskın türler, ve düşük pH ve sülfidlerin varlığında ise HAS_2 esas tür, pH > 3.7 ise baskın tür $(\text{AsS}_2)^{-1}$ 'dür. Düşük E_H değerli

sularda metalik arsenik çok düşük E_H değerlerinde bile kararlı şekilde olup, suda çözünür şekilde bulunan AsH_3 'e dönüşmektedir. Metil arsenat türleri bitki ve hayvanlarla ilişkili ve su mikroorganizmaları tarafından metilasyon ile oluşmaktadır. Fakat biyolojik birikim çok düşüktür [Dojlido and Best, 1993].

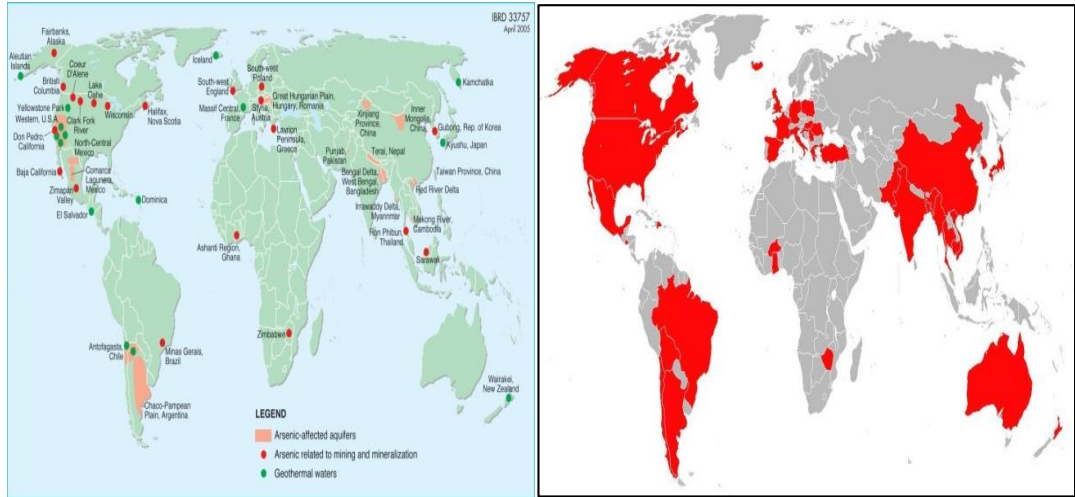


Şekil 2.5: Arsenik için EH-pH diyagramı.

2.3. Dünyada Doğal Su Kaynaklarında Arsenik Problemi

Yeraltı sularında arseniğin varlığı ve dünya çapında milyonlarca insan üzerindeki etkileri düşünüldüğünde çok ciddi bir çevre sağlığı problemi olduğu görülmektedir. Arsenik kirliliği doğal ve insan kaynaklıdır. Bu iki türlü arsenik kirliliğinin bölgesel ve lokal olarak dünya üzerinde etkisi görülmektedir [Ravenscroft et al., 2009], [Smedley and Kinniburgh, 2002]. İnsan sağlığı üzerine toksik etkileri düşünüldüğünde, içme suyu temininde kullanılan yeraltı su kaynaklarında arsenik konsantrasyonlarının artışı tüm dünyada bu konu üzerine araştırmaların yoğunlaşmasına neden olmuştur [Van Halem et al., 2009]. Bu açıdan bakıldığında, Bangladeş, Hindistan, Nepal, El Salvador, Ekvator, Honduras, Meksika, Şili, Çin, Kanada, Arjantin, Peru, Tayvan, Japonya, Amerika Birleşik Devletleri, Bolivya ve Türkiye gibi arsenik sorununun yüksek olduğu ülkelerde; yeraltı sularında doğal arsenik konsantrasyonlarının belirlenmesi, bulunması ve yayılım mekanizması, insan sağlığı üzerine etkileri ve boyutu ve bu sulardan arseniğin giderim yöntemleri üzerine birçok çalışmanın yapıldığını göstermektedir [Jean et al., 2010]. Özellikle; 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 (Şekil 2.6). Bu bölgesel çalışmaların çoğunda, arsenik tektonik aktivite ile ilişkili jeotermal sistemin yer aldığı alanların yansira volkanik ve sedimenter oluşumlarda yüzey altı stratada doğal olarak bulunmaktadır. Ayrıca jeotermal suların deşarjı yüzeysel ve yeraltı sularında yüksek arsenik konsantrasyonlarına yol açmaktadır. Amerika Birleşik Devletlerinde bulunan Yellowstone Ulusal Parkı jeotermal sulardaki arsenik konsantrasyonu 1 mg/L'nin üzerinde ve bu bölgeden geçen Madison Nehri'deki arsenik konsantrasyonunun ise 360 µg As/L 'dir [Hurwitz et al., 2007], [Nimick, 1998]. Yellowstone Ulusal Parkındaki jeotermal sulardan kaynaklanan arsenik kirliliğinin büyük bir bölgedeki su kalitesini etkilediği ve her yıl parkın batı kısmında 100000 kg üzerinde bir arsenik yükü getirdiği tahmin edilmektedir [Nimick et al., 1998]. Kuzey Şili'nin El Tatio Bölgesindeki jeotermal bölgede oldukça yüksek arsenik konsantrasyonu (27,000 µg As/L) rapor edilmiştir [Romero et al., 2003].



Şekil 2.6: Dünyada arsenik kirliliği olduğu bilinen bölgeler.

Dünyada en az 70'den fazla ülkede arsenik kirliliğinden etkilenen ülkeler ve bölgeler Tablo 2.3'de gösterilmiştir [Ravenscroft et al., 2009]. Ancak göçler, nüfus değişimleri ve teknolojinin yetersizliği gibi bazı nedenlerden dolayı mevcut bilgilerin dışında bilgi edinilemeyen birçok yer bulunmaktadır. Tayvan, Batı Bengal (Hindistan) ve Bangladeş'in pek çok bölgesinde içme suyu kuyularında 1 mg/L (1000 µg/L) arsenik konsantrasyonları ölçülmüştür. Hindistan ve Bangladeş'deki arsenik problemi milyonlarca insanın maruz kaldığı en büyük zehirlenme olayı olarak tarihe geçmiştir [Mukherjee et al., 2006], [Smith et al., 2000]. ABD'nin batı bölgelerindeki yeraltı ve

yüzey sularında arsenik kirliliği jeotermal aktiviteler nedeniyle 80-15,000 µg/L düzeyindedir. Çin, Tibet, Moğolistan, Hindistan, Bangladeş, Kamboçya, Taylan, Tayvan, Japonya, İzlanda, Nepal, Arjantin ve Meksika gibi ülkelerde arsenik seviyesi, 100-2000 µg/L düzeyindedir. Bangladeş’te çok ciddi düzeyde arsenik zehirlenmesi olup, 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 [Smith et al., 2000], [Yu et al., 2012].

Tablo 2.3: Dünyadaki Yeraltı ve Yüzey Sularındaki Arsenik Kirliliği.

Ülke	µg/L	Ülke	µg/L	Ülke	µg/L
Afrika-Okavango Deltası	117	ABD-Güney Batı Bölgesi	1300	Çekoslovakya-Celina Mokrsko	1500
Alaska (Iceland)	48	ABD-Washington State	33000	Çin-Beijing ve Houshayu	91
Almanya-Bavaria	10-150	ABD-Willamette Havzası	2150	Çin-iç Mongolia	<1-2400
Almanya-Paderborn	38	ABD-Hawaii	70	Çin-iç Mongolia Huhhot Bölgesi	<1-1480
Almanya- Wiesbaden	100	ABD-Massachusetts	<30-700	Çin-iç Mongolia Hetao Bölgesi	1-969
ABD-Illinois Mahomet Akiferi	<1-266	ABD-Alaska Ester Dome	<3-1160	Çin-Jilin Eyaleti	360
ABD-Michigan	0.5-278	ABD-Alaska Cook Inlet Havzası	<1-150	Çin-Tongxiang, Zhejiang	70
ABD-Minnesota, Iowa	<1-157	ABD-Arizona Verde Vadisi	10-210	Çin-iç Mongolia Ban Men Bölgesi	<1-1800
ABD-New Englad	408	Bangladeş-Manikganj Bölgesi	<1-240	Çin-Weichang, Hebei	48
ABD-Grass Dağı, Güney Dakota	117	Bangladeş-Noakhali Bölgesi	2700	Çin-Xinjiang	40-880
ABD-Sierra Nevada	<1-7700	Belçika-Neogene, Flanders	60	Çin-Shanxi	2783
ABD-Oklahoma Norman	<0.5-232	Bolivya-Antiplano	1000	Çin-Liaoning Eyaleti	500
ABD-Ozark Dağları	<1-15	Brezilya-Iron Quadrangle	250	Çin-Zhongmou, Zhengzhou	186
ABD-Cook Inlet Havzası	110	Brezilya-Jundiai Sao Paulo	130-170	Çin-Jinchuan ve Sichuan	287
ABD-Alaska Fairbanks	<3-1670	Brezilya- Cambodia	<10-1700	Çin-Ningxia Tibet platosu	126000
ABD-Grass Mt, Güney Dakota	117	Burkina Faso-Yatenga	1630	Çin-Kuzey ve Güney Yunnan	200
ABD-Wisconsin Brown	2-12000	Hindistan-Son Nehri	1654	İngiltere-York Vadisi	39
ABD-Wisconsin Winnebago	<10-15000	Hindistan-Bihar Semria Ojha Patti	<50-1654	Finlandiya-Lazio	52
Arjantin-Bahia Blanco	500	Hindistan-Hyderabad A. Pradesh	8.84-40.25	Finlandiya-Toscana	14
Arjantin-Tucuman	1000	Hindistan-Kanker Bölgesi	<1-900	Finlandiya-Stromboli Volkanı	130
Arjantin-Pampa and Chaco	<4-5280	Hindistan-Raichur Karnataka	0.1-41.5	Fransa-Aquitaine	49
Arjantin-Tucuman Los	0.6-758	Hindistan-Batı Bengal	1-880	Fransa-Massif Central	100

Tablo 2.3: Devam.

Ülke	µg/L	Ülke	µg/L	Ülke	µg/L
Arjantin-La Pampa Eyaleti	<4-5300	Hindistan-Batı Bengal	3-3882	Ghana-Batı Amansie	10-1200
Arjantin-Cordoba	3810	Hollanda-Gouda	15	Ghana-Bolgatanga Bölgesi	<1-141
Arjantin-San Antonio de los Cobres	220	Hollanda-Brabant	44	Ghana-Obuasi	<1-557
Arjantin-Santiago del Estero	14969	İtalya-Anzasca vadisi Etna	6390	Hırvatistan-Eastern Croatia	612
Avustralya-Perth	<1-7300	İtalya-Siena	14	Hindistan-Tripura	444
Avustralya- Stuarts	337	İspanya-Duero Nehri Havzası	20-290	Hindistan-Nagaland	278
Bangladeş-Chittagong ovası	4000	İspanya-Madrid Havzası	<10-91	Hindistan-Assam	657
Bangladeş-Bengal havzası	<0.5-4000	İspanya-Salamanca	52	Hindistan-Chandigarh	545
Bangladeş-Brahmanbaria Bölgesi	1.80-439	İspanya-Castellon Valencia	14	Hindistan-Chattisgarh	<10-1930
Bangladeş-Sonargaon	30-750	İngiltere-Carlisle havzası	233	Hindistan-Manipur	986
Hindistan-Chennai	146	Nigaragua-Wari Port Harcourt	780	Japonya-Osaka kaynak suları	2-54
Meksika-Kuzey Orta Bölge Durango	624	Nijerya-Wari Port Harcourt	780	Japonya-Shinji ovası	114
Meksika-Rio Verde nehir havzası	54	Norveç	19	Japonya-Takatsuki	60
Meksika-San Antonio, Baja	410	İngiltere-Batı Midlands	30	Japonya-Sendai	11
Meksika-Sonora	305	İngiltere-Kuzey Humberside	63	Kamboçya	1700
Meksika-Zimapan	1100	İngiltere-Güney Batı İngiltere	<1-80	Kazakistan-Güney	1500
Meksika-Guanajuato maden bölgesi	9-500	İrlanda-Unspecified	32	Kamerun-Ekondo Titi	2000
Meksika-Lagunera	8-624	İran-Güney Hazar	104	Kanada-Bowen adası	0.5-580
Meksika-Lerma Chapala Havzası	1-100	İsviçre	20-2800	Kanada-Owens Gölü	163000
Meksika-Rioverde Havzası	<5-53.5	İsviçre-Sottoceneri Bölgesi	20-60	Kanada-San Joaquin vadisi	2600
Macaristan-Tisza interfluve	60-4000	İsveç-Güney İsveç	200	Pakistan-Penjap, İndus vadisi	972
Macaristan-Güney Batı Bölgesi	60-4000	İsveç-Uppsala	300	Peru-Aricota Gölü	500
Nepal-Terai Alluvial Ovası	<10-2620	İsviçre-Malcantone su havzası	300	Polonya-Sudetes Dağları	140

Tablo 2.3: Devam.

Ülke	µg/L	Ülke	µg/L	Ülke	µg/L
Nepal-Batı Terai	2620	Japonya-Fukui	50	Rusya-Sakhalin	10000
Nigaragua-Sebaco Matagalpa	1320	Japonya-Fukuoka-Kumamoto	370	Rusya-Trans-Baikal	700
Kanada-Saskatchewan	<1-117	Şili-Rio Elqui	110	Uruguay-Aricota Gölü	500
Kanada-Yellowstone ve Arizona	1000	Şili-Rio Loa	2000	Yeni Zelanda-Waikato Nehri	1320
Kanada-Carson çölü, Nevada	1000	Şili-Lluta Nehir Havzası	5-45	Yenizelanda-Waiotapu vadisi	260
Kanada-Sunshine sahili	>1000	Şili hidrotermal maden sahası	100-1000	Yenizelanda Wairu Ovası	50
Kanada-Newark havzası	70	Şili-Antofagasta	60-300	Vietnam-Mekong nehri	500
Kanada-Saskatchewan	117	Şili-Rio Camarones	1252	Vietnam-Kırmızı Nehir Havzası	<1-3050
Kanada-Madoc, Ontario	3780	Tayland-Hat Yai	1000	Yunanistan-E. Thessaly	125
Kanada-Nova Scotia	1050	Taylan-Nakorn Chaisi	100	South-west Finland	17-98
Laos-Inchampasak ve Sarava	54	Taiwan	10-1820	Thailand, Ronpibool	5000
Laos-Attapeu Eyaleti	112	Taiwan-Putai	470-897		
Rusya-Doğu Caucasuss	1500	Taiwan-Ron Phibun Madeni	5000		
Romanya	176	Taiwan-Kuzey Doğu Bölgesi	3000		
Slovakya-Batı Slovakya	39	Taiwan-Güney Batı Bölgesi	1410		
Slovenya-Radovljica	559	Ukrayna-Donets Havzası	<2-1200		
Sudi Arabistan-Jabail Şehri	0.05-11.14	Uruguay-Güney Batı Uruguay	58		

Hindistan'nın Batı Bengal eyaletinde 15 milyon insan arsenik içeren ($< 5-4730 \mu\text{g/L As}$) içme sularından dolayı risk altında bulunmaktadır [Ravenscroft et al., 2009], [Smith et al., 2000]. Şili'nin Antofagasta şehrinde 1960'lı yıllarda yaklaşık 1.30 milyon insan $>800 \mu\text{g/L As}$ yeraltı sularını kullanmış ve bundan dolayı birçok sağlık sorunları ortaya çıkmıştır [Borgono et al., 1977]. Büyük ölçüde dünyada doğal su kaynakları sebebiyle etkilenen nüfus ve ülkeler Tablo 2.4'de verilmiştir.

Tablo 2.4: Arsenikten Etkilenen Ülkeler ve Bu Ülkelerdeki Nüfus.

Ülke	Maruz kalan nüfus (milyon)	
	$>50 \mu\text{g/L As}$	$>10 \mu\text{g/L As}$
Bangladeş	27.0	50
Hindistan	11.0	30
Çin	5.6	15
USA	3.0	30
Myanmar	2.5	-
Pakistan	2.0	5
Arjantin	2.0	-
Vietnam	1.5	-
Nepal	0.55	2.5
Kamboçya	0.5	0.6
Macaristan	0.5	-
Şili	0.5	-
Meksika	0.4	2

Latin Amerika'nın Pasifik Bölgesinde (Meksika, Guatemala, Honduras, El Salvador, Nikaragua, Kostarika, Ekvator, Bolivya ve Şili) ateş çemberi olarak bilinen tektonik fay hatlarının geçtiği bu kısımda birçok volkan, volkanik göl, sıcak ve jeotermal sular bulunmaktadır [Lopez et al., 2012]. Bu jeotermal sularda ve bölgedeki yeraltı sularındaki yüksek As konsantrasyonlarının volkanik gazlar ve volkanik kayalardaki yüksek arsenikten kaynaklandığı saptanmıştır. Şili Antofagasta El Tatio jeotermal alandaki NaCl'lü sulardaki arsenik konsantrasyonu $50000 \mu\text{g As/L}$ olarak ölçülmüştür [Smedley and Kinniburgh, 2002].

Meksika El Chichon ve Popocatepetl volkan krater göllerinde 170 ve 1200 µg As/L, Colima volkanik gazlarında 530 µg As/L, sıcak ve kuyu sularında ise 40-24000 µg As/L konsantrasyonları tespit edilmiştir [Lopez et al., 2012]. Latin Amerika’da ateş çemberinde bulunan Guatemala ve Honduras’da kuyu ve sıcak sularındaki arsenik konsantrasyonları sırasıyla 100-5750 µg As/L ve 70-940 µg As/L olarak ölçülmüştür. El Salvador’da Ahuachapan GF’de krater göl suyu 210 µg As/L ve evsel kuyu sularında 80 µg As/L, sıcak sularda (Ahuachapan GF, Berlin GF ve Coatepeque C.) 10-2300 µg As/L; Ilopango C. ve Coatepeque C. göl sularında ise sırasıyla 530 ve 800 µg As/L’dir. Nikaragua Monte Galan’da sıcak sularda 110 µg As/L, MomotomboGF’da kuyu sularında 2090 µg As/L ve CerroNegro, Telica, Masaya ve Momotombo volkanlarının gazlarında arsenik konsantrasyonları ise 70, 80, 160 ve 300 µg As/L tespit edilmiştir. Kostarika’da Poas volkanındaki gazlarda 8600 µg As/L, MiravallesGF’deki kuyu, sıcak ve soğuk sularda sırasıyla 25420, 570 ve 10 µg As/L, ve Rincon de la’daki kuyu, sıcak ve soğuk sularda ise sırasıyla 9900 µg As/L, 20-10740 µg As/L ve 70 µg As/L ölçülmüştür. Ekvatorda (El Carchi, Imbabura, Pichincha, Cotopaxi, Tungurahua ve Papallacta Gölü Havzası) ise sıcak sularda 32-4190 µg As/L tespit edilmiştir. Bolivya Poop’s Göl Havzası ve Coipasa a Uyuni soğuk sularında sırasıyla 23 ve 300 µg As/L bulunmuştur. Şili’de Caritaya Nehri, El Tatio Nehri, Amuyos Gölleri sularında sırasıyla 2660, 21000 ve 10,960 µg As/L; El Tatio’daki Kayser suları ve sıcak sularda ise sırasıyla 7600 ve 28500 µg As/L ölçülmüştür.

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]. Arjantin’de arsenik kirliliği ilk olarak 1917 yılında kuyu sularında rapor edilmiştir [Arguello et al., 1938]. Arjantin’in Cordoba, Salta, La Pampa, Santa Fe, Tucuman, Santiago del Estero, San Luis, ve Buenos Aires eyaletlerinde içme sularında yüksek konsantrasyonlarda arsenik bulunmaktadır. Bu eyaletlerde arsenik sorununun olduğu bölge Orta Arjantin’in Chaco-Pampean Ovasında yer almaktadır. İçme sularında As problemi olan geniş bölge 165000 km² ve 2750000 nüfusa sahip olan bölgesi Cordoba’da 1930’lı yıllarda 100-2000 µg/L arsenik konsantrasyonları rapor

edilmiştir [Hopenhayn-Rich et al., 1996]. Cordoba ve Santa Fe’da Carcarana Nehir Havzasında $<10-720 \mu\text{g/L}$ (ortalama $201 \mu\text{g/L}$) ve La Pampa’da ise yeraltı sularında $<4-5,280 \mu\text{g/L}$ yüksek arsenik konsantrasyonları belirtilmiştir [Nicolli et al., 1989], [Smedley et al., 2002]. Yeraltı sularında arsenik kirliliği Arjantin’in kuzeyinde Cordoba eyaleti Monte Quemado’da çok yüksek olup, endemik arsenik deri hastalıkları ve kanser ilk 1955 yılında bu bölgede tespit edilmiştir. Bu endemik alandaki nüfus yaklaşık 10000 kişi olup, $100 \mu\text{g/L}$ üzerinde As içeren içme suyunu düzenli bir şekilde kullandıkları, bunun sonucu olarak da arsenik toksisite belirtileri ve nihayetinde deri kanserleri görülmüştür [Astolfi et al., 1981], [Hopenhayn-Rich et al., 1998]. Cordoba bölgesinde içme sularında arsenikle ilgili problemlerin ilk 1930’lı yıllarda rapor edilmesine rağmen, bölgede 1942’de bir arazi çalışması, 1968 ve 1985’de iki çalışma ve ancak 1973’de su ile ilgili bir rapor hazırlanabilmiştir. Elde edilen bulguların bu bölgede yaşayan insanların (273014 kişi) $178 \mu\text{g/L}$ üzerinde ortalama arsenik konsantrasyonuna sahip içme sularını kullandıklarını göstermektedir [Hopenhayn-Rich et al., 1996]. Kuzey-Batı Arjantin’de Salta ve Jujui eyaletlerinde beş nehirdeki arsenik konsantrasyonu $52-1045 \mu\text{g/L}$ arasında iken üç termal suyun arsenik konsantrasyonu ise $126-10,650 \mu\text{g/L}$ arasındadır [Mukherjee et al., 2006]. Bu bölgedeki doğal arsenik kirliliğinin tersiyer kuaterner volkanik çökelti, volkanik kayalar ve termal sular ile ilişkili olduğunu ortaya koymaktadır. Bu bölgede San Antonio de los Cobres’de yaklaşık 5000 kişinin $<1-440 \mu\text{g/L}$ arsenik içeren kuyu sularını içme suyu olarak kullanmıştır.

Çin’in Shanxi eyaletinde 129 köyde 2373 kuyu suyunda $<50-4400 \mu\text{g/L}$ As konsantrasyonu tespit edilmiş, 5.6 milyon insanın As kirliliğinden etkilendiği ve 20000’nin üzerinde arsenicosis hastası rapor edilmiştir [Sun et al., 2001]. Ayrıca Çin’in İç Mongolia ve Xinjiang bölgelerinde yaklaşık 1 milyon insan $<1-8000 \mu\text{g/L}$ arasında As içeren yeraltı suyu kullanmaktadır [Ng et al., 2003]. İç Mongolia bölgesinde Huhhot havzasında sık akiferlerdeki yeraltı sularında $<1-1480 \mu\text{g/L}$ 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 µg/L ve Mekong Nehir Deltasında ise <1-321 µg/L As saptanmış ve yaklaşık 11 milyon insanın bu kirlilikten etkilendiği belirtilmiştir [Berg et al., 2001]. Macaristan, Romanya, Slovakya, Finlandiya gibi Doğu Avrupa ülkelerinde de içme suyundaki arsenik düzeyi Avrupa Birliği'nin kabul ettiği içme suyu standartların üzerindedir. Nepal, Myanmar, Pakistan, Vietnam, Kamboçya, Japonya ve 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 nüfusun daha büyük bir sayıda olduğu düşünülmektedir.

2.4. Türkiye'de Doğal Sularda Arsenik Kirliliği

Tüm dünyada içme sularında arsenik kirliliği ile ilgili uyarılar gündeme geldikten sonra Türkiye'de de aslında birçok bölgedeki su kaynaklarında arsenik kirliliğinin varlığı tespit edilmiştir. As kirliliği bakımından, Türkiye'nin Batı, İç ve Doğu Anadolu Bölgelerinin en riskli bölgeler olduğu görülmektedir [Alparslan vd., 2010], [Baba and Tayfur, 2011]. Literatürde Türkiye'de standart değerden daha yüksek konsantrasyonda arsenik içeren bazı su kaynaklarına ait ölçülen arsenik konsantrasyonları Tablo 2.5 ve Tablo 2.6 (Aksaray ili) [Altaş et al., 2011]'de gösterilmiştir.

Tablo 2.5: Türkiye’de Doğal Arsenik Kirliliği ve Konsantrasyonları.

Yerleşim Bölgesi	µg/L As	Referans	Yerleşim Bölgesi	µg/L As	Referans
Afyon termal sular	30-1471	[Tarcan and Gemici, 2004].	Van-Muradiye ilçesi köyleri içme suyu	5.4-14.2	[Yılmaz ve Ekici, 2004].
Afyon-Heybeli termal sular	1122-1471		Van-Çaldıran ilçesi köyleri içme suyu	9.4-12.0	
Afyon-Heybeli jeotermal yeraltı suları	<30		Van-Çatak ilçesi köyleri içme suyu	4.1-10.4	
Ankara-Kızılırmak içme suyu	12	[Web 2, 2008].	Van Başkale ilçesi köyleri içme suyu	7.0-9.7	
Balıkesir-Bigadiç yeraltı suyu	30-911	[Gemici et al., 2008].	İzmir-Göksu yeraltı suyu	59	[Bilici Başkan and Pala, 2009].
Bursa içme suyu	0.05-21.4	[Erdol ve Ceylan, 1997].	İzmir-Sarıköz yeraltı suyu	32	
Ankara-Kızılırmak içme suyu	12	[Web 2, 2008].	İzmir-Hatay yeraltı suyu	11.8	
Balıkesir-Bigadiç yeraltı suyu	30-911	[Gemici et al., 2008].	İzmir-Bornova yeraltı suyu	13.5	
Eğridir Gölü Havzası-Pupa çayı	9-10	[Şener vd., 2012].	İzmir-Halkapınar yeraltı suyu	13	[Şimşek, 2005].
Eğridir Gölü suları	7-16		İzmir-Menemen yeraltı suyu	10	
Eğridir Gölü Havzası-Yalvaç deresi	6-13		İzmir-Balçova termal sular	173.2-1419.8	
Eğridir Gölü Havzası-Çay deresi	9.2		İzmir-Balçova jeotermal yeraltı suyu	0.7-170.1	[Aksoy et al., 2009].
Eğridir Havzası-Yalvaç-Gelendost yeraltı suyu	15-46		İzmir-Balçova jeotermal yüzeysel su	1.5-182.4	
Eğridir Havzası-Senirkent-Uluborlu yeraltı suyu	20-28		İzmir-Balçova termal sular	163.5-1419.8	
Sivas-Şarkışla Ovası yeraltı suları	0.5-345	[Şimşek, 2013].	İzmir-Balçova yeraltı suları	0.7-170.1	[Aksoy et al., 2009].
Sivas-Şarkışla Ovası yüzeysel sular	>100	[Web 1, 2006].	İzmir-Balçova yüzey suları	1.5-182.4	
Uşak-Eşme yeraltı suyu	50		İzmir-Balçova termal sular	163.5-1419.8	
Giresun içme suyu kaynakları	50-120	[Karakaya vd., 2007].	İzmir-Balçova yeraltı suları	0.7-170.1	

Tablo 2.6: Aksaray İlinde Bazı Doğal Sularda Arsenik Kirliliği.

Yerleşim Bölgesi	µg/L As	Yerleşim Bölgesi	µg/L As
Bozkır Barajı suyu	115	Taşpınar içme suyu (kuyu)	52.4
Mamasun Barajı suyu	51.7	Hamidiye sulama suyu (kuyu)	15.7
Hirfanlı Barajı sulama suyu	11.1	Aratol sulama suyu (kuyu)	72.7
İncesu içme suyu (kuyu)	27.5	Yenikent içme suyu (kuyu)	16
Armutlu içme suyu (kuyu)	13.8	Akın içme suyu (kuyu)	17.7
Tatlıca içme suyu (kuyu)	11.1	Kuzukuyular sulama suyu (kuyu)	201
Bozkır içme suyu (kuyu)	37.1	Selime içme suyu (kuyu)	11.4
Balcı içme suyu (kuyu)	13.8	Karasu nehri suyu	20.9
Eskiahırlı içme suyu (kuyu)	15.7	Melendiz nehri suyu	54.6
Sağlık içme suyu (kuyu)	41.5	Bağlıkaya içme suyu (kuyu)	10.3
Yuva sulama suyu (kuyu)	27.8	Ortaköy içme suyu (kuyu)	42
Helvadere içme suyu (kuyu)	10.3-13.3		

Tablo 2.5 incelendiğinde; Balıkesir-Bigadiç yeraltı suları (30-911 µg/L), İzmir-Balçova yeraltı ve yüzey suları (0.7-231 µg/L), Kütahya-Hisarcık kaynak ve yüzey suları (380-510 µg/L), Sivas-Şarkışla Ovası yeraltı ve yüzey suları (0.5-345 µg/L), Kütahya-Emet Dulkadir köyü içme suları (300-500 µg/L) ve Kütahya-Emet İğdeköy yeraltı ve yüzey suları (10-10700 µg/L) gibi bazı yerleşimlerde ise daha yüksek As kirliliği sorununun yaşandığı görülmektedir. Kütahya-Emet havzası yüzey sularında 65-210 µg/L bor (B) ve 21-655 µg/L arsenik (As), yeraltı sularında ise 280-3025 µg/L B ve 35-1660 µg/L As saptanmıştır. Balıkesir-Bigadiç havzası yüzey sularında 10-250 µg/L As, ve yeraltı sularında ise 30-911 µg/L As ölçülmüştür.

Van ilinin bazı bölgelerinden (İl merkezi ve bağlı köyler; Erçiş, Başkale, Gevaş, Muradiye, Gürpınar, Özalp, Çaldıran, Çatak, Edremit ve Saray ilçelerinin köyleri) alınan içme suyu örneklerinde arsenik 0.378-14.21 µg/L (ortalama olarak 5.03 µg/L) tespit edilmiştir [Yılmaz ve Ekici, 2004]. Van merkez ve köylerinde arsenik 0.378 – 8.704 µg/L (3.233 ± 0.605 µg/L) ölçülmüştür. Başkale ilçesi ve köylerinde ise arsenik 7.024 – 9.740 µg/L (8.444 ± 0.568 µg/L) bulunmuştur. Çaldıran ve Çatak ilçeleri veköylerinde arsenik 9.440 – 12.040 µg/L (10.772 ± 0.434 µg/L) ve 4.122 – 10.444 µg/L (6.738 ± 1.06 µg/L) ölçülmüştür. Edremit, Erçiş ve Gevaş ilçeleri ve köylerinde arsenik 0.510 – 0.628 µg/L (0.569 ± 0.005 µg/L), 2.200 – 6.210 µg/L (3.824 ± 0.403 µg/L) ve 0.970-4.800 µg/L (1.995 ± 0.639 µg/L) bulunmuştur. Gürpınar, Muradiye, Özalp ve Saray ilçeleri, köylerinde ise arsenik 5.880 – 8.970 µg/L (7.359 ± 0.467 µg/L),

5.402 – 14.210 µg/L (7.926 ± 1.62 µg/L), 1.960-4.684 µg/L (3.584 ± 0.369 µg/L) ve 4.114-5.540 µg/L (4.741 ± 0.33 µg/L) ölçülmüştür. Tablo 2.7’de Kütahya ilinin çeşitli bölgelerinde yeraltı suları ve yüzeysel sularda arsenik konsantrasyonları verilmiştir.

Yapılan çalışmalarda Türkiye’de yeraltı ve yüzey sularında; Kütahya-Emet, Kütahya-Hisarcık, Kütahya-Simav, Uşak-Eşme, İzmir-Balçova, İzmir-Göksu ve Sarıkız, Nevşehir, Afyon, Manisa-Soma, Kırklareli-Babaeski, Çanakkale-Ayvacık, Sivas-Şarkışla, Van, Niğde, Aksaray, Kayseri gibi birçok yerleşimde standart değerin üzerinde arsenik tespit edilmiştir. Türkiye’de birçok bölgede yeraltı ve yüzeysel sularındaki arsenik düzeyinin 10 µg/L çok üzerinde olduğunun saptanması sorunun boyutunu ortaya koymaktadır. Ancak Türkiye’de tüm bölgelerde yeraltı ve yüzey sularında arsenik seviyeleri ile ilgili detaylı bir çalışma raporunun bulunmaması oldukça önemli bir eksikliktir.

Tablo 2.7: Kütahya İlinde Bazı Doğal Sularda Arsenik Kirliliği.

Yerleşim Bölgesi	µg/L As	Referans	Yerleşim Bölgesi	µg/L As	Referans
Kütahya-Simav termal suları	100-900	[Doğan and Doğan, 2007].	Kütahya-Hisarcık çeşme suyu	380	[Çöl and Çöl, 2003].
Kütahya-Gediz termal suları	80-300		Kütahya-Hisarcık yeraltı suyu	50	
Kütahya-Yoncalı termal suları	0-950		Kütahya-Hisarcık yüzeysel su	510	
Kütahya-Murat Dağı termal suları	70-120		Kütahya-Emet İğdeköy yüzeysel su	10-20,	[Çolak et al., 2003].
Kütahya-Örencik termal suları	67-106		Kütahya-Emet İğdeköy yeraltı suyu	10-7754	
Kütahya-Simav jeotermal yeraltı suları	20-50		Kütahya-Emet Dulkadir köyü içme suyu	300-500	[Doğan and Doğan, 2005].
Kütahya-Emet jeotermal alan yeraltı suları	8900-10700		Kütahya-Emet İğde köy içme suyu	8900-9300	
Kütahya-Yoncalı jeotermal yeraltı suları	<10		Kütahya-Simav Ovası yeraltı suları	0.5-561.5	[Gunduz vd., 2010]
Kütahya-Emet İğdeköy jeotermal yeraltı suyu	10700		Kütahya-Simav Ovası yüzey suları	60-179.2	
Kütahya-Emet termal sularında	170-213		Kütahya-Simav Ovası termal sular	436.7-594	
Kütahya-Tavşanlı termal suları	120-125				
Kütahya-Yeniceköy termal suları	10-90				
Kütahya-Simav termal suları	100-900				
Kütahya-Simav Ovası yeraltı suları	0.5-561.5	[Gunduz vd., 2010].			
Kütahya-Simav Ovası yüzey suları	60-179.2				
Kütahya-Simav Ovası termal sular	436.7-594				
Kütahya-Emet içme suyu kaynağı	448	[Oruç, 2004].			

Arsenik ve Bor kirliliği görülen bölgelerden biri de İzmir Balçova jeotermal sahasıdır. Sıcak sulara As 1420 µg/L ve Bor 21333 µg/L konsantrasyonlarına, soğuk yer altı sularında ise As 170.1 µg/L ve B 8463 µg/L değerlerine ulaşmaktadır. Diğer taraftan yüzey sularında maksimum As 182.4 µg/L ve B 9499 µg/L ölçülmüştür [Aksoy et al., 2009]. İzmir Balçova jeotermal alanındaki su örneklerinde 0-21.30 mg/L B ve 0-1419 µg/L As belirlenmiştir [Şimşek, 2005]. İçme suyu standartlarının maksimum kabul edilebilir limitlerine göre; B, 10 kat, As ise yaklaşık 28 kat daha fazla olduğu görülmüştür. Jeotermal sularından etkilenen Balçova doğal yeraltı ve yüzey sularında yüksek oranda B ve As belirlenmiştir. Yüzey ve yer altı sularında görülen kirlenmenin, sıcak sulardan kaynaklandığı belirlenmiştir. Ayrıca, yeraltı suyundaki bu kirlleticilerin taşınmasında ve yayılmasında, soğuk su sondajlarındaki aşırı çekimlerin de rolü olduğu ifade edilmiştir. Diğer bir çalışmada ise İzmir-Balçova bölgesinde yüzeysel sulara 1.5-182.4 µg/L As ve 0.02-9.5 mg/L B, yeraltı sularında 0.70-170.1 µg/L As ve 0.02-8.5 mg/L B ve jeotermal sulara ise 163.5-1419.8 µg/L As ve 7.81-21.33 mg/L B değerleri belirlemişlerdir [Aksoy et al., 2009].

Balıkesir'in Bigadiç ilçesi bor mineral yataklarının en yoğun bulunduğu bölgedir. Burada Simav, Tülü, Acep ve Güveni açık ocak şeklinde işletilen bor madeni yer almaktadır. Madenlere yakın yüzeysel ve kaynak sularının yansırı yeraltı sularında da yüksek bor ve arsenik görülmektedir. Açık ocakların yakınından geçen Simav Çayındaki arsenik 9.90-20.3 µg/L ve bor 0.13-2.8 mg/L iken kaynak sularında ise arsenik 30.7-911 µg/L ve bor 0.13-391 mg/L olarak bulunmuştur [Gemici et al., 2008]. Ayrıca, arsenik içeren pirit ve realgar, orpimet gibi minerallerin bor yatakları ve cevherlerinde topaklar ve bor minerallerine sıvanmış olarak bulunduğu gözlemlenmiştir.

Afyon jeotermal kaynakların en yoğun bulunduğu illerden biridir. Buradaki bilinen en eski kaplıcalardan biri Heybeli kaplıcasıdır. 2002 yılında yapılan bir çalışmada Heybeli kaplıcasının bulunduğu bölgedeki kuyu sularında 30-1417 µg/L As ve 0.281-5.74 mg/L B ve doğal kaynak sularında ise 30-1248 µg/L As ve 0.52-1.57 mg/L B tespit edilmiştir [Gemici and Tarcan, 2004].

Büyük Menderes havzasında jeotermal sular doğal olarak tarımsal alanlara ve bölgedeki nehre karışmaktadır. Aydın Germencik Alangüllü Bölgesindeki jeotermal sulara arsenik 680-1150 µg/L arasında değişmektedir. Bölgedeki toprak örneklerinde ise 14.88-48.50 mg/kg As arasındadır [Esetlili et al., 2014]. Oysa dünyada

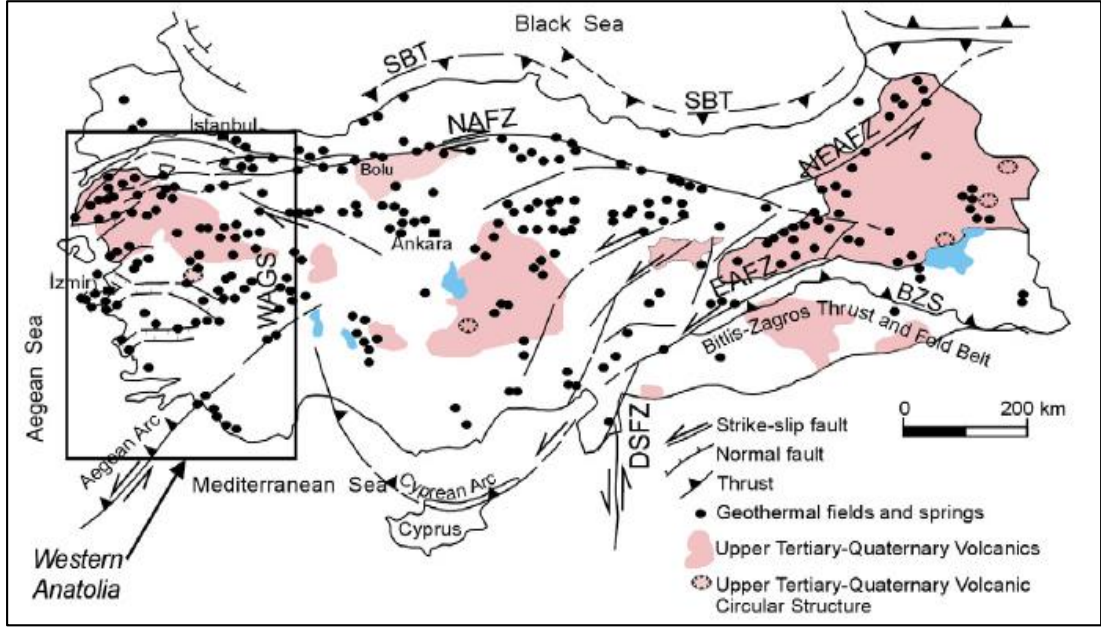
topraklardaki ortalama arsenik konsantrasyonu 1.50-2.0 mg/kg'dır (literatürde ise 0.20-40 mg/kg arasında değişmektedir) [Hunt and Howard, 1994], [Huysmans and Frankenberger, 1990]. Batı Anadolu'daki bazı jeotermal sularda yüksek arsenik değerleri ölçülmüştür: Uşak-Hamamboğazı'nda 6936 µg/L [Davraz, 2008]; Manisa'nın Salihli, Alaşehir, Sart ve Kurşunlu'da sırasıyla 315 µg/L [Tarcan vd., 2005], 939 µg/L [Bülbül, 2009], 198 µg/L ve 3455 µg/L [Özen, 2009]; Kütahya'nın Simav 594 µg/L [Gündüz et al., 2010], Gediz ve Yoncalı 300 µg/L ve 950 µg/L [Doğan and Doğan, 2007]; İzmir'in Balçova-Narlidere 1420 µg/L [Aksoy et al., 2009], Seferihisar ve Dikili 172 µg/L ve 480 µg/L [Tarcan ve Gemici, 2003]; Denizli Kızıldere 1500 µg/L [Özgür, 2002]; Çanakkale'nin Alibeyköy 290 µg/L ve Kestanbol 100 µg/L [Gündüz et al., 2012], Tuzla 136 µg/L [Baba et al., 2009], Karalıca ve Çan 88 µg/L ve 100 µg/L [Baba and Deniz, 2008]; Afyon Heybeli 1249 µg/L [Tarcan and Gemici, 2004] şeklindedir.

Çankırı merkez ve Kurşunlu ilçelerinden 2009 yılında toplanan bazı su örneklerinde 10 µg/L üzerinde arsenik tespit edilmiştir [Caylak, 2012]. Çankırı merkezde alınan su örneklerinde ortalama arsenik konsantrasyonları musluk sularında 6.86 ± 3.39 - 15.94 ± 15.93 µg/L, rezervuar sularında 9.92 ± 4.31 - 12.98 ± 3.23 µg/L, kuyu sularında 4.75 ± 0.69 - 91.14 ± 41.49 µg/L ve doğal kaynak sularında ise 4.12 ± 0.59 - 37.76 ± 22.32 µg/L arasında değiştiği görülmüştür. Kurşunlu'da rezervuar sularında 30.42 ± 6.06 - 33.18 ± 8.30 µg/L, kuyu sularında 25.43 ± 10.73 - 82.17 ± 12.16 µg/L, doğal kaynak sularında 17.53 ± 4.10 - 26.83 ± 23.94 µg/L ve musluk sularında 27.41 ± 10.12 µg/L arsenik değerleri belirlenmiştir.

Çanakkale'nin Ayvacık ilçesi kuyu sularında 282 µg/L [Baba, 2010], Çan ilçesi kuyu sularında 150 ve kaynak sularında ise 71 µg/L arsenik ölçülmüştür [Baba et al., 2009]. Manisa'nın Göksu-Sarıköz içme suyu kuyularında 59 µg/L ve Uşak Eşme ilçesindeki kuyu sularında ise 50 µg/L arsenik analiz edilmiştir [Gündüz et al., 2012]. İzmir Menderes ovası kuyu suyunda 463 µg/L ve Nif Dağı kaynak suyunda ise 294 µg/L arsenik bulunmuştur [Şimşek et al., 2008].

Türkiye'nin Batı Anadolu Bölgesinde Biga Peninsulla, Gediz Graben, Küçük ve Büyük Menderes Grabenleri'nde jeotermal akışlar ve bu sulardaki arsenik 1-1419 µg/L arasında değiştiği görülmüştür. Ayrıca bu jeotermal suların sıcaklığı 100-278 °C arasında değişmektedir. Bu bölge kompleks bir jeolojik yapı, aktif tektonik fay hatlarının ve yüksek jeotermal potansiyel yoğunluğuna sahip olması gibi özelliklere

sahip olmasından dolayı bölgenin jeotermal sularında yüksek arsenik konsantrasyonlarına rastlanmaktadır. Bu durum Şekil 2.7 dikkate alınarak Türkiye’de tektonik fay hatları (NAFZ: Kuzey Anadolu Fay hattı, NEAFZ: Kuzey Anadolu fay hattı, EAFZ: Doğu Anadolu fay hattı, WAGS: Batı Anadolu Graben sistemi, DSF: Ölü Deniz fay hattı, BZS: Bitlis-Zagros yapısı) ve jeotermal aktivitelere ait bir harita verilmiştir [Baba and Sözbilir, 2012].



Şekil 2.7: Türkiye’nin tektonik fay hatları ve jeotermal aktif alanları.

Kütahya ilinin Tavşanlı ilçesi’nin Dulkadir Köyü Gümüş maden işletmelerine yakın bir konumda bulunmaktadır. Geçmiş tarihten beri işletilmekte olan gümüş madeni yakınında bulunan Dulkadir köyündeki yer altı ve kaynak sularında arsenik 422-1066 µg/L (ortalama olarak 659 ± 323 µg/L) arasında değişmektedir [Yıldız vd., 2008]. Geçmişte bu köyde yaşayan insanlarda arsenikten dolayı kanser başta olmak üzere birçok sağlık sorunu görülmüştür. Çok eski geçmişi olan bu köy günümüzde sularındaki arsenik probleminden dolayı başka bir yere taşınmış hayalet köy konumundadır.

Batı Anadolu Bölgesinde Kütahya ilinde birçok kayaç türünde yüksek arsenik konsantrasyonu görülmektedir. Kütahya Emet bölgesinde kayaçlarda As miktarı 3900 mg/kg [Doğan and Doğan, 2007] ve 19,487 mg/kg [Atabey, 2009], Kütahya-Tavşanlı’da Dulkadir Köyü’nde 4197 mg/kg [Atabey, 2009], Kütahya-Simav antimon (Sb) maden sahasında minerallerde 660 mg/kg [Gündüz et al., 2010], ve Kütahya-Emet

İğdeköy'de 40,000 mg/kg [Çolak et al., 2003] olarak belirlenmiştir. Özellikle Kütahya'nın Emet ilçesinin İğdeköy yeraltı sularında oldukça yüksek As kirliliği olduğu ortadadır. Türkiye'de yeraltı sularındaki arsenik kirliliği büyük ölçüde jeolojik kaynaklı olup, dünyada doğal inorganik arsenik bulunma potansiyeli yüksek 7-8 ülke arasında yer almaktadır. Bu nedenle, inorganik arseniğin gerek jeotermal kaynaklardan ve gerekse arsenik minerallerince zengin kayaçlardan (pirit, bor mineralleri gibi) doğal yollarla yeraltı sularına ulaştığını söylemek mümkündür [Doğan and Doğan, 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.

