

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

**SULARDA BULUNAN ARSENİĞİN DÜŞÜK BASINÇLA İŞLETİLEN
MEMBRANLARLA ARITILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

HARUN ELCİK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. MEHMET ÇAKMAKCI**

İSTANBUL, 2013

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SULARDA BULUNAN ARSENİĞİN DÜŞÜK BASINÇLA İŞLETİLEN
MEMBRANLARLA ARITILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Harun ELCİK tarafından hazırlanan tez çalışması 15.01.2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Mehmet ÇAKMAKCI
Yıldız Teknik Üniversitesi

Eş Danışman

Doç. Dr. Erkan ŞAHİNKAYA
İstanbul Medeniyet Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Mehmet ÇAKMAKCI
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Mehmet KOBYA
Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü

Doç. Dr. Bestamin ÖZKAYA
Yıldız Teknik Üniversitesi

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nce desteklenmiştir. Proje No: 2012-05-02-KAP05

ÖNSÖZ

Bu çalışma Yıldız Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerinden Sayın Doç. Dr. Mehmet ÇAKMAKCI yönetiminde hazırlanarak YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans tezi olarak sunulmuştur.

Çalışmanın yürütülmesinde akademik bilgi ve birikiminlerinin yanında manevi moral ve motivasyonları ile destek veren Sayın Hocam Doç. Dr. Mehmet ÇAKMAKCI'ya sonsuz şükranlarımı sunarım.

Çalışma konusunun seçilmesinden başlayarak tezin bütün aşamalarında akademik tecrübe ve bilgisi ile yol gösteren Sayın Hocam Doç. Dr. Erkan ŞAHİNKAYA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımda her zaman manevi desteği ile beni motive eden Sayın Hocam Doç. Dr. Bestamin ÖZKAYA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Yoğun çalışmalarımda manevi desteklerini esirgemeyen ve her zaman yanımda olan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Aralık, 2012

Harun ELCİK

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
KISALTMA LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	viii
ÖZET	xvi
ABSTRACT	xviii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	2
1.3 Hipotez	2
BÖLÜM 2	
LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
2.1 Arseniğin Doğal ve Antropojenik Kaynakları.....	3
2.1.1 Arseniğin Doğal Kaynakları	4
2.1.2 Arseniğin Antropojenik Kaynakları	4
2.2 Arseniğin İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri	5
2.3 Arsenik Kimyası	7
2.4 Yönetmelik ve Kanunlar	11
2.5 Arsenik Giderim Metotları	12
2.5.1 Koagülasyon/Filtrasyon (C/F)	13
2.5.2 Kireçle Yumuşatma	14
2.5.3 Fe-Mn Oksidasyonu	15
2.5.4 Aktif Alüminyum Oksit (AAO)	16
2.5.5 İyon Değişimi	17
2.5.6 Membran Prosesler	17

BÖLÜM 3

DENEYSEL YAKLAŞIM.....	20
3.1 Ham Suyun Hazırlanması ve Kullanılan Kimyasallar	20
3.2 Deney Düzenekleri	21
3.2.1 Membran Deney Düzeneği	22
3.2.2 Jar Test Deney Düzeneği.....	23
3.2.3 Ozon Deney Düzeneği	24
3.3 Çalışmada Kullanılan Membranların Özellikleri	26
3.4 Analizler	26
3.4.1 Arsenik Analizi	27
3.4.1.1 GF-AA Cihazı ile Toplam Arsenik Analizi.....	27
3.4.1.2 UV-VIS Spektrofotometresi ile Arsenat Analizi	29
3.4.2 Fe Analizi.....	31
3.4.3 Ozon Sarfiyatının Hesaplanması	32
3.4.4 Temas Açısı Tayini.....	32
3.5 DeneySEL Çalışma Sistematiği	33

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRMELER	34
4.1 Arsenit Oksidasyonu	34
4.1.1 Arsenitin Ozonla Oksidasyonu	35
4.1.2 Arsenitin Hipoklorit ile Oksidasyonu	38
4.2 Arsenitin Koagülasyonla Arıtılabilirliği	40
4.2.1 Arsenitin Fe(III) Koagülasyonu ile Giderimi	40
4.2.2 Arsenit+Fe(II)'nin Ozonla Oksidasyonu Sonrası Koagülasyonla Giderimi	42
4.2.3 Arsenit+Fe(II)'nin Hipokloritle Oksidasyonu Sonrası Koagülasyonla Giderimi	45
4.3 Arsenit ve Arsenatın Düşük Basınçla İşletilen Membran Proseslerle Arıtılabilirliği	50
4.3.1 Arsenitin Düşük Basınçlı Membranlarla Arıtılabilirliği	51
4.3.2 Arsenitin Hipokloritle Oksidasyonu Sonrası Düşük Basınçlı Membranlarla Arıtılabilirliği	54
4.3.3 Arsenitin Farklı Konsantrasyonlardaki Fe(III) ile UP020 Membranı ile Arıtılabilirliği	56
4.3.4 Arsenitin Fe(III) ile Farklı Düşük Basınçlı Membranlarla Arıtılabilirliği ..	58
4.3.5 Arsenit ile Fe(II) Karışımının Ozonla Oksidasyon Sonrası Düşük Basınçlı Membranlarla Arıtılabilirliği	60
4.3.6 Arsenit ile Fe(II) Karışımının Hipokloritle Oksidasyon Sonrası Düşük Basınçlı Membranlarla Arıtılabilirliği	69
4.3.7 Arsenitin ile Fe(III) Karışımının Ozonla Oksidasyon Sonrası Düşük Basınçlı Membranlarla Arıtılabilirliği	81
4.3.8 Arsenitin Fe(III)+Hipoklorit Sonrası Düşük Basınçlı Membranlarla Arıtılabilirliği	84
4.4 Arsenik Arıtımının Membranların Temas Açısına Etkisi	88

4.5	Değerlendirmeler	89
4.5.1	Oksidasyon Çalışmaları	89
4.5.2	Koagülasyon Çalışmaları	90
4.5.3	Membran Çalışmaları	91
BÖLÜM 5		
SONUÇLAR VE ÖNERİLER		94
KAYNAKLAR.....		96
EK-A		
MEMBRANLARIN TEMAS AÇILARI		101
EK-B		
ULUSAL POSTER BİLDİRİSİ		104
ÖZGEÇMİŞ.....		105

KISALTMA LİSTESİ

AAO	Aktif alüminyum oksit
EDL	Elektrotsuz boşalım lambası
EPA	Çevre koruma kuruluşu
GF-AA	Grafit fırınlı atomik absorpsiyon
HCL	Oyuk katot lambası
MF	Mikrofiltrasyon
MWCO	Moleküler ağırlık ayırma sınırı
NF	Nanofiltrasyon
RO	Ters osmoz
RPM	Dakikadaki devir sayısı
TMP	Transmembran basıncı
TS 266	Türk standartları enstitüsünün içme ve kullanma sularına ilişkin standartları
UF	Ultrafiltrasyon
WHO	Dünya sağlık örgütü

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1 Arseniğin doğadaki döngüsü	3
Şekil 2. 2 As(V) için pH'nın bir fonksiyonu olarak dağılım diyagramı	9
Şekil 2. 3 As(III) için pH'nın bir fonksiyonu olarak dağılım diyagramı	9
Şekil 2. 4 Arseniğin su ortamında Eh-pH diyagramı	10
Şekil 3. 1 Membran deney düzeneği	22
Şekil 3. 2 Membran deney düzeneğinin şematik görünümü	23
Şekil 3. 3 Jar test deney düzeneği	23
Şekil 3. 4 Sander marka ozon cihazı	25
Şekil 3. 5 Ozon deney düzeneğinin şematik görünümü	25
Şekil 3. 6 GF-AA cihazı	28
Şekil 3. 7 GF-AA cihazında elde edilen As kalibrasyon eğrisi.....	29
Şekil 3. 8 WTW PhotoLab 6600 UV-VIS Spektrofotometresi cihazı	30
Şekil 3. 9 Arsenat kalibrasyon eğrisi, 0-100 µg/L	30
Şekil 3. 10 Arsenat kalibrasyon eğrisi, 0-1000 µg/L	31
Şekil 3. 11 Fe kalibrasyon eğrisi, µg/L	32
Şekil 3. 12 Temas açısı ölçer, Theta Lite (TL100)	33
Şekil 4. 1 Ozon ile oksidasyon sırasında zamana bağlı olarak As(III) ve As(V) konsantrasyonlarının değişimi ve As(III) konsantrasyon değişimine uydurulan exponansiyel bozunma modeli eğrisi	37
Şekil 4. 2 Fe(II) ile As(III) gideriminin Langmuir izotermi ile ifadesi	45
Şekil 4. 3 Farklı Fe(II) ve As(III) konsantrasyonlarında hipoklorit kullanılarak Fe(II) ve As(III) oksidasyonu neticesinde As(III) giderim verilerinin Langmuir izotermi ile ifadesi	49
Şekil 4. 4 100 µg/L arsenitin 3 ve 5 bar TMP altında UP005 ve UP020 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi	52
Şekil 4. 5 1000 µg/L arsenitin 3 ve 5 bar TMP altında UP005 ve UP020 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi	52
Şekil 4. 6 100 µg/L arsenitin 0.7 ve 3 bar TMP altında UH050 ve US100 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi	53
Şekil 4. 7 1000 µg/L arsenitin 0.7 ve 3 bar TMP altında UH050 ve US100 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi	53
Şekil 4. 8 100 µg/L arsenitin 0.7 ve 3 bar TMP altında UP150 ve MV020 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi	53

Şekil 4. 9	1000 µg/L arsenitin 0.7 ve 3 bar TMP altında UP150 ve MV020 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi	54
Şekil 4. 10	100 µg/L arsenitin farklı konsantrasyonlarda hipokloritle oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında UP020 membranı ile arıtımında akının zamanla değişimi	56
Şekil 4. 11	1000 µg/L arsenitin farklı konsantrasyonlarda hipokloritle oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında UP020 membranı ile arıtımında akının zamanla değişimi	56
Şekil 4. 12	100 µg/L arsenitin farklı konsantrasyonlarda Fe(III) ile karışımı sonrası 3 bar TMP altında UP020 membranı ile arıtımında akının zamanla değişimi.....	57
Şekil 4. 13	1000 µg/L arsenitin farklı konsantrasyonlarda Fe(III) ile karışımı sonrası 3 bar TMP altında UP020 membranı ile arıtımında akının zamanla değişimi	58
Şekil 4. 14	100 µg/L arsenitin 5 mg/L Fe(III) ile karışımı sonrası 3 bar TMP altında UP005, UH050, US100, UP150, MV020 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi.....	59
Şekil 4. 15	1000 µg/L arsenitin 5 mg/L Fe(III) ile karışımı sonrası 3 bar TMP altında UP005, UH050, US100, UP150, MV020 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi.....	60
Şekil 4. 16	100 µg/L As(III)+0.5 mg/L Fe(II) karışımının 0.150 mg/dakika ozonla oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında UP005, UP020 ve UH050 membranlarıyla arıtımında akının zamanla değişimi.....	61
Şekil 4. 17	100 µg/L As(III)+0.5 mg/L Fe(II) karışımının 0.150 mg/dakika ozonla oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında US100, UP150 ve MV020 membranlarıyla arıtımında akının zamanla değişimi.....	62
Şekil 4. 18	1000 µg/L As(III)+5 mg/L Fe(II) karışımının 3.12 mg/dakika ozonla oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında UP005, UP020 ve UH050 membranlarıyla arıtımında akının zamanla değişimi.....	62
Şekil 4. 19	1000 µg/L As(III)+5 mg/L Fe(II) karışımının 3.12 mg/dakika ozonla oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında US100, UP150 ve MV020 membranlarıyla arıtımında akının zamanla değişimi.....	63
Şekil 4. 20	100 µg/L As(III) ile 1 mg/L Fe(II) karışımının 0.15 mg/dak. ozon ile oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında UP005, UP020 ve UH050 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi.....	64
Şekil 4. 21	100 µg/L As(III) ile 1 mg/L Fe(II) karışımının 0.15 mg/dak. ozon ile oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında US100, UP150, MV020 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi	65
Şekil 4. 22	100 µg/L As(III) ile 2.5 mg/L Fe(II) karışımının 0.15 mg/dak. ozon ile oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında UP005, UP020 ve UH050 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi.....	66
Şekil 4. 23	100 µg/L As(III) ile 2.5 mg/L Fe(II) karışımının 0.15 mg/dak. ozon ile oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında US100, UP150, MV020 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi	66
Şekil 4. 24	1000 µg/L As(III) ile 10 mg/L Fe(II) karışımının 3.12 mg/dak. ozon ile oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında UP005, UP020, UH050 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi	67

Şekil 4. 25	1000 µg/L As(III) ile 10 mg/L Fe(II) karışımının 3.12 mg/dak. ozon ile oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında US100, UP150, MV020 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi	68
Şekil 4. 26	1000 µg/L As(III) ile 20 mg/L Fe(II) karışımının 3.12 mg/dak. ozon ile oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında UP005, UP020, UH050 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi	68
Şekil 4. 27	1000 µg/L As(III) ile 20 mg/L Fe(II) karışımının 3.12 mg/dak. ozon ile oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında US100, UP150, MV020 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi	69
Şekil 4. 28	100 µg/L As(III) ile 0.5 mg/L Fe(II) karışımının 0.5 mg/L hipokloritle oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında UP005, UP020 ve UH050 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi.....	71
Şekil 4. 29	100 µg/L As(III) ile 0.5 mg/L Fe(II) karışımının 0.5 mg/L hipokloritle oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında US100, UP150 ve MV020 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi.....	71
Şekil 4. 30	1000 µg/L As(III) ile 5 mg/L Fe(II) karışımının 5 mg/L hipokloritle oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında UP005, UP020 ve UH050 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi.....	72
Şekil 4. 31	1000 µg/L As(III) ile 5 mg/L Fe(II) karışımının 5 mg/L hipokloritle oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında US100, UP150 ve MV020 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi.....	72
Şekil 4. 32	100 µg/L As(III) ile 1 mg/L Fe(II) karışımının 0.5 mg/L hipokloritle oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında düşük basınçlı membranlar ile arıtımında akının zamanla değişimi	74
Şekil 4. 33	100 µg/L As(III) ile 2.5 mg/L Fe(II) karışımının 0.5 mg/L hipokloritle oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında düşük basınçlı membranlar ile arıtımında akının zamanla değişimi	74
Şekil 4. 34	1000 µg/L As(III) ile 10 mg/L Fe(II) karışımının 5 mg/L hipoklorit ile oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında UP005, UP020 ve UH050 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi.....	76
Şekil 4. 35	1000 µg/L As(III) ile 10 mg/L Fe(II) karışımının 5 mg/L hipoklorit ile oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında US100, UP150 ve MV020 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi.....	76
Şekil 4. 36	1000 µg/L As(III) ile 20 mg/L Fe(II) karışımının 5 mg/L hipoklorit ile oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında UP005, UP020 ve UH050 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi.....	77
Şekil 4. 37	1000 µg/L As(III) ile 20 mg/L Fe(II) karışımının 5 mg/L hipoklorit ile oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında US100, UP150, MV020 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi	77
Şekil 4. 38	100 µg/L As(III) ile 2.5 mg/L Fe(II) karışımının 2.5 mg/L hipoklorit ile oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında UP005, UP020 ve UH050 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi.....	79
Şekil 4. 39	100 µg/L As(III) ile 2.5 mg/L Fe(II) karışımının 2.5 mg/L hipoklorit ile oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında US100, UP150 ve MV020 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi.....	80

Şekil 4. 40	1000 µg/L As(III) ile 20 mg/L Fe(II) karışımının 20 mg/L hipoklorit ile oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında UP005, UP020 ve UH050 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi.....	80
Şekil 4. 41	1000 µg/L As(III) ile 20 mg/L Fe(II) karışımının 20 mg/L hipoklorit ile oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında US100, UP150 ve MV020 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi.....	81
Şekil 4. 42	100 µg/L As(III) ile 0.5 mg/L Fe(III) karışımının 0.15 mg/dakika ozonla oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında UP005, UP020 ve UH050 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi.....	82
Şekil 4. 43	100 µg/L As(III) ile 0.5 mg/L Fe(III) karışımının 0.15 mg/dakika ozonla oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında US100, UP150 ve MV020 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi.....	83
Şekil 4. 44	1000 µg/L As(III) ile 5 mg/L Fe(III) karışımının 3.12 mg/dakika ozonla oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında UP005, UP020 ve UH050 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi.....	84
Şekil 4. 45	1000 µg/L As(III) ile 5 mg/L Fe(III) karışımının 3.12 mg/dakika ozonla oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında US100, UP150 ve MV020 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi.....	84
Şekil 4. 46	100 µg/L As(III) ile 0.5 mg/L Fe(III) karışımının 0.5 mg/L hipokloritle oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında UP005, UP020 ve UH050 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi.....	85
Şekil 4. 47	100 µg/L As(III) ile 0.5 mg/L Fe(III) karışımının 0.5 mg/L hipokloritle oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında US100, UP150 ve MV020 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi.....	86
Şekil 4. 48	1000 µg/L As(III) ile 5 mg/L Fe(III) karışımının 5 mg/L hipokloritle oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında UP005, UP020 ve UH050 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi.....	87
Şekil 4. 49	100 µg/L As(III) ile 5 mg/L Fe(III) karışımının 5 mg/L hipokloritle oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında US100, UP150 ve MV020 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi.....	87

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2. 1 Farklı arıtma teknolojilerinin arsenik giderim verimlerinin kıyaslanması ...	12
Çizelge 2. 2 Membran prosesler için işletme basınçları	18
Çizelge 3. 1 Musluk suyunun karakterizasyonu.....	20
Çizelge 3. 2 Ozon jeneratörünün özellikleri.....	24
Çizelge 3. 3 Membranların özellikleri	26
Çizelge 3. 4 Deneylerde kullanılan yöntemler ile makine-teçhizat	27
Çizelge 3. 5 Arsenik analizi için kullanılan GF-AA sıcaklık programı	28
Çizelge 3. 6 Arsenat analizi için hazırlanan karışımın içeriği	29
Çizelge 3. 7 Deneysel çalışma sistematığı.....	33
Çizelge 4. 1 UV ölçüm yöntemi ile 100 ve 1000 µg/L As(III)'ün ozon ile oksidasyonu sırasında As(V) konsantrasyonlarının değişimi.....	37
Çizelge 4. 2 Ozon ile 100 µg/L As(III) ve 1000 µg/L As(III)'ün oksidasyonunun exponansiyel denkleme fit edilmesi durumunda elde edilen kinetik denkleme ait katsayılar	38
Çizelge 4. 3 100 µg/L As(III)'ün NaClO ile oksidasyonu sırasında As(V) konsantrasyonunun değişimi	39
Çizelge 4. 4 1000 µg/L As(III)'ün NaClO ile oksidasyonu sırasında As(V) konsantrasyonunun değişimi	39
Çizelge 4. 5 100 µg/L As(III) içeren suda koagülasyon sonrası Fe(III) miktarları, mg/L, (30, 60, 90 dakika çökelme).....	41
Çizelge 4. 6 1000 µg/L As(III) içeren suda koagülasyon sonrası Fe(III) miktarları, mg/L, (30, 60, 90 dakika çökelme).....	41
Çizelge 4. 7 100 µg/L As(III) içeren ham suyun Fe(III) koagülasyon sonrasında su fazında kalan As konsantrasyonları, µg/L, (30, 60, 90 dakika çökelme) .	42
Çizelge 4. 8 1000 µg/L As(III) içeren ham suyun Fe(III) koagülasyon sonrasında su fazında kalan As konsantrasyonları, µg/L, (30, 60, 90 dakika çökelme) .	42
Çizelge 4. 9 100 µg/L As (III) ve farklı konsantrasyonlarda Fe(II) içeren suyun 0.15 mg/dak. ozon ile oksidasyonu neticesinde suda kalan toplam As konsantrasyonları ve pH değerleri	43
Çizelge 4. 10 1000 µg/L As (III) ve farklı konsantrasyonlarda Fe(II) içeren suyun 3.12 mg/dak. ozon ile oksidasyonu neticesinde suda kalan toplam As konsantrasyonları ve pH değerleri	43

Çizelge 4. 11	Demir(II) ve arsenitin ozon ile adsorpsiyonu ve birlikte çöktürülmesi deneylerinde elde edilen sonuçların Langmuir izotermi ile ifade edilebilmesi için hesaplanan veriler	44
Çizelge 4. 12	1000 µg/L As (III) ve farklı konsantrasyonlarda Fe(II) içeren suyun 0.25 mg/L Hipoklorit ile oksidasyonu neticesinde suda kalan toplam As konsantrasyonları ve pH değerleri	46
Çizelge 4. 13	1000 µg/L As (III) ve farklı konsantrasyonlarda Fe(II) içeren suyun 0.5 mg/L Hipoklorit ile oksidasyonu neticesinde suda kalan toplam As konsantrasyonları ve pH değerleri	46
Çizelge 4. 14	1000 µg/L As (III) ve farklı konsantrasyonlarda Fe(II) içeren suyun 1 mg/L Hipoklorit ile oksidasyonu neticesinde suda kalan toplam As konsantrasyonları ve pH değerleri	46
Çizelge 4. 15	1000 µg/L As (III) ve farklı konsantrasyonlarda Fe(II) içeren suyun 5 mg/L Hipoklorit ile oksidasyonu neticesinde suda kalan toplam As konsantrasyonları ve pH değerleri	47
Çizelge 4. 16	100 µg/L As (III) ve farklı konsantrasyonlarda Fe(II) içeren suyun 0.25 mg/L Hipoklorit ile oksidasyonu neticesinde suda kalan toplam As konsantrasyonları ve pH değerleri	47
Çizelge 4. 17	100 µg/L As (III) ve farklı konsantrasyonlarda Fe(II) içeren suyun 0.5 mg/L Hipoklorit ile oksidasyonu neticesinde suda kalan toplam As konsantrasyonları ve pH değerleri	48
Çizelge 4. 18	100 µg/L As (III) ve farklı konsantrasyonlarda Fe(II) içeren suyun 1 mg/L Hipoklorit ile oksidasyonu neticesinde suda kalan toplam As konsantrasyonları ve pH değerleri	48
Çizelge 4. 19	100 µg/L As (III) ve farklı konsantrasyonlarda Fe(II) içeren suyun 5 mg/L Hipoklorit ile oksidasyonu neticesinde suda kalan toplam As konsantrasyonları ve pH değerleri	48
Çizelge 4. 20	Doğrudan UP005 ve UP020 membranları ile arsenit giderim sonuçları, µg/L.....	51
Çizelge 4. 21	Doğrudan UH050, US100, UP150 ve MV020 membranları ile arsenit giderim sonuçları, µg/L.....	51
Çizelge 4. 22	As(III)'ün farklı konsantrasyonlarda hipokloritle oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında UP020 membranı ile arıtımı.....	55
Çizelge 4. 23	Yüksek konsantrasyonlardaki As(III)'ün farklı konsantrasyonlarda hipokloritle oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında UP020 membranı ile arıtımı	55
Çizelge 4. 24	100 µg/L As(III) ve 1000 µg/L As(III)'ün farklı konsantrasyonlarda Fe(III) karışımının 3 bar TMP altında doğrudan UP020 membranı ile arıtımı ...	57
Çizelge 4. 25	100 µg/L ve 1000 µg/L As(III) ile 5 mg/L Fe(III) karışımının 3 bar TMP altında UF ve MF membranları ile arıtımı	59
Çizelge 4. 26	100 µg/L As(III) ile 0.5 mg/L Fe(II) karışımının 0.150 mg/dak. ozon (pH: 7.54, Sıcaklık: 20.8 °C) ve 1000 µg/L As(III) ile 5 mg/L Fe(II) karışımının 3.12 mg/dak. ozonla (pH: 7.21, Sıcaklık: 21 °C) oksidasyonu sonrası, 3 bar TMP altında membranlarla arıtımı	61
Çizelge 4. 27	100 µg/L As(III) ile 1 mg/L Fe(II) (pH: 7.49, Sıcaklık: 19.7 °C) ve 2.5 mg/L Fe(II) (pH: 7.47, Sıcaklık: 19.8) karışımlarının 0.15 mg/dak. ozon ile oksidasyonları sonrası 3 bar TMP altında membranlarla arıtımı	64

Çizelge 4. 28	1000 µg/L As(III) ile 10 mg/L Fe(II) (pH: 7.37, Sıcaklık: 19.7 °C) ve 20 mg/L Fe(II) (pH: 7.29, Sıcaklık: 19.5 °C) karışımlarının 3.12 mg/dak. ozon ile oksidasyonları sonrası 3 bar TMP altında membranlarla arıtımı	67
Çizelge 4. 29	100 µg/L As(III) ile 0.5 mg/L Fe(II) karışımının 0.5 mg/L hipokloritle (pH: 7.41, Sıcaklık: 20.8 °C) ve 1000 µg/L As(III) ile 5 mg/L Fe(II) karışımının 5 mg/L hipokloritle (pH: 7.17, Sıcaklık: 20.9 °C) oksidasyonu sonrası, 3 bar TMP altında membranlarla arıtımı	70
Çizelge 4. 30	100 µg/L As(III) ile 1 mg/L Fe(II) (pH: 7.38, Sıcaklık: 21.4 °C) ve 2.5 mg/L Fe(II) (pH: 7.33, Sıcaklık: 20.5 °C) karışımlarının 0.5 mg/L hipokloritle oksidasyonları sonrası 3 bar TMP altında membranlarla arıtımı	73
Çizelge 4. 31	1000 µg/L As(III) ile 10 mg/L Fe(II) (pH: 7.37, Sıcaklık: 22.0 °C) ve 20 mg/L Fe(II) (pH: 6.93, Sıcaklık: 20.3 °C) karışımlarının 5 mg/L hipokloritle oksidasyonları sonrası 3 bar TMP altında membranlarla arıtımı	75
Çizelge 4. 32	100 µg/L As(III) ile 2.5 mg/L Fe(II) karışımının 2.5 mg/L hipokloritle (pH: 7.1, Sıcaklık: 17.7 °C) ve 1000 µg/L As(III) ile 20 mg/L Fe(II) karışımının 20 mg/L hipokloritle (pH: 6.88, Sıcaklık: 17.4 °C) oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında membranlarla arıtımı	79
Çizelge 4. 33	100 µg/L As(III) ile 0.5 mg/L Fe(III) karışımının 0.15 mg/dak. ozonla ve 1000 µg/L As(III) ile 5 mg/L Fe(III) karışımının 3.12 mg/dakika ozonla oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında membranlarla arıtımı	82
Çizelge 4. 34	100 µg/L As(III) ile 0.5 mg/L Fe(III) karışımının 0.5 mg/L hipokloritle ve 1000 µg/L As(III) ile 5 mg/L Fe(III) karışımının 5 mg/L hipokloritle oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında membranlarla arıtımı	85
Çizelge 4. 35	Arsenik arıtımı sonrası membranların temas açısı değişimleri	88
Çizelge 4. 36	Hipoklorit ve ozon oksidanlarının arsenit oksidasyon yüzdeleri.....	89
Çizelge 4. 37	100 ve 1000 µg/L As(III) için Fe(III) ile farklı çöktürme zamanlarında % As(III) giderim verimleri	90
Çizelge 4. 38	100 µg/L ve 1000 µg/L arsenit konsantrasyonlarının Fe(II)+oksidant kullanılarak koagülasyonla % As(III) giderim verimleri.....	91
Çizelge 4. 39	100 µg/L As(III)'ün 3 bar TMP altında UF ve MF membranları ile arıtımı sonrası As(III) % giderim verimleri.....	92
Çizelge 4. 40	1000 µg/L As(III)'ün 3 bar TMP altında UF ve MF membranları ile arıtımı sonrası As(III) % giderim verimleri.....	93

**SULARDA BULUNAN ARSENİĞİN DÜŞÜK BASINÇLA İŞLETİLEN
MEMBRANLARLA ARITILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

Harun ELCİK

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mehmet ÇAKMAKCI

Eş Danışman: Doç. Dr. Erkan ŞAHİNKAYA

Günümüzde, canlı yaşamını ve ekolojik dengeyi tehdit eden en önemli tehlikelerin başında çevre sorunları gelmektedir. Artan dünya nüfusu ve gelişen teknoloji ile doğal kaynakların bilinçsiz tüketilmesi, bireylerin yaşamsal faaliyetlerini idame ettirmeleri için gerekli ihtiyaçlarını karşılayabilmesini kısıtlamaktadır. Bu ihtiyaçların başında, içme suyu gelmektedir. İçme suyu kaynakları, doğal ve insan kaynaklı birçok faktör tarafından kirletilmektedir. İçme suyu kaynaklarında bulunabilen önemli kirleticilerden biri de arseniktir. Arsenik bir metaloid olup, periyodik tabloda V-A grubunda yer almaktadır. Doğada; +V (arsenat), +III (arsenit), 0 (arsenik) ve -III (arsin) türlerinde bulunmaktadır. İçme sularında bulunabilen en tehlikeli kirleticilerden biri olan arseniğin 20 farklı türü olduğu bilinmektedir. Ülkemizin bazı bölgelerinde arsenikten kaynaklanan içme suyu kirliliğinin önemli boyutlarda olduğu belirlenmiştir. Ülkemizde içme suyu arıtımı için konvansiyonel arıtma tesisleri yaygındır ve genellikle bu tesislerdeki mevcut üniteler arsenik giderimi dikkate alınarak planlanmamıştır. Ayrıca, içme sularında maksimum müsaade edilebilen arsenik konsantrasyonunun 10 µg/L seviyesine düşürülmesi, konvansiyonel sistemlerle standartları sağlayacak seviyede arsenik giderimini daha güç hale getirmektedir. Hızlı karıştırma, yumaklaştırma, çöktürme ve filtrasyon gibi konvansiyonel arıtma proseslerine ilaveten ileri arıtma proseslerinden iyon değişimi, demir oksitler ve aktif alümina üzerine adsorpsiyon ve ters osmoz gibi arıtma prosesleri içme sularından arsenik giderimi için kullanılmaktadır.

Özellikle As(III) gideriminde konvansiyonel arıtma proseslerinin yeterli olmadığı ve As(III)'ün As(V)'e oksidasyonu sonrası bu proseslerle kısmi bir arıtımının mümkün olduğu bilinmektedir. As(III)'ün As(V)'e oksitlenmesi amacıyla genellikle potasyum permanganat, klor, ozon, hidrojen peroksit, manganoksit gibi oksidantlar kullanılabilir.

Bu çalışmada, mevcut konvansiyonel arıtma tesislerine entegrasyonu kolay olan düşük basınçla işletilebilen membran proseslerle arsenik giderimi araştırılmıştır. Çalışmanın ilk aşamasında, membran prosesler öncesi arsenitin ozon ve hipoklorit ile oksidasyonuna müteakiben Fe(III) ilavesi ile koagülasyonla giderimi incelenmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında ise arsenitin doğrudan, oksidasyon sonrası, Fe(III) ilaveli ve Fe(II) ile birlikte oksidasyonu sonrası mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon membranları ile arıtılabilirliği araştırılmıştır. 100 µg/L ve 1000 µg/L başlangıç arsenit konsantrasyon değerleri, oksidasyon ve yüksek koagülant ilavesi sonrasında 10 µg/L değerinin altına düşürülmüştür. Yüksek konsantrasyonda koagülant kullanılmasının en önemli dezavantajları koagülantın maliyeti ve bertaraf edilmesi gereken önemli bir kimyasal atık çamurun oluşturmalarıdır. Hem kimyasal kullanım ve hem de oluşması muhtemel kimyasal atık çamurun bertaraf maliyetini minimuma indirgeyebilmek için düşük basınçlarla işletilebilen mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon membranları çalışma kapsamında kullanılmıştır. Membran prosesler öncesinde uygulanan ön işlemlerden en iyi verimler yeraltı suyunu simule etmek amacıyla hazırlanan As(III)+Fe(II) karışımının birlikte ozon ve hipoklorit ile oksidasyonu sonrası elde edilmiştir. Çalışma sonucunda, düşük basınçlı membranlarla As(III)+Fe(II)'nin hipoklorit ile oksidasyonu sonrası arıtımının ozonla oksidasyona göre daha verimli olduğu görülmüştür. Ayrıca, düşük basınçlı membran prosesler ile düşük miktarda koagülant kullanılarak koagülasyon prosesinden daha verimli arsenik giderimi sağlanmıştır. Arsenitin gideriminde, Fe(II)/As(III) oranı, oksidasyonun türü ve konsantrasyonu ile membran özelliklerinin etkili parametreler olduğu belirlenmiştir. Çalışma sonuçları, su kaynağında yeterli konsantrasyonda Fe(II) bulunması halinde hipokloritle oksidasyon ve sonrasında düşük basınçlı membranlarla arıtımı ile içme sularında bulunmasına müsaade edilen maksimum arsenik konsantrasyonunun sağlanabileceğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Arsenik giderimi, Membran, Oksidasyon, Ozon ve hipoklorit

**INVESTIGATION OF ARSENIC REMOVAL IN DRINKING WATER WITH LOW
PRESSURE MEMBRANE**

Harun ELCİK

Department of Environmental Engineering

MSc. Thesis

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAKCI

Co-Advisor: Assoc. Prof. Dr. Erkan ŞAHİNKAYA

Nowadays, one of the most important environmental hazards for life and ecological balance are coming from environmental problems. With increasing world population and developing technology, the unconscious consumption of natural sources restricts the needs of individuals being required to maintain vital activity. Drinking water comes at the beginning of these needs. Mostly drinking water sources have been contaminated by many factors such as natural and anthropogenic. One of the important drinking water pollution sources also is arsenic. Arsenic, which is V-a group of the periodic table, is a metalloid. In nature; there are arsenic as +V (arsenate), +III (arsenite), 0 (arsenic) and -III (arsine). Arsenic, which is one of the most dangerous pollutants in drinking water, is semi-metal element. It can be found everywhere, and there are 20 different forms of its. In our country, as a result of the analysis made in some areas, due to arsenic contamination of drinking water determined to be significant dimension. In our country, conventional treatment plants is commonly used for drinking water treatment and existing units in this facilities not suitable for arsenic removal. Additionally, in drinking water, due to the fact that arsenic concentration level was determined 10 µg/L need to develop better treatment systems. Treatment technologies such as coagulation/flocculation, ion exchange, lime softening, adsorption on activated alumina and iron oxide and reverse osmosis was used for arsenic removal in drinking water. Most of these technologies not effective for As(III) removal. Therefore, As(III) is converted As(V) with pre-oxidation process.

Oxidation reagents such as potassium permanganate, chlorine, ozone, hydrogen peroxide and manganese oxide can be used for arsenite oxidation.

In this study, chemical and membrane processes, which are easily integrated with the conventional treatment systems, have been investigated. The study can be divided into two separate steps. In the first step consisted of oxidation of arsenite with hypochlorite and ozone and removal by coagulation. The second step consisted of oxidation of arsenite, iron supplementation and removal by ultrafiltration and microfiltration processes. In the study, 100 µg/L As and 1000 µg/L As(III) could be reduced to the concentrations accepted by drinking water regulation after oxidation and coagulation. However, as the requirement of high iron supplementation especially at high As(III) concentration, membrane processes have been studied as an alternative considering high sludge volume and operational expenses. In the membrane studies; arsenite and Fe(II) containing ground water was simulated and chemical oxidation and membrane removal of both chemicals were investigated. Results revealed that the As(III) removal performance depended on the type and concentration of oxidants used, concentration of Fe(II) and the type of membrane. In general, hypochlorite+Fe(II)+membrane process gave much better performance than ozone+Fe(II)+membrane process. Additionally, the required Fe(II) concentration in hypochlorite+Fe(II)+membrane process was much lower than the Fe(II) concentration required in hypochlorite+coagulation process. Therefore, it was concluded that hypochlorite+Fe(II)+membrane process can be successfully used for the removal of As from drinking water. Moreover, results showed that all the membranes used in this study were effective to decrease the As concentration to the target value if high enough oxidant and Fe(II) concentrations were supplemented. Hence, the flux values of the membrane should be considered to decide the membrane to be used in the treatment processes. In this study, low-pressures membranes were studied with the aim of decreasing operational expenses.

Key words: Arsenic removal, Hypochloride oxidation, Membrane, Ozone

1.1 Literatür Özeti

İçme sularındaki arsenik konsantrasyonları, ülkemizin bazı bölgelerinde olduğu gibi dünyanın pek çok ülkesinde de kabul edilebilir değerlerin üzerindedir [1]. Dolayısıyla, içme sularındaki arsenik kirliliği, küresel bir sorun oluşturmaktadır [2]. Dünya Sağlık Örgütü'nün 1993 yılında yapmış olduğu düzenlemeyle arsenik için içme sularındaki kabul edilebilir sınır değer 50 µg/L'den 10 µg/L'ye düşürülmüştür [3, 4, 5]. Ülkemizde ise 2005 yılında “İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik” kapsamında yapılan değişiklikle arsenik konsantrasyonu 50 µg/L'den 10 µg/L'ye düşürülmüştür [6, 7] ve yönetmelik 2008 yılından beri uygulamaktadır. Yapılan bu değişiklikle özellikle ülkemizin batısındaki Kütahya, Uşak, İzmir, Manisa gibi bazı şehirlerde su kaynaklarının kullanımı kısıtlanmıştır [8]. Arsenik doğal yollarla, kayaçların ayrışması ve jeotermal aktiviteler ile suya geçmektedir. İnsan kaynaklı olarak ise metal sanayi, cam ve seramik endüstrisi, petrol rafinerileri, organik ve inorganik kimya sektörlerinden kaynaklanmaktadır [9]. Ek olarak, tarımsal faaliyetlerde kullanılan pestisit, herbisit gibi kimyasalların içeriğindeki arseniğin de su kaynaklarını kirletmesi muhtemeldir [10].

İçme sularındaki arsenik kirliliği, insan sağlığına etkisi nedeniyle birçok ülkede çalışma konusu olmuştur [11, 12]. Özellikle Hindistan, Bangladeş, Pakistan, Şili, Çin, Arjantin, Meksika, Tayvan, Vietnam gibi yeraltı sularında arsenik konsantrasyonu yüksek olan ülkelerde [13], arseniğin sağlık üzerine etkileri ve arıtımı üzerine yoğun çalışmalar yapılmıştır [14]. Hızlı karıştırma, yumaklaştırma, çöktürme ve filtrasyon proseslerinden müteşekkil bir arıtma sistemi ile arsenik gideriminin güç olduğu bilinmektedir. Bu

sebeple, konvansiyonel arıtma proseslerine ilaveten ileri arıtma proseslerine ihtiyaç duyulmaktadır. Adsorpsiyon, zenginleştirilmiş koagülasyon, iyon değişimi ve membran prosesler gibi ileri arıtma prosesleri bu amaçlarla kullanılmaktadır. Son yıllarda membran proseslerin arsenik gideriminde kullanımı artmıştır. Membran proseslerin işletme maliyetlerinin azaltılması amacıyla düşük basınçla işletilebilen membranların kullanımı konusundaki çalışmalarda artış olduğu görülmektedir.

1.2 Tezin Amacı

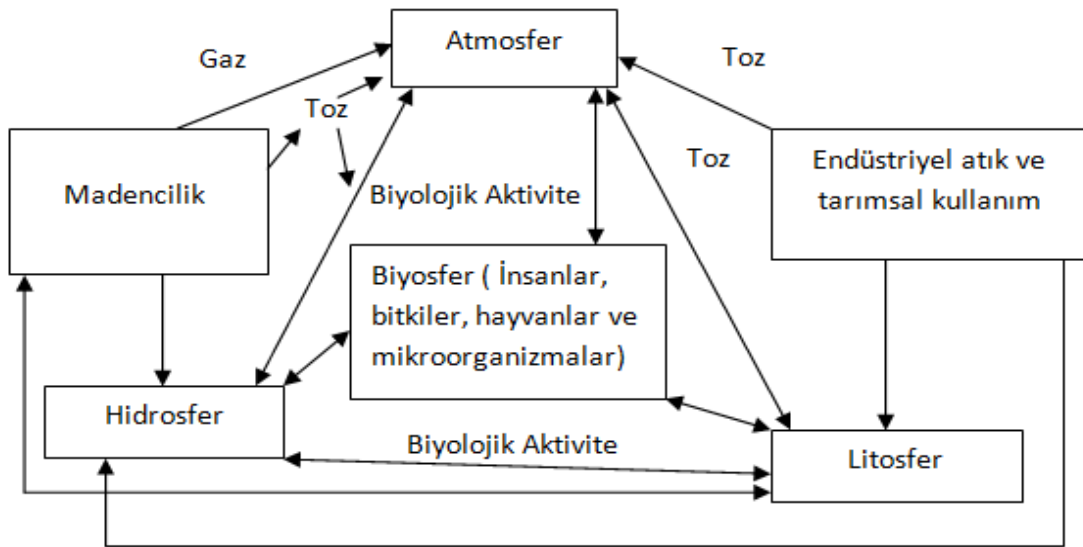
Ülkemizdeki içme suyu arıtma tesislerinin %97'si konvansiyonel proseslere sahiptir. Konvansiyonel arıtma prosesleri hızlı karıştırma, yumaklaştırma, çöktürme, kum filtrasyonu ve dezenfeksiyon ünitelerini içermektedir [8]. Ülkemizde içme sularındaki arseniğin kabul edilebilir sınır değerinin 50 µg/L'den 10 µg/L'ye düşürülmesiyle, arsenik kaynaklı su kirliliği son zamanlarda gündeme gelmiştir. Hali hazırda kullanılan konvansiyonel sistemlerin mevcut üniteleriyle arsenik giderimi oldukça güçtür. Bu tesislerin ileri arıtma prosesleriyle modifiye edilmesi gerekmektedir. Düşük basınçlarla işletilebilen membran proseslerin konvansiyonel sistemlere ilave edilmesinin daha kolay olabileceği düşünülmektedir. Bu çalışmanın amacı sularda bulunabilen arseniğin düşük basınçla işletilen membran proseslerle arıtılabilirliğinin araştırılmasıdır.

