

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**KALSİNE Fe-HİDROTALSİT (K-FeHT) KULLANARAK SULARDAN
ARSENİĞİN GİDERİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Maden Müh. Taha BOYRAZ

**MAYIS 2017
TRABZON**



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünce

Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : / /

Tezin Savunma Tarihi : / /

Tez Danışmanı :

Trabzon

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Maden Mühendisliği Anabilim Dalında
Taha BOYRAZ Tarafından Hazırlanan**

**KALSİNE Fe-HİDROTALSİT (K-FeHT) KULLANARAK SULARDAN ARSENİĞİN
GİDERİLMESİ**




başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 02 / 05 / 2017 gün ve 1700 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. İbrahim ALP

Üye : Yrd. Doç. Dr. Tuğba TÜRK

Üye : Yrd. Doç. Dr. Mustafa BİRİNCİ


.....

.....

.....

Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ
Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu çalışma KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır. Çalışmada kalsine Fe-Hidrotalsit (K-FeHT) ile suların arsenik uzaklaştırılması amaçlanmıştır. TÜBİTAK tarafından desteklenen 115Z111 nolu proje kapsamında gerçekleştirilmiştir. TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

TÜBİTAK tarafından desteklenen 155Z111 nolu projenin yürütücüsü olan ve yüksek lisans çalışmamın danışmanlığını yapan, çalışmalarım boyunca yol gösteren ve destekleyen sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Tuğba TÜRK'e saygı ve şükranlarımı sunuyorum.

Tez çalışmamın her aşamasında yakın ilgi ve desteğini gördüğüm, tecrübelerinden faydalandığım sayın hocam Prof. Dr. İbrahim ALP'e çok teşekkür ederim.

Çalışma boyunca görüş ve önerilerinden yararlandığım Prof. Dr. Celal DURAN'a teşekkür ederim. Çalışma boyunca desteğini esirgemeyen Arş. Gör. Tekin YILMAZ ve Arş. Gör. Şener ALİYAZICIOĞLU'na teşekkür ederim.

Ayrıca bu günlere gelebilmemde büyük emekleri olan, hayatım boyunca benim için hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan, maddi-manevi desteklerini eksik etmeyen anne ve babama en derin şükranlarımı sunarım.

Taha BOYRAZ

Trabzon 2017

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Kalsine Fe-Hidrotalsit (K-FeHT) Kullanarak Sulardan Arseniğin Giderilmesi” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Yrd. Doç. Dr. Tuğba TÜRK’ün sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 25/05/2017

Taha BOYRAZ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER	V
ÖZET	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
TABLolar DİZİNİ.....	XIII
SEMBOLLER DİZİNİ	XIV
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Arsenik	1
1.2.1. Arsenik Kaynakları ve Türleri.....	3
1.2.2. Arseniğin Toksikliği ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkisi	8
1.2.3. Arsenik Giderim Yöntemleri.....	10
1.2.3.1. Oksidasyon	11
1.2.3.2. Koagülasyon-Flokülasyon.....	13
1.2.3.3. Adsorpsiyon Yöntemi	14
1.2.3.4. Membran Teknolojisi	15
1.2.3.5. İyon Değişimi	16
1.2.4. Arsenik Giderim Teknolojilerinin Değerlendirilmesi	16
1.3. Arsenik Analiz Yöntemleri	18
1.3.1. Hidrür Üretimli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (HG-AAS)	19
1.3.2. Grafit Fırın-Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (GF-AAS)	20
1.3.3. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS).....	21
1.3.4. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Atomik Emisyon Spektrometresi (ICP-AES)	21
1.3.5. Arsenik Türlemesi Yöntemi	22
1.4. Adsorpsiyon	23
1.4.1. Adsorpsiyon Özellikleri	24
1.4.2. Adsorpsiyon Dengesi ve İzotermeler	24
1.4.3. Adsorpsiyon Kinetiği	27
1.4.4. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	28
1.5. Anyon Giderici Olarak Çift Tabakalı Hidroksitler (ÇTH).....	29

1.5.1.	ÇTH'nin Kompozisyonu ve Yapısı.....	29
1.5.2.	Çift Tabakalı Hidroksitlerin Sentezi	30
1.5.2.1.	Birlikte Çöktürme Yöntemi.....	30
1.5.2.2.	Üre Hidroliz Yöntemi.....	31
1.5.2.3.	Hidrotermal Yöntem	31
1.5.3.	Oksianyonların ÇTH Üzerine Adsorpsiyonu	31
1.5.4.	ÇTH Üzerine Oksianyonların Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	32
1.5.5.	Çift Tabakalı Hidroksitlerin Desorpsiyonu	34
1.6.	Literetür Özeti	35
1.6.1.	Arsenik Kirlenmesi	35
1.6.2.	Arsenik Giderimi	35
1.6.3.	Çalışmanın Amacı	38
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR	40
2.1.	Materyal	40
2.1.1.	Kullanılan Adsorbentler ve Çözeltiler.....	40
2.1.2.	Kullanılan Reaktifler	41
2.1.3.	Kullanılan Cihazlar	42
2.2.	Yöntem	43
2.2.1.	Adsorbent Sentez Yöntemi.....	43
2.2.1.1.	Fe-Hidrotalsit Sentezi.....	43
2.2.2.	Fe-Hidrotalsit Kalsinasyonu.....	46
2.2.3.	Adsorbent Karakterizasyonu	46
2.2.3.1.	Kimyasal ve Mineralojik Analiz	47
2.2.3.2.	Yüzey Alanı Ölçümü.....	47
2.2.3.3.	TGA ve DSC Analizleri	48
2.2.3.4.	Tane Boyut Dağılım Analizi	49
2.2.3.5.	Infrared (IR) Spektroskopisi Analizi.....	49
2.2.3.6.	SEM İncelemeleri.....	50
2.2.3.7.	Sıfır Yük Noktası Tayini	50
2.2.4.	Çözeltilerden Arsenik Tayini	50
2.2.5.	Çözeltilerden Sülfat, Fosfat ve Bor Tayini.....	53
2.2.6.	Adsorpsiyon Deneyleri.....	54
2.2.7.	Desorpsiyon Deneyleri	59
3.	BULGULAR VE TARTIŞMA	60

3.1.	Adsorbentlerin Karakterizasyonu.....	60
3.2.	Adsorpsiyon Deneyleri.....	71
3.2.1.	pH Etkisi.....	71
3.2.2.	Adsorbent Dozaj Etkisi	72
3.2.3.	Başlangıç As Konsantrasyonunun Etkisi	74
3.2.4.	Denge Adsorpsiyon İzotermi	75
3.2.5.	Adsorpsiyon Kinetiği	80
3.2.6.	Farklı İyonların Adsorpsiyon Üzerine Etkisi	83
3.3.	Desorpsiyon Deneyleri	90
3.4.	Bulgular ve Tartışma Özeti	94
4.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	97
5.	KAYNAKLAR.....	98
ÖZGEÇMİŞ		

Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

KALSİNE Fe-HİDROTALSİT (K-FeHT) KULLANARAK SULARDAN ARSENİĞİN GİDERİLMESİ

Taha BOYRAZ

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Yrd. Doç. Dr. Tuğba TÜRK
2017, 110

Bu çalışmada; sulardan arsenik uzaklaştırmada etkili yüksek yüzey alanlı bir adsorbentin geliştirilmesi ve karakterizasyonu hedeflenmiştir. Bu amaçla çift tabakalı hidroksit (ÇTH) olarak bilinen FeHT'nin yapısı üzerine sentez yöntemlerinin ve kalsinasyon şartlarının etkisi araştırılmıştır. Adsorbent sentez yönteminin, kalsinasyon sıcaklığının ve süresinin kalsine FeHT'nin (K-FeHT) özgül yüzey alanı değerini önemli derecede etkilediği görülmüştür. En uygun sentez uygulamasında 97 m²/gr yüzey alanı elde edilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı ve süresinin optimize edilmesi sonucunda, 450°C'de 90 dakikalık kalsinasyon sonucunda yüzey alanı yaklaşık iki kat artırılarak 173 m²/gr değerine yükseltilmiştir. Üretilen adsorbentin karakterizasyonu sonucunda çift tabakalı hidroksit yapısıyla uyumu olduğu, kalsinasyon sonucunda ise tabakalar arasındaki H₂O, OH⁻ ve CO₂²⁻ içeriklerinin kaybolarak periklaz yapılarının oluştuğu belirlenmiştir. K-FeHT ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında As(V) için 0,5 gr/L ve As(III) için 2 gr/L adsorbent kullanılarak 1000 µg/L arsenik içeren çözeltilerin As konsantrasyonu yasal sınırın (10 µg/L) altına indirilmiştir. Adsorpsiyon üzerine başlangıç pH değerinin etkisinin sınırlı olduğu ve arsenik adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modele uygun olarak nispeten kısa zamanda gerçekleştiği görülmüştür. Denge izoterm çalışmalarında da deneysel verilerin Langmuir izotermi ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Çözeltideki SO₄²⁻, PO₄³⁻ ve B(OH)₄²⁻ gibi farklı anyon içeriklerinin As adsorpsiyonunu önemli derecede etkilemediği belirlenmiştir. Desorpsiyon verimleri As(V) ve As(III) için sırasıyla %72,7 ve %20,7 olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Arsenik uzaklaştırma, adsorpsiyon çift tabakalı hidrositler (ÇTH), kalsinasyon, kinetik, izoterm, desorpsiyon.

Master Thesis

SUMMARY

REMOVAL OF ARSENIC FROM WATER USING CALCINED Fe-
HYDROTALCITE (K-FeHT)

Taha BOYRAZ

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Mining Engineering Graduate Program
Supervisor: Asst. Prof. Tuğba TÜRK
2017, 110

In this study, the development and characterization of the adsorbent with high surface area, which is effective for removal of arsenic from water, was targeted. For this purpose, the effect of synthesis methods and calcination conditions on the structure of FeHT, known as LDH was investigated. It was observed that the specific surface area of K-FeHT significantly affected by the adsorbent synthesis method, calcination temperature and time. Surface area was obtained 97 m²/g with the optimal synthesis conditions. The surface area was approximately doubled as 173 m²/g at optimum calcination conditions (90 minutes in 450°C). In consequence of the characterization of the produced adsorbent, it was confirmed that it was compatible with the structure of LDH. As a result of the calcination, H₂O, OH⁻ ve CO₂²⁻ contents between the layers were disappeared, and periclase structures was formed. In adsorption studies, the arsenic concentration of solutions containing 1000 µg/L As was reduced below the permissible value (10 µg/L) with 0.5 and 2 g/L K-FeHT for As(V) and As(III), respectively. The study brought out that the effect of initial pH were limited for the adsorption. The experimental study indicated that the adsorption of arsenic was rapidly occurred in comparison with other studies and the pseudo second order kinetic model was more suitable. In isotherm studies, it was seen that the experimental data were compatible with Langmuir model. Arsenic adsorption was not significantly influenced by competitive ions such as SO₄²⁻, PO₄³⁻ ve B(OH)₄²⁻. The desorption ratio of As(V) and As(III) were obtained as 72.7 and 20.7%, respectively.

Key Words: Arsenic removal, adsorption, layered double hydroxide (LDH), calcination, kinetic, isotherm, desorption.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1.	Arseniğin görüntüsü (URL-2, 2016).....	2
Şekil 1.2.	Arsenit (a) ve arsenat (b) türlerinin pH'ya bağlı olarak değişimi (Smedley ve Kinniburgh, 2002).....	6
Şekil 1.3.	As-O ₂ -H ₂ O için 25 °C sıcaklık ve 1 bar toplam basınç altındaki Eh-pH diyagramı (Smedley ve Kinniburgh, 2002).....	7
Şekil 1.4.	Arseniğin major organlar üzerindeki etkisi (Abdul vd., 2015).....	8
Şekil 1.5.	Arsenikli suların neden olduğu deri hastalıkları	9
Şekil 1.6.	Arsenik giderim yöntemlerinin şematik gösterimi (Singh vd., 2015).....	10
Şekil 1.7.	Arsenik uzaklaştırma yönteminin seçimi için karar şeması (EPA, 2003).....	18
Şekil 1.8.	Hidrür Üretimli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisine (HG-AAS) ait şematik gösterim (URL-3, 2016).....	20
Şekil 1.9.	Adsorpsiyon izotermelerinin 6 karakteristik tipi (Ersoy, 2000).....	25
Şekil 1.10.	Çift tabakalı hidroksitlerin iç yapısının şematik görünümü	30
Şekil 2.1.	FeHT-3 sentez düzeneği.....	45
Şekil 2.2.	Protherm marka PAF 11016 model kül fırını.....	46
Şekil 2.3	Rigaku™ XRD cihazı.....	47
Şekil 2.4.	Quantachrome® ASiQwin™ BET yüzey alanı ölçüm cihazı.....	48
Şekil 2.5.	Linseis™ DTA/DSC/TGA cihazı	48
Şekil 2.6.	Malvern Master Sizer 2000 tane boyut dağılım analiz cihazı.....	49
Şekil 2.7.	Arsenik analizine ait kalibrasyon grafiği, (a) As (V), (b) As(III)	52
Şekil 2.8.	HG-AAS düzeneği	53
Şekil 2.9.	Palintest 5000 cihazı ile sülfat tayin düzeneği	54
Şekil 2.10.	Adsorpsiyon düzeneği	54
Şekil 2.11.	Langmuir izotermi.....	55
Şekil 2.12.	Freundlich izotermi	56
Şekil 3.1.	Yüzey alanı ve tane boyutu arasındaki ilişki.....	61
Şekil 3.2.	Farklı sentezler ile elde edilen FeHT adsorbentlerine ait X-ışını deseni	62
Şekil 3.3.	FeHT-3 adsorbentine ait X-ışını deseni	63
Şekil 3.4.	Farklı pH _{syn} değerlerinde pH değeri	63
Şekil 3.5.	FeHT-3 adsorbentine ait SEM görüntüsü.....	64

Şekil 3.6.	FeHT-3 Numunesine ait TGA ve DSC grafiği.....	65
Şekil 3.7.	Kalsinasyon sıcaklığı ile ağırlık kaybı ve yüzey alanı arasındaki değişim	66
Şekil 3.8.	Ağırlık kaybı-yüzey alanı-kalsinasyon süresi arasındaki ilişki.....	66
Şekil 3.9.	K-FeHT adsorbentine ait X-ışını deseni.....	67
Şekil 3.10.	FeHT'nin IR spektrumu (a) adsorpsiyon öncesi, (b) adsorpsiyon sonrası.....	68
Şekil 3.11.	K-FeHT'nin IR spektrumu (a) adsorpsiyon öncesi, (b) adsorpsiyon sonrası.	69
Şekil 3.12.	Farklı pH değerlerinde pH_{syn} değeri.....	70
Şekil 3.13.	(a) K-FeHT adsorbentine ait elde edilen ve (b) literatürdeki SEM görüntüsü.....	70
Şekil 3.14.	K-FeHT ile (a) As(V) ve (b) As(III) uzaklaştırılması üzerine pH etkisi (T: 25°C, C_0 : 1000 µg/L, D: 0,5g/L)	72
Şekil 3.15.	K-FeHT ile (a) As(V) ve (b) As(III) uzaklaştırılması üzerine adsorbent dozajı etkisi (T: 25°C, C_0 : 1000 µg/L, pH 9).....	73
Şekil 3.16.	K-FeHT üzerine (a) As(V) ve (b) As(III) adsorpsiyonu (500-5000 µg/L başlangıç arsenik konsantrasyonu) (pH 9, D: 0,5 g/L As(V), D: 2 g/L As(III))	75
Şekil 3.17.	25°C için K-FeHT üzerine (a) As(V) ve (b) As(III) denge adsorpsiyon izotermi	76
Şekil 3.18.	K-FeHT üzerine (a) arsenatın ve (b) arsenitin doğrusallaştırılmış Langmuir izotermi.....	77
Şekil 3.19.	K-FeHT üzerine (a) arsenatın ve (b) arsenitin doğrusallaştırılmış Freundlich izotermi	79
Şekil 3.20.	(a) As(V) iyonu için artan besleme çözeltisi konsantrasyonlarında K-FeHT tarafından tutulan iyon miktarı değişimi (b) K-FeHT üzerine As(V) adsorpsiyon için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetikleri	81
Şekil 3.21.	(a) As(III) iyonu için artan besleme çözeltisi konsantrasyonlarında K-FeHT tarafından tutulan iyon miktarı değişimi (b) K-FeHT üzerine As(III) adsorpsiyon için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetikleri	82
Şekil 3.22.	(pH 9, C:1000 µg/L As(V), D: 0,5 g/L, 25°C) K-FeHT ile (a) arsenat uzaklaştırılmasında sülfat konsantrasyonundaki değişim ve (b) arsenat adsorpsiyonu.....	84
Şekil 3.23.	(pH 9, C:1000 µg/L As(III), D: 2 g/L, 25°C) K-FeHT ile (a) arsenit uzaklaştırılmasında sülfat konsantrasyonundaki değişim ve (b) arsenit adsorpsiyonu	85
Şekil 3.24.	(pH 9, C:1000 µg/L As(V) , D: 0,5 g/L, 25°C) K-FeHT ile (a) arsenat uzaklaştırılmasında fosfat konsantrasyonundaki değişim ve (b) arsenat adsorpsiyonu.....	86
Şekil 3.25.	(pH 9, C:1000 µg/L As(III), D: 2 g/L, 25°C K-FeHT ile (a) arsenit uzaklaştırılmasında fosfat konsantrasyonundaki değişim ve (b) arsenit adsorpsiyonu	87

Şekil 3.26.	(pH 9, C:1000 µg/L As(V), D: 0,5 g/L, 25°C) K-FeHT ile (a) arsenat uzaklaştırılmasında borat konsantrasyonundaki değişim ve (b) arsenat adsorpsiyonu.....	89
Şekil 3.27.	(pH 9, C:1000 µg/L As(III), D: 2 g/L, 25°C) K-FeHT ile (a) arsenit uzaklaştırılmasında borat konsantrasyonundaki değişim ve (b) arsenit adsorpsiyonu	90
Şekil 3.28.	Katı oranının As(V) desorpsiyon verimine etkisi (pH 9, 25°C, 120 dakika, 1 M NaOH).....	91
Şekil 3.29.	NaOH derişiminin As(V) desorpsiyon verimine etkisi (pH 9, 25°C, 2,5 g/L K-FeHT, 120 dakika).....	91
Şekil 3.30.	Sürenin As(V) desorpsiyon verimine etkisi (pH 9, 25°C, 2,5 g/L K-FeHT, 1 M NaOH)	92
Şekil 3.31.	Katı oranının As(III) desorpsiyon verimine etkisi (pH 9, 25°C, 240 dakika, 2 M NaOH).....	93
Şekil 3.32.	NaOH derişiminin As(III) desorpsiyon verimine etkisi.....	93
Şekil 3.33.	Sürenin As(III) desorpsiyon verimine etkisi (pH 9, 25°C, 2,5 g/L K-FeHT, 2 M NaOH)	94

TABLolar DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1.1. Arseniğin temel özellikleri (URL-1,2016).	2
Tablo 1.2. Doğada bulunan major arsenik mineralleri (Mandal ve Suzuki, 2002).....	4
Tablo 1.3. Dünyada yer alan arsenik yatakları (Mandal ve Suzuki, 2002).....	5
Tablo 1.4. Çeşitli arsenik uzaklaştırma yöntemleri için arsenik uzaklaştırma verimi ve su kaybı (EPA, 2003).....	11
Tablo 1.5. Arsenik uzaklaştırma teknolojilerinin karşılaştırılması (Mondal vd., 2006)....	17
Tablo 2.1. Deneysel çalışmalarda ve analizlerde kullanılan kimyasallar ve bazı özellikleri	41
Tablo 2.2. Deneysel çalışmalarda ve analizlerde kullanılan cihazlar	42
Tablo 2.3. K-FeHT ile sulardan As(V) uzaklaştırılması üzerine deneysel parametreler ...	57
Tablo 2.4. K-FeHT ile sulardan As(III) uzaklaştırılması üzerine deneysel parametreler ..	58
Tablo 2.5. K-FeHT ile sulardan As(V) uzaklaştırılmasında sülfat, fosfat ve borat gibi farklı iyonların adsorpsiyon üzerine etkisinin belirlenmesi üzerine deneysel parametreler	58
Tablo 2.6. K-FeHT ile sulardan As(III) uzaklaştırılmasında sülfat, fosfat ve borat gibi farklı iyonların adsorpsiyon üzerine etkisinin belirlenmesi üzerine deneysel parametreler	58
Tablo 2.7. Desorpsiyon öncesi K-FeHT ile As(V) ve As(III)'ün adsorpsiyon deney parametreleri	59
Tablo 2.8. K-FeHT'nin desorpsiyon deney parametreleri	59
Tablo 3.1. FeHT numunelerine ait tane boyut dağılım sonuçları	60
Tablo 3.2. BET yüzey alanı analiz sonuçları	61
Tablo 3.3. K-FeHT yüzeyine As(V) ve As(III) adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir izoterm sabitleri	78
Tablo 3.4. K-FeHT yüzeyine As(V) ve As(III) adsorpsiyonu için hesaplanan Freundlich izoterm sabitleri	80
Tablo 3.5. K-FeHT yüzeyine As(V) ve As(III) adsorpsiyonu için kinetik parametreleri..	83

SEMBOLLER DİZİNİ

a	Adsorbat molekülleri arasındaki yanıl etkileşim katsayısı
Å	Angström
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
AA	Aktif alümina
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
AES	Atomik Emisyon Spektrometresi
Al-Cl-HT	Hidrotalsit
Al-CO ₃ -HT	Hidrotalsit
As	Arsenik
As(III)	Arsenit
As(V)	Arsenat
B	Langmuir izoterm sabiti
B(OH) ₄ ²⁻	Borat
BaCl ₂	Baryum Klorür
BET	Brunaur-Emmet-Teller
C_e	Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde konsantrasyonu (µg/L)
cm ³	Santimetreküp
ÇTH	Çift tabakalı hidroksitler
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Diferansiyel taramalı kalorimetre)
EC	Electrocoagulation (Elektrokoagülasyon)
ECAR	Electrochemical Arsenic Removal (Elektrokimyasal arsenik uzaklaştırma)
Eh	Redoks Potansiyeli
EPA	Environmental Protection Agency (Çevre Koruma Ajansı)
FAAS	Flame Atomic Absorption Spectroscopy (Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi)
Fe-CO ₃ -HT	Fe-Hidrotalsit
FeHT-M	Nanomanyetit çekirdekli Fe-Hidrotalsit
g	gram
GF-AAS	Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

GFH	Granüler Ferrik Hidroksit
HG-AAS	Hydride Generation-Atomic Absorption Spectroscopy (Hidrür Üretimli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi)
HPLC	High Performance Liquid Chromatography (Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi)
IBS	Iron Based Sorbent (Demir içerikli sorbentler)
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (İndüktif Eşleşmiş Plazma-Atomik Emisyon Spektrometresi)
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi)
IE-HPLC	Ion Exchange-High Performance Liquid Chromatography (İyon Değişim Kromatografisi)
IP-HPLC	Ion Pair-High Performance Liquid Chromatography (İyon Çifti Kromatografisi)
k_1	Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dakika ⁻¹)
k_2	Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon sabiti (g/µg.dakika)
K_f	Freundlich izoterm sabiti
K-FeHT	Kalsine Fe-Hidrotalsit
K-HT	Kalsine Hidrotalsit
L	Litre
M	Molarite
m ²	Metrekare
m ³	Metreküp
MF	Mikrofiltrasyon
mg	Miligram
µg	Mikrogram
µL	Mikrolitre
mL	Mililitre
NF	Nanofiltrasyon
ng	Nanogram
°C	Santigrat derece
PCO	Fotokatalitik oksidasyon
pE	İyon aktivitesi

pH	Çözeltideki hidrojen derişimi
PO ₄ ³⁻	Fosfat
ppb	Part per billion (Milyarda kısım)
ppm	Part per million (Milyonda kısım)
psi	Pound per square inch (Bir inç kareye düşen basınç miktarı)
Q	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi
Q _{ads}	Adsorbe olan oksianyon miktarı
Q _{des}	Desorbe edilen oksianyon miktarı
q _e	Denge meydana geldiği zaman adsorbe edilen madde miktarı (µg/L)
q _t	Herhangi bir zamandaki adsorbe edilen madde miktarı (µg/L)
R ²	Korelasyon katsayısı
R _{des}	Desorpsiyon oranı
RG	Resmi Gazete
RO	Rever Osmosis (Ters Ozmoz)
RP-HPLC	Rever Phase-High Performance Liquid Chromatography (Ters Faz Kromotografisi)
SO ₄ ²⁻	Sülfat
Syn	Sıfır Yük Noktası
TGA	Termal Gravimetrik Analiz
UF	Ultrafiltrasyon
UV	Ultraviyole
WHO	World Health Organization (Dünya Sağlık Örgütü)
XRD	X-Ray Diffraction (X-Işın Difraktometresi)

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

İnsanlar sağlıklı bir hayat sürmek için temiz hava, içilebilir su ve gerekli güneş ışığına ihtiyaç duymaktadır. İnsanların beslenme, nefes alma gibi gündelik ve hayati öneme sahip işlerinde bu üç faktör önemlidir. Son yıllarda kanser hastalıklarına yakalanan insan sayısında ciddi artış yaşanmaktadır. Bunda en önemli etken sağlıklı, içilebilir su kaynaklarının azalmış olmasıdır. Yeraltı sularındaki en önemli kirleticilerden biri arseniktir.

Arseniğin insan sağlığı üzerine etkisi ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmıştır. Arsenik insan vücuduna iki yolla girmektedir. Birincisi arsenikli suların tüketimi, ikincisi ise arsenikli sular ile tarımsal faaliyet yapılması sonucu üretilen gıda ürünlerinin tüketimidir. Dünya’da 150 milyondan fazla insan arsenik içeren içme sularından dolayı tehdit altındadır. Arseniğe kronik olarak maruz kalan insanlarda sindirim, solunum, kalp-damar, kan, endokrin, sinir ve üreme sistemi rahatsızlıklarından kansere kadar birçok hastalık gelişebilmektedir (Santra vd., 2013).

Dünya sağlık örgütü (WHO) içme sularındaki arsenik içeriği ile ilgili sınır değeri 1993 yılında değiştirmiştir. Yapılan bilimsel çalışmalar ve arsenik kaynaklı ölümlerden dolayı sınır değer 50 µg/L’den 10 µg/L’ye düşürülmüştür (WHO, 1993). Dünya’nın birçok bölgesinde içme sularında bulunan arsenikten dolayı ciddi hastalıklar yaşanmaktadır. İçme sularındaki arseniğin uzaklaştırılması için oksidasyon, bitkisel arıtma, koagülasyon-flokülasyon, iyon değişimi, elektrokinetik, membran teknolojisi ve adsorpsiyon gibi birçok yöntem kullanılmaktadır. Bu teknikler arasında adsorpsiyon, basitliliği ve dejenerasyon potansiyeli ile en yaygın olarak kullanılan yöntemler arasında yer almaktadır.

1.2. Arsenik

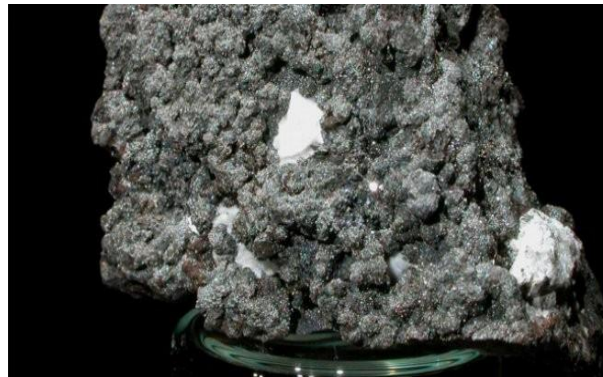
Arsenik yer kabuğunda en çok bulunan yirminci, deniz suyunda en çok bulunan onördüncü ve insan vücudunda en çok bulunan onikinci elementtir (Mandal ve Suzuki, 2002). Arsenik, yunanca güçlü anlamına gelen *arsenikon* kelimesinden türeyen ağır bir metaldir (Choong vd., 2007). Arsenik periyodik tabloda 5A grubunda fosfor ile antimon arasında olup ikisinin arasında özellikler göstermektedir ve As sembolü ile gösterilmektedir.

Arsenik metal ile ametal arasında bir özelliğe sahip bir elementtir (Şekil 1.1). Arseniğin temel özellikleri Tablo 1.1’de gösterilmiştir. Metalik arsenik, 610°C’de sıvı hale geçmeden katı halden doğrudan buhar haline geçer ve süblimleşir. 36 atmosfer basınç altında 814°C’de erir. Özgül ağırlığı 5,7 g/cm³’tür. Arseniğin kristal yapısı kübiktir (URL-1, 2016).

Arsenik jeokimyasal ve antropojenik yani insan kaynaklı olarak doğada bulunmaktadır. Arsenik doğada; arsenat (As(V)), arsenit (As(III)), arsenik (As⁰), arsin (AsH₃) gibi temel olarak dört oksidasyon aşamasında bulunur ve çözünürlüğü pH ve iyonik çevreye bağlıdır. Bu dört tür arasında en istikrarlı olan tür arsenattır. Arsenit indirgenmiş redoks ortamında baskın durumda iken, arsenat aerobik suda termodinamiksel açıdan durağandır (Singh vd., 2015). Biyolojik ve zehir etkisi açısından bakıldığında, arsenik bileşenleri üç ana gruba ayrılabilir. Bunlar; inorganik arsenik bileşenleri, organik asit bileşenleri ve arsin gazıdır (Tangahu vd., 2011).

Tablo 1.1. Arseniğin temel özellikleri (URL-1,2016).

Atom Numarası	33
Element Serisi	Metaloidler
Grup, periyot, blok	5A, 4, p
Görünüş	Metalik Gri
Atom Ağırlığı	74,92160 g/mol



Şekil 1.1. Arseniğin görüntüsü (URL-2, 2016).

1.2.1. Arsenik Kaynakları ve Türleri

Arsenik doğal ve antropojenik şekilde oluşur. Antropojenik kaynaklı arsenik oluşumu doğal olarak oluşan arsenik kaynaklarından üç kat daha fazladır. İnsanlar havaya, suya ve toprağa arsenik salınımı gerçekleştiren faaliyetlerde bulunmaktadır. Arsenik içeren gübrelerin, tarım ilaçlarının, fosil yakıtların kullanılması ve madencilik gibi çeşitli endüstriyel faaliyetler sonucu doğada arsenik kirliliği oluşmaktadır.

Arsenik doğal olarak yer kabuğu, toprak, sediment, su, hava ve canlı organizmalarda bulunmaktadır. Arsenik yer kabuğunda 200'den fazla mineral formunda bulunur. Bu minerallerin yaklaşık %60'ı arsenat, %20'si sülfid ve sülfotuzlar ve geriye kalanlarını da arsenit, oksitler, silikatlar ve elementel arsenik (As) oluşturmaktadır. Doğada bulunan major arsenik mineralleri Tablo 1.2'de gösterilmiştir. Arsenik çeşitli maden yataklarından metal olarak kazanılabilecek formda da bulunmaktadır. Tablo 1.3'de, bu tip yataklar yedi ana grupta kategorize edilmiştir. Yer kabuğunda en yaygın bulunan arsenik minerali arsenopirittir ancak pirit, galen, kalkopirit ve sfalerit de arsenik içermektedir. Havada bulunan arsenik konsantrasyonu çok düşüktür ve arsenik konsantrasyonu 0,4 ng/m³ ile 30 ng/m³ arasında değişmektedir. İnsanlar arseniğe hava aracılığı ile maruziyeti yok denecek kadar azdır. Arsenik canlı organizmalarda birikebilen bir elementtir. Bitki, hayvan gibi canlı organizmalardaki arsenik konsantrasyonu doğrudan arseniğe ne kadar maruz kalınması ile ilişkilidir. Canlı organizmalardaki ortalama arsenik konsantrasyonu 0,01 µg/L ile 5 µg/L arasında değişmektedir (Mandal ve Suzuki, 2002).

1970'li yıllarda dünya arsenik üretiminin %80'i tarımsal amaçlarla yapılmıştır. Fakat günümüzde bu oran azalmıştır. Üretilen arseniğin %97'si beyaz arsenik formunda son ürün imalatında, geriye kalan %3'ü ise metalurjik işlemlerde özellikle bakır ve kurşun alaşım işlemlerinde metal form olarak kullanılır. İnsanlar böcek ilacı, yabancı ot kurutucuları, kurumayı kolaylaştırıcı madde, ahşap koruyucu madde, gıda katkı maddeleri ve ilaç imalatında arseniği kullanmaktadır. Bu tip kullanımlardan dolayı doğada arsenik kirliliği artmaktadır (Mandal ve Suzuki, 2002).

Tablo 1.2. Doğada bulunan major arsenik mineralleri (Mandal ve Suzuki, 2002).

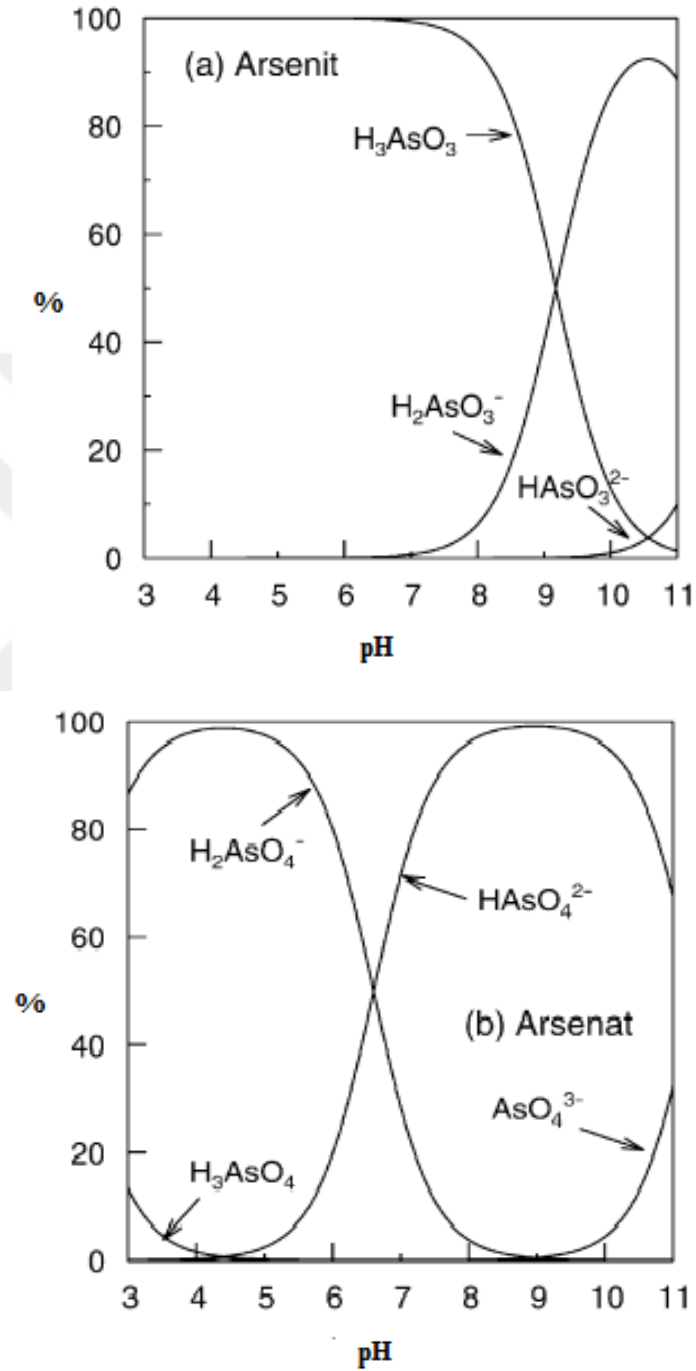
Mineral	Bileşim	Oluşumu
Doğal arsenik	As	Hidrotermal damarlar
Prustit	Ag ₃ AsS ₃	Gümüş mineralleri ile
Rammelsbergit	NiAs ₂	Yaygın olarak mezotermal damar
Safloorit	(Co, Fe)As ₂	Genel olarak mezotermal damar
Seligmanit	PbCuAs ₃	Hidrotermal damarlar
Smaltit	CoAs ₂	-
Nikolit	NiAs	Damar yatakları ve noritler
Realgar	AsS	Damar yatakları; sıklıkla orpiment, killer ve kireçtaşları ile, kaplıca suları
Orpiment	As ₂ S ₃	Hidrotermal damarlar, kaplıca suları, volkanik ürünler
Kobalit	CoAsS	Yüksek sıcaklık yatakları, metamorfik kaya
Arsenopirit	FeAsS	En çok bulunan arsenik minerali, çoğunlukta mineral damarları şeklinde
Tennantit	(Cu, Fe) ₁₂ As ₄ S ₁₃	Hidrotermal damarlar
Enarjit	Cu ₃ As ₄	Hidrotermal damarlar
Arsenolit	As ₂ O ₃	Arsenopirit, doğal arsenik ve diğer As minerallerinin oksidasyonu ile oluşan ikincil mineral
Klodetit	As ₂ O ₃	Realgar, arsenopirit ve diğer As minerallerinin oksidasyonu ile oluşan ikincil mineral
Skorodit	FeAsO ₄ .2H ₂ O	İkincil mineral
Anaberjit	(Ni, Co) ₃ (AsO ₄) ₂ .8H ₂ O	İkincil mineral
Hömesit	Mg ₃ (AsO ₄) ₂ .8H ₂ O	İkincil mineral, ergitme atığı
Hematolit	(Mn, Mg) ₄ Al(AsO ₄) (OH) ₈	-
Konikalsit	(Ca, Cu) (AsO ₄) (OH)	İkincil mineral
Adamit	Zn ₂ (OH)(AsO ₄)	İkincil mineral
Domeykit	Cu ₃ As	Damar yatakları
Löllingit	FeAs ₂	Mezotermal damar yatakları
Farmokosiderit	Fe ₃ (AsO ₄) ₂ (OH) ₃ .5H ₂ O	Arsenopiritin oksidasyon ürünü

Tablo 1.3. Dünyada yer alan arsenik yatakları (Mandal ve Suzuki, 2002).

Yatak Tipi	As Mineralleri	Ort. As Kons.		Bölge
		mg kg ⁻¹	%	
Enarjit-bakır-çinko-kurşun yatakları	Enarjit	1000	0,1	ABD, Arjantin, Şili, Peru, Meksika, Filipinler, İspanya, Yugoslavya, Rusya
Arsenikli-Piritli bakır yatakları	Arsenopirit, tennantit	40,000	4	ABD, İsveç, Almanya, Japonya, Fransa, Rusya
Doğal gümüş ve nikel-kobalt arsenit taşıyan yataklar	Smaltit, domeykit, safloritram, melsbergit, kobalit, nikolit, löllingit, arsenopirit	25,000	2,5	Kanada, Norveç, Almanya, Çek Cumhuriyeti
Arsenikli Altın yatakları	Arsenopirit, löllingit	<5000	0,5	ABD, Brezilya, Kanada, Güney Afrika, Avusturalya, Rusya
Arsenik sülfid ve arsenik sülfidli altın yatakları	Realgar, orpiment	2000	2	ABD, Çin
Arsenikli kalay yatakları	Arsenopirit	2000	2	ABD, Bolivya, Avusturalya, Endonezya, Malezya, Güney Afrika
Arsenikli kuvars, gümüş ve kurşun-çinko yatakları	Arsenopirit	6000	0,6	ABD, Kanada

Arsenik +3, 0, -3 (arsenit) ve -5 (arsenat) oksidasyon durumlarında bulunmaktadır. Arsenik, oksitlenmiş ortamlarda daha çok oksianyonlar olarak görülmektedir (Choong vd., 2007). Arsenik, kimyasal formülünü ve oksidasyon basamağını doğada kolay bir şekilde değiştirmektedir. Arseniğin türü ve değeri suyun pH değeri, redoks potansiyeli (Eh), sülfür, demir, kalsiyum gibi iyonların varlığı ve mikrobiyal aktiviteler gibi parametrelere bağlıdır (Başkan ve Pala, 2009). Arsenik doğada arseniyöz asitler (H_3AsO_3 , $H_3AsO_3^{-2}$), arsenik asitler

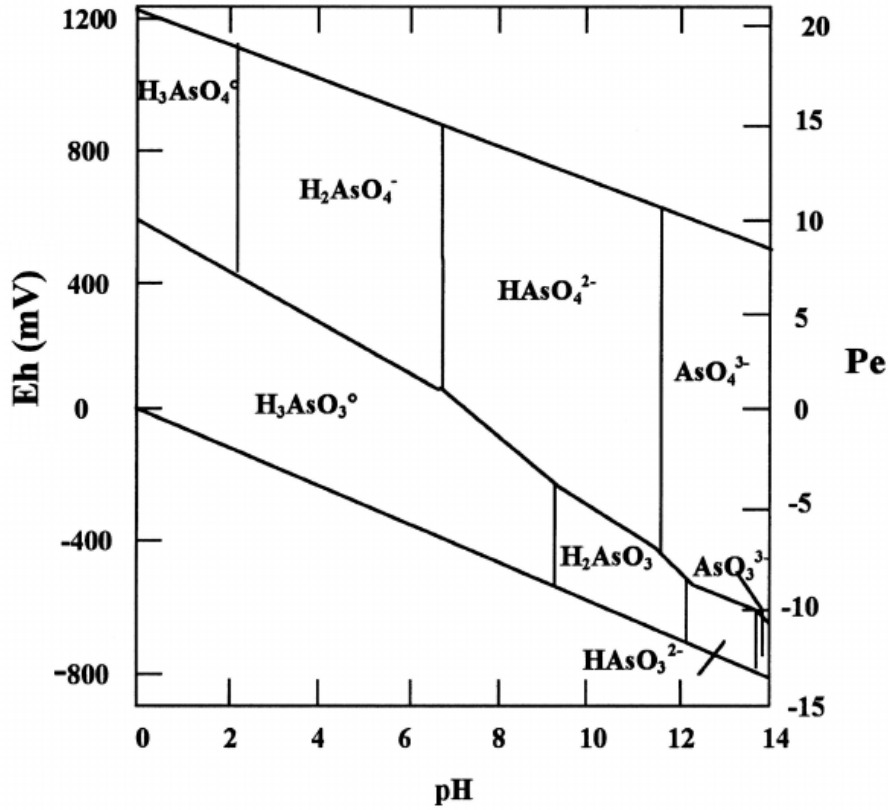
(H_3AsO_4 , H_3AsO_4^- , $\text{H}_3\text{AsO}_4^{2-}$), arsenatlar, arsenitler, metil arsenik asit, dimetil arsenik asit, arsin gibi formlarda bulunmaktadır (Mohan ve Pittman, 2007).



Şekil 1.2. Arsenit (a) ve arsenat (b) türlerinin pH'ya bağlı olarak değişimi (Smedley ve Kinniburgh, 2002).

