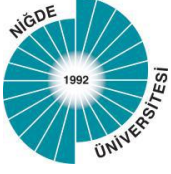


B. VAROL, 2013



T.C.
NİĞDE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

POLİMER KOMPLEKSLEMELİ ULTRAFİLTRASYON PROSESİ İLE
İÇME SUYUNDAN ARSENİK GİDERİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BEKİR VAROL

NİĞDE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AĞUSTOS 2013

T.C.
NİĞDE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

POLİMER KOMPLEKSLEMELİ ULTRAFİLTRASYON PROSESİ İLE
İÇME SUYUNDAN ARSENİK GİDERİMİ

BEKİR VAROL

Yüksek Lisans Tezi

Danışman

Yrd. Doç. Dr. Niğmet UZAL

Ağustos 2013

Bekir VAROL tarafından Yrd. Doç. Dr. Niğmet UZAL danışmanlığında hazırlanan “Polimer Komplekslemeli Ultrafiltrasyon Prosesi ile İçme Suyundan Arsenik Giderimi” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Yrd. Doç. Dr. Neslihan DOĞAN SAĞLAMTİMUR, Niğde Üniversitesi

Üye : Yrd. Doç. Dr. Nuray ATEŞ, Erciyes Üniversitesi

Üye : Yrd. Doç. Dr. Niğmet UZAL, Abdullah Gül Üniversitesi

ONAY:

Bu tez, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından .../.../20... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu'nun .../.../20... tarih ve sayılı kararıyla kabul edilmiştir.


...../...../20...

Doç. Dr. Osman SİVRİKAYA

MÜDÜR

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atf yapıldığını bildiririm.



Bekir VAROL

ÖZET

POLİMER KOMPLEKSLEMELİ ULTRAFİLTRASYON PROSESİ İLE İÇME SUYUNDAN ARSENİK GİDERİMİ

VAROL, Bekir

Niğde Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Niğmet UZAL

Ağustos 2013, 62 sayfa

Bu çalışmada sulu çözelti içerisinde bulunan arseniğin (As) polimer ile zenginleştirilmiş ultrafiltrasyon metodu ile giderilmesi ve en yüksek giderimin sağlandığı koşulların yanıt yüzey yaklaşımının kullanılarak belirlenmesi araştırılmıştır. Deneylerde su içerisinde bulunan As ile kompleks oluşturması amacıyla Vinylsulfonic acid sodium salt (VSA), Poly(sodium 4-styrenesulfonate) (PSS) ve Polyacrylamide (PAC) olmak üzere üç farklı polimer türü ve filtrasyon prosesinde rejenere selülozdan üretilmiş 5 kDa gözenek boyutunda ultrafiltrasyon membranı kullanılmıştır. Deneylerin tasarlanmasında ve As gideriminde maksimum giderim koşullarının belirlenebilmesinde etkili olan besleme çözeltisinin As konsantrasyonu (C_o), polimer/As oranı (r) ve besleme çözeltisinin pH 'sı gibi üç farklı bağımsız değişkenin merkezi kompozit tasarımı yardımıyla yanıt yüzey modellemesi gerçekleştirilmiştir. Modellerin istatistikî açıdan geçerli olup olmadıkları ise varyans analizi (ANOVA) ile değerlendirilmiştir. Deneyler sırasında en yüksek As giderim verimleri PAC polimeri ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilmiştir. En yüksek giderim veriminin (%97,8) elde edildiği koşullar şöyledir: $C_o=325$ ppb, $r=3,5$ and $pH=10,65$.

Anahtar Sözcükler: Arsenik giderimi, polimer ile zenginleştirilmiş ultrafiltrasyon, yanıt yüzey yöntemi, varyans analizi.

SUMMARY

REMOVAL OF ARSENIC FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY POLYMER ENHANCED ULTRAFILTRATION

VAROL, Bekir

Nigde University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Environmental Engineering

Supervisor: Assistant Professor Dr. Niğmet UZAL

August 2013, 62 pages

This study deals with the investigation of arsenic (As) removal from aqueous solutions by polymer enhanced ultrafiltration and optimization of conditions that provide maximum As removal by using response surface methodological approach. Vinylsulfonic acid sodium salt (VSA), poly(sodium 4-styrenesulfonate) (PSS) and polyacrylamide (PAC) have been used as chelating agent for As complexation and the ultrafiltration experiments were carried out in dead-end operating mode using 5 kDa molecular weight cut-off membrane made from regenerated cellulose. The central composite design has been used for designing the experiments and for construction of second-order response surface models applicable to predict optimal conditions for As complexation such as As concentration (C_o) in feed solution, polymer/metal ratio (r) and pH of feed solution. The analysis of variance (ANOVA) has been used for statistical validation of regression models. The maximum rejection efficiencies were achieved by experiments carried out with PAC. The maximum rejection coefficient of 97.8 % was obtained for following optimal conditions: $C_o=325$ ppb, $r=3.5$ and $pH=10.65$.

Keywords: As removal, polymer enhanced ultrafiltration, response surface methodology, analysis of variance,

ÖNSÖZ

Sanayi faaliyetlerinde ve dünya nüfusunda görülen artış sebebiyle dünya genelinde temiz suya olan ihtiyaç her geçen gün artmaktadır. Ancak gerek küresel ısınma gerekse insani etkilerden dolayı su kaynaklarının kirliliğe maruz kalması sebebiyle kullanılabilir su kaynakları dünya genelinde her geçen gün azalmaktadır. Gelecek yıllarda dünya genelinde küresel su krizinin yaşanması beklenmekte olup, mevcut kaynakların etkin ve doğru kullanımı her geçen gün önemini artırmaktadır.

Bu tez çalışmasında özellikle son yıllarda hem ülkemizde hem de dünyada içme suyu kaynaklarında sıklıkla gözlenen tehlikeli kirleticilerin başında gelen As metalinin membran esaslı hibrid bir proses olan polimerle zenginleştirilmiş ultrafiltrasyon (PEUF) metodu ile giderimi araştırılmıştır.

Tez çalışmamın başından sonuna kadar her aşamasında, sonsuz sabrıyla yazdığım her satırı en ince ayrıntısına kadar inceleyerek çalışmalarına yön veren ve katkıları ile beni yönlendiren danışman hocam, Sayın Yrd. Doç. Dr. Niğmet UZAL'a teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca tez savunmamda jüri üyesi olarak görev yapan ve katkıları ile tez çalışmamın daha iyi bir noktaya ulaşmasını sağlayan Yrd. Doç. Dr. Nuray ATEŞ ve Yrd. Doç. Dr. Neslihan DOĞAN SAĞLAMTİMUR'a minnetlerimi sunarım.

Yüksek lisans tezimi, çalışmam süresince beni bıkmadan usanmadan destekleyen ve teşvik eden hayat arkadaşım Nazlı VAROL'a, kızım Eylül VAROL'a, babam Naim VAROL'a, annem Sevgi VAROL'a ve kardeşlerim ile tüm dostlara ithaf ediyorum.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	ix
SUMMARY	x
ÖNSÖZ	xi
SİMGE VE KISALTMALAR	xvii
BÖLÜM I GİRİŞ	1
BÖLÜM II LİTERATÜR ÖZETİ.....	3
2.1 Arsenik Kimyası ve Sulu Ortamlarda Arsenik.....	3
2.2 Arsenik Giderim Teknolojileri	7
2.2.1 Oksidasyon	8
2.2.2 Çökeltme/beraber çökeltme.....	10
2.2.3 Adsorpsiyon.....	11
2.2.4 Membran prosesler	14
2.3 Yanıt Yüzey Yöntemi	19
BÖLÜM III MATERYAL VE METOT.....	21
3.1 Kimyasallar	21
3.2 Membranlar	22
3.3 Analizler.....	22
3.4 Kesikli Polimer Komplekslemeli Ultrafiltrasyon (PEUF) Deneyleri	22
3.5 Deneylerin Tasarlanması ve Yanıt Yüzey Modellemesi.....	23
BÖLÜM IV BULGULAR VE TARTIŞMA	28
4.1 PAC polimeri ile As gideriminde yanıt yüzey modellemesi.....	28
4.2 VSA polimeri ile As gideriminde yanıt yüzey modellemesi	36
4.3 PSS polimeri ile As gideriminde yanıt yüzey modellemesi.....	39

4.4 PEUF ile As Gideriminde Kullanılan Polimerlerin Verimlerinin Karşılaştırılması	45
4.4.1 Besleme çözeltisi As konsantrasyonunun As giderimine etkisi	45
4.4.2 Polimer/As konsantrasyonunun As giderimine etkisi	47
4.4.3 Besleme çözeltisi pH değerinin As giderimine etkisi.....	49
BÖLÜM V SONUÇLAR VE ÖNERİLER	53
KAYNAKLAR	55
ÖZGEÇMİŞ	61

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. As gideriminde oksidasyon metotlarının karşılaştırılması	9
Çizelge 2.2. As giderimi için adsorpsiyon prosesinde kullanılan adsorbanların özellikleri	12
Çizelge 2.3. Membran proseslerinin gözenek büyüklükleri ve basınç aralıkları.....	14
Çizelge 3.1. PEUF deneyleri bağımsız değişkenlerinin alt ve üst sınır değerleri.....	23
Çizelge 3.2. Deney dizaynında kullanılan bağımsız değişkenlerin mevcut ve kodlu değerleri ile çalışma aralıkları.....	24
Çizelge 3.3. PEUF deneyleri için kodlu ve gerçek deneysel koşullar	26
Çizelge 4.1. PAC polimeri için ortogonal merkezi kompozit tasarımı ve deney yanıtları	28
Çizelge 4.2. PAC polimeri için ANOVA tablosu.....	29
Çizelge 4.3. VSA polimeri için ortogonal merkezi kompozit tasarımı ve deney yanıtları	37
Çizelge 4.4. VSA polimeri için ANOVA tablosu	37
Çizelge 4.5. PSS için ortogonal merkezi kompozit tasarımı ve deney yanıtları	39
Çizelge 4.6. PSS için ANOVA tablosu	40
Çizelge 4.7. PAC polimeri için besleme çözeltisi As konsantrasyonunun As giderimine etkisi.....	46
Çizelge 4.8. VSA polimeri için besleme çözeltisi As konsantrasyonunun As giderimine etkisi.....	46
Çizelge 4.9. PSS polimeri için besleme çözeltisi As konsantrasyonunun As giderimine etkisi.....	47
Çizelge 4.10. PAC polimeri için PAC/As oranının As giderimine etkisi.....	48
Çizelge 4.11. VSA polimeri için polimer/As oranının As giderimine etkisi.....	48
Çizelge 4.12. PSS polimeri için PSS/As oranının As giderimine etkisi.....	49
Çizelge 4.13. PAC polimeri için besleme çözeltisi pH'sının As giderimine etkisi.....	50
Çizelge 4.14. VSA polimeri için besleme çözeltisi pH'sının As giderimine etkisi.....	51
Çizelge 4.15. PSS polimeri için besleme çözeltisi pH'sının As giderimine etkisi.....	51
Çizelge 4.16. Her üç polimer türü (PAC, VSA, PSS) için en yüksek As giderim verimlerinin elde edildiği deney koşulları	52

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Evrensel arsenik döngüsü (Shih, 2005).....	4
Şekil 2.2. 25 °C’de ve 101,3 kPa’da As için Eh-pH diyagramı.....	5
Şekil 2.3. As için Eh-pH diyagramı.....	6
Şekil 2.4. Çökeltme/beraber çökeltme proseslerinden oluşan As arıtma sistemi.....	11
Şekil 3.1. Polysodium 4-styrenesulfonate (PSS) polimerinin kimyasal yapısı	21
Şekil 3.2. Polyacrylamide (PAC) polimerinin kimyasal yapısı.....	21
Şekil 3.3. Vinylsülfonik asit (VSA) polimerinin kimyasal yapısı	21
Şekil 3.4. Kesikli filtrasyon deney sistemi	23
Şekil 4.1. PAC polimeri için kalıntıların normal olasılık dağılımı.....	30
Şekil 4.2. PAC polimeri için hesaplanan değerlere karşı kalıntıların dağılımı	30
Şekil 4.3. PAC polimeri için besleme çözeltisi As konsantrasyonu ile pH’ın As giderimine olan etkileri ile ilgili yüzey yanıt grafiği	31
Şekil 4.4. PAC polimeri için besleme çözeltisi As konsantrasyonu ile pH’ın As giderimine olan etkileri ile ilgili kontur grafiği	32
Şekil 4.5. PAC polimeri için besleme çözeltisi As konsantrasyonu ile PAC/As oranının As giderimine olan etkileri ile ilgili yüzey yanıt grafiği.....	33
Şekil 4.6. PAC polimeri için besleme çözeltisi As konsantrasyonu ile PAC/As oranının As giderimine olan etkileri ile ilgili kontur grafiği.....	34
Şekil 4.7. PAC polimeri için pH ile PAC/As oranının As giderimine olan etkileri ile ilgili yanıt yüzey grafiği.....	35
Şekil 4.8. PAC polimeri için pH ile PAC/As oranının As giderimine olan etkileri ile ilgili kontur grafiği.....	35
Şekil 4.9. VSA polimeri için kalıntıların normal olasılık dağılımı	38
Şekil 4.10. VSA polimeri için hesaplanan değerlere karşı kalıntıların dağılımı	38
Şekil 4.11. PSS polimeri için kalıntıların normal olasılık dağılımı.....	41
Şekil 4.12. PSS polimeri için hesaplanan değerlere karşı kalıntıların dağılımı	41
Şekil 4.13. PSS polimeri için besleme çözeltisi As konsantrasyonu ile pH’ın As giderimine olan etkileri ile ilgili yanıt yüzey grafiği	42

Şekil 4.14. PSS polimeri için besleme çözeltisi As konsantrasyonu ile pH'ın As giderimine olan etkileri ile ilgili kontur grafiği	42
Şekil 4.15. PSS polimeri için besleme çözeltisi As konsantrasyonu ile PSS/As oranının As giderimine olan etkileri ile ilgili yanıt yüzey grafiği.....	43
Şekil 4.16. PSS polimeri için besleme çözeltisi As konsantrasyonu ile PSS/As oranının As giderimine olan etkileri ile ilgili kontur grafiği.....	43
Şekil 4.17. PSS polimeri için pH ile PSS/As oranının As giderimine olan etkileri ile ilgili yanıt yüzey grafiği.....	44
Şekil 4.18. PSS polimeri için pH ile PSS/As oranının As giderimine olan etkileri ile ilgili Kontur grafiği.....	44

SİMGE VE KISALTMALAR

Simgeler	Açıklama
As	Arsenik
As(III)	Arsenit
As(V)	Arsenat
μ	Mikrometre
Eh	İndirgenme-yükseltgenme potansiyeli
MF	Mikrofiltrasyon
UF	Ultrafiltrasyon
NF	Nanofiltrasyon
RO	Ters Ozmos
PEUF	Polimer ile zenginleştirilmiş ultrafiltrasyon
ANOVA	Analysis of variance
MKT	Merkezi kompozit tasarım
Kısaltmalar	Açıklama
DSİ	Devlet Su İşleri
EPA	Amerika Çevre Koruma Ajansı

BÖLÜM I GİRİŞ

Yirminci yüzyılın son çeyreğinden bugüne kadar nüfusun ve sanayi faaliyetlerinin artmasından dolayı dünya genelinde suya olan talep giderek artmakta ve içilebilir nitelikte su her geçen gün azalmaktadır. Dünyada gelecek yirmi yıl içinde ise artan su ihtiyacı ile azalan içilebilir nitelikte su miktarı eğrilerinin kesişmesi ve küresel bir su krizinin ortaya çıkması beklenmektedir (Akın ve Akın, 2007). Ülkemizde de bu duruma benzer veriler söz konusu olup, kişi başına düşen yıllık kullanılabilir su miktarı 1600 m³ civarında olup, bu sınırlı kaynakların giderek azaldığı bilinmektedir. (Çevre ve Orman Bakanlığı, 2008). Devlet Su İşleri (DSİ)'nin Türkiye için 2030 yılı ve 100 milyon nüfus öngörüsüyle gerçekleştirdiği projeksiyonda ülkemizde kişi başına düşen yıllık kullanılabilir su miktarının 1000 m³'ün altına düşeceği ileri sürülmektedir (Alpaslan vd., 2008). Bu da gerekli önlemler alınmaz ise ülkemizin gelecekte ciddi su sıkıntısı çekeceğini ve halkımızın içilebilir su bulamamasının yanı sıra sağlığının da tehdit altında olacağını göstermektedir.

Özellikle son yıllarda tehlikeli kirleticilerin başında gelen arsenik (As) içme suyu kaynaklarının kirliliğinin izlenmesinde ve içme suyu niteliklerinin belirlenmesinde önemle üzerinde durulması gereken bir parametre haline gelmiştir. As ile kirlenmiş içme sularına uzun süreli maruziyette ortaya çıkabilecek bazı sağlık sorunları olarak deri ve kas hastalıkları, kronik öksürük ve deri, akciğer ve mesane kanserleri belirtilmektedir (Sardaş, 2009). Bu nedenle, Dünya Sağlık Örgütü tarafından 1993 yılında içme suyunda izin verilen azami As konsantrasyonu 50 µg/L'den 10 µg/L'ye indirilmiştir (Leist vd., 2000) ve bu değer 2005 yılında yayımlanan ve 2008 yılında yürürlüğe giren İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik ile ülkemizde de 10 µg/L olarak kabul edilmiştir. İçme sularında bulunan As konsantrasyonunun Dünya Sağlık Örgütü tarafından belirlenen miktarın altına düşürülebilmesi amacıyla laboratuvar ve saha ölçekli birçok arıtım teknolojisi uygulanmakta olup bunlardan en yaygın şekilde kullanılan sistemler; kimyasal çöktürme (koagülasyon/flokülasyon), oksidasyon, adsorpsiyon, iyon değiştirme ve membran filtrasyon yöntemleridir. Geçirgen reaktif bariyerler, biyolojik ve elektrokimyasal arıtım metotları da As gideriminde çok yeni kullanılan arıtma prosesi alternatifleri arasındadır. Ancak bu proseslerle ilgili çalışmalar laboratuvar ölçeği ile sınırlı olup gerçek ölçekte

uygulamaları henüz yaygınlık kazanmamıştır (Choong vd., 2007; Sharma ve Sohn, 2009). Günümüzde yönetmeliklerde belirtilen As sınır değerlerinin 10 µg/L'ye indirilmesi ile mevcut As giderim proseslerinin bu sınır değerleri sağlayabilmek için ya geliştirilmesi ya da yeni alternatif metotların uygulanması gerekliliği ortaya çıkmıştır. Bu noktada mevcut teknolojiler arasından, membran filtrasyon esaslı prosesler ve bu proseslerin hibrid uygulamaları sudan As'nin giderilmesinde ümit verici bir alternatif olarak değerlendirilmektedir (Uddin vd., 2007).

Bu çalışmada laboratuvar koşullarında hazırlanan sentetik suların içerisinde yer alan farklı konsantrasyonlardaki As'nin, membran esaslı hibrid bir proses olan polimerle zenginleştirilmiş ultrafiltrasyon (PEUF) metodu ile giderimi araştırılmıştır. Deneylerde besleme çözeltisi As konsantrasyonu, polimer/As oranı ve besleme çözeltisi pH değerinin birbirleri ile etkileşimlerinin incelenmesi ve içme suyu içerisinde yer alan As'in PEUF ile gideriminde maksimum As giderim koşullarının tespiti hedefi ile istatistiksel ve matematiksel tekniklerin birlikte kullanıldığı bir yöntem olan yanıt yüzey yöntemi kullanılmıştır. PEUF çalışmalarında vinylsulfonic acid sodium salt (VSA), poly(sodium 4-styrenesulfonate) (PSS) ve polyacrylamide (PAC) polimerlerinin As giderim verimleri değerlendirilmiştir ve bunlardan en iyi performansın PAC ile gerçekleştirilen deneylerde besleme çözeltisi As konsantrasyonunun 325 ppb, PAC/As oranının 3,5 ve pH değerinin 10,65 olduğu koşullar altında elde edildiği tespit edilmiştir.

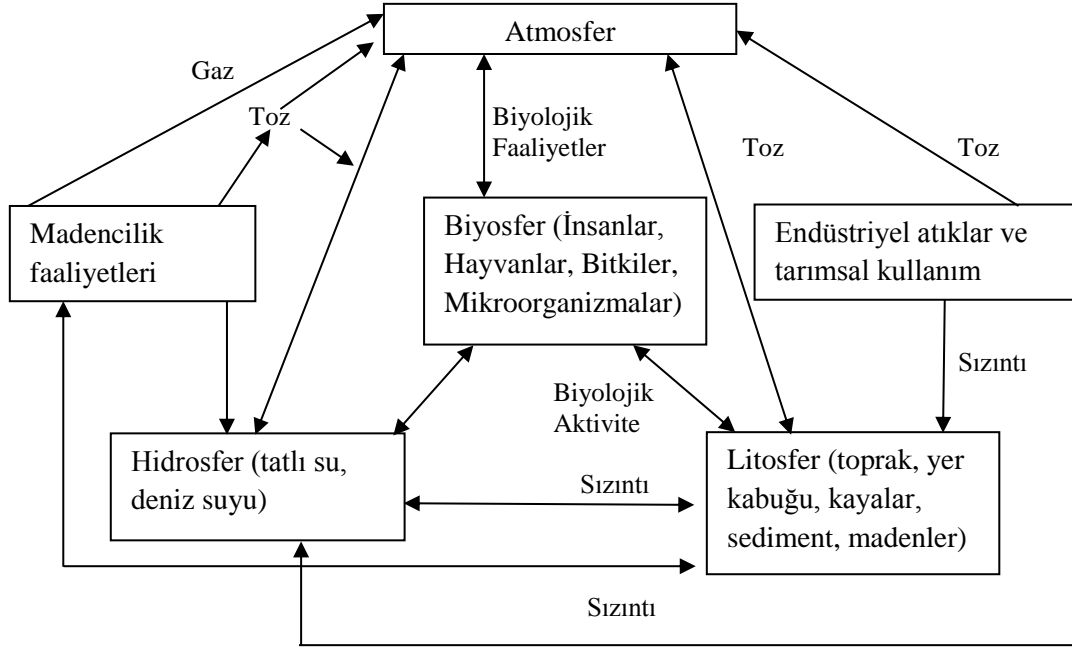
BÖLÜM II LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Arsenik Kimyası ve Sulu Ortamlarda Arsenik

Atom numarası 33 olan ve periyodik cetvelde 5A grubunda yer alan As, metalimsi elementler kategorisinde yer almaktadır (Petruşevski vd., 2007). Gümüş rengi hassas bir kristal yapıya sahip olan As'nin atom ağırlığı 74,9, özgül ağırlığı 5,73 ve kaynama noktası 613 °C'dir (Mohan ve Pittman, 2007). As doğada -3, 0, +3, +5 gibi pek çok farklı oksidasyon basamaklarında bulunabilmektedir (Malik vd., 2009; Mohan ve Pittman, 2007; Smedley ve Kinniburgh, 2002). Çevresel formları arsenikli asitleri (H_3AsO_3 , $H_3AsO_3^-$, $H_3AsO_3^{-2}$), arsenik asitleri (H_3AsO_4 , $H_3AsO_4^-$, $H_3AsO_4^{-2}$), arseniti, arsenatı, metil arsenik asidi ve arsini içermektedir (Malik vd., 2009; Mohan ve Pittman, 2007).

