

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

**İÇME SULARINDAN ALUMİNYUM
ELEKTROTLAR KULLANILARAK
ELEKTROKOAGÜLASYON İLE
ARSENİK GİDERİMİ**

**Feride ULU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

**GEBZE
2010**

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

**İÇME SULARINDAN ALUMİNYUM
ELEKTROTLAR KULLANILARAK
EKTROKOAGÜLASYON İLE
ARSENİK GİDERİMİ**

TEZ DANIŞMANI

Doç. Dr. Mehmet KOBYA

Feride ULU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ**

ANABİLİM DALI

GEBZE

2010

 <p>GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ</p>	<p>MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ JÜRİ ONAY FORMU</p>
---	---

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 15.01.2010 tarih ve 2010/03 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 28.01.2010 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Feride ULU'nun tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç.Dr. Mehmet KOBYA

ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. M. Salim ÖNCEL

ÜYE

: Doç. Dr. Erhan DEMİRBAŞ

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: İÇME SULARINDAN ALUMİNYUM ELEKTROTLAR KULLANILARAK ELEKTROKOAGÜLASYON İLE ARSENİK GİDERİMİ

YAZAR ADI: FERİDE ULU

Bu çalışmada içme sularından alüminyum elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon (EC) prosesi ile arsenik giderimi araştırılmıştır. Arsenik giderimi üzerine pH, arsenik konsantrasyonu, akım yoğunluğu, işletme süresi ve elektrot bağlantı şekli etkileri incelenmiştir. Ayrıca EC prosesi ile arsenik gideriminde enerji maliyeti, elektrot tüketimi, oluşan çamur miktarı ve işletme maliyeti hesaplanmıştır.

EC ile arsenik gideriminde arsenik giderilecek suyun pH değeri önemli olup başlangıç $pH_i = 5-8$ arasında 10 mikrogram/L'nin altında düşmüştür. Bu pH aralığında 15 dakikalık işletme süresi sonunda çıkış arsenik konsantrasyonu 9,5-3,5 mikrogram/L ve EC çıkış $pH_f=6,9-8,9$ arasında değişmektedir.

Düşük arsenik konsantrasyonlarında (75 mikrogram/L) düşük akım yoğunluğu ve işletme sürelerinin istenen 10 mikrogram/L'lik As değerini sağlamak için yeterli olduğu ($\leq AY=2,5 \text{ A/m}^2$ ve $t_{EC} = 4 \text{ dak.}$); diğer taraftan yüksek arsenik konsantrasyonlarında ($\geq 150 \text{ mikrogram/L}$) daha yüksek akım yoğunluğu ve işletme süresi gerektiği ($\geq AY = 2,5 \text{ A/m}^2$ ve $\geq t_{EC}=10 \text{ dak.}$) belirlenmiştir.

MP-S bağlantı şeklinin düşük işletme süresi ve düşük akım yoğunluklarında ($t_{EC} = 2 \text{ dak}$ ve $AY=2,5 \text{ A/m}^2$) EC ile arsenik gideriminde etkili olduğu sonucuna varılmıştır. EC prosesi ile arsenik gideriminde bağlantı için; As giderim verimi ve işletme maliyeti bakımından etkinlik sırasının MP-S>MP-P>BP-S şeklinde olduğu bulunmuştur.

Alüminyum elektrotların kullanıldığı EC prosesi ile içme suyundan arsenik giderimi başlangıç $pH_i = 5-8$ aralığı, $AY = 52,5 \text{ A/m}^2$, $t_{EC} = 10 \text{ dakika}$, MP-S ve MP-P bağlantı şekilleriyle başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiş olup, istenen 10 mikrogram/L değeri kolaylıkla sağlanmıştır. Bu koşullarda işletme maliyetinin ise 0,03-0,04 €/m³ arasında olacağı hesaplanmıştır.

SUMMARY

THESIS TITLE: REMOVAL OF ARSENIC FROM DRINKING WATER BY ELECTROCOAGULATION USING ALUMINUM ELECTRODES

WRITER NAME: FERİDE ULU

In the present work, treatment of drinking water containing arsenic was investigated by electrocoagulation (EC) process using aluminum electrodes. Effect of pH, arsenic concentration, current density (CD), operating time and electrode connection mode on removal efficiency of arsenic was examined. Also cost of energy and consumption of electrode, amount of the sludge and operating cost were calculated in EC.

Effect of pH on arsenic removal was significant and when initial pH was between 5-8 the As level was under 10 µg/L. At this pH, end of operating time (15 min.) , final As concentration and pH_f were changed in the range 9,5-3,5 µg/L and 6,9-8,9.

When initial As concentration 75 µg/L, current density $\leq 2,5 \text{ A/m}^2$ and $t_{EC} = 4 \text{ min}$, 10 µg/L As was obtained and higher CD and operating time ($\geq 2,5 \text{ A/m}^2$ and $\geq 10 \text{ min}$) were necessary for removal of higher concentration of As ($> 150 \text{ µg/L}$).

MP-S was effective on removal of arsenic in EC when low operating time and current density ($t_{EC} = 2,5 \text{ min}$, $CD = 2,5 \text{ A/m}^2$). From the point of removal efficiency and operating cost at different connection mode was in order of MP-S>MP-P>BP-S.

Removal of arsenic in drinking water by EC using aluminum electrodes was carried out effectively since the target removal concentration was reached as 10 µg/L when pH_i = 5-8, $CD = 2,5 \text{ A/m}^2$, $t_{EC} = 10 \text{ min}$, MP-S or MP-P connection mode were used. Under this conditions operating cost was calculated in the range 0,03-0,04 €/m³.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım süresince, bana gerekli tüm kolaylıkları sağlayan, yol gösteren, ilgi ve yardımlarını esirgemeyen, saygıdeğer tez danışmanım ve hocam Doç.Dr. Mehmet KOBYA'ya en içten duygularıyla teşekkürü borç bilirim.

Ayrıca; laboratuvar çalışmalarımın analiz aşamasında bana zaman ayıran ve yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. M. Salim ÖNCEL hocama, tez çalışmam için laboratuvar ortamını sağlayan ve bilgileri ile beni aydınlatan Doç. Dr. Erhan DEMİRBAŞ'a teşekkür ediyorum. Laboratuvar çalışmalarında bana destek olan arkadaşım Uğur GEBOLOĞLU'na teşekkür ederim.

Yüksek Lisans Tez çalışmam sırasında manevi desteklerini ve yardımlarını benden esirgemeyen ablam Seniha ULU'ya ve kardeşim Sevinç ULU'ya teşekkür ederim.

Yüksek Lisans Tez çalışmamı, beni bugünlere getiren sevgili aileme ithaf ediyorum.

Feride ULU

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜRLER	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
TABLolar DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	3
2. ARNENİK KİRLİLİĞİ VE ETKİLERİ	4
2.1. Arseniğin Doğada Bulunuşu ve Kirliliği	4
2.2. Sulu Ortamdaki Arsenik Türleri	10
2.3. Arsenik Kirliliğinin Dünyadaki Boyutu ve Etkileri	14
2.4. Türkiye’de Sulardaki Arsenik Kirliliği	23
2.5. Arsenik Kirliliğinin Toksisitesi ve Sağlık Üzerine Etkileri	30
2.6. İçme Suyundaki Arseniğin Standart Değeri	37
2.7. İçme Sularından Arsenik Giderim Yöntemleri	38
2.7.1. Koagülasyon-Flokülasyon Prosesi ile Arsenik Giderimi	38
3. ELEKTROKOAGÜLASYONUN PRENSİPLERİ	45
3.1. Elektrokimyasal Prosesin Esasları	45
3.1.1. Faraday Kanunu ve Akım Verimi	47
3.2. Elektrokimyasal Atıksu Arıtım Prosesleri	48
3.2.1. Elektrooksidasyon (EOx) Prosesi	48
3.2.2. Elektroflotasyon (EF) prosesi	54
3.2.3. Elektrokoagülasyon (EC) prosesi	56
3.2.3.1. Elektrokoagülasyonun teknolojisi	60
3.2.3.2. Elektrokoagülasyonun Teorisi	64
3.2.3.3. EC ile Arsenik Giderimi Üzerine Yapılan Çalışmalar	65

4. MATERYAL VE METOD	87
4.1. Kullanılan Materyal	87
4.2. Metod ve Deneyin Yapılışı	87
4.3. Kimyasal Analizler	90
4.4. Sonuçların Hesaplanmasında Kullanılan Eşitlikler	91
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	93
5.1. İçme Sularından Arsenik Giderimi	93
5.1.1. EC ile arsenik giderimi üzerine pH 'nın etkisi	94
5.1.2. EC ile arsenik giderimi üzerine akım yoğunluğunun etkisi	100
5.1.3. EC ile Arsenik Giderimi Üzerine Arsenik Konsantrasyonunun Etkisi	106
5.1.4. EC ile Arsenik Giderimi Üzerine Elektrot Bağlantı Şeklinin Etkisi	107
6. SONUÇ ve ÖNERİLER	113
KAYNAKLAR	115
ÖZGEÇMİŞ	124

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Sembol	Açıklama	Birimi
A_{elek}	Aktif anot yüzey alanı	cm^2
AC	Alternatif akım	Amper (A)
AY	Akım yoğunluğu	A/m^2
DC	Doğru akım	Amper
ε	Akım verimliliği	%
E	Elektirik enerjisi	Watt.saat (Wh)
EC	Elektrokoagülasyon	
EF	Elektroflotasyon	
EOx	Elektrooksidasyon	
F	Faraday sabiti	96485 C/mol
I	Akım şiddeti	Amper (A)
I_j	Bir elektrottaki akım	Amper (A)
M	Teorik olarak çözünen metalin miktarı	mol
m_{act}	Pratikte çözünen metalin miktarı	mol
M_A	Pratikte anotun çözünme miktarı	g
M_{Ate}	Teorik anotun çözünme miktarı	g
M_K	Pratikte katotun çözünme miktarı	g
M_T	Toplam çözünen (anot + katot) elektrot miktarı	g
M_A	Yükseltgenen metalin molekül ağırlığı	g/mol
q	Yük veya akım miktarı	C
t_{EC}	İşletme süresi	dak. veya sn
U	EC prosesinde elektrotlar arası gerilim	V
z	Yükseltgenen metalin tesir değeri	

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Bazı önemli toksik arsenik bileşiklerinin yapısı	9
2.2. Sulu ortamda pH değerine bağlı olarak As^{3+} türleri	11
2.3. Sulu ortamda pH değerine bağlı olarak As^{5+} türleri	11
2.4. Tabakalaşmış bir gölde arsenik çevrimi	12
2.5. Arsenik için E_H -pH diyagramı	13
2.6. Dünyada arsenik kirliliği olan bölgeler	19
2.7. Koagülasyon ve filtrasyonla arsenat giderimi akım şeması	41
2.8. Koagülasyon ve filtrasyon ile arsenik giderimi	41
2.9. Filtrasyon ile Şili içme sularından arsenik giderimi	42
3.1. Bir elektrokimyasal hücrenin şematik görünümü	46
3.2. Deri sanayi atıksularının EOx ile arıtımı	49
3.3. Tekstil atıksularının EOx ile arıtımı	50
3.4. Elektrokimyasal dönüşüm veya parçalanmanın şematik görünümü	50
3.5. Bir EC-EF prosesinin şematik görünümü	54
3.6. Bir laboratuvar EF reaktörünün görünümü	55
3.7. EC prosesi ile ilgili reaktör ve arıtım sisteminin şematik görünümü	58
3.8. Bir EC reaktörü ve özelliklerinin şematik görünümü	59
3.9. BP-S bağlı bir EC reaktörünün şematik görünümü	59
3.10. Elektrokoagülasyonun oluşum mekanizması	65
3.11. Lamar Mobil Pilot EC prosesinin görünüşü	68
3.12. As gideriminde kullanılan hava enjeksiyonlu EC prosesinin görünüşü	68
3.13. Sürekli akış EC prosesi ve elde edilen deneysel sonuçlar	69
3.14. Fe elektrotlar ile arsenik gideriminde elde XRD ve EDAX analiz sonuçları	71
3.15. Farklı elektrotlar ile As giderimi	72
3.16. Arsenik gideriminde kullanılan üç farklı EC reaktörü	73
3.17. Al ve Fe elektrotlar ile alkali ve asidik koşullarda arsenat ve arsenit giderimi	76
3.18. Model ve yeraltı su örneklerinin EC 'nu (GW = yeraltı suyu, GW+silika adsorpsiyon inhibitörü (SAI))	78

3.19. Farklı koşullarda arsenik giderimi	80
3.20. Arsenik giderimi üzerine bazı parametre etkileri (contour eğri grafikleri)	82
3.21. Farklı işletme koşullarında EC prosesi ile arsenik giderim değerleri	84
4.1. Kesikli EC proses çalışmalarında kullanılan deney düzeneği	89
4.2. Arsenik analizleri için kullanılan standart eğri	90
4.3. KOI ve TOK konsantrasyonu ölçümü için kalibrasyon grafiği	91
5.1. Sulu ortamda oluşan alüminyum kompleksleri ve pH ilişkisi	96
5.2. Al elektrotlar ile EC üzerine pH 'nın etkisi	98
5.3. EC giriş ve çıkış pH değerlerinin işletme süresi ile değişimi	98
5.4. Farklı Akım yoğunluklarında As giderimi (75 µg/L)	104
5.5. Farklı akım yoğunluklarında As giderimi (150 µg/L)	104
5.6. Farklı akım yoğunluklarında As giderimi (500 µg/L)	105
5.7. EC prosesi ile arsenik giderimi üzerine As konsantrasyonunun etkisi	107
5.8. Elektrot bağlantı şekilleri ((a): MP-P, (b): MP-S, (c): BP-S)	108
5.9. Elektrot bağlantı şekillerinin As giderimi üzerine etkisi	112

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Yerkabuğunun çeşitli yerlerindeki doğal arsenik mineralleri	6
2.2. Sulu ortamda pH değerine bağlı olarak arsenik türleri	10
2.3. Dünyadaki yeraltı ve yüzey sularındaki arsenik kirliliği durumu	15
2.4(a). Avrupa ülkelerinde içme suyu ile arsenik kirliliğine maruz kalan nüfus etkileri	20
2.4(b). Asya ülkelerinde içme suyu ile arsenik kirliliğine maruz kalan nüfus etkileri	20
2.4(c). Kuzey-Güney Amerika, Afrika, Avustralya ve Okyanusya ülkeleri içme suyu ile arsenik kirliliğine maruz kalan nüfus etkileri	21
2.5. Arsenikten etkilenen ülkeler ve bu ülkelerdeki kişi sayısı	22
2.6.Çeşitli bölgelerde içme suyu kaynaklarında arsenik konsantrasyonu	26
2.7. Çeşitli ülkelerde içme suyunda Arsenikle ilgili izin verilen sınır değerleri	36
2.8. Koagülasyon - flokülasyon ile arsenat giderimi	40
2.9. Arsenik giderim teknolojilerinin bir karşılaştırması	43
3.1. Elektrokimyasal redoks reaksiyonları	45
3.2. Bazı anot elektrotlarının renk ve KOI giderim sonuçları	49
3.3.Elektrokoagülasyonun avantajları	60
3.4. Elektrokoagülasyonun dezavantajları	60
3.5. Bazı endüstriyel atıksuların elektrokoagülasyon ile artım sonuçları	63
3.6. Farklı pH ve arsenik türlerinde EC ile arsenik giderimi	67
3.7. Sürekli akış EC prosesi için elde edilen sonuçlar	69
3.8. Farklı elektrot çiftleri ile arsenik giderim sonuçları	70
3.9. Üç farklı EC reaktörü ile As giderimi için elde edilen sonuçlar	73
3.10. Hava ile karıştırılan EC reaktör ile As giderimi için elde edilen sonuçlar	74
3.11. Sürekli akış EC reaktör ile As giderimi için elde edilen sonuçlar	75
3.12. Model ve yeraltı su örneği için enerji ve elektrot tüketimleri	79
3.13. EC ile arsenik giderimi deneysel tasarım parametreleri ve yanıtlar	81
3.14. Farklı işletme koşullarında EC prosesi ile arsenik giderimi sonuçları	84
3.15. Taguchi metodu kullanılarak EC prosesi ile As gideriminin optimizasyonu	85

3.16. As gideriminin optimizasyonunda kullanılan Taguchi deney planı	85
4.1. Çalışmada kullanılan musluk suyunun kimyasal özellikleri	87
4.2. EC çalışmalarında kullanılan prosesin özellikleri	89
5.1. Arsenik giderim verimi üzerine pH 'nın etkisi	97
5.2. İşletme süresine bağlı olarak farklı AY 'da arsenik giderimi (75 µg As/L)	102
5.3. İşletme süresine bağlı olarak farklı AY 'da arsenik giderimi (500 µg As/L)	102
5.4. İşletme süresine bağlı olarak farklı AY 'da arsenik giderimi (150 µg As/L)	103
5.5. Farklı As konsantrasyon ve AY 'da elde edilen sonuçların değerlendirilmesi	105
5.6. Farklı AY ve arsenik konsantrasyonlarında EC proses sonuçları	105
5.7. Arsenik giderimi üzerine As konsantrasyonunun etkisi sonuçları	106
5.8. Monopolar seri (MP-S) elektrot bağlantı şekli ile arsenik giderimi	110
5.9. Bipolar seri (BP-S) elektrot bağlantı şekli ile arsenik giderimi	111
5.10. Farklı elektrot bağlantı şekilleri ile As giderimi sonuçları	113

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi

Yeryüzündeki toplam su hacmi 1.3×10^9 km³ olup, bu rakamın sadece 4 milyon km³'ü, yani toplam su hacminin sadece % 0.30'ü insanlar tarafından kullanılabilir. Bu sınırlı miktarın kaynağını nehirler, göller ve yeraltı suları oluşturmaktadır. 1680 yılında dünyada su tüketimi yılda 86 km³ iken, bu miktar 1900 yılında 522 km³'e, 1980'de 2120 km³'e ve 2000 yılında ise 2700 km³'e erişmiştir. Tahminlere göre, gelecek 30 yıl içinde insanların tüketeyeceği su miktarı bu değer 3 katına çıkacaktır. Dünya nüfusunun %40'ı, su sıkıntısının kronik düzeyde olduğu ülkelerde yaşamaktadır. Bugün 50'den fazla ülke ciddi düzeyde su sıkıntısıyla karşı karşıyadır. Birleşmiş Milletler'in tahminine göre, 2025 yılına kadar dünya nüfusunun üçte ikisi, yeterli düzeyde içme suyuna sahip olamayacaktır (UGSÜK, 2009).

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

Yüzey sularının yeraltına sızması sırasında süzülen suyun içerdiği askıdaki katı maddeler toprağın gözeneklerinde tutulur. Suyun sızma ve yeraltına hareketi sırasında çözülmüş minerallerin derişimleri önemli ölçüde artar. Bu artış miktarı kayaç ve sedimentlerin mineral bileşimine bağlıdır. Yeraltı sularında en yüksek derişime sahip element iyonları kalsiyum ve magnezyumdur. Daha düşük

derişimlerde bulunan demir ve mangan su temini ve özellikle su kullanımında önemli sorunlar yaratır. Genelde çok düşük derişimlerde bulunan arsenik, selenyum, kurşun, krom gibi metal iyonları toksik etkileri nedeniyle su kalitesi bakımından önem taşırlar.

Arsenik insan sağlığına zarar veren bir element olduğu için, sulara bulunması bütün dünyada kaygı uyandıran bir konudur. Elementel formdaki arsenik ve arsenik bileşikleri, Avrupa Birliği'nin 67/548/EEC sayılı direktifine göre, çevre için zehirli ve tehlikeli maddeler sınıfına dahil edilmiştir. ABD'nin batı bölgelerinde yeraltı ve yüzey sularındaki arsenik kirliliği bu bölgedeki jeotermal aktiviteler nedeniyle 80-15,000 ppb (mikrogram/litre) düzeyindedir. Çin, Tibet, Moğolistan, Hindistan, Bangladeş, Kamboçya, Taylan, Tayvan, Arjantin ve Meksika gibi ülkelerde arsenik seviyesi, 100-2000 µg/L (mikrogram/L) düzeyindedir. Bangladeş'de çok ciddi düzeyde arsenik zehirlenmesi vardır. Bu ülkede yaklaşık 57 milyon kişinin, Dünya Sağlık Örgütü'nün arsenik için daha önceden belirlediği 50 µg/L'lik standart değerin daha üzerinde arsenik içeren su içtikleri tahmin edilmektedir. Dünya Sağlık Örgütü (World Health Organization: WHO), 1993 yılında sulara arsenik için izin verilen maksimum düzeyini, 10 µg/L olarak revize etmiştir. Bu değer, ABD'de 2001 yılında uygulamaya koyulmuştur. Güvenli İçme Suyu Yasası, Çevre Koruma Ajansı (EPA)'nın içme suyunda arsenik için izin verilen düzey olan 50 µg/L değerini revize etmesini istemiştir. 2001 yılında, EPA yeni standardı kabul etmiş, kamuya ait su sistemlerinde 10 µg/L'lik standart değer, 2003 yılından itibaren uygulamaya konulmuştur.

Türkiye'de, 17.02.2005 tarihinde yayımlanarak yürürlüğe giren İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik ile 29.04.2005 tarihinde yayımlanarak revize edilen TS 266- İnsani Tüketim Amaçlı Sular Standardı'nda arsenik parametresi 50 µg/L'den, 10 µg/L değerine düşürülmüştür. Son günlerde ülkemiz için önem arz eden bu değişikliğin gerektirdiği yatırımlar, arseniğin insan sağlığına etkisi ve güvenli su üretimine ilişkin olarak diğer ülkelerdeki uygulamalar konularında uluslararası bir organizasyonun düzenlenmesinin ve bu etkinliğin kamuoyuna yansıtılmasının önemli bir sorumluluk ve kamu hizmeti olacağı düşünülmüştür. Yeraltı sularının içme suyu kaynağı olarak kullanıldığı Macaristan, Romanya, Slovakya gibi Doğu Avrupa ülkelerinde içme suyundaki arsenik

düzeşinin, Avrupa Birliği'nin kabul ettiği içme suyu standartlarının üzerinde olduğu belirtilmektedir. Avrupa Birliği'ne yeni katılan bu ülkelerde; sulardan arsenik giderimi için yeni standartları karşılayacak, düşük maliyetli alternatif teknolojilere gereksinim duyulmaktadır.

1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Bu çalışmada içme sularından alüminyum elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon (EC) prosesi ile arsenik giderimi üzerine pH, arsenik konsantrasyonu, akım yoğunluğu (AY), işletme süresi ve elektrot bağlantı şekli etkileri incelenmiştir. EC prosesi ile arsenik gideriminde enerji tüketimi, elektrot tüketimi, oluşan çamur miktarları ve işletme maliyetleri de hesaplanmıştır.

2. ARSENİK KİRLİLİĞİ VE ETKİLERİ

2.1. Arseniğin Doğada Bulunuşu ve Kirliliği

Elementel arsenik ilk olarak Alman kimyacı Albertus Magnus (1193-1280) tarafından keşfedilmiştir. Metalik arsenikten ilk olarak 3. ve 4. yüzyılda Zosimus bahsetmiş olup, beyaz oksit olarak ifade etmiştir. Arap kimyacı Geber, 8. yüzyılda sülfütlere arsenik üretmiş olup, fakat bunu bir metal olarak tanımlamıştır. 1641 'de Schroeder odun kömürü ile arsenik oksit (As_2O_3) ile indirgenerek elementel arsenik elde etmiştir. Brand 1733'de arseniğin kimyasını araştırmış ve beyaz arseniği ilk olarak tanımlamıştır. 1755 yılında Scheele arsenik asit ve arseniğin hidrojenle yaptığı bileşikleri keşfetmiştir. Davy hidrojen sülfür bileşiklerinden katı arseniti elde etmiştir. Daha sonra Berzelius arsenik ve arsenik sülfür bileşikleri arasındaki ilişkileri araştırılmıştır. İlk olarak ünlü İsveçli kimyacı Scheele tarafından keşfedilen arsin gazı (AsH_3), o zamana kadar bu gazın öldürücü etkisi bilinmediğinden Münih 'de Alman kimyacı Gehlen tarafından bulunduğu zaman 1915'de kimyacının birkaç dakika içerisinde ölmüne neden olmuştur (Nriagu, 1994).

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

mg/kg, sedimenter kayalarda ise 900 mg/kg değerlerine kadar arsenik bulunmaktadır.

Arsenik yerkabuğunun nadir bir elementi değildir, fakat sularda oldukça yüksek konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Yerkabuğunun çeşitli yerlerindeki doğal minerallerde rastlanan bazı arsenik içeren mineraller **Tablo 2.1**'de verilmiştir (Nriagu, 1994). Arsenik biotite (mika grubu minerallerden olup, formülü; $K(Mg, Fe)_3AlSi_3O_{10}(F, OH)_2$ şeklindedir) gibi bazı silika minerallerinde bulunmasına rağmen, en önemli birikimler asıl çözülmüş arseniğin yeraltı sularından giderileceğini belirten sülfür ve oksitleri şeklindeki iki ayırt edici minerallerinde bulunmaktadır. Arsenik orpiment (As_2S_3 ; Kral sarısı, Çin sarısı veya Orpiment sarısı olarak adlandırılır), realgar (As_4S_4) ve arsenopirit ($FeAsS$) gibi sülfür minerallerinden oluşmakta ve pirit (FeS_2), kalkoprit ($CuFeS_2$), galena (PbS) ve sphalerite ($(Zn, Fe)S$) gibi en yaygın minerallerde bulunmaktadır. Orpiment ve realgar mineralleri Roma imparatorluğu ve Çin'de tıpta, boya ve pigment yapımında kullanılıyordu. 19. yüzyılda arsenik Kral sarısı (As_2S_3), mineral mavi veya bakır potasyum arsenat, Scheele yeşili ($CuHAsO_3$), Paris veya emerald yeşili [$Cu(AsO_2)_2Cu(C_2H_3O_2)_2$] gibi birçok organik ve inorganik renkli maddeler oluşturmaktadır. Birinci dünya savaşı öncesinde dünyada yıllık arsenik trioksit (As_2O_3) üretimi yaklaşık 10,000 ton, böcek ilaçlarının üretiminin artması ile 1920'de arsenik trioksit üretimi de 25,000 ton/yıl çıkmış ve 1931'de ise 45,000 ton/yıl olmuştur. 1960'larda 62,000 ton/yıl ve günümüzde ise bu miktarlar düzeyinde üretildiği düşünülmektedir. Günümüzde tüm dünyada arsenik Cu, Pb, Co ve Au madenlerinin ergidilmesinde bir yan ürün olarak elde edilmektedir. Bakır ve kurşun cevherlerinde arsenik %2-3 dolayında iken, altın cevherlerinde %11 dolayındadır. Arsenik demir dışı metal cevherleri ve konsantrelerinin ergitilmesinden, yaklaşık %20'si bu işlemin yapıldığı ülkelerde arsenik trioksit olarak geri kazanılmaktadır. Ergitme işlemi esnasında As_2O_3 buharlaşır ve bu buharlardan geri kazanılır. Ticari saflıktaki arsenik metali %99 saflıkta olup, 1990'da arsenik metal üretiminin büyük bir kısmı Çin'de üretilmektedir. Yüksek saflıktaki arsenik \geq %99.99 yarı iletken endüstrisinde kullanılmakta olup, yaklaşık 10 şirket tarafından üretilmektedir. Almanya, Kanada ve Japonya dünyanın en büyük üreticileridir. Dünyada arsenik en fazla hidrotermal aktivitenin yoğun olduğu bölgelerde ve bazı mineral cevherleriyle birlikte bulunmaktadır. Dünyada en çok bulunan minerallerden biri olan pirit ayrıca

bazı akiferlerde, deniz ve göl yataklarının altında, kömür ve bataklık alanlarda ortaya çıkmaktadır.

Tablo 2.1. Yerkabuğunun çeşitli yerlerindeki doğal arsenik mineralleri

Mineral adı	Kimyasal Bileşimi	Dünya 'da Bulunduğu Bölge
Adamite	$Zn_2AsO_4 \cdot OH$	
Aktashite	$Cu_6Hg_3As_4S_{12}$	Hidrotermal alanlarda
Alocronite	As_8S_9	Hidrotermal alanlarda
Arsenolite	As_2O_3	
Arsenargentite	Ag_3As	
Arsenopirit	$FeAsS$	Altın madenleri, hidrotermal yataklar, metamorfizim alanlar
Baumbauerite	$(Pb_3As_4S_9)$	İsviçre (Valais bölgesi ve Binnental 'de); USA (New Jersey Sterling Hill 'de); Kanada (Ontario, Thunder körfezi)
Bellite	$[(PbCrO_4)(AsO_4)(SiO_2)]$	Tasmania 'da
Chloanthite	$(Ni, Co)As_{3-x}$	
Cobaltite	$CoAsS$	Kanada (Ontario; İsveç; Norveç; Almanya; İngiltere; Avusturya; Fas 'da hidrotermal ve mineral sahalarında
Domeykite	Cu_3As	İran Talmessi-Meskani madeni
Enargite	Cu_3AsS_4	
Erythrite	$[Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O]$; $[(Co, Ni)_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O]$; $[Ni_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O]$	Kanada (Ontario); Fas (Bou Azzer); Almanya (Saxony, Schneeberg)
Freibergite	$[(Ag, Cu, Fe)_{12}(Sb, As)_4S_{13}]$	Almanya (Saxony 'a Freiberg 'de)
Galena	PbS	
Gerssдорffite	$NiAsS$	Avusturya (Schladming madeni)
Geocronite	$[(Sb, As)_6S_{23}]$	İspanya, İrlanda, İsveç jeotermal alanlarında
Glaucodot	$(Co, Fe)AsS$	İsveç, Şili, Yunanistan jeotermal alanlar 'da
Gratonite	$Pb_9As_4S_{15}$	Peru (Cerro de Pasco, Excelsior madeni)
Hutchinsonite	$(Tl, Pb)_2As_5S_9$	İsviçre 'de jeotermal alanlarda
Loellingite	$FeAs_2$	
Lorandite	$TlAsS_2$	Makedonya (Kavadarci, Alshor madeni)
Niccolite	$NiAs$	
Olivenite	$Cu_2AsO_4 \cdot OH$	
Orpiment	As_2S_3	-
Pearceite	$Ag_{16}As_2S_{11}$	
Pharmacosiderite	$Fe_3(AsO_4)_2(OH)_3 \cdot 5H_2O$	
Polybasite	$[(Ag, Cu)_{16}(Sb, As)_2S_{11}]$	Dünyadaki gümüş madenlerinde
Proustite	Ag_3AsS_3	
Realgar	$\alpha-As_4S_4$; $\beta-As_4S_4$	-
Reinerite	$Zn_3(AsO_3)_2$	Nambia 'da
Routhierite	$[Tl(Cu, Ag)(Hg, Zn)_2(As, Sb)_2S_6]$	Fransa Alp dağları; Rusya (Kuzey Ural dağları); Kanada (Ontario, Thunder körfezi)
Safflorite	$(Co, Fe)As_2$	
Scorodite	$(Fe, Al)(AsO_4) \cdot 2H_2O$	
Seligmannite		İsviçre (Lengenbach Quarry, Valais Canton); Peru (Lima bölgesi, Raura); Nambia (Oshikoto bölgesi, Tsumeb); USA (New Jersey, Sussex Country, Sterling madeni)
Skutterudite	$PbCuAsS_3$ ve $(Co, Ni)As_3$	
Sperrylite	$PtAs_2$ ve Tennantite $(Cu, Fe)_{12}As_4S_{13}$	

Ullmannite	NiSbS	Avusturya (Schladming madeni)
Zimbabweite	(Na, K) ₂ PbAs ₄ (Nb, Ta, Tl) ₄ O ₁₈	Zimbabuya

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

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

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

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

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

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

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

Arsenik tüm dünyada bulunmakla birlikte bazı coğrafik bölgelerde daha yoğun bir şekilde bulunmaktadır. Doğal arsenik genellikle, deniz orijinli 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.

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

Şekil 2.1. Bazı önemli toksik arsenik bileşiklerinin yapısı

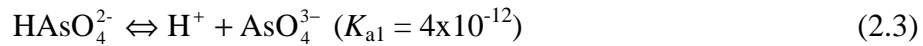
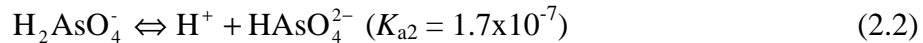
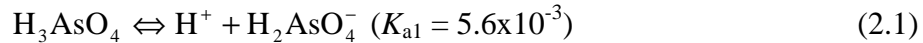
2.2. Sulu Ortamdaki Arsenik Türleri

Arsenik temin edilen yeraltı ve yüzeysel sularda genellikle inorganik şekildedir. Fakat son yıllarda birçok organik arsenik bileşiklerinin de sularda bulunduğu gözlenmiştir. Farklı redoks şartları altında arsenik (3-), (0), (3+) ve (5+), oksidasyon durumunda bulunmaktadır. Beş değerlikli veya arsenat (As^{5+}) türleri AsO_4^{3-} , $HAsO_4^{2-}$ ve $H_2AsO_4^-$ şeklinde; üç değerlikli veya As^{3+} ise $As(OH)_3$, $As(OH)_4^-$, AsO_2OH^{2-} ve AsO_3^{3-} şekilde bulunmaktadır. Oksijence zengin aerobik ortamlarda As^{5+} arsenik türleri baskın ve kararlı iken, yeraltı suyu gibi indirgen anaerobik koşullarda ise As^{3+} türleri baskındır (Viraraghavan *et al.*, 1999). Arsenat ve arsenit türlerinin baskın olması yani sulu ortamda bulunmasını pH belirlemektedir. Sulu ortamda pH değerine bağlı olarak arsenik türleri aşağıdaki **Tablo 2.2**'de verilmiştir (Gupta and Chen, 1978).