Arseniğin inorganik türleri insan sağlığı için ciddi risklere sahiptir. İnsan ve diğer canlılar için toksik etkiye sahip olan inorganik arsenik, doğada en baskın türleri olan arsenat (Na_2HAsO_4) ve arsenit (NaAsO_2) şeklinde bulunmaktadır (Choong vd., 2007). Arsenik (III) sert bir asittir ve oksitli ve nitrojenli kompleksler halinde bulunmaktadır. Arsenik (V), arsenik (III)'ün aksine daha yumuşak bir asit gibi davranır ve sülfid kompleksleri halinde bulunur. +3 yüklü arsenitler $\text{As}(\text{OH})_3$, $\text{As}(\text{OH})_4^-$, AsO_2OH^- ve AsO_3^{3-} şeklinde bulunurken, +5 yüklü arsenatlar AsO_4^{3-} , HAsO_4^{2-} ve H_2AsO_4^- şeklinde bulunmaktadır. Arsenat ve arsenit türlerinin pH'a göre değişimi Şekil 1.2'de gösterilmiştir. Beş değerlikli türler (As(V)), oksijen zengin aerobik ortamlarda baskın iken, üç değerlikli (As(III)) türler ise yeraltı suları gibi aerobik olmayan ortamlarda daha yoğundur (Mohan ve Pittman, 2007).

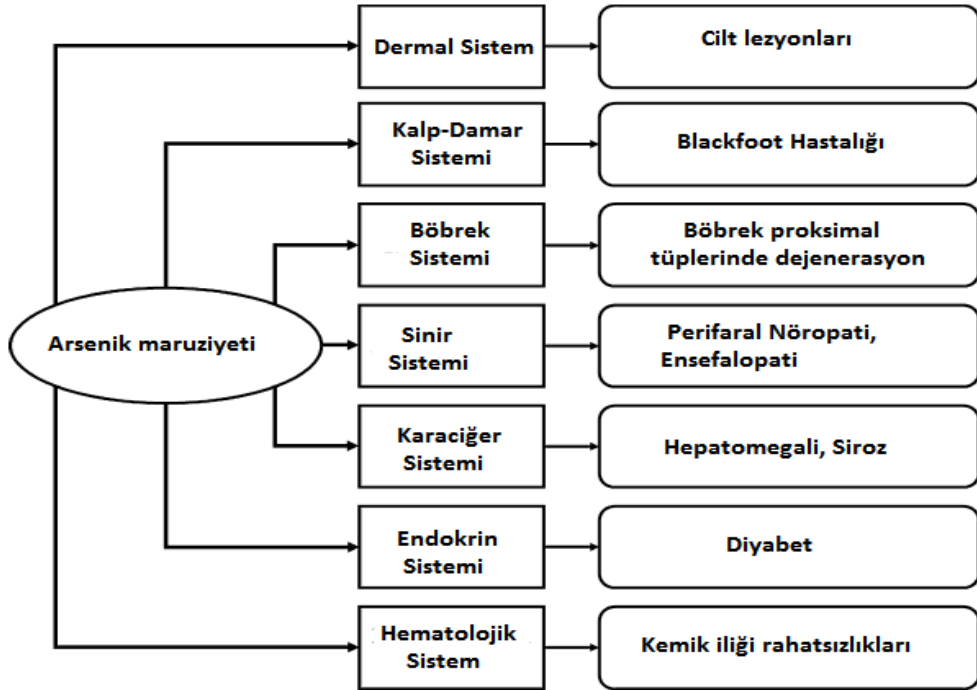
Arsenik türünün kontrolündeki en önemli faktörler redoks potansiyeli (Eh) ve pH'dır. Oksitlenme şartları altındaki yüzey sularında As(V) baskındır. İndirgenmiş şartlar altındaki anaerobik sularda ise As(III) türleri karardır. Nötr pH'da arsenat için H_2AsO_4^- ve HAsO_4^{2-} , arsenit için ise yüksüz H_3AsO_3 baskın türdür (Smedley ve Kinniburgh, 2002). Eh-pH'ya göre arseniğin tür diyagramı Şekil 1.3'de gösterilmiştir.



Şekil 1.3. As-O₂-H₂O için 25 °C sıcaklık ve 1 bar toplam basınç altındaki Eh-pH diyagramı (Smedley ve Kinniburgh, 2002).

1.2.2. Arseniğin Toksikliği ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkisi

Doğal sulardaki arsenik kirliliği dünya genelinde bir problemdir ve dünyadaki çoğu mühendis, araştırmacı ve hatta politikacılar için bile önemli ve bir okadar da karmaşık bir konu haline gelmiştir. Örneğin, 1980’li yılların başlarında Batı Bengal’in sekiz farklı bölgesinde yaşayan insanların, yaşadığı içme sularında bulunan arsenikten kaynaklı arsenik mazuryeti en büyük çevresel sağlık problemleri arasında yer almaktadır. Bu bölgede yaşayan insanlardan 248’i üzerinde yapılan detaylı klinik incelemelerde şiddetli toksik etkiler tespit edilmiştir. Toksik etkiye ek olarak hiperpigmentasyon, nasırlaşma, halsizlik, kansızlık, gözlerde yanma hissi, ayaklarda şişkinlik, karaciğer fibrozu, kronik ciğer hastalıkları, ayak parmaklarında kangren, sinir hastalıkları ve cilt kanseri de görülmüştür (Leist vd., 2000). Arsenik kaynaklı hastalıklar Şekil 1.4’te gösterilmiştir. Aynı zamanda ABD, Çin, Şili, Tayvan, Polonya, Kanada, Macaristan, Japonya ve Hindistan gibi dünyanın birçok bölgesinden de arsenik sorunu ile ilgili raporlar yazılmıştır (Choong vd., 2007).



Şekil 1.4. Arseniğin major organlar üzerindeki etkisi (Abdul vd., 2015).

Genel olarak kronik arsenik zehirlenmelerin ya da diğer adı ile *arsenikosisin* dört farklı teşhis aşaması vardır. Bunlardan ilki, hastalarda semptom gözükmeyen ancak arseniğin vücut dokularında ve idrarda belirlenebildiği prelinik vakalardır. İkincisi ise klinik vakalardır, bu vakalarda cildin koyulaşması (melanoz), nasırlaşma gibi ciddi etkiler görülebilmektedir. Dünya sağlık örgütü ikinci aşamadaki vakaların olabilmesi için 5 ila 10 yıl arseniğe maruz kalmanın yeterli olduğunu açıklamıştır. Üçüncü aşama ise komplikasyonlardır. Bu aşamada klinik semptomlar daha belirgin olup, iç organlar etkilenmektedir. Son aşama olan dördüncü aşama ise kötü huylu tümörlerin ortaya çıktığı durumlardır. Tümörler cildi ve diğer organları etkilemekte, hasta olan kişilerde cilt, ciğer veya mesane kanseri vakaları görülebilmektedir (Choong vd., 2007). Arseniğe maruz kalan insanlarda oluşan deri rahatsızlıklarına ait görüntü Şekil 1.5’de gösterilmiştir.

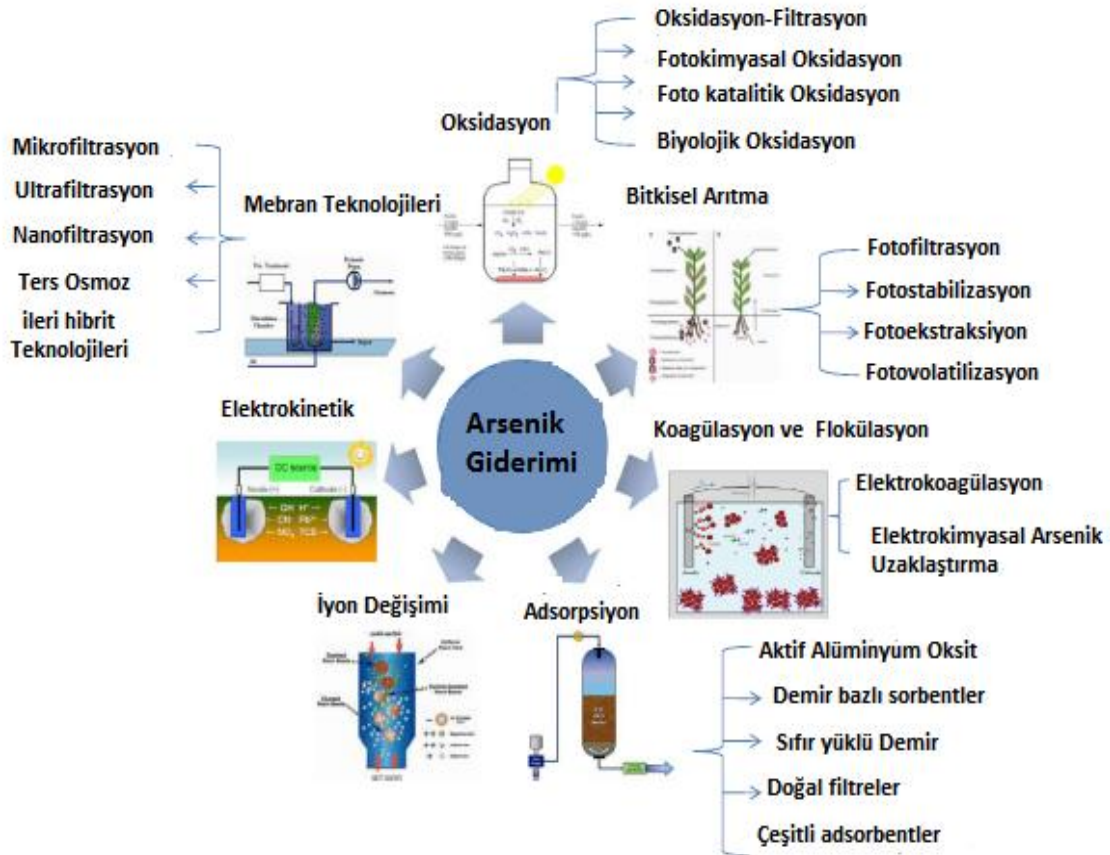


Şekil 1.5. Arsenikli suların neden olduğu deri hastalıkları

Arsenik ile ilgili bu problemlerin ortaya çıkmasından dolayı dünyada birçok ülke ve kuruluş yasal mevzuatlarında çeşitli revizeler yapmıştır. WHO, 1993 yılında içme sularında izin verilen arsenik konsantrasyonunu 0,05 mg/L’den 0,01 mg/L’ye düşürmüştür (WHO, 1993). WHO’nun bu düzenlemesinin bir sonucu olarak Almanya da izin verilen arsenik limitini 0,01 mg/L olarak revize etmiştir (Elizalde-Gonzalez vd., 2001). Ayrıca, Avustralya’da içme sularındaki izin verilen arsenik miktarı 0,05 mg/L’den 0,007 mg/L’ye düşürülmüştür. Fransa’daki limit değer 0,015 mg/L seviyesinde iken Viyetnam ve Meksika’da bu değer 0,05 mg/L’dir (Romero-Schmidt vd., 2001). Ülkemizde ise içme sularında izin verilen arsenik konsantrasyonu, 2008 yılında yürürlüğe giren İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik ile 0,01 mg/L’ye düşürülmüştür (Başkan ve Pala, 2009).

1.2.3. Arsenik Giderim Yöntemleri

İçme sularındaki arseniğin uzaklaştırılması için oksidasyon, bitkisel arıtma, koagülasyon-flokülasyon, iyon değişimi, elektrokinetik, membran teknolojisi, çöktürme ve adsorpsiyon gibi birçok yöntem kullanılmaktadır. Arsenik uzaklaştırma tekniklerinin şematik gösterimi Şekil 1.6'da gösterilmiştir. Genel olarak değerlendirildiğinde çöktürme yöntemi, su hacminin düşük olduğu ve yüksek arsenik konsantrasyonuna sahip sularda çok daha fazla etkilidir. Aynı zamanda düşük arsenik konsantrasyonuna sahip suların miktarı arttığında çöktürme prosesi ekonomik açıdan verimli olmamaktadır. Adsorpsiyon yöntemi adsorbentlerin rejenerasyonundaki maliyetlerden dolayı yüksek arsenik konsantrasyonuna sahip sularda uygulanabilirlik açısından uygun değildir (Leist vd., 2000). Arsenik giderim yöntemlerinin verimleri ve su kayıplarını içeren genel bilgiler Tablo 1.4'de gösterilmiştir. Adsorpsiyon tekniği ile, özellikle demire dayalı sorbentler (IBS) kullanıldığında çok yüksek arsenik uzaklaştırma verimlerine ulaşılabilmektedir.



Şekil 1.6. Arsenik giderim yöntemlerinin şematik gösterimi (Singh vd., 2015).

Tablo 1.4. Çeşitli arsenik uzaklaştırma yöntemleri için arsenik uzaklaştırma verimi ve su kaybı (EPA, 2003).

Yöntem	As(V) Uzaklaştırma Verimi	Su Kaybı
Adsorpsiyon Teknikleri	%	
İyon Değişimi	95 ¹	1-2
Aktif Alümin	95 ¹	1-2
Demire dayalı sorbentler	98'e kadar ¹	1-2
Demir ve Mangan Teknikleri		
Oksidasyon/Filtrasyon	50-90 ²	%2
Membran Teknikleri		
Ters Osmoz	>95 ¹	15-50 ¹
Çöktürme Teknikleri		
Mikrofiltrasyonlu Koagülasyon	90 ¹	5
Güçlendirilmiş Koagülasyon/Filtrasyon		
Alüminyum	<90 ¹	1-2
Ferrik Klorit	95 ¹	1-2
Kireç ile yumuşatma	90 ¹	1-2

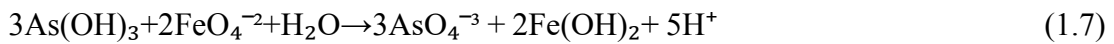
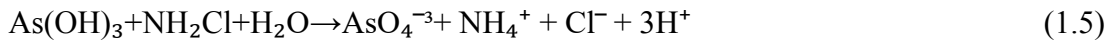
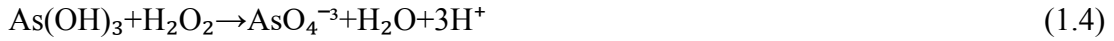
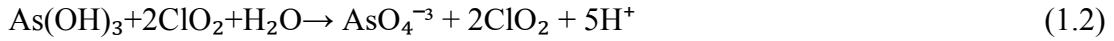
¹. USEPA,2000

². Arsenik ve demir konsantrasyonuna bağlı olarak

1.2.3.1. Oksidasyon

Oksidasyon işleminin amacı, As(III)'ü As(V)'e dönüştürmektir. Yeraltı sularının büyük bir kısmı nötral pH şartlarında As(III) formundadır. Arseniğin geleneksel teknikler ile uzaklaştırılması için As(III)'ün oksidasyon sonucu As(V)'e dönüştürülmesi gerekmektedir. Oksidasyon işlemi oksidasyon-filtrasyon, fotokimyasal oksidasyon, fotokatalitik oksidasyon ve biyolojik oksidasyon gibi farklı yöntemler ile uygulanabilmektedir. As(III)'ün As(V)'e oksidasyonu, klorin (Cl₂), klorindioksit (ClO₂), ozon (O₃), hidrojen peroksit (H₂O₂), kloramin (NH₂Cl), permanganat (MnO₄⁻) ve ferrat

(FeO_4^{-2}) gibi geleneksel kimyasal oksidantlar (Ox) ile yapılmaktadır (Singh vd., 2015). Aşağıda yer alan eşitlikler, oksidasyon reaksiyonlarının stokiyometrisini açıklamaktadır;



Oksidant olarak klorin (Cl_2), ozon (O_3) ve permanganatın (MnO_4^-) oksidasyon performansı hidrojen peroksit (H_2O_2) ve kloramin (NH_2Cl_2)'e kıyasla daha iyidir (Singh vd., 2015). Çünkü hidrojen peroksit (H_2O_2) ve kloramin (NH_2Cl_2) kullanılarak gerçekleştirilen oksidasyon işlemi saatlerce sürerken, klorin (Cl_2), ozon (O_3) ve ferrat (FeO_4^{-2}) kullanılarak gerçekleştirilen oksidasyon işlemi çok daha kısa sürelerde gerçekleşmektedir (Shraim, 2014). As(III)'ün As(V)'e oksidasyonunda en çok kullanılan oksidantlardan biri ferrattır.

Ferratın, UV ışınları ile birlikte kullanılması oksidasyon hızını artırmaktadır. Çünkü ultraviyole ışın, oksijen varlığında arseniğin oksidasyonunu kolaylaştırır. Bu tip sistemlere fotokimyasal oksidasyon prosesleri denir (Singh vd., 2015).

Fotokatalitik oksidasyon (PCO) tekniği, As(III)'ün As(V)'e oksidasyonunda etkili bir tekniktir. PCO tekniği, özellikle adsorpsiyon işlemlerinden sonra kullanılmaktadır. Başlangıç arsenik içeriği yüksek olan içme sularında arsenik konsantrasyonu, adsorpsiyon işlemi ile sınır değerin ($10 \mu\text{g/L}$) altına düşürülemeyebilir. Bu tip durumlarda içme sularındaki arsenik miktarı, adsorpsiyon işlemi takiben PCO tekniği kullanılarak yasal sınırın altına düşürülebilmektedir (Dutta vd., 2005).

As(III) oksidasyonunda, son dönemlerde biyolojik oksidasyon gibi yeni teknikler kullanılmaya başlanmıştır. Biyolojik oksidasyon işlemi, bitki ve mikroorganizmaların toprak ve yeraltı sularındaki arseniğin giderilmesinde aktif rol aldığı doğal biyolojik proseslere dayanmaktadır (Singh vd., 2015).

Yerinde oksidasyon yöntemi en popüler oksidasyon tekniklerinden birisidir. Bu yöntem ile yeraltı su akiferlerine oksijence zengin su pompalanarak yeraltı sularındaki As içeriği azaltılmaktadır. Bu yöntemin As uzaklaştırma potansiyeli ile ilgili çok az çalışma

olmasına rağmen eldeki veriler yeraltı suyunun henüz yer üstüne çıkartılmadan arsenik içeriğinin düşürülebildiğini göstermektedir (Gupta vd., 2009).

1.2.3.2. Koagülasyon-Flokülasyon

Koagülasyon ve flokülasyon teknikleri, arsenik uzaklaştırma işlemlerinde en çok kullanılan yöntemler arasında yer almaktadır. Topaklaştırıcı özelliğe sahip koagülantların ilavesi ile sulara bulunan arsenik uzaklaştırılmaktadır. Koagülantlar, aglomerasyon işleminin gerçekleşmesi için katıların yüzey şarj özelliklerini değiştirir. Son ürünler daha büyük tanecikler ve/veya floklar (topaklar) halindedir. Oluşan son ürünler yerçekimi etkisi veya filtrasyon işlemleri ile daha hızlı bir şekilde ortamdan uzaklaştırılır. Pozitif yüklenmiş olan katyonik koagülantlar kolloidlerin negatif yükünü (zeta potansiyelini) düşürmek için pozitif elektrik yükü sağlarlar. Nihai olarak, tanelerin bir araya gelmesiyle birlikte daha büyük taneler oluşur. Flokülasyon ise oluşan bu büyük taneciklerin bir arada durması için polimerler kullanılarak bir köprü oluşturma işlemidir (Choong vd., 2007).

Bu teknikte yaygın olarak kullanılan kimyasallar alüminyum sülfat [$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$] gibi alüminyum tuzları ve ferrik klorür ($FeCl_3$) veya ferrik sülfat [$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$] gibi demir tuzlarıdır. Bu kimyasalların tercihinde, uygulama kolaylığına ve düşük maliyete sahip olmaları önemli bir etkidir (Mondal vd., 2006). Ancak ferrik tuzların geniş pH uygulama aralığına sahip olduğu için alum tuzlarına kıyasla daha etkilidir. As(V) uzaklaştırma işlemlerinde pH 7,6 ve daha altında olduğunda demir tuzları ve alum tuzlarının etkinliği aynı düzeydedir. Ancak, pH 7,6'nın üzerinde olduğunda demir tuzları arsenik uzaklaştırmada daha avantajlıdır (Singh vd., 2015). Koagülasyon-Flokülasyon proseslerinin etkinliği koagülant türüne, miktarına, uzaklaştırılmak istenen arsenik konsantrasyonuna, pH'a, sıcaklığa ve karıştırma şiddetine bağlıdır (Mondal vd., 2006).

Elektrokoagülasyon (EC), son yıllarda koagülasyon-flokülasyon proseslerine alternatif olarak ortaya çıkmıştır. Bu yöntemde kimyasal ilavesi yerine, bir akım aracılığı ile metalik katyonlar doğrudan üretilir. EC proseslerinde, arsenikce kirlenmiş sulara Fe(III) oksihidroksitleri veya çökeltileri üretilmektedir (Genuchten vd., 2012). Elektrokimyasal arsenik uzaklaştırma (ECAR), elektrokoagülasyon (EC) yönteminin değişik bir formudur. Bu yöntem toplumsal açıdan mikro ölçekli ticari ürünlerde kullanılmaktadır. Bu yöntem sayesinde doğrudan su tüketim noktalarında arsenik uzaklaştırılması gerçekleşmektedir. ECAR tekniği ile başlangıç As konsantrasyonu 3000 µg/L olan suların arsenik içeriği,

WHO'nun belirlemiş olduğu sınır değerin ($10\mu\text{g/L}$) hatta $5\mu\text{g/L}$ 'nin altına indirilebilmektedir. 100 litrelik reaktör alanı bakımından düşünöldüğünde çalışma güvenilirliği, sağlamliğı, sarf malzeme maliyeti ve atık üretimi açısından avantajlı gibi gözüküyor olsa da sistem kapasitesi ve arsenik giderim süresi açısından çok sınırlı bir yöntemdir (Singh vd., 2015).

1.2.3.3. Adsorpsiyon Yöntemi

Adsorpsiyon yöntemi yüksek uzaklaştırma verimi, operasyonel kolaylığı, düşük maliyeti, atık üretiminin olmaması ve rejenarasyon imkanından dolayı arsenik uzaklaştırma işlemlerinde en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Son zamanlarda arsenik giderim amacıyla adsorbent olarak kullanılmak üzere alümin, aktif karbon, demir oksit, zeolit ve kil gibi yeni malzemeler üzerine yoğunlaşmıştır. Adsorpsiyon tekniği ile arsenik uzaklaştırma işlemlerinde zararlı yan ürünler üretilmemektedir. Adsorpsiyon ile arsenik uzaklaştırmada As(V), As(III)'e kıyasla daha iyi uzaklaştırılmaktadır. Adsorpsiyon hızı ve kapasitesi; fosfat, silikat, HCO_3^- ve Ca^{+2} gibi diğer iyonların varlığına ve kullanılan adsorbentin spesifik yüzey alanına bağlıdır (Singh vd., 2015).

Aktif alümina (AA) ile adsorpsiyon, su içerisinde bulunan iyonların oksitlenmiş aktif alüminaların yüzeyine tutunduğu fiziksel/kimyasal bir prosestir. Bu proseslerde en çok kullanılan adsorbent alüminyum oksittir. AA ile arsenik uzaklaştırmının başarılı olduğu uygulamalar bulunmaktadır (EPA, 2003). AA, yüksek sıcaklıklarda alüminyum hidroksitin $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ termal dehidrasyonu ile hazırlanır. Aktif alüminalar iyi sorpsiyon özellikleri olan, poroz, yüksek yüzey alanına sahip ve 0,3-0,6 mm çapında olan granüler ürünlerdir. AA'nın adsorpsiyon neticesinde dolmuş olan yüzey boşlukları rejenere edilerek tekrar kullanılabilir. Aktif alümina kullanılarak yapılan arsenik uzaklaştırma işlemlerinde pH ve arsenik türü önemlidir. Örneğin, pH 5-6 aralığında As(V) daha iyi adsorbe olurken, pH 7-8 aralığında ise As(III) daha iyi adsorbe olmaktadır (Singh ve Pant, 2004).

Demir içerikli sorbentler (IBS) kullanılarak da arsenik uzaklaştırma gerçekleştirilebilmektedir. Günümüzde granüler ferrik hidroksit (GFH), demir kaplanmış taneler, modifiye edilmiş demir ve demir oksite dayalı adsorbentler ticari olarak bulunabilmektedir. GFH ile arsenik adsorpsiyonunda arsenik türünün etkisi yoktur, yani As(III) ve As(V) üzerine adsorpsiyon etkisi aynıdır. Ayrıca GFH ile arsenik adsorpsiyonda sıcaklık önemli bir parametredir. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon reaksiyon hızı da artmaktadır.

Son yıllarda sıfır yüklü demir (Fe^0), adsorbent olarak çok popülerdir. Çünkü sıfır yüklü demir (Fe^0) bol, ucuz, üretimi kolay olan ve toksik olmayan eşsiz bir adsorbenttir. Bu yöntemde, Fe^0 oksijence zengin suyun içerisine girdiğinde korozyona uğrar ve $Fe(II)$ ve $Fe(III)$ hidroksit gibi yan ürünler oluşur. Oluşan bu ürünler ile suda bulunan arsenik hem oksitlenir hemde uzaklaştırılır (Singh vd., 2015). $As(V)$ ve $As(III)$ adsorpsiyonlarına ait reaksiyonlar sırasıyla Eşitlik (1.8-1.9)'da gösterilmektedir;



1.2.3.4. Membran Teknolojisi

Membranlar milyarlarca seçici bariyer olarak davranan poroz veya mikroskopik deliklere sahip sentetik malzemelerdir. Membranın üzerinde bulunan moleküller ve/veya taneler membranın karşı tarafına geçebilmek için bir basınca ihtiyaç duyar. Membran teknolojisi ile sudaki arsenik konsantrasyonu $50 \mu g/L$ 'nin altına düşürülebilir. Ancak $10 \mu g/L$ seviyesine düşürüldüğü membran uygulamaları bulunmamaktadır. Bu teknolojinin uygulamasında büyük atık hacimleri üretilmektedir. Aynı zamanda diğer arsenik giderim yöntemlerine kıyasla daha maliyetli bir teknolojidir. Araştırmacılar sulardaki arseniğin uzaklaştırılması için mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz (RO) gibi farklı basınçlara sahip membran teknolojilerini keşfetmişlerdir. Bu teknolojilerin ayırma yani arsenik uzaklaştırma verimi membranın por boyutuna bağlıdır. MF ve UF membranlarında ayırma için mekanik eleme gerekli iken, NF ve RO membranlarda ayırma işlemi suyun kılcal akışına veya solüsyonun difüzyonuna bağlıdır (Choong vd., 2007).

Ters osmoz, sulardan arsenik uzaklaştırmada küçük su arıtma teknolojileri arasında bilinen en eski ve uygulanabilirliği kolay olan bir teknolojidir. RO membranları aşırı derecede küçük porlara ($<0,001 \mu m$) sahiptir. Bu teknoloji otomatik ve kontrollü bir şekilde uygulanabilmektedir. Bu sistemde selüloz membranlar kullanılarak, 400 psi basınç altında arsenat uzaklaştırma verimi %90'ların üzerine çıkabilirken, arsenit uzaklaştırma verimi %70'in altında kalmaktadır. Arsenit türünün baskın olduğu sularda ters osmoz teknolojisi etkili olmamaktadır (Singh vd., 2015).

1.2.3.5. İyon Değişimi

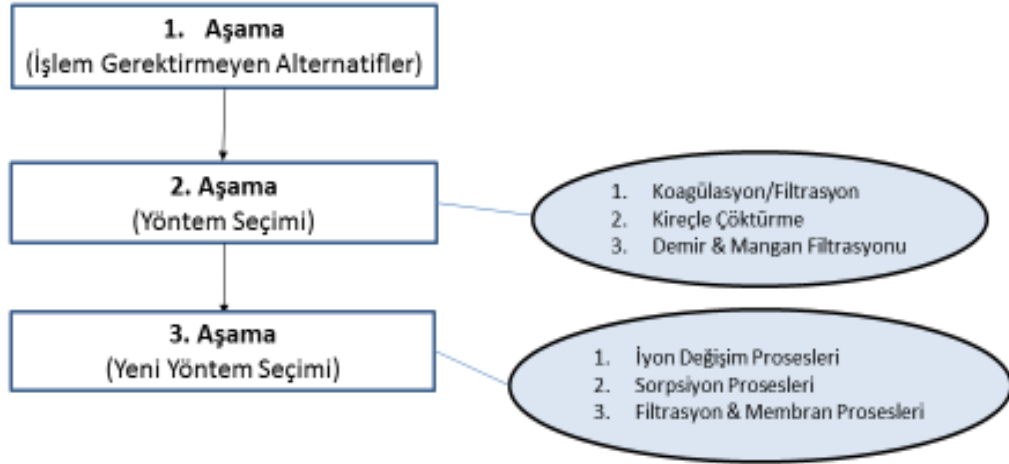
İyon değişimi katı reçinede bulunan bir iyonun su içerisinde yer alan bir iyon ile yer değiştirmesini içeren kimyasal/fiziksel bir prosestir. İyon değişimi teknolojisi, büyük oranda içme suyu arıtma proseslerinde suyun sertliğinin düşürülmesi ve su içerisinde bulunan nitratin uzaklaştırılması amacıyla kullanılmaktadır. Sistemden arsenik içeren su geçmeden önce, reçine yatağı, daha kolay bir şekilde arsenik değişimi yapılması için reçine yüzeyindeki değişken klor yükünü sabitlemek amacıyla HCl ile yıkanmaktadır. Bu teknik ile As(V) giderimi kolaylıkla yapılabilmekte iken As(III) giderimi tek başına gerçekleştirilememektedir. As(III) içeren suların iyon değişimi yöntemi ile artırılması için As(III)'ün As(V)'e oksidasyonu gerekmektedir. Arsenat uzaklaştırmada etkili bir iyon değişiminin olabilmesi, büyük oranda çözeltinin pH'sına, sülfat ve nitrat gibi rekabetçi iyonların konsantrasyonuna, reçine tipine ve su akış miktarına bağlıdır (Singh vd., 2015).

1.2.4. Arsenik Giderim Teknolojilerinin Değerlendirilmesi

Sulardan arsenik uzaklaştırmak için adsorpsiyon, koagülasyon, membran teknolojileri gibi çeşitli prosesler kullanılmaktadır. Bu proseslerin avantajları ve dezavantajları mevcuttur. Yaygın olarak kullanılan teknolojilerin avantaj ve dezavantajlarını içeren bilgiler Tablo 1.5'de yer almaktadır. Arsenik giderim yöntemlerinin verimi; başlangıç arsenik konsantrasyonu, pH, arsenik türü, işlemin uygulanacağı su miktarı gibi etkenlere bağlıdır. EPA, arsenik uzaklaştırma prosesinin seçiminde mevcut teknolojiler ve teknik veriler ışığında ekonomiklik durumuna göre bir karar şeması hazırlamıştır. Bu karar şeması Şekil 1.7'de gösterilmiştir.

Tablo 1.5. Arsenik uzaklaştırma teknolojilerinin karşılaştırılması (Mondal vd., 2006).

Proses	Önemli Özellikleri	Avantajları	Dezavantajları
Alum ile çöktürme	pH ≤ 6.5, Uzaklaştırma verimi: % 20-90, orta maliyet, proses sonunda elde edilen arsenik konsantrasyonu ≤20µg/L	Ev kullanımlarında uygundur	Fazla kimyasal kullanımı, yüksek seviyede arsenik içeren atıklar, oksidasyon kimyasallarının dozunun ayırma verimliliği üzerindeki olumsuz etki
Demir ile çöktürme	pH 6-8 , Uzaklaştırma verimi: % 60-90, orta maliyet, proses sonunda elde edilen arsenik konsantrasyonu ≤20µg/L	Güvenilir	Fazla kimyasal kullanımı, yüksek seviyede arsenik içeren atıklar, oksidasyon kimyasallarının dozunun ayırma verimliliği üzerindeki olumsuz etki
Fe/Mn ile çöktürme	pH > 7 , Uzaklaştırma verimi: % 40-90, orta maliyet, proses sonunda elde edilen arsenik konsantrasyonu ≤10µg/L	Güvenilir	Yüksek ve düşük pH olumsuz etkiler, fazla kimyasal kullanımı, yüksek seviyede arsenik içeren atıklar, oksidasyon kimyasallarının dozunun ayırma verimliliği üzerindeki olumsuz etki
Kireç ile çöktürme	pH ≥ 10.5 , Uzaklaştırma verimi: % 80-90, yüksek maliyet, proses sonunda elde edilen arsenik konsantrasyonu: ≤10µg/L	Güvenilir, korozyonu azalır.	Sülfat iyonları olumsuz yönde etkiler, ikincil proses gerektirir, kimyasal kullanımı
Ters Osmoz	Uzaklaştırma verimi ≥ %90, yüksek maliyet, proses sonunda elde edilen arsenik konsantrasyonu = ≤2µg/L	Yüksek su kalitesi	Kurulum ve işletme maliyeti pahalıdır, membran durumu sürekli izlenmek zorundadır
İyon Değişimi	pH 7.5 , Uzaklaştırma verimi ≥ %90, yüksek maliyet, proses sonunda elde edilen arsenik konsantrasyonu : ≤2µg/L	Arsenik konsantrasyonu 2µg/L'nin altına düşürülebilir	Sülfat, nitrat gibi iyonlar verimliliği etkiler
Aktif alümina ile adsorpsiyon	pH 5.5- 6.5 , Uzaklaştırma verimi ≥ %90, düşük maliyet, proses sonunda elde edilen arsenik konsantrasyonu : ≤1µg/L	Ev kullanımı için uygundur, kolay yer değişimi yapılabilir, ucuzdur	Dikkatli gözetim gereklidir, su kullanım miktarı, alümina yüzeyinde bakterilerin gelişebilme ihtimali,
Aktif karbon ile adsorpsiyon	pH 2-9 , Uzaklaştırma verimi: % 30-90, düşük maliyet, proses sonunda elde edilen arsenik konsantrasyonu: ≤7µg/L	Ucuzdur. Yer değişimi yapılabilir	Verimlilik karbon içerisindeki kül miktarına ve metal konsantrasyonuna bağlıdır, güvenilir değildir.



Şekil 1.7. Arsenik uzaklaştırma yönteminin seçimi için karar şeması (EPA, 2003).

1.3. Arsenik Analiz Yöntemleri

Arsenikli çözeltilerin analizi; kalorimetrik ve spektroskopik analiz gibi çeşitli yöntemlerle gerçekleştirilir. Spektroskopi, bir maddenin elektromanyetik ışın ile etkileşmesi sonucunda ışının karakterindeki şiddet, absorplanma, yayılma, dispersiyon, yansıma, dağılma ve saçılma gibi değişiklikleri belirleme ve yorumlama esasına dayanır (Duran, 2000). Kolorimetrik analiz, bir reaktif kullanılması sonucu oluşan renge ait şiddetin, derişimi bilinen standart bir çözeltiliye ait şiddet ile karşılaştırılarak yapılan kantitatif bir yöntemdir.

Gutzeit metodu; arsenik tayini için kolorimetrik teknik kullanılarak yapılan bir yöntemdir. Bu yöntemde çinkonun katalitik reaksiyonu gerçekleştiğinde hidrojen ile arseniğin bileşikleri arasındaki etkileşim incelenir ve etkileşim sonucunda arsin meydana gelir. Gutzeit metodu, etkileşim sonucunda meydana getirilen arsinin civa klorür ile reaksiyona girmesi sonucunda oluşan bileşiğin ortaya çıkardığı renge dayanır. Oluşan renk, ortamın asidik veya bazik olduğu bilgisini ve arsenik içeriğini ortaya koymaktadır. Arsenik içeriğini tayin ederken referans olarak kullanılan renk çubuklarından yararlanır (Furman, 1962).

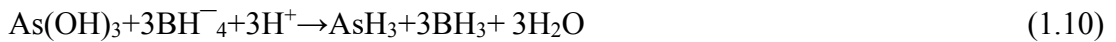
Son dönemlerde; kolay, seçimli ve hassas olmasının yanında analiz için fazla numune gerektirmemesi bakımından da avantajlı olan spektroskopik yöntemler yaygın olarak kullanılmaya başlamıştır. Sudaki arseniğin tayini için birçok analitik yöntem geliştirilmiştir. Bunlardan yaygın olarak kullanılanlar; Hidrür Üretimli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

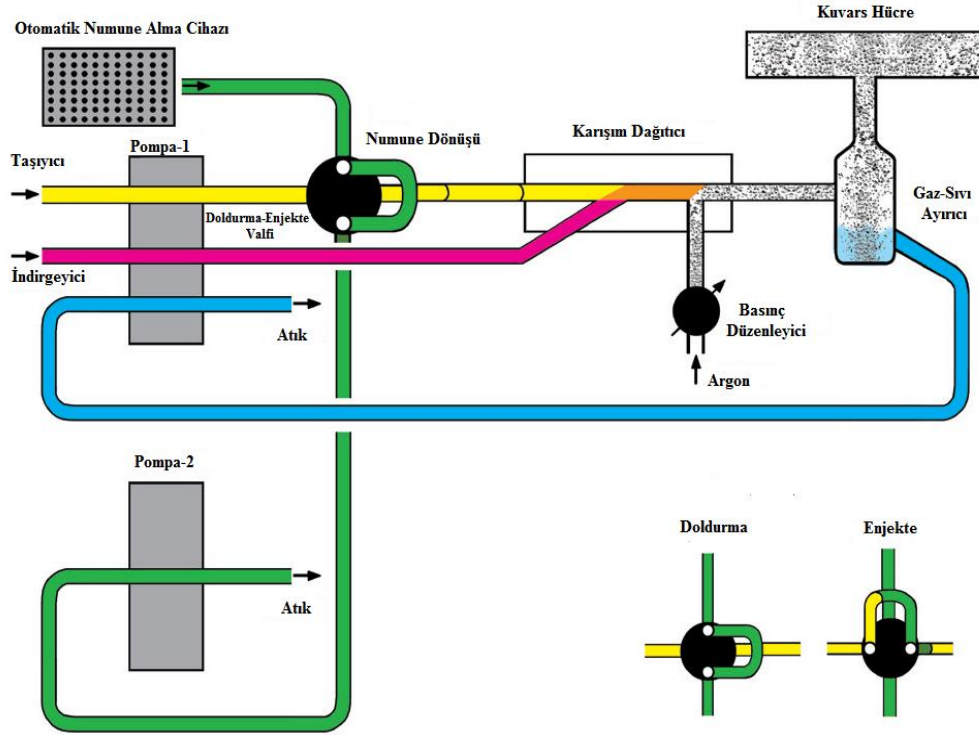
(HG-AAS), Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (GF-AAS), İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS) ve İndüktif Eşleşmiş Plazma-Atomik Emisyon Spektrometresi (ICP-AES) olarak ifade edilebilir (Kürekci, 2011).

1.3.1. Hidrür Üretimli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (HG-AAS)

Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS), temel düzeydeki element atomlarının UV-Görünür Bölgedeki monokromatik ışınları Lambert-Beer yasasına göre absorplaması ilkesine dayanır. AAS ile periyodik tablonun 4A, 5A ve 6A gruplarındaki arsenik, antimon, kalay, selenyum, tellür ve bizmut gibi elementlerin analiz çizgilerinin vakum-UV bölgede bulunması, buharlaşma noktalarının düşük, oluşan oksitlerin ayrışma enerjilerinin büyük olması ve ortam girişimleri bu tür elementlerin tayinini güçleştirmektedir. Ayrıca bu elementlerin kolay uçucu hidrojen bileşikleri (hidrürleri) oluşturabilmeleri bu yöntemin gelişmesine sebep olmuştur. Bu yöntemde adı geçen elementlerin çözeltisine çinkonun asitlerle verdiği reaksiyon ürünü hidrojen gönderilerek veya ortamın asitlendirilip sodyum borhidrür çözeltisi ilave edilerek bu elementlerin hidrürleri oluşturulur. Hidrür Üretimli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (HG-AAS) yönteminde hidrür gazları azot veya asal gazlar (argon vs.) ile absorpsiyon hücresine taşınır. Hidrür bileşiklerinin parçalanması için absorpsiyon hücresi 800-1000 °C'a kadar ısıtılması gerekmektedir (Duran, 2000). HG-AAS yönteminin avantajları; çok düşük konsantrasyonlarda ($\mu\text{g/L}$) analize imkan vermesi, yüksek hassasiyet ve girişim oluşturabilecek matriksin bulunmaması olarak belirtilebilir (Zhou vd., 1997).

HG-AAS yönteminde arsenik içeren çözelti ve daha önce hazırlanmış olan HCl ve NaBH_4 çözeltileri bir karıştırıcı içine pompalanır. NaBH_4 içeren çözelti ve arsenik içeren çözelti reaksiyona girer ve arsin gazı (hidrür gazı) oluşur (Eşitlik 1.10 ve Eşitlik 1.11). Üretilen arsin gazı inert taşıyıcı (etkisiz taşıyıcı) argon gazı ile T şekilli tüpün bulunduğu ısıtıcı ünitesine taşınır. Bu ünite de sıvı-gaz ayırımı yapılır. Uçucu hidrür gazı optik hücreye gider ve çözeltinin As konsantrasyonu okunur (Çiftçi ve Henden, 2016). Bu yöntemin şematik gösterimi Şekil 1.8'de yer almaktadır.





Şekil 1.8. Hidrür Üretimli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisine (HG-AAS) ait şematik gösterim (URL-3, 2016).

1.3.2. Grafit Fırın-Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (GF-AAS)

Düşük konsantrasyonlu elementlerin tayini için alevli atomlaştırıcı yöntemler teknik açıdan yetersiz kalmaktadır. Bu yetersizliğin ortadan kaldırılması için 1970'li yıllarda grafit fırınlı atomlaştırma tekniği geliştirilmiştir. Grafit fırınlar yanmayı önlemek amacıyla içinden ve dışından inert gazın geçtiği içi boş bir grafit tüpten oluşur. Grafit tüp her iki tarafında kuvars pencere bulunan iki elektrot arasına yerleştirilmiştir. Numune, sisteme bir enjeksiyon deliğinden enjekte edilir. Sıcaklığın ayarlanabilmesi için grafit yatak bir güç kaynağına bağlıdır. Bu sistemde kullanılan numune hacmi μL (5-50 μL gibi) düzeyindedir. Numunenin analizi, enjeksiyon işleminin yapılmasından sonra altı aşamadan oluşur. Bu aşamalar sırasıyla kurutma, parçalama (kül etme), atomlaşma, absorpsiyon, okuma, temizleme ve soğutmadır (Teke, 2015). Bu yöntem, Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresiyle karşılaştırıldığında, atomların büyük çoğunluğu grafit tüpünün içinden geçerek ışık demeti içinde ayrışıp buharlaştığı için daha hassas ve dedeksiyon limiti daha düşüktür. Fakat tek element analizleri için kullanılır, ölçüm hızı düşüktür ve bazı elementler için imkansızdır (Höl, 2005).

1.3.3. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS)

İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS), örneklerin yüksek sıcaklıkta bir plazmaya, genellikle argon gazı gönderilerek moleküler bağların kırıldığı ve atomların iyonlaştırıldığı bir analitik tekniktir. İyonlar örnekleme ve ikinci aşama süzme konileri arayüzeyinden geçerek vakuma alınır ve birleştirilmiş mercek sistemi iyonları kütle spektrometresine odaklar. Burada iyonlar kütlelerine ayrılıp taramalı elektron çoğaltıcısı ile analizi gerçekleştirilir. Numune genellikle bir çözelti halinde ve sisleştirici aracılığı ile cihaza gönderilir. ICP-MS çok hızlı bir şekilde farklı kütleleri ölçebildiği için, çoklu element ölçüm cihazı olarak düşünülebilir (URL-4, 2016). ICP-MS tekniği çok hassas bir yöntemdir. Daha duyarlı ölçümler, geniş çalışma aralıkları ve periyodik tablodaki elementlerin büyük çoğunluğunun tayin edilebilmesi gibi avantajları vardır. Bu teknik ile ppb seviyelerinde tayin yapılabilmektedir. ICP-MS tekniğinin dezavantajı ise plazmada (^{75}As) ile aynı kütleyle sahip argon klorür ($^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$)'e bağlı olarak yüksek oranda klorürün ayrışmasıdır (Hung vd., 2004).

