T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MEMBRAN KAPASİTİF DEİYONİZASYON YÖNTEMİ İLE YERALTI SULARINDAN ARSENİK VE BOR GİDERİMİ

HALİL İBRAHİM UZUN

DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

DANIŞMAN
PROF. DR. EYÜP DEBİK

İSTANBUL, 2018

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ATIKSULARIN KAPASİTİF İYON GİDERME YÖNTEMİ İLE ARITIMI

Halil İbrahim UZUN tarafından hazırlanan tez çalışması 21.06.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Eyüp DEBİK
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Eyüp DEBİK
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. İsmail TORÖZ
İstanbul Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Yaşar AVŞAR
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Ahmet DEMİR
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. İsmail KOYUNCU
İstanbul Teknik Üniversitesi _____

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 2015-05-02-DOP04 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Tez çalışmamın her aşamasından destek ve yakın ilgi gördüğüm; çalışmalarımın ilerlemesinde ve yönlendirilmesinde çok büyük emekleri olan kıymetli tez danışmanım sayın Prof. Dr. Eyüp DEBİK'e,

Tez çalışmamı başlangıcından nihayete erdirilene kadar takip eden, beni yönlendiren ve yardımlarını esirgemeyen tez izleme komitesi üyeleri Sayın Prof. Dr. İsmail TORÖZ ve Prof. Dr. Yaşar AVŞAR'a,

Çalışmalarım esnasından ihtiyaç duyduğum her konuda yardımları ile destek olan Doç Dr. Levent KUZU, Dr. Fatih İLHAN ve Dr. Kübra ALTUNTAŞ'a; bölümümüzdeki çalışma arkadaşlarıma ve saygıdeğer hocalarıma,

Çalışmalarım sırasında maddi destek sağlayan Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne

Tez çalışmalarım esnasından beni manevi olarak destekleyen kıymetli annem ve babam Meliha UZUN ve Mustafa UZUN'a; dostum Mustafa TOPRAK'a ve ablam Şems Şeyma AÇIKAY'a minnetlerimi sunarım

Haziran, 2018

Halil İbrahim UZUN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ vii

KISALTMA LİSTESİ viii

ŞEKİL LİSTESİ ix

ÇİZELGE LİSTESİ x

ÖZET xi

ABSTRACT xiii

BÖLÜM 1

GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 6
1.3 Hipotez 7

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER 9

2.1 Yeraltı Suları 9
2.1.1 Yeraltı Suyu Kirliliği ve Kirlenme Kaynakları 10
2.1.1.1 Antropojenik Kirleticiler 11
2.1.1.2 Doğal Kaynaklı Kirleticiler ve Özellikleri 12
2.2 Arsenik, Kirliliği Ve Etkileri 13
2.2.1 Arsenik Kimyası 13
2.2.2 Arsenik Kirliliğinin Çevre ve İnsan Sağlığına Etkileri 15
2.2.3 Sulardan Arsenik Giderim Metotları 16
2.3 Bor, Kirliliği Ve Etkileri 20
2.3.1 Bor Kimyası 20
2.3.2 Bor Kirliliğinin Çevre ve İnsan Sağlığına Etkileri 23
2.3.3 Sulardan Bor Giderim Metotları 24
2.4 Kapasitif Deiyonizasyon Prosesi 26
2.4.1 Kapasitif Deiyonizasyon - (CDI) 26
2.4.1.1 CDI Teorisi 27

2.4.1.2 CDI Teknolojisinin Gelişim Süreci ... 27
2.4.1.3 CDI Dizaynı ... 28
2.4.2 Membran Kapasitif Deiyonizasyon ... 29
2.4.3 Farklı Malzemeler Kullanılan CDI ve MCDI Proseslerinin Verimlerinin Karşılaştırılması ... 30
2.5 Tuzsuzlaştırma Proseslerinde Maliyet ... 35

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOT ... 40

3.1 Membran Kapasitif Deiyonizasyon - MCDI ... 40
3.1.1 MCDI Materyalleri ... 40
3.1.2 MCDI Çalışma Prensibi ... 42
3.2 Sentetik Yeraltı Suyunun Hazırlaması ... 44
3.3 Yeraltı Sularının Tespiti ve Temini ... 46
3.4 Analizler ... 46
3.4.1 İyon analizleri ... 46
3.4.2 Fiziksel Analizler ... 47
3.4.3 Maliyet Analizi ... 47

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR ... 48

4.1 MCDI Optimizasyonu ... 48
4.1.1 MCDI Otomatik ve Manuel Modların Karşılaştırılması ... 49
4.2 Potansiyel, Ön Arıtım Süresi ve Sürekli Döngü Optimizasyonu ... 54
4.3 Optimum Ön Arıtım /Elektrot Hazırlık Süresi Tespiti ... 55
4.4 Sürekli Döngü Optimizasyonu ... 57
4.5 MCDI ile Arsenik Giderimi ... 58
4.5.1 Arsenik Giriş Konsantrasyonunun Giderim Verimine Etkisi ... 58
4.5.2 Farklı İyon Konsantrasyonlarının Arsenik Giderimine Etkisi ... 59
4.5.3 Sentetik Yeraltı Suyundan Arsenik Giderimi ... 61
4.5.4 Yeraltı Sularından MCDI ile Arsenik Giderimi ... 64
4.6 MCDI ile Bor Giderimi ... 66
4.6.1 CDI ile Bor Gideriminde pH Etkisi: ... 66
4.6.2 Giriş Bor Konsantrasyonunun Giderme Verimine Etkisi ... 68
4.6.3 Farklı İyon Konsantrasyonlarının Bor Giderimine Etkisi ... 68
4.6.4 Yeraltı Sularından MCDI ile Bor Giderimi ... 71
4.7 Maliyet Analizi ... 74
4.7.1 Kısa Devre (Short circuit) ... 74
4.7.2 Ters Potansiyel ... 75
4.8 MCDI ile Yeraltı Suyu Arıtımında Enerji Sarfiyatları ve Maliyetler ... 79

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER ... 81

KAYNAKLAR ... 85

ÖZGEÇMİŞ ... 94

SİMGE LİSTESİ

A	Akım
As	Arsenik
B	Bor
C	Kapasitans
Ca	Kalsiyum
Cl	Klorür
F	Faraday
I	Direnç
K	Potasyum
Mg	Magnezyum
Na	Sodium
t	Zaman (s)
pF	Pikofarad
V	Potansiyell
Λ	Şarj verimi

KISALTMA LİSTESİ

AC	Aktif Karbon
ACF	Aktif Karbon Fiber
CDI	Kapasitif Deiyonizasyon
CEDI	Sürekli Elektrodeiyonizasyon
ED	ElektrodiyalizAkım
EDL	Elektriksel Çift Tabaka
EPA	ABD Çevre Koruma Ajansı
GDH	Granüle demir hidroksit
İBM	İşletme ve Bakım Maliyeti
İYM	İlk Yatırım Maliyeti
KF	Kum Filtrasyonu
NF	Nanofiltrasyon
PANI	Polianilin
RGO	Grafenli Fonksiyonel Kompozit
SWCNT	Tek duvarlı karbon nanotüp ve
TDS	Toplam Çözünmüş Katı
TO	Ters Ozmoz

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1 pH'ın Bir Fonksiyonu Olarak H_3BO_3/H_2BO_3 Dağılımı 22
Şekil 2. 2 CDI Çalışma Prensibinde Döngüler 29
Şekil 3. 1 Tipik MCDI Prosesi Şematik Gösterimi 40
Şekil 3. 2 Voltea MCDI Cihazı Şematik Gösterimi 41
Şekil 3. 3 MCDI Prosesi Hesaplama Yazılımı Ekran Görüntüsü 42
Şekil 3. 4 MCDI Prosesi Komut Yazılımı Ekran Görüntüsü 43
Şekil 3. 5 MCDI Prosesi Manuel Mod Ekran Görüntüsü 44
Şekil 4. 1 Otomatik ve Manuel Modda Giriş ve Çıkış iletkenlik Değerleri 49
Şekil 4. 2 Otomatik ve Manuel Modlarda Voltaj Değişimi 50
Şekil 4. 3 Otomatik ve Manuel Modlarda Akım Değişimi 51
Şekil 4. 4 Konsantre Akım Aşamasında Kapasite 53
Şekil 4. 5 Arıtım Aşamasında Kapasite 53
Şekil 4. 6 Farklı Voltaj Değerlerinde Giderim Verimi Değişimi 54
Şekil 4. 7 Ön Hazırlık Süresine Göre Verim Değişimi 56
Şekil 4. 8 MCDI Prosesinde Sürekli Döngü Durumu 57
Şekil 4. 9 Farklı Konsantrasyonlarda İyon Giderim Verimleri 60
Şekil 4. 10 1:1000:1000:1000 Oranında İyon Giderim Verimleri 61
Şekil 4. 11 MCDI ile Yeraltı Suyundan Arsenik Gideriminde İletkenlik Değişimi 64
Şekil 4. 12 pH değişimine göre Bor Giderim Verimleri 67
Şekil 4. 13 Başlangıç Bor Konsantrasyonlarına Göre Giderim Verimleri 68
Şekil 4. 14 (1:1) Oranında Farklı İyonlar ve Bor Giderimi 69
Şekil 4. 15 (1:2) Oranında Farklı İyonlar ve Bor Giderimi 70
Şekil 4. 16 (1:1:1) Oranında Farklı İyonlar ve Bor Giderimi 71
Şekil 4. 17 Bor İçeren Yeraltı Suyunun MCDI ile Arıtımında İletkenlik Değişimi 72

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2. 1 Farklı Bölgelerde İzin Verilen Bor Konsantrasyonları 24
Çizelge 2. 2 Farklı Çalışmalarda Uygulanan MCDI Prosesi ve Giderme Verimleri .. 34
Çizelge 2. 3 Besleme Suyunun İYM Ve İBM Üzerine Etkisi 36
Çizelge 2. 4 Yeraltı Sularından İçme ve Kullanma Suyu Üretiminde Maliyet Katsayıları 37
Çizelge 2. 5 TO Tesisleri Örnekleri ve Birim Su Maliyetleri 39
Çizelge 2. 6 Gabes ve Zarzis Sularının TO ve ED ile Tuzsuzlaştırılmasında Maliyet 39
Çizelge 3. 1 MCDI Prosesi Çeşitli Parametrelerin Çalışma Aralıkları 41
Çizelge 3. 2 Literatürde Hazırlanan Çeşitli Sentetik Yeraltı Suyu İçerikleri 45
Çizelge 3. 3 Sentetik Olarak Hazırlanan Yeraltı Suyu İçeriği 45
Çizelge 3. 4 İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik Limit Değerler 46
Çizelge 4. 1 Otomatik Ve Manuel Modlarda MCDI Performans Verileri 52
Çizelge 4. 2 Farklı Voltaj Değerlerine Göre Parametrelerde Değişim..... 55
Çizelge 4. 3 Farklı Ön Hazırlık Değerlerine Göre Parametrelerde Değişim..... 56
Çizelge 4. 4 Arıtma ve Konsantre Akım Aşamaları Başlangıç İletkenlik Değerleri .. 58
Çizelge 4. 5 Farklı Arsenik Konsantrasyonlarında Giderim Verimi 59
Çizelge 4. 6 Sentetik Yeraltı Suyunun MCDI ile Arıtımı Sonrasında İyon Değerleri 62
Çizelge 4. 7 Arsenik İçeren Sentetik Yeraltı Suyunun MCDI Prosesi İle Arıtılmasında Parametreler 63
Çizelge 4. 8 Etimesgut Yeraltı Suyu Değerleri 64
Çizelge 4. 9 Etimesgut Yeraltı Suyu Arıtımında MCDI Performans Verileri 65
Çizelge 4. 10 Etimesgut Yeraltı Suyunun MCDI ile Arıtımında İyon Giderim Verimleri 66
Çizelge 4. 11 pH Değişimine Göre Giderilen Bor Miktarları 67
Çizelge 4. 12 Bigadiç Yeraltı Suyu İyon Konsatrasyonları 72
Çizelge 4. 13 Bigadiç Yeraltı Suyu Arıtımında MCDI Performans Verileri 73
Çizelge 4. 14 Bigadiç Yeraltı Suyunun MCDI ile Arıtımında İyon Giderim Verimleri 73
Çizelge 4. 15 MCDI İle Maksimum Giderim Veriminde Enerji Sarfiyatı ve Maliyet.. 76
Çizelge 4. 16 %75 Giderim Veriminde Farklı İletkenliklerde Enerji Sarfiyatı ve Maliyet 78
Çizelge 4. 17 %50 Giderim Veriminde Farklı İletkenliklerde Enerji Sarfiyatı ve Maliyet 78
Çizelge 4. 18 MCDI Prosesi ile Yeraltı Sularının Arıtılmasında Maliyet..... 79

ÖZET

MEMBRAN KAPASİTİF DEİYONİZASYON YÖNTEMİ İLE YERALTI SULARINDAN ARSENİK VE BOR GİDERİMİ

Halil İbrahim UZUN

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Eyüp DEBİK

Dünya ölçeğinde su kaynakları değerlendirildiğinde toplam suyun yaklaşık %96'sı denizler ve okyanuslar gibi tuzlu sulardan oluşmaktadır. Geriye kalan tatlı su kaynaklarınınsa % 68'inden fazlası buz ve buzulların içinde, % 30'u ise yer altındadır. Yüzeysel tatlı su ise toplam suyun yaklaşık % 1'ini oluşturmaktadır.

Su sıkıntısının temel sebepleri arasında; ekonomik gelişmeler ve nüfusta meydana gelen hızlı değişikliklere bağlı olarak su ihtiyacının artması, yağışlarda meydana gelen değişiklikler, su kaynaklarının kirlenmesi gibi faktörler gösterilmektedir.

Yeraltı suları, yüzeysel sularla mukayese edildiğinde daha temiz ve kirlenme riski daha düşük su kaynaklarıdır. Ancak tarımsal faaliyetler neticesinde kullanılan kimyasalların topraktan geçerek yeraltı sularına ulaşması, yağışların topraktan süzülmesi sürecinde toprakta veya kayaç yapılarındaki minerallerin çözünerek suya karışması yeraltı sularının kirlenmesinde büyük etkenlerdendir.

Türkiye'de özellikle bor ve arsenik yeraltı sularında yaygın olarak bulunan ve çok küçük konsantrasyonlarda dahi çevre ve insan sağlığına ciddi tehdit oluşturan kirleticilerdir. Yeraltı sularında bulunan bor ve arseniğin giderilmesinde membran prosesler, iyon değiştirme, elektrodiyaliz, koagülasyon gibi birçok teknik kullanılmaktadır. Ancak bu proseslerin arıtımda etkili olmamaları, maliyetlerinin yüksek olması ve kimyasal olarak toksik ikincil atık oluşturmaları gibi dezavantajları bulunmaktadır. Bu sebeple yeraltı sularından bor ve arseniğin arıtılmasına yönelik; etkili ve ekonomik arıtma yöntemlerine ihtiyaç bulunmaktadır.

Kapasitif deiyonizasyon prosesi özellikle 5.000 µS/cm iletkenliğin altında bulunan ve acı su olarak tanımlanan sulardan iyonların giderilmesinde etkili ve ekonomik bir

yöntemdir. Kapasitif deiyonizasyon prosesi ile arsenik giderimine yönelik sınırlı sayıda çalışma mevcuttur fakat bor ile alakalı nitelikli bir çalışma bulunmamaktadır.

Yapılan bu doktora tezinde öncelikle, temin edilen membran kapasitif deiyonizasyon (MCDI) cihazının kapasitans değerleri, optimum voltaj ve akım değerleri, işletme süresi gibi değişkenler belirlenmiştir. Bulunan optimum kapasitans değeri 55 – 65 pF aralığında, maksimum işletme süresi 1500 saniye, optimum potansiyel 1,5 V'dur. 55 – 65 pF kapasitans değeri için 100 – 10.000 µS/cm aralığında farklı konsantrasyonlar için farklı akımlar ile çalışılmıştır. Desorpsiyon için su geri kazanımının maksimum düzeyde kalması için akım olarak 60 A seçilmiş ve desorpsiyon süreleri bu değere göre belirlenmiştir. Tespit edilen optimum şartlar kullanılarak sentetik numunelerden bor ve arsenik giderimine yönelik çalışmalar yürütülmüştür.

50 – 2.000 µS/cm aralığında arsenik içeren çözeltilerle yapılan çalışmalarda arsenik %91 - %99 aralığında arıtılmıştır. Arsenik için içme sularında izin verilen maksimum değer 10 µg/L'dir. Ankara Etimesgut'tan temin edilen ve 66 µg/L arsenik içeren yeraltı suyu, MCDI ile %88 oranında arıtılarak izin verilen değerlere indirilmiştir.

Tuzsuzlaştırma prosesleri ile bor gideriminde pH önemli bir faktördür. Bu sebeple bor giderimi için öncelikle pH optimizasyonu yapılmıştır. MCDI ile bor gideriminde pH 10,5 değerinin optimum değer olduğu belirlenmiştir. Bor için içme sularında izin verilen maksimum değer 1 mg/L'dir. 10 – 100 mg/L aralığında bor içeren sentetik numunelerle yapılan çalışmalarda bor konsantrasyonunun giderim verimine bariz bir etkisi olmadığı görülmüştür. Tek ve çift değerlikli iyonların bor giderimine etkilerinin tespitine yönelik çalışmada tek değerlikli iyonların bor giderim verimini düşürdüğü görülmüştür. Balıkesir Bigadiç'ten temin edilen ve 4,32 mg/L bor içeren yeraltı suyu ile yapılan çalışmalarda borun MCDI ile %93 oranında arıtıldığı tespit edilmiştir.

Son olarak MCDI ile yeraltı sularının arıtılmasında oluşan maliyet analizi yapılmıştır. Membran prosesler ve elektrosorpsiyon metodları ile yapılan mukayesede MCDI prosesinin 5.000 µS/cm altında iletkenliklerde daha ekonomik olduğu tespit edilmiştir. 0 - 5.000 µS/cm aralığında iletkenliği olan suların arıtılmasında MCDI enerji sarfiyatı 0,04 – 2,08 kWsa/m^3 aralığındadır.

Anahtar Kelimeler: Kapasitif Deiyonizasyon, Membran Kapasitif Deiyonizasyon, Elektrosorpsiyon, Bor, Arsenik, Yeraltı Suyu

ABSTRACT

REMOVAL OF ARSENİK AND BORON FROM GROUNDWATER WITH MEMBRANE CAPACITIVE DEIONIZATION

Halil İbrahim UZUN

Department of Environmental Engineering

PhD Thesis

Adviser: Prof. Dr. Eyüp DEBİK

The water resources of the world scale are approximately 96% of total water which is composed of salty water such as seas and oceans. More than 68% of the remaining freshwater resources are in ice and glaciers, and 30% are underground. Surface freshwater accounts for approximately 1% of total water.

Among the main causes of water shortage are; economic developments and fast-paced increased water demand depending on the changes, changes in the waterfall, water factors such as contamination of resources. Ground waters are cleaner when compared to surface water and more susceptible to contamination low water sources. However, the chemicals used for agricultural activities reaching underground waters through the soil, in the process of draining the rain from the soil or rocks minerals dissolved in the water are great factors for the groundwater pollution. Especially boron and arsenic, commonly found in Turkey, are groundwater contaminants which are serious threats to the environment and human health even in very small concentrations.

In the removal of boron and arsenic from ground water,many techniques are used such as membrane processes, ion exchange, electrodialysis, coagulation. However, these processes have disadvantages such as not being effective in purification, high cost and chemically toxic secondary wastes. For this reason, for the purification of the boron and arsenic from underground waters; effective and economical treatment methods are needed. The capacitive deionization is an effective and economical method for removing ions from the water when the conductivity is below 5,000 μS / cm, which is defined as brackish water. There is a limited number of studies on arsenic removal by capacitive deionization process but there is no eligible study related to boron.

In this doctoral dissertation, firstly, the obtained membrane capacitive deionization (MCDI) process capacitance values of the device, optimum voltage and current values, operating time variables were determined. The optimum capacitance value found is in the range 55 - 65 pF, the maximum operating time is 1500 seconds, the optimum potential is 1.5 V. For 55 - 65 pF capacitance value, it was studied with different currents for different concentrations in the range of 100 - 10,000 μS / cm. To maintain maximum water recovery for desorption, 60 A was chosen as a current and the desorption times were determined according to this value. Using determined optimum conditions studies that aim to remove boron and arsenic from synthetic samples have been carried out.

Arsenic was refined in the range of 91% - 99% in the studies performed with solutions containing arsenic in the range of 50 - 2.000 μS / cm. The maximum allowable value for drinking water for arsenic is 10 μg / L. Groundwater containing 66,023 μg/L arsenic obtained from Ankara Etimesgut The MCDI was purified by 88% and reduced to the permissible values. pH is an important factor in the removal of boron by decontamination processes. For this reason, pH optimizations were made.

Value for removal of boron by MCDI has been determined 10.5 as optimum value . The maximum allowable value for drinking water for boron is 1 mg / L. In the 10-100 mg / L boron-containing synthetic samples studies,boron concentration is not an obvious effect on the removal efficiency. In studying the effects of single and divalent ions on the removal of boron, monovalent ions have been found to reduce the efficiency of boron removal. It was determined that the work carried out with groundwater obtained from Balıkesir Bigadiç containing 4.32 mg / L boron was purified 93% of boron with MCDI.

However, cost analysis was carried out for the treatment of groundwater. It has been found that the MCDI process is more economical at conductivities below 5.000 μS / cm in comparison with membrane processes and electrosorption methods. The energy consumption of MCDI varies between 0.04 - 2.08 kWsa/m^3 in the purification of water which has conductivity between 0 and 5.000 μS/cm.

Keywords: Capacitive Deionization, Membrane Capacitive Deionization, Electrosorption, Boron, Arsenic, Groundwater

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Yeraltı suları yer yüzeyinin altında etrafı geçirimsiz bir tabaka ile sınırlandırılmış, geçirimli tabakada jeolojik formasyon içindeki sulardır [1]. Bu sular büyük oranda tarımsal bir kaynak olmakla birlikte temel içme suyu kaynağı olarak değerlendirilmiştir. Dünyanın farklı bölgelerinde neredeyse nüfusun yarısı yeraltı sularını içme ve çeşitli ihtiyaçlarına yönelik kullanma suyu olarak değerlendirmektedir [2]. Yeraltı sularının oluşmasında asıl kaynak yağışlardır. Kar ve yağmur gibi yağışlar zeminin geçirgenliğine göre yer çekimi ile doymamış bölgeden geçerek yeraltına doğru hareket eder. Aşağı doğru hareket eden sular doymuş bölgenin üst sınırına ulaşarak su taşıyan (akifer) tabakalarda daha önce toplanmış olan yeraltı sularına karışırlar. Bu süzülme sırasında toprak ve kayaçlarda bulunan minerallerin çözülmesi sebebiyle yeraltı suları daha çok mineral madde içerir. Yeraltı sularının yüzeysel sulardan daha çok tercih ediliyor olması ona ulaşmanın kolay olması ile değil, kalitesinin iyi olması dolayısıyladır. Yeraltı sularının kimyasal içeriği, temas ettikleri toprağın fiziksel ve kimyasal özelliklerine, toprağın mineral muhtevasına, temas süresi ve beslenme kaynaklarına göre değişebilmektedir [3].

Kalite açısından problemi olmayan yeraltı suları hem dünyada hem de Türkiye'de arıtıma ihtiyaç duyulmadan doğrudan kullanılmaktadır. Yeraltı sularının stabil, yaygın ve korunaklı olmaları da yine kullanımlarını yaygınlaştıran asli nedenlerdir [1].

Son yıllarda iklim değişikliği, mevcut su kaynakların yok olması, doğal olaylar gibi etkenler sebebiyle ülkeler su kaynaklarına göre sınıflandırılmaya başlamıştır. Bu değişimlerden ve antropojenik etkilerden evvela yüzeysel suların etkilenmesi sebebiyle

daha pahalı yatırımların gerekiyor olması ülkeleri içme ve kullanma suyu temininde yeraltı sularına yönlendirmektedir [4]. Yeraltı suyunun Türkiye'de ve dünyada su ihtiyacının karşılanmasında kullanılması potansiyel bir çevre probleminin de gündeme gelmesi anlamındadır.

Şehirlerden en küçük birimlere kadar neredeyse bütün yerleşim yerlerinin su kaynaklarının bulunduğu veya yağışların toplandığı alanlara kurulduğu bilinmektedir. Nüfusun artması ile su kullanım miktarlarının, evsel ve endüstriyel atıklar gibi kirleticilerin artması, arıtma sistemlerinin olmaması, tarımsal ilaçlar gibi kirleticiler mevcut yeraltı sularını tehdit eden faktörlerdir. Yüzeysel sular bu etkilere doğrudan maruz kalmaktayken yeraltı suları öncelikle onu besleyen havzadaki değişiklerden etkilenmektedir [5].

Yeraltı sularının kimyasal bileşimi bulundukları kayaç veya toprak özelliklerine göre değişmektedir ve temas süresi de minerallerin sularda çözünmesinin zamana olan bağlılığından ötürü oldukça önemlidir. Yeraltı sularında çözünmüş olarak bulunan ana elementlerin ve bu elementlerin farklı doğal bileşiklerinin de sınırlı olduğu kaydedilmektedir. Suların bulundukları ortama ve minerallerin geçirdikleri birçok komplex reaksiyona rağmen su içeriğinde bazı temel elementler bulunmaktadır. Bunlar yaygınlığı ile bilinen ve mineral tuzlarını da oluşturan sodyum, kalsiyum, magenezyum ve bunlarla kimyasal bileşik halinde bulunan klorür, bikarbonat ve sülfattır [3]. Belirli ölçüde sularda bulunması arzu edilen bu elementlerin dışında sularda doğal olarak bulunabilen ve çok küçük konsantrasyonlarda dahi çevre ve insan sağlığını tehdit eden bor ve arsenik sulardan arıtılması gereken önemli elementlerdir.

Doğal sulardaki arsenik kirliliği son yıllarda ilgiyi üzerine çekmiş dünya çapında ciddi bir problemdir. ABD, Arjantin, Bangladeş, Çin, Hindistan, Kanada, Şili, Tayvan, Türkiye gibi bazı ülkelerde özellikle son 20 yılda arsenik giderimi üzerine çalışmalar yaygınlaşmıştır.

Elementler ortamda farklı oksidasyon durumlarına göre farklı türlerde bulunabilirler. Arsenik özelinde bu çeşitlilik As (V), As (III), As (0) ve As (-III) gibidir. Elementlerin değerlikleri onların davranışlarında da oldukça etkilidir [6,7]. Örneğin Cr (III) önemli bir elementtir, Cr (VI) ise oldukça toksiktir. Ayrıca söz konusu maddelerde değerlik durumu onların sorpsiyonunu da etkilemektedir.

Toksiste açısısından değerlendirildiğinde arsenik türleri arsenit > arsenat> mono-metilersonat (MMA)> dimetilarsinat (DMA) şeklinde sıralanabilir [8–10]. Doğal sularda arsenik bulunduğu ortamın toprak yapısına ve çevre kirliliğine bağlı olabilmektedir. Arsenik yer kabugunun yapısında en bol bulunan 20., deniz suyunda 14. ve insan vücudunda 12. elementtir. En yaygın türler olan As (III) ve As (V) konsantrasyonu ise jeolojik ortamdaki redoks koşullarına bağlı olarak değişir [11–13].

Arseniğin gerekli bir element olması ile toksikolojisi arasındaki ilişki karmaşıktır. Akut ve sabakut olmak üzere iki tür toksisiteden söz edilebilir. Acil tıbbi müdahale gerektiren akut arsenik zehirlenmesi genellikle arsenik ile kirlenmiş yiyecek veya içeceğin yutulmasıyla gerçekleşir. Akut arsenik zehirlenmesinde sık görülen etkiler, ağız ve boğazda yanma ve kuruluk, disfazi, kolik anormal ağrı, kusma, ishal ve hematüridir. Kas krampları, fasiyal ödem ve kardiyak anormallikler, şok dehidrasyonun da birincil etkileri sonucunda gelişebilir [14].

Uzun süreli maruz kalmada ise saç dökülmesi, tırnak zayıflığı ve dökülmesi, egzama, ciltte pullanma, gibi etkiler görülmektedir [15].

Bu etkiler arseniğin giderilmesini zaruri kılmaktadır. Arseniğin giderilmesinde çöktürme prosesleri olarak pıhtılaştırma / yumaklastırma / çöktürme, koagülasyon, kireçle yumuşatma, adsorpsiyon, iyon değişimi, membran prosesler ve elektrodiyaliz yaygın olarak kullanılmaktadır. Adsorpsiyon işleminde özel olarak aktif alümina granüler demir hidroksit (GDH) kullanılan farklı adsorban türleridir. Arsenik ve okside olmuş türlerin gideriminde ters ozmoz ve nanofiltrasyon yaygın olarak kullanılan membran proseslerdir [16]. Ancak arseniğin membran prosesler ile sudan uzaklaştırılmasında arıtılacak olan suyun özellikleri ve iyonik içeriği de önemlidir [17]. En yaygın arsenik giderim çalışmasının yapıldığı proses elektrokoagülasyondur. Bu proses ile %75 - %100 aralığında giderim verimleri elde edilmiştir [18].

Kapasitif Deiyonizasyon ile de arsenik giderimi çalışmaları yapılmıştır. CDI ile yürütülen çalışmalarda %76 - %99 aralığında giderim verimleri elde edilmiştir [19,20].

Türkiye’de yeraltı sularında yaygın olarak bulunan ve arıtılması güç olan diğer element bordur. Bölgesel olarak Niğde, Kütahya, Isparta, Balıkesir gibi bölgelerde yeraltı sularını yaygın olarak bor kirliliği içermektedir.

Bor bir yarı metaldir ve periyodik Çizelgenun P Blokunda (grup 13) yer almaktadır. Bor bileşiklerde çeşitli oksidasyon durumlarına sahiptir ancak en önemli ve yaygın olan bor değerliği +3'tür. Daha düşük oksidasyon durumlarında +1, 0 veya 0'dan küçük olabilmektedir [21].

Bor kayaç yapılarında, toprakta ve suda kısacası her yerde bulunabilen bir elementtir. Geniş bir yayılım alanı bulmakla birlikte tabiatta çok düşük konsantrasyonlarda bulunduğu söylenebilir [22]. Bor elementi tabiatta çoğunlukla farklı miktarlarda kalsiyum, sodyum veya magnezyum içeren 200'ün üzerinde farklı mineral halinde bulunur. Bunlar arasında en çok rastlananlar; boraks, tinkal, kolemanit, uleksit ve kernittir [23]. Bor, doğada çözünmemiş ortoborik asit, kısmen ayrışmış borat anyonları, geçiş metalleri ve floroborat kompleksleri şeklinde meydana gelebilir [24]. Bor yoğunluklu olarak jeotermal veya tektonik bölgelerde yer altı suyunda veya yeraltı suları ile bağlantılı yüzeysel sularda bulunmaktadır [24–26].

Bor, ağırlıklı olarak sucul ortamda borik asit formunda görülür ve borik asit suda çözünen katı bir maddedir. pH değeri pKa değerinin üzerine çıkarıldığında, bir çok borat anyonu oluşur. Poliboratlar 1000 mg / L'den daha yüksek bor konsantrasyonunda görülmektedir [27].

Borik asit 9.2 pKa değerine sahip Lewis Asidi sınıfında değerlendirilen çok zayıf bir asittir [28]. Sulu çözeltilerde proton vermez fakat elektron alır ve OH- iyonlarını tutar. pH değerinin 7’den küçük olduğu durumlarda çözünmeyen formu olan borik asit şeklinde, pH değerinin 10.5’den daha büyük olduğu durumlarda ise çözünmüş borat formunda bulunduğu kaydedilmektedir.

Son yıllarda yüzey sularında bor konsantrasyonunda önemli bir artış gözlenmektedir. Farklı bölgelerde konsantrasyon farklılıkları olduğu kadar doğal ve antropojenik faktörler de bu dalgalanmalarda etkili olmaktadır. Bor kirliliğinin doğal kaynakları olarak kayaların çeşitli etkenlerle ayrışması ve tuz yataklarının yıkanması gibi faktörler ifade edilebilir. Doğal borun çökelleri çoğunlukla kıyı şeridinde görülür. Bu elementin yüksek uçuculuğa sahip olması nedeniyle kıyı bölgelerinde yağışlarda da bora rastlanmaktadır [24].

Bor, meyve ve sebze için hücre yapısına katılan mikro besin kaynağıdır. Fazlalığının yanı sıra eksikliği de bitkiler için zararlı ve bu iki sınır arasının çok dar olması sebebiyle kontrolü önemlidir [29,30].

Bu etkiler bitkilerin özellikle de ağaçların bodur kalmalarına ve ölümlerine neden olabilir. Bu sebeple sulama suyundaki bor konsantrasyonun bitki özelliklerine bağlı olarak 0,3 - 4 mg B/L'yi aşmaması istenir [31].

İnsanlar açısından değerlendirildiğinde borun bazı organların işleyişi üzerinde olumlu bir etkisi olmakla birlikte ancak uzun süreli bor içeriği yüksek su ve gıda tüketimine bağlı olarak kardiyovasküler, koroner, sinir ve üreme sistemleri ile ilgili problemlerin ortaya çıkabilmektedir.

Doğal şartlarda kirlenmenin yanısıra yeraltı ve yüzeysel sularda bor kirliliği özellikle insani ihtiyaç malzemelerinde ve teknolojide yaygın olarak kullanımı sonucunda artmaktadır.

Sulardan bor giderimi için bugüne kadar yaygın olarak çökeltme –koagülasyon, adsorpsiyon, iyon değişimi, solvent ekstraksiyonu, elektrokoagülasyon, ultrafiltrasyon, ters ozmoz ve elektrodiyaliz gibi yöntemler kullanılmıştır. Ancak borun pH değişimlerine karşı hassasiyeti dolayısı ile bu yöntemler bor gideriminde etkili olmamaktadır. Elektrokoagülasyon çalışmalarda bor gideriminde %70 - %90 oranında verim elde edilebilmiştir [32–35]. Ters ozmozda ise bor giderim verimleri %40 - %80 aralığında değişmektedir [36].

Membran distilasyonu ile sürdürülen çalışmalarda ise %95 oranında verim alınmıştır [37].

Kapasitif deiyonizasyon prosesi ile bor giderimi üzerine henüz nitelikli bir çalışma yapılmamıştır. Yüksek yüzey alanlı aktif karbon fiber (ACF) elektrotlar ile yapılan çalışmalar bor %30 düzeyinde giderilebilmiştir [38].

Yeni bir tuzsuzlaştırma prosesi olan ve ekonomisi ile öne çıkan kapasitif deiyonizasyon (CDI) prosesi elektrotların elektriksel olarak harici bir güç kaynağınca şarj edilmeleriyle suda bulunan iyonların elektrotlarla çözelti ara yüzeyindeki elektriksel çift tabakada adsorbe edilmesi esasından yararlanarak sulu çözeltilerden iyonların uzaklaştırılması işlemidir ve ilk olarak 1960'lı yılların başında ortaya çıkmıştır [39].

CDI prosesinin ticarileştirilmesine yönelik ilk girişimler ise 1999 ve 2000 yılları arasında, ABD menşeili iki şirket olan Biosource, Inc. ve Sabrex of Texas tarafından başlatılmıştır. İlk çalışmalarda 2000 – 5000 ppm tuz konsantrasyonunda %75 - %92 arasında elde edilen verim NO_3^- için %35 – 75 aralığında elde edilmiştir [40].

