

İÇME SULARINDAN ARSENİK GİDERİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Fatma TOPAL

Anabilim Dalı : Çevre Mühendisliği

Programı : Çevre Bilimleri ve Mühendisliği

OCAK 2009

İÇME SULARINDAN ARSENİK GİDERİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Fatma TOPAL
(501041733)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 29 Aralık 2008
Tezin Savunulduğu Tarih : 21 Ocak 2009

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Cumali KINACI (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Olcay TÜNAY (İTÜ)
Prof. Dr. Ömer AKGİRAY (MÜ)

OCAK 2009

ÖNSÖZ

Eğitim sürem boyunca değerli düşünceleri ile bana yol gösteren, maddi manevi desteğini her an yanımda hissettiğim değerli hocam ve tez danışmanım Prof. Dr. Cumali KINACI 'ya sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamda gösterdikleri ilgi ve desteklerinden dolayı Prof. Dr. İsmail TORÖZ, Doç. Dr. İsmail KOYUNCU, Doç. Dr. Mehmet ÇAKMAKCI, Araş. Gör. Esra ERDİM, Araş. Gör. Dr. Elif SOYER'e,

Laboratuar çalışmalarımda yardımlarından dolayı Selin TAŐIYICI ve Hüseyin UĞUR'a,

Metnin nihai halini okuyarak yazım ve format hatalarını düzelten ve tezi yetiştirme telaşımı paylaşan değerli arkadaşım Hande MADRA'ya,

Yaşamım boyunca bana destek veren, başta annem ve babam olmak üzere aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Aralık 2008

Fatma TOPAL
Çevre Mühendisi

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KISALTMALAR	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ	ix
ÖZET	xiii
SUMMARY	xv
1.GİRİŞ	1
1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	2
2. İÇME SULARINDAN ARSENİK GİDERİMİ	5
2.1 Arseniğin Doğada Bulunuşu ve Sağlık Etkileri	5
2.1.1 Arseniğin doğada bulunuşu ve kullanım yerleri	5
2.1.2 Arsenik kimyası	6
2.1.3 Arseniğin sudaki kimyası	7
2.1.4 Arseniğin zehirliliği ve sağlık etkileri	11
2.2 Arsenik Giderim Metodları	13
2.2.1 Çöktürme prosesleri	13
2.2.1.1 Pıhtılaştırma/Yumaklaştırma/Çöktürme	13
2.2.1.2 Kireçle yumuşatma	14
2.2.2 Adsorbsiyon prosesleri	15
2.2.2.1 Aktif alümina	15
2.2.2.2 Granüler demir hidroksit	16
2.2.3 İyon değişimi	16
2.2.4 Membran prosesler	17
3. MATERYAL VE METOD	19
3.1 Deney Düzeneklerinin Tanıtımı	19
3.1.1 Membran deney düzeneğinin tanıtımı	19
3.1.1.1 Membran deney düzeneğinde kullanılan membranlara ait teknik bilgiler	21
3.1.2 Kavanoz test deney düzeneğinin tanıtımı	22
3.2 Kimyasallar	22
3.3 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Suyun Özellikleri	23
3.4 Parametrelerin Ölçümü	23
3.5 Membran Besleme Suyunun Hazırlanması	24
3.6 Membran Deneylerinin Yürütülmesi	24
3.7 Kavanoz Test Deneylerinin Yürütülmesi	26
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	27
4.1 Nanofiltrasyon Membranları ile Yapılan Çalışmalar	27
4.1.1 NP010 Membran tipi için elde edilen sonuçlar	27
4.1.1.1 50 µg/L arsenit konsantrasyonu	27
4.1.1.2 75 µg/L arsenit konsantrasyonu	29
4.1.1.3 100 µg/L arsenit konsantrasyonu	32
4.1.1.4 50, 75 ve 100 µg/L arsenit konsantrasyonu ve giderim veriminin karşılaştırılması	34

4.1.2 NP030 Membran tipi için elde edilen sonuçlar	35
4.1.2.1 50 µg/L arsenit konsantrasyonu	35
4.1.2.2 75 µg/L arsenit konsantrasyonu	37
4.1.2.3 100 µg/L arsenit konsantrasyonu	39
4.1.2.4 50, 75 ve 100 µg/L arsenit konsantrasyonu ve giderim veriminin karşılaştırılması	40
4.1.3 Farklı basınçlar altında yapılan çalışmalar	41
4.1.3.1 5 bar basınç altında yapılan çalışmalar	41
4.1.3.2 10 bar basınç altında yapılan çalışmalar	43
4.1.3.3 15 bar basınç altında yapılan çalışmalar	44
4.1.3.4 20 bar basınç altında yapılan çalışmalar	45
4.1.4 Nanofiltrasyon membranları ile yapılan deneysel çalışma sonuçlarının değerlendirilmesi	46
4.2 Ultrafiltrasyon Membranları ile Yapılan Deneysel Çalışmalar	48
4.2.1 100 µg/L okside edilmemiş arsenit konsantrasyonu	49
4.2.2 100 µg/L okside edilmiş arsenit konsantrasyonu	50
4.2.3 100 µg/L okside edilmiş arsenit ve 10 mg/L koagülant ilaveli ..	51
4.2.4 Ultrafiltrasyon Deneysel çalışma sonuçlarının değerlendirilmesi	52
4.3 Kavanoz Test ile Yapılan Deneysel Çalışmalar	53
4.3.1 FeSO ₄ koagülantı kullanılarak yapılan çalışmalar	53
4.3.2 FeCl ₃ koagülantı kullanılarak yapılan çalışmalar	55
4.3.3 Kavanoz test çalışmalarının değerlendirilmesi	57
5. SONUÇLAR	59
KAYNAKLAR	61
ÖZGEÇMİŞ	65

KISALTMALAR

MWCO	: Moleküler Ağırlık Kesme Sınırı
UNDP	: Birleşmiş Milletler Gelişme Programı
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 : Arseniğin fiziksel ve kimyasal özellikleri	7
Çizelge 3.1 : Deneysel çalışmalarda kullanılan ultrafiltrasyon membran türlerine ait bilgiler.....	21
Çizelge 3.2 : Deneysel çalışmalarda kullanılan nanofiltrasyon membran türlerine ait bilgiler.....	22
Çizelge 3.3 : İSKİ içme suyu özellikleri.....	23
Çizelge 3.4 : Membran işletme şartları.....	25

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1 : Yeryüzünde arsenik döngüsü.....	6
Şekil 2.2 : As(V)'in pH' ın bir fonksiyonu olarak yaygınlık diyagramı.....	9
Şekil 2.3 : As(III)'ün pH' ın bir fonksiyonu olarak yaygınlık diyagramı.....	10
Şekil 2.4 : Su ortamında arseniğin Eh-pH diyagramı.....	10
Şekil 3.1 : Membran deney düzeneği.....	20
Şekil 3.2 : Akımın belirlenmesi.....	21
Şekil 3.3 : Kavanoz test deney düzeneği.....	22
Şekil 3.4 : Analizlerde kullanılan ICP-OES'in görünümü.....	24
Şekil 4.1 : 50 µg/L okside edilmiş arsenit konsantrasyonunda farklı basınçlar altında akımın zamanla değişimi (NP010 membranı).....	28
Şekil 4.2 : 50 µg/L okside edilmemiş arsenit konsantrasyonunda farklı basınçlar altında akımın zamanla değişimi (NP010 membranı).....	28
Şekil 4.3 : Giderim veriminin basınca ve oksidasyon durumuna göre değişimi (50 µg/L okside edilmemiş arsenit, 50 µg/L okside edilmiş arsenit, NP010 mebranı).....	29
Şekil 4.4 : 75 µg/L okside edilmiş arsenit konsantrasyonunda farklı basınçlar altında akımın zamanla değişimi (NP010 membranı).....	30
Şekil 4.5 : 75 µg/L okside edilmemiş arsenit konsantrasyonunda farklı basınçlar altında akımın zamanla değişimi (NP010 membranı).....	30
Şekil 4.6 : Giderim veriminin basınca ve oksidasyon durumuna göre değişimi (75 µg/L Arsenit, 75 µg/L okside edilmiş arsenit, NP010 membranı).....	32
Şekil 4.7 : 100 µg/L okside edilmiş arsenit konsantrasyonunda akımın zamanla değişimi (NP010 membranı).....	32
Şekil 4.8 : 100 µg/L arsenit konsantrasyonunda farklı basınçlar altında akımın zamanla değişimi (NP010 membranı).....	33
Şekil 4.9 : Giderim veriminin basınca ve oksidasyon durumuna göre değişimi (100 µg/L Arsenit, 100 µg/L okside edilmiş arsenit, NP010 membranı).....	34
Şekil 4.10 : Giderim veriminin basınç ve başlangıç okside edilmiş arsenit konsantrasyonuna göre değişimi (50, 75 ve 100 µg/L okside edilmiş arsenit; NP010 membranı)	34
Şekil 4.11 : Giderim veriminin basınç ve başlangıç arsenit konsantrasyonuna göre değişimi (50, 75 ve 100 µg/L arsenit; NP010 membranı).....	35
Şekil 4.12 : 50 µg/L okside edilmiş arsenit konsantrasyonunda farklı basınçlar altında akımın zamanla değişimi (NP030 membranı)...	36
Şekil 4.13 : 50 µg/L okside edilmiş arsenit konsantrasyonunda giderim veriminin basınca göre değişimi (NP030 Membranı).....	36
Şekil 4.14 : Giderim veriminin basınca ve oksidasyon durumuna göre değişimi (50µg/L arsenit, 50 µg/L okside edilmiş arsenit, NP030membranı).....	37

Şekil 4.15 : 50 µg/L arsenit konsantrasyonunda farklı basınçlar altında akının zamanla değişimi (NP030 membranı).....	37
Şekil 4.16 : 75 µg/L okside edilmemiş arsenit konsantrasyonunda farklı basınçlar altında akının zamanla değişimi (NP030 membranı).....	38
Şekil 4.17 : Giderim veriminin basınca ve oksidasyon durumuna göre değişimi (75 µg/L arsenit, 75 µg/L okside edilmiş arsenit, NP030 membranı	38
Şekil 4.18 : 100 µg/L okside edilmiş arsenit konsantrasyonunda akının farklı basınçlar altında zamanla değişimi (NP030 membranı).....	39
Şekil 4.19 : 100 µg/L okside edilmemiş arsenit konsantrasyonunda akının farklı basınçlar altında zamanla değişimi (NP030 membranı).....	39
Şekil 4.20 : Giderim veriminin basınca ve oksidasyon durumuna göre değişimi (100 µg/L arsenit, 100 µg/L okside edilmiş arsenit, NP030 membranı).....	40
Şekil 4.21 : Giderim veriminin basınç ve başlangıç okside edilmiş arsenit konsantrasyonuna göre değişimi (50, 75 ve 100 µg/L okside edilmiş arsenit; NP030 membranı).....	41
Şekil 4.22 : Giderim veriminin basınç ve başlangıç arsenit konsantrasyonuna göre değişimi (50, 75 ve 100 µg/L arsenit; NP030 membranı).....	41
Şekil 4.23 : Akı miktarının arsenit ve okside edilmiş arsenit konsantrasyonları ve membran tipine göre değişimi.....	42
Şekil 4.24 : Giderim veriminin arsenit ve okside edilmiş arsenit konsantrasyonları ve membran tipine göre değişimi.....	42
Şekil 4.25 : Akı miktarının arsenit ve okside edilmiş arsenit konsantrasyonları ve membran tipine göre değişimi.....	43
Şekil 4.26 : Giderim veriminin arsenit ve okside edilmiş arsenit konsantrasyonları ve membran tipine göre değişimi.....	44
Şekil 4.27 : Akı miktarının arsenit ve okside edilmiş arsenit konsantrasyonları ve membran tipine göre değişimi.....	44
Şekil 4.28 : Giderim veriminin arsenit ve okside edilmiş arsenit konsantrasyonları ve membran tipine göre değişimi.....	45
Şekil 4.29 : Akı miktarının arsenit ve okside edilmiş arsenit konsantrasyonları ve membran tipine göre değişimi.....	45
Şekil 4.30 : Giderim veriminin arsenit ve okside edilmiş arsenit konsantrasyonları ve membran tipine göre değişimi.....	46
Şekil 4.31 : 100 µg/L okside edilmemiş arsenit konsantrasyonunda akı miktarının zamanla değişimi.....	49
Şekil 4.32 : 100 µg/L okside edilmemiş arsenit konsantrasyonunda giderim veriminin membran türüne göre değişimi.....	50
Şekil 4.33 : 100 µg/L okside edilmiş arsenit konsantrasyonunda akı miktarının zamanla değişimi.....	50
Şekil 4.34 : 100 µg/L okside edilmiş arsenit konsantrasyonunda giderim veriminin membran türüne göre değişimi.....	51
Şekil 4.35 : 100 µg/L okside edilmiş arsenit ve 10 mg/L koagülant ilaveli akı miktarının zamanla değişimi.....	51
Şekil 4.36 : 100 µg/L okside edilmiş arsenit ve 10 mg/L koagülant ilaveli giderim veriminin membran türüne göre değişimi.....	52
Şekil 4.37 : 50 µg/L okside edilmiş arsenit konsantrasyonunda pH'ın ve koagülant dozajının giderme verimi üzerine etkisi.....	54

Şekil 4.38	: 75 µg/L okside edilmiş arsenit konsantrasyonunda pH'ın ve koagülant dozajının giderme verimi üzerine etkisi.....	54
Şekil 4.39	: 100 µg/L okside edilmiş arsenit konsantrasyonunda pH'ın ve koagülant dozajının giderme verimi üzerine etkisi.....	55
Şekil 4.40	: 50 µg/L okside edilmiş arsenit konsantrasyonunda pH'ın ve koagülant dozajının giderme verimi üzerine etkisi.....	55
Şekil 4.41	: 75 µg/L okside edilmiş arsenit konsantrasyonunda pH'ın ve koagülant dozajının giderme verimi üzerine etkisi.....	56
Şekil 4.42	: 100 µg/L okside edilmiş arsenit konsantrasyonunda pH'ın ve koagülant dozajının giderme verimi üzerine etkisi.....	56

İÇME SULARINDAN ARSENİK GİDERİMİ

ÖZET

Arsenik kirlenmesi, gerek ülkemizde gerekse dünyanın birçok ülkesinde karşılaşılan ve günden güne daha ciddi bir sorun olarak hissedilmekte olan önemli bir çevresel problemdir. İçme suyu amaçlı olarak kullanılan sulardaki maksimum arsenik konsantrasyonu (MCL), Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve TS 266 tarafından (MCL) 10 µg/L olarak verilmiştir. Sağlığa olumsuz etkisi ve MCL standartlarının düşürülmesi nedeniyle, arseniğin sulardan teknolojik ve ekonomik olarak uygulanabilir yöntemlerle uzaklaştırılması konusunda ilave araştırmalara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu tez çalışması ile söz konusu ihtiyacın kısmen karşılanması amaçlanmıştır.

Bu çalışmada, günümüzde içme suyu arzının sürdürülebilirliği ve dolayısıyla kamu sağlığı açısından yaşamsal nitelikte olan sulardan arsenik giderimine ilişkin standartların sağlanmasında, nanofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve koagülasyon-çöktürme metotlarının kullanılabilirliği deneysel olarak araştırılmıştır. Deneyler, arseniğin yer altı sularında okside olmamış şekilde rastlanan formu olan arsenit (As^{3+}) ve yüzeysel sularda bulunan okside olmuş formu olan arsenat (As^{5+}) türleri kullanılarak yapılmıştır. Oksidasyon işlemi sodyum hipoklorit kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Pıhtılaştırma/yumaklaştırma adımlarında demir klorür ve demir(II) sülfat kullanılmış, membran filtrasyonu olarak ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon membranları ile çalışılmıştır.

İki farklı nanofiltrasyon membranı kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarda membranların özelliklerinin özellikle akı üzerinde etkili olduğu, giderimi artırmak için oksidasyona ilave olarak yüksek basınçlara ihtiyaç olduğu görülmektedir. Üç farklı ultrafiltrasyon membranı ile yapılan çalışmada oksidasyonun ve membran özelliklerinin etkili olduğu ve koagülant ilavesi ile ultrafiltrasyon membranlarının giderim verimlerinin %90'lara artırdığı görülmektedir. Yalnız koagülasyonla yapılan kavanoz çalışmalarda da %80-90 oranlarında giderimler elde edilmiştir. Bu çalışma sonucunda koagülasyon ve koagülasyon ilaveli ultrafiltrasyonun arsenit gideriminde nanofiltrasyon membranlarına göre daha iyi olduğu belirlenmiştir.

MWCO'ların büyük olan membranların akılarına da yüksek olmuştur. MWCO'yu düşük olan membranların akı ve giderim verimlerinde düşük olduğu ve MWCO'ların arsenit için giderim verimine etkisi belirgin olmamıştır.

Bu çalışma sonucunda arsenit içeren suların koagülasyon veya koagülasyon ilaveli ultrafiltrasyon membranları ile giderimleri gerçekleştirilebileceği belirlenmiştir.

ARSENIC REMOVAL FROM DRINKING WATER

SUMMARY

Arsenic has become a serious environmental problem encountered in many countries as well as Turkey. The maximum contaminant level (MCL) of Arsenic is promulgated as 10 µg/L by WHO (World Health Organisation) and TS 266 (Turkish Standards). As the standards become more stringent and for its adverse health affects, further research is needed on removal of arsenic by technological and economic methods. The scope of this study is to cover this gap partially.

In this study, coagulation/flocculation/precipitation and membrane filtration methods were examined experimentally. Experiments have been executed with the two types of arsenic; arsenite (As^{3+}) which is unoxidized form of arsenic found in underground water and arsenate (As^{5+}) which is oxidized form of arsenic found in surface water sources. Oxidation process has been executed by using hypochlorite. Iron chloride and iron (II) sulphate have been used during the steps coagulation/flocculation. Ultrafiltration and nanofiltration membranes have been used as membrane filtration.

In the studies two different nanofiltration mebranes have been used and it has been seen that the properties of the membrans have effects on the flux. In order to increase the removal high presure is needed addition to the oxidation. The studies in which three different ultrafiltration membranes used show us that oxidation and membran properties are efficient and with the addition of the coagulants removal efficieny of the ultration membrans have been increased up to 90%. In the jar test studies that have been done by using only coagulation the removals about 80-90% have been gained. At a result of this study, it has been determined that coagulation and coagulation added ultrafiltration are better then nanofiltration membranes in arsenit removal.

The mebranes that have higher MWCO's have also higher flux. In addition, the membranes with lower MWCO's also have lover flow and removal efficiencies and there wasn' t distinctive feature of MWCO's in arsenit removal efficiency.

As a result of this study it has been determined that coagulation and coagulation added ultrafiltration membranes can be used for arsenit contained waters.

1. GİRİŞ

1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi

Gerek dünyada, gerek ülkemizde içme suyu kaynaklarının hızla yetersiz kalması sebebiyle, alternatif kaynak arayışına gidilmekte, bu kapsamda özellikle yer altı sularından ya da arsenikle kirlenmiş diğer su kaynaklarından su teminini gündeme gelmektedir. Bu durum şehir içme sularının arzını sürdürülebilir kılmak için arseniğin en etkili şekilde giderilmesini gerektirmektedir.

Arseniğe maruz kalmanın en önemli kaynağı içme suyudur. Yeraltında ağır metallere bağlı olarak oluşan su kirliliği, genellikle; suyun ağır metallerin doğal mineral kaynaklarının bulunduğu bölgeden geçerken ağır metallerin bir kısmının çözünmesi sonucunda suya karışmasıyla gerçekleşmektedir (Çakmakçı, 2008, Pontius ve diğ., 1994; Caniyılmaz, 2005). Zehirliliği kimyasal formuna bağlı olan arsenik, organik ve inorganik bileşikler halinde bulunabilmektedir ve inorganik bileşikleri, organik bileşiklerinden çok daha zehirlidir. Arsenikle kirlenmiş suların kullanımı pek çok deri ve iç organ hastalığına sebep olabilir. Büyük miktarlarda arsenik tüketimi mide bulantısı, mide ağrısı, kusma, ishal, şok, koma ve hatta ölüme dahi yol açabilir. Arsenik zehirlenmesinin hipertansiyon, koroner kalp hastalıkları, gastrit, anoreksiya, saç dökülmesi ve kilo kaybı, hiperkermatosis, pigmentasyon değişimleri, dolaşım sistemi bozukluğu ve sinir sistemi bozukluğuna sebep olduğu gözlenmiştir (NRC, 2001).

Birleşmiş Milletler Gelişme Programı (UNDP)'nin 2006 yılı insani gelişme raporunda, Türkiye'nin, sularında arsenik zehirlenmesi ihtimali yüksek olan ülkeler arasında yer aldığı bildirilmektedir. Dünyada yer altı sularında arsenik problemi olan ülkeler içinde Türkiye, Arjantin, Bangladeş, Şili, Çin, Macaristan, Hindistan, Tayvan ve Vietnam gibi ülkeler yer almaktadır.

Dünya Sağlık Örgütü (WHO) 1958 yılında 0.2 mg / L arsenik konsantrasyonunu kabul edilebilir bir sınır olarak saptamıştır, 1963 yılında bu sınır değeri 0.05 mg / L'ye düşürülmüştür. Amerika Birleşik Devletleri Kamu Sağlığı Teşkilatı 1962 yılında kamuya su temin eden şebekelerde maksimum 0.01 mg / L arsenik konsantrasyonu

olmasını önermiş ve yasal sınırı ise 0.05 mg / L olarak saptamıştır. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) 1984 yılında maksimum izin verilen konsantrasyonu 50 µg / L olarak kabul etmesine rağmen, arseniğin kanserojen ve uzun süreli sağlık etkileri üzerine çalışmalar devam etmiş ve 50 µg / L olan maksimum kirlenme seviyesinin (MCL) yeniden değerlendirilmesini teşvik etmiştir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) 1993 yılında tavsiye edilen arsenik konsantrasyonunu 10 µg / L 'ye düşürmüş, Çevre Koruma Örgütü (EPA) ise 2002 yılında yeni maksimum kirlenme seviyesini (MCL) 10 µg / L olarak bildirmiştir. Ülkemizde içme ve kullanma sularında arsenik için izin verilen sınır değer 2005 yılının şubat ayına kadar 50 µg/L idi. Bu tarihten itibaren İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik gereği izin verilen sınır değer 10 µg/L'ye indirilmiş ve 3 yıllık bir geçiş süresi öngörülmüştür. Buna göre Şubat 2008'den itibaren ülkemizde izin verilen sınır değer 10 µg/L olarak uygulanmakta ve bu değer içme ve kullanma sularının standardı olarak kabul edilmektedir.

Ülkemizde de son zamanlarda gündeme gelen arsenik sorunu üzerine henüz etkili ve ekonomik giderim metodunun ne olduğu konusunda görüş birliği mevcut değildir. Bu kapsamda Türkiye'de yapılan çalışmaların sınırlı olduğu da dikkate alınarak, arseniğin sulardan giderilebilirliğinin giderme etkinliğini deneysel olarak araştırılması amacıyla bu çalışma yapılmıştır.

1.2 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Bu çalışmada, arsenik gideriminde ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon membranları ile FeSO₄ ve FeCl₃ koagülantlarının etkinliğinin deneysel olarak araştırılması amaçlanmıştır.

Bu amaçla aşağıdaki çalışmalar yapılmış ve elde edilen sonuçlar ayrı ayrı değerlendirilmiştir.