1.3.4. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Atomik Emisyon Spektrometresi (ICP-AES)

Nispeten daha az sayıda numunenin gerektiği ve tek bir elementin tayininin yapılacağı uygulamalarda Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (FAAS) tekniği tercih edilir. Eğer çok düşük dedeksiyon limitleri gerekiyorsa ve birkaç elementin tayini yapılacak ise Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (GF-AAS) tekniği tercih edilmektedir. Çok düşük dedeksiyon limitlerinde çalışılması gerekiyorsa ve 40 elementin tayini yapılacaksa İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS) tekniği seçilebilmektedir. Tayini yapılacak belirli bir elementin olmaması, element bileşiklerinin incelemesi yapılacaksa veya yüksek hassasiyet gerektirmeyen hızlı numune akışlarının gerçekleşeceği durumlarda ise İndüktif Eşleşmiş Plazma-Atomik Emisyon Spektrometresi (ICP-AES) sıklıkla tercih edilmektedir. Atomik Emisyon Spektrometresi (AES), uyarılmış enerji düzeyine çıkarılan atomların ve tek atomlu iyonların daha düşük enerjili düzeylere geçişlerinde yaydıkları ultraviyole ve görünür bölge ışımalarının ölçülmesinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. ICP-AES tekniğinde genellikle sıvı numuneler kullanılmaktadır. Sıvı numune, cihazın içinde bulunan nebulizasyon (sisleştirme) bölümünde aerosola dönüştürülür. Aerosol örneği plazmaya taşınır. Numune plazmada buharlaşır, atomlaşır, uyarılır ve/veya

iyonize edilir. Uyarılmış atomlar ve iyonlar, kendilerine özgü ışınım yaparlar. Bu ışınlar dalga boylarına göre bir cihazda toplanır. Dedektör tarafından tespit edilen ışınlar, konsantrasyon bilgisine göre elektronik sinyallere dönüşür ve tayin işlemi tamamlanır (Boss ve Fredeen, 2004).

1.3.5. Arsenik Türlemesi Yöntemi

Beş değerlikli türler (As(V)), oksijence zengin aerobik ortamlarda baskın iken, üç değerlikli (As(III)) türler ise yeraltı suları gibi aerobik olmayan ortamlarda daha yoğundur (Mohan ve Pittman, 2007). Son zamanlarda oluşan çevresel kaygılar ışığında yer altı sularında bulunan toplam arsenik miktarının tespit edilebilmesinin yanında bu türlerin ayrı ayrı As(III) ve As(V) olarak tayin edilmesi de önem kazanmıştır. Türlerin miktarları; ortamın pH'ı, sıcaklığı gibi faktörlerden etkilenmektedir. Türleme çalışmaları yapılmadan önce türlerin birbirinden ayrılabilmesi için şartlar belirlenmelidir. Farklı türlerin tayini iki şekilde olabilmektedir. Bunlardan birincisi; farklı deney şartlarında türler ayrılabilirse, bu şartlar uygulanarak türler birbirinden ayrılır ve ayrı ayrı tayin edilir. İkinci uygulamada ise; türlerden sadece biri ayrılabilir ve tayin edilebiliyor ise önce toplam miktar tayin edilir. Ardından ayrılacak tür için belirlenen uygulama gerçekleştirilir ve ayrılabilen türün miktarı tayin edilir. Son olarak başlangıçta tayin edilen toplam miktardan, tayin edilen türün miktarı çıkarılarak tayin edilemeyen türün miktarı hesaplanarak elde edilir.

Numunede bulunan metalin farklı türlerinin birbirinden ayrılmasını sağlamak amacıyla genellikle kromatografik yöntemler kullanılmaktadır. Kromatografi, numunede bulunan bileşenlerin birbirinden ayrılarak tanımlanması ve tayini için kullanılan bir analitik yöntemdir. Bu yöntemlerde bileşenler sıvı veya gaz fazın akışı ile sabit faz boyunca taşınırlar. Bileşenler birbirinden farklı ilerleme hızlarına sahiptir. Türlerin birbirlerinden ayrılması bu farklılıklara dayanır.

Arsenik türleme çalışmalarında en sık kullanılan yöntem Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi (HPLC) tekniğidir. HPLC tekniği rejenerasyon olmaksızın pek çok kez kullanılabilir. Ayrıca bu yöntem ile eski tekniklere kıyasla ayırma türlerinde çeşitlilik sağlanabilmektedir. Analiz süresinin kısa olması, çok az numuneye (10 µg gibi) ihtiyaç duyması, kullanıcı becerisine fazla ihtiyaç duymaması ve tekrarlanabilirliği göz önünde bulundurulduğunda araştırmacılar için vazgeçilmez bir tekniktir. HPLC cihazı çözücü

dağıtma bölümü, ayırma kolonu, dedektör ve kaydedici sistem olmak üzere dört bölümden oluşur (Büyüktuncel, 1996).

Arsenik türünün kimyasal yapısına ve yüküne göre farklı HPLC teknikleri uygulanmaktadır. Bu teknikler; İyon Çifti Kromatografisi (IP-HPLC), Ters Faz Kromatografisi (RP-HPLC), İyon Değişimi (İyon Bırakma) Kromatografisidir (IE-HPLC). IP-HPLC yöntemi nötral ve iyonik arsenik türlerinde kullanılır. Bu yöntemde akış işlemi, kolonun alt tabakasından bağımsızdır, fakat arsenik türlerinin ayırma kararlılığının verimi; iyon çiftinin reaksiyonu, akış hızı, iyonik dayanım ve özellikle hareketli fazın pH'ı gibi parametrelere bağlıdır (Do vd., 2001). Çok sayıda matriksin girişim oluşturduğu durumlarda ve pH'ın etkili olduğu uygulamalarda RP-HPLC tekniği tercih edilmektedir. Ancak bu tip kolonlardaki yıkama işlemi, *eluent* (ayırmada kullanılan madde) yapısının değişimi için hassasiyet gerektirir (Guerin vd., 1999). IE-HPLC yöntemi diğer HPLC teknikleri ile karşılaştırıldığında seçicilik bakımından daha zayıf iken daha geniş pH aralığında kararlıdır ve tampon kapasitesi açısından daha yüksek kapasiteye sahiptir. İki veya daha fazla HPLC tekniği birlikte uygulanarak ayırma kapasitesi artırılabilir ve analiz süresi azaltılabilir (Zou, 2007).

HPLC tekniğinin bir avantajı ise diğer analitik teknikler ile birlikte uygulanabilmesidir. Örneğin HPLC-HG-AAS ve HPLC-ICP-MS yöntemleri yüksek tespit hassasiyetine sahip oldukları için arsenik analizlerinde popüler olarak kullanılmaktadır. HPLC-HG-AAS ve HPLC-ICP-MS tekniklerinin arsenik tespit limitleri sırasıyla 0,07 ng/L ve 0,0022 ng/L'ye kadar ulaşabilmektedir (Terlacka, 2005).

1.4. Adsorpsiyon

Adsorbent; iç yüzeyleri ve dış yüzeyi olan katı fazdır ve gaz veya sıvı fazların moleküllerine maruz kalır. Katı maddenin yüzeyine veya porlarına (gözeneklerine) adsorbe olan moleküllere adsorbat denir. Katı fazın yüzeyine sıvı veya gaz moleküllerinin transfer olmasına adsorpsiyon denir. Bir başka deyişle sularındaki organik ve inorganik iyonların uygun bir katı yüzey üzerine tutularak giderilmesi prosesine adsorpsiyon denir (Türkmen, 2003). Adsorpsiyon, herhangi sıcaklık ve basınç altında oluşan bir yüzey olayıdır (Keller ve Staudt, 2005). Desorpsiyon ise adsorplanan moleküllerin sıvı veya gaz fazına geri dönmesi olayına denir.

1.4.1. Adsorpsiyon Özellikleri

Adsorpsiyon işlemi fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleşir. Fiziksel adsorpsiyon işleminde adsorbe edilen malzeme van der Waals kuvvetinin yardımıyla yüzeye tutulmaktadır. Adsorbe edilen iyonlar işlem şartlarının değişimi ile yüzeyden uzaklaşabilmektedir. Fiziksel adsorpsiyon işlemi ekzotermik bir olaydır. Kimyasal adsorpsiyon işleminde ise adsorbe edilen iyonlar, adsorbent yüzeyine kimyasal bağ ile tutulmaktadır. Bu tür adsorpsiyon işleminde oluşan bağlar fiziksel adsorpsiyondaki bağlara kıyasla daha kuvvetlidir. Bundan dolayı, tutulan iyonlar işlem şartlarının değişmesinden etkilenmez. Kimyasal adsorpsiyon işleminde adsorpsiyonun ekzotermik veya endotermik olması ve aktivasyon enerjisi önemlidir. Yani sıcaklığın artırılması ile adsorpsiyon performansında artış ya da azalışlar olabilmektedir (Beyhan, 2003).

1.4.2. Adsorpsiyon Dengesi ve İzotermeler

Belirli miktardaki adsorbent çözeltiliye eklendiğinde, çözeltili içerisinde bulunan adsorbentin konsantrasyonu denge konumuna ulaşmaya kadar azalır. Dengenin kurulmasından sonra adsorbentin sıvı fazdaki konsantrasyonunda değişiklik olmaz (Yıldız, 2004). Sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarının konsantrasyon ile değişimini veren eğrilere adsorpsiyon izotermi denir. Bu eğriler Eşitlik 1.12'de yer alan formül kullanılarak elde edilir. Şekil 1.9'da yer alan C_e ($\mu\text{g/L}$) denge konsantrasyonunu gösterir. Adsorpsiyon işleminin tamamlanması ile izoterm eğrileri dikey yönde yükselmeye başlar ($C_e=1$).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1.12)$$

Burada;

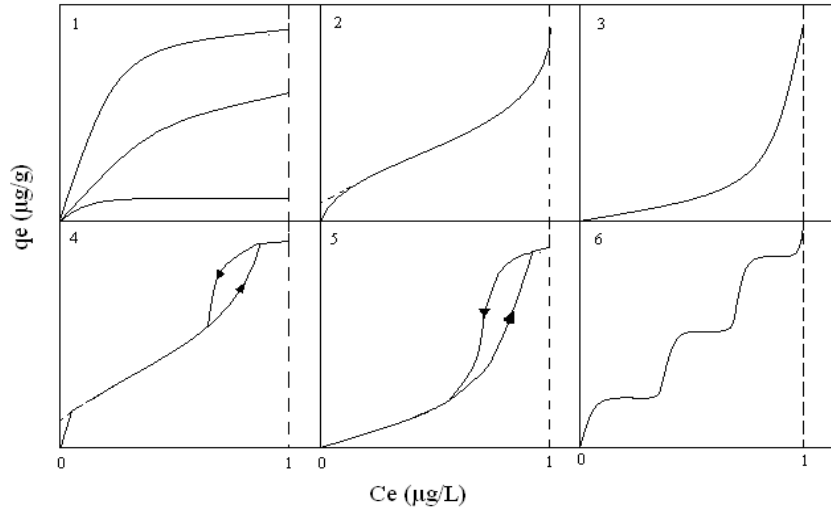
q_e : Denge meydana geldiğinde adsorbe edilen madde miktarı ($\mu\text{g/g}$)

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltilide kalan madde konsantrasyonu ($\mu\text{g/L}$)

C_0 : Adsorbentin başlangıç konsantrasyonu ($\mu\text{g/L}$)

V : Çözeltili hacmi (L)

m : Adsorbentin ağırlığı (g)



Şekil 1.9. Adsorpsiyon izotermelerinin 6 karakteristik tipi (Ersoy, 2000).

Şekil 1.9'da yer alan adsorpsiyon izotermelerinin özellikleri şu şekilde verilebilir;

Eğrilerin C_e eksenine göre iç bükey (konkav) olduğu izotermeler Tip 1 olarak adlandırılmaktadır. Özellikle düşük konsantrasyonlarda oluşan bu izotermelerde, gözenekler moleküler olarak dolmaktadır. Yüksek konsantrasyonlarda Tip 1 izotermi oluşuyorsa makro gözeneklerin dolmasıyla adsorpsiyon işlemi gerçekleşmiş demektir.

Eğrilerin C_e eksenine göre başlangıçta iç bükey (konkav) peşinden doğrusala yakın ve son olarak dış bükey (konveks) olduğu izotermeler Tip 2 olarak adlandırılmaktadır. Bu tip izotermelerde konsantrasyonun artması ile adsorpsiyon miktarı da artmaktadır. Makro gözeneklerin olduğu veya gözeneksiz yapılarda Tip 2 izotermi oluşmaktadır (Dönmez, 2006).

Eğrilerin C_e eksenine göre dış bükey (konveks) olduğu izotermeler Tip 3 olarak adlandırılmaktadır. Adsorpsiyon performansı düşük olan yapılarda Tip 3 izotermi oluşmaktadır. Bu izoterm tipine az rastlanmaktadır.

Mikro (-20 \AA) ve mezo gözenekli ($20-50 \text{ \AA}$) adsorbentler kullanarak yapılan adsorpsiyon işlemlerinde oluşan izotermeler Tip 4 olarak adlandırılmaktadır. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısı, yoğunlaşma ısısından büyük olduğu ve kılcal yoğunlaşmanın meydana geldiği izoterm tipidir. Bu izoterm tipine az rastlanmaktadır (Ersoy, 2000).

Eğrilerin C_e eksenine göre başta dış bükey (konveks) olduğu ve konsantrasyonun artmasıyla konvekslikten uzaklaşan eğriler Tip 5 olarak adlandırılmaktadır. Bu tip izotermelere adsorplama gücü sınırlı olan mezo gözenekli ($20-50 \text{ \AA}$) adsorbentlerin kullanıldığı durumlarda rastlanmaktadır.

Basamak şekline benzediği için basamak izotermi olarak adlandırılan ve çok az rastlanan bu tip eğriler Tip 6 olarak adlandırılır. Mikro gözeneklerin yanında mezo gözenekler bulunduran adsorbentlerin kullanıldığı adsorpsiyon işleminin izotermi bu tipe benzer (Dönmez, 2006).

Adsorbent ile adsorbatın etkileşimleri hakkında bilgi veren denge çalışmaları; adsorbentın kapasitesini belirlemede ve adsorbentın yüzey özelliklerinin açıklanmasında önem taşıyan izoterm sabitlerinin tayini için gereklidir (Goh vd., 2008).

Adsorbentlerin maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesinde Langmuir ve Freundlich izotermi gibi izoterm kullanılmaktadır. (Martinson, 2008).

Langmuir izotermi, adsorbent yüzeyinde alıcı noktaların olduğu kabulünü yapar. Her alıcı noktanın bir molekül absorplama yapacağı kabul edilmektedir. İşlem sonucunda oluşan tabaka bir molekül kalınlığında olmaktadır. Langmuir izotermi, adsorpsiyon işleminin fiziksel ya da kimyasal olup olmadığını daha iyi açıklamaktadır. Langmuir izotermi için çeşitli kabuller yapılmakta olup aşağıda sıralanmıştır.

- Adsorbatlar arasında herhangi bir rekabet yoktur.
- Adsorpsiyon işleminin tamamı aynı mekanizma ile olmaktadır.
- Malzemenin tüm yüzeyi aynı adsorpsiyon aktivitesine sahip olup enerji bakımından ünitardır.
- Adsorbent yüzeyindeki bir mono moleküler tabaka, adsorpsiyon derecesinden küçük olamaz.

Bu kabuller doğrultusunda aşağıdaki Langmuir eşitliği (Eşitlik 1.13) çıkarılmıştır;

$$q = \frac{Q \times b \times C}{1 + b \times C} \quad (1.13)$$

Freundlich (1926), adsorpsiyon prosesini ifade eden ampirik bir denklem geliştirmiştir. Bu izoterm göre adsorbent yüzeyindeki adsorpsiyon alanları farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından oluşmuştur. Freundlich izoterm denklemi, adsorbatlar arasında herhangi bir etkileşimin olmadığını kabul edip sadece fiziksel adsorpsiyon işlemlerinde kullanılmaktadır. (Beyhan, 2003). Freundlich izotermi, Eşitlik 1.14'te ifade edilmektedir;

$$q = K_f \times (C)^{1/n} \quad (1.14)$$

Formüllerde; b Langmuir izoterm sabitini, K_f Freundlich izoterm sabitini, q maksimum adsorpsiyon kapasitesini ve C çözültideki maddenin konsantrasyonunu ifade etmektedir.

1.4.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, adsorbent-adsorbat temas süresinin (alıkoyma süresi) belirlenebilmesi için önemlidir. Adsorbent, çözelti içinde bulunan adsorbatı dört farklı aşamada adsorplar. Bu dört ana basamak aşağıda sıralanmıştır.

- Sıvı ya da gaz fazında bulunan adsorbat, adsorbenti kapsayan bir film tabakası sınırına doğru hareket eder. Adsorpsiyon işleminde karıştırma gibi belli bir hareketlilik olduğu için bu basamak çoğu kez ihmal edilir.
- Film tabakasına gelmiş olan adsorbat buradaki durgun bölümden geçerek adsorbent gözeneklerine doğru ilerler.
- İkinci basamaktan sonra adsorbent gözeneklerinin içinde hareket ederek son basamağa yani adsorpsiyon işleminin olacağı yüzeye doğru ilerler.
- Son basamakta adsorbat adsorbent yüzeyine tutunur ve adsorpsiyon işlemi tamamlanır (URL-5 2016).

Adsorbatın bulunduğu fazın hareketsiz olması durumunda ilk basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olmaktadır. Bundan dolayı yüzey tabakasının kalınlığının azalması için çözelti hareket ettirilerek adsorpsiyon hızının artması sağlanabilmektedir. İkinci ve üçüncü basamaklar adsorpsiyon hızını belirlemektedir. İkinci basamak adsorpsiyon işleminin hemen başında olup, üçüncü basamak adsorpsiyon işleminin büyük bir bölümünde meydana gelmektedir. Bundan dolayı adsorpsiyon hızını büyük oranda etkileyen basamak üçüncü basamaktır. Son basamak çok hızlı olup ölçülememektedir. Adsorpsiyon hızının belirlenebilmesi için kullanılan eşitlikler aşağıda yer almaktadır (Başbüyük ve Forster, 2003); Yalancı birinci derece (Eşitlik 1.15) ve ikinci derece (Eşitlik 1.16) lineer reaksiyon hız eşitlikleri;

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1.15)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (1.16)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Burada;

k_1 : Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dakika⁻¹)

k_2 : Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/μg.dakika)

q_e : Denge meydana geldiği zaman adsorbe edilen madde miktarı (μg/g)

q_t : Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı (μg/g)

1.4.4. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Yüzey alanı, tane boyutu, karıştırma hızı, adsorbatın çözünürlüğü, pH değeri, sıcaklık ve adsorbentın yapısı gibi faktörler adsorpsiyona etki etmektedir (URL-5 20016).

Adsorbentın tane boyutunun küçük, yüzey alanının büyük ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır. Adsorpsiyon performansı adsorbentın yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Çünkü adsorpsiyon bir yüzey işlemidir (URL-6, 2016). Adsorbentın adsorpsiyon kapasitesi tane boyutundan bağımsızdır. Fakat tane boyutu arttıkça adsorpsiyon hızı artmaktadır (Yang vd., 2006).

Adsorpsiyon hızı sistemin karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu ya da por difüzyonu ile kontrol edilmektedir. Düşük karıştırma hızlarında tanecik etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacak ve film difüzyonu hızı adsorpsiyonu sınırlayan etmen olacaktır. Eğer sistemde yeterli bir karışım sağlanır ise, film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran etmen olan por difüzyon noktasına doğru artar. Genelde por difüzyonu, yüksek hızda karıştırılan kesikli sistemlerde adsorpsiyon hızını sınırlayıcı etmen olabilmektedir. Adsorbent, etrafını çevreleyen sıvı filmdeki maddeyi hızla adsorblar. Adsorbent ile çözeltinin ilk temas anında adsorpsiyon hızı yüksektir. Zamanla adsorpsiyon hızında azalma eğilimi gösterir (Yılmaz, 2007).

Adsorbat çözünürlüğü adsorpsiyon dengesini kontrol etmektedir. Bundan dolayı adsorpsiyona etki eden en önemli faktörlerden birisidir. Adsorbatın çözünürlüğünün büyük olması durumunda adsorbat ve çözelti arasında kuvvetli bir bağ olur. Bu durum adsorpsiyon performansı olumsuz etkilemektedir (Yılmaz, 2007).

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden biri de pH değeridir. Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonunda çözelti pH'sı etkilidir. Ayrıca asidik ve bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler.

Adsorpsiyon işlemleri genelde ekzotermik bir reaksiyon şeklinde gerçekleşir. Bundan dolayı sıcaklık ve adsorpsiyon performansı arasında bir ilişki vardır. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonda farklı seviyelerde olduğu bilinmektedir. Fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma ve kristalizasyon ısıları seviyesinde olurken, kimyasal adsorpsiyonda kimyasal tepkime ısıları seviyesinde olmaktadır (URL-6, 2016).

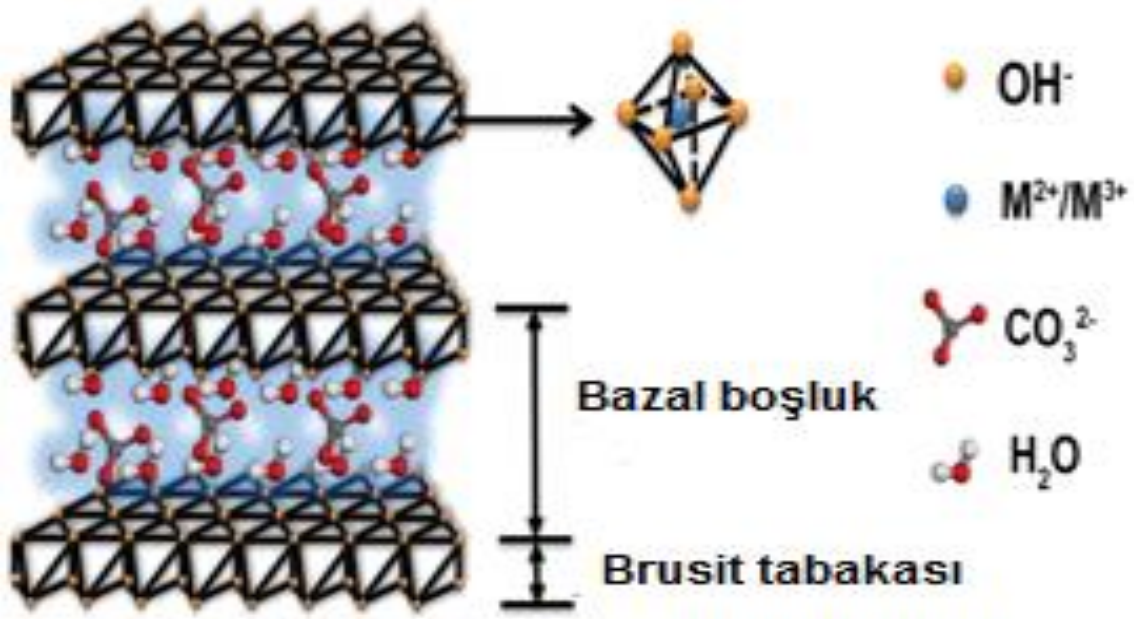
1.5. Anyon Giderici Olarak Çift Tabakalı Hidroksitler (ÇTH)

Çevre kirliliği son zamanlarda önemli bir konu olarak ortaya çıktığı için çift tabakalı hidroksitler (ÇTH) olarak bilinen anyonik killer oldukça ilgi görmektedir. ÇTH doğal olarak oluşabildikleri gibi basit ve ekonomik olarak da sentezlenebilirler. ÇTH'in yapısı pozitif yüklü brusit tabakaları ve iç bölgedeki anyonlar ile dengelenir. ÇTH oldukça zayıf iç tabaka bağlarına sahiptirler. ÇTH'in en önemli özelliği yüksek yüzey alanı ve yüksek anyon değiştirme kapasitesidir (Bruna vd., 2006). Çift tabakalı hidroksitler; katalizör, fotokimya, elektrokimya, polimerizasyon, manyetizasyon, tıp bilimi ve çevresel uygulamalar gibi kullanım alanlarına sahiptir. Ayrıca temel kimyasalların üretiminde, redoks proseslerinde ve asit-baz proseslerinde katalizör olarak kullanılırlar (Centi ve Perathoner, 2008).

Hidrotalsit gibi çift tabakalı hidroksitler düşük maliyet, mükemmel adsorpsiyon kapasitesi gibi özelliklerinden dolayı adsorpsiyon ve iyon değişimi proseslerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Yang vd., 2015a).

1.5.1. ÇTH'nin Kompozisyonu ve Yapısı

Genel formülü $[M_{1-x}^{+2} M_x^{+3}(\text{OH})_2]^{+x} A_{x/m}^{-m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ olan ÇTH doğal olarak oluşabilen anyonik killerdir. M^{+2} ve M^{+3} sırasıyla 2 ve 3 değerlikli katyondur. X değeri $M^{+3}/(M^{+2}+M^{+3})$ molar oranına eşittir ve $0,2 < x < 0,33$ arasında değerler alır (Yang vd., 2006). A iç tabaka bölgesindeki m değerlikli anyondur. M^{+2} (Mg^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} vs.) ve M^{+3} (Al^{+3} , Cr^{+3} , Fe^{+3} vs.) iyonları benzer iyonik çapa sahiptirler (Seron ve Delorme, 2008). ÇTH'in anyon değiştirme kapasitesi ve yük yoğunluğu M^{+2}/M^{+3} oranı ile kontrol edilebilir (Ferreria vd., 2004). ÇTH'in yapısı Şekil 1.10'da gösterilmektedir. Şekil 1.10'daki bazal boşluk; brusit tabakasının ve iç tabaka bölgesinin toplam kalınlığıdır. M^{+2} veya M^{+3} 'ün oktahedral birimleri sınırsız tabakalar oluşturmak için köşelere dağılmışlardır. Bu tabakalar birbirlerine hidrojen bağlarıyla bağlanır (Goh vd., 2008). $M^{+2}=\text{Mg}^{+2}$ ve $M^{+3}=\text{Al}^{+3}$ olduğu zaman genel formülü $[\text{Mg}_6\text{Al}_2^{+3}(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ olan hidrotalsit üretilir (Seida ve Nakano, 2000).



Şekil 1.10. Çift tabakalı hidroksitlerin iç yapısının şematik görünümü

1.5.2. Çift Tabakalı Hidroksitlerin Sentezi

ÇTH sentezlenmesinde birçok farklı yöntem uygulanmaktadır. Bu yöntemler; birlikte çöktürme, üre hidroliz ve hidrotermal metodlar olarak verilebilir.

1.5.2.1. Birlikte Çöktürme Yöntemi

Birlikte çöktürme yöntemi en basit ve en yaygın üretim yöntemi olarak dikkati çekmektedir (Yang vd., 2006). Bu metot ile ÇTH oluşturmak için anyon içeren M^{+2} ve M^{+3} sulu çözeltisinin etkileşimi gereklidir.

Birlikte çöktürme yönteminde genellikle iki farklı metal tuzu, CO_2 'den arındırılmış suya yavaş yavaş damlatılır ve şiddetli bir şekilde karıştırılır. Bu işlem birkaç saat sürebilmektedir. Titrasyon boyunca karışımın pH'ı 9-10 arasında kalarak birlikte çökme işleminin olabilmesi için 0,1 molar NaOH ilavesi yapılır. Çökme işlemi tamamlandıktan sonra 24 saat dinlendirme işlemi gerçekleştirilir ve bu işlemin akabinde vakumlu filtrasyon sistemi kullanılarak katı kısım ayrılır. Son olarak katı kısım deiyonize su ile yıkanarak sentez işlemi tamamlanır (Nalawade ve Hirlekar, 2009).

1.5.2.2. Üre Hidroliz Yöntemi

Üre yönteminde çöktürme işlemi için kullanılan NaOH yerine üre kullanılmaktadır. Üre hidroliz yönteminin avantajı çökme işlemi boyunca ileri derecede doygunluk sunmasıdır. Bunun nedeni üre hidroliz işleminin yavaş gerçekleşmesidir. Üre zayıf bir bazdır. Suda yüksek çözünürlüğe sahiptir (Liu vd, 2014).

Sentez işleminde öncelikli olarak magnezyum nitrat, alüminyum nitrat ve üre deiyonize su içerisinde çözündürülür. Mg/Al'nin molar oranı 2 olarak ayarlanır. $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]/([\text{Mg}]+[\text{Al}])$ 'nin molar oranı 4 olarak ayarlanır. Metal iyonları ve üreyi içeren çözelti karıştırılır ve ısıtılmaya başlanır. Hedeflenen sıcaklığa (90-120 °C) ulaşıldığında sıcaklık sabitlenir ve 24-96 saat karıştırılır. Karıştırma işleminin ardından kaplar oda sıcaklığında soğumaya bırakılır. Ardından su ile tekrarlı yıkama işlemi gerçekleştirilir. Yıkama işleminden sonra hava ile kurutularak sentez tamamlanır (Hibino ve Ohya, 2009).

1.5.2.3. Hidrotermal Yöntem

Çift tabakalı hidroksitler için diğer yöntemlerin uygulanamadığı durumlarda hidrotermal sentez yöntemi tercih edilmektedir (Ogawa ve Asai, 2000). Genelde birlikte çöktürme yöntemi ile elde edilen ürün akabinde hidrotermal işlemlere tabi tutulur. Ancak Liao ve arkadaşları (2012), birlikte çöktürme yöntemini uygulamadan doğal magnezyum kaynağı olarak doğrudan burusiti kullanarak hidrotermal reaksiyon ile sentez gerçekleştirmişlerdir. Bu yöntemde; Mg/Al molar oranı 2,22-2,60 arasında değişen burisit minerali, $\text{Al}(\text{OH})_3$, NaHCO_3 , NaOH 100 ml hacimli beherlere konulur. Ardından 35 ml saf su beherlere eklendikten sonra 5 dakika süren karıştırma işlemi gerçekleştirilir ve karışım 40 ml hacimli otoklavlara yerleştirilir. 100 ila 180°C arasında termal işleme tabi tutulduktan sonra oda sıcaklığında doğal soğumaya bırakılan süspansiyon 5 dakika süreli 3000 rpm devirde santrifüj edilir. Çöken malzeme, etüvde 100°C'de 8 saat süre ile kurutulur ve sentez tamamlanır.

1.5.3. Oksianyonların ÇTH Üzerine Adsorpsiyonu

Çift tabakalı hidroksitler sulu çözeltilerden anyon uzaklaştırma için önemli özelliklere sahiptir (Liu, 2014). ÇTH'ler iyon değiştirici ve adsorbent olarak kullanılmaktadır. ÇTH'ler

ile sulu ortamlardan anyon uzaklaştırma işlemi temel olarak üç farklı mekanizmaya dayanır. Bunlardan birincisi adsorpsiyon, ikincisi anyon değişimi ve üçüncüsü Kalsine ÇTH'nin yapısının yeniden oluşmasıdır (Mohan ve Pittman, 2007). ÇTH'ler adsorpsiyon işleminden sonra kolaylıkla geri kazanılabilmektedir (Yang vd., 2005).

Oksianyonların ÇTH üzerine adsorpsiyonu ile ilgili pek çok çalışma yapılmıştır. Çevresel kirliliğe sebep olan arsenat (Yang vd., 2005; Gillman, 2006; Kiso vd., 2005; Türk vd., 2009), arsenit (Bhaumik vd., 2005; Türk ve Alp, 2010; Yang vd., 2006), sülfat (Liu vd., 2015), florit (Ma vd., 2011), perklorat (Yang vd., 2015a), nitrat (Yang vd., 2015b), selenat (Yang vd., 2005) ve selenit (Yang vd., 2005) gibi oksianyonlar anyonik bir kil olan ÇTH ile sulardan başarılı bir şekilde uzaklaştırılabilmektedir.

1.5.4. ÇTH Üzerine Oksianyonların Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Oksianyonların ÇTH kullanılarak adsorpsiyon ile uzaklaştırılmasını etkileyen faktörler; pH, adsorbent dozajı, çalkalama süresi (Chetia vd., 2012) tane boyutu, sıcaklık, rakip anyonların bulunması ve kalsinasyondur (Yang vd., 2005). Oksianyonların adsorpsiyonu büyük ölçüde çözeltinin pH'sına bağlıdır. pH, adsorbentin yüzey yükünü ve adsorbatın iyonizasyon türünün derecesini etkilemektedir (Chetia vd., 2012). pH, sıfır yük noktasından büyük olduğunda çift tabakalı hidroksitlerin yüzeyi negatif yüklüdür. Arsenat ve arsenit uzaklaştırmada pH 12 olduğunda adsorpsiyon işlemi olumsuz yönde etkilenmektedir (Türk, 2009). pH, sıfır yük noktasından küçük olduğunda ise çift tabakalı hidroksitlerin yüzeyi pozitif yüklüdür. Oksianyonların adsorpsiyonu, adsorbentin yüzey yükünün pozitif olduğunda gerçekleşir. ÇTH'nin yüzey yükü negatif olduğunda, oksianyonlar ÇTH tarafından itilmektedir (Szekeres vd., 2005; Yang vd., 2005).

Adsorbent dozajı, adsorpsiyon yöntemi ile oksianyonların uzaklaştırılması ele alındığında önemli parametrelerdendir. Bir çalışmada, ÇTH dozajı arttıkça arsenat uzaklaştırma veriminin arttığı görülmüştür. Başlangıç arsenat konsantrasyonu 300 µg/l olan numunenin 10 µg/l seviyesine düşürülmesi için farklı adsorbent dozajlarında deneyler yapılmıştır. Bu çalışmada seçilen en düşük adsorbent dozaj değerinde arsenat uzaklaştırma verimi %92 iken en yüksek adsorbent dozajında %97,2'dir (Türk vd., 2009).

Khand ve O'Hare (2002), rakip anyonların bulunmasının adsorpsiyon üzerine olan etkisi ile ilgili bir çalışma yapmıştır. Nitrat, sülfat ve karbonat gibi yabancı iyonların adsorpsiyona olan etkisini araştırmışlardır. Sülfat ve nitrat konsantrasyonu arttıkça

adsorpsiyon verimi azalırken, karbonat konsantasyonu arttıkça adsorpsiyon verimi artmaktadır (Spehr vd., 2016).

Sıcaklık artışı olduğunda adsorpsiyon işlemi olumsuz etkilenmektedir. Pavan ve arkadaşlarının (1999) yapmış oldukları çalışmada sıcaklık azaldıkça adsorpsiyon veriminin arttığı görülmektedir. Bu yönde bir davranışın olması sıcaklık arttıkça adsorbe olan türlerin kinetik enerjisinin artması ile açıklanabilir. Sıcaklık artışı adsorbentlerin denge kapasitesini etkilemektedir. Basit adsorpsiyon işlemleri ekzotermik olduğundan sıcaklık artışı ile adsorbat uzaklaştırması azalmaktadır (Yang vd., 2005).

ÇTH kullanılarak gerçekleşen adsorpsiyon işlemlerinde tane boyutu, adsorpsiyon hızını etkilemektedir. Yang ve arkadaşları (2006) yapmış oldukları çalışmada tane boyutu azaldıkça adsorpsiyon hızının arttığını ancak adsorpsiyon kapasitesinin tane boyutundan bağımsız olduğunu belirlemiştir. 53-75 µm, 75-90 µm, 90-180 µm, 180-300 µm tane boyut aralığında olan ÇTH ile deney yapmışlardır. 53-75 µm tane boyut aralığında olan adsorbent ile diğer tane boyut aralığında olan adsorbentler arasında adsorpsiyon hızı bakımından fark gözlenmektedir. Ancak süre ilerledikten sonra tüm tane boyutlarında adsorpsiyon işlemi dengeye ulaşmaktadır.

Sularda bulunan kirleticilerin tutulması için ÇTH'lerin adsorbent olarak kullanılması son dönemlerde yaygın olarak tercih edilmektedir. ÇTH ile oksianyonların uzaklaştırılmasını etkileyen en önemli parametrelerden birisi de ÇTH'nin kalsinasyonudur. Selenit (Das vd., 2007), sülfat (Liu vd., 2015), nitrat (Yang vd., 2015b), florit (Lv vd., 2006; Ma vd., 2011), fosfat (Das vd., 2006), arsenat (Violante vd., 2009, Yang vd., 2005), arsenit (Yang vd., 2005) gibi oksianyonların sulardan uzaklaştırılması için kalsine çift tabakalı hidroksitler (K-ÇTH) kullanılmaktadır.

ÇTH'nin 100°C'de bünyesinde fiziksel olarak soğurulan suyun, 140-260°C'de ara katmanda bulunan su moleküllerinin, 260-500°C'arasında ise yapısından karbonatların ve hidroksitlerin uzaklaştığı bilinmektedir. 700°C ve üzeri sıcaklıklarda kalsinasyon yapıldığında ise ÇTH'nin yapısı tamamen bozulmakta ve tekrar kullanılamamaktadır. 1000°C civarında MgO ve MgAl₂O₄ karışımı (kalıcı spinel) oluşmaktadır (Auxilio vd., 2009). Yang ve arkadaşları (2012), 550°C, Violante ve arkadaşları (2009) 450°C, Bhuiyan ve arkadaşları (2014) 400 °C ve Yi ve arkadaşları (2011) 350°C'de kalsinasyon yapmışlardır.

Kalsine ÇTH, sulu ortamda rehidrasyona uğrar ve kalsinasyon sırasında bozulan hidroksit yapısı tekrar oluşur. Bu işlem *memory effect* olarak adlandırılır (Cheitia vd., 2012).

ÇTH'nin kalsine edilmesi sonucunda daha büyük yüzey alanı, daha küçük kristal boyutu ve *memory effect* yapısı gibi olumlu gelişmeler meydana gelmektedir (Yi vd., 2011).

1.5.5. Çift Tabakalı Hidroksitlerin Desorpsiyonu

Desorpsiyon çalışmaları; adsorpsiyon mekanizmasının açıklanmasına ve adsorbentin geri kazanımına yardımcı olması açısından son derece önemlidir. Ayrıca adsorbentin zarar görmeden rejenerasyonuna izin veren uygun desorpsiyon çözeltilerinin kullanımı; seçilen yöntemin etkinliğini, adsorbentin tekrar kullanımını ve dolayısıyla yöntemin ekonomik olmasını sağlar. Çift tabakalı hidroksitlerden arsenik iyonlarının desorpsiyonunda alkali ve tuz çözeltileri veya bunların karışımı başarılı bir şekilde kullanılmaktadır (Goh vd., 2008). Manju ve Anirudhan (2000) yaptıkları çalışmada ÇTH'den arsenik iyonlarının desorpsiyonunu 0.1 M NaOH ile %85 verimle başarmışlardır. Yapılan başka bir çalışmada, PO₄ kullanarak çift tabakalı hidroksit olan FeHT'den arsenik desorpsiyonunu %62,5 verimle başarmışlardır (Caporale vd., 2011).

Jiang ve arkadaşlarının (2014) yapmış oldukları bir çalışmada; adsorpsiyon sonrasında ÇTH içeren çözeltileri santrifüj etmişlerdir. Santrifüj sonrası üste kalan sıvı kısım analiz edilerek adsorpsiyon olduktan sonraki oksianyon konsantrasyonunu belirlemişlerdir. Oksianyonların adsorbe olduğu adsorbenti saf su ile yıkayıp ve filtre ederek katı-sıvı ayırımı yapmışlardır. Katı kısmı, 60 C°'de 12 saat boyunca kurutmuşlardır. ÇTH'nin katı fazını, sıvı katı oranı 2 gr/L olan %4 NaOH ve %2 NaCl içeren desorpsiyon çözeltilisine ekleyip ve 2 saat boyunca çalkalamışlardır. Son olarak çözelti santrifüj edilip ve sıvı kısmının analizi yapılarak desorpsiyon oranını hesaplamışlardır. Desorpsiyon oranı Eşitlik 1.17'de yer alan denklem ile hesaplanmaktadır:

$$R_{des(i)}(\%) = 100 \times \frac{Q_{des(i)}}{Q_{ads(i)}} \quad (1.17)$$

Burada $Q_{des(i)}$; desorpsiyon işlemi sonucunda desorbe edilen oksianyon miktarını, $Q_{ads(i)}$; adsorpsiyon işlemi sonucunda adsorbe olan oksianyon miktarını ve $R_{des(i)}$ (%); desorpsiyon oranını ifade etmektedir.

1.6. Literetür Özeti

1.6.1. Arsenik Kirlenmesi

Arsenik jeokimyasal ve insan kaynaklı olarak doğada bulunmaktadır. Son yıllarda madencilik faaliyetleri ve yoğun tarım ilaçlarının kullanılması ile sularda bulunan arsenik konsantrasyonu artmıştır. Arsenik tehlikesine karşı WHO, Avrupa Birliği (AB) ve ilgili ülkelerin sağlık bakanlıkları tarafından bazı önlemler alınmıştır. Yeraltı sularında aşırı miktarda arsenik bulunan Bangladeş, Mısır, Endonezya, Hindistan ve Şili gibi ülkelerde arsenik için sınır değeri 50 µg/L'dir. Japonya, Almanya, Avustralya, ABD ve Türkiye gibi ülkelerde ise bu değer 10 µg/L'dir.

1.6.2. Arsenik Giderimi

Arseniğin uzaklaştırılmasına yönelik olarak, çevresel açıdan kabul edilebilir, maliyeti düşük ve etkin yöntemlerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Buna yönelik çalışmalar artmakla birlikte, yapılan bilimsel araştırma sayısı ve niteliği kısıtlıdır; çoğu çalışmalar pratik uygulama açısından sınırlı bir içeriğe sahip ve daha çok akademik eğilimli çalışmalardır.

Son yıllarda çözümlerden arsenik giderimi üzerine oldukça yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Araştırmalarda genellikle arsenik gideriminde; flokülasyon-mikrofiltrasyon (Han vd., 2002), koagülasyon-flokülasyon (Pallier vd., 2010), çöktürme (Cui vd., 2014), koagülasyon (Hu vd., 2015; Feistel vd., 2016), membran prosesi (Salazar vd., 2016), iyon değişimi (Urbano vd., 2012), biyolojik prosesler (Srivastava vd., 2011; Liu vd., 2011) ve adsorpsiyon (Türk ve Alp, 2014; Salameh vd., 2015; Yang vd., 2016; Kumar ve Jiang vd., 2016) gibi yöntemler kullanılmaktadır. Bu teknikler arasında adsorpsiyon, basitliği ve rejenerasyon potansiyeli ile en yaygın olarak kullanılan yöntemdir (Zhang vd., 2004).