Klasik kapaitif deioynizasyonun modifikasyonu olan MCDI prosesinde CDI'da olduğu gibi karşıt elektrotlar ve suyun akışı için bir kanal olmakla birlikte CDI'dan farklı olarak elektrot yüzeylerinde membran bulunmaktadır. Sulu çözeltideki iyonlar, karşıt elekrotların arasında bulunan bölme boyunca gözenekli elektrotlar içindeki iç yüzey alanlarına tutunurken adsorpsiyon mekanizası ile arıtılır. Elektrot yüklerinin değiştirilmesi ile önce gerilim azaltılır ve sonuçta gerilim tersine çevrilirek desorpsiyon gerçekleştirilerek iyonlar konsantre akım oluştururlar [41]. MCDI prosesinde kullanılan iyon seçici membranlar vasıtası ile iyonlar, elektronun içine ve dışına serbestçe hareket edebilirken, ko-iyon aktarımı engellenir. Desorpsiyon aşamasında elektrot gerilimi azaltılmaya başlandığında zıt yükle yüklenen elektrotlardan iyonların koparak karşıt elektrotlara hareket etmeleri de bu membranlar vasıtası ile engellenir. Bu sebeple MCDI klasik CDI prosesinden daha verimlidir [42]

Tuzsuzlaştırma işlemlerinde maliyet çok önemli bir parametredir. Arıtma teknolojilerinin maliyet analizinde genel olarak iki farklı maliyet sınıfı bulunmaktadır. Bunlar yaygın olarak 1) İlk yatırım maliyetleri, 2) İşletme ve bakım maliyetleri şeklinde tasnif edilmektedir [43].

Tuzsuzlaştırma proseslerinde enerji maliyetinin büyük bir kısmı özellikle basınç sürücülü sistemlerde pompalardan kaynaklanmaktadır. Basınç sürücülü membranlardan meydana gelen tıkanmalar ise hem su üretimini etkilemekte hem de artan basınç sebebiyle enerji maliyetini de artırmaktadır. Tuzsuzlaştırma proseslerinde yaygın olarak kullanılan membran proseslerin 1.000 – 10.000 ppm aralığında işletme maliyetleri 0,109 – 0,245 \$/m^3 aralığındadır. Elektrodiyaliz gibi elektrosorptif metotlar içinse işletme maliyetleri 2.000 – 5.000 ppm aralığında tuz içeren sular için 0,53 – 1,05 \$/m^3 aralığında değişmektedir.

1.2 Tezin Amacı

Arsenik ve bor yeraltı suyunun içme ve çeşitli ihtiyaçlar dolayısı ile kullanıldığı bölgelerde çevre ve insan sağlığına oldukça zararlı olan kirleticilerdir. Çevre ve insan sağlığına etkileri dolayısı ile uluslararası kuruluşlar tarafından limit değerler sürekli düşürülerek güncellenmektedir. Günümüzde dünya sağlık örgütü (WHO) tarafından arsenik ve bor için belirlenen limit değerler sırasıyla 10 µg/L ve 1 mg/L'dir. Uluslararası kuruşların belirlediği limit değer gibi Türkiye'de de içme kaynaklı sular

için hazırlanan İnsani Tüketim Amaçlı Sular hakkındaki yönetmelikte de arsenik ve bor için limit değerler 10 µg/L ve 1 mg/L'dir.

Sulardan tuz giderme konusunda kapasitif deiyonizasyon diğer metotlarla karşılaştırıldığında özellikle yeraltı suyu uygulamalarında daha ekonomik, konsantre akım oranı daha düşük, paket olarak işletilebilir prosesler olarak bir çok avantaja sahip gözükmektedir. Ancak yeni bir teknoloji olması sebebiyle özellikle su kirliliği üzerinde çalışmaların yapılmasına ihtiyaç bulunmaktadır. Arsenik ve borun çevre ve insan sağlığı üzerine etkileri göz önüne alınarak MCDI prosesi ile yeraltı sularından etkili gideriminin ortaya konması amaçlanmıştır. Belirtilen amaca ulaşmak için bu doktora tezinde aşağıdaki çıktılar hedeflenmiştir.

- Kapasitans, voltaj, akım, debi, işletme süresi gibi MCDI için kapasiteyi belirleyen parametrelerin optimize edilerek etkili değerin ortaya konması,
- MCDI ile arsenik gideriminde konsantrasyon, tek ve çift değerlikli iyonların varlığı gibi etkilerin araştırılması ve yeraltı sularından arsenik giderimi,
- MCDI ile bor gideriminde konsantrasyon, tek ve çift değerlikli iyonların varlığı, pH gibi etkilerin araştırılması ve yeraltı sularından bor giderimi
- MCDI ile sulardan tuz giderimi için maliyet analizinin yapılması ve yeraltı sularından arsenik ve bor gideriminin maliyetinin ortaya konması.

1.3 Hipotez

Literatürde CDI ve MCDI prosesi ile suların tuz giderimine yönelik birçok çalışma bulunmaktadır. Ancak MCDI prosesinin optimizasyonuna dair çalışmalar, elektrot türleri, elektrot yüzey alanları gibi değişkenler sebebiyle çeşitlilik göstermektedir. Kapasitif deiyonizasyon sürecinde, kapasiteyi oluşturan etkenlerin tespiti etkili bir arıtım için önemlidir. Bu sebeple, MCDI prosesine dair optimum kapasitans değerleri ve buna bağlı olarak voltaj, akım, işletme süresi, desorpsiyon süresi gibi verilerin optimize edilmesi gerekmektedir. MCDI ile sulardan arsenik giderimine yönelik çalışmalar yapılmıştır fakat konsantrasyon ve diğer iyonların etkilerine dair çalışmaların yetersiz olduğu bilinmektedir. Bu sebeple, MCDI ile arsenik gideriminde, arsenik konsantrasyonunun, sularda bulunabilecek diğer iyonların etkilerinin tespit edilmesi gerekmektedir. MCDI ile bor giderimine ve bor gideriminde etkili parametrelerin tespitine yönelik literatürde bir çalışma yapılmamış olup bu çalışmada etkili

parametreler belirlenmiştir. Temin edilen yeraltı sularından arsenik ve bor giderimi çalışmaları ile de sentetik numunelerle yapılan çalışmaların uyumu incelenmiştir. Literatürde MCDI prosesinin hemen bütün çalışmalarda ekonomik olduğu ifade edilmiştir ancak hangi şartlar altında ekonomik olduğu ve ekonomisi hakkında somut veriye rastlanmamıştır. Bu doktora tezinde MCDI cihazında kapasiteyi belirleyen optimum şartların tespiti ile yeraltı sularından arsenik ve bor gideriminde etkili parametrelerin bulunmasının yanında nitelikli bir ekonomik analizin gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir.

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

2.1 Yeraltı Suları

İnsanlığın var oluşundan bu yana su, eldesi için savaşların dahi göze alındığı temel kaynaklardan biridir. Medeniyetlerin etrafında şekillenmesi ve kadim şehirlerin neredeyse tamamının su etrafında kurulmuş olması, onun önemine canlılığın ve hayatın kaynağı olduğuna dair önemli bir argümandır. Su kaynakları genel itibari ile yüzeysel ve yeraltı suları olmak üzere iki kategoride sınıflandırılabilir.

Yeraltı suları yer yüzeyinden daha aşağıda ve geçirimin olmadığı bir tabaka ile sınırlandırılmış ancak kendisi geçirimli tabakada jeolojik formasyon içindeki sulardır [1]. Yeraltı suları dünyanın neredeyse tamamında yaygın olarak hem tarımsal etkinlikler için hem de temel içme suyu kaynağı olarak değerlendirilmektedir. Tarih öncesi dönemlerde dahi karşılaşılan kuyular yeraltı sularının kullanımının insanlık tarihi ile birlikte başladığına işaret etmektedir. Günümüzde ise dünya nüfusunun neredeyse yarısı yeraltı sularını içme ve çeşitli ihtiyaçlarına yönelik kullanma suyu olarak değerlendirmektedir [2]. Yeraltı sularının asıl kaynağı yağışlardır. Kar ve yağmur gibi yağışlar zeminin durumuna göre yer çekimi etkisi ile doymamış bölgeden geçerek yeraltına doğru hareket ederler. Doymuş bölgenin üst sınırı diğer bir tanımı ile su kotudur. Aşağı doğru hareket eden sular bu doymuş bölgenin üst sınırına ulaşarak su taşıyan (akifer) tabakalarda daha önce toplanmış olan yeraltı sularına karışırlar. Yeraltı sularının kaynağı her ne kadar yağışlar olsa da yüzeysel sular ile karşılaştırıldığında yeraltı suları çok daha fazla mineral madde içermektedir. Çünkü yağışlar yerçekimi ile tabana doğru hareket ederken geçtikleri kayaç boşlukları ve temas ettikleri toprak sebebiyle sürekli mineral kazanırlar.

Yeraltı suları korunaklı olması sebebiyle yüzeysel sulardan daha düşük kirlenme riskine sahiptir. Ancak yeraltı sularının kalitesi yağışların niteliği, içeriği ve miktarı ile yakından ilgilidir. Bir süre, toprak veya kayaç yapıları ile temasta bulunan suyun kalitesinde de değişiklerin meydana gelmesi doğaldır. Genel bir ifade ile bu kalite yeraltı sularının kimyasal içeriğine, temas ettikleri toprağın fiziksel ve kimyasal özelliklerine, toprağın mineral muhtevasına, temas süresine ve beslenme kaynaklarına göre değişmektedir [3].

Yeraltı suları hem dünyada hem de Türkiye'de genel olarak tasfiyeye ihtiyaç duyulmadan doğrudan kullanılmaktadır. Kalitesinin yanında lokal olarak suların kullanılacakları bölgelere yakınlıkları, pompalama, dağıtım gibi kurulum ve işletme maliyetlerini de ciddi oranda düşürmektedir. Yeraltı sularının stabil, yaygın ve korunaklı olmaları da yine kullanımlarını yaygınlaştıran önemli sebeplerindendir [1]. Yeraltı sularının dünyada bulunan tatlı su kaynaklarının %96'sını oluşturması da dikkat çekicidir. Bu suların % 65'i tarımsal amaçlı, % 25'i ise içme ve çeşitli amaçlara yönelik kullanma suyu olarak değerlendirilmektedir. Geriye kalan %10'luk kısım ise endüstriyel amaçlarla kullanılmaktadır [44].

Son yıllarda iklim değişikliği, mevcut su kaynakların yok olması, doğal olaylar gibi etkenler sebebiyle ülkeler su kaynaklarına göre sınıflandırılmaya başlamıştır. Bu değişimlerden ve antropojenik etkilerden evvela yüzeysel suların etkilenmesi sebebiyle daha pahalı yatırımların gerekiyor olması ülkeleri içme ve kullanma suyu temininde yeraltı sularına yönlendirmektedir [4].

2.1.1 Yeraltı Suyu Kirliliği ve Kirlenme Kaynakları

Avrupa Birliği Su Çerçeve direktifinde de belirtildiği gibi su yalnızca devletler bazında değil, dünya ölçeğinde de korunması zaruri bir kamu kaynağıdır. Milletler arası topluluklarca bu durum temel motivasyon olarak kabul edilerek yüzeysel sularda olduğu gibi yeraltı sularında da korumanın, tasfiyenin ve dönüşümün sağlıklı hale getirilmesi, yeraltı suyunun kullanılması ile beslenme oranının tespit edilerek kaynağın korunması ve yeraltı suyu kirliliğinin azaltılması gibi hedefler belirlenmiştir [45]. Şehirlerden en küçük birimlere kadar neredeyse bütün yerleşim bölgelerinin yeraltı sularının bulunduğu veya yağışların toplandığı alanlara kurulduğu bilinmektedir. Nüfusun artması ile su kullanım miktarlarının, evsel ve endüstiyel atıklar gibi kirleticilerin

artması, arıtma sistemlerinin olmaması, tarımsal ilaçlar gibi etkenler mevcut yeraltı sularını tehdit eden faktörlerdir. Yüzeysel sular bu etkilere doğrudan maruz kalmaktayken yeraltı suları öncelikle onu besleyen havzadaki değişiklerden muzdariptir. Bu durum havzaların kontrolünü gerekli kılmaktadır [5].

Yeraltı sularının kimyasal bileşimi özellikle bulundukları kayaç veya toprak özelliklerine göre değişmektedir. Suların kayaç ve/veya toprak ile temas süresi de minerallerin sularda çözünmesinin zamana olan bağlılığından ötürü oldukça önemlidir. Buna rağmen yeraltı sularında çözünmüş olarak bulunan ana elementler ve bu elementlerin farklı doğal bileşikleri sınırlıdır. Suların bulundukları ortama ve minerallerin geçirdikleri birçok komplex reaksiyona rağmen muhtevasında altı temel element bulunmaktadır. Bunlar yaygınlığı ile bilinen ve mineral tuzlarını da oluşturan sodyum, kalsiyum, magnezyum ve bunlarla kimyasal bileşik halinde bulunan klorür, bikarbonat ve sülfattır [3].

Yeraltı suları için kirlilik konusu doğal kirleticiler ve antropojenik kirleticiler şeklinde iki başlık altında tasnif edilebilir. Yeraltı sularında yaygın olarak bulunan doğal elementlerin dışında yaygın olarak bulunan doğal kirleticiler; demir, manganez, arsenik ve bor gibi zehirli elementler ve radyoaktif çekirdekleridir. Antropojenik kirleticiler ise genellikle tarımsal faaliyetlerden kaynaklanan nitrat ve florür olmak üzere bakteriler, hidrokarbonlar, solvent ve çeşitli petrol ürünleri gibi sentetik organik maddeler, endüstriyel faaliyet sonucu açığa çıkan ağır metaller ve virüslerdir. Ancak içme suyu olarak kullanılması planlanan yeraltı sularında karşılaşılan en yaygın problem doğal minerallerden kaynaklanmaktadır. Kalsiyum ve magnezyum gibi mineraller sularda denge parametresi olarak değerlendirilir. Yani yüksek ve düşük konsantrasyonlarda çeşitli sorunlara neden olmaktadırlar.

2.1.1.1 Antropojenik Kirleticiler

Antropojenik kirleticilerin başında tarım ve ormancılıkta böcekleri ve istenmeyen bitkileri yok etmek amacıyla ya da böcekleri göçe zorlamak maksadıyla kullanılan (insektisit, herbisit, fungusit v.b.) ilaçlar, ağır metaller, nitrat, florür, bakteri ve virüsler gelmektedir. Bu maddeler özellikle yağışların topraktan süzülmesi gibi etkilerle yeraltı sularına ulaşırlar. İnsani kaynaklı kirleticilerin en ciddi özelliği, etkilerinin kirliliğin ortaya çıktığı yerden farklı bir yerde ve beklenmeyen bir şiddette etkilerini

göstermesidir. Bunun yanında bertarafları, sulara karışmasından çok daha uzun bir sürede sağlanabilmektedir [3].

Kanalizasyon sistemlerinin bulunmadığı veya eski olduğu yerleşim yerlerinde septik sistemler yeraltı sularının insani etkilerle kirlenmesinde önemlidir. Bu sistemler sebebiyle; bakteriler, virüsler, nitratlar ve florürler, deterjanlar, yağlar ve kimyasallar yeraltı sularına ulaşabilmektedir. Septik sistemlerin yanında mevcut düzenli kanalizasyon sistemlerinde meydana gelen deformasyona bağlı olarak atık su borularından organik madde, inorganik tuzlar, ağır metaller, bakteri, virüs, azot gibi kirleticiler yeraltı sularına karışarak onları kirletebilmektedir.

Vahşi katı atık depolama tesisleri de yeraltı sularının kirlenmesinde önemli kaynaklardan biridir. Bu sahalarda bulunan her türlü tehlikeli madde yağış ve yüzeysel akış ile yeraltı sularına ulaşabilmektedir.

Yeraltı suyu kirliliğinde diğer potansiyel antropojenik kaynaklar; hayvan çiftlikleri, yüzey ile yeraltı arasından bağlantı sağlayabilen uygun inşa edilmemiş kuyular, drenaj kuyuları, enjeksiyon kuyular, uygunsuz şekilde terk edilmiş kuyular, aktif içme suyu temini kuyuları, yollarda buzlanmayı önleme faaliyetleri ve madencilik gibi çalışmalar gibi etkenlerdir [46].

2.1.1.2 Doğal Kaynaklı Kirleticiler ve Özellikleri

Yeraltı suları insani aktivitelerle olduğu gibi bulundukları ortam dolayısı ile doğal olarak da kirlenebilir. Doğal kirleticiler, bulundukları ortama göre değişmekle birlikte demir, manganez, ağır metaller, zehirli elementler ve radyoaktif çekirdekler olarak gösterilebilir. Yüksek konsantrasyonda bulunmaları durumunda su nefasetini bozan tuzlar, demir ve mangan bileşikleri, sertliğe sebep olan kalsiyum ve magnezyum yeraltı sularında en yaygın rastlanan kirleticilerdir. Demir ve manganın neden olduğu, kabuk oluşturma, sularda renk ve bakteri yatağı oluşturma sık rastlanan problemlerdir. Kalsiyum ve magnezyum ise su tadında bozulmaya, temizlik amaçlı kullanılan kimyasal sarfiyatlarının artmasına ve kazan taşı oluşumuna sebep olmaktadır. Sülfat ise kendisini indirgeyen bakteriler tarafından üretilen H_2S dolayısı ile koku probleminde etkilidir.

Doğal kirletici olarak kabul edilen uranyum ise granitin yapısında bulunmaktadır ve fosfor örtülü alanlarda bulunan radon ile insan sağlığını tehdit eden radyoaktif etkenlerden biridir [3].

Toprakta doğal olarak bulunan Demir, florür, klorür, mangan sülfat gibi bazı maddeler yeraltı suyunda da çözünmüş olarak bulunabilir. Ayrıca doğal kabul edilen organik maddeler de yeraltı suyuna partikül olarak taşınabilir.

Kirleticilerin taşınması yağışlar, yer altında su akımının toprakla veya söz konusu kirletici kaynaklarla temasının ile gerçekleşir. Dolayısı ile kirliliğin yer altında oluşabildiği gibi yüzeyde ve yeraltı su seviyesinin altında da gerçekleşebilir. Bu kirlenmenin süzülme, doğrudan karışma ve yeraltı su akiferleri arası etkileşim olmak üzere üç farklı şekilde gerçekleşebileceği ifade edilmektedir. Yeraltı sularının kirlenmesinde en etkili süreç yeryüzünde meydana gelen yağışların toprak vasıtası ile yeraltına süzülmesi hadisesidir. Bu sular topraktaki gözeneklerden yer çekimi etkisi ile süzülürken akifer olarak tabir edilen doygun bölgeye ulaşıncaya kadar hareket eder. Doygun bölgeler arası etkileşime bağlı olarak da süzülme boyunca suda çözünen kirleticilerin geçiş yapacağı söylenebilir. Süzülmenin dışında uygun süreç yönetimi yapılmamış kuyular da kirleticilerin hem yeraltına geçişinde hem de akifer boyunca ilerlemesinde etkilidir.

Suyun süzülme boyunca ve doygun bölgeler arasında ilerlemesinde bir şekilde arıtıma tabi olduğu da söylenebilir. Bu arıtım filtrasyon, çeşitli diğer elementlerle reaksiyon ve zamana bağlı bozunma olarak gerçekleşebilir [46].

2.2 Arsenik, Kirliliği Ve Etkileri

2.2.1 Arsenik Kimyası

Doğal sulardaki arsenik kirliliği son yıllarda dünya çapında ciddi bir problem olarak ele alınmaktadır. ABD, Arjantin, Bangladeş, Çin, Hindistan, Kanada, Şili, Tayvan, Türkiye gibi bazı ülkelerde özellikle son 20 yılda arsenik giderimi üzerine çalışmalar yaygınlaşmıştır. Bu farkındalık neticesinde yaygınlaşan çalışmalar ağır metallerin toksistesinin kimyasal formlarına bağlı olduğu fark edilmiştir [47].

Elementler ortamda oksidasyon durumlarına göre farklı türlerde bulunabilirler. Arsenik özelinde bu çeşitlilik As (V), As (III), As (0) ve As (-III) şeklindedir. Elementlerin değerlikleri onların davranışlarında da oldukça etkilidir [6,7]. Örneğin Cr (III) önemli bir elementtir, Cr (VI) ise oldukça toksiktir. Ayrıca söz konusu maddelerde değerlik durumu onların sorpsiyonunu da etkilemektedir.

Farklı fiziko-kimyasal formlarda doğal sularda birçok metal oluşur. Bunlar arasında basit hidrate metal iyonları en zehirlilileri olarak kabul edilmektedir. Güçlü kompleksler ve kolloidal parçacıklarla ilişkili türler ise nisbeten daha az toksiktir [48]. Diğer taraftan kalay, civa ve kurşunun (özellikle basit metillenmiş türler) organometalik bileşikleri, inorganik türlerle karşılaştırıldığında daha toksiktirler. Fakat organoarsenik bileşikler bu genellemenin dışında tutulabilir [49]. Toksisite açısısından değerlendirildiğinde arsenik türleri arsenit > arsenat> mono-metilersonat (MMA)> dimetilarsinat (DMA) şeklinde sıralanabilir [8–10].

Doğal sularda arsenik bulunduğu ortamın toprak yapısına ve çevre kirliliğine bağlı olabilmektedir. Arsenik yer kabuğunun yapısında en bol bulunan 20., deniz suyunda 14. ve insan vücudunda 12. elementtir [50,51]. En yaygın türler olan As (V) ve As (V) konsantrasyonu ise jeolojik ortamdaki redoks koşullarına bağlı olarak değişir [11–13].

Arsenik ortamda nadiren serbest halde bulunur. Büyük oranda sülfür, oksijen ve demir ile birlikte bulunur [52,53]. Doğal sudaki arseniğin varlığının genel itibari ile arsenik içeren kaynaktan (kayaç veya çöküntüler) sızma sürecine bağlı olduğu ifade edilmektedir. Genel itibari ile deniz sularında arsenik derişimi 1,5 µg/L olarak görülürken, yüzeysel sularda 0,3 µg/L seviyesindedir. Fakat yer altı sularında bu oran 20 mg/L'ye kadar ulaşabilmektedir [54]. Toprakta 1 - 40 µg/g'dır miktarında arseniğe rastlanabilmektedir [55]. Yeraltı sularındaki arsenik kirliliğinin kaynağı olarak gösterilen kayaç yapılarında arsenik konsantrasyonu 0,5 – 2,5 mg/kg arasında değişmektedir [56]. Antropojenik kaynaklardan da özellikle anoksik koşullarda hem toprak hem de yeraltı suyunu kirlenebileceği bilinmektedir [57]. Metal cevherlerinin eritilmesi, arsenik pestisitlerin kullanımı ve ahşap koruyucu maddeler arseniğin serbest kalmasını ve çevreye yayılımını sağlayan antropojenik faaliyetler arasındadır [58].

Oksijen, klor ya da sülfür gibi maddelerle bileşik oluşturduğunda inorganik olarak adlandırılırken karbon ya da hidrojenle birlikte bulunduğunda ise organik olarak sınıflandırılan arsenik saf halinde doğada nadir bulunan gri renkli ve kırılgan bir metaldir. Sularda genellikle inorganik olarak bulunur ve sudaki türleri pH ve oksidasyon süreçleri ile alakalıdır [59]. Farklı redoks koşullarına göre +5, +3, 0, -3 gibi değerliklerde kararlı halde bulunabilir [60,61]. Arsenik doğal sularda arsenat (+5) ve arsenit (+3) formunda bulunur, asidik karakterdedir ve anyondur [60]. Yer altı sularında

uygun indirgeyici koşullar altında hakim arsenik türleri; +3 değerlikte $H_3AsO_3^-$, $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$ şeklindedir [62].

Arsenikli asit (As(III)) ve arsenik asidin (As(V)) sularda denge denklemleri ve denge sabitleri aşağıdaki (Denklem 2.1 – 2.7) gibidir [63].

Arsenik asit

$$H_3AsO_4 + H_2O \rightarrow H_2AsO_4^- + H_3O^+ \qquad pKa1 = 2.20 \qquad (2.1)$$

$$H_3AsO_4 + H_2O \rightarrow H_2AsO_4^- + H_3O^+ \qquad pKa1 = 2.20 \qquad (2.2)$$

$$H_3AsO_4^- + H_2O \rightarrow HAsO_4^{2-} + H_3O^+ \qquad pKa2 = 6.97 \qquad (2.3)$$

$$HAsO_4^{2-} + H2O \rightarrow AsO_4^{3-} + H_3O^+ \qquad pKa3 = 11.53 \qquad (2.4)$$

Arsenikli Asit

$$HAsO_4^{2-} + H2O \rightarrow AsO_4^{3-} + H_3O^+ \qquad pKa3 = 11.53 \qquad (2.5)$$

$$H_2AsO_3^- + H_2O \rightarrow HAsO_3^{2-} + H^+ \qquad pKa2 = 12.13 \qquad (2.6)$$

$$HAsO_3^{2-} + H_2O \rightarrow AsO_4^{3-} + H^+ \qquad pKa3 = 13.40 \qquad (2.7)$$

2.2.2 Arsenik Kirliliğinin Çevre ve İnsan Sağlığına Etkileri

Arseniğin gerekli bir element olması ile toksikolojisi arasındaki ilişki oldukça karmaşıktır. Akut ve sabakut olmak üzere iki tür toksisteden söz edilebilir. Acil tıbbi müdahale gerektiren akut arsenik zehirlenmesi genellikle arsenik ile kirlenmiş yiyecek veya içeceğin yutulmasıyla gerçekleşir. Akut arsenik zehirlenmesinde sık görülen etkiler; ağız ve boğazda yanma ve kuruluk, disfazi, kolik anormal ağrı, kusma, ishal ve hematüridir. Kas krampları, fasiyal ödem ve kardiyak anormallikler, şok dehidrasyonun da birincil etkilerin sonucunda gelişebilir [14].

Alt akut arsenik toksisitesi ise solunum, mide-bağırsak, kardiyo-vasküler, sinir ve hematopoetik sistemlere etkileri ile bilinmektedir. İştah kaybı, mide bulantısı ve kusma, boğaz kuruluğu, ateşli ağrı, ishal, sinir zayıflığı, el ve ayaklarda karıncalanma, sarılık ve kızarıklık gibi etkiler görülür.

Uzun süreli maruz kalmada ise saç dökülmesi, tırnak zayıflığı ve dökülmesi, egzama, ciltte pullanma, gibi etkiler görülmektedir [15]. Akut etkilerinin yanında yetişkin bireyler için arsenik trioksitin öldürücü dozunun 34,5 mg As/kg, sodyumarsenitin 4,5 mg As/kg, sodyumarsenatın ise 14 – 18 mg As/kg olduğu kaydedilmektedir [54].

İçme ve kullanma amaçlı kullanılacak sularda herhangi bir madde için izin verilen değerler o suyun nefaseti ve sağlığa olan etkileri ile ilgilidir. Arsenik için kabul edilebilir sınırlamaya resmi olarak ilk defa 1958 yılında rastlanmaktadır. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) 1958 yılında bu sınırı 0,2 mg/L olarak belirlemiştir. 1963 yılında ise söz konusu bu değer 0,05 mg/L'ye düşürülmüştür. ABD Çevre Koruma Ajansı (United States Environmental Protection Agency - EPA) ise aynı yıllarda arsenik için sınır değeri 0,01 mg/L konsatrasyonunda tutulmasını öngörmüştür. EPA'ya göre 1962 yılında izin verilecek maksimum arsenik konsantrasyonunun 0,05 mg/L olması gerektiğini belirtilmiştir [64,65]. WHO tarafından 1984 yılında 50 µg/L olarak kabul edilen değer 1993 yılında ise 10 µg/L olarak tavsiye edilmiştir. EPA ise 2002 yılında yaptığı güncelleme ile maksimum kirlenme seviyesini (MCL) 10 µg/L olarak bildirmiştir [65]. Ülkemizde ise 2005 yılı için içme ve kullanma sularında izin verilen maksimum arsenik değeri 50 µg/L olarak tespit edilmiş ancak akabinde İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik geregi 10 µg/L 'e indirilmiştir. Bu sebeple ülkemizde 2008 yılından bu yana söz konusu değer esastır.

2.2.3 Sulardan Arsenik Giderim Metotları

Arsenik gideriminde son 10 yıla kadar en yaygın kullanılan prosesler metal tuzları kullanılarak koagülasyon ve çöktürme süreçleridir. Bu tekniklerde en yaygın kullanılan koagülantlar ise alum ve demirklorürdür.

Koagülasyon prosesinde alum ve demir klorür çözeltide çözündükten sonra amorf yapıda hidrus alüminyum oksit ve demir oksiti meydana getirir. Floklar bu metal oksitler yardımı ile oluşturulur. Çözünür durumdaki arsenik hidroksitlerin dış yüzeylerine adsorbe olur. Çökme sınırına kadar floklar büyür ve bu sınır sonunda çökmeye başlar [66].

Suda bulunan diğer iyonların konsantrasyonları, iyonların özellikleri, pH, koagülant cinsi ve dozajı giderim verimini etkileyen parametrelerdir [67]. Bu işlemde As (III) ve As (V) giderim verimleri mukayese edildiğinde As (V) gideriminde daha başarılı

olduğu tespit edilmiştir [66]**.** Bu sebeple giderim veriminin artırılması için bir ön arıtım olarak oksidasyon yapılmasına ihtiyaç vardır. As (III) gideriminde ise koagülantlar karşılaştırıldığında demir klorür nispeten alumdan daha başarılıdır. Çünkü bu aşamada As III demir klorür tarafından oksitlenir ve arsenat olarak proses içinde çöktürülebilir [66].

Yapılan çalışmalarda demir klorür koagülant olarak kullanıldığında %81 – 100, alum koagülant olarak kullanıldığında ise % 85 – %92 arasında giderim verimine ulaşıldığı tespit edilmiştir [68].

Sertlik oluşturan Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonlarının gideriminde kireç – soda yöntemi oldukça etkili ve yaygın olarak kullanılan geleneksel arıtım tekniklerindendir. Suya ilave edilen kireç, suyun pH'sını artırmakta dolayısı ile bikarbonat karbonata dönüşmekte ve kalsiyum, karbonat ile birleşerek kalsiyum karbonat olarak çökmektedir. pH artması ile ortamda oluşan OH^- iyonları da magnezyum ile $MgOH_2$ olarak çökmektedir. Bu aşamada arsenik magnezyum hidroksit katısına tutunarak ortamdan uzaklaştırılabilmektedir [69]. Yapılan çalışmada arsenik konsantrasyonu 400 µg/L olan su pH 10.5 seviyesinde %91 giderim verimi ile arıtılmıştır. Arsenit ile yapılan çalışmada ise pH 11 seviyesinde % 75 giderim verimi elde edilmiştir.

Arsenik gideriminde literatürde aktif karbonun yanı sıra aktifleştirilmiş alüminyum oksit ve granüler halde demir hidroksit ve zeolit adsorban olarak kullanılmaktadır. Tüm adsorpsiyon ile arıtım proseslerinde olduğu gibi pH, suda bulunan iyonların konsantrasyonları ve türleri, suda bulunan organik bileşikler arsenik giderimine etki etmektedir [70].

Adsorpsiyon işleminde kullanılan aktif alümina 200 – 300 m^2/gr aralığında bir yüzey alanına sahiptir. İçme suyu arıtımında suda bulunan iyonlar aktif alümüna yüzeyinde toplanarak arıtım gerçekleştirilir. Aktif alümüna ile yapılan çalışmalarda iyonların adsorpsiyon hızları ve iyonların konsantrasyonları onların adsorpsiyonda rekabetlerini belirlemektedir. Yapılan çalışmada pH, arsenik oksidasyonu, temas süresi gibi parametrelerin arseniğin giderim verimini ve ekonomiyi belirleyen temel faktörler olduğu tespit edilmiştir [51,56]. Aktif alümüna ile arseniğin gideriminde en etkili pH değerinin pH 5,5 – 6 olduğu ve bunun üzerindeki değerlerde giderim veriminin düştüğü kaydedilmektedir [71]. Ancak söz konusu adsorban ile yapılan bazı çalışmalarda ise pH 5,5 – 8,5 aralığında giderim verimliliğinin pH'dan bağımsız olarak sürdürüldüğüne dair

sonuçlar da bulunmaktadır. Arseniğin adsorpsiyonunda; diğer iyonların türleri ve adsorpsiyon hızları karşılaştırıldığında, SO_4^{2-}, Cl^-, PO_3^-, F^- gibi iyonların varlığının arsenik giderimini olumsuz etkilediği görülmektedir [72,73].

Arsenik gideriminde özel olarak üretilen bir adsorban türü olan granüler demir hidroksit (GDH), doğrudan arseniğin yanında arsenat, arsenit gibi özel türlerin giderilmesinde de etkilidir. Aktif alüminyum oksit ile karşılaştırıldığında 7-10 kat arasında daha etkili giderim verimi sağladığı belirtilmektedir [74]. GDH kullanılarak yapılan çalışmalarda arsenik gideriminin % 95 düzeyinde olduğu rapor edilmiştir [56].

İyon değişimi, sistem içerisindeki reçinede bulunan iyonlar ile giderimi istenen iyonların yer değişiminin sağlandığı bir yöntemdir. Yaygın kullanılan adsorpsiyon proseslerinden farklı olarak giderimi istenen kirletici, kirletici iyonu tutabilecek özel bir reçine içeren kolondan geçirilerek spesifik olarak çözeltiden alınabilmektedir. Reçinenin dolması durumunda ise rejenerasyon işleminin yapılması gerekmektedir. Bileşik halinde anyon olarak bulunan arsenik (arsenat), anyon değişim reçineleri ile sulardan alınabilmektedir [66]. Ancak bir diğer arsenik kaynağı olan arsenitin pH 9,2 altında bulunan çözeltilerden bu pH değerinde arsenitin yüksüz olması sebebiyle tutulması mümkün değildir. Söz konusu şartlarda arsenitin giderilebilmesi için okside edilmesi gerekmektedir.

Membran proseslerde iyonların tutulabilmesi için membranların gözenek çapları önemli bir parametredir. Bu sebeple arsenik gideriminde gözenek çapları uygun olan ters ozmoz ve nanofiltrasyon prosesleri kullanılmaktadır. 40 - 400 psi aralığında basınçlarda arsenik ve okside olmuş türlerin gideriminde ters ozmoz ve nanofiltrasyon giderim verimi açısından birbirine yakın gözükmektedir. Diğer bir çok proseste ihtiyaç duyulan pH ayarlamasına membran proseslerde gerek görülmemektedir [16]. Ancak arseniğin membran prosesler ile sudan uzaklaştırılmasında arıtılacak olan suyun özellikleri ve iyonik içeriği de önemlidir [17].

Nanofiltrasyon kullanılarak yapılan arsenik giderim çalışmasında arsenat yaklaşık olarak %96 düzeyinde giderilmiştir [75]. Membran proseslerle arsenik giderim veriminin diğer iyonlarla ilişkileri incelendiğinde özellikle klorürün konsantrasyonunun artması ile giderim veriminin arttığı görülmüştür [76].

Arsenik gideriminde elektrodiyaliz gibi elektrik sürücülü sistemler de yaygın olarak tek başına veya farklı prosesler ile seri olarak kullanılmaktadır. Anyon değiştirici

reçine/elektrodiyaliz ile 2,1 – 15 mg/L arsenik içeren suların arıtılmasına yönelik çalışmada iletkenlik, pH ve konsantrasyon gibi parametrelerin arsenik giderimine etkileri incelenmiştir. Buna göre pH giderim veriminde büyük etkisinin olmadığı ancak arsenik konsantrasyonunun artması ile bu değerin <10 µg/L altına indirilmesi için enerji sarfiyatının ve sürenin arttığı tespit edilmiştir [77].

Arsenik giderimi ile ilgili en yaygın çalışmanın yapıldığı proseslerden bir tanesi de elektrokoagülasyondur. 0,05 – 13,4 mg/l aralığında değişen konsantrasyonlarda farklı reaktör tipleri ile yapılan giderim çalışmalarında %75-100 aralığında verimler elde edilmiştir. Elektrokoagülasyonda en hayati parametre olarak pH gösterilmektedir. Çünkü arseniğin tutulmasında etkili olacak demir, demir iyonları ve alüminyum türleri ve bu türlerin hangisinin baskın olacağı çözelti pH'sı ile yakından ilişkildir [18].

