

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SULARDAN ARSENİĞİN GİDERİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ünzile YENİAL

Cevher Hazırlama Mühendisliği Anabilim Dalı

Cevher Hazırlama Mühendisliği Programı

OCAK 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SULARDAN ARSENİĞİN GİDERİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Ünzile YENİAL
505091110**

Cevher Hazırlama Mühendisliği Anabilim Dalı

Cevher Hazırlama Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ayhan Ali Sirkeci

OCAK 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 505091110 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Ünzile YENİAL**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **“SULARDAN ARSENİĞİN GİDERİLMESİ”** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Ayhan Ali SİRKECİ**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Ayhan Ali SİRKECİ**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Gülay BULUT

İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Özgül ÖZCAN

İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **19 Aralık 2011**

Savunma Tarihi : **23 Ocak 2012**

Aileme,

ÖNSÖZ

İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümünde yüksek lisans tez çalışmama olanak sağlayan Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Gündüz ATEŞOK'a ve önceki Bölüm Başkanımız Prof. Dr. Fatma ARSLAN'a, çalışmalarım boyunca tecrübesini benimle paylaşan ve her konuda yardımlarını gördüğüm tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Ayhan Ali SİRKECİ'ye, bilgi ve birikimleri ile maddi manevi her zaman yanımda olan, bana yol gösterip sürekli motive eden Sayın Doç. Dr. Gülay BULUT'a, benden yardımlarını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Alim GÜL'e, bilgi birikimlerimden faydalandığım değerli bölüm hocalarıma, desteklerini her zaman hissettiğim çalışma arkadaşlarıma, değerli dostlarıma ve sevgili aileme teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Aralık 2011

Ünzile YENİAL

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	23
2. GENEL BİLGİ	25
2.1 Arseniğin Doğada Bulunuşu ve Kaynakları.....	27
2.2 Arsenik Mineralleri	27
2.3 Arsenik Kimyası.....	28
2.4 Arseniğin Kullanım Alanları	32
2.5 Arsenik İle İlgili Kısıtlamalar	33
2.6 Arseniğin İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri	35
2.7 Dünyada Arsenik Sorunu	37
2.8 Türkiye’de Arsenik Sorunu	38
3. ARSENİK GİDERME YÖNTEMLERİ	41
3.1 Oksidasyon	41
3.2 Koagülasyon/ Filtrasyon	42
3.3 İyon Değiştirme.....	44
3.4 Membran Prosesleri.....	45
3.5 Kireçle Yumuşatma.....	45
3.6 Adsorpsiyon Prosesleri.....	46
3.6.1 Arseniğin adsorpsiyonu.....	46
3.6.2 Aktif alümina.....	53
3.6.3 Granüler demirhidroksit	53
3.6.4 Uçucu kül	54
3.6.5 Zeolitler	54
3.6.6 Aktif karbon	55
3.6.7 Kırmızı çamur	55
3.6.8 Kil mineralleri	56
3.6.9 Çimento	56
3.6.10 Demir oksitli mineraller	56
3.6.11 Demir sülfidli mineraller	59
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	61
4.1 Malzeme ve Yöntem	61
4.2 Arsenik (V) Analiz Yöntemi	63
4.3 Flotasyon Deneylelerinde Kullanılan Reaktifler.....	66
4.3.1 Sodyum dodesil sülfat	66
4.3.2 Potasyum oleat	66
4.3.3 Potasyum etil ksantat.....	66

4.4 DeneYlerde Adsorbant Olarak Kullanılan Katılar	67
4.4.1 Sepiyolit.....	67
4.4.2 Ca-Bentonit.....	68
4.4.3 Aktif karbon.....	69
4.4.4 Zeolit.....	70
4.4.5 Termik santral uçucu kül	71
4.4.6 Demirle muamele edilmiş kuvars	71
4.4.7 Flotasyon tesisi atığı	72
4.4.8 Kükürt.....	72
4.4.9 Manyetit.....	73
4.4.10 Hematit	74
4.4.11 Götüt.....	75
4.4.12 Limonit	76
4.4.13 Pirit	77
4.5 pH Değişimine Bağlı Olarak Uygun Malzemenin Belirlenmesi	78
4.5.1 Sepiyolit.....	78
4.5.2 Ca-Bentonit.....	79
4.5.3 Aktif karbon.....	80
4.5.4 Zeolit.....	81
4.5.5 Demirle muamele edilmiş kuvars	83
4.5.6 Flotasyon tesisi atığı	84
4.5.7 Termik santral uçucu kül	85
4.5.8 Kükürt.....	86
4.5.9 Manyetit.....	86
4.5.10 Hematit	87
4.5.11 Götüt.....	89
4.5.12 Limonit	90
4.5.13 Pirit	91
4.6 Tane Boyutunun pH'ya Bağlı Etkisinin İncelendiği DeneYler.....	93
4.6.1 Hematit	93
4.6.2 Götüt.....	94
4.6.3 Limonit	95
4.7 Katı Miktarının Etkisinin İncelendiği DeneYler	97
4.7.1 Hematit	97
4.7.2 Götüt.....	98
4.7.3 Limonit	99
4.7.4 Pirit	100
4.8 Süreye Bağlı Katı Miktarının Etkisinin İncelendiği DeneYler	101
4.8.1 Hematit	101
4.8.2 Götüt.....	102
4.8.3 Limonit	104
4.8.4 Pirit	105
4.9 Zeta Potansiyel Ölçümleri	106
4.9.1 Hematitin zeta potansiyel ölçümleri	107
4.9.2 Götütin zeta potansiyel ölçümleri.....	108
4.9.3 Limonitin zeta potansiyel ölçümleri	110
4.9.4 Piritin zeta potansiyel ölçümleri	110
4.10 Flotasyon DeneYleri.....	112
4.10.1 SDS kullanılan flotasyon deneYleri	114
4.10.1.1 Götüt.....	114
4.10.1.2 Hematit	115

4.10.1.3 Limonit	116
4.10.2 K-Oleat kullanılan flotasyon deneyleri	117
4.10.2.1 Götüt.....	117
4.10.2.2 Hematit	119
4.10.2.3 Limonit	120
4.10.3 KEX kullanılan flotasyon deneyleri	121
4.10.3.1 Pirit	122
4.10 FTIR Ölçümleri	112
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	130
KAYNAKLAR	141
ÖZGEÇMİŞ.....	155

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Çeşitli maden ocaklarında ölçülen arsenik konsantrasyonları	26
Çizelge 2.2 : Arsenik mineralleri ve doğada bulunuşları	26
Çizelge 2.3 : Arseniğin fiziksel ve kimyasal özellikleri	26
Çizelge 2.4 : Doğal sulara bulunan başlıca inorganik türler.....	30
Çizelge 2.5 : Arsenik türlerinin pH ya bağlı bileşikleri.....	30
Çizelge 2.6 : Standartların karşılaştırılması.....	34
Çizelge 2.7 : Sulara boşaltılacak atık sular için deşarj kriterleri	35
Çizelge 2.8 : Bazı ülkelerdeki arsenik konsantrasyonu	37
Çizelge 2.9 : Türkiye’de bazı bölgelerdeki arsenik konsantrasyonları.....	39
Çizelge 2.10 : Türkiye’de 81 ilin arsenik konsantrasyonları	40
Çizelge 4.1 : Arsenik analizi için hazırlanacak karışımın içeriği	64
Çizelge 4.2 : Sepiyolitin kimyasal analizi	68
Çizelge 4.3 : Ca-Bentonitin kimyasal analizi	69
Çizelge 4.4 : Zeolitin kimyasal analizi	70
Çizelge 4.5 : Uçucu külün kimyasal analizi	71
Çizelge 4.6 : Flotasyon tesisi atığının kimyasal analizi.....	72
Çizelge 4.7 : Manyetitin kimyasal analizi	73
Çizelge 4.8 : Hematitin kimyasal analizi	74
Çizelge 4.9 : Götitin kimyasal analizi.....	75
Çizelge 4.10 : Limonitin kimyasal analizi	76
Çizelge 4.11 : Piritin kimyasal analizi	77
Çizelge 4.12 : Sepiyolitin arsenik giderimine etkisi	78
Çizelge 4.13 : Ca-Bentonitin arsenik giderimine etkisi.....	79
Çizelge 4.14 : Aktif karbonun arsenik giderimine etkisi.....	81
Çizelge 4.15 : Zeolitin arsenik giderimine etkisi.....	82
Çizelge 4.16 : Demirle muamele edilmiş kuvarsın arsenik giderimine etkisi	83
Çizelge 4.17 : Flotasyon tesisi atığının arsenik giderimine etkisi	84
Çizelge 4.18 : Uçucu külün arsenik giderimine etkisi	85
Çizelge 4.19 : Manyetitin arsenik giderimine etkisi	87
Çizelge 4.20 : Hematitin arsenik giderimine etkisi	88
Çizelge 4.21 : Götitin arsenik giderimine etkisi	89
Çizelge 4.22 : Limonitin arsenik giderimine etkisi	90
Çizelge 4.23 : Piritin arsenik giderimine etkisi	92
Çizelge 4.24 : İnce boyutlu hematitin arsenik giderimine etkisi	93
Çizelge 4.25 : İnce boyutlu götitin arsenik giderimine etkisi.....	95
Çizelge 4.26 : İnce boyutlu limonitin arsenik giderimine etkisi.....	96
Çizelge 4.27 : Hematit miktarının arsenik giderimine etkisi	97
Çizelge 4.28 : Götit miktarının arsenik giderimine etkisi.....	98
Çizelge 4.29 : Limonit miktarının arsenik giderimine etkisi	99
Çizelge 4.30 : Pirit miktarının arsenik giderimine etkisi.....	100
Çizelge 4.31 : Hematit miktarının süreye bağlı olarak arsenik giderimine etkisi ...	102
Çizelge 4.32 : Götit miktarının süreye bağlı olarak arsenik giderimine etkisi	26
Çizelge 4.33 : Limonit miktarının süreye bağlı olarak arsenik giderimine etkisi ...	104
Çizelge 4.34 : Pirit miktarının süreye bağlı olarak arsenik giderimine etkisi	105
Çizelge 4.35 : SDS kullanıldığında götüt flotasyonu sonuçları	115
Çizelge 4.36 : SDS kullanıldığında hematit flotasyonu sonuçları.....	116