- FeCl₃ ve FeSO₄ koagülantlarını kullanarak optimum koagülant dozu ve pH değerleri deneysel olarak araştırılmıştır.
- Oksidasyonsuz ve önilem olarak oksidasyonun gerçekleştirildiği iki farklı alternatif durum aynı membran arıtma işlemine tabi tutulmuştur. Membran arıtmada iki farklı nanofiltrasyon membranıyla dört farklı basınçta giderim deneysel olarak araştırılmıştır.

- Arsenitin oksidasyonsuz, öniflem olarak oksidasyon ve membran arıtma ile eş zamanlı olarak FeCl₃ koagülantının ilave edildiği üç farklı ultrafiltrasyon membranıyla deneysel çalışmalar yürütölmüştür.

2. İÇME SULARINDAN ARSENİK GİDERİMİ

2.1 Arseniğin Doğada Bulunuşu ve Sağlık Etkileri

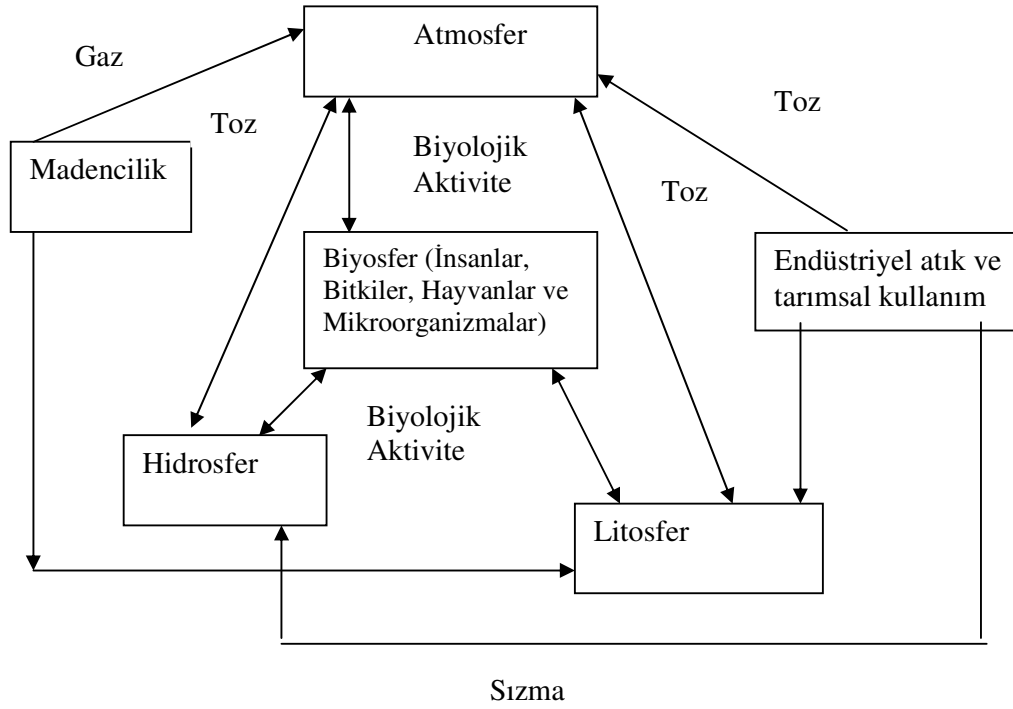
2.1.1 Arseniğin doğada bulunuşu ve kullanım yerleri

Arsenik yerkabuğunun yapısında en bol bulunan 20. , deniz suyunda 14. ve insan vücudunda 12. elementtir (Mandal ve diğ. 2002; Smith 2004; Çakmakçı ve diğ. 2008). Toksik madde olarak yer kabuğunda doğal olarak oluşan arsenik, doğal proseslerle beraber akiferlere ve su kuyularına giriş yapmakta ve insani faaliyetlerin sonucu olarak su çevrimine dahil olmaktadır (Thirunavukkarasu, 2003). Arseniğin yerkabuğunun üst katmanlarında 6 mg / kg'lık bir ortalama ile toplam miktarının 4.01×10^{16} kg olduğu tahmin edilmektedir. Yer altı suyundaki arsenik derişimi 20 mg/L'yi aşabilir. İçilebilecek bir suda arsenik derişimi 8-50 µg/L aralığındadır (Burguera, 1997). Deniz suyundaki arsenik derişimi ortalama 1.5 µg/L, tatlı sularda ise ortalama 0.3 µg/L civarındadır (Bissen ve Frimmel, 2003-a) Normal toprakta arsenik derişimi ise genellikle 1-40 µg/g'dır (Burguera, 1997).

Kayalar arseniğin başlıca birikim yerleridir, kayaların aşınması, jeotermal ve volkanik faaliyetler arseniğin birincil doğal kaynaklarıdır. Bir çok kaya türündeki arsenik konsantrasyonu ise 0.5-2.5 mg/kg arasında değişmektedir (Thirunavukkarasu ve diğ. 2003, Mohan ve diğ. 2007). Arseniğin diğer doğal kaynakları ise toprak ve okyanuslardır (Thirunavukkarasu, 2002). Tüm yeryüzeyi için arsenik döngüsü Şekil 2.1'de verilmektedir.

Bakır, nikel, kurşun ve çinko maden cevherlerinin ergitme işlemleri arseniğin en önemli insan merkezli kaynaklarıdır. Atmosfere verilen 62 000 ton arseniğin %80' inin bakır ergitme işlemleri sonucu atmosfere verildiği tahmin edilmektedir (Bissen ve Frimmel 2003a). Arseniğin, diğer önemli insan merkezli kaynakları petrol rafinerisi sektörü, tarım ve böcek ilacı üretimi, cam ve seramik üretimidir (Mortazavi, 1995). Arsenik tarım sektöründe böcek ve tarım ilacı olarak, ek besin ve gübre üretiminde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle pamuk üretiminde zararlı ot ve böcek üremesini kontrol altına almak için kalsiyum arsenat formunda kullanılmaktadır. Yarı iletken malzemeler için elektronik sanayide metalik

arsenik formunda sarf edilmektedir. Cam endüstrisinde arsenik trioksit, renk giderme ve rafine ajanı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca orman endüstrisinde kereste koruyucusu olarak kromatlı bakır arsenat, amonyaklı bakır asetat gibi formlarda kullanılmaktadır (Mortazavi, 1995).



Şekil 2.1 : Yeryüzünde arsenik döngüsü.

Arsenik en az 245 farklı mineral türünün ana ögesidir ve doğada genellikle sülfür mineralleri ile bakır, nikel, kurşun, kobalt ve diğer metallerle birlikte bulunmaktadır. Orpiment (As_2S_3), realgar (AsS), mispickel ($FeAsS$), loellingite ($FeAs_2$), niccolite ($NiAs$), cobaltite ($CoAsS$), tennantite ($Cu_{12}As_4S_{13}$) ve enargite (Cu_3AsS_4) arsenik bulunduran en önemli minerallerdir (Bissen ve Frimmel, 2003a; Thirunavukkarasu ve diğ., 2005; Caniyılmaz, 2005).

2.1.2 Arsenik kimyası

Fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.1'de gösterilen Arsenik periyodik cetvelde VA grubunda azot, fosfor, antimon ve bizmutla birlikte bulunur. Arsenik redox-duyarlı bir elementtir. Bunun anlamı oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonlarıyla formunu değiştirme anlamına gelir. Doğada bulunumu, dağılımı, taşınımı, formu, pH durumu, oksidasyon-redüksiyon reaksiyonları, diğer iyonik türlerinin dağılımı;

sudaki kimyası ve mikrobiyal faaliyetleri gibi çeşitli jeokimyasal faktörler arasındaki etkileşimlere bağlıdır (Shih 2005; Petrusovski, 2007).

Çizelge 2.1 : Arseniğin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Zhu, 1996).

Sembol	As	
Atom Numarası	33	
Valans Kabuk Yapısı	4 s ² 4 p ³	
Atom Ağırlığı	74.9216	
Yoğunluk, g /cm ³	5.73	
Erime Noktası, °C	817 ^a	
Kaynama Noktası, °C	613 ^b	
İyonlaşma Enerjisi, kJ / mol	1.	947
	2.	1798
	3.	2736
Atomlaşma Enerjisi, kJ / mol	302	
Elektron İlgisi, kJ / mol	- 77	
Elektronegativite, Pauling skalası	2.0	
Oksidasyon Adımları	+ V, + III, 0, - III	
Kararlı İzotoplarının Sayısı	1	
Elemental Yapı	Polimer ^c	
Kristal Formu, Özellikleri ve Kırılma İndeksi	Gri met, hexhromb	
Sudaki Çözünürlüğü	Çözünmez	
Diğer Çözücülerdeki Çözünürlüğü	HNO ₃ 'te çözünür	

^a 28 atm'de, ^b 36 Atm'de süblimleşir, ^c Metal olmayan hal içindir.

2.1.3 Arseniğin sudaki kimyası

Saf arsenik, doğada nadiren bulunan gri renkli ve kırılğan bir metaldir. Arsenik oksijen, klor ya da sülfür ile birlikte bulunduğu inorganik arsenik, karbon ya da hidrojenle birlikte bulunduğu ise organik arsenik olarak adlandırılır. Arsenik suda genellikle inorganik formda bulunur ve katı fazın çözünmesi sonucu oluşur. Sulu sistemlerde baskın arsenik türleri suyun pH ve oksidasyon-redüksiyon potansiyeline bağlıdır (Smith, 2004).

Arseniğin sudaki kimyası oldukça kompleks ve ilgi çekicidir. Çünkü farklı redoks koşulları altında dört önemli oksidasyon düzeyinde (+5, +3, 0, -3) kararlı olabilir

(Nanor, 1999; Newcombe; 2003). Doğal sularda genellikle arsenat (+5) ve arsenit (+3) formunda bulunur ve asidik karakterde anyondur (Nanor, 1999). Çözelti içerisinde, çöktürme tutunma reaksiyonları, oksidasyon-redüksiyon reaksiyonları ve biyolojik temelli dönüşümlerle arsenik çok fazla miktarda değişime uğrar (Mortazavi, 1995). Tatlı sularda arsenik normal olarak inorganik formdaki arsenat (+5) ve arsenit (+3) formunda bulunur ve arsenik hem inorganik hem de organik formlarda da bulunabilir (Mortazavi, 1995). Yüksek redoks potansiyelinde (>+0.5 V) pentavalent arsenik türleri hakim olurken, ortalama redoks potansiyelinde (-0.25 ve +0.25 V arası) trivalent türler oluşmaya başlar ve düşük redoks potansiyelinde (< -0.25 V) elementel arsenik ve arsenik hidrid oluşur (Fletcher ve diğ., 1994; Mortazavi, 1995). Yüzeysel sulardaki hakim arsenik türleri şunlardır: +5 değerlikte $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$, AsO_4^{3-} . Yer altı suları gibi uygun indirgeyici koşullar altında hakim arsenik türleri ise şunlardır: +3 değerlikte H_3AsO_3 , $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$ (Mortazavi, 1995).

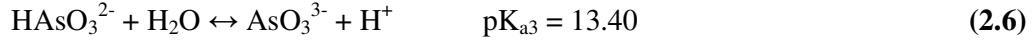
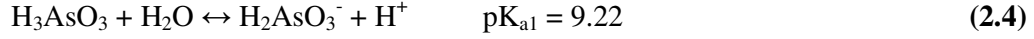
Arsenik oksianyonları oluştururken, katyonik metallerdeki gibi klor ve sülfat ile kompleksler oluşturmaz (Mortazavi, 1995). Arsenik, toksik ve kanserojen karakteristiklerine organik sülfür, azot ve karbon ile yaptığı bağlar ile sahiptir. As(III) ve As(V)'in doğal ortamlarda çözülmüş organik maddelerce kompleks oluşumunda kullanılmasıyla katı formdaki organik ve inorganiklere tutunması ve çökelişi engellenmiş olur. Arseniğin su sistemlerinde ve topraktaki hareketliliği bu sayede arttırılmış olur (Mortazavi, 1995).

Arseniğin yeraltı ve yüzeysel sulardaki en yaygın türleri arsenat ve arsenitdir. Arsenikli asit (As(III)) ve arsenik asidin (As(V)) sulu ortamdaki denge denklemleri ve denge sabitleri aşağıdaki gibidir (Gulledge ve O'Connor, 1973; Mortazavi, 1995).

Arsenik asit:

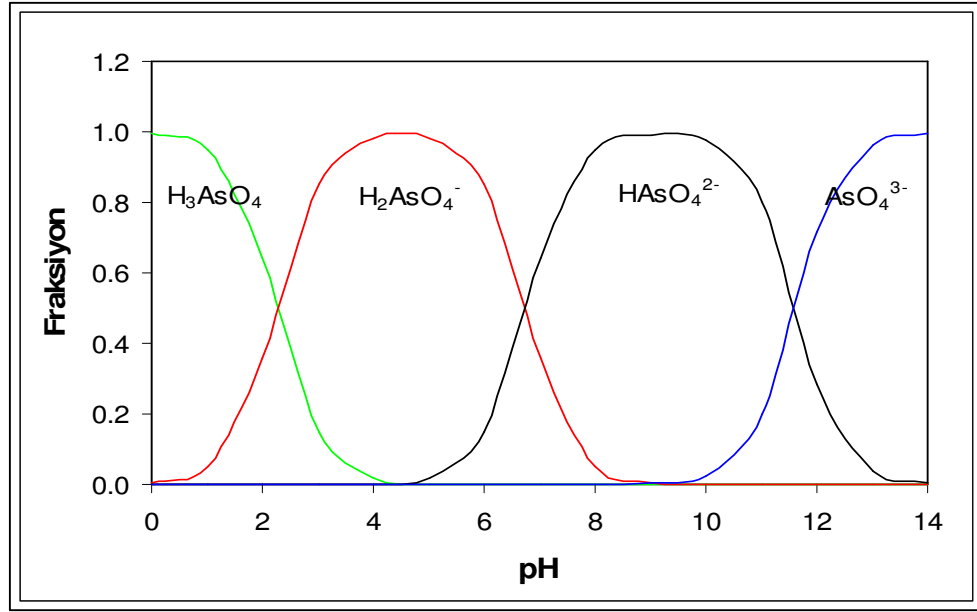


Arsenikli asit:



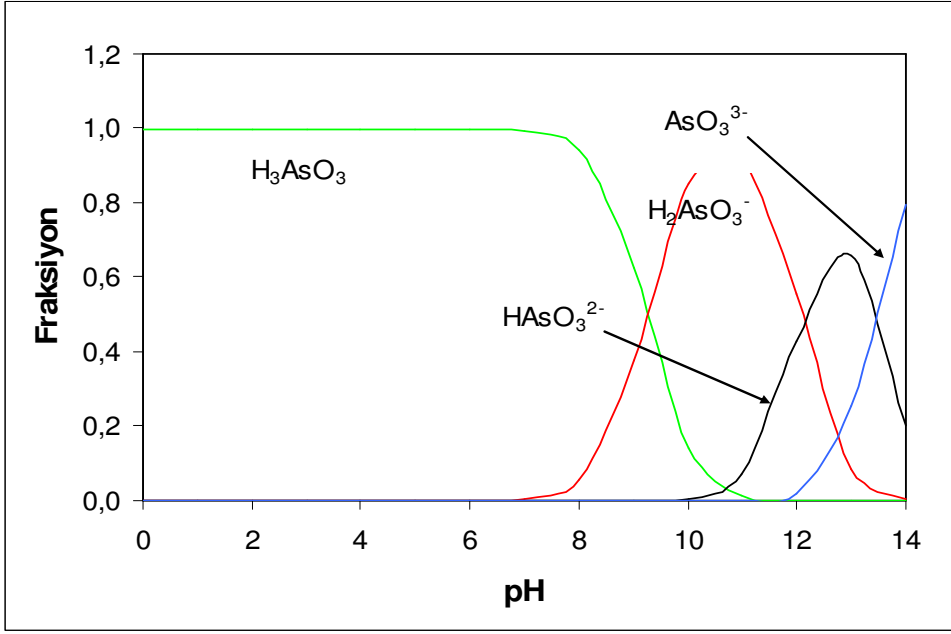
Şekil 2.2' de görüldüğü ve yukarıdaki denklemlerde (2.1, 2.2, ve 2.3) belirtildiği gibi çözeltilde arsenat pH 2.20'da H_3AsO_4 ve H_2AsO_4^- ortamda aynı anda bulunmaktadır. pH 6.97'de , H_2AsO_4^- ve HAsO_4^{2-} ortamda aynı anda bulunmaktadır. pH 11.53'de HAsO_4^{2-} ve AsO_4^{3-} ortamda aynı anda bulunmaktadır.

Şekil 2.3' de görüldüğü ve yukarıdaki denklemlerde (2.4, 2.5, ve 2.6) belirtildiği üzere çözeltilde arsenit esas olarak pH 1.0-6.8 aralığında H_3AsO_3 olarak bulunmaktadır. pH 9.22'da H_3AsO_3 ve H_2AsO_3^- ortamda aynı anda bulunmaktadır. pH 12.13'de H_2AsO_3^- ve HAsO_3^{2-} ortamda aynı anda bulunmaktadır. pH 13.4'de HAsO_3^{2-} ve AsO_3^{3-} ortamda aynı anda bulunmaktadır.

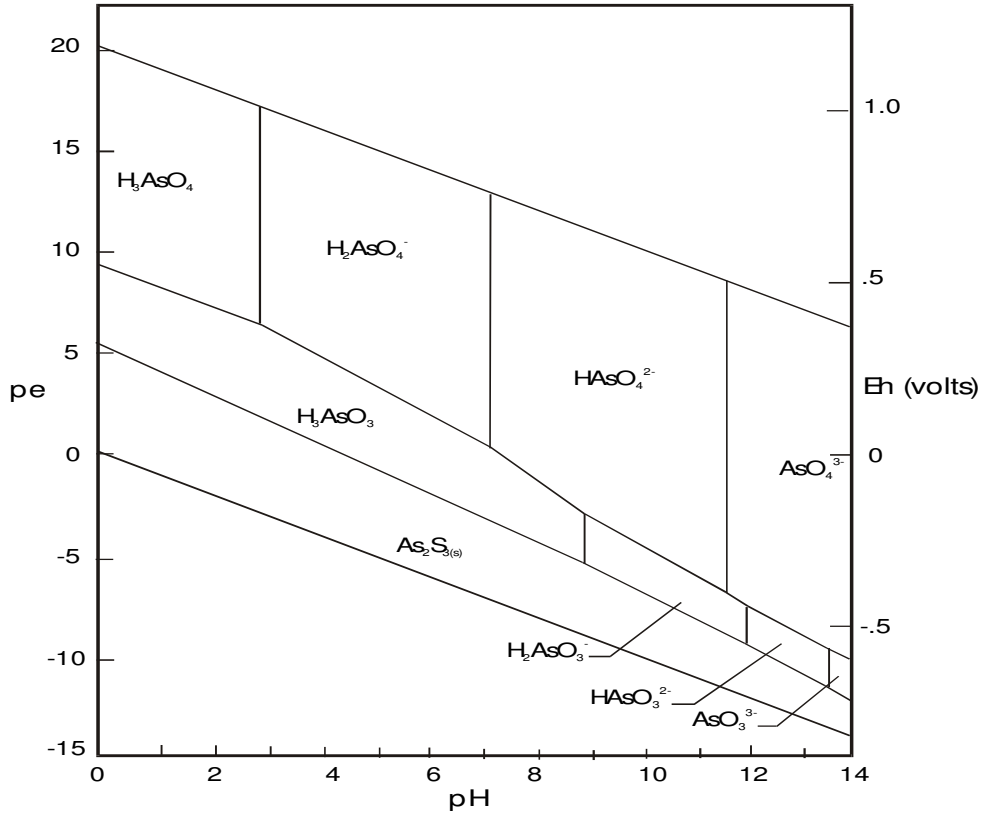


Şekil 2.2: As(V)'in pH'ın bir fonksiyonu olarak yaygınlık diyagramı (Aragon, 2004).

Şekil 2.4' de redoks potansiyeli ve pH'ın sulu ortamda oluşan arsenik türleri üzerine etkisini gösterilmektedir. Yüksek redoks potansiyelinde arsenat türleri baskın olurken, düşük redoks potansiyelinde arsenit türleri baskın olmaktadır (Ferguson ve Gavis, 1972; Pookrod, 2004).



Şekil 2.3 : As(III)'ün pH'ın bir fonksiyonu olarak yaygınlık diyagramı (Aragon, 2004).



Şekil 2.4 : Su ortamında arseniğin Eh-pH diyagramı (Ferguson and Gavis 1972, Pookrod 2004, Aragon 2004).

2.1.4 Arsenik zehirliliği ve sağlık etkileri

Arseniğin canlı yaşamında eser miktarda gerekli bir element olduğu düşünülmektedir; ancak arsenik bileşiklerinin çoğunun toksik olduğu bilinmektedir (Bissen ve Frimmel, 2003a; Canıyılmaz, 2005). Yetişkin bireyler için Arsenik trioksitin öldürücü dozu 34.5 mg As / kg, sodyumarsenitin 4.5 mg As / kg, sodyumarsenatın ise 14-18 mg As / kg vücut ağırlığıdır (Bissen ve Frimmel, 2003a).

Arseniğe maruz kalmanın en önemli kaynağı içme suyudur, sulara en yüksek arsenik konsantrasyonları özellikle jeokimyasal koşulların arseniğin çözünmesine yardımcı olduğu bazı yer altı sularında bulunmaktadır (Çakmakçı, 2008, Pontius ve diğ., 1994; Canıyılmaz, 2005).

Arseniğin zehirliliği kimyasal formuna bağlıdır (Fujimoto, 2001). Arsenik, organik ve inorganik bileşikler halinde bulunabilmektedir ve inorganik bileşikleri, organik bileşiklerinden çok daha zehirlidir (Song ve Logsdon, 1978; Canıyılmaz, 2005; Çakmakçı 2008). Arseniğin zehirlilik derecesi “Arsin > arsenit As(III) > Organik As(III) > arsenat As (V) > inorganik As(V) > arsonyum” sırasına göre değişiklik gösterir (Pontius ve diğ.; Canıyılmaz 2005). Arsenit arsenattan 60 kat, inorganik arsenik ise organik arsenikten 100 kat daha toksiktir (Jain C.K. ve Ali I. 2000; <http://www.ipd.anl.gov/anlpubs/2003/05/46522.pdf>). Arsenit ve arsenatın her ikisi de insan vücudu tarafından güçlü bir şekilde adsorbe edilir. Arsenit dokularda birikmeye eğilimlidir. Arsenat ve organik arsenik ise hızlı şekilde böbrekler aracılığıyla atılır.

Arsenikle kirlenmiş suların kullanımı pek çok deri ve iç organların hastalığına sebep olabilmektedir (Chutia ve diğ. 2008). Arsenik akut ve kronik zehirlenmeye sebep olabilmektedir. Büyük miktarlarda arsenik tüketimi mide bulantısı, mide ağrısı, kusma, ishal, şok, koma ve hatta ölüme dahi yol açabilmektedir. Kronik arsenik zehirlenmesinin hipertansiyon, koroner kalp hastalıkları, gastrit, anoreksiya, saç dökülmesi ve kilo kaybı, hiperkermatosis, pigmentasyon değişimleri, dolaşım sistemi bozukluğu ve sinir sistemi bozukluğuna sebep olduğu gözlenmiştir (NRC, 2001; Mondal 2006). Arsenik saç, tırnak, deri ve kemiklerde birikir. İnorganik arsenik türlerinin solunum yoluyla alınması, akciğer kanseri riskini arttırmaktadır. Yapılan çalışmalarda, içme suyu ile arsenik alımına uzun süre maruz kalan insanlarda

mesane, karaciğer, böbrek ve deri kanseri riskinin çoğaldığı tespit edilmiştir (NRC 1999, 2001; Bissen ve Frimmel, 2003a).