Kapasitif deiyonizasyon prosesi kullanarak sulardan arsenik giderimine yönelik araştırma çalışmaları halen devam etmektedir. Yeraltı sularında yaygın olarak bulunan arsenat (As (V)) ve arsenitin (As (III)) elektrosorpsiyonunda kapasitif deiyonizasyon başarılı bir şekilde uygulanmaktadır.

Yapılan bir çalışmada elektrotlara 0,0 – 1,2 V aralığında potansiyel uygulanmış ve özellikle giriş konsantrasyonunun (0,1 – 200 mg/L) arsenik giderimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Başlangıç arsenik konsantrasyonu 0,2 mg/L olduğunda As (V) giderimi 2.47×10^{-2} mg/g ile As III gideriminden (1.37×10^{-2} mg/g) 1,8 kat daha iyi gerçekleşmiştir. As (V) gideriminin daha etkili olmasının sebebi elektrot/çözelti arayüzeyinde oluşan elektriksel çift tabakanın oluşması olarak belirtilmiştir. As (III)'ün etkili olarak giderilmesinin de onun As (V)'e oksidasyonu ve As (V)'in anot elektrot yüzeyine elektrosorpsiyonu ile başarılabileceği ortaya konmuştur. Ayrıca ortamda NaCl ve doğal organik maddelerin varlığının arsenik giderimini olumsuz etkilediği aynı çalışmada ortaya konmuştur [78].

CDI ile arsenik giderimi üzerine yapılan bir başka çalışmada aktif karbon elektrotlara 1,2V potansiyel uygulanmış ve yeraltı suyunun arıtılabilirliği araştırılmıştır. Giriş arsenik konsantrasyonu 0,13 mg/L olan yeraltı suyu CDI prosesinden sonra %76 giderim verimi ile 0,03 mg/L arsenik konsantrasyonuna ulaşılmıştır. Buna ilave olarak diğer iyonlar ile arseniğin rekabeti incelenmişve diğer iyonların varlığının arsenik gideriminde oldukça etkili olduğu rapor edilmiştir. Elektrosorpsiyon seçiciliği analizine göre anyon giderme tercihleri NO_3^- > SO_4^{2-} > F^- > Cl^- şeklindedir. Bu sıralama

katyonlar için Ca^{2+}> Mg^{2+}> Na^{+} şeklinde gerçekleşmiştir. Ayrıca, kapalı sistemlerde tek değerlikli katyonların elektrot yüzeyinde iki değerlikli katyonlarla değiştiği ortaya konmuştur [19].

Meksika'daki içme suyu kaynaklarında 2,35 mg/L değerine ulaşan arsenik konsantrasyonları tespit edilmiştir. Bu konsantrasyonlar, Meksika İçme Suyu Standartları tarafından belirlenen ve izin verilen maksimum 0,025 mg/L limitinin oldukça üzerindedir. Yapılan araştırmalarda kırsal alanlarda yaşayan yaklaşık 500.000 insanın, su vasıtasıyla 0,05 mg/L'den fazla arseniğe maruz kaldığı tahmin edilmektedir. Meksika'da bulunan ve toplam tuzluluk miktarı 1000 mg/L olan yeraltı suyu 3,3 L/dk debide ve 15A akım karbon elektrotlardan müteşekkil kapasitif deiyonizasyon sisteminde giderimi araştırılmıştır. Toplam arsenik konsantrasyonu 0.005 mg/L altına indirilmiştir [20].

2.3 Bor, Kirliliği Ve Etkileri

2.3.1 Bor Kimyası

Bor bir yarı metaldir ve periyodik Çizelgenun P Blokunda (grup 13) yer almaktadır. Kendi özelliklerinde alüminyum ve karbon arasında bir yerde bulunur. Elementel bor, yüksek bir erime noktasına, iyi derecede sertliğe ve oldukça zayıf bir elektriksel iletkenine sahiptir. Bor bileşiklerde çeşitli oksidasyon durumlarına sahiptir ancak en önemli ve yaygın olan bor değerliği +3'tür. Daha düşük oksidasyon durumlarında +1, 0 veya 0'dan küçük olabilmektedir. Periyodik Çizelgenun IIIA grubunda yer alan bor elementi metal olmaması ile aynı grupta bulunan elementlerden ayrılır. Diğer elementlerle karşılaştırıldığında yüksek iyonlaşma potansiyeline sah,p olan bor, atom ağırlığı 10.811, yoğunluğu 2.84 gr/cm^3, ergime noktası 2348 K ve 4002 ^{0}C kaynama noktası gibi özellikleri dolayısı ile yarı metal olarak kabul edilmektedir [21].

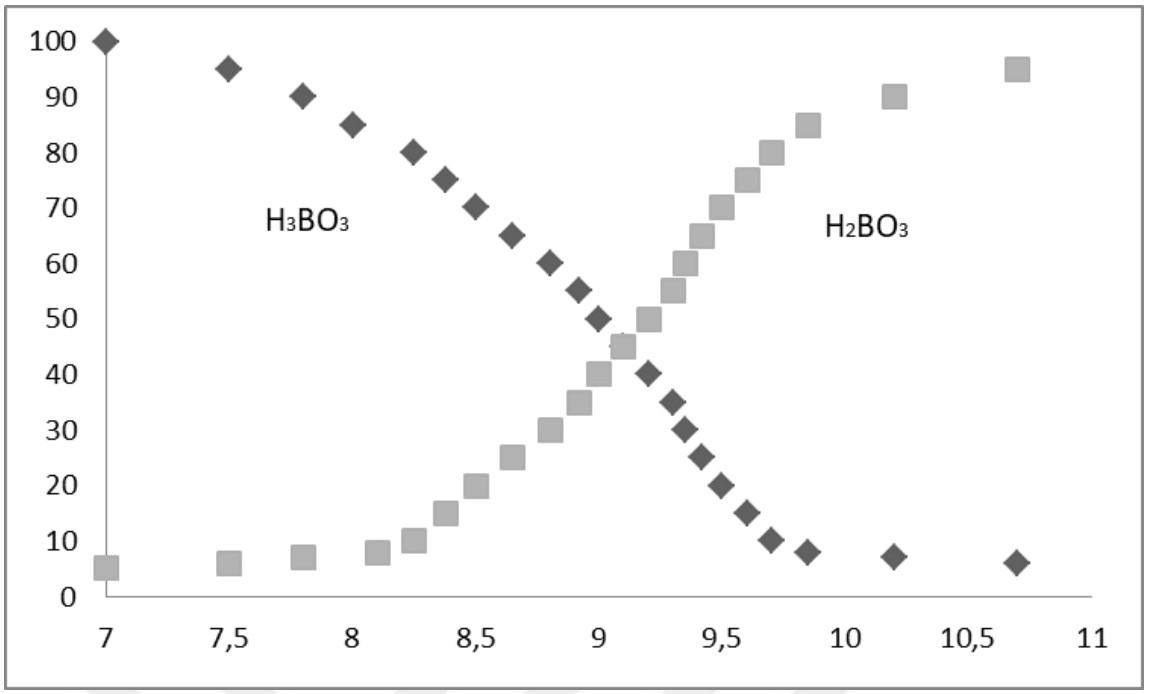
Bor kayaç yapılarında, toprakta ve suda kısacası her yerde bulunabilen bir elementtir. Geniş bir yayılım alanı bulmakla birlikte tabiatta çok düşük konsantrasyonlarda bulunduğu söylenebilir [22]. Dünya yüzeyinde ortalama bor içeriği 10 mg/L'dir [25]. Topraklarda ortalama konsantrasyonu 10 - 20 mg/kg aralığında değişmektedir. Kayaç yapılarında bor içeriği; bazaltlarda 5 mg/kg, sedimental tortullarda 100 mg/kg seviyesindedir. Deniz suyu ortalama 0,5 ila 9,6 mg/L arasında konsantrasyon değişikliği

olmakla birlikte 4,6 mg/L bor içermektedir. Tatlı sulardaysa bor konsantrasyonu 0,01 – 1,5 mg/L aralığında değişmektedir [79].

Bor elementi tabiatta çoğunlukla farklı miktarlarda kalsiyum, sodyum veya magnezyum içeren 200'ün üzerinde farklı mineral haline bulunur. Bunlar arasında en çok rastlananlar; boraks, tinkal, kolemanit, uleksit ve kernittir [23]. Bor, doğada çözünmemiş ortoborik asit, kısmen ayrışmış borat anyonları, geçiş metalleri ve floroborat kompleksleri şeklinde meydana gelebilir [24]. Bu formlar çoğunlukla yüzey sularında bulunmaktadır. Avrupa'daki yüzey sularındaki bor, 10 mg B / L'den daha düşük konsantrasyonlarda ve 1000 mg B/L'den de daha büyük konsatrasyonlarda bulunabilmektedir [80]. Bor yoğunluklu olarak jeotermal veya tektonik bölgelerde yer altı suyunda veya yeraltı suları ile bağlantılı yüzeysel sularda bulunmaktadır [24–26].

Bor, ağırlıklı olarak sucul ortamda borik asit formunda görülür ve borik asit suda çözünen katı bir maddedir. 25° C'de 55 g/L çözünürlüğe sahiptir. Bor, elektron alıcı element olduğu için borik asit zayıf asit olarak davranır. Borun pKa değeri özellikle mononükleer türler olan $B(OH)_3$ ve $B(OH)_4$ varlığında düşük konsantrasyonlarda (22mg/L altında) belirlenebilmektedir [81]. pH değeri pKa değerinin üzerine çıkarıldığında, birçok borat anyonu oluşur. Poliboratlar 1000 mg/L'den daha yüksek bor konsantrasyonunda görülmektedir [27].

Borik asit 9.2 pKa değerine sahip Lewis Asidi sınıfında değerlendirilen çok zayıf bir asittir [28]. Sulu çözeltilerde proton vermez fakat elektron alır ve OH^- iyonlarını tutar. pH değerinin 7'den küçük olduğu durumlarda çözünmeyen formu olan borik asit şeklinde, pH değerinin 10.5'den daha büyük olduğu durumlarda ise çözünmüş borat formunda bulunduğu kaydedilmektedir. Düşük pH'larda borik asitin esas türü Şekil 2. 1'de görüldüğü gibi nötral formdadır [27].



Şekil 2. 1 pH'ın Bir Fonksiyonu Olarak H_3BO_3/H_2BO_3 Dağılımı

Borik asit ve boratın herhangi bir sıvı sistem içerisindeki dengesi çözeltinin pH değerine bağlı bulunmaktadır. Denge durumunun üstündeki pH değerlerinde çözeltide borat anyonu $B(OH)_4$ hakimken bundan düşük pH değerlerinde iyonize olmamış borik asit $B(OH)_3$ baskın tür şeklindedir. Borik asitin iyonize olması durumu aşağıdaki formül (Denklem 2.8) ile ifade edilmiştir.

$$B(OH)_3 + H_2O \longleftrightarrow B(OH)^- + H^- \; pK_a = 9{,}2 \; (25^0C) \; [79] \qquad (2.8)$$

pH 6 - 11 arasında ve yüksek konsantrasyonlarda (>0.025 mol/L), $B_3O_3(OH)_4^-$ $B_4O_5(OH)_4^-$ ve $B_5O_6(OH)_4^-$ gibi yüksek çözünürlüklü birbirini tutan poliborat iyonları oluşmaktadır. Bu durumda çözeltinin pH değeri de artmaktadır.

Son yıllarda yüzey sularında bor konsantrasyonunda önemli bir artış gözlenmektedir. Farklı bölgelerde konsatrasyon farklılıkları olduğu kadar doğal ve antropojenik faktörler de bu dalgalanmalarda etkili olmaktadır. Bor kirliliğinin doğal kaynakları olarak kayaların çeşitli etkenlerle ayrışması ve tuz yataklarının yıkanması gibi faktörler ifade edilebilir. Doğal borun çökelleri çoğunlukla kıyı şeridinde görülür. Bu elementin yüksek uçuculuğa sahip olması nedeniyle kıyı bölgelerinde yağışlarda da bora rastlanmaktadır [24]. Endüstriyel faaliyetler, yüzey sularındaki bor miktarının artmasının bir diğer sebebidir. Borik asit ve bor tuzları endüstrinin birçok dalında özellikle koruyucu işlevi dolayısı ile yaygın olarak kullanılmaktadır [24–26]. Son

zamanlarda, yüksek enerjili yakıtların, soğutucuların ve katalizörlerin üretiminde bazı bor bileşikleri kullanılmaktadır [6]. Tüm bu faktörlerden dolayı endüstriyel ve kentsel alanlarda yüzey suyundaki bor konsantrasyonu artmaktadır. Bu nedenle, borun sudan uzaklaştırılması problemi bu elementin tabii olarak yüksek konsantrasyonlarda olduğu ülkelerle ilgili değil, aynı zamanda gelişmiş ülkeler için kritik bir konu haline gelmiştir.

2.3.2 Bor Kirliliğinin Çevre ve İnsan Sağlığına Etkileri

Borun bitkiler üzerindeki rolü 20. yüzyılın başlarında tanımlanmıştır [82]. Bor, meyve ve sebze için hücre yapısına katılan mikro besin kaynağıdır. Fazlalığının yanı sıra eksikliği de bitkiler için zararlı ve bu iki sınır arasının çok dar olması sebebiyle kontrolü önemlidir [29,30]. Bitkiler için borun yetersizliği meristematik dokunun büyümesini engeller, normal hücre oluşumu bozulur ve enzimatik reaksiyonlar gecikir. Bor eksikliğinin bitkiler üzerinde görünür etkileri kök ve yaprakta aşırı büyüme, yaprak kalınlaşması, kabuk çatlaması, düzensiz ve etkisiz tomurcuklanma, aşırı dallanma ve çimlenmenin azalması olarak ortaya çıkar [83]. Bor miktarının gerekenden fazla olduğu durumlarda ise toksik belirtiler görülür. Yaprak uçlarında sararma, yaprak dökümü, meyvelerde lekelenme, meyvelerin olgunlaşmadan çürümesi bu etkilerdendir [84,85].

Bu etkiler bitkilerin özellikle de ağaçların bodur kalmalarına ve ölümlerine sebep olabilir. Bu sebeple sulama suyundaki bor konsantrasyonun bitki özelliklerine bağlı olarak 0,3 – 4 mg B/L'yi aşmaması istenir [31].

Tıbbi ve biyolojik araştırmalara göre, bor bileşikleri ikinci grup toksik maddeler arasındadır. 1980'li yılların başından beri, farklı hayvan türleri üzerinde pek çok çalışma yapılmıştır Bor kalsiyum, bakır veya azot gibi nütrientlerin metabolize edilmesinde olumlu bir etkiye sahiptir [86]. Boron aynı zamanda insan beslenmesinde önemli bir unsurdur, ancak işlevi bitkilerde olduğu kadar açık değildir ve bitkilerde olduğu gibi hayati bir işlevi yoktur. Dünya Sağlık Örgütü sağlıklı bir birey için 1-13 mg/gün bor dozunu güvenli ve yeterli olarak tanımlamıştır [87].

Borun bazı organların işleyişi üzerinde olumlu bir etkisi olmakla birlikte ancak uzun süreli bor içeriği yüksek su ve gıda tüketimine bağlı olarak kardiyovasküler, koroner, sinir ve üreme sistemleri ile ilgili problemler ortaya çıkabilmektedir. Ayrıca, kan kompozisyonunda, nörolojik etkilerde, fiziksel bozukluklarda ve çocukların zihinsel

gelişiminde problemlere neden olmaktadır. 500 mg/gün'den daha büyük dozlarda bor alınması durumunda bulantı, kusma ve ishal, anoreksi veya kilo kaybı görülebilir [88].

Doğal şartlarda kirlenmenin yanısıra yeraltı ve yüzeysel sularda bor kirliliği özellikle insani ihtiyaç malzemelerinde ve teknolojide yaygın olarak kullanımı sonucunda artmaktadır. Sularda limit olarak belirlenecek standart özellikle bor giderim yöntemlerinin performansının düşüklüğüne bağlı olarak yükseltilmiştir. WHO standartlarına göre 1993 yılı için 0,3 mg/L olarak önerilen değer 1998 yılında 0,5 mg/L'ye yükseltilmiştir. Borun beslenme ve soluma yoluyla vücuda alınmasının beklenenden az olmasının tespit edilmesi ile izin verilecek maksimum konsantrasyon 2,4 mg/L'ye çekilmiştir. Ancak bazı spesifik bitki türleri için bor duyarlılık limitleri maruz kalma süresine bağlı olarak 10,5 mg/L kadar çıkabilse de ortalama 0,5 - 1 mg/L bor konsantrasyonu bitkiler için toksik olabilmektedir. Farklı bölgelerde içme sularında izin verilen bor limit değerleri Çizelge 2. 1'de verilmiştir [89]. Bu durum standartların düzenlenmesinden daha çok bor giderim yöntemlerinin geliştirilmesini zaruri kılmaktadır.

Çizelge 2. 1 Farklı Bölgelerde İzin Verilen Bor Konsantrasyonları [89]

Bölgeler	Bor Konsantrasyon Limitleri mg/L
ABD	0.6 – 0.9
AB	1
Avusturalya	4
Güney Kore	1
İsrail	0.5
Japonya	0.2
Kanada	5
Suudi Arabistan	0.5
Türkiye	1
WHO	2.4

2.3.3 Sulardan Bor Giderim Metotları

Sulardan bor giderimi için bugüne kadar yaygın olarak çökeltme –koagülasyon, adsorpsiyon, iyon değiştirme, solvent ekstraksiyonu, elektrokoagülasyon, ultrafiltrasyon, ters ozmoz ve elektrodiyaliz gibi yöntemler kullanılmıştır. Ancak borun pH değişimlerine karşı hassasiyeti dolayısı ile bu yöntemler bor gideriminde etkili olmamaktadır.

Elektrokaogülasyon yöntemi ile yapılan bir çalışmalarda bor gideriminde alüminyum, çinko, demir, gibi elektrot materyalleri denenmiş ve %90 üzerinde verimlere ulaşılmıştır [32–34].

Elektrokoagülasyon ile yapılan bir başka çalışmada 100 mg / L bor konsantrasyonu ile optimum koşullar altında (pH: 8, elektrotlar arasındaki mesafe: 10 mm, reaksiyon süresi: 60 dk, akım yoğunluğu: 5,5 mA/dk) bor yaklaşık %70 oranında arıtılmıştır [35].

Elektrokoagülasyon yöntemi ile yapılan bir başka çalışmada bor gideriminde optimum şartlar tespit edilmeye çalışılmıştır. Bu çalışmada değişken olarak pH 3 – 11 aralığında, şarj yüklemesi 1200 – 3600 Ah/m^3 ve temas süresi olarak 15 – 90 kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre optimum şartlar pH 7, şarj yüklemesi 2400 Ah/m^3 ve temas süresi 90 dakika olarak bulunmuştur. Başlangıç bor konsantrasyonunun 15 mg/L olduğu çalışmada çıkış değeri olarak 0,3 mg/L bor konsantrasyonuna ulaşılmıştır [90].

Kimyasal koagülasyon ile yapılan çalışmada ise giderim verimi %25 düzeyinde kalmıştır [91]. Farklı pH değerlerinde farklı adsorbant dozajları ile yapılan çalışmalarda ise %65 - %99,8 aralığında giderim verimleri elde edilmiştir [92–97].

NaCl gideriminde %100 verimle çalıştırılabilen ve tuz gideriminde yaygın olarak kullanılan elektrodiyaliz ile yapılan çalışmalarda bor giderim verimi %42 – 75 arasında değişirken ters ozmozda verimler %40-80 civarındadır. Bu sebeple çalışmalarda ana başlık borun kütle transferine ve daha verimli arıtımına yönelik faktörlerin araştırılması şeklindedir [36].

Jeotermal sulardan bor giderimine yönelik membran distilasyonu ile yapılan bir çalışmada, sentetik olarak jeotermal su 10 – 40 mg/L bor içerecek şekilde hazırlanmıştır ve suyun toplam iletkenliği 5,6 ms/cm olarak tespit edilmiştir. Farklı membran türlerinde (PVDF 0,22; PVDF 0,45; PTFE 0,22; PTFE 0,45; PP 0,20; PP 0,45) sürdürülen çalışmalarda borun <0,5mg / L olduğunu ve minimum %95 oranında arıtıldığı görülmektedir [37].

Elektrodiyalizin farklı bir formu olan ve su arıtımında yeni bir teknoloji olarak anılan sürekli elektrodeiyonizasyon (CEDI) modülleri de bor gideriminde literatürde kullanılmıştır. Bu sistemde elektrotlar arasına yerleştirilen katyon ve anyon değiştirici membranlar ile donatılmıştır. Ayrıca iyonik taşınım hızını artırmak amacıyla hücrelerde ek iyon değiştirme reçineleri kullanılmıştır. Ancak reçine rejenerasyonunda ek olarak

kimyasal maddeler değil doğrudan su kullanılmakta, hidrojen ve hidroksil iyonları üretilerek süreç devam ettirilmektedir [98]. CEDI kullanılarak borun sulardan giderilmesine yönelik yapılan çalışmada bor gideriminin akıma göre değiştiği, akımın 0,5 A'den 2,0 A'e yükselmesi ile bor giderim veriminin %0'dan %23 yükseldiği görülmüştür. Suda bulunan bor konsatrasyonunun 60 mg/L'den 400 mg/L'ye yükseltilmesi ile giderim veriminin %45'ten %16'ya düştüğü tespit edilmiştir. CEDI için optimum pH değeri 10 olduğu ve bu değerde giderim veriminin %26 olduğu çalışmada ifade edilmiştir [99].

Diğer taraftan CDI prosesi ile bor giderimi üzerine henüz nitelikli bir çalışma yapılmamıştır. Yüksek yüzey alanlı aktif karbon fiber (ACF) elektrotlar ile yapılan çalışmalar bor %30 düzeyinde giderilebilmiştir [38].

2.4 Kapasitif Deiyonizasyon Prosesi

2.4.1 Kapasitif Deiyonizasyon - (CDI)

Kapasitif deiyonizasyon (CDI) prosesinde öncelikle elektrotların elektriksel olarak harici bir güç kaynağınca şarj edilirler. Böylece suda bulunan iyonlar elektrotlarla çözelti ara yüzeyinde oluşan elektriksel çift tabakada adsorbe olurlar. CDI bu esaslardan yararlanarak sulu çözeltilerden iyonların uzaklaştırılması işlemidir. İşlem elektrokimyasal bir işlem olarak sınıflandırılır ve temelde elektrotların özgül yüzey alanları ile karakterize edilirler. Yüzey alanının artırılmasının mümkün olması su arıtımında bu elektrosorpsiyon mekanizasmasını çekici hale getirmektedir.

CDI prosesinin ortaya çıkışı 1960'lı yılların ortaları ile 1970'li yılların başlarına tekabül eder [39,100]. İlk çalışmalarda aktif karbondan imal edilen gözenekli elektrotlar kullanılmıştır. Bu çalışmalarda CDI tersinir bir proses olarak incelenmiş, çeşitli elektrot materyalleri ile alakalı teorik ve parametrik çalışmalar sürdürülmüştür. Fakat elektrotlardaki ve özellikle anotta gözlenen kararsızlık dolayısı ile devam ettirilememiştir. Fakat söz konusu uygulamalarda kararlı elektrot imalinin gerçekleştirilebilmesi durumunda bu teknolojiye dayanan verimli ve düşük maliyetli deiyonizasyonun yapılabileceği kanaati oluşmuştur. Sonuç olarak elektrotlar aracılığı ile iyon adsorpsiyonunun kapsamlı teorik bir analizi yayımlanmıştır [42].

Teorik açılımlar CDI prosesini etkileyen temel faktörleri ortaya koymak amacıyla yoğun bir çalışmanın yapılmasını sağlamıştır. CDI ile tuz giderimi üzerine küçük ve yarı pilot ölçekli cihazlar için yeni elektrot materyalleri geliştirmeye yönelik çalışmalar da devam etmektedir. Uzun süreli bir tarihçesi olmakla birlikte CDI porsesinin yeni bir teknoloji olarak kullanımı henüz yaygınlaşmamıştır [101].

2.4.1.1 CDI Teorisi

CDI mekanizmasının temelde adsorpsiyon teorisi ile çalıştığı söylenebilir. Elektrolit çözeltisi ile başka bir ortam (katı – sıvı) arayüzeyinde (toplam arayüzeyin elektriksel olarak nötr kabulü ile) fazla şarjlı bölgeler bulunmaktadır. Arayüzeyin yüksek elektrik yüklerinin taşıyan bu iki köşesi "elektriksel çift tabaka" olarak tanımlanabilir. Elektriksel olarak iletken elektrotlar ve elektrolit çözeltisi arasındaki arayüzün özellikleri ve yapısı, termodinamik yaklaşımla ve Gouy Chapman Stern teorisi gibi yaygın kabul gören modellerle açıklanmaktadır [102]. Bu teoriye göre elektrik kapasitesi olan CT, iki kapasitörün toplamı olarak ifade edilir (Denklem 2.9).

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_{M-H}} + \frac{1}{C_{H-S}} \tag{2.9}$$

CDI elektriksel çift tabaka teorsini matematiksel olarak ifade edilecek olursa C_{M-H}, elektrot yüzeyi (M) ile çift tabakanın toplam kapasitesini ifade ederken, iyonların yaklaşma düzlemi "H" (Bazen Dış Helmholtz Düzlemi (OHP) ile belirtilir. C_{H-S}, H düzleminden elektrolit çözeltisine uzanan "dağınık" çift tabakanın kapasitesidir.

2.4.1.2 CDI Teknolojisinin Gelişim Süreci

CDI teknolojisi ile ilgili literatürdeki çalışmalar birkaç başlıkta özetlenebilir.

1. Tüm iyon türleri için yüksek verimlilikte elektrot materyalinin geliştirilmesi
2. Proses temelli ve ihtiyaca yönelik iyon giderimi için özel elektrot materyalinin geliştirilmesi
3. Reaktör ve reaktör içi hücre tasarımlarının geliştirilmesi
4. Sürekli veya kesikli olarak çalışacak sistem tasarımları
5. Enerji geri kazanımı

Adsorpsiyon temelli proseslerde ilk kritik konu elektrot materyalidir. Uygun bir elektrot materyalinin

1. Elektrosorpsiyon için mümkün olduğu kadar büyük yüzey alanına (birim ağırlık / yüzey alanı) sahip olması,
2. Yüksek elektriksel iletkenlik özelliğine sahip olması,
3. Elektrot yüzeyin elektrosorpsiyon - elektrodesorpsiyon değişikliğine hızlı karşılık vermesi,
4. Geniş pH aralığında ve oksidanların (çözünmüş klor gibi) varlığında kimyasal ve elektrokimyasal kararlılığa sahip olması,
5. Sürekli voltaj değişikliklerini tolere etme yeteneğine sahip olması,
6. Tasarıma uygun olması
7. Ölçekleme için uygun olması
8. Biyolojik kirlenme ve organik kirlenme için düşük eğilime sahip olması gereklidir.

Bu şartlardan özellikle birikim ve tıkanma açısından düşük eğilim (biyolojik ve organik tıkanma gibi) oldukça önemlidir [101].

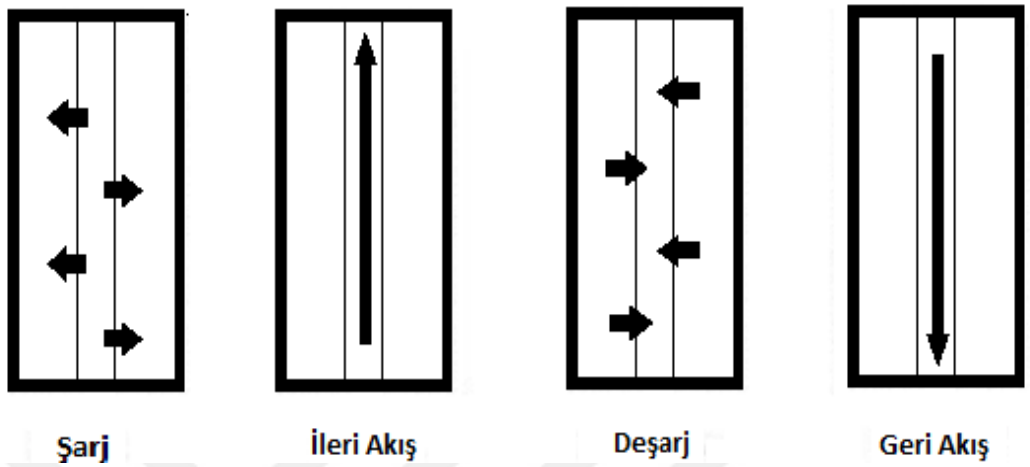
Yukarıda ifade edilen ihtiyaçlardan ilk olarak elektrot materyalinin yüksek yüzey alanına sahip olması gerektiği anlaşılmakta olup, farklı formlarda ve porozitelerde karbon CDI ve diğer elektroadsorpsiyon proseslerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. CDI ve elektroadsorpsiyon tarafından elektroaktif materyallerin ayrılması için; aktif karbon, aktif karbon kaplama, titanyum ile modifiye edilmiş aktif karbon kaplama, karbon keçe, karbon black, sinterlenmiş aktif karbon, karbon nanotüp, karbon aerojel gibi çeşitli formlarda karbonun kullanıldığı çalışmalar yapılmıştır [103].

2.4.1.3 CDI Dizaynı

CDI prosesinin sürekli modda çalıştırılmasına dair uygulamalar erken dönemlerde başlamıştır [104,105]. İyonların sudan ayrılması için, elektrokimyasal parametrik pompalama sütunu, elektriksel olarak inert gözenekli bir bariyer ile ayrılmış ve uygun bir çözelti ile doldurulmuş yüksek yüzey alanlı karbon black elektrotlardan oluşturulmuştur. Her döngü Şekil 2. 2'de gösterildiği gibi aşağıda ifade edilen dört adımdan oluşmaktadır;

1. Çözeltiden elektrotlara iyonların göç ettirilmesi süreci olarak adsorpsiyon

2. İyonların elektrotlara göçünün durması (doygunluk) ile suyun ileri doğru akışı
3. Elektrotların ters akımla boşaltılması, ters yüklerle şarj edilmesi süreci olarak desorpsiyon
4. Konsatre akımın geri doğru akıtılması



Şekil 2. 2 CDI Çalışma Prensibinde Döngüler

CDI'nın ticarileştirilmesine yönelik ilk girişimler, 1999 ve 2000 yılları arasında, ABD menşeili iki şirket olan Biosource, Inc. ve Sabrex of Texas tarafından başlatılmıştır. İlk çalışmalar arazide taşınabilir askeri amaçlı su üretiminin gerçekleştirilebilmesi için yapılmıştır. Sabrex, söz konusu durum için yeraltı suyu ve deniz suyu gibi tuzlu su sınıfında değerlendirilen kaynaklardan demir, arsenik, krom, perklorat ve nitrat dahil olmak üzere çözünmüş iyonların giderilmesi amacıyla proje çalışmalarına başlamıştır. Akabinde firma ticari olarak pazarlanabilir bir ürün elde ettiğini ilan etmiştir. Daha sonra ENPAR isimli firma ise sulardan tuz ve özellikle nitrat iyonunun giderimine yönelik başarılı çalışmalar yaptığını duyurmuştur. Tuz gideriminde 2000 – 5000 ppm aralığında %75 - %92 arasında elde edilen başarı NO_3^- için %35 – 75 aralığında elde edilmiştir [40].

2.4.2 Membran Kapasitif Deiyonizasyon

Klasik kapasitif deioynizasyon – (CDI)'un bir modifikasyonu olan MCDI prosesinde CDI'da olduğu gibi karşıt elektrotlar ve suyun akışı için bir kanal olmakla birlikte CDI'dan farklı olarak elektrot yüzeylerinde membran bulunmaktadır. Sulu çözeltideki iyonlar, karşıt elekrotların arasında bulunan bölme boyunca gözenekli elektrotlar içindeki iç yüzey alanlarına tutunurken adsorpsiyon mekanizması ile arıtılmaktadır.

Elektrot yüklerinin değiştirilmesi ile önce gerilim azaltılmakta ve sonuçta gerilim tersine çevrilirek desorpsiyon gerçekleştirilmektedir. Böylece konsantre akım oluşmaktadır. İyonların adsorpsiyonunda elektortlar için kapasite altı sınırı 103 m^2/gr olarak ifade edilmiş olup bu değerin üzerinde alana sahip aktif karbon gibi malzemeden oluşturulmuş elektrot malzemesi ile etkili bir arıtım gerçekleştirilebilmektedir. MCDI, iyonların sudan uzaklaştırılması için kullanılan diğer sistemlerle mukayese edildiğinde (iyonların değiştirme, ters ozmoz ve damıtma gibi), özellikle de iyon konsantrasyonunun nispeten düşük olduğu sularda tuzsuzlaştırma için yüksek enerji verimine sahiptir [41].

Büyük su kütlelerinden iyonların spesifik özellikleri kullanılarak ayrılmaları verimli bir şekilde gerçekleştirilebilir. Çözeltinin aktığı hücre boyunca bir elektriksel alanın uygulanması ile iyonlar elektrot yüzeyinde bulunan gözeneklere geçici olarak göç ederler. Zıt iyon geçişi iyon seçici membranlar vasıtası ile engellenir. Özel olarak zıt yüklü iyonu tutacak değişim membranları yerleştirilir. Bu şekilde, iyonlar, elektronun içine ve dışına serbestçe hareket edebilirken, zıt iyon aktarımı engellenmektedir. Diğer taraftan özellikle desorpsiyon aşamasında elektrot gerilimi azaltılmaya başlandığında zıt yükle yüklenen elektrotlardan iyonların koparak karşıt elektrotlara hareket etmeleri de bu membranlar vasıtası ile engellenmektedir. Klasik CDI prosesinde MCDI ile karşılaştırıldığında bu sebeple verim daha düşüktür [42,105–107].

MCDI, elektrot yapısı ile iyon değişim membranlarının moleküler ve geometrik detaylarının yanı sıra, ara bölme içindeki akış profillerinin detaylarının da önemli olduğu karmaşık bir dinamik işlemdir. Bu süreçlere dair nümerik modeller henüz geliştirilme sürecindedir.

2.4.3 Farklı Malzemeler Kullanılan CDI ve MCDI Proseslerinin Verimlerinin Karşılaştırılması

CDI prosesi için en önemli unsur elektrottur. CDI proseslerinde elektrot materyali olarak tek tip malzeme kullanıldığı gibi bazı çalışmalarda verimliliği artırmak amacıyla çeşitli malzeme karışımları da kullanılmıştır.

CDI ile ilgili literatürde malzeme karışımlarına dair bir çok çalışmanın yapıldığı görülmektedir. Karbon aerojel ile yapılan bir çalışmada 900–1700 m^2/g özgül yüzey alanına sahip dört farklı elektrot materyali hazırlanmıştır. Elektortların mekanik

özelliklerin ve su CDI prosesinde iyonların elektrotlara transferinde önemli bir parametre olan su çekiciliğinin arttırılması amacıyla elektrotlara farklı miktarlarda silika jel ilave edilmiştir. Bu oranlar sırasıyla %100 karbon aerojel; %75 karbon aerojel + %25 silika jel; %50 karbon aerojel + %50 silika jel; %25 karbon aerojel + %75 silika jel şeklindedir. Elektrotlar ortalama olarak sırasıyla 0,354; 0,374; 0,364; 0,322 A.dk olarak şarj edilmişlerdir. 10 dakika ve 0,9 V akım uygulanan elektrotlardan 1000 ppm NaCI çözeltisi sırasıyla %38,4; %37,4; %40,1 ve %31,6 giderme verimi ile arıtılmıştır [108].