Tablo 2.2. Sulu ortamda pH değerine bağlı olarak arsenik türleri

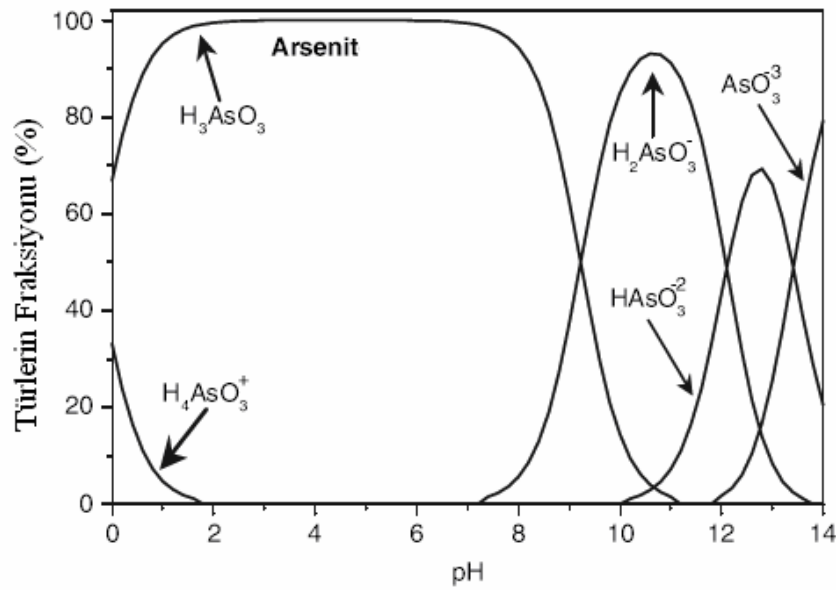
pH	0-9	10-12	13	14
As^{3+}	H_3AsO_3	$H_2AsO_3^-$	$HAsO_3^{2-}$	AsO_3^{3-}
pH	0-2	3-6	7-11	12-14
As^{5+}	H_3AsO_4	$H_2AsO_4^-$	$HAsO_4^{2-}$	AsO_4^{3-}

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

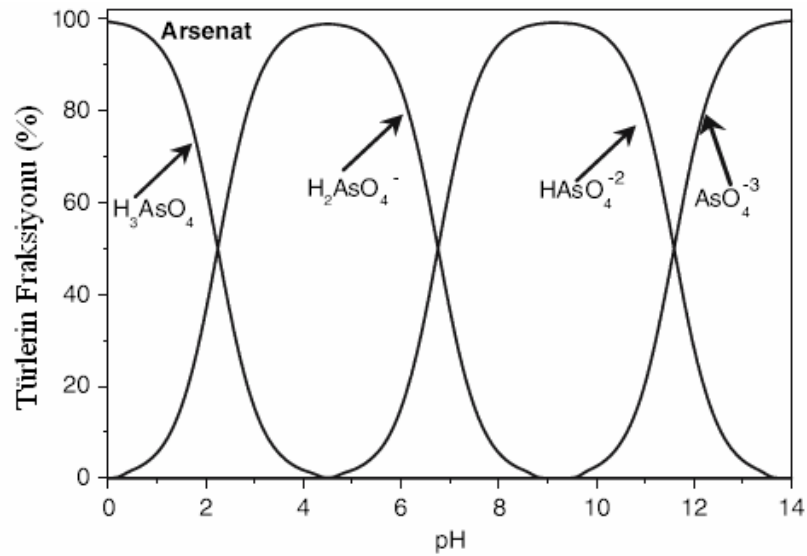


Arsenik türlerinin suda bulunma türleri ortamın pH'na ve redoks potansiyeline bağlıdır. Düşük pH ve orta indirgeme şartlarında (>100 mV), As^{3+} termodinamik olarak karalıdır ve As^{3+} bileşikleri, genelde H_3AsO_3 , $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$ ve AsO_3^{3-} şeklindedir. Doğal sularda arseniğin iki hakim bileşiği As^{3+} ve As^{5+} olarak bilinen AsO_3^{3-} ve AsO_4^{3-} dür. As^{3+} bileşikleri As^{5+} bileşiklerine göre suda 4 ila 10 kat çözünür halde bulunur. Oksidasyon şartlarının hakim olduğu durumlarda arsenik As^{3+} halinde bulunur. pH'a bağlı olarak arsenit (As^{3+}) ve arsenat (As^{5+}) türleri **Şekil 2.2** ve **Şekil**

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



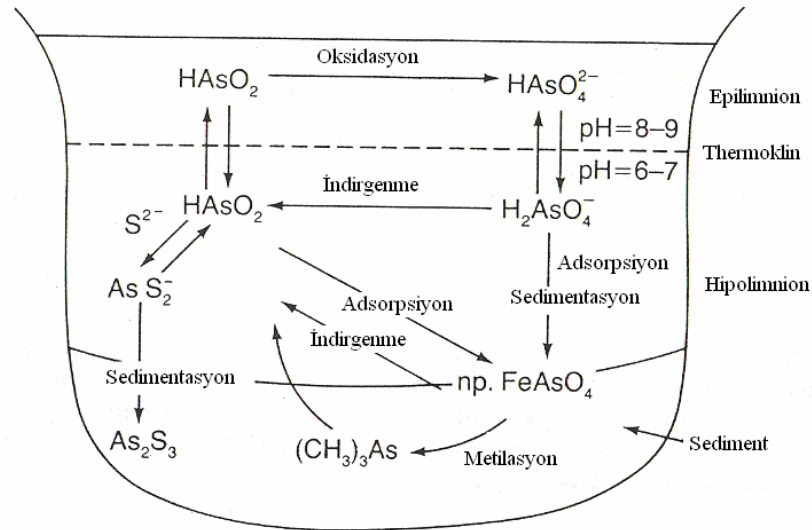
Şekil 2.2. Sulu ortamda pH değerine bağlı olarak As^{3+} türleri



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

Yeraltı suları genel olarak anaerobik olduğu için tüm arsenik bileşikleri genel olarak ortamında şartlarına da bağlı olarak As^{3+} halinde bulunur. Oksijen bakımından zengin aerobik şartlarda ise arsenik genel olarak As^{5+} halinde bulunur. Çünkü As^{3+} , su içinde bulunan oksijeni kullanarak As^{5+} dönüşür. Arsenik doğal suyun pH ve redoks potansiyeline bağlı olarak birkaç formda bulunur. Doğal suların tipik pH = 5-8 arasında genel olarak iki oksitleme halinde bulunur. Bunlar genel olarak As^{3+} bileşikleri H_3AsO_3 iyonu halinde ve As^{5+} $H_2AsO_4^-$ ve $HAHAsO_4^{2-}$ iyonları halinde suda çözünür halinde bulunur.

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

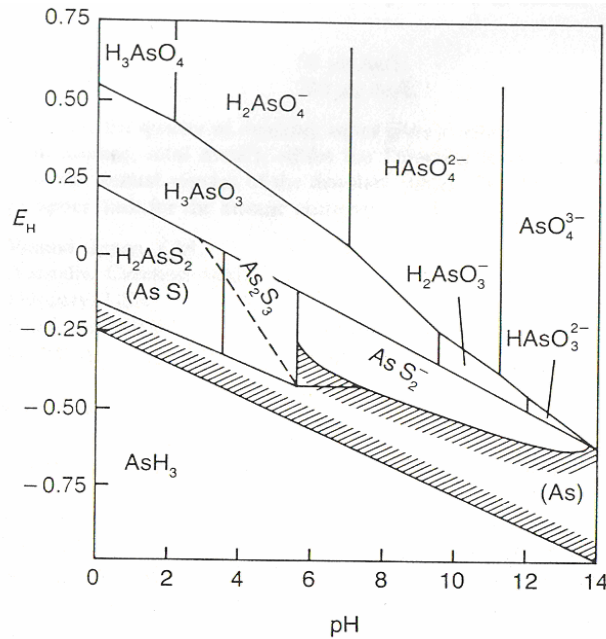


Şekil 2.4. Tabakalaşmış bir gölde arsenik çevrimi

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

formlarına dönüşür. Ayrıca mikroorganizmalar tarafından metil arsenat oluşturmak için arsenik bileşiklerinin metilasyonunun meydana geldiği düşünülmektedir.

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



Şekil 2.5. Arsenik için E_H -pH diyagramı

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

arsenikli organik bileşikler pestisel (böcek öldürücü) özelliklere sahiptirler (Dojlido and Best, 1993).

2.3. Arsenik Kirliliğinin Dünyadaki Boyutu ve Etkileri

Arsenik tüm dünyada bulunmakla birlikte bazı coğrafik bölgelerde daha yoğun bir şekilde bulunmaktadır. Doğal arsenik genellikle, deniz orijinli sedimentler kayalarda, volkanik kayalarda, fosil yakıtların ve jeotermal kaynakların olduğu alanlarda bulunmaktadır. İçme sularında arsenik kirlenmesi, ABD, Çin, Şili, Bangladeş, Tayvan, Meksika, Arjantin, Macaristan, Polonya, Kanada, Yeni Zelanda, Japonya, Hindistan gibi pek çok gelişmiş ve gelişmekte olan 21 ülkede rapor edilmiştir (**Tablo 2.3** ve **Şekil 2.6**). Özellikle sülfür mineralizasyonunun olduğu bölgelerde yeraltı ve yüzey sularında 100-5000 µg/L (0.1-5 mg/L) arsenik konsantrasyonları bilinmektedir. Tayvan, Batı Bengal (Hindistan) ve Bengladeş'in pek çok bölgesinde içme suyu kuyularında 1 mg/L (1000 µg/L) arsenik derişimleri ölçülmüştür. Yakın zamanlarda, güneybatı Finlandiya'da bazı kuyularda 980 ppb (0.98 mg/L) derişime kadar arsenik saptanmıştır. Ayrıca, jeotermal alanlarda (kaplıcalarda) 35 mg/L (35 000 ppb) ve 25.7 mg/L (25700 µg/L) derişiminde arsenik bulunmuştur.

Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından 1963 yılında içme sularında zorunlu arsenik sınır değeri 50 µg/L olması gerektiği belirlenmiş ve 1993 yılında ise bu değerin 10 µg/L 'ye düşürülmesi hedeflenmiştir. ABD'de EPA, 2001 yılında bu değeri standart olarak kabul etmiş, fakat uygulamaya Ocak 2006'da başlanmıştır. Avrupa Birliği (AB) bu değeri standart olarak uygulamaya Ocak 2007'de başlanmıştır. Çin, Nepal, Bangladeş gibi Asya Ülkeleri ile Şili, Arjantin, Meksika ise 50 µg/L arsenik değerini düşürmemiştir. EPA, içme sularında arsenik limitinin 5 µg/L olması gerektiğini ileri sürmektedir. Dünya'da yeraltı sularında arsenik konsantrasyonu yüksek olan ülkeler, Hindistan, Bangladeş, Pakistan, Şili, Çin, Arjantin, Meksika, Tayvan, Vietnam gibi ülkelerdir. Bu ülkelerde arseniğin sağlık üzerine etkileri ve arıtımı ile ilgili yoğun çalışmalar yapılmıştır. Birleşmiş Milletlerin 2006 tarihli İnsani Gelişme Raporu'nda, Türkiye, sulardaki arsenik konsantrasyonu yüksek olan ülkeler arasında yer almaktadır. Yeraltı sularında arsenik problemi olan

başlıca ülkeler arasında Türkiye'nin yanı sıra Arjantin, Bangladeş, Şili, Çin, Macaristan, Hindistan, Meksika, Tayvan, Vietnam gibi ülkeler de gösterilmektedir.

Tablo 2.3. Dünyadaki yeraltı ve yüzey sularındaki arsenik kirliliği durumu

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

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

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

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

Ülke	Bölge	µg As/L (max.)
Çekoslovakya	Celina-Mokrsko	1500
Danimarka	Fensmark	30
Finlandiya	Finnish Lapland	35
	Stromboli, Vulcano	130
	Vesuvius	92
	Tiber vadisi	52
	Emilia-Romagna	1300
	Lombardia	>400
	Veneto	480
	Toscana	14
	Lazio	52
	Ischia	460
Litvanya	-	33
Hollanda	Gouda	15
	Brabant	44
Norveç	-	19
Polanya	Sudetes Dağları	140
Romanya	-	176
Rusya	Doğu Caucasuss Dağ yamaçları	1500
	Trans-Baikal	700
Slovakya	Batı Slovakya	39
Slovenya	Radovljica	559
İspanya	Castellon-Valencia	14
Meksika	Durango	624
	Rio Verde nehir havzası	54
	San Antonio, Baja California	410
	Sonora	305
	Zimapan	1100
USA	Grass Dağı, Güney Dakota	117
	Sierra Nevada	1000
	Cook Inlet havzası	110
	Fairbanks Alaska	1370
	Illinois	266
	Michigan	220
	Minnesota, Iowa	145
	New Englad	408
	Oklahoma	232
	Rio Grande	264
	Güney Batı USA	1300
	Washington State	33000
Willamette Havzası, Oregon	2150	
Wisconsin	12000	
Bolivya	Antiplano	1000

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

Ülke	Bölge	$\mu\text{g As/L (max.)}$
Brezilya	Iron Quadrangle	250
Şili	Antofagasta	870
	Rio Camarones	1252
	Rio Elqui	110
	Rio Loa	2000
Ekvator	Rio Tambo	5080
Elsalvador	Ilopango Gölü	770
Nigaragua	Sebaco-Matagalpa	1320
Peru	Aricota Gölü	500
Uruguay	Güney Batı Uruguay	58
Afrika	Okavango Deltası	117
Burnika Faso	Yatenga	1630
Kamerun	Ekondo Titi	2000
Etopya	Rift Vadisi	96
Gana	Obuasi	557
Nijerya	Ogun State	220
	Wari-Port Harcourt	780
Avustralya	Perth	800
	Kuzey Güney Batı Stuarts Point	337
Yeni Zelanda	Waikato Nehri	1320
	Waiotapu vadisi	260
	Wairu Ovası	50
Guam	Tumon Körfezi	1
Alaska (Iceland)	Alaska	48
USA	Hawaii	70

İçme ve yemek pişirmek için yeraltı suyu kullanıldığında doğal olarak ortaya çıkan arsenik küresel boyutta veya dünya ölçeğinde bir felaket olarak karşımıza çıkmaktadır. Tarihteki en büyük arsenik zehirlenmesinin 1998-1999 yılları arasında yaklaşık 27 milyon insan tarafından $>50 \mu\text{g/L}$ As içeren içme suyunu kullanması olduğu Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından duyurulmuştur (Smith *et al.*, 2000). Ayrıca Hindistan Batı Bengal'de 6 milyon insanda bu duruma ilave edilebilir. Dünyada birçok ülke ve WHO içme sularında $50 \mu\text{g/L}$ As bulunmasının güvenilir bir değer olmadığını ifade etmekte olup, $10 \mu\text{g/L}$ As bulunmasını tavsiye etmektedirler. Bu seviyede Bangladeş'de nüfusun %40 oluşturan 50 milyon insan, Batı Bengal'de yaklaşık 12 milyon insan arsenik içeren tehlikeli su kullanmaktadır. Fakirlikle boğuşan bu ülkelerde yaşayan insanların ayrıca arsenikten kaynaklanan hastalıklarla mücadele etmeleri zor gözükmektedir. Altı kıtada 70'den fazla ülkede arsenik kirliliğinin olduğu **Şekil 2.6**'da görülmektedir. Fakat mevcut eldeki bilgiler ile bu durum açığa çıkmakta ve veri elde edilemeyen birçok yer bulunmaktadır (Ravenscroft *et al.*, 2009).

a) $>50 \mu\text{g (ppb) As}$ b) $>\mu\text{g (ppb) As}$ 

Şekil 2.6. Dünyada arsenik kirliliği olan bölgeler

Arsenik kirliliğine maruz kalan nüfus ve etkileri ise herbir kıta için aşağıda **Tablo 2.4(a)-(c)**'de verilmiştir (Ravenscroft *et al.*, 2009). Afrika, Okyanusya ve Avustralya'daki ülkelerdeki sulara arsenik konsantrasyonları konusunda yeterli derecede bilgi bulunmamaktadır. Ayrıca göçler ve nüfus değişimleri nedeniyle arsenik kirliliğine maruz kalan nüfusu kesin olarak tahmin etmek mümkün

olmamakla birlikte, tüm dünyada etkilenen nüfuzun daha büyük bir sayıda olduğu düşünülmektedir. Fakat kesin olarak 50 milyon daha fazla insanın $>50 \mu\text{g/L}$ As ve 140 milyondan daha fazla insanın da $10 \mu\text{g/L}$ As içeren içme suyunu içtiğini söyleyebiliriz. 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. Bu konu günümüzde tartışmaya devam edilmekte olup, fakat şu anda yaklaşık yaklaşık 150 milyon insan $>10 \mu\text{g/L}$ As suları kullandığı tahmin edilmektedir.

Tablo 2.4(a). Avrupa ülkelerinde içme suyu ile arsenik kirliliğine maruz kalan nüfus etkileri

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

Tablo 2.4(b). Asya ülkelerinde içme suyu ile arsenik kirliliğine maruz kalan nüfus etkileri

Ülke	Coğrafi sınıf ⁽¹⁾	Derişim sınıfı ⁽²⁾	Etkilenen nüfus (milyon)		Sulamada kullanım	Klinik bulgular	Not
			$>50 \text{ ppb}$	$>10 \text{ ppb}$			
Afganistan	B	A	?	0.5	-	Rapor yok	Tümü Ghazni 'de
Bangladeş	C	BC	27	50	Evet	Ölüm	-
Kamboçya	C	BC	0.5	0.6	-	Deride değişim	Nüfusun büyük kısmı maruz
Çin	C	B	5.6	14.7	Evet	Ölüm	Sun (2004)
Hindistan	C	B	11	30	-	Ölüm	Nickson <i>et al.</i> , (2007)
Endonezya	A	?	-	-	-	Bilgi yok	-
Iran	A	C	-	-	-	Deride değişim	-

Japonya	B	A	-			Rapor edilmedi	-
Kazakistan	B	B	0.0	0.0		Bilgi yok	-
Lao PDR	C	B	*	*		Bilgi yok	Çok fazla
Malezya	A	?	-	-		Bilgi yok	-
Mongolia	C	BC	-	0.1		Deride değişim	-
Myanmar	C	B	2.5	>2.5		Deride değişim	-
Nepal	C	B	0.55	2.5	Evet	Deride değişim	-
Pakistan	C	B	2	5	Evet	Deride değişim	Sadece Punjab
Rusya	B	C	-		-	Bilgi yok	Termal ve mineral sular
Sri Lanka	A	?	-		-	Ölüm	-
S. Arabistan	A	A	-		-	Bilgi yok	Güney batı
Tayvan	C	BC	-	0.06	-	Ölüm	Sadece Tayvan
Tayland	B	A	0.015	>0.015	-	Deride değişim	-
Türkiye	A	C	-	-	-	Deride değişim	-
Vietnam	C	B	1.5	>1.5	-	Biomarker	-
Toplam	-	-	50.6	107.5			

(1) A: Bölgesel etki (tek bir köy, kasaba vs.), B: Altbölge (tek bir şehir, küçük havza veya kasaba grupları), C: Ülkedeki büyük bir yerleşim bölgesi

(2) A: Su genellikle 10-50 µg/L As içerir, B: >50 µg/L As fakat nadiren >200 µg/L As içerir, C: rutin olarak >50 µg/L As ve çoğunlukla >200 µg/L As içerir.

(*) Şüpheli ve (-) bilgi elde edilemedi.

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

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

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

Tablo 2.5. Arsenikten etkilenen ülkeler ve bu ülkelerdeki kişi sayısı

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

Dünya’da yeraltı sularında arsenik konsantrasyonu yüksek olan ülkeler, Hindistan, Bangladeş, Pakistan, Şili, Çin, Arjantin, Meksika, Tayvan, Vietnam gibi ülkelerdir. Bu ülkelerde arseniğin sağlık üzerine etkileri ve artımı ile ilgili yoğun çalışmalar yapılmıştır. Birleşmiş Milletlerin 2006 tarihli insani Gelişme Raporu’nda, yeraltı sularında arsenik problemi olan başlıca ülkeler arasında Türkiye’nin yanı sıra

Arjantin, Bangladeş, Şili, Çin, Macaristan, Hindistan, Meksika, Tayvan, Vietnam, Türkiye gibi ülkeler de gösterilmektedir. Arsenik konusunda dünyanın önde gelen uzmanlarına göre, ABD nin batı bölgelerinde yeraltı ve yüzey sularındaki arsenik kirliliği 80-15.000 µg/L ; Çin, Tibet, Moğolistan, Hindistan, Bangladeş, Kamboçya, Taylan, Tayvan, Arjantin ve Meksika gibi ülkelerde 100-2000 µg/L düzeyindedir. Bangladeş de 57 milyon kişi Dünya Sağlık Örgütü nün belirlediği 50 µg/L standart değerinin çok üzerinde "arsenikli su" içmektedir. Macaristan, Romana, Slovakya gibi Doğu Avrupa ülkelerinde de içme suyundaki arsenik düzeyi Avrupa Birliği'nin kabul ettiği içme suyu standartların üzerindedir. Arjantin'de arsenik sorunu 100 yıldır bilinmekte olup, 1000 µg/L düzeyinde 2 milyon insan arsenikli su içmektedir. Nepal, Myanmar, Pakistan, Vietnam, Kamboçya, Çin Halk Cumhuriyeti'nin bazı bölgelerinde ve Endonezya'nın Sumatra Adası'nda sınır değerlerin çok üzerinde olan arsenikli sular içilmeye devam edilmektedir. Vietnam'da bazı köylerde arsenik konsantrasyonu 1400 µg/L 'nin üzerindedir.

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

2.4. Türkiye 'de Sulardaki Arsenik Kirliliği

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

Ülkemizde, 17.02.2005 tarihinde yayımlanarak yürürlüğe giren İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik ile 29.04.2005 tarihinde yayımlanarak revize

edilen TS 266– İnsani Tüketim Amaçlı Sular Standardında arsenik parametresi 50 mikrog/L'den, 10 mikrog/L değerine düşürülmüştür. Son günlerde ülkemiz için önem arz eden bu değişikliğin gerektirdiği yatırımlar, arseniğin insan sağlığına etkisi ve güvenli su üretimine ilişkin olarak diğer ülkelerdeki uygulamalar konularında uluslararası bir organizasyonun düzenlenmesinin ve bu etkinliğin kamuoyuna yansıtılmasının önemli bir sorumluluk ve kamu hizmeti olacağı düşünülmüştür. Konunun bilimsel ortamlarda tartışılması arsenik konusundaki bilgi kirliliğini önleme açısından da önem taşımaktadır. Bu kapsamda su konusundaki en güncel araştırma, deneyim ve uygulamaların paylaşılıp sunulduğu bir platform yaratmak amacıyla İzmir Büyükşehir Belediyesi ve Ege Üniversitesi işbirliği ile 21 – 23 Ocak 2009 tarihleri arasında İzmir'de “Uluslararası Güvenli Su Üretimi Kongresi” düzenlenmiştir. Dünyanın birçok ülkesinden kendi alanlarında öncü olan bilim insanı ile önemli kurum ve kuruluş temsilcileri “güvenli su üretimi” hakkında görüş ve çalışmalarını kongreye katılan 340 bilim insanı ve İzmir halkıyla paylaşmışlardır. Kongreye 4 ayrı kıtadan aralarında Japonya, ABD, İngiltere, Polonya, Almanya, İsveç, Güney Kore, Güney Afrika, Şili, Arjantin, İspanya, Çek Cumhuriyeti, Bulgaristan, Ukrayna, KKTC, İtalya, Kosta Rika gibi 17 farklı ülkeden çok sayıda bilim insanı katılarak 37 bildiri sunmak suretiyle katkıda bulunmuşlardır. Kongreye katılan bilim insanları konularında dünya çapında arsenik kirliliği ve giderimi üzerine çalışmaları bulunan kişilerden oluşmaktadır. Bu bilim insanları dünyanın farklı bölgelerdeki sulara arsenik kirliliğinin araştırılması ve sulardan arsenik giderilmesi konusunda uluslararası projelerde çalışarak bu konuda küresel çözümler üretmiş kişilerdir. Kongre nedeniyle İzmir'e gelen uzmanlar, İzmir'de arsenik arıtımı konusunda Belediye ve üniversitelerin işbirliği ile gerçekleştirilen bu kongreye büyük ilgi göstermiştir. Teknik anlamda yapılan çalışmaların doğru ve yapılması gereken çalışmalar olduğunu vurgulayarak İzmir Büyükşehir Belediyesi'nin İzmir'de yaşanan problemi görmezden gelmeyip derhal çözüm üretmeye kalkışmasını ve bu konuda yatırım yapmasını takdir etmişlerdir. Kendilerinin her türlü desteği verebileceklerini de ayrıca ifade etmişlerdir. Kongrenin Belediye, üniversiteler, diğer kamu kuruluşları ve meslek odaları arasında bu türden bilimsel ve teknik işbirliklerin sürdürülmesinde de önemli olacağı da ayrıca vurgulanmıştır. İzmir Su (İZSU) Genel Müdürü Dr. Ahmet H.Alpaslan, aşağıdaki maddeleri göz önünde bulundurarak;

- Doğal su kaynakları insani gelişim için temel elementtir. Fakat Türkiye ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO)'nün standart değeri olan 10 µg/L 'yi aşan yüksek konsantrasyonlarda jeojenik arsenik içermeleri, Türkiye'de şehirlerde ve bunun yanında kırsal bölgelerde su teminini etkilemektedir.
- İçme ve sulama suyu temel kaynağı olan yeraltı sularında arsenik varlığı, 21. yüzyılın temel çevresel sağlık riskidir.

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

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

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

Dolayısıyla su kaynaklarının yönetimi ve tahsisi, tarımda ve sanayide su yönetimi, içme suyunun tüketiciye sağlıklı olarak ulaştırılması ve atık suların uzaklaştırılması dahil bir su kanunu mutlaka çıkarılması gerektiği ifade edilmiştir. Su

kanunu ile çok başlılığa son verilmesi, yetki ve sorumluluklar net olarak belli olması gerektiği vurgulanmıştır. Bu nedenle küresel su arıtma pazarı, arsenik değerlerini Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) izin verdiği önceki değer olan 50µg/L`den 10 µg/L`nin altına düşürmede teknolojik çözümler üretmek için çalışmaktadır. Avrupa ve Kuzey Amerika dışında 15 ülke yeni standardın uygulanması için tarih belirlemiştir.

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

Tablo 2.6. Çeşitli Bölgelerde İçme Suyu Kaynaklarında Arsenik Konsantrasyonu

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

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

arıtmaktadır. Büyük Kanal Projesi ile Türkiye'nin en büyük çevre yatırımlarından birine imza atan İzmir Büyükşehir Belediyesi, küresel ısınma ve kuraklığa bağlı olarak gündeme gelen arsenik arıtma tesisleri ile dünyanın en büyük yatırımlarından birini gerçekleştirdiği ifade edilmiştir. Yeraltı sularında görülen kimyasal değişimlerle birlikte yükselen sudaki arsenik oranını standartların altına çekmek için hızla harekete geçen İzmir Büyükşehir Belediyesi, 15 milyon € (Euro) 'luk yatırımla Menemen, Halkapınar, Göksu ve Sarıkız kuyularına arsenik arıtma tesisi kurmaya başlamış olup, bu tesislerin kısa sürede devreye alacağı bildirilmiştir (Nemakimya, 2009). Arıtma projesini üstlenen Culligan Italiana S.P.A.-Nema Kimya Dış Ticaret Ortak Girişimi yetkililerinden alınan bilgiye göre, Manisa'da Göksu ve Sarıkız kuyularından gelen günlük 259.10^3 m^3 suyu arıtacak arsenik arıtma tesisi, bu alanda dünyanın en büyük arıtma tesisi unvanına sahip olacaktır. Türkiye'de ise sadece Uşak-Eşme ve Manisa'da arsenik arıtma tesisi yer almaktadır. Saniyede 800 litre, (günde $69,120 \text{ m}^3$) arsenik arıtımı yapılan Manisa tesisleri, Türkiye'nin şu ana kadar çalışan en büyük arsenik arıtma tesisi olarak bilinmektedir (Nemakimya, 2009).

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

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

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

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

2.5. Arsenik Kirliliğinin Toksisitesi ve Sağlık Üzerine Etkileri

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

Arsenik son günlerde gündemi oldukça fazla işgal eden bir element oluverdi. Aslını sorarsanız arsenik her dönemde kendinden bahsettirmiştir. Napolyon'un ölümünde de bu sinsi elementimiz sorumlu tutulmuştur. Her zaman kötü yüzüyle dikkat çekmemiş; penisilinin keşfine kadar frengi gibi hastalıklara neden olan etkenlerle savaşmak için ilaçlamada arsenik kullanılmıştır. Doğal olarak toprağın yapısında bulunmasına rağmen; yeraltı suları, denizler, göller ve nehirlerde de arsenik ve bileşikleri bulunmaktadır. Özellikle suyun ısının arttığı yerlerde arsenik oranı artmaktadır. Arsenik pek çok pestisitinin yapısında bulunmaktadır. Bugün bizi bitkiler tarafından kökleri yardımı ile alınmasının yanı sıra, yeraltı suları ve nehirleri ile kayalardan ve topraklardan doğal olarak ortaya çıkan arseniğin çevre ve insan sağlığı üzerindeki artan ve yaygınlaşan etkileri ilgilendirmektedir. Arseniğin insan vücudundaki etkileri dört bin yılın üzerinden beri bilinmektedir. Arseniğin zararları fazlasıyla bilinmektedir ama ayrıca ilaç tedavisi de vardır. Hipokrat, arsenik tuzlarını birçok kanser içeren hastalıklarda, ülser, romatizma, tüberküloz ve cinsel yolla bulaşan hastalıklarda kullanmışlardır. Arsenik tuzları ve kuvvet verici ilaçları, Fowler, De Valagin ve Donovan gibi solüsyonları 1700'lerde hastalıkları tedavi

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

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

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

Arsenik trioksitler gibi, inorganik arsenik bileşikleri endüstriyel olarak özellikle insektisit olarak kullanılırlar ve toprağı, dolayısıyla yiyecek maddelerini kirleterek

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

Arsenik birçok kanser çeşidine neden olmaktadır. Bunlar mesane, akciğer, cilt, böbrek, gırtlak, karaciğer ve prostat kanserleri olarak sıralanabilir. Bunun dışında arsenik insan vücudunda kanser yapmayan zararlı etkilere de neden olmaktadır. Deride kalınlaşma, deri renginin solması, karın ağrısı, mide bulantısı, kusma, ishal, ayaklarda ve ellerde uyuşma; kısmi felç ve körlükte eklenebilir.

Arsenik zehirlenmesi sağlık açısından oldukça önemlidir. İnsanda arsenik zehirlenmesi As_2O_3 (arsenik anhidrit), bakır asetoarsenit, kalsiyum veya kurşun arsenat gibi arsenik bileşikleriyle hazırlanmış böcek ilaçlarının ağız veya tenefüs yoluyla alınmasıyla meydana gelir. Kokusuz ve renksiz olan arsenik gastrointestinal

sistem, solunum ve parenteral yollarla absorbe olur. İnorganik arseniğin gastrointestinal absorpsiyon hızı; organik arsenikten daha yüksektir. En fazla absorpsiyon incebağırsaktan olmaktadır. Sütteki kazein absorpsiyonunu azaltır. Solunum yoluyla alınan arseniğin %80'i sistemik absorpsiyonla sonuçlanır. Arseniğin cilt tarafından sistematik absorpsiyonu çok fazla değildir. Akut alımlarda en fazla dağılım karaciğer ve böbreklerde olur, daha sonra da beyindedir.

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

Akut zehirlenmenin başlıca belirtileri; mide bulantısı, kusma, ağız ve boğazda yanma ve şiddetli karın ağrılarıdır. Bunu takiben dolaşım bozukluğu ve kalp yetersizliği başlar ve birkaç saat içerisinde ölümle neticelenebilir. Kronik zehirlenme ise yavaş yavaş güçten düşme, boşaltım bozukluğu, deride tümör, şuur bozukluğu, sinir sistemi bozukluğu, kansızlık, tırnaklarda tipik çizgilerin meydana gelmesiyle belli olmaktadır. Akut zehirlenme bir kerede yüksek dozda arsenik alınması sonucu oluşur. Kronik zehirlenme ise küçük dozlarda ard arda almaktan kaynaklanmaktadır. Akut zehirlenmede ilk iş mideyi yıkamak ve demirkaprol ilacı almaktır. Eğer akut (şiddetli) arsenikli zehirlenmeden şüphelenilirse, hızlı bir şekilde tıbbi müdahale edilmelidir. Her ne kadar birçok tedavi yöntemi mevcut olsa da vücut fonksiyonlarının stabilizasyonu için gereklidir. Sıkça hastanın midesi temizlenmeli, sindirim bölgesi toksik maddelerden arındırılmalıdır. Ayrıca böbrek ve nörolojik faaliyetleri gözlenmeli ve desteklenmelidir. Dimercoprol gibi ilaçların hemodiyaliz, kelasyon tedavisinde başarılı bir şekilde kullanıldığı bazı örneklerde görülür. Kronik zehirlenme tedavisi maruz kalmanın uzunluğuna bağlı olarak daha zor olabilir. Kronik olarak maruz kalmış kişiye yapılabilecek birinci ve büyük olasılıkla en

önemli adım, suyun kaynaklarını araştırmaktır. Böylelikle içme ve mutfak suyundan arseniği çıkarmak mümkündür. Zehirlenme, etkilerin görülebildiği aşamaya ilerlediği anda sağlık sonucundaki etkileri korkunçtur. Bütün bir nüfus etkilendiği zaman, halk sağlığı sonuçları felakettir.

Arsenik çoğunlukla yeraltı sularında bulunur. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) içme suyunda kabul edilebilir en üst arsenik değerinin 0.01 mg/L olduğunu vurgulamaktadır. Ancak bu raporda çeşitli riskler sebebiyle arsenik miktarının alt seviyelere indirilmesi gerektiği vurgulanmıştır.

EPA (Amerikan Çevre Koruma Örgütü) tüketicilerinin sağlıksız şebeke sularının uzun vadede etkilerinden, kronik rahatsızlıklardan korunması için içme sularındaki standart arsenik miktarını milyonda 0.010 (milyarda 10 olarak) belirlemiştir. 23 Ocak 2006 tarihinden itibaren sudaki Arsenik değerleri standartlar oranlarda bulunmalı, ilave edilmiş koruma yöntemleri ile bu oranlarda kalması sağlanmalıdır. Uluslararası standartlarda arsenik limitlerinin azaltılması ile yeraltı ve yüzey sularında bulunabilen arseniğin giderilmesi önem kazanmıştır.

Yeraltı sularının sağlandığı kuyulardan elde edilen içme ve kullanma sularında bulunan arsenik aniden ölümlere neden olmamaktadır. Fakat, tarihteki tüm arsenik zehirlenmesi ile ölenlerden çok daha fazla insanın son 20-30 yıl içerisinde olduğu görülmektedir (Ravenscroft *et al.*, 2009). İnsanların, kullandıkları yiyecek ve sular ile düşük konsantrasyonlu uzun dönemli maruz kaldıkları arseniğin sağlık üzerine etkileri oldukça fazla olup, tüm bu sağlık etkilerini kapsayan "arsenicosis" terimi kullanılmaktadır. Arseniğin ilk semptomları kas zayıflığı, fiziksel yorgunluk gibi çok özel olmayan etkilerdir. Bu etkileri takiben "keratosis" olarak bilinen deri renginde değişim ve ağrı ile birlikte deride gelişmeler şeklindeki değişimler özel deri rahatsızlıkları ortaya çıkmaktadır. Aynı zamanda arsenik, karaciğer ve böbrek hastalıkları, kal-damar ve damar ile ilgili hastalıklar, nörolojik etkiler, şeker hastalığı, kronik ve akut akciğer hastalıkları gibi sağlık üzerine birçok etkide bulunmaktadır. Sürekli arseniğe maruz kalınması durumunda kangren; böbrek, karaciğer, akciğer, deri ve idrar kesesi (mesane) kanserine ve sonunda ölüme neden olmaktadır (Ravenscroft *et al.*, 2009). Arseniğin etkileri kümülatif (katlanmış) bir şekilde etkiye maruz kaldığı için en fazla yaşam şekline bağlı olarak kadınlardan çok erkeklerde ve yetişkinlerde görülmektedir. Arseniğe maruz kalan kişilerde zamanla arsenikle ilgili

yukarıda ifade ettiğimiz arsenik zehirlenmesine dair belirtiler (senptomlar) görülecektir. Arsenik toksik, sağlık açısından zararlı, kanser yapıcı bir maddedir. Özellikle inorganik arsenik bileşikleri organoarsenik bileşiklerine göre çok toksiktir. Arsenit arsenata göre 30 ila 40 kat daha toksittir. Farklı arsenik türlerinin toksisitesi; arsenite > arsenate > mono-metilarsonat (MMA) > dimetilarsinat şeklinde değişmektedir.

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

Doğal sularda arsenik dünya çapında büyük bir problemdir. Arsenik kirliliği birçok çalışmada araştırılmıştır. Dünyada Meksika, Şili, Hindistan, Bangladeş ve Nepal gibi 21 ülke suda bulunan arsenik yüzünden risk altındadır. Dünya Sağlık Teşkilatı ’nın (World Health Organization, WHO) tavsiyesine göre içme suyunda arsenik için sınır değer 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ ’den fazla olmamalıdır (WHO, 1999). Birçok ülke hala WHO ’ın daha önceki 50 $\mu\text{g}/\text{L}$ sınır değerini uygulamaktadır. Çeşitli ülkelerde içme suyunda bulunmasına izin verilen maksimum arsenik konsantrasyonu değerleri **Tablo 2.7**’da verilmiştir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) 1958 yılında 0.2 mg/L arsenik konsantrasyonunu kabul edilebilir bir limit olarak saptamıştır. 1963 yılında

bu limit değeri 0.05 mg/L'ye düşürülmüştür. Amerika Birleşik Devletleri Kamu Sağlığı Teşkilatı 1962 yılında kamuya su temin eden şebekelerde maksimum 0.01 mg/L arsenik konsantrasyonu olmasını önermiş ve maksimum izin verilebilecek arsenik konsantrasyonunun ise 0.05 mg/L olması gerektiği saptamıştır. Arseniğin kanserojen ve uzun süreli sağlık etkileri üzerine çalışmalar devam etmiş ve 50 µg/L olan maksimum kirlenme seviyesinin yeniden değerlendirilmesini teşvik etmiştir. WHO 1993 yılında tavsiye edilen arsenik konsantrasyonunun 10 µg/L 'ye düşürmüştür, EPA ise 2002 yılında yeniden gözden geçirilmiş olan, yeni maksimum kirlenme seviyesini 10 µg/L olarak bildirmiştir. Ülkemizde ise daha önce 50 µg/L olarak uygulanan standart, 2005 yılından beri, 10 µg/L olarak uygulanmaktadır. Bugün ülkemizde oluşan arsenik kargaşasının arkasında, standardın, 50'den 10'a indirilmesinin rolü büyüktür. Çünkü, arseniğin yüksek olduğu yerleşim yerlerinde arsenik konsantrasyonu 10-50 µg/L arasında değişmekte ve standardın 50 µg/L 'ye düşürülmesi ile doğal olarak bu yerlerde arsenik standardın üzerinde kalmışlardır.