Türkiye'nin bor mineral yataklarının bulunduğu bölgelerdeki (Kütahya Emet ve Hisarcık ilçeleri, Balıkesir Bigadiç, Eskişehir Kırka ve Bursa Mustafakemalpaşa Kestelek) toprak ve sularda yüksek arsenik ve bor konsantrasyonlarına rastlanmaktadır. Örneğin, Emet havzasındaki yüzey sularında 65-210 µg/L B ve 21-655 µg/L As, yeraltı sularında ise 280-3025 µg/L B ve 35-1660 µg/L As değiştiği görülmüştür [Helvacı, 2005]. Bigadiç havzasında arsenik yeraltısuyu ve kaynaklarında 30-910 µg/L ve yüzey sularında ise 10-250 µg/L arasında değişmektedir. Ayrıca bu bölge topraklarda normal standartlar üzerinde B (> 1 mg/kg) As (> 8 mg/kg) bor ve arsenik görülmektedir [Helvacı, 2005]. Batı Anadolu'da yer alan zengin bor yatakları ve ilgili Neojen hazvalarının yanı sıra As, S, Li, Sr, Sb, Pb, Mn gibi elementlerde yaygın olarak değişik miktarlarda bulunmaktadır. Bir diğer çalışmada ise Kütahya Emet-Hisarcık havza topraklarında 0.40- 2488.40 ppm arsenik ve 0.06-793.61 ppm antimuan ölçülmüştür. Havzadaki As ve Sb kirliliğinin antropojenik etkilerden olmayıp bölgenin jeolojik yapısı (jeolojik kirlenme) ile ilişkili olduğu belirtilmiştir. Özellikle İğdeköy ve Yağcık köylerinde 1000 ppm'in üzerinde As değerleri ölçülmüştür. Bu yüzden bölge topraklarının rehabilitasyonunun olanaksız olduğu ve sadece havzada yaşayanların bilinçlendirilip başka yerleşim yerlerine taşınmasının gerektiği ifade edilmiştir [Özkul vd., 2011]. Neojen havzalarındaki bu elementlerin ortak kaynağı ise havzaların oluşumu sırasında etkili olan volkanik faaliyetler ve bu faaliyetler ile ilişkili olan hidrotermal veya termal aktivitelerdir. Tüm bu havzalar genel olarak yüzey veya yüzeye yakın oldukları için doğal olarak yüzey ve yeraltı sularının etkisi altındadır. Yeraltı ve yerüstü sularında As ve B gibi birçok elementin

hızlı oksitlenme, yüksek çözünürlük ve mobilitelerine bağlı olarak normal standartların üstündeki değerlere eriştikleri görülmektedir.

Kütahya Emet İğdeköy yüzeysel topraklarda arsenik 0.00-7.11 mg/kg, yeraltı sularında 10-7754 $\mu\text{g/L}$ ve yüzey sularında ise 10-20 $\mu\text{g/L}$ arasında değiştiği görülmüştür. İğdeköy ve Kırğıl köyleri Kütahya-Emet-Hisarcık açık bor işletme sahasına çok yakın bir konumdadır. Özellikle İğdeköy'deki yeraltı ve kaynak sularında arsenik konsantrasyonları çok yüksektir. İğdeköy içme suyundaki arseniğin kaynağını oluşturan arsenik minerali içeren kireçtaşıdır ve diğer kayalarlardır [Çolak et al., 2003]. Aynı bölgede Hisarcık'da ise yüzey sularında 10-3000 $\mu\text{g/L}$, kuyu sularında 0-300 $\mu\text{g/L}$ ve musluk sularında 0-760 $\mu\text{g/L}$ arsenik bulunmuştur [Çöl and Çöl, 2003]. Diğer bir çalışmada Kütahya Hisarcık İğdeköy'de yeraltı sularında 8900-10,700 $\mu\text{g/L}$ arsenik değerleri ölçülmüştür [Doğan and Doğan, 2007]. İğdeköy'e giden yol üzerindeki kaynak ve yeraltısuyu pompa istasyonu sularında yüksek arsenik mevcut olup bu pompa istasyon kapısı üzerindeki yazı oldukça çekicidir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8: Kütahya İğdeköy yüksek As içeren bir doğal su kaynağının görünüşü.

Emet bölgesinde toprak örneklerinde 0.40-2488.4 mg/kg (ortalama olarak 111.8 $\pm$ 200.1 mg/kg) ve sularda ise 8-243 $\mu\text{g/L}$ (ortalama olarak 96.63 $\pm$ 66.83 $\mu\text{g/L}$) olarak analiz edilmiştir [Özkul et al., 2015]. Kütahya İğdeköy doğal sularında 9300

$\mu\text{g/L}$ [Doğan vd., 2005] ve Emet ilçesi doğal sularında ise $634 \mu\text{g/L}$ arsenik ölçülmüştür [Oruç, 2004].

Hisarcık ve Espey bor işletmelerinin bulunduğu bölgede Kütahya Emet Havzasından geçen Emet Çayı'ndan 23 yıl boyunca alınan örneklerde ortalama bor konsantrasyonu $0.726 \pm 0.97 \text{ mg/L}$ ve arsenic konsantrasyonu ise $86.5 \pm 125.6 \mu\text{g/L}$ ölçülmüştür. En yüksek arsenik değeri $1000 \mu\text{g/L}$ olarak Hisarcık Bor İşletme Müdürlüğü Lojmanları civarındaki site kuyu suyu sularında tespit edilmiştir [Ünlü vd., 2011].

Kütahya ili Emet-Hisarcık yöresinde bulunan Kolemanit cevherleşmesidir. Bölge kolemanitleri diğer bor yataklarından farklı olarak orpiment ve realgar şeklinde arsenik mineralleri içermektedir. Emet-Hisarcık kolemanit madeni çevresindeki alanda yapılan hidrotermal çalışmalarda yer altı suyunda aşırı derecede yüksek arsenik kirliliği tespit edilmiştir. Bu yeraltı sularında Arsenik konsantrasyonları $474-7754 \mu\text{g/L}$ arasında değişmekte olup WHO içme suyu standartlarını aşmaktadır [Çolak et al., 2003].

Kütahya'nın Dulkadir Köyü'nde yer altı sularındaki ortalama arsenik konsantrasyonu $659 \pm 323 \mu\text{g/L}$ ($422-1066 \mu\text{g/L}$ arasında değişmekte) ölçülmüştür [Yıldız vd., 2008]. Bir diğer çalışmada Kütahya'nın Tavşanlı bölgesinde yer altı sularında $30-105 \mu\text{g/L}$ ve yüzey sularında ise $51-786 \mu\text{g/L}$ arsenik bulunmuştur. Bölgedeki kömür yatakları ve Tunçbilek termik santrali, Gözeçukuru alanında As-Sn-Sb-Zn maden zuhurları ve Civandağı bölgesinde rhyodacitic and rhyolitic tüflerin içerdiği arsenik mineralleri arseniğin kaynağı olarak düşünülmektedir [Şener and Karakuş, 2017].

Kütahya'nın Simav Ovasında yeraltı sularında $0.50-561.5 \text{ mg/L}$ As ve $0.020-2.54 \text{ mg/L}$ B, yüzeysel sularda $60-179.2 \text{ mg/L}$ As ve $0.35-1.07 \text{ mg/L}$ B, ve jeotermal sularda ise $436.7-594 \text{ mg/L}$ As ve $3.0-4.4 \text{ mg/L}$ B arsenik ve bor konsantrasyonlarının değiştiğini bulmuşlardır [Gündüz et al., 2010].

Kütahya'nın Simav Ovasında Bogazköy $43.08 \mu\text{g/L}$, Gököy $174.39 \mu\text{g/L}$, Güneyköy $27.39 \mu\text{g/L}$, Çaysimav $38.17 \mu\text{g/L}$, Beyce 47.1 , Simav $36.7 \mu\text{g/L}$, Yeşilova $45.12 \mu\text{g/L}$, Naşa $32.67 \mu\text{g/L}$, Gökçeler $39.93 \mu\text{g/L}$ ($20.39-174.39 \mu\text{g/L}$ arasında değiştiği) doğal su örneklerinde arsenic belirlenmiştir. Bölgede yüzey sularında $76.6 \mu\text{g/L}$, yeraltı sularında $162.6 \mu\text{g/L}$ (bölgede $0.5-1811 \mu\text{g/L}$ arasında değişmekte) ve

jeotermal sularda ise 406 µg/L ortalama arsenik değerleri tespit edilmiştir. Ayrıca bölge topraklarındaki Fe içeriğinin dünya ortalamasına yakın olduğu (% 1.49-13.34, ortalama % 4.77) görölmüş olup, burada As ile korelasyonu yani Fe minerallerine absorplanmış şekildedir. Aktif fayların bulunduğu Simav ovasında halenaktif olarak işletilen 3 adet jeotermal saha (Eynal, Çitgöl ve Naşakaplıcaları) da yer almaktadır. Bölgedeki jeotermal suların yeraltı ve yüzeysel soğuk sular ilekarışmasıylada ciddi bir arsenik kirliliği ortaya çıkmaktadır. Ayrıca, bölgede 1960'lı yıllarınortalalarına kadar işletilmiş bir Cu-Pb-Zn yatağı da bulunmaktadır. Bu madenin arsenik mineralleri içerenatıklarının da ova kenarında depolanmış olmaları ovadaki yeraltı sularında arsenik problemini artıran diğer bir etmendir [Gündüz et al., 2012].

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 [Gündüz et al., 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. 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 µg /L şeklinde yüksek As(V) konsantrasyonunun görölmüştür. Bazı bölgelerde sıcak jeotermal suları tarafından yeraltı akifer sularının kirlletildiği belirtilmiştir. Bu suların sıcaklığının diğer yer altı sularına göre 3-5 °C daha yüksek olduğu görölmüştür. Simav Ovası yüzey sularında 1.50-182.4 µg /L , yeraltı sularında 0.70-170.10 µg /L ve jeotermal sularda ise 163.5-1419.8 µg /L arsenik ölçölmüştür. Bu ovada yüzey akiferlerinde ortalama As konsantrasyonu 99.20 µg /L ve maksimum 561.50 µg/L 'dir. Bölgedeki kayaç ve sedimentler incelendiğinde metamorfik kayaç türünün As içeren sülfür mineralleri içediği 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 65-210 µg /L B, 21-655 µg /L As arasında değişirken, yeraltı sularında ise 280-3025 µg /L B, arsenik ise 35-1660 µg /L arasında değiştiği saptanmıştır. Bigadiç havzasında ise yeraltı suyu ve kaynaklarında

As 30-910 µg /L arasında değişirken yüzey sularında ise 10-250 µg /L arasındadır [Helvacı vd., 1984].

Kütahya Simav ovasındaki 5 köyde (Gölköy, Boğazköy, Çitgöl, Öreyler ve Demirciköy) 2005-2010 yılları arasında arseniğe bağlı olarak ölümlerin sebebi araştırılmıştır. Simav Ovasındaki sularda arsenik konsantrasyonu 7.1-833.9 µg/L 'dir. Araştırmanın birinci kısmında 1003 kişi üzerinde halk sağlığı ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Araştırmanın ikinci kısmında ise ölüm sebepleri üzerine çalışmalar yapılmıştır. Ölen 402 kişinin % 44 kardiyovasküler sistem hastalıkları ve % 15.20'si kanserlerden kaynaklanmaktadır. Kanserlerin % 44.30 akciğer, % 9.80 prostat, % 9.80 kolon ve % 8.20 mide şeklinde olup, yüksek arsenik içeren suların kullanımından kaynaklandığı belirtilmiştir [Gündüz et al., 2017], [Gündüz et al., 2015].

Simav'da yapılan bir çalışmada bölgedeki sulardaki ortalama arsenik konsantrasyonu 99 µg/L ve maksimum arsenik konsantrasyonu ise 561 µg/L olarak ölçülmüştür. Bu bölgede 1998-2005 yılları arasında 221 ölüm vakasının % 45.20kardiyovasküler sistem, % 15.80'si kanserler ve % 5.7 solunum yolu hastalıklarından kaynaklanmaktadır. % 34.1, % 20 kolon ve prostat, % 20 mide, karaciğer % 17.10 tümör ve kanserleridir [Gündüz et al., 2010].

Ayrıca Emet bölgesinde arsenikli suları uzun süre kullanımdan dolayı bazı insanlarda deri lezyonları gözlenmiştir [Gündüz et al., 2010].

Eskişehir Kırka bor maden işletmelerinin bulunduğu bölgede yeraltı suyu örneklerinde 1-138 µg/L As ve 0-12.99 mg/L B saptanmıştır. Bölgeden geçen Seydisuyu'ndaki bor konsantrasyonu 12.99 mg/L'dir. Ayrıca belirlenen en yüksek arsenik konsantrasyonu ise 150 µg/L 'dir [Çiçek et al., 2013].

Sivas Şarkışla'da ilçenin içme suyunun karşılandığı kuyular ve bu bölgedeki yeraltı sularında yüksek arsenik belirlenmiştir. Yeraltı suyu arsenik oranları ise 0.50 µg/L ila 345 µg/L (ortalama 60.38 µg/L) arasında değişmekte olup en yüksek arsenik değerleri (345 µg/L) alüvyona açılmışkuyularda ölçülmüştür. Başlıca akifer özelliğindeki alüvyonel sedimanlarda 7.91 ila 51.8 mg/kg arasında değişen ve ortalama olarak 28.25 mg/kg arsenik belirlenmiştir [Şimşek 2013], [Şimşek, 2012].

Ankara ve çevresindeki bazı içme suyu örneklerinde yüksek arsenik konsantrasyonları belirlenmiştir [Gürtunca vd., 1973]. Şehir merkezinden alınan çeşme suyu örneklerinde ortalama 14 µg/L , Etimesgut'da 1 nolu Dere kuyu suyunda

120 µg/L , ana depo suyunda 140 µg/L ve Kazan köyünde ana depoya giriş suyunda ise 200 µg/L düzeyinde arseniğe rastlanmıştır.

Bursa’da şebeke suyu, kır çeşmeleri ve diğer içme sularında 0.051-9.285 µg/L arasında arsenik ölçülmüştür [Erdol ve Ceylan, 1997]. Bursa Karacabey Göni Köyü içme suyunda arsenik konsantrasyonunu 29.46 µg/L ‘dir. Yine Bursa bölgesinde yapılan bir çalışmada tavuk çiftliklerinin içme sularında 0.2-77.6 µg/L düzeyinde arsenik belirlenmiştir [Sonal vd., 1995].

2.5. Arsenik Toksisitesi ve Sağlık Üzerine Etkileri

Geçmişte zehir olarak bilinmesine rağmen, arsenik frengi (syphilis) ve amipli dizanteri (Amoebic dysentery) gibi hastalıkların tedavisinde de kullanılmıştır. Ancak günümüzde arsenik Uluslararası Kanseri Araştırmaları Ajansı (IARC)’na birinci grup kanser yapıcı bileşikler arasındadır. Ayrıca, ABD’nin Çevre Koruma Organizasyonu (US-EPA) arseniği birinci derecede kanserojen maddeler grubuna sokmuş ve sularda izin verilen konsantrasyonu 10 µg/L olarak kabul etmiştir [US-EPA, 2000a]. Anorganik As(III) ise As(V) göre 60 kat daha zehirlidir. İnorganik arsenik bileşikleri organik arsenik bileşiklerine göre 100 kat daha zehirlidir. Arseniğin oksidasyon kademesine ve kimyasal türüne ilaveten biyolojik ortamlardaki çözünürlüğü de arseniğin zehirliliğini etkilemektedir [Sharma ve Sohn, 2009].

Arseniğin akut ve kronik etkileri nedeniyle birçok farklı hastalıklar ortaya çıkmaktadır [Kapaj et al., 2006], [Mandal and Suzuki, 2002]. İnsanların, özellikle düşük arsenik konsantrasyona sahip yiyecek ve suları kullanımları sonucu uzun dönemli arsenik zehirlenmesine maruz kalmaktadırlar. Sağlık üzerine uzun süreli etkileri için "arsenicosis" terimi kullanılmaktadır. Araştırmalar, As(III) ve As(V)’ın insan vücudundaki birçok organı etkileyebileceğini göstermiştir [Roy and Saha, 2002]. Akut arsenik zehirlenme bir kerede yüksek dozda arsenik alınması sonucu oluşur. Akut arsenik zehirlenmesinin başlıca belirtileri; adale zayıflığı, mide bulantısı ve kusma, ağız ve boğazda yanma, şiddetli karın ağrılarıdır. Bunu takiben dolaşım bozukluğu ve kalp yetersizliği başlar ve birkaç saat içerisinde ölümle neticelenebilir [Choong et al., 2007]. Diğer taraftan, kronik arsenik zehirlenme ise düşük konsantrasyonlarda uzun süreli arseniğe maruz kalmaktan kaynaklanmaktadır. Kronik arsenik zehirlenmesinde yavaş yavaş güçten düşme, boşaltım bozukluğu, şuur bozukluğu, sinir sistemi

bozukluğu, kansızlık, tırnaklarda tipik çizgilerin meydana gelmesiyle belli olmaktadır [Rahman vd., 2009]. Bu etkilerin yansısı deride pigmentasyon değişimleri ve kalınlaşma (hiperkeratosis) şeklindeki özel deri rahatsızlıkları ortaya çıkmaktadır. Aynı zamanda arsenik; karaciğer ve böbrek hastalıkları, kal-damar hastalıkları, nörolojik bozukluklar, şeker hastalığı, kronik ve akut akciğer hastalıkları gibi sağlık üzerine birçok etkide bulunmaktadır. Sürekli arseniğe maruz kalınması durumunda kangren (özellikle avuç içi ve ayaklarda); böbrek, karaciğer, akciğer, deri ve mesane kanserine ve sonunda ölüme neden olmaktadır. Arseniğin kronik etkileri; yaş, cinsiyet, ağırlık ve diğer faktörlere bağlı olup, beş yılın üzerinde maruz kalan kişinin cildinde kararma el ve ayaklarında koyu benekler görülmekte, 10 yılın üzerinde düşük seviyede arseniğe maruz kalma devam etmesi sonucu yukarıda belirtilen etkiler ortaya çıkmaktadır [Rahman et al., 2009]. Yetişkin bireyler için öldürücü doz 1-4 mg As/kg vücut ağırlığıdır [Ravenscroft et al., 2009]. Arseniğin zehirli etkisi, vücutta bazı enzimlerle birleşerek hücre metabolizmasını bozucu etkide bulunur. Arseniğin sülfüre karşı özel bir ilgisinin olması, vücutta zehirli olmasının ana etkenidir. Arsenik, bazı enzimlerin protein kısmındaki serbest tiyol gruplarına bağlanarak bu enzimleri inhibe ederler yani çalışmaz hale getirmektedir.

İnsanlar arseniğe beslenme yolu ile almış oldukları besinler, hava ve su ile maruz kalmaktadır. Havada bulunan arseniğin konsantrasyonu genellikle sadece birkaç $\mu\text{g}/\text{m}^3$ mertebesinde. Örneğin, ABD’de ortalama tahmini değer ise 0.006 μg As/L’dir. Bazı gıda türleri daha fazla arsenik konsantrasyonu içermesine rağmen, beslenme alışkanlıklarındaki farklılıklar vücuda alınan inorganik arsenik miktarını etkilemektedir. Örneğin, denizden çıkan yengeç, ıstakoz ve karides yaklaşık olarak 10-40 mg As/kg içerirken, sığır eti ve tatlı su balıklarında bu değer 1 mg As/kg’ın altındadır. Kanada’da yapılan bir araştırmaya göre birçok gıda ile birlikte alınan arseniğin esas olarak % 65-75’nin inorganik arsenikten oluştuğunu göstermiştir. İnsanların arsenik zehirlenmesine maruz kalmasındaki en önemli kaynak içme suyudur. Dünyada özellikle arsenik içeren yeraltı sularının uzun süreli kullanımı sonucu son 20-30 yıl içerisinde ölümlerin arttığı görülmektedir [Ravenscroft et al., 2009]. Bangladeş’te 70 milyonun üzerinde insan arsenik içeren içme suyu ile zehirlenmeye maruz kaldığı belirtilmiştir [Jiang et al., 2013]. İçme sularındaki yüksek arsenik konsantrasyonu nedeni ile yalnız Bangladeş’te yılda 200.000 üzeri insanın kanserden ölebileceği bildirilmektedir. En önemli genel hastalıklardan, deride

pigmentasyon değişimleri ve kalınlaşma (hiperkeratosis), 70 kg ağırlığındaki bir yetişkin birey için 700 µg/gün eşdeğerinde arseniğe 5-15 yıl boyunca maruz kalması sonucunda ortaya çıkabilmektedir [Smith et al., 1998]. Tayvan'da insanların içme sularında 0.17-1.8 mg/L arseniğe uzun süreli maruz kalmaları sonucu siyah ayak hastalığı görölmüştür [Thirunavukkarasu et al., 2002]. Şekil 2.9'da arseniğin neden olduğu bazı deri lezyonları görölmektedir [Çöl vd., 1999], [Doğan ve Doğan, 2007].

Kuzey Şili'de yapılan çalışmalarda içme suyunda yüksek konsantrasyonda arseniğe (>500 µg/L) maruz kalan insanlar üzerinde yapılan çalışmalarda, 30 yaşı ve üzerindeki ölümlerin yaklaşık olarak %7.3'ü mesane ve akciğer kanserlerden kaynaklandığı saptanmıştır [Smith et al., 1998], [Thirunavukkarasu et al., 2002]. Arjantin'de ise ortalama 170 µg/L arsenik konsantrasyonuna maruz kalan insanlarda mesane ve akciğer kanseri risk artışına dikkat çekilmiştir [Ravenscroft et al., 2009]. Güneybatı Tayvan'da kuyu sularında arsenik konsantrasyonu 470-897 arasında değişmektedir. Bu bölgelerdeki insanlarda arsenik içeren bölge sularını uzun süre kullanmalarından dolayı siyah-ayak hastalığı (black-foot disease) yaygın olarak görölmektedir. Bu bölgedeki arseniğin % 95'i inorganik As(III)+As(V) (baskın olarak As(III)) şeklindedir [Chen et al., 1994], [Ch'i ve Blackwell, 1968], [Tseng, 2002].



Şekil 2.9: Arseniğin neden olduğu bazı deri lezyonları. a) avuç içi, b) topuk, c) deri lezyonu d) ayak tabanı.

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 ($>1000 \mu\text{g/L}$) 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 $0.01\text{-}1 \text{ mg/kg}$ ve kanda $2\text{-}23 \mu\text{g/L}$ iken; alınan örneklerden saptanan değerlerin ise sırasıyla 1.70 mg/L , $89 (39\text{-}169) \text{ mg/kg}$, $115 (114\text{-}264) \mu\text{g/L}$ şeklinde olduğu belirtilmiştir [Şardaş, 2009].

2.6. İçme Suyu Arsenik Standart Değeri

WHO, 1958 yılında içme sularında müsaade edilebilir maksimum (MLC) en yüksek arsenik değeri $200 \mu\text{g/L}$ iken 1963 yılında bu değeri $50 \mu\text{g/L}$ düşürmüştür. Bu konsantrasyon 1984 yılında WHO tarafından standart olarak kabul edilerek, birçok

ülke tarafından ulusal veya geçiş hedef standart değeri olarak alınmıştır. WHO, 1993'de Tayvan'daki salgın hastalıklara dayanan verileri göz önüne alarak içme su yönetmeliklerinde arseniğin 50 µg/L'den 10 µg/L değerine düşürülmesini önermiştir [Smith and Smith, 2004], [WHO, 1993]. Daha sonraki yayınladığı yönetmeliklerde arsenik için içme suyu kalite kriteri olarak 10 µg/L standardını esas aldığını ifade etmiştir [WHO, 2004], [Web 5, 2006].

Amerika Birleşik Devletleri-Çevre Koruma Ajansı (US-EPA) 24 Aralık 1975'de arsenik için 50 µg/L geçici bir içme suyu düzenlemesi oluşturulmuştur. 1942'de Amerika Birleşik Devletleri-Halk Sağlığı standardı esas alınarak halkın içme suyu temini için içme sularındaki 50 µg/L As düzenlemesi yapılmıştır. 1996 yılında US-EPA'nın güvenli içme suyu kanununa göre arsenik standardı 50 µg/L'dir. Haziran 2000 tarihinde US-EPA sağlık üzerine toksik etkileri sebebiyle arsenik için yeni içme suyu standardının 5 µg/L olması gerektiğini önermiştir [US-EPA, 2000a]. Ayrıca, içme sularında 5 µg/L standardının uygulama maliyetinin 1.47 milyar \$/yıl olacağını öngörmüştür [Mcneill et al., 1998]. Amerikan Kongresi'nin baskı ve tartışmalarından sonra, US-EPA 2001 yılında ise arseniğin kronik ve uzun süreli etkilerine karşı tüketicileri korumak amacıyla 3 µg/L, 10 µg/L ve 20 µg/L arsenik konsantrasyon opsiyonları üzerine düşüncelerini belirtmiş ve bu konuda 1100 kişinin yorumlarının sonucunu 6500 sayfalık bir rapor haline getirmiştir. 1 Ocak 2001'de sonuç hükmünü çıkarmak istemiş olup, daha sonra kongre kararı 22 Haziran 2001 tarihine ertelemiş ve maksimum kirletici seviyesi (MCL) tanımını yaparak içme suyundaki arsenik standardını 50 µg/L değerinden 10 µg/L düşürme önerisinde bulunmuştur [US-EPA, 2001], [US-EPA, 2001b]. US-EPA tarafından önerilen bu içme sularındaki MCL arsenik konsantrasyonu WHO önerisiyle aynıdır. US-EPA'nın MCL uygulanması zorunlu bir standart olup, halk sağlığı hedefini göz önüne almaktadır. Bu standardı sağlamak için en uygun teknoloji ve maliyeti zorunlu kılmaktadır. US-EPA, şehir şebeke içme suyu sistemlerinde arseniğin en fazla 10 µg/L konsantrasyonunda olması gerektiğini belirterek, yeni standardı 23 Ocak 2006 tarihinde uygulamaya koyabilmiştir [Web 4, 2006]. Yüzey sularında 31 Aralık 2006 tarihinde yeni bir revizyon ile arsenik MCL 10 µg/L değerinin izlenmesi zorunluluğu getirilmiştir. Yeraltı suları için ise izlenme zorunluluğunu belirten tarih 31 Aralık 2007'dir. Ayrıca 2005 yılında Amerika Birleşik Devletleri-Gıda ve İlaç İdaresi (US-FDA) şişe sularında da 10 µg/L As standardını getirmiştir [US-FDA, 2005]. Avrupa Birliği [EUC, 1998]

ise Almanya 10 µg/L As değerini benimsemiştir. Avrupa Birliği 2003’de bu değeri bir standart olarak kabul etmiştir. Fakat 10 µg/L As değerini standart olarak uygulamaya Ocak 2007’de başlanmıştır.

Ülkemizde 2005 yılına kadar arsenik parametresi ile ilgili uygulanan yasal düzenleme Türk Standartları Enstitüsü’nün İçme ve Kullanma Sularına İlişkin Standartları (TS-266)’dır. Bu standarda göre sularda maksimum arsenik miktarı 50 µg/L’dir. Ancak; WHO, US-EPA ve EUC’ince arsenik standartlarına ilişkin yapılan düzenlenmeler ülkemizde de benimsenmiş; içme ve kullanma suları hakkında geğerli olan 17 şubat 2005 tarih ve 25730 sayılı “İnsani tüketim amaçlı sular hakkında yönetmelik” kapsamında Türk Standartları Enstitüsü (TSE) arsenik parametresinin maksimum konsantrasyonu 10 µg/L olarak açıklanmıştır [TSE, 2005]. Yönetmelik, yapılan düzenlemenin uygulanması için üç yıllık bir zaman öngörmüş ve bu sürenin sonunda (2008 yılından itibaren) içme ve kullanma amaçlı kullanılacak suların maksimum arsenik konsantrasyonunu 10 µg/L olacak şekilde gerekli önlemlerin alınmasını zorunlu kılmıştır.

3. SULARDAN ARSENİK GİDERİM YÖNTEMLERİ

Bu bölümde arsenik türlerinin sulardan giderimi için kullanılan mevcut teknolojiler ve yeni kullanılabilir uygulamalar üzerine geniş bir inceleme yapılmıştır. Sulardan arsenik türlerini uzaklaştırmak için geleneksel olarak uygulanan teknolojiler; oksidasyon, koagülasyon-flokülasyon, adsorpsiyon, iyon değişimi ve membran teknikleridir. Arsenik ile kirlenmiş suyun ıslahı için kullanılabilen ve son yıllarda ilerleme kaydedilmiş çeşitli nanopartiküller, metal organik çerçeveler gibi yeni gözenekli materyaller de dikkat çekmektedir. Bununla birlikte arsenik giderimi için membran distilasyonu, ileri osmoz gibi ileri teknolojiler ve aynı zamanda karma-hibrid entegre tekniklerde kullanılabilmektedir. Arsenik gideriminde kullanılan bu çeşitli teknolojiler proses özellikleri, avantajları ve dezavantajları ile değerlendirilmiştir.

3.1. Sulardan As Giderimi İçin Kullanılan Mevcut Arıtım Teknolojileri

Arsenikle kirlenmiş suyun kimyasal özellikleri, bileşimi ve arıtılan suyun kullanım amacı arıtmada hangi teknolojilerin kullanılmasını belirleyen faktörlerdendir. Mevcut giderim teknolojilerinin çoğu; arsenit 9.2'den düşük pH değerinde yüksüz olduğu göz önüne alındığında arsenat için daha etkilidir. Bu sebeple As(III) için çökeltme, adsorpsiyon veya iyon değişimi yöntemleri daha az kullanılabilir. Böylelikle arsenatın giderimi için öncelikle arsenitten arsenata bir başlangıç oksidasyonu uygulanıp sonrasında koagülasyon, adsorpsiyon ya da iyon değişimi, membran sistemler gibi giderim tekniği kullanılabilmektedir [Web 3, 2015].

3.1.1. Oksidasyon

Arsenik gideriminde oksidasyonun amacı; As(III)'ün As(V)' e dönüşümünü sağlamaktır. Bu işlemi anoksik yeraltı sularında As(V)'in çökmesi takip etmektedir. Çünkü; As(III) nötr pH değerinde baskın bir formdur [Masscheleyn et al., 1991]. Oksidasyon tek başına solüsyondan arseniği giderememekte ardından mutlaka başka bir arıtım teknolojisi uygulanması gerekmektedir. Atmosferik oksijenin yanı sıra,

birçok kimyasal madde ve bakteriler sudaki arseniti doğrudan oksitlemek için kullanılmıştır. Bunlar Tablo 3.1’de belirtilmiştir [Nicomel et al., 2015].

Tablo 3.1: Arseniti Oksitlemek İçin Kullanılan Farklı Oksidanlar, Çalışma Koşulları ve Özellikleri.

Oksidanlar	pH	As Konsantrasyonu	Uygulanan Su	Açıklamalar
Oksijen ve ozon	7.6 - 8.5	46 – 62 µg/L	Yeraltısuyu	As(III)’ün ozon ile oksidasyonu saf oksijen veya havadan daha hızlıdır. 20 dakikadan daha kısa bir sürede, ozon kullanılarak tam oksidasyon elde edilirken, saf oksijen ve hava kullanılarak As(III)’ün% 57’sini ve% 54’ünü okside etmek için günler gerekliydi.
Klor	8.3	300 µg/L	Saf su	İlk konsantrasyonu 300µg/L’den daha büyük olduğunda As(III)’ün As(V)’ e aktif klor ile tamamen oksitlenmesinde Stokiyometrik oran 0.99mg Cl ₂ /mg As (III) olmuştur.
Klor Dioksit	8.12	50µg/L	Yeraltısuyu	Bir saatlik temas süresinden sonra % 86 oksidasyon verimi elde edildi. Bu nispeten yüksek değer esas olarak As (III) oksidasyonunun katalizine yardımcı olabilecek sudaki bazı metallerin varlığıyla sağlanmıştır.
Mono kloramin	8.12	50µg/L	Yeraltısuyu	Etkin As (III) oksidasyonu elde etmek için çok uzun temas süresi gereklidir. 18 saat sonra sadece % 60’lık bir oksidasyon verimi elde edildi.
Hipoklorit	7	500µg/L	Yeraltısuyu	500µg/L’lik bir hipoklorit konsantrasyonu verildiğinde, As(III)’ün As(V)’ e tam oksidasyonu vardı.
Hidrojen peroksit	7.5-10.3	50µg/L	Tatlısu ve deniz suyu	As (III) oksidasyonunun etkinliği, pH 7.5’ten 10.3’e çıkarıldığında gelişmiştir.
Potasyum permanganat	8.12	50µg/L	Yeraltısuyu	Oksidasyon bir dakika sonra tamamlandı.
Foto Katalitik Oksidasyon (UV/H ₂ O ₂)	8	100µg/L	Yeraltısuyu	Hidrojen peroksit (H ₂ O ₂) ile ultraviyole (UV) radyasyonu birleştirmek, efektif bir As(III) oksidasyonu ile sonuçlandı. UV dozu arttıkça, oksidasyon etkinliği de artar. As(III)’in% 85’i, 2000mJ/cm ² ’lik bir UV dozunda As(V)’ e oksidize edilmiştir.
Biyolojik oksidasyon (kemototrofik arsenit-oksitleyici bakteriler)	-	-	-	Bakteriler; inorganik karbonun hücre materyaline katılması sırasında uç/son elektron alıcıları olarak oksijen (veya nitrat) kullanımı yoluyla arsenitin oksidasyonuna katılabilmektedir.
Yerinde oksidasyon	-	-	Yeraltısuyu	Oksijenlenmiş su, <10µg/L’ye kadar konsantrasyonları azaltmak için yeraltı suyu akiferine pompalanır.

Gelişmekte olan ülkelerde; atmosferik oksijen, hipoklorit ve permanganat en yaygın kullanılan oksidanlardır. Arsenitin oksijen ile oksidasyonu çok yavaş bir süreçtir, tamamlanması saatler veya haftalar sürebilir. Ancak; klor, ozon ve permanganat gibi kimyasallar hızlıca oksitleyebilmektedir. Burada önemli olan nokta

suyun bileşiminde var olan diğer elementlerdir. Bu diğer elementler oksidasyon kinetiğini olumlu veya olumsuz etkileyebilmektedir. Örneğin; S_2 ve TOC suda mevcutsa, arsenitin ozon ile oksidasyon oranı büyük ölçüde azalmaktadır. Ayrıca, başka bir çalışmada, yeraltı sularındaki anyon ve organik maddelerin, arsenik oksidasyonda UV / titanyum dioksit (TiO_2) kullanımını büyük ölçüde etkilediği görülmüştür. Bununla birlikte; bu tip oksidasyon imha etmenin zor olduğu bir As-tortu kalıntısı üreten karmaşık bir işlemi içermektedir. Bu da ikincil tip bir atık oluşturması anlamına gelmektedir [Nicomel et al., 2015]

Kim ve Nriagu [2000] kirlenmiş yeraltı suyunda hava ve saf oksijen kullanarak As (III)'ün % 54-57'sini As (V)'e oksidize edilebileceğini göstermiştir. Ancak, süreç yüksek enerji girdisi nedeniyle çok pahalıdır [Jiang, 2001]. Ürünlerin toksik oluşumu (özellikle su Br ve I içerdiğinde bromat ve iyodat) ve sudan arta kalan ozonun uzaklaştırılması bu sürecin önemli zorluklarından bazılarıdır. Manganez dioksit kaplı kum, hem bir oksitleyici ajan hem de bir adsorban olmanın avantajına sahip olan bir başka oksidandır. Manganez dioksit kaplı kumun uygulanması, Fe içeren bileşikler ile birleştirildiğinde daha etkilidir çünkü muamele edilen ürünler daha filtre edilebilir ve kullanımı kolaydır [Bajpai and Chaudhuri, 1999], [Mondal et al., 2013].

Yakın zamanda yapılan bir çalışmada, [Criscuoli et al., 2012] MnO_2 kaplı PEEC-WC nanoyapılı kapsüller ile As(III)'ün oksidasyonunu incelemiş ve yüksek verimlilik sahip elde etmişlerdir. 0.1 - 0.3 mg/L başlangıç As konsantrasyonunda % 99'dan fazla oksidasyon verimi elde edilmiştir. Ancak; başlangıç konsantrasyonu 0.7 - 1 mg/L aralığında iken oksidasyon veriminde sırasıyla % 93 ve % 70'lik değerler alınmıştır. Bununla birlikte; Mn'nin sudan uzaklaştırılması gibi ek bir işlem daha yapılması gerekmiştir [Mondal et al., 2013].

As(III)'ün fotokimyasal ve fotokatalitik oksidasyonu da çeşitli çalışmalarda incelenmiştir. UV / güneş ışığı, Fe(III) türlerinin ($FeOH^{2+}$) fotolizinde, hidroksil radikallerinin varlığında hidroksil radikalleri oluşturmaya yardımcı olur ve oksidasyon oranı daha hızlıdır (Yoon and Lee, 2005], [Sharma et al 2007). As'nin giderim hızı arttığında, pH 0.5–2.5'da perklorat / perklorik solüsyondaki kirlenmiş su Fe(III) ile muamele edilmiş, ardından UV veya güneş ışığına maruz bırakılmıştır [Emett and Khoe, 2001], [Zaw and Emmett, 2002]. Radyasyondan gelen fotonlar, Fe (III) hidroksit ve Fe(III) klorür kompleksleri üzerinde adsorbe edilir ve As(III)'ün As(V)'e

oksidasyonu için yüksek derecede oksitleyici hidroksil ve dikloro radikalleri üretmektedir ve sistem başarıyla uygulanmıştır [Mondal vd., 2013].

3.1.2. Koagülasyon –Flokülasyon

Koagülasyon ve flokülasyon, sudan arsenik giderimi için en çok kullanılan ve kanıtlanmış teknikler arasındadır. Pıhtılaşma durumunda, pozitif yüklü koagülantlar (örneğin, alüminyum sülfat $Al_2(SO_4)_3$, demir klorür $FeCl_3$) kolloidlerin negatif yükünü azaltır, böylece parçacıklar çarpışır ve büyürler. Flokülasyon işlemi ise; oluşan büyük parçacıklar arasında köprüleme veya yük nötralizasyonuna neden olan bir anyonik flokülant ilavesini içermektedir. Çözünmüş arsenik kimyasallar tarafından çözünen katı bir maddeye dönüştürülür daha sonra çökmeye devam etmektedir [Mondal et al., 2013]. Alternatif olarak, çözünebilir arsenik türleri bir metal hidroksit fazında birlikte çöktürülebilirler [Web 3, 2015]. Her iki durumda da katı maddeler daha sonra tortulaşma veya filtrasyon yoluyla uzaklaştırılabilir [Nicomel et al., 2015].

Farklı pıhtılaştırıcıların arsenik gideriminde pH etkinliğini araştıran çalışmalar yapılmıştır. pH 7.3'ün altında olan sularda $Al_2(SO_4)_3$ ve $FeCl_3$ 'ün arsenik gideriminde eşit performans sergilediği ancak 7.3'den büyük pH larda ise $FeCl_3$ 'ün daha etkin bir koagülant olduğu görülmüştür [Nicomel et al., 2015].

Pallier ve arkadaşları [2010], $FeCl_3$ 'ü bir koagülant olarak kullanmışlar, As(V) ve As(III)'ün sırasıyla % 90 ve % 77'sini 9.2 mg/L Fe^{3+} dozajıyla uzaklaştırmışlardır. Bunun üzerindeki dozajla As'nin giderim verimi artmamıştır. Bilici Başkan and Pala [2010] başlangıç As(V) konsantrasyonu 500-1000 µg/L olansuya 42-56 mg/L koagülant konsantrasyonu ile $Al_2(SO_4)_3$ ü dozlama ve yaklaşık % 100'lük bir giderim sağlanmıştır. Wickramasinghe ve arkadaşları [2004], koagülant olarak demir klorür ve ferrik sülfat kullanmışlar ve yaptıkları çalışmada, As giderim oranının, pıhtılaşma öncesi ham su kalitesine, pH ayarına bağlı olduğunu ileri sürmüşlerdir. Optimum As giderimi, 8.5'in altındaki pH değerlerinde gözlenmiştir [Kartinen ve Martin, 1995]. Kimyasal pıhtılaştırıcılar arasında, Fe bazlı pıhtılaştırıcılar, Al bazlı pıhtılaştırıcılara göre su arıtımı için daha etkili olmaktadır [Ravenscroft et al., 2009]. Alüminyum hidroksit nötr pH aralığında stabildir, demir hidroksit ise daha geniş bir pH aralığı için stabildir [Hering et al., 1997]. Ayrıca, demir hidroksitlerin As için yüksek bir afiniteye sahip olması ve dolayısıyla As'nin hızlı ve birlikte çökmesi gerçekleşmektedir. Bu yöntemde; dozaj miktarının fazla olması operasyonel maliyeti arttırmakta ve çökme

sonrası oluşan yüksek yoğunlukta As içeren çamurun ikincil bir çevre sorunu olması uygulanabilirliğini azaltmaktadır [Mondal et al., 2013]. Tablo 3.2’de arsenik gideriminde kullanılan koagülantların çalışma koşulları, özellikleri ve etkinlikleriyle birlikte gösterilmektedir [Nicomel et al., 2015].

Tablo 3.2: Arsenik Gideriminde Kullanılan Koagülantlar, Çalışma Koşulları ve Özellikleri.

Koagülant	Uygulanan pH	Başlangıç konsantrasyonu	Uygulanan su	Açıklamalar
Zirkonyum(IV) klorür	7.5	50 µg/L	Distile su	As(V)'nin 2mg/L $ZrCl_4$ dozajı ile giderimverimi % 55 olmuştur. Bu yüzde pH 6.5'da artmış, 8.5'da azalmıştır. As(III)'ün uzaklaştırılma etkinliği pH'dan bağımsız olarak yaklaşık % 8 bulunmuştur.
Titanyum(III) klorür	7.5	50 µg/L	Distile su	2mg/L $TiCl_3$ ile As(III) ve As(V) giderim oranları sırasıyla % 32 ve % 75 olarak elde edilmiştir. Hem As(III) hem de As(V) giderimi yüksek pH'a bağlı olmuştur.
Titanyum(IV) Klorür	7.5	50 µg/L	Distile su	As(V) giderimi yüksek pH'a bağlı iken, As(III) giderimi pH'dan bağımsız olmuştur. 2mg/L $TiCl_4$ dozu ile, As(V)'in yaklaşık % 55'i giderilmiş, As(III) giderimi ise % 26 olmuştur.
Titanyum(IV) Oksiklorür	7.5	50 µg/L	Distile su	Hem As(V) hem de As(III) giderimi pH'a bağımlıydı. As(V)'in 2mg/L $TiOCl_2$ dozu ile yüzde % 37 iken, As(III) giderimi yaklaşık % 20 olmuştur.
Zirkonyum(IV) Oksiklorür	7.5	50 µg/L	Distile su	2mg/L $ZrOCl_2$ dozu ile sırasıyla As(III) ve As(V)'in yaklaşık % 8 ve % 59'u giderilmiştir.. As(V) çıkarılması yüksek pH'a bağlıydı, burada Arsenik (III) giderimi pH'dan bağımsıydı.
Ferriksülfat	7.0	1 mg/L	Çift distile su	As(III) 25mg/L $Fe_2(SO_4)_3$ dozu ile % 80 giderim elde edilmiştir.
Titanyum(IV) Sülfat	7.0	1mg/L	Çift distile su	Artan As(III) giderimi için $Ti(SO_4)_2$ kullanıldı. As(III) uzaklaştırma etkinliği, 25 mg/L'lik bir koagülant dozunda % 90 idi.

3.1.3. Adsorpsiyon İşlemleri

Adsorpsiyon, nispeten yüksek arsenik giderimi, kolay kullanım, maliyet etkinliği gibi çeşitli avantajları nedeniyle araştırmalarda arsenik giderimi için en yaygın kullanılan teknik olarak rapor edilmiştir. Arsenik adsorpsiyonu büyük ölçüde sistemin konsantrasyonuna, pH'ına ve kullanılan adsorban türüne bağlıdır. Düşük pH değerlerinde arsenat adsorpsiyonu gerçekleşirken, arsenit için maksimum adsorpsiyon pH 4 - 9 aralığında elde edilebilmiştir [Nicomel et al., 2015].

Sulu çözeltilerden As gidermek için birkaç adsorban kullanılmıştır. Adsorbanların reaksiyonlar sırasında performansları ve çalışma şartları araştırılmıştır. Bunlar aktif karbon, kömür, kırmızı çamur, uçucu kül, tavuk tüyleri, kil kaolinit, montmorilonit, goetit, zeolitler, aktif alümina, titanyumdioksit, demirhidroksit, sıfır değerlikli demir, kitosane, illit en yaygın olarak kullanılan adsorbanlardan olup, tipik kil mineralleridir [Goldberg, 2002], [Lin ve Puls, 2000], [Mohapatra et al., 2007]. Kil mineralleri ile As(V) ve As(III) adsorpsiyonu, Goldberg, 2002, tarafından farklı pH noktalarında çalışılmış, As(V)'in adsorpsiyonunun pH 5'ten büyük olduğunda azaldığını, As(III) adsorpsiyonunun ise pH 8.5'da maksimum ile parabolik davranış gösterdiği bulunmuştur. Optimal pH'daki bu farklılık nedeniyle, sudan tamamen çıkarılması zor görünmektedir. Üstelik, reaksiyon hızı ve As'in kil üzerindeki adsorpsiyon yüzdesi düşüktür ve özellikle iyileştirme işlemi için uygun olmamaktadır [Mondal et al., 2013].

Sulu çözeltide As'nin kil üzerindeki adsorpsiyonunu arttırmak için, yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş kil kullanılmıştır [Li 2007], [Su et al., 2011]. Bowman, 2001, tarafından yapılan bir çalışmada bentonitin modifikasyonu için oktadesil trimetilamonyum klorür, oktadesil benzil dimetilamonyumklorür ve dioktadesil dimetilamonyumklorür katyonik yüzey aktif maddeler olarak kullanılmıştır [Mondal et al., 2013].

Hazırlanan farklı organokiller arasında oktadesil benzil dimetilamonyum klorür içeren organokilin, As(V) için daha yüksek bir adsorpsiyona sahipken, dioktadesil dimetilamonyum klorürün As(III) için daha yüksek bir adsorpsiyona sahip olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte, tüm organokiller, ham bentonitten daha yüksek bir adsorpsiyon verimini elde etmiştir.

Bir başka çalışmada; aktif karbonun, % 60 As(V) ve As(III)'ün giderildiği, bunun da % 50 As(V) ve % 30'unun As(III) [Mohan and Pittman, 2007] giderildiği gösterilmiştir. Ancak bu yüzde içmesuyu standartlarına ulaşmamıştır [Mondal et al., 2013].

Son yıllarda demir bazlı adsorpsiyon; arsenikle kirlenmiş suyun arıtılması için yeni çıkan bir teknik olmuştur. Bu, inorganik arsenik türler ve demir arasında yüksek bir afinite olması gerçeği ile açıklanabilir [Gupta et al., 2012]. Demir, arseniği, ya sorbent, çöktürücü ya da immobilize edici ajan olarak veya bir indirgeyici olarak hareket ederek sudan çıkarabildiği gözlemlenmiştir [Nicomel et al., 2015].

As(V) katı yüzeylere As(III)'den daha kolay adsorbe edilebilmektedir. Bu nedenle oksidasyonun ardından da adsorpsiyonun As gideriminde etkili olduğu düşünülmektedir [Ghurye and Clifford, 2004], [Leupin and Hug, 2005]. Bu amaçla birkaç oksidan O_3 , H_2O_2 , Cl_2 , NH_2Cl ve ferrat kullanılmıştır. Ayrıca As(III)'ün As(V)'e fotokatalitik oksidasyon ve TiO_2 ile oksidasyonu ve ardından TiO_2 üzerinde As adsorpsiyonu da araştırılmıştır [Dutta et al., 2004], [Miller et al., 2011]

Başlangıç As konsantrasyonu, pH'nın etkisi ile rekabetçi iyonların varlığı, adsorbanların seçiminde dikkate alınmalıdır. Yoğun çamur oluşturdıkları için, adsorbe edici malzemelerin yenilenmesine önem verilmelidir. Çünkü bu çamurun uygun şekilde bertaraf edilmesi zor ve riskli olmaktadır. Böylece, nihai bertarafın yanı sıra doymuş adsorbe ortamın (çamur) kullanımı ve yönetimi ikincil bir sorun oluşturmaktadır. Böylece, tek başına adsorpsiyon, As'in iyileştirilmesi için optimal bir çözüm olmamaktadır.