Malzeme biliminde olduğu gibi CDI teknolojisinde de elektrot geliştirme süreçlerinde nano malzemeler kullanılarak çalışmalar sürdürülmektedir. CDI elektrotu olarak MnO_2/nanoporlu karbon kompozit kullanılarak yapılan çalışmada elektrotlara 1,2 V direkt akım uygulandığında 20 ml/dk debide tuzlu su 16,9 μmol/g ile giderilmiş olup MnO_2/nanoporlu karbon kompozit elektrotların çalışmada karşılaştırılan ve 5,4 μmol/g tuz gideren aktif karbondan (AC) daha etkili olduğu görülmüştür. Hazırlanan nanoporlu kompozit elektrot, yüksek yüzey alanına sahip olup büyük miktarda tuz iyonunun adsorplanmasına izin veren mezopor bir karakteristik özellik sergilemiştir. Bu sebeple tuz giderim verimliliğinin arttığı ve elektrot rejenerasyonunun da rahatlıkla yapılabildiği ifade edilmiştir. Aynı şartlar altında MnO_2/nanoporlu elektrot ile AC elektrottan 2 kat daha hızlı ve tuz gideriminde neredeyse 3 kat daha başarılı sonuç elde edilmiştir. Çalışmada üç farklı nanoporlu elektrot hazırlanmış ve kapasiteleri birbirleriyle karşılaştırılmıştır. Bu elektrotlar (1) Silika por çapı 4 nm (2) Silika por çapı 2,7 nm (3) Aktif karbon nanopor yapısı içeren elektrotlar olup tuz giderme verimleri sırasıyla %81,5; %79,3 ve %26,1 şeklinde tespit edilmiştir [109].

CDI için tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) ve polianilin (PANI) bileşiminin kullanıldığı diğer bir çalışmada; SWCNT/PANI elektrotlar ile sadece SWCNT kullanılarak yapılan elektrotlara göre daha iyi elektrosorpsiyon sergilemiş ve kompozit elektrotlar daha kolay rejenere edilmiştir. Elektrotlara 1,2 V gerilim uygulandığında ve 20 ml/dk akımda tuz giderimi 0,4 SWCNT/PANI ve SWCNT için sırasıyla %78,4 ve %70 olmuştur. Çalışmada, CDI hücresinde iyon adsorpsiyonu için önemli bir parametre olan yüksek özgül yüzey alanına sahip 0,4 SWCNT/PANI oranındaki kompozit elektrot olarak seçilmiştir. 0.4 SWCNT/PANI bileşiminde ilk döngü dışında neredeyse tüm çevrimlerde %100 rejenerasyon elde edilmiştir [110]. Elektrot materyali olarak grafen kompozit (RGO-RF) kullanılan bir diğer çalışmada RGO-RF, indirgenmiş grafen oksidant (RGO) ve aktif karbon (AC) elektrotlar ile karşılaştırılmıştır [23]. Bu

materyallerin analizlerinin sonucunda yüksek kapasitif bir elektrodun iyonik akümülasyon için büyük özgül yüzey alanına, etkili şarj tutma ve yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olmasının gerektiği tespit edilmiştir. Karbon elektrotları üzerine bir çok çalışma yapılmakla beraber bunların birçoğu bazı dezavantajlara sahiptir. Örneğin, aktif karbon (AC) geniş yüzey alanına sahip olup, por çapları elektrosorpsiyon için uygun değildir. Diğer taraftan karbon nanotüpler oldukça pahalıdır [111]. Tüm bu durumlar CDI prosesi için yeni elektrot tiplerinin geliştirilmesini zorunlu hale getirmektedir. Grafen, mekanik ve elektriksel özellikleri ile umut vaad eden iki boyutlu bir karbon materyaldir [112]. Kimyasal metodolojideki gelişmeler grafenin sadece laboratuvar ölçekli değil grafenin geniş ölçek üretimini kolaylaştırmıştır. Düşük boyutlu bir malzeme olarak grafen 2600 m^2/g gibi büyük bir teorik özgül yüzey alanına sahip olup AC'nun iki katı kadardır. Diğer taraftan grafen oda sıcaklığında 7200 S/m gibi mükemmel bir elektriksel iletkenlik sergilemektedir [113]. Ancak CDI için uygun bir materyal olmasına rağmen grafen bugüne kadar çok nadir kullanılmıştır. Grafenli fonksiyonel kompozitlerin özgül yüzey alanı genişliği ve grafenin adsorpsiyon kapasitesini artırmak gibi iki avantajı vardır. RGO-RF bileşeni RGO ile mukayese edildiğinde adsorpsiyon kapasitesini artırmıştır. Resol'ün eklenmesi yüksek NaCl kabulü ile sonuçlanmaktadır. 1,5 V'da 25 mg/L, 40 mg/L ve 60 mg/L ilk tuz konsantrasyonları ile RGO-RF, RGO ve AC olmak üzere üç farklı elektrot materyali karşılaştırılmıştır. 25 mg/L ilk konsantrasyonda sırasıyla 1,424; 0,799; 0,423 mg/g; 40 mg/L ilk konsantrasyonda 2,135; 1,510; 0,612 mg/g ve 60 mg/L ilk konsantrasyonda 3,229; 1,8; 1,507 mg/g çıkış konsantrasyonu elde edilmiştir. Sonuçta AC ve sentezlenmiş RGO'ya göre, RGO-RF materyali desalinasyon ve içme suyu tedarikinde CDI prosesi için umut veren bir potansiyele sahip olduğu belirtilmektedir [114].

CDI prosesi ile desalinasyondan farklı olarak sertlik giderimi için de yaygın olarak kullanılmaktadır [115]. Elektrot olarak kullanılan aktif karbonuun ıslanabilirliği ve por yapısının belirlenmesi amacıyla yüzey morfolojisi ve elektrokimyasal karakteristiği araştırılmıştır. Yüksek derecede ıslanabilir elektrot yüzeyleri devamlı bir arıtma sisteminde daha hızlı iyon adsorpsiyon ve desorpsiyonu gerçekleştirmiştir. Buna ilave olarak çalışmada CDI prosesinde sertlik iyonlarının giderimi sürecinde çift değerlikli iyonların tek değerlikli iyonlardan çok daha fazla adsorbe olduğu, adsorbe olan Na^+ iyonlarının daha kuvvetli adsorptif olan Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonları ile rekabet halinde olduğu gözlenmiştir. 1,5 V potansiyel uygulandığında ve 16 ml/dk akış sağlandığında 3

dk sonunda Mg^{+2} ve Ca^{+2} iyonlarının %80'i giderilmiştir. Daha sonra Na konsantrasyonu çok hızlı bir şekilde düşerken Mg^{+2} ve Ca^{+2} iyonlarının mevcut konsantrasyonları 10 dk boyunca korunmuştur. 24 ml/dk debide bir akış sağlandığında 3 dk sonunda Ca^{+2} giderme verimi %90 olarak gerçekleşmiştir [115].

Aktif karbondan ile üretilmiş karbon elektrot kullanılarak, 441mg/L kalsiyum, 108 mg/L magnezyum, 2299 mg/L sodyum, 30 mg/L potasyum, 2797 mg/L klorür, 150 mg/L sülfat ve 144 mg/L nitrat iyonlarından oluşan toplam konsantrasyonu 5969 mg/l olan su üzerinde yapılan çalışmada her bir parametre için sırasıyla %92, 92, 95, 87, 95, 95 ve 85 giderim verimleri sağlanmıştır. 1,2 V potansiyelin uygulandığı sistemin enerji tüketimi 1,96 Wsa/L olarak bulunmuştur [116].

3000 mg/L toplam çözünmüş katı madde içeren bir su, elektrot materyali aktif karbon olan CDI prosesi ile arıtılmıştır. Ham suyun iletkenliği 5680 µS/cm, toplam sertliği 126 mg/L $CaCO_3$, alkalinitesi 84 mg/L $CaCO_3$'dir. Sonuçta TÇKM için %87, iletkenlik için %81, sertlik için %79 ve alkalinite için %65 oranında giderim verimleri elde edilmiştir [117].

Akıcı elektrot (flow electrode) adı verilen yeni bir elektrot sistemi kullanılarak deniz suyu arıtılan bir çalışmada 36.500 mg/l Cl^- konsantrasyonu olan deniz suyu 1.2 V akım uygulanarak %95 verim ile arıtılmıştır. Bu çalışmada elektrot sistemi daha önce yapılan çalışmalarda olduğu gibi bir plaka şeklinde değil CDI sistemine içerisine dışarıda akıcı olarak verilmektedir [118].

Farklı elektort tipleri ile yapılan çalışmalarda kullanılan işletme şartları ve elde edilen sonuçlar özet olarak Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2. 2 Farklı Çalışmalarda Uygulanan MCDI Prosesi ve Giderme Verimleri

Elektrot	Konsantrasyon (mg/L)	Debi (ml/dk)	İletkenlik (µS/cm)	Voltaj (V)	Akım (mA)	Giderim Verimi (%)	
Akıcı (Flow)	36500	3	-	1.2	-	95	[118]
Aktif Karbon	5969	40	5400	1.2	-	~95	[116]
Aktif Karbon	200	20	-	1.5	100	85	[119]
SWCNT	-	50	110	1.2	-	97	[120]
Aktif Karbon	10	20	20	0.8	5.5	99	[121]
MnO_2/PSS/CNTs Kompozit Elektrot *	128	20	200	1.2	-	~97	[122]
Aktif Karbon	200	30	420	1.2	-	~93	[123]
Aktif Karbon	465	50	-	1	10	41	[124]

2.5 Tuzsuzlaştırma Proseslerinde Maliyet

Tuzsuzlaştırma için membran prosesler pratik ve geniş kullanım alanı sunmaları, daha düşük araziye ihtiyaç duymaları geleneksel olarak kullanılan metotlarla karşılaştırıldıklarında daha kaliteli su üretimi sunmaları gibi avantajları dolayısı ile günümüzde yaygın olarak tercih edilmektedir.

Ancak bahsedilen avantajlarının yanında günümüzde önemli hususlardan biri olan maliyetin de dikkate alınması gerekmektedir. Maliyet analizleri yapılırken üretilecek suyun kullanım amaçları da göz önünde bulundurulmalıdır. Çünkü proses suyu, içme suyu ve çeşitli amaçlara yönelik kullanma suyu gibi farklı üretimler farklı maliyetlerle arıtılabilmektedir.

Arıtma teknolojilerinin maliyet analizinde genel olarak iki farklı maliyet sınıfı bulunmaktadır. Bunlar yaygın olarak 1) İlk yatırım maliyetleri, 2) İşletme ve bakım maliyetleri şeklinde sınıflandırılmaktadır.

Dolaylı veya doğrudan gelişebilecek ilk yatırım maliyetleri öncelikle tesisin kurulması ve düzenlenmesi için ihtiyaç duyulan arazinin temininden başlamaktadır. Danışmanlık, proje ve mühendislik maliyetleri, kurulumda ihtiyaç duyulan elektrik, su, işçilik, ekipmanlar, inşaat ihtiyaçları gibi kalemler ilk yatırım maliyeti başlığı altında yer almaktadır [43]. Söz konusu kalemlerin neredeyse tamamı, ülkelere, bölgelere, ülkelerde meydana gelebilecek süreç içindeki ekonomik değişikliklere, bölge içinde arazi özelliklerine göre çok farklı girdilerde büyük değişiklikler gösterebilmektedir.

İşletme ve bakım maliyetleri ise kullanılan teknolojilere bağlı olarak ve özellikle geleneksel arıtma tesisleri ile mukayese edildiğinde daha büyük farklılıklar gösterebilmekte ve konvansiyonel arıtma proseslerine göre maliyetler yeni teknolojilerle daha yüksek olabilmektedir. Tuzsuzlaştırma proseslerinde; enerji ihtiyacı, kullanılan tekniğe göre kimyasal ihtiyacı, membran/elektrot gibi materyallerin yenilenmesi, bakım ve işçilik, su kaynağının ve suyun özellikleri, üretilecek suyun özellikleri gibi kalemler işletme ve bakım maliyetlerini etkilemektedir.

Sürücü kuvveti basınç olan tuzsuzlaştırma proseslerinde enerji maliyetinin büyük bir kısmı özellikle basınç sürücülü sistemlerde pompalardan kaynaklanmaktadır. Basınç sürücülü membranlardan meydana gelen tıkanmalar ise hem su üretimini etkilemekte hem de artan basınç sebebiyle enerji maliyetini de artırmaktadır. İşletme sırasında

meydana gelecek kimyasal maliyetleri ise özellikle membran sistemlerinde tıkanmayı önlemeye yönelik kullanılan kimyasallardan ileri gelmektedir. Su özelliğine bağlı olarak membranlarda meydana gelecek bozulma ve tıkanmayı önlemek amacıyla tesislerde bir ön arıtım mekanizmasına da ihtiyaç duyulabilmektedir. Bu da işletme maliyetine etki eden bir diğer unsurdur. Arıtımın esas elemanı olan membran gibi malzemelerin seçimi de maliyete önemli etkilerde bulunmaktadır.

Maliyet için en önemli detay arıtılması planlanan suyun kalitesidir. Bu hem suyun muhtevası hem de suyun sıcaklık, pH gibi fiziksel özellikleri ile ilgilidir. Suların tuzluluğu, elektrot ve/veya membran tipi ile modüllerin hem hücre içi durumları ve sayısı, borulama ve boru malzemesi, kimyasal tüketimi gibi parametreleri ve dolayısı ile maliyeti etkilemektedir. Suyun tuzluluğunun artması özellikle tuzsuzlaştırma için yaygın kullanılan membran sistemlerinde ürün debisini azaltmakta ve basıncı arttırmaktadır. Literatürde 1000 m^3/gün kapasiye sahip 500 mg/L tuz içeren suyun ters ozmoz prosesinde arıtımı için gerek duyulan basınç 5 – 6 bar düzeyindeyken tuzluluğun 2000 mg/L çıkması ile bu basınç yaklaşık iki katına çıkmaktadır [125]. Sıcaklık hem adsorpsiyon mekanizması hem de membran prosesleri için önemlidir. Besleme suyu sıcaklığında meydana gelen artış tuz geçirgenliğini artırmakta, bu da tuzun membrana tutunmasını güçleştirmektedir. 1°C'lik sıcaklık artışının %3 – 5 oranında tuz geçirgenliğini artıracağı kaydedilmektedir [126].

Sıcaklık artışı basınç ile de ters orantılı olacağından tesis kurulumunda bu değişkenler göz önünde bulundurulmalıdır. Çizelge 2. 3'de membran sistemlerde su arıtımı sürecinde besleme suyunun özelliklerinin hangi işletme parametrelerini etkilediği gösterilmiştir [125].

Çizelge 2. 3 Besleme Suyunun İYM Ve İBM Üzerine Etkisi

Parametre	Etki (parametre düzeyinde artış)	Yatırım Maliyeti	İşletme Maliyeti	Su Kalitesine Etki
Bulanıklık	Basınç Artar	Pompa Maliyeti Artar	Artar	Kalite Düşer
Sertlik	Basınç Artar	Pompa Maliyeti Artar	Artar	Kalite Düşer

Çizelge 2. 3 Besleme Suyunun İYM Ve İBM Üzerine Etkisi (Devamı)

Parametre	Etki (parametre düzeyinde artış)	Yatırım Maliyeti	İşletme Maliyeti	Su Kalitesine Etki
Sıcaklık	Basınç Artar	Pompa Maliyeti Artar	Artar	Kalite Düşer
Demir/Mangan	Basınç Artar	Pompa Maliyeti Artar	Artar	Kalite Düşer

Maliyet hesabında farklı yaklaşımlar bulunmaktadır. Yeraltı suyundan içme suyu arıtımı için yapılan bir değerlendirmede maliyet hesabı için ilgili eşitlik (2.10) verilmiş olup, hesaplamalar Çizelge 2. 4'de verilmiştir [127].

$$M = axQ^b \quad (2.10)$$

M: $/m³

Q: Debi (m³/gün)

a: Katsayıyı

b: Katsayıyı

Çizelge 2. 4 Yeraltı Sularından İçme ve Kullanma Suyu Üretiminde Maliyet Katsayıları

Proses ve Su Özellikleri	İşletme Maliyeti		Yaklaşık maliyet $/m³
	a	b	
TDS 1000 – TO – Kum Filtre	0,109	-0,045	0,109
TDS 1000 – NF – Kum Filtre	0,994	-0,037	0,994
TDS 1000 – TO – KF – 200 ppm çıkış	0,094	-0,045	0,094
TDS 1000 – TO – KF – 300 ppm çıkış	0,082	-0,045	0,082
TDS 1000 – TO – KF – 400 ppm çıkış	0,07	-0,045	0,07

Çizelge 2. 4 Yeraltı Sularından İçme ve Kullanma Suyu Üretiminde Maliyet Katsayıları (Devamı)

Proses ve Su Özellikleri	İşletme Maliyeti		Yaklaşık maliyet
	a	b	$/m³
TDS 2000 – TO – Kum Filtre	0,105	-0,033	0,105
TDS 2000 – TO – KF – 200 ppm çıkış	0,102	-0,033	0,102
TDS 2000 – TO – KF – 300 ppm çıkış	0,096	-0,033	0,096
TDS 2000 – TO – KF – 400 ppm çıkış	0,091	-0,033	0,091
TDS 5000 – TO – Kum Filtre	0,279	-0,070	0,279
TDS 5000 – TO – KF – 200 ppm çıkış	0,274	-0,070	0,274
TDS 5000 – TO – KF – 300 ppm çıkış	0,270	-0,070	0,270
TDS 5000 – TO – KF – 400 ppm çıkış	0,265	-0,070	0,265
TDS 10000 – TO – Kum Filtre	0,250	-0,038	0,250
TDS 10000 – TO – KF – 200 ppm çıkış	0,249	-0,038	0,249
TDS 10000 – TO – KF – 300 ppm çıkış	0,247	-0,038	0,247
TDS 10000 – TO – KF – 400 ppm çıkış	0,245	-0,038	0,245

Çizelge 2. 4'de görüleceği üzere işletme maliyetleri üretilecek su miktarı arttıkça düşmektedir. Yeraltı sularının kostik soda + Ozonlama + GAK metodu ile arıtımı 2 – 2,5 $/m³ oranında değişirken tesisin büyümesi ile birlikte bu maliyetler 0,75 $/m³ (<300.000 m^3) düzeyine inmektedir. Kostik soda ve naofiltrasyon metodu ile arıtım maliyetleri 1 – 1,5 $/m³ (<100.000 m3) ve Nanofiltrasyon ile arıtım maliyeti ise 0,5 – 0,025 $/m³ aralığında değişmektedir [128].

Tuzsuzlaştırma proseslerinde su özelliklerindeki değişiklikler işletme maliyetlerini önemli ölçüde değiştirebilmektedir. Tuz konsantrasyonununda meydana gelecek %10'luk azalma maliyeti de %7,8 oranında düşürebilmektedir [43].

ABD çeşitli bölgelerinde içme suyu eldesin için kullanılan ters ozmoz işletme maliyetleri Çizelge 2. 5 'de verilmiştir.

Çizelge 2. 5 TO Tesisleri Örnekleri ve Birim Su Maliyetleri

Yer	Yıl	Son Kullanım	Giderim	Maliyet ($/m$^{3)}$	
ABD / Lasara	2005	İçme Suyu	Yüksek	0,45	[129]
ABD / Inland Empire	2007	İçme Suyu	Yüksek	0,73	[130]
ABD / Doolittle	2008	İçme Suyu	Yüksek	0,31	[129]

Tüm maliyet analizleri için Tedaş'ın verilerinden faydalanılarak enerji birim fiyatı 0,09 $/kw olarak alınmıştır .

Basınç sürücülü sistemlerin yanı sıra tuzsuzlaştırma proseslerinde elektrik sürücülü sistemler de günümüzde yaygınlaşmaya başlamıştır. Söz konusu sistemlerde en bilineni hiç şüphesiz elektrodiyalizdir. Basınç ve elektrik sürücülü sistemlerin mukayesesine dair literatürde çeşitli çalışmalar da bulunmaktadır. Tunus'ta bulunan Gabes ve Zarzis suları ters ozmoz ve elektrodiyaliz sistemleri ile arıtılarak maliyet analizi yapılmıştır. Hedeflenen arıtım verimi WHO tarafından belirlenen 500 mg TDS/L limit değerine göre belirlenmiştir. Buna göre giriş suyu ve çıkış suyu iletkenlikleri ile maliyetleri Çizelge 2. 6'da gösterilmiştir.

Çizelge 2. 6 Gabes ve Zarzis Sularının TO ve ED ile Tuzsuzlaştırılmasında Maliyet

Su Kaynağı	Giriş İletkenliği	Çıkış İletkenliği	TO $/m^3	ED $/m^3
Gabes Suyu	4188	500 – 598*	0,81	0,53
Zarzis Suyu	8400	1000 – 1160*	1,09	1,05

*Elektrodiyaliz çıkış iletkenlikleri

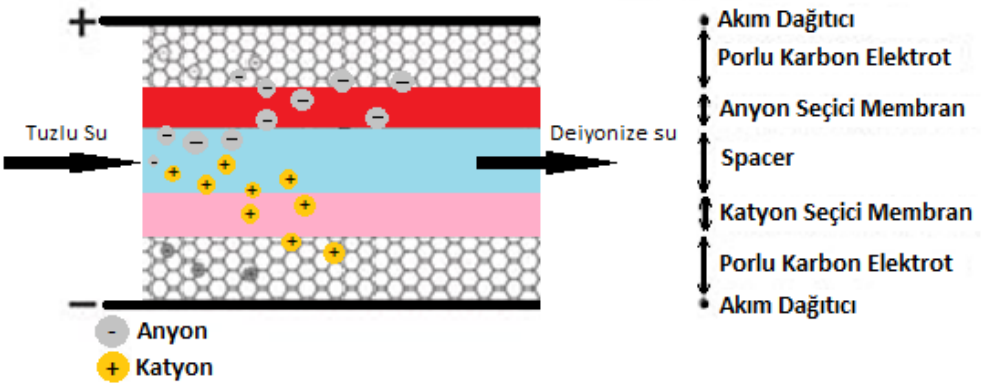
BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOT

3.1 Membran Kapasitif Deiyonizasyon - MCDI

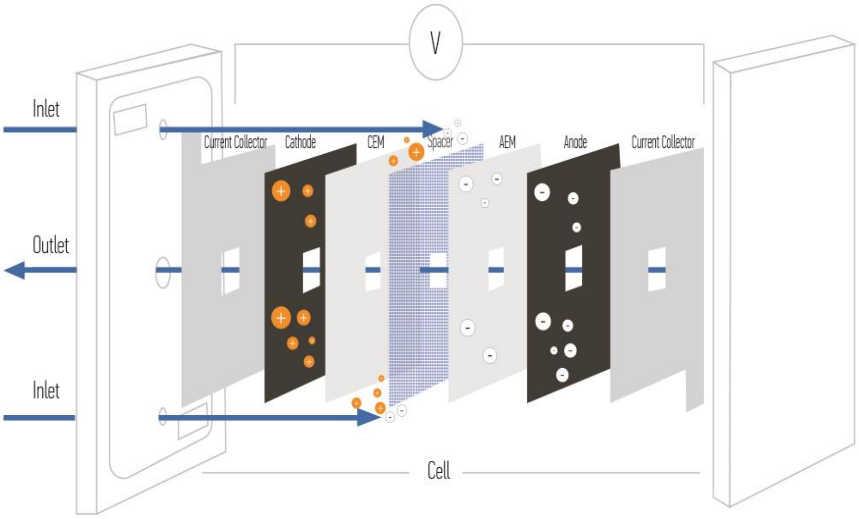
3.1.1 MCDI Materyalleri

Çalışmalarda Voltea marka MCDI cihazı kullanılmıştır. MCDI cihazına ait tek hücre şematik olarak Şekil 3. 1'de gösterilmiştir.



Şekil 3. 1 Tipik MCDI Prosesi Şematik Gösterimi

Voltea marka MCDI reaktörünün şematik görünümü ise Şekil 3. 2'de gösterilmektedir. İki elektrot arasına yerleştirilmiş PVC'den imal edilmiş 24 hücre birimi bulunmaktadır.



Şekil 3. 2 Voltea MCDI Cihazı Şematik Gösterimi

Her hücre bir akım dağıtımını sağlayan grafit (kalınlık δ = 250μm), porlu karbon elektrot (δe = 362 μm), anyon ve katyon seçici membrandan (Neosepta AM-1 and Neosepta CM-1, Tokuyama Co., Japan, δ≈ 130 μm) ve su akışının olduğu boşluğu sağlayan ayırıcıdan (δ = 115 μm) oluşmaktadır. Anot ve katot elektrotlar kimyasal olarak aynıdır. Elektrot direnci 1 (±0.2) $\Omega \cdot cm^2$, toplam elektrot yüzey alanı 2.7 m^2'dir. Anyon ve katyon seçici membranların dirençleri yaklaşık 2 Ωcm^2 'dir ve seçici geçirgenlikleri %90'nın üzerindedir.

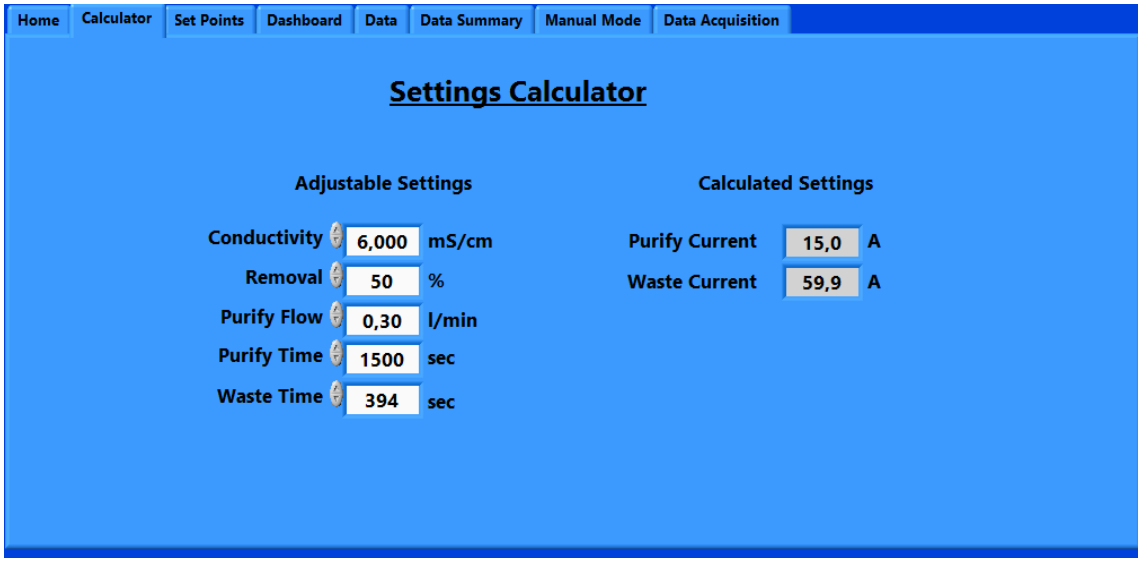
MCDI cihazında çeşitli parametrelerin çalıştırılma aralıkları Çizelge 3. 1'de verilmiştir.

Çizelge 3. 1 MCDI Prosesi Çeşitli Parametrelerin Çalışma Aralıkları

Parametre	Aralık
Akım (A)	0 – 60
Potansiyel (V)	0 – 2
Debi (L/dk)	0 – 2
Süre (Saniye)	Sınırsız.
İletkenlik (mS/cm)	0 – 30.000

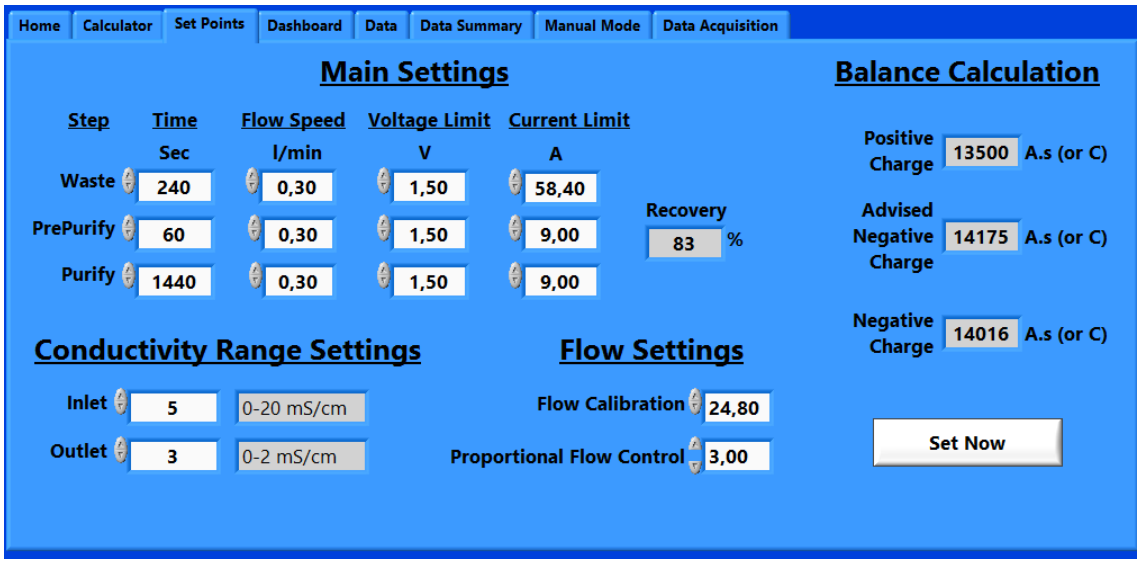
3.1.2 MCDI Çalışma Prensibi

MCDI cihazı "*arıtma*", "*ön hazırlık*" ve "*konsantre akım*" olmak üzere üç aşamalı otomatik ve manuel seçenekler ile işletilebilmektedir. Cihaza komut verilmesi ve veri geri bildirimi yazılım aracılığı ile yapılmaktadır. Otomatik modda, cihaz otomasyonuna ait hesaplama ekranında iletkenlik, debi, voltaj, istenen giderim verimi, arıtma süresi, desorpsiyon süresi gibi veriler girildikten sonra optimum akım hesaplaması yapılmaktadır. MCDI prosesine ait hesaplama yazılımı ekran görüntüsü Şekil 3. 3'de gösterilmiştir.



Şekil 3. 3 MCDI Prosesi Hesaplama Yazılımı Ekran Görüntüsü

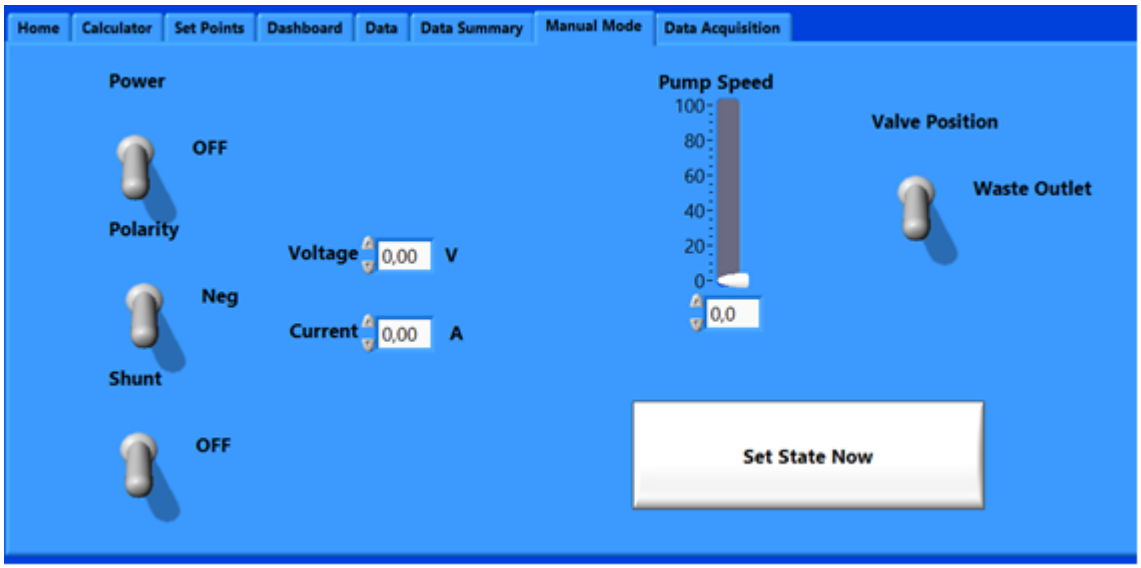
Arıtım süreleri, debiler ve bulunan akımlar cihazın komut sistemine girilerek cihaz çalıştırılmaktadır. Komut sistemine ait ekran görüntüsü Şekil 3. 4'de gösterilmiştir.



Şekil 3. 4 MCDI Prosesi Komut Yazılımı Ekran Görüntüsü

Otomatik mod elektrotlara tutunmuş olan iyonların desorpsiyonu anlamına gelen *konsantre akım* aşaması ile başlamaktadır. Bu aşamada 1L hacme sahip içinde 0,1µm por çapına sahip filtreden geçen su reaktöre pompalanmaktadır. Bu süreçte arıtılmak istenen su cihaz içine girmekte hem de desoprsiyon sonucunda elde edilen akım *konsantre akım* kanalı vasıtası ile cihazdan alınmaktadır. *Konsantre akım* aşamasında elektrot potansiyelleri bir sonraki sürece de zaman boyunca hazırlanmaktadır. *Konsantre akım* aşamasından sonra konsantre akımın reaktörü tamamen terketmesini ve *arıtım* aşaması için elektrotların potansiyellerini zamana bağlı olarak değiştiren *ön hazırlık aşaması* başlamaktadır. Bu aşamada *konsantre akım* aşamasında elektrot potansiyelleri tamamen değişmediği için bu süreç tamamlanırken aynı zamanda reaktör içinde muhtemel kalmış konsantre hem *konsantre akım* kanalı ile boşaltılmakta hem de düşük verimde arıtım başlamaktadır. Üçüncü aşama olarak *ön hazırlık* aşamasının ardından adsorpsiyon süreci olarak tanımlanabilecek *arıtma* aşaması başlamaktadır *Arıtma* aşamasında su kanalları otomatik olarak değiştirilerek arıtılan su kanalı ile alınmaktadır

Otomatik olmasının yanı sıra cihaz manuel olarak çalıştırılma esnekliğine de sahiptir. Şekil 3. 5'de de görüldüğü gibi çalışma modları ile birlikte voltaj, debi, akım gibi veriler anlık olarak kontrol edilebilmektedir. Akım kanalları da cihaz manuel çalışırken kontrol edilebilmektedir.



Şekil 3. 5 MCDI Prosesi Manuel Mod Ekran Görüntüsü

3.2 Sentetik Yeraltı Suyunun Hazırlaması

Türkiye'de ve dünyada özellikle sentetik yeraltı suyu hazırlanmasına yönelik literatür taraması yapılmıştır. Genel itibari ile hazırlanan sentetik sular çalışmanın yapılacağı bölgede bulunan gerçek yeraltı suyuna göre hazırlanmaktadır. Ancak yıl içinde yağışlar ve su rejimlerindeki değişiklikler ve yeraltı kayaç/toprak yapısındaki farklılıklar dolayısı ile yeraltı suyunun içeriği de çok büyük ölçüde değişebilmektedir. Bu sebeple model olarak kullanılabilecek bir yeraltı suyu hazırlamak mümkün olmamaktadır. Bu çalışmada temin edilecek gerçek yeraltı sularının da birbirinden farklı olacakları göz önünde bulundurularak suda bulunan iyonik içeriğin literatür taraması ile ortaya konması ve ortalama bir değerin belirlenmesi zorunlu hale gelmektedir. Yapılan bir çalışmada hazırlanan sentetik yeraltı suyu içeriğini ve bileşik miktarları 1mM $NaHC0_3$, 0.5mM $MgSO_4$, 0.5 mM $CaCl_2$ şeklinde verilmektedir [131].

Diğer bazı çalışmalarda hazırlanan sentetik yeraltı suyunun içeriği ise Çizelge 3. 2'de verilmektedir.