As doğal çevrede genellikle volkanik kayalar, killer, başkalaşım kayaları, deniz suyu gibi farklı jeolojik oluşumlarda ve farklı konsantrasyonlarda bulunmaktadır (Başkan ve Pala, 2009). Birçok kayada As konsantrasyonu 0,5 ile 2,5 mg/kg aralığındadır. Sedimentlerde ise bu aralık 3 ile 10 mg/kg aralığında olup sedimentin niteliğine ve mineralojisine göre değişmektedir. Arsenik konsantrasyonunun en fazla gözlemlendiği su kaynakları ise termal aktivitelerin gözlemlendiği sucul ortamlardır. Yeni Zelanda'da termal aktivitelerin bulunduğu sucul ortamlarda arsenik konsantrasyonunun 8,5 mg/L'e kadar yükseldiği gözlemlenmiştir (Mandal ve Suzuki, 2002). As'nin çevrede taşınımı ise doğal aşınma tepkimeleri, biyolojik faaliyetler, jeokimyasal reaksiyonlar, volkanik emisyonlar ve antropojenik aktiviteler sonucu meydana gelmektedir. Bu faktörlerin etkilediği As'in evrensel döngüsü aşağıdaki Şekil 2.1'de verilmektedir.

Şekil 2.1'den görülebileceği üzere biyolojik faaliyetlere ek olarak madencilik faaliyetleri, fosil yakıtların yakılması, herbisit ve pestisit içerisinde kullanılması ve endüstriyel faaliyetler gibi antropojenik aktiviteler sonucu As atmosfere yayılım göstermektedir. Toplam atmosferik As'nin antropojenik kaynağının yılda 1.88×10^4 ton (Cullen ve Reimer, 1989) ile 2.58×10^4 ton (Moore vd., 1988) arasında olduğu tahmin edilmektedir.

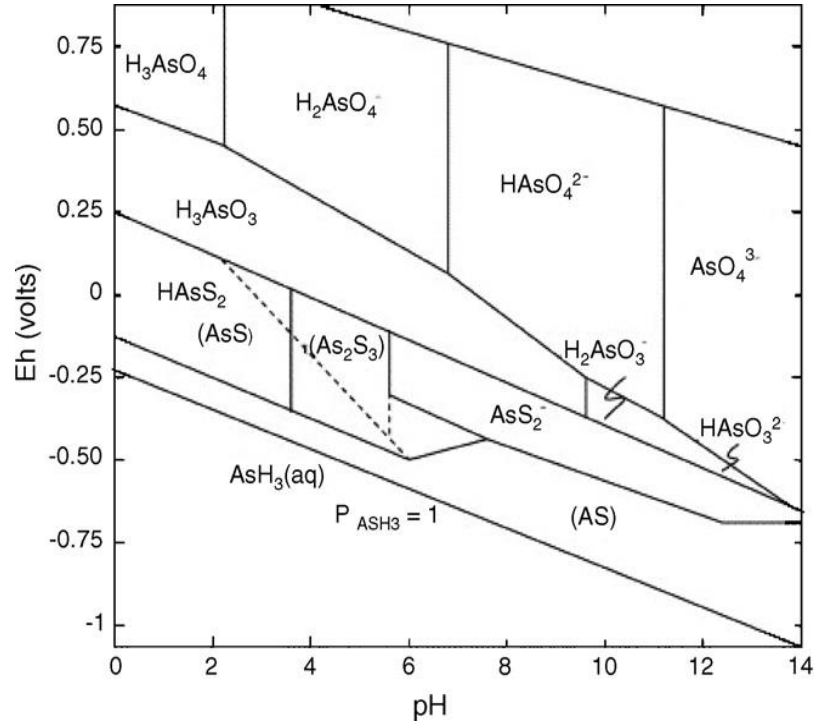


Şekil 2.1. Evrensel arsenik döngüsü (Shih, 2005)

Doğal sularda genel olarak inorganik formda As (III) olarak ifade edilen arsenit (AsO_3^{-3}) ile As (V) olarak ifade edilen arsenat (AsO_4^{-3}) olarak bulunur (Choong vd., 2007; Mohan ve Pittman, 2007; Smedley ve Kinniburgh, 2002). As (III) sert bir asit olup daha çok oksit ve azot ile kompleks oluşturmayı tercih ederken As (V) ise zayıf asit olup sülfid ile kompleks oluşturmayı tercih eder (Bodek vd., 1998). Arsenat türleri genellikle oksijence zengin aerobik çevrelerde baskın olurken arsenit türleri ise yer altı suyu gibi anaerobik çevrelerde daha baskın bulunmaktadır (Greenwood ve Earnshaw, 1984; Mohan ve Pittman, 2007; Smedley ve Kinniburgh, 2002; Choong vd., 2007). Organik As formları ise genellikle yüzeysel sularda biyolojik aktiviteler sonrası oluşur ancak miktarları önemsizdir; monometil arsenikasit (MMAA), dimetil arsenikasit (DMAA) ve arseno şekerleri gibi bileşikleri içerir (Petruşevski vd., 2007) ve endüstriyel kirlilikten etkilenmiş sularda organik As türlerine daha sık rastlanmaktadır (Smedley ve Kinniburgh, 2002).

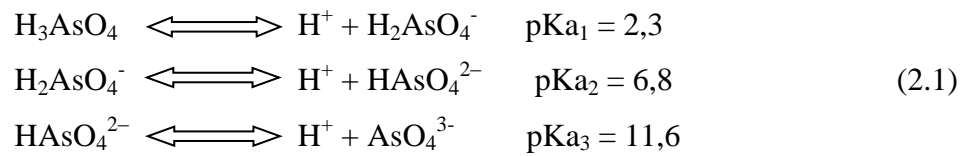
As yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarına karşı hassas bir element olup, pH, diğer iyonik türlerin dağılımı, su kimyası ve mikrobiyal aktivite gibi jeokimyasal faktörlerden etkilenmektedir (Shih, 2005). Bu faktörler içerisinde indirgenme-yükseltgenme

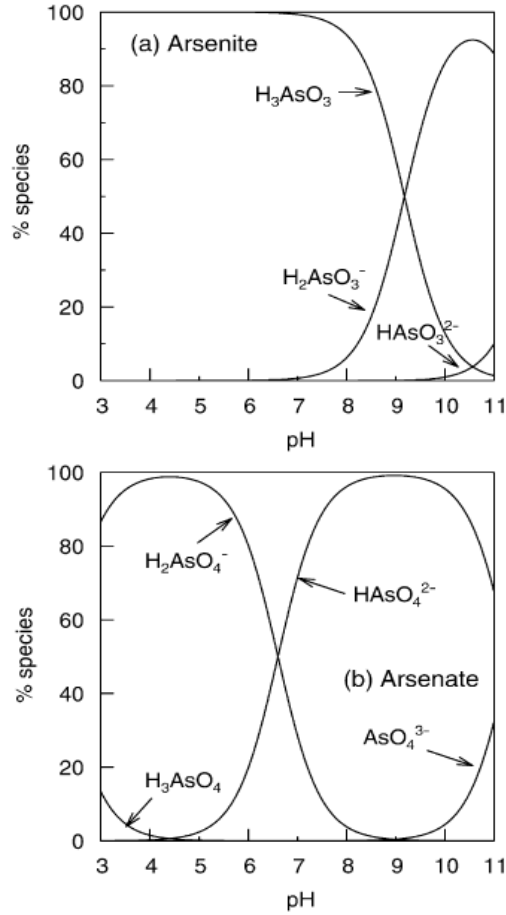
potansiyeli (Eh) ile pH su içerisindeki As dağılımını en fazla etkileyen faktörlerdir. As türlemesine ilişkin Eh-pH diyagramı Şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.2. 25 °C’de ve 101,3 kPa’da As için Eh-pH diyagramı (Mohan ve Pittman, 2007)

Oksitlenme koşulları altında, düşük pH da $H_2AsO_4^-$ dominant tür iken yüksek pH’larda $HAsO_4^{2-}$ dominant hale gelmektedir (çok asidik ve bazık koşullarda sırasıyla H_3AsO_4 ve AsO_4^{3-} türleri bulunabilir). İndirgenme (redüksiyon) koşulları altında pH 9,2’nin altında yüksüz H_3AsO_3 arsenit türü baskın hale gelmektedir (Smedley ve Kinniburgh, 2002). pH 2’nin altında As(V) H_3AsO_4 bileşiği şeklinde bulunur ve pH 2-14 arasında H_3AsO_4 bileşiği $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ ve AsO_4^{3-} haline dönüşür (Monique ve Fritz, 2003; Malik vd., 2009; Shih, 2005; Sharma ve Sohn, 2009). As türlerinin pH’nın bir fonksiyonu olarak dağılımı ise Şekil 2.3’de ve aşağıdaki denklem 2.1’de verilmiştir.





Şekil 2.3. As için Eh-pH diyagramı (Smedley ve Kinniburgh, 2002)

Su doğal çevrede As'in taşınımını sağlayan en önemli faktör olup As hem tuzlu hem de tatlı suda oldukça iyi çözünebilmektedir (Matschullat, 2000). Antropojenik faaliyetler ve jeolojik faktörler As'in su içerisindeki konsantrasyonunu etkileyebilmektedir. As, tuzlu su içerisinde beş değerlikli-As(V), üç değerlikli-As(III) ve metilat formlarında bulunmaktadır. Arseniğin tuzlu su içerisinde, özellikle oksijence zengin bölgelerde, termodinamik açıdan kararlı olduğu form As(V)'dir. Oksijenin ve güneş ışığının az bulunduğu bölgelerde As(V) indirgenerek As(III) formuna dönüşmekte ve bu koşullar altında As(III) formuna daha sık rastlanmaktadır. Herhangi bir kirliliğe maruz kalmamış tatlı su kaynağı içerisinde ise arsenik konsantrasyonu suyun çevresel özelliklerine ve geçtiği bölgelerdeki mineral yapısına göre oldukça değişiklik gösterebilmekte ve 1-5.000 $\mu\text{g/L}$ aralığında bulunabilmektedir. Konsantrasyona ek olarak arseniğin tatlı su içerisinde bulunacağı form da çevresel faktörlerden ve mineral yapısından etkilenmektedir. Çelik ve cam üretimi, fosil yakıt ve atık yakımı, herbisit kullanımı gibi sebeplerden dolayı endüstriyel ve tarımsal kirliliğe maruz kalmış tatlı su kaynaklarının

herhangi bir kirliliğe maruz kalmamış tatlı su kaynaklarına kıyasla içerisinde daha fazla As içerdiği bilinmektedir (Shih, 2005).

Uzun süre As'e maruz kalınması insanlarda cilt, akciğer, mesane ve karaciğer kanserlerinin yanı sıra ruh ve sinir hastalıklarına, kas hastalıklarına, hiperpigmentasyona, kansızlığa, kangrene ve solunum bozukluklarına yol açmaktadır (Shih, 2005; Mohan ve Pittman, 2007; Choong vd., 2007; Karim, 1999). As'nin toksisitesi, kimyasal formu ve oksidasyon basamağı ile ilişkilidir. Biyolojik açıdan inorganik As türlerinin organik As türlerine göre daha zehirli olduğu bilinmektedir (Petrick vd., 2000). As(V) ve fosfat benzer yapıya ve özelliklere sahip olduğundan insan vücudunda As(V) ile fosfat yer değiştirebilmektedir. Örneğin, As(V) hücrelerde birinci dereceden enerji depolama formu olan ATP'nin oluşumunu fosfat ile yer değiştirerek bozmakta ve vücutta enerji kaybına sebep olabilmektedir. As(III) ise birçok enzimin, koenzimin ve reseptörün içerisinde bulunan tiyol grupları ile bileşik oluşturabilmekte ve böylece insan vücudunda enzim sisteminin çökmesine sebep olabilmektedir (Shih, 2005). İnorganik As türleri ayrıca oldukça düşük dozajlarda bile genotoksisiteye sebep olabilmektedir. İnorganik As türlerine benzer şekilde dimetil As asidi gibi organik As türleri de düşük dozajlarda dahi genotoksisiteye neden olabilmektedir. Sodyum arsenit ise kromozom anormalliklerine ve hücrelerde oksidasyon riskine sebep olmaktadır (Dulout vd., 1996; Rasmussen ve Menzel, 1997; Dong ve Luo, 1993).

2.2 Arsenik Giderim Teknolojileri

İçerisinde ülkemizin de yer aldığı Bangladeş, Kamboçya, Çin, Tayvan, Hindistan, İran, Japonya, Myanmar, Nepal, Pakistan, Tayland, Vietnam, Alaska, Arjantin, Şili, Honduras, Meksika, Peru, ABD, Avusturya, Hırvatistan, Finlandiya, Fransa, Almanya, Yunanistan, Macaristan, İtalya, Romanya, Rusya, Sırbistan, İngiltere, Gana, Güney Afrika ve Yeni Zelanda gibi birçok ülkede içme suyunda As kirliliği sorunu yaşanmaktadır (Malik vd., 2009). İçme sularının As ile kirlenmesi ve bunun neden olduğu sağlık etkilerinin önüne geçilebilmesi amacıyla Amerika Çevre Koruma Ajansı ve Dünya Sağlık Örgütü tarafından içme sularında As için kabul edilen maksimum kirlenme seviyesi 50 µg/L'den 10 µg/L'ye düşürülmüştür (Başkan ve Pala, 2009). Bu değer 2005 yılında yayımlanan ve 2008 yılında yürürlüğe giren İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik ile ülkemizde de 10 µg/L olarak kabul edilmiştir. İçme

sularındaki As kirliliğinin küresel bir sorun olması ve standartlardaki bu düşüş sebebiyle dünyada ve ülkemizde As giderimi için birçok yöntem uygulanmakta ve araştırılmaktadır. İçme sularından As giderimi için uygulanan başlıca yöntemler oksidasyon, kimyasal çöktürme (koagülasyon/flokülasyon), adsorpsiyon, iyon değiştirme ve membran filtrasyon yöntemleridir. Geçirgen reaktif bariyerler, biyolojik ve elektrokimyasal arıtım metotları da As gideriminde yeni kullanılan metotlar arasındadır. Ancak bu proseslerle ilgili çalışmalar laboratuvar ölçeğinde olup gerçek ölçekte uygulamalarına rastlanmamıştır (Choong vd., 2007). As gideriminde uygulanan teknolojilerle ilgili detaylı bilgiler ve uygulamaya yönelik örnekler aşağıda verilmiştir.

2.2.1 Oksidasyon

İçme suyundan As gideriminde karşılaşılan en önemli problemlerden birisi As'nin suda hem arsenat hem de arsenit olarak bulunmasıdır. İçme suyu doğal pH değerlerinde (pH 6-9) arsenat bileşikleri iyonik olarak bulunurken arsenit bileşikleri non-iyonik formda bulunur (Sarkar vd., 2005). Arsenit bileşikleri non-iyonik formda oldukları için arıtım metotları ile aralarındaki etkileşim oldukça düşüktür ve bu sebepten arsenat gideriminde etkili olan metotlar tarafından giderimleri istenilen seviyelerde gerçekleşmemektedir. Bundan dolayı içme suyunda bulunan As'in Dünya Sağlık Örgütü'nün belirlediği seviyelere düşürülebilmesi için arsenit'in arsenat'a ön oksidasyon metotları ile yükseltgenmesi büyük önem taşımaktadır (Malik vd., 2009). Ön oksidasyon metodu As gideriminde genellikle çöktürme/beraber çöktürme metotlarından önce kullanılmakta olup başlıca oksidasyon metotları hava ve kimyasal (ozon, hidrojen peroksit, saf oksijen, hava, klor, klor dioksit, permanganat, hipoklorit) oksidasyonlardır (Choong vd., 2007; Malik vd., 2009; Mohan ve Pittman, 2007; Sharma ve Sohn, 2009). Kim ve Nriagu, 2000'de yaptıkları çalışmada As'nin oksitlenmesinde ozonun saf oksijene ve havaya göre çok daha verimli ve hızlı olduğunu ortaya koymuşlardır. Ozon ile oksitlenen arsenit'in %96'sının 20 dakikadan daha kısa sürede arsenat'a dönüştüğü rapor edilmiştir. Ancak hava ve saf oksijen oksidan olarak kullanıldığında bu süre 5 güne kadar uzamıştır ve arsenit'in sırasıyla yüzde %54 ve %57'si arsenata yükseltgenebilmiştir. Oksitlenme işleminde saf oksijen ile klorun kullanıldığı başka bir çalışmada ise su içerisinde bulunan arsenit'in ancak 61 gün gibi çok uzun bir sürede tamamen oksitlenebildiği gözlemlenmiştir (Frank ve Clifford, 1986). Bu oksidasyonların yanı sıra hidrojen peroksit ve permanganat gibi oksidanların da

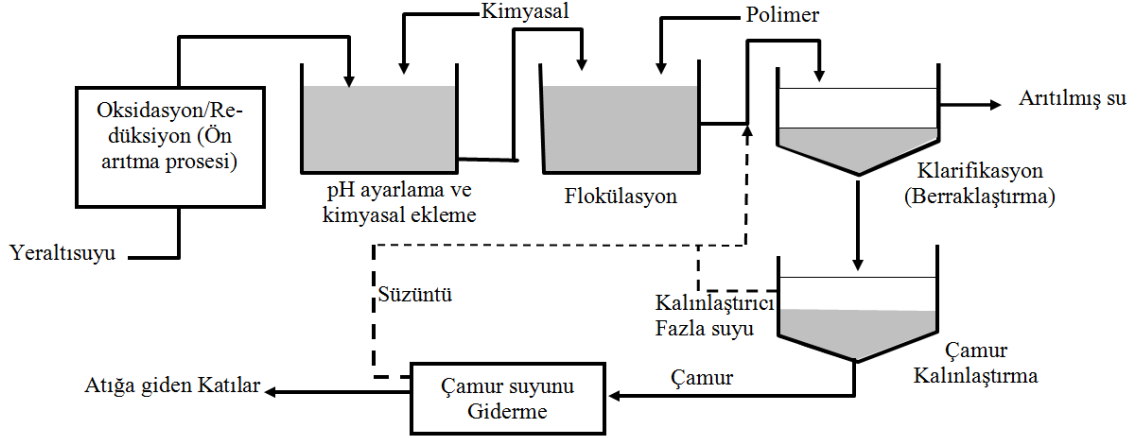
uygulanması oldukça kolaydır ve oksidasyon verimleri de yüksektir (Choong vd., 2007; Malik vd., 2009; Mohan ve Pittman, 2007; Sharma ve Sohn, 2009). Permanganat'ın arsenit oksidasyonu işlemi sonunda zararlı yan ürünler üretmemesi permanganatın diğer oksidanlara göre en büyük avantajı olarak belirtilmektedir (Borho ve Wilderer, 1996). Amerika Çevre Koruma Ajansı (2005) tarafından hazırlanan raporda permanganatın oksidan olarak pH 6,3-8,3 aralığında arsenit'i çok kolay ve hızlı bir şekilde oksitleyebildiği yapılan 11 farklı çalışma ile gösterilmiştir. Bu raporda arsenit'in %95'inden fazlasının permanganat tarafından 15-51 saniye gibi çok kısa sürelerde oksitlenebildiği ve suda bulunan sülfür'ün, demir'in ve çözünmüş manganaz'ın oksidasyon işlemi önemli derecede etkilemediği açıkça belirtilmiştir. Ancak oksidasyon işlemi sonucunda oluşan katı manganaz bileşiğinin sistemin çalışmasına engel olabileceği rapor edilmektedir (Malik vd., 2009). Çizelge 2.1 incelendiğinde oksidasyon metotlarının genelde pratik kullanım için yeterli oksidasyon hızına sahip olmadıkları, su içerisinde dezenfeksiyon yan ürünleri oluşturdukları için insan sağlığını tehdit ettikleri ve korozyona sebep oldukları için sistemin ömrünü kısalttıkları görülebilmektedir. Oksidasyon metotlarının sağladığı en önemli avantaj ise su içerisinde bulunan hastalık taşıyıcılarını yok edebilme potansiyelleridir.

Çizelge 2.1. As gideriminde oksidasyon metotlarının karşılaştırılması (Choong vd., 2007; Malik vd., 2009; Mohan ve Pittman, 2007; Sharma ve Sohn, 2009)

Oksidasyon Metodu	Avantajları	Dezavantajları
Hava	Göreceli olarak basit, düşük maliyetli olup canlı sağlığına olumsuz bir etkisi bulunmamaktadır.	Oksidasyon hızı yavaştır ve daha ziyade As(V) giderimini gerçekleştirebilmektedir.
Ozon	Oksidasyon hızı yüksektir.	İnsan sağlığına zararlı olduğu bilinmekte ve yüksek işletim maliyetlerine sahiptir.
Hidrojen Peroksit	Yüksek oksidasyon verimine sahip ve kullanımı kolaydır.	Pratik kullanım için oksidasyon hızı düşüktür.
Likit Klorin	Oksidasyon hızı çok yüksektir ve su içerisinde bulunan hastalık taşıyıcıları tamamen yok edebilmektedir.	Sistemde korozyona sebep olmaktadır. Dezenfeksiyon yan ürünleri oluşturmaktadır.
Permanganat	Yüksek oksidasyon hızına sahiptir.	Katı manganaz bileşiği sistemin çalışmasına engel olabilmektedir.
Hipoklorit	Oksidasyon hızı nispeten yüksektir ve potansiyel hastalık taşıyıcıları yok edebilmektedir.	Sistem ekipmanları korozyondan zarar görebilmektedir.

