

**As(V) GİDERİMİNDE UÇUCU KÜLLERİN KULLANIMININ
ARAŞTIRILMASI**

**AN INVESTIGATION ON THE USE OF FLY ASH FOR As(V)
REMOVAL**

ÜMMİHAN TEKÇE

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

ÇEVRE Mühendisliği Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

2010

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından **ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI** 'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan :.....
Prof. Dr. Zümriye AKSU

Üye (Danışman) :.....
Prof. Dr. Ayşenur UĞURLU

Üye :.....
Yrd. Doç Dr. Ayşegül LATİFOĞLU

Üye :.....
Yrd. Doç Dr. Merih Aydınalp KÖKSAL

Üye :.....
Dr. Türkey ONACAK

ONAY

Bu tez/...../..... tarihinde Enstitü Yönetim Kurulunca kabul edilmiştir.

...../...../.....

Prof. Dr. Adil DENİZLİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

As(V) GİDERİMİNDE UÇUCU KÜLLERİN KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI

Ümmihan Tekçe

ÖZ

Bu çalışmada, sulu çözeltilerden arseniğin adsorpsiyonla giderilmesi için uçucu kül kullanımının uygunluğunu belirlemek amacıyla farklı koşullar altında deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Çalışma esnasında Afşin-Elbistan Termik Santrali'nden alınan uçucu küller kullanılmıştır. Uçucu küller tarafından arseniğin adsorpsiyonu için kesikli çalışmalar yürütülmüştür. Çalışılan parametreler başlangıç arsenik konsantrasyonu, çözeltinin pH'ı, adsorban miktarı, temas süresi ve sıcaklıktır. Deneyler 4 farklı başlangıç arsenik konsantrasyonlarında (50, 100, 200, 300 mg/L), 3 farklı sıcaklıkta (30, 40, 50 °C) kesikli olarak gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçları, uygun koşullar altında, küldeki arseniğin tutunma yüzdesinin % 100'lere kadar ulaşabileceğini göstermiştir. Yapılan deneylerde elde edilen veriler, Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmıştır. Deneysel verilerin adsorpsiyon izotermine göre değerlendirilmesi sonucunda adsorpsiyonun hem Langmuir hemde Freundlich izotermine uyduğu belirlenmiştir. Arseniğin uçucu kül tarafından adsorplanma kinetikleri de incelenmiş olup, bu amaçla birinci derece, ikinci derece ve yalancı ikinci derece modellere uygunluğu incelenmiştir. Arseniğin adsorpsiyon hızlarının yalancı ikinci dereceden hız modeline uyduğu bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: As (V), uçucu kül, adsorpsiyon

Danışman: Prof. Dr. Ayşenur UĞURLU, Hacettepe Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü

AN INVESTIGATION ON THE USE OF FLY ASH FOR As(V) REMOVAL

Ümmihan Tekçe

ABSTRACT

In this study, various operational parameters have been tested in order to determine the feasibility of fly ash to remove arsenic from aqueous solutions. Afşin-Elbistan fly ash has been selected for adsorption studies. Batch experiments have been carried out for the adsorption of arsenic onto fly ash. The operating variables studied were initial arsenic concentration, solution pH, adsorbent dosage, contact time and temperature. Experiments have been performed using the batch technique at four different initial arsenic concentrations (50, 100, 200, 300 mg/L), three different temperatures (30, 40, 50 °C) and time period up to 30 minutes. The experimental results revealed that the percentage adsorption of arsenic on fly ash can reach up to 100% under appropriate conditions. Experimental data have been analysed using Freundlich and Langmuir adsorption isotherms. According to this data adsorption is well described with both Freundlich and Langmuir isotherm model. The kinetics of the adsorption have been also investigated and for this purpose three kinetic models namely first order Lagergren model, the second order model and a pseudo second order models have been investigated. It was found out that kinetics of adsorption process was best described by pseudo-second order model.

Keywords: As(V), fly ash, adsorption

Advisor: Prof. Dr. Ayşenur UĞURLU, Hacettepe University, Department of Environmental Engineering

TEŞEKKÜR

Tez alıŐmalarım boyunca beni ynlendiren, benden ilgi ve desteğini hibir zaman esirgemeyen ve ğrencisi olmaktan onur duyduğum hocam Sayın Prof. Dr. Ayşenur UğURLU'ya en içten teŐekkürlerimi sunarım. ÇalıŐmalarım esnasında ilgi ve yardımlarını gördüğüm evre Mühendisliği Bölümü'nde ki tüm hocalarıma teşekkür ederim. Her zaman yanımda olan ve her konuda beni destekleyen arkadaŐlarıma ve aileme sonsuz teŐekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZ.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1.Arsenik.....	4
2.2. Arseniğin Kimyası.....	4
2.3. Arsenik Kaynakları.....	10
2.3.1. Doğal Kaynaklar.....	10
2.3.2. Antropojenik Kaynaklar.....	11
2.4. Sağlık Etkileri.....	12
2.5. Sularda Arsenik.....	13
2.6. İçme Sularındaki Arsenik İçin İzin Verilen Sınır Değerler.....	14
2.7. Dünyada ve Ülkemizde Arsenik Sorunu.....	15
2.8. Arsenik Giderme Yöntemleri.....	17
2.8.1. Oksidasyon.....	20
2.8.2. Koagülasyon/Çöktürme (Coagulation/Precipitation).....	21
2.8.3. İyonDeğiştirme.....	21
2.8.4. Membran Filtrasyon.....	22
2.8.5. Adsorpsiyon (Yüzeye Tutunma).....	23
2.9. Arsenik Giderme Maliyeti.....	24
2.10. Adsorpsiyon Kinetiği.....	25
2.10.1. Adsorpsiyon.....	25
2.10.2. Adsorpsiyonun Oluşum Mekanizması.....	25
2.10.3. Adsorpsiyon Türleri.....	26
2.10.3.1 Fiziksel adsorpsiyon	26

2.10.3.2 Kimyasal adsorpsiyon.....	26
2.10.3.3 İyonik adsorpsiyon.....	26
2.10.4 Adsorpsiyon Prosesini Etkileyen Faktörler.....	27
2.10.4.1. Adsorbantın Özellikleri.....	27
2.10.4.2. Adsorbantın Özellikleri.....	28
2.10.4.3. Ortamın Özellikleri.....	29
2.10.5. Adsorpsiyon Prosesinin Kullanıldığı Yerler.....	30
2.10.6. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi.....	31
2.10.6.1. Langmuir İzotermi.....	31
2.10.6.2. Freundlich İzotermi.....	33
2.10.7. Adsorpsiyon Kinetiği.....	34
2.11. Uçucu Kül.....	36
2.11.1. Uçucu Küllerin Kimyasal Özellikleri.....	36
2.11.2. Uçucu Küllerin Sınıflandırılması.....	37
2.11.2.1. Dünya Geneli Sınıflandırmalar.....	37
2.11.2.2 Türkiye’de Sınıflandırma.....	38
2.11.3. Uçucu Küllerin Kullanım Alanları.....	39
3. MATERYAL VE METOT.....	40
3.1. Deneylerde Kullanılan Malzemeler.....	40
3.1.1. Stok Arsenik Çözeltisi.....	40
3.1.2. Uçucu Kül.....	40
3.1.2.1. Afşin-Elbistan Termik Santrali Hakkında Bilgiler.....	40
3.1.2.2. Afşin-Elbistan Termik Santrali Uçucu Küllerinin Kimyasal Bileşimi.....	41
3.2. Deneysel Çalışmalar.....	41
3.3. Batch (Kesikli) Analizler.....	42
3.3.1. Arsenik Gideriminde Temas Süresinin Etkisi.....	42
3.3.2. Çözeltinin Başlangıç Arsenik Konsantrasyonunun Adsorpsiyona Etkisi....	43
3.3.3. Arsenik Gideriminde Katı/Sıvı Oranının Etkisi.....	43
3.3.4. Arsenik Gideriminde Sıcaklığın Etkisi.....	44
3.3.5. Arsenik Gideriminde pH Etkisi.....	44
3.4. Kullanılan Cihazlar.....	45
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	47
4.1. Arsenik Gideriminde Temas Süresinin Etkisi.....	49

4.2. Çözeltinin Başlangıç Arsenik Konsantrasyonunun Adsorpsiyona Etkisi.....	50
4.3. Arsenik Gideriminde Katı/Sıvı Oranının Etkisi.....	52
4.4. Arsenik Gideriminde Sıcaklığın Etkisi.....	54
4.5. Arsenik Gideriminde pH Etkisi.....	55
4.6. Deney Sonuçlarının Adsorpsiyon İzotermlerine Göre Değerlendirilmesi.....	62
4.6.1 Başlangıç Konsantrasyon Değişimi İzoterm Çalışmaları.....	63
4.7. Adsorpsiyon Kinetiği.....	65
4.7.1 Parçacık İçi Difüzyon Modeli.....	65
4.7.2. Kinetik Modeller.....	66
4.7.2.1. Birinci Dereceden Hız Etkisi.....	66
4.7.2.2. İkinci Dereceden Hız Etkisi.....	67
4.7.2.3. Yalancı İkinci Dereceden Hız Etkisi.....	68
5.SONUÇLAR.....	70
KAYNAKLAR.....	73
ÖZGEÇMİŞ.....	80

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ASTM	American Society for Testing Materials
ppm	milyonda bir birim ($\mu\text{g/L}$)
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
US-EPA	A.B.D. Çevre Koruma Ajansı
Eh	Redoks Potansiyeli
pKa	Asitlik Sabiti
IARC	Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı
TSE	Türk Standartları Enstitüsü
eVox	Basınçlı Kum Filtrasyon Sistemi
qe	Dengede, adsorbanın birim kütleinde adsorplanan madde miktarı (mg/g adsorban),
Ce	Dengede, adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L),
b	Langmuir sabiti (L/mg),
Q°	Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g).
Ce	Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)
Qe	Birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)
K _F	Adsorpsiyon kapasitesi (L/g)
n	Adsorpsiyon yoğunluğu (birimsiz)
C _t	Her temas zamanında çözültide kalan adsorbat derişimi (mg/L)
C _o	Başlangıçtaki adsorbat derişimi (mg/L)
k _t	Sınır tabakası difüzyonu sabiti (zaman ⁻¹)
q _t	t zamanında birim adsorbant üzerine adsorplanan miktar (mg/g)
k _p	parçacık içi difüzyon sabiti (mg/g dak ^{0.5}).
k _{1,ad}	Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dakika-1)
k _{2,ad}	Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)
k	İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)
qe	Denge meydana geldiği zaman adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)
qeq	Hesaplanan, adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)
qt	Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı (mg/g)
C _o	Başlangıç Konsantrasyonlar
C	Adsorpsiyon Sonrası Konsantrasyonlar

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Arsenik için Eh-pH grafiği.....	7
Şekil 2.2. Üç değerlikli arsenik türlerinin dağılım kesirleri.....	9
Şekil 2.3. Beş değerlikli arsenik türlerinin pH ile değişen bulunma kesirleri...	9
Şekil 2.4. Doğada arsenik döngüsü.....	11
Şekil 2.5. Dünyanın çeşitli bölgelerinde uygulanan arsenik arıtımı için örnek akım şemaları.....	20
Şekil 2.6. Çeşitli metotlarla arsenik giderme için yatırım ve işletme maliyetleri.....	24
Şekil 2.7. Adsorpsiyon tanımında kullanılan terimlerin şematik olarak gösterimi.....	25
Şekil 2.8 Langmuir izoterm modeli.....	32
Şekil 4.1. Farklı bekleme sürelerinde ölçülen arsenik giderim değerleri.....	50
Şekil 4.2. Farklı başlangıç arsenik konsantrasyonları ile elde edilmiş adsorpsiyon değerlerinin zamana karşı değişim grafiği.....	52
Şekil 4.3. Farklı başlangıç arsenik konsantrasyonlarının arsenik giderimi üzerine etkisi.....	52
Şekil 4.4. Değişik katı/sıvı oranlarında toplam arsenik giderimi.....	53
Şekil 4.5. Değişik sıcaklıklarda arsenik giderim grafiği.....	54
Şekil 4.6. pH 4-12 değerlerinde arsenik giderim grafikleri.....	57
Şekil 4.7. pH 4-12 değerlerinde arsenik giderim grafiği.....	58
Şekil 4.8. pH 4-12 değerlerinde % arsenik giderim grafiği.....	59
Şekil 4.9. pH 2-13 değerlerinde arsenik giderim grafiği.....	60
Şekil 4.10. pH 2-13 değerlerinde % arsenik giderim grafiği.....	61
Şekil 4.11. Başlangıç konsantrasyon değişimi için Langmuir izoterm grafiği...	64
Şekil 4.12. Başlangıç konsantrasyon değişimi için Freundlich izoterm grafiği..	64
Şekil 4.13 Parçacık içi difüzyon eğrisi.....	69

Şekil 4.14.	Birinci dereceden hız grafikleri.....	66
Şekil 4.15.	2.derece hız grafikleri.....	67
Şekil 4.16.	Yalancı 2.derece hız grafikleri.....	68

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. Arsenik elementinin genel özellikleri.....	5
Çizelge 2.2. Bazı önemli organik ve inorganik arsenik bileşikleri.....	6
Çizelge 2.3. Arsenik için çeşitli kuruluşlar tarafından belirlenen standartlar....	15
Çizelge 2.4. Türkiye’de ölçülen arsenik konsantrasyonları.....	17
Çizelge 2.5. İçme veya kullanma sularında arsenik arıtımı yöntemleri.....	19
Çizelge 3.1. Afşin-Elbistan uçucu külü kimyasal analiz sonuçları.....	41
Çizelge 3.2. Arsenik gideriminde temas süresinin etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan deney koşulları.....	42
Çizelge 3.3. Çözeltinin başlangıç arsenik konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan deney koşulları.....	43
Çizelge 3.4. Arsenik gideriminde katı/sıvı oranının etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan deney koşulları.....	44
Çizelge 3.5. Arsenik gideriminde sıcaklığın etkisi belirlenmesi amacıyla yapılan deney koşulları.....	44
Çizelge 3.6. Arsenik gideriminde pH etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan deney koşulları.....	45
Çizelge 4.1. Değişik sıcaklıklarda külün pH değerinin süreye bağlı değişimi...	47
Çizelge 4.2. Arsenik-kül karışımının süreye bağlı pH değişimi.....	48
Çizelge 4.3. Farklı bekleme sürelerinde arsenik giderim değerleri.....	49
Çizelge 4.4. Farklı başlangıç arsenik konsantrasyonlarında arsenik giderim değerleri.....	51
Çizelge 4.5. Değişik sıvı/katı oranlarında toplam arsenik giderim değerleri....	53
Çizelge 4.6. Değişik sıcaklık değerlerinde toplam arsenik giderim değerleri...	54
Çizelge 4.7. pH 4-12 arasında arsenik giderim değerleri.....	55

Çizelge 4.8.	pH 4-12 arasındaki arsenik giderim değerleri.....	58
Çizelge 4.9.	pH 2-13 arasındaki arsenik giderim değerleri.....	60
Çizelge 4.10.	Başlangıç konsantrasyon değişimi deney sonuçlarının Langmuir ve Freundlich İzotermine uygulanması.....	63
Çizelge 4.11.	Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları.....	63
Çizelge 4.12.	Parçacık içi difüzyon hız sabitleri.....	66
Çizelge 4.13.	Birinci dereceden hız katsayıları.....	67
Çizelge 4.14.	İkinci dereceden hız katsayıları.....	68
Çizelge 4.15.	Yalancı ikinci dereceden hız katsayıları.....	69

1. GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI

Metallerin su ve atıksulardan giderimine günümüzde oldukça önem verilmekte ve çeşitli araştırmalara konu olmaktadır. Çünkü, metaller doğada ve canlılarda birikme özelliği gösterir ve toksik olmaları nedeniyle önemli çevre ve sağlık problemlerine neden olurlar.

Çeşitli faaliyetler sonucu doğaya bırakılan metaller, havada, suda ve toprakta birikebilmekte ve hava hareketleri ile çok uzak mesafelere kadar taşınabilmektedirler. Ayrıca, metaller besin zincirinde birikerek canlılara geçmeleri ve bu yolla neden oldukları zararları nedeniyle ayrı bir öneme sahiptirler. Çok düşük seviyelerdeki ağır metal düzeyleri bile canlılarda akut ve kronik etkilere neden olmaktadır.

Doğa ve canlılar için arsenik bilinen en toksik metallere birisidir. Arsenik atmosferde, toprak ve kayalarda, doğal sularda ve organizmalarda çok sıklıkla rastlanan bir elementtir.

Arseniğe toprakta 0,1-40 ppm miktarı arasında rastlamak olasıdır. Topraktaki organik maddelere bağlı olarak da bulunan arsenik, organik maddelerin okside olmasıyla suya ve oradan bitkilere geçer. Doğal su kaynakları ve denizlerde değişen oranlarda arsenik bulunmaktadır. Bitkilerdeki arsenik oranı bitkinin bulunduğu coğrafi konum, topraktaki arsenik miktarı ve çevresel etmene bağlı olarak farklılık gösterir. Deniz bitkilerindeki arsenik konsantrasyonu daha yüksektir. Bazı yosun türlerinde bu oran daha da artmaktadır. Deniz ürünlerinde arsenik miktarı tolerans sınırının üstünde olabilir (2.6 ppm) (Yağmur ve Hancı, 2002).

Doğal sularda bulunan arsenik, jeokimyasal tepkimelerden, kontrol edilmeyen endüstriyel atıklardan, arsenik içeren tarımsal pestisitlerden ya da kimyasal maddelerin kullanımından ortaya çıkar. Endüstriyel atıklar; metal endüstrisi, kimya endüstrisi, cam ve seramik üretimi, petrol arama işlemleri, pigment üretimi, tüfek saçması üretimi, madeni drenaj vb. kaynaklardan meydana gelmektedir (Uğurlu, 2006).

Arsenik, vücuda içme suyu, gıdalar ve solunum yoluyla alınmakla birlikte en büyük maruziyet kaynağı içme sularıdır. Yer altı suları ve kuyu suları toprağın yapısındaki

arseniğin çözünerek suya geçmesi ile yüzeysel sulara göre daha yüksek oranda arsenik içerirler. Yüzeysel sular, dereler, akarsular ve göller nispeten daha düşük oranda arsenik içerirler. Eğer yüzeysel sular yüksek oranda arsenik içeriyorsa; sanayi atıkları ile kirlenme, başta tarımda kullanılan tarım ilaçları olmak üzere her türlü pestisitlerin topraktan süzülerek yüzeysel suları bulaştırmış olma olasılığı yüksektir. Bunun yanında baraj göllerinde dip çamurunda arsenik yoğunlaşması olabilir. Barajlarda su seviyesi azalmasına paralel olarak dip çamuruna yakın bölgeden şebekeye su alındığında suda arsenik oranının yüksek olması beklenir (Tekbağ ve Oğur, 2008).

Genellikle doğal bir kirletici olan arsenik, özellikle insan sağlığı üzerindeki kanıtlanmış olumsuz etkileri nedeniyle büyük önem taşımaktadır. Doğrudan kansere neden olan bir kimyasal olarak tüm dünyada bilinmektedir. Bangladeş, Hindistan, Amerika Birleşik Devletleri, Arjantin, Şili, Tayvan ve Çin gibi pek çok ülkede yüksek arsenik seviyelerine bağlı sağlık problemleri gözlenmektedir (Arsenic Project, 2008). Bu nedenle ulusal ve uluslararası sınır değerler de giderek düşürülmektedir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO), 1993 yılında, içme sularında inorganik arseniği, kanser yapıcı olarak nitelemiş ve en yüksek kirlilik seviyesini 10 ppb (0.01 mg/L) olarak önermiştir. Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (US EPA), 2001 öncesine dek 50 ppb olan arsenik düzeyini, 2006 yılına dek bir geçiş dönemi uygulaması ile 10 ppb düzeyine indirmiştir (EPA, 2001). Benzer şekilde ülkemizde de 2005 yılına kadar 50 ppb olarak uygulanan sınır değer 2005 yılında yayımlanan ve 2008 yılında yürürlüğe giren İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik ile 10 ppb seviyesine indirilmiştir. Uluslararası standartlarda arsenik limitlerinin azaltılması ile sulardaki arseniğin giderilmesi günümüzde daha da önem kazanmıştır.

Sularda bulunan arseniği gidermek için birçok metot kullanılmaktadır. Bu metotlar koagülasyon ve flokülasyon, çöktürme, adsorpsiyon, iyon değişimi ve membran filtrasyondur. Ayrıca ozon ile oksidasyon, biyolojik arıtma ve elektrokimyasal arıtma gibi alternatif arıtma metotları da arsenik giderimi için kullanılmaktadır.

Adsorpsiyon yöntemi arsenik gideriminde sıklıkla kullanılan etkin bir yöntemdir. Ancak, bu yöntemin verimli olarak kullanılabilmesi için adsorban seçimi ve dozları gerek arıtma verimi, gerekse maliyet açısından çok önemlidir. Adsorpsiyonda en

yaygın olarak kullanılan ve etkin bir adsorban olan aktif karbonun pahalı oluşu ve elde edilmesinin zahmetli olması araştırmacıları aktif karbona alternatif ucuz başka adsorbanlar bulmaya yöneltmiştir. Bu amaçla ucuz, doğada bol olarak mevcut olan ve adsorpsiyon kapasitesi yüksek materyallerin, çeşitli endüstriyel atıkların kullanımı yoluna gidilmiştir. Termik santral uçucu külü bu alternatiflerden birisidir.

Uçucu kül; yüksek karbon içeriği, birim hacimdeki geniş yüzey alanı ve içerdiği Al, Fe, Ca, Mg ve Si gibi elementlerden dolayı birçok organik kirleticiyi uzaklaştırma kabiliyetine sahiptir. Bu nedenle uçucu küllerin etkili bir koagulant ve adsorban olarak kullanılabilmesi belirtilmiştir (Vandenbusch and Sell, 1992).

Bu çalışmada termik santrallerde oluşan uçucu küllerin sulardan arseniğin uzaklaştırılması amacıyla kullanılabilirliği araştırılmıştır. Çalışma esnasında Afşin-Elbistan Termik Santrali'nden alınan uçucu küller kullanılmıştır. Yapılan araştırmaların sonucuna göre uçucu küllerle arsenik giderim mekanizması belirlenmeye çalışılmıştır.

Tez çalışması kapsamında yapılan araştırmalar ve değerlendirmeler beş ana bölümde toplanarak incelenmiştir. Birinci bölümde çalışmanın amacı ve böyle bir çalışmanın gerekliliği giriş başlığı altında verilmiştir. Tezin ikinci bölümünde konuyla ilgili literatürden derlenen temel bilgiler sunulmaktadır. Bu bölümde arsenik hakkında genel bilgiler, kaynakları, sağlık etkileri, giderim yöntemleri açıklanmış, ayrıca bu çalışmada adsorpsiyon mekanizması kullanıldığından bu konuda bilgiler ve uçucu küller hakkında genel bilgiler özetle açıklanmıştır. Tez çalışması kapsamında yapılan analizler kullanılan materyal ve yöntemler ve yapılan kesikli çalışmaların prensipleri üçüncü bölümde açıklanmıştır. Tez çalışmasına elde edilen deneysel sonuçlar ve bu veriler ile ilgili tartışmalar dördüncü bölümde yer almaktadır. Beşinci ve son bölümde ise tez kapsamında yapılan çalışmalardan elde edilen genel sonuçlara yer verilmiştir.

2.GENEL BİLGİLER

2.1 Arsenik

Arsenik, yerkabuğunda geniş bir alana yayılmış ve yerkabuğundaki ortalama konsantrasyonu 2 ppm olan, 5,72 g/cm³ yoğunluğa sahip olan bir metaloiddir. (Hopenhayn et al., 2003).

Arsenik doğada 200 üzerinde mineralin ana bileşeni olarak en çok bulunan 20. elementtir. Yerkabuğunun milyonda 0.5'ini oluşturur. Deniz suyunda en çok bulunan 14. element olup, insan vücudunda ise 12. elementtir. Kayaçların çoğunda 1-15 mg/kg derişiminde (ortalama 2 mg/kg) bulunur. Kumtaşları ile kireç taşlarında da aynı derişimlerde arsenik bulunmaktadır. Fosfat kayaçlarında 200 mg/kg, sedimenter kayaçlarda ise 900 mg/kg derişim değerlerine kadar arsenik bulunmaktadır. En yaygın mineral şekli arsenopirit (FeAsS) olup arsenikli mineraller; % 60 arsenat, % 20 sülfürlü tuzlar, kalan % 20'si arsenürlü, arsenitli, oksitli tuzlar şeklindedir (İkizoğlu, 2008).

2.2 Arseniğin Kimyası

Yerkabuğunda en çok bulunan elementlerden biri olan ve doğada genellikle kristal formda bulunan arsenik metal olmayan ya da metaloid olarak sınıflandırılmaktadır ve ağır metal grubunda yer almaktadır. Bunun dışında arsenik aynı zamanda bir arada bulunduğu elementlerin türüne göre inorganik ve organik bileşikler olarak da sınıflandırılabilir. İnorganik arsenik bileşikleri oksijen, sülfür, klor gibi elementlerle bir arada bulunurken organik arsenik bileşikleri ise karbon ve hidrojen ile bir arada bulunur (Kumaresan and Riyazuddin, 2001; Dousova v.d., 2003). Doğada en çok bulunan arsenik türü olan inorganik arsenik yüzeysel su, yeraltı suyu ve deniz suyunda baskın olan tür iken organik arsenik türleri doğal gaz ve petrolde baskın olan türlerdir (EPA, 2002). Çizelge 2.1'de arseniğin genel özellikleri verilmektedir.

Çizelge 2.1. Arsenik elementinin genel özellikleri

Atom Numarası	33
Periyot, Grup, Blok	4. Periyot, 5A grubu, p bloğu
Atom Kütlesi	74,92160 g/mol
Özgül Kütle	5,727 g/cm ³
Yükseltgenme Basamakları	-3, 0, +3, +5
İzotopları	75,74,73
Oda Koşullarında Fiziksel Hali	Katı
Erime Noktası	614 °C (887 K, 1137 °F)
Kaynama Noktası	817 °C (1090 K, 1503 °F)
Doğal Arsenik	⁷⁵ As (%100)

Arsenik doğal sistemlerde çeşitli kimyasal hallerde bulunur (Goswami and Das, 2000). Arseniğin kimyasal halleri beş genel sınıfta çevrelenmiştir.

- inorganik arsenik mineraller, en bilineni orpiment ve arsenopirit.
- inorganik arsenik ve arsenik asit (AsIII/AsV) artı üç ve beş değerlikli arsenikten oluşurlar.
- arsenik asitin alkilenmiş türleri.
- arsinler, (arsenik asit türlerinden indirgenmiş çok zehirli arsenik bileşikleridir).
- arsenoribosid, deniz organizmalarında bulunan zehirli olmayan organoarsenik sınıfıdır (Johnson and Aldstadt, 2002).

Bu bileşiklerin zehirliliği arsin> arsenit> arsenat> alkil arsenik asit bileşikleri ve metalik arsenik olarak sıralanmaktadır. (Goswami and Das, 2000). Doğal sulardaki arseniğin zehirliliği yalnızca derişimine değil, kimyasal formuna da bağlıdır. İnorganik formların oluşumu, organik formların oluşumuna göre üç değerlikliler beş değerliklilere göre daha zehirlidir (Capon and Capon, 2000). Yeraltı suları ve içme sularında kullanılan yüzey sularında bulunan en yaygın arsenik türü inorganik asit türleridir (Johnson and Aldstadt, 2002). Çizelge 2.2'de bazı önemli organik ve inorganik arsenik bileşikleri verilmektedir.