Çizelge 3. 2 Literatürde Hazırlanan Çeşitli Sentetik Yeraltı Suyu İçerikleri

Yeraltı Suyu İçeriği	Konsantrayon (mg/L) [132]	Konsantrayon (mg/L) [57]	Konsantrayon (mg/L) [133]
F-	3.25	4.5 – 6.85	0
Cl-	1083	10 - 150	154
SO_4^{2-}	215	0.1 - 1	319
NO_3^-	25		25
HCO_3^-	171	200 - 650	
Na^+	448		117
Ca^{2+}	127	100 - 150	87
Mg^{2+}	136	20 - 30	0

Dünyada ve Türkiye'de yapılan özellikle arsenik ve bor içeren sentetik yeraltı suları ve gerçek yeraltı suları incelenmiştir [134]. Bu çalışmalara dayanarak **Çizelge 3. 3**'de verilen özelliklerde yeraltı suları hazırlanmış, farklı konsantrasyonlarda arsenik ve bor ilave edilerek çalışmalar sürdürülmüştür.

Çizelge 3. 3 Sentetik Olarak Hazırlanan Yeraltı Suyu İçeriği

İçerik	Ca^{2+}	K^+	Mg^{2+}	Na^+	Cl^-	SO_4^{2-}
Konsantrasyon (mM)	3	0,5	1,5	5	10	2
Konsantrasyon (mg/L)	120	20	37	115	354,5	192

3.3 Yeraltı Sularının Tespiti ve Temini

Yeraltı sularının tespitinde öncelikle insani amaçlı tüketim amacıyla kullanılmaları göz önünde bulundurulmuştur. Diğer önemli kriter arsenik ve bor konsantrasyonlarının izin verilen limit değerlerin üzerinde olmasıdır. Bu limitler Çizelge 3. 4'de gösterildiği gibi İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik'e göre belirlenmiştir.

Çizelge 3. 4 İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik Limit Değerler

Parametre	Parametrik değer	Birim
Arsenik	10	µg/L
Bor	1	mg/L

Arsenik içeren yeraltı suyu Etimesgut (Ankara); Bor, Bağlum-Sirkeli (Ankara); Nitrat, Meriç (Edirne) temin edilmiştir.

3.4 Analizler

3.4.1 İyon analizleri

Bor ve Arsenik analizleri Endüktif Eşleşmiş Plazma (Inductively coupled plasma-ICP) cihazı ile yapılmıştır. ICP-MS katı ve sıvı örneklerde çok sayıda elementin hızlı, hassas ve doğru biçimde ölçülmesine olanak sağlayan bir analiz tekniğidir. ICP-MS – kütle spektrometrisi, örneklerin yüksek sıcaklıktaki bir plazmaya, genellikle argon gönderilerek moleküler bağların kırıldığı ve atomların iyonlaştırıldığı analitik bir tekniktir. Örnek, genel olarak bir solüsyon halinde örnek giriş sistemi aracılığıyla nebulizöre ve sprey odacığına gönderilir. 6000 ^{o}K sıcaklıkdaki plazma, örneği buharlaştırır ve iyonize eder. İyon akışı atmosferik basınçtan örnekleyici (sampler) ve süzücü (skimmer) kolonlar aracılığıyla yüksek vakumlu bir ortama gider. Sonra iyon akımı iyon lensleri aracılığıyla quadrupola odaklanarak kütle filtresine yönlendirilir. İyonlar kütle spektrometrede kütle yük oranına göre ayrılırlar ve dedektör tarafından ölçülürler.

Ca^{+2}, Mg^{+2}, Na^{+}, K^{+}, SO_4^{-2}, Cl^{-}, F^{-} analizleri için standart metotlar kullanılmıştır.

3.4.2 Fiziksel Analizler

pH ölçümü için Thermo Orion 5 Star pHmetre, sıcaklık için Thermo Orion multiparametre kullanılmıştır.

3.4.3 Maliyet Analizi

MCDI ile sentetik yeraltı suyunun ve gerçek yeraltı suyunun arıtılmasında işletme aşamasında elde edilen verilere dayanarak maliyet analizi yapılmıştır. Güç sarfiyatının hesaplanmasında Eşitlik (3.1) kullanılmıştır.

$$Enerji\ Tüketimi = \left(\frac{kWsaat}{m^3}\right) = \frac{Voltaj\ x\ Akım}{Debi} \tag{3.1}$$

Enerji tüketiminin maliyete yönelik bedele çevrilmesinde Türkiye Elektrik Dağıtım A.Ş. tarafından belirlenen fiyat olan 38,87 krş/kW, ABD Doları cinsinden 0,09 $/kW kullanılmıştır.

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 MCDI Optimizasyonu

CDI Optimizasyon çalışmaları kapsamında Y.T.Ü. Çevre Mühendisliği Bölümü İçme Suyu Arıtma Laboratuvarında bulunan Voltea marka Membran Kapasitif Deiyonizasyon Cihazı ile otomatik modda *arıtma* süresi, art arda döngü durumu ve kapasitesi, voltaj, debi, *ön hazırlık* gibi parametrelerin optimizasyonu yapılmıştır.

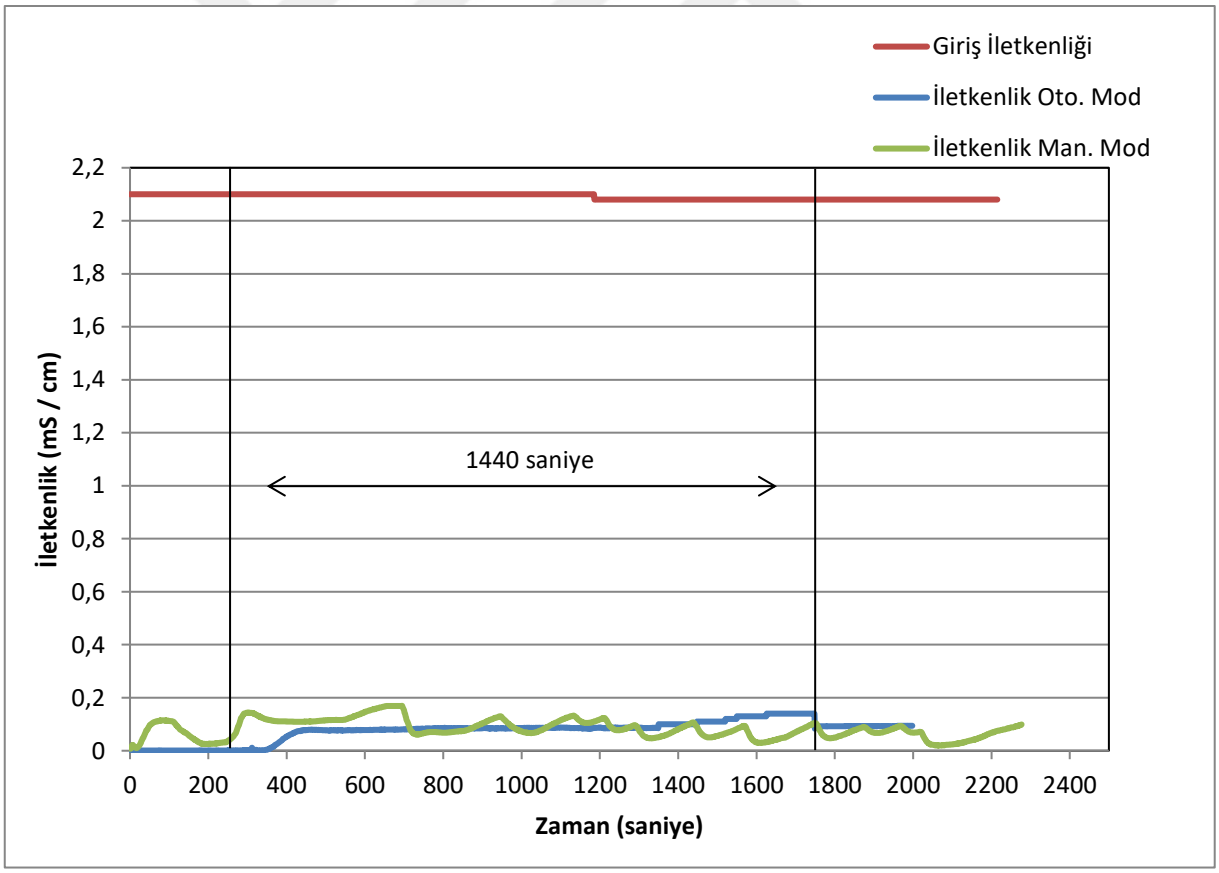
Otomatik kullanımda cihazda arıtılacak olan suyun iletkenliği cihaz hesaplama ekranına girilmiş, seçilen arıtım süresi karşılığında sorpsiyon ve desorpsiyon için akımlar üretilmiştir. Hesaplama giriş iletkenliği, istenen giderim verimi, debi, sorpsiyon ve desorpsiyon sürelerini girdi olarak kullanmaktadır.

Cihazın kapasitesi ilk olarak elektrot materyaline ve yüzey alanına bağlı olup, daha sonra temas süresi (debi), potansiyel ve akıma bağlıdır. Söz konusu unsurlara bağlı olarak elektrotların bir doygunluk sınırı oluşmaktadır. Elektrot değerleri sabit olmak üzere akım ve potansiyelin değiştirilebilmesiyle sürekli arıtım süresinin belirlenmesi mümkün olmaktadır. Su geri kazanım oranının yüksek tutulabilmesi amacıyla çalışmada en uygun minimum debi 0,3 L/dk (reaktör hacmi) olarak sabit tutulmuştur. Konsantre akımın ve arıtılmış suyun kendilerine ait döngü adımlarında aynı boşlukta toplanmaları sebebiyle kendi adımlarında reaktörün tamamen boşaltılması arıtma verimliliği için önemlidir. Reaktör hacminin 0,3 L olması 60 saniyelik bir ön hazırlık aşamasında konsantre akımın reaktör boşluğundan bertaraf edilmesini sağlamıştır. Su iletkenliği değişse bile uygulanan potansiyel ve özellikle akımda değişiklik yapılabilmesi dolayısıyla arıtma süresinde değişiklik yapılması gerekmemiştir. Desorpsiyon esnasında su geri kazanım oranının artırılması amacı ile elektrotlara maksimum çalışma akımı

olan 60 A verilmiştir. Çalışmalar 2.000 µS/cm NaCl çözeltisi kullanılarak sürdürülmüştür.

4.1.1 MCDI Otomatik ve Manuel Modların Karşılaştırılması

MCDI cihazı otomatik ve manuel modlarda karşılaştırmalı olarak performansının tespiti ve akım üretim modelinin iyileştirilmesi için çalıştırılmıştır. Bu aşamada elektrotların optimum işletme süreleri de tespit edilmiştir. Şekil 4. 1'de görüldüğü gibi otomatik modda yapılan çalışmada özellikle çıkış suyu kalitesi adsorpsiyonun 1200. saniyesinden sonra bozulmaya başlamıştır. Anlık su üretimi için bu bozulma önemli olabilir fakat genel arıtım verimi %96'nın üzerindedir. Sudan anlık iletkenlik giderim veriminin %95'in altına düştüğü adsorpsiyon süresi 1400. Saniye olarak bulunmuş ve otomatik modda çalışma durdurulmuştur. CDI çalışmalarında tipik olarak kullanılan potansiyel 1 – 1,2 V aralığındayken MCDI için tipik değer 1,5 V düzeyindedir. Bu çalışmanın başlangıcında da arıtım 1.5V ile gerçekleştirilmiştir.

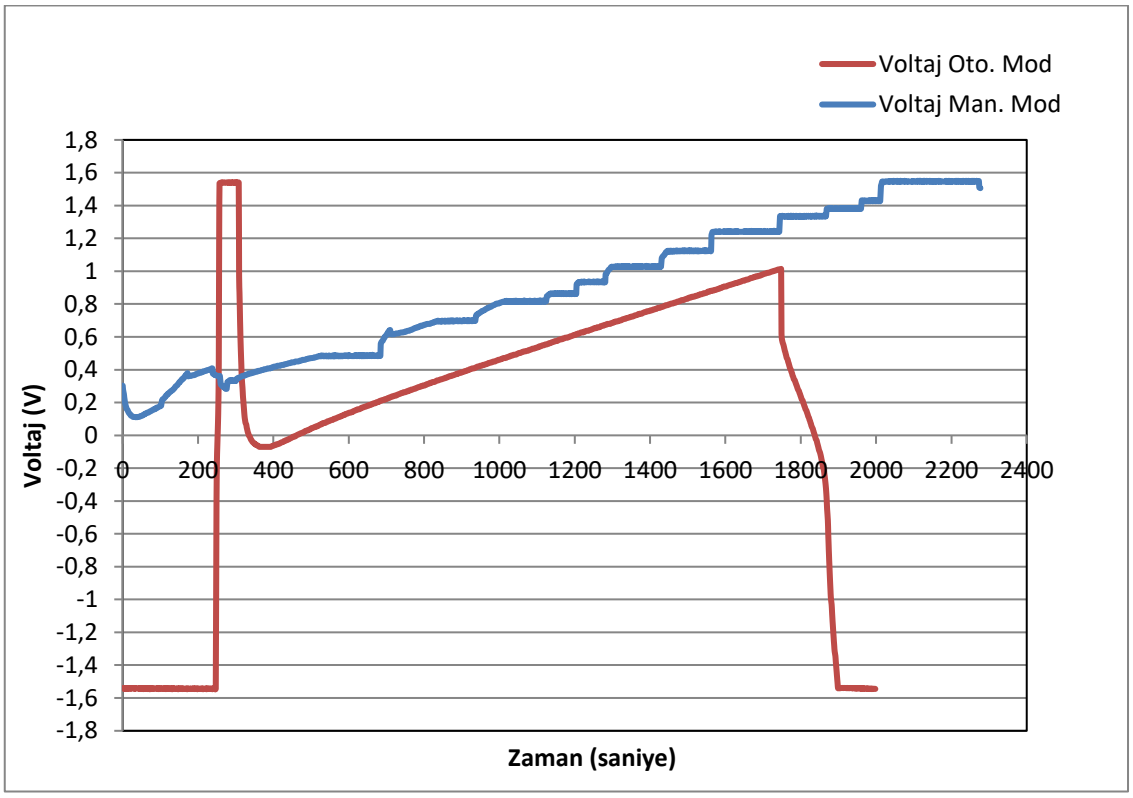


Şekil 4. 1 Otomatik ve Manuel Modda Giriş ve Çıkış iletkenlik Değerleri

Su geri kazanımının maksimum olması için izin verilen *konsantre akım için* akım değeri

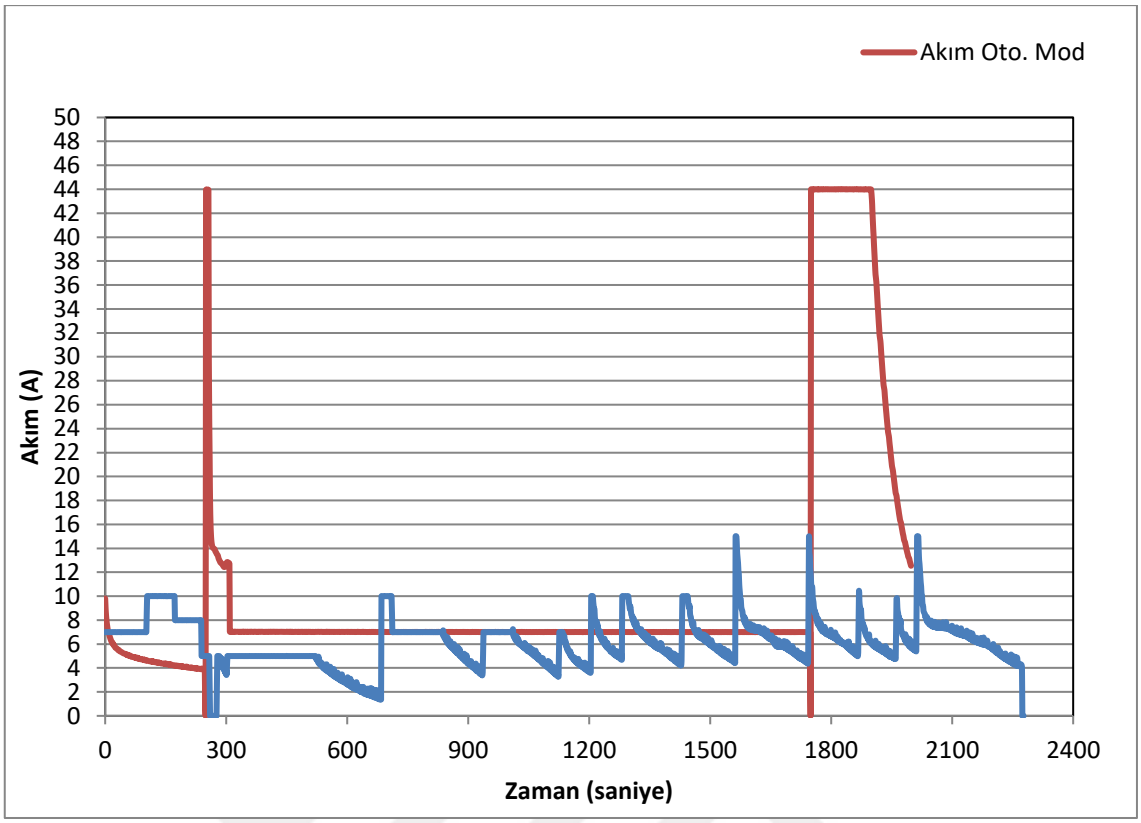
MCDI cihazın maksimum üretebileceği 60 A tercih edilmiştir. Optimizasyon çalışmasında *konsantre akım* süresi olarak 60 A'e karşılık gelen 240 saniye kullanılmıştır.

Manuel mod çalışmasında ise giderim verimi %95'in altına düştüğü anda voltaj ve buna bağlı olarak akım yükseltilmiştir. Bu sebeple Şekil 4. 2'de görüleceği üzere arıtılmış su giderim verimleri anlık olarak değişmektedir.



Şekil 4. 2 Otomatik ve Manuel Modlarda Voltaj Değişimi

Ekonomik bir arıtımın gerçekleşmesi için Şekil 4. 2'de görüldüğü gibi potansiyel 1,6 V'a kadar çıkarılmıştır. Fakat yaklaşık olarak 1800. saniyede elektrotların dolması sebebiyle şekil 3'de görüldüğü gibi akım iletilememiş ve çıkış suyu kalitesi bozulmaya başlamıştır.



Şekil 4. 3 Otomatik ve Manuel Modlarda Akım Değişimi

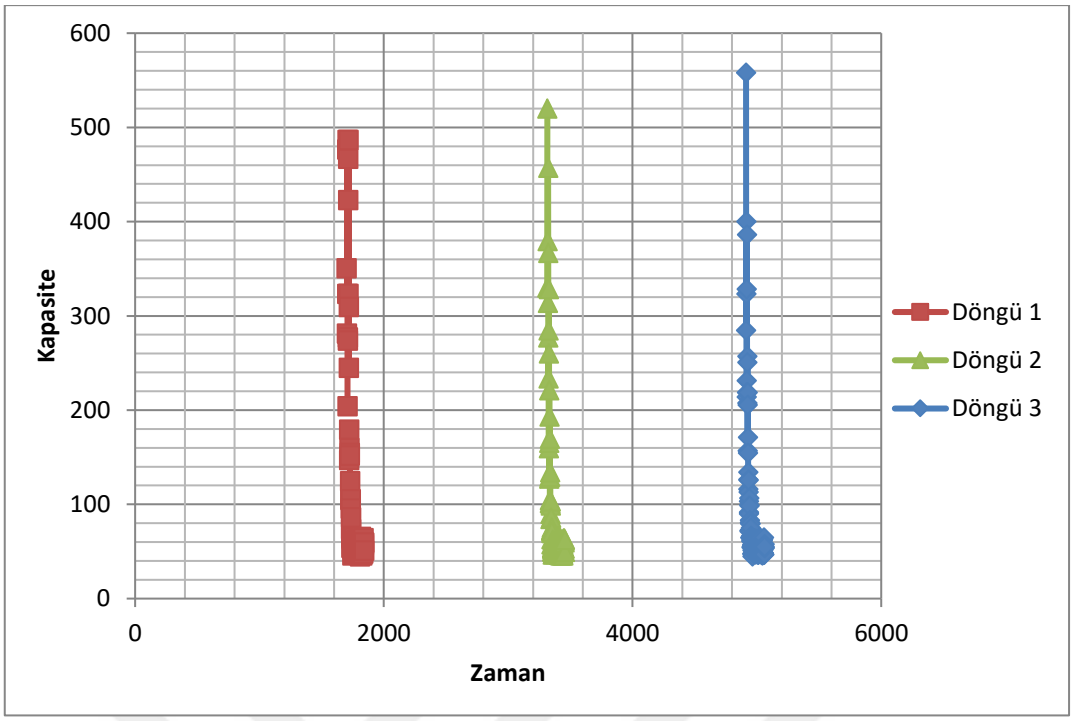
Otomatik modda voltaja karşılık akım üretimi stabildir. Voltaj kapasitenin belirlenmesinde önemli bir parametredir. Elektrot gözeneklerinin iyonlar tarafından doldurulması sebebiyle akım düşmeye başlar. Buna karşılık voltajın artırılması ile akım da bir düzeye kadar artırılabilir. Manuel modda ise iletkenlik giderimi üzerinden gözlem yapılmış, verim %95'in düzeyine düştükçe Şekil 4. 2'de görüldüğü gibi voltaj yükseltilmiştir. Şekil 4. 3'de görüldüğü gibi arıtma süresi boyunca akımın yükselme ve düşme eğrileri, elektrot kapasitesinin kullanıldığı ve artık akımın iletilemediği anlamına gelmektedir. Bu durumda akımın yeniden istenen düzeye yükseltilmesi için voltaj artırılmıştır.

Çizelge 4. 1 Otomatik Ve Manuel Modlarda MCDI Performans Verileri

Döngü Bilgisi		Otomatik Mod	Manuel Mod
Ortalama Giderim	%	98	98
Giriş Debisi	l/dk	0,3	0,3
Ortalama Akım	A	7,1	6,1
Desorpsiyon Akımı	A	20	-
Ortalama Potansiyel	V	0,5	0,9
Desorpsiyon Potansiyel	V	-1	-
Su Geri Kazanımı	%	79%	100
Giriş İletkenliği	µS/cm	2100	2100

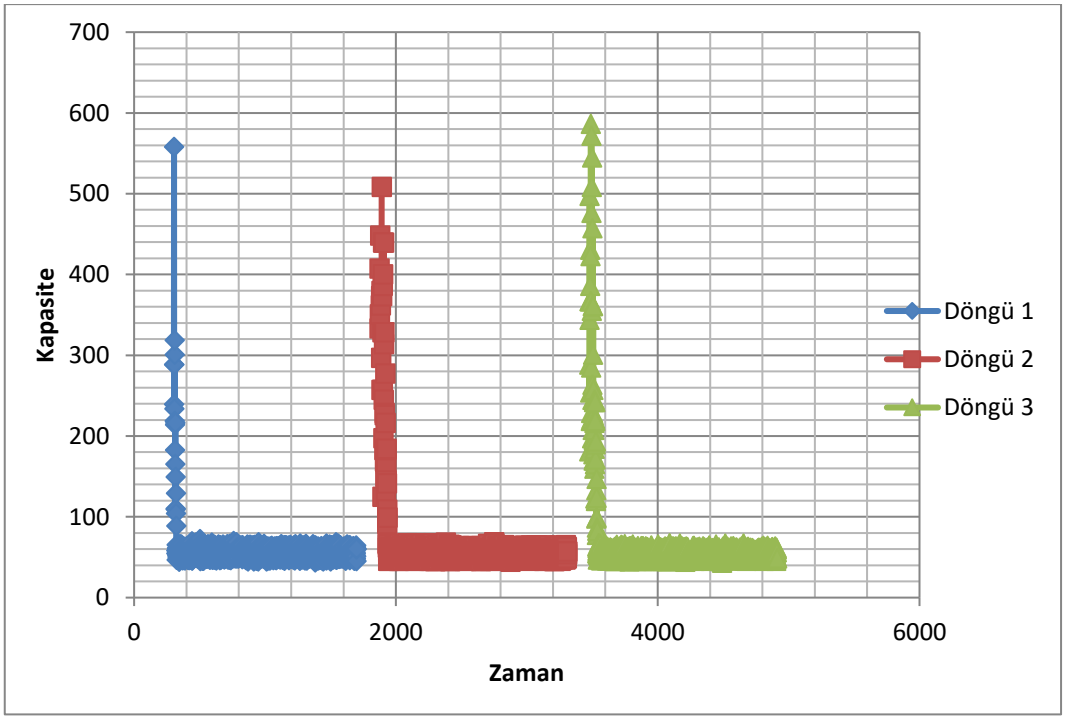
Otomatik ve manuel modlarda yapılan çalışmalarda elde edilen giderim verimleri, girdi parametreleri ve enerji sarfiyatları Çizelge 4. 1'de gösterilmiştir. Buna göre otomatik modda sadece su arıtımı için enerji sarfiyatı yaklaşık 2 mS/cm iletkenlikteki tuzlu su çözeltisi için 0,26 kWsa/m^3, manuel modda ise 0,39 kWsa/m^3'tür. *Konsantre akım* aşaması için elektrotlardan iyonların enerji kullanılarak boşaltılması ekstra maliyet getirmektedir. Bunun yanında manuel modda desorpsiyon aşamasının da uzun olacağı göz önünde bulundurulursa otomatik modun arıtma işlemleri için daha uygun olduğu söylenebilir. Dolayısı ile cihaz yazılımının çalışma boyunca kullanılması planlanmıştır.

Daha önce ifade edildiği gibi CDI prosesi adından da anlaşılacağı üzere bir yüksek yüzey alanına sahip elektrotlar üzerinde belirli bir potansiyel ve sağlanan akımla meydana getirilen kapasite ile işletilmektedir. Söz konusu kapasitenin elektrot yüzey alanının, potansiyelin artırılması veya akım üzerinde yapılacak değişikliklerle (akım ile potansiyel arasındaki ilişki) artırılabileceği ortadadır. Elektrotların belirli bir potansiyel ile şarj edildiği (+/- 1,5 V) düşünülürse sabit bir kapasitans değerinin de olduğu ve cihazın bu model üzerine programlandığı söylenebilir. Laboratuvar çalışmalarında 2000 – 2500 µS/cm iletkenlik değerleri için kapasitans değerleri okunmuş ve desorpsiyon için Şekil 4. 4 ve adsorpsiyon için Şekil 4. 5 belirtilen veriler elde edilmiştir.



Şekil 4. 4 Konsantre Akım Aşamasında Kapasite

Desorpsiyon sürecinde kapasitans değişimi Şekil 4. 4'de görülmektedir. Kutup değişimleri dolayısı ile kapasitans değerleri başlangıçta sonsuz değerinden sabit bir değere yönelmektedir. Bu değerin 55 – 65 pF arası değiştiği görülmektedir.

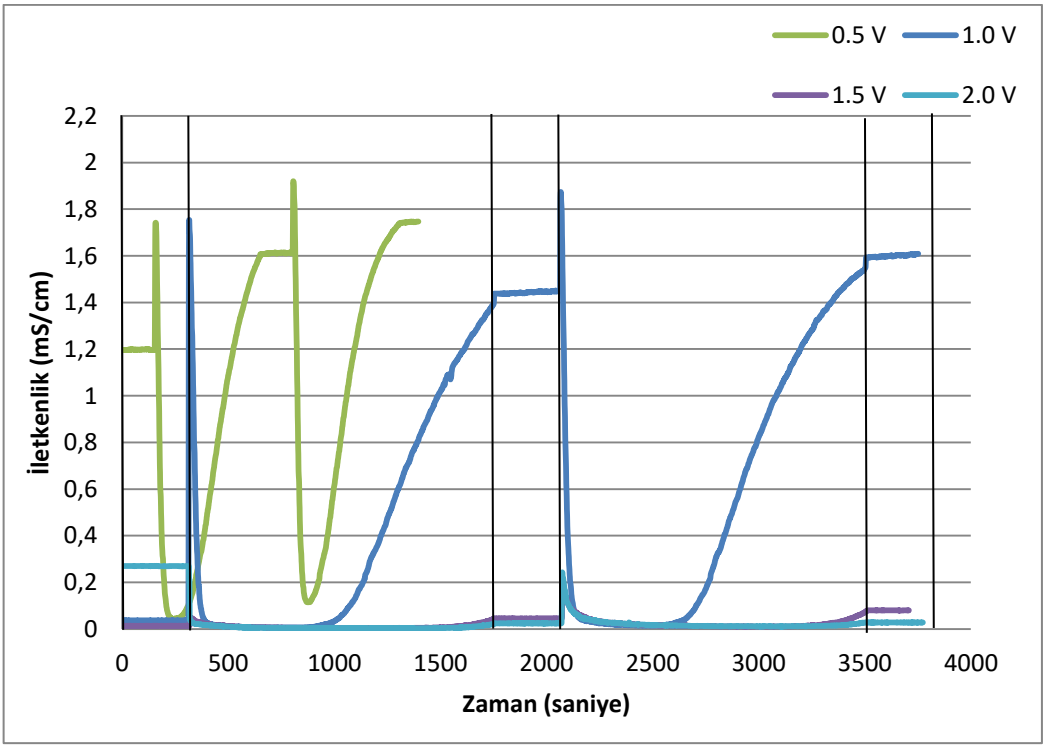


Şekil 4. 5 Arıtım Aşamasında Kapasite

Şekil 4. 5'de görüldüğü gibi desopsiyon sürecine benzer olarak adsorpsiyon ve desorpsiyon kapasiteleri aynıdır. Sistemin kapasite değeri sonsuz bir değerden 55 – 65 pF düzeyine inmekte ve bu değerler arasından sabit olarak seyretmektedir. Kapasitans voltaj tarafından değiştiğinden aynı konsantrasyon yüklemesi için aynı kapasitans değerleri ortaya çıkar. Sonuç olarak optimizasyon çalışmalarında söz konusu kapasitans sabitesinin sürekliliğini gözlemek esas olarak alınmıştır.

4.2 Potansiyel, Ön Arıtım Süresi ve Sürekli Döngü Optimizasyonu

MCDI cihazında üretilen akımlar için en uygun potansiyelin bulunması amacıyla 2 döngüde 0,5; 1,0; 1,5; ve 2,0 V ile çalışmalar yapılmıştır. Yaklaşık olarak 2 mS/cm iletkenliğe sahip su ile 0,3 L/dk debi kullanarak sürdürülen çalışamalarda 1,0; 1,5; ve 2,0 V için *konsantre akım* aşamasında maksimum akım 60 A, *ön hazırlık* ve *arıtım* aşamaları için cihazın hesaplama programında üretilen akımlar kullanılmıştır. Bu değerlerde daha önce elde edilen verilere göre *konsantre akım* aşaması 250 saniye, *arıtım* aşaması 1440 saniye ve *ön hazırlık* aşaması 60 saniye olarak sabitlenmiştir. 0,5 V potansiyel için elektrot kapasitesinin hızla azalacağı düşünüldüğünden durum tespiti amacıyla aynı akımlarda *konsantre akım* süresi 90 saniye, *ön hazırlık* 60 saniye ve *arıtım* aşaması 500 saniye süreyle yapılmıştır.



Şekil 4. 6 Farklı Voltaj Değerlerinde Giderim Verimi Değişimi

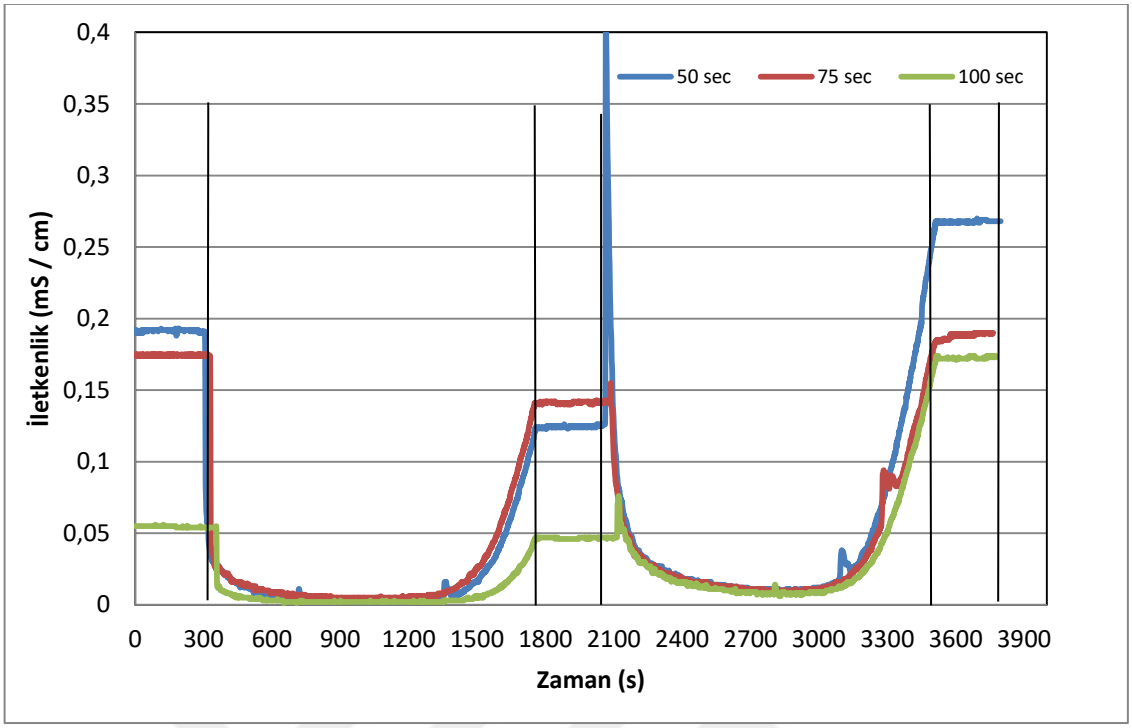
Şekil 4. 6'da görüldüğü gibi 0,5 V potansiyel ile istenen verime (%95) ulaşılamamaktadır. 1,0 V ile sürdürülen çalışmada ise istenen verimde su üretimi yalnızca 700 saniye boyunca üretilebilmiştir. Çalışmada elde edilen ve Çizelge 4.2'de sunulan sonuçlara göre 1,5 V ve 2,0 V ile yapılan çalışmalarda verimin yüksek olduğu (%98) ancak 1,5 V ile yapılan çalışmanın daha ekonomik olacağı Çizelge 4. 2'de görülmektedir. MCDI cihazının anlık istenen verimde su üretim performansının da mühim olduğu kabul edilirse işletme süresince ortalamadan bağımsız olarak çıkış iletkenliğinin 0,1 mS/cm altında kalması uygun olacaktır.

Çizelge 4. 2 Farklı Voltaj Değerlerine Göre Parametrelerde Değişim

Döngü Bilgisi		0,5 V	1,0 V	1,5 V	2,0 V
Giderim Verimi	%	55	74	98	98
Akım (arıtım)	A	4,5	6,4	7,5	9,3
Akım (konsantre akım)	A	14,6	23,3	29,9	33,3
Voltaj (arıtım)	V	0,46	0,98	1,53	1,84
Voltaj (konsantre akım)	V	-0,46	-0,85	-1,09	-1,36
Su Kazanım Oranı	%	70	77	83	83
Giriş Suyu EC	µS/cm	2.007	2.016	2.009	2.015

4.3 Optimum Ön Arıtım /Elektrot Hazırlık Süresi Tespiti

Reaktör hacminin 0,3L olması dolayısı ile reaktörün tam karışımlı reaktör kabulü ile boşaltılması için minimum 0,3L/dk debide 1 dk'ya ihtiyaç duyulacaktır. Bu sebeple süre ve voltaj optimizasyonlarında *ön hazırlık* olarak adlandırılan ön hazırlık süreci 60 saniye olarak tutulmuştur. Bu aşamada reaktörün boşaltılmasının yanı sıra elektrot yükleri de aşamalı olarak değiştirilmektedir. Böylece hem konsantre akım atık kanalında deşarj edilmekte hem de elektrotların potansiyelleri kademeli olarak değiştirilerek arıtım süreci başlamaktadır. Bunun avantajı *arıtım* aşamasının başlaması ile istenen kalitede suyun anlık olarak üretilmesidir. Fakat söz konusu aşamada sürenin uzatılması aynı zamanda wasting süresinin uzaması olarak kabul edilebilir. Dolayısı ile burada bertaraf edilen su atık kısmına pompalandığı için su kazanım oranı da düşmektedir. En uygun ön arıtım süresinin tespiti için yaklaşık 2 mS/cm iletkenlik değerine sahip çözeltinin arıtıldığı çalışmalarda 50, 75 ve 100 saniye süreleri için deneyler yapılmıştır.



Şekil 4. 7 Ön Hazırlık Süresine Göre Verim Değişimi

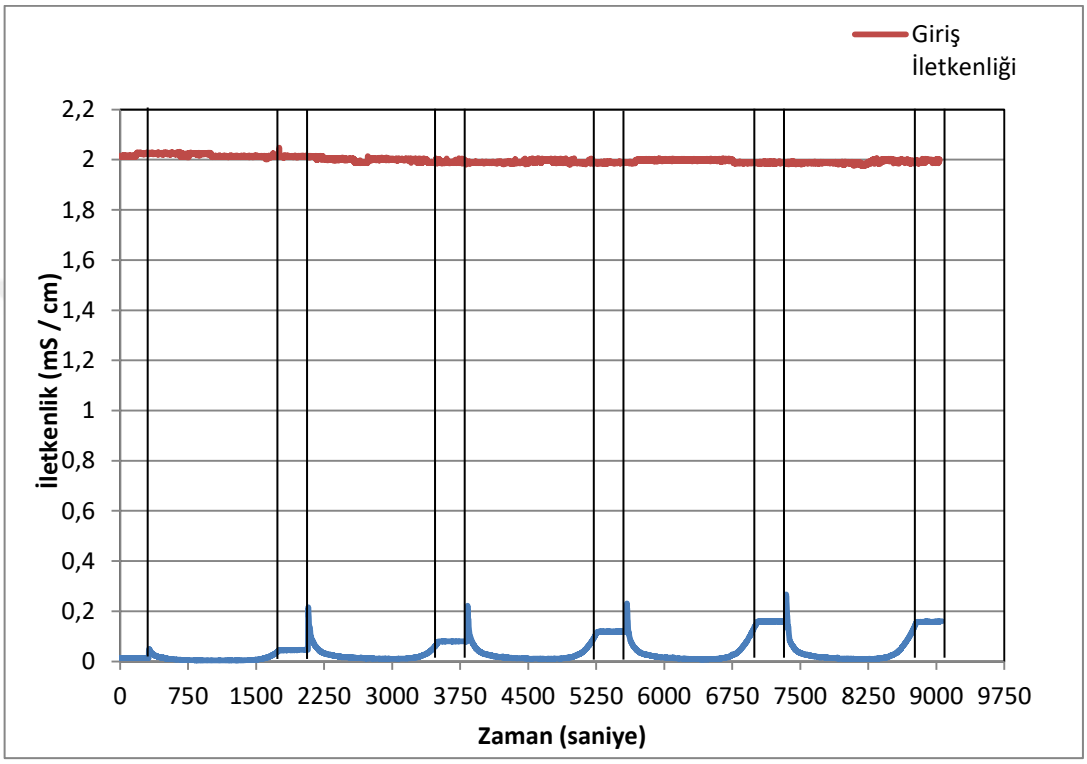
Şekil 4. 7'de görüldüğü üzere 50 saniye ön hazırlık özellikle ikinci tur arıtım aşamasında da fark edileceği gibi bir önceki döngüde deşarj edilemeyen konsantre dolayısı ile elektrotların hızlı dolmasına neden olmuştur. 75 saniye ön arıtım için alınan sonuçlar ile 100 saniye ön arıtım işlemi neticeside alınan sonuçlar benzerdir. 60 saniye ön hazırlık aşaması ile yapılan çalışmalarda enerji tüketiminin düşük ve akım verimliliğinin yüksek olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 4. 3). Bu sebeple çalışmalar boyunca *ön hazırlık* aşamasında 60 saniye kullanılmıştır.

Çizelge 4. 3 Farklı Ön Hazırlık Değerlerine Göre Parametrelerde Değişim

Döngü Bilgisi		50 saniye	60 saniye	75 saniye	100 saniye
Giderim Verimi	%	98	98	98	99
Ortalama Akım (*arıtım*):	A	7,9	7,5	8,0	7,9
Ortalama Akım (*konsantre akım*):	A	30,4	29,9	31,1	29,1
Ortalama Voltaj (*arıtım*)	V	1,50	1,53	1,52	1,53
Ortalama Voltaj (*konsantre akım*)	V	-1,04	-1,09	-1,06	-1,09
Su Kazanım Oranı	%	85	83	82	78
Giriş Suyu EC	µS/cm	1.999	2.009	1.999	1.995

4.4 Sürekli Döngü Optimizasyonu

İşletme süresi, voltaj ve ön hazırlık optimizasyonu neticesinde 2 mS/cm iletkenliğe sahip su ile MCDI cihazı sürekli modda çalıştırılmış ve bu çalışmanın beş döngülük kısmı Şekil 4. 8'de gösterilmiştir.



Şekil 4. 8 MCDI Prosesinde Sürekli Döngü Durumu

%95 verim elde etmek için 1,5 V potansiyel, 0,3L/dk debi, 1440 saniye *arıtım*, 60 saniye *ön hazırlık* ve 250 saniye *konsantre akım* aşamaları süreleri sabit tutularak sürdürülen çalışmada özellikle 1350. saniyeden sonra arıtılmış su kalitesi giderim verimine göre %99'dan %95'e kadar düşmektedir. Fakat 1350. Saniyedeki %95'lik verime kadar olan düşüş toplam üretilen su kalitesinde büyük değişikliklere neden olmamaktadır.

Çizelge 4. 4 Arıtma ve Konsantre Akım Aşamaları Başlangıç İletkenlik Değerleri

Döngü Bilgisi	Desorpsiyon Sonrası Başlangıç Değeri mS/cm	Sorpsiyon aşamasında Ulaşılan Max Değer mS/cm
1.Tur	0.01	0.04
2.Tur	0.22	0.08
3.Tur	0.22	0.12
4.Tur	0.23	0.16
5.Tur	0.27	0.16

Elektrotların arıtma kapasitelerinin çalışma sonuna doğru düşmesi büyük ölçüde desorpsiyon sonunda reaktörün temizlenememesi ve ön hazırlık aşamasının yetersiz gelmesi sebebiyledir. Çizelge 4. 4'de de görülebileceği gibi 3. tur ve sonrasında desorpsiyon sonrası temizlik aşamasında nispeten aynı verimin sağlandığı söylenebilir. Sorpsiyon aşaması sonunda çıkış suyu iletkenlikleri de buna bağlı olarak yükselme trendlerini yitirmişlerdir.

4.5 MCDI ile Arsenik Giderimi

4.5.1 Arsenik Giriş Konsantrasyonunun Giderim Verimine Etkisi

MCDI sistemi ile arıtma işleminde arsenik giderimine giriş konsantrasyonunun etkisini belirlemek amacıyla 50 – 2000 µg/L arasında farklı konsantrasyonlarda arsenik içeren sentetik sular deneysel çalışmalar yürütülmüştür. İyonların elektrotlara göçünde iyon şiddeti bir sürücü kuvvet etkisi oluşturmaktadır. Çizelge 4. 5'de gösterildiği gibi arsenik konsantrasyonunun artması ile giderim veriminde artışın olduğu, bu artışın iyon şiddetinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

WHO tarafından belirlenen sınır değerin 10 µg/L olduğu göz önünde bulundurulursa, limit değerlerin altına yalnızca 100 µg/L arsenik konsatrasyonunda %93,69 arıtım verimi ile ulaşılabilmiştir.

Çizelge 4. 5 Farklı Arsenik Konsantrasyonlarında Giderim Verimi

Giriş Konsantrasyonu µg/L	**Giderim Verimi %**
50	91
100	93,7
200	93,9
300	94,9
400	95,6
500	96,2
750	97,6
1000	97,9
1500	98,3
2000	98,8

4.5.2 Farklı İyon Konsantrasyonlarının Arsenik Giderimine Etkisi

Farklı iyonlarla yapılan araştırmalarda da arsenik konsantrasyonunun limit değerin altına düşürülebildiği 100 µg/L konsantrasyonu kullanılarak çalışmalar sürdürülmüştür.

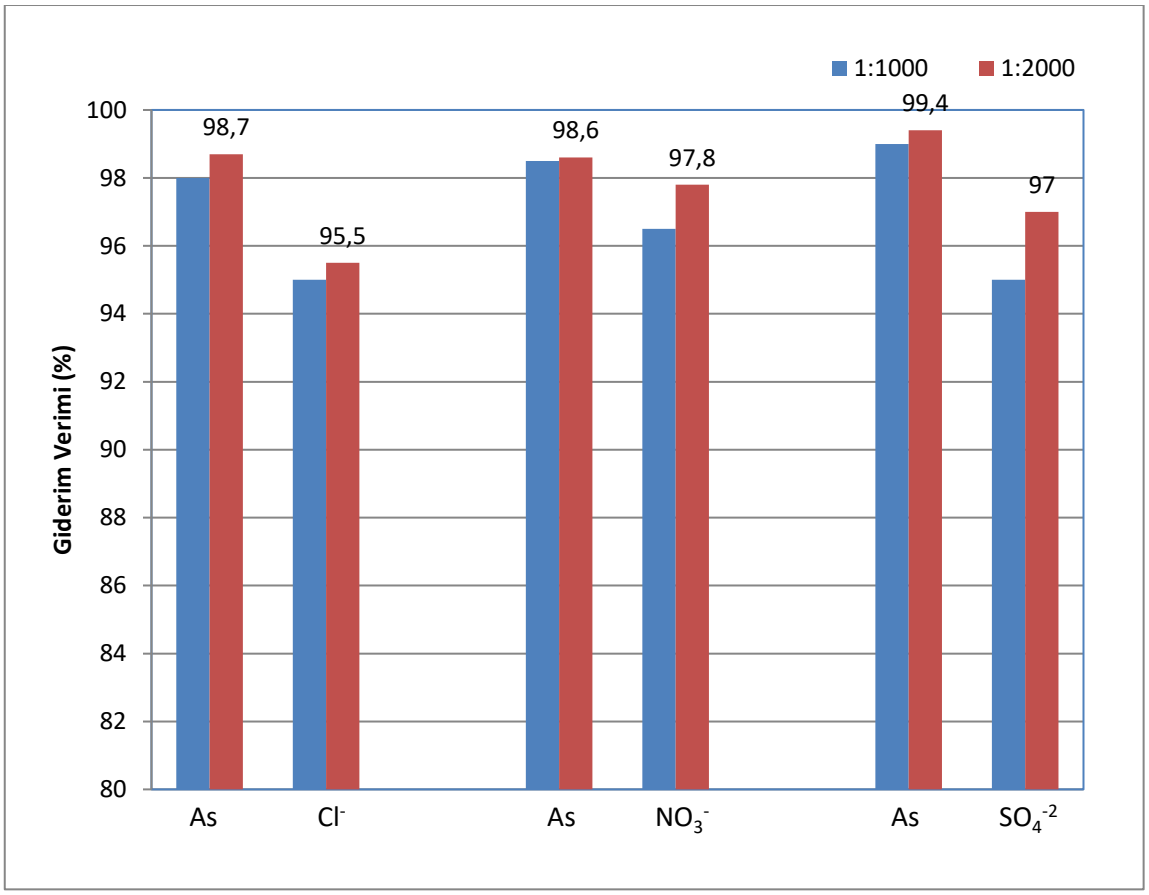
As:Cl^-, As:SO_4^{2-} ve As:NO_3^- çözeltileri 1:1000 oranında hazırlanmış, tek değerlikli ve çift değerlikli iyonların arsenik giderim verimi üzerindeki etkileri tespit edilmiştir. Benzer çalışma As:Cl^-:NO_3^-:SO_4^{2-}, 1:1000:1000:1000 oranında hazırlanarak yürütülmüştür.

As:Cl^-, 1:1000 ve 1:2000 oranında hazırlanan çözeltilerle yapılan çalışmada As giderimi şekilde görüldüğü gibi sırasıyla %98 ve %98,7; Cl^- giderim verimleri ise sırasıyla %95 ve %95,5 olmuştur. Daha önce yapılan çalışmada As, MCDI ile %93,7 oranında arıtıldığı ifade edilmişti. Farklı iyonlar ile yapılan çalışmada çözeltinin iyon şiddetinin artması ile As ve Cl^- iyonlarının giderim verimlerinin de arttığı görülmüştür.

As:NO_3^- oranının 1:1000 ve 1:2000 olduğu çözeltilerle sürdürülen çalışmalarda ise As giderim verimi sırasıyla %98,5 ve %98,6; NO_3^- için giderim verimleri %96,5 ve %97,8 olarak tespit edilmiştir.

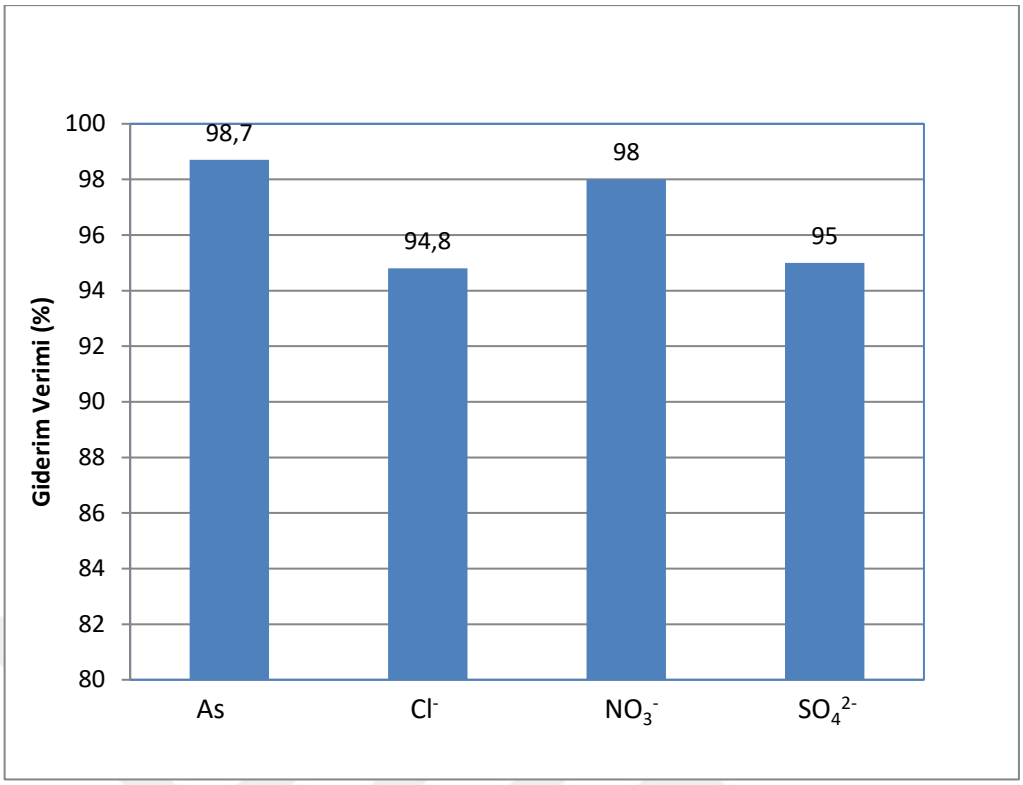
1:1000 ve 1:2000 oranlarında As:SO_4^{2-} çözeltirleri ile yapılan çalışmalarda ise As giderim verimleri sırasıyla %99,1 ve %99,4; SO_4^{2-} giderim verimleri ise sırasıyla %95 ve %97 olmuştur.

İyon giderim verimlerinin detaylı karşılaştırması Şekil 4. 9 verilmiştir.



Şekil 4. 9 Farklı Konsantrasyonlarda İyon Giderim Verimleri

100 µg/L arsenik konsantrasyonuyla As:Cl^-:NO_3^-:SO_4^{-2} (1:1000:1000:1000) oranında hazırlanan çözelti ile sürdürülen çalışmalarda Şekil 4. 10'de gösterildiği gibi giderim verimleri sırasıyla %98,7; %94,8; %98; %95 şeklinde olmuştur.



Şekil 4. 10 1:1000:1000:1000 Oranında İyon Giderim Verimleri

İyonların sulu iyonik yarıçapları elektrotlara hareketlerinde oldukça önemlidir. Sulu iyonik yarı çapı küçük olan iyonların daha hızlı göç edecekleri kaydedilmiştir [24]. Bu durumda yukarıda belirtilen sonuçlar göz önüne alındığında As iyonlarının yakın giderim verimlerinde arıtıldığı görülmektedir. Çözeltide iyon şiddetinin artması ile As iyonlarının gideriminde de küçük artışlar gözlenmektedir.

Çalışmaların yapıldığı CDI sistemi sürekli su üretimi yapmaktadır ve teorik reaktör bekletme süresi 1 dk ile sınırlandırılmıştır. Yukarıda belirtildiği gibi iyonlar sulu iyonik yarı çaplarına göre birbirleri ile rekabet etmektedir. Öncelikle Cl^- ve NO_3^- iyonları elektrotlara kabul edilmektedir. Fakat zamanla çift değerlikli iyonların tek değerlikli iyonlarla yer değiştirdiği belirtilmektedir [19]. Sentetik çözeltilerle yapılan çalışmada As > NO_3^- > SO_4^{2-} > Cl^- sıralamasının olduğu görülmektedir. Fakat bu sıralama iyon konsatrasyonlarına ve iyonların birbiri ile rekabetine göre değişebilir.

4.5.3 Sentetik Yeraltı Suyundan Arsenik Giderimi

Çizelge 3. 3'e göre hazırlanan sentetik yeraltı suyuna 50 – 2000 µg/L As eklenerek MCDI ile arıtım çalışmaları yapılmıştır.

50 – 2000 µg/L As içeren sentetik yer altı suları MCDI ile arıtılılmaya çalışılmıştır. Sentetik olarak hazırlanan suların iletkenlik değerleri 1430 µS/cm – 1790 µS/cm aralığında değişmiştir. Ortalama giderim voltajı tüm çözeltiler için 1,5 V ve akımlar 6,3 – 8,1 A aralığındayken iletkenlik değerleri üzerinden değerlendirildiğinde giderim verimleri tüm çözeltiler için %98 – 99 aralığında elde edilmiştir.

Çizelge 4. 6'da arıtılmış sudaki iyon miktarları verilmiş olup 50 – 2000 µg/L As içeren çözeltiler için arsenik giderim verimi %82 – 98 aralığında değişmiştir. Bu sonuçlar daha önce yapılan arsenik giderimine konsantrasyonun etkisine yönelik çalışmalarla uyumludur. Arsenik konsantrasyonunun artması arseniğin giderim verimini de artırmaktayken Cl^- giderim verimi As konsantrasyonunun artması ile %97'den %92'ye düşmektedir. SO_4^{2-} giderim verimi ise Cl^- gideriminde olduğu gibi As konsantrasyonunun artması ile azalmaktadır. Her iki durum iyonların rekabetleri ile açıklanabilir.

Söz konusu sentetik çözeltilerin MCDI ile arıtılmasında kullanılan çeşitli parametreler Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4. 6 Sentetik Yeraltı Suyunun MCDI ile Arıtımı Sonrasında İyon Değerleri

Arsenik İçeriği µg/L	**As µg/L**	**Ca^{2+} mg/L**	**Cl^- mg/L**	**K^+ mg/L**	**Mg^{2+} mg/L**	**Na^+ mg/L**	**SO_4^{2-} mg/L**
50	9	<1	12	<1	<1	4	3
100	10	6	17	<1	3	3	5
200	16	7	17	<1	3	4	5
300	12	8	15	<1	2	5	6
500	15	8	19	2	3	4	6
750	18	9	19	<1	4	6	7
1500	31,5	9	23	2	4	7	7
2000	40	10	30	3	5	8	10

Çizelge 4. 7 Arsenik İçeren Sentetik Yeraltı Suyunun MCDI Prosesi ile Arıtılmasında Parametreler

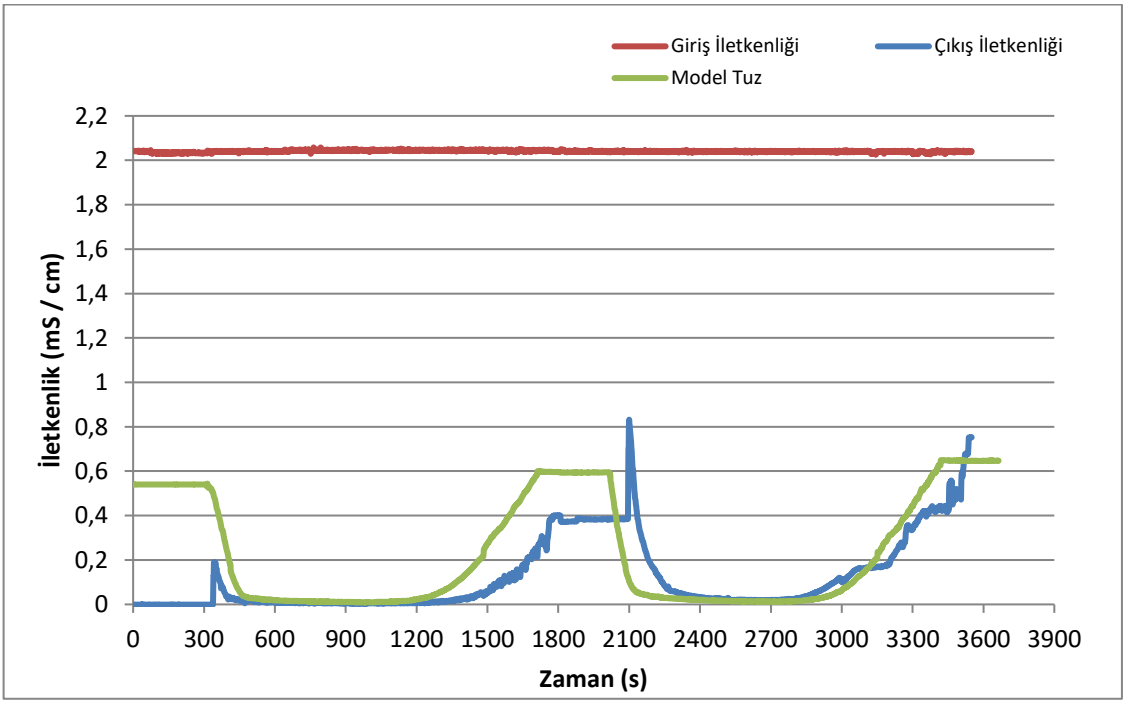
Parametre										
Sentetik Yeraltı Suyu Arsenik Konsantrasyonu	**µg/L**	**50**	**100**	**200**	**300**	**400**	**500**	**750**	**1500**	**2000**
Ortalama Giderim:	%	98	98	99	99	99	98	98	97	96
Giriş Debisi:	L/dk	0,30	0,30	0,30	0,3	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
Ortalama Akım (*arıtım*):	A	6,3	6,3	6,4	6,4	6,5	6,7	7,5	7,7	8,1
Ortalama Akım (*Konsantre akım*):	A	25,3	26,3	28,7	30,0	31,7	31,8	33,5	33,7	34,1
Ortalama Voltaj (*arıtım*)	V	1,45	1,46	1,47	1,48	1,48	1,50	1,50	1,50	1,50
Ortalama Akım (*Konsantre akım*)	V	-1,25	-1,25	-1,29	-1,26	-1,12	-1,15	-1,11	-1,12	-1,19
Su Geri Kazanımı	%	87,2	87	86	87	87	85	84	84	82
Giriş İletkenliği	µS/cm	1430	1450	1460	1510	1520	1550	1600	1700	1790

4.5.4 Yeraltı Sularından MCDI ile Arsenik Giderimi

Ankara Etimesgut'tan yeraltı suyu temin edilerek MCDI ile yeraltı suyundan arsenik giderimi çalışmaları yürütülmüştür. Yeraltı suyuna ait özellikler Çizelge 4. 8'de verilmiştir.

Çizelge 4. 8 Etimesgut Yeraltı Suyu Değerleri

Parametre	Değer	Birim
İletkenlik	2040	µS/cm
pH	7.3	
Arsenik	66.02	µg/L
Cl	145	mg/L
SO_4	389,4	mg/L
Ca	70	mg/L
Mg	525	mg/L



Şekil 4. 11 MCDI ile Yeraltı Suyundan Arsenik Gideriminde İletkenlik Değişimi

2040 µS/cm iletkenliğe sahip yeraltı suyuna karşılık aynı iletkenliğin NaCl kullanılarak sağlandığı suyun MCDI ile arıtılarak iyon içeriğinin performansa etkisi üzerinde bir inceleme yapılması planlanmıştır. Şekil 4. 11'de görüleceği üzere genel itibari ile iyon giderim sürecinin yeraltı suyu ile tuzlu suda benzer olduğu gözlemlense de süreç boyunca yeraltı suyunda bir çok dalgalanma meydana gelmiştir. İki döngülü yürütülen her iki çalışmada da aynı sonuçlar elde edilmiştir. Yeraltı suyunda farklı iyonların bulunması sebebiyle yani tek ve çift değerlikli iyonların elektrotlara doğru göç hareketlerinde birbirlerini etkilemeleri dolayısı ile bu dalgalanmanın meydana geldiği düşünülmektedir. Çizelge 4. 9'da görüldüğü gibi toplam giderim verimleri yaklaşık olarak eşit olmakla beraber akım verimlilikleri farklıdır. Bu sudaki iyon içeriğine göre akım üretiminin sağlandığı göstermektedir.

Çizelge 4. 9 Etimesgut Yeraltı Suyu Arıtımında MCDI Performans Verileri

Döngü Bilgisi		Model	YAS (Arsenik)
Giderim Verimi	%	94%	95%
Ortalama Debi:	L/dk	0,30	0,30
Ortalama Akım (arıtım):	A	8,10	9,43
Ortalama Akım (konsantre akım):	A	41,97	31,09
Ortalama Voltaj (arıtım)	V	1,42	1,24
Ortalama Voltaj (konsantre akım)	V	-0,93	-1,20
Su Kazanım Oranı		82,75%	82%
Giriş Suyu EC	µS/cm	2,010	2,040

Arıtım sonunda yapılan iyon analizlerinde alınan sonuçlar Çizelge 4. 10'da belirtilmiştir. Analizlerde çift değerlikli iyonların gideriminin tek değerlikli iyonlarla karşılaştırıldığında yüksek olduğu görülmüştür. Sürekli besleme durumunda elektrotlar tarafından öncelikli olarak çift değerlikli iyonlar kabul edilmektedir. Arsenik giderimi ile alakalı düşük konsantrasyonlarda giderim veriminin de düştüğü optimizasyon çalışmalarında tespit edilmiştir. Fakat %86 giderim verimi ile arsenik konsantrasyonu

10µg/L sınır değerinin altında elde edilmiş olup sonuçlar standart değerleri karşılamaktadır.

Çizelge 4. 10 Etimesgut Yeraltı Suyunun MCDI ile Arıtımında İyon Giderim Verimleri

Parametre	Birim	Ortalama Giderim %
İletkenlik	µS/cm	95
pH		7,2
Arsenik	µg/L	88
Cl^-	mg/L	91
SO_4^{2-}	mg/L	99
Ca^{2+}	mg/L	99
Mg^{2+}	mg/L	99

4.6 MCDI ile Bor Giderimi

4.6.1 CDI ile Bor Gideriminde pH Etkisi:

Daha önce Şekil 2. 1'de ifade edildiği gibi sulu çözeltilerdeki bor, borik asit ve borat bileşikleri şeklinde bulunmakta ve miktarları çözeltinin pH değerine bağlı olarak değişmektedir.

Denge durumunun üstündeki pH değerlerinde çözeltide borat anyonu hakimken bundan düşük pH değerlerinde iyonize olmamış borik asit baskın türdür. Borik asitin iyonize olması durumu aşağıdaki formül ile ifade edilmiştir.

$B(OH)_3 + H_2O \longleftrightarrow B(OH)^- + H^-$ $pK_a = 9,2$ (25^0C) [135].

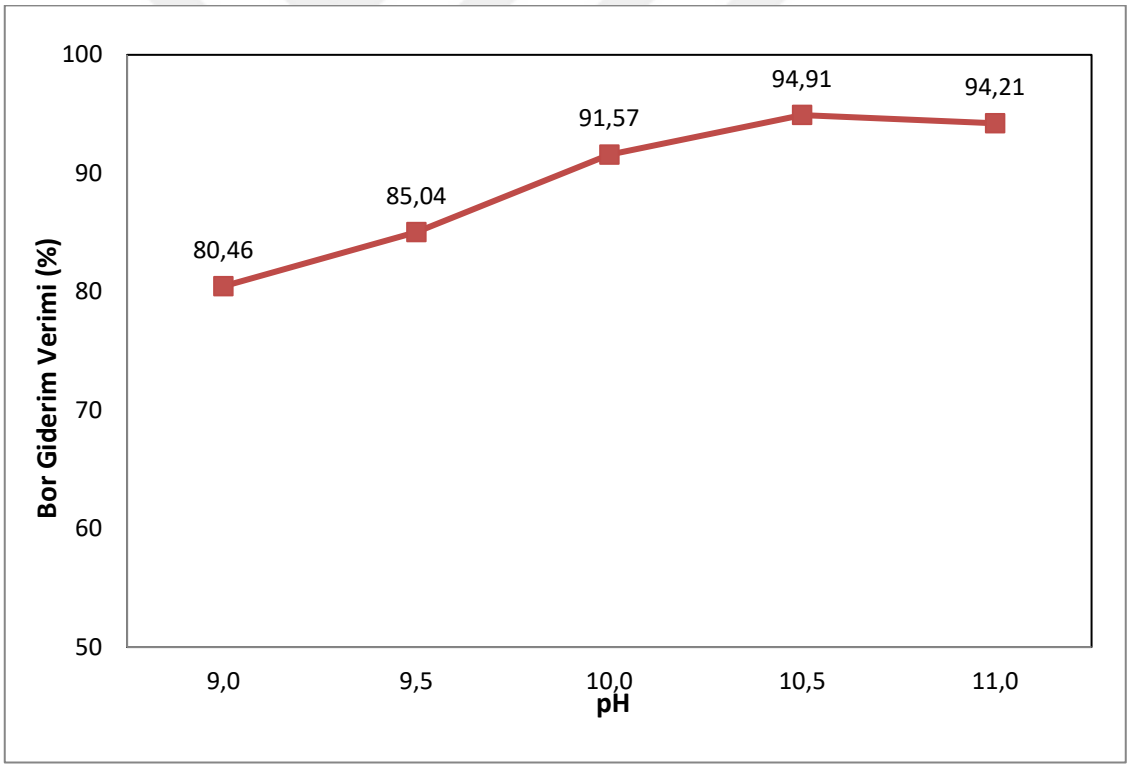
Daha önce ifade edildiği gibi pH 6 – 11 arasında ve yüksek konsantrasyonlarda (>0,025 mol/L), $B_3O_3(OH)_4^-$ $B_4O_5(OH)_4^-$ ve $B_5O_6(OH)_4^-$ gibi yüksek çözünürlüklü birbirini tutan poliborat iyonları oluşmaktadır. Bu durumda çözeltinin pH değeri de artmaktadır.

Yeraltı sularından bor giderilmeden önce pH değişimine bağlı olarak giderim verimindeki farklılıklar ve bor gideriminde optimum pH tespiti yapılmıştır. Sentetik olarak hazırlanan 10 mg/L bor içeren çözeltilerle yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar Çizelge 4. 11'de gösterilmektedir. Şekil 4. 12'de görüleceği üzere pH 9,0; 9,5;

10,0; 10,5 ve 11,0 için giderim verimleri sırasıyla %80, %85, %92, %95 ve %94'tür. En yüksek verim pH 10,5 değerinde alınmıştır.

Çizelge 4. 11 pH Değişimine Göre Giderilen Bor Miktarları

pH	Giriş Bor Konsantrasyonu mg/L	Giderilen Bor mg/L
9,0	10	8,046
9.5	10	8,504
10,0	10	9,157
10.5	10	9,491
11,0	10	9.421



Şekil 4. 12 pH değişimine göre Bor Giderim Verimleri

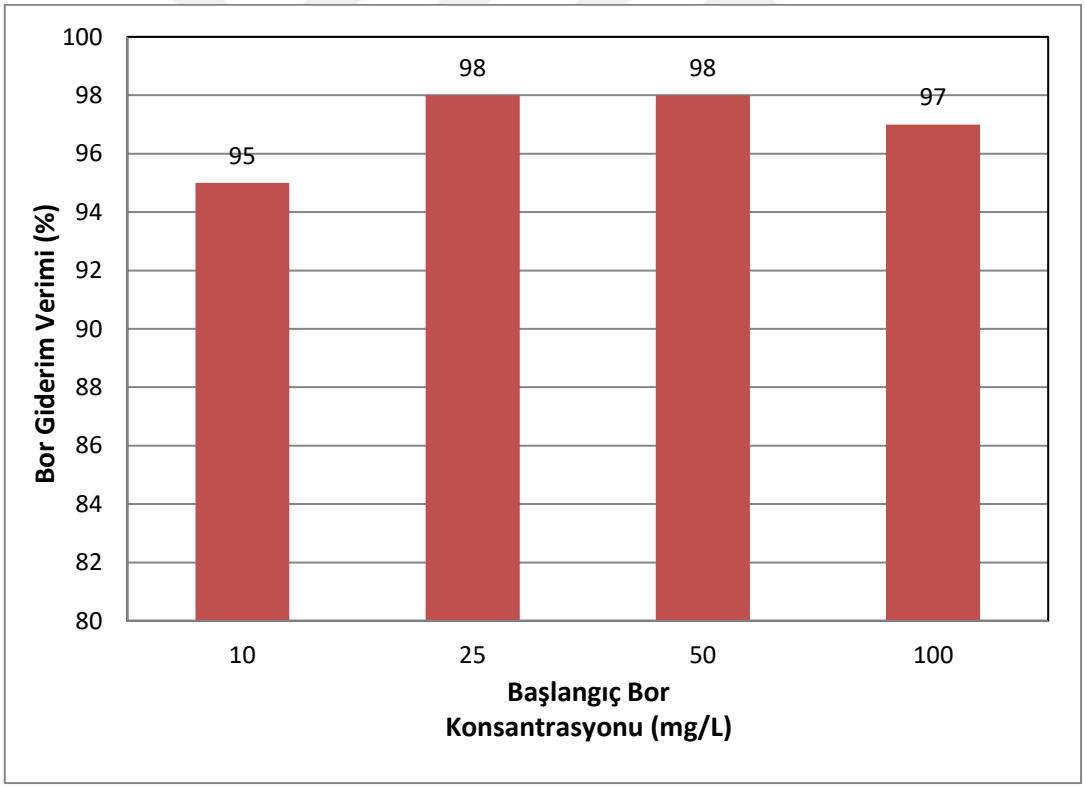
Borun etkili bir şekilde giderilmesi için pH'nın yükseltilmesi maksadıyla suya baz ilavesi gereklidir. pH'nın yükseltilmesi için ortama NaOH ilave edilmesi halinde adsorpsiyon mekanizması da etkilenmektedir. OH^- iyonları diğer iyonlarla karşılaştırıldığında daha etkili adsorplanmaktadır. H^+ ve OH^- iyonlarının ortamda hakim

olması halinde elektrot alanının dolması ve diğer iyonların adsorplanamama tehlikesi söz konusu olmaktadır.

pH'nın artması ile; $B(OH)_4^-$ ve OH^- iyonlarının oluştuğu, adsorpsiyondan maksimum verimin alındığı pH 10,5 değerinden sonra $B(OH)^-$ iyonlarının elektrotlara taşındığı Şekil 20'de de görüleceği gibi pH'nın artması ile derişimi yükselen OH^- iyonlarının var olan borat iyonları ile yarışa girerek bu iyonun giderimini etkilediği söylenebilir.