2.2.2 Çökeltme/beraber çökeltme

Çökeltme prosesleri düşük maliyet ve yüksek giderim verimlerinden dolayı As gideriminde dünyada en yaygın olarak kullanılan metotlardandır. Çökeltme prosesleri ile As'in içme suyundan gideriminde ferrik klorür, amonyum sülfat, alum, ferrik sülfat, ferrik hidroksit, kireçle yumuşatma, manganez sülfat, bakır sülfat ve sülfid başta olmak üzere birçok koagulant kullanılmaktadır. Bunlar içerisinde Al^{+3} ve Fe^{+3} tuzları aralarında en çok tercih edilen ve kullanılan koagulantlardır. Bu proseste koagulant olarak suya eklenen alüminyum ve demir iyonları partiküllerin sahip olduğu zeta potansiyellerini düşürmede etkili oldukları için öncelikle suyun içerisinde bulunan küçük partiküllerin bir araya gelmesini sağlamaktadır. Daha sonra As iyonları demir ya da alüminyum iyonları tarafından çökeltirler ve konsantre bir hal alırlar (Song vd., 2006). Demir ve alüminyum tuzları kullanılarak gerçekleştirilen kimyasal çöktürmenin As gideriminde oldukça etkili olduğu pek çok çalışmada rapor edilse de bazen içme suyu yönetmelik standartlarını karşılamada yetersiz kalabilmektedir. Bu noktada koagülasyon prosesi ardına uygun alternatif bir giderim prosesine daha ihtiyaç bulunmaktadır. Han ve arkadaşları (2002) tarafından gerçekleştirilen çalışmada As giderimi için 0,22 ve 1,2 μm gözenek büyüklüklerinde selüloz asetat ve selüloz nitrat membranları kullanılmıştır ve her iki membran türünde de su içerisinde 0,042 mg/L olan As konsantrasyonundan %95'in üzerinde giderim elde edilebildiği gözlemlenmiştir. Sadece çökeltme uygulandığında ise bu giderim oranının %47'de kaldığı belirtilmiştir. Kimyasal çökeltme işleminde karşılaşılan bir diğer önemli sorun ise arsenit bileşiklerinin su içerisinde nötr bir halde bulunmalarından dolayı yüksek bir giderime maruz kalmamasıdır. Arsenitin istenilen seviyelerde gideriminin sağlanabilmesi amacıyla öncelikle ön oksidasyon işlemi ile arsenata yükseltgenmesi gerekmektedir. Ön oksidasyon işlemine ek olarak çökeltme/beraber çökeltme prosesinde genellikle pH ayarlaması, bir kimyasal çökeltici ya da koagülant eklemesine ihtiyaç duyulabilmektedir. Şekil 2.4.'de çökeltme/beraber çökeltme As arıtma sisteminin bir modeli sunulmaktadır. Şekil 2.4. incelendiğinde öncelikle ön oksidasyon işleminin, ardından ise pH ayarlanması ve kimyasal eklenmesi ile çökeltme prosesi ile As gideriminin gerçekleştirildiği gözlemlenebilmektedir (Yolcubal, 2009).



Şekil 2.4. Çökeltme/beraber çökeltme proseslerinden oluşan As arıtma sistemi (Yolcubal, 2009)

Çökeltme prosesleri As'nin türü, suyun pH'ı, su içerisinde mevcut sülfat ve kalsiyum gibi diğer kimyasallar, arıtma işleminde kullanılacak koagulantın türü ve miktarı gibi birçok faktörden etkilenebilmektedir (Choong vd., 2007; Yolcubal, 2009). Örneğin Al^{+3} As'nin gideriminde pH 7,2-7,5 aralığında etkili iken Fe^{3+} ise nispeten daha geniş bir pH aralığı olan 6-8,5 aralığında etkin olabilmektedir.

Çökeltme proseslerinin uygulanmasında karşılaşılan en önemli sorun giderim sonucunda oluşan atık çamurdur (Mohan ve Pittman, 2007). Bu çamurun nasıl muhafaza ve bertaraf edileceği en az As'nin içme suyundan giderimi kadar önem teşkil etmektedir. İçme sularındaki As'nin maksimum kirletici seviyesi olan $10 \mu g/L$ 'ye düşürülebilmesi çökeltme prosesleri ile genelde tek başına mümkün olmaması sebebiyle ön oksidasyon ve filtrasyon proseslerine ihtiyaç duyulması ve proses sonucunda oluşan tehlikeli çamurun da bertaraf edilmesi zorunluluğu sebebiyle çökeltme proseslerinin maliyetleri yükselmekte ve uygulamasında sıkıntılar ortaya çıkmaktadır (Yolcubal, 2009; Malik vd., 2009; Mohan ve Pittman, 2007).

2.2.3 Adsorpsiyon

Suda bulunan As'nin giderilmesinde en çok uygulanan metotlardan biri de farklı adsorbanların kullanılması ile gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesidir. Adsorpsiyon prosesinde, As içeren su içerisine adsorbanların yerleştirildiği kolon içerisinden geçirilir ve bu geçiş işlemi sırasında su içerisinde bulunan As iyonları fiziksel ve kimyasal kuvvetler aracılığı ile adsorbanlara tutunur ve böylece As giderimi sağlanmış olur. Aktif karbon, iyon değiştiriciler, demir, demir bileşikler, kum, silika, kömür, kırmızı çamur,

balçık ve organik polimerler As giderimi için adsorpsiyon prosesinde kullanılan başlıca adsorbanlardır (Malik vd., 2009; Mohan ve Pittman, 2007; Sharma ve Sohn, 2009). Çizelge 2.2.'de adsorpsiyon işleminde yaygın olarak kullanılan adsorbanların avantaj ve dezavantajlarına yer verilmektedir.

Çizelge 2.2. As giderimi için adsorpsiyon prosesinde kullanılan adsorbanların özellikleri (Malik vd., 2009; Mohan ve Pittman, 2007; Sharma ve Sohn, 2009)

Adsorban Türü	Avantajları	Dezavantajları
Aktif Karbon	Yaygın olarak bulunabilmesi	Düşük giderim verimi, rejenerasyon problemi, maliyetinin yüksekliği
Aktif Alümin	Giderim veriminin yüksek olması, rejenerasyon işleminin uygulanarak adsorbentın ömrünün uzatılabilmesi	Sadece düşük pH değerlerinde yüksek giderim verimi elde edilebilmesi, arsenitin arsenata oksitlenmesinin gerekliliği
İyon Değiştiriciler	Giderim veriminin suyun pH değerinden etkilenmemesi, rejenerasyon işleminin uygulanarak adsorbentın ömrünün uzatılabilmesi	Sülfat ve nitrat gibi su içerisinde bulunan diğer kirleticilerin giderim verimini düşürmesi, yüksek işletme maliyeti, arsenit giderim veriminin düşük olması, rejenerasyon işleminin çamur problemine sebep olması, reçinenin ömrünün çok uzun olmaması
Demir ve demir bileşikler	Diğer adsorbanlara kıyasla düşük maliyetlerde yüksek giderim verimi, arsenitin arsenata yükseltgenebilmesi	Sadece düşük pH değerlerinde yüksek giderim verimi elde edilebilmesi, rejenerasyon işleminin uygulanamaması
Kaolin kili	Düşük maliyetli olması ve dünya genelinde rahatlıkla bulunabilmesi, rejenerasyon işleminin uygulanarak adsorbentın ömrünün uzatılabilmesi	Diğer adsorbanlara kıyasla düşük giderim verimi, diğer kirleticilerin sistemi olumsuz etkilemesi
Silika kumu	Rahatlıkla bulunabilmesi, rejenerasyon işleminin uygulanarak adsorbentın ömrünün uzatılabilmesi	Diğer adsorbanlara kıyasla düşük giderim verimi, diğer kirleticilerin sistemi olumsuz etkilemesi

Literatürde As arıtımında en çok kullanılan adsorbanlardan biri olan aktif karbonun çok yüksek dozlarda uygulamalarında bile As gideriminde etkili olmadığı ve veriminin çok düşük olduğu belirtilmektedir (Daus vd., 2004; Sharma ve Sohn, 2009). Daus ve arkadaşları (2004), aktif karbon, zirkonyum ile yüklenmiş aktif karbon (Zr-AC),

absorptionsmittel 3 (AM3), sıfır değerlikli demir (Fe^0) ve demir hidroksit granülü (GIH) gibi 5 farklı adsorbanın arsenat giderim verimlerini karşılaştırdıkları çalışmalarında şöyle bir giderim sıralaması elde ettiklerini rapor etmişlerdir: Zr-AC >> GIH = AM3 >> Fe^0 >> AC. Buradan da görüldüğü üzere aktif karbon bu adsorbanlar içinde en düşük As giderim verimi sağlayan adsorban olarak belirlenmiştir.

Adsorpsiyon prosesi ile içme suyunda bulunan As'nin giderimini etkileyen faktörlerin başında çözelti içerisinde bulunan sülfat ve silikat gibi diğer iyonların varlığı gelmektedir. Çözelti içerisinde bulunan diğer iyonlar As ile beraber adsorplanabildikleri için As giderimini olumsuz etkileyebilmektedir (Türk ve Alp, 2012). Balçık, kum ve silika gibi adsorbanların maliyetleri düşük olmasına rağmen aktif alümin, demir ve organik polimerler gibi diğer adsorbanlarla karşılaştırıldığında As giderim verimleri daha düşüktür. Ayrıca suyun içerisinde bulunan diğer kirleticilerin de bu adsorpsiyon prosesinde adsorbanların As giderim verimlerini düşürdükleri bilinmektedir (Malik vd., 2009; Mohan ve Pittman, 2007; Sharma ve Sohn, 2009).

Son yıllarda bu tür geleneksel sorbentlere ek olarak fungus gibi biyolojik kökenli sorbentlerin de As gideriminde kullanımları yaygınlaşmaktadır. Demir ile kaplanmış siyah küf kullanılarak yapılan bir çalışma sonucunda %95 arsenat, %75 As giderimi sağlandığı rapor edilmiştir (Pokhrel ve Viraraghavan, 2006).

Adsorpsiyon proseslerinin As gideriminde işletmesinin kolaylığı nedeniyle genellikle küçük ölçekli sistemlerde tercih edildiği literatürde rapor edilmektedir. Ancak As arıtım maliyeti konvansiyonel sistemlere göre daha yüksek olduğundan büyük ölçekli sistemlerde uygulanabilirliği söz konusu değildir (Mohan ve Pittman, 2007; Smedley ve Kinniburgh, 2002; Choong vd., 2007; Monique ve Fritz, 2003; Malik vd., 2009). Eğer suda arsenit mevcut ise öncelikle arsenata oksitlenmeli daha sonra da adsorban tarafından giderilmelidir (Malik vd., 2009). Ayrıca adsorbanın temizlenme işlemi olan rejenerasyon sonucu üretilen tehlikeli atık As gideriminde adsorpsiyon prosesinin kullanılmasının sebep olduğu en önemli işletme sorunlardan bir tanesidir (Mohan ve Pittman, 2007).

2.2.4 Membran prosesler

Su uygulamalarında membran prosesleri genellikle basınç ile işletilen sistemler olup düşük basınçlı membran sistemleri ve yüksek basınçlı membran sistemleri olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Düşük basınçlı membran sistemleri mikrofiltrasyon (MF) ve ultrafiltrasyon (UF) sistemlerinden oluşurken yüksek basınçlı membran sistemleri nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz (RO) sistemlerinden oluşmaktadır. MF gözenek büyüklüğü 1 mikrondan büyük olan bakterilerin ve askıda katı maddelerin giderimini sağlayabilirken UF gözenek büyüklüğü 0,0003–0,1 mikron arasında olan kolloidlerin ve virüslerin giderimini sağlayabilmektedir (Choong vd., 2007). Yüksek basınç ile çalışan NF ve RO sistemlerinde artık gözenek büyüklüğünden bahsetmek mümkün olmayıp bu sistemler genellikle çözünmüş maddelerin gideriminde kullanılırlar (Malik vd., 2009).

Çizelge 2.3. Membran proseslerinin gözenek büyüklükleri ve basınç aralıkları (Choong vd., 2007; EPA, 2005)

Membran Prosesi	Gözenek Büyüklüğü (μm)	Basınç Aralığı (psi)
Mikrofiltrasyon	>1	5-45
Ultrafiltrasyon	0,0003–0,1	7-100
Nanofiltrasyon	0,001–0,0003	50-150
Ters Ozmos	~0,0005	100-150

2.2.4.1 Mikrofiltrasyon

Mikrofiltrasyon (MF) prosesi düşük basınçlı membran proseslerinden birisi olup moleküler ağırlığı 50.000'nin ya da partikül büyüklüğü 1 mikronun üzerinde olan taneciklerin gideriminde etkilidir. Bu sebepten MF'in As gideriminde kullanılabilirliği su içerisinde bulunan As bileşiklerinin molekül büyüklüklerine oldukça bağlıdır. MF'nin gözenek büyüklüğü çözünmüş ve kolloid arseniklerin etkili bir şekilde giderimleri için oldukça geniştir. Bu yüzden MF partikül halindeki As bileşiklerinin giderimi için daha uygundur. Ancak MF'nin partikül formdaki As'yi giderebilmesi tek başına bu prosesin As gideriminde etkili olduğunu göstermez çünkü etkili olabilmesi için suyun içerisinde bulunan As'nin büyük kısmının partikül formda olması gerekir. Yer altı suyunda partikül formdaki As %10'dan daha düşük bir oranda mevcut iken yüzey sularında ise %0-70 arasında değişen miktarlarda olmaktadır (EPA, 2005). MF'nin As giderimindeki verimini artırmak için MF prosesinden önce As partikülünün

molekül büyüklüğünü artırıcı koagülasyon ve flokülasyon gibi yardımcı prosesler kullanılmalıdır. Koagulant olarak demir florür ve demir sülfat'ın kullanıldığı ve pH olarak 6,2 ile 6,8 değerlerinin denendiği çalışmada selüloz asetat ve selüloz nitrat membranları ile gerçekleştirilen As giderim çalışmasında MF ile flokülasyon kombinasyonunun sadece MF'nin uygulandığı durumlara göre daha yüksek As giderimi sağladığını göstermektedir (Wickramasinghe vd., 2004).

2.2.4.2 Ultrafiltrasyon

Düşük basınçlı membran proseslerinden bir diğeri olan ultrafiltrasyon (UF) prosesi genellikle su içerisindeki kolloid ve partikül formdaki As bileşiklerini giderebilirken suda daha çok bulunan çözünmüş formdaki As bileşiklerinin gideriminde ise etkili olamamaktadır. Bu nedenle MF prosesi gibi UF prosesi de yer altı suyu içerisinde bulunan As bileşiklerini gidermek için uygun bir metot olmayıp ancak yüksek kolloid ve partikül formda As bulunduran yüzey suları için uygun bir alternatif metot olarak değerlendirilmektedir (EPA, 2000). Desal GM-4040F-1020 UF membran ile sentetik suda As giderimine yönelik yapılan bir çalışmada ise %48 arsenat giderilirken arsenit giderimi sadece %10'larda kalmıştır (Brandhuber ve Amy, 1998). Bazı araştırmacılar elektrik repulsiyonuna dayanarak giderim sağlayan UF prosesinin sadece gözenek büyüklüğünü baz alarak giderim sağlayan UF metoduna göre daha yüksek As arıtımı sağladığını gözlemlemişlerdir. Yapılan bazı çalışmalar negatif yüklü UF membranının sadece molekül büyüklüğüne göre giderim sağlayan yüksüz UF membranına göre arsenat gideriminde daha başarılı olduğunu göstermektedir. Daha yüksek As gideriminin nedeni olarak As iyonları ile negatif yüklü membran yüzeyi arasındaki elektrostatik ilişki sebebiyle birbirlerini etkilemeleri gösterilebilmektedir (Shih, 2005).

Ultrafiltrasyon prosesi düşük enerji gereksinimi, düşük basınç ve yüksek akı değerleri ve kaynak suyunda ön arıtım gerektirmemesi nedeni ile metal gideriminde tercih edilmekle birlikte As gibi düşük molekül ağırlıklı metallerin gideriminde çok etkili olamamaktadır.

Bu noktada polimer komplekslemeli ultrafiltrasyon (PEUF) prosesi sudaki organik ve inorganikleri ayırmada oldukça etkili, uygulama potansiyeli yüksek yeni bir metot olarak ortaya çıkmıştır. Bu proseste metal iyonları suda çözünmüş halde bulunan

polimerlerle reaksiyona girerek makro moleküler büyüklükte kompleksler oluştururlar ve normal koşullarda UF membran gözeneklerinden geçebilecek boyutlarda iken reaksiyonlar sonucu makro moleküler boyutlara ulaşmaları sebebiyle UF membranlarda tutunarak ortamdan uzaklaştırılırlar (Canizares vd., 2005). Aynı zamanda UF prosesi düşük basınç ile çalıştığı için diğer membran prosesleri ile karşılaştırıldığında daha ekonomik olmaktadır.

Literatürde metallerin gideriminde PEUF prosesinin başarılı uygulamalarına rastlansa da PEUF ile As giderim çalışmaları oldukça sınırlı sayıdadır. Bu çalışmalardan birinde Rivas vd. (2009) 6 farklı polimer türünün As giderim performansını araştırmışlardır. Bu çalışmada denenilen polimerler sırasıyla, poly [3-(methacryloylamino) propyl] trimethylammoniumchloride, poly [2-acryloyloxyethyl] trimethylammoniumchloride, poly (ar-vinylbenzyl) trimethylammonium chloride, poly [2-(acryloyloxy)ethyl] trimethylammonium methyl sulfate, poly [4-vinyl-1-methyl pyridinium) bromide ve poly [3-(methacryloylamino)propyl] dimethyl (3-sulfopropyl) ammonium hydroxide olarak rapor edilmiştir. Bu çalışmanın sonuçlarına göre iyon değişim grubunda klorür iyonu bulunduran polimer türlerinin yüksek pH değerlerinde en yüksek (%100) As(V) giderimi sağladığı ortaya konmuştur. Bu kapsamda alternatif polimer türlerinin As(III) ve As(V) giderim verimlerinin araştırılmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Yapılan başka bir çalışmada ise arsenik giderimi için QUAT olarak da bilinen poly-diallyldimethyl ammonium chloride polimeri kullanılmıştır ve QUAT/As molar oranı 500 civarında olduğunda (pH=6.5-8.5) %95'in üzerinde As giderimi sağlandığı gözlemlenmiştir (Gallo vd., 2006). Aynı çalışmada pH'ın As giderimine olan etkisi de araştırılmıştır ve PEUF prosesinin yüksek pH değerlerinde (pH=8,5) daha yüksek giderim sağladığı rapor edilmiştir. Bunun nedeni ise yüksek pH'ta polielektrot ile daha kolay kompleks oluşturabilen çift değerlikli arsenat (HAsO_4^{2-}) formlarının tek değerlikli (H_2AsO_4^-) formlara göre daha fazla sayıda bulunmasıdır. QUAT kullanılan başka bir çalışmada ise As gideriminin pH 6.5-8.5 aralığında %97'nin üzerinde gerçekleştiği rapor edilmiştir (Pookrod vd., 2005). Literatürde kısıtlı sayıda olan PEUF prosesi ile As giderim çalışmaları, hem prosesinin optimizasyonu hem de yeni polimer türlerinin denenmesi konusundaki ihtiyacı açıkça ortaya koymaktadır.

2.2.4.3 Nanofiltrasyon

NF yüksek basınçlı membran proseslerinden birisi olup molekül ağırlık sınırı UF ile ters ozmos prosesleri arasında yer almaktadır. Genellikle virüslerin, bakterilerin, organik kalıntıların ve sertliğin uzaklaştırılmasında kullanılan nanofiltrasyon küçük boyutlu gözenek yapısı sayesinde su içerisinde partikül halde bulunan maddelerin yanı sıra çözünmüş olarak yer alan maddelerin de gideriminde etkili olabilmektedir. Yer altı suyunda bulunan As bileşiklerinin %90'ı çözünmüş formda olduğu için NF As giderimi için uygun bir metot olarak literatürde rapor edilmektedir (Han vd., 2002). Kosutic vd. (2005) doğal su ve sentetik olarak hazırladıkları As'li su ile gerçekleştirdikleri çalışmada iki farklı NF membranı ile bir RO membranının As giderim performanslarını karşılaştırmışlardır ve NF membranlarının RO membranına yakın düzeyde As giderimi sağlayabildiklerini rapor etmişlerdir. Ayrıca bu çalışma sonucunda doğal sularda As giderimi sentetik sulara göre daha yüksek olarak bulunmuştur. Sentetik olarak hazırlanmış As'li su ile gerçekleştirilen bir çalışmada ise NF 90 membranı (Woongjin Chemical) kullanılıp As türlerinin giderimi araştırılmıştır ve arsenat gideriminin %89-96 arasında, arsenit gideriminin ise %41-44 arasında olduğu rapor edilmiştir (Nguyen vd., 2009). Saitua vd. (2005) farklı bir membran olan NF-300 membranı ile yaptıkları çalışmada ise arsenat giderimi %93-99 arasında gerçekleşirken arsenit giderimi %30'un altında kalmıştır. Arsenik türlerinin giderimi üzerine yapılan başka bir çalışmada ise değişik basınçlarda (0.3-1.1 MPa) 3 farklı membran (ES-10, NTR-729HF ve NTR-7250) türünün performansları test edilmiştir ve arsenat gideriminin arsenit giderimine nazaran hep daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Çalışma sırasında bütün membran tiplerinde arsenat giderimi %85'in üzerinde gerçekleşirken arsenit giderimi ise ES-10 membran tipinde %62 ile %82 arasında, NTR-729HF membran tipinde %14 ile %25 arasında olmuştur. NTR-7250 membran tipinin arsenit giderimi ise sadece %7-11 arasında değişmiştir (Sato vd., 2002). Yapılan çalışmalardan da görülebileceği üzere arsenat giderimi arsenit giderimine göre hep yüksek olmaktadır. Bunun nedeni arsenitin doğal pH'larda (6-9) nötr olarak bulunması sonucu membran yüzeyi ile olan etkileşiminin düşük olmasıdır. Ancak, arsenat doğal pH'larda negatif yüklüdür (-1 or -2) ve NF membranı ile giderimi kolaylıkla sağlanabilmektedir. NF ile arsenitin giderimi için arsenat formuna dönüştürülmesi problemi ortaya çıkmaktadır. Bu dönüşüm ancak oksijen, ozon, klor ya da permanganat gibi oksitleme ajanları yardımı ile mümkün

olabilmektedir (Sharma ve Sohn, 2009). Oksidasyon proseslerinin de tek başlarına As giderim verimlerinin yönetmelik sınır değerlerini sağlayamadığı düşünüldüğünde membran proseslerle birlikte hibrid uygulamaların As gideriminde sınır değerlere ulaşmada çözüm olabileceği değerlendirilmektedir. Arsenitin arsenata oksidasyonunda permanagant klor, ozon gibi diğer oksitleyicilere göre daha etkili olduğu bilirse de literatürde arsenit oksidasyonu için gereken permanganat miktarı hakkında diğer oksidanlarla karşılaştırıldığında yeterli bilgi mevcut değildir (Choong vd., 2007). Nanofiltrasyon prosesinin MF ve UF proseslerine kıyasla yüksek yatırım ve işletme maliyeti en büyük dezavantajı olarak öne çıkmaktadır.