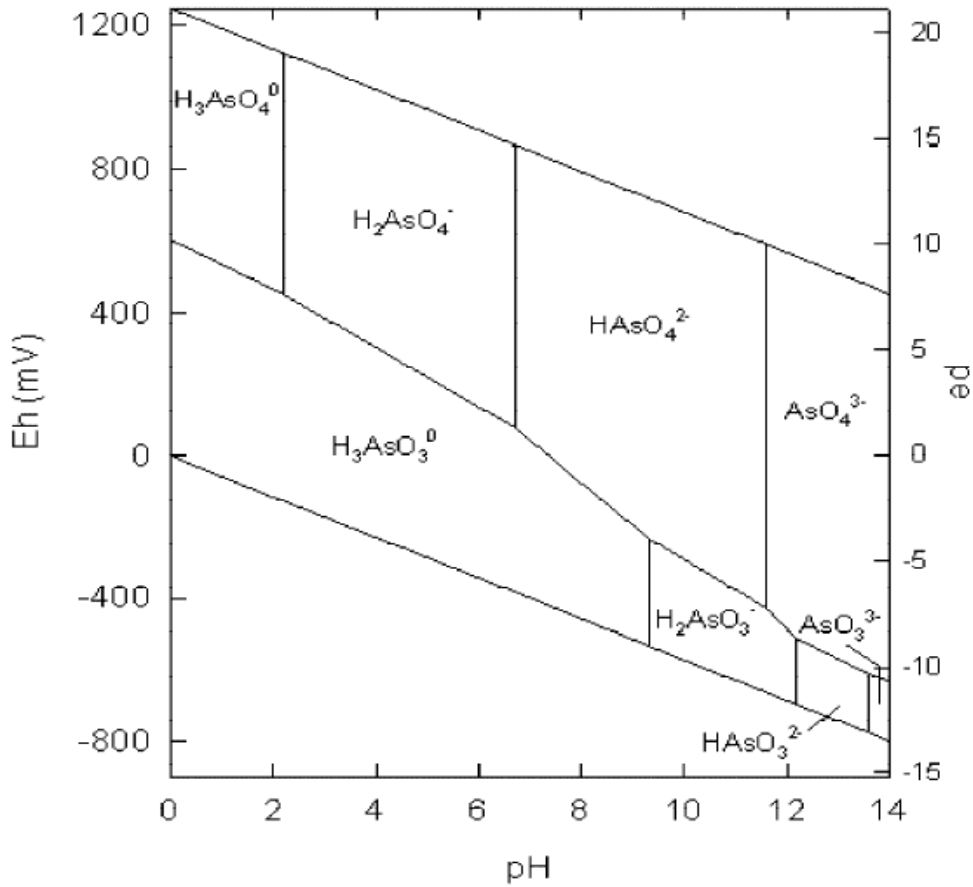
Çizelge 2.2. Bazı önemli organik ve inorganik arsenik bileşikleri

Analit	Kısaltma	Molekül Yapısı	pKa
Arsenit	As (III)	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{As} - \text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	9.23
Arsenat	As (V)	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{O} = \text{As} - \text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	2.25 6.77 11.60
Monometil Arsonik Asit	MMA	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} = \text{As} - \text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	3.6 8.2
Dimetil Arsinik asit	DMA	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} = \text{As} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1.3 6.2
Arseno Betain	AsB	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{As}^+ - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2.18
Arsenocholine	AsC	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{As}^+ - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-
Trimetil Arsin Oksit	TMAO	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{As}^+ - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	3.6
Tetrametil Arsonyum İyonu	TMA ^{s+}	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{As}^+ - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-

Arseniğin kimyası pek çok forma sahip olması nedeniyle karmaşıktır. Doğada, +5 (arsenat), +3 (arsenit), 0, ve -3 oksidasyon basamaklarında bulunur. -3 ve 0 değerlikli arsenik doğada nadiren bulunur (Bissen and Frimmel, 2003). Arsenik doğada kolay bir şekilde oksidasyon basamağı ve kimyasal formunu değiştirir.

Arseniğin değerliğini ve türünü suyun pH değeri, redoks potansiyeli, sülfür, demir ve kalsiyum gibi iyonların varlığı ve mikrobiyal aktivite etkilemektedir (EPA, 2002).

pH ve redoks potansiyeli, arsenik türünü kontrol eden en önemli parametrelerdir. Şekil 2.1'de inorganik arsenik için pH ve redoks potansiyeli grafiği görülmektedir. Yükseltgenme durumunda yani Eh pozitif iken arsenat baskın arsenik türüdür. İndirgenme durumunda ise baskın olan arsenik türü arsenittir. Bundan dolayı arsenit daha çok yer altı suyunda, arsenat ise yüzeysel sularda bulunur (Smedley and Kinniburgh, 2002).



Şekil 2.1. Arsenik için Eh-pH grafiği

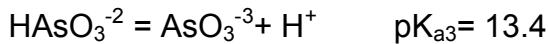
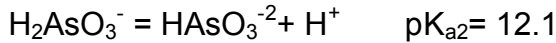
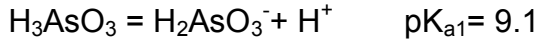
Arsenit sulu çözeltilerde dört formda bulunur: H_3AsO_3 , $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{-2}$, AsO_3^{-3} . Benzer şekilde arsenat da dört formda bulunur: H_3AsO_4 , $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{-2}$, AsO_4^{-3} (EPA, 2003).

Yeraltı sularının en çok bulunduğu pH aralığı olan 6-9 aralığında baskın olan arsenit türü (H_3AsO_3) nötral iken, baskın olan arsenat türleri -1 ($H_2AsO_4^-$) ve -2 ($HAsO_4^{-2}$) yüklüdür (EPA, 2003). Yükseltgenme durumunda, $H_2AsO_4^-$ düşük pH'larda (yaklaşık 6.9'dan daha düşük) baskın olan tür iken daha yüksek pH'larda $HAsO_4^{-2}$ baskın duruma gelmektedir. H_3AsO_4 son derece asidik ve AsO_4^{-3} ise son derece bazik şartlarda bulunmaktadır. İndirgenme durumunda ise; pH'ın 9.2'den daha düşük olduğu durumlarda yüksüz olan H_3AsO_3 baskın durumdadır (Smedley and Kinniburgh, 2002).

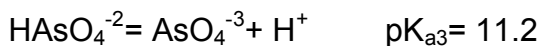
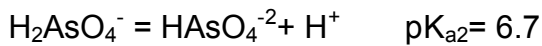
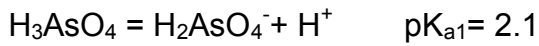
Arsenit ve arsenat türlerinin dağılımı pH'ın bir fonksiyonu olarak sırasıyla Şekil 2.2 ve 2.3'de gösterilmiştir.

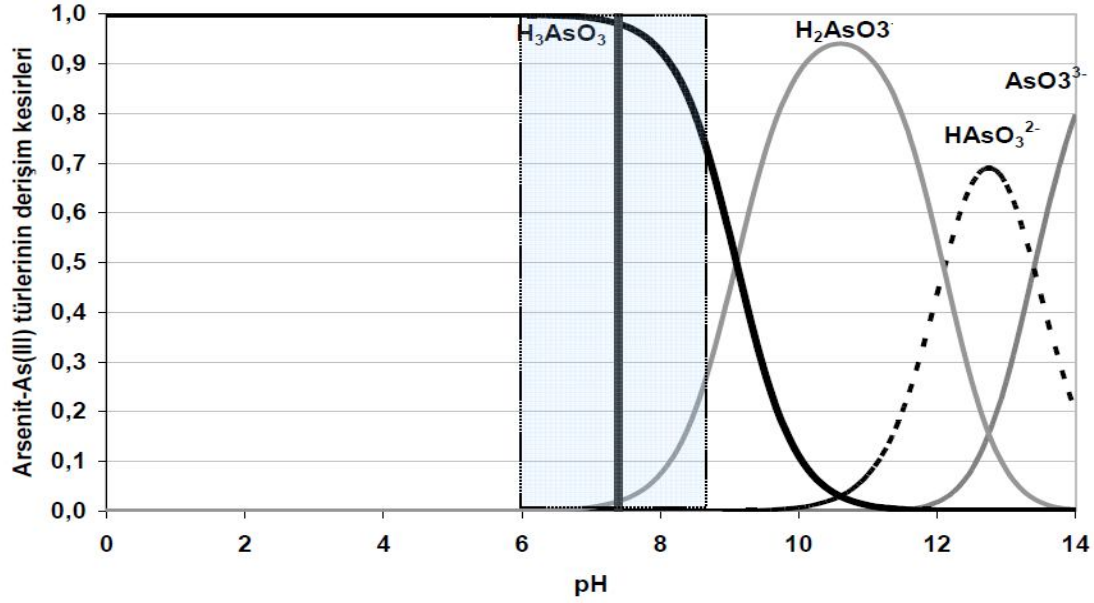
Arseniğin asitlik derecelerine ilişkin denklemleri ve asitlik sabitleri (pK_a) aşağıda verilmektedir (Mohan and Pittman, 2007).

Arsenit için;

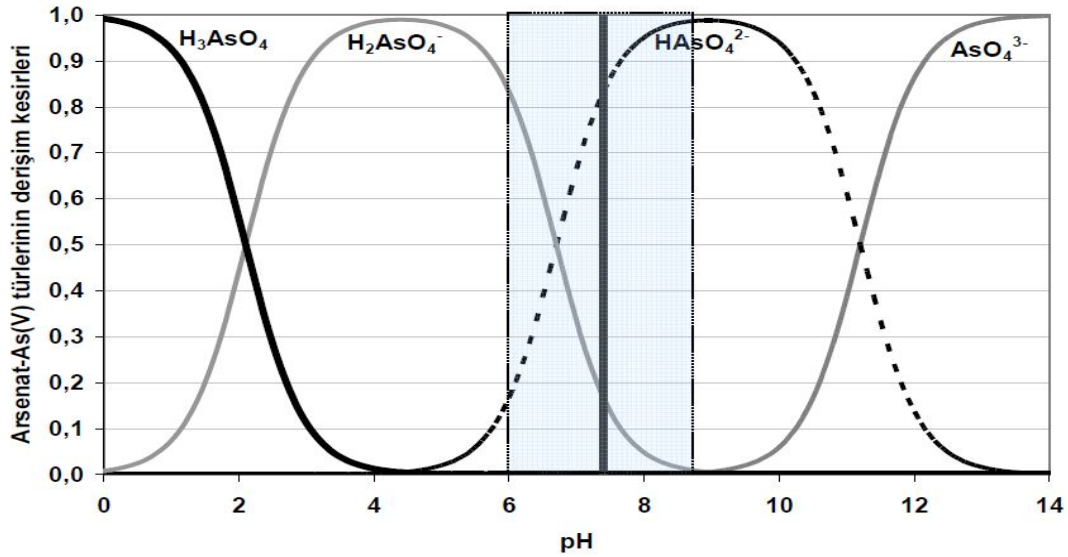


Arsenat için;





Şekil 2.2. Üç değerlikli arsenik türlerinin dağılım kesirleri



Şekil 2.3. Beş değerlikli arsenik türlerinin pH ile değişen bulunma kesirleri

Aynı pH değerine sahip suda bulunmalarına rağmen, arseniğin artı üç ve beş değerlikli türlerinin dağılımının anlamlı farklılığı, arsenik uzaklaştırma yönteminin seçiminde, türleştirmenin önemini ortaya koymaktadır (Gizli ve Demircioğlu, 2009).

Şekil 2.2 ve 2.3'te verilen grafikler yardımıyla, belirli bir pH değerinde, hangi türün baskın olduğu ya da hangi oranda olduğu kolaylıkla söylenebilmekte ise de, bu değerlendirme, ortamın yükseltgenme gerilimi düzeyi dikkate alınmadan kimi

zaman yanıtıcı olabilmektedir. Bu nedenle belirli çözelti derişimlerinde, belirli sıcaklıkta ve belirli yükseltgenme düzeyinde, hangi türlerin ne oranda buldukları, elektrokimyasal gerilimlerin hesaplanması ile bulunur. Aynı yaklaşımla, türlerin yükseltgenme ya da indirgenme sonucunda ortaya çıkan dağılımlarında elektrokimyasal denklemler yardımıyla bulunur (Gizli ve Demircioğlu, 2009).

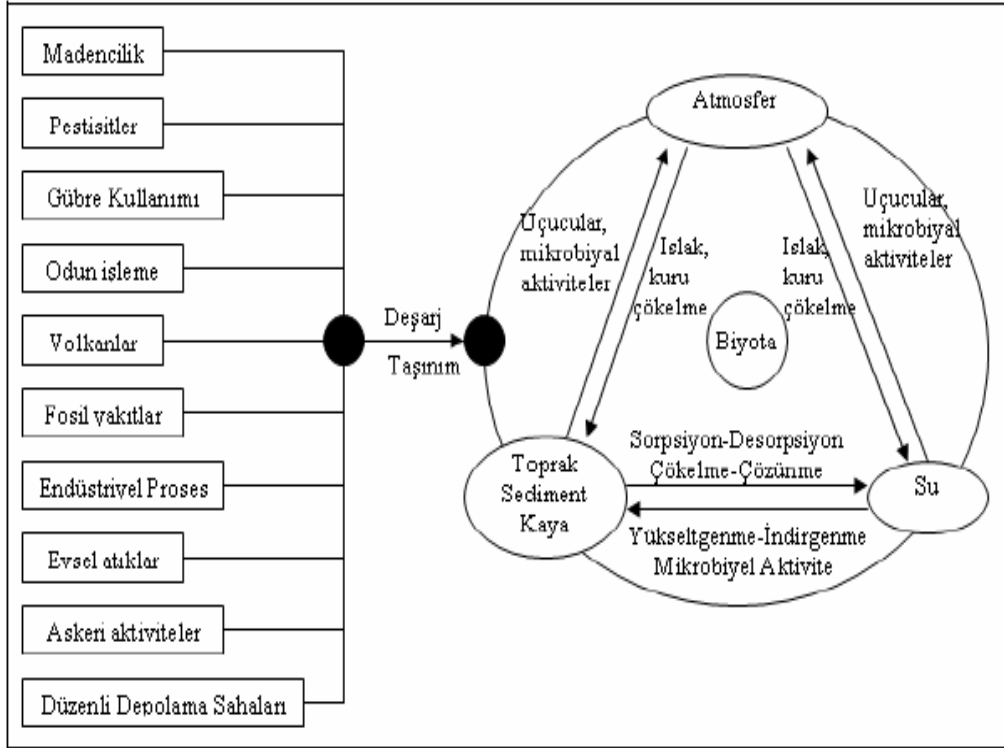
2.3 Arsenik Kaynakları

Yerkabuğunda en çok bulunan yirminci element olan arseniğın oluşumu, dağılımı ve nedeni üzerinde özellikle son yıllarda daha çok durulmaya başlanmıştır. Doğadaki oluşumu ve döngüsü Şekil 2.4'de verilen arsenik döngüsüne göre arsenik doğada hem doğal hem antropojenik kaynaklı olarak bulunabilmektedir (Başkan ve Pala, 2009).

2.3.1. Doğal kaynaklar

Arsenik toprakta, bazı kaya türlerinde ve özellikle kurşun ve bakır içeren mineral ve cevherlerde doğal olarak bulunur. Rüzgarın taşıdığı toz, yüzeysel akış ve yeraltına sızma sonucu havaya ve suya geçebilir (Chou and Rosa, 2003).

Yerkabuğunda bulunan arseniğın ortalama olarak kilogramda 6 mg olmak üzere toplam miktarının $4.01 \cdot 10^6$ kg olduğu tahmin edilmektedir. Deniz suyundaki arsenik konsantrasyonu 0.09-24 µg/L arasında değışmektedir. Yüzeysel sularda ise bu değer 0.15–0.45 µg/L arasındadır (Bissen and Frimmel, 2003). Arseniğın doğal kaynakları arasında kaplıcalar, ılıcalar, volkanik kayalar, çöküntü kayaları (organik/inorganik killer), başkalaşım kayaları, deniz suyu ve mineral çökeller yer alır. Ayrıca volkanik hareketler, kaya erozyonu ve orman yangınları da arseniğın doğal kaynakları arasındadır (EPA, 2003).



Şekil 2.4. Doğada arsenik döngüsü (Wang and Mulligan, 2006)

Doğal sularda arsenik oluşumu akiferin jeolojik, hidrojeolojik ve jeokimyasal özelliklerine bağlıdır. Doğada arseniğin en önemli kaynağı sülfür mineralleridir. Arsenik içeren en önemli mineraller arasında As_2S_3 (orpiment), AsS (realgar), $FeAsS$, $FeAs_2$, $NiAs$, $CoAsS$, $Cu_{12}As_4S$ ve Cu_3AsS_4 yer almaktadır (Matschullat, 2000; Bissen ve Frimmel, 2003). Sülfür mineralleri dışında arseniğin diğer bir önemli kaynağı ise arsenik içeren demir oksitlerdir (Sadiq and Alam, 2004).

2.3.2. Antropojenik kaynaklar

Arseniğin antropojenik kaynakları oldukça çeşitlidir. Arsenik içeren endüstriyel üretimler arasında ahşap, kereste koruma işlemleri, kozmetikler, boya işletmeleri, ilaç sanayi, herbisit sanayi, yarı iletken madde üretimi, dericilik, seramik, cam ve lastik üretimi, tıbbi kullanımlar, kağıt ve kağıt hamuru üretimi ve çimento işletmeleri bulunmaktadır. Ayrıca bakır, nikel, altın madenciliği ve cevher tasfiye etme işlemleri, zirai uygulamalar, fosil yakıtların kullanımı, düzenli depolama sahası sızıntı suları da arseniğin antropojenik kaynakları arasındadır (EPA, 2002).

Arsenik oluşumuna neden olan en önemli insan aktiviteleri arasında zararlı bitki ve

böcekleri yok eden zirai mücadelede kullanımı ve madencilik faaliyetleri gelmektedir (Mandal and Suzuki 2002; Moore, 2005). Arsenik içeren pestisitlerin kullanımı arseniğin noktasal olmayan antropojenik kaynakları arasında yer almaktadır. Dünyada en çok kullanılan arsenik içeren pestisitler arasında kurşun arsenat ($Pb_3(AsO_4)_2$), kalsiyum arsenat ($Ca_3(AsO_4)_2$), magnezyum arsenat ($Mg_3(AsO_4)_2$), çinko arsenat ($Zn_3(AsO_4)_2$) ve çinko arsenit ($Zn(AsO_2)_2$) yer almaktadır (Wang and Mulligan, 2006).

Arsenik trioksit (beyaz arsenik), sodyum arsenit ile birlikte mono-sodyum metanarsonat, di-sodyum metanarsonat gibi organik bileşikler, potasyum ve kurşun arsenit gibi alkali tuzları herbisit olarak sık kullanılır. Bu bileşikler, yabancı bitki tohum ve filiz öldürücü özelliklerinin yanında, pamuk ve meyve ağaçlarında defoliant olarak da kullanılırlar. Bakır asetoarsenit (Paris yeşili) ve kurşun arsenat kuvvetli insektisidlerdir.

Element halinde arseniğin kullanım alanı oldukça kısıtlıdır. Daha çok tüfek saçmalarına yuvarlak biçim vermek için kurşuna element halinde arsenik katılmaktadır. Ayrıca tunç kaplamacılığında, fişekçilikte ve bazı alaşımların yüksek sıcaklıklara direncini artırmakta arsenikten yararlanılır. As-72, As-74 ve As-76 gibi radyoaktif izotopları ise tıpta tanı yöntemlerinde kullanılır. Bunun yanında antik çağlardan beri zehir olarak kullanılmaktadır. (Yılmaz ve Ekici, 2005).

2.4. Sağlık Etkileri

Doğada doğal olarak da bulunabildiğinden dolayı arseniğe maruz kalmak insanlar açısından kaçınılmaz olmaktadır. Bu durum başlıca 3 şekilde gerçekleşebilir: havanın solunması, yiyecek ve su tüketimi ve dermal adsorpsiyon (Abernathy, 2001).

Arsenik toksik ve kanserojendir, ancak ne kadar alındığı (miktarı), nasıl alındığı (solunarak, yenerek veya içilerek, temas sonucu) ve maruz kalınma sıklığı sağlık etkilerini belirler (Lamm, 2001).

Arsenik içeren bileşiklerin toksisitesi, nötral, üç değerlikli veya 5 değerlikli olmalarına, organik veya inorganik formda bulunmalarına ve adsorpsiyon ve giderimlerini etkileyen fiziksel durumlarına bağlıdır. Genellikle inorganik arsenik

organik arsenikten daha toksiktir ve +3 değerlikli arsenit nötral ve +5 değerlikli arsenikten çok daha toksiktir (Zhang et al., 2007).

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. Vücut tarafından böbreklerde kolaylıkla giderilirler. Çözünebilen inorganik arsenik bileşikleri kuvvetli zehir olduklarından yüksek dozlarda emilimi, sindirim sistemi semptomlarına, kardiyovasküler ve sinir sistemi fonksiyonlarında bozukluklara ve sonuçta ölüme sebebiyet vermektedir. İçme suyundaki arseniğin uzun süreli etkileşimi sonucunda deri, akciğer ve böbrek kanserine yakalanma riski çok yüksek olup aynı zamanda deri görüntüsünün değişimi görülmektedir. İnorganik arsenik bileşikleri oral yolla 60 mg üzerinde vücuda alındığında ise insanlar için sonuç ölümdür (İkizoğlu, 2008).

2.5. Sularda Arsenik

Arseniğin çevreye başlıca yayılma ve taşınma yolu sulardır. Arseniğin su aracılığıyla ekolojik sistemde dağılımı, canlı yapılarda birikimine neden olmaktadır. Sulardaki arsenik miktarının çeşitliliği arazinin coğrafi yapısına, artezyen ve kuyu sularının derinliklerine ve kirlenici kaynaklarının durumuna bağlıdır. Ortalama 100-300 metre derinliğindeki artezyen sularındaki arsenik konsantrasyonu 0.35–1.14 mg/L arasında iken, yüzeysel kuyu sularında 0.00–0.30 mg/L olarak bulunmuştur. Arsenik bileşikleri sularda yüksek konsantrasyonlarda olsa dahi tat, koku ve görsel yolla tespit edilemezler (Öztürk, 2008).

Doğal sularda daha çok inorganik sınıftan arsenik bileşiklerine rastlanır. İnorganik arsenik, çeşitli koşullar altında -3, 0, +3 ve +5 gibi birçok yükseltgenme basamağına sahiptir. Buna rağmen sulu ortamda As metali (metalloid) oldukça nadir bulunur. İnorganik arseniğin sudaki kararlı türleri artı yüklü iyonlar olarak değil, oksijenli eksi yüklü anyonlar şeklinde bulunur (Mohan, 2007) Yeraltı suyunda daha çok arsenit, yüzeysel sularda ise arsenat bulunur (Smedley and Kinniburgh, 2002).

Genel olarak yer altı suları oksijenden arı veya sınırlı miktarda oksijen içermektedir. Oksijen bakımından kısıtlı olan yeraltı suları, karbon dioksit bakımından zengindir. Oksijensiz ortamda arsenik genel olarak (+3) formdadır. Küresel ısınma ile birlikte son zamanlarda suya olan talebin artması sonucunda kuyulardan çekilen su seviyesi sürekli olarak düşmektedir. Yani daha derinlerden yeraltı suyu çekilmektedir. Daha derinden ve daha fazla suyun çekilmesi, su kalitesinde olumsuzlukları da beraberinde getirmektedir. Bu durum, ana kaya akiferlerine oksijenin girmesine ve sudaki karbon dioksitin uzaklaşmasına yardım etmektedir. Böylece yeraltı suyundaki karbon dioksit uzaklaştığı için ortamın pH yükselmektedir. Yeraltı suyunun pH'nın yükselmesi, arsenik bileşiğinin suda çözünürlüğünü ve konsantrasyonunu artırmaktadır. Bu olaylar, arseniğin farklı reaksiyonlar ile serbest hale geçmesine ve suda çözünmesine neden olmaktadır (Öztürk, 2008).

Yeraltı suyu akiferinde en çok bulunan arsenik türlerinin asidik yeraltı sularında $H_2AsO_4^-$ olduğu, alkali yeraltı sularında ise $HAsO_4^{2-}$ olduğu bulunmuştur. H_3AsO_4 ve AsO_4^{3-} türlerinin konsantrasyonları ise oldukça düşük bulunmuştur (Sadiq and Alam ,2004).

2.6. İçme Sularındaki Arsenik İçin İzin Verilen Sınır Değerler

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. Çizelge 2.3'de çeşitli kuruluşlar tarafından belirlenen standartlar verilmiştir (Smith et al., 2002).

İçme ve kullanma sularında bulunmasına izin verilen maksimum arsenik değerlerinin yıllar önce belirlenmesine rağmen, yakın zaman içerisinde yapılan çalışmalardan elde edilen veriler bu değerlerin daha da aşağı çekilmesi gerekliliğini ortaya çıkarmıştır. Çünkü bu çalışmalar, düşük dozlarda uzun süre arseniğe maruz kalındığında kanser ve diğer arsenikle ilgili sağlık sorunlarının meydana gelebileceğini göstermektedir (Brown 2002; Smith et al., 2002).

Dünyada pek çok ülkede içme sularının arsenikle kirlenmesi ve bunun neden olduğu sağlık etkilerinin önüne geçilebilmesi amacıyla Amerika Çevre Koruma Ajansı tarafından içme sularında arsenik için kabul edilen maksimum kirletici seviyesi 0.05 mg/L'den 0.01 mg/L'ye düşürülmüştür (Lee et al., 2003). Dünya Sağlık Örgütü tarafından da bu değer 1999 yılında 0.01 mg/L'ye indirilmiştir. Bu gelişmelerin ardından ülkemizde de bu değer 2005 yılında yayımlanan ve 2008 yılında yürürlüğe giren İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik ile 0.01 mg/L'ye düşürülmüştür.

Çizelge 2.3. Arsenik için çeşitli kuruluşlar tarafından belirlenen standartlar

	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 Birliği (EC-1998)	Türkiye (TSE 266-1997)	Türkiye (İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik 17 Şubat 2005)
Arsenik	200	50	10	50	10	10	50	10
µg/L								
ppb								

Şu anda arsenik standardı için geçerli olan bilimsel düşünce; daha da düşük seviyelere indirilmesinin gerekli olmadığıdır. Bu düşüncenin 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 şu an için mümkün olmamasıdır. Örneğin 11 milyonluk bir kent için yaklaşık 800 milyon dolarlık bir yatırım ile içme suyu arıtımında arsenik düzeyi 5 µg/L'nin altına indirilebilmektedir (Brown, 2002; Campos, 2008).

2.7. Dünyada ve Ülkemizde Arsenik Sorunu

Arsenik insan sağlığına zarar veren bir element olduğu için sularda bulunması

bütün dünyada kaygı uyandıran bir konudur. ABD'nin batı bölgelerinde yeraltı ve yüzey sularındaki arsenik kirliliği 80–15.000 ppb ($\mu\text{g/L}$); Çin, Tibet, Moğolistan, Hindistan, Bangladeş, Kamboçya, Tayland, Tayvan, Arjantin ve Meksika gibi ülkelerde arsenik seviyesi 100–2000 $\mu\text{g/L}$ düzeyindedir. Bangladeş'te çok ciddi düzeyde arsenik zehirlenmesi vardır. Bu ülkede yaklaşık 57 milyon kişinin Dünya Sağlık Örgütü'nün arsenik için daha önceden belirlediği 50 $\mu\text{g/L}$ 'lik standart değerinin daha üzerinde arsenik içeren su içtikleri tahmin edilmektedir (İzsu, 2009).

