

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DEMİR OKSİTLER İLE İÇME SULARINDAN ARSENİK GİDERİMİ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Mehmet Efe ÇAKIROĞLU**

Anabilim Dalı : Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Programı : Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği

EYLÜL 2009

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DEMİR OKSİTLER İLE İÇME SULARINDAN ARSENİK GİDERİMİ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Mehmet Efe ÇAKIROĞLU
(506071213)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 04 Eylül 2009

Tezin Savunulduğu Tarih : 07 Eylül 2009

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Servet TİMUR (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Cüneyt ARSLAN (İTÜ)
Doç. Dr. Gökhan ORHAN (İÜ)**

EYLÜL 2009

ÖNSÖZ

Yaşamım boyunca desteklerini esirgemeyen, karşılaştığım her türlü zorlukta bana yardımcı olan ve fikirlerini benim ile paylaşan anneme ve babama sonsuz saygı ve sevgilerimi sunarım.

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca bilgisini, tecrübesini ve sevgisini bizimle paylaşan, bana mesleğimi sevdiren, her türlü sıkıntımızda dahi bizi sabırla dinleyen saygı değer hocam Prof. Dr. Servet TİMUR' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yoğun çalışma temposunda dahi güler yüzlerini eksik etmeyen, takıldığımız noktalarda yardımlarını esirgemeyen Ar. Gör. Özgenur KAHVECİOĞLU'na ve Ar. Gör. Selim ERTÜRK' e teşekkür ederim.

Okulda beraber geçirdiğimiz dakikalardan keyif aldığım, beraber birçok anıyı paylaştığım arkadaşlarım Pınar SUMER'e, Zeynep ALBARAZ'a, Övgü GENCER'e, Ar. Gör. İkbâl IŞIK'a, Osman Cihan DEMİRHAN'a, Fikret AYNİBAL'a, Ayşe AYPAR' a, Yasin KILIÇ'a ve Selda ÖZKAN'a teşekkür ederim.

Metalleri ve Malzeme Mühendisliğini bana tanıtan, eğitimim süresince bana destek olan, bilgilerini ve tecrübelerini paylaşmaktan çekinmeyen, bunların yanı sıra bana ağabey gibi yaklaşan Yük. Met. Müh. Burak AKSOYLU'ya teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca kimyasal analizlerimde yardımcı olan Kimya Mühendisi İnci KOL' a ve Yüksek Kimyager Hakan MORCALI' ya teşekkür ederim.

Eğitimim süresince sahip oldukları bilgi ve deneyimlerini bizimle paylaşan İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nün değerli öğretim üyeleri ve araştırma görevlilerine teşekkürü bir borç bilirim.

Eylül 2009

Mehmet Efe ÇAKIROĞLU
Metalurji ve Malzeme Müh.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
KISALTMALAR	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
SEMBOL LİSTESİ.....	xv
ÖZET	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. SULARDAKİ ARSENİK	5
2.1 Arsenik Kimyası.....	5
2.2 Arsenik Kaynakları	7
2.2.1 Doğal kaynaklar	7
2.2.2 Antropojenik kaynaklar.....	8
2.3 Arsenik ve İnsan Sağlığına Etkileri.....	9
2.4 İçme Suyu Standartları	11
2.5 Türkiye’de Arsenik Sorunu.....	12
3. ARSENİK BERTARAF YÖNTEMLERİ.....	17
3.1 Koagülasyon/Filtrasyon	17
3.2 Membran Teknolojileri	18
3.3 İyon Değişimi.....	19
3.4 Adsorpsiyon	19
3.4.1 Adsorpsiyonu etkileyen etmenler.....	20
3.4.2 Adsorpsiyon kinetiği	21
4. DEMİR OKSİT HAKKINDA TEMEL BİLGİLER	23
4.1 Demir Oksitlerin Temel Özellikleri	23
4.1.1 Götit (α -FeOOH).....	24
4.1.2 Akagenit (β - FeOOH)	25
4.1.3 Hematit (α -Fe ₂ O ₃)	26
4.2 Demir Oksidin Adsorplayıcı Olarak Kullanımı	27
4.3 Arseniğin Demir Oksit Üzerine Adsorpsiyonu	27
5. GÜNÜMÜZDE UYGULANAN ARSENİK ARITMA SİSTEMLERİ	29
5.1 Merkezi Sistemler	29
5.2 Evsel Sistemler.....	30
6. KONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR	33
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	37
7.1 Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar	37
7.2 Deneylerin Yapılışı	38
7.2.1 Adsorbanların üretimi	38
7.2.2 Adsorpsiyon deneyleri	41
8. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER	43
8.1 Silikat Katkılı Akagenit (β - FeOOH) Oluşturma Deneyleri	43
8.2 Adsorpsiyon Deneyleri.....	47
8.2.1 Kolon sistemi	48

8.2.1.1 Hematitin adsorban olarak kullanımı	48
8.2.1.2 Silikat katkılı β - FeOOH' ın adsorban olarak kullanımı	49
8.2.1.3 Silikat katkısız β - FeOOH' ın adsorban olarak kullanımı	54
8.2.2 Sabit yatak sistemi	55
8.2.2.1 Hematitin adsorban olarak kullanımı	55
8.2.2.2 Silikat katkılı β - FeOOH' ın adsorban olarak kullanımı	55
8.2.2.3 Silikat katkısız β - FeOOH' ın adsorban olarak kullanımı	59
8.2.3 β - FeOOH yapılarının bertaraf verimine etkilerinin karşılaştırılması	60
9. GENEL SONUÇLAR.....	63
KAYNAKLAR.....	67
ÖZGEÇMİŞ	73

KISALTMALAR

WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
AB	: Avrupa Birliği
TSE	: Türk Standartları Enstitüsü
GEH	: Granüler Demir Hidroksit
MSMA	: Monosodyum Metanarsonat
DSMA	: Disodyum Metanarsonat
ATP	: Adenozin trifosfat
XRD	: X-Işımları Difraksiyonu
TCCA	: Trikloroisosiyanurik Asit

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1: Türkiye’de içme sularında arsenik kirliliği bulunan iller [3]	2
Çizelge 2.1: 1993 WHO, 1998 AB, 2005 TSE 266 Standartlarının karşılaştırılması [17, 18, 19].....	12
Çizelge 2.2: 81 ilin sularındaki arsenik konsantrasyonu (2007) [3].....	14
Çizelge 2.3: 2007 ve 2008 yıllarında içme ve kullanma sularında arsenik konsantrasyonu 10µg/L nin üzerine çıkan iller [3]	15
Çizelge 4.1: Atmosferik Koşullarda Stabil Demir Oksitler [44, 45]	24
Çizelge 8.1: Her döngü sonunda çözelti içinde arsenik azalmasının % değişimi	49
Çizelge 8.2: Her döngü sonunda çözelti içinde arsenik azalmasının % değişimi	50
Çizelge 8.3: Her döngü sonunda çözelti içinde arsenik azalmasının % değişimi	50
Çizelge 8.4: Her döngü sonunda çözelti içinde arsenik azalmasının % değişimi	51
Çizelge 8.5: Her döngü sonunda çözelti içinde arsenik azalmasının % değişimi	52
Çizelge 8.6: Her döngü sonunda çözelti içinde arsenik azalmasının % değişimi	53
Çizelge 8.7: Her döngü sonunda çözelti içinde arsenik azalmasının % değişimi	55
Çizelge 8.8: 24 saatlik periyotlar sonunda çözelti içindeki arsenik azalmasının % değişimi	56
Çizelge 8.9: 24 saatlik periyotlar sonunda çözelti içindeki arsenik azalmasının % değişimi	56
Çizelge 8.10: 24 saatlik periyotlar sonunda çözelti içindeki arsenik azalmasının % değişimi	57
Çizelge 8.11: 24 saatlik periyotlar sonunda çözelti içindeki arsenik azalmasının % değişimi	57
Çizelge 8.12: 24 saatlik periyotlar sonunda çözelti içindeki arsenik azalmasının % değişimi	58
Çizelge 8.13: 24 saatlik periyotlar sonunda çözelti içindeki arsenik azalmasının % değişimi	59

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Sularında arsenik bulunan ülkeler. Sol taraftaki sayılar suda bulunan en yüksek miktardaki arsenik konsantrasyonunu (mg/L), sağ tarafta bulunan sayılar ise etkilenen insan sayısını belirtmektedir [2].....	1
Şekil 2.1: As – O ₂ – H ₂ O Sisteminde arsenik için Eh-pH diyagramı [4]	6
Şekil 2.2: Arsenit ve Arsenat türlerinin pH a bağlı çözeltide oransal değişimi [4].....	6
Şekil 2.3: Doğadaki arsenik döngüsü [6].....	7
Şekil 2.4: Enzim sistemindeki arseniğin neden olduğu reaksiyonlar [9]	10
Şekil 2.5: Sudaki arsenik kirliliğine bağlı olarak çeşitli kanser türlerine göre insanların ölüm oranı grafiği [14]	10
Şekil 2.6: İzmir'in su şebekesindeki arsenik konsantrasyonları [3]	13
Şekil 4.1: Global açıdan demir oksitlerin birbirleri ile etkileşimi [44]	23
Şekil 4.2: Götitin (α -FeOOH) yapısal modeli [64].....	25
Şekil 4.3: Akagenitin (β - FeOOH) yapısal modeli [44]	25
Şekil 4.4: Hematitin (α -Fe ₂ O ₃) yapısal modeli [65]	26
Şekil 4.5: Bilinen yaygın demir oksitlerin temel oluşum ve dönüşüm mekanizmaları [44]	26
Şekil 4.6: As (V)' in demir oksitlerle yaptığı bağ yapısı [50]	27
Şekil 4.7: Arsenatın As(V)' in götit üzerinde adsorplanması [46]	28
Şekil 4.8: As (III)' ün demir oksitlerle yaptığı bağ yapısı [50]	28
Şekil 5.1: Koagülasyon esaslı içme suyu arıtma sistemi [54]	29
Şekil 5.2: Havalandırma sistemli içme suyu arıtma sistemi [52]	30
Şekil 5.3: Evde uygulanabilir 2 kovalı içme suyu arıtma sistemi [53].....	31
Şekil 5.4: Evde uygulanabilir 3 sürühili içme suyu arıtma sistemi [53].....	32
Şekil 6.1: As (III) gideriminde pH etkisi [56]	33
Şekil 6.2: Temas süresinin As(III) adsorpsiyon verimine etkisi [56].....	34
Şekil 6.3: pH değerinin adsorpsiyona etkisi [59]	35
Şekil 7.1: Demir için Eh – pH diyagramı [42]	40
Şekil 7.2: Çöktürme deneyleri için kullanılan deney düzeneği	41
Şekil 7.3: Adsorpsiyon deney düzeneği. (a) kolon sistemi, (b) kullanılan peletler, (c) sabit yatak sistemi deney düzeneği	42
Şekil 7.4: (a) As (III) ün As (V) e yükseltgenmesi için sisteme hava verilmesi, (b) kullanılan silikat katkılı akagenit peletler, (c) sabit yatak sistemi	42
Şekil 8.1: Üretilen β – FeOOH tozları (a) silikat katkılı β – FeOOH (b) silikat katkısız β – FeOOH	43
Şekil 8.2: Üretilen demir hidroksit yapılarına ait XRD pikleri ve Demir Silikat Hidroksit ve β – FeOOH standart pikleri.....	44
Şekil 8.3: Yıkama işlemi yapılmadan elde edilen tozların XRD pikleri ve NaCl, Demir Silikat Hidroksit ve β – FeOOH standart pikleri	45
Şekil 8.4: Çöktürme sırasında eklenen silikat NaOH karışımına karşılık çözeltinin pH değişimini gösteren grafik.....	45

Şekil 8.5: Çözelti pH değişimine bağlı olarak FeOOH sentezlenmesinde gözlemlenen değişimler (a) pH 1 – 2 arasında, (b) pH 2 – 4 arasında, (c) pH 4 – 6 arasında.....	46
Şekil 8.6: Hematit kullanılarak gerçekleştirilen kolon sistemi ile bertaraf çalışmaları yapılan çözeltideki As miktarının döngü sayısına göre değişimi (25 °C, 4 döngü, pH 5,8, 25 g Hematit, 1 litre As (III) çözeltisi).....	48
Şekil 8.7: Silikat katkılı demir hidroksit ham peletleri kullanılarak gerçekleştirilen kolon sistemi ile yapılan bertaraf çalışmaları yapılan çözeltideki arsenik miktarının döngü sayısına göre değişimi (25 °C, 4 döngü, pH 5,8, 20 gram silikat katkılı β - FeOOH, 1 litre As (III) çözeltisi).....	49
Şekil 8.8: Silikat katkılı demir hidroksit ham peletleri ile yapılan kolon sistemi deneylerindeki arsenik türlerinin adsorpsiyon sırasında gösterdiği farklılıklar.....	50
Şekil 8.9: Silikat katkılı demir hidroksit kurutulmuş peletleri kullanılarak gerçekleştirilen kolon sistemi ile yapılan bertaraf çalışmaları yapılan çözeltideki arsenik konsantrasyonunun döngü sayısına göre değişimi (25 °C, 4 döngü, pH 5,8, 20 gram silikat katkılı β - FeOOH, 1 litre As (III) çözeltisi)	51
Şekil 8.10: Silikat katkılı demir hidroksit ham peletleri ile yapılan kolon sistemi deneylerindeki arsenik türlerinin adsorpsiyon sırasında gösterdiği farklılıklar	52
Şekil 8.11: Silikat katkılı demir hidroksit tozları kullanılarak gerçekleştirilen kolon sistemi ile yapılan bertaraf çalışmaları yapılan çözeltideki arsenik konsantrasyonunun döngü sayısına göre değişimi (25 °C, 4 döngü, pH 5,8, 20 gram silikat katkılı β - FeOOH tozu, 1 litre As (III) çözeltisi)....	53
Şekil 8.12: Silikat katkılı demir hidroksit tozları ile yapılan kolon sistemi deneylerindeki arsenik türlerinin adsorpsiyon sırasında gösterdiği farklılıklar	53
Şekil 8.13: Silikat katkısız demir hidroksit tozları kullanılarak gerçekleştirilen kolon sistemi ile bertaraf çalışmaları yapılan çözeltideki arsenik konsantrasyonunun döngü sayısına göre değişimi(25 °C, 4 döngü, pH 5,8, 20 gram silikat katkısız β - FeOOH tozu, 1 litre As (III) çözeltisi).....	54
Şekil 8.14: Hematit kullanılarak gerçekleştirilen sabit yatak sistemi ile bertaraf çalışmaları yapılan çözeltideki As konsantrasyonunun zamana göre değişimi (25 °C, pH 5,8, 25 g Hematit peletleri, 1 litre As (III) çözeltisi)	55
Şekil 8.15: Silikat katkılı demir hidroksit ham peletleri kullanılarak gerçekleştirilen sabit yatak sistemi ile bertaraf çalışmaları yapılan çözeltideki arsenik konsantrasyonunun zamana göre değişimi (25 °C, pH 5,8, 18.80 gram silikat katkılı β - FeOOH peletleri, 1 litre As (III) çözeltisi).....	56
Şekil 8.16: Silikat katkılı demir hidroksit ham peletler ile yapılan dinelndirme sistemi deneylerindeki arsenik türlerinin adsorpsiyon sırasında gösterdiği farklılıklar	57
Şekil 8.17: Silikat katkılı demir hidroksit kurutulmuş peletler ile yapılan sabit yatak sistemi deneylerindeki arsenik türlerinin adsorpsiyon sırasında gösterdiği farklılıklar	58
Şekil 8.18: Silikat katkılı demir hidroksit tozları kullanılarak gerçekleştirilen sabit yatak sistemi ile yapılan bertaraf çalışmaları yapılan çözeltideki arsenik konsantrasyonunun zamana göre değişimi (25 °C, pH 5,8, 18.80 gram silikat katkılı β - FeOOH tozu, 1 litre As (III) çözeltisi).....	58

Şekil 8.19: Silikat katkılı demir hidroksit tozları ile yapılan sabit yatak sistemi deneylerindeki arsenik türlerinin adsorpsiyon sırasında gösterdiği farklılıklar.....	59
Şekil 8.20: Silikat katkısız demir hidroksit tozları kullanılarak gerçekleştirilen sabit yatak sistemi ile bertaraf çalışmaları yapılan çözeltideki arsenik konsantrasyonunun zamana göre değişimi (25 °C, 4 döngü, pH 5.8, 20 gram silikat katkısız β - FeOOH tozu, 1 litre As (III) çözeltisi)	60
Şekil 8.21: Silikat katkılı demir hidroksit tozları ile yapılan sabit yatak sistemi deneylerindeki arsenik türlerinin adsorpsiyon sırasında gösterdiği farklılıklar.....	60
Şekil 8.22: As (III) çözeltisinin sabit yatak sistemi deneyleri sırasında adsorban yapılarının gösterdiği farklılıklar	61
Şekil 8.23: As (III) çözeltisinin kolon sistemi deneyleri sırasında adsorban yapılarının gösterdiği farklılıklar	61
Şekil 8.24: As (V) çözeltisinin sabit yatak sistemi deneyleri sırasında adsorban yapılarının gösterdiği farklılıklar	61
Şekil 8.25: As (V) çözeltisinin kolon sistemi deneyleri sırasında adsorban yapılarının gösterdiği farklılıklar.....	62

SEMBOL LİSTESİ

μg	: Mikrogram
kcal	: Kilokalori
k_L	: Lagergren adsorpsiyon hız sabiti
q_e	: Dengedeki adsorbat miktarı
q	: Herhangi bir t zamandaki adsorbat miktarı

DEMİR OKSİTLER İLE İÇME SULARINDAN ARSENİK GİDERİMİ

ÖZET

Toksik bir element olan arseniğin, doğal veya antropojenik kaynaklar ile içme sularında yarattığı kirlilik insan sağlığını ciddi bir şekilde tehdit etmektedir ve bu nedenle Dünya Sağlık Örgütü sularda bulunabilecek arseniğin en yüksek konsantrasyon değerini 50 µg/L den 10 µg/L ye düşürmüştür ve birçok kuruluş da arsenik ile kirlenmiş sulardaki arsenik konsantrasyonunu bu değerin altına düşürmek için maliyetine göre verimi yüksek ve kullanılabilir bertaraf yöntemleri geliştirmektedir.

Bu çalışmada, arseniğin sularda yaygın olarak bulunabilecek arsenit [As (III)] ve arsenat [As (V)] formlarının yüksek verimli adsorpsiyon yöntemleri ile bertaraf edilmesi amaçlanmıştır. Adsorban olarak üretimi gerçekleştirilen silikat katkısız akagenit (β - FeOOH), FeCl₃ çözeltisinden başlanarak 1 M NaOH çözeltisi eklenerek çöktürülmüştür. Silikat katkılı olanlar ise, 1 M lık FeCl₃ çözeltisinden, sodyum silikat (Na₂O.3SiO₂ + H₂O) ile 1 M lık NaOH çözeltisinin 1/5 oranında karışımı ile çöktürme sonucu üretilmiştir. Akagenit haricinde satın alınan hematit tozları da peletlenerek deneyler sırasında kullanılmıştır. Adsorbanlar hem pelet hem de toz formunda kullanılarak, yüzey alanının verime olan etkisi incelenmiştir. Deneylerde iki tip sistem kullanılmıştır. Kolon sisteminde dört döngü sonucunda kalan arsenik konsantrasyonları belirlenmiş, sabit yatak sisteminde yapılan deneyler sonucunda ise 24 saat ve 48 saat sonundaki bertaraf verimleri incelenmiştir.

Çöktürme işlemi sırasında eklenen silikat miktarının üretilen adsorbanın sertliğine etkisi ile bertaraf deneyleri sırasında kullanılan adsorbanın türü ve adsorbanın fiziksel yapısının bertaraf verimine etkileri incelenmiştir. Elde edilen deneysel verilere göre, adsorbanların toz formunda kullanılması, pelet şeklinde kullanımlarına göre daha başarılı sonuçlar vermiştir. Silikat katkısız akagenit kullanımının % 100 e yakın verim sağladığı, hematitin ise arsenik giderimi için uygun olmadığı tespit edilmiştir.

ARSENIC REMOVAL FROM DRINKING WATER BY IRON OXIDE

SUMMARY

Arsenic contamination that occurs in drinking water by natural or anthropogenic sources seriously threatens the human health. Therefore World Health Organization (WHO) reduced the maximum arsenic concentration in drinking water from 50 µg/L to 10µg/l and related foundations are developing cost effective and utilizable new arsenic removal technologies to reduce the arsenic concentration to defined value in contaminated waters.

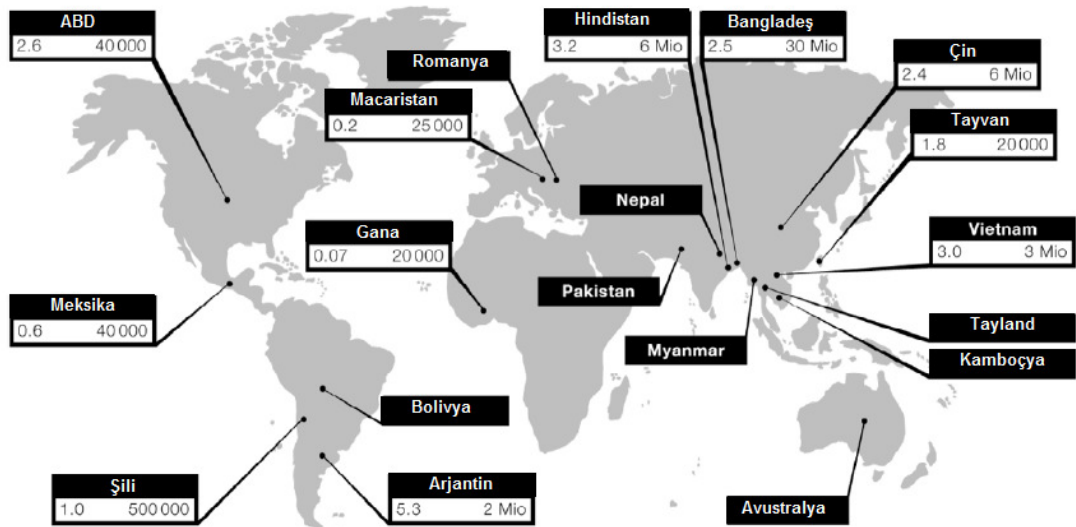
The main aim of this study is to remove the inorganic forms of arsenic (arsenite [As(III)] and arsenate [As(V)]) by adsorption method. During the experiments, akaganeite (β - FeOOH), silica containing akaganeite and hematite are used as adsorbents. Akaganeite is synthesized from FeCl₃ solution by precipitation with 1 M NaOH. Silica containing akaganeite is produced from FeCl₃ solution by precipitation with the mixture which contains sodium silicate (Na₂O.3SiO₂ + H₂O) and 1 M NaOH in a ratio of 1/5. The efficiency of the surface area of the adsorbents during the experiments is observed by using the powder and pellet forms. Experiments are carried out by column and batch systems. The arsenic concentration has been calculated after 4 cycles of column systems and removal efficiencies has been calculated after 24 and 48 hours of batch systems experiments.

During the precipitation procedure, the effect of the content of silica on the hardness of the adsorbent and in removal experiments, the effect of the adsorbent species and physical forms on the efficiency is examined. According to the experimental results, powder formed adsorbents achieved higher removal efficiencies than the pellet formed adsorbents. The most important result of this study is, silicate free akaganeite showed approximately 100 % removal efficiency. On the other hand, hematite as an adsorbent doesn't show any difference on the removal of arsenic.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Yer kabuğunda doğal bir şekilde oluşan ve toksik bir madde olan arsenik (As); yer altı su havzasına ve kaynaklarına doğal yollar ile doğadaki su döngüsüne ise endüstriyel atıkların atılması, fosil yakıtların yakılması, demir dışı metallerin ergitilmesi, tarım ve hayvancılıkta kullanılması gibi antropojenik faaliyetler sonucunda karışmaktadır. Birçok arsenik bileşiği kokusuz, özel bir tadı olmayan, beyaz veya renksiz tozlardır. Bu nedenle yiyeceklerde, sularda veya havada arseniğin farkına varmak oldukça güçtür.

İçme sularında veya toprakta meydana gelen arsenik kirlenmesi ve bu kirlenme sonucunda oluşan sağlık problemleri dünyada Bangladeş, Tayvan, Tayland, Şili, Peru, Hindistan, Arjantin, Amerika, Türkiye ve daha birçok ülkede (Şekil 1.1) görülmektedir. Arsenik konsantrasyonunun azaltılarak daha sağlıklı bir su sağlanması, meydana gelen sağlık sorunlarını önlemede en etkili yöntemdir ve bu nedenle Dünya Sağlık Örgütü içme sularındaki maksimum arsenik konsantrasyonunu 10 µg/L olarak belirlemiştir fakat birçok ülkede arıtma yöntemlerinin çok maliyetli olması nedeni ile belirlenen limitten daha yüksek bir limit için izin verilmektedir [1].



Şekil 1.1: Sularında arsenik bulunan ülkeler. Sol taraftaki sayılar suda bulunan en yüksek miktardaki arsenik konsantrasyonunu (mg/L), sağ tarafta bulunan sayılar ise etkilenen insan sayısını belirtmektedir [2].

Ülkemizde de alınan kararlar doğrultusunda içme sularındaki arsenik konsantrasyonu, Dünya Sağlık Örgütü'nün belirlemiş olduğu 10µg/L olarak esas alınmıştır. Son zamanlarda yazılı ve görsel basında ülkemizdeki arsenik sorunu dikkat çekmektedir. Yapılan analizler sonucunda orta ege, iç anadolu ve doğu anadolu bölgesindeki birçok şehirde (Çizelge 1.1) arsenik kirlenmesi görülmektedir. Nedenleri arasında jeotermal suların nehirlerle karışması gibi doğal kaynakların yanı sıra bakır, çinko, kurşun maden sahalarındaki çalışmalar gibi antropojenik kaynaklar gösterilebilir.

Çizelge 1.1: Türkiye’de içme sularında arsenik kirliliği bulunan iller [3].

İLLER	ARSENİK KONSANTRASYONU (µg/L)
AFYONKARAHİSAR	10,0 – 68,2
KARS	21,2
MANİSA	15,5 – 28,0
NEVŞEHİR	15,4 – 41,2
NİĞDE	8,23 – 26,94
UŞAK	24,0 – 28,0
VAN	18,0 – 100
AKSARAY	12,07
KIRIKKALE	11,25
İĞDIR	19,0
İZMİR	30 - 50

İçme sularındaki arseniğin bertaraf edilmesi için adsorpsiyon, iyon değişimi, membran teknolojileri, koagülasyon/filtrasyon, oksidasyon gibi yöntemler kullanılmaktadır [5]. Kirliliğin yaşandığı bölgede tercih edilecek arıtma yönteminin seçimi; maliyete, suda aranan kaliteye, arıtılacak suyun kalitesine, kullanılabilirliğine, metodun verimine ve çevreye olan etkilerine bağlıdır. Sulardan arsenik gideriminde adsorpsiyon yöntemi, kullanımının basit, küçük ölçekli sistemlere uygun, maliyetine kıyasla veriminin yüksek ve bakım maliyetlerinin düşük olması nedeni ile tercih edilmektedir.

Adsorpsiyon prosesi uygulanan birçok arıtma tesisinde düşük maliyetli, yüksek verim alınabilecek adsorbanların kullanımı amaçlanmaktadır. Demir oksitler, aktif karbon, çitosan ve alüminyum üretimi (Bayer Prosesi) sırasında açığa çıkan kırmızı çamur bu amaca uygun adsorbanlar olarak kullanılabilirler.

Sulu çözeltilerde bulunan arsenit-As(III) ve arsenat-As(V) ın giderilmesi için amorf yapıdaki sulu demir oksit çözeltisi (FeOOH), Ferrihidrat, Götite (α -FeOOH), Granüler

Demir Hidroksit (Akagenit (β - FeOOH) – GEH[®]) gibi birçok demir (III) oksit, adsorplayıcı malzeme olarak kullanıldığında başarılı sonuçlar vermektedir [33].

Bu çalışmada adsorban olarak silika katkılı ve katkısız akagenit ve hematit kullanılarak içme sularındaki arseniğin giderilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda 4 lü döngü sisteminden oluşan kolon sistemi ve su ile adsorbanın temas halinde olduğu stabil / statik koşullarda gerçekleştirilen sabit yatak sistemi uygulandığında arsenik bertaraf veriminin yüksek olduğu optimum şartların belirlenmesi için araştırmalar yapılmıştır.

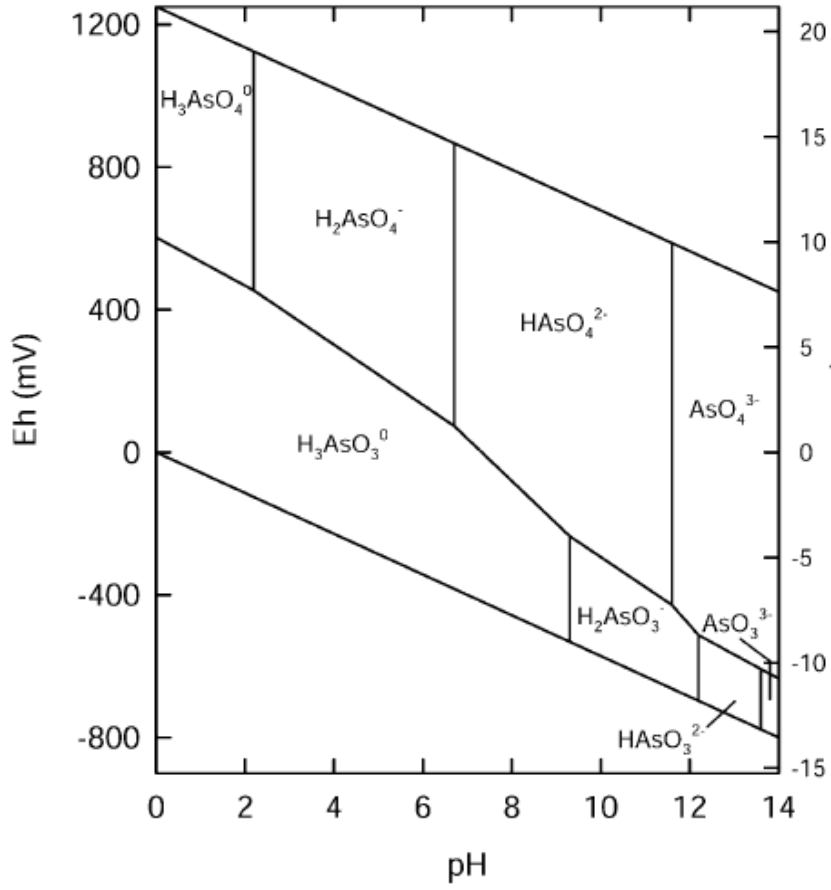
2. SULARDAKİ ARSENİK

2.1 Arsenik Kimyası

Arsenik periyodik tabloda Va grubunda bulunan ve doğada birçok farklı biçimde yer aldığı için karmaşık bir kimyaya sahip olan, zehirli bir metalloid elementtir [4, 5]. Farklı redox koşullarında As(V) (arsenat), As(III) (arsenit), As(0) (arsenik) ve As(-III) (arsin) olmak üzere 4 farklı oksidasyon durumlarında kararlılık göstermektedir ve sulu ortamda inorganik arsenik genelde arsenous asit, arsenik asit, ve bunların tuzları olarak bulunmaktadır. Yükseltgen ortamlarda arsenat türleri H_3AsO_4 , $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$; indirgen koşullarda ise arsenit türleri H_3AsO_3 , $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$ stabildirler ve baskın bileşik özelliği gösterirler [5, 6]. Arseniğin V değerlikli oksidasyon durumunda bulunan organik türleri dimetilarsinik asit (DMAA; $(CH_3)_2AsO(OH)$) ve monometilarsinik asit (MMAA; $CH_3AsO(OH)_2$) yüzeydeki sulara daha az görülmekte ve bu organik türlerin miktarı, mikrobial aktivite (bakteri, maya, su yosunu) sonucu katalize olan metilleme reaksiyonları sonucu artış göstermektedir [4, 5].

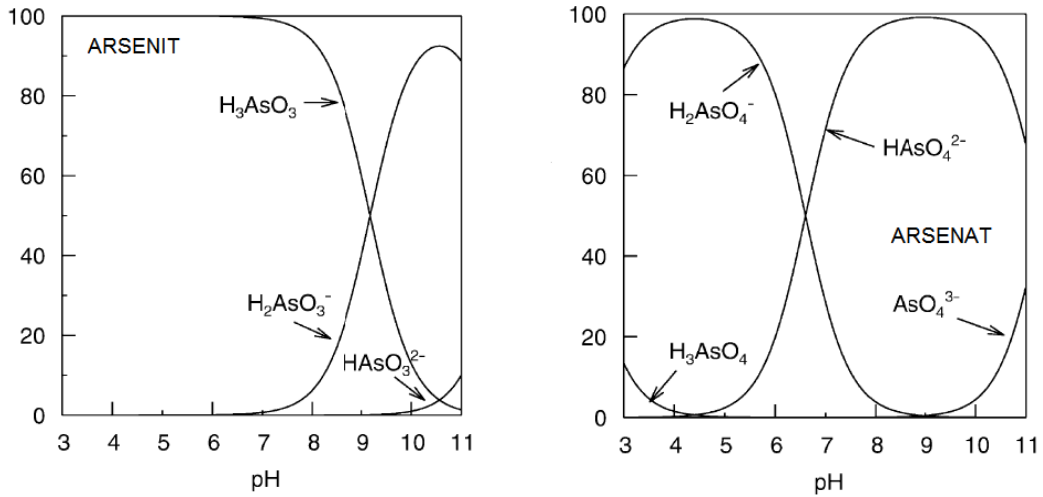
Arseniğin oksijen, su içeren bir sistemdeki Eh-pH diyagramı (Şekil. 2.1), belirtilen koşullar altında oluşan katıları ve stabil çözünebilir bileşikleri hakkında bilgi vermektedir.

Oksitleyici koşullarda (aerobik çevrede) Arsenik +V oksidasyon değerliğinde bulunmaktadır ve çözelti pH değeri 2 nin altında iken H_3AsO_4 , çözelti pH değeri 2 ile 11 arasında iken H_3AsO_4 , $H_2AsO_4^-$ ve $HAsO_4^{2-}$ e dissosiyasyon olmaktadır. Düşük Eh değerlerinde H_3AsO_3 olarak +III oksidasyon değerliğinde bulunmakta ve pH 9 a kadar H_3AsO_3 dissosiyasyon olmamaktadır. Yüksek pH değerlerinde ise $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$, ve AsO_3^{3-} olarak ortaya çıkmaktadır. Bu bileşikler nötral ve asidik koşullarda stabilitelerini kaybederler. Arsin ve elementel arsenik çok kuvvetli indirgen koşullarda oluşmaktadır [4,5].



Şekil 2.1: As – O₂ – H₂O Sisteminde arsenik için Eh-pH diyagramı [4].

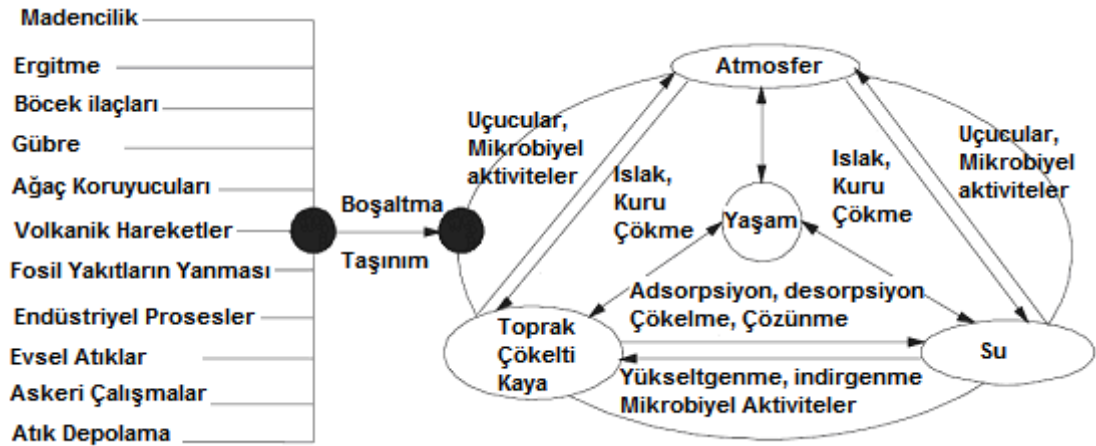
Çözelti pH değerine bağlı olarak stabil olan arsenat ve arsenit türlerinin pH ın bir fonksiyonu olarak dağılımları Şekil 2.2 de verilmiştir.



Şekil 2.2: Arsenit ve Arsenat türlerinin pH a bağlı çözeltide oransal değişimi [4].

2.2 Arsenik Kaynakları

Arsenik, insanların doğanın dengesini etkileyecek faaliyetlerde bulunmadan çok önce yer kabuğunda, toprakta, suda, havada ve yaşayan canlılarda belli bir oranda bulunmaktaydı ve hem doğal hem de antropojenik süreçlerle taşınımı gerçekleşti. Şekil 2.3 de doğadaki arsenik döngüsü özetlenmiştir.



Şekil 2.3: Doğadaki arsenik döngüsü [6].

2.2.1 Doğal kaynaklar

Arsenik, toprakta ve minerallerde doğal yollardan oluşur ve havada, suda, yeryüzünde rüzgârlar ile oluşan tozumalarla yer alabilir [8].

Nadir kristal bir element olan arsenik, yer kabuğunda (0,00005%) oranında dağılmıştır; volkanik kayalarda ortalama 2 mg kg^{-1} , ince taneli killi çökeltelerde ve fosforitte yüksek oranlarda bulunmasına rağmen birçok kayaçta 0,5 ile $2,5 \text{ mg kg}^{-1}$ konsantrasyonlarında bulunmaktadır. Bunun yanında demir yatakları, tortul demir cevheri ve manganez nodüllerinde arsenik içeriği zengindir. Arsenik çevrede genelde Orpiment (As_2S_3), Realgar (AsS), Mispikel (FeAsS), Lölenjit (FeAs_2), Nikolit (NiAs), Kobaltit (CoAsS), Tenantit ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$) ve Enarjit (Cu_3AsS_4) gibi kükürtlü minerallerde bulunur [5, 9].

Atmosferde bulunan arseniğin en büyük kaynağı 17.150 tonluk yayılımı ile volkanik hareketlerdir. Rüzgar erozyonu da atmosferde bulunan arseniğin önemli doğal kaynaklarından çünkü ortalama emisyon faktörü 6 mg/kg olan arsenikli toprak rüzgar erozyonuna uğrayarak ve yılda 300×10^6 ton partikülü atmosfere vererek yılda toplam 1980 ton As emisyonu gerçekleştirir. Ayrıca okyanuslarda gerçekleşen

buharlaşma, odun veya yağ yakılması ve orman yangınları da atmosferdeki arsenik emisyonunun diğer kaynaklarıdır [5, 10].

Arsenik topraktan, kayalardan ve volkanik bölgelerden suya karışabildiği gibi topraklardan ve minerallerden de yer altı sularına süzülebilmektedir [8]. Deniz suyundaki Arsenik konsantrasyonu ortalama 1,5 µg/L dir. pH değeri 8,1 iken oksijen ile zengin deniz suyundaki arseniğin termodinamik olarak kararlı kimyasal formu Arsenat iyonudur ve inorganik As V (iAs^V) iyonunun inorganik As III (iAs^{III}) iyonuna oranı termodinamik olarak 1026:1 dir. Fakat gerçekte 0,1:1, 10:1 oranındadır. Bu beklenmeyen yüksek iAs^{III} içeriği deniz suyunda gerçekteşen biyolojik indirgenme sonucu oluşmaktadır [9]. Mineral, termal sularda ve yer altı sularında bulunan arsenik konsantrasyonunda deniz suyuna oranla yaklaşık 300 kata kadar artış görülebilir [5].

2.2.2 Antropojenik kaynaklar

Sudaki, topraktaki ve havadaki arsenik kirliliği doğal kaynakların yanı sıra endüstriyel atıkların atılması, fosil yakıtların yakılması, demir dışı metallerin ergitilmesi, çeşitli üretim prosesleri, kümes hayvan çiftlikleri ve arsenikli bileşiklerin birçok üründe kullanılması gibi insanların yapmış olduğu faaliyetlerle de arsenik kirliliği oluşmaktadır [5, 8, 11].

Atmosferdeki birçok antropojenik arsenik, yüksek sıcaklık prosesleri sonucunda oluşmaktadır. 62.000 ton arsenik emisyonu bakır, çinko, nikel, kurşun cevherlerinin ergitilmesi sonucu gerçekteşmektedir. Bakır ergitme tesisi yakınındaki toprakta yaklaşık 0,55 g/kg, kurşun ergitme tesisi yakınındaki topraklarda ise yaklaşık 2 g/kg Arsenik ölçölmüştür. Ayrıca ABD, Kanada, Meksika, İngiltere, Yunanistan, Güney Afrika, Tayland, Zimbabwe gibi madencilik faaliyetlerinin yaygın olduğu bölgelerde toprakta ve yeraltı sularında Arsenik kirlenmesi görölmektedir [4, 5 – 8].

Elektrik santrallerinde ve evlerde fosil yakıtların yakılması da bir başka önemli antropojenik arsenik kaynağıdır. Örneğin termik santrallerde ve evlerde kullanılan kömürün yakılması sonucu bacada yoğunlaşan As_4O_6 uğması sonucu arsenik emisyonu gerçekteşir [5].

Arsenik içeren mantar, bitki ve böcek ilaçlarının yakın zamana kadar tarım ve odunculuk endüstrisinde kullanımı çevrede oluşan arsenik kirlenmelerinin başlıca kaynağı sayılmaktadır. Bu ilaçlar yüksek miktarlarda kurşun arsenat, sodyum arsenat,

kalsiyum arsenat, çinko arsenat ve arsenit, MSMA (monosodyum metanarsonat), DSMA (disodyum metanarsonat) gibi inorganik bileşikler içerdikleri için çevrede arsenik kalıntılarının oluşmasına sebep olmuşlardır. Krom Bakır Arsenat (CCA) ve Amonyum Bakır Arsenat (ACA) bileşimi ile çinko ve krom arsenat odun koruyucu olarak kullanılır [5 – 9, 11, 12].

Son yıllarda çinko-asit pillerinin üretiminde ve bilgisayarlarda veya diğer elektronik uygulamalarda yarı iletken olarak kullanılan galyum arsenit üretiminde az miktarlarda çok saf arsenik metali kullanılmaktadır [11].

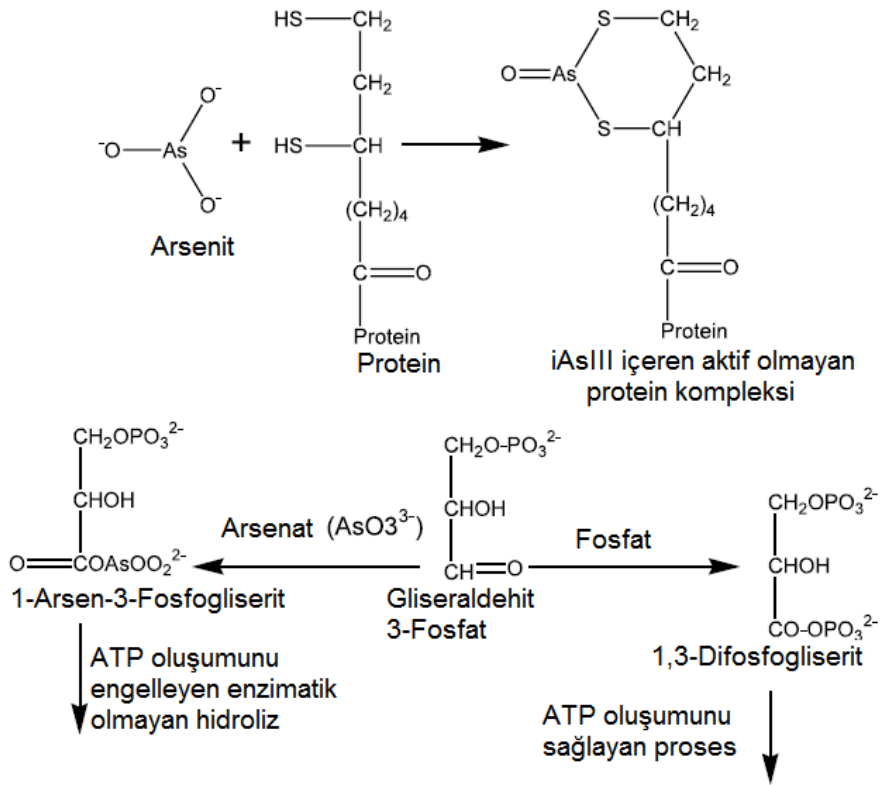
2.3 Arsenik ve İnsan Sağlığına Etkileri

Arseniğin sahip olduğu zehirliliğini belirleyen faktörlerden en önemlileri kimyasal türü ve oksidasyon kademesidir. Toksisite derecesi sırasıyla Arsinler $> iAs^{III} > \text{Arsenoksitler (org As}^{III}) > iAs^V > \text{Arsonium bileşikler} > \text{Arsenik}$ şeklinde azalma gösterir. Genellikle çözülebilen inorganik arsenik türleri organik arsenik türlerine göre ve iAs^{III} iAs^V e göre daha zehirlidir. En zehirli bileşiği ise Arsin (AsH_3) gazıdır [5, 9].

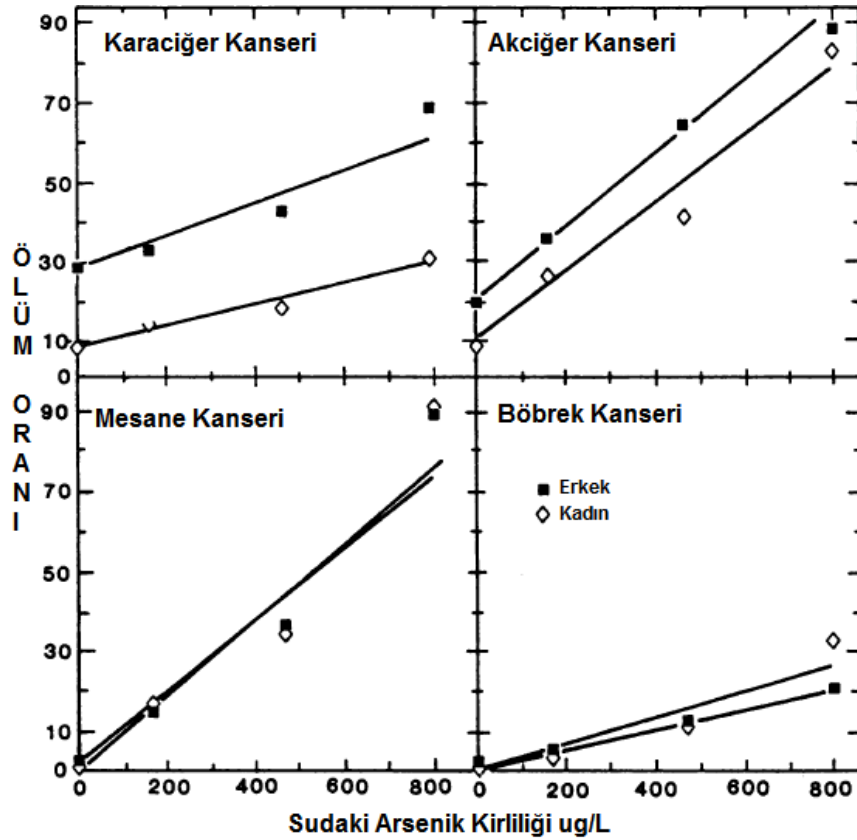
Arsenik vücuda solunum, gastrointestinal ve parenteral yollardan absorbe olur. 3 değerlikli arsenik 5 değerlikli arseniğe göre daha çabuk emilim gösterir. Şekil 2.4 de görüldüğü üzere $As(III)$ bileşikler proteinlerde bulunan sülfhidril gruplarına afinitesi yüksektir ve enzimler aktivitelerini yitirmektedir, $As(V)$ ise hücre reaksiyonlarındaki fosfat ile yarışır ve oksidatif fosforilasyonu ayırarak ATP deki yüksek enerji bağlarının korunmasını engeller [5].

Kronik arsenik zehirlenmesi reflekslerin yok olması, yorgunluk, gastrit, kilo kaybı, saç dökülmesi ve kusma gibi özellikli olmayan belirtilerle ortaya çıkmaktadır. Arseniğin hava ve besin ile uzun süreli alımı, vücutta kardiyovasküler hastalıklara, sinir sistemi bozukluklarına, egzamaya, dolaşım bozukluklarına, yağ dokusunda deformasyona, karaciğer ve böbrekte ağrılara neden olmaktadır. Kronik alımlarda arsenik saçta, tırnaklarda ve kemiklerde birikmektedir [5, 13].

Arseniğin, su kaynakları ve tıbbi olarak hazırlanmış ürünler ile oral olarak vücuda girişi sonucunda deri kanserine neden olduğu bilinmektedir. Ayrıca karaciğer, akciğer, böbrek ve mesane kanserine de sebep olur. $50 \mu g/L$ arsenik içeren içme suyunun tüketilmesi yüz insandan birinde kanser etkisi yaratmaktadır [14, 21].



Şekil 2.4: Enzim sistemindeki arseniğin neden olduğu reaksiyonlar [9].



Şekil 2.5: Sudaki arsenik kirliliğine bağlı olarak çeşitli kanser türlerine göre insanların ölüm oranı grafiği [14].

Şekil 2.5 de Tayvan'da yapılan bir çalışma sonucunda, sudaki arsenik konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak kanserden kaynaklanan ölümlerin arttığı görülmektedir.

Akut arsenik alımlarında kusma, ağız ve boğaz kuruluğu, kaslarda kramp, abdominal ağrı, ağızda metalik tat oluşumu, diyare gibi belirtiler görülmektedir. 24 saat içerisinde ölüm gerçekleşmez ise organların çalışması bozulmaktadır. Ölüm birkaç gün içerisinde kalp krizi, hepatik ve böbrek yetersizliği sonucunda gerçekleşir [5, 13].

2.4 İçme Suyu Standartları

Günümüz dünyasında bulunan su kaynakları zamanla kirlenmekte veya bilinçsiz kullanımlar yüzünden azalmaktadır. Temiz su kaynaklarını korumak ve gelecek nesillere aktarabilmek için belirli düzenlemeler yapılmalıdır. Bu sebeple yönetmelikler ve standartlar hazırlanmıştır.

Milattan önce 2000 yıllarında Sanskritçe yazılarda su bir ateşin üstünde kaynatılarak, güneşte ısıtılarak veya kum ve taşlardan geçirilerek saflaştırıldıktan sonra içilmesi gerektiği belirtilmiştir [15]. Günümüzde ise kullandığımız sular, insan sağlığına zararlı mikroorganizmalardan, metallerden veya bileşiklerden arındırılması uluslararası veya ulusal standartlar ile belirlenmiş ve bu koşulları sağlamak için belirli arıtma proseslerinde arındırıldıktan sonra bize ulaşmaktadır.

WHO tarafından hazırlanan içme suyu standartları veya yönetmelikleri, bütün dünyadaki toplum sağlığını koruma amaçlı oluşturulmuştur. 1958 yılında yayınlanan standartta sularda bulunabilecek en yüksek arsenik konsantrasyon değeri 200 µg/L olarak belirlenmiştir ve bu 1963 yılında revize edilmiş standartta toksik madde sınıfına sokularak 50 µg/L e düşürülmüştür. 1984 de yayınlanan yönetmelikte değer aynı kalmıştır ve arseniğin insan sağlığına verdiği zarara önem verilmiştir. 1993 senesinde 50 µg/L den günümüzde sınır değer olarak kabul edilen konsantrasyon değeri 10 µg/L ye düşürülmüştür [16, 17].

Avrupa Birliği tarafından hazırlanan insanî kullanım sularının kalite standardında belirlenen en yüksek arsenik konsantrasyonu 1985 yılında 50 µg/L dir. Bu değer 1998 yılında 10 µg/L e düşürülmüştür ve günümüzde de AB üyesi ülkelerde bu standart uygulanmaktadır [18].

Türkiye’de 2005 Nisan ayında yürürlüğe giren TSE 266 İnsanî Tüketim Amaçlı Sular yukarıda belirtilen standartlar ile 17/02/2005 yılında Resmi Gazete’ de yayınlanan İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik esas alınarak hazırlanmıştır. 1997 yılında hazırlanan TSE 266 standardında sulara bulunabilecek en yüksek arsenik konsantrasyon değeri 50 µg/L dir. Bu değer Nisan 2005’ de güncellenen standartta 10 µg/L olarak belirlenmiştir [19]. Çizelge 2.1 de bahsedilen üç standardın karşılaştırması yapılmıştır.

Çizelge 2.1: 1993 WHO, 1998 AB, 2005 TSE 266 Standartlarının karşılaştırılması [17, 18, 19].

Metal	Birim	TSE	WHO	AB
Antimon	µg/L	5	5	5
Arsenik	µg/L	10	10	10
Benzen	µg/L	1	–	1
Bor	mg/L	1	0,3	1
Bromat	µg/L	10	–	10
Kadmiyum	µg/L	5	3	5
Krom	µg/L	50	50	50
Bakır	µg/L	2.000	2.000	2.000
Siyanür	µg/L	50	70	50
Florür	mg/L	1,5	1,5	1,5
Kurşun	µg/L	10	10	10
Civa	µg/L	1	1	1
Nikel	µg/L	20	20	20
Nitrat	mg/L	50	50	50
Nitrit	mg/L	0,5	50	0,5

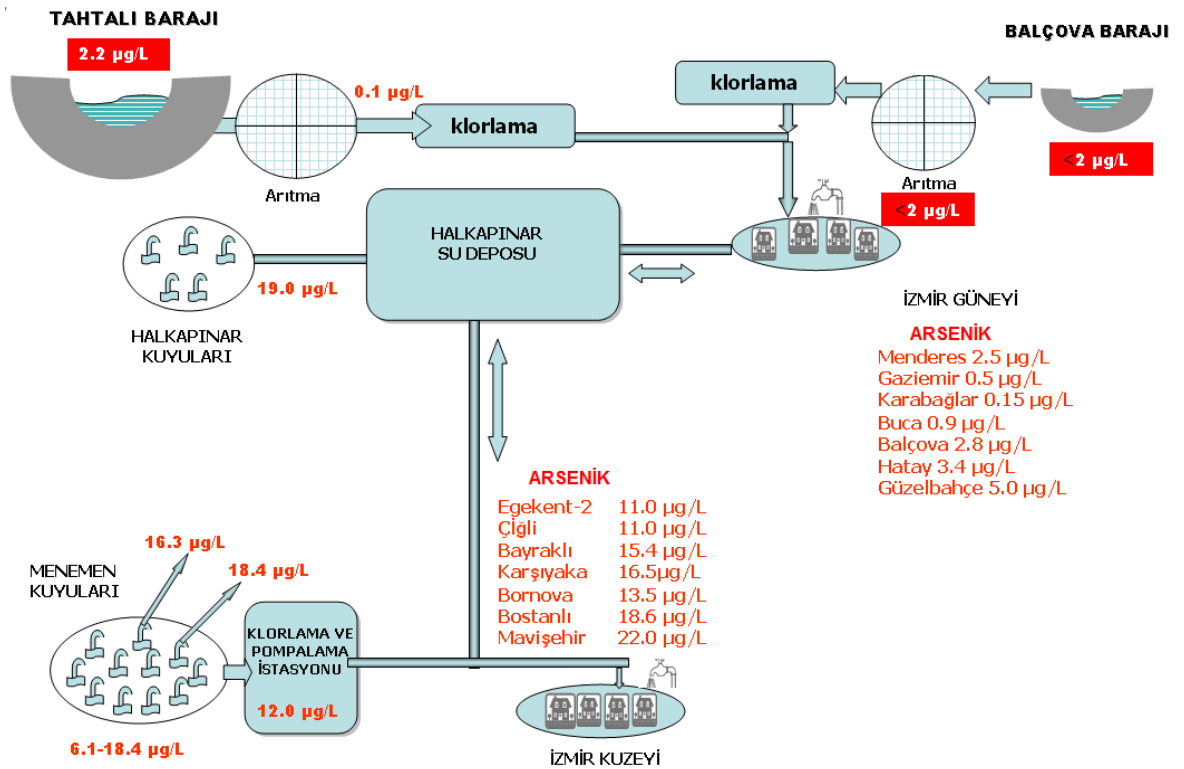
2.5 Türkiye’de Arsenik Sorunu

Türkiye’de sulara bulunan arseniğin maksimum kirletici seviyesinin 50 µg/L’den 10 µg/L’ye düşürüldüğü 2005 yılında oluşturulan TS 266 İnsanî Tüketim Amaçlı Sular standardının 2008 yılı başında uygulanması zorunlu hale gelmesi ile birlikte başta ege, doğu anadolu olmak üzere birçok bölgemizde arsenik sorunu ortaya çıkmıştır ve bu nedenle sularında arsenik bulunan bölgelerimizde kuyuların kapatılması, arıtma sistemlerinin geliştirilmesi gibi çalışmalar başlatılmıştır. Çizelge 2.2 de 2007 yılında ölçümü yapılan 81 ilimizin sularındaki arsenik konsantrasyonları verilmiştir [3, 20].