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

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

2.6. İçme Suyundaki Arseniğin Standart Değeri

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

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

2.7. İçme Sularından Arsenik Giderim Yöntemleri

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

2.7.1. Koagülasyon-flokülasyon prosesi ile arsenik giderimi

Arsenatı birçok kimyasal madde ile suda az çözünür yapıya dönüştürerek çöktürmek mümkündür. En çok kullanılan kimyasallar kireç (Ca(OH)_2), demir klorür ($\text{FeCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) ve alüminyum sülfattır ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Kireç ile %90, alüminyum sülfat ile %90 ve demir bileşiği ile %95 oranında As^{5+} 'i gidermek mümkündür. Çöktürme işlemi ile, kireç gibi, suda az çözünür haldeki arsenatı, kalsiyum arsenat haline dönüştürerek çöktürmek mümkündür. Arsenat içeren suya kireç ilave edilerek suyun pH = 10'un üzerine yükseltilir. Su içindeki arsenat kalsiyum ile reaksiyona girerek kalsiyum arsenat halinde çöker. Arsenatı çöktürmek için ortamın pH = 10.50'nin üzerinde olması istenir. Yani su ortamının pH = 11-12 olması tavsiye edilir. Bu esnada su içinde bulunan magnezyumda magnezyum hidroksit çökerken arsenatı da birlikte çöktürür. pH = 10.5 altında birlikte çöktürme ile arsenat ancak %10 oranında bertaraf edilebilir. Karbon dioksitli ortamlarda kalsiyum arsenatın kararlı olması mümkün değildir. Karbon dioksitli ortamda kalsiyum, kalsiyum karbonata ve arseniğe dönüşür. Böylece arsenik suda çözünür hale geçer. Fazla kireç ilavesiyle çözünür haldeki arsenik konsantrasyonunu 10 mg/L altına indirmek mümkündür. Oluşan katı madde çöktürme ve filtrasyonla ortamdaki giderilir. Arsenat

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

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

Bu üç işlem birbirinden bağımsız olarak arsenik giderimine katkıda bulunmaktadır. Arsenat gideriminde sadece çökeltme önemli rol oynamaz, birlikte çöktürme ve adsorpsiyonda giderime katkıda bulunmaktadır. Fe^{3+} bileşiği ile arsenatı, demir arsenat, $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$, halinde çöktürmek için ortamın pH = 5.5-8.5 arasında olması yeterlidir. Ön klorlama işleminden sonra demir ile arsenat gideriminde verimlilik %90'nın üzerindedir. Klorlu ve kloruz şartlara göre pıhtılaştırma ve yumaklaştırma ile arsenik giderimi özetle **Tablo 2.8** 'de verilmiştir.

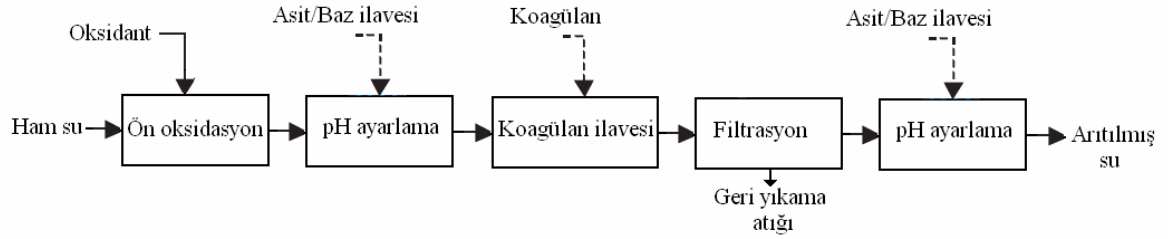
Tablo 2.8. Koagülasyon - flokülasyon ile arsenat giderimi

Kimyasallar	Arıtım koşulları	Giderim verimi (%)
Al ³⁺	Cl ₂ ile (pH = 7)	90
	Cl ₂ 'suz	10
Demir 3 sülfat; Fe ₃ (SO ₄) ₂	Cl ₂ ile (pH <8.5)	90
	Cl ₂ 'suz	50-60
Kireç; Ca(OH) ₂	Cl ₂ ile (pH>11)	90
	Cl ₂ 'suz (pH>11)	80
Demir 3 klorür; FeCl ₃	Cl ₂ ile ve Fe/As oranı > 30	90-100
Al ³⁺	Cl ₂ ile (6.8<pH<8.5)	67-88
Polialüminyum klorür	Cl ₂ ile	87-88

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

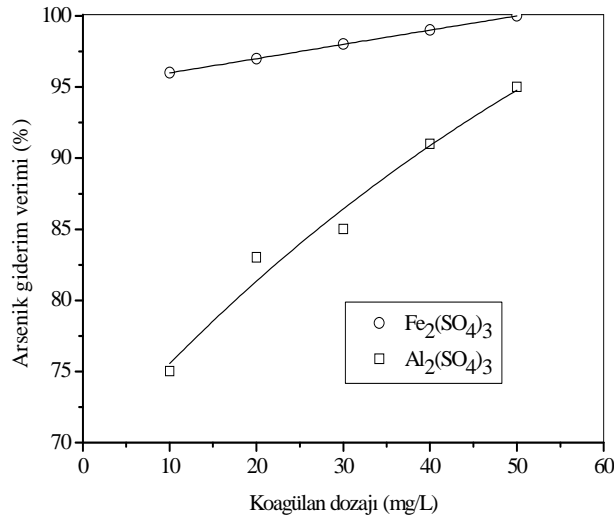
Alüminyum bileşiği ile koagülasyon-flokülasyon ve çöktürme işlemi için optimum pH = 6-7 arasındadır. Daha yüksek pH aralığında giderme verimi ciddi şekilde düşer. Suyun pH = 7'den pH = 9'a çıktığı zaman arsenik giderimi %90'dan %10 düşer. Arseniti ön klorlama işlemi ile arsenata döndürdükten sonra alüminyum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

pH'sı ayarlanmış suya alüminyum sülfat çözeltisi konur. Bir dakika hızlı, 20 dakika yavaş karıştırma işlemi ile koagülasyon ve flokülasyon işlemi yapılır. Çöktürme ve filtrasyon işleminden sonra su kullanıma sunulur. Filtrasyon işlemi olmaksızın koagülasyon-flokülasyon ve çöktürme ile arsenik ancak %30 oranında giderilebilmektedir koagülasyon-flokülasyon ve çöktürme işleminden sonra 1 µm gözenek çaplı filtre arasından geçirildiği zaman arsenik %96 oranında bertaraf edilmektedir. Koagülasyon-flokülasyon ve filtrasyon işlemi arsenatın giderimi **Şekil 2.7** 'de verilmiştir.



Şekil 2.7. Koagülasyon ve filtrasyonla arsenat giderimi akım şeması

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

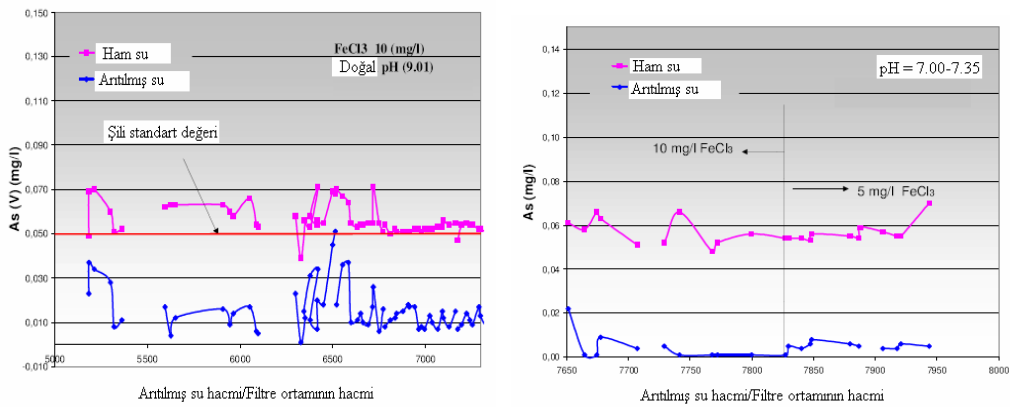


Şekil 2.8. Koagülasyon ve filtrasyon ile arsenik giderimi

En yaygın ve ekonomik yöntem olan kireçle yumuşatma işleminde suyun pH değeri sönmüş kireçle 10.5 üzerine getirildiğinde arsenat %95 oranında çöktürme ile uzaklaştırılabilir. Sakıncalı yanı toksik çamur üretmesi ve pH değerinin tekrar ayarlanması gereğidir. Bu yöntemle arsenit giderimi olmamaktadır. Koagülasyonun amacı ile Fe²⁺ ve Fe³⁺ tuzları çok kullanılır. Bu tuzlarla da arsenit giderimi düşük olduğundan ön oksidasyon uygulanmalıdır. Fakat alüminyum tuzları kullanıldığında

%90 arsenat giderimi sağlanırken %50 arsenit giderimi de sağlanmaktadır. Pıhtılaştırmanın ardından çöktürme veya filtrasyon uygulanır. Toksik çamur giderimi gerekir. Arıtılan suda çözünmüş demir ve alüminyum derişimleri de kontrol edilmelidir.

Şili'de içme sularından arsenik giderimi bir koagülasyon-filtrasyon pilot tesis ile giderilmiş olup, elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir (**Şekil 2.9**). Şili'de içme sularındaki kabul edilebilir arsenik konsantrasyonu 50 µg/L'dir (Sancha, 2000; Sancha et al. 1999). Fakat bu değer yüksektir. İçme sularında 30 µg/L As için pH ayarlamaksızın 10 mg/L FeCl₃ koagülan için %88 ve pH ayarlamaksızın 10-15 mg/L FeCl₃ için ise %95 giderim verimi sağlanmıştır. Aynı koagülan dozajlarında 20 µg/L As için pH ayarlamaksızın ve pH ayarlayarak sırası ile %79 ve %91 giderme verimi elde edilmiştir. Arsenik konsantrasyonu 10 µg/L düşmesi halinde ise giderme verimleri pH ayarlamaksızın ve pH ayarlayarak %19 ve %91 olmuştur. Bu durum yeraltı suyunun pH değerini ayarlayarak koagülasyon-filtrasyon prosesi ile arsenik giderimini etkilediği görülmüştür. Ayrıca pH = 9'da aynı yeraltı suyu arıtımında aktif boksit ($q_e = 24$ mg/g), MnO₂ kum ($q_e = 4$ mg/g) ve granül demir hidroksit ($q_e = 108$ mg/g) ve pH = 6'da ise aktif boksit ($q_e = 65.4$ mg/g), MnO₂ kum ($q_e = 342$ mg/g) ve granül demir hidroksit ($q_e = 1200$ mg/g) adsorpsiyon kapasitesi laboratuvar çalışmaları ile saptanmıştır. Pilot tesis çalışmaları ile adsorpsiyon kapasiteleri; aktif boksit, MnO₂ kum ve granül demir hidroksit için 31, 233 ve 39.2 mg/g bulunmuştur.



Şekil 2.9. Filtrasyon ile Şili içme sularından arsenik giderimi

Bangladeşte yeraltı sularından 20 mg/L FeCl₃ ile arsenat 1000 µg/L 'den 30 µg/L değerine düşürülmüştür (Adeel, 2001). Aynı sular, demir kaplı kum içeren bir kolon ile arsenit ve arsenat 300 µg/L 'den 50µg/L 'nin altına düşürülmüş olup, bu çıkış değeri içme suyu otoritelerce kabul edilebilir değerdir. Breakthrough temas süresi 1 dakika, yatak hacmi 200-225 olmuştur. Kolon çıkış arsenik konsantrasyonu 50 µg/L için, kolon yatak yüksekliği 40 cm iken yatak hacmi 350-400 ve temas süresi 3-3.5 dakikadır. Kolonda akış hızı 10-15 mL/dak.'dır. Bu koagülasyon ve demir kaplı kum sistemi Bangladeş köylerindeki gerçek kuyu sularına uygulanarak halkın kullanımına sunulmuş olup, arıtım çıkışı arsenik değerinin 20 µg/L 'nin altında olduğu görülmüştür. Ayrıca arıtılan sulardan demir ve fosfatında giderildiği, fakat silika gideriminin ise düşük olduğu saptanmıştır. Arıtılmış sudaki mangan konsantrasyonunun ise 0.05 mg/L altında olduğu görülmüştür.

Arsenik giderim yöntemlerinin bir karşılaştırılması aşağıda özetlenmiştir. Arsenik giderim yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları ve yüzde arsenik giderme verimleri **Tablo 2.9**'da verilmiştir (Parga *et al.*, 2005). Verilen arsenik giderim teknolojilerinin avantaj ve dezavantajlarını değerlendirdiğimizde son yıllarda üzerinde yoğun bir şekilde çalışılan ve uygulamaya yönelik atıksu arıtımında kullanılmaya başlanan elektrokoagülasyon teknolojisi ile arsenik giderimi giderme verimi, proses işletme kolaylığı, kimyasal madde tüketiminin çok az olduğu, arıtma çamuru dışında ikincil ve toksik bir madde oluşmadığı gibi avantajlarının bu prosesi ön plana çıkarmaktadır. EC ile arsenik giderimi üzerine yapılmış çalışmaların özeti aşağıda verilmiş olup, EC teknolojisi ile arsenik gideriminde oldukça yüksek giderim verimlerinin elde edilebileceği görülecektir.

Tablo 2.9. Arsenik giderim teknolojilerinin bir karşılaştırması

Arıtım teknolojisi	Avantajları	Dezavantajları	R _c (%)
Ters osmoz	Toksik katı atık oluşmaz	Yüksek teknolojik işletme ve bakım gerektirir.	96
Elektrodializ	Diğer kirleticileri de giderim gücüne sahiptir.	Toksik atıksular oluşur.	95
Membran teknikleri, Nanofiltrasyon	İyi bilinen ve yüksek giderme verimine sahiptir.	Çok yüksek yatırım maliyeti, ön şartlandırma ve yüksek su rejeksiyonu gereklidir.	95

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

3. ELEKTROKİMYASAL ATIKSU ARITIM PROSESLERİ

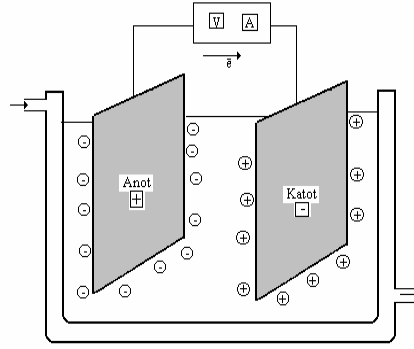
Bu çalışmanın esas konusunu oluşturan elektrokimyasal prosesin iyi bir şekilde tanımlanması gerekmektedir. Bundan dolayı aşağıda elektrokimyasal arıtım proseslerine girmeden önce temel prensipler açıklanmıştır:

3.1. Elektrokimyasal Prosesin Esasları

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

Tablo 3.1. Elektrokimyasal redoks reaksiyonları

Anot reaksiyonları	Katot reaksiyonları
<ul style="list-style-type: none"> •Anot elektron verir •Anotta yükseltgenme olur •Anotta çözünme olur ($Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$) •Anyonlar anotta toplanır •Anolit bölge oluşur •Anotta oksijen çıkışı gözlenir: $2H_2O \rightarrow O_2 \uparrow + 4H^+ + 4e^-$ •Ortamda klorür iyonu var ise anotta klor çıkışı gözlenir: $2Cl^- - 2e^- \rightarrow Cl_{2(g)} \uparrow$ 	<ul style="list-style-type: none"> •Katot elektron alır •Katotta indirgenme olur •Katotta birikme olur ($Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$) •Katyonlar katotta toplanır •Katolit bölge oluşur •Katotta hidrojen çıkışı gözlenir: $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} \uparrow + 2OH^-$ •Ortamdaki çözünen gaz indirgenir: $O_{2(g)} \uparrow + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$



Şekil 3.1. Bir elektrokimyasal hücrenin şematik görünümü

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

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

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

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

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

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

3.1.1. Faraday Kanunu ve Akım Verimi

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

3.2. Elektrokimyasal Atıksu Arıtım Prosesleri

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

Elektrooksidasyon ve elektroflotasyon proseslerinde ortama karşı dayanıklı çözünmeyen inert metal veya metal alaşımlarından yapılmış elektrotlar (Ti/Sn, Ti/Ru, Pt/Ti/Ir, çelik gibi) kullanılmaktadır (Rajeshwar *et al.*, 1994; Szyrkowicz *et al.*, 1995; Vlyssides *et al.*, 2001). EOx'da elektrokimyasal olarak oluşan OH• radikali ile organik maddelerin oksidasyonu olmaktadır. Elektroflotasyonda ise oksidasyondan ziyade çıkan gazlar (O₂ ve H₂) yardımıyla kirleticilerin reaktör yüzeyinde toplanarak ayrılması sağlanır. EC'da ortamda çözünen metal elektrotlar (Al ve Fe gibi) kullanılmaktadır. Bu elektrotlardan çözünen metal iyonları ortam koşullarına göre metal-polimer kompleksleri oluşturarak kirleticileri adsorplayarak koagüle olmaktadır. EC prosesinde kirleticilerin kısmen de EOx gerçekleşmez. EC'nun diğer proseslerden farkı ortamdaki kirletici gideriminin oksidasyon, koagülasyon ve flotasyon olayları birlikte olabilmektedir. Ancak EC prosesinde kirleticilerin oksidasyonu pek açık olmayıp, ortam şartlarına bağlıdır.

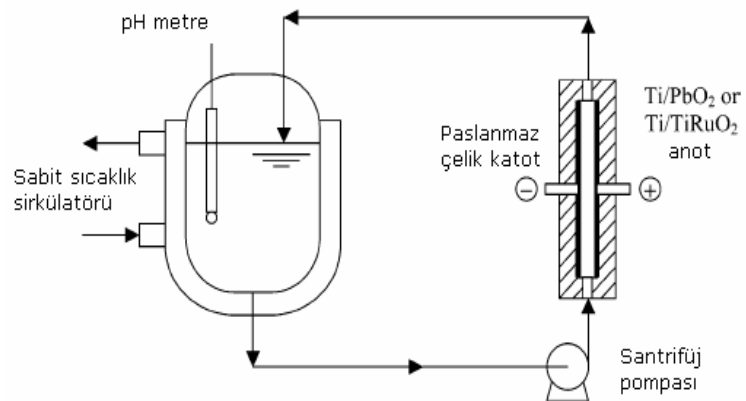
3.2.1. Elektrooksidasyon (EOx) Prosesi

Çözünmeyen metal/metal oksit elektrotlar (Pt/Ti, Ti/Ru/Ir, Ni/Ti/Ga, çelik gibi) ile ortamdaki kirleticilerin okside olduğu proses elektrooksidasyon prosesi olarak

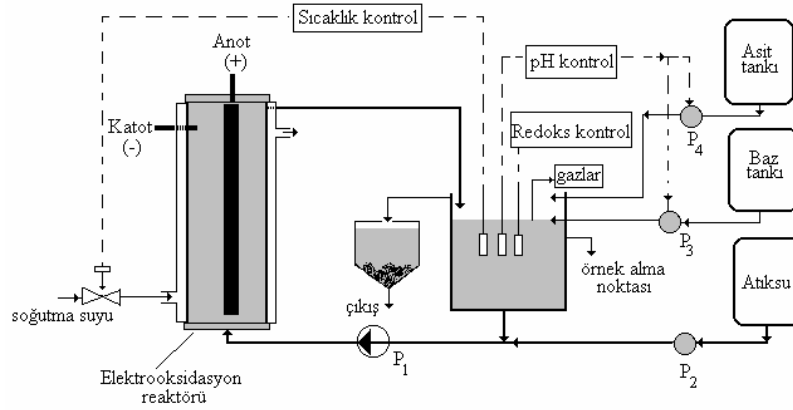
bilinir. EOX'da en iyi sonuçların metal oksit anotlarla alındığı belirtilmiştir (Szpyrkowicz *et al.*, 1995; Rajeshwar *et al.*, 1994). RuO₂, Co₃O₄ ve MnO₂, titanyum bazı üzerine tatbiki ile oluşturulan anotun diğer anotlara göre daha iyi katalitik aktivite göstermektedir. Bununla beraber, kurşun ve grafit anotları da çok iyi sonuçlar vermektedir. Bazı anot elektrotların renk ve KOI giderim verimleri **Tablo 3.2**'de verilmiştir (Scott, 1995; Rajeshwar *et al.*, 1994; Yokovlev *et al.*, 1988). Elektrotların bulunduğu ortam çok önemli olup, iki tip oksidasyon söz konusudur. Bunlar anotik (direkt) ve dolaylı (indirekt) oksidasyondur. Laboratuvar ve pilot ölçekte bir EOX sistemi sırasıyla **Şekil 3.2** ve **Şekil 3.3** 'de gösterilmiştir.

Tablo 3.2. Bazı anot elektrotlarının renk ve KOI giderim sonuçları

Anot materyali	Renk giderimi (%)	KOI giderimi (%)
Ti/Pt	40	9
Ti/RuO ₂ -TiO ₂	42	26
Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₅	45	23
Ti/Pt-Ir	50	39
Ti/MnO ₂ -RuO ₂	46	10
TiRhO _x -TiO ₂	47	29
TiPdO-Co ₃ O ₄	48	25
Ti/RuO ₂	99	90
Ti/Pt	99	99
Ti/Pt/Ir	99	82

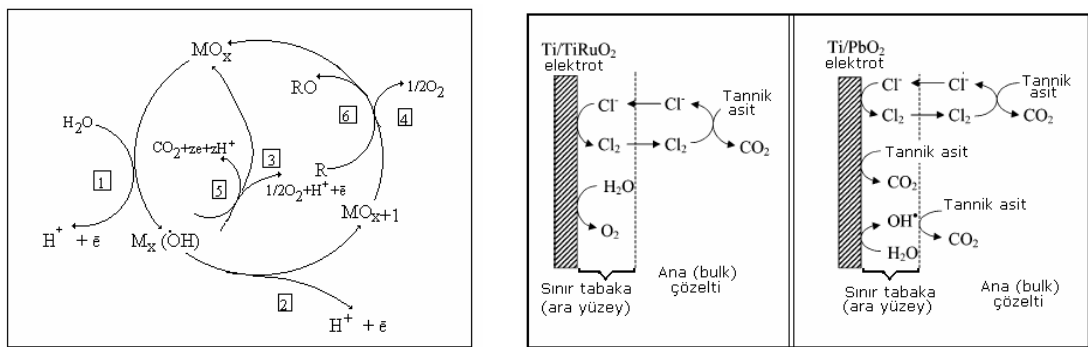


Şekil 3.2. Deri sanayi atıksularının EOX ile arıtımı (Panizza and Cerisola, 2004)



Şekil 3.3. Tekstil atıksularının EOx ile arıtımı (Vlyssides *et al.*, 2000)

Elektrokimyasal dönüşüm, toksik biyolojik olarak parçalanamayan kirleticilerin biyolojik olarak parçalanabilir organik bileşiklere dönüştürülmesi olup, EOx'dan sonra biyolojik arıtım gerekebilir. Elektrokimyasal ayrıştırma ise CO_2 ve H_2O açığa çıkmaktadır. Bu durum Şekil 3.4'den de görülmektedir. Bu konu ile ilgili yapılan bir çalışmada; 1,4 benzokinon içeren çözeltilerden Ti/IrO_2 anot elektrotlar kullanıldığında toksik olmayan ve biyolojik ayrışabilirliği kolay alifatik organik bileşikler oluşurken, Ti/SnO_2 anot elektrotlar kullanıldığında ise CO_2 ve H_2O açığa çıktığı ifade edilmiştir (Pulgarin *et al.*, 1994). Anodik oksidasyon ile atıksulardaki istenmeyen organik bileşiklerin EOx, elektrokimyasal dönüşüm ve ayrıştırma şeklinde gerçekleşmektedir (Şekil 3.4).



(a) Organik bileşiklerin EOx (Vlyssides *et al.*, 2004)

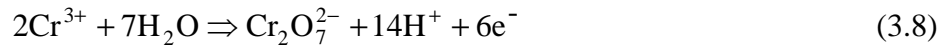
(b) Tannik asitin EOx

(Panizza and Cerisola, 2004)

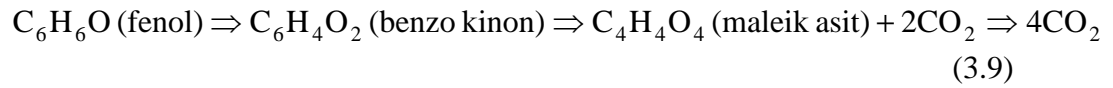
Şekil 3.4. Elektrokimyasal dönüşüm veya parçalanmanın şematik görünümü

Anotik oksidasyon ile organik maddelerin tam oksidasyonu bazen gerçekleşmemektedir. Kirleticilerin anotik oksidasyonu doğrudan elektrotlarda yükseltgenme reaksiyonları ile gerçekleşmektedir. Yüksek molekül ağırlıklı organiklerin tam oksidasyonu için daha fazla elektron ve enerji gerekeceği için prosesin yatırım ve işletme maliyeti artacaktır.

Metal kaplama işlemlerinde krom çok yaygın bir şekilde kullanılmakta olup, kromun çok düşük konsantrasyonlarda bile elektrooksidasyonu sonucu anotta aşağıdaki şekilde gerçekleşmektedir.



Anotik oksidasyona bir diğer örnek olarak fenolün sulu ortamdaki oksidasyonu verilebilir (Scott, 1995).



İndirekt (dolaylı) oksidasyonda ise; ortamda bazı kimyasal maddeler bulunması veya dışarıdan sisteme ilave edilmesi halinde elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda oksitleyici ajanlar şeklinde (Cl_2 , ClO_2 , O_3 , O^\cdot , OH^\cdot , ClOH^\cdot , H_2O_2 , O_2 , H_2 , CO_2 gibi) türler oluşmaktadır. O^\cdot , OH^\cdot ve ClOH^\cdot yüksek oksitleyici özelliğe sahip radikaller olup, çok kısa ömürlüdürler. Bu radikaller tekrar Cl_2 , ClO_2 , O_3 , H_2O_2 ve O_2 oksitleyici türlere dönüşürler veya doğrudan (direkt) organik türleri okside ederler. Radikallerin oldukça uzun ömürlü ve oksidasyon prosesindeki elektrotlardan belli bir uzaklıktaki alan içine difüzlendiği durumda (direkt veya doğrudan oksidasyon) radikallerin parçalanmasından birincil (Cl_2 ve O_2) ve ikincil (ClO_2 , O_3 , ve H_2O_2) oksitleyici bileşikler oluşmaktadır (Vlyssides *et al.*, 2000; Vlyssides and Israilides, 1997).

Atıksu içerisindeki organik bileşiklerin doğrudan (direkt) EOX hızı anotun katalitik aktivitesi, uygulanan akım yoğunluğu ve anotun aktif noktalarındaki organik bileşiklerin difüzyon hızına bağlıdır. İndirekt veya anotik oksidasyon hızı ise sıcaklık, pH ve atıksu çözeltisi içindeki ikincil oksidantların difüzyon hızına bağlıdır. Atıksu içindeki kirleticilerin elektrooksidasyonu anotik elektrokimyasal procese

dayandırılmaktadır. Çünkü ikincil oksitleyici bileşikler atıksu içindeki organik bileşiklerin CO₂ ve H₂O 'ya tamamen parçalanmasını sağlayamayabilirler.

Birçok araştırmacı asidik çözeltilerde; O₂, serbest klor ve belki bir miktar O₃ ve doğrudan oksidasyon prosesindeki klor oksitler gibi ikincil oksitleyiciler ortaya çıkmaktadır (Vlyssides *et al.*, 2000; Chen *et al.*, 2000(a)). Orta alkali çözeltilerde ise klorür, klor gazına ve hipoklorit, klorür iyonuna dönüşmektedir. Bunun yanı sıra O₂, bir miktar H₂O₂ ve belki O₃ oluşabilir. Oluşan bu reaksiyonlar aşağıda ifade edilmiştir:



Kuvvetli alkali çözeltilerde kararlı klorat anyonu, ClO₃⁻ oluşumundan dolayı klorür klor gazı ve klorür iyonlarına indirgenen bir çevrim söz konusudur. Bu yüzden EOx prosesinde düşük pH'da klorürler serbest klorüre, yüksek pH'da ise klorat iyonlarına indirgenmektedir. Yalnız orta alkali-nötr pH arasında serbest hidroksil radikallerin sürekli oluşumu, başlangıç konsantrasyonlarındaki klorürlerin kararlılıklarını muhafaza etmesini sağlamaktadır.

Yüksek klor iyonu içeren bir tekstil atıksuyunun Ti/RuO₂, Ti/Pt ve Ti/Pt/Ir elektrotlar ile direkt veya indirekt elektrooksidasyonu sonucunda organik türlerin oksidasyonunda oldukça etkili olduğu görülmüştür. Başlangıç 6330 mg/L klor konsantrasyonu ve 960 mg/L KOI içeriğine sahip atıksu 60 dak'lık elektrooksidasyon süresi sonucunda Ti/RuO₂, Ti/Pt ve Ti/Pt/Ir elektrotlar kullanılarak arıtılmış olup, sırasıyla %92, 87.5 ve 85.2 KOI giderimi elde edilmiştir (Naumezyk *et al.*, 1994).

İki ucunda grafit anot ve katot elektrotların bulunduğu cam boru içine yerleştirilen grafit Raschig halkalarından ibaret iki kutuplu damlatmalı bir reaktörde anotik oksidasyonla Congo Red ve Xiron Blau 2RHD boya çözeltilerinden renk

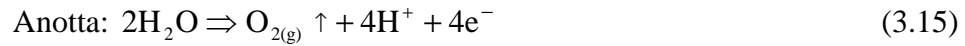
gidermi yapılmıştır. Congo Red başlangıç boya çözelti konsantrasyonu 10, 20 ve 30 mg/L olduğu durumlarda renk giderim verimi ve enerji tüketimi sırasıyla %92 (143 kWh/kg enerji tüketimi), %93 (75 kWh/kg), %94 (57 kWh/kg) gerçekleşmiştir. Xiron Blau 2RHD boya çözelti konsantrasyonu 20, 30 ve 40 mg/L için ise sırasıyla, %96 (67 kWh/kg enerji tüketimi), %97 (46 kWh/kg), %97 (31 kWh/kg) bulunmuştur (Öğütveren *et al.*, 1992(b)).

Yapılan birçok çalışmada, tekstil atıksu ve boya çözeltilerinden ortamda NaCl olmadığı durumda renk giderim veriminin düşük olduğu tespit edilmiştir. Diğer taraftan ortamda klor iyonlarının bulunmasının (NaCl'den gelen Cl⁻ iyonları) anotta klor gazı açığa çıkmasına yol açtığı; ortam pH'sına göre, pH 1.50'de Cl₂, pH 4.0-7.0 arasında ise HOCl ve pH 10.0'da OCl⁻ kirleticileri oksitleyici klor türleri ortaya çıkmaktadır. Buna göre bir EOx prosesinde, boyaların anotta yükseltgenmesi, çözeltide bulunan NaCl nedeniyle oluşan aktif klor bileşikleri ve ortamın pH değerine bağlı olarak anotta açığa çıkan oksijen ile renk gideriminin olduğu ifade edilmektedir (Chen *et al.*, 2000(a); Öğütveren *et al.*, 1992(c)). Boyar maddeler için EOx prosesi incelendiğinde anotta boyar maddelerin yükseltgenmesi, tepkime süresine ve boyanın cinsine bağlı olduğu görülmüştür. Yapılan incelemelerde önce azo ürünlerinin yükseltgendiği ve azo sayısı arttıkça elektrokimyasal yükseltgenmenin daha etkin olduğu belirlenmiştir. Boyaların parçalanarak renksizleşmesi sonucu oluşan ürünlerin analizi tatmin edici olmadığı, yükseltgenme basamağı mekanizması tam olarak açıklanamamıştır. Yükseltgenme hızının öncelikle kullanılan anot materyalinden etkilendiği ifade edilmiştir.

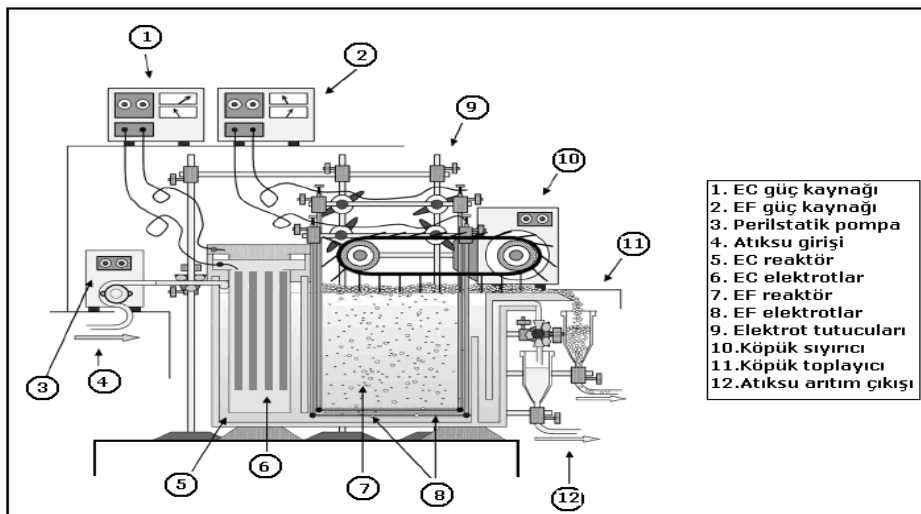
İdeal bir EOx prosesinde, arıtma veriminin yüksek, yeni teknolojilere uyumu açık olması ve en önemlisi arıtım sonucu oluşan ürünlerin hiçbirinin toksik olmaması gerekir. Kirleticilerin EOx'dan oluşacak ikincil ürünlerin biyolojik ayrışabilirliğinin mümkün olmasının yanısıra uygun deşarj standartlarını da sağlaması gerekmektedir (Scott, 1995).

3.2.2. Elektroflotasyon (EF) prosesi

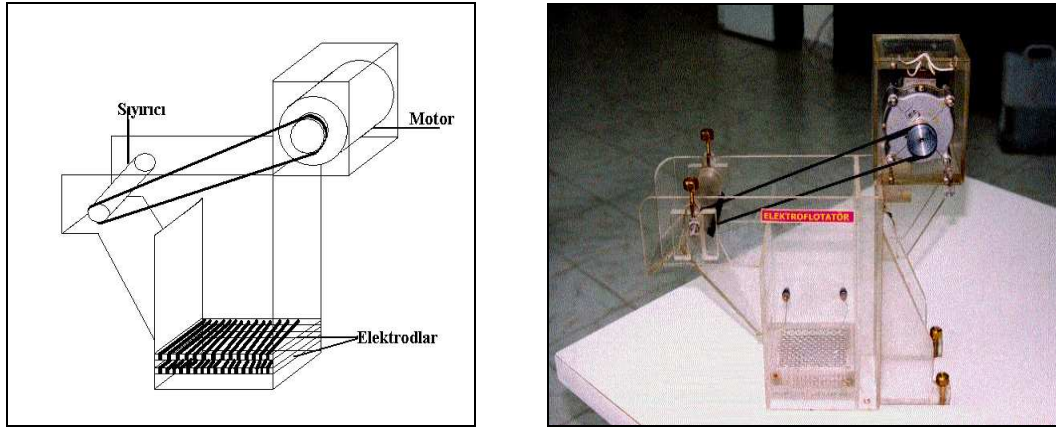
Atıksu arıtımında en fazla kullanılan elektrokimyasal arıtım proseslerinden bir diğeri elektrofotasyondur (Gao *et al.*, 2005; Chen *et al.*, 2002; Chen *et al.*, 2000(b); Fukui and Yuu, 1984). Elektroflotasyon, elektrolitik şartlara göre oluşan gaz kabarcıkları (H₂, O₂ gibi) tarafından kolloidal partiküllerin adsorplanarak su yüzeyine doğru hareket ederek toplanması işlemidir (Şekil 3.5 ve Şekil 3.6). Bu gazların oluşum reaksiyonları aşağıda verilmiştir:



Oldukça yüksek dispersiyona sahip bu kabarcıklar 5-100 µm çapındadır. Elektrot yüzey alanına bağlı olarak kabarcıkların sayısı 10-20 milyon/cm² arasında değişmektedir (Müller, 1992; Matis and Zouboulis, 1995; Kobya *et al.*, 2001; Romanov *et al.*, 2000). Bu işlemin yapıldığı reaktörlere elektroflotatör adı verilmektedir. Elektroflotatör yüzeyinde toplanan yumaklar köpük sıyrıcılar yardımıyla sıyrılarak filtrasyona gönderilir. EF'nın verimi; oluşan kabarcıkların hacmine ve sayısına, oluşan kabarcıkların boyutu ise; akım yoğunluğu, elektrot cinsi ve şekline bağlıdır. Akım yoğunluğun, elektrot materyali, pH ve sıcaklık değiştirilerek kabarcıkların sayısı ve büyüklüğü kontrol edilebilmekte olup, bu sayede EF'nın hızı artırılabilir (Romanov *et al.*, 2000).