Tayvan, Şili, Arjantin, Meksika, Çin ve Hindistan ve Bangladeşte içme sularında bulunan arsenikten kaynaklı zehirlenme vakaları rapor edilmiştir (Jekel ve Amy, 2006). Ayrıca Tayvan'da yüksek konsantrasyonda arsenik tüketimine maruz kalınması sonucunda siyah ayak hastalığı vakaları gözlenmiştir (WHO, 2001).

Kütahya ilinde 40 ayrı içme suyundan alınan örneklerde yapılan çalışmada arsenik miktarının 0-10.7 mg/litre aralığında değiştiği belirtilmiştir. Su örneklerinden birinde bulunan 10.7 mg/litre arsenik miktarı dünyadaki diğer sularla karşılaştırıldığında, literature geçen en yüksek arsenik miktarı olduğu görülmüştür (<http://www.ukdk.org/pdf/kitap/17.pdf>).

İçme ve kullanma suları için herhangi bir kimyasal maddeye ait maksimum izin verilen değer belirlenirken dikkate alınan temel husus, belirlenen dozda ve daha düşük dozlarda herhangi bir sağlık sorunu meydana getirmemesidir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) 1958 yılında 0.2 mg / L arsenik konsantrasyonunu kabul edilebilir bir sınır olarak saptamış, 1963 yılında bu sınır değer 0.05 mg/L'ye düşürülmüştür. Amerika Birleşik Devletleri Kamu Sağlığı Teşkilatı 1962 yılında kamuya su temin eden şebekelerde maksimum 0.01 mg / L arsenik konsantrasyonu olmasını önermiştir ve maksimum izin verilebilecek arsenik konsantrasyonunun ise 0.05 mg / L olması gerektiğini saptamıştır (Ferguson ve Gavis, 1972; Canıyılmaz, 2005). Dünya Sağlık Örgütü (WHO) 1984 yılında aynı konsantrasyonu 50 µg / L olarak kabul etmesine rağmen, arseniğin kanserojen ve uzun süreli sağlık etkileri üzerine çalışmalar devam etmiş ve 50 µg / L olan maksimum kirlenme seviyesinin (MCL) yeniden değerlendirmesini teşvik etmiştir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) 1993 yılında tavsiye edilen arsenik konsantrasyonunu 10 µg / L 'ye düşürmüştür, Çevre Koruma Örgütü (EPA) ise 2002 yılında yeniden gözden geçirilmiş olan, yeni maksimum kirlenme seviyesini (MCL) 10 µg / L olarak bildirmiştir (Canıyılmaz, 2005).

Ülkemizde içme ve kullanma sularında arsenik için izin verilen sınır değer 2005 yılının şubat ayına kadar 50 µg/L idi. Bu tarihten itibaren *İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hk.Yönetmelik* gereği izin verilen sınır değer 10 µg/L 'e indirilmiş ve 3 yıllık bir geçiş süresi öngörülmüştür. Buna göre Şubat 2008'den itibaren ülkemizde izin

verilen sınır değeri 10 µg/L olarak uygulanmakta ve içme ve kullanma sularının standardı olarak aranmaktadır.

2.2 Arsenik Giderim Metotları

Yüzeysel ve yeraltı sularından arsenik giderim metodu, su kalitesine, arıtma tesisinin amacına, tesisin maliyetine ve tesisin arıtma birimlerine bağlı olarak seçilir (Jekel ve Amy, 2006). Arsenik gidermedeki etkinlik açısından yükseltgenme basamağı en temel faktörlerden biridir. Arsenit pH 6-9 arasında nötr yüzey yüküne sahiptir. Bu form kolay giderilemez. Arsenat ise doğal pH değerlerinde negatif yüzey yüküne sahiptir ve etkin şekilde giderilebilir (Petruşevski, 2007).

2.2.1 Çöktürme prosesleri

2.2.1.1 Pıhtılaştırma/yumaklaştırma/çöktürme

Metal tuzları ile koagülasyon ve çöktürme prosesi, arsenik giderimi amacıyla en yaygın kullanılan metoddur. En yaygın olarak kullanılan koagülantlar alum ve demirklorürdür. Demir klorür %81-100, alum ise % 85-92 arasında giderim sağlar (Kohnhorst, 2000).

Koagülasyon mekanizması şu şekildedir: Alum ve demir klorür çözeltide çözüldükten sonra amorf yapıda hidrus alüminyum oksit (HAO) ve demir oksiti (HFO) meydana getirir. Bu metal hidroksitler flokları oluştururken diğer floklarla bütünleşmeye başlarlar. Floklar çökmek için yeterli ağırlığa ulaşana dek büyümeye devam eder. Flokların oluşumu ve çökme süreci içerisinde çözünebilir arsenik türleri fiziksel olarak bu prosese dahil olur. Ayrıca çözünebilir arsenik türleri çözünmez metal hidroksitlerin dış yüzeylerine adsorbe olurlar (Fujimoto, 2001).

Arsenit'in demirklorür, demirsülfat ve alum ile koagülasyonla giderimi karşılaştırılabilir koşullar altında arsenata göre daha az verimlidir (Hering, 1997; Edwards, 1994; Gullede and O'Conner, 1973; Sorg ve Logsdon, 1978; Lakshamanan, 2007).

Koagülant cinsi ve dozajı, suyun pH değeri, sudaki iyonların miktar ve özellikleri, giderim verimini etkileyen en önemli faktörlerdir (Lakshamanan; 2007).

Benzer giderim verimleri demirklorür ve alum ile As(V) üzerinde başarılı olurken, özellikle alum kullanıldığında As(III)'in giderim veriminin As(V)' e kıyasla daha az

olduğu saptanmıştır (Fujimoto, 2001). Bu nedenle giderim öncesi bir ön oksidasyona ihtiyaç duyulur. Arsenik için kullanılan oksidanlar ozon, serbest klor, hipoklorit, permanganate, birmesit, mangan oksit, hidrojen peroksit ve fenton reaktifidir (<http://www.unu.edu/env/Arsenic/Ahmed.pdf>). Demir klorürün As(III)'i alumdan daha etkili biçimde gidermesinin nedeni ise, demir klorürün arseniti arsenata oksitlemesi ve oluşan arsenatı koagülasyonla gidermesidir (Edwards, 1994; Fujimoto, 2001).

As (V) giderimi demir ya da alum ile koagülasyonunda suyun kompozisyonuna pH 8 in altında daha duyarlıdır. As (III) ün giderimi suda bulunan diğer iyonlardan daha az etkilenir (Reddy, 2004).

Cheng ve diğerleri (1994) demirklorürün alümdan daha verimli olduğunu, alumun pH 7'de en yüksek giderim sağladığını, demir klorür ile yapılan çalışmada giderim veriminin pH 5.5-7 aralığında pH dan bağımsız olduğunu, ancak artan koagülant dozajı ile verimin arttığını gözlemlemişlerdir.

2.2.1.2 Kireçle yumuşatma

Kireçle yumuşatma arsenik giderimi için etkili olan diğer bir konvansiyonel arıtma prosesidir (Fujimoto, 2001).

Doğal sulardaki sertlik kalsiyum ve magnezyum bileşiklerinden kaynaklanır. Suya eklenen kireç pH'yı arttırmakta ve pH arttıka bikarbonat karbonata dönüşmekte ve kalsiyum karbonat ile birleşerek kalsiyum karbonat olarak çökmektedir. Bu arıtma metodu arsenik giderimi için de verimli bir prosestir (Reddy, 2004). Yumuşatma sırasında oluşan magnezyum hidroksit katısına tutunma mekanizması ile giderim sağlanır (Johnston ve diğer., 2001; Fujimoto, 2001). As (V) giderimi kalsiyum karbonat, magnezyum hidroksit ve demir hidroksit oluşumu ile arttırılmaktadır. As (V) ve As (III) için optimum pH yaklaşık olarak sırasıyla 10.5 ve 11.0'dir. Demir ilavesi As (V) giderimini arttırmaktadır (Veenstra ve diğer., 2004).

Sorg ve Longston yaptıkları çalışmada başlangıç arsenik konantrasyonu 400 µg/L ve pH 10.5 civarında %90'ın üzerinde verim sağlamışlardır. Arsenit ile yapılan çalışmada ise pH 11 civarında % 75 giderim sağlanmıştır. Dolayısıyla, kireçle yumuşatma prosesinden önce Arsenitin arsenata oksidasyonu giderim verimini arttıracaktır (Jekel ve Amy, 2006).

Kireçle yumuşatma sistemi kompleks bir arıtma prosesidir ve yüksek miktarlarda çamur oluşur. Yüksek arsenik konsantrasyonlarında çamurun uzaklaştırılması oldukça zor ve pahalı olmaktadır. Kireçle yumuşatma arıtma prosesinde ağır metal ve/veya sertlik gideriminin ikisi birden hedefleniyorsa seçilmelidir. Bununla birlikte ham sular yüksek arsenik konsantrasyonu ve yüksek sertliğin ikisine birden nadiren rastlanmaktadır (Jekel ve Amy, 2006).

2.2.2 Adsorbsiyon prosesleri

Aktif karbon, aktif alüminyum oksit, granüler demir hidroksit ve zeolit arsenik gideriminde en çok kullanılan adsorban maddelerdir.

Arsenik ve metal (hidro)oksitler arasındaki etkileşimlerin anlaşılabilmesi için arseniğin doğada taşınımının ve adsorbansların adsorbatif özelliklerinin tanımlarının tam olarak yapılması gerekmektedir (Guan, 2008).

Adsorbsiyonla arsenik gideriminde etkili olan faktörler pH, adsorbantların ön arıtımı ve suda bulunan diğer iyonlar ve organik bileşiklerdir (Ng, 2004).

2.2.2.1 Aktif alümina

Aktif Alümina, Alüminyum Oksit (Al_2O_3) granular formudur ve 200-300 m^2/g arasında değişen yüksek yüzey alanına sahiptir (Fujimoto, 2001; Xu, 2007). Aktif alum ile arıtım yöntemi içme suyundaki iyonların okside edilmiş aktif alüm yüzeyi üzerinde giderilmesini temel alan bir fiziksel /kimyasal işlemdir (Thirunavukkarasu, 2002; Çakmakçı, 2008).

Bu konuda yapılan birçok çalışma, içme suyundaki arsenik As(V) giderimi için Aktif Alumina'nın verimli bir arıtma yolu olduğunu kanıtlamıştır. Ancak, pH, rekabet halindeki iyonlar, arsenik oksidasyon aşaması ve boş yatak temas süresi gibi faktörler, Aktif Alumina ile arsenik giderimi üzerinde belirleyici etkilere sahiptir (Clifford, 1999; Thirunavukkarasu, 2002; Çakmakçı, 2008). En yüksek arsenik giderimi pH 5.5 ve 6 civarında elde edilmiştir. Arsenat arsenite oranla 20 kat daha kolay adsorbe edilmektedir (Clifford, 1999; Xu, 2007). pH 6'nın üstündeki değerlerde arsenik giderimi giderek azalmıştır (Rosenblum ve Clifford, 1984; Thirunavukkarasu, 2002; Çakmakçı, 2008). Buna karşılık 1996 yılında yapılan çalışmaların sonucu, As (V)'in Aktif Alumina üzerindeki adsorbsiyonunun pH 5.5-

8.5 arasında nispeten pH'dan bağımsız olduğunu göstermektedir (Vagliasindi ve diğ. 1996; Thirunavukkarasu, 2002).

Suda bulunan sülfat, klor, fosfat ve florün arsenik giderim verimini düşürdüğü gözlenmiştir (Rosenblum, 1984; Xu, 2007, Zhenzhong ve diğ. 2007). Sülfat ve klorürün Aktif Alümina ile arsenik gideriminde belirleyici bir etkiye sahip olduğu gözlenmesine rağmen, yapılan çalışmalar Sülfatın arsenatın adsorbsiyonunda çok az etkili olduğunu ve klorürün arsenatın adsorbsiyonunda etkili olmadığını göstermiştir (Vagliasindi ve diğ., 1996; Thirunavukkarasu, 2002).

2.2.2.2 Granüler demir hidroksit

Granüler demir hidroksit (GDH) in etkili bir arsenik adsorbantı olarak kullanımı Berlin Teknik Üniversitesi'nde geliştirilmiştir (Saha ve diğ. 2005). GDH, demir klorür çözeltisi ile nötralize edilerek ve sodyum hidroksit ile çökeltilerek üretilmektedir. Çökeltmesi esnasında kurutma işlemi uygulanmadığı için bütün gözenekleri tam olarak su ile dolmakta, böylece kullanışlı adsorpsiyon yüzeylerinin yüksek yoğunluğunu ve yüksek adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir (Driehaus ve diğ., 1998; Pal, 2001). GDH'in asıl uygulama alanları adsorpsiyonla doğal sulardan arsenat, arsenit ve fosfat giderimidir. Bununla birlikte suda çözülmüş bir çok bileşiğin uzaklaştırılması için örneğin, florür, molibden, selenyum, antimon, v.b. gibi uygulamaları da yapılabilir.

Amorf demir hidroksit üzerinde tüm arsenik türlerinin adsorpsiyonu için yapılan çalışmalarda bu maddenin aktif alüminyum okside göre 5 ila 10 kat daha verimli olduğu belirlenmiştir (Pierce ve Moore, 1982; Pal, 2001, Çakmakçı ve diğ.2008). Thirunavukkarasu ve diğ. (2002) tarafından GDH kullanılarak yapılan çalışmada pH 7.6 da As (III) ve As (V) üzerinde % 95 giderim sağlandığı gözlenmiştir.

2.2.3 İyon değişimi

İyon değişimi reçinede bulunan iyonlar ile besleme suyunda bulunan iyonların değiştirildiği bir fiziksel / kimyasal işlemdir. Reçine tercihli bir şekilde adsorbe edilmesi istenilen sorunlu olan kirleticiye göre seçilebilmektedir. İyonların değişimi besleme suyunun sürekli olarak reçine yatağının içerisinden geçirilmesi ile başarılmaktadır. Reçine tükenince, reçine yatağı iyon değişimi kolonunun daha önce reçineden değiştirilen ilk iyonların konsantre solüsyonuyla yıkanarak rejenere edilir.

Arsenikle kirlenmiş doğal yer altı suyu tipik olarak yüksek pH'dadır, bu da iyon değişimine diğer metodlara göre avantaj sağlamaktadır (Lakshmanan, 2007).

Anyon türlerinin gideriminde kullanılan kuvvetli baz formundaki anyon değişim reçineleri, arsenat gideriminde tercih edilen bir metottur, ancak arsenit iyon değişim metodu ile giderilemez (EPA, 2000; Xu, 2007). Bu reçine sadece pH 2.2' nin üzerinde negatif yüklü arsenat türünün giderilmesinde kullanılır (Fujimoto, 2001). Negatif yüklü arsenat reçine yüzeyindeki geçirim bölgelerine çekilir ve çözültüden verimli bir şekilde giderilir (Fujimoto, 2001). Ancak arsenitin pH 9.2' nin altındaki çözültüde yüksüz formda bulunmasından dolayı reçine tarafından giderimi söz konusu değildir. Bu nedenle eğer su arsenit ihtiva ediyorsa, daha iyi bir arıtma için ön oksidasyon prosesine ihtiyaç duyulur (Fujimoto, 2001).

2.2.4 Membran prosesler

Membran filtrasyonu yöntemi, sudaki birçok kirleticinin giderilmesinde kullanılan, güvenilirliği, ulaşılabilirliği, kurulum ve işletim kolaylığı gibi nedenlerle son yıllarda su arıtımı konusundaki yönetmeliklere ve standartlara cevap verebilecek yeni bir teknolojidir (Shih, 2005).

Basınçlı membran filtrasyonları basınç büyüklüğüne göre iki kategoride incelenmektedir; ters osmoz (RO) ve nanofiltrasyon (NF) gibi yüksek basınçlı membranlar, mikrofiltrasyon (MF) ve ultrafiltrasyon (UF) gibi düşük basınçlı membranlar. Yüksek basınçlı membranlar düşük basınçlı membranlara göre daha küçük gözenek büyüklüğüne sahip olduklarından ve bu gözeneklerden akışkanın geçebilmesi için daha fazla basınç gerektiğinden daha yüksek bir enerjiye ihtiyaç duyarlar. Yüksek basınçlı membranlar 50 psi'den 1000 psi'ye kadar basınç ile çalışmaktadırlar. Bu yüksek basınçlı prosesler öncelikle kirleticileri kimyasal difüzyon ile giderirler. Düşük basınçlı membranlar 5 psi'den 100 psi' ye kadar basınç ile çalışırken, kirleticileri öncelikle fiziksel bir eleme işlemiyle gidermektedirler (Shih, 2004).

Ters osmoz ve nanofiltrasyon gibi yüksek basınçlı membranlar çözünmüş arseniğin giderimi için uygun gözenek büyüklüğüne sahiptirler (Fujimoto 2001). Son dönemde yapılan çalışmalar 40 psi'den 400 psi'ye kadar değişen basınçlarda arseniğin hem indirgenmiş hem de okside olmuş formlarında RO ve NF'nin eşit etkilere sahip olduğunu göstermektedir. Bu nedenle özellikle yeraltı sularında arseniğin

indirgenmiş formda bulunması sebebiyle, membran proseslerinin arsenik giderimi için en uygun proseslerin başında geleceği görülmektedir. Ayrıca yapılan bir diğer çalışma ise arsenik giderimi için kullanılan membran prosesinin pH'dan bağımsız olduğunu göstererek pH ayarlamasına gerek kalmadan çalışma yapılabileceğini göstermiştir (Shih, 2004).

Membran proseslerinin en önemli dezavantajı membranların tıkanmasıdır. Demir, mangan, organik madde gibi içerikler membranların tıkanmasına yol açabilir. Bu nedenle membran sistemi kullanımından önce ham suda bir ön arıtma gereksinimini ortaya çıkarır.

Arsenik gideriminde membran filtrasyonun verimliliği artırılmamış sudaki kirleticilere ve karakteristik özelliklerine bağlı olarak değişiklik gösterir. Membran filtrasyonun verimliliği ham suda bulunan kirleticilere ve suyun karakteristiğine göre değişir (Petrusevski, 2007). Membran proseslerin adsorbsiyona göre avantajı giderim veriminin besleme suyu pH'ından ve suyun kimyasal kompozisyonundan daha az etkilenmesidir (Sato ve diğ., 2002, Amy ve Jekel, 2006).

Sato ve diğerleri (2002) yapmış oldukları çalışmada, Nanofiltrasyon membranlarının arsenatı %95 üzerinde giderdiğini gözlemlemişlerdir. Xia ve diğerleri (1998) başlangıç arsenik konsantrasyonları 20-90 mikrogram/L arasında değişen arsenik konsantrasyonları ile yapmış oldukları çalışmada As (V) giderim verimini %90-100, As (III) giderim verimini ise %10 civarında bulmuşlardır. Bu çalışmada aynı zamanda artan arsenik konsantrasyonu ile As (V) üzerinde giderim verimi artarken, As (III) giderim veriminin azaldığı gözlenmiştir.

Arsenik bileşiklerinin giderim verimi sodyum klorürün giderim verimiyle orantılıdır. Kang ve arkadaşları (2000) ters osmoz sistemleri ile yapmış oldukları çalışmada Arsenitin giderim veriminin pH 'ın 7'den 10'a arttırıldığında, giderim veriminin arttığını gözlemlemişlerdir.

3. MATERYAL VE METOD

Deneysel çalışmada arsenit giderimi için membran filtrasyonu ve koagülasyon/flokülasyon metodları kullanılmıştır. Membran filtrasyonu için ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon membranları, koagülasyon/ flokülasyon için ise kavanoz test deneyleri yapılmıştır.

3.1 Deney Düzeneklerinin Tanıtımı

3.1.1 Membran deney düzeneğinin tanıtımı

Deneylerde kullanılan laboratuvar ölçekli membran tesisi, membran üreticisi OSMONICS firmasından temin edilmiştir. Membran tesisi, laboratuvarda membranların performanslarının test edilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Deney tesisatı Şekil 3.1’ de gösterilmiştir.

Paslanmaz çelikten imal edilmiş bu pilot tesis, üç fazlı akım ile çalışan bir yüksek basınç pompasına sahiptir ve maksimum debisi yaklaşık olarak 1000 lt/saat’dir. Tesis yüksek basınç pompası, ince kartuş filtreler, membranın yerleştirildiği membran hücresi, membran hücre muhafazası, membrana girişte ve çıkışta olmak üzere iki adet manometre, yüksek basınç ayar vanası, soğutma sistemi, hidrolik el pompası ve 60 lt’lik bir besleme tankı ünitelerinden meydana gelmektedir (Koyuncu; 2002).

Membran hücresinin genişliği 21.6 cm, uzunluğu 16.5 cm ve yüksekliği 5.3 cm’dir. Membran hücre muhafazasının genişliği, 27.6 cm, uzunluğu 22.9 cm ve yüksekliği 20.3 cm’dir. Membran hücresi üstten basınç uygulanarak sıkıştırılmakta ve bu şekilde, uygulanan besleme akımındaki basınca dayanıklı olması sağlanmaktadır. Membran hücre muhafazasında bulunan piston uygulanan bu basıncın, besleme akımı basıncından büyük olması gerekmektedir. Membran hücre muhafazası piston sistemine uygulanan basınç, hidrolik el pompası ile gerçekleştirilmiştir. Hidrolik el pompası, KOPARAN KP1 modeldir. Depo hacmi 1.5 lt, depo çapı 60 mm, boyu 55 mm, deplasman hacmi 2.6 cm^3 ve bu pompa ile uygulanabilen maksimum basınç 100 bar’dır. Yüksek basınç pompası ile 70 bar’a kadar olan basınçlar temin edilebilmektedir. Yüksek basınç pompası, CAT Pumps’dan temin edilmiştir.

Besleme suyu tankı, 60 lt hacminde ve dairesel olarak polietilen bir malzemeden imal edilmiştir. Tesis, besleme tankı içine yerleştirilen bir soğutma tertibatına da sahiptir. Soğutma suyu olarak musluk suyu kullanılmıştır. Soğutma sistemi, bir ısı eşanjörü gibi çalıştırılmıştır. Besleme tankı içerisinde spiral olarak teşkil edilen ince borular içerisinden, musluk suyu geçirilmiş ve tanktaki sıcaklık 12-15 °C arasında sabit tutulmaya çalışılmıştır. Sıcaklıktaki oynama ± 2 °C mertebesinde olmuştur (Koyuncu; 2002).



Şekil 3.1 : Membran deney düzeneği.

Tanktaki besleme suyu ilk olarak kartuş filtreye gönderilmiştir. Kartuş filtreden geçen akım, yüksek basınç pompasına gelmekte, yüksek basınç pompasında basınçlandırıldıktan sonra membran hücre sine girmektedir. Membran hücre sine akım, konsantre akım ve süzüntü akımı olmak üzere ikiye ayrılmıştır. Konsantre akımı, besleme tankına geri devir ettirilirken, süzüntü akımı akıyı belirleyebilmek amacıyla Şekil 3.2'de gösterildiği gibi ayrı bir beherde toplanmıştır.