Çizelge 4.37 : SDS kullanıldığında limonit flotasyonu sonuçları	117
Çizelge 4.38 : K-Oleat kullanıldığında götit flotasyonu sonuçları	118
Çizelge 4.39 : K-Oleat kullanıldığında hematit flotasyonu sonuçları	120
Çizelge 4.40 : K-Oleat kullanıldığında limonit flotasyonu sonuçları	126
Çizelge 4.41 : Pirit flotasyonu sonuçları.....	122

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Doğada arsenik döngüsü (Wang ve Mulligan, 2006).....	26
Şekil 2.2 : Bazı arsenik bileşikleri	30
Şekil 2.3 : As (V)'ın pH ya bağlı tür dağılımı	31
Şekil 2.4 : As (III)'ın pH ya bağlı tür dağılımı	31
Şekil 2.5 : Arsenik türlerinin pH ya bağlı dağılımı	32
Şekil 3.1 : Mineral yüzeyinin üzerinde oluşan Stern ve Gouy tabakaları	48
Şekil 3.2 : Arsenik adsorpsiyon komplekslerinin oluşumu	49
Şekil 3.3 : Arsenatın demir hidroksitlerle yaptığı bağ yapısı.	51
Şekil 3.4 : Arsenitin demir hidroksitlerle yaptığı bağ yapısı	51
Şekil 3.5 : Hidroksit yüzeylerde iyon komplekslerinin davranışı.....	52
Şekil 3.6 : Fe-As-S sistemi Eh pH diyagramı (Zouboulis ve diğ., 1993).....	59
Şekil 4.1 : Flotasyon hücresinin şematik şekli.....	62
Şekil 4.2 : Flotasyon hücresinin fotoğrafı.....	62
Şekil 4.3 : Disk filtre.....	63
Şekil 4.4 : Schimadzu UV 1208 cihazı.....	64
Şekil 4.5 : Çeşitli konsantrasyonlarda arsenik içeren çözeltilerin renk tepkisi	65
Şekil 4.6 : Absorbansa karşılık gelen konsantrasyon miktarı eğrisi.....	65
Şekil 4.7 : Manyetitin tane boyut dağılımı	73
Şekil 4.8 : Hematitin iri ve ince tane boyut dağılımı	74
Şekil 4.9 : Götitin iri ve ince tane boyut dağılımı.....	75
Şekil 4.10 : Limonitin iri ve ince tane boyut dağılımı.....	76
Şekil 4.11 : Piritin tane boyut dağılımı	77
Şekil 4.12 : Sepiyolit arsenik giderimine etkisi	79
Şekil 4.13 : Ca-Bentonitin arsenik giderimine etkisi	80
Şekil 4.14 : Aktif karbonun arsenik giderimine etkisi	81
Şekil 4.15 : Zeolit arsenik giderimine etkisi	82
Şekil 4.16 : Demirle muamele edilmiş kuvarsın arsenik giderimine etkisi	83
Şekil 4.17 : Flotasyon tesisi atığının arsenik giderimine etkisi	84
Şekil 4.18 : Uçucu külün arsenik giderimine etkisi	85
Şekil 4.19 : Manyetitin arsenik giderimine etkisi	87
Şekil 4.20 : Hematitin arsenik giderimine etkisi	88
Şekil 4.21 : Götitin arsenik giderimine etkisi.	89
Şekil 4.22 : Limonitin arsenik giderimine etkisi	91
Şekil 4.23 : Piritin arsenik giderimine etkisi	92
Şekil 4.24 : Hematit iri ve ince boyutun arsenik giderimine etkisi.	94
Şekil 4.25 : Götit iri ve ince boyutun arsenik giderimine etkisi	95
Şekil 4.26 : Limonit iri ve ince boyutun arsenik giderimine etkisi	96
Şekil 4.27 : Hematit miktarının arsenik giderimine etkisi	98
Şekil 4.28 : Götit miktarının arsenik giderimine etkisi.....	99
Şekil 4.29 : Limonit miktarının arsenik giderimine etkisi	100
Şekil 4.30 : Pirit miktarının arsenik giderimine etkisi	101
Şekil 4.31 : Hematit miktarının süreye bağlı arsenik giderimine etkisi	102
Şekil 4.32 : Götit miktarının süreye bağlı arsenik giderimine etkisi	103

Şekil 4.33 : Limonit miktarının süreye bağlı arsenik giderimine etkisi.....	104
Şekil 4.34 : Pirit miktarının süreye bağlı arsenik giderimine etkisi.....	105
Şekil 4.35 : Zetametre 3.0 cihazı	106
Şekil 4.36 : Malvern Zetasizer 2000 cihazı	106
Şekil 4.37 : Hematitin doğal ve arsenik eklediniğinde zeta potansiyeli	107
Şekil 4.38 : Götitin doğal ve arsenik eklediniğinde zeta potansiyeli.....	108
Şekil 4.39 : Arseniğin götit üzerinde adsorplanması, sırasıyla tek dişli, çift dişli tek çekirdekli, çift dişli çift çekirdekli kompleks oluşumları.....	109
Şekil 4.40 : pH'ya bağlı götit çözünürlüğü (White, 2011).	109
Şekil 4.41 : Limonitin doğal ve arsenik eklediniğinde zeta potansiyeli	110
Şekil 4.42 : Piritin doğal ve arsenik eklediniğinde zeta potansiyeli	111
Şekil 4.43 : Akım Şeması	113
Şekil 4.44 : SDS kullanıldığında götit flotasyonu sonuçları.....	115
Şekil 4.45 : SDS kullanıldığında hematit flotasyonu sonuçları	116
Şekil 4.46 : SDS kullanıldığında limonit flotasyonu sonuçları	117
Şekil 4.47 : pH 3'de K-Oleat ile yapılan götit flotasyonu	118
Şekil 4.48 : pH 7'de K-Oleat ile yapılan götit flotasyonu	119
Şekil 4.49 : K-Oleat kullanılarak yapılan hematit flotasyonu sonuçları.....	120
Şekil 4.50 : K-Oleat kullanılarak yapılan limonit flotasyonu sonuçları	121
Şekil 4.51 : Pirit flotasyonu sonuçları.....	123
Şekil 4.52 : Perkin-Elmer FT-IR cihazı	123
Şekil 4.53 : (a) saf götit (b) arsenik adsorplanmış götit FT-IR Ölçümü.....	126
Şekil 4.53 : (a) saf hematit (b) arsenik adsorplanmış hematit FT-IR Ölçümü.....	127
Şekil 4.53 : (a) saf limonit (b) arsenik adsorplanmış limonit FT-IR Ölçümü	128
Şekil 4.53 : (a) saf pirit (b) arsenik adsorplanmış pirit FT-IR Ölçümü	129

SULARDAN ARSENİĞİN GİDERİLMESİ

ÖZET

Son yıllarda yer altı ve yüzeysel sularında karşılaşılan en önemli sorunlardan biri de arsenik kirliliğidir. Bu sorunun ortaya çıkmasında küresel iklim değişikliği, yerkabuğundaki jeotermal ve tektonik faaliyetlerin de önemli bir rol oynadığı belirtilmektedir. Arsenik metal ile ametal arasında özelliğe sahip olan yerkabuğunda en çok bulunan elementlerden biridir. Doğada hem doğal hem de antropojenik kaynaklı bulunabilir ve kanserojen etkisi vardır. Suda en çok bulunan arsenik türleri arsenit (As(III)) ve arsenattır (As(V)). İlgili otoritelerin (WHO, EPA gibi) içme ve kullanma sularındaki arsenik standardını 50 ppb'den 10 ppb değerine çekmesi ile arsenik sorunu daha belirgin olarak ortaya çıkmıştır. Dünyada birçok bölgede doğal olarak oluşan yer altı suyu arsenik kirlenmesi nedeniyle bir çok arsenik zehirlenmesi vakası ile karşı karşıya kalınmıştır. Türkiye'de özellikle batı bölgelerinde sulara yüksek miktarlarda arsenik konsantrasyonu varlığı bildirilmiştir. Bu çalışma kapsamında minerallerin arsenik giderimindeki etkisi ve bu minerallerin çözeltilerden flotasyon yöntemi ile ayrılması araştırılmıştır.

Bu çalışmada adsorplayıcı özelliği bulunan çeşitli katıların arsenik gideriminde etkisi araştırılmıştır. Bu kapsamda katı olarak, sepiyolit, kalsiyum bentonit, aktif karbon, zeolit, uçucu kül, demirle muamele edilmiş kuvars, flotasyon tesisi atığı, kükürt, manyetit, hematit, götit, limonit ve pirit arsenik gideriminde etkinliği incelenmiştir. Etkisi olduğu belirlenen götit, hematit, limonit ve piritin yüzey özellikleri belirlenmiştir. Sulardan arsenik ve katıları gidermek amacıyla da uygun kollektörler vasıtasıyla flotasyon yöntemi uygulanmıştır.

pH'ya bağlı yapılan arsenik giderme deneylerinde, 20 ppm arsenik içeren çözeltilere 5 gr/L katı katılmış, 30 dakika boyunca karıştırmaya tabi tutulmuştur. Deneyler neticesinde; sepiyolit, kalsiyum bentonit, uçucu kül, Şişecam tesisi kuvars flotasyonu atığı, aktif karbon ve zeolitin arsenik gideriminde pek etkili olmadığı, kükürt, manyetit, demirle muamele edilmiş kuvarsin ise yeterli düzeyde arsenik adsorplamadığı ancak deney koşulları değiştirilerek başka bir çalışmada araştırılabileceği belirtilmiştir. Hematit, limonit, götit ve piritin ise arsenik gideriminde etkin oldukları belirlenmiştir.

Bu katıların uygun pH, boyut, süre ve konsantrasyonlarda 20 ppm arsenik içeren çözeltilere katılması halinde, 10 gr/L hematitin pH 3'de 30 dakikada %99.9, 10 gr/L götitin pH 3'de 15 dakikada %99.9, 10 gr/L limonitin pH 4'de 120 dakikada %98.1, 5 gr/L piritin ise pH 5'de 5 dakikada %99.9 arsenik giderimi sağladığı belirlenmiştir.