3.1.4. İyon Değişimi İşlemleri

İyon değiştiriciler sudaki kirleticilerin gideriminde kullanılmışlardır [Oehmen et al., 2006]. Anyon değişim reçineleri, arsenatın $(H_2AsO_4)^{1-}$, $(HAsO_4)^{2-}$ ve $(AsO_4)^{3-}$ oksi-anyonik türlerinin, reçinenin anyonik yüklü fonksiyonel grubu ile etkili bir şekilde değiştirildiği ve bu şekilde düşük As(V) konsantrasyonlu sıvılar ve atıkların üretilmesi için yaygın olarak kullanılmaktadır [Choong et al., 2007]. Arsenit genellikle nötr bir molekül olarak bulunduğu için iyon değişimi yöntemi kullanılması için ön işlem olarak oksidasyon adımı uygulanmaktadır. As ile kirlenmiş suyun iyon değişimi ile arıtımında; reçinenin yüzeyinde laktik bir şekilde Cl kaplanacak şekilde reçine yatağı genellikle HCl ile yıkanır ve daha sonra kolayca As'nin değişimi

gerçekleşmektedir. Sonrasında oluşan, atık su ise önemli miktarda CI içermekte ve kaliteyi arttırmak için ek ikincil işlem gerekmektedir [Kim, 2001], [Sarkar et al., 2007], [An et al., 2010], [Donia et al., 2011].

Sülfat, fosfat ve nitrat gibi yaygın rekabetçi anyonlar ise iyon değişimi ile As'nin uzaklaştırılmasında önem arz etmektedir. Höll, 2010, tarafından yapılan çalışmalar yüksek sülfatlı suların, düşük sülfatlı sulara kıyasla daha az As arıtımı sağlayabileceğini göstermiştir. Bununla birlikte; sulu çökeltilerde demir oluşumundan ve askıda katı maddelerden dolayı reçinelerin tıkanması reçine kullanım ömrünü kısaltmakta ve işletme maliyetini artırmaktadır.

3.1.5. Basınçla Çalışan Membran Sistemleri

Membran sistemler içme suyu eldesi göz önünde bulundurulduğunda yeraltı suyundan As arındırmak için umut vadeden bir teknolojidir. Genellikle su arıtımında dört farklı membran işlemi uygulanmaktadır. Bunlar; mikro filtrasyon (MF), ultra filtrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters ozmoz (RO)dur. Bu süreçler birbirinden gözenek büyüklüğü farkı sebebiyle ayrılmaktadır. Membranın seçiciliği arttıkça prosesde kullanılan basınç da artmaktadır [Shih, 2005]. MF ve UF membranlar için düşük basınçta mekanik eleme yoluyla ayırma sağlanırken, NF ve RO membranları, yüksek basınçta kılcal akış veya çözelti difüzyonu şeklinde ayırma gerçekleşmektedir [Choong 2007], [Shih, 2005].

Doğal su ortamında As'nin partikül formları az bulunduğundan, MF membranların gözenekleri As türlerini tutmak için çok büyük kalmaktadır. As'nin parçacık boyutunu arttırabilmek için koagülasyon ve adsorpsiyon gibi yöntemler denenmiştir [Chwirka 2004], [Ghurye and Tripp, 2004].

Han ve arkadaşları [2002], FeCl_3 ve $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 'ü flokülant olarak kullanmış ve As'in Fe(III) kompleksine adsorpsiyonuna ve bunların daha sonra çözüldükten giderilmesine bağlı olan arıtma yüzdeleri incelemiştir. Çalışmalarının ileri boyutunda; As gideriminde flokülasyonu takip eden MF olması durumunda flokülasyon ve çökelmeden daha iyi sonuç alındığını, Fe(III) kompleksindeki As adsorpsiyonunun, çözeltinin pH'ı ve solüsyondaki diğer iyonların varlığından etkilendiğini görmüşlerdir.

MF membranlar ile As giderimindeki parçacık büyütme işlemine benzer bir yaklaşım UF membranlar ile As gideriminde miselar adı verilen katyonik yüzey aktif

madde kullanılarak denenmiştir. Arıtım sonucunda 10µg/L'nin altında As konsantrasyonları ölçülmüştür [Gecol et al., 2004], [Iqbal et al., 2007]. Katyonik yüzey aktif maddenin, suyun kritik misel konsantrasyonunun üzerinde bir konsantrasyonda kirli içme suyuna ilave edilmesi, negatif yüklü arsenik türlerine bağlanabilen misellerin oluşumuna yol açmıştır.

Yüzey aktif maddeler arasında heksadecilpiridinyum klorür (CPC) en yüksek As giderim verimliliğini, yani % 96'yı göstermiştir [Nicomel et al., 2015]. MF ve UF, gözeneklerinin büyüklüğü nedeniyle As türlerinin tutulamamasından kaynaklı tek başına As giderimi sağlayamayan sistemlerdir. Bununla birlikte, diğer tekniklerle birleştirildiğinde ise verimliliği özellikle doğal kirlenmiş sular için optimize edilmesi zor olan çeşitli faktörlere bağlı olduğu görülmüştür [Mondal et al., 2013].

NF ve RO, yüksek basınçlı tekniklerdir ve As çözünmüş haldeyken kullanılabilir. Su, çok düşük miktarda askıda katı madde içermesi halinde, kayda değer bir seviyede arıtım yapabilmektedir [Figoli, 2010]. Waypa ve arkadaşlarına, 1997, göre, hem As(V) hem de As(III), NF ve RO membranları tarafından sudan etkili bir şekilde (% 99'a kadar) çıkarılabilir.

NF ve RO membranları karşılaştırıldığında, ayırma NF'de çok daha az enerji sarfiyatı ile gerçekleşmekte (RO'den % 21 daha azdır) ve düşük transmembran basıncında daha fazla bir su geçişi olabilmektedir [Košutic, 2005]. RO membranları gözeneksizdir; çözücünün taşınması, zarın oluşturulduğu polimerin segmentleri arasındaki serbest hacim içinde gerçekleşir. Genellikle bu membranlar çok yüksek oranda (bazen % 99'un üzerinde) moleküler kütle bileşiği elde edilebilir (Velizarov 2004). Bununla birlikte, As(V)'in ayrımı, RO için en önemli dezavantaj olan As(III)'den daha yüksektir [Geucke, 2009], [Ning, 2002].

Kang ve arkadaşları [2000], As(V)'ün As(III)'den daha büyük ölçüde uzaklaştırıldığını ve çözeltinin pH değerinin As'nin RO ile uzaklaştırılmasında etkili olduğunu; etkinin As(III) için As(V)'den daha fazla olduğunu görmüşlerdir. Farklı RO membranları ile As(V) ve As(III)'ün uzaklaştırılmasında da benzer bir eğilim diğer araştırmacılar tarafından da bulunmuştur [Amy et al., 1998], [Brandhuber and Amy, 1998], [Oh et al., 2000], [Geucke et al., 2009].

NF, As(V)'in çözeltiden çıkarılmasında tatmin edici sonuçlar vermesine ve çalışma koşullarının parametrelerinin önemli ölçüde optimize edilebilmesine rağmen, bu tekniğin sorunu nötr pH aralığında yüksüz As(III) türlerinin uzaklaştırılmasıdır. Bu

nedenle, oksidatif ön işlem den geçirilmiş NF, sulu çözeltiden olduğu gibi giderim yapmak için yeterli değildir ve içme ve kullanma amaçlı kullanılacak suların maksimum arsenik konsantrasyonu 10µg/L altında su kalitesi sağlayamamaktadır [Sato et al., 2002], [Uddin et al., 2007]. Tablo 3.3’de arsenik arıtım yöntemleri avantaj ve dezavantajları ile birlikte belirtilmiştir.

Tablo 3.3: Arsenik Arıtım Yöntemleri Avantaj, Dezavantaj İncelemesi.

Arıtım Teknolojisi	Avantaj	Dezavantaj
Oksidasyon	Basit bir süreçtir, Düşük işletme maliyetleri vardır, Yüksek debili sular için geçerlidir	Toksik kimyasallar ve kanserojenler yan ürün olarak üretilir, Enterferans yapan maddeler verimliliği azaltır, Tek başına etkili değildir ek giderim yöntemi şarttır
Koagülasyon - Flokülasyon	Geniş pH aralığında etkindir, As(V) için giderim verimi yüksek, Basit ve uygun maliyetli	Çok yüksek miktarda pıhtılaştırıcı dozu gerekir, Ek ayırma adımı gerekmektedir, Kontamine çamurdan kaynaklı çevresel geri kazanım gerekir
Adsorpsiyon	Nispeten ucuz ve ticari olarak temin edilebilir Giderim verimliliği yüksektir	Rekabetçi anyonlardan ve adsorbanların rejenerasyonu ve döngüler halinde kullanımıyla ilgili sorunlar vardır daha fazla çevre sorunu oluşturabilir
İyon değişimi	Sökme verimliliği, pH değerine ve içerideki konsantrasyona bağlı değildir., Kaldırma orta derecede etkilidir	As (III)'ün uzaklaştırılması mümkün değildir ve önceden oksidasyon gerekli, Diğer anyonlardan kaynaklanan etkileşimler, Katı partiküller ve Fe tıkanmaya neden olur, Reçinelerin rejenerasyonu sırasında büyük miktarda toksik tuzlu su üretilir.
Membran teknolojileri	İyi saflaştırma gerçekleştirir ve toksik katı atık üretilmez., Sudan diğer kirleticilerle birlikte, As(V) için yüksek uzaklaştırma verimliliği sağlar.	As(III) için giderim verimliliği çok düşüktür, Sistemi çalıştırmak için yüksek elektrik enerjisi gerekir.Yüksek işletme ve sermaye maliyeti vardır., Ön hazırlık aşamaları gereklidir, Verimlilik yüksek konsantrasyondaki kirli suda çok düşüktür
İleri osmoz	Basit ve uygun maliyetli bir yöntemdir	Henüz içme suyu için uygulanma
RO + MD	Entegre membran işlemi (RO–MD) preoksidasyondan–RO ve tek başına uygulanan işlemlerden çok daha iyidir.	Besleme suyu akış hızı önemli bir rol oynar ve azalan su akışı ile giderim azalır. Termik enerji çalışma tesislerinde mevcut değilse, işlem nispeten maliyetli (0,967\$/m ³) ve diğer RO-preoksidasyonla karşılaştırıldığında yüksek miktarda enerji (25.6 kWh/m ³) gerektirir.

Teknik olarak membran sistem olmamasına rağmen, diatomlu toprak (DE) filtrasyonu filtrelerle çok benzer bir işlemdir. DE, diatom olarak bilinen mikroskobik su bitkilerinin fosil benzeri iskeletlerini içeren kireçli tortul materyalleridir [Health et al., 2003]. Diatomların boyutu 5-100 mikro metre arasında değişir ve yaklaşık 0.1 mikrometre çapında küçük açıklıklara sahip gözenekli bir yapıya sahiptir. Bu tip bir eriyik kokusuzdur, tatsızdır ve kimyasal olarak inerttir, içme suyunu filtre etmek için güvenlidir [Misra and Lenz 2015]. Arsenik ve ağır metallerin sudan uzaklaştırılması için çöktürülmüş karışık hidroksitler ve ardından DE filtrasyon kullanarak bir yöntem geliştirilmiştir. Yapılan laboratuvar ölçekli testlerden birinde, 100 mg/L'lik bir başlangıç arsenik konsantrasyonu, 1000 mg/L'lik bir reaktif dozu kullanılarak % 90 oranında giderim sağlanmıştır. Bununla birlikte, bu yöntem için pH ayarlaması, reaktifler ve uzun bakım süresi gibi bazı dezavantajlar da düşünülmelidir [Misra and Lenz 2015].

3.2. Sulardan As Giderimi İçin Nanopartiküllerin Uygulanması

Nano bilim ve nanoteknolojideki ilerlemeler, kirlenmiş suyun ıslahı için çeşitli nano materyallerin geliştirilmesini sağlamıştır. Karbon nanotüpler ve nanokompozitler, titanyum bazlı nanopartiküller, demir bazlı nanopartiküller ve diğer metal bazlı nanopartiküller, arsenikle kirlenmiş suyun arıtımı için en çok kullanılan ve araştırılan nanopartiküller olmuştur. Tablo 3.4 arsenik giderimi için kullanılan nano adsorbanların değerlendirilmesidir [Nicomel et al., 2015].

Tablo 3.4: Arsenik Giderimi İçin Kullanılan Nano Adsorbanlar ve Özellikleri.

Nano adsorbant	Partikül boyutu(nm)	Yüzey alanı(m ² /g)	pH	Adsorbent dozajı(mg/L)	Sıcaklık(°C)	As(III)	As(V)
Polietilen glkol ile fonksiyonelleştirilmiş çoklu duvar karbon nanotüpleri	17.4	22.5	4	0.1	25	-	13
Sulu titanyum dioksit	4.8	312	7	500	25	83	-
Demir katkılı TiO ₂	108	-	7	4000	-	-	20.4
Ti yüklü bazik itriyum karbonat (To-NYC)	10 - 30	82	7	1000	25	-	348.5
α -Fe ₂ O ₃ nanopartikülleri	5	162	7	100	25	95	47
γ -Fe ₂ O ₃ nanopartikülleri	7 - 12	168.73	-	-	-	67.02	-
Fe ₂ O ₃ nanopartikülleri	12.3	-	6	100	-	20	4.9
Manyetit nanopartikülleri	20	69.4	6.5	400	25	8	8.8
Fe ₃ O ₄ nanopartikülleri	5	178.48	7	60	-	46.06	16.56
Ceria nanopartikülleri	6.6	86.85	-	5000	30	Toplam As 18.02	
CeO ₂ -CNT	-	189	7	25	-	-	81.9
Zirkonyum oksit nanopartikülleri	10.8	98	7	100	-	5.2	6
Zirkonyum oksit nanopartikülleri	-	327.1	7	100	25	83	32.4

3.2.1. Karbon Nanotüpler(CNTs)

Karbon nanotüplerin, oksidanlarla işleme tabi tutulduktan sonra çeşitli organik kimyasal ve metal iyonlarının adsorpsiyonunda etkili olduğu bildirilmiştir [Lu and Liu 2006], [Pan and Xing 2008], [Roy 2013]. Çoklu duvar karbon tüpler; 542 µg/L'lik bir başlangıç As(III) konsantrasyonu ve 1g/L'lik bir sorbent konsantrasyonu ile 30 dakika uygulanması sonucu yaklaşık % 34.22 As(III) adsorpsiyonu gözlenmiştir. Düşük bir başlangıç arsenik konsantrasyonu olduğunda sistem arseniği güvenli sınırlara indirebilmiştir. Velickovic ve arkadaşları [2013] atık sudan As(V) ve diğer metal iyonlarının uzaklaştırılması için polietilen glikol(PEG) ile fonksiyonelleştirilmiş sentezlenmiş CNT'leri kullanmıştır. Bu metal iyonlarının PEG-CNT'ler üzerindeki adsorpsiyonunun pH'a bağlı olduğu ve 10 mg/L'lik bir başlangıç As konsantrasyonu ve pH=4 için, As(V)'in maksimum adsorpsiyon kapasitesi 13mg/g olmuştur.

3.2.2. Titanyum Tabanlı Nanopartiküller

Pena ve arkadaşları [2005], arsenik gideriminde ve As(III)'ün fotokatalitik oksidasyonunda nanokristal titanyum dioksitin (TiO₂) etkinliğini değerlendirdi. Nanokristalin TiO₂ tarafından arsenit ve arsenatın adsorpsiyonu, dört saat içinde dengeye ulaşmış, oysa ticari gözeneksiz TiO₂ partikülleri ile, bir saat içinde dengeye ulaştığı gözlemlenmiştir. Bununla birlikte; daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi, gözeneksiz TiO₂ partiküllerinden daha yüksek spesifik yüzey alanı nedeniyle nano-kristalin TiO₂ kullanılarak elde edilmiştir. 45 g/L'lik arsenik konsantrasyonunda, her iki arsenik türünün % 80'inden fazlası bu nano-adsorban tarafından adsorbe edilmiştir. Oksidasyon açısından, nanokristalin TiO₂ de arsenitin güneş ışığı ve çözünmüş oksijen varlığında 25 dakika içinde tamamen arsenate dönüştüğü göz önüne alındığında etkili fotokatalist olarak gösterilmiştir.

Arsenik gideriminde kullanılan bir başka titanyum bazlı nano adsorban, sulu titanyum dioksit nano tanecikleridir (TiO₂ x H₂O). Bunlar As(III) için As(V)'e oksidasyona gerek kalmadan, adsorpsiyon işleminden önce veya sonra herhangi bir pH ayarı gerekmeden etkili adsorban olma avantajını sunmaktadır [Guan et al., 2012]. Xu ve arkadaşları [2010], As ile kirlenmiş doğal su örneklerinden ve laboratuvar da hazırlanan çözeltilerden As(III) giderimi için TiO₂ x H₂O nanopartiküllerini

kullanmış, nötr pH'da 83 mg/g ve pH 9'da 96 mg/g maksimum adsorpsiyon kapasitesi elde etmişlerdir. Böylece; $TiO_2 \times H_2O$ uygulamasının arsenik arıtımında etkili, düşük maliyetli ve tek adımlı bir işlem olduğu kanıtlanmıştır. Ancak, boyutlarından dolayı, bu nanopartiküllerin çevreye yayılması beklenmektedir. Bu da nanopartiküllerin mikron boyutlu parçacıklara granülasyonunu veya çok gözenekli konakçı malzemelere yüklenmesini gerektirmektedir. Lee ve arkadaşları [2005]; Ti yüklü bazik itriyum karbonat (BYC) kullanarak sulu çözelti içinde etkin bir arsenat giderimi gerçekleştirmişleridir. Ti-yüklü BYC daha geniş bir pH aralığında (pH 3-11) yüksek adsorpsiyon kapasiteleri sergilemiş, farklı anyonik türlerin (örn., fosfat, silikat, bikarbonat) varlığında bile iyi performans göstermiştir.

3.2.3. Demir Tabanlı Nanopartiküller

Arsenikle kirlenmiş suyun arıtımında en önemli nanomateriyaller arasında sıfır değerlikli demir nano tanecikleri(nZVI) ve demiroksit nano tanecikleri (Fe_3O_4 ve $\gamma-Fe_2O_3$) içeren demir bazlı nanopartiküller kullanılmaktadır. Bu partiküllerdeki demirin oksidasyon durumu, kirletici maddelerin giderilmesinde önemli bir etkiye sahiptir [Tang et al., 2013]. Bu çıkarma işlemlerinde çeşitli mekanizmalar yer almaktadır.

Birçok laboratuvar çalışması, nZVI uygulamasının kirletici maddeleri toksik olmayan formlara dönüştürmek için etkili olduğunu göstermiştir [Xi et al., 2010]. Örneğin; işlevselleştirilmiş nZVI çalışılan bir boya türü için 191.5 mg/g'lık maksimum adsorpsiyon kapasitesi sergilemiştir. Buradaki adsorpsiyon nZVI yüzeyindeki fonksiyonel grup- NH_2 ile hedef bileşik üzerindeki -OH grubu arasında verici- alıcı bağlarının bir sonucu olmaktadır.

Demir oksit nanomateriyalleri, arsenik etkisini mikron-büyükölçekteki muadillerine göre on kat daha etkili bir şekilde giderim yetenekleri nedeniyle arsenik giderim alanında giderek artmaktadır. Buna ek olarak, demir oksit nanoparçacıkların, sulu çözeltilerden uygun şekilde ayrılmasını sağlayan manyetik özelliklere sahiptirler [Sharma, et al., 2009]. Tang ve diğerleri, 2011, arsenikle kontamine olmuş laboratuvarlarda hazırlanmış ve doğal su örneklerini arıtmak için bir çözücü ısıtma işlemi kullanarak ultra ince alfa- Fe_2O_3 nanopartiküllerini sentezlemiştir. $\alpha-Fe_2O_3$ nanopartikülleri ile As (III) ve As (V) uzaklaştırılmasının çok hızlı bir şekilde gerçekleştirilebileceğini ortaya çıkarmıştır. İlk 30 dakikalık temasta, 0.115 mg/L'lik bir başlangıç As (III) konsantrasyonuna 0.04 g/L'lik bir $\alpha-Fe_2O_3$ yüklemesi dozajı ile

As(III)'ün yaklaşık % 74'ü zaten giderilmişti ile zaten çıkarılmıştır. 0,095 mg/L As (V) içeren bir çözelti için, As (III) için kullanılan sadece yarısı α -Fe₂O₃ yüklemesi olduğunda % 100 giderim verimine ulaşılmıştır.

Manyezit (Fe₃O₄) nanopartiküllerinin arsenikle kirlenmiş suyun arıtılmasındaki performansı, Chowdhury ve Yanful, 2011, tarafından araştırılmıştır. Bu nano adsorban, 69.4 m²/g BET yüzey alanına ve 20 nm ortalama partikül çapına sahiptir. Sonuçlar, Fe₃O₄ nanopartiküllerinin arsenik adsorpsiyonunun, çözeltinin pH'ına, temas süresine, başlangıçtaki arsenik konsantrasyonuna, çözeltideki (PO₄)³⁻ konsantrasyonuna, adsorban konsantrasyonuna bağlı olduğunu göstermiştir. 2 mg/L'lik başlangıç arsenik konsantrasyonunda, her iki arsenik türünün maksimum adsorpsiyonu, pH=2'de elde edilmiştir. Arsenat adsorpsiyonu, arsenit için olduğu gibi pH=7'nin üzerinde olduğunda hızla azalırken, pH 2 ve 9 aralığında aşağı yukarı sabit kaydedilmiştir.

3.2.4. Diğer Metal Tabanlı Nanopartiküller

Feng ve arkadaşlarına [2012] göre, arseniğin ceria nanopartikülleri üzerindeki adsorpsiyonunu incelemek için sıralı deneyler gerçekleştirmiştir. Sonuçlar bu nanomateriyalin arsenik gideriminin pH'a bağlı olduğunu göstermiştir. Arsenat için, adsorpsiyon pH 1'den 6'ya yükseldiğinde artmış ve pH 6'nın üzerinde ise azalma eğilimi göstermiştir. Arsenit adsorpsiyonunun 1 ila 8 arasındaki pH aralığında sürekli olarak artmasına rağmen, üzerindeki Ph larda azalma eğilimi göstermiştir. Ayrıca, Langmuir adsorpsiyon izotermi, bu nano partiküllerin adsorpsiyon kapasitelerinin 10 °C, 30 °C ve 50 °C'lerde sırasıyla 17.08 mg/g, 18.02 mg/g ve 18.15 mg/g olduğu görülmüştür.

Cui ve arkadaşları [2012], sudan arsenik uzaklaştırılması için amorf bir zirkonyum oksit (am-ZrO₂) nanopartiküllerini hidrotermal bir işlemle sentezlemişlerdir. Nispeten düşük bir am-ZrO₂ nanopartikül dozajı kullanılarak (0.10 g/L), sudaki arsenik konsantrasyonlarının, As(V) için 12-24 saat içinde 10 µg/L altındaki seviyelere düşebileceği gösterilmiştir. As(III) için de adsorpsiyon sürecinin, nötr pH değerine yakın koşullar altında etkili olduğu ve herhangi bir ön muamele ya da arıtma sonrası işlem gerektirmediği gözlenmiştir. Bu am-ZrO₂ nanopartiküllerin maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla As (III) ve As (V) için 83.2 mg/ g ve 32.5 mg/g olarak bulunmuştur.

3.2.5. Arsenikle Kirlenmiş Nanoparçacıkların Bertarafı

Doyma kapasitesine ulaştığında nanopartiküllerin atılması gerekmektedir. Diğer metaller ve organikler için, nanopartiküller yanma yoluyla geri kazanılabilmekte, ancak; arsenik yüklü malzemeler yanma işlemi ile atmosfere kolayca salındığı için ideal olmamakla birlikte ikincil bir çevresel tehlike oluşturmaktadır [Saiz et al., 2014]. Bu sebeple arsenik yüklü nanoparçacıkların bertarafı için en uygun yöntem; stabilizasyon-katılaşma ile kapsülleme, ardından düzenli depolama [Bystrzejewska et al., 2009], [Leist et al., 2000], [Mohan et al., 2007] gibi görünmektedir. Bununla birlikte, metal bazlı nano partikül adsorbanlarının maksimum adsorpsiyon kapasitesinin, birkaç rejenerasyon döngüsünden ve yeniden kullanımdan sonra neredeyse sabit kaldığı görülmüştür [Banerjee et al., 2007], [Tuutijärvi et al., 2012].

Adsorbanlardan arseniğin desorpsiyonu için ise; 0.1 M NaOH kullanılmış ve % 90'lık en yüksek desorpsiyon etkinliğini göstermiştir. Ayrıca, desorpsiyonun pH ve alkali çözeltinin konsantrasyonundan etkilendiği kanıtlanmıştır. NaOH konsantrasyonunun 1 M' a arttırılmasıyla, arsenatın tam desorpsiyonu sağlanmıştır [Tuutijärvi et al., 2012].

Rejenerasyon sırasında adsorpsiyon kapasitesini koruyan bazı nanomateriyaller için, bu nano adsorbanların karmaşık olmayan preparatlarında kullanılan çoğu reaktifin ucuz ve hali hazırda temin edilebilir olması, bunların potansiyel kullanımlarını desteklemektedir [Saiz et al., 2014]. Ek olarak, bu malzemeler, birkaç döngüden sonra malzemelerin değiştirilmesi için gerekli olan maliyetlerden daha ağır basan nispeten yüksek adsorpsiyon kapasitelerine sahiptir.

3.3. Gözenekli Adsorbanlar olarak Metal Organik Çerçeveler (İskelet Yapı)

Metal organik çerçeveler, birbirleriyle koordine bağlar ile bağlanmış inorganik ve organik yapı bloklarından oluşan gözenekli kristalin hibrid katılardır [Hasan et al., 2015], [Khan et al., 2013]. Genellikle, inorganik bileşenler, metal iyonları veya metal iyonlarının kümesi olmakta, en çok kullanılanlar ise Fe^{3+} , Zn^{2+} ve Al^{3+} 'dür. Diğer taraftan, bağlayıcılar olarak da bilinen organik bileşenler, elektriksel olarak nötr, anyonik veya katyonik olabilen çok amaçlı organik ligandlardır [Eddaoudi et al., 2001], [Shen et al., 2012]. Karboksilatlar ve metal iyonları agrega yapma yetenekleri

nedeniyle en yaygın kullanılan anyonik bağlayıcılardır, böylelikle daha kararlı ağlar oluşturulmaktadır [Eddaoudi et al., 2001].

Nispeten basit ve kolay sentezi, yüksek yüzey alanları, ayarlanabilir gözenek boyutları ve şekli, koordine edici doymamış bölgeler ve organik işlevselliklerinden dolayı, metal organik çerçeveler son yirmi yılda araştırmalarda ve endüstride büyük bir önem kazanmıştır [Hasan et al., 2015], [Kitagawa et al., 2004], [Yaghi 2003]. Su arıtımı dışında, bu hibrid materyaller hidrojen depolama, gaz adsorpsiyonu, kimyasalların ayrılması, kataliz, ilaç verme, manyetizm, lüminesans ve sensörlerde dahil olmak üzere çeşitli alanlarda kullanılmışlardır [Nicomel et al., 2015].

Nanopartiküllere kıyasla, metal organik çerçeveler adsorpsiyon uygulamalarında iki büyük avantaj sunmaktadır. Birincisi, kolayca erişilebilir olan yapılarında açık metal grupların varlığıdır. İkincisi, metal organik çerçeveler nano partiküllerde çok yaygın olan yığılma problemlerine dayanarak yüksek termal ve mekanik kararlılığa sahiptir. Bu avantajlar, gözle görülür derecede yüksek gözeneklilikleri ve 10,450 m²/g'ya kadar olan yüksek özgül yüzey alanları ile birlikte, metal organik çerçeveler ağır metalleri diğer gözenekli adsorbanlara kıyasla daha iyi bir şekilde gidermektedir [Nicomel et al., 2015].

Li ve arkadaşları [2014], sudan MIL-53 (Al) tarafından arsenat gideriminin özelliklerini incelemişlerdir. pH=8 de adsorpsiyon oranının başlangıçta yüksek olduğu ve bu metalik organik çerçevenin maksimum adsorpsiyon kapasitesinin % 80'ine 11 saatte ulaşıldığı görülmüştür. MIL-53 (Al) adsorpsiyon kapasitesinin, güçlü asidik veya alkali koşullarda kademeli olarak azaldığı maksimum 105.6 mg/g'lik kapasiteye ulaştığı görülmüştür. MIL-53 (Al)'nin adsorban olarak güçlü bir yapıda olduğu ve adsorpsiyondan sonra su fazında alüminyum iyonlarının bulunmadığı da gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, rakip anyonların varlığı, arsenat adsorpsiyonunda MIL-53(Al)'nin performansını engelleyebilmekte, 1.9 mg/L'lik bir konsantrasyonda PO₄³⁻ mevcudiyetinde maksimum adsorpsiyon kapasitesinin (yani 105.6 mg/g) sadece % 13.5'ini korumuştur.

3.4. Elektrokoagülasyon Prosesi ve EC Prosesi ile Arsenik Giderimi

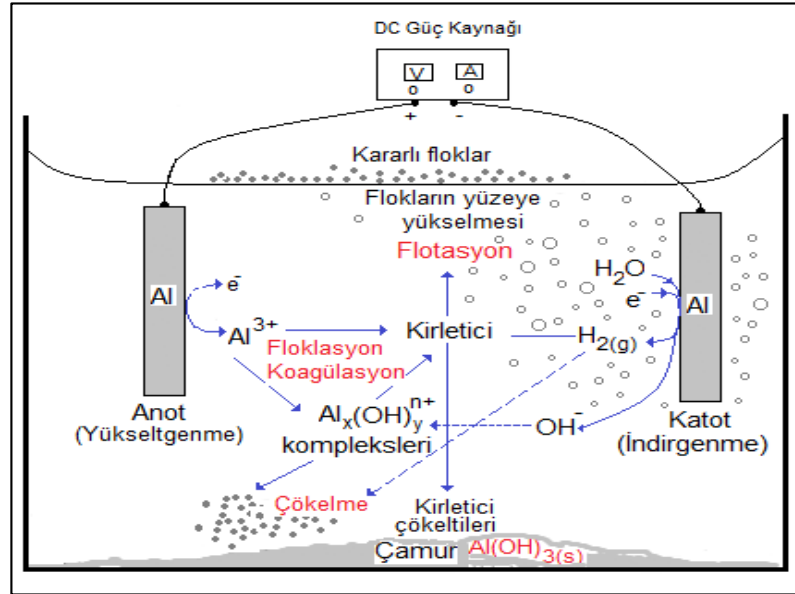
Su ve atıksu arıtımında elektrokoagülasyon (EC) 19. yüzyılda önerilen bir proses olmasına rağmen, İngiltere'nin Londra şehrinin kanalizasyon sularının arıtımı için

1889 yılında kullanılmıştır [Chen, 2004]. Su arıtımında elektrik enerjisinin yani elektrokimyasal teknolojinin kullanıldığı ilk uygulamada atıksular deniz suyu ile karıştırılmış elektroliz edilmiştir. Daha sonra 19. yüzyılın başından itibaren EC proses uygulamaları artmıştır. 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 çalışmalar olmuştur. 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 yüksek kapasiteli 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 endüstrisi atıksularının ve içme sularının arıtımında EC teknolojisi kullanılmıştır. O yıllarda yatırım ve işletim maliyetlerinin yüksek, elektrik temininin pahalı olması gibi nedenlerden elektrokimyasal su ve atıksu arıtım teknolojileri yeterince uygulanamamıştır. Ancak 20. yüzyılın başından itibaren elektrokimyasal proseslere yoğun bir ilgi olduğu, bu teknik üzerine bilimsel ve uygulama çalışmalarının artış kazandığı görülmektedir. Mühendislerin optimizasyon çalışmaları ile bu proseslerin kullanım alanlarının arttığı saptanmıştır. Özellikle enerji tüketiminin minimizasyonu ve arıtım verimlerinin maksimizasyonu üzerine yapılan optimizasyon çalışmaları ile EC proseslerinin verimliliği kanıtlanmıştır. Elektrokoagülasyon prosesinin su ve atıksulardan organik ve inorganik kirleticileri, patojenleri, hidrokarbonları, yağları, kolloidal maddeleri gidermede etkili olduğu görülmektedir. Su arıtımında oldukça geniş bir kullanım alanına sahip olan EC teknolojisi suda çözünmüş solventlerin gideriminde pek 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 [Chen, 2004], [Emamjomeh and Sivakumar, 2009], [Mollah et al., 2001], [Kabdaşlı vd., 2012], [Kuokkanen et al., 2013]. Ayrıca

EC prosesinin esasları, teorisi ve kullanılan reaktörler ile ilgili literatür özet çalışmalarının da yapıldığı görülmektedir [Chen, 2004], [Mollah et al., 2001], [Mollah et al., 2004]. Yukarıda verilen literatür özet çalışmalarında EC teknolojisi ile ilgili detaylı bilgi elde edilebilmektedir.

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 bir şekilde anotta yükseltgenme (oksidasyon) katotta ise indirgenme (redüksiyon) reaksiyonları meydana gelmektedir [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 3.1: Basit bir EC hücresi ve bu hücrede oluşan ana reaksiyonlar.

Çözültü 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]. Elektrokoagülasyon prosesinde genellikle birbirini takip eden; elektrolitik oksidasyonda çözünen elektrot ile koagülant türlerin oluşumu, kirlenicilerin destabilizasyonu, partikül süspansiyonu ve emülsiyonların kırılması ve destabilize edilmiş fazlarda flokların toplanması aşamalarının olduğu kabul edilmektedir.

Kirleticilerin destabilizasyon mekanizması ise; partikül süspansiyonu ve emülsiyon kırılması ile çözelti içinden geçen akımın etkisiyle çözünen elektrotun çözünmesiyle meydana gelen iyonların etkileşimleri sonucu yüklü türlerin, oluşan iyonlar etrafındaki dağınık çift tabakanın sıkıştırılması sağlanır. Ardından sudaki mevcut iyonik türlerin yüklerinin nötralizasyonu elektrokimyasal olarak çözünen elektrotlar tarafından üretilen zıt iyonlarla sağlanmaktadır. Elektrokoagülasyonun mekanizması, ortamın kimyasal özelliğine ve iletkenliğine bağlıdır. Ayrıca pH, ortamdaki kolloidal partiküllerin boyutu ve kimyasal türlerin konsantrasyonu gibi özellikler de elektrokoagülasyon prosesi üzerine etkilidir. Elektrokoagülasyonda alüminyum ve demir elektrotlar en çok 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 et al., 2003]. EC prosesinin kirleticileri uzaklaştırmadaki prensibi koagülasyon, adsorpsiyon çöktürme ve flotasyon giderme mekanizmalarının biri veya bir kaçına dayandığı, alüminyum ve demir gibi metal anotların anodik çözünmeye uğraması ve hidrolizi ile çok az çözünen $Al(OH)_{3(s)}$, $Fe(OH)_{2(s)}$ ve $Fe(OH)_{3(s)}$ gibi metal hidroksitlerin oluşması şeklindedir. Bu elektrotlardan çözünen metal iyonları ortam koşullarına göre metal-polimer kompleksleri oluşturmakta ve kirleticileri adsorplayarak koagüle olmaktadır.

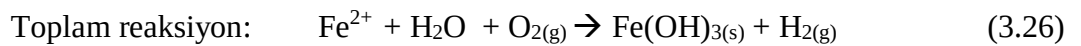
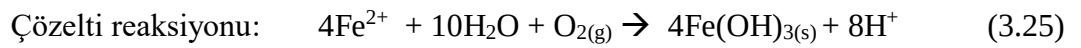
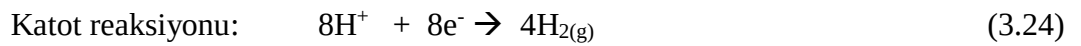
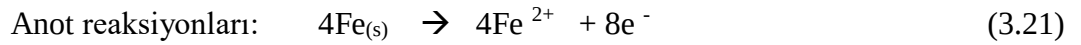
EC ile sulardan arsenik gideriminin arsenik türü, pH ve sudaki diğer inorganik türlere bağlı olduğu görülmektedir. Genellikle yüzeysel sularda As(V) ve yeraltı sularında ise As(III) arsenik türü daha baskın tür olarak yer almaktadır. Sularda As(V) pH 0-14 arasında H_3AsO_4 ($>pH 2$), $(H_2AsO_4)^{-1}$ (pH 2.0-6.9), $(HAsO_4)^{-2}$ (pH 6.9-11.0) ve $(AsO_4)^{-3}$ ($<pH 12.0$) dört farklı tür şeklinde bulunmaktadır [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 şeklinde bulunmaktadır [Pourbaix, 1974]. EC prosesinde oluşan $Al(OH)_{3(s)}$ ve $Al_2O_{3(s)}$ floklarınca sudaki negatif yüklü $(HAsO_4)^{-2}$ iyonunun adsorplandığı düşünülmektedir [Flores et al., 2013], [Hernandez et al., 2006], [Koby et al., 2011], [Mohora et al., 2012]. Oluşan bu flokların pozitif zeta

potansiyel değerine sahip olduğu belirtilmiştir [Flores et al., 2013]. Öte yandan As(III)'ün EC prosesinde oluşan $\text{Al(OH)}_{3(s)}$ 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 çökelme (co-precipitation) ve adsorpsiyon ile arsenik giderimi gerçekleşmekte olup, aşağıdaki reaksiyonlarda bu durum görülmektedir (Bu eşitliklerde ($\equiv$) sembolü katı yüzeylerini göstermekte olup, $[\text{Al(OH)}_{3(s)}]_m$ yüzeyleri: $\text{Al-OH}_{(s)}$ şeklindeki gibidir.)

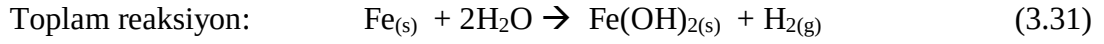
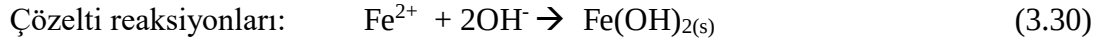
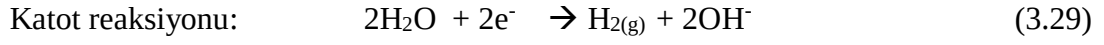
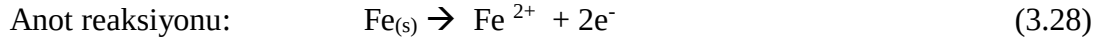
EC prosesi ile arsenik gideriminde, proses işletme süresince oluşan Al flokları tarafından adsorpsiyon ve/veya çökelme ile arsenik gideriminin gerçekleştiği ifade edilmiş olup, ilgili reaksiyonlar aşağıdaki açıklamalarda verilmiştir [Koby et al., 2011], [Wan et al., 2011], [Kuan et al., 2009], [Gomes et al., 2007], [Kumar et al., 2004].

Demir (Fe) anotlar ile EC: EC prosesinde Fe elektrotlar kullanıldığında iki tür mekanizma oluştuğu ifade edilmektedir [Mollah et al., 2001], [Moreno-Casillas et al., 2009].

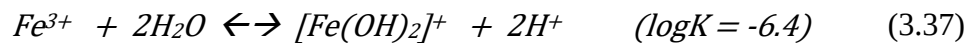
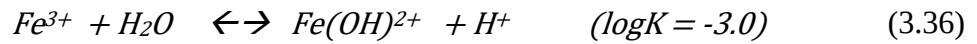
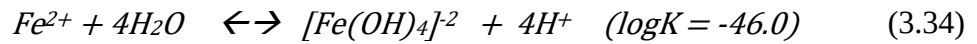
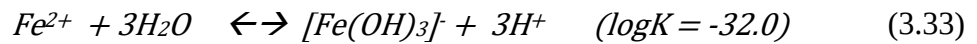
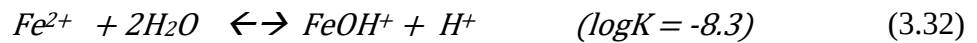
I.-Mekanizma'ya göre anot, katot ve çözelti reaksiyonları aşağıdaki gibidir:

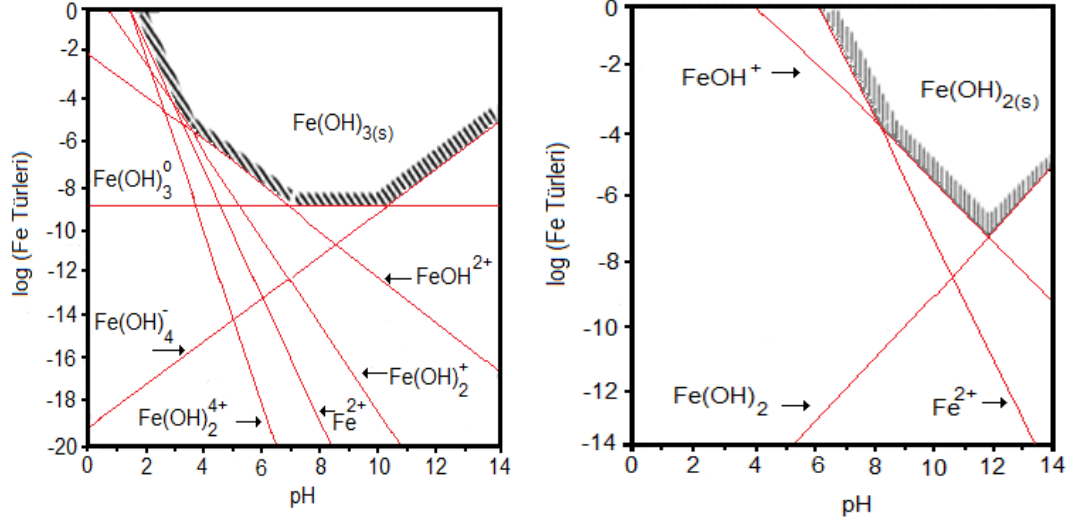
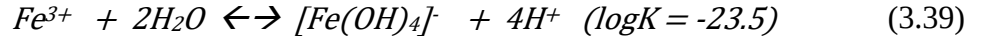
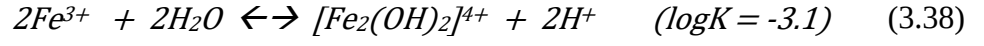


II-Mekanizma'ya göre anot, katot ve çözelti reaksiyonları ise aşağıdaki gibidir:



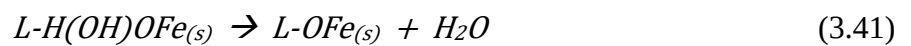
Fe elektrotların kullanıldığı EC prosesinde anotta çözünen Fe(II) iyonları çözeltide hidroliz reaksiyonlarına göre $\text{Fe}_n(\text{OH})_{2n-3n}$ 'e polimerleşirler ($n = 2$ veya 3). Çözeltinin pH bağlı olarak pH 4.5-9.0 arasında oluşan hidroliz reaksiyonları monomerik ve polimerik FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{+4}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_4^{2+}$ gibi Fe-hidroksil türleri oluşturmaktadır. Şekil 3.2'de Fe türlerinin pH a göre değişimi gösterilmiştir. Çözeltide pH 9.50 gibi yüksek bir pH değerlerinde $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ şeklinde anyonik türler oluşmaktadır. Elektrostatik çekim veya kompleksleşme reaksiyonları ile çözeltide $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ veya $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ çökelti flokları meydana gelmektedir [Benefield et al., 1982], [Mollah et al., 2001]. EC prosesinde oluşan metal hidroksit partiküllerinin adsorpsiyon özellikleri çok yüksektir. Suda oluşan Fe(II) ve Fe(III) hidroksil türlerine ait reaksiyonlar (iyonik şiddet = 0 ve 25 °C) aşağıda belirtilmiştir [Benefield et al., 1982]:



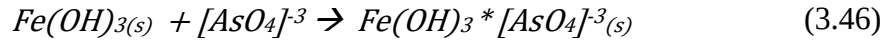
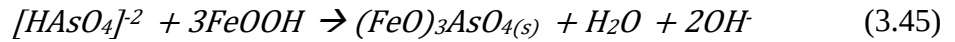
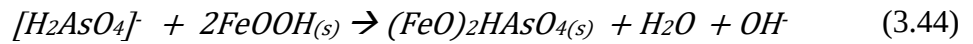
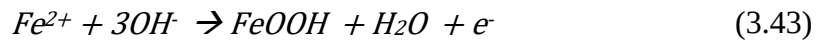
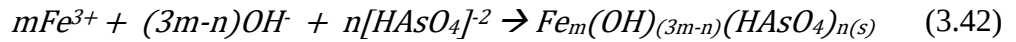


Şekil 3.2: Sulu ortamda pH değerine bağlı olarak Fe türlerinin değişimi.

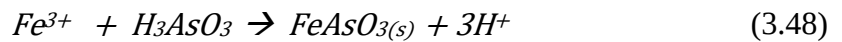
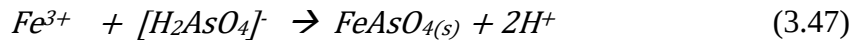
Sulu çözeltide pH'a bağlı olarak çözünen Fe türlerinin; arsenik gibi metalleri, adsorpsiyon veya yüzey kompleks oluşum reaksiyonları ile giderim mekanizmasının daha yüksek olduğu literatürde belirtilmektedir [Gomes et al., 2007], [Hansen et al., 2007], [Kuan et al, 2009]. As(V)'in amorf $Fe(OH)_3(s)$, hidroksi demir oksit (HFO), goethite ($FeO(OH)$) gibi Fe(III) oksitler tarafından kuvvetli bir şekilde adsorplandığı ifade edilmiştir [Gomes et al, 2007]. Fe içeren adsorbentler ile arsenik gideriminde pH' ın etkisi (i). adsorbentler yüksek bir pH'a doğru bir miktar değişmektedir, (ii). arsenik adsorpsiyonunda pH'da biraz azalma olduğu, (iii). adsorbentlerin pH 7.0 civarında tamponlanma etkisi gibi davranışlar sergiledikleri ifade edilmiştir. Bu çalışmalarda pH değişiminin; arseniğin sudan adsorbent üzerine adsorpsiyonuyla veya adsorbent üzerindeki arseniğin çözeltiye geçmesiyle ve sudaki hidrojen iyonunun adsorbent yüzeyine transfer reaksiyonu ile ilgili olduğu belirtilmektedir. Elektrostatik çekim ile kompleksleşmeyi takip eden koagülasyon sonrası kirleticiler sudan $Fe(OH)_{n(s)}$ tarafından giderilmektedir. Yüzey kompleksleşmesi ile sudaki kirletici $Fe(OH)_{n(s)}$ partikül yüzeylerine kimyasal olarak bağlanan bir ligand gibi davranmaktadır [Mollah et al., 2001]. Bununla ilgili reaksiyon aşağıdaki belirtilmiştir.