Membran pilot tesisi, el ile kontrol edilecek şekilde tasarlanmıştır. Basınç ayar vanası, tesis ilk olarak çalıştırıldığında tamamen açık konumda bırakılarak, basıncın sıfır olması sağlanmıştır. Daha sonra vana kısılarak, membrana uygulanan basınç artırılmış ve basınç istenen değere geldiği anda, vana o konumda tutulmuştur. Deneye başlamak için bir süre daha beklenerek, tesisin o basınçta kararlı konuma gelmesi sağlanmıştır.



Şekil 3.2 : Akımın belirlenmesi.

3.1.1.1 Membran deney düzeneğinde kullanılan membranlara ait teknik bilgiler

Deney düzeneğinde toplam alanı 155 cm² olan iki farklı nanofiltrasyon membranı ve üç farklı ultrafiltrasyon membranı kullanılmıştır. Kullanılan membran türlerine ait teknik bilgiler Çizelge 3.1 ve 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 : Deneysel çalışmalarda kullanılan ultrafiltrasyon membran türlerine ait bilgiler.

Parametreler	UC010T	UC100T	UC030T
Membran malzemesi	Selüloz	Selüloz	Selüloz
Maksimum işletme sıcaklığı	55 °C	55 °C	55 °C
Maksimum işletme basıncı	3 bar	3 bar	3 bar
pH aralığı	1-12	1-11	1-12
Akı	40 L/m ² .sa	200 L/m ² .sa	300 L/m ² .sa
Moleküler Ağırlık kesme sınırı(MWCO)	10 000 Da	100 000 Da	30 000 Da

Çizelge 3.2 : Deneysel çalışmalarda kullanılan nanofiltrasyon membran türlerine ait bilgiler.

Parametreler	NP010	NP030
Membran malzemesi	Hidrofilik polietersülfon	Hidrofilik polietersülfon
Maksimum işletme sıcaklığı	95°C	95°C
Maksimum işletme basıncı	40 bar	40 bar
pH aralığı	0-14	0-14
Akı	200 L/m ² .sa	40 L/m ² .sa
Moleküler Ağırlık kesme sınırı(MWCO)	1000 Da	150-300 Da
Giderim Yüzdesi- NaCl çözeltisi için	% 5-15	% 25-35

3.1.2 Kavanoz test deney düzeneğinin tanıtımı

Deneyleyler, Triton Electronics marka 6 pedallı Kavanoz Testi aparatı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kavanoz testlerinde kullanılan beherler 1 lt kapasitelidir. Kavanoz Test çalışma koşulları 1 dak. 120 devir/dakika hızlı karıştırma, 20 dak. 20 devir/ dakika yavaş karıştırma ve 1 saat çöktirmeden oluşmaktadır. Kavanoz Test Deneş Düzenegİ Şekil 3.3'te gösterilmiştir.



Şekil 3.3 : Kavanoz test deney düzeneğİ.

3.2 Kimyasallar

Deneysel çalışmalarda, Merck firmasından temin edilmiş olan Sodyum Arsenit Çözeltisi kullanılmıştır. 1 L NaAsO₂ (sodyum arsenit) çözeltisi 1.01 kg ağırlığa sahip olup, 1 ml çözelti içerisinde 0.006495 gr NaAsO₂ ihtiva etmektedir. 0.1 N normalitedeki çözelti 0.05 M molariteye sahiptir. Koagülant olarak Demir (II) sülfat (FeSO₄.7H₂O) ve Demir (III) klorür (FeCl₃.6H₂O) çözeltileri, oksidan olarak 5 mg/L

Sodyum Hipoklorit (NaOCl) çözeltisi ve pH ayarı için 0.1 normalitelerde Sodyum Hidroksit Çözeltisi (NaOH) ve Nitrik Asit Çözeltisi (HNO₃) kullanılmıştır.

3.3 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Suyun Özellikleri

Deneylerde Çizelge 3.3' de özellikleri verilen musluk suyu kullanılmıştır. Sodyum Arsenit çözeltisi kullanılarak hazırlanan arsenit Çizelge 3.3' de verilen özellikteki musluk suyunun içerisine 50 µg/L, 75 µg/L ve 100 µg/L konsantrasyonlarında olacak şekilde ilave edilmiştir.

Çizelge 3.3 : İSKİ içme suyu özellikleri.

Parametreler	Değerler
Sodyum (mg/L)	53,8
Magnezyum (mg/L)	10,3
Kalsiyum (mg/L)	51,8
Klorür (mg/L)	99
Sülfat (mg/L)	81
pH	6,5-7,0
TOC (mg/L)	2,5-3,5
Sıcaklık (°C)	18-19
Alkalinite (mgCaCO ₃ /L)	100-150
Sertlik (mgCaCO ₃ /L)	159
Fe (mg/L)	<0,05
Mn(mg/L)	<0,05

3.4 Parametrelerin Ölçümü

pH ve sıcaklık ölçümü WTW 315-i pH metre kullanılarak yapılmıştır.

Toplam Arsenik; Varian Vista – MPX CCD Simultaneous marka Induced Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer (ICP-OES) kullanılarak TS EN ISO 11885 Su Kalitesi – 33 Element Tayini – ICP Atomik Emisyon Spektrofotometrik Metoduna göre KASKİ (Kayseri Su ve Kanalizasyon İdaresi) Genel Müdürlüğü yetkililerince ölçülmüştür. Analizlerin yapıldığı ICP-OES Şekil 3.4'de görülmektedir.



Şekil 3.4: Analizlerde kullanılan ICP-OES'in görünümü.

Bu metodun prensibi, optik spektroskopi tekniği ile atomik emisyon şiddetinin ölçülmesidir. Numune püskürtülerek elde edilen aerosol, uyarılmanın meydana geldiği plazma içine gönderilir. ICP cihazı tarafından karakteristik atomik emisyon çizgi spektrumu üretilir. Spektrum, bir spektrofotometre yardımıyla dalga boylarına ayrılır ve çizgilerin şiddeti dedektör yardımıyla izlenir. Dedektörden alınan sinyaller bir bilgisayar sistemi yardımıyla işlenir ve kontrol edilir. Eser element tayinlerinde farklı zemin etkileri için, bir zemin düzeltme tekniği kullanılır.

3.5 Membran Besleme Suyunun Hazırlanması

2 farklı Nanofiltrasyon membran prosesi ile arsenik gideriminde 50 µg/L, 75 µg/L ve 100 µg/L arsenit konsantrasyonları ile çalışılmıştır. 3 farklı ultrafiltrasyon membran prosesi ile olan çalışmalarda ise 100 µg/L arsenit konsantrasyonu ile çalışılmıştır.

3.6 Membran Deneylerinin Yürütülmesi

Arsenit giderimi için ilk aşamada iki farklı nanofiltrasyon membranı kullanılarak, her bir membran için 3 farklı arsenik konsantrasyonunda, oksidasyonlu ve oksidasyonsuz olmak üzere dört ayrı basınçta deneyler gerçekleştirilmiştir. Her bir sistem 2 saat

çalıştırılmış ve öncelikle her sistemin başlangıcında besleme suyu tankındaki hamsudan numuneler alınmıştır. Daha sonra her yarım saatte bir 5 bar şeklinde basınçlar artırılmış ve 5, 10, 15 ve 20 barlık basınçlar altında çalışılmıştır. Yine aynı şekilde membran süzüntü suyundan numuneler alınmış ve 2.saat sonunda son numune alındıktan sonra sistem durdurularak bir sonraki çalışma için hazır hale getirilmiştir.

İkinci aşamada ise üç farklı ultrafiltrasyon membranıyla oksidasyonlu, oksidasyonsuz ve koagülant enjekte edilerek deneyler gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada ise 3 farklı ultrafiltrasyon membranı ile 100 µg/L arsenit konsantrasyonu ile çalışmalar oksidasyonlu, oksidasyonsuz ve FeCl₃ koagülantının çalışmanın başlamasıyla besleme tankına verilmesiyle deneyler yürütülmüştür.

Her bir sistem 2 saat çalıştırılmış ve öncelikle her sistemin başlangıcında besleme suyu tankındaki hamsudan numuneler alınmıştır. Daha sonra saatte bir membran süzüntü suyundan numuneler alınmış ve 2.saat sonunda son numune alındıktan sonra sistem durdurularak bir sonraki çalışma için hazır hale getirilmiştir.

Nanofiltrasyon membranları ile yapılan deneysel çalışmalarda işletme şartları çizelge 3.4'de gösterilmiştir. Giriş konsantrasyonu, oksidasyon durumu ve membran türünün, giderim verimi ile akı değişimi üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir.

Çizelge 3.4 : Membran işletme şartları.

Membran Tipi	Arsenit konsantrasyonu (µg/L)	Oksidasyon Durumu	İşletme Basıncı (bar)
NP010	50	Var	5, 10, 15, 20
NP010	75	Var	5, 10, 15, 20
NP010	100	Var	5, 10, 15, 20
NP010	50	Yok	5, 10, 15, 20
NP010	75	Yok	5, 10, 15, 20
NP010	100	Yok	5, 10, 15, 20
NP030	50	Var	5, 10, 15, 20
NP030	75	Var	5, 10, 15, 20
NP030	100	Var	5, 10, 15, 20
NP030	50	Yok	5, 10, 15, 20
NP030	75	Yok	5, 10, 15, 20
NP030	100	Yok	5, 10, 15, 20

3.7 Kavanoz Test DeneYlerinin Yürütülmesi

Kavanoz testi ile yapılan çalışmalarda ise beherlere 2.5, 5 ve 10 mg/L konsantrasyonlarında koagülant olarak demirsülfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ve demir klorür ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) eklenmiştir. Arsenik oksidasyonunu gerçekleştirmek için 500 ml numune hacmine 6.25 mg/L konsantrasyonunda sodyum hipoklorit çözeltisi eklenmiştir. Kavanoz Testinin karıştırma şartları 1 dakika boyunca 120 devir/dakikada hızlı karıştırma ve 20 dakika boyunca 20 devir/dakika yavaş karıştırma koşullarından oluşmaktadır. pH 6, 7 ve 8 olacak şekilde ayarlanmıştır. Koagülasyondan işleminin ardından beherlerde bulunan su numuneleri 1 saat boyunca çökelme işlemine tabi tutulmuş ve ardından üst fazdan numune alınarak arsenik analizi yapılmak üzere 1 N HNO_3 asidi ile korumaya alınmıştır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yapılan deneysel çalışmalarda, üç farklı Arsenit konsantrasyonu (50, 75 ve 100 µg/L) ve okside edilmiş Arsenit (III) (50, 75 ve 100 µg/L) için iki tür nanofiltrasyon membranı dört farklı basınç altında denenmiştir.

4.1 Nanofiltrasyon Membranları ile Yapılan Deneysel Çalışmalar

Nanofiltrasyon membranları ile yapılan çalışmalarda giriş konsantrasyonu, oksidasyon durumu ve membran türünün, giderim verimi ile akı değişimi üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir.

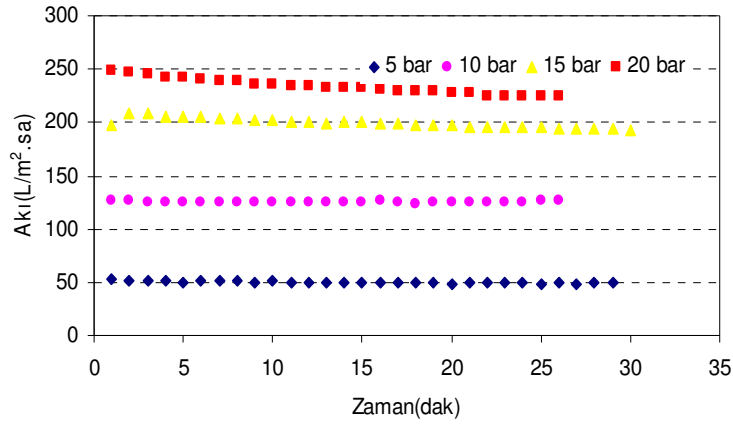
4.1.1 NP010 membran tipi için elde edilen sonuçlar

NP010 membran tipi için giderim verimi ile akıdaki değişim, üç farklı arsenit konsantrasyonu için oksidasyonlu ve oksidasyonsuz olmak üzere ele alınmıştır.

4.1.1.1 50 µg/L arsenit konsantrasyonu

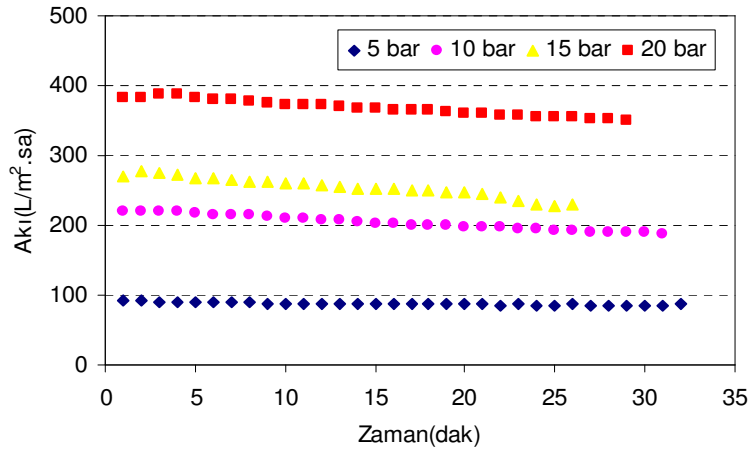
Şekil 4.1' de okside edilmiş durumda akının basınçla değişimi görülmektedir. 5 ve 10 bar basınçlarında akıda zamanla önemli bir değişiklik gözlenmez iken 15 bar basıncında ilk 10 dakika sonunda ve 20 bar basıncında ise ilk dakikalardan itibaren akıda düşüş olduğu görülmektedir. Akının artması, yani membrandan geçen miktarın fazla olması sebebiyle membran yüzeyinde kirlenici birikim hızı artacaktır. Bu hızlı birikimin, membranda kısa sürede belirgin bir akı azalmasına, yani membranın tıkanmasına sebep olduğu düşünülmektedir.

Şekil 4.2'de oksidasyonsuz durumda 50 µg/L arsenit konsantrasyonu için akının farklı basınçlar altında zamana göre değişimi görülmektedir. Basınç artışı ile akılarda artmıştır. 5, 10, 15 ve 20 bar basınç değerlerinde akı zamanla azalmıştır. 10, 15 ve 20 bar basınçlarında akı azalması ilk dakikalardan itibaren belirgin bir şekilde görülmektedir.



Şekil 4.1 : 50 µg/L okside edilmiş arsenit konsantrasyonunda farklı basınçlar altında akının zamanla değişimi (NP010 membranı).

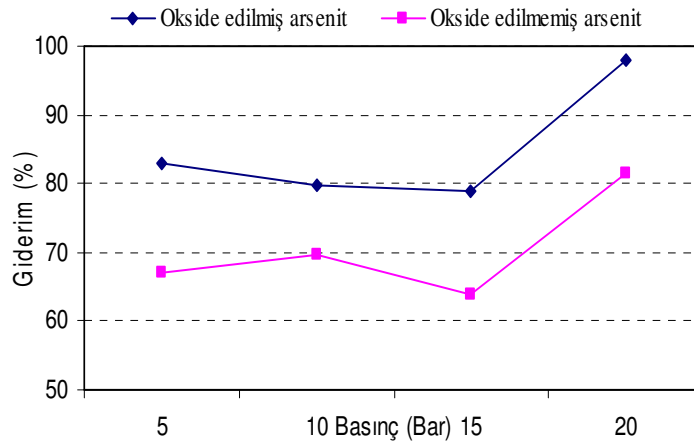
Şekil 4.1 (okside edilmiş) ile Şekil 4.2 (okside edilmemiş) mukayese edildiğinde akı değerleri arasında yaklaşık % 100 oranında bir fark görülmektedir. Okside edilmiş halde 5 bar basınç altında ilk dakikadaki akı değeri 50 L/m²-sa iken okside edilmemiş halde 5 bar basınç altında akı değeri yaklaşık 100 L/ m²-sa'dir. Bu durum, membranın gözeneklerinde geçen kirletici miktarının oksidasyonlu duruma göre daha fazla olması ve sonuç olarak akının artması şeklinde açıklanabilir. Ayrıca arsenit giderimi için oksidasyonun önemini de göstermektedir.



Şekil 4.2 : 50 µg/L okside edilmemiş arsenit konsantrasyonunda farklı basınçlar altında akının zamanla değişimi (NP010 membranı).

Şekil 4.3'de 50 µg/L arsenit konsantrasyonunda okside edilmiş ve okside edilmemiş arsenit için giderim verimlerinin basınca bağlı olarak karşılaştırmalı grafiği verilmiştir. Şekil 4.3'de görüldüğü gibi 5-15 bar basınç aralığında giderim verimleri

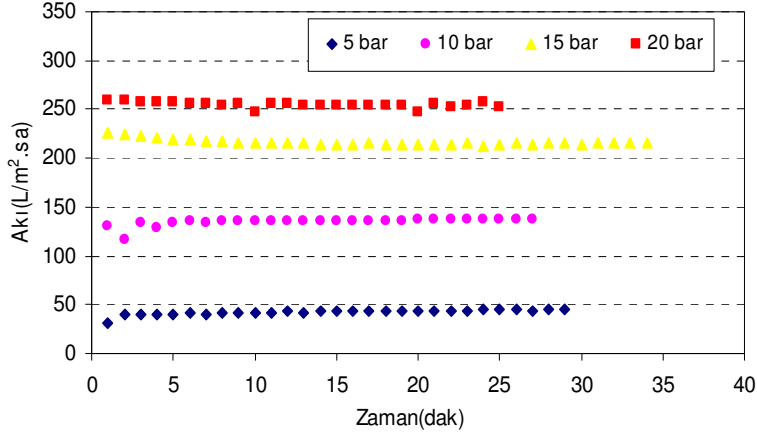
artış oranı birbirine yakın gözlenmiş olup, her iki durumda ise 20 bar basınç altında giderim veriminde önemli miktarda artış olmuştur. Oksidasyon sonucu çözeltideki partikül büyüklükleri artmakta, bu da gözeneklerden geçen arsenit miktarının (dolayısıyla konsantrasyonun) azalmasına yol açmaktadır. Oksidasyon sonucu giderim veriminin basınca bağlı olarak %78–98 arasında değiştiği görülmektedir. En düşük giderim verimine 15 bar ve en yüksek giderime ise 20 bar basınç altında ulaşılmıştır. Bu durum akının artmasıyla membran yüzeyinde daha fazla kirletici birikimi olduğunu yani Şekil 4.1’de 20 bar basınç altında akının ilk dakikalardan itibaren azalmasının sebebini açıklamaktadır.



Şekil 4.3: Giderim veriminin basınca ve oksidasyon durumuna göre değişimi (50 µg/L okside edilmemiş arsenit, 50 µg/L okside edilmiş arsenit, NP010 membranı).

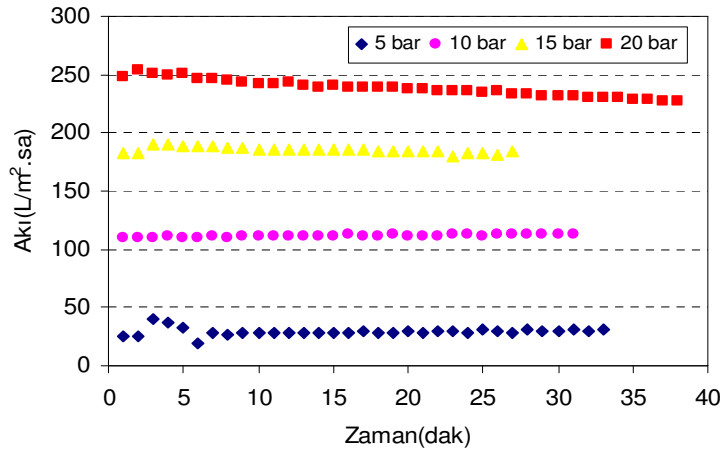
4.1.1.2 75 µg/L arsenit konsantrasyonu

Şekil 4.4’de 75 µg/L okside edilmiş arsenit konsantrasyonunda akının farklı basınçlar altında zamana göre değişimi görülmektedir. Basınç artışı ile akı miktarda artmıştır. 5 bar’dan 10 bar’a basınç artırıldığında akı artışı % 200-250 aralığında değişmiş ve 10 bar’dan 15 bar’a basınç artışında akı artışı % 50 oranında olmuştur. En düşük akı artışı 15 bar’dan 20 bar’a basıncın artmasında % 23 oranında görülmüştür. Şekil 4.4’da akının zamanla değişimi de görülmektedir. Akıda zamanla çok belirgin bir değişimin olmadığı görülmektedir.



Şekil 4.4 : 75 µg/L okside edilmiş arsenit konsantrasyonunda farklı basınçlar altında akının zamanla değişimi (NP010 membranı).

Şekil 4.5'de 75 µg/L okside edilmemiş arsenit konsantrasyonunda akının farklı basınçlar altında zamana göre değişimi gösterilmektedir. Basınç artışıyla akılarda da artışlar görülmektedir. 5, 10, 15 ve 20 bar basınç artışlarında akıdaki artış miktarı yaklaşık 50–70 L/m².sa aralığındadır. Akı miktarının zamanla değişimi incelendiğinde 5 ve 10 bar basınçlarında belirgin bir değişimin olmadığı görülmektedir. Ancak 15 ve 20 bar basınçlarında da ilk 10 dakikadan sonra akıda bir azalma olduğu görülmektedir. Bu durum membran yüzeyinde daha fazla kirlenici birikiminin olduğunu göstermektedir. Akı değerleri okside edilmiş durumda mukayese edildiğinde pek bir farkın olmadığı görülmektedir. Bu durum, okside edilmiş ve edilmemiş durumun akı açısından bu çalışma verileri doğrultusunda pek önem arz etmediğini göstermektedir.



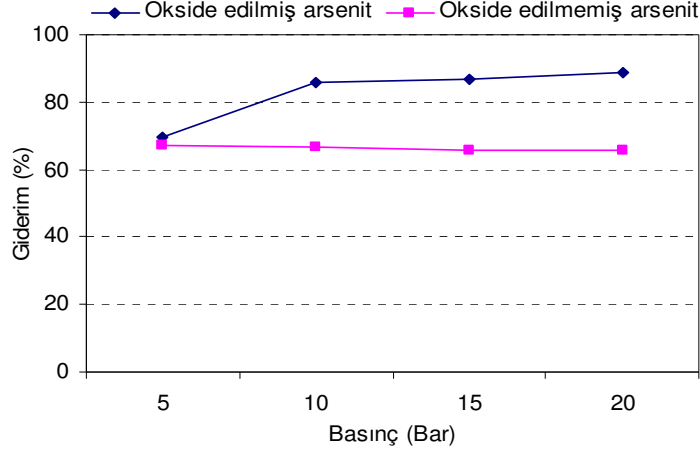
Şekil 4.5 : 75 µg/L okside edilmemiş arsenit konsantrasyonunda farklı basınçlar altında akının zamanla değişimi (NP010 membranı).

Şekil 4.6'da 75 µg/L arsenit konsantrasyonunda okside edilmiş ve okside edilmemiş arsenit için giderim verimlerinin basınca bağlı olarak karşılaştırmalı grafiği verilmiştir.