Gemici Ü. ve ekibinin [21] yaptığı çalışmalarda Balıkesir Bigadiç’ deki bor madeni çevresinde yer altı sularından alınan numunelerin analizleri sonucunda arsenik

değerinin 33 – 911 µg/L olduğu görülmüştür ve nedeni olarak da maden çalışmaları gösterilmiştir.

Sulardaki arsenik konsantrasyonu belirlenen değerin üzerinde olan İzmir’deki su şebekesi (bkz. Şekil 2.6) incelendiğinde Tahtalı ve Balçova barajındaki arsenik konsantrasyonlarının limit değerin altında olduğu ve esas arsenik sorununu yaratan suların Halkapınar ve Menemen’de bulunan kuyulardan kaynaklandığı açıkça görülmektedir.



Şekil 2.6: İzmir’in su şebekesindeki arsenik konsantrasyonları [3].

Afyonkarahisar’a su sağlayan Küçükçobanlı kuyularında yapılan ölçümler sonucunda arsenik konsantrasyonunun, belirlenen 10 µg/L değerinden çok yüksek olduğu anlaşılmıştır bu nedenle kuyuların kapatılması ve inşaat halinde olan Akdeğirmen Barajı’nın arıtma sistemleri kurularak faaliyete geçmesi, sorunun çözümü için gerekmektedir.

Çizelge 2.2: 81 ilin sularındaki arsenik konsantrasyonu (2007) [3].

İL	Arsenik Konsantrasyonu (µg/L)	İL	Arsenik Konsantrasyonu (µg/L)
Adana	<1	Kocaeli	0
Adıyaman	0,0007	Konya	0,5 – 5,6
Afyonkarahisar	8 – 68,2	Kütahya	0,001
Ağrı	0,679 – 1,022	Malatya	<0,5
Amasya	<0,001 – <1	Manisa	15,5 – 15,5 – 28,5
Ankara	1< - <1,3	Kahramanmaraş	<0,5
Antalya	0	Mardin	0
Artvin	0,1	Muğla	0
Aydın	0	Muş	<0,1 – 0,468
Balıkesir	0,6 – 1,5	Nevşehir	15,4 – 41,2
Bilecik	<0,5 – 0,7	Niğde	20,42 – 26,94
Bingöl	<0,5 – 1,4	Ordu	<1
Bitlis	<0,1 – 0,941	Rize	< 0\5
Bolu	<0,5 – 9,8	Sakarya	0,001
Burdur	0,225 – 0,279	Samsun	<0,01
Bursa	<1 – 9,4	Siirt	<0,5
Çanakkale	0	Sinop	<1
Çankırı	0	Sivas	1,08 – 4,85
Çorum	<1	Tekirdağ	0,94 – 2,52
Denizli	1,4 – 1,8	Tokat	<1
Diyarbakır	<0,5	Trabzon	<0,5
Edirne	<0,2	Tunceli	<1-1,2
Elazığ	0	Şanlıurfa	0
Erzincan	2,469	Uşak	24 – 28
Erzurum	0,001 – 0,097	Van	18 – 100
Eskişehir	0,121 – 0,168	Yozgat	1,5 – 1,8
Gaziantep	0	Zonguldak	<1
Giresun	<0,1	Aksaray	12,07
Gümüşhane	0,625 – 4,064	Bayburt	2,85 – 2,86
Hakkari	0,64 – 1,32	Karaman	0,4 - 0,98
Hatay	<0,1 – 0,574	Kırıkkale	11,25
Isparta	6,012 – 6,572	Batman	0,5
İçel	0	Şırnak	0,001
İstanbul	0	Bartın	<0,5
İzmir	18 – 40	Ardahan	<0,1
Kars	0,341 – 21,12	Iğdır	19
Kastamonu	<1	Yalova	0
Kayseri	2,1 – 5,1	Karabük	<0,5 – 0,8
Kırklareli	<1	Kilis	<0,1
Kırşehir	1	Osmaniye	
		Düzce	<0,5

Yapılan ölçümler sonucunda içme ve kullanma sularında en yüksek arsenik konsantrasyonuna sahip olan ilimiz Van'da sorun su şebekesini besleyen arsenik konsantrasyonlarının 10 – 150 µg/L arasında değişiklik gösteren kuyuların kullanılmasından kaynaklanmaktadır [3].

Ülkemizdeki arsenik sorunu arıtma sistemlerine yapılacak olan yatırımlarla, arsenik konsantrasyonu yüksek kuyuların kapatılarak, eski şebeke hatları iptal edilerek ve arsenik düzeyi düşük yeni kaynaklar bulunarak giderilmektedir. Çizelge 2.3 de 2008 yılında yapılan ölçümler sonucunda arsenik konsantrasyonu azalan illerimiz gösterilmiştir [3].

Çizelge 2.3: 2007 ve 2008 yıllarında içme ve kullanma sularında arsenik konsantrasyonu 10µg/L nin üzerine çıkan iller [3].

İL	2007 Arsenik Miktarı (10 µg/L)	2008 Arsenik Miktarı (10 µg/L)
Afyonkarahisar	8,0 – 68,02	15,0 – 57,7
Isparta	8,6 – 11,2	3,6 – 5,5
İzmir	18 – 40	0,5 - 22
Kars	0,3 – 21,1	2,2 – 96,1
Manisa	15,5 – 28,5	2,6
Nevşehir	15,4 – 41,2	14,9 – 17,2
Niğde	20,4 – 26,9	12,7 – 26,4
Uşak	24 – 28	< 2 – 9,4
Van	18 – 100	11,2 – 132
Aksaray	21,1	14,2 – 20,4
Kırıkkale	11,3	8,3 – 8,6
Iğdır	19	9,7 – 9,8

3. ARSENİK BERTARAF YÖNTEMLERİ

Bertaraf yöntemini seçerken, suda istenilen konsantrasyonun yanı sıra işlem için yapılan fizibilite çalışmaları ve giderleri düşünmek gerekmektedir. Sudaki arsenik türlerinin doğal dağılımları, hem uygulama stratejisini hem de giderme verimini etkilemektedir. Arsenatın aniyonik özellikleri bertarafı kolaylaştırırken, arsenitin nötral özellikleri ise giderme verimini kısıtlamaktadır. Bu nedenle arsenik, çözültide az ya da çok miktarda arsenit formunda bulunduğu zaman birçok arsenik bertaraf yöntemi uygulanmadan önce; arseniti arsenata yükseltgemek için ön oksitleme gerektirmektedir[1]. Uygun bertaraf yönteminin belirlenmesi arsenik konsantrasyonu, pH değeri, maliyetlerin düşük olması gibi birçok etkene bağlıdır [23].

Günümüzde gelişmekte olan ülkelerde genellikle uygulanan arsenik bertaraf yöntemleri oksidasyon, koagülasyon – çöktürme, adsorpsiyon (aktif karbon, aktif alumina ve demir oksit kaplı malzemeler vb.) ve membran teknolojileri olarak sıralanabilir. Ön oksidasyon ve demir koagülasyon – çöktürme ile yapılan arıtmalar sonucunda kalan arsenik konsantrasyonu 5 mg/L den daha az olabilmekte; aktif alümina, aktif karbon ve demir oksit kaplı kumlar ile gerçekleştirilen bertaraf işlemlerinde 10 µg/L ye kadar arsenik konsantrasyonu azalma gösterebilmektedir [24, 25].

3.1 Koagülasyon/Filtrasyon

Koagülasyon/filtrasyon prosesi genellikle büyük ölçekli su artıma tesislerinde kullanımı tercih edilmektedir. Bertaraf edilmek istenen atığın kimyasallar ile önce çöktürülüp daha sonradan sedimantasyon veya filtrasyon prosesleri ile giderildiği basit bir artıma yöntemidir [26].

Suya belli dozda metal koagülant verilmesi sonucu arseniği adsorplayarak alan hidroksit çökeltileri oluşmaktadır. Koagülasyon işlemi sonucunda arsenik yüklü taneleri sudan ayırmak için granüler malzemeler ile filtrasyon işlemi yapılmaktadır [27]. Koagülant olarak $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ve FeCl_3 kullanımı yüksek oranlarda arsenik

giderimi sağlamaktadır. Ayrıca $Al_2(SO_4)_3$ veya sulu kireç kullanımı verimi arttırabilmektedir [28].

As (III) ün koagülasyon yöntemi ile bertaraf edilirken kullanılan koagülant miktarı işlemin verimini etkilemektedir. Yapılan çalışmalar sonucunda demir esaslı koagülantlar pH değerinin 7,5 tan düşük olduğu koşullarda As (V) gideriminde etkilidir. Ayrıca pH değeri 7,5 tan yüksek iken demirin alum'dan ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) daha etkili olduğu görülmüştür [26,29]. Demir klorür ile pH değeri 4 – 9 da gerçekleştirilen deneylerin sonucunda yaklaşık %100 As (V) giderimi sağlandığı ve pH değerinin önemli bir etkisinin olmadığı anlaşılmıştır [30]. Yapılan çalışmalar sonucunda bu yöntemle arsenat giderimi arsenite oranla daha verimli gerçekleşmektedir. Bu nedenle arseniti ön oksidasyon mertebesinde arsenata oksitlemek beklenen verimi arttırması açısından faydalıdır [1, 29, 30].

3.2 Membran Teknolojileri

Sularımızda bulunan arsenik bileşikleri, membran teknolojileri uygulanan arıtma tesislerinde ters ozmos, nanofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve elektrodializ yöntemleri ile bertaraf edilmektedir [31]. Arsenik ile kirlenmiş su filtre malzemelerinden geçerken arsenik dahil her türlü empürite sudan giderilmektedir. Membran prosesinden beklenen sudaki düşük miktardaki arsenik türlerinin bile yüksek verimle sudan bertaraf edilmesidir [1].

Yapılan çalışmalar sonucunda As (V)'in bertaraf edilmesi As (III)'e oranla daha fazla olduğu ve As (V)'in giderme veriminin sıcaklığın artması ve pH değerinin azalması ile düştüğü görülmüştür. Nanofiltrasyon ile yapılan çalışmalarda As (V) %80 – 95, As (III) ise %15 – 35 oranında verimle arıtılmıştır. Başlangıç konsantrasyonu of 60 $\mu g/L$ olan arsenikli çözeltideki arsenik miktarı, ters osmoz yöntemi ile yapılan çalışmalar sonucunda %99 luk bir verimle 0,9 $\mu g/L$ ye düşmüştür [11, 25]. Eksi yüklü arsenat çözeltisi, eksi yüklenmiş bir membran ile temas ettiği zaman; arsenat giderimi yüksüz membran ile yapılan temasa oranla daha fazla olabilmektedir. Bu nedenle eksi yüklü membran seçimi arsenik giderimi sırasında alınacak verimin artması açısından avantaj sağlayabilmektedir. Membran teknolojileri kullanılarak içme sularından arsenik giderilirken alınacak verim artımı yapılacak olan suyun özelliklerine göre doğru membran kullanımına bağlıdır [31].

Suyun kalitesi ve atık konsantrasyonu miktarı önemli tasarım parametreleridir. Örneğin, yüksek verimlerde çalışmak için sudaki katı parçaların giderilmek istenmesi yüksek maliyet gerektirmektedir [1, 33].

3.3 İyon Değişimi

Diğer bertaraf yöntemlerine göre yüksek maliyetli bir sistem olmasından dolayı düşük kapasiteli kullanıma sahip, en etkili arsenik bertaraf yöntemidir [34]. Günümüzde birçok uygulamada yaygın olarak tercih edilen sentetik iyon değiştirici reçineler sudaki istenmeyen çözünmüş maddeleri veya suyun sertliğini gidermek amaçlı kullanılmaktadır. Reçineler bulunduğu ortamı optimize ederek; organik maddelerin, nitratin ve sülfatin bertaraf edilmesi için geliştirilmiş olup cinslerine göre seçicilikleri de farklılık göstermektedir. 1 µg/L den daha az miktarda arsenik içeren çözeltilerden arsenatın giderilmesi için çeşitli kuvvetli baz anyon değiştirici reçineler ticari olarak kullanılmaktadır [35]. Daha etkili bir reçine, rejenerasyonlar arasındaki süreyi uzatacak, bu nedenle yüksek miktarda suyu işleyebilecek ve kullanılan reçineyi değiştirmeden daha fazla rejenerasyon yapılmasına olanak sağlayacaktır [26, 28].

Yüklü olmayan arsenit giderimi mümkün olmadığı için arsenit olarak bulunan arseniğin bertaraf prosesinde öncelikle oksidasyon kademesinden geçmesi gerekmektedir [29, 35, 36]. Genellikle arsenik ile kolayca yer değiştiren klor iyonlarının yüzeyde oluşması için reçineler hidroklorik asit ile ön işleme tabi tutulur [37].

USEPA ya göre iyon değiştirici reçineler içerdiği sülfat oranı 120 mg/L den fazla veya toplam çözünmüş katı miktarı 500 mg/L den fazla olan sularda kullanılmamalıdır. Düşük sülfat oranlarına (< 25 mg/L) sahip sularda ise iyon değiştiricilerin etkisi yüksektir [34].

3.4 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, sıvı veya gaz fazında bulunan bir maddenin katı bir fazın yüzeyinde birikmesi prosesidir. Yüzeyinde madde birikimi gerçekleşen bu faz adsorban, adsorplanan madde ise adsorbat olarak adlandırılmaktadır. Adsorpsiyon prosesi dört aşamada gerçekleşmektedir. İlk olarak sıvı fazın içinde bulunan madde adsorbanı

çevreleyen sıvı filme doğru hareket eder. İkinci aşamada adsorbat, sıvı filmin içine, boşluklara doğru ilerlemektedir. Üçüncü aşamada maddenin, adsorbanın boşluklarından katı faza doğru difüzyonu gerçekleşmektedir. Dördüncü ve son aşamada ise adsorpsiyon prosesi son bulmaktadır [38 – 40].

Ufak ölçekli arıtma tesislerinde veya Bangladeş gibi merkezi su sistemine sahip olmayan ülkelerde adsorpsiyon sistemlerinin kullanımı yaygınlaşmaktadır [41].

Fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki farklı adsorpsiyon çeşidi bulunmaktadır.

Kimyasal adsorpsiyon, adsorbanın aktif tarafı ile adsorplanan maddenin kovalent bağ oluşturarak kimyasal etkileşime girmesi sonucu oluşmaktadır ve adsorplanan maddenin, adsorbanın yüzeyini kapladığı zaman meydana gelmemektedir. Adsorbat molekülleri yüzey üzerinde hareket halinde değildirler. Adsorban yüzeyi, oluşumu tamamlanan tabaka ile kaplandığında adsorplanma kapasitesi biter ve bu nedenle kimyasal adsorpsiyonun tersinmez olduğunu söyleyebiliriz. Adsorpsiyon enerjisi (>30 kcal/mol) yüksektir [39, 42].

Fiziksel adsorpsiyon, moleküllerin veya atomların katının yüzeyine Van der Waals veya hidrojen bağları gibi zayıf kuvvetlerle bağlanması sonucu gerçekleşmektedir. Adsorbat molekülleri katı yüzeyde belirli bir yere bağlanmaz ve kimyasal adsorpsiyonun aksine yüzey üzerinde hareketli bir durumda kalırlar. Adsorbat, adsorbanın yüzeyinde birikerek gevşek bir tabaka oluşturur. Fiziksel adsorpsiyon tersine çevrilir bir prosesdir ve adsorpsiyon enerjisi kimyasal adsorpsiyona oranla daha düşüktür (< 30 kcal/mol) [42].

3.4.1 Adsorpsiyonu etkileyen etmenler

Adsorpsiyon prosesi sırasında kullanılan adsorban ve adsorbatın özellikleri ile prosesin gerçekleştiği ortam koşulları istenilen verimi etkileyen etmenlerdir.

Yüzeyinde madde birikimi gerçekleşen adsorbanın sahip olduğu yüzey alanı adsorpsiyon kapasitesini etkilemektedir çünkü adsorbanların sahip olduğu yüzey alanı ile kapasite doğru orantılıdır. Bu sebeple yüzey alanındaki bir artış ile adsorpsiyon kapasitesi de artmaktadır [15, 39]. Yüzey alanı, gözenekli katılarda adsorpsiyon kapasitesini açıklamak için genellikle yetersiz kalmaktadır çünkü mikroporlar yüzey alanına büyük bir katkı sağlamaktadır. Yapıda gözenek miktarı arttıkça yüzey alanı artmakta ve adsorpsiyon kapasitesi artış göstermektedir.

Gözenek çapı ile adsorbatların çapı uyumlu olduğu sürece etki gösterebilmektedir [15, 42].

Gözenekli yapıya sahip olmayan adsorbanların yüzey alanları, tane boyutu küçüldükçe artış göstermekte ve adsorpsiyon kapasitesinde artış sağlanmaktadır. Fakat aktif karbon gibi yüksek poroziteye sahip adsorban malzemelerde adsorpsiyon kapasitesi tane boyutundan bağımsızdır [15].

Çözünürlük adsorpsiyon kapasitesini etkileyen en belirgin özelliklerden biridir. Çözünürlük arttıkça adsorpsiyon kapasitesi düşmektedir. Adsorbatın moleküllerinin büyüklüğü adsorbanın gözeneklerinin büyüklüğünden büyük ise adsorpsiyon kapasitesi düşmektedir. Sıcaklık, adsorpsiyonun ekzotermik veya endotermik olarak gerçekleşmesine göre farklılık göstermektedir. Örneğin, ekzotermik olarak gerçekleşen adsorpsiyon prosesinde sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır. Ortamdaki pH değerine göre adsorbatın hangi iyonunun çözeltiye geçeceği belirlenir. Belirli bir pH aralığında bir iyonun adsorpsiyon kapasitesinde artış görülür. Çözeltiye geçen iyonun tutunması için gerekli pH değeri adsorbanlara göre farklılık göstermektedir [15, 39].

3.4.2 Adsorpsiyon kinetiği

Etkin adsorbat adsorban temas süresi ve denge koşullarını belirleyen adsorpsiyon hızı, adsorpsiyon kinetiğinin hesaplanması ile bulunmaktadır [26].

Lagergren birinci dereceden hıza bağlı olarak adsorpsiyon kinetiği için model geliştirmiştir. Bu eşitlik [43]:

$$\frac{dq}{dt} = k_L (q_e - q) \quad (3.1)$$

k_L : Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (saat⁻¹)

q_e : Dengedeki adsorbat miktarı (µg/g)

q : Herhangi bir t zamandaki adsorbat miktarı (µg/g)

Bu eşitlik sınır değerleri $t=0$, $t=t$ ve $q=0$, $q=q$ olarak integrali alınırsa eşitlik [43]:

$$\log \left[1 - \frac{q}{q_e} \right] = -\frac{k_L}{2.3} t \quad (3.2)$$

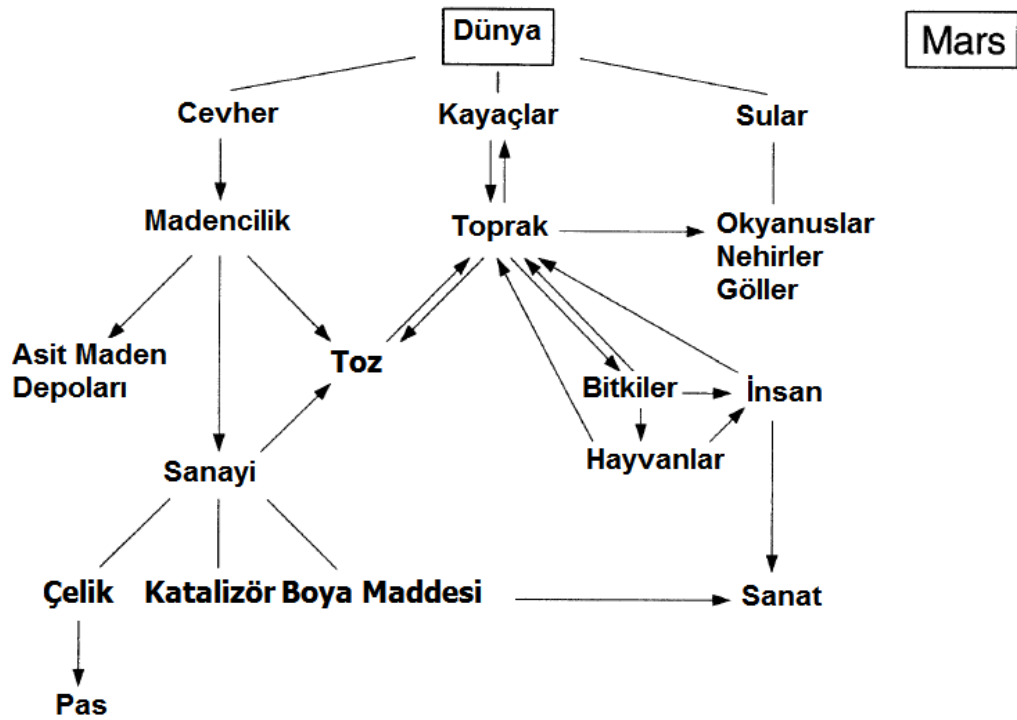
Adsorpsiyon hız sabiti k_L $\log (q_e - q)$ değerinin zaman değerine göre çizilen lineer doğrunun eğiminden hesaplanır [26, 43].

4. DEMİR OKSİT HAKKINDA TEMEL BİLGİLER

4.1 Demir Oksitlerin Temel Özellikleri

Demir oksit, hidroksit ve oksi-hidroksit (hepsi demir oksit olarak adlandırılmaktadır) doğada, toprakta ve kayalarda, göllerde ve nehirlerde, deniz tabanında, havada ve organizmalarda oldukça bol miktarda bulunmaktadır ve bunlara ek olarak Mars' ın yüzeyindeki kırmızı rengin nedeni de demir oksitler olarak gösterilebilmektedir [44].

Demir bileşikler Fe^{2+} ve Fe^{3+} ün oksitleri gibi iki oksidasyon kademesinde kararlı bir formda bulunabilmektedir [44].



Şekil 4.1: Global açıdan demir oksitlerin birbirleri ile etkileşimi [44]

Günümüzde bilinen 16 tane demir oksit (Çizelge 4.1) çeşidi vardır. Bilinen demir oksitler Fe, O ve/veya OH içermekte ve demir atomunun değerliğine, kristal yapısına ve bileşimine göre farklılık göstermektedir [45].

Çizelge 4.1: Atmosferik koşullarda stabil demir oksitler [44, 45].

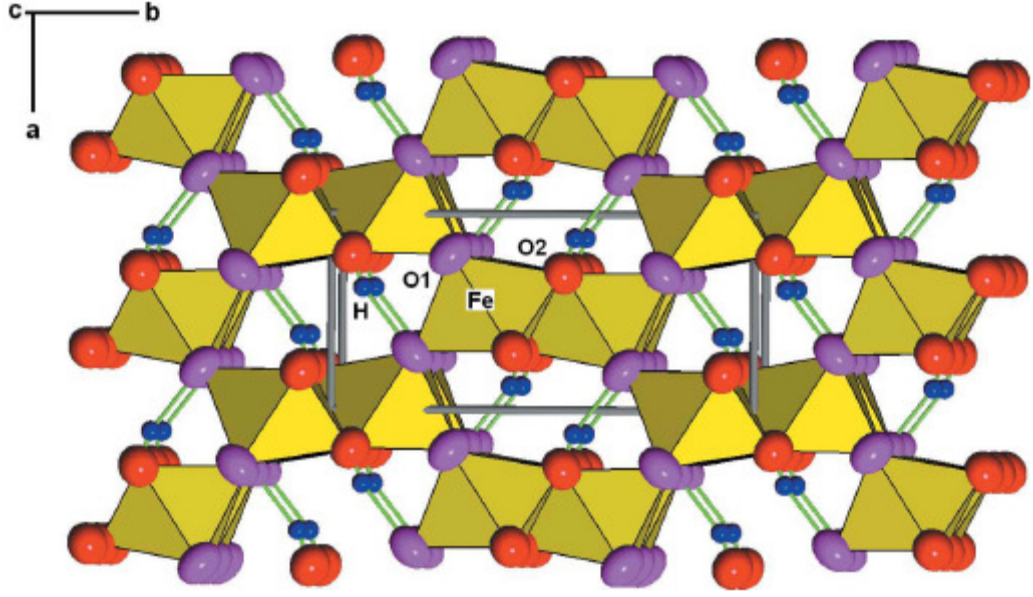
Oksitler		Oksihidroksitler ve Hidroksitler	
<i>Formül</i>	<i>Mineral</i>	<i>Formül</i>	<i>Mineral</i>
α - Fe ₂ O ₃	Hematit	α - FeOOH	Götüt
γ - Fe ₂ O ₃	Maghemit	β - FeOOH	Akagenit
Fe ₃ O ₄	Magnetit	γ - FeOOH	Lepidokrosit
FeO	Vüstit	δ - FeOOH	Ferrosit
		Fe ₃ HO ₈ ⁻ . 4H ₂ O	Ferrihidrat

Demir oksitlerin temel yapısı her demir atomunun 6 oksijen veya hem oksijen hem hidroksit iyonları ile çevrildiği oktahedrandır. Oksijen ve hidroksit iyonları götüt ve hematitteki gibi hegzagonal sıkı paket yapısına (hcp) veya maghemit, lepidokrositteki gibi kübik sıkı paket yapısına (ccp) benzer olarak oluşmaktadır. Hcp formunda olanlar α -fazları, ccp formunda olanlar ise γ -fazı olarak adlandırılmakta ve α -fazları γ -fazlarına göre daha fazla kararlılık göstermektedir [44].

Bazı oksitler plastik ve lastikleri renklendirmede pigment malzemesi olarak kullanılmaktadırlar. Bu demir oksit pigmentleri kırmızı, siyah, sarı ve kahverengi gibi renklerden oluşan geniş bir yelpazeye sahiptir. Bunlara ek olarak demir oksitler organik maddeleri adsorplamada ve sahip oldukları adsorpsiyon kapasitelerine göre sensor olarak kullanılabilirler. Başka bir kullanım alanı ise stiren (C₈H₈) ve amonyak sentezinde olduğu gibi gerçekleşen birçok reaksiyonda katalizör olarak kullanılabilmesidir. Ayrıca Magnetit formundayken seramik mıknatıslarının hammaddesi olarak tercih edilmektedir. Su arıtma tesisleri için kullanılan filtrelerdeki gibi çökeltideki ve topraktaki organik ve inorganik bileşiklerin adsorpsiyonu için de kullanılmaktadır [44, 45].

4.1.1 Götüt (α -FeOOH)

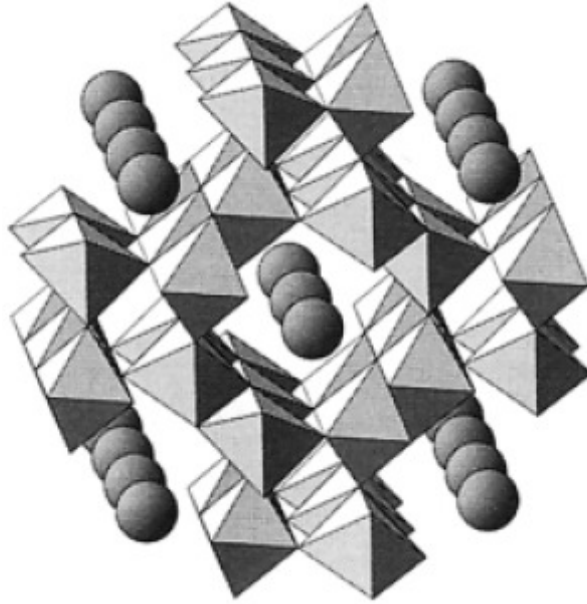
Götüt hcp paket düzleminde (Şekil 4.2) bulunan diaspor yapısına sahip, ortam sıcaklığında termodinamik olarak en kararlı demir oksitlerden biridir. Ortarombik kristal sistemine sahiptir. Toz halinde iken sarı renkte olan götüt doğadaki birçok taş ve toprağa rengini vermiştir [44].



Şekil 4.2: Götitin (α -FeOOH) yapısal modeli [64].

4.1.2 Akagenit (β - FeOOH)

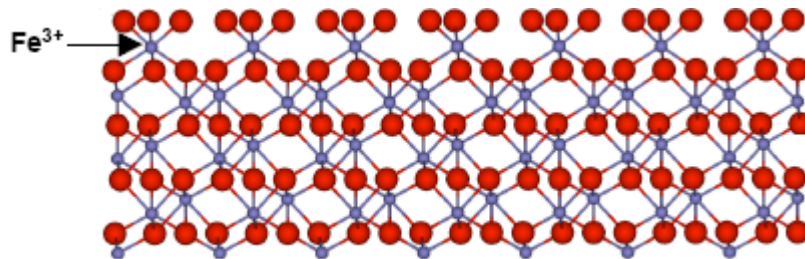
Akagenit (β - FeOOH) ismini Japonya’ da ilk keşfedildiği Akagen madeninden almaktadır. Doğada nadiren oluşmakta ve deniz ortamlarında meydana gelen paslanmış bölgeler gibi genellikle klor açısından zengin olan ortamlarda bulunmaktadır. Diğer FeOOH polimorflarından farklı olarak yapı anyonları kübik merkezli paket yapının üzerine oturmuştur ve düşük seviyede klor veya flor iyonları içermektedir. Monoklinik kristal sistemine sahiptir.