Adsorpsiyon ile arsenik giderimi çalışmaları incelendiğinde birçok adsorbentin çalışmalarda konu edildiğini görülmektedir. Bunlardan bazıları; aktif karbon (Rodriguez ve Mendez, 2013; Hassan vd., 2014; Orozco vd., 2014; Gong vd., 2015), modifiye montmorilonit (Ren vd., 2014), alüminyum ve demir katkılı grafen (Arriagada ve Labbè, 2016), kalsine lowaite (Cao vd., 2016), mikro/nano gözenekli demir-nikel çiftli oksit (Liu vd., 2015), sulu demir oksit-doygun aljinat taneler (Sigdel vd., 2016), modifiye yeşil çay

atığı (Yang vd., 2016), nikel/nikel borür kaplı reçine (Çiftçi ve Henden, 2015), leonardit (Chammui vd., 2014), Friedel tuzu (FS: $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$) (Zhang vd., 2011), gözenekli karbon kriyojel (Minović vd., 2015), üç boyutlu Fe_3O_4 -grafen (Guo vd., 2015), feldispat (Yazdani vd., 2016), kırmızı çamur (Li vd., 2010; Akin vd., 2012), zirkonyum poliakrilamid malzemesi (ZrPACM-43) (Mandal vd., 2013), kalsine dolomit (Salameh vd., 2015), selüloz nanokompozit (Santra ve Sarkar, 2016), kitosan katkılı grafen oksit (Kumar ve Jiang, 2016), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Cu}(\text{OH})_2$ (Peng vd., 2016), demir-mangan oksit katkılı kil (Mishra vd., 2016), demir-mangan oksit (Ociński vd., 2016), nanomanyetit (Türk vd., 2010a; Türk vd., 2010b), demir mineralleri (Park vd., 2016), demir oksit (Pajany vd., 2009; Aredes vd., 2013) ve hidrotalsit (Kovanda vd., 1999; Kiso vd., 2005; Yang vd., 2005; Liu vd., 2006; Yang vd., 2006; Gillman, 2006; Türk vd., 2009; Paikaray vd., 2013; Caporale vd., 2013; Türk ve Alp, 2010; Türk ve Alp, 2014; Hong vd., 2014; Lu vd., 2015) örnek olarak verilebilir.

Yapılan çalışmalardan Fe ve Fe mineralleri As gidermede demirin arseniğe karşı yüksek afinitesinden dolayı etkin birer adsorbent olma özelliği göstermektedir. Pajany ve arkadaşları (2009), ticari demir mineralleri (götüt ve hematit) kullanarak sulardan arsenat uzaklaştırılmasını çalışmışlardır. Başlangıç arsenat konsantrasyonu 500 $\mu\text{g}/\text{L}$ olan çözeltiler kullanılarak her iki adsorbent (4 g/L adsorbent dozajı) için aynı şartlarda farklı deneyler yapmışlar ve götütün hematite kıyasla daha iyi adsorpsiyon performansına sahip olduğunu göstermişlerdir. Aredes ve arkadaşları (2013), hematit, manyetit, götüt ve laterit gibi demir minerallerini kullanarak sulardan arsenat uzaklaştırılmasını çalışmışlardır. Tüm adsorpsiyon deneylerinde başlangıç arsenat konsantrasyonunu 5 mg/L olarak belirlemişlerdir. Laterit, manyetit ve götüt ile arsenik uzaklaştırmasında 100 g/L adsorbent dozajı, hematit ile arsenik uzaklaştırmasında 5 g/L adsorbent dozajı ile sulardan arsenat uzaklaştırılmasını %100 verimle gerçekleştirmişlerdir. Türk vd. (2010a), nanomanyetit ile arsenik uzaklaştırmasında 5 g/L adsorbent dozajı ile sulardan arsenat uzaklaştırılmasını >% 90 verimle gerçekleştirmişlerdir.

Diğer taraftan arseniğin sulu çözeltilerde anyonlar şeklinde bulunması özelliğini göz önüne alan ve bu özelliğini kullanarak uzaklaştırmayı amaçlayan çalışmalarda geliştirilmektedir. Bu çalışmaların merkezinde çok iyi bir anyon değiştirme kapasitesine sahip ÇTH gelmektedir (Chang vd., 2007; Yang vd., 2005; Gillman, 2006; Türk vd., 2009; Paikaray vd., 2013; Caporale vd., 2013; Türk ve Alp, 2010; Türk ve Alp, 2014; Hong vd., 2014; Lu vd., 2015).

ÇTH üzerine arsenik adsorpsiyonunda genellikle ÇTH'nin tane boyutu (Yang vd., 2006), değişebilir anyon tipi (Guo vd.,2017), kalsinasyon sıcaklığının (Violante vd., 2009), Mg/Fe metal oranının (Guo vd., 2017), modifikasyonunun (Hong vd., 2014; Turk ve Alp, 2014) ve rakip anyonların (Caporale vd., 2011; Caporale vd., 2013) As adsorpsiyonu üzerine etkisi çalışılmaktadır. Son zamanlarda ÇTH'nin yapısındaki Al^{+3} yerine Fe^{+3} koyulmasıyla üretilen sjögrenit yapısının arsenit (As(III)) (Türk ve Alp, 2010; Caporale vd., 2013; Jiang vd., 2014; Guo vd., 2017) ve arsenat (As(V)) (Caporale vd., 2011; Guo vd., 2012; Yoshida vd., 2015; Guo vd., 2017) gideriminde kullanımı üzerine ise kısıtlı sayıda da olsa çalışmalar bulunmaktadır.

Türk ve arkadaşları (2009), önceki yaptıkları çalışmada FeHT örnekleriyle As(V) giderimini çalışmışlardır. pH 9'da farklı adsorban miktarlarında çalkalanarak incelemişlerdir. 10 g/L FeHT ile 300 µg/L olan başlangıç arsenat konsantrasyonu 7 µg/L'ye düşürmeyi başarmışlardır. Türk ve Alp, (2010) sulardan arsenit (As(III)) giderimi için Mg-Fe-Hidrotalsit (FeHT) kullanımında adsorpsiyon özelliklerini incelemişlerdir. 300 µg/L başlangıç arsenit miktarında pH 3'den 12'ye arttığında As(III) konsantrasyonu 32,8 µg/L'den 27,0 µg/L'ye azalmıştır. As(III) giderilmesinde adsorban miktarının etkisi incelendiğinde, arsenit giderme etkinliğinin adsorbent miktarıyla arttığı görülmekte ve arsenit adsorpsiyonu kısa zamanda gerçekleşmektedir. Türk ve Alp (2012) arsenikli bor cevherinin sebep olduğu arsenikli suların arsenikten temizlenebilirliğini modifiye yapılı çift tabakalı hidroksit (FeHT) ile araştırmışlardır. Çalışmada ortamda bulunan bor iyonlarının arsenik adsorpsiyonu üzerine olumlu/olumsuz etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Çalışmalar sonucunda bor cevherlerinden kaynaklanan kirlenmiş sulardan arseniğin temizlenmesinde modifiye yapılı çift tabakalı bir hidroksit olan FeHT ile yaklaşık 600 µg/L konsantrasyonunda bulunan arseniğin içme suyu standartlarının (10 µg/L) altına indirilebileceği tespit edilmiştir. Ayrıca FeHT ile adsorpsiyon prosesinin arseniğe karşı seçiciliğinin yüksek olduğu ve su içerisinde yüksek miktarda bulunan borat anyonlarından etkilenmediği belirlenmiştir. Türk ve Alp (2014) nanomanyetit çekirdekli FeHT (FeHT-NM) kullanarak sulardan arsenik giderimi üzerine çalışmışlardır. Farklı başlangıç pH değerlerinde yaptıkları adsorpsiyon çalışmaları sonucunda FeHT-NM kullanılarak As(III) ve As(V) gideriminde başlangıç pH'sının çok az miktarda etkili olduğunu belirlemişlerdir. Bununla birlikte pH 9'da maksimum arsenik adsorpsiyonunun gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir. Yapılan çalışma sonucunda 15 dakika gibi kısa sürelerde arsenik uzaklaştırma veriminin yaklaşık %95 olarak tespit etmişlerdir. Başlangıç As (III) ve As (V) konsantrasyonunu 100

$\mu\text{g/L}$ ile $1000 \mu\text{g/L}$ arasında olduğu değerleri adsorpsiyon sonrasında $10 \mu\text{g/L}$ 'nin altına indirebilmişlerdir. Chetia ve arkadaşları (2012) kalsine hidrotalsit (K-HT) kullanarak sulardan arsenik giderimini çalışmışlardır. Adsorbent dozajının 5g/L , pH'ın 7,5, adsorpsiyon süresinin 90 dakika ve karıştırma hızının 200 rpm olduğu deney sonucunda başlangıç As konsantrasyonu $100 \mu\text{g/L}$ olan çözeltilerden %99,99 As uzaklaştırma verimi ile arsenik uzaklaştırabilmişlerdir. Guo ve arkadaşları (2017) Mg/Fe molar oranının FeHT ile arsenik giderimine olan etkisini çalışmışlardır. Adsorpsiyon deneylerinde, Mg/Fe molar oranı 2,5 ile 5,0 arasında olacak şekilde sentezlenmiş FeHT kullanmışlardır. Çalışmalar sonucunda Mg/Fe oranının As(III) ve As(V) uzaklaştırmada etkili olduğunu gözlemlemişler ve bu oranın azaldıkça arsenik uzaklaştırma kapasitesinin arttığını tespit etmişlerdir.

Çift tabakalı hidroksitler ile ilgili son yapılan çalışmalarda; çift tabaka arasında bulunan su, hidroksil grupları ve tabakalar arası anyonların; kalsinasyon ile uzaklaştırılmasının adsorpsiyon özelliklerine etkisi araştırılmaktadır (Goh vd., 2008). Kalsine ÇTH ile oksianyon adsorpsiyonu kalsine edilmemiş ÇTH'den daha yüksektir. Bu iki ürün arasındaki en önemli fark kalsine edilmemiş ürünün yüzey alanıdır (Yang vd., 2005).

1.6.3. Çalışmanın Amacı

Bu çalışma kapsamında yüksek yüzey alanlı kalsine Fe-Hidrotalsitin (K-FeHT) üretilmesi, karakterize edilmesi ve arsenik uzaklaştırma performansının belirlenmesi amaçlanmıştır. Son yıllarda çevresel ve sağlık kaygılarından dolayı arsenik giderimine yönelik çalışmalarda bir artış söz konusudur. Arsenik giderimine yönelik ekonomik, atık problemi olmayan ve yüksek uzaklaştırma verimlerine sahip yöntemler geliştirilmeye çalışılmaktadır. Özellikle düşük arsenik konsantrasyonuna sahip sularda adsorpsiyon tekniği; rejenerasyon potansiyeli, ekonomik oluşu ve atık problemlerinin olmayışı ile sıklıkla tercih edilmektedir. Dünya'da farklı alanlarda kullanımı olan ÇTH'ler arsenik uzaklaştırma çalışmalarında kullanılmaya başlamıştır. Bugüne kadar yapılan çalışmalar incelendiğinde FeHT'nin adsorpsiyon performansının artırılmasına yönelik çalışmalara ihtiyaç duyulduğu görülmüştür. Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan adsorbentin yüksek yüzey alanına sahip olması gerekmektedir. Geçmiş çalışmalar incelendiğinde sentez yöntemi, modifikasyon ve kalsinasyon gibi parametrelerin araştırılarak yüksek yüzey alanına sahip bir adsorbentin geliştirilmesine yönelik çalışmaların eksikliği belirlenmiştir.

Bu tez çerçevesinde, birlikte çöktürme sentez yönteminin sıcaklık, karıştırma hızı, çözeltilerin aktarılma türleri gibi parametrelerinin incelenerek yüksek yüzey alanlı bir FeHT'nin elde edilmesi ve optimum şartlarda kalsinasyonu ile yüksek yüzey alanlı, poroz ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip bir adsorbent geliştirilmesi amaçlanmıştır. Buna ek olarak K-FeHT'nin arsenik adsorpsiyonundaki gerçekleşen mekanizma, yabancı iyonların adsorpsiyona olan etkisi ve desorpsiyon özellikleri detaylı olarak ortaya konularak değerlendirilmiştir. Böylece arsenikli suların temizlenebilirliği için etkin bir adsorbentin geliştirilmesi sağlanabilecektir.



2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

Bu bölümde, çift tabakalı hidroksit olarak bilinen ve sentetik olarak hazırlanmış kalsine Fe-Hidrotalsit (K-FeHT) ile sulardan arsenat (As(V)) ve arsenit (As(III)) uzaklaştırılması incelenmiştir. Çift tabakalı hidroksit olan Fe-Hidrotalsit (FeHT) birlikte çöktürme yöntemi ile karıştırma sıcaklığı, karıştırma hızı, çözeltilerin damlatılma yöntemleri gibi farklı parametreler denenerek sentezlenmiştir. Elde edilen malzemeler BET yüzey alanı, XRD, TGA ve DSC analizleri ile karakterize edilmiştir. Kalsinasyon aşaması öncesinde karakterizasyon çalışmaları yorumlanmış ve kalsine olacak sentez ürününün seçimi yapılmıştır. Seçilen FeHT, farklı sıcaklık ve sürelerde kalsine edilmiş, XRD ve BET yüzey alanı analizleri yapılmıştır. TGA, DSC gibi termal analizler ve BET yüzey alanı analizleri değerlendirilip uygun kalsinasyon sıcaklığı ve süresi belirlenmiştir. Sonuç olarak adsorpsiyon çalışmalarında kullanılacak K-FeHT sentezi tamamlanmıştır. Elde edilen malzeme BET yüzey alanı, XRD, FTIR, sıfır yük noktası, TGA, DSC ve komple kimyasal analizleri ile karakterize edilmiştir.

Adsorbent dozajı, çözelti pH'sının etkisi ve başlangıç As(V) ve As(III) konsantrasyonu kinetik çalışmalarla test edilmiştir. Adsorpsiyon hızları ve izotermler kesikli testler ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca sülfat, fosfat ve borat gibi farklı iyonların adsorpsiyona olan etkisi incelenmiştir. Son olarak desorpsiyon çalışmaları yapıp, K-FeHT'nin desorpsiyonu ile ilgili parametreler belirlenmiştir.

2.1. Materyal

2.1.1. Kullanılan Adsorbentler ve Çözeltiler

Deneylerde adsorbent olarak birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen FeHT'nin kalsine edilmesi ile elde edilen K-FeHT kullanılmıştır. Tez çalışmasında kullanılan çözeltiler laboratuvar ortamında hazırlanmıştır.

2.1.2. Kullanılan Reaktifler

Deneyselerde, analitik saflıkta kimyasal maddeler, saf su ve ultra saf su kullanılmıştır. Hazırlanan stok ve standart çözeltiler cam balon jöjelerde saklanmıştır. Tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalarda ve analizlerde kullanılan kimyasallar ve özellikleri Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Deneysel çalışmalarda ve analizlerde kullanılan kimyasallar ve bazı özellikleri

Kimyasal Adı	Formül	Mol.Ağ. (g/mol)	Üretici	Saflık (%)	Kullanım Amacı
Hidroklorik Asit	HCl	1L=1,19 kg	Sigma	37	pH ayarlama
Sodyum Hidroksit	NaOH	40	Sigma	≥99	pH ayarlama
Sodyum Karbonat	Na ₂ CO ₃	105,99	Sigma	≥99,5	Sentez
Demir (III) Klorür	FeCl ₃ .6H ₂ O	270,3	Sigma	97	Sentez
Magnezyum Klorür	MgCl ₂ .6H ₂ O	203,31	Merck	98	Sentez
Sodyum arsenat dibazik heptahidrat	AsHNa ₂ O ₄ .7H ₂ O	312,02	Sigma	98	Çözelti Hazırlama
Sodyum arsenit	NaAsO ₂	129,91	Sigma	96	Çözelti Haz.
Potasyum İyodür	KI	166,01	Merck	≥99,5	As analizi
Askorbik Asit	C ₆ H ₈ O ₆	176,12	Sigma	99	As analizi
Sodyum tetrahidritborat	NaBH ₄	37,83	Kimetsan		As analizi
Borik asit	H ₃ BO ₃	61,83	Merck	99,5	Çözelti Haz.
Sodyum Sülfat	Na ₂ SO ₄	142,04	Tekkim	≥99	Çözelti Haz.
di-Potasyum hidrojen fosfat	K ₂ HPO ₄	174,18	Merck	98	Çözelti Haz.
Sodyum Klorür	NaCl	58,44	Kimetsan	99,5	Syn tayini
Arsenik Std. Çöz.	H ₃ AsO ₄	1000 mg/l	Merck		As analizi

2.1.3. Kullanılan Cihazlar

Tez kapsamında kullanılan cihazlar Tablo 2.2’de verilmiştir. Kullanılan adsorbentlerin karakterizasyonu X-Işını Difraktometre (XRD), Tane Boyut Dağılımı Ölçüm, Brunauer-Emmett-Teller (BET) Yüzey Alanı Ölçüm, Taramalı Elektron Mikroskop (SEM), Fourier Transform Infrared (FTIR), Termal Gravimetri Analiz (TGA), Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ve İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS) cihazları ile yapılmıştır. Kesikli adsorpsiyon deneylerinde orbital çalkalayıcı kullanıldıktan sonra santrifüj ile katı sıvı ayrımı yapılmıştır. Sıvı kısım alınarak mikro filtrelerden geçirildikten sonra gerekli analizler yapılmıştır. Arsenat (As(V)) ve Arsenit (As(III)) analizleri HG-AAS cihazı ile yapılmıştır. Sülfat ve fosfat analizleri fotometre cihazı ile yapılmıştır. Bor analizleri ise ICP cihazı ile yapılmıştır.

Tablo 2.2. Deneysel çalışmalarda ve analizlerde kullanılan cihazlar

Cihazın Adı	Model	Marka
pH Metre	Orion Star A111	Thermo
Manyetik Karıştırıcı	HS 7	IKA C Mag
Hassas Terazı	ABJ 220-4NM	Kern
Masa Üstü Santrifüj	NF 400	Nüve
Etüv	Ecocell	MM Group
Orbital Çalkalayıcı	Wise Shake SHO-2D	Wisd Lab. Enst.
Fotometre	5000	Palintest
Hidrür Sistemi	FIAS 100	Perkin Elmer
Atomik Absorpsiyon Spektrometresi	A 400	Perkin Elmer
FT-IR (Infrared)	Frontier	Perkin Elmer
X-Işınları Difraktometre (XRD)	SmartLab	Rigaku
Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)	Jsm-6610	Jeol
BET Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı	Autosorb-iQ ₃	Quantachrome
TGA-DSC	STA PT 1600	Linseis
Vakum Pompası	VE2100N	Value
Kül Fırını	PAF 11016	Protherm
İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS)	Nexion 2000	Perkin Elmer
Tane Boyut Dağılımı Ölçüm Cihazı	Mastersizer 2000	Malvern

2.2. Yöntem

Bu bölümde adsorbent sentez yöntemi, kullanılan adsorbentin karakterizasyon yöntemlerinden, adsorpsiyon deneyleri, çözeltiden arsenik, sülfat, fosfat ve bor tayin yöntemlerinden ve desorpsiyon deneylerinden bahsedilmiştir.

2.2.1. Adsorbent Sentez Yöntemi

ÇTH sentezi için birlikte çöktürme yöntemi (Nalawade ve Hirlekar, 2009), üre hidroliz yöntemi (Hibino ve Ohya, 2009) ve hidrotermal yöntemi (Liao vd., 2012) geliştirilmiştir. Birlikte çöktürme yöntemi en basit ve en yaygın üretim yöntemi olarak dikkat çekmektedir (Yang vd., 2006). Bu metot ile ÇTH oluşturmak için anyon içeren M^{+2} ve M^{+3} sulu çözeltilisinin etkileşimi gereklidir. Tez çalışmasında kullanılan adsorbentler birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiştir.

2.2.1.1. Fe-Hidrotalsit Sentezi

Fe-Hidrotalsit (FeHT) sentezinde, Mg/Fe molar oranı genelde 2, 3 ya da 4 olacak şekilde ayarlanır. Sentez çalışmalarında Mg/Fe oranı 3 olacak şekilde sentez yapılmıştır. Bu oran azaldıkça Fe içeriği artmaktadır. Demirin arseniğe karşı afinitesinin yüksek olmasından dolayı uzaklaştırma artar. ÇTH'nin anyon değiştirme kapasitesi ve yük yoğunluğu M^{+2}/M^{+3} oranı ile kontrol edilebilmektedir (Ferreria vd., 2004). Yüzey alan değeri, adsorbentin yüzey özellikleri arasında adsorpsiyon işlemini etkileyen en önemli parametredir. (Beyhan, 2003). Adsorpsiyon deneylerinde kullanılacak olan adsorbentin yüzey alanının maksimum olması hedeflenmiştir. Bu hedef doğrultusunda değişik şekillerde sentezler yapılmıştır.

1 Nolu FeHT sentezinde öncelikle 30,45 g ($MgCl_2 \cdot H_2O$) + 13,52 g ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) karışımı 150 mL saf suda çözülmüştür (Çözelti 1). 18 g NaOH + 15,9 g $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ karışımı 150 mL saf suda çözülmüştür (Çözelti 2). Çözelti 1, Çözelti 2 içine pipetör yardımıyla damlatılmıştır. Çözeltinin pH'ı %10 luk HCl ile 10'a ayarlanmıştır. Süspansiyon, 2 saat 1000 devir/dakika karıştırma hızında karıştırılmıştır. Karışım 80°C'de 24 saat etüvde bekletilmiştir. Filtre ile katı sıvı ayırımı yapılarak sıvı kısım atılmıştır. Katı kısım sıcak saf su ile yıkanmış ve pH 9,25'e düşürülmüştür. Filtre ile katı sıvı ayırımı yapılarak sıvı kısım

atılmıştır. Katı kısım 80°C’de 24 saat etüvde kurutulmuştur. Kuruyan katı kek havanda öğütülmüş ve FeHT-1 sentezi tamamlanmıştır.

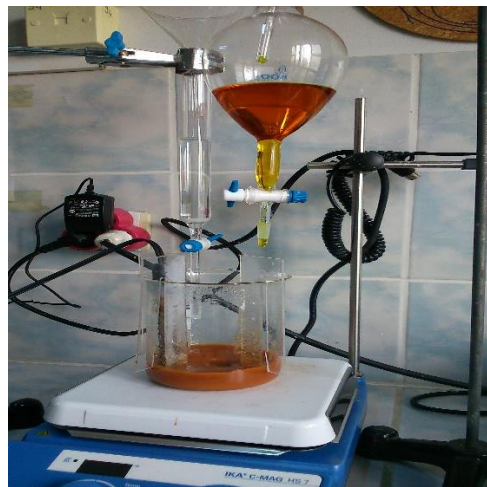
2 Nolu FeHT sentezinde öncelikle 30,45 g ($MgCl_2 \cdot H_2O$) + 13,52 g ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) karışımı 150 mL saf suda çözülmüştür (Çözelti 1). 18 g NaOH + 15,9 g $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ karışımı 150 mL saf suda çözülmüştür (Çözelti 2). Çözelti 2 80°C’ye getirilmiştir ve Çözelti 1, Çözelti 2 içine doğrudan aktarılmıştır. Çözeltinin başlangıç pH’sı 10,85 den %10 luk HCl ile pH 10 ‘a ayarlanmıştır. Oluşan yeni çözelti 80°C ’de 2 saat boyunca karıştırılmıştır (karıştırma işleminin ilk 30 dakikasında karıştırma hızı 750 devir/dakika, ikinci 30 dakikada 1000 devir/dakika olarak ayarlanmıştır). Su uzaklaştığı için buharlaşan su kadar su ilave edilmiştir ve karıştırmanın son 1 saatinde karıştırma hızı 1000 devir/dakika’ya getirilmiştir. Karışım 80°C’de 24 saat etüvde bekletilmiştir. Filtre ile katı sıvı ayırımı yapılarak sıvı kısım atılmıştır. Katı kısım sıcak saf su ile yıkanmış ve pH 10,91’e düşürülmüştür. Katı kısım sıcak saf su ile yıkanmıştır ve pH 10’a düşürülmüştür. Filtre ile katı sıvı ayırımı yapılarak sıvı kısım atılmıştır. Katı kısım 80°C’de 24 saat etüvde kurutulmuştur. Kuruyan katı kek havanda öğütülmüş ve FeHT-2 sentezi tamamlanmıştır.

3 Nolu FeHT sentezinde öncelikle 30,45 g ($MgCl_2 \cdot H_2O$) + 13,52 g ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) karışımı 150 mL saf suda çözülmüştür (Çözelti 1). 18 g NaOH 50 mL saf suda çözülmüştür (Çözelti 2-b) ve son olarak 15,9 g $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ karışımı 100 mL saf suda çözülmüştür (Çözelti 2-a). Çözelti 2-a manyetik karıştırıcıda orta şiddetli (750 devir/dakika) karıştırmaya konulmuştur. Çözelti 1 ve Çözelti 2-b beher içine ayrı ayrı damlatılabilecek şekilde ayarlanan musluklu büretlere aktarılmıştır. Çözelti 2-a’nın başlangıç pH’sı 11,94 olarak ölçülmüştür. Çözelti 1, Çözelti 2-a içine 5 saniyede 1 damla düşecek şekilde 2 saat içinde aktarılmıştır. Ancak bu süre boyunca pH’nın 10 olarak sabit kalması için Çözelti 2-b de zaman zaman damlatılmıştır. Çözelti 2-a ve Çözelti 2-b’nin çözelti 1’e aktarma işlemi 2 saat sürmüştür. Çözelti 2-b’den 42 mL kullanılmıştır. Bu işlemde sonra 1 saat şiddetli (1000 devir/dakika) karıştırma yapılmıştır. Karışım 80°C’de 24 saat etüvde bekletilmiştir. Filtre ile katı sıvı ayırımı yapılarak sıvı kısım atılmıştır. Katı kısım sıcak saf su ile yıkanmıştır ve pH 9,52’ye düşürülmüştür. Filtre ile katı sıvı ayırımı yapılarak sıvı kısım atılmıştır. Katı kısım 80°C’de 24 saat etüvde kurutulmuştur. Kuruyan katı kek havanda öğütülmüş ve FeHT-3 sentezi tamamlanmıştır.

4 Nolu FeHT sentezinde öncelikle 30,45 g ($MgCl_2 \cdot H_2O$) + 13,52 g ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) karışımı 150 mL saf suda çözülmüştür (Çözelti 1). 18 g NaOH+15,9 g $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ karışımı 150 mL saf suda çözülmüştür (Çözelti 2). Çözelti 1, Çözelti 2 içine birden

dökülmüştür. Çözelti 1 ve Çözelti 2 manyetik karıştırıcıda orta şiddetli karıştırma hızında karıştırmaya bırakılmıştır. Çözelti 2'nin başlangıç pH'sı 13,47 olarak ölçülmüştür. Çözelti 1, Çözelti 2 içerisine aktarıldığında karışımın ilk pH'sı 12,54 olarak ölçülmüştür. %10'luk HCl ile pH 10'a ayarlanmıştır. Bu işlemden sonra 45 dakika şiddetli (1000 devir/dakika) karıştırma ve 75 dakika orta şiddetli karışıma yapılmıştır. Karışım 80°C'de 24 saat etüvde bekletilmiştir. Filtre ile katı sıvı ayırımı yapılarak sıvı kısım atılmıştır. Katı kısım sıcak saf su ile yıkanmıştır ve pH 9,72'ye düşürülmüştür. Filtre ile katı sıvı ayırımı yapılarak sıvı kısım atılmıştır. Katı kısım 80°C'de 24 saat etüvde kurutulmuştur. Kuruyan katı kek havanda öğütülmüş ve FeHT-4 sentezi tamamlanmıştır.

5 Nolu FeHT sentezinde öncelikle 30,45 g ($MgCl_2 \cdot H_2O$) + 13,52 g ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) karışımı 150 mL saf suda çözülmüştür (Çözelti 1). 18 g NaOH + 15,9 g $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ karışımı 150 mL saf suda çözülmüştür (Çözelti 2). 1000 mL'lik beherin içerisine 100 mL saf su konulmuştur. Çözelti 1 ve Çözelti 2 beher içine ayrı ayrı damlatılabilecek şekilde ayarlanan musluklu büretlere aktarılmıştır. pH 10 olacak şekilde manyetik karıştırıcıda düşük-orta şiddetli karıştırılmıştır ve bu karıştırma işlemi sonucunda Çözelti 2' den 23 mL kalmıştır. Bu işlemden sonra 2 saat şiddetli (1000 devir/dakika) karıştırma yapılmıştır. Karışım 80°C'de 24 saat etüvde bekletilmiştir. Filtre ile katı sıvı ayırımı yapılarak sıvı kısım atılmıştır. Katı kısım sıcak saf su ile vakumlama tekniğinde yıkanmıştır ve pH 9,29' a düşürülmüştür. Filtre ile katı sıvı ayırımı yapılarak sıvı kısım atılmıştır. Katı kısım 80°C'de 24 saat etüvde kurutulmuştur. Kuruyan katı kek havanda öğütülmüş ve FeHT-5 sentezi tamamlanmıştır.



Şekil 2.1. FeHT-3 sentez düzeneği

2.2.2. Fe-Hidrotalsit Kalsinasyonu

Kalsinasyon çalışmaları, Karadeniz Teknik Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölüm Laboratuvarı'nda yer alan Protherm marka PAF 11016 model fırın (Şekil 2.2) kullanılarak yapılmıştır. Tez çalışması kapsamında kalsinasyon sıcaklığını ve süresini belirlemek amacıyla optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Öncelikli olarak kalsinasyon süresi 3 saat seçilerek farklı sıcaklıklarda (250°C, 400°C, 450°C, 470°C, 500°C, 525°C, 550°C, 700°C) kalsinasyon yapılmıştır. Spesifik yüzey alanı ölçümleri yapılmış ve en yüksek yüzey alanı ölçümünün yapıldığı kalsinasyon sıcaklığı belirlenmiştir. Sıcaklık belirlendikten sonra farklı sürelerde (30, 60, 90, 120, 180, 210, 240, 270 dakika) kalsinasyon yapılmıştır. Kalsinasyon işlemi izotermal şartlar altında yapılmıştır. Numuneler önceden istenilen sıcaklığa getirilmiş fırına doğrudan konulmuş ve işlem sonunda soğuması beklenmeden doğrudan dışarıya alınmıştır. Gerçekleştirilen tüm deneylerden sonra numuneler 2 saat desikatörde bekletilmiştir.



Şekil 2.2. Protherm marka PAF 11016 model kül fırını

2.2.3. Adsorbent Karakterizasyonu

Adsorbentlerin karakterizasyonu için çeşitli analitik teknikler kullanılmıştır. Rutin analizlerde X-Işını Difraktometresi (XRD) analizi (Nishida vd., 2004; Raghaven vd., 2006), BET yüzey alanı analizi (Liu vd., 2015), Termal Gravimetri Analiz (TGA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) (Bergaya vd., 2006; Costa vd., 2008; Kanezaki, 1998) analizleri kullanılmıştır. Yapılan bu rutin karakterizasyon çalışmalarından sonra kalsine edilecek sentez ürünü belirlenmiştir.

Kalsine edilen adsorbentin X-Işını Difraktometresi (XRD), BET Yüzey Alanı analizi, Fourier Transform Infrared (FTIR) analizi (Wang vd., 2005), Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) analizi ve İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS) ile komple kimyasal analizi yapılmıştır (Liu vd., 2015). Ayrıca tüm sentez ürünlerinin ve kalsine Fe-Hidrotalsit numunesinin tane boyut dağılım analizleri yapılmıştır.

2.2.3.1. Kimyasal ve Mineralojik Analiz

Adsorbentin komple kimyasal içeriğini belirlemek amacıyla alınan örneklerin indüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS) ile yapılan analizleri Argetest Analiz Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Adsorbentin mineralojik bileşimi, X-ışınları difraksiyonu (XRD) ile Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi (RTÜ) Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda Rigaku marka SmartLab model cihazda (Şekil 2.3) incelenmiştir. X ışınları Spektroskopisi analizleri; toz numunenin, 4°-70° tarama aralığında dakikada 1,176° taranacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Cihaz belleğindeki mineral kartları ile Fe-Hidrotalsit (FeHT) ve kalsine Fe-Hidrotalsit(K-FeHT) içerisindeki yapılar belirlenmeye çalışılmıştır.



Şekil 2.3 Rigaku™ XRD cihazı.

2.2.3.2. Yüzey Alanı Ölçümü

Adsorpsiyon işlemi ile adsorbentin yüzey özellikleri arasında önemli bir ilişki bulunmaktadır. Adsorbent yüzey özellikleri arasında adsorpsiyonu etkileyen en önemli parametre yüzey alanıdır (Beyhan,2003). Adsorbentleri yüzey alanı (BET yüzey alanı), Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi (RTÜ) Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda

Quantachrome® marka ASiQwin™ model cihaz (Şekil 2.4) ile ölçülmüştür. Analiz işleminde degaz sıcaklığı 105°C ve degaz süresi 8 saat olarak belirlenmiştir. Adsorbent seçiminde en önemli parametrelerden biri olan spesifik yüzey alanları m²/g olarak belirlenmiştir.



Şekil 2.4. Quantachrome® ASiQwin™ BET yüzey alanı ölçüm cihazı

2.2.3.3. TGA ve DSC Analizleri

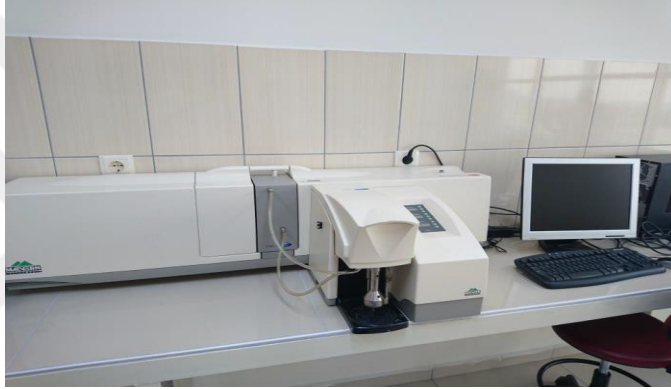
Adsorbentlerin kalsinasyon işlemi öncesinde termal özelliklerini incelemek amacıyla TGA ve DSC ölçümleri Karadeniz Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Laboratuvarı'nda Linseis marka STA PT 1600 model cihaz (Şekil 2.5) ile gerçekleştirilmiştir. Numunelerin, 2 C°/dk hızla 1200 C° sıcaklığa kadar termal gravimetrik (TGA) ve termal kalorimetrik (DSC) grafikleri elde edilmiştir. Bu analizler sonucunda adsorbentlerin kalsinasyon işlemindeki ağırlık kayıpları ve termal karakteriği belirlenmiştir.



Şekil 2.5. Linseis™ DTA/DSC/TGA cihazı

2.2.3.4. Tane Boyut Dağılım Analizi

Tane boyutu adsorpsiyonu etkileyen parametrelerden biridir. Tane boyutu, adsorpsiyon hızını etkilemektedir. Adsorpsiyon hızı tane boyutu azaldıkça artmaktadır. Ancak adsorpsiyon kapasitesi açısından herhangi bir etkisi bulunmamaktadır (Yang vd., 2006; Yılmaz, 2007). Havanda öğütülmüş olan malzemelerin tane boyut dağılımlarının belirlenmesi için Karadeniz Teknik Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölüm Laboratuvarı'nda bulunan Malvern marka Master Sizer 2000 model cihaz (Şekil 2.6) ile tane boyut dağılım analizi yapılmıştır.



Şekil 2.6. Malvern Master Sizer 2000 tane boyut dağılım analiz cihazı

2.2.3.5. Infrared (IR) Spektroskopisi Analizi

IR spektroskopisi adsorbentlerin karakterize edilmesi için kullanışlı bir yöntemdir. Bu metot iç tabakadaki yük dengeleyici anyon varlığını, oluşan bağların tipini ve ayrıca fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu ayırt etmek için kullanılmaktadır (Wang vd., 2005). Adsorbentlerin, adsorpsiyon öncesi ve sonrası IR spektrumları karşılaştırılarak oluşan bağların tipi belirlenmektedir.

Numunelerin IR analizleri Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Bölüm Laboratuvarı'nda Perkin Elmer marka Frontier model FTIR cihazı ile yapılmıştır. Analizi yapılacak numuneler agat havanda homejenleştirilip, 1,5-2,0 mg numune tartılıp doğrudan analizi yapılmıştır. Bütün ölçümler $550-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiştir.

2.2.3.6. SEM İncelemeleri

Taramalı Elektron Mikroskop (SEM), numune hazırlama işlemlerinin kolay oluşu hatta bazı durumlarda ilave işlemler gerektirmediğinden dolayı malzeme inceleme işlemlerinde en çok kullanılan alettir (Aydın, 2002).

Adsorbentlerin elektron mikroskopisi yardımıyla morfolojik özellikleri belirlenmiştir. Adsorbentlerin SEM incelemeleri Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvar'ında yapılmıştır. Numuneler önce toz haline getirilmiş ve çok ince (yaklaşık 3 Å/saniye) iletken malzemeyle (Au) kaplanarak incelenebilir hale getirilmiştir. Hazırlık basamaklarından geçtikten sonra numune Elektron Mikroskopunda incelenmeye hazır hale gelmiştir. Numunenin yapısına göre değişmekte olan vakum süresi beklenmiştir (ortalama 30 dakika). Vakum süresi tamamlandıktan sonra numunenin yüzey görüntüsü alınmıştır.

2.2.3.7. Sıfır Yük Noktası Tayini

Adsorbentlerin sıfır yük noktası, sahip oldukları yüzey yüklerinin arsenik iyonu giderimi üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla yapılmıştır. Malzemenin pH_{syn} değeri, Pecenyuk (1999) tarafından kullanılan yöntemle gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem için farklı pH'larda (pH 3-4-5-6-7-8-9-10-11-12) 0,1 M derişime sahip NaCl çözeltileri hazırlanmıştır. Çözeltileri hazırlamakta kullanılan saf su çözülmüş CO_2 'yi uzaklaştırmak için kaynatılmıştır. pH ayarlamak için 0,1 M HCl ve 0,5 M NaOH kullanılmıştır. 100 mg adsorbent 20 mL hacimli farklı pH'lardaki 0,1 M'lık NaCl çözeltilerine ilave edilmiştir. 50 mL erlen meyerler 48 saat oda sıcaklığında çalkalanmış ve adsorbentin dibe çökmesi için bekletilmiştir. Ve son pH ölçülmüştür. NaCl çözeltisinin pH'sının adsorbentle temasından sonra hiç değişmediği nokta olan pH_{syn} belirlenmiştir.

2.2.4. Çözeltilerden Arsenik Tayini

Arsenikli çözeltilerin analizi; kolay, seçimli ve hassas olmasının yanında analiz için fazla numune gerektirmemesi bakımından da avantajlı olan spektroskopik yöntem ile yapılmıştır. Tez çalışması kapsamında arsenik analizleri, Karadeniz Teknik Üniversitesi (KTÜ) Maden Mühendisliği Bölüm Laboratuvarı'nda Perkin Elmer markalı AAS 100 model

Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ve Perkin Elmer Markalı FIAS 100 model Hidrür Üretim Cihazı'nın birlikte çalışmasıyla 193 nm dalga boyunda yapılmıştır (HG-AAS).

Arsenik analizi öncesi arsenik çözeltilerine indirgen reaktiflerle (KI+askorbik asit) indirgeme işlemi yapılmıştır. As(V)'in As(III)'e indirgenebilmesi için KI ve askorbik asit yaygın olarak kullanılmaktadır (Çiftçi ve Henden, 2016). HG-AAS cihazında analiz edilecek As(V) içeren numunelerden alınan 5 mL üzerine 3 mL %20'lik karışım (KI ve askorbik asit) ilave edilerek %10'luk HCl ile hacim 8 mL'ye tamamlanmıştır. HG-AAS cihazında analiz edilecek As(III) içeren numunelerden alınan 5 mL üzerine 3 mL %10'luk karışım (KI ve askorbik asit) ilave edilerek %10'luk HCl ile hacim 8 mL'ye tamamlanmıştır. Gerçekleştirilen optimizasyon çalışmaları sonucunda As(III) ve As(V) içeren çözeltilere KI ve askorbik asit karışımı ilave edildikten sonra yaklaşık 1 saat bekletilip analizleri yapılmıştır.

%10 (v/v) hidroklorik asit (HCl) çözeltisinin hazırlanması; 100 mL derişik HCl alınmış ve saf su ile hacim 1 L'ye tamamlanmıştır.

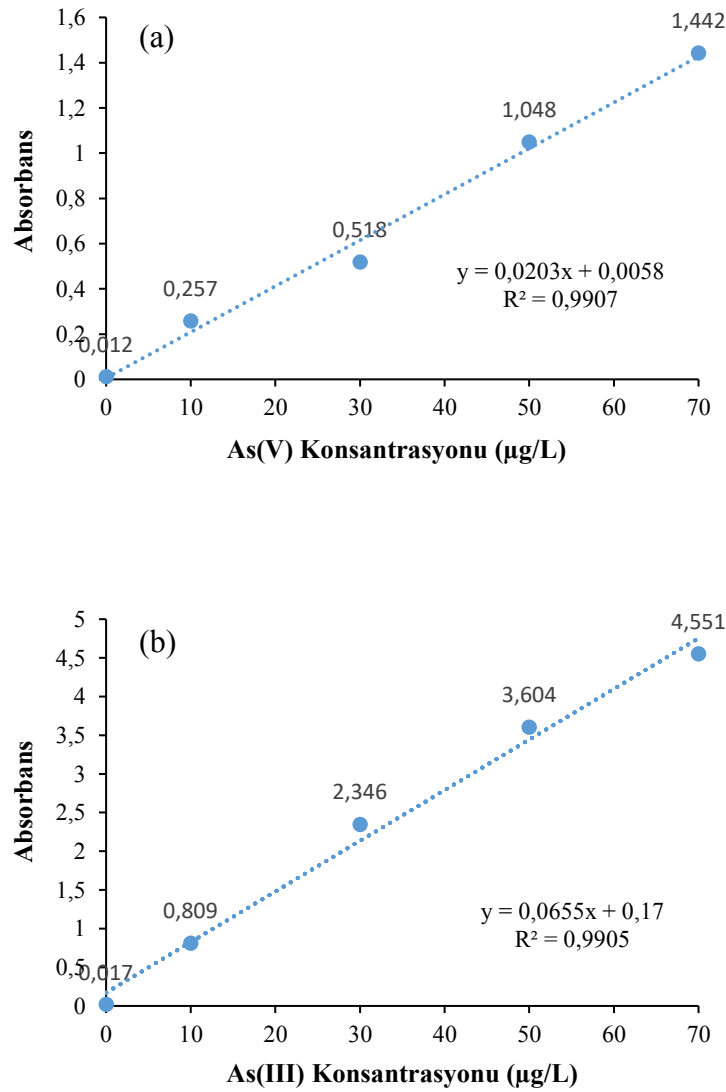
%20 (m/v) potasyum iyodür (KI) ve askorbik asit çözeltisinin hazırlanması; 10 g KI ve 10 g askorbik asit tartılmış ve hacim saf suyla 100 mL'ye tamamlanmıştır. %10 (m/v) potasyum iyodür (KI) ve askorbik asit çözeltisinin hazırlanması; 5 g KI ve 5 g askorbik asit tartılmış ve hacim saf suyla 100 mL'ye tamamlanmıştır.

%0,4 (m/v) sodyum borhidrür (NaBH_4) çözeltisinin hazırlanması; 4 g NaBH_4 ve 1 g NaOH tartılmış ve hacim saf suyla 1000 mL'ye tamamlanmıştır.

Kalibrasyon Çözeltilerinin Hazırlanması; standart olarak 4 adet arsenik çözeltisi hazırlanmıştır. Standart çözeltiler ilk olarak hazırlanan 100 mg/L arsenik ana stok çözeltisinden 10, 30, 50, 70 $\mu\text{g/L}$ As çözeltisi olacak şekilde 100 mL hazırlanmıştır. Bu çözeltilerden 5 mL alınarak üzerine 1 mL KI ve askorbik asit karışımı ilave edilerek %10'luk HCl ile hacim 8 mL'ye tamamlanmıştır. Gerçekleştirilen optimizasyon çalışmaları sonucunda As(III) ve As(V) içeren çözeltilere KI ve askorbik asit karışımı ilave edildikten sonra yaklaşık 1 saat bekletilip analizlerin yapılmasına karar verilmiştir. Bu çalışma kapsamında yapılan analizlerin tamamı paralelli şekilde gerçekleştirilmiştir. Ayrıca cihaz her analiz için iki okuma yaparak ortalama bir değer vermiştir. As(V) analizleri için hazırlanan standart çözeltiler ve kör numune (5mL saf su, 2 mL %10'luk HCl ve 1 mL %20'lik askorbik asit ve KI karışımı) kalibrasyon için okutulmuştur. Kalibrasyon sonucunda korelasyon katsayısı (R^2) 0,991, standart sapma 0,03 ve dedeksiyon limiti 4,1 ($\mu\text{g/L}$) olarak hesaplanmıştır (Şekil 2.7a). As(III) analizleri için hazırlanan standart çözeltiler ve kör

numune (5mL saf su, 2 mL %10'luk HCl ve 1 mL %10'luk askorbik asit ve KI karışımı) kalibrasyon için okutulmuştur. Kalibrasyon sonucunda korelasyon katsayısı (R^2) 0,990, standart sapma 0,01 ve dedeksiyon limiti 1,2 ($\mu\text{g/L}$) olarak hesaplanmıştır (Şekil 2.7b).

Arsenik içeren çözeltiler ve daha önce hazırlanmış olan HCl ve NaBH_4 çözeltileri bir karıştırıcı içine pompalanmıştır. NaBH_4 içeren çözelti ve arsenik içeren çözelti reaksiyona girmiş ve arsin gazı (hidrür gazı) üretilmiştir. Üretilen arsin gazı inert taşıyıcı (etkisiz taşıyıcı) argon gazı ile T şekilli tüpün bulunduğu ısıtıcı ünitesine taşınmış ve çözeltilerin As konsantrasyonu okunmuştur. HG-AAS düzeneği Şekil 2.8'de gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Arsenik analizine ait kalibrasyon grafiği, (a) As (V), (b) As(III)



Şekil 2.8. HG-AAS düzeneği

2.2.5. Çözeltilerden Sülfat, Fosfat ve Bor Tayini

Karadeniz Teknik Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölüm Laboratuvarı'nda fotometre kullanılarak sülfat ve fosfat analizleri yapılmıştır. Sülfat analizi 520 nm'de Palintest Sülfat Kiti ($BaCl_2$ tableti) kullanılarak yapılmıştır. Çözeltiler 10 mL hacimli test tüplerine konulmuştur. Daha sonra $BaCl_2$ tabletleri eklenerek karıştırma çubukları ile 2 dakika karıştırılmıştır. Yaklaşık 5 dakika bekletildikten sonra tüpler tekrar karıştırılmış ve fotometre ile sülfat iyonu konsantrasyonu ppm (mg/L) olarak belirlenmiştir (Şekil 2.9).

Düşük konsantrasyonlu (0-4,0 mg/L PO_4) fosfat analizi ise 640 nm'de Palintest Fosfat No:1 ve Palintest Fosfat No:2 kitleri birlikte kullanılarak yapılmıştır. Çözeltiler 10 mL hacimli test tüplerine konulmuştur. Daha sonra 1 numaralı fosfat tabletleri eklenerek karıştırma çubukları ile 2 dakika karıştırılmıştır. Ardından 2 numaralı fosfat tabletleri eklenerek karıştırma çubukları ile 2 dakika karıştırılmıştır. Yaklaşık 10 dakika bekletildikten sonra tüpler tekrar karıştırılmış ve fotometre ile fosfat iyonu konsantrasyonu ppm (mg/L) olarak belirlenmiştir.

Bor analizi, indüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS) kullanılarak yapılmıştır. Bu yöntemde elde edilen yüksek sıcaklık ile argon gazı ile oluşturulan plazmalar atomlarına ayrışıp ve analiz gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.9. Palintest 5000 cihazı ile sülfat tayin düzeneği

2.2.6. Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneylerinde kalsine Fe-Hidrotalsit (K-FeHT) adsorbent olarak kullanılmıştır. Tez çalışması kapsamında K-FeHT üzerine As(III) ve As(V)'in adsorpsiyon mekanizması incelenmiştir. Adsorpsiyon deney düzeneği Şekil 2.10'da gösterilmiştir.



Şekil 2.10. Adsorpsiyon düzeneği

Deneyler için As(III) ve As(V) stok çözeltileri hazırlanmıştır. 0,173 g NaAsO_2 , 1 litre ultra saf suda çözülmüştür ve 100 mg/L konsantrasyonlu As(III) stok çözeltisi hazırlanmıştır. Bir miktar $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 60°C 'de 30 dakika etüvde kurutulduktan sonra 0,416 g tartılarak 1 litre ultra saf suda çözülmüştür ve 100 mg/L konsantrasyonlu As(V) stok çözeltisi hazırlanmıştır. Stok çözeltiler cam balon jöjelerde muhafaza edilmiştir.

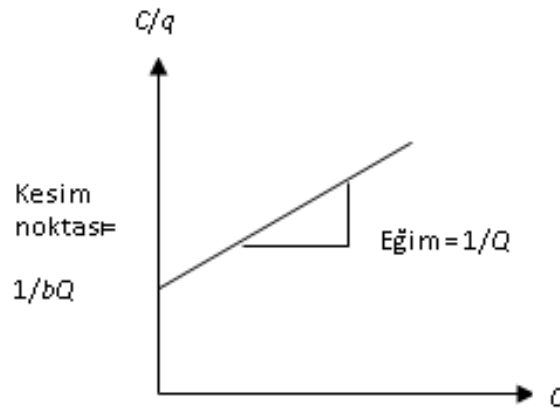
Adsorpsiyon deneylerinin tamamında test çözeltilerinin pH değerleri hidroklorik asit ve sodyum hidroksit ile ayarlanmış ve Thermo marka Orion Star A111 model pH metre ile ölçülmüştür. Yapılacak deney parametrelerine göre hazırlanmış arsenik-adsorbent karışımı 100 mL hacimli erlen mayerlerde Wise Shake SHO-2D model orbital çalkalayıcıda 200 devir/dakika hızda ve oda sıcaklığında (25°C) çalkalanmıştır. Çalkalama işleminden sonra, numuneler 10 dakika boyunca 4000 devir/dakika hızda santrifüj edilmiştir. Santrifüj tüplerinin berrak sıvı kısımları 20 mL hacimli şırıngalara alınıp 0,45 mikronluk filtreler kullanılarak filtre edilmiş ve son olarak filtrelenmiş sıvı kısım analiz tüplerinde muhafaza edilerek gerekli analizlerde kullanılmıştır.

Adsorpsiyon hızları ve izotermier kesikli testler ile incelenmiştir. Adsorbentlerin maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi için Freundlich ve Langmuir izotermieri kullanılmıştır.

Langmuir eşitliği, lineer duruma getirilmek için tekrar düzenlenerek $y=ax+b$ şeklinde ifade edilmiştir (Eşitlik 2.1).

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{b \times Q} + \frac{1}{Q} \times C \quad (2.1)$$

Burada; b : Langmuir izotermi sabitidir. Sonuç olarak bir adsorpsiyon olayı Langmuir izotermine uyuyorsa $1/q$ değerine karşı $1/C$ değerleri noktalandığında Şekil 2.11' deki gibi bir doğru elde edilir. Buradan da a ve b sabit değerleri sırasıyla doğrunun eğimi ve ekseni kesim noktasıdır (Beyhan, 2003).



Şekil 2.11. Langmuir izotermi

Freundlich eşitliği lineer duruma ($y=ax+b$) getirilmek için tekrar düzenlenmiştir (Eşitlik 2.2). Böylece, $\ln q$ 'ye karşı $\ln C$ noktalandığında eğer izoterm Freundlich izotermine uyuyorsa Şekil 2.12'deki gibi bir doğru elde edilir. Burada n ve K_f sabitleri doğrunun eğimi ve eksen kesim noktalarından belirlenir. Eksenler logaritmik ölçektir.

$$\ln q = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C \quad (2.2)$$

Adsorpsiyon hızının belirlenebilmesi için kullanılan yalancı birinci derece lineer reaksiyon eşitliği (Eşitlik 2.3) ve yalancı ikinci dereceden lineer reaksiyon hız eşitliği (Eşitlik 2.4) aşağıda yer almaktadır. $\ln(q_e - q_t)$, t/q_t ve $1/(q_e - q_t)$ değerlerinin t değerine karşı ayrı ayrı grafiğe konulmalarıyla k_1 , k_2 değerleri hesaplanır. Deneylelerden elde edilen veriler grafikler yardımıyla değerlendirilerek adsorpsiyona en uygun hız denklemleri ve adsorpsiyon hızının derecesi belirlenmiştir.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.3)$$

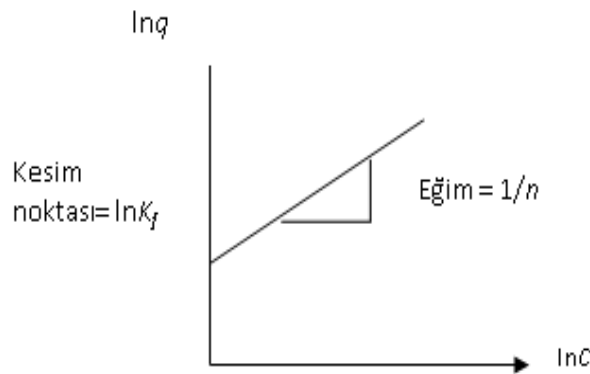
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.4)$$

k_1 : Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dakika^{-1})

k_2 : Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti ($\text{g}/\mu\text{g.dakika}$)

q_e : Denge meydana geldiği zaman adsorbe edilen madde miktarı ($\mu\text{g/g}$)

q_t : Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı ($\mu\text{g/g}$)



Şekil 2.12. Freundlich izotermi

Son olarak farklı iyonların adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiştir. Bu kapsamda farklı konsantrasyonlarda sülfatlı, fosfatlı ve boratlı 1000 µg/L konsantrasyonlu As(III) ve As(V) çözeltileri hazırlanmıştır. Yapılacak deney parametrelerine göre hazırlanmış olan sülfat/fosfat/borat-arsenik çözeltisi-adsorbent karışımı 100 mL hacimli erlen mayerlerde Wise Shake SHO-2D model orbital çalkalayıcıda 200 devir/dakika hızda ve oda sıcaklığında (25°C) çalkalanmıştır. Çalkalama işleminden sonra, numuneler 10 dakika boyunca 4000 devir/dakika hızda santrifüj edilmiştir. Santrifüj tüplerinin berrak sıvı kısımları 20 mL hacimli şırıngalara alınıp 0,45 mikronluk filtreler kullanılarak filtre edilmiş ve son olarak filtrelenmiş sıvı kısım analiz tüplerinde muhafaza edilerek gerekli analizlerde kullanılmıştır.

Tablo 2.3 ve Tablo 2.4'te K-FeHT yüzeyinde arsenat ve arsenit adsorpsiyonu üzerine deneysel parametreler verilmiştir. Tablo 2.5 ve Tablo 2.6'da ise farklı iyonların adsorpsiyona etkisinin incelendiği deneysel parametreler verilmiştir.

Tablo 2.3. K-FeHT ile sulardan As(V) uzaklaştırılması üzerine deneysel parametreler

Deney Amacı	Süre	Başlangıç pH	Başlangıç As Konsantrasyonu	Adsorbent Dozajı	Sıcaklık °C	Çalkalama Hızı
	Dakika		µg/L	g/L		Dev./ Dak.
Kinetik	15-30-60-120-180	9	1000	0,5	25	200
pH	120	3-5-7-9-12	1000	0,5		
Izoterm	120	9	500-1000-2000-3000-5000	0,5		
Dozaj	120	9	1000	0,05-0,1-0,5-1-4-5		

Tablo 2.4. K-FeHT ile sulardan As(III) uzaklaştırılması üzerine deneysel parametreler

Deneysel Amacı	Süre	Başlangıç pH	Başlangıç As Konsantrasyonu	Adsorbent Dozajı	Sıcaklık °C	Çalkalama Hızı
	Dakika		µg/L	g/L		Dev./Dak.
Kinetik	15-30-60-120-180	9	1000	2	25	200
pH	120	3-5-7-9-12	1000	2		
Izoterm	120	9	500-1000-2000-3000-5000	2		
Dozaj	120	9	1000	0,05-0,1-0,5-1-2-3-4-5		

Tablo 2.5. K-FeHT ile sulardan As(V) uzaklaştırılmasında sülfat, fosfat ve borat gibi farklı iyonların adsorpsiyon üzerine etkisinin belirlenmesi üzerine deneysel parametreler

Yabancı İyon	Süre	Baş. pH	As Kons.	Konsantrasyon	Dozaj	Sıcaklık °C	Çalkalama Hızı
	Dak		µg/L	mg/L	g/L		Dev./Dak.
Sülfat	30-60-120	9	1000	50-75-100-125	0,5	25	200
Fosfat				1-2-3-4			
Borat				1-2,5-5-7,5			

Tablo 2.6. K-FeHT ile sulardan As(III) uzaklaştırılmasında sülfat, fosfat ve borat gibi farklı iyonların adsorpsiyon üzerine etkisinin belirlenmesi üzerine deneysel parametreler

Yabancı İyon	Süre	İlk pH	As Kons.	Konsantrasyon	Dozaj	Sıcaklık °C	Çalkalama Hızı
	Dak		µg/L	mg/L	g/L		Dev./Dak.
Sülfat	30-60-120	9	1000	50-75-100-125	2	25	200
Fosfat				1-2-3-4			
Borat				1-2,5-5-7,5			

2.2.7. Desorpsiyon Deneyleri

Desorpsiyon çalışmalarından önce As(V) ve As(III)'ün K-FeHT üzerine adsorpsiyonunu içeren deneyler yapılmıştır. Tablo 2.7'de bu deneylere ait parametreler yer almaktadır. Adsorpsiyon sonrasında K-FeHT içeren çözeltiler santrifüj edilmiştir. Santrifüj tüplerinin berrak sıvı kısımları 20 mL hacimli şırıngalara alınıp 0,45 mikronluk filtreler kullanılarak filtre edilmiş ve son olarak filtrelenmiş sıvı kısım analiz tüplerinde muhafaza edilmiş ve analiz edilerek adsorpsiyon sonrası As(III) ve As(V) konsantrasyonu belirlenmiştir. As(V) ve As(III)'ün adsorbe olduğu K-FeHT saf su ile yıkanmış ve filtre edilerek katı-sıvı ayrımı yapılmıştır. Katı kısmı, 60C°'de 12 saat boyunca kurutulmuştur. K-FeTH'nin desorpsiyon deney parametreleri Tablo 2.8'de yer almaktadır. Desorpsiyon sonrasında çözelti santrifüj edilmiştir. Santrifüj tüplerinin berrak sıvı kısımları 20 mL hacimli şırıngalara alınıp 0,45 mikronluk filtreler kullanılarak filtre edilmiş ve son olarak filtrelenmiş sıvı kısım analiz tüplerinde muhafaza edilmiş ve analiz edilerek adsorpsiyon sonrası As(V) ve As(III) konsantrasyonu belirlenmiştir. Son olarak desorpsiyon verimi hesaplanmıştır.

Tablo 2.7. Desorpsiyon öncesi K-FeHT ile As(V) ve As(III)'ün adsorpsiyon deney parametreleri

Deney Amacı	Süre	İlk pH	As Kons.	Dozaj	Sıcaklık	Çalkalama Hızı
	Dak.		µg/L	g/L	°C	Dev./ Dak.
As(V) Adsorpsiyonu	120	9	10000	5	25	200
As(III) Adsorpsiyonu	120	9	2500	5	25	200

Tablo 2.8. K-FeHT'nin desorpsiyon deney parametreleri

Deney Amacı	Süre	İlk pH	NaOH Derişimi	Dozaj	Sıcaklık	Çalkalama Hızı
	Dak.		M	g/L	°C	Dev./ Dak.
As(V) Desorpsiyonu	30-60-120	9	0,05-0,1-0,5-1	2,5-5-10	25	200
As(III) Desorpsiyonu	60-120-180-240	9	0,5-1-1,5-2	2,5-5-10	25	200

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde adsorbent karakterizasyonu, adsorpsiyon ve desorpsiyon deneyleri ile ilgili bulgular verilmiştir. Bulguların literatürle uyumlu olup olmadığı tartışılmıştır.

3.1. Adsorbentlerin Karakterizasyonu

Fe-Hidrotalsit (FeHT) ve Kalsine Fe-Hidrotalsit (K-FeHT) numunelerini karakterize etmek için birçok analitik teknik kullanılmıştır. Analizlerde X-Işını Difraktometre (XRD), Fourier Transform Infrared (FTIR) (Violante vd., 2009; Chetia vd., 2012; Caporale vd., 2013; Türk ve Alp, 2014), Tane boyut dağılımı ölçüm (Yang vd., 2006; Türk ve Alp, 2014), Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı ölçüm (Türk, 2009; Xue vd., 2016), Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) (Yoshida vd., 2015), Termal Gravimetri Analiz (TGA), Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) (Xue vd., 2016) ve İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS) kullanılmıştır.

Tane boyutu adsorpsiyonu etkileyen parametrelerden biridir. Tane boyutu azaldıkça adsorpsiyon hızı artmaktadır. Ancak adsorpsiyon kapasitesi tane boyutundan bağımsızdır (Yang vd., 2006). FeHT sentezlerine ait numunelere lazerli tane iriliği analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda elde edilen ortalama tane boyutu değerleri Tablo 3.1.'de gösterilmiştir.

Tablo 3.1. FeHT numunelerine ait tane boyut dağılım sonuçları

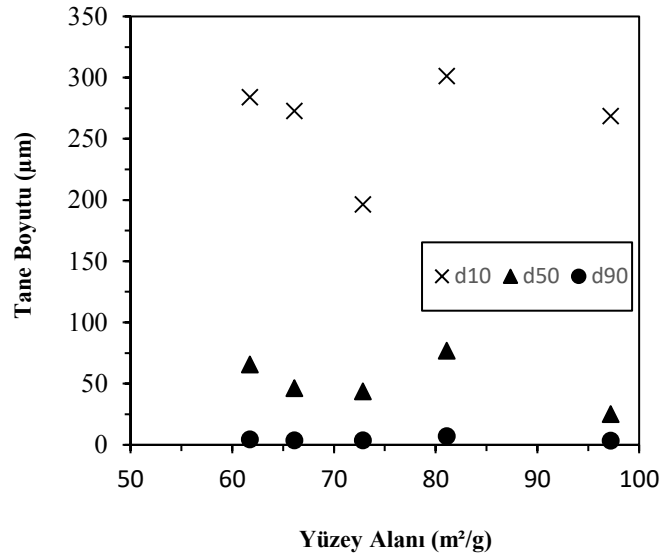
Numune	Boyut, μm		
	d_{10}^*	d_{50}^*	d_{90}^*
FeHT-1	3,8	43,7	196,6
FeHT-2	3,9	46,9	273,0
FeHT-3	3,4	25,3	268,7
FeHT-4	7,1	76,9	301,5
FeHT-5	4,6	65,7	284,1

* Elek altında kalan malzemenin (%) oranı

Gerçekleştirilen sentezler sonucunda elde edilen toz malzemelere ait yüzey alan değerleri (BET yüzey alanı) Tablo 3.2’de gösterilmiştir. Yang ve arkadaşları (2006), gerçekleştirdikleri çalışmada tane boyutu ve yüzey alanı değerlerinin birbirinden bağımsız olduğunu göstermişlerdir. Bu çalışma kapsamında Tablo 3.1 ve Tablo 3.2’de yer alan değerler incelendiğinde tane boyutu ve yüzey alanının birbirinden bağımsız olduğu görülmektedir (Şekil 3.1).

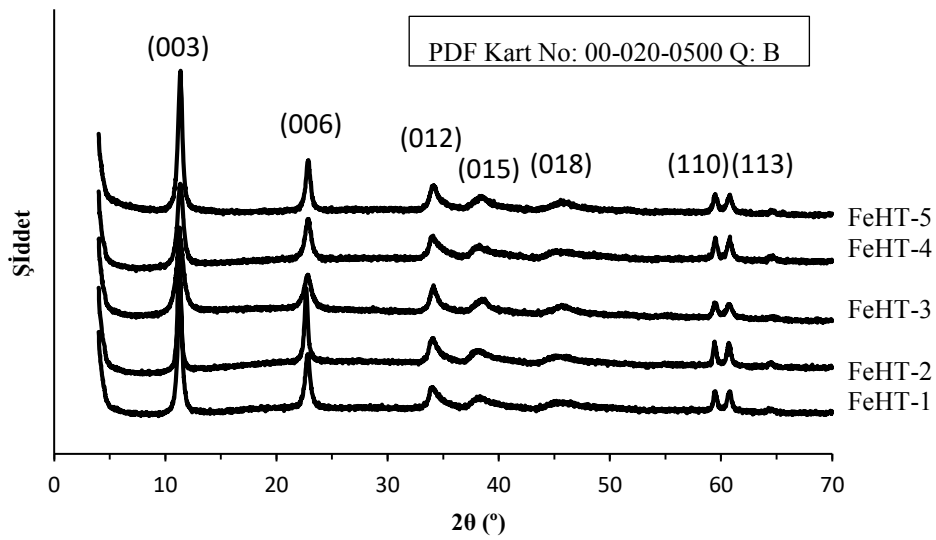
Tablo 3.2. BET yüzey alanı analiz sonuçları

Numune	Yüzey alanı (m ² /g)
FeHT-1	72,83
FeHT-2	66,10
FeHT-3	97,21
FeHT-4	81,10
FeHT-5	61,75



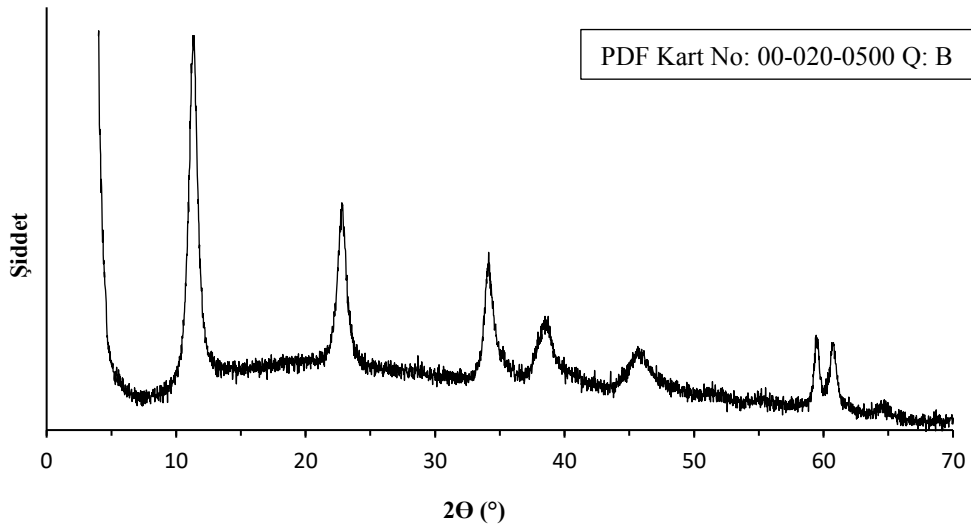
Şekil 3.1. Yüzey alanı ve tane boyutu arasındaki ilişki

Yapılan farklı sentezlerde elde edilen toz malzemenin X ışınları Spektroskopisi analizleri sonucunda elde edilen piklerin, ÇTH'lerin yapısına uygun olduğu görülmüştür. Yapılan 5 sentez sonucu elde edilen FeHT numunelerine ait XRD deseni Şekil 3.2'de gösterilmiştir. (003) ve (006) pikleri brusit tabakasının kümelenmesiyle ilgili olarak bazal yansımalara aittir. Diğer pikler bazal olmayan yansımalara aittir. (003) ve (006) piklerinin keskinliği örneğin yüksek derecede kristalliğini ve tabakalı yapıya sahip olduğunu gösterir. Nishida vd. (2004), yaptıkları çalışmada çöktürme yöntemiyle sentezledikleri FeHT için XRD çalışmalarını yapmışlardır. Elde ettikleri pikler bu çalışmada elde edilen piklerle uyum göstermektedir.



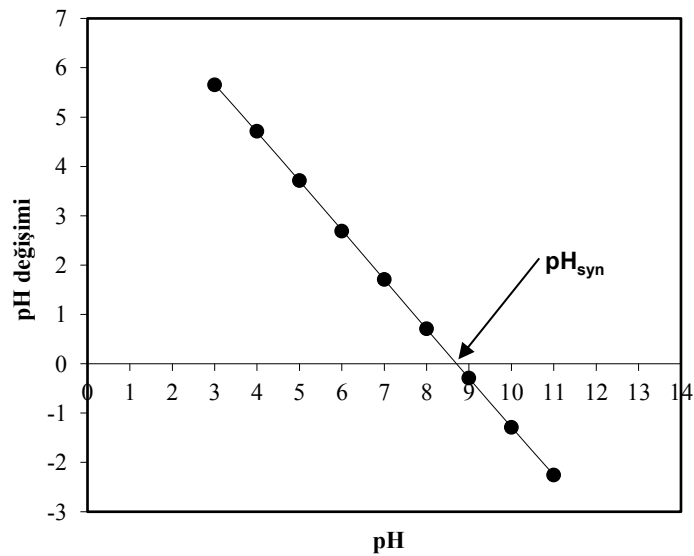
Şekil 3.2. Farklı sentezler ile elde edilen FeHT adsorbentlerine ait X-ışını deseni

Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğu için yüksek yüzey alanlı bir FeHT'nin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Bundan dolayı yüzey alanı değerleri ve X-ışını desenleri incelenmiş ve kalsine edilecek ürün olarak ortalama tane boyutu 25,305 µm, yüzey alanı 97,21 m²/g olan 3 Nolu FeHT sentezi seçilmiştir. 3 nolu FeHT sentezine ait X-ışını deseni Şekil 3.3'te gösterilmektedir. Ayrıca, adsorbent kimyasal analizi yapılmıştır. FeHT numunesinde %15,54 Fe, %20,78 Mg bulunmaktadır. XRD analizi sonucunda elde edilen pikler ile karşılaştırıldığında demir ve magnezyum içeriğinin uyumlu olduğu görülmüştür.



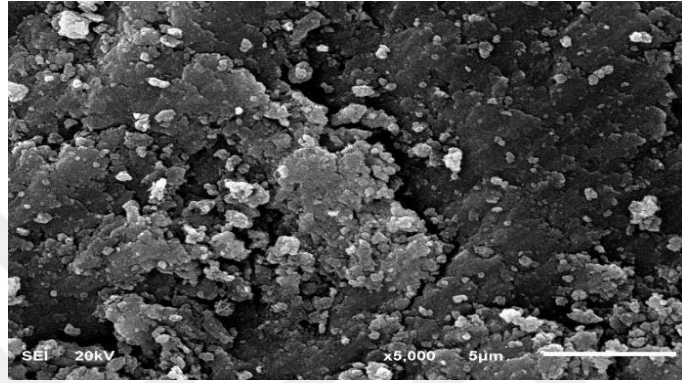
Şekil 3.3. FeHT-3 adsorbentine ait X-ışını deseni

Adsorbentlerin sıfır yük noktası tayini, sahip oldukları yüzey yüklerinin arsenik iyonu giderimi üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla yapılmıştır. FeHT-3 numunesine ait sıfır yük noktası Şekil 3.4'te gösterilmiştir. FeHT için pH_{syn} (Sıfır yük noktası) değeri 8,7 olarak belirlenmiştir. Türk (2009) yaptığı çalışmada FeHT için pH_{syn} değerini 9, Das ve arkadaşları (2004) yaptığı çalışmada pH_{syn} değerini 8,7 olarak belirlenmiştir. Yüzey yükü; sıfır yük noktasının altındaki pH değerlerinde pozitif, üstündeki değerlerde ise negatiftir.



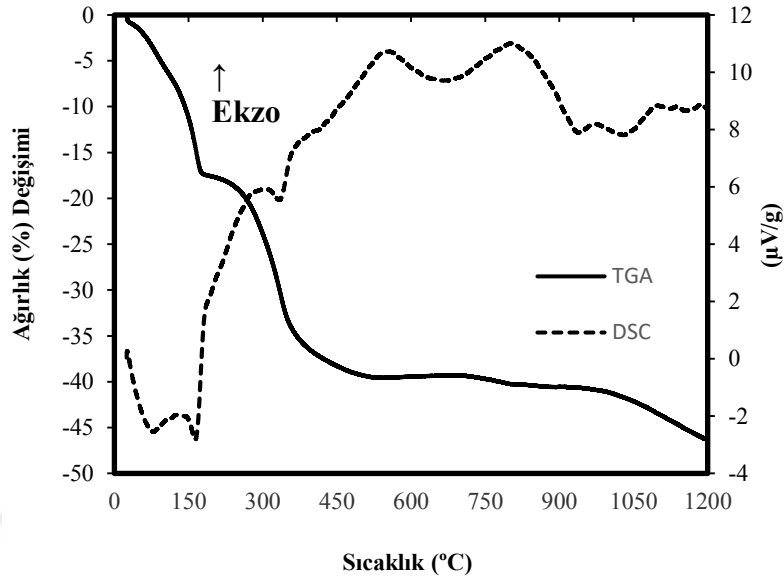
Şekil 3.4. Farklı pH_{syn} değerlerinde pH değeri

Malzeme araştırmalarında kullanılan Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM); yüksek çözünürlükte görüntü sağlaması, numune hazırlama işleminin kolay ve kullanım alanının geniş olmasından dolayı sık tercih edilen bir cihazdır (Erdemoğlu, 2014). FeHT numunesinin morfolojik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yapılan SEM incelemesi Şekil 3.5'te gösterilmiştir. İki farklı dokudaki malzeme (kil yüzeyi ve demir oksit agregaları) detaylı olarak görülmektedir.



Şekil 3.5. FeHT-3 adsorbentine ait SEM görüntüsü

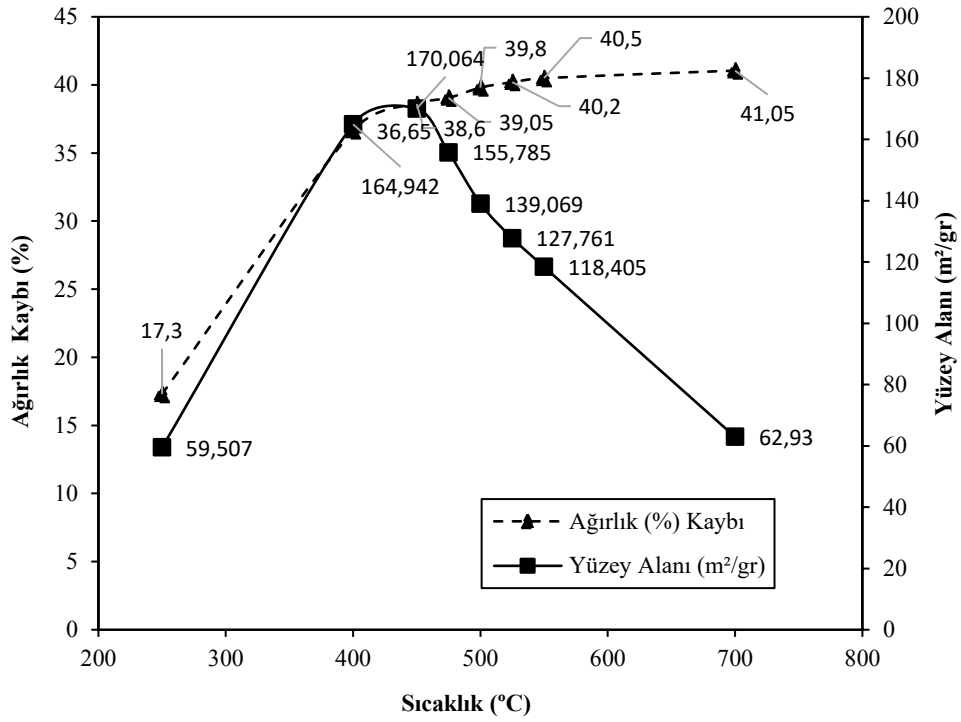
Kalsinasyon yapılmasına karar verilen FeHT-3 numunesinin 2°C/dakika hızla 1200°C sıcaklığa kadar termal gravimetrik (TGA) ve termal kalorimetrik (DSC) grafikleri elde edilmiştir (Şekil 3.6). ÇTH'nin 100°C'de bünyesinde fiziksel olarak soğurulan suyun, 140-260°C'de ara katmanda bulunan su moleküllerinin, 260-500°C arasında ise yapısından karbonatların ve hidroksitlerin uzaklaştığı bilinmektedir. 700°C ve üzeri sıcaklıklarda kalsinasyon yapıldığında ise ÇTH'nin yapısının tamamen bozulmakta ve tekrar kullanılamamaktadır. 1000°C civarında MgO ve MgAl₂O₄ karışımı (kalıcı spinel) oluşmaktadır (Auxilio vd., 2009). DSC pikleri (Şekil 3.6) 70°C, 163°C, 334°C, 670°C, 958°C ve 1030°C olarak görülmektedir. DSC piklerinin yönü incelendiğinde tüm adımlarda endotermik bir bozunma olduğu görülmektedir. Bu analizler sonucunda adsorbentin kalsinasyon işlemindeki ağırlık kaybı ve termal karakteristiği belirlenmiştir.



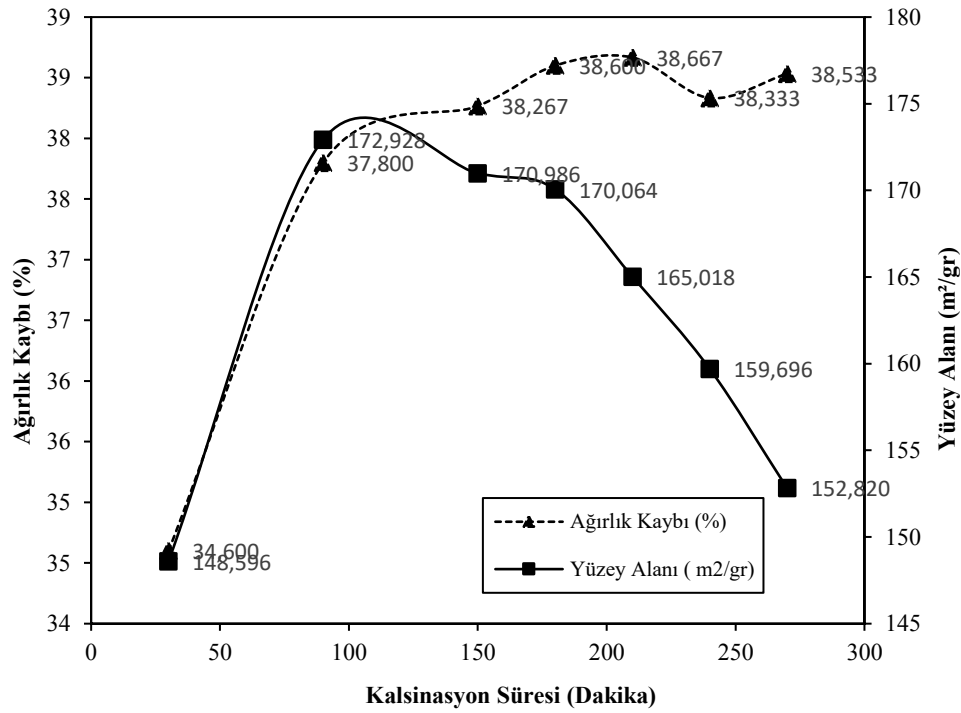
Şekil 3.6. FeHT-3 Numunesine ait TGA ve DSC grafiği

ÇTH'nin kalsine edilmesi sonucunda daha büyük yüzey alanı, daha küçük kristal boyutu ve *memory effect* yapısı gibi olumlu gelişmeler meydana gelmektedir (Yi vd., 2011). Kalsine ÇTH, sulu ortamda rehidrasyona uğrar ve kalsinasyon sırasında bozulan hidroksit yapısı tekrar oluşur. Bu işlem *memory effect* olarak adlandırılır (Cheitia vd., 2012). Şekil 3.6'da yer alan TGA grafiği ve litaretür incelenerek kalsinasyon parametrelerini belirlemek için deneyler yapılmıştır. Kalsinasyon sıcaklığı ile ağırlık kaybı ve yüzey alanı arasındaki değişim Şekil 3.7'de, Şekil 3.8'de ise ağırlık kaybı-yüzey alanı-kalsinasyon süresi arasındaki ilişki verilmiştir.

Yang ve arkadaşları (2012), 550°C, Violante ve arkadaşları (2009) 450°C, Bhuiyan ve arkadaşları (2014) 400°C ve Yi ve arkadaşları (2011) 350°C'de kalsinasyon yapmışlardır. Adsorbentin karakterizasyon grafikleri (TGA-DSC), geçmiş yıllarda yapılan çalışmalar göz önünde bulundurularak ve gerçekleştirilen optimizasyon çalışmalarının sonucunda kalsinasyon sıcaklığı için en yüksek yüzey alan değerinin elde edildiği nokta olan 450°C ve kalsinasyon süresi için optimum nokta olan 90 dakika seçilerek deneylerde kullanılmak üzere kalsine Fe-Hidrotalsit (K-FeHT) üretilmiştir.

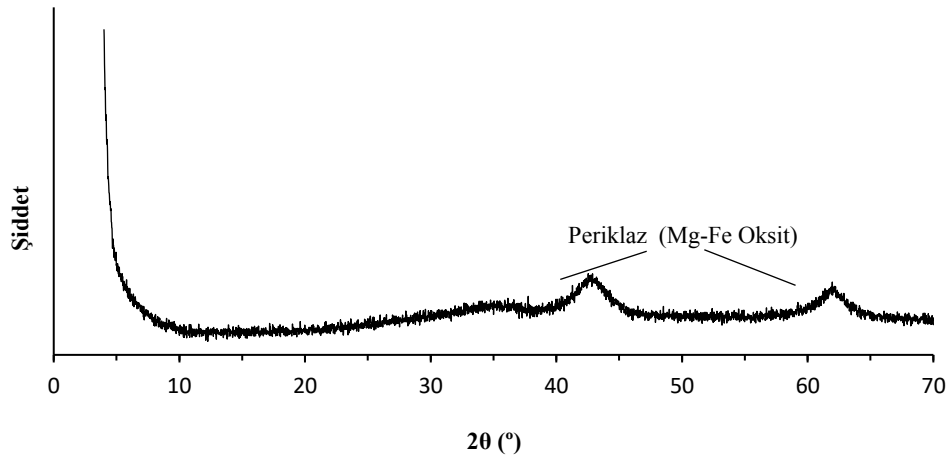


Şekil 3.7. Kalsinasyon sıcaklığı ile ağırlık kaybı ve yüzey alanı arasındaki değişim



Şekil 3.8. Ağırlık kaybı-yüzey alanı-kalsinasyon süresi arasındaki ilişki

Üretilen kalsine Fe-Hidrotalsit (K-FeHT) numunesinin X ışınları Spektroskopisi analizi (Şekil 3.9); toz numunenin, 4°-70° tarama aralığında dakikada 1,176° taranacak şekilde Rigaku™ XRD Cihazı ile gerçekleştirilmiştir. 450°C’de hidrotalsit yapısına ait pikler büyük oranda kaybolmuştur. Bu sıcaklıkta kalsinasyon yapıldığında hidrotalsit yapısını oluşturan minerallerin düzeni bozulmaktadır. Analiz sonucunda elde edilen pikler Fe-Mg oksitlerine aittir (Violante vd., 2009). Bu analiz sonucunda elde edilen pikler ile adsorbent olarak kullanılacak K-FeHT yapısına ait pikler büyük oranda eşleşmiştir. Ayrıca, adsorbentin kimyasal analizi yapılmıştır. K-FeHT numunesinde %21,43 Fe, %29,03 Mg bulunmaktadır. Kimyasal analiz sonucu, XRD analizi sonucunda elde edilen pikler ile karşılaştırıldığında demir ve magnezyum içeriğinin uyumlu olduğu görülmüştür.



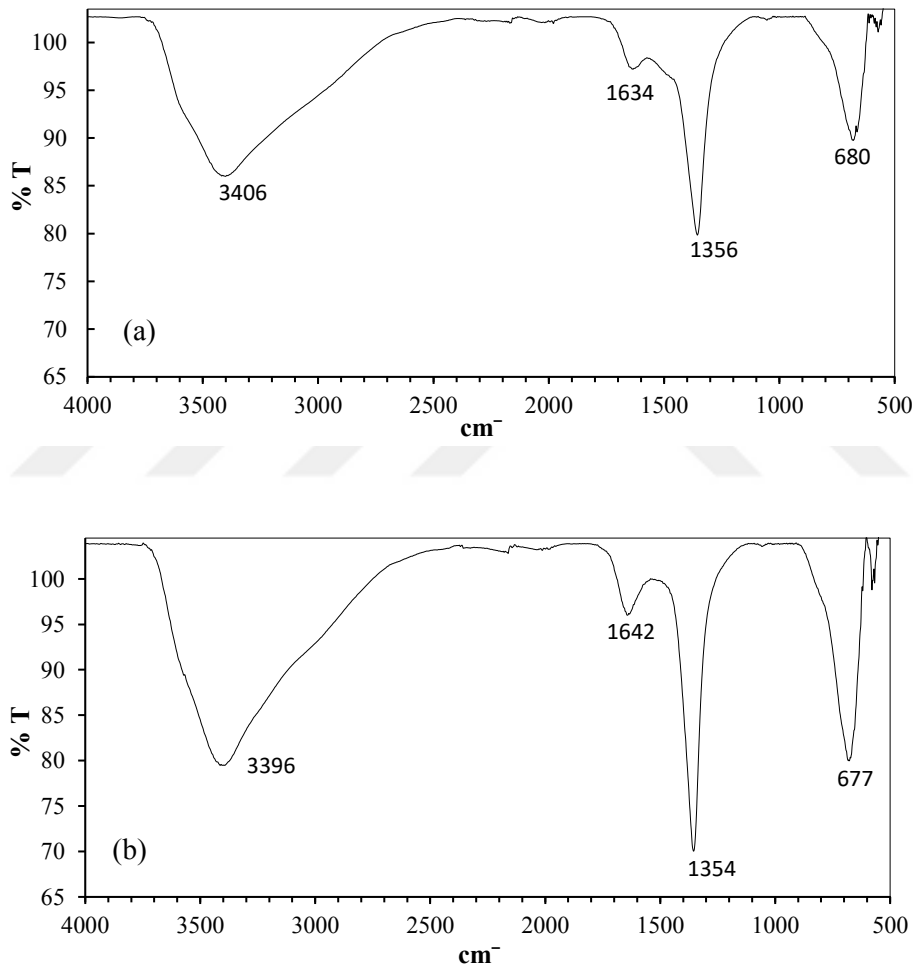
Şekil 3.9. K-FeHT adsorbentine ait X-ışını deseni

Tane boyutu adsorpsiyonu etkileyen parametrelerden biridir. Tane boyutu, adsorpsiyon hızını etkilemektedir. Tane boyutu azaldıkça adsorpsiyon hızı artmaktadır. Ancak adsorpsiyon kapasitesi tane boyutundan bağımsızdır (Yang vd., 2006). K-FeHT numunesine lazerli tane iriliği analizi yapılmış ve ortalama tane boyutu 28,83 µm olarak belirlenmiştir.

Adsorplama kapasitesi ve yüzey alanı arasında önemli bir ilişki vardır (Beyhan, 2003). Ma ve arkadaşları (2011) yapmış oldukları FeHT sentezi sonrasında elde ettikleri numuneyi 80°C ve 500°C’de kalsine etmişlerdir. Bu numunelerin yüzey alanlarını sırasıyla 97 m²/g ve 150 m²/g olarak belirlemişlerdir. Yüzey alanı değerinin maksimum olduğu noktada maksimum anyon uzaklaştırma verimi elde etmişlerdir. Yapmış olduğumuz bu çalışmada ise

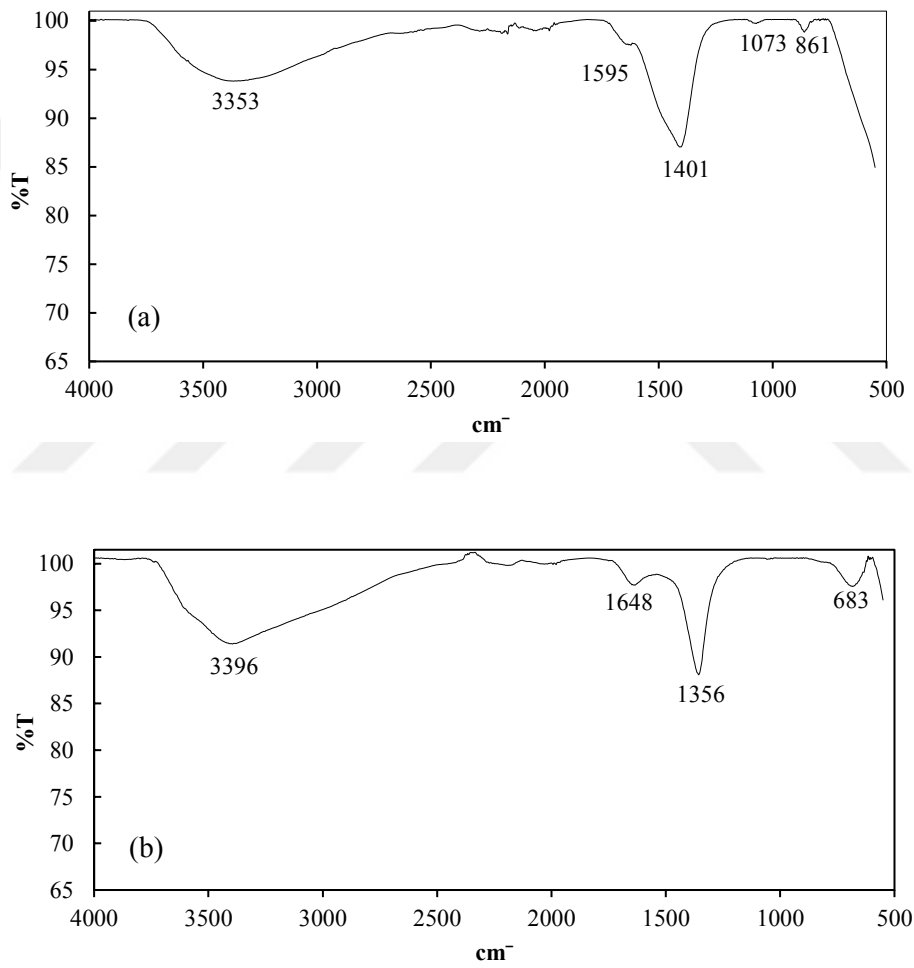
kalsinasyon öncesi 97,21 m²/g olan spesifik yüzey alanı değeri kalsinasyon sonrasında 172,93 m²/g olarak belirlenmiştir.

IR spektroskopisi yardımıyla adsorbentlerin iç tabakasındaki dengeleyici anyon varlığı, oluşan bağların tipi ve adsorpsiyon işleminin fiziksel ya da kimyasal olup olmadığı tespit edilmektedir. Şekil 3.10'da kalsine edilmesine karar verilen FeHT'nin IR spektrumu yer almaktadır. Şekil 3.10a ve Şekil 3.11b karşılaştırıldığında K-FeHT'nin adsorpsiyon sonrası normal FeHT yapısına tekrar döndüğü görülmüştür (*memory effect*).



Şekil 3.10. FeHT'nin IR spektrumu (a) adsorpsiyon öncesi, (b) adsorpsiyon sonrası

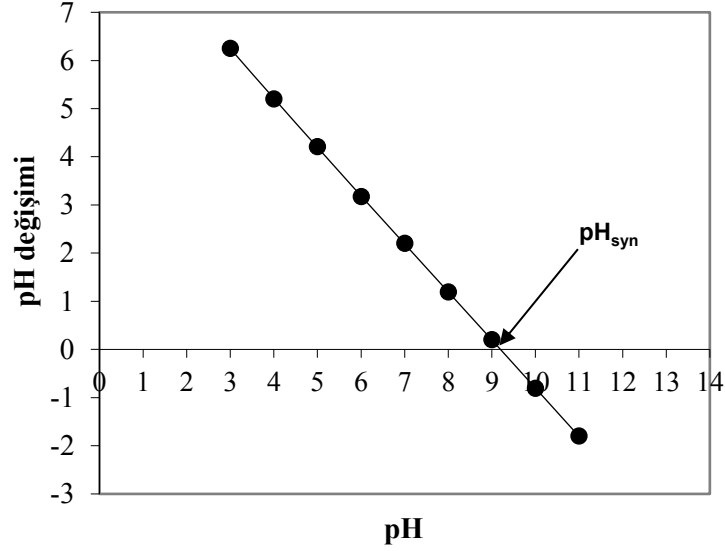
K-FeHT için adsorpsiyon öncesine ait grafikte (Şekil 3.11a) $1401-1595\text{ cm}^{-1}$ (CO_3^{2-}) ve 3353 cm^{-1} (OH) pikleri oluşmuştur. K-FeHT için adsorpsiyon sonrası grafiği (Şekil 3.11b) incelendiğinde 683 cm^{-1} (M-OH), $1356-1648\text{ cm}^{-1}$ (CO_3^{2-}) ve 3396 cm^{-1} (OH) piklerinin olduğu görülmüştür (Elhalil vd., 2016). Adsorpsiyon işleminin, adsorpsiyon öncesi ve sonrasına ait IR grafikleri karşılaştırıldığında piklerin benzer olmasından dolayı fiziksel olduğu düşünülmektedir. Şekil 3.11’de yer alan grafikler incelendiğinde XRD ve kimyasal analizleri ile uyumlu olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 3.11. K-FeHT'nin IR spektrumu (a) adsorpsiyon öncesi, (b) adsorpsiyon sonrası

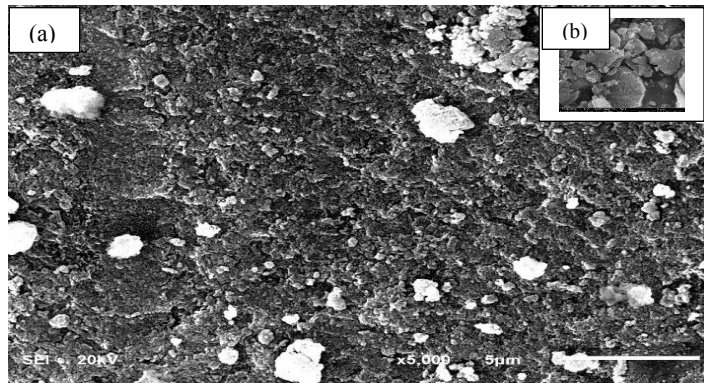
Coulomb kanuna göre katıların yüzeyleri zıt yüklü iyonları çekmektedir. Belli bir pH değerinde yüzey nötr olur ve bu noktaya sıfır yük noktası denir. Sıfır yük noktasının altındaki pH değerlerinde yüzey pozitif, üstündeki pH değerlerinde yüzey negatiftir (Korkmaz, 2008).

K-FeHT için pH_{syn} (Sıfır yük noktası) değeri 9,2 olarak belirlenmiştir (Şekil 3.12). Elhalil vd (2016) yaptıkları çalışmada kalsine ÇTH için sıfır yük noktasını 9,6 olarak bulmuşlardır.



Şekil 3.12. Farklı pH değerlerinde pH_{syn} değeri

K-FeHT numunesinin elektron mikroskopisi yardımıyla morfolojik özellikleri belirlenmiştir (Şekil 3.13a). K-FeHT numunesinin SEM incelemesi sonucunda, taneleri yapılar gözlenmiştir. Ayrıca adsorbentin SEM görüntüsü literatür ile uyumludur (Duan vd., 2016).



Şekil 3.13. (a) K-FeHT adsorbentine ait elde edilen ve (b) literatürdeki SEM görüntüsü

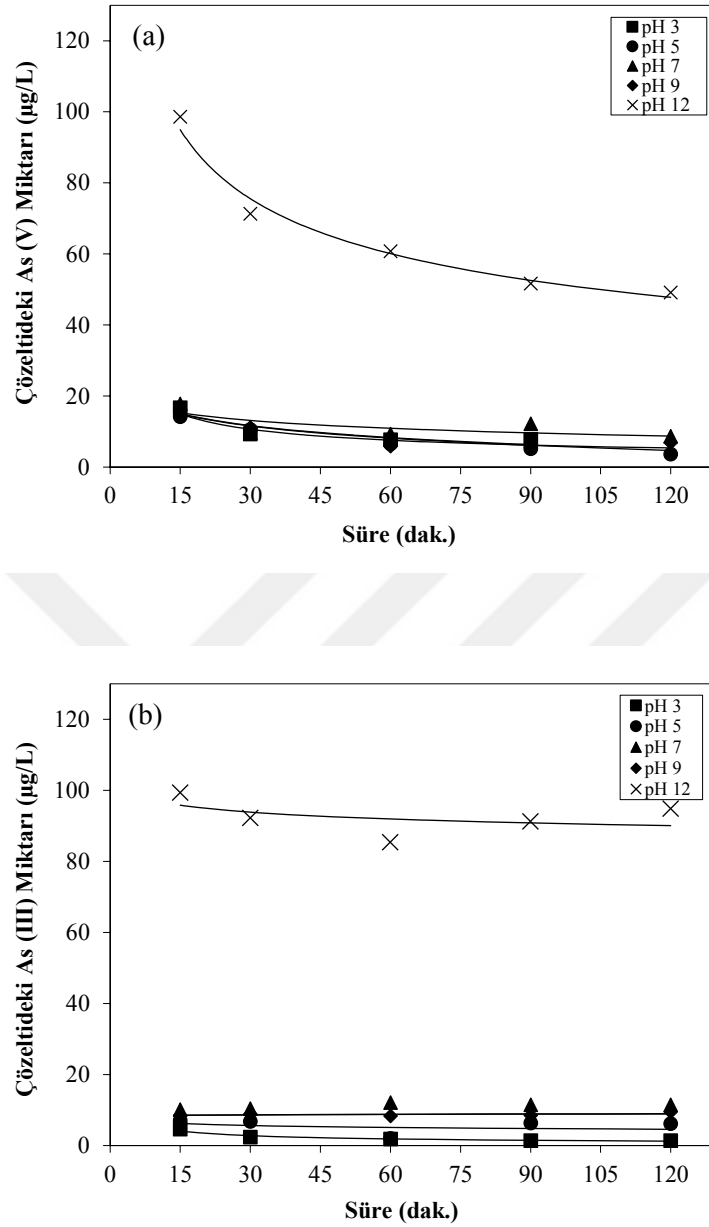
3.2. Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneyleri arsenik içeren çözeltilere K-FeHT adsorbentinin ilavesiyle gerçekleştirilmiştir. Adsorbent üzerine As(V) ve As(III)'ün adsorpsiyon mekanizması incelenmiştir. Adsorpsiyon hızları ve izotermler kesikli testler ile incelenmiştir. Yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modeller değerlendirilmiştir. Adsorbentin maksimum adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi için Freundlich ve Langmuir izotermleri kullanılmıştır. Ayrıca sülfat, fosfat ve borat gibi farklı iyonların As(V) ve As(III) adsorpsiyonuna etkisi incelenmiştir.

3.2.1. pH Etkisi

Bir katı ile bir çözeltinin teması sonucu, çözeltideki çözünmüş iyonun adsorpsiyonunu etkileyen en önemli parametre ortam pH'sıdır. Ortam pH'sı çözelti kompozisyonu ve katının fizikokimyasal özellikleri üzerinde büyük etkiye sahiptir. Bu nedenle pH'ya bağlı olarak giderme etkinliğinin değişimini açıklayabilmek için öncelikle çözelti matriksinin ve katının yüzey özelliklerinin pH ile değişiminin nasıl olduğuna değinmek gerekir.

Şekil 3.14'te K-FeHT yüzeyinde arsenat (As(V)) ve arsenit (As(III)) adsorpsiyonu üzerine pH'ın etkisi görülmektedir. pH testlerinde pH 3-12 arasında seçilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde K-FeHT ile As(V) ve As(III) adsorpsiyon miktarının başlangıç pH değeriyle çok az etkili olduğu görülmüştür. Ancak pH 12 değerinde çözeltideki As(V) ve As(III) miktarları artmıştır. Örneğin başlangıç As(V) ve As(III) konsantrasyonu 1000 µg/L olduğu durumda, pH 3'te As(V) konsantrasyonu 7,17 µg/L iken pH 12'de 49,14 µg/L, As(III) konsantrasyonu 1,39 µg/L iken pH 12'de 94,84 µg/L olduğu görülmektedir. K-FeHT için p_{Hsyn} değeri 9,2 olarak belirlenmiştir. pH < p_{Hsyn}'de, K-FeHT yüzeyi pozitif yüklüdür ve pH > p_{Hsyn}'de negatif yüklüdür (Shahrivari, 2005). K-FeHT yüzeyine As(V) adsorpsiyonu pH 3-9 arasında pH'dan bağımsızdır. pH > 9 olduğu durumlarda, pozitif yüklü bölgeler azalırken negatif arsenik türlerinin miktarı artar. pH > 9 olduğu zaman demir içeren adsorbentlerin arsenik uzaklaştırması pH artması ile azalacaktır (Vasireddy, 2005). Şekil 3.14'te görüldüğü gibi, K-FeHT yüzeyine arsenat adsorpsiyonu pH ≤ 9 olduğu durumda maksimumdur. 1000 µg/L başlangıç arsenat dozajında pH 3'den 12'ye arttığında 120 dakikada As(V) konsantrasyonu 7,17 µg/L'den 49,14 µg/L'ye artmaktadır. Bu sonuçlardan maksimum adsorpsiyonun yaklaşık pH 9 değerinde olduğu gözlemlenmiştir.

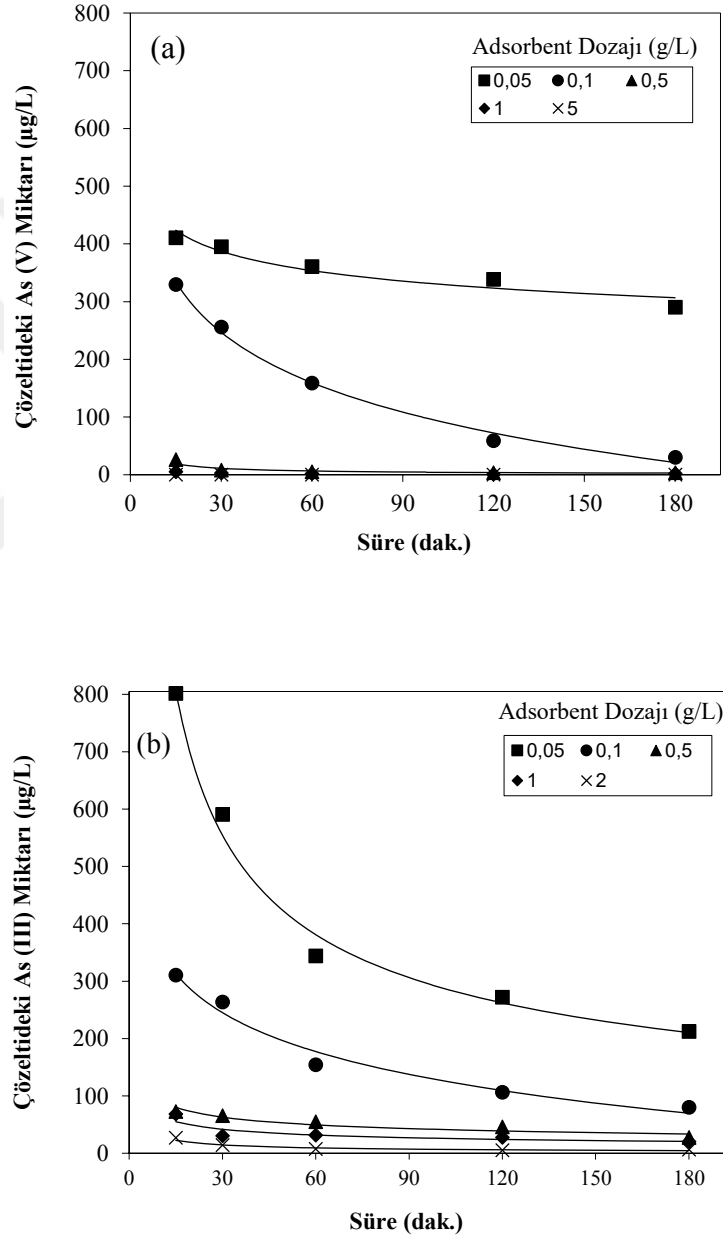


Şekil 3.14. K-FeHT ile (a) As(V) ve (b) As(III) uzaklaştırılması üzerine pH etkisi (T: 25°C, C₀: 1000 µg/L, D: 0,5g/L)

3.2.2. Adsorbent Dozaj Etkisi

K-FeHT ile yapılan dozaj çalışmalarında, dozaj artmasıyla çözeltildeki arsenik konsantrasyonu azalmıştır. Fakat belli bir dozaj değerinden sonra değişme olmamıştır. Yang vd., (2005) yaptıkları bir çalışmada adsorbent dozajı arttıkça yükleme kapasitesinin arttığını ve belli bir noktadan sonra değişim olmadığını belirlemişlerdir. K-FeHT örnekleriyle dozaj

çalışmalarında dozaj arttıkça arsenik uzaklaştırılmasında arttığı Şekil 3.15'te görülmektedir. K-FeHT için As(V) uzaklaştırmada optimum adsorbent dozajı 0,5 g/L olarak seçilmiştir. Fakat K-FeHT için As(III) uzaklaştırmada bu dozaj yeterli olmamaktadır (WHO Arsenik standardı $<10 \mu\text{g/L}$). As(III) için optimum adsorbent dozajı ise 2 g/L olarak seçilmiştir.

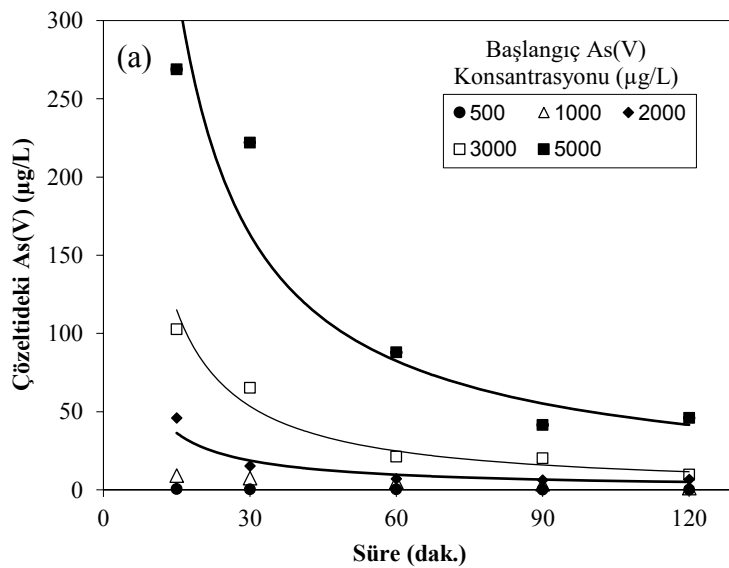


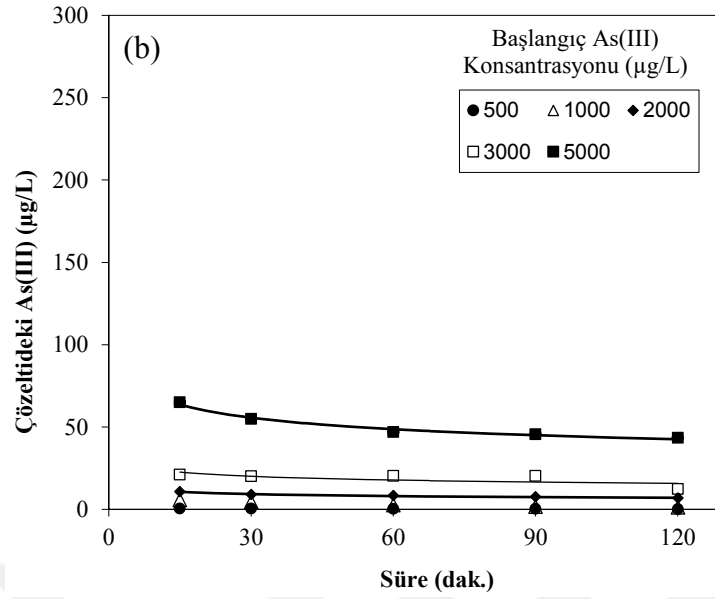
Şekil 3.15. K-FeHT ile (a) As(V) ve (b) As(III) uzaklaştırılması üzerine adsorbent dozajı etkisi (T: 25°C, C₀: 1000 µg/L, pH 9)

Sulardan arsenik uzaklaştırmada ÇTH ile ilgili yapılan çalışmalarda benzer sonuçlar elde edilmiştir. Gilman (2006) yaptığı bir çalışmada, 60 dakikada 1 g/L Al-CO₃-HT kullanarak 432 µg/L As(III) içeren çözeltiden %53,2 verimle arsenit uzaklaştırmıştır. 60 dakikada 1 g/L Al-Cl-HT kullanarak %52,3 verimle As(III) uzaklaştırabilmiştir. Bir çalışmada, 60 dakikada 1 g/L Fe-CO₃-HT (FeHT) ile başlangıç konsantrasyonu 300 µg/L olan As(III) çözeltisinden %59,7 verimle arsenit uzaklaştırılmıştır. 180 dakikada ise 10 g/L Fe-CO₃-HT (FeHT) ile başlangıç konsantrasyonu 300 µg/L olan As(III) çözeltisinden %90,1 verimle arsenit uzaklaştırılmıştır (Türk, 2009). Bu çalışma kapsamında ise, 60 dakikada 0,5 g/L kalsine Fe-CO₃-HT (K-FeHT) ile başlangıç konsantrasyonu 1000 µg/L olan As(V) çözeltisinden %99,73 verimle arsenat uzaklaştırılmıştır. 60 dakikada ise 2 g/L kalsine Fe-CO₃-HT (K-FeHT) ile başlangıç konsantrasyonu 1000 µg/L olan As(III) çözeltisinden %99,64 verimle arsenit uzaklaştırılmıştır.

3.2.3. Başlangıç As Konsantrasyonunun Etkisi

Maksimum adsorpsiyon denge zamanını bulmak için farklı başlangıç konsantrasyonlardaki arseniğin K-FeHT üzerindeki adsorpsiyonu, adsorpsiyon süresinin bir fonksiyonu olarak araştırılmıştır. Farklı arsenik konsantrasyonlarındaki arsenik uzaklaştırma etkinliği, 500-5000 µg/L arasındaki metal konsantrasyonlarında gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar Şekil 3.16'da gösterilmiştir.





Şekil 3.16. K-FeHT üzerine (a) As(V) ve (b) As(III) adsorpsiyonu (500-5000 µg/L başlangıç arsenik konsantrasyonu) (pH 9, D: 0,5 g/L As(V), D: 2 g/L As(III))

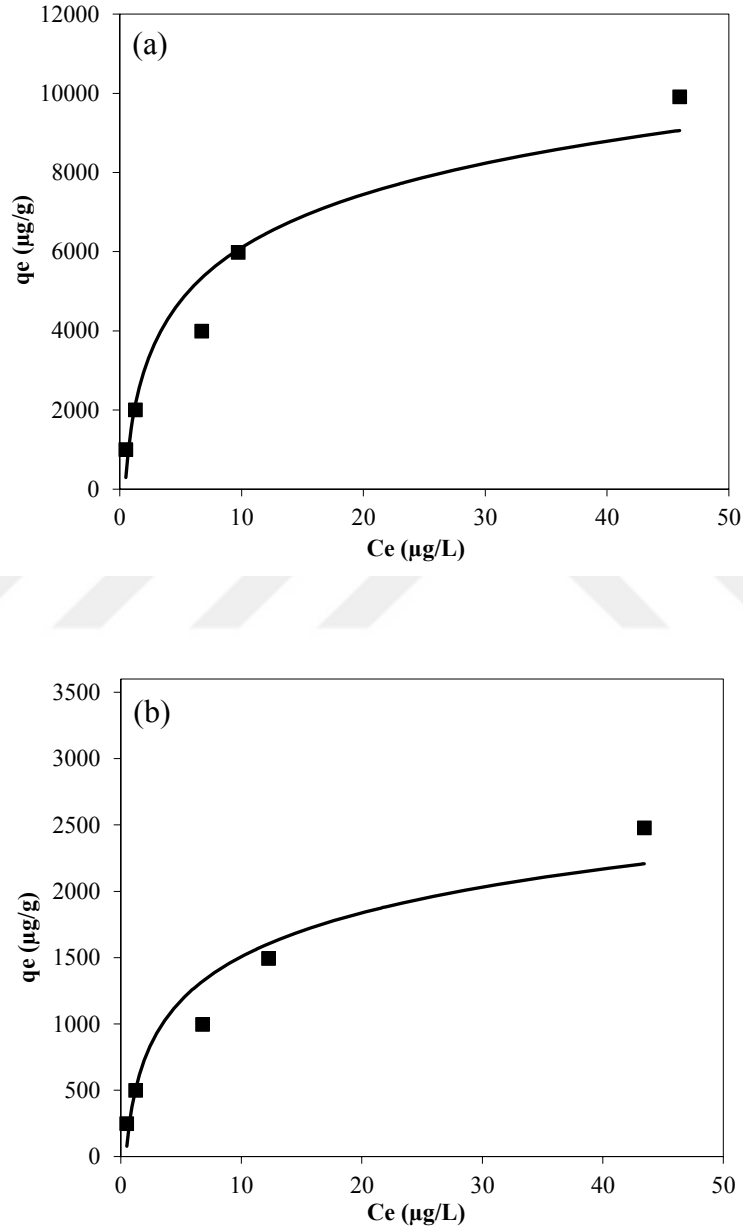
Şekil 3.16'ya göre K-FeHT ile 120 dakikada 0,5 g/L adsorbent dozajı ile 500, 1000, 2000 ve 3000 µg/L başlangıç konsantrasyonlarında As(V) miktarı 10 µg/L altına indirilirken 2 g/L adsorbent dozajı ile As(III) miktarı ise sadece 500, 1000 ve 2000 µg/L için sınır değerin (WHO Arsenik standardı <10 µg/L) altına indirilebilmiştir. Buradan K-FeHT adsorbenti için As(V) uzaklaştırmasının daha etkin olduğu görülmektedir.

3.2.4. Denge Adsorpsiyon İzotermi

Freundlich ve Langmuir izotermi, adsorbentlerin maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi için kullanılmıştır. Langmuir ve Freundlich, ÇTH adsorpsiyonu için en yaygın kullanılan izotermilerdir (Goh vd., 2008). Deneysel veriler Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleriyle değerlendirilip, hangi modelin deneysel verilerle daha iyi uyum sağladığı belirlenmiştir.

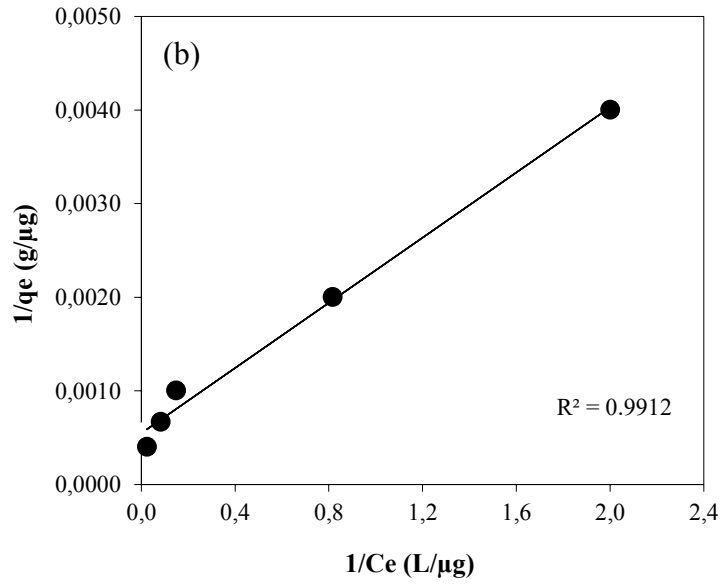
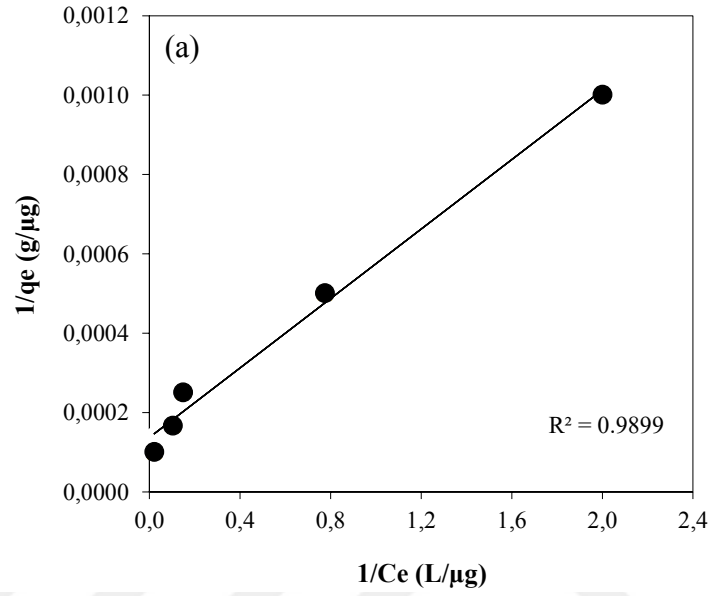
Şekil 3.17, adsorbent üzerine arsenat ve arsenitin deneysel denge verilerini göstermektedir. 120 dakikalık denge süresi sonunda en yüksek qe (adsorbe edilen As(V), µg/g) değerine (9908 µg/g) As(V) başlangıç konsantrasyonu 5000 µg/L olduğunda, en düşük qe değerine (999 µg/g) ise As(V) başlangıç konsantrasyonu 500 µg/L olduğunda ulaşılmıştır. 120 dakikalık denge süresi sonunda en yüksek qe (adsorbe edilen As(III), µg/g) değerine

(2478 $\mu\text{g/g}$) As(III) başlangıç konsantrasyonu 5000 $\mu\text{g/L}$ olduğunda, en düşük q_e değerine (249 $\mu\text{g/g}$) ise As(III) başlangıç konsantrasyonu 500 $\mu\text{g/L}$ olduğunda ulaşılmıştır. FeHT adsorbenti için yapılan bir çalışmada ise 2000 $\mu\text{g/L}$ başlangıç As(V) konsantrasyonunda C_e değeri 38,8 $\mu\text{g/L}$ iken q_e değeri 206 $\mu\text{g/g}$ olarak belirlenmiştir (Türk, 2009).



Şekil 3.17. 25°C için K-FeHT üzerine (a) As(V) ve (b) As(III) denge adsorpsiyon izotermi

Adsorban yüzeyinde As(V) ve As(III) adsorpsiyonu için çizilen Langmuir izotermi Şekil 3.18’de gösterilmiştir ve doğrunun eğiminden faydalanarak izoterm parametreleri olan b ve Q değerleri hesaplanmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi Q , adsorpsiyonun bağlanma enerjisi ise b ile gösterilmektedir (Beyhan 2003).



Şekil 3.18. K-FeHT üzerine (a) arsenatın ve (b) arsenitin doğrusallaştırılmış Langmuir izotermi

Deneysel verilerin Langmuir izoterminine uygulanmasıyla elde edilen doğruların korelasyon katsayılarının 0,98-0,99 aralığında değiştiği bulunmuştur. Tablo 3.3’de Langmuir izoterminin deneysel verilerle uyum içinde olduğunu görülmektedir. Langmuir izoterminin deneysel verilerle uyum göstermesi, adsorban yüzeyindeki aktif noktalarının homojen dağılımından dolayı olabilir. Çünkü Langmuir izotermi, yüzeyin homojen olduğunu kabul etmektedir (Tekin vd., 2006). Adsorbentlerin yüzeyine adsorbe olan arsenik iyonları arasında bir etkileşim yada rekabet olmadığından arsenik iyonları yüzeyde, mono moleküler bir tabaka oluşturarak tutulmuştur (Tekin vd., 2006). Denge parametresi R_L ’ye göre Langmuir izoterminin özellikleri açıklanabilmektedir (Kundu ve Gupta, 2007). Elde edilen R_L değerleri $0 < R_L < 1$ şartını sağladığından As adsorpsiyonu için K-FeHT’nin uygun bir adsorbent olduğu söylenebilir.

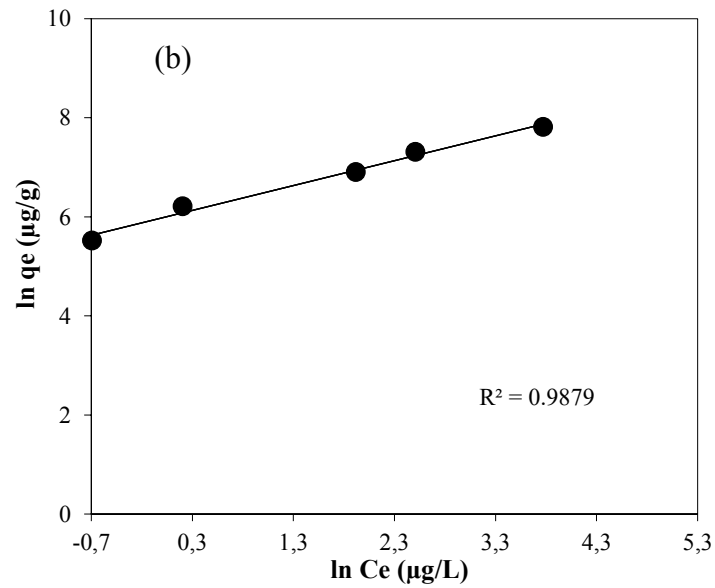
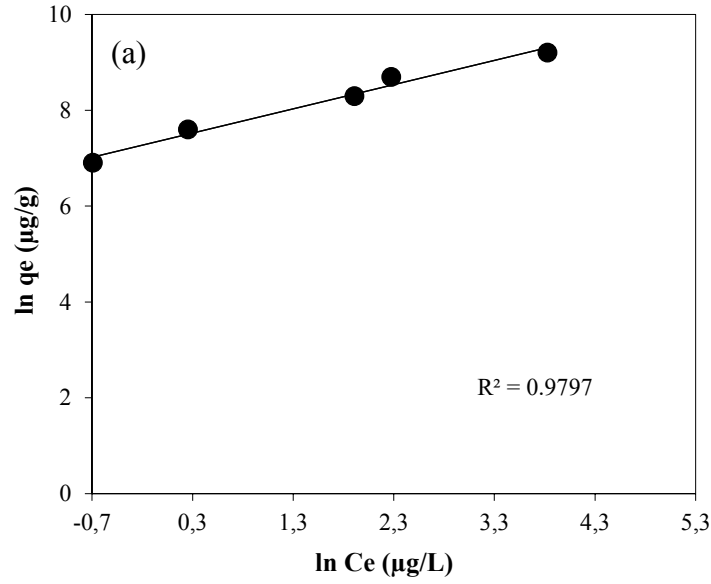
Tablo 3.3. K-FeHT yüzeyine As(V) ve As(III) adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir izoterm sabitleri

Tür	Parametre		
	Q ($\mu\text{g/g}$)	b	R^2
As(V)	7973,6	0,25	0,98
As(III)	1898,3	0,28	0,99

ÇTH’in maksimum adsorpsiyon kapasiteleri 0,1-615 mg/g arasında değişmektedir (Goh vd., 2008). Gillman (2006), ÇTH üzerine As(III) adsorpsiyonu ile ilgili yaptığı bir çalışmada maksimum adsorplama kapasitesini 86 $\mu\text{g/g}$ olarak bulmuştur. Yang vd. (2005), ÇTH üzerine As(V) adsorpsiyonunu incelemişler ve maksimum adsorpsiyon kapasitesini 4545 $\mu\text{g/g}$ olarak bulmuşlardır. Yine bir başka çalışmada FeHT ile As(V) adsorpsiyonunda Q değeri 2716 $\mu\text{g/g}$ olarak bulunmuştur (Türk, 2009). Caporale vd. (2011) ise, FeHT ile As(V) adsorpsiyonunda Q değerini 2595 $\mu\text{g/g}$ olarak bulmuştur.

Adsorban yüzeyinde As(V) ve As(III) adsorpsiyonu için çizilen Freundlich izotermi Şekil 3.19’da gösterilmiştir ve doğrunun eğiminden izoterm parametreleri olan n ve K_f değerleri hesaplanmıştır. K_f kabaca adsorpsiyon kapasitesinin bir göstergesi ve $1/n$ adsorpsiyon şiddetidir. $1/n$ üssünün büyüklüğü adsorpsiyonun geçerliliğinin bir

göstergesidir. $n > 1$ değerinin elde edilmesi adsorpsiyonun geçerli olduğunu göstermektedir (Beyhan 2003).



Şekil 3.19. K-FeHT üzerine (a) arsenatın ve (b) arsenitin doğrusallaştırılmış Freundlich izotermi

Deneysel verilerle korelasyon sabitleri (R^2) hesaplanmıştır ve değerler Tablo (3.4)'de verilmiştir. Freundlich izotermi için korelasyon katsayısı (0,97-0,98) arasında belirlenmiştir.

Tablodan görüldüğü gibi, 120 dakikalık denge süresi sonunda adsorbanın K_f değerleri (1818,1-448,3) ve n değerleri 2,19 olarak bulunmuştur.

Tablo 3.4. K-FeHT yüzeyine As(V) ve As(III) adsorpsiyonu için hesaplanan Freundlich izoterm sabitleri

Tür	Parametre		
	K_f	n	R^2
As(V)	1818,1	2,19	0,97
As(III)	448,3	2,19	0,98

3.2.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğini belirlemek için elde edilen veriler çalışmanın yapılan çalışmalar kısmında ifade edilen eşitlikler kullanılarak birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan arsenik miktarları (qt) hesaplanmıştır. K-FeHT için $qt-t$ grafikleri Şekil (3.20-3.21)'de gösterilmiştir.

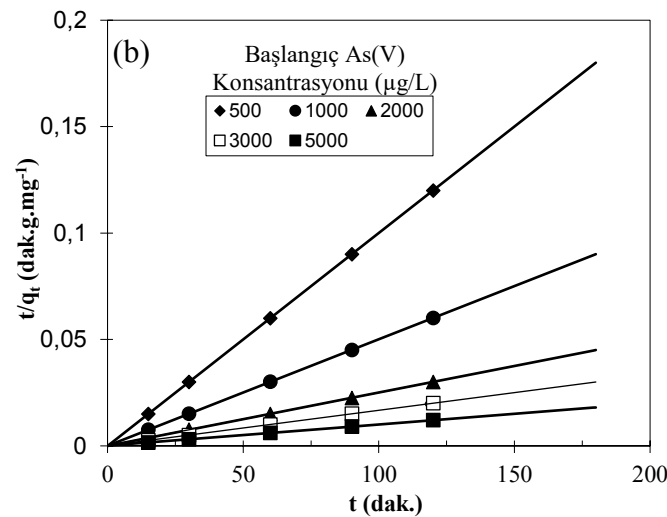
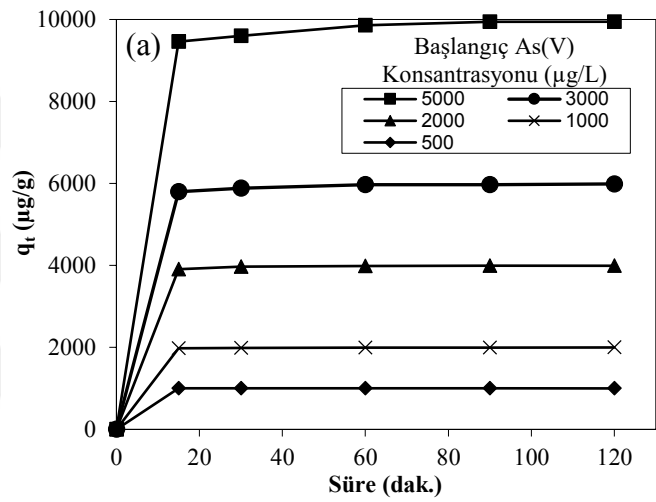
Şekil 3.20a'da birim K-FeHT ağırlığı başına adsorplanan As(V) miktarının süresine bağlı olarak değişimi verilmiştir. Görüldüğü gibi adsorpsiyon işleminin 15 dakikada dengeye geldiği ve As(V) derişiminin 5000 $\mu\text{g/L}$ miktarında dengeye gelme süresinin yaklaşık 90 dakika olduğu bulunmuştur.

Şekil 3.21a'da K-FeHT'in As(III) konsantrasyonu üzerine temas süresi etkisi verilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi (qt) As(III) ile K-FeHT arasındaki sistemde arsenit derişiminin yaklaşık 15 dakikada dengeye geldiği belirlenmiştir. Başlangıç As(III) derişiminin 5000 $\mu\text{g/L}$ miktarında dengeye gelme süresinin yaklaşık 30 dakika olduğu bulunmuştur.