Bu katıların yüzey özellikleri belirlendikten sonra katı sıvı ayırımı yapabilmek için flotasyon yöntemi uygulanmıştır. Kollektör olarak sodyum dodesil sülfat (SDS), potasyum oleat (K-Oleat) ve potasyum etil ksantar (KEX) kullanılarak yapılan flotasyon deneylerinde, adsorpsiyon pH'sında flotasyon yapıldığında arsenik giderimi götit, hematit, limonit ve pirit için arsenik giderme verimi %95 üzerinde, katı verimi en fazla %70 su verimi ise yine en fazla %75 olmuştur.

REMOVAL OF ARSENIC FROM WATERS

SUMMARY

In recent years, one of the most important problems encountered in underground and surface waters is the arsenic pollution. More than 100 million people may be at risk from utilizing arsenic-contaminated groundwater. It is reported, that global climate change, geothermal and tectonic activity on earth's crust plays an important role emerging this problem. In recent decades, the tragic plight of millions of people in Bangladesh and West Bengal, India, has been publicized. Arsenic contaminated groundwaters and other types of arsenic contamination are also serious threats in parts of Argentina, Cambodia, Chile, mainland China, Mexico, Nepal, Pakistan, Vietnam, and the United States.

Arsenic is classified as between nonmetal and metalloid, and one of the most abundant elements in the earth's crust. On the periodic table of the elements, arsenic (number: 33) is in group 15 along with nitrogen, phosphorus, antimony and bismuth. On earth arsenic is largely concentrated in the core and in clay and sulfide rich portions of the crust.

Arsenic occurs as a major constituent in more than 200 minerals, including elemental arsenic, arsenides, sulphides, oxides, arsenates and arsenites. Most are ore minerals or their alteration products. However, these minerals are relatively rare in the natural environment. The greatest concentrations of these minerals occur in mineralised areas and are found in close association with the transition metals as well as Cd, Pb, Ag, Au, Sb, P, W and Mo. The most abundant As ore mineral is arsenopyrite, FeAsS. It is generally accepted that arsenopyrite, together with the other dominant As-sulphide minerals realgar and orpiment, are only formed under high temperature conditions in the earth's crust.

Arsenic occurs both natural and anthropogenic sources and has a carcinogen effect on health. Rather than always resulting from industrial spills, the improper disposal of arsenic bearing wastes, or the excessive application of arsenical pesticides, arsenic contamination in groundwater often originates from the mobilization of neutral deposits in rocks, sediments, soils and sometimes geothermal waters. Another important source of arsenic in groundwater is the reductive dissolution of arsenic bearing iron and other oxyhydroxides. In many areas organic industrial wastes, as well as soluble organic matter are reductants, which increase microbial activity and promote reducing conditions in the subsurface.

Exposure to arsenic can result variety of health problems in humans, including various forms of cancer (e.g. skin, lung, and bladder), cardiovascular and peripheral vascular disease, and diabetes. Overall, both inorganic and organic As (III) forms tend to be more toxic to humans than the As(V) forms. Humans may be exposed to arsenic through inhalation, dermal absorption, and ingestion of food, water, and soil. Inhalation exposure can result from industrial emissions, cigarette smoking, and flue gas from coal combustion power plants and ore smelters. In air, arsenic primarily sorbs onto particulate matter. Once arsenic bearing gases or particles enter the airway

and deposit lung surfaces, and arsenic is absorbed further into the body. When compared with ingestion, the risk associated with the dermal absorption of inorganic arsenic are generally low.

In response to widespread arsenic contamination, many governments have instituted regulations on the disposal of arsenic bearing wastes and arsenic emissions from ore smelters and coal combustion power plants. The World Health Organization (WHO) also recommended an arsenic limit of 10 ppb (micrograms per liter) for drinking water and many developed nations have adopted this recommendation as a regulatory standard. In many regions, naturally occurred arsenic pollution in underground waters caused many cases of arsenic poisoning. High arsenic concentration was reported in the west region of Turkey.

Considering the millions of people threatened by arsenic contaminated groundwater, low cost technologies are needed immediately. Artificial sorption and coprecipitation with iron oxyhydroxides are some of the more effective and popular technologies for removing As (V) from waters. Coprecipitation is accomplished by adding salts such as Fe(III) chlorides, Fe(III) sulfates to the water to precipitate iron oxyhydroxides. Sorbents are commonly placed in treatment columns. Popular iron oxyhydroxide sorbents include: goethite (FeOOH), akagenite FeO(OH), and ferrihydrites. Considering that, many wastewaters and the most majority of natural waters have pH values below 9, any dissolved inorganic As(III) in aqueous solutions primarily exists as unreactive H_3AsO_3^0 . Most water treatment technologies require H_3AsO_3^0 be oxidized to As(V) oxyanions (H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-}) before treatment.

In this study, the efficiency of minerals for removal arsenic from waters and removal of these minerals from water by using flotation method was investigated.

For this purpose, the efficiency of some adsorptive minerals for removal arsenic was investigated. On this basis, sepiolite, calcium bentonite, zeolite, active carbon, iron impregnated quartz, fly ash, waste of Şişecam quartz flotation plant, sulfur, magnetite, hematite, goethite, limonite and pyrite were investigated for arsenic removal. After determining that goethite, limonite, hematite and pyrite were the most effective; their surface properties were also investigated. For removal of arsenic and solids, flotation method was applied with suitable collectors.

Firstly, 5 g/L of solid added to water containing 20 ppm arsenic, and stirred 30 minutes at pH depending arsenic removal experiments. It is found that maximum arsenic removal efficiencies are 7.5% for sepiolite, 11.3% with active carbon at pH 7; 6.7% for calcium bentonite, 10% at for waste of Şişecam flotation plant wastes, 7.6% for fly ash, 21% for sulphur, 4.4% at pH 4 for zeolite, 44% at pH 3 for iron impregnated quartz.

Same experiments were applied to iron based minerals such as magnetite, hematite, goethite, limonite and pyrite. It is found that maximum arsenic removal efficiencies are 23.7% for magnetite at pH 4, 31% for hematite at pH 3, 24.1% for goethite at pH 3, 20.5% for limonite at pH 3 and 99.9% for pyrite at pH 5. The arsenic concentration is found to be less than 0.01 ppm for pyrite.

After optimizing pH, particle size of hematite, limonite and goethite were decreased with regrinding these minerals to determine particle size effect on arsenic removal.

The experiments applied with the same method, hematite, limonite and goethite were used 5 g/L and stirred 30 min with 20 ppm arsenic bearing solution. It is found that 84.1% arsenic removal efficiency was obtained with decreasing hematite particle size

at pH 3. like hematite, 87.8% and 60.7% arsenic removal efficiency were obtained with goethite and limonite, respectively.

After optimizing particle size and pH, the effect of solid amount were investigated. It is found that increasing solid amount, decreased arsenic content in solution, thus arsenic removal efficiency increased. Also solid amount effect was investigated with stirring time. Both stirring time and solid amount are effective to decrease arsenic concentration. Adding these solids at optimum pH, duration and amount to water containing 20 ppm arsenic, arsenic removal found to be 99.9% at pH 3, 30 min, and 10 g/L hematite amount; at pH 3, 15 min, and 10 g/L goethite amount and at pH 5, 5 min, and 5 g/L pyrite amount. Arsenic removal found to be 98.1% at pH 4, 120 min, and 10 g/L limonite amount.

To determine surface electrical charge of these minerals, pure and arsenic treated minerals were used. With using Zetameter 3.0 and Malvern Zetasizer, zero point of charge (zpc) of are found to be pH=6.7, 6.2,4.8 and 6.7, respectively. By treating these minerals with 10 ppm arsenic, zpc of hematite, goethite, limonite and pyrite are changed to, 3.5, 4.4 ,4, 4.1, respectively. The shift of the zpc indicates arsenic adsorption on these minerals.

After determining surface properties of these solids, flotation method was applied to solid-liquid separation. It is well known that iron oxides are easily float below zpc with K-Oleat or SDS. Both collector is anionic type thus, below zero point of charge these collector are suitable to flotation. Flotation pH, collector dosage were investigated with hematite, limonite, goethite and pyrite. It is found that adsorption pH's are more effective for removal of arsenic and solid. For all experiments it is clear that increasing solid removal efficiency resulted decreasing water-gaining efficiency.

While flotation applied at adsorption pH, arsenic removal found to be over 95%, changing pH to 7, decreased arsenic removal efficiency with using goethite. Increasing SDS amount to 50 ppm increased solid removal and decreased water gaining efficiency. Water gaining efficiency found to be maximum at 10 ppm SDS.

Hematite was also floated and solid removal efficiency found to be about 70% at 50 ppm SDS. At the same amount of SDS, 40% solid removal efficiency were obtained with limonite. Then, K-Oleat were applied as a flotation collector and solid removal efficiency of goethite, hematite,limonite found to be, 73.2%, 30.5%, 29.3% respectively. Their water gaining efficiencies are 62.4%, 56.8%, 76% respectively at 50 ppm K-Oleat. Changing flotation pH effects negatively flotation results.

Pyrite was floated at pH 5 and solid removal efficiency was found to be 41.7% at 50 ppm KEX. However this result is below 50% due to oxidation of pyrite surfaces. Environmental desulfurisation of pyrite-rich tailing could be pursued by controlling aeration, which involves pyrite surface oxidation and pH decrease. A relatively low xanthate concentration would be efficient taking into account the high pyrite composition of some tailings.

In addition FTIR results, supports arsenic adsorption on these minerals. In addition microflotation system can be changed to dissolved air flotation system to float very fine particles.

As a result, arsenic removal can be achieved with hematite, limonite, goethite and pyrites. These sorbents are kind of waste and very cheap. Using these wastes for arsenic removal, evaluates these minerals use of area.