Fe(III) kationik hidroksil türleri suda alüminyuma benzer reaktif kompleks yapıların oluşturmaktadır. Bu Fe(III) kompleksleri sudaki kirleticilerin giderimini sağlamaktadır [Mollah et al., 2001]. EC prosesi ile arsenik gideriminde, işletme süresinde oluşan Fe hidroksil flokları tarafından adsorpsiyon ve/veya yüzey kompleks oluşum reaksiyonları ile arsenik gideriminin gerçekleştiği ifade edilmiş olup, ilgili reaksiyonlar aşağıda yer almaktadır [Balasubramanian et al., 2009], [Garcia-Lara ve Montero-Ocampo, 2010], [Koby et al., 2012], [Lakshmanan et al., 2009], [Wan et al., 2011].



Nötr pH değerlerinde As(III) ve As(V)'in sudan aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşerek $FeAsO_{3(s)}$ ve $FeAsO_{4(s)}$ bileşikleri şeklinde giderildiği belirtilmiştir [Danilenko et al., 2005]:



Ek olarak; EC esnasında oluşacak hidroksil iyonları, O_3 ve H_2O_2 ile As(III)'i $[H_2AsO_4]^-$ oksitlenmesinin mümkün olduğu ifade edilmiştir. Suda oksijen eksikliği ve olmaması durumunda ise; atomik hidrojen veya Fe ile $AsH_{3(g)}$ indirgenebileceği de belirtilmiştir. Fakat yapılan çalışmalarda $AsH_{3(g)}$ 'in oluşmadığı görülmüştür. Oluşan Fe oksi-hidroksil üzerine arseniğin adsorplandığı belirtilmiştir [Danilenko et al., 2005]. As(V)'in teorik adsorpsiyon kapasitesi 708 mg/g olarak hesaplanmasına rağmen, As(III) ve As(V)'in $Fe(OH)_{3(s)}$ ve $FeOOH$ 'ın adsorpsiyon kapasitesinin 1-250 mg/g belirtilmiştir. Fe oksitin yüzey alanının 105 g/m^2 , adsorpsiyon kapasitesi As(III) için 96.1 mg/g ve As(V) için ise 156.7 mg/g olarak hesaplanmıştır. EC prosesi ile sulardan arsenik gideriminde elde edilen çamurların x-ışınları kırınımı (x-ray diffraction) analizinde proses esnasında oluşan demirin; kristal manyetit (magnetite: Fe_3O_4 ; $Fe_{3-x}O_4$), maghemit (maghemite: Fe_2O_3 veya $\gamma\text{-Fe}_2O_3$), götit veya lepidokrit

(goethite veya lepidocrocite: $\text{FeO}(\text{OH})$), amorf skorotit (scorodite: $\text{FeAsO}_{4(s)}$), simplesit (symplesite: $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}_{(s)}$) ve hidroksi Fe(III) oksit (HFO) olduğu belirlenmiştir [Gomes et al., 2007], [Koby et al., 2013], [Lacasa et al., 2011], [Lakshmipathiraj et al., 2010], [Parga et al., 2005], [Wan et al., 2011], [Van Genuchten et al., 2012]. Oluşan hidroksi veya hidrate Fe(III) oksitlerin (HFO) suda çözünürlüğü oldukça düşük ($K_{sp} = 10^{-38}$) turuncu-kahverengi renkte jelatimsi floklar oluşturur. Bu süspanse katıların yüzey alanı ise yaklaşık $600 \text{ m}^2/\text{g}$ olup, oldukça yüksek arsenik adsorpsiyon kapasitesine sahiptirler [Gutierrez et al., 2010].

Demir anotların elektrokimyasal oksidasyonu ile oluşan Fe(III) iyonları sonucu çözeltinin pH'ına bağlı olarak monomerik ve polimerik hidroksil kompleksleri oluşmaktadır. Oluşan bu hidroksi veya poli hidroksi metalik bileşikler koagülasyona neden olacak şekilde zıt iyonlar gibi dispers partiküllere ve oldukça yüksek afiniteye sahiptirler. Çözünmez formdaki FeOOH yüzeyleri üzerine arsenik bağlanarak giderim gerçekleşmektedir. pH 7'de çözeltide As(V)'in % 60 $[\text{HAsO}_4]^{2-}$ ve % 40 ise $[\text{H}_2\text{AsO}_4]^-$ formunda bulunmaktadır. pH 4-8 arasında oluşan $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ 'in arsenik gideriminde çok etkili olduğu ifade edilmektedir [Basha et al., 2009]. Ayrıca hem As(III) hem de As(V) amorf $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$, hidroksi Fe(III) oksit (HFO) ve goethite (FeOOH) gibi Fe(III) oksitler tarafından adsorplandığı görülmüştür. 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 şeklindedir.

EC prosesi süresince zaman arttıkça anot yüzeylerinden çözünerek oluşan demir hidroksil flokları; ya yüzeyde kompleks oluşumu ya da elektrostatik çekim ile arsenik giderimi gerçekleştirmektedir. Yüksek akım yoğunlukları veya yüksek işletme sürelerinde oluşan hidroksil miktarı arttığından giderim veriminde artış göstermektedir. Arsenik gideriminde oluşan demir arsenat (FeAsO_4) ile demir hidroksit ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) birleşerek $\text{FeAsO}_4 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3$ oluşturmaktadır. Fakat nötral ve yüksek pH'larda demir arsenat termodinamik olarak kararlı değildir. Kristal demir üç arsenat ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) çözünür şekilde bir davranış sergilemektedir. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ve $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 'nin K_{sp} (çözünürlük çarpımı) değerleri sırasıyla $K_{sp, \text{Fe}(\text{OH})_3} = 4 \times 10^{-38}$ ve $K_{sp, \text{Fe}(\text{OH})_2} = 8 \times 10^{-16}$ olup, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ve $\text{Fe}(\text{OH})_2$ şeklinde çökmesi için gerekli pH değerleri sırasıyla ≥ 5 ve > 9 'dır. Bu yüzden demir türleriyle ya bir kimyasal bileşik oluşturarak ya yüzey kompleks adsorpsiyonu ile ya da her ikisi de aynı anda gerçekleşerek giderim sağlanmaktadır [Garcia-Lara ve Montero-Ocampo, 2009]. Buna göre Fe(II)'nin Fe(III)'e oksidasyonu

önemli olup, EC prosesinde genellikle oluşan Fe(III) As(V) gideriminde etkili olmaktadır. Bu yüzden EC prosesinde Fe(OH)_{3(s)} partikülleri veya çökeltilerinin oluşumu önemlidir [Zhuang et al., 2009]. Anotta elektrolitik olarak çözünen demir, EC reaktöründeki sudaki çözünmüş oksijen konsantrasyonu ve pH koşullarına göre Fe(III)'e oksitlenmesi arsenik giderim verimini etkilemektedir. Ayrıca elektrolitik reaksiyonlar sonucunda suyun oksidasyonu sonucu oluşan oksijenin oluşan demir hidroksil türleri üzerinde etkili olduğu ifade edilmektedir [Zhuang et al., 2009]. Bununla birlikte; yüksek akım yoğunluklarında EC prosesinde O_{2(g)} gazı çıkışı olacaktır. Havayla oksidasyon sonucu Fe(II), Fe(III)'edönüşebilir, ancak bu reaksiyon pH'ya bağlıdır ve oldukça yavaştır. pH 6.56 değerinin altında reaksiyon oldukça yavaş iken pH 7'nin üzerinde hızlıdır [Benefield et al., 1982].

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

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 5cm 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 Fe₂O₃) ve angelellite (% 0.26 Fe₄As₂O₁₁) belirlenmiştir. Kütle balansı hesaplamalarına göre As gideriminde arseniğin % 64.9-94.9'nın oluşan çamurda adsorplandığı, % 10.5-15.6'sının AsH₃ dönüştüğü, % 0.03-1.1'nin reaktör ve elektrotlarca adsorplandığı ve geri kalanının ise çözeltide bulunduğu ifade edilmiştir.

Bir diğer çalışmada; Fe, Al ve Ti elektrotlar kullanılarak EC prosesi ile laboratuvar ölçeğinde arsenik giderimi incelenmiş olup, Fe elektrotların arsenik gideriminde daha etkili olduğu saptanmıştır [Kumar et al., 2004]. AY = 0.65-1.53 mA/cm²'de arsenik gideriminin çok hızlı ve pH = 6-8 arasında arsenik giderimi üzerine pH'nın etkisinin olmadığı saptanmıştır. EC prosesi ile As(III) giderim veriminin kimyasal koagülasyondan daha iyi, fakat As(V) giderim veriminin ise kimyasal koagülasyon ile aynı olduğu bulunmuştur. EC reaktörü 1.5 L, reaktördeki çözelti hacmi 1 L, herbir elektrotun yüzey alanı 36 cm² ve iki elektrot arası mesafe 0.5 cm'dir. Arsenik çözeltileri % 1'lik NaOH çözeltisinde As₂O₃ çözülerek hazırlandı ve kullanılmadan önce saf su ile seyreltilti. Ayrıca Na₂HAsO₄.7H₂O'den arsenat çözeltisi hazırlanmıştır. Bu stok çözeltilerden musluk suyuna istenen konsantrasyonda arsenik ilave edilerek EC deneylerinde kullanılan çözeltiler hazırlanmıştır. Musluk suyunun pH = 7.2-7.5, bikarbonat alkalitesi 45-50 mg/L CaCO₃, çözünmüş Fe, fosfat ve arseniğin bulunmadığı ifade edilmiştir. Fe elektrotlar ile As³⁺ giderimi 1.53 mA/cm² ve pH = 7.1'de > % 99 arsenik giderimi, 100 Clomb/L'de 10 µg/L çıkış As elde edilmiştir. Al elektrotlar ile AY 2.19 mA/cm² 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 Cloumb/L ve arsenik konsantrasyonu 0.164-0.278 mg/L arasında değişmiştir. İşletme süresi 5 dakikada yaklaşık % 50-60 arsenik giderim verimi bulunmuş olup, çıkış 10 ppb konsantrasyon değerine ulaşılmıştır.

Kuzey Meksika'da La Comarca Lagunera bölgesindeki kuyu sularında arsenik konsantrasyonlarının 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 (10 cm x 15.4 cm), elektrotlar arası mesafe 6 mm, 1200 mL'lik bir EC reaktörü ile La Comarca Lagunera bölgesindeki kuyu sularından arsenik giderilmiştir. Kuyu suyu arıtılmadan önce 600 mL/dakika debiyle hava beslemesi yapılmıştır. Giriş As konsantrasyonu 20 mg/L ve $j = 3.7-4.6$ mA/cm² ($i = 4-5$ A ve $U = 20-40$ V) yaklaşık 1.5 dakikada arseniğin büyük ölçüde giderildiği gözlenmiştir. Aynı araştırmacılar La Comarca Lagunera bölgesindeki bir başka kuyu suyunun (arsenik konsantrasyonu 0.025-0.05 mg/L; iletkenlik 600-4000 μ S/cm ve pH 5.5-7.1) arıtımında pilot ölçeklerde EC reaktörü kullanmıştır. Reaktörde kalış süresi 1 dakika, voltaj 20-30 V ve akım 5 amper koşullarında EC'dan sonra >% 99 üzerinde (EC çıkış As konsantrasyonu: 0.002 mg/L, çıkış pH 8.50 ve iletkenlik 500-2000 μ S/cm) arsenik giderimi sağlanmıştır.

Meksika Torreon şehrindeki kuyu sularından As giderimi için bir mobil proses ile (Lamar mobil pilot tesisi) çalışmalar yapılmıştır [Parga et al., 2005]. Mobil prosesin 30 L/dakika kapasitesi, kuyu suyu arsenik konsantrasyonu 0.04 mg/L ve pH 7.0'dir. 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 tesiste arsenik konsantrasyon çıkışı 0.002 mg/L (verim >% 99) olup, pilot tesis çalışmalarında elde edilen değerlere benzerlik göstermiştir. Mobil tesis ile arıtılan kuyu suyu kapasitesi 2500 m³/gün olup, güç ihtiyacı yaklaşık 216 kWh/gün ve enerji maliyeti 0.002 US \$/m³'dür. Bu sistem ile As giderim maliyetinin sudaki As konsantrasyonu ile doğrudan ilgili olduğu belirlenmiştir. 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 bir 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, aynı EC prosesinin hava enjeksiyonlu arıtımında ise; çıkış arsenik konsantrasyonu 0.002 mg/L (% 99.77) ve çıkış pH 8.30 bulunmuştur. Akım verimliliği hava enjeksiyonsuz ve hava enjeksiyonlu EC prosesi için sırasıyla % 97.3 ve % 99.9 olarak hesaplanmıştır. Arıtım çıkış iletkenlik değerinin 500-2000 μ S/cm arasında değiştiği görülmüştür.

Bir diğer çalışmada iki paralel elektrotun kullanıldığı bir EC reaktörü ve sedimentasyon tankından oluşan sürekli akımlı reaktör (5.5 L) ile arsenik içeren atıksuların arıtımı gerçekleştirilmiştir [Hansen et al., 2007]. 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, $j = 1.2 \text{ A/dm}^2$ 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 A/dm^2 'de ulaşıldığı, kalış süresi EC reaktöründe 9.4 dakika ve sedimentasyon kısmında ise 80 dakika olarak hesaplanmıştır.

EC prosesi ile sudan As giderimi için farklı elektrot çiftleri kullanılarak gerçekleştirilen bu çalışmada elde edilen sonuçlar Tablo 3.5'de verilmiştir [Gomes et al., 2007].

Tablo 3.5: EC Prosesinde Farklı Elektrot Çiftleri ile Arsenik Giderimi İncelemesi.

Elektrot	pH	Arsenik konsantrasyon (mg/L)		Giderim verimi (%)	t_{EC} (dk)	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

Laboratuvar ölçeğinde 250 mL'lik bir kesikli reaktörde; elektrotlar arası mesafe 30 mm, 30 mm × 20 mm × 0.5 mm boyutunda Al ve 30 mm × 25 mm × 0.5 mm boyutunda Fe elektrot kullanılarak istenen As konsantrasyonlarındaki su numuneleri hazırlanmış ve EC prosesi uygulanmıştır. 1.32 g/L As_2O_3 alınarak % 20'lik KOH çözeltisinde çözülmüş, ardından fenoftalein dönüm noktasına kadar % 20'lik H_2SO_4 ile nötrale edilmiş, % 1'lik H_2SO_4 ile litreye seyreltilerek gereken numuneler stok çözeltiden hazırlanmıştır. Araştırmacılar; As türlerinin (As(III), As(V)'in) amorf $\text{Fe}(\text{OH})_3$, hidroksi demir oksit (HFO), goethite ($\text{FeO}(\text{OH})$) gibi Fe^{3+} oksitler tarafından

kuvvetli bir şekilde adsorplandığını ifade etmiştir. 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 şeklindedir. Fe elektrotların kullanıldığı EC prosesinde ya bileşik oluşumu veya yüzey kompleks adsorpsiyonu veya herikisi ile oluşan demir türleriyle arsenik giderimi gerçekleştiği ifade edilmektedir. Fe-Al ve Fe-Fe elektrot çiftlerinin As giderim verimi oldukça yüksek olmuştur. Al-Fe elektrot çifti pH 6'da optimum giderim sağlamıştır. Oluşan arıtma çamuru; x-ışınları difraktometresi (XRD), taramalı elektron mikroskopu (SEM/EDAX), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) ve Mössbauer spektroskopisi ile analiz edilmiş, arseniğin nasıl adsorplandığı ve ne tür bileşikler oluşturduğu detaylı bir şekilde tetkik edilmiştir. Bununla birlikte; Fe ve Al nin oluşturduğu bileşikler 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 alüminyum oksitler şeklinde ifade edilmiştir.

Çinko (Zn), pirinç (Cu-Zn), bakır (Cu) ve demir (Fe) elektrotlar EC prosesinde kullanılarak arsenikle kirlenmiş içme sularının arıtımı incelenmiştir [Maldonado-Reyes et al., 2007]. Laboratuvar ölçeğinde gerçekleştirilen deneylerde; başlangıç 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 hazırlanmış)'dir. Elektrotlar arası mesafe 1.5 cm, numune hacmi 0.75 L (reaktör hacmi 1 L). Kullanılan disk elektrotun çapı 12.7 mm, kalınlığı 3 mm ve alanı 1 cm^2 'dir. Diğer elektrot plaka şeklinde olup, alanı 20 cm^2 'dir. Başlangıç As konsantrasyonu $130 \mu\text{g/L}$ olan numunede Fe elektrotlar kullanıldığında As giderimi 10 dakikadan daha az zamanda sağlanmıştır. Maksimum arsenik giderim verimi yüzdeleri; Fe, Zn, Cu-Zn ve Cu elektrotlar için sırasıyla $>93\%$, $>93\%$, $>73\%$ ve $>67\%$ şeklindedir. Fe, Cu ve Zn elektrotlar ile As giderimi için optimum $j = 12 \text{ mA/cm}^2$ ve istenen $10 \mu\text{g/L}$ çıkış As değerine sırasıyla 3.3, 10 ve 20. dakikalarda ulaşılmıştır. Çözünmez FeOOH yüzeyleri üzerine arsenik tutunması ile giderim gerçekleşmektedir. pH 7'de As(V) 'in 60% 'ı HAsO_4^{2-} ve 40% 'ı H_2AsO_4^- şeklindedir. Bu durumda sudaki FeOOH tarafından $[\text{H}_2\text{AsO}_4]^-$ türünün, $(\text{FeO})_2\text{HAsO}_{4(s)}$ ve $[\text{HAsO}_4]^{2-}$ türünün ise $(\text{FeO})_3\text{AsO}_{4(s)}$ giderildiği ifade edilmiştir.

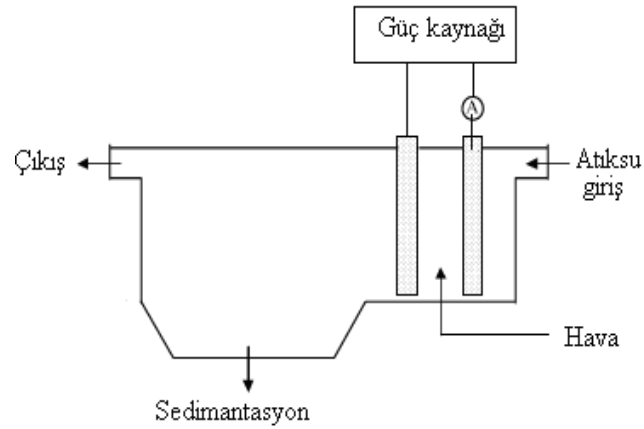
Bir diğer çalışmada EC prosesinde; modifiye sürekli akışlı (MEC), türbülanslı akışlı (TEC) ve hava ile karıştırılan (AEC) EC reaktörlerinde Fe elektrotlar kullanılarak arsenik giderimi gerçekleştirilmiştir [Hansen et al., 2007]. Bu reaktörlerin görünümü Şekil 3.3'de (a, b, c şeklinde) verilmiştir. Türbülanslı akış EC reaktöründe; 6 adet Fe

elektrot (3 anot ve 3 katot) kullanılmış, toplam anot alanı 5 dm², akış hızı 30 mL/dakika, toplam atıksu hacmi 100 mL ve EC biriminin hacmi 1.5 L'dir. Hava ile karıştırılan EC reaktöründe 15 cmx11 cm boyutlarında dikdörtgen ve hacmi 2.5 L, hücre içinde 7.5 cm ve 5 cm çaplarında iki silindir Fe plaka (yüksekliği 8.2 cm), hücrenin tabanından 3 cm yüksekte ve 2.5 L atıksu yerleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar ise Tablo 3.6'de verilmiştir. Çalışmada 100 mg/L arsenik konsantrasyonu j = 1.2 A/dm² şartları ile modifiye ve hava karışımli reaktörün kullanıldı proseslerde çıkış arsenik konsantrasyonu 2 mg/L'ye düşürülmüştür.

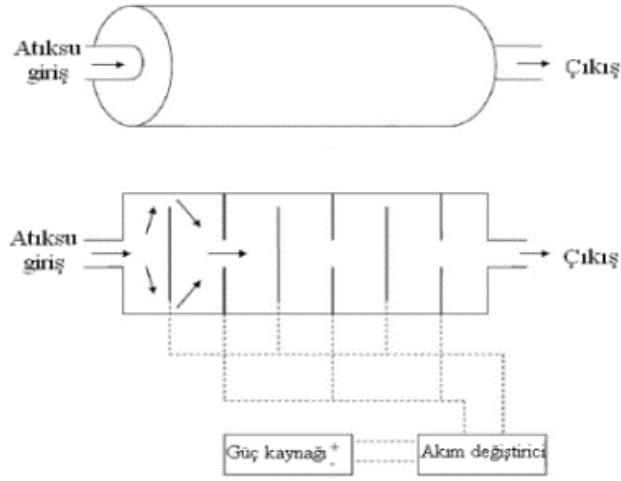
Tablo 3.6: Üç Farklı EC Reaktörü ile As Giderimi İçin Elde Edilen Sonuçlar.

Reaktör türü	C _{As} (mg/L)	NaCl ilavesi	j (A/dm ²)	S/V (m ² /m ³)	t _{EC} (saat)	R _e (%)	SS (dk)	Q (C)	C _{Fe2+} (mol)	Fe/As oranı
MEC	100	Yok	0.8	50	3	80	120	13,478	0.070	21.8
MEC	101	Yok	1.2	50	3	>98	90	15,163	0.079	19.9
MEC	103	Yok	1.5	50	3	97	90	18,954	0.098	25.3
TEC	101	Yok	1.3	33	3	40	-	70,200	0.364	6.8
TEC	102	Yok	2.0	33	3	15	-	108,000	0.560	27.9
TEC	105	Yok	2.8	33	3	5	-	151,200	0.783	115.0
AEC	105	Yok	0.5	6.5	2	58	-	4,347	0.023	12.1
AEC	105	Yok	1.2	6.5	2	>98	-	9,274	0.048	13.7
AEC	105	Var	1.2	6.5	2	>98	-	9,274	0.048	13.7

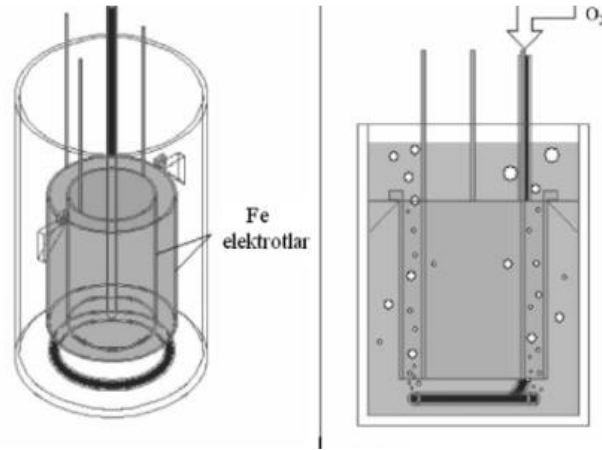
*SS: kararlı durum süresi, C_{Fe2+} : teorik oluşan Fe miktarı (C_{Fe2+} = C/2F, F: Faraday sabiti), (S/V): elektrot yüzey alanı/reaktör hacmi oranı,



MEC (modifiye sürekli akışlı)



TEC (türbilanslı akışlı)



AEC (hava ile karıştırılan)

Şekil 3.3: Arsenik gideriminde kullanılan, modifiye sürekli, türbilanslı ve hava ile karıştırılan EC reaktörleri.

Hava ile karıştırmalı silindirik EC reaktöründe (20 cm x 10 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) $16.7 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ve kullanılan çözelti hacmi 1 L) ile arsenik giderilmiştir [Hansen et al., 2008a]. EC reaktöründe hava ve O_2 kullanılmış olup, 5 mL/dakika debiyle reaktöre verilmiştir. $j = 60\text{-}180 \text{ A/m}^2$ ve 60-420 dakika işletme sürelerinde arsenik giderimi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.7’de verilmiştir. 1000 mg/L As % 96’lık bir verimle 40 mg/L’ye arsenik giderim hızı 0.08-0.1 mg As/Kulon(C), Fe/As oranı 4-6 mol/mol ölçülerek giderilmiştir. Aynı araştırmacıların; sürekli akışlı EC reaktördeki çalışmaları da Tablo 3.8’de verilmiştir. 1000 mg/L As 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) sağlamıştır [Hansen et al., 2008b].

Tablo 3.7: Hava Karıştırılmalı EC Reaktörü ile As Giderimi İçin Elde Edilen Sonuçlar.

C ₀ (mg/L)	Hava/O ₂ ilavesi	i (A)	t _{EC} (dk)	C _{e,As} (mg/L)	C _{e,Fe} (mg/L)	R _e (%)	Giderilen As (mg As/C)	Oluşan Fe (mol)	Fe/As oranı
5000	Hava	2	300	4700	-	6	0.0069	0.18656	42-62
5000	Hava	3	300	4500	-	10	0.0139	0.27984	35-55
5000	O ₂	3	300	1130	<1	77	0.0716	0.27984	5.4-6.0
5000	O ₂	3	420	45	<1	99	0.0633	0.39178	5.9-7.7
1000	O ₂	0	180	1010	60	0	-	0.00011	-
1000	O ₂	1	180	170	<1	85	0.0768	0.05597	3.6-6.6
1000	O ₂	2	180	60	-	94	0.0653	0.11193	3.8-8.9
1000	O ₂	3	180	40	<1	96	0.0444	0.16790	3.8-13
100	Hava	2	60	<2	-	>98	0.0136	0.03731	20-28
100	O ₂	2	60	<2	-	>98	0.0136	0.03731	21-28

Tablo 3.8: Sürekli Akış EC Reaktör ile As Giderimi İçin Elde Edilen Sonuçlar.

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

Çalışma verilerine göre; çözelti akış hızı arttıkça arsenik giderim veriminin azaldığı görülmüştür. Tam karışımli reaktörde (CSTR) için $C_t = C_0 \cdot e^{-t/\tau}$ ise; $\tau = [(-t/\log(C_t/C_0))]$ formülasyonu ile alıkonma süresi hesaplanmıştır.

Fe elektrotların (Fe anot, 304 çelik katot, elektrot boyutları 13 cm x 10 cm, 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 yoğunluğundan önemli ölçüde etkilendiği ifade edilmiştir. Arsenik giderimi için optimum pH 4 ve $j = 75 \text{ A/m}^2$ (25, 50, 75 ve 100 A/m²'de sırası

ile % 58.1, % 88.6, % 99.3 ve % 100), krom giderimi için ise pH 2 ve $j = 50 \text{ A/m}^2$ olarak bulunmuştur. Elektrotlar arası mesafe ve başlangıç konsantrasyonunun azalması ile giderim verimliliğinin arttığı ve 100 rpm karıştırmanın uygun olduğu belirtilmiştir.

Farmakoloji endüstrisi atıksularından 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 elektrot çiftleri (Al-Al, Al-Fe, Fe-Fe) kullanılmıştır. Aktif anot yüzey alanı 35 cm^2 'dir. Sentetik atıksu örneklerinden (50 mg/L As(III) ve 50 mg/L As(V)) elde edilen sonuçlara göre; her üç elektrot çifti için pH 6, akım yoğunluğu: 0.48 A/dm^2 ve işletme süresi: 10 dakika olmak üzere optimum işletme koşullarında % 99.9 giderim verimi sağlanmıştır. Kimyasal oksijen ihtiyacı ve arsenik gideriminde; Fe elektrotların Al ve hibrid elektrotlara göre çok 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 veriminde artış görülmüştür.

Bakır ergitme, 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 $j: 2 \text{ A/dm}^2$ 'de % 91.4 As ve % 37.1 sülfat giderim verimi ve 1.5 A/dm^2 akım yoğunluğunda % 100 As giderimi sağlanmıştır. As giderim veriminin yüksek olmasının nedeni; pH 4-8 arasında oluşan $\text{Fe(OH)}_{3(s)}$ olduğu bildirilmiştir.

Saf su ile hazırlanan sentetik arsenik çözeltileri ($1 \times 10^{-3} \text{ M As(III)}$ ve As(V) , ve $1 \times 10^{-2} \text{ M NaCl}$ elektrolit) kullanılarak As giderimi gerçekleştirilmiştir [Kuan et al., 2009]. EC reaktöründe Al veya Fe elektrotlar bipolar paralel kesikli şekilde bağlanmış, voltaj 25-30 V ve sabit akım 0.4 amper, 25°C ve 400 rpm şartlar altında deneyler gerçekleştirilmiştir. Arıtım 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 verim elde ettiği görülmüştür. Asidik şartlarda daha yüksek giderim verimleri elde edilmiştir. Fe elektrotların As(III) giderim veriminin oldukça yüksek olduğu, fakat Al elektrotlar için aynı durum gözlenmediği belirtilmiştir. As(III) iyonları; Fe hidroksitlerin iç yüzeylerine kuvvetli bir şekilde bağlanmış, fakat Al hidroksit dış yüzeylerine zayıf bir şekilde adsorplanmıştır. 40 dakikalık arıtım süresinde Al elektrotlar % 80 As(III) giderim verimi sağlanmaktadır.

Al elektrotlar ile 5 dakikalık işletme süresinde alkali sistemin pH değeri biraz azalmakta, pH 9 civarında Al hidroksitin tamponlanması da 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 giderimi gerçekleşmektedir. Burada ($\equiv$) sembolü katı yüzeyleri göstermektedir. Ayrıca, Al ve Fe elektrotlar birlikte çökeltme ($\text{Fe}_m(\text{OH})_{(3m-n)}(\text{HAsO}_4)_n(s)$ ve adsorpsiyon ($\equiv\text{Al-OAs(O)}_2\text{(OH)}_{(s)}$, $\equiv\text{FeO}_2\text{As(O)(OH)}_{(s)}$) ile arsenik giderimini gerçekleştirmektedir.

EC prosesi ile arsenik giderimi üzerine yapılan önemli çalışmalardan birinde yaklaşık 190 $\mu\text{g/L}$ As(V) içeren, pH 8.07'ye ayarlanmış model içme suyu kullanılmıştır [Garcia-Lara and Montero-Ocampo, 2009]. Kullanılan diğer su örneği ise Meksika'nın kuzey bölgesindeki kuyulardan temin edilmiştir 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 özelliklerine sahip yeraltı suyudur. Ayrıca yeraltı suyuna hem 1 g/L olacak şekilde bir silika adsorpsiyon inhibitörü ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ilave edilerek hem de etmeden EC deneyleri gerçekleştirilmiştir. Dışarıdan sirkülasyonlu bir reaktör sisteminde; arıtılan su hacmi 5 L, 2 katot ve bir anot (AISI 1018 karbon çelik plaka, boyutları 15.24cm x 15.24cm x 0.63cm 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 debi ile EC reaktörüne giriş yapmıştır. Tüm çalışmalarda Fe(II)'nin Fe(III)'e oksitlenmesi için 1.50 L/dakika hızıyla reaktöre sürekli hava verilmiştir. Her bir deney öncesi ve sonrası pH ölçülmüş, 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 değerleri elde edilmiştir. Aşırı enerji tüketimine neden olmamak için silika inhibitörü olarak magnezyum klorür ilave edilmeyen su örneklerine 1 g/L NaCl ilave edilmiştir. Bu maddeler eklenmeden önce model su ve yeraltı suyu örneklerinin iletkenlik değerleri 20°C'de sırasıyla 983.7 ve 1018 $\mu\text{S/cm}$, bu maddeler ilave edildikten sonar 1897.2 ve 1931.8 $\mu\text{S/cm}$, yeraltı su örneğine silika inhibitörü ilave edildikten sonar ise 1863.4 $\mu\text{S/cm}$ ölçülmüştür. Model su örneği için EC deneyleri 15, 30 ve $j = 45 \text{ A/m}^2$, yer altı suyu için ise 45 A/m^2 'de deneyler gerçekleştirilmiştir. EC işleminde arsenik analizi için örnekler yeraltı suyu için 8 dakika içinde ve model su örneği için ise 5 dk içinde alınmıştır. Model su örneğine EC prosesinden As gideriminde uygulanan j arttıkça 10 $\mu\text{g/L}$ As değerini sağlamak için gereken elektroliz süresinin kısaldığı görülmüş olup; 15, 30 ve 45 A/m^2 için arıtım süresi sırasıyla 2, 0.5 ve 0.08 dakika

olduğu gözlenmiştir. Bu işletme süresindeki değişim; oluşan Fe hidroksit dozajı ile ilgili yüzey kompleks oluşum reaksiyonları ve elektrostatik çekim ile arseniğin giderilmesi ile açıklanmaktadır. Yer altı su örneğinden arsenik gideriminde ise; silika adsorpsiyon inhibitörü (SAI) ilave etmeksizin 6.5 dk. ve SAI ilavesi ile ise 3.5 dakikada yeraltı suyunda 10 µg/L çıkış arsenik konsantrasyonu elde edilmektedir. Arıtım süresi 2 dakikada SAI ilavesiz % 40 (53.2 µg/L ve SAI ilaveli ise % 90 (13 µg/L) arsenik giderimi sağlanmıştır. 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. Bu sonuçlar silika gideriminin As gideriminde önemli rol oynadığını göstermektedir. Yeraltı suyuna SAI ilavesi ile gerçekleştirilen EC'da $MgHAsO_4$, $Mg_3(AsO_4)_2$, 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 µg/L'den 114 µg/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 $q_e = 128.33$ µg/g (teorik ise $q_e = 130.15$ µg/g), $k_2 = 0.007$ g/µg dk. ve $R^2 = 0.98$ iken; SAI ilaveli yeraltı suyu için ise deneysel $q_e = 131.05$ µg/g (teorik ise $q_e = 130.96$ µg/g), $k_2 = 0.02$ g/µg dakika ve $R^2 = 0.99$ olarak hesaplanmıştır.

Farklı 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 µS/cm, sertlik 131.64 mg/L $CaCO_3$, toplam As 133 µg/L, As(III) 10.51 µg/L, As(V) 122.49 µg/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/m² arasında sıvı geçiş hızının artması ile arıtım süresinin arttığı saptanmıştır. Akım yoğunluğu 30 A/m²'de 0.875 ve 1.75 L/dakika akış hızlarında sırası ile 90 ve 120 dakika arıtım süresi elde edilir iken, 45 A/m²'de aynı

sıvı akış hızlarında 45 ve 90 dakikalık arıtım süreleri bulunmuştur. Bu işletme süreleri 10 µg/L çıkış toplam As konsantrasyonu dikkate alınarak belirlenmiştir. 30 A/m² de ve 3.5 L/dakika koşullarında ise arıtım süresi >6 dk. 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, 2010]. Reaktörden çıkan su 6 mm cam boncuklarla doldurulmuş 20 mm'lik bir kolondan geçirilmiştir. Musluk suyuna Na₂HAsO₄.7H₂O'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 % 2'lik bir farkla daha iyi olduğu 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 sağlanmıştır. Ayrıca çıkış su pH'ı 9.5 ölçülmüştür.

Toplam arsenik konsantrasyonu $C_0 = 148 \pm 5$ µg/L olan (113 ± 3 µg/L As(III) ve 35 ± 2 µg/L As(V)) bir yeraltı suyu ön ozonlama yapıldıktan sonra bir yukarı akışlı dielektrik bariyer deşarjlı bir reaktör ve 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. Ozonlama

ve elektrolitik reaktörden geçirildikten sonra ise yeşil kum (greensand), Birm (adsorbent) ile As giderme verimleri ise sırasıyla % 96.6 ve % 99.5 bulunmuştur. As(V) giderme veriminin As(III)'den daha yüksek olduğu görülmüştür.

EC ile arsenik giderimi gerçekleştirilen bir diğer çalışmada EC reactor özellikleri; 250 mL, elektrotlar aynı boyutta ve yüzey alanı 4.2 cm^2 ve elektrotlar arası 1.5 cm 'dir [Balasubramanian et al., 2009a, 2009b]. Fe ve Al elektrotların kullanıldığı bu proseste deneysel tasarım parametreleri (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 bölümde bulunan yeraltı suyundan EC prosesi ile arsenik giderimi sağlanırken enerji ve elektrot tüketimi analiz edilmiştir [Martinez-Villafane et al., 2009]. Yeraltı suyunun kimyasal özellikleri: arsenik 131 µg/L , pH 7.22, iletkenlik 1067 µS/cm , sertlik $250.35 \text{ mg/L CaCO}_3$, 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 proseste; 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; $d = 3 \text{ mm}$, $\text{LM} = a$, $\text{S/V} = 0.466 \text{ cm}^{-1}$, $j = 3 \text{ mA/cm}^2$ 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 and Montero-Ocampo, 2010]. Elektrotlar arası mesafenin arıtıma katkısı % 61.04 olarak hesaplanmıştır.

Sentetik ve gerçek bakır ergitme atıksularından, Fe elektrotlar ile hava kullanılan tam karışımli 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/m² (i = 2 A), 4 g/L NaCl, 1001 mg/L Cu(II) ve 2.868 mg/L As başlangıç konsantrasyonlarında elde edilmiştir. Gerçek atıksularda; aynı işletme koşullarında ve pH 3.5, 5.0 ve 6.5 değerlerinde, 294 mg/L Cu(II) ve 1007 mg/L As başlangıç konsantrasyonlarında her ikisinden de >% 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 arıtılabileceği görülmüştür.

Sentetik olarak hazırlanan çözeltilerden arsenic; elektrokoksiasyon-elektrokoagülasyon prosesi birlikte kullanılarak 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 dk içinde giderilebildiği saptanmıştır. En yüksek As giderme veriminin pH 8’de 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; 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) içeren yeraltı suyundan EC prosesi ile As(III) ve As(V) giderimi yapılmış ve giderim verimliliği 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), çözünmeyen formdaki Fe(III) ve (Fe(OH)_{3(s)}/FeOOH_(s))’nin önemli olduğu

ifade edilmiştir. pH azaldıkça çözünür Fe(II) konsantrasyonunun arttığı, 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 düşünülmektedir. pH 7.5’da demirin % 70-80’i çözeltide Fe(OH)_{3(s)} formunda olduğu için 2 dakika sonunda As(V) gideriminin çok yüksek olduğu, bununla birlikte çıkışta hala çözünür formda demir olduğu görülmüştür.

Farklı toplam As konsantrasyonuna sahip iki atıksu (10,290 ± 190 mg/L As ve pH 0.5 ± 0.2 de), (2200 ± 50 mg/L As ve pH 2.1 ± 0.1 de) hacmi 1.5 L olan silindirik yukarı hava akışlı kesikli bir EC reaktörü kullanılarak (h = 20 cm ve çap = 10 cm) arıtılmıştır [Nunez et al., 2011]. İkinci atıksu örneğinin pH değeri Ca(OH)₂ kullanılarak ayarlanmıştır. Reaktöre yükseklikleri 10 cm olan iç içe geçmiş 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. Proses özellikleri; işletme süresi 180 dakika, uygulanan akım 2.5 A, nano Fe partikül dozajı 90 g/L, son pH değeri 1.5 iken % 7.6 As giderimi bulunmuştur. pH 2’ye ayarlanan ikici 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 As 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 dm²’dir. Katotlar ise paslanmaz çelik ve anotlar ile aynı boyuttadır. 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 (>R² = 0.99) ve 30 dk 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 iken 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 giderimini olumsuz 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 doğal 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 cm^2 'dir. Sentetik su örneklerinde (sülfat, fosfat ve silikat bulunmayan) As(III) 100 $\mu\text{g/L}$, pH 5.0-8.0 koşullarında; 30 dakikada arsenik konsantrasyonu 10 $\mu\text{g/L}$ ve 90 dakikada ise 1 $\mu\text{g/L}$ 'nin düşürülmüştür. Aynı örneklerden (pH 7.0'de) 10 $\mu\text{g/L}$ çıkış As konsantrasyonu için; başlangıç As(III) 1000 $\mu\text{g/L}$ için 90 dakika, As(V) 1000 $\mu\text{g/L}$ için ise 45 dakika arıtım süresi gerekmektedir. Sentetik su örneklerinde (sülfat, fosfat ve silikat bulunmayan) As(V) 100 $\mu\text{g/L}$ 'de pH 5.0, 6.0, 7.0, 8.0 ve 9.0 değerlerinde çıkış As konsantrasyonu 10 $\mu\text{g/L}$ değerini sağlamak için sırasıyla 15, 15, 5, 75 ve 75 dakikalık arıtım süreleri gerekmiştir. Kullanılan yeraltı sularında (pH 6.8-7.1 iken), toplam As konsantrasyonu 400-700 $\mu\text{g/L}$, çözünmüş Fe 0.5- 4 mg/L, As(V) 0-125 $\mu\text{g/L}$ ve fosfat konsantrasyonu 144-753 $\mu\text{g/L}$ arasındadır. EC prosesi ile arıtılan yeraltı sularının çöktürülme ve filtrasyonu sonucu analiz edilen çıkış sularında birkaç örnek dışında toplam As ve fosfat tespit edilmemiştir. Fakat çöktürme işlemi sonunda alınan örneklerde (51-7.9 $\mu\text{g/L}$ arasında) ise birçoğunun 10 $\mu\text{g/L}$ değerini aştığı görülmüştür. Ayrıca yeraltı sularının EC ile arıtımında elektrik maliyeti 0.11 $\$/\text{m}^3$ olarak hesaplanmıştır.

Farklı bir çalışmada; elektrokoksidasyon-elektrokoagülasyon reaktörü ile sulardan arsenik ve flüorür birlikte giderilmek istenmiştir [Zhao et al., 2011]. Kullanılan reaktör araştırmacıların 2010 yılında çalışılan reaktördür [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 florür ve % 100 As; 4 adet Al elektrot kullanıldığında ise % 89 florür ve % 7.5 As; 3 adet Al ve 1 adet Fe elektrot kullanılması halinde % 81 florür 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 ama florür giderimini etkilediği, en yüksek florür gideriminin ise pH 6'da olduğu saptanmıştır.

Fe ve Al plaka elektrotların kullanıldığı 750 mL numune hacmine sahip 81 mm x 81 mm x 126 mm boyutlarında bir EC reaktörü ile düşük konsantrasyonlarda (150 µg/L) arsenik içeren içme sularının As giderimi gerçekleştirilmiştir [Koby et al., 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'da 2.5 dakika işletim süresinde % 94.1 ve Al elektrotlar ile pH 7'de 4 dakikalık işletim süresinde % 93.5 giderim verimi sağlanmıştır. Fe ve Al elektrotlar için işletme maliyeti sırasıyla 0.0047 ve 0.0064 €/m³ olarak hesaplanmıştır. Aynı reaktörler kullanılarak diğer bir çalışmada ise farklı işletme koşullarında monopolar paralel elektrot bağlantı şeklinde 2.5 A/m² akım yoğunluğu ve başlangıç 75-500 µg/L As konsantrasyonlarında 10 µg/L değerinin altında çıkış As konsantrasyonu sağlamak amacıyla Fe elektrotlar için 12.5 dakika, pH 6.5'da 0.02 €/m³ ve Al elektrotlar için ise 15 dakika işletme süresi, pH 7'de, 0.017 €/m³ değerleri optimum olarak bulunmuştur [Koby et al., 2011b].

Sürekli akışlı reaktörde laboratuarda hazırlanan su örneklerinden boyutları 10 x 10 cm olan Fe ve Al elektrotlar kullanılarak As giderimi araştırılmıştır [Lacasa et al., 2011]. Elektrotlar arası mesafe 9 mm, başlangıç As konsantrasyonu 20 mg/L ve destekleyici elektrolit olarak 1000 mg/L NaCl kullanılmıştır. Çıkış suyunda 10 µg/L As değerini sağlamak amacıyla; akım yoğunluğu 2 mA/cm² değerinin altında iken Al elektrotların Fe elektrotlar kadar verimli olmadığı, pH 7.0- 9.0 arasında As giderim veriminin % 99.9 olduğu ve pH'nın bu deney düzeneğinde As gideriminde sınırlayıcı parametre olmadığı tespit edilmiştir.

EC prosesi ile iki seviyeli beş faktöriyel deneysel tasarım ile (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) arıtım süresi (30-120 s)) kullanılarak musluk suyundan As gideriminin modellenmesi yapılmıştır [Majumder ve Gupta, 2011a]. Kullanılan musluk suyunun kimyasal özellikleri: alkalinite 320-350 mg/L CaCO₃, 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 şeklindedir. EC reaktöründe anot ve katot olarak 2 adet plaka elektrot ($12.8 \times 7.6 \times 0.3$) kullanılmıştır. Elektrotlar arası mesafe ise 3 cm'dir. Bu tasarım 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 payı < % 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 saptanmış, bikarbonat alkalinitesinin As giderim verimi üzerine pozitif etkisinin ihmal edilebilecek kadar az 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., 2014]. EC prosesinde $0.02\text{-}100 \text{ mA/cm}^2$ 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 oktahetra yokluğunda EC çökeltilerinin arseniği etkili şekilde bağlayan köşeleri oktahektra nano boyutta polimerlere benzediği görülmüştür.

Hava ile karıştırılan EC reaktörü ($20 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$) boyutlarında diktörgen ve hacmi 1.5 L, hücre içinde 7 cm ve 5 cm çaplarında 10 cm yüksekliğinde iki silindir Fe plaka, hücrenin tabanından 3 cm yüksekte, elektrot yüzey alanı/hacmi (S/V) = $16.7 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ve kullanılan çözelti hacmi 1 L ile arsenik giderilmiştir [Hansen et al., 2008(a)].

EC reaktöründe hava ve O₂ kullanılmış olup, 5 mL/dakika olarak reaktöre verilmiştir. $AY = 60-180 \text{ A/m}^2$ ve 60-420 dakika işletme sürelerinde arsenik giderimi incelenmiştir. Arsenik konsantrasyonu 1000 mg/L'den 40 mg/L'ye (% 96) düşürülmüş, arsenik giderim hızı ise 0.08-0.1 mg As/Coloumb ve Fe/As oranı 4-6 mol/mol olarak bulunmuştur. Aynı 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 (akım = 3 A, 0.06 L/dakika ve 100 mg As/L koşullarında) sağlanmıştır [Hansen v.d., 2008(b)]. Ayrıca teorik olarak Fe/As oranı ise 1.3-1.5 olarak (1000 mg As/L'de) bulunmuş olup, reaktör bu şekilde işletilmiştir. Oksijen akış hızı 1.7 L/dakika'dır. Çözelti akış hızı arttıkça (0.06-0.24 L/dakika) arsenik giderim veriminin azaldığı (100 mg/L As için 0.06, 0.12 ve 0.24 L/dakika için sırası ile % 88, % 80 ve % 50) sonucuna varılmıştır.

Bir diğer çalışmada; laboratuvar ölçeğinde hava enjeksiyonlu EC prosesinde Langmuir Isothermi kullanılarak demir türleri üzerinde arsenik adsorpsiyonunun termodinamik özellikleri incelenmiştir [J.R. Parga et al., 2014]. X-ışını Kırınımı ve Taramalı Elektron Mikroskopisi, EC sırasında oluşan katı ürünleri karakterize etmek için kullanılmıştır. EC proses; 6 cm x 3 cm boyutlarında 5 cm aralıklarla Fe elektrotlar, 400 ml cam beher içine yerleştirilerek uygulanmıştır. Tablo 3.9'de arsenik adsorpsiyon deneyleri için oluşturulan koşullar ve Tablo 3.10'da demir türlerine adsorbe edilen arsenik türleri ($N=V(Co-Ce)/W$ formülü kullanılmış) verilmiştir. EC ürünleri incelendiğinde; manyetit partiküllerinin ve amorf demir oksihidroksitlerin bulunduğu ve bu çalışmada arseniğin demir türüne başarıyla % 99 verimle adsorbe edildiği görülmüştür. ΔH° , ΔG° ve ΔS° negatif değerler olarak hesaplanmıştır. Bu da sırasıyla prosesin egzotermik olduğunu, EC tarafından demir türüne yapılan arsenik adsorpsiyonunun spontan bir süreç olduğunu ve As'nin adsorpsiyonu sırasında adsorbanın iç yapısında önemli bir değişikliğin olmadığını göstermektedir.