2.2.4.4 Ters ozmos

Gözenek büyüklüğü 0,0005 mikron olan ve yüksek basınç ile çalışan RO en eski membran teknolojisi olup küçük su arıtma sistemlerinde en fazla kullanılan teknolojidir. RO'nun çözülmüş As türlerini gidermede etkili bir metot olduğu literatürde belirtilmekte olup (Brandhuber ve Amy, 1998; Kang vd., 2000; Fogarassy vd., 2009; Geucke vd., 2009) iyonik etkileşim nedeniyle arsenat gideriminde arsenit giderimine göre daha başarılı olduğu yapılan çalışmalarda belirtilmektedir (Ning, 2002). As türlerinin giderimi üzerine yaptıkları çalışmada Kang vd. (2000) iki farklı membranın (ES-10 ve NTR-729HF) performanslarını pH 3-10 aralığında test edip arsenat gideriminin arsenit giderimine kıyasla daha fazla gerçekleştiğini rapor etmişlerdir. ES-10 membranı ile arsenat giderimi %95'in üzerinde olurken arsenit giderimi %75-90 arasında gerçekleşmiştir. NTR-729HF membranı ise arsenatın %80-95'ini giderirken arsenitin sadece %20'sini giderebilmiştir. Başka bir çalışmada 4 farklı ters osmoz membranının (TFC 4921, TFC 4820-ULPT, AG 4040 ve 4040LSA-CPA2), 3 farklı NF membranının (NF70 4040-B, HL-4040F1550 ve 4040UHA-ESNA) ve 1 UF membranının (GM-4040F1020) arsenik giderim performansları karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre ters ozmos membranlarının NF ve UF membranlarına göre As gideriminde daha başarılı oldukları gözlemlenmiştir (Brandhuber ve Amy, 1998). Yapılan çalışmalardan da anlaşılacağı üzere RO prosesi As gideriminde oldukça etkili bir metottur ancak suyun içinde bulunması mümkün olan demir, silika ve mangan gibi elementlerin varlıklarından olumsuz yönde etkilenebilmektedir. Bunun sebebi bu elementler ile membran yüzeyinin etkileşime girmesi ve As giderimini düşürmesidir. Ayrıca partikül haldeki As türlerinin arıtımı NF'de olduğu gibi gözeneklerde

tıkanıklıklara yol açabilmektedir. Bu yüzden işletme problemleri ile karşılaşmamak ve membranın ömrünü uzatmak için bu tür maddelerin ön arıtımı gereklidir (EPA, 2000). RO sistemlerde rapor edilen As giderimlerine bakıldığında düşük konsantrasyonlarda As içeren içme suyu kaynakları için verim oldukça yüksek (%99) rapor edilirken, yüksek As içeren sular için bu değer düşmektedir ve sızıntı suyu (permeat) kalitesinin yönetmelikle belirtilen standartlara indirilmesi güç olabilmektedir.

2.3 Yanıt Yüzey Yöntemi

Yanıt yüzey yöntemi (Response Surface Methodology) proseslerin geliştirilmesi ve optimizasyonu için gerekli istatistiksel ve matematiksel tekniklerin birlikte kullanıldığı bir yöntem olup özellikle bilimsel çalışmalar, mühendislik ile ilgili sorunların çözümü, endüstriyel süreçlerin geliştirilmesi, yeni bir ürün elde edilmesi ve mevcut bir ürünün geliştirilmesinde yaygın olarak kullanımı tercih edilmektedir (Myers ve Montgomery, 2002). Yöntem, sistemin üzerinde etkili olan bağımsız değişkenler ile sistemin bu değişkenlere vereceği yanıt (response) arasındaki ilişkiyi belirlemek için kullanılan empirik modelleme tekniklerini ve proses değişkenlerinin sistemin yanıtında arzu edilen etkiyi gösterdiği seviyelerin bulunması için kullanılan optimizasyon tekniklerini içermektedir (Koç ve Ertekin, 2009). Yanıt yüzey yöntemlerinde, bir değişkenin ana etkisinin veya diğer değişkenlerle etkileşiminin yanıt değişkeninin değerlerinde ne derece önemli bir etkiye sahip olduğuna model regresyon analizi yardımıyla karar verilmektedir (Kökkılıç, 2011). Yanıt yüzey yöntemi, kolay optimizasyon imkanı sağlaması, azami bilgiye ulaşılmasında az sayıda deneysel veriye ihtiyaç duyması, sistem üzerinde etkisi bulunan parametreler arasındaki ilişkiyi belirleyebilmesi ve sistem için optimum değerleri bulabilmesi gibi avantajlarından dolayı mühendislik alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Turan ve Altundoğan, 2011).

İçme suyunda bulunan metallerin Yanıt Yüzey Yönteminin kullanılmadığı geleneksel metotlarla gerçekleştirilen giderimlerin de bağımsız değişkenler arasındaki etkileşimin ölçülebilmesi için birçok deneye ihtiyaç duyulması sebebiyle oldukça zaman kaybı yaşanmakta ya da bağımsız değişkenler arasındaki etkileşim ölçülememekte ve optimum koşulların elde edilmesinde sorun yaşanmaktadır. Bundan dolayı son yıllarda içme suyunda bulunan metallerin giderilmesinde PEUF yöntemi ile birlikte Yanıt Yüzey Yöntemi kullanılmaya başlanmıştır (Cojocarü vd., 2009; Uzal vd., 2011). Yanıt

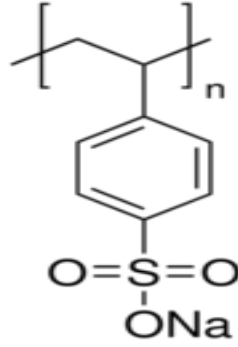
Yüzey Yöntemi kullanılan sistemlerde başarılı sonuçlar elde edilebilmesi amacıyla sırasıyla şu basamaklar takip edilmektedir: (1) bütün bağımsız değişkenlerin yer aldığı deneylerin istatistiksel dizaynının hazırlanması; (2) deneysel sistemi etkileyebilecek katsayıların tahmin edilmesi; (3) deney sisteminin yeterliliğinin ölçülmesi; (4) yüzey yanıt yöntemi kullanılarak sistemin yanıtlarının ölçülmesi ve optimum deneysel koşulların belirlenmesidir (Cojocar ve Trznadel, 2007).

Literatürde, içme suyundan As gideriminde Yanıt yüzey yönteminin kullanıldığı çalışma oldukça sınırlıdır. Az sayıda çalışmadan birisi olan ve $FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$ ve $FeSO_4$ koagulantlarının As(V) gideriminde kullanıldığı çalışmada sistemi etkileyen bağımsız değişkenler olarak besleme çözeltisi As (V) konsantrasyonu, pH ve koagulant miktarı belirlenmiştir ve her üç koagulant türü ile de %90'ın üzerinde As(V) giderim verimi elde edilmiştir. Ayrıca her üç koagulant için tasarlanan modelin istatistiki açıdan geçerli, anlamlı ve güvenilir aralıkta olduğu gözlemlenmiştir (Başkan ve Pala, 2009). Yanıt Yüzey Yönteminin PEUF ile birlikte içme suyundan kobalt giderimi için kullanıldığı başka bir çalışmada ise bağımsız değişkenler olarak besleme çözeltisi kobalt konsantrasyonu, polimer/kobalt oranı ve besleme çözeltisi pH'sı belirlenmiştir ve çalışma sonunda tasarlanan modelin istatistiki açıdan geçerli, anlamlı ve güvenilir aralıkta olduğu ve deney koşullarının farklılaşmasına göre %17 ile %94 aralığında kobalt giderimi elde edildiği gözlemlenmiştir (Cojocar vd., 2009).

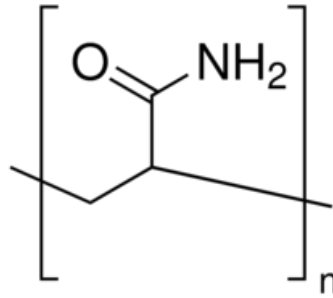
BÖLÜM III MATERYAL VE METOT

3.1 Kimyasallar

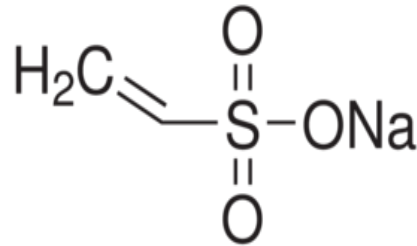
Deney çözeltisinin hazırlanmasında Sodium Arsenate Dibasic Heptahydrate ($\text{HAsNa}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, MA: 312,01) kullanılmıştır. Deneylerde vinylsulfonic acid sodium (VSA, Sigma-Aldrich, MA:130,10), poly(sodium 4-styrenesulfonate) (PSS, Sigma-Aldrich, MA:70.000) ve polyacrylamide (PAC, Sigma-Aldrich, MA:10.000) olmak üzere üç farklı polimerin As giderim performansları değerlendirilmiştir. Deneylerde kullanılan polimerlerin yapıları aşağıdaki şekillerde verilmiştir.



Şekil 3.1. Polysodium 4-styrenesulfonate (PSS) polimerinin kimyasal yapısı



Şekil 3.2. Polyacrylamide (PAC) polimerinin kimyasal yapısı



Şekil 3.3. Vinylsülfonik asit (VSA) polimerinin kimyasal yapısı

Deneyler sırasında su örneklerinin pH'sı, HCl ve NaOH çözeltileri ile ayarlanmıştır. Deneylerde kullanılan tüm cam malzemeler nitrik asitle yıkandıktan sonra saf su ile durulanıp ve 105°C de kurutulduktan sonra kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta temin edilmiş ve tüm çözeltiler deiyonize su ile hazırlanmıştır.

3.2 Membranlar

Çalışmada 5 kDa moleküler ağırlığı boyutunda Polyethersulfone (CA, Millipore) malzemedan üretilmiş UF membranları kullanılmıştır. Deneylerden önce membranlar 24 saat deiyonize suda bekletilmiştir.

3.3 Analizler

Deneyler süresince sisteme verilen giriş suyunda ve deney sırasında toplanan permeat örneklerinde As konsantrasyonu Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezinde Agilent 7500 ce ICP-MS ile, pH ve iletkenlik parametreleri de Thermo Scientific Orion 3 Star pH Benchtop ile ölçülmüştür.

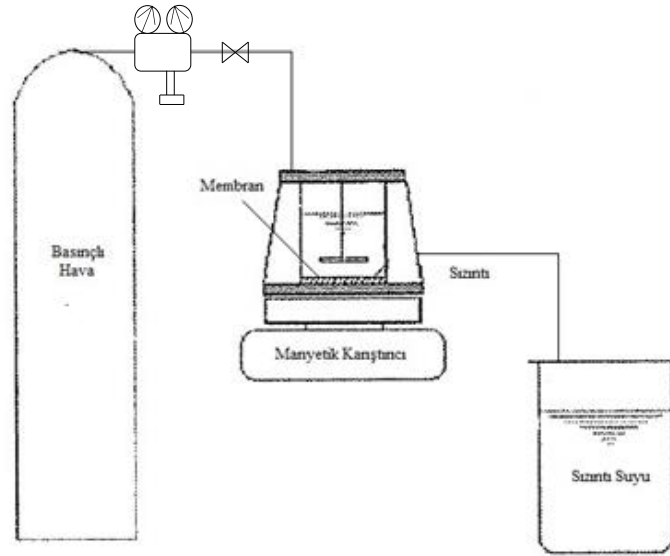
Deneyler sonucu elde edilen değerlerin ANOVA ile analizi ise Design Expert 7.0 programı ile gerçekleştirilmiştir.

3.4 Kesikli Polimer Komplekslemeli Ultrafiltrasyon (PEUF) Deneyleri

UF deneyleri, suyun pH'sının, besleme çözeltisi As konsantrasyonunun ve polimer/metal oranının bir fonksiyonu olarak UF membranlarının tek başlarına ve polimerler kullanılarak As giderimindeki verimlerini belirlemek amacıyla kesikli olarak yürütülmüştür.

Deneysel tasarımda, besleme çözeltisi *pH* değerinin etkisi 4-10, besleme çözeltisi As konsantrasyonunun (*Co*, *ppb*) etkisi 150-500 ppb ve polimer/As (*r*, *w/w*) oranının etkisi 2-5 değerleri arasında incelenmiştir. Örneklerle önceden belirlenen miktarda polimer ve As eklendikten sonra pH değeri istenen seviyeye ayarlanmış ve bu çözelti 1 saat 110 rpm hızla karıştırılmıştır. Deneylerde kullanılmak üzere hazırlanan çözelti hacmi 500 mL'dir. PEUF deneyleri bir saat karıştırmanın sonunda karıştırılmalı kesikli

filtrasyon ünitesine 250 ml örnek eklenerek 3 bar basınç altında ($25\pm 2^{\circ}\text{C}$) gerçekleştirilmiştir. Membran yüzeyindeki örneğin karışmasını sağlamak amacıyla manyetik karıştırıcı üzerine (110 rpm) yerleştirilmiştir.



Şekil 3.4. Kesikli filtrasyon deney sistemi

Her bir deney başta hücreye konulan çözeltinin %80'i membrandan geçtikten sonra tamamlanmıştır. Her deneyin sonunda membran hücresi ve membran deiyonize su ile yıkanmış, membranın saf su akışı kontrol edilmiş ve akıdaki azalmanın %5 in üzerinde olduğu tespit edildiğinde yeni membran kullanılmıştır.

3.5 Deneylerin Tasarlanması ve Yanıt Yüzey Modellemesi

Bu çalışmada, sistemin üzerinde etkili olan bağımsız değişkenlerinin birbirleri ile etkileşimlerinin belirlenebilmesi, bu değişkenlerin sistemin yanıtında arzu edilen etkiyi gösterdiği seviyelerin bulunabilmesi, kolay optimizasyon imkanı sağlaması ve en fazla bilgiye ulaşılmasında az sayıda deneysel veriye ihtiyaç duyması gibi sebeplerden içme suyunda bulunan As'in giderilmesinde PEUF ile birlikte istatistiksel ve matematiksel yöntemlerin birlikte kullanıldığı bir metot olan yanıt yüzey yöntemi kullanılmıştır. Gerçekleştirilen literatür taraması sonucunda sistemin dizaynında ve modellemesinde besleme çözeltisi içerisinde bulunan As konsantrasyonu (C_0 , ppb), polimer konsantrasyonunun As konsantrasyonuna oranı (r , w/w) ve besleme çözeltisinin pH

değeri bağımsız değişkenler olarak seçilmiştir ve bu değişkenlerin birbirlerini ve sistemi nasıl etkiledikleri yanıt yüzey yöntemi kullanılarak belirlenmeye çalışılmıştır. Seçilen bağımsız değişkenlerin alt ve üst sınırları Çizelge 3.1’de gösterilmektedir.

Çizelge 3.1. PEUF deneyleri bağımsız değişkenlerinin alt ve üst sınır değerleri

Bağımsız Değişkenler	Alt Sınır	Üst Sınır
Besleme Çözeltisi As Konsantrasyonu - C _o (ppb)	112,4	537,6
Polimer/As - r (w/w)	1,678	5,323
pH	3,35	10,65

Seçilen bağımsız değişkenler kullanılarak 3 bağımsız değişkenli ortogonal merkezi kompozit tasarımı sonucu toplam 16 deney gerçekleştirilmiştir. Sistem için belirlenen bağımsız değişkenlerin gerçek (actual) ve kodlu (coded) değerleri ile çalışma aralıkları Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Deney dizaynında kullanılan bağımsız değişkenlerin mevcut ve kodlu değerleri ile çalışma aralıkları

Bağımsız Değişkenler	Sembol	Kodlu seviyelerin mevcut değerleri				
		-α	-1	0	+1	+α
Besleme Çözeltisi As Konsantrasyonu - C _o (ppb)	X ₁	112,4	150	325	500	537,6
Polimer/As - r (w/w)	X ₂	1,678	2	3,5	5	5,323
pH	X ₃	3,35	4	7	10	10,65

α = 1,215 (3 bağımsız değişkenli ortogonal Merkezi Kompozit Tasarımı için eksen noktası)

Deneylerin planlamasında ortogonal Merkezi Kompozit Tasarım (Central Composite Design) (MKT) kullanılmıştır. Tasarım, bağımsız değişkenlerin olağan düşük (-1) ve yüksek (+1) değerler olarak kodlandığı faktörel dizaynları ile tasarım noktasından α kadar uzaklıkta konumlanmış aksel ve deneysel hata varyanslarının tahmin edilebilmesi için yinelenebilen merkezi noktaları içermektedir.

Deney verilerini merkezi kompozit tasarıma göre uyarlamak için genellikle ikinci dereceden bir polinomiyal model geliştirilmektedir. Regresyon ya da ampirik eşitlik olarak da bilinen Yanıt Yüzey Yöntemi aşağıdaki gibi belirtilmiş bir ilişki sergilemektedir:

$$Y = b_o + \sum_{i=1}^u b_i x_i + \sum_{i=1}^u b_{ii} x_i^2 + \sum_{i<j}^u b_{ij} x_i x_j \quad (3.1)$$

$x_i \in \Omega; \quad \Omega = \{x_i \mid -\alpha \leq x_i \leq +\alpha\}; \quad i = 1, 2, 3;$

Y = sistemin öngörülen cevabı (öngörülen As giderimi);

x_i = bağımsız değişkenlerin kodlu seviyeleri;

b_0, b_i, b_{ii}, b_{ij} = regresyon sabitleri;

u = bağımsız değişken sayısı;

$\alpha = 1,215$ (eksen noktası);

Belirlenen bağımsız değişkenlerin kod değerleri ile gerçek değerlerini içeren MKT deney seti Çizelge 3.3'de gösterilmektedir.

Deneylerde, bağımsız değişkenlerin kendi aralarında nasıl etkileşime girdiklerini ve bu etkileşimlerin bağımlı değişken üzerindeki etkilerini analiz etmek ile modelin istatistiki açıdan anlamlı olup olmadığının belirlenebilmesi için çok parametrelili ve çok seviyeli modellerde kullanılan bir analiz yöntemi olan ANOVA (analysis of variance) kullanılmıştır. ANOVA, istatistiksel tekniklerin genel toplamı olup yanıt değişkeni ile bağımsız değişkenler arasında doğrusal bir ilişki olup olmadığını denemek için kullanılan bir yöntemdir (Kökkılıç, 2011).

ANOVA'da ilk olarak gruplar arası varyansın grupların kendi içerisinde bulunan varyansına oranını belirten F-değeri belirlenir. F-değeri, yani gruplar arası varyansın grup içi varyansa oranı 1'den ne kadar farklı olur ise model o derece anlamlı olur ve gruplar arasındaki varyans farklılığının bağımsız değişkenlerden kaynaklandığını gösterir. Eğer F-değeri 1'e yakın bir değer ise gruplar arasındaki varyans farklılığı bağımsız değişkenlerden ziyade şanstı ve hatadan dolayı kaynaklanmaktadır.

ANOVA'da genelde anlamlılık düzeyi (P-değeri) olarak 0,05 kabul edilmekte olup anlamlılık düzeyinin 0,05 alınması test sonucunda verilen kararın doğruluğunun %95 güvenli olduğu anlamına gelmektedir (Cojocarı vd, 2009). Test sonucunda kararın

güvenli bir aralıkta olabilmesi için P-değerinin 0,05'ten küçük bir değer olması gerekmektedir.

Çizelge 3.3. PEUF deneyleri için kodlu ve gerçek deneysel koşullar

Deney Numarası	Deney Tipi	Bağımsız Değişkenler					
		Besleme Çözeltisi As Konsantrasyonu		Polimer/As		pH	
		C _o (ppb)	Seviye (x ₁)	r (w/w)	Seviye (x ₂)	pH	Seviye (x ₃)
1	O1	150	-1	2	-1	4	-1
2	O2	150	-1	2	-1	10	1
3	O3	150	-1	5	1	10	1
4	O4	500	1	5	1	10	1
5	O5	500	1	2	-1	4	-1
6	O6	500	1	2	-1	10	1
7	O7	150	-1	5	1	4	-1
8	O8	500	1	5	1	4	-1
9	C1	325	0	3,5	0	7	0
10	C2	325	0	3,5	0	7	0
11	S1	112,4	- α	3,5	0	7	0
12	S2	325	0	3,5	0	3,35	- α
13	S3	325	0	3,5	0	10,65	+ α
14	S4	325	0	1,68	- α	7	0
15	S5	537,6	+ α	3,5	0	7	0
16	S6	325	0	5,32	+ α	7	0

$\alpha = 1,215$, O = Ortogonal, C = Center, S = Surface

Bunlara ek olarak modelin deneysel veriyi gerçekten tanımlayıp tanımlamadığının kontrolünün gerçekleştirilebilmesi için regresyon katsayısı (R^2) ile modeldeki faktör sayılarının etkisini belirten istatistiki bir değer olan düzeltilmiş regresyon katsayısının (R_{adj}^2) değerleri de kontrol edilmelidir. Hem R^2 hem de R_{adj}^2 değerleri 0 ile 1 arasında birer değer olup her iki değer de 1'e yakın çıkması gözlenen ve model sonucu bulunan değerler arasındaki ilişkinin iyi olduğunu göstermektedir (Kökkılıç, 2011).