1.3 Hipotez

Yapılan bazı çalışmalarda yüksek basınçlarla işletilen ters osmoz (RO) ve nanofiltrasyon (NF) membranları ile arseniğin standartları sağlayacak derecede giderildiği belirtilmektedir. Yüksek basınçlarda işletilen RO ve NF membran sistemlerinin yüksek enerji tüketimi sebebiyle işletme maliyetleri de artmaktadır [15]. Düşük enerji ile işletilebilen membran prosesler kullanılması halinde işletme maliyetleri de azalacaktır [16]. Düşük basınçlarda işletilebilen membranların gözenek çapları ters osmoz ve nanofiltrasyon membranlarına göre daha büyük olmaktadır ve giderim verimlerinin de daha düşük olması beklenmektedir. Arseniğin doğrudan ve farklı ön arıtım işlemleri sonrası mikrofiltrasyon (MF) ve ultrafiltrasyon (UF) membranları ile arıtılabilirliğinin ortaya konması bu çalışmanın hipotezini oluşturmaktadır.

2.1 Arseniğin Doğal ve Antropojenik Kaynakları

Kayaların aşınması, volkanik kayaçlar, biyolojik aktiviteler gibi doğal süreçler ile birlikte insan kaynaklı metalurji endüstrisi, cam ve seramik endüstrisi, boya ve pestisit imalat endüstrisi, petrol rafinerileri ve diğer organik ve inorganik kimyasal endüstrileri gibi faaliyetler de arseniğin başlıca kaynaklarıdır. Arsenik ve bileşikleri çevrede değişkenlik gösterirler. Kayaların ayrışması ile arsenik sülfidler arsenik trioksitlere dönüşerek yağmurlarla nehirlerle, yeraltı sularına ve toprağa geçerek arsenik döngüsüne katılırlar. Toprakta ve kayalardan arseniğin ayrılması ile suda, toprakta ve havada şekil 2.1'deki arsenik döngüsü meydana gelmektedir. Arseniğin uçucu formu atmosfere topraktan ve sudan geçmektedir ve yağışlarla yeryüzüne geri dönmektedir [17].



Şekil 2. 1 Arseniğin doğadaki döngüsü

2.1.1 Arseniğin Doğal Kaynakları

Yaygın bir dağılıma sahip olan arsenik, yer kabuğunda 20., deniz suyunda 14. ve insan vücudunda 12. en fazla bulunan elementtir [18, 19, 20]. Arsenik, yaklaşık 245 den fazla mineralin bileşiminde yer almaktadır [21]. Bu mineraller genellikle sülfür, bakır, nikel, kurşun, kobalt ve diğer mineralleri içeren madenlerdir [22]. Orpiment (As_2S_3), Realgar (AsS), Mispikel (FeAsS), Lölenjit (FeAs_2), Nikolit (NiAs), Kobaltit (CoAsS), Tenantit ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$) ve Enarjit (Cu_3AsS_4) arseniğin en önemli mineral yataklarıdır [21, 23].

Kayalar arseniğin başlıca birikim yerleridir ve kayaların aşınması, jeotermal ve volkanik faaliyetler arseniğin birincil doğal kaynaklarıdır. Magmatik ve tortul kayalarda arseniğin ortalama konsantrasyonu 2 mg/kg'dır ve birçok kayada 0.5-2.5 mg/kg arasında değişmektedir [23]. Arseniğin diğer doğal kaynakları ise toprak ve okyanuslardır [20]. Yerkabuğunda bulunan arseniğin ortalama olarak 6 mg/kg olmak üzere toplam miktarının 4.01×10^6 kg olduğu tahmin edilmektedir. Deniz suyundaki arsenik konsantrasyonu 0.09-24 $\mu\text{g/L}$ arasında değişmektedir, yüzeysel sularda ise bu değer 0.15 – 0.45 $\mu\text{g/L}$ arasındadır [21, 17].

2.1.2 Arseniğin Antropojenik Kaynakları

Kayaların aşınması, volkanik kayalar, biyolojik aktiviteler gibi doğal süreçlerin dışında insan kaynaklı faaliyetler de arsenik emisyonuna sebep olmaktadır. Metalurji endüstrisi, cam ve seramik endüstrisi, boya ve pestisit imalat endüstrisi, petrol rafinerileri ve diğer organik ve inorganik kimyasal endüstrileri arseniğin başlıca antropojenik kaynaklarıdır [17]. Tarımsal faaliyetlerde kullanılan pestisit ve herbisit gibi kimyasalların içeriğindeki arseniğin de su kaynaklarını kirletmesi muhtemeldir [10]. Arsenik içerikli birçok kimyasalın tarımsal uygulaması Amerikada yasaklanmıştır. Ancak metilarsonik asit pamuk tarlalarında herbisit olarak kullanılmaktadır [24]. Ahşap koruyucular, fosfat içeren deterjan üretimi ve birçok gübre içerisinde de arsenik bulunmaktadır [9].

Bir başka önemli antropojenik arsenik kaynağı da elektrik santrallerinde ve evlerde fosil yakıtların yakılmasıdır. Termik santrallerde ve evlerde kullanılan kömürün yakılması ile bacada yoğunlaşan As_4O_6 'nın uçması ortamda arsenik yayılımı meydana getirmektedir. Ayrıca termik elektrik santrallerinden uçan küller toprak kirliliğine sebep olabilmektedir [21].

2.2 Arseniğin İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri

Arsenik eser miktarlarda canlı bünyesinde bulunması gereken bir element olarak bilinmekle birlikte birçok arsenik bileşiği canlılar üzerinde toksik etkiler göstermektedir [21, 17]. İnsanlar, arseniğin birçok organik ve inorganik türlerine havadan, topraktan ve sudan maruz kalmaktadır [18]. Ancak en önemlisi tüketilen içme suları ile arseniğe maruz kalmaz. İçme sularında yüksek arsenik konsantrasyonları, jeokimyasal şartların arseniğin suda çözünmesine izin verdiği yeraltı sularında olmaktadır. Yetişkin bireyler için arseniğin öldürücü dozu 1-4 mg/kg vücut ağırlığıdır [17]. Hindistan'ın altı bölgesinde arseniğin jeolojik kaynaklı olduğu yeraltı sularında, arsenik konsantrasyonu maksimum izin verilebilir seviyenin (50 µg/L) üzerinde bulunmuştur. Halifax (Nova Scotia, Kanada) vilayetinin su teminini sağlayan yeraltı suyunda yapılan bir araştırmada, arseniğin alınan numunelerin en az % 10'unda 500 µg/L'den fazla ve % 23'ünde 250 µg/L' den fazla olduğu tespit edilmiştir [25, 17, 20].

Arseniğin her bir türü farklı fizikokimyasal özelliğe sahiptir [18]. Arsenitin 3 değerli inorganik türlerinin zehirliliği, arsenatın beş değerli türlerinin zehirliliğinden daha yüksektir [20]. Arseniğin zehirlilik derecesi azalış sırasına göre sırasıyla arsin> inorganik As (III) > organik As (III) > inorganik As (V) > organik As (V) > arsonyum bileşikleri ve elementel arsenik şekilde gösterilebilmektedir. Arseniğin oksidasyon kademesine ve kimyasal türüne ilaveten biyolojik ortamlardaki çözülebilirliği de arseniğin zehirliliğini etkilemektedir [25, 17, 20].

Asya, Güney Amerika ve Meksika'da içme suyunda yüksek konsantrasyonlarda arseniğe maruz kalan insanlarda deri, mesane ve akciğer kanseri riskinin arttığı rapor edilmiştir [26, 22]. İçme suyundaki arsenik ile deri kanseri arasındaki ilişki ilk olarak Tayvanlı insanlarda arseniğin etkileri konusunda yapılan araştırmalarda belirlenmiştir [22]. Tayvan'da yapılan çalışma, 37 köyde ikamet eden 40.421 kişilik nüfus üzerinde yapılmıştır. Deri kanserinin yaygınlığı, keratoz ve derinin beklenmedik kararması ile araştırılmış, sonuçlar etkilenen insanlar arasında derinin beklenmedik kararmasının en genel rahatsızlık olduğunu (183.5/1000), bunu keratoz (71/1000) ve deri kanseri (10.6/1000)'nin takip ettiğini göstermiştir. Bununla birlikte sonuçlar deri kanserinde yüksek bir tekrür oranının yaşlılar (60 yaş üstü) arasında izlendiğini göstermiştir [22]. Tayvan'da yapılan araştırma verilerine bağlı olarak, EPA gelişen deri kanseri vakalarına

göre hayat riskinin, içme suyunda litre başına bulunan her mikrogram inorganik arsenik miktarı artışına göre 1000'de 1 yada 2 kişi olarak hesaplamıştır [22]. Son zamanlarda, Ulusal Araştırma Konseyi 50 µg/L arsenik içeren içme suyu tüketiminin 1/100 kombine kanser etkisine neden olabileceğini ortaya koymuştur [27, 22]. Arsenikle kirlenmiş içme suyu tüketiminin kansere neden olacağı hakkında çok güçlü kanıtlar Şili'de de bulunmuştur. Şili'de yapılan araştırmalarda incelenen kişi sayısı Tayvan'da yapılan araştırmalarda incelenen kişi sayısının 10 katından fazladır. Kuzey Şili'de, 30 yaş ve üzerindeki ölümlerin yaklaşık olarak %7.3'ü arsenik ile kirlenmiş içme sularının tüketiminden kaynaklanan dahili kanserlerden (mesane ve akciğer) kaynaklanmaktadır [26, 22]. Tayvan ve Şili'de yapılan çalışmaların her ikisi de içme suyunda yüksek konsantrasyonda arseniğe (> 500 µg/L) maruz kalan insanlar üzerinde yapılmıştır. Arjantin'de ortalama 170 µg/L arsenik konsantrasyonuna maruz kalan erkekler ve kadınlar arasında mesane ve akciğer kanseri risk artışı dikkat çekmiştir [26, 22].

Arseniğe maruz kalmanın burun boşluğu, nefes borusu, bronş, akciğer, karaciğer, mesane, kolon, böbrek, prostat, beyin, lenf, hematolojik doku, sinir sistemi kanserlerine neden olduğu hakkında belgeler mevcuttur [28, 29]. Kanser riskinde arsenik tüketimi ile sigara içilmesi arasında gerçekleşmesi mümkün olan bir sinerji olduğu belirtilmektedir. Görünüşe göre arsenikten kaynaklanan kanser riski erkeklerde kadınlara göre daha yüksektir [29] ve çocuklar için henüz gelişmiş bir hassasiyet gösterilememiştir [29].

İnorganik arsenikle kirlenmiş içme suyu kullanımına maruz kalan insanlarda bazı kanserojen olmayan etkiler de belirlenmiştir. İçme suyunda bulunan inorganik arsenik birçok organı etkileyebilir: kardiyovasküler, gastrointestinal, solunum sistemi, merkezi ve çevresel sinir sistemi bunlardan bazılarıdır. En önemli genel hastalıklardan, örneğin keratoz ve derinin beklenmedik kararması gibi, 70 kg ağırlığındaki bir yetişkin birey için 700 µg/gün eşdeğerinde arseniğe 5 - 15 yıl boyunca maruz kalması sonucunda ortaya çıkabilmektedir [27, 22]. Derinin beklenmedik kararması, Tayvan'da etkilenen insanlar arasındaki en genel hastalıktır (183.5 / 1000) [30, 22]. Ayrıca, Tayvan'da içme suyunda yüksek konsantrasyonda inorganik arsenik tüketimine uzun süreli olarak maruz kalınması sonucunda siyah ayak hastalığı görülmüştür [22]. Siyah ayak hastalığı insanların içme sularında 0.17-1.8 mg/L arseniğe maruz kaldıkları Tayvan'ın bir

bölgesinde yaygın olarak görülmektedir [29]. Siyah ayak hastalığı ellere ve ayaklara dolaşımın yapılamaması sonucunda, dolaşım sisteminin zarar görmesi ile birlikte ortaya çıkmaktadır. İlk belirtisi özellikle ayak uçlarındaki uyuşmalardır. Sonuç olarak yetersiz dolaşım kangrene, ülser, kendiliğinden yada cerrahi yöntemlerle bir organın kesilmesine yol açmaktadır [29].

Arseniğin sebep olduğu diğer bazı kanserojen olmayan hastalıklar ise koroner kalp hastalığı, kardiyovasküler hastalıklar [28, 31, 29], yüksek tansiyon [31, 32, 29] ve damar hastalıklarıdır [33, 29].

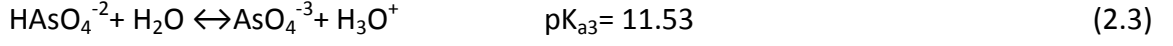
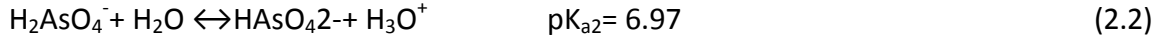
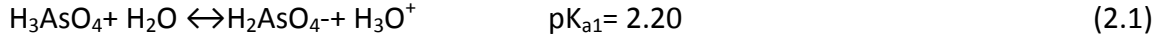
2.3 Arsenik Kimyası

Arsenik periyodik tabloda 5A grubunda fosfor ile antimon arasında yer almaktadır [34, 35]. Atom numarası 33 olup, atom ağırlığı 74.91'dir. Arsenik kimyası oldukça kapsamlı bir konudur [35]. Arsenik yarı metal olarak nitelendirilip birçok formu ve oksidasyon derecesi vardır [17].

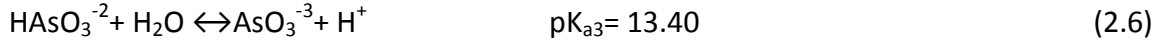
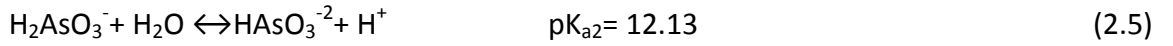
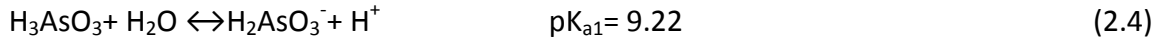
Arsenik doğada hem organik hem de inorganik formda bulunmaktadır. Arseniğin organik türleri yaygınlıkla kabuklu deniz ürünleri gibi besin maddelerinde monometil arsenik asit, dimetil arsenik asit olarak bulunmaktadır [36]. Organik arsenik türleri yer altı sularından çok yüzey sularında tespit edilmektedir [17]. Birçok doğal suda bulunan arseniğin inorganik formu daha fazla toksik özellik gösterir [36]. İçme sularında yaygın olarak As(III) ve As(V) bulunmaktadır [17]. Arsenik çözeltilerde çökeltme/adsorpsiyon reaksiyonları, yükseltgenme/indirgenme reaksiyonlar değişimler (transformasyonlar) geçirmektedir [37]. Yüksek redoks potansiyeli altında ($> +0.5V$) beş değerlikli arsenik türleri baskın olup, $-0.25 V$ ile $+0.25 V$ arasındaki redoks değerlerinde üç değerlikli arsenik türleri oluşmaya başlamaktadır ve düşük redoks değerlerinde ($< -0.25V$) elemental arsenik ve arsenik hidrid oluşmaktadır [37]. Yüzey sularında yaygın olarak bulunan beş değerlikli arsenik türleri $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ ve AsO_4^{3-} olarak bilinir. Yeraltı suları gibi indirgeyici koşullar altında üç değerlikli baskın arsenik türleri H_3AsO_3 , $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$ bulunmaktadır [37].

Üç ve beş değerlikli arsenik bileşiklerinin sulu çözeltilerde denge denklemleri ve denge sabitleri aşağıdaki gibidir [37].

Beş değerklikli arsenik asit:

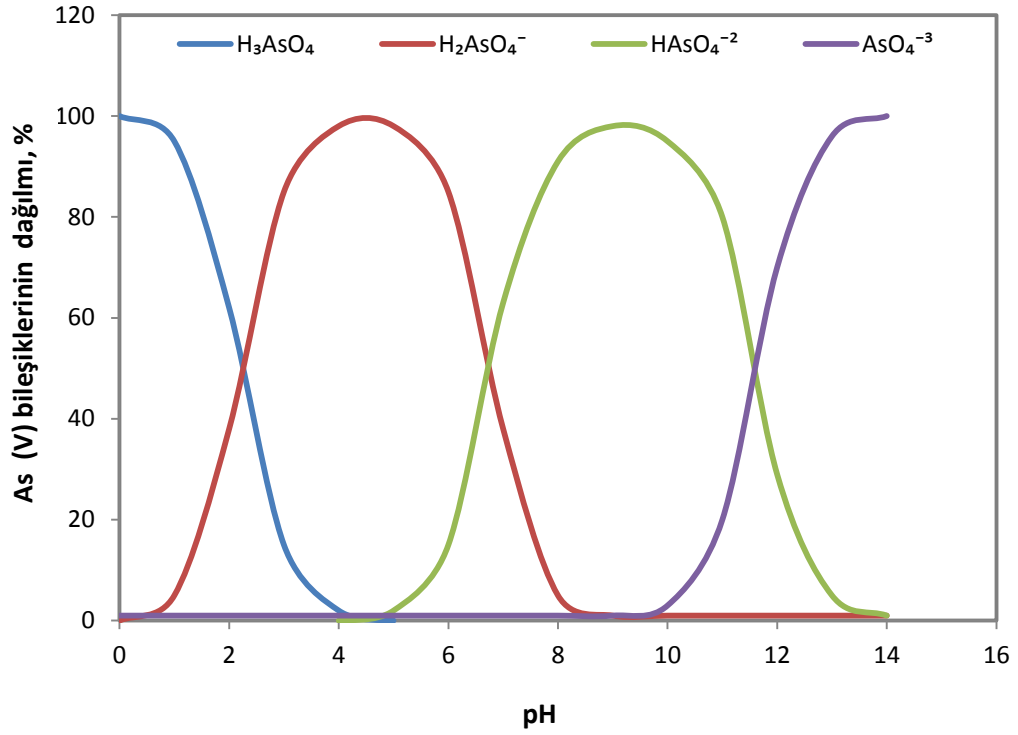


Üç değerklikli arsenik asit :

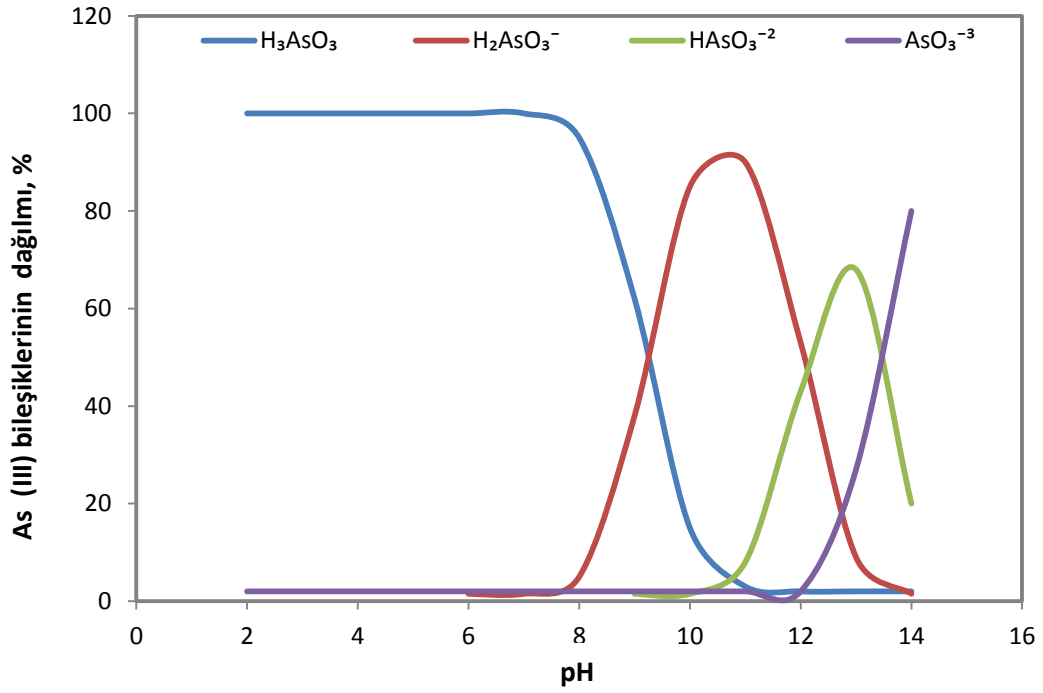


Şekil 2.2’de görüldüğü üzere pH 6-9 arasında beş değerklikli arsenat bileşiklerinden H_2AsO_4^- ve HAsO_4^{2-} türleri baskındır. pH 6.7’de H_2AsO_4^- ve HAsO_4^{2-} dağılımları birbirine eşittir ve pH 7.4 değerkinde arsenat bileşiklerinin sudaki dağılımları H_2AsO_4^- %20 iken HAsO_4^{2-} miktarı %80 oranındadır.

Şekil 2.3’de görüldüğü üzere pH 6 ile 9 arasında üç değerklikli arsenit bileşikleri arasında H_3AsO_3 ve H_2AsO_3^- hâkimdir. pH 6’da ortamda sadece H_3AsO_3 bulunmaktadır. pH değerkinin artmasıyla H_2AsO_3^- türü oluşmakta ve baskın hale gelmektedir.



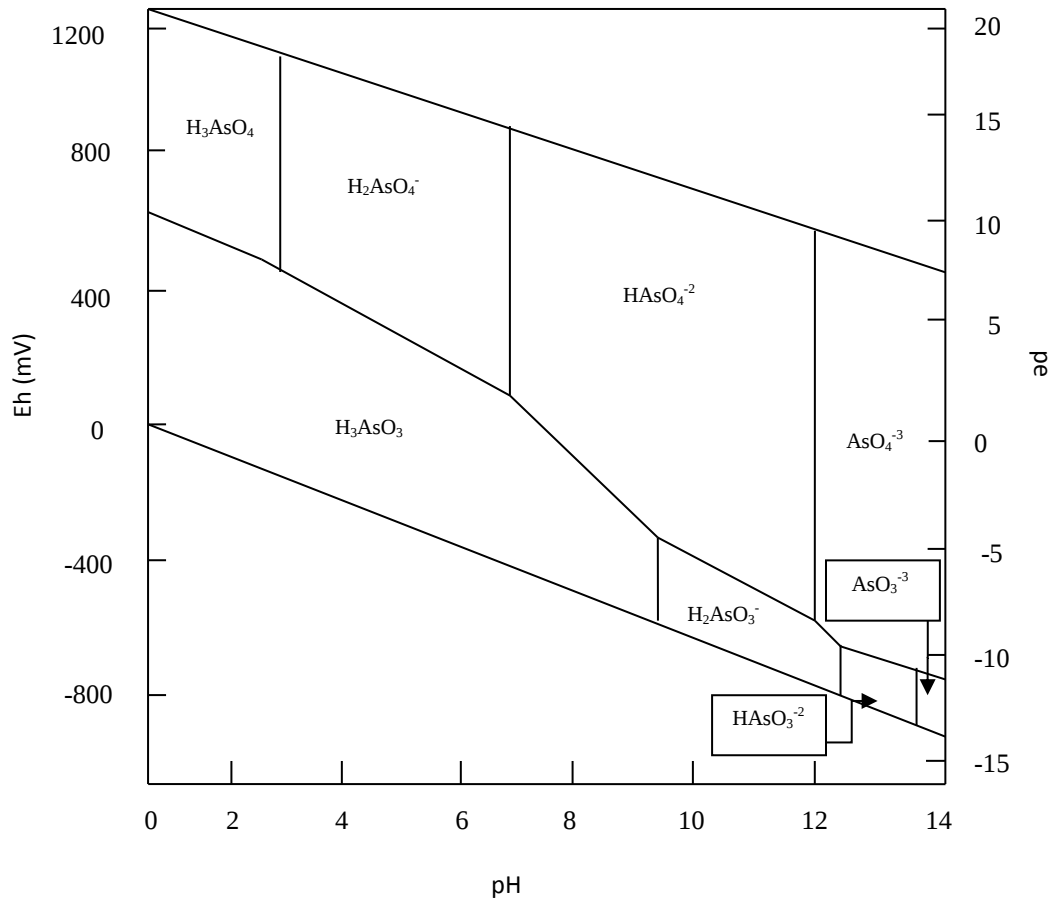
Şekil 2. 2 As(V) için pH'nın bir fonksiyonu olarak dağılım diyagramı [38]



Şekil 2. 3 As(III) için pH'nın bir fonksiyonu olarak dağılım diyagramı [38]

Şekil 2.4'de sulu ortamda arsenik türleri üzerinde pH ve redoks potansiyelinin etkisi görülmektedir. Arsenik türlerinin kontrolünde redoks potansiyeli ve pH çok önemli parametrelerdir [39]. Oksitleyici şartlarda düşük pH değerinde $H_2AsO_4^-$ baskın olurken

yüksek pH değerinde HAsO_4^{-2} baskın durumdadır. İndirgeyici şartlarda pH 9.2'den düşük durumlarda yüksüz H_3AsO_3 türleri baskındır [39]. Yüksek redoks değerlerinde beş değerlikli arsenat kararlı halde bulunabilir iken düşük redoks değerlerinde üç değerlikli arsenit türleri kararlıdır. Yüzey ve yeraltı sularından alınan numunelere göre yeraltı sularında üç değerlikli arsenik türlerinin hakim olduğu, yüzey sularında ise beş değerlikli arsenik türlerinin hakim olduğu tespit edilmiştir [40]. Arsenit ve arsenatın asit-baz reaksiyonlarının hızlı bir şekilde gerçekleştiği kabul edilmektedir. Ancak doğal sularda oksidasyon dereceleri arasındaki zaman periyodu belirsizdir. Örneğin, arsenitin arsenata oksijen varlığında termodinamik olarak dönüşümü tercih edilmektedir. Ancak bu dönüşüm özel koşullara bağlı olarak günler, haftalar hatta aylar sürebilir. Mangan oksit, klor, permanganat ve diğer oksidantların varlığında ortamda oksijen olmadığı durumda bile arsenit arsenata doğrudan yükseltgenebilir [17].



Şekil 2. 4 Arseniğin su ortamında Eh- pH diyagramı [41]

2.4 Yönetmelik ve Kanunlar

İçme sularındaki arsenik konsantrasyonları ülkemizin bazı bölgelerinde olduğu gibi dünyanın pek çok ülkesinde de kabul edilebilir değerlerin üzerindedir [1]. Bu değerler arseniğin insanlar üzerinde zehirlilik etkisi oluşturmaya, uzun süreli maruz kalınmasında meydana gelebilecek kanser riskinin tahmin edilmesi, arıtma teknolojilerinin uygunluğu, arseniğin en düşük seviyelerini ölçebilecek analitik yöntemlerin mevcudiyeti gibi birçok faktör dikkate alınarak belirlenmektedir [17].

1958 yılında Dünya Sağlık Örgütü (WHO) müsaade edilebilir sınır değerini 0.2 mg/L olarak belirlemiştir. 1963 yılında yapılan revizyonla bu değer 0.05 mg/L'ye düşürülmüştür. ABD Kamu Sağlığı İdaresi 1962 yılında su temini sağlayan yerler için müsaade edilebilir maksimum limit değerini 0.05 mg/L olarak yayınlamıştır [17]. Kamu Sağlığı İdaresi tarafından 1942 yılında yapılan düzenlemelere bağlı olarak, EPA 1975 yılında içme sularındaki maksimum arsenik seviyesini 50 µg/L olarak belirlemiştir. 1984 yılında Dünya Sağlık Örgütü (WHO) 50 µg/L değerini kabul etmesine rağmen arseniğin uzun süreli sağlık etkileri ve kanserojen etkileri üzerinde yapılan çalışmalar ile tekrar revize edilmesini istemiştir.

Dünya Sağlık Örgütü'nün 1993 yılında yapmış olduğu düzenlemeyle arsenik için içme sularındaki kabul edilebilir sınır değer 50 µg/L'den 10 µg/L'ye düşürülmüştür [42, 4, 5]. WHO'nün yapmış olduğu bu düzenleme Japonya, Laos, Moğolistan, Namibya, Suriye, Amerika Birleşik Devletleri (ABD), AB ülkeleri tarafından kabul edilmiştir [8]. Sağlıklı içme suyu temin edemeyen Hindistan ve Bangladeş gibi ülkelerde 10 µg/L sınır değerinin uygulanmasının mümkün olamayacağı ifade edilmektedir [8]. 2002 yılında EPA yapmış olduğu düzenleme ile arsenik için maksimum sınır değerini 10 µg/L olarak açıklamıştır [17]. Ülkemizde 2005 yılına kadar arsenik ile ilgili uygulanan düzenlemeler Türk Standartları Enstitüsü'nün içme ve kullanma sularına ilişkin standartları (TS 266)'dır [8]. TS 266'da maksimum arsenik konsantrasyonu 50 µg/L olarak belirtilmektedir. 17 Şubat 2005 tarihinde 25730 sayılı "İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik" kapsamında yapılan değişiklikle 50 µg/L'den 10 µg/L'ye düşürülmüştür [6, 7]. Yönetmelik ile yapılan değişiklik 2008 yılından beri uygulanmaktadır.

2.5 Arsenik Giderim Metotları

İçme sularından arsenik giderimi için geliştirilmiş birçok yöntem vardır. Bu yöntemlerin seçiminde suyun kalitesi, arıtımın amacı, arıtımın maliyeti ve kolay uygulanabilirliği gibi faktörler dikkate alınmaktadır [43]. Arsenik, sularda pH ve redoks potansiyeline bağlı olarak birçok formda bulunmaktadır. Doğal suların tipik pH değerleri olan 5 ile 8 arasında As(III) H_3AsO_3 halinde yüksüz, As(V) anyon halinde $H_2AsO_4^-$ ve $HAsO_4^{2-}$ gibi türleri ile çözünmüş halde bulunmaktadır. Bu nedenle pH değeri arsenik gideriminde etkili bir parametre olup baskın türlerin varlığını belirlemektedir [44]. USEPA tarafından 1999 yılında yayınlanan rapora göre arsenik giderimi için uygun metotlar aşağıdaki gibi özetlenebilir :

- Çöktürme prosesleri olarak, koagülasyon/filtrasyon (C/F), demir-mangan oksidasyonu, kireçle yumuşatma işlemleridir,
- Adsorpsiyon prosesleri içerisinde aktif alümina ve granüler demir hidroksit yöntemlerine yer verilmiştir,
- İyon değişimi özellikle anyon değişimi,
- Mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF), ters osmoz (RO) proseslerini içeren membran filtrasyon,
- Biyolojik prosesler, yeşil kum filtrasyon gibi alternatif arıtım prosesleridir.

Çizelge 2.1 Farklı arıtma teknolojilerinin arsenik giderim verimlerinin kıyaslanması

Arıtma Teknolojileri	Maksimum % Giderim *
Koagülasyon/Filtrasyon (C/F)	95
Kireçle Yumuşatma (pH>10.5)	90
Aktif Alumina	95
İyon Değişimi (Sülfat ≤ 50 mg/L)	95
Ters Osmoz	>95
Ters Elektrodializ	85
Oksidasyon/Filtrasyon	80

* % Arsenik giderim verimleri As (V) içindir. Bu yüzden As (III)' den As (V)' e dönüşüm için ön oksidasyon gerekli olabilir.

2.5.1 Koagülasyon/Filtrasyon (C/F)

İçme sularından arsenik gideriminde en sık kullanılan teknoloji çöktürme prosesi sonrası filtrasyondur. Proses genellikle koagülasyon-flokülasyon-filtrasyon olarak ifade edilir. Geniş aralıklı arsenik konsantrasyonları ihtiva eden suların maksimum müsaade edilebilir değerlere revize edilmesinde etkili bir yöntemdir [36]. Bu arıtım ile arsenik haricinde askıda ve çözünmüş maddeler, önemli derecede bulanıklık, demir, mangan, fosfat ve florürde giderilebilir. Koku, renk ve trihalometan oluşma potansiyelinde de azalma mümkün olabilmektedir. Arsenik gideriminde koagülant madde olarak metal tuzlarının kullanımı 1934 yılından beri devam etmektedir [45]. En yaygın olarak kullanılan koagülantlar demir ve alüminyum tuzlarıdır. Koagülant madde olarak kullanılan kimyasalların en önemli avantajı ucuz, zararsız ve kullanımının kolay olmasıdır [46, 17].

Koagülasyon/filtrasyon prosesi geleneksel olarak içme suyu amaçlı kullanılan sulardan katı maddelerin giderimde kullanılmaktadır. Ancak demir klorür, demir sülfat gibi metal tuzlarının eklenmesi ile oluşan metal hidroksit partikülleri üzerine çözünmüş türler de adsorplanabilir [47]. Yapılan çalışmalar alum, demir klorür ve demir sülfat ile koagülasyon işlemlerinde As(III) giderim verimi As(V)'e göre daha düşük olduğunu göstermiştir [36]. Suda sadece As(III) bulunuyorsa koagülasyon işleminden önce As(III)'ü As(V)'e dönüştürmek için oksidasyon işlemi uygulanmalıdır. Koagülasyon/filtrasyon prosesinin ana bileşenleri kimyasal besleme sistemi, karıştırma ekipmanları, flokülasyon, çöktürme, filtre ekipmanı ve geri yıkama tesisatı olarak sıralanabilir. Giriş konsantrasyonunun düşük olduğu durumlarda çöktürme işlemi gerekli olmayabilir. Çöktürme işlemi uygulanmaksızın çalışan arıtma sistemleri direkt filtrasyon olarak bilinir [47].

Koagülasyon/filtrasyon işlemi ile arsenik gideriminde çökeltme, birlikte çöktürme ve adsorpsiyon olmak üzere üç esas mekanizma söz konusudur. Çökeltme işlemi $Al(AsO_4)$ veya $Fe(AsO_4)$ çözünmez bileşiklerinin çökmesi ile gerçekleşmektedir. Birlikte çöktürme işleminde çözünebilir arsenik türleri metal hidroksit fazı içerisinde birleşip çökmesi ile oluşmaktadır. Adsorpsiyon ile çözünür arsenik çözünmeyen metal hidroksitlerin dış yüzeyinde elektrostatik bağlar ile tutunmaktadır. Bu üç mekanizma birbirinden bağımsız olarak kirletici giderimine katkıda bulunmaktadır [45]. Arsenik

gideriminde tek başına çöktürme prosesi etkili değildir. Birlikte çöktürme ve adsorpsiyon prosesleri ile beraber aktif arsenik giderimi sağlanmaktadır. Yapılan birçok çalışma arsenik giderim verimliliğinin sağlanmasında filtrasyon işleminin önemini göstermiştir [45]. Hering vd. [48] tarafından yapılan çalışmada filtrasyon prosesi olmaksızın koagülasyon ve çöktürme ile arsenik gideriminde %30 oranında, aynı çalışmada 1 mikronluk filtre ile %96'nın üzerinde verim elde edilmiştir. Saha çalışmalarında bazı işletmeler iki aşamalı filtrasyon ile arsenik giderimini geliştirmiştir [45]. Wickramasinghe vd. [49] tarafından yapılan çalışmada koagülasyon/filtrasyon yöntemini kullanarak Colorado'nun güneyindeki bir şehirden ve Sonargaon'dan aldıkları yeraltı suyu numuneleri ile arsenik giderimi incelemiştir. Yapılan deneylerde ferrik iyonlar ile yapılan koagülasyon sonrası filtrasyonun arsenik gideriminde etkili olduğu ve ayrıca giderim veriminde ham su kalitesinin önemli olduğu görülmüştür. Longsdon vd. [50] 0.3 mg/L giriş arsenik konsantrasyonu için demir sülfat ile koagülasyon sonucunda %40-60 arasında, alum ile %5-15 arasında giderim verimleri elde etmişlerdir. Demir sülfat kullanarak pH 5-8.5 arasında, alum kullanarak pH 5-7 arasında yüksek As(III) giderimi elde edilmiştir. Ayrıca, %95'in üzerinde okside edilmiş As(III) alum ile koagülasyonla %83-90 arasında giderim verimi elde edilmiştir. Ghurye vd. [51] tarafından gerçekleştirilen laboratuvar ve pilot ölçekli çalışmalarda demir ile koagülasyon sonrası mikrofiltrasyon yöntemini kullanarak işletme farklılıkları karşılaştırılmıştır. Arsenik gideriminde pH ve kullanılan demir miktarının önemli parametreler olduğu belirtilmiştir. Başlangıç arsenat konsantrasyonu 40 µg/L için pH 7.3'de 7 mg/L Fe koagülantı eklenerek ve pH 6.4'te 1.9 Fe koagülantı kullanarak 2 µg/L'nin altında giderim elde edilmiştir.

2.5.2 Kireçle Yumuşatma

Yumuşatma işlemi, As(V) için %90'ın üzerinde giderim sağlandığı başarılı bir teknolojidir. Beş değerlikli arsenat üç değerlikli arsenite göre daha kolay giderilmektedir. Yumuşatma işleminde As(V) giderimi için optimum pH yaklaşık olarak 10.5, As(III) giderimi için yaklaşık 11 olarak belirlenmiştir [52, 36]. Sertlik ağırlıklı olarak kalsiyum ve magnezyum bileşiklerinden kaynaklanmaktadır. Eklenen kireç ile suyun pH'sı artmakta, bikarbonat karbonata dönüşmekte ve kalsiyum ile birleşerek kalsiyum karbonat olarak

çökelmektedir. Eğer su içerisinde sertliği gidermek için yeterli bikarbonat yok ise sodyum karbonat eklenir. Kireçle yumuşatma yöntemi ile arsenik giderimi pH'ya bağlıdır. Eğer suda As(III) hakim ise kireçle yumuşatma işleminden önce As(III) oksidasyon ile As(V)'e dönüştürülürse giderim etkinliği artacaktır. Arsenat giderimi yumuşatma sırasında oluşan kalsiyum karbonat, magnezyum hidroksit ve demir hidroksit katıları ile gerçekleşmektedir [47]. Kalsiyum karbonat ve magnezyum hidroksit sertlik giderme sırasında kireç, kostik soda eklendikten sonra oluşan reaksiyonlarla meydana gelir. Demir hidroksit, suda bulunan demirin çökmesi ile veya yumuşatma sırasında koagülant olarak eklenen demirden oluşabilmektedir [47]. Yumuşatma işleminde önemli miktarda çamur oluşmaktadır ve bu çamurun bertarafı maliyet oluşturmaktadır. Büyük kapasiteli sistemlerde tekrar kireçleme ekipmanları kurarak kireç çamurunu tekrar kullanmak oluşacak atık miktarını azaltabilir ve ekonomik açıdan fayda sağlayabilir [53].

Sorg ve Logsdon [52] As(III) ve As(V) giderimi için pilot ölçekli birçok çalışma yapmıştır. pH 9.5 ve pH 11.3 değerlerinde, sırasıyla 0.34 mg/L As(III) başlangıç konsantrasyonunda %71 giderim elde edilirken, 0.58 mg/L As(V) için %99 giderim verimi elde edilmiştir. Logsdon vd. [50] tarafından gerçekleştirilen çalışmada 300 mg/L CaCO₃ sertliğinde 0.4 mg/L As(V) içeren kuyu suyu kullanılmıştır. pH 10.5 ve üzerinde %100'e yakın giderim verimi elde edilmiştir. Optimum pH değerinin altına inildikçe giderim verimi de azalmaktadır [47].

2.5.3 Fe-Mn Oksidasyonu

Demir-Mangan oksidasyonu içme sularını yeraltı sularından temin eden tesislerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Demir ve mangani gidermek maksadıyla yapılan oksidasyon işleminde oluşan hidroksitler, çöktürme veya adsorpsiyon reaksiyonları ile çözünmüş arseniği de gidermektedir [47]. Arsenik, demir ve mangan hidroksitleri üzerine adsorpsiyon ile tutunabilir veya demir ve manganın çözünür halde bulunmaları ile serbest halde bulunabilir [54, 17]. Jiang [54] tarafından Fe(III) ile arsenik gideriminde optimum pH değeri 7 olarak belirlenmiştir. Birçok çalışma sonucunda pH 8'den yüksek değerlerde arsenik gideriminin düştüğü görülmüştür [46]. Fe(II) tuzlarının su arıtma prosesleri ile Fe(III)'e okside edilmesi arsenik gideriminde de kullanılmaktadır [46, 17].

Bu yöntem yeraltı sularında Fe(II) konsantrasyonunun baskın olduğu durumlarda arsenik giderimi için tercih edilen bir teknolojidir. 1 mg/L Fe(II) ile 22 µg/L arsenat %83 oranında giderilmektedir [17]. 2 mg/L Fe(II) ile oksidasyon ve çöktürme proseslerini uygulayarak başlangıç konsantrasyonu 188 µg/L olan arsenat %60 oranında giderilmektedir [55, 17]. Arsenik giderim etkinliği sadece pH ve demir içeriğine bağlı olmayıp aynı zamanda örneğin ortofosfatların varlığı gibi su içerisindeki bileşenlere, bulanıklık gibi parametrelere de bağlıdır [46]. Hering vd. [48] tarafından yapılan çalışmada pH 7'de 4.9 mg/L Fe(III) ile 50 µg/L As(V) için %90'ın üzerinde As(III) için %20-30 arasında giderim elde edilmiştir. Tipping, sudaki doğal organik maddelerin varlığında Fe(OH)₃ ile pH 4-9 arasında As(III) gideriminde azalma gözlemlemiştir [46].