Şekil 3.5. Bir EC-EF prosesinin şematik görünümü (Casqueira *et al.*, 2006)



Şekil 3.6. Bir laboratuvar EF reaktörünün görünümü (Romanov *et al.*, 2000)

Su içindeki katı süspansiyonların, yağların, emülsiyonların ve kolloidal partiküllerin ve diğer organik maddelerin ayrılması deşarj edilecek atık suyun BOI değerinin düşürülmesinde başlıca işlemdir. Flokülasyon kimyasallarının (Fe^{3+} gibi) eklenmesi veya hava flotasyonu genellikle çökelmeden daha hızlı bir ayırım sağlar.

Flotasyon tekniği hidrofobik yüzeylerin oluşması veya varlığına bağlıdır ki, bunun için yüzey aktif maddeleri kullanılır. Bu maddeler, hava kabarcıkları ile temasta olan kirletici partiküllerin biraraya toplanmasına yardımcı olur. Partikül yoğunluğundaki değişim sonucu, disperse partiküller flokülatör yüzeyine yüzdürülerek köpük tabakasında kalması sağlanır. Bu tabaka daha sonra mekanik olarak sıyrılır. Flotasyondaki problem $20\ \mu\text{m}$ 'den daha küçük boyuttaki partiküllerin gideriminde ortaya çıkar. Bu problem, çözülmüş hava flotasyonu (DAF) veya elektroflotasyon ile oluşturulan ince gaz kabarcıkları ile çözümlenebilir. EF, çözeltilerden çözülmüş hava flotasyonuna nazaran daha küçük boyuttaki partiküllerin ($8\text{-}15\ \mu\text{m}$) ayrılmasını sağlamış olmaktadır.

Elektroflotatöre uygulanan akım yoğunluğu değiştirilerek farklı boyutlarda gaz kabarcıkları oluşturulabilir, böylece daha büyük bir yüzey alanı oluşur ki, gaz kabarcıkların çarpışması ve biraraya gelme olasılığı artırılmış olunur. Bu durumda ayırma verimi ve etkinliği artırılır. EF hücrelerinde tercih edilen akım yoğunlukları genellikle $0.1\text{-}10\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 'dir. Hücre potansiyeli $10\ \text{V}$ değerine çıktığında enerji

tüketimi 0.2-0.4 kWh/m³ aralığındadır. EF hücrelerinin kapasiteleri genelde yüksek olmayıp, maksimum arıtma oranı 150 m³/h civarındadır (Pletcher and Walsh, 1990).

EF; yağ-su emülsiyonları, metal kaplama atölyeleri, mandıra, konserve, yemek üretim, çiftlik, kağıt, lokanta, tekstil, boya, kimya, deri endüstri atıksularının arıtımında kullanılmaktadır. Gemi sintine ve güverte atıksularının arıtımında da kullanılmaktadır. Ayrıca; maden cevherleri ve atıklarından değerli metallerin eldesi ve geri kazanımı; deniz suyundan magnezyum eldesi, radyoaktif ve toksik metal atıksuların arıtımı, biyoteknolojide bir kısım maddelerin eldesi ve ayrılma işlemlerinde de kullanılmaktadır (Matis and Zouboulis 1995; Müller, 1992).

Dispers Blue 56 boya çözeltisi ve tekstil boyama atıksularından EF ve EC işlemi aynı reaktörde gerçekleştirilmiş olup, 10 mA/cm² akım yoğunluğunda alüminyum elektrotlar kullanıldığında %93'lük bir renk giderme verimi elde edilmiştir. Aynı reaktörlerde tekstil atıksuyu için EF'da 15 mA/cm² akım yoğunluğunda %85'lik renk giderimi elde edilirken, elektroflotokoagülasyonda ise 10 mA/cm² akım yoğunluğunda ise alüminyum elektrotlar kullanıldığında %94'lük bir giderme verimi elde edilmiştir (Öğütveren *et al.*, 1992(a)).

3.2.3. Elektrokoagülasyon (EC) prosesi

EC ile atıksu arıtımı ilk olarak 1889'da İngiltere'de önerilmiştir (Matteson *et al.*,1995). Daha sonra ABD'de 1909'da demir ve alüminyum elektrotlar kullanılarak elektrokoagülasyon ile atıksuların arıtımı ile ilgili bir patent alınmıştır. Büyük ölçekte EC ile içme sularının arıtımı 1946'da ABD'de ilk olarak uygulanmıştır. Bu metotta alüminyum anotlar kullanılarak elektrokimyasal hidrolize ile alüminyum hidroksit flokları oluşturulur. Elektroliz ile oluşan flokların çökmesi veya sedimentasyonu hızlıdır. İçme sularından renk giderimi gerçekleştirilmiş olur. Aynı sistem ile demir elektrotlar kullanılarak 1956'da İngiltere'de nehir suları arıtılmıştır. 1946 ve 1956 yıllarında yapılan iki araştırmada renk ve türbidite gideriminde yüksek kaliteye arıtılmış suyun elde edilmesi sonuçların ümit verici olduğunu göstermiştir. Kimyasal koagülasyon prosesi ile karşılaştırıldığında yüksek başlangıç yatırım maliyetinden dolayı o yıllarda pek kabul görmemiştir. Son zamanlarda, atıksu arıtım

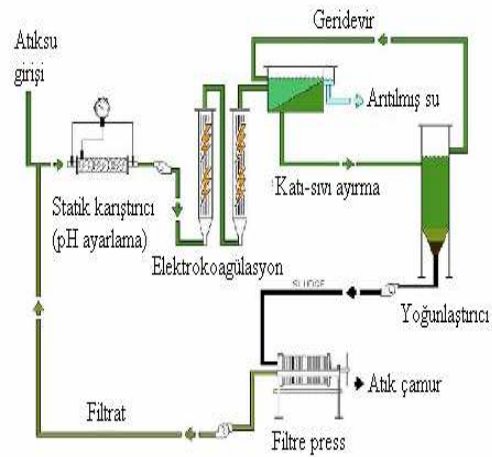
deşarj çıkışlarına getirilen sınırlamalardan dolayı EC yeniden gündeme gelmiştir. 1972'de EC ile gıda endüstrisi atıksuları arıtılmıştır. Bu çalışmada; EC çözünmüş hava flotasyonu ile yapılan kimyasal dozlama ile karşılaştırılmıştır. Her iki proseste de flok oluşumu söz konusu olup, EC'de daha hızlı yoğun bir floklaşma gözlenmektedir. EC'deki düşünce kültürlerden mikroorganizmaların ve atıksudan çözünmüş maddeler ve protein giderimine uygulanmıştır (Matteson *et al.*, 1995). 1980'de Rus bilim adamları atıksuların farklı metotlar ile arıtımını inceleyerek EC ile bu konudaki düşünelere yeni bakış açıları getirmişler ve yağ-su karışımlarından yağı gidermişlerdir. Alüminyum elektrotlar kullanıldığında istenmeyen çökeltilerin oluşumu yukarıdaki çalışmaların ortak görüşüdür. EC esnasında meydana gelen çökeltiler genellikle çok fazla metal hidroksit oluşumundan kaynaklanmaktadır. Bu hidroksitler çözünen elektrot malzemesinden ileri gelmektedir. Eğer alüminyum elektrotlar kullanılıyorsa, sonuçta oluşacak çökeltiler çöp sahalarına boşaltılacaktır. EC'de bundan dolayı demir elektrotlar daha fazla tercih edilmektedir. Çünkü çöp deponi alanlarında ağır metal kirliliği ortaya çıkabilir. EC demir elektrot kullanması halinde Al elektrot kullanıldığı sistem kadar renk açısından bir şeffaflık sağlanamamaktadır. Çok az miktarda da olsa çözünmüş demir iyonları suda renk oluşumuna yol açmaktadır.

EC proseslerinde genellikle doğru akım (DC) ve doğru akım güç sağlayıcıları kullanılmaktadır. 1980'li yılların başında alternatif akım kullanan EC sistemleri üzerine çalışmaların yapıldığı görülmektedir. Özellikle maden endüstrisinde oluşan kömür partikülleri ve süspanse killerin stabilitesi yani kararlılığının kırılmasında alternatif akımlı EC sistemi kullanılmıştır (EPA, 1993). 20. yüzyılda atıksuların arıtımında EC prosesinin kullanım düşüncesi sınırlı iken, özellikle son 20 yıl içerisinde popüleritesi ve etkinliği özellikle Avrupa ve Güney Amerika ülkelerinde kullanımının arttığını görmekteyiz. Kağıt ve kağıt hamuru endüstrisinde, maden ve metal proses endüstrisinde kullanılmıştır. Ayrıca gıda, yağ, boya, maden sanayi atıksuları, organik madde içeren sızıntı suları, lokanta, flor giderimi, tekstil, sentetik deterjan ve maden üretim işlemleri atıksularının arıtımında kullanılır.

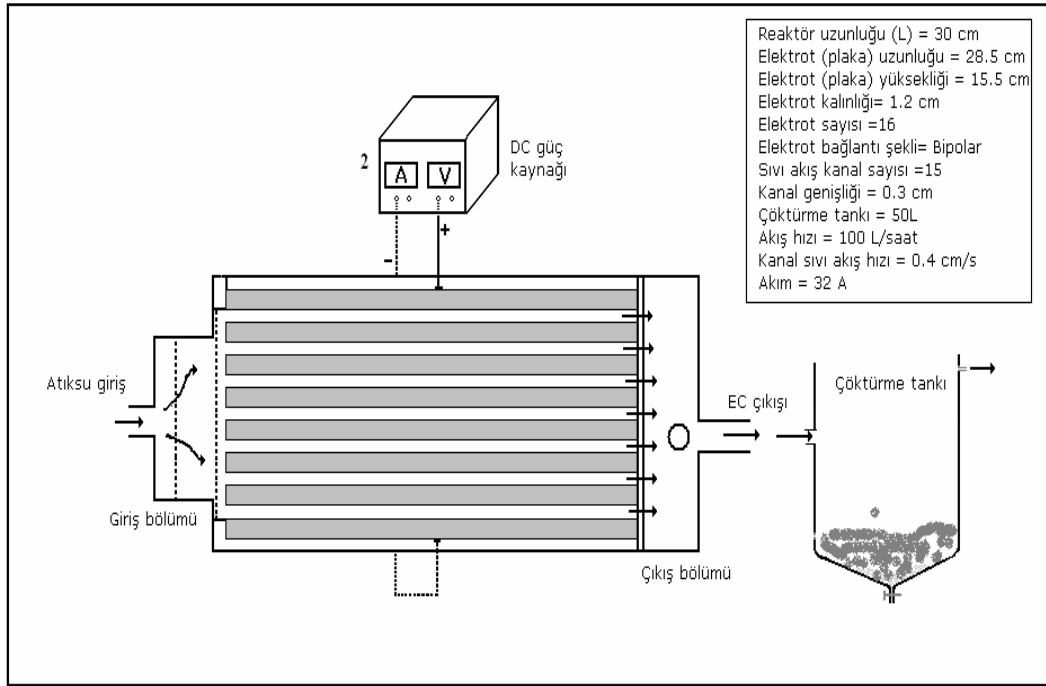
EC'de anot olarak çözünen demir veya alüminyum elektrotlar kullanılması halinde bu elektrotlar çözünerek çözeltilere Al^{3+} ve Fe^{2+} , Fe^{3+} iyonları vermekte olup, bu iyonlar sudaki hidroksil iyonları ile birleşerek çok az çözünen $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_2$

ve $\text{Fe}(\text{OH})_3$ gibi metal hidroksitler oluşturmaktadır. Elektrokoagülasyon anında oluşan metal hidroksit partiküllerinin adsorbsiyon özellikleri çok yüksektir.

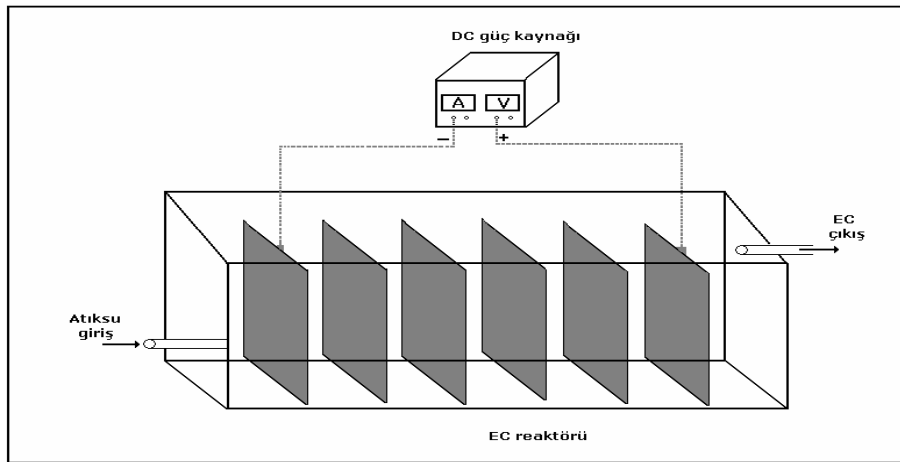
Yirminci yüzyılda atıksuların arıtımında EC prosesinin kullanım düşüncesi sınırlı iken, özellikle son 20 yıl içerisinde popülaritesi ve etkinliği özellikle Avrupa ve Güney Amerika ülkelerinde kullanımının arttığını görmekteyiz. Bununla birlikte son zamanlarda atıksulardaki kirleticilere getirilen kısıtlamalar nedeniyle EC'nın kullanımına olan ilgi artmıştır (Mollah *et al.*, 2001). EC son 15 yılda gelişmiş ülkelerde endüstriyel atıksuların arıtımı için kullanılmaya başlandı (Scott, 1995). EC 'da alüminyum (Al) ve/veya demir (Fe) anot olarak kullanılır. Anot ve katotlarda oluşan hidroliz reaksiyonları tarafından alüminyum veya demir hidroksit flokları ortaya çıkar. Bu şekilde üretilen floklar hızla çökerek veya flotasyonla yüzeyde toplanarak atıksulardaki kirleticilerin giderimine neden olurlar. Bu arada EC yüksek ilk yatırım maliyeti, onun diğer arıtma teknolojileri kadar yaygın kullanımını engellemiştir. Bu ilgi EC'nin birçok su ve atıksu için basit ve verimli bir arıtma metodu olduğundan (Chen, 2004; Mollah *et al.*, 2001, Vik *et al.*, 1984). EC'de kullanılan bazı reaktörler ve prosesler **Şekil 3.7**, **Şekil 3.8** ve **Şekil 3.9**'da gösterilmiştir.



Şekil 3.7. EC prosesi ile ilgili reaktör ve arıtım sisteminin şematik görünümü



Şekil 3.8. Bir EC reaktörü ve özelliklerinin şematik görünümü



Şekil 3.9. BP-S bağlı bir EC reaktörünün şematik görünümü

Atıksu arıtım işlemlerine göre elektrokoagülasyon prosesinin avantaj ve dezavantajları ortaya konulmuş olup, bu durum sırasıyla **Tablo 3.3** ve **Tablo 3.4**'de özetlenmiştir (Mills, 2000; Mollah *et al.*, 2001; Chen, 2004). Ayrıca bazı endüstriyel atıksuların EC ile arıtım sonuçları **Tablo 3.5**'de gösterilmiştir.

Tablo 3.3. Elektrokoagülasyonun avantajları

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

Tablo 3.4. Elektrokoagülasyonun dezavantajları**EC dezavantajları:**

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

3.2.3.1. Elektrokoagülasyonun teknolojisi

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

çözünmesi için kullanılan elektrotların geniş yüzey alanına sahip olmaları gerekmektedir. Anot ve katot elektrotlar paralel veya seri bağlanmak suretiyle tek kutuplu (monopolar) elektrokimyasal reaktörler oluşturulabilir.

Bazı farklı atıksuların EC prosesi ile arıtımı **Tablo 3.5**'de verilmiştir. Ayrıca tekstil atıksuları ve tekstil boyalarının arıtımında (Arslan-Alaton *et al.*, 2009; Kobya *et al.*, 2009; Arslan-Alaton *et al.*, 2008; Şensoy vd., 2008; Şensoy 2008; Şensoy vd., 2008; Kobya *et al.*, 2006; Karagözoğlu vd., 2008; Şentürk 2004; Kobya *et al.*, 2003; Şentürk vd., 2003; Özgürses, 2003; Uygun 2003; Can, 2002; Sözbir, 2002), metal kaplama atıksuları ve metal fosfatlama (Kabdasi *et al.*, 2009; Kobya *et al.*, 2010; Yiğit, 2008; Uzun-Parlak, 2008; Dedeli, 2008; Dedeli vd. 2008; Adhoum and Monser, 2004), deri sanayi atıksuları (Şanlı, 2007), fenol içeren atıksuların arıtımı (Şahin, 2009), ilaç üretim atıksuları (Koğan, 2009), maya üretim atıksuları (Delipınar, 2007; Kobya and Delipınar, 2008), metal kesme atıksularının (Çiftçi, 2007; Kobya *et al.*, 2008), piliç kesimhane atıksuları (Kobya *et al.*, 2006) gibi birçok atıksu da EC prosesi ile başarılı bir şekilde arıtıldığı saptanmıştır.

Tablo 3.5. Bazı endüstriyel atıksuların elektrokoagülasyon ile arıtım sonuçları

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

3.2.3.2. Elektrokoagülasyonun Teorisi

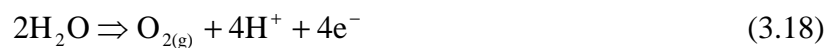
EC'da anot olarak çözünen demir veya alüminyum elektrotlar kullanılması halinde bu elektrotlar çözünerek çözeltiye Al^{3+} ve Fe^{2+} , Fe^{3+} iyonları vermekte olup, bu iyonlar sudaki hidroksil iyonları ile birleşerek çok az çözünen $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_2$ ve $Fe(OH)_3$ gibi metal hidroksitler oluşturmaktadır. EC anında oluşan metal hidroksit partiküllerinin adsorpsiyon özellikleri çok yüksektir. Çözelti sistemlerinin elektrokimyasal proses mekanizması oldukça kompleksdir. Prosesde genellikle EC, EF ve EOX olmak üzere üç önemli mekanizmanın birlikte meydana geldiğine inanılmaktadır (Moreno-Casillas *et al.*, 2007; Canizares *et al.*, 2006; Canizares *et al.*, 2005; Holt *et al.*, 2002; Gürses *et al.*, 2002; Jianga *et al.*, 2002). Elektrokimyasal proseste anotta yükseltgenme, kattotta ise indirgenme olacaktır. EC prosesinde genellikle ard arda üç aşamanın olduğu kabul edilmektedir (**Şekil 3.10**).

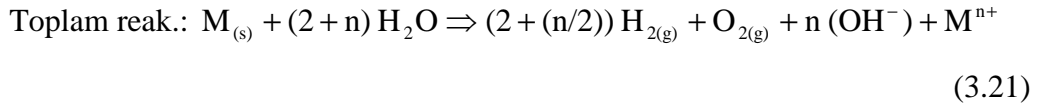
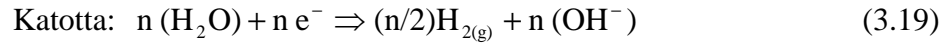
- Elektrolitik oksidasyonda çözünen elektrot ile koagülan türlerin oluşumu
- Kirleticilerin destabilizasyonu, partikül süspansiyonu ve emülsiyonların kırılması
- Destablize edilmiş fazlarda flokların toplanması

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

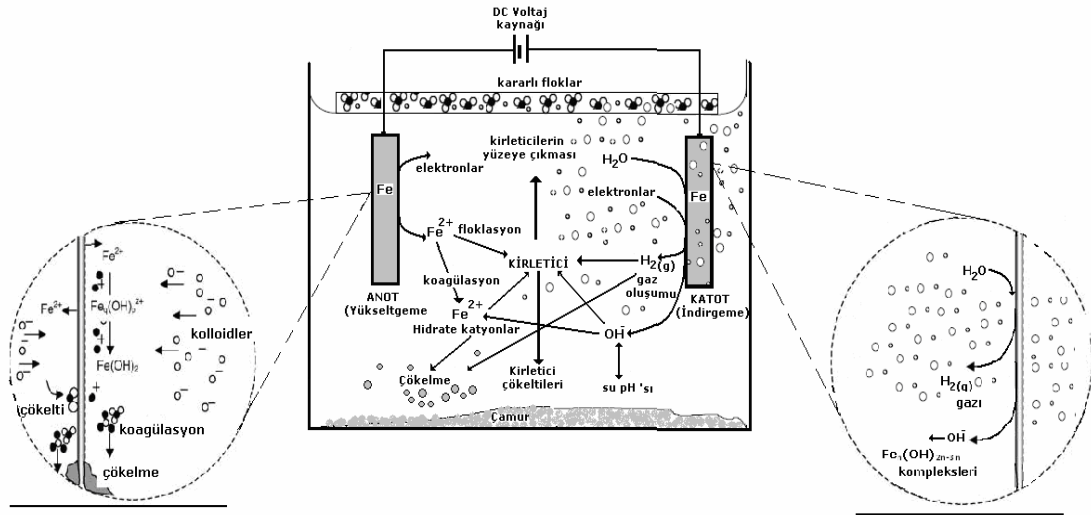
- Çözelti içinden geçen akımdan dolayı çözünen elektrotun çözünmesiyle meydana gelen iyonların etkileşimleri sonucu yüklü türlerin, oluşan iyonlar etrafındaki dağınık çift tabakanın sıkıştırılması sağlanır.
- Sudaki mevcut iyonik türlerin yüklerinin nötralizasyonu elektrokimyasal olarak çözünen elektrotlar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

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





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



Şekil 3.10. Elektrokoagülasyonun oluşum mekanizması

3.2.3.3. EC ile Arsenik Giderimi Üzerine Yapılan Çalışmalar

EC ile arsenik giderimi 500 mL'lik bir reaktörde çelik elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Balasubramanian and Madhavan, 2001). Arsenik konsantrasyonu 100 mg/L, 0.5 ve 1.25 A/dm² akım yoğunluklarında EC gerçekleştirilmiş olup, %90-95'in üzerinde giderim verimi elde edilmiştir. Yaklaşık 6 saatlik bir elektroliz sonucunda arsenik giderme hızının elektroliz süresinden bağımsız olduğu görülmüştür. Reaktör çözelti hacmi 500 mL, AY = 1.25 A/dm²'de 25 mg/L arsenik konsantrasyonunda yaklaşık 2 saatlik elektroliz süresinde %95 üzerinde bir giderim verimi sağlanmıştır. AY = 1.25 A/dm² ve 100 mg/L arsenik konsantrasyon koşullarında reaktördeki çözelti konsantrasyonu 200 mL'ye düşürülerek gerçekleştirilen EC'da 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'üncü saattten sonra EC çıkış pH değerinin sürekli artarak pH = 9'da yaklaşık 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 başlatıldı görülmüştür. Asidik koşullarda FeAsO₄ oluştuğu, bunun da çıkışdaki renk değişimi (açık sarı renk) ile teyit edildiği saptanmıştır. pH = 4.60 olduğunda bu renk gözlemlendiği ve bu pH değerine kadar FeAsO₄ 'in oluştuğu, elektroliz süresinin daha da artırılması ile bazik demir arsenat bileşiğinin oluştuğu ifade edilmiştir.

Fe, Al ve Ti elektrotlar kullanılarak EC prosesi ile laboratuvar ölçeğinde arsenik giderimi incelenmiş olup, Fe elektrotların arsenik gideriminde daha etkili olduğu saptanmıştır (Kumar *et al.*, 2004). AY = 0.65-1.53 mA/cm²'de arsenik gideriminin çok hızlı ve pH = 6-8 arasında arsenik giderimi üzerine pH'nın etkisinin olmadığı saptanmıştır. EC prosesi ile As³⁺ giderim veriminin kimyasal koagülasyondan daha iyi, fakat As⁵⁺ giderim veriminin ise kimyasal koagülasyon ile aynı olduğu bulunmuştur. EC reaktörü 1.5 L, reaktördeki çözelti hacmi 1 L, herbir elektrotun yüzey alanı 36 cm² ve iki elektrot arası mesafe 0.5 cm'dir. Arsenik çözeltileri %1'lik NaOH çözeltisinde As₂O₃ çözülerek hazırlandı ve kullanılmadan önce saf su ile seyreltildi. 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 Clomb/L ve arsenik konsantrasyonu 0.164-0.278 mg/L arasında değişmiştir. İşletme süresi 5 dakikada yaklaşık %50-60 arsenik giderim verimi bulunmuş olup, çıkış 10 ppb konsantrasyon değerine ulaşılmıştır. Elde edilen veriler aşağıda özetlenmiştir (**Tablo 3.6**):

Tablo 3.6. Farklı pH ve arsenik türlerinde EC ile arsenik giderimi

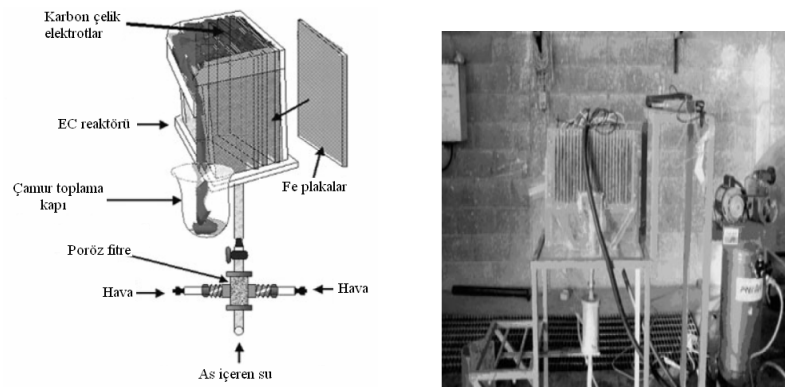
pH	As türü	Koagulan dozajı (mg Fe/L)				
		1.8	4.3	10.3	17.0	38.4
		Arsenik giderimi (%)				
6	As ³⁺	14	54	86	95	99
	As ⁵⁺	21	44	95	98	99
	As ³⁺	10	52	90	95	99
7	As ⁵⁺	35	56	90	99	99
8	As ³⁺	11	51	74	90	99

Kuzey Meksika'da La Comarca Lagunera bölgesindeki kuyu sularında arsenik 0.24-1 mg/L arasında olduğu, arsenik zehirlenme belirtilerinin gözlemlendiği ve yaklaşık 2 milyon insanın risk altında olduğu ifade edilmiştir (Parga *et al.*, 2005). Kimyasal madde ilavesi ve rejenerasyon gibi bir işlem gerektirmeyen EC prosesi ile bu sulardan arseniğin giderilebileceği söylenmiş olup, bunun üzerine bir çalışma yapılmıştır. Karbon çelik katot ve Fe anot elektrotların (10cmx15.4cm), elektrotlararası mesafe 6mm olan 1200 mL'lik bir EC reaktörü ile La Comarca Lagunera bölgesindeki kuyu sularından arsenik giderilmiştir. Kuyu suyu arıtılmadan önce 600 mL/dak. bir pompa ile havalandırıldı. Arsenik konsantrasyonu 20 ppm ve $AY = 3.7-4.6 \text{ mA/cm}^2$ (4-5 A ve 20-40 V) yaklaşık 1.5 dakikada arseniğin büyük ölçüde giderildiği gözlenmiştir. La Comarca Lagunera bölgesindeki kuyu sularının (arsenik konsantrasyonu 0.025-0.05 ppm; iletkenlik = 600-4000 $\mu\text{S/cm}$ ve pH = 5.5-7.1) EC bir pilot tesis çalışması ile gerçekleştirilmiştir. Reaktörde kalış süresi 1 dakika, voltaj = 20-30 V ve akım = 5 amper koşullarında EC'dan sonra >%99 üzerinde (EC çıkış 0.002 ppm, çıkış pH = 8.50 ve iletkenlik 500-2000 $\mu\text{S/cm}$) arsenik giderim verimi sağlanmıştır. Arsenik giderimi için bu kuyu sularının arıtımı için bir mobil proses ile (Lamar Mobil Pilot Tesis) Meksika Torreon şehrindeki kuyu sularından arsenik giderimi gerçekleştirilmiştir (**Şekil 3.11**). Mobil prosesin kapasitesi 30 L/dakika, kuyu suyu arsenik konsantrasyonu 0.04 mg/L ve pH = 7 'dir. Pilot tesis; EC reaktörleri, ayırma tankları, pompalar, güç kaynağından (5 dakikada bir otomatik faz değiştirebilen 3 fazlı 480 V alternati akım (AC) işletilen bir rectifier) oluşmaktadır. Mobil tesis arsenik konsantrasyon çıkışı 0.002 ppm (>%99) olup, pilot tesis çalışmalarında elde edilen değerlerde çıkışlar görülmüştür. Mobil tesis ile arıtılan kuyu suyu kapasitesi 2500 m³/gün olup, güç ihtiyacı yaklaşık 216 kWh/gün ve enerji maliyeti 0.002 US \$/m³, fakat bu sistem ile arıtılan maliyetinin kirleticilerin miktarı ile doğrudan ilgili olduğu belirtilmiştir.



Şekil 3.11. Lamar Mobil Pilot EC prosesinin görünüşü

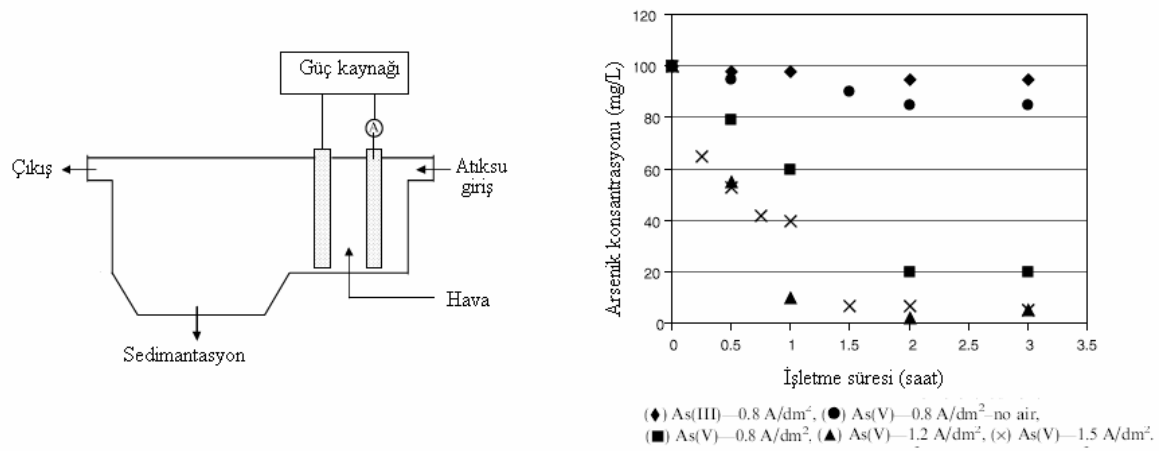
Ayrıca aynı araştırmacılar tarafından yapılan bir diğer çalışmada EC reaktöründe kalış süresi 1 dakika, 20-30 Volt gerilim ve akım = 5 amper uygulanmış olup, hava enjeksiyonsuz proseste reaktöre giren sudaki arsenik 2.4 ppm'den 0.10 ppm (%95.54) ve çıkış pH = 6.36 (giriş su pH = 2.86) iken, hava enjeksiyonlu EC prosesinde ise çıkış arsenik konsantrasyonu 0.002 ppm (%99.77) ve çıkış pH = 8.30 bulunmuştur (Parga *et al.*, 2005). Akım verimliliği hava enjeksiyonsuz ve hava enjeksiyonlu EC prosesi için sırasıyla %97.3 ve 99.9 olarak hesaplanmıştır. Çıkış iletkenlik değeri 500-2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ arasında değişmektedir. As gideriminde kullanılan prosesin görünümü **Şekil 3.12**'de gösterilmiştir.



Şekil 3.12. As gideriminde kullanılan hava enjeksiyonlu EC prosesinin görünüşü

İki paralel elektrotun kullanıldığı ve sedimentasyon kısmından oluşan bir sürekli akış EC reaktörü ile arsenik içeren atıksuların arıtımı gerçekleştirilmiştir (Hansen *et al.*, 2006). **Şekil 3.13**'de gösterilen sürekli akış EC prosesi 5.5 L, EC kısmı yaklaşık 0.47

L, sedimentasyon kısmı 4 L, iki çelik elektrot (A37-24ES) ve herbir elektrotun yüzey alanı 2.34 dm^2 , elektrotlar arası mesafe 2 cm'dir. Arsenik konsantrasyonu sıvı akış hızı 3 L/saat, 100 mg/L , $AY = 1.2 \text{ A/dm}^2$ ve yaklaşık 9 dakika işletme süresinde $<2 \text{ mg/L}$ altında bir çıkış As değeri elde edilmiştir. Arsenik çözültüsü NaAsO_2 (100 mg/L) safsu ile hazırlandı ve arsenit H_2O_2 ile oksitlenerek As^{5+} dönüştürüldü. Kararlı duruma 1.2 ve 1.5 A/dm^2 'de ulaşıldığı, EC birimi kısmında kalış süresi ($0.47\text{L}/3 \text{ L saat}^{-1}$)= 9.4 dakika ve sedimentasyon kısmında ise $4/3 \text{ h} = 80$ dakika olarak hesaplanmıştır. Elde edilen veriler **Tablo 3.7** 'de özetlenmiştir.



Şekil 3.13. Sürekli akış EC prosesi ve elde edilen deneysel sonuçlar

Tablo 3.7. Sürekli akış EC prosesi için elde edilen sonuçlar

C_{As} (mg/L)	$C_{\text{As}^{3+}}$ (mg/L)	$C_{\text{As}^{5+}}$ (mg/L)	AY (A/dm ²)	Hava	t_{EC} (saat)	R_e (%)	t_{ss} (saat)
100	100	-	0.8	Var	3	8	2
101	<1	101	0.8	Yok	3	15	2
103	<1	102	0.8	Var	3	80	2
101	<1	99	1.2	Var	3	>98	1.5
103	<1	100	1.5	Var	3	97	1.5

t_{ss} = kararlı duruma ulaşılan süre

Yapılan bir çalışmada farklı elektrot (anot/katot) çiftlerinin kullanıldığı elektrokoagülasyon ile sudan arsenik giderimi gerçekleştirilmiş olup, elde edilen sonuçlar **Tablo 3.8**'de verilmiştir (Gomes *et al.*, 2007). Bu çalışma kesikli lab ölçeğinde 250 mL'lik bir reaktörde gerçekleştirilmiştir (bir anot ve bir katottan oluşan elektrotlar arası mesafe 30 mm; Al elektrot 30 mm x 20 mm x 0.5 mm boyutlarında ve Fe elektrot ise 30 mm x 25 mm x 0.5 mm). Stok arsenik çözültüsü

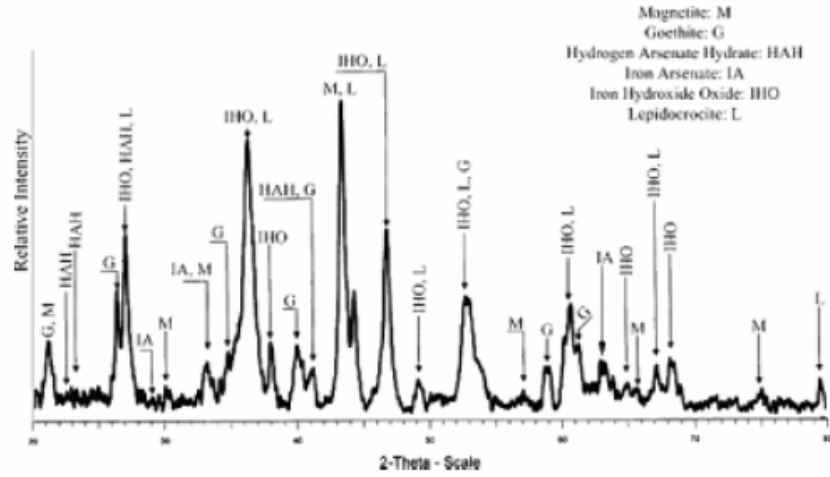
1.32 g/L (As_2O_3 alınarak %20 'lik KOH çözeltisinde çözülerek hazırlandı ve daha sonra fenoftalein dönüm noktasına kadar %20 'lik H_2SO_4 ile nötrale edildi ve daha sonra %1'lik H_2SO_4 ile litreye seyreltildi, gerekli çözeltiler bu stok çözeltilerden hazırlandı). Hem As^{3+} hem de As^{5+} 'in amorf $Fe(OH)_3$, hidroksi demir oksit (HFO), goethite ($FeO(OH)$) gibi Fe^{3+} oksitler tarafından kuvvetli bir şekilde adsorplandığı ifade edilmiştir. HFO tarafından bağlanan arsenat anyonu dominant katı fazda $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$ (scorodite) ve $Fe_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ (symplesite) gibi doğal olarak oluşan arsenat mineralleri şeklindedir. Fe elektrotların kullanıldığı EC prosesinde ya bileşik oluşumu veya yüzey kompleks adsorpsiyonu veya herikisi ile oluşan demir türleriyle arsenik giderimi gerçekleştiği ifade edilmektedir. **Tablo 3.8**'den de görülebileceği gibi Fe-Al elektrot çifti kullanıldığında yüksek arsenik giderimi elde edilmiştir (Gomes *et al.*, 2007).