Modelin uygunluğunun tanımlanmasında katsayılara ek olarak gözlenen çıktıları ile tahmin edilen çıktıları arasındaki fark olan kalıntıların (residuals) da incelenmesi gerekmektedir. Kalıntıların incelenmesinin en iyi metodu normal olasılık ve model değerlerine karşılık grafiklerinin çizilmesidir.

BÖLÜM IV BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 PAC polimeri ile As gideriminde yanıt yüzey modellemesi

PEUF deneylerinde As giderimi için kullanılan PAC polimeri için ortogonal MKT ve deney sonuçlarından elde edilen tasarım yanıtı (As giderimi, %) Çizelge 4.1’de verilmektedir:

Çizelge 4.1. PAC polimeri için ortogonal merkezi kompozit tasarımı ve deney yanıtları

Deney Numarası	Deney Tipi	Bağımsız Değişkenler						Yanıtlar
		Besleme Çözeltisi		Polimer/As		pH		As
		As konsantrasyonu		r	Seviye	pH	Seviye	Giderimi
		C _o (ppb)	Seviye (x ₁)	(w/w)	(x ₂)	pH	(x ₃)	Y (%)
1	O1	150	-1	2	-1	4	-1	41,7
2	O2	150	-1	2	-1	10	1	94,4
3	O3	150	-1	5	1	10	1	91,1
4	O4	500	1	5	1	10	1	65,9
5	O5	500	1	2	-1	4	-1	50,7
6	O6	500	1	2	-1	10	1	73
7	O7	150	-1	5	1	4	-1	38,5
8	O8	500	1	5	1	4	-1	57,4
9	C1	325	0	3,5	0	7	0	28,1
10	C2	325	0	3,5	0	7	0	50,6
11	S1	112,4	-α	3,5	0	7	0	78,6
12	S2	325	0	3,5	0	3,35	-α	38,7
13	S3	325	0	3,5	0	10,65	+α	97,8
14	S4	325	0	1,68	-α	7	0	56,6
15	S5	537,6	+α	3,5	0	7	0	75,2
16	S6	325	0	5,32	+α	7	0	54,8

$$\alpha = 1,215$$

Çizelge 4.1’de verilen deney sonuçları baz alındığında sistemin kodlu değerleri için ikinci dereceden yanıt yüzey yöntemi denklemi şu şekilde gerçekleşmektedir:

$$Y = 39,11 - 2,08 x_1 - 0,83 x_2 + 18,98 x_3 + 0,76 x_1x_2 - 9,31 x_1x_3 - 1,74 x_2x_3 + 18,56 x_1^2 + 4,20 x_2^2 + 12,70 x_3^2 \quad (4.1)$$

x_1 = Besleme Çözeltisi As Konsantrasyonu – C_o (ppb);

x_2 = Polimer / As Konsantrasyonu – r (w/w);

x_3 = Besleme Çözeltisinin pH'sı;

olduğu için denkleminiz gerçek değerler uygulandığında şu şekilde gerçekleşmektedir:

$$Y = 39,11 - 2,08C_o - 0,83 r + 18,98 pH + 0,76 C_or - 9,31 C_o pH - 1,74 r pH + 18,56 C_o^2 + 4,20 r^2 + 12,70 pH^2 \quad (4.2)$$

$112,4 \leq C_o \leq 537,6$ (ppb);

$1,68 \leq r \leq 5,32$ (w/w);

$3,35 \leq pH \leq 10,65$;

Çizelge 4.2'de PAC polimeri ile gerçekleştirilen PEUF deneylerinin giderim katsayıları için ANOVA tablosuna yer verilmiştir.

Çizelge 4.2. PAC polimeri için ANOVA tablosu

Kaynak	DF ^a	SS ^b	MS ^c	F Değeri	P Değeri	R ²	R _{adj} ²
Model	10	6638,5	809,3	25,68	0,0012	0,979	0,941
Kalan	5	141,9	28,4				
Toplam	15	6780,4					

^a Degree of freedom (bağımsızlık derecesi)

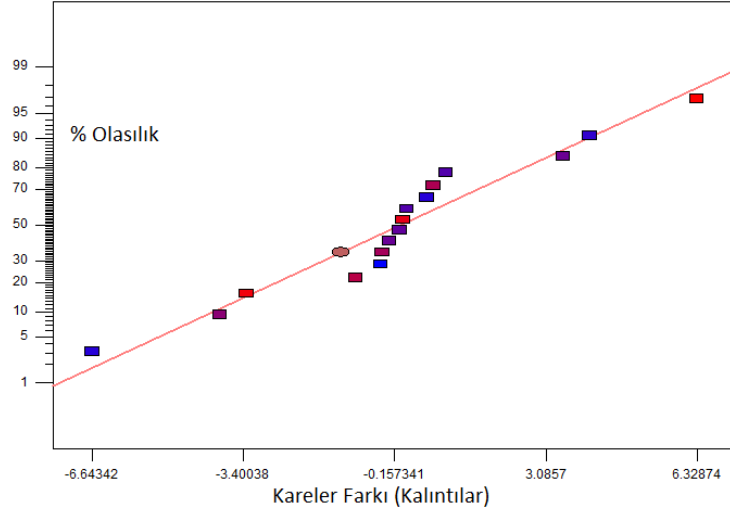
^b Sum of squares (kareler toplamı)

^c Mean Square (ortalama kareler)

Modelde, ANOVA tablosuna göre F-Değeri 25,68, P-Değeri ise 0,0012'dir. F-değeri 1'den oldukça uzak bir değer olduğu için model anlamlı olup P-değeri de 0,05'ten küçük bir değer olduğu için test sonucunda verilen karar güvenilirdir. Bunlara ek olarak

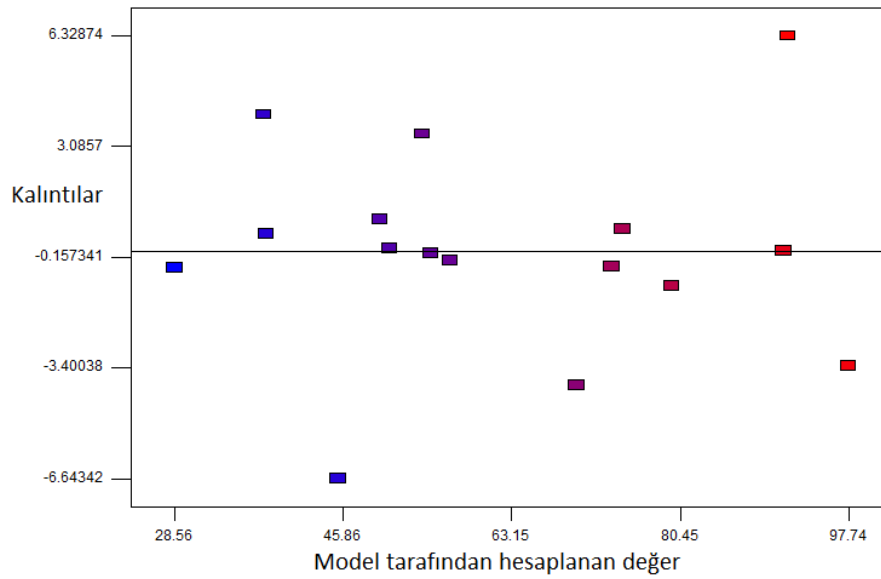
modelde regresyon katsayısı (R^2) ise 0,979 olup istenilen değer olan 1'e oldukça yakındır ve düzeltilmiş regresyon katsayısı ($R_{adj}^2 = 0,941$) ile uyumludur.

Şekil 4.1'de modelin uygunluğunun tanımlanmasında bir diğer önemli parametre olan kalıntıların (residuals) normal olasılık dağılımı verilmektedir. Şekilden de görülebileceği üzere modelde normallikten ciddi bir sapma gözlemlenmemektedir.



Şekil 4.1. PAC polimeri için kalıntıların normal olasılık dağılımı

Kalıntıların model değerlerine karşı grafiği ise Şekil 4.2'de verilmektedir. Grafikten gözlemlendiği üzere kalıntılar belli bir yapıyı takip etmemekte, diğer bir değişkene ve tahmin edilen yanıtla bağlı değildir. Bu durumda modelin doğru olduğunu ve varsayımların sağlandığını kanıtlamaktadır.

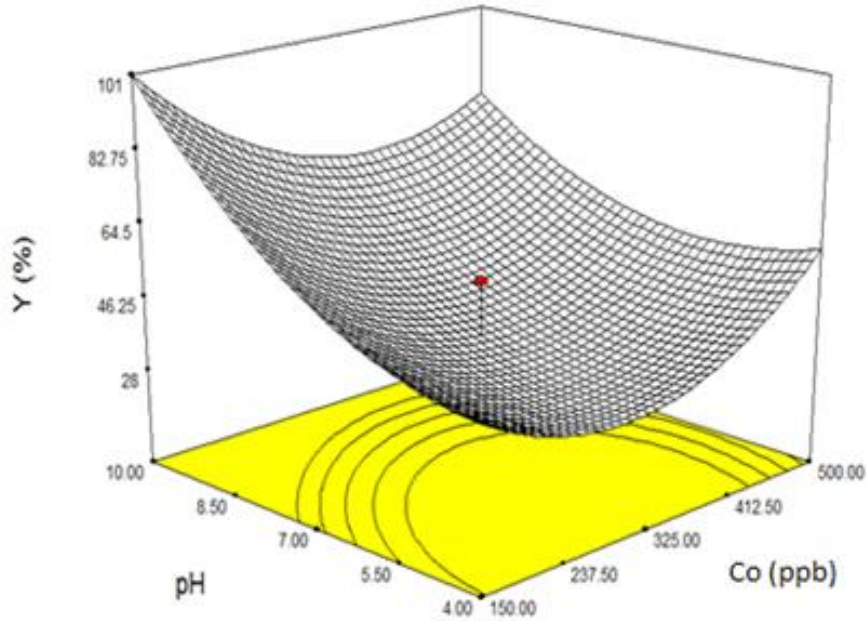


Şekil 4.2. PAC polimeri için hesaplanan değerlere karşı kalıntıların dağılımı

Bütün bu sonuçlar PAC polimeri kullanılarak gerçekleştirilen As giderimi için tasarlanan yanıt yüzey modelinin çalışılan deney koşullarında istatistiki açıdan geçerli (validated), anlamlı ve güvenilir olduğunu kanıtlamaktadır.

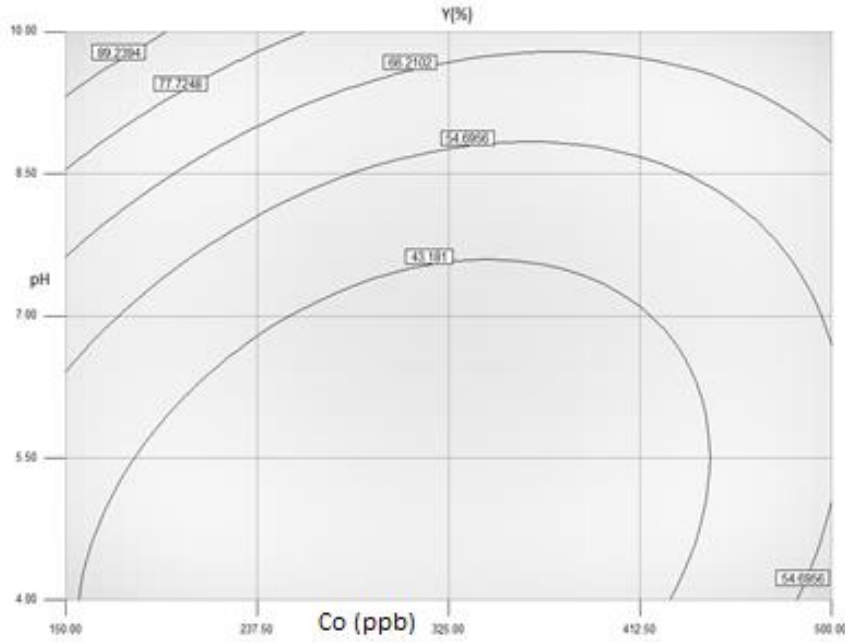
Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’de PAC/As oranının merkezi seviyede sabitlendiği koşullarda besleme çözeltisi As konsantrasyonu ile pH değerinin As giderimine olan etkileri görülmektedir.

Her iki şekilden de anlaşılacağı üzere besleme çözeltisi pH değerinin As gideriminde doğrudan bir etkisi bulunmaktadır. pH değeri arttıkça As giderim verimi de artmakta iken pH değeri düştükçe As giderimi de düşmektedir. Besleme çözeltisi konsantrasyonu 150 ppb ve PAC/As oranı 2 olduğu koşullar altında pH değerinin 4’den 10’a yükseltilmesi ile As giderim verimi %41,7’den %94,4’e yükselirken besleme çözeltisi konsantrasyonu 500 ppb ve PAC/As oranı 2 olduğu koşullar altında pH değerinin 4’den 10’a yükseltilmesi ile ise As giderim verimi %50,7’den %73’e yükselmektedir. Bunun nedeni ise yüksek pH değerlerinde polimer ile daha kolay kompleks oluşturabilen çift değerlikli arsenat (HAsO_4^{2-}) formlarının tek değerlikli (H_2AsO_4^-) formlara göre su içerisinde daha fazla sayıda bulunması ile açıklanabilmektedir (Gallo vd., 2006).



Şekil 4.3. PAC polimeri için besleme çözeltisi As konsantrasyonu ile pH’ın As giderimine olan etkileri ile ilgili yüzey yanıt grafiği

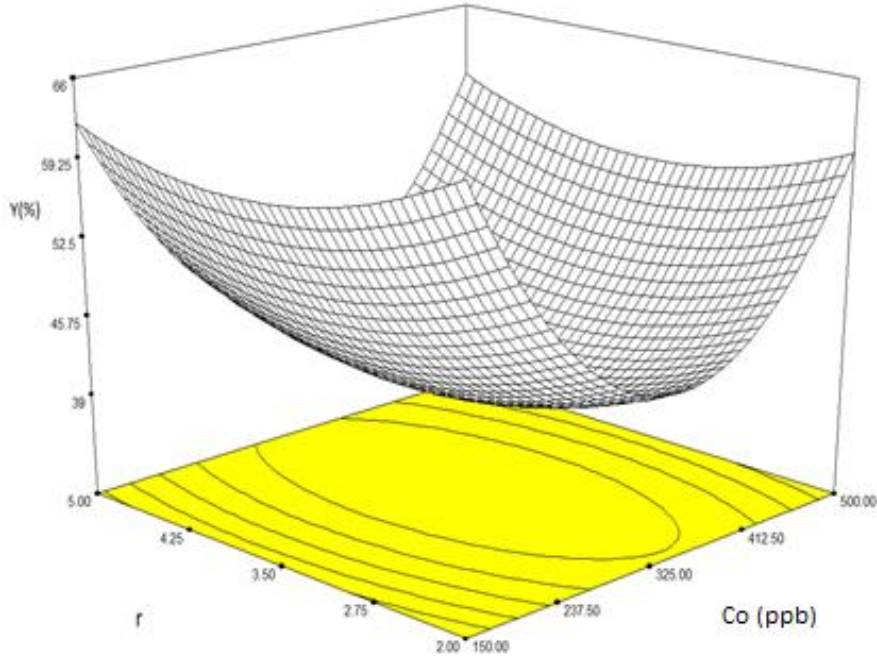
Besleme çözeltisi As konsantrasyonunun As giderimine olan etkisi incelendiğinde düşük pH koşullarında besleme çözeltisi As konsantrasyonunun artması ile As giderim veriminin arttığı gözlemlenmektedir. Besleme çözeltisi pH değerinin 4 ve PAC/As oranının 2 olduğu koşullar altında besleme çözeltisinin 150 ppb'den 500 ppb'ye yükseltilmesi ile %41,7 olan As giderim verimi %50,7'ye yükselir iken besleme çözeltisi pH değerinin 4 ve PAC/As oranının 5 olduğu koşullar altında besleme çözeltisinin 150 ppb'den 500 ppb'ye yükseltilmesi ile ise As giderim verimi %38,5'ten %57,4'e yükselmektedir.



Şekil 4.4. PAC polimeri için besleme çözeltisi As konsantrasyonu ile pH'nın As giderimine olan etkileri ile ilgili kontur grafiği

Besleme çözeltisi pH değerinin yüksek bir değer olduğu koşullar altında yukarıdaki durumun tam tersine besleme çözeltisi As konsantrasyonunun düşmesi ile As giderim veriminin arttığı gözlemlenmektedir. Besleme çözeltisi pH değeri 10 ve PAC/As oranı 5 iken besleme çözeltisi As konsantrasyonunun 500 ppb'den 150 ppb'ye düşmesi ile As giderim verimi de %65,9'dan %91,1'e yükselmiştir. Besleme çözeltisi pH değeri 10 ve PAC/As oranı 2 iken besleme çözeltisi As konsantrasyonunun 500 ppb'den 150 ppb'ye düşmesi ile ise As giderim verimi de %73'den %94,4'e yükselmiştir. Ancak besleme çözeltisi As konsantrasyonunun As giderimi üzerine olan etkisinin pH değeri kadar etkili olmadığı görülmektedir.

Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da PAC/As oranı ile besleme çözeltisi As konsantrasyonunun As giderimine olan etkileri görülmektedir.

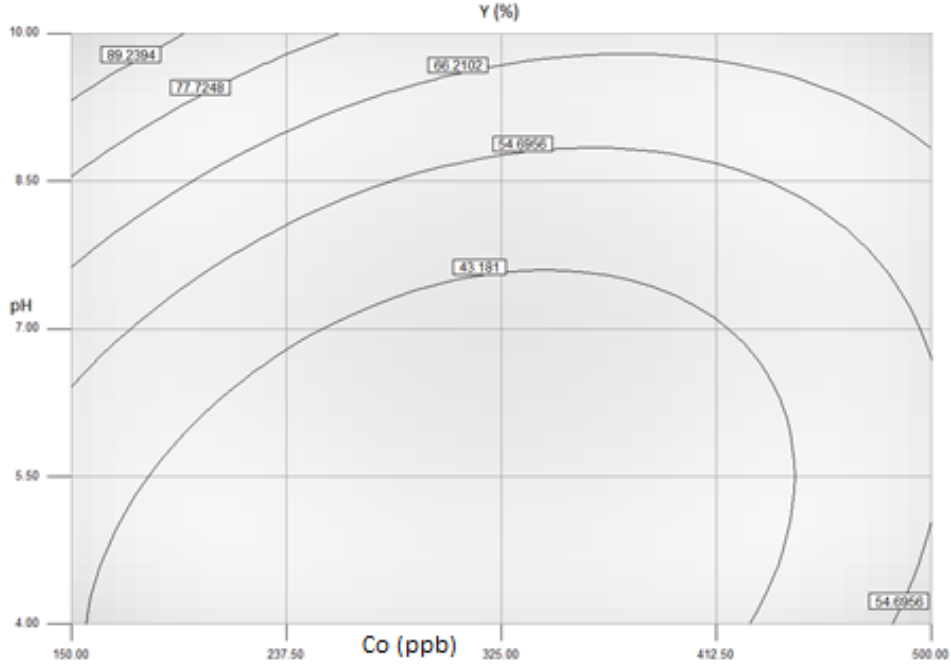


Şekil 4.5. PAC polimeri için besleme çözeltisi As konsantrasyonu ile PAC/As oranının As giderimine olan etkileri ile ilgili yüzey yanıt grafiği

Şekil 4.5 ve 4.6'dan anlaşılacağı üzere hem besleme çözeltisi As konsantrasyonunun hem de PAC/As oranının As giderimi üzerinde ciddi etkileri bulunmamaktadır ve en önemli etkinin besleme çözeltisi pH değeri faktörü ile elde edildiği tespit edilmiştir.

pH değerinin 4 olduğu koşullar altında besleme çözeltisi As konsantrasyonunun 150 ppb'den 500 ppb'ye ve PAC/As oranının 2'den 5'e yükseltilmesi ile As giderim verimi %41,7'den %57,4'e yükseldiği gözlemlenmiştir. pH değeri 10 iken besleme çözeltisi As konsantrasyonunun 150 ppb'den 500 ppb'ye ve PAC/As oranının 2'den 5'e yükseltilmesi ile ise tam tersi bir etki gözlemlenmiş ve As giderim verimi %94,4'ten %65,9'a düşmüştür. pH değerinin 4 ve besleme çözeltisi As konsantrasyonunun 150 ppb olduğu koşullar altında PAC/As oranının 2'den 5'e yükseltilmesi ile As giderim verimi %41,7'den %38,5'e, pH değerinin 10 ve besleme çözeltisi As konsantrasyonunun 150 ppb olduğu koşullar altında ise PAC/As oranının 2'den 5'e yükseltilmesi ile As giderim verimi %94,4'den 91,1'e düşmüştür. Ancak pH değeri 4 ve PAC/As oranı 2 iken besleme çözeltisi As konsantrasyonunun 150 ppb'den 500 ppb'ye yükseltilmesi ile As giderim verimi %41,7'den %50,7'ye, pH değeri 4 ve PAC/As oranı 5 iken besleme çözeltisi As konsantrasyonunun 150 ppb'den 500 ppb'ye yükseltilmesi

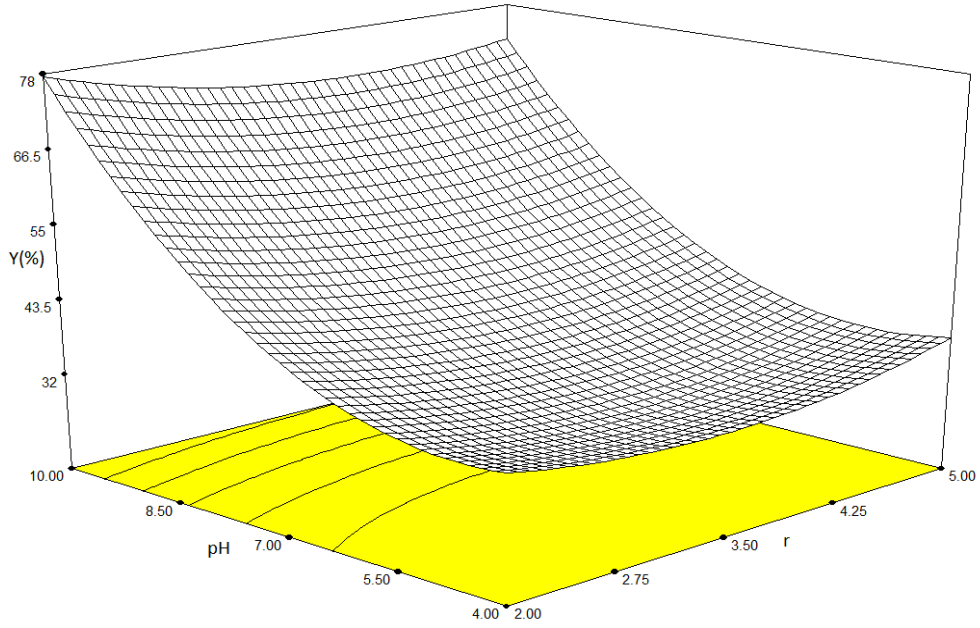
ile ise As giderim verimi %38,5'den %57'4'e yükselmiştir. Bu sonuçlar besleme çözeltisi As konsantrasyonunun PAC/As oranına göre As giderim verimini daha fazla etkilediğini kanıtlamaktadır.