Tablo 3.9: Arsenik Adsorpsiyon Deneyleri İçin Oluşturulan Koşullar.

Numune	Konsantrasyon (mg/L)	Sıcaklık(°C)	pH	Akım(A)	Hücre Potansiyeli (V)	Zaman (dk)
1	1	20	2.86	0.49	8.5	5
2	2	20	3.02	0.52	12	5
3	5	20	2.9	0.44	10	5
4	7	20	3.05	0.41	12.8	5
5	13	20	2.9	0.48	10.7	5
6	20	20	3.02	0.5	10.25	5

7	30	20	4.14	0.75	6.68	5
---	----	----	------	------	------	---

Tablo 3.10: Demir Türlerine Adsorbe Edilen Arsenik Türleri.

Numune	Co As (mmol/L)	Ce As (mmol/L)	W: Çözünen elektrot kütlesi (g)	N: Dengede Fe türlerine adsorbe edilen As miktarı (mmol/g)
1	0.013347	0.0002	0.028435	0.161827
2	0.026695	0.0006	0.033658	0.270655
3	0.066737	0.0009	0.025534	0.901994
4	0.093432	0.002	0.023793	1.344981
5	0.173518	0.00049	0.027855	2.118223
6	0.266951	0.0126	0.029016	3.067147
7	0.400427	0.0168	0.043523	3.084857

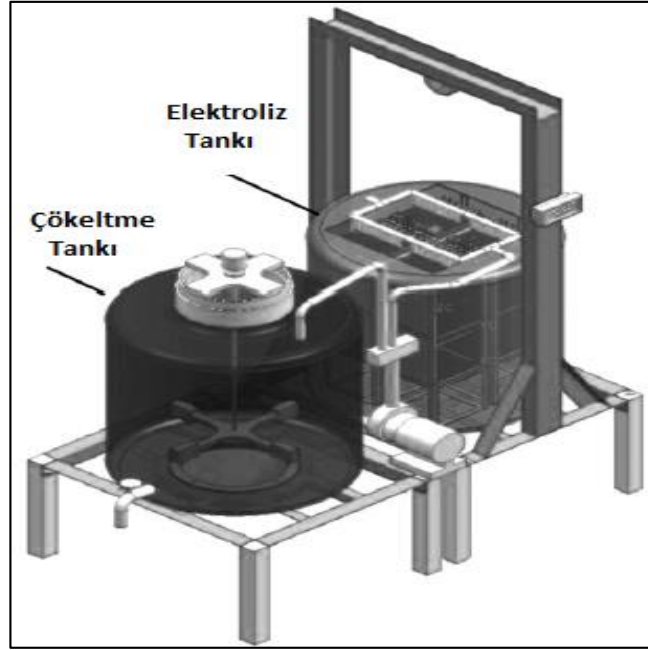
¹Co As (mmol/L): Başlangıç As konsantrasyonu (mmol/L),

²Ce As (mmol/L): Denge helindeki As konsantrasyonu (mmol/L)

Batı Bengalde Elektrokoagülasyon prosesi ile arsenik gideren 700L'lik iki farklı tanktan oluşan kesikli arıtma ünitesi (ECAR) kurulmuş, 3.5 aylık süre içinde doğal yeraltı sularından As giderimi ve giderimi etkileyen bazı parametreler ile ilgili optimizasyon çalışmaları yapılmıştır [Amrose, 2014]. ECAR arıtım ünitesi Şekil 3.4'te verilmiştir. ECAR ünitesi 600L su arıtma kapasitesine, birbirine kendinden geçmeli paralel yumuşak demir elektrotlara (2 cm aralıklı, 5 anot ve 5 katot, her biri 625 mm x 250 mm x 4 mm) sahiptir. ECAR prosesinde; elektroliz tankından çökeltme tankına pompa ile geçen suyun bir kısmı aynı pompa vasıtasıyla elektroliz tankına nozullar ile geri devir yaptırılmaktadır. Geniş çaplı pas oluşumunu ve pasivasyonu en aza indirmek, her bir plakanın anot- katot olarak dönüşümlü kullanımı sağlamak amacıyla ünitenin akım yönü değiştirilebilir özellikte yapılmıştır.

Elektroliz süresi 1 saatte 3-4 defa olacak şekilde ifade edilmiştir. Çökeltme tankına çökelmeyi hızlandırmak amaçlı alum ilavesi (6-15 mg/L dozajı yapılarak, 2 dk, 130 rpm karıştırılmıştır) yapılmıştır. 2 saat süre ile çökeltme beklenmiş, bunun ilk 20 dakikasında 15 rpm'de karıştırılmıştır. Her arıtım döngüsünde 520 L arıtılmış su (As konsantrasyonları < 5 µg/L, WHO'nun içmesuyu standartlarını sağlayan Fe ve Al konsantrasyonları) ürün olarak alınmıştır. Reaktör voltajı başlangıçta 45 A akımı üretecek şekilde ayarlanmış ancak kullanılan akım < 5A geçmemiştir. Proses sonucu oluşan çamur miktarının belirlenmesi amacıyla; 600 L'lik reaktörden bir döngüde oluşan çamur birkaç gün boyunca 100 ° C'de bir fırında kurutulmuştur. Fe plakaların bakımı belirli günler ve haftalarda hafif bir şekilde fırçalanarak basitçe gerçekleştirilmiştir. Bulanıklık seviyeleri, burada test edilen koşullar altında kendi WHO-MCL'sini karşılamadı. ECAR prosesi işletimi kolay, maliyet açısından

uygulanabilir bulunmuştur. Bununla birlikte; arıtılmış suda bulanıklık seviyeleri (5-11 NTU) WHO'nun standartlarını karşılayamamış, çökeltim sonucu oluşan çamurun ise bertarafı için ek bir çalışma yapılmamıştır. Çalışma bu konular üzerine geliştirilmeye açıktır.



Şekil 3.4: ECAR Prosesi.

Fe elektrot kullanılan EC prosesi, düşük maliyetle arseniği ortadan kaldırmakta ve yer altı suyunun iyileştirilmesi için gerçekçi, sürdürülebilir bir seçenek olmaktadır. Bununla birlikte, bu teknik, arsenikle kontamine sudaki bakteri yükünü azaltmak için bir yöntem olarak incelenmemiştir [Amrose and Delaire, 2015]. Bu çalışmada Bengal havzasında içmesuyu kaynağı olarak kullanılan arsenikle kirlenmiş yeraltı sularında organik madde yoğunluğu ve e. coli bakterileri tespit edilmiştir. Bu durum yeraltı sularından arsenik gidemi için Fe elektrot kullanılarak EC prosesi uygulanmasının; organik madde ve E. Coli giderimine etkisi olup, olmadığını gündeme getirmiş, giderim verimleri araştırılmıştır. Bangladeş kırsalındaki 125 sığ kuyu suyunda yapılan bir araştırma, 50 ug / L'nin üzerinde arsenik konsantrasyonları olan kuyuların % 30'unda ciddi E. Coli seviyelerine sahip olduğunu, arsenik ve fekal kontaminasyonun eş zamanlı olduğunu ortaya koymuştur. Reaktör 200 mL yeraltı suyu içine iki adet (1cm x 8cm boyutlarında) Fe elektrotu (% 98 Fe, 0.5 mm kalınlık, 0.5 cm aralık, 3 cm²su altında kalan alan, 0.3-10 mA/cm² akım yoğunluğu) daldırmak suretiyle başlangıç As konsantrasyonu 460 µg/L olan numune ile pH 6.6 -7.5 değerleriyle

işletme süresi 90-120 dk olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. pH 7.5'da eş zamanlı As ve E. coli zayıflaması ölçülmüş olup; 0.5, 1.5 ve 2.5mM Fe dozları için, Fe-EC, sırasıyla 1.9, 3.7 ve 4.4 log zayıflamaları elde edilmiştir. Arsenik, 0.5 mM Fe'de 450 µg/L'den 116 µg/L'ye azaltılmış ve 1.5 mM'lik ve üzeri Fe dozlarında WHO'nun önerdiği maksimum kirletici seviyesinin altına düşürmüştür. Benzer şekilde 2 mM'lik ve üzeri Fe dozlarında ise E. Coli giderimimin WHO'nun standartlaemı sağladığı görülmüştür Bu çalışmada, Fe-EC'nin, 3 mg/L-C doğal organik madde varlığında dahi, Bengal yer altı suyundan bakteri kirliliğini yeterince azaltabileceğini ve arsenik giderme işlemine zarar vermeyeceğini göstermiştir. Arsenikten etkilenmiş bölgelerde Fe-EC ile yeraltısuyunun ıslahı klor veya UV dezenfeksiyonuna ihtiyacı ortadan kaldırılabilmektedir.

Tablo 3.11'de sulardan arsenik gideriminde çeşitli elektrotlar ve optimum koşullarda elde edilen verimler belirtmiştir.

Tablo 3.11: Sulardan EC ile Arsenic Giderimi Üzerine Yapılmış Çalışmalar.

EC reactor ve su türü	Elektrot tipi	Optimum koşullar	R_e (%)	Referans
BECR ve SW	Fe-Al hibrit plaka	$pH_i = 7, j = 0.47 \text{ A/dm}^2, t_{EC} = 20 \text{ dk.}, Q_{hava} = 0.00-0.64 \text{ L/dk.}, C_o = 500 \mu\text{g/L As(III)},$ ve $OC = 0.0782 \text{ \$/m}^3$.	99.9	[Song et al., 2016].
BECR ve GW	Fe plaka Fe ball	$pH_i = 7.6, i = 0.3 \text{ A}, As = 285 \mu\text{g/L As(V)}, t_{EC} = 6 \text{ dk.}, OC = 0.101 \text{ \$/m}^3$ (Fe plaka), $t_{EC} = 20 \text{ dk.},$ ve $OC = 1.55 \text{ \$/m}^3$ (Fe bilye).	96.9 (Fe plaka) 99.3 (Fe bilye)	[Koby et al., 2015].
BECR ve SW	Fe ball	$pH_i = 7.2, i = 0.5 \text{ A}, t_{EC} = 1.2 \text{ dk.}, C_o = 150 \mu\text{g/L As(V)}, d_p = 5 \text{ mm}, h = 4.8 \text{ cm}, Q_{hava}$ $= 9.9 \text{ L/dk.},$ ve $OC = 0.031 \text{ \$/m}^3$.	99.2	[Şık vd., 2015].
CECR ve GW	Al plate	$j = 6 \text{ mA/cm}^2, As = 134 \mu\text{g/L}, Q_w = 0-1 \text{ L/dk.}, u = 0.91 \text{ cm/s},$ ve $ENC = 1.19 \text{ kWh/m}^3$.	92.6	[Alcacio et al., 2014].
BECR (pilot) ve GW	Fe plaka	$q = 400 \text{ C/L}, U = 2.1 \pm 0.1 \text{ V}, As = 266 \pm 42 \mu\text{g/L},$ ve $OC = 0.84-1.04 \text{ \$/m}^3$.	>98.2	[Amrose et al., 2014].
BECR veya CECR ve SW	hybrid Fe-Al plaka	$pH_i = 7, j = 2.5 \text{ A/m}^2, C_o = 150 \mu\text{g/L As(V)}, Q_w = 0.05 \text{ L/min } (\tau_{EC} = 20 \text{ dk.}), t_{EC} = 1$ dk. (BECR) ve 3 dk. (CECR), $q_e = 97.27 \text{ mg/g},$ ve $OC = 0.00202 \text{ €/m}^3$ (BECR) ve 0.0091 €/m^3 (CECR).	>95.80 (BECR) 96.07 (CECR)	[Koby et al., 2014].
BECR ve SW	Fe plaka	$pH_i = 4, j = 0.54 \text{ mA/cm}^2, t_{EC} = 45 \text{ dk.}, C_o = 100 \text{ mg/L As(III)},$ karıştırma hızı = 150 rpm, ve $ENC = 0.52 \text{ kWh/m}^3$.	>99.9	[Can et al., 2014].
BECR ve SW	Fe plaka	$j = 5.64 \text{ A/m}^2, t_{EC} = 5 \text{ dk.}, C_o = 112.3 \mu\text{g/L As(III)}, ENC = 0.0156 \text{ kWh/m}^3, ELC =$ $0.0509 \text{ kg/m}^3,$ ve $OC = 0.067 \text{ €/m}^3$.	93.9	[Koby et al., 2013].

CECR (pilot) ve GW	Fe plaka	$j = 0.02-100 \text{ mA/cm}^2$, $t_{EC} = 5-90 \text{ dk.}$, $d = 3 \text{ cm}$, $As = 80-760 \text{ } \mu\text{g/L}$, $veOC = 0.22 \text{ } \$/\text{m}^3$	97.6-99.9	[Amrose et al., 2013].
--------------------	----------	---	-----------	------------------------

Tablo 3.11: Devam.

EC reaktor ve su türü	Elektrot tipi	Optimum koşullar	R_e (%)	Referans
BECR ve SW	Fe plaka	$pH_i = 7$, $Fe^{3+} = 4 \text{ mg/L}$, $C_o = 100 \text{ } \mu\text{g/L}$ As(V), $t_{EC} = 26 \text{ h}$, $OC = 0.066 \text{ } \$/\text{m}^3$ (CC-MF: kimyasal koagülas dozajı dosage = 4 mg/L (anodik), $t_{EC} = 16 \text{ saat}$, $veOC = 0.12 \text{ } \$/\text{m}^3$ (EC-MF).	97 (CC-MF) 95 (EC-MF)	[Molgora et al., 2013].
BECR veSW	Al, Fe or Zn hibrit plaka	$pH_i = 5-8$, $C_o = 2-5 \text{ mg/L}$ As(V), $U = 3 \text{ V}$, $vet_{EC} = 12 \text{ dk.}$ (Al-Fe çifti). $pH_i = 7$, $C_o = 2 \text{ mg/L}$ As(V), $U = 3 \text{ V}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, and $t_{EC} = 10 \text{ dk.}$ (Fe-Zn çifti).	99.9 (Al-Fe) 98.8 (Fe-Zn)	[Ali et al., 2012a]. [Ali et al., 2012b].
CECR ve GW	Al plaka	$pH_i = 5$, $j = 5.78 \text{ mA/cm}^2$, $As = 5.4 \pm 16.4 \text{ } \mu\text{g/L}$, $DOC = 9.31 \pm 0.51 \text{ mg/L}$, $d = 2.8 \text{ cm}$, $A/V = 0.248 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$, $Q_w = 4.3 \text{ L/h}$, $\tau_{EC} = 62.8 \text{ dk.}$, $U = 17 \text{ V}$, $ELC = 0.066 \text{ kg/m}^3$, $veENC = 1.7 \text{ kWh/m}^3$.	85 (As) 77 (DOC)	[Mohora et al., 2012].
BECR-1 ve SW BECR-2 ve GW	Fe çubuk (BER-1) Fe plaka (BER-2)	BECR-1 için: $pH_i = 7$, $C_o = 100-1000 \text{ mg/L}$ As(III) veya As(V), $t_{EC} = 30-90 \text{ dk.}$ (As(III) için) ve $15-45 \text{ dk.}$ (As(V) için), $Q_{hava} = 60 \text{ mL/dk.}$, $i = 22 \text{ mA}$, $U = 12 \text{ V}$, $veENC = 0.5 \text{ kWh/m}^3$. For BECR-2: $i = 2 \text{ A}$, $U = 12 \text{ V}$, $As = 449-677 \text{ } \mu\text{g/L}$, $ENC = 0.72-0.78 \text{ kWh/m}^3$, and $OC = 0.11 \text{ } \$/\text{m}^3$.	90.1-99.1 (BECR-1) 96.2-99.9 (BECR-2)	[Wan et al., 2011].
BECR ve SW	Fe veya Al plaka	$pH_i = 6.5$ (Fe için) ve 7 (Al için), Monopolar elektrot bağlantı şekli, $j = 2.5 \text{ A/m}^2$, $C_o = 150 \text{ } \mu\text{g/L}$ As(III), $t_{EC} = 2.5 \text{ dk.}$ (Fe için) ve 4 min (Al için), $OC = 0.0047 \text{ } \$/\text{m}^3$ (Fe için) ve $0.0064 \text{ } \$/\text{m}^3$ (Al için).	94.1 (Fe için) 93.5 (Al için)	[Koby et al., 2011a].

BECR ve SW	Fe plaka	$i = 3 \text{ A}$, $t_{EC} = 2 \text{ dk.}$, $C_o = 1.18 \text{ mg/L As(III)}$, $veA = 57 \text{ cm}^2$.	98.56	[Majumder and Gupta, 2011a].
BECR ve GW	Fe plaka	$j = 45 \text{ A/m}^2$, $t_{EC} = 6.5 \text{ dk.}$, $As = 133 \text{ } \mu\text{g/L}$, $Q_r = 3 \text{ L/min}$, $Q_{air} = 1.5 \text{ L/dk.}$, $ENC = 0.606 \text{ kWh/m}^3$, $ELC = 0.113 \text{ kg/m}^3$, $veq_e = 128.33 \text{ } \mu\text{g/g}$.	>92.5	[Garcia-Lara and Montero-Ocampo, 2010].

Tablo 3.11: Devam.

EC reaktor ve su türü	Elektrot tipi	Optimum koşullar	R_e (%)	Referans
BECR veSW	Fe plaka	$pH_i = 8$, $C_o = 899 \text{ } \mu\text{g/L As(III)}$ ve $980 \text{ } \mu\text{g/L As(V)}$, $j = 0.24 \text{ mA/cm}^2$, $vet_{EC} = 20 \text{ dk.}$	>99	[Zhao et al., 2010a].
BECR veSW	Fe plaka	$pH_i = 7$, $j = 0.2 \text{ A/dm}^2$, $t_{EC} = 15 \text{ dk.}$, $C_o = 0.5 \text{ mg/L As(V)}$, $q_e = 30.844 \text{ mg/g}$.	98.6	[Vasudevan et al., 2010a].
BECR veSW	Fe çubuk	$pH_i = 6.5$, $C_o = 0.05 \text{ mg/L As(III)}$ ve $As(V)$, $Q_r = 500 \text{ mL/dk.}$, $i = 28 \pm 2 \text{ mA}$, $t_{EC} = 20-30 \text{ dk.}$, $veq_e = 1-12 \text{ } \mu\text{g As(III)/mg Fe}$ or $10-80 \text{ } \mu\text{g As(V)/mg Fe}$.	80-95	[Lakshmanan et al., 2010].
BECR veSW	Fe çubuk	$j = 5.2 \text{ mA/cm}^2$, $t_{EC} = 10 \text{ dk.}$, Elektrolit = 0.01 M NaCl , $C_o = 10 \text{ mg/L As(III)}$ veya $As(V)$, $veq_e = 86.78 \text{ mg As/g Fe}$.	99.8	[Lakshmipathiraj et al., 2010].
CECR ve GW	Fe plaka	$j = 45 \text{ A/m}^2$, $As = 133 \text{ } \mu\text{g/L}$, $Q_w = 0.875 \text{ L/dk.}$, $\tau_{EC} = 1.6 \text{ dk.}$, $t_{EC} = 0.75 \text{ dk.}$, $ENC = 0.103 \text{ kWh/m}^3$, $veELC = 0.022 \text{ kg/m}^3$.	99	[Garcia-Lara et al., 2009].
BECR ve GW	Fe plaka	$i = 3 \text{ mA/cm}^2$, $t_{EC} = 20 \text{ saniye}$, $d = 3 \text{ mm}$, $As = 131 \text{ } \mu\text{g/L}$, $A/V = 0.466 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$, $U = 4.54 \text{ V}$, $Q_{hava} = 1.6 \text{ L/dk.}$, $veQ_r = 2.5 \text{ L/dk.}$, $ENC = 0.059 \text{ kWh/m}^3$, $veELC = 0.0096 \text{ kg/m}^3$.	>92.4	[Martinez-Villafane et al., 2009].

BECR ve SW	Fe plaka	$pH_i = 7$, $t_{EC} = 50$ min, $j = 0.5-1.5$ A/dm ² , $C_o = 100$ mg/L As(V), $q_e = 0.0032$ mg/g (Langmuir isotherm).	94	[Balasubramanian et al., 2009].
BECR ve SW	Fe veyahibrit Al-Fe plaka	$pH_i = 6-10$, $j = 0.48$ A/dm ² , $t_{EC} = 10$ dk., $C_o = 10$ mg/L As(III) veya As(V), Fe-Fe ve Al-Fe.	>99.9	[Deniel et al., 2008].
BECR ve SW	Fe plaka	$pH_i = 4$ (As için) ve $pH_i = 2$ (Cr için), $j = 75$ A/m ² (As için) and 50 A/m ² (Cr için), $t_{EC} = 30$ dk., $d = 1.4$, karıştırma hızı = 100 rpm, ve $C_o = 15$ mg/L As(III) veya Cr(VI).	99.3 (As) 99.2 (Cr)	[Thella et al., 2008].

Tablo 3.11: Devam.

EC reaktor ve su türü	Elektrot tipi	Optimum koşullar	R_e (%)	Referans
BECR ve SW	Hibrit Fe-Al plaka	$pH_i = 4$ (Al-Fe için) ve $pH = 2.4$ (Fe-Fe için), $j = 30$ A/dm ² , $t_{EC} = 60$ dk., $C_o = 13.4$ mg/L, Al-Fe, ve Fe-Fe elektrot çifti.	>99.6	[Gomes et al., 2007].
BECR ve SW	Fe, Zn veya Cu plaka	$j = 1.5$ mA/cm ² , $pH_i = 6.1-6.4$, $t_{EC} = 40$ dk. (Fe ve Zn için) ve 60 dk. (Cu-Zn ve Cu için), $C_o = 68-130.5$ mg/L As(V).	93 (Fe or Zn) >73 (Cu-Zn) >67 (Cu)	[Maldonado-Reyes et al., 2007].
CECR veya BECR ve SW	Fe plaka (CECR) Silindirik Fe (BECR)	$C_o = 101$ mg/L, $j = 1.2$ A/dm ² , $A/V = 6.5$ m ² /m ³ , $Q_w = 3$ L/saat, $\tau_{EC} = 90$ dk. (CECR). $C_o = 105$ mg/L, $j = 1.2$ A/m ² , $t_{EC} = 120$ dk., $A/V = 6.5$ m ² /m ³ (BECR).	>98	[Hansen et al., 2007].
CECR (pilot) ve GW	Fe plaka	$i = 5$ A, $U = 20-30$ V, $As = 25-300$ µg/L, $pH_i = 7$, $\tau_{EC} = 1$ min, $Q_w = 30$ L/min, and $OC = 0.002$ \$/m ³ .	99	[Parga et al., 2005].
BECR ve SW	Fe plaka	$pH_i = 7$, $j = 1.53$ mA/cm ² , $t_{EC} = 60$ dk., $q = 100$ C/L, $C_o = 2$ mg/L As(V) veya As(III), $veq_e = 150$ mg As(V)/g Fe veya 250 mg As(III)/g Fe.	>99.5	[Kumar et al., 2004].
BECR ve SW	Fe plaka	$pH_i \geq 3$, $t_{EC} = 15-20$ dk., $C_o = 0.5-5$ mg/L As(III), elektriksel gradyant = 200 V/m, $veq_e = 0.45-90.91$ mg/g Fe ($C_o = 0.5-100$ mg/L As için).	>99	[Pinisakul et al., 2002].

A/V : the total active electrode area/volume of treated water in the reactor ratio, BECR: batch EC reactor, CECR: Continuous EC reactor, C_o : initial arsenic concentration, ELC : electrode consumption, ENC : energy consumption, GW: groundwater, i : applied current, j = current density, OC : operating cost, q : charge loading, Q_{air} : air flow rate, Q_r = recirculation rate, Q_w : water flow rate, q_e : adsorption capacity, R_e : removal efficiency, SW: synthetic water sample, t_{EC} : operating time, τ_{EC} : residence time in EC reactor, u : the mean linear flow rate

4. MATERİYAL ve METOT

4.1. Materyal

Bu çalışmada, Kütahya ilinin Merkezi ile Tavşanlı ve Hisarcık ilçelerinde yer alan arsenik ihtiva eden üç farklı yeraltı suyu temin edilmiştir. Kütahya Merkez Kırka Mahallesi'nde bulunan yer altı suyu Kırka, Tavşanlı ilçesi Dulkadir Mahallesi'nde bulunan yer altı suyu Dulkadir, Hisarcık ilçesinin Yukarı Yoncağaç Köyü'nde bulunan yeraltı suyu ise Yukarı Yoncağaç yeraltı suyu şeklinde isimlendirilmiştir. Bu yeraltı sularından farklı elektrot tiplerinde (Fe plaka, Fe bilyeler ve Fe talaşlar) ve farklı akımlar uygulanarak (0.025, 0.050, 0.10, 0.30 amper) arsenik giderimleri analiz edilmiştir. Çalışmalarda kullanılan yer altı sularının özellikleri Tablo 4.1'de yer almaktadır.

Tablo 4.1: EC Prosesinin Uygulandığı Yer Altı Sularının Özellikleri.

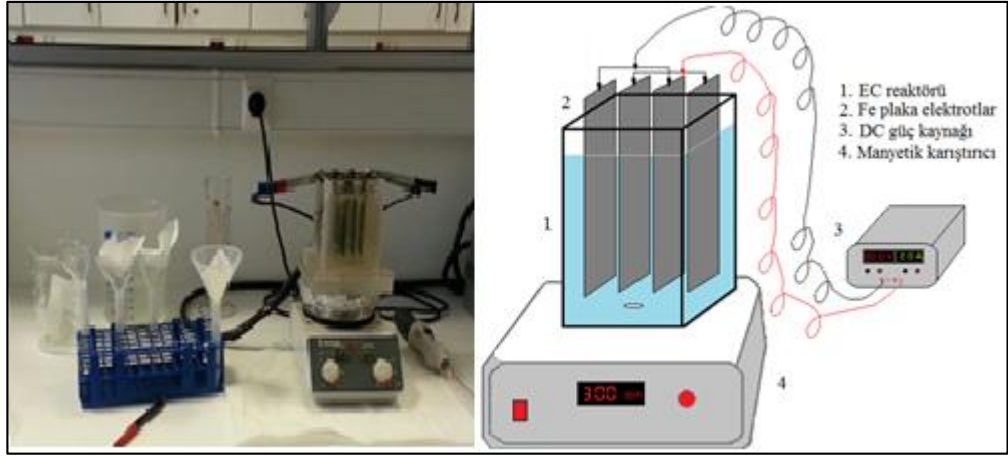
Parametreler	Yukarı YoncağaçYeraltı suyu (GW-1)	Dulkadir Yeraltı suyu (GW-2)	Kırka Yeraltı suyu (GW-3)
T (°C)	23.40	23.40	23.40
pH (-)	8.11	7.59	6.85
Elektriksel iletkenlik (mS/cm)	0.432	1.435	6.00
Toplam çözünmüş katı madde (mg/L)	358	1200	5010
Tuzluluk (ppt)	0.39	1.37	6.30
Toplam organik karbon (mg/L TOC)	3.1	2.7	1.3
Toplam alkalinite (mg CaCO ₃ /L)	240	350	900
Bikarbonat alkalinitesi (mg HCO ₃ ⁻ /L)	201	325	845
Toplam sertlik (mg/L CaCO ₃)	21.6	78.1	450.3
Sülfat (mg SO ₄ /L)	56.8	72.5	82.2
Nitrat (mg NO ₃ -N/L)	7.7	9.4	10.8
Klorür (mg Cl/L)	8.4	12.3	11.6
Bor (mg/L)	2.8	6.4	38.5
Karbonat Sertliği (mg/L CaCO ₃)	16.98	44.9	55.22
Fe (mg/L)	0.64	0.26	0.11
Mn (mg/L)	0.15	0.09	0.10

Toplam As konsantrasyonu ($\mu\text{g/L}$)	538.8	1132.1	52,000
--	-------	--------	--------

4.2. Metot ve Deneyin Yapılışı

Demir plaka, bilye ve talaş elektrotların kullanıldığı EC prosesi ile GW-1, GW-2 ve GW-3 yeraltı su örneklerinden arsenik giderimi çalışmaları kesikli bir reaktörde gerçekleştirilmiştir.

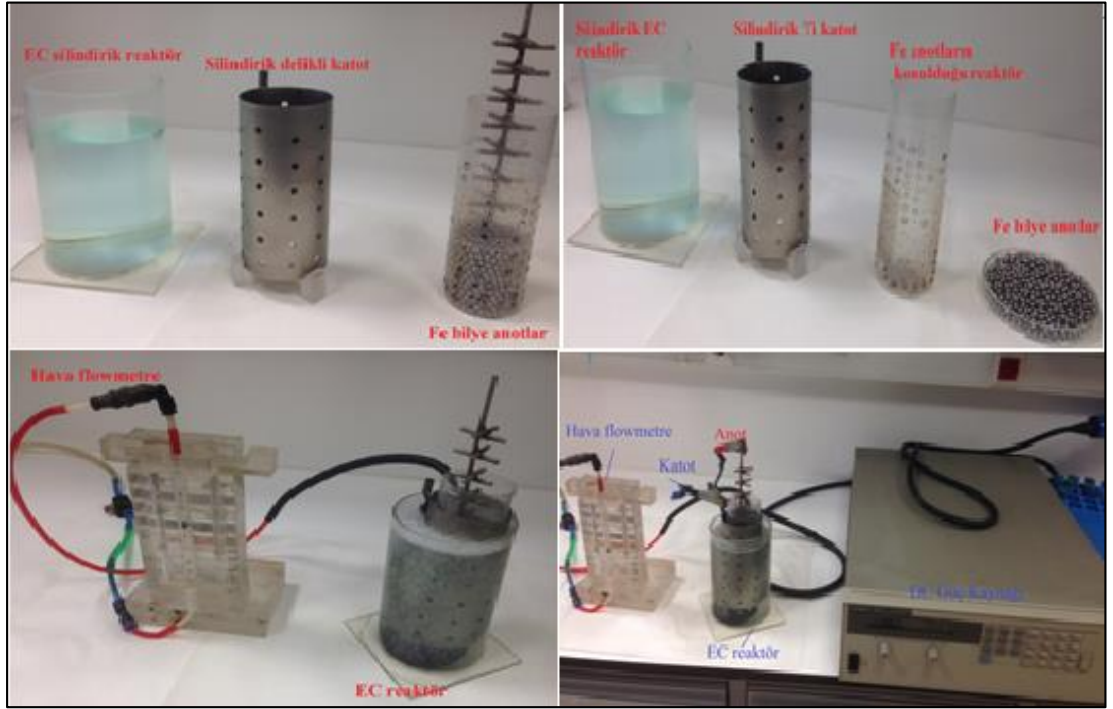
Kullanılan EC reaktörlerin özellikleri: Şekil 4.1’de kullanılan EC reaktöründe plaka tipi Fe anotlar kullanılmıştır. Bu reaktöre 4 Fe plaka elektrot (2 anot + 2 katot) yerleştirilmiştir. Kullanılan Fe plaka anot boyutları (en $\times$ boy $\times$ kalınlık) 4.8 cm $\times$ 7.3 cm $\times$ 3 mm ebatlarında ve $>99\%$ saflıktadır. Toplam aktif anot yüzey alanı ise 210 cm² ve elektrotlar arası mesafe ise 1 cm’dir. Kullanılan kare şeklindeki plexiglass reaktör hacmi 1200 mL’dir. Ceketli plexiglas reaktör ebatları (en $\times$ boy $\times$ yükseklik) ise 10 cm $\times$ 10 cm $\times$ 12 cm şeklindedir. Reaktöre her bir deneyde 1000 mL yeraltı suyu konularak deneyler gerçekleştirilmiştir. Reaktördeki yeraltı suyu örneği bir manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır.



Şekil 4.1: Demir plaka elektrotlar ile EC prosesi düzeneği.

Şekil 4.2’de ise Fe bilye anotların kullanıldığı EC reaktör kullanılarak yeraltı suyu örneklerinden arsenik giderilmiştir. Burada plexiglass’dan yapılmış ve ebatları (çap $\times$ yükseklik) 9.5 cm $\times$ 14.5 cm olan bir silindirik reaktör (hacmi yaklaşık ise 1030 cm³) kullanılmıştır. Bu EC reaktörünün içine üzerinde 2 cm aralıklar ile 3 mm çapında delikler olan silindirik bir Titanyum (Ti) katot yerleştirilmiştir. Ti silindirik katot 6.5 cm çap ve 13.5 cm yüksekliğinde olup, alt ve üst kısmı açık taban kenarlarında 2 cm yüksekliğinde plexiglass 3 adet ayak bulunmaktadır (Şekil 4.2). Bu silindirik Ti

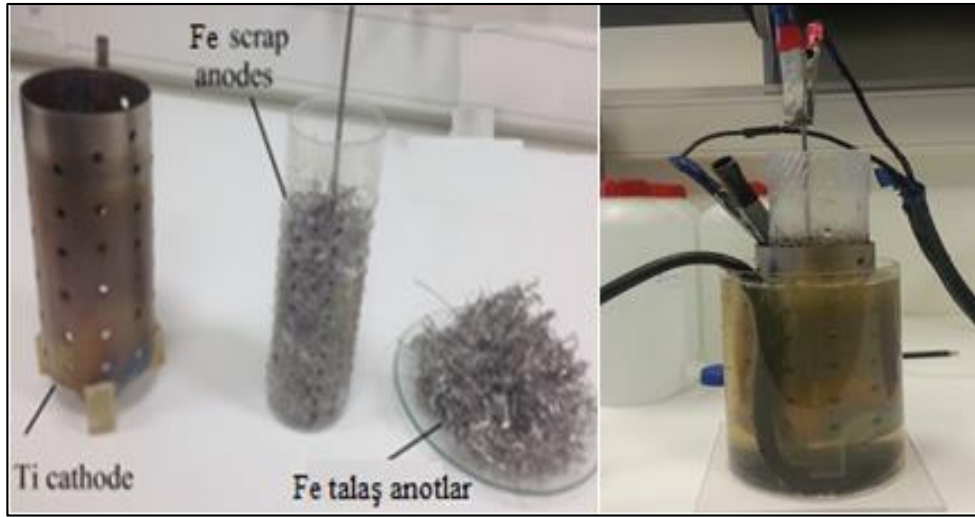
katodun taban kısmında ve aynı zamanda da dış plexiglass EC reaktörün tabanına oturmuş spiral şeklinde bir hava difüzörü yerleştirilmiştir. Dışarıdan beslenen ve bir hava flowmetresi ile de kontrol edilen havanın reaktörün tabanından verilmesinin en önemli nedeni EC reaktöründeki su örneğinin karışımını sağlamak ve proses esnasında oluşacak demir hidroksil ve/veya demir hidroksil-arsenik çökeltilerinin Fe bilye anotlar arasında çökmesini önlemektir. Silindirik Ti katodun iç kısmına ise 5.5 cm çap ve 16 cm yüksekliğinde silindirik üzerinde 2 mm delikleri bulunan bir plastik kolon yerleştirilmiştir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2: Demir bilye elektrotlar ile EC prosesi düzeneği.

Bu plastik kolonun içine ise 5 mm çaplı 356 adet Fe bilye anotlar (bu durumda toplam anot hacmi 186.31 cm^3) konulmuştur. Yukarıda da ifade edildiği gibi bu plastik kolonun hemen altında hava difüzörü yer almaktadır. Fe anotlarını güç kaynağına bağlamak ve anotlar ile teması sağlamak amacı ile bu plastik kolonun tam ortasına (Fe bilye anotlar ile temas edecek şekilde) 2 mm kalınlığında ve 20 cm boyunda bir paslanmaz çelik çubuk yerleştirilmiştir. Bu paslanmaz çubuk üzerinde aynı kalınlıktaki çelik çubuktan T şeklinde parçalar (4 cm) bulunmaktadır. Bunların amacı ise anotlara dc güç kaynağından elektrik akımının iletiminin sağlanmasıdır.

Arsenik içeren yeraltı suyu örneklerinden arsenik gideriminde kullanılan bir diğer anot tipi ise Fe talaşlardır. Fe talaş anotlar Gebze Organize Sanayi Bölgesindeki bulunan metal işleme ve şekil verme işletmelerinden temin edilmiştir. Bu çalışmada mümkün olduğunca aynı ebat ve şekillerde olan Fe talaşlar kullanılmıştır. Öncelikle bu talaşlar üzerlerindeki yağ, kir ve pastan temizlenmek amacı ile sırası ile sıcak su + teknik kostik çözeltisi + teknik HCl asit çözeltisi + saf suya daldırılarak temizlenmiştir. Bu işlemlerden sonra etüvde kurutularak Şekil 4.3'deki EC reaktörüne yerleştirilmiştir. Fe talaş anotların kullanıldığı EC reaktör ise Şekil 4.2' deki reaktör olup, sadece bu reaktörde Fe bilye anotlar yerine Fe talaş anotlar (ağırlık olarak tartılmış 60 g Fe talaş) yerleştirilmiştir. Net ebatları belli olmadığından dolayı burada anotların yüzey alanı hesaplanmamıştır.



Şekil 4.3: Demir talaş elektrotlar ile EC prosesi düzeneği.

EC deneylerinin yapılışı: Anot (Fe plaka, talaş ve bilye) 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 et al., 2003]. Daha sonra saf su ile iyice yıkanır ve durulanır. Bu işlemin amacı anot yüzeylerindeki asidin uzaklaştırılmasıdır. Saf su ile yıkanan anotlar etüvde kurutulur ve tartılarak Şekil 4.1-4.3'de kullanılan EC reaktörlerine yerleştirilir. Daha sonra elektrotlar (anot ve katot) doğru akım güç kaynağına bağlanır. Arsenik içeren herhangi bir yeraltı suyu örneğinden (GW-1-GW-3) reaktöre yaklaşık 1000 mL koyulur (plaka anotların kullanıldığı reaktöre 1000 mL, bilye ve talaş anotların kullanıldığı reaktörlere ise 940 mL'şer yeraltı suyu konulmuştur). Plaka anotların kullanıldığı reaktörde su örneği bir manyetik karıştırıcı

ile 300 rpm’de gerçekleştirilmiştir. Diğer taraftan, bilye ve talaş Fe anotların kullanıldığı reaktörlerde ise suyun karışımı ise hava ile yapılmıştır. Bu maksatla bir hava kompresörü (RocciaAirCompressor, OLF-2524 model) kullanılmış olup, hava besleme debisi yaklaşık 6 L/dakika’dır. Hava debisi bir hava akış ölçer (Cole-ParmerGilmont R, No.13, 0-13 L/min) ile kontrol edilmiştir. Bu işlemlerden sonra doğru akım güç kaynağından (Agilent 6675A model, 120 V ve 18 A) istenen akımlar ayarlanarak çalışmaya EC ile arsenik giderim deneylerine başlanmıştır. Deneyler esnasında güç kaynağı üzerinden voltaj ve akım değerleri sürekli izlenerek, deney süresince belirli aralıklar ile voltaj değerleri kaydedilmiştir. Ayrıca deney süresince belirli aralıklar ile reaktörden alınan su örnekleri 0.45 µm membran filtreden geçirilerek arsenik analizleri yapılmıştır. Ayrıca arıtılan su örnekleri için her bir deneyin sonucunda reaktördeki oluşan arıtma çamurlar miktarları filtrasyon + etüvde kurutma (Binder marka etüv kullanılarak; 105 °C ve 24 saat) + tartım işlemleri sonucunda (dijital terazide, Precisa XB 220 A model) belirlenmiştir. Diğer taraftan anotlar musluk suyu ile yıkandıktan sonra etüvde kurutulur + terazide tartılarak anot tüketimleri hesaplanmıştır.

4.3. Kimyasal İşlemler ve Analizler

Su örneklerinde ve EC esnasında alınan örneklerde toplam arsenik analizi indüklenmiş eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) cihazı ile hidrür sistemine dayalı olarak yapılmıştır. Hidrür sistemini içeren bu cihazın kullanma kılavuzunda önerilen çalışma koşullar göre arsenik analizi gerçekleştirilir. Toplam



arsenik analizi (arsenit ve arsenat) ICP-OES (Perkin Elmer Optima 7000 DV model) ile yapılmıştır (Şekil 4.4).

Şekil 4.4: Su örneklerinde toplam arsenik analizinde kullanılan ICP-OES cihazı.

Öncelikle toplam arsenik analizi için kalibrasyon grafiği hazırlanmış, daha sonra ise bu grafiğe göre su örneklerindeki arsenik konsantrasyonları analiz edilmiştir. Arsenik analizinde kullanılan çözeltiler ile ilgili bilgiler aşağıda verilmiştir.

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.

Sodyum tetraborat çözeltisi: Bu çözelti arseniğin indirgenmesinde kullanılmakta olup; sodyum tetra borat (NaBH_4 , Merck, >% 98) bileşiğinden 2 g ve sodyum hidroksitten (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: Çözeltideki 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.

Yukarıda hazırlanan stok As(III) çözeltisi kullanılarak As(III) kalibrasyon grafiği çıkarılmış olup, örnekler bu eğriye göre yapılmıştır. Cam yüzeylerine arseniğin adsorplanmasından kaçınmak için, tüm standart ve örneklerin hazırlanması ve saklanması vida kapaklı plastik balon jojeler (Vit-Lab) kullanılmıştır. 1 $\mu\text{g/L}$, 5 $\mu\text{g/L}$, 10 $\mu\text{g/L}$ ve 20 $\mu\text{g/L}$ 'lik kalibrasyon arsenik çözeltileri için stok As(III) arsenik çözeltileri 10'ar mL'lik balon jojelere alınmıştır. Daha sonra balon jojelerdeki herbir kalibrasyon arsenik çözeltisine 1 mL derişik HCl çözeltisi ve 1 mL % 5 lik (w/v) KI ve 1 mL % 5 (w/v) askorbik asit ilave edilip, 1 saat beklendikten sonra ultra saf suyla 10 mL'ye tamamlanmıştır. ICP-OES cihazı ile arsenik analizinde % 10'luk HCl (v/v) taşıyıcı çözelti ve % 0.20'lik sodyum bor hidrür (NaBH_4) çözeltisi indirgeyici çözelti

olarak kullanılmıştır. Daha sonra ICP-OES’de bu standart toplam As değerlerine göre grafik oluşturulur. Arsenik içeren su örneklerine de yukarıdaki işlemde ifade edildiği gibi reaktifler eklenerek oluşturulan standart analiz grafiğine göre analizler yapılır. ICP-OES cihazı aynı örnekte 3 defa okuma yaparak, bu üç değer in 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 yöntem e göre arsenik 193.7 nm dalga boyunda analiz edilmiştir. Arsenik analiz yönteminin en düşük analiz değeri (detection level) 1 µg/L’dir.

Su örneklerinde pH ölçümleri pH metre (Mettler Toledo Seven Compact) ve iletkenlik ölçümleri ise iletkenlik ölçer (Mettler Toledo Seven Go AG SG3) ile belirlenmiştir. Sülfat türbidimetre cihazı (Hach Lange DR 2800) ve toplam organik karbon ise TOC cihazı (Tekmar Dohrmann, Apollo 9000) ile analiz edilmiştir. Toplam alkalinite, bikarbonat alkalitesi, ve toplam sertlik ise standart yöntemlere göre titrimetrik olarak analiz edilmiştir. Örneklerde bor, toplam Fe ve Mn indüktif bağlantılı plazma emisyon spektrometresi (PerkinElmer ICP-OES Optima 7000 DV) kullanılarak yapılmıştır. Nitrat ve klorür fosfat analizleri iyon kromatografi cihazı (Shimadzu HIC-20A) ile ölçülmüştür [APHA, 2005]. Su örneklerinde fosfor konsantrasyonu 0.10 mg/L’nin altında olduğu görülmüştür. Ayrıca tüm deneyler oda sıcaklığında (20 °C) gerçekleştirilmiştir.

4.4. Sonuçların Hesaplanmasında Kullanılan Eşitlikler

Elde edilen deney sonuçlardan aşağıda eşitlikler kullanılarak bazı parametreler hesaplanmıştır. Yüzde arsenik giderimi (R_e , %) EC reaktör giriş (C_o , µg/L) ve çıkış arsenik (C_f , µg/L) konsantrasyonlarından bulunmuştur.

$$R_e, (\%) = [(C_o - C_f) / C_o] \times 100 \quad (4.1)$$

EC reaktöründeki yeraltı suyunun litresi başına geçen akım şiddeti veya yük yoğunluğu (q , C/L) aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır.

$$q(C) = i \times t_{EC} \times 60 \quad (4.2)$$

Bu eşitlikte q: elektriksel yük (Kulon), i: uygulanan akım (A), EC süresi veya reaksiyon süresi (t_{EC} , dakika)'dır. EC prosesinde enerji ve elektrot tüketimleri önemlidir. Enerji tüketimi (ENC) aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$ENC \text{ (kWh/m}^3\text{)} = \frac{U \times i \times t_{EC}}{10^3 \times v} \quad (4.3)$$

Bu eşitlikte; 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:

$$ELC \text{ (kg /m}^3\text{)} = \frac{i \times t_{EC} \times M_w}{z \times F \times v} \quad (4.4)$$

Bu eşitlikte; M_w : Kullanılan anodun kütle ağırlığı ($M_{w,Fe} = 56.8 \text{ g/mol}$, $M_{w,Al} = 26.98 \text{ g/mol}$), z: anodun (Fe veya Al) kimyasal ekivalent değeri veya reaksiyonda transfer edilen elektron sayısı ($z_{Fe} = 2$, $z_{Al} = 3$) 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 , $\mu\text{g As/mg elektrot (Fe veya Al)}$, veya $\mu\text{g As/C}$) önemlidir. Burada q_e adsorplanan veya giderilen arsenik miktarıdır. Bu ifadeler ile ilgili eşitlikler aşağıda verilmiştir:

$$q_e = \frac{(C_o - C_f)}{ELC} \quad (4.5)$$

$$q_e = \frac{(C_o - C_f)}{q} \quad (4.6)$$

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 [Donini et al., 1994]. Bu yüzden yukarıda hesaplanan enerji ve elektrot tüketimlerine göre işletme maliyeti (OC , $\$/\text{m}^3$) hesaplanmıştır.

$$OC = \alpha C_{\text{enerji}} + \beta C_{\text{elektrot}} + \gamma C_{\text{çamur}} \quad (4.7)$$

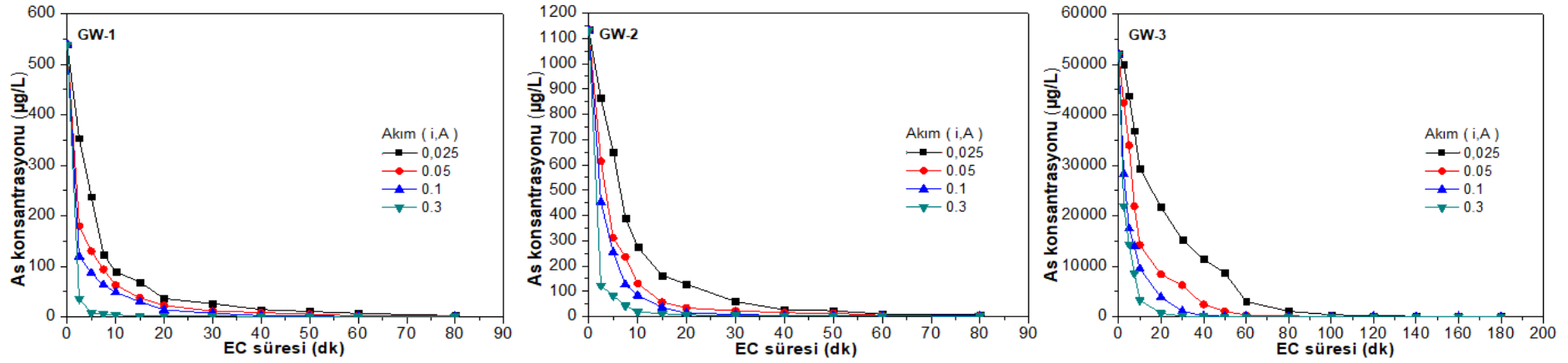
Bu eşitlikte OC ($\$/\text{m}^3$ veya $\$/\text{giderilen As miktarı}$), C_{enerji} (kWh/m^3), C_{elektrot} (kg/m^3) ve $C_{\text{çamur}}$ (kg/m^3)’dir. Türkiye için Mayıs 2018’de birim enerji (α), elektrot (β) ve çamur bertaraf (α) maliyetleri ise $\alpha = 0.120 \text{ \$/kWh}$, $\beta = 0.952 \text{ \$/kg Fe plaka}$, $\beta = 4.50 \text{ \$/kg Fe bilye}$, $\beta = 0.20 \text{ \$/kg Fe talaş}$ ve $\gamma = 0.152 \text{ \$/kg}$ şeklinde esas alınarak işletme maliyetleri hesaplanmıştır. Oluşan EC arıtma çamurunun düzenli depolama alanına bertaraf maliyet hesabında çamurun en fazla % 20 nem içeriğine sahip olduğu düşünülmüştür.