1. GİRİŞ

Arsenik toksik etkisi güçlü, yer kabuğunda doğal bir şekilde oluşan en fazla bulunan yirminci elementtir. Doğada mineral ve cevherlerde oldukça yaygındır ve bunların doğal yollarla veya işlenmesi neticesinde çözünmesi ile suya ve havaya karışabilmektedir. Doğada +3, +5, 0, -3 değerlikli formlarda bulunabilir, ancak su ortamında +3 (arsenit) ve +5 (arsenat) formu yaygındır. Arsenik kirlenmesini etkileyen diğer faktörler, fosil yakıtların yakılması, arsenik içeren pestisitlerin ve kimyasalların tarım ve ormancılıkta da yaygın olarak kullanılması, bu elementi içeren endüstriyel atıkların deşarjı sıralanabilir. Birçok arsenik bileşiği renksiz, kokusuz, özel bir tadı olmayan tozlardır. Bu nedenle yiyeceklerde sularda ve havada arseniğin farkına varmak güçtür.

İçme sularında ve toprakta oluşan arsenik kirlenmesi ve bundan dolayı oluşan sağlık problemleri dünyada Bengladeş, Tayvan, Tayland, Şili, Peru, Hindistan, Arjantin, Amerika, Türkiye olmak üzere birçok ülkede görülmektedir. Arseniğe bağlı sağlık problemlerini azaltmak amacıyla Dünya Sağlık Örgütü (WHO) içme sularındaki maksimum arsenik konsantrasyonunu 10 µg/L olarak belirlemiştir (WHO, 1998). Ülkemizde de alınan kararlar doğrultusunda içme sularındaki arsenik konsantrasyonu 10 µg/L olarak düzenlenmiştir.

Son zamanlarda ülkemizdeki arsenik sorunu dikkat çekmektedir. Yapılan analizler sonucunda Orta Ege, İç Anadolu ve Doğu Anadolu bölgesindeki şehirlerde arsenik kirlenmesi görülmektedir. Bunun nedenleri arasında, jeotermal suların nehirlerle karışması ve madencilik faaliyetleri gösterilmektedir.

İçme sularındaki arseniğin giderilmesi için adsorpsiyon, iyon değişimi, membran teknolojileri, koagülasyon, filtrasyon, oksidasyon gibi yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler suyun karakteri göz önünde bulundurularak yapılan modifikasyonlarla endüstriyel atık sular için de uygulanması mümkündür. Atıksulardan arsenik gideriminde kullanılan adsorbantlar arasında aktif karbon, aktif alümina, aktif çamur, kaolinit, hümik asit kompleksleri, klinoptilolit, çeşitli zeolitler yer almaktadır. (Ghimire ve diğ., 2003).

Bu çalışmada, endüstriyel atık sulardan arseniğin giderilmesinde minerallerin etkisi ve flotasyon yoluyla araştırılması ve bu yöntemin uygulanabilirliğini en yüksek seviyede tutacak şartların belirlenmesi hedeflenmiştir. Öncelikle arseniğin adsorbe olabileceği uygun katılar saptanacak, adsorpsiyon için uygun şartlar bulunacak, bu katıların yüzey özellikleri belirlendikten sonra katı sıvı ayırımı için flotasyon yapılacaktır. Edilen sonuçlar FTIR analizleri ve zeta potansiyel ile değerlendirilecektir.

2. GENEL BİLGİ

2.1 Arseniğin Doğada Bulunuşu ve Kaynakları

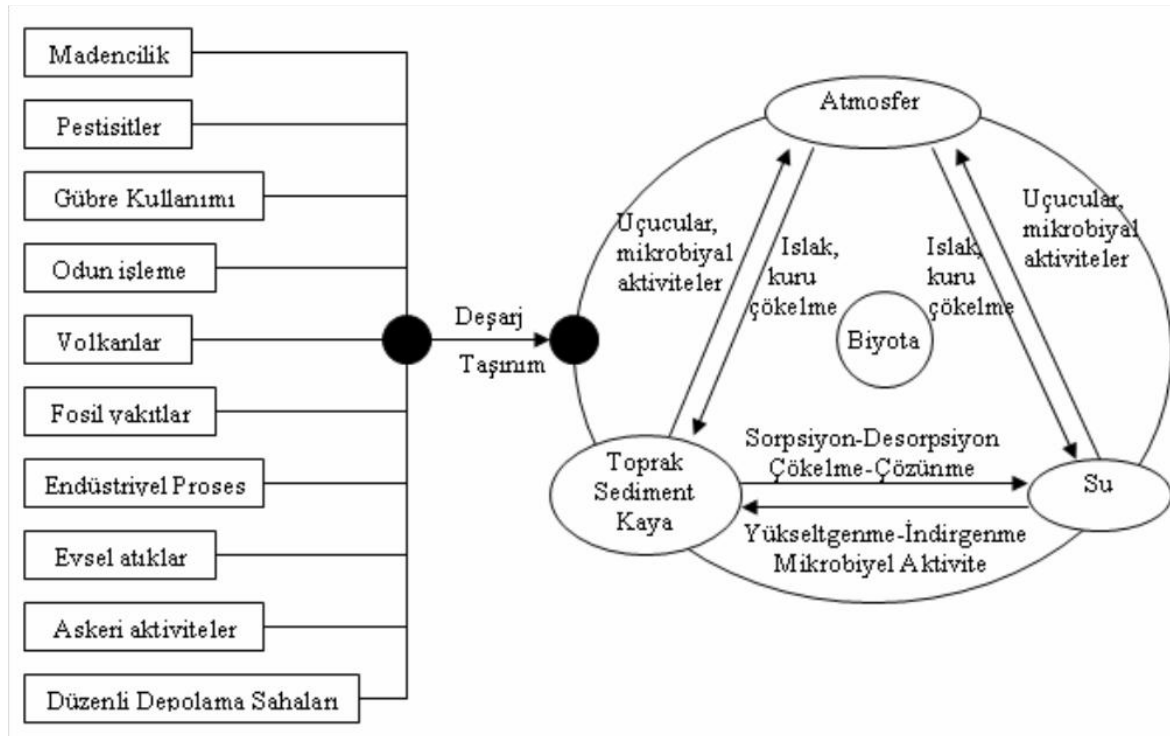
Arsenik yerkabuğunun yapısında en bol bulunan yirminci, deniz suyunda ondördüncü ve insan vücudunda onikinci elementtir (Mandal de diğ, 2002; Smith 2004, Çakmakçı ve diğ, 2008). Yerkabuğunda bulunan arsenik miktarı 1-40 mg/kg arasında değişmekte olup toplam miktarının 4.01×10^6 kg olduğu tahmin edilmektedir. Deniz suyundaki arsenik derişimi 0.09-24 $\mu\text{g/L}$ arasında değişmektedir. Yüzeysel sularda ise bu değer 0.15-0.45 $\mu\text{g/L}$ arasındadır (Bissen ve Frimmel, 2003a). Yer altı suyundaki arsenik derişimi 20 mg/L'yi aşabilir, tatlı sularda bu değer ortalama 0.3 $\mu\text{g/L}$ olabilmektedir. İçilebilecek bir suda arsenik derişimi 8-50 $\mu\text{g/L}$ aralığındadır. Normal toprakta arsenik derişimi ise genellikle 1-40 $\mu\text{g/g}$ 'dır (Burguera ve Burguera, 1997).

Arsenik toprakta, bazı kaya türlerinde ve özellikle kurşun ve bakır içeren cevherlerde doğal olarak bulunur. Rüzgârın taşıdığı toz, yüzeysel akış ve yeraltına sızma sonucu havaya ve suya geçebilir (Chou ve Rosa, 2003). Ayrıca arseniğin doğal kaynakları arasında kaplıcalar, ılıcalar, volkanik kayalar, çöküntü ve başkalaşım kayaları, deniz suyu ve mineral çökeller yer alır (EPA, 2003). Ayrıca volkanik hareketler, kaya erozyonu ve orman yangınları da arseniğin doğal kaynakları arasındadır (EPA, 2003). Atmosferde bulunan arseniğin en büyük kaynağı volkanik hareketlerdir.

Yerkabuğunda en çok bulunan yirminci element olan arseniğin oluşumu, dağılımı ve nedeni üzerinde özellikle son yıllarda daha çok durulmaya başlanmıştır. Doğadaki oluşumu ve döngüsü Şekil 2.1'de görüldüğü üzere arsenik doğada hem doğal hem antropojenik kaynaklı olarak bulunabilir.

Arseniğin antropojenik kaynakları ahşap, kereste koruma işlemleri, kozmetikler, boya işlemleri, ilaç sanayi, herbisit sanayi, yarı iletken madde üretimi, dericilik, tıbbi kullanımlar, kağıt ve kağıt hamuru üretimi, çimento üretimi, petrol rafinerisi sektörü, tarım ve böcek ilacı üretimi, cam ve seramik üretimidir (Mortazavi, 1995, EPA 2000). Ayrıca bakır, nikel, altın madenciliği ve cevher tasfiye etme işlemleri, düzenli depolama sahası sızıntı suları da arseniğin antropojenik kaynakları arasındadır.

Bakır, nikel, kurşun ve çinko maden cevherlerinin ergitme işlemleri arseniğin en önemli insan merkezli kaynaklarından. Atmosfere verilen 62000 ton arseniğin %80'inin bakır ergitme işlemleri sonucu atmosfere verildiği tahmin edilmektedir (Bissen ve Frimmel, 2003b). Madencilik faaliyetlerine bağlı olarak oluşan arsenik konsantrasyonlarına örnek olarak dünyadaki farklı altı maden ocağı atıklarında yapılan ölçüm sonuçları Çizelge 2,1'de verilmiştir (Wang ve Mulligan, 2004). Görüldüğü gibi en düşük arsenik konsantrasyonu demir madeni atıklarında ölçülürken en yüksek arsenik konsantrasyonu kurşun-çinko madeni atıklarında ölçülmüştür.



Şekil 2.1 : Doğada arsenik döngüsü (Wang ve Mulligan, 2006).

Çizelge 2.1 : Çeşitli maden ocaklarında ölçülen arsenik konsantrasyonları.