Tablo 3.8. Farklı elektrot çiftleri ile arsenik giderim sonuçları

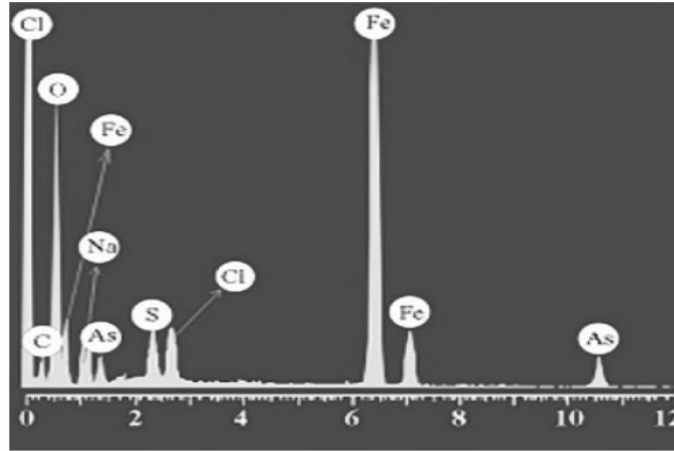
Elektrot	pH	Arsenik konsantrasyonu (mg/L)		Giderim verimi (%)	t_{EC} (dak.)	AY (mA/cm^2)
		Başlangıç	Çıkış			
Al-Fe	4	1.42	0.30	78.9	60	30
	4	13.4	<0.05	>99.6	60	30
	4	123	17.1	86.1	60	30
	4	1230	129	89.5	60	30
Al-Fe	6	1.42	<0.10	>93	60	30
	6	123	1.43	98.8	60	30
Al-Fe	10	1.42	0.12	91.5	60	30
	10	123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

Diğer taraftan Fe-Fe elektrot çiftinde oldukça yüksek arsenik giderim verimi sağlamaktadır. Al-Fe elektrot çiftinde en iyi arsenik gideriminde pH = 6 optimum gözükmektedir. EC sonunda oluşan arıtma çamuru XRD (Powder X-ray Diffraction), XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), SEM/EDAX (Scanning Electron Microscope/Energy Dispersive Analysis of X-rays), FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) ve Mössbauer spectroscopy ile analiz edilmiş ve arseniğin nasıl bağlandığı ve ne tür bileşikler oluşturduğu kapsamlı bir şekilde analiz

edilmiştir. Analiz sonucunda; 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 saptanmıştır (**Şekil 3.14**).



(a) Arsenik emdirilmiş Fe XRD diffractogramı

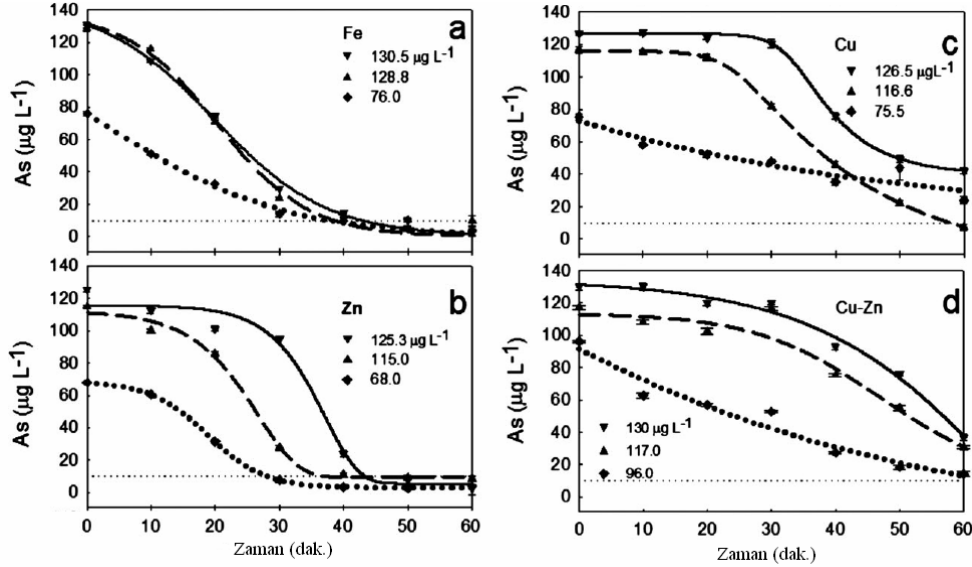


(b) Oluşan EC çamurunun EDAX sonucu

Şekil 3.14. Fe elektrotlar ile arsenik gideriminde elde XRD ve EDAX analiz sonuçları

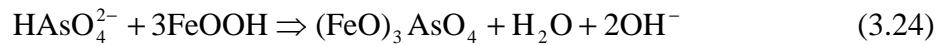
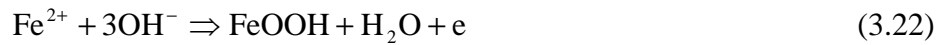
Çinko (Zn), pirinç (Cu-Zn), bakır (Cu) ve demir (Fe) elektrotlar kullanılarak EC ile arsenikle kirlenmiş içme sularının arıtımı gerçekleştirilmiştir (Maldonado-Reyes et al., 2007). Laboratuarda 25 °C oda sıcaklığında gerçekleştirilen deneylerde kullanılan içme suyundaki arsenik konsantrasyonu 70-130 $\mu\text{g}/\text{L}$ ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak)'dır. İki elektrot 1.5 cm aralıkla 0.75 L arsenik içeren çözelti içine

yerleştirilmiştir (reaktör hacmi = 1 L). Kullanılan disk elektrotun çapı = 12.7 mm, kalınlığı = 3 mm ve alanı 1 cm² 'dir. Diğer elektrot plaka şeklinde ve alanı 20 cm² 'dir. Farklı elektrotlar ile elde edilen As giderim verimleri Şekil 3.15'de gösterilmiştir.



Şekil 3.15. Farklı elektrotlar ile As giderimi ($C_{As} = 70-130 \mu\text{g/L}$, $AY = 1.5 \text{ mA/cm}^2$)

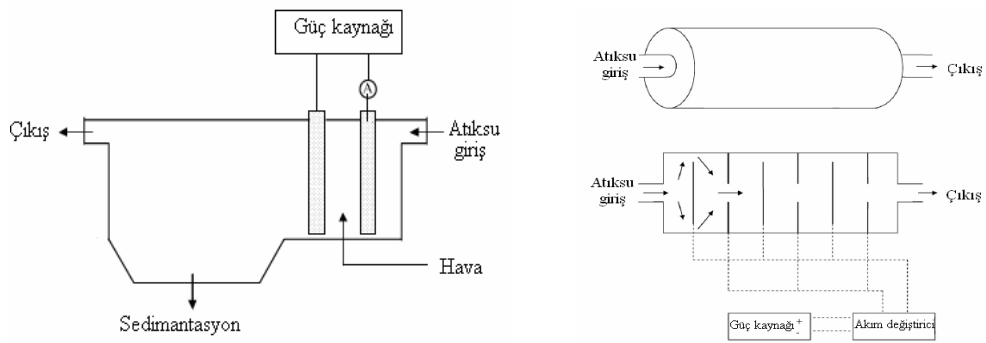
Şekillerden 130 $\mu\text{g/L}$ arsenik konsantrasyonunda, Fe elektrotlar için arsenik giderim hızı 10 dakikadan daha düşüktür. Maksimum arsenik giderimi Fe, Zn, Cu-Zn ve Cu elektrotlar için sırasıyla >%93, >%93, >%73 ve >%67 bulunmuştur. Çözünmez FeOOH yüzeyleri üzerine arsenik bağlanarak giderim gerçekleşmektedir. Suyun indirgenmesi ile ortam alkali durumda olacağından Fe^{2+} aşağıdaki şekilde yükseltgenir. $\text{pH} = 7$ 'de As^{5+} 'in %60 HAsO_4^{2-} ve %40 'ı H_2AsO_4^- 'dir.



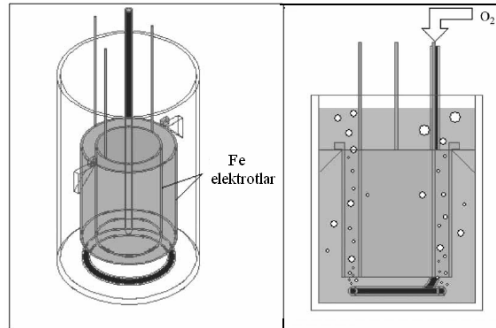
Fe, Cu ve Zn elektrotlar ile As gideriminde optimum $AY = 12 \text{ mA/cm}^2$ ve istenen 10 $\mu\text{g/L}$ çıkış As değerine Fe, Zn ve Cu için 3.30, 10 ve 20 dakikalarda ulaşıldığı saptanmıştır.

Fe elektrotlar kullanılarak bir modifiye sürekli akış, türbilanslı akış ve hava ile karıştırma (yükseltme) EC reaktörleri ile arsenik giderimi gerçekleştirilmiştir (Hansen *et al.*, 2007). Bu reaktörler Şekil 3.16'da gösterilmiştir. Reaktörün

özellikleri daha önce verilmiştir (Hansen *et al.*, 2006). Türbilanslı akış EC reaktöründe 6 adet Fe elektrot (3 anot ve 3 katot) kullanıldı, toplam anot alanı = 5 dm², akış hızı = 30 mL/dakika, toplam atıksu hacmi 100 mL ve EC biriminin hacmi 1.5 L 'dir. Hava ile karıştırılan EC reaktörü 15 cmx11 cm boyutlarında diktörgen ve hacmi 2.5 L, hücre içinde 7.5 cm ve 5 cm çaplarında iki silindir Fe plaka (yüksekliği 8.2 cm), hücrenin tabanından 3 cm yüksekte ve 2.5 L atıksu yerleştirildi. Elde edilen sonuçlar ise **Tablo 3.9**'da verilmiştir. EC sonuçları 100 mg/L arsenik konsantrasyonu AY = 1.2 A/dm² 'de modifiye ve hava ile yükseltme reaktörleri kullanıldığında çıkış arsenik konsantrasyonu 2 mg/L 'ye düşürülmüştür.



(a) modifiye sürekli akış EC reaktörü (MEC) (b) türbilanslı akış EC reaktör (TEC)



(c) hava ile karıştırılan EC reaktörü (AEC)

Şekil 3.16. Arsenik gideriminde kullanılan üç farklı EC reaktörü

Tablo 3.9. Üç farklı EC reaktörü ile As giderimi için elde edilen sonuçlar

Reaktör türü	C _{As} (mg/L)	NaCl ilavesi	AY (A/dm ²)	S/V (m ² /m ³)	t _{EC} (saat)	R _e (%)	SS (dak.)	C (Colomb)	C _{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,

Hava ile karıştırılan EC reaktörü (20 cmx10 cm boyutlarında dikörgen ve hacmi 1.5 L, hücre içinde 7 cm ve 5 cm çaplarında 10 cm yüksekliği iki silindir Fe plaka, hücrenin tabanından 3 cm yüksekte, elektrot yüzey alanı/hacmi (S/V) = 16.7 m²/m³ ve kullanılan çözelti hacmi 1 L) ile arsenik giderilmiştir (Hansen *et al.*, 2008(a)). EC reaktöründe hava ve O₂ kullanılmış olup, 5 mL/dakika olarak reaktöre verilmiştir. AY = 60-180 A/m² ve 60-420 dakika işletme sürelerinde arsenik giderimi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar **Tablo 3.10**'da özetlenmiştir. Arsenik konsantrasyonu 1000 mg/L'den 40 mg/L'ye (%96) düşürülmüş, arsenik giderim hızı ise 0.08-0.1 mg As/Coloumb ve Fe/As oranı 4-6 mol/mol olarak bulunmuştur.

Tablo 3.10. Hava ile karıştırılan EC reaktör ile As giderimi için elde edilen sonuçlar

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

Yukarıda özellikleri verilen bir sürekli akış hava ile karıştırmalı silindirik EC reaktörü ile As giderilmiş olup, 1000 mg/L'den 220 mg/L'ye (%78) ve 100 mg/L As konsantrasyonu için %88 giderim verimi (3A, 0.06 L/dak. ve 100 mg As/L koşullarında) sağlanmıştır (Hansen *et al.*, 2008(b)). Ayrıca teorik olarak Fe/As oranı ise 1.3-1.5 olarak (1000 mg As/L 'de) bulunmuş olup, reaktör bu şekilde işletilmiştir. Oksijen akış hızı 1.7 L/dakika'dır. Çözelti akış hızı arttıkça arsenik giderim veriminin azaldığı sonucuna varılmıştır. Elde edilen sonuçlar **Tablo 3.11**'de özetlenmiştir. Tam karıştırmalı reaktör (CSTR) için $C_t = C_0 e^{-t/\tau}$ ise; $\tau = (-t/\log(C_t/C_0))$ buradan alıkonma süresi hesaplanmıştır.

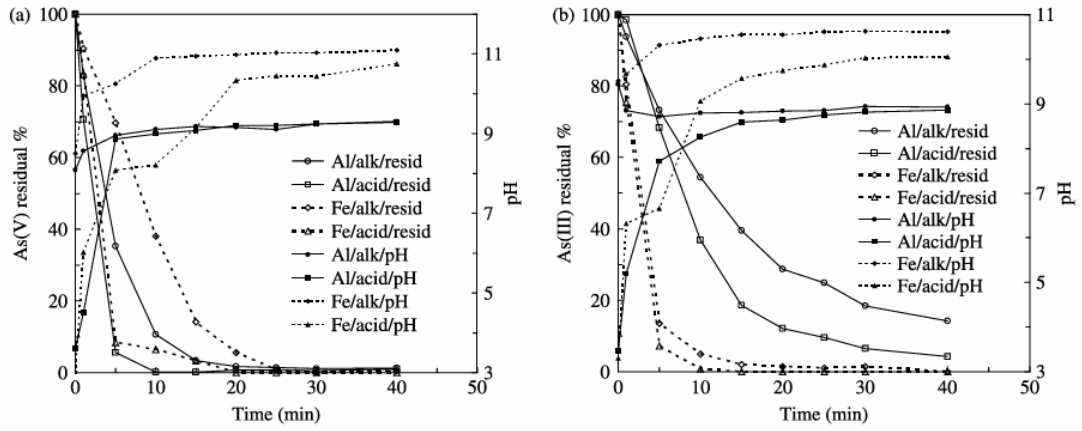
Tablo 3.11. Sürekli akış EC reaktör ile As giderimi için elde edilen sonuçlar

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

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

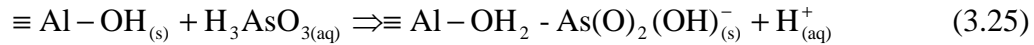
Saf su ile hazırlanan sentetik arsenik çözeltileri (Na₂HAsO₄ ve NaAsO₂) ve 1 litre çözeltide 1x10⁻³ M As³⁺ ve As⁵⁺ içermekte, ve 1x10⁻² M NaCl elektrolit olarak kullanılmıştır (Kuan *et al.*, 2009). EC reaktöründe 7 Al veya Fe elektrot ve elektrotlar bipolar paralel kesikli şekilde bağlanmış, voltaj = 25-30 V ve sabit akım = 0.4 amper, 25 °C ve 400 rpm koşullarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar **Şekil 3.17**'de gösterilmiştir. İşletme süresi 25 dakikada As⁵⁺'nin hem Al hem de Fe elektrotlar ile tamamen giderildiği ve 0-25 dakika arasında alkali koşullarda Al elektrodun Fe elektrotlardan daha yüksek bir giderim hızı ile giderildiği şekillerden görülmektedir. Asidik koşullarda daha yüksek giderim verimleri elde edilmiştir. Fe elektrotların As³⁺ giderme verimi oldukça yüksek, fakat Al elektrotlar için aynı durum sözkonusu değildir. As³⁺ iyonları Fe hidroksitlerin iç

yüzeylerine kuvvetli bir şekilde bağlanır iken Al hidroksit dış yüzeylerine zayıf bir şekilde adsorplandığı ifade edilmiştir.



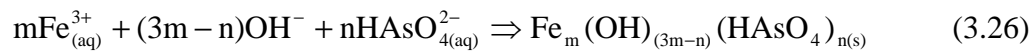
Şekil 3.17. Al ve Fe elektrotlar ile alkali ve asidik koşullarda arsenat ve arsenit giderimi

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

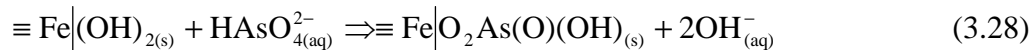
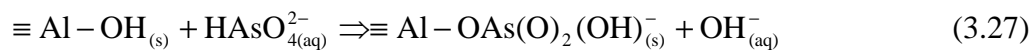


Al ve Fe elektrotlar ile çökeltme (co-precipitation) ve adsorpsiyon ile arsenik giderimi gerçekleşmekte olup, aşağıdaki reaksiyonlarda bu durum görülmektedir (Bu eşitliklerde (\equiv) sembolü katı yüzeylerini göstermekte olup, $[Al(OH)_3]_m$ yüzeyleri $\equiv Al - OH_{(s)}$ şeklindeki gibi).

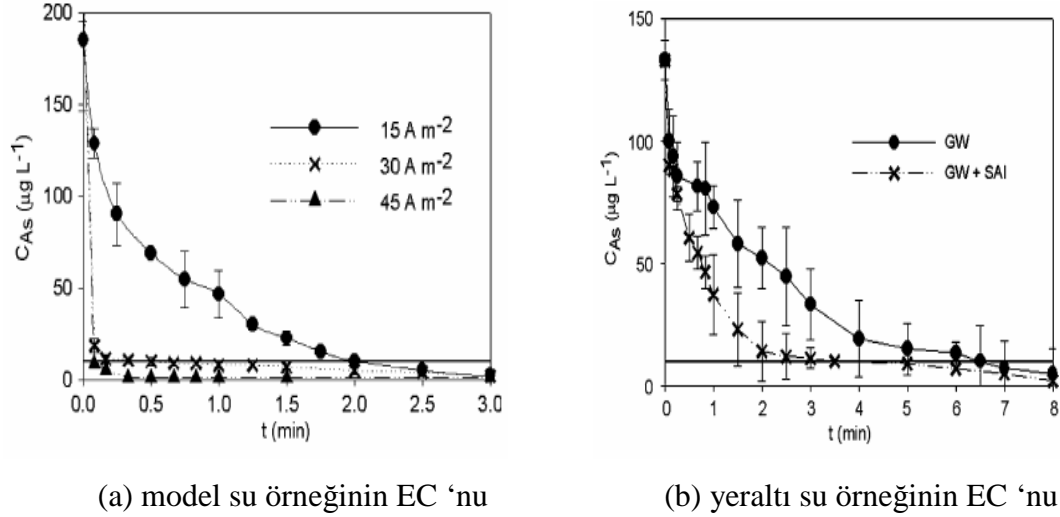
Birlikte çöktürme:



Adsorpsiyon:



EC prosesi ile arsenik giderimi üzerine yapılan önemli çalışmalardan birin de model içme suyu kullanılmış olup, bu su örneği yaklaşık 190 $\mu\text{g/L}$ As^{5+} içermekte ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak hazırlanmış) ve pH 8.07'ye ayarlanmıştır (Garcia-Lara and Montero-Ocampo, 2009). Kullanılan diğer su örneği ise Meksika'nın kuzey bölgesinden kuyulardan temin edilen yeraltı suyudur (toplam arsenik konsantrasyonu = 133 $\mu\text{g/L}$, Na^+ = 104.92 mg/L, Ca^{2+} = 46.44 mg/L, silika = 67.62 mg/L, sülfat = 46.34 mg/L). Ayrıca yeraltı suyuna 1 g/L olacak şekilde bir silika adsorpsiyon inhibitörü ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ilave edilerek veya etmeden EC deneyleri gerçekleştirilmiştir. Dışarıdan sirkülasyonlu bir reaktör sistemi kullanılmış olup, bu reaktörde sirküle edilerek arıtılan su hacmi 5 L, 2 katot ve bir anot (AISI 1018 karbon çelik plaka, boyutları 15.24cmx15.24cmx0.63cm ve aralarındaki mesafe 0.3 cm) elektrot kullanılmıştır. Reaktörden çıkan su, reaktör dışındaki 5 L'lik bir tanka gönderilmiş ve burada 270 rpm'de karıştırılarak 3 L/dakika akış hızı ile EC reaktörüne beslenmiştir. Tüm çalışmalarda Fe^{2+} 'nin Fe^{3+} oksitlenmesi için sürekli hava 1.50 L/dakika hızıyla reaktöre verilmiştir. Her bir deney öncesi ve sonrası pH ölçülmüştür (model su örneği için $\text{pH}_i = 8.07$ ve $\text{pH}_f = 8.25$, yeraltı suyu için ise $\text{pH}_i = 8.06$ ve $\text{pH}_f = 8.12$). Diğer taraftan silika inhibitörü olarak magnezyum klorür ilave edilmeyen su örneklerine aşırı enerji tüketimine neden olmamak için 1 g/L NaCl ilave edilmiştir. Bu maddeleri ilave etmeden önce model su örneği ve yeraltı suyu örneğinin iletkenlik değerleri 20 °C 'de sırasıyla 983.7 ve 1018 $\mu\text{S/cm}$ olarak, bu maddeler ilave edildikten sonra ise 1897.2 ve 1931.8 $\mu\text{S/cm}$, ve yeraltı su örneğine silika inhibitörü ilave edildiğinde ise 1863.4 $\mu\text{S/cm}$ ölçülmüştür. Model su örneği için EC deneyleri 15, 30 ve 45 A/m^2 , yeraltı suyu için ise 45 A/m^2 'de deneyler gerçekleştirilmiştir. EC işleminde arsenik analizi için örnekler yeraltı suyu için 8 dakika içinde ve model su örneği için ise 5 dakika içinde alınmıştır. Elde edilen sonuçlar **Şekil 3.18**'de verilmiştir.



Şekil 3.18. Model ve yeraltı su örneklerinin EC ‘nu (GW = yeraltı suyu, GW+silika adsorpsiyon inhibitörü (SAI))

Şekil 3.18(a)’dan da görülebileceği gibi EC prosesine uygulanan AY arttıkça elektroliz süresinin kısalttığı görülmüş olup (10 µg/L As değerini sağlamak için), 15, 30 ve 45 A/m² için işletme süresi sırasıyla 2, 0.5 ve 0.08 dakika olarak saptanmıştır. Bu işletme süresindeki değişim EC sırasında oluşan Fe hidroksil dozajı oluşumu ile ilgili yüzey kompleks oluşum reaksiyonları veya elektrostatik çekim ile arseniğin giderildiği ifade edilmiştir. Silika adsorpsiyon inhibitörü (SAI) ilave etmeksizin 6.5 dakika ve SAI ilavesi ile ise 3.5 dakikada yeraltı suyunda 10 µg/L çıkış arsenik konsantrasyonu elde edilmektedir (**Şekil 3.18(b)**). İşletme süresi 2 dakikada SAI ilavesiz %40 (53.2 µg/L) ve SAI ilaveli ise %90 (13 µg/L) arsenik giderimi sağlanmaktadır. Yeraltı suyuna SAI ilave edilerek gerçekleştirilen EC’den sonra, kalıntı silika konsantrasyonu 15.88 mg/L, kalsiyum = 42.65 mg/L ve sülfat = 45.64 mg/L bulunmuştur. Kalsiyum ve sülfat değerlerinde sırasıyla %7.74 ve %8.79 ‘lık bir azalma olur iken, silika konsantrasyonunda %76.52’lik bir azalma gözlenmiştir. Silika gideriminin As gideriminde önemli rol oynadığı ifade edilebilir. Yeraltı suyuna SAI ilavesi ile gerçekleştirilen EC ‘da MgHAsO₄, Mg₃(AsO₄)₂, Mg-silikat komplekslerinin oluştuğu ileri sürülmüş ve SEM ve EDS spektrumları ile bu türlerin oluştuğu gösterilmiştir. Yeraltı suyuna SAI ilave edilerek EC uygulamaksızın 4 dakika karıştırılmış silikon konsantrasyonu 67.62 mg/L’den 42.23 mg/L ‘ye azaldığı (%37 giderim verimi), bu esnada arsenik konsantrasyonu ise 133 µg/L ‘den 114 µg/L ‘ye azalmış (%15 giderim verimi) saptanmıştır. Elde edilen enerji ve elektrot

tüketimleri **Tablo 3.12**'de özetlenmiştir. Katı adsorbent fazı üzerine arseniğin adsorpsiyonunun yalancı ikinci merteye adsorpsiyon modeli ($t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e$) ile ifade edileceği; yeraltı suyu için deneysel $q_e = 128.33 \mu\text{g/g}$ (teorik ise $q_e = 130.15 \mu\text{g/g}$), $k_2 = 0.007 \text{ g}/\mu\text{g dak.}$ ve $r^2 = 0.98$ iken; SAI ilaveli yeraltı suyu için ise deneysel $q_e = 131.05 \mu\text{g/g}$ (teorik ise $q_e = 130.96 \mu\text{g/g}$), $k_2 = 0.02 \text{ g}/\mu\text{g dak.}$ ve $r^2 = 0.99$ olarak hesaplanmıştır.

Tablo 3.12. Model ve yeraltı su örneği için enerji ve elektrot tüketimleri

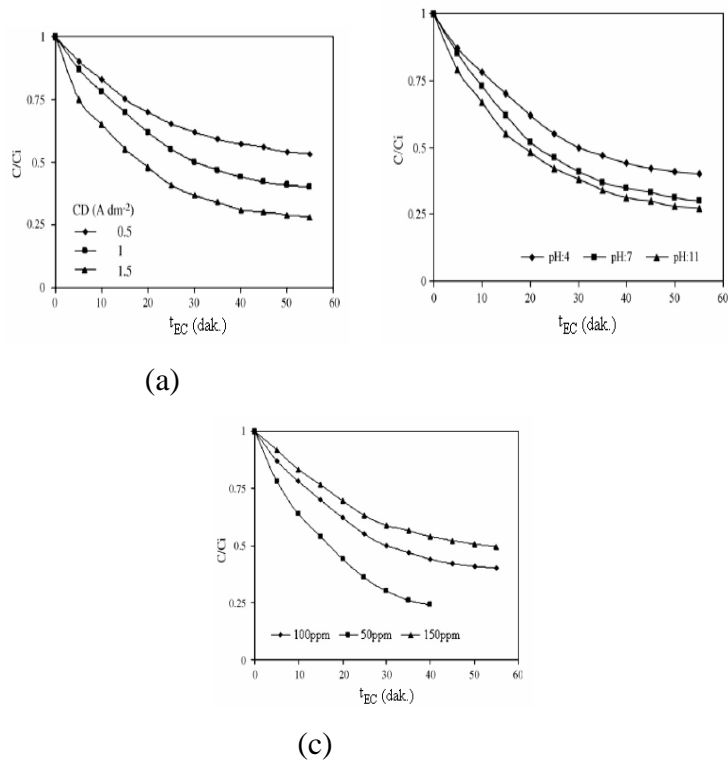
Su türü	AY (A/m ²)	Voltaj (V)	t _{EC} (sn)	C _{electrode} (g/m ³)	C _{enerji} (Wh/m ³)
MW	15	3.97	120	17.01	73.84
MW	30	4.65	30	8.49	46.90
MW	45	4.82	5	1.98	18.18
GW	45	3.86	390	112.85	606.38
GW+SAI	45	4.41	210	60.76	376.50

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

Bir sürekli akış EC reaktörü ile (36 cm 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 ppm As⁵⁺ içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Arsenik konsantrasyonu 1 mg/L olan içme suyu çözeltisi işletme zamanına bağlı olarak farklı voltajlarda 10, 15 ve 25 V artılmıştır. Uygulanan voltajın ve işletme süresinin artması ile arsenik giderme veriminin arttığı, işletme süresi ile kararlı duruma ulaşıldığı görülmüştür. Sürekli akış EC reaktörü ile arıtımda arsenik gideriminde kararlı duruma 60 dakikanın altında bir sürede ulaşılmıştır. Uygulanan 10 V 'da 120 dakikada kararlı duruma ulaşılmakta ve yaklaşık %65 arsenik giderimi elde edilirken, 15 ve 20 V'da ise 60 dakikada kararlı duruma ulaşılmakta ve yaklaşık %70'lik bir giderim verimi sağlanmıştır. Aynı çalışmada, uygulanan gerilim 20 V ve 1 ppm As konsantrasyonu koşullarında musluk ve saf sudan arsenik giderimi zamana göre araştırılmıştır. Giderme verimi hemen hemen aynı olmuş olup, saf sudan arsenik gideriminin musluk suyundan biraz daha iyi olduğu (%2) görülmüş, bu duruma musluk suyundaki bazı iyonların yol açtığı ifade edilmiştir. Uygulanan gerilim 20 V'da 1 ve

2 ppm arsenik içeren musluk suyu arıtılmış olup, 2 mg/L içeren sudan arsenik giderimi %10 daha fazla gerçekleşmiştir. İşletme süresi 3-6 saat arasında musluk suyundan %75 arsenik ve %84 nitrat giderimi elde edilmiştir. Ayrıca çıkış su pH = 9.5 olduğu görülmüştür.

EC ile sulu çözeltilerden arsenik giderimi gerçekleştirilmiş olup; EC reaktörü 250 mL, elektrotlar aynı boyutta ve çözeltideki yüzey alanı 4.2 cm^2 , elektrotlar arası 1.5 cm, deneyler $28 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, ve stok As^{5+} çözeltisi $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 'dan saf su ile hazırlanmıştır (Balasubramanian *et al.*, 2009). Elde edilen sonuçlar Şekil 3.19'da verilmiştir.



Şekil 3.19. Farklı koşullarda arsenik giderimi

EC ile arsenik giderimi yüzey yanıt metodu ile analiz edilmiş olup, deneysel tasarım parametre değerleri ve Fe ve Al elektrotlar için elde edilen As giderim değerleri **Tablo 3.13**'de verilmiştir (Balasubramanian *et al.*, 2009). EC reaktörü 250 mL, elektrotlar aynı boyutta ve çözeltideki yüzey alanı 4.2 cm^2 'dir. Elektrotlar arası 1.5 cm ve deneyler $28 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştirildi. Stok As^{5+} çözeltisi $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 'dan saf su ile hazırlanmıştır.

Tablo 3.13. EC ile arsenik giderimi deneysel tasarım parametreleri ve yanıtlar

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

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

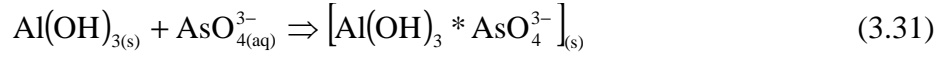
Al elektrot ile:

$$R_{As}(\%) = 51.6667 + 8.33 A - 6.5 B + 17.9167 C + 3.4167 D + 3.667A^2 - 5.5833 B^2 - 4.9583 C^2 - 6.4583 D^2 - 1.75 Ax B - 5.75 Ax C - 0.5 Ax D - 7.25 Bx C - 5 Bx D + 4.75 Cx D \quad (3.29)$$

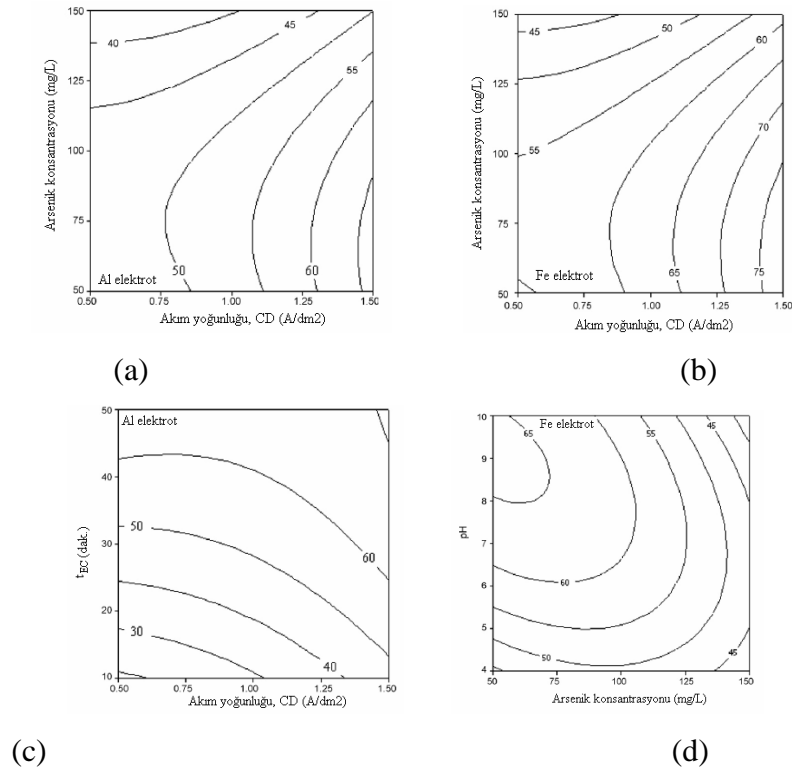
Fe elektrot ile:

$$R_{As}(\%) = 60.6 + 9.775 A - 7.7667 B + 21.05 C + 4.0417 D + 4.0458 A^2 - 6.2667 B^2 - 5.6167 C^2 - 7.3792 D^2 - 1.95 Ax B - 6.725 Ax C - 0.8 Ax D - 78.45 Bx C - 6.55 Bx D + 5.325 Cx D \quad (3.30)$$

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



Yüzey yanıt metotuna göre bazı proses parametreleri arasındaki ilişkiler **Şekil 3.20** 'de verilmiştir.



Şekil 3.20. Arsenik giderimi üzerine bazı parametre etkileri (contour eğri grafikleri)

Akım yoğunluğunun (AY) artması (Faraday Kanunu 'na göre AY arttıkça çözünen elektrot yani metal miktarı artmaktadır) ile arsenik giderme veriminin arttığı **Şekil 3.20(a)**'da görülmektedir. Kimyasal koagülasyonda olduğu gibi metal iyon konsantrasyonu (koagülan) arttıkça giderme veriminin arttığı bilinmektedir. Arsenik konsantrasyonunun artması ile arsenik giderim oranının azaldığı ifade edilebilir (**Şekil 3.20(b)**). Asidik ve nötral pH değerlerinde arsenik gideriminin arttığı, fakat $\text{pH} > 7$ üzerinde (oluşan $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ arsenik giderimine katkıta bulunmamaktadır) ise giderme veriminin azaldığı sonucuna varılmış olup (**Şekil 3.20(c)**), bu durumun

birçok çalışmada da teyit edildiği ileri sürülmüştür (Gomes *et al.*, 2007; Vik *et al.*, 1984). **Şekil 3.20(d)**'de ise işletme süresinin artışı ile yüzde arsenik gideriminin arttığı saptanmıştır. Regresyon katsayılarının önemini analiz etmek için '*p*' ve '*t*' testleri kullanılmıştır. Arsenik konsantrasyonu, uygulanan yük ve pH 'nın lineer etki katsayıları kuadratik terimlerde bu parametrelerin önemini ortaya koymaktadır. '*t*' değeri ne kadar büyükse ve '*p*' değeri ne derece küçük olması ilgili katsayı terimlerinin önemini göstermektedir. Varyans analiz sonuçları (ANOVA) heriki elektrot için yapılmış olup, regresyon *F*-istatistik değerlerinin yüksek olduğu görülmüştür. Çok büyük *F*-değerleri yanıtta (response) çoğu varyasyonun regresyon model eşitliği ile açıklanabileceğini göstermektedir. İlgili '*p*' değeri *F*-istatistiklerinin istatistiksel önemini belirtmek için yeteri derecede büyük olup olmadığını tahmin etmede kullanılmaktadır. '*p*' değerlerinin çok düşük olması modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğunu ifade etmektedir. Model ayarlanmış- R^2 (Adj- R^2) ve R^2 ile kontrol edilir. Bu çalışmada her iki elektrot için modelde $R^2 = 0.89$ gibi yüksek bir değer ortaya koymaktadır ki, bu durumda modelin yanıtları (% R_{As}) başarılı bir şekilde açıkladığını göstermektedir. Al elektrot için Adj- $R^2 = 0.766$ ve Fe elektrot için ise Adj- $R^2 = 0.762$ olarak bulunmuş olup, bu sonuçlar da modelin başarılı bir şekilde değişkenler arasındaki ilişkiyi açıkladığını ifade etmektedir. Elde edilen sonuçlardan ANOVA; değişkenler ve arsenik giderme verimi (yanıt) arasındaki gerçek ilişkinin yeterli ve önemli olan ikinci merteye polinom model eşitliği ile ifade edilebileceğini göstermiştir.