5. TARTIŞMA ve SONUÇLAR

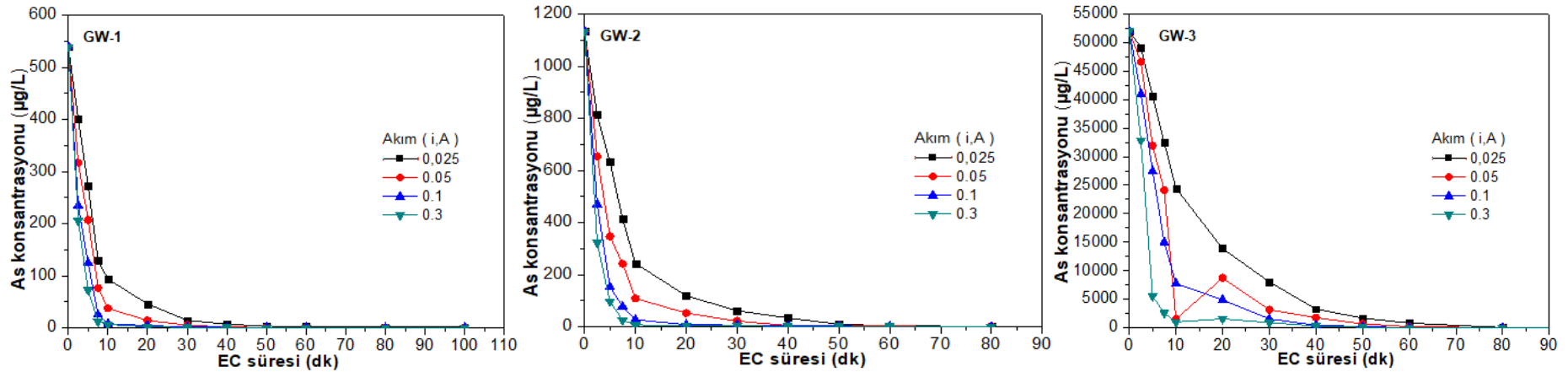
5.1. Yeraltı Suyu Örneklerinden Arsenik Giderimi Üzerine Farklı Akım Değerlerinin Etkisi

EC prosesinde, prosesin performansı üzerine etki eden en önemli parametrelerden biri uygulanan elektriksel akımdır. Bu parametre EC prosesinde hem anotun çözünmesini hem de enerji tüketimini etkilemektedir. Bu yüzden proseste elektrokimyasal olarak oluşan koagülant miktarı; uygulanan akım (i , A) ve elektrokoagülasyon süresine (t_{EC} , dk.) bağlıdır. İkinci Faraday yasasına göre uygulanan akım ve EC süresi arttıkça prosesin verimi de artmaktadır.

Arsenik içeren tüm su örnekleri için EC süresi ve uygulanan akım değeri arttıkça arsenik giderim veriminin arttığı veya diğer bir ifade ile su örneklerindeki arsenik konsantrasyonlarının azaldığı görülmüştür. Yeraltı su örneği GW-1'in (su örneğinin başlangıç arsenik konsantrasyonu, $C_i = 538.8 \mu\text{g/L}$) bilye anotlar kullanıldığında 100 dakika EC süresinde $i = 0.025, 0.050, 0.100$ ve 0.300 A akımlar için arsenik giderim verimleri sırasıyla % 99.57 ($C_f = 2.30 \mu\text{g/L}$), % 99.80 ($C_f = 1.10 \mu\text{g/L}$), % 99.89 ($C_f = 0.60 \mu\text{g/L}$) ve % 99.96 ($C_f = 0.20 \mu\text{g/L}$) olarak bulunmuştur. Burada C_i yeraltı suyu örneğinin başlangıç As konsantrasyonu ve C_f ise EC proses arıtım çıkış As konsantrasyonunu ifade etmektedir. Yeraltı su örneği GW-2'nin ($C_i = 1132.1 \mu\text{g/L}$) bilye anotlar kullanıldığında 100 dakika EC süresinde $i = 0.025, 0.050, 0.100$ ve 0.300 A akımlar için arsenik giderim verimleri sırasıyla % 99.41 ($C_f = 6.67 \mu\text{g/L}$), % 99.78 ($C_f = 2.65 \mu\text{g/L}$), % 99.81 ($C_f = 2.20 \mu\text{g/L}$) ve % 99.84 ($C_f = 1.85 \mu\text{g/L}$) olarak belirlenmiştir. Diğer As içeren yeraltı su örneği GW-3 ($C_i = 52000 \mu\text{g/L}$) için ise; 180 dakika EC süresinde $i = 0.025, 0.050, 0.100$ ve 0.300 A akımlar için arsenik giderim verimleri sırasıyla % 99.90 ($C_f = 7.83 \mu\text{g/L}$), % 99.997 ($C_f = 1.60 \mu\text{g/L}$), % 99.996 ($C_f = 2.10 \mu\text{g/L}$) ve % 99.999 ($C_f = 0.30 \mu\text{g/L}$) olarak bulunmuştur. Bununla birlikte; WHO'nun içme sularında maksimum arsenik konsantrasyonunu $10 \mu\text{g/L}$ olarak belirlemesi, 2005 yılında Türkiye'nin de içme sularındaki arsenik konsantrasyon değerini WHO'ya göre değiştirmesi baz alınarak farklı arsenik içeren su örnekleri ile ilgili sonuçlar değerlendirildiğinde Fe bilye ve plaka kullanılan EC prosesinde farklı akımlarda farklı yeraltı sularından arsenik giderimi ile ilgili sonuçlar Şekil 5.1 ve 5.2'de verilmiştir.

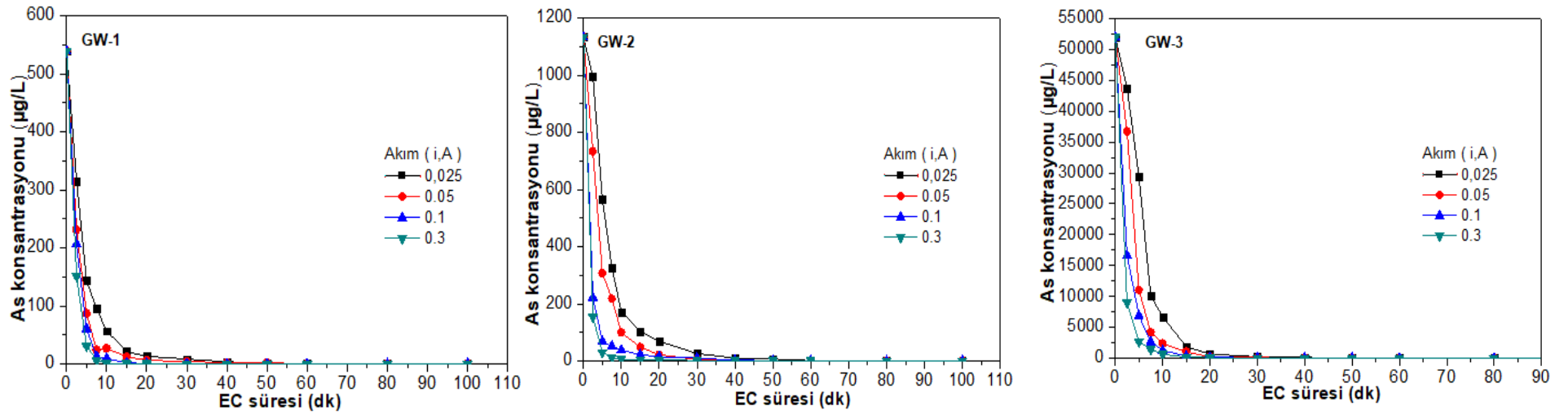


Şekil 5.1: Fe bilye anotlar kullanılarak farklı akımlarda ve farklı yeraltı suyu örnekleri için arsenik giderimleri



Şekil 5.2: Fe plaka anotlar kullanılarak farklı akımlarda ve farklı yeraltı suyu örnekleri için arsenik giderimleri.

Talaş anotlar kullanılarak farklı akımlarda farklı yeraltı sularından arsenik giderimi ile ilgili sonuçlar Şekil 5.3’de verilmiştir. Bu duruma göre GW-1’den arsenik giderimi değerlendirildiğinde akım yoğunluğu arttıkça içme suyu standartlarını sağlamak ($C_{t,WHO} = <10 \mu\text{g/L}$) için gerekli olan minimum EC süresinin azaldığı görülmektedir. Tablo 5.1’deki sonuçlara bakıldığında uygulanan akım değerinin 0.025 A’de 80 dakikalık süre yeterli iken 0.300 A’de ise 5 dakikalık EC süresi gerekmektedir. EC prosesinde uygulanan akım değerinin 12 kat artması ise EC süresinin de 16 kat azaldığı sonuçlardan görülmüştür. Aynı şekilde GW-2 bakacak olursak 0.025 A’de $t_{EC,WHO} = 100$ dakika iken 0.0300 A’de ise $t_{EC,WHO} = 30$ dakikadır. Diğer taraftan GW-3 su örneği için ise $i = 0.025$ A’de 180 dakikalık EC süresi ve $i = 0.300$ A’de ise 60 dakikalık EC süresi yeterli olmaktadır.



Şekil 5.3: Fe talaş anotlar kullanılarak farklı akımlarda ve farklı yeraltı suyu örnekleri için arsenik giderimleri.

Tablo 5.1: Farklı Yeraltı Suyu Örnekleri İçin Arsenik Giderimlerinin Değerlendirilmesi.

Fe bilye anotlar												
Yeraltı suyu	$i = 0.025$ A			$i = 0.050$ A			$i = 0.100$ A			$i = 0.300$ A		
	C_f	R_e	t_{EC}	C_f	R_e	t_{EC}	C_f	R_e	t_{EC}	C_f	R_e	t_{EC}
	(µg/L)	(%)	(dk.)	(µg/L)	(%)	(dk.)	(µg/L)	(%)	(dk.)	(µg/L)	(%)	(dk.)
GW-1	6.6	98.8	80	8.3	98.5	50	6.9	98.7	40	7.5	98.6	5
GW-2	6.7	99.4	100	5.4	99.5	80	8.8	99.2	40	6.1	99.5	30
GW-3	7.8	99.9	180	5.2	99.9	140	6.3	99.9	140	4.1	99.9	60
Fe plaka anotlar												
Yeraltı suyu	$i = 0.025$ A			$i = 0.050$ A			$i = 0.100$ A			$i = 0.300$ A		
	C_f	R_e	t_{EC}	C_f	R_e	t_{EC}	C_f	R_e	t_{EC}	C_f	R_e	t_{EC}
	(µg/L)	(%)	(dk.)	(µg/L)	(%)	(dk.)	(µg/L)	(%)	(dk.)	(µg/L)	(%)	(dk.)
GW-1	6.8	98.8	40	5.3	99.0	30	7.7	98.6	10	6.5	98.8	10
GW-2	9.5	99.2	50	4.3	99.6	40	7.7	99.3	20	6.4	99.5	10
GW-3	11.4	99.9	100	7.7	99.9	100	4.6	99.9	80	3.3	99.9	60
Fe talaş anotlar												
Yeraltı suyu	$i = 0.025$ A			$i = 0.050$ A			$i = 0.100$ A			$i = 0.300$ A		
	C_f	R_e	t_{EC}	C_f	R_e	t_{EC}	C_f	R_e	t_{EC}	C_f	R_e	t_{EC}
	(µg/L)	(%)	(dk.)	(µg/L)	(%)	(dk.)	(µg/L)	(%)	(dk.)	(µg/L)	(%)	(dk.)
GW-1	8.10	98.5	30	6.20	98.6	20	9.40	98.3	10	6.10	98.9	7.5
GW-2	6.70	99.4	50	5.60	99.5	30	9.90	99.1	30	6.30	99.4	10
GW-3	6.60	>99.9	80	8.80	99.9	80	7.90	99.9	60	5.40	99.9	40

Yukarıdaki sonuçlara bakıldığında yeraltı suyu örneğindeki arsenik konsantrasyonu arttıkça gerekli olan EC süresinin de arttığı görülmektedir. Bu sonuçlara göre yüksek akım uygulandığında daha kısa sürede gerekli EC proses çıkış As konsantrasyonu sağlanmakta veya daha düşük akımlarda daha fazla EC süreleri kullanılmalı ki gerekli içme suyu As konsantrasyonları elde edilebilsin. Bu husus işletme maliyeti ve prosesin sürekli bir EC reaktörde gerçekleştirilmesi halinde önemlidir. Reaktörde kalış süresi ve reaktöre As içeren yeraltı suyu örneğinin besleme debisine göre sistemin değerlendirilmesi gerekmektedir. Aşağıda işletme maliyeti kısmında bu konu detaylı bir şekilde değerlendirilmiştir.

EC prosesinde plaka anotlar kullanıldığında GW-1 yeraltı su örneğinin ($C_i = 538.8 \mu\text{g/L}$) 100 dakika EC süresince $i = 0.025, 0.050, 0.100$ ve 0.300 A akımlar için arsenik giderim verimleri sırasıyla % 99.80 ($C_f = 1.10 \mu\text{g/L}$), % 99.98 ($C_f = 0.10 \mu\text{g/L}$), % 99.98 ($C_f = 0.10 \mu\text{g/L}$) ve % 99.98 ($C_f = 0.10 \mu\text{g/L}$) olarak bulunmuştur. Yeraltı su örneği GW-2’de ($C_i = 1132.1 \mu\text{g/L}$) plaka anotlar kullanıldığında 100 dakika EC süresinde $i = 0.025, 0.050, 0.100$ ve 0.300 A akımlar için arsenik giderim verimleri sırasıyla % 99.2 ($C_f = 9.5 \mu\text{g/L}$), % 99.6 ($C_f = 4.3 \mu\text{g/L}$), % 99.3 ($C_f = 7.7 \mu\text{g/L}$) ve % 99.5 ($C_f = 6.4 \mu\text{g/L}$) olarak belirlenmiştir. Diğer As içeren yeraltı su örneğinde plaka elektrot kullanıldığında GW-3, ($C_i = 52000 \mu\text{g/L}$) ise 100 dakika EC süresinde $i = 0.025, 0.050, 0.100$ ve 0.300 A akımlar için arsenik giderim verimleri sırasıyla % 99.978 ($C_f = 11.4 \mu\text{g/L}$), % 99.985 ($C_f = 7.7 \mu\text{g/L}$), % 99.911 ($C_f = 4.6 \mu\text{g/L}$) ve % 99.994 ($C_f = 3.3 \mu\text{g/L}$) olarak bulunmuştur.

Plaka elektrot ile GW-1’den arsenik giderimi değerlendirilip, Tablo 5.1’deki sonuçlara bakıldığında uygulanan akım değerinin 0.025 A’de 40 dakikalık proses süresi $C_{f,WHO} = >10 \mu\text{g/L}$ standardının sağlanması için yeterli iken 0.300 A’de 10 dakikalık EC süresi yeterli olmuştur. EC prosesinde uygulanan akım değerinin 12 kat artması ise EC süresinin de 4 kat azaldığı sonuçlardan görülmüştür. Aynı şekilde GW-2 bakacak olursak 0.025 A’de $t_{EC,WHO} = 50$ dakika iken 0.0300 A’de ise $t_{EC,WHO} = 10$ dakikadır. Diğer taraftan GW-3 su örneği için ise $i = 0.025$ A’de 100 dakikalık EC süresi ve $i = 0.300$ A’de ise 60 dakikalık EC süresi yeterli olmuştur.

EC prosesinde talaş anotlar kullanıldığında GW-1 yeraltı su örneğinin ($C_i = 538.8 \mu\text{g/L}$) 100 dakika EC süresince $i = 0.025, 0.050, 0.100$ ve 0.300 A akımlar için arsenik giderim verimleri sırasıyla % 98.5 ($C_f = 8.1 \mu\text{g/L}$), % 98.6 ($C_f = 6.2 \mu\text{g/L}$), % 99.3 ($C_f = 9.4 \mu\text{g/L}$) ve % 98.9 ($C_f = 6.1 \mu\text{g/L}$) olarak bulunmuştur. Yeraltı su örneği

GW-2’de ($C_i = 1132.1 \mu\text{g/L}$) talaş anotlar kullanıldığında 100 dakika EC süresinde $i = 0.025, 0.050, 0.100$ ve 0.300 A akımlar için arsenik giderim verimleri sırasıyla % 99.4 ($C_f = 6.7 \mu\text{g/L}$), % 99.5 ($C_f = 5.6 \mu\text{g/L}$), % 99.1 ($C_f = 9.9 \mu\text{g/L}$) ve % 99.4 ($C_f = 6.3 \mu\text{g/L}$) olarak belirlenmiştir. Diğer As içeren yeraltı su örneğinde talaş elektrot kullanıldığında GW-3, ($C_i = 52000 \mu\text{g/L}$) ise 100 dakika EC süresinde $i = 0.025, 0.050, 0.100$ ve 0.300 A akımlar için arsenik giderim verimleri sırasıyla % 99.99 ($C_f = 6.6 \mu\text{g/L}$), % 99.99 ($C_f = 8.8 \mu\text{g/L}$), % 99.99 ($C_f = 7.9 \mu\text{g/L}$) ve % 99.99 ($C_f = 5.4 \mu\text{g/L}$) olarak bulunmuştur.

Talaş elektrot ile GW-1’den arsenik giderimi değerlendirilip, Tablo 5.1’deki sonuçlara bakıldığında uygulanan akım değerinin 0.025 A’de 30 dakikalık proses süresi $C_{f,WHO} = >10 \mu\text{g/L}$ standardının sağlanması için yeterli iken 0.300 A’de 7.5 dakikalık EC süresi yeterli olmuştur. EC prosesinde uygulanan akım değerinin 12 kat artması ise EC süresinin de 4 kat azaldığı sonuçlardan görülmüştür. Aynı şekilde GW-2 bakacak olursak 0.025 A’de $t_{EC,WHO} = 50$ dakika iken 0.300 A’de ise $t_{EC,WHO} = 10$ dakikadır. Diğer taraftan GW-3 su örneği için ise $i = 0.025$ A’de 80 dakikalık EC süresi ve $i = 0.300$ A’de ise 40 dakikalık EC süresi yeterli olduğu görülmüştür.

5.2. Yeraltı Suyu Örneklerinden As Giderimi İçin Enerji ve Elektrot Tüketimleri

EC prosesi ile arsenik gideriminde önemli konulardan biri de prosesin enerji ve elektrot tüketimidir. EC prosesinin enerji tüketimi ise proseste uygulanan akım değeri (i , Amper), elektrotlar arasındaki potansiyel (U , Volt) ve elektrokoagülasyon süresi (t_{EC} , saat) çarpımından elde edilmektedir. İlgili ifade aşağıda verilmiştir.

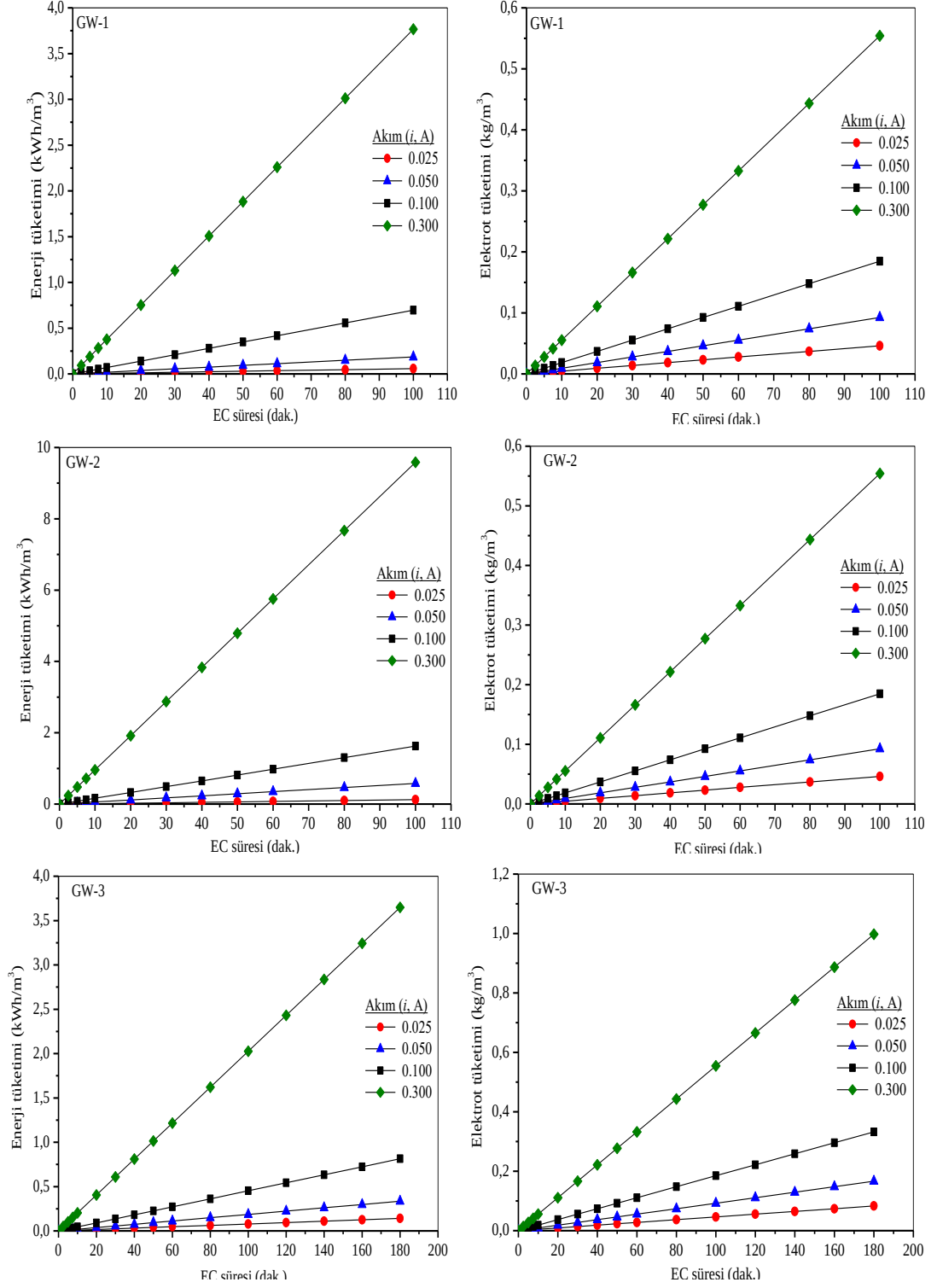
$$C_{\text{energy}} = \frac{U \times i \times t_{EC}}{v} = U \times q \quad (5.1)$$

Bu ifadede enerji tüketimi (C_{enerji} , kWh/m³) ve arsenik giderimi için EC reaktörüne konulan toplam yeraltı suyu örneğinin toplam hacmi (v , L veya m³)’dir. EC prosesinde Fe anotlar kullanılmış olup, bu durumda ikinci Faraday yasasına göre elektrot tüketimi ise aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmaktadır:

$$C_{\text{electrode}} = \frac{i \times t_{EC} \times M_{\text{Fe and Al}}}{z \times F \times v} \quad (5.2)$$

Bu eşitlikte; uygulanan akım değeri (i , Amper), EC süresi (t_{EC} , saniye), kullanılan Fe anotun atom ağırlığı (M_{Fe} , g/mol), Faraday sabiti (F , Kulon/mol e^-), redoks elektron değeri ($z_{Fe} = 2 e^-$) ve reaktördeki yeraltı suyu örneğinin toplam hacmi (v , L veya m^3)'dir.

Arsenik kirliliği içeren farklı yeraltı su örneklerinin (GW-1, GW-2 ve GW-3) farklı akım yoğunluklarında EC süresine göre enerji ve elektrot tüketimleri ile elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir. Fe bilye anotlar kullanılarak elde edilen enerji ve elektrot tüketim verileri Şekil 5.4'de gösterilmiştir. GW-1 için 0.025, 0.050, 0.100 ve 0.300 A akım uygulandığında 2.5-100 dakika arasında enerji tüketimi 0.00146-0.0585, 0.004654-0.1862, 0.0174-0.6968 ve 0.09415-3.7660 kWh/ m^3 olarak hesaplanmıştır. Ancak içme sularında kabul edilebilir maksimum arsenik konsantrasyonu dikkate alındığındaki enerji tüketimleri; 0.025 A için 0.04681 kWh/ m^3 ($C_f = 6.60 \mu g/L$ ve $t_{EC} = 80$ dk.), 0.050 A için 0.09309 kWh/ m^3 ($C_f = 8.30 \mu g/L$ ve $t_{EC} = 50$ dk.), 0.100 A için 0.2787 kWh/ m^3 ($C_f = 6.86 \mu g/L$ ve $t_{EC} = 40$ dk.) ve 0.300 A için 0.1883 kWh/ m^3 ($C_f = 7.49 \mu g/L$ ve $t_{EC} = 5$ dk.) olarak belirlenmiştir. GW-2 için; 0.025, 0.050, 0.100 ve 0.300 A akım uygulandığında 2.5-100 dakika arasında enerji tüketimi 0.00306-0.122278, 0.01445-0.57801, 0.04069-1.62765, 0.23962-9.58510 kWh/ m^3 olarak hesaplanmıştır. İçme sularında istenen maksimum arsenik konsantrasyonuna ulaşabilmek için gereken proses süresinde enerji tüketimleri 0.025 A için; 0.122278 kWh/ m^3 ($C_f = 6.67 \mu g/L$ ve $t_{EC} = 100$ dk.), 0.05 A için 0.46241 kWh/ m^3 ($C_f = 5.38 \mu g/L$ ve $t_{EC} = 80$ dk.), 0.1 A için 0.65106 kWh/ m^3 ($C_f = 8.76 \mu g/L$ ve $t_{EC} = 40$ dk.), 0.3 A için 2.87553 kWh/ m^3 ($C_f = 6.1 \mu g/L$ ve $t_{EC} = 30$ dk.) olarak hesaplanmıştır. GW-3 için; 0.025, 0.050, 0.100 ve 0.300 A akım uygulandığında 2.5-180 dakika arasında enerji tüketimi 0.00196-0.14122, 0.00465-0.33510, 0.01130-0.81382, 0.05066-3.64787 kWh/ m^3 aralıklarında hesaplanmıştır.



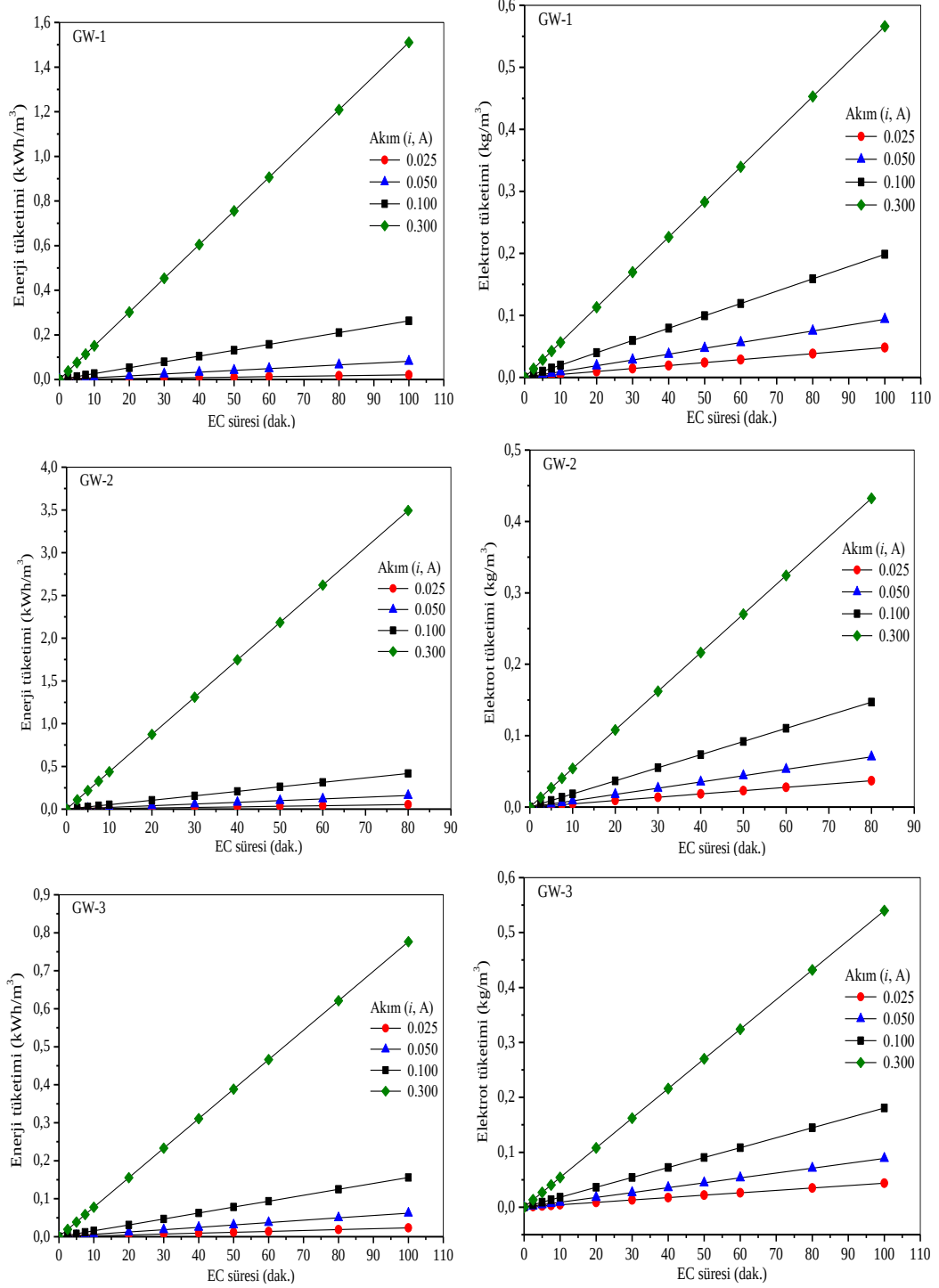
Şekil 5.4: Fe bilye anotlar ile arsenik giderimi için enerji ve elektrot tüketimleri.

İçme sularında istenen maksimum arsenik konsantrasyonuna ulaşabilmek için gereken sürede enerji tüketimleri Tablo 5.2’de verilmiştir. 0.025 A için; 0.14122 kWh/m³ (Cf = 7.83 µg/L ve t_{EC} = 180 dk.), 0.05 A için 0.26063 kWh/m³ (Cf = 5.2

$\mu\text{g/L}$ ve $t_{\text{EC}} = 140$ dk.), 0.1 A için 0.63297 kWh/m^3 ($C_f = 6.3 \mu\text{g/L}$ ve $t_{\text{EC}} = 140$ dk.), 0.3 A için 1.21595 kWh/m^3 ($C_f = 4.12 \mu\text{g/L}$ ve $t_{\text{EC}} = 60$ dk.) olarak hesaplanmıştır.

Tablo 5.2: Fe Bilye Anotlar ile Elde Edilen Bazı Optimum Sonuçlar.

Yeraltı suyu tipi	Parametre	Uygulanan akım (i, A)			
		0.025	0.050	0.100	0.300
GW-1	Ortalama U (V)	1.32	2.10	3.93	7.08
	$t_{\text{EC,WHO}}$ (dk.)	80	50	40	5
	C_f ($\mu\text{g/L}$)	6.60	8.30	6.86	7.49
	q (C)	120	150	240	90
	q (C/L)	127.7	159.6	255.3	95.7
	CE (%)	114.71	97.21	99.80	102.29
	m_{Fe} (mg Fe)	39.84	42.20	69.32	26.64
	C_{enerji} (kWh/m^3)	0.0468	0.0931	0.2787	0.1883
	C_{elektrot} (kg/m^3)	0.04238	0.04490	0.7375	0.02835
GW-2	Ortalama U (V)	2.77	6.52	9.18	18.02
	$t_{\text{EC,WHO}}$ (dk.)	100	80	40	30
	C_f ($\mu\text{g/L}$)	6.67	5.38	8.76	6.1
	q (C)	150	240	240	540
	q (C/L)	159.6	255.3	255.3	574.5
	CE (%)	104.58	102.16	99.11	102.12
	m_{Fe} (mg Fe)	45.40	70.96	68.84	159.6
	C_{enerji} (kWh/m^3)	0.1228	0.06946	0.6511	2.8755
	C_{elektrot} (kg/m^3)	0.04830	0.0755	0.0732	0.1698
GW-3	Ortalama U (V)	1.77	2.10	2.55	3.81
	$t_{\text{EC,WHO}}$ (dk.)	180	140	140	60
	C_f ($\mu\text{g/L}$)	7.83	5.20	6.30	4.12
	q (C)	270	420	840	1080
	q (C/L)	287.2	446.8	893.6	1148.9
	CE (%)	100.07	100.71	103.46	101.08
	m_{Fe} (mg Fe)	78.2	122.4	251.5	316.0
	C_{enerji} (kWh/m^3)	0.1412	0.2606	0.6330	1.2160
	C_{elektrot} (kg/m^3)	0.0832	0.1302	0.2676	0.3361



Şekil 5.5: Fe plaka anotlar ile arsenik giderimi için enerji ve elektrot tüketimleri.

Fe plaka anotlar kullanılarak elde edilen enerji ve elektrot tüketim verileri Şekil 5.5’de gösterilmiştir. GW-1 için 0.025, 0.050, 0.100 ve 0.300 A akım uygulandığında 2.5-100 dakika arasında enerji tüketimi sırasıyla 0.00052- 0.02114, 0.00204-0.08173, 0.00656-0.26241, 0.03776-1.51063 kWh/m³ olarak hesaplanmıştır. İçme sularında kabul edilebilir maksimum arsenik konsantrasyonuna ulaşmak için gereken enerji

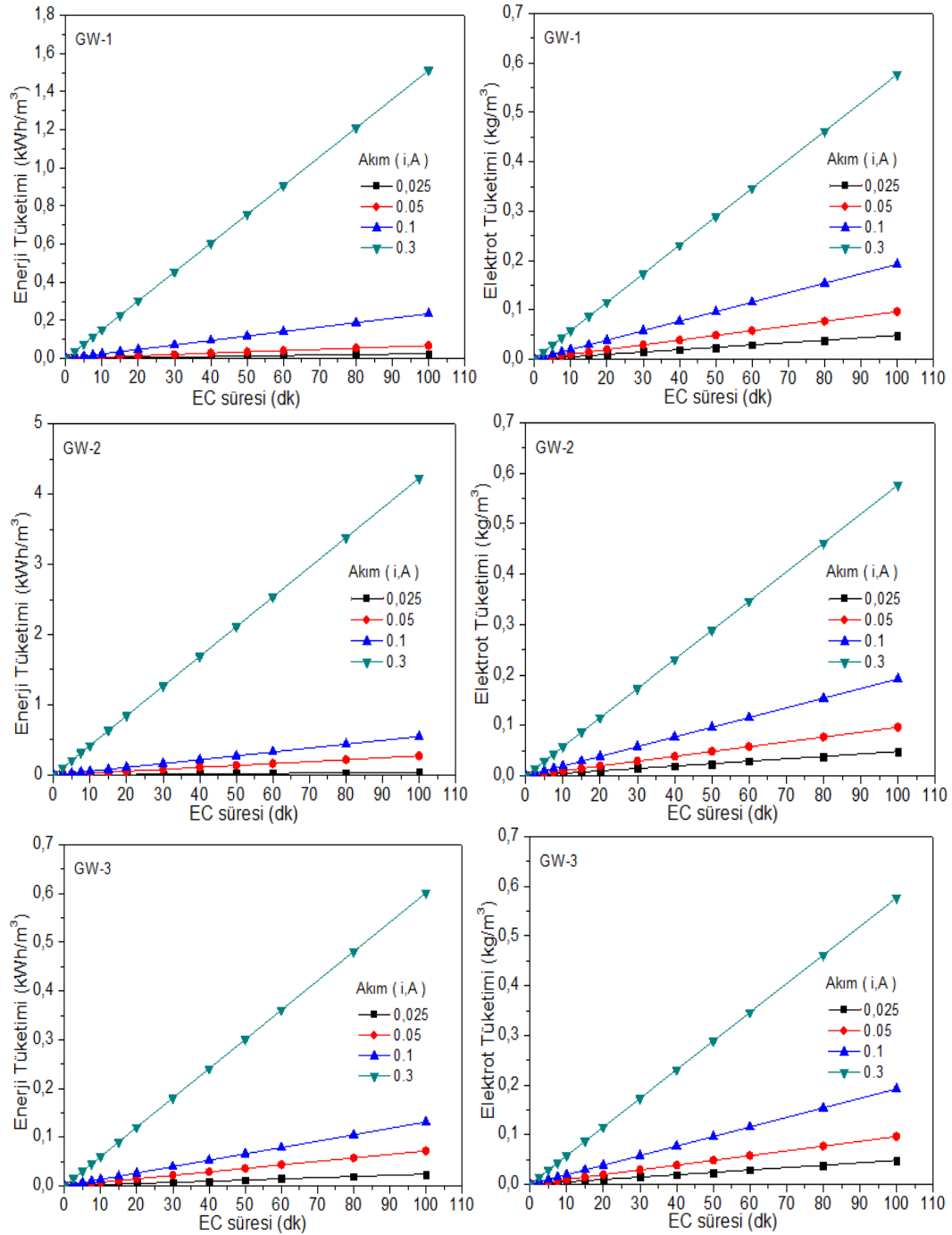
tüketimleri ise 0.025 A için; 0.00845 kWh/m³ ($C_f = 6.75 \mu\text{g/L}$ ve $t_{EC} = 40 \text{ dk.}$), 0.05 A için; 0.02452 kWh/m³ ($C_f = 5.25 \mu\text{g/L}$ ve $t_{EC} = 30 \text{ dk.}$), 0.1 A için; 0.02624 kWh/m³ ($C_f = 7.74 \mu\text{g/L}$ ve $t_{EC} = 10 \text{ dk.}$), 0.3 A için; 0.15106 kWh/m³ ($C_f = 6.472 \mu\text{g/L}$ ve $t_{EC} = 10 \text{ dk.}$) şeklinde hesaplanmıştır. GW– 2 için; 0.025, 0.050, 0.100 ve 0.300 A akım uygulandığında 2.5-80 dakika arasında enerji tüketimi sırasıyla 0.00167- 0.05354, 0.00498-0.15957, 0.01303-0.41702, 0.10917-3.49361 kWh/m³ olarak hesaplanmıştır. İçme sularında kabul edilebilir maksimum arsenik konsantrasyonuna ulaşmak için gereken enerji tüketimleri ise 0.025 A için; 0.03346 kWh/m³ ($C_f = 9.44 \mu\text{g/L}$ ve $t_{EC} = 50 \text{ dk.}$), 0.05 A için 0.07978 kWh/m³ ($C_f = 4.33 \mu\text{g/L}$ ve $t_{EC} = 40 \text{ dk.}$), 0.1 A için 0.10425 kWh/m³ ($C_f = 7.64 \mu\text{g/L}$ ve $t_{EC} = 20 \text{ dk.}$), 0.3 A için 0.43670 kWh/m³ ($C_f = 6.34 \mu\text{g/L}$ ve $t_{EC} = 10 \text{ dk.}$) hesaplanmıştır. GW– 3 için ise; 0.025, 0.050, 0.100 ve 0.300 A akım uygulandığında 2.5-100 dakika arasında enerji tüketimi sırasıyla 0.00058-0.02349, 0.00155-0.06205, 0.00390- 0.15602, 0.01941-0.77659 kWh/m³ olarak hesaplanmıştır. İçme sularında kabul edilebilir maksimum arsenik konsantrasyonuna ulaşmak için gereken enerji tüketimleri Tablo 5.3’de 0.025 A için; 0.02349 kWh/m³ ($C_f = 11.42 \mu\text{g/L}$ ve $t_{EC} = 100 \text{ dk.}$), 0.05 A için 0.06205 kWh/m³ ($C_f = 7.65 \mu\text{g/L}$ ve $t_{EC} = 100 \text{ dk.}$), 0.1 A için 0.12482 kWh/m³ ($C_f = 4.63 \mu\text{g/L}$ ve $t_{EC} = 80 \text{ dk.}$), 0.3 A için 0.46595 kWh/m³ ($C_f = 3.26 \mu\text{g/L}$ ve $t_{EC} = 60 \text{ dk.}$) şeklinde hesaplanmıştır.

Tablo 5.3: Fe Plaka Anotlar ile Elde Edilen Bazı Optimum Sonuçlar.

Yeraltı suyu tipi	Parametre	Uygulanan akım (i, A)			
		0.025	0.050	0.100	0.300
GW-1	Ortalama U (V)	0.477	0.922	1.48	2.84
	t _{EC,WHO} (dk.)	40	30	10	10
	C _f (µg/L)	6.8	5.25	7.74	6.47
	q (C)	60	90	60	180
	q (C/L)	63.8	95.7	63.8	191.5
	CE (%)	104.12	101.47	107.51	102.14
	m _{Fe} (mg Fe)	18.0804	26.43	18.66	53.21
	C _{enerji} (kWh/m ³)	0.00845	0.02452	0.26241	0.15106
	C _{elektrot} (kg/m ³)	0.01923	0.02811	0.01986	0.05660
GW-2	Ortalama U (V)	1.51	2.25	2.94	8.21
	t _{EC,WHO} (dk.)	50	40	20	10
	C _f (µg/L)	9.44	4.33	7.64	6.34
	q (C)	75	120	120	180
	q (C/L)	75	120	120	180
	CE (%)	106.25	101.35	105.74	103.75
	m _{Fe} (mg Fe)	23.06	35.19	36.72	54.04
	C _{enerji} (kWh/m ³)	0.03346	0.07978	0.10425	0.43670
	C _{elektrot} (kg/m ³)	0.02306	0.03519	0.03672	0.05404
GW-3	Ortalama U (V)	0.53	0.7	0.88	1.46
	t _{EC,WHO} (dk.)	100	100	80	60
	C _f (µg/L)	11.42	7.65	4.63	3.26
	q (C)	150	300	480	1080
	q (C/L)	150	300	480	1080
	CE (%)	101.12	102.39	104.00	103.68
	m _{Fe} (mg Fe)	43.89	88.90	144.47	324.07
	C _{enerji} (kWh/m ³)	0.02349	0.06205	0.12482	0.46595
	C _{elektrot} (kg/m ³)	0.04389	0.08890	0.14447	0.32407

Fe talaş anotlar kullanılarak elde edilen enerji ve elektrot tüketim verileri Şekil 5.6'de gösterilmiştir. GW-1 için 0.025, 0.050, 0.100 ve 0.300 A akım uygulandığında 2.5-100 dakika arasında enerji tüketimi sırasıyla 0.00061- 0.02442, 0.00167- 0.0668, 0.00585- 0.23404, 0.03776-1.51063 kWh/m³ olarak hesaplanmıştır. Ancak içme sularında kabul edilebilir maksimum arsenik konsantrasyonu dikkate alındığındaki enerji tüketimleri ise 0.025 A için 0.00732 kWh/m³ (C_f=8.1 µg/L ve t_{EC} = 30 dk.), 0.050 A için 0.01336 kWh/m³ (C_f = 6.2 µg/L ve t_{EC} = 20 dk.), 0.100 A için 0.02340 kWh/m³ (C_f = 9.35 µg/L ve t_{EC} = 10 dk.) ve 0.300 A için 0.1129 kWh/m³ (C_f = 6.1 µg/L ve t_{EC} = 7.5 dk.) olarak belirlenmiştir. GW-2 için 0.025, 0.050, 0.100 ve 0.300 A akım uygulandığında 2.5-100 dakika arasında enerji tüketimi sırasıyla 0.00105- 0.04210, 0.00687-0.27482, 0.01374-0.54964, 0.10558-4.22340 kWh/m³ olarak hesaplanmıştır. İçme sularında kabul edilebilir maksimum arsenik konsantrasyonuna

ulaşmak için gereken enerji tüketimleri ise 0.025 A için; 0.02105 kWh/m³ ($C_f = 6.7 \mu\text{g/L}$ ve $t_{EC} = 50$ dk.), 0.05 A için 0.08244 kWh/m³ ($C_f = 5.58 \mu\text{g/L}$ ve $t_{EC} = 30$ dk.), 0.1 A için 0.16489 kWh/m³ ($C_f = 9.86 \mu\text{g/L}$ ve $t_{EC} = 30$ dk.), 0.3 A için 0.42234 kWh/m³ ($C_f = 6.3 \mu\text{g/L}$ ve $t_{EC} = 10$ dk.) hesaplanmıştır.



Şekil 5.6: Fe talaş anotlar ile arsenik giderimi için enerji ve elektrot tüketimleri.

GW-3 için; 0.025, 0.050, 0.100 ve 0.300 A akım uygulandığında 2.5-100 dakika arasında enerji tüketimi sırasıyla 0.00059- 0.02393, 0.00179-0.07180, 0.00328-

0.13120, 0.01502-0.60106 kWh/m³ olarak hesaplanmıştır. İçme sularında kabul edilebilir maksimum arsenik konsantrasyonuna ulaşmak için gereken enerji tüketimleri Tablo 5.4’de 0.025 A için 0.01914 kWh/m³ ($C_f = 6.6 \mu\text{g/L}$ ve $t_{EC} = 80 \text{ dk.}$), 0.05 A için 0.05744 kWh/m³ ($C_f = 8.8 \mu\text{g/L}$ ve $t_{EC} = 80 \text{ dk.}$), 0.1 A için 0.07872 kWh/m³ ($C_f = 7.87 \mu\text{g/L}$ ve $t_{EC} = 60 \text{ dk.}$), 0.3 A için 0.24042 kWh/m³ ($C_f = 5.37 \mu\text{g/L}$ ve $t_{EC} = 40 \text{ dk.}$) şeklinde hesaplanmıştır.

Tablo 5.4: Fe Talaş Anotlar ile Elde Edilen Bazı Optimum Sonuçlar.