Yeraltı sularının içme suyu kaynağı olarak kullanıldığı Macaristan, Romanya, Slovakya gibi Doğu Avrupa ülkelerinde içme suyundaki arsenik düzeyinin Avrupa Birliği'nin kabul ettiği içme suyu standartlarının üzerinde olduğu belirtilmektedir. AB'ye yeni katılan bu ülkelerde sulardan arsenik giderimi için yeni standartları karşılayacak düşük maliyetli alternatif teknolojilere gereksinim duyulmaktadır (İzsu, 2009).

Ülkemizde de son yıllarda, özellikle batı bölgelerde belirlenen maksimum arsenik seviyesinden daha yüksek miktarda arsenik içeren içme suyu kaynakları belirlenmiştir. Birleşmiş Milletler Kalkınma Programı tarafından hazırlanan “İnsani Gelişme Raporu 2006 Kıtılığın Eşiğinde: Güç, Yoksulluk ve Küresel Su Krizi” adlı raporda da Türkiye arsenik kirlenmesi olasılığı bulunan ülkeler arasında gösterilmiştir (Başkan ve Pala, 2008).

Türkiye'de maksimum kirletici seviyesinden daha yüksek konsantrasyonda arsenik içeren bazı su kaynakları ve buralarda ölçülen arsenik konsantrasyonları Çizelge 2.4'de gösterilmiştir (Başkan ve Pala, 2008).

2007 yılında Ankara'da yaşanan kuraklık, barajların boşalmasına neden olurken yeni bir içme suyu kaynağına ihtiyaç duyulmuştur. İşte bu noktada Kızılırmak (Kesikköprü) projesi gündeme gelmiştir. Kızılırmak Projesi hızlıca hazırlanmış ve Ankara'nın içmesuyu ihtiyacının bir kısmı Kızılırmak'tan temin edilmiştir. Kızılırmak suyu İvedik Arıtma Tesisinde arıtıldıktan sonra içmesuyu şebeke sistemine verilmektedir. Kızılırmak suyundaki arsenik değerinin yönetmeliklerin belirlediği değerlerin üzerinde olduğu çeşitli çalışmalar sonucu belirlenmiştir. Ancak arsenik değerini, Ankara İvedik Arıtma Tesislerinde varolan koagülasyon-flokulasyon yöntemi ile düşürmek mümkün olmaktadır (ÇMO, 2009).

Çizelge 2.4. Türkiyede ölçülen arsenik konsantrasyonları (Başkan ve Pala, 2008).

Yerleşim Bölgesi	Arsenik Konsantrasyonu, µg/L
Emet-Kütahya İçmesuyu Kaynağı	448
Hisarcık-Kütahya	
Çeşme Suyu	380
Kuyu Suyu	50
Yüzeysel Su	510
İğdeköy-Emet-Kütahya	
Yüzeysel Su	10-20
Yer altı Suyu	10-7754
Bursa İçmesuyu Kaynağı	0.051-21.423
Bigadiç-BalıkesirYeraltı Suyu	30-900
Eşme-Uşak Yer altı Suyu	50

2008 yılında İzmir'in içme suyunda da bir arsenik sorunu yaşanmıştır. İzmir'in su kaynaklarının çoğunluğunu oluşturan Göksu'da 59 µg/L, Sarıkız'da 32 µg/L, Menemen'de 10 µg/L ve Halkapınar'da ise 13 µg/L arsenik konsantrasyonu ölçülmüştür. Arsenik oranının yönetmeliklerin belirlediği rakamların üzerinde çıkması sonucu 29 kuyu kapatılmıştır (Başkan ve Pala, 2008). İçme sularında sınır değerlerin üzerinde arsenik değerinin görülmesinin nedeni ise son yılların kurak geçmesi, yer altı su seviyesinin düşmesine bağlı olarak jeolojik formasyona bağlı oluşumlar ve çevresel faktörlerdir. Arsenik sorununun özellikle Gediz Havzasında bulunan yeraltı su kaynaklarında yaşanmış olması Gediz Nehri kirliliğinin ne kadar ciddi boyutlara ulaştığının en net göstergesidir. Nehrin kirliliği havzada bulunan kuyuları tehdit eder durumdadır (ÇMO, 2009). İzmir'de acil bir önlem olarak da sözü geçen kuyulardan gelen su Tahtalı İçme Suyu Arıtma Sisteminden çıkan su ile birleştirilerek arsenik konsantrasyonu seyreltilmekte ve bu şekilde Karşıyaka ve Bornova ilçelerine verilmektedir (Başkan ve Pala, 2008).

Ayrıca Hisarcık bölgesinde de kabul edilebilir limitlerin üzerinde arsenik ölçülmüştür (Çöl ve Çöl 2004; Çolak v.d., 2003). Bundan başka Bursa ve çevresinde, Balıkesir ve Uşak'ta da yüksek miktarda arsenik belirlenmiştir (Erdol ve Ceylan, 1997; Gemici vd., 2008; Çamtepe, 2006).

2.8. Arsenik Giderme Yöntemleri

İçme ve yeraltısularından arsenik giderimi için geliştirilmiş birçok teknoloji mevcuttur. Bu teknolojiler günümüzde ev tipinden, klasik arıtma tesisi ölçeğinde

birçok ülkede etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Arseniğin içme ve yeraltısularında giderimi fizikokimyasal ve aynı zamanda biyolojik teknikler vasıtasıyla gerçekleştirilmektedir. Bu tekniklerin bir kısmı suyun yüzeyde arıtılmasını bir kısmı ise yeraltı suyunun yerinde ıslahını kapsamaktadır. Yaygın olarak uygulanan arıtma teknolojileri;

- Koagülasyon, flokülasyon ve çökeltme
- Membran filtrasyon
- Adsorpsiyon
- İyon değiştirme

dir. Bu teknikler klasik arıtma tesisi ölçeğinde yaygın uygulandığı gibi daha küçük ölçeklerde de (ev tipi gibi) başarıyla uygulanmaktadır. Arsenikli yeraltısularının yeraltında arıtılmasında kullanılan teknikler ise;

- Geçirimli reaktif bariyerler
- Elektrokinetik arıtma
- Biyolojik arıtma

dır. Bu teknolojilerden geçirimli reaktif bariyer haricinde olanlar yeni ve gelişmekte olan teknolojilerdir (Yolcubal, 2009).

Genellikle içme suları bulanıklığın giderilmesi ve mikroorganizmaların yok edilmesi için arıtılır. Arıtma prosesleri; koagülasyon, flokülasyon, sedimentasyon, filtrasyon ve dezenfeksiyon basamaklarından birkaçını içerir. Bu geleneksel içme suyu arıtma işlemleri ile suda çözünmüş pek çok kimyasal da belirli oranlarda uzaklaştırılır. Özellikle arsenik giderimi amaçlandığı zaman debiye ve uygulama yerine göre seçilebilecek farklı prosesler uygulanır (İkizoğlu, 2008).

Koagülasyon-flokülasyon, 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 (İkizoğlu, 2008). Bu yöntemlerden geçirimli reaktif bariyerler, elektrokinetik arıtma, bitkilerle arıtma ve biyolojik arıtma çeşitli uygulama zorlukları ve diğer yöntemlere göre çok daha düşük verim elde edilmesi nedeniyle genellikle fazla kullanım alanına sahip olmayan yöntemlerdir (Johnston, et al., 2001).

Sulardan arsenik giderimi için seçilen ve en uygun teknolojiler (Best Available Technologies) Çizelge 2.5’de verilmiştir (Öztürk, 2008).

Çizelge 2.5. İçme veya kullanma sularında arsenik arıtımı yöntemleri

Arıtma Metodu	Verimlilik (%)
Sorpsiyon Arıtma Prosesleri	
İyon Değişirme	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 ile	>90
Demir 3 Klorürle	95
Geliştirilmiş Kireçle Sertlik Giderme	90
Oksidasyon-Filtrasyon-Yeşil Kum	50-90

Arsenik giderimi için dünyanın çeşitli bölgelerinde kullanılan farklı arıtma tesislerine ait akım şemaları Şekil 2.5’de verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi sudaki arsenik konsantrasyonu farklı arıtma yöntemleri ile 10 µg/L’nin altına düşürülebilmektedir (EPA, 2002; Sancha, 2006).

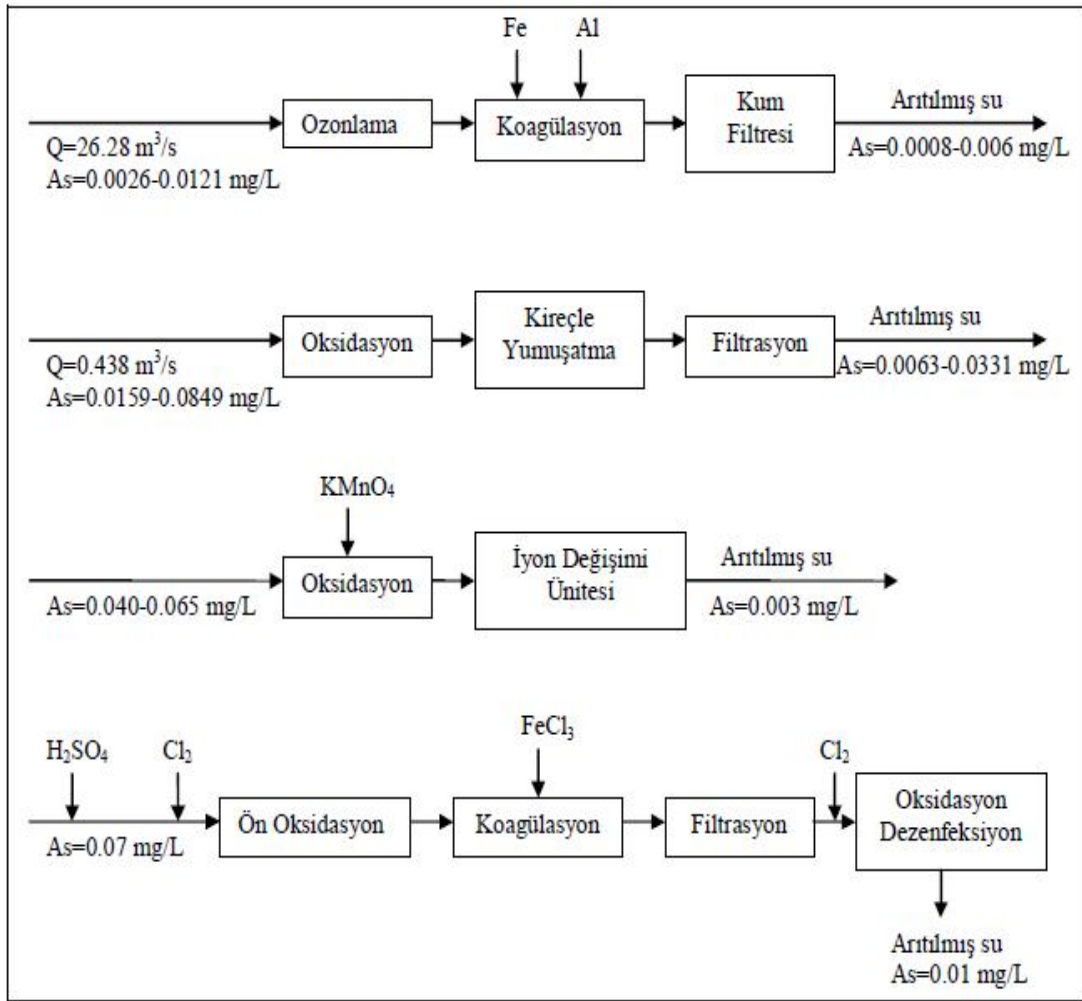
pH değeri 2.2’nin üzerinde olan sularda As(V) negatif yüklü olduğu için, pozitif yüklü metal hidroksitleri elektrostatik olarak çeker ve sudan nispeten daha kolay bir şekilde giderilir (Johnston, et al., 2001). pH değeri yaklaşık 9’a kadar As(III) yüksüz olduğundan dolayı As(V)’e göre daha az bir verimle giderilebilir. Bu nedenle daha iyi bir arıtım için arsenitin arsenata oksidasyonunu sağlayan bir ön arıtma prosesi kullanılır (Fujimoto, 2001). Bu yöntem potasyum permanganat,

sodyum hipoklorit ve hidrojen peroksit gibi kimyasal madde ilavesi veya ozonlama ve foto oksidasyon olabilir (EPA, 2002).

Aşağıdaki bölümlerde tüm arsenik giderim prosesleri açıklanmaktadır:

2.8.1.Oksidasyon

Yer altı sularında mevcut +3 değerlikli arsenitin, +5 değerlikli arsenata yükseltgenmesi bazı süreçlerde arsenat giderimi daha kolay olduğu için uygulanır. Oksidasyon; klor, klor dioksit, ozon veya potasyum permanganat gibi yükseltgenlerin kullanımı ile gerçekleştirilir. Kullanılan kimyasalların veya yan ürünlerinin toksik etkileri nedeni ile hava kullanılarak katalitik oksidasyon yöntemlerinin uygulanması ise üzerinde çok çalışılan konudur (İkizoğlu, 2008).



Şekil 2.5. Dünyanın çeşitli bölgelerinde uygulanan arsenik arıtımı için örnek akım şemaları

2.8.2. Koagülasyon/çöktürme (Coagulation/precipitation)

İçme sularından arsenik giderimi için en çok kullanılan yöntem koagülasyon ve flokülasyon yöntemidir (Song et al., 2006; Sancha, 2006). Koagülasyon/Filtrasyon alum, demir klorür veya demir sülfatın koagülant olarak kullanıldığı çökeltme proseslerinden biridir. Koagülasyon ile askıda veya çözünmüş bileşiklerin giderimi iki aşamalı bir prosestir. İlk aşama fiziksel/kimyasal özelliklerinin değiştirilmesi ile sudaki bileşiklerin stabilitesinin (kararlılığının) bozulmasına dayanır. Böylece ilk aşama olan koagülasyon filtrasyon ile giderilmesiyle sonuçlanır. Giderim çoğunlukla arseniğin başlangıç konsantrasyonuna, koagülant dozajına, pH değeri ve arsenik türlerinin değerliğine bağlıdır (EPA 1999). Alum ile As(V)'in koagülasyonu çalışılmış ve As(III)'ün giderilmesinde As(III)'ün As(V)'e dönüştürülmesi için ön klorlamaya ihtiyaç duyulduğu görülmüştür (Gregor, 2001). Diğer çökeltim metotları kireçle yumuşatmadır (EPA, 1999). En yaygın ve ekonomik yöntem olan kireçle yumuşatma işleminde suyun pH değeri sönmüş kireçle 10.5 üzerine getirildiğinde arsenat % 95 oranında çöktürme ile uzaklaştırılabilir. Sakıncalı yanı toksik çamur üretmesi ve pH değerinin tekrar ayarlanması gereğidir. Bu yöntemle arsenit giderimi olmaz. Pıhtılaştırma amacı ile demir (+2 ve +3) tuzları sık kullanılır. Bu tuzlarla da arsenit giderimi düşük olduğundan ön oksidasyon uygulanmalıdır. Fakat alüminyum tuzları kullanıldığında % 90 arsenat giderimi sağlanırken % 50 arsenit giderimi de sağlanmaktadır. Pıhtılaştırmanın ardından çöktürme veya filtrasyon uygulanır. Ancak oluşan toksik çamurun bertarafı gerekir (İkizoğlu, 2008).

2.8.3. İyon değiştirme

İyon değiştirme, sudaki bir iyon için katı fazdaki bir iyonun değiştirilmesini kapsayan bir prosestir (EPA, 1999). İyon değiştirme için kullanılan ortam sentetik organik, anorganik ya da doğal polimerik malzemelerden yapılan bir reçinedir. Dört tür iyon değiştirme reçinesi kullanılmaktadır (Yolcubal, 2009). Kuvvetli asit, zayıf asit, kuvvetli baz ve zayıf baz (Öztürk, 2009). Kuvvetli ve zayıf asit reçineleri katyonları yer değiştirirken kuvvetli ve zayıf baz reçineleri anyonları değiştirir. Çözünmüş arsenik türlerinin genelde anyonik olmasından dolayı, kuvvetli baz reçineler arsenik

arıtımında yaygın olarak tercih edilmektedir (Yolcubal, 2009). Çeşitli kuvvetli baz esaslı iyon değiştirici reçineler, piyasada kolayca temin edilebilmekte ve sudan arsenatı gidermek için etkili olarak kullanılmaktadır. Giderme sonucu arsenik konsantrasyonu 1 µg/L arsenik'in altına indirebilmektedir. Eğer su ortamında arsenik arsenit halinde ise öncelikle arsenata okside edilmesi gereklidir (Öztürk, 2009).

İyon değiştirme teknolojisinin performansı arseniğin oksidasyon hali, suda aynı yüzeylere tutunmak için rekabet eden iyonların mevcudiyeti, tortu oluşumu, trivalent demir iyonun suda varlığı ve pH gibi bir dizi faktöre bağlıdır. Örneğin, As(III) genellikle iyon değiştirme ile sudan uzaklaştırılmaz. Suda trivalent demir iyonun bulunması durumunda, arseniğin demir ile reaksiyonu neticesinde iyon değiştirme teknolojisi ile uzaklaştırılmayan kompleksler oluşabilir. Eğer sistem Yüksek miktarda bu maddeleri ihtiva ediyorsa bir ön arıtma gerekebilir (Eroğlu, 2008).

İyon değiştirici reçine arsenat bertarafında belli doygunluğa, yani arsenik giderimi düşmeye başladığı zaman rejenere edilmelidir. Rejenere işlemi dört kademede olur. Bunlar, 1. Geri yıkama, 2. Klorür içeren tuzlu su veya kostik soda ile çalkalama ve yıkama, 3. Yavaşça su ile yıkama, 4. Hızlı olarak su ile yıkama kademelerinden oluşmaktadır (Öztürk, 2009). Rejenerasyon prosesinde oluşan sıvı atıklar geri yıkama suyu, rejenerasyon suyu (tuzlu su) ve yıkama suyunun birleşimini kapsar (Yolcubal, 2009).

2.8.4. Membran filtrasyon

Membran, bir çözültideki bazı bileşenlerin geçişine izin vermeyen ve diğerlerinin geçişini bloke eden seçici bir bariyerdir. Membran prosesleri bir yürütücü kuvvete ihtiyaç duyar ve sık sık uygulanan güce göre sınıflandırılır. Genel olarak basınç, konsantrasyon, elektriksel potansiyel ve sıcaklık bileşiklerin membrana taşınımında kullanılmaktadır. Bu metotlar arasında, basınç uygulanan membran prosesleri sık sık arsenat giderimi için kullanılır. Basınç uygulanan membran prosesleri ayrıca gözenek boyutuna bağlı olarak dört kategoride sınıflandırılır; mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF), ve ters ozmoz (RO) (EPA, 1999). Membranın gözenek boyutu uygulanan basınca bağlıdır. Diğerlerine göre küçük gözenek boyutuna ve yüksek basınç uygulamasına sahip

nanofiltrasyon ve ters ozmoz öncelikle kimyasal difüzyon yoluyla bileşenleri giderir. Aksine, mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyonda nispeten daha düşük basınç uygulanır ve giderim fiziksel eleme yoluyla sağlanır. Ancak membran filtrasyonun başlıca eksikliği diğer methodlar içinde yatırım ve işletme maliyetlerinin yüksek olmasıdır. (Choong, et al. 2007).

2.8.5. Adsorpsiyon (Yüzeye tutunma)

Granüler demir oksit, demir iyonları kaplı kum veya zeolit, aktif alumina gibi malzemelerin kullanıldığı adsorbsiyon yöntemi arsenik giderimi için yeni süreçler olarak uygulanmaktadır (İkizoğlu, 2008).

Adsorpsiyon teknolojileri, çöktürme/beraber çöktürme arıtma teknolojilerine oranla büyük ölçekli klasik arıtma tesislerinde daha az kullanılmaktadır. Özellikle ev tipi ve daha küçük nüfuslu yerleşimler için kullanılan arıtma teknolojilerinde, adsorpsiyon arıtma prosesinden sıkça yararlanılmaktadır (Yolcubal, 2009).

Adsorpsiyon arıtma teknolojisinde adsorbant kolon içerisine yerleştirilir. Arsenik içeren su kolondan geçerken kirletici adsorbant yüzeyine fiziksel ve aynı zamanda kimyasal kuvvetler yardımıyla tutunur ve böylelikle sudan arsenik giderimi sağlanır. Granüler demir oksit, demir iyonları kaplı kum veya zeolit, aktif alumina gibi malzemelerin kullanıldığı adsorbsiyon yöntemi ile arsenik giderimi sağlanmaktadır (Yolcubal, 2009).

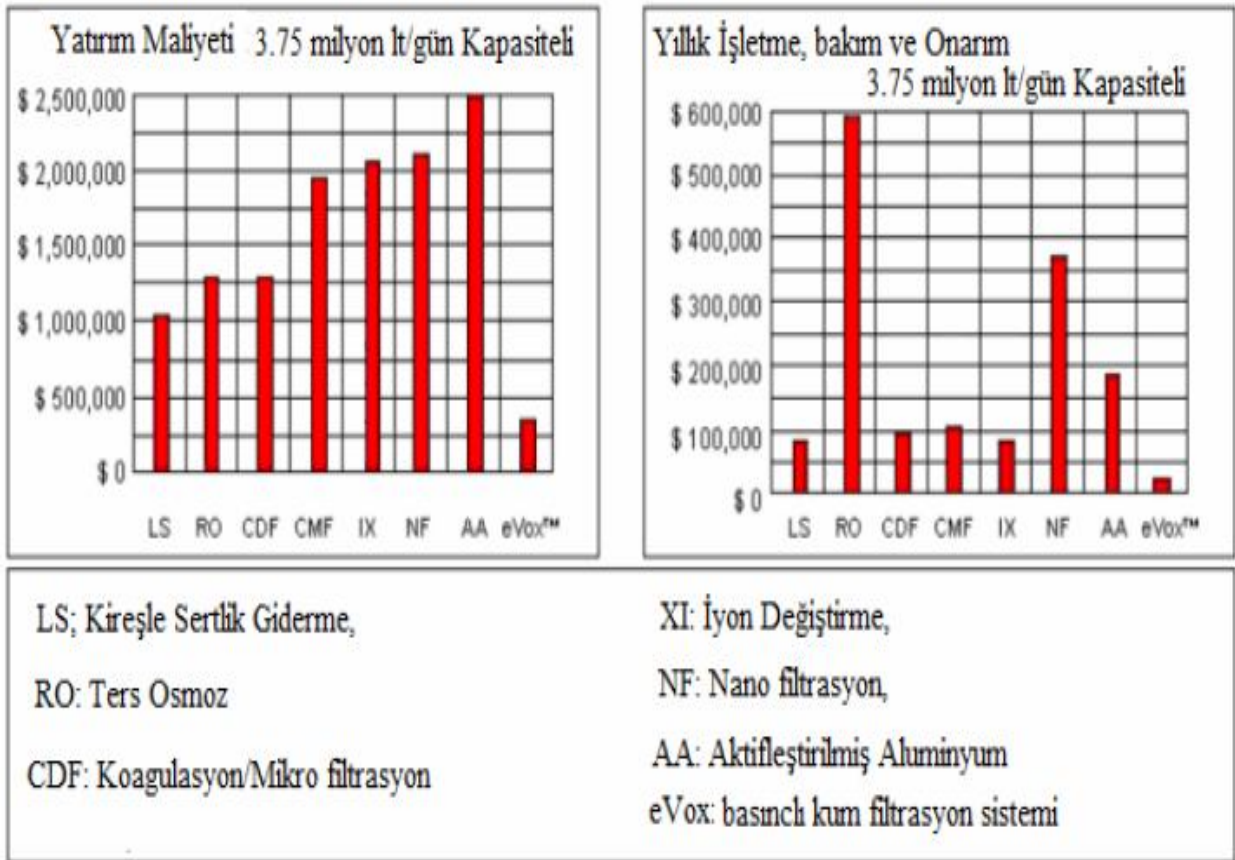
Adsorpsiyon arıtma sistemlerinin çalıştırılması oldukça kolaydır. Kimyasal eklemesi gerektirmeyen bu arıtma teknolojisinde, tek ya da bir seri adsorbant filtresi kullanılmaktadır. Adsorpsiyon arıtma sürecinin performansı arıtılacak suyun pH'ına, arseniğin türüne, akış oranına, katı sıvı oranına, sıcaklığa, kontak süresine ve tortu oluşumuna bağlıdır. Adsorpsiyon teknolojileri arsenatı uzaklaştırmada arsenite göre daha etkilidirler. Günümüzde demir bazlı adsorbantlarda arsenik arıtma prosesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Ahmed, 2009).

Adsorpsiyon arıtma sistemlerine yapılacak modifikasyonlar ile arıtılmış sudaki arsenik konsantrasyonu 10 µg/L nin altına düşürülebilir. Bu değişiklikler, farklı bir adsorbant ortam kullanımı, ek olarak adsorbant kullanımı, Adsorbant'ın sık değişimi ya da rejenerasyonu, arıtılan suyun akım oranının azaltılması ve

membran filtrasyonu gibi ilave bir arıtma teknolojisinin arıtma aşamasına eklenmesidir (Yolcubal, 2009).

2.9. Arsenik Giderme Maliyeti

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 Şekil 2.6'da verilmiştir. eVox arıtma metodu dikkate alınmazsa arseniği gidermek için yatırım maliyeti bakımından en uygun ve ekonomik arıtmanın kireç, ters osmoz ve koagülasyon/mikrofiltrasyon metotları olduğu görülmektedir. Bunlardan ters osmoz metodunun işletme maliyeti ise çok yüksektir. Bu tür tesislerin seçiminde yatırım maliyeti yanında işletme maliyeti de göz önüne alınmalıdır (Öztürk, 2009).

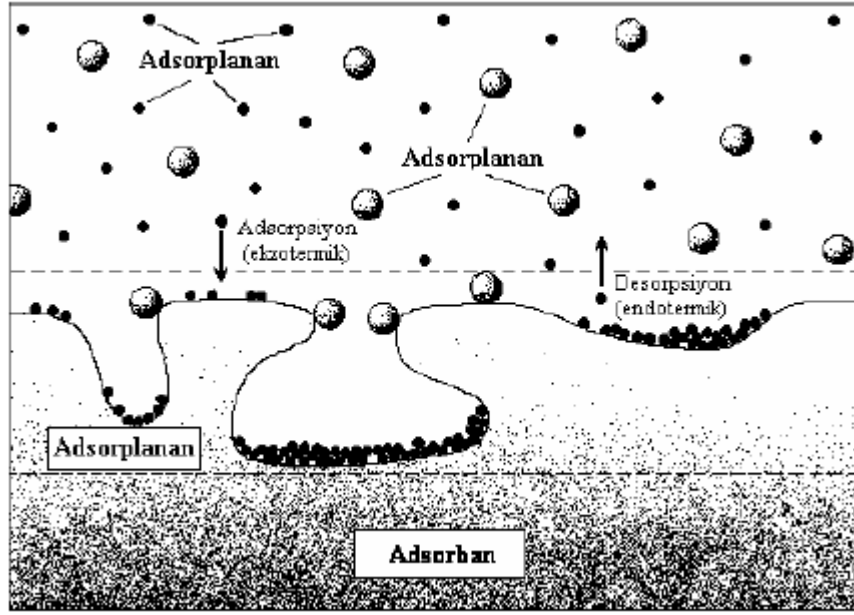


Şekil 2.6. Çeşitli metotlarla arsenik giderme için yatırım ve işletme maliyetleri (Öztürk, 2009).

2.10. Adsorpsiyon Kinetiği

2.10.1 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon akışkan fazda çözülmüş haldeki belirli bileşenlerin bir katı yüzeyine tutunmasına dayanan ve faz yüzeyinde görülen yüze tutunma olayıdır. Tutunan taneciklerin yüzeyden tekrar ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorblayıcı madde (absorban), katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorblanan madde (adsorbant) adı verilir (Sarıkaya, 2000). Şekil 2.7'de adsorpsiyonun şematik şekli verilmektedir.



Şekil 2.7. Adsorpsiyon tanımında kullanılan terimlerin şematik olarak gösterimi (Özkan, 2005)

2.10.2. Adsorpsiyonun oluşum mekanizması

Adsorpsiyon, katı yüzeyi ile çözücünde çözülmüş gaz ya da çözünen maddenin teması ile gerçekleşmektedir. Katı yüzeyinde bulunan bir atom veya molekül dengelenmemiş kuvvetlerin etkisi altında bulunmaktadır. Molekülü içe çeken kuvvet dışa çeken kuvvetten daha büyük olmaktadır. Bu nedenle molekülü aşağı doğru çeken kuvvet yüzeyi küçültme eğilimi göstermektedir. Çözücünde çözülmüş veya gaz halindeki moleküller katı yüzeyindeki atomların doyurulmamış kuvvetleri tarafından katı yüzeyine doğru çekilmektedir ve böylece dengelenmemiş yüzey kuvvetleri gaz veya çözülmüş moleküller tarafından dengelenmektedir. Yani katı maddenin yüzey gerilimi gaz moleküllerinin adsorpsiyonu ile küçültülmüş

olmaktadır. Bu olay sistemin yüzey enerjisini azaltmaktadır. Yüzey enerjisini azaltma kendiliğinden gerçekleşen bir olaydır. Adsorpsiyon olayı ile sistemin serbest enerjisinde bir azalma olmaktadır. Dolayısıyla adsorpsiyon kendiliğinden olan bir olaydır (Özer, 2004).

2.10.3. Adsorpsiyon türleri

2.10.3.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda adsorblanan madde ile adsorblayıcı arasındaki bağı Van der Waals kuvvetleri sağlar. Bu kuvvetler uzun mesafede etkili olmakla beraber zayıftırlar. Bu nedenle adsorpsiyonla adsorbent yüzeyine bağlanan molekül veya iyonun yapısı değişmez ve bağlandığı yüzeyde nispeten hareketlidir. Adsorpsiyon dengesi geri dönüşümlü olup, enerji ihtiyacı azdır. Proses sırasında açığa çıkan enerji 2-5 kcal/mol'dür. Burada bir aktivasyon enerjisi mevcut değildir, ancak elektrostatik kuvvetler aracılık ederler. Bu tip adsorpsiyonlarda, adsorblanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında olabilir.

Adsorpsiyon miktarı, sıcaklığın artması veya adsorbe edilen bileşiğin kritik sıcaklığının biraz yukarısına çıkıldığı takdirde hızla azalır. Fiziksel adsorpsiyon tersinir olduğundan konsantrasyonun düşmesi halinde adsorbe olan molekül yüzeyden ayrılır (Babuşcu, 2007).

2.10.3.2. Kimyasal adsorpsiyon

Adsorplanan madde ve katı yüzey arasında kimyasal bağ oluşumu sonucu görülen adsorpsiyon tipidir. Kimyasal adsorpsiyon işlemleri, yüksek enerjili adsorpsiyon işlemleridir. Çünkü çözünen, adsorbent üzerindeki aktif merkezlerle kuvvetli bağlar oluşturur. Adsorbent ve çözünen arasındaki bağ kimyasal tepkimelerde olduğu gibi, sıcaklık artışıyla daha da kuvvetlenir. Kimyasal adsorpsiyon genelde tersinmez bir olaydır (Akın, 2006).

2.10.3.3. İyonik adsorpsiyon

Yüzeydeki yüklü bölgelere, çözeltideki iyonik karakterli adsorplananların elektrostatik kuvvetler ile çekilmesi sonucu iyonik adsorpsiyon oluşur. Pek çok

farklı özelliklerine rağmen çoğu durumda fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon arasında kesin bir ayırım yapılamaz (Göde, 2008).

Çevre mühendisliğinde kimyasal adsorpsiyon çok az kullanılırken, fiziksel adsorpsiyon oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Aynı deyimle anılan fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon nitelik bakımından birbirinden çok farklıdır. Fiziksel adsorpsiyon adsorbanın tüm yüzeyinde meydana gelirken kimyasal adsorpsiyon, adsorbanın adsorbata karşı afiniteye sahip olan bazı aktif bölgelerinde meydana gelir. Fiziksel adsorpsiyonda adsorbat aktif yüzeye moleküller arası çekimlerle bağlanırken kimyasal adsorpsiyonda adsorbat aktif yüzeye kimyasal bağlarla bağlanır. Fiziksel adsorpsiyon genel şartlarda doğada yaygın bir şekilde meydana gelirken, kimyasal adsorpsiyon daha özel şartlarda sınırlı bir şekilde meydana gelir (Özdemir, 1997).

2.10.4. Adsorpsiyon prosesini etkileyen faktörler

Adsorpsiyon olayı incelenirken, adsorplanan türlerin cinsi ve adsorpsiyon dereceleri, kullanılan adsorbanın türü ve hazırlanması, kullanılan yöntem ve etkin adsorpsiyon mekanizmasının tahmin edilmesi, adsorplanan iyon ve moleküllerin tür ve miktarının kıyaslanması ve sonuçların yorumlanmasında çeşitli güçlükler ve belirsizliklerle karşılaşmaktadır. Adsorpsiyon olayından mümkün olan en yüksek faydanın elde edilmesi ve elde edilen sonuçlarla yorumların tekrar elde edilebilir olması için adsorpsiyona etki eden faktörlerin ve kullanılacak en uygun koşulların belirlenmesi gerekmektedir. Adsorpsiyon prosesini etkileyen bu faktörler aşağıda özetlenmiştir:

2.10.4.1. Adsorbanın Özellikleri

a) Adsorbanın yüzey alanı: Adsorpsiyon bir yüzey olayıdır. Bu nedenle maksimum adsorpsiyon miktarı spesifik yüzey alanı ile doğru orantılıdır (Yılmaz, 2007). Yani adsorbanın yüzey alanı genişledikçe adsorplanan miktar artmaktadır (Kumar et al.,2004). Spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyonda kullanılabilir kısmı olarak tanımlanır. Bu nedenle belirli ağırlıktaki katı adsorbanın sağlayacağı adsorpsiyon miktarı, katının daha küçük parçalara ayrılmış ve gözenekli hali için daha büyüktür (Yılmaz, 2007)

b) Adsorbanın tane boyutu: Bir adsorbanın büyüklüğü, adsorpsiyon hızını etkilemektedir. Yani adsorpsiyon hızı, partikül boyutu azaldıkça artmaktadır (Keskinler vd., 1994).

c) Gözenek yapısı ve boyutu: Çözelti içerisindeki adsorbant molekülleri için, adsorban yüzeyindeki gözeneklerin, adsorpsiyon yüzey alanının büyüklüğü, maksimum adsorpsiyon miktarı ile doğru orantılı olmaktadır. Granüler aktif karbon oldukça yüksek hacimde mikro gözeneklere sahip olup (gözenek çapı < 2 nm) küçük moleküller için oldukça geniş bir yüzey alanı ve yüksek bir adsorpsiyon kapasitesi yaratır iken, yüksek hacimde orta boyutta ($2 < d < 50$ nm) ve makro gözeneklere ($d > 50$ nm) sahip olması da büyük moleküller için gerekli yüzey alanını oluşturmaktadır (Walker and Weatherley, 2000).

d) Adsorbanın miktarı: Adsorpsiyon hızı çözünen adsorban konsantrasyonu ile orantılıdır.

2.10.4.2. Adsorbantın özellikleri

a) Sıvı içindeki çözünürlüğü: Adsorpsiyonda en önemli faktörlerden biri adsorpsiyon dengesini kontrol eden adsorbantın çözünürlüğüdür. Genel olarak bir maddenin adsorpsiyon miktarıyla bu maddenin adsorpsiyonunun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü arasında Lundelius kuralı olarak bilinen ters bir ilişki vardır. Çözünürlük ne kadar büyük olursa adsorban-çözelti arasındaki bağ o kadar kuvvetli ve adsorpsiyon miktarı da o kadar düşüktür (Şencan, 2001).

b) Moleküler büyüklüğü: Adsorpsiyon oranı özellikle adsorpsiyon hız sınırlayıcı adımı hücre içi taşınım olduğu durumlarda adsorbantın molekül boyutundan etkilenmektedir. Adsorbantın molekül büyüklüğünün artması, gözeneklerin içine difüzyonunu azaltmakta ve büyük moleküllü (hümitik maddeler) maddeler, küçük moleküllü maddelere (fenoller) göre daha uzun sürede adsorbe olmaktadır. Bu genelleme yalnızca belli bir kimyasal sınıf için ya da molekül serisi için geçerlidir. Farklı bir kimyasal sınıfta bulunan daha büyük moleküller küçük moleküllere göre daha hızlı adsorbe olabilmektedirler (Weber, 1972).

c) Moleküler yapısı: Molekülün geometrik yapısı da adsorpsiyon üzerinde etkili olmaktadır.

d) Sıvı içindeki derişimi: Adsorpsiyon hızı, çözünen maddenin ortamdaki derişimiyle orantılıdır. Çözeltinin derişiminin artmasıyla adsorplanan madde miktarı da hızla artar ancak adsorban yüzeyinin adsorbe edilen maddelerle doymasından sonra, derişimdeki artış adsorpsiyon hızının azalmasına neden olur. Kullanılan adsorbanın miktarı sabit tutulup başlangıç metal derişimleri değiştirilerek adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi belirlenmektedir. Adsorpsiyonun adsorpsiyon kapasitesine ve temas süresine bağlı olarak çözelti derişimi deneysel olarak belirlenir. Çalışılan derişim aralığı genellikle 1-1000 ppm arasında değişiklik göstermektedir (Brown et al., 2000).

2.10.4.3.Ortamın Özellikleri

a) Sıcaklık: Genel olarak sıcaklığın adsorpsiyon prosesi üzerinde iki önemli etkisi vardır. Sıcaklığın artmasıyla, çözeltinin yoğunluğuna bağlı olarak adsorbant moleküllerinin adsorban partikülünün gözeneklerine doğru ve sınır tabakasından difüzyon oranı artar. Buna ek olarak sıcaklık değişimi adsorplanma işleminin denge kapasitesini değiştirecektir. Adsorpsiyon işlemi genelde ekzotermiktir ve azalan sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesi artar (Wang ve Li, 2007).

b) pH: 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. Asidik veya bazik bileşiğin iyonlaşması adsorpsiyonunu etkilemekte ve pH'da iyonlaşma derecesini kontrol etmese de adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorpsiyon işleminde farklı iyonların farklı pH değerlerinde adsorblanması ancak spesifik pH değerlerinde önemli iken anyonik iyonların adsorpsiyonu ise düşük pH değerlerinde gerçekleşerek hemen %100 iyon giderme verimine sahip olabilmektedirler. Genel olarak tipik organik kirleticilerin sudan adsorpsiyonu azalan pH ile artmaktadır (Şencan, 2001).

c) Temas süresi: Temas süresi, adsorpsiyon koşullarının dengeye ulaşması için gereken zaman dilimi olup, adsorbanla çözültide bulunan iyonların temas halinde olduğu zaman dilimini de kapsamaktadır. Deneysel olarak belirlenen bu zaman dilimi 30 dk. ile 24 saat arasında olabilmektedir. Şimdiye kadar yapılan bilimsel

çalısmalarda teknolojik ve ekonomik sartların göz önünde bulundurulması ile zamandan tasarruf amacı esas alınmıs ve bu sürenin 10 dk. ile 3 saat arasında sınırlı tutulabilecegini göstermiştir (Çay, 2003).

d) Ortamdaki çözünmüş diğler maddeler

2.10.5. Adsorpsiyon prosesinin kullanıldığı yerler

Adsorpsiyon prosesleri Çevre Mühendisliğinde kullanılan en etkili arıtım proseslerinden biridir. Eysel ve endüstriyel atıksuların arıtımında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Fakı, 2007). Adsorpsiyon atıksu arıtımında sıklıkla kullanılan bir işlem olmamasına rağmen, arıtılmış atıksuların daha iyi bir kaliteye sahip olması için ileri arıtım yöntemi olarak kullanılmaktadır. Özellikle sıvı faz adsorpsiyonu, yani bir çözültide bulunan bir maddenin adsorban tarafından seçici olarak adsorpsiyonu, askıda katı madde, koku, organik maddeler, ağır metal ve boyar madde gibi kirletici maddelerin gideriminde etkin bir yöntem olarak kabul edilmektedir (Wong et al., 2004). Adsorpsiyon toksik ve biyolojik parçalanmaya dayanıklı maddelerin gideriminde de önemli bir yere sahiptir (Metcalf and Eddy, 2003). Adsorpsiyonun önemli avantajlarından biri, geleneksel atıksu arıtma tessilerinden çıkan fazla çamur oluşumunun bu işlemde görülmemesidir (Dakiky et al., 2002).

Aşağıda adsorpsiyon prosesinin su ve atıksu arıtımında kullanım amaçları sıralanmaktadır:

- 1) İstenmeyen tat ve kokuların uzaklaştırılması,
- 2) İnsektisit, bakterisit ve bunun gibi pestisitler biyolojik arıtma sistemlerinde girişim meydana getirebilirler ve arıtılmadan tesisten çıkarlar. Bu gibi maddelerin alıcı sulara gitmemesi için üçüncül arıtma olarak adsorpsiyon işlemi,
- 3) Küçük miktarda toksik bileşiklerin (fenol vb.) sudan uzaklaştırılması,
- 4) Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılması,
- 5) Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesi,
- 6) Nitro ve kloro bileşikleri gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılması,
- 7) TOK ve klor ihtiyacının azaltılması,
- 8) Deklorinasyon (klor giderme) amacı ile kullanılır

2.10.6. Adsorpsiyon dengesi ve adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon izotermi olarak bilinen bağıntılarla ifade edilebilir. Adsorpsiyon izotermi adsorbanın birim kütlesine adsorbe olan kimyasal miktarıyla dengedeki çözelti konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi temsil eder. Genel olarak, sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözültide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder.

Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra adsorpsiyon miktarında ve çözelti konsantrasyonunda bir değişiklik olmaz. Adsorpsiyon izotermi adsorplanan madde konsantrasyonu ile değişim gösteren fonksiyonlardır. Denge izotermi modellerin oluşturulmasında ve adsorpsiyon sistemlerinin tasarlanmasında çok önemli bir rol oynamaktadır.

Belli bir şarttaki izoterm bir modele uyarken başka şartlarda ise bu modele uymamaktadır. Bu nedenle genelde uygulanabilir tek bir model bulunmamaktadır. Bulunan modellerde bazı varsayımlar yapılarak yeni modeller geliştirilebilir. Günümüzdeki çalışmalar genellikle belirlenmiş modeller kullanılarak, bu modeller yardımıyla adsorban veya adsorplanan maddenin (adsorbant) değiştirilmesi üzerinedir. En genel kullanım gören izotermi Langmuir ve Freundlich denklemleridir.

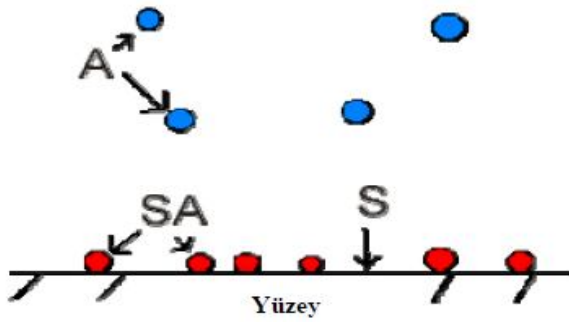
Adsorpsiyonda adsorplanan madde miktarı, adsorbatın derişimine ve ortamın sıcaklığına bağlıdır. Genellikle sabit sıcaklıkta, adsorplanan madde miktarı, derişimin fonksiyonu olarak belirlenir. Denge durumunda sabit sıcaklıkta çözültide adsorplanmadan kalan çözünenin derişimine karşı birim adsorban kütlesinde çözünenin adsorplanan miktarı grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi adı verilen sonuç fonksiyonu elde edilir (Lin and Liu, 2000).

2.10.6.1. Langmuir izotermi

Tek tabaka adsorpsiyon için en basit teorik model Langmuir modelidir ve aşağıdaki varsayımları içerir:

- Katı yüzeyindeki bütün noktalar aynı adsorpsiyon aktivitesi göstermektedir. Yüzey homojen enerjiye sahiptir.
- Adsorplanmış moleküller arasında karşılıklı etkileşim yoktur. Bu nedenle birim yüzeyde adsorplanmış madde miktarının adsorpsiyon hızına herhangi bir etkisi yoktur.
- Adsorpsiyon işlemi aynı mekanizmaya göre oluşur ve adsorplanmış kompleksler aynı yapıya sahiptir.
- Adsorpsiyon tek tabaka halinde oluşur ve maksimum adsorpsiyon, adsorplayıcı yüzeyine bağlanan moleküllerin doymun bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur.
- Desorpsiyon hızı sadece yüzeyde adsorplanmış madde miktarına bağlıdır (Savcı, 2005).

Şekil 2.8'de Langmuir İzoterm Modeli verilmektedir.



Şekil 2.8. Langmuir izoterm modeli (www.jhu.com, 2004)

A:Gaz faz molekülleri

S: Boş yüzey bölgeleri

SA: Dolu yüzey bölgeleri

Bu varsayımlara göre yapılan modelin matematiksel eşitliği denklem 2.1'de verilmiştir.

$$q_e = \frac{Q^0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (2.1)$$

Bu eşitlikte;

qe: Dengede, adsorbanın birim kütlesinde adsorplanan madde miktarı (mg/g adsorban),

Ce: Dengede, adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L),

b: Langmuir sabiti (L/mg),

Q^o: Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g).

Eşitlik 2.1'in doğrusallaştırılmasıyla Eşitlik 2.2 elde edilir:

$$C_e/q_e = C_e/Q^o + 1/bQ^o \quad (2.2)$$

C_e/q_e değerinin, C_e değerine karşı değişiminin grafiğe geçirilmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi 1/Q^o'ı, y eksenini kesim noktası 1/bQ^o'ı verir. Q^o ve b'nin büyüklüğü yüksek adsorpsiyon kapasitesine işaret eder.

2.10.6.2. Freundlich izotermi

Freundlich izotermi, adsorpsiyon prosesini ifade eden bir ampirik denklem geliştirmiştir. Freundlich' e göre bir adsorban yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından teşkil edilmiştir

Freundlich İzotermiminin matematiksel ifadesi;

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.3)$$

C_e: Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L) q_e: Birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_F: Adsorpsiyon kapasitesi (L/g)

n: Adsorpsiyon yoğunluğu (birimsiz)

Freundlich izoterminde eşitlik 2.3'ün her iki tarafının logaritması alınarak lineer hale getirilir.

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (2.4)$$

log q_e'nin log C_e'ye göre değişiminin grafiğe dökülmesiyle K_F ve n sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası log K_F'yi ve eğimi de 1/n'i

verir. K_F ve n değerlerinin büyük olması, adsorbanın adsorpsiyona eğilimli ve adsorplama kapasitesinin yüksek olduğunu gösterir (Chiou and Li, 2002).

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 (korelasyon katsayısının bulunmasına yardımcı olur) izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Ama adsorpsiyon bir veya daha fazla izoterme de uygun olabilmektedir.

2.10.7. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbant-adsorban temas süresi yani alıkonma süresi bulunur. Adsorpsiyon kinetiğinin irdelenmesi adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır (Ho ve McKay, 1999). Bir zeltide bulunan adsorbantın adsorban tarafından adsorplanması işleminde 4 ana basamak vardır (Chu and Chen, 2002).

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbant, adsorbantı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.

2. Film tabakasına gelen adsorbant buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler (*sınır tabakası difüzyonu*).

3. Daha sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler (*parçacık içi difüzyon*).

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

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, birinci basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamakta iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyicidir (Keskinan vd., 2003).

Sınır tabakası difüzyonu adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, parçacık içi difüzyon ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın parçacık içi difüzyon olduğunu söylenebilir (Basibuyuk ve Forster, 2003). Adsorpsiyon işlemine parçacık içi difüzyonunun etkisinin bulunması için q_t değerinin zamanın kareköküne (Denklemler 2.5) karşı grafiği çıkartılarak anlaşılır. Eğim hız sabitini verir.

$$k_p = q_t/t^{0.5} \quad (2.5)$$

q_t : t zamanında birim adsorbant üzerine adsorplanan miktar (mg/g)

t : zaman (dakika)

k_p : parçacık içi difüzyon sabiti (mg/g dak^{0.5}).

Adsorpsiyon hızını belirlemek için kullanılan eşitlikler aşağıda verilmektedir.

Birinci derece Lagergren eşitliği:

$$\log (q_e - q_t)/q_e = - k_{1,ad} t/2.303 \quad (2.6)$$

Yalancı ikinci dereceden reaksiyon hız eşitliği:

$$t/q_t = [1/k_{2,ad}q_{eq}^2] + 1/q_{eq} t \quad (2.7)$$

İkinci dereceden hız eşitliği:

$$1/(q_e - q_t) = 1/q_e + kt \quad (2.8)$$

$k_{1,ad}$: Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dakika⁻¹)

$k_{2,ad}$: Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)

k : İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)

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

q_{eq} : Hesaplanan, adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

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

$\log(q_e - q_t)$, t/q_t ve $1/(q_e - q_t)$ değerlerinin t değerine karşı ayrı ayrı grafiğe konulmalarıyla $k_{1,ad}$, $k_{2,ad}$ ve k değerleri hesaplanır.

Deneylerden elde edilen veriler, grafikler yardımıyla değerlendirilerek adsorpsiyon hızının derecesi bulunur.

2.11. Uçucu Kül

Modern yakma tekniklerinin ortaya çıkmasıyla birlikte büyük miktarlarda katı yanma ürünleri olmaktadır. Bu ürünlerin büyük çoğunluğu yanma sonucunda oluşan, baca tarafından çekilen gazlarla beraber yukarı doğru sürüklenen ve uçucu kül (fly ash) adı verilen çok ince boyutlu kül tanecikleridir. Bu ince kül parçacıkları çeşitli yöntemlerle tutulmakta (elektro filtre, siklon vs.) ve baca gazları ile atmosfere yayılmaları önlenmektedir (Dinçyürek, 2006).

Uçucu kül üretimini; santral tipi, işletim biçimi, yakılan kömürün cinsi, yanma biçimi gibi çeşitli faktörler etkilemekle birlikte genel olarak elektrik enerjisi üreten termik santrallerde kullanılan taş kömürünün %10-15'ini, linyit kömürünün ise %20-50'si kül olarak ortaya çıkmaktadır (Kolukısa, 1999). Birçok yanma işlemi sırasında kazan alevinin sıcaklığı 1600 °C'ye kadar çıkabilir ve bu sıcaklık kömürdeki inorganik maddelerin çoğunu eritecek kadar yüksektir. Birçok kaynaktan kömür içinde yaklaşık 50 mineralin olduğu bildirilmesine rağmen bunların birçoğu az sıklıkta ya da iz miktarda bulunurlar (Onacak, 1999; Kolukısa, 1999).

Uçucu kül çoğunlukla katı, biraz boşluklu ve küresel şekle sahip taneleri içerir. Boşluklu taneler cenosphere olarak adlandırılır ve muhtevası %5 ile %20 arasındadır. Uçucu küllerin tane boyutları 1 ile 150µ arasında değişir. %75'ten büyük kısmı 45µ elekten geçer (Sevim, 2003).

2.11.1. Uçucu küllerin kimyasal özellikleri

Uçucu külün %85'inden fazlası SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , ve Fe_2O 'den oluşmuştur. Bu oksitlere ilaveten düşük oranda MgO ve SO_3 ve alkaliler de bulunur. Uçucu kül bacadan toplanırken; içinde bazı yanmamış karbon partikülleri de uçucu külün önemli bir bileşenini oluştururlar.

Uçucu külün kimyasal bileşeni yanan kömürün tipine, bu kömür içinde bulunan yanıcı olmayan maddelerin miktarına, yanmanın ne kadar etkili olduğuna ve sürekliliğine bağlıdır. Genelde linyit kömürünün yanmasıyla elde edilen uçucu külün CaO bileşeni fazla, Fe_2O_3 bileşeni ise taş kömürünün yanmasıyla elde edilen külün Fe_2O_3 bileşeninden azdır. Linyitten elde edilen uçucu külün yanmamış karbon içeriği çok azdır. Uçucu küllerin kimyasal özellikleri ve bileşenleri, katılaştırılmış betonun dayanımını ve sülfata karşı dayanımını etkiler.

Uçucu külün bileşenleri:

- $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$
 - CaO
 - MgO
 - SO_3
 - Alkali
 - Nem
- Karbon İçeriği ve Kızdırma Kaybı'dır (Öksüz, 2006).

2.11.2. Uçucu küllerin sınıflandırılması

Uçucu küller, kimyasal kompozisyonlarına göre çeşitli şekillerde sınıflandırılmaktadır. Bu sınıflandırmalardan dünya genelinde belli başlıları ve Türkiye'de kullanılanları aşağıda belirtilmektedir.

2.11.2.1. Dünya geneli sınıflandırmalar

ASTM C 618 Sınıflandırması

ASTM (American Society for Testing Materials) C 618 standardına göre uçucu küller F ve C sınıflarına ayrılır (Türker vd., 2003).

a) F sınıfına bitümlü kömürden üretilen ve toplam $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ yüzdesi % 70'den fazla olan uçucu küller girmektedir. Aynı zamanda bu küllerde CaO yüzdesi % 10'un altında olduğu için düşük kireçli olarak da adlandırılır. F sınıfı uçucu küller puzolanik özelliğe sahiptirler.

b) C sınıfı uçucu küller ise, linyit veya yarı bitümlü külden üretilen ve toplam $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ miktarı % 50'den fazla olan küllerdir. Aynı zamanda C sınıfı küllerde $\text{CaO} > \% 10$ olduğu için bu küller yüksek kireçli uçucu kül olarak da adlandırılır. C sınıfı uçucu küller, puzolanik özelliğin yanı sıra bağlayıcı özelliğe de sahiptirler.

Kireç ve SO_3 miktarına göre sınıflandırma:

Bu sınıflandırmaya göre,

(a) esas yapısı sikikoaluminatlardan meydana gelen ve genellikle taş kömüründen elde edilen uçucu küllere silikoaluminöz uçucu küller,

(b) genellikle linyit kömüründen elde edilen ve diğerlerine oranla yüksek miktarda SO₃ ve CaO içeren küllere sülfokalsik uçucu küller,

(c) yine genellikle linyit kömürlerinden elde edilen kireç ve silika miktarı yüksek uçucu küllere ise silikokalsik uçucu küller adı verilir (Aitcin et al., 1986; EİE, 1979).

CaO miktarına göre sınıflandırma:

Son yıllarda oldukça geniş kabul gören bir başka sınıflandırma ise uçucu külün içerdiği analitik CaO miktarına dayanmaktadır. Buna göre, CaO miktarı % 10'un altında olan uçucu küller düşük kireçli veya düşük kalsiyumlu, % 10'un üstünde olanlar ise yüksek kireçli veya yüksek kalsiyumlu uçucu küller olarak adlandırılırlar (Tokyay ve Erdoğdu, 1998).

Uçucu kül içinde bulunan CaO miktarı güç üretim tesisinde kullanılan kömür tipine bağlıdır. Taş kömürün yanmasından elde edilen uçucu külde CaO oranı % 10'dan daha az iken linyitin yanmasından elde edilen uçucu külün CaO oranı % 10'dan fazladır. (Sevim, 2003).

US-EPA'ya göre

Bu sınıflandırma bir çevre koruma teşkilatınca yapıldığından, uçucu küllerin çevresel etkileri dikkate alınmaktadır. Bundaki asıl gaye uçucu küllerin toksik olup olmadığının hesaplanmasıdır. Uçucu küller asetik asit çözeltisi ile tepkimeye sokulup alınan neticeler toksiklik sınıflandırmasına tabii tutulmaktadır. Sınıflandırma toksik ve toksik değildir şeklinde iki gruptadır (Evirgen,2004).

2.11.2.2.Türkiye'de sınıflandırma

Türkiye'de sınıflandırma Türk Standartları Enstitüsü'nün TS EN 197-1 standardına göre yapılmaktadır.

TS EN 197-1'e göre sınıflandırma

Bu sınıflandırmada uçucu küller silissi (V) ve kalkersi (W) olmak üzere iki gruba ayrılırlar.

a) V sınıfı uçucu küller, çoğunluğu puzolanik özelliklere sahip küresel taneciklerden oluşan ince bir toz olup; esas olarak reaktif silisyum dioksit (SiO_2) ve alüminyum dioksitten (Al_2O_3) oluşan geri kalanı demir oksit ve diğer bileşenleri içeren küllerdir. Bu küllerde, reaktif kireç (CaO) oranının %10'dan az, reaktif silis miktarının % 25'den fazla olması gerekmektedir.

b) W sınıfı uçucu küller ise, hidrolik ve/veya puzolanik özellikleri olan ince bir toz olup; esas olarak reaktif kireç (CaO), reaktif SiO_2 ve Al_2O_3 'den oluşan geri kalanı demir oksit (Fe_2O_3) ve diğer bileşenleri içeren küllerdir. Bu küllerde, reaktif kireç (CaO) oranının % 10'dan fazla, reaktif silis miktarının da % 25'den fazla olması gerekmektedir.

2.11.3. Uçucu küllerin kullanım alanları

1. Çimento ve Beton Üretiminde
2. Geoteknik Uygulamalarda ve Yol Yapımında
3. Boşluklu Beton Üretiminde
4. Hafif Agregada Üretiminde
5. Ağırlık Barajlarında Uçucu Küllü Rolkrit (Silindirle sıkıştırılmış beton) Kullanımı
6. Adsorban

3. MATERYAL VE METOT

Bu tez çalışmasında As(V)'in Afşin-Elbistan Termik Santrali uçucu külleri ile kesikli (batch) analizler yapılarak arıtılabilirliği araştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda optimum arsenik gideriminin sağlanabilmesi için uygun şartların belirlenmesi hedeflenmiştir.

3.1. Deneylerde Kullanılan Malzemeler

3.1.1. Stok arsenik çözeltisi

Deneylerde kullanılan Arsenik(V) çözeltisi için Sodyum Hidrojen Arsenat ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (Fluka) kullanılmıştır. Deneylere başlamadan önce, arseniğin 1000 mg/L stok çözeltisi hazırlanmıştır. Stok arsenik çözeltisi 4.1653 gr $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 1L deiyonize suda çözülerek hazırlanmıştır. Deneyde kullanılan tüm sulu çözeltiler istenen konsantrasyonlarda bu stok çözeltilerden hazırlanmıştır.

3.1.2. Uçucu kül

Bu çalışmada kullanılan uçucu küller Kahramanmaraş İli Afşin ve Elbistan İlçeleri yakınlarında bulunan Afşin-Elbistan Termik Santrali kül depolama silolarından temin edilmiştir.

3.1.2.1. Afşin-Elbistan Termik Santrali hakkında bilgiler

Türkiye linyit rezervlerinin yaklaşık %46'sını oluşturan Elbistan Linyit Havzası'nın, elektrik enerjisi üretimimizdeki yeri oldukça önemlidir. Elbistan linyit havzası rezervin ve havzanın büyüklüğü nedeniyle linyit rezervinin konumunu belirlemek amacı ile A,B,C,D,E,F sektörlerine bölünmüştür. Ülkemizde kömürle çalışan termik santrallerin en büyüğü Afşin-Elbistan'da kurulu bulunan termik santraldir. Havzayı bir bütün olarak ele alan çalışmalar sonucu A sektörü dışında ekonomik işletilebilir linyit rezervi, 1.7 milyar ton bulunmuştur (Koçak vd., 2001).

Afşin-Elbistan termik santrali yılda 18.000.000 ton kömür tüketmektedir ve yaklaşık olarak yılda 3.240.000 ton uçucu kül açığa çıkarmaktadır (Ural, 2005).

3.1.2.2. Afşin-Elbistan Termik Santrali uçucu küllerinin kimyasal bileşimi

Afşin-Elbistan Termik Santrali uçucu küllerinin kimyasal bileşimini belirlemek için yapılan üç çalışmaya ait sonuçlar Çizelge 3.1'de verilmektedir.

Çizelge 3.1. Afşin-Elbistan uçucu külü kimyasal analiz sonuçları

Bileşik	Uçucu Küldeki Değerleri (% ağırlık)		
	Türker vd., 2003	Ural, 2005	Erol vd., 2008
SiO ₂	13.82	14.00–30.00	18.11
Al ₂ O ₃	6.9	6.23–11.40	7.63
Fe ₂ O ₃	2.92	3.50–6.85	5.23
MgO	1.65	1.57–4.00	3.50
CaO	53.91	22.51–50.85	37.80
Na ₂ O	0.19	0.10–0.49	0.22
K ₂ O	0.41	0.20–0.49	0.60
SO ₃	17.83	12.32–24.20	18.22
Cl ⁻	0.024	0.003–0.007	0
Yanma Kaybı	2.35	0.64–3.56	8.40

Çizelge 3.1' deki sonuçlardan anlaşılacağı gibi Afşin-Elbistan uçucu külünün kimyasal bileşiminde yüzde olarak CaO en yüksek değerdir.

Evirgen (2004), Afşin-Elbistan uçucu külünün sızıntı özelliklerini belirlemek için yaptığı çalışmada; esas elementlerden Fe, Ca, Mg, Na ve K, eser elementlerden ise Ni, Pb, Zn, Mn, Cr, Cu ve Ba elementlerinin değişik koşullar altında uçucu külden çözünürlüğünü incelemiştir. Sızıntı özellikleri incelenen Afşin-Elbistan uçucu küllerinden en fazla kalsiyum elementinin çözüldüğü görülmüştür. Diğer tüm elementlerin konsantrasyonları çok daha düşük seviyelerde kalmıştır. Yüksek sıcaklığın kalsiyum çözünmesini düşürdüğü ve bunda kalsiyum elementinin çözüldükten sonra tekrar çökelebileceğini gösterdiği söz konusu çalışmada belirtilmiştir.

3.2. Deneysel Çalışmalar

Deney esnasında kullanılan uçucu küller, 105 °C sıcaklıkta etüvde 1 saat kurutulduktan sonra kullanılmıştır.

Kullanılan uçucu külün pH değerini belirlemek için oda sıcaklığı, 40 ve 50 °C'de 0.5 gr kül 100 ml deiyonize su ile ekstrakte edilerek değişik bekleme süreleri için pH değerleri ölçülmüştür.

Arsenik çözeltisinin pH'ı belirlemek için 100 ve 200 mg/L'lik stok arsenik çözeltilerinin pH değerleri ölçülmüştür.

Ayrıca kül ve arsenik çözeltisinin pH değerinin zamanla değişimini belirlemek için 50 mL arsenik çözeltisi (100 mgAs/L) 0.3 g kül ile karıştırılmış ve karışımın pH'ı ölçülmüştür.

3.3. Batch (Kesikli) Analizler

Uçucu kül ile arsenik giderim mekanizmasının açıklığa kavuşturulması amacıyla değişik bekleme süreleri, değişik sıcaklık, stok çözeltideki değişik arsenik konsantrasyonları, pH ve farklı adsorbant dozlarında batch (kesikli) çalışmalar yapılmıştır. Deneyler uçucu kül 100 mL'lik erlenlerde 50 mL stok çözeltiler ile karıştırılarak yapılmıştır. Tüm analizler iki tekrar olarak gerçekleştirilmiştir.

3.3.1. Arsenik gideriminde temas süresinin etkisi

Değişik bekleme sürelerinde 0.3 g uçucu kül 100 mgAs/L içeren 50 mL'lik stok çözelti ile oda sıcaklığında ve karıştırma hızı 250 rpm'de sabit kalacak şekilde çalkalayıcıda karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemde sonra çözeltiler 0.45 µm'luk membran filtrelerden süzölmüştür. Temas süresinin etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalarda uygulanan koşullar Çizelge 3.2'te özetlenmektedir.

Çizelge 3.2. Arsenik gideriminde temas süresinin etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan deney koşulları

Süre (Dakika)	As Konsantrasyonu (mg/L)	Numune Hacmi (S) (mL)	Adsorbant Miktarı (K) (gr)	Katı/Sıvı Oranı (g/L)
5	100	50	0.3	6
10	100	50	0.3	6
15	100	50	0.3	6
20	100	50	0.3	6
25	100	50	0.3	6

30	100	50	0.3	6
----	-----	----	-----	---

3.3.2. Çözeltinin başlangıç arsenik konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi

Başlangıç arsenik konsantrasyonları 50 mg/L, 100 mg/L, 200 mg/L, 300 mg/L olan arsenik çözeltileri 1000 mg/L stok Arsenik çözeltiden hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerden 50 mL alınarak her birinin içine 0.3 gr uçucu kül eklenmiş, örnekler, oda sıcaklığında ve karıştırma hızı 250 rpm'de sabit kalacak şekilde çalkalayıcıda karıştırılmıştır. Bu işlemden sonra çözeltiler 0.45 µm'luk membran filtrelerden süzölmüştür. Yapılan çalışmalarda uygulanan koşullar Çizelge 3.3'te özetlenmektedir.

Çizelge 3.3. Çözeltinin başlangıç arsenik konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan deney koşulları

Başlangıç As Konsantrasyonu (mg/L)	Süre (t) (Dakika)	Numune Hacmi (S) (mL)	Adsorban Miktarı (K) (gr)	Katı/Sıvı Oranı K/S (g/L)
50	5-30	50	0.3	6
100	5-30	50	0.3	6
200	5-30	50	0.3	6
300	5-30	50	0.3	6

3.3.3. Arsenik gideriminde katı/sıvı oranının etkisi

Katı/Sıvı (K/S) oranının arsenik giderimindeki etkisini araştırmak amacı ile başlangıç arsenik konsantrasyonları 100 mg/L olmak üzere 50 mL'lik 5 adet çözelti hazırlanmıştır. Daha sonra çözeltilerin her birinin içine sırasıyla 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 g kül ilave edilmiştir. Örnekler, oda sıcaklığında ve karıştırma hızı 250 rpm'de sabit kalacak şekilde çalkalayıcıda 15 dakika karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemden sonra çözeltiler 0.45 µm'luk membran filtrelerden süzölmüş ve atomik absorpsiyon spektrometresinde arsenik konsantrasyonları ölçölmüştür. Yapılan çalışmalarda uygulanan koşullar Çizelge 3.4'te özetlenmektedir.

Çizelge 3.4. Arsenik gideriminde katı/sıvı oranının etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan deney koşulları

Kül Miktarı (gr)	As Kons (mg/L)	Süre (t) (Dakika)	Numune Hacmi (S) (mL)	Katı/Sıvı Oranı K/S (g/L)
0,1	100	15	50	2
0,2	100	15	50	4
0,3	100	15	50	6
0,4	100	15	50	8
0,5	100	15	50	10

3.3.4. Arsenik gideriminde sıcaklığın etkisi

Arsenik giderim mekanizmasında sıcaklık etkisini incelemek amacıyla sıcaklıklar her bir deney için 30 °C, 40 °C ve 50 °C'de kalacak şekilde üç ayrı set deney düzenlenmiştir. Her sıcaklık için 0.3 g kül ile 100 mg/L'lik 50 mL stok arsenik çözeltisi karıştırılmış ve 15 dakikalık bekleme sürelerinde karıştırma hızı 250 rpm'de sabit kalacak şekilde çalkalayıcıda karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemden sonra çözeltiler 0.45 µm'luk membran filtrelerden süzölmüştür. Deney koşulları Çizelge 3.5'de özetlenmektedir.

Çizelge 3.5. Arsenik gideriminde sıcaklığın etkisi belirlenmesi amacıyla yapılan deney koşulları

Sıcaklık (°C)	As Kons (mg/L)	Süre (t) (Dakika)	Numune Hacmi (S) (mL)	Adsorban Miktarı (K) (gr)	Katı/Sıvı Oranı K/S (g/L)
30	100	15	50	0,3	6
40	100	15	50	0,3	6
50	100	15	50	0,3	6

3.3.5. Arsenik gideriminde pH etkisi

Arsenik giderim mekanizmasının incelenmesinde pH etkisinin açıklanabilmesi amacıyla çözeltilerin pH ayarlamaları iki farklı yöntem kullanılarak yapılmıştır. Bunun için başlangıç konsantrasyonları 100 mg As/L olmak üzere 50 mL lik çözeltiler 1000 mg/L'lik stok çözeltiden hazırlanmıştır.

a) İlk yöntemde; hazırlanan bu çözeltiler üzerine 0.3 g kül ilave edildikten sonra pH değerleri HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak pH-metre ile ayarlanmıştır. Örnekler, oda sıcaklığında ve karıştırma hızı 250 rpm'de sabit kalacak şekilde çalkalayıcıda 15 dakika karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemden sonra çözeltiler 0.45 µm'luk membran filtrelerden süzülerek ölçümler yapılmıştır.

b) İkinci yöntemde ise çözeltilerin başlangıç pH değerleri istenilen pH derecesine ayarlanmış, daha sonra çözeltiler 0.3 g kül ile karıştırılmıştır. Örnekler, oda sıcaklığında ve karıştırma hızı 250 rpm'de sabit kalacak şekilde çalkalayıcıda 15 dakika karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemden sonra çözeltiler 0.45 µm'luk membran filtrelerden süzülerek ölçümler yapılmıştır. Çizelge 3.6'de yapılan deney koşulları özetlenmektedir.

Çizelge 3.6. Arsenik gideriminde pH etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan deney koşulları

pH	As Kons (mg/L)	Numune Hacmi (S) (mL)	Adsorban Miktarı (K) (gr)	Katı/Sıvı Oranı K/S (g/L)
2	100	50	0,3	6
3	100	50	0,3	6
4	100	50	0,3	6
5	100	50	0,3	6
6	100	50	0,3	6
7	100	50	0,3	6
8	100	50	0,3	6
9	100	50	0,3	6
10	100	50	0,3	6
11	100	50	0,3	6
12	100	50	0,3	6
13	100	50	0,3	6

3.4. Kullanılan Cihazlar

Çözeltilerin pH ayarları Orion pH Metre ile yapılmıştır. pH metre kalibrasyonu için de ticari olarak satın alınan tampon çözeltiler kullanılmıştır. pH ayarları için ise hazırlanan 0.1 N'lik NaOH ve yine 0.1 N'lik HCl çözeltileri kullanılmıştır.

Adsorpsiyon işlemleri karıştırma hızının sabit tutulabildiği GFL marka çalkalayıcı ile yapılmıştır.

Sıcaklık ayarları Velp Scientifica Model ısıtıcı ile yapılmıştır.

Sulu çözeltilerin konsantrasyonu Atomik Absorpsiyon Spektrometre (Perkin Elmer AAnalyst 800) ile ölçülmüştür. AAS'de ışık kaynağı olarak elektrotsuz boşalım lambası (EDL) kullanılmıştır Elektrotsuz boşalım lambaları As, Se ve Sb gibi uçucu ve küçük dalga boylarında absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için geliştirilmişlerdir. Bu lambaların oyuk katotlu lambalara göre en büyük üstünlüğü, ışık şiddetinin artması, gürültülerin azalması ve dolayısıyla daha yüksek hassasiyet ve daha düşük dedeksiyon limitine ulaşılmasıdır. Stok standart arsenik solüsyonundan 1-25 mg/L arasında değişen konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltiler ile kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur.

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Uçucu külün arsenik gideriminde adsorban olarak kullanılabilirliğinin belirlenmesi amacıyla değişik temas süreleri, değişik sıcaklık, stok çözeltideki değişik arsenik konsantrasyonları, pH ve farklı adsorban dozlarında yapılan kesikli (batch) çalışmalar sonucu toplam arsenik giderim değerleri aşağıdaki formüller yardımıyla hesaplanmıştır:

$$\% \text{ Arsenik Giderim} = (C_0 - C)100 / C_0 \quad \text{Eşitlik: 4.1}$$

Adsorbanda tutulan arsenik konsantrasyonu;

$$q = (C_0 - C)V / m \quad \text{Eşitlik: 4.2}$$

Burada;

q: Birim adsorbanda tutulan adsorbant miktarı (mg/g)

C₀: Arseniğin başlangıç konsantrasyonları

C: Arseniğin adsorpsiyon sonrası konsantrasyonları

V : Çözelti hacmi,

m: Adsorban kütlesini göstermektedir.

Kullanılan uçucu külün pH değerini belirlemek için oda sıcaklığı, 40 ve 50 °C'de 0.5 gr kül 100 ml deiyonize su ile ekstrakte edilerek değişik bekleme süreleri için pH değerleri ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1'de verilmektedir.

Çizelge 4.1. Değişik sıcaklıklarda külün pH değerinin süreye bağlı değişimi

	pH		
	15 dakika	30 dakika	1 saat
Oda sıcaklığı (24 °C)	12.06	12.02	12.25
40±0.3 °C	12.14	12.36	12.12
50± 0.3 °C	12.45	12.21	12.33

Analiz sonuçları külün su ortamında bazik bir özellik gösterdiğini ve sıcaklıkla büyük bir değişimin gerçekleşmediğini göstermektedir.

Arsenik çözeltisinin pH'ı da ölçülmüş; 100 mg/L stok arsenik çözeltisinin pH değeri

8.32, 200 mg/L stok arsenik çözeltisinin pH değeri 8.03 olarak bulunmuştur.

Ayrıca 50 mL 100 mg/L arsenik çözeltisi ve 0.3 g kül ile ekstrakte edilmiş ve karışımın pH değeri ölçülmüştür. Çizelge 4.2'de arsenik kül karışımına ait pH değişimi verilmektedir.

Çizelge 4.2. Arsenik-kül karışımının süreye bağlı pH değişimi

Süre (Dakika)	pH
0	10.72
2	11.33
4	11.31
6	11.50
8	11.52
10	11.65
12	11.65
14	11.68
16	11.68
18	11.62
20	11.60
22	11.45
24	11.58
26	11.55
28	11.46
30	11.46

Sıvı ile karışan küllerin oluşturduğu çözeltilerin pH seviyesi, külün içerdiği element miktarına, bunların tanecik yapısındaki dağılımına ve sıvının içerdiği mineral çeşitliliğine bağlıdır. Bu etkenler çözeltinin asidik ya da bazik olmasına sebep olurlar.

Genel olarak incelendiğinde çözeltinin pH seviyesini etkileyen esas elementlerin başında kalsiyum (Ca) ve demir (Fe) gelmektedir. Bunlar amorf demir ve çözülebilir kalsiyum şeklindedir.

Afşin-Elbistan Termik Santrali'nden alınan uçucu küllerin deiyonize su ile oluşturdukları çözeltilerinde oldukça yüksek pH seviyeleri ölçülmüştür. Yapılan çalışmalarda, uçucu küllerin su ile temasa geçtiği andan itibaren kalsiyum oksitlerin (CaO) çözülmeye başladığı ve çözeltinin pH seviyesinin 12 civarına yükseldiği gözlenmiştir.

Kalsiyum oksitlerin ortam pH'sını belirleyici olmalarının temel sebebi, bunların kül parçacıklarının en dış yüzeyinde bulunmaları ve oldukça yüksek bir tepkime verme özelliğine sahip olmalarıdır.

4.1. Arsenik Gideriminde Temas Süresinin Etkisi

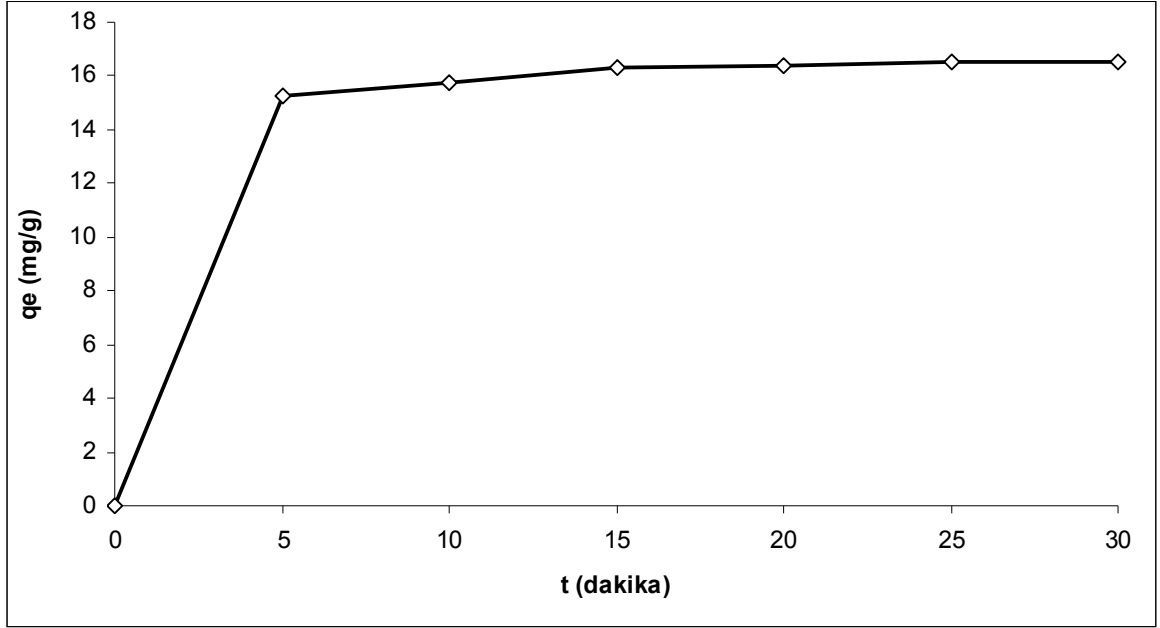
Arseniğin uçucu küller üzerine adsorpsiyonunda temas süresinin etkisinin belirlenmesi amacıyla, değişik bekleme süreleri sonunda yapılan deneyler sonucunda toplam arsenik değerleri (C, mg/L) ölçülmüştür. Elde edilen ölçüm sonuçları Çizelge 4.3'de verilmektedir.

Çizelge 4.3. Farklı bekleme sürelerinde arsenik giderim değerleri (Co= 100 mg/L, Kül=0.3 g)

Süre t (Dk)	C (mg/L)	Co-C (mg/L)	q (mg/g)	Toplam Giderim (%)
5	8.25	91.75	15.29	91.75
10	5.43	94.57	15.76	94.57
15	1.96	98.04	16.34	98.04
20	1.83	98.17	16.36	98.17
25	<1.00	>99.00	16.50	>99.00
30	<1.00	>99.00	16.50	>99.00

DeneySEL sonuçlar arsenik giderim değerlerinin ilk 15 dakikalık temas süresine kadar arttığını bu süreden sonra arsenik giderim oranının önemli miktarda değişmediğini göstermektedir. Bu nedenle daha sonraki aşamalarda 15 dakikalık temas süresi kullanılmıştır. Ayrıca bu durum kül üzerinde arsenik adsorpsiyonunun oldukça hızlı olduğunu göstermektedir.

Şekil 4.1'de arseniğin uçucu kül ile gideriminin farklı bekleme süreleri ile değişimi görülmektedir. Temas süresi arttıkça birim adsorbant başına adsorplanan arsenik miktarlarının da arttığı şekilde görülmektedir.



Şekil 4.1. Farklı bekleme sürelerinde ölçülen arsenik giderim değerleri

4.2. Çözeltinin Başlangıç Arsenik Konsantrasyonunun Adsorpsiyona Etkisi

Farklı arsenik konsantrasyonlarının adsorpsiyona etkisini belirlemek için değişik bekleme sürelerinde yapılan deneyler sonucunda; çözültide kalan toplam As(V) (C, mg/L) ve toplam giderim değerleri Çizelge 4.4'de verilmektedir.

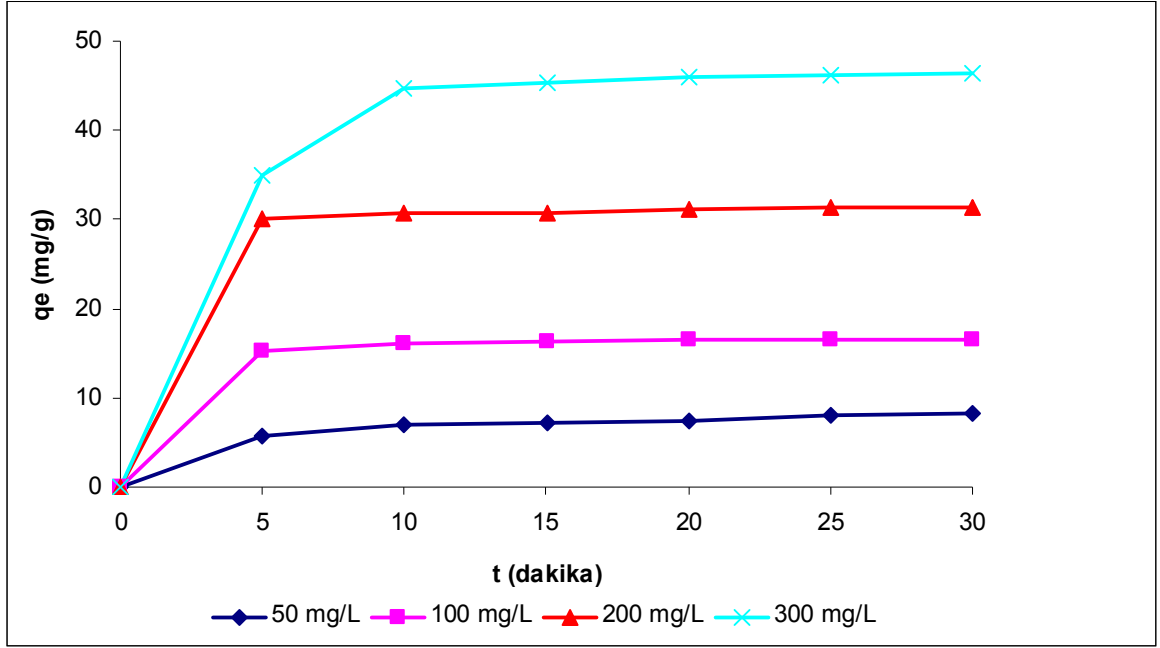
Çizelge 4.4'deki sonuçlardan da anlaşılacağı gibi 50 ve 100 mg/L'lik konsantrasyonlarda 30 dakika sonunda %99 As (V) giderimi elde edilmiş olup başlangıç arsenik konsantrasyonu arttığında (200 ve 300 mg/L) giderim oranları düşmüştür. Ancak ilk 15 dakikalık temas süresi sonunda uçucu külün maksimum adsorpsiyon değeri 100 mg/L'de gözlenmiş olup %98 giderim elde edilmiştir. Bu nedenle daha sonraki aşamalarda 100 mg/L başlangıç arsenik değeri kullanılmasına karar verilmiştir.

Çalışmada başlangıçtaki arsenik (V) derişimi artırıldıkça birim adsorban başına giderilen arsenik miktarının da arttığı saptanmıştır. (Şekil 4.2). Bu durum düşük başlangıç arsenik iyonu derişimlerinde, ortamda bulunan arsenik iyonlarının mevcut adsorban yüzey alanına oranı göz önünde bulundurulduğunda, As(V) miktarı düşük olduğundan alanın daha fazla olması ve bu nedenle birim adsorban başına adsorplanan arsenik miktarının düşük olması şeklide açıklanabilir. Şekil 4.3

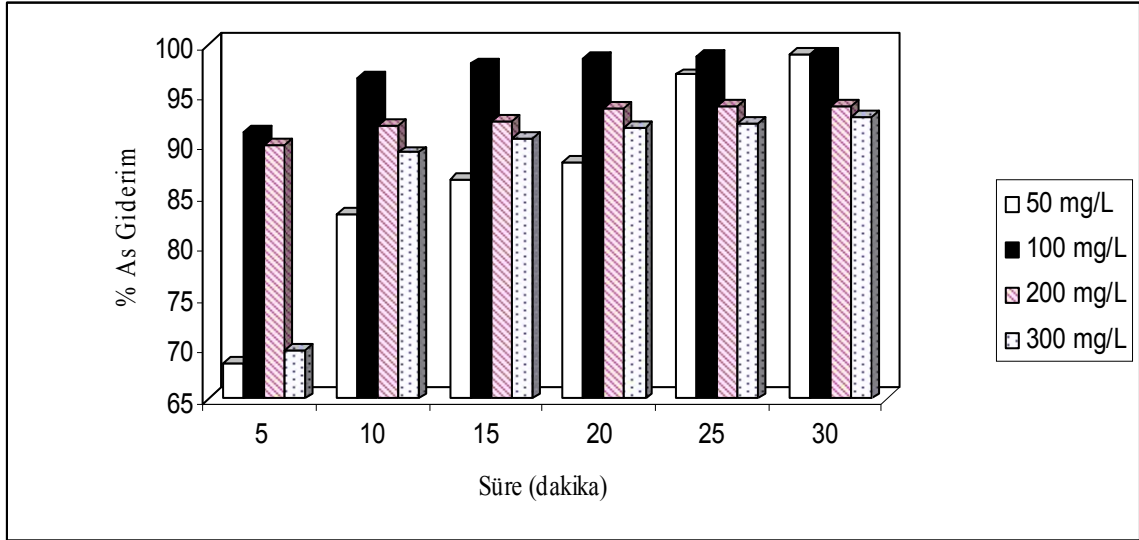
ise elde edilen sonuçları karşılaştırmalı olarak vermektedir. Buradan 100 mg/L'de diğer konsantrasyondan daha fazla giderim sağlandığı görülmektedir.

Çizelge 4.4. Farklı başlangıç arsenik konsantrasyonlarında arsenik giderim değerleri

Başlangıç As Kons.	Kontak Süresi (dk)	C (mg/L)	Co-C (mg/L)	q (mg/g)	Toplam Giderim (%)
50 mg/L	5	15,76	34.24	5.71	68,48
	10	8,34	41.66	6.94	83,32
	15	6,67	43.33	7.22	86,66
	20	5,84	44.16	7.36	88,32
	25	1,48	48.52	8.09	97,04
	30	1,00	49.00	8.17	99,00
100 mg/L	5	8,61	91,39	15.23	91,39
	10	3,31	96,69	16.12	96,69
	15	1,92	98,08	16.35	98,08
	20	1,45	98,55	16.43	98,55
	25	1,17	98,83	16.47	98,83
	30	1,00	99,00	16.50	99,00
200 mg/L	5	19,84	180.16	30.03	90,08
	10	16,04	183.96	30.66	91,98
	15	15,1	184.90	30.82	92,45
	20	12,52	187.48	31.25	93,74
	25	12,2	187.80	31.30	93,9
	30	12,18	187.82	31.30	93,91
300 mg/L	5	90,69	209.31	34.89	69,77
	10	32,04	267.96	44.66	89,32
	15	27,69	272.31	45.39	90,77
	20	24,76	275.24	45.87	91,75
	25	23,44	276.56	46.09	92,19
	30	21,54	278.46	46.41	92,82



Şekil 4.2. Farklı başlangıç arsenik konsantrasyonları ile elde edilmiş adsorpsiyon değerlerinin zamana karşı değişim grafiği



Şekil 4.3. Farklı başlangıç arsenik konsantrasyonlarının arsenik giderimi üzerine etkisi

4.3. Arsenik Gideriminde Katı/Sıvı Oranının Etkisi

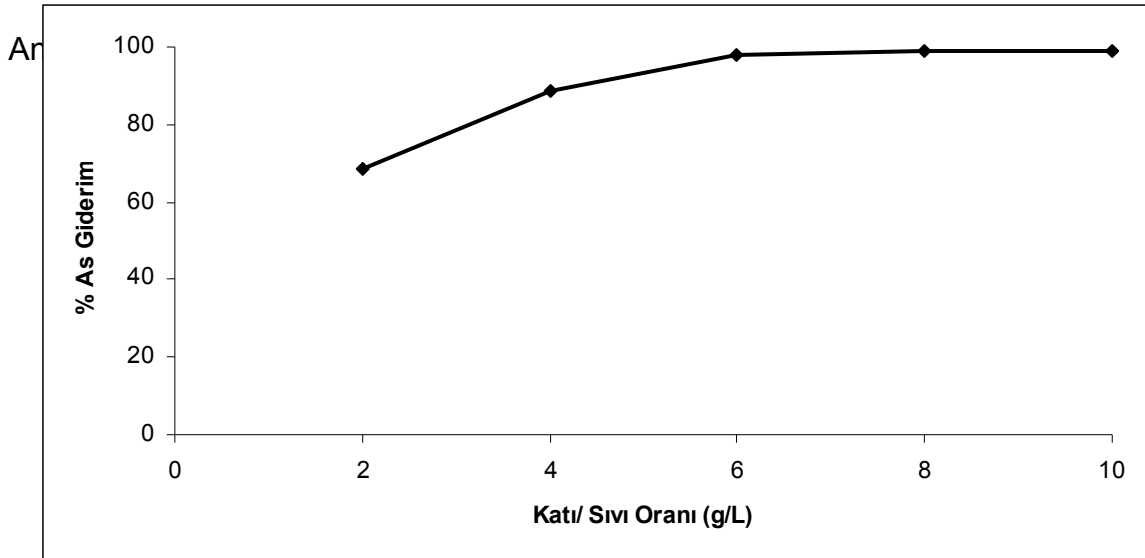
Ortamda bulunan katı miktarı ile yani yüzey alanındaki değişim ile adsorpsiyon miktarı arasındaki ilişkiyi belirlemek için yapılan bu deneyler sonucunda çözeltide

kalan toplam As (C, mg/L) ve toplam giderim değerleri Çizelge 4.5'de verilmektedir.

Çizelge 4.5. Değişik sıvı/katı oranlarında toplam arsenik giderim değerleri

As Kons (mg/L)	Katı/Sıvı Oranı (K/S) (g/L)	C (mg/l)	Toplam Giderim (%)
100	2	31.57	68.43
100	4	11.31	88.69
100	6	1.96	98.04
100	8	<1.00	>99.00
100	10	<1.00	>99.00

Elde edilen sonuçlara göre arsenik giderimi katı/ sıvı oranı arttıkça artmaktadır. Katı/ sıvı oranı 6 g/L olduğunda giderim % 98.04 olarak bulunmuştur. 6 g/L'den sonra katı/sıvı oranı arttıkça giderim değeri önemli ölçüde değişmemektedir. Arseniğin uçucu kül üzerine adsorpsiyonunun değişen katı/sıvı oranına göre grafiği Şekil 4.4 gösterilmiştir. Burada adsorban miktarının artırılmasında As giderimi üzerindeki etkisi görülmektedir. Yani ortamda bulunan katı miktarının (yüzey alanının) artması ile adsorsiyon miktarı artmış ve belirli bir miktardan sonra katı miktarı artışı ile adsorpsiyon değişmemiştir.



Şekil 4.4. Değişik katı/sıvı oranlarında toplam arsenik giderimi

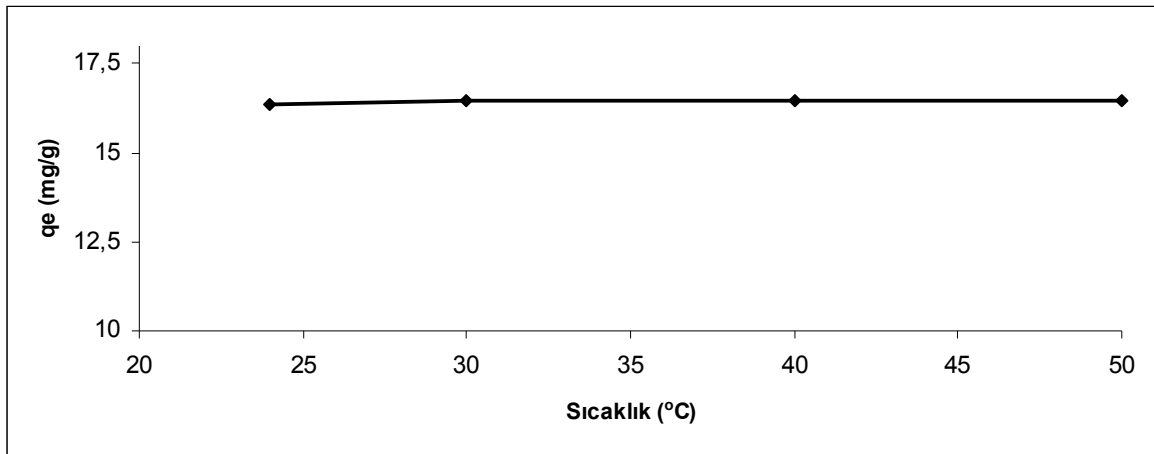
4.4. Arsenik Gideriminde Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklığın adsorpsiyona etkisini belirlemek için yapılan deneylerde 30 °C, 40 °C ve 50 °C'de çalışmalar sürdürülmüştür. Ayrıca daha önce oda sıcaklığında gerçekleştirilen deneylerdeki sonuçlar da sıcaklık etkisinin belirlenmesi için kullanılmıştır. Bu sıcaklıklarda giderilen toplam As(V) (C, mg/L) Çizelge 4.6'da verilmiştir. Sıcaklığın artmasının arsenik gideriminde önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Her dört sıcaklıktada benzer giderimler elde edilmiştir.

Çizelge 4.6. Değişik sıcaklık değerlerinde toplam arsenik giderim değerleri (C=100 mg/L, kül=0.3 g)

Sıcaklık (°C)	C (mg/L)	Co-C (mg/L)	q (mg/g)	Toplam Giderim (%)
Oda Sıcaklığı (Daha önceki deneylerden elde edilen sonuçlar)	1.92	98.08	16.35	98.08
30	1.18	98.82	16.47	98.82
40	1.34	98.66	16.44	98.66
50	1.15	98.85	16.48	98.85

Arseniğin uçucu kül üzerine adsorpsiyonunun değişen sıcaklık değerlerine göre grafiği Şekil 4.5'de gösterilmiştir. Birim adsorban başına giderilen As(V) değeri 16.35-16.48 mg/g arasında değişmiştir.



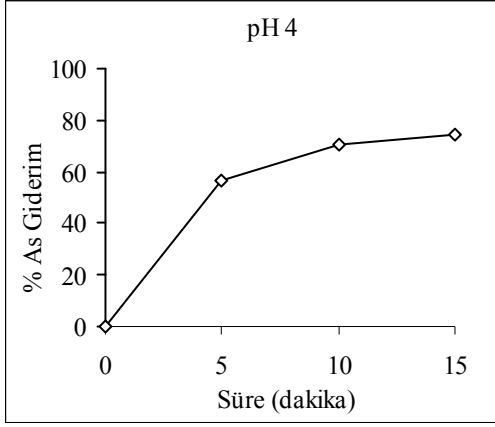
Şekil 4.5. Değişik sıcaklıklarda arsenik giderim grafiği

4.5. Arsenik Gideriminde pH Etkisi

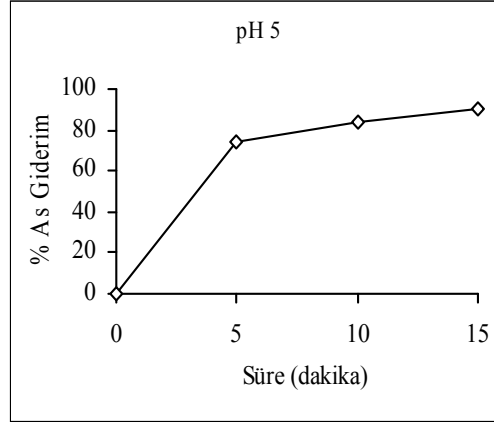
Arsenik giderim mekanizmasının incelenmesinde pH etkisinin açıklanabilmesi amacıyla çözeltilerin pH ayarlamaları iki farklı yöntem kullanılarak yapılmıştır. Hazırlanan çözeltiler üzerine külün ilavesinden sonra pH ayarlamasının yapıldığı ilk yöntemde farklı pH'larda elde edilen veriler Çizelge 4.7'de verilmektedir.

Çizelge 4.7. pH 4-12 arasında arsenik giderim değerleri (Co=100 mg/L, Kül=0.3, K/S=6)

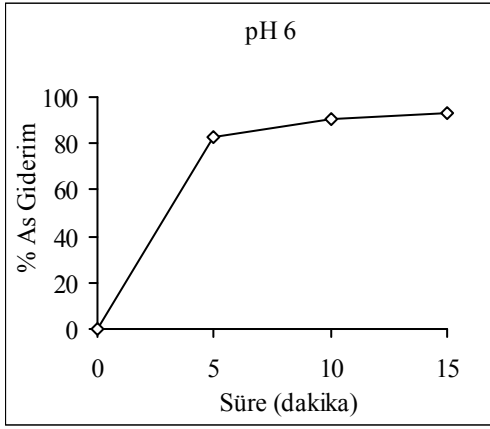
	Süre (dakika)	Son pH	C (mg/l)	Toplam Giderim (%)
pH 4	5	9.60	43,47	56,53
	10	9.50	29,73	70,27
	15	9.60	25,32	74,68
pH 5	5	10.09	25,93	74,07
	10	10.25	15,83	84,17
	15	10.95	9,32	90,68
pH 6	5	10.47	17,67	82,33
	10	10.78	9,75	90,25
	15	10.84	7,06	92,94
pH 7	5	10.80	8,31	91,69
	10	10,83	4,2	95,8
	15	10,85	2,76	97,24
pH 8	5	10.98	7,56	92,44
	10	10.94	4,5	95,5
	15	11.10	2,79	97,21
pH 9	5	11.16	6,98	93,02
	10	11.04	4,01	95,99
	15	11.18	2,56	97,44
pH 10	5	11.58	3,97	96,03
	10	11.63	3,8	96,2
	15	11.57	1,34	98,66
pH 11	5	11.11	8,37	91,63
	10	11.15	6,17	93,83
	15	11.12	2,92	97,18
pH 12	5	12.03	15,54	84,46
	10	12.01	8,42	91,58
	15	11.97	5,55	94,45



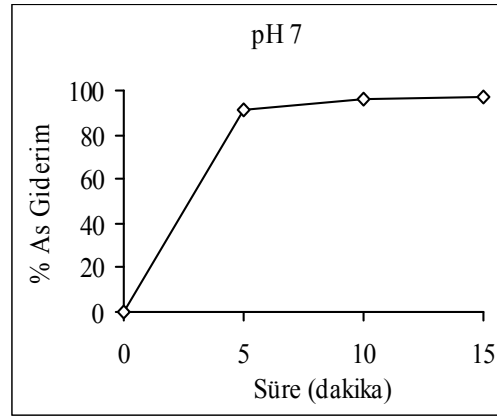
(a)



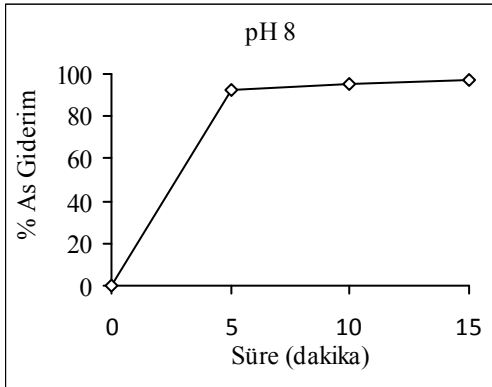
(b)



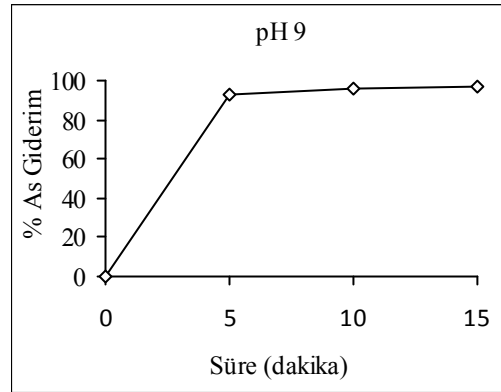
(c)



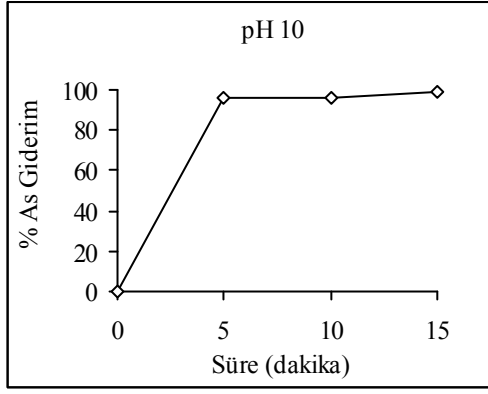
(d)



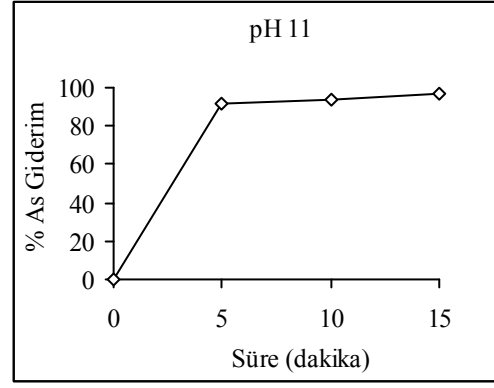
(e)



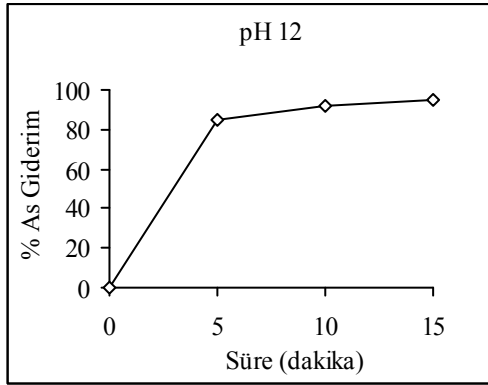
(f)



(g)



(h)



(i)

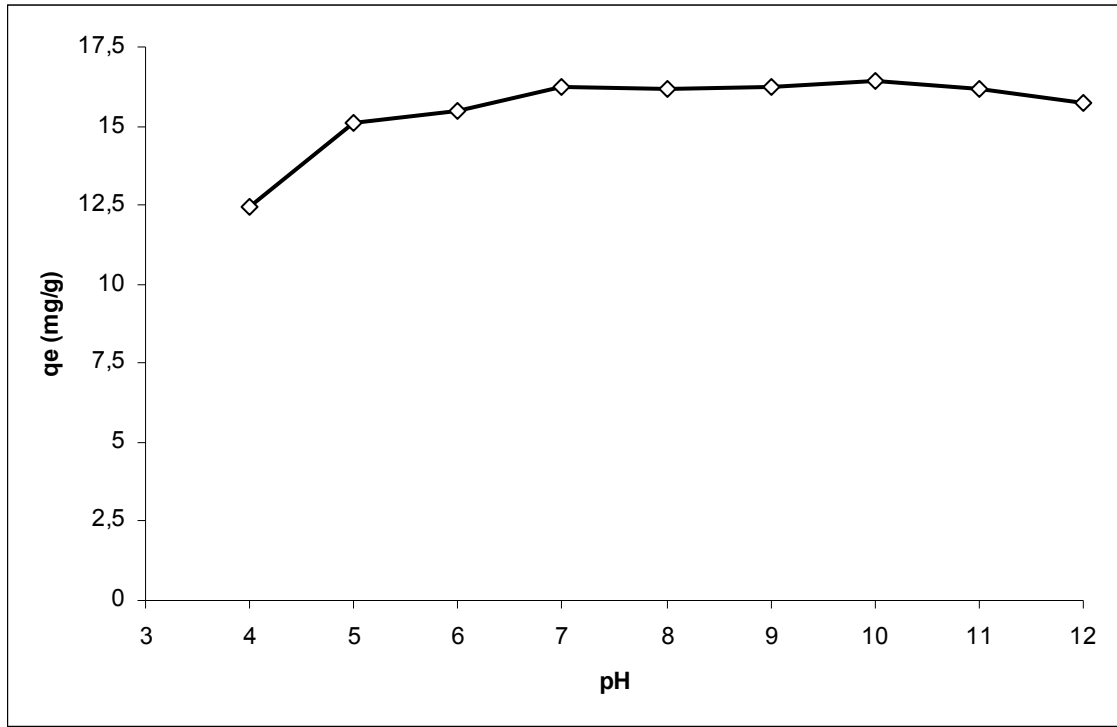
Şekil 4.6. pH 4-12 değerlerinde arsenik giderim grafikleri

Değişik pH'larda giderim değerleri Çizelge 4.8'de verilmektedir. Ayrıca Şekil 4.7 ve 4.8'de birim adsorbant başına ve % olarak giderim değerleri verilmektedir.

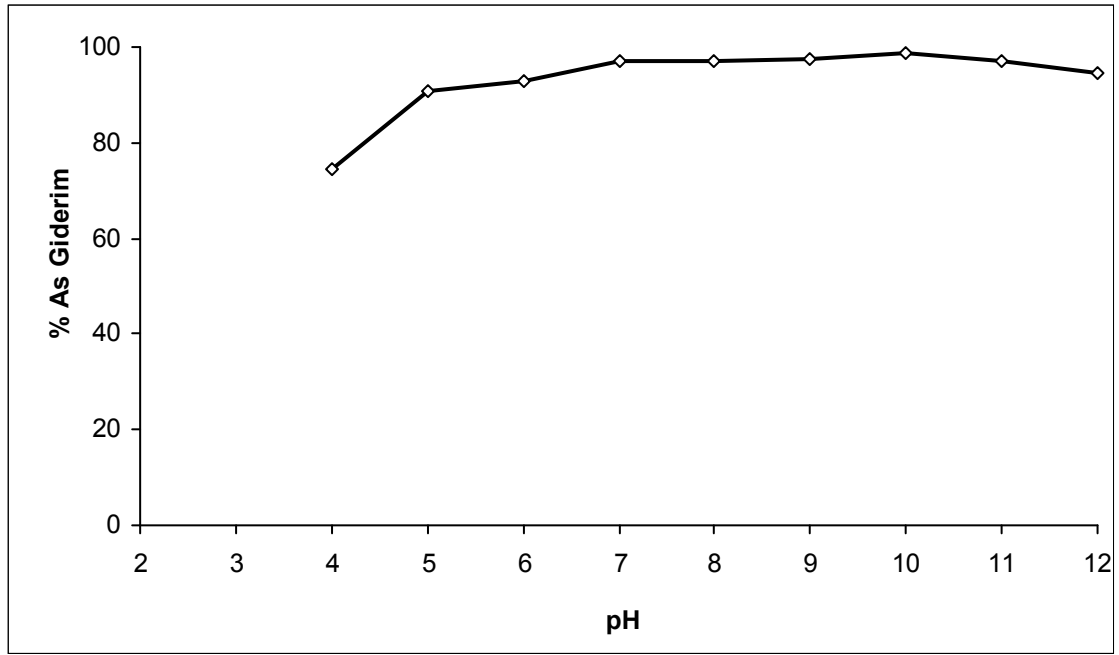
Görüldüğü üzere, uygulanan en düşük pH'larda (pH 4) en düşük giderim elde edilmiştir. Yine pH 5 ve pH 6'da da düşük giderimler elde edilmiştir. pH arttıkça As(V) giderimide artmış en iyi giderim pH 10'da elde edilmiştir ($q=16.44$). Daha yüksek pH'larda ise giderim düşmüştür.

Çizelge 4.8. pH 4-12 arasındaki arsenik giderim değerleri (15 dakikalık bekleme süresi sonunda)

pH	C (mg/L)	Co-C (mg/L)	q (mg/g)	Toplam Giderim (%)
4	25.32	74,68	12,447	74,68
5	9.32	90,68	15,113	90,68
6	7.06	92,94	15,49	92,94
7	2.76	97,24	16,207	97,24
8	2.79	97,21	16,202	97,21
9	2.56	97,44	16,240	97,44
10	1.34	98,66	16,443	98,66
11	2.82	97,18	16,197	97,18
12	5.55	94,45	15,742	94,45



Şekil 4.7. pH 4-12 değerlerinde arsenik giderim grafiği (15 dakikalık bekleme süresi sonunda)

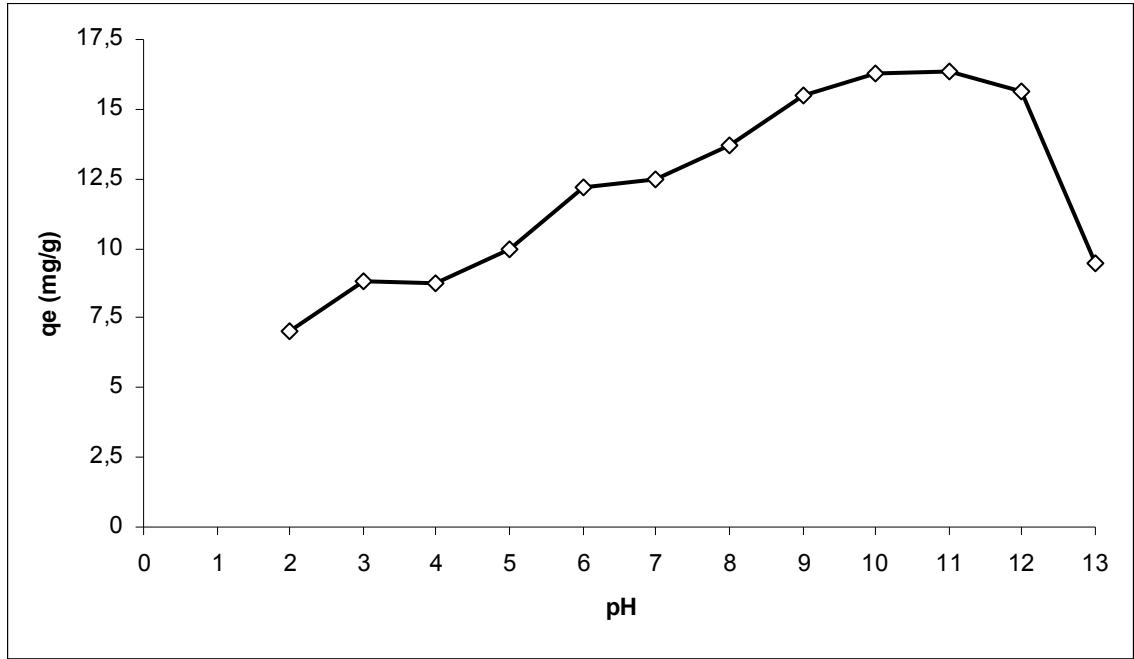


Şekil 4.8. pH 4-12 değerlerinde % arsenik giderim grafiği (15 dakikalık bekleme süresi sonunda)

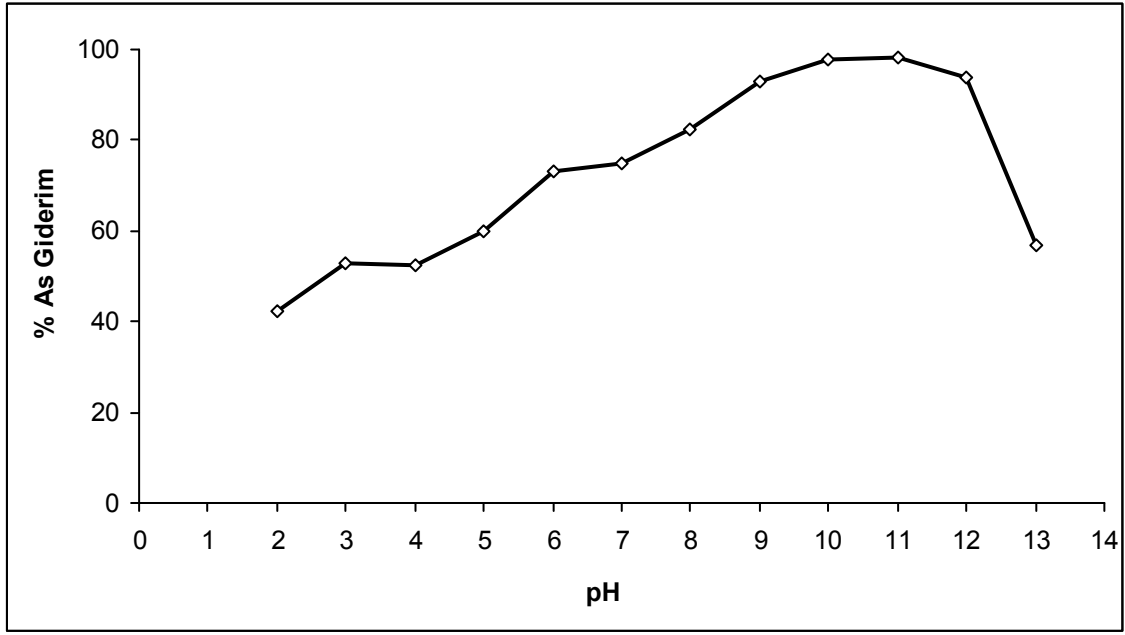
Çözeltilerin başlangıç pH değerleri ayarlandıktan sonra kül ilave edilerek yapılan ikinci yöntemde ise farklı pH'larda elde edilen analiz sonuçları Çizelge 4.9'da verilmektedir. Birinci uygulama ile benzer sonuçlar elde edilmiş pH arttıkça As(V) giderimi de artmıştır. Ancak bu sette diğer pH uygulaması çalışmalarında pH 11'e kadar daha düşük değerler elde edilmiştir. Maksimum adsorpsiyon değeri pH 11'de ($q=16.35$) gözlenmiştir. pH'ın 11' den sonra artması As(V) giderimi üzerinde olumsuz etki yaratmış ve As(V) giderimi önemli ölçüde düşmüştür. İlk yöntemde adsorplanan arsenik miktarı ikinci yöntemde göre biraz daha fazla olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.9. pH 2-13 arasındaki arsenik giderim değerleri (15 dakikalık bekleme süresi sonunda)

pH	Co-C (mg/L)	q (mg/g)	Toplam Giderim (%)
2	58,82	7.03	42,18
3	47,00	8.83	53,00
4	47,67	8.72	52,33
5	40,13	9.98	59,87
6	28,06	12.16	72,94
7	25,17	12.47	74,83
8	17,65	13.73	82,35
9	7,10	15.48	92,90
10	2,18	16.30	97,82
11	1,90	16.35	98,10
12	6,14	15.64	93,86
13	43,00	9.50	57,00



Şekil 4.9. pH 2-13 değerlerinde arsenik giderim grafiği (15 dakikalık bekleme süresi sonunda)



Şekil 4.10. pH 2-13 değerlerinde % arsenik giderim grafiği (15 dakikalık bekleme süresi sonunda)

Çözeltinin pH değeri tüm adsorpsiyon sürecinde, özellikle de adsorpsiyon kapasitesinde çok önemli bir rol oynar. Gözlemler pH değerinin adsorplanan arsenik miktarını etkilediğini kanıtlamıştır.

Bertocchi et al, (2006); uçucu küllerle arsenik giderimi değişimini belirlemek için 2 ile 10 arasındaki farklı pH değerlerinde yaptığı çalışmada arsenik gideriminin pH'daki artışla arttığını gözlemlemiş ve davranışın uçucu külün içeriğinde bulunan kalsiyum ve diğer katyonların mevcudiyetiyle açıklanabileceğini ifade etmiştir. Ayrıca uçucu küldeki amorf (biçimsiz) silika ile suyla reaksiyona girmiş kireçin (CaO) reaksiyona girerek kalsiyum silika hidratları (pozzolanic reaction) meydana getirdiğini ve bu reaksiyonun orijinal uçucu külden daha fazla yüzey alanı ve porozitesi olan bir adsorban meydana getirdiğini ifade etmiştir.

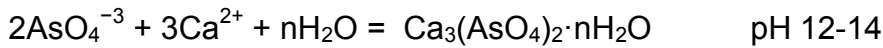
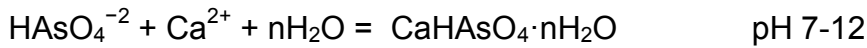
Diamadopoulos et al. (1993) arseniğin uçucu küllerle giderimini araştırmak için yaptığı çalışmada; değişik pH değerlerinde farklı giderimler elde etmiş ve bu giderimin düşük pH'larda arseniğin; demir ve alüminyum, yüksek pH'larda ise kalsiyum ve magnezyum oksitlerle meydana getirdiği reaksiyonlara bağlı olduğunu belirtmiştir.

Jeon et al., (2009) yüksek kalsiyum içeren çelik üretimi yan ürünü olan cüruflla arsenik giderimini araştırmak için yaptığı çalışmada; yüksek pH değerlerinde fazla arsenik giderimi elde etmiş ve bunu; CaO'in çözülmesi ile daha fazla hidroksit ve kalsiyum iyonlarının elde edilmesi ve kalsiyum ve arseniğin kalsiyum arsenat çökeltisini meydana getirmesiyle açıklamıştır.

Öztürk (2009), su içindeki arsenatın kalsiyum ile reaksiyona girerek kalsiyum arsenat halinde çökeceğini ve bu esnada su içinde bulunan magnezyumda magnezyum hidroksit olarak çökerken arsenatı da birlikte çöktüreceğini ifade etmiştir.

Çözeltideki arsenik türleri çözeltinin pH'ı ile yakından ilişkilidir. Arsenat sulu çözeltilerde dört formda bulunur: H_3AsO_4 (pH 0.0-2.0), $H_2AsO_4^-$ (pH 2.0-7.0), $HAsO_4^{2-}$ (pH 7.0-12.0), AsO_4^{3-} (pH 12.0-14.0) (Bkz. Bölüm 2.2).

Arsenik türlerin pH değerlerine göre farklılığına bağlı olarak kalsiyum arsenik gideriminde aşağıdaki reaksiyonlar gereği etkilidir (Yuan and Chiang, 2006; Mohan and Pittman, 2007).



Değişik kaynaklardan elde edilen uçucu küller değişik fiziksel özelliklere sahip olabildiği gibi, yanan kömürün tipine, bu kömür içinde bulunan yanıcı olmayan maddelerin miktarına, yanmanın ne kadar etkili olduğuna ve sürekliliğine bağlı olarak kimyasal bileşeni de farklı olabilir. Uçucu küldeki bu fiziksel ve kimyasal değişimler değişen pH değerlerinde arsenik gideriminde farklı uçucu küllerle farklı giderimlerin gözlemlenmesine sebep olmuştur.

4.6. Deney Sonuçlarının Adsorpsiyon İzotermine Göre Değerlendirilmesi

Adsorpsiyon izotermi, adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı ile sıvı içerisinde çözünmüş halde bulunan madde miktarı arasındaki ilişkinin açıklanmasında kullanılırlar. Adsorpsiyon izotermi hem teorik hem de pratik

öneme sahiptirler. Denge adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon sistemlerinin dizaynında esas öneme sahiptir.

Bu çalışmada uçucu kül ile arsenik giderim mekanizmasında adsorpsiyon kinetiğinin açıklanabilmesi amacıyla adsorpsiyon izotermi Langmuir ve Freundlich İzoterm modellerine göre incelenmiştir. İzoterm modelleri başlangıç arsenik konsantrasyon değişimi deney çalışmalarına uygulanmış ve elde edilen datalar Langmuir ve Freundlich İzotermine göre değerlendirilmiştir.

Başlangıç arsenik konsantrasyon değişimi deney sonuçlarına göre çizilen grafiklerden elde edilen değerler Eşitlik 2.3 ve Eşitlik 2.6'da yerine konularak Langmuir ve Freundlich İzoterm katsayıları hesaplanmıştır.

4.6.1. Başlangıç konsantrasyon değişimi izoterm çalışmaları

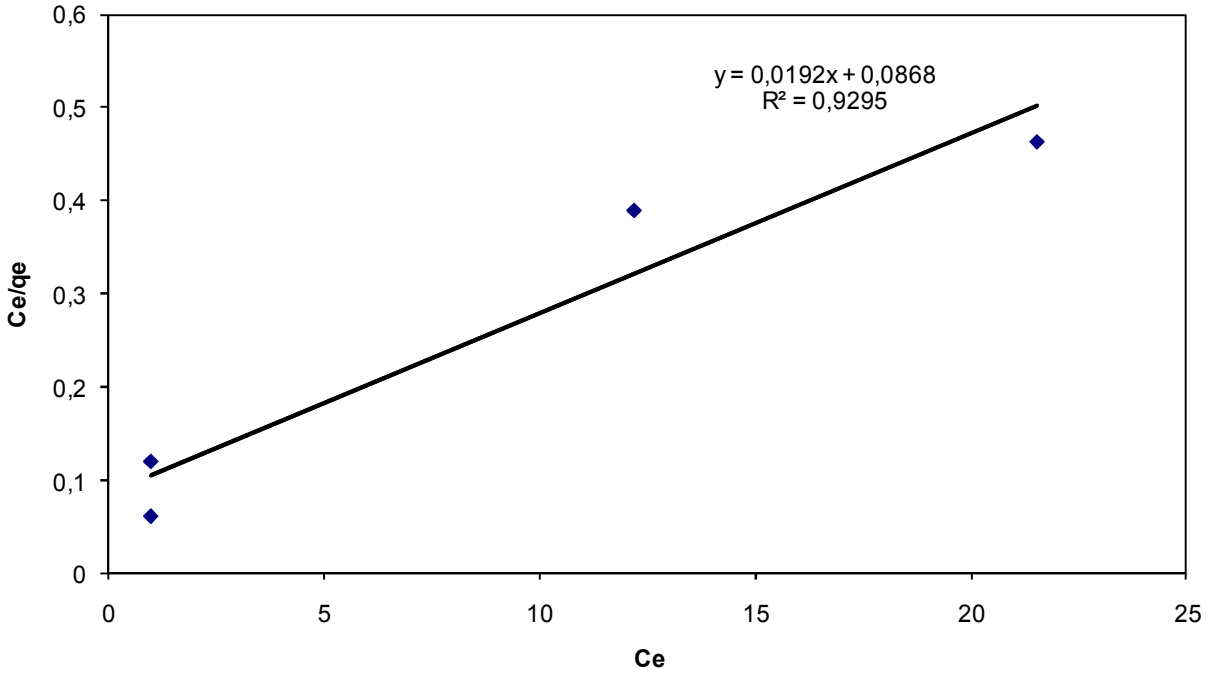
Çizelge 4.10. Başlangıç konsantrasyon değişimi deney sonuçlarının Langmuir ve Freundlich İzotermine uygulanması

Başlangıç As Kons. (mg/L)	Ce (mgAs/L)	qe (mg/g)	Ce/qe (g/L)	log qe	log Ce
50	1.00	8.17	0.122	0,9122	0
100	1.00	16.50	0.061	1,2174	0
200	12.20	31.30	0.390	1,4955	1,086
300	21.54	46.41	0.464	1,6666	1,333

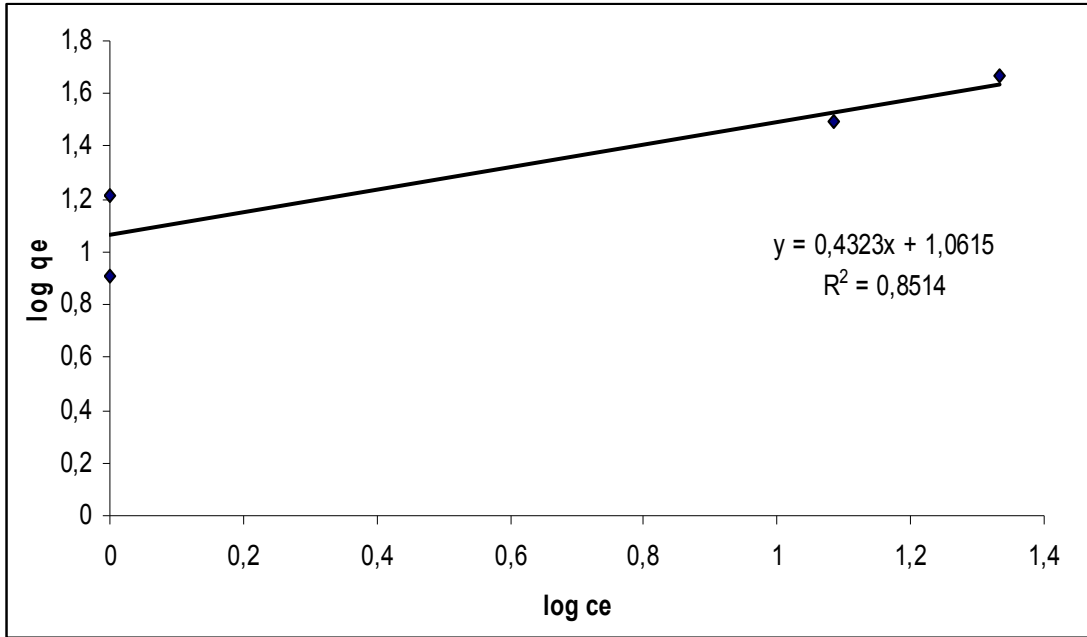
Çizelge 4.11. Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları

Langmuir İzoterm Sabitleri			Freundlich İzoterm Sabitleri		
b	Q ⁰	R ²	n	K _F	R ²
0.221	52.13	0.93	2.313	11.521	0.85

Ce/qe-Ce grafiğinin doğrusallığa yaklaşması adsorpsiyon işleminin Langmuir İzotermine; log qe–log Ce grafiğinin doğrusallığa yaklaşması ise adsorpsiyon işleminin Freundlich izotermine uyduğunu gösterir. Eğrinin doğrusallıktan sapması ve korelasyon katsayısının düşük olması arseniğin izotermine uygun bir adsorpsiyon davranışı sergilemediğini gösterir.



Şekil 4.11. Başlangıç konsantrasyon değişimi için Langmuir izoterm grafiği



Şekil 4.12. Başlangıç konsantrasyon değişimi için Freundlich izoterm grafiği

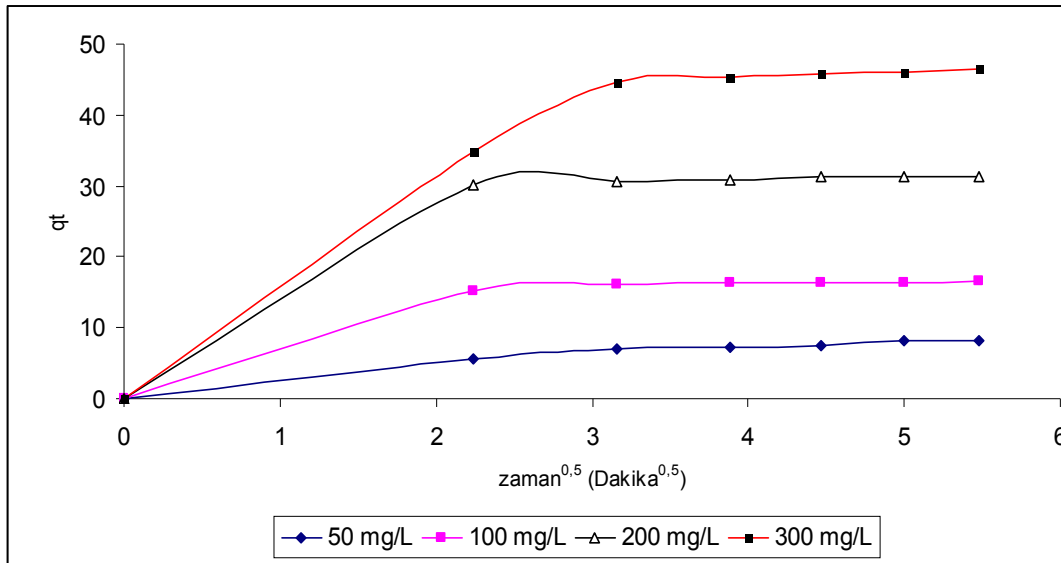
As(V)'in uçucu küller üzerine adsorpsiyonunda adsorpsiyon dengesinin matematiksel tanımlanmasında Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri kullanılmıştır. Langmuir modeli adsorban yüzeyindeki belli sayıdaki aktif merkeze tek tabakalı adsorpsiyonu kabul eden ve belli kirletici derişiminde yüzeyin

doğunluğa erişmesinden dolayı, kirletici derişiminin artmasıyla, artık daha fazla adsorpsiyonun gözlenmediği teorik bir modeldir. Freundlich modeli ise, kirletici derişimi arttıkça dengede adsorplanan miktarların arttığı heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu ifade eden daha gerçekçi bir modeldir. Adsorbanın her bir kirletici için yüzey özelliklerini belirten adsorpsiyon model sabitleri, ayrıca adsorbanın adsorplama kapasitesini karşılaştırmak için kullanılabilir. Langmuir sabitlerinden Q^0 yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için, adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan bileşen miktarını ifade eder. b ise, adsorpsiyon entalpisi ile ilgili adsorbantın adsorbana ilgisini gösteren bir sabittir. Freundlich sabitleri K_F ve n , sırasıyla adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü ve adsorpsiyon şiddetini gösteren sabitlerdir. n 'in birden büyük olması adsorpsiyonun istemli olduğunu gösterir. Yapılan izoterm çalışmaları sonucunda, adsorpsiyon dengesinin Langmuir İzotermine daha iyi uyum sağladığı gözlenmiştir.

4.7. Adsorpsiyon Kinetiği

4.7.1. Parçacık İçi Difüzyon Modeli

Parçacık içi difüzyonun etkisinin bulunmasında qt değerinin zamanın kareköküne karşı grafiği (Şekil 4.13) çıkartılır. Böylece parçacık içi difüzyon etkisi ve parçacık içi difüzyon hız sabitleri hesaplanarak bulunur. Bu yolla hesaplanan sabitler Çizelge 4.12'te verilmiştir.



Şekil 4.13. Parçacık içi difüzyon eğrisi

Çizelge 4.12. Parçacık içi difüzyon hız sabitleri (k_p , mg/g dakika^{0,5})

	Başlangıç Arsenik Konsantrasyonları (mg/L)			
	50	100	200	300
k_p	0.94	0.70	0.49	0.74
R^2	0.92	0.94	0.93	0,98

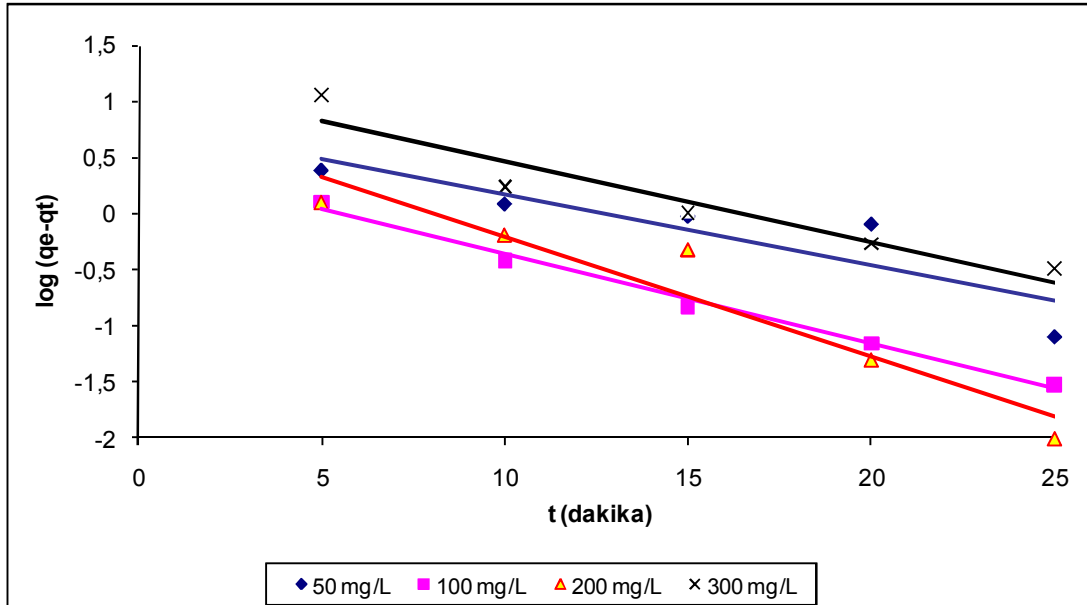
Parçacık içi difüzyon etkisinin bulunması için yapılan işlemler sonucundaki değerlere bakıldığında elde edilen korelasyon katsayılarının 1'e yakın olduğu görülmektedir. Bu nedenle bu sistem için parçacık içi difüzyonun etkisinden söz etmek mümkündür.

4.7.2. Kinetik modeller

Kinetik modellerden elde edilen R^2 değerleri ve hız kinetik katsayıları değerlendirilerek adsorpsiyonun hangi hız kinetik modeline uygun olduğu ortaya konulabilmektedir.

4.7.2.1. Birinci dereceden hız etkisi

$\log (q_e - qt)$ değerlerinin zamana karşı grafikleri çıkartılarak Şekil 4.14 elde edilmiştir. Çizelge 4.13'da ise birinci dereceden hız sabitleri ile deneysel ve teorik olarak hesaplanan q_e değerleri verilmiştir.



Şekil 4.14. Birinci dereceden hız grafikleri

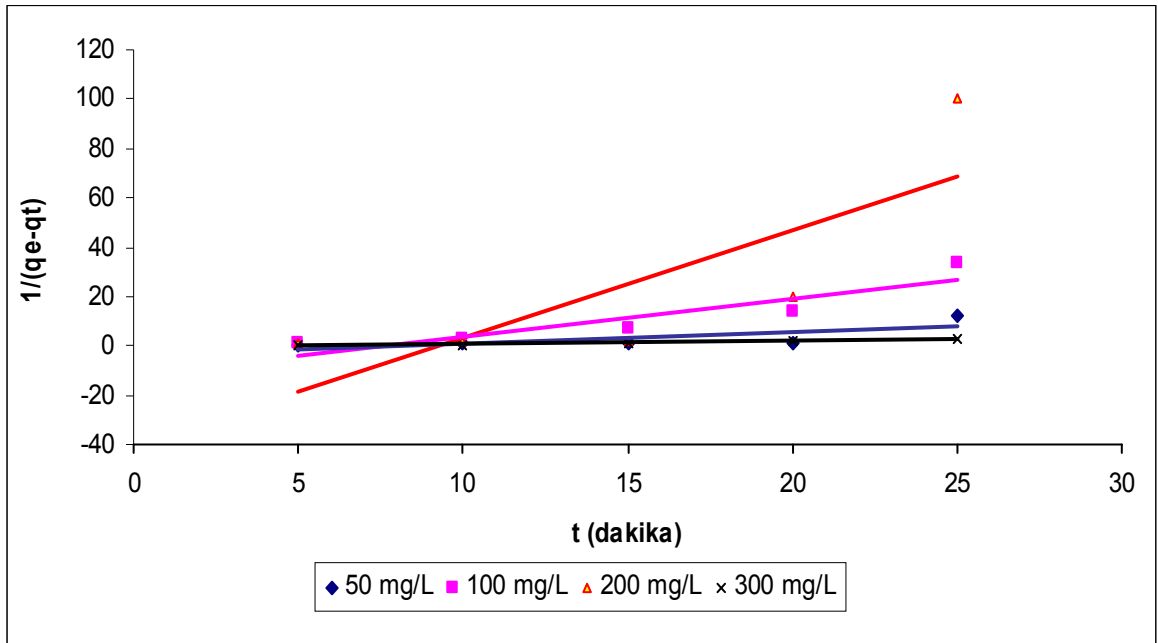
Çizelge 4.13. Birinci dereceden hız katsayıları $k_{1,ad}$ (dak^{-1})

Başlangıç As Konsantrasyonu (mg/L)	$k_{1,ad}$	$q_{e(cal)}$	$q_{e(exp)}$	R^2
50	-0.146	6.34	8.17	0.79
100	-0.184	2.71	16.50	0.99
200	-0.24	7.10	31.30	0.91
300	-0.167	15.60	46.41	0.91

Çizelge 4.13'da bulunan sabitlere bakıldığında teorik olarak hesaplanan ve deneysel olarak bulunan q_e değerlerinin birbirlerinden çok farklı olduğu görülecektir. Bu sonuçlara dayanarak arseniğin uçucu kül tarafından adsorpsiyonunun birinci dereceden hız denkleminde uyum sağlamadığı söylenebilir.

4.7.2.2. İkinci dereceden hız etkisi

$1/(q_e - qt)$ değerlerinin zamana karşı grafikleri çıkartılarak Şekil 4.15 elde edilmiştir. Çizelge 4.14'de ise ikinci dereceden hız sabitleri ile deneysel ve teorik olarak hesaplanan q_e değerleri verilmiştir.



Şekil 4.15. 2.derece hız grafikleri

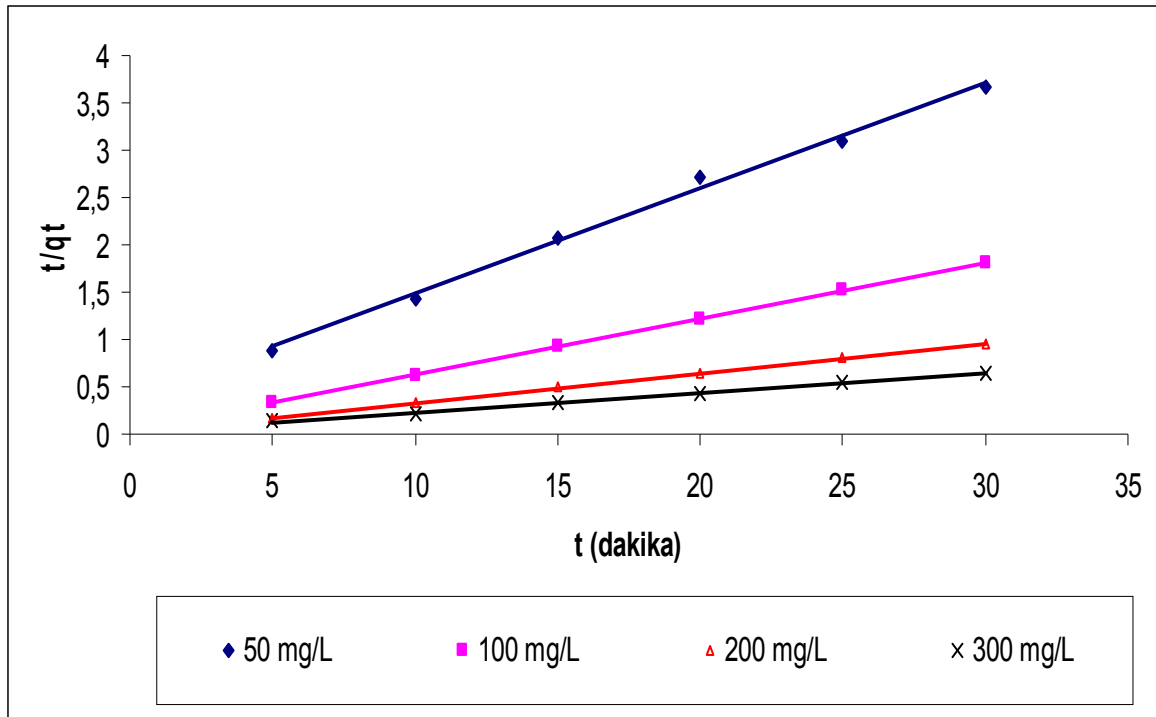
Çizelge 4.14. İkinci dereceden hız katsayıları k (g/mg.dak.)

Başlangıç As Konsantrasyonu (mg/L)	k	qe(cal)	qe(exp)	R ²
50	0.34	0.74	8.17	0.45
100	1.21	0.19	16.50	0.78
200	3.19	0.05	31.30	0.57
300	0.12	2.49	46.41	0.90

Çizelge 4.14'de bulunan sabitlere bakıldığında teorik olarak hesaplanan ve deneysel olarak bulunan qe değerlerinin birbirlerinden çok farklı olduğu görülecektir. Ayrıca bulunan korelasyon katsayıları 1'e yakın olmadığından adsorpsiyonun ikinci dereceden hız denkleminde uymadığı görülmüştür.

4.7.2.3.Yalancı ikinci dereceden hız etkisi

t/qt değerlerinin zamana karşı grafikleri çizilerek Şekil 4.16 elde edilmiştir. Deneysel olarak ve teorik yoldan hesaplanarak bulunan değerler Çizelge 4.15'de verilmiştir.



Şekil 4.16. Yalancı 2.derece hız grafikleri

Çizelge 4.15. Yalancı ikinci dereceden hız katsayıları $k_{2,ad}$ (g/mg.dak.)

Başlangıç As Konsantrasyonu (mg/L)	$k_{2,ad}$	$q_{e(cal)}$	$q_{e(exp)}$	R^2
50	5.19	8.38	8.17	0.99
100	69.93	16.58	16.50	1
200	133.33	31.44	31.30	0.99
300	41.67	48.54	46.41	0.99

Çalışmalar sonucunda elde edilen bulgulara göre kinetik modeller içerisinde bu sisteme en uygun modelin yalancı ikinci dereceden hız modeli olduğu görülmektedir. Bu sonuç korelasyon katsayılarına bakıldığında daha net anlaşılacaktır ($R^2=0,99-1$). Ayrıca teorik olarak hesaplanan değerler ile deneysel olarak bulunan değerlerin çok yakın olması bu görüşü desteklemektedir.

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, As (V)'in adsorpsiyon tekniği ile uzaklaştırılmasında adsorban olarak Afşin-Elbistan Termik Santrali'nden temin edilen uçucu küller kullanılmış ve adsorpsiyona temas süresinin, başlangıç arsenik konsantrasyonunun, katı/sıvı oranının, başlangıç çözelti pH'sının ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. As(V) giderimi için yapılan kesikli (batch) çalışmalar ile aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1. Uçucu külün saf su ortamında farklı sıcaklıklarda (Oda sıcaklığı, 40 ve 50 °C) yapılan çözünürlük çalışmalarında, külün su ortamında bazik bir özellik gösterdiği ve pH değerlerinin sıcaklık ile fazla bir değişim göstermediği gözlenmiştir. Sıcaklığın değişimine karşı pH 12.02-12.45 arasında değiştiği gözlenmiştir.

2. As(V) gideriminde temas süresinin belirlenmesi çalışmalarında As(V)'in uçucu küle gideriminin ilk 15 dakika içinde çok hızlı bir şekilde gerçekleştiği, bu süreden sonra As(V) gideriminde önemli bir değişiklik olmadığı sonucu elde edilmiştir. İlk 15 dakikalık temas süresi sonunda yüksek bir giderim (16.34 mg/g) elde edilmesi kül üzerine As(V) fiksasyonunun oldukça hızlı gerçekleştiğini göstermektedir.

3. Çözeltideki farklı başlangıç As(V) konsantrasyonlarında yapılan çalışmalarda; konsantrasyon artışıyla beraber arsenik gideriminin de arttığı gözlenmiştir. 30 dakikalık bekleme süresi sonunda 50 mg As/L için 8.17 mg/g, 100 mg As/L için 16.50 mg/g, 200 mg As/L için 31.30 mg/g, 300 mg As/L için 46.41 mg/g giderim elde edilmiştir.

4. Farklı katı/sıvı oranlarında (2, 4, 6, 8, 10 g/L) 100 mg/L'lik stok çözeltide yapılan analiz sonuçlarında giderim oranının en yüksek olduğu K/S oranı 6g/L olarak bulunmuştur. Daha fazla K/S oranları As(V) giderim değerini etkilememiş ve bu nedenle optimum K/S oranı 6g/L olarak belirlenmiştir.

5. As(V) gideriminde sıcaklık etkisini izlemek amacıyla yapılan analizler sonucunda; adsorplanan miktarın artan çözelti sıcaklığıyla değişmediği gözlenmiştir Sıcaklığın. As(V)'in Afşin Elbistan Termik Santrali uçucu küleriyle adsorpsiyonuna etkisi olmadığı anlaşılmış olup, adsorbant konsantrasyonu, katı/sıvı oranı ve pH'ın adsorpsiyon üzerinde daha etkili parametreler olduğu sonucuna

varılmıştır. 30°C'de elde edilen As(V) gideriminin 16,47 mg/g (%98.82), 40°C'de 16,44 mg/g (%98.66) ve 50°C'de 16,48 mg/g (%98.85) olduğu belirlenmiştir.

6. pH'nın adsorpsiyona etkisi üzerine yapılan deneylerde uçucu küllü arsenik giderim miktarında çözelti pH'sının oldukça etkili bir parametre olduğu belirlenmiştir. Artan çözelti pH'sıyla Afşin Elbistan Termik Santrali uçucu küllerine adsorplanan arsenik miktarının arttığı tespit edilmiştir. Hazırlanan çözeltiler üzerine kül ilavesinden sonra pH ayarlamasının yapıldığı deneylerde elde edilen maksimum giderim değerleri pH 10'da 16,44 mg/g (%98.66) olarak bulunmuş ve bu pH'dan sonra pH'daki artışla beraber giderim oranında azalma gözlenmiştir. Çözeltilerin başlangıç pH değerleri ayarlandıktan sonra kül ilave edilerek yapılan deneylerde ise maksimum giderim pH 11'da 16.35 mg/g (%98.10) olarak bulunmuş ve bu yöntemde de pH 11'den sonra giderimde bir azalma gözlenmiştir.

7. Deneysel çalışmalarla elde edilen sonuçların kullanılması ile gerçekleştirilen izoterm incelemeleri sonucunda adsorbanın Langmuir izotermine daha iyi uyduğu belirlenmiştir. Langmuir izotermine uçucu küllün 0,93 korelasyon (R^2) değerleri ile uyduğu bulunmuştur. Freundlich izotermine de 0,85'lik bir korelasyon değeriyle kısmen uyum gösterdiği bulunmuştur. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 54.13 mg/g olarak bulunmuş olup bu değer Afşin Elbistan küllerinin, As(V) için yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir.

8. Adsorpsiyona tanecik içi difüzyonun etki ettiği belirlenmiştir. Kinetik olarak hız belirleyici basamağın yalancı 2. dereceden hız denkleminde uyduğu görülmüştür.

9. Arseniğin uçucu küllerle adsorpsiyonu üzerine yapılan çalışmalar, kullanılan uçucu küllün özelliklerine (birim hacimdeki yüzey alanı ve içerdiği Ca, Al, Fe, Mg ve Si) bağlı olarak çok farklı sonuçlar göstermektedir. Uçucu küllün özelliklerine bağlı olarak arsenik tutma özelliklerinin ve optimum adsorpsiyon şartlarının değiştiği görülür. Uçucu küllün iyi bir adsorban olduğu bilinmesine rağmen, kül ile arsenik (V) gideriminin çok hızlı gerçekleşmesi giderimin adsorpsiyonlamı yoksa çökelmeylemi gerçekleştiğini tam olarak açıklayamadığı için, giderimin her iki mekanizma ile oluştuğu düşünülmektedir. Yani uçucu küllerle arseniğin; adsorpsiyonun yanı sıra kalsiyum ve diğer metalik element reaksiyonları ile

giderildiğini; adsorpsiyonun uçucu külün yüzey alanına, kimyasal reaksiyonlarında arsenik (V)'in mevcut formlarına bağlı olduğu söylenebilir.

KAYNAKLAR

- Abernathy, C. 2001, United Nations synthesis report on arsenic in drinking water, chapter 3: exposure and health effects. World Health Organization, Genova.
- Ahmed, F., 2009, Yeraltısuyunda Arsenik Kirliliği ve Sağlığa Etkileri, 62.Türkiye Jeoloji Kurultayı, MTA, Ankara.
- Aitcin, F.A., Charles - Gibergues, A., Vaquier, A., 1986, Comparative Study of The Cementitious Properties of different Fly Ashes', Proceedings of 2nd International Conference on the Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzollans in Concrete, Madrid.
- Akın, A.B., 2006, Farklı Yöntemlerle Hazırlanmış Aktif Çamur Biyosorbentleriyle Reaktif Boyarmaddelerin Gideriminde Adsorpsiyon Hız Ve Verimliliklerinin Karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Arsenic Project 2008, http://phys4.harvard.edu/%7Ewilson/arsenic/arsenic_project_introduction.html.
- ASTM C 618, 1991, Specification for Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for use as a mineral admixture in Portland Cement Concrete, ASTM.
- Babuşcu, F., 2007, Modifiye ve Ham Zeolit Kullanılarak Boyarmadde Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, GYTE, Gebze.
- Basıbuyuk, M., Forster, C.F., 2003, An Examination of Adsorption Characteristics of a Basic Dye (Maxilon Red BL-N) on to Live Activated Sludge System, Process Biochem., 38: 1311-1316.
- Başkan, M.B., Pala A., 2009, İçme Sularında Arsenik Kirliliği :Ülkemiz Açısından Bir Değerlendirme, Mühendislik Bilimleri Dergisi, İzmir.
- Bertocchi, A.F., Ghiani, M., Peretti, R., Zucca, A., (2006), Red mud and fly ash for remediation of mine sites contaminated with As, Cd, Cu, Pb and Zn, Journal of Hazardous Materials, Volume 134, Issues 1-3, 30 June 2006, Pages 112-119.
- Bissen, M., Frimmel, F.H., 2003, Arsenic—A review Part I: occurrence, toxicity, speciation, mobility, Acta Hydrochim. Hydrobiol. 1, 9-18.
- Brown, K.G., 2002, Arsenic, Drinking Water, and Health (A Report Prepared for ACHS). USA.
- Brown, P.A., Gill, S.A., Allen, S.J., 2000, Metal Removal from Wastewater Using Peat., Water Research, 34 (16), 3907-3916.

- Cabon, J.Y., Cabon, N., 2000, Determination of arsenic species in seawater by flow injection hydride generation in situ collection followed by graphite furnace atomic absorption spectrometry - Stability of As(III), *Analytica Chimica Acta*, Volume 418, Number 1, 1 August 2000 , pp. 19-31(13).
- Campos, V., Buchler P.M., 2008, Trace elements removal from water using modified activated carbon, *Environ Technol.* Feb;29(2):123-30.
- Chiou, M.S., Li, H.Y., 2002, Equilibrium and Kinetic Modeling of Adsorption of Reactive Dye on Cross Linked Chitosan Beads, *Chemosphere*, 50: 1095-1105.
- Choong T.S.Y., Chuah, T.G., Robiah, Y., Koay G.F.L., Azni, I., 2007, Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview, *Desalination* Volume 217, Issues 1-3, 5 November 2007, Pages 139-166.
- Chou, H.S.J., Rosa, C.T.D., 2003, Case studies arsenic, *J. Hyg. Env. Health.* 206, 381-386.
- Chu, H. C. and Chen, K. M., 2002, Reuse of Activated Sludge Biomass: I. Removal of Basic Dyes from Wastewater by Biomass, *Process Bio.*, 37: 595-600.
- Çamtepe, Y., 2006, Kolonkaya kuyusunda arsenik, *Akşam Gazetesi*, Uşak.
- Çay, S., 2003, Fabrika Atığı Çayların Sulu Çözeltilerden Ağır Metal İyonlarının Uzaklaştırılmasında Adsorban Olarak Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun.
- Çevre Mühendisleri Odası, 2009, Ankara Çevre Durum Raporu.
- Çevre Mühendisleri Odası, 2009, İzmir Çevre Durum Raporu.
- Çolak, M., Gemici, Ü., Tarcan, G., 2003, The effects of colemanite deposits on the arsenic concentrations of soil and groundwater in Igdeköy-Emet, Kütahya, Turkey, 149, 127-143.
- Çöl, M., Çöl, C., 2004, Arsenic concentrations in the surface, well, and drinking waters of the Hisarcık, Turkey Area, 10, 461-465.
- Dakikiy, M., Khamis, M., Manassra, A., Mer'eb, M., 2002, Selective Adsorption Of Chromium (VI) In Industrial Wastewater Using Low-Cost Abundantly Available Adsorbents, *Advances In Environ. Res.*, 6: 533-540.
- Diamadopoulos, E., Ioannidis, S., Sakellaropoulos G.P., 1993, As(V) Removal from Aqueous Solutions by Fly Ash, *Water Research*, Volume 27, Issue 12, Pages 1773-1777.

- Dinçyürek, Ö., 2006, Termik santral uçucu kül tiplerinin atıksulardaki fenolün adsorpsiyon yöntemi ile giderim etkinliklerinin karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Doğan, M., Doğan, A.U., 2007, Arsenic mineralization, source, distribution, and abundance in the Kutahya Region of the Western Anatolia, Turkey, *Env. Geochem. Health.*, 29, 119-129.
- Dousova, B., Machovic, V., Kolousek, D., Kovanda F., Dornicak, V., 2003, Sorption of As(V) species from aqueous systems, *Water Air Soil Pollut.* 149 (2003), pp. 251–267.
- EPA, 2001, Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı, Temel İçme Suyu Standartları.
- EPA, 2002, Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı, Arsenic treatment technologies for soil, waste, and water, U.S. EPA/National Service Center for Environmental Publications.
- Erdol, S., Ceylan, S., 1997, Bursa yöresinde içme ve kullanma sularında arsenikle kirlenmenin araştırılması, *Uludağ Üniversitesi Veterinerlik Fakültesi Dergisi*, 16, 119–127.
- Eroğlu, V., 2008, Su Tavsiyesi
- Erol, M., Küçükbayrak, S., Meriçboyu, A.E., 2008, Characterization of Sintered Coal Fly Ashes, *Fuel*, Volume 87, Issue 7, Pages 1334-1340.
- Evirgen, O.A., 2004, Türkiye'deki Termik Santral Uçucu Küllerinin Sızıntı Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Fakı, A., 2007, Reaktif Tekstil Boyarmaddelerinin zeolit Kolonda Adsorpsiyon Yolu ile Giderilmesi, Yüksek lisans Tezi, İTÜ., İstanbul.
- Fujimoto, M., 2001, The Removal of arsenic from drinking water by carbon adsorption, Master of Science Department of Civil and Environmental Engineering, Michigan State University.
- Gemici, Ü., Tarcan, G., Helvacı, C., Somay, A.M., 2008, High arsenic and boron concentrations in groundwaters related to mining activity in the Bigadiç Borate Deposits (Western Turkey), *App. Geochemistry*, 23, 2462-2476.
- Gizli N., Demircioğlu, M., 2009, Suda arsenik: kimyası ve uzaklaştırılması, TMMOB İzmir Kent Sempozyumu, İzmir.
- Goswami, D., Das, A.K., 2000, Removal of arsenic from drinking water using modified fly-ash bed, *Int. J. Water*, 1, 1, 61-70.

- Göde, F., 2008, Plazmayla Modifiye Edilmiş Talaştan Yararlanarak Sulu Çözeltilerden Ağır Metal Adsorpsiyonu, Isparta.
- Gregor, J., 2001, Arsenic removal during conventional aluminium-based drinking water, *Treatment. Wat. Res.*, 35, 1659-1664.
- Ho, Y. S., Mckay, G., 1999, Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes.
- Hopenhayn, C., Ferrecio, C., Browning, S. R., Huang, B., Peralta C., and Gibb, H., 2003, Arsenic expousure from drinking water and birth weight, *Epidemiology*, 14:593-602.
- İkizoğlu, E., 2008, Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Biyomühendislik Bölümü sulara arsenik kimya mühendisliği dergisi sayı 170.
- İZSU, 2009, Uluslararası Güvenli Su Üretimi Kongresi, www.izsu.gov.tr
- Johnson, R.L., Aldstadt, J.H., 2002, Quantitative trace-level speciation of arsenite and arsenate in drinking water by ion chromatography, *The Analyst*, 127, 1305-1311.
- Johnston, R., Heijnen, H., Wurzel, P., 2001, United Nations synthesis report on arsenic in drinking water, chapter 6: safe water technology, World Health Organization, Genova.
- Keskinkan, O., Goksu, M. Z. L., Yuceer, A., Basıbuyuk, M., Forster, C. F., 2003, Heavy Metal Adsorption Characteristics of A Submerged Aquatic Plant (*Myriophyllum spicatum*), *Process Biochem.*, 39(2): 179-183.
- Koçak, Ç., Kürkçü, S.N., Yılmaz, S., 2001, Afşin – Elbistan Linyit Havzasının Değerlendirilmesi ve Linyit Kaynakları Arasındaki Yeri, Ankara.
- Kolukısa, S., 1999, Uçucu kül içeren alimünyum matrisli kompozit üretim, özellikleri ve mikroyapı karakterizasyonu, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Kumar, K.V., Subanandam, K., Ramamurthi, V., Sivanesan, S., 2004, Solid liquid adsorption for wastewater treatment : Principle design and operation, Anna University, Chennai, India.
- Kumaresan, M., Riyazuddin, P. 2001, Overview of speciation chemistry of arsenic. *Current Science*, 80(7), 837-846.
- Lamm, S.H., 2001, Health effects of arsenic, *Consultants in Epidemiology & Occupational Health*.
- Lee, Y., Um, I., Yoon, J., 2003, Arsenic(III) oxidation by iron(VI) (Ferrate) and subsequent removal of arsenic(V) by iron(III) coagulation, *Env. Sci. Tech*, 37, 5750-5756.

- Lin, C.C., Liu, H.S., 2000, Adsorption in a Centrifugal Field: Basic Dye Adsorption by Activated Carbon, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39(1):161-167.
- Mandal, B.K., Suzuki, K.T., 2002, Arsenic round the world: A Review, *Talanta*. 58 (1), 201-235.
- Matschullat, J., 2000, Arsenic in the geosphere-a review, *Sci. Total Env.* 249, 297-312.
- Metcalf and Eddy, 2003, *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, George Tchobanoglous, Franklin I. Burton (editor), H. David Stensel, New York , McGraw-Hill Pub., 1819s.
- Mohan D., Pittman C.U., 2007, Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents A critical review, *J. Hazard. Mater.* 2;142(1-2):1-53.
- Moore, K., 2005, Treatment of arsenic contaminated groundwater using oxidation and membrane filtration, Master of Applied Science in Civil Engineering.
- Onacak, T., 1999, Türkiye'deki Termik Santrallere Beslenen Kömürlerin ve Yanma Sonucu Oluşan Katı Atıkların Çevresel Etkileri, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Oruç, N., 2004, Emet-Kütahya içme sularında arsenik düzeyi, önemi ve bor yatakları ile ilişkisi, II. Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir.
- Oswailer, G.D., Carson, T.L., Buck, W.B., VanGelder, G.A., 1985, *Clinical and Diagnostic Veterinary Toxicology.*, 3rd Edit., Kendall-Hunt Publishing Comp, USA.
- Öksüz, K., 2006, Afşin – Elbistan Termik Santrali Uçucu Külünün Zemin Stabilizasyonunda Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Özkan Y., 2005, Tanik Asitle Modifiye Edilmiş Mineral Kökenli Bir Adsorban Üzerinde Bazı Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun.
- Öztürk M., 2008, İçme Suyunda Arsenik Miktarı Ve Sağlık Üzerine Etkisi, <http://www.mozturk.net/Upload/arsenik.pdf>.
- Sadiq, M., Alam, I., 2004, Arsenic chemistry in a groundwater aquifer from the eastern province of Saudi Arabia, *Water, Air & Soil Poll.* 89, 67-76.
- Sağlık Bakanlığı Temel Sağlık Hizmetleri Genel Müdürlüğü. İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hk.Yönetmelik 17 Şubat 2005.
- Sancha, A.M. 2006, Review of coagulation technology for removal of arsenic: Case of Chile. *J. Health Popul. Nutr.* 24, 267-272.

- Savcı, S., 2005, Basic Blue 41 Boyar Maddesinin Canlı Ve İnaktif Sucul Bitki *Myriophyllum Spicatum* Tarafından Adsorblanabilirliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Sevim, U.K., 2003, Afşin – Elbistan Uçucu Külünün Beton ve Çimento Katkısı Olarak Kullanılabilirliğinin Çimento Hamuru ve Harçlarının Üzerinde Yapılacak Deneylerle Araştırılması , Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G., 2002, A Review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters, *App. Geochem.* 17, 517-568.
- Smith A.H., Lopipero, P.A, Bates, M.N., Steinmaus, C.M., 2002, Arsenic Epidemiology and Drinking Water Standards, *Science*, Vol 296 p.2145 .
- Song, S., Lopez-Valdivieso, A., Hernandez-Campos, D.J., Peng, C., Monroy-Fernandez, M.G., Razo- Soto, I., 2006, Arsenic removal from high-arsenic water by enhanced coagulation with ferric ions and coarse calcite, *Water Res.*, 40, 364-372.
- Şencan, S., 2001, Düşük Maliyetli Adsorbentler ile Nikel İyonu Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, GYTE, Gebze.
- Şencan, S., 2001. Düşük maliyetli adsorbentler ile nikel iyonu giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kocaeli.
- Tekbağ Ö.F., Oğur, R., 2008, Arsenik, İçme Suları ve Sağlık, *GATA Çevre Sağlığı BD, TAF Preventive Medicine Bulletin*, 2008: 7 (4).
- Tokyay, M., Erdoğan, K., 1998, Türkiye Termik Santrallerinden Elde Edilen Uçucu Küllerin Karakterizasyonu, *TÇMB Yayınları, TÇMB/AR GE/Y-98.3*.
- Türker, P., Erdoğan B., Katnaş F., Yağınobalı A., 2003, Türkiye'deki uçucu küllerin sınıflandırılması ve özellikleri, *Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği Yayınları, Ankara*, 76 s.
- Uğurlu, G., 2006, Fenton reaktifi ve demir sülfat / dikromat yükseltgenleriyle demir kolonunda sulardan arsenik ve krom giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- Ural, S., 2005, Comparison of Fly Ash Properties from Afsin – Elbistan Coal Basin, *Journal of Hazardous Materials*, B119, 85 – 92, Turkey.
- Vandenbusch, M.B., Sell, N.J., 1992, Fly ash as a Sorbent for the Removal of Biologically Resistant Organic Matter, *Resources, Conservation and Recycling*, 6, 95-116.
- Walker, G.M., Weatherley, L.R., 2000, Textile wastewater treatment using granular activated carbon adsorption in fixed beds, *Separation Science and Technology*, 35(9), 1329-1341.

- Wang, S., Li, H., 2007, Kinetic Modelling and Mechanism of Dye Adsorption on Unburned Carbon, *Dyes and Pigments*, 72: 308-314.
- Wang, S., Mulligan, C.N., 2006, Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, Behaviour and Distribution, *Sci. Tot. Env.*, 366, 701-721.
- Weber, Jr., W.J., 1972, *Physicochemical processes for water quality control*, John Wiley & Sons, USA.
- Wong, Y. C., Szeto, Y. S., Cheung, W.H., Mckay, G., 2004, Adsorption of Acid Dyes On Chitosan –Equilibrium Isotherm Analyses. *Process Biochem.*, 39:693-702.
- Yağmur, F., Hancı, H.I., 2002, *Arsenik, Sted*, cilt 11 (7), 250-251.
- Yılmaz, N., 2007, Doğal Kil Minerali Bentonit ile Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas.
- Yılmaz, O., Ekici O. K., 2005, Van Yöresinde İçme Sularında Arsenikle Kirlenme Düzeyleri.
- Yolcubal, İ., 2009, Arsenikle Kirlenmiş Yeraltısularının Temizlenmesinde Kullanılan Arıtma Teknolojileri, 1.Tıbbi Jeoloji Çalıştayı, Nevşehir.
- Zhang, G.S., Qu, J.H., Liu, H.J., Liu, R.P., Li, G.T.,2007. Removal mechanism of As(III) by a novel Fe Mn binary oxide adsorbent: Oxidation and Sorption, *Env. Sci. Techn.* 41, 4613-4619.

ÖZGEÇMİŞ

ADI SOYADI : Ümmihan TEKÇE

DOĞUM YERİ : Gümüşhane

DOĞUM YILI : 1978

MEDENİ HALİ : Bekar

EĞİTİM VE AKADEMİK DURUMU:

LİSE :1991 – 1994 Uluğbey Lisesi.

LİSANS :1995 – 1999 Fırat Üniversitesi Müh. Fak. Çevre Müh. Bölümü

YABANCI DİL : İngilizce

İŞ TECRÜBESİ : 2001-2004 Boğaziçi Üniversitesi Çevre Bilimleri Enstitüsü
2004- Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğü