

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

ARSENAT VE ARSENİT
İYONLARININ MODİFİYE EDİLMİŞ
BEYDELLİT, ZEOLİT VE SEPIYOLİT
MİNERALLERİ İLE GİDERİMİ

Serkan AYDIN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

GEBZE

2010

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

ARSENAT VE ARSENİT
İYONLARININ MODİFİYE EDİLMİŞ
BEYDELLİT, ZEOLİT VE SEPIYOLİT
MİNERALLERİ İLE GİDERİMİ

Serkan AYDIN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Doç. Dr. Nihal BEKTAŞ

GEBZE

2010

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: $As(III)$ VE $As(V)$ İYONLARININ MODİFİYE EDİLMİŞ BEYDELLİT, ZEOLİT VE SEPIYOLİT MİNERALLERİ İLE GİDERİMİ

YAZAR ADI: SERKAN AYDIN

Yüzeysel ve yeraltı sularında arsenik kirliliği, son yıllarda hem dünyada hem de Türkiye’de çözülmesi gereken bir çevre sorunu haline gelmiştir. İçme suyunda bulunan bu arsenik tehlikesini hem ekonomik hem de verimli proseslerle gidermek mümkündür. Adsorpsiyon, maliyet, verim ve çevre duyarlılığı bakımından tercih edilen bir ileri arıtım yöntemi olmuştur. Düşük maliyetli, doğal malzemelerin adsorbent olarak kullanımı ile bu teknoloji özellikle düşük maliyetli ve uygulanabilir olabilmektedir.

Bu çalışmada As^{+3} ve As^{+5} iyonlarının modifiye edilmiş beydellit, sepiyolit ve zeolit mineralleri ile gideriminde adsorbent dozajı, sıcaklık, pH gibi parametrelerin etkileri araştırılmış ve arseniğin maksimum adsorpsiyonu için optimum şartlar tespit edilmiştir. Yapılan kinetik model çalışmalarında üç adsorbent için de deneysel sonuçların yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu görülmüştür. İzoterm çalışmalarında prosesin Langmuir izoterm modeline uygunluğu tespit edilmiştir. Termodinamik parametrelerde ΔH° , ΔS° değerleri pozitif, ΔG° değeri ise negatif olarak bulunmuştur ve sistemin endotermik olduğu tespit edilmiştir.

Çalışma 8 bölümden oluşmaktadır. İlk dört bölümde arsenik, killer ve adsorpsiyonla ilgili genel bilgiler verilmektedir. 5. ve 6. bölümlerde deneysel metot ve çalışmalardan bahsedilmektedir. Son olarak 7. ve 8. bölümlerde ise deneysel sonuçlar ve bunların değerlendirilmesi ele alınmıştır

Çalışma sonucunda optimum şartlar sağlandıktan sonra doğal beydellit, sepiyolit ve zeolit mineralleri modifiye edilerek As^{+3} (arsenit) ve As^{+5} (arsenat) iyonlarının giderilmesinde adsorbent olarak kullanılabileceği ortaya konmuştur.

SUMMARY

TITLE OF THESIS: REMOVAL OF As(III) AND As(V) IONS USING MODIFIED BEIDELLITE, ZEOLITE AND SEPIOLITE CLAY MINERALS

AUTHOR NAME: SERKAN AYDIN

In recent years, arsenic contamination of surface and underground waters has been one of the priority environmental problems both in Turkey and most of the world. The removal of arsenic hazard in drinking water can be possible using economical and efficient process. Adsorption process has become one of the most preferred advanced treatment methods since it has low cost, environmentally friendly and high quality treatment features. Adsorption process can be more cost-effective and applicable especially if low-cost natural materials are used as adsorbent in the process.

In this study, removal of As^{+3} and As^{+5} ions were investigated using modified beydellit, and zeolite sepiyolit minerals under different experimental conditions such as adsorbent dosage, temperature and pH; due to find out optimum operating conditions. Good correlation coefficients were obtained for the pseudo second-order kinetic model showing that the uptake processes followed the pseudo-second order rate expression. The equilibrium processes were well described by the Langmuir isotherm model. Thermodynamic parameters ΔH° , ΔS° and ΔG° values were calculated and overall the system was found to be endothermic.

This thesis consists of eight sections. In first section, general informations about the arsenic, clays and adsorption were given. The experimental methods and studies were mentioned in fifth and sixth sections. Finally, experimental results and their evaluation were discussed at the last two sections of thesis.

It was found that the clay mineral zeolite, sepiyolit and beidellite can be used as an adsorbent to remove As^{+3} (arsenit) and As^{+5} (arsenate) ions from aqueous solution.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin hazırlanmasında büyük emeği geçen ve bu süre zarfında her türlü kolaylığı sağlayan, bana yol gösteren danışman hocam Sayın Doç. Dr. Nihal BEKTAŞ' a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans tez çalışmamın başından sonuna kadar tüm aşamalarında gösterdiği yakın ilgi, sabır ve destekten dolayı Yrd. Doç. Dr. Salim ÖNCEL' e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımın başlarında laboratuardaki sabırla gösterdiği yardımlarından dolayı Araştırma Görevlisi Mesut TEKBAŞ' a ve tam ihtiyaç duyduğum anlarda gösterdiği yardımlardan dolayı Araştırma Görevlisi Ülker Diler KERİŞ' e teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımın her aşamasında maddi ve manevi desteğini benden esirgemeyen değerli aileme, sevgi ve ilgisi ile her zaman yanımda olan Burçe KURTUL' a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
SUMMARY	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
TABLO LİSTESİ	xi
1.GİRİŞ	1
1.1.Önceki Çalışmalar	3
2.KİL MİNERALLERİ	6
2.1.Kil Minerali Tanımı	6
2.2.Killerin Sınıflandırılması	7
2.3.Zeolit	8
2.4.Sepiyolit	9
2.5.Beydellit	11
3.ARSENİK	13
3.1.Arsenik Sınır Değerleri	14
3.2.Arsenik Toksikolojisi	15
3.3.Arsenik Giderimi	16
4.ADSORPSİYON	20
4.1.Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	21
4.2.Adsorpsiyon Mekanizmaları	22
4.2.1.Fiziksel Adsorpsiyon	22
4.2.2.Kimyasal Adsorpsiyon	22
4.2.3.İyonik Adsorpsiyon	23
4.3.Adsorpsiyon İzotermi	23
4.3.1.Freundlich Adsorpsiyon İzotermi	23
4.3.2.Langmuir Adsorpsiyon İzotermi	24
4.3.3.Dubinin-Radushkevich (D-R) Adsorpsiyon İzotermi	25
4.4.Adsorpsiyon Kinetiği	26

4.4.1.Pseudo-First Order (Yalancı 1. dereceden) Kinetik Modeli	27
4.4.2.Pseudo-Second Order (Yalancı 2. dereceden) Kinetik Modeli	28
4.4.3. Partikül İçi Difüzyon Modeli	28
4.5.Adsorpsiyon Termodinamiği	29
5.MATERYAL VE METOD	31
5.1.Cihazlar	31
5.2.Kimyasal Maddeler	31
5.3.Adsorbentler	31
6.DENEYSEL ÇALIŞMALAR	33
6.1.Adsorbentleri Şartlandırma	33
6.2.Adsorbent Seçimi Çalışması	34
6.3.Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Çözeltiler	34
6.4.Kinetik Çalışmalar	34
6.4.1.Zamanın Etkisinin İncelenmesi	34
6.4.2.Adsorbent Miktarının Etkisinin İncelenmesi	35
6.4.3.pH Değişiminin Etkisinin İncelenmesi	35
6.5.İzoterm ve Termodinamik Çalışmalar	35
7.SONUÇLAR	36
7.1.Adsorbent Seçimi	36
7.2.Temas Süresinin Etkisinin Belirlenmesi	37
7.3.Arsenit ve Arsenat Adsorbsiyon Kinetikleri	38
7.4.Adsorbent Miktarı	44
7.5.pH'ın Etkisi	45
7.6.İzoterm Çalışmalar	49
7.7.Termodinamik Çalışmalar	60
7.8.İçilebilir Sudaki Arsenik Adsorpsiyonu Çalışması	63
8.DEĞERLENDİRME	65
KAYNAKLAR	68
ÖZGEÇMİŞ	75

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

- b : Langmuir izoterm inde enerji ile ilgili sabit
- C_0 : Maddenin çözeltideki başlangıç konsantrasyonu (mg/L)
- C_e : Çözeltideki denge konsantrasyonu (mg/L)
- K_F : Freundlich sabiti
- n : Freundlich sabiti
- Q^0 : Yüzeyde oluşan tek tabaka tamamlandığında adsorbentin birim ağırlığı başına adsorplanan metalin miktarı, mg/g
- q_e : Adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan metalin miktarı, mg/g
- R : Reel gaz sabiti, J/mol K
- T : Sıcaklık, °K
- ΔG : Standart serbest enerji, kJ/mol
- ΔH : Entalpi değişimi, kJ/mol
- ΔS : Entropi değişimi, J/mol
- AAS : Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi
- rpm : Karıştırma hızı, devir/dakika

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Zeolitin görünümü	8
2.2 Sepiyolitın görünümü	10
2.3 Beydellitin görünümü	12
5.1. Beydellitin XRD Analizi	32
5.2. Sepiyolitın XRD Analizi	32
5.3. Zeolitin XRD Analizi	32
7.1 Farklı Minerallerin Arsenat Giderimi	36
7.2 (a). Adsorbent ile arsenat iyonlarının giderimine temas süresinin etkisi	37
(b). Adsorbent ile arsenit iyonlarının giderimine temas süresinin etkisi	38
7.3 (a) Arsenat gideriminin yalancı birinci derece kinetik modele göre analizi	40
(b) Arsenit gideriminin yalancı birinci derece kinetik modele göre analizi	40
7.4 (a) Arsenat gideriminin yalancı ikinci derece kinetik modele göre analizi	41
(b) Arsenit gideriminin yalancı ikinci derece kinetik modele göre analizi	41
7.5 (a) Arsenat gideriminin partikül içi difüzyon kinetik modele göre analizi	42
(b) Arsenit gideriminin partikül içi difüzyon kinetik modele göre analizi	42
7.6 (a) Arsenat çözeltisi için adsorpsiyonun adsorbent konsantrasyonu ile değişimi	44
7.6 (b) Arsenit çözeltisi için adsorpsiyonun adsorbent konsantrasyonu ile değişimi	45
7.7 (a). pH'a Bağlı Olarak As(III) Türleri	46
7.7 (b). pH'a Bağlı Olarak As(V) Türleri	46
7.8 (a) 1000 µg/L As ⁺⁵ başlangıç konsantrasyonu için adsorpsiyonun pH ile değişimi	48
7.8 (b) 1000 µg/L As ⁺³ başlangıç konsantrasyonu için adsorpsiyonun pH ile değişimi	48
7.9 (a) Arsenat iyonlarının beydellit ile farklı sıcaklıklardaki izoterm eğrileri	49
7.9 (b) Arsenat iyonlarının sepiyolit ile farklı sıcaklıklardaki izoterm eğrileri	50
7.9 (c) Arsenat iyonlarının zeolit ile farklı sıcaklıklardaki izoterm eğrileri	50
7.10 (a) Arsenit iyonlarının beydellit ile farklı sıcaklıklardaki izoterm eğrileri	51

7.10 (b) Arsenit iyonlarının sepiyolit ile farklı sıcaklıklardaki izoterm eğrileri	51
7.10 (c) Arsenit iyonlarının zeolit ile farklı sıcaklıklardaki izoterm eğrileri	52
7.11 Beydellit minerali için Langmuir izoterm grafikleri	53
7.12 Beydellit minerali için Freundlich izoterm grafikleri	53
7.13 Beydellit minerali için Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm grafikleri	53
7.14 Sepiyolit minerali için Langmuir izoterm grafikleri	54
7.15 Sepiyolit minerali için Freundlich izoterm grafikleri	54
7.16 Sepiyolit minerali için Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm grafikleri	54
7.17 Zeolit minerali için Langmuir izoterm grafikleri	55
7.18 Zeolit minerali için Freundlich izoterm grafikleri	55
7.19 Zeolit minerali için Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm grafikleri	55
7.20 Arsenat iyonları için $\ln b$ 'ye karşı $1000/T$ arasındaki ilişki	61
7.21 Arsenit iyonları için $\ln b$ 'ye karşı $1000/T$ arasındaki ilişki	62
7.22 Arsenik katılmış şişe suya adsorbent ilavesiyle elde edilen arsenik (As^{+5}) giderimi	63

TABLO LİSTESİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Arsenik İçin Çeşitli Kuruluşlar Tarafından Belirlenen Standart Değerler	15
3.2. Temel Arsenik Uzaklaştırma Yöntemlerinin Karşılaştırılması	17
3.3. İçme veya Kullanma Suyu Temin Edilecek Sularda Arsenik Arıtımı	19
7.1. Kinetik modeller ve denklemleri	39
7.2 Arsenat Çözeltisinin Kinetik Model Sabitleri ve Korelasyon Katsayıları	43
7.3 Arsenit Çözeltisinin Kinetik Model Sabitleri ve Korelasyon Katsayıları	43
7.4 İzoterm modelleri ve denklemleri	52
7.5 Literatürdeki farklı adsorbent maddelerle yapılan arsenik giderim çalışmaları	56
7.6 Arsenat çözeltisinde beydellit minerali için farklı sıcaklıklarda elde edilen izoterm sabitleri	57
7.7 Arsenat çözeltisinde sepiyolit minerali için farklı sıcaklıklarda elde edilen izoterm sabitleri	57
7.8 Arsenat çözeltisinde zeolit minerali için farklı sıcaklıklarda elde edilen izoterm sabitleri	58
7.9 Arsenit çözeltisinde beydellit minerali için farklı sıcaklıklarda elde edilen izoterm sabitleri	58
7.10 Arsenit çözeltisinde sepiyolit minerali için farklı sıcaklıklarda elde edilen izoterm sabitleri	59
7.11 Arsenit çözeltisinde zeolit minerali için farklı sıcaklıklarda elde edilen izoterm sabitleri	59
7.12 Arsenat iyonları için hesaplanan termodinamik parametreler	61
7.13 Arsenit iyonları için hesaplanan termodinamik parametreler	62
7.14 Şişe su içerisindeki çeşitli mineral değerleri	64

1. GİRİŞ

Günümüzde doğal dengeyi, dünyamızdaki canlıların sağlığını tehdit eden en önemli tehlikelerin başında çevre sorunları gelmektedir. Dünya nüfusunun hızla artması ile oluşan beslenme sorunu, gelişen endüstrilerin ve daha çağdaş yaşama olanağı sağlama amacı ile sürdürülen çabaların bir sonucu olarak ortaya çıkan bu konu günümüzde de artan boyutlarda önemini korumaktadır. Çeşitli kaynaklardan ortaya çıkabilen metal kirleticilerin yaygın kirlenme nedeni oluşturması, çeşitli koşullara karşı dayanıklı olmaları, biyolojik yapılara etki göstererek kolaylıkla besin zincirine girmesi ve canlılarda artan yoğunlukta birikmeleri gibi nedenlerle diğer kimyasal kirleticiler arasında önemli bir yer oluşturmaktadır. Arsenik, civa, kadmiyum, kurşun ve çinko gibi metaller kirliliğe yol açan kirleticiler arasında ilk sıraları almaktadır.

Son yıllarda ise, güvenli ve yeterli miktarda su sağlanması, iklim değişiklikleri ile daha da önem kazanmaya başlamıştır. Bu durum tarımı, sanayiye ve gündelik yaşamı değişik yönlerle etkilemektedir. Suyun sağlanabilirliğinde gittikçe artarak yaşanan güçlükler, bir yandan suyun tasarruflu kullanımına dikkati çekerken, diğer yandan işlenmiş atık suyun yeniden kazanımı süreçlerini de gündeme getirmiştir. Bu genel durumun yanında, içme suyu kaynaklarında jeokimyasal tepkimelerden veya kontrol edilmeyen endüstriyel atıklardan karışan yüksek arsenik konsantrasyonu Dünya’ da ve Türkiye’de gündeme gelen bir konu olmuştur.

Dünya’ da yüzeysel ve yeraltı sularında arsenik kirliliğinin olduğu bilinmekte olan ülkeler içinde; Arjantin, Bangladeş, Sili, Çin, Macaristan, Hindistan, Meksika, Tayvan Vietnam ve Türkiye gibi ülkeler yer almaktadır. Yer altı sularının arsenikle kirlenmesi endüstriyel deşarjlarla veya arsenikli doğal mineral kaynaklarının bulunduğu bölgeden geçerken çözünmesi sonucunda suya karışmasıyla gerçekleşmektedir.

Uzun süreli içme suyu ile arsenik alınımına maruz kalan insanlarda üriner sistem, karaciğer ve böbrek kanseri riskinin arttığı ortaya konmuştur. Ayrıca pigmentasyon değişimleri, dolaşım sistemi bozukluğu ve sinir sistemi üzerindeki

olumsuz etkileri de diğer kronik etkilerinden bazılarındandır. Yetişkin bireyler için öldürücü doz 1- 4 mg As/kg vücut ağırlığıdır. Dünya sağlık örgütü (WHO) içme sularında bulunması gereken sınır değeri 50 µg/L'den 1993 yılında tavsiye edilen arsenik konsantrasyonunu 10 µg/L 'ye düşürmüştür. Ülkemizde 2005 yılından beri, sınır değer 10 µg/L olarak uygulanmaktadır. Dolayısıyla özellikle içme sularındaki arsenik konsantrasyonun kontrol altında tutulması ve arsenik gideriminin sürdürülebilir biçimde yapılması oldukça önem kazanmıştır.

Ülkemizde Ege ve İç Anadolu bölgesindeki yerel olarak toprakların arsenik bakımından zengin bir yapıya sahip olması, küresel ısınmaya bağlı Ege bölgesinde yaşanan kuraklık yer altı sularının bileşim değerlerini değiştirebilmektedir. Son yıllarda Türkiye'deki içme suyu kaynaklarında arsenik sorunu Ankara ve İzmir'deki şehir şebeke suyunda zaman zaman limit değerlerin üzerinde çıkması ile gündeme gelebilmektedir. Niğde ve Nevşehir jeolojik yapısından kaynaklanan arsenik sorununu en fazla yaşayan iller arasındadır. Bu sorun Manisa, Kütahya, Çankırı, Sivas illerindeki bazı yerleşim yerlerinde de önümüze çıkmaktadır: Emet ve Soma'da (yaklaşık 27 µg/L) , Afyonkarahisar ve Küçükçobanlı'da (111-91-85 µg/L kadar), Babaeski'de (10.07-14.06 µg/L arasında) arseniğe rastlanmıştır. Daha detaylı ve yoğun bir araştırma sonucunda birçok yerleşim yerinde içme ve kullanma suyunda sağlığa zararlı oranda arsenik bulunduğu da açığa çıkabilir.

Son zamanlarda adsorpsiyon, atık arıtımında maliyet düşüklüğü, çevre dostu olması ve yüksek kalitede arıtma nedeni ile tercih edilen ileri bir arıtım yöntemi olmuştur. Düşük maliyeti ve doğal malzemelerin adsorbent olarak kullanımı ile bu teknoloji özellikle ucuz ve uygulanabilir olabilmektedir. İdeal bir adsorban, adsorbata kimyasal ilgisi olan, adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon hızı yüksek, ekonomik ve tekrar kullanılabilir olmalıdır. Doğal olarak bulunan jeo-malzemeler ekonomik açıdan potansiyel adsorbanlardır. Doğal mineraller, doğada büyük rezervler halinde bulunup, işletilmesi diğer madenlere göre daha kolay ve ucuzdur. Ülkemiz büyük rezerv potansiyeline sahip olmasına rağmen, tespit edilen zuhurların rezervleri, kullanım alanları ve teknolojik özellikleri tam olarak araştırılmamıştır. Zeolit, sepiyolit ve beydellit minerallerinin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri olan iyon değişikliği yapabilme, adsorpsiyon ve buna bağlı moleküler elek yapısı,

silis içeriği, ayrıca hafiflik, gözenekli yapısı bu minerallerin adsorbent olarak kullanılmalarına olanak vermiştir.

Bu tezin amacı, pratik ve ekonomik olduğu için yaygın tercih edilen bir ileri arıtma tekniği olan adsorpsiyon ile modifiye edilmiş zeolit, sepiyolit ve beydellit mineralleri kullanarak arsenik iyonlarının sulu ortamdan uzaklaştırılmaları olarak belirlenmiştir. Farklı adsorbentler kullanılarak yapılan deneylerde giderim verimleri As^{+3} (arsenit) için beydellitte %92.7, sepiyolitte %84.15, zeolitte %66.3 ve As^{+5} (arsenat) için beydellitte %96.6, sepiyolitte %94.1, zeolitte %97.9 olarak bulunmuştur.

1.1. Önceki Çalışmalar

Zhang ve ark. 2002 yılında yaptıkları bir çalışmada adsorbent olarak Seryum (Ce) katkılı demir oksit kullanarak arsenik giderimi yapmışlardır. Arsenik adsorbsiyon izoterminde Langmuir ve Freundlich modellerini kullanmışlardır. Langmuir modelinde adsorpsiyon kapasitesinin 70.4 mg/g kadar çıktığını tespit etmişlerdir.

Kundu ve Gupta, 2006 yılında yaptıkları bir çalışmada demir oksit kaplı çimento ile arsenit (As^{III}) giderimi yapmışlardır. Kinetik çalışmada temas süresi 20 dakika olarak belirlenmiş ve pseudo-second order (yalancı 2. dereceden) kinetik modeli başarılı olarak alınmıştır. 30 g/L adsorbent kullanılarak Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson (R-P) ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleri uygulanmıştır. Langmuir izotermine göre maksimum adsorpsiyon kapasitesi 0.69 mg/g olarak bulunmuştur.

Jimenez-Cedillo ve ark. tarafından 2008 yılında yaptıkları bir çalışmada demir ve manganez ile modifiye edilmiş klinoptiloliti adsorbent olarak kullanarak arsenat (As^{V}) giderimini kinetik olarak incelemişlerdir. Bu kinetik çalışmada lagergren first-order, elovich ve pseudo-second order modellerini uygulamışlar ve demir ve

manganez elementlerinin her ikisi beraber kullanıldığında pseudo-second order modelinin en uygun olduğunu tespit etmişleridir.

Jeon ve ark. 2008 yılında demir katkılı zeolit minerali ile arsenat (AsV) giderimi yapmışlardır. 2mg/L arsenik 30 dakika süre içerisinde 100g/L adsorbent dozu ile tamamen giderilmiştir. Optimum doz ise 20.12 mg/L konsantrasyonda 33.3 g/L olarak belirlenmiştir. Sorbsiyon karakteristiğini en iyi açıklayan izoterm modeli ise Lagmuir izoterm modeli olarak seçilmiştir. Demir katkılı zeolit mineralinin adsorpsiyon kapasitesi ise 0.68 mg/g olarak tespit edilmiştir.

Chen ve ark. 2007 yılında yaptıkları bir çalışmada demirle modifiye edilmiş aktif karbon ile arsenik giderim çalışması yapmışlardır. Arsenik adsorbsiyon izoterminde Langmuir ve Freundlich modellerini kullanmışlardır. Langmuir izoterm modelinin korelasyon katsayısı Freundlich modeline göre daha yüksek çıkmıştır. Langmuir izotermine göre adsorpsiyon kapasitesi arsenit için 51.3mg/g ve arsenat için 38.8mg/g olarak belirlenmiştir.

Haron ve ark. 2007 yılında yaptıkları çalışmalarda seryum (Ce) yüklü zeolit minerali ile arsenik adsorpsiyon işlemi gerçekleştirmişlerdir. Sorbsiyon karakteristiğini en iyi açıklayan izoterm modeli Lagmuir izoterm modeli olarak seçilmiştir. pH aralığı 3-10 arasında alınmıştır. Maksimum arsenat (AsV) adsorpsiyon kapasitesi 25°C' de 8.72mg/g 90°C' de ise 23.42mg/g olarak belirlenmiştir.

Boddu ve ark. 2007 yılında yaptıkları çalışmada seramik alümina katkılı kitosanı adsorbent olarak kullanarak arsenik giderim işlemi yapmışlardır. Adsorpsiyon dengesi hesaplamalarında Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson adsorpsiyon modellerini kullanmışlardır. Langmuir izotermine bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi arsenit (AsIII) için 56.50mg/g ve arsenat (AsV) için ise 96.46mg/g olarak hesaplanmıştır.

Chutia ve ark. 2008 yılında zeolit mineralini yüzey etkinleştirici madde ile modifiye ederek arsenat (AsV) giderimi yapmışlardır. Bu çalışmada denge zamanı 30 dakika olarak belirlenmiştir. Deneysel çalışmalar sonucu Langmuir izoterm modeli

uygulanarak adsorpsiyon kapasitesi 45.33 mmol/kg olarak belirlenmiştir. Ayrıca Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri de kullanılmıştır.

Yine Chutia ve ark. 2008 yılında sentetik zeolit yardımı ile sudan arsenik adsorplama çalışması yapmışlardır. H24 ve H90 adını verdikleri bu sentetik zeolitle adsorplama deneyinde 1. dereceden kinetik modeline göre H24 daha hızlı dengeye gelmiştir. Langmuir izoterm modeline göre adsorplama kapasitesi H24 için 35.8mg/g ve H90 için ise 34.8mg/g olarak hesaplanmıştır. Bununla birlikte Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri de kullanılmıştır.

2. KİL MİNERALLERİ

2.1. Kil Minerali Tanımı

Kil deyimi, boyut olarak sedimanter kayaçların ve toprakların mekaniksel analizlerinde tane iriliğini ifade eden bir terim olarak kullanılmaktadır. Tane büyüklüğü 4 mikrondan ($1/256$ mm) daha küçük taneciklere kil adı verilmektedir. Kimyasal olarak kil mineralleri ise iyi kristalize olmuş, OH içeren alüminosilikatlardır (Brigatti, 2006; DPT: 2611-ÖİK: 622, 2001).

Kil mineralleri kilce zengin olan topraklara, plastiklik, şişebilme ve büzülebilmeye, iyonları ve molekülleri adsorbe ve desorbe etme yeteneği kazandırır. Kil minerallerinin yüzey alanı, dış yüzeylerinin alanlarıyla çözelti hâlindeki iyonların girebilecekleri iç boşlukların yüzey alanlarının toplamıdır. Tanecik çapı veya boyutu küçüldükçe, kilin yüzey alanı mükemmel bir şekilde genişlemektedir. 1 gram kum taneciğinin toplam yüzey alanı $0,1 \text{ m}^2$ civarında, toz taneciğinin ise $0,1-1,0 \text{ m}^2$ arasında iken kil mineralinde bu alan yüzlerce m^2 'ye ulaşabilmektedir. Killer bu özellikleri nedeniyle çevre mühendisliği uygulamalarında absorbent olarak kullanılmaktadır. Kil minerallerinin yüzeyleri negatif, kenar ve köşeleriye pozitif elektrikle yüklüdür. Böylece, kil minerallerine zıt elektrik yükleri çektilererek, toprakta bitki besin elementleri olan katyon ve anyonların kil yüzeylerinde ve kenarlarında tutulması sağlanır. Kil mineralleri, toprağın fiziksel, kimyasal ve biyolojik faaliyetleri açısından da son derece önemlidir. Killerin sahip olduğu büyük özgül yüzey (birim hacimdeki yüzey alanı) sebebiyle, toprakta büyük bir adezyon ve kohezyon kuvveti oluşur. Böylece, suyun toprakta tutulması sağlanır (Brigatti, 2006; DPT: 2611-ÖİK: 622, 2001).

Kil mineralleri (Özellikle kaolinit, montmorillonit vb.) endüstride birçok alanda kullanılmaktadır. Örnek olarak, kaolinler; kâğıt dolgu ve kaplamada, tuğla, seramik, çimento, plâstiklerde, boya ve çözücülerde; montmorillonit kil mineralleri ise, deterjan, seramik, kâğıt, kozmetik ve boya sanayii gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Dünyada çok sınırlı miktarda bulunan kalsiyum montmorillonit kili 1800'lü yıllardan beri birçok hastalığın tedavisinde kullanılmıştır. Bu kilden, sağlık

açısından hayvanların faydalandığı bilinmektedir. Yüzeye çekme ve emme (adsorb ve absorb) özellikleri sebebiyle, vücudu toksik maddelerden arındırma özelliği bahsedilen bu kil, canlı çamur olarak adlandırılmıştır.

2.2. Killerin Sınıflandırılması

Kil minerallerinin çok büyük ve karmaşık bir mineral dizisine sahip olmaları, içeriklerindeki yabancı maddelerin varlığı, oluşum yeri ve özelliklerinin değişik oluşu gibi etmenlerden dolayı killer birçok şekilde sınıflandırılabilirler. (Brigatti, 2006; DPT: 2611-ÖİK: 622, 2001)

Genelde bu sınıflandırmalar aşağıda verildiği gibidir.

Minerolojik Özelliklerine Göre Killer

- Kaolin Grubu
- Smektit (Montmorillonit) Grubu
- Mika Grubu
- Klorit Grubu
- İllit Grubu
- Attapulgit Grubu
- Halloysit grubu

Yapılarına Göre Killer

- Amorf Grup (Allofon grubu)
- Kristal Grup

Kimyasal İçeriklerine Göre Sınıflandırma

- Yüksek alüminyum içerikli
- Boksit içerikli
- Silikat içerikli
- Demir içerikli
- Kalsit içerikli
- Karbonat içerikli

Fiziksel Sınıflandırma

- Plastik özelliğine göre
- Tane boyutuna göre
- Refrakter özelliğine göre
- Renk özelliğine göre

2.3. Zeolit

Zeolit, kelime olarak "Kaynayan Taş" anlamındadır; 1756 yılında İsveçli mineralog Freiherr Axel Fredrick Cronstedt tarafından bulunmuştur. Ticari olarak ancak, 1960'lardan sonra üretilip pazarlanmaya başlanan zeolitin, ülkemizdeki varlığı ise ilk defa 1971 yılında tespit edilmiştir (Sand, 1978).

Zeolit mineralleri, birbirine oksijen atomlarını paylaşarak bağlanan tetrahedral AlO_4 ve SiO_4 'in sınırsız uzayabilen üç boyutlu ağından oluşan aluminosilikat yapıdadır. Doğal zeolitler 40'ı aşkın mineralden oluşmuş bir grup ismidir (Klinoptolit, Heulandit, Şabazit, Phillipsit, Mordenit, vd.). Yapıları bal peteği, kafese benzeyen, değişebilir katyonlar ve su ihtiva eden mikro gözenekli malzemelerdir. Zeolitler gri, grimsi yeşil renklindedir (Şekil 2.1). Kimyasal formülü $(Na,K,Ca)_{2-3} Al_3(Al,Si)_2Si_{13}O_{36} \cdot 12(H_2O)$ şeklindedir. Sertliği 3.5 -4 ve yoğunluğu 2.1- 2.2 gr/cm^3 .kadardır (Sand, 1978).



Şekil 2.1 Zeolitin görünümü.

Kafesli yapıları zeolitlerin seçimli adsorpsiyon, moleküler elek, iyon değiştirici ve katalitik kullanım alanları gibi uygulamalarda değerlendirilmesini sağlar. Zeolitlerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri olan; iyon değişikliği yapabilme adsorpsiyon ve buna bağlı moleküler elek yapısı, silis içeriği zeolitlerin çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmalarına neden olmuştur. Son yıllarda zeolit mineralleri

iyon değiştirme ve adsorpsiyon özellikleri nedeniyle kirlilik kontrolünde gittikçe artarak kullanılmaktadır (Auerbach, 2003).

Kentsel atık su arıtım sistemine zeolit eklenmesi çamurun aktivitesini artırırken askıdaki katı parçacıkların uzaklaştırılma verimini ve üç değerli katyonların fosfat çöktürme etkisini de artırmaktadır. Amonyum iyonlarının uzaklaştırılması için nitrifikasyona oranla iyon değişimi, daha ucuz ve kolloid organik malzemenin arıtımındaki etkililiği nedeniyle uygun arıtım yöntemi olarak kabul görmektedir. Zeolit ağır metal gideriminde de özellikle arsenik metalinin uzaklaştırılmasında son yıllarda çokça kullanılmaktadır. Zeolit arsenik iyonları içeren suyla temas ettirildiğinde, sudaki arsenik zeolit tarafından tutulur. Sudaki arsenik suyla yıkanamayacak bir biçimde tutulduğundan arsenik sulu atık fazı katı atığa dönüştürölmektedir (Auerbach, 2003).

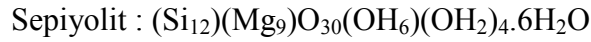
Doğal zeolitler dünya pazarında henüz tam yerini almış değildir. Bunun başlıca nedeni de istenilen saflık ve istenilen gözenek çaplarında üretilebilen sentetik zeolitlerin endüstride daha yaygın olarak kullanılmalarına karşın, doğal zeolitlerin kullanım alanlarının sentetik zeolitlere göre daha sınırlı olmasıdır. Ülkemizde Göynük, Polatlı, Oğlakçı, Ayaş, Nallıhan, Çayırhan, Beypazarı, Mihaliççık, Kalecik, Çandır, şabanözü, Balıkesir-Bigadiç, Emet-Yukarı Yoncağaç, Kütahya-şaphane, Gediz, Gördes, İzmir-Urla ve Kapadokya yöresi (Tuzköy-Karain)'nde zeolit yatakları vardır. Bu tespit edilmiş yatlardan yalnızca Balıkesir-Bigadiç yöresindeki sahada yapılan çalışmalar sonunda, kolaylıkla işletilebilir nitelikte ve yaklaşık 500 milyon tonluk bir potansiyelin olduğu saptanmıştır. Bugüne kadar yapılan son derece kısıtlı gözlemlere göre ölkemizdeki toplam rezervin 50 milyar ton civarında olabileceği belirtilmektedir (DPT: 2552-ÖİK:568, 2001). Bu çalışmada kullanılan zeolitler Balıkesir yöresinden alınmış zeolit olup, heulandit bileşimindedir.

2.4. Sepiyolit

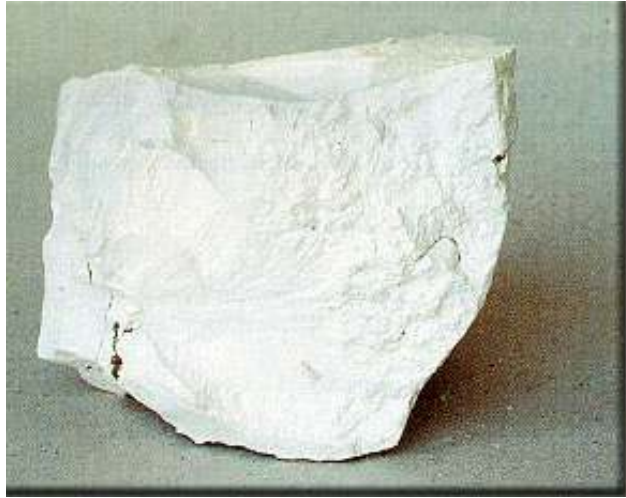
Sepiyolit terimi ilk defa 1847 yılında Glocker tarafından kullanılmış olup Yunanca "mürekkep balığı" anlamındaki kelimelerden türetilmiştir (Jones, 1988). Osmanlı Türkçesiyle ise *Derya köpüğü* ve günümüzde *lületaşı* adı ile bilir. Dünyada

ve ülkemizde tanımlanmış pek çok farklı oluşum şekillerine sahip sepiyolit türleri mevcuttur. Bunlardan bazıları; Fe-sepiyolit, ksilotil, Ni-sepiyolit, Mn-sepiyolit, Al-sepiyolit ve Al, Fe-sepiyolittir (İrkeç, 1992). Sepiyolit, Sepiyolit-Paligorskit grubuna ait, magnezyum hidrosilikattan ibaret doğal bir kil mineralidir. Tetrahedral ve oktahedral oksit tabakalarının istiflenmesi sonucu oluşan lifsi bir yapısı vardır ve lif boyunca devam eden kanal boşluklarına sahiptir (Vicente Rodriguez ve ark. 1994).

Sepiyolit, kristalize olmuş kil mineralleri arasında yaygın ve önemli bir yere sahip olan fillosilikatler grubuna ait bir kil mineralidir; ancak, amfibol tipi çift zincir yapısının oluşturduğu zincir kafes tipi (lifsi yapı) nedeniyle, yine bu grup içinde yer alan, tabaka (düzlem) kafes tipi minerallerden ayrılmaktadır. Sepiyolit, taban oksijen düzlemlerinden aşağı veya yukarı doğru yönelik şekilde düzenlenmiş Si-O tetrahedronları ile brunit benzeri oktahedral (sekiz yüzlü) tabakalardan oluşan bir kristal yapısına sahiptir (Jones, 1988). Basit olarak sepiyolit sulu magnezyum silikat bileşimli kil mineralleridir. Beyaz renklidir (Şekil 2.2). Oldukça yumuşak kaygan özelliktedir. Kimyasal formülü şu şekildedir;



- Sepiyolit'in teorik SiO₂/MgO oranı 2.22 olup, SiO₂= %55.60 ve MgO= %24.99'dur.
- Susuz bazda bu oranlar, SiO₂= %61.70 ve MgO= %27.60'dır.
- Genelde ise, SiO₂= %53.90 ±1.9 ve MgO= %21- 25 arasında değişmektedir.



Şekil 2.2 Sepiyolit'in görünümü.

Sepiyolit yapısı, ısı muamelelere karşı hassastır. Zeolitik ve adsorbe su molekülleri, ısı derecesi yükseldikçe kaybedilir. Mineral ayrıca asitle muameleye karşı da duyarlı olup bu işlem sonucu kristal yapısı kısmen tahrip olabilir. Hem ısı hem de asit muameleleri, sepiyolitın yüzey özellikleri ve porozitesini değiştirebilir. Böylece mineralin en faydalı özelliklerinden (örneğin absorptif, kolloidal ve katalitik özellikler) bazılarını bu işlemlerle değiştirmek mümkün olabilmektedir (Singer, 1984).

Sepiyolit levha yapısına sahip diğer kil minerallerine göre daha nadir bulunmaları, çok özel şartlarda yataklanmalar göstermeleri, dokusal özellikleri, kristal yapılarındaki süreksizliklere bağlı kanallar tarafından sağlanan yüksek özgül yüzey alanları ile önemlidir. Bu özellikler ile yüksek adsorpsiyon özelliği, porozitesi, kristal morfolojisi ile kompozisyonun bağlı uygun nitelikli fizikokimyasal özellikleri, anılan mineralleri tüm dünyada kıymeti gittikçe artan bir hammadde konumuna getirilmişlerdir (Singer, 1984).

2.5. Beydellit

Beydellit, oktahedral katmanında esas olarak alüminyum içeren bir dioktaedral smektit grubu mineralidir. Smektit terimi 2:1 tipi kil mineralleri için genel bir isimdir. Bu mineraller onların basınç potansiyelleri, ozmotik potansiyel ve sature (doymuş çözelti) edilen katyonlara bağlı olarak kolaylıkla şişme veya çökme gösterirler (Brigatti, 2006; Yamada, 1991).

Smektitler için bilimsel adlandırma yapısal değişimlerin pek çok kombinasyonunu içine alır. Yapısı ilk olarak Hoffman ve ark. (1933) tarafından belirlenmiştir. Smektitler iki tetrahedra levhası arasında oksijen iyonlarının paylaşıldığı bir oktahedra levhasından oluşur. Katyon değişimi her iki oktahedra ve tetrahedra levhalarda meydana gelir. Özelliklerde ve bileşimlerdeki farklılıklar smektitleri sınıflandırmak için kullanılır (Borchardt 1977).



Şekil 2.3 Beydellitin görünümü.

Beydellit genellikle doğada beyaz, gri, açık sarı, kırmızımsı renklerde bulunur (Şekil 2.3). Molekül ağırlığı 389.27 g, yoğunluğu ise ortalama 2.2 g/cm^3 tür. Beydellitin genel formülü $(M)_x\text{Al}_2(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10}(\text{OH})_2+\text{H}_2\text{O}$ dur. M tabaka arası katyondur. Tabaka yükü genellikle küçük olup 0.2 ile 0.4 mol formül.ünite⁻¹ arasındadır (Clay Mineral Society, Nomenclature Committee, 1984). Montmorillonitte olduğu gibi beydellitin fazla negatif yükünün çoğu oktahedra levhasından ziyade tetrahedra levhasından kaynaklanır. Bu grubun birçok çeşidi olmasına rağmen oktahedra levhasında Fe^{+3} ün Al ile yer değiştirmesi ile oluşan nontronit beydellite çok benzer. Nontronit, bazik kayaların ilk ayrışma ürünleri hariç, topraklarda çok az bulunur (Brigatti, 2006; Yamada, 1991).

Bu kil mineralleri açısından Türkiye'nin 2 büyük bölgesi vardır. Söğüt ve İstanbul (Şile ve Kemerburgaz). Türkiye'de rezerv araştırması yapan en büyük kuruluş olan MTA Genel Müdürlüğü'nün her iki bölgede yeterli olmayan çalışmaları mevcuttur. Bunun yanında Çanakkale, Kütahya, Manisa, Konya' da da rezervler bulunmaktadır. (DPT: 2611-ÖİK: 622, 2001)

3. ARSENİK

Gri ve sarı kristaller halinde iki ayrı biçimde bulunan ve bileşikleri M.Ö. 4.yüzyıldan beri bilinen arsenik, element olarak ancak 17.yüzyılda tanımlanabilmiştir. Yazılı belgelere göre, arseniği ilk kez serbest element halinde tanımlayan, 1649'da oksidini taşkömürü ile ısıtarak arsenik elde etmiş olan Alman eczacı Johann Schroeder'dir. Azot ailesinden metalloid özellik gösteren bir element olan arsenik doğada 200 üzerinde mineralin ana bileşeni olarak en çok bulunan elementlerden biridir. Doğada sülfür ve oksit halinde bulunur. En yaygın mineral şekli arsenopirit (FeAsS) olup arsenikli mineraller; % 60 arsenat, % 20 sülfürlü tuzlar, kalan % 20'si arsenürlü, arsenitli, oksitli tuzlar şeklindedir. Arsenat (AsO_4^-) ve arsenit (AsO_2^-) arseniğin anyonik bileşikleridir. Ağır bir metal olmasına rağmen suda anyonik haldedir (Nriagu, 2004).

Fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g/cm^3 'ten daha yüksek olan metaller "Ağır metal" olarak tanımlanır. Ağır metaller yerkabuğunda doğal olarak bulunan bileşiklerdir. Bozulmaz ve yok edilemezler. Küçük bir miktara kadar vücudumuza gıdalar, içme suyu ve hava yolu ile girerler. İz elementler gibi bazı ağır metaller (örneğin bakır, selenyum, çinko) insan vücudunun metabolizmasını sürdürmek için gereklidirler. Bununla birlikte yüksek konsantrasyonlarda toksik olabilirler. Ağır metal zehirlenmesi oluşabilmektedir, örneğin kontamine olmuş içme suyundan (örneğin kurşun borular), emisyon kaynaklarına yakın ortam hava konsantrasyonun yüksek olmasından veya gıda zinciri yoluyla (Smith, P.H., 1992).

Arsenik de diğer ağır metaller gibi yer kabuğunun yapısında doğal olarak bulunan bir elementtir ve doğal sulara arsenik, topraktaki jeokimyasal tepkimeler sonucunda girmektedir. Arseniğin endüstriyel kaynakları ise kontrol edilmeyen endüstriyel atıklardan, arsenik içeren tarımsal pestisitlerden ya da kimyasal maddelerin kullanımından karışır. Arsenikli endüstriyel atıklar; metal endüstrisi, kimya endüstrisi, cam ve seramik üretimi, petrol arama işlemleri, pigment üretimi, tüfek saçması üretimi, madeni drenaj vb. kaynaklardan meydana gelmektedir (Kuan-Seong, 2004, Nriagu, 1994).

Arseniğe maruz kalmanın en önemli kaynağı ise içme suyudur. Dünyanın birçok yerinde yüzeysel ve yeraltı sularında arsenik kirliliğinin olduğu bildirilmiştir. Sularda en yüksek arsenik konsantrasyonları, özellikle jeokimyasal koşulların arseniğin çözünmesine yardımcı olduğu yeraltı sularında bulunmaktadır. Uzun süreli içme suyu ile arsenik alınımına maruz kalan insanlarda üriner sistem, karaciğer ve böbrek kanseri riskinin arttığı ortaya konmuştur. Ayrıca pigmentasyon değişimleri, dolaşım sistemi bozukluğu ve sinir sistemi üzerindeki olumsuz etkileri de diğer kronik etkilerinden bazılarındandır (Nriagu, 1994; Kuan-Seong, 2004; Smith, 2002).

3.1. Arsenik Sınır Değerleri

İçme ve kullanma suları için herhangi bir kimyasal maddeye ait maksimum izin verilen değer belirlenirken dikkate alınan temel husus, belirlenen dozda ve daha düşük dozlarda herhangi bir sağlık sorunu meydana gelmemesidir. Arsenik için içme ve kullanma sularında bulunmasına izin verilen maksimum değerler, ilgili ülke veya standardı belirleyen kuruma göre değişebilmektedir. Tablo 1’ te çeşitli kuruluşlar tarafından belirlenen standartlar verilmiştir. 1999-2000 tarihlerinden önce dünyada içme ve kullanma sularında arsenik limiti 50 µg/L iken bu tarihten sonra 10 µg/L ye indirilmiştir (SKKY, 2004; WHO, 2004).

İzin verilen sınır değerler yapılan araştırmaların sonucunda sağlık etkileri ortaya çıktıkça yıllar içinde indirilmiştir. Bu düşüncesinin iki temel nedeni vardır. Öncelikle 10 µg/L düzeyinden daha düşük arsenik içeren içme ve kullanma sularının herhangi bir sağlık sorunu oluşturduğunu gösteren herhangi bir bilimsel araştırma, yayın veya kanıt bulunmamaktadır. İkincisi sudaki arsenik miktarını çok daha alt seviyelere indirmek için gereken teknolojinin pahalı olması ve yaygınlaştırılmasının güç olmasıdır.

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

kullanma sularının standardı olarak aranmaktadır. İçme sularındaki arsenik miktarının yüksek olan, Arjantin, Şili, Bangladeş, Moğolistan ve Tayvan gibi bazı ülkelerin aksine ülkemiz içme ve kullanma sularındaki arsenik yönünden şanslı bir konumdadır. Sınır değer 10 µg/L' ye indirilmesine rağmen; içme suyu kaynağı olarak kuyu suyu kullanmak zorunda olan birkaç yöre ve genel olarak şebeke sorunu olan birkaç şehir dışında ülkemizde arsenik yönünden herhangi bir sorun görünmemektedir. Sorun olan illerdeki yükseklikler de izin verilen sınır değere çok yakın ancak halen yüksek olan değerlerdir.

Tablo 3.1. Arsenik İçin Çeşitli Kuruluşlar Tarafından Belirlenen Standart Değerler (Smith ve ark, 2002)

Kuruluşlar	Dünya Sağlık Örgütü (WHO-1958)	Dünya Sağlık Örgütü (WHO-1963)	Dünya Sağlık Örgütü (WHO-1999)	Amerika Birleşik Devletleri* EPA-1975)	Amerika Birleşik Devletleri (EPA-2001)*	Avrupa Topluluğu (EC-1998)	Türkiye (TSE 266-1997)	Türkiye (İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hk.Yönetmelik 17 Şubat 2005)
Arsenik (µg/L) (ppb)	200	50	10	50	10	10	50	10

* ABD'nde 2001 yılında standart değer 10 µg/L'ye olarak belirlenmesine karşın 2006 yılına kadar 50 µg/L'ye müsaade edilmiştir.

3.2. Arsenik Toksikolojisi

Arsenik, ilkçağlardan bu yana zehir olarak kullanılmaktadır. İnorganik arsenik bileşikleri oral yolla 60 mg üzeri vücuda alındığında insanlar için sonuç ölüm olmaktadır. Arsenit, arsenata göre 60 kez daha toksik özellikte olup, inorganik arsenik bileşikleri de organik bileşiklerine göre 100 kez daha toksiktir. Uluslararası Kanseri Araştırmaları Ajansı (IARC) tarafından arsenik 1. grup kanser yapıcı bileşikler arasındadır. Arseniğin kronik olarak artışı kromozom ve genler üzerinde negatif değişimlere neden olmaktadır. Doğal olarak yeryüzünde ve yiyeceklerde

bulunan arsenatlar şeklindeki organik arsenik bileşikleri çok zehirli değildir (Maes, 1977; Vural 1996; A. Dip 2001).

Kokusuz ve renksiz olan arsenik gastrointestinal sistem, solunum sistemi ve parenteral yollardan absorbe olur. İnorganik arseniğin gastrointestinal absorpsiyon hızı çok yüksektir. En fazla absorpsiyon ince bağırsaktan olur. Sütteki kazein absorpsiyonu azaltır. Solunum yoluyla alınan arsenik %80 sistemik absorpsiyonla sonuçlanır. Arseniğin cilt tarafından sistemik absorpsiyonu çok fazla değildir. Akut alımda en fazla dağılım karaciğer ve böbrekte olur, daha sonra beyindedir. Ufak dozda kronik maruziyette sistein içeren proteinlerce zengin olan saç, tırnak ve ciltte birikir. Kronik birikme akciğerde olur. Plasentayı kolayca geçerek fetusta birikebilir.

Ağızdan alınan akut arsenikle zehirlenmenin başlıca belirtisi mide bulantısı, kusma, ağız ve boğazda yanma ve şiddetli karın ağrılarıdır. Bunu izleyen dolaşım ve kalp yetmezliği birkaç saat içinde ölüme neden olabilmektedir. Asrin gazıyla zehirlenmede en belirgin bozukluklar alyuvarların parçalanması ve böbrekte yıkımlarıdır. Kronik arsenik zehirlenmesi ise yavaş yavaş güçten düşme, ishal ya da kabızlık, ciltte tümör gelişimi gösterebilen pullanma ve renk değişikliği, felç ve bilinç bulanıklığıyla ortaya çıkan sinir sistemi bozukluğu, yağ dokusunda bozulma, kansızlık ve tırnaklarda tipik çizgiler belirmesiyle tanınabilir. Arseniğin biyolojik olarak izlenmesi akut ya da kronik arsenik maruziyetinin tanımlanmasında gereklidir (Smith, P.H. 1992).

3.3. Arsenik Giderimi

İçme sularından arsenik giderimi amaçlandığı zaman debiye ve uygulama yerine göre seçilebilecek farklı prosesler uygulanır. Koagulasyon flokulasyon, filtrasyon ve kireçle yumuşatma süreçleri yüksek debili içme suyu arıtımında kaynakta arsenik giderimi amacı ile de kullanılır. Küçük debilerde ve kullanım noktalarında ise adsorpsiyon, iyon değiştirme ile ters ozmos ve nanofiltrasyon gibi membran arıtma süreçleri uygulanabilir (Nriagu, 1994; Kuan-Seong, 2004; Mohan, 2007). Tablo 2’de arsenik giderim süreçleri olumlu ve olumsuz yönleri ile gösterilmektedir (EPA,2003).

Termik santrallerde arsenik içeren kömürlerin yakılması söz konusu olursa bacadan çevreye yayılması ve çevredeki toprakta arsenik bileşiklerinin bulunması kuvvetle muhtemeldir. Tehlikeli Atıklar Kontrol Yönetmeliğine göre arsenik ve arsenik bileşiklerinin baca gazındaki emisyon limiti 0.5 mg/m^3 olmalıdır. Baca gazı arıtmaları yapılarak bu tür kirleticilerin arıtılması mümkündür. Arsenik, baca gazı arıtma ünitesindeki atık su arıtma ünitesinde filtre preslerde bertaraf edilir.

Tablo 3.2. Temel Arsenik Uzaklaştırma Yöntemlerinin Karşılaştırılması [EPA, 2003]

YÖNTEM		AVANTAJLARI	DEZAVANTAJLARI
Yükseltgeme çöktürme	Hava ile yükseltgeme	basit, düşük maliyet, organik ve inorganik yapılar yükseltgenebilir	As (V) uzaklaştırılmasında etkilidir
	Kimyasal ile yükseltgeme	basit, hızlı, az kalıntı	pH ve yükseltgenmenin hassas takibi
Koagulasyon filtrasyon	Alüm koagulasyon	uzun ömürlü, düşük yatırım maliyeti, basit işletim, geniş pH aralığında çalışma imkanı	toksik atıklar, düşük verim, ön yükseltgenme gerekliliği
	Demir koagulasyon	alüm koagulasyona göre daha verimli	orta derecede verim, sedimentasyon ve filtrasyon gerekliliği
	Kireçle yumuşatma	ticari kimyasallarlar mevcut	pH ayarlaması
Sorpsiyon ve iyon değiştokuşu	Etkin alümina	yaygın ticari ürünleri mevcut	beş rejenerasyon adımı sonrasında yenisi ile değiştirilmeli
	Demir temelli tutucular	ucuz, rejenerasyon gerektirmez, hem As (III) hem de As (V) uzaklaştırılmasında etkilidir.	standart değildir. toksik atık oluşturabilir.
	İyon değiştirici reçineler	özel geliştirilen ürünlerle As seçimliliği yüksek	yüksek yatırım maliyeti, rejenerasyon ihtiyacı
Membran	Nanofiltrasyon	yüksek uzaklaştırma verimi	yüksek yatırım ve işletim maliyeti
	Ters ozmoz	oksik atık oluşturmaz	yüksek yatırım ve işletim maliyeti
	Electrodiyaliz	As dışındaki kirleticileri de uzaklaştırabilir	toksik atık oluşturur

Atık sulardan arsenik giderimindeki yöntemlerden biri kimyasal çöktürmedir. pH 6-7 de sodyum veya hidrojen sülfür ilavesi ile arsenik, sülfürü şeklinde çöktürülür. Çöktürme sonrası arıtılmış su çıkışında arsenik seviyesi 0.05 mg/l olur. Deşarj limitlerini sağlamak için filtreleme gerekir. Düşük miktarda arsenik aktif karbonla filtreleme ile de düşürülebilir. Bu yöntemle arseniğin 0.2 mg/l den 0.06 mg/l ye düştüğü belirtilmektedir. Arseniğin $\text{Fe}(\text{OH})_3$ floklarına bağlanarak da giderimi mümkündür. Bu prosesle 0.005mg/l nin altında çıkış suyu arsenik miktarlarına ulaşılmıştır (Nriagu, 1994; Kuan-Seong, 2004; Mohan, 2007).

Arsenit ve arsenat, demir, alüminyum, çinko gibi ağır metallerle kompleks oluşturmakta, bu metal hidroksitlerinin uygun pH da çökmesi sırasında ortamdan birlikte uzaklaşmaktadırlar. Arsenit veya arsenatın, hidroksit floğuna adsorpsiyon yoluyla katılımda söz konusuysa da birlikte çökmeye eşdeğer önemde değildir. Arsenatın arsenata kimyasal yolla yükseltgenmesi, bu iyonun daha dayanıklı kompleks oluşturma özelliği nedeniyle, arıtma verimini de yükseltir. Bu yükseltgenme için en iyi oksidantlar KMnO_4 ve klor dur (Nriagu, 2004; Kuan-Seong, 2004; Mohan, 2007)

İçme ve kullanma su kaynaklarında sınır değerlerin üzerinde arsenik kirliliğinin çeşitli metotlarla arıtılması ile ilgili gerekli yatırım ve yıllık işletme (bakım, onarım ve yenileme dahil) maliyetleri de oldukça önemlidir. Arseniği gidermek için yatırım maliyeti bakımından en uygun arıtma metotları adsorpsiyon, kireç, ters osmoz ve koagülasyon/mikrofiltrasyon olmaktadır. Bunlardan ters osmoz metodunun işletme maliyeti ise yüksek olabilmektedir. Özellikle elektrik bedellerinin yüksek olduğu ülkelerde ters osmozla arsenik giderme yıllık işletme maliyeti çok daha yüksektir. Bu tür tesisleri kurarken yatırım maliyeti yanında işletme maliyeti de göz önüne alınmalıdır. Arseniğin çeşitli metotlarla arıtılabilirlik oranları Tablo 3'te özetlenmiştir.

Arsenik endüstriyel faaliyetler, pestisitler, yerkabuğunda kaya ve mineraller sonucunda hava, toprak ve suya karışmakta oradan bitkilere, kuşlara, hayvanlara, balıklara ve en önemlisi insanlara geçmektedir. Dolayısıyla arseniğin bu faaliyetler sonucundaki atıkları, standartlara uymaması karşısında canlı yaşamı olumsuz

etkilenmektedir. Kimyasal koagülasyon, iyon değişim, koagülasyon, ters ozmoz, adsorpsiyon, fenton arsenik gidermede kullanılan yöntemlerden bazılarıdır.

Tablo 3.3. İçme veya Kullanma Suyu Temin Edilecek Sularda Arsenik Arıtımı

Arıtma Metodu	Verimlilik (%)
Sorpsiyon Arıtma Prosesleri	
İyon Değiştirme	95
Aktifleştirilmiş Alümina	95
Demir Esaslı Absorbentler	98'e kadar
Membran Arıtma Prosesleri	
Ters Osmoz	> 95 (%15-20 su kaybı)
Çöktürme Filtrasyon Prosesleri	
Koagülasyon Destekli Mikrofiltrasyon	90
Geliştirilmiş Koagülasyon/Filtrasyon	
Alüm	< 90
Demir 3 Klorür	95
Geliştirilmiş Kireçle Sertlik Giderme	90
Oksidasyon-Filtrasyon	50 - 90

Sonuç olarak; uygulanan giderme yöntemleri ile arsenik konsantrasyonu sağlık açısından uygun görülen 10 µg/L' nin altına indirilebilmektedir.

4 .ADSORPSİYON

İyon ya da moleküllerin bir katının ya da bir sıvının sınır yüzeyinde tutunmasına adsorpsiyon denir. Yani, akışkan fazda çözünmüş haldeki belirli bileşenlerin, bir katı adsorban yüzeyine tutunmasına dayanan, yüzeye tutunma olayına adsorpsiyon denir. Katı örgüsü içinde bulunan iyonlar çekim kuvvetlerince dengelenmiştir. Ancak katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri, çözeltideki maddeleri katı yüzeyine çekerler ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bu şekilde çözeltideki maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşir (Rutven, 1984; Yang, 2003).

Katı üzerinde adsorplanan maddeye adsorbat, adsorplayan katıya ise adsorbent ya da adsorban denir. Adsorpsiyon adsorbat ile adsorban arasındaki çekim kuvvetlerinden meydana gelir. Bu kuvvetlerden Van der Waals çekim kuvvetleri fiziksel adsorpsiyona, valens bağ çekim kuvvetleri ise kimyasal adsorpsiyona neden olur. Bir adsorbanın yüzeyinde derişiminin artışına pozitif adsorpsiyon, azalışına da negatif adsorpsiyon denir (Yang, 2003; Glasstone, 1960).

Çözünmüş bir bileşiğin adsorban tarafından adsorpsiyonunun üç adımda gerçekleştiği belirtilmektedir (Rutven, 1984; Yang, 2003):

- a) Film difüzyonu: Adsorplanacak olan çözünen moleküller, adsorbanın parçacıklarının içine girerek yüzey filmi oluştururlar.
- b) Gözenek difüzyonu: Adsorban gözeneklerinden, adsorpsiyon merkezine doğru çözünen moleküllerin göçünü içerir.
- c) Adsorban Yüzeylerine Çözünen Moleküllerin Yapışması: Çözünen molekül, adsorban gözenek yüzeyine bağlandığında tutunma meydana gelir.

Adsorbanlar doğal veya sentetik olabilir. En önemli doğal adsorbanlar, killer, zeolitler ve ağartma toprağı, en önemli sentetik ise aktif karbon, aktif alümina, silikajel ve iyon değıştirici reçinelerdir. Hemen hemen bütün katılar sıvı ve gazları adsorplayabilirler ancak adsorban olarak kullanılanların adsorpsiyon yetenekleri diğerkatılarınkinden daha yüksektir.

4.1. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyon üzerinde etkili olan başlıca etmenler aşağıda kısaca verilmiştir (Rutven 1984; Yang, 2003):

- Adsorbanın yüzey alanı; adsorbanın yüzey alanının büyük olması, onun adsorbat ile temasının daha fazla olması anlamına gelir. Yani alan büyüdükçe adsorpsiyon da artar.
- Adsorbanın gözenek büyüklüğü; adsorbanın gözenek büyüklüklerinin artması, adsorbat moleküllerinin bu gözeneklere tutunabilme şanslarının artması yani adsorpsiyonun artması demektir.
- Adsorbatın çözünürlüğü; bir çözeltildeki maddenin adsorpsiyonu, çözünürlüğü ile ters orantılıdır. Çözücü-çözünen bağı ne kadar güçlü olursa adsorpsiyon da o kadar düşük olur.
- Adsorbatın molekül büyüklüğü; eğer adsorpsiyon oranı parça içine difüzyon aşaması ile kontrol ediliyorsa ve adsorplanacak maddenin molekül kütlesi küçükse reaksiyon genellikle daha hızlı olur.
- Adsorbatın iyon yükü; eğer adsorban yüzeyi ile adsorbat yüzeyi birbiriyle aynı iyon yüküne sahipse, elektrostatik etkileşimden dolayı birbirlerini iteceklerdir. Bu da adsorpsiyonu zorlaştıracaktır. Eğer birden fazla maddenin aynı çözeltilde adsorpsiyonundan bahsediliyorsa iyon yükünün adsorpsiyon için önemi azalıyor demektir.
- Çözeltinin pH değeri; Genel olarak, maddelerin nötral olduğu pH değerlerinde adsorpsiyon hızı artar. Bunun nedeni, hidrojen ve hidroksit iyonlarının oldukça güçlü adsorplanma yetenekleridir. Ortamda fazlaca hidrojen ve hidroksit iyonu bulunursa, bu iyonlar adsorbat iyonları ile yüzeye bağlanma yarışına gireceklerdir. Bu da yüzeye adsorbat moleküllerinin tutunumunu azaltacaktır.
- Ortam sıcaklığı; adsorpsiyon reaksiyonları genelde ekzotermiktir. Bu yüzden de adsorpsiyon derecesi genellikle sıcaklığın düşmesi ile artar. Eğer reaksiyon endotermik ise adsorpsiyon sıcaklığın artması ile artacaktır.
- Çözelti karışımları; çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltildeki durumuna göre daha az adsorbe olur. Bunun

nedeni, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorbe olma rekabetidir.

- Yüzey gerilimi; adsorpsiyon, yüzey reaksiyonları ve bunlarla alakalı kuvvetlerle (faz sınırları ya da yüzey sınırları gibi) bağlantılıdır. Yüzey gerilimini azaltabildiğimiz ölçüde bahsedilen kuvvetlerin etkileri azaltılarak adsorpsiyonun daha kolay gerçekleşmesi sağlanabilir.
- Adsorbatın diğer özellikleri; adsorbatın hidrofilik ya da hidrofobik olması da adsorpsiyonu etkiler. Suda çözünebilen (hidrofilik) bir madde, suda daha az çözünen (hidrofobik) diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır. Polar adsorbatlar hidrofiliktirler. Zeolit, poroz alümina, silika jel ve alüminosilikatlar bunlara örnek olarak gösterilebilir. Polar olmayan adsorbatlar ise genelde hidrofobiktirler.
- Basınç; gazların adsorpsiyonu sırasında basınç yükseltilecek olunursa, adsorban daha fazla miktarda madde adsorplayacaktır. Çözeltilerin adsorpsiyonu için de aynı kural geçerlidir.

4.2. Adsorpsiyon Mekanizmaları

4.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorplanmış moleküller adsorban yüzeyine Van der Waals çekim kuvvetleri ile bağlanır ve bu adsorpsiyon polar ve polar olmayan yüzeylerde meydana gelir. Fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyona göre çok daha zayıf bir kuvvetle meydana gelir. Adsorplanmış tabaka tek ve çok katlı olabilir. Adsorpsiyon dengesi tersinir ve çabuktur. Fiziksel kuvvetle tutunan molekül, yüzeyde belli konumlara bağlanmaz. Adsorbsiyonun gerçekleşmesi için dışardan herhangi bir enerji verilmesi gerekmez. Fiziksel biçimde adsorbe olmuş bir taneciğin yüzeyden ayrılması kolaydır ve bu ayrılma, diğer bir molekülün yerine geçmesi ile olur. Bu da fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki temel farktır (Rutven, 1984; Yang, 2003).

4.2.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorplanan madde ile katı yüzeyi arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı, reaksiyon

ısından daha büyüktür. Fiziksel adsorpsiyona göre çok daha kuvvetli bir adsorpsiyon türüdür. Kimyasal olarak adsorplanmış bir molekül yüzeyden koparmak büyük enerji gerektirir ve bu, adsorbanın deformasyonu ile sonuçlanabilir. Yüzey, kimyasal etkileşime uğramış tek molekül tabakasına sahip ise, bundan sonra sıvı veya gaz fiziksel olarak adsorbe olur. Bir molekül kimyasal olarak adsorplandığında, adsorbanın bir kısmı ile molekülün bir kısmı elektron alışverişi ile birbirine bağlanır (Rutven, 1984; Yang, 2003).

4.2.3. İyonik Adsorpsiyon

Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonlar yüzeyindeki yüklü bölgelere tutunur. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri önemlidir. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihi olarak yüzeyde tutunur. Çoğu adsorpsiyon olayında bu üç tür adsorpsiyon mekanizması birlikte veya art arda görülür (Rutven, 1984; Yang, 2003).

4.3. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyon arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. Birçok araştırmacı, farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülür. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Ama bir veya daha fazla izoterm de uygun olabilmektedir (Rutven, 1984; Yang, 2003).

4.3.1. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Freundlich'e göre bir adsorbanın yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından teşkil edilmiştir (Mittal, 2007; Hameed, 2007).

Freundlich izoterminin matematiksel ifadesi;

$$\log q_e = \log K_F + n \log C_e \quad (1)$$

C_e -- Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L)

q_e -- Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_F -- Adsorpsiyonun kesin bir işaretidir. Adsorbat ile adsorban arasındaki ilişkinin gücünü gösterir [(mg/g) (L/mg)^{1/n}]. K_F 'nin yüksek değerleri adsorban ile adsorplanan maddenin birbirlerine yakınlığının oldukça yüksek olduğunun göstergesidir.

n -- Adsorpsiyon yoğunluğunun bir ifadesidir. n değeri, heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, n değeri o kadar sıfıra yakın olur. Ayrıca $1/n$ değerlerinin 1-10 arasında olması iyi bir adsorpsiyon olduğunun bir göstergesidir.

$\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşı değişiminin grafiğe dökülmesiyle K_F ve n sabitleri bulunur. Bulunan bu değerler de Freundlich izoterm sabitleri olarak adsorpsiyonun doğasını daha iyi anlayabilme konusunda bize yardımcı olurlar.

4.3.2. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözeltiden adsorpsiyon durumlarında kullanılır. Langmuir adsorpsiyon izotermi bazı kabullerden yola çıkmaktadır. Bunları şu şekilde sıralanabilir:

- Yüzey sınırlı sayıda yerleşkeler içerir.
- Yüzeyde tek tabakalı adsorpsiyon vardır.
- Yüzeyde adsorbat- adsorbat etkileşimi yoktur.

Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbat başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbat miktarı sabit kalmaktadır. Ayrıca, bu izotermde adsorpsiyon enerjisi üniformdur. Adsorpsiyon hızı adsorbat konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan aktif yerler ile doğru orantılıdır (Mittal, 2007, Hameed, 2007).

Langmuir izoterminin matematiksel ifadesi aşağıdaki şekilde verilir;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q^0 b} + \frac{C_e}{Q^0} \quad (2)$$

Q^0 -- Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g veya mol/mg).

b -- Adsorban yüzeyinde bulunan aktif yerlerin birbirlerine yakınlıkları ile alakalı, sıcaklık ve adsorpsiyon entalpisine bağlı bir sabittir. L/mg veya L/mol cinsinden ifade edilir. Adsorpsiyon kuvveti arttıkça b sabiti de artar.

Langmuir denkleminde yer alan C_e/q_e değerlerine karşılık C_e değerleri grafiğe geçirilirse, doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla Q^0 ve b sabitlerinin değerini verecektir

Langmuir izoterminin önemli özellikleri boyutsuz sabit ayırma faktörü (R_L) ile açıklanabilir. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için R_L sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması adsorpsiyona elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder.

$$R_L = \frac{1}{(1 + b.C_0)} \quad (3)$$

<u>RL Değerleri</u>	<u>İzoterm Tipi</u>
$RL > 1$	Elverişli Olmayan
$RL = 1$	Lineer
$0 < RL < 1$	Elverişli
$RL = 0$	Tersinmez

4.3.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) Adsorpsiyon İzotermi

D-R adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon enerjisini hesaplamak için kullanılır. Bu izotermilerin eğiminden, adsorpsiyon enerjisi bulunur. Ayrıca bulunan bu enerji değerleri, adsorpsiyonun mekanizması hakkında bilgi verir. D-R adsorpsiyon izotermi, 1 mol iyonun, çözeltilen adsorbant tarafından adsorplanması sırasında

açığa çıkan enerji olarak tanımlanır. Freundlich adsorpsiyon izotermine bir alternatiftir (Dubinin, 1947).

$$\ln q_e = \ln X_m - K \varepsilon^2 \quad (4)$$

$$\text{Burada ;} \quad \varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (5)$$

q_e – birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

X_m —1 g adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)

R – gaz sabiti (j/molK)

T – mutlak sıcaklık (K)

K – adsorpsiyon enerji sabiti (mol²/kj²)

$$E = \left[\frac{1}{(2K)^{1/2}} \right] \quad (6)$$

E – adsorbsiyon enerjisi (kj/mg)

$\ln X$ ile ε^2 arasında grafik çizildiğinde elde edilen doğruların eğiminden ve kesim noktasından, adsorban kapasitesi X_m ve adsorpsiyon enerjisi sabiti K elde edilir.

Ortalama adsorpsiyon enerjisi, tek bir mol iyonun çözeltide katının yüzeyine geçişi sırasındaki serbest enerji değişmesidir. E 'nin büyüklüğü, oluşan adsorpsiyonun çeşidi konusunda aydınlatıcı bilgi verir (Aksoyoğlu, 1990; Dubinin, 1947; Polanyi, 1914).

4.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin oluşturulması ile etkin adsorbat-adsorban temas süresi yani alıkoyma süresi bulunur. Kinetik, adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır. Bir çözeltide

bulunan maddenin adsorban tarafından adsorplanması işleminde 4 ana basamak vardır (Do, 1998; Seader, 1998):

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan madde, adsorbanı kaplayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.

2. Film tabakasına gelen madde buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler.

3. Sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.

4. En son olarak da adsorbatın adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir.

Adsorpsiyon hızını belirlemek için kullanılan eşitlikler sırasıyla verilmiştir.

4.4.1. Pseudo-First Order (Yalancı 1. dereceden) Kinetik Modeli

En yaygın kullanılan adsorpsiyon kinetiklerinden biri olan yalancı birinci derece kinetik modeli aşağıdaki gibi ifade edilebilir. Bu ifade 1. dereceden hız ifadesidir (Lagergren, 1898).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (7)$$

denklem düzenlendiğinde;

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2.303} \right) t \quad (8)$$

Bu eşitlikte q_e ve q_t değerleri denge konumunda ve t zamanında adsorplanan maddeyi ifade etmektedir.(mg/g). k_1 ise hız sabitidir.(1/dk)

4.4.2. Pseudo-Second Order (Yalancı 2. dereceden) Kinetik Modeli

Adsorpsiyon verilerinin analizinde kullanılan diğer bir kinetik modelidir [Ho and McKay, 1999]. Aşağıdaki eşitlikle tanımlanır.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (9)$$

denklem düzenlendiğinde;

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_2 q_e^2} \right] + \left(\frac{1}{q_e} \right) t \quad (10)$$

k_1 _ Lagergren, yalancı 1. dereceden, adsorpsiyon hız sabiti (min⁻¹)

k_2 _ Ho yalancı 2. dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.min)

q_e _ Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t _ t zamanda adsorplanan boyar madde miktarı (mg/g)

log ($q_e - q_t$) değerlerinin t ve t / q_t nin t değerine karşı ayrı ayrı grafiğe konulmalarıyla k_1 ve k_2 değerleri hesaplanır.

$$h = k_2 q_e^2 \quad (11)$$

bu eşitlikteki h ise ; başlangıç sorbsiyon hızını ifade etmektedir (mg/g.min).

4.4.3. Partikül İçi Difüzyon Modeli

Partikül içi difüzyon hız modeli, kademeli denge sistemlerindeki hız değişimini açıklamak maksadı ile ileri sürülen bir hız eşitliğidir. Bu model, adsorpsiyonda hangi mekanizmanın etkili olduğunu bulmak için kullanılır. Partikül içi difüzyon katsayılarını belirlemek için geliştirilmiştir (Noroozi, 2007; Smith, 1982).

$$Q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (12)$$

C -- Adsorpsiyon sürecindeki sınır tabakasının kalınlığının bir ifadesidir. C ne kadar büyürse, sınır tabakasının etkisi de o kadar büyük olur.

k_{id} -- Parçacık içi difüzyon sabiti ($\text{mg/g min}^{1/2}$)

$t^{1/2}$ -- Yarı zaman ($\text{min}^{1/2}$)

q_t -- t zamanda adsorplanan boyar madde miktarı (mg/g).

q_t 'nin $t^{1/2}$ 'ye karşı grafiğinde çoklu lineer korelasyonu gözlenebilir. Grafik doğrusunda gözlemlenen ilk keskin bölüm, film difüzyonunu, ikinci bölüm, daha ileri bir adsorpsiyon bölümüdür yani parçacık içi difüzyonun hız kontrol derecesi olduğu bölümdür. Üçüncü bölüm ise final denge bölümüdür ve bu bölümde parçacık içi difüzyon, çözeltide çok az kalan madde konsantrasyonundan dolayı yavaşlamaya başlar.

4.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik bir fiziksel veya kimyasal dönüşüm sırasında sistemin iç enerji, entalpi, entropi ve serbest enerji değerlerini tayin eder ve bunların reaksiyon şartlarına bağlılığını inceler. Bir maddenin yapısında depoladığı her türlü enerjinin toplamına “ısı kapsamı” ya da “entalpi” denir ve H ile simgelenir. Kimyasal tepkimelerde, ürünlerin entalpileri toplamı ile girenlerin entalpileri toplamı arasındaki farka, tepkimenin entalpi değişimi ya da tepkime entalpisi adı verilir ve ΔH° ile simgelenir. Standart ΔH° değerleri negatif veya pozitif olabilir bu, tepkimenin sisteme ısı veren veya ısı alan bir tepkime olduğunu belirler (Aravindhana, 2006; Bulut, 2005).

“Entropi” terimi, fiziksel bir sistemdeki düzensizliğin ölçüsünü ifade eder. Yani sistemde ise dönüştürülemeyen enerjinin miktarıdır ve ΔS° ile simgelenir. Entropi değişmesi bir sistemin dengede veya istemli bir dönüşmede olup olmadığını bildiren genel bir termodinamik denge kriteridir. Denge halinin ve istemliliğin derecesini ifade etmek için kullanılan en uygun termodinamik hal fonksiyonu serbest enerji olarak kabul edilir (Seader, 1998; Smith, 1987).

Kendiliğinden meydana gelen olaylarda sistem; enerjisini minimum yaparak en kararlı hale geçmek ve entropisini en yüksek değere çıkarmak ister. Genelleme yapmak gerekirse, kendiliğinden meydana gelen kimyasal reaksiyonlarda ve diğer fizikokimyasal dönüşümlerde serbest enerji azalır, yani standart ΔG° negatif olur. Tersinir işlemlerde veya denge halinde serbest enerjide bir değişiklik olmaz, yani ΔG° sıfırdır. ΔG° 'nin pozitif olması ise, serbest enerjinin artacağı anlamına gelir. Bu ise reaksiyonun zıt yönde, yani istemsiz yönde ilerlediğini gösterir. Kısaca, enerjinin tamamı “entalpi (H)”, kullanılabilen enerji “serbest enerji (G)” ve kullanılamayan enerji de “entropi (S)” ile sistemin sıcaklığının (T) çarpımıdır (Seader, 1998; Smith, 1987).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (13)$$

ΔG° : Standart Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH° : Standart Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS° : Standart Entropi değişimi (kJ/mol K)

T : Mutlak sıcaklık (K)

R : Üniversal gaz sabiti (J/mol K)

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (14)$$

K_c = denge sabiti

Aşağıdaki son eşitlik kullanılarak, $\ln K_c$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle (Van't Hoff) oluşan doğrunun eğimi ΔH° 'ı ve kesişim noktası da ΔS° 'i verecektir. (Denge sabiti “ K_c ” yerine Langmuir sabiti b kullanılabilir).

$$\ln b = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (15)$$

ΔH° 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG° 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Yani adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS° 'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir.

5. MATERYAL VE METOD

Bu bölümde deneysel çalışmalarda kullanılan cihaz, kimyasal madde ile kullanılan yöntemler verilecektir.

5.1. Cihazlar

Deneylerde arsenik iyonunu konsantrasyonunu tayin etmek için Grafit Fırın (THGA: Graphite Furnace Transverse Heated Graphite Atomizer) Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS 6000 Model, Perkin Elmer) kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri, GFL 1068 marka mekanik karıştırıcılar kullanılarak yapılmıştır.

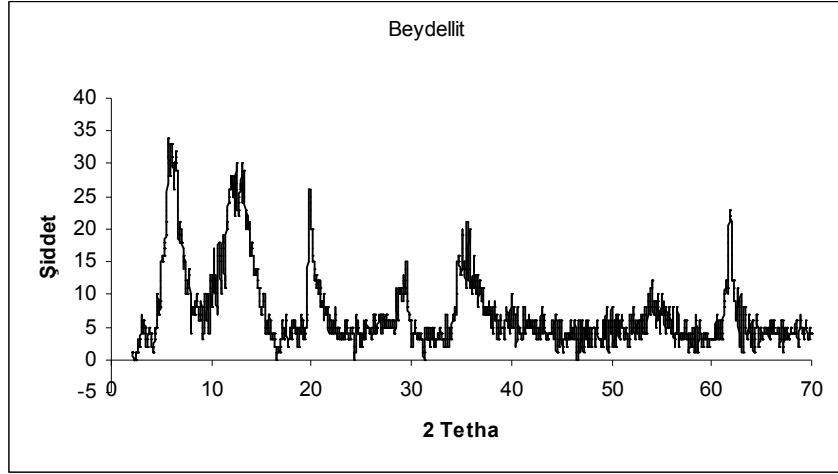
Kullanılan adsorbentin mineralojik tayininde GYTE Malzeme Mühendisliği Bölümü laboratuvarında bulunan X-Ray Diffractometer “XRD” (Rigaku D-max 1000) kullanılmıştır.

5.2. Kimyasal Maddeler

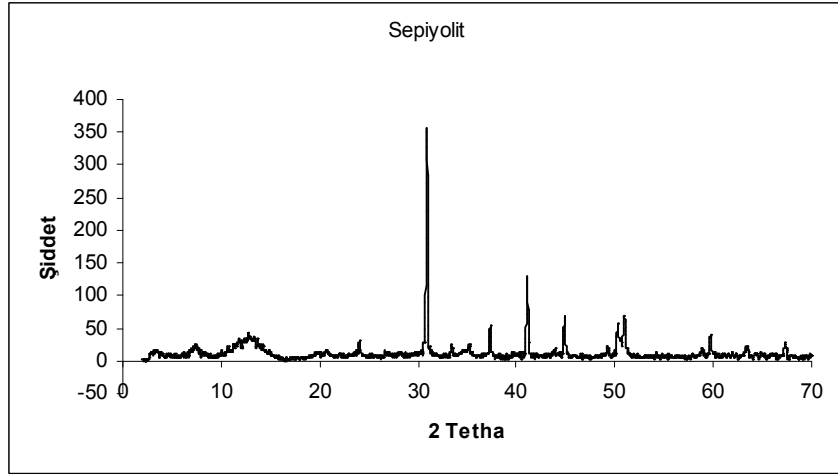
Bu çalışmada As^{+3} (arsenit) iyonları için $NaAsO_2$ ve As^{+5} (arsenat) iyonları için ise Na_2HAsO_4 tuzları kullanılmıştır. Kullanılan bu metal tuzlar ve diğer kimyasallar analitik saflıkta olup, Merck firmasından temin edilmiştir. Kullanılan cam malzemeler ve tartım cihazı kalibrasyonlu ve sertifikalıdır. Kullanılan saf su $18.2 \mu s$ iletkenliğine sahip olup Mini Q marka cihazla temin edilmiştir.

5.3. Adsorbentler

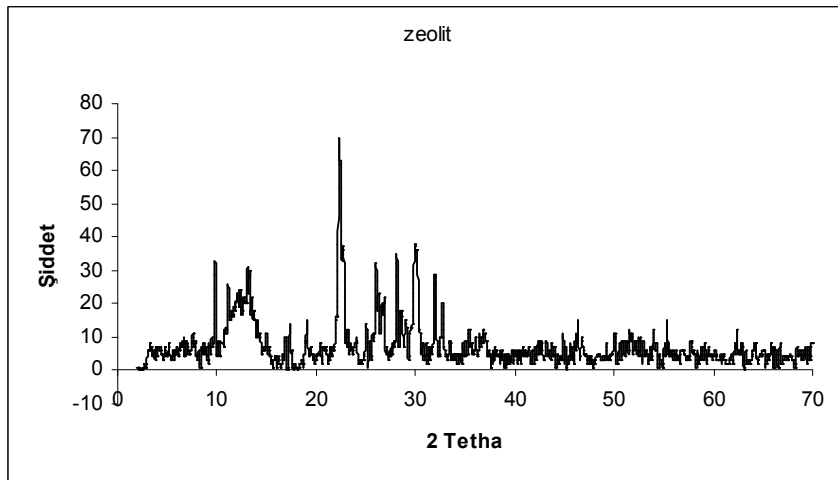
Deneysel çalışmalarımızda beydellit (Doğu Karadeniz), sepiyolit (Eskişehir) ve zeolit (Bigadiç) mineralleri kullanılmıştır. Minerallerin karakterizasyonu ve beraberinde bulunan çeşitli mineral tespit etmek için XRD analizi yapılmıştır. Kullanılan minerallerin XRD sonuçları grafiklerde verilmiştir (Şekil 5.1, 5.2, 5.3). XRD analizleri, kullanılan minerallerin sırasıyla beydellit, sepiyolit ve zeolit (heulandit) olduğunu göstermiştir.



Şekil 5.1. Beydellitin XRD Analizi



Şekil 5.2. Sepiyolitin XRD Analizi



Şekil 5.3. Zeolitin XRD Analizi

Beydellit yataklarından çıktığı haliyle yeşil, koyu yeşil renklerde gözlenmiş olup yeşil renk kuruduktan sonra açık gri rengi almaktadır. Sepiyolit çok hafif bir kayaç olup açık sarı ve beyaz renklerde, zeolit ise açık yeşil ve gri renklerde bulunmaktadır.

Mineraller etüvden çıkarıldıktan sonra porselen kapta kırıldıktan sonra ASTM standart elekleri kullanılarak elenmiş ve 0.6mm–0.425mm (30–40 mesh) tanecik boyutunda ayrıştırılmıştır.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Sodyum arsenit (NaAsO_2) ve sodyum arsenat ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) bileşikleri temin edildikten sonra aşağıdaki deneysel çalışmalara geçilmiştir.

6.1. Adsorbentleri Şartlandırma

Beydellit, zeolit ve sepiyolit minerallerini arsenik giderme kapasitesini arttırmak amacıyla $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ile şartlandırılmıştır (Doula M. K., 2006). Her mineral örneğinden (30-40 mesh) 10 g alınıp 100 mL 0.02M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ çözeltisi ile 60°C’de 300 rpm’de 60 dak. çalkalayıcı kullanılarak şartlandırılmıştır. Bu işlemden sonra mineraller saf su ile yıkanarak üzerindeki nitrat iyonlarının giderimi sağlanmıştır. Ardından süzülüp 105°C’de 24 saat kurutulmuştur. Bu işlem toplam 6 kez olacak şekilde tekrarlanmıştır. Bunlara ilaveten demir ile modifiye olan zeolit minerali, bir kez de seryum (Ce) ile şartlandırılmıştır. Demirli zeoliti seryumla yükleme işlemi için 100 mL 0.007 M (1 litre çözelti içinde 1000 mg Ce^{+4} iyonuna denk gelen konsantrasyon) $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ çözeltileri içine konulmuştur. (Zhang Y., 2002 ; Haron J., 2007). Şartlandırma işlemine tabi tutulan kil numuneleri çalkalama işlemi sırasında kırılma olabileceği düşünülerek tekrar elek analizine tabi tutulduğunda sadece beydellitin tane boyunun 40-80 mesh arasına kadar düştüğü tespit edilmiştir. Bu yüzden demir ile modifiye edilen beydellit 40-80 mesh, şartlandırılmış zeolit ve sepiyolit minerallerinin 30-40 mesh tane boyutunda kullanılmıştır.

6.2. Adsorbent Seçimi Çalışması

Arsenik giderimi için adsorbentin şartlandırılma etkisini belirlemek amacıyla, beydellit, zeolit ve sepiyolit mineralleri saf ve şartlandırılmış olarak kullanılarak adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerde sadece arsenat (As^{+5}) kullanılmıştır. $250 \mu gAs^{+5}/L$ hazırlanan arsenat çözeltisi, 0.2 g adsorbent kullanılarak $25^{\circ}C$ ' de, ve 300 rpm karıştırma hızı 60 dakika süre ile yapılan adsorpsiyon işlemini sonunda elde edilen sonuçlara göre uygun adsorbentler seçilmiştir.

6.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Çözeltiler

Stok arsenik çözeltisi için; sodyum arsenit ($NaAsO_2$) kullanılarak $100 mgAs^{+3}/L$ çözeltisi ve sodyum arsenat ($Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$) kullanılarak $100 mgAs^{+5}/L$ çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltilerden uygun seyreltmeler yapılarak 250, 500, 1000, 1500, 2000, 3000, 5000 $\mu gAs^{+5}/L$ lik arsenat ve arsenit çözeltileri hazırlanmıştır.

6.4. Kinetik Çalışmalar

Kinetik deneyler denge zamanının belirlenmesi, pH ve adsorbent miktarının belirlenmesi için yapılmıştır. Deneyler 300 rpm hızında çalışabilen çalkalayıcı yardımı (GFL 1068 marka) ile yapılmıştır. Daha öncesinde hazırlanan stok arsenat ve arsenit çözeltilerinden 50'şer mL'lik şilifli erlenlere konmuş ve içerisine ayrı ayrı 0.2 g şartlandırılmış beydellit, sepiyolit ve zeolit mineralleri eklenmiştir.

6.4.1. Zamanın Etkisinin İncelenmesi

Her bir zaman değeri için ayrı hazırlanan stok arsenat ve arsenit çözeltilerinden 50'şer mL'lik şilifli erlenlere konmuş ve içerisine ayrı ayrı 0.2 g şartlandırılmış beydellit, sepiyolit ve zeolit mineralleri eklenmiş ve çalkalayıcıya yerleştirilmiştir (300 rpm). Deney süreleri 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 150 dakika olarak belirlenmiştir. Her bir deney süresi sonunda çalkalayıcıdan alınan numuneler, santrifüj ile

berraklaştırılıp AAS ile ölçümler yapılmış ve deneyin sonuçları değerlendirilmiştir. Sıcaklık 25 °C olarak sabit tutulmuştur.

6.4.2. Adsorbent Miktarının Etkisinin İncelenmesi

Arsenit ve arsenat ağır metalleri için aynı konsantrasyonda çözeltiler hazırlanmış, her bir adsorbent minerali için ayrı ayrı 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 gram adsorbent tartılıp erlenlere eklenmiştir. Deneylerden sonra alınan numuneler santrifüj işlemiyle berraklaştırıldıktan sonra, AAS ile ölçümler yapılmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir. Deneysel çalışmalarda karıştırma süresi 60 dk olarak belirlenmiştir, 25°C, 300 rpm, 30-40 mesh tane çapı ve çözeltilerin doğal pH değerlerinde gerçekleşmiştir.

6.4.3. pH Değişiminin Etkisinin İncelenmesi

Arsenit ve arsenat çözeltileri hazırlanarak, adsorbentler eklendikten sonra deneyler yapılmıştır. Deneylerde pH değerleri 2, 4, 6, 8, 10 olacak şekilde ayarlanmış, 60 dakikalık çalkalama süresinden sonra numuneler alınmış, santrifüjlenmiş ve AAS ile ölçümler yapılmıştır. Deneysel çalışmalar 25°C, 300 rpm, 0.2 g ve 30-40 mesh tane çapı ile gerçekleştirilmiştir.

6.5. İzoterm ve Termodinamik Çalışmalar

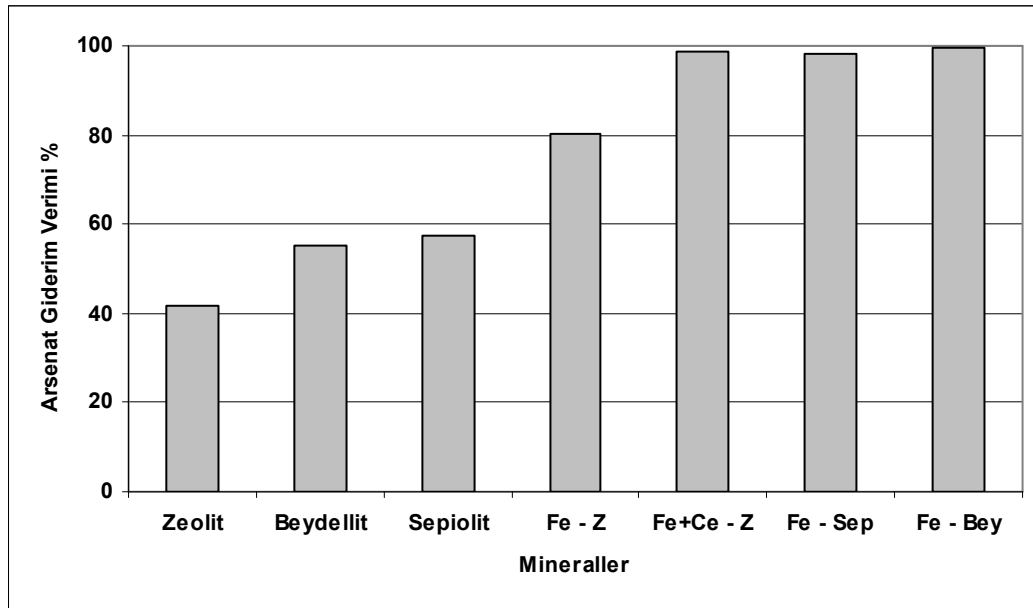
Deneyler farklı sabit sıcaklıklarda 298, 308 ve 318°K (25, 35 ve 45°C) yapılmıştır. Stok hazırlanan çözeltilerden uygun seyreltmeler yapılarak 250, 500, 1000, 1500, 2000, 3000, 5000 µg/L' lik arsenit ve arsenat çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilere (50mL) her birine 0.2 g şartlandırılmış beydellit, sepiyolit ve zeolit eklenmiştir. Numuneler 60 dakika 300 rpm sabit hızla çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Deneylerden sonra alınan numuneler santrifüj işlemiyle berraklaştırıldıktan sonra, AAS ile ölçümler yapılmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir.

7. SONUÇLAR

Bu bölümde deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçların değerlendirilmesi yapılacaktır.

7.1. Adsorbent Seçimi

250 $\mu\text{g/L}$ ' lik arsenat çözeltisine 0.2 g saf halde zeolit, sepiyolit, beydellit ve demir ile modifiye edilmiş olan Fe-zeolit , Fe+Ce-zeolit, Fe-sepiyolit, Fe-beydellit minerallerine ait giderim verimleri grafikte gösterilmiştir. Grafikten de görüldüğü gibi en yüksek verimin elde edildiği Fe+Ce-zeolit, Fe-sepiyolit, Fe-beydellit minerallerinin, sonraki yapılan deneylerde kullanımına karar verilmiştir.

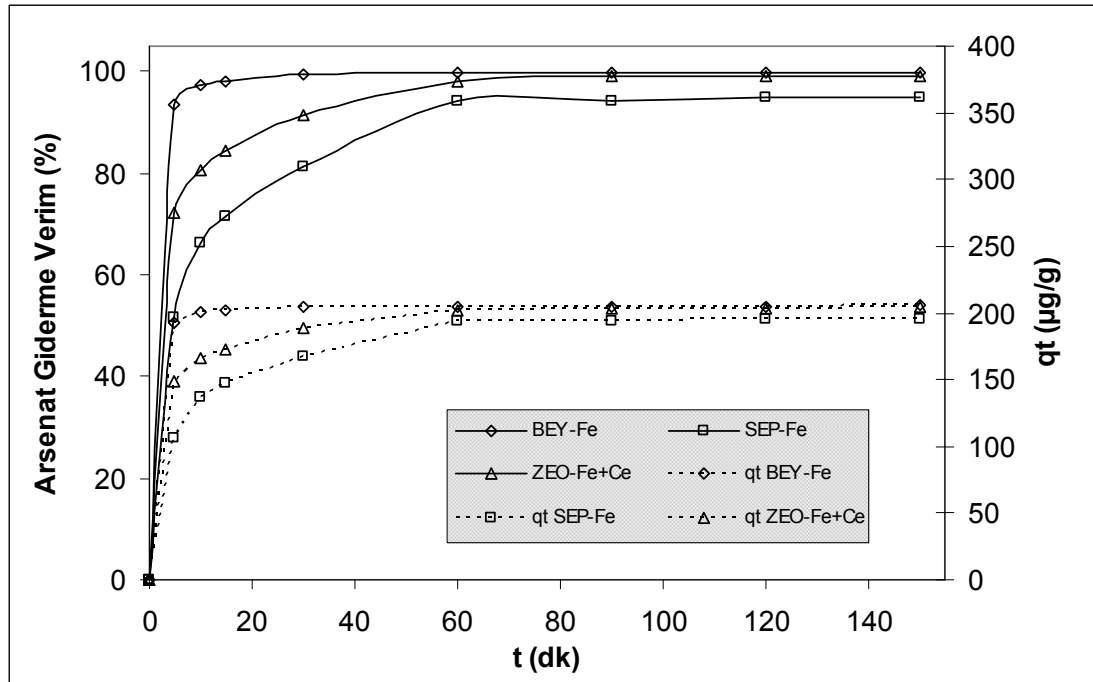


Şekil 7.1 Farklı Minerallerin Arsenat Giderimi (250 $\mu\text{g/L}$ As^{+5} , 300 rpm, 25°C de, 60 dak)

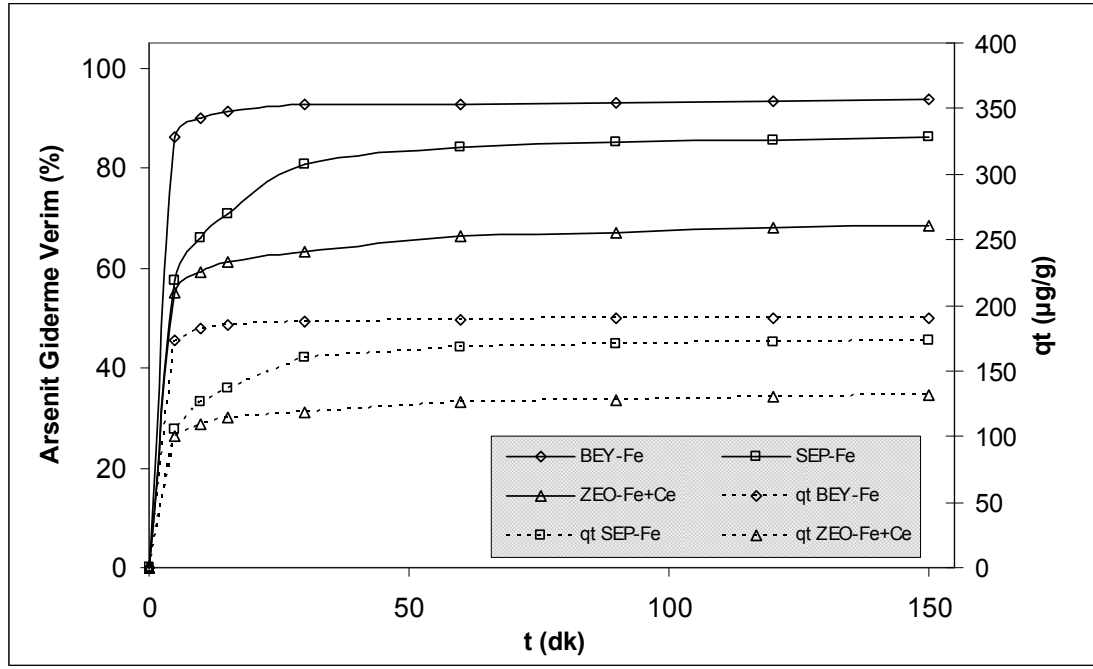
7.2. Temas Süresinin Etkisinin Belirlenmesi

Adsorbent, etrafını çevreleyen sıvı filmdeki maddeyi hızla adsorplar. Adsorbent ile çözeltinin ilk temas anında adsorpsiyon hızı yüksektir. Süre ilerledikçe adsorpsiyon hızında azalma görülür. Adsorpsiyon yönteminde kullanılan adsorbent ve adsorbata ait optimum temas süresinin bulunması, özellikle bu adsorbat karakterine sahip endüstriyel atık suyun arıtılmasında önemlidir.

Bu çalışmada da belirlenen adsorbentler ile sulu çözeltilerden arsenit ve arsenat iyonlarının giderimi üzerine temas süresinin etkisi incelenmiştir. Başlangıç konsantrasyonu $1000 \mu\text{g/L As}^{+3}$ ve $1000 \mu\text{g/L As}^{+5}$ için qt ve % giderim verimleri, sırasıyla şekillerde verilmiştir (Şekil 7.2 a-b).



Şekil 7.2 (a). Adsorbent ile arsenat iyonlarının giderimine temas süresinin etkisi ($1000 \mu\text{g/L}$, 25°C , 300rpm , 0.2gr)



Şekil 7.2 (b). Adsorbent ile arsenit iyonlarının giderimine temas süresinin etkisi (1000µg/L, 25°C, 300rpm, 0.2gr)

Şekillerde görüldüğü gibi adsorbent mineralleri ile sulu çözeltilerde hem arsenit hem de arsenat giderimi ilk dakikalardan itibaren hızla gerçekleşmiş ve kısa süre içerisinde (15 dakika) yüksek değerlere ulaşmıştır. Bu da minerallerin arsenik iyonu adsorplamasının çok hızlı olduğunu göstermektedir. Kesikli sistemde yapılan bu çalışmalar bir sonraki bölümde kinetik modellerle değerlendirilecektir. Denge zamanı 60 dakika olarak seçilmiştir.

7.3. Arsenit ve Arsenat Adsorbsiyon Kinetikleri

Adsorpsiyon kinetikleri sulu çözelti içerisinde çözünmüş maddenin adsorbent madde tarafından tutunma hızını tanımlayan adsorpsiyon reaksiyonunun tamamlanması için gerekli zamanı açıklamaktadır. Bu çalışma 1000 µg/L As^{+3} ve As^{+5} iyonlarını içeren çözeltiler içerisine 0.2 g adsorbent koyularak ve 300 rpm ve 25°C de 60 dakika karıştırılarak yapılmıştır.

Çalışmada yaygın olarak kullanılan yalancı birinci derece kinetik modeli, yalancı ikinci derece kinetik modeli, eşitliklerine göre analiz yapılmıştır. Sıvı fazdan katı faza çözünenin (adsorbatın) adsorpsiyonunun iki faz arasında kurulan geri dönüşümlü bir denge reaksiyonu olduğu göz önüne alınarak kinetik modeller

uygulanmıştır. Partikül içi difüzyon model, adsorpsiyonda hangi mekanizmanın etkili olduğunu belirlemek için kullanılmıştır. Kullanılan kinetik modeller Bölüm 4’ de açıklanmış ve özet olarak da Tablo 7.1’ de verilmiştir.

Tablo 7.1 Kinetik modeller ve denklemleri

Model Adı	Denklemleri
<i>Yalancı Birinci Derece Kinetik Modeli</i>	$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t$ (8)
<i>Yalancı İkinci Derece Kinetik Model</i>	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$ $h = k_2 q_e^2$ (10, 11)
<i>Partikül İçi Difüzyon Model</i>	$q_t = k_i t^{1/2}$ (12)

Yalancı Birinci Derece Kinetik Modeli

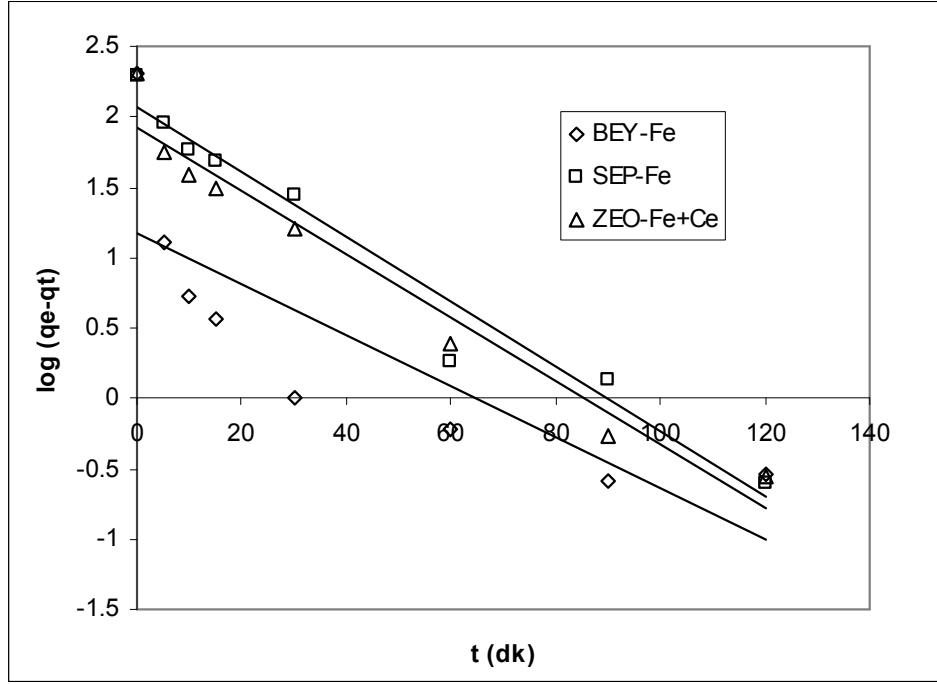
Bu ifade 1. dereceden hız ifadesidir. Bu eşitliklerde k_1 ve q_e yalancı birinci derece kinetik modelinin sabitleridir. Bu sabitler $\log(q_e - q_t)$ karşı t (dakika) grafiğinin lineer eşitliğinden yararlanılarak bulunur. Aşağıdaki grafiklerde (Şekil 7.3 a-b) arsenat ve arsenit gideriminin yalancı birinci derece kinetik modele göre analizi verilmiştir. Elde edilen kinetik sabitler Tablo 7.2 ve 7.3’de verilmiştir.

Yalancı İkinci Derece Kinetik Modeli

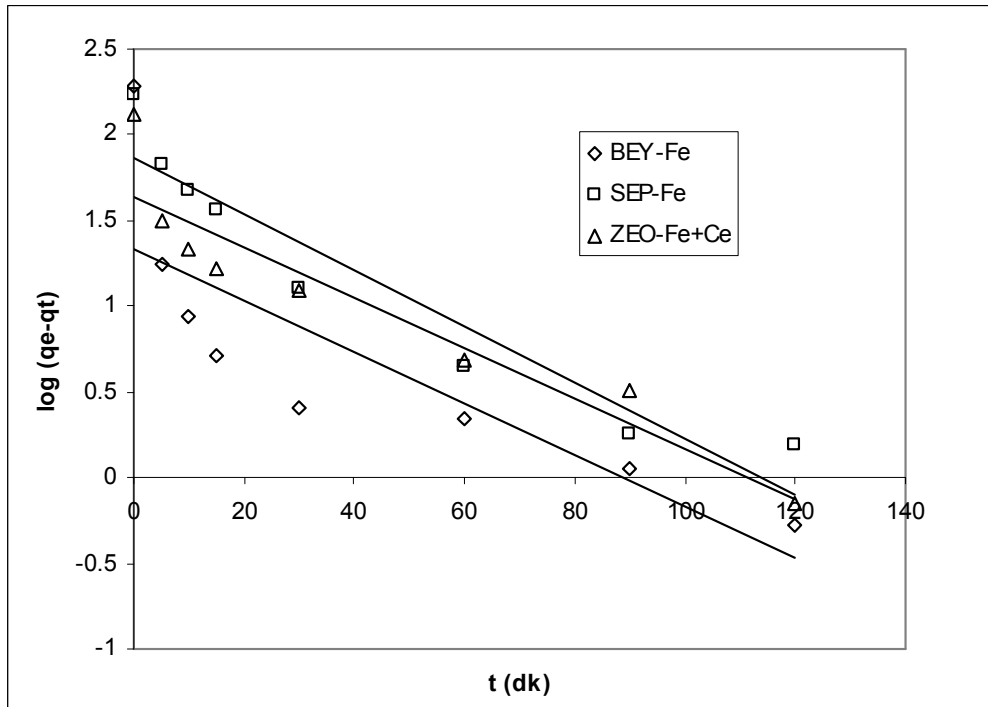
Adsorpsiyon verilerinin analizinde kullanılan diğer bir kinetik modelidir. Bu eşitliklerde k_2 , q_e ve h yalancı ikinci derece kinetik modelinin sabitleridir. Bu sabitler t/q_t karşı t (dakika) grafiğinin lineer eşitliğinde yararlanılarak bulunur. Aşağıdaki grafiklerde de bu lineer eşitlikten oluşan eğimler gözükmemektedir (Şekil 7.4 a-b).

Partikül İçi Difüzyon Model

Bu model, adsorpsiyonda hangi mekanizmanın etkili olduğunu bulmak için kullanılır. Partikül içi difüzyon katsayılarını belirlemek için geliştirilmiştir. Kullanılan eşitlikteki k_i partikül içi difüzyon model sabitidir. Bu sabit q_t karşı $t^{1/2}$ grafiğinin lineer eşitliğinde yararlanılarak bulunur. Grafiklerde eşitliklerin eğimleri gösterilmiştir (Şekil 7.5 a-b).



(a)

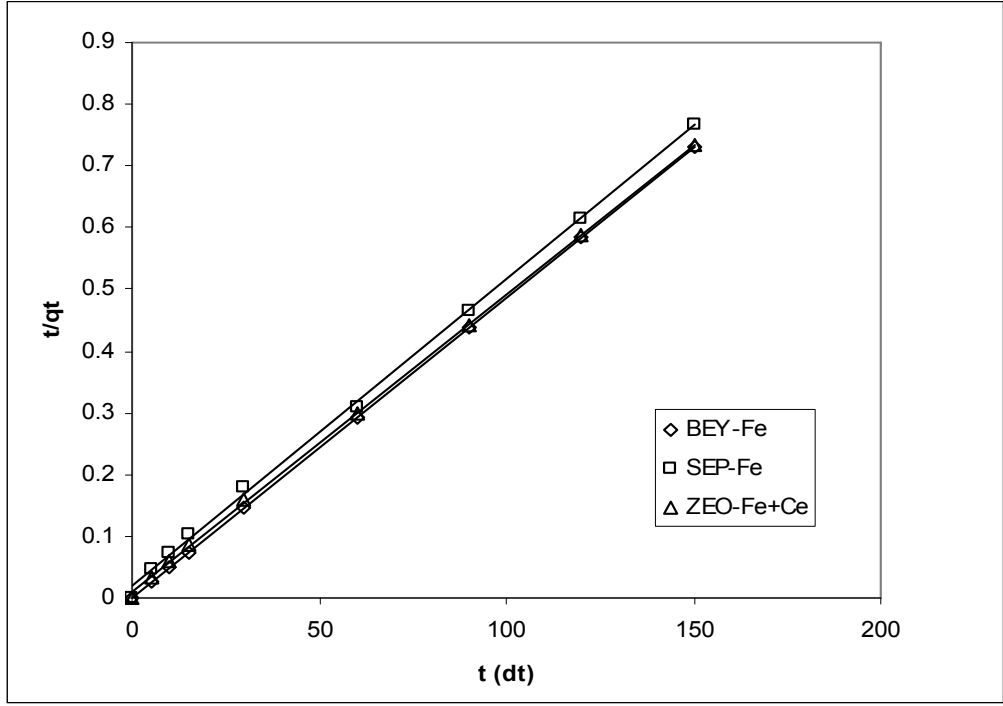


(b)

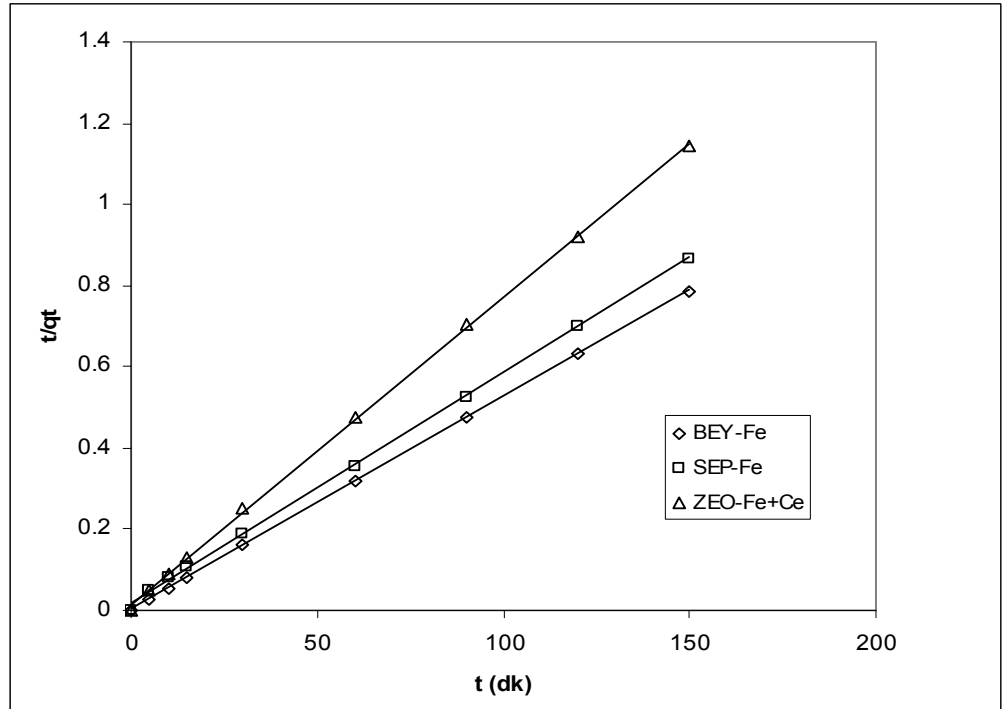
Şekil 7.3 (a) Arsenat gideriminin yalancı birinci derece kinetik modele göre analizi

(b) Arsenit gideriminin yalancı birinci derece kinetik modele göre analizi

(1000 μ g/L, 300 rpm, 25°C, 60 dak)

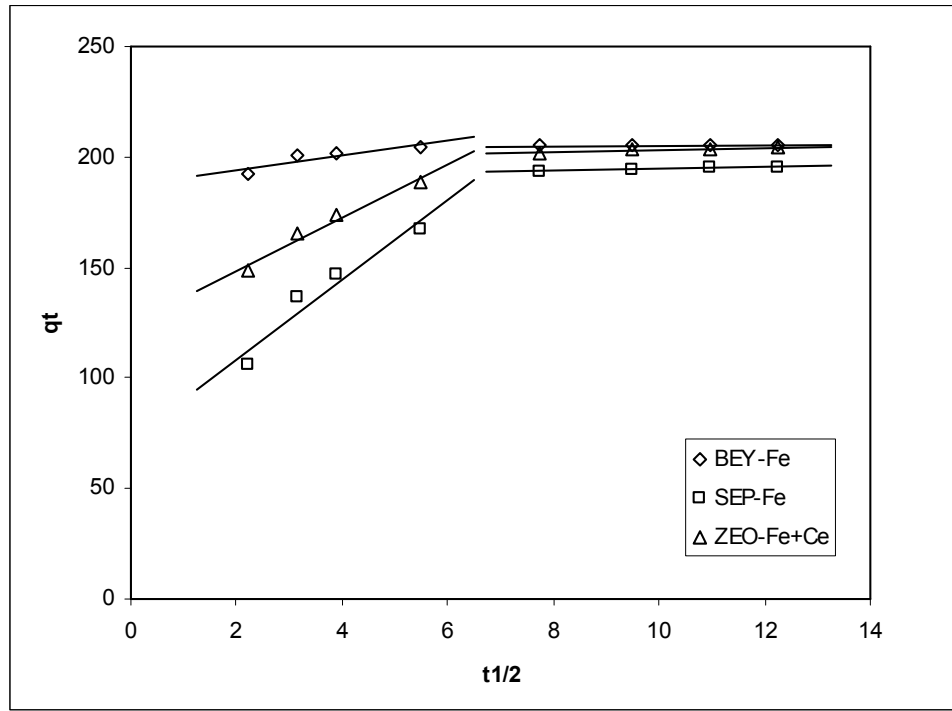


(a)

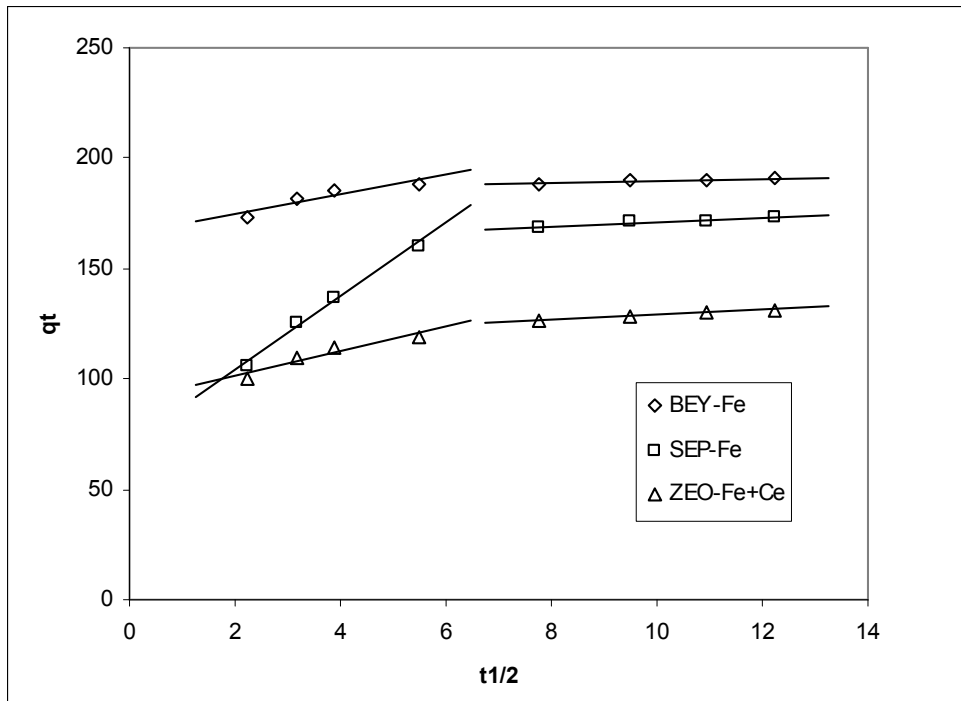


(b)

Şekil 7.4 (a) Arsenat gideriminin yalancı ikinci derece kinetik modele göre analizi
 (b) Arsenit gideriminin yalancı ikinci derece kinetik modele göre analizi
 (1000µg/L, 300 rpm, 25°C de, 60 dak)



(a)



Şekil 7.5 (a) Arsenat gideriminin partikül içi difüzyon kinetik modele göre analizi
 (b) Arsenit gideriminin partikül içi difüzyon kinetik modele göre analizi
 (1000 μ g/L, 300 rpm, 25°C de, 60 dak)

Kinetik deneylerde elde edilen grafiklerden kinetik katsayıları ve korelasyon katsayıları hesaplanmış ve Tablo 7.2 ve 7.3’de verilmiştir. Bu regresyon katsayıları hesaplandığında arsenat ve arsenit için deneysel verilerin en iyi yalancı ikinci dereceden kinetik modelline uyduğu görülmüştür ($r^2 > 0.9999$). Sanghamitra Kundu, A. K. Gupta tarafından 2006 yılında ve M. J. Jimenez-Cedillo ile arkadaşlarının 2008 yılında arsenik giderimi deneylerinde kinetik çalışmalarının pseudo-second order (yalancı 2. dereceden) modeline uyduğunu bulmuşlardır.

Tablo 7.2 Arsenat Çözeltilisinin Kinetik Model Sabitleri ve Korelasyon Katsayıları.

	Pseudo-first order			Pseudo-second order				Intra particle diffusion			
	k_1	q_e	R^2	k_2'	q_e	h	R^2	k_{i1}	R^2	k_{i2}	R^2
Fe - Beydellit	0.041	14.64	0.67	0.0218	204.08	909.09	1	3.361	0.82	0.121	0.88
Fe - Sepiyolit	0.052	117.22	0.96	0.0013	200.00	53.47	0.99	18.04	0.93	0.443	0.94
Fe+Ce - Zeolit	0.051	82.68	0.96	0.0025	208.33	108.69	0.99	11.95	0.96	0.529	0.83

Tablo 7.3 Arsenit Çözeltilisinin Kinetik Model Sabitleri ve Korelasyon Katsayıları.

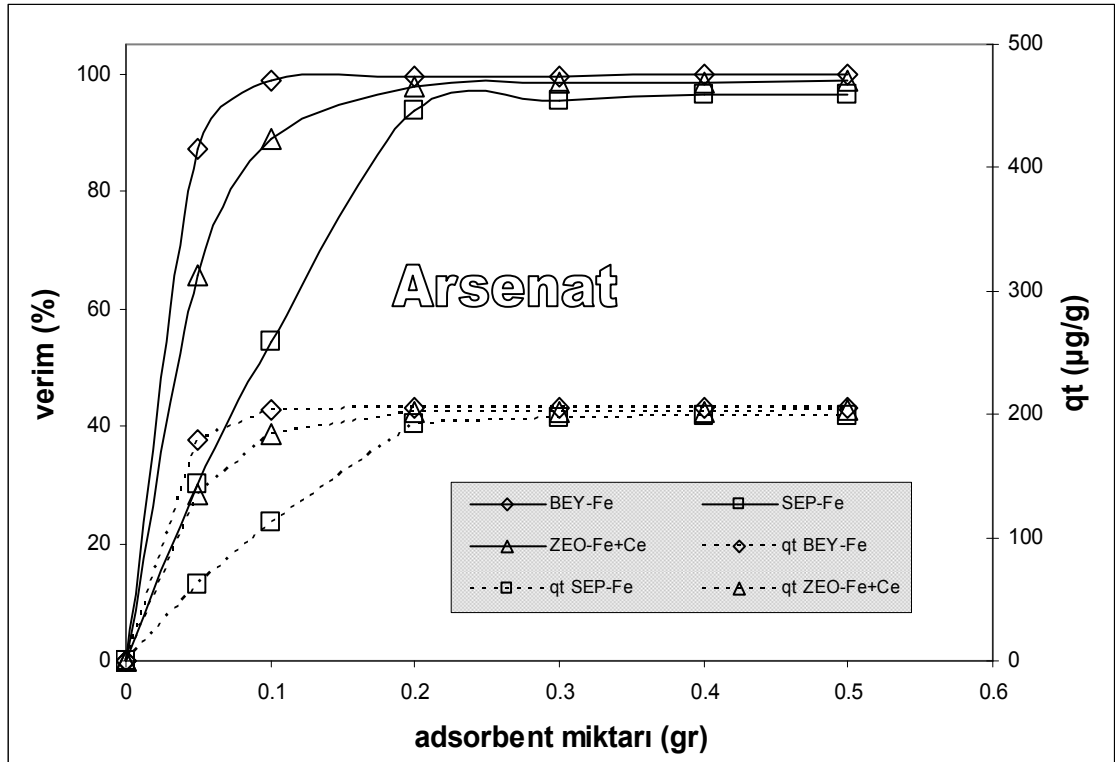
	Pseudo-first order			Pseudo-second order				Intra particle diffusion			
	k_1	q_e	R^2	k_2'	q_e	h	R^2	k_{i1}	R^2	k_{i2}	R^2
Fe - Beydellit	0.034	21.33	0.68	0.0118	192.31	434.78	1	4.324	0.83	0.488	0.98
Fe - Sepiyolit	0.037	72.61	0.90	0.0020	175.43	62.5	0.99	16.59	0.98	0.928	0.92
Fe+Ce - Zeolit	0.033	44.03	0.89	0.0039	131.57	67.56	0.99	5.549	0.89	1.147	0.97

(Şekil 7.5 a-b) adsorpsiyon prosesinin film veya por difüzyonun nasıl bir etkiye sahip olduğunu bulmak için partikül içi difüzyon modelinden yararlanılmıştır. Adsorpsiyon mekanizmasında baskın proses genellikle bu etkilerin biriyle veya her ikisinin kombinasyonlarıyla etkili olabilmektedir. Bazı durumlarda film difüzyonu sadece adsorpsiyonun ilk anlarında etkili olmakta daha sonra por difüzyonu etkin hale geçebilmektedir. Şekil 7.5 a-b’ de görüldüğü üzere her iki grafikte de iki ayrı lineer kısım bulunmaktadır. Bu durum arsenat ve arsenit adsorpsiyonunda ilk anda film difüzyonundan daha sonra da por difüzyonun etkisini göstermektedir. Grafik denkleminin kesişme noktası bize tabaka kalınlığı hakkında bilgi vermektedir. Eğim ise adsorpsiyonun hızı ile orantılıdır. Düşük eğim adsorpsiyonun yavaş olduğunu gösterir. Şekil 7.5 a-b’ den kolayca anlaşılabileceği gibi grafiklerin birinci parçasının

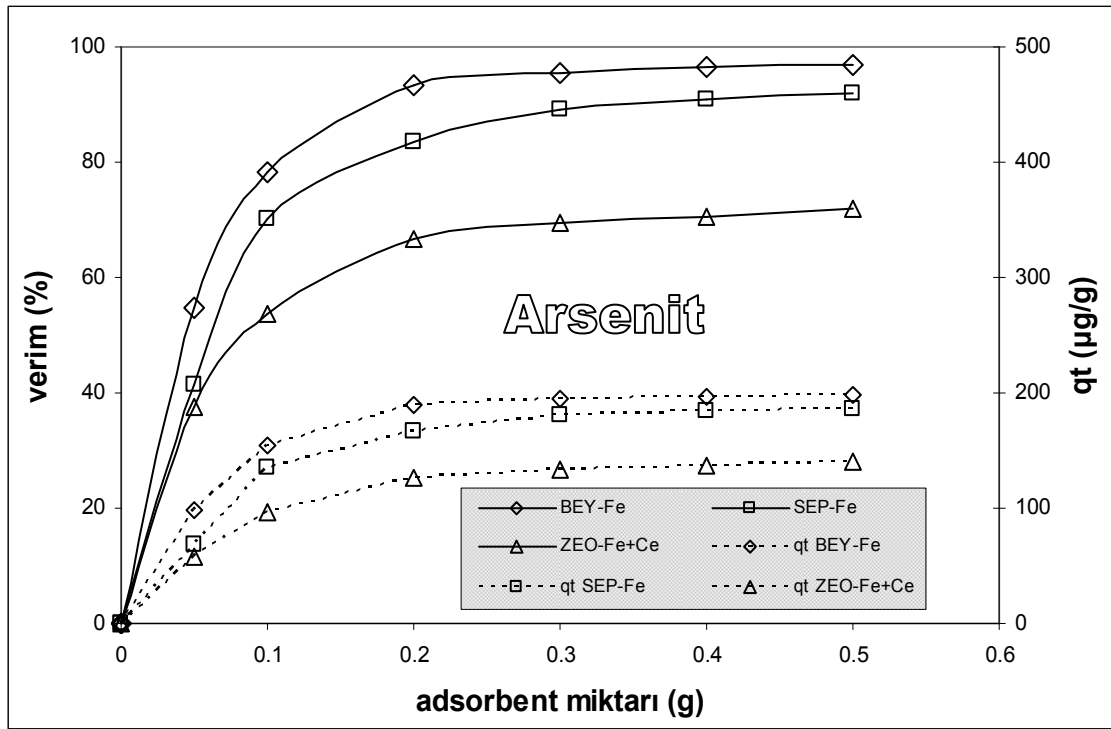
daha yüksek bir eğime sahip olması adsorpsiyonun hızla gerçekleştiğini göstermektedir. Grafiklerin hiçbirinin orijinden geçmemesi intra-partikül modelinin, hızı doğrudan kontrol etmediğini göstermektedir.

7.4. Adsorbent Miktarı

0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 g adsorbent miktarları kullanılarak yapılan 1000 $\mu\text{g/L}$ As^{+3} ve As^{+5} başlangıç konsantrasyonu için adsorpsiyonun adsorbent konsantrasyonu ile değişimi Şekil 7.6' da görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi adsorpsiyon, adsorbent miktarı ile artış göstermekte daha sonra sabit hale gelmektedir. 0.2 g adsorbent miktarı için giderim verimleri arsenat çözeltisinde beydellit için % 99.6, sepiyolit için % 93.6, zeolit için % 97.9 ve arsenit çözeltisinde beydellit için %93.2, sepiyolit için % 83.6, zeolit için % 66.6 değerine ulaşmaktadır. Bu durum adsorbent konsantrasyonunun artması ile adsorpsiyon için gereken spesifik yüzeyin artması ile açıklanabilir. Böylelikle optimum adsorbent miktarı 0.2 g olarak seçilmiştir.



Şekil 7.6 (a) Arsenat çözeltisi için adsorpsiyonun adsorbent konsantrasyonu ile değişimi. (300rpm, 25°C de, 60 dak)

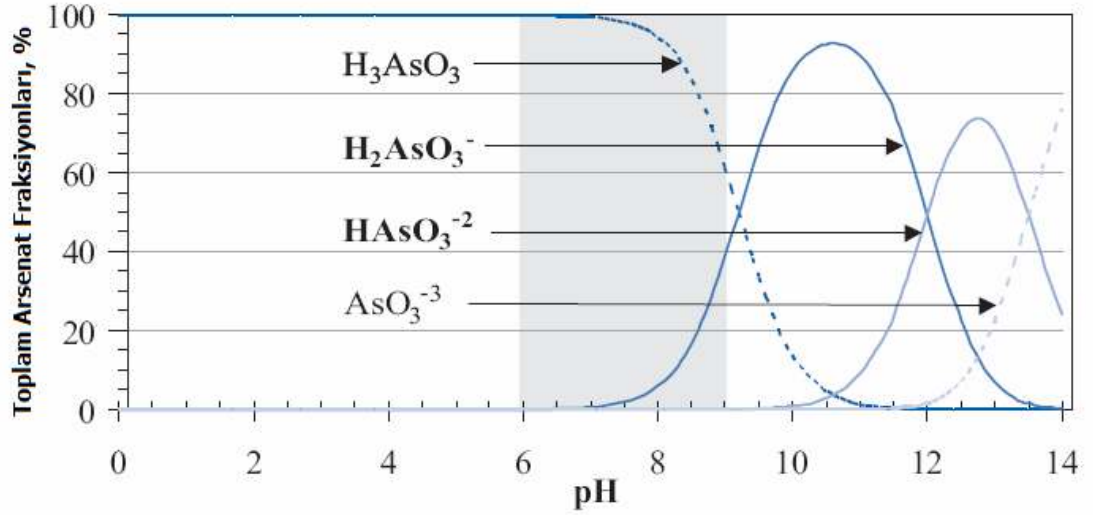


Şekil 7.6 (b) Arsenit çözeltisi için adsorpsiyonun adsorbent konsantrasyonu ile değişimi. (300 rpm, 25°C de, 60 dak)

7.5. pH'ın Etkisi

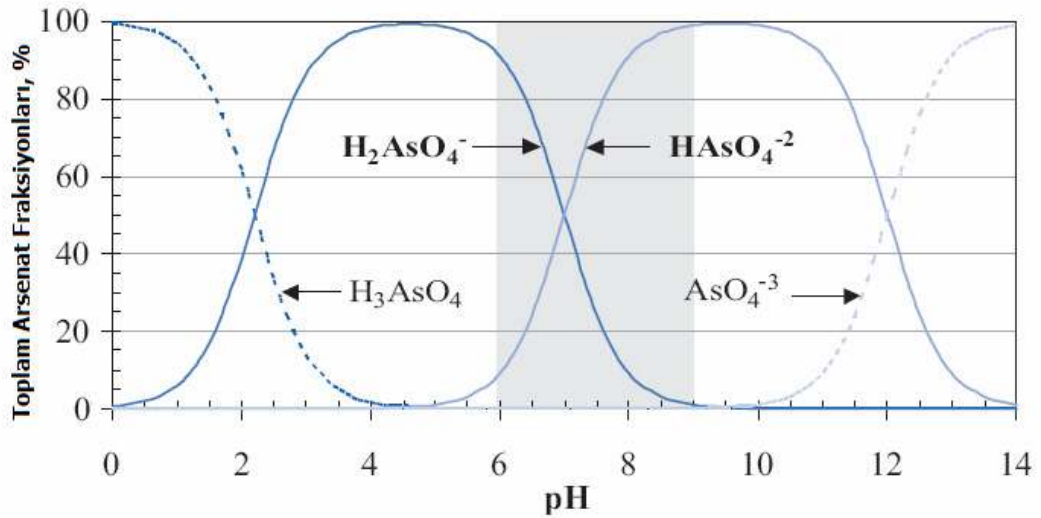
Adsorpsiyonun meydana geldiği çözeltinin pH'sı bir veya birkaç nedenden dolayı adsorpsiyon miktarını etkilemektedir. Hidrojen (H^+) ve hidroksil (OH^-) iyonlarının kuvvetli bir şekilde adsorbe olmalarından dolayı diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'sından etkilenmektedir. Negatif yüklü yüzey yerlerinin sayısı pH ile artar. Genellikle düşük pH değerlerde ağır metal adsorpsiyonu küçüktür (Sencan, 2001).

Doğal sularda daha çok inorganik sınıftan bileşiklere rastlanır. İnorganik arsenik, çeşitli koşullar altında -3, 0, +3 ve +5 gibi birçok yükseltgenme basamağına sahiptir. Buna rağmen sulu ortamda As^0 metali (metalloid) oldukça nadir bulunur. İnorganik arseniğin sudaki kararlı türleri artı yüklü iyonlar olarak değil, oksijenli eksi yüklü anyonlar şeklinde bulunur (Mohan, 2007).



Şekil 7.7 (a). pH'a Bağlı Olarak As(III) Türleri

Suyun yaygın pH aralığı olan 6 ve 9 aralığında toplam derişim arsenit türleri arasında, yüksüz H_3AsO_3 ve anyonik $\text{H}_2\text{AsO}_3^{-1}$ türleri tarafından paylaşılır. Suyun pH'ı 6 değerinde ortamda tamamen H_3AsO_3 türü bulunuyorken, pH değeri arttıkça $\text{H}_2\text{AsO}_3^{-1}$ türü de ortaya çıkmaya başlar.



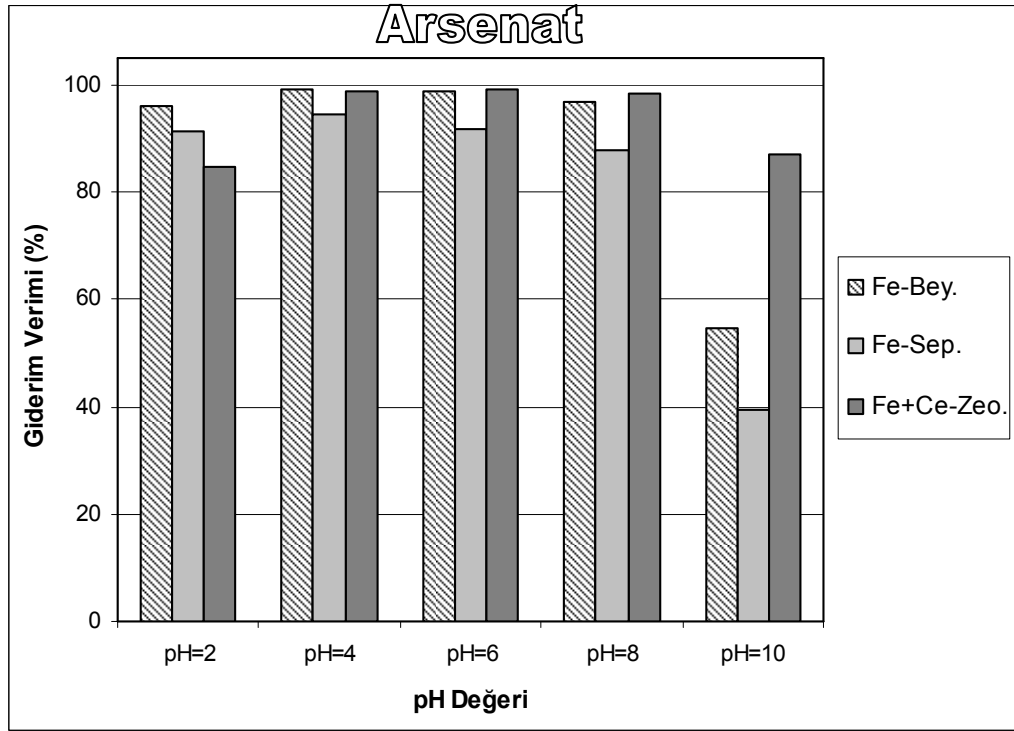
Şekil 7.7 (b). pH'a Bağlı Olarak As(V) Türleri

Beş değerlikli arsenik, üç değerlikli arseniğinin aksine, suyun pH aralığı olan 6 ile 9 arasında anyonik türler ($\text{H}_2\text{AsO}_4^{-1}$, HAsO_4^{-2}) halinde bulunur. İkinci asitlik sabitine ($\text{pK}_{a2}=6.7$) eşit pH değerinde ise tek değerlikli $\text{H}_2\text{AsO}_4^{-1}$ ve iki değerlikli HAsO_4^{-2} anyon türlerinin dağılımları birbirine eşittir (Mohan, 2007).

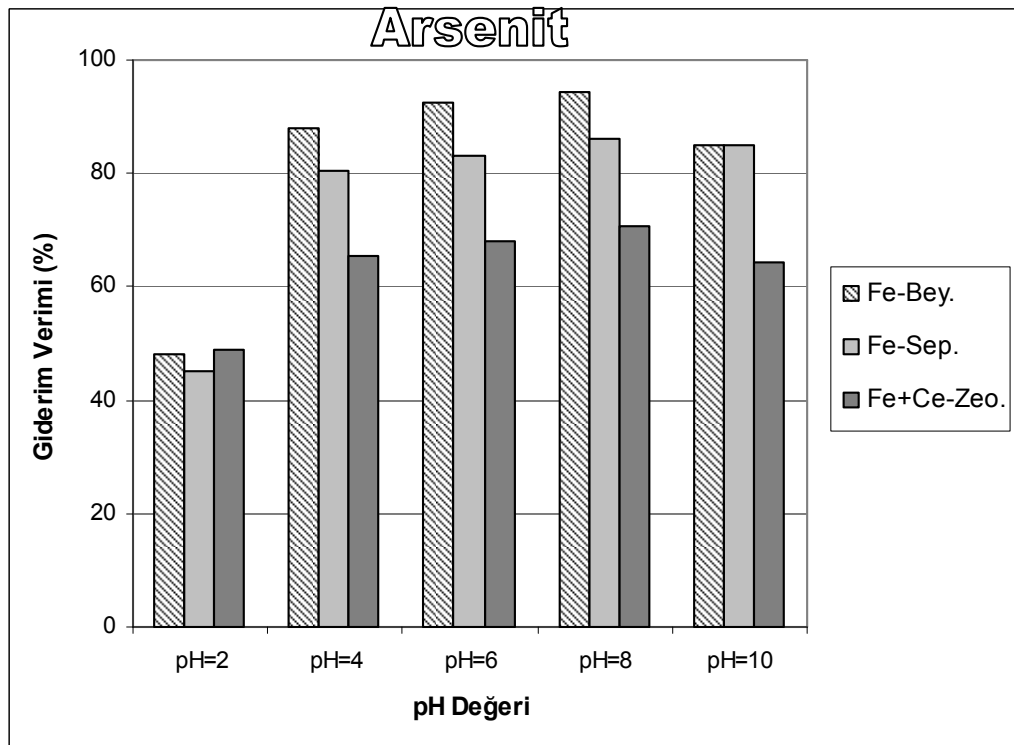
Şekil 7.7 a-b' de görüldüğü gibi belirli bir pH değerinde, hangi türün baskın olduğu ya da hangi oranda olduğu kolaylıkla söylenebilir ise de, bu değerlendirme, ortamın yükseltgenme gerilimi düzeyi dikkate alınmadan kimi zaman yanıltıcı olabilir. Bu nedenle belirli çözelti derişimlerinde, belirli sıcaklıkta ve belirli yükseltgenme düzeyinde, hangi türlerin ne oranda bulundukları, elektrokimyasal gerilimlerin hesaplanması ile bulunur (Kotrly, 1985; Mohan, 2007).

Bu çalışmada arsenik uzaklaştırmada pH'ın etkisi incelenmiştir. Metal uzaklaştırma büyük ölçüde pH değerlerine bağlıdır. Bu yüzden çalışılan pH aralığı, arsenit ve arsenatın uygun pH değerine göre seçilmiştir (Şekil 7.7 a-b).

Şekil 7.8 a-b' de arsenat ve arsenit için farklı pH değerlerinde (2-10) adsorpsiyon veriminin değişimi verilmiştir. pH değerleri 2 ve 10'da adsorpsiyonun düştüğü her iki metal içinde gözlenmiştir. Özellikle arsenitte pH 2 de ve arsenatta pH 10 da giderim veriminin daha fazla düştüğü gözlenmiştir. pH 6 ve buna yakın olduğu değerlerde adsorplama en yüksek değerlerini almıştır. Düşük pH değerlerindeki düşük adsorpsiyon oranının gözlemlenmesi, ortamda H^+ iyonu derişiminin yüksekliği nedeniyle çözelti metal iyonunun adsorpsiyon yüzeyine etki ederek bağlanmayı engellemesinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle çözeltilerin kendi pH (~6) değeri optimum olarak bulunmuştur.



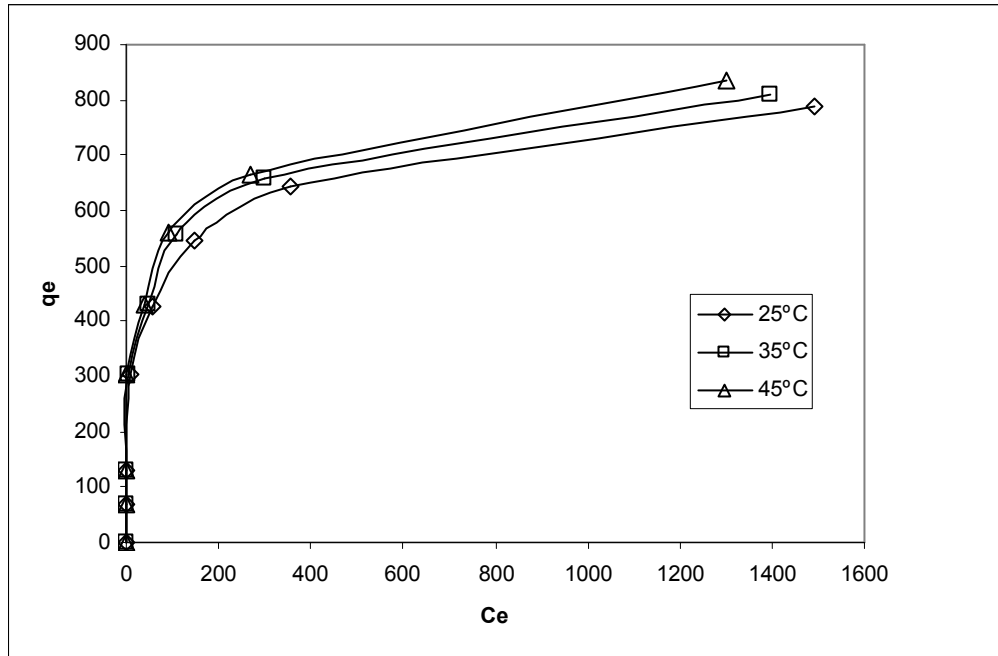
Şekil 7.8 (a) 1000 µg/L As^{+5} başlangıç konsantrasyonu için adsorpsiyonun pH ile değişimi. (300 rpm, 25°C de, 60 dak)



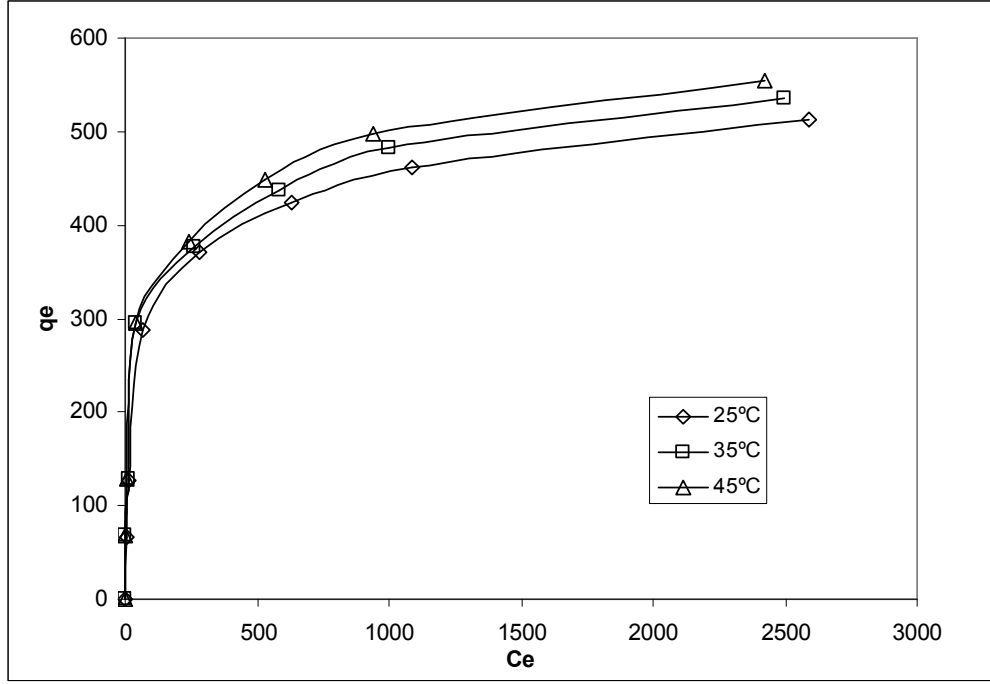
Şekil 7.8 (b) 1000 µg/L As^{+3} başlangıç konsantrasyonu için adsorpsiyonun pH ile değişimi. (300 rpm, 25°C de, 60 dak)

7.6. İzoterm Çalışmalar

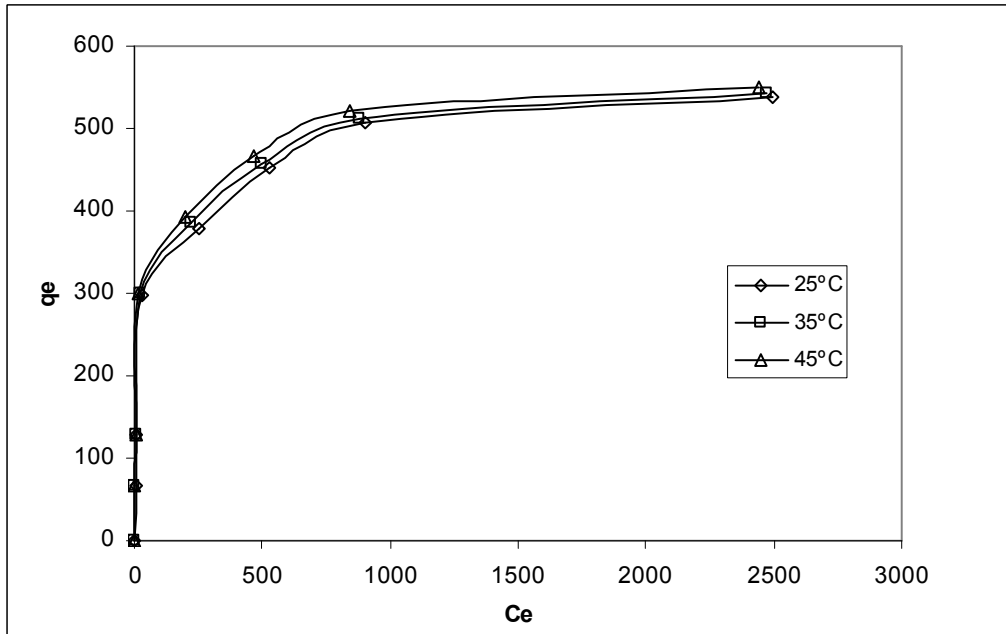
Arsenat ve arsenitin, kullanılan adsorbent mineralleri üzerine adsorpsiyon izotermeleri sıcaklık kontrollü karıştırıcıda kesikli denge metoduna göre incelenmiştir. Ortamdaki arsenat ve arsenit iyon derişimleri 250-5000 $\mu\text{g/L}$ arasında değiştirilerek gram adsorbent üzerine adsorplanan kirletici miktarının (25°C, 35°C ve 45°C sabit sıcaklık ve 300 rpm sabit karıştırma hızında 60 dakika çalışan karıştırıcıda) dengedeki çözeltide kalan kirletici miktarı ile değişimi belirlenerek elde edilen izotermeler Şekil 7.9 a-b-c, 7.10 a-b-c verilmiştir.



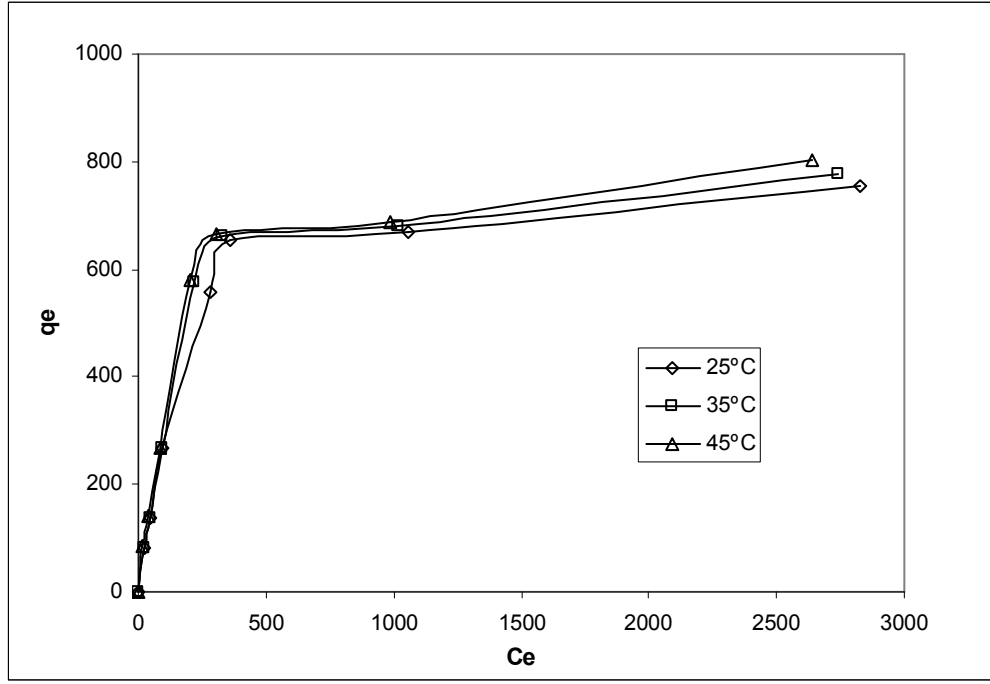
Şekil 7.9 (a) Arsenat iyonlarının beydellit ile farklı sıcaklıklardaki izoterm eğrileri (250-5000 $\mu\text{g/L}$, 300 rpm, 0.2g, 60 dak. 25-35-45°C)



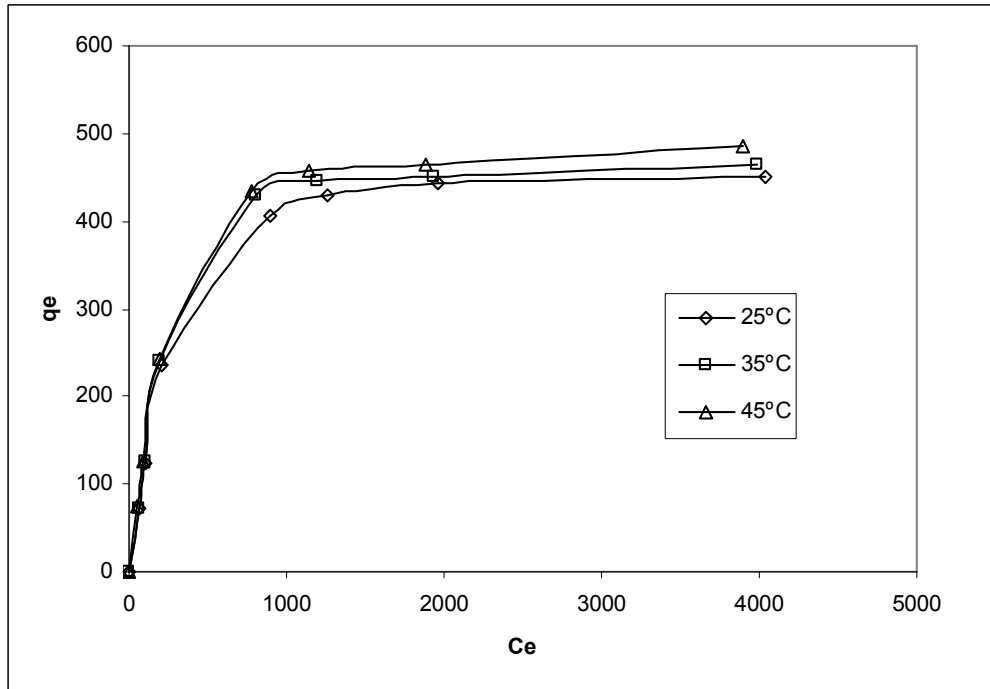
Şekil 7.9 (b) Arsenat iyonlarının sepiyolit ile farklı sıcaklıklardaki izoterm eğrileri (250-5000 $\mu\text{g/L}$, 300 rpm, 0.2g, 60 dak. 25-35-45°C)



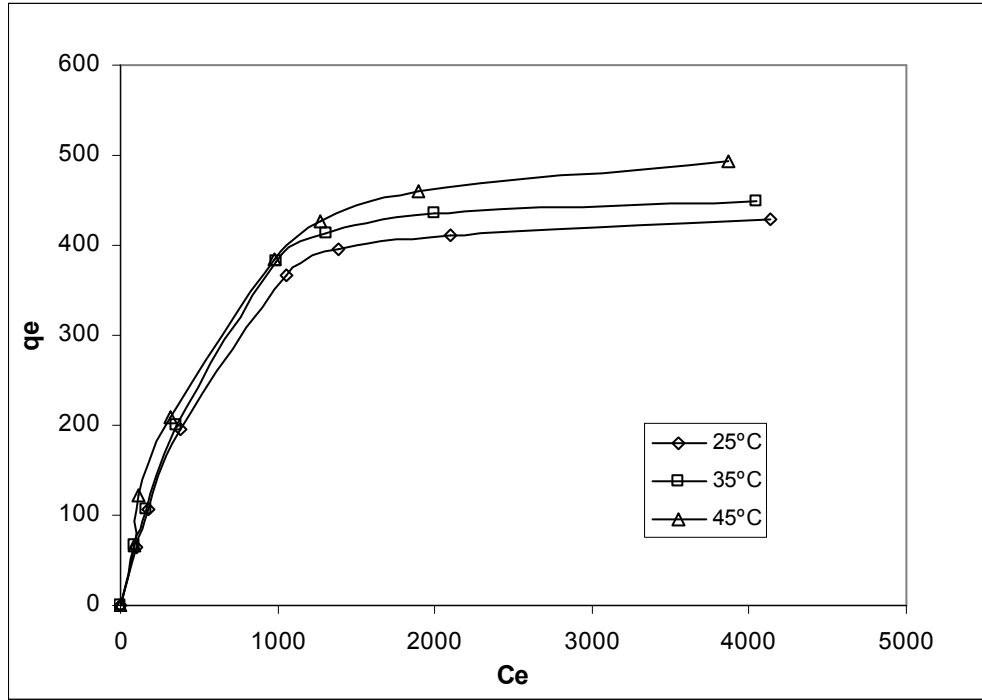
Şekil 7.9 (c) Arsenat iyonlarının zeolit ile farklı sıcaklıklardaki izoterm eğrileri (250-5000 $\mu\text{g/L}$, 300 rpm, 0.2g, 60 dak. 25-35-45°C)



Şekil 7.10 (a) Arsenit iyonlarının beydellit ile farklı sıcaklıklardaki izoterm eğrileri (250-5000 $\mu\text{g/L}$, 300 rpm, 0.2g, 60 dak. 25-35-45°C)



Şekil 7.10 (b) Arsenit iyonlarının sepiyolit ile farklı sıcaklıklardaki izoterm eğrileri (250-5000 $\mu\text{g/L}$, 300 rpm, 0.2g, 60 dak. 25-35-45°C)

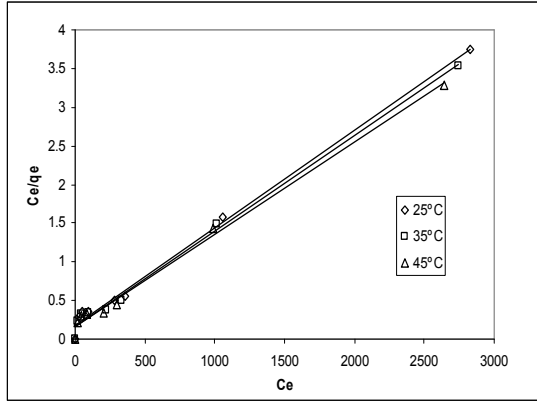


Şekil 7.10 (c) Arsenit iyonlarının zeolit ile farklı sıcaklıklardaki izoterm eğrileri (250-5000 μg/L, 300 rpm, 0.2g, 60 dak. 25-35-45°C)

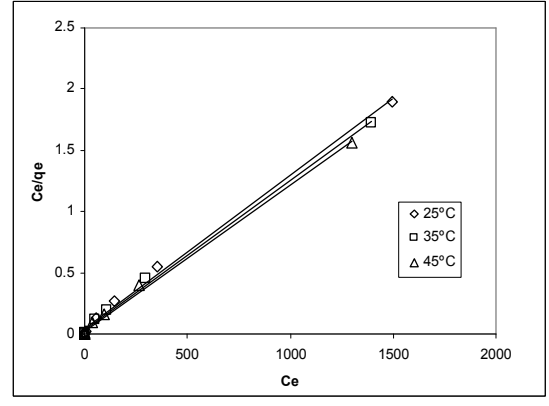
Kullanılan izoterm modelleri Bölüm 4' de açıklanmış ve özet olarak da Tablo 7.4' de verilmiştir.

Tablo 7.4 İzoterm modelleri ve denklemleri

Model Adı	Denklemi
<i>Langmuir izotermi</i>	$C_e / q_e = (1/Q^0b) + (1/Q^0)C_e$ (2)
<i>Freundlich izotermi</i>	$\log q_e = \log K_F + n \log C_e$ (1)
<i>Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi</i>	$\ln q_e = \ln X_m - K\varepsilon^2$ (4)

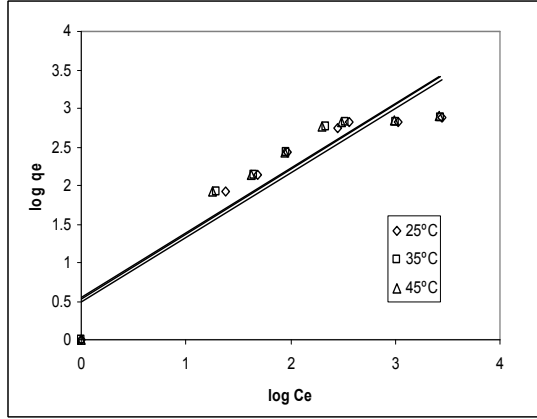


(a)

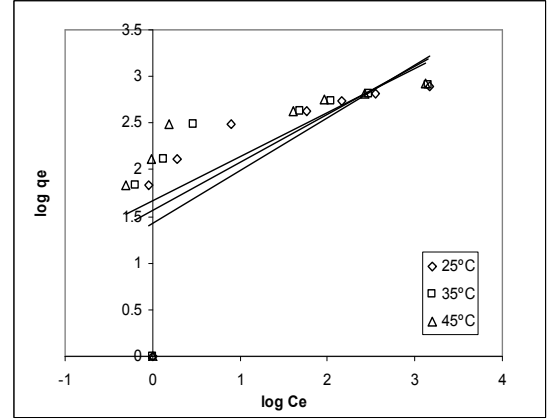


(b)

Şekil 7.11 Beydellit minerali için Langmuir izoterm grafikleri (a)Arsenit (b) Arsenat

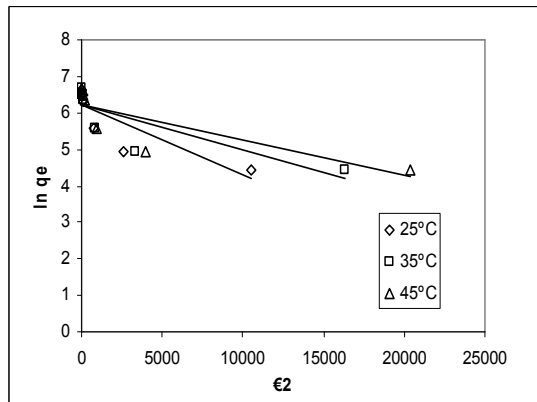


(a)

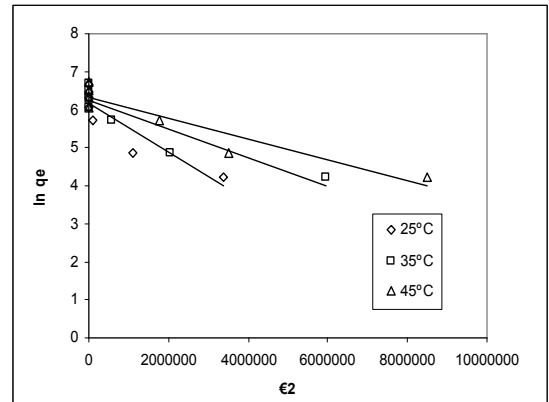


(b)

Şekil 7.12 Beydellit minerali için Freundlich izoterm grafikleri (a)Arsenit (b) Arsenat

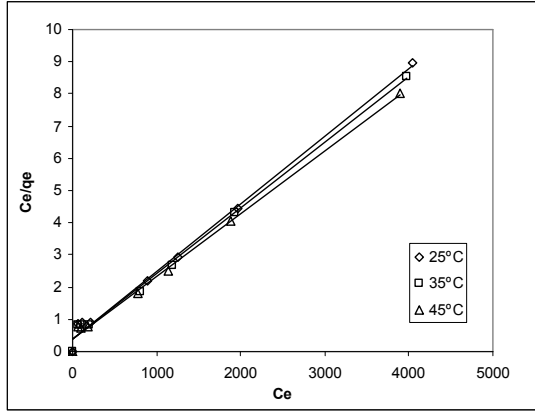


(a)

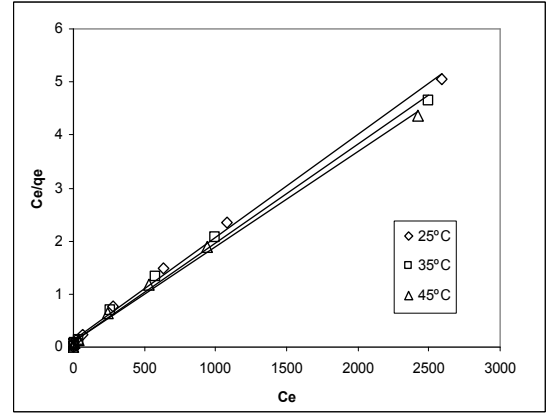


(b)

Şekil 7.13 Beydellit minerali için Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm grafikleri (a)Arsenit (b) Arsenat (250-5000 µg/L, 300 rpm, 0.2g, 60 dak. 25-35-45°C)

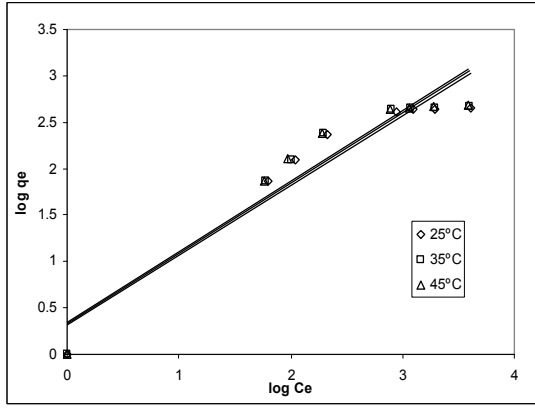


(a)

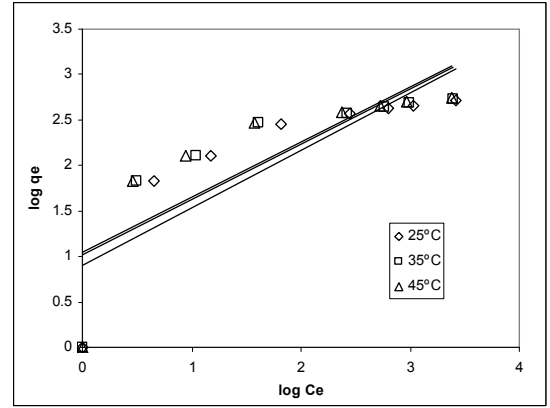


(b)

Şekil 7.14 Sepiyolit minerali için Langmuir izoterm grafikleri (a)Arsenit (b) Arsenat

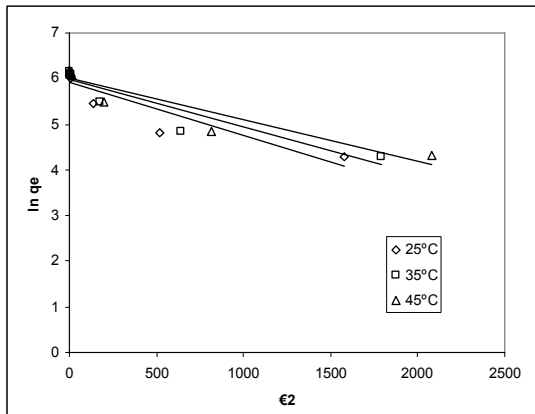


(a)

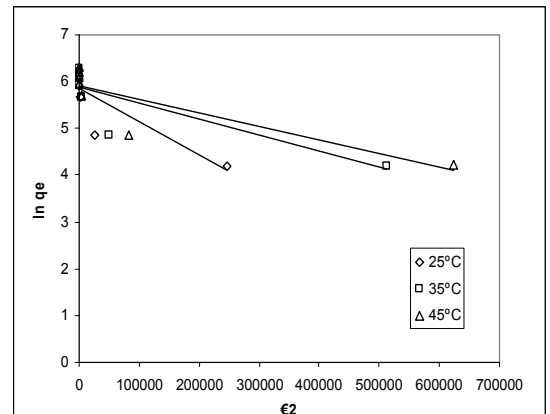


(b)

Şekil 7.15 Sepiyolit minerali için Freundlich izoterm grafikleri (a)Arsenit (b) Arsenat

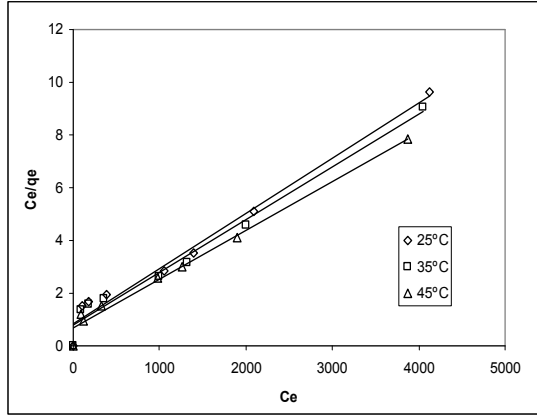


(a)

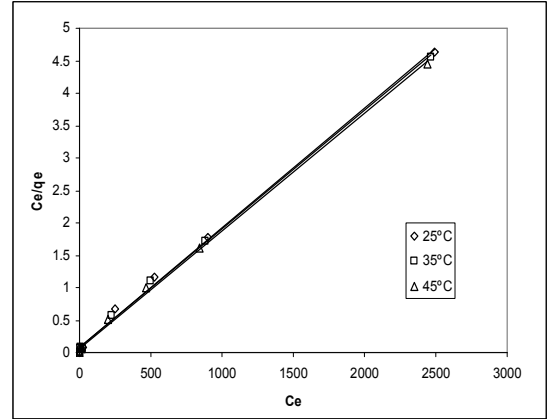


(b)

Şekil 7.16 Sepiyolit minerali için Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm grafikleri (a)Arsenit (b) Arsenat (250-5000 µg/L, 300 rpm, 0.2g, 60 dak. 25-35-45°C)

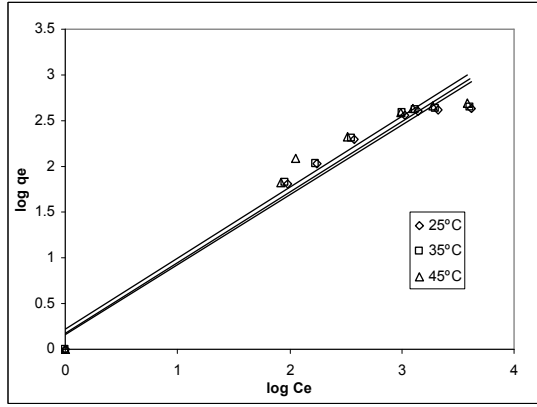


(a)

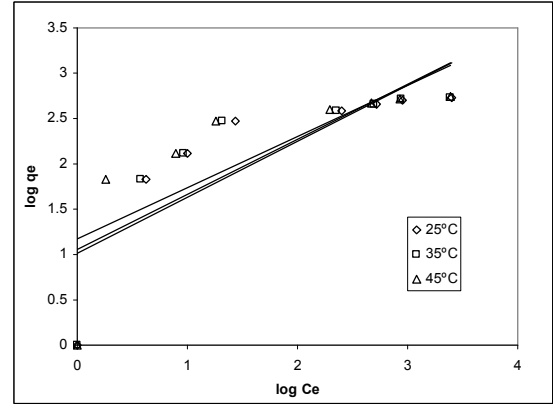


(b)

Şekil 7.17 Zeolit minerali için Langmuir izoterm grafikleri (a)Arzenit (b) Arsenat

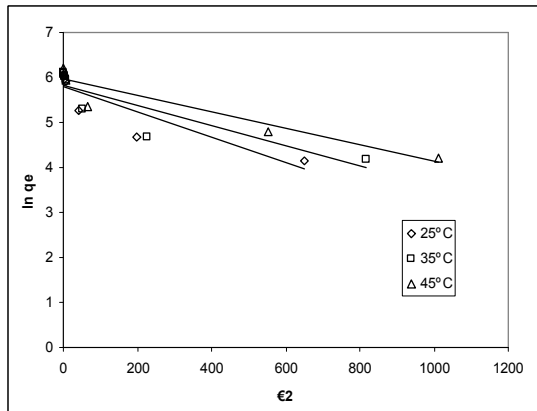


(a)

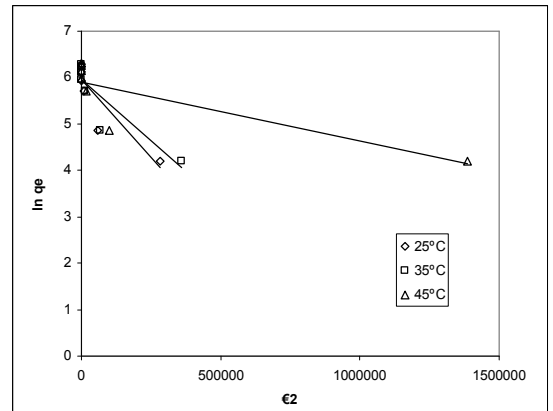


(b)

Şekil 7.18 Zeolit minerali için Freundlich izoterm grafikleri (a)Arzenit (b) Arsenat



(a)



(b)

Şekil 7.19 Zeolit minerali için Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm grafikleri (a)Arzenit (b) Arsenat (250-5000 µg/L, 300 rpm, 0.2g, 60 dak. 25-35-45°C)

25°C, 35°C ve 45°C sıcaklık aralığında Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm eşitlikleri sırasıyla Şekil 7.11 - 7.19' da verilmiştir. Hesaplanan izoterm sabitleri ile oluşan izoterm eşitlikleri Tablo 7.6 - 7.11' de verilmiştir. Bu sıcaklık aralıklarında arsenat ve arsenit iyonlarının adsorpsiyonunda elde edilen sabitler ve regresyon katsayıları R^2 incelendiğinde; adsorpsiyonun en iyi Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür. Langmuir adsorpsiyon modeli tek tabakalı adsorpsiyonu gösterir. Adsorpsiyon enerjisinin sabit olduğunu ve adsorbent üzerinde tutulan maddenin moleküllerinin yer değiştirmedini kabul eder. Adsorbent yüzeyinin tek tabaka olarak düşünüp, bunun doygunluğa ermesiyle maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşılacağını kabul eder. Jeon ve ark. tarafından 2008 yılında demir katkılı zeolit ile As(V) gideriminde izoterm çalışmalarının Langmuir modeline uyduğu ve giderim kapasitesinin 0.68 mg/g olduğu saptanmıştır. Yine Haron ile ark. 2007 yılında seryum yüklü zeolit minerali ile yaptıkları başka bir çalışmada As(V) gideriminde izoterm çalışmalarının Langmuir modeline uyduğu ve giderim kapasitesinin 8.72 mg/g olduğu tespit edilmiştir. Tablo 7.5' te de literatürdeki farklı adsorbent maddelerle yapılan arsenik giderim çalışmalarında bulunan maksimum adsorplanma kapasiteleri verilmiştir.

Tablo 7.5 Literatürdeki farklı adsorbent maddelerle yapılan arsenik giderim çalışmaları

Adsorbent	Adsorbent Kapasitesi (mg/g)		Referans
	As (III)	As (V)	
Demir oksit kaplı kum	-	0.065	Joshi and Chaudhuri (1996)
Demirle doyurulmuş kum	-	0.098	Vaishya and Gupta (2003)
Yüzeyi etkinleştirilmiş Zeolit	-	1.5	Campos and Buchler (2007)
Zr-Zeolit	-	2.5	Moore, Holt and Zhao (2002)
Al-Zeolit	-	10.5	Xu, Nakajima and Ohki (2002)
Ce (III)-Zeolit	-	23.42	Haron and Rahim (2007)
Hematit	10.0	31.3	Javier et al. (2007)
Götit	10.1	12.1	Javier et al. (2007)
Gibbsit	3.30	4.60	Ladeira and Ciminelli (2004)
Kaolinit	-	<0.23	Ladeira and Ciminelli (2004)
Demir oksit kaplı çimento	0.69	-	Kundu and Gupta (2006)
Demir kaplı Zeolit	-	0.68	Jeon and Baek (2008)
Kitosan	56.50	96.46	Boddu and Abburi (2007)
Fe-Beydellit	0.76	0.77	Bu çalışma

Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder. Yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlara bağlı olarak adsorpsiyonun elverişli olduğu söylenebilir (Tablo 7.5 - 7.10).

Tablo 7.6 Arsenat çözeltisinde beydellit minerali için farklı sıcaklıklarda elde edilen izoterm sabitleri

Fe - Beydellit		Sıcaklık		
		25°C	35°C	45°C
Langmuir adsorpsiyon izotermi	Q^o	794.28	817.66	841.04
	b	0.0324	0.0401	0.0445
	R^2	0.9963	0.9968	0.9966
Freundlich adsorpsiyon izotermi	K_F	26.460	36.795	45.635
	n	0.5667	0.5141	0.4765
	R^2	0.5376	0.4694	0.4237
	RL	0.098-0.006	0.085-0.005	0.075-0.004
D - R adsorpsiyon izotermi	K	0.0000006	0.0000004	0.0000003
	X_m	479.67	507.81	551.86
	E (kJ/mg)	912.87	1118.03	1290.99
	R^2	0.8089	0.839	0.889

Tablo 7.7 Arsenat çözeltisinde sepiyolit minerali için farklı sıcaklıklarda elde edilen izoterm sabitleri

Fe - Sepiyolit		Sıcaklık		
		25°C	35°C	45°C
Langmuir adsorpsiyon izotermi	Q^o	515.73	538.79	558.03
	b	0.0155	0.0171	0.0178
	R^2	0.9966	0.9962	0.9961
Freundlich adsorpsiyon izotermi	K_F	7.9799	10.337	11.212
	n	0.6352	0.6057	0.6019
	R^2	0.7216	0.6781	0.667
	RL	0.194-0.014	0.173-0.012	0.170-0.011
D - R adsorpsiyon izotermi	K	0.000007	0.000003	0.000003
	X_m	349.49	358.13	371.33
	E (kJ/mg)	267.26	408.24	408.24
	R^2	0.7196	0.7077	0.7326

Tablo 7.8 Arsenat çözeltisinde zeolit minerali için farklı sıcaklıklarda elde edilen izoterm sabitleri

Fe + Ce - Zeolit		Sıcaklık		
		25°C	35°C	45°C
Langmuir adsorpsiyon izotermi	Q°	542.29	547.34	553.40
	b	0.0206	0.0228	0.0272
	R²	0.9978	0.9982	0.9985
Freundlich adsorpsiyon izotermi	K_F	10.404	11.508	15.052
	n	0.6153	0.6043	0.5636
	R²	0.6716	0.6522	0.6104
	RL	0.154-0.010	0.140-0.009	0.119-0.007
D - R adsorpsiyon izotermi	K	0.000007	0.000005	0.000001
	X_m	384.36	388.81	369.44
	E (kJ/mg)	267.26	316.22	707.10
	R²	0.7922	0.788	0.6816

Tablo 7.9 Arsenit çözeltisinde beydellit minerali için farklı sıcaklıklarda elde edilen izoterm sabitleri

Fe - Beydellit		Sıcaklık		
		25°C	35°C	45°C
Langmuir adsorpsiyon izotermi	Q°	789.88	808.40	834.02
	b	0.00704	0.0077	0.0078
	R²	0.9937	0.994	0.9934
Freundlich adsorpsiyon izotermi	K_F	3.0931	3.4268	3.5711
	n	0.8366	0.834	0.8366
	R²	0.8743	0.8598	0.8549
	RL	0.281-0.023	0.273-0.022	0.267-0.021
D - R adsorpsiyon izotermi	K	0.0002	0.0001	0.0001
	X_m	503.96	498.64	502.10
	E (kJ/mg)	50.00	70.71	70.71
	R²	0.7264	0.6847	0.6744

Tablo 7.10 Arsenit çözeltisinde sepiyolit minerali için farklı sıcaklıklarda elde edilen izoterm sabitleri

Fe - Sepiyolit		Sıcaklık		
		25°C	35°C	45°C
Langmuir adsorpsiyon izotermi	Q^0	477.32	490.67	512.29
	b	0.0051	0.0054	0.0052
	R^2	0.9939	0.9938	0.9942
Freundlich adsorpsiyon izotermi	K_F	2.0777	2.1478	2.1923
	n	0.7497	0.7544	0.759
	R^2	0.9196	0.9138	0.9131
	RL	0.355-0.032	0.345-0.031	0.342-0.030
D - R adsorpsiyon izotermi	K	0.0012	0.001	0.0009
	X_m	372.18	389.78	402.94
	E (kJ/mg)	20.41	22.36	23.57
	R^2	0.8514	0.8711	0.8829

Tablo 7.11 Arsenit çözeltisinde zeolit minerali için farklı sıcaklıklarda elde edilen izoterm sabitleri

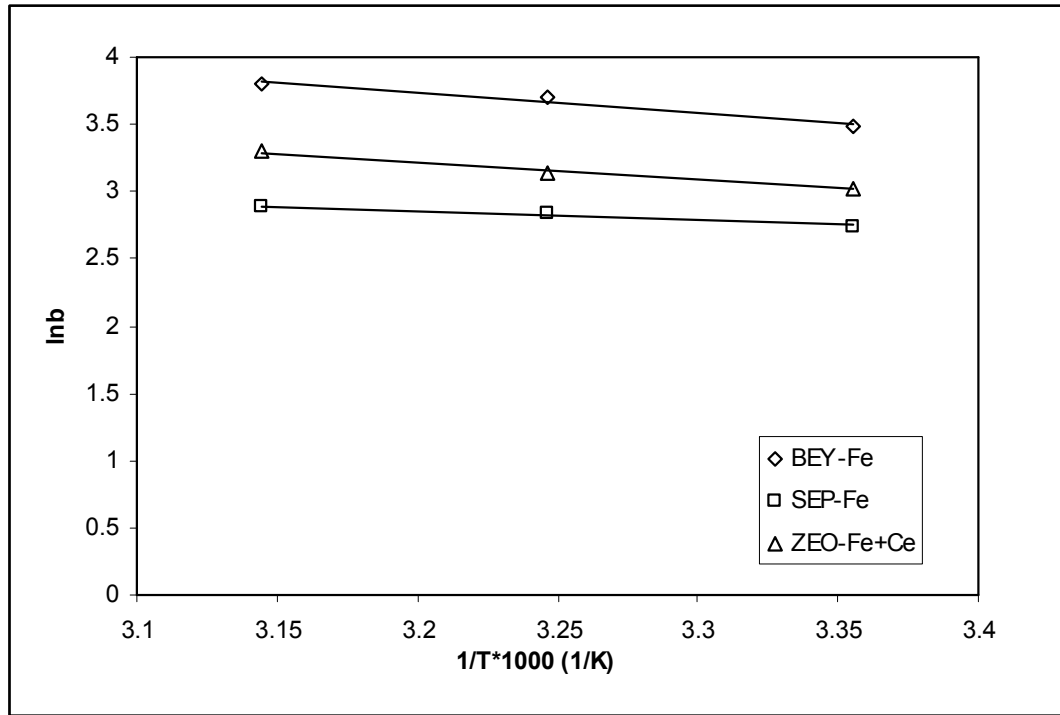
Fe + Ce - Zeolit		Sıcaklık		
		25°C	35°C	45°C
Langmuir adsorpsiyon izotermi	Q^0	476.64	499.25	540.54
	b	0.0025	0.0026	0.0027
	R^2	0.9783	0.9778	0.9834
Freundlich adsorpsiyon izotermi	K_F	1.4696	1.4965	1.6791
	n	0.7629	0.7713	0.772
	R^2	0.9654	0.9638	0.9529
	RL	0.529-0.063	0.520-0.061	0.500-0.057
D - R adsorpsiyon izotermi	K	0.0028	0.0023	0.0018
	X_m	331.06	340.76	387.61
	E (kJ/mg)	13.36	14.74	16.66
	R^2	0.7985	0.7719	0.8938

7.7. Termodinamik Çalışmalar

Genel olarak bir sistem en düşük enerjiye ve en yüksek entropiye ulaşma eğilimindedir. Bundan dolayı negatif ΔH° (ısı açığa çıkar) ve pozitif ΔS° (entropi artar) değerine sahip bir reaksiyon, ürünlerinin oluşumu yönünde ilerler.

Sabit basınç altında gerçekleştirilen bir reaksiyonun entalpisi (ΔH°), adsorpladığı ısıya eşittir. Standart entalpi değişimi, reaksiyonda girenlerin ve ürünlerinin tamamının standart hallerinde bulundukları zaman adsorplanan ısıya eşittir. Bu durumda reaksiyon oluşurken reaksiyona girenler ısı adsorpluyorsa, ΔH° pozitifdir. ΔH° pozitif ise reaksiyon endotermiktir. ΔH° negatif ise reaksiyon ekzotermiktir. Bir reaksiyonun itici gücü, Gibbs serbest enerjisi ΔG° ile ifade edilir.

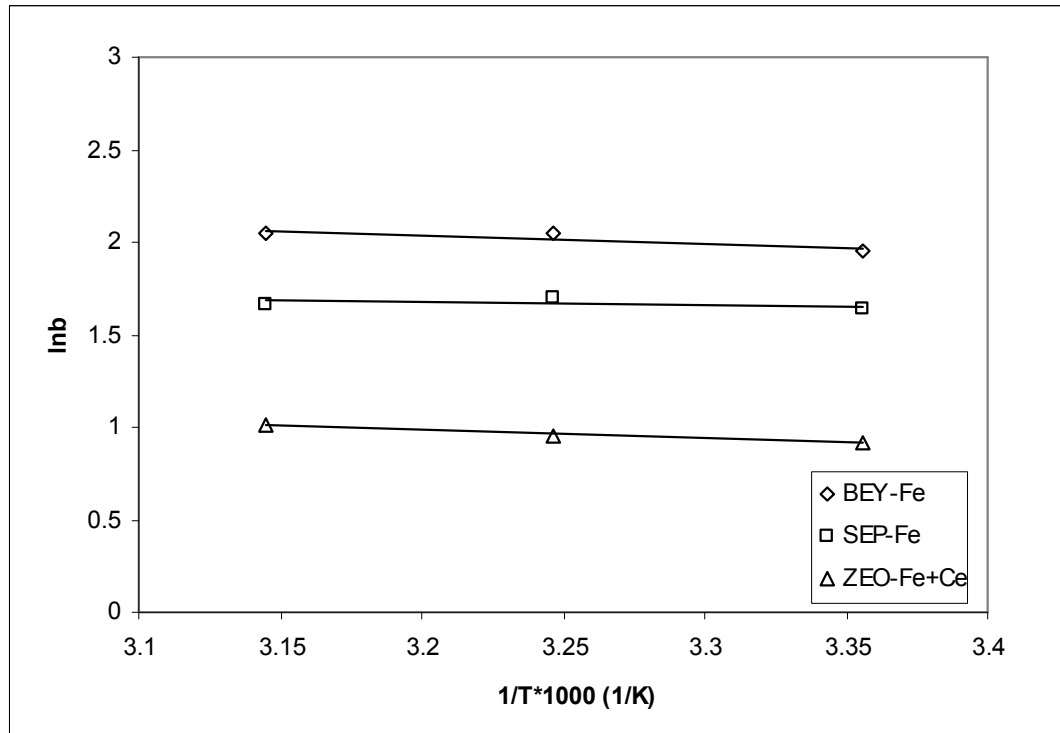
Arsenat ve arsenit $\ln b$ 'ye karşı $1000/T$ arasındaki ilişki Şekil 7.20 ve 7.21' de gösterilmiştir. Denklem 13, 14 ve 15 kullanılarak elde edilen termodinamik değerler Tablo 7.12 ve 7.13' de verilmiştir. Tablo 7.12 ve 7.13' de görüldüğü gibi ΔH° ve ΔS° değerleri pozitif olup sırasıyla arsenat As(V) için beydellitte 12.43 kJ/mol; 0.0707 kJ/molK, zeolitte 10.91 kJ/mol; 0.0616 kJ/molK, sepiyolitte 5.54 kJ/mol; 0.0414 kJ/molK arsenit As(III) için; beydellitte 3.74 kJ/mol; 0.0289 kJ/molK, zeolitte 3.57 kJ/mol; 0.0196 kJ/molK, sepiyolitte 1.41 kJ/mol; 0.0184 kJ/molK olarak bulunmuştur. Bu değerler adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu göstermektedir. ΔS° 'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir. ΔG° değeri ise sıcaklık arttıkça arsenat As(V) için beydellitte -8.62, -9.45, -10.03 kJ/mol, zeolitte -7.50, -8.01, -8.74 kJ/mol, sepiyolitte -6.79, -7.27, -7.61 kJ/mol; arsenit As(III) için beydellitte -4.83, -5.23, -5.41 kJ/mol, zeolitte -2.28, -2.45, -2.67 kJ/mol, sepiyolitte -4.04, -4.34, -4.40 kJ/mol olduğu görülmüştür. ΔG° 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyonun entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile arttığı anlaşılabılır. Çalışmada elde edilen sonuçlar Banerjee ve ark. 2008 ile ve Altundoğan ve ark. 2002 ile uyumlu olduğu bulunmuştur. Bu çalışmalarda As(III) ve As(V) iyonlarının granül demir oksit ve kırmızı çamur ile gideriminin endotermik olduğunu saptamışlardır.