Atığın Çıkarıldığı Maden	Konsantrasyon, mg/kg
Bakır Madeni	500
Altın Madeni	63
Bakır-Çinko Madeni	270
Demir Madeni	<0,70
Kurşun-Çinko Madeni	2200
Altın Madeni	270

2.2 Arsenik Mineralleri

Nadir kristal bir element olan arsenik doğada genelde Orpiment (As_2S_3), Realgar (AsS), Arsenopirit ($FeAsS$), Lölenjit ($FeAs_2$), Nikolit ($NiAs$), Kobaltit ($CoAsS$), Tenantit ($Cu_{12}As_4S_{13}$) ve Enarjit (Cu_2AsS_4) gibi kükürlü minerallerde bulunur. (Bissen ve Frimmel, 2003a; Mandal ve diğ., 2002). Arsenit sülfidlerle çökerek orpiment, realgar ve arsenopirit oluşturur. Skorodit ise sadece asidik koşullarda çökerek oluşur. Çizelge 2.2’de görüldüğü üzere doğada 30’dan fazla arsenik minerali vardır (Smedley ve Kinniburgh, 2002; WHO, 2001; Klein, 2002; O’Day, 2006; Mandal ve Suzuki, 2002; Mozgova ve diğ., 2005; Utsunomiya ve diğ., 2003; Dunn ve diğ., 1980).

Çizelge 2.2 : Arsenik mineralleri ve doğada bulunuşları.

Mineral	Formülü	Bulunuşu
Doğal Arsenik	As	Hidrotermal damarlarda
Adamit	$Zn_2(OH)(AsO_4)$	İkincil mineral
Anaberjit	$(Ni,Co)_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$	İkincil mineral
Arsenolit	As_2O_3	İkincil mineral olarak As minerallerinin oksidasyonu sonucu
Arsenopirit	$FeAsS$	En fazla bulunan arsenik minerali
Domeykit	Cu_3As	Mezotermal damarlarda
Enarjit	Cu_2AsS_4	Hidrotermal damarlarda
Eritrit	$Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$	Bozunma ürünü
Farmakosiderit	$Fe_3(AsO_4)(OH)_3 \cdot 5H_2O$	Arsenopirit ve diğer As minerallerinin oksidasyonu sonucu
Gersdorfit	$NiAsS$	Metamorfik kayalar, hidrotermal birikintilerde
Glukodot	$(Co,Fe)AsS$	Hidrotermal birikintilerde
Hörnesit	$Mg_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$	İkincil mineral, eritiş atıklarında
Hematolit	$(Mn,Mg)_4Al(AsO_4)(OH)_8$	-
Klodetit	As_2O_3	Realgar arsenopirit ve diğer As minerallerinin oksidasyonu sonucu
Kobaltit	$CoAsS$	Yüksek sıcaklıktaki damarlarda, metamorfik kayalarda
Konikalsit	$CaCu(AsO_4)OH$	İkincil mineral
Lolenjit	$FeAs_2$	Mezotermal damarlarda
Luzonit	Cu_3AsS_4	Hidrotermal birikintilerde
Mansfildit	$AlAsO_4 \cdot 2H_2O$	Bozunma ürünü
Mimetit	$Pb_5(AsO_4)_3Cl$	Bozunma ürünü
Nikolit	$NiAs$	Damar yataklarda
Olivenit	Cu_2OHAsO_4	Bozunma ürünü
Orpiment	As_2S_3	Hidrotermal damarlarda, sıcak yataklarda, volkanik bölgelerde
Pararealgar	$AsS (As_4S_4)$	Realgarın güneşışığına maruz kalması

Çizelge 2.2 (devam) : Arsenik mineralleri ve doğada bulunuşları.

Prostit	Ag_3AsS_3	Geç oluşan Ag damarlarında
Rammelberjit	$NiAs_2$	Çoğunlukla mezotermal damarlarda
Realgar	AsS	Damar yataklarda, genellikle opriment kil ve kalkerle beraber, sıcak yataklarda
Saflorit	$(Co,Fe)As_2$	Genelde mezotermal damarlarda
Seligmanit	$PbCuAsS_3$	Hidrotermal damarlarda oluşur
Skorodit	$FeAsO_4 \cdot 2H_2O$	İkincil mineral
Skudderit	$(Co,Ni)As_3$	Hidrotermal damarlarda oluşur
Smaltit	$CoAs_2$	-
Tennantit	$(Cu,Fe)_{12}As_4S_{13}$	Hidrotermal damarlarda
Westerveldit	$FeAs$	Hidrotermal damarlarda

2.3 Arsenik Kimyası

Arsenik 4 oksidasyon düzeyi ($As(V)$, $As(III)$, $As(0)$, $As(-3)$), olan yarı metal veya metalloiddir. Kimyasal olarak arsenik oksijen, klor, karbon veya hidrojen içeren bileşiklerde kurşun, bakır, altın ve demirlerle beraber bulunur (Nriagu, 2002). Fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.3’de gösterilen arsenik periyodik tabloda fosfor ve antimon arasında yer alan 5-A grubu bir elementtir. Saf arsenik doğada nadiren bulunan gri renkli ve kırılğan bir metaldir. Arsenik oksijen, klor ya da sülfür ile birlikte bulunduğu inorganik arsenik, karbon ya da hidrojenle birlikte bulunduğu ise organik arsenik adını alır.

Arsenik suda genellikle inorganik formda bulunur ve katı fazın çözünmesi sonucunda oluşur. Sulu sistemlerde baskın arsenik türleri suyun pH ve oksidasyon-redüksiyon potansiyeline bağlıdır (Smith, 2004). Doğal sularda genellikle baskın olan türler Çizelge 2.4’de verilmektedir. Çizelgeden de görüldüğü üzere doğal sularda elementler anyonik, iyonik ve kompleks oluşturan türler olarak bulunmaktadır. Arsenik ise doğal sularda hidrolize olup anyonik formda bulunmaktadır. +5 değerlikli arsenik doğal sularda genellikle $HAsO_4^{2-}$ formunda bulunmaktadır (Stumm ve Morgan, 1995).

Arseniğin sudaki kimyası oldukça karmaşıktır. Arsenik oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonlarıyla formunu değiştirebilir, redoks duyarlı bir elementtir. Şekil 2.2’de farklı arsenik bileşikleri görülmektedir. Arsenik farklı redoks koşulları altında dört önemli oksidasyon düzeyinde (+5, +3, 0, -3) kararlı olabilir (Nanor, 1999; Newcombe, 2003). Doğal sularda genellikle arsenat (+5) ve arsenit (+3) formunda bulunur ve asidik karakterde anyondur (Nanor,1999). Yüksek redoks potansiyelinde ($>+0,5V$) pentavalent arsenik türleri hakim olurken, ortalama redoks potansiyelinde

(<-0,25V ve +0,25V arası) trivalent türler oluşur ve düşük redoks potansiyelinde ise (<-0.25V) elementer arsenik ve arsenik trihidrid oluşmaktadır.

Arseniğin en yaygın türleri arsenat (+5 değerlikli) ve arsenittir (+3 değerlikli). Yeraltı suları gibi uygun indirgeyici koşullar altında +3 değerlikte H_3AsO_3 , $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$ AsO_3^{3-} ; +5 değerlikte $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$, AsO_4^{3-} oluşmaktadır (Mortazavi, 1995; EPA, 2003). pH ya bağlı olarak arsenik türlerinin bileşikleri Çizelge 2.5’de gösterilmektedir (Gupta ve Chen, 1978).

Çizelge 2.3 : Arseniğin fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Sembol	As
Atom Numarası	33
Valans Kabuk Yapısı	$4s^2 4p^3$
Atom Ağırlığı	74,9216
Yoğunluk, g/cm^3	5,73
Ergime Noktası, °C	817 ^a
Kaynama Noktası, °C	613 ^b
İyonlaşma Enerjisi, kJ/ mol	1. 947 2. 1798 3. 2736
Atomlaşma Enerjisi, kJ/ mol	302
Elektron İlgisi, kJ/ mol	-77
Elektronegativite, Pauling Skalası	2.0
Oksidasyon Adımları	+V, +III, 0, -III
Kararlı İzotoplarının Sayısı	1
Elemental Yapı	Polimer ^c
Sudaki Çözünürlüğü	Çözünmez
Diğer Çözücülerdeki Çözünürlüğü	HNO_3 ’te çözünür

^a 28 atm’de, ^b 36 atm’de süblimleşir, ^c Metal olmayan hal içindir.

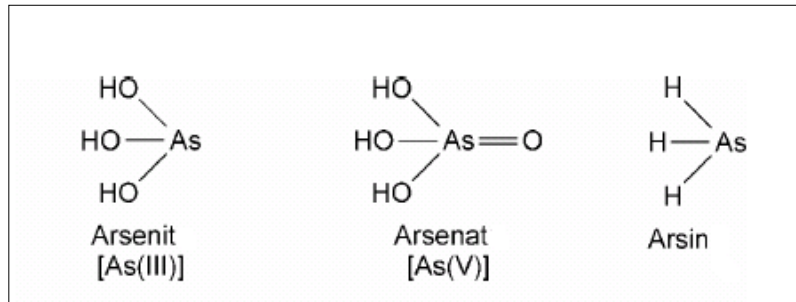
Arsenik oksianyonları (oksijenle bileşik kurmaya yatkın metaller gibi davranan) oluşurken, katyonik metallerdeki gibi klor ve sülfatla kompleksler oluşturmaz. Arsenik organik sülfür, azot ve karbon ile yaptığı bağlar neticesinde toksik ve kanserojen özellik kazanır. As(III) ve As(V)’in doğal ortamlarda çözülmüş organik maddelerce kompleks oluşumunda kullanılmasıyla katı formdaki organik ve inorganiklere tutunması ve çökelişi engellenmiş olur (Mortazavi, 1995).

Çizelge 2.4 : Doğal sularda bulunan başlıca inorganik türler.