Yeraltı suyu tipi	Parametre	Uygulanan akım (i, A)			
		0.025	0.050	0.100	0.300
GW-1	Ortalama U (V)	0.551	0.754	1.32	2.84
	$t_{EC,WHO}$ (dk.)	30	20	10	7.5
	C_f ($\mu\text{g/L}$)	8.1	6.2	9.35	6.1
	q (C)	45	60	60	135
	q (C/L)	47.9	63.8	63.8	143.6
	CE (%)	26.72	266.28	114.82	131.16
	m_{Fe} (mg Fe)	13.56	18.08	18.08	40.68
	C_{enerji} (kWh/m ³)	0.00732	0.01336	0.02340	0.11329
	$C_{elektrot}$ (kg/m ³)	0.01442	0.01923	0.01923	0.04327
GW-2	Ortalama U (V)	0.95	3.1	3.1	7.94
	$t_{EC,WHO}$ (dk.)	50	30	30	10
	C_f ($\mu\text{g/L}$)	6.7	5.58	9.86	6.3
	q (C)	75	90	180	180
	q (C/L)	79.8	95.7	191.5	191.5
	CE (%)	1169.24	631.49	287.87	162.12
	m_{Fe} (mg Fe)	22.60	27.12	54.24	54.24
	C_{enerji} (kWh/m ³)	0.02105	0.08244	0.16489	0.4223
	$C_{elektrot}$ (kg/m ³)	0.02404	0.02885	0.05770	0.0577
GW-3	Ortalama U (V)	0.54	0.81	0.74	1.13
	$t_{EC,WHO}$ (dk.)	80	80	60	40
	C_f ($\mu\text{g/L}$)	6.6	8.8	7.87	5.37
	q (C)	120	240	360	720
	q (C/L)	127.7	255.3	383	766
	CE (%)	34.78	218.60	112.52	53.74
	m_{Fe} (mg Fe)	36.16	72.32	108.48	216.96
	C_{enerji} (kWh/m ³)	0.01914	0.05744	0.07872	0.24042
	$C_{elektrot}$ (kg/m ³)	0.03846	0.07693	0.11540	0.23081

5.3. Farklı Akımlarda Arsenik Giderim Kapasitesi ve Adsorpsiyon Kinetikleri

EC prosesi ile arsenik gideriminde farklı akım değerlerinin As giderim kapasitesi önemli bir parametredir. Elektrokimyasal olarak çözünen demir miktarı başına As giderim kapasitesi (q_e , $\mu\text{g As} / \text{g Fe}$), eşitlik (5.3)'ten hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_i - C_f) \times v}{C_{\text{elec, exp}}} \quad (5.3)$$

Formüldeki C_i başlangıç As konsantrasyonu, C_f EC süresi (t) sonrası ölçülen As konsantrasyonunu ($\mu\text{g/L}$) ve v reaktördeki çözelti hacmini (L) ifade etmektedir.

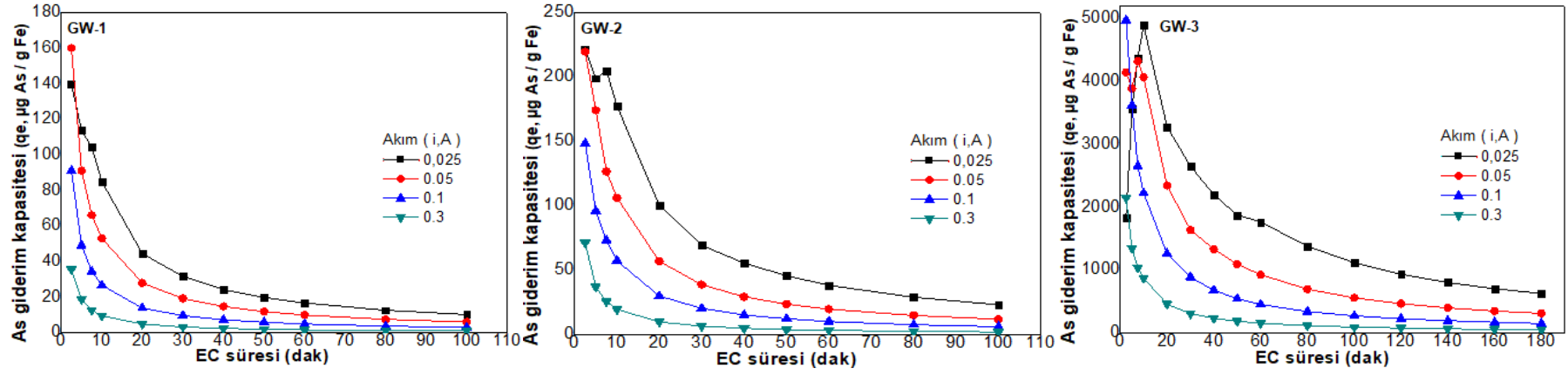
Fe bilye, plaka ve talaş anotlar kullanılarak farklı akımlarda farklı yeraltı sularından arsenik giderim kapasiteleri ile ilgili sonuçlar sırasıyla verilmiştir. Arsenik içeren tüm su örnekleri için uygulanan farklı akım değerlerinde en yüksek arsenik giderim kapasitelerinin EC prosesinin başlangıç sürelerinde ölçüldüğü, ilerleyen zaman aralıklarında ise giderim kapasitesinin zamanla azaldığı şekillerden görülmektedir.

Yeraltı su örneği GW-1'in ($C_i = 538.8 \mu\text{g/L}$) bilye anotlar kullanıldığında 100 dakika EC süresinde $i = 0.025, 0.050, 0.100$ ve 0.300 A akımlar için elektrokimyasal olarak çözünen demir miktarı başına arsenik giderim kapasiteleri sırasıyla $10.13 q_e$, $\mu\text{g As/g Fe}$ ($C_f = 2.30 \mu\text{g/L}$), $5.99 q_e$, $\mu\text{g As/g Fe}$ ($C_f = 1.10 \mu\text{g/L}$), $2.92 q_e$, $\mu\text{g As/g Fe}$ ($C_f = 0.60 \mu\text{g/L}$) ve $0.95 q_e$, $\mu\text{g As/g Fe}$ ($C_f = 0.20 \mu\text{g/L}$) olarak bulunmuştur. Burada C_i yeraltı suyu örneğinin başlangıç As konsantrasyonu ve C_f ise EC proses arıtım çıkış As konsantrasyonunu ifade etmektedir. Yeraltı su örneği GW-2'in ($C_i = 1132.1 \mu\text{g/L}$) bilye anotlar kullanıldığında 100 dakika EC süresinde $i = 0.025, 0.050, 0.100$ ve 0.300 A akımlar için arsenik giderim kapasiteleri sırasıyla $23.30 q_e$, $\mu\text{g As/g Fe}$ ($C_f = 6.67 \mu\text{g/L}$), $11.97 q_e$, $\mu\text{g As/g Fe}$ ($C_f = 2.65 \mu\text{g/L}$), $6.17 q_e$, $\mu\text{g As/g Fe}$ ($C_f = 2.20 \mu\text{g/L}$) ve $2.00 q_e$, $\mu\text{g As/g Fe}$ ($C_f = 1.85 \mu\text{g/L}$) olarak belirlenmiştir. Diğer As içeren yeraltı su örneği için (GW-3, $C_i = 52000 \mu\text{g/L}$) ise 180 dakika EC süresinde $i = 0.025, 0.050, 0.100$ ve 0.300 A akımlar için arsenik giderim kapasiteleri sırasıyla $624.99 q_e$, $\mu\text{g As/g Fe}$ ($C_f = 7.83 \mu\text{g/L}$), $310.55 q_e$, $\mu\text{g As/g Fe}$ ($C_f = 1.60 \mu\text{g/L}$), $151.14 q_e$, $\mu\text{g As/g Fe}$ ($C_f = 2.10 \mu\text{g/L}$) ve $51.57 q_e$, $\mu\text{g As/g Fe}$ ($C_f = 0.30 \mu\text{g/L}$) olarak bulunmuştur. Bununla birlikte $0.025, 0.050, 0.100$ ve 0.300 A akım değerlerinde içme suyu standartlarını sağlamak ($C_{f, \text{WHO}} = <10 \mu\text{g/L}$) için gerekli olan minimum EC sürelerinin azaldığı dikkate alınarak GW-1, GW-2 ve GW-3 su örneklerinde arsenik giderim kapasitesi

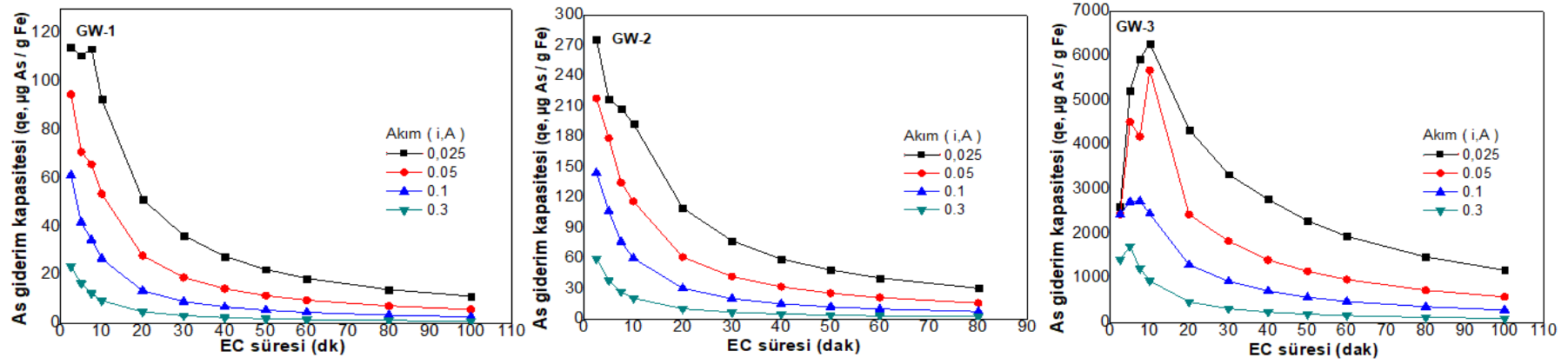
değerlendirildiğinde akım yoğunluğu arttıkça elektrokimyasal olarak çözünen Fe miktarı arttığından As giderim kapasitesinin azaldığı görülmektedir.

Fe bilye ve plaka anotlar kullanılarak farklı akımlarda farklı yeraltı sularından arsenik giderim kapasiteleri ile ilgili sonuçlar Şekil 5.7 ve 5.8’de sırasıyla verilmiştir.

EC prosesinde plaka anotlar kullanıldığında GW-1 yeraltı su örneğinin ($C_i = 538.8 \mu\text{g/L}$) 100 dakika EC süresince $i = 0.025, 0.050, 0.100$ ve 0.300 A akımlar için arsenik giderim kapasiteleri sırasıyla $11.18 q_e, \mu\text{g As/g Fe}$ ($C_f = 1.10 \mu\text{g/L}$), $5.75 q_e, \mu\text{g As/g Fe}$ ($C_f = 0.10 \mu\text{g/L}$), $2.71 q_e, \mu\text{g As/g Fe}$ ($C_f = 0.10 \mu\text{g/L}$) ve $0.95 q_e, \mu\text{g As/g Fe}$ ($C_f = 0.10 \mu\text{g/L}$) olarak bulunmuştur. Yeraltı su örneği GW-2’de ($C_i = 1132.1 \mu\text{g/L}$) plaka anotlar kullanıldığında 100 dakika EC süresinde $i = 0.025, 0.050, 0.100$ ve 0.300 A akımlar için arsenik giderim kapasiteleri sırasıyla $30.65 q_e, \mu\text{g As/g Fe}$ ($C_f = 1.1 \mu\text{g/L}$), $16.07 q_e, \mu\text{g As/g Fe}$ ($C_f = 1.09 \mu\text{g/L}$), $7.70 q_e, \mu\text{g As/g Fe}$ ($C_f = 0.57 \mu\text{g/L}$) ve $2.62 q_e, \mu\text{g As/g Fe}$ ($C_f = 0.25 \mu\text{g/L}$) olarak belirlenmiştir. Diğer As içeren yeraltı su örneğinde plaka elektrot kullanıldığında GW-3, ($C_i = 52000 \mu\text{g/L}$) ise 100 dakika EC süresinde $i = 0.025, 0.050, 0.100$ ve 0.300 A akımlar için arsenik giderim kapasiteleri sırasıyla $1184.28 q_e, \mu\text{g As/g Fe}$ ($C_f = 11.4 \mu\text{g/L}$), $584.84 q_e, \mu\text{g As/g Fe}$ ($C_f = 7.7 \mu\text{g/L}$), $287.92 q_e, \mu\text{g As/g Fe}$ ($C_f = 2.11 \mu\text{g/L}$) ve $96.27 q_e, \mu\text{g As/g Fe}$ ($C_f = 1.65 \mu\text{g/L}$) olarak bulunmuştur.

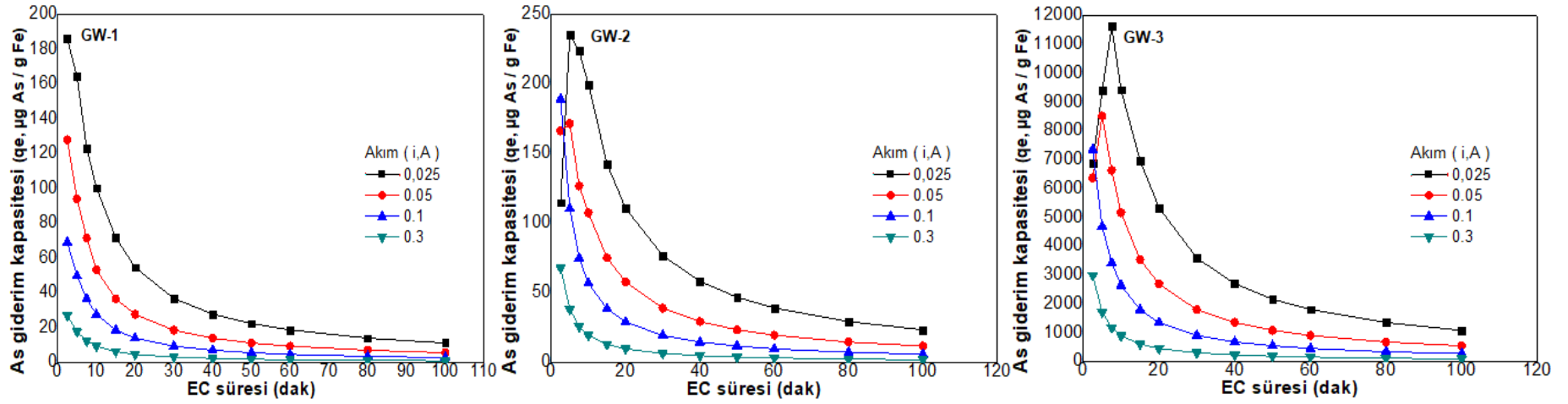


Şekil 5.7: Fe Bilye Anotlar Kullanılarak Farklı Akımlarda Arsenik Giderim Kapasiteleri.



Şekil 5.8: Fe Plaka Anotlar Kullanılarak Farklı Akımlarda Arsenik Giderim Kapasiteleri.

Şekil 5.9'a göre, EC prosesinde talaş anotlar kullanıldığında GW-1 yeraltı su örneğinin ($C_i = 538.8 \mu\text{g/L}$) 100 dakika EC süresince $i = 0.025, 0.050, 0.100$ ve 0.300 A akımlar için arsenik giderim kapasiteleri sırasıyla $11.2 q_e, \mu\text{g As/g Fe}$ ($C_f = 0.01 \mu\text{g/L}$), $5.6 q_e, \mu\text{g As/g Fe}$ ($C_f = 0.01 \mu\text{g/L}$), $2.8 q_e, \mu\text{g As/g Fe}$ ($C_f = 0.1 \mu\text{g/L}$) ve $0.93 q_e, \mu\text{g As/g Fe}$ ($C_f = 0.1 \mu\text{g/L}$) olarak bulunmuştur. Yeraltı su örneği GW-2'de ($C_i = 1132.1 \mu\text{g/L}$) talaş anotlar kullanıldığında 100 dakika EC süresinde $i = 0.025, 0.050, 0.100$ ve 0.300 A akımlar için arsenik giderim kapasiteleri sırasıyla $23.54 q_e, \mu\text{g As/g Fe}$ ($C_f = 0.2 \mu\text{g/L}$), $11.77 q_e, \mu\text{g As/g Fe}$ ($C_f = 0.1 \mu\text{g/L}$), $5.88 q_e, \mu\text{g As/g Fe}$ ($C_f = 0.1 \mu\text{g/L}$) ve $1.96 q_e, \mu\text{g As/g Fe}$ ($C_f = 0.1 \mu\text{g/L}$) olarak belirlenmiştir. Diğer As içeren yeraltı su örneğinde talaş elektrot kullanıldığında GW-3, ($C_i = 52000 \mu\text{g/L}$) ise 100 dakika EC süresinde $i = 0.025, 0.050, 0.100$ ve 0.300 A akımlar için arsenik giderim kapasiteleri sırasıyla $1081.3 q_e, \mu\text{g As/g Fe}$ ($C_f = 3.75 \mu\text{g/L}$), $540.7 q_e, \mu\text{g As/g Fe}$ ($C_f = 2.65 \mu\text{g/L}$), $270.3 q_e, \mu\text{g As/g Fe}$ ($C_f = 1.2 \mu\text{g/L}$) ve $90.12 q_e, \mu\text{g As/g Fe}$ ($C_f = 0.13 \mu\text{g/L}$) olarak bulunmuştur.



Şekil 5.9: Fe Talaş Anotlar Kullanılarak Farklı Akımlarda Arsenik Giderim Kapasiteleri.

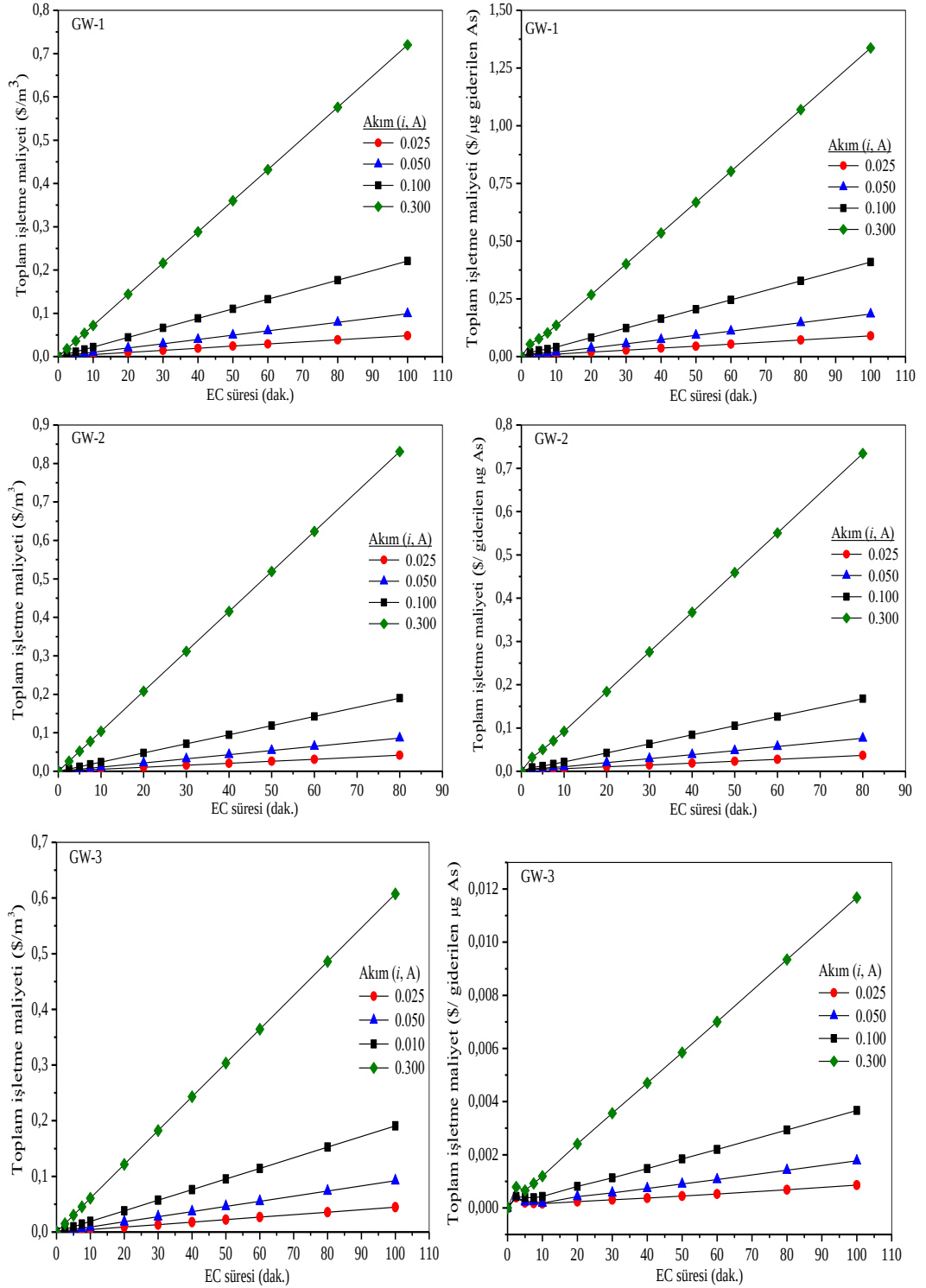
5.4. Arsenik giderimi için işletme maliyeti

EC prosesi ile arsenik giderimi ile ilgili önemli parametrelerden biri de işletme maliyetidir. EC prosesinde işletme maliyetinin büyük bir kısmını enerji ve elektrot tüketim maliyetleri oluşturmaktadır. Bunun yansısı EC prosesi bakım-onarım, işçi ve teknik eleman maliyeti gibi konularda işletme maliyeti kapsamında yer almaktadır. Ancak bu çalışmada farklı yeraltı sularından uygulanan farklı akımlarda EC süresine göre işletme maliyetlerinin hesaplanmasında sadece enerji (C_{enerji}) ve elektrot (C_{elektrot}) tüketimleri ve arıtma çamuru bertaraf maliyetleri dikkate alınarak toplam işletme maliyetleri (OC) hesaplanmıştır. Bunun için aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır.

$$OC = \alpha C_{\text{enerji}} + \beta C_{\text{elektrot}} + \gamma C_{\text{çamur}} \quad (5.4)$$

Bu eşitlikte OC (\$/m³ veya \$/giderilen As miktarı), C_{enerji} (kWh/m³), C_{elektrot} (kg/m³) ve $C_{\text{çamur}}$ (kg/m³)'dir. Türkiye için Mayıs 2018'de birim enerji (α), elektrot (β) ve çamur bertaraf (γ) maliyetleri ise $\alpha = 0.120$ \$/kWh, $\beta = 0.952$ \$/kg Fe plaka, $\beta = 4.50$ \$/kg Fe bilye, $\beta = 0.20$ \$/kg Fe talaş ve $\gamma = 0.152$ \$/kg şeklinde esas alınarak işletme maliyetleri hesaplanmıştır. Düzenli depolama alanına EC arıtma çamuru bertarafında çamurun en fazla % 20 nem içeriğine sahip olması gerekmektedir.

Arsenik kirliliği içeren farklı yeraltı su örneklerinin (GW-1, GW-2 ve GW-3) farklı akım yoğunluklarında EC süresine göre toplam işletme maliyeti arıtılan m³ su cinsinden ve giderilen µg/L As konsantrasyonu cinsinden olmak üzere iki farklı şekilde hesaplanmış, elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir. Fe bilye anotlar kullanılarak elde edilen toplam işletme maliyeti verileri Şekil 5.10'da gösterilmiştir. GW-1 için 0.025, 0.050, 0.100 ve 0.300 A akım uygulandığında 2.5-100 dakika arasında toplam işletme maliyeti 0.01774-0.26316, 0.02105– 0.44745, 0.02295-0.9362 ve 0.07068 -3.07362 \$/m³ olarak hesaplanmıştır. Ancak içme sularında kabul edilebilir maksimum arsenik konsantrasyonu dikkate alındığında toplam işletme maliyetleri ise 0.025 A için 0.21407 \$/m³ ($C_f = 6.60$ µg/L ve $t_{\text{EC}} = 80$ dk.), 0.050 A için 0.23425 \$/m³ ($C_f = 8.30$ µg/L ve $t_{\text{EC}} = 50$ dk.), 0.100 A için 0.38825 \$/m³ ($C_f = 6.86$ µg/L ve $t_{\text{EC}} = 40$ dk.) ve 0.300 A için 0.22083 \$/m³ ($C_f = 7.49$ µg/L ve $t_{\text{EC}} = 5$ dk.) olarak belirlenmiştir. GW-2 için 0.025, 0.050, 0.100 ve 0.300 A akım uygulandığında 2.5 -100 dakika arasında toplam işletme maliyeti 0.00087-0.23295, 0.00021-0.4942, 0.00036-1.01958, 0.02408-3.72108 \$/m³ olarak hesaplanmıştır.



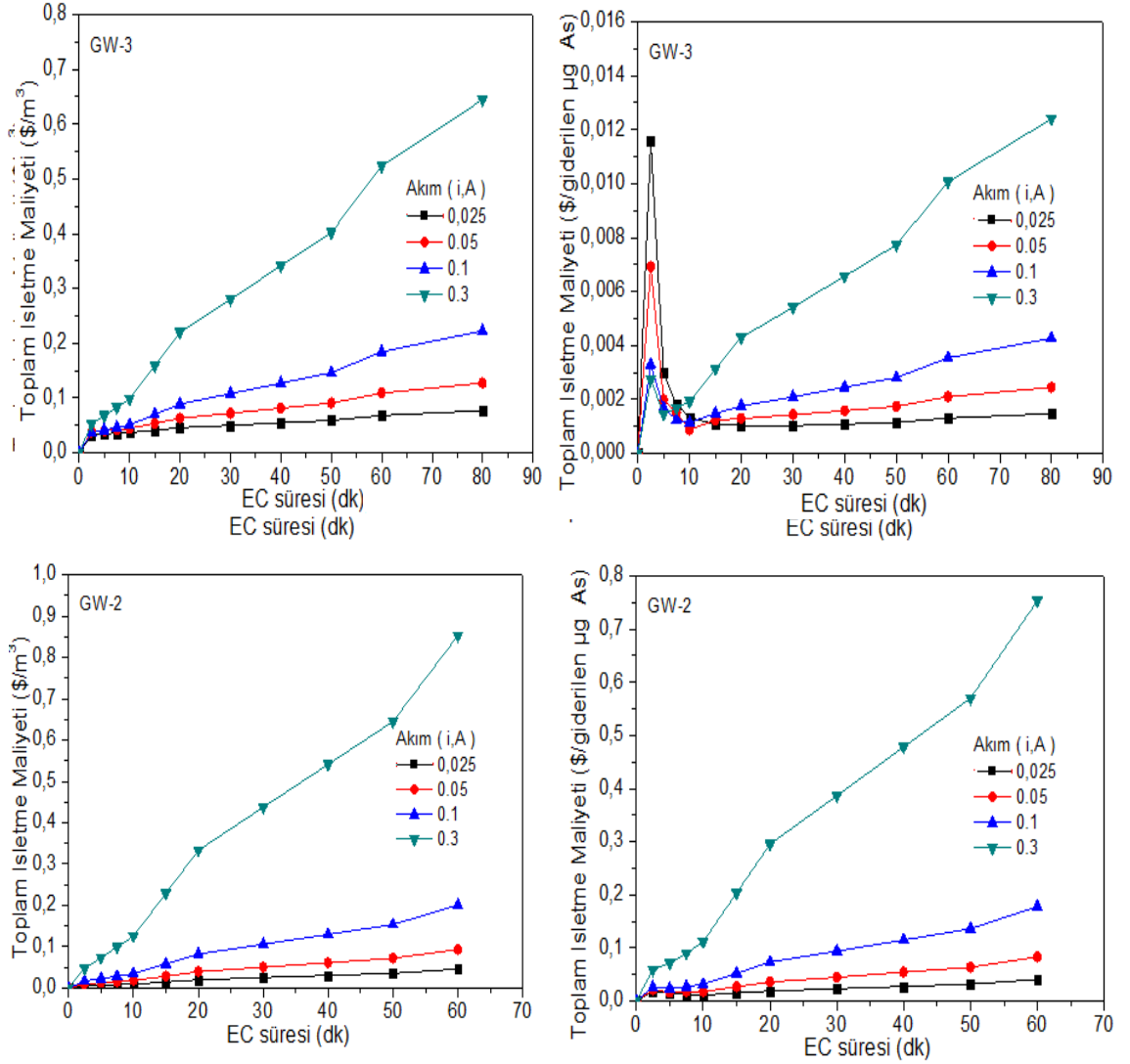
Şekil 5.10: Fe Bilye Anotlar ile Arsenik Giderimi İçin Toplam İşletme Maliyeti.

İçme sularında istenen maksimum arsenik konsantrasyonuna ulaşabilmek için gereken proses süresinde toplam işletme maliyeti ise 0.025 A için 0.23295 \$/m³ ($C_f = 6.67 \mu\text{g/L}$ ve $t_{EC} = 100$ dk.), 0.05 A için 0.3954 \$/m³ ($C_f = 5.38 \mu\text{g/L}$ ve $t_{EC} = 80$ dk.),

0.1 A için 0.40805 $\$/m^3$ ($C_f = 8.76 \mu g/L$ ve $t_{EC} = 40$ dk.), 0.3 A için 1.13318 $\$/m^3$ ($C_f = 6.1 \mu g/L$ ve $t_{EC} = 30$ dk.) olarak hesaplanmıştır. GW-3 için ise 0.025, 0.050, 0.100 ve 0.300 A akım uygulandığında 2.5-180 dakika arasında toplam işletme maliyeti 0.0197-0.40556, 0.05865-0.85235, 0.08567-1.73145, 0.11437-5.08964 $\$/m^3$ aralıklarında hesaplanmıştır. İçme sularında istenen maksimum arsenik konsantrasyonuna ulaşabilmek için gereken proses süresinde işletme maliyetleri ise 0.025 A için 0.40556 $\$/m^3$ ($C_f = 7.83 \mu g/L$ ve $t_{EC} = 180$ dk.), 0.05 A için 0.67597 $\$/m^3$ ($C_f = 5.2 \mu g/L$ ve $t_{EC} = 140$ dk.), 0.1 A için 1.36572 $\$/m^3$ ($C_f = 6.3 \mu g/L$ ve $t_{EC} = 140$ dk.), 0.3 A için 1.7728 $\$/m^3$ ($C_f = 4.12 \mu g/L$ ve $t_{EC} = 60$ dk.) olarak hesaplanmıştır.

Fe plaka anotlar kullanılarak elde edilen toplam işletme maliyetleri Şekil 5.11’de gösterilmiştir. GW-1 için 0.025, 0.050, 0.100 ve 0.300 A akım uygulandığında 2.5-100 dakika arasında toplam işletme maliyeti sırasıyla 0.00755-0.05465, 0.00624-0.1028, 0.03111-0.24616, 0.07955-0.78171 $\$/m^3$ olarak hesaplanmıştır. İçme sularında kabul edilebilir maksimum arsenik konsantrasyonuna ulaşmak için toplam işletme maliyeti ise 0.025 A için 0.02566 $\$/m^3$ ($C_f = 6.75 \mu g/L$ ve $t_{EC} = 40$ dk.), 0.05 A için 0.03348 $\$/m^3$ ($C_f = 5.25 \mu g/L$ ve $t_{EC} = 30$ dk.), 0.1 A için 0.04765 $\$/m^3$ ($C_f = 7.74 \mu g/L$ ve $t_{EC} = 10$ dk.), 0.3 A için 0.13356 $\$/m^3$ ($C_f = 6.472 \mu g/L$ ve $t_{EC} = 10$ dk.) şeklinde hesaplanmıştır. GW-2 için 0.025, 0.050, 0.100 ve 0.300 A akım uygulandığında 2.5-80 dakika arasında toplam işletme maliyeti sırasıyla 0.00596-0.04622, 0.01010-0.09357, 0.01714-0.20109, 0.04767-0.85257 $\$/m^3$ olarak hesaplanmıştır. İçme sularında kabul edilebilir maksimum arsenik konsantrasyonuna ulaşmak için toplam işletme maliyeti ise 0.025 A için 0.03064 $\$/m^3$ ($C_f = 9.44 \mu g/L$ ve $t_{EC} = 50$ dk.), 0.05 A için 0.05049 $\$/m^3$ ($C_f = 4.33 \mu g/L$ ve $t_{EC} = 40$ dk.), 0.1 A için 0.05867 $\$/m^3$ ($C_f = 7.64 \mu g/L$ ve $t_{EC} = 20$ dk.), 0.3 A için 0.12556 $\$/m^3$ ($C_f = 6.34 \mu g/L$ ve $t_{EC} = 10$ dk.) hesaplanmıştır. GW-3 için ise 0.025, 0.050, 0.100 ve 0.300 A akım uygulandığında 2.5-100 dakika arasında toplam işletme maliyeti sırasıyla 0.0313-0.07662, 0.03743-0.12721, 0.03631-0.22219, 0.05256-0.64476 $\$/m^3$ olarak hesaplanmıştır. İçme sularında kabul edilebilir maksimum arsenik konsantrasyonuna ulaşmak için toplam işletme maliyeti ise 0.025 A için 0.07662 $\$/m^3$ ($C_f = 11.42 \mu g/L$ ve $t_{EC} = 100$ dk.), 0.05 A için 0.12721 $\$/m^3$ ($C_f = 7.65 \mu g/L$ ve $t_{EC} = 100$ dk.), 0.1 A

için 0.18406 \$/m³ ($C_f = 4.63 \mu\text{g/L}$ ve $t_{EC} = 80 \text{ dk.}$), 0.3 A için 0.40181 \$/m³ ($C_f = 3.26 \mu\text{g/L}$ ve $t_{EC} = 60 \text{ dk.}$) şeklinde hesaplanmıştır.



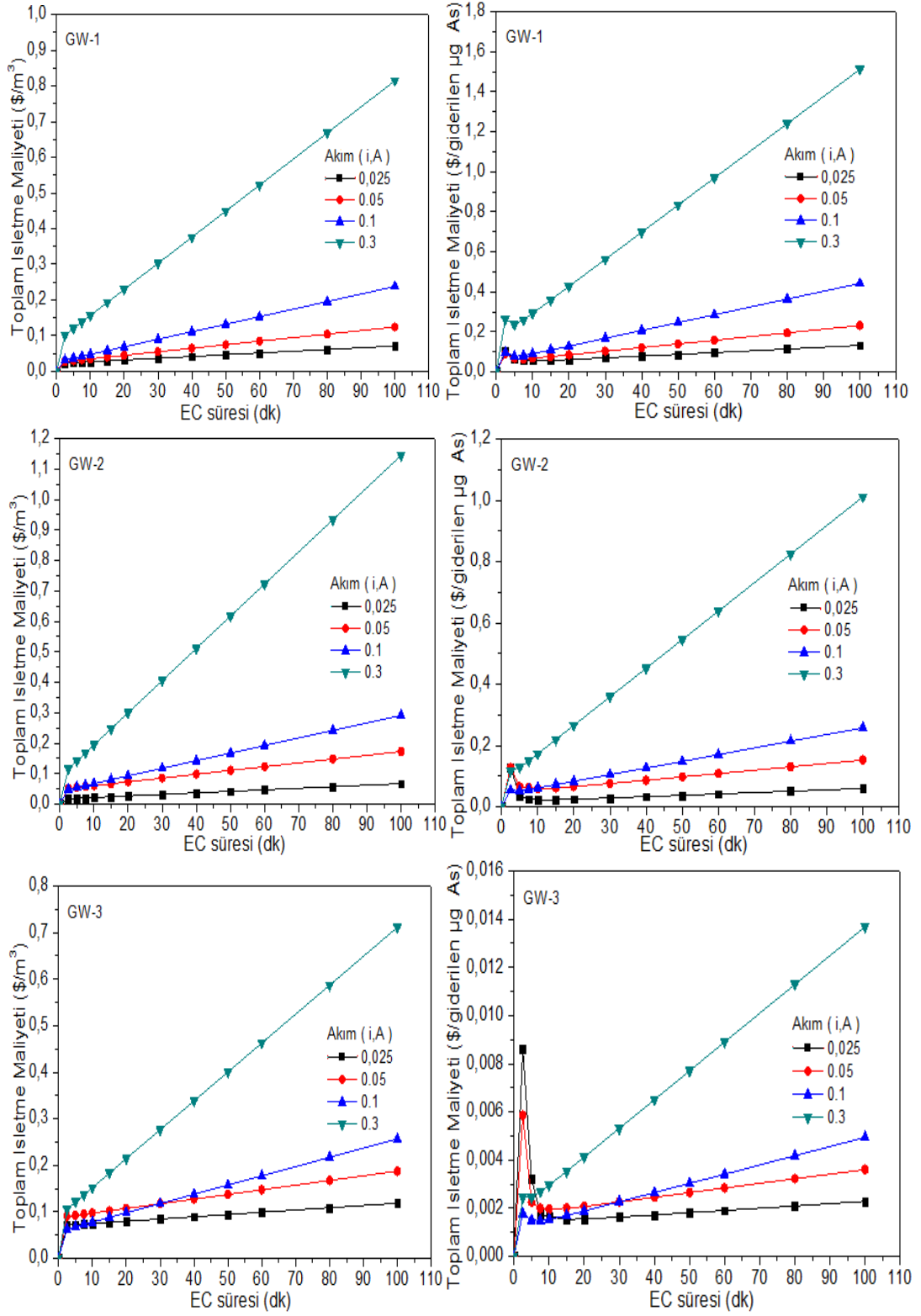
Şekil 5.11: Fe Plaka Anotlar ile Arsenik Giderimi İçin Toplam İşletme Maliyeti.

GW-1 için 0.025, 0.050, 0.100 ve 0.300 A akım uygulandığında 2.5-100 dakika arasında toplam işletme maliyeti sırasıyla 0.02337- 0.07086, 0.02729- 0.12438, 0.03184- 0.23776, 0.10168-0.81403 \$/m³ olarak hesaplanmıştır. Ancak içme sularında kabul edilebilir maksimum arsenik konsantrasyonu dikkate alındığında toplam işletme maliyeti ise 0.025 A için 0.03676 \$/m³ ($C_f = 8.1 \mu\text{g/L}$ ve $t_{EC} = 30 \text{ dk.}$), 0.050 A için 0.04472 \$/m³ ($C_f = 6.2 \mu\text{g/L}$ ve $t_{EC} = 20 \text{ dk.}$), 0.10 A için 0.04768 \$/m³ ($C_f = 9.35 \mu\text{g/L}$ ve $t_{EC} = 10 \text{ dk.}$) ve 0.300 A için 0.13821 \$/m³ ($C_f = 6.1 \mu\text{g/L}$ ve $t_{EC} = 7.5 \text{ dk.}$) olarak belirlenmiştir.

GW-2 için 0.025, 0.050, 0.100 ve 0.300 A akım uygulandığında 2.5-100 dakika arasında toplam işletme maliyeti sırasıyla 0.01766-0.06722, 0.05099-0.17241,

0.04865-0.2915, 0.11482-1.14456 $\$/m^3$ olarak hesaplanmıştır. İçme sularında kabul edilebilir maksimum arsenik konsantrasyonuna ulaşmak için toplam işletme maliyeti ise 0.025 A için 0.04181 $\$/m^3$ ($C_f = 6.7 \mu g/L$ ve $t_{EC} = 50$ dk.), 0.05 A için 0.08524 $\$/m^3$ ($C_f = 5.58 \mu g/L$ ve $t_{EC} = 30$ dk.), 0.1 A için 0.11715 $\$/m^3$ ($C_f = 9.86 \mu g/L$ ve $t_{EC} = 30$ dk.), 0.3 A için 0.19403 $\$/m^3$ ($C_f = 6.3 \mu g/L$ ve $t_{EC} = 10$ dk.) hesaplanmıştır. GW-3 için ise 0.025, 0.050, 0.100 ve 0.300 A akım uygulandığında 2.5-100 dakika arasında toplam işletme maliyeti sırasıyla 0.07103- 0.11847, 0.08966-0.16729, 0.06289-0.25677, 0.10534-0.71127 $\$/m^3$ olarak hesaplanmıştır. İçme sularında kabul edilebilir maksimum arsenik konsantrasyonuna ulaşmak için toplam işletme maliyeti ise 0.025 A için 0.10874 $\$/m^3$ ($C_f = 6.6 \mu g/L$ ve $t_{EC} = 80$ dk.), 0.05 A için 0.16729 $\$/m^3$ ($C_f = 8.8 \mu g/L$ ve $t_{EC} = 80$ dk.), 0.1 A için 0.17723 $\$/m^3$ ($C_f = 7.87 \mu g/L$ ve $t_{EC} = 60$ dk.), 0.3 A için 0.33839 $\$/m^3$ ($C_f = 5.37 \mu g/L$ ve $t_{EC} = 40$ dk.) şeklinde hesaplanmıştır.

Fe talaş anotlar kullanılarak elde edilen toplam işletme maliyetleri Şekil 5.12'de gösterilmiştir.



Şekil 5.12: Fe Talaş Anotlar ile Arsenik Giderimi İçin Toplam İşletme Maliyeti.

6. SONUÇ ve ÖNERİLER

Elektrokoagülasyon (EC) prosesinde plaka, bilye ve talaş demir anotlar kullanılarak arsenik ile kontamine olmuş üç farklı kaynaktan alınan doğal yeraltı sularında GW-1 (538.8 µg/L As), GW-2 (1132.1 µg/L As), GW-3 (52000 µg/L As) arsenik giderimi gerçekleştirilen bu çalışmada 0.025, 0.05, 0.1, 0.3 A akım yoğunlukları 80-180 dk süre ile reaktördeki numunelere uygulandığında 3.3 – 11.4 µg/L As konsantrasyonlarına ulaşılmış, % 98.3 ile % 99.99 aralığında arıtma verimi elde edilmiştir. Türkiye 2005 yılında içme sularındaki arsenik konsantrasyon değerini, Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) içme sularında maksimum arsenik konsantrasyonu 10 µg/L standart olarak kabul etmiştir. Üç su numunesinde plaka, bilye ve talaş demir anotlar kullanılarak 10 µg/L As konsantrasyonuna ulaşabilmek için gerekli EC prosesi süresi 5 ile 180 dk aralığında değişim göstermekte, optimum sonuçlara Tablo 5.2 - 5.4'de yer verilmiştir. Tablo verileri incelendiğinde EC prosesinde akım yoğunluğu arttıkça prosesin uygulama süresi azalmakla birlikte kullanılan elektrik enerjisinin arttığı görülmüştür. Elektrik tüketimleri arıtılan m³ su başına 0.00732 ile 2.87 kWh/m³, elektrot tüketimleri ise 0.0144 ile 0.7375 kg/m³ aralıklarında bulunmuştur. Uygulanan akımlarda elektrokimyasal olarak çözünen demir miktarı başına As giderim kapasiteleri 0.93 ile 1184.28 (q_e, µg As / g Fe) aralığında hesaplanmış olup detaylı bilgi Şekil 5.7- 5.9'da verilmiştir. EC prosesinde As giderimi için işletme maliyeti hesaplanırken; elektrik tüketimi, elektrot tüketimi ve elektrokimyasal süreçler sonucu oluşan atık çamurun bertarafı dikkate alınarak toplam işletme maliyeti 0.0256 ile 1.772 \$/m³ aralığında bulunmuştur.

Uygulanan akım ve EC işletim süresi, EC prosesi boyunca oluşan pıhtılaştırıcı dozaj hızını kontrol etmek için en önemli iki parametre olmuştur. Böylece, uygulanan akımın 0.025'ten 0.30 Amper'e yükseldiğinde As giderim veriminde önemli bir gelişim gözlenmiştir. Bunun sonucunda; içme suları için istenen maksimum As konsantrasyonunu sağlamak için gereken EC süresi, uygulanan akımdaki artış ile düşürülmüştür. Giderim verimliliği, EC işleminde Fe anotlarından elektrokimyasal olarak üretilen Fe²⁺ ve Fe³⁺'dan pıhtılaştırıcı dozaj miktarındaki artışla birlikte artmaktadır. Böylelikle arıtım süresince ilave kimyasal ihtiyacı olmamıştır.

Çalışma verileri her bir yeraltı suyu örneği için; arıtma verimi, işletme maliyeti ve uygulanabilirlik açısından optimum anot şekli (plaka, bilye ve talaş) ve akım

yoğunluğu seğimine olanak sağlamakta, kıyas yapabilmeyi kolaylaştırmaktadır. Plaka anotlar arıtılacak su miktarı arttığı takdirde daha büyük suyla temas eden yüzey alanı ihtiyacı ile fazla yer kaplama gibi dizayn sorunları oluşturmaktadır. Bilye anotların kullanılma amacı daha küçük hacimlerde suyla temas yüzeyini arttırabilmektir. Bununla birlikte plaka ve bilye demir anotlarda EC prosesinde elektrokimyasal olarak çözünen demir miktarı sebebiyle zamanla kütle kaybı olmakta ve kullanılan anotun belirli periyotlarda yenilenmesi gerekmektedir. Bu da her elektrotun bir kullanım ömrü olduğunu göstermektedir. Talaş demir anotlar torna tezgahlarının kullanılması sonucu oluşan yan ürünler/atıklardır. Bu yönüyle diğer elektrot tiplerine göre maliyet azlığı ve atık bir ürünün kullanımı gibi avantaj sağlamaktadır. Bunun yanında suyla temas eden yüzeyin artışı daha küçük anot hacminde elde edilmekte olup, arıtılacak suyun debisi arttığında daha makul dizayn parametreleri kullanılabilir.

Bu konuda daha büyük ölçekli, su kaynağına yerinde uygulanabilen sürekli akışlı veya belirli periyotlar aralığında işletilebilen geręek EC arıtma üniteleri ile farklı özelliklere sahip su örneklerinden (sertliği yüksek, doğal organik madde içeriği yüksek, daha düşük arsenik ihtiva eden sular vb. gibi) As giderim çalışmaları yapılması önerilebilmektedir.

KAYNAKLAR

- Aksoy N., Şimşek C., Gunduz O., (2009), “Groundwater contamination mechanism in a geothermal field: a case study of balcova, Turkey”, *Journal of Contaminant Hydrology*, 103, 13-28.
- Alcacio R., Nava J.L., Carreno G., Elorza E., Martinez F., (2014), “Removal of arsenic from deep well by electrocoagulation in a continuous filter press reactor”, *Water Supply*, 14 (2), 189-195.
- Ali I., Gupta V.K., Khan T.A., Asim M., (2012a), “Removal of arsenate from aqueous solution by electro-coagulation method using al-fe electrodes”, *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 1898-1907.
- Ali I., Khan T.A., Asim M., (2012b), “Removal of arsenate from groundwater by electrocoagulation method”, *Environmental Science and Pollution Research*, 19, 1668-1676.
- Alpaslan M.N., Dölgen D., Boyacıoğlu H., Sarptaş H., (2010), “İçme suyundan kimyasal yöntemlerle arsenik giderimi”, *İTU Dergisi/E-Su Kirlenmesi Kontrolü*, 20, 15-25.
- Altaş L., Işık M., Kavurmacı M., (2011), “Determination of arsenic levels in the water resources of aksaray province, turkey”, *Journal of Environment Management*, 92, 2182-92.
- Amrose S.E., Bandaru S.R.S., Delaire C., Van Genuchten C.M., Dutta A., Debsarkar A., Orr C., Roy J., Das A., Gadgil A.J., (2014), “Electro-chemical arsenic remediation: field trials in west bengal”, *Science of The Total Environment*, 488-489, 539-546.
- Amrose S.E., Gadgil A.J., Srinivasan V., Kowolik K., Muller M., Huang J., Kostecki R., (2013), “Arsenic removal from groundwater using iron electrocoagulation: effect of charge dosage rate”, *Journal Of Environmental Science and Health, Part A*, 48, 1019-1030.
- Amy G.L., Edwards M., Benjamin M., Carlson K., Chwirka J., Bradhuber P., McNeill L., Vagliasindi F., (1998), “Arsenic Treatability Options and Evaluation of Residuals Management Issues-Draft Report”, *American Water Works Association Research Foundation*, Denver, Colorado.
- An B., Fu Z., Xiong Z., Zhao D., SenGupta A.K., (2010), “Synthesis and characterization of anew class ofpolymeric ligand exchangers for selective removal ofarsenate from drinking water”, *Reactive and Functional Polymers*, 70, 497–507.
- APHA (American Public Health Association), (2005), “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”, 21st Edition, Washington, DC.
- Arguello, R.A., Cenget, D.D., Tello, E.E., (1938), “Cancer and endemic arsenism in the Cordoba region”, *Review Argent Dermatosisifilogr*, 22, 461-487.