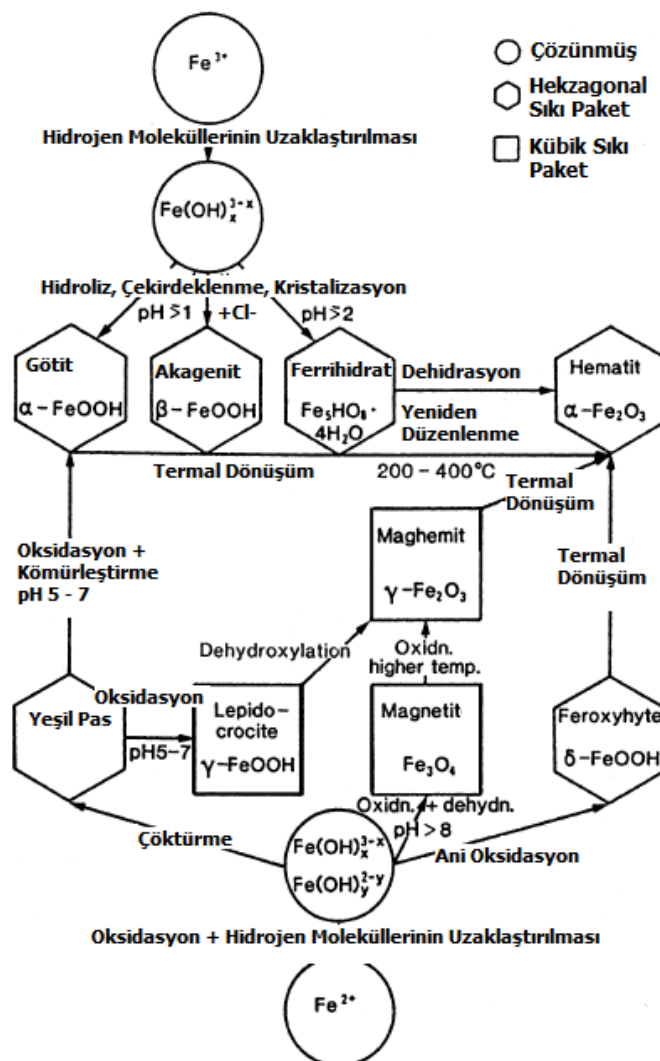
Şekil 4.3: Akagenitin (β - FeOOH) yapısal modeli [44].

4.1.3 Hematit (α -Fe₂O₃)

Hematit kan kırmızısı rengine sahip bilinen en eski demir oksit mineralidir. Hcp anyon paket düzleminde bulunan korundum yapısına sahiptir (Şekil 4.4). Hekzagonal kristal sistemindedir. Götite gibi son derece kararlıdır ve genellikle diğer demir oksitlerin dönüşümleri sırasında en sondaki basamağı oluşturmaktadır (Şekil 4.5) [44].



Şekil 4.4: Hematitin ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) yapısal modeli [65].



Şekil 4.5: Bilinen yaygın demir oksitlerin temel oluşum ve dönüşüm mekanizmaları [44].

4.2 Demir Oksidin Adsorplayıcı Olarak Kullanımı

İyonların demir oksit üzerine adsorplanması, doğada birçok türün toprakta, nehirlerde, okyanuslarda ve göllerde taşınımını düzenlemektedir. Proses, demir oksitlerin yüzeyinde bulunan hidroksil gruplarının adsorbatın etkileşimi ile gerçekleşmektedir [44].

Adsorpsiyon prosesinde demir oksitlerin yüzeyinde bulunan hidroksil grupları, demir oksitlerin adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesinde önemli bir yere sahiptir. Metallerin yüzeydeki protonların yer değiştirmesi sonucu meydana gelen adsorpsiyon [47]:



Yüzeydeki hidroksil grupları ile ligandların yer değiştirmesi sonucu meydana gelen anyon adsorpsiyonu [47]:

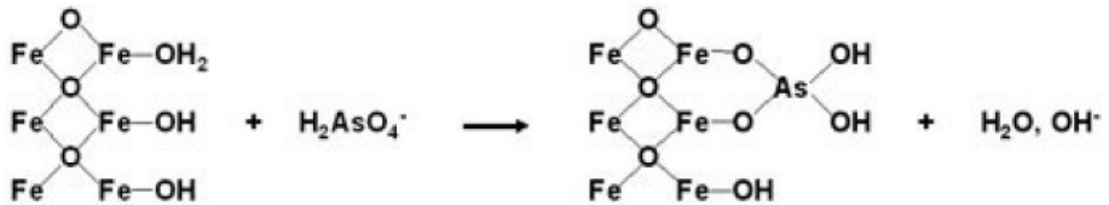


reaksiyonu ile açıklanmaktadır.

4.3 Arseniğin Demir Oksit Üzerine Adsorpsiyonu

Demir oksitler sahip oldukları geniş yüzey alanları nedeni ile doğal sulardaki arsenik konsantrasyonunun düzenlenmesi için kullanılan en önemli adsorbandır. Arsenit ve arsenatın demir oksitlere karşı afiniteleri yüksektir [48, 49].

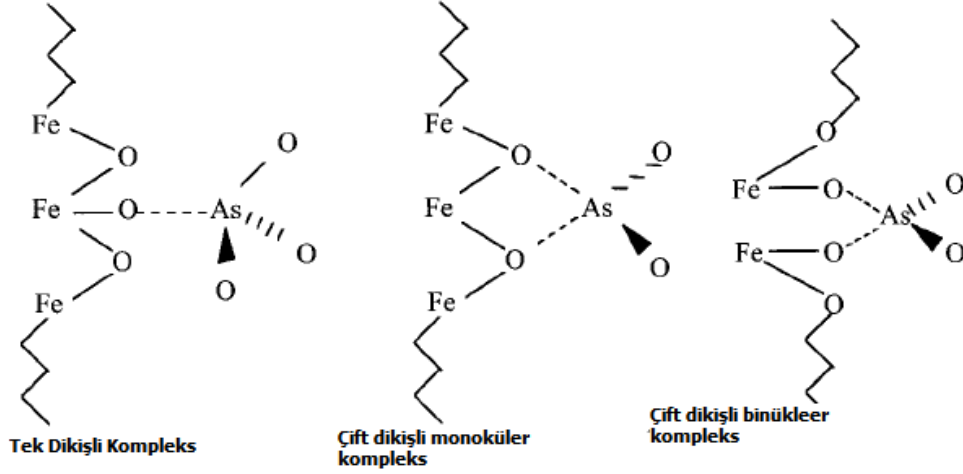
Arsenit ve arsenat demir oksit minerallerine, yüzeydeki OH veya OH₂ grupları ile arsenik oksianyonlarının yer değiştirdiği iç küresel ligand yer değiştirme mekanizması ile bağlanmıştır. İç küresel kompleks adsorplanmış ligandların yüzey katyonu ile birleştiği yapıya denir [50].



Şekil 4.6: As (V)' in demir oksitlerle yaptığı bağ yapısı [50].

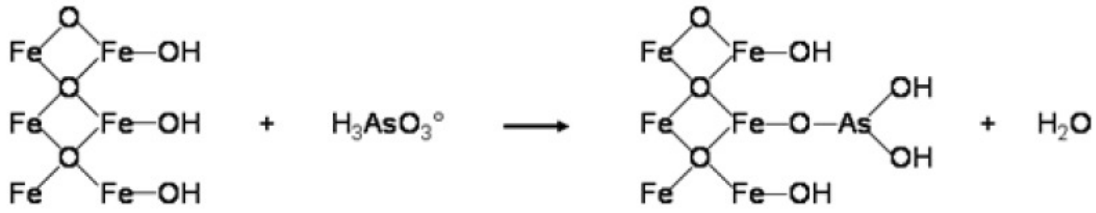
Arsenat adsorpsiyonunda genellikle iki yakın Fe³⁺ katyonu ile arsenat iyonu fosfatın demir oksit tarafından adsorplanmasına benzer bir mekanizma (Şekil 4.6) ile

birleşmektedir [50]. Yapılan çalışmalar sonucunda arsenatın götit yüzeyinde tek dikişli kompleks, iki dikişli mononükleer kompleks ve iki dikişli binükleer kompleks olmak üzere 3 farklı kompleks (Şekil 4.7) oluşturduğu gözlemlenmiştir [51]. İki dikişli binükleer köprü kompleksi çok sıkı bir bağ yapısına sahiptir ve bu bağ oluştuktan sonra arsenik giderimi zorlaşmaktadır [40, 50].



Şekil 4.7: Arsenatın As(V)' in götit üzerinde adsorplanması [46].

Demir oksitler ile gerçekleştirilen Arsenit adsorpsiyonunda hem iki dikişli binükleer köprü kompleksleri ile tek dikişli kompleksleri (Şekil 4.8) gözlenmektedir. Tek dikişli kompleks demir oksit yüzeyindeki Fe^{3+} ile arsenit oksianyonundaki tek oksijen atomunun birleşmesi sonucu meydana gelmektedir [50].



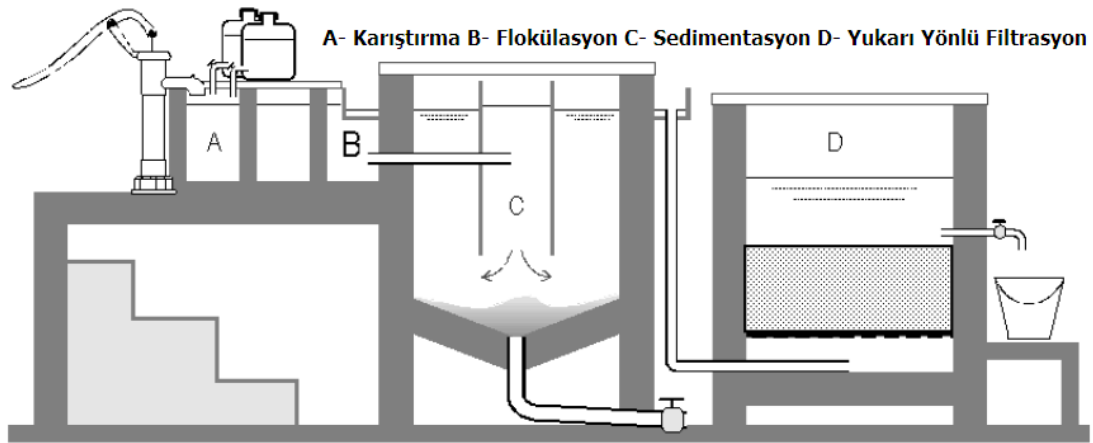
Şekil 4.8: As (III)' ün demir oksitlerle yaptığı bağ yapısı [50].

5. GÜNÜMÜZDE UYGULANAN ARSENİK ARITMA SİSTEMLERİ

Şehirlere ve birçok toplu yaşam alanlarına içme suyu sağlayan merkezi arıtma sistemleri genellikle bir dağıtım sistemine bağlıdır. Evsel sistemlerde ise arıtma merkezine yakın birkaç ev için oluşturulmuş kuyu gibi kaynaklar kullanılmaktadır.

5.1 Merkezi Sistemler

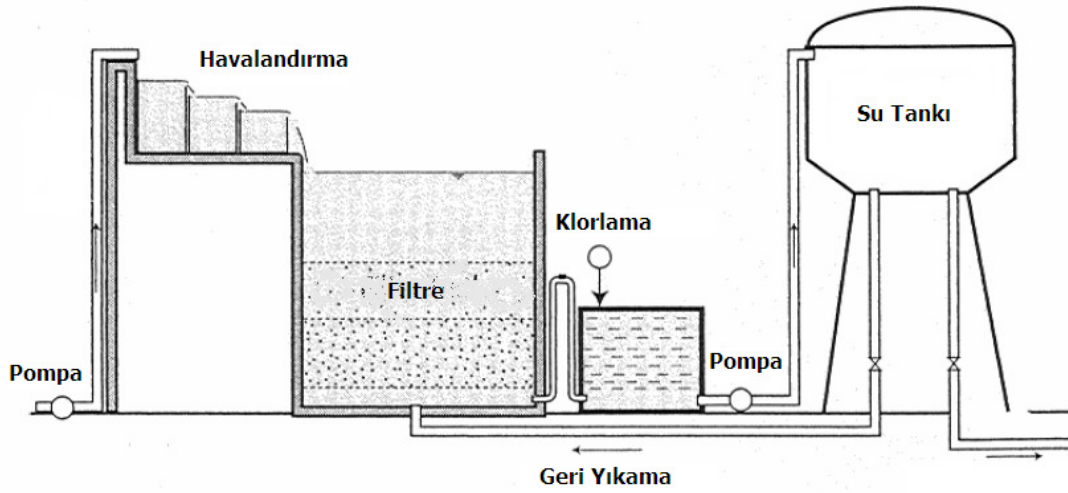
Merkezi arsenik arıtma sistemleri genellikle koagülasyon yöntemi esas alınarak kurulmuştur. Bu tip sistemler (Şekil 5.1) alüminyum veya demir esaslı tuzların koagülant olarak eklenmesi ile başlar ve sırasıyla flokülasyon ve genellikle sedimentasyon ve kum filtrasyon kullanılan flok ayırma ünitesi ile biter [52].



Şekil 5.1: Koagülasyon esaslı içme suyu arıtma sistemi [54].

Koagülasyon prosesini genellikle kontrol eden koagülant türü, dozajı, pH değeri ve organik, PO^{4+} gibi emprütlerin karışması gibi parametreler arsenik bertaraf verimini etkilemektedir. Genellikle yeryüzündeki suların koagülasyonu için koagülant dozlarının fazla olması gerekmektedir, fakat bunun yanında arsenik gideriminde elde edilecek verimin yüksekliği sadece koagülasyon aşamasına değil; bu prosesi takip eden ayırma işlemlerine de bağlıdır. Sedimentasyon ünitesi kullanılmadan filtrasyon işleminin yapılması ve daha düşük koagülant dozlarının kullanılması, prosesi kolaylaştırıp etkili bir bertarafın gerçekleştirilmesini elverişli kılmaktadır [52, 53].

Arsenik içeren yer altı sularının arıtılması sırasında koagülantın eklenmesinden önce havalandırma basamağı da yer alabilir (Şekil 5.2). Havalandırma işlemi sırasında suyun kademeli olarak aşağıya doğru akıtılarak, havalandırma kulesi veya plakası kullanılarak oksijensiz yeraltı sularına oksijen verilmesi ve filtrasyon sırasında ciddi sorunlara yol açabilen metan gibi empüritelerin uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Verilen havanın içindeki oksijen, yeraltı sularında genellikle bulunan çözünmüş demiri oksitleyerek demir hidroksit floklarının oluşumuna neden olmaktadır. Böylece koagülant kullanımı azalmakta veya sudaki çözünmüş demir miktarı yüksekse prosese koagülant eklenmemektedir [52, 55].



Şekil 5.2: Havalandırma sistemli içme suyu arıtma sistemi [52].

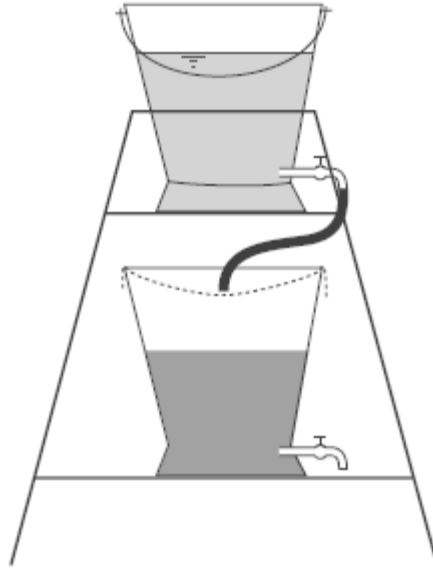
Arsenik yer altı sularında As(III) formunda bulunduğu zaman bertarafı daha kolay olan As(V)' e dönüştürmek için, klorlama veya ozonlama gibi kimyasal ön oksitleme aşamasına ihtiyaç duyulmaktadır. Kimyasal oksitleme arıtma maliyetlerini arttırmakta ve deneyimli personel ihtiyacı doğurmaktadır. Koagülasyon ile arıtma işlemindeki diğer önemli bir sorun ise ciddi miktarda toksik sıvı atık açığa çıkmasıdır ve bu nedenle sistem tasarlanmadan önce mutlaka bu atığın bertarafı için de çalışmaların yapılması gerekmektedir [52, 53].

5.2 Evsel Sistemler

Evsel arıtma sistemleri, gelişmekte olan ülkelerde kırsal kesimdeki topluluklarda, güvenilir ve temiz içme suyu elde edilmesinde katkı sağlamaktadır. İçme sularının arıtılması için uygun olması, bulanıklığını ve mikro organizmaları gidermesi gibi sahip olduğu avantajlarının yanı sıra sistemi devamlı temiz ve kullanıma hazır bir

biçimde tutmak, çok bulanık bir suyu ve patojenik mikro organizmaların tamamının gideriminin mümkün olmaması ise dezavantajları arasındadır [52, 53].

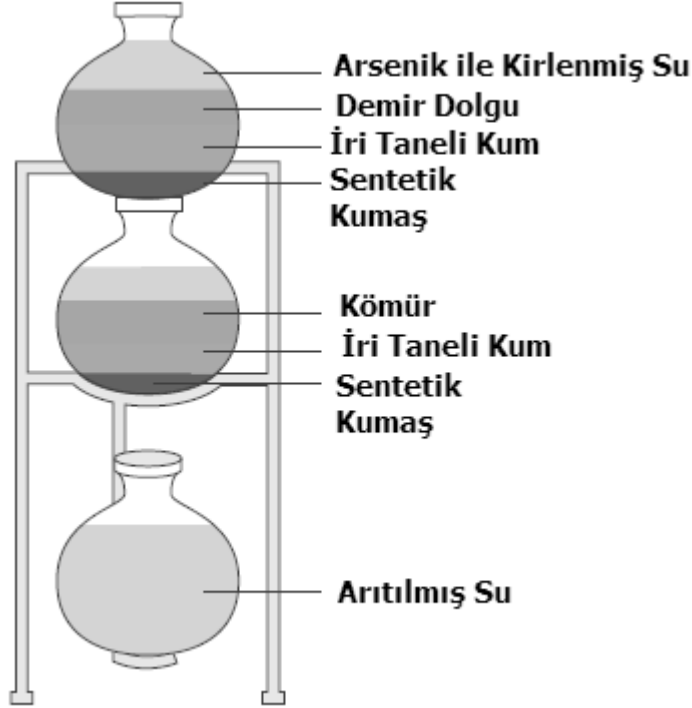
Her biri yaklaşık 20 litre kapasiteye sahip üst üste yerleştirilen iki kovadan oluşan ve çöktürme prosesi esas alınarak yapılan üniteler (Şekil 5.3), evsel arıtma sistemlerinden bir tanesidir. Arsenikli su üstteki kovaya dökülür ve daha sonra toz şeklinde FeCl_3 , SO_4 gibi koagülantlardan ve KMnO_4 , $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ gibi oksidanların karışımından oluşan kimyasallar eklenerek bir çubuk yardımı ile karıştırılır. Daha sonra flokülasyon işlemi için tekrardan karıştırma işlemi yapılır ve karıştırılan su çöktürme için iki saat dinlendirilir. Çöktürme işlemi sonucunda yüzeyde yüzen su yarısına kadar kumla doldurulmuş ikinci kovaya aktarılır. Kumdan geçen su mikro floklardan da arıtılmış olur. Sistemin verimi; sistemin bakımına, suyun kalitesine ve özellikle pH a bağlıdır. Demir tuzu kullanımının arsenik gideriminde en etkili yöntemlerden biri olduğu görülmüştür [53].



Şekil 5.3: Evde uygulanabilir 2 kovalı içme suyu arıtma sistemi [53].

Diğer bir yöntem ise şekil 5.4’de görülen 20 litrelik kilden üretilmiş 3 tane sürahinin üst üste konulması ile arıtma işleminin yapılmasıdır. En üstteki sürahide üzeri 3 kg demir dolgu ile kaplanmış 2 kg ağırlığında iri taneli kum vardır. İkinci sürahide ise üzeri 1 kg kömür ile kaplı 2 kg ağırlığında iri taneli kum vardır. En alttaki sürahide su toplanmaktadır. Bu yöntem ilk 4 ile 6 hafta arasında etkili bir biçimde arsenik bertarafı sağlamaktadır, fakat zamanla bu giderim verimi azalmaktadır. Kullanılan filtre sisteminin, verimin düşmeye başladığı 3 ile 4 ay arasında yenileri ile

değiştirilmesi gerekmektedir çünkü ilk sürahideki demir dolgu, filtreyi tıkamakta ve sertleştiği için temizlenememektedir [49,53].



Şekil 5.4: Evde uygulanabilir 3 sürahili içme suyu arıtma sistemi [53].

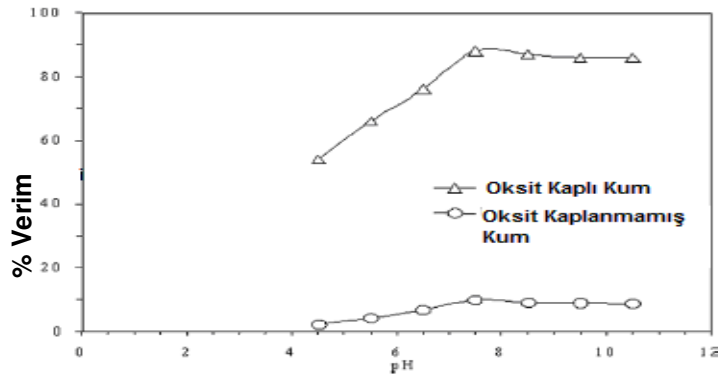
Günümüzde birçok farklı filtrasyon malzemesinin kullanıldığı evsel arıtma sistemleri geliştirilmiştir. Demir kaplı kum filtreler, demir kaplı aktif karbon filtreler, aktif alumina ve reçine filtrelerinin kullanımı yaygın olmasa da başlamış bulunmakta ve ileride evsel sistemlerde kullanımı gelecek vaad etmektedir [52, 53].

6. KONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

İçme sularından arsenik giderimi, halk sağlığı açısından yarattığı yaygın etki nedeni ile yaygın olarak incelenen bir konudur. Özellikle içme suyunda arsenik konsantrasyonu yüksek olan ülkelerde bu konu büyük önem arz etmektedir.

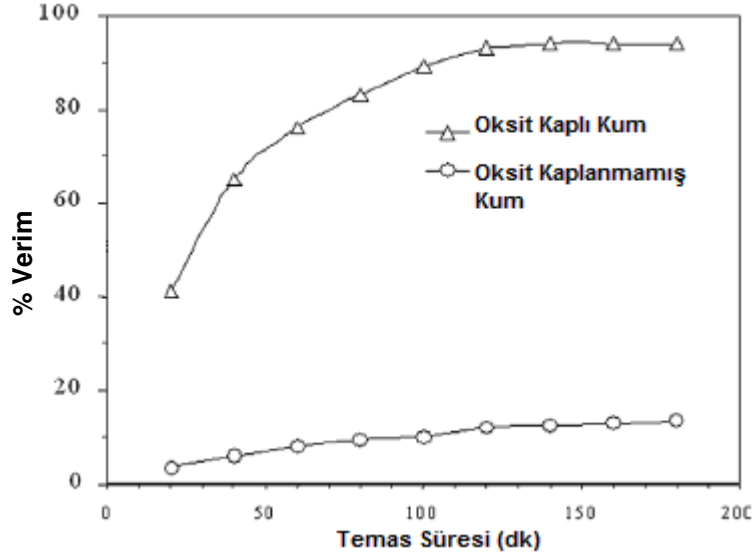
Gupta ve ekibi [56], As (III)' ün demir oksit kaplı kum adsorban kullanılarak bertaraf edilmesi hakkında yaptıkları çalışmada pH değeri, zaman, başlangıçtaki arsenik konsantrasyonu ve kullanılan adsorban miktarının etkileri incelenmiştir. pH değeri 7,5 iken 2 saatlik bir sürede 28,57 $\mu\text{g/g}$ ile normal bir kuma göre (5,63 $\mu\text{g/g}$) daha yüksek As (III) adsorpsiyonu gerçekleşmiştir. Kolon çalışmaları sırasında 2 saat süresince 4mL/dakika filtrasyon hızı ile %94 As (III) adsorpsiyonu gerçekleşmiştir. Aynı süre içerisinde filtrasyon hızı 7 ve 10 mL/dakikaya çıkarılırsa As (III) gideriminde bir azalma (sırasıyla %76, %69) görülmektedir fakat temas süresi 3 saat olduğu zaman giderilen arsenik yüzdesinde bir artış (sırasıyla %92, %80) meydana gelmektedir. Temas süresindeki artış da bertaraf verimini arttırmaktadır. Yapılan deneyler sonucunda demir oksit kaplı kumların küçük sistemlerde ve evsel atıma ünitelerinde 20 g/L adsorbant miktarı ve başlangıç arsenik konsantrasyonu 400 $\mu\text{g/L}$ olan sulardaki As (III) konsantrasyonunu 24 $\mu\text{g/L}$ ' e düşürebilmek için kullanılabileceğine karar verilmiştir.

Şekil 6.1 de temas deneylerinde pH 4,5 – 7,5 arasında; pH değeri arttırıldıkça arsenik bertaraf veriminde artış olduğu gösterilmiştir. pH 10,5 değerine çıkıldığında verimin sabit kaldığı görülmüştür.



Şekil 6.1: As (III) gideriminde pH etkisi [56].

Ayrıca temas süresi 120 dakikaya çıkarıldığında bertaraf veriminde bir anda artış görülmüştür ve 180 dakikaya gelindiğinde alınan verim %93 de sabitlenmiştir (bknz. Şekil 6.2).



Şekil 6.2: Temas süresinin As(III) adsorpsiyon verimine etkisi [56].

Arsenik başlangıç çözeltisindeki konsantrasyon arttırıldığında adsorbanların kapasitelerinin belirli bir seviyede dolması sonucu verimin azaldığı anlaşılmıştır.

Narasimhan ve ekibi [57], çalışmaları sırasında adsorban olarak kullandıkları götiti, demir sülfatın, sodyumlaürilsülfat ($\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$) ve sodyum karbonat ile çöktürülen demir karbonatın oksidasyonu ile üretmişlerdir. Götiti, deneyler sırasında kullanılan çözeltinin içine konulup dengeye gelmesi için 1 saat boyunca belirli sıcaklıkta çalkalayıcıda çalkalanmış ve istenilen pH değeri için NaOH/HCl eklenmiştir. Çözelti, dengeye ulaşınca filtrasyon işlemine tabi tutulmuştur. Deneyler sonucunda adsorpsiyonun en yüksek olduğu pH değeri, 5 olarak gözlenmiştir.

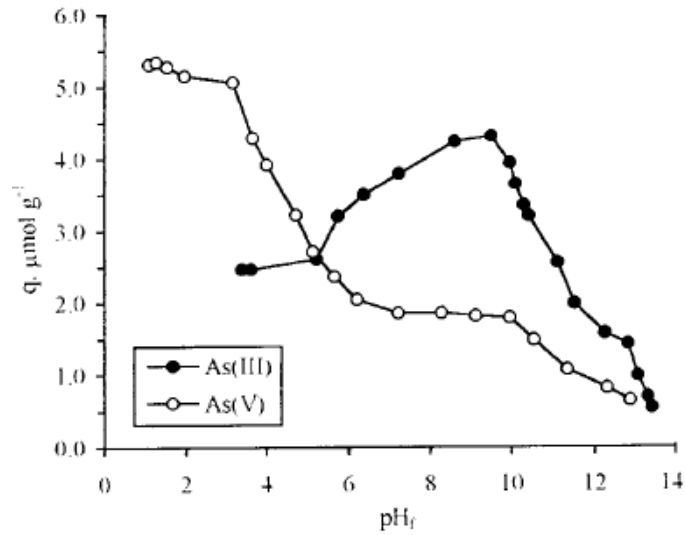


Buna ek olarak başlangıç çözeltilerindeki arsenik miktarı arttırıldıkça adsorplanan arsenik miktarı da artış göstermektedir. Bu artışın sebebi çözeltideki arsenat iyonlarının miktarındaki artışa bağlı olarak ara yüzeydeki arsenat iyonlarının da artması gösterilebilir.