4.6.2 Giriş Bor Konsantrasyonunun Giderme Verimine Etkisi

Elde edilen optimum değer olan pH 10,5 ile çalışmalar sürdürülmüştür. MCDI ile bor konsantrasyonunun giderim verimine etkisini belirlemek amacıyla 10 mg/L, 25 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L olmak üzere farklı konsantrasyonlarda deneyler yürütülmüştür. Şekil 4. 13'de görüldüğü gibi önemli farklılıklara rastlanmamış olup giderim verimleri sırasıyla %95, %98, %98 ve %97 şeklinde gerçekleşmiştir. .

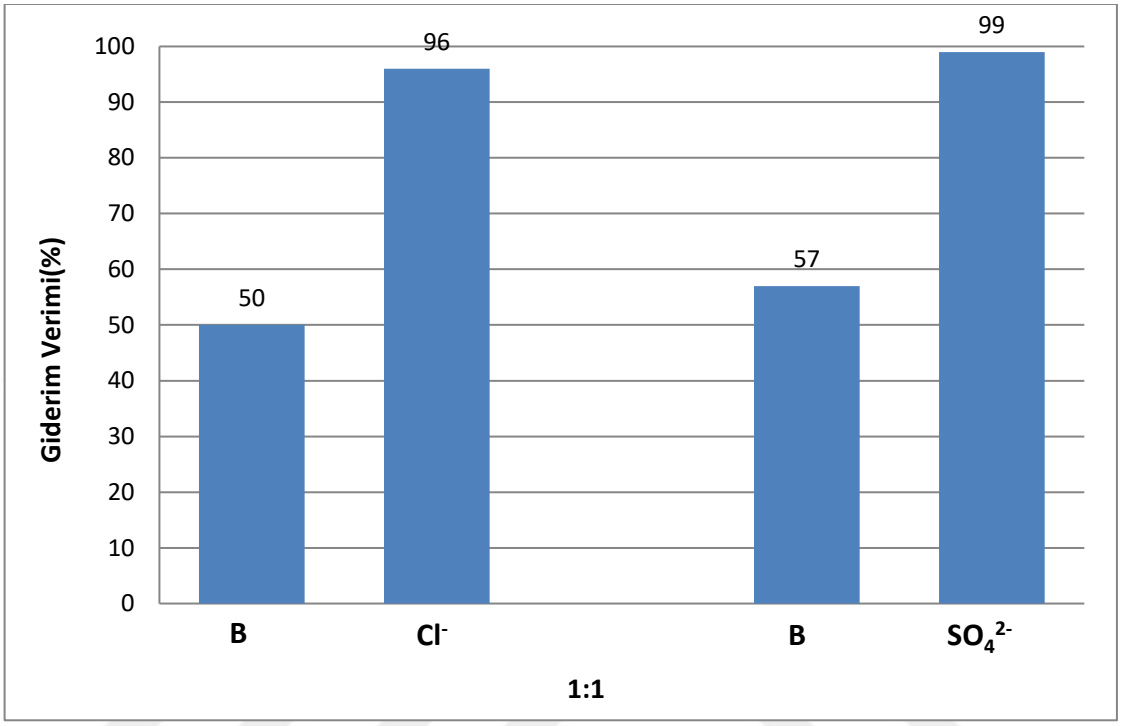


Şekil 4. 13 Başlangıç Bor Konsantrasyonlarına Göre Giderim Verimleri

4.6.3 Farklı İyon Konsantrasyonlarının Bor Giderimine Etkisi

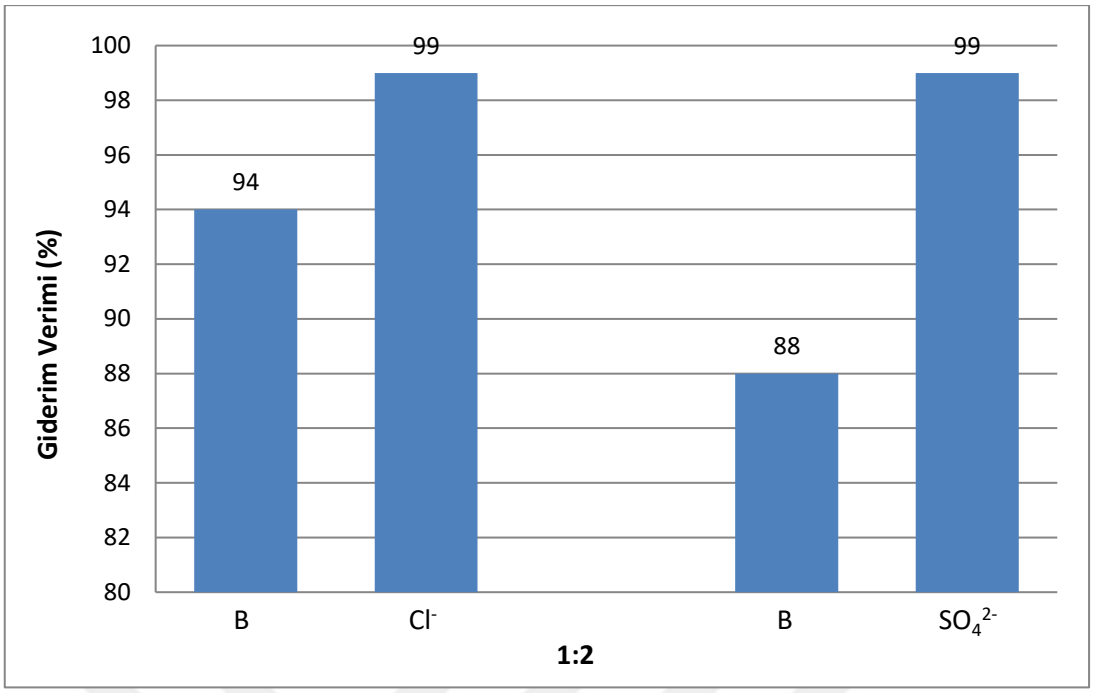
Farklı iyonlarla yapılan çalışmalarda en etkin bor giderimini sağlayan pH 10,5 değeri kullanılarak $B:Cl^-$ ve $B:SO_4^{2-}$ (1:1), (1:2) oranlarında araştırmalar sürdürülmüştür.

Karma iyonlarda da etkiyi tespit edebilmek amacıyla B:Cl^-:SO_4^{-2}, 1:1:1 oranında hazırlanarak çalışılmıştır. Yeraltı sularında yaygın olarak rastlanan B konsantrasyonu 1 – 10 mg/L arasında değişmesi sebebiyle giriş bor konsantrasyonu 10 mg/L'de sabitlenmiştir.



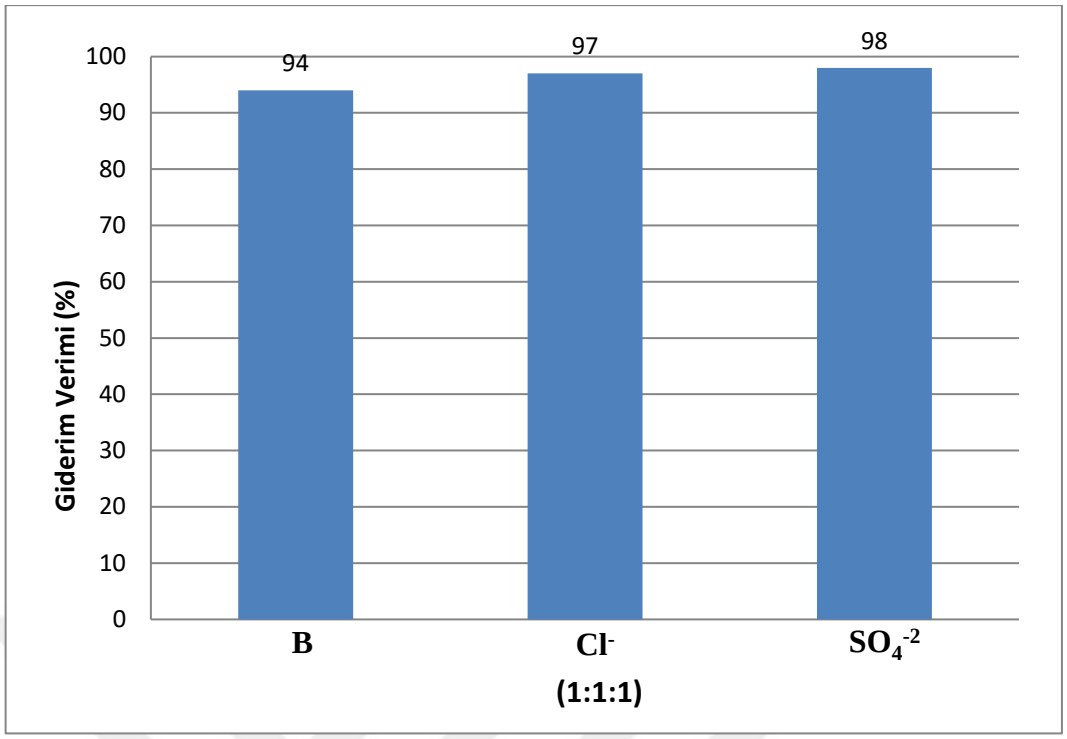
Şekil 4. 14 (1:1) Oranında Farklı İyonlar ve Bor Giderimi

1:1 oranında hazırlanan (10 mg/L B + 10 mg/L Cl ve 10 mg/L B + 10 mg/L SO_4) çözeltilerde giderim verimleri Şekil 4. 14'de de görülebileceği gibi B ve Cl^- için sırasıyla %50 ve %96, B ve SO_4^{2-} için sırasıyla %57 ve %99 şeklindedir. İyonik şiddetin düşük olması bor giderim veriminin düşük kalmasının sebebi olarak gösterilebilir. %96 Cl^- ve %99 SO_4^{-2} giderim farklılığı ise iyon rekabeti açısından değerlendirildiğinde çift değerlikli iyonların tek değerlikli iyonlarla karşılaştırıldığında daha etkili giderildiği söylenebilir.



Şekil 4. 15 (1:2) Oranında Farklı İyonlar ve Bor Giderimi

Çözeltide bulunan iyonların 1:2 oranında (10 mg/L B + 20 mg/L Cl^- ve 10 mg/L B + 20 mg/L SO_4^{2-}) hazırlanarak yürütüldüğü çalışmalarda iyonik şiddet önemli görülmektedir. Şekil 4. 15'de görüldüğü gibi B + Cl^- ile yürütülen çalışmalarda giderim verimleri bor için %95 klorür için %99'dur. B + SO_4^{2-} ile yürütülen çalışmalarda bor giderim verimi %88, sülfat ise %99 şeklindedir. Cl ve SO_4^{2-} konsatrasyonlarının artmasıyla bor giderim verimi de artmıştır. Sülfat ile yapılan çalışmalarda bor gideriminin klorür ile yapılan çalışmalardan daha düşük olması iyon rekabeti hakkında da fikir vermektedir. Tercih açısından MCDI'da SO_4^{-2} iyonunun öncelikli adsorplandığı görülmektedir. Taşınan bor miktarı, anyon konsantrasyonu arttıkça artmakta fakat söz konusu tercih dolayısı ile SO_4^{-2} iyonları, bor geçişini engellemektedir. İyonların MCDI elektortlarına kabulleri açısından sıralama SO_4^{2-} > Cl^- > B şeklindedir.



Şekil 4. 16 (1:1:1) Oranında Farklı İyonlar ve Bor Giderimi

İyonların 1:1:1 oranında (10 mg/L B + 10 mg/L Cl^- + 10 mg/L SO_4^{-2}) çözeltsi ile yürütülen çalışmada giderim verimleri bor, klorür ve sülfat için sırasıyla %94, %97 ve %98'dir. Bu çalışmada da giderim veriminin SO_4^{2-} > Cl^- > B sıralaması ile gerçekleştiği görülmüştür. Bu sonuca göre İyon konsantrasyonunun artması ile bor giderim verimi de artmaktadır. Bor giderim veriminin 1:2 oranında sürdürülen B+SO_4 çalışmasında elde edilen %88 verimden yüksek olması 1:1:1 oranı ile hazırlanan çözeltide SO_4^{2-} konsantrasyonunun azalmasıyla açıklanabilir (Şekil 4. 16).

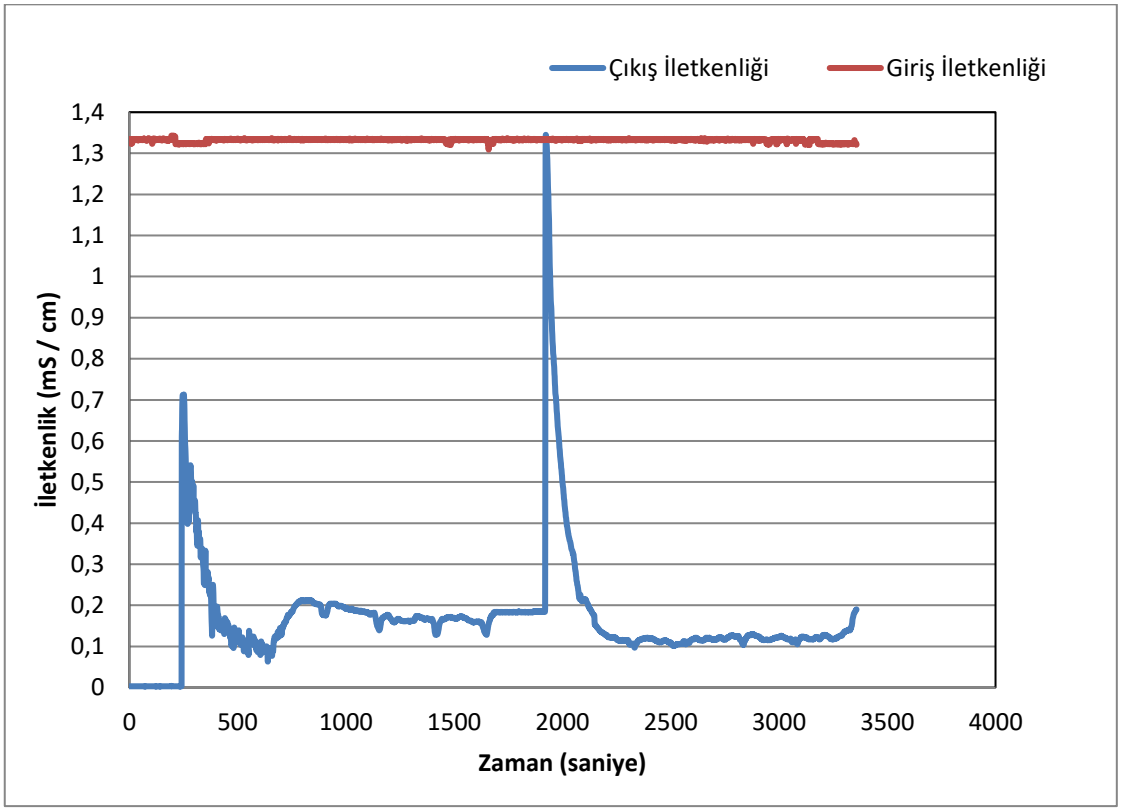
4.6.4 Yeraltı Sularından MCDI ile Bor Giderimi

Sentetik numunelerde elde edilen sonuçların gerçek bir suda uygulanması ve gözlenmesi amacıyla Balıkesir Bigadiç'ten temin edilen ve özellikleri Çizelge 3'te verilen yeraltı suyu ile çalışmalar sürdürülmüştür. Balıkesir Bigadiç'de bulunan kuyulardan alınan su numunesi giriş değerleri Çizelge 4. 12'de verilmiştir. Su numunesi ile MCDI kullanılarak yürütülen çalışmalarda daha önce belirlenen pH 10,5 optimum değer çalışma pH'sı olarak kullanılmıştır.

Çizelge 4. 12 Bigadiç Yeraltı Suyu İyon Konsatrasyonları

İletkenlik µS/cm	pH	As µg/L	B µg/L	Ca^{2+} mg/L	Cl^{-} mg/L	K^{+} mg/L	Mg^{2+} mg/L	Na^{+} mg/L	SO_4^{2-} mg/L
1335	10.5	14,72	4320	40	280	9,79	34	266	40,66

Adsorpsiyon çalışmaları 0,3 L/dk debide sürekli akım ile ortalama 0,97 V potansiyelde ve ortalama 6,7 A akımda gerçekleştirilmiştir. Desorpsiyon süresi 180 saniye, hazırlık aşaması 60 saniye ve adsorpsiyon aşaması 1440 saniye olarak sabit tutulmuştur [136]. Bor içeren yeraltı suyunun arıtılması sırasında iletkenlik değişimleri Şekil 4. 17'de gösterilmiştir.



Şekil 4. 17 Bor İçeren Yeraltı Suyunun MCDI ile Arıtımında İletkenlik Değişimi

MCDI prosesinin ile Bigadiç yeraltı suyunun arıtılmasında çeşitli performans göstergeleri de Çizelge 4. 13'de ifade edilmektedir.

Çizelge 4. 13 Bigadiç Yeraltı Suyu Arıtımında MCDI Performans Verileri

Döngü Bilgisi		
Ortalama Giderim	%	86
Debi	L/dk	0,3
Ortalama Akım (*arıtım*)	A	6,7
Ortalama Akım (*konsantre akım*)	A	40,2
Ortalama Voltaj (*arıtım*)	V	1,0
Ortalama Voltaj (*konsantre akım*)	V	1,2
Su Geri Kazanımı	%	80
Giriş İletkenliği	µS/cm	1332

İletkenlik giderim verimi %86 iken, çıkış suyu iletkenliği 187 µS/cm olarak ölçülmüştür. B, Cl, SO_4 için giderim verimleri sırasıyla %40, %81 ve %99.9 şeklindedir. Sentetik numunelerle giderim verimleri açısından SO_4^{2-} > Cl- > B şeklinde yapılan sıralama yeraltı suyu ile yapılan çalışma ile benzer olup giderim verimleri arasındaki yüksek fark iyon konsantrasyonları ile ilgilidir. Çizelge 4. 14'de görüldüğü gibi As, Ca^{2+}, K^+, Mg^{2+} ve Na^+ iyonları için giderim verimleri sırasıyla %93, %94, %81, %91 ve %80'tür. Burada giderim verimleri açısından Ca^{2+}>Mg^{2+}>Na^+>K^+ şeklinde bir sıralama olduğu görülmektedir. Özellikle bor için limit değerlerin sağlanmadığı görülmektedir.

187 µS/cm iletkenliğe sahip çıkış suyu yeniden MCDI sistemine verilerek arıtılmıştır. Giriş suyu ve arıtılmış su değerleri Çizelge 4. 14'de verilmiştir.

Çizelge 4. 14 Bigadiç Yeraltı Suyunun MCDI ile Arıtımında İyon Giderim Verimleri

	As^{+3} µg/L	B µg/L	Ca^{+2} mg/L	Cl^- mg/L	K^+ mg/L	Mg^{+2} mg/L	Na^+ mg/L	SO_4^{-2} mg/L
Yeraltı Suyu	14,7	4320	40	280	9,79	34	266	40,66
1. Döngü	1,03	2592	2,4	53,2	1,86	3,06	53,2	1>

Çizelge 4. 14 Bigadiç Yeraltı Suyunun MCDI ile Arıtımında İyon Giderim Verimleri (Devamı)

	As^{+3} µg/L	B µg/L	Ca^{+2} mg/L	Cl^{-} mg/L	K^{+} mg/L	Mg^{+2} mg/L	Na^{+} mg/L	SO_4^{-2} mg/L
2. Döngü	0,58	285,1	1>	0,5	0,2	1>	1,06	1>
Toplam Giderim Verimi (%)	96	93	99	99	98	99	99	99

4.7 Maliyet Analizi

Kapasitif deiyonizasyon ile yapılan arıtma uygulamalarında maliyet hesaplamaları yalnızca işletme maliyeti olarak hesaplanmıştır. Sulardan MCDI ile tuz gideriminde işletme maliyetleri adsorpsiyon ve desorpsiyon aşamalarında kullanılan güçten kaynaklanmaktadır. Optimizasyon çalışmalarında elde edilen sonuçlara göre MCDI cihazı sürekli olarak maksimum 1,5 V potansiyelde işletilmiştir. Ancak suyun iletkenliğine bağlı olarak maksimum akım değerleri değişebilmektedir. Anlık üretilen potansiyel ve akım değerleri suda bulunan iyonların miktarına ve iyon türlerine göre değişmektedir. Arıtılmış su çıkışındaki suyun iletkenliğine bağlı iyonların göç ettirilmesi gereken akımı sağlayacak potansiyel 0 V değerinden 1,5 V değerine kadar artırılmaktadır.

İşletme maliyeti hesabında önemli etkenlerden bir diğeri de elektrotlara adsorbe olan iyonların boşaltıldığı ve konsantre akımın üretildiği desorpsiyon aşamasıdır. Bu aşama iki farklı şekilde gerçekleştirilebilmektedir.

4.7.1 Kısa Devre (Short circuit)

Adsorpsiyon aşaması sona erdirildiğinde gücün kesilmesi MCDI elektrot yüzeyinde oluşan çift tabakanın bozulmasına ve iyonların serbest kalarak konsantre akım oluşturmasına sebep olmaktadır. İkinci aşamada anot ve katot elektrotlar birbirne bağlanarak kısa devre oluşturulup mevcut potansiyeller kullanılabilmekte ve iyonlar bertaraf edilebilmektedir. Bu yöntem için herhangi bir işletme maliyeti oluşmamaktadır. Ancak desorpsiyon süresinin uzun olması ve elektrotların ters potansiyel yönteminde olduğu gibi tam kapasite ile hazır olamaması gibi dezavantajlar bulunmaktadır.

4.7.2 Ters Potansiyel

Arıtım (adsorpsiyon) aşamasında uygulanan 1,5 V potansiyel ile anot ve katot olarak ayrılan elektrotların boşaltılması esnasında öncelikle potansiyeller 1,5 V'dan 0 V'a doğru azaltılmaktadır. Böylelikle oluşturulan çift tabakada tutulan iyonlar serbest bırakılarak konsantre olarak tahliye edilmektedir. Elektrotların gözeneklerine tutunmuş olan iyonların iyon değiştirici membranların dışına daha hızlı itilmesi için 0 V potansiyele ulaşan elektrotlarda yük değişimi başlamaktadır ve anot ile katot böylece yer değiştirmektedir. Konsantre akım bu aşamada sürekli olarak tahliye edilmektedir. İyonlar bu aşamada yer değiştirmiş elektrotlara iyon seçici membranlar dolayısı ile göç edememektedir. Bu yöntem ilave güç maliyeti doğurmaktadır. Ancak elektrotların yeniden arıtım için daha hızlı hazırlanmasını sağlamaktadır.

Daha önce belirtildiği gibi MCDI cihazına ait yazılımda bulunan hesaplama ekranı vasıtası ile adsorpsiyon aşaması için iletkenlik, giderim verimi ve debi girdi olarak değerlendirilmektedir. Söz konusu şartlarda arıtım için bir akım oluşturulmaktadır. Ancak desorpsiyon girdilerinde, iletkenlik ve debinin yanı sıra desorpsiyon süresi de önemlidir. Su geri kazanımının artırılması için desorpsiyon aşamasında akım belirlemek yerine, cihazın maksimum üretebildiği akım olan 60 A sabit olarak kullanılmış; buna bağlı olarak desorpsiyon süresi belirlenmiştir.

Çizelge 4. 15'de cihaz hesaplama ekranına göre %100 iletkenlik giderimi ve 0,3L/dk debi için 100 – 12000 µS/cm iletkenlikte suların arıtılmasına yönelik akım değerleri, güç değerleri ve maliyetler verilmiştir.

Çizelge 4. 15 MCDI İle Maksimum Giderim Veriminde Enerji Sarfiyatı ve Maliyet

EC µS/cm	Arıtma Akımı A	Desorpsiyon Süresi Saniye	Su Geri Kazanım %	Enerji Sarfiyatı kWsa/m^3 a	Enerji Sarfiyatı kWsa/m^3 b	Maliyet \$/m^3 a	Maliyet \$ / m^3 b
150	0,7	20	94,7	0,06	0,13	0,01	0,01
200	1	26	94,4	0,08	0,17	0,01	0,02
300	1,5	40	93,5	0,13	0,26	0,01	0,02
400	2	53	92,7	0,17	0,35	0,02	0,03
500	2,2	60	92,3	0,18	0,39	0,02	0,04
1000	5	130	88,3	0,42	0,87	0,04	0,08
1500	7,5	197	84,8	0,62	1,31	0,55	0,12
2000	10	262	81,7	0,83	1,74	0,08	0,16
2500	12,5	328	78,8	1,04	2,18	0,09	0,20
3000	15	392	76,1	1,25	2,61	0,11	0,24
4000	20	525	71,1	1,67	3,49	0,15	0,31
5000	25	657	66,8	2,08	4,36	0,19	0,39
6000	30	785	63,0	2,50	5,23	0,23	0,47
7000	35	919	59,5	2,92	6,11	0,26	0,55
8000	40	1050	56,5	3,33	6,98	0,30	0,63
9000	44,9	1175	53,8	3,74	7,82	0,34	0,70
10000	49,9	1310	51,2	4,16	8,71	0,37	0,78
12000	60	1500	48,0	5,00	10,21	0,45	0,92

a – Kısa devre desorpsiyon ile enerji sarfiyatı ve maliyet

b – Ters potansiyel ve akım ile enerji sarfiyatı ve maliyet

MCDI cihazı maksimum 60 A akımda işletilebildiği için, teorik olarak 12000 µS/cm iletkenliğe kadar arıtım sağlayabilmektedir. Diğer tuzsuzlaştırma prosesleri ile karşılaştırıldığında elektrotların ters akımla boşaltılması durumunda 1000 µS/cm iletkenlik altında MCDI daha ekonomiktir. Elektrodiyaliz ile karşılaştırıldığındaysa 12000 µS/cm iletkenliğe kadar MCDI daha ekonomik görünmektedir. Desorpsiyon maliyeti oluşmadığındaysa MCDI 5000 µS/cm düzeyine kadar tüm tuzsuzlaştırma proseslerinden daha ekonomik görünmektedir. 5000 - 7000 µS/cm aralığında ters ozmoz maliyet açısından denktir.

Giderim veriminde esnekliğinin olması MCDI prosesini diğer proseslerden ayıran önemli bir avantajdır. Arıtılacak suyun kullanım alanına göre su farklı giderim verimlerinde potansiyel ve akım değiştirilerek arıtılabilir. Bu hem su kalitesi açısından hem de maliyet açısından önemli bir avantaj sağlamaktadır. MCDI prosesi ile farklı iletkenliklerde suların optimum şartlarda %75 giderim verimi ile arıtılmasında oluşacak maliyetler Çizelgeda verilmiştir.

Çizelge 4. 16'da görüldüğü gibi MCDI ile ekonomik bir arıtım gerçekleştirilebilmektedir. Giderim veriminin %75 olarak ayarlandığı çalışmalarda enerji sarfiyatı ve buna bağlı olarak maliyetlerde %25 oranında azalmaktadır.

Çizelge 4. 17'de gösterildiği gibi %50 giderim verimi hedefinde de enerji sarfiyatı ve maliyet, giderim verimi hedefine bağlı olarak %50 oranında azalmaktadır

Çizelge 4. 16 %75 Giderim Veriminde Farklı İletkenliklerde Enerji Sarfiyatı ve Maliyet

EC µS/cm	Arıtma Akımı A	Desorpsiyon Süresi Saniye	Su Geri Kazanım %	Enerji Sarfiyatı kWsa/m^3 a	Enerji Sarfiyatı kWsa/m^3 b	Maliyet \$/m^3 a	Maliyet \$ / m^3 b
100	0,4	10	95,6	0,03	0,07	<0,01	0,01
500	1,9	49	93,9	0,16	0,33	0,01	0,03
750	2,8	74	92,9	0,23	0,49	0,02	0,04
1000	3,7	100	92,0	0,31	0,66	0,03	0,06
1500	5,6	150	90,1	0,47	0,99	0,04	0,09
2000	7,5	200	88,4	0,63	1,32	0,06	0,12
3000	11,2	300	84,7	0,93	1,98	0,08	0,18
4000	15	400	81,7	1,25	2,64	0,11	0,24
5000	18,7	500	78,7	1,56	3,29	0,14	0,30
10000	37,5	985	66,8	3,13	6,55	0,28	0,59
16000	60	1500	46,8	5,00	10,21	0,45	0,92

Çizelge 4. 17 %50 Giderim Veriminde Farklı İletkenliklerde Enerji Sarfiyatı ve Maliyet

EC µS/cm	Arıtma Akımı A	Desorpsiyon Süresi Saniye	Su Geri Kazanım %	Enerji Sarfiyatı kWsa/m^3 a	Enerji Sarfiyatı kWsa/m^3 b	Maliyet \$/m^3 a	Maliyet \$ / m^3 b
100	0,2	7	95,6	0,02	0,04	<0,01	<0,004
500	1,2	33	93,9	0,10	0,21	0,01	0,02
1000	2,5	66	92,0	0,21	0,44	0,02	0,04
2000	5	129	88,4	0,42	0,86	0,04	0,08
3000	7,5	200	84,7	0,63	1,32	0,06	0,12

Çizelge 4. 17 %50 Giderim Veriminde Farklı İletkenliklerde Enerji Sarfiyatı ve Maliyet (Devamı)

EC µS/cm	Arıtma Akımı A	Desorpsiyon Süresi Saniye	Su Geri Kazanım %	Enerji Sarfiyatı kWsa/m^3 a	Enerji Sarfiyatı kWsa/m^3 b	Maliyet \$/m^3 a	Maliyet \$ / m^3 b
4000	10	262	81,7	0,83	1,74	0,08	0,16
5000	12,5	330	78,7	1,04	2,19	0,09	0,20
10000	25	655	66,8	2,08	4,36	0,19	0,39
24000	60	1575	46,8	5,00	10,47	0,45	0,94

4.8 MCDI ile Yeraltı Suyu Arıtımında Enerji Sarfiyatları ve Maliyetler

Tuzsuzlaştırma proseslerinde işletme maliyeti hesaplamaları genellikle NaCl çözeltileri ile yapılmaktadır. Voltea marka MCDI cihazı için de potansiyel ve akım hesaplamaları NaCl çözeltileri ile sürdürülen çalışmalar neticesinde yapılmıştır. Ancak elektrosorpsiyon proseslerinde iyonların elektrotlara hareketlerinde bir rekabetin olduğu, iyonların konsantrasyonunun ve türlerinin giderim verimlerini etkilediği yapılan çalışmalarla ortaya konmuştur. MCDI prosesinde potansiyel ve akım üretimi çıkış suyunun iletkenliğine göre belirlendiği için, iyonların özellikleri ve giderim verimlerindeki farklılıklar da önemli bir etkendir. Dolayısı ile iletkenlik üzerinden yapılacak maliyet yaklaşımları bir fikir verse de doğru olmayacaktır.

MCDI ile bor ve arsenik içeren yeraltı sularının arıtılmasında kullanılan ortalama potansiyel ve akım verileri ile enerji sarfiyatları ve maliyetler Çizelge 4. 18'de verilmiştir.

Çizelge 4. 18 MCDI Prosesi ile Yeraltı Sularının Arıtılmasında Maliyet

		YAS (Arsenik)	YAS (Bor) a	YAS (Bor) b
Giderim Verimi	%	95	86	98
Arıtma Akımı	A	9,43	6,69	0,9

Çizelge 4. 18 MCDI Prosesi ile Yeraltı Sularının Arıtılmasında Maliyet (Devamı)

		YAS (Arsenik)	YAS (Bor) a	YAS (Bor) b
Desorpsiyon Akımı	A	31,09	40,18	29,27
Arıtma Voltajı	V	1,24	0,97	0,63
Desorpsiyon Süresi	Saniye	266	180	22
Desorpsiyon Voltajı	V	-1,20	1	1,52
Su Kazanımı	%	82%	87	95
İletkenlik	µS/cm	2040	1332	187
Enerji Sarfiyatı	kWsa/m^3	0,65	0,36	0,03
Toplam Enerji Sarfiyatı	kWsa/m^3	1	0,61	0,07
Maliyet*	**$/$m^3$**	0,058	0,03	0,003
Toplam Maliyet** ($/$m^3$)		0,09	0,05	0,006

a- Birinci döngüde bor içeren yeraltı suyunun arıtılmasında enerji sarfiyatı ve maliyeti

b- İkinci döngüde enerji sarfiyatı ve maliyet

*Kısa devre desorpsiyon ile maliyet

** Ters Potansiyel akım ile desoprsiyon maliyeti de dahil

Arsenik içeren yeraltı suyunun iletkenliği 2040 µS/cm'dir. NaCl içeren söz konusu iletkenlikte bir su numunesi MCDI cihazına ait modele göre 0,08 - 0,16 $/$m^3$ aralığında maliyet ile arıtılırken yeraltı suyu için arıtım maliyeti 0,06 – 0,09 $/$m^3$ aralığındadır.

Bor içeren yeraltı suyunun arıtımında ise, istenen arıtım verimine ulaşabilmek amacıyla arıtılan su tekrar sisteme verilmiştir. Bor içeren yeraltı suyunun iletkenliği olan 1332 µS/cm göz önünde bulundurulduğunda aynı iletkenlikte NaCl çözeltisinin %100 gideriminde maliyetler 0,05 – 0,1 $/$m^3$ aralığındadır. Bor içeren yeraltı suyunun arıtılmasında ise toplam maliyet 0,033 – 0,056 $/$m^3$ aralığında bulunmaktadır.

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, yeraltı sularından arsenik ve bor giderimi için MCDI (membran kapasitif deiyonizasyon) prosesinin optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Sentetik numunelerle elde edilen verilere dayanarak MCDI prosesi ile yeraltı sularından bor ve arsenik giderilmiştir.. MCDI ile arsenik gideriminde, arsenik konsantrasyonunun, farklı türde ve konsantrasyonda iyonların varlığının etkileri ortaya konmuştur. Aynı şekilde MCDI ile bor gideriminde bor konsantrasyonunun ve farklı türde ve konsantrasyonda iyonların varlığının ve pH'nın etkileri incelenmiştir. MCDI prosesi literatürde ekonomik olması ile ön plana çıkmakla beraber hakkında ekonomik bir analiz yapılmamış olup yalnızca enerji sarfiyatları üzerinde durulmuştur. Bu çalışmada MCDI prosesinin yeraltı suyu arıtımında enerji maliyet analizi yapılarak ekonomisi ortaya konmuştur.

MCDI prosesi ile yeraltı sularının arıtılmasına yönelik yürütülen çalışmalarda elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

- MCDI prosesi *konsantre akım, ön hazırlık* ve *arıtım* olmak üzere üç aşamada çalışmaktadır. Tüm aşamalar aynı reaktörde gerçekleşmekte olup yalnızca su tahliye kanalları farklıdır. Özellikle *konsantre akım* aşamasından *ön hazırlık* aşamasına geçişte reaktörde bulunan konsantrenin tamamen boşaltılması gerekmektedir. Bu sebeple tüm aşamalar için minimum debi olarak 0,3L/dk seçilmiştir.
- MCDI cihazının optimizasyon çalışmalarında 2000 µS/cm iletkenlik değerine sahip NaCl çözeltisi kullanılmıştır. Optimum potansiyelin araştırıldığı çalışmada 0,5; 1,0; 1,5 ve 2,0 V değerleri kullanılarak NaCl çözeltisi arıtılmış olup optimum potansiyelin 1,5 V olduğu tespit edilmiştir.