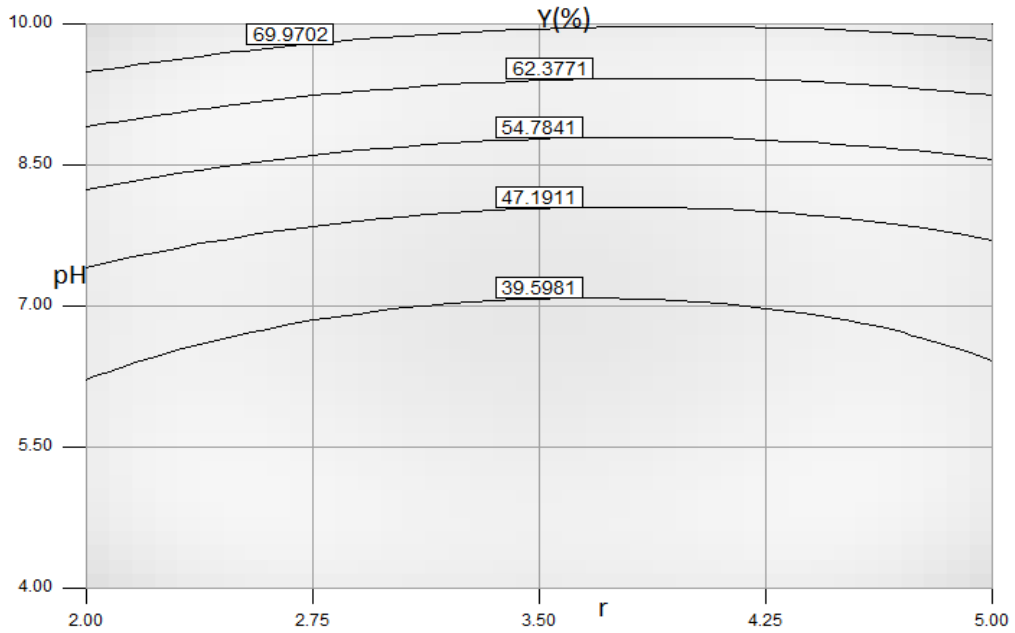
Şekil 4.6. PAC polimeri için besleme çözeltisi As konsantrasyonu ile PAC/As oranının As giderimine olan etkileri ile ilgili kontur grafiği

Şekil 4.7 ve Şekil 4.8 pH değeri ile PAC/As oranının As giderimine olan etkilerini göstermektedir. Her iki şekilden pH değerinin As giderimine olan etkisi rahatlıkla görülebilmektedir.

PAC/As oranı faktöründeki değişikliğin As giderimindeki etkisi değerlendirildiğinde bir azalma yada artış yönünde kayda değer bir değişim gözlenmemiştir. Besleme çözeltisi As konsantrasyonu 150 ppb ve pH değeri 4 iken PAC/As oranının 2'den 5'e yükseltilmesi ile As giderim verimi %41,7'den %38,5'e düşmüştür. Besleme çözeltisi As konsantrasyonunun 150 ppb ve pH değerinin 10 olduğu deneylerde PAC/As oranının 2'den 5'e yükseltilmesi ile As giderim veriminde % 94.4'den %91.1'e bir azalma tespit edilmiştir. Bu noktada pH değerinin As gideriminde PAC/As oranına göre çok daha etkili olduğu çok daha açık bir şekilde görülmektedir.



Şekil 4.7. PAC polimeri için pH ile PAC/As oranının As giderimine olan etkileri ile ilgili yanıt yüzey grafiği



Şekil 4.8. PAC polimeri için pH ile PAC/As oranının As giderimine olan etkileri ile ilgili kontur grafiği

PAC polimeri ile gerçekleştirilen deney sonuçlarına genel olarak bakıldığında, bağımsız değişkenlerden besleme çözeltisi pH değerinin sistem üzerinde önemli derecede etkili olduğu tespit edilmiş, diğer bağımsız değişkenlerin (besleme çözeltisi As konsantrasyonu ve PAC/As konsantrasyonu) pH'n etkisine kıyasla As giderim veriminde çok da fazla etkili olmadıkları gözlemlenmiştir. PAC polimeri ile

gerçekleştirilen PEUF deneylerinde yüksek pH değerlerinde %90'ların üzerinde As giderimleri elde edilmiştir.

4.2 VSA polimeri ile As gideriminde yanıt yüzey modellemesi

VSA polimeri ile gerçekleştirilen PEUF deneyleri için tasarlanan ortogonal MKT ve deney sonuçlarına ait tasarım yanıtları (As giderimi) Çizelge 4.3'de verilmektedir:

Çizelge 4.3'de verilen deney sonuçları baz alındığında sistemin kodlu değerleri için ikinci dereceden yanıt yüzey yöntemi denklemi şu şekilde gerçekleşmektedir:

$$Y = 17,52 - 3,96 x_1 - 0,44 x_2 + 12,89 x_3 \quad (4.3)$$

x_1 = Besleme Çözeltisi As Konsantrasyonu – C_o (ppb);

x_2 = Polimer / As Konsantrasyonu – r (w/w);

x_3 = Besleme Çözeltisinin pH'sı;

olduğu için denkleminiz gerçek değerler uygulandığında şu şekilde gerçekleşmektedir:

$$Y = 17,52 - 3,96 C_o - 0,44 r + 12,89 \text{ pH} \quad (4.4)$$

$112,4 \leq C_o \leq 537,6$ (ppb);

$1,68 \leq r \leq 5,32$ (w/w);

$3,35 \leq \text{pH} \leq 10,65$;

Çizelge 4.3. VSA polimeri için ortogonal merkezi kompozit tasarımı ve deney yanıtları

Deney Numarası	Deney Tipi	Bağımsız Değişkenler						Yanıtlar
		Besleme Çözeltilisi		Polimer/As		pH		As Giderimi
		As konsantrasyonu C _o (ppb)	Seviye (x ₁)	r (w/w)	Seviye (x ₂)	pH	Seviye (x ₃)	Y (%)
1	O1	150	-1	2	-1	4	-1	17,0
2	O2	150	-1	2	-1	10	1	10,1
3	O3	150	-1	5	1	10	1	41,3
4	O4	500	1	5	1	10	1	37,9
5	O5	500	1	2	-1	4	-1	50,3
6	O6	500	1	2	-1	10	1	8,5
7	O7	150	-1	5	1	4	-1	26
8	O8	500	1	5	1	4	-1	11,2
9	C1	325	0	3,5	0	7	0	5,0
10	C2	325	0	3,5	0	7	0	24,6
11	S1	112,4	-α	3,5	0	7	0	5,3
12	S2	325	0	3,5	0	3,35	-α	4,0
13	S3	325	0	3,5	0	10,65	+α	27,8
14	S4	325	0	1,68	-α	7	0	16,2
15	S5	537,6	+α	3,5	0	7	0	3,4
16	S6	325	0	5,32	+α	7	0	2,7

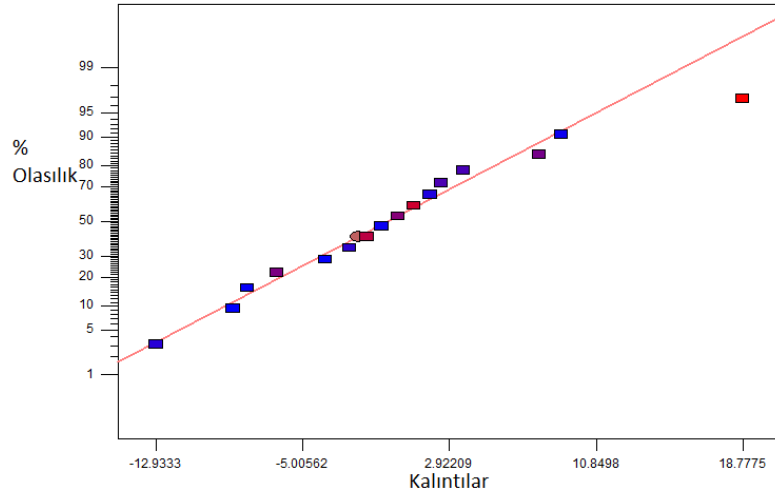
Çizelge 4.4’de giderim katsayıları için ANOVA tablosuna yer verilmiştir.

Çizelge 4.4. VSA polimeri için ANOVA tablosu

Kaynak	DF	SS	MS	F Değeri	P Değeri	R ²	R _{adj} ²
Model	4	2471,8	1143,5	8,21	0,0038	0,691	0,607
Kalan	11	890	80,9				
Toplam	15	3361,8					

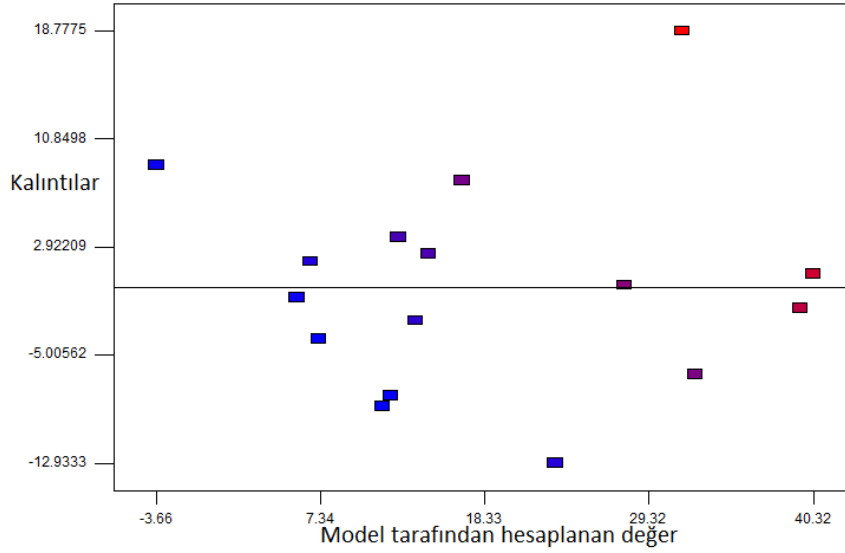
Elde edilen sonuçlara göre F-değeri 8,21 ile 1’den uzak bir değer ve P-değeri 0,0038 değeri ile 0,05’ten küçük bir değerdir ve bu sebeple model istatistiki açıdan anlamlı ve güvenilirdir. Ancak regresyon katsayısı (R²) ve düzeltilmiş regresyon katsayısı (R_{adj}²) sırasıyla 0,691 ve 0,607 değerleri ile istenilen değer olan 1’den uzaktır. Bu durum modelin deneysel veriyi yeterince iyi tanımlamadığını göstermektedir. Ancak, Şekil

4.9'da verilen kalıntıların normal olasılık dağılımı incelendiğinde ise modelde normallikten ciddi bir sapma gözlemlenmediği görülebilmektedir.



Şekil 4.9. VSA polimeri için kalıntıların normal olasılık dağılımı

Kalıntıların model değerlerine karşı grafiği ise Şekil 4.10'da verilmektedir. Grafikten gözlemlendiği üzere kalıntılar belli bir yapıyı takip etmemekte, diğer bir değişkene ve tahmin edilen yanıtla bağlı değildir.



Şekil 4.10. VSA polimeri için hesaplanan değerlere karşı kalıntıların dağılımı

Her ne kadar F-değeri, P-değeri, kalıntıların normal olasılık dağılımı ve hesaplanan değerlere karşı kalıntıların dağılımı incelendiğinde VSA polimeri ile gerçekleştirilen deneyler için tasarlanan modelin istatistiki açıdan anlamlı ve güvenilir olduğu sonucuna ulaşılsa da regresyon katsayısı (R^2) ve düzeltilmiş regresyon katsayısı (R_{adj}^2) değerleri 1'den uzak değerler olduğu için modelin deneysel veriyi yeterince tanımlayamadığı

sonucuna ulaşılmaktadır. VSA ile gerçekleştirilen yanıt yüzey modellemesinde model deneysel veriyi yeterince tanımlayamadığı için yanıt yüzey ve kontur grafiklerinde yorumlanabilen yüzeyler elde edilememiştir.

4.3 PSS polimeri ile As gideriminde yanıt yüzey modellemesi

As giderimi için kullanılan üç polimer türü içerisinden en düşük giderim verimlerinin elde edildiği polimer türü PSS olarak gerçekleşmiştir.

PSS polimeri için tasarlanan ortogonal Merkezi Kompozit Tasarımı ve tasarımın yanıtları (As giderimi) izelge 4.5’de verilmektedir:

Çizelge 4.5. PSS için ortogonal merkezi kompozit tasarımı ve deney yanıtları

Deney Numarası	Deney Tipi	Bağımsız Değişkenler						Yanıtlar
		Besleme ozeltisi		Polimer/As		pH		As
		As konsantrasyonu		r	Seviye	pH	Seviye	Giderimi
		C _o (ppb)	Seviye (x ₁)	(w/w)	(x ₂)	pH	(x ₃)	Y (%)
1	O1	150	-1	2	-1	4	-1	9,1
2	O2	150	-1	2	-1	10	1	4,9
3	O3	150	-1	5	1	10	1	11,8
4	O4	500	1	5	1	10	1	8,0
5	O5	500	1	2	-1	4	-1	8,0
6	O6	500	1	2	-1	10	1	5,4
7	O7	150	-1	5	1	4	-1	21,9
8	O8	500	1	5	1	4	-1	8,5
9	C1	325	0	3,5	0	7	0	15,8
10	C2	325	0	3,5	0	7	0	5,7
11	S1	112,4	-α	3,5	0	7	0	5,0
12	S2	325	0	3,5	0	3,35	-α	5,8
13	S3	325	0	3,5	0	10,65	+α	21,8
14	S4	325	0	1,68	-α	7	0	9,8
15	S5	537,6	+α	3,5	0	7	0	2,5
16	S6	325	0	5,32	+α	7	0	1,5

Çizelge 4.5’de verilen deney sonuçları baz alındığında PSS polimeri için sistemin kodlu değerleri için ikinci dereceden yanıt yüzey yöntemi denklemi şu şekilde gerçekleşmektedir:

$$Y = 5,16 + 0,94 x_1 - 1,64 x_2 + 2,86 x_3 + 0,11 x_1x_2 + 0,81 x_1x_3 - 3,44 x_2x_3 - 0,44 x_1^2 + 0,47 x_2^2 + 5,72 x_3^2 \quad (4.6)$$

x_1 = Besleme Çözeltisi As Konsantrasyonu – C_o (ppb);

x_2 = Polimer / As Konsantrasyonu – r (w/w);

x_3 = Besleme Çözeltisinin pH’sı;

olduğu için denklemimiz gerçek değerler uygulandığında şu şekilde gerçekleşmektedir:

$$Y = 5,16 + 0,94 C_o - 1,64 r + 2,86 pH + 0,11 C_o r + 0,81 C_o pH - 3,44 r pH - 0,44 C_o^2 + 0,47 r^2 + 5,72 pH^2 \quad (4.7)$$

$112,4 \leq C_o \leq 537,6$ (ppb);

$1,68 \leq r \leq 5,32$ (w/w);

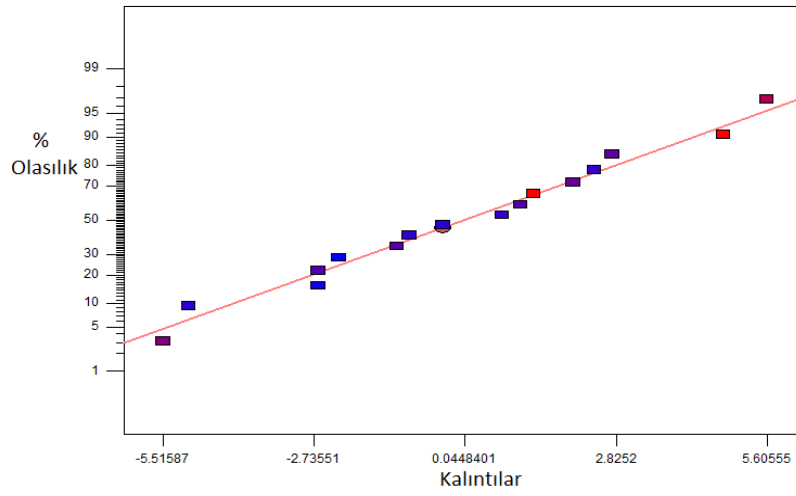
$3,35 \leq pH \leq 10,65$;

PEUF deneylerinde kullanılan üçüncü polimer olan PSS polimeri ile elde edilen veriler için istatistiki değerlendirmeleri içeren ANOVA tablosu Çizelge 4.6’da verilmiştir.

Çizelge 4.6. PSS için ANOVA tablosu

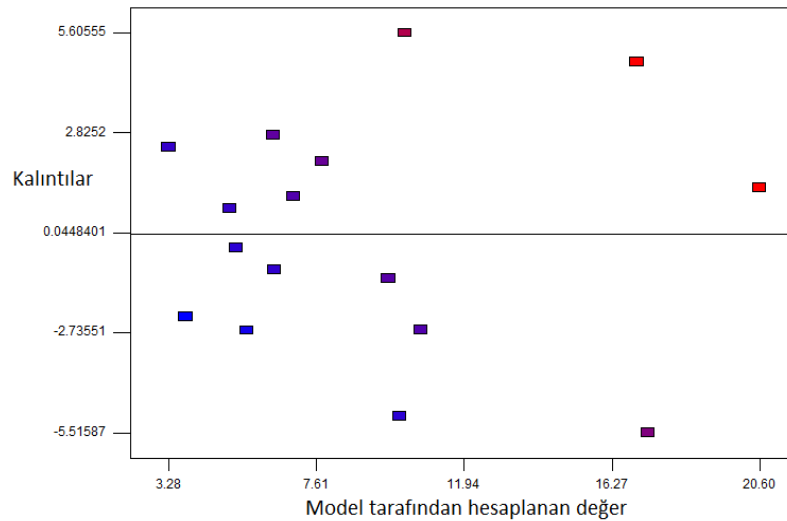
Kaynak	DF	SS	MS	F Değeri	P Değeri	R^2	R_{adj}^2
Model	10	394,1	72,8	1,31	0,4017	0,7022	0,1662
Kalan	11	153,3	30,66				
Toplam	15	547,4					

Çizelge 4.6'daki ANOVA tablosundaki sonuçlar incelendiğinde PSS polimeri ile As giderimi için tasarlanan modelin F-değeri 1,31 ile 1'e oldukça yakın ve P-değeri 0,4017 değeri ile 0,05'ten büyük bir değerdir ve bu sonuçlardan dolayı model istatistiki açıdan anlamlı ve güvenilir bir model olmadığı değerlendirilmektedir. Ayrıca tasarlanan modelin determinasyon katsayısı (R^2) ve ayarlanmış determinasyon katsayısı (R_{adj}^2) sırasıyla 0,7022 ve 0,1662 değerleri ile istenilen değer olan 1'den uzaktırlar. Şekil 4.11'de modelin uygunluğunun tanımlanmasında bir diğer önemli parametre olan kalıntıların (residuals) normal olasılık dağılımı verilmektedir. Şekilden de görülebileceği üzere modelde normallikten bir sapma gözlemlenmemektedir.



Şekil 4.11. PSS polimeri için kalıntıların normal olasılık dağılımı

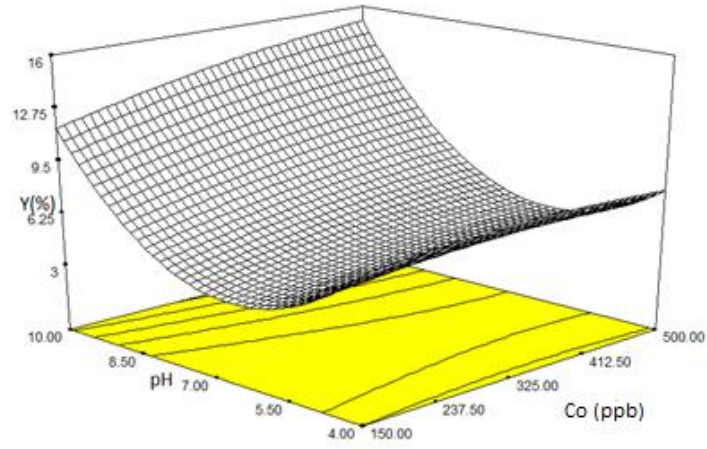
Kalıntıların model değerlerine karşı grafiği ise Şekil 4.12'de verilmektedir. Grafikten gözlemlendiği üzere kalıntılar belli bir yapıyı takip etmemekte, diğer bir değişkene ve tahmin edilen yanıtı bağlı olmadığı tespit edilmiştir.