Durum	Element	Başlıca Türleri
Hidrolize, Anyonik	B(III)	$H_3BO_3, B(OH)_4$
	V(V)	$HVO_4^{2-}, H_2VO_4^{2-}$
	Cr(VI)	CrO_4^{2-}
	As(V)	$HAsO_4^{2-}$
	Mo(VI)	MoO_4^{2-}
Genellikle serbest halde, İyonik	Li	Li^+
	Na	Na^+
	Mg	$Mg^{2+}, MgCO_3$
	K	K^+
	Ca	$Ca^{2+}, CaSO_4$
	Sr	Sr^{2+}
	Cs	Cs^+
	Ba	Ba^{2+}
OH ⁻ , CO ₃ ²⁻ , HCO ₃ ⁻ , Cl ⁻	Al(III)	$Al(OH)_3, Al(OH)_2^+, Al(OH)_4^-$
	Fe(III)	$Fe(OH)_3, Fe(OH)_2^+, Fe(OH)_4^-$
	Cu(II)	$CuCO_3, Cu(OH)_2$
	Zn(II)	$Zn^{2+}, ZnCO_3, ZnCl$
	Pb(II)	$PbCO_3, PbCl^+$
	Co(II)	$Co^{2+}, CoCO_3$

Çizelge 2.5 : Arsenik türlerinin pH ya bağlı olarak bileşikleri.

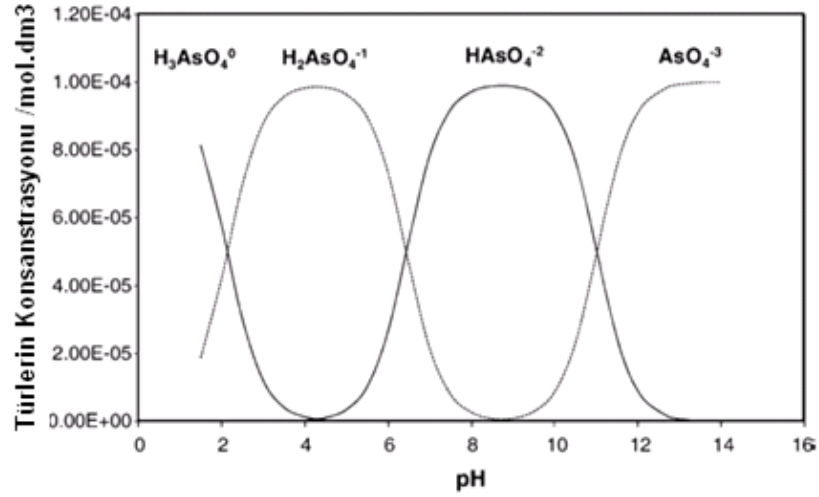
pH	As(III)	pH	As(V)
0-9	H_3AsO_3	0-2	H_3AsO_4
10-12	$H_2AsO_3^-$	3-6	$H_2AsO_4^-$
13	$HAsO_3^{2-}$	7-11	$HAsO_4^{2-}$
14	AsO_3^{3-}	12-14	AsO_4^{3-}



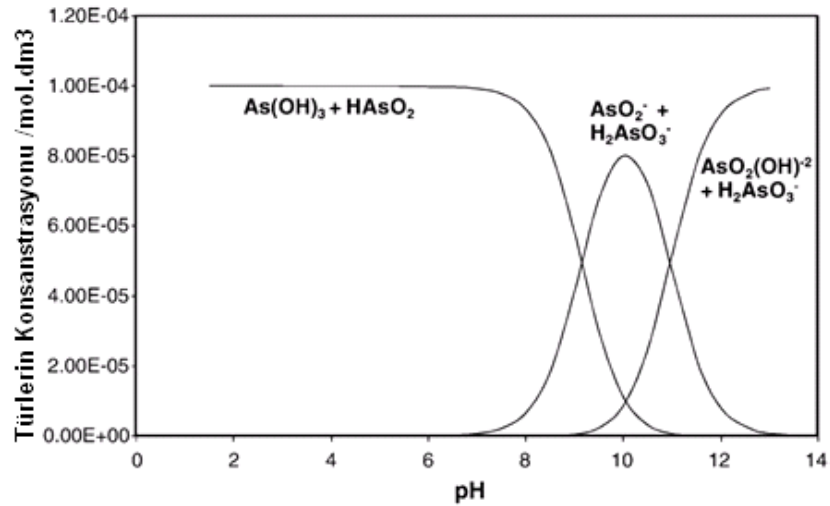
Şekil 2.2 : Bazı arsenik bileşikleri

Şekil 2.3’de görüldüğü üzere çözeltilerde arsenat pH 2.2’de H_3AsO_4 ve H_2AsO_4 , ortamda aynı anda bulunmaktadır (Sullivan ve diğ. 2010). pH 6.97 (veya 7.08)’de ise $H_2AsO_4^-$ ve $HAsO_4^{2-}$ ortamda aynı anda yer almaktadır. pH 11.53’de $HAsO_4^{2-}$ ve AsO_4^{3-} ortamda aynı anda bulunmaktadır. Şekil 2.4’de görüldüğü üzere arsenit esas olarak pH 1-6.8 aralığında H_3AsO_3 olarak bulunmaktadır (Sullivan ve diğ. 2010).

pH 9,22'de H_3AsO_3 ve $H_2AsO_3^-$ ortamda aynı anda bulunmaktadır. pH 13,4'de $HAsO_4^{2-}$ ve AsO_4^{3-} ortamda aynı anda yer almaktadır (Kartinen ve Martin, 1995). Şekil 2.5'de görüldüğü üzere yüksek redoks potansiyelinde arsenat türleri baskın olurken, düşük redoks potansiyelinde arsenit türleri baskın olmaktadır (Ferguson ve Gavis, 1972; Pookrod, 2004, Sullivan ve diğ. 2010).

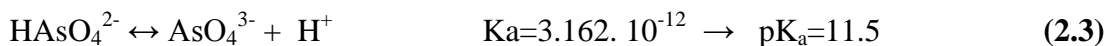
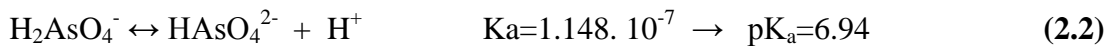
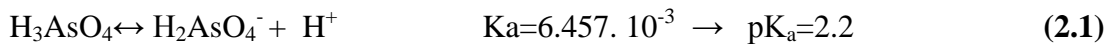


Şekil 2.3 : As (V)'in pH ya bağlı tür dağılımı.

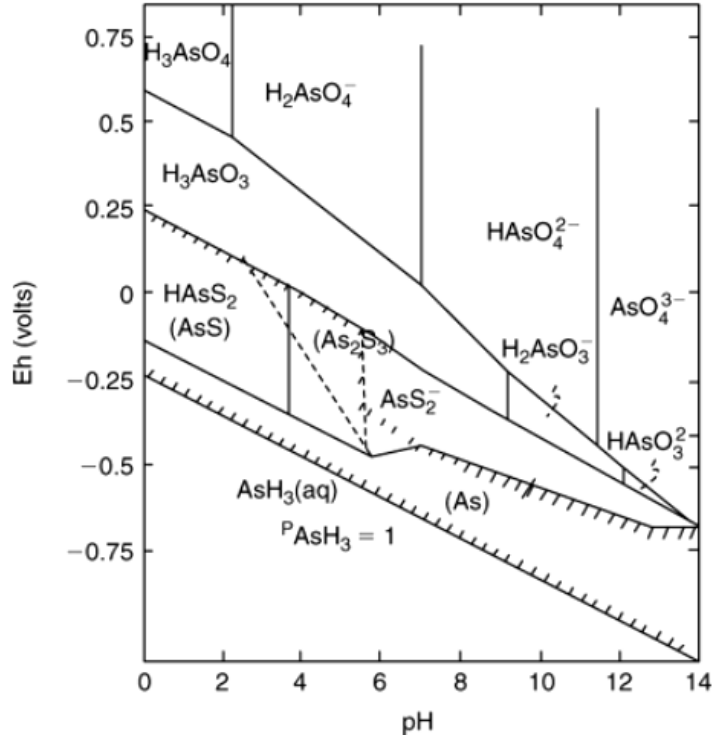
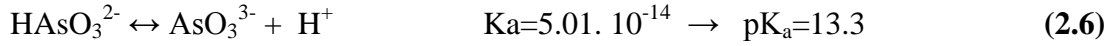
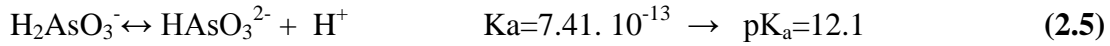
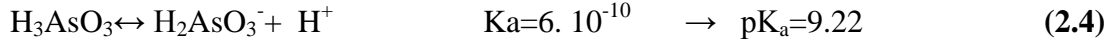


Şekil 2.4 : As (III)'in pH ya bağlı tür dağılımı.

Arsenat türlerinin iyonlaşma reaksiyonları ve sabitleri aşağıda verildiği gibidir:



Arsenit türlerinin iyonlaşma reaksiyonları ve sabitleri aşağıda verildiği gibidir:



Şekil 2.5 : Arsenik türlerinin pH ya bağlı dağılımı.

2.4 Arseniğin Kullanım Alanları

Arsenik yüzyıllardan beri tıp, elektronik tarım ve metalurji gibi alanlarda çok çeşitli amaçlarla kullanılmıştır. Örneğin; kozmetiklerin bileşiminde ve geniş ölçüde tarımda pestisit olarak, bakır asetonarsenit formunda “paris yeşili” olarak bilinen boyanın içinde boya maddesi olarak kullanılmıştır. Hipokrat ve Gallen gibi Yunan hekimler tarafından arsenik bileşikleri; solüsyon tablet ve enjeksiyon formlarına getirilerek, tedavi amaçlı kullanılmıştır. 19.yy’da, arsenik trioksit preparatı olan Fowler’s solüsyonu lösemi, psöriyazis ve dermatit gibi deri hastalıklarında, çocuklarda gingivitis gibi hastalıklarda geniş ölçüde kullanılmış, uzun süre kullanımı sonucu kronik arsenik zehirlenmesi ile karaciğerde anjiyosarkom ve nazofarenks karsinomu tespit edilmiştir. Organik arsenik bileşikleri (difenilklor arsin: Clark I; difenilsiyen arsin: Clark II; betaklorvinilklor arsin: Lewisit) I. Dünya Savaşında savaş gazları olarak kullanılmışlardır. II. Dünya savaşına kadar arsenik frenginin primer tedavisinde kullanılmıştır. Arsenik tarım sektöründe böcek ve tarım ilacı olarak, ek

besin ve gübre üretiminde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle pamuk üretiminde zararlı ot ve böcek üremesini kontrol altına almak için kalsiyum arsenat kullanılmaktadır. Yarı iletken malzemeler için elektronik sanayide metalik arsenik formunda kullanılmaktadır. Cam endüstrisinde arsenik trioksit, renk giderme ve rafine ajanı olarak kullanılmaktadır. Ek olarak orman endüstrisinde kereste koruyucusu olarak kromatlı bakır arsenat, amonyaklı bakır asetat gibi formlarda kullanılmaktadır (Mortazavi, 1995).