Zeng [58] tarafından yuvarlatılmış silika içeren demir (III) oksit adsorbanların, arsenik bertarafı için hazırlanabilmesi hakkında yapılan çalışmada; hazırlanan adsorbanların mukavemetinin arttığı fakat buna karşılık arsenik adsorplama kapasitesinde bir azalma olduğu görülmüştür. Si/Fe optimum molar oranının yaklaşık

0,33 olduğu durumlarda adsorbanın mukavemeti ile adsorpsiyon kapasitesi arasında bir denge söz konusudur. Bu yöntem ile kolon sisteminde gerçekleştirilecek arsenik adsorplanması için yuvarlatılmış Fe-Si oksit adsorbanları hazırlanabilmektedir. Demir (III) klorür (FeCl_3) çözeltisi, belirli bir orandaki camsuyu ve sodyum hidroksit (NaOH) karışımı kullanılarak çöktürme işlemi gerçekleştirilir ve FeOOH oluşumu sağlanır. Bu işlem pH değeri 3 – 12 arasında gerçekleşmekte fakat prosesin son pH değeri 6 – 8 arasında olmalıdır. Elde edilen adsorban ile yapılan deneyler sonucunda pH değeri 7,9 iken As(III) bertarafı %89,8, pH değeri 8,23 iken As(III) bertarafı %89,3 verimle sağlanmıştır.

Altundoğan ve ekibi [59] çalışmalarında; boksit kullanılarak alüminyum üretimi (Bayer Prosesi) sırasında oluşan, genel olarak demir ve alüminyum oksit minerallerinin değişik türleri ile kalsiyum ve sodyum alumina silikatın yanı sıra çeşitli titanyum bileşikleri içeren kırmızı çamuru arsenik bertarafı sırasında kullanılabilecek adsorbanlara bir alternatif olarak kullanmışlardır. İlk olarak hazırlanan As (III) ve As (V) çözeltilerinin pH değerleri ayarlanmadan, başlangıç çözeltisi olarak 133,5 $\mu\text{mol/L}$ olan çözeltilerle yapılan deneyler sonucunda As (III) maksimum %48, As (V) ise maksimum %26 adsorplanmıştır.



Şekil 6.3: pH değerinin adsorpsiyona etkisi [59].

As (III), pH değeri 9,5 civarında etkili bir biçimde adsorplanmaktadır. As (V) ise pH aralığı 1,1±3,2 olduğunda adsorpsiyonu yüksektir ve pH değeri 3,2 den sonra ani biçimde azalma göstermektedir (Şekil 6.3). Hematit ile yapılan başka bir çalışmada [60] maksimum As (III) adsorpsiyonunun pH değeri 7 iken gerçekleştiği görülmüştür. Kırmızı çamur, bünyesinde yaklaşık %35 hematit içermesine rağmen yüzeyi sodyum

alumina silikat bileşikleri ile kaplı olduğundan hematitinkine benzer yüzey özellikleri göstermemesi bu pH farklılığının sebebi olarak gösterilebilmektedir.

Thrinavukkarasu ve ekibi [61], temas ve kolon deneylerinde adsorban olarak granüler demir hidroksit kullanılarak As (III) ve As (V) giderimi üzerine çalışma yapmışlardır. Deneyler sırasında kullanılan demir hidroksit malzemeler, Almanya’da demir klorür çözeltisinden sodyum hidroksit ile gerçekleştirilen çöktürme ve nötralizasyon ile üretimi gerçekleştiren bir firmadan temin edilmiştir. Bertaraf deneyleri sonucunda granül demir hidroksit, küçük ölçekli sistemlerde içme sularındaki arsenik konsantrasyonunu 5 µg/L seviyesinin altına getirdiği görülmüştür.

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Tez süresince yapılan deneysel çalışmalar iki aşamadan oluşmaktadır. Adsorpsiyon deneyleri için silikat katkılı ve katkısız demir oksihidroksitlerin (FeOOH) üretimi ve üretilen bu oksihidroksitler (demir hidroksit yapı) ile endüstriyel olarak üretilmiş hematitin peletleme işleminin gerçekleştirilmesi ilk işlem adımını oluşturmaktadır. Oluşturulan bu demiroksit esaslı yapılar, içme sularında bulunan arseniğin adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırılmasında kullanılmıştır.

Deneysel çalışmaların ikinci aşamasında ise üretilen demir oksit esaslı adsorbanlar ile arsenik adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. İkinci aşamada gerçekleştirilen deneyler sırasında ham peletler ile kurutulmuş peletlerin göstermiş olduğu adsorbsiyon miktarı, toz olarak kullanılan adsorbanların arsenik uzaklaştırma verimine etkisi ve arsenik türlerine [As(III) ve As(V)] bağlı olarak adsorpsiyon veriminin değişimleri incelenmiştir. Adsorpsiyon deneyleri endüstriyel uygulamalar baz alınarak basit filtrasyon yatakları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

7.1 Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar

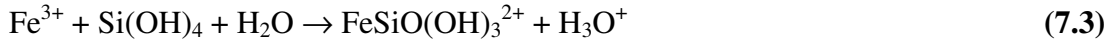
Bu tez çalışmasında silikat katkılı demir oksihidroksitlerin üretiminde 191,82 g/L Fe^{3+} içeren FeCl_3 çözeltisi, alkali olarak analitik kalite sodyum hidroksit (NaOH), 3 modüllü cam suyu ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$), manyetik ısıtıcı karıştırıcı, büret, nuçe erleni, siyah Filtrak marka filtre kâğıtları, pH ölçümleri için Merck pH kâğıtları ile WTW marka pH metre; adsorpsiyon deneyleri sırasında ise süzme işlemi sırasında gooch krozesi, As(III) ün As(V) e oksidasyonu sırasında hava ile yüzme havuzlarında kullanılan % 90 lık granül klor (Trikloroisosiyanurik Asit (TCCA) 90% $\text{C}_3\text{O}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$) kullanılmıştır. Arsenitli su Merck arsenik trioksit (As_2O_3) ile şehir şebeke suyu kullanılarak hazırlanmıştır. Silikat katkılı demir oksihidroksitler ile hematit peletleme cihazında granüler hale getirilmiştir. Çöktürme deneyleri sonucunda meydana gelen yapı ile adsorplama sırasında adsorban olarak kullanılan peletlerin faz analizi için XRD cihazından faydalanılmıştır. Çözeltide kalan demir ve

arsenik miktarlarının kimyasal analizi Perkin Elmer marka atomik adsorpsiyon cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

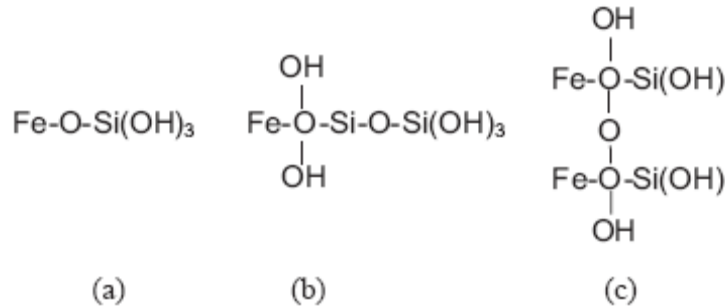
7.2 Deneylerin Yapılışı

7.2.1 Adsorbanların üretimi

Adsorpsiyon deneyleri boyunca kullanılacak iki adsorbandan bir tanesi olan silikat katkılı demir oksihidroksitler, teknik kalite FeCl_3 çözeltilerinden çöktürme yöntemi ile üretilmiştir (Şekil 7.2). Prosesin başında toplamda 191,82 g/l Fe^{+3} içeren kuvvetli asit özelliği gösteren FeCl_3 çözeltisine, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$, NaOH karışımı eklendiğinde eş zamanlı olarak aşağıda verilen 7.1 ve 7.2 reaksiyonları oluşmaktadır [51]. Bu durumda FeOOH ile $\text{Si}(\text{OH})_4$ oluşmakta ve Şekil 7.1 ile Reaksiyon 7.3 deki gibi birbirlerine bağlanmaktadır [62].

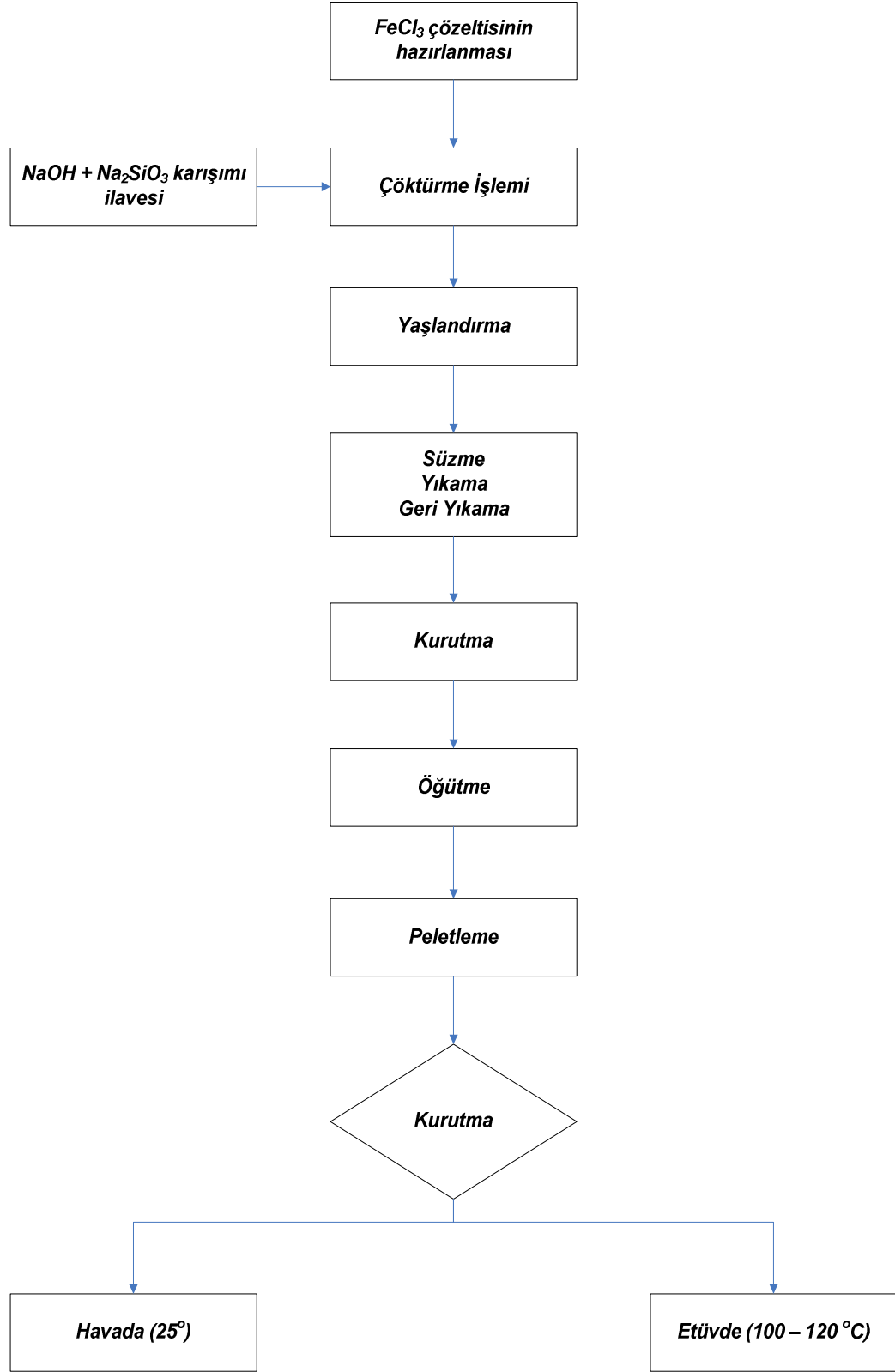


Demirin Eh – pH diagramı (Şekil 7.3) göz önünde bulundurulduğunda, demir hidroksit oluşumunun tamamlanması için çözeltinin pH değeri 6 – 8 olana kadar hazırlanan karışım eklenmeye devam edilmiştir. Meydana gelen jelimsi yapı, 2 saat boyunca karıştırılarak yaşlandırılmış ve bu işlem sonrası süzme işlemi yapılarak çökelti 100 – 105 °C aralığında kurutulmuştur. Süzme işlemi sonucunda geride kalan çözeltideki demir miktarı 0,20 – 0,60 ppm arasında olduğu gözlemlenmiştir. Çöktürme deneylerinin gerçekleştirildiği düzenek Şekil 7.4 de gösterilmiştir.



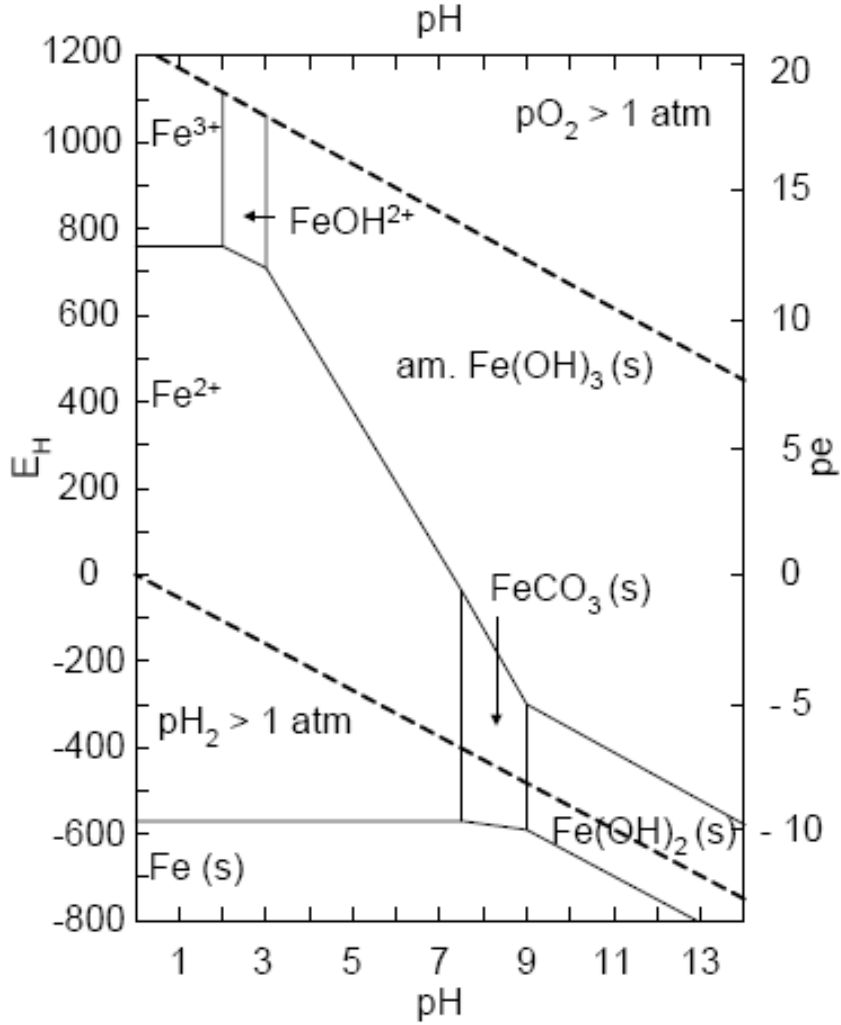
Şekil 7.1: $\text{Si}(\text{OH})_4$ ile FeOOH arasındaki bağlanmanın şematik gösterimi. (a) $\text{Si}(\text{OH})_4$ monomer ile bağlanma, (b) polimerizasyon, (c) $\text{Si}(\text{OH})_4$ monomerleri arasında siloksan bağlanma [51].

Elde edilen silikat katkılı demir oksihidroksitler parçaları öğütülerek homojenleştirildikten sonra peletleme aşamasına hazır hale getirilmiştir.



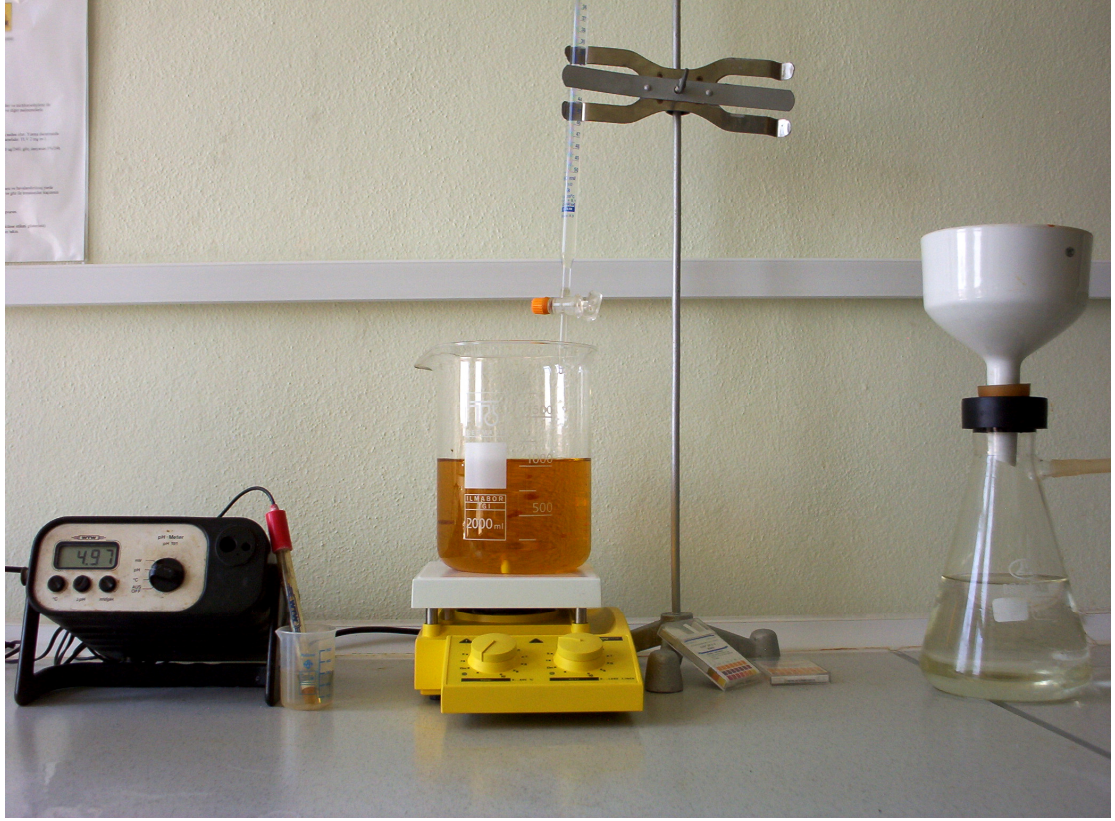
Şekil 7.2: Silikat katkılı akagenit üretim akış diyagramı.

Peletleme sırasında adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere 2 ile 3 mm ϕ aralığına sahip granüller oluşturulmuştur ve bu peletler kullanımlarına göre havada veya 100 – 120 °C aralığında kurutulmuştur. Tozları bağlamak için saf su kullanılmıştır ve işlem sırasında amaçlanan ϕ aralığına ulaşabilmek için çalışma hızı belirlenmiştir.



Şekil 7.1: Demir için Eh – pH diyagramı [42].

Termal dekompozisyonla üretilmiş hematit tozları adsorpsiyon deneyleri öncesinde silikat katkılı akagenitin hazırlanması aşamasında olduğu gibi ϕ 2 – 3 mm aralığında olacak şekilde peletleme işlemi yapılmıştır. İşlem sırasında tozları bağlamak için %50 oranında saf su ve üç modüllü cam suyu karışımı kullanılmıştır ve istenen ϕ aralığında granül elde etmek için çalışma hızı belirlenmiştir. Hazırlanan peletler adsorpsiyon sırasında kullanımlarına göre havada veya 300 – 400 °C aralığında kurutulmuştur.



Şekil 7.2: Çöktürme deneyleri için kullanılan deney düzeneği.

7.2.2 Adsorpsiyon deneyleri

Deneyle 4 döngüden oluşan kolon sistemi ile 48 saatlik sabit yatak sistemleri olmak üzere iki farklı sistem kullanılarak arseniğin iki farklı türü için de gerçekleştirilmiştir.

Şekil 7.3a da görüldüğü üzere kolon sistemi 1 litrelik mezür ve gooch krozesinden oluşturulmuştur. Gooch krozesinde en alt kısmında, tıkanmalara karşı önlem amacı ile siyah filtre kâğıdı konulmuş ve daha sonra peletlenmiş veya toz halindeki adsorbanlar (Şekil 7.3b) eklenmiştir. Sabit yatak sisteminde (Şekil 7.3c) amaç arseniğin 48 saatlik bir süreçte kapta bulunan adsorbanlar tarafından tutulmasıdır.

As (III) giderimi için her iki prosesinde 1 litrelik 60 – 70 ppm arsenit içeren şebeke suyu ile başlanılmış olup, 1 cm yüksekliğinde pelet veya kullanılan peletlerin ağırlığında toz kullanılmış ve her döngü sonrasında veya bekletme sonrasında analiz için 20 cc lik örnekler alınmıştır.



(a)



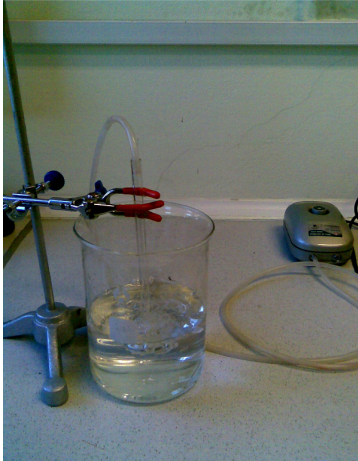
(b)



(c)

Şekil 7.3: Adsorpsiyon deney düzeneği. (a) kolon sistemi, (b) kullanılan peletler, (c) sabit yatak sistemi deney düzeneği.

As (V) giderimi için öncelikle arsenitli sudaki As (III) As (V)' e yükseltgenmiştir çünkü arsenatın [As (V)] oksit madenlerine olan adsorpsiyon katsayıları arsenite oranla daha yüksektir [63]. Bu nedenle adsorpsiyon deneylerinden önce arsenit içeren suya 155 ml/dk basınçla hava ve suda 20 ppm Cl olacak şekilde %90 granül Cl verilmiştir. Oksidasyon işlemi sonrasında As (III) bertarafında olduğu gibi aynı koşullar ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.6 da silikat katkılı akagenit ile yapılan sabit yatak sistemi deneyleri sırasında kullanılan düzenek gösterilmiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 7.4: (a) As (III) ün As (V) e yükseltgenmesi için sisteme hava verilmesi, (b) kullanılan silikat katkılı akagenit peletler, (c) sabit yatak sistemi.

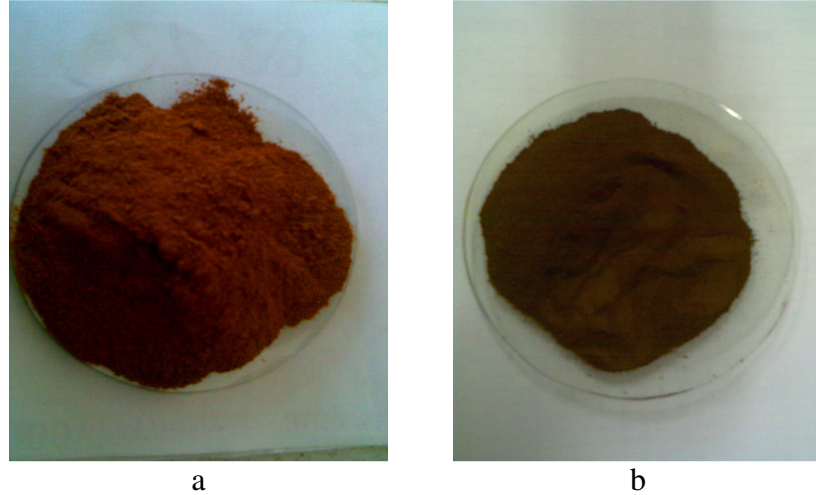
8. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER

8.1 Silikat Katkılı Akagenit (β - FeOOH) Oluşturma Deneyleri

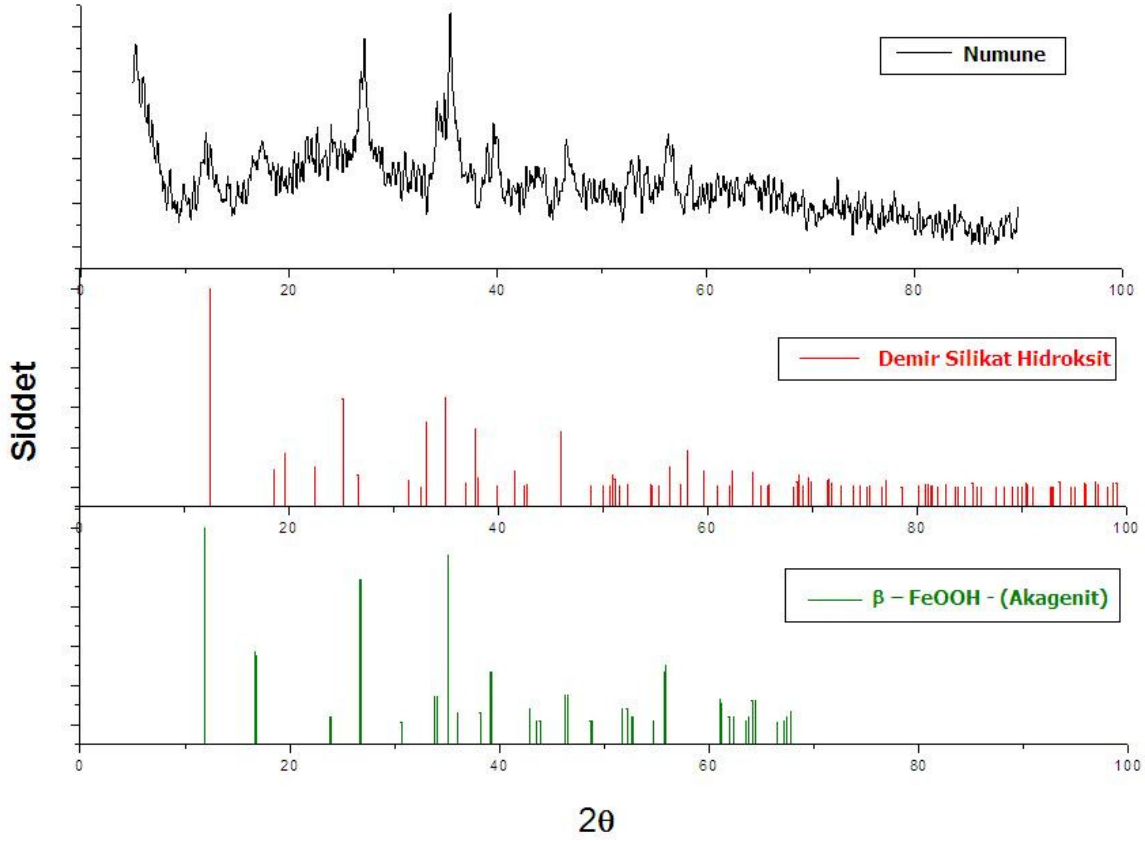
Deneyler süresince 1 M lık FeCl_3 çözeltisi ile başlanmış olup çöktürme sırasında 1 M lık NaOH çözeltisinden beş birim, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ den ise bir birim olacak şekilde karıştırılarak elde edilen çözelti kullanılmıştır. FeCl_3 çözeltisine ilave edilen $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ nin karışımdaki oranı, elde edilecek olan son ürünün sertliğine ve çöktürme verimine göre belirlenmiştir.

Deneyisel çalışmalar sırasında farklı $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ oranları kullanıldığında çökeltilerin sertliklerinde farklılıklar olduğu görülmüştür. Deneyisel çalışmalar sırasında $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ oranı 1/1 – 5/1 aralığında değiştirilmiştir. Silikat katkısı arttırıldığında, oluşan çökeltinin sertleştiği ve çöktürme süresinin kısaldığı görülmüştür.

Şekil 8.1 de ideal koşullarda elde edilen demir oksihidroksit tozları (FeOOH) görülmektedir. Elde edilen tozlara ait XRD grafikleri Şekil 8.2 de gösterilmiştir.



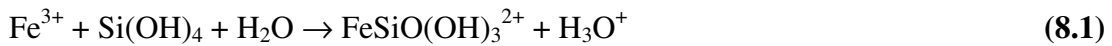
Şekil 8.1: Üretilen β – FeOOH tozları (a) silikat katkılı β – FeOOH (b) silikat katkısız β – FeOOH .



Şekil 8.2: Üretilen demir hidroksit yapılarına ait XRD pikleri ve Demir Silikat Hidroksit ve β – FeOOH standart pikleri.

Deney sonununda yapılan XRD karakterizasyonları sonucunda elde edilen çökeltinin silika demir hidroksit ve β -FeOOH olduğu tespit edilmiştir (Şekil 8.2).