- 1,5 V pontansiyel ve MCDI cihazına ait yazılım ile bulunan akım değeri kullanılarak MCDI prosesinin maksimum adsorpsiyon süresi tespit edilmiştir. Bu sürenin tespitinde otomatik ve manuel mod ayrı ayrı kullanılmış olup, manuel mod için adsorpsiyonun 0,3L/dk debi ile 1800 saniye sürdüğü; otomatik mod ile bu sürenin 1500 saniyede kaldığı görülmüştür. Ancak su geri kazanımı ve enerji maliyeti açısından değerlendirildiğinde otomatik modun kullanılmasına karar verilmiştir.
- *Ön hazırlık* aşamasının süre optimizasyonu 50, 60, 75 ve 100 saniye süreler ile yürütülen çalışmalar neticesinde yapılmış olup, optimum süre 60 saniye olarak tespit edilmiştir. Ön arıtım aşamasına bağlı olarak arıtım aşaması 1440 saniye olarak belirlenmiştir.
- MCDI prosesinde, elektrot materyali, elektrot yüzey alanı, potansiyel ve akım değerleri ile bir kapasite oluşturulmaktadır. Bu kapasitenin tespiti için arduino ile ölçümler yapılmış ve MCDI prosesinin adsorpsiyon ve desorpsiyon aşamaları için 55 – 65 pF'lık kapasiteye sahip olduğu görülmüştür.

MCDI ile arsenik giderimine yönelik sürdürülen çalışmalarda elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

- MCDI ile arsenik gideriminde, arsenik konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. 50 – 2000 µg/L arsenik konsantrasyonları ile yapılan çalışmalarda giderim verimi %91 - %98,8 aralığında değişmektedir. Buna göre arsenik konsantrasyonu arttıkça giderim verimi de artmaktadır.
- Farklı türde ve miktarda Cl^-, NO_3^- ve SO_4^{2-} ile birlikte 100 µg/L As konsantrasyonu içeren çözeltiler hazırlanmış ve MCDI ile arıtılmıştır. Arıtım sonucunda giderim verimleri açısından As > NO_3^- > SO_4^{2-} > Cl^- şeklinde bir sıralamanın olduğu görülmüştür.
- Ayrıca iyonik şiddetin artması ile giderim verimlerinin de arttığı görülmüştür.
- Ankara Etimesgut'tan temin edilen yeraltı suyu MCDI prosesi ile arıtılmıştır. Elde edilen sonuçlar sentetik çözeltiler ile yapılan çalışmalarla benzerdir. Yeraltı suyunda bulunan 66 µg/L arsenik %88 oranında giderilerek 7,92 µg/L'ye indirilmiştir. Bu sonuca göre 10 µg/L olan arsenik limit değeri sağlanmıştır.

MCDI ile bor giderimine yönelik sürdürülen çalışmalarda elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

- MCDI ile bor gideriminde diğer tuzsuzlaştırma proseslerinde olduğu gibi pH'nın etkili olduğu görülmüştür. Sulu çözeltilerdeki bor, borik asit ve borat bileşikleri şeklinde bulunmakta ve miktarları çözeltinin pH değerine bağlı olarak değişmektedir. Daha önce ifade edildiği gibi pH 6 – 11 arasında ve yüksek konsantrasyonlarda (>0,025 mol/L), $B_3O_3(OH)_4^-$ $B_4O_5(OH)_4^-$ ve $B_5O_6(OH)_4^-$ gibi yüksek çözünürlüklü birbirini tutan poliborat iyonları oluşmaktadır. MCDI ile bor gideriminde optimum pH değerinin tespiti için pH 9,0 – pH 11,0 aralığında çözeltiler hazırlanarak bor giderim çalışmaları sürdürülmüştür. 10 mg/L bor kosantrasyonu ile sürdürülen çalışmalarda maksimum bor giderimine %95 ile pH 10,5'de ulaşılmıştır.
- MCDI ile bor giderimine giriş bor konsantrasyonunun 10 mg/L – 100 mg/L aralığında bir etkisi bulunmamaktadır.
- Farklı türde ve miktarda Cl^- ve SO_4^{2-} ile birlikte 10 mg/L giriş B konsantrasyonu içeren çözeltiler hazırlanmış ve MCDI ile arıtılmıştır. Arıtım sonucunda giderim verimleri açısından $SO_4^{2-} > Cl^- >$ B şeklinde bir sıralamanın olduğu görülmüştür. Bor gideriminde MCDI prosesinin iyonları tercihli olarak aldığı tespit edilmiştir.
- Balıkesir Bigadiç'ten temin edilen ve standart değerlerin üzerinde bor içeren yeraltı suyu MCDI prosesi ile arıtılmıştır. Elde edilen sonuçlar sentetik çözeltiler ile yapılan çalışmalarla benzerdir. Yeraltı suyunda bulunan 4320 µg/L bor %96 oranında arıtılarak 285 µg/L'ye indirilmiştir. Bu sonuca göre 1 mg/L olan bor limit değeri sağlanmıştır.

MCDI ile yeraltı sularının arıtılmasında gerekli enerji miktarları ve arıtma maliyetlerinin ortaya konmasına yönelik sürdürülen çalışmalarda elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

- MCDI prosesinde enerji maliyeti adsorpsiyon ve desorpsiyon süreçlerinde kullanılan potansiyel ve akım değerlerinden ileri gelmektedir. MCDI prosesinde desorpsiyon ters potansiyel ve kısa devre olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilebilmektedir. Ancak elektrotların birbirine bağlanarak yük alış verişinin yapıldığı kısa devre desorpsiyon süreci çok uzun zaman almaktadır. Ters

potansiyel uygulanarak yapılan desoprsiyon ise suyun iletkenlik değerine göre değişmektedir.

- Tuzsuzlaştırma proseslerinde arıtılmış suyun kullanım alanı önemlidir. MCDI prosesi özellikle yeraltı suları için istenen kalitede su üretebilmektedir. Yaklaşık olarak % 100, %75 ve %50 oranında giderim verimleri ile yapılacak arıtma işlemleri için maliyetler ortaya konmuştur.
- 100 – 10000 µS/cm aralığında iletkenliğe sahip suların yaklaşık %100 (tam kapasite ile) arıtılması için maliyetler 0,01 – 0,78 $/m^3$ şeklindedir. Aynı aralıkta suyun %75 giderim verimi ile arıtılması neticesinde oluşacak olan maliyet 0,01 – 0,59 $/m^3$ şeklindedir. Aynı suyun %50 giderim verimi ile arıtılması dolayısı ile oluşacak olan maliyet ise 0,004 – 0,39 $/m^3$ aralığındadır.
- Etimesgut Yeraltı Suyu'nun arsenik giderimi için MCDI ile arıtılmasında maliyet 0,09 $/m^3$'tür. Bigadiç yeraltı suyunun arıtılmasında ise bu maliyet 0,056 $/m^3$'dür.

Çalışma sonuçlarına bağlı olarak aşağıdaki öneriler yapılmıştır:

- MCDI ile iyon giderim veriminin artırılması amacıyla elektrot materyallerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Elektrosorpsiyon için elektrotların büyük yüzey alanına (birim ağırlık / yüzey alanı), yüksek elektriksel iletkenliğine sahip olması gerekmektedir.
- MCDI prosesi gibi elektrik sürücülü sistemlerde en büyük problem ölü bölgelerin gelişmesidir. Bu bölgeler elektrot materyalinin tasarımına uygun olmamasından kaynaklanmaktadır. Bu sebeple reaktör tasarımına uygun materyallerin geliştirilmesi gerekmektedir.
- *Ön hazırlık* aşamasında potansiyel değişiminin daha hızlı olması için elektrot yüzeyinin elektrosorpsiyon - elektrodesorpsiyon değişikliğine hızlı karşılık vermesi gerekmektedir.
- MCDI sisteminin bir geri kazanım prosesi olarak değerlendirilebilmesi için özel seçici membranlar veya elektrotlar geliştirilmesi gerekmektedir. Diğer taraftan sistemde bipolar membranlar kullanılarak asit ve baz gibi yeni madde üretimi de sağlanabilecektir.

KAYNAKLAR

[1] Freeze, R.A. ve Cherry, J.A., (1979). Groundwater, Prentice-Hall, Michigan.

[2] Delgado, C. Pacheco, J. Cabrera, A. Batllori, E. Orellana, R. ve Bautista, F., (2010). "Quality of groundwater for irrigation in tropical karst environment: The case of Yucatán", Mexico, Agricultural Water Management, 97:1423–1433.

[3] Sargın, A.H. (2010). Yeraltı Suları, Devlet Su İşleri (DSİ) Genel Müdürlüğü Jeoteknik Hizmetler ve Yeraltı suları Dairesi Başkanlığı, Ankara.

[4] Ölmez, R., (2002). Yeraltı Sularının Kirlenme Potansiyelinin Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.

[5] Karadaş, E. Elçi, D. Şimşek, A. Gündüz ve C. ve Kazanasmaz, O., (2007). "İzmir Tahtalı Çayı Havzası Mevsimsel Yeraltı Suyu Düşümünün Matematiksel Modelleme ile Belirlenmesi", 7. Ulus. Çevre Mühendisliği Kongresi, 24–27 Ekim, İzmir.

[6] Berman, E., (1980). Toxic Metals and Their Analysis, John Wiley & Sons, Canada.

[7] Friberg, L., (1988). "The GESAMP Evaluation Of Potentially Harmful Substances in Fish and Other Seafood with Special Reference to Carcinogenic Substances", Aquatic Toxicology, 11:379-393.

[8] Penrose, W.R. ve Woolson, E.A., (1974). "Arsenic in the marine and aquatic environments: Analysis, occurrence, and significance", Critical Reviews in Environmental Control, 4:465–482.

[9] Tatken, R.J. ve Lewis, R. L., (1983). Registry Of Toxic Effects Of Chemical Substances, US DHHS Publication, Cincinatti, Ohio.

[10] Sturgeon, R.E. Siu, K.W.M. Willie, S.N. ve Berman, S.S., (1989). "Quantification of arsenic species in a river water reference material for trace metals by graphite furnace atomic absorption spectrometric techniques", Analyst, 114:1393–1396.

[11] Braman, R.S. ve Foreback, C.C., (1973). "Methylated Forms of Arsenic in the Environment", Science, 182:1247–1249.

[12] Andreae, M.O., (1977). "Determination of Arsenic Species in Natural Waters", Analytical Chemistry, 49:820–823.

[13] Shaikh, A. U. ve D.E. Tallman., (1978). "Species-Specific Analysis for Nanogram Quantities of Arsenic in Natural Waters by Arsine Generation

Followed by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry." Analytica Chimica Acta, 98(2):251–59.

[14] Done, A.K. ve Peart, A.J., (1971). "Acute toxicities of arsenical herbicides", Clinical Toxicology, 4:343–355.

[15] Pinto, S.S. Varner, M.O. Nelson, K.W. Labbe, a L. ve White, L.D., (1976). "Arsenic trioxide absorption and excretion in industry", Journal of Occupational Medicine and Toxicology, 18:677–80.

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

[17] Petrusevski, B. van der Meer, W. Baker, J. Kruis, F. Sharma, S.K. ve Schippers, J.C., (2007). "Innovative approach for treatment of arsenic contaminated groundwater in Central Europe", Water Science and Technology, 7:131.

[18] Nidheesh, P.V. ve Singh, T.S.A., (2017). "Arsenic removal by electrocoagulation process: Recent trends and removal mechanism", Chemosphere, 181:418–432.

[19] Fan, C.S. Liou, S.Y.H. ve Hou, C.H., (2017). "Capacitive deionization of arsenic-contaminated groundwater in a single-pass mode", Chemosphere, 184:924–931.

[20] Bundschuh, J. Armienta, M.A. Birkle, P. Bhattacharya, P. Matschullat, J. Ve Mukherjee. A.B., (2008). Natural Arsenic in Groundwaters of Latin America, CRC Press, New York.

[21] Altun, F., (2005). Bor, Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, Ankara.

[22] Murray, F.J., (1995). "A human health risk assessment of boron (boric acid and borax) in drinking water", Regulatory Toxicology and Pharmacology, 22:221–230.

[23] Sahin, S., (2002). "A mathematical relationship for the explanation of ion exchange for boron adsorption", Desalination, 143:35–43.

[24] Wyness, A.J. Parkman, R.H. ve Neal, C., (2003). "A summary of boron surface water quality data throughout the European Union, Science of the Total Environment, 255–269.

[25] Badruk, M. Kabay, N. Demircioglu, M. Mordogan, H. ve Ipekoglu, U., (1999). "Removal of boron from wastewater of geothermal power plant by selective ion-exchange resins. I. Batch sorption-elution studies", Separation Science and Technology, 34:2553–2569.

[26] Melnyk, L. Goncharuk, V. Butnyk, I. Ve Tsapiuk, E., (2005). Boron removal from natural and wastewaters using combined sorption/membrane process, Desalination, 185:147–157.

[27] Kabay, N. Güler, E. ve Bryjak, M., (2010). "Boron in seawater and methods for its separation - A review", Desalination, 261:212–217.

[28] Can, M.M. Ceylan, B. Z., ve Kocakerim, M., (2012). "Adsorption of boron from aqueous solutions by activated carbon impregnated with salicylic acid: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies", Desalination and Water Treatment, 40(1-3):69–76.

[29] Kabay, N. Yilmaz, I. Bryjak, M. ve Yüksel, M., (2006). "Removal of boron from

aqueous solutions by a hybrid ion exchange-membrane process", Desalination, 198:158–165.

[30] Nadav, N., (1999). "Boron removal from seawater reverse osmosis permeate utilizing selective ion exchange resin", Desalination, 124:131–135.

[31] Nable, R.O. Bañuelos, G.S. ve Paull, J.G., (1997). "Boron Toxicity", Plant and Soil, 193:181–198.

[32] Yilmaz, A.E. Boncukcuoğlu, R. Kocakerim, M.M. ve Keskinler, B. (2005). "The investigation of parameters affecting boron removal by electrocoagulation method", Journal of Hazardous Materials, 125:160–165.

[33] Vasudevan, S. Lakshmi, J. ve Sozhan, G. (2013). "Electrochemically assisted coagulation for the removal of boron from water using zinc anode", Desalination, 310:122–129.

[34] Sayiner, G. Kandemirli, F. ve Dimoglo, A. (2008). "Evaluation of boron removal by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes", Desalination, 230:205–212.

[35] Dolati, M. Aghapour, A.A. Khorsandi, H. ve Karimzade, S., (2017). "Boron removal from aqueous solutions by electrocoagulation at low concentrations", Journal of Environmental Chemical Engineering, 5:5150–5156.

[36] Yazicigil, Z. ve Oztekin, Y., (2006). "Boron removal by electrodialysis with anion-exchange membranes", Desalination, 190:71–78.

[37] Ozbey-Unal, B. Imer, D.Y. Keskinler, B. ve Koyuncu, I., (2018). "Boron removal from geothermal water by air gap membrane distillation", Desalination, 433:141–150.

[38] Avraham, E. Noked, M. Soffer, A. ve Aurbach, D., (2011). "The feasibility of boron removal from water by capacitive deionization", Electrochimica Acta, 56:6312–6317.

[39] Caudle, A. Tucker, D.D. Cooper, J.H. Arnold, J.L. ve Papastamataki, B.B., (1966). Electrochemical Demineralization of Water with Carbon Electrodes, US Department of the Interior, Washington.

[40] Christen, K., (2006). "Desalination technology could clean up wastewater from coal-bed methane production", Environmental Science and Technology, 40:639.

[41] Biesheuvel, P.M. ve van der Wal, A., (2010). "Membrane capacitive deionization", Journal of Membrane Science, 346:256–262.

[42] Johnson, A.M. ve Newman, J. (1971). "Desalting by Means of Porous Carbon Electrodes", Journal of The Electrochemical Society, 118:510.

[43] Judd, S.J., (2017). "Membrane technology costs and me", Water Research, 122:1–9.

[44] Ortadoğu Stratejik Araştırmalar Merkezi, (2011). Görünmez Stratejik Kaynak: Sınıraşan Yeraltı Suları, ORSAM Su Araştırmaları Programı, Ankara.

[45] Dalkılıç, Y. Harmancıoğlu, N.H., (2008). "Avrupa Birliği Su Çerçeve Direktifinin Türkiye'de Uygulama Olanakları", TMMOB 2. Su Politikaları Kongresi, 20 – 22 Mart, Ankara.

[46] Demir, A., (2013). Ceylanpınar Ovası Yeraltı Suyu Kalitesinin ve Kirlenme Potansiyelinin Belirlenmesi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

[47] Craig, P.J., (1986). "Organometallic compounds in the environment: An overview", Organic Metal and Metalloid Species in the Environment, 1-15.

[48] Russeva, E., (1995). "Speciation analysis—peculiarities and requirements", Anal Lab, 4:143–148.

[49] Prange, A. ve Jantzen, E., (1995). "Determınatıon Of Organometallıc Species by Gas-Chromatography Inductıvely - Coupled Plasma-Mass Spectrometry, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 10:105–109.

[50] Mandal, B.K. ve Suzuki, K.T., (2002). "Arsenic round the world: a review", Talanta, 58:201–235.

[51] Çakmakçı, M., Başpınar, A. B., Balaban, Ü., Uyak, V., Koyuncu, K. C., ve Kınacı, C., (2008). "İçme Sularında Arsenik ve Giderme Yöntemleri", Kent Yönetimi, İnsan ve Çevre Sorunları Sempozyumu, 2 – 6 Kasım, İstanbul.

[52] Brewstar, M.D., (1994). "Removing arsenic from contaminated water", Journal of Water and Environment Technology, 4:54–57.

[53] Chatterjee, A. Das, D. ve Chakraborti, D., (1993). "A study of ground water contamination by arsenic in the residential area of behala, calcutta due to industrial pollution", Environmental Pollution, 80:57–65.

[54] Bissen, M. ve Frimmel, F.H., (2003). "Arsenic - A review. Part II: Oxidation of arsenic and its removal in water treatment", Acta Hydrochimica et Hydrobiologica, 31:97–107.

[55] Burguera, M. ve Burguera, J., (1997). "Analytical methodology for speciation of arsenic in environmental and biological samples", Talanta, 44:1581–1604.

[56] Thirunavukkarasu, O.S. Viraraghavan, T. ve Subramanian, K.S., (2003). "Arsenic removal from drinking water using granular ferric hydroxide", Water SA, 29:161–170.

[57] Bhattacharya, P. Chatterjee, A. ve Jacks, G., (1997). "Occurrence of arsenic contaminated groundwater in alluvial aquifers form Delta Plains, Eastern India: Options for safe drinking water supply", International Journal of Water Resources Development, 13:19–92.

[58] Bhattacharya, G. Nordqvist, P. ve Jacks, S., (1995). Status of arsenic contamination in the soils around a former wood preservation facility at Konsterud, Kristinehamns Municipality, Varmlands County, Western Sweden.

[59] Smith. L.B, (2004). Arsenic Treatment by Ozonation and Cartridge Filtration, Doktora Tezi, University of Alaska Anchorage, Alaska

[60] Nanor, S. Misra, J. ve Chen, M., (1994). "Characterization of Iron -arsenate and Lanthanum-arsenate Precipitated Compounds", Analysis Technology in Mine Industry, 95–106.

[61] Möller, R. ve Newcombe, G., (2003). "Arsenic treatment: Searching for superheroes with a good grip", Journal - American Water Works Association, 95:52–54.

[62] Mortazavi, S., (1995). Computational investigation of particulate two-phase flows. Doktora Tezi, The University of Michigan, Michigan.

[63] Gulledge, J.H. ve O'Connor, J.T., (1973). "Removal of arsenic (V) from water by adsorption on aluminum and ferric hydroxides", Journal - American Water Works Association, 65:548–552.

[64] Ferguson, J.F. ve Gavis, J., (1972). "A review of the arsenic cycle in natural waters", Water Research, 6:1259–1274.

[65] Caniyilmaz, S., (2006). "Arsenic Removal From Groundwater By Fe-Mn Oxidation And Microfiltration", Yüksek Lisans Tezi, University of Pittsburgh, Pittsburgh.

[66] Fujimoto, M., (2001). The Removal of Arsenic from Drinking Water by Carbon Adsorption, Yüksek Lisans Tezi, Department of Civil and Environmental Engineering Michigan State University, Michigan.

[67] Lakshmanan, D., Clifford, D.A. Samanta, G. (2007). "Comparative study of arsenic removal by iron using electrocoagulation and chemical coagulation", Water Research, 44:5641-5652.

[68] Kohnhorst, A. ve Paul, P., (2000). "Testing simple arsenic removal methods", 26th WEDC Conference, 5-9 Kasım, Dhaka.

[69] Goldberg, S. ve Johnston, C.T., (2001). "Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling", Journal of Colloid and Interface Science, 234:204–216.

[70] Ng, K.S. Ujang, Z. ve Le-Clech, P., (2004). "Arsenic removal technologies for drinking water treatment", Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 3:43–53.

[71] Rosenblum, D. ve Clifford, E., (1984). The Equilibrium Arsenic Sorption Capacity Of Activated Alumina, US EPA.

[72] Xu, X.Y. McGrath, S.P. ve Zhao, F.J., (2007). "Rapid reduction of arsenate in the medium mediated by plant roots", New Phytologist, 176:590–599.

[73] Zhenzhong, Z. Huiping, L. ve Jian, D., (2007). "Arsenic in drinking water and its removal", Chinese Journal of Population Resources and Environment, 5:23–30.

[74] Pierce, M.L. ve Moore, C.B., (1982). "Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide", Water Research, 16:1247–1253.

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

[76] Kang, M. Kawasaki, M. Tamada, S. Kamei, T. ve Magara, Y., (2000). "Effect of pH on the removal of arsenic and antimony using reverse osmosis membranes", Desalination, 131:293–298.

[77] Ortega, A. Oliva, I. Contreras, K.E. González, I. Cruz-Díaz, M.R. ve Rivero, E.P., (2017). "Arsenic removal from water by hybrid electro-regenerated anion exchange resin/electrodialysis process", Separation and Purification Technology, 184:319–326.

[78] Fan, C.S. Tseng, S.C. Li, K.C. ve Hou, C.H.,)2016). "Electro-removal of

arsenic(III) and arsenic(V) from aqueous solutions by capacitive deionization", Journal of Hazardous Materials, 312:208–215.

[79] Wolska, J. Bryjak, M., (2013). "Methods for boron removal from aqueous solutions - A review", Desalination, 310:18–24.

[80] Neal, C. Fox, K.K. Harrow, M. Neal, M., (1998). "Boron in the major UK rivers entering the North Sea", Science of the Total Environment, 210–211:41–51.

[81] Tu, K.L. Nghiem, L.D. ve Chivas, A.R., (2010). "Boron removal by reverse osmosis membranes in seawater desalination applications", Separation and Purification Technology, 75:87–101.

[82] Takano, T. Miwa, J. ve Fujiwara, K., (2008). "Boron transport mechanisms: collaboration of channels and transporters", Trends in Plant Science, 13:451–457.

[83] Brown, P.H. ve Hu, H., (1997). "Does boron play only a structural role in the growing tissues of higher plants?", Plant Soil, 211–215.

[84] Kabay, N. Yilmaz, I. Yamac, S. Samatya, S. Yuksel, M. Yuksel, U. Arda, M. Sağlam, M. Iwanaga, T. ve Hirowatari, K., (2004). "Removal and recovery of boron from geothermal wastewater by selective ion exchange resins, I. Laboratory tests", Reactive and Functional Polymers, 60:163–170.

[85] McLeod, K.W. ve Ciravolo, T.G., (1998). "Boron tolerance and potential boron removal by bottomland tree seedlings", Wetlands, 18:431–436.

[86] Rainey, C.J. Nyquist, L.A. Christensen, R.E. Strong, P.L. Culver, B.D. ve Coughlin, J.R., (1999). "Daily boron intake from the American diet", Journal of The American Dietetic Association, 99:335–340.

[87] Şimşek, A. Korkmaz, D. Velioğlu, Y.S. ve Ataman, O.Y., (2003). "Determination of boron in hazelnut (Corylus avellana L.) varieties by inductively coupled plasma optical emission spectrometry and spectrophotometry", Food Chemistry, 83:293–296.

[88] Mel'nik, L.A. Butnik, I.A. ve Goncharuk, V.V., (2008). "Sorption-membrane removal of boron compounds from natural and waste waters: Ecological and economic aspects", Journal of Water Chemistry and Technology, 30:167–179.

[89] Hilal, N. Kim, G.J. ve Somerfield, C., (2011). "Boron removal from saline water: A comprehensive review", Desalination, 273:23–35.

[90] Ezechi, E.H. Isa, M.H. Kutty, S.R.M. ve Yaqub, A., (2014). "Boron removal from produced water using electrocoagulation, Process Safety and Environmental Protection, 92:509–514.

[91] Yilmaz, A.E. Boncukcuoğlu, R. ve Kocakerim, M.M., (2007). "A quantitative comparison between electrocoagulation and chemical coagulation for boron removal from boron-containing solution", Journal of Hazardous Materials, 149:475–481.

[92] Yüksel, S. ve Yürüm, Y., (2010). "Removal of boron from aqueous solutions by adsorption using fly ash, zeolite, and demineralized lignite", Separation Science and Technology, 45:105–115.

[93] Polat, H. Vengosh, A. Pankratov, I. ve Polat, M., (2004). "A new methodology for removal of boron from water by coal and fly ash", Desalination, 164;173–

188.

[94] Chieng, H.J. ve Chong, M.F., (2013). "Boron adsorption on palm oil mill boiler (POMB) ash impregnated with chemical compounds, Industrial & Engineering Chemistry Research, 52:14658–14670.

[95] Chong, M.F. Lee, K.P. Chieng, H.J. ve Syazwani Binti Ramli, I.I., (2009). "Removal of boron from ceramic industry wastewater by adsorption-flocculation mechanism using palm oil mill boiler (POMB) bottom ash and polymer", Water Research, 43:3326–3334.

[96] Irawan, J.C. Liu, C.C. ve Wu, C., (2011). "Removal of boron using aluminum-based water treatment residuals (Al-WTRs)", Desalination, 276:322–327.

[97] Iizuka, A. Takahashi, M. Nakamura, T. ve Yamasaki, A., (2014). "Boron removal performance of a solid sorbent derived from waste concrete", Industrial & Engineering Chemistry Research, 53:4046–4051.

[98] Tagliabue, R. Reverberi, M. ve Bagatin, A. P., (2014). "Boron removal from water: needs, challenges and perspectives", Journal of Cleaner Production, 77:56–64.

[99] Jiang, B. Zhang, X. Zhao, X. ve Li, F., (2018). "Removal of high level boron in aqueous solutions using continuous electrodeionization (CEDI)", Separation and Purification Technology, 192:297–301.

[100] Johnson, A.M. Venolia, A.W. Wilbourne, R.G. Newman, J. Wong, C.M. ve Gilliam, W.S, (1970). The Electrosorb Process For Desalting Water, U.S. Dept. Interior, Washington.

[101] Oren, Y., (2008). "Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment - past, present and future (a review)", Desalination, 228:10–29.

[102] Whitehouse, D.R.P.D., (1966). "Double Layer and Electrode Kinetics: Interscience Publishers", J. Wiley and Sons Inc., Hoboken, New Jersey.

[103] Debik, E. Uzun, H.İ. İlhan, F. ve Avşar, Y., (2014). "Yeni Bir Deiyonizasyon Prosesi: Kapasitif Deiyonizasyon", Uluslararası Katılımlı Çevre Sempozyumu, 24 – 26 Ekim, Gümüşhane.

[104] Oren, Y. ve Soffer, A., (1978). "Electrochemical Parametric Pumping", Journal of The Electrochemical Society, 125:869–875.

[105] Oren, Y. ve Soffer, A., (1983). "Water desalting by means of electrochemical parametric pumping - I. The equilibrium properties of a batch unit cell", Journal of Applied Electrochemistry, 13:473–487.

[106] Biesheuvel, ve P.M., (2009). "Thermodynamic cycle analysis for capacitive deionization", Journal of Colloid and Interface Science, 332:258–264.

[107] Bazant, M.Z. Thornton, K. ve Ajdari, A., (2004). "Diffuse-charge dynamics in electrochemical systems", Phys. Rev. E, 70:24.

[108] Yang, C.M. Choi, W.H. Na, B.K. Cho, B.W. ve Cho, W.I., (2005). "Capacitive deionization of NaCl solution with carbon aerogel-silicagel composite electrodes", Desalination, 174:125–133.

[109] Yang, J. Zou, L. Song, H. ve Hao, Z., (2011). "Development of novel MnO2/nanoporous carbon composite electrodes in capacitive deionization

technology", Desalination, 276:199–206.

[110] Yan, C. Zou, L. ve Short, R., (2012). "Single-walled carbon nanotubes and polyaniline composites for capacitive deionization", Desalination, 290:125–129.

[111] Welgemoed, T.J. ve Schutte, C.F., (2005). "Capacitive Deionization TechnologyTM: An alternative desalination solution", Desalination, 183:327–340.

[112] Novoselov, K.S. Geim, A.K. Morozov, S.V. Jiang, D. Zhang, Y. Dubonos, S.V. Grigorieva, I.V. ve Firsov, A.A., (2004). "Electric field effect in atomically thin carbon films", Science, 306:666–9.

[113] Li, X. Wang, X. Zhang, L. Lee, S. ve Dai, H., (2008) Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors, Science, 319:1229–1232.

[114] Wang, Z. Dou, B. Zheng, Zhang, G. Liu, Z. ve Hao, Z., (2012). "Effective desalination by capacitive deionization with functional graphene nanocomposite as novel electrode material", Desalination, 299:96–102.

[115] Seo, S.J. Jeon, H. Lee, J.K. Kim, G.Y. Park, D. Nojima, H. Lee, J. ve Moon, S.H., (2010). "Investigation on removal of hardness ions by capacitive deionization (CDI) for water softening applications", Water Research, 44:2267–2275.

[116] Lee, J.B. Park, K.K. Eum, H.M. ve Lee, C.W., (2006). "Desalination of a thermal power plant wastewater by membrane capacitive deionization", Desalination, 196:125–134.

[117] Broséus, R. Cigana, J. Barbeau, B. Daines-Martinez, C. ve Suty, H., (2009). "Removal of total dissolved solids, nitrates and ammonium ions from drinking water using charge-barrier capacitive deionisation", Desalination, 249:217–223.

[118] Jeon, S. Park, H. Yeo, J. Yang, S. Cho, C.H. Han, M.H. ve Kim, D.K., (2013). "Desalination via a new membrane capacitive deionization process utilizing flow-electrodes", Energy & Environmental Science, 6:1471.

[119] Kim, Y.J. ve Choi, J.H., (2010). "Enhanced desalination efficiency in capacitive deionization with an ion-selective membrane", Seperation and Purification Technology, 71:70–75.

[120] Li, H. ve Zou, L., (2011). "Ion-exchange membrane capacitive deionization: A new strategy for brackish water desalination", Desalination, 275:62–66.

[121] Lee, J.H. ve Choi, J.H., (2012). "The production of ultrapure water by membrane capacitive deionization (MCDI) technology", Journal of Membrane Science, 409–410:251–256.

[122] Yang, J. Zou, L. ve Song, H., (2012). "Preparing MnO2/PSS/CNTs composite electrodes by layer-by-layer deposition of MnO_2in the membrane capacitive deionisation", Desalination, 286:108–114.

[123] Kim, Y.J. ve Choi, J.H., (2010). "Improvement of desalination efficiency in capacitive deionization using a carbon electrode coated with an ion-exchange polymer", Water Research, 44:990–996.

[124] Kim, Y.J. ve Choi, J.H., (2012). "Selective removal of nitrate ion using a novel composite carbon electrode in capacitive deionization", Water Research,

46:6033–6039.

[125] Başaran, Y., (2015). Türkiye'de Deniz Suyundan İçme Suyu Üretiminin Maliyet Değerlendirmesi, Orman ve Su İşleri Bakanlığı, Ankara.

[126] Wilf, M. ve Bartels, C., (2005). "Optimization of seawater RO systems design", Desalination, 173:1–12.

[127] Arı, P.H., (2009). Türkiye'de İçme Suyu Amaçlı Büyük Kapasiteli Membran Sistemlerinin Maliyet Analizi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[128] Shahmansouri, A. ve Bellona, C., (2015). "Nanofiltration technology in water treatment and reuse: Applications and costs", Water Science and Technology, 71:309–319.

[129] Arroyo, J. ve Shirazi, S., (2012). "Cost of brackish groundwater desalination in Texas", Innovative Water Technologies, 1–8.

[130] National Research Council of the National Academies, (2008). "Desalination: A National Perspective", The National Academies Press, Washington.

[131] Carlsen, L., (1985). Radionuclide-soil organic matter interactions, European Applied Research Reports: Nuclear Science and Technology Section, 6:1419-1476.

[132] Menkouchi Sahli, M.A. Annouar, S. Tahaikt, M. Mountadar, M. Soufiane, A. ve Elmidaoui, A., (2007). "Fluoride removal for underground brackish water by adsorption on the natural chitosan and by electrodialysis", Desalination, 212:37–45.

[133] Runnells, D.D. ve Larson, J.L., (1984). "A Laboratory Study of Electromigration as a Possible Field Technique for the Removal of Contaminants from Ground Water", Groundwater Monitoring and Remediation, 6:85–91.

[134] Aksoy, N. Şimşek, C. ve Gunduz, O., (2009). "Groundwater contamination mechanism in a geothermal field: A case study of Balcova, Turkey", Journal of Contaminant Hydrology, 103:13–28.

[135] Philipenko, L.A. Grebenyk, A. T. ve Melnik, V. D., (1990). "Extraction of boron compounds from natural and industrial waters", Journal of Water Chemistry and Technology, 12:195–210.

[136] Debik, E, Uzun, H.İ., (2016), "Membrane Capacitive Deionization Process in Groundwater Ionic Pollutants Removal: Determination of Performance Parameters and Optimum Operating Conditions", 3th International Symposium On Environment And Morals, 4 – 6 Kasım, Antalya.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Halil İbrahim UZUN

Doğum Tarihi ve Yeri : 05/11/1986 - Kadıköy / İstanbul

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : hibrahimuzun@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Çevre Mühendisliği	Sakarya Üniversitesi	2012
Lisans	Çevre Mühendisliği	Atatürk Üniversitesi	2009
Lise	Fen Bilimleri	Gediktaş Lisesi (YDA)	2004

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2013 – Halen	Yıldız Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü	Araştırma Görevlisi
2012 – 2013	Muş Alparslan Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü	Araştırma Görevlisi
2010 – 2012	Çevre Vakfı	Genel Sekreter
2009 – 2010	Çevre Kuruluşları Dayanışma Derneği	Genel Koordinatör

YAYINLARI

Bildiri

1 Uzun, H.İ., Debik, E., (2018), "Membran Kapasitif Deiyonizasyon Prosesi ile Sertlik Giderimi", 4th International Symposium On Environment And Morals, 27 – 29 Haziran, Sarajevo.

2 Uzun, H.İ., Debik, E., (2018), "Detection of Effective Parameters in Arsenic Removal With Capacitive Deionization Process and Arsenic Removal from Wastewater", EurAsia Waste Management Symposium, 2-4 May, İstanbul.

3 Uzun, H.İ., Debik, E., (2016), "Membrane Capacitive Deionization Process in Groundwater Ionic Pollutants Removal: Determination of Performance Parameters and Optimum Operating Conditions", 3th International Symposium On Environment And Morals 4 – 6 Kasım, Antalya.

4 Uzun, H.İ., İlhan, F., Debik, E., Avşar, Y., (2014), "Determination of the Parameters Affecting the Efficiency of the Capacitive Deionization Process", 2th International Symposium On Environment And Morals 24 – 26 Ekim, Adıyaman.

5 Debik, E., Uzun, H.İ., İlhan, F., Avşar, Y., (2013), "Yeni bir Deiyonizasyon Prosesi: Kapasitif Deiyonizasyon", Uluslararası Katılımlı Çevre Sempozyumu, 24 – 26 Ekim, Gümüşhane.

6 Uzun, H.İ., Öz, N., (2012). "Riva Deresi su Kalitesinin Belirlenmesi ve İstatistiksel Analizi", I. Disiplinler Arası Çevre Kongresi, 14 – 16 Mayıs, Sakarya.

Proje

1. Prof. Dr. Eyüp Debik, Halil İbrahim UZUN, "Yeraltı Sularında Bulunan İyonik Kirleticilerin Kapasitif Deiyonizasyon Prosesi ile Giderilebilirliğinin İncelenmesi", YTU-BAP, 2015-05-02-DOP04