2.5 Arsenik İle İlgili Kısıtlamalar

Arsenik içeren su kaynakları dünyanın pek çok ülkesinde karşılaşılan bir sorundur. Milattan önce 2000 yıllarında sanskritçe yazılarda su bir ateşin üzerinde kaynatılarak, güneşte ısıtılarak veya kum ve taşlardan geçirilerek saflaştırıldıktan sonra içilmesi gerektiği ifade edilmiştir (Faust ve Aly, 1998). Günümüzde kullanılan sular insan sağlığına zararlı mikroorganizmalardan, metallere veya bileşiklerden arındırılması minimum içerebileceği miktarlar uluslar arası ve ulusal standartlar ile belirlenmiş olup, bu koşulları sağlamak için birtakım işlemlerden geçirildikten sonra ilgili yerlere ulaşmaktadır (Çakıroğlu, 2009). Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından hazırlanan içme suyu yönetmelikleri bütün dünyadaki toplum sağlığını koruma amaçlı oluşturulmuştur. Dünya Sağlık Örgütü'nün 1958 yılında yayınlanan standartta sulara olabilecek en yüksek arsenik konsantrasyonunun 200 µg/L olarak belirlenmiş, 1993 yılında yapmış olduğu düzenlemeyle içme sularında izin verilen azami arsenik miktarını 50 µg/L'ye indirmiştir. 1993 senesinde bu değer 10 µg/L'ye düşürülmüştür (WHO, 1999).

Avrupa Birliği tarafından hazırlanmış olan insani kullanım sularının kalite standardında 1985 yılında 50 µg/L olarak belirlenen arsenik konsantrasyonu 1998 yılında 10 µg/L'ye düşürülmüş günümüzde de halen AB üyesi ülkelerde uygulanmaktadır (The Council of the European Union, 1998).

Ülkemizde 2005 yılına kadar arsenik parametresi ile ilgili uygulanan yasal düzenleme Türk Standartları Enstitüsü'nün İçme ve Kullanma Sularına İlişkin Standartları TSE 266'dır. Bu standarda göre maksimum arsenik miktarı 50 µg/L'dir. Ancak, gerek WHO, gerekse EPA ve AB ülkelerinde arsenik standartlarına ilişkin yapılan düzenlemeler ülkemizde de benimsenmiş; içme ve kullanma suları hakkında geçerli olan 17 Şubat 2005 tarih ve 25730 sayılı "İnsani Tüketim Amaçlı Sular

Hakkında Yönetmelik” kapsamında arsenik parametresinin maksimum konsantrasyonu 10 µg/L olarak açıklanmıştır. Yönetmelik, yapılan düzenlemenin uygulanması için üç yıllık bir zaman öngörmüş ve bu sürenin sonunda içme ve kullanma amaçlı kullanılacak suların maksimum arsenik konsantrasyonunu 10 µg/L olacak şekilde gerekli önlemlerin alınmasını zorunlu kılmıştır. (Dölgen, 2007; Alpaslan ve diğ., 2010, TSE-266, 2005). Çizelge 2.5’de AB, WHO, TSE ve EPA standartlarının karşılaştırılması verilmiştir.

Çizelge 2.6 : Standartlarının karşılaştırılması.

İnorganik Kimyasallar	TSE, mg/L	WHO, mg/L	EPA, mg/L	AB, mg/L
Antimon	0,01	0,005	0,006	0,005
Arsenik	0,01	0,01	0,05	0,01
Kadmiyum	0,005	0,005	0,01	0,005
Krom	0,05	0,05	0,05	0,05
Bakır	3	-	1	2
Florür	1,5	1,5	0,7-2,4	1,5
Kurşun	0,05	0,05	0,05	0,01
Civa	0,001	0,001	0,002	0,001
Nitrat	50	50	45	50
Alüminyum	0,20	0,20	0,20	0,20
Baryum	0,3	0,7	1	-
Gümüş	0,01	-	0,05	-
Demir	0,2	-	0,3	0,2
Mangan	0,05	0,5	0,05	0,05
Çinko	5	-	5	-

Ayrıca 1983 tarihli Çevre Kanunu, endüstriyel kirlenme kontrolünü belirli esaslara bağlamış ve bu çerçevede Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (SKKY) 1988 yılında yayımlanarak yürürlüğe girmiştir. Yönetmelikte belirtilen standartlara göre arsenik için ülkemizde kabul edilebilir maksimum konsantrasyonu SKKY uyarınca tam arıtma ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerine deşarj durumunda 3 ppm, derin deniz deşarjı ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerine deşarj durumunda ise 10 ppm olarak belirlenmiştir. Ayrıca ülkemizin Avrupa Birliği’ne entegrasyonu çerçevesinde kabul edilen şartlar gereği arsenik için sınır değer ağırlıkça %0,1 olarak güncellenmiştir. Söz konusu limit değerler ülkeler bazında değişiklik gösterebilmektedir (Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 1983).

Ek olarak 1983 tarihli Çevre Kanununun, 2003 tarihli Toprak Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliğine göre de kirlenmiş toprakta arıtma sonucu uyulması gereken arsenik

20 mg/kg değerini aşmaması gerekmektedir (Toprak Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği, 2003).

Atıksu (kanalizasyon) arıtmaya giren ve çıkan endüstri ve evsel atıklarda da limitler düşürülmüş olup birçok element için Çizelge 2.7’de görüldüğü üzere 2 ppm (miligram/litre) müsaade edilen maksimum seviyedir. Birçok ağır metalde maksimum limit değeri 0,5 ppm’dir (Yaramaz, 1992).

Çizelge 2.6 : Sulara Boşatılacak Atık Sular İçin Deşarj Kriterleri

İnorganik Kimyasallar	Üst Sınırlar, mg/L
Civa (Hg)	0,01
Kadmiyum (Cd)	0,05
Kurşun (Pb)	0,5
Arsenik(As)	0,5
Krom (Cr)	0,5
Bakır (Cu)	0,5
Nikel (Ni)	0,5
Çinko (Zn)	2,0

2.6 Arseniğin İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri

Arsenik akut toksisitesi kimyasal formuna bağlıdır. Arsenik elemental, gaz (arsin), organik ve inorganik formlarda bulunur. Toksikite derecesi sırasıyla Arsinler > As^{3+} > arsenoksitler (org: As^{3+} > As^{5+}) > arsonyum bileşikleri > arsenik şeklinde azalma gösterir. Gaz formu (AsH_3) en toksik formudur (Bissen ve Frimmel, 2003a; Mandal ve diğ., 2002). Doğada en çok bulunan formu arsenik trioksittir. İnorganik arseniğin gastrointestinal absorpsiyon hızı çok yüksektir. En fazla absorpsiyon ince bağırsaktan olur. Solunum yoluyla alınan arsenik %80 sistemik absorpsiyonla sonuçlanır. Ufak dozda kronik maruziyette sistein içeren proteinlerce zengin olan saç, tırnak ve ciltte birikir. Kronik birikme akciğerde olur. Mide bulantısı, kusma, ağız ve boğazda yanma ve şiddetli karın ağrıları ağızdan alınan akut arsenikle zehirlenmenin başlıca belirtilerindedir. Bunu izleyen dolaşım ve kalp yetmezliği birkaç saat içinde ölüme neden olabilmektedir. Arsin gazıyla zehirlenmede en belirgin bozukluklar alyuvarların parçalanması ve böbrekte yıkımlarıdır (Yağmur ve Hancı, 2002; Bissen ve Frimmel, 2003a).

Arsenik endüstriyel, zirai, eczacılık ve başka amaçlar için faydalı olmasına rağmen insanı da içeren çeşitli organizmalar üzerinde toksik bir etkisi vardır ve kanserojendir (Duker ve diğ., 2005). İnorganik arsenik türleri sıtma, frengi, lösemi ve sedef hastalığı gibi rahatsızlıkların tedavisinde kullanılmaktadır. Ancak arsenik içeren bu ilaçların kullanıldığı hastalarda deri lezyonları görülmüştür (Yoshida ve diğ., 2004). Doğada doğal olarak da bulunabildiğinden arseniğe maruz kalmak insanlar açısından kaçınılmaz olmaktadır. Arsenik vücuda havanın solunması, yiyecek ve su tüketimi ve parenteral yollardan absorbe olur. Arsenik vücuda alındıktan sonra cilt, solunum, kalp ve damar, bağışıklık, genital ve üriner sistemler, üreme, sindirim sistemi ve sinir sistemini de içeren çok farklı organları etkilemektedir (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).

Kronik arsenik zehirlenmesi ise yavaş yavaş güçten düşme, ishal ya da kabızlık, ciltte tümör gelişimi gösterebilen pullanma ve renk değişikliği, felç ve bilinç bulanıklığıyla ortaya çıkan sinir sistemi bozukluğu, yağ dokusunda bozulma, kansızlık ve tırnaklarda tipik çizgiler belirmesiyle ortaya çıkmaktadır. Saç ve tırnak vücudun diğer dokularıyla kıyaslandığında arsenik konsantrasyonunun en yüksek olduğu bölgelerdir. Bunun nedeni bu bölgelerin +3 değerlikli arsenikle kolayca bağlanabilen sülfidril (SH) grupları içeren keratine zengin olmasıdır. Saç daha çok inorganik arsenik maruziyetinin ölçülmesinde kullanılır. Tırnaklar günde yaklaşık 0,12 mm büyüdüğünden tek doz arseniğe maruziyetten 100 gün sonra bile tırnakta arsenik bulunabilir.