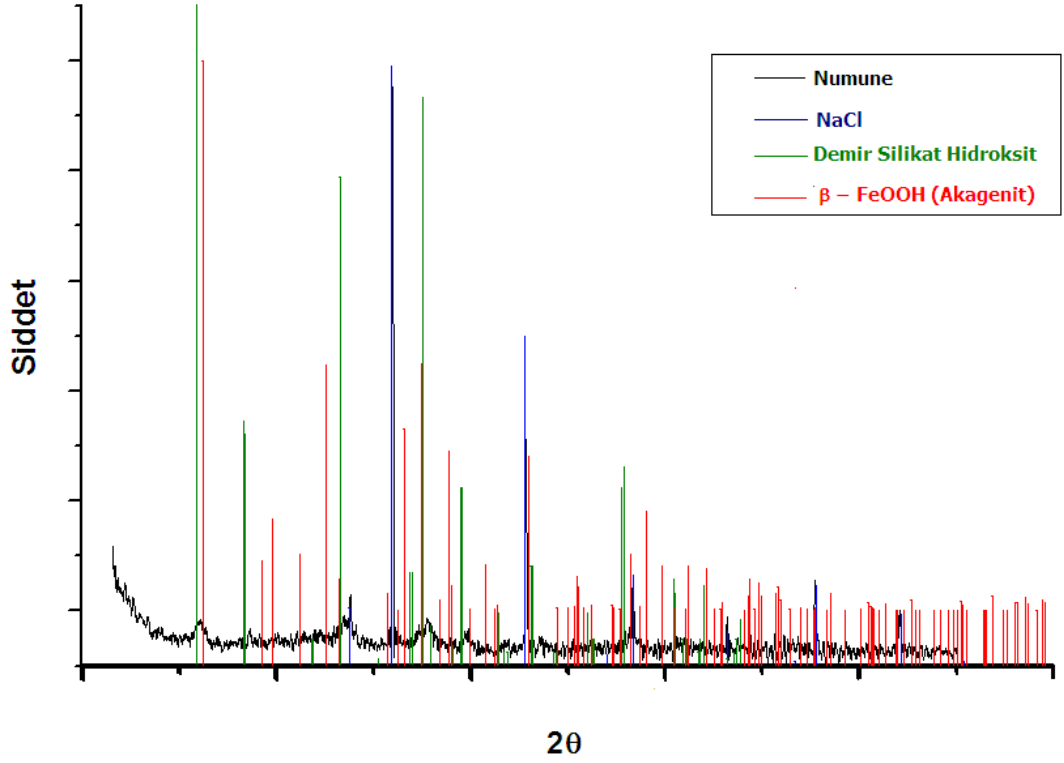
Amorf karakterli demir silikat hidroksit, Reaksiyon 8.1 gereğince oluşmaktadır. Hidroksit esaslı bu yapı kompleks morfolojisi gereğince adsorpsiyon özellikleri en yüksek olan demir hidroksit özelliği sergilemektedir.



Yapı bileşiminde bulunan amorf karakterli demir silikat hidroksit ve yapının esasını oluşturan demir oksit hidroksit yapının β -FeOOH akagenit olarak adlandırılan formda olduğu tespit edilmiştir. Oluşturulan akagenit içinde mevcut bulunan demir silika hidroksit ise yapıda bağlayıcı görev üstlenerek kompakt yapı eldesini mümkün kılmaktadır. Bu nedenle deneysel çalışmalarda çözeltiye ilave edilen sodyum silikat miktarı, nihai yapının sertlik ve adsorpsiyon değerleri üzerinde önemli etkiye sahip olmaktadır.

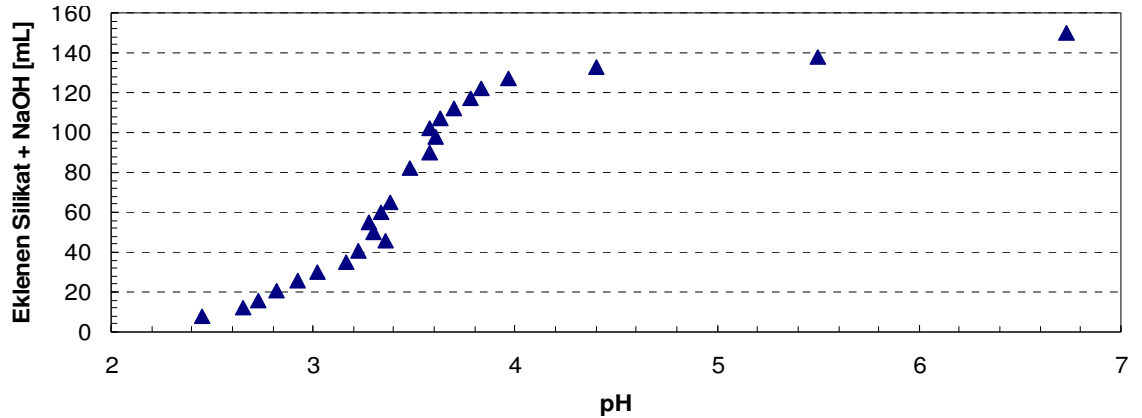
Süzme işlemi tamamlandıktan sonra yapıda tuz oluşumunu engellemek için yıkama işlemi yapılmıştır. Şekil 8.3 de yıkama işlemi yapılmadan elde edilen tozların XRD

grafiği verilmiştir. Karakterizasyon sonucunda yıkama yapılmadığı için yapıda tuz kaldığı açıkça görülmüştür.



Şekil 8.3: Yıkama işlemi yapılmadan elde edilen tozların XRD pikleri ve NaCl, Demir Silikat Hidroksit ve β – FeOOH standart pikleri.

İdeal koşulları belirlenen akagenit sentezleme deneylerinde, FeCl_3 çözeltisine ilave edilen NaOH ve cam suyu miktarına bağlı olarak çözeltide pH değerinin değişimi incelenerek, ideal koşullarda FeCl_3 den akagenit sentezlenmesinde çalışma pH aralığı belirlenmiştir.

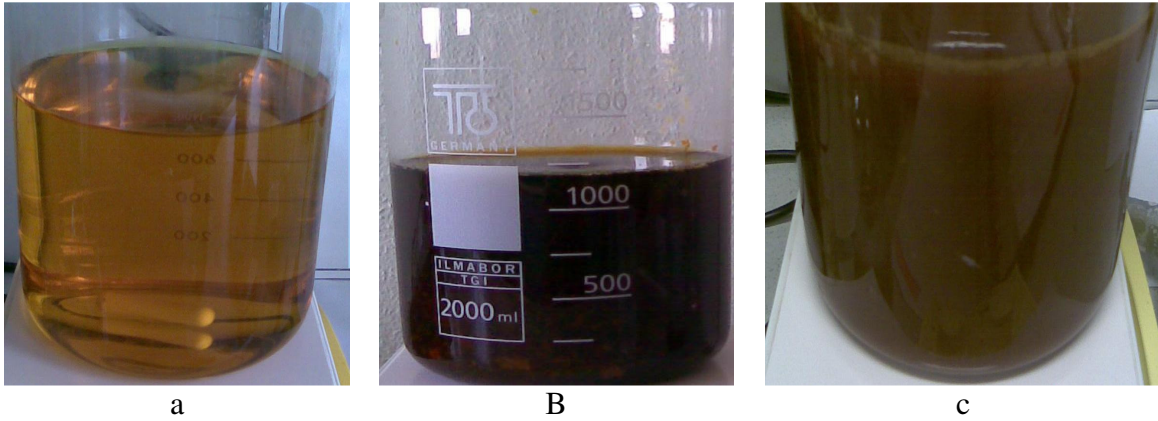


Şekil 8.4: Çöktürme sırasında eklenen silikat NaOH karışımına karşılık çözeltinin pH değişimini gösteren grafik.

Şekil 8.4 de gösterilen pH değişim grafiğinden de anlaşılacağı gibi çökme işlemi sırasında pH değeri 2,5 – 4 arasında tampon bölge oluşmaktadır. Bu pH aralığında sisteme ilave edilen hidroksit iyonları, Reaksiyon 8.2 uyarınca akagenit oluşumunda tüketildiğinden ve söz konusu reaksiyon sonucunda H^+ oluşumu gerçekleştiğinden dolayı bu bölge oluşum bölgesidir ve sisteme ilave edilen OH^- iyonları kimyasal reaksiyon tarafından kullanılmaktadır. Tüm Fe^{3+} iyonları akagenit dönüşümünü tamamlayana kadar çözeltinin pH değeri önemli değişimler göstermemektedir.

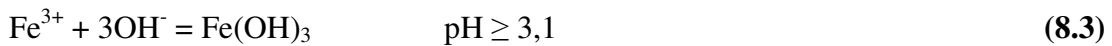


Arsenik adsorpsiyonunda kullanılacak ideal adsorpsiyon özelliklerine sahip morfoloji eldesi tüm reaksiyonun bu aralıkta gerçekleştirilmesi ile mümkün olmaktadır. Çökelme işlemi sabit kostik ilave hızı uygulandığında süre bakımından en uzun bu bölgede gerçekleşmektedir (Şekil 8.5).



Şekil 8.5: Çözelti pH değişimine bağlı olarak FeOOH sentezlenmesinde gözlemlenen değişimler (a) pH 1 – 2 arasında, (b) pH 2 – 4 arasında, (c) pH 4 – 6 arasında.

Daha asidik bölgelerde β - FeOOH oluşturma hızı yetersiz kalırken, deneysel çalışmaların daha bazik bölgelerde gerçekleştirilmesi koşulunda (bkz. Şekil 8.5 (c)) direkt olarak $Fe(OH)_3$ oluşumu ana reaksiyona (Reaksiyon 8.3) dönüştüğünden dolayı, bu yapı hem jelimsi formda oluşmakta hem de adsorpsiyon deneylerinde kullanılmasında fiziksel özelliklerinden dolayı mümkün olmamaktadır. Tüm deneysel çalışmalarda bu yapının oluşmaması için gerekli önlemler alınmıştır.



Yapıda $Fe(OH)_3$ oluşturularak arsenik giderimi, bazı içme suyu tesislerinde örneğin İzmir İZSU da filtrasyon öncesi uygulanarak hem flokülant özelliğinden hem de arsenik adsorpsiyon özelliğinden faydalanılmaktadır.

Üretilen silikat katkılı ham pelet ve kurutulmuş peletlerin yüzey alanları sırasıyla 197,54 m²/g ve 156,18 m²/g olarak ölçülmüştür.

8.2 Adsorpsiyon Deneyleri

Bertaraf deneylerinde, bu tez çalışmasında sentezlenen silikat katkılı ve katkısız akagenit ile termal dekompozisyonla üretilmiş hematit olmak üzere üç çeşit demir oksit kullanılmıştır. Deneyler, tez kapsamında belirlenen ve arsenikli çözeltinin önceki bölümlerde ele alınan, adsorbanların üzerinden dört döngü boyunca geçirilmesi ile kullanılan kolon prosesi ve her iki malzemenin de temas halinde olduğu stabil / statik koşullarda gerçekleştirilen sabit yatak sistemi kolon sistemi deneylerinde kullanılan adsorban miktarı aynı kalmak koşulu ile uygulanarak yapılmıştır.

Deneyler sırasında arseniğin As (III) ve As (V) olmak üzere iki türü için de çalışmalar yapılmıştır. As₂O₃ ile hazırlanan As(III) çözeltisi oksidasyon işlemi uygulanarak arseniğin daha az zehirli formu olan As (V)' e yükseltgenmiştir (Reaksiyon 8.4). Yükseltgeme sırasında hava ile yüzme havuzlarında kullanılan % 90 lık granül klor (Trikloroisosiyanurik Asit (TCCA) 90% C₃O₃N₃Cl₃) kullanılmıştır. Yükseltgeme sırasında sadece hava kullanıldığı zaman işlem haftalarca sürerken, klor kullanıldığında hemen gerçekleşmektedir [17]. Deneysel çalışmalarda gaz klor kullanımının yaratacağı uygulama sıkıntılarından kurtulmak adına suda çok kolay dissosiyasyon olarak hipoklorite dönüşen TCCA klor gazı yerine kullanılmıştır. Gerçekleşen temel Reaksiyon 8.5 te görülmektedir. Bu bileşiğin diğer en önemli özelliği ise dissosiasyonun başlangıçta % 25 – 30 oranında süratle gerçekleşmesi ve zamana bağlı olarak devam etmesi yolu ile sistemde sürekli oksitleyici ajan bulunmasını sağlamasıdır.



Kolon sistemindeki adsorbanın arsenik giderime verimi bir buçuk saat süren her döngü sonrasında alınan numuneler ile ölçülmüştür. Sabit yatak prosesinde ise çözelti içine ilave edilen adsorbanın arsenik giderme verimi 24 saatte bir numune alınması suretiyle gerçekleştirilmiştir.

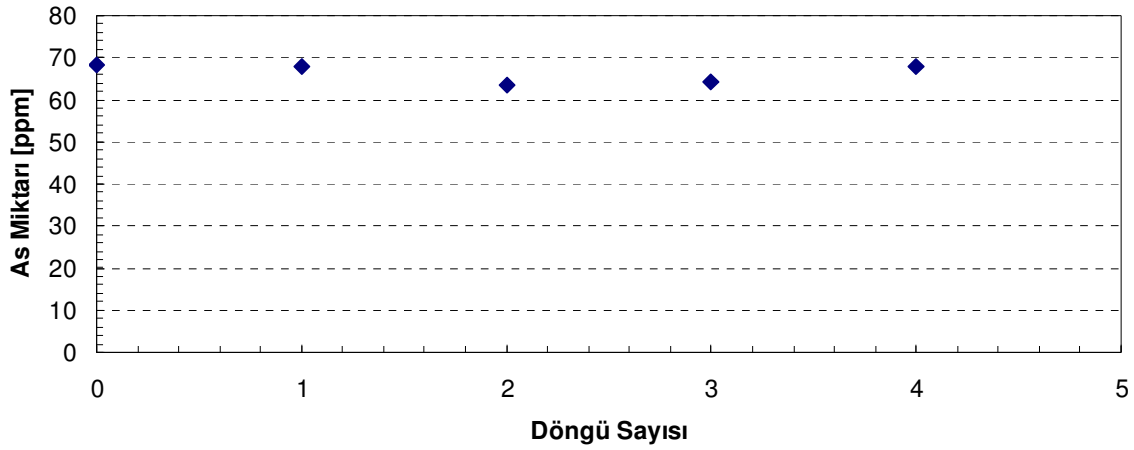
Bu bölümde her iki deney sisteminde, farklı demir oksit çeşitlerinin ve bu demir oksitlerin kullanıldığı yapı şeklinin arsenik bertarafı üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

8.2.1 Kolon sistemi

8.2.1.1 Hematitin adsorban olarak kullanımı

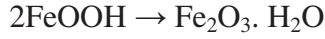
Deneyler sırasında kullanılan hematit örnekleri satın alınmıştır. Hematit sabit yatak ve kolon sistemlerinde 2 – 3 mm çapına sahip pelet şeklinde kullanılmıştır.

Peletleme sırasında silikat ve saf su karışımı kullanılarak hazırlanan ve oda sıcaklığında kurutulan hematit peletler ile yapılan deneylerin sonucunda bertaraf veriminin düşük olduğu görülmüştür. Bu deneysel çalışmalarda elde edilen adsorpsiyon verimi değişimi Şekil 8.6 da verilmiştir.



Şekil 8.6: Hematit kullanılarak gerçekleştirilen kolon sistemi ile bertaraf çalışmaları yapılan çözeltideki As miktarının döngü sayısına göre değişimi (25 °C, 4 döngü, pH 5,8, 25 g Hematit, 1 litre As (III) çözeltisi).

Şekil 8.6 da kolon sistemi uygulanan bertaraf prosesindeki hematit kullanılarak elde edilen arsenik konsantrasyonunun döngü sayısına göre değişimini gösteren grafikte, başlangıçtaki arsenik konsantrasyonunda yapılan ölçümler sonucunda azalma olmadığı görülmüştür. Bu deneysel çalışmadan da açıkça görüldüğü üzere, endüstriyel standart yöntemlerle üretilmiş Fe_2O_3 yapısının sulu halinin $2FeOOH$ olmasına karşın bu iki yapının özellikleri ve uzay koordinasyon sisteminde oluşturdukları yük dağılımları çok büyük farklılık gösterdiğinden dolayı bunların arsenik adsorpsiyon yetenekleri de birbirlerinden çok farklıdır. Susuz Fe_2O yapısı Şekil 8.6 dan görüldüğü gibi, ihmal edilebilecek seviyelerde arsenik adsorplayabilmektedir.

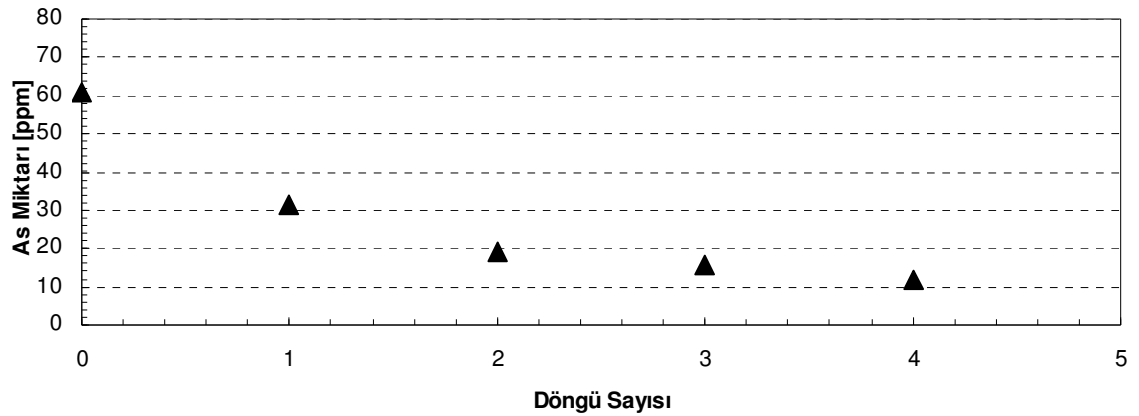


(8.6)

8.2.1.2 Silikat katkılı β - FeOOH' ın adsorban olarak kullanımı

Silikat katkılı β - FeOOH ham peletlerin adsorban olarak kullanıldığı kolon sistemi uygulamasında, başlangıçta içme suyunda bulunan 60 ppm arsenik içeren (As (III) çözeltisi) konsantrasyonu, 4 döngü sonunda çözeltide 11,76 ppm seviyelerine düşerek hedefe yaklaşıldığı görülmüştür.

Şekil 8.7 de çözeltide bulunan arseniğin her döngü sonrasında değişimi gösterilmiştir İlk döngü sırasında çözeltideki arseniğin büyük bir kısmının (yaklaşık % 50) adsorplandığı diğer döngülerde ise muhtemelen pelet yüzeylerinde ulaşılan arsenik adsorpsiyon miktarının sonucu olarak adsorbanın döngü başına kapasitesinin düştüğü ve bu nedenle çevrim sayısına bağlı olarak adsorplanan arsenik konsantrasyonunun azalma gösterdiği gözlemlenmiştir.



Şekil 8.7: Silikat katkılı demir hidroksit ham peletleri kullanılarak gerçekleştirilen kolon sistemi ile yapılan bertaraf çalışmaları yapılan çözeltideki arsenik miktarının döngü sayısına göre değişimi (25 °C, 4 döngü, pH 5,8, 20 gram silikat katkılı β - FeOOH, 1 litre As(III) çözeltisi).

Adsorban mikro ve makro çatlaklarının adsorpsiyon kapasitelerinin başlangıç seviyesinin ilk döngü sonunda azalmasının kütleli açıdan değişimi incelendiğinde ise elde edilen değişimler Çizelge 8.1 de verilmiştir.

Çizelge 8.1: Her döngü sonunda çözelti içinde arsenik azalmasının % değişimi.

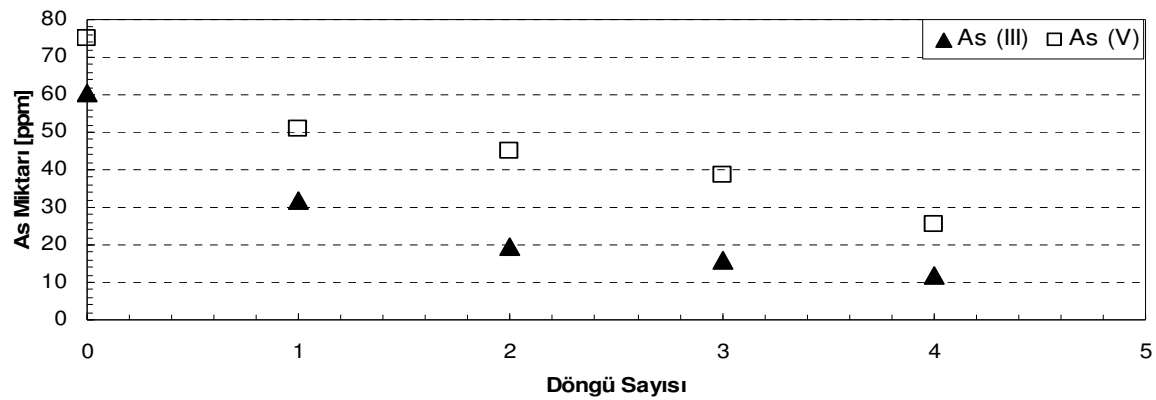
Döngü No	% Arsenik Değişimi	% Kümülatif Arsenik Değişimi
1	% 47,88	% 47,88
2	% 38,73	% 68,07
3	% 18,03	% 73,82
4	% 25,9	% 80,6

75 ppm arsenik içeren As (V) çözeltisi silikat katkılı β - FeOOH ham peletler kullanılarak yapılan kolon sistemi deneyleri sonucunda çözeltideki arsenik konsantrasyonu 25,55 ppm seviyesinde kadar düştüğü görülmüştür. Çizelge 8.2 de her döngü sonrasında arsenik konsantrasyonundaki değişimler özetlenmiştir.

Çizelge 8.2: Her döngü sonunda çözelti içinde arsenik azalmasının % değişimi.

Döngü No	% Arsenik Değişimi	% Kümülatif Arsenik Değişimi
1	% 32,29	% 32,29
2	% 11,19	% 39,86
3	% 14,48	% 48,58
4	% 25,84	% 65,87

Çizelge 8.1 ve 8.2 karşılaştırıldığı zaman ham pelet uygulamalarında As (III) bertaraf veriminin As (V) e göre daha fazla olduğu açıkça görülmektedir (bkz. Şekil 8.8).



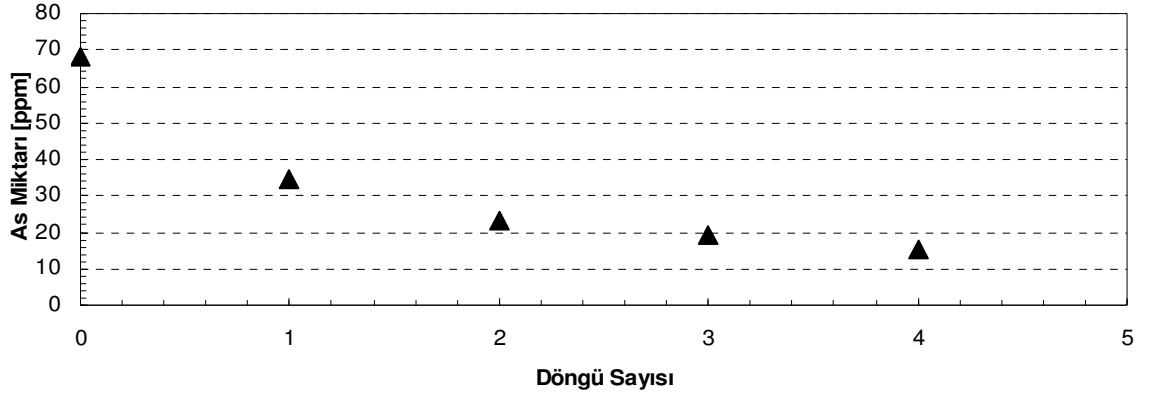
Şekil 8.8: Silikat katkılı demir hidroksit ham peletleri ile yapılan kolon sistemi deneylerindeki arsenik türlerinin adsorpsiyon sırasında gösterdiği farklılıklar.

Silikat katkılı β - FeOOH kurutulmuş peletlerle yapılan kolon deneylerinde 68 ppm arsenik içeren As (III) çözeltisi ile başlanmıştır ve her döngü sonrasında ölçülen arsenik değerleri Çizelge 8.3 de özetlenmiş, Şekil 8.9 da grafik üzerinde gösterilmiştir.

Çizelge 8.3: Her döngü sonunda çözelti içinde arsenik azalmasının % değişimi.

Döngü No	% Arsenik Değişimi	% Kümülatif Arsenik Değişimi
1	% 49,58	% 49,58
2	% 33,14	% 66,29
3	% 15,23	% 71,42
4	% 20,53	% 77,29

Çözeltideki arsenik %77,29 oranında bir verimle bertaraf edilmiştir. Ham peletler ile yapılan çalışmalar sonucunda bu oran %80,6 olarak ölçülmüştür (bkz. Çizelge 8.1). Kurutulmuş peletlerin bertaraf verimine etkisinin pozitif olmadığı anlaşılmıştır. Zeng [51] kurutulmuş silikat katkılı demir hidroksit peletleri ile gerçekleştirdiği deneylerinde As (III) bertaraf verimi %89,8 oranında ölçülmüştür, fakat silikat konsantrasyonunun artması, yaşlandırma süresinin artışı bu oranın azalmasına neden olmaktadır.



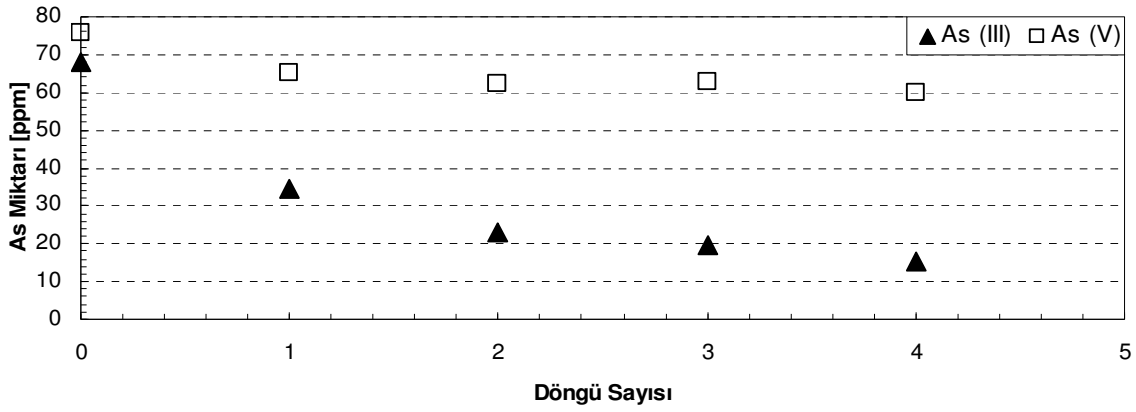
Şekil 8.9: Silikat katkılı demir hidroksit kurutulmuş peletleri kullanılarak gerçekleştirilen kolon sistemi ile yapılan bertaraf çalışmalarının As (III) konsantrasyonunun döngü sayısına göre değişimi (25 °C, 4 döngü, pH 5,8, 20 gram silikat katkılı β - FeOOH, 1 litre As (III) çözeltisi).

As (V) içeren 75 ppm lik arsenikli suyun silikat katkılı β - FeOOH kurutulmuş peletleri üzerinden geçirilerek uygulanan kolon sistemi sonucunda çözeltideki arsenik konsantrasyonu 59,78 ppm olarak ölçülmüştür.

Çizelge 8.4: Her döngü sonunda çözelti içinde arsenik azalmasının % değişimi.

Döngü No	% Arsenik Değişimi	% Kümülatif Arsenik Değişimi
1	% 14,23	% 14,23
2	% 4,14	% 17,77
3	% 0	% 17,77
4	% 4,4	% 21,18

As (V) bertarafı sırasında amaçlanan verim elde edilememiştir. Çizelge 8.4 de görüldüğü üzere döngü sonlarındaki % değişim oldukça düşüktür. Bu değerler Şekil 8.10 da ki grafik yardımı ile As (III) bertaraf konsantrasyonları karşılaştırıldığında As (III) ün As (V)' e oranla daha kolay adsorplandığı görülmektedir.