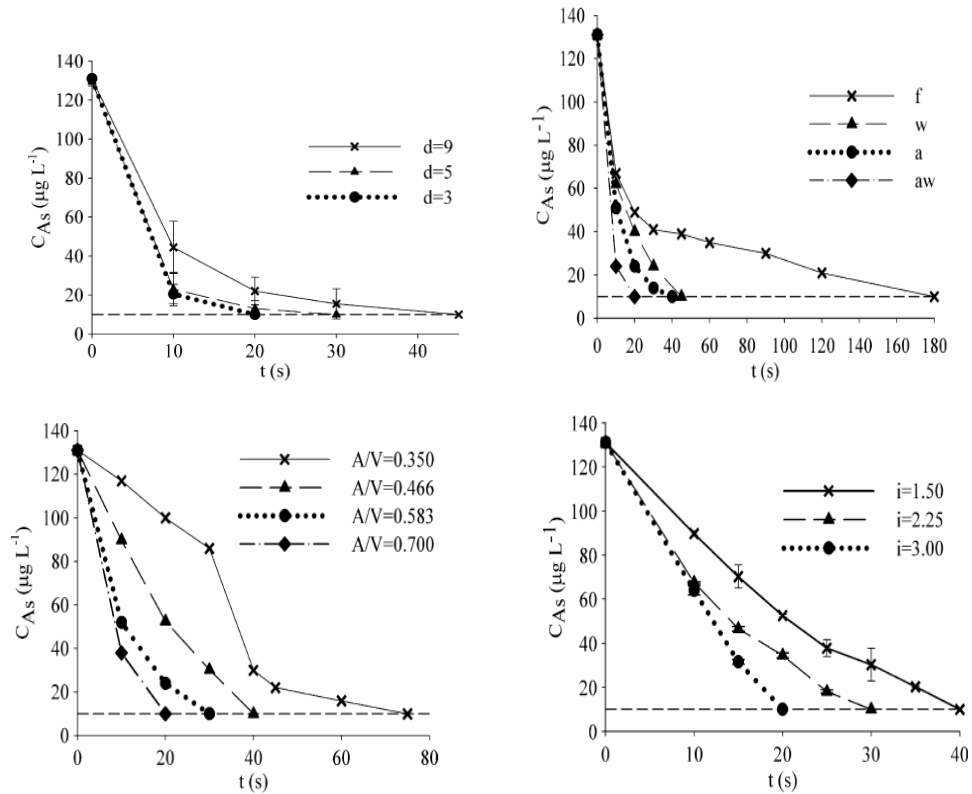
Meksika'nın kuzeyinde bir bölgedeki yeraltısuyundan elektrokoagülasyon ile arsenik giderimi üzerine enerji ve elektrot tüketimi analiz edilmiştir (Martinez-Villafane *et al.*, 2009). Yeraltı suyunun bileşimi; arsenik = 131 $\mu\text{g/L}$, pH = 7.22, iletkenlik = 1067 $\mu\text{S/cm}$, sertlik = 250.35 mg/L, Ca = 56.82 mg/L, Mg = 43.32 mg/L, Na = 106.48 mg/L, K = 20.28 mg/L, $\text{SiO}_2 = 59.38$ mg/L, $\text{SO}_4^{2-} = 203.04$ mg/L, Cl = 60.50 mg/L ve $\text{F}^- = 0.934$ mg/L şeklindedir. Kullanılan EC reaktörü ve prosesi ile özellikler aşağıdaki çalışmada verilmiştir (Martinez-Villafane and Montero-Ocampo, 2010). İşletme koşulları ve elde edilen sonuçlar **Tablo 3.14**'de verilmiştir. Ayrıca herbir işletme koşulu için arsenik giderim verimleri **Şekil 3.21**'de gösterilmiştir.

Tablo 3.14. Farklı işletme koşullarında EC prosesi ile arsenik giderimi sonuçları

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

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

Optimum işletme parametre değerleri; $d = 3$ mm, $LM = a$, $A/V = 0.466$ cm^{-1} , $i = 3$ mA/cm^2 ve bu koşullarda enerji tüketimi 58.78 Wh/m^3 (minimum), elektrot tüketimi 9.59 g/m^3 olarak saptanmıştır. Ayrıca As giderimi üzerine işletme koşullarının önem derecesi $d > LM > A/V > i$ şeklindedir.

**Şekil 3.21.** Farklı işletme koşullarında EC prosesi ile arsenik giderim değerleri

Yeraltı suyundan EC ile arsenik gideriminde enerji tüketimi Taguchi metodu ile optimize edilmiştir (Martinez-Villafane and Montero-Ocampo, 2010). Meksikanın kuzey bölgesinden kuyulardan elde edilen yeraltı suyundaki arsenik konsantrasyonu 131 $\mu\text{g/L}$ 'dir. Elektrotlar bipolar paralel bağlı (boyutları = 10 cmx14 cmx0.635 cm ve düşük karbon çelik ASTM 1018) 1 L bir EC reaktörü kullanılmıştır. Suyun sirkülasyonu bir pompa ile 2.5 mL/dakika şeklinde reaktöre verilmiştir. Hava ise reaktöre bir hava pompası ile 1.6 L/dakika olarak beslenmiştir. elektrot alanı-reaktör hacmi oranı (A/V) elektrotların sayısı 4 ve 6 tane şeklinde kullanılarak ayarlanmıştır. Elektrotlar arası mesafe (d), akım yoğunluğu (i), elektrot alanı-reaktör hacmi oranı (A/V) ve sıvı akış durumu dört faktör ve üç farklı seviyede optimizasyonu yapılmıştır (**Tablo 3.15**). Bu seviyelerle ilgili Taguchi deney programı ise **Tablo 3.16**'da verilmiştir. Enerji tüketimi (E) = IUt eşitliğinden hesaplanmıştır (I = uygulanan akım, U = reaktördeki toplam hücre voltajı ve $t = 10 \mu\text{g/L}$ sağlandığı işletme süresi). Ayrıca $I = NA_E i$ (N = elektrot sayısı, A_E = her bir elektrotun yüzey alanı, i = akım yoğunluğudur). Hava enjeksiyonuna (3 Wh) ve su sirkülasyonuna (6 Wh) göre enerji tüketimi (E^*) ve E_T ise toplam enerji tüketimidir.

Tablo 3.15. Taguchi metodu kullanılarak EC prosesi ile As gideriminin optimizasyonu

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

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

Tablo 3.16. As gideriminin optimizasyonunda kullanılan Taguchi deney planı

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

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

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

4. MATERİYAL VE METOD

4.1. Kullanılan Materyal

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

Tablo 4.1. Çalışmada kullanılan musluk suyunun kimyasal özellikleri

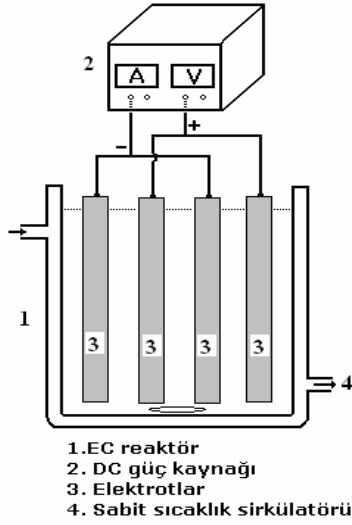
Parametre	Değeri
pH	7,6
İletkenlik (mS/cm)	0,85
Çözünmüş oksijen (mg O ₂ /L)	6,2
Klorür (mg/L)	35
Sülfat (mg/L)	18
Alkalinite (bikarbonat) (mg/L)	85
Toplam sertlik (mg CaCO ₃ /L)	20
Toplam Demir (mg/L)	-
Toplam Mangan (mg/L)	-
Toplam Magnezyum (mg/L)	-
Toplam Fosfat (mg/L)	-
Toplam Arsenik (mg/L)	-
TOK (mg/L)	-
KOI (mg/L)	-

4.2. Metot ve Deneyin Yapılışı

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

- Al elektrotların (piyasadan temin edilen plaka şeklindeki elektrotların saflığı >%98) yüzeylerindeki kir ve pas gibi maddeler bir çözeltiye daldırılarak temizlenmiştir. (Elektrotları temizlemede saf su ile hazırlanan %35 lik HCl asit (300 mL) ve %2.80 hexametilentetramin (CH₂)₆N₄) içeren bir çözelti karışımı kullanılmıştır). Temizleme çözeltisinden çıkarılan elektrotlar saf su ile iyice yıkanarak kurutulmuş ve sabit tartıma gelince tartılarak kayıt edilmiştir (Do and Chen, 1994).
- EC reaktörüne bağlantı şekli gözönüne alınarak elektrotlar yerleştirilmiştir. Daha sonra arsenik içeren çözelti reaktöre koyulmuştur.
- Elektrik güç kaynağından proseste uygulanacak akım (Amper) ve voltaj (Volt) ayarlanır ve kontrol edilir.
- Reaktörde karışım bir manyetik karıştırıcı ile yapılmış olup, karıştırıcıdan karıştırma hızı ayarlanmıştır.
- Son kontroller yapılarak elektrik güç kaynağına elektrotlar bağlanarak çalışmaya başlanmıştır.
- Belirli zaman aralıkları ile reaktörden alınan örnekler filtre edilerek arsenik analizine hazırlanmıştır.
- İşletme süresince elektrik güç kaynağından (Model güç kaynağı) akım ve voltaj izlenerek kayıt edilmiştir (Çalışmada sabit akımda çalışılmış olup, işletme süresince voltaj kayıt edilerek ortalama voltaj değeri alınmıştır. Enerji tüketiminde bu ortalama voltaj değeri kullanılmıştır).
- İşletme süresi sonunda reaktörden elektrotlar çıkarılmış ve saf su ile yıkanarak kurutulup tartılmıştır. Elektrotların deney başlangıcındaki tartım değerinden işletme sonundaki tartım değeri çıkarılarak toplam elektrot tüketimi hesaplanmıştır (Anot ve katot elektrot tüketimleri ayrı ayrı tartılmış, fakat hesaplamalarda toplam elektrot tüketimi dikkate alınarak maliyetler hesaplamaları yapılmıştır).
- İşletme sonunda reaktördeki artılmış su filtre edilerek işletme süresi sonunda oluşan çamur, 105 °C’de kurutulmuş ve kuru ağırlık olarak çamur miktarı verilmiştir.
- Filtre edilen ve reaktörden belirli zaman aralıkları ile alınan örneklerde pH (Hanna HI 221 model pH metre) ve iletkenlik (DDS-307A model iletkenlik ölçer) ölçülmüştür.

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



Şekil 4.1. Kesikli EC proses çalışmalarında kullanılan deney düzeneği

Tablo 4.2. EC çalışmalarında kullanılan prosesin özellikleri

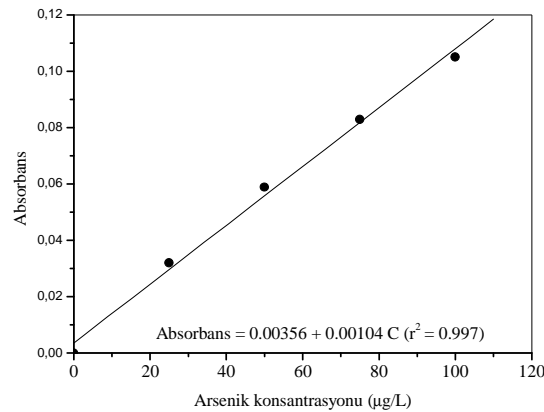
Parametre	Özellikler
EC reaktör hacmi (L)	0,8
Reaktörde kullanılan atıksu hacmi (L)	0,52
Reaktör boyutları (mm)	245x78x187
Aktif elektrot yüzey alanı (cm ²)	219
Kullanılan elektrot sayısı	4
Kullanılan anot sayısı	2
Kullanılan katot sayısı	2
Elektrotlar arası mesafe (mm)	13
Elektrot boyutları (mm)	50x73x3
Elektrot bağlantı şekli	MP-P, MP-S ve BP-S
Kullanılan elektrot materyali	Al
DC akım ölçüm aralığı (A)	0-6
DC voltaj ölçüm aralığı (V)	0-30

4.3. Kimyasal Analizler

Özellikleri **Tablo 4.1**'de verilen musluk suyuna daha önce hazırlanan stok arsenik çözeltisinden ilave edilerek farklı konsantrasyonlarda arsenik içeren çözeltiler hazırlanmış olup, EC çalışmalarında bu çözeltiler kullanılmıştır (50-7500 µg/L). Stok arsenik konsantrasyonu ise aşağıdaki şekilde hazırlanmıştır:

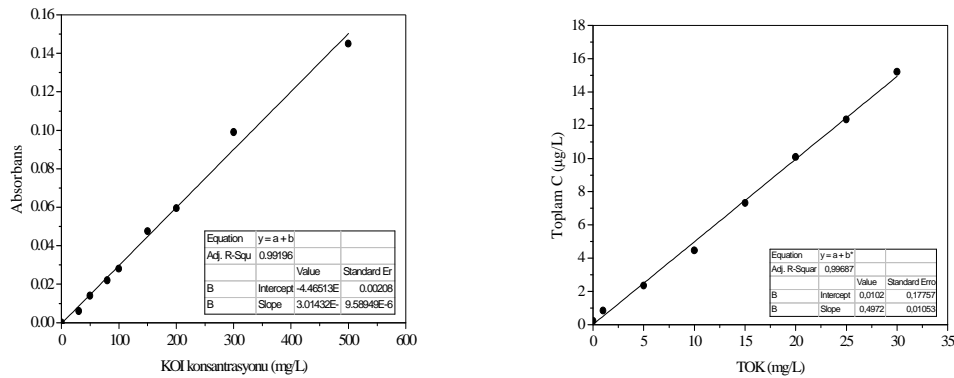
Stok arsenik çözeltisi: Arsenik üç oksit (As_2O_3 (Merck), >%99,5)'den 0,9504 g alınarak %20'lik KOH (Merck)'de çözeltisinde çözüldü, daha sonra %20'lik H_2SO_4 (Merck) çözeltisi ile fenolftaleyn dönüm noktasına kadar nötrale edildi ve %1'lik H_2SO_4 ile 1000 mL'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan bu çözelti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

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



Şekil 4.2. Arsenik analizleri için kullanılan standart eğri

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



Şekil 4.3. KOI ve TOK konsantrasyonu ölçümü için kalibrasyon grafiği

4.4. Sonuçların Hesaplanmasında Kullanılan Eşitlikler

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

1.Akım yoğunluğu (AY):

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

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

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

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

\mathbf{I} = Akım şiddeti (amper), \mathbf{t} = zaman (saniye), \mathbf{n} = iyon yükü (Al için +3), \mathbf{F}_s = Faraday sabiti (96485 C/mol)

3.Akım verimliliği (E_c):

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

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

\mathbf{M}_{ATe} = Anot elektrottaki teorik çözünme miktarı (g), \mathbf{M}_A = Anot elektrottaki çözünme miktarı (g), \mathbf{MA} : Molekül ağırlığı (Al için 27 g)

4.Toplam çözünen elektrot miktarı (M_T):

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

\mathbf{M}_K = Pratikte katot elektrottaki çözünme miktarı (g); \mathbf{M}_A = Anot elektrodta çözünme miktarı (g); \mathbf{M}_T = toplam çözünen miktar (g)

5.Enerji tüketimi (E):

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

\mathbf{E} = Harcanan elektrik enerjisini (Watt-saat; Wh), \mathbf{V} : Volt, \mathbf{I} = Akım şiddeti (amper),

\mathbf{t} = Zaman (saat)

6.Faraday (F):

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

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

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

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

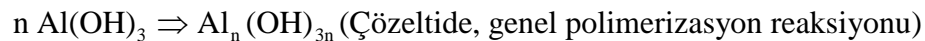
Bu çalışmanın birinci kısmında; gerek ülkemiz gerekse Dünya’ daki içme ve kullanma sularındaki yaygın olarak bulunan arsenik konsantrasyonları göz önüne alınarak Al elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon prosesi ile arıtımı gerçekleştirilmiştir. İçme sularından arsenik giderimi üzerine pH, akım yoğunluğu,

arsenik konsantrasyonu (50-500 µg/L), işletme süresinin, elektrot bağlantı şekli, reaktör hacmi ve elektrot yüzey alanının büyütülmesi gibi etkiler incelenmiştir.

5.1. EC ile Arsenik Giderimi Üzerine pH 'nın Etkisi

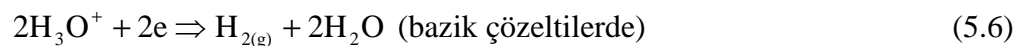
EC'da en önemli proses parametrelerinden biri, pH 'dır. Anot ve katot reaksiyonlarının sulu çözelti içerisindeki reaksiyonları sonucu çözeltinin pH değerinde değişimler olmaktadır. Bundan dolayıdır ki, atıksu pH'sına bağlı olarak elektrolitik olarak çözünen metal iyonları (Al^{+3} , Fe^{+2} gibi) farklı pH değerlerinde farklı metal hidroksit türleri oluştururlar (Adhoum and Monser, 2004; Chen *et al.*, 2004; Can 2002; Can vd., 2003; Can *et al.*, 2003; Mollah *et al.*, 2001). Alüminyum elektrotların kullanıldığı EC prosesinde oluşan alüminyum iyonları, çözeltinin pH'a bağlı olarak monomerik ve polimerik alüminyum hidroksit kompleks türlerini oluşturur (Can, 2002). Bu kompleksler pH 4-7 aralığında polimerize olma eğilimindedir. Oluşan bazı monomerik ve polimerik alüminyum türleri: $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, $Al_2(OH)_2^{4+}$, $Al(OH)_4^-$, ve en çok bilinen polimerik türler; $Al_6(OH)_{15}^{3+}$, $Al_7(OH)_{17}^{4+}$, $Al_8(OH)_{20}^{4+}$, $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ $Al_{13}(OH)_{34}^{5+}$ 'dir (Rebhun *et al.*, 1993 Mollah *et al.*, 2001; Can *et al.*, 2006). EC 'da anot ve katotta oluşan reaksiyonlar (5-1-5.6) ve polimerizasyon reaksiyonu (5.7-5.8) ise aşağıda verilmiştir:

Anot reaksiyonları:

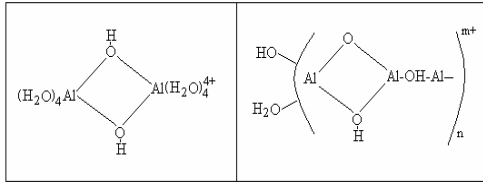


(5.3)

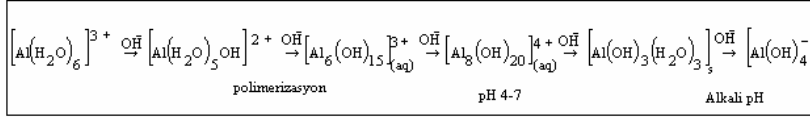
Katot reaksiyonları:



Polimerizasyon reaksiyonları:

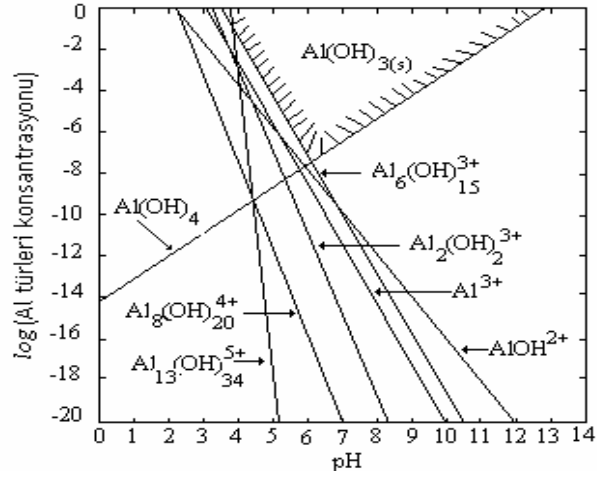


(5.7)



(5.8)

EC'da çok sık kullanılan çözünen alüminyum elektrotların sulu ortamda oluşturacağı Al kompleksleri önemlidir. Sulu ortamda Al^{3+} 'nin oluşturduğu hidroksil kompleksleri **Şekil 5.1**'de verilmiştir. Yukarıda da ifade edildiği gibi sudaki hidroksil iyonları elektrotlardan çözülmüş olan Al^{3+} iyonları ile birleşerek ortamın pH değerine göre komplekslerin oluşumuna yol açacaktır (Benfield *et al.*, 1982; Holt *et al.*, 2002). Ayrıca asidik ortam koşullarında katot çevresinde çözelti biraz bazik özellik göstermektedir. Bu durumda katot reaksiyonu sonucu oluşan hidroksil iyonları ile anotta çözünen Al^{3+} iyonları ile polimerleşmeye başlar. Belirli bir işletme süresi sonucunda ortamdaki hidroksil iyonları artmaya başlar ve bu hidroksil iyonları ile kompleks oluşturacak yeterli miktarda Al^{3+} iyonları ortamda olmadığından dolayı reaktördeki çözeltinin pH değeri artmaya başlamaktadır. EC işleminin başlangıcında çözünen Al^{3+} iyonları biraz asidik özellik göstereceğinden kısa süreli olsa ayarlanan değer biraz altına düşmektedir. Daha sonra pH değeri başlangıç değerindeki pH 'dan daha yüksek olacak şekilde artmaya başlamaktadır. Bundan dolayıdır ki EC proses genellikle çıkış değerleri $\text{pH} = 8.5-9.5$ değerlerine çıkmaktadır. pH değerleri Alüminyum anotun elektrolitik çözeltideki ürünleri düşük pH da katyonik tek moleküllü Al^{3+} ve $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ gibi türlerdir ki bunlar uygun pH değerlerinde önce $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'e ve sonuçta aşağıdaki reaksiyonlara göre $\text{Al}_n(\text{OH})_{3n}$ 'e polimerleşirler. pH 6.30'de 0.03 mg/L minimum bir çözünürlüğe sahip olup, daha asidik ve bazik pH değerlerinde bu çözünürlük artmaktadır.



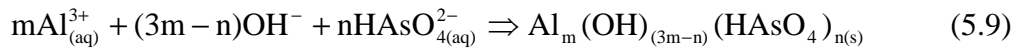
Şekil 5.1. Sulu ortamda oluşan alüminyum kompleksleri ve pH ilişkisi

Koagülasyon prosesinde olduğu gibi EC prosesinde de arsenik gideriminin pH 'a bağlı olduğu düşünülerek, arsenik giderimi üzerine pH'nın etkisi incelenmiştir. EC ile arsenik giderimi üzerine pH'ın etkisi; işletme süresine bağlı olarak pH = 5-9 aralığında, 150 μ g/L arsenik konsantrasyonu ve 5 A/m² akım yoğunluğu koşullarında gerçekleştirilmiştir. EC üzerine pH 'nın etkisi incelenir iken elektrotlar monopolar paralel (MP-P) şeklinde bağlanmış olup, reaktör ve elektrotların özellikleri Bölüm 4 'de verilmiştir. Bu çalışmalardan elde edilen deneysel sonuçlar **Tablo 5.1**'de verilmiştir. Ayrıca arsenik giderim verimi ve EC işlemi sonunda çözültide kalan arsenik konsantrasyonu farklı pH değerleri için ise **Şekil 5.2**'de gösterilmiştir. **Şekil 5.2**'den görülebileceği gibi pH = 5-7 arasında iyi bir giderim sağlanmıştır. Bu değerler aralığındaki farklı pH larda arsenik giderimleri birbirine yakındır. pH = 5, 6, 7 için sırasıyla giderim verimleri %93,7; %96,9; %97,7 şeklindedir. pH = 8 deki giderim verimi ise %94,1'e düştüğü gözlenmiştir. pH = 9 da arsenik gideri verimi ise %67,6 değerlerine düşmüş olup, yukarıda ifade edildiği gibi oluşan Al polimer türünün gidermede etkili olduğu ifade edilebilir.

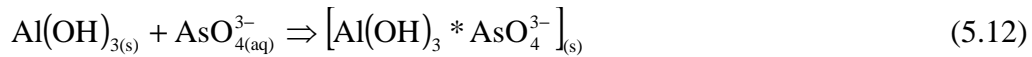
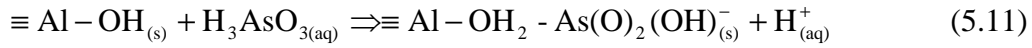
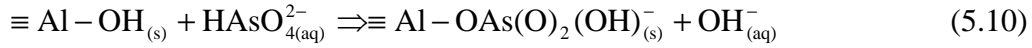
Şekil 2.2 ve **Şekil 2.3**'den de görülebileceği gibi su içerisinde arsenik türlerinin ortamın pH'na bağlı olduğu; doğal sularda arseniğin iki hakim bileşiği As³⁺ ve As⁵⁺ şeklinde bulunduğu söylenebilir. As³⁺ termodinamik olarak kararlı ve As³⁺ bileşikleri, genelde H₃AsO₃, H₂AsO₃⁻, HAsO₃²⁻ ve AsO₃³⁻ şeklindedir. Arsenit As³⁺, suyun pH'a bağlı olarak değişik şekillerde bulunur. As³⁺, pH = 2 ile pH = 7 arasında genel olarak H₃AsO₃ halinde bulunmaktadır. Suyun >pH = 8 üzerinde olduğu zaman

yine ortamın pH'a bağlı olarak As^{3+} , H_3AsO_3 , $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$ ve AsO_3^{3-} şeklindedir. Doğal suların tipik pH = 5-8 arasında genel olarak iki oksitleme halinde bulunur. Bunlar genel olarak As^{3+} bileşikleri H_3AsO_3 iyonu halinde ve As^{5+} $H_2AsO_4^-$ ve $HAHAsO_4^{2-}$ iyonları halinde suda çözünür halinde bulunur. EC prosesi ile arsenik gideriminde aşağıda ifade edilen mekanizma ile arsenik gideriminin gerçekleştiği düşünülmektedir. Bu durumda Al elektrotlar ile çökeltme (co-precipitation) ve adsorpsiyon ile arsenik giderimi gerçekleşmekte olup, aşağıdaki reaksiyonlarda bu durum görülmektedir (Bu eşitliklerde (\equiv) sembolü katı yüzeylerini göstermekte olup, $[Al(OH)_3]_m$ yüzeyleri $\equiv Al-OH_{(s)}$ şeklindeki gibi). EC prosesi ile arsenik gideriminde, proses esnasında oluşan Al flokları tarafında adsorpsiyon ve/veya çökeltme ile arsenik gideriminin gerçekleştiği ifade edilmiş olup, ilgili reaksiyonlar aşağıda verilmiştir:

Birlikte çöktürme:

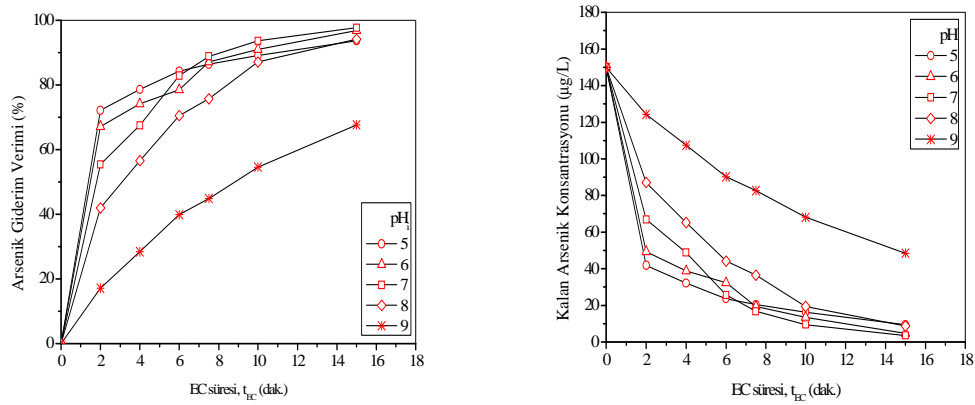


Adsorpsiyon:



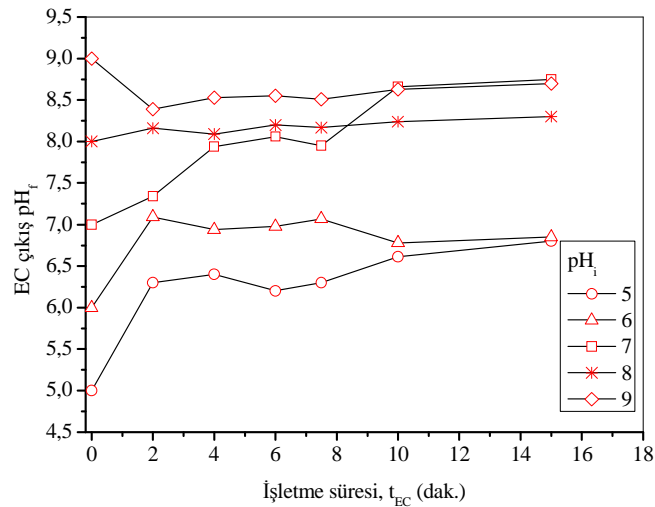
Tablo 5.1. Arsenik giderim verimi üzerine pH 'nın etkisi

Başlangıç pH 'sı	EC süresi, t_{EC} (dak.)								I A	U V	C_{elektrot} (kg/m^3)	C_{enerji} (kWh/m^3)	$W_{\text{çamur}}$ (kg/m^3)
		0	2	4	6	7,5	10	15					
5	C_i (ppb)	150	41,8	32,1	23,6	20,4	16,3	9,5	0,11	1,8	0,0207	0,0952	0,037
	Re (%)	0	72,1	78,6	84,3	86,4	89,1	93,7					
	pH _f	5	6,3	6,4	6,2	6,3	6,41	6,8					
6	C_i (ppb)	150	49,3	38,8	32,3	19,4	13,5	4,7	0,11	1,9	0,0201	0,1005	0,043
	Re (%)	0	67,1	74,13	78,5	87,1	91,0	96,9					
	pH _f	6	7,09	6,94	6,98	7,07	6,78	6,85					
7	C_i (ppb)	150	66,9	48,8	25,7	16,8	9,5	3,5	0,11	1,8	0,0127	0,0952	0,045
	Re (%)	0	55,4	67,4	82,8	88,8	93,6	97,7					
	pH _f	7	7,34	7,94	8,06	7,95	8,66	8,75					
8	C_i (ppb)	150	87,1	65,2	44,2	36,5	19,4	8,8	0,11	1,8	0,0212	0,0952	0,039
	Re (%)	0	41,9	56,5	70,5	75,6	87,0	94,1					
	pH _f	8	8,16	8,09	8,20	8,17	8,24	8,3					
9	C_i (ppb)	150	124,3	107,4	90,2	82,7	68,1	48,5	0,11	1,9	0,0233	0,1005	0,021
	Re (%)	0	17,13	28,4	39,8	44,8	54,6	67,6					
	pH _f	9	8,39	8,53	8,55	8,51	8,63	8,7					



Şekil 5.2. Al elektrotlar ile EC üzerine pH 'nın etkisi

Tablo 5.1 ve **Şekil 5.2**'deki sonuçları incelersek, $\text{pH}_i = 5-8$ arasında Al elektrotlar ile arsenik gideriminin etkili olduğu söylenebilir. En etkili arsenik gideriminin ise $\text{pH}_i = 5-7$ arasında olduğu da görülebilir. Arsenik gideriminin etkili olduğu bu pH aralığında en az 15 dakikalık işletme süresinde istenen çıkış As giderim verimi sağlanabilmektedir (içme ve kullanma sularında maksimum As konsantrasyonunun $10 \mu\text{g/L}$ değerini aşmaması gerekir). Daha önce de belirtildiği gibi EC proses çıkış pH değeri hem artırılmış suyun deşarj pH değeri ($\text{pH} = 6.5-8.5$ olması istenmektedir) hem de EC proses esnasında polimerleşmenin gerçekleşerek etkili bir giderim sağlanması ve oluşan flokların çökmesi açısından çok önemlidir. İşletme süresine bağlı olarak her bir başlangıç pH değerleri ile çıkış pH değerlerinin değişimi **Şekil 5.3** 'de gösterilmiştir.



Şekil 5.3. EC giriş ve çıkış pH değerlerinin işletme süresi ile değişimi

Şekil 5.3'den görülebileceği gibi başlangıç $pH_i = 5-7$ arasında işletme süresince çıkış pH değerinin arttığı görülmektedir. $pH_i = 5-6$ 'da 15 dakikalık işletme süresi sonunda çıkış $pH_f = 6.85$ olur iken, başlangıç $pH = 7$ 'de ise $pH_f = 8.75$ değerine çıkmaktadır. Çıkış arsenik konsantrasyon değerlerinin ise $pH_i = 5, 6$ ve 7 için ise $9.5, 4.7$ ve 3.5 $\mu\text{g/L}$ olduğu saptanmıştır. EC prosesi çıkış $pH_f = 6.9-8.9$ arasında arsenik gideriminin oldukça etkili olduğu ifade edilebilir. Nötr başlangıç koşullarında arsenik gideriminin daha etkili olduğu söylenebilir. $pH_i = 8$ koşullarında 15 dakikalık işletme süresinde çıkışta istenen As değeri sağlanmakta ve çıkış $pH_f = 8.3$ olmaktadır. Çıkış pH değerinin çok fazla artmadığı görülmektedir. $pH_i = 9$ 'da ise daha önce de açıklandığı gibi çözünen Al^{3+} iyonları suyun pH değerini bir miktar düşürmekte, 15 dakika işletme süresi sonunda ise $pH_f = 8.7$ değeri olarak saptanmıştır. Polimerleşme ve polimerleşme ürünlerinin giderme verimini etkilediği düşünülmekte olup, bundan dolayı As giderme veriminin düştüğü gözlenmiştir. Özellikle $pH = 8.5 >$ pH değerlerinde ortamdaki hidroksil iyonları ile ortamdaki negatif yüklü As iyonlarının rekabetinin (Al flokları üzerine adsorpsiyon ve/veya yüzey kompleks oluşumu) giderimde etkili olduğu ve giderim veriminin düşmesine neden olduğu söylenebilir.

Tablo 5.1'de tüketilen elektrot ($C_{\text{elektrot}} = \text{kg/m}^3$), tüketilen enerji ($C_{\text{enerji}} = \text{kWh/m}^3$) ve oluşan çamur ($W_{\text{çamur}} = \text{kg/m}^3$) değerleri verilmiştir. $pH = 5-9$ aralığında $C_{\text{elektrot}} = 0,0207-0,0233 \text{ kg/m}^3$ değerleri arasında saptanmıştır. pH değişiminin EC'da tüketilen Al elektrot miktarına önemli bir etkisi olmamıştır. Tüketilen enerji miktarlarına bakıldığında, $C_{\text{enerji}} = 0,0952-0,1005 \text{ kWh/m}^3$ değerlerinde görülmektedir. Tüketilen enerji akım, voltaj ve zamanın bir fonksiyonu olduğundan ve deneyler sabit akım ve eşit işletme sürelerinde yapıldığından tüketilen enerji miktarında çok bir değişme gözlenmemiştir. EC'da 15 dakikalık işletme süresi sonunda $W_{\text{çamur}} = 0,021-0,045 \text{ kg/m}^3$ değerleri arasında bulunmuştur. Maksimum çamur en yüksek giderim veriminin sağlandığı $pH = 7$ 'de $0,045 \text{ kg/m}^3$; en az çamur oluşumu ise en az giderimin olduğu $pH = 9$ 'da $0,021 \text{ kg/m}^3$ olarak saptanmıştır.