Astolfi E, Maccagno A, Fernandez JCG, Vaccaro R, Stimola R., (1981), "Relation between arsenic in drinking water and skin cancer", *Biological Trace Element Research*, 3(2), 133-143.

Atabey, E., (2009), "Arsenic and Its Effects", Publication of General Directorate of Mineral Research And Exploration (MTA), MTA Yayınları, Ankara.

Baba A., (2010), "High arsenic levels in water resources resulting from alteration zones: a case study from biga peninsula, Turkey". *Proceedings of As 2010: The Third International Congress On Arsenic in The Environment*, 17-21 May 2010, Taiwan.

Baba A., Ertekin C., (2007), "Determination of the source and age of the geothermal fluid and its effects on groundwater resources in Kestanbol (Çanakkale-Turkey)", *GQ07: Securing Groundwater Quality in Urban and Industrial Environments*, 7th International Groundwater Quality Conference, 1-8, Fremantle, Western Australia, 1-8 December 2007.

Baba A., Save D., Gündüz O., Gürdal G., Bozcu M., Sulun S., Özcan H., Hayran O., İkişık H., Bakırcı L., (2009), "The assessment of the mining activities in çan coal basin from a medical geology perspective, final report, the scientific and technological research coincil of turkey", TÜBİTAK Project No. CAYDAG-106Y041, Ankara (In Turkish).

Baba A., Sözbilir H., (2012), "Source of arsenic based on geological and hydrogeochemical properties of geothermal systems in western Turkey", *Chemical Geology*, 334, 364–377.

Baba A., Tayfur G., (2011), "Groundwater contamination and its effect on health in Turkey", *Environ Monit Assess*, 183, 77–94.

Baba, A., Deniz, O., (2008), "Potential, determination of applicability and evaluation of environmental effects of geothermal source in the biga peninsula", TÜBİTAK Project, CAYDAG-104Y082 P. 349 (In Turkish).

Baba, A., Deniz, O., Ozcan, H., Erees, S.F., Cetiner, S.Z., (2009), "Geochemical and radionuclide profile of tuzla geothermal field, Turkey", *Environmental Monitoring And Assessment*, 145, 361–374.

Bajpai S., Chaudhuri M., (1999), "Removal of arsenic from ground water by manganese dioxide-coated sand", *Journal of Environmental Engineering*, 125 (8), 782.

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

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

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

Balasubramanian N., Kojima C.T., Srinivasakannan C., (2009), “Arsenic removal through electrocoagulation: kinetics and statistical modelling”, *Chemical Engineering Journal*, 155, 76-82.

Banerjee S., Chen D., (2007), “Fast removal of copper ions by gum arabic modified magnetic nano-adsorbent”, *Journal of Hazardous Materials*, 147, 792–799.

Basha C.A., Selvi S.J., Chellammal R.S., (2008), “Removal of arsenic and sulphate from the copper smelting industrial effluent”, *Chemical Engineering Journal*, 141(1–3), 89-98.

Benefield L.D., Judkins J.F., Weand B.L., (1982), “Process chemistry for water and wastewater treatment”, Englewood Cliffs, Vol. 443447, NJ: Prentice-Hall.

Berg M, Tran HC, Nguyen TC, Pham HV, Schertenleib R, Giger W., (2001), “Arsenic contamination of groundwater and drinking water in Vietnam: a human health threat”, *Environmental Science Technology*, 35, 262–266.

Berg M., Tran H.C., Nguyen T. C., Pham H.V., Schertenleib R., Giger W., (2001), “Arsenic contamination of groundwater and drinking water in vietnam: a human health threat”, *Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology (EAWAG)*, 2621–2626.

Bilici Baskan M., Pala A., (2010), “A statistical experiment design approach for arsenic removal by coagulation process using aluminum sulfate”, *Desalination*, 254, 42– 48.

Bilici Başkan, M., Pala, A. (2009), “İçme sularında arsenik kirliliği: ülkemiz açısından bir değerlendirme”, *Journal of Engineering Sciences*, 15, 69-79.

Borgono J.M., Vicent P., Venturino H., Infante A., (1977), “Arsenic in the drinking water of the city of Antofagasta: epidemiological and clinical study before and after the installation of a treatment plant”, *Environmental Perspective Healths*, 19, 103-105.

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

Buschmann J, Berg M, Stengel C, Sampson M.L., (2007), “Arsenic and manganese contamination of drinking water resources in cambodia: coincidence of risk areas with low relief topography”, *Environmental Science and Technology*, 41, 146–2152.

Buschmann J., Berg M., Stengel C., Sampson M.L., (2007), “Arsenic and Manganese Contamination of Drinking Water Resources in Cambodia: Coincidence of Risk Areas with Low Relief Topography”, *Environmental Science Technology*, 2146–2152.

Bülbül A., (2009), “Alaşehir (Manisa) Sıcak Ve Soğuk Su Sistemlerinin Hidrojeolojik Ve Hidrojeokimyasal Açısından İncelenmesi”, *Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi*.

Bystrzejewska-Piotrowska G., Golimowski J., Urban P.L. (2009), “Nanoparticles: Their potential toxicity, waste and environmental management”, *Waste Management*, 29, 2587–2595.

Can B.Z., Boncukcuoglu R., Yilmaz A.E., Fil B.A., (2014), “Effect of some operational parameters on the arsenic removal by electrocoagulation using iron electrodes”, *Journal of Environmental Health Science And Engineering*, 12, 2-10.

Can O.T., Bayramoglu M. Kobya M., (2003), “Decolorization of reactive dye solutions by electrocoagulation using aluminum electrodes”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 42, 3391-96.

Caylak E., (2012), “Health risk assessment for arsenic in water sources of Cankiri province of Turkey”, *Clean*, 40, 728–734.

Ch'i I.C., Blackwell R.Q., (1968), “A controlled retrospective study of blackfoot disease, an endemic peripheral gangrene disease in taiwan”, *American Journal of Epidemiology*, 88, 7–24.

Chen S.L., Dzen S.R., Yang M.H., Chiu K.H., Shieh G.M., Wai C.M., (1994), “Arsenic species in groundwaters of the blackfoot disease area, taiwan”. *Environmental Science And Technology*, 28, 877–881.

Chen S.S., Taylor J.S., Mulford L.A., Norris C.D., (2004), “Influences of molecular weight, molecular size, flux, and recovery for aromatic pesticide removal by nanofiltration”, *Desalination*, 160, Issue 2, 103-111.

Choong, T.S.Y., Chuah, T.G., Robiah, Y., Koay, F.L.G., Azni, I., (2007), “Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques”, *Desalination*, 217, 139-66.

Chowdhury S.R., Yanful E.K., Pratt A.L. (2011), “Arsenic removal from aqueous solutions by mixed magnetite–maghemite nanoparticles-“, *Environmental Earth Sciences* September, 64 (2), 411–423.

Chwirka J.D., Colvin C., Gomez J.D., Mueller P.A., (2004), “Arsenic removal from drinking water using the coagulation/microfiltration process”, *Journal of American Water Works Association*, 96(3), 106–114.

Criscuoli A., Majumdar S., Figoli A., Sahoo G.C., Bafarua P., Bandyopadhyay S., Driolia E., (2012), “As(III) oxidation by MnO₂ coated PEEK-WC nanostructured capsules”, *Journal of Hazardous Materials*, 211–212, 281-287.

Cui H., Li Q., Gao S., Shang J., (2012), “Strong adsorption of arsenic species by amorphous zirconium oxide nanoparticles”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18, 1418–1427.

Çiçek A., Bakiş R., Uğurluoğlu A., Köse E., Tokatlı C., (2013), “The effects of large borate deposits on groundwater quality”, *Polish Journal of Environmental Studies*, 22, 1031-1037.

Çolak M., Gemici U., Tarcan G., (2003), “The effects of colemanite deposits on the arsenic concentrations of soil and groundwater in Igdekoy-Emet, Kutahya, Turkey”. *Water, Air, and Soil Pollution*, 149, 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, 1417-1420.

Çöl M., Çöl C., Soran A., Sayli B.S., Öztürk S., (1999), “Arsenic-related bowen's disease, palmar keratosis, and skin cancer”, *Environmental Health Perspectives*, 107, 687-689.

Danilenko N. B., Savel'ev G. G., Yavorovskii N. A., Khaskel'berg 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.

Davraz A., (2008), “Hydrogeochemical and hydrogeological investigations of thermal waters in the usak area (turkey)”, *Environmental Geology*, 54, 615-628.

Delaire C., van Genuchten C.M., Nelson K.L., E. Amrose S., J. Gadgil A.J., (2015), “*Escherichia coli* Attenuation by Fe Electrocoagulation in Synthetic Bengal Groundwater: Effect of pH and Natural Organic Matter” *Journal Environmental Science Technology*, 49 (16), 9945–9953.

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

Doğan M., Doğan A.U., (2007), “Arsenic mineralization, source, distribution, and abundance in the kutahya region of the western anatolia, turkey”. *Environmental Geochemistry And Health*, 29, 119–129.

Doğan M., Doğan A.U., Celebi C., Barış Y.I., (2005), “Geogenic arsenic and a survey of skin lesions in emet region of kütahya, turkey”, *Indoor Built Environment*, 14, 533-536.

Dojlido J., Best G.A., (1993), “Chemistry of Water And Water Pollution, Ellis Horwood Series In Water And Wastewater Technology”, Ellis Horwood Ltd, ISBN-13: 978-0138789190.

Donia A.M., Atia A.A., Mabrouk D.A., (2011), “Fast kinetic and efficient removal of As(V) from aqueous solution using anion exchange resins”, *Journal of Hazardous Materials*, 191, 1–7.

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

Eddaoudi M., Moler D., Li H., Chen B., Reineke T., O'Keeffe M., Yaghi O., (2001), “Modular chemistry: Secondary building units as a basis for the design of highly porous and robust metal-organic carboxylate frameworks”, *Accounts of Chemical Research*, 34, 319–330.

Emamjomeh M.M., Sivakumar M. (2009), “Fluoride removal by a continuous flow electrocoagulation reactor Author links open overlay panel”, *Journal of Environmental Management*, 90(2), 1204-1212.

Emetta, M.T., Khoeb G.H., (2001), “Photochemical oxidation of arsenic by oxygen and iron in acidic solutions”, *Water Research*, 35(3), 649-656.

Erdol, S., Ceylan, S., (1997), “Bursa Yöresinde İçme ve Kullanma Sularında Arsenikle Kirlenmenin Araştırılması”, *Uludağ Üniversitesi Veterinerlik Fakültesi Dergisi*, 16, 119-27.

Esetlili M.T., Çolak Esetlili B., Ozen F., Bolca M., Kurucu Y., (2014), “Determination of the arsenic pollution due to geothermal sources in the agricultural lands of alangüllü–aydın region”, *Journal of Environmental Protection And Ecology*, 15, 1555-1563.

Feng L., Cao M., Ma X., Zhu Y., Hu C., (2012), “Super paramagnetic high-surface-area Fe_3O_4 nanoparticles as adsorbents for arsenic removal”, *Journal of Hazardous Materials*, 217–218, 439–446.

Figoli A., Cassano A., Criscuoli A., Mozumder M.S.I., Uddin M.T., Islam M.A., Drioli E., (2010), “Influence of operating parameters on the arsenic removal by nanofiltration”, *Water Research*, 44, 97–104.

Flores O. J., Navaan, J.L., Carreño G., Elorza E., Martínez F., (2014), “Arsenic removal from ground water by electrocoagulation in apre-pilot-scale continuous filter pressreactor”, *International Journal of Electrochemical Science*, 9, 6658 – 6667.

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, 237-244.

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, 2153-2159.

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, 939-948.

Gecol H., Ergican E., Fuchs A., (2004), “Molecular level separation of arsenic(V) from water using cationic surfactant micelles and ultrafiltration membrane”, *Journal of Membrane Science*, 241, 105–119.

Gemici U., Tarcan G., (2004), “Hydrogeological and hydrogeochemical features of theheybeli spa, afyon, turkey: arsenic and the other contaminants in the thermal waters”, *Bulletin of Environmental Contamination Toxicology*, 72, 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, 2462-2476.

Geucke T., Deowan S., Hoinkis J., Pätzold C., (2009), “Performance of a small-scale RO desalinators for arsenic removal”, *Desalination*, 239, 198–206.

Ghurye G., Clifford D., (2004), “As(III) oxidation using chemical and solid-phase oxidants”, *Journal of American Water Works Association*, 96 (1), 84–96.

Ghurye G., Clifford D., Tripp A., (2004), “Iron coagulation and direct microfiltration to remove arsenic from groundwater”, *Journal of American Water Works Association*, 96(4), 143–152.

Giordanengo P., Vincent C., Alyokhin A., (2012), “Insect Pests of Potato: Global Perspectives On Biology And Management”, Elsevier Publication, ISBN: 978-0-12-386895-4, 616.

Goldberg S., (2002), “Competitive adsorption of arsenate and arsenite on oxides and clay minerals”, *Soil Science Society of America Journal*, 66, 413–421.

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

Guan X., Du J., Meng X., Sun Y., Sun B., Hu Q., (2012), “Application of titanium dioxide in arsenic removal from water: a review”, *Journal of Hazardous Materials*, 215–216, 1–16.

Gupta S.K., Chen K.Y., (1978), “Arsenic removal by adsorption”, *Journal of the Water Pollution Control Federation*, 50, 493-506.

Gupta, A., Yunus, M., Sankararakrishnan, N., (2012), “Zero valent iron encapsulated chitosan nanospheres—a novel adsorbent for the removal of total inorganic arsenic from aqueous systems”, *Chemosphere*, 86, 150–155.

Gutierrez C., et al., (2010), “Electrochemical peroxidation as a tool to remove arsenic and copper from smelter wastewater”, *Journal of Applied Electrochemistry*, 40(6), 1031-1038.

Gündüz G., Coskun B., Simsek C., Baba A., Elci A., Gurleyuk H., Mutlu M., Cakir A., (2017), “The health risk associated with chronic diseases in villages with high arsenic levels in drinking water supplies”, *Exposure And Health*, 9, 261-273.

Gündüz O., Baba A., Elpit H., (2012), “Arsenic in Groundwater in Western Anatolia, Turkey: A Review”, Editors: Maloszewski P., Witczak S., Malina G., “Groundwater Quality Sustainability”, CRC Press Taylor And Francis Group, Boca Raton, Chapter 12, 141-149.

Gündüz O., Bakar C., Simsek C., Baba A., Elci A., Gurleyuk H., Mutlu M., Cakir A., (2013), “Assessment of naturally occurring arsenic contamination in the groundwater of Samsat plain (Sivas/Turkey)”, *Environmental Earth Science*, 68, 691–702.

Gündüz O., Bakar C., Şimşek C., Baba A., Elçi A., Gürleyük H., Mutlu M., Çakır A., (2015), “Statistical analysis of death causes (2005–2010) in villages with high arsenic levels in drinking water supplies of Simav plain, Turkey”. *Archives of Environmental And Occupational Health*, 70, 35-46.

Gündüz O., Şimşek C., Elçi A., Baba A., Bakar C., Gurleyuk H., Cakır A., Mutlu M., (2012), “An integrated assessment of water quality in an arsenic containing aquifer: milestones from hydrogeology to public health”, 5th International Perspective On Water Resources And The Environment IPWE’2012, Morocco, Ocak 2012.

Gündüz O., Şimşek C., Hasözbeek A., (2010), “Arsenic pollution in the groundwater of simav plain, Turkey: its impact on water quality and human health”, Water Air Soil Pollution, 205, 43-62.

Gürtunca S., Ceylan S., Sanlı Y., (1973),”Ankara ve yöresindeki bazı içme ve kullanma suları örneklerinin arsenik yönünden araştırılması”, AÜ Veterinerlik Fakültesi Dergisi, 22(1), 84-95.

Han B., Runnels T., Zimbron J., Wickramasinghe R., (2002), “Arsenic removal from drinking water by flocculation and microfiltration”, Desalination, 145,293– 298.

Hansen H.K., Nunez P., Jil C. (2008a), “Removal of arsenic from wastewaters by airlift electrocoagulation, Part 1: Batch reactor experiments”, Separation Science and Technology, 43, 212-24.

Hansen H.K., Nunez P., Jil C. (2008b), “Removal of arsenic from wastewaters by airlift electrocoagulation, Part 2: Continuous reactor experiments”, Separation Science and Technology, 43, 3663-75.

Hansen H.K., Nunez P., Raboy D., Schippacasse I., Grandon R., (2007), “Electrocoagulation in wastewater containing arsenic: comparing different process designs”, Electrochemical Acta, 52, 3464-3470.

Hasan Z., Jhung S.H., (2015), “Removal of hazardous organics from water using metal-organic frameworks (MOFs): Plausible mechanisms for selective adsorptions”, Journal of Hazardous Materials, 283, 329–339.

Health, W.S.D., (2003), “Slow sand filtration and diatomaceous earth filtrationfor small watersystems”, Environmental Health Programs Division of Drinkingwater: Washington, DC, USA.

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.

Helvacı C., (2005), “Batı Anadolu’da arsenik ve bor mineralleri ilişkisi ve sağlığa etkileri”, 1. Tıbbi Jeoloji Sempozyumu Kitabı, S. 74-92, Ankara.

Hering J.G., Chen P.Y., Wilkie J.A., Elimelech M., (1997), “Arsenic removal from drinking water during coagulation”, Journal of Environmental Engineering, 123,800–807.

Hernández-Ortega M., Ponziak T., Barrera-Díaza C., Rodrigoc M.A., Roa-Moralesa G., Bilyeud B., (2010), “Use of a combined electrocoagulation–ozone process as a pre-treatment for industrial wastewater”, Desalination, 144-149.

Holt P.K., (2002) “Electrocoagulation: unravelling and synthesising the mechanisms behind a water treatment process university of Sydney”, Doctoral thesis, Universty of Sydney.

Hood E., (2006), “The Apple bites back: claiming old orchards for residential development”, *Environ Health Perspect*, 114, 470-476.

Hopenhayn-Rich C., Biggs M.L., Fuchs A., Bergoglio R., Tello E.E., Nicolli H., et al., (1996), “Bladder cancer mortality associated with arsenic in drinking water in Argentina”, *Epidemiology*, 7, 117-24.

Hopenhayn-Rich C., Biggs M.L., Smith A.H., (1998), “Lung and kidney cancer mortality associated with arsenic in drinking water of Cordoba, Argentina”, *International Journal of Epidemiology*, 27, 561-569.

Höll W.H., (2010), “Mechanisms of arsenic removal from water”, *Environmental Geochemistry and Health*, 32, 287-290.

Huijuan L., Zhao X., Zhang B., Jiuhui Q., (2010), “Removal of arsenite by simultaneous electro-oxidation and electro-coagulation process”, *Journal of Hazardous Materials*, 184, 472-476.

Humphrey D.G., (2002), “The chemistry of chromated copper arsenate wood preservatives”, *Reviews in Inorganic Chemistry*, 22, 1-40.

Hunt L.E., Howard A.G., (1994), “Arsenic speciation and distribution in the carnon estuary following the acute discharge on contaminated water from a disused mine”, *Marine Pollution Bulletin*, 28 (1), 33-38.

Hurwitz S., Lowenstern J.B., Heasler H., (2007), “Spatial and temporal geochemical trends in the hydrothermal system of yellowstone national park: inferences from river solute fluxes”, *Journal of Volcanology And Geothermal Research*, 162, 149-171.

Huysmans K.D., Frankenberger W.T.Jr., (1990), “Arsenic resistant microorganisms isolated from agricultural drainage water and evaporation pond sediments”, *Water Air Soil Pollution*, 53, 159-168.

Imran A., Tabrez A.K., Asim M., (2011), “Removal of arsenic from water by electrocoagulation and electrodialysis techniques”, *Separation Purification Reviews*, 40, 25-42.

Iqbal J., Kim H.J., Yang J.S., Baek K., Yang J.W., (2007), “Removal of arsenic from groundwater by micellar-enhanced ultra filtration (MEUF)”, *Chemosphere*, 66, 970–976.

Jean J.S., Bundschuh J., Bhattacharya P., (2010) “Arsenic in geosphere and human diseases: arsenic 2010”, *Proceedings of The Third International Congress on Arsenic in The Environment*, CRC Press, Boca Raton FL.

Jiang J.Q., (2001), “Removing arsenic from groundwater for the developing world-A review”, *Water Science and Technology*, 44, 89-98.

Jiang J, 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, 18-46.

Kabdaşlı I., Arslan-Alaton, I., Ölmez-Hancı T., Tünay O., (2012), "Electrocoagulation applications for industrial wastewaters: a critical review", *Journal Environmental Technology Reviews*, 1, 2-45.

Kapaj S., Peterson H., Liber K., Bhattacharya P., (2006), "Human health effects from chronic arsenic poisoning—a review", *Journal of Environmental Science and Health*, 41(10), 2399-428.

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

Kartinen E.O., Martin C.J., (1995), "An overview of arsenic removal processes", *Desalination*, 103, 79–88.

Khan N., Hasan Z., Jhung S., (2013), "Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): A review", *Journal of Hazardous Materials*, 244–245, 444–456.

Kim M.J., (2001), "Separation of inorganic arsenic species in groundwater using ion exchange method", *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 67, 46–51.

Kinniburgh D.G., et al., (2003), "The scale and causes of the groundwater arsenic problem in Bangladesh", In: Welch A.H., Stollenwerk K.G. (eds) *Arsenic in Ground Water*. Springer, Boston, MA

Kitagawa S., Kitaura R., Noro S., (2004), "Functional porous coordination polymers", *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 43, 2334–2375.

Koby M., Akyol A., Demirbas E., Oncel M.S., (2014), "Removal of arsenic from drinking water by batch and continuous electrocoagulation processes using hybrid al-fe plate electrodes", *Environmental Progress And Sustainable Energy*, 33, 131-140.

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., Demirbas E., Gebologlu U., Oncel M.S., Yildirim Y., (2013), "Optimization of arsenic removal from drinking water by electrocoagulation batch process using response surface methodology", *Desalination And Water Treatment*, 51, 6676-6687.

Koby M., Demirbas E., Sahin O., (2012), "Effect of operational parameters on the removal of phenol from aqueous solutions by electrocoagulation using Fe and Al electrodes", *Journal Desalination and Water Treatment*, 366-374.

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, 5060-5070.

Koby M., Ozyonar F., Demirbas E., Sık E., Oncel M.S., (2015), "Arsenic removal from groundwater of sivas-şarkışla plain, turkey by electrocoagulation process: comparing with iron plate and ball electrodes", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 1096-1106.

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, 283-293.

Košutić K., Furač L., Sipos L., Kunst B., (2005), "Removal of arsenic and pesticides from drinking water by nanofiltration membranes", *Separation and Purification Technology*, 42(2), 137-144,

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, 1341-6.

Kuhar T.P., Kamminga K., Philips C., Wallingford A., Wimer A., (2013), "Chemical Control of Potato Pests", Elsevier Inc.

Kumar N.S., Goel S., (2010), "Factors influencing arsenic and nitrate removal from drinking water in a continuous flow electrocoagulation (ec) process", *Journal of Hazardous Materials*, 173, 528-533.

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

Kwon J.Y., Jang Y.J., Lee Y.J., Kim K.M., Seo M.S., Nam W., Yoon J., (2005), "A highly selective fluorescent chemosensor for Pb²⁺", *Journal American Chemical Society*, 127 (28), 10107–10111.

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, 15-9.

Lakshmanan D., Clifford D.A., Samanta G., (2009), "Ferrous and ferric ion generation during iron electrocoagulation", *Environmental Science And Technology*, 43, 3853-3859.

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

Lakshmipathiraj P., Prabhakar S., Raju G.B., (2010), "Studies on the electrochemical decontamination of wastewater containing arsenic", *Separation And Purification Technology*, 73, 114-121.

Lee N., Yoo D., Ling D., Cho M.H., Hyeon T., Cheon J., (2015), “Iron oxide based nanoparticles for multimodal imaging and magnetoresponsive therapy” , *Chemical Reviews*, 115 (19), 10637–10689.

Leist M., Casey R.J., Caridi D., (2000), “The management of arsenic wastes: Problems and prospects”, *Journal of Hazardous Materials*, 76, 125–138.

Leupin O.X., Hug S.J., (2005), “Oxidation and removal of arsenic(III) from aerated groundwater by filtration through sand and zero-valent iron”, *Water Research*, 39, 1729–1740.

Li L., Zhou G., Weng Z., Shan X.Y., Li F., (2014), “Monolithic Fe₂O₃/graphene hybrid for highly efficient lithium storage and arsenic removal”, *Carbon*, 67, 500-507.

Li Z., Beachner R., McManama Z., Hanlie H., (2007), “Sorption of arsenic by surfactant modified zeolite and kaolinite”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 105, 291–297.

Li Z., Bowman R.S., (2001), “Retention of inorganic oxyanions by organo-kaolinite”, *Water Research*, 35, 3771–3776.

Lin Z., Puls R.W., (2000), “Adsorption, desorption and oxidation of arsenic affected by clay minerals and aging process”, *Environmental Geology*, 39, 753–759.

Litter M.I., Morgada M.E., Bundschuh J., (2010), “Possible treatments for arsenic removal in latin american waters for human consumption”, *Environmental Pollution*, 158, 1105-1118.

Lopez D.L., Bundschuh J., Birkle P., Armienta M.A., Cumbal L., Sracek O., Cornejo L., Ormachea M., (2012), “Arsenic in volcanic geothermal fluids of latin america”, *Science of The Total Environment*, 429, 57-75.

Lu C., Liu C. (2006), “Removal of nickel(II) from aqueous solution by carbon nanotubes”, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 81, 1932–1940.

Majumder C., Gupta A., (2011a), “Prediction of arsenic removal by electrocoagulation: model development by factorial design”, *Journal of Hazardous; Toxic, And Radioactive Waste*, 15, 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, 55-61.

Maldonado-Reyes A., Montero-Ocampo C., Solorza-Feria O., (2007), “Remediation of drinking water contaminated with arsenic by the electro-removal process using different metal electrodes”, *Journal of Environmental Monitoring*, 9, 1241-1247.

Mandal B.K., Suzuki K.T., (2002), “Arsenic round the world: a review”, *Talanta*, 58, 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, 142-5.

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, 1617-1622.

Martinez-Villafane, J.F., Montero-Ocampo, C., (2010), "Optimisation of energy consumption in arsenic electro-removal from groundwater by the taguchi method", *Separation And Purification Technology*, 70, 302-305.

Masscheleyn P.H., Delaune R.D., Patrick Jr., W.H., (1991), "Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in contaminated soil", *Environmental Science and Technology*, 25, 1414-1419.

Mcneill L., Edwards M., Patel S., Chen H.W., Frey M., Eaton A.D., Antweiler R.C., Taylor H.E., (1998), "Considerations in arsenic analysis and speciation", *Journal of American Water Works Association*, 90, 103-113.

Misra, M., Lenz, P., (2015), "Removal of Arsenic from drinking and process water", *US Patent*, 7.445,718 B2.

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

Mohapatra D., Mishra D., Roy Chaudhury G., Das R.P., (2007), "Arsenic(V) adsorption mechanism using kaolinite, montmorillonite and illite from aqueous medium", *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 42, 463-469.

Mohora E., Roncevic S., Dalmacija B., Agbaba J., Watson M., Karlovic E., Dalmacija M., (2012), "Removal of natural organic matter and arsenic from water by electrocoagulation/flotation continuous flow reactor", *Journal of Hazardous Materials*, 235-236, 257-264.

Molgora C.C., Dominguez A.M., Avila E.M., Drogui P., Buelna G., (2013), "Removal of arsenic from drinking water: a comparative study between electrocoagulation-microfiltration and chemical coagulation-microfiltration processes", *Separation and Purification Technology*, 118, 645-651.

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, 199-210.

Mollah, M.Y.A., Schennach, R., Parga, J.R., Cocke, D.L., (2001), "Electrocoagulation (EC)-Science And Applications", *Journal of Hazardous Materials*, 84, 29-41.

Mondal, P., Bhowmick, S., Chatterjee, D., Figoli, A., Van Der Bruggen, B., (2013), "Remediation of Inorganic arsenic in Ground water for safe water supply: A Critical assessment of Technological solutions", *Chemosphere*, 92(2), 157-170.

Mondal, P., Majumder, C.B., Mohanty, B., (2006), "Laboratory based approaches for arsenic remediation from contaminated water: recent developments", *Journal of Hazardous Materials*, 137, 464-79.

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, 2275-82.

Morin G., Calas G., (2006), "Arsenic in soils, mine tailings and former industrial sites", *Elements*, 2, 97-102.

Mukherjee A., Sengupta M.K., Hossain M.A., Ahamed S., Das B., Nayak B., Lodh D., Rahman M.M., Chakraborti D., (2006), "Arsenic contamination in groundwater: a global perspective with emphasis on the asian scenario", *Journal of Health, Population and Nutrition*, 24, 142-163.

Nelson W.C., Lykins M.H., Mackey J., Newill V.A., Finklea J.F., Hammer D.I., (1973), "Mortality among orchard workers exposed to lead arsenate spray: a cohort study", *Journal of Chronic Diseases*, 26, 105-118.

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

Nicolli H.B., Suriano J.M., Peral M.A.G., Ferpazzi L.H., Baleani O.A., (1989), "Groundwater Contamination with arsenic and other trace elements in an area of pampa, province of Cordoba, Argentina", *Environmental Geology and Water Sciences*, 14, 3-16.

Nicomel R., Leus K., K., Pascal Van Der Voort P., (2015), "Technologies for arsenic removal from water: Current status and future perspectives", *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 13(1), 62.

Nimick D.A., Moore J.N., Dalby C.E., Savka M.W., (1998), "The Fate of geothermal arsenic in the Madison And Missouri Rivers, Montana And Wyoming", *Water Resources Research*, 34, 3051-3067.

Ning R.Y., (2002). "Arsenic removal by reverse osmosis", *Desalination*, 143, 237-241.

Nriagu, J.O., (1994), "Made available by U.S. Department of Energy Office of Scientific and technical information arsenic in the environment. Part I: cycling and characterization", *Toxicology Letters*, 133(1), 113-118.

Nunez, P., Hansen, H.K., Aguirre, S., Maureira, C., (2011), "Electrocoagulation of arsenic using iron nanoparticles to treat copper mineral processing wastewater", *Separation And Purification Technology*, 79, 285-290.

Oehmen A., Viegas R., Velizarov S., Reis M.A.M., Crespo J.G., (2006), "Removal of heavy metals from drinking water supplies through the ion exchange membrane bioreactor", *Desalination*, 199, 405-407.

Oh J., Yamamoto K., Kitawaki H., Nakao S., Sugawara T., Rahman M., Rahman M., (2000), "Application of low-pressure nanofiltration coupled with a bicycle pump for the treatment of arsenic-contaminated groundwater", *Desalination*, 132, 307– 314.

Oremland R.S., Dowdle P.R., Hoeft S., Sharp J.O., Schaefer J.K., Miller L.G., Blum J.S., Smith R.L., Bloom N.S., Wallschlaeger D., (2000), "Bacterial dissimilatory reduction of arsenate and sulfate in meromictic Mono Lake, California", *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 64, 3073-3084.

Oruç N., (2004), "Emet-Kütahya içme sularında arsenik düzeyi, önemi ve bor yatakları ile ilişkisi", II.Uluslararası Bor Sempozyumu, 469-475, Eskişehir, 23-25 Eylül 2004.

Özen T., (2009), "Salihli Jeotermal Alanlarının Hidrojeolojik ve Hidrojeokimyasal İncelenmesi", Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi.

Özgür N., (2002), "Geochemical signature of kızıldere goethermal field, Western Anatolia, Turkey", *International Geology Review*, 44, 153-163.

Özkul C., Çiftçi E., Köprübaşı N., Tokel S., Savaş M., (2015), "Geogenic arsenic anomalies in soils and stream waters of neogene emet basin (kütahya-western turkey)", *Environmental Earth Geology*, 73, 6117-6130.

Özkul C., Tokel S., Savaş M., (2011), "Emet (Kütahya) Neojen Havzası topraklarında saptananjeojenik arsenik ve antimon anomalileri", *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 25, 91-101.

Pallier V., Feuilleade-Cathalifaud G., Serpaud B., Bollinger J.C., (2010), "Effect of organic matter on arsenic removal during coagulation/flocculation treatment", *Journal of Colloid and Interface Science*, 342, 26-32.

Pan B., Xing B., (2008), "Adsorption mechanisms of organic chemicals on carbon nanotubes", *Environmental Science Technology*, 42 (24), 9005–901.

Parga J. R., Valenzuela J. L., Munive G. T., Vazquez V. M., Rodriguez M., (2014), "Thermodynamic study for arsenic removal from fresh water by using electrocoagulation process", *Advances in Chemical Engineering and Science*, 4, 548-556.

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, 247-254.

Pena M.E., Korfiatis G.P., Patel M., Lippincott L., Meng X., (2005), "Adsorption of As(V) and As(III) by nanocrystalline titanium dioxide", *Water Research*, 39, 2327–2337.

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

Pourbaix M., (1974), "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, National Association of Corrosion Engineers", Non-Fiction Publisher, First Edition, Oxford.

Rahman M.M., Ng J.C., Naidu R., (2009), "Chronic exposure of arsenic via drinking water and its adverse health impacts on humans", *Environmental Geochemistry Health*, 31, 189-200.

Ravenscroft P., Brammer H., Richards K., (2009), "Arsenic Pollution: A Global Synthesis", RGS-IBG Book Series, A John Wiley & Sons, Ltd. Publication.

Romero L., Alonso H., Campano P., Fanfani L., Cidu R., Dadea C., Keegan T., Thornton I., Farago M., (2003), "Arsenic enrichment in waters and sediments of the rio loa (second region, chile)", *Applied Geochemistry*, 18, 1399–1416.

Roy A., Bhattacharya J., (2013), "A binary and ternary adsorption study of wastewater Cd(II), Ni(II) and Co(II) by γ -Fe₂O₃ nanotubes", *Separation and Purification Technology*, 15, 172-179.

Roy P., Saha A., (2002), "Metabolism and toxicity of arsenic: A human carcinogen", *Current Science*, 82(1), 38-45.

Saiz J., Bringas E., Ortiz I., (2014), "New functionalized magnetic materials for As⁵⁺ removal: Adsorbent regeneration and reuse", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53, 18928–18934.

Sarkar S., Blaney L.M., Gupta A., Ghosh D., SenGupta A.K., (2007), "Use of Arsenic, a hybrid anion exchanger for arsenic removal in remote villages in the Indian subcontinent", *Reactive and Functional Polymers*, 67, 1599–1611.

Sato Y., Kang M., Kamei T., Magara Y., (2002), "Performance of nanofiltration for arsenic removal", *Water Research*, 36, 3371–3377.

Sharma V.K., Dutta P.K., Ray A.K., (2007), "Review of kinetics of chemical and photocatalytic oxidation of Arsenic(III) as influenced by pH", *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 42 (7), 997-1004.

Sharma V.K., Sohn M., (2009), "Aquatic arsenic: toxicity, speciation, transformations, and remediation", *Environment international*, 35, 743–759.

Shen, L., (2012), "Synthesis, Characterization and Application of Metal-Organic Frameworks". Ph.D. Thesis, University of Illinois at Urbana-Champaign, Illinois.

Shih M.C., (2005), "An overview of arsenic removal by pressure driven membrane processes", *Desalination*, 172, 85–97.

Smedley P.L., Kinniburgh D.G., (2002), "A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters", *Applied Geochemistry*, 17, 517-568.

Smedley P.L., Nicolli H.B., Macdonald D.M.J., Barros A.J., Tullio J.O., (2002), "Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from la pampa, argentina", *Applied Geochemistry*, 17, 259-284.

Smith A.H, Goycolea M., Haque R., Biggs M.L., (1998), “Marked increase in bladder and lung cancer mortality in a region of northern chile due to arsenic in drinking water”, American Journal of Epidemiology, 147, 660-9.

Smith A.H., Lingas E.O., Rahman M., (2000), “Contamination of drinking-water by arsenic in bangladesh: a public health emergency”, Bulltein of The World Health Organization, 78, 1093-1103.

Smith A.H., Smith M.M.H., (2004), “Arsenic drinking water regulations in developing countries with extensive exposure”, Toxicology, 198, 39-44.

Sonal S., Yılmaz O., Ceylan S., (1995), “Bursa Yöresi Tavuk Çiftliklerinin İçme Sularında Arsenikle Kirlenme Düzeyleri”. UÜ Veterinerlik Fakültesi Dergisi, 14 (1-2-3), 97-102.

Song P., Yang Z., Xu H., Huang J., Yang X., Yue F., Wang L., (2016), “Arsenic removal from contaminated drinking water by electrocoagulation using hybrid Fe–Al electrodes: response surface methodology and mechanism study”, Journal Desalination and Water Treatment, 57, 101, 4548-4556.

Sorg T.J., Chen A.S., Wang L., (2014), “Arsenic species in drinking water wells in the usa with high arsenic concentrations”, Water Research, 48 156-169.

Su J., Huang H.-G., Jin X.-Y., Lu X.-Q., Chen Z.-L., (2011), “Synthesis, characterization and kinetic of a surfactant-modified bentonite used to remove As(III) and As(V) from aqueous solution”, Journal of Hazardous Materials, 185, 63–70.

Sun G.F., Liu S., L.B. (2001), “Current situation of endemic asosis in china”, Environmental Science, 8, 425-34.

Şardaş S., (2009), “Arsenik Maruziyetinde Risk Değerlendirmesi”, 1.Tıbbi Jeoloji Çalıştayı, 138-144, Ürgüp-Nevşehir, 30 Ekim–1 Kasım 2009.

Şener Ş., Davraz A., Şener, E. Varol, S., (2012), “Eğirdir Gölü Havzası yüzey ve yeraltı sularındaki arsenik kirliliğinin değerlendirilmesi”, 65.Türkiye Jeoloji Kurultayı, 132-133, Ankara, 2-6 Nisan 2012.

Şener Ş., Karakuş M., (2017), Investigating water quality and arsenic contamination in drinking water resources in the tavşanlı district (Kütahya, Western Turkey), Environmental Earth Science, 76, 749-766.

Şık E., Kobya M., Demirbas E., Oncel M.S., Goren A.Y., (2015), “Removal of As(V) from groundwater by a new electrocoagulation reactor using fe ball anodes: optimization of operating parameters”, Desalination And Water Treatment, 56, 1177-1190.

Şimşek C., (2005), “Boron and arsenic contamination in Balcova Geothermal Field. geothermal energy”. tmmob chamber of mechanical engineers publication, E/2005/393-2, 361- 368 (in Turkish).

Şimşek C., (2012), “Şarkışla (Sivas) Ovasında arsenik kirliliği ve insan sağlığı açısından değerlendirilmesi”, 65.Türkiye Jeoloji Kurultayı, 134-135, Ankara, 2-6 Nisan 2012.

Şimşek C., (2013), “Assessment of naturally occurring arsenic contamination in the groundwater of sarkisla plain (Sivas/Turkey)”, Environmental Earth Science, 68, 691-702.

Şimşek C., Elçi A., Gündüz O., Erdoğan B., (2008), “Hydrogeological and hydrogeochemical characterization of a karstic mountain region”, Environmental Geology, 291-308.

Tang W., Li Q., Gao S., Shang J., (2011), “Arsenic (III,V) removal from aqueous solution by ultrafine α -Fe₂O₃ nanoparticles synthesized from solvent thermal method”, Journal of Hazardous Materials, 192, 131–138.

Tang S., Lo I., (2013), “Magnetic nanoparticles: essential factors for sustainable environmental applications”, Water Research, 47, 2613–2632.

Tarcan G., Gemici Ü., (2003), “Water geochemistry of the seferihisar geothermal area, Izmir, Turkey”, Journal of Volcanology and Geothermal Research, 126, 225-242.

Tarcan G., Gemici Ü., Aksoy N., (2005), “Hydrogeological and geochemical assessment of the Gediz Graben Geothermal Areas, Western Anatolia, Turkey”, Environmental Geology, 47(4), 523-534.

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 A, 43, 554-562.

Thirunavukkarasu O.S., Virghavan T., Suramian K.S., Tanjore S., (2002), “Organic arsenic removal from drinking water”, Urban Water, 4, 415–421.

TSE (Türk Standartları Enstitüsü), (2005), İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik, (T.C. Sağlık Bakanlığı, Resmi Gazete Sayı: 25730, TS 266, P. 10, Ankara, Türkiye.

Tseng C.H., (2002), “An Overview on peripheral vascular disease in blackfoot disease-hyperendemic villages in Taiwan”, Angiology, 53, 529–537.

Tuutijärvi T., Vahala R., Sillanpää M., Chen, G., (2012), “Maghemite nanoparticles for As(V) removal: desorption characteristics and adsorbent recovery”, Environmental Technology, 33, 1927–1936.

Uddin M., Mozumder M., Islam M., Deowan S., Hoinkis J., (2007), “Nanofiltration membrane process for the removal of arsenic from drinking water”, Chemical Engineering and Technology, 30, 1248–1254.

US-EPA (United States-Environmental Protection Agency)., (2000), “Technologies and costs for removal of arsenic from drinking water”, EPA, 815-R-00-028.

US-EPA (United States-Environmental Protection Agency)., (2001a), “National Primary Drinking Water Regulations: Arsenic And Clarifications To Compliance And New Source Contaminants Monitoring”, Final Rule, Federal Register, Vol. 66, No. 14, January 22.

US-EPA (United States-Environmental Protection Agency)., (2001b), Office of Water. Fact Sheet: EPA To Implement 10ppb Standard For Arsenic In Drinking Water. EPA 815-F-01-010. October, 2001. [Http://Www.Epa.Gov/Safewater/Ars/ Ars-Oct-Factsheet.Html](http://Www.Epa.Gov/Safewater/Ars/Ars-Oct-Factsheet.Html), [Erişim: 10 Ağustos, 2018]

US-FDA (United States-Food And Drug Administration), (2005), “Beverages: Bottled Water”, Final Rule. Federal Register, 66, 6976-7066.

Ünlü M.I., Bilen M., Gürü M., (2011), “Kütahya-Emet Bölgesi yeraltı sularında bor ve arsenik kirliliğinin araştırılması”, Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 26, 753-760.

Vaclavikova M., Gallios G.P., Hredzak S., Jakabsky S., (2008), “Removal of arsenic from water streams: an overview of available techniques”, Clean Technologies and Environmental Policy, 10, 89-95.

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, 986-94.

Van Genuchtena C.M., Bandarub S.R.S., Surorovaa E., Amroseb S.E., Gadgilbc Ashok J., Peñaa J., (2014), “Formation of macroscopic surface layers on Fe(0) electrocoagulation electrodes during an extended field trial of arsenic treatment”, Chemosphere, 153, 270-279.

Van Halem D., Bakker S.A., Amy G. L., Van Dijk J. C., (2009), “Arsenic in drinking water: not just a problem for Bangladesh”, Drinking Water Engineering and Science Discussions, 2, 51-64.

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, 29-34.

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.

Velickovic Z., Bajic Z., Rsitic M., Djokic V., Marinkovic A., Uskokovic P., Vuruna M., (2013), “Modification of multi-wall carbon nanotubes for the removal of cadmium, lead and arsenic from wastewater”, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures., 8, 501–511.

Viraraghavan, T., Subramanian, K.S., Aruldoss, J.A., (1999), “Arsenic in drinking water-problems and solutions”, Water Science and Technology”, 40, 69-76.

Wan W., Pepping T.J., Banerji T., Chaudhari S., Giammar D.E., (2011), “Effects of water chemistry on arsenic removal from drinking water by electrocoagulation”, *Water Research*, 45, 384-392.

Web 1, (2006), <https://www.haberler.com/usak-esme-deki-icme-suyunda-arsenik-cikti-haberi/>, (Erişim Tarihi: 28/11/2018).

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

Web 3, (2015), <http://Archive.Unu.Edu/Env/Arsenic/Han.Pdf>, (Accessed On 18 December 2015).

Web 4, (2006), <http://Www.Epa.Gov/Safewater/Sdwa/Basicinformation.Html>, (Erişim tarihi: 3 Ağustos, 2018).

Web 5, (2006), https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq0506.pdf, (Erişim tarihi: 21/11/2018).

WHO (World Health Organization), (1993), *Guidelines For Drinking Water Quality: Recommendations*, 2nd Edition, Geneva.

WHO, (2001), “Arsenic and Arsenic Compounds” (*Environmental Health Criteria* 224), 2nd Ed., Geneva, International Programme On Chemical Safety, 66, World Health Organization.

WHO (2004), *Guidelines for Drinking Water Quality: Recommendations*, 3rd Edition, Geneva, World Health Organization.

Wickramasinghe, S., Han B., Zimbron J., Shen Z., Karim M., (2004), “Arsenic removal by coagulation and filtration: comparison of groundwaters from the United States and Bangladesh”, *Desalination*, 169, 231–244.

Wolz S., Fenske R.A., Simcox N.J., Palcisko G., Kissel J.C., (2003), “Residential arsenic and lead levels in an agricultural community with a history of lead arsenate use”, *Environmental Research*, 93, 293-300.

Xu Z., Li Q., Gao S., Shang J., (2010), “As(III) removal by hydrous titanium dioxide prepared from one-step hydrolysis of aqueous $TiCl_4$ solution”, *Water Research*, 44, 5713–5721.

Yaghi O., O’Keeffe M., Ockwig N., Chae H., Eddaoudi M., Kim J.B., (2003), “Reticular synthesis and design of new materials”, *Nature*, 423, 705–714.

Yıldız A., Karaca M., Biceroglu S., Nalbantçılar M.T., Coskun U., Arik F., Aliyev F., Yiginer O., Turkoglu C., (2008), “Effect of chronic arsenic exposure from drinking waters on the qt interval and transmural dispersion of repolarization”, *Journal of International Medical Research*, 36, 471-478.

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

Yoshinaga M., Rosen B.P., A C., (2014)., “As for degradation of environmental organoarsenical herbicides and animal husbandry growth promoters, proceedings national academy sciences of the united states of america”, Environmental Sciences, May 27 (111/21), 7701-7706.

Yu C., McClintock T.R., Jochen B., John T.O., Julio N., Valentina O., Edda V.L., Habibul A., Faruque P., (2012), “Arsenic exposure in latin america: biomarkers, risk assessments and related health effects”, Science of The Total Environment, 429, 76-91.

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, 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, 726-9.

ÖZGEÇMİŞ

Burcu ÖZAYDIN ŞENOL 1990 yılında Zonguldak'da doğdu. 2008 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünü 2012 yılında başarıyla tamamlayarak 2013 yılında yüksek lisans eğitimine Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında başladı. 2013 - 2015 yılları süresince su ve atıksu arıtma tesisleri projelendiren, arıtma makinaları üreten bir firmada proje mühendisi olarak çalışmalarını sürdürdü. 2014 yılında başladığı Gedik Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Tezli İş Sağlığı ve Güvenliği Yüksek Lisans bölümünü 2016 yılında başarıyla tamamladı. 2016-2019 yılları süresince Zonguldak Ereğli İçmesuyu Arıtma Tesisi yapımı ve işletilmesinde; sırasıyla saha ve proses mühendisi olarak görev aldı.