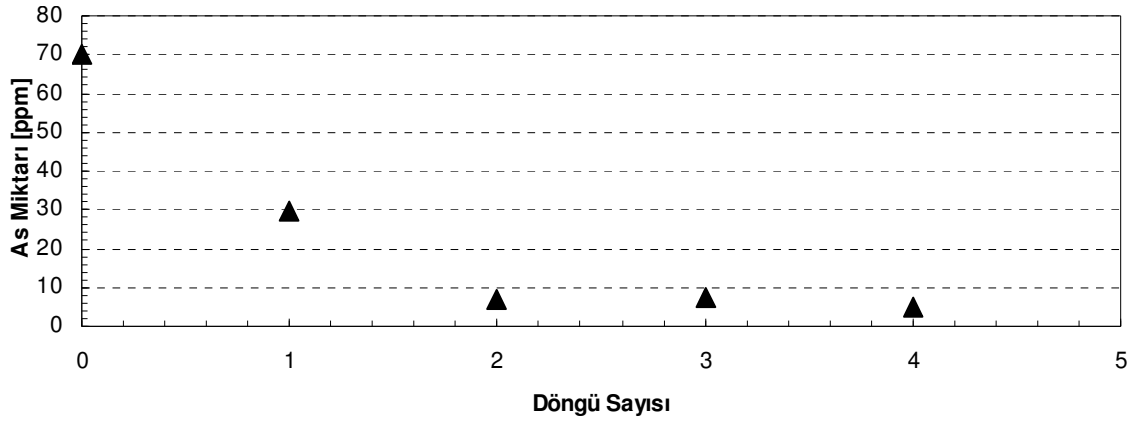
Şekil 8.10: Silikat katkılı demir hidroksit ham peletleri ile yapılan kolon sistemi deneylerindeki arsenik türlerinin adsorpsiyon sırasında gösterdiği farklılıklar.

Sentezlenen silikat katkılı β - FeOOH tozu, peletleme işlemine tabi tutulmadan yapının azami adsorpsiyon özelliğini tespit etmek için toz halinde kullanılarak, 69,94 ppm arsenik içeren As (III) çözeltisi kolon sisteminde gerçekleştirilen arsenik giderim deneylerinde, dört döngü sonunda çözeltide 4,759 ppm arsenik kaldığı görülmüştür. Meydana gelen azalmanın % 93,45 olduğu belirlenmiş ve her döngü sonunda meydana gelen azalma konsantrasyonu Çizelge 8.5 de verilmiştir.

Çizelge 8.5: Her döngü sonunda çözelti içinde arsenik azalmasının % değişimi.

Döngü No	% Arsenik Değişimi	% Kümülatif Arsenik Değişimi
1	% 57,33	% 57,33
2	% 77	% 90,2
3	% 0	% 90,2
4	% 36,67	% 93,45

Proses sırasında meydana gelen arsenik gideriminin Şekil 8.11 deki grafikten ve Çizelge 8.5 ten de açıkça görüldüğü üzere birinci ve ikinci döngülerde adsorpsiyonun en yüksek verimle gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

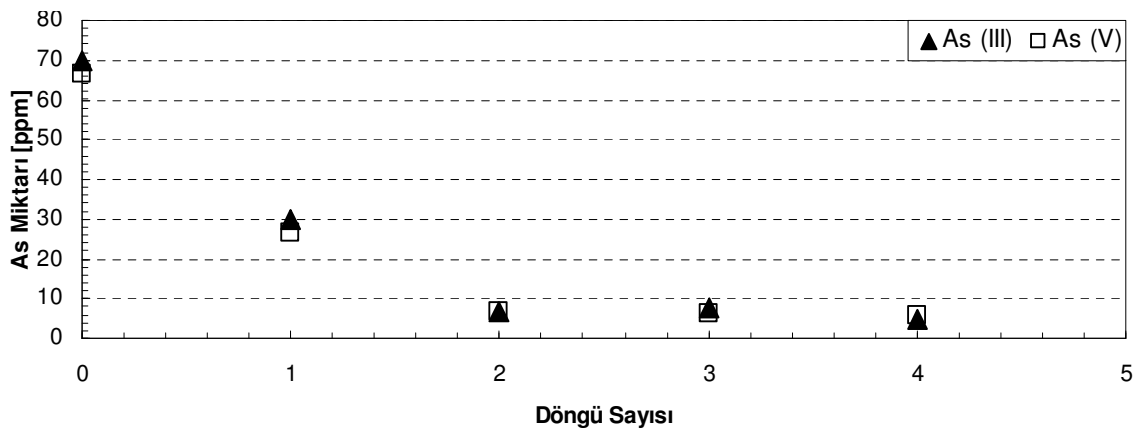


Şekil 8.11: Silikat katkılı demir hidroksit tozları kullanılarak gerçekleştirilen kolon sistemi ile yapılan bertaraf çalışmaları yapılan çözeltideki arsenik miktarının döngü sayısına göre değişimi (25 °C, 4 döngü, pH 5,8, 20 gram silikat katkılı β - FeOOH tozu, 1 litre As (III) çözeltisi).

Başlangıçta 66,67 ppm arsenik içeren As(V) çözeltisi ile adsorban olarak silikat katkılı β - FeOOH tozu tercih edilerek yapılan kolon sistemi deneylerinde de As (III) ile yapılan deneylere benzer sonuçlar elde edilmiştir. Çizelge 8.6 da azalma yüzdelerinden de görüldüğü üzere As (III) çözeltisi ile yapılan deneylerdeki gibi ilk iki döngüde yüksek verimli adsorpsiyon gerçekleşmiş ve deney sonucunda arsenik konsantrasyonu 5,172 ppm mertebelerine düşmüştür.

Çizelge 8.6: Her döngü sonunda çözelti içinde arsenik azalmasının % değişimi.

Döngü No	% Arsenik Değişimi	% Kümülatif Arsenik Değişimi
1	% 60	% 60
2	% 73,87	% 89,55
3	% 12,31	% 90,83
4	% 6,53	% 91,43



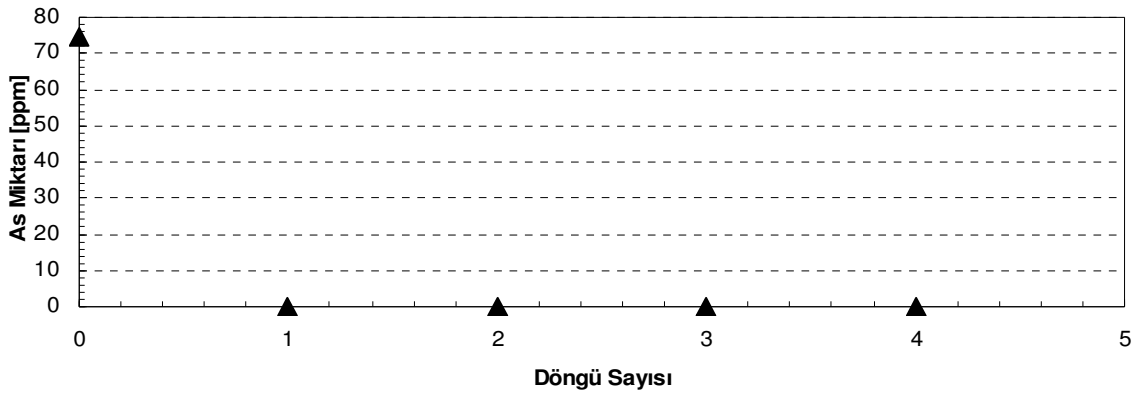
Şekil 8.12 Silikat katkılı demir hidroksit tozları ile yapılan kolon sistemi deneylerindeki arsenik türlerinin adsorpsiyon sırasında gösterdiği farklılıklar.

Şekil 8.12 de görüldüğü üzere her iki arsenik türü için de bertaraf verimi yüksektir. Toz halinde kullanılan adsorbanlarla elde edilen yüksek giderim verimleri, arsenik gideriminde efektif yüzey alanının çok önemli olduğunu ve bu nedenle gerçekleştirilecek yüzey küçültme (peletleme vb.) işlemlerinde optimal koşulların sağlanması gerekliliğini açıkça ortaya koymaktadır.

8.2.1.3 Silikat katkısız β - FeOOH' ın adsorban olarak kullanımı

Bu deney serisinde silikat katkısının kolon sistemi uygulamalarında adsorpsiyon verimine etkileri incelenmiştir. Deneyler sırasında FeCl_3 çözeltisinden NaOH kullanılarak elde edilen β - FeOOH kullanılmıştır. Bir önceki deneylerde kullanılan silikat katkılı demir hidroksit miktarı baz alınmıştır.

75 ppm arsenik içeren As (III) çözeltisi adsorban olarak β - FeOOH tozu kullanıldığı zaman gerçekleştirilen kolon deneyleri sırasında ilk döngü sonucunda arsenik bertarafının %100 olduğu yapılan analizler sonucu görülmüştür (bknz Şekil 8.14).



Şekil 8.13: Silikat katkısız demir hidroksit tozları kullanılarak gerçekleştirilen kolon sistemi ile bertaraf çalışmaları yapılan çözeltideki arsenik konsantrasyonunun döngü sayısına göre değişimi (25 °C, 4 döngü, pH 5,8, 20 gram silikat katkısız β - FeOOH tozu, 1 litre As (III) çözeltisi).

As (V) ile yapılan deneyler sonucunda alınan verimin As (III) e yakın olduğu görülmüştür. Çizelge 8.7 de her döngü sonunda çözeltideki arsenik % değişimi özetlenmiştir.

Silikat katkısız akagenit kullanımı sırasında arseniğin her iki türü için de diğer adsorbanlara oranla daha yüksek verim alındığı anlaşılmıştır.

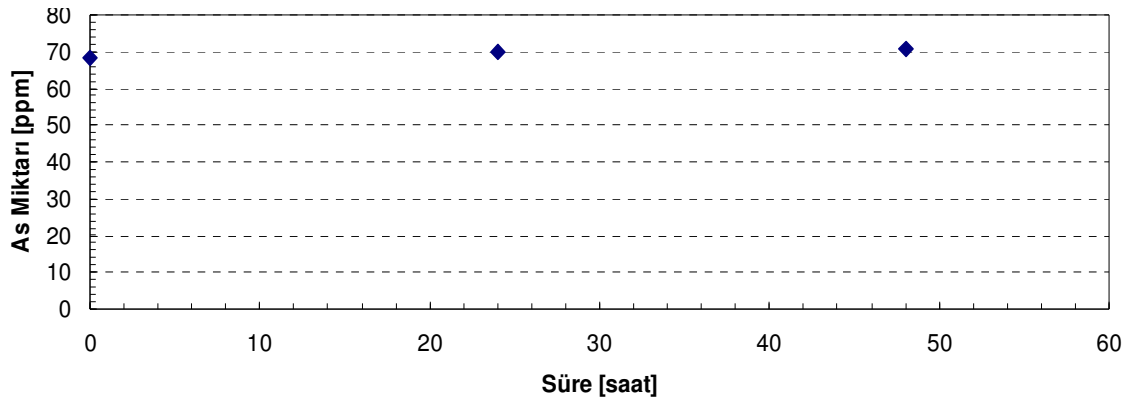
Çizelge 8.7: Her döngü sonunda çözelti içindeki arsenik azalmasının % değişimi.

Döngü No	% Arsenik Değişimi	% Kümülatif Arsenik Değişimi
1	% 84,97	% 84,97
2	% 46,88	% 92,01
3	% 29,11	% 94,34
4	% 38,15	% 96,5

8.2.2 Sabit yatak sistemi

8.2.2.1 Hematitin adsorban olarak kullanımı

Başlangıç konsantrasyonu 70 ppm olan As (III) çözeltisi ile yapılan deney sırasında ilk 24 saat sonucunda alınan numunelerdeki arsenik konsantrasyonunun değişmediği gözlemlenmiştir. Bu sebeple As (III) çözeltisi granül %90 Cl eklenerek As (V) e yükseltgenmiştir. 24 saat boyunca dinlendirilen çözeltiden alınan numunelerin analizi sonucunda konsantrasyonunun değişmediği görülmüştür. Deney süresince arsenik konsantrasyonunun değişimi Şekil 8.14 de verilmiştir.



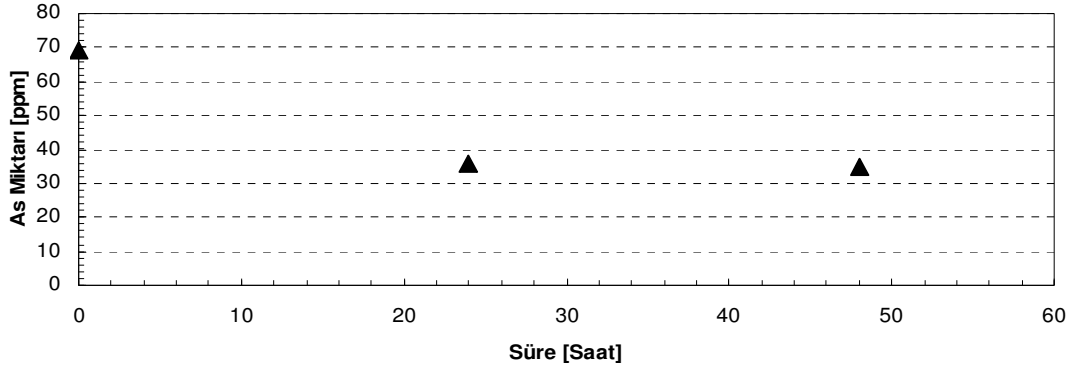
Şekil 8.14: Hematit kullanılarak gerçekleştirilen sabit yatak sistemi ile bertaraf çalışmaları yapılan çözeltideki As konsantrasyonunun zamana göre değişimi (25 °C, pH 5,8, 25 g Hematit peletleri, 1 litre As (III) çözeltisi).

Hem kolon hem de sabit yatak sistemi deneyleri sonuçları dikkate alındığında hematit ile adsorpsiyon yapmanın anlamlı olmayacağı aşikârdır.

8.2.2.2 Silikat katkılı β - FeOOH' ın adsorban olarak kullanımı

Silikat katkılı β - FeOOH ham peletleri kullanılarak sabit yatak sistemi deneyleri arseniğin her iki türü için de gerçekleştirilmiştir. 70 ppm As içeren As(III) çözeltisi ile yapılan deneyler sonucunda ilk 24 saat sonunda çözeltideki As konsantrasyonu 36,07 ppm seviyelerine kadar düşmüş, 48 saatin sonunda ise 34,84 ppm olduğu

görülmüştür (bkz Şekil 8.16). Çizelge 8.7 de 24 saatlik periyotların sonunda çözeltideki arseniğin % değişimi verilmiştir.



Şekil 8.15: Silikat katkılı demir hidroksit ham peletleri kullanılarak gerçekleştirilen sabit yatak sistemi ile bertaraf çalışmaları yapılan çözeltideki arsenik konsantrasyonunun zamana göre değişimi (25 °C, pH 5,8, 18,80 gram silikat katkılı β FeOOH peletleri, 1 litre As (III) çözeltisi).

Çizelge 8.8: 24 saatlik periyotlar sonunda çözelti içindeki arsenik azalmasının % değişimi.

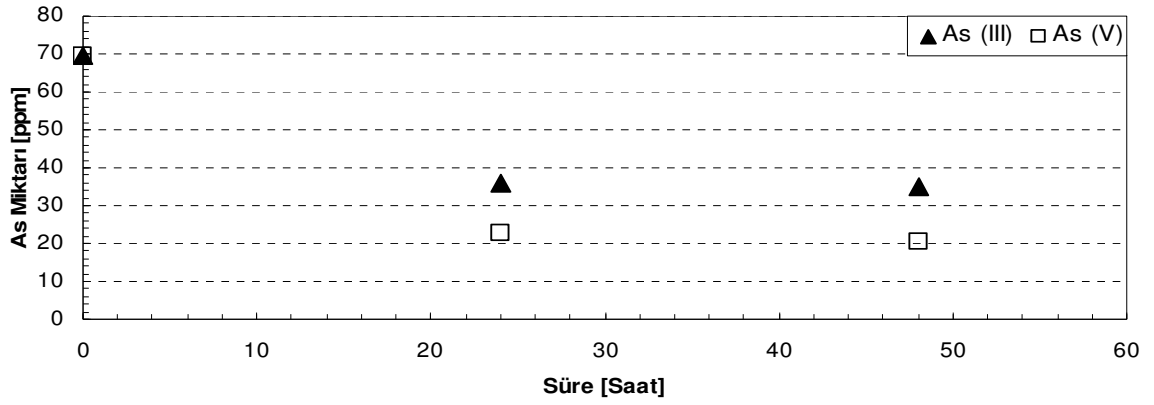
Süre [saat]	% Arsenik Değişimi	% Kümülatif Arsenik Değişimi
24	% 48,03	% 48,03
48	% 3,41	% 49,81

Silikat katkılı β - FeOOH ham peletler kullanılarak 70 ppm arsenik içeren As (V) çözeltisindeki arsenik konsantrasyonunu düşürmek için yapılan sabit yatak sistemi deneyleri sonucunda ilk 24 saatte arsenik konsantrasyonu 22,8 ppm, ikinci 24 saatlik dilimde ise 20,41 ppm ölçülmüştür. Elde edilen bertaraf verimi ilk 24 saat sonucunda % 67,28, ikinci 24 saat sonucunda ise % 10,48 dir (bkz. Çizelge 8.8).

Çizelge 8.9: 24 saatlik periyotlar sonunda çözelti içindeki arsenik azalmasının % değişimi.

Süre [saat]	% Arsenik Değişimi	% Kümülatif Arsenik Değişimi
24	% 67,28	% 67,28
48	% 10,48	% 70,71

Her iki arsenik türü için de uygulanan sistemde ilk 24 saatte gerçekleşen bertaraf veriminin Çizelge 8.7 ve Çizelge 8.8’de ikinci 24 saatlik periyoda göre daha yüksek olduğu görülmüştür ve Şekil 8.16 de her iki arsenik türünden As (V) in As (III) e göre ham pelet kullanılan sistemde adsorpsiyonunun daha fazla olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 8.16: Silikat katkılı demir hidroksit ham peletler ile yapılan sabit yatak sistemi deneylerindeki arsenik türlerinin adsorpsiyon sırasında gösterdiği farklılıklar.

Adsorban olarak silikat katkılı β - FeOOH kurutulmuş peletlerin kullanıldığı sabit yatak sistemlerinde, başlangıç çözeltisi 75 ppm arsenik içeren As (III) çözeltisi ile yapılan deneyler sırasında arsenik değerleri 24 saatin sonunda 67,88 ppm, 48 saatin sonunda 64,06 ppm olarak ölçülmüştür. Çizelge 8.9 da, deney sırasında çözeltideki arsenik konsantrasyonunda meydana gelen azalmaların % değişimi özetlenmiştir.

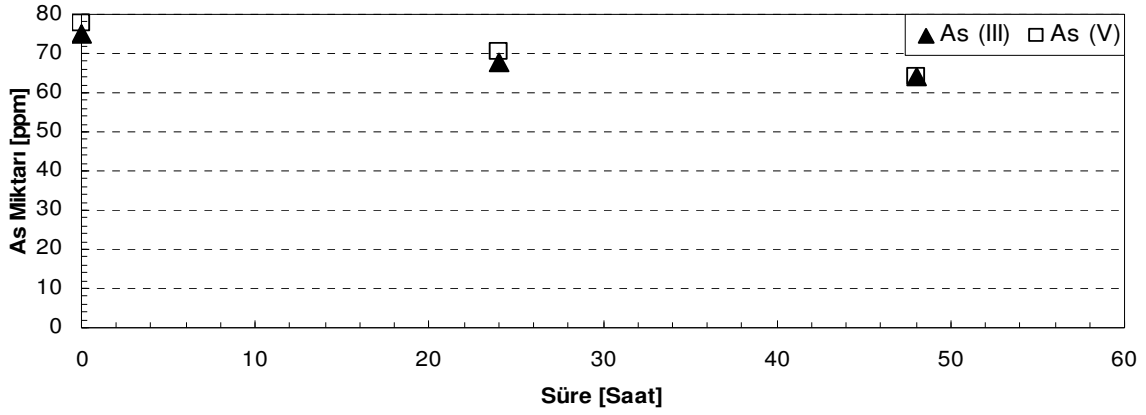
Çizelge 8.10: 24 saatlik periyotlar sonunda çözelti içindeki arsenik azalmasının % değişimi.

Süre [saat]	% Arsenik Değişimi	% Kümülatif Arsenik Değişimi
24	% 9,53	% 9,53
48	% 5,63	% 14,62

Aynı adsorban ile 78 ppm arsenik içeren As (V) çözeltisi kullanılarak yapılan deneyler sonucunda çözeltide 63,94 ppm arsenik kaldığı, As (III) çözeltisi ile yapılan deneye benzer şekilde sonuçlandığı görülmüştür (bkz. Çizelge 8.10). Şekil 8.17 de çizilen grafikten de açıkça görüleceği gibi silikat katkılı kurutulmuş peletlerin, arseniğin her iki türü için de bertaraf veriminin düşük olduğu görülmüş ve yapılacak olan uygulamalar sonucunda verimli sonuç alınamayacağı anlaşılmıştır.

Çizelge 8.11: 24 saatlik periyotlar sonunda çözelti içindeki arsenik azalmasının % değişimi.

Süre [saat]	% Arsenik Değişimi	% Kümülatif Arsenik Değişimi
24	% 9,46	% 9,46
48	% 9,02	% 17,62

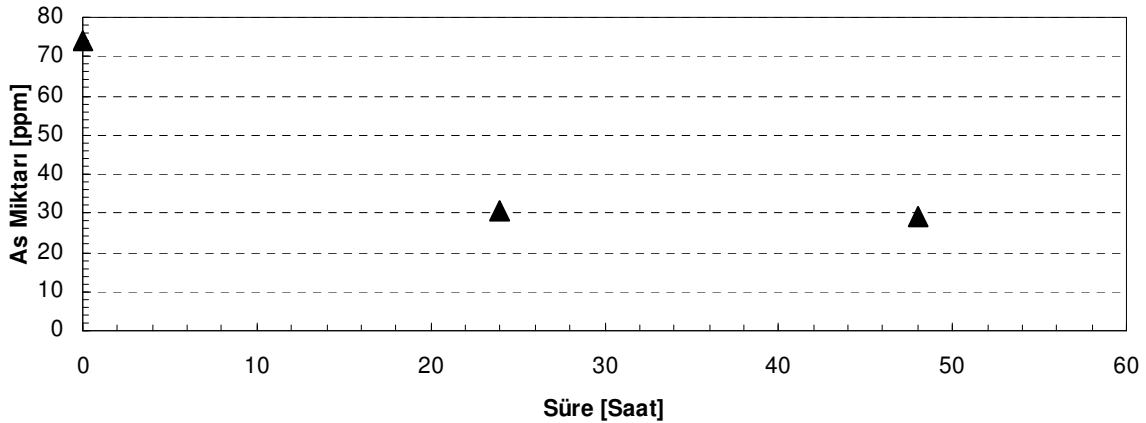


Şekil 8.17: Silikat katkılı demir hidroksit kurutulmuş peletler ile yapılan sabit yatak sistemi deneylerindeki arsenik türlerinin adsorpsiyon sırasında gösterdiği farklılıklar.

74 ppm arsenik içeren As (III) başlangıç çözeltisi ve adsorban olarak silikat katkılı β - FeOOH tozu kullanılan sabit yatak sistemi deneylerinde, ilk 24 saatin sonunda arsenik değerinin 30,46 ppm seviyesine düştüğü görülmüş ve 48 saatin sonunda ise bu değer 29,17 ppm olarak ölçülmüştür (bknz Şekil 8.18). Deney süresince meydana gelen % arsenik değişimleri Çizelge 8.11 da özetlenmiştir.

Çizelge 8.12: 24 saatlik periyotlar sonunda çözelti içindeki arsenik azalmasının % değişimi.

Süre [saat]	% Arsenik Değişimi	% Kümülatif Arsenik Değişimi
24	% 58,84	% 58,84
48	% 4,24	% 60,58



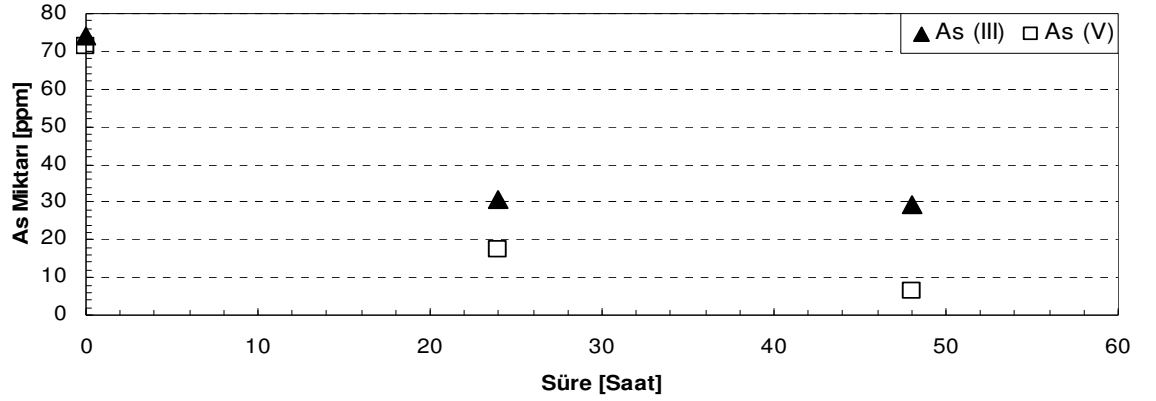
Şekil 8.18: Silikat katkılı demir hidroksit tozları kullanılarak gerçekleştirilen sabit yatak sistemi ile yapılan bertaraf çalışmaları yapılan çözeltideki arsenik konsantrasyonunun zamana göre değişimi (25 °C, pH 5,8, 18,80 gram silikat katkılı β - FeOOH tozu, 1 litre As (III) çözeltisi).

Aynı deney sistemi 71,48 ppm arsenik içeren As (V) çözeltisi ile yapıldığı zaman 24 saatin sonunda çözeltideki arsenik konsantrasyonu 17,51 ppm, 48 saatin sonunda ise 6,181 ppm olarak ölçülmüştür. Çizelge 8.11 de deney süresince elde edilen verimler gösterilmiştir.

Çizelge 8.13: 24 saatlik periyotlar sonunda çözelti içindeki arsenik azalmasının % değişimi.

Süre [saat]	% Arsenik Değişimi	% Kümülatif Arsenik Değişimi
24	% 75,5	% 75,5
48	% 65,11	% 91,35

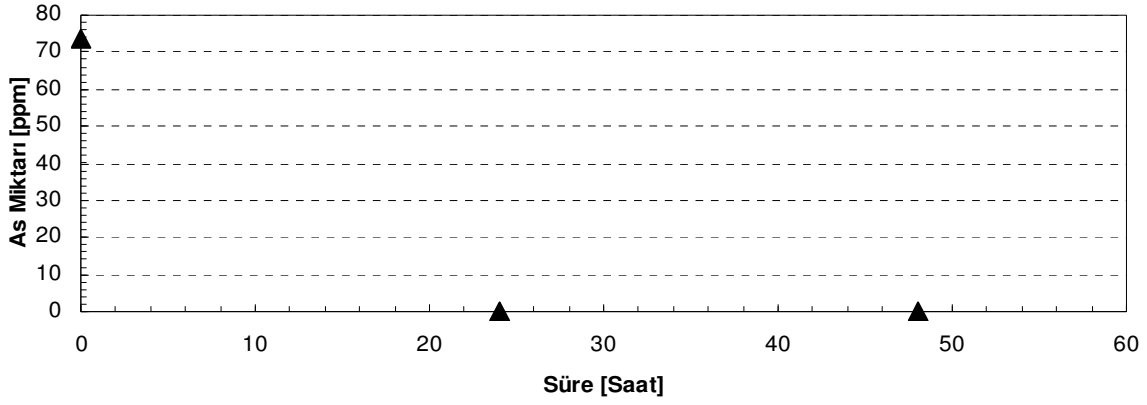
Şekil 8.19 da hem As (III) hem de As (V) çözeltisi ile yapılan deneylerin sonuçları karşılaştırılmıştır ve As (V) çözeltisi ile yapılan sabit yatak deneyleri sırasında ikinci 24 saatlik dilimde bile As(III) e göre daha fazla arsenik adsorplandığı görülmüştür.



Şekil 8.19: Silikat katkılı demir hidroksit tozları ile yapılan sabit yatak sistemi deneylerindeki arsenik türlerinin adsorpsiyon sırasında gösterdiği farklılıklar.

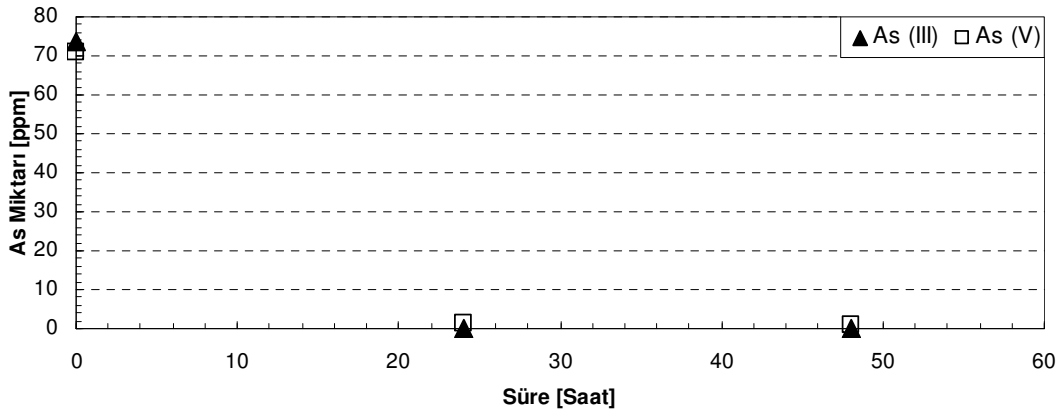
8.2.2.3 Silikat katkısız β - FeOOH' ın adsorban olarak kullanımı

74 ppm arsenik içeren As (III) çözeltisi adsorban olarak β - FeOOH tozu kullanıldığı zaman gerçekleştirilen sabit yatak sistemi deneyleri sırasında ilk 24 saatin sonunda arsenik bertarafının %100 olduğu yapılan analizler sonucu görülmüştür (bkz Şekil 8.20).



Şekil 8.20: Silikat katkısız demir hidroksit tozları kullanılarak gerçekleştirilen sabit yatak sistemi ile bertaraf çalışmalarında yapılan çözeltideki arsenik konsantrasyonunun zamana göre değişimi (25 °C, pH 5,8, 20 gram silikat katkısız β - FeOOH tozu, 1 litre As (III) çözeltisi).

70 ppm arsenik içeren As (V) çözeltisi ile yapılan çalışmalar sonucunda da %100 e yakın verimle bertaraf gerçekleştirilmiştir. Türlerin karşılaştırıldığı Şekil 8.21 de açıkça görüldüğü gibi arseniğin her iki türü de silikat katkısı olmayan adsorban kullanıldığı zaman giderilmektedir.

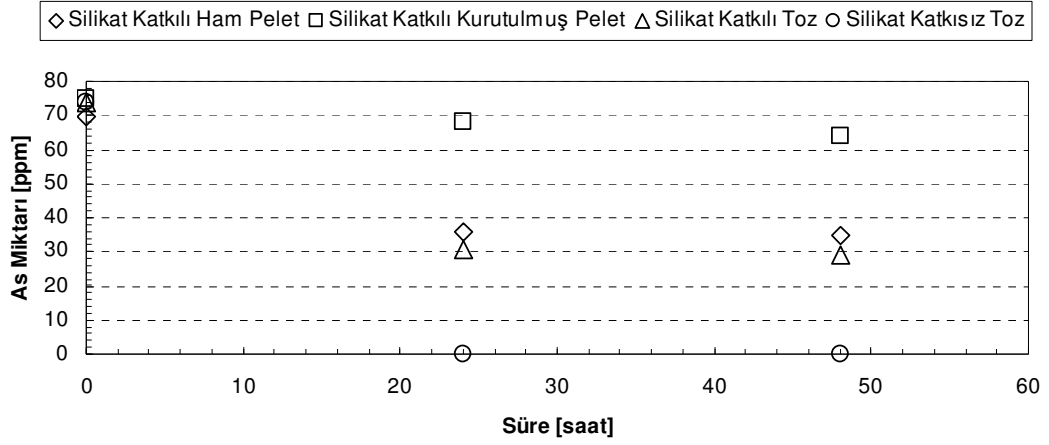


Şekil 8.21: Silikat katkısız demir hidroksit tozları ile yapılan sabit yatak sistemi deneylerindeki arsenik türlerinin adsorpsiyon sırasında gösterdiği farklılıklar.

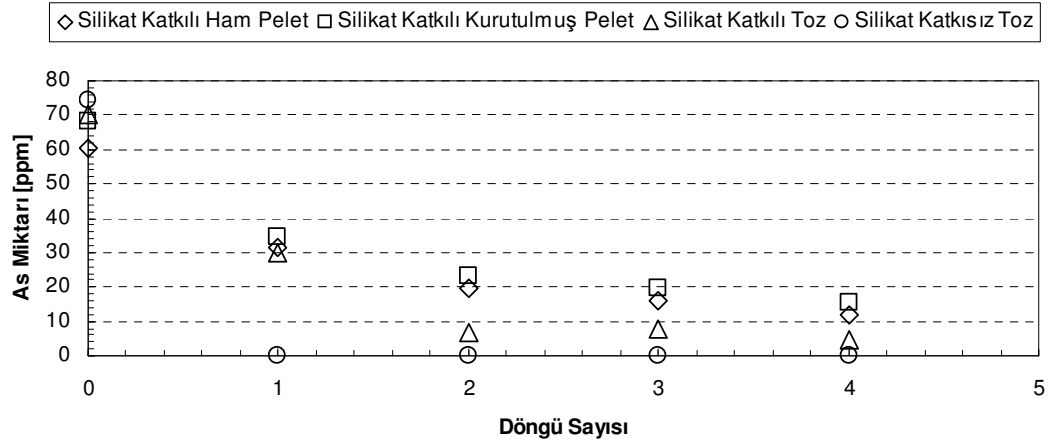
8.2.3 β - FeOOH yapılarının bertaraf verimine etkilerinin karşılaştırılması

Bu bölümde arsenik türlerinin kullanılan demir hidroksit adsorbanların kullanımları sırasında tercih edilen yapıların giderime etkileri incelenmiştir.

As (III) çözeltisi ile yapılan sabit yatak ve kolon sistemi deneyleri sırasında adsorban yapılarının göstermiş olduğu bertaraf performansı Şekil 8.19 ve Şekil 8.20 de özetlenmiştir ve adsorbanın toz halinde kullanımı yüzey verimini arttırdığı için alınan verimin diğerlerine göre yüksek olduğu görülmüştür.

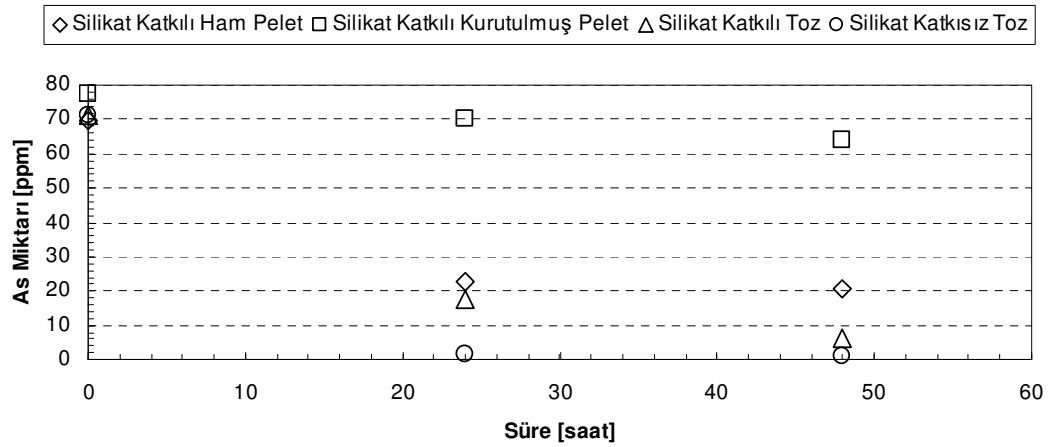


Şekil 8.22: As (III) çözeltisinin sabit yatak sistemi deneyleri sırasında adsorban yapılarının gösterdiği farklılıklar.

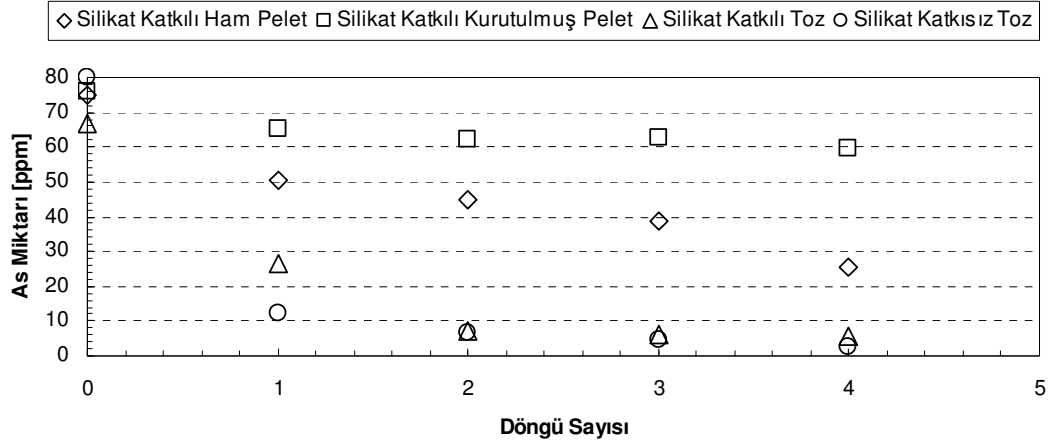


Şekil 8.23: As (III) çözeltisinin kolon sistemi deneyleri sırasında adsorban yapılarının gösterdiği farklılıklar.

Her iki sistemde As (V) çözeltisi kullanıldığı zaman As (III) bertarafında olduğu gibi toz halindeki adsorban ile daha yüksek verim alınmıştır (bknz Şekil 8.21 ve 8.22).



Şekil 8.24: As (V) çözeltisinin sabit yatak sistemi deneyleri sırasında adsorban yapılarının gösterdiği farklılıklar.



Şekil 8.25: As (V) çözeltisinin kolon sistemi deneyleri sırasında adsorban yapılarının gösterdiği farklılıklar.

Sonuç olarak demir oksit adsorbanın toz olarak kullanımı her iki tür için de yüksek verim göstermiştir.

9. GENEL SONUÇLAR

1. Bertaraf deneyleri sırasında hematit peletler, silikat katkılı ham (β -FeOOH) akagenit peletler, silikat katkılı kurutulmuş akagenit peletler, silikat katkılı akagenit tozu ve akagenit tozu adsorban olarak kullanılmıştır.
2. 1 M lık FeCl_3 çözeltisinden, sodyum silikat ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) ile 1 M lık NaOH çözeltisinin 1/5 oranında karışımı ile çöktürme sonucu silikat katkılı akagenit (β -FeOOH) üretimi gerçekleştirilmiştir.
3. Çöktürme deneyleri sırasında elde edilen yapının, silika demir hidroksit ve β -FeOOH olduğu yapılan XRD analizleri sonucunda görülmüştür.
4. Elde edilen akagenit yapının içerisinde bulunan demir silika hidroksitin bağlayıcı özelliği sayesinde kompakt bir yapı oluşturulmuştur. Kullanılan sodyum silikat miktarı elde edilen yapının sertliğini ve adsorpsiyon özelliğini etkilediği görülmüştür.
5. Çöktürme deneyi sırasında çözelti pH değeri 2,5 – 4 iken FeCl_3 çözeltisine ilave edilen OH^- iyonlarının akagenit oluşumunda kullanılmasından dolayı ve bu sırada H^+ oluşumu meydana gelmesi ile oluşan tampon bölgenin akagenit dönüşümünün en yoğun gerçekleştiği bölge olduğu ve bu sırada çözelti pH değerlerinde büyük bir değişiklik olmadığı görülmüştür.
6. Üretilen ham ve kurutulmuş peletlerin yüzey alanları sırasıyla $197,54 \text{ m}^2/\text{g}$ ve $156,18 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüştür.
7. Hematit peletler kullanılarak As(III) çözeltisinden arsenik bertarafının kolon sistemi uygulanması sonucunda verim alınamamıştır.
8. Adsorban olarak silikat katkılı β - FeOOH ham peletleri kullanılarak yapılan kolon sistemi ile yapılan çalışmalar sonucunda As (III) çözeltisindeki arsenik konsantrasyonunda % 80,6 oranında azalma gerçekleştiği görülmüştür. Çözeltide bulunan arseniğin, % 47,88 inin ilk döngü sonunda tutulduğu

gözlemlenmiştir. Aynı koşullarda As(V) çözeltisi kullanıldığı zaman ise adsorpsiyon veriminin % 65,58 oranında gerçekleştiği görülmüştür.

9. Silikat katkılı β - FeOOH kurutulmuş peletlerin adsorban olarak kullanıldığı kolon sisteminde, As (III) çözeltisi ile yapılan deneyler sonucunda elde edilen bertaraf veriminin % 77,29 olduğu görülmüştür ve As (V) çözeltisi ile yapılan deneylerde ise çözeltideki arsenik konsantrasyonunda %21,18 oranında azalma meydana gelmiştir.
10. Silikat katkılı β - FeOOH tozları ile yapılan kolon sistemi As(III) ve As(V) içeren çözeltelerde % 90 dan daha yüksek arsenik uzaklaştırılmasını olası kılmaktadırlar. Silikat katkılı β - FeOOH tozları ile yapılan kolon sistemi deneylerinde As (III) çözeltisi ile başlandığında % 93,45 oranında ve As (V) için ise % 91,43 verimle adsorpsiyonun sağlandığı tespit edilmiştir.
11. Silikat katkılı β - FeOOH tozları ile yapılan kolon sistemi kullanılması durumunda iki döngüde yasal sınır değerlerinin altında arsenik konsantrasyonu değerlerine ulaşmak mümkündür. ($C_{As(III)}$ veya $C_{As(V)} \leq 10 \mu\text{g/L}$)
12. Toz formundaki adsorbanlar ile gerçekleştirilen deneylerde arsenik bertarafında efektif yüzey alanının önemli bir parametre olduğu ve peletleme gibi yüzey küçültme işlemleri sırasında optimum koşulların oluşturulması gerektiği belirlenmiştir.
13. Kolon sisteminde β - FeOOH tozu adsorban olarak kullanıldığında As (III) bertaraf veriminin ilk döngü sonucunda yaklaşık %100 olduğu gözlemlenmiştir.
14. Kompakt bir yapı elde etmek için kullanılan silikatın adsorpsiyon verimini olumsuz yönde etkilediği tespit edilmiştir.
15. Hematit peletlerin adsorban olarak kullanıldığı sabit yatak sisteminde arseniğin her iki türü için de yapılan deneylerde çözeltideki arsenik konsantrasyonunun değişmediği görülmüştür.
16. Silikat katkılı β - FeOOH ham peletlerin adsorban olarak kullanıldığı As (III) bertarafı sırasında toplam % 49,81, As (V) bertarafı ise % 70,71 oranında verimle gerçekleşmiştir.

17. Silikat katkılı β - FeOOH ham peletler ile yapılan deneyler sonucunda As (V) çözeltisindeki arsenik bertarafının As (III) e göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir.
18. Sabit yatak sisteminde silikat katkılı β - FeOOH kurutulmuş peletler adsorban olarak kullanıldığında, As(III) çözeltisi için bertaraf veriminin deney sonucunda % 14,62, As (V) çözeltisi için % 17,62 olduğu görülmüştür.
19. Sabit yatak sisteminde silikat katkılı β - FeOOH kurutulmuş peletlerin adsorban olarak kullanıldığı zaman As(III) ve As(V) in bertaraf veriminin düşük olduğu yapılan analizler sonucunda görülmüştür.
20. Adsorbanlardan biri olan silikat katkılı β - FeOOH, sabit yatak sistemi deneyleri sırasında toz formunda kullanıldığı zaman As (III) çözeltisindeki arsenik konsantrasyonu % 60,58, As (V) çözeltisindeki arsenik konsantrasyonu ise % 91,35 gibi yüksek verimle azaldığı belirlenmiştir.
21. Sabit yatak sisteminde β - FeOOH tozu, hazırlanan As(III) çözeltisindeki arseniğin giderilmesi için adsorban olarak kullanıldığında %100 verimle bertarafın gerçekleştiği görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] **Fuhrman-Genç, H.**, 2004. Arsenic removal from water using seawater-neutralized red mud (Bauxsol), *Doktora Tezi*, Technical University Denmark, Denmark.
- [2] **Berg, M.**, 2007. Arsenic contamination of groundwater and drinking water in the Red River Delta, Vietnam: Geochemical investigations and mitigation measures, *Doktora Tezi*, Universität Karlsruhe, Karlsruhe.
- [3] **İçme Kullanma Suları Danışma Kurulu Toplantı Tutanağı**, 19.08.2008
- [4] **Smedly, P.L., Kinniburgh, D.G.**, 2002. A Review of The Source, Behaviour and Distribution of Arsenic In Natural Waters, *Applied Geochemistry*, **17**, 517 – 568.
- [5] **Bissen, M. and Fritz, H.F.**, 2003. Arsenic – a Review Part I: Occurrence Toxicity Speciation Mobility, *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, **31**, 1, 9 – 18.
- [6] **Mulligan, C., N., Wang, S.**, 2006. Occurrence of arsenic contamination in Canada sources, behavior and distribution, *Science of the Total Environment*, **366**, 701 – 721.
- [7] **Gupta, S.K., Chen, K.Y.**, 1978. Arsenic Removal by Adsorption, *Journal Water Pollution Central Federation*, **50**, 493 – 506.
- [8] **ATSDR**, 2007. Toxicological Profile For Arsenic, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA.
- [9] **Mandal, Kumar B., Suzuki, Kazuo T.**, 2002. Arsenic Round The World: a Review, *Talanta*, **58**, 201 – 235.
- [10] **Chilvers, D.C., Peterson, P.J.**, 1987. Global cycling of arsenic. In: Hutchinson, T.C., Meema, K.M., editors. Lead, mercury, cadmium and arsenic in the environment. SCOPE, **31**, 279 – 301, John Wiley & Sons.
- [11] **Ning, Robert Y.**, 2002. Arsenic Removal by Reverse Osmosis, *Desalination*, **143**, 237 – 241.
- [12] **Peters, Stephen C., Blum, Joel D., Klaue B. and Karagas, Margaret R.**, 1999. Arsenic Occurrence In New Hampshire Drinking Water, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1328 – 1333.
- [13] **Yağmur, Fatih ve Hancı, Hamit**, 2002. Arsenik, *STED*, **11**, 250 – 251.
- [14] **Smith, Alan H., Hopenhayn-Rich, Claudia, Bates, Michael N., Goeden, Helen M., Hertz-Picciotto, Irva, Duggan, Heather M., Wood, Rose, Kosnett, Micheal J., and Smith, Martin T.** 1992. Cancer Risks from Arsenic In Drinking Water, *Environmental Health Perspectives*, **97**, 259 – 267.

- [15] **Faust, S.D., Aly, O.M.**, 1998. Chemistry of Water Treatment, Lewis Publishers, U.S.A
- [16] **Leiknes, TorOve**, The Removal of Arsenic from Drinking Water, Norwegian University of Science and Technology, Sunum
- [17] **WHO**, 1993. Guidelines for Drinking Water Quality, Geneva
- [18] **The Council of The European Union**, 1998. Council Directive 98/83/EC
- [19] **TS – 266**, 2005. İnsanî tüketim amaçlı sular, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara
- [20] **Başkan, B., Pala, A.**, 2009. İçme sularındaki arsenik kirliliği: Ülkemiz açısından bir değerlendirme, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **15**, 69 – 79.
- [21] **Gemici, Ü., Tarcan, G., Helvacı, C., Somay, M., A.**, 2008. High arsenic and boron concentrations in groundwaters related to mining activity in the Bigadic borate deposits (Western Turkey), *Applied Geochemistry*, **23**, 2462 – 2476.
- [22] **National Research Council (NRC)**, 2001. Arsenic in Drinking Water, National Academy Press, Washington, DC
- [23] **Thirunavukkarasu, O.S., Viraraghavan, T., Subramanian, K.S., Chaalal, O., Islam, M.R.**, 2005, Arsenic Removal in Drinking Water – Impact and Removal Technologies, *Energy Sources*, **27**, 209 – 219.
- [24] **Jiang, J.Q.**, 2001, Removing Arsenic from Ground Water for The Developing World – a Review, *Water Science and Technology*, **44**, 89 – 98.
- [25] **Bissen, M. and Fritz, H.F.**, 2003. Arsenic – a Review Part II: Oxidation of Arsenic and its Removal in Water Treatment, *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, **31**, 2, 91 – 107.
- [26] **Thirunavukkarasu, O.S.**, 2002. Removal of arsenic from drinking water, *Doktora Tezi*, University of Regina, Regina.
- [27] **Jekel, M., Amy, G.L.**, 2006. Arsenic Removal During Drinking Water. In: Newcombe, G., Dixon, D., editors. Interface Science in Drinking Water Treatment, 10, 193 – 206, Elsevier.
- [28] **Newcombe, R.L.**, 2003. Arsenic removal from drinking water, *Doktora Tezi*, University of Idaho, Idaho.
- [29] **Edwards, M.**, 1994. Chemistry of Arsenic Removal During Coagulation and Fe-Mn Oxidation, *Journal of American Water Works Association*, **86**, 9, 64 – 78.
- [30] **Hering, J.G., Chen, P.Y., Wilkie, J.A., Elimelech, M., Liang, S.**, 1996. Arsenic Removal by Ferric Chloride, *Journal of American Water Works Association*, **88**, 4, 155 – 167.
- [31] **Ng, K., Ujang, Z. and Le-Clech, P.**, 2004. Arsenic Removal Technologies for Drinking Water Treatment, *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, **3**, 43 – 53.
- [32] **Brandhuber, P., Amy, Gary**, 1998. Alternative Methods for Membrane Filtration of Arsenic from Drinking Water, *Desalination*, **117**, 1–10.

- [33] **Waypa, J.J., Elimelech, M., Hering, J.G.,** 1997. Arsenic Removal by RO and NF Membranes, *Journal of American Water Works Association*, **89**, 10, 102 – 114.
- [34] **USEPA,** 2000. Technologies and Costs for Arsenic Removal from Drinking Water, EPA/815/R/00/028.
- [35] **Clifford, D.A.,** 1999. Ion Exchange and Inorganic Adsorption. In: Letterman R.D. editor, AWWA, McGraw-Hill, New York.
- [36] **Ficklin, W.H.,** 1983. Separation of Arsenic (III) and Arsenic (V) In Ground Waters by Ion Exchange, *Talanta*, **30**, 5, 371 – 373.
- [37] **Ghurye, G.L., Clifford, D.A., Tripp, A.R.,** 1999. Combined Arsenic and Nitrate Removal by Ion Exchange, *Journal of American Water Works Association*, **91**, 10, 85 – 96.
- [38] **Parsons, S.A. and Jefforson, B.,** 2006. Introduction to Potable Water Treatment Processes, Blackwell Publishing, Oxford.
- [39] **Mc Kay, G.,** 1996. Use of Adsorbents for The Removal of Pollutants from Wastewaters, CRC Press Inc., U.S.A.
- [40] **Juncosa, E.C.,** 2008. Adsorption properties of synthetic iron oxides: As (V) adsorption on goethite (alpha-FeOOH), *Yüksek Lisans Tezi*, Lulea University of Technology, Sweden.
- [41] **Thirunavukkarasu, O.S., Viraraghavan, T., Subramanian, K.S.,** 2003. Arsenic Removal from Drinking Water Using Granular Ferric Hydroxide, *Water SA*, **29**, 2, 161 – 170.
- [42] **Ruthven, D.M.,** 1984. Principles of Adsorption and Adsorption Processes, Wiley, New York.
- [43] **Noll, K.E., Gounaris, V., Hou, Wain-Sun,** 1992. Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control, Lewis Publishers Inc, U.S.A.
- [44] **Cornell, R.M., Schwertmann, U.,** 2003, The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences, and Uses, Wiley – VCH, Weinheim.
- [45] **Schwertmann, U., Cornell, R.M.,** 2000. Iron Oxides in The Laboratory: Preperation and Characterization, Wiley – VCH, Weinheim.
- [46] **O' Reilly, S.E., Strawn, D.G., Sparks, D.L.,** 2001. Residence Time Effects on Arsenate Adsorption/Desorption Mechanisms on Goethite, *Soil Science Society of America Journal*, **65**, 67 – 77.
- [47] **Johnston, R.,** 2008. Chemical interactions between iron and arsenic in water, *Doktora Tezi*, University of North Carolina, Chapel Hill.
- [48] **Petersen, H.D.,** 2006. The transformation of Fe(III) oxides catalyzed by Fe²⁺ and the fate of arsenate during transformation and reduction of Fe(III) oxides, *Doktora Tezi*, Technical University of Denmark, Denmark.
- [49] **Karschunke, Karsten,** 2005, Nutzung der Eisenkorrosion zur Entfernung von Arsen aus Trinkwasser, *Doktora Tezi*, Technischen Universität Berlin, Berlin.

- [50] **The Challenges of Arsenic in Agriculture and The Environment**, <http://arsenic.tamu.edu/about/course/mod2/notes/pg7.htm#>, alındığı tarih 18.03.2009.
- [51] **Grossl, P.R., Eick, M., Sparks, D.L., Goldberg, S., Ainsworth, C.C.**, 1997, Arsenate and Chromate Retention Mechanisms On Goethite. 2. Kinetic Evaluation, *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 321 – 326.
- [52] **Petrusevski, B., Sharma, S., Schippers, J.C., Shordt, K.**, 2007. Arsenic in Drinking Water. In: McIntyre, P. editor, Thematic Overview Paper 17, IRC International Water and Sanitation Centre, Netherland.
- [53] **Ahsan, T.**, 2002. Technologies for Arsenic Removal from Groundwater. In: Wijk, Christine van, Smet, Jo, editors, Small Community Water Supplies: Technology, People and Partnership, IRC International Water and Sanitation Centre, Netherland.
- [54] **Ahmed, M.F.**, 2002. Alternative Water Supply Options For Arsenic Affected Areas of Bangladesh. In: International Workshop on Arsenic Mitigation in Bangladesh, ITN – Bangladesh, Dhaka.
- [55] **Johnston, R., Heijnen, H.**, 2001. Safe Water Technology for Arsenic Removal. In: Ahmed, M.F., Ali, M.A., Adeel, Z., editors. Technologies for Arsenic Removal from Drinking Water, Bangladesh University of Engineering Technology and The United Nations University, Dhaka.
- [56] **Gupta, V.K., Saini, V.K., Jain, Neeraj**, 2005. Adsorption of As (III) from Aqueous Solutions by Iron Oxide-Coated Sand, *Journal of Colloidal and Interface Science*, **288**, 55 – 60.
- [57] **Narasimhan, B.R.V., Lakshmipathiraj, P., Prabhakar, S., Raju, G.B.**, 2006. Adsorption of Arsenate On Synthetic Goethite from Aqueous Solutions, *Journal of Hazardous Materials*, **136**, 281 – 287.
- [58] **Zeng, Le**, 2003. A Method for Preparing Silica-Containing Iron (III) Oxide Adsorbents for Arsenic Removal, *Water Research*, **37**, 4351 – 4358.
- [59] **Altundoğan, H.S., Altundoğan, S., Tümen, F., Bildik, M.**, 2000. Arsenic Removal from Aqueous Solutions by Adsorption on Red Mud, *Waste Management*, **20**, 761 – 767.
- [60] **Prasad, G., Singh, D.B., Rupainwar, D.C., Singh, V.N.**, 1988. As (III) Removal from Aqueous Solutions by Adsorption, *Water, Air and Soil Pollution*, **42**, 373 – 386.
- [61] **Thirunavukkarasu, O.S., Viraraghavan, T., Subramanian, K.S.**, 2003. Arsenic removal from drinking water using granular ferric hydroxide, *Water SA*, **29**, 161 – 170.
- [62] **Schenk, J.E., Weber Jr., W. J.**, 1968. Chemical Interactions of Dissolved Silica With Iron (II) and (III), *Journal of American Water Works Association*, **2**, 199 – 212.
- [63] **Vasireddy, D.**, 2005, Arsenic adsorption onto iron – chitosan composite from drinking water, *Yüksek Lisans Tezi*, University of Missouri, Columbia.
- [64] **Yang, H., Lu, R., Downs, R.T., Costin, G.**, 2006. Goethite, α -FeO(OH), from single-crystal data, *Acta Cryst.*, E62, 250 – 252.

- [65] **Trainor, T.P., Chaka, A., M., Eng, P., J., Newville, M., Waychunas, G., A., Catalano, J., G., Jr. Brown, G., E.,** 2004. Structure and reactivity of the hydrated hematite (0001) surface, *Surface Sciences*, 573, 204 – 224.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Mehmet Efe Çakıroğlu

Doğum Yeri ve Tarihi: Beyoğlu – 10.08.1985

Adres: İTÜ Maslak Kampüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü,

Lisans Üniversitesi: Metalurji ve Malzeme Mühendisliği – İ.T.Ü.

Yayın Listesi:

- Çakıroğlu M.E., Kartal G., Timur S., “Elektrokimyasal Yöntemle Alüminyum Borür Sentezlenmesi” 14. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi Türkiye, 16 – 18 Ekim 2008.