5.2. EC ile Arsenik Giderimi Üzerine AY'nin Etkisi

EC prosesinde sisteme uygulanacak akım ve aktif elektrot yüzey alanı arasındaki ilişki akım yoğunluğu olarak bilinir. Sisteme uygulanan akım şiddetine bağlı olarak elektrotlardan çözünen (anot elektrotlar) metal miktarı arasında bir ilişki vardır. Akım yoğunluğu birim aktif elektrot yüzey alanına uygulanan akım miktarı (Amper veya mili Amper) olduğuna göre akım miktarının artması ile çözünen anot miktarının arttığı görülür. Diğer taraftan EC prosesinde elektrokimyasal çözünmenin (Faraday yasası) yanı sıra reaktördeki proses kimyasına bağlı olarak katodik çözünme de gözlenebilir. Bunun olduğunun en önemli kanıtı ise akım verimliliğinden belirlenir. Faraday yasası'na göre akım yoğunluğu ile ilişkili olarak sadece anot çözünmesi gerekir. Fakat katotların da çözünmesi ile akım verimliliği %100 'ün üzerinde olması katotların da çözüldüğünü göstermektedir. Normal koşullarda yukarıda açıkladığımız gibi anot elektrotlarda metal çözünme (Al) ve katot elektrotlarda ise H₂ çıkışı gözlenecektir. Anot elektrotlardan çözünen metal miktarı (koagulan miktarı) değil aynı zamanda EC'nin arıtım verimini etkileyecek gaz kabarcıklarının (H₂) oluşum hızı, flokların boyut ve büyüklüğü de akım yoğunluğuna bağlıdır. Akım yoğunluğunun artması gaz kabarcıklarının (bubbles) yoğunluğunu artırır iken onların boyutunun azaltmasına neden olmakta; sonuçta yukarı doğru daha büyük akış ve kirleticilerin daha hızlı giderimi ve çamur flotasyonu gözlenmektedir (Khosla, 1991) EC prosesinde anot Al elektrotların çözünerek çözeltiye iyonların geçişi Faraday kanunu ile ifade edilir (Mollah, 2004; Adhoum and Monser, 2004):

$$C_{\text{elektrot}} = \frac{I t_{\text{EC}} \times M_w}{z \times F \times v} \quad (5.13)$$

Bu eşitlikte v : elektrolitik hücre veya EC reaktörü hacmi, F : Faraday sabiti (96485,3 Cloumb/mol \cong 96500 C/mol), z : anot metalin kimyasal ekivalent değeri veya reaksiyonda transfer edilen elektron sayısı ($z_{\text{Al}} = 3$), M_w : anot metalinin molekül ağırlığı ($M_{\text{Al}} = 27$ g/mol, I : akım (Amper), t_{EC} : işletme süresi (s) ve C_{elektrot} : EC reaktöründeki çözünen Al metal elektrot miktarıdır (kg Al elektrot/m³ arıtılan atıksu miktarı).

Enerji tüketimi ise aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmaktadır. Bu eşitlikte v : elektrolitik hücre veya EC reaktörü hacmi, I : akım (Amper), t_{EC} : işletme süresi (s) ve C_{enerji} : EC prosesindeki enerji tüketimidir (kWh/m³).

$$C_{\text{enerji}} = \frac{U \times I \times t_{\text{EC}}}{v} \quad (5.14)$$

EC prosesinde işletme maliyeti (İM) esas itibariyle elektrot ve enerji tüketiminden kaynaklanmaktadır. Burada birim enerji maliyeti = 0.072 €/kWh, birim elektrot maliyeti = 1.65 €/kg Al ve işletme maliyeti (€/m³) olarak hesaplanmış olur. Enerji ve elektrot tüketimlerine göre aşağıdaki eşitlik yazılarak, işletme maliyeti hesaplanmıştır (Koby et al. 2010; Koby et al. 2009; Bayramoğlu et al., 2007; Bayramoğlu et al., 2006; Bayramoğlu et al., 2004):

$$\text{İşletme maliyeti (İM)} = 0.072C_{\text{enerji}} + 1.65 C_{\text{elektrot}} \quad (5.15)$$

Akım yoğunluğunun birimi aktif elektrot yüzey alanı başına (m² veya cm²) uygulanan veya kullanılan Amper (A) veya miliamper (mA) olarak akımdır. Faraday kanununa göre Al anot elektrot tüketim hızı akım (uygulanan potansiyel) ve EC süresi ile doğru orantılıdır. Bu eşitlikten akım yoğunluğu arttıkça çözünen anot miktarının artacağı ve yüksek akım yoğunluklarında önemli miktarda anot metalinin çözünerek bunun atıksudan giderilen kirleticileri miktarını artıracığı açıktır. Sonuçta bir optimum akım yoğunluğu elde edilecektir. Belirli bir akım yoğunluğundan (optimum akım yoğunluğu) sonra atıksudan kirleticilerin giderim verimi çok fazla değişmeyecektir. EC prosesinde EC reaktöründeki atıksuyun veya çözeltinin ısınması gibi olumsuz etkilerin ortaya çıkmasını önlemenin yanı sıra aşırı O₂ oluşumundan kaçınmak için limit değerinde bir akım yoğunluğu tavsiye edilir. Yüksek akım yoğunluklarında hızlı bir şekilde anot çözünerek çözeltilere bu çalışmada olduğu gibi Al iyonları verecektir, ekivalent elektrot başına hesaplanan giderim veriminin azaldığı görülecektir. Flotasyon ile atıksudan Al(OH)₃ daha hızlı giderimi koagülan ve kirletici arasındaki olası çarpışmada bir azalmaya neden olacaktır (Holt, 2002).

Al elektrotların kullanıldığı EC prosesi ile içme ve kullanma sularından arsenik giderimi üzerine akım yoğunluğunun (AY) etkisi 1-7.5 A/m² arasındaki akım yoğunluklarında, farklı arsenik konsantrasyonlarında incelenmiştir. Elektrotlar MP-P şeklinde bağlanmış, başlangıç çözelti pH = 7 ve tüm deneyler laboratuvar sıcaklığında (22 ± 3 °C) de koşullarında gerçekleştirilmiştir. Arsenik giderimi üzerine AY 'nın etkisi için elde edilen deneysel sonuçlar **Tablo 5.2-Tablo 5.4**'de verilmiştir. Diğer taraftan bu veriler kullanılarak işletme süresine göre yüzde arsenik giderimi ve

çözeltide EC sonra kalan arsenik konsantrasyonu ile ilgili sonuçlar ise **Şekil 5.4-5.6** 'da gösterilmiştir.

Tablo 5.2. İşletme süresine bağlı olarak farklı AY 'da arsenik giderimi (75 µg As/L)

AY (A/m ²)	Parametre	EC süresi, t _{EC} (dak.)						
		0	2	4	6	8	10	15
2,5	Akım (A)	-	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
	Voltaj (V)	-	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
	EC çıkış pH _{çıkış}	-					7,78	7,93
	Başlangıç çözelti iletkenlik (mS/cm)	1,53	1,53	1,53	1,53	1,53	1,53	1,53
	EC çıkış iletkenlik (mS/cm)	-						
	Giriş arsenik konsantrasyonu (µg/L)	75	75	75	75	75	75	75
	Çıkış arsenik konsantrasyonu (µg/L)	-	20,6	9,8	5,1	2,0	0,8	0,2
	Yüzde arsenik giderim, R _e (%)	0	72,5	86,9	93,2	97,3	98,9	99,7
	Faraday (F/m ³)	-	0,1196	0,2392	0,3588	0,4784	0,5979	0,8969
	Enerji tüketimi (kWh/m ³)	-	0,0045	0,0090	0,0135	0,0179	0,0224	0,0337
5	Akım (A)	-	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11
	Voltaj (V)	-	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9
	EC çıkış pH _{çıkış}							7,52
	Başlangıç çözelti iletkenlik (mS/cm)	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44
	EC çıkış iletkenlik (mS/cm)	-	1,44	1,45	1,44	1,44	1,45	1,44
	Giriş arsenik konsantrasyonu (µg/L)	75	75	75	75	75	75	75
	Çıkış arsenik konsantrasyonu (µg/L)	-	5,9	3,4	2,1	1,4	1,1	0,9
	Yüzde arsenik giderim, R _e (%)	0	92,1	95,5	97,2	98,1	98,5	98,8
	Faraday (F/m ³)	-	0,2631	0,5262	0,7893	1,0524	1,3155	1,9732
	Enerji tüketimi (kWh/m ³)	-	0,0134	0,0268	0,0402	0,0536	0,0670	0,1005

Tablo 5.3. İşletme süresine bağlı olarak farklı AY 'da arsenik giderimi (500 µg As/L)

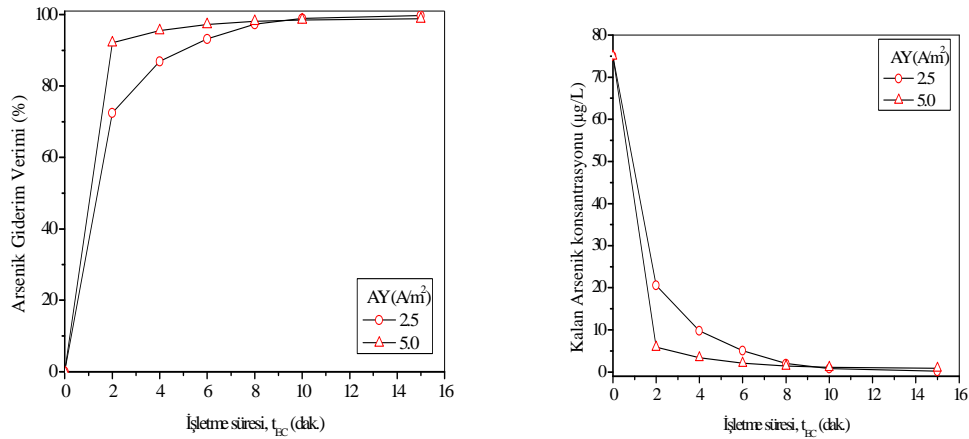
AY (A/m ²)	Parametre	EC süresi, t _{EC} (dak.)						
		0	2	4	6	8	10	15
5	Akım (A)	-	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11
	Voltaj (V)	-	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
	EC çıkış pH _{çıkış}	-						7,70
	Başlangıç çözelti iletkenlik (mS/cm)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
	EC çıkış iletkenlik (mS/cm)	-	1,5	1,5	1,4	1,4	1,5	1,4
	Giriş arsenik konsantrasyonu (µg/L)	500	500	500	500	500	500	500
	Çıkış arsenik konsantrasyonu (µg/L)	-	133,3	55,8	30,6	18,6	5,1	4,7
	Yüzde arsenik giderim, R _e (%)	0	73,3	88,8	93,8	96,3	99,9	99,1
	Faraday (F/m ³)	-	0,2631	0,5262	0,7893	1,0524	1,3155	1,9732
	Enerji tüketimi (kWh/m ³)	-	0,0127	0,0254	0,0381	0,0508	0,0635	0,0952

Tablo 5.4. İşletme süresine bağlı olarak farklı AY 'da arsenik giderimi (150 µg As/L)

AY (A/m ²)	Parametre	EC süresi, t _{EC} (dak.)						
		0	2	4	6	8	10	15
2,5	Akım (A)	-	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
	Voltaj (V)	-	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45
	EC çıkış pH _{çıkış}	-						7,45
	Başlangıç çözelti iletkenlik (mS/cm)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
	EC çıkış iletkenlik (mS/cm)	-	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
	Giriş arsenik konsantrasyonu (µg/L)	150	150	150	150	150	150	150
	Çıkış arsenik konsantrasyonu (µg/L)	-	83,3	58,5	47,3	25,5	17,3	6,5
	Yüzde arsenik giderim, R _e (%)	0	44,5	61,0	68,5	83,0	88,5	95,7
	Faraday (F/m ³)	-	0,1196	0,2392	0,3588	0,4784	0,5979	0,8969
	Enerji tüketimi (kWh/m ³)	-	0,0046	0,0093	0,0139	0,0186	0,0232	0,0349
5	Akım (A)	-	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11
	Voltaj (V)	-	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
	EC çıkış pH _{çıkış}	-	7,34	7,94	8,06	7,95	8,66	
	Başlangıç çözelti iletkenlik (mS/cm)	1,56	1,54	1,54	1,54	1,54	1,54	1,54
	EC çıkış iletkenlik (mS/cm)	-	1,54	1,54	1,54	1,53	1,53	
	Giriş arsenik konsantrasyonu (µg/L)	150	150	150	150	150	150	150
	Çıkış arsenik konsantrasyonu (µg/L)	-	66,9	48,8	25,7	16,8	9,5	3,5
	Yüzde arsenik giderim, R _e (%)	0	55,4	67,5	82,9	88,8	93,7	97,7
	Faraday (F/m ³)	-	0,2631	0,5262	0,7893	0,9866	1,3155	1,9732
	Enerji tüketimi (kWh/m ³)	-	0,0127	0,0254	0,0381	0,0476	0,0635	0,0952
7,5	Akım (A)	-	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16
	Voltaj (V)	-	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
	EC çıkış pH _{çıkış}	-						7,6
	Başlangıç çözelti iletkenlik (mS/cm)	1,55	1,55	1,55	1,55	1,55	1,55	1,55
	EC çıkış iletkenlik (mS/cm)	-	1,55	1,55	1,54	1,55	1,54	1,55
	Giriş arsenik konsantrasyonu (µg/L)	150	150	150	150	150	150	150
	Çıkış arsenik konsantrasyonu (µg/L)	-	16,4	5,2	2,8	1,25	1,15	1,05
	Yüzde arsenik giderim, R _e (%)	0	89,1	96,5	98,1	99,2	99,2	99,3
	Faraday (F/m ³)	-	0,3827	0,7654	1,1480	1,5307	1,9134	2,8701
	Enerji tüketimi (kWh/m ³)	-	0,0236	0,0472	0,0708	0,0944	0,1179	0,1769

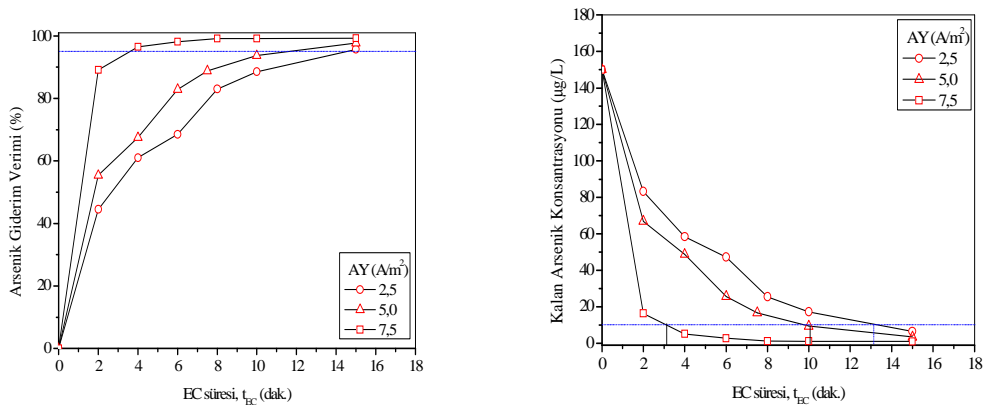
İçme ve kullanma sularında kabul edilebilir maksimum arsenik konsantrasyonu 10 µg/L olup buna göre elde edilen sonuçlar değerlendirilerek **Tablo 5.5'**de özetlenmiştir. İçme suyu standartlarında olması istenen arsenik konsantrasyonu 10 µg/L dikkate alındığında 75 µg/L arsenik içeren içme suyunun 2,5 ve 5,0 A/m² de deşarj süresi (t_D,dak.) sırasıyla 4 ve 2< dak. olduğu belirlenmiştir. Diğer taraftan 150 µg/L arsenik konsantrasyonu için ise EC' da 1,0, 1,75, 2,5, 5,0 ve 7,5 A/m² de deşarj süresi (t_D,dak.) sırasıyla 10, 7,5, 15, 10 ve 4< dak. olduğu belirlenmiştir. AY arttıkça deşarj süresinin azaldığı ve giderilen arsenik konsantrasyonunun arttığı saptanmıştır. As konsantrasyonu 75 µg/L olduğunda 2,5 ve 5,0 A/m² akım

yoğunluğunda arsenik giderime verimleri sırasıyla %86,9 (9,8 µg/L), %92,1 (5,9 µg/L) olarak saptanmıştır. 150 µg/L arsenik konsantrasyonu içeren atık su için ise 2,5, 5,0 ve 7,5 A/m² de arsenik gideme verimleri sırasıyla %95,7 (6,5 µg/L), %93,7 (9,5 µg/L) ve %96,5 (5,2 µg/L) olarak belirlenmiştir. AY = 5 A/m² koşullarında 75, 150 ve 500 µg/L arsenik konsantrasyonları için elde edilen sonuçları değerlendirecek olursak; 75 µg/L 'de 2 dak.<, 150 ve 500 µg/L arsenik konsantrasyonları için ise en az 10 dakika işletme süresine ihtiyaç bulunmaktadır. Düşük akım yoğunluklarında As giderim verimi birazda olsa düşmekte, fakat As konsantrasyonu arttıkça işletme süresi artmaktadır. Yüksek AY uygulamak maliyeti (enerji ve elektrot tüketimini artırır) artıracığından AY = 2.5 A/m² Al elektrotlar ile As giderimi için uygun gözükmektedir.



(a) Arsenik giderim verimi

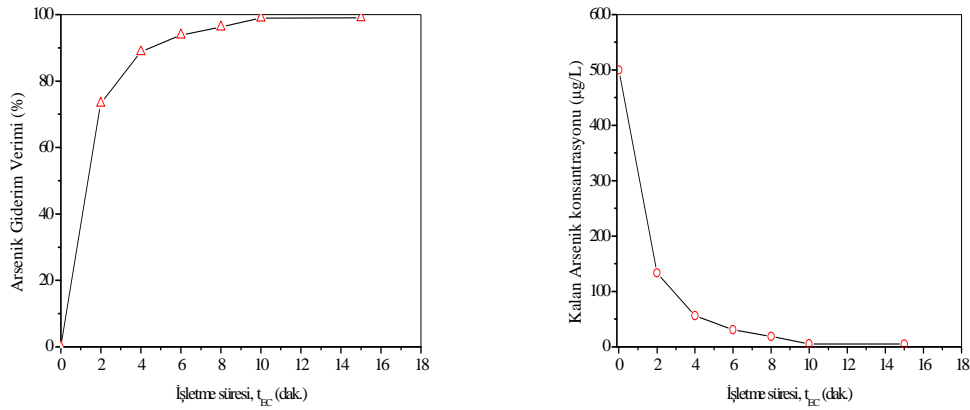
(b) EC sonra kalan As konsantrasyonu

Şekil 5.4. Farklı Akım yoğunluklarında As giderimi (75 µg/L)

(a) Arsenik giderim verimi

(b) EC sonra kalan As konsantrasyonu

Şekil 5.5. Farklı akım yoğunluklarında As giderimi (150 µg/L)



(a) Arsenik giderim verimi

(b) EC sonra kalan As konsantrasyonu

Şekil 5.6. Farklı akım yoğunluklarında As giderimi (500 µg/L)**Tablo 5.5.** Farklı As konsantrasyon ve AY 'da elde edilen sonuçların değerlendirilmesi

C _o (µg/L)	AY (A/m ²)	C _D (µg/L)	R _e (%)	t _D (dak.)
75	2,5	9,8	86,9	4
	5,0	5,9	92,1	2<
150	1,00	5,7	96,2	10
	1,75	3,2	97,9	7,5
	2,5	6,5	95,7	15
	5,0	9,5	93,7	10
	7,5	5,2	96,5	4<
500	5,0	5,1	98,9	10

Farklı AY ve arsenik konsantrasyonlarında EC prosesi ile arsenik giderimi için; enerji ve elektrot tüketimleri, işletme maliyeti ve EC sonunda oluşan çamur miktarları ise **Tablo 5.6** 'da özetlenmiştir. İşletme maliyetinin AY = 1-7.5 A/m² ve 75-500 µg/L arasında 0.030-0.074 €/m³ arasında değiştiği görülmüştür.

Tablo 5.6. Farklı AY ve arsenik konsantrasyonlarında EC proses sonuçları

C _{As} (µg/L)	AY (A/m ²)	t _{EC} (dak.)	C _i (µg/L)	C _e (µg/L)	R _e (%)	C _{enerji} (kWh/m ³)	C _{elektrot} (kg/m ³)	W _{çamur} (kg/m ³)	IM (€/m ³)
75	2.5	15	75	0,2	99,7	0,0337	0,0169	0,0473	0,030
	5.0	15	75	0,9	98,8	0,1005	0,0358	0,0387	0,066
150	1,00	35	150	0,10	99,8	0,0258	0,0194	0,0248	0,034
	1,75	35	150	0,10	99,8	0,0583	0,0354	0,0353	0,063
	2,5	15	150	6,5	95,7	0,0349	0,0187	0,0428	0,033
	5,0	15	150	3,5	97,7	0,0952	0,0147	0,0456	0,031
	7,5	15	150	1,05	99,3	0,1769	0,0373	0,0506	0,074
500	5	15	500	4,7	99,1	0,0952	0,0225	0,2725	0,044

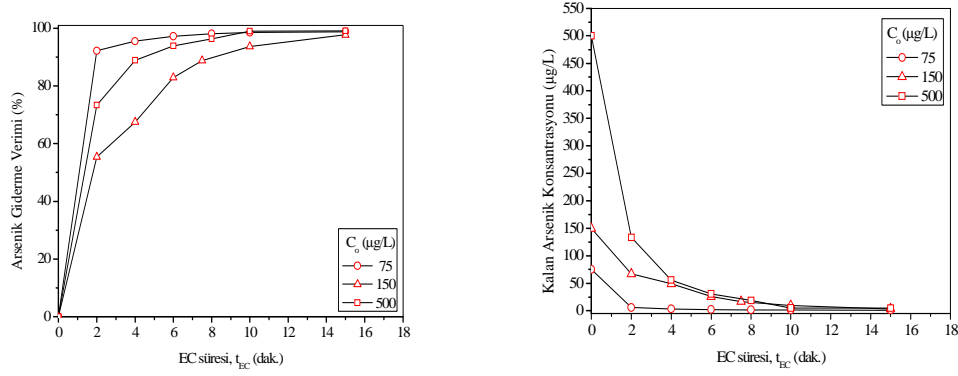
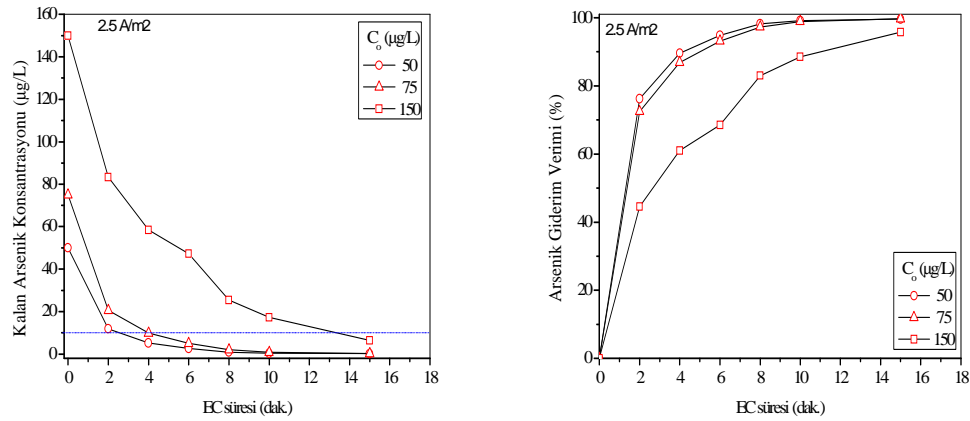
5.3. EC ile As Giderimi Üzerine Arsenik Konsantrasyonunun Etkisi

İçme ve kullanma sularından arsenik giderimi üzerine etki eden parametrelerden bir diğeri de arsenik konsantrasyonudur. Dünyada ve Türkiye 'de bu sulardaki arsenik konsantrasyonu daha önce kapsamlı bir şekilde **Tablo 2.3-2.4** ve **Tablo 2.6**'de verilmiş olup, genellikle problem oluşturan arsenik konsantrasyonu 10-500 $\mu\text{g/L}$ arasında yoğunlaştığı görülmektedir. Bu durum göz önüne alınarak EC prosesi ile arsenik giderimi incelenmiştir. $AY = 5 \text{ A/m}^2$ ve $\text{pH} = 7$ koşullarında 75, 150 ve 500 $\mu\text{g/L}$ arsenik konsantrasyonları, ayrıca $AY = 2.5 \text{ A/m}^2$ 'de ve $\text{pH} = 7$ 'de 50-150 $\mu\text{g/L}$ arasında arsenik giderimi de işletme süresine göre araştırılmıştır. İlgili sonuçlar **Şekil 5.7** ve **Tablo 5.7**'de özetlenmiştir.

Başlangıç arsenik konsantrasyonu 50 $\mu\text{g/L}$ değeri 2 dak. işletme süresine 11.9 $\mu\text{g/L}$, 4. dakikada ise 5.7 $\mu\text{g/L}$ 'ye düşmüş ve 15 dak. işletme süresi sonunda 0.2 $\mu\text{g/L}$ olmuştur. Bu sonuçlar incelendiğinde 75 $\mu\text{g/L}$ arsenik konsantrasyonunda 2 dak. işletme süresi yeterli olur iken, $>150 \mu\text{g/L}$ arsenik konsantrasyonlarında ise en az 10 dakikalık bir işletme süresinin gerekli olduğu saptanmıştır.

Tablo 5.7. Arsenik giderimi üzerine As konsantrasyonunun etkisi sonuçları

C_{As} ($\mu\text{g/L}$)	AY (A/m^2)	t_{EC} (dak.)	C_i ($\mu\text{g/L}$)	C_e ($\mu\text{g/L}$)	R_e (%)	C_{enerji} (kWh/m^3)	C_{elektrot} (kg/m^3)	$W_{\text{çamur}}$ (kg/m^3)	IM (€/m^3)
50	2,5	15	50	0,2	99,6	0,0337	0,0173	0,0615	0,031
75	2,5	15	75	0,2	99,7	0,0337	0,0169	0,0473	0,030
	5,0	15	75	0,9	98,8	0,1005	0,0358	0,0387	0,066
150	2,5	15	150	6,5	95,7	0,0349	0,0187	0,0423	0,033
	5,0	15	150	3,5	97,7	0,0952	0,0147	0,0479	0,035
	7,5	15	150	1,1	99,3	0,1769	0,0373	0,0506	0,074
500	5,0	15	500	4,7	96,1	0,0952	0,0225	0,2725	0,044

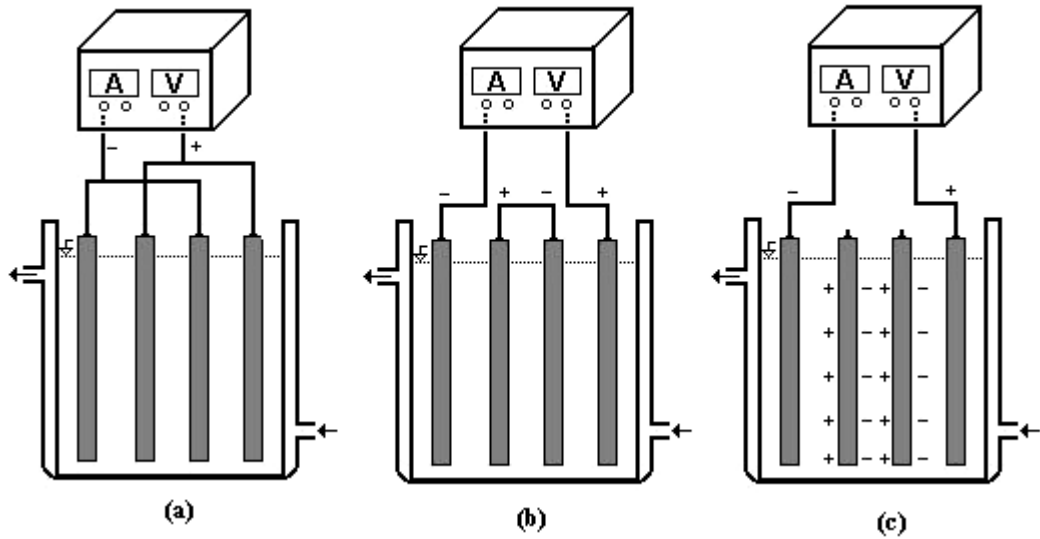
(a) $AY = 5.0 \text{ A/m}^2$, $pH = 7$ (b) $AY = 2.5 \text{ A/m}^2$, $pH = 7$ **Şekil 5.7.** EC prosesi ile arsenik giderimi üzerine As konsantrasyonunun etkisi

Tablo 5.7 sonuçlar incelendiğinde $AY = 2.5 \text{ A/m}^2$ 'de 50-150 $\mu\text{g/L}$ arasında işletme maliyetinin yaklaşık 0.031 €/m^3 iken, $AY = 5 \text{ A/m}^2$ 'de 75-500 $\mu\text{g/L}$ arasında ise işletme maliyeti değerinin $0.030-0.070 /\text{m}^3$ arasında olduğu görülmüştür. Enerji ve elektrot tüketimlerinin, oluşan çamur miktarları ve IM değerlerinin, diğer parametrelerin sonucu elde edilen verilerdeki değerler ile benzerlik gösterdiği belirlenmiştir.

5.4. Arsenik Giderimi Üzerine Elektrot Bağlantı Şeklinin Etkisi

En basit bir EC reaktörü, bir elektrolit içine daldırılmış anot ve katottan oluşmaktadır. Çözünen anot ve katot elektrotlar bir güç kaynağına bağlanır. Bu

durumda anotta oksidasyon veya yükseltgenme olacağından anot materyali elektrokimyasal olarak çözünecektir. Bu arada katot ise pasivasyona maruz kalacaktır. Fakat bu durum atıksu arıtımı için uygun değildir; çünkü metal elektrotların yeterli miktarda çözünmesi için kullanılan elektrotların geniş yüzey alanına sahip olmaları gerekmektedir. EC prosesinde elektrotlar monopolar paralel (MP-P), monopolar seri (MP-S) ve bipolar seri (BP-S) şeklinde bağlanabilir. Anot ve katot elektrotlar paralel veya seri bağlanmak suretiyle tek kutuplu (monopolar) elektrokimyasal reaktörler oluşturulabilir. EC prosesinde farklı elektrot bağlantı şekilleri **Şekil 5.8**'de gösterilmiştir (Kobyta *et al.*, 2007; Kobyta vd., 2006; Eyvaz 2006).



Şekil 5.8. Elektrot bağlantı şekilleri ((a): MP-P, (b): MP-S, (c): BP-S)

Şekilden de görülebileceği gibi iki adet paralel iletken metal plaka paralel elektrotları oluşturmaktadır. Bu elektrotlar bir güç kaynağına bağlanmaktadır. Bu güç kaynağı üzerinden EC reaktöründeki akım ve voltaj değeri ayarlanır ve dijital olarak okunmaktadır. EC reaktörlerindeki iletken metal plakalar 'tükenen elektrotlar' olarak bilinmektedir. Anot elektrotların çözünmesi veya tükenmesi anotun çözünme potansiyeli düşmekte ve sonuçta katotun pasivizasyonunu minimize olmaktadır. Çözünen anot tipleri Fe, Al gibi çeşitli metallere yapılabilir. Tek kutuplu (monopolar) elektrotların seri bağlanması ile **Şekil 5.8**'de gösterilen elektrokoagülasyon reaktörü ortaya çıkmaktadır. Şekilden de görülebileceği gibi her bir tükenen veya çözünen anot elektrot çiftleri birbirine bağlanmaktadır. Diğer taraftan ise monopolar anot ve katot elektrotlar bir güç kaynağına bağlıdır. İçteki

çözünen anot elektrotların en dıştaki monopolar anot veya katot elektrotlar ile bir bağlantısı bulunmamaktadır. Seri bağlı EC 'da ortama verilecek akımın geçmesi için daha yüksek bir potansiyel fark uygulamak gerekmektedir. Çünkü seri bağlı EC reaktörlerinde direnç daha yüksektir. Bu yüzden reaktör içinde her yerde akım aynı değerdedir. Bir diğer EC reaktöründe ise elektrotlar paralel çift kutuplu (bipolar) olarak bağlanmaktadır (**Şekil 3.8**). Bir güç kaynağına bağlı monopolar anot ve katot elektrot arasına birbiri ile bağlantısı olmayan çözünen anot elektrotlar yerleştirilmiştir. Bu EC reaktör şekli, prosesin kullanım ve işletim kolaylığı amacıyla düzenlenmiştir. EC reaktöründeki sıvı çözeltiye elektrik akımı uygulandığında, ortadaki çözünen bağımsız anot elektrotların bir yüzeyi anot diğer yüzeyi katot gibi davranmaktadır. Böylece elektrokimyasal arıtım esnasında elektrotların pozitif tarafında anotik negatif tarafında ise katodik reaksiyonlar oluşacaktır. Çözünen elektrotların iyon oluşturduğu sistemde demir ve alüminyum gibi çözünen metal levhalar kullanılabilir. Ortama verilen bu iyonlar, yüklenmiş partikülleri nötralize ederek koagülasyon işleminin başlamasını sağlamaktadır. Elektrotlardan çözünen iyonlar; kimyasal reaksiyon ile çöktürme veya kolloidal maddelerle birleşip elektroflotasyonla reaktör yüzeyine çıkan floklar oluşmaktadır. Ayrıca, elektriksel alandan dolayı sudaki kolloidal partiküller, yağlar veya diğer bileşiklerin ayrılması da sağlanmaktadır. EC'da anot ve katot reaksiyonları ve ortamda oluşacak serbest radikal türleri, reaktör içindeki su ve bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirebilir. Tüm bu karmaşık EC işleminde kirleticiler atıksulardan uzaklaştırılarak arıtım yapılmış olunur. EC reaktörlerinde doğru akım (DC) veya alternatif akım (AC) uygulanmaktadır. Doğru akım EC (DC) teknolojisinde; oksitlenmeden dolayı anot bozunmakta, diğer taraftan ise katotta su geçirmeyen bir oksit tabakası oluşmasıdır. Bu olay EC'da verim kaybına sebep olmaktadır. EC reaktöründe çözünen paralel plaka elektrotlar eklenerek doğru akım kayıpları bir ölçüde küçültülür. Ancak birçok EC işleminde alternatif akım tercih edilmektedir.

İçme ve kullanma sularından EC ile arsenik giderimi üzerine elektrot bağlantı şeklinin etkisi $pH = 7$, $AY = 2.5, 5, 7.5 \text{ A/m}^2$, $150 \text{ } \mu\text{g/L}$ arsenik konsantrasyonu koşullarında gerçekleştirilmiş olup, MP-P, MP-S ve BP-S elektrot bağlantıları için elde edilen sonuçlar **Tablo 5.4**, **Tablo 5.8** ve **Tablo 5.9**'da verilmiştir. Arsenik giderim verimi ve çözültide EC sonunda kalan As işletme süresine bağlı olarak **Şekil 5.9**'da gösterilmiştir.