Arsenat gideriminde demir oksit ile mangan oksit kıyaslandığında demir oksitlerin daha etkin olduğu belirlenmiştir. Eşit konsantrasyonda demir ve mangan ile arsenik giderim verimleri mukayese edildiğinde mangan ile giderim verimi ihmal edilebilir seviyede olduğu belirtilmektedir [17]. McNeill ve Edwards [56] tarafından arsenat giderim etkinliğinin Fe-Mn oksidasyonu boyunca Fe(II) oksidasyonuna ve Fe(OH)₃ çökmesine bağlı olduğunu ifade edilmiştir. Mn(II) oksidasyon/çöktürme prosesi boyunca arsenik giderim verimi düşük olurken Fe(II) (>1.5 mg/L) ile %80-95 arsenik giderimi sağlanmıştır [17]. Demir cevherleri, sulu demir oksitlerin yüksek adsorptif özelliğinden ötürü arsenik ile birlikte zenginleşirken mangan cevherlerinde arsenik bulunmamaktadır [17]. Pozitif yüzey yüküne sahip demir oksitler tercihen anyonları adsorbe ederken negatif yüzey yüklü mangan oksitler katyonları adsorbe etmesi arsenik dağılımının açıklaması olarak ifade edilebilmektedir [41, 17]. Yeraltı sularında çözünmüş demir ve manganın tipik değerleri sırasıyla yaklaşık 10 mg/L ve 2 mg/L kadardır. Fe ve Mn içme sularında metalik tat, renk değişikliği, koku, bulanıklık, giysilerde leke bırakma, su tesisatlarına verdiği zarardan ötürü mücadele edilen sınır değerleri sırasıyla 0.2 ve 0.05 mg/L olarak belirlenmiştir [57, 17].

2.5.4 Aktif Alüminyum Oksit (AAO)

Aktif alüminyum oksit 200-300 m²/g özgül yüzey alanına sahip olup [43], su kaynaklarından arsenik, selenyum gibi inorganik kirleticilerin giderilmesi için kullanılabilir [36]. Arsenik, aktif alüminyum oksit içeren dolgulu kolondan

geçerken AAO taneciklerinin yüzeyine adsorplanmaktadır. Zamanla kolon doygunluk seviyesine ulaşmaktadır. Doygunluğa ulaşmış AAO kolonuna %4'lük kostik soda ile yenileme işlemi uygulanmaktadır. İşlemden sonra kalan kostik sodanın giderilmesi için %2'lik sülfürik asit ile nötralize edilmektedir [58]. Çok sayıda yapılan çalışmanın sonuçları dikkate alındığında AAO ile arsenik gideriminin etkili bir yöntem olduğu görülmektedir [47]. Arsenik oksidasyon derecesi, pH, girişim yapan iyonlar, partiküller arasındaki temasın ne kadar olduğu, aktif alüminyum oksit ile rejenerasyon arsenik gideriminde önemli parametrelerdir. Adsorpsiyon kapasitesi daha çok pH'ya bağlıdır ve 7.3'ün üzerinde önemli ölçüde azalmaktadır. Optimum adsorpsiyon kapasitesi pH 5.5 ile 6.5 arasındadır [43].

2.5.5 İyon Değişimi

İyon değişimi katı faz üzerindeki iyonlar ile sudaki iyonların yer değiştirdiği fiziksel/kimyasal bir prosestir [47]. Bu katı faz tercihen partiküler kontaminantları adsorplayabilen sentetik reçinelerden seçilmektedir. İyon değişiminin gerçekleşmesi için besleme suyu reçine yatağından geçmektedir. Arsenik giderimi maksadıyla iyon değişimi yönteminin kullanılmasında reçine tipi, pH, girişim oluşturan iyonlar, alkalinite ve arsenik konsantrasyonu önemli rol oynar [36].

2.5.6 Membran Prosesler

Membran, bazı bileşenlerin geçişine izin verip bazılarının da geçişini engelleyen seçici, yarı geçirgen yapıya sahip bir sistemdir. Membrandan geçişin gerçekleşmesi, yani potansiyel farkın oluşması için sürücü kuvvetlere ihtiyaç vardır. Membran prosesler; basınç, konsantrasyon, elektriksel potansiyel, sıcaklık gibi sürücü kuvvetlerin etkisi altında işletilebilmektedir [47].

Basınç sürücülü membran prosesler gözenek boyutlarına göre mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmoz olmak üzere dört grupta sınıflandırılmaktadır. Çizelge 2.2'de membran proseslerin işletme basınçları gösterilmiştir. Yüksek basınçla işletilen membran sistemler düşük basınçlılara göre daha küçük gözenek boyutuna sahiptir. Yüksek basınçla işletilen prosesler daha geniş giderim aralığına sahip olmasına rağmen enerji sarfiyatları yüksektir [47].

Çizelge 2.2 Membran prosesler için işletme basınçları [47]

Membran Proses	İşletme Basıncı, (psi)
MF	5-45
UF	7-100
NF	50-150
TO	100-150

(1 bar = 14.50326 psi)

Membran teknolojisi su ve atıksu arıtımında önemli rol oynamaya başlamıştır. Su kalitesi yönetmeliklerindeki yeni kısıtlar konvansiyonel sistemlerle çözülemediği için düşük işletme maliyetli, yüksek giderim verimli membran sistemler yaygın kullanım alanı bulmaktadır [17].

Basınç sürücülü membranların birçok konfigürasyonu ve üretim materyali bulunmaktadır. Membran materyalinin kimyası, özellikle yüzey yükü ve hidrofobikliği kirliliğin tutulmasında önemli rol oynamaktadır. Aynı zamanda membran konfigürasyonu, moleküler ağırlık ayırma sınırı (MWCO), gözenek boyutunun yanı sıra işletme şartları da önemlidir. Bu şartlar kullanılacak suyun karakteristiğine ve giderim ihtiyaçlarına bağlı olarak seçilmektedir [47].

Yüksek giderim verimi ve düşük enerji ihtiyaçları sebebiyle mikrofiltrasyon membranları yaygın bir şekilde su arıtımında kullanılmaktadır. MF membranları 0.1-10 µm arasında değişen gözenek boyutlarına sahiptir. Dead-end prensibi ile çalışan MF membranları periyodik geri yıkamalarla birlikte partiküllerin, bulanıklığın, protozoa ve bakterilerin gideriminde enerji ihtiyaçlarının düşüklüğü ve giderim veriminin yüksek olması sebebiyle tercih edilmektedir. Canıylmaz [17], MF membranı ile yeraltı sularından arsenik giderimi üzerine yaptığı çalışmada yüksek giderim verimleri elde etmiştir. Konvansiyonel sistemlere göre MF prosesinin daha az kimyasal sarfiyatı gerektirdiği ve işletilmesinin daha kolay olduğunu ifade etmiştir. Ultrafiltrasyon membranları düşük basınçla işletilen kirleticilerin fiziksel olarak tutulmasında kullanılmaktadır. 500 µm'nin altında partükül boyutuna sahip kirleticilerin giderilmesinde UF membranları öncesinde ön arıtıma gerek bulunmamaktadır. UF membranları da yüksek basınçla işletilen membran proseslere göre enerji gereksinimi açısından avantajlıdır. Ancak biriken materyallerin membran yüzeyinde ve gözeneklerde tıkanmaya sebep olması bu uygulamaların dezavantajlarından [17].

Topal [59], UF membranları ile arsenik giderimi üzerine yaptığı çalışmada %90 oranında giderim verimi elde etmiştir. Çalışmasında oksidasyon ve membran özelliklerinin giderim verimi üzerinde etkili olduğunu ifade etmiştir. Tıkanma; membran prosesler ile arıtım uygulamalarında en çok karşılaşılan problemlerdendir. Partiküller ve membran arasındaki spesifik fiziksel ve kimyasal etkileşimler tıkanmaya sebep olmaktadır. Kek tabakasının oluşması, porların tıkanması ve adsorpsiyon olmak üzere üç temel tıkanma tipi ile ifade edilmektedir [17].

3.1 Ham Suyun Hazırlanması ve Kullanılan Kimyasallar

Bu çalışmada musluk suyu ham su kaynağı olarak kullanılmıştır. Musluk suyunun özellikleri Çizelge 3.1’de görülmektedir. Mevcut musluk suyuna Sodyum Arsenit (NaAsO_2) çözeltisi ilave edilerek arsenik içerikli ham su hazırlanmıştır.

Çizelge 3.1 Musluk suyunun karakterizasyonu

Parametreler	Değerler
SO_4^{-2} , (mg/L)	120
PO_4^{-3} , (mg/L)	0.16
NO_3^- , (mg/L)	1.5
Cl^- , (mg/L)	97
Br^- , (mg/L)	0.15
F^- , (mg/L)	0.14
pH	7.5
Sıcaklık, ($^{\circ}\text{C}$)	21.7

Merck İlaç Ecza ve Kimya Tic. A.Ş.’den temin edilen 0.05 mol/L yani 0.1 N’lik NaAsO_2 çözeltisinin 1 L’si 1.005 kg ağırlığa sahip olup içerisinde 6.5 g/L NaAsO_2 bulunmaktadır. Bu bileşim 20 $^{\circ}\text{C}$ ’de çözünabilmekte ve bu sıcaklıkta pH değeri 9.3’tür. Ham su içerisinde 100 $\mu\text{g/L}$ ve 1000 $\mu\text{g/L}$ arsenit konsantrasyonu bulunacak şekilde numuneler hazırlanmıştır. Çalışmalarda ayrıca Merck İlaç Ecza ve Kimya Tic. A.Ş.’den temin edilen

içeriğinde 0.5 mol/L HNO_3 bulunduran 1 L'si 1.013 kg olan standart H_3AsO_4 çözeltisi kullanılmıştır. H_3AsO_4 standart çözeltisi 1000 mg/L arsenat içermektedir. Inorganic Ventures firmasından temin edilmiş Magnezyum Nitrat ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) ve Paladyum Matrix Modifier olarak arseniğin grafit fırınlı atomik absorpsiyon (GF-AA) cihazında analizi için kullanılmıştır.

Çalışmalarda Fe(II) ve Fe(III) koagülant olarak kullanılmıştır. Fe(II) ve Fe(III) stok çözeltisi Merck İlaç Ecza ve Kimya Tic. A.Ş.'den temin edilmiştir. Fe(II) 278.02 g/mol olan $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ kimyasalından hazırlanmıştır. Fe(III) 270.30 g/mol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ olan kimyasalından hazırlanmıştır. Fe(II) ve Fe(III) stok çözeltileri 2.5, 5, 10, 50 mg/L'lik farklı konsantrasyonlarda hazırlanarak çalışmalarda kullanılmıştır.

Bu çalışmada arsenit içeren suların ozonla ve hipokloritle oksidasyonu da incelenmiştir. Bu sebeple, Merck İlaç Ecza ve Kimya Tic. A.Ş.'den temin edilen %6-14 aktif klor içeren Sodyum Hipoklorit (NaOCl) çözeltisi oksidant olarak kullanılmıştır. Sodyum Hipoklorit çözeltisi 0.25, 0.5, 1, 2, 3, 5 mg/L'lik farklı konsantrasyonlarda hazırlanarak çalışmalarda kullanılmıştır. Kimyasal oksidasyon amacıyla kullanılan ozon ise Sanders Marka ozonatör düzeneğinde üretilmiştir. Ozon sarfiyatının hesaplanmasında 2350E Standart Metot kullanılmıştır. Yönteme göre Merck İlaç Ecza ve Kimya Tic. A.Ş.'den temin edilen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, H_2SO_4 , KI ve nişasta indikatörü kullanılmıştır. 0.1 N Sodyum tiyosülfat 25 g tartılıp 1 L suda çözündürülerek hazırlanmıştır. Potasyum iyodür %2'lik 20 g/L, sülfürik asit 2 N konsantrasyonlarda hazırlanmıştır.

Arsenat analizleri Funing ve Daren [60] tarafından geliştirilen yönteme göre UV-VIS spektrofotometre kullanılarak yapılmıştır. Çalışmada Merck İlaç Ecza ve Kimya Tic. A.Ş.'den temin edilen %95-97 saflıkta H_2SO_4 , $\text{K}_2(\text{SbO})_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_8\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve Carlo Erba firmasından temin edilen L(+) Askorbik Asit kullanılmıştır.

3.2 Deney Düzenekleri

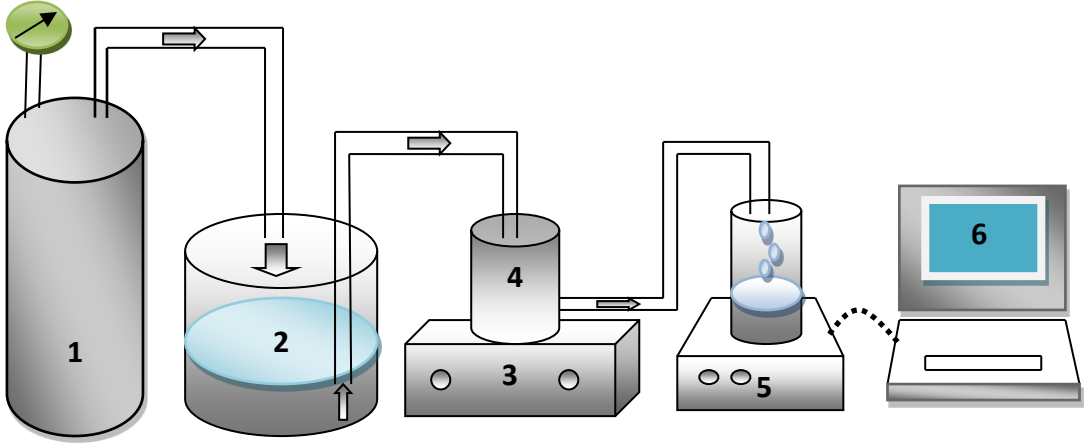
Çalışma kapsamında membran, Jar test ve ozon deney düzenekleri kullanılmıştır. Bu düzeneklere ait bilgiler aşağıda verilmiştir.

3.2.1 Membran Deney Düzenegi

Çalışmada laboratuvar ölçekli STERLITECH marka karıştırıcılı membran düzenegi kullanılmıştır. Membran sistemi 14.6 cm²'lik aktif membran alanına sahip olup 300 mL'lik işletme hacmine sahiptir. Sistem, maksimum 69 bar basınca dayanıklı olup 55 bar basınçta maksimum 121 °C'lik sıcaklığa kadar dayanıklıdır. pH aralığı kullanılacak membran türü ile ilişkilidir. Membran sistemi dead-end prensibine göre çalışmaktadır. Membran yüzeyinde sürücü kuvvetin (basıncın) oluşması amacıyla azot gazı kullanılmıştır. Ayrıca 300 mL'den daha fazla hacimlerde de çalışmaların gerçekleştirilebilmesi için 2.5 L'lik hacme sahip ilave besleme tankı kullanılmıştır. Membran akısının hesaplanabilmesi amacıyla süzüntüler dijital bir terazi üzerindeki beherde toplanmış ve 30 saniyelik zaman aralıklarıyla süzüntü miktarındaki değişim bilgisayar sistemine aktarılmıştır. Membran modülü manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiş ve çalışma sırasında modül içerisindeki magnetin numuneyi karıştıması sağlanmıştır. Membran düzeneginde basınç ayarı azot tüpünün üzerindeki regülatör yardımı ile yapılmıştır. Çalışmada kullanılan membran deney düzenegi Şekil 3.1'de ve şematik görünümü ise şekil 3.2'de görülmektedir.



Şekil 3.1 Membran deney düzenegi

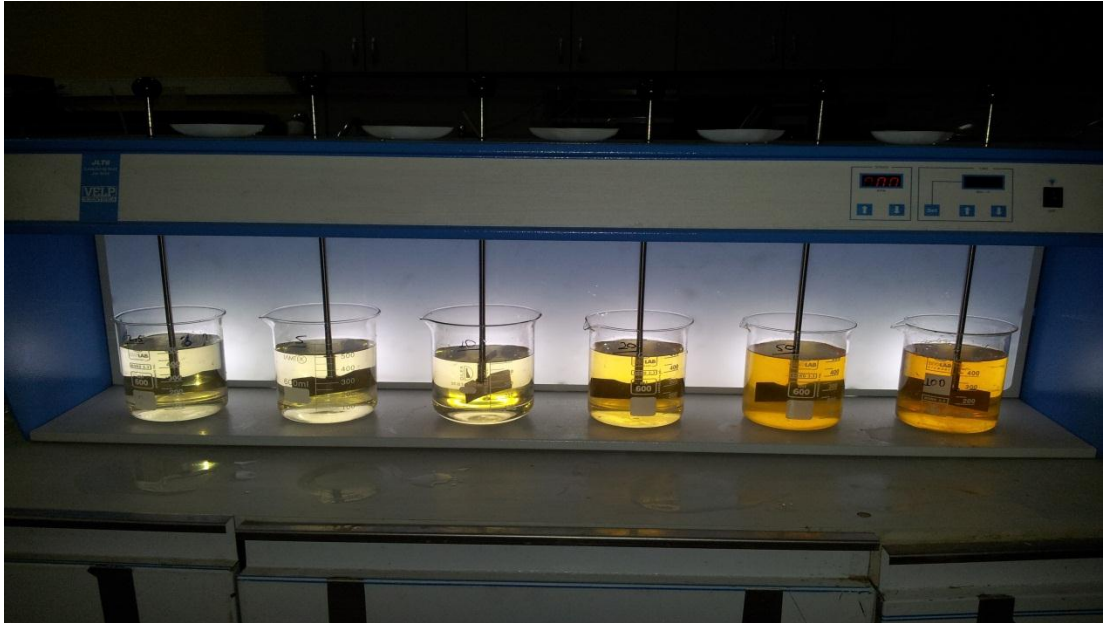


(1. Azot tüpü, 2. Besleme tankı, 3. Manyetik karıştırıcı, 4. Membran modülü, 5. Dijital terazi, 6. Bilgisayar)

Şekil 3.2 Membran deney düzeneğinin şematik görünümü

3.2.2 Jar Test Deney Düzeneği

Çalışmada VELP marka 6 pedallı Jar test düzeneği kullanılmıştır. Sistem 0-300 rpm aralığında ayarlanabilen karıştırma hızına sahip olup zaman ayarlıdır (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 Jar test deney düzeneği

Jar test düzeneği ile yürütülen koagülasyon çalışmasında koagülant olarak kullanılan 6 farklı Fe(III) konsantrasyonu için 1 dakika 100 rpm’de hızlı karıştırma ve 20 dakika 20 rpm’de yavaş karıştırma işlemi uygulanmıştır. Daha sonra çöktürmenin 30., 60. ve 90. dakikalarında üst fazdan numuneler alınmıştır. Fe(II)’nin farklı konsantrasyonlarında

yapılan koagülasyon çalışmalarında ise 1 dakika 100 rpm’de hızlı karıştırma, 20 dakika 20 rpm’de yavaş karıştırma işlemi uygulanmıştır ve 30 dakika çöktürme sonrası üst fazdan analizler için numuneler alınmıştır. 0.45 µm filtreden süzülen numunelerde arsenik analizi gerçekleştirilmiştir.

3.2.3 Ozon Deney Düzeneği

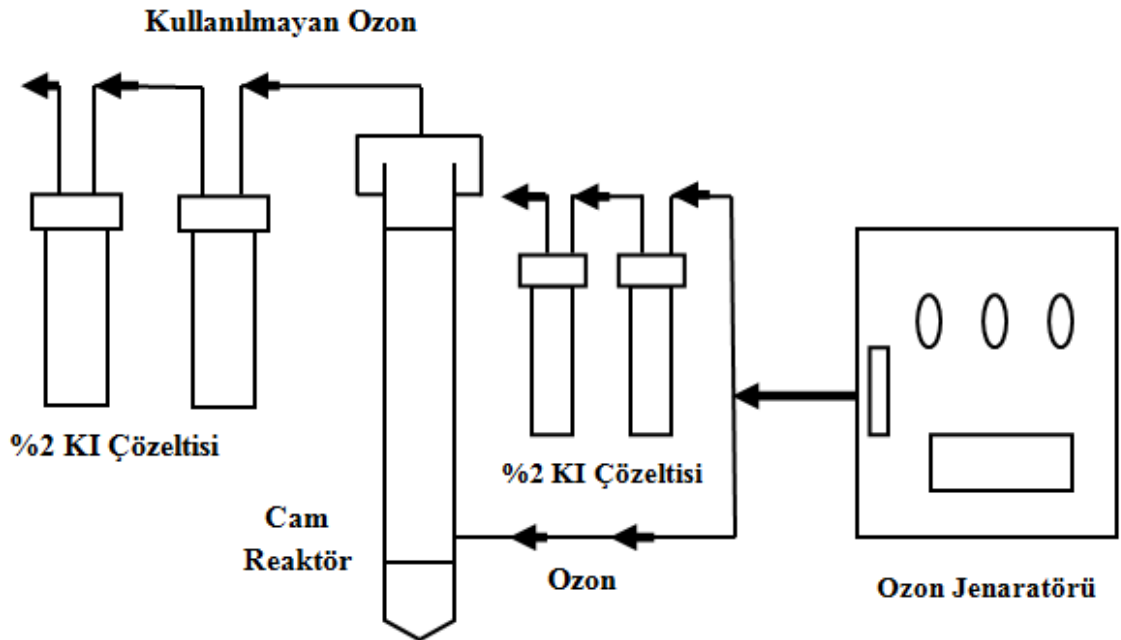
Arsenit içeren ham suyun ozonlanması amacıyla laboratuvar ölçekli Sander marka ozon jeneratörü ve ozon temasının gerçekleşeceği camdan imal edilmiş reaktör ile yıkama şişelerinden ibaret deney düzeneği kullanılmıştır. Ozon jeneratörü; 1 ampermetre, 1 manometre 0-2.5 bar (abs.), 1 iğne vanalı rotametre, 1 saat metre, 1 ana şalter, 1 değişken transformator, 2 sinyal lambaları, 1 sigorta ile gaz giriş ve çıkış için 2 bağlantı parçasından ibarettir. Ozon jeneratörünün teknik özellikleri Çizelge 3.2’de görülmektedir. Ozon deney düzeneği Şekil 3.4’de akım şeması ise Şekil 3.5’de görülmektedir.

Çizelge 3.2 Ozon jeneratörünün özellikleri

	Kuru Hava	Oksijen
Ozon Miktarı	2 g/saat	4 g/saat
Maksimum ozon konsantrasyonu	20 g/m ³	80 g/m ³
Çalışma gerilimi	: 230 Volt 50 Hz	
Orta gerilim	: 6 kV	
Güç gereksinimleri	: 60 Watt	
Boyutlar	: 510 mm genişlik, 250 mm yükseklik, 380 mm derinlik	
Ağırlık	: 25 kg	



Şekil 3.4 Sander marka ozon cihazı



Şekil 3.5 Ozon deney düzeneğinin şematik görünümü

3.3 Çalışmada Kullanılan Membranların Özellikleri

Bu çalışma kapsamında mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon membranları kullanılmış olup, membranlar Microdyn-Nadir firmasından temin edilmiştir. Membranların teknik özellikleri Çizelge 3.3’de verilmiştir.

Çizelge 3.3 Membranların özellikleri

Membran	UP005	UP020	UH050	US100	UP150	MV020
Tipi	UF	UF	UF	UF	UF	MF
Malzeme	PES	PES	PESH	PSU	PES	PVDF
Maksimum İşletme Sıcaklığı (°C)	95	95	95	95	95	95
pH Aralığı	1-14	1-14	1-14	1-14	1-14	2-11
İşletme Basıncı (Bar)	3	3	3	3	0.7	0.7
Moleküler Ağırlık Ayırma Sınırı (MWCO)	5 kDa	20 kDa	50 kDa	100 kDa	150 kDa	-
Gözenek Boyutu	-	-	-	-	-	0.20 µm
Akı (L/m ² ·saat)	>30	>200	>250	>300	>200	>500

(PES: Polietersülfon, PESH: Hidrofilik polietersülfon, PSU: Polisülfon, PVDF: Polivinilidin florür)

3.4 Analizler

Çalışma kapsamında toplam arsenik, arsenat ve demir parametreleri analiz edilmiştir. Ayrıca oksidasyon amacıyla üretilen ozon miktarı da hesaplanmıştır. Membran morfolojisindeki değişiklikler ise temas açısı ölçer ile incelenmiştir. Deneylerde kullanılan yöntemler ile makine-teçhizat Çizelge 3.4’de sunulmuştur.

Çizelge 3.4 Deneylerde yöntemler ile makine-teçhizat

Parametre	Yöntem	Ekipman/Cihaz/Enstrüman
pH	Standart Metotlar, 2005	pH elektrodu
Sıcaklık	Standart Metotlar, 2005	Sıcaklık elektrodu
Ozon	Standart Metotlar, 2005	Ozon analiz seti
Ağır metaller	Standart Metotlar, 2005	AAS cihazı
Arsenat	Funing ve Daren (1982)	UV-VIS spektrofotometresi
F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}	Standart Metotlar, 2005	İyon kromatografi cihazı
Membran karakterizasyonu	Sessile Drop metodu	Temas açısı ölçer

3.4.1 Arsenik Analizi

Çalışmada toplam arsenik analizleri Perkin Elmer AAnalyst 400 grafit fırın atomik absorpsiyon cihazı ile arsenat analizleri ise WTW PhotoLab 6600 UV-VIS Spektrofotometresi kullanılarak yapılmıştır.

3.4.1.1 GF-AA Cihazı ile Toplam Arsenik Analizi

GF-AA cihazının (Şekil 3.6) Grafit Fırın tekniğine göre gerçekleştirilen As analizleri 193.7 nm dalga boyunda 2.7 nm yarık genişliği kullanılarak okunmuştur. Analizde kullanılan elektrotsuz boşalım lambası (EDL), 400 mA akımda işletilmiştir. Sürükleyici gaz olarak argon kullanılmıştır. Grafit fırın tekniğinde analizler genellikle 4 temel adımda gerçekleşmektedir. Kurutma adımı olan ilk adımda kalıntı çözücüler kaynama noktaları üzerinde sıcaklığa getirilerek giderimi gerçekleşmektedir. Kurutma işleminden sonra gelen külleştirme adımında organik bileşenler yakılarak girişimler azaltılmaktadır ve kalibrasyon eğrisinin lineerliği sağlanmaktadır. Daha sonraki atomizasyon adımında ise fırının sıcaklığı çok hızlı bir şekilde artmaktadır, analiz edilen element atomlaştırılmaktadır ve oluşan atomik buhar bulutu küçük grafit tüp içerisinde tutulmaktadır. Bu adımda, doğru absorpsiyon değerleri kullanılan lamba yardımı ile ölçülmektedir. En son adım olan temizleme adımında kalıntı numuneler yakılarak temizlenir. Çizelge 3.5’de analizlerde kullanılan sıcaklık-zaman programı gösterilmiştir.

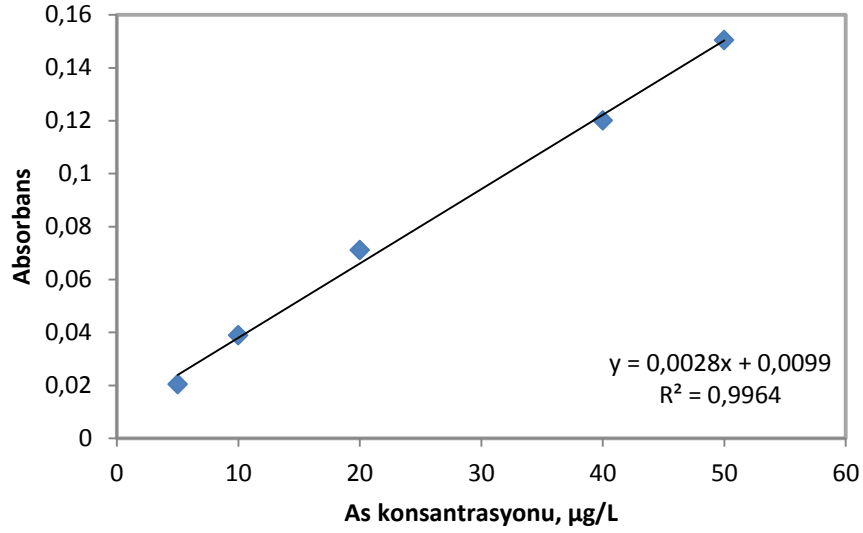
Çizelge 3.5 Arsenik analizi için kullanılan GF-AA sıcaklık programı

Adım	Sıcaklık, (°C)	Ulaşma Süresi, (s)	Tutma Süresi, (s)	Gaz Akışı, (ml/dak)	Gaz Tipi
1	100	5	20	250	Normal
2	130	15	15	250	Normal
3	1000	10	20	250	Normal
4	2010	0	5	0	Normal
5	2450	1	5	250	Normal



Şekil 3.6 GF-AA cihazı

GF-AA cihazı ile hassas analizlerin yapılabilmesi için 0-50 $\mu\text{g/L}$ aralığında hazırlanan standart çözeltilerle toplam arsenik kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Şekil 3.7'de yüksek r^2 değerine (0.9964) sahip bir kalibrasyon eğrisi elde edildiği görülmektedir.



Şekil 3.7 GF-AA cihazında elde edilen As kalibrasyon eğrisi

3.4.1.2 UV-VIS Spektrofotometresi ile Arsenat Analizi

WTW PhotoLab 6600 UV-VIS Spektrofotometresi cihazı (Şekil 3.8) ile arsenat formundaki arsenik analizleri yapılmıştır. Funing ve Daren [60] yöntemine göre yapılan çalışmada Çizelge 3.6'daki kimyasallar belirlenen oranlarda karıştırılmıştır. Çalışmada karışım hazırlanırken sırasıyla askorbik asit, amonyum molibdat, potasyum antimon tartarat ve sülfürik asit ilave edilmiştir. İlk üç kimyasal ilavesi sonrasında bulanıklık oluşmaması için sülfürik asit hızlıca eklenmelidir. Analiz edilen numunenin %16'sı olacak şekilde hazırlanan karışım ilave edilmektedir. Karışım eklendikten sonra numune 30 dakika bekletilmektedir. Analizler 880 nm dalga boyunda gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.6 Arsenat analizi için hazırlanan karışımın içeriği [61]

Kimyasal	Konsantrasyon	% Miktarı
L(+) Askorbik asit	2.5 *	30
Amonyum molibdat	5 *	15
Potasyum antimon tartarat	0.45 *	5
Sülfürik asit	2.5 M	50

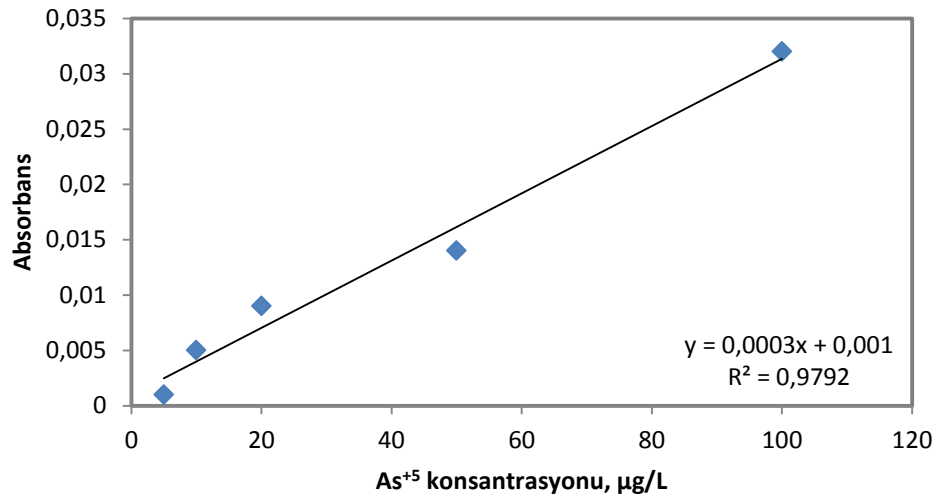
* (g/100 ml)

Arsenat konsantrasyonuna bağlı olarak çözeltilerin rengi mavi rengin tonlarını almaktadır. Konsantrasyon arttıkça renk koyulaşmaktadır. Merck İlaç Ecza ve Kimya Tic. A.Ş.'den içeriğinde 0.5 mol/L HNO₃ bulunan 1 L'si 1.013 kg olan standart H₃AsO₄

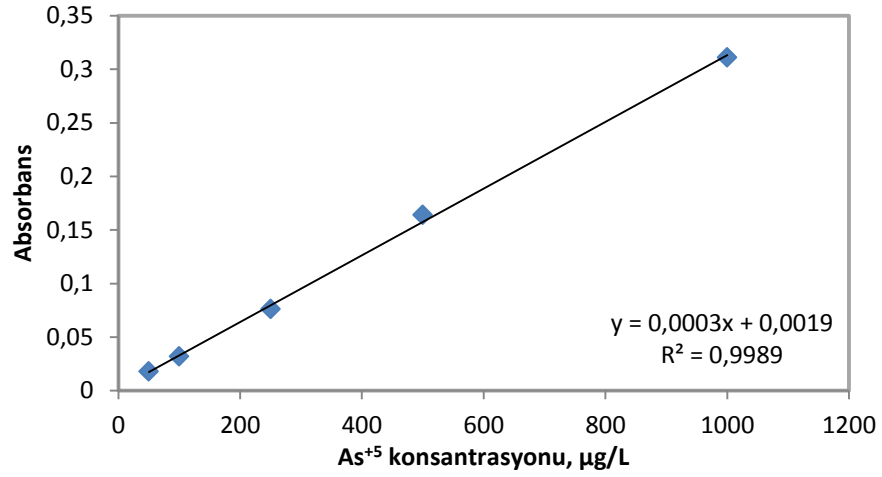
çözeltisi kullanılarak 5, 10, 20, 50, 100 µg/L (Şekil 3.9) ve 50, 100, 250, 500, 1000 µg/L'lik (Şekil 3.10) konsantrasyonlar için iki ayrı kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Bu kalibrasyon eğrileri 100 µg/L ve 1000 µg/L arsenat konsantrasyonları analizi için kullanılmıştır.



Şekil 3.8 WTW PhotoLab 6600 UV-VIS Spektrofotometresi cihazı



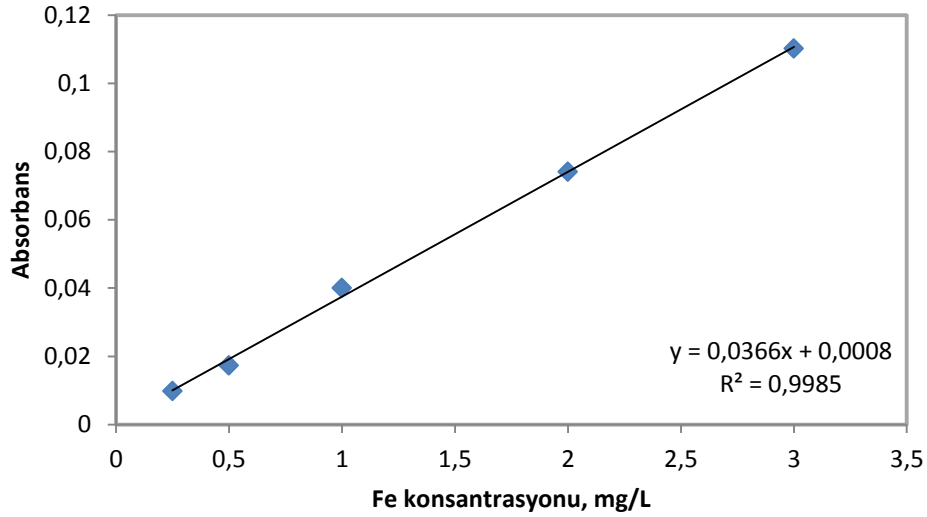
Şekil 3.9 Arsenat kalibrasyon eğrisi, 0-100 µg/L



Şekil 3.10 Arsenat kalibrasyon eğrisi, 0-1000 µg/L

3.4.2 Fe Analizi

Fe analizleri için Perkin Elmer AAnalyst 400 Atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılmış ve analizler Standart Metot içerisindeki Metot 3111B'ye göre yapılmıştır. Perkin Elmer AAnalyst 400 AAS cihazı hem Alevli hem de Grafit Fırınli tekniğine göre çalıştırılabilmektedir (Şekil 3.6). AAS cihazının Alevli tekniğine göre gerçekleştirilen Fe analizleri 248.33 nm dalga boyunda 1.8 nm yarık genişliği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analizde, yakıcı gaz olarak asetilen 2.50 L/dakika oranında, oksidasyon gazı olarak hava ise 10 L/dakika oranında kullanılmıştır. Analizde kullanılan HCL lamba, 30 mA akımda işletilmiştir. Fe konsantrasyonuna bağlı olarak oluşturulan kalibrasyon eğrisi Şekil 3.11'de görülmektedir.



Şekil 3.11 Fe kalibrasyon eğrisi, mg/L

3.4.3 Ozon Sarfiyatının Hesaplanması

Ozon sarfiyatı Standart Metot 2350E kullanılarak hesaplanmıştır. Metot iyodürün ozonla iyodata oksidasyonu ve asidik ortamda tiyosülfat ile titrasyonu esasına dayanmaktadır. Potasyum iyodür ozon dozunu ve reaksiyona girmeden reaktörden çıkan ozon miktarını belirlemek için kullanılmaktadır. İçerisinden ozon geçirilen %2'lik KI şişeleri bir behere alınıp üzerine 25 ml 2 N sülfürik asit eklenmektedir. Daha sonra nişasta indikatörü eşliğinde 0.1 N tiyosülfat ile titre edilerek sarfiyat hesaplanmaktadır. Sarfiyat formülde yerine koyularak mg/dak biriminden ozon sarfiyatı bulunmaktadır.

$$\text{Ozon sarfiyatı} \left(\frac{\text{mg}}{\text{dakika}} \right) = \frac{A * N * 24}{t} \quad (3.1)$$

A : Tiyosülfat sarfiyatı (boş sarfiyat-kullanılan sarfiyat)

N : Tiyosülfat Normalitesi

t : Zaman (dakika)

3.4.4 Temas Açısı Tayini

Temas açısı ölçümü, çalışmada kullanılan UF ve MF membranlarının yüzey hidrofilikliğinin membran performansına etkisini belirlemek amacıyla yapılmıştır. Cihaz (Theta Lite, TL100) 0-180 derece ölçüm aralığına sahiptir. Çalışmada temas açısı ölçüm

metodu olarak Sessile damla metodu uygulanmıştır. Temas açısı ölçüm cihazı Şekil 3.12’ de görülmektedir.



Şekil 3.12 Temas açısı ölçer, Theta Lite (TL100)

3.5 Deneysel Çalışma Sistematiği

Çalışma 4 aşamalı ve bu aşamalara bağlı alt kademedan oluşmaktadır (Çizelge 3.7). İlk aşamada arsenit oksidasyon çalışmaları yer almaktadır. Oksidan olarak sodyum hipoklorit ve ozon kullanılmıştır. İkinci aşamada arseniğin Fe(II) ve Fe(III) kullanılarak koagülasyon ile arıtılabilirliği araştırılmıştır. Daha sonra 6 farklı membran kullanılarak düşük işletme basınçlarında arsenit ve arsenatın giderim verimleri incelenmiştir. En son adımda ise çalışmada kullanılan UF ve MF membranlarının temas açılarındaki değişimler incelenmiştir.

Çizelge 3.7 Deneysel çalışma sistematiği

Arsenit Oksidasyonu							
4.1.1				4.1.2			
Arsenitin Koagülasyonla Arıtılabilirliği							
4.2.1		4.2.2			4.2.3		
Arsenit ve Arsenatın Düşük Basınçla İşletilen Membran Proseslerle Arıtılabilirliği							
4.3.1	4.3.2	4.3.3	4.3.4	4.3.5	4.3.6	4.3.7	4.3.8
Membranların Temas Açılarının İncelenmesi							

DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRMELER

İçme sularındaki arsenik konsantrasyonları, ülkemizin bazı bölgelerinde olduğu gibi dünyanın pek çok ülkesinde de kabul edilebilir değerlerin üzerindedir [1]. Dolayısıyla, içme sularındaki arsenik kirliliği, küresel bir sorun oluşturmaktadır [2]. Dünya Sağlık Örgütü'nün 1993 yılında yapmış olduğu düzenlemeyle arsenik için içme sularındaki kabul edilebilir sınır değer 50 µg/L'den 10 µg/L'ye düşürülmüştür [42, 4, 5]. Ülkemizde ise 2005 yılında "İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik" kapsamında yapılan değişiklikle 50 µg/L'den 10 µg/L'ye düşürülmüş [6, 7] ve yönetmelik 2008 yılından beri uygulamaktadır. Yapılan bu değişiklikle özellikle ülkemizin batısındaki Kütahya, Uşak, İzmir, Manisa gibi bazı şehirlerde su kaynaklarının kullanımı kısıtlanmıştır [8]. Ülkemizde içme suyu arıtımı için konvansiyonel arıtma tesisleri yaygındır ve bu tesislerdeki mevcut ünitelerle arsenik giderimi istenilen seviyelerde değildir. Ayrıca, içme sularında arsenik konsantrasyonunun 10 µg/L seviyesine düşürülmesi sebebiyle daha iyi arıtma sistemlerinin geliştirilmesi gereklidir. Mevcut çalışmada, arseniğin demir ile koagülasyonu ve düşük basınçlı membranlar ile giderimi ayrıntılı olarak araştırılmıştır.