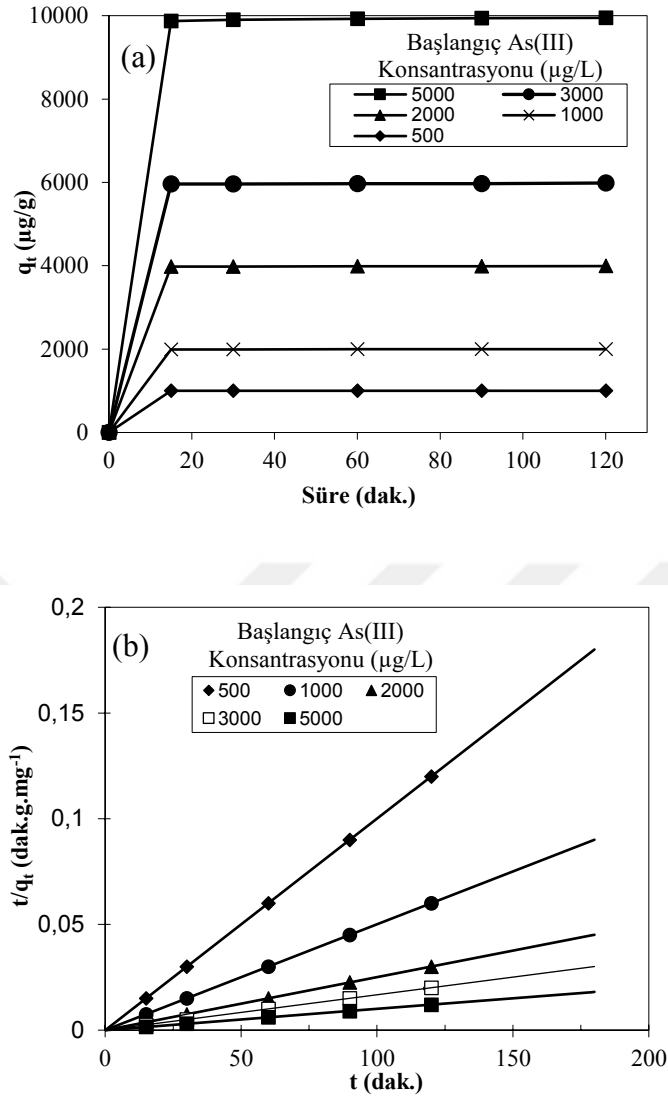
Kinetik çalışmalarında yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modeller değerlendirilmiştir. Bu modellerle ilgili kinetik sabitler ise Tablo 3.5'de verilmiştir. Şekil (3.20b-3.21b)'de elde edilen veriler değerlendirildiğinde yalancı ikinci derece adsorpsiyon modelinin diğer modelden daha iyi olduğu ($R^2 = 1$) görülmektedir. Yalancı ikinci derece kinetik model hem partikül içi hemde partikül dışı difüzyon olayını kapsadığı için arsenik

ile adsorbent arasındaki kinetiği de daha iyi açıklamaktadır. Korelasyon değerlerinin yüksek olması bu sonucu desteklemektedir.

Genellikle çift tabakalı hidroksitlerle ile yapılan zamana bağlı adsorpsiyon testlerinde başlangıçta hızlı ve daha sonra yavaş bir şekilde dengeye ulaşıldığı görülmektedir (Shahrivari, 2005). Shahrivari (2005), ÇTH'in zamana bağlı arsenik adsorpsiyonu üzerine çalışma yapmıştır. Çalışmada, kalsine olmuş ve olmamış ÇTH ile arsenik adsorpsiyonu başlangıçta oldukça hızlı olmasına rağmen tamamen dengeye ulaşması 2-3 gün almıştır.



Şekil 3.20. (a) As(V) iyonu için artan besleme çözeltisi konsantrasyonlarında K-FeHT tarafından tutulan iyon miktarı değişimi (b) K-FeHT üzerine As(V) adsorpsiyon için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetikleri



Şekil 3.21. (a) As(III) iyonu için artan besleme çözeltisi konsantrasyonlarında K-FeHT tarafından tutulan iyon miktarı değişimi (b) K-FeHT üzerine As(III) adsorpsiyon için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetikleri

Tablo 3.5. K-FeHT yüzeyine As(V) ve As(III) adsorpsiyonu için kinetik parametreleri

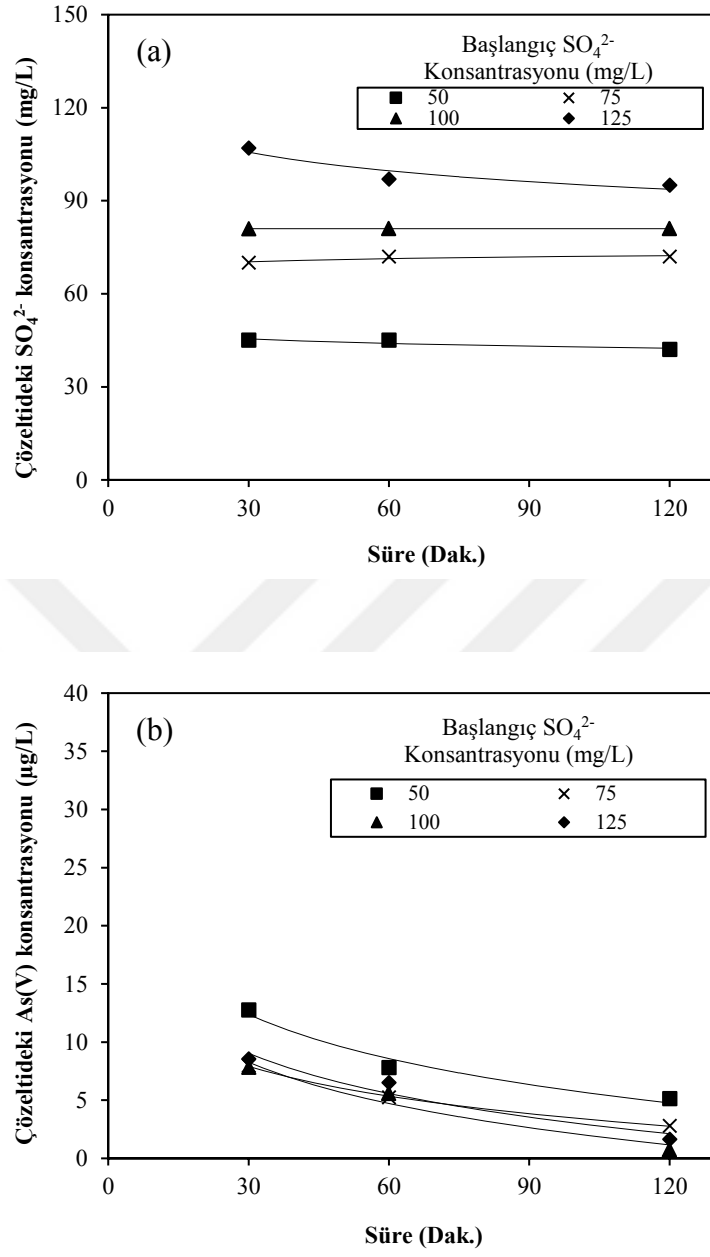
Kinetik Model As(V)	Parametre	Başlangıç As(V) konsantrasyonları (µg/L)				
		500	1000	2000	3000	5000
Yalancı-birinci derece	k_1 (min ⁻¹)	0,019	0,021	0,021	0,026	0,023
	q_e (µg g ⁻¹)	1,380	27,69	69,57	252,4	707,8
	R ²	0,962	0,945	0,922	0,918	0,962
Yalancı-ikinci derece	k_2 (g µg ⁻¹ min ⁻¹)	0,047	0,002	0,000	0,000	0,000
	q_e (µg g ⁻¹)	1000	2000	4002	6017	10044
	R ²	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Kinetik Model As(III)	Parametre	Başlangıç As(III) konsantrasyonları (µg/L)				
		500	1000	2000	3000	5000
Yalancı-birinci derece	k_1 (min ⁻¹)	0,019	0,019	0,008	0,008	0,008
	q_e (µg g ⁻¹)	1,380	14,38	22,53	50,40	133,5
	R ²	0,962	0,959	0,962	0,915	0,934
Yalancı-ikinci derece	k_2 (g µg ⁻¹ min ⁻¹)	0,047	0,004	0,003	0,001	0,000
	q_e (µg g ⁻¹)	1000	2000	3993	5986	9958
	R ²	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

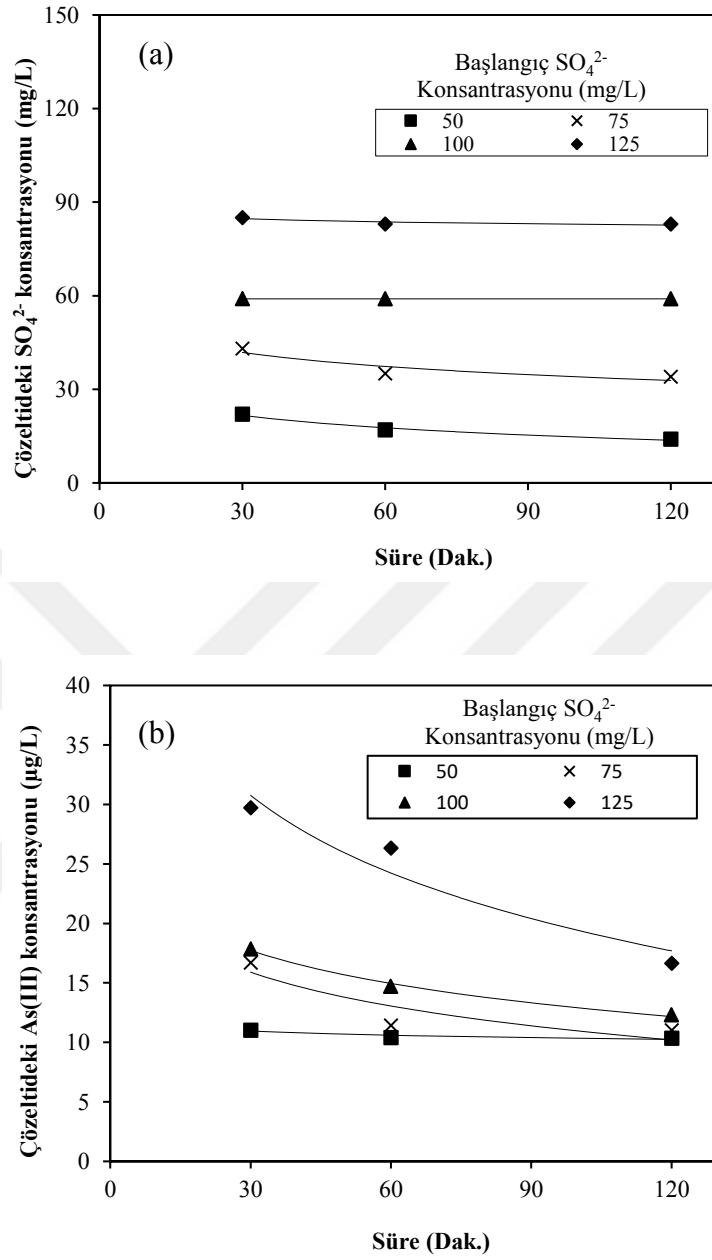
3.2.6. Farklı İyonların Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Arsenat çözeltisindeki sülfat konsantrasyonu, 120 dakika süren çalkalama işlemi sonunda 50-75-100-125 mg/L'den sırasıyla 42, 72 ,81 ve 95 mg/L'ye düşmüştür (Şekil 3.22a). Arsenit çözeltisindeki sülfat konsantrasyonu, 120 dakika süren çalkalama işlemi sonunda 50-75-100-125 mg/L'den sırasıyla 14, 34, 59 ve 83 mg/L'ye düşmüştür (Şekil 3.23a). Sülfat iyonunun arsenat ve arsenit uzaklaştırmasına etkisi Şekil (3.22b-3.23b)'de verilen grafiklerde gösterilmiştir. (50-75-100-125) mg/L sülfat ve 1000 µg/L As(V) içeren çözeltilerdeki arsenik konsantrasyonu, 120 dakikalık çalkalama işlemi sonucunda sırasıyla (5,15-2,82-0,74-1,64) µg/L As(V)'ye düşürülmüştür. (50-75-100-125) mg/L sülfat ve 1000 µg/L As(III) içeren çözeltilerdeki arsenik konsantrasyonu, 120 dakikalık çalkalama işlemi sonucunda sırasıyla (11,43-11,50-12,3-16,64) µg/L As(III)'e düşürülmüştür.

Sonuçlardan da görüldüğü gibi sülfat iyonu arsenat uzaklaştırılmasına olumsuz yönde etki yapmaz iken arsenit uzaklaştırmasını çok az da olumsuz etkilemiştir. Sülfatlı arsenit çözeltilerinde sülfat uzaklaştırılması, sülfat içeren arsenat çözeltilerine kıyasla daha fazla olmuştur. Arsenit içeren çözeltilerde arsenik konsantrasyonu yasal limitin (WHO Arsenik standardı <10 µg/L) altına indirilememiştir (Şekil 3.23b).



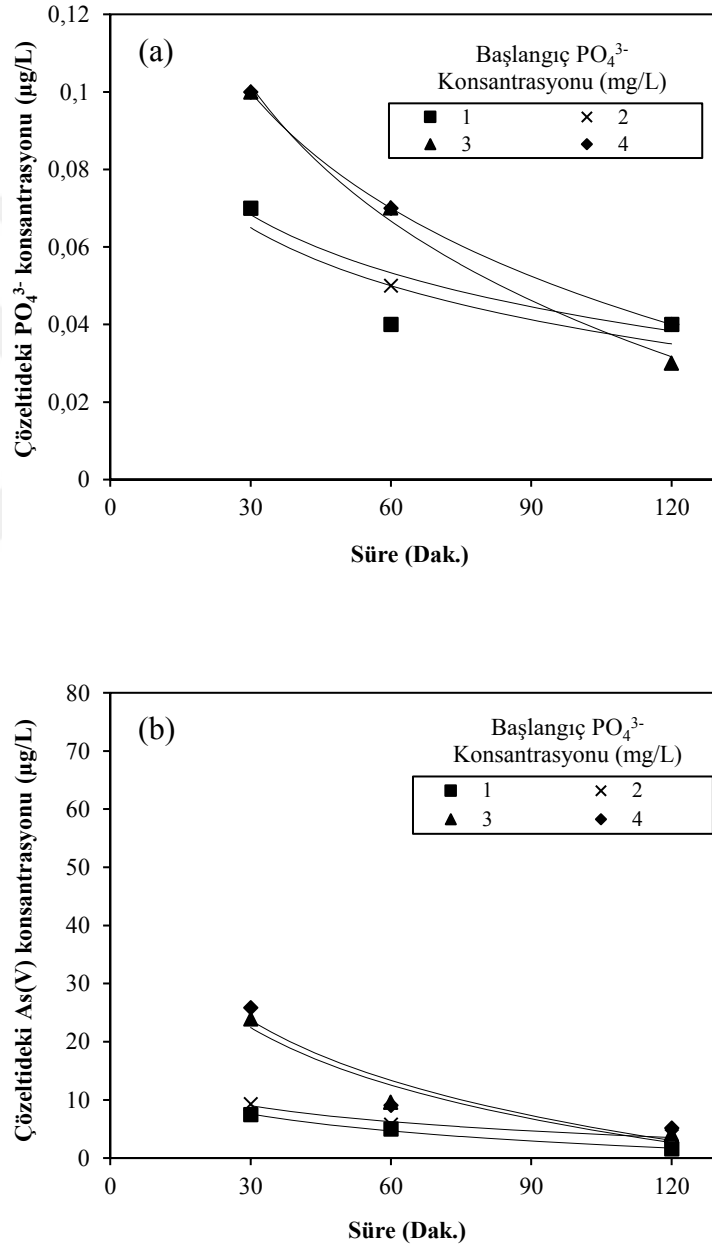
Şekil 3.22. (pH 9, C:1000 $\mu\text{g/L}$ As(V), D: 0,5 g/L, 25°C) K-FeHT ile (a) arsenat uzaklaştırılmasında sülfat konsantrasyonundaki değişim ve (b) arsenat adsorpsiyonu



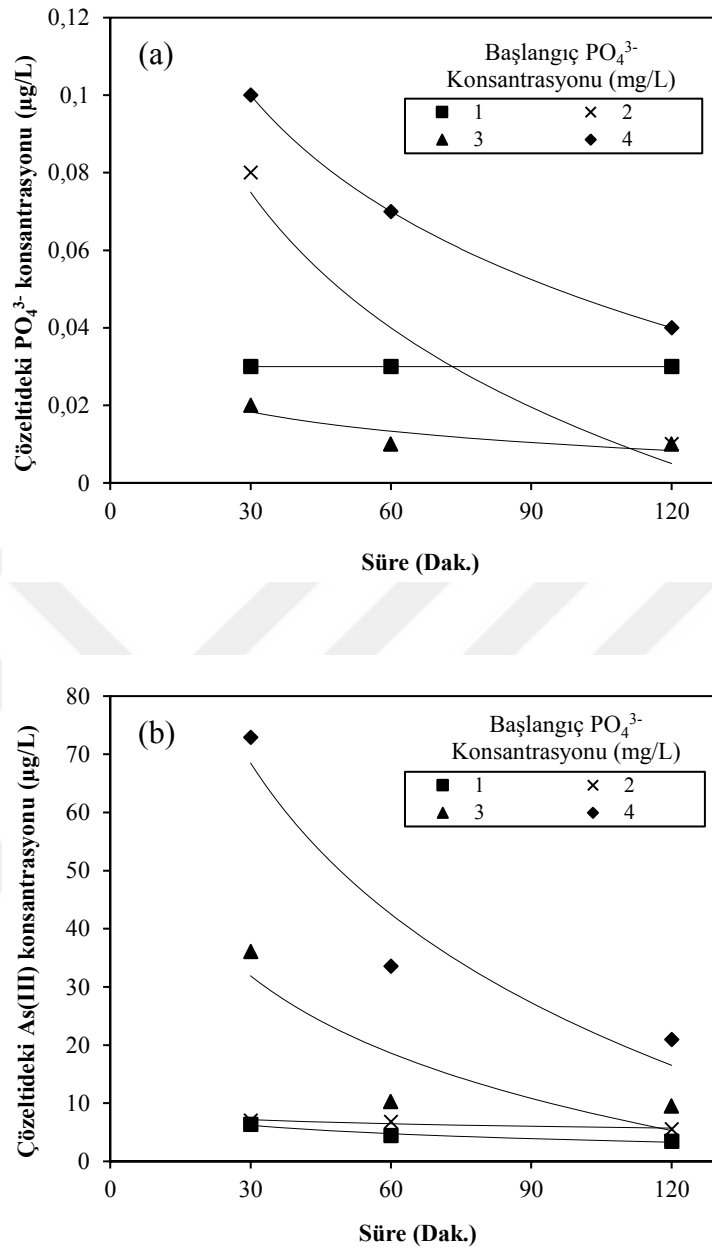
Şekil 3.23. (pH 9, C:1000 $\mu\text{g/L}$ As(III), D: 2 g/L, 25°C) K-FeHT ile (a) arsenit uzaklaştırılmasında sülfat konsantrasyonundaki değişim ve (b) arsenit adsorpsiyonu

Arsenat çözeltisindeki fosfat konsantrasyonu, 120 dakika süren çalkalama işlemi sonunda 1, 2, 3 ve 4 mg/L'den sırasıyla 0,04-0,04-0,03-0,04 mg/L'ye düşmüştür (Şekil 3.24a). Arsenit çözeltisindeki fosfat konsantrasyonu, 120 dakika süren çalkalama işlemi sonunda 1, 2, 3 ve 4 mg/L'den sırasıyla 0,03-0-0,03-0,03 mg/L'ye düşmüştür (Şekil 3.25a). Fosfat iyonunun arsenat ve arsenit uzaklaştırmasına etkisi Şekil (3.24b-3.25b)'de verilen

grafiklerde gösterilmiştir. (1-2-3-4) mg/L fosfat ve 1000 µg/L As(V) içeren çözeltilerdeki arsenik konsantrasyonu, 120 dakikalık çalkalama işlemi sonucunda sırasıyla (1,55-3,79-4,14-5,15) µg/L As(V)'ye düşürülmüştür. (1-2-3-4) mg/L fosfat ve 1000 µg/L As(III) içeren çözeltilerdeki arsenik konsantrasyonu, 120 dakikalık çalkalama işlemi sonucunda sırasıyla (3,45-5,56-9,48-20,96) µg/L As(III)'e düşürülmüştür.



Şekil 3.24. (pH 9, C:1000 µg/L As(V) , D: 0,5 g/L, 25°C) K-FeHT ile (a) arsenat uzaklaştırılmasında fosfat konsantrasyonundaki değişim ve (b) arsenat adsorpsiyonu



Şekil 3.25. (pH 9, C:1000 µg/L As(III), D: 2 g/L, 25°C K-FeHT ile (a) arsenit uzaklaştırılmasında fosfat konsantrasyonundaki değişim ve (b) arsenit adsorpsiyonu

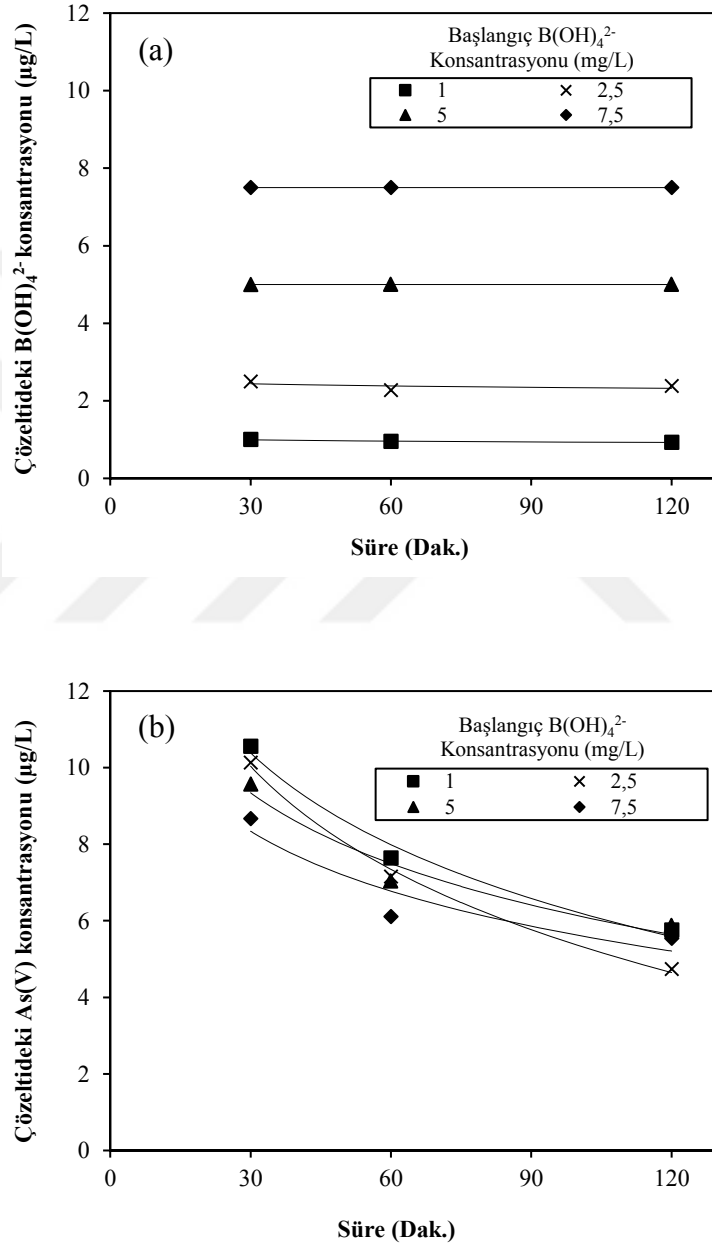
Fosfat iyonu K-FeHT ile sulardan arsenat uzaklaştırılmasını olumsuz yönde etkilememiştir (Şekil 3.24b). Ancak arsenit uzaklaştırılmasında fosfat iyon konsantrasyonunun etkili olduğu görülmüştür. 1, 2, ve 3 mg/L fosfat konsantrasyonuna sahip olan arsenit içeren sularda As(III) konsantrasyonu, 120 dakikalık çalkalama sonunda yasal sınırın (WHO Arsenik standardı <10 µg/L) altına düşürülebilirken 4 mg/L fosfat

konsantrasyonundaki arsenitli suyun As(III) konsantrasyonu 20,96 $\mu\text{g/L}$ 'ye düşürülebilmektedir (Şekil 3.25b).

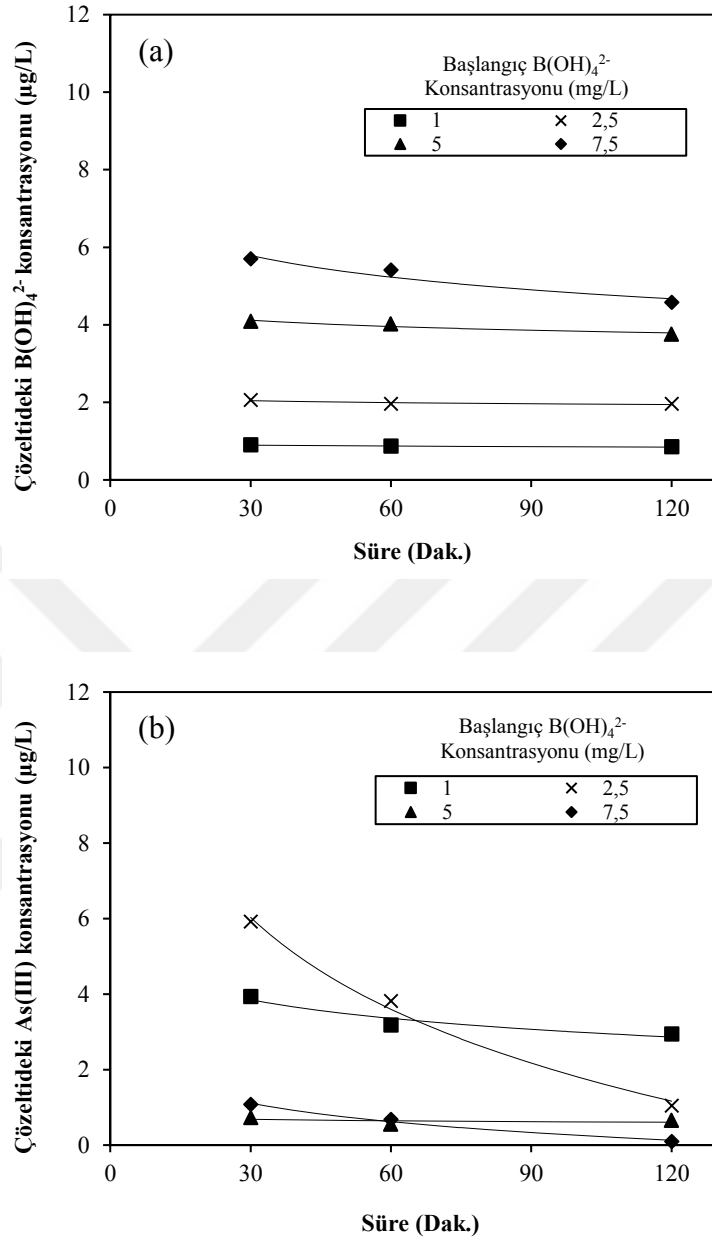
Caporale ve arkadaşları (2013), FeHT ile As(III) uzaklaştırmasına etki eden farklı iyonlar ile ilgili çalışma yapmıştır. Bu çalışmada sülfat ve fosfatın da aralarında bulunduğu çeşitli iyonları incelemiştir. Bu çalışmada FeHT kullanılarak 1000 mmol/kg^{-1} As(III) konsantrasyonuna sahip çözelti, pH 6, 24 saat boyunca çalkalanmıştır. Çalışma sonucunda fosfat iyonunun, sülfat iyonuna göre adsorpsiyonu olumsuz yönde etkilediğini tespit etmişlerdir. Farklı iyon olarak sülfat içeren çözeltiden 936 mmol/kg^{-1} As(III) adsorbe edilirken, fosfat içeren çözeltiden 763 mmol/kg^{-1} As(III) adsorbe edilmiştir. Aynı zamanda sülfat ve fosfat gibi farklı iyonların konsantrasyonu arttıkça As(III) uzaklaştırma performansının azaldığını tespit etmişlerdir. Caporale ve arkadaşları (2011), FeHT ile As(V) uzaklaştırmasına etki eden farklı iyonlar ile ilgili çalışma yapmıştır. Bu çalışmada sülfat ve fosfatın da aralarında bulunduğu çeşitli iyonları incelemiştir. Bu çalışmada FeHT kullanılarak 2000 mmol/kg^{-1} As(V) konsantrasyonuna sahip çözelti, pH 6, 24 saat boyunca çalkalanmıştır. Çalışma sonucunda fosfat iyonunun, sülfat iyonuna göre adsorpsiyonu olumsuz yönde etkilediğini tespit etmişlerdir. Farklı iyon olarak sülfat içeren çözeltiden 1929 mmol/kg^{-1} As(III) adsorbe edilirken, fosfat içeren çözeltiden 750 mmol/kg^{-1} As(III) adsorbe etmişlerdir. Bu iki çalışmada görüldüğü gibi fosfatın ÇTH kullanılarak arsenik uzaklaştırılmasına etkisi sülfata göre daha fazladır. Bu çalışma kapsamında Şekil (3.24a-3.5a) ve Şekil (3.24a-3.25b)'de yer alan grafiklerde de benzer durum ortaya çıkmıştır.

Arsenat çözeltisindeki borat konsantrasyonu, 120 dakika süren çalkalama işlemi sonunda sırasıyla 0,93-2,38-5-7,5 mg/L olarak ölçülmüştür (Şekil 3.26a). Arsenit çözeltisindeki borat konsantrasyonu, 120 dakika süren çalkalama işlemi sonunda 1-2,5-5-7,5 mg/L 'den sırasıyla 0,85-1,96-3,76-4,58 mg/L 'ye düşmüştür (Şekil 3.27a). Borat iyonunun arsenat ve arsenit uzaklaştırmasına etkisi Şekil (3.26b-3.27b)'de verilen grafiklerde gösterilmiştir. (1-2,5-5-7,5) mg/L borat ve 1000 $\mu\text{g/L}$ As(V) içeren çözeltilerdeki arsenik konsantrasyonu, 120 dakikalık çalkalama işlemi sonucunda sırasıyla (5,76-4,74-5,87-5,54) $\mu\text{g/L}$ As(V)'ye düşürülmüştür. (1-2,5-5-7,5) mg/L borat ve 1000 $\mu\text{g/L}$ As(III) içeren çözeltilerdeki arsenik konsantrasyonu, 120 dakikalık çalkalama işlemi sonucunda sırasıyla (2,95-1,05-0,65-0,1) $\mu\text{g/L}$ As(III)'e düşürülmüştür. As(V) uzaklaştırılmasında borat iyon konsantrasyonunda değişiklik olmaz iken, As(III) uzaklaştırılmasında borat konsantrasyonunda azalma olmuştur. Bir çalışmada FeHT ile As(V) ve As(III) uzaklaştırılmasında bor konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır. pH 9'da 0,1-3 mg/L bor

konsantrasyonları ile 10 g/L adsorbent dozajında 180 dakika çalkalanarak incelenmiştir. Bu çalışmada bor konsantrasyonunun artmasının As(V) ve As(III) adsorpsiyonunu etkilemediği tespit edilmiştir (Türk, 2009). Şekil (3.26b-3.27b)'de yer alan grafiklerde de bu durumun benzer olduğu görülmektedir.



Şekil 3.26. (pH 9, C:1000 $\mu\text{g/L}$ As(V), D: 0,5 g/L, 25°C) K-FeHT ile (a) arsenat uzaklaştırılmasında borat konsantrasyonundaki değişim ve (b) arsenat adsorpsiyonu



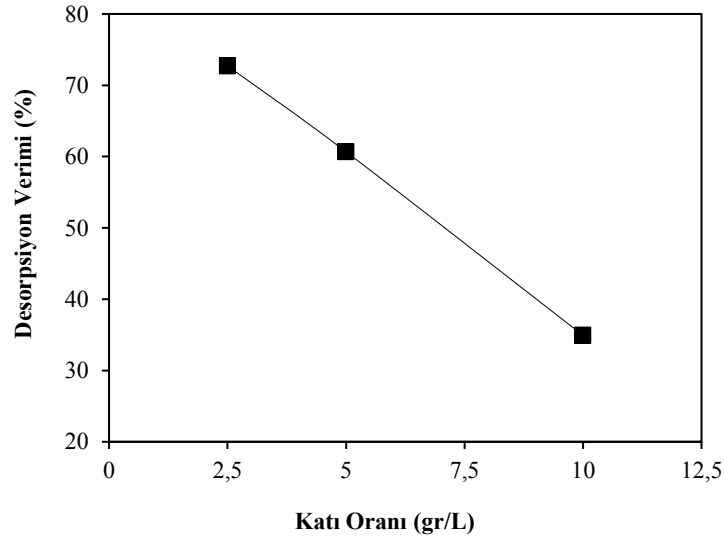
Şekil 3.27. (pH 9, C:1000 µg/L As(III), D: 2 g/L, 25°C) K-FeHT ile (a) arsenit uzaklaştırılmasında borat konsantrasyonundaki değişim ve (b) arsenit adsorpsiyonu

3.3. Desorpsiyon Deneyleri

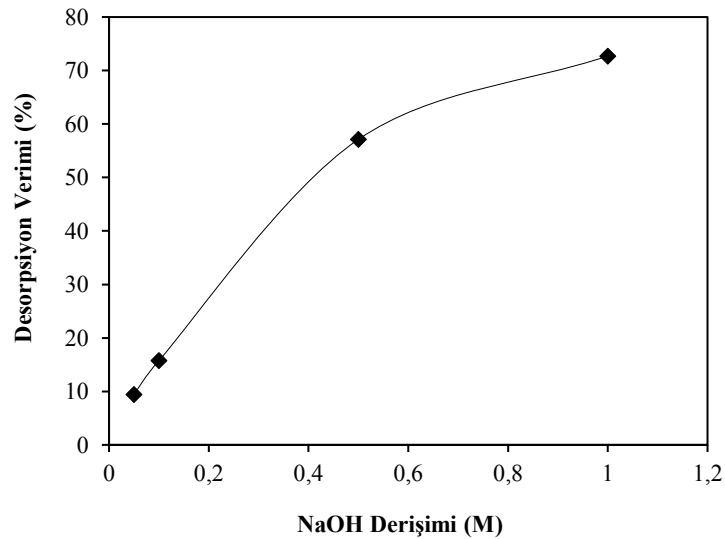
10000 µg/L As(V) içeren çözeltiler pH 9'da, 5 g/L adsorbent (K-FeHT) dozajında 120 dakika çalkalanmıştır. Adsorpsiyon sonrasında arsenik içeriği yasal sınırın (WHO Arsenik standardı <10 µg/L) altına indirilmiştir. 2500 µg/L As(III) içeren çözeltiler ise pH 9'da, 5

g/L adsorbent (K-FeHT) dozajında 120 dakika çalkalanmıştır. Adsorpsiyon sonrasında arsenik içeriği yasal sınırın (WHO Arsenik standardı $<10 \mu\text{g/L}$) altına indirilmiştir.

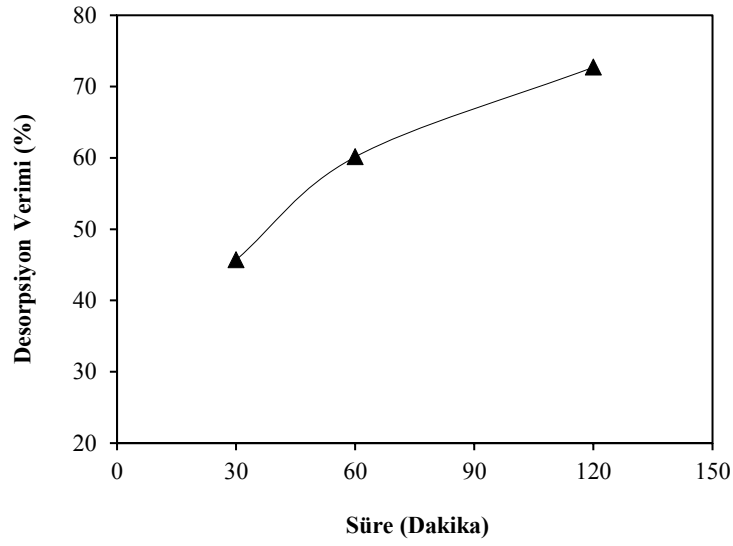
Şekil 3.28’de katı oranına bağlı As(V) desorpsiyon verimleri (%) yer almaktadır. Katı oranı arttıkça As(V) desorpsiyon verimi azalmıştır. Katı oranı 2,5 gr/L olduğunda As(V) desorpsiyon verimi %72,7 olmuştur.



Şekil 3.28. Katı oranının As(V) desorpsiyon verimine etkisi (pH 9, 25°C, 120 dakika, 1 M NaOH)



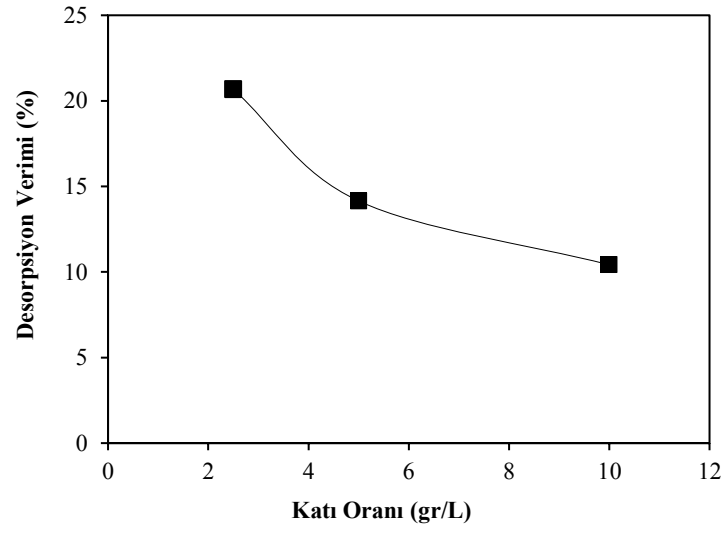
Şekil 3.29. NaOH derişiminin As(V) desorpsiyon verimine etkisi (pH 9, 25°C, 2,5 g/L K-FeHT, 120 dakika)



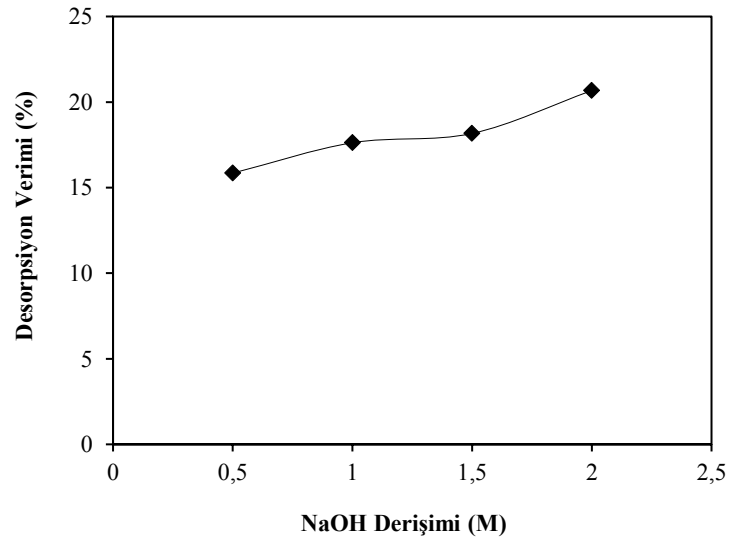
Şekil 3.30. Sürenin As(V) desorpsiyon verimine etkisi (pH 9, 25°C, 2,5 g/L K-FeHT, 1 M NaOH)

Şekil 3.29'daki grafik incelendiğinde NaOH derişimi arttıkça desorpsiyon veriminin arttığı görülmektedir. NaOH derişimi 0,05 M olduğunda As(V) desorpsiyon verimi %9,45 olurken, NaOH derişiminin 1 M olduğunda As(V) desorpsiyon verimi %72,7 olmuştur. Şekil 3.30'daki grafik incelendiğinde ise sürenin artması ile As(V) desorpsiyon veriminin arttığı görülmektedir. As(V) desorpsiyon verimi 30.dakikada %45,7 iken, 120 dakika sonunda %72,7 olmuştur.

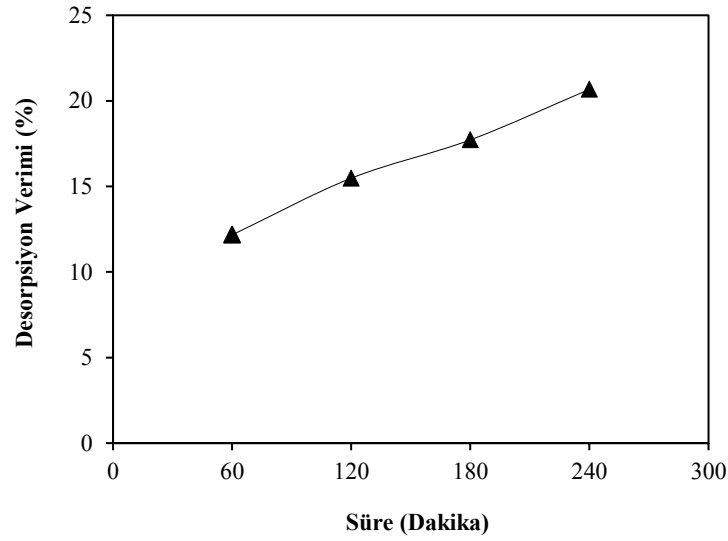
Şekil 3.31'de katı oranına bağlı desorpsiyon verimleri (%) yer almaktadır. Katı oranı arttıkça As(III) desorpsiyon verimi azalmıştır. Katı oranı 2,5 gr/L olduğunda As(III) desorpsiyon verimi %20,7 olmuştur. Şekil 3.32'deki grafik incelendiğinde NaOH derişimi arttıkça As(III) desorpsiyon veriminin arttığı görülmektedir. NaOH derişimi 0,5 M olduğunda As(III) desorpsiyon verimi %15,8 olurken, NaOH derişiminin 2 M olduğunda desorpsiyon verimi %20,7 olmuştur. Şekil 3.33'deki grafik incelendiğinde ise sürenin artması ile desorpsiyon veriminin arttığı görülmektedir. Desorpsiyon verimi 60.dakikada %12,8 iken, 240 dakika sonunda %20,7 olmuştur.



Şekil 3.31. Kati oranının As(III) desorpsiyon verimine etkisi (pH 9, 25°C, 240 dakika, 2 M NaOH)



Şekil 3.32. NaOH derişiminin As(III) desorpsiyon verimine etkisi (pH 9, 25°C, 2,5 g/L K-FeHT, 240 dakika)



Şekil 3.33. Sürenin As(III) desorpsiyon verimine etkisi (pH 9, 25°C, 2,5 g/L K-FeHT, 2 M NaOH)

Jiang vd. (2014), yaptıkları bir çalışmada Fe-Cl-HT kullanarak sulardan As(III) uzaklaştırmayı ve adsorbentin tekrar kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Oda sıcaklığında, 120 dakika sürede, 2 g/L adsorbent dozajında, 400 µg/L başlangıç As(III) konsantrasyonuna sahip çözeltiden, %98 verimle arsenik uzaklaştırmışlardır. Adsorpsiyon sonrası As(III) içeren adsorbenti, oda sıcaklığında, 2g/L katı oranında olacak şekilde %4'lük NaOH ve %2'lik NaCl karışımına ilave etmişler ve 120 dakika çalkalamışlardır. İşlem sonrası %87,5 desorpsiyon verimi elde etmişlerdir.

Bu çalışmada desorpsiyon verimlerinin düşük olmasının nedenleri; deney süresi, NaOH derişimi ve sıcaklık olarak düşünülmektedir. Şekil 3.29 ve Şekil 3.32'deki grafikler incelendiğinde NaOH konsantrasyonu arttıkça verimin arttığı görülmektedir. Ayrıca grafiklerde artan süre ile verimin yükseldiği ve sabitlenmediği görülmektedir.