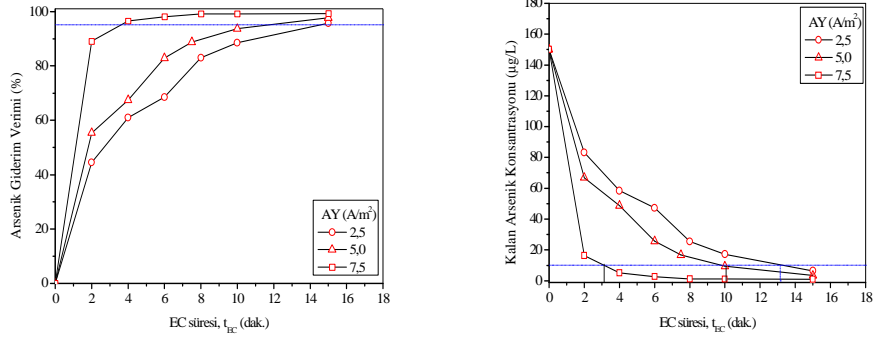
Tablo 5.8. Monopolar seri (MP-S) elektrot bağlantı şekli ile arsenik giderimi

AY (A\m ²)	Parametre	EC süresi, t _{EC} (dak.)						
		0	2	4	6	8	10	15
2,5	Akım (A)	-	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
	Voltaj (V)	-	4,26	4,26	4,26	4,26	4,26	4,26
	EC giriş pH	7	7	7	7	7	7	7
	EC çıkış pH _{çıkış}	-	7,55	7,54	7,75	7,75	7,78	7,77
	Başlangıç çözelti iletkenlik (mS/cm)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
	EC çıkış iletkenlik (mS/cm)	-	1,7	1,69	1,77	1,74	1,74	1,7
	Giriş arsenik konsantrasyonu (µg/L)	150	150	150	150	150	150	150
	Çıkış arsenik konsantrasyonu (µg/L)	-	22,5	9,8	6,4	2,4	0,3	0,1
	Yüzde arsenik giderim, R _e (%)	0	85,0	93,5	95,7	98,4	99,8	99,9
	Faraday (F/m ³)	-	0,1196	0,2392	0,3588	0,4784	0,5979	0,8969
	Enerji tüketimi (kWh/m ³)	-	0,0137	0,0273	0,0410	0,0546	0,0683	0,1024
	Toplam çözünen elektrot (g)	-	-	-	-	-	-	0,0032
5	Akım (A)	-	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11
	Voltaj (V)	-	6,15	6,15	6,15	6,15	6,15	6,15
	EC giriş pH	7	7	7	7	7	7	7
	EC çıkış pH _{çıkış}	-	7,48	7,62	7,56	7,67	7,65	7,68
	Başlangıç çözelti iletkenlik (mS/cm)	1,53	1,53	1,53	1,53	1,53	1,53	1,53
	EC çıkış iletkenlik (mS/cm)	-	2,01	1,97	1,86		1,86	1,8
	Giriş arsenik konsantrasyonu (µg/L)	150	150	150	150	150	150	150
	Çıkış arsenik konsantrasyonu (µg/L)	-	3,1	1,1	0,6	0,4	0,3	0,1
	Yüzde arsenik giderim, R _e (%)	0	97,9	99,3	99,6	99,7	99,8	99,9
	Faraday (F/m ³)	-	0,2631	0,5262	0,7893	1,0524	1,3155	1,9732
	Enerji tüketimi (kWh/m ³)	-	0,0434	0,0867	0,1301	0,1735	0,2168	0,3252
	7,5	Akım (A)	-	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16
Voltaj (V)		-	7,85	7,85	7,85	7,85	7,85	7,85
EC giriş pH		7	7	7	7	7	7	7
EC çıkış pH _{çıkış}		-	7,53	7,52	7,38	7,38	7,41	7,42
Başlangıç çözelti iletkenlik (mS/cm)		1,56	1,56	1,56	1,56	1,56	1,56	1,56
EC çıkış iletkenlik (mS/cm)		-	1,57	1,54	1,54	1,59	1,52	1,51
Giriş arsenik konsantrasyonu (µg/L)		150	150	150	150	150	150	150
Çıkış arsenik konsantrasyonu (µg/L)		-	3,7	2,4	0,4	0,3	0,2	0,1
Yüzde arsenik giderim, R _e (%)		-	97,5	98,4	99,7	99,8	99,9	99,9
Faraday (F/m ³)		-	0,3827	0,7654	1,1480	1,5307	1,9134	1,8701
Enerji tüketimi (kWh/m ³)		-	0,0805	0,1610	0,2415	0,3221	0,4026	0,6038

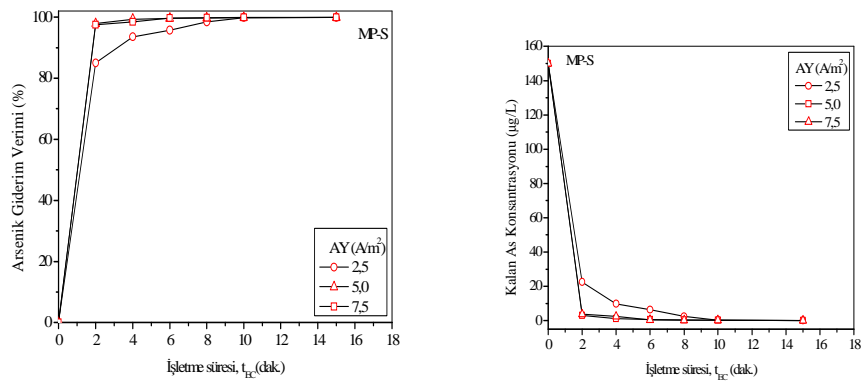
Tablo 5.9. Bipolar seri (BP-S) elektrot bağlantı şekli ile arsenik giderimi

AY (A\m ²)	Parametre	EC süresi, t _{EC} (dak.)						
		0	2	4	6	8	10	15
2,5	Akım (A)	-	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
	Voltaj (V)	-	4,46	4,46	4,46	4,46	4,46	4,46
	EC giriş pH	7	7	7	7	7	7	7
	EC çıkış pH _{çıkış}	-	7,74	7,71	7,66	7,69	7,76	7,72
	Başlangıç çözelti iletkenlik (mS/cm)	1,63	1,63	1,63	1,63	1,63	1,63	1,63
	EC çıkış iletkenlik (mS/cm)	-	1,61	1,61	1,62	1,67	1,55	1,61
	Giriş arsenik konsantrasyonu (µg/L)	150	150	150	150	150	150	150
	Çıkış arsenik konsantrasyonu (µg/L)	-	63,7	20,09	10,07	6,65	4,45	3,2
	Yüzde arsenik giderim, R _e (%)	0	57,5	86,6	93,3	95,6	97,03	97,87
	Faraday (F/m ³)	-	0,1196	0,2392	0,3588	0,4784	0,5979	0,8969
	Enerji tüketimi (kWh/m ³)	-	0,0143	0,0286	0,0429	0,0573	0,0716	0,1074
	Toplam çözünen elektrot (g)	-	-	-	-	-	-	0,0081
	5	Akım (A)	-	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11
Voltaj (V)		-	7,42	7,42	7,42	7,42	7,42	7,42
EC giriş pH		7	7	7	7	7	7	7
EC çıkış pH _{çıkış}		-	7,52	7,44	7,54	7,65	7,81	7,87
Başlangıç çözelti iletkenlik (mS/cm)		1,61	1,61	1,61	1,61	1,61	1,61	1,61
EC çıkış iletkenlik (mS/cm)		-	1,64	1,7	1,62	1,6	1,6	1,57
Giriş arsenik konsantrasyonu (µg/L)		150	150	150	150	150	150	150
Çıkış arsenik konsantrasyonu (µg/L)		-	24,86	11,55	8,65	2,8	1,75	1,05
Yüzde arsenik giderim, R _e (%)		0	83,4	92,3	94,2	98,1	98,8	99,3
Faraday (F/m ³)		-	0,26309	0,52619	0,78928	1,05238	1,31547	1,9732
Enerji tüketimi (kWh/m ³)		-	0,0523	0,1046	0,1570	0,2093	0,2616	0,3924
Toplam çözünen elektrot (g)		-	-	-	-	-	-	0,0162
7,5		Akım (A)	-	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16
	Voltaj (V)	-	9,7	9,7	9,7	9,7	9,7	9,7
	EC giriş pH	7	7	7	7	7	7	7
	EC çıkış pH _{çıkış}	-	7,58	7,74	7,84	8	7,98	8,1
	Başlangıç çözelti iletkenlik (mS/cm)	1,65	1,65	1,65	1,65	1,65	1,65	1,65
	EC çıkış iletkenlik (mS/cm)	-	1,73	1,71	1,5	1,65	1,66	1,67
	Giriş arsenik konsantrasyonu (µg/L)	150	150	150	150	150	150	150
	Çıkış arsenik konsantrasyonu (µg/L)	-	7,5	6,07	4,74	1,8	0,8	0,6
	Yüzde arsenik giderim, R _e (%)	-	95,0	95,9	96,8	98,8	99,5	99,6
	Faraday (F/m ³)	-	0,3827	0,7654	1,1480	1,5307	1,9134	2,8701
	Enerji tüketimi (kWh/m ³)	-	0,0995	0,1990	0,2985	0,3979	0,4974	0,7462
	Toplam çözünen elektrot (g)	-	-	-	-	-	-	0,0166

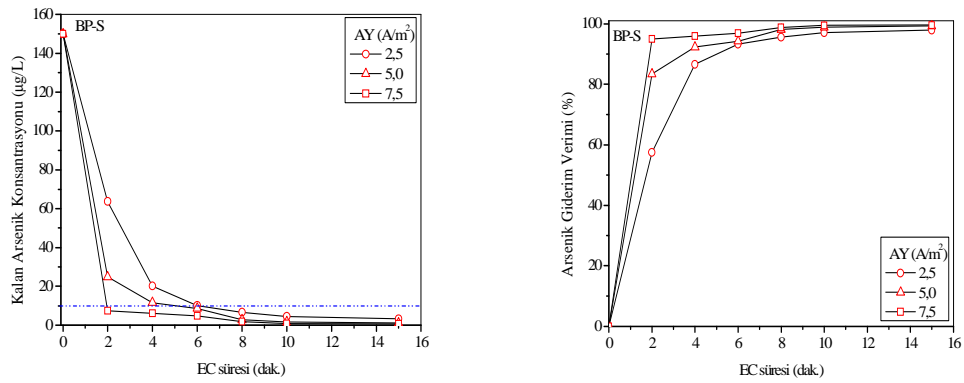
Elektrot bağlantı şekillerine göre elde edilen sonuçlar **Tablo 5.10**'da özetlenmiştir. Bu sonuçlara baktığımızda 15 dakikalık işletme süresinde tüm bağlantı şekilleri ile arseniğin etkili bir şekilde giderildiği görülmektedir. MP-S bağlantı şeklinin diğer bağlantı şekillerine göre hem giderim hem de işletme maliyeti bakımından daha iyi sonuçlar ortaya koyduğu saptanmıştır.



(a) MP-P



(b) MP-S



(c) BP-S

Şekil 5.9. Elektrot bağlantı şekillerinin As giderimi üzerine etkisi

Tablo 5.10. Farklı elektrot bağlantı şekilleri ile As giderimi sonuçları

C_{As} ($\mu\text{g/L}$)	AY (A/m^2)	t_{EC} (dak.)	C_i ($\mu\text{g/L}$)	C_e ($\mu\text{g/L}$)	R_e (%)	C_{enerji} (kWh/m^3)	C_{elektrot} (kg/m^3)	$W_{\text{çamur}}$ (kg/m^3)	İM (€/m^3)
MP-P	2.5	15	150	6,5	95,7	0,0349	0,0187	0,0145	0,033
	5.0	15	150	3,5	97,7	0,0952	0,0127	0,0328	0,028
	7.5	15	150	1,1	99,3	0,1769	0,0373	0,0506	0,074
MP-S	2.5	15	150	0,1	99,3	0,1024	0,0048	0,0704	0,023
	5.0	15	150	0,1	99,3	0,3252	0,0336	0,1735	0,130
	7.5	15	150	0,1	99,3	0,6038	0,0335	0,210	0,150
BP-S	2.5	15	150	3,2	97,9	0,1074	0,0142	0,1367	0,053
	5.0	15	150	1,1	99,3	0,3924	0,0318	0,2488	0,129
	7.5	15	150	0,6	99,6	0,6038	0,0329	0,3213	0,158

Sonuç ve Öneriler:

Arsenik konsantrasyonu 50-500 $\mu\text{g/L}$ arasında değişen içme ve kullanma sularından EC prosesi ile arsenik gideriminin çok etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Bu sulardan arsenik gideriminde kullanılan diğer arıtım prosesleri ile karşılaştırıldığında EC prosesi ile arsenik gideriminin birçok avantajı olduğu açıkça görülmektedir. Proses işletme ve kontrolü kolay, arıtma çamuru oldukça düşük olmasının yanı sıra işletme maliyetinin de oldukça düşük olduğu görülmüştür.

EC ile arsenik gideriminde arsenik giderilecek suyun pH değeri önemli olup, başlangıç $\text{pH}_i = 5-8$ arasında arsenik giderim verimlerinin otoritelerce istenen 10 $\mu\text{g/L}$ değerinin altına düştüğü saptanmıştır. Bu pH aralığında 15 dakikalık işletme süresi sonunda çıkış arsenik konsantrasyonu 9.5-3.5 $\mu\text{g/L}$ ve EC çıkış $\text{pH}_f = 6.9-8.9$ arasında değişmektedir. EC prosesi esnasında anotta çözünen Al^{3+} iyonlarının ortam koşullarına göre polimerleşme ve Al flokları üzerine adsorpsiyon ve/veya yüzey kompleks oluşumu ($\equiv \text{Al} - \text{OAs}(\text{O})_2(\text{OH})_{(s)}^-$, $\equiv \text{Al} - \text{OH}_2 - \text{As}(\text{O})_2(\text{OH})_{(s)}^-$, $[\text{Al}(\text{OH})_3 * \text{AsO}_4^{3-}]_{(s)}$) ile arsenik gideriminde etkili rol oynadığı düşünülmüştür.

EC prosesi ile arsenik giderimi üzerinde; arsenik konsantrasyonu, akım yoğunluğu (AY) ve işletme süresinin (t_{EC}) çok etkili olduğu saptanmıştır. Düşük arsenik konsantrasyonlarında (75 $\mu\text{g/L}$ gibi) düşük akım yoğunluğu ve işletme sürelerinin istenen 10 $\mu\text{g/L}$ 'lık As değerini sağlamak için yeterli olduğu ($\leq \text{AY} = 2.5 \text{ A/m}^2$ ve $t_{EC} = 4$ dakika); diğer taraftan yüksek arsenik konsantrasyonlarında

($\geq 150 \mu\text{g/L}$) daha yüksek AY ve işletme süresi gerektiği ($\geq \text{AY} = 2.5 \text{ A/m}^2$ ve $\geq t_{\text{EC}} = 10$ dakika) belirlenmiştir.

EC prosesi ile arsenik giderimi üzerine etki eden diğer bir konuda elektrot bağlantı şekli olup, özellikle monopolar seri (MP-S) bağlantı şeklinde düşük işletme süresi ve düşük akım yoğunluklarında ($t_{\text{EC}} = 2.5$ dakika ve $\text{AY} = 2.5 \text{ A/m}^2$) etkili olduğu sonucuna varılmıştır. EC prosesi ile arsenik gideriminde bağlantı için; As giderim verimi ve işletme maliyeti bakımından etkinlik sırasının MP-S>MP-P>BP-S şeklinde olduğu bulunmuştur. Arsenik konsantrasyonu $150 \mu\text{g/L}$, $\text{AY} = 2.5 \text{ A/m}^2$ ve $t_{\text{EC}} = 2.5$ dakika koşullarında işletme maliyeti sırasıyla 0.033, 0.023 ve 0.053 €/m³ olarak hesaplanmıştır. Fakat $\geq \text{AY} = 2.5 \text{ A/m}^2$ değerlerinde ise MP-P bağlantı şeklinin daha ekonomik olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak; Al elektrotların kullanıldığı EC prosesi ile 50-500 $\mu\text{g/L}$ arasındaki içme ve kullanma sularından arsenik; başlangıç $\text{pH}_i = 5-8$ aralığı, $\text{AY} = 2.5 \text{ A/m}^2$, $t_{\text{EC}} = 10$ dakika, MP-S veya MP-P bağlantı şekilleriyle etkili bir şekilde giderildiği ve istenen 10 $\mu\text{g/L}$ değerini kolaylıkla sağladığı bulunmuştur. Bu koşullarda işletme maliyetinin ise 0.03-0.04 €/m³ arasında olacağı hesaplanmıştır.

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

KAYNAKLAR

- Adeel, 2001. Arsenic Crisis Today – A Strategy for Tomorrow, UNU Policy Paper, the United Nations University, Tokyo, Japan.
- Adhoum N., Monser L., Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation, **Chem. Eng. Proces.** 43 (2004) 1281–1287.
- Anadolu Ajansı (AA); 12.06.2008; 14:24 [1397794]
- APHA-AWWA-WPCF, (1998), *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19th Edition, American Public Health Association, Washington D.C.
- Arslan-Alaton I., **Kobyas M.**, Demirbas E., Akyol A., Electrocoagulation of azo dye production wastewater with iron electrodes: Process evaluation by multi-response central composite design, **Coloration Technology**, 125(2009) 234-241.
- Arslan-Alaton I., Kabdaşlı I., Hanbaba D., Kuybu E., Electrocoagulation of a real reactive dyebath effluent using aluminum and stainless steel electrodes, **J. Hazard. Mater.**, 150(2008), 166-173.
- Balasubramanian N., Kojima T., Basha C.A., Srinivasakannan C., Removal of arsenic from aqueous solution using electrocoagulation, **J. Hazard. Mater.**, 167(2009) 966-969.
- Balasubramanian N., Madhavan K., Arsenic removal from industrial effluent through electrocoagulation, **Chem. Eng. Technol.**, 24(2001) 519-521.
- Benefield, L.D., Judkins, J.F., Jr., Weand, L.B., (1982), *Process chemistry for water and wastewater treatment*, First edition, Prentice-Hall, Inc., New Jersey.
- Brady J.E., Holum J.R., (1993), *Chemistry the study of matter and its changes*, John Wiley Sons Inc., New York.
- Can O.T., (2002), *Aluminyum elektrotlar kullanılarak tekstil atıksu ve boyalarının elektrokoagülasyon ile arıtımı*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enst., Çevre Müh. Anabilimdalı, Gebze-Kocaeli.
- Can O.T., Sözbir M., Şentürk E., Bayramoğlu M., Kobyas M., Tekstil atıksularının elektrokoagülasyon ile arıtımı, **Türkiye ‘de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu-IV**, 9-10 Ekim, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü (GYTE), Gebze-Kocaeli-2003, .28-32.

- Canizares P., Carmona M., Lobato J., Martinez F., Rodrigo M.A., Electrodissolution of aluminum electrodes in electrocoagulation processes, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 44 (2005), 4178-4185.
- Canizares P., Martinez F., Jimenez C., Lobato J., Rodrigo M.A., Comparison of the aluminum speciation in chemical and electrochemical dosing processes, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 45 (2006) 8749-8756.
- Chen, X., Chen, G., Yue, P. L., Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation. **Sep. Purif. Technol.**, 19(2000), 65–76.
- Chen G., Electrochemical technologies in wastewater treatment, **Sep. Purif. Technol.** 38 (2004) 11-41.
- Çiftçi Ç., (2007), **Metal Kesme atıksularının kimyasal koagülasyon ve elektrokoagülasyon ile arıtımı**, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen ve Mühendislik Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze-Kocaeli.
- Dedeli A., (2008), **Fosfatlama banyosu atıksularının elektrokimyasal arıtımı**, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen ve Mühendislik Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze-Kocaeli.
- Delipınar Ş., (2007), **Maya endüstrisi atıksularının kimyasal koagülasyon ve elektrokoagülasyon ile arıtımı**, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen ve Mühendislik Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze-Kocaeli.
- Do J.S., Chen, M.L., Decolourization of dye-containing solutions by electrocoagulation., **J. Applied Electrochem.**, 24 (1994) 785-790.
- Dojlido and J, and Best G.A. Chemistry of water and water pollution, Ellis Horwood Series in water and wastewater Technology, 1993.
- EPA, (1993), Electro-pure alternating current electrocoagulation, *Emerging Technol. Summary*, EPA /540/s-93/504.
- Eyvaz M., (2006), **Farklı demir ve alüminyum elektrod bağlantıları ile tekstil atıksularının elektrokoagülasyonu**, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen ve Mühendislik Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze-Kocaeli.
- Garcia-Lara A:M., Montero- Ocampo C., Martinez-Villafane F., An empirical model for treatment of arsenic contaminated water by electrocoagulation process

- employing a bipolar cell configuration with continuous flow, *Water Sci. Technol.*, 60(2009) 2153-2160
- Gao P., Chen, X., Shen, F., Chen, G., Removal of chromium(VI) from wastewater by combined electrocoagulation–electroflotation without a filter, ***Sep. Purif. Technol.***, 43 (2005), 117-123.
- Gomes J.A.G., Cocke D.L., Daida P., Kesmez M., Weir M., Moreno H., Parga J.R., Irwin G., McWhinney H., Grady T., Peterson E., Arsenic removal by electrocoagulation using combined Al–Fe electrode system and characterization of products, ***J. Hazard. Mater.***, B139 (2007) 220-231.
- Gupta S.K., Chen K.Y., Arsenic removal by adsorption, *J. Water Pollut. Cont. Fed.*, 50(1978) 493-506.
- Gurses A., Yalcin M., Dogar C., Electrocoagulation of some reactive dyes: a statistical investigation of some electrochemical variables, ***Waste Manag.*** 22 (2002) 491–499.
- Hansen H.K., Nunez P., Jil C., Removal of arsenic from wastewaters by airlift electrocoagulation. Part 1: Batch reactor experiments, ***Sep. Sci. Technol.***, 43(2008a) 212-224.
- Hansen H.K., Nunez P., Jil C., Removal of arsenic from wastewaters by airlift electrocoagulation. Part 2: Continuous reactor experiments, ***Sep. Sci. Technol.***, 43(2008b) 3663-3675.
- Hansen H.K., Nunez P., Raboy D., Schippacasse I., Grandon R., Electrocoagulation in wastewater containing arsenic: Comparing different process designs, ***Electrochimica Acta***, 52(2007) 3464-3470.
- Hansen H.K., Nunez P., Grandon R., Electrocoagulation as a remediation tool for wastewaters containing arsenic, ***Minerals Eng.***, 19(2006) 521-524.
- Holt P.H., Barton G.W., Wark M., Mitchell A.A., A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation, ***Colloids Surf. A***, 211 (2002) 233-248.
- Hughes M.F., Arsenic toxicity and potential mechanisms of action, ***Toxicology Let.***, 133(2002) 1–16.
- Hürriyet Gazetesi, “Ankara suyunda arsenik polemigi”, <http://hurarsiv.hurriyet.com.tr>, 12 Haziran 2008.

- İZSU, (2009), , <http://www.izsu.com.tr>, Ulusal Güvenli Su Üretim Kongresi, İzmir Büyükşehir Belediyesi, 21-23 Ocak 2009, İzmir-Türkiye
- Jianga J-Q., Grahama N., Andrea C., Kelsall G.H., Brandon N., Laboratory study of electro-coagulation–flotation for water treatment, **Water Res.** 36 (2002) 4064-4078.
- Kabdasli I., Arslan T., Ölmez-Hanci T., Arslan-Alaton I., Tünay O., Complexing agent and heavy metal removals from metal plating effluent by electrocoagulation with stainless steel electrodes, **J. Hazard. Mater.**, 165 (2009) 838–845.
- Karagözoğlu B., Özyonar F., Koby M., Malkoç R., Reaktif tekstil boylarının elektrokoagülasyon yöntemi ile giderimi, **Çevre Sorunları Sempozyumu**, Kocaeli Üniversitesi-Çevre Mühendisliği Bölümü, Kocaeli- 2008, 14-17 Mayıs 2008, 855-863.
- Khosla N.K., Venkachalam S., Sonrasundaram P., Pulsed electrogeneration of bubbles for electroflotation, **J. Appl. Electrochem.**, 21(1991) 986–990.
- Koby M., Romanov, A., Dimoglo, A., Aydiner, C., Atıksulardaki koloidal partiküllerin elektroflotokoagülasyonla giderimi, **Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi (SKKD)**, 11(2001) 25-31.
- Koby M., Can O.T., Bayramoglu M., Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes, **J. Hazard. Mater.**, 100(2003) 163-178.
- Koby M., Bayramoglu M., Eyvaz M., Techno-economical evaluation of electrocoagulation for the textile wastewater using different electrode connections, **J. Hazard. Mater.**, 148(2007) 311-318.
- Koby M., Demirbas E., Dedeli A., Sensoy M.T., Treatment of rinse water from zinc phosphate coating by batch and continuous electrocoagulation processes, **J. Hazard. Mater.**, 173(2010), 326-334.
- Koby M., Demirbas E., Akyol A., (2009). Electrochemical treatment and operating cost analysis of textile wastewater using sacrificial iron electrodes, **Water Sci. Techno.**, 60(2009), 2261-2270.
- Koby M., Delipinar S., Treatment of the baker's yeast wastewater by electrocoagulation, **J. Hazard. Mater.**, 154 (2008) 1133-1140.

- Kobya M., Ciftci C., Bayramoglu M., Sensoy M.T., Study on the treatment of waste metal cutting fluids using electrocoagulation, **Sep. Purif. Technol.**, 60(2008), 285–291.
- Kobya M., Senturk E., Bayramoglu M., Treatment of poultry slaughterhouse wastewaters by electrocoagulation, **J. Hazard. Mater.**, 133(2006), 172-176.
- Koğan S., (2009), **İlaç üretim proses atıksularının elektrokimyasal arıtımı**, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen ve Mühendislik Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze-Kocaeli.
- Kuan W.H., Hu C.Y., Chiang M.C., Treatment of As(V) and As(III) by electrocoagulation using Al and Fe electrode, **Water Science Technol.**, 60(2009) 1341-1346.
- Kumar P.R., Chaudhari S., Khilar K.C., Mahajan S.P., Removal of arsenic from water by electrocoagulation, **Chemosphere**, 55(2004) 1245-1252.
- Kumar NS, Goel S., Factors influencing arsenic and nitrate removal from drinking water in a continuous flow electrocoagulation (EC) process. *J Hazard Mater.* , 173(2010):528-533.
- Matis K.A., Zouboulis, A.I., (1995), *Electrolytic flotation: an unconventional technique, flotation Science and Engineering*, University of Newcastle upon Tyne. Metcalf&Eddy, (1991), *Wastewater Engineering*, Third edition, McGraw-Hill Inc., Civil Engineering Series, New York.
- Maldonado-Reyes A, Montero-Ocampo C, Solorza-Feria O., Remediation of drinking water contaminated with arsenic by the electro-removal process using different metal electrodes, **J. Environ. Monitor.**, 9(2007) 1241-1247.
- Martinez-Villafane J.F., Montero-Ocampo C., Garcia-Lara A.M., Energy and electrode consumption analysis of electrocoagulation for the removal of arsenic from underground water, **J. Hazard. Materials**, 172 (2009) 1617-1622
- Matteson M.J., Dobson R.L., Glenn Jr. R.W., Kukunoor N.S., Waits W.H., III, Clayfield E.J., Electrocoagulation and separation of aqueous suspensions of ultrafine particles, **Colloids Surf. A**, 104 (1995) 101-109.
- Mills D., A new process for electrocoagulation, **J. Am. Water Works Assoc.(JAWWA)**, 92 (2000) 34-43.

- Mollah M.Y.A., Schennach, R., Parga, J.R. and Cocke, D.L., Electrocoagulation (EC)-science and applications, **J. Hazard. Mater.** 84 (2001) 29-41.
- Moreno-Casillas H.A., Cocke D.L., Gomes J.A.G., Morkovsky P., Parga J.R., Peterson E., Electrocoagulation mechanism for COD removal, **Sep. Purif. Technol.** 56 (2007) 204–211.
- Müller K., (1992), **Electroflotation from the double layer to troubled waters**, in Oliver J., Murphy et al. (eds.), *Electrochemistry in Transition*, Plenum Press, New York, USA.
- Naumezyk J., Szpyrkowicz, L., Zilio-Grandi, F., Electrochemical treatment of textile wastewater, **Wat. Sci. Tech.** 11 (1994) 17-24.
- Nemakimya, (2009), <http://www.nemakimya.com.tr>, İzmir Göksu ve Sarıkız kuyuları içme suyu paket arıtma tesis projesi, Karaköy-İstanbul.
- Nriagu J.O., (1994), *Arsenic in the Environment: Part I: Cycling and characterization*, John Wiley Sons, Inc., p: 1-15.
- NTV, (2008), <http://arsiv.ntvmsnbc.com/news/449819.asp>, (AA, güncelleme saat 17.21, TSİ 24 Haziran 2008 Perşembe).
- Öğütveren BÜ., Gönen, N, Koparal, S., Removal of dye stuffs from wastewater: electrocoagulation of Acilan Blau using soluble anode, **J. Environ. Sci and Healt.**, A27(1992b) 1237-1247.
- Öz, H., (2009), Çok konuşulan arsenik, <http://hasanoz.azbuz.com>, Kimyager Hasan Öz, Sakarya Halk Sağlığı Laboratuvarı.
- Özgürses T., (2003), **Elektrokoagülasyon ile reaktif tekstil boya çözeltilerinin arıtımı**, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen ve Mühendislik Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze-Kocaeli.
- Panizza M., Cerisola G., Electrochemical oxidation as a final treatment of synthetic tannery wastewater, **Environ. Sci. Technol.**, 38 (2004) 5470-5475.
- Parga J.R., Cocke D.L., Valverde V., Gomes J.A.G., Kesmez M., Moreno H., Weir M., Mencer D., Characterization of electrocoagulation for removal of Cr and As, **J. Chem. Eng. Technol.**, 28 (2005) 605-612.
- Parga R.J., Cocke D.L., Valverde V., A.G.G. Jewel, Kesmez M., Mencer D., Characterization of electrocoagulation for removal of chromium and arsenic, **Chem. Eng. Technol.**, 28(2005) 605-612.
- Pletcher, D., Walsh FC., (1990), *Industrial Electrochemistry*, The Universty Press, Cambridge,

- Pulgarin J., Adler, N., Peringer, P., Comninellis, C., Electrochemical detoxification of a 1,4-benzoquinone solution in wastewater treatment., **Wat. Res.** 28 (1994) 887-893.
- Rahman, M.M., K. Paul, U.K. Chowdhury, B.K. Biswas, D. Lodh, G.K. Basu, S. Roy, R.Das, B. Ahmed. I. Kaies, A.K. Barua, S.K. Palit, Q. Quamruzzaman, and D. Chakraborti, 2001. Current Status of Arsenic Pollution and Health Impacts in West Bengal and Bangladesh. **An International Workshop on Arsenic Pollution of Drinking Water in South Asia and China**, March 10, 2001, Tokyo.
- Rajeshwar K., Ibanez J.G., Swai, G.M., Electrochemistry and the environment, **J. Appl. Electrochem.** 24(1994) 1077-1091.
- Ravenscroft P., Brammer H., Richards K., (2009), Arsenic Pollution: A Global Synthesis, RGS-IBG Book Series, A John Wiley & Sons, Ltd., Publication, United Kingdom.
- Romanov A., Kobya M., Dimoğlu A., Atıksulardaki kolloidal partiküllerin elektroflotokoagülasyonla giderimi, İTÜ 7. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Semp. İstanbul, (2000) 67-74.
- Rebhun M., Lurie M., Control of organic matter by coagulation and floc separation, **Wat. Sci. Technol.** 27(1993) 1-20.
- Sancha A.M., Removal of arsenic from drinking water supplies: Chile experience, **Water Supply**, 18(2000), 621–625.
- Sancha A.M. (1999) Full scale application of coagulation processes for arsenic removal in Chile: a successful case study. In: Chappell, W.R., Abernathy, C.O. & Calderon, R.L. (Eds) Arsenic Exposure and Health Effects III. Oxford: Elsevier, pp. 373–378.
- Scott K., (1995), *Electrochemical processes of clean technology*, , The Royal Society of Chemistry, UK-Cambridge.
- Sistempark, (2009), <http://www.sistempark.net/aritma>, “Sulardan arsenik”, Sistempark Aritma sistemleri Mühendislik Danışmanlık Hizmetleri, 17 Mayıs 2009, Bursa.
- Smith A.H., Lingas E.O., Rahman M., Contamination of drinking-water by arsenic in Bangladesh: a public health emergency, **Bullet. World Healt. Org.**, 78(2000) 1093-1103.

- Sözbir M., (2002), **Demir elektrodlar kullanılarak tekstil atıksu ve boyalarının elektrokoagülasyon ile arıtımı**, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen ve Mühendislik Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze-Kocaeli.
- Szpyrkowicz L., Naumcazyk J., Zilio Grandi F., Electrochemical treatment of tannery wastewater, **Wat. Res.** 29(1995) 517-524.
- Şanlı N., (2007), **Deri Sanayi atıksularının kimyasal koagülasyon ve elektrokoagülasyon ile arıtımı**, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen ve Mühendislik Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze-Kocaeli.
- Şahin O., (2009), **Fenol içeren atıksuların elektrokimyasal metot ile arıtımı**, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen ve Mühendislik Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze-Kocaeli.
- Şensoy M.T., (2008), **Sürekli akış kontrollü bir elektrokoagülasyon prosesi ile tekstil atıksularının arıtımı**, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen ve Mühendislik Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze-Kocaeli.
- Şentürk E., (2004), **Dispers tekstil boyalarının elektrokoagülasyon ile arıtımı**, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen ve Mühendislik Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze-Kocaeli.
- Şentürk E., Can O.T., Bayramoğlu M., Koby M., Demir elektrodlar ile tekstil boyalarının elektrokoagülasyonu, **Türkiye ‘de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu-IV**, 9-10 Ekim, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü (GYTE), Gebze-Kocaeli-2003, 423-428.
- Thella K., Verma B., Srivastava V.C., Srivastava K.K., Electrocoagulation study for the removal of arsenic and chromium from aqueous solution , **J. Environ. Sci. Health Part A**, 43(2008) 554-562.
- Turizm Rehberliği, (2009), ‘‘İzmir dünyaya örnek oldu’’, <http://turizmrehberligi.forumları.net/haberler-f5>, Selçuk Üniversitesi, Turizm rehberliği 2009 mezunları, 24 Ocak 2009.
- UGSÜK (Ulusal Güvenli Su Üretim Kongresi), Açılış konuşması, İzmir Büyükşehir Belediyesi, 21-23 Ocak 2009, İzmir-Türkiye.
- UNICEF, 1999. Arsenic Mitigation in Bangladesh – Mediabrief. United Nation’s Children’s Fund (UNICEF), New York.

- Uygun R., (2003), **Demir ve alüminyum elektrodlar kullanılarak tekstil boyalarının elektrokoagülasyon ile arıtımı**, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen ve Mühendislik Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze-Kocaeli.
- Uzun Parlak N., (2008), **Metal kaplama prosesi durulama banyo atıksularının elektrokoagülasyon ile arıtımı**, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen ve Mühendislik Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze-Kocaeli.
- Vaclavikova M., Gallios G.P., Hredzak S., Jakabsky S., Removal of arsenic from water streams: an overview of available techniques, **Clean Techn Environ Policy**, 10(2008) 89-95
- Vik E. A., Carlson D. A., Eikun A. S., Gjessing E. T., Electrocoagulation of potable water, **Water Res.**, 18 (1984), 1355.
- Viraraghavan T., Subramanian K.S., Aruldoss J.A., Arsenic in drinking water problems and solutions, *Water Sci. Technol.*, 40 (1999) 69-76.
- Vlyssides A.G., Israilides C.J., Detoxification of tannery waste liquors with an electrolysis system, **Environ. Pollut.**, 97 (1997) 147-152.
- World Health Organization, 1999. Fact Sheet No 210: Arsenic in drinking water. WHO, Geneva, February 1999.
- Vlyssides A.G., Karlis P., Laizidoy M., Zorpas A., Arapoglou D., Treatment of leachate from a domestic solid waste sanitary landfill by an electrolysis system, **Environ. Technol.** 22(2001) 1467-1476.
- Vlyssides A.G., Papaioannou D., Laizidoy M., Karlis P.K., Zorpas A.A., Testing an electrochemical method for treatment of textile dye wastewater, **Waste Manag.** 20 (2000) 569-574.
- Yokovlev S.V., Krosnoboradko S.G., Svetoshova E.S., Electrochemical decolourization of organic dye containing wastewaters, **Khim Tekhnol Vody (USSR)**. 10 (1988) 226-235.

ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Kars’da doğan Feride ULU, İstanbul’da ilk ve orta öğrenimini Necmiye Güniz İlköğretim Okulu ve lise öğrenimini ise Şeyh Şamil Lisesi (Yabancı dil ağırlıklı)’nde tamamladıktan sonra 2004 yılında Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü’nde okumaya hak kazandı. Sakarya Üniversitesi 4. sınıf güz dönemini Erasmus programı ile Finlandiya’da Oulu Teknik Üniversitesi’nde okudu. 2008 yılında Sakarya Üniversitesi’nden mezun oldu ve aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü’nde yüksek lisans eğitimine başladı. Halen aynı bölümde öğrenimine devam etmektedir. Kariyerindeki hedefi iyi bir akademisyen olmaktır.