Şekil 7.20 Arsenat iyonları için $\ln b$ 'ye karşı $1000/T$ arasındaki ilişki (300 rpm, 0.2g, 60 dak)

Tablo 7.12 Arsenat iyonları için hesaplanan termodinamik parametreler

	T(K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/molK)
Fe - Beydellit	298	-8.6252	12.4301	0.0707
	308	-9.4577	12.4301	0.0707
	318	-10.035	12.4301	0.0707
Fe+Ce - Zeolit	298	-7.5036	10.9152	0.0616
	308	-8.0139	10.9152	0.0616
	318	-8.7423	10.9152	0.0616
Fe - Sepiyolit	298	-6.7929	5.5457	0.0414
	308	-7.2736	5.5457	0.0414
	318	-7.6194	5.5457	0.0414



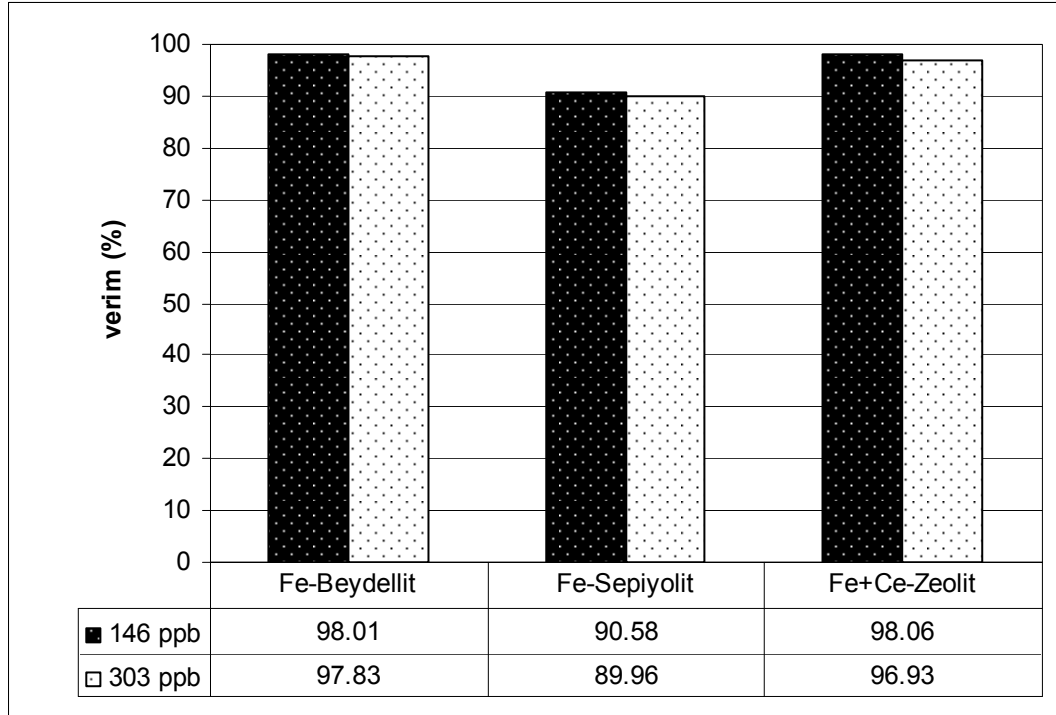
Şekil 7.21 Arsenit iyonları için $\ln b$ 'ye karşı $1000/T$ arasındaki ilişki (300 rpm, 0.2g, 60 dak)

Tablo 7.13 Arsenit iyonları için hesaplanan termodinamik parametreler

	T(K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/molK)
Fe - Beydellit	298	-4.8378	3.7423	0.0289
	308	-5.2356	3.7423	0.0289
	318	-5.4111	3.7423	0.0289
Fe+Ce - Zeolit	298	-2.2802	3.5735	0.0196
	308	-2.4526	3.5735	0.0196
	318	-2.6736	3.5735	0.0196
Fe - Sepiyolit	298	-4.0452	1.4192	0.0184
	308	-4.3452	1.4192	0.0184
	318	-4.4093	1.4192	0.0184

7.8. İçilebilir Sudaki Arsenik Adsorpsiyonu Çalışması

Arsenik içeren kaynak suyu temin edilemediğinden piyasada satılan şişe içme suları kullanılarak arsenik adsorpsiyonu gerçekleştirildi. Doğal sularda daha çok arsenat (As^{+5}) iyonuna rastlandığından alınan şişe suyundan 1 mg/L' lik arsenat iyonu içeren stok çözelti hazırlandı. Stok çözelti kullanılarak 100 µg/L ve 250 µg/L' lik arsenat çözeltisi elde edilerek şartlandırılmış beydellit, sepiyolit ve zeolit mineralleri ile giderim işlemi gerçekleştirildi. Giderim işleminden sonra AAS ile yapılan ölçümler sonrası alınan sonuçlar Şekil 7.22' deki grafikte verilmiştir. Tablo 7.14'deki içme suyu içerisindeki mineral miktarları da şişe üzerindeki değerlerden alınmıştır.



Şekil 7.22 Arsenik katılmış şişe suyuna adsorbent ilavesiyle elde edilen arsenik (As^{+5}) giderimi (300 rpm, 25°C, 60 dk, 0.2 g)

Tablo 7.14 Şişe suyu içerisindeki çeşitli mineral değerleri

Mineraller			Mineraller		
Florür (F)	mg/L	0.03	Sülfür (S)	mg/L	0
Fosfat (PO ₄)	mg/L	0	Alüminyum (Al)	mg/L	0
Bikarbonat (HCO ₃)	mg/L	85.4	Amonyum (NH ₄)	mg/L	0
Karbonat (CO ₃)	mg/L	0	Kalsiyum (Ca)	mg/L	25.3
Klorür (Cl)	mg/L	1.1	Magnezyum (Mg)	mg/L	2.7
Nitrat (NO ₃)	mg/L	1.6	Potasyum (K)	mg/L	0
Nitrit (NO ₂)	mg/L	0	Sodyum (Na)	mg/L	6.3
Silisyum Dioksit (SiO ₂)	mg/L	9.1	Demir +2 (Fe ⁺²)	mg/L	0
Sülfat (SO ₄)	mg/L	8.0	pH		8.3

Şekil 7.22’ de görüldüğü gibi arsenat As(V) giderim verimi 146 µg/L’ lik konsantrasyon için beydellitte %98.01, sepiyolitte %90.58, zeolitte %98.06 olarak bulunmuştur. Buradan da anlaşılabileceği gibi içme suyu ile yapılan giderim saf su ile yapılan giderim verimine çok yakın çıkmıştır.

8. DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada As^{+3} (arsenit) ve As^{+5} (arsenat) iyonlarının modifiye edilmiş beydellit, sepiyolit ve zeolit mineralleri ile adsorpsiyonuna adsorbent miktarı, sıcaklık, pH gibi parametrelerin etkileri araştırılmış ve arsenik metalinin maksimum adsorpsiyonu için optimum şartlar tesbit edilmiştir. Arseniğin doğal içme suyu içerisindeki adsorpsiyonuna da bakılmıştır. As^{+3} ve As^{+5} iyonlarının bu üç mineraller ile giderimine ait izoterm ve kinetik çalışmaları yapılmıştır. Yapılan kinetik model çalışmalarında her iki iyon ve her üç adsorbent için de deneysel sonuçların ikinci dereceden kinetik modele uyduğu tespit edilmiştir. İzoterm çalışmalarında ise en iyi sonuç Langmuir izoterm modelinde elde edilmiştir.

1000 $\mu\text{g/L}$ başlangıç konsantrasyonundaki As^{+3} (arsenit) ve As^{+5} (arsenat) iyonlarının sudan gideriminde adsorbent seçimi için saf olarak beydellit, sepiyolit, zeolit mineralleri ve bu mineraller modifiye edilerek demir zeolit (Fe-Z), demir-seryum zeolit (Fe+Ce-Z), demir sepiyolit (Fe-Sep) ve demir beydellit (Fe-Bey) adsorbentleri kullanılmıştır. Bunlar arasından giderim verimi en iyi olan 3 tanesi (Fe+Ce-Z, Fe-Sep, Fe-Bey) seçilmiştir. Farklı adsorbentlerle farklı adsorbent miktarları kullanılarak yapılan deneylerde giderim verimleri As^{+3} (arsenit) için beydellitte %92.7 (192.3 $\mu\text{g/g}$), sepiyolitte %84.15 (175.4 $\mu\text{g/g}$), zeolitte %66.3 (131.6 $\mu\text{g/g}$) ve As^{+5} (arsenat) için beydellitte %96.6 (204.1 $\mu\text{g/g}$), sepiyolitte %94.1 (200 $\mu\text{g/g}$), zeolitte %97.9 (208.3 $\mu\text{g/g}$) olduğu görülmüştür. Adsorpsiyonun, adsorbent miktarı ile artış gösterdiği daha sonra sabit kaldığı tespit edilmiştir. Optimum adsorbent miktarı 0.2 g olarak seçilmiştir. Giderim verimi ilk 10 dakika boyunca hızlanarak 60 dakika içerisinde dengeye ulaşmıştır.

As^{+5} (arsenat) ve As^{+3} (arsenit) iyonlarının mineraller ile giderimi için farklı pH değerlerinde (2-4-6-8-10) adsorpsiyon veriminin değişimi incelenmiştir. pH değerleri 2 ve 10'da adsorpsiyonun düştüğü her iki arsenik iyonu için de gözlenmiştir. Özellikle As^{+3} , de pH 2 de ve As^{+5} , de pH 10 da giderim veriminin daha fazla düştüğü gözlenmiştir. pH 6 ve buna yakın olduğu değerlerde adsorplama en yüksek değerlerini almıştır. Düşük pH değerlerindeki düşük adsorpsiyon oranının gözlemlenmesi, ortamda H^+ iyonu derişiminin yüksekliği nedeniyle çözelti metal

iyonunun adsorpsiyon yüzeyine etki ederek bağlanmayı engellemesinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Bu nedenle çözeltilerin kendi pH (~6) değeri optimum olarak bulunmuştur.

Bu çalışmada, yalancı birinci derece kinetik modeli, yalancı ikinci derece kinetik modeli, partikül içi difüzyon model eşitliklerine göre analiz yapılmıştır. Kinetik deneylerde elde edilen grafiklerden kinetik katsayıları ve korelasyon katsayıları hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre arsenat ve arsenit için deneysel verilerin en iyi yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uyduğu görülmüştür ($r^2 > 0.9999$).

Çalışmada 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklık aralığında Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izoterm eşitliklerinin lineer ilişkilerden yararlanılarak izoterm sabitleri ile oluşan izoterm eşitlikleri hesaplanmıştır. Bu sıcaklık aralıklarında As^{+3} (arsenit) ve As^{+5} (arsenat) iyonlarının adsorpsiyonunda elde edilen sabitler ve regresyon katsayıları (R^2) incelendiğinde; adsorpsiyonun en iyi Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür. Maksimum adsorplama kapasitesi As^{+3} için 25°C’ de beydellitte 789.8 µg/g, sepiyolitte 477.3 µg/g, zeolitte 476.4 µg/g, As^{+5} için ise beydellitte 794.3 µg/g, sepiyolitte 515.7 µg/g, zeolitte 542.3 µg/g olarak hesaplanmıştır.

Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder. Yapılan çalışmalarda 25°C’de As^{+3} için R_L değeri beydellitte 0.281-0.023, sepiyolitte 0.355-0.032, zeolitte 0.529-0.063, As^{+5} için ise beydellitte 0.098-0.006, sepiyolitte 0.194-0.014, zeolitte 0.154-0.010 aralığındadır. Buna bağlı olarak adsorpsiyonun elverişli olduğu söylenebilir.

Arsenit ve arsenat iyonlarının giderimine sıcaklığın etkisi çalışmalarında hesaplanan ΔH° ve ΔS° değerleri pozitif olup sırasıyla arsenit için; beydellitte 3.742 kJ/mol ve 0.0289 kJ/molK, sepiyolitte 1.419 kJ/mol ve 0.0184 kJ/molK, zeolitte 3.573 kJ/mol ve 0.0196 kJ/molK, arsenat için ise; beydellitte 12.43 kJ/mol ve 0.0707 kJ/molK, sepiyolitte 5.54 kJ/mol ve 0.0414 kJ/molK, zeolitte 10.91 kJ/mol ve 0.0616 kJ/molK olarak bulunmuştur Burada görülen reaksiyon endotermiktir. ΔG° değeri ise

sıcaklık artıkça arsenit için beydellitte -4.83, -5.23, -5.41 kJ/mol, sepiyolitte -4.04, -4.34, -4.41 kJ/mol, zeolitte -2.28, -2.45, -2.67 kJ/mol, arsenat için ise; beydellitte -8.62, -9.45, -10.03 kJ/mol, sepiyolitte -6.79, -7.27, -7.61 kJ/mol, zeolitte -7.50, -8.01, -8.74 kJ/mol değerlerinde hesaplanmıştır. Burada ΔG° 'nin negatif olması kimyasal reaksiyonun kendiliğinden meydana geldiğini ve diğer fizikokimyasal dönüşümlerde serbest enerjinin azaldığını gösterir. Arsenit ve arsenat gideriminin yüksek sıcaklıklarda iyi olduğu görülmektedir. Pozitif ΔH° adsorpsiyon sıcaklığının endotermik özelliğini açıklayan bir faktördür.

Sonuç olarak uygun işlemler ve optimum şartlar sağlandıktan sonra doğal beydellit, sepiyolit ve zeolit mineralleri modifiye edilerek As^{+3} (arsenit) ve As^{+5} (arsenat) iyonlarının giderilmesinde adsorbent olarak kullanılabileceği ortaya konmuştur.

KAYNAKLAR

- A.Dip, 2001. Arsenik Toksisitesinde Serbest Radikaller ve Antidot Çalışmaları.
- Aksoyoğlu S., 1990, Cesium Sorption on Mylonite, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 140 301-313.
- Altundoğan, H. S., Altundoğan, S., Tümen, F., Bildik, M., 2002. Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud. Waste Management 22, 357-363.
- Anonim, 1997. Arsenic: Medical and the biological effects of environmental pollutants. Committee on Medical and Biological Effects of Environmental Pollutants National Research Council 340pp.
- Aravindhana, N., Fathima, N. N., Rao, J. R. and Nair, B.U. 2006. Equilibrium and Thermodynamic Studies on The Removal of Basic Black Dye Using Calcium Alginate Beads. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.
- Arsenic in Drinking-water, 2003. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality.
- Auerbach, S.M., Carrado, K.A., Dutta, P.K., 2003 Handbook of Zeolite Science and Technology, CRC Press.
- Bailey, S. W., Brindley, G. W., Fanning, D. S., Kodama, H., and Martin, R. T. 1984. Report of the Clay Mineral Society Nomenclature Committee for 1982 and 1983: Clays & Clay Minerals 32, 239-240.
- Banerjee, K., Amy, G. L., Prevost, M., Nour, S., Jekel, M., Gallagher, P. M., Blumenschein, C. D., 2008. Kinetic and thermodynamic aspects of adsorption of arsenic onto granular ferric hydroxide. Water Research 42, 3371-3378.

- Boddu, V. M., Abburi, K., Talbott, J. L., Smith, E. D., Haasch, R. 2007. Removal of arsenic (III) and arsenic (V) from aqueous medium using chitosan-coated biosorbent. *Water Research* 42 633-642.
- Borchardt, G. A. 1977, Montmorillonite and other smectite minerals. In J. B. Dixon and S. B. Weed, Editors, *Minerals in Soil Environment*, Soil Science Society of America, Madison, WI, P. 293-330.
- Brigatti MF, Galan E, Theng BKG 2006. Structures and Mineralogy of Clay Minerals in Bergaya F., Theng BKG, Lagaly G (ed) *Handbook of Clay Science*, Elsevier.
- Bulut, Y. and Aydın, H. 2005. A Kinetics and Thermodynamics Study of Methylene Blue Adsorption on Wheat Shells. *Desalination* 194, 259–267.
- Bulut, Y., Gözübenli, N. and Aydın, H. 2006. Equilibrium and Kinetics Studies for Adsorption of Direct Blue 71 from Aqueous Solution by Wheat Shells. *Journal of Hazardous Materials*. 144 300-306.
- Campos, V., Buchler, P. M., 2007. *Environ. Geol.* 52, 1187.
- Chen, W., Parette, R., Zou, J., Cannon, F. S., Dempsey, B. A. 2007. Arsenic removal by iron-modified activated carbon. *Water Research* 41 1851-1858.
- Chutia, P., Kato, S., Kojima, T., Satokawa, S. 2008. Adsorption of As(V) on surfactant-modified natural zeolites. *Journal of Hazardous Materials* 162 204-211.
- Chutia, P., Kato, S., Kojima, T., Satokawa, S. 2008. Arsenic adsorption from aqueous solution on synthetic zeolites. *Journal of Hazardous Materials* 162 440-447.
- Çoban, F. and Ece, Ö. I., 1999. Fe³⁺ rich montmorillonite-beidellite series in Ayvacık bentonite deposit, Biga Peninsula, Northwest Turkey. *Clays and Clay Minerals* 47 165-173.
- Devlet Planlama Teşkilatı, (2001). Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, DPT: 2552-ÖİK:568.

Devlet Planlama Teşkilatı, (2001). Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, DPT: 2611-ÖİK:622.

Do, D.D., 1998. "Adsorption Analysis: Equilibrium and Kinetics", Series on Chem. Eng., Vol. 2, Imperial College Press, Signapore.

Doula, M. K. 2006. Synthesis of a clinoptiolite-Fe system with high Cu sorption capacity. Chemosphere 67 731-740.

DPT-VI. Beş Yıllık Kalkınma Planı, ÖİK Rap, Endüstri Mineralleri ve DİE verileri, MTA raporları.

Dubinin M.M, and Radushkevich, L. V., 1947, Proc. Acad. Sci. USSR, 55, 331.

Glasstone, S. Lewis, D. 1960. "Elements of Physical Chemistry". Second Edition. London.

Gregg, S.T., Sing, K.S.W., 1982 "Adsorption, Surface Area and Porosity", 2nd Ed., Academic Press, Newyork.

Hameed, B.H., Ahmad, A.A. and Aziz, N. 2007. Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash. Chemical Engineering Journal. 133 195-203.

Haron, Md J., Rahim, F. Ab, Abdullah, A. H., Hussein, M. Z., Kassim, A. 2007. Sorption removal of arsenic by cerium-exchanged zeolite P. Material Science and Engineering 149 204-208.

Ho, Y. S. and McKay, G. 1999. Pseudo-second order model for sorption processes, Process Biochemistry 34 451-465.

Ho, Y. S., Porter, J. F. and McKay, G. 2002. Equilibrium Isotherm Studies for The Sorption of Divalent Metal Ions onto Peat: Copper, Nickel and Lead Single Component Systems. Water, Air, and Soil Pollution, 141 1-33.

<http://webmineral.com/specimens/smectite.jpg>.

- İrkeç, A.T., 1992, Kıbrısık (Bolu) Sepiyolit oluşumlarının mineralojik-kimyasal özellikleri ve kökenine yaklaşım, Yük. Lisans tezi, Ankara Üniv., Jeoloji Müh. Anabilim Dalı, 200 s., Ankara.
- Javier, G. , Maria, M. , Joan de, P. , Miquel, R. , Lara, D. , 2007. Journal of Hazardous Materials 141 575-580.
- Jeon, C.S., Beak, K., Park, J.K., Young-Ki Oh and Lee, S.-D., 2008. Adsorption characteristics of As(V) on iron-coated zeolite. Journal of Hazardous Materials 163 804-808.
- Jimenez-Cedillo, M. J., Olguin, M.T. and Ch. Fall, 2008. Adsorption kinetic of arsenat as water pollutant on iron, maganese and iron-manganese-modified clinoptilolite-rich tuffs. Journal of Hazardous Materials 163 939-945.
- Jones,B.F. ve Galan, E., 1988, "Sepiolite and Palygorskite" {Hydrous Phyllosilicates}, Reviews in Mineralogy, C. 19, Mineralogical Soc. America, Michigan.
- Joshi, A., Chaudhuri, M., 1996. J. Enviro. Eng.-ASCE 122, 769.
- Kotrly, S., Sucha L., 1985. "Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry", John Wiley&Sons, Tokyo.
- Kuan-Seong Ng, Ujang, Z., Le-Clech, P., , 2004. Arsenic removal technologies for drinking water treatment Reviews in Environmental Science and Bio/Technology 3 43–53.
- Kundu S., Gupta, A. K. 2006. Adsorption characteristics of As(III) from aqueous solution on iron oxide coated cement (IOCC). Journal of Hazardous Materials 142 97-104.
- Ladeira, A. C. Q., Ciminelli, V. S. T., 2004. Adsorption and desorption of arsenic on an oxisol and its constituents, Water Reseach. 38 (8) 2087-2094.
- Lagergren, S., 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar 24 (4) 1-39.

- Maes, D., Pate, D.B., 1977. The absorbtion of arsenic into single human head hairs. *Journal of Forensic Science* 22 89-94.
- McKay, G. Porter, J. F. and Prasad, G. R. 1998. The Removal of Dye Colours From Aqueous Solutions by Adsorption on Low-Cost Materials. *Water, Air, and Soil Pollution* 29 273-278.
- Mittal, A., Kurup, L. and Mittal, J. 2007. Freundlich and Langmuir Adsorption Isotherms and Kinetics for The Removal of Tartrazine from Aqueous Solutions Using Hen Feathers. *Journal of Hazardous Materials* 146 243-248.
- Mohan, D., Pittman Jr., C. U., 2007. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review, *Journal of Hazardous Materials* 142 1–53.
- Moore, R. C., Holt, K., Zhao, H., Salas, F., Hasan, A., Lucero, D., 2002. Sandia National Laboratory, California, Send Report 3641 1-25.
- Noroozi, B., Sorial, G.A., Bahrami, H. and Arami, M. 2007. Equilibrium and Kinetic Adsorption Study of A Cationic Dye by A Natural Adsorbat—Silkworm Pupa. *Journal of Hazardous Materials* B139 167–174.
- Nriagu, J.O., 1994 Arcenic in the Environment, Part I, Wiley.
- Pattersen S., Murray H., 1970, *Clays, Industrial Minerals and Rocks*, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineering 185-200.
- Polanyi M. Adsorption from the point of view of the Third Law of Thermodynamics. 1914 *Verh. Deut. Phys. Ges.* 16 1012–6
- Rutven, D.M., 1984. “Principles of Adsorption and Adsorption Processes”, Wiley, Newyork.
- Sand, L.B. and Mumpton, F.A. (eds) 1978. *Natural zeolites: occurrence, properties, use*, Pergamon Press, New York.
- Seader JD, Herley EJ, 1998. *Separation Process Principles*, John Wiley&Sons, New York.

- Sencan, S., 2001. “Düşük Maliyetli Adsorbentler ile Nikel iyonu Giderimi”, Gebze Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Gebze, 176.
- Singer, A. ve Galan, E., 1984, Palygorskite-Sepiolite : Occurences, Genesis and Uses. Elsevier, 352 s.
- Smith JM, Van Ness HC, 1987. Introduction to chemical engineering thermodynamics. McGraw-Hill, Singapore.
- Smith, A. H., Lopipero, P. A., Bates, M. N., Craig M., 2002. Steinmaus Arsenic Epidemiology and Drinking Water Standards SCIENCE Vol 296 p.2145.
- Smith, J.M., 1982 “Chemical Engineering Kinetics”, 3rd ed., Mc Graw-Hill Co., New York.
- Smith, P.H., Hopenhayn-Rich, C., Bates, M.N., Goeden, H.M., Piccioto, Hertz- I., Duggan, J.M., Wood, R., 1992. Cancer risks for arsenic in drinking water. Environ. Health Pers. 97 256-267.
- Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği, 2004, Çevre ve Orman Bakanlığı.
- Vaishya, R. C., Gupta, S. K., 2003 J. Environ. Eng.-ASCE 89.
- Vicente Rodriguez, M. A., Lopez Gonzalez, J.D. and Banares Munoz, M.A., 1994, Acid Activation of a Spanish Sepiolite, Physicochemical Karakterizatio, free Silica Content and Surface Area of the Solids obtained, Clay Minerals 29 361-367.
- Vural, N., 1996. Toksikoloji. Ankara: Ankara Üniversitesi Basımevi. No:73.
- WHO (2004), Guidelines for Drinking Water (2004) World Health Organisation, Geneva.
- www.epa.gov, U.S Environmental Protection Agency.
- www.minersoc.org/pages/gallery/claypix/kaolinite/kao4_6.jpg.
- Xu, Y., Nakajima, T., Ohki, A., 2002. J. Hazard. Mater. B92, 275.

- Yamada, H., Nakazawa, H., Yoshioka, K. and Fufita, T., 1991. Smectites in the montmorillonite-beidellite series. *Clay Minerals* 26 359-369.
- Yang, R.T., 2003 *Adsorbents: Fundamental and Applications*, Wiley, Newyork.
- Zhang, Y., Yang, M. and Huang, X. 2002. Arsenic(V) removal with a Ce(IV)-doped iron oxide adsorbent. *Chemosphere* 51 945-952.

ÖZGEÇMİŞ

Serkan Aydın 1982 yılında İstanbul/Üsküdar’ da doğdu. İlk ve ortaokulu İstanbul Pendik Orhan Sinan Hamzaoğlu İlköğretim Okulunda, lise öğrenimini İstanbul Kartal Fatin Rüştü Zorlu Lisesinde tamamladı. 2003 yılında Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünü kazandı. 2008 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümü Yüksek Lisans eğitimine başladı.