4.1 Arsenit Oksidasyonu

Arseniğin organik formu insan sağlığı üzerinde olumsuz etkiler bırakmadığı için yapılan arıtım çalışmaları arseniğin inorganik formu üzerinedir [8]. Arseniğin inorganik bileşikleri, yüzey sularında arsenat (As^{+5}), yeraltı sularında ise arsenit (As^{+3}) formundadır [38, 62, 63, 64]. Arsenat (As^{+5}) türleri sularda AsO_4^{-3} , $HAsO_4^{-2}$, $H_2AsO_4^{-}$ ve H_3AsO_4 şeklinde arsenit (As^{+3}) türleri ise AsO_3^{-3} , $HAsO_3^{-2}$, $H_2AsO_3^{-}$ ve H_3AsO_3 şeklindedir

[65, 66, 67]. Mevcut teknolojilerin çoğu, As(III) gideriminde etkili olmayıp, öncelikle ön oksidasyon prosesiyle As(III), As(V)'e dönüştürülmektedir. Bu oksidasyon işleminde potasyum permanganat, klor, ozon, hidrojen peroksit, manganoksit gibi oksidantlar kullanılabilir.

Arseniğin kuvvetli oksitleyicilerle oksidasyon verimi; pH, kullanılan oksidan cinsi ve konsantrasyonu, süre ve suyun fizikokimyasal ve biyolojik özelliklerine bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir. Bu nedenle yapılan çalışmada ilk olarak arseniğin farklı oksitleyicilerle oksidasyonu ayrıntılı olarak araştırılmıştır.

4.1.1 Arsenitin Ozonla Oksidasyonu

Arseniğin gerek hava ve gerek saf oksijenle oksidasyonu oldukça yavaş bir proses olup, daha güçlü oksidanların kullanılması gerekmektedir. Kim ve Nriagu [68] tarafından yapılan çalışmada; As(III)'ün yarı-ömrü ozon varlığında 4 dakika, oksijen ve hava varlığında ise Fe konsantrasyonuna bağlı olarak sırasıyla 2-5 gün ve 4-9 gün arasında olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla, basit olarak ozon ile As(III) oksidasyon hızı saf oksijen veya hava ile oksidasyonuna kıyasla 1000-10000 kat arasında daha hızlıdır. Bu nedenle As(III) oksidasyonunda kullanılabilir.

Özellikle yeraltı sularının arıtılmasında genellikle ön ozonlama yapılarak Fe ve Mn oksidasyonu sağlanmakta ve konvansiyonel arıtma sistemleri ile giderilmektedir. Bu uygulama esnasında suda bulunan As(III)'de oksitlenerek, As(V)'e dönüşebilir ve oksidasyona uğrayan demirin de katkısı ile sonraki arıtım proseslerinde giderimi kolaylaşabilir.

Çalışmanın bu aşamasında As(III)'ün ozon ile oksidasyonu ayrıntılı olarak çalışılmıştır. Arseniğin ozon ile oksidasyon reaksiyonu denklem 4.1'de görülmektedir;



İki farklı başlangıç As(III) konsantrasyonu için (100 µg/L ve 1000 µg/L) As(III) oksidasyon verimi ve ozon tüketim verimi çalışılmıştır. Zamanla numuneler alınarak oksidasyon hızı denklem 3.1'e göre elde edilmiştir. Ozon miktarının belirlenmesi için kullanılan tiyosülfatın normalitesi 0.1 N'dir. Şekil 3.4'de görülen ozon temas kolonu boş iken gaz yıkama şişelerindeki KI'ün tiyosülfatla titrasyonu sonucu harcanan tiyosülfat miktarı 8.5

ml/5 dakika olarak belirlenmiştir. 100 µg/L ve 1000 µg/L As(III) içeren çözeltilerin ozon temas kolonuna doldurulması sonrasında gaz yıkama şişelerindeki harcanan tiyosülfat miktarı sırasıyla 5 ml/5 dakika ve 2 ml/5 dakika olarak analiz edilmiştir. Denklem 3.1'e göre arsenit konsantrasyonuna bağlı olarak ozon tüketim hızları aşağıda hesaplanmıştır;

100 µg/L As(III) için ozon sarfiyatı:

$$\text{Ozon Sarfiyatı} \left(\frac{\text{mg}}{\text{dakika}} \right) = \frac{(8.5 - 5) \text{ ml} * 0.1 * 24}{5} = 1.68 \frac{\text{mg}}{\text{dak} * 1000 \text{ ml numune}}$$

1000 µg/L As(III) için ozon sarfiyatı:

$$\text{Ozon Sarfiyatı} \left(\frac{\text{mg}}{\text{dakika}} \right) = \frac{(8.5 - 2) \text{ ml} * 0.1 * 24}{5} = 3.12 \frac{\text{mg}}{\text{dak} * 1000 \text{ ml numune}}$$

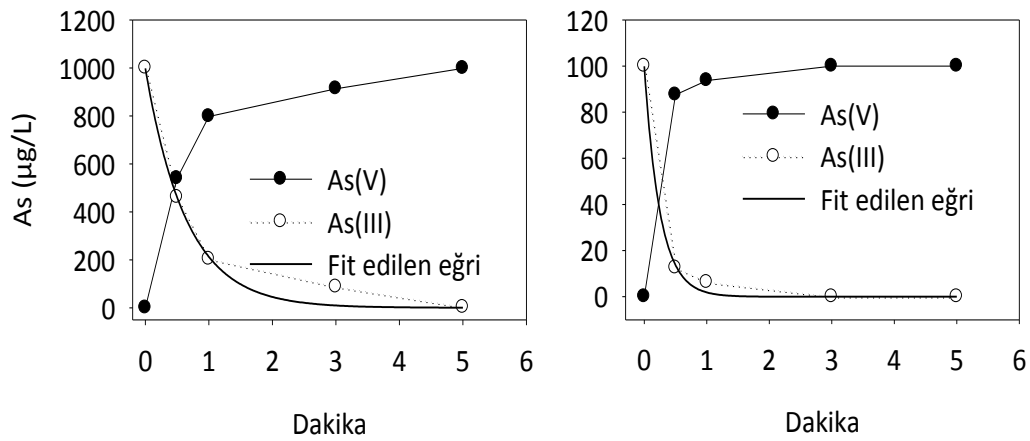
Yukarıdaki hesaplamalardan da görüleceği üzere; 100 µg/L As(III) varlığında ozon tüketim hızı 1.68 mg/(L. dak.) iken, konsantrasyonun 1000 µg/L'ye çıkarılmasıyla ozon tüketim hızı 3.12 mg/(L. dak.)'ya ulaşmıştır. Denklem 4.1'e göre stokiyometrik olarak ihtiyaç duyulan ozon miktarı her mg arsenit için 0.64 mg'dır. Yapılan çalışmada 100 µg/L As(III) için 27 sn süresince 0.75 mg/L ozon ve 1000 µg/L As(III) oksidasyonu için 5 dakika süresince 15.6 mg/L ozon kullanılmıştır.

Çizelge 4.1'de ozon ile As(III) oksidasyonu sırasında zamanla alınan numunelerde As(V) konsantrasyonları verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü üzere, oksidasyon prosesi oldukça hızlı olup, 3 dakika içerisinde 100 µg/L As(III) oksidasyonu tamamlanmıştır. As(III) başlangıç konsantrasyonunun 1000 µg/L'ye çıkarılması durumunda ise; oksidasyon 5 dakika içerisinde tamamlanmıştır. Benzer olarak Kim ve Nriagu [68] tarafından As(III) ve As(V) içeren gerçek yeraltı sularında As(III) oksidasyonu ozon ile çalışılmıştır. Başlangıç toplam As(III) konsantrasyonu 46-62 µg/L olup, 20 dakika içerisinde oksidasyon tamamlanmıştır. Ayrıca, 10 dak içerisinde As(III)'ün %96'sının oksitlendiğini ve As(III) konsantrasyonunun exponansiyel olarak azaldığı vurgulanmıştır. Şekil 4.1'den de görüleceği üzere bu çalışmada da benzer As(III) oksidasyonu hızlı bir şekilde exponansiyel olarak gerçekleşmiştir. Exponansiyel denklemin verilere uydurulmasıyla elde edilen eğri ayrıca Şekil 4.1'de gösterilmiş olup, elde edilen exponansiyel giderim denklemine ait kinetik katsayılar da Çizelge 4.2'de sunulmuştur. Çizelgeden de görüleceği üzere ozon ile arsenik oksidasyonu %99 ve daha iyi bir r^2 ile exponansiyel

azalım denkleminde uyum göstermektedir. Çizelge 4.2'deki veriler kullanılarak 100 µg/L ve 1000 µg/L As(III)'ün ozonla oksidasyonu için yarı-ömürler, sırasıyla, 0.17 dakika ve 0.44 dakika olarak hesaplanmıştır. Bu veriler; ön ozonlama sistemi olan klasik bir içme suyu arıtma tesisinde As(III)'ün oldukça kolay bir şekilde As(V)'e oksitlenebileceğini göstermektedir.

Çizelge 4.1 UV ölçüm yöntemi ile 100 ve 1000 µg/L As(III)'ün ozon ile oksidasyonu sırasında As(V) konsantrasyonlarının değişimi

Ozonlama süresi, (dak.)	100 µg/L As	1000 µg/L As
0	0	0
0.5	87.50	539.57
1	93.75	797.20
3	100	913.10
5	100	998



Şekil 4.1 Ozon ile oksidasyon sırasında zamana bağlı olarak As(III) ve As(V) konsantrasyonlarının değişimi ve As(III) konsantrasyon değişimine uydurulan exponansiyel bozunma modeli eğrisi

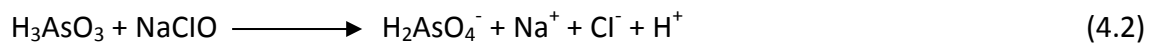
Çizelge 4.2 Ozon ile 100 µg/L As(III) ve 1000 µg/L As(III)'ün oksidasyonunun exponansiyel denkleme fit edilmesi durumunda elde edilen kinetik denkleme ait katsayılar

Denklem (exponansiyel decay)	$y = a.exp(-b.x)$	a=başlangıç konsantrasyon b= decay (azalım) katsayısı (dak. ⁻¹) x= zaman (dak.)
100 µg/L As(III)'ün oksidasyonu neticesinde elde edilen denkleme ait katsayılar		
a=99.92±2.6	b=3.97±0.37	R ² = 0.996
1000 µg/L As(III)'ün oksidasyonu neticesinde elde edilen denkleme ait katsayılar		
a=998.39±44.4	b=1.546±0.158	R ² = 0.987

4.1.2 Arsenitin Hipoklorit ile Oksidasyonu

İçme sularının arıtılmasında klorlama işlemi yoğun olarak kullanılan bir prodestir. Klor; ham suyun tesise alınımı, filtreler öncesinde ve filtreler sonrasında olmak üzere arıtma prosesinin birçok noktasında suya eklenebilmektedir. Ön dezenfeksiyon veya oksidasyon amacıyla klor kullanılması halinde yeraltı sularında bulunan As(III), As(V)'e oksitlenebilmektedir. Oksitlenen arseniğin sudan giderilme verimi, koagülantların katkısı ile de artabilmektedir. Klor kullanımının As(III) oksidasyonuna etkisinin belirlenebilmesi amacıyla çalışmanın bu aşamasında musluk suyuna eklenen As(III)'ün farklı NaOCl konsantrasyonlarında oksidasyonu araştırılmıştır.

As(III)'ün hipoklorit ile oksidasyonu denklem 4.2'de görülmektedir [69];



Teorik olarak 1 mg As(III) oksidasyonu için 1 mg NaClO'e ihtiyaç duyulmaktadır. Çizelge 4.3 ve 4.4'da başlangıç As(III) konsantrasyonunun 100 µg/L ve 1000 µg/L olması

durumunda, farklı NaClO konsantrasyonları varlığında oksidasyon performansları özetlenmiştir.

Çizelge 4.3 100 µg/L As(III)'ün NaClO ile oksidasyonu sırasında As(V) konsantrasyonunun değişimi

Hip. kons., µg/L	50	100	250	500	1000
As(V), µg/L	11.32	18.86	69.81	94.33	100

Çizelge 4.4 1000 µg/L As(III)'ün NaClO ile oksidasyonu sırasında As(V) konsantrasyonunun değişimi

Hip. kons., µg/L	500	1000	5000	10000
As(V), mg/L	175.15	382.1	974.5	1000

Her iki tablodan da görüleceği üzere stokiyometrik olarak ihtiyaç duyulan oksidant ilavesi durumunda oksidasyon performansı oldukça düşüktür. Stokiyometrik olarak ihtiyaç duyulan oksidant ilavesi durumunda 100 µg/L As(III) ve 1000 µg/L As(III) varlığında oksidasyon performansları sırasıyla sadece %19 ve %38 civarında kalmıştır. Her iki As(III) seviyesinde de stokiyometrik ihtiyacın 10 katının ilavesi durumunda tam oksidasyon gerçekleşmiştir.

Benzer bulgular Sorlini ve Gialdini [69] tarafından da rapor edilmiştir. Sorlini ve Gialdini [69] tarafından yapılan çalışmada As oksidasyonu; saf suda ve gerçek su da çalışılmış olup, saf suda NaOCl/As oranının stokiyometrik seviyede tutulması durumunda pH'nın 5'den 8'e artmasıyla oksidasyon veriminin kısmen arttığını ve performansın %80-90 arasında kaldığı belirtilmiştir. Saf su ile yapılan çalışmada, eklenen NaOCl konsantrasyonu stokiyometrik oranın 3 katı olması durumunda ise; pH'dan bağımsız olarak tam oksidasyon gözlenmiş olup, 1 dakika içerisinde reaksiyon tamamlanmıştır. Gerçek yer altı suyu ile yapılan çalışmada ise; 14.6 µg/L As(III) içeren yeraltı suyu NaOCl ilave edilerek oksitlenmeye çalışılmış ve ilave edilen oksidant konsantrasyonunun stokiyometrik ihtiyacın 200 katı olması durumunda oksidasyon işleminin 1 dakika içerisinde tamamlandığı vurgulanmıştır. Yeraltı suyuna dışarıdan As(III) ilave edilmesiyle As(III) konsantrasyonun 50 µg/L çıkarılması ve oksidant konsantrasyonun stokiyometrik ihtiyacın 70 katı olması durumunda oksidasyon performansının ve hızının düştüğü ve 5 dakika sonra %95'e varan performansların elde edildiği vurgulanmıştır.

Dolayısıyla, gerçek sularda As(III) dışında başka organik ve inorganik maddelerde oksidantı kullanmakta olup, tam arsenik oksidasyonu için gerekli oksidant konsantrasyonu stokiometrik değerden çok daha yüksek olabilmektedir. Her doğal suyun kimyasal içeriği ve konsantrasyonları farklı olacağından gerekli oksidant konsantrasyonu her su için spesifik olarak belirlenmelidir.

4.2 Arsenitin Koagülasyonla Arıtılabilirliği

İçme sularından arseniğin klasik koagülasyon-flokülasyon-çökeltme-filtrasyon prosesleri ile önemli ölçüde giderilebildiği bilinmektedir [70, 47, 49]. Özellikle koagülant olarak demir oksitler kullanılması halinde oluşan demir hidroksit çökelekleriyle birlikte arsenik çökeltmek sudan ayrılmaktadır. Yeraltı sularında arsenik, genellikle As(III) formundadır [69, 68]. As(III) pH 9.2'nin altında yüksüz olup demir partikülleriyle giderim verimi düşüktür. As(V) ise, pH 2.2'nin üzerinde negatif yüklü olup, pozitif yüklü demir hidroksitler tarafından çekilebilmekte ve sudan çok daha kolay bir şekilde giderilebilmektedir [70].

Yeraltı suyunu arıtan bir içme suyu arıtma tesisi girişinde KMnO_4 , NaOCl ve ozon gibi kuvvetli oksitleyicilerle oksidasyon yapılmadan sadece basit bir havalandırma yapılırsa demir ve mangan oksitlenebilirken arseniğin oksidasyonu gerçekleşemez [68]. Bu durumda $\text{Fe}(\text{OH})_3$ partikülleri oluşacaktır. Dolayısıyla koagülasyon ile arsenik gideriminde ilk adım olarak As(III)'ün $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ile giderimi irdelenmiş ve daha sonra kuvvetli oksitleyicilerle (ozon ve NaOCl) arsenit As(V)'e oksitlenerek, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ partikülleriyle As(V) giderimi de çalışılarak elde edilen sonuçlar kıyaslanmıştır.

4.2.1 Arsenitin Fe(III) Koagülasyonu ile Giderimi

Çalışmanın bu aşamasında 100 $\mu\text{g/L}$ ve 1000 $\mu\text{g/L}$ As(III) içeren musluk suyuna 2.5-100 mg-Fe/L olacak şekilde FeCl_3 eklenerek bir içme suyu arıtma tesisinde koagülasyon-flokülasyon ve çökeltme prosesleri simüle edilmiş ve çökme basamağının 30., 60. ve 90. dakikalarında alınan numunelerde toplam arsenik ve demir ölçülerek sistem performansı test edilmiştir. Koagülasyon ve flokülasyon sırasında pH ayarlanmamış olup, 50 ve 100 mg/L demir ilave edilmesi durumunda pH 5 ve 5'in altına düşmüştür. Bu nedenle de demirin 50 ve 100 mg/L olduğu adımlarda çöktürme sonrası alınan su

numunelerinde demir olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6). Diğer demir konsantrasyonlarında ise, pH 7-8 arasında olup çökelme işleminden sonra su fazında kalan demir konsantrasyonları ölçüm sınırının (0.25 mg/L) altında kalmıştır.

Çizelge 4.5 100 µg/L As(III) içeren suda koagülasyon sonrası Fe(III) miktarları, mg/L, (30, 60, 90 dakika çökelme)

Fe kons., mg/L	30. dak., mg/L	60. dak., mg/L	90. dak., mg/L
2.5	LA	LA	LA
5	LA	LA	LA
10	LA	LA	LA
20	LA	LA	LA
50	3.55	3.45	1.66
100	47.68	31.04	7.72

L.A. : Deteksiyon limiti altında

Çizelge 4.6 1000 µg/L As(III) içeren suda koagülasyon sonrası Fe(III) miktarları, mg/L, (30, 60, 90 dakika çökelme)

Fe kons., mg/L	30. dak., mg/L	60. dak., mg/L	90. dak., mg/L
2.5	LA	LA	LA
5	LA	LA	LA
10	LA	LA	LA
20	LA	LA	LA
50	1.83	0.39	2.37
100	33.92	24.98	12.36

L.A. : Deteksiyon limiti altında

Her bir Fe(III) konsantrasyonu için koagülasyon sonrasında su fazında kalan toplam arsenik konsantrasyonları 100 µg/L As(III) ve 1000 µg/L As(III) başlangıç konsantrasyonları için Çizelge 4.7 ve 4.8’de sunulmuştur. Çizelgelerden de görüldüğü gibi arsenik giderim performansı oldukça düşük olup genellikle %20-80 arasındadır. Ayrıca, demir konsantrasyonlarının 50 mg/L ve 100 mg/L olduğu denemelerde arsenik giderim performansı önemli ölçüde düşmüştür. Bunun nedeni ise, yüksek demir konsantrasyonlarında pH’nın düşmesi ve koagülasyonun istenen verimde gerçekleşmemiş olmasıdır.

Bu bölümdeki sonuçlar göstermektedir ki; demir ile koagülasyon neticesinde As(III) giderimi oldukça zayıftır. Yeraltı sularında arsenik genellikle As(III) formunda olup, basit bir ön havalandırma ile sadece demir oksitlenirken As(III) oksitlenmemekte ve koagülasyon basamağında önemli derecede arsenik giderimi elde edilememektedir. Bu

nedenle, arıtma tesisi girişinde suyun kuvvetli oksitleyicilerle oksitlenmesi ve As(III)'ün oksitlenmesi gerekmektedir.

Çizelge 4.7 100 µg/L As(III) içeren ham suyun Fe(III) koagülasyon sonrasında su fazında kalan As konsantrasyonları, µg/L, (30, 60, 90 dakika çökelme)

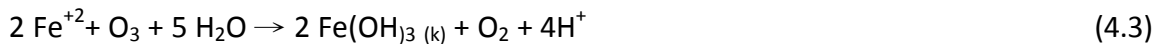
Fe kons., mg/L	30. dak., µg/L	60. dak., µg/L	90. dak., µg/L
2.5	30.89	28.79	33.69
5	26.14	25.73	23.74
10	24.46	17.89	18.51
20	19.29	14.48	14.67
50	39.58	39.75	35.49
100	58.40	68.96	33.41

Çizelge 4.8 1000 µg/L As(III) içeren ham suyun Fe(III) koagülasyon sonrasında su fazında kalan As konsantrasyonları, µg/L, (30, 60, 90 dakika çökelme)

Fe kons., mg/L	30. dak., µg/L	60. dak., µg/L	90. dak., µg/L
2.5	837.0	801.4	833.6
5	500.0	564.2	536.8
10	413.4	490.2	451.6
20	235.6	236.4	218.6
50	489.0	496.4	561.4
100	810.4	975.6	941.0

4.2.2 Arsenit+Fe(II)'nin Ozonla Oksidasyonu Sonrası Koagülasyonla Giderimi

As(III)'ün Fe(III) ile koagülasyon veriminin düşük olması sebebiyle bu çalışmada hem As(III) hem de Fe(II)'nin birlikte oksidasyonu ve giderimi araştırılmıştır. Bahsedildiği üzere, birçok yeraltı suyu Fe(II) ve As(III) formunda demir ve arsenik içermektedir. Bir ön oksidasyon adımıyla her iki kirletici oksitlenebilir ve Fe(III)'ün koagülasyon etkisinden yararlanılarak demir ve arseniğin birlikte giderimi gerçekleştirilebilir. Çalışmada hem düşük hem de yüksek demir konsantrasyonları çalışılmış olup, yeraltı suyunda bulunan demirin As(III) giderimi için yeterli olmaması durumunda dışarıdan ilavesi durumu düşünülerek çalışma gerçekleştirilmiştir.



Denklem 4.3'e göre teorik olarak her mg Fe için 0.42 mg ozon gereklidir. Çalışmada 100 µg/L As(III) ve 1000 µg/L As(III)'ün ayrı ayrı sadece arsenit içeren ve demir ilaveli karışımlarında sırasıyla 27 sn süresince 0.75 mg/L ve 5 dakika süresince 15.6 mg/L ozon

kullanılmıştır. Çizelge 4.9 ve 4.10'da 100 µg/L As(III) ve 1000 µg/L As(III) içeren musluk suyunun farklı Fe(II) konsantrasyonlarında oksidasyonunu takiben koagülasyon ve çökelme verimleri görülmektedir. Fe(II) kaynağı olarak FeSO₄·7H₂O kullanılmıştır. Fe(III) varlığında As(III) gideriminin çok düşük olmasına rağmen, ozon ile oksidasyon neticesinde demir ve arsenik birlikte çok yüksek oranlarda giderilebilmiştir. 2.5 mg-Fe/L varlığında 100 µg/L As(III) ozonlama olmadan 30.89 µg/L As'ye düşürülmüşken, ozonlama sonrasında As(III)'ün oksidasyonu neticesinde çıkış As konsantrasyonu 5.38 µg/L'ye kadar düşmüştür. Giriş Fe(II) konsantrasyonu arttıkça giderim verimleri artmış ve 10 mg/L Fe(II) varlığında çıkış As konsantrasyonu 0.4 µg/L As'ye kadar düşmüştür. Fe(II) konsantrasyonunun 50 mg/L'ye çıkarılmasıyla birlikte toplam As konsantrasyonu 2 µg/L'ye ulaşmış olup, 10 mg/L'ye göre daha düşük giderim veriminin gözlenmesinin nedeni kısmen düşen pH'nın olduğu düşünülmektedir. Çizelge 4.9'da görüldüğü üzere 100 µg/L As(III) giderim çalışmalarında 10 mg/L Fe varlığında pH 6.60 iken, 50 mg/L Fe(II) varlığında pH 6.35'e düşmüştür.

Çizelge 4.9 100 µg/L As (III) ve farklı konsantrasyonlarda Fe(II) içeren suyun 0.15 mg/dak. ozon ile oksidasyonu neticesinde suda kalan toplam As konsantrasyonları ve pH değerleri

Fe (mg/L)	As (µg/L)	pH	Sıcaklık (°C)
2.5	5.38	7.01	21.2
5	3.84	6.82	21.3
10	0.41	6.60	21.4
50	2.10	6.35	21.2

Çizelge 4.10 1000 µg/L As (III) ve farklı konsantrasyonlarda Fe(II) içeren suyun 3.12 mg/dak. ozon ile oksidasyonu neticesinde suda kalan toplam As konsantrasyonları ve pH değerleri

Fe (mg/L)	As (µg/L)	pH	Sıcaklık (°C)
2.5	195.52	7.16	21.1
5	73.76	6.77	21.0
10	20.90	6.47	21.0
50	1.17	4.11	21.2

Benzer sonuçlar 1000 µg/L As(III) varlığında da elde edilmiş olup, sonuçlar Çizelge 4.10'da özetlenmiştir. Fe(II) konsantrasyonunun arttırılmasıyla çıkışta toplam As konsantrasyonu düşmüş ve 10 mg/L ve 50 mg/L Fe(II) varlığında çıkış As

konsantrasyonları sırasıyla yaklaşık 20 ve 1 µg/L değerlerine düşmüştür. Bu değerlere karşılık gelen giderim verimleri ise %98 ve %99.9'dur. 10 mg/L Fe(II) varlığında oldukça yüksek As giderim verimleri elde edilse de, içme suyu standart değeri olan 10 µg/L As konsantrasyon değerinin altına ancak 50 mg/L oldukça yüksek Fe(II) konsantrasyonlarında ulaşılabilmiştir. Fe(II) ile As(III) giderim çalışmaları genel olarak göstermiştir ki, suda As(III) konsantrasyonu arttıkça birim Fe(II) başına adsorplanan As(III)'de artmıştır. Bu bulgudan hareketle Fe(II) ile As gideriminin klasik Langmuir adsorpsiyonu ile ifade edilip edilemeyeceği araştırılmıştır. Çizelge 4.11'de hem 100 µg/L As(III) hem de 1000 µg/L As(III) varlığında elde edilen sonuçlar özetlenmiştir.

Çizelge 4.11 Demir(II) ve arsenitin ozon ile adsorpsiyonu ve birlikte çöktürülmesi deneylerinde elde edilen sonuçların Langmuir izotermi ile ifade edilebilmesi için hesaplanan veriler

Başlangıç Konsantrasyonu Fe (mg/L)	As (µg/L)	Giderilen As (µg/L)	As adsorpsiyonu (µg As/mg Fe)
100 µg/L As varlığında elde edilen sonuçlar			
2.50	5.38	94.62	37.85
5.00	3.84	96.16	19.23
10.00	0.41	99.59	9.96
50.00	2.11	97.90	1.96
1000 µg/L As varlığında elde edilen sonuçlar			
2.50	195.00	805.00	322.00
5.00	73.76	926.24	185.25
10.00	20.90	979.10	97.91
50.00	1.17	998.83	19.98

Çizelge 4.11'de verilen sonuçlar ve bu sonuçlar dikkate alınarak elde edilen Langmuir modeli Şekil 4.2'de görülmektedir.

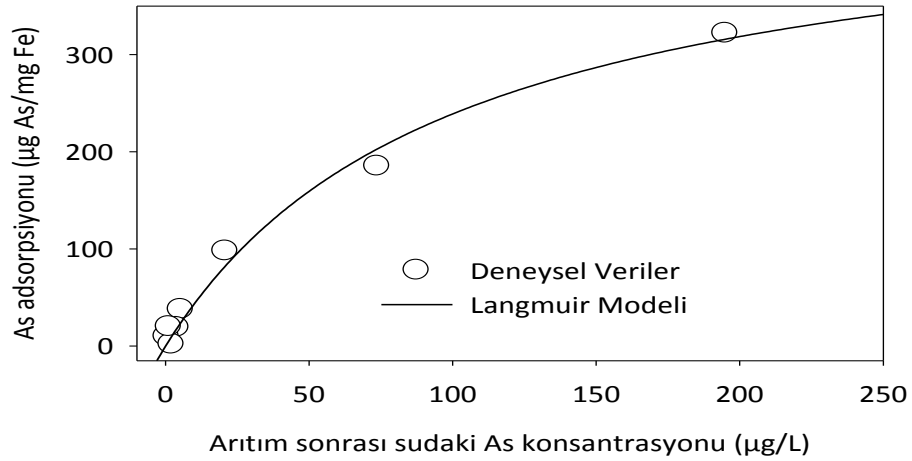
$$\text{Langmuir Denklemi} \rightarrow qe = \frac{Q_0 \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e} \quad (4.4)$$

qe = Adsorpsiyon kapasitesi (µg As/mg Fe)

Q₀ = Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (µg As/mg Fe)

C_e = Arıtım sonrası sudaki As konsantrasyonu (µg/L)

k_L = Langmuir sabiti

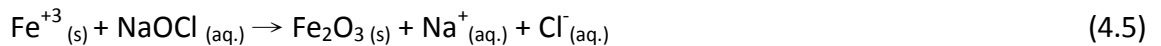


Şekil 4.2 Fe ile As gideriminin Langmuir izotermi ile ifadesi

Şekil 4.2’den de görüldüğü gibi Fe(II) ile As(III) giderimi Langmuir izotermi ile ifade edilebilmektedir. Elde edilen verilere Langmuir izotermi uygulanması sonucunda r^2 değeri 0.99, maksimum adsorpsiyon kapasitesi 478 µg As(III)/mg Fe(II) ve langmuir sabiti 0.01 olarak belirlenmiştir. Kesikli çalışmalarda As adsorpsiyonu 1.96 µg As(III)/mg Fe(II) ile 185 µg As(III)/mg Fe(II) arasında gözlenmiştir (Çizelge 4.11).

4.2.3 Arsenit+Fe(II)'nin Hipokloritle Oksidasyonu Sonrası Koagülasyonla Giderimi

Çalışmanın bu aşamasında As(III) ve Fe(II) oksidasyonu için farklı konsantrasyonlarda hipoklorit kullanılmıştır. Çalışma kapsamında 100 µg/L As(III) ve 1000 µg/L As(III) farklı Fe(II) (2.5-50 mg/L) konsantrasyonu içeren musluk suyundaki Fe(II) ve As(III) oksidasyonu için farklı konsantrasyonlarda hipoklorit kullanılmış ve birlikte çökelme ile giderim araştırılmıştır. Fe(II) kaynağı olarak $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ kullanılmıştır. Çizelge 4.12-4.15’de 1000 µg/L As(III) için Çizelge 4.16-4.19’da ise 100 µg/L As(III) için elde edilen sonuçlar özetlenmiştir.



Denklem 4.4’e göre her mg Fe için 1.26 mg hipoklorit gerekmektedir. Stokiyometrik olarak hesaplanan miktarlar oldukça yüksektir. Çalışmada arsenit ile birlikte optimum giderimi sağlayacak konsantrasyonlar hesaplanmıştır.

1000 µg/L As(III) varlığında sudaki Fe(II) konsantrasyonu arttıkça giderim verimi de önemli ölçüde artmıştır. Çizelge 4.12’de 0.25 mg/L hipoklorit ilavesi durumunda 2.5 mg/L demir varlığında As konsantrasyonu 1000 µg/L’den 593 µg/L’ye düşmüşken, Fe(II) konsantrasyonunun 50 mg/L’ye arttırılmasıyla çıkış As(III) konsantrasyonu 8.5 µg/L’ye düşmüştür. Dolayısıyla, yüksek arsenit konsantrasyonlarında suya ilave edilmesi gereken demir konsantrasyonu da beklendiği şekilde artmaktadır.

Çizelge 4.12 1000 µg/L As (III) ve farklı konsantrasyonlarda Fe(II) içeren suyun 0.25 mg/L Hipoklorit ile oksidasyonu neticesinde suda kalan toplam As konsantrasyonları ve pH değerleri

Fe (mg/L)	As (µg/L)	pH	Sıcaklık (°C)
2.5	592.80	7.05	20.7
5	423.60	6.92	20.7
10	206.40	6.77	20.7
50	8.50	6.50	20.7

Çizelge 4.13 1000 µg/L As (III) ve farklı konsantrasyonlarda Fe(II) içeren suyun 0.5 mg/L Hipoklorit ile oksidasyonu neticesinde suda kalan toplam As konsantrasyonları ve pH değerleri

Fe (mg/L)	As (µg/L)	pH	Sıcaklık (°C)
2.5	556.60	7.01	21.7
5	349.00	6.85	21.7
10	206.40	6.68	20.6
50	9.48	6.44	21.7

Çizelge 4.14 1000 µg/L As (III) ve farklı konsantrasyonlarda Fe(II) içeren suyun 1 mg/L Hipoklorit ile oksidasyonu neticesinde suda kalan toplam As konsantrasyonları ve pH değerleri

Fe (mg/L)	As (µg/L)	pH	Sıcaklık (°C)
2.5	439.60	7.00	21.6
5	370.40	6.83	21.6
10	183.60	6.67	21.5
50	5.27	6.25	21.6

Çizelge 4.15 1000 µg/L As (III) ve farklı konsantrasyonlarda Fe(II) içeren suyun 5 mg/L Hipoklorit ile oksidasyonu neticesinde suda kalan toplam As konsantrasyonları ve pH değerleri

Fe (mg/L)	As (µg/L)	pH	Sıcaklık (°C)
2.5	171.60	7.02	21.8
5	61.60	6.82	21.7
10	79.58	6.68	21.6
50	2.52	6.40	21.6

Çizelge 4.12-4.15 kıyaslanması neticesinde hipoklorit konsantrasyonunun arttırılmasıyla As(III) giderim performansının 1 mg/L hipoklorit konsantrasyonuna kadar önemli derecede etkilenmediği fakat hipoklorit konsantrasyonunun 5 mg/L'ye çıkarılmasıyla As(III) giderim performansının önemli derecede arttığı tespit edilmiştir. 10 mg/L Fe(II) varlığında 0.25-1 mg/L hipoklorit konsantrasyonlarında As(III) arıtım verimi %79-81 arasında iken, hipoklorit konsantrasyonunun 5 mg/L'ye arttırılmasıyla birlikte giderim verimi %92'ye çıkmıştır.

Benzer sonuçlar 100 µg/L As(III) varlığında da elde edilmiştir. Başlangıç Fe(II) konsantrasyonu arttıkça As(III) giderimi önemli ölçüde artmıştır. Örnek olarak 2.5 mg/L Fe(II) varlığında As konsantrasyonu 100 µg/L'den 31.80 µg/L'ye düşürülmüşken, 50 mg/L Fe(II) ilavesi neticesinde As konsantrasyonu 4.14 µg/L'ye düşmüştür.

Çizelge 4.16 100 µg/L As (III) ve farklı konsantrasyonlarda Fe(II) içeren suyun 0.25 mg/L Hipoklorit ile oksidasyonu neticesinde suda kalan toplam As konsantrasyonları ve pH değerleri

Fe (mg/L)	As (µg/L)	pH	Sıcaklık (°C)
2.5	31.80	6.96	21.5
5	18.92	6.76	21.4
10	7.57	6.61	21.4
50	4.14	6.22	21.3

Çizelge 4.17 100 µg/L As (III) ve farklı konsantrasyonlarda Fe(II) içeren suyun 0.5 mg/L Hipoklorit ile oksidasyonu neticesinde suda kalan toplam As konsantrasyonları ve pH değerleri

Fe (mg/L)	As (µg/L)	pH	Sıcaklık (°C)
2.5	26.88	7.05	21.4
5	14.56	6.92	21.4
10	6.55	6.80	21.4
50	1.07	6.50	21.4

Çizelge 4.18 100 µg/L As (III) ve farklı konsantrasyonlarda Fe(II) içeren suyun 1 mg/L Hipoklorit ile oksidasyonu neticesinde suda kalan toplam As konsantrasyonları ve pH değerleri

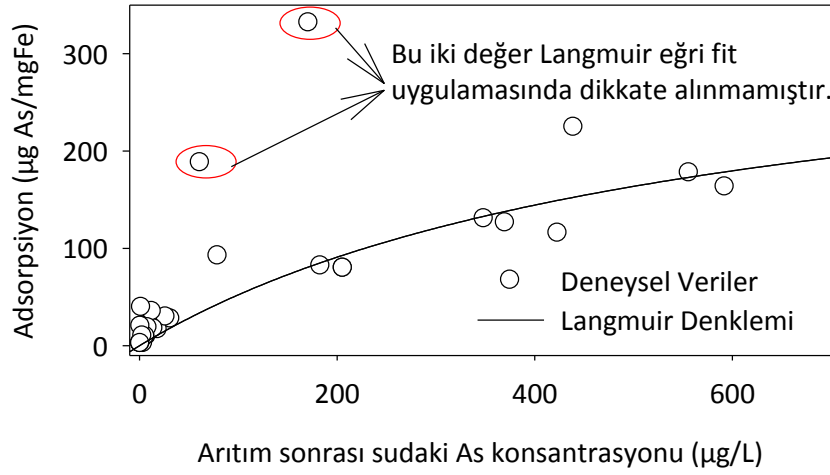
Fe (mg/L)	As (µg/L)	pH	Sıcaklık (°C)
2.5	13.00	7.05	21.5
5	8.59	6.87	21.4
10	6.30	6.78	21.4
50	1.44	6.48	21.4

Çizelge 4.19 100 µg/L As (III) ve farklı konsantrasyonlarda Fe(II) içeren suyun 5 mg/L Hipoklorit ile oksidasyonu neticesinde suda kalan toplam As konsantrasyonları ve pH değerleri

Fe (mg/L)	As (µg/L)	pH	Sıcaklık (°C)
2.5	2.21	7.00	21.4
5	1.54	6.85	21.4
10	3.41	6.75	21.3
50	1.25	6.43	21.2

Hipoklorit konsantrasyonunun 0.25 mg/L'den 0.5 mg/L'ye kadar arttırılmasıyla As(III) giderim veriminde önemli bir değişiklik olmamasına rağmen, hipoklorit konsantrasyonunun 1 mg/L ve 5 mg/L değerlerine yükseltilmesi giderim verimini arttırmıştır.

İlave edilen her mg Fe(II) başına giderilen As(III) miktarı HOCl konsantrasyonuna bağlı olarak değişmekle birlikte genel olarak 5 mg/L değerine kadar değişiklik az olmuşken 5 mg/L değerinde ciddi bir artış söz konusudur. Arıtılmış suda kalan As konsantrasyonu ise birim mg Fe başına adsorpsiyon ve birlikte çökelme ile giderilen As konsantrasyonunun değişimi Şekil 4.3'de verilmiştir. Benzer olarak elde edilen verilere Langmuir izoterm denklemi uygulanmış ve sonuç olarak r^2 değeri 0.87, maksimum adsorpsiyon kapasitesi 263 µg As/mg Fe ve langmuir sabiti 0.003 elde edilmiştir.



Şekil 4.3. Farklı Fe ve As konsantrasyonlarında hipoklorit kullanılarak Fe ve As oksidasyonu neticesinde As giderim verilerinin Langmuir izotermi ile ifadesi

Şekil 4.3'den görüldüğü gibi eğrinin uydurulmasında iki nokta dikkate alınmamıştır. Bu noktalar 5 mg/L hipoklorit ilavesinde elde edilmiş olup, diğer noktalara kıyasla oldukça yüksek kapasite elde edilmiştir.

Langmuir izoterm eğrilerinde de görüldüğü gibi sudaki As(III) konsantrasyonuna bağlı olarak mg Fe(II) başına giderilen As(III) konsantrasyonu değişiklik göstermektedir. As(III) giderimi için gerekli Fe(II) hesabında sudaki As'nin 10 µg/L veya daha düşük seviyeye indirilebildiği değerlerin baz alınması daha doğru olacaktır. Bu durumda 100 µg/L As(III) ile yapılan çalışmalarda adsorpsiyon kapasitesi ozon ile oksidasyon sırasında 2-38 µg As/mg Fe arasında değişmekte, benzer olarak hipoklorit ile oksidasyon sırasında ise bu değer 2-39 µg As/mg Fe arasında değişmektedir.

Kim ve Nriagu [68] tarafından benzer olarak her g Fe(OH)₃ çökeleği için giderilen As 15.3 mg olarak belirlenmiş olup bu değer 29 µg As/mg Fe'e tekabül etmekte olup bu çalışmada elde edilen değere yakındır. Baskan ve Pala (2009) tarafından yapılan çalışmada ise 500 µg/L As ve 1000 µg/L As'nin limitlerin altına indirilmesi için gerekli Fe konsantrasyonu yaklaşık 30 mg/L olarak verilmiş olup, her mg Fe başına giderilen sırasıyla 16 µg As/mg Fe ve 33 µg As/mg Fe olarak hesaplanmış olup, bu çalışmada elde edilen sonuçlarla bezerlik göstermektedir.

Sonuç olarak kuvvetli bir oksitleyici ile Fe(II) ve As(III) oksidasyonu gerçekleşebilmektedir ve oksidasyon sonrası her iki kirletici birlikte çöktürme ile sudan uzaklaştırılabilmektedir. Fakat yüksek As(III) konsantrasyonları için genel olarak oldukça yüksek Fe(II) ilavelerine ihtiyaç duyulmaktadır. Örnek olarak 1000 µg/L As(III)'ün 10 µg/L ve daha alt bir konsantrasyona düşürülmesi için gerekli Fe(II) konsantrasyonu 50 mg/L gibi oldukça yüksek bir değerdir. Bu nedenle mevcut çalışmada, ilave edilmesi gereken demir miktarını düşürmek amacıyla membran prosesler kullanılmıştır. Membran proseslerin işletme maliyetlerinin minimum olabilmesi için düşük basınçlı ve yüksek akıllı ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon membranları bu çalışma kapsamında kullanılmıştır.

4.3 Arsenit ve Arsenatın Düşük Basınçla İşletilen Membran Proseslerle Arıtılabilirliği

Çalışmanın bu aşamasında ilk aşamalarda gerçekleştirilen koagülasyon çalışmalarının sonuçları dikkate alınarak düşük basınçlarla işletilen membran proseslerle arsenit ve arsenatın arıtılabilirliği araştırılmıştır. Öncelikle arseniğin genellikle yeraltı sularında bulunan formu olan arseniti doğrudan membran proseslerden geçirerek giderim verimleri incelenmiştir. Sonraki kademede, arseniti okside ederek insan sağlığı üzerinde arsenitten daha az zararlı olan arsenat formuna dönüştürüp düşük basınçla işletilen membran sistemi ile arıtılabilirliği araştırılmıştır. Bir sonraki kademede ise sonra suya Fe(II) ve Fe(III) ekleyip düşük basınçla işletilen membran sistemi ile arsenit giderim verimleri incelenmiştir. Son kademede ise farklı oksidantlar kullanarak farklı Fe(II) ve Fe(III) konsantrasyonlarında arsenitin membran sistemi ile arıtılabilirliği araştırılmıştır.

4.3.1 Arsenitin Düşük Basınçlı Membranlarla Arıtılabilirliği

Arsenit'in doğrudan düşük basınçlı membranlarla arıtılabilirliği çalışmaları bu aşamada gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla farklı gözenek boyutu ve moleküler ağırlık ayırımına (MWCO) sahip membranlar (UP005, UP020, UH050, US100, UP150 ve MW020) kullanılmıştır. Membran gözenek boyutu ile MWCO değerleri dikkate alınarak membranlar farklı transmembran basınçları (TMP) altında işletilmiştir. UP005 ve UP020 membranları için 3 ve 5 bar TMP ve UH050, US100, UP150 ve MW020 membranları için

ise 0.7 ve 3 bar TMP değerlerinde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. UP005 ve UP020 membranları ile arıtım sonucu arsenit konsantrasyonları Çizelge 4.20’de görülmektedir. Benzer şekilde UH050, US100, UP150 ve MW020 membranları ile arıtım sonrası arsenit konsantrasyonları Çizelge 4.21’de görülmektedir.

Çizelge 4.20 Doğrudan UP005 ve UP020 membranları ile arsenit giderim sonuçları, µg/L

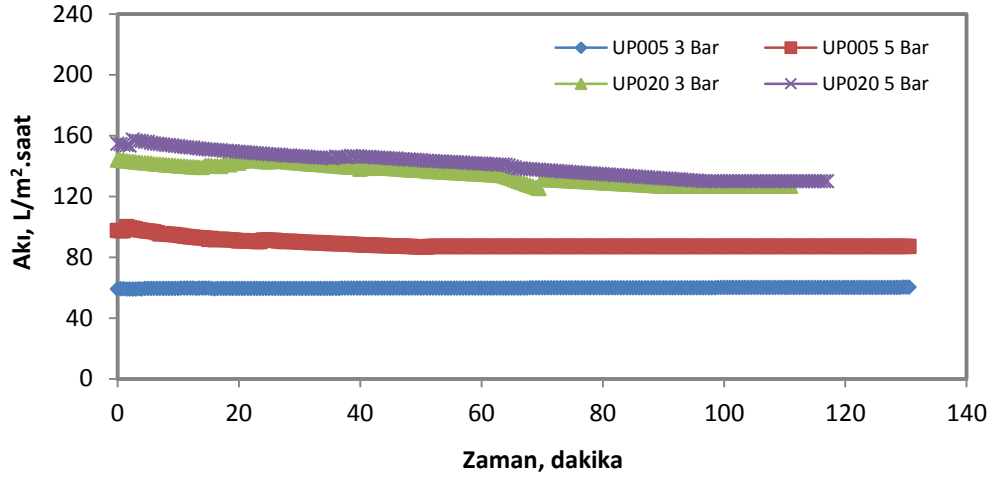
Membranlar	Giriş 1000 µg/L As		Giriş 100 µg/L As	
	5 bar	3 bar	5 bar	3 bar
UP005	≈1000	≈1000	≈100	≈100
UP020	≈1000	≈1000	89.81	≈100

Çizelge 4.21 Doğrudan UH050, US100, UP150 ve MV020 membranları ile arsenit giderim sonuçları, µg/L

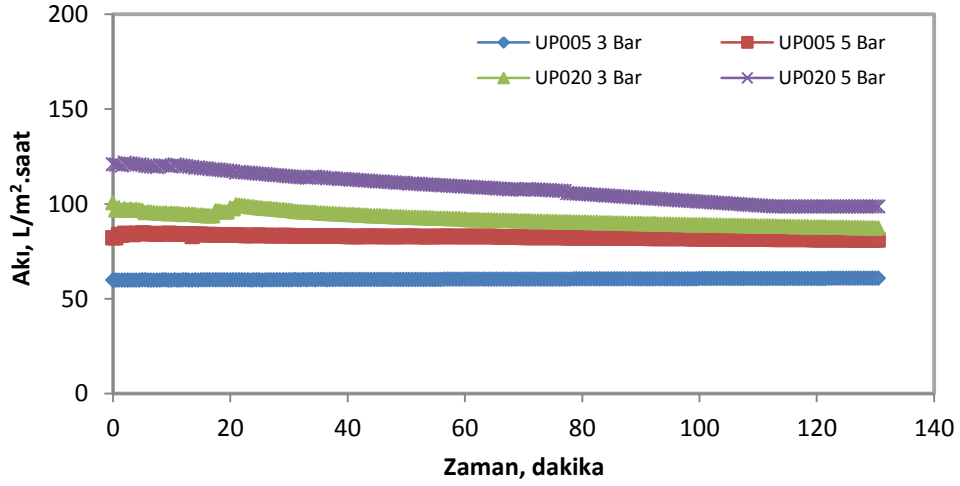
Membranlar	Giriş 1000 µg/L As		Giriş 100 µg/L As	
	0.7 bar	3 bar	0.7 bar	3 bar
UH050	≈1000	≈1000	≈100	≈100
US100	≈1000	≈1000	≈100	≈100
UP150	≈1000	≈1000	≈100	≈100
MV020	≈1000	≈1000	≈100	≈100

Çizelge 4.20 ve 4.21’de düşük basınçla işletilen farklı özelliklerdeki membranlarla doğrudan arsenit gideriminin sağlanacağı görülmektedir. Arsenitin iyon yarıçapının kullanılan membranların gözenek boyutu ve MWCO değerlerinden küçük olduğu anlaşılmaktadır.

UP005, UP020, UH050, US100, UP150 ve MW020 membranları ile arsenit gideriminde zamana bağlı olarak akı değişimleri Şekil 4.4-4.9’da görülmektedir. Şekil 4.5 ve 4.6’da TMP artışı ile akının arttığı görülmektedir. Yüksek MWCO değerine sahip UP020 membranı ile UP005 membranından daha fazla akı elde edilmiştir. Çizelge 4.4’e göre UP020 ve UP005 membranları ile arsenit giderimi sağlanamaz iken artan arsenit konsantrasyonun her iki membranında akısında azalmaya sebep olmuştur. Akı değerlerinde zamanla önemli bir değişim olmadığı görülmektedir.

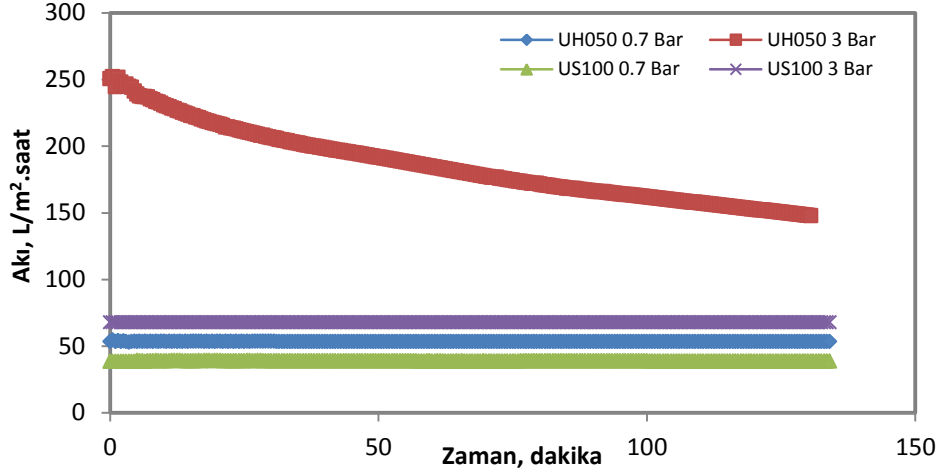


Şekil 4.4 100 µg/L arsenitin 3 ve 5 bar TMP altında UP005 ve UP020 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi

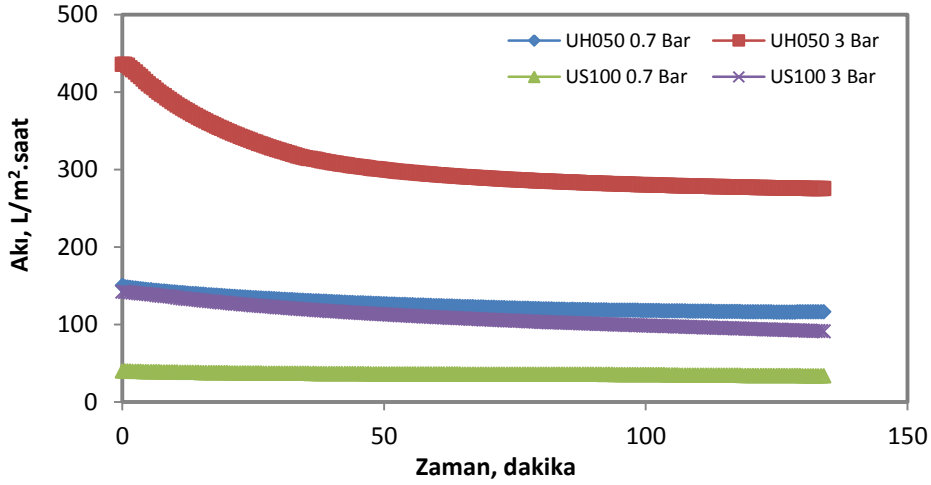


Şekil 4.5 1000 µg/L arsenitin 3 ve 5 bar TMP altında UP005 ve UP020 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi

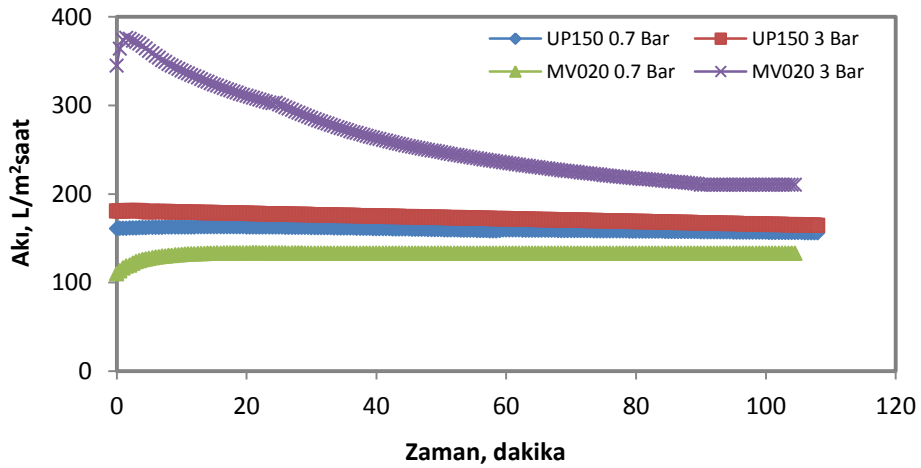
Şekil 4.6 ve 4.7’de TMP artışı ile akının arttığı görülmektedir. Farklı malzemelerden imal edilmiş US100 (PSU) membranı ile UH050 (PESH) membranında düşük MWCO’ya sahip UH050 membranında daha fazla akı elde edilmiştir. Membran malzemesinin akı üzerinde etkili olduğu anlaşılmaktadır. Çizelge 4.21’e göre US100 ve UH050 membranları ile arsenit giderimi sağlanamaz iken artan arsenit konsantrasyonunun her iki membranında akısında azalmaya sebep olduğu görülmektedir. Şekil 4.6 ve 4.7’de 3 bar TMP altında UH050 membranının akı değerleri zamanla azalmaktadır. US100 membranının ise akı değerinde zamanla değişim olmadığı görülmektedir.



Şekil 4.6 100 µg/L arsenitin 0.7 ve 3 bar TMP altında UH050 ve US100 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi

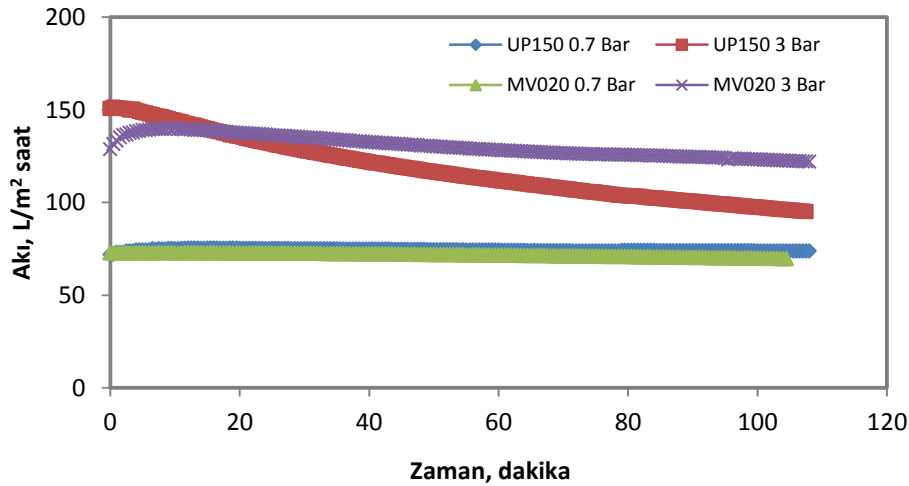


Şekil 4.7 1000 µg/L arsenitin 0.7 ve 3 bar TMP altında UH050 ve US100 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi



Şekil 4.8 100 µg/L arsenitin 0.7 ve 3 bar TMP altında UP150 ve MV020 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi

Şekil 4.8’de UP150 ve MV020 membranlarının farklı transmembran basınçları (TMP) altındaki akı değerleri verilmiştir. MV020 membranında 0.7 ve 3 bar basınç altındaki akı değeri arasındaki farkın zamanla azaldığı görülmektedir. UP150 membranında ise 0.7 ve 3 bar basınçlar altında akı değerlerinde büyük farklılıklar bulunmamaktadır.



Şekil 4.9 1000 µg/L arsenitin 0.7 ve 3 bar TMP altında UP150 ve MV020 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi

Şekil 4.9’da UP150 ve MV020 membranlarının 1000 µg/L arsenit içeren suda 0.7 ve 3 bar basınç altında akı değerleri verilmiştir. Yaklaşık 120 dakika süren bu çalışmada akı değerlerinin sabit değere ulaştığı görülmektedir.

4.3.2 Arsenitin Hipokloritle Oksidasyonu Sonrası Düşük Basıncılı Membranlarla Arıtılabilirliği

Bu bölümde arsenitin farklı hipoklorit konsantrasyonlarında UP020 membranı ile arıtılabilirliği araştırılmıştır. Farklı hipoklorit konsantrasyonlarında arsenit giderim verimleri membran girişi ile süzüntü sularından numuneler alınarak incelenmiştir. Çizelge 4.22’de oksidant konsantrasyonunun artmasıyla çıkış arsenik değerlerinde azalma görülmektedir.

Çizelge 4.22 As(III)'ün farklı konsantrasyonlarda hipokloritle oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında UP020 membranı ile arıtımı

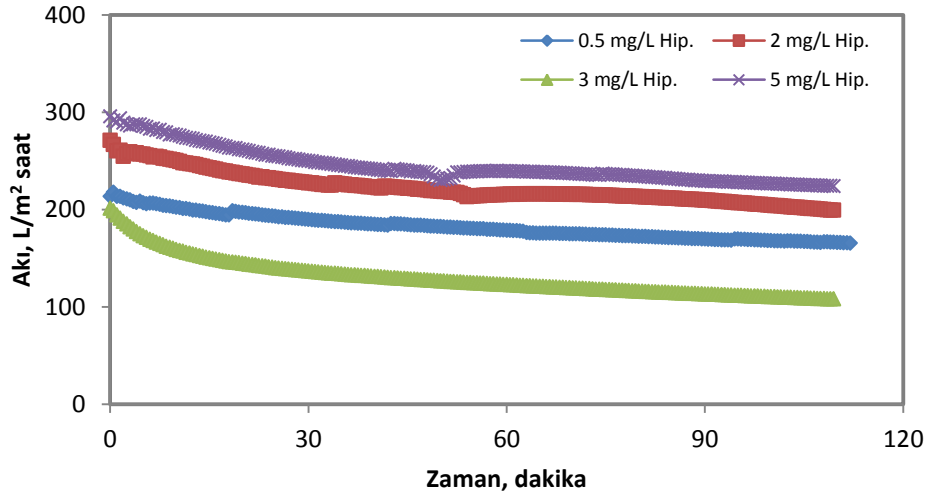
Hipoklorit kons., mg/L	Oksidasyon sonrası membran giriş, µg/L	Membran çıkışı, µg/L
0.25	61.00	61.72
0.5	79.34	72.56
1	78.98	68.98
2	70.48	42.70
3	60.40	55.86
5	80.82	30.90

Çizelge 4.23'de yüksek arsenit konsantrasyonlarında düşük basınçla işletilen UP020 membranında arsenik giderimlerinin çok düşük olduğu görülmektedir. Ayrıca 100 µg/L arsenit, 0.5 mg/L hipoklorit ile 3 bar basınç altında diğer membranlarla (UP005, UH050, US100, UP150, MV020) yapılan çalışmalarda arsenit giderimi gerçekleşmemiştir. 1000 µg/L arsenit, 5 mg/L hipoklorit konsantrasyonlarında UP005, UH050, US100, UP150, MV020 membraları ile 3 bar basınç altında yapılan çalışmalarda sadece UP005 membranı ile %18.94'lük giderim verimi elde edilmiştir.

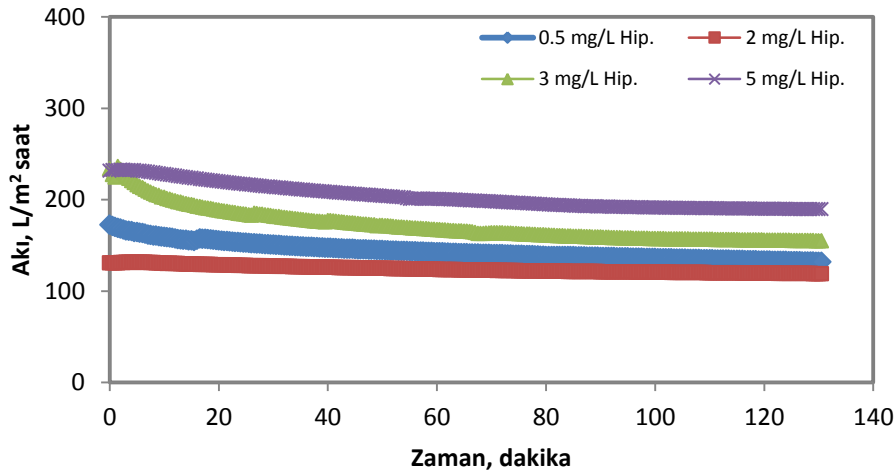
Çizelge 4.23 Yüksek konsantrasyonlardaki As(III)'ün farklı konsantrasyonlarda hipokloritle oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında UP020 membranı ile arıtımı

Hipoklorit kons., mg/L	Oksidasyon sonrası membran giriş, µg/L	Membran çıkışı, µg/L
0.25	647.00	607.40
0.5	704.40	697.20
1	697.80	593.40
2	633.80	583.80
3	593.20	597.20
5	713.60	566.20

Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’de sırasıyla 100 µg/L As(III) ve 1000 µg/L As(III) içeren suların 3 bar transmembran basıncı altında UP020 membranı kullanılarak farklı hipoklorit konsantrasyonlarında akı değerleri verilmiştir. Şekil 4.10 ve 4.11’den görüldüğü üzere, değişen hipoklorit konsantrasyonlarının akı değerleri üzerinde belirgin etkisi olmamıştır.



Şekil 4.10 100 µg/L arsenitin farklı konsantrasyonlarda hipokloritle oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında UP020 membranı ile arıtımında akının zamanla değişimi



Şekil 4.11 1000 µg/L arsenitin farklı konsantrasyonlarda hipokloritle oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında UP020 membranı ile arıtımında akının zamanla değişimi

4.3.3 Arsenitin Farklı Konsantrasyonlardaki Fe(III) ile UP020 Membranı ile Arıtılabilirliği

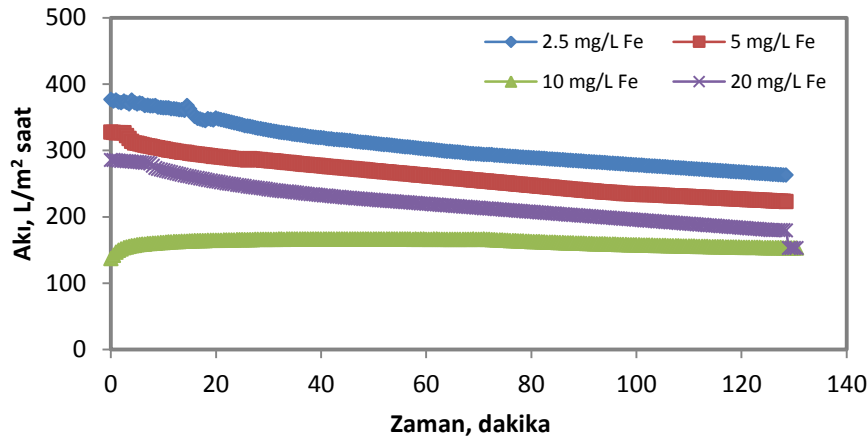
Bu aşamada UP020 membranı kullanılarak 3 bar TMP altında 100 µg/L ve 1000 µg/L arsenit konsantrasyonlarında farklı miktarlarda Fe(III) ilavesi ile arıtılabilirliği

araştırılmıştır. Çizelge 4.24’de artan Fe(III) konsantrasyonlarının 1000 µg/L arsenit ile yapılan çalışmada giderim verimi üzerinde etkin olduğu görülmektedir. 100 µg/L arsenit ile yapılan çalışmada ise 10 mg/L Fe(III) konsantrasyonuna kadar arsenit giderimi artarken 20 mg/L Fe konsantrasyonu ile yapılan çalışmada giderim verimi düşmüştür. Artan Fe(III) konsantrasyonları ile pH’da meydana gelen düşüşün bu verim düşüklüğüne sebep olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 4.24 100 µg/L As(III) ve 1000 µg/L As(III)’ün farklı konsantrasyonlarda Fe(III) karışımının 3 bar TMP altında doğrudan UP020 membranı ile arıtımı

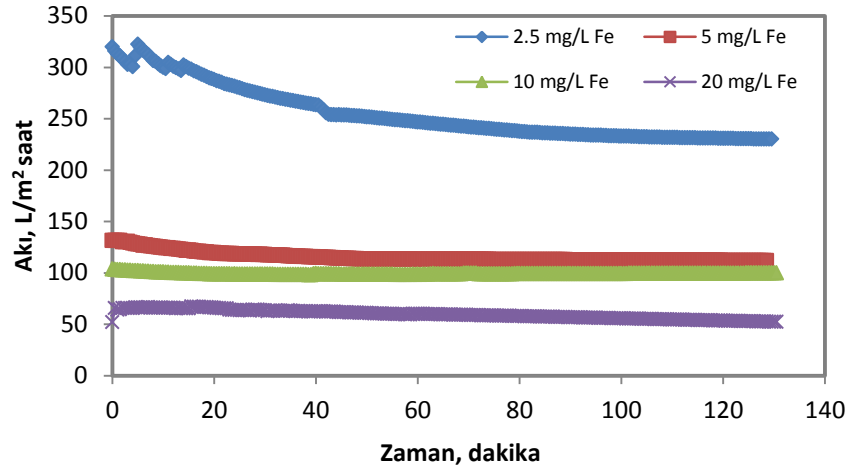
Fe kons., mg/L	100 µg/L As	1000 µg/L As
2.5	47.35	915.80
5	35.07	905.80
10	32.32	792.60
20	48.45	773.20

Arsenik giderimi için çözeltiye ilave edilen farklı Fe(III) konsantrasyonlarının membran akısına etkisi Şekil 4.12 ve Şekil 4.13’de görülmektedir.



Şekil 4.12 100 µg/L arsenitin farklı konsantrasyonlarda Fe(III) ile karışımı sonrası 3 bar TMP altında UP020 membranı ile arıtımında akının zamanla değişimi

Şekil 4.12’de UP020 membranı kullanılarak 100 µg/L arsenit içeren suyun 3 bar basınç altında farklı Fe(III) miktarlarında zamana bağlı olarak değişen akı değerleri verilmiştir. 2.5 ve 10 mg/L Fe(III) içeren suların akı değerleri karşılaştırıldığında Fe(III) konsantrasyonunun artması ile akıda azalma olduğu görülmektedir.



Şekil 4.13 1000 µg/L arsenitin farklı konsantrasyonlarda Fe(III) ile karışımı sonrası 3 bar TMP altında UP020 membranı ile arıtımında akının zamanla değişimi

Şekil 4.13’de UP020 membranı kullanılarak 1000 µg/L arsenit içeren suyun 3 bar basınç altında farklı Fe(III) miktarlarında zamana bağlı olarak değişen akı değerleri verilmiştir. Grafikte Fe(III) miktarının akı değerleri ile ilişkili olduğu görülmektedir. 2.5 mg/L Fe(III) içeren suyun akısı yaklaşık olarak 250 L/m²·saat değerinde sabitlenirken 20 mg/L Fe(III) içeren suyun akısı yaklaşık olarak 55 L/m²·saat değerinde devam etmektedir.

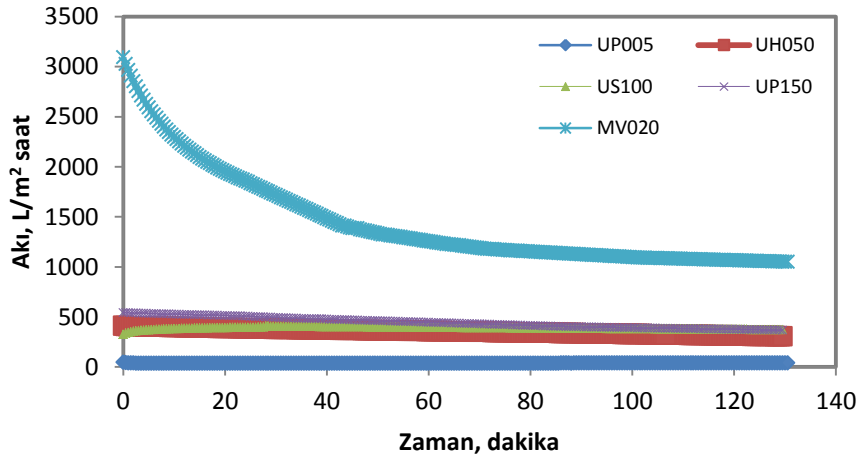
4.3.4 Arsenitin Fe(III) ile Farklı Düşük Basıncılı Membranlarla Arıtılabilirliği

Bu aşamada arsenitin okside edilmeden sadece Fe(III) ilavesi ile doğrudan düşük basınçla işletilen membranlardan geçirilerek arıtılabilirliği araştırılmıştır. Önceki koagülasyon çalışması ile Çizelge 4.25’deki membran çıkış arsenit değerleri karşılaştırıldığında 5 mg/L Fe(III) konsantrasyonlarında giderim verimleri açısından fark görülmemektedir. Çizelge 4.25’de hem 100 µg/L hem de 1000 µg/L arsenit konsantrasyonları için UP005 membranının giderim verimlerinin yüksek olduğu görülmektedir. Diğer membranlar da giderim elde edilmiş olmasına rağmen bütün membranlar için istenilen sınır değerlere ulaşamamıştır.

Çizelge 4.25 100 µg/L ve 1000 µg/L As(III) ile 5 mg/L Fe(III) karışımının 3 bar TMP altında UF ve MF membranları ile arıtımı

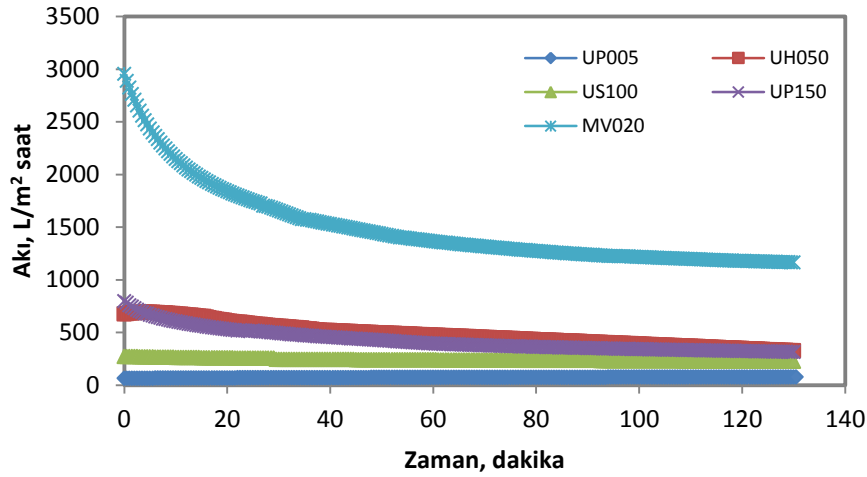
Membran	100 µg/L As	1000 µg/L As
UP005	22.92	425.20
UP020	38.07	905.80
UH050	25.36	638.80
US100	22.00	507.00
UP150	25.84	940.40
MV020	45.68	506.00

Membranla As(III) giderimini artırmak için çözeltiye ilave edilen 5 mg/L Fe(III)'ün zamanla akı değerine etkileri Şekil 4.14 ile Şekil 4.15'de görülmektedir.



Şekil 4.14 100 µg/L arsenitin 5 mg/L Fe(III) ile karışımı sonrası 3 bar TMP altında UP005, UH050, US100, UP150, MV020 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi

Şekil 4.14'de UP005, UH050, US100, UP150, MV020 membranlarının 100 µg/L arsenit, 5 mg/L Fe(III) konsantrasyonunda akı grafikleri verilmiştir. En yüksek akı değerine sahip MV020 membranının Çizelge 4.25'e göre As(III) giderim verimi diğer membranlara göre düşük iken akı değeri düşük olan UP005 membranının As(III) giderimi daha yüksektir.



Şekil 4.15 1000 µg/L arsenitin 5 mg/L Fe(III) ile karışımı sonrası 3 bar TMP altında UP005, UH050, US100, UP150, MV020 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi

Şekil 4.15’de UP005, UH050, US100, UP150, MV020 membranlarının 1000 µg/L arsenit, 5 mg/L Fe(III) konsantrasyonunda akı grafikleri verilmiştir. En yüksek akı değerine sahip MV020 membranının Çizelge 4.25’e göre As(III) giderimi diğer membranlar ile karşılaştırıldığında en yüksek ikinci membrandır. 1000 µg/L arsenit için en yüksek arsenit giderimi UP005 membranı ile gerçekleştirilmiştir.

4.3.5 Arsenit ile Fe(II) Karışımının Ozonla Oksidasyon Sonrası Düşük Basıncılı

Membranlarla Arıtılabilirliği

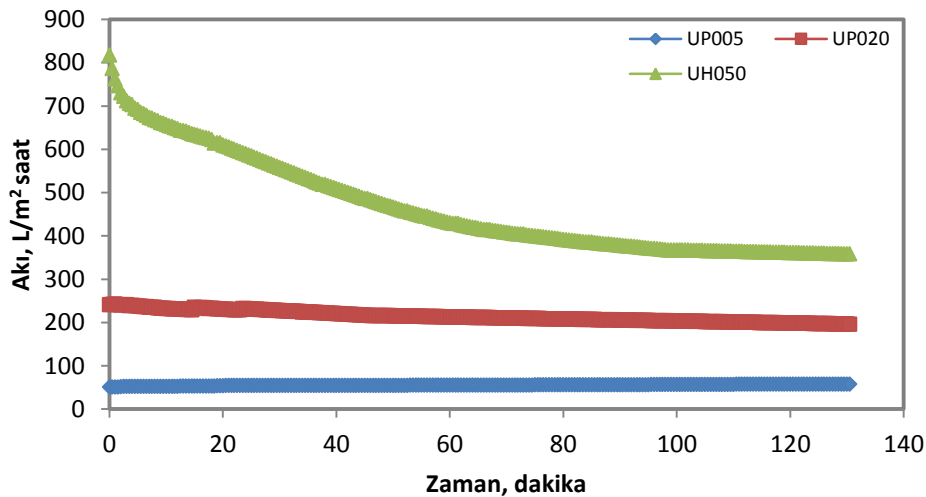
Çalışmanın bu bölümünde, 100 µg/L ve 1000 µg/L arsenit içeren sulara farklı konsantrasyonlarda Fe(II) eklenip optimum ozon miktarı ile okside edilerek UP005, UP020, UH050, US100, UP150, MV020 membranlarının As(III)’ün arıtılabilirliği incelenmiştir. Oksidasyon ve müteakiben uygulanan membran proseslerle arıtım sonrası Çizelge 4.26’da 100 µg/L ve 1000 µg/L As(III) giderim verimleri görülmektedir. 100 µg/L As(III) ile 0.5 mg/L Fe karışımı 0.150 mg/dakika ozon dozunda okside edilmiştir. 100 µg/L arsenit için membran giderim verimleri incelendiğinde en iyi giderimin gözenek boyutu en küçük membran olan UP005 membranı ile gerçekleştiği görülmektedir. 100 µg/L As(III) için en düşük giderim ise MV020 membranı ile gerçekleşmiştir. 1000 µg/L arsenit ile 5 mg/L Fe(II) karışımı ise 3.12 mg/dakika ozon miktarı ile okside edilmiştir. Oksidasyon işlemine müteakiben uygulanan membran proseslerle arıtım sonrası 1000 µg/L arsenitin giderim verimi incelendiğinde en yüksek giderimin yine UP005

membranı ile gerçekleştiği görülmektedir (Çizelge 4.26). En düşük giderim ise MV020 membranı ile gerçekleşmiştir.

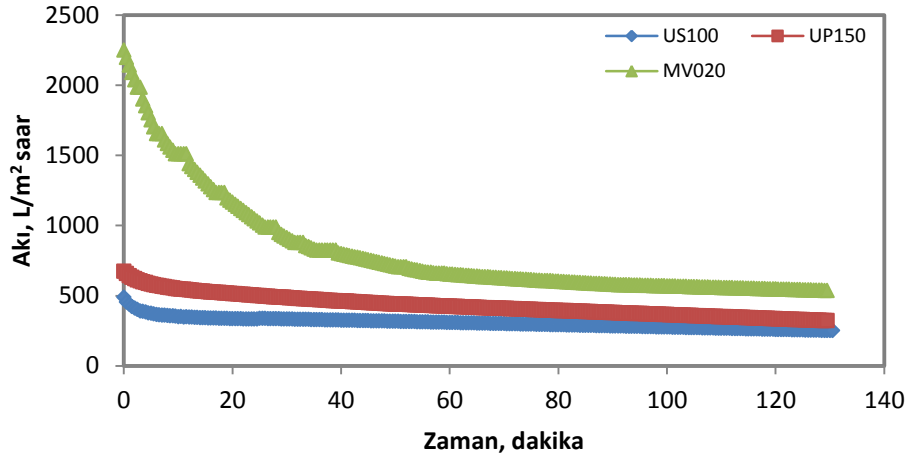
Çizelge 4.26 100 µg/L As(III) ile 0.5 mg/L Fe(II) karışımının 0.150 mg/dak. ozon (pH: 7.54, Sıcaklık: 20.8 °C) ve 1000 µg/L As(III) ile 5 mg/L Fe(II) karışımının 3.12 mg/dak. ozonla (pH: 7.21, Sıcaklık: 21 °C) oksidasyonu sonrası, 3 bar TMP altında membranlarla arıtımı,

Membran	100 µg/L As	1000 µg/L As
UP005	20.27	45.070
UP020	27.07	153.84
UH050	38.31	208.26
US100	41.10	234.65
UP150	44.27	248.85
MV020	65.70	268.30

Şekil 4.16 ve Şekil 4.17’de 100 µg/L As(III) ile 0.5 mg/L Fe(II) karışımı çözelti 0.150 mg/dakika ozon ile okside edildikten sonra 3 bar TMP altında UF ve MF membranlarıyla arıtılması sonucu oluşan akı değerleri görülmektedir. Membranlar arasında en düşük gözenek boyutuna sahip UP005 membranının akı değerleri diğer membranlara göre düşüktür. Şekil 4.16 ve Şekil 4.17’de UH050, US100 ve UP150 membranlarının akı değerleri birbirlerine yakın olduğu görülmektedir. MV020 membranı en yüksek akı değerine sahiptir.

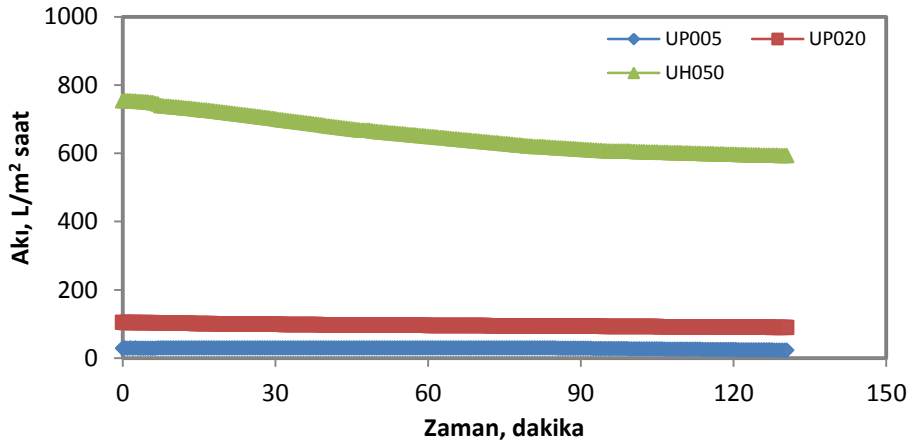


Şekil 4.16 100 µg/L As(III)+0.5 mg/L Fe(II) karışımının 0.150 mg/dakika ozonla oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında UP005, UP020 ve UH050 membranlarıyla arıtımında akının zamanla değişimi

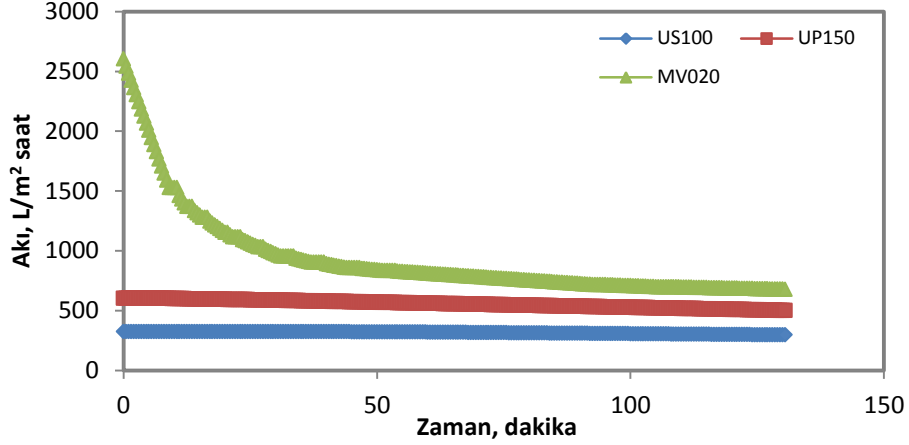


Şekil 4.17 100 µg/L As(III)+0.5 mg/L Fe(II) karışımının 0.150 mg/dakika ozonla oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında US100, UP150 ve MV020 membranlarıyla arıtımında akının zamanla değişimi

Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'da 1000 µg/L As(III) ve 5 mg/L Fe(II) içeren karışımının 3.12 mg/dakika ozon ile okside edildikten sonra UF ve MF membranlarıyla arıtımında zamanla akı değişim değerleri görülmektedir.



Şekil 4.18 1000 µg/L As(III)+5 mg/L Fe(II) karışımının 3.12 mg/dakika ozonla oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında UP005, UP020 ve UH050 membranlarıyla arıtımında akının zamanla değişimi



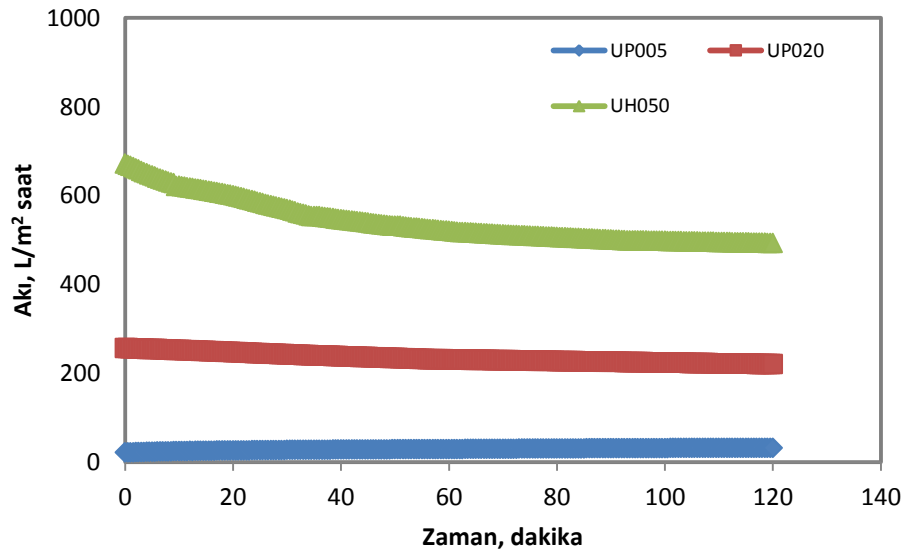
Şekil 4.19 1000 µg/L As(III)+5 mg/L Fe(II) karışımının 3.12 mg/dakika ozonla oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında US100, UP150 ve MV020 membranlarıyla arıtımında akının zamanla değişimi

Çizelge 4.26'da 100 µg/L As(III) ile 0.5 mg/L Fe(II) karışımlı çözelti kullanılarak gerçekleştirilen çalışmanın sonuçları incelendiğinde istenilen arsenik standartlarının sağlanamadığı görülmektedir. Bu sebeple 1 mg/L Fe(II) ve 2.5 mg/L Fe(II) konsantrasyonlarında çalışmalar yapılarak giderim veriminin yükseltilmesi amaçlanmıştır. Çizelge 4.27'de 100 µg/L As(III) ile 1 mg/L ve 2.5 mg/L Fe(II) karışımından oluşan çözeltinin 0.15 mg/dak. ozonla oksidasyonu sonrasında As(III) giderimleri görülmektedir. Çizelge 4.26 ve Çizelge 4.27'deki As(III) giderme verimleri 100 µg/L As(III) için karşılaştırıldığında Fe(II) konsantrasyonunun artması ile arsenik gideriminin arttığı görülmektedir. 100 µg/L As(III) ile 2.5 mg/L Fe(II) karışımının ozonla oksidasyon sonrası UP020, UH050, US100, UP150 membranları ile arıtımından elde edilen süzüntülerde arsenik konsantrasyonunun 10 µg/L'nin altına düştüğü görülmektedir. Membran süzüntülerinde en düşük arsenik konsantrasyonu UH050 membranı ile 6.10 µg/L olarak analiz edilmiştir. Buna mukabil, Çizelge 4.27'de 2.5 mg/L Fe(II) içeren ile yapılan çalışmalar incelendiğinde membran süzüntülerindeki arsenik konsantrasyonlarının birbirine çok yakın olduğu görülmektedir.

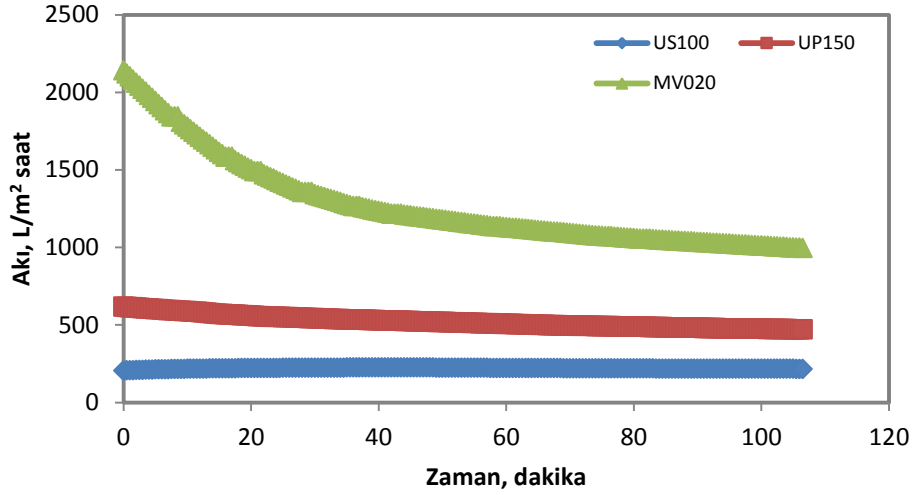
Çizelge 4.27 100 µg/L As(III) ile 1 mg/L Fe(II) (pH: 7.49, Sıcaklık: 19.7 °C) ve 2.5 mg/L Fe(II) (pH: 7.47, Sıcaklık: 19.8) karışımlarının 0.15 mg/dak. ozon ile oksidasyonları sonrası 3 bar TMP altında membranlarla arıtımı

Membran	100 µg/L As, 1 mg/L Fe	100 µg/L As, 2.5 mg/L Fe
UP005	12.88	18.62
UP020	11.86	9.76
UH050	14.94	6.10
US100	17.85	6.12
UP150	14.23	8.04
MV020	20.31	11.72

Şekil 4.20, 4.21, 4.22 ve 4.23’de 100 µg/L As(III) ile 1 mg/L Fe(II) ve 2.5 mg/L Fe(II) karışımlarının ozonla oksidasyonu sonrası UF ve MF membranları arıtımında akıların zamanla değişimi görülmektedir.

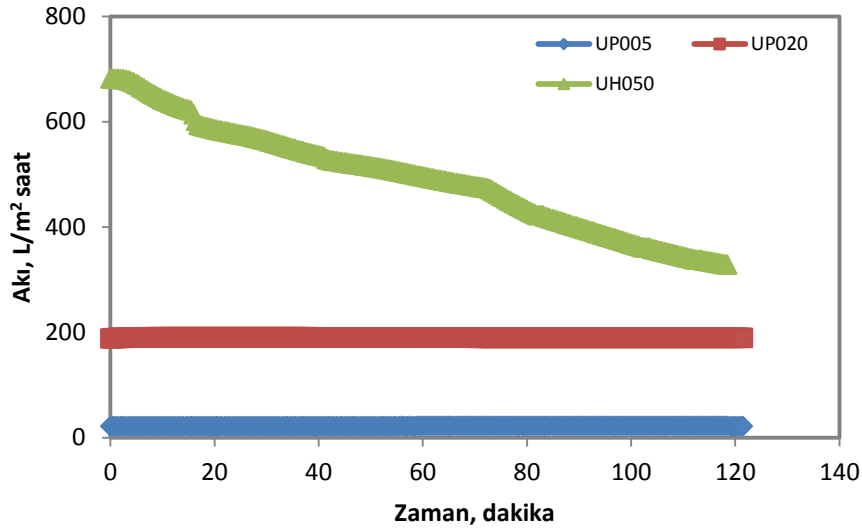


Şekil 4.20 100 µg/L As(III) ile 1 mg/L Fe(II) karışımının 0.15 mg/dak. ozon ile oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında UP005, UP020 ve UH050 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi

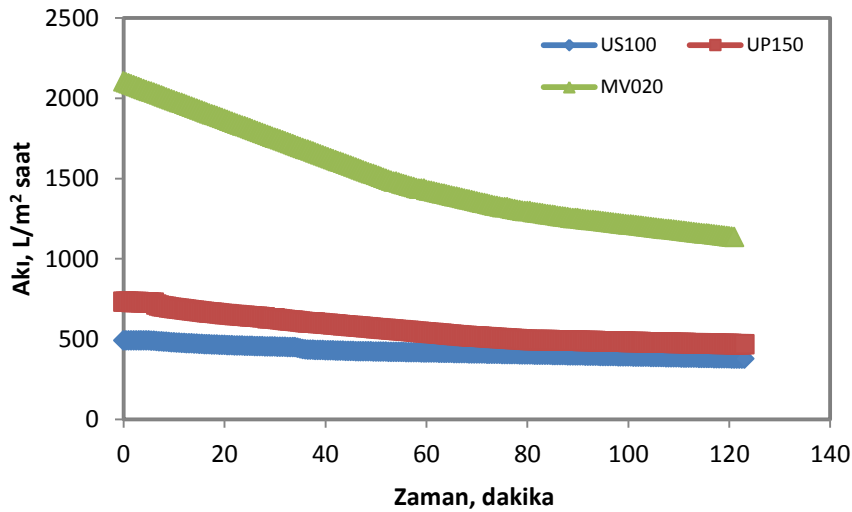


Şekil 4.21 100 µg/L As(III) ile 1 mg/L Fe(II) karışımının 0.15 mg/dak. ozon ile oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında US100, UP150, MV020 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi

Şekil 4.20 ve 4.21’de görüldüğü üzere membranların akıları arasında farklılıklar bulunmaktadır. Bu değişimlerin membranların gözenek boyutları ve imal ediliği malzeme farklılıklarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Aynı malzemeden yapılmış UP005 ve UP020 membranlarının akı değerlerine baktığımızda 5 kDa MWCO’ya sahip UP005 membranı yaklaşık 35 L/m²·saat iken 20 kDa MWCO’ya sahip UP020 membranı yaklaşık 225 L/m²·saat olarak elde edilmiştir. Bu iki membran akısı arasındaki farkın membranların gözenek çaplarının farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 4.21’de en yüksek akı değerine sahip MV020 membranında 30. dakikaya kadar akıda hızlı bir azalma gözlenmiş ve daha sonra akı azalması azalan bir hızla devam etmiştir. MV020 membranındaki başlangıç hızlı akı azalması US100 ve UP150 membranlarında görülmemiş ve bu membranlarda akının zamanla değişimi daha düşük olmuştur.



Şekil 4.22 100 µg/L As(III) ile 2.5 mg/L Fe(II) karışımının 0.15 mg/dak. ozon ile oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında UP005, UP020 ve UH050 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi



Şekil 4.23 100 µg/L As(III) ile 2.5 mg/L Fe(II) karışımının 0.15 mg/dak. ozon ile oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında US100, UP150, MV020 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi

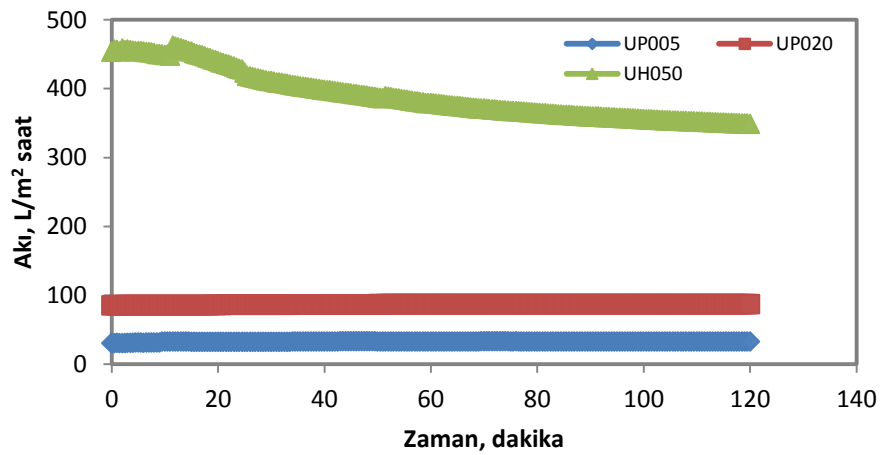
Şekil 4.22 ve Şekil 4.23’de 100 µg/L As(III) ile 2.5 mg/L Fe(II) karışımı 0.15 mg/dakika ozon ile okside edildikten sonra UF ve MF membranları ile arıtımında oluşan akı değerleri görülmektedir. Şekil 4.20 ve Şekil 4.22’deki UP020 membranlarının akı değerleri incelendiğinde Fe(II) konsantrasyonunun artması ile akıda azalma olduğu görülmektedir. 1 mg/L Fe(II) ile gerçekleştirilen çalışmada UP020 membranının akı değeri yaklaşık 220 L/m²·saat iken 2.5 mg/L Fe(II) konsantrasyonu ile akı değeri yaklaşık

olarak 190 L/m²·saat'e düşmüştür. Çizelge 4.28'de 1000 µg/L As(III) ile 10 mg/L Fe(II) ve 20 mg/L Fe(II) karışımlarında hazırlanan çözeltiler ozonla okside edildikten sonra UF ve MF membranları ile arıtılmıştır. Çizelge 4.28'de görüldüğü üzere Fe(II) konsantrasyonu arttıkça membran süzöntüsündeki arsenik konsantrasyonu da artmaktadır. Sadece MV020 membranında azalma meydana gelmiştir. Çizelge 4.26'da 5 mg/L Fe(II) konsantrasyonunda UP005 membranı ile en düşük arsenik konsantrasyonu 45.07 µg/L, Çizelge 4.28'de 10 mg/L Fe(II) konsantrasyonunda US100 membranı ile 8.41 µg/L iken Fe(II) konsantrasyonunun 20 mg/L'ye çıkarılması ile US100 membranında en düşük arsenik konsantrasyonu 5.55 µg/L olarak analiz edilmiştir.

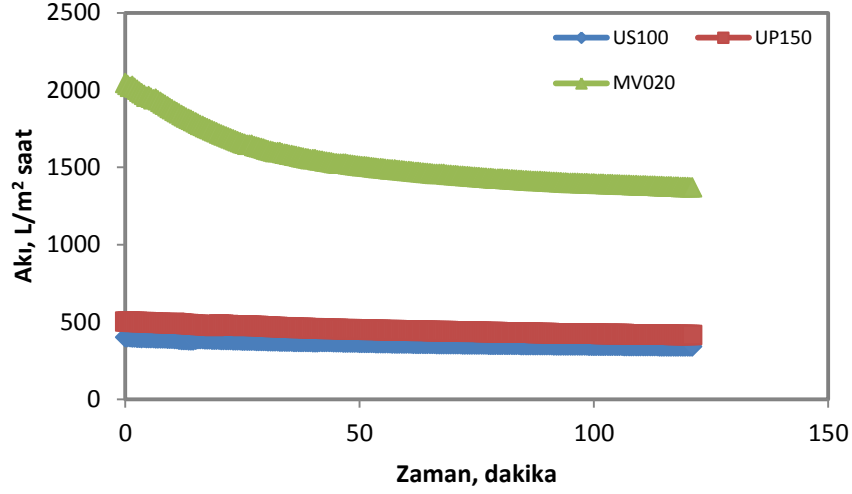
Çizelge 4.28 1000 µg/L As(III) ile 10 mg/L Fe(II) (pH: 7.37, Sıcaklık: 19.7 °C) ve 20 mg/L Fe(II) (pH: 7.29, Sıcaklık: 19.5 °C) karışımlarının 3.12 mg/dak. ozon ile oksidasyonları sonrası 3 bar TMP altında membranlarla arıtımı

Membran	1000 µg/L As, 10 mg/L Fe	1000 µg/L As, 20 mg/L Fe
UP005	23.33	17.78
UP020	14.90	14.79
UH050	18.22	9.49
US100	8.40	5.54
UP150	12.03	9.52
MV020	29.26	41.93

Şekil 4.24, 4.25, 4.26 ve 4.27'de 1000 µg/L As(III) ile 10 mg/L Fe(II) ve 20 mg/L Fe(II) karışımlarının ozonla oksidasyonu sonrası UF ve MF membranları arıtımında akıların zamanla değişimi görülmektedir.

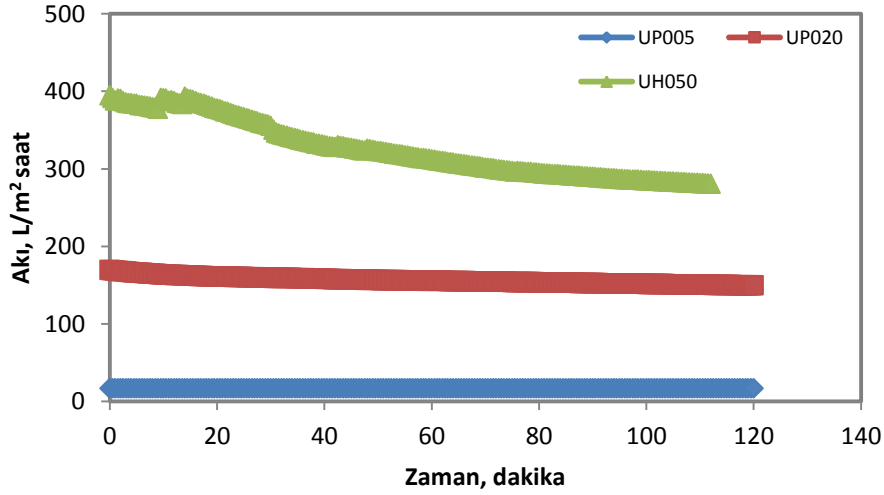


Şekil 4.24 1000 µg/L As(III) ile 10 mg/L Fe(II) karışımının 3.12 mg/dak. ozon ile oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında UP005, UP020, UH050 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi

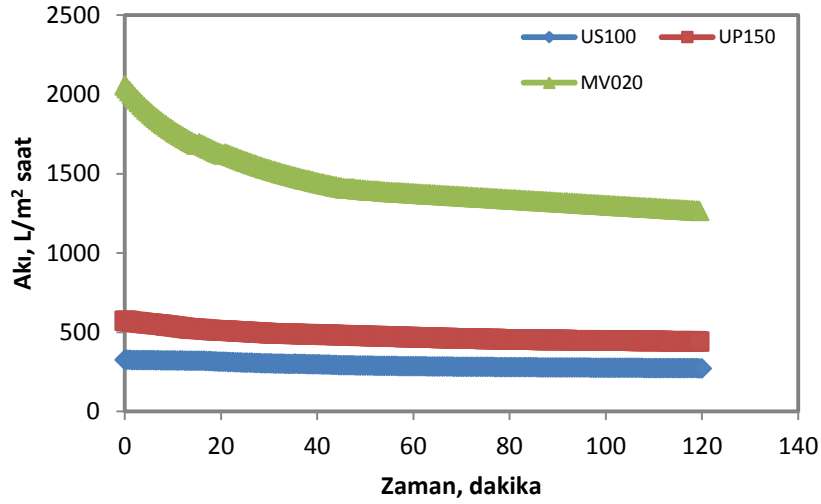


Şekil 4.25 1000 µg/L As(III) ile 10 mg/L Fe(II) karışımının 3.12 mg/dak. ozon ile oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında US100, UP150, MV020 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi

Şekil 4.24 ve 4.25’de 1000 µg/L As(III) ile 10 mg/L Fe(II) karışımından oluşan çözeltinin ozonla oksidasyon sonrası 3 bar TMP altında UF ve MF membranları akılarındaki zamanla değişim görülmektedir. Şekil 4.18’de 5 mg/L Fe(II) konsantrasyonlarında UH050 membranının akı değeri yaklaşık 600 L/m²·saat değerinde iken Şekil 4.24’de 10 mg/L Fe(II) ile yaklaşık 350 L/m²·saat değerindedir.



Şekil 4.26 1000 µg/L As(III) ile 20 mg/L Fe(II) karışımının 3.12 mg/dak. ozon ile oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında UP005, UP020, UH050 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi



Şekil 4.27 1000 µg/L As(III) ile 20 mg/L Fe(II) karışımının 3.12 mg/dak. ozon ile oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında US100, UP150, MV020 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi

Şekil 4.26 ve 4.27’de 1000 µg/L As(III) ile 20 mg/L Fe(II) karışımının ozonla oksidasyon sonrası 3 bar TMP altında UF ve MF membranlarının akılarındaki zamanla değişim görülmektedir. 10 mg/L Fe(II) ile 20 mg/L Fe(II) konsantrasyonlarında membran akıları karşılaştırıldığında belirgin fark görülmemektedir.

4.3.6 Arsenit ile Fe(II) Karışımının Hipokloritle Oksidasyon Sonrası Düşük Basıncılı Membranlarla Arıtılabilirliği

Bu çalışmada 100 µg/L ve 1000 µg/L As(III) ile farklı konsantrasyonlarda Fe(II) karışımları birlikte hipokloritle okside edildikten sonra UF ve MF membranlarıyla arıtılmıştır. Bölüm 4.3.5’de oksidant olarak ozon kullanılırken bu kademede hipoklorit oksidant olarak kullanılmıştır. Böylece arsenit gideriminde farklı oksidantların performansı da karşılaştırılmıştır. 100 µg/L ve 1000 µg/L arsenit sırasıyla 0.5 mg/L Fe(II) ve 5 mg/L Fe(II) ile birlikte hipokloritle okside edildikten sonra membran süzöntüsündeki arsenik konsantrasyonları analiz edilmiş ve sonuçlar Çizelge 4.29’da görülmektedir. 100 µg/L arsenit ile 0.5 mg/L Fe(II) karışımının membranlarla arıtımında en düşük arsenik konsantrasyonu 18.25 µg/L olarak UP020 ile elde edilmiştir. MV020 membranı haricinde diğer membranların süzöntülerindeki arsenik konsantrasyonları birbirine oldukça yakındır. Aynı As(III) ve Fe(II) konsantrasyonlarında ozon ile yapılan çalışmada süzöntülerde en düşük arsenik konsantrasyonu UP005 membranı ile 20.27

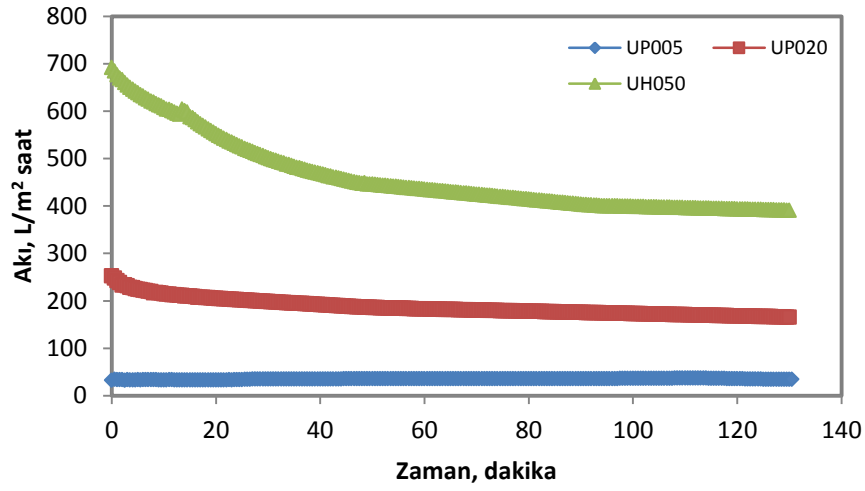
$\mu\text{g/L}$ olarak analiz edilmiştir. Ozon ile yapılan çalışmada UP020 membranı kullanılması durumunda süzöntüdeki arsenik konsantrasyonu $27.07 \mu\text{g/L}$ iken hipoklorit ile $18.25 \mu\text{g/L}$ olarak ölçülmüştür. $1000 \mu\text{g/L}$ arsenit için en iyi giderim UP005 membranı ile gerçekleşmiş olup arsenik konsantrasyonu $8.87 \mu\text{g/L}$ olarak analiz edilmiştir. Arsenik konsantrasyonu $100 \mu\text{g/L}$ olması durumunda, tüm membranların giderim verimleri birbirine yakın iken, $1000 \mu\text{g/L}$ arsenik konsantrasyonunda membranların performansı değişmekle beraber UP005 ile en düşük arsenik konsantrasyonu elde edilmiştir. $1000 \mu\text{g/L}$ arsenit ile 5 mg/L Fe(II) karışımının hipoklorit ve ozonla oksidasyon performansları kıyaslanırsa, ozon ile oksidasyon sonrası membran süzöntülerinde en düşük arsenik konsantrasyonu $45 \mu\text{g/L}$ ile UP005 membranında gerçekleşmiştir (Çizelge 4.26). Ozonla oksidasyon sonrası membranların süzöntüsündeki arsenik konsantrasyonları hipoklorit ile oksidasyona kıyasla yaklaşık 10 kat daha yüksektir (Çizelge 4.26 ve 4.29). Hipoklorit ile $1000 \mu\text{g/L}$ arsenit ve 5 mg/L Fe(II) karışımının oksidasyonu sonrası süzöntülerdeki arsenik konsantrasyonu daha düşüktür. Hipoklorit ile oksidasyon sonrası UP005 membran ile arıtımın süzöntüsündeki arsenik konsantrasyonu yönetmeliklerde sınır değer olarak kabul edilen $10 \mu\text{g/L}$ 'nin altına düşmüştür. Ancak kullanılan diğer membranların süzöntüsündeki arsenik konsantrasyonu $10 \mu\text{g/L}$ 'nin üzerindedir. Sonuç olarak; hipokloritle oksidasyon sonrası düşük basınçlı membraların süzöntüsündeki arsenik konsantrasyonları ozon ile oksidasyona göre çok daha düşük değerlerdedir ve hipoklorit ile oksidasyonun yüksek performans gösterdiği belirlenmiştir.

Çizelge 4.29 $100 \mu\text{g/L As(III)}$ ile 0.5 mg/L Fe(II) karışımının 0.5 mg/L hipokloritle (pH: 7.41, Sıcaklık: 20.8°C) ve $1000 \mu\text{g/L As(III)}$ ile 5 mg/L Fe(II) karışımının 5 mg/L hipokloritle (pH: 7.17, Sıcaklık: 20.9°C) oksidasyonu sonrası, 3 bar TMP altında membranlarla arıtımı

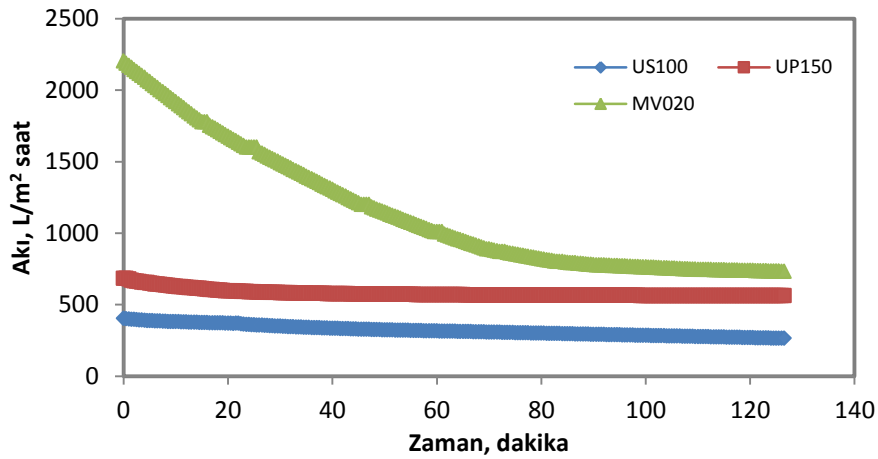
Membran	$100 \mu\text{g/L As}$	$1000 \mu\text{g/L As}$
UP005	19.59	8.87
UP020	18.25	26.24
UH050	18.40	22.31
US100	19.60	17.10
UP150	19.23	16.86
MV020	26.27	68.60

Şekil 4.28, 4.29, 4.30 ve 4.31'de $100 \mu\text{g/L As(III)}$ ile 0.5 mg/L Fe(II) karışımının 0.50 mg/L hipokloritle ve $1000 \mu\text{g/L As(III)}$ ile 5 mg/L Fe(II) karışımının 5 mg/L hipokloritle

oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında membranlarla arıtımında akının zamanla değişimi görülmektedir.



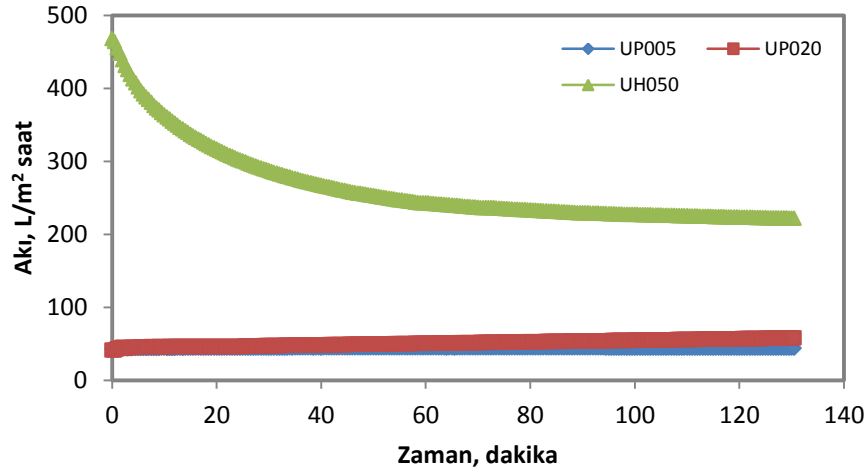
Şekil 4.28 100 µg/L As(III) ile 0.5 mg/L Fe(II) karışımının 0.5 mg/L hipokloritle oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında UP005, UP020 ve UH050 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi



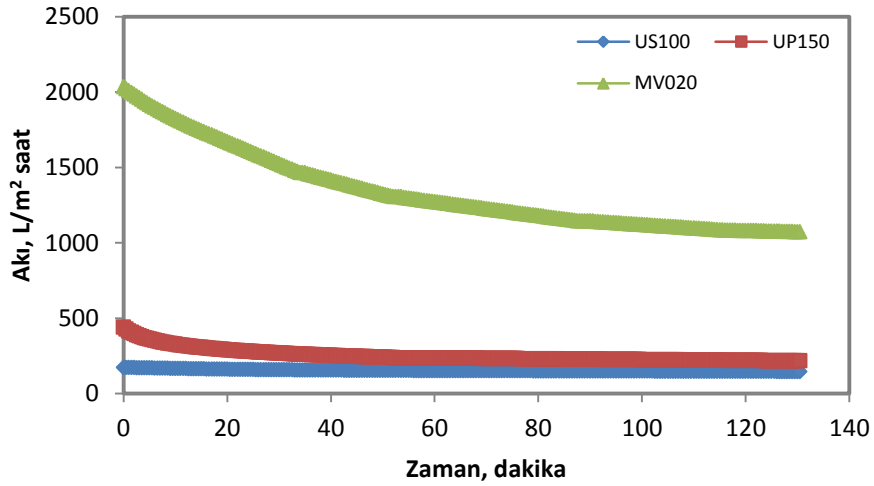
Şekil 4.29 100 µg/L As(III) ile 0.5 mg/L Fe(II) karışımının 0.5 mg/L hipokloritle oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında US100, UP150 ve MV020 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi

Şekil 4.28 ve 4.29'da 100 µg/L As(III) ile 0.5 mg/L Fe(II) karışımının hipoklorit ile oksidasyonu sonrasında 3 bar TMP altında UF ve MF membranlarının akılarındaki zamana bağlı değişimleri görülmektedir. Şekil 4.28'de UP005 ve UP020 membranlarının akıları zamanla fazla değişmezken UH050 membranının akısı yaklaşık 700 L/m²·saat ile başlayıp 120. dakikalarda yaklaşık 400 L/m²·saat değerinde kadar azalmıştır. Şekil

4.29’da MV020 membranı yaklaşık 2000 L/m²·saat akı değerlerinde başlayıp 130 dakikalık çalışma sonunda yaklaşık 750 L/m²·saat değerine kadar azalmıştır.



Şekil 4.30 1000 µg/L As(III) ile 5 mg/L Fe(II) karışımının 5 mg/L hipokloritle oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında UP005, UP020 ve UH050 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi



Şekil 4.31 1000 µg/L As(III) ile 5 mg/L Fe(II) karışımının 5 mg/L hipokloritle oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında US100, UP150 ve MV020 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi

Şekil 4.30 ve 4.31’de 1000 µg/L As(III) ile 5 mg/L Fe(II) karışımının hipokloritle oksidasyonu sonrasında 3 bar TMP altında UF ve MF membranlarının akılarındaki zamanla değişim görülmektedir. 1000 µg/L As(III) ile 5 mg/L Fe(II) karışımının ozonla oksidasyonu sonrası UH050 membranınla arıtımının akı değerleri ile hipoklorit oksidasyonu sonrası akı değerleri kıyaslandığında ozonla oksidasyon sonrası membranın akı değeri yaklaşık 600 L/m²·saat iken hipoklorit sonrası bu değer 220

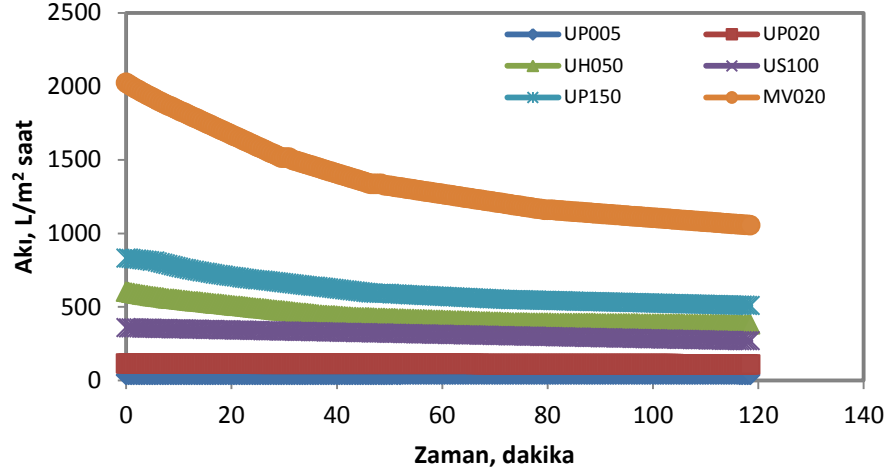
L/m²·saat değerindedir. Sonuç olarak, hipoklorit oksidantı kullanılarak oluşan Fe(III) floklarının yapısının ozon oksidantı kullanılarak oluşandan daha büyük olduğu düşünülebilir.

Çizelge 4.30'da 100 µg/L As(III) ile sırasıyla 1 mg/L Fe(II) ve 2.5 mg/L Fe (II) karışımları 0.5 mg/L hipokloritle okside edildikten sonra farklı UF ve MF membranları ile arıtılmıştır. 1 mg/L Fe(II) içeren karışımın membranlarla arıtımında elde edilen süzöntülerindeki arsenik konsantrasyonları birbirlerine oldukça yakındır. Benzer şekilde 2.5 mg/L Fe(II) içeren karışımın da membranlarla arıtımında elde edilen süzöntülerindeki arsenik konsantrasyonları birbirlerine oldukça yakındır. 1 mg/L Fe(II) ile 2.5 mg/L Fe(II) içeren çözeltiyle yapılan çalışmalar karşılaştırdığında 2.5 mg/L Fe(II) içeren çözeltiye oksidasyon sonrası membranlarla arıtımında elde edilen süzöntüdeki arsenik konsantrasyonları daha düşüktür.

Çizelge 4.30 100 µg/L As(III) ile 1 mg/L Fe(II) (pH: 7.38, Sıcaklık: 21.4 °C) ve 2.5 mg/L Fe(II) (pH: 7.33, Sıcaklık: 20.5 °C) karışımlarının 0.5 mg/L hipokloritle oksidasyonları sonrası 3 bar TMP altında membranlarla arıtımı

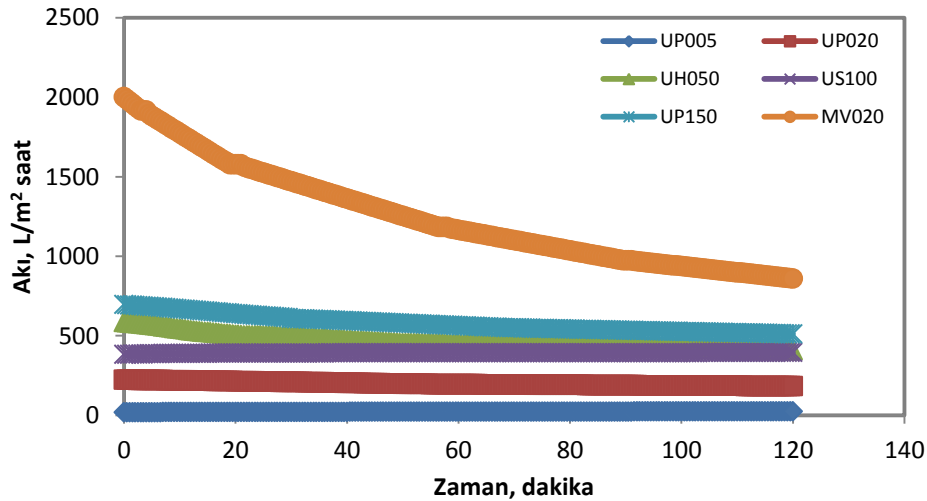
Membran	100 µg/L As, 1 mg/L Fe	100 µg/L As, 2.5 mg/L Fe
UP005	30.25	28.94
UP020	33.29	32.42
UH050	34.62	33.01
US100	32.04	33.16
UP150	33.01	29.60
MV020	32.82	32.12

Şekil 4.32, 4.33, 4.34 ve 4.35'de 100 µg/L As(III) ile 1 mg/L Fe(II) ve 2.5 mg/L Fe(II) karışımlarının ozonla oksidasyonu sonrası UF ve MF membranları arıtımında akıların zamanla değişimi görülmektedir.



Şekil 4.32 100 µg/L As(III) ile 1 mg/L Fe(II) karışımının 0.5 mg/L hipokloritle oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında düşük basınçlı membranlar ile arıtımında akının zamanla değişimi

Şekil 4.32’de 100 µg/L As(III) ile 1 mg/L Fe(II) karışımının hipokloritle oksidasyon sonrası UF ve MF membranlarıyla arıtımındaki akı değerlerinin zamanla değişimi görülmektedir. Şekil 4.29’da 100 µg/L As(III) ile 0.5 mg/L Fe(II) karışımının hipokloritle oksidasyon sonrası UP150 membranındaki akı değerleri ile Şekil 4.32’den 1 mg/L Fe(II) ilaveli karışımın akı değerleri sırasıyla 560 L/m²·saat ve 510 L/m²·saat’dir. Fe(II) konsantrasyonu iki kat artmasına rağmen akı değerinde yaklaşık %10 oranında bir azalma görülmüştür.



Şekil 4.33 100 µg/L As(III) ile 2.5 mg/L Fe(II) karışımının 0.5 mg/L hipokloritle oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında düşük basınçlı membranlar ile arıtımında akının zamanla değişimi

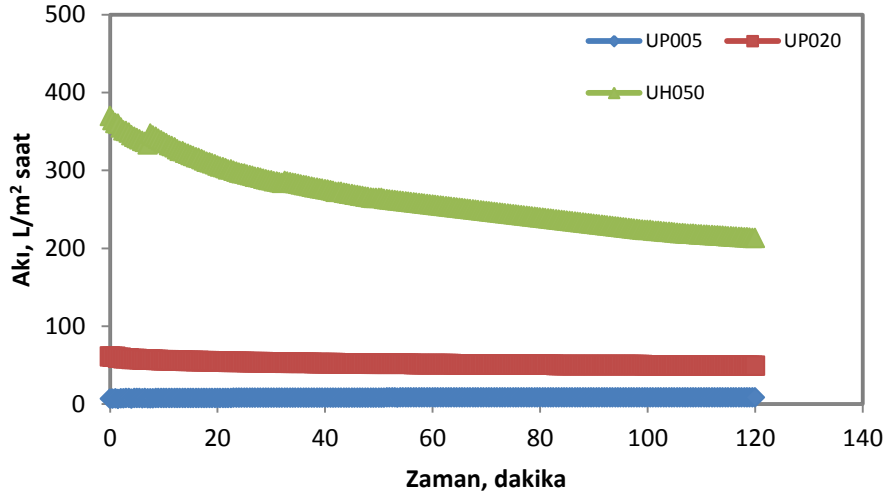
Şekil 4.33’de 100 µg/L As(III) ile 2.5 mg/L Fe(II) karışımının hipokloritle oksidasyonu sonrası UF ve MF membranlarındaki akı değerlerinin zamanla değişimi görülmektedir. Şekil 4.32’deki akı değerleri ile Şekil 4.33’deki akı değerleri kıyaslandığında aralarında belirgin fark olmadığı görülmektedir. MV020 membranın akısında başlangıçta hızlı bir azalma olduğu ve zamanla bu azalmanın hızının azaldığı görülmektedir. Kullanılan diğer membranların akı değerlerinde zamanla önemli bir değişim olmamıştır.

Çizelge 4.31 1000 µg/L As(III) ile 10 mg/L Fe(II) (pH: 7.37, Sıcaklık: 22.0 °C) ve 20 mg/L Fe(II) (pH: 6.93, Sıcaklık: 20.3 °C) karışımlarının 5 mg/L hipokloritle oksidasyonları sonrası 3 bar TMP altında membranlarla arıtımı

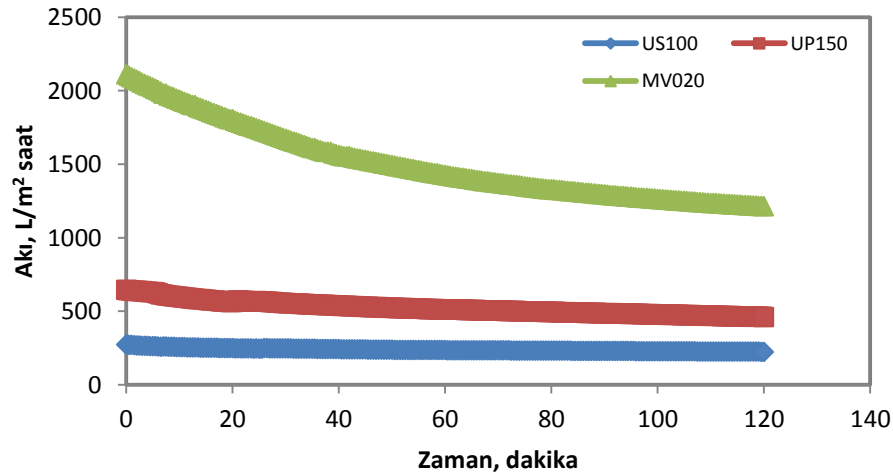
Membran	1000 µg/L As, 10 mg/L Fe	1000 µg/L As, 20 mg/L Fe
UP005	71.81	36.04
UP020	84.14	42.85
UH050	76.56	41.80
US100	67.23	36.71
UP150	63.29	38.32
MV020	61.75	54.29

Çizelge 4.31’de 1000 µg/L As(III) ile 10 mg/L Fe(II) ve 20 mg/L Fe(II) karışımlarının hipokloritle oksidasyonu sonrası UF ve MF membranları ile arıtımının süzöntüsündeki arsenik konsantrasyonları görülmektedir. 10 mg/L Fe(II) ve hipoklorit oksidasyonu sonrası membranlarla arıtımında en düşük arsenik konsantrasyonu 61.75 µg/L ile MV020 süzöntüsünde analiz edilmiştir. 20 mg/L Fe(II) ve hipoklorit oksidasyonu sonrası ise en düşük arsenik konsantrasyonu 36.04 µg/L ile UP005 süzöntüsünde ölçülmüştür. Artan Fe(II) konsantrasyonu ile membran süzöntülerindeki arsenik konsantrasyonlarında da azalma olduğu Çizelge 4.31’de görülmektedir. Ozon ve hipoklorit ile oksidasyon mukayese edildiğinde Çizelge 4.28’de görüldüğü üzere en düşük arsenik konsantrasyonları ozonla oksidasyon neticesinde 10 mg/L Fe(II) ile 8.41 µg/L ve 20 mg/L Fe(II) için ise 5.55 µg/L olarak ölçülmüştür. Sonuç olarak ozon ile yapılan çalışmalarda daha düşük arsenik konsantrasyonları elde edilmiştir. Ayrıca, artan hipoklorit konsantrasyonu ile membran süzöntüsündeki arsenik konsantrasyonunun azaldığı görülmektedir.

Şekil 4.34, 4.35, 4.36 ve 4.37’de 1000 µg/L As(III) ile 10 mg/L Fe(II) ve 20 mg/L Fe(II) karışımlarının hipokloritle oksidasyonu sonrası UF ve MF membranları arıtımında akıların zamanla değişimi görülmektedir.



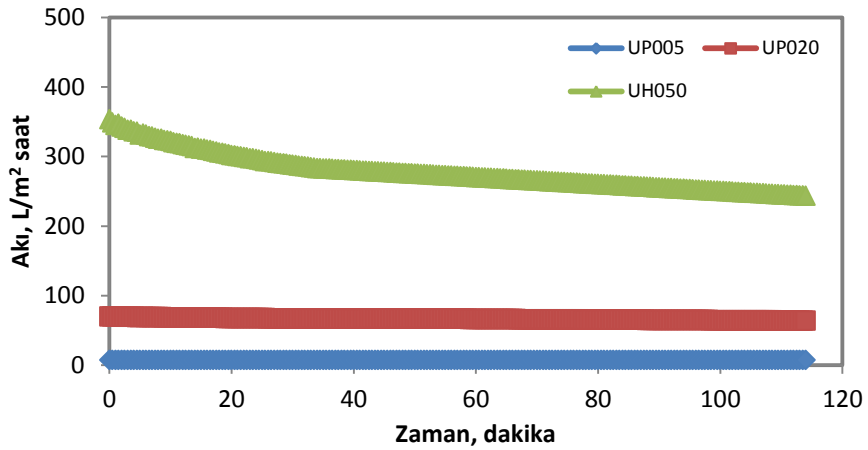
Şekil 4.34 1000 µg/L As(III) ile 10 mg/L Fe(II) karışımının 5 mg/L hipoklorit ile oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında UP005, UP020 ve UH050 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi



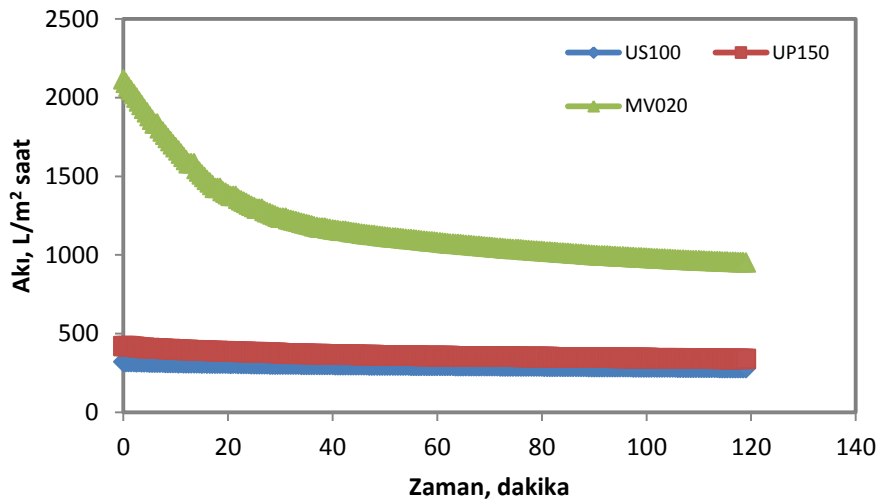
Şekil 4.35 1000 µg/L As(III) ile 10 mg/L Fe(II) karışımının 5 mg/L hipoklorit ile oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında US100, UP150 ve MV020 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi

Şekil 4.30’da 5 mg/L Fe(II) varlığında gerçekleştirilen çalışmada UP020 membranının akı değeri 60 L/m²·saat iken Şekil 4.34’de 10 mg/L Fe(II) varlığında akı değerinin 50 L/m²·saat’e kadar azaldığı görülmektedir. Fe(II) konsantrasyonu iki kat artmasına

rağmen akı değerinde ise %15'lik bir azalma gözlenmiştir. Şekil 4.35'de MV020 membranının akısında zamanla belirgin bir düşüş gözlenirken diğer membranların akılarında zamanla önemli bir değişim gözlenmemiştir. Şekil 4.35'de 10 mg/L Fe(II) ile gerçekleştirilen çalışmada UP150 membranının akısı yaklaşık 460 L/m²·saat iken Şekil 4.37' de 20 mg/L Fe(II) ile yapılan çalışmada akı 340 L/m²·saat'dir. Artan Fe(II) konsantrasyonunun akıyı önemli ölçüde etkilediği görülmektedir. Şekil 4.36'da UH050 membranı ile yüksek akı değeri elde edilirken bu membranda zamanla akı azalması da gözlenmiştir.



Şekil 4.36 1000 µg/L As(III) ile 20 mg/L Fe(II) karışımının 5 mg/L hipoklorit ile oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında UP005, UP020 ve UH050 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi



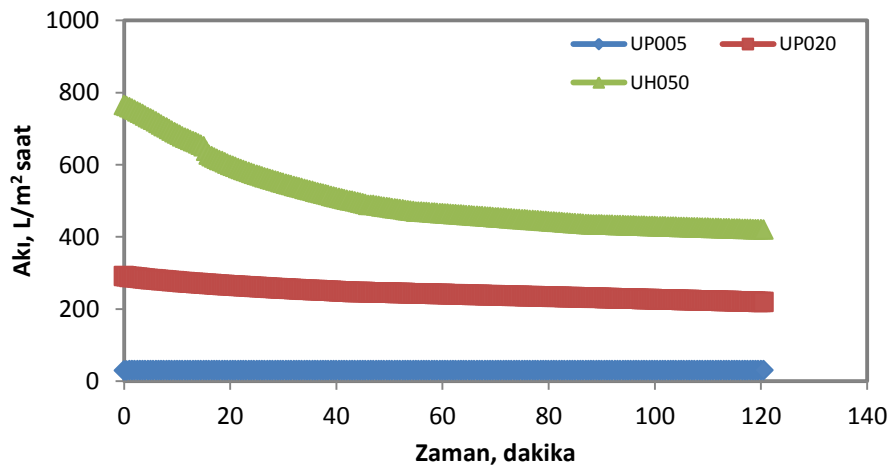
Şekil 4.37 1000 µg/L As(III) ile 20 mg/L Fe(II) karışımının 5 mg/L hipoklorit ile oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında US100, UP150, MV020 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi

Çizelge 4.32’de 100 µg/L As(III) ile 2.5 mg/L Fe(II) ve 1000 µg/L As(III) ile 20 mg/L Fe(II) karışımlarının hipokloritle oksidasyonu sonrası UF ve MF membranlarıyla arıtımlarından elde edilen süzöntülerdeki arsenik konsantrasyonları görülmektedir. Çalışmada 100 µg/L As(III) ile 2.5 mg/L Fe(II) karışımı için 2.5 mg/L hipoklorit ve 1000 µg/L As(III) ile 20 mg/L Fe(II) için 20 mg/L hipoklorit kullanılmıştır. 100 µg/L As(III) ile 2.5 mg/L Fe(II) karışımı için en düşük arsenik konsantrasyonu 3.81 µg/L ile UP150 süzöntüsünde elde edilmiştir. Bu arsenik konsantrasyonu içme suyu yönetmeliklerinde belirtilen 10 µg/L’nin altındadır. Çizelge 4.30 ile Çizelge 4.32 mukayase edildiğinde 0.5 mg/L hipoklorit ile oksidasyon sonrası membran süzöntüsündeki arsenik konsantrasyonu 30 µg/L’lerde iken 2.5 mg/L hipoklorit ile oksidasyonu sonrası ise membran süzöntüsündeki arsenik konsantrasyonu 5 µg/L seviyelerine kadar azalmıştır. Bu sonuç artan hipoklorit konsantrasyonu ile membran süzöntüsündeki arsenik konsantrasyonunda azaldığını göstermektedir. Çizelge 4.31 ve Çizelge 4.32 mukayase edildiğinde de artan hipoklorit konsantrasyonu ile membran süzöntüsündeki arsenik konsantrasyonun azaldığı görülmektedir. Çizelge 4.31’de 5 mg/L hipoklorit kullanılırken membran süzöntülerindeki en düşük arsenik konsantrasyonu 20 mg/L Fe(II) varlığında 36.04 µg/L olarak ölçülürken 20 mg/L hipoklorit kullanılan Çizelge 4.32’de aynı konsantrasyondaki Fe(II) için en düşük arsenik konsantrasyonu 3.72 µg/L olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar, Çizelge 4.31’de kullanılan hipoklorit dozajının oksidasyon için yeterli olmadığını göstermektedir. Çizelge 4.27’de 100 µg/L As(III) ile 2.5 mg/L Fe(II) karışımının ozonla oksidasyon sonrası membranlarla arıtımı ile elde edilen süzöntülerde arsenik konsantrasyonu 10 µg/L olarak analiz edilirken Çizelge 4.32’de aynı karışımın 2.5 mg/L hipoklorit ile oksidasyonu sonrası membranla arıtımıyla elde edilen süzöntüsündeki arsenik konsantrasyonu 5 µg/L olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar, hipokloritin oksidant olarak kullanılması halinde membran süzöntülerindeki arsenik konsantrasyonlarının daha düşük olacağını göstermektedir.

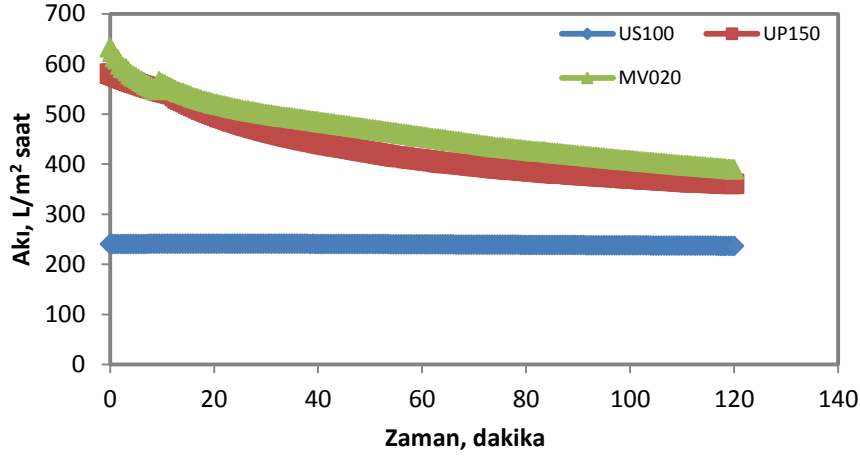
Çizelge 4.32 100 µg/L As(III) ile 2.5 mg/L Fe(II) karışımının 2.5 mg/L hipokloritle (pH: 7.1, Sıcaklık: 17.7 °C) ve 1000 µg/L As(III) ile 20 mg/L Fe(II) karışımının 20 mg/L hipokloritle (pH: 6.88, Sıcaklık: 17.4 °C) oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında membranlarla arıtımı

Membran	100 µg/L As, 2.5 Hip., 2.5 mg/L Fe	1000 µg/L As, 20 mg/L Hip., 20 mg/L Fe
UP005	4.88	6.25
UP020	7.17	3.72
UH050	3.89	3.92
US100	4.59	5.20
UP150	3.80	5.53
MV020	5.37	6.64

Şekil 4.38 ve Şekil 4.39'da 100 µg/L As(III) ile 2.5 mg/L Fe(II) karışımının 2.5 mg/L hipokloritle oksidasyonu sonrası UF ve MF membranlarıyla arıtımında akının zamanla değişimi görülmektedir.



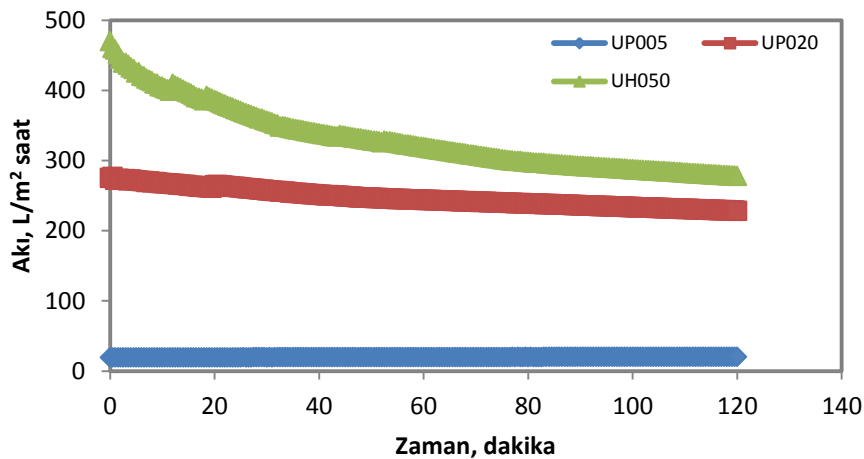
Şekil 4.38 100 µg/L As(III) ile 2.5 mg/L Fe(II) karışımının 2.5 mg/L hipoklorit ile oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında UP005, UP020 ve UH050 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi



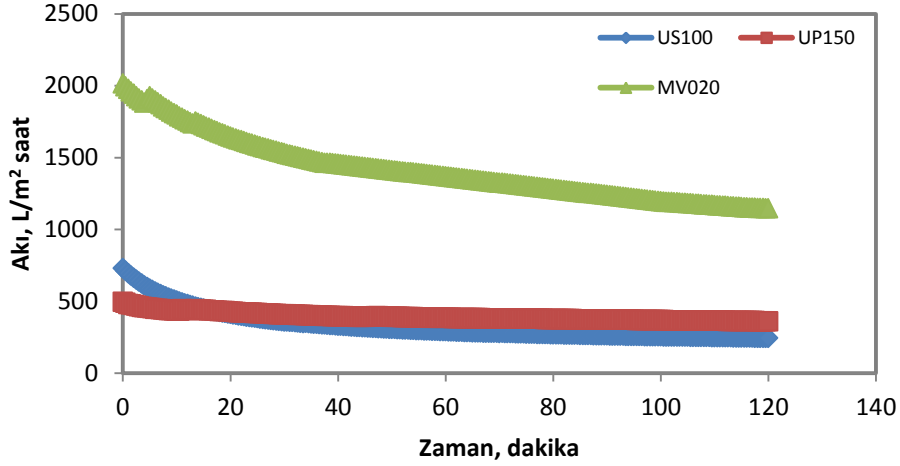
Şekil 4.39 100 µg/L As(III) ile 2.5 mg/L Fe(II) karışımının 2.5 mg/L hipoklorit ile oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında US100, UP150 ve MV020 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi

Şekil 4.38’de 120 dakika çalışma süresi sonunda akı değerleri UH050, UP020 ve UP005 için sırasıyla 420 L/m²·saat, 220 L/m²·saat, 30 L/m²·saat olmuştur. Şekil 4.39’da MV020, UP150 ve US100 membranı için akı değerleri sırasıyla 400 L/m²·saat, 360 L/m²·saat ve 240 L/m²·saat olarak belirlenmiştir. Aynı karışımın ozonla oksidasyonu sonrası UP150 membranı ile arıtımında akı değeri 470 L/m²·saat iken hipoklorit ile oksidasyon sonrası UP150’nin akı değeri 360 L/m²·saat olmuştur.

Şekil 4.40 ve Şekil 4.41’de 1000 µg/L As(III) ile 20 mg/L Fe(II) karışımının hipokloritle oksidasyonu sonrası UF ve MF membranlarıyla arıtımında akının zamanla değişimi görülmektedir.



Şekil 4.40 1000 µg/L As(III) ile 20 mg/L Fe(II) karışımının 20 mg/L hipoklorit ile oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında UP005, UP020 ve UH050 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi



Şekil 4.41 1000 µg/L As(III) ile 20 mg/L Fe(II) karışımının 20 mg/L hipoklorit ile oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında US100, UP150 ve MV020 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi

Şekil 4.40'de 120 dakika çalışma süresi sonunda akı değerleri UH050, UP020 ve UP005 için sırasıyla 280 L/m²·saat, 230 L/m²·saat, 20 L/m²·saat olmuştur. Şekil 4.41'de MV020, UP150 ve US100 membranı için akı değerleri sırasıyla 1150 L/m²·saat, 360 L/m²·saat ve 240 L/m²·saat olarak belirlenmiştir.

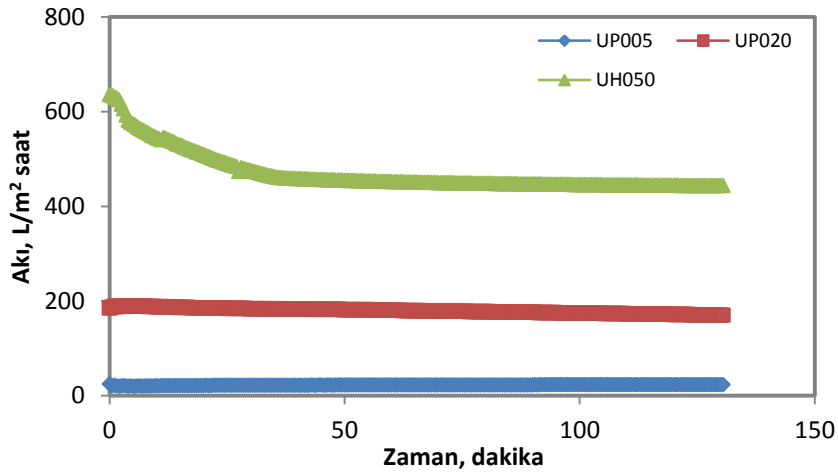
4.3.7 Arsenitin ile Fe(III) Karışımının Ozonla Oksidasyon Sonrası Düşük Basıncılı Membranlarla Arıtılabilirliği

Çalışmanın bu bölümünde, 100 µg/L ve 1000 µg/L As(III) ile farklı konsantrasyonlarda Fe(III) karışımları ozonla okside edildikten sonra UP005, UP020, UH050, US100, UP150 ve MV020 membranları ile arıtılmıştır. Fe(III), FeCl₃·6H₂O kimyasalından hazırlanmıştır. Çizelge 4.33'de 100 µg/L As(III) ile 0.5 mg/L Fe(III) ve 1000 µg/L As(III) ile 5 mg/L Fe(III) karışımlarının ozonla oksidasyon sonrası UF ve MF membranları ile arıtımından elde edilen süzüntülerdeki arsenik konsantrasyonları görülmektedir. Oksidant olarak 100 µg/L As(III) için 0.150 mg/dak., 1000 µg/L As(III) için 3.12 mg/dak. ozon dozu kullanılmıştır. Oksidasyon sonrası 100 µg/L As(III) ile 0.5 mg/L Fe(III) karışımının oksidasyonuna müteakiben uygulanan membran proseslerle arıtma işleminde en düşük arsenik konsantrasyonu 11.26 µg/L ile UP150 membranıyla elde edilmiştir. MV020 membranı haricinde genel olarak arsenik giderimleri yüksektir. Fe(III) ile Fe(II)'nin arsenik gideriminde etkinliği mukayese edildiğinde Fe(III)'ün daha etkili olduğu Çizelge 4.26 ve Çizelge 4.33'de görülmektedir.

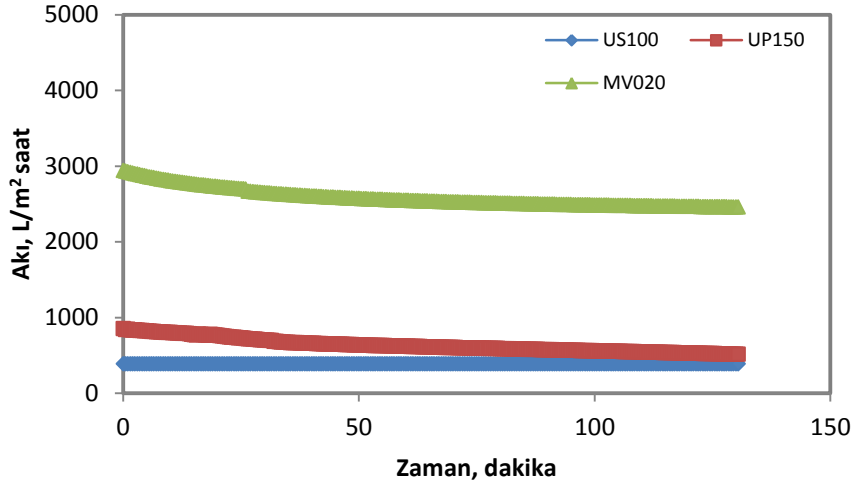
Çizelge 4.33 100 µg/L As(III) ile 0.5 mg/L Fe(III) karışımının 0.15 mg/dak. ozonla ve 1000 µg/L As(III) ile 5 mg/L Fe(III) karışımının 3.12 mg/dakika ozonla oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında membranlarla arıtımı

Membran	100 µg/L As	1000 µg/L As
UP005	14.73	38.18
UP020	21.89	44.18
UH050	20.82	39.47
US100	22.45	44.79
UP150	11.26	38.65
MV020	68.82	136.64

Şekil 4.42 ve Şekil 4.43’de 100 µg/L As(III) ile 0.5 mg/L Fe(III) karışımının ozonla oksidasyon sonrası UF ve MF membranlarıyla arıtımındaki akıların zamanla değişimi görülmektedir.



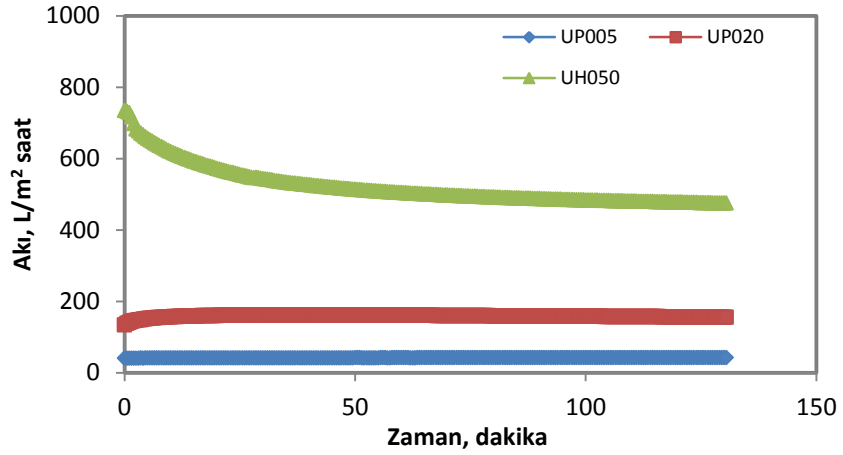
Şekil 4.42 100 µg/L As(III) ile 0.5 mg/L Fe(III) karışımının 0.15 mg/dakika ozonla oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında UP005, UP020 ve UH050 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi



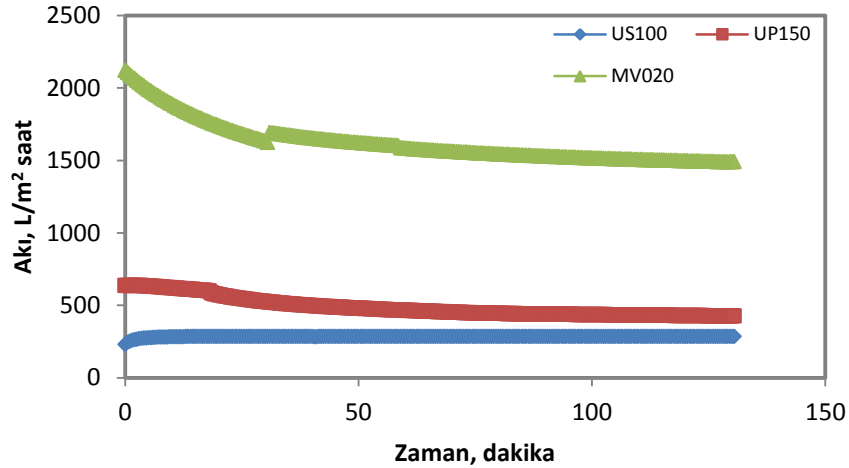
Şekil 4.43 100 µg/L As(III) ile 0.5 mg/L Fe(III) karışımının 0.15 mg/dakika ozonla oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında US100, UP150 ve MV020 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi

Şekil 4.42’de 120 dakika çalışma süresi sonunda akı değerleri UH050, UP020 ve UP005 için sırasıyla 450 L/m²·saat, 170 L/m²·saat, 24 L/m²·saat olmuştur. Şekil 4.43’de MV020, UP150 ve US100 membranı için akı değerleri sırasıyla 2460 L/m²·saat, 515 L/m²·saat ve 390 L/m²·saat olarak belirlenmiştir. MV020 ve UH050 membranlarında zamanla belirgin bir akı düşüşü görülmektedir.

Şekil 4.44 ve Şekil 4.45’de 1000 µg/L As(III) ile 5 mg/L Fe(III) karışımının ozonla oksidasyon sonrası UF ve MF membranlarıyla arıtımındaki akıların zamanla değişimi görülmektedir. Şekil 4.44’de UH050 membranında akının zamanla azaldığı görülmektedir. Şekil 4.45’de MV020, UP150 ve US100 membranı için akı değerleri sırasıyla 1500 L/m²·saat, 425 L/m²·saat ve 290 L/m²·saat olarak belirlenmiştir. MV020 ve UH050 membranlarında zamanla belirgin bir akı düşüşü görülmektedir.



Şekil 4.44 1000 µg/L As(III) ile 5 mg/L Fe(III) karışımının 3.12 mg/dakika ozonla oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında UP005, UP020 ve UH050 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi



Şekil 4.45 1000 µg/L As(III) ile 5 mg/L Fe(III) karışımının 3.12 mg/dakika ozonla oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında US100, UP150 ve MV020 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi

4.3.8 Arsenitin Fe(III)+Hipoklorit Sonrası Düşük Basıncılı Membranlarla Arıtılabilirliği

Çalışmanın bu bölümünde, 100 µg/L ve 1000 µg/L As(III) ile farklı konsantrasyonlarda Fe(III) karışımları hipokloritle okside edildikten sonra UP005, UP020, UH050, US100, UP150 ve MV020 membranları ile arıtılmıştır. Fe(III), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kimyasalından hazırlanmıştır. Çizelge 4.34’de 100 µg/L As(III) ile 0.5 mg/L Fe(III) ve 1000 µg/L As(III) ile 5 mg/L Fe(III) karışımlarının hipokloritle oksidasyon sonrası UF ve MF membranları ile arıtımından elde edilen süzöntülerdeki arsenik konsantrasyonları görülmektedir.

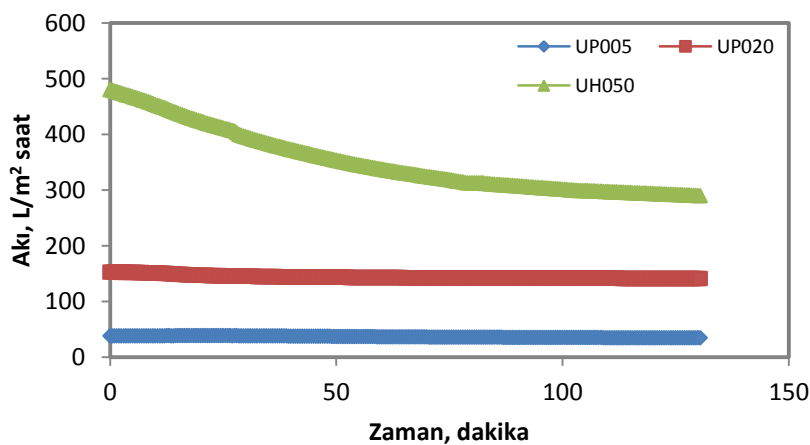
Oksidant olarak 100 µg/L As(III) için 0.5 mg/L, 1000 µg/L As(III) için 5 mg/L hipoklorit konsantrasyonları kullanılmıştır.

Çizelge 4.34 100 µg/L As(III) ile 0.5 mg/L Fe(III) karışımının 0.5 mg/L hipokloritle ve 1000 µg/L As(III) ile 5 mg/L Fe(III) karışımının 5 mg/L hipokloritle oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında membranlarla arıtımı

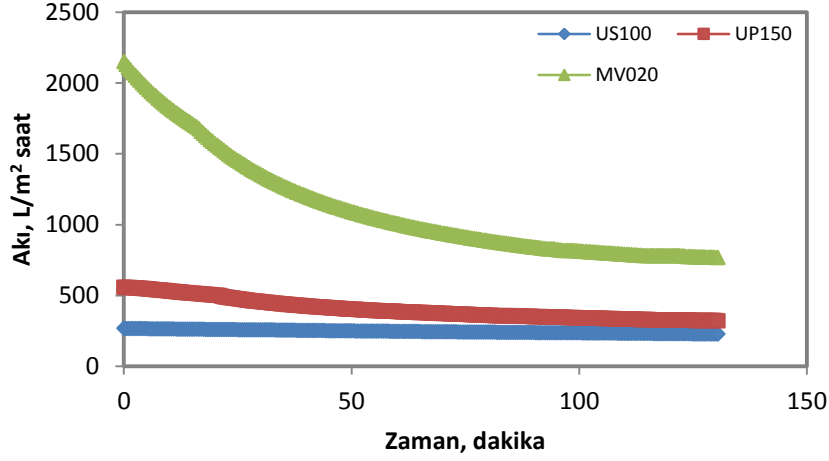
Membran	100 µg/L As	1000 µg/L As
UP005	16.97	11.99
UP020	21.30	28.78
UH050	19.86	32.59
US100	17.14	35.80
UP150	10.44	22.53
MV020	26.12	80.92

Oksidasyon sonrası 100 µg/L As(III) ile 0.5 mg/L Fe(III) karışımının oksidasyonuna müteakiben uygulanan membran proseslerle arıtma işleminde en düşük arsenik konsantrasyonu 10.44 µg/L ile UP150 membranıyla elde edilmiştir. MV020 membranı haricinde genel olarak arsenik giderimleri yüksektir. Fe(III) ile Fe(II)'nin arsenik gideriminde etkinliği mukayese edildiğinde çok belirgin bir farkın olmadığı Çizelge 4.29 ve Çizelge 4.34'de görülmektedir.

Şekil 4.46 ve Şekil 4.47'de 100 µg/L As(III) ile 0.5 mg/L Fe(III) karışımının hipokloritle oksidasyon sonrası UF ve MF membranlarıyla arıtımındaki akıların zamanla değişimi görülmektedir.



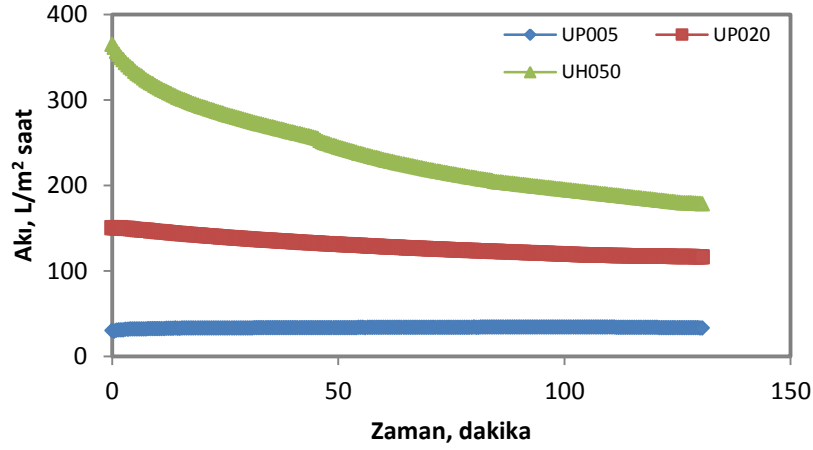
Şekil 4.46 100 µg/L As(III) ile 0.5 mg/L Fe(III) karışımının 0.5 mg/L hipokloritle oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında UP005, UP020 ve UH050 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi



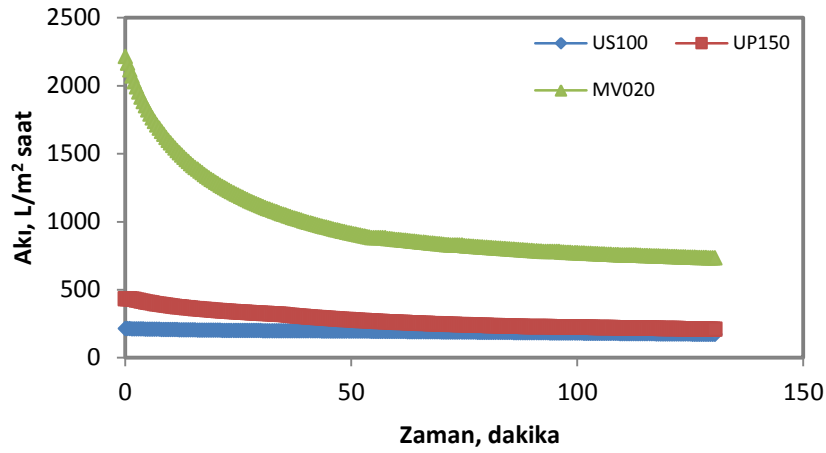
Şekil 4.47 100 µg/L As(III) ile 0.5 mg/L Fe(III) karışımının 0.5 mg/L hipokloritle oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında US100, UP150 ve MV020 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi

UH050 ve MV020 membranlarında akı değerleri zamanla azalmıştır. Buna mukabil kullanılan diğer membranlarda akıda zamanla belirgin bir değişim gözlenmemiştir. Aynı As(III) ve demir konsantrasyonlarında Fe(II) ile Fe(III) içeren karışımlar Şekil 4.28 ve 4.46'da UP005 membranı için mukayese edildiğinde akı değerleri Fe(II) için 34.53 L/m²·saat ve Fe(III) için 34.64 L/m²·saat'dir. Hemen hemen aynı akı değerleri elde edilmiştir.

Şekil 4.48 ve Şekil 4.49'da 1000 µg/L As(III) ile 5 mg/L Fe(III) karışımının hipokloritle oksidasyon sonrası UF ve MF membranlarıyla arıtımındaki akıların zamanla değişimi görülmektedir. Şekil 4.44'de UH050 membranında akının zamanla azaldığı görülmektedir. Şekil 4.45'de MV020, UP150 ve US100 membranı için akı değerleri sırasıyla 1500 L/m²·saat, 425 L/m²·saat ve 290 L/m²·saat olarak belirlenmiştir. MV020 ve UH050 membranlarında zamanla belirgin bir akı düşüşü görülmektedir.



Şekil 4.48 1000 µg/L As(III) ile 5 mg/L Fe(III) karışımının 5 mg/L hipokloritle oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında UP005, UP020 ve UH050 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi



Şekil 4.49 100 µg/L As(III) ile 5 mg/L Fe(III) karışımının 5 mg/L hipokloritle oksidasyonu sonrası 3 bar TMP altında US100, UP150 ve MV020 membranları ile arıtımında akının zamanla değişimi

Şekil 4.30'da aynı konsantrasyonlarda Fe(II) ile yapılan çalışmada UP020 membranının akı değeri 60 L/m²·saat iken Şekil 4.48'de Fe(III) ile yapılan çalışmada akı değeri 116 L/m²·saat değerindedir. En yüksek akı değeri MV020 membranı ile 735 L/m²·saat olarak elde edilmiştir. Gözenek çapı en küçük olan UP005 membranının akısı ise 33 L/m²·saat tir.

4.4 Arsenik Arıtımının Membranların Temas Açısına Etkisi

UP005, UP020, UH050, US100, UP150 ve MV020 temiz ve çalışmada kullanılan membranlarının temas açıları analiz edilmiştir. Ölçümlerde Sessile Damla Metodu kullanılmıştır. Damla hacmi 5 µl, ölçüm süresi ise 10 saniye olarak belirlenmiştir. Kullanılan programda 10 saniye içerisinde damlanın membranla temas eden sağ ve sol taraflarından toplam 120 açı görüntüsü belirlenip bu açıların ortalaması alınmıştır. Temiz membranların temas açıları 90⁰'den düşük olduğu EK-A'da ve Çizlege 4.35'de görülmektedir. Temas açısının 90⁰'den düşük olması hidrofilik özelliği göstermektedir. Hidrofiliklik derecesi temas açısı azaldıkça artmaktadır. Çizlege 4.35'de görüldüğü üzere hidrofilikliği en yüksek membran MV020'dir. MV020 membranının temas açısı 50⁰ olarak ölçülmüştür. Hidrofilikliği en düşük membran ise UP020'dir ve bu membranının temas açısı 74.94'dür. Genel olarak membran yüzeylerinde biriken demir miktarının artması ile membranların kontak açı değerlerinde azalma olduğu Çizlege 4.35'de görülmektedir.

Çizlege 4.35 Arsenik arıtımı sonrası membranların temas açısı değişimleri

	UP005	UP020	UH050	US100	UP150	MV020
Temiz Membran	69.17	74.94	66.63	66.51	68.38	50.57
100 µg/L As(III)+0.5 mg/L Hip.	70.29	48.87	53.38	49.05	51.91	60.01
1000 µg/L As(III)+5 mg/L Hip.	68.72	83.52	45.95	83.82	57.56	54.96
100 µg/L As(III)+5 mg/L Fe(III)	46.67	62.25	77.71	61.11	49.10	30.13
100 µg/L As(III)+0.5 mg/L Fe(II) +0.5 mg/L Hip.	50.85	68.46	39.14	59.01	56.62	39.76
100 µg/L As(III)+0.5 mg/L Fe(II) +0.15 mg/dak. Ozon	76.63	71.44	55.97	88.61	52.08	44.78
1000 µg/L As(III)+5 mg/L Fe(II) +3.12 mg/dak. Ozon	59.83	58.88	76.11	79.69	46.06	21.90
100 µg/L As(III)+ 2.5 mg/L Fe(II) + 2.5 mg/L Hip.	52.12	16.09	13.81	19.18	17.97	19.98
1000 µg/L As(III)+ 20 mg/L Fe(II)+ 20 mg/L Hip.	54.61	36.28	29.17	21.46	39.05	71.17

4.5 Değerlendirmeler

4.5.1 Oksidasyon Çalışmaları

As(III)'ün As(V)'e okside edilmesi için oksidant olarak ozon ve hipoklorit kullanılmıştır. Farklı ozon ve hipoklorit konsantrasyonlarında As(III)'ün As(V)'e dönüşüm yüzdeleri Çizge 4.36'da görülmektedir. Denklem 4.1 ve denklem 4.2'de ozonla ve hipokloritle oksidasyon için teorik olarak gerekli oksidant miktarları 0.64 g O₃/g As(III) ve 0.99 g NaOCl/g As(III) olarak hesaplanmıştır. Çizge 4.36'da görüldüğü üzere stokiyometrik olarak gerekli dozdan çok daha fazla oksidant kullanılması halinde As(III)'ün tamamen As(V)'e dönüştüğü görülmektedir. Stokiyometrik olarak gerekli olan hipoklorit miktarının 10 katı uygulanması halinde hem 100 µg/L As(III) ve hem de 1000 µg/L As(III) başlangıç miktarları hemen hemen %100 oranında As(V)'e dönüşmüştür. Kullanılan oksidantların bir kısmının çalışmada kullanılan musluk suyundaki organik ve inorganiklerin oksidasyonları için harcandığı kabul edilmektedir. 100 µg/L As(III) varlığında ozon tüketim hızı 1.68 mg/(L·dak.) iken, konsantrasyonun 1000 µg/L'ye çıkarılmasıyla ozon tüketim hızı 3.12 mg/(L·dak.)'ya ulaştığı hesaplanmıştır. As(III) konsantrasyonunun 10 kat artmasına rağmen ozon tüketim hızı yalnız 2 kat artmıştır. Çizge 4.36'dan da görüldüğü üzere hipoklorit ve ozon kullanılarak As(III)'ün As(V)'e oksidasyonu teorik ihtiyacın fazlası kullanılarak gerçekleştirilebilmektedir.

Çizge 4.36 Hipoklorit ve ozon oksidanlarının arsenit oksidasyon yüzdeleri

Başlangıç As(III) konsantrasyonu:100 µg/L				Başlangıç As(III) konsantrasyonu:1000 µg/L			
Hip. kons., µg/L	As(V), %	Ozon Miktarı, mg/dakika	As(V), %	Hip. kons., µg/L	As(V), %	Ozon Miktarı, mg/dakika	As(V), %
50	11.32	0.15	87.5	500	17.51	0.312	53.95
100	18.86	0.30	93.75	1000	38.21	0.624	79.72
250	69.81	0.90	100	5000	97.45	1.87	91.31
500	94.33	1.5	100	10000	100	3.12	99.80
1000	100						

4.5.2 Koagülasyon çalışmaları

Çizelge 4.37’de 100 µg/L ve 1000 µg/L As(III) ile farklı konsantrasyonlarda Fe(III) karışımlarının koagülasyon+çöktürme prosesleri sonrası arsenik giderim yüzdeleri görülmektedir. Çizelge 4.37’de görüldüğü gibi arsenik giderim performansı oldukça düşük olup genellikle %20 ile %80 arasındadır. Ayrıca, Fe(III) konsantrasyonlarının 50 mg/L ve 100 mg/L olduğu çalışmalarda giderim performansının düştüğü görülmektedir. Çalışmada pH ayarlaması yapılmadığından yüksek Fe(III) konsantrasyonlarında pH 5 ve 5’in altına düşmüştür ve bu durum arsenik giderme verimini olumsuz yönde etkilemiştir.

Çizelge 4.37. 100 ve 1000 µg/L As(III) için Fe(III) ile farklı çöktürme zamanlarında % As(III) giderim verimleri

		100 µg/L As (III)			1000 µg/L As(III)		
		30. dak.	60. dak.	90. dak.	30. dak.	60. dak.	90. dak.
		%	%	%	%	%	%
Fe miktarı, mg/L	2.5	69.11	71.21	66.31	16.3	19.86	16.64
	5	73.86	74.27	76.26	50	43.58	46.32
	10	75.54	82.11	81.49	58.66	50.98	54.84
	20	80.71	85.52	85.33	76.44	76.36	78.14
	50	60.42	60.25	64.51	51.10	50.36	43.86
	100	41.6	31.04	66.59	18.96	24.4	59.00

Çizelge 4.38’de As(III)’ün farklı konsantrasyonlardaki Fe(II) ile karışımlarının ozon ve hipoklorit oksidasyonları sonrası koagülasyon+çöktürme verilmeleri görülmektedir. Çizelge 4.38’de görüldüğü üzere arsenik giderim verimleri hem eklenen Fe(II) konsantrasyonuna ve hemde oksidant miktarına bağlı olarak değişim göstermiştir. 100 µg/L As(III)’ün içme suyu standardı olan 10 µg/L ve altına düşürülmesi için 10 mg/L Fe(II)+0.5 mg/L hipoklorit, 5 mg/L Fe(II)+1 mg/L hipoklorit ve 2.5 mg/L Fe(II)+5 mg/L hipoklorit kombinasyonlarının olması gerektiği çizelge görülmektedir. Benzer şekilde ozonun oksidant olarak kullanılması halinde ise 2.5 mg/L Fe(II)+0.15 mg/dakika ozon 100 µg/L arsenitin giderilmesi için gerekmektedir. 1000 µg/L As(III)’ün içme suyu standardı olan 10 µg/L ve altına düşürülmesi için 50 mg/L Fe(II) konsantrasyonunda 0.25

mg/L hipoklorit dozajı veya 3.12 mg/dakika ozon dozajının yeterli olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.38 100 µg/L ve 1000 µg/L arsenit konsantrasyonlarının Fe(II)+oksidant kullanılarak koagülasyonla % As(III) giderim verimleri

Hipoklorit kons., mg/L	Fe kons.,mg/L	100 µg/L Arsenit	1000 µg/L Arsenit	Ozonlama 100 µg/L As: 0.15 mg/dak. 1000 µg/L As: 3.12 mg/dak.	
		%	%		
0.25	2.5	68.2	40.72	Fe kons., µg/L	100 µg/L Arsenit, %
	5	81.08	57.64		
	10	92.43	79.36	2.5	94.62
	50	95.86	99.15	5	96.16
0.5	2.5	73.12	44.34	10	99.58
	5	85.44	65.10	50	97.90
	10	93.45	79.36	Fe kons., µg/L	1000 µg/L Arsenit, %
	50	98.93	99.05		
1	2.5	87.0	56.04	2.5	80.44
	5	91.41	62.96	5	92.62
	10	93.70	81.64	10	97.91
	50	98.56	99.47	50	99.88
5	2.5	97.79	82.84		
	5	98.46	93.84		
	10	96.59	92.04		
	50	98.75	99.74		

4.5.3 Membran Çalışmaları

Arsenitin oksidayonu ve sonrasında koagülasyon+çöktürme ile giderimi verimli olsa da genellikle yüksek konsantrasyonlarda Fe(II) ve Fe(III) gerekli olduğu Çizelge 4.37 ve 4.38’de görülmektedir. Yüksek konsantrasyonda demir kullanılması halinde arıtma sonrası bertaraf edilmesi gereken yeni bir kimyasal atığın da oluşmasına katkı sağlamaktadır. Hem daha az demir ilavesi ve hemde arıtma sonrası arıtılması gereken kimyasal çamur miktarını azaltmak amacıyla arseniğin düşük basınçlı membranlarla arıtılabilirliği bu aşamada incelenmiştir.

Çizelge 4.39’da 100 µg/L başlangıç arsenik konsantrasyonunda ve Çizelge 4.40’da ise 1000 µg/L başlangıç arsenik konsantrasyonunda doğrudan, farklı konsantrasyonlarda Fe(III) ilavesi ve farklı konsantrasyonlarda Fe(II) ile Fe(III) ilavesine müteakiben oksidasyon sonrası 6 farklı membranla arıtımında arsenik giderme verimleri görülmektedir.

5 kDa ile 0.2 µm aralığındaki gözenek boyutuna sahip membranlarla As(III)'ün doğrudan ve As(III)'ün hipokloritle oksidasyon sonrası gideriminin sağlanmadığı Çizelge 4.39 ve 4.40'da görülmektedir. 5 mg/L Fe(III) ilavesi sonrasında 100 µg/L As(III) %78'lere kadar ve 1000 µg/L As(III) %57.4'e kadar giderim sağlanmıştır. Fe(II) ile As(III) karışımının birlikte hipokloritle oksidasyonu sonrasında ise As(III) giderim verimi 100 µg/L As(III)+2.5 mg/L Fe(II)+2.5 mg/L hipoklorit sonrası %96.6'ya ve 1000 µg/L As(III)+2.5 mg/L Fe(II)+2.5 mg/L hipoklorit sonrası %99.6'ya ulaştığı görülmektedir. Benzer şekilde ozonla oksidasyon sonrasında da 100 µg/L As(III)+2.5 mg/L Fe(II)+0.15 mg/dakika ozon sonrası %93.8'e ve 1000 µg/L As(III)+2.5 mg/L Fe(II)+3.12 mg/dakika ozon sonrasında da %99.4'e kadar arsenik giderimi sağlanmıştır.

Düşük basınçlı membranlarla arsenik arıtımında Fe(II) ile As(III)'ün birlikte oksidasyonunu verimi arttırmıştır. Fe(II)'nin iki katı Fe(III) konsantrasyonu ile As(III) karışımının arsenik gideriminde Fe(II) ilaveli oksidasyon çalışmaları kadar verimli olmadığı görülmüştür. Bu sebeple, As(III) giderimi amacıyla Fe(III) yerine Fe(II) ilavesi ve sonrasında da oksidasyonun işleminin gerçekleştirilmesi daha uygun bir çözüm olacağı bu çalışma sonuçlarından anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.39 100 µg/L As(III)'ün 3 bar TMP altında UF ve MF membranları ile arıtımı sonrası As(III) % giderim verimleri

Membran	Giderim verimleri (%)											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
UP005	0	0	77.0	80.4	69.7	71.0	95.1	79.7	87.1	81.3	85.2	83.0
UP020	0	0	61.9	81.7	66.7	67.5	92.8	72.9	88.1	90.2	78.1	78.7
UH050	0	0	74.6	81.6	65.3	66.9	96.1	61.6	85.0	93.8	79.1	80.1
US100	0	0	78.0	80.4	67.96	66.84	95.4	58.9	82.1	93.8	77.5	82.8
UP150	0	0	74.1	80.7	66.9	70.4	96.1	55.7	85.7	91.95	88.7	89.5
MV020	0	0	54.3	73.7	67.1	67.8	96.6	32.3	79.6	88.2	31.1	73.8

(1: Doğrudan membran kullanılarak, 2: 0.5 mg/L Hip. ile oksidasyon sonrası, 3: Doğrudan 5 mg/L Fe(III) karışımı sonrası, 4: 0.5 mg/ Fe(II)+0.5 mg/L Hip. ile oksidasyon sonrası, 5: 1 mg/L Fe(II)+0.5 mg/L Hip. ile oksidasyon sonrası, 6: 2.5 mg/L Fe(II)+0.5 mg/L Hip. ile oksidasyon sonrası, 7: 2.5 mg/L Fe(II)+2.5 mg/L Hip. ile oksidasyon sonrası, 8: 0.5 mg/L Fe(II)+0.150 mg/dak. Ozon ile oksidasyon sonrası, 9: 1 mg/L Fe(II)+0.150 mg/dak. Ozon ile oksidasyon sonrası, 10: 2.5 mg/L Fe(II)+0.150 mg/dak. Ozon ile oksidasyon sonrası, 11: 0.5 mg/L Fe(III)+0.150 mg/dak. Ozon ile oksidasyon sonrası, 12: 0.5 mg/L Fe(III)+0.5 mg/L Hip. ile oksidasyon sonrası)

Çizelge 4.40 1000 µg/L As(III)'ün 3 bar TMP altında UF ve MF membranları ile arıtımı sonrası As(III) % giderim verimleri

Membran	Giderim verimleri (%)											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
UP005	0	18.9	57.4	99.1	92.8	96.3	99.3	95.4	97.6	98.2	96.1	98.8
UP020	0	0	9.4	97.3	91.5	95.7	99.6	84.6	98.5	98.5	95.5	97.1
UH050	0	0	36.1	97.7	92.3	95.8	99.6	79.1	98.1	99.0	96.0	96.7
US100	0	0	49.3	98.2	93.2	96.3	99.4	76.5	99.1	99.4	95.5	96.4
UP150	0	0	5.96	98.3	93.6	96.1	99.4	75.1	98.7	99.0	96.1	97.7
MV020	0	0	49.4	93.1	93.8	94.5	99.3	73.1	97.0	95.8	86.3	91.9

(1: Doğrudan membran kullanılarak, 2: 5 mg/L Hip. ile oksidasyon sonrası, 3: Doğrudan 5 mg/L Fe(III) karışımı sonrası, 4: 5 mg/L Fe(II)+5 mg/L Hip. ile oksidasyon sonrası, 5: 10 mg/L Fe(II)+5 mg/L Hip. ile oksidasyon sonrası, 6: 20 mg/L Fe(II)+ 5 mg/L Hip. ile oksidasyon sonrası, 7: 20 mg/L Fe(II)+20 mg/L Hip. ile oksidasyon sonrası, 8: 5 mg/L Fe(II)+3.12 mg/dak. Ozon ile oksidasyon sonrası, 9: 10 mg/L Fe(II)+3.12 mg/dak. Ozon ile oksidasyon sonrası, 10: 20 mg/L Fe(II)+3.12 mg/dak. Ozon ile oksidasyon sonrası, 11: 5 mg/L Fe(III)+3.12 mg/dak. Ozon ile oksidasyon sonrası, 12: 5 mg/L Fe(III)+5 mg/L Hip. ile oksidasyon sonrası)

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında iki farklı As(III) konsantrasyonunun doğrudan, oksidasyon sonrası, farklı konsantrasyonlarda Fe(III) ilavesi ve farklı konsantrasyonlarda Fe(II) ile Fe(III) ilavesine müteakiben oksidasyon sonrası düşük basınçla işletilebilen membranlarla arıtılabilirliği araştırılmıştır. Böylece, As(III)'ün hem kimyasal ve hemde fiziksel arıtılabilirliği incelenmiştir. Çalışmada mikrofiltasyon (MV020) ile ultrafiltasyon (UP005, UP020, UH050, US100 ve UP150) membranları kullanılmıştır. Arsenik gideriminin belirlenmesi amacıyla toplam arsenik ve arsenat analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca membran performansının en önemli göstergelerinden biri olan akı değeri dijital terazi ve bilgisayar yardımıyla zamana bağlı olarak belirlenmiştir. Bu çalışmanın sonuçları aşağıda özetlenmiştir.

Teorik olarak gerekli hipoklorit ihtiyacının 10 kat alınması halinde As(III)'ün As(V)'e hemen hemen tamamı dönüştürülmüştür.

Ozonla oksidasyonda ise 100 µg/L As(III) için teorik olarak gerekli ozonun 1.2 katı ile %88 oksidasyon verimine ulaşılır iken 1000 µg/L As(III) için teorik olarak gerekli ihtiyacın yaklaşık 24 katı kullanılarak %99.8 oranında oksidasyon sağlanmıştır.

Fe(II)'nin oksidant ihtiyacı dikkate alınarak gerçekleştirilen çalışmalarda hipokloritle %90 ile %99.4 aralığında As(III) giderimi sağlanmıştır.

Fe(III) ile koagülasyon çalışmalarında en yüksek As(III) giderime verimi 20 mg/L Fe(III) ile %85 oranında sağlanmıştır. Fe(II) ilaveli oksidasyon çalışmalarında ise 5 mg/L Fe(II) ve üzerindeki konsantrasyonlarda %90 ve üzerinde As(III) giderimleri sağlanmıştır.

100 µg/L As(III) konsantrasyonu için en yüksek giderme verimleri 2.5 mg/L Fe(II) +2.5 mg/L hipoklorit ve 2.5 mg/L Fe(II)+0.15 mg/dakika ozonla oksidasyon sonrası düşük basınçlı membranlarla arıtım sonucu elde edilmiştir.

1000 µg/L As(III) konsantrasyonu için en yüksek giderme verimleri 20 mg/L Fe(II)+ 20 mg/L hipoklorit ve 20 mg/L Fe(II)+3.12 mg/dakika ozonla oksidasyon sonrası düşük basınçlı membranlarla arıtım sonucu elde edilmiştir.

Genel olarak hipoklorit+Fe(II)+membran uygulaması ile ozon+Fe(II)+membran uygulamasından daha yüksek arsenik giderim verimleri elde edilmiştir. Yeterli Fe(II) ve hipokloritin var olması durumunda bu çalışmada kullanılan düşük basınçlı membranlarla yüksek akıda ve içme suyu standartlarını sağlayacak düzeyde arsenik arıtımının sağlanabildiği sonucuna varılmıştır. Akı değerleri ve As(III) giderme verimleri dikkate alındığında, Fe(II)+oksidant sonrası UP150 membranının As(III)'ün etkili bir şekilde giderimi için kullanılabileceği düşünülebilir.

KAYNAKLAR

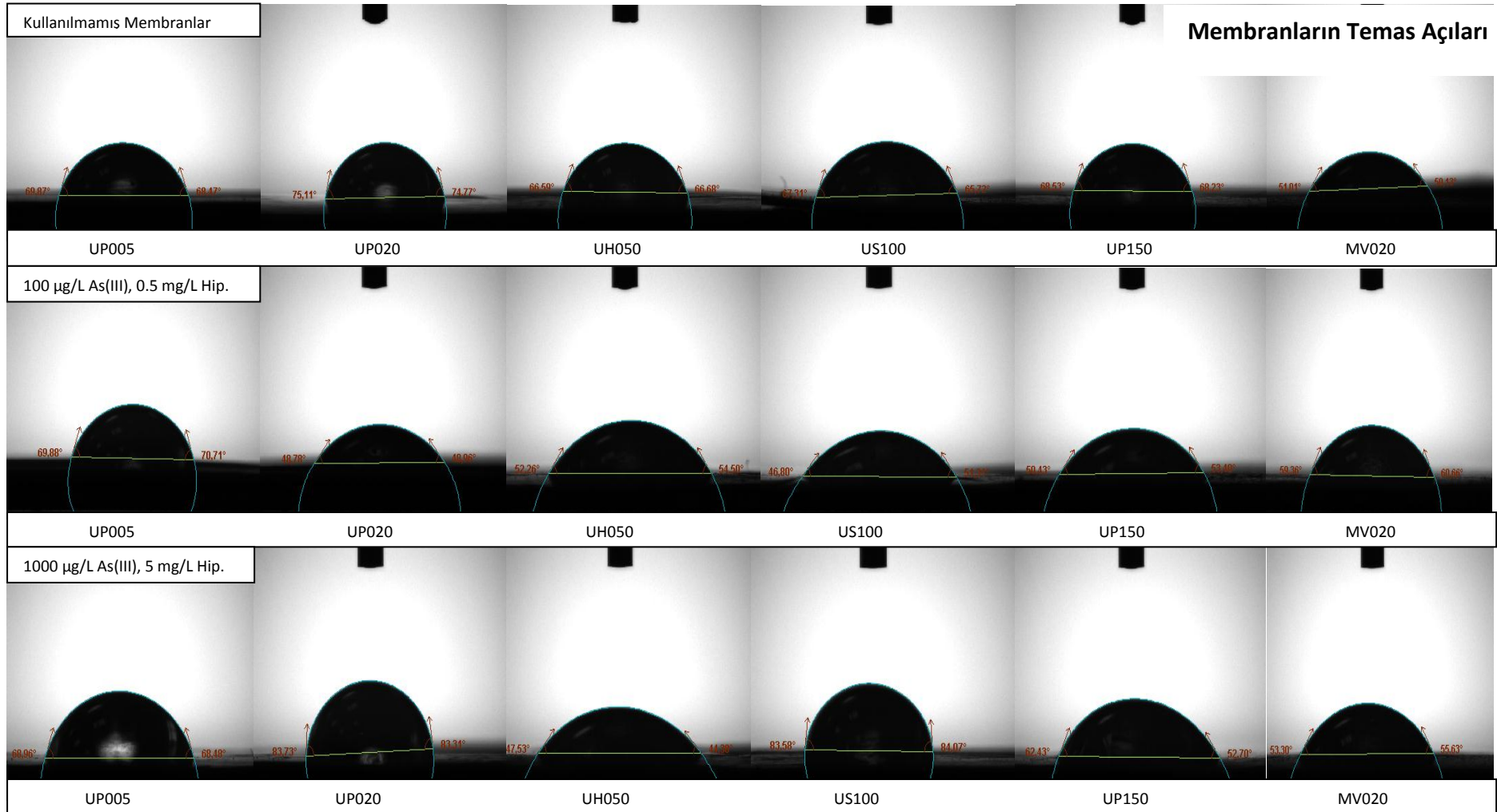
-
- [1] Özdemir, F., (2010). İçme Sularından Arsenik Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
 - [2] Binbing, H., Timothy, R., Julio, Z. ve Ranil, W., (2002). "Arsenic removal from drinking water by flocculation and microfiltration", *Desalination*, 145: 293-298.
 - [3] Gaosheng, Z., Jiuhi, Q., Huijuan, L., Ruiping, L. ve Rongcheng, W., (2007). "Preparation and evaluation of a novel Fe-Mn binary oxide adsorbent for effective arsenite removal", *Water Research*, 41: 1921-1928.
 - [4] Sánchez, J. ve Rivas, L.B., (2010). "Arsenic extraction from aqueous solution: Electrochemical oxidation combined with ultrafiltration membranes and water-soluble polymers", *Chemical Engineering Journal*, 165: 625-632.
 - [5] Harisha, R.S., Hosamani, K.M., Keri, R.S., Nataraj, S.K. ve Aminabhavi, T.M., (2010). "Arsenic removal from drinking water using thin film composite nanofiltration membrane", *Desalination*, 252: 75-80.
 - [6] Cakmakci, M., Baspinar, A.B., Balaban, U., Uyak, V., Koyuncu, I. ve Kinaci, C., (2009). "Comparison of nanofiltration and adsorption techniques to remove arsenic from drinking water", *Desalination and Water Treatment*, 9: 149-154.
 - [7] Cansız, V., Ormancı, T., Şengül, A.B. ve Türkoğlu, G.D., (2011). "Sulardan arsenik giderim yöntemleri ve Türkiye'deki uygulamaları : Literatür taraması", *Kıyı Bölgelerinde Çevre Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu*, 17-20 Kasım 2011, Tekirdağ.
 - [8] Alpaslan, M.N., Dölgen, D., Boyacıoğlu, H. ve Sarptaş, H., (2010). "İçme suyundan kimyasal yöntemlerle arsenik giderimi", *İtüdergisi/e su kirlenmesi kontrolü*, 20(1): 15-25.
 - [9] Banerjee, K., Helwick, P.R. ve Gupta, S, (1999). "A Treatment Process for Removal of Mixed Mixed Inorganic and Organic Arsenic Species from Groundwater", *Environmental Progress*, 18(4): 280-284.
 - [10] Iqbal, J., Kim H., Yang, J.-S., Baek, K. ve Yang, J.-W., (2007). "Removal of arsenic from groundwater by micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF)", *Chemosphere*, 66: 970-976.

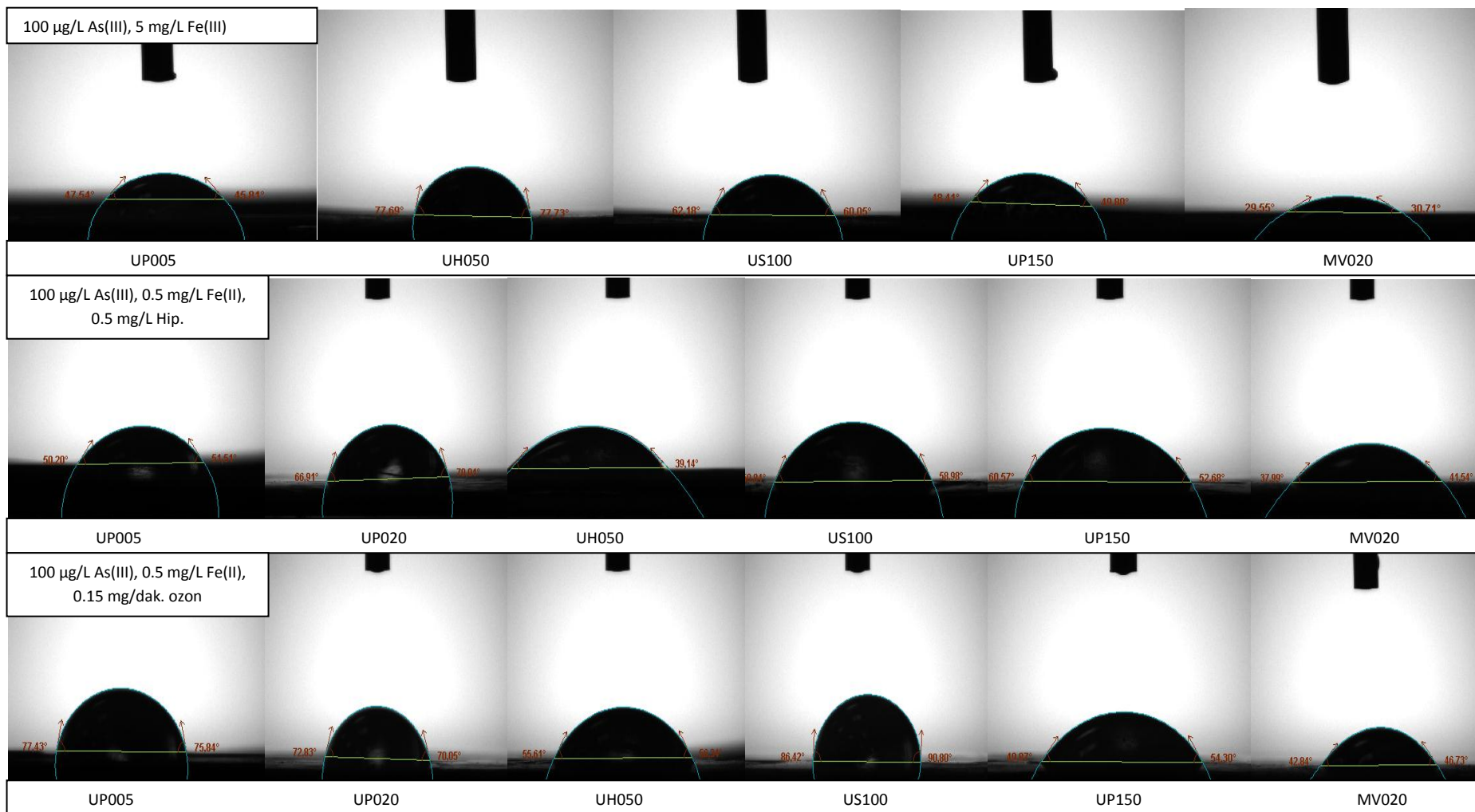
- [11] Office of Water (4606M) EPA, (2003). Arsenic Treatment Technology Evaluation Handbook for Small Systems, EPA 816-R-03-014, United States.
- [12] Song, S., Lopez-Valdivieso, A., Hernandez-Campos, D.J., Peng, C., Monroy-Fernandez, M.G. ve Razo-Soto, I., (2006). "Arsenic removal from high-arsenic water by enhanced coagulation with ferric ions and coarse calcite", Water Research, 40: 364-372.
- [13] Lohokare, H.R., Muthu, M.R., Agarwal, G.P. ve Kharul, U.K., (2008). "Effective arsenic removal using polyacrylonitrile-based ultrafiltration (UF) membrane", Journal of Membrane Science, 320: 159-166.
- [14] Öztürk, M., (2009). İçme Suyu Kaynaklarında Arsenik Arıtımı, [http://www.mozturk.net/Upload/arsenik\(2\).pdf](http://www.mozturk.net/Upload/arsenik(2).pdf), 18 Şubat 2012.
- [15] Vrijenhoek, M.E. ve Waypa, J.J., (2000). "Arsenic removal from drinking water by a "loose" nanofiltration membrane", Desalination, 130: 265-277.
- [16] Ellis, D., Bouchard, C. ve Lantagne, G., (2000). "Removal of iron and manganese from groundwater by oxidation and microfiltration", Desalination, 130: 255-264.
- [17] Caniyılmaz, S., (2005). Arsenic Removal from Groundwater by Fe-Mn Oxidation and Microfiltration, Yüksek Lisans Tezi, University of Pittsburgh, the Graduate Faculty of School of Engineering, Pittsburgh.
- [18] Mandal, K.B. ve Suzuki, T.K., (2002). "Arsenic round the world: a review", Talanta, 58: 201-235.
- [19] Smith, B.L., (2004). "Arsenic treatment by ozonation and cartridge filtration", Yüksek Lisans Tezi, University of Alaska Anchorage, School of Engineering, Alaska.
- [20] Çakmakçı, M., Başpınar, A.B., Balaban, U., Uyak, V., Koyuncu İ. ve Kınacı C., (2008). "İçme Sularında Arsenik ve Giderme Yöntemleri", Kent Yönetimi, İnsan ve Çevre Sorunları'08 Sempozyumu, 02-06 Kasım 2008, İstanbul.
- [21] Bissen, M. ve Frimmel, H.F., (2003). "Arsenic – a Review Part I: Occurrence, Toxicity, Speciation, Mobility", Acta hydrochim. hydrobiol., 31 (1): 9-18.
- [22] Thirunavukkarasu, O.S., Viraraghavan, T., Subramanian, K.S. ve Tanjore, S., (2002). "Organic arsenic removal from drinking water", Urban Water, 4: 415-421.
- [23] Thirunavukkarasu, O.S., Subramanian, K.S., Chaalal, O. ve Islam, M.R. (2005). "Arsenic removal in drinking water-Impacts and novel removal technologies, Energy sources", 27: 209-219.
- [24] Ning, R.Y. (2002). "Arsenic removal by reverse osmosis", Desalination, 143: 237-241.
- [25] Viraraghavan, T., Subramanian, K.S. ve Aruldoss, J.A., (1999). "Arsenic in drinking water- problems and solutions", Wat. Sci. Tech., 40(2): 69-76.

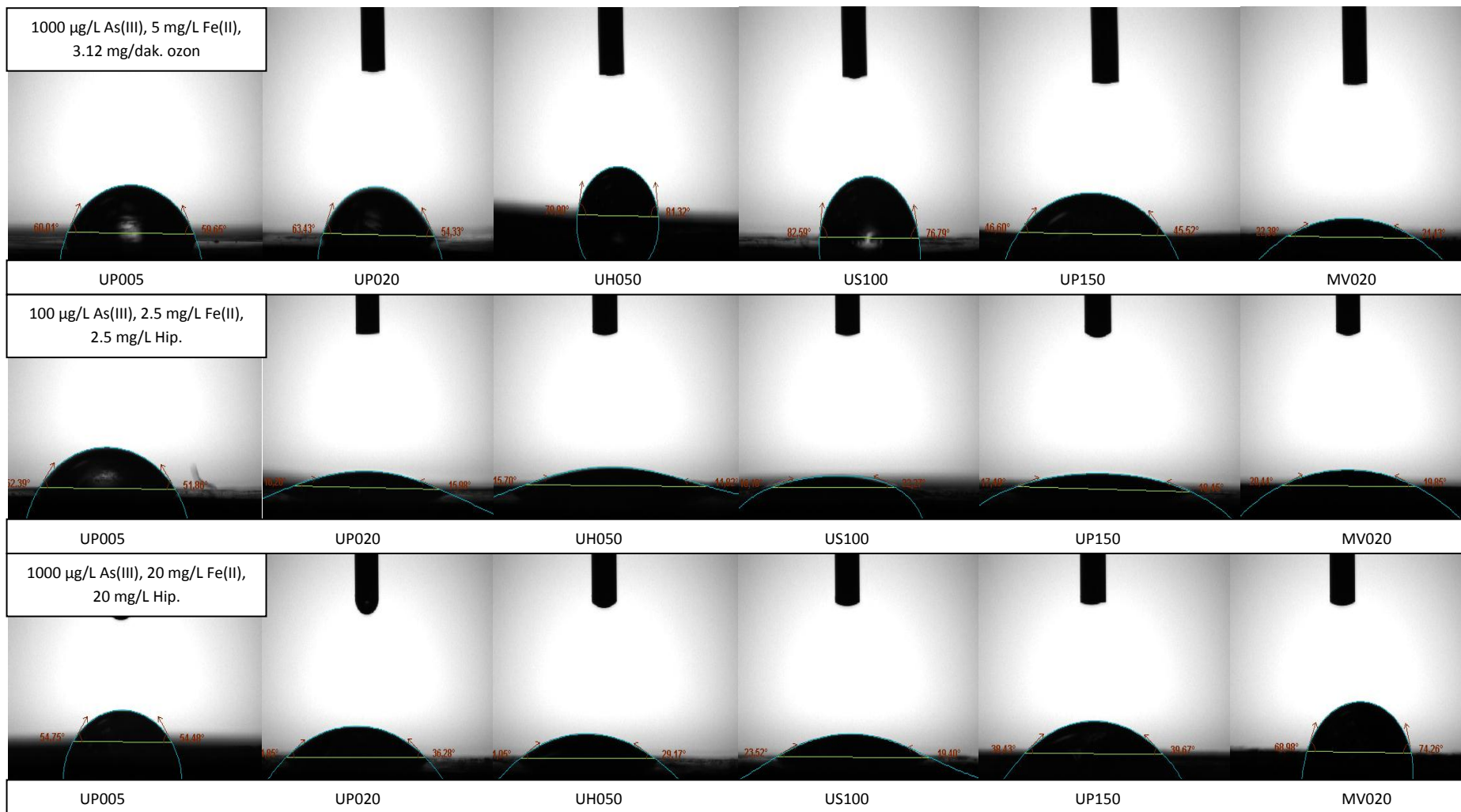
- [26] Smith, A.H, Goycolea, M., Haque, R. ve Biggs, M.L., (1998). "Marked increase in bladder and lung cancer mortality in a region of Northern Chile due to arsenic in drinking water", *Am. J. Epidemiol.*, 147(7): 660-669.
- [27] N.R.C., (1999). "Arsenic in drinking water", National Research Council National Academy Press, Washington, D.C.
- [28] Chen, C.J. ve Lin, L.J., (1994). "Human carcinogenicity and atherogenicity induced by chronic exposure to inorganic arsenic", In: J.O. Nriagu, Editor, *Arsenic in the Environment; Part II: Human Health and Ecosystem Effects*, John Wiley & Sons, Inc., 109-131, New York.
- [29] Newcombe, R.L., (2003). *Arsenic Removal from Drinking Water*, Doktora Tezi, University of Idaho, Moscow.
- [30] Tseng, W.P., Chu, H.M., How, S.W., Fong, J.M., Lin, C.S. ve Yeh, S., (1968). "Prevalence of skin cancer in an endemic area of chronic arsenicism in Taiwan", *J. Natl. Cancer Inst.*, 40: 453-463.
- [31] N.R.C., (2001). "Arsenic in drinking water updated", National Research Council National Academy Press, Washington, D.C.
- [32] Rahman, M., Tondel, M. ve Chowdhury, L.A., (1999). "Arsenic levels in drinking water and the prevalence of skin lesions", *Cancer Letters*, 143: 38-S39.
- [33] Soucy, N.V., Klei, L.R. ve Barchowsky, A., (2001). "Mechanisms for arsenic-stimulated vascular cell angiogenic and profibrotic gene expression", *Free Radical Biology and Medicine*, 31: S62-S62.
- [34] Brandhuber, P. ve Amy, G., (1998). "Alternative methods for membrane filtration of arsenic from drinking water", *Desalination*, 117:(1-3) 1-10.
- [35] Shih, C.M., (2005). "An overview of arsenic removal by pressure-driven membrane processes", *Desalination*, 172: 85-97.
- [36] Lakshmanan, D., (2007). *A systematic study of arsenic removal from drinking water using coagulation-filtration and electrocoagulation-filtration*, Doktora Tezi, University of Houston, Faculty of the Department of Civil and Environmental Engineering, Houston.
- [37] Mortazavi, S., (1995). *Removal of arsenic from water using adsorption on alumina/membrane separation*, Yüksek Lisans Tezi, Department of Chemical Engineering, University of Ottawa, Canada.
- [38] Aragon, A.R., (2004). *Development of a rapid small scale column testing procedure for the evaluation of arsenic adsorbtion media*, Doktora Tezi, The University of New Mexico, Albuquerque, New Mexico.
- [39] Smedley, P.L. ve Kinniburgh, D.G., (2002). "A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters", *Applied Geochemistry*, 17: 517-568.
- [40] Pookrod, P., Haller, J.K. ve Scamehorn, F.J., (2004). "Removal of Arsenic Anions from Water Using Polyelectrolyte-Enhanced Ultrafiltration", *Separation Science and Technology*, 39(4): 811-831.

- [41] Ferguson, J.F. ve Gavis, J., (1972). "A review of the arsenic cycle in natural waters", *Water Research*, 6: 1259-1274.
- [42] Zhanga, G., Qua, J., Liua, H., Liua, R. ve Wua, R., (2007). "Preparation and evaluation of a novel Fe–Mn binary oxide adsorbent for effective arsenite removal", *Water Research*, 41: 1921-1928.
- [43] Jekel, M. ve Amy, G.L., (2006). *Interface Science in Drinking Water Treatment*; Chapter 11: Arsenic removal during drinking water treatment, 978-0-88386, Elsevier Ltd., Netherlands.
- [44] Ng, S.K., Ujang, Z. ve Le-Clech, P., (2004). "Arsenic removal technologies for drinking water treatment", *Environmental Science and Bio/Technology*, 3: 43-53.
- [45] Johnston, R., Heijnjen, H. ve Wurzel, P., (2001). *Arsenic in Drinking Water*; Chapter. 6: Safe Water Technology, 978-0-549288, Taylor and Francis Group, Netherlands.
- [46] Bissen, M. ve Frimmel, H.F., (2003). "Arsenic – a Review. Part II: Oxidation of Arsenic and its Removal in Water Treatment", *Acta hydrochim. hydrobiol.*, 31 (2): 97-107.
- [47] EPA, (2000). *Technologies and Costs for Removal of Arsenic From Drinking Water*, EPA 815-R-00-028, Washington, D.C.
- [48] Hering, J.G., Chen, P.Y., Wilkie, J.A. ve Elimelech, M. (1997). "Arsenic removal from drinking water during coagulation", *Journal of Environmental Engineering-ASCE*, 123(8): 800-807.
- [49] Wickramasinghe, S.R., Han, B., Zimbron, J., Shen, Z. ve Karim, M.N., (2004). "Arsenic removal by coagulation and filtration: comparison of groundwaters from the United States and Bangladesh", *Desalination*, 169: 231-244.
- [50] Logsdon, G.S., Sorg, T.J. ve Symons, J.M., (1974). "Removal of Heavy Metals by Conventional Treatment", *Proc. 16th Water Quality Conference - Trace Metals in Water Supplies: Occurrence, Significance, and Control*, Univesity of Illinois, New York.
- [51] Ghurye, G., Clifford, D. ve Tripp, A., (2004). "Iron coagulation and direct microfiltration to remove arsenic from groundwater", *Jour. AWWA*, 96(4):, 143-152.
- [52] Sorg, T.J. ve Logsdon, G.S., (1978). "Treatment technology to meet the interim primary drinking water regulations for inorganics: Part 2", *Jour. AWWA*, 70(7): 379-393.
- [53] EPA Guidance Manual, (1999). *Alternative disinfectants and oxidants*, http://www.epa.gov/safewater/mdbp/pdf/alter/chapt_5.pdf, 18 Şubat 2012.
- [54] Jiang, J.Q. (2001). "Removing arsenic from groundwater for the developing world- a review", *Wat. Sci. Tech*, 44(6): 89-98.
- [55] Edwards, M. (1994). "Chemistry of arsenic removal during coagulation and Fe-Mn oxidation", *Jour. AWWA*, 86(9): 64-78.

- [56] McNeill, L.S. ve Edwards, M., (1995). "Soluble arsenic removal at water treatment plants", Jour. AWWA, 87(4): 105-113.
- [57] Lemley, A.T., Schwartz, J.J. ve Wagenet, L.P., (1999). Water treatment notes: Iron and manganese in household drinking water, <http://www.cce.cornell.edu/factsheets/wq-fact-sheets/FSpdf/Factsheet6.pdf>, 18 Şubat 2012.
- [58] Ahmed, F.M., (2001). An Overview of Arsenic Removal Technologies in Bangladesh and India, <http://inweh.unu.edu/Health/docs/Ahmed.pdf>, 18 Şubat 2012.
- [59] Topal, F., (2009). İçme Sularından Arsenik Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [60] Funing, L. ve Daren, C., (1982). "Rapid spectrophotometric determination of arsenic and phosphorus after development of molybdenum blue complex at room temperature", Analytical Abstracts, 42: 130.
- [61] Yenial, Ü., (2012). Sulardan Arseniğin Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [62] Meng, X., George, P., Korfiatis, P.G., Christodoulatos, C. ve Bang, S., (2001). "Treatment of Arsenic in Bangladesh Well Water Using a Household co-Precipitation and Filtration System", Water Resource, 35: 2805-2810.
- [63] Leupin, X.O. ve Hug, J.S., (2005). "Oxidation and removal of arsenic (III) from aerated groundwater by filtration through sand and zero-valent iron", Water Research, 39: 1729-1740.
- [64] EPA National Risk Management Research Laboratory, (2005). Treatment Technologies for Arsenic Removal, EPA/600/S-05/006, United States.
- [65] Floch, J. ve Hideg, M., (2004). "Application of ZW-1000 membranes for arsenic removal from water sources", Desalination, 162: 75-83.
- [66] Malik, H.A., Khan, M.Z., Mahmood, Q., Nasreen, S. ve Bhatti, A.Z., (2009). "Perspectives of low cost arsenic remediation of drinking water in Pakistan and other countries", Journal of Hazardous Materials, 168: 1-12.
- [67] Türk, T. ve Alp, İ., (2010). "Mg-Fe-Hidrotalsit (FeHT) Kullanarak Sudan As(III) Adsorpsiyonu", Ekoloji, 74: 77-88.
- [68] Kim, J.M. ve Nriagu, J., (2000). "Oxidation of arsenite in groundwater using ozone and oxygen", The Science of the Total Environment, 247: 71-79.
- [69] Sorlini, S. ve Gialdini, F., (2010). "Conventional oxidation treatments for the removal of arsenic with chlorine dioxide, hypochlorite, potassium permanganate and monochloramine", Water Research, 44: 5653-5659.
- [70] Başkan, M.B., Pala, A. ve Türkman, A., (2010). "Arsenate Removal by Coagulation Using Iron Salts and Organic Polymers", Ekoloji, 74: 69-76.







ULUSAL POSTER BİLDİRİSİ



Çalışma Kapsamında Hazırlanmış Poster Sunumu (Yıldız Teknik Üniversitesi Ar-GE Proje Pazarı , (2012)

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Harun ELCİK
Doğum Tarihi ve Yeri : 03.07.1986 - İZMİR
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : helcik@yildiz.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Çevre Mühendisliği	Aksaray Üniversitesi	2010
Lise	Sayısal	M. Seyfi Eraltay Lisesi	2004

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2010-2012	Bayburt Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
2012-Devam	Yıldız Teknik Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

YAYINLARI**Bildiri**

1. Sulfate Removal from Textile Wastewaters and Biochemical Methane Potential of Treated Wastewater, Recycling and Reuse, Vol. 1, Issue 1, pp. 268, (2012)
2. Biochemical Methane Potential of Membrane Concentrates: A Case Study of Textile Wastewaters, Recycling and Reuse, Vol. 1, Issue 1, pp. 55, (2012)
3. Sularda bulunan Arseniğin Düşük Basınçla İşletilen Membranlarla Arıtılabilirliğinin Araştırılması, Ar-GE Proje Pazarı , (2012)

Proje

1. Düşük Basıncılı Membranlarla İçme Sularından Arsenik Gideriminin Araştırılması, Proje No: 2012-05-02-KAP05, Proje Süresi: 15.11.2012-15.11.2013