3.4. Bulgular ve Tartışma Özeti

Tez çalışmasında yüksek yüzey alana sahip poroz bir adsorbentin geliştirilebilmesi için farklı şekillerde FeHT sentezi yapılmıştır. Adsorbentin termal karakteristiği göz önünde bulundurularak optimum kalsinasyon sıcaklığı belirlenmiştir. Kalsine FeHT (K-FeHT)'nin arsenik uzaklaştırma performansı detaylı olarak çalışılmıştır. K-FeHT kullanarak sulardan arsenik uzaklaştırılmasında sülfat, fosfat ve borat gibi farklı iyonların adsorpsiyona olan

etkisi araştırılmıştır. Ayrıca K-FeHT'nin adsorpladığı arsenik iyonlarının desorpsiyonu kesikli deneyler ile çalışılmıştır.

Kalsinasyon deneyleri sonucunda 450°C'de 90 dakikada elde edilen adsorbentin yüzey alanı 172,93 m²/g olarak belirlenmiştir.

K-FeHT yüzeyinde arsenat (As(V)) ve arsenit (As(III)) adsorpsiyonu üzerine pH'ın etkisi incelendiğinde As(V) ve As(III) adsorpsiyon miktarının başlangıç pH değeriyle çok az bir şekilde etkili olduğu görülmüştür. Ancak pH 12 değerinde çözeltilerdeki As(V) ve As(III) miktarları artmıştır. Maksimum adsorpsiyonun pH 9'da olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca K-FeHT'nin p_{Hsyn} değeri 9,2 olarak belirlenmiştir.

K-FeHT ile yapılan dozaj çalışmalarında, dozaj artmasıyla çözeltilerdeki arsenik konsantrasyonu azalmıştır. K-FeHT için As(V) uzaklaştırmada optimum adsorbent dozajı 0,5 g/L olarak seçilmiştir. Fakat K-FeHT için As(III) uzaklaştırmada bu dozaj yeterli olmamaktadır (WHO Arsenik standardı <10 µg/L). As(III) için optimum adsorbent dozajı ise 2 g/L olarak seçilmiştir.

K-FeHT yüzeyinde arsenat (As(V)) ve arsenit (As(III)) adsorpsiyonu üzerine başlangıç As konsantrasyonunun etkisi incelendiğinde 500, 1000, 2000 ve 3000 µg/L başlangıç konsantrasyonlarında As(V) miktarı 10 µg/L altına indirilirken 2 g/L adsorbent dozajı ile As(III) miktarı ise 500, 1000 ve 2000 µg/L için sınır değer (WHO Arsenik standardı <10 µg/L) altına indirilebilmiştir. Buradan K-FeHT adsorbenti için As(V) uzaklaştırmasının daha etkin olduğu görülmektedir.

K-FeHT ile As(V) ve As(III) giderilmesi için farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerle yapılan deneylere ait sonuçlar incelendiğinde Langmuir izotermine uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum adsorpsiyon işleminin mono moleküler bir tabaka oluşarak gerçekleştiği şeklinde yorumlanabilir. Elde edilen R_L değerleri (0,98-0,99) 0<R_L<1 şartını sağladığından As adsorpsiyonu için K-FeHT'nin uygun bir adsorbent olduğu söylenebilir.

Birim K-FeHT başına adsorplanan As(V) ve As(III) derişimi üzerine temas süresi ve başlangıç arsenat ve arsenit etkisi incelendiğinde; As(V) derişimi 500-3000 µg/L olduğunda denge süresi yaklaşık 15 dakika olurken, As(V) derişimi 5000 µg/L olduğunda denge süresi yaklaşık 90 dakika olmuştur. As(III) derişimi 500-3000 µg/L olduğunda denge süresi yaklaşık 15 dakika olurken, As(III) derişimi 5000 µg/L olduğunda denge süresi yaklaşık 30 dakika olmuştur. Yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modeller değerlendirildiğinde yalancı ikinci derece modelinin (R² = 1) daha iyi olduğu gözlemlenmiştir.

K-FeHT ile As(V) ve As(III) uzaklaştırılmasında sülfat, fosfat ve borat gibi farklı iyonların etkisi incelendiğinde sülfat iyonunun As(V) uzaklaştırılmasını olumsuz etkilemediği ancak As(III) uzaklaştırılmasını çok az da olsa olumsuz etkilediği gözlenmiştir. 1000 µg/L As(V) ve 50-125 mg/L sülfat içeren çözeltideki arsenit miktarı 120 dakika sonunda 10 µg/L'nin altında ölçülürken, 1000 µg/L As(III) ve 50-125 mg/L sülfat içeren çözeltideki arsenit miktarı 120 dakika sonunda 10-30 µg/L arasında ölçülmüştür. 1-4 mg/L konsantrasyonundaki fosfat iyonunun ise As(V) ve As(III) adsorpsiyonuna olumsuz bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Sadece 4 mg/L fosfat içeren çözeltide kalan As(III) miktarı 21 µg/L olarak ölçülmüştür. Son olarak borat iyonunun etkisi incelendiğinde bor konsantrasyonu arttıkça As(V) ve As(III) adsorpsiyon özelliklerinin değişmediği görülmüştür.

K-FeHT'nin adsorpladığı arsenik iyonlarının desorpsiyonu kesikli deneyler ile çalışılmıştır. Desorpsiyon veriminin; katı oranının azalması, NaOH konsantrasyonunun ve sürenin artmasıyla arttığı görülmüştür. Adsorbente bulunan As(V), çözeltide 2,5 g/L katı oranında bulunan K-FeHT'den 1 M NaOH kullanarak 120 dakikada %72,7 desorpsiyon verimi ile tekrar kazanılmıştır. Adsorbente bulunan As(III), çözeltide 2,5 g/L katı oranında bulunan K-FeHT'den 2 M NaOH kullanarak 240 dakikada %20,7 desorpsiyon verimi ile tekrar kazanılmıştır.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında birlikte çöktürme sentez yöntemi ile yüksek yüzey alanlı (62-97 m²/g) FeHT üretilmiştir. Ayrıca aynı sentez yönteminin farklı şekillerde uygulanmasının FeHT'nin yüzey alanını etkilediği görülmüştür. Kalsinasyon sıcaklığı ve süresi K-FeHT'nin özgül yüzey alanı değerini etkilemektedir. En uygun kalsinasyon sıcaklığının 450°C ve optimum sürenin 90 dakika olduğu belirlenmiştir. Kalsinasyon işlemi ile yüzey alanı yaklaşık iki kat arttırılmıştır. K-FeHT'nin arsenik uzaklaştırma performansının FeHT'den daha iyi olduğu görülmüştür.

K-FeHT ile yapılan çalışmalarda; başlangıç arsenik konsantrasyonu 1000 µg/L olan arsenikli sulardan %99,5 verim ile arsenik iyonu uzaklaştırılmıştır. Arsenik konsantrasyonu, Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından içme sularında izin verilen maksimum arsenik konsantrasyonunun altına indirilmiştir. Adsorpsiyon dengesi kısa sürmüştür. Sulardan As(V)'in uzaklaştırılması As(III)'e göre daha kolay olmuştur. Arsenit (As(III)) adsorpsiyon performansının arttırılması için As(III), As(V)'e dönüştürülebilir. Böylece adsorbent miktarı ve adsorpsiyon denge süresinin azalabileceği düşünülmektedir. Ayrıca adsorbentin kolon testlerinin yapılarak ticari olarak kullanılabilirliğinin araştırılması gerekmektedir. Sülfat, fosfat, borat gibi iyonlar As(V) adsorpsiyonunu etkilememiştir. As(III) adsorpsiyonunu borat iyonu etkilemezken, sülfat ve fosfat iyonları az da olsa olumsuz etkilemiştir.

Arsenat (As(V)) ve arsenit (As(III)) desorpsiyon verimleri sırasıyla %72,7 ve %20,7'dir. NaOH derişimi, katı oranı, süre ve arsenik türü desorpsiyon verimini etkilemiştir. Desorpsiyon veriminin arttırılmasına yönelik işlem süresi, sıcaklık, desorpsiyon kimyasalının konsantrasyonu ve türü gibi farklı parametrelerin araştırılması gerektiği düşünülmektedir.

5. KAYNAKLAR

- Abdul, K.S.M., Jayasinghe, S.S., Chandana, P.S., Jayasumana, C. ve De Silva, C.S., 2015. Arsenic and human health effects: A review, Environmental Toxicology and Pharmacology, 40, 828-846.
- Akin, İ., Arslan, G., Tor, A., Ersoz, M., Cengeloglu, Y., 2012. Arsenic(V) removal from underground water by magnetic nanoparticles synthesized from waste red mud, Journal of Hazardous Materials, 235-236, 62-68.
- Aredes, S., Klein, B. ve Pawlik, M., 2013. The removal of arsenic from water using natural iron oxide minerals, Journal of Cleaner Production, 60, 71-76.
- Arriagada, D. C. ve Labbé, A. T., 2016. Aluminum and iron doped graphene for adsorption of methylated arsenic pollutants, Applied Surface Science, 386, 84-95.
- Auxilio, A. R., Andrews, P. C., Junk, P. C. ve Spiccia, L., 2009, The adsorption behavior of C.I. Acid Blue 9 onto calcined Mg–Al layered double hydroxides, Dyes and Pigments, 81, 103–112.
- Aydın, Z., 2002. Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi (BRC) Kullanarak Cadde Tozlarında ve Tarım Arazilerinde Bulunan Ağır metallerin Alevli AAS ve Taramalı Elektron Mikroskobu ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- Başbüyük, M. ve Forster, C. F., 2003. An examination of adsorption characteristics of a basic dye (maxilon red bl-n) and live activated sludge system, Process Biochem., 38, 1311-1316.
- Başkan, B., B. ve Pala, A., 2009. İçme sularında arsenik kirliliği: Ülkemiz açısından bir değerlendirme, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 15, 1, 69-79.
- Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G. (Eds.), 2006. Handbook of Clay Science, Development in Clay Science, vol. 1, Elsevier Ltd, UK.
- Beyhan, M., 2003. Atık Çamurlar ve Doğal Malzemeler ile Sulardan Florür İyonu Gideriminin Araştırılması, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Bhaumik, A., Samanta, S. ve Mal, N. K., 2005. Efficient Removal of arsenic from Polluted Gound Water, Journal of Applied Sciences, 4, 467-471.
- Bhuiyan, M. M. R., Lin, S.D. ve Hsiao, T.C., 2014. Effect of calcination on Cu–Zn-loaded hydrotalcite catalysts for C–C bond formation derived from methanol, Catalysis Today, 226, 150–159.

- Boss, C. B., Fredeen, K. J., 2004. Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, Third Edition, Perkin Elmer, USA.
- Bruna, F., Pavlovic, I., Barriga, C., Cornejo, J. ve Ulibarri, M. A., 2006. Adsorption of pesticides carbetamide and metamitron on organohydrotalcite, Applied Clay Science, 33, 116–124.
- Büyüktuncel, S. E. S., 1996. HPLC/GFAAS ve HPLC/HGAAS Yöntemleri ile Jeotermal Su Örneğinde Arsenik Türleştirmesi ve Tayini, Bilim Uzmanlığı Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Cao, Y., Guo, Q., Shu, Z., Zhuang, Y., Yu, Z., Guo, W., Zhang, C., Zhu, M., Zhou, Q. ve Ren, T., 2016. Application of calcined iowaite in arsenic removal from aqueous solution, Applied Clay Science, 126, 313-321.
- Caporale, A. G., Pigna, M., Azam, S. M. G. G., Sommella, A., Rao, M. A. ve Violante, A., 2013. Effect of competing ligands on the sorption/desorption of arsenite on/from Mg–Fe layered double hydroxides (Mg–Fe-LDH), Chemical Engineering Journal, 225, 704-709.
- Caporale, A.G., Pigna, M., Dynes, J.J., Cozzolino, V., Zhu, J. ve Violante, 2011. A. Effect of inorganic and organic ligands on the sorption/desorption of arsenate on/from Al–Mg and Fe–Mg layered Double hydroxides, Journal of Hazardous Materials, 198, 291-298.
- Centi, G. ve Perathoner, S., 2008. Catalysis by layered materials: A review”, Microporous and Mesoporous Materials, 107, 3–15.
- Chammui, Y., Sooksamiti, P., Naksata, W., Thiansem, S. ve Argueropanyo, O., 2014. Removal of arsenic from aqueous solution by adsorption on Leonardite, Chemical Engineering Journal, 240, 202-210.
- Chang, W., Jones, H., Valsami, J. E. ve Garelick, H., 2007. Evaluation of the arsenic(V) removal from water by hydrotalcite-like compounds, 7th UK Chinese Association of Resources and Environment (CARE) Annual General Meeting, Geenwich.
- Chetia, M., Goswamee, L. R., Goswamee, L. R., Banerjee, S., Chatterjee, S., Singh, L., Srivastava, R. B. ve Sarma, H. P., 2012. Arsenic removal from water using calcined Mg–Al layered double hydroxide, Clean Techn. Environ. Policy, 14, 21-27.
- Choong, S.Y., Chuah T.G., Robiah, Y., Koay, F.L. ve Azni, I., 2007. Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview, Desalination, 217, 139-166.
- Choudhary, V.R., Choudhari, R. ve Choudhari, P., 2005. Highly active and reusable catalyst from Fe-Mg-hydrotalcite anionic clay for Friedel–Crafts type benzylation reactions, J. Chem. Sci., 117, 635-639.

- Çiftçi, T. D. ve Henden, E., 2016. Arsenic speciation of waters from Egean region, Turkey by hydride generation: Atomic Absorption Spectrometry, *Bull Environ Contam Toxicol*, 97, 272-278.
- Çiftçi, T. D. ve Henden, E., 2015. Nickel/nickel boride nanoparticles coated resin: A novel adsorbent for arsenic (III) and arsenic (V) removal, *Powder Technology*, 269, 470-480.
- Costa, R.F., Leuteritz, A., Wagenknecht, U., Jehnichen, D., Häußler, L. ve Heinrich, G., 2008. Intercalation of Mg–Al layered double hydroxide by anionic surfactants: Preparation and characterization, *Applied Clay Science*, 38, 153–164.
- Cui, J., Du, Y., Xiao, H., Yi, Q. ve Du, D., 2014. A new process of continuous three-stage co-precipitation of arsenic with ferrous iron and lime, *Hydrometallurgy*, 146, 169-174.
- Das, J., Das, D., Dash, G.P., Das, D.P., Parida, K.M., 2004. Studies on Mg/Fe hydrotalcite-like-compound (HTlc)-II. Removal of chromium (VI) from aqueous medium, *Int. J. Environ. Stud.* 61, 5, 605–616.
- Das, J., Patra, B. S., Baliarsingh, N. ve Parida, K. M., 2006. Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions, *Applied Clay Science*, 32, 252–260.
- Das, J., Patra, B. S., Baliarsingh, N. ve Parida, K. M., 2007. Calcined Mg–Fe–CO₃ LDH as an adsorbent for the removal of selenite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 316, 2, 216-223.
- Do, B., Robinet, S., Pradeau, D., Guyon, F., 2001. Speciation of arsenic and selenium compounds by ion-pair reversed-phase chromatography with electrothermic atomic absorption spectrometry: application of experimental design for chromatographic optimization, *Journal of Chromatography. A*, 918,1, 87-98.
- Doğan, M., Alkan, M. ve Onganer, Y., 2000. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto perlite, *Water, Air and Soil Pollution*, 120, 229–248.
- Dönmez, Z., 2006. Genişletilmiş Freundlich Adsorpsiyon İzoterm Modelinin Zeolitler Üzerinde Uygulaması, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Duan, S., Ma, W., Cheng, Z., Zong, P., Sha, X. ve Meng., F., 2016. Preparation of modified Mg/Al layered double hydroxide in saccharidesystem and its application to remove As(V) from glucose solution, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 490, 250–257.
- Duran, C., 2000. Bazı Eser Elementlerin XAD-2000 Reçinesinde Zenginleştirildikten Sonra AAS İle Analizleri, Doktora Tezi, KTÜ, Fen bilimleri Enstitüsü, Trabzon.

- Dutta, K.P., Pehkonen, S.O., Sharma, K.V. ve Ray, K.A., 2005. Photocatalytic oxidation of arsenic(III): evidence of hydroxyl radicals, Environmental Science Technology, 39, 1827-1834.
- Elhalil, A., Qourzal, S., Mahjoubi, F, Z., Elmoubarki, R., Farnane, M., Tounsadi, H., Sadiq, M., Abdennouri, M. ve Barka, N., 2016. Defluoridation of groundwater by calcined Mg/Al layered double hydroxide, Emerging Contaminants, 2, 42-48.
- Elizalde-Gonzalez, M.P., Mattusch, J., Einicke, W.- D. ve Wennrich, R., 2001. Sorption on natural solids for arsenic removal, Chemical Engineering Journal, 81, 187-195.
- Erdemoğlu, M., 2014. Instrumental analysis methods typically used for characterization of mechanically activated minerals, The Journal of Ore Dressing, 16, 17-23.
- Ersoy, B., 2000. Çeşitli Katyonik Yüzey Aktif Maddelerin Klinoptilolit Üzerine Adsorpsiyon Mekanizmasının İncelenmesi ve Modifiye Klinoptilolit ile Sıvılardaki Non-İyonik Kirleticilerin Uzaklaştırılması, Doktora Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Feistel, U., Otter, P., Kunz, S., Grischek, T. ve Feller, J., 2016. Field tests of a small pilot plant for the removal of arsenic ingroundwater using coagulation and filtering, Journal of Water Process Engineering, 14, 77-85.
- Ferreira, O. P., Alves, O. L., Gouveia, D. X., Souza, A. G., Paiva, J. A. C. ve Filho, J. 2004. M., Thermal decomposition and structural reconstruction effect on Mg–Fe-based hydrotalcite compounds, Journal of Solid State Chemistry, 177, 3058–3069.
- Furman, N.H., 1962. Standard Methods of Chemical Analysis, Volume 1, Sixth Edition, D. Van Nostrand Company, Newyork.
- Genuchten C. M., Addy, S., Peña, J. ve Gadgil, A. J., 2012. Removing arsenic from synthetic groundwater with iron electrocoagulation: an Fe and As K-edge EXAFS study, 46, 2, 986-994.
- Gillman, G. P., 2006. A simple technology for arsenic removal from drinking water using hydrotalcite, Science of the Total Environment, 366, 926–931.
- Goh, K. H., Lim, T. T. ve Dong, Z., 2008. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review, Water Research, 42, 1343-68.
- Gong, X. J., Li, W. G., Zhang, D. Y., Fan, W. B., Zhang, X. R., 2015. Adsorption of arsenic from micro-polluted water by an innovative coal-based mesoporous activated carbon in the presence of co-existing ions, International Biodeterioration & Biodegradation, 102, 256-264.

- Guerin, T., Astruc, A., Astruc, M., 1999. Speciation of arsenic and selenium compounds by HPLC hyphenated to specific detectors: A review of the main separation techniques. Talanta, 50,1, 1-24.
- Guo, L., Ye, P., Wang, J., Fu, F., Wu, Z., 2015. Three-dimensional Fe₃O₄-graphene macroscopic composites for arsenic and arsenate removal, Journal of Hazardous Materials, 298, 28-35.
- Guo, Q., Cao, Y., Zhuang, Y., Yang, Y., Wang, M., Wang, Y., 2017. Effective treatment of arsenic-bearing water by a layered double metal hydroxide: Iowaite, Applied Geochemistry, 77, 206-212.
- Gupta, S.B., Chatterjee, S., Rott, U., Kauffman, H., Bandopadhyay, B., DeGroot, W., Nag, N.K., Carbonell-Barrachina, A.A. ve Mukherjee, S., 2009. A simple chemical free arsenic removal method for community water supply – A case study from West Bengal, India, Environmental Science Technology, 157, 3351-3353.
- Han, B., Runnells, T., Zimbron, J. ve Wickramasinghe, R., 2002. Arsenic removal from drinking water by flocculation and microfiltration, Desalination, 145, 293-298.
- Hassan, H. F., Mohsen, A. M. A. ve Elhadidy, H., 2014. Adsorption of arsenic by activated carbon, calcium alginate and their composite beads, International Journal of Biological Macromolecules, 68, 125-130.
- Hibino, T. ve Ohya, H., 2009. Synthesis of crystalline layered double hydroxides: Precipitation by using urea hydrolysis and subsequent hydrothermal reactions in aqueous solutions, Applied Clay Science, 45, 123-132.
- Hinz, C., 2001. Description of sorption data with isotherm equations, Geoderma, 99, 225-243.
- Höl, A.Ö., 2005. İnorganik Arsenik Deriştirilmesi ve Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- Hong, J., Zhu, Z., Lu, H. ve Qiu, Y., 2014. Synthesis and arsenic adsorption performances of ferric-based layered double hydroxide with α -alanine intercalation, Chemical Engineering Journal, 252, 267–274.
- Hu, C., Chen, Q., Liu, H. ve Qu, J., 2015. Coagulation of methylated arsenic from drinking water: Influence of methyl substitution, Journal of Hazardous Materials, 293, 97-104.
- Hung, D.Q., Nekrassova, O. ve Compton, R.G., 2004. Analytical methods for inorganic arsenic in water: Review, Talanta, 64, 269–277.
- Jiang, J-Q., Ashekuzzaman, S. M., Hargreaves, J. S. J., McFarlane, A. R., Badruzzaman, A. B. M. ve Tarek, M. H., 2014. Removal of arsenic (III) from groundwater applying a reusable Mg-Fe-Cl layered double hydroxide, Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 90, 1160-1166.

- Kanezaki, E., 1998. Effect of atomic ration Mg/Al in layers of Mg and Al layered double hydroxide on thermal stability of hydrotalcite-like layered structure by means of in situ high temperature powdered X-ray diffraction, Mater. Res. Bull. 33, 773–778.
- Keller, J.U. ve Staudt, R., 2005. Gas Adsorption Equilibria Experimental Methods and Adsorptive Isotherms, Springer, New York.
- Khan, A., O'Hare, D., 2002. Intercalation chemistry of layered double hydroxides: Recent developments and applications, J. Mater. Chem., 12, 3191–3198.
- Kiso, Y., Jung, Y.J., Yamada, T., Nagai, M. ve Min, K.S., 2005. Removal properties of arsenic compounds with synthetic hydrotalcite compounds, Water Sci. Technol.: Water Supply, 5, 75–81.
- Korkmaz, E., 2008. Eskişehir Yöresi Sepiyoliti'nin Zeta Potansiyellerinin Tayini, Yüksek Lisans, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Kovanda, F., Kovacsova, E. ve Kolousek, D., 1999. Removal of anions from solution by calcined hydrotalcite and regeneration of used sorbent in repeated calcination-rehydration-anion exchange processes, Collect. Czech. Chem. Commun., 64, 1517-1528.
- Kumar, A. S. K. ve Jiang S. J., 2016. Chitosan-functionalized graphene oxide: A novel adsorbent an efficient adsorption of arsenic from aqueous solution, Journal of Environmental Chemical Engineering, 4, 1698-1713.
- Kundu, S. ve Gupta, A.K., 2006. Investigations on the adsorption efficiency of iron oxide coated cement (IOCC) towards As(V)-kinetics, equilibrium and thermodynamic studies, Colloids and Surfaces, 273, 121–128.
- Kürekci, F.E., 2011. Sulardaki Arseniğin Uygun Ligandlar Kullanılarak Ön Zenginleştirilmesi ve AAS Hidrür Tekniği İle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Leist, M., Casey, R.J. ve Caridi, D., 2000. The management of arsenic wastes: Problems and prospects, Journal of Hazardous Materials, B76, 125-138.
- Li, Y., Wang, J., Luan, Z. ve Liang, Z., 2010. Arsenic removal from aqueous solution using ferrous based red mud sludge, Journal of Hazardous Materials, 177, 131-137.
- Liao, L., Zhao, N. ve Xia, Z., 2012. Hydrothermal synthesis of Mg–Al layered double hydroxides (LDHs) from natural brucite and Al(OH)₃, Materials Research Bulletin, 47, 3897-3901.
- Liu, J., Song, J., Xiao, H., Zhang, L., Qin, Y., Liu, D., Hou, W. ve Du, N., 2014. Synthesis and thermal properties of ZnAl layered double hydroxide by urea hydrolysis, Powder Technology, 253, 41-45.

- Liu, J., Yue, X., Yu, Y. ve Guo Y., 2015. Adsorption of sulfate from natural water on calcined Mg–Fe layered double hydroxides, Desalination and Water Treatment, 56, 274-283.
- Liu, S., Kang, S., Wang, G., Zhou, H., Cai, W., 2015. Micro/nanostructured porous Fe–Ni binary oxide and its enhanced arsenic adsorption performances, Journal of Colloid and Interface Science, 458, 94-102.
- Liu, S., Zhang, F., Chen, J. ve Sun, G., 2011. Arsenic removal from contaminated soil via biovolatilization by genetically engineered bacteria under laboratory conditions, Journal of Environmental Sciences, 23, 1544-1550.
- Liu, Y. T., Wang, M. K., Chen, T. Y., Chiang, P. Y., Huang, P. M. ve Lee, J. F., 2006. Arsenate sorption on lithium/aluminum layered double hydroxide intercalated by chloride and on gibbsite: sorption isotherms envelopes and spectroscopic studies, Environ. Sci. Technol., 40, 7784-7789.
- Lu, H., Zhu, Z., Zhang, H., Zhu, J. ve Qiu, Y., 2015. Simultaneous removal of arsenate and antimonate in simulated and practical water samples by adsorption onto Zn/Fe layered double hydroxide, Chemical Engineering Journal, 276, 365–375.
- Lv, L., He, J., Wei, M., Evans, D. G. ve Duan, X., 2006. Factors influencing the removal of fluoride from aqueous solution by calcined Mg–Al–CO₃ layered double hydroxides, Journal of Hazardous Materials, B133, 119–128.
- Ma, W., Zhao, N., Yang, G., Tian, L. ve Wang, R., 2011. Removal of fluoride ions from aqueous solution by the calcination product of Mg–Al–Fe hydrotalcite-like compound, Desalination, 268, 20–26.
- Mandal, B. ve Suzuki, K., 2002. Arsenic round the world: A review, Talanta, 58, 201-235.
- Mandal, S., Sahu, M. K. ve Patel, R. K., 2013. Adsorption studies of arsenic(III) removal from water by zirconium polyacrylamide hybrid material (ZrPACM-43), Water Resources and Industry, 4, 51–67.
- Manju, G. N. ve Anirudhan, T. S., 2000. Treatment of arsenic(III) containing wastewater by adsorption on hydrotalcite, Indian Journal of Environmental Health, 42, 106-112.
- Martinson, C.A., 2008. Evaluation of Cupric Oxide (CuO) Nanoparticles in the Removal of Arsenic Species from Goundwater across a Wide Range of Natural Conditions, MSc. Thesis, University of Wyoming.
- Minović, T. Z., Gulicovski, J. J., Stoiljković, M. M., Jokić, B, M., Živković, L. S., Matović, B. Z. ve Babić, B. M., 2015. Surface characterization of mesoporous carbon cryogel and its application in arsenic (III) adsorption from aqueous solutions, Microporous and Mesoporous Materials, 201, 271-276.

- Mishra, T. ve Muhato, D. K., 2016. A comparative study on enhanced arsenic(V) and arsenic(III) removal by iron oxide and manganese oxide pillared clays from ground water, Journal of Environmental Chemical Engineering, 4, 1224-1230.
- Mohan, D. ve Pittman, C., 2007. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents- A critical review, Journal of Hazardous Materials, 142, 1-53.
- Mondal, P., Majumder, C. B. ve Mohanty, B., 2006. Laboratory based approaches for arsenic remediation from contaminated water: Recent developments, Journal of Hazardous Materials, 137, 464-479.
- Nalawade, P. ve Hirlekar, R., 2009. Layered Double Hydroxides: A review, Journal of Scientific and Industrial Research, 68, 267-272.
- Nishida, S., Takesoe, S., Yamasaki, Y. ve Nakahira, A., 2004. Attempt of arsenic removal in wasted water by inorganic materials, 14th International Conference on the Properties of Water and Steam, Japan.
- Ociński, D., Sobala, I. J., Mazur, P., Raczyk, J., Balawejder, E. K., 2016. Water treatment residuals containing iron and manganese oxides for arsenic removal from water- Characterization of physicochemical properties and adsorption studies, Chemical Engineering Journal, 294, 210-221.
- Ogawa, M. ve Asai, S., 2000. Hydrothermal synthesis of layered double hydroxide-deoxycholate intercalation compounds, Chem Mater, 12, 3253-3255.
- Orozco, J. A. A., Josue, D. B. J., Hurtado, C. R. ve Mendez, J. R. R., 2014. Influence of iron content, surface area and charge distribution in the arsenic removal by activated carbons, Chemical Engineering Journal, 249, 201–209.
- Paikaray, S., Hendry, M. J. ve Dughan, J. E., 2013. Controls on arsenate, molybdate, and selenate uptake by hydrotalcite-like layered double hydroxides, Chemical Geology, 345, 130-138.
- Pajany, Y. M., Hurel, C., Marmier, N. ve Roméo, M., 2009. Arsenic adsorption onto hematite and goethite, C. R. Chimie, 12, 876-881.
- Pallier, V., Cathalifaud, G. F., Serpaud, B. ve Bollinger, J.C., 2010. Effect of organic matter on arsenic removal during coagulation/flocculation treatment, Journal of Colloid and Interface Science, 342, 26-32.
- Palmer, S. J., Frost, R. L. ve Nguyen, T., 2008. Hydrotalcites and their role in coordination of anions in Bayer liquors: Anion binding in layered double hydroxides, Coordination Chemistry Reviews, 253, 250–267.
- Park, J. H., Han, Y. S. ve Ahn, J. S., 2016. Comparison of arsenic co-precipitation and adsorption by iron minerals and the mechanism of arsenic natural attenuation in a mine stream, Water Research, 106, 295-303.

- Pavan, P. C., Crepaldi, E. L., Gomes, G. d. A. ve Valim J. B., 1999. Adsorption of sodium dodecylsulfate on a hydrotalcite-like compound. Effect of temperature, pH and ionic strength, Physicochemical and Engineering Aspects, 154, 399–410.
- Pecenyuk, S. I. 1999., The use of the pH at the point of zero charge for characterizing the properties of oxide hydroxides, Russian Chemical Bulletin, 48, 1017-1023.
- Peng, B., Song, T., Wang, T., Chai, L., Yang, W., Li, X., Li, C. ve Wang, H., 2016. Facile synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Cu}(\text{OH})_2$ composites and their arsenic adsorption application, Chemical Engineering Journal, 299, 15-22.
- Raghavan, D., Abayomi, B., Harewood, M., Abudu, S., Williams, E. ve Butcher, R., 2006. Synthesis and characterization of layered double hydroxides/naftion composites for fuel cell application, MRS Proceedings, 0977 FF, 12-17.
- Ren, X., Zhang, Z., Luo, H., Hu, B., Dang, Z., Yang, C. ve Li, L., 2014. Adsorption of arsenic on modified montmorillonite, Applied Clay Science, 97–98, 17-23.
- RG 25730, İnsani tüketim amaçlı sular hakkında yönetmelik, T.C. Sağlık Bakanlığı, 17 Şubat 2005 tarih ve 25730 sayılı Resmi Gazete, Ankara.
- Rodriguez, A. V. V. ve Mendez, J. R. R., 2013. Arsenic removal by modified activated carbons with iron hydro(oxide) nanoparticles, Journal of Environmental Management, 114, 225-231.
- Romero-Schmidt, H., Naranjo-Pulido, A., Mendez-Rodriguez, L., Acosta-Vargas, B. ve Ortega-Rubio, A., 2001. Environmental health risks by arsenic consumption in water wells in the Cape region, Mexico, Transaction on Biomedicine and Health, 5, 131-138.
- Salameh, Y., Albadarin, A. B., Allen, S., Walker, G. ve Ahmad, M. N. M., 2015. Arsenic (III, V) adsorption onto charred dolomite: Charring optimization and batch studies, Chemical Engineering Journal, 259, 663-671.
- Salazar, H., Pereira, J. N., Correia, D. M., Cardoso, V. F., Gonçalves, R., Martins, P. M., Ferdov, S., Martins, M. D., Botelho, G. ve Méndez S.L., 2016. Poly (vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) / bayerite composite membranes for efficient arsenic removal from water, Materials Chemistry and Physics, 183, 430-438.
- Santra, D. ve Sarkar, M., 2016. Optimization of process variables and mechanism of arsenic (V) adsorption onto cellulose nanocomposite, Journal of Molecular Liquids, 224, 290-302.
- Santra, S., Samal, A., Bhattacharya, P., Banerjee, S., Biswas, A. ve Majumdar, J., 2013. Arsenic in foodchain and community health risk: a study in Gangetic West Bengal, Procedia Environmental Sciences 18, 2–13.

- Seida, Y. ve Nakano, Y., 2000. Removal of humic substances by layered double hydroxide containing iron, Water Research, 34, 1487-1494.
- Seron, A. ve Delorme, F., 2008. Synthesis of layered double hydroxides (LDHs) with varying pH A valuable contribution to the study of Mg/Al LDH formation mechanism, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 69, 1088–1090.
- Shahrivari, Z., 2005. Removal of Trace Levels of Arsenic and Selenium from Aqueous Solutions by Calcined and Uncalcined Layered Double Hydroxide (LDH), MSc. Thesis, University of Southern California, California.
- Shraim, M.A., 2014. Rice is a potential dietary source of not only arsenic but also other toxic elements like lead and chromium, Arabian Journal of Chemistry, <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.02.004>.
- Sigdel, A., Park, J., Kwak, H. ve Park, P. K., 2016. Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption onto hydrous iron oxide-impregnated alginate beads, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 35, 277-286.
- Singh T. S. ve Pant, K. K., 2004. Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As(III) on activated alumina, Sep. Purif. Technol., 36, 139–147.
- Singh, R., Singh, S., Parihar, P., Singh, V. ve Prasad, S., 2015. Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review, Ecotoxicology and Environmental Safety, 112, 247-270.
- Smedley, P. L. ve Kinniburgh D.G., 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters, Applied Geochemistry, 17, 517-568.
- Spehr, M. N., Al-Musawi, T. J., Ghahramani, E., Kazemian, H. ve Zarrabi, M., 2016. Adsorption performance of magnesium/aluminum layered double hydroxide nanoparticles for metronidazole from aqueous solution, Arabian Journal of Chemistry, 9, 1-13.
- Srivastava, P. K., Vaish, A., Dwivedi, S., Chakrabarty, D., Singh, N. ve Tripathi R. D., 2011. Biological removal of arsenic pollution by soil fungi, Science of the Total Environment, 409, 2430-2442.
- Szekeres, M., Szechenyi, A., Stepan, K., Haraszti, T. ve Dekany, I., 2005. Layer-by-layer self-assembly preparation of layered double hydroxide/polyelectrolyte nanofilms monitored by surface plasmon resonance spectroscopy, Colloid Polym Sci., 283, 937–945.
- Tangahu, B., Abdullah, S., Basri, H., Idris, M., Anuar, N. ve Mukhlisin, M., 2011. A Review on Heavy Metals (As, Pb, and Hg) Uptake by Plants through Phytoremediation, International Journal of Chemical Engineering, <http://dx.doi.org/10.1155/2011/939161>.
- Tekin, N., Kadıncı, E., Demirbaş, Ö., Alkan, M. ve Kara, A. 2006. Adsorption of polyvinylimidazole onto kaolinite, Journal of Colloid and Interface Science, 296, 472-479.

- Terlecka, E., 2005. Arsenic speciation analysis in water samples: A review of the hyphenated techniques. Environmental Monitoring and Assessment, 107 1-3, 259-284.
- TS 266, 1984. İçme Suları, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- Türk, T. ve Alp, İ., 2014. Arsenic removal from aqueous solutions with Fe-hydroxalcite supported magnetite nanoparticle, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 20, 732-738.
- Türk, T. ve Alp, İ., 2012. Borlu sulardan arsenik uzaklaştırılmasında mg-fe- hidrotalsit (FeHT) kullanımı, Ekoloji 21, 84, 98-106.
- Türk, T. ve Alp, İ., 2010. Mg-Fe-Hidrotalsit (FeHT) kullanarak sudan As(III) adsorpsiyonu, Ekoloji 19, 74, 77 -88.
- Türk, T., Alp, I. ve Deveci, H., 2010a. Adsorption of As(V) from water using nanomagnetite, J. Environ. Eng., 136, 399–404.
- Türk, T., Alp, İ. ve Deveci, H., 2009. Adsorption of As(V) from water using Mg–Fe-based hydroxalcite (FeHT), Journal of Hazardous Materials, 171, 665–670.
- Türk, T., Alp, I. ve Deveci, H., 2010b. Adsorptive removal of arsenite from water using nanomagnetite, Desalination and Water Treatment, 24, 302-307.
- Türk, T., 2009. Manyetit Çekirdekli Fe-Hidrotalsit İle Sulardan Arsenik Giderimi, Doktora Tezi, KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Türkmen, A., 2003. İskenderun Körfezi'nde Deniz Suyu, Askıdaki Katı Madde, Sediment ve Dikenli Taş İstiridyesi'nde (Spondylus Spinosus Schreibers, 1793) Oluşan Ağır Metal Birikimi Üzerine Araştırma, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- United States Environmental Protection Agency (EPA), 2003. Arsenic Treatment Technology Evaluation Handbook for Small Systems, EPA 816-R-03-014, p. 16.
- Urbano, B. F, Rivas, B. L., Martinez, F. ve Alexandrotos, S. D., 2012. Water-insoluble polymer–clay nanocomposite ion exchange resin based on N-methyl-D-glucamine ligand groups for arsenic removal, Reactive & Functional Polymers, 72, 642-649.
- URL-1, <http://www.ptable.com>, 19 Mayıs 2016.
- URL-2, <http://www.kimyakulubu.com/arsenik-as/>, 19 Mayıs 2016.
- URL3, http://www.perkinelmer.com/labsolutions/resources/docs/APP_PinAAcleToxicMetalsinWater byHG-CVAA.pdf, 23 Eylül 2016.
- URL-4, <http://merlab.metu.edu.tr/enduktif-eslesmis-plazma-kutle-spektrometresi>, 28 Eyl. 2016

- URL-5, www.geocities.com/mecakmak/files/adsor.pdf, Adsorpsiyon Teorisi, 22 Kasım 2016.
- URL-6, www.epa.gov/ogwdw/arsenic/pdfs/handbook_arsenic_treatment-tech.pdf, Arsenic Treatment Technology Evaluation Handbook for Small Systems, 22 Kasım 2016.
- Vasireddy, D., 2005. Arsenic Adsorption onto Iron-Chitosan Composite from Drinking Water, MSc. Thesis, University of Missouri, Columbia.
- Violante, A., Pucci, M., Cozzolino, V., Zhu, J. ve Pigna, M., 2009. Sorption/desorption of arsenate on/from Mg–Al layered double hydroxides: Influence of phosphate, Journal of Colloid and Interface Science, 333, 63–70.
- Wang, G-A., Wang, C-C. ve Chen, C-Y., 2005. Preparation and characterization of layered double hydroxides – PMMA nanocomposites by solution polymerization, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 15, 239-251.
- World Health Organisation (WHO), 1993. Guidelines for Drinking Water Quality.
- Yang, L., Dadwhal, M., Shahrivari, Z., Ostwal, M., Liu, P. K. T., Sahimi, M. ve Tsotsis, T. T., 2006. Adsorption of arsenic on layered double hydroxides: Effect of the particle size, Ind. Eng. Chem. Res., 45, 4742-4751.
- Yang, L., Shahrivari, Z., Liu, P. K. T., Sahimi, M. ve Tsotsis, T. T., 2005. Removal of trace levels of arsenic and selenium from aqueous solutions by calcined and uncalcined layered double hydroxides (LDH), Ind. Eng. Chem. Res., 44, 6804-6815.
- Yang, S., Wu, Y., Aierken, A., Zhang, M., Fang, P., Fan, Y. ve Ming, Z., 2016. Mono/competitive adsorption of Arsenic(III) and Nickel(II) using modified green tea waste, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 60, 213-221.
- Yang, Y., Gao, N., Chu, W., Zhang, Y. ve Ma, Y., 2012. Adsorption of perchlorate from aqueous solution by the calcination product of Mg/(Al–Fe) hydrotalcite-like compounds, Journal of Hazardous Materials, 209– 210, 318– 325.
- Yang, Z., Mo, Z. ve Niu, X., 2015a. Perchlorate uptake from aqueous solutions by calcined Mg-Al layered double hydroxides, Separation Science and Technology, 50, 99–109.
- Yang, Z., Zhang, L., Xu, P., Zhang, X., Niu, X. ve Zhou, S., 2015b. The adsorption of nitrate from aqueous solution onto calcined Mg/Fe hydrotalcite, Desalination and Water Treatment, 54, 3400–3411.
- Yazdani, M., Tuutijärvi, T., Bhatnagar, A. ve Vahala, R., 2016. Adsorptive removal of arsenic(V) from aqueous phase by feldspars: Kinetics, mechanism, and thermodynamic aspects of adsorption, Journal of Molecular Liquids, 214, 149-156.

- Yi, H., Zhao, S., Tang, X., Ning, P., Wang, H. ve He, D., 2011. Influence of calcination temperature on the hydrolysis of carbonyl sulfide over hydrotalcite-derived Zn–Ni–Al catalyst, Catalysis Communications, 12, 1492–1495.
- Yıldız, N., 2004. Süperkritik Akışkan Ortamında Adsorbantların Rejenerasyonu, Bilimsel Araştırma Projesi Kesin Raporu, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Yılmaz, N., 2007. Doğal Kil Minerali Bentonit ile Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- Yoshiada, M., Koilraj, P., Qiu, X., Hirajima, T. ve Sasaki, K., 2015. Sorption of arsenate on MgAl and MgFe layered double hydroxides derived from calcined dolomite, Journal of Environmental Chemical Engineering, 3, 1614-1621.
- Zhang, D., Jia, Y., Ma, J. ve Li, Z., 2011. Removal of arsenic from water by Friedel's salt (FS: $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$), Journal of Hazardous Materials, 195, 398-404.
- Zhang, W., Singh, P., Paling, E. ve Delides, S., 2004. Arsenic removal from contaminated water by natural iron ores, Minerals Engineering, 17, 517-524.
- Zhou, C.Y., Wong, M.K., Koh, L.L. ve Wee, Y.C., 1997. Evaluation of high-pressure microwave digestion methods for hydride generation atomic absorptionspectrometric determination of total selenium and arsenic in sediment, Mikrochim. Acta, 127, 77-83.
- Zou, L., 2007. Arsenic Removal from Industrial Wastewater by Photo-oxidation, MSc Thesis, Carleton University, Ottawa-Carleton Institute for Civil and Environmental Engineering Ottawa, Ontario, Canada.

ÖZGEÇMİŞ

Taha BOYRAZ, 1991 yılında Amasya'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Mehmet Varinli İlköğretim Okulu'nda, lise öğrenimini ise Şehit Metehan Atmaca Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2009 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü'nü kazandı. Lisans Eğitimi sırasında Yurt Madenciliğini Geliştirme Vakfı (YMGV) tarafından verilen üstün başarılı öğrenci bursunu üç kez almaya hak kazandı. 2014 yılında yüksek onur ödülü ve bölüm birinciliği derecesiyle mezun oldu. 2015 yılında KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı. 2015-2017 yılları arasında 'Kalsine Fe-Hidrotalsit (K-FeHT) Kullanarak Sulardan Arseniğin Giderilmesi' başlıklı TÜBİTAK projesinde bursiyer olarak görev aldı. Halen yüksek lisans eğitimine devam etmekte olup iyi derecede İngilizce bilmektedir.