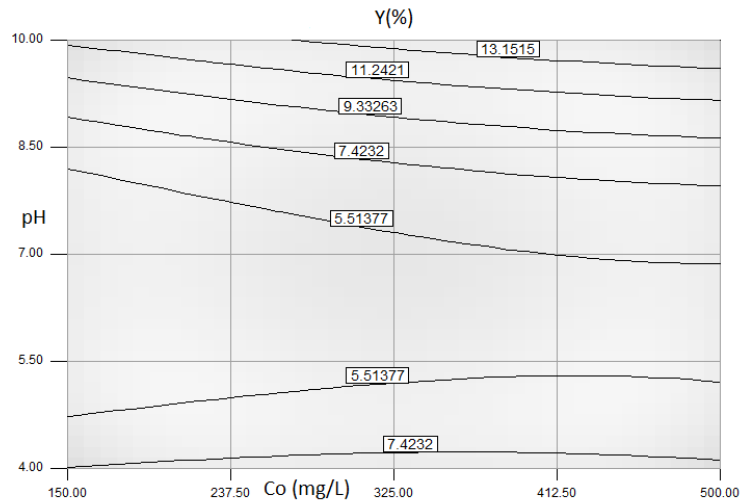
Şekil 4.12. PSS polimeri için hesaplanan değerlere karşı kalıntıların dağılımı

F-değeri, P-değeri, R^2 ve R_{adj}^2 değerleri istenilen değerlerden uzak değerler olduğu için model istatistiki açıdan anlamlı, güvenli ve geçerli değildir.

PSS polimeri için tasarlanan modelde bağımsız değişkenler besleme çözeltisi As konsantrasyonu, PSS/As oranı ve pH değerinin birbirleri ile olan etkileşimleri ve sisteme olan etkileri incelenecek olursa sisteme en önemli etkiyi pH değerinin gösterdiği görülmektedir. Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'de PSS/As oranının merkezi seviyede sabitlendiği koşullarda besleme çözeltisi As konsantrasyonu ile pH değerinin As giderimine olan etkileri görülmektedir.



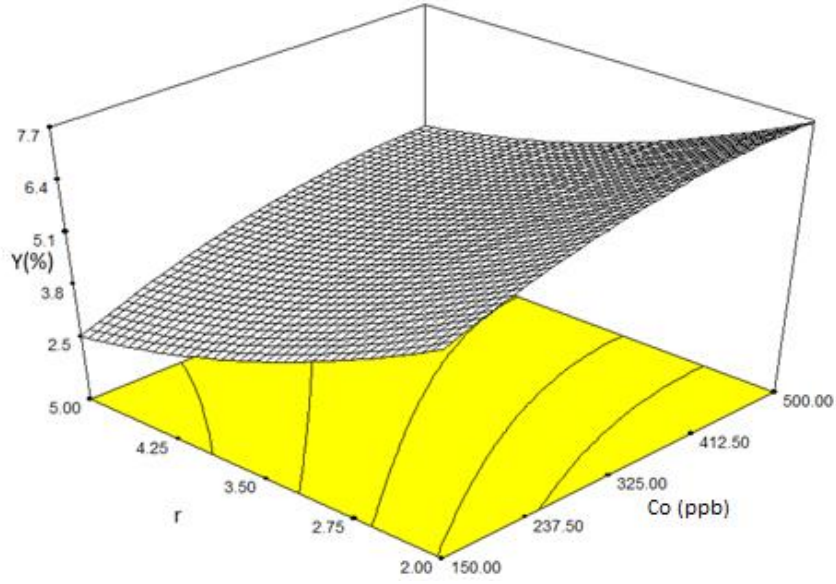
Şekil 4.13. PSS polimeri için besleme çözeltisi As konsantrasyonu ile pH'ın As giderimine olan etkileri ile ilgili yanıt yüzey grafiği



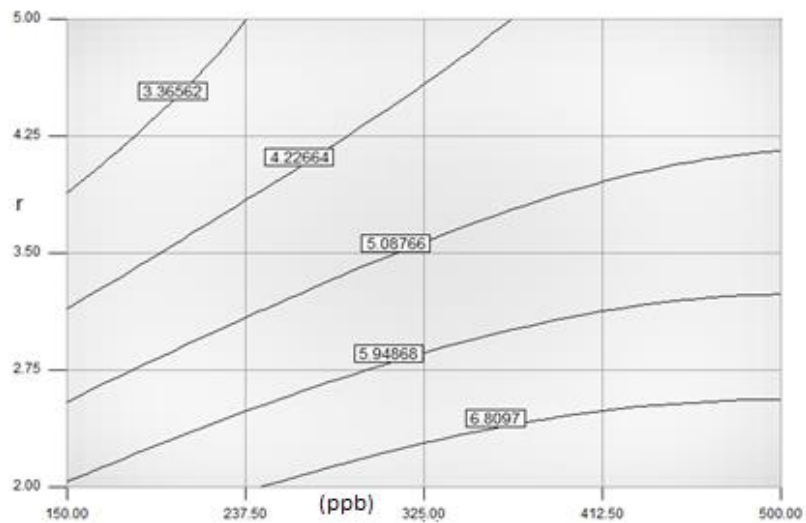
Şekil 4.14. PSS polimeri için besleme çözeltisi As konsantrasyonu ile pH'ın As giderimine olan etkileri ile ilgili kontur grafiği

Her iki şekilden de anlaşılacağı üzere pH değerinin en yüksek olduğu değerlerde en yüksek As giderim verimlerine ulaşılmıştır. Besleme çözeltisi As konsantrasyonunun As gideriminde etkisi ise yok denilecek kadar azdır. En yüksek As giderimine hem pH değerinin hem de besleme çözeltisi As konsantrasyonunun en yüksek olduğu koşullarda ulaşıldığı gözlemlenmektedir.

Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da PSS/As oranı ile besleme çözeltisi As konsantrasyonunun As giderimine olan etkileri görülmektedir.



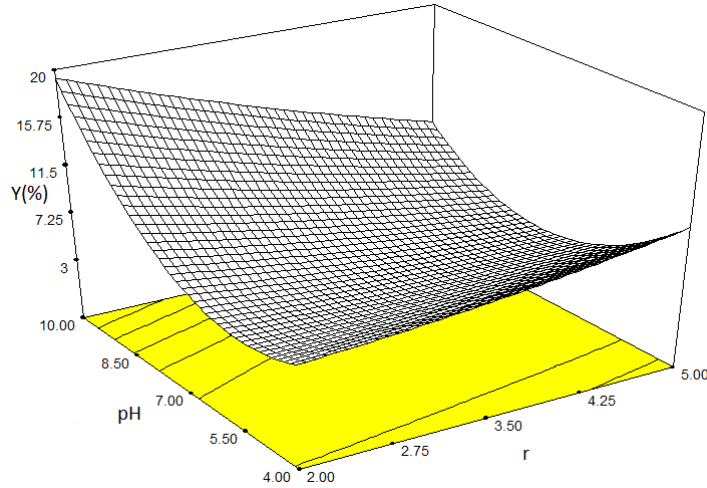
Şekil 4.15. PSS polimeri için besleme çözeltisi As konsantrasyonu ile PSS/As oranının As giderimine olan etkileri ile ilgili yanıt yüzey grafiği



Şekil 4.16. PSS polimeri için besleme çözeltisi As konsantrasyonu ile PSS/As oranının As giderimine olan etkileri ile ilgili kontur grafiği

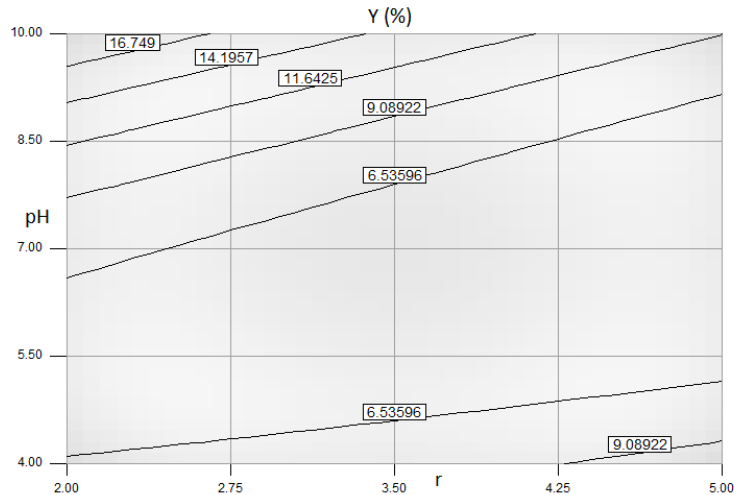
Hem yüzey yanıt grafiği hem de kontur grafiğinden anlaşılacağı üzere hem PSS/As oranının hem de besleme çözeltisi As konsantrasyonunun sistem üzerinde etkisi oldukça fazladır. PSS/As oranı azaldıkça ve besleme çözeltisi As konsantrasyonu arttıkça As giderim verimi artmaktadır.

PSS/As oranı ile pH değerinin As giderimine olan etkileri incelendiğinde ise (Şekil 4.17 ve Şekil 4.18) pH değerinin artmasıyla As gideriminin de arttığı görülmektedir.



Şekil 4.17. PSS polimeri için pH ile PSS/As oranının As giderimine olan etkileri ile ilgili yanıt yüzey grafiği

Düşük pH değerlerinde PSS/As oranının artması ile As giderimi artarken yüksek pH değerlerinde PSS/As oranının azalması ile As giderimi düşmektedir.



Şekil 4.18. PSS polimeri için pH ile PSS/As oranının As giderimine olan etkileri ile ilgili Kontur grafiği

Her üç bağımsız değişkenin de gerçekleştirilen deneyler ve analiz sonucu sistem üzerinde etkili olduğu görülmektedir. Ancak içlerinde sistemi en fazla etkileyen

bağımsız değişkenin PAC polimeri için tasarlanan modelde olduğu gibi PSS polimeri için tasarlanan modelde de pH olduğu görülmektedir. Ancak PSS polimeri ile gerçekleştirilen PEUF deneyleri sonucunda elde edilen As giderim verimleri diğer iki polimer türü (PAC ve VSA) ile kıyaslandığında oldukça düşüktür. PSS polimeri ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda en yüksek As giderimine besleme çözeltisi As konsantrasyonu 150 ppb, PSS/As oranı 5 ve besleme çözeltisi pH değeri 4 iken %21,9 ile ulaşılmıştır.

4.4 PEUF ile As Gideriminde Kullanılan Polimerlerin Verimlerinin Karşılaştırılması

5 kDa UF membranları ile gerçekleştirilen PEUF deneylerinde besleme çözeltisi As konsantrasyonunun (112,4–537,6 ppb aralığında), polimer/As konsantrasyonu oranının (1,68–5,32 aralığında) ve besleme çözeltisi pH değerinin (3,35–10,65 aralığında) As giderim verimine etkisi üç farklı polimer (PSS, PAC, VSA) için incelenmiştir. Aynı koşullar altında gerçekleştirilen deneyler sonucunda en yüksek As giderim verimine PAC polimerinin kullanıldığı deneylerde ulaşılmıştır. Her üç polimerin kullanılarak gerçekleştirildiği deneylerin giderim sonuçları ve bu deneylerde elde edilen sonuçlara ilişkin karşılaştırmalar aşağıda özetlenmiştir.

4.4.1 Besleme çözeltisi As konsantrasyonunun As giderimine etkisi

5 kDa UF membranları ile gerçekleştirilen PEUF deneylerinin ilk aşamasında kullanılan üç polimer için besleme çözeltisi As konsantrasyonunun As giderim verimine etkisi incelenmiştir. Bu kapsamda ilk olarak besleme çözeltisi As konsantrasyonunun PAC polimerinin kullanıldığı deneylerin As giderim verimlerine olan etkisi değerlendirilmiş ve bu deneylere ait sonuçlar Çizelge 4.7’de verilmiştir. Çizelge 4.7’deki verilere bakıldığında PAC/As oranı 5 ve pH 10 koşulları altında besleme çözeltisi As konsantrasyonu 150 ppb olduğunda As giderim verimi %91,1 iken besleme çözeltisi As konsantrasyonu 500 ppb olduğunda giderim verimi %65,9’a inmiştir. PAC/As oranı 2 ve pH 10 olduğu koşullarda da benzer sonuçlar elde edilmiş olup besleme çözeltisi As konsantrasyonu 150 ppb olduğunda As giderim verimi %94,4 iken besleme çözeltisi As konsantrasyonu 500 ppb olduğunda giderim verimi %73’e düşmüştür. PAC/As oranı 5

ve pH 4 ile PAC/As oranı 2 ve pH 4 olduğu koşullarda ise besleme çözeltisi As konsantrasyonunun artması ile As giderim veriminin arttığı tespit edilmiştir.

Çizelge 4.7. PAC polimeri için besleme çözeltisi As konsantrasyonunun As giderimine etkisi

As (ppb)	PAC/As	pH	As giderimi (%)
150	5	10	91,1
500	5	10	65,9
150	5	4	38,5
500	5	4	57,4
150	2	10	94,4
500	2	10	73,0
150	2	4	41,7
500	2	4	50,7

Besleme çözeltisi As konsantrasyonunun VSA polimeri kullanılarak gerçekleştirilen deneylerin sonuçlarına etkisi Çizelge 4.8’de özetlenmiştir. Çizelge 4.8’deki verilere bakıldığında VSA/As oranı 5 ve pH 10 koşulları altında besleme çözeltisi As konsantrasyonu 150 ppb olduğunda As giderim verimi % 37,9 iken besleme çözeltisi As konsantrasyonu 500 ppb olduğunda giderim verimi %50,3’e yükselmiştir. PAC/As oranı 5 ve pH 4 koşullarında ve PAC/As oranı 3,5 ve pH 7 koşullarında ise bu durum tam tersine değişerek besleme çözeltisi As konsantrasyonunun artması ile As giderim veriminin azaldığı tespit edilmiştir.

Çizelge 4.8. VSA polimeri için besleme çözeltisi As konsantrasyonunun As giderimine etkisi

As (ppb)	VSA/As	pH	As giderimi (%)
150	5	10	37,9
500	5	10	50,3
150	5	4	11,2
500	5	4	5,0
113	3,5	7	24,6
538	3,5	7	3,4

Besleme çözeltisi As konsantrasyonunun As giderimine etkisinin incelenmesi çalışmalarında son olarak PSS polimerinin performansı değerlendirilmiştir ve bu deneylere ait sonuçlar Çizelge 4.9’da verilmiştir. Çizelge 4.9’daki verilere bakıldığında

PSS/As oranı 2 ve pH 10 koşulları altında besleme çözeltisi As konsantrasyonu 150 ppb olduğunda As giderim verimi %11,8 iken besleme çözeltisi As konsantrasyonu 500 ppb olduğunda giderim verimi %21,9'a yükselmiştir. PSS/As oranı 2 ve pH 4 koşullarında ve PSS/As oranı 3,5 ve pH 7 koşullarında bu durum tam tersine değişerek besleme çözeltisi As konsantrasyonunun artması ile As giderim veriminin azaldığı tespit edilmiştir.

Çizelge 4.9. PSS polimeri için besleme çözeltisi As konsantrasyonunun As giderimine etkisi

As (ppb)	PSS/As	pH	As giderimi (%)
150	2	10	11,8
500	2	10	21,9
150	2	4	17,0
500	2	4	8,5
113	3,5	7	5,7
538	3,5	7	2,9

PAC, VSA ve PSS polimerlerinin besleme çözeltisi As konsantrasyonuna bağlı olarak As giderim performansı değerlendirildiğinde VSA ve PSS polimerleri için yüksek pH değerlerinde As gideriminin besleme çözeltisi As konsantrasyonunun artması ile arttığı düşük pH değerlerinde ise bu durumun tam tersi sonuçlar elde edildiği tespit edilmiştir (Çizelge 4.8 ve Çizelge 4.9). PAC polimeri ile gerçekleştirilen deneylerde ise yüksek pH değeri 10 iken besleme çözeltisi As konsantrasyonunun artması ile As gideriminin azaldığı, pH değeri 4 iken besleme çözeltisi As konsantrasyonunun artması ile As gideriminin de arttığı gözlemlenmiştir.

4.4.2 Polimer/As konsantrasyonunun As giderimine etkisi

PEUF deneylerinde polimer türlerinin performanslarının değerlendirilmesi çalışmalarının ikinci aşamasında polimer/As oranının As giderimine etkisi üç polimer için de değerlendirilmiş ve deney sonuçları Çizelge 4.10-4.12'de özetlenmiştir.

PAC polimeri için 150 ppb ve 500 ppb besleme çözeltisi As konsantrasyonları ve pH 10 koşullarında gerçekleştirilen PEUF deneyleri sonucunda PAC/As oranının artması ile As giderim veriminin azaldığı tespit edilmiştir. Besleme çözeltisi As konsantrasyonu 150 ppb ve pH 4 iken ise PAC/As oranının artması ile pH 10 koşullarındakine benzer

şekilde As giderimi azalmıştır. Ancak besleme çözeltisi As konsantrasyonu 500 ppb ve pH 4 iken PAC/As oranının artması ile tam tersi bir etki gözlemlenmiş ve As giderim verimi artmıştır.

Çizelge 4.10. PAC polimeri için PAC/As oranının As giderimine etkisi

As (ppb)	Polimer/As	pH	As giderimi (%)
150	2	10	94,4
150	5	10	91,1
500	2	10	73,0
500	5	10	65,9
150	2	4	41,7
150	5	4	38,5
500	2	4	50,7
500	5	4	57,4

Çizelge 4.11’de verilen VSA polimeri için pH 10 ve 500 ppb besleme çözeltisi As konsantrasyonu için gerçekleştirilen PEUF deneyleri sonucuna göre VSA/As oranının 2’den 5’e artması ile As giderim veriminin de %26’dan %50,3’e yükseldiği tespit edilmiştir. VSA/As oranındaki artış düşük ve nötr PH değerlerinde (pH 4 ve 7) ise As giderim veriminin azalmasına neden olmuştur.

Çizelge 4.11. VSA polimeri için polimer/As oranının As giderimine etkisi

As (ppb)	Polimer/As	pH	As giderimi (%)
500	2	10	26,0
500	5	10	50,3
500	2	4	8,5
500	5	4	5,0
325	1,7	7	16,2
325	3,5	7	10,1
325	5,3	7	2,7

Polimer/As oranının As giderimin etkisi çalışmalarının son aşamasında PSS polimerinin performansı değerlendirilmiştir. pH 10 ve 500 ppb besleme çözeltisi As konsantrasyonu için gerçekleştirilen PEUF deneyleri sonucunda PSS/As oranının 2’den 5’e artması ile As giderim veriminin %21,9’dan %8’e azaldığı tespit edilmiştir. Aynı besleme çözeltisi As konsantrasyonu için besleme çözeltisi pH değerinin 4’e inmesi ile As giderim

veriminde PSS/As oranının artması ile ters bir etki gözlemlenmiş ve As giderimi %5,4'ten %15,8'e yükselmiştir.

Çizelge 4.12. PSS polimeri için PSS/As oranının As giderimine etkisi

As (ppb)	PSS/As	pH	As giderimi (%)
500	2	10	21,9
500	5	10	8,0
500	2	4	5,4
500	5	4	15,8
325	1,7	7	9,8
325	3,5	7	4,8
325	5,3	7	1,5

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda polimer/As oranının PEUF deneylerinde As giderimine olan etkisinin sınırlı olduğu ve her üç polimer türü ile gerçekleştirilen deneyler için de genelde polimer/As oranının artması ile giderim veriminin azaldığı gözlemlenmiştir.

4.4.3 Besleme çözeltisi pH değerinin As giderimine etkisi

5 kDa UF ile gerçekleştirilen PEUF deneylerinde farklı polimer türlerinin performanslarının karşılaştırması çalışmalarını son aşamasında, besleme çözeltisi pH değerinin As giderimine olan etkisi deneylerde kullanılan PAC, VSA ve PSS polimerlerinin hepsi için ayrı ayrı incelenmiştir ve bu deneylere ait sonuçlar Çizelge 4.13-4.16'da verilmiştir.

Besleme çözeltisi pH değerinin As giderimine etkisinin araştırıldığı deneylerin ilk aşamasında PAC polimerinin performansı değerlendirilmiştir ve bu deneylere ait sonuçlar Çizelge 4.13'de verilmiştir. Çizelge 4.13'deki verilere bakıldığında besleme çözeltisi pH değerinin artması ile As giderim veriminin de ciddi oranlarda arttığı tespit edilmiştir. Besleme çözeltisi As konsantrasyonu 150 ppb ve PAC/As oranı 2 olduğu koşullar altında pH değeri 4 için %41,7'lik As giderimi elde edilirken pH değeri 10'a çıkarıldığında giderim verimi %94,4'e yükselmiştir. Besleme çözeltisi As konsantrasyonu 500 ppb ve PAC/As oranı 2 olduğu koşullar altında pH değeri 4 için %38,5 As giderimi elde edilirken pH değeri 10'a çıkarıldığında giderim verimi %86,8'e

yükselmiştir. Besleme çözeltisi As konsantrasyonu 150 ppb ve PAC/As oranı 5 olduğu koşullar altında pH değerinin 4'ten 10'a yükseltilmesi ile As giderim verimi de %38,5'den %91,1'e yükselmiştir. Besleme çözeltisi As konsantrasyonu 500 ppb ve PAC/As oranı 5 olduğu koşullar altında ise pH değeri 4 iken %57,4 As giderim verimi elde edilirken pH değerinin 10'a yükseltilmesi ile As giderim verimi %65,9'a yükselmiştir.

Çizelge 4.13. PAC polimeri için besleme çözeltisi pH'sının As giderimine etkisi

As (ppb)	PAC/As	pH	As giderimi (%)
150	2	4	41,7
150	2	10	94,4
500	2	4	50,7
500	2	10	73,0
150	5	4	38,5
150	5	10	91,1
500	5	4	57,4
500	5	10	65,9

Çizelge 4.14'de besleme çözeltisi pH değerinin VSA polimeri ile gerçekleştirilen deneylerin As giderim verimlerini nasıl etkilediği gösterilmektedir. Deney sonuçlarına göre besleme çözeltisi pH değerinin artması ile daha yüksek As giderimleri elde edildiği tespit edilmiştir. Besleme çözeltisi As konsantrasyonu 150 ppb ve VSA/As oranı 5 olduğu koşullar altında pH değeri 4 için %11,2 As giderimi elde edilirken pH değeri 10'a çıkarıldığında giderim verimi %37,9'a yükselmiştir. Aynı şekilde besleme çözeltisi As konsantrasyonu 500 ppb ve VSA/As oranı 5 olduğu koşullar altında pH değeri 4 için %5,0 As giderimi elde edilirken pH değeri 10'a çıkarıldığında giderim verimi %50,3'e yükselmiştir. Besleme çözeltisi As konsantrasyonu 150 ppb ve VSA/As oranı 2 iken pH değerinin 4'ten 10'a yükseltilmesi ile As giderimi %17'den %41,3'e yükselirken besleme çözeltisi As konsantrasyonu 500 ppb ve VSA/As oranı 2 iken pH değerinin 4'ten 10'a yükseltilmesi ile As giderimi %8,5'ten %26'ya yükselmiştir. Elde edilen sonuçlardan rahatlıkla görülebileceği üzere pH değerinin etkisi hem VSA ile gerçekleştirilen deneylerde hem de PAC ile gerçekleştirilen deneyler de neredeyse tamamen aynıdır. Ancak VSA ile gerçekleştirilen deneylerden elde edilen As giderim sonuçları PAC ile elde edilen sonuçlara kıyasla oldukça düşüktür.