Arseniğin anne sütüne geçerek bebek üzerinde ciddi toksik etki yapabileceği belirtilmektedir. Kronik zehirlenme belirtileri iştahsızlık, genel zafiyet, kusma, dişetlerinde kanama, dişetlerinde siyah çizgi, dermatit, hiperkeratozis, şiddetli deri döküntüsü, kolik, nefeste sarımsak kokusu, el ve ayak tırnaklarında açık lekeler en belirgin özelliklerdir (Yağmur ve Hancı, 2002; Bissen ve Frimmel, 2003a).

Arsenik doğal olarak atmosferik havada 0,4-30 ng/m³ oranında, yiyeceklerde 0,4-120 g/kg oranında ve suda ölçülemeyecek kadar az miktarlarda bulunur. Yiyeceklerdeki arseniğin önemli bir kısmını organik arsenik oluştururken, suda çok yüksek bir oranda organik arsenik bulunabilmektedir. Dolayısıyla sudaki arsenik insan sağlığı için en tehlikeli arsenik türü olarak karşımıza çıkmaktadır (WHO, 1996).

2.7 Dünyada Arsenik Sorunu

Pek çok ülkede içme sularında arsenik konsantrasyonu toksik düzeydedir. Çizelge 2.8’de içme sularındaki arsenik konsantrasyonu ($\mu\text{g}/\text{litre}$) yüksek olarak bilinen bazı ülkelerden örnekler verilmiştir. Bangladeş, Kamboçya, Kanada, Şili, Çin, Gana, Meksika, Mongolya, Nepal, Pakistan, Polonya, Tayvan, Tayland, Vietnam, Macaristan, Batı Bengal, Vietnam, Kuzey Amerika ve Finlandiya’nın yer altı suları arsenikten etkilenmiştir. Batı Bengal ile Bangladeş en fazla arsenik problemi yaşayan ülkelerdendir öyle ki tarihte görülen en büyük arsenik zehirlenmeleri buralarda kaydedilmiştir (Smith ve diğ., 2000; Smedley ve Kinniburgh, 2002). Bengladeş’te arsenikçe kirlenmiş sularda yetiştirilen pirinç (*Oryza sativa* L.) tüketiminin arsenik zehirlenmelerinin bir diğer kaynağı olduğu belirtilmiştir (Meharg ve Rahman, 2003; Williams ve diğ., 2005).

Çizelge 2.7 : Bazı ülkelerdeki arsenik konsantrasyonu.

Ülke	Arsenik kons. ($\mu\text{g}/\text{L}$)	Kaynak
Şili	190-21800	Caceres ve diğ., (1992)
Arjantin	<1-7500	Nicoletti ve diğ., (1989), Sancha ve Castro (2001), Smedley ve diğ. (2002)
Ghana	<2-7900	Smedley ve diğ. (1996)
Ontoria, Kanada	35-100	Azcue ve Nriagu (1995)
Bangladeş	10-5000	Das ve diğ. (1995)
Tayvan	10-1820	Kuo (1968)
Urallar	400000	Gelova (1977)
Kaliforniya, ABD	<243000	White ve diğ. (1963)
Fairbanks, Alaska, ABD	<10000	Wilson ve Hawkins (1978), Welch ve diğ. (1988),

Asit maden drenajının neden olduğu arsenik ve ağır metal çözünmeleri de bazı madencilik yapılan bölgelerde sorunlara neden olmaktadır. İtalyadaki bazı madenlerde yapılan ölçümlerde 8 farklı maden bölgesindeki sularda arsenik konsantrasyonları izin verilen sınırların 10 kat üzerinde ve bu çalışılan madenlerin bazı noktalarından alınan örneklerde 1000 kat yüksek çıkmıştır. Grande ve diğ. yapmış olduğu çalışmada (2006), Riotinto, Tharsis, Sotiel, La Zarza, San Telmo, San Miguel, San Platón ve Romerito dan alınan örnekler incelenmiştir. 75 örneğin 68’inde arsenik konsantrasyonunun 100 ppb üzerinde hatta Riotinto, Tharsis, Sotiel, La Zerza San Telmo ve San Miguel de 10000 ppb’ye ulaştığı bulunmuştur.

2.8 Türkiye’de Arsenik Sorunu

Birleşmiş milletlerin 2006 tarihli insani gelişme raporuna göre Türkiye sularındaki arsenik konsantrasyonu yüksek ülkeler arasında yer almaktadır. MTA'nın araştırmalarına göre, jeolojik yapıya ve kayaç özelliğine bağlı olarak, doğal arsenik riski altında olan yerler olarak; Kütahya ili Emet, Hisarcık, Doğanlar, Gümüşköy, İğdeköy, Çalcağıl ve çevresi, Balıkesir Balya çevresi, Çanakkale (Çan, Lapseki-Korudere) Manisa-İzmir havzası, Eşme-Uşak, Doğu Karadeniz kuşağı, Nevşehir-Kızılırmak vadisi, Gölbaşı (Isparta), Kastamonu (Ahmetköy-Kuzköyü, Küre, Ovalıkköy) Turhal- Tokat, Nevşehir, Madenköy Niğde, Hasançelebi Malatya, Elazığ, Divriği Sivas, Murgul Artvin bölgeleri arsenik zuhuru olarak tespit edilmiştir (Atabey, 2009). Son dönemlerde İzmir'e su sağlayan kuyularda arsenik oranının Dünya Sağlık Örgütü, Çevre Koruma Ajansı ve ülkemizde yayımlanan yönetmeliklerin belirlediği rakamların üzerinde çıkması sonucu 29 kuyu kapatılmıştır. İzmir Su ve Kanalizasyon İdaresi Genel Müdürlüğü (İZSU) tarafından 2008 yılında bazı bölgelerdeki suların arsenik konsantrasyonu ölçülmüş Göksu’da 59 µg/L, Sarıkız’da 32 µg/L, Menemen’de 10 µg/L ve Halkapınar’da ise 13 µg/L arsenik konsantrasyonu olduğu belirlenmiştir (Başkan ve Pala, 2009).

Türkiye’de maksimum kirletici seviyesinden daha yüksek konsantrasyonda arsenik içeren bazı su kaynakları ve buralarda ölçülen arsenik konsantrasyonları Çizelge 2.9’da gösterilmiştir. Kütahya’da Emet ve Hisarcık’ta içme suyu kaynağı olarak kullanılan kaynak ve yeraltı sularında maksimum kirletici seviyesinden daha yüksek seviyede arsenik bulunmuştur. Bu durumun bor oluşumundaki bazı minerallerin çözünmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Oruç, 2004). Ayrıca Hisarcık bölgesinde de kabul edilebilir limitlerin üzerinde arsenik ölçülmüştür (Çöl ve Çöl 2004; Çolak ve diğ., 2003).

Bursa ve çevresinde, Balıkesir ve Uşak’ta da yüksek miktarda arsenik belirlenmiş, Gemici ve diğ. (2008), yapmış olduğu çalışmada Balıkesir Bigadiç’teki bor madeni çevresinde yer altı sularından alınan numunelerin analizleri neticesinde arsenik konsantrasyonlarının 33-911 µg/L olduğu görülmüş nedeni olarak madencilik çalışmaları gösterilmiştir. (Erdol ve Ceylan, 1997; Çamtepe, 2006). Kütahya ilinde kırk ayrı içme suyundan alınan örneklerde arsenik miktarı 0-10,7 mg/litre olarak farklılık gösterdiği bildirilmiştir. Bunun en önemli kaynaklarından birisi bölgede yer alan kolemanit, jips mineralleridir. Nevşehir yöresinde bazı alanlarda yüzeyleyen

volkanik tüfler içinde bulunan eriyonit minerali ve volkanik kayalardan dolayı yöredeki içme sularında arsenik derişiminin fazla olduğu bilinmektedir (Doğan ve Doğan, 2007). Ayrıca yapılan ölçümler sonucunda içme ve kullanma sularında en yüksek arsenik konsantrasyonuna sahip olan Van şehrinde, su şebekesini besleyen kuyuların arsenik konsantrasyonlarının 10-150 µg/L sahip olduğu belirtilmiştir. Çizelge 2.10'da 81 ilimizdeki suların arsenik konsantrasyonları verilmiştir (İçme Kullanma Suları Danışma Kurulu Toplantı Tutanağı, 2008).

Çizelge 2.8 : Türkiye'de bazı bölgelerdeki arsenik konsantrasyonları.

Yerleşim bölgesi	Arsenik Kons., (µg/L)	Kaynak
Emet- Kütahya İçme Suyu Kaynağı	448	Oruç, 2004
	380	
Hisarcık Kütahya Çeşme suyu	50	Çöl ve Çöl,
	510	2004
İğdeköy-Emet- Kütahya Yeraltı suyu	10-20	Çolak ve diğ.,
	10-7754	2003
Bursa içme suyu kaynağı	0,051-21,423	Erdol ve
		Ceylan, 1997
Bigadiç Balıkesir Yeraltı suyu	30-900	Gemici ve diğ.
		2008.
Eşme Uşak Yer altı suyu	50	Çamtepe,
		2006.
İzmir-Bornova Çeşme Suyu	13,5	
Hatay Çeşme Suyu	11.8	Başkan ve
Urla Çeşme Suyu	8	Pala, 2009
Göksu	59	
Sarıköz	32	
Menemen	10	İZSU, 2008
Halkapınar	13	
Afyonkarahisar	15,0-57,7	
Isparta	3,6-5,5	İçme
İzmir	0,5-22	Kullanma
Kars	2,2-96,1	Suları
Manisa	2,6	Danışma
Nevşehir	14,9-17,2	Kurulu
Niğde	12,7-26,4	Toplantı
Uşak	<2-9,4	Tutanağı,
Van	11,2-132	2008
Aksaray	14,2-20,4	

Çizelge 2.9 : Türkiye’de 81 ilin arsenik konsantrasyonları.

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

3. ARSENİK GİDERME YÖNTEMLERİ

Yüzeysel ve yer altı sularından arsenik giderim metodu, su kalitesine arıtma tesisinin amacına, tesisin maliyetine ve tesisin arıtma birimlerine bağlı olarak seçilir (Jekel ve Amy, 2006). Arsenik giderimindeki etkinlik açısından yükseltgenme basamağı en