Okside edilmiş durumda membrana uygulanan basınç arttırıldıkça giderim veriminde artış gözlenmektedir. 5 bar'dan 10 bar'a geçişte giderim verimi % 70'lerden % 85'lere kadar artmıştır. Ancak 10 bar'dan 15 bar'a ve 15 bar'dan 20 bar'a basınç arttırıldığında giderim verimi ancak % 2-5 aralığında artmıştır. En yüksek giderim verimine 20 bar basınç altında ulaşılmıştır ve verim % 90 seviyelerindedir. Bu arsenit konsantrasyonundaki çalışma için maksimum konsantrasyon sınırı olan 10 µg/L arsenik değeri ancak 20 bar basınç altında sağlanabilmektedir. Giderim verimi artması ile akının azalması beklenmektedir. Bu konsantrasyondaki çalışmada 5 bar'dan 10 bar'a geçişte diğer basınç değerleri arasında geçişlerdekinden daha fazla akı ve giderim verimi artışı sağlanmıştır. Bu konuda daha detaylı çalışmalara ihtiyaç olduğunu göstermektedir.

Okside edilmemiş durumda giderim veriminin 5-20 bar basınç aralığında % 65-67 aralığında değiştiği gözlenmiştir. Basıncın artışı ile giderim verimi azalmaktadır. Bunun sebebi membran yüzeyinde biriken arsenitlerin düşük basınçlarda geçemediği membrandan basınç artışıyla yani sürücü kuvvetin etkisi ile geçmesi olarak düşünülmektedir.

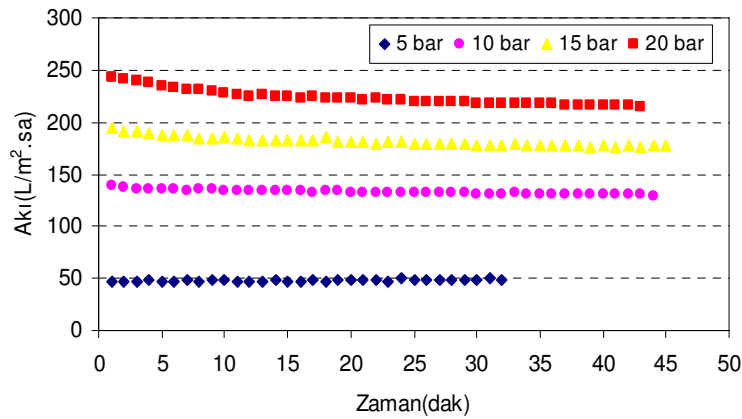
Okside edilmiş ile okside edilmemiş arsenit giderim verimleri arasında 5 bar basınçta pek bir fark bulunmamaktadır. Ancak 10 bar'dan itibaren artan basınç değerlerinde okside edilmiş durumda giderim verimi % 90 lara kadar artarken okside edilmemiş durumda giderim verimi % 65'lere kadar düşmüştür. Bunun sebebi basınç artışları olmasına rağmen arsenata çevrilen arsenitin membrandan geçemediği ve membran yüzeyinde biriken okside olmayan arsenitin ise basınç artışı ile membrandan geçebilmesidir.



Şekil 4.6 : Giderim veriminin basınca ve oksidasyon durumuna göre değişimi (75 µg/L okside edilmemiş arsenit, 75 µg/L okside edilmiş arsenit, NP010 membranı).

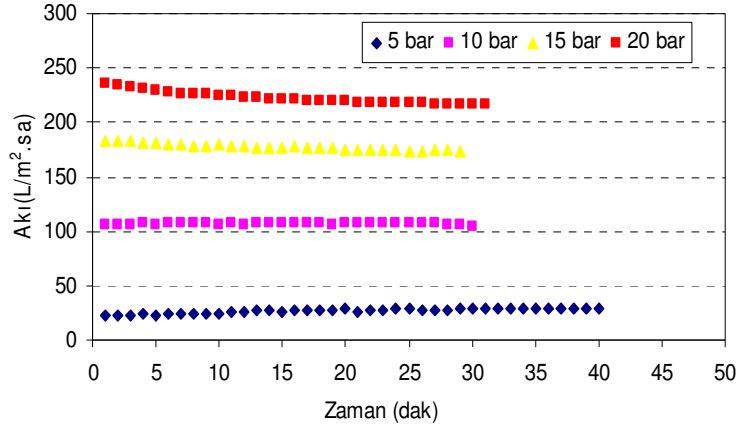
4.1.1.3 100 µg/L arsenit konsantrasyonu

Şekil 4.7’de 100 µg/L okside edilmiş arsenit konsantrasyonu için akının farklı basınçlar altında zamana bağlı olarak değişimi gösterilmektedir. Akı diğer çalışmalarda olduğu gibi basınçla artmıştır. 5 bar basınçta zamanla akının pek değişmediği ve 10 bar basınçta ise ilk 10 dakikadan sonra ihmal edilecek mertebede azaldığı görülmektedir. 15 ve 20 bar basınçlarında ise ilk dakikalardan itibaren akıda azalma görülmektedir.



Şekil 4.7: 100 µg/L okside edilmiş arsenit konsantrasyonunda farklı basınçlar altında akının zamanla değişimi (NP010 membranı).

Şekil 4.8’de 100 µg/L okside edilmemiş arsenit konsantrasyonunda farklı basınçlar altında akının zamanla değişimi görülmektedir. 5 ve 10 bar basınçlarda akıda zamanla önemli bir değişim olmaz iken 15 ve 20 bar basınç altında yapılan çalışmalarda akıdaki azalma daha belirgindir.

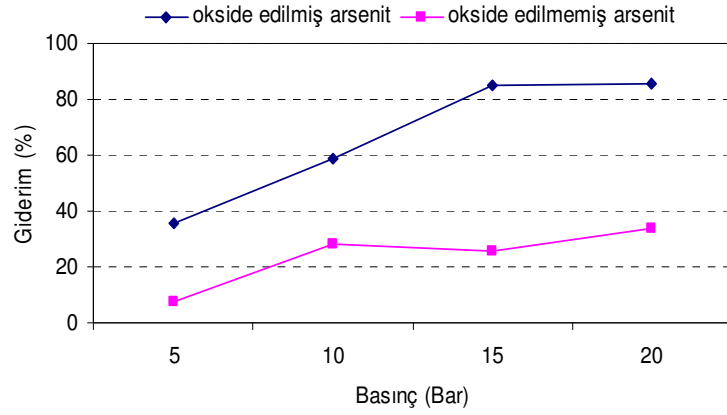


Şekil 4.8 : 100 µg/L okside edilmemiş arsenit konsantrasyonunda farklı basınçlar altında akının zamanla değişimi (NP010 membranı).

Şekil 4.9’de 100 µg/L arsenit konsantrasyonunda okside edilmiş ve okside edilmemiş arsenit için giderim verimlerinin basınca bağlı olarak karşılaştırmalı grafiği verilmiştir.

Oksidasyonlu durumda giderim verimi basınç arttıkça artmış ve en yüksek giderim verimine 20 bar basınç altında ulaşılmıştır. 5 bar basınç altında yapılan çalışmada ise giderim verimi %32 civarında olmuştur. Arsenit konsantrasyonu arttıkça daha az basınçlarda çalışılması arsenik giderimi için çok yetersiz olmaktadır.

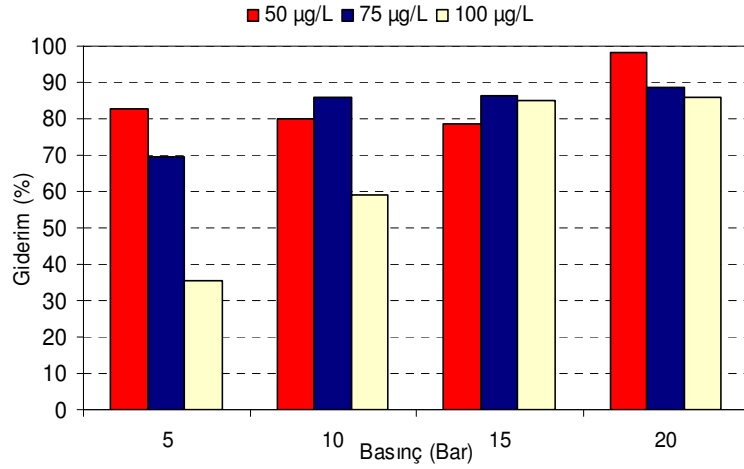
Oksidasyonsuz durumda 5 bar basınç altında yapılan çalışmada %9 olan giderim verimi, 20 bar basınç altında %32’ye çıkmıştır. Basıncın artmasının giderim verimi üzerine çok fazla etkisi olmamıştır. Oysaki okside edilmiş durumda basınç artmasının giderim verimi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. Oksidasyonlu durumda arsenit okside edilerek uzaklaştırılması daha kolay olan arsenat formuna dönüştürmeninde etkisi ile daha yüksek giderim verimi elde edilmiştir. Çünkü yüksüz olan arsenitin yüzey yükü oksidasyonla negatif hale getirilerek, membran yüzey yükü ile aynı olması sağlanmış ve elektriksel itme kuvvetleride etkili olmuştur.



Şekil 4.9 : Giderim veriminin basınca ve oksidasyon durumuna göre değişimi (100 µg/L arsenit 100 µg/L okside edilmiş arsenit, NP010 membranı).

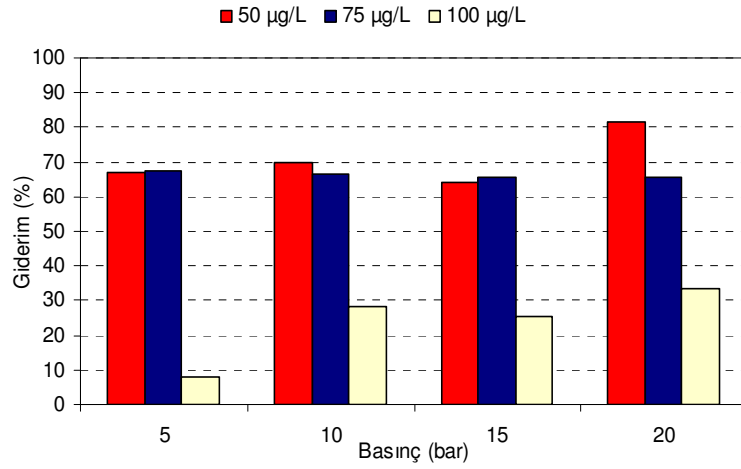
4.1.1.4 50, 75 ve 100 µg/L arsenit konsantrasyonu ve giderim veriminin karşılaştırılması

Şekil 4.10'da görüldüğü üzere başlangıç arsenit konsantrasyonu arttıkça giderim veriminde genel olarak azalma gözlenmektedir. 10 ve 15 bar basınç altında yapılan çalışmalarda en yüksek giderim verimi 75 µg/L okside edilmiş arsenit konsantrasyonunda elde edilmiştir.



Şekil 4.10: Giderim veriminin basınç ve başlangıç okside edilmiş arsenit konsantrasyonuna göre değişimi (50, 75 ve 100 µg/L okside edilmiş arsenit; NP010 membranı).

Şekil 4.11’de görüldüğü üzere en yüksek giderim verimine 20 bar basınç altında 50 µg/L arsenit konsantrasyonunda ulaşılmıştır. 100 µg/L arsenit konsantrasyonunda yapılan çalışmalarda verim %30’un altında kalmıştır. Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’nin birlikte değerlendirilmesi, oksidasyonun giderme verimine etkisini belirgin bir şekilde göstermektedir. Konsantrasyon arttıkça oksidasyonun giderme verimine etkisi daha da artmaktadır.



Şekil 4.11: Giderim veriminin basınç ve başlangıç arsenit konsantrasyonuna göre değişimi (50, 75 ve 100 µg/L arsenit; NP010 membranı).

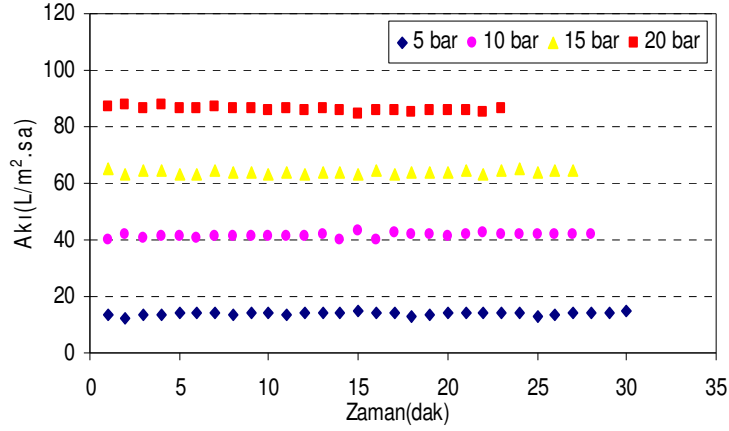
4.1.2 NP030 membran tipi için elde edilen sonuçlar

Kullanılan diğer nanofiltrasyon membranı NP030’dur. NP030 membran ile yapılan yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar aşağıda alt başlıklar halinde verilmektedir.

Çalışmalar oksidasyonlu ve oksidasyonsuz olmak üzere 5, 10 15 ve 20 bar basınçlarında gerçekleştirilmiştir.

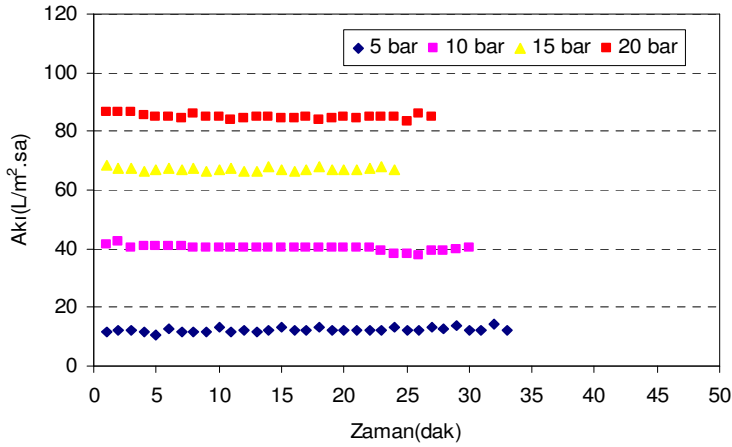
4.1.2.1 50 µg/L arsenit konsantrasyonu

Şekil 4.12’de 50 µg/L okside edilmiş arsenit konsantrasyonunda farklı basınçlar altında akının zamanla değişimi görülmektedir. Basınç değerine bağlı olarak akılarda artış meydana gelmiştir. En düşük akı 5 bar basınçta yaklaşık 12 L/m².sa ve en yüksek akı ise 20 bar basınç altında yaklaşık 88 L/m².sa olarak değişmektedir. Tüm basınç değerlerinde akıda zamanla önemli bir değişim gözlenmemiştir.



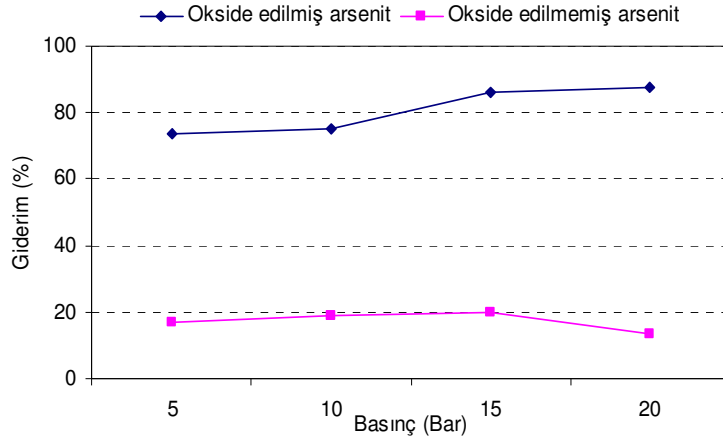
Şekil 4.12 : 50 µg/L okside edilmiş arsenit konsantrasyonunda farklı basınçlar altında akının zamanla değişimi (NP030 membranı).

Şekil 4.13’de 50 µg/L okside edilmemiş arsenit konsantrasyonunda farklı basınçlar altında akının zamanla değişimi görülmektedir. Şekil 4.12’ye benzer basınç-akı artışı ve zaman-akı değişimi görülmektedir.



Şekil 4.13 : 50 µg/L okside edilmemiş arsenit konsantrasyonunda farklı basınçlar altında akının zamanla değişimi (NP030 Membranı).

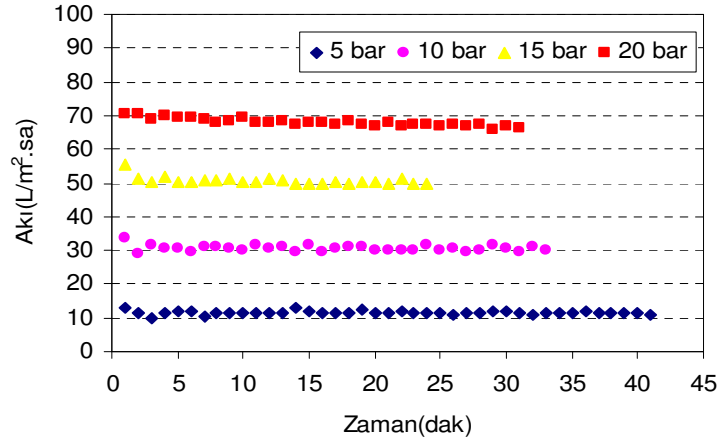
Şekil 4.14’ de 50 µg/L arsenit giderim veriminin basınca ve oksidasyon durumuna göre değişimi görülmektedir. Oksidasyon olması durumunda giderim verimi %72- %88 ve oksidasyonsuz durumda ise %11 ile %20 arasında değişmektedir. Bu nanofiltrasyon membranında oksidasyonlu durumda arsenik gideriminin artışı görülmektedir. Basınç artışları oksidasyonsuz durumda giderim verimini etkilememektedir.



Şekil 4.14 : Giderim veriminin basınca ve oksidasyon durumuna göre değişimi (50 µg/L arsenit, 50 µg/L okside edilmiş arsenit, NP030 membranı).

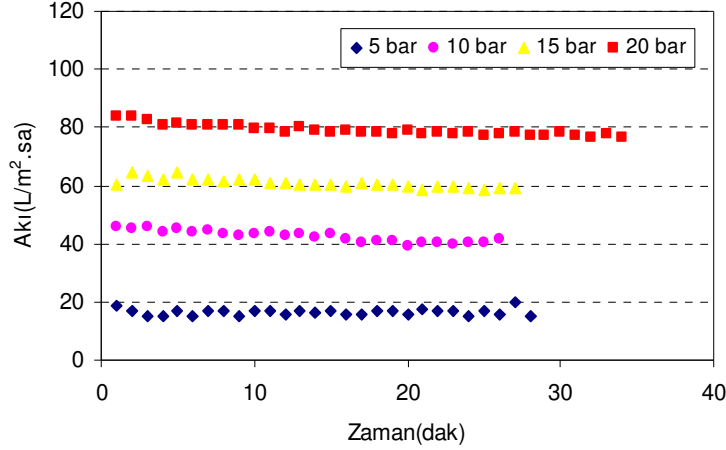
4.1.2.2 75 µg/L arsenit konsantrasyonu

Şekil 4.15’de 75 µg/L okside edilmiş arsenit konsantrasyonunda farklı basınçlar altında akının zamanla değişimi görülmektedir. İlk dakikalarda akıda ihmal edilebilecek mertebede bir azalma meydana gelmektedir. 20 bar basınç değeri hariç diğer basınç değerlerinde zamanla akıda önemli bir değişiklik görülmemektedir. 20 bar basınçta ise zamanla çok az bir akı düşüşü olmaktadır. Basınç artışı ile akı değerlerinde de artmalar görülmektedir.



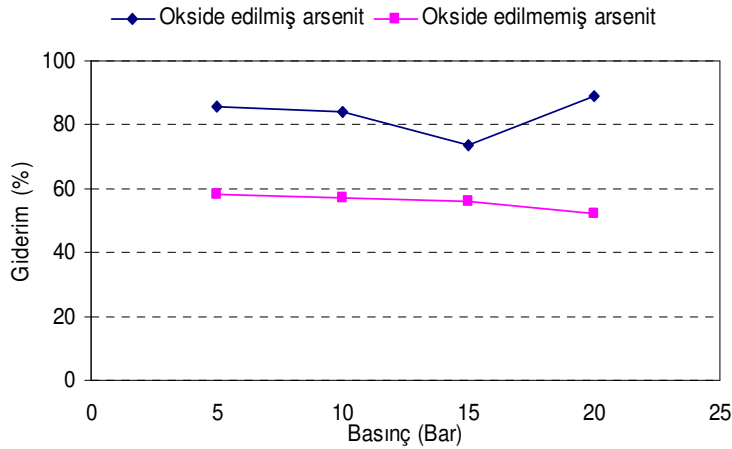
Şekil 4.15 : 75 µg/L okside edilmiş arsenit konsantrasyonunda farklı basınçlar altında akının zamanla değişimi (NP030 membranı).

Şekil 4.16’de 75 µg/L okside edilmemiş arsenit konsantrasyonunda farklı basınçlar altında akının zamanla değişimi görülmektedir. 10, 15 ve 20 bar basınçlarda yapılan çalışmalarda akının zamanla azaldığı 5 bar basınçta ise önemli bir değişim olmadığı görülmektedir.



Şekil 4.16: 75 µg/L okside edilmemiş arsenit konsantrasyonunda farklı basınçlar altında akının zamanla değişimi (NP030 membranı).

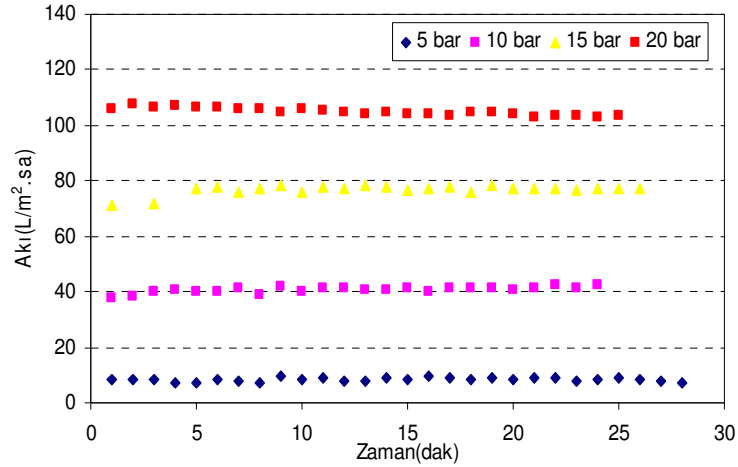
Şekil 4.17’de giderim veriminin basınca ve oksidasyon durumuna göre değişimi (75 µg/L arsenit) görülmektedir. Oksidasyonlu durumda 5 ile 20 bar basınç mukayese edildiğinde giderim verimi % 86’dan % 90’a çıkarken, oksidasyonsuz durumda giderim verimi aynı basınç değerleri için % 59’dan %52’lere kadar azalmıştır. Bu durum oksidasyonlu durumda basınç artırmanın azda olsa (%4) giderim verimini pozitif etkilediğini yani membranda tutulmayı artırdığı ve oksidasyonsuz durumda ise basınç artışı ile bu konsantrasyon değerinde %7’lik bir azalma oluşturduğu görülmektedir.



Şekil 4.17 : Giderim veriminin basınca ve oksidasyon durumuna göre değişimi (75 µg/L arsenit, 75 µg/L okside edilmiş arsenit, NP030 membranı).

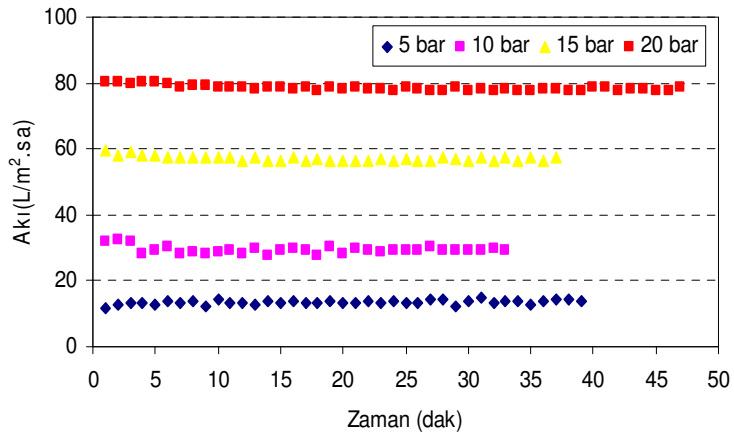
4.1.2.3 100 µg/L arsenit konsantrasyonu

Şekil 4.18’de 100 µg/L okside edilmiş arsenit konsantrasyonunda akının farklı basınçlar altında zamanla değişimi görülmektedir. 5 bardan 10 bara basınç artırıldığında yaklaşık % 300 civarında bir akı artışı olurken bu akı artış oranları 10 bardan 15 bara çıkıldığında % 100 ve 15 bardan 20 bara artırıldığında ise % 25 oranında artışı görülmektedir. Akı değerinde 4 basınç değerinde de zamanla önemli bir değişim gözlenmemiştir.



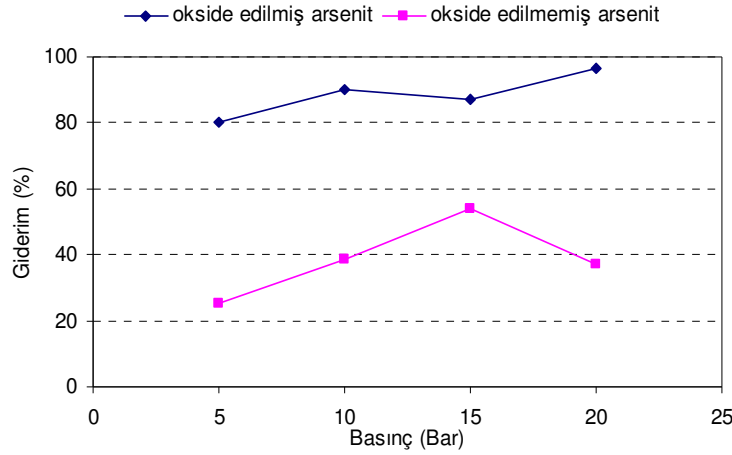
Şekil 4.18 : 100 µg/L okside edilmiş arsenit konsantrasyonunda akının farklı basınçlar altında zamanla değişimi (NP030 membranı).

Şekil 4.19’da, 100 µg/L okside edilmemiş arsenit konsantrasyonunda akının farklı basınçlar altında zamanla değişimi görülmektedir. Akı değerinin artışı 5 bardan 10 bara ve 10 bardan 15 bara artışlarda yaklaşık %100 oranında iken 15 bardan 20 bara basınç artırıldığında akı değeri yaklaşık %35 oranında artmıştır. Akı değerleri zamana bağlı olarak pek değişim göstermemiştir.



Şekil 4.19 : 100 µg/L okside edilmemiş arsenit konsantrasyonunda akının farklı basınçlar altında zamanla değişimi.

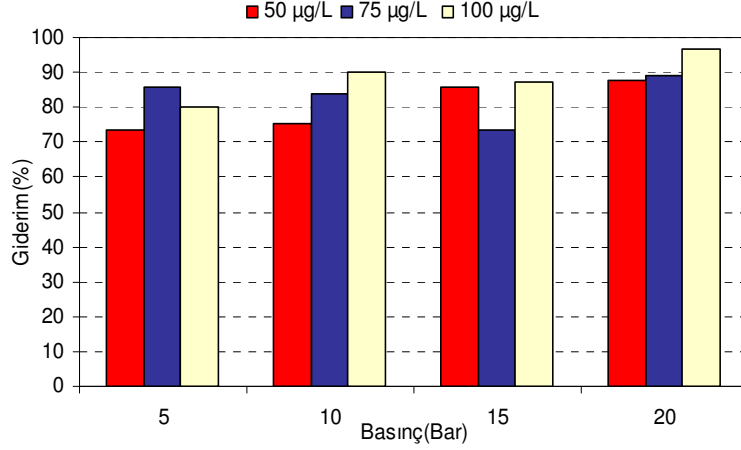
Şekil 4.20’de giderim veriminin basınca ve oksidasyon durumuna göre değişimi (100 µg/L arsenit) görülmektedir. Okside edilmiş durumda 5 bardan 20 bara basınç artırıldığında giderim verimi %80 %98’e artarken, oksidasyonsuz durumda giderim verimi 5 barlık artışlarla 15 bara kadar artmış (%27, % 39 ve %52) ve 20 bar’da ise dramatik bir şekilde azalmıştır (%38). Oksidasyonsuz durum için 15 bar değeri sınır çalışma basıncını oluşturmaktadır. Oksidasyon yapılması halinde yaklaşık % 40 oranında ilave bir giderim sağlanacağı görülmektedir.



Şekil 4.20 : Giderim veriminin basınca ve oksidasyon durumuna göre değişimi (100 µg/L arsenit, 100 µg/L okside edilmiş arsenit, NP030 membranı).

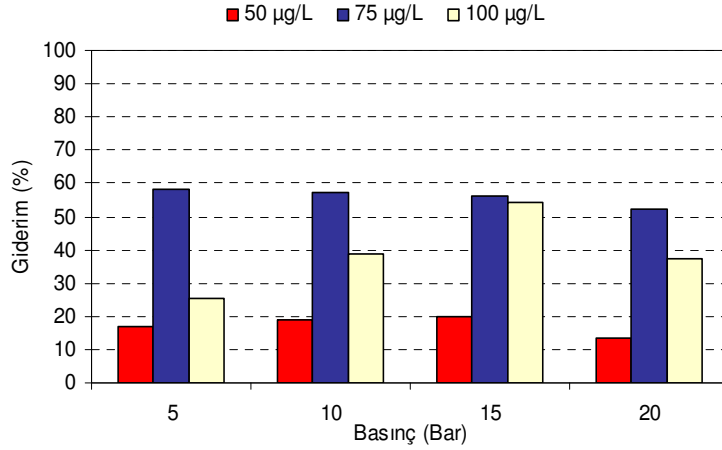
4.1.2.4 50, 75 ve 100 µg/L arsenit konsantrasyonu ve giderim veriminin karşılaştırılması

Şekil 4.21’de giderim veriminin basınç ve başlangıç okside edilmiş arsenit konsantrasyonuna göre değişimi görülmektedir. NP030 membranıyla oksidasyonlu durumda yapılan çalışmada basıncın ve başlangıç arsenit konsantrasyonunun giderim verimi üzerine önemli bir etkisi olmadığı gözlenmiştir. En yüksek giderme verimine 20 bar basınç altında yaklaşık % 98 oranında 100 µg/L arsenit konsantrasyonunda ulaşılmıştır.



Şekil 4.21: Giderim veriminin basınç ve başlangıç okside edilmiş arsenit konsantrasyonuna göre değişimi (50, 75 ve 100 µg/L okside edilmiş arsenit; NP030 membranı).

Şekil 4.22’ de oksidasyonsuz durumda giderim veriminin basınç ve başlangıç arsenit konsantrasyonuna göre değişimi görülmektedir. En yüksek giderim verimleri 75 µg/L konsantrasyonlarında elde edilmiştir. Basınç artışı ile de giderim verimlerinin üç farklı konsantrasyon içinde azaldığı görülmektedir.



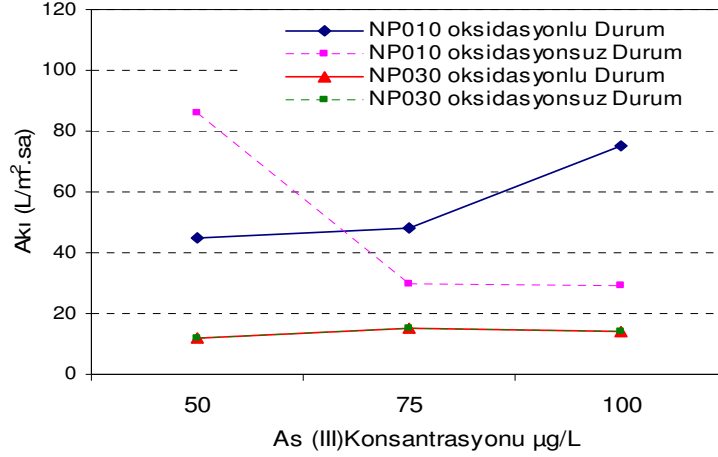
Şekil 4.22: Giderim veriminin basınç ve başlangıç arsenit konsantrasyonuna göre değişimi (50, 75 ve 100 µg/L arsenit; NP030 membranı).

4.1.3 Farklı basınç altında yapılan çalışmalar

4.1.3.1 5 bar basınç altında yapılan çalışmalar

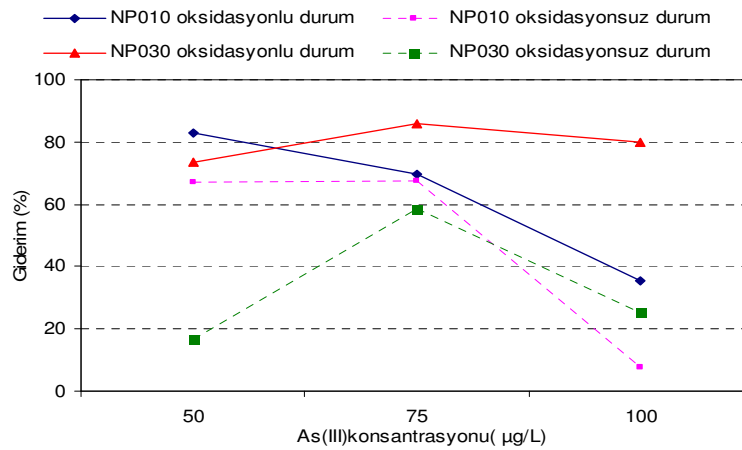
Şekil 4.23’de NP030 membranı ile yapılan çalışmada oksidasyonlu ve oksidasyonsuz her iki durum içinde akıdaki azalma ve artma hemen hemen aynı oranda olduğu

görülmektedir. Bu durum NP030 membranının MWCO değerinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. NP010 membranıyla yapılan çalışmada ise oksidasyonsuz durumda 75 µg/L arsenit konsantrasyonunda 50 µg/L arsenit konsantrasyonuna oranla oldukça daha az akı değeri elde edilirken, oksidasyonlu durumda akının konsantrasyon arttıkça arttığı gözlenmiştir.



Şekil 4.23: Akı miktarının arsenit ve okside edilmiş arsenit konsantrasyonları ve membran tipine göre değişimi.

Şekil 4.24’da görüldüğü üzere her iki membran tipi ve oksidasyonlu ve oksidasyonsuz durum için 100 µg/L As(III) konsantrasyonunda verimde büyük bir azalma meydana gelmiştir. Bu azalmanın oranının oksidasyonsuz durumda daha yüksek olduğu görülmektedir.

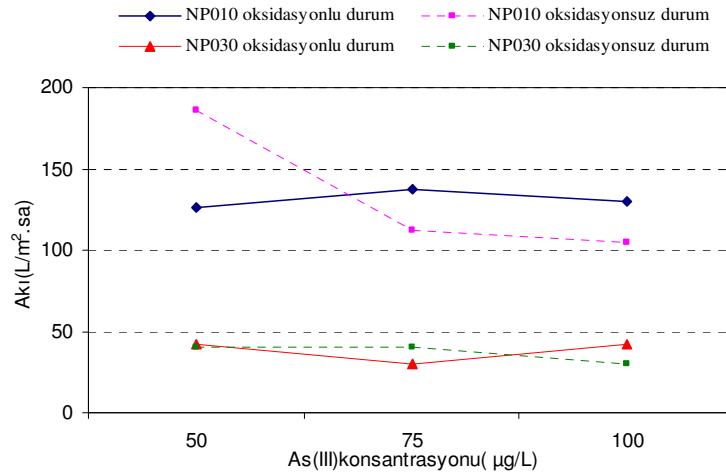


Şekil 4.24: Giderim veriminin arsenit ve okside edilmiş arsenit konsantrasyonları ve membran tipine göre değişimi.

NP010 membranıyla oksidasyonlu ve oksidasyonsuz durumda yapılan çalışmalarda giderim verimleri birbirine yakın gözlenmekte iken, NP030 membranıyla yapılan çalışmada büyük farklar oluşmaktadır. Bu durum membranların MWCO ve karakteristiklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

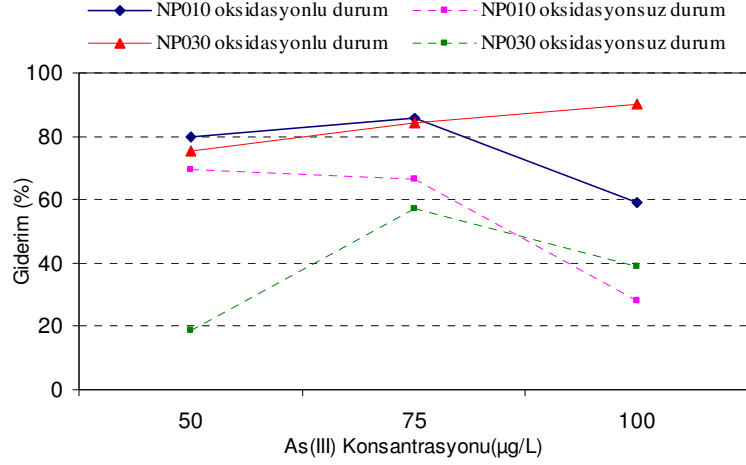
4.1.3.2 10 bar basınç altında yapılan çalışmalar

Şekil 4.25’de arsenit konsantrasyonuna bağlı olarak akı değişimi gösterilmektedir. Oksidasyonsuz durumda her iki membran tipi içinde akı konsantrasyon arttıkça azalırken oksidasyonlu durumda konsantrasyona bağlı olarak bir ilişki kurulamamıştır.



Şekil 4.25: Akı miktarının arsenit ve okside edilmiş arsenit konsantrasyonları ve membran tipine göre değişimi.

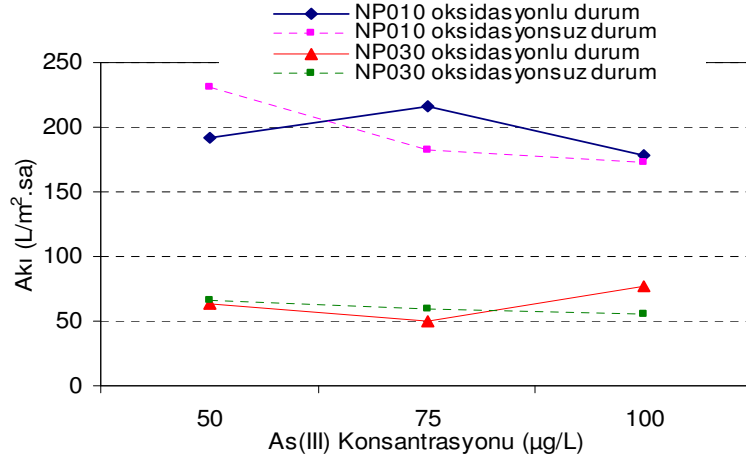
Şekil 4.26’da görüldüğü gibi NP030 membranında oksidasyonlu durumda yapılan çalışma hariç her iki membran tipi ve oksidasyonlu ve oksidasyonsuz durum için 100 µg/L As(III) konsantrasyonunda verimde büyük bir azalma meydana gelmiştir. NP030 membranında 100 µg/L konsantrasyonunda oksidasyonlu durumda yapılan çalışmada verimin arttığı gözlenmektedir. Oksidasyonsuz durumda ise azalma görülmektedir.



Şekil 4.26: Giderim veriminin arsenit ve okside edilmiş arsenit konsantrasyonları ve membran tipine göre değişimi.

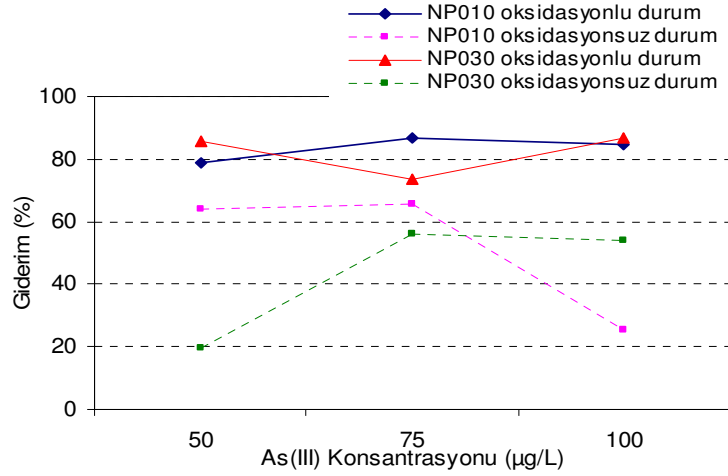
4.1.3.3 15 bar basınç altında yapılan çalışmalar

Şekil 4.27’de arsenit konsantrasyonuna bağlı olarak akı değişimi gösterilmektedir. NP010 membranı ile yapılan çalışmada 100µg/L arsenit konsantrasyonu için oksidasyonlu ve oksidasyonsuz durumda aynı akı değeri elde edilmiştir.



Şekil 4.27: Akı miktarının arsenit ve okside edilmiş arsenit konsantrasyonları ve membran tipine göre değişimi.

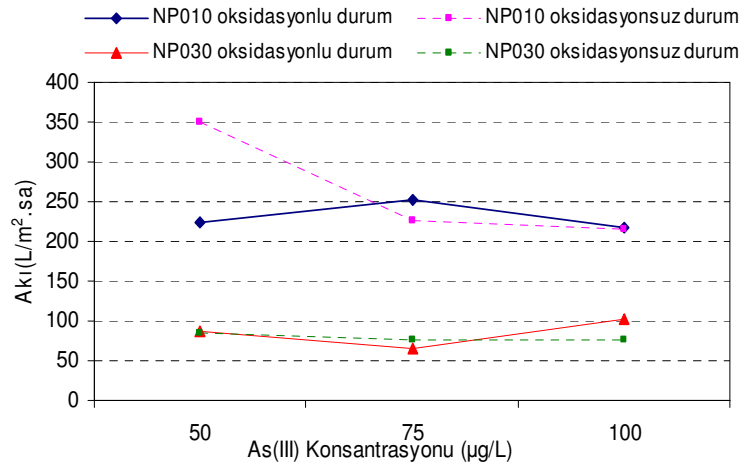
Şekil 4.28’de görüldüğü gibi en yüksek giderim verimine NP030 membranıyla okside edilmiş arsenit konsantrasyonunda yapılan çalışma sonunda ulaşılmıştır. NP030 membranıyla oksidasyonsuz durumda yapılan çalışmada 50 ppb arsenit konsantrasyonunda en düşük verim elde edilmiştir.



Şekil 4.28: Giderim veriminin arsenit ve okside edilmiş arsenit konsantrasyonları ve membran tipine göre değişimi.

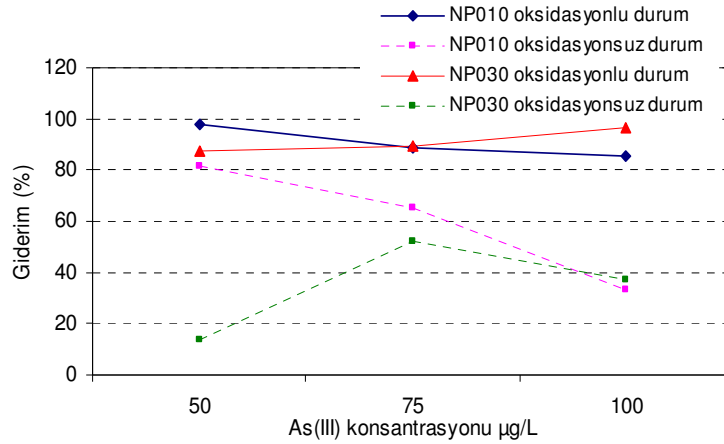
4.1.3.4 20 bar basınç altında yapılan çalışmalar

Şekil 4.29’da arsenit konsantrasyonuna bağlı olarak akı değişimi gösterilmektedir.



Şekil 4.29: Akı miktarının arsenit ve okside edilmiş arsenit konsantrasyonları ve membran tipine göre değişimi.

Şekil 4.30’da giderim veriminin arsenit ve okside edilmiş arsenit konsantrasyonları ve membran tipine göre değişimi gösterilmektedir.



Şekil 4.30: Giderim veriminin arsenit ve okside edilmiş arsenit konsantrasyonları ve membran tipine göre değişimi.

NP010 membranıyla arsenitin oksitlemesiyle yapılan çalışmada giderim verimi çok yüksek olup, %85-98 arasında değişmektedir. Başlangıç okside edilmiş arsenit konsantrasyonu arttıkça giderim veriminde azalma görülmektedir. Akı ise 75 µg/L okside edilmiş arsenit konsantrasyonunda en yüksek değere çıkmış 100 µg/L okside edilmiş arsenit konsantrasyonunda ise azalmıştır.

4.1.4 Nanofiltrasyon membranları ile yapılan deneysel çalışma sonuçların değerlendirilmesi

Çalışmalarda NP030 ve NP010 nanofiltrasyon membranları, 50, 75 ve 100 µg/L arsenit konsantrasyonları, oksidasyon ile 5, 10, 15 ve 20 bar basınçları kullanılmıştır. Elde edilen verilerden aşağıda belirtilen sonuçlara ulaşılmaktadır;

- NP010 nanofiltrasyon membranı ile oksidasyonlu çalışmalarda başlangıç arsenik konsantrasyonunun akı üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir. 3 farklı konsantrasyon çalışmasında da 5 ile 20 bar arasında yapılan çalışmalarda akı değeri 45-50 ila 250-260 L/m².sa olarak değişim göstermektedir.
- Buna mukabil NP010 nanofiltrasyon membranı ile oksidasyonsuz yapılan çalışmalarda akı değerinde konsantrasyon değerine bağlı olarak değişimler görülmektedir. Akı değerleri 5 bar basınç ve 50, 75 ve 100 µg/L konsantrasyonlar için sırasıyla akı 95, 35 ve 35 L/m².sa ile 20 bar basınç ve aynı konsantrasyonlar için akı 380, 250 ve 250 L/m².sa olarak değişim

göstermektedir. Burada dikkati çeken nokta 75 ve 100 µg/L konsantrasyonlarının akı değerlerinin hemen hemen aynı olmasıdır.

- Aynı membranlarda giderim verimleri oksidasyonlu ve oksidasyonsuz durumlar için mukayese edildiğinde oksidasyonlu durumda giderim verimi daha fazla olmaktadır. Oksidasyonlu durumda, 50, 75 ve 100 µg/L arsenit konsantrasyonları için 5 bar basınçta sırasıyla giderim verimleri %82, %70 ve %35 iken oksidasyonsuz durumda %68, %68 ve %9'dur. Benzer şekilde aynı konsantrasyonlar için 20 bar basınçta giderim verimleri oksidasyonlu durum için %98, %88 ve %88 iken oksidasyonsuz durumda %82, %66 ve %34'dür. Bu sonuçlar NP010 membranında etkili bir arsenit giderimi için oksidasyonun ve yüksek basıncın gerekli olduğunun göstermektedir. Ayrıca başlangıç arsenit konsantrasyonlarının basınca bağlı olarak giderim verimi üzerinde oksidasyonlu ve oksidasyonsuz durumda etkili olduğu görülmektedir.
- NP030 nanofiltrasyon membranı ile oksidasyonlu çalışmalarda başlangıç arsenik konsantrasyonunun akı üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir. 3 farklı konsantrasyon çalışmasında da 5 ile 20 bar arasında yapılan çalışmalarda akı değeri 11-12 ila 71-105 L/m².sa olarak değişim göstermektedir.
- NP030 nanofiltrasyon membranı ile gerçekleştirilen çalışmalarda oksidasyonlu duruma benzer şekilde konsantrasyonlar oksidasyonsuz durumda akı üzerinde önemli bir etki göstermemiştir. Oksidasyonsuz durumda basınca bağlı olarak akıda meydana gelen değişimleri göstermek amacıyla 5 ve 20 bar basınçta akı değerleri 11-17 L/m².sa ile 88-80 L/m².sa olarak değişim göstermektedir. NP010 membranı ile benzer şekilde NP030 membranı ile gerçekleştirilen çalışmada da 75 ve 100 µg/L konsantrasyonlarının akı değerleri hemen hemen aynıdır.
- NP030 membranında oksidasyonlu ve oksidasyonsuz durumlarda giderim verimleri farklılıklar göstermektedir. Oksidasyonlu durumda, 50, 75 ve 100 µg/L arsenit konsantrasyonları için 5 bar basınçta sırasıyla giderim verimleri %72, %86 ve %80 iken oksidasyonsuz durumda %18, %59 ve %27'dir. Benzer şekilde aynı konsantrasyonlar için 20 bar basınçta giderim verimleri

oksidasyonlu durum için %88, %90 ve %98 iken oksidasyonsuz durumda %11, %52 ve %38'dir. Bu sonuçlar NP030 membranında etkili bir arsenit giderimi için oksidasyonun ve yüksek basıncın gerekli olduğunun göstermektedir. Ayrıca başlangıç arsenit konsantrasyonlarının basınca bağlı olarak giderim verimi üzerinde oksidasyonlu ve oksidasyonsuz durumda belirgin bir etkisi söz konusu değildir.

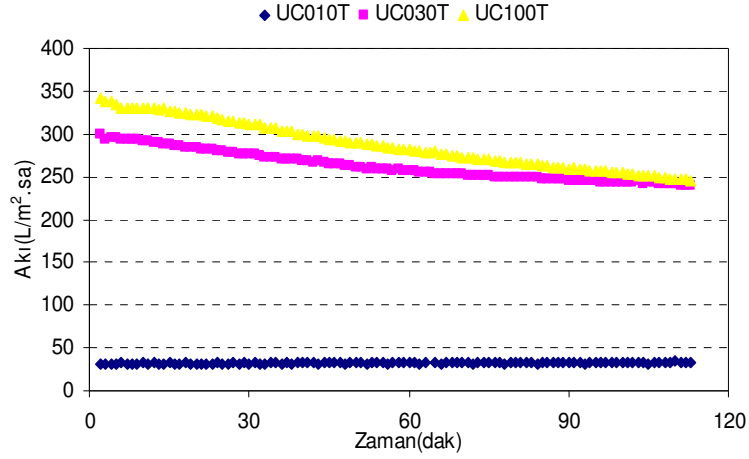
- NP010 ile NP030 membranı mukayese edildiğinde, NP010 membranı yaklaşık 3 kat fazla akıya ve özellikle düşük basınçlarda daha fazla giderim verimine sahiptir. MWCO'larına göre NP010'un (1000 Dalton) akısının daha fazla olması normal olarak görülebilirken, NP030'un (15-300 Dalton) giderim verimi ise oldukça düşüktür. Bu sonuçlar arsenit gideriminde nanofiltrasyon için MWCO'ların akıda etkisi olduğunu ama giderim üzerinde fazla etkiye sahip olmadığını göstermiştir.
- Xia ve diğerleri (1998) başlangıç arsenik konsantrasyonları 20-90 µg/L arasında değişen arsenik konsantrasyonları ile yapmış oldukları çalışmada arsenit giderim veriminin %10 civarında olduğunu ve artan arsenit konsantrasyonun giderim verimini azalttığını belirtmişlerdir. NP010 ve NP030 membranları ile gerçekleştirilen bu çalışmada oksidasyonsuz durumda giderim verimlerinin basınca bağlı olarak %9'dan %82'lere kadar değiştiği görülmektedir. Bu durum kullanılan nanofiltrasyon membran özelliklerinin giderim verimi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Kang ve arkadaşları (2000) ters osmoz sistemleri ile yapmış oldukları çalışmada arsenitin giderim veriminin pH 'ın 7'den 10'a arttırıldığında, giderim veriminin arttığını gözlemlemişlerdir. Benzer şekilde bu çalışma kapsamında yapılan oksidasyonlu durumla giderim veriminde artışlar görülmektedir.

4.2 Ultrafiltrasyon Membranları ile Yapılan Deneysel Çalışmalar

3 farklı ultrafiltrasyon membranıyla, 100 µg/L arsenit, 100 µg/L okside edilmiş arsenit ile 100 µg/L okside edilmiş arsenit ve besleme tankına 10 mg/L demir konsantrasyonunda FeCl₃ koagülantının eklenmesiyle yapılan çalışmalarda elde edilen giderim verimleri ve akı değişimleri aşağıda gösterilmiştir.

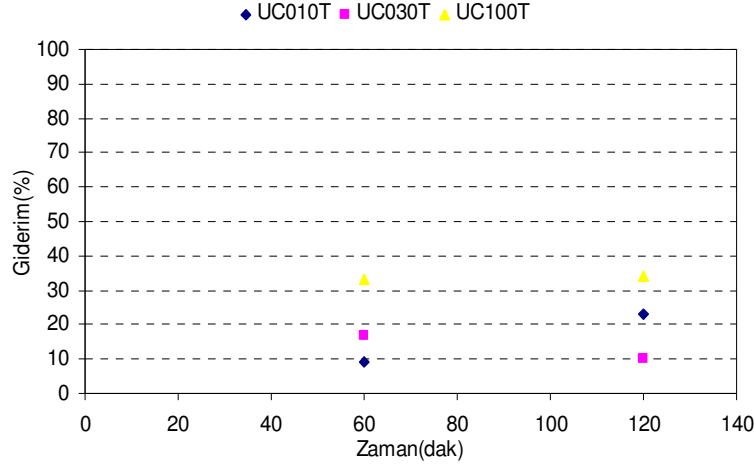
4.2.1 100 µg/L arsenit konsantrasyonu

Şekil 4.31’de UC030T ve UC100T membranlarıyla yapılan çalışmalarda akı zamanla büyük bir azama görülürken, UC010T membranıyla yapılan çalışmada akıda önemli bir değişim gözlenmemiştir. Başlangıç akı değerleri mukayese edildiğinde en yüksek akı UC030T membranında yaklaşık 345 L/m².sa ve UC100T membranında ise yaklaşık 300 L/m².sa’dır. Zamanla her iki membranda da akı değerleri 120 dakika sonunda 240 L/m².sa değerine kadar azalmıştır. Akı azalması ilk 60 dakika hızlı ve daha sonra ise azalan bir şekilde devam etmiştir. Bu iki membranının MWCO’ları 30.000 ve 100.000 daltondur. Daha düşük MWCO değerine sahip UC010T membranında ise akı değeri 40 L/m².sa civarında pek değişim göstermeksizin devam etmiştir. Bu konsantrasyonda yapılan çalışma sonucu akı üzerinde ultrafiltrasyon membranlarının MWCO’larının arsenik giderim verimi üzerinde oldukça etkin olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.31: 100 µg/L okside edilmemiş arsenit konsantrasyonunda akı miktarının zamanla değişimi.

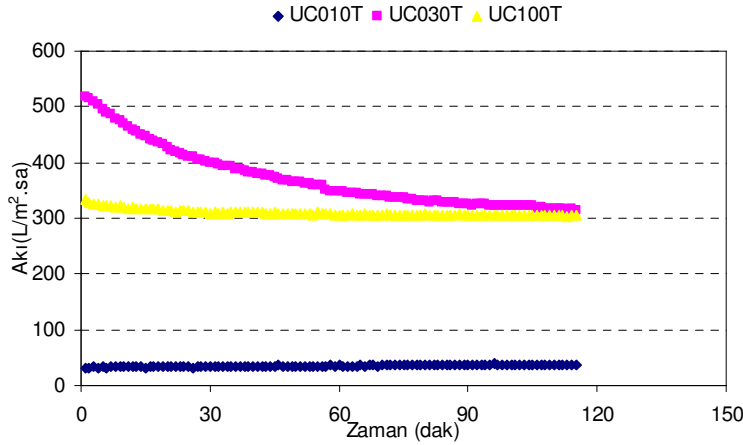
Şekil 4.32’de 100 µg/L okside edilmemiş arsenit konsantrasyonunda giderim veriminin ultrafiltrasyon membran türüne göre değişimi görülmektedir. Giderim verimleri %10- 40 arası olup, en yüksek giderim verimi UC100T membranıyla elde edilmiştir. MWCO’ların giderim verimleri üzerinde pek etkisi olmadığı görülmüştür. Bu sonuçlara göre UC100T membranı hem yüksek akı ve hemde yüksek giderim verimi elde edilmiştir.



Şekil 4.32: 100 µg/L okside edilmemiş arsenit konsantrasyonunda giderim veriminin membran türüne göre değişimi.

4.2.2 100 µg/L okside edilmiş arsenit konsantrasyonu

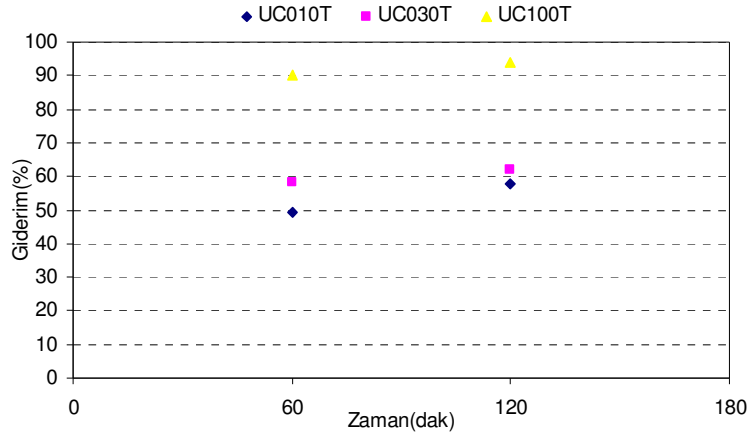
Şekil 4.33'de 100 µg/L okside edilmiş arsenit konsantrasyonunda akı miktarının zamanla değişimi görülmektedir. En yüksek akı UC030T membranıyla yapılan çalışma sonucunda yaklaşık 520 L/m².sa'dır. Bu membranda ilk 60 dakikada çok hızlı bir akı azalması meydana gelmiştir. UC100T membranı ile 300 L/m².sa akı elde edilmiş ve akıda zamanla değişim gözlenmemiştir. UC010T membranı ile 40 L/m².sa akı elde edilmiş ve akıda zamanla değişim gözlenmemiştir.



Şekil 4.33: 100 µg/L okside edilmiş arsenit konsantrasyonunda akı miktarının zamanla değişimi.

Şekil 4.34'de görüldüğü üzere en yüksek giderim verimi UC100T membranıyla yapılan çalışma sonucunda ilk 60 dakika sonunda %90 ve 120 dakika sonunda % 98 oranında elde edilmiştir. 120 dakika sonunda UC030T ve UC010T membranları ile

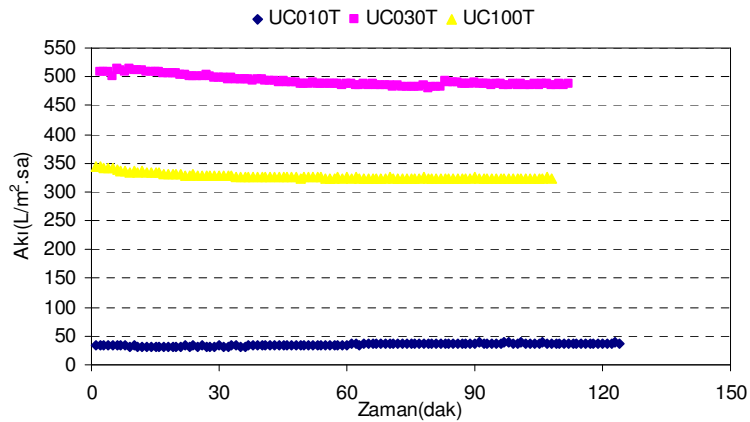
yapılan çalışmalarda yaklaşık %60 ve %50 giderim elde edilmiştir. Şekilde de görüldüğü üzere giderim verimleri zamanla artmaktadır. Bu da membran tabakası üzerinde zamanla bir birikim tabakası oluştuğu ve giderim verimini artırdığı sonucunu göstermektedir.



Şekil 4.34: 100 µg/L okside edilmiş arsenit konsantrasyonunda giderim veriminin membran türüne göre değişimi.

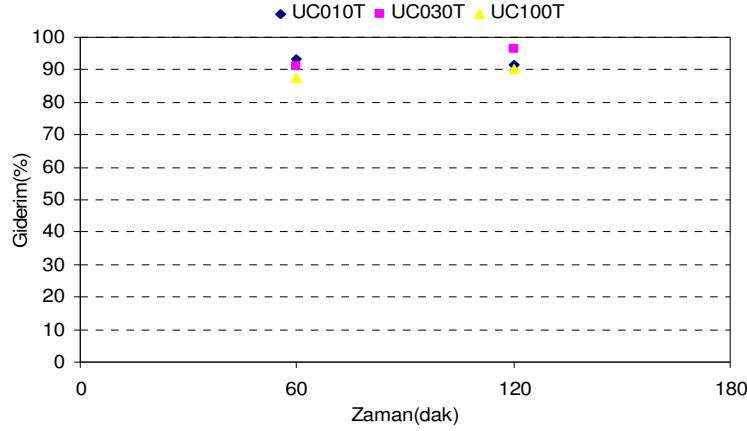
4.2.3 100 µg/L okside edilmiş arsenit ve 10 mg/L FeCl₃ koagülant ilaveli

Şekil 4.35’de akının zamana göre değişimi görülmektedir. En yüksek akı değeri UC030T membranında 510 L/m².sa olarak elde edilmiştir. UC100T ve UC010T membranları ile yapılan çalışmalarda 320 L/m².sa ve 40 L/m².sa akı değerleri elde edilmiştir. Üç membranla yapılan çalışmada da akıda zamanla önemli bir değişim olmadığı görülmektedir.



Şekil 4.35: 100 µg/L okside edilmiş arsenit ve 10 mg/L koagülant ilaveli akı miktarının zamanla değişimi.

Şekil 4.36'dan görüldüğü üzere koagülant ilavesi ile giderim verimleri her üç membran türü için oldukça artmıştır. Koagülant ilavesinin akıyı pek etkilemediği ve buna karşılık giderim verimini üç membran türü içinde %85'lerin üzerine çıkardığı görülmektedir. Oksidasyon ve koagülant ilavesinin arsenit giderimini artırdığı sonucuna ulaşılabilmektedir.



Şekil 4.36: 100 µg/L okside edilmiş arsenit ve 10 mg/L koagülant ilaveli giderim veriminin membran türüne göre değişimi.

4.2.4 Ultrafiltrasyon çalışma sonuçlarının değerlendirilmesi

UC010T, UC030T ve UC100T membranları kullanılarak yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekildedir;

- En düşük akı değeri üç farklı çalışmada da UC010T membranında yaklaşık 40-45 L/m².sa olarak elde edilmiştir. Düşük akı değeri elde edilmesine karşı giderim verimide diğer ultrafiltrasyon membranları ile benzerdir.
- UC030T membranı ile yapılan üç farklı çalışmada da en yüksek akı değerleri elde edilmiştir (240-520 L/m².sa). Giderim verimleri diğer iki ultrafiltrasyon membranı ile benzerlik göstermektedir.
- UC100T membranı ile yapılan çalışmalarda elde edilen akı değerleri 240-345 L/m².sa arasında değişmektedir. Giderim verimleri diğer ultrafiltrasyon membranları ile benzerlik göstermektedir.
- En yüksek akı değeri UC030T membranı ile elde edilirken en yüksek giderim verimleri de UC100T ultrafiltrasyon membranı ile elde edilmiştir. Normalde 30.000 dalton MWCO'ya sahip ultrafiltrasyon membranının giderim verimi 100.000 MWCO'ya sahip membrandan daha fazla olması beklenirken hem

akıda hemde giderim veriminde tersi durumlar elde edilmiştir. Bu sonuçlar ancak membranın karakteristikleri ile açıklanabilir.

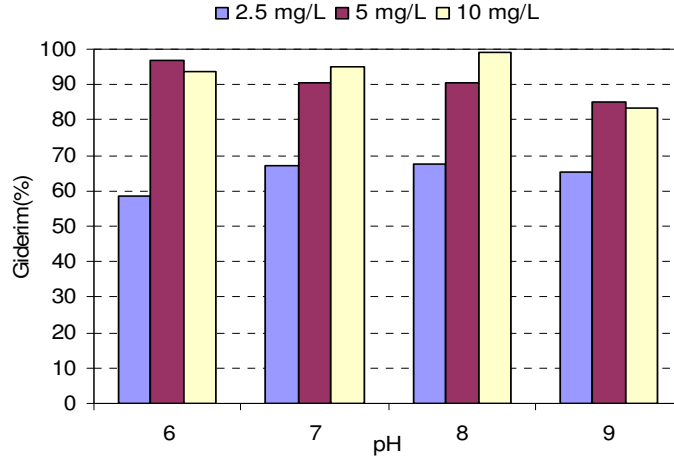
- 10.000 dalton MWCO'ya sahip UC010T ultrafiltrasyon membranı ile elde edilen akı değeri 30.000 dalton ve 100.000 dalton MWCO'lara sahip ultrafiltrasyon membranlarına göre yaklaşık 6-12 kat daha azdır. İyi bir giderimde akının düşük olması beklenebilir. Fakat UC010T ultrafiltrasyon membranı ile elde edilen akı değeri çok düşük ve giderim verimide diğer ultrafiltrasyon membranlarına göre çok iyi değildir. Bunun temel sebebi olarak membranların karakteristikleri olarak düşünülmektedir.
- Okidasyon her üç ultrafiltrasyon membranında akı miktarında azalmaya sebep olmamış ve bilahakis giderim verimlerini artırmıştır.
- Oksidasyon yapılmış ve 10 mg/L FeCl₃ koagülant ilaveli edilmiş olunan çalışmada akı değerlerinde oksidasyonlu ve oksidasyonsuz duruma göre üç ultrafiltrasyon membranında da pek değişme görülmez iken giderim verimleri her üç membran içinde % 85-90 aralığına kadar artmıştır. Bu sonuçlar, membran filtrasyonu öncesinde boru ya da kanala koagülant enjeksiyonu ile yüksek giderim verimlerinin sağlanabileceğini göstermiştir.

4.3 Kavanoz Test ile Yapılan Deneysel Çalışmalar

50, 75 ve 100 µg/L okside edilmiş arsenit konsantrasyonlarında giderim verimi üzerine 2,5 mg/L, 5 mg/L ve 10 mg/L FeSO₄ ve FeCl₃ koagülantı konsantrasyonlarının pH üzerinde etkisini araştırmak amacıyla pH 6, 7 ve 8'de çalışmalar yapılmıştır.

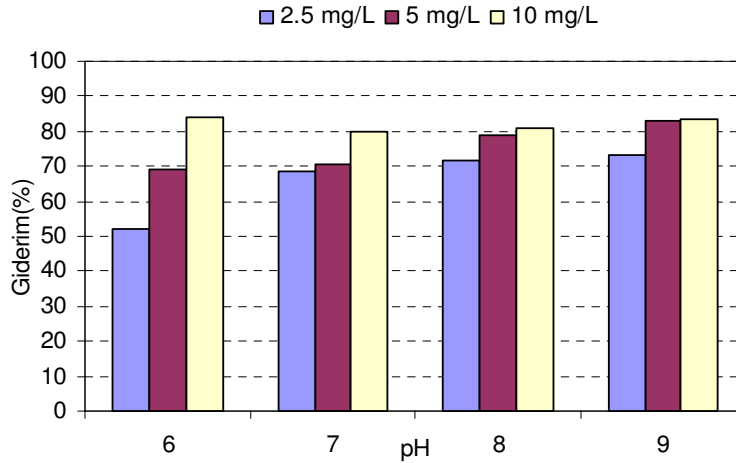
4.3.1 FeSO₄ koagülantı kullanılarak yapılan çalışmalar

Şekil 4.37'da görüldüğü gibi FeSO₄ koagülantı kullanılarak yapılan çalışmada 2,5 mg/L koagülant dozajında pH 6, 7, 8 ve 9'da giderim verimi %60-70 civarı gözlenirken, 5 ve 10 mg/L FeSO₄ koagülantı dozajında pH 6, 7 ve 8'de pH larda %90-100 arası verim elde edilirken, pH 9'da %80 civarı verim elde edilmiştir.



Şekil 4.37: 50 µg/L okside edilmiş arsenit konsantrasyonunda pH'nin ve koagülant dozajının giderme verimi üzerine etkisi.

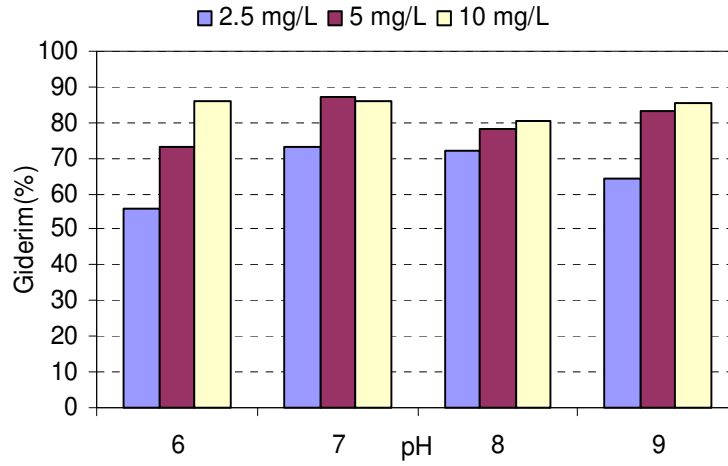
Şekil 4.38'de görüldüğü gibi FeSO₄ koagülantı kullanılarak yapılan çalışmada 2,5 mg/L koagülant dozajında pH 6'da giderim verimi %52 civarında gözlenirken, pH 7, 8 ve 9'da ise % 70 e çıkmıştır. 5 mg/L FeSO₄ koagülant dozajı pH 6 ve 7 de %70 olan giderim verimi pH 8 ve 9'da %80'e çıkmıştır. 10 mg/L koagülant dozajı için ise %80 ve üstünde verim elde edilmiştir.



Şekil 4.38: 75 µg/L okside edilmiş arsenit konsantrasyonunda pH'nin ve koagülant dozajının giderme verimi üzerine etkisi.

Şekil 4.39'da görüldüğü gibi FeSO₄ koagülantı kullanılarak yapılan çalışmada 2,5 mg/L koagülant dozajı için pH 6'da %55 verim elde edilirken, pH 7 ve 8'de giderim verimi %70'e çıkmıştır. pH 9'da ise verim %60 civarındadır. 5 mg/L FeSO₄ koagülant dozajı için pH 6'da giderim verimi % 72 iken, pH 7, 8 ve 9'da sırasıyla

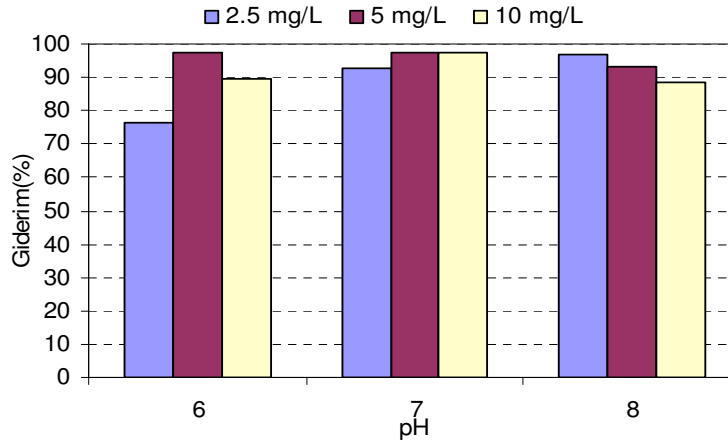
%86, %78, %82 elde edilmiştir. 10 mg/L FeSO₄ koagülant dozajı için her üç pH'ta da %80 ve üstünde verim elde edildiği gözlenmiştir.



Şekil 4.39: 100 µg/L okside edilmiş arsenit konsantrasyonunda pH'ın ve koagülant dozajının giderme verimi üzerine etkisi.

4.3.2 FeCl₃ koagülantı kullanılarak yapılan çalışmalar

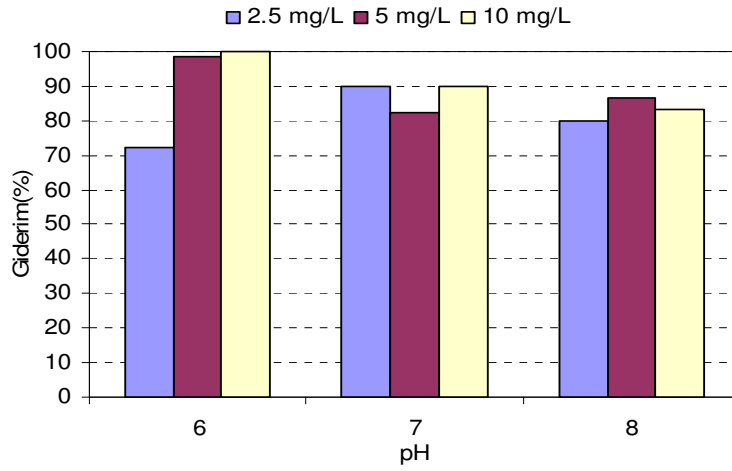
Şekil 4.40' de görüldüğü gibi FeCl₃ koagülantının kullanılarak yapılan çalışmada 5 ve 10 mg/L koagülant dozajlarında pH 6, 7 ve 8'de %90'ın üstünde verim elde edilmiştir. 2,5 mg/L FeCl₃ koagülantı dozajında pH 6'da %70 civarı verim elde edilirken, pH 7 ve 8'de %90'ın üstüne çıkmıştır.



Şekil 4.40: 50 µg/L okside edilmiş arsenit konsantrasyonunda pH'ın ve koagülant dozajının giderme verimi üzerine etkisi.

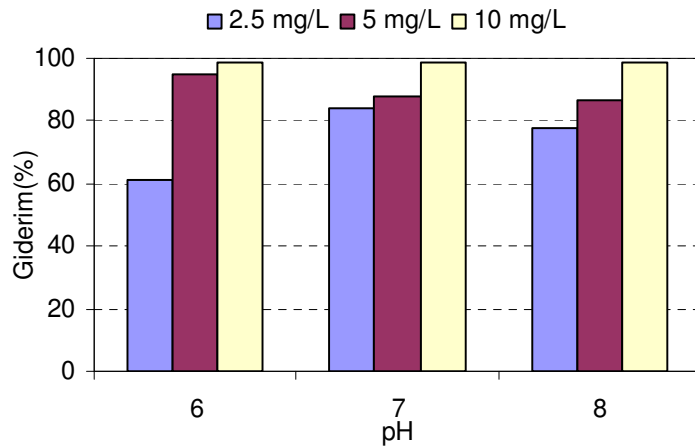
Şekil 4.41'den görüldüğü gibi FeCl₃ koagülantının 2,5 mg/L dozajında pH 6, 7 ve 8'de sırasıyla %72, %90 ve %80 verim elde edilmiştir. 5 mg/L koagülant dozajında

pH 6, 7 ve 8'de sırasıyla %98, %82 ve %88 verim sağlanmıştır. 10 mg/L koagülant dozajında pH 6, 7 ve 8'de sırasıyla % 99, %90 ve %82 verim elde edilmiştir



Şekil 4.41: 75 µg/L okside edilmiş arsenit konsantrasyonunda pH'ın ve koagülant dozajının giderme verimi üzerine etkisi.

Şekil 4.42'da görüldüğü gibi FeCl₃ koagülantının 2,5 mg/L koagülant dozajında pH 6 da giderim verimi %60 civarı gözlenirken, pH 7 ve 8 de sırasıyla %82 ve %78 verim elde edilmiştir. 5 mg/L koagülant dozajı için en yüksek verim pH 6 da elde edilmiştir. 10 mg/L FeCl₃ koagülant dozajında her pH için verim %99 verim elde edilmiştir.



Şekil 4.42: 100 µg/L okside edilmiş arsenit konsantrasyonunda pH'ın ve koagülant dozajının giderme verimi üzerine etkisi.

4.3.3 Kavanoz test sonuçlarının değerlendirilmesi

Kavanoz test deneylerinde elde edilen sonuçlar maddeler halinde aşağıda verilmiştir :

a- FeSO₄ koagülantı kullanılarak yapılan kavanoz test çalışmalarında pH'a bağlı olarak elde edilen sonuçlar;

- pH 6'da 2,5 mg/L demir konsantrasyonunda yapılan çalışmada giderim veriminin %52-58 arasında değişim gösterdiği, pH 7 ve 8 de ise giderim verimlerinin benzer olup % 70 civarında oldukları gözlenmiştir.pH 9 da %62- 75 arası değiştiği gözlenmiştir.
- pH 6 da 5 mg/L demir konsantrasyonu ile yapılan çalışmalarda, 50 µg/L başlangıç arsenit konsantrasyonunda elde edilen giderim verimi %90'ın üzerine elde edilirken, 75 ve 100 µg/L arsenit konsantrasyonunda elde edilen verimler %70 civarında olduğu görülmüştür. pH 7,8 ve 9 da yapılan çalışmalarda ise verimlerin %80-90 arasında gözlendiği, başlangıç arsenit konsantrasyonu arttıkça giderim veriminde azalma olduğu görülmüştür.
- Çalışılan tüm pH'larda 10 mg/L demir konsantrasyonu ile yapılan çalışmalarda yüksek giderim verimi elde edilmiş olup % 80-90 arasında değiştiği, en yüksek verimin % 98 ile 50 µg/L başlangıç arsenit konsantrasyonu ve pH 8 de elde edildiği görülmüştür.

b- FeCl₃ koagülantı kullanılarak yapılan kavanoz test çalışmalarında pH'a bağlı olarak elde edilen sonuçlar ;

- pH 6 da ; 2,5 mg/L demir konsantrasyonunda, 50, 75 ve 100 µg/L başlangıç arsenit konsantrasyonlarında giderim verimlerinin % 60-75 arasında değişim gösterdiği, başlangıç arsenit konsantrasyonu arttıkça giderim veriminin azaldığı görülmüştür.
- pH 6 da ; 5 mg/L ve 10 mg/L demir konsantrasyonlarında yapılan çalışmalarda ise giderim verimlerinin %90'ın üstünde olduğu gözlenmiştir.
- pH 7 de ; 2,5 mg/L demir konsantrasyonunda yapılan çalışmalarda giderim verimlerinin %82-98 arasında değiştiği, başlangıç arsenit konsantrasyonu arttıkça verimin azaldığı gözlenmiştir.

- pH 7 de ; 5 mg/L ve 10 mg/L demir konsantrasyonunda yapılan çalışmalarda da giderim verimlerinin % 80-98 arasında değiştiği, ancak bu değişimde başlangıç arsenit konsantrasyonu ile doğrusal bir ilişki olmadığı görülmüştür.
- pH 8 de ; 2,5 mg/L demir konsantrasyonunda yapılan çalışmalarda giderim veriminin %78-97 arasında değiştiği, arsenit konsantrasyonu arttıķa giderim veriminin düştüğü gözlenmiştir.

pH 8 de ; 5 ve 10 mg/L demir konsantrasyonunda yapılan çalışmalarda ise giderim verimi % 81-97 arasında değişim göstermiş, ancak bu değişimde başlangıç arsenit konsantrasyonu ile doğrusal bir ilişki olmadığı görülmüştür.

Sonuç olarak, FeCl₃ koagülantının FeSO₄ koag lantından daha etkili bir koagülant olduğu, ayrıca FeSO₄ koag lantına göre düşük koagülant dozlarında da iyi sonuçların alınabildiği, FeCl₃ koagülantının kullanılmasıyla daha az çamur oluşmasına karşılık, FeSO₄ koagülantının maliyetinin daha az olması sebebiyle işletme açısından optimizasyonu yapılarak tercih edilmelidir.

5. SONUÇLAR

İçme sularından arsenik giderimi için pıhtılaştırma/yumaklaştırma ve membran filtrasyonu metotları kullanılarak araştırılmıştır. Deneyler, arseniğin yeraltı sularında okside olmamış şekilde rastlanan formu olan arsenit (As^{3+}) ve yüzeysel sularda bulunan okside olmuş formu olan arsenat (As^{5+}) türleri üzerinde gerçekleştirilmiştir. Oksidasyon işlemi sodyum hipoklorit kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Pıhtılaştırma/yumaklaştırma adımlarında demir klorür (III) ve demir(II) sülfat kullanılmış, membran filtrasyonu olarak farklı ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon membranları ile çalışılmıştır. Bu çalışmanın sonunda aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

- Nanofiltrasyon öncesinde oksidasyon kademesinin uygulandığı deneylerde, her iki nanofiltrasyon membranında da arsenik giderim verimi oksidasyonsuz duruma oranla yüksek bulunmuştur.
- Nanofiltrasyon membran özelliklerinin ve uygulanan basınç değerinin giderim verimine etkilerinin bu çalışmada görülmektedir. Oksidasyonlu durumda artan basınç değeri giderim verimini artırmıştır.
- Nanofiltrasyon membranları için MWCO'lar akı üzerinde etkili olurken giderim verimlerine etkileri olmamıştır.
- Ultrafiltrasyon membranları ile yapılan çalışmalarda en yüksek verim oksidasyonlu ve koagülant ilaveli durumda elde edilmiş olup %85'in üstüne çıkmıştır.
- Ultrafiltrasyon membranlarında MWCO'nun akı üzerindeki etkisi görülmektedir. 30.000 ve 100.000 dalton MWCO'ya sahip membranların akı değeri 10.000 MWCO'dan daha büyüktür. MWCO'ların giderim verimine etkisi akıdan farklı olmuştur. Nanofiltrasyonla benzer şekilde yüksek MWCO'lu membranlarda giderim verimi daha yüksektir. Bu durum ancak membran özellikleri ile açıklanabilir.
- Kavanoz test çalışmalarında $FeCl_3$ koagülantıyla yapılan çalışmalarda %80'in üzerinde verim elde edilmiştir. $FeCl_3$ koagülantının $FeSO_4$ koagülantından daha etkili bir koagülant olduğu görülmüştür.

- Ön işlem olarak oksidasyonun uygulandığı nanofiltrasyon membran çalışmalarında, oksidasyonlu ve koagülant ilaveli ultrafiltrasyon çalışmalarında ve kavanoz test deneylerinde benzer giderim sağlanmış olup, %75-98 arası değişmekte olduğu bulunmuştur.
- Kullanılan membran türüne (malzemesine), malzemesinin özelliklerine, gözenek büyüklüklerine vb. hususlara bağlı akı miktarları ve arsenit giderimleri büyük aralıklarda değişmektedir. Dolayısıyla arsenik gideriminde hangi tür membranın kullanıldığı çok büyük önem taşımaktadır.
- Arsenit gideriminde membran prosesler, özellikle 50 mikrogram/L ve daha büyük konsantrasyonlarda yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle membrandan önce arsenitin okside edilerek arsenata dönüştürülmesi büyük önem taşımaktadır.
- İşletme açısından daha ucuz olduğu için büyük kapasiteli tesislerde demir klorürün koagülant olarak kullanılması daha uygun olacaktır. Ancak, arsenitin daha çok kuyu sularında bulunması ve bu tesislerin kapasitelerinin daha düşük olmasından dolayı, koagülasyon-flokülasyon-çöktürme konvansiyonel su arıtımı kullanımı uygulanabilir olmayan küçük kapasiteli kuyu sularında, paket arıtma sistemleri kullanılmalıdır. Paket arıtma olarak ise işletme maliyeti daha düşük olduğu için ultrafiltrasyon membran sistemi tercih edilmelidir.

KAYNAKLAR

- Aragon, A.R., 2004.** Development of a rapid small scale column testing procedure for the evaluation of arsenic adsorption media, *PhD Thesis*, The University of New Mexico, Albuquerque, New Mexico.
- Beamguard, M.B., 2006.** Mathematical model of arsenic adsorption in a modified zeolite/microfiltration system, *PhD Thesis*, University of South Florida, Florida.
- Bissen, M. and Frimmel, F.H., 2003a.** Arsenic - a review. Part I: Occurrence, Toxicity, Speciation, Mobility, *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, **31**, 9-18.
- Bissen, M. and Frimmel, F.H., 2003b.** Arsenic - a review. Part II: Oxidation of arsenic and its removal in water treatment, *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, **31**, 97-107.
- Brandhuber, P. and Amy, G., 1998.** Alternative methods for membrane filtration of arsenic from drinking water, *Desalination*, **117**, 1-10.
- Burguera, M. and Burguera, J.L., 1997.** Analytical Methodology for Speciation of Arsenic in Environmental and Biological Samples, *Talanta*, **44**, 1581-1604.
- Chutia P., Kato S., Kojima T., Satokawa S., 2008.** Adsorption of As(V) on surfactant-modified natural zeolites, *Journal of Hazardous Materials*, **62**, 204-211
- Caniyilmaz, S., 2005.** Arsenic Removal from Groundwater by Fe - Mn Oxidation and Microfiltration, *MS Thesis*, University of Pittsburgh, Pittsburgh, PA.
- Cheng R.C., Liang S., Wang H.C., Beuhler, M.D., 1994.** Enhanced coagulation for arsenic removal, *Journal AWWA*, **86**, 79-90.
- Clifford, D., 1999.** Ion exchange and inorganic adsorption, In: A. Letterman [Ed.] *Water Quality and Treatment*, American Water Works Association, McGraw Hill, New York.
- Çakmakçı M., Başpınar A.B., Balaban Ü., Uyak V, Koyuncu İ, Kınacı C., 2008.** İçme Sularında Arsenik ve Giderme Yöntemleri, *Kent Yönetimi, İnsan ve Çevre Sorunları'08 Sempozyumu*, İstanbul, 3-6 Kasım
- Driehaus, W., Jekel, M. and Hildebrandt, U., 1998.** Granular ferric hydroxide - a new adsorbent for the removal of arsenic from natural water, *J. Water SRT – Aqua*, **47**, 30-35.
- Edwards, M., 1994.** Chemistry of arsenic removal during coagulation and Fe-Mn oxidation, *Journal of AWWA*, **86**, 64-78.
- EPA 2000.** Technologies and Costs for Removal of Arsenic From Drinking Water. EPA 815-R-00-028, Washington, D.C.

- Ferguson J. F., Gavis J., 1972.** A review of the arsenic cycle in natural waters, *Water Research*, **6**, 1259-1274.
- Fujimoto M., 2001.** The Removal of arsenic from drinking water by Carbon adsorbtion, *MS Thesis*, Michigan State University, Michigan.
- Guan X.H., Wang J., Chusuei C.C., 2008.** *Journal of Hazardous Materials*, **156**, 178-185.
- Gulledge, H.J; O'Connor, T.J., 1973.** Removal of arsenic(V) from water by adsorbtion on aluminum and ferric hydroxides. *Journal AWWA*, **65**, 548-552
- Hering, J.G., Chen, P.-Y., Wilkie, J.A. and Elimelech, M., 1997.** Arsenic removal from drinking water during coagulation. *Journal of Environmental Engineering*, **123**, 800-807.
- Jain C.K. and Ali I., 2000.** Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques. *Water Research*. **34**, 4304-4312.
- Jekel M. ve Amy G., 2006.** Arsenic removal during drinking water treatment, *Interface science in drinking water treatment*, G. Newcombe and D. Dixon, 193-207.
- Johnston, R.; Heinjnen, H.; Wurzel, P., 2001.** Arsenic in Drinking Water, Cap. 6: Safe Water Technology.
- Kang M., Kawasaki M. Tamada S. Kamei T. Magara Y., 2000.** Effect of pH on the removal of arsenic and antimony using reverse osmosis membranes *Desalination*, **131**, 293-298.
- Kohnhorst, A., Paul P., 2000.** Testing Simple Arsenic Removal Methods. *Water, Sanitation And Hygiene: Challenges of The Millennium*. 26th WEDC Conference. 177 – 181.
- Koyuncu, İ., 2001.** Nanofiltrasyon membranları ile tuz gideriminde organik iyon etkisi, *Doktora tezi*, . İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Lakshamanan, 2007.** A systematic study of arsenic removal from drinking water using coagulation – filtration and electrocoagulation-filtration *PhD Thesis*, University of Houston, USA
- Mortozavi S., 1995.** Removal of Arsenic from water using adsorbtion on alumina/membrane separation . *MS Thesis*, University of Ottawa, Canada.
- Mohana D., Charles U., Pittman Jr. A., 2007.** Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review *Journal of Hazardous Materials*, **142**(1-2), 1-53.
- Mondal P; Majumder C.B., Mohanty M., 2006.** Laboratory based approaches for arsenic remediation from contaminated water: Recent developments , *Journal of Hazardous Materials* **137**, 464-479.
- Mandal B.K., Suzuki K.T., 2002.** Arsenic Round the world:A Review. *Talanta* **58**:201.
- NRC., 1999.** Arsenic in drinking water, National Research Council National Academy Press, Washington, D.C.
- NRC., 2001.** Arsenic in drinking water updated, National Research Council National Academy Press, Washington, D.C.

- Nanor, J., 1999.** Removal and Stabilization of Arsenic, *MS Thesis*, University of Nevada, Reno.
- Newcombe, R.L., 2003.** Arsenic Removal from Drinking Water, *PhD Thesis*, University of Idaho, Moscow.
- Ng, K.S, Ujang Z., Clech L.P., 2004.** Arsenic Removal Technologies for Drinking Water Treatment *Environmental Science and Bio/Technology* **3**, 43-53.
- Pal, B.N., 2001.** Granular Ferric Hydroxide for Elimination of Arsenic from Drinking Water, in *Technologies for Arsenic Removal From Drinking Water*, 59-68.
- Petrusevski, B., van der Meer, W., Baker, J., Kruis, F., Sharma, S.K. and Schippers, J.C., 2007.** Innovative approach for treatment of arsenic contaminated groundwater in Central Europe. *Water Science and Technology: Water Supply*, **7**, 131-138.
- Pierce, M. L. and Moore, C. B., 1982.** Adsorption of Arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Water Research*, **16** , 1247 - 1253.
- Pontius, FW., Brown, KG., Chen, CJ., 1994.** Health implications of arsenic in drinking-water. *Journal American Water Works Association*. **86**(9), 52-63
- Pookrod, P., Haller K. J., Scamehorn J. F., 2004.** Removal of Arsenic anions from water using enhanced polyelectrolite- enhanced ultrafiltration , *Separation Science and Technology*, **39**, 811–831.
- Reddy, P.G., 2004** Removal of Arsenic from Drinking Water by Iron Oxide Coated pumice stone *PhD Thesis*, The University of Texas at El Paso.
- Rosenblum, E. and Clifford, D., 1984.** The equilibrium capacity of activated alumina, EPA-600/S2-83-107, USEPA, Washington.
- Saha, B. Bains R.; Greenwood F., 2005.** Physicochemical Characterization of Granular Ferric Hydroxide (GFH) for Arsenic(V) Sorption from *Water Separation Science and Technology*, **40**, 2909–2932.
- Sato, Y. , Kang M., Kamei T., Magara Y., 2002** Performance of nanofiltration for arsenic removal *Water Research*, **36** , 3371 - 3377.
- Shih, M.C., 2005.** An overview of arsenic removal by pressure-driven membrane processes. *Desalination*, **172**, 85-97.
- Smith L. B., 2004.** Arsenic Treatment by Ozonation and Cartridge Filtration. *PhD Thesis*, University of Alaska Anchorage,
- Thirunavukkarasu, O.S., 2002.** Removal of Arsenic from Drinking Water, *PhD Thesis*, University of Regina, Regina, Saskatchewan.
- Thirunavukkarasu, O.S., Viraraghavan, T. and Subramanian, K.S., 2003.** Arsenic removal from drinking water using granular ferric hydroxide. *Water SA*, **29**, 161-170.
- Url-1** <<http://www.ipd.anl.gov/anlpubs/2003/05/46522.pdf>>, alındığı tarih 05.11.2008.
- Url-2** <http://mtac.isws.illinois.edu/mtacdocs/finalreports/IDPH_Final_Report.pdf>, alındığı tarih, 08.11.2008.

Url-3 <<http://www.ukdk.org/pdf/kitap/17.pdf> >, alındığı tarih, 08.11.2008.

Url-4 <<http://www.unu.edu/env/Arsenic/Ahmed.pdf>> alındığı tarih, 09.11.2008.

Vagliasindi, F.G.A., M. Henley, N. Schulz, and Benjamin M.M., 1996. “Adsorption of Arsenic by Ion Exchange Resins, Activated Alumina, and Iron-Oxide Coated Sands.” *Proc. Water Qual. Technol. Conf.*, 1829-1853.

Veenstra, J., Kinder, G. and Holland, G., 2004. Removal of Arsenic from Drinking Water, *Oklahoma Water 2004, Stillwater*, Environmental Institute Oklahoma State University, Oklahoma, USA, November 18-19.

Xia, S. Dong. B., Zhang Q., Xu. B. Gao. N., 1998. Causseranda Study of arsenic removal by nanofiltration and its application in China, *Desalination*, **204**, 374-379.

Xu, T., 2007.Advanced Oxidation of Arsenic Species in Aqueous solutions, *PhD Thesis*, Florida International University.

Zhenzhong L. Huiping D., Jian Z., 2007. Arsenic in Drinking Water and Its Removal, *Chinese Journal of Population, Resources and Environment*, **5** No.3.

Zhu, G., 1996. Arsenic Removal from Drinking Water by Enhanced Coagulation, *PhD Thesis*, The University of Texas at Arlington, Arlington.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Fatma TOPAL

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul 29.09.1980

Lisans Üniversite: İstanbul Teknik Üniversitesi