Çizelge 4.14. VSA polimeri için besleme çözeltisi pH'sının As giderimine etkisi

As (ppb)	VSA/As	pH	As giderimi (%)
150	2	4	17,0
150	2	10	41,3
500	2	4	8,5
500	2	10	26,0
150	5	4	11,2
150	5	10	37,9
500	5	4	5,0
500	5	10	50,3

Besleme çözeltisi pH değerinin PSS polimeri ile gerçekleştirilen PEUF deneylerine olan etkisinin sonuçları Çizelge 4.15'de verilmiştir. Çizelge 4.15'deki verilere bakıldığında PSS polimeri için besleme çözeltisi pH değerinin As giderim verimine etkisinin araştırıldığı deneylerde PSS/As oranı 2 iken besleme çözeltisi pH değerinin artması ile As giderimlerinin arttığı ancak bu artışın VSA ve PAC polimerindeki kadar yüksek olmadığı belirlenmiştir. Besleme çözeltisi As konsantrasyonu 500 ppb ve PSS/As oranı 2 olduğu koşullar altında pH değeri 4 için %5,4 As giderimi elde edilirken pH değeri 10'a çıkarıldığında As giderim verimi %21,9'a yükselmiştir. PSS/As oranı 5 olduğu koşullar altında ise pH değerinin 4'ten 10'a yükseltilmesi ile As giderim veriminin olumsuz etkilendiği ve azaldığı gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.15. PSS polimeri için besleme çözeltisi pH'sının As giderimine etkisi

As (ppb)	PSS/As	pH	As giderimi (%)
150	2	4	9,1
150	2	10	11,8
500	2	4	5,4
500	2	10	21,9
150	5	4	18,5
150	5	10	8,0
500	5	4	15,8
500	5	10	8,0

Sonuç olarak her üç polimer türü ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda genelde pH'ın yüksek olduğu değerlerde yüksek As giderim verimleri elde edildiği ve bağımsız değişkenler içerisinde As giderim verimini en fazla pH değerinde yaşanan değişikliklerin etkilediği gözlemlenmiştir.

Her üç polimer türü için en yüksek As giderim verimlerinin elde edildiği deney koşulları Çizelge 4.16'da özetlenmiştir.

Çizelge 4.16. Her üç polimer türü (PAC, VSA, PSS) için en yüksek As giderim verimlerinin elde edildiği deney koşulları

Polimer Türü	C _o (ppb)	r (w/w)	pH	Y (%)
PAC	325	3,5	10,65	97,8
	150	2	10	94,4
	150	5	10	91,1
	500	2	10	73,0
	500	5	10	65,9
VSA	500	5	10	50,3
	150	2	10	41,3
	150	5	10	37,9
	325	3,5	10,65	27,8
	500	2	10	26
PSS	500	2	10	21,9
	325	3,5	10,65	21,8
	500	5	4	15,8
	150	2	10	11,8
	325	1,68	7	9,8

Çizelge 4.15'den görüldüğü üzere her üç polimer türü için de en yüksek As giderim verimlerinin neredeyse tamamı pH değerinin 10 ya da üstünde olduğu koşullarda elde edilmiştir. Bunun sebebi olarak yüksek pH değerlerinde polimer ile daha kolay kompleks oluşturabilen üç değerlikli (AsO_4^{-3}) ile çift değerlikli ($HAsO_4^{-2}$) arsenat formlarının tek değerlikli ($H_2AsO_4^{-}$) formlara göre daha fazla sayıda bulunması gösterilebilir (Gallo vd., 2006).

BÖLÜM V SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Metal iyonlarının suda çözülmüş halde bulunan polimerlerle reaksiyona girerek makro moleküler büyüklükte kompleksler oluşturduğu ve bu komplekslerin daha sonra UF membranlarda tutunarak ortamdaki uzaklaştırıldığı PEUF prosesi içme suyundan As'in gideriminde uygulama potansiyeli yüksek yeni bir metot olarak son yıllarda ortaya çıkmaktadır. Her ne kadar metallerin gideriminde PEUF prosesinin başarılı uygulamalarına rastlansa da PEUF ile As giderim çalışmaları oldukça sınırlı sayıdadır. Bu sebepten gerçekleştirilen bu çalışmada içme suyunda bulunan As'in 3 farklı polimer türünün (PAC, VSA, PSS) kullanıldığı PEUF deneyleri ile giderimi araştırılmıştır. Ayrıca deneyler süresince sistemin üzerinde etkili olan bağımsız değişkenlerinin birbirleri ile etkileşimlerinin belirlenebilmesi, bu değişkenlerin sistemin yanıtında arzu edilen etkiyi gösterdiği seviyelerin bulunabilmesi, kolay optimizasyon imkanı sağlaması ve en fazla bilgiye ulaşılmasında az sayıda deneysel veriye ihtiyaç duyması gibi sebeplerden içme suyunda bulunan As'in giderilmesinde PEUF ile birlikte istatistiksel ve matematiksel yöntemlerin birlikte kullanıldığı bir metot olan yanıt yüzey yöntemi kullanılmıştır. Yanıt yüzey yöntemi kullanılarak tasarlanan sistemin bağımsız değişkenleri olan besleme çözeltisi içerisinde bulunan besleme çözeltisi As konsantrasyonu (C_0 , ppb), polimer konsantrasyonunun As konsantrasyonuna oranı (r , w/w) ve besleme çözeltisinin pH değerinin sisteme etkileri ise ANOVA ile analiz edilmiştir. ANOVA analizi sonuçlarına göre PAC polimeri ile gerçekleştirilen deney modelinin istatistiksel açıdan geçerli, anlamlı ve güvenilir olduğu tespit edilirken VSA polimeri ile gerçekleştirilen deney modelinin deneysel veriyi yeterince tanımlayamadığı ve PSS polimeri ile gerçekleştirilen deney modelinin ise istatistiksel açıdan geçerli, anlamlı ve güvenilir aralıkta olmadığı tespit edilmiştir.

Yanıt yüzey yöntemi ile belirlenen besleme çözeltisi As konsantrasyonunun 112,4 – 537,6 ppb, polimer/As oranının 1,68–5,32 ve besleme çözeltisi pH'sının 3,35–10,65 aralığında olduğu koşullarda PAC, VSA ve PSS polimerlerinin kullanılması ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda en yüksek As giderim verimlerine PAC polimeri ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda ulaşıldığı gözlemlenmiştir. En yüksek As giderimi PAC polimeri için besleme çözeltisi As konsantrasyonunun 325 ppb, PAC/As oranının 3,5 ve besleme çözeltisi pH değerinin 10,65 olduğu koşullar altında %97,8, VSA polimeri için besleme çözeltisi As konsantrasyonunun 500 ppb, PAC/As oranının 5 ve

besleme çözeltisi pH değerinin 10 olduğu koşullar altında %50,3 ve PSS polimeri için besleme çözeltisi As konsantrasyonunun 500 ppb, PAC/As oranının 2 ve besleme çözeltisi pH değerinin 10 olduğu koşullar altında %21,9 şeklinde gerçekleşmiştir.

Deneyler sırasında besleme çözeltisi pH'sının yanı sıra besleme çözeltisi As konsantrasyonu ile polimer/As konsantrasyonunun da sisteme olan etkileri incelenmiştir. VSA ve PSS polimeri için yüksek pH'da (pH 10) besleme çözeltisi As konsantrasyonunun artması ile As giderimi artmış ancak düşük pH'da (pH 4 ve 7) besleme çözeltisi As konsantrasyonunun artması ile As gideriminde azalma tespit edilmiştir.

Bağımsız değişkenler içerisinde As giderimini en az etkileyen değişkenin polimer/As oranı olduğu ve her üç polimer türü ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda genel olarak polimer/As oranının artması ile As giderim veriminin düştüğü gözlemlenmiştir.

Deneyler sonucunda her üç polimer türü ile de yüksek As giderimi verimine yüksek pH değerlerinde ulaşılması çalışma sonuçlarının literatürde kısıtlı sayıda olan PEUF prosesi kullanılarak gerçekleştirilen As giderim çalışmalarıyla (Gallo vd., 2006; Pookrod vd., 2005) uyum içerisinde olduğunu göstermektedir. Buna ek olarak gerçekleştirilen bu çalışma As gideriminde PEUF ile birlikte yanıt yüzey yönteminin kullanıldığı literatürdeki birkaç çalışmadan birisi olması özelliğini taşıması sebebiyle bundan sonra gerçekleştirilecek bu tür çalışmalara örnek teşkil edebilecektir. Çalışmada elde edilen sonuçlara göre As gideriminde PEUF prosesinin kullanıldığı metotlar için PAC polimeri alternatif bir polimer türü olarak ortaya çıkmaktadır. Ancak PSS ve VSA polimerlerinin As giderimi için yeterli olmadıkları gözlemlenmiştir.

Gerçekleştirilen bu tez çalışmasında deney çözeltilerinin hazırlanmasında doğal su yerine sentetik su kullanılmıştır. Bunun sebebi As gideriminin en yüksek olduğu koşulların belirlenebilmesi amacıyla asgari deney gerçekleştirme ihtiyacıdır. Bundan dolayı çalışmada yanıt yüzey yöntemi kullanılarak asgari sayıda deney gerçekleştirilmiş ve As gideriminin azami olduğu koşullar belirlenmiştir. Bundan sonra gerçekleştirilecek çalışmalarda doğal su kullanılarak aynı koşullar altında As giderimi ölçülebilir ve su içerisinde bulunan diğer maddelerin As giderimine olan etkisi araştırılabilir.

KAYNAKLAR

Akın, M. ve Akın, G., “Suyun Önemi, Türkiye’de Su Potansiyeli, Su Havzaları ve Su Kirliliği”, *Ankara Üniversitesi Dil ve Tarih-Coğrafya Fakültesi Dergisi*, 47, 105-118, 2007.

Alpaslan, M. N., Tanık, A. ve Dölgen, D., “Türkiye’de Su Yönetimi: Sorunlar ve Öneriler”, T/2008-09/469, *Türkiye Sanayicileri ve İşadamları Derneği (TÜSİAD)*, İstanbul, 2008.

Başkan, M.B. ve Pala, A., “İçme Sularında Arsenik Kirliliği: Ülkemiz Açısından Bir Değerlendirme”, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 1, 69-79, 2009.

Başkan, M.B. ve Pala, A., “Determination of arsenic removal efficiency by ferric ions using response surface methodology”, *Journal of Hazardous Materials*, 166, 796-801, 2009.

Bodek, I., Lyman, W.J., Reehl, W.F., Rosenblatt, D.H., *Environmental Inorganic Chemistry: Properties, Processes and Estimation Methods*, *Pergamon Press*, USA, 1998.

Borho M. ve Wilderer P., “Optimized Removal of Arsenate (III) by Adaptation of Oxidation and Precipitation Processes to the Filtration Step”, *Water Science Technology*, 34, 25-31, 1996.

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

Canizares P., Lucas A., Perez A., Camarillo R., “Effect of polymer nature and hydrodynamic conditions on a process of polymer enhanced ultrafiltration”, *Journal of Membrane Science*, 253, 149-163, 2005.

- Choong, T. S. Y., Chuah, T. G., Robiah, Y., Koay, F.L.G., Azni, I., “Arsenic Toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview”, *Desalination*, 217, 139-166, 2007.
- Cojocaru, C. ve Trznadel, G.Z., “Response surface modeling and optimization of copper removal from aqua solutions using polymer assisted ultrafiltration”, *Journal of Membrane Science*, 298, 56-70, 2007.
- Cojocaru, C., Trznadel, G.Z., Jaworska, A., “Removal of cobalt ions from aqueous solutions by polymer assisted ultrafiltration using experimental design approach. part 1: Optimization of complexation conditions”, *Journal of Hazardous Materials*, 169, 599-609, 2009.
- Cullen, W.R. and Reimer, K.J., “Arsenic speciation in the environment”, *Chem. Rev.*, 89, 713-764, 1989.
- Çevre ve Orman Bakanlığı, “Atıksu Arıtımı Eylem Planı (2008-2012)”, *ÇOB*, Ankara, 2008.
- Daus B., Wennrich R., Weiss H., “Sorption materials for arsenic removal from water: a comparative study”, *Water Research*, 38, 2948-2954, 2004.
- Dong, J.T. and Luo, X.M., “Arsenic-induced DNA-strand breaks associated with DNA-protein crosslinks in human fetal lung fibroblasts”, *Mutat. Res.*, 302, 97-102, 1993.
- Dulout, F.N., Grillo, C.A., Seoane, A.I., Maderna, C.R., Nilsson, R., Vather, M., Darroudi, F. and Natarajan, A.T., “Chromosomal aberrations in peripheral blood lymphocytes from Andean women and children from northwestern Argentina exposed to arsenic in drinking water”, *Mutat. Res.*, 370, 151-158, 1996.
- Environmental Protection Agency, “Technologies and Costs for Removal of Arsenic from Drinking Water”, EPA-815-R-00-028, Washington, USA, 2000.
- Environmental Protection Agency, “Treatment Technologies for Arsenic Removal”, *EPA/600/S-05/006*, Cincinnati, 2005.
- Fogarassy, E., Galambos, I., Bekassy-Molnar, E., Vatai, Gy., “Treatment of high arsenic content wastewater by membrane filtration”, *Desalination*, 240, 270-273, 2009.

Frank P. ve Clifford D., Arsenic III Oxidation and Removal from Drinking Water, *US Environ. Prot. Agency Report*, EPA-600-52-86/021, 1986.

Gallo D., Acosta E.J., Scamehorn J.F., Sabatini D.A., “Pilot-Scale Study of Polyelectrolyte-Enhanced UF for Arsenic Removal”, *American Water Works Association Journal*, 98, 106-116, 2006.

Geucke, T., Deowan, S.A., Hoinkis, J., Patzold, Ch., “Performance of small-scale RO desalinator for arsenic removal”, *Desalination*, 239, 198-206, 2009.

Greenwood, N.N., Earnshaw, A., Chemistry of Elements, *Pergamon Press*, Oxford, 1984.

Han, B., Runnells T., Zimbron, J., Wickramasinghe, R., “Arsenic removal from drinking water by flocculation and microfiltration”, *Desalination*, 145, 293-298, 2002.

Kang, M., Kawasaki, M., Tamada, S., Kamei, T., Madara, Y., “Effect of pH on the removal of arsenic and antimony using reverse osmosis membranes”, *Desalination*, 131, 293-298, 2000.

Karim, M., “Arsenic in Groundwater and Health Problems in Bangladesh”, *Wat. Res.*, 34, 304-310, 2000.

Kim, M.J. ve Nriagu, J., “Oxidation of arsenite in groundwater using ozone and oxygen”, *The Science of the Total Environment*, 247, 71-79, 2000.

Koç, B. ve Ertekin, F. K., “Yanıt Yüzey Yöntemi ve Gıda İşleme Uygulaması”, *Gıda Teknolojisi Derneği*, 35, 31-40, 2009.

Kökkılıç, Ö., Falcon Santrifüjlü Gravite Ayırıcısında Zenginleştirmenin Modellenmesi, Doktora Tezi, *İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, s. 48, 2011.

Kosutic K., Furac L., Sipos L., Kunst B., “Removal of arsenic and pesticides from drinking water by nanofiltration membranes”, *Seperation and Purification Technology*, 42, 137-144, 2005.

Leist M., Cassey, R. J., ve Caridi, D., “The management of arsenic wastes: problems and prospects”, *Journal of Hazardous Materials*, B76, 125-138, 2000.

- Malik, A.H., Khan, Z.M., Mahmood, Q, Nasreen, S., Bhatti, Z.A., “Perspectives of low cost arsenic remediation of drinking water in Pakistan and other countries”, *Journal of Hazardous Materials*, 168, 1-12, 2009.
- Mandal, B.K. ve Suzuki, K.T., “Arsenic round the world: a review”, *Talanta*, 58, 201-235, 2002.
- Matschullat, J., “Arsenic in the geosphere – a review”, *Science Total Environment*, 249, 297-312, 2000.
- Mohan, D. and Pittman, C.U., “Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents – A critical review”, *Journal of Hazardous Materials*, 142, 1-53, 2007.
- Monique, B., ve Fritz, F.H., “Arsenic – a Review. Part I: Occurrence, Toxicity, Speciation, Mobility”, *Acta hydrochim hydrobiol Journal*, 311, 9–189, 2003.
- Moore, J.N., Ficklin, W.H. and Johns, C., “Partitioning of arsenic and metals in reducing sulfidic sediments”, *Environ. Sci. Technol.*, 22, 432-437, 1988.
- Myers, R. H. ve Montgomery, D. C., Response Surface Methodology, Process And Product Optimization Using Designed Experiments, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, NY, 2002.
- Nguyen C.M., Bang S., Cho J., Kim K.W., “Performance and mechanism of arsenic removal from water by a nanofiltration membrane”, *Desalination*, 245, 82-94, 2009.
- Ning, R.Y., “Arsenic removal by reverse osmosis”, *Desalination*, 143, 237-241, 2002.
- Petrick, J.S., Ayala-Fierro, F., Cullen, W.R., Carter, D.E. and Aposhian, H.V., “Monomethylarsonous acid (MMA(III)) is more toxic than arsenite in Chang human hepatocytes”, *Toxicol Appl. Pharmacol.*, 163, 203-207, 2000.
- Petrusevski, B., Sharma, S., Schippers, J.C., Shordt, K., Arsenic in Drinking Water, *IRC International Water and Sanitation Centre*, Netherland, 2007.
- Pokhrel D., Viraraghavan T., “Arsenic removal from an aqueous solution by a modified fungal biomass”, *Water Research*, 40, 549-552, 2006.

- Pookrod P., Haller K.J., Scamehorn J.F., “Removal of Arsenic Anions from Water Using Polyelectrolyte-Enhanced Ultrafiltration”, *Separation Science and Technology*, 39, 811-831, 2005.
- Rasmussen, R.E. and Menzel, D.B., “Variation in arsenic-induced sister chromatic Exchange in human lymphocytes and lymphoblastoid cell lines”, *Mutat. Res.*, 386, 299-306, 1997.
- Rivas B.L., Aguirre M.C., Pereira E., “Cationic Water-Soluble Polymers with the Ability to Remove Arsenate Through an Ultrafiltration Technique”, *Journal of Applied Polymer Science*, 112, 2327-2333, 2009.
- Saitua H., Campderros M., Cerutti S., Padilla A.P., “Effect of operating conditions in removal of arsenic from water by nanofiltration membrane”, *Desalination*, 172, 173-180, 2005.
- Sardaş, S., “Arsenik Maruziyetinde Risk Değerlendirmesi”, *1. Tıbbi Jeoloji Çalıştayı*, Ürgüp/Nevşehir, 138-144, 2009.
- Sarkar, S., Gupta, A., Biswas, R.K., Deb, A.K., Greenleaf, J.E., SenGupta, A.K., “Well head arsenic removal units in remote villages in Indian Subcontinent: results and performance evaluation”, *Water Res.*, 39, 2196–2206, 2005.
- Sato Y., Kang M., Kamei T., Magara Y., “Performance of nanofiltration for arsenic removal”, *Water Research*, 36, 3371-3377, 2002.
- Sharma, V.K. ve Sohn, M., “Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation”, *Environment International*, 35, 743-759, 2009.
- Shih, M.C., “An overview of arsenic removal by pressure-driven membrane processes”, *Desalination*, 172, 85-97, 2005.
- Smedley, P.L. and Kinniburgh, D.G., “A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters”, *Applied Geochemistry*, 17, 517-568, 2002.
- Song, S., Valdivieso, A.L., Campos, D.J.H., Peng, C., Fernandez, M.G.M., Soto, I.R., “Arsenic removal from high-arsenic water by enhanced coagulation with ferric ions and coarse calcite”, *Water Research*, 40, 364-372, 2006.

Turan, M. D. ve Altundoğan, H. S., “Hidrometalurjik Araştırmalarda Yanıt Yüzey Yöntemlerinin Kullanımı”, *Madencilik*, 50, 3, 11-23, 2011.

Türk, T. ve Alp, İ., “Borlu sulardan arsenik uzaklaştırılmasında Mg-Fe-Hidrotalsit (FeHT) kullanımı”, *Ekoloji*, 21, 84, 98-106, 2012.

Uddin, T., Mozumder, S.I., Figoli, A., Islam, A. ve Drioli, E., “Arsenic removal by conventional and membrane technology: An overview”, *Indian Journal of Chemical Technology*, 14, 441-50, 2007.

Uzal, N., Jaworska, A., Miskiewicz, A., Trznadel, G.Z. ve Cojocar, C., “Optimization of Co²⁺ ions removal from water solutions via polymer enhanced ultrafiltration with application of PVA and sulfonated PVA as complexing agents”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 362, 615-624, 2011.

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

Yolcubal, İ., “Arsenik ile kirlenmiş yeraltı sularının temizlenmesinde kullanılan arıtma teknolojileri”, *1. Tıbbi Jeoloji Çalıştayı*, Ürgüp, Nevşehir, 2009.

ÖZGEÇMİŞ

Bekir Varol 28.03.1985 tarihinde Nevşehir’de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Nevşehir’de tamamladı. 2004 yılında girdiği Orta Doğu Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünden 2009 yılı Haziran ayında mezun oldu. 2009-2010 yılı öğretim yılında Niğde Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünde araştırma görevlisi olarak görev yaptı. 2010 yılı Mayıs ayından itibaren Ahiler Kalkınma Ajansı Nevşehir Yatırım Destek Ofisinde koordinatör olarak görev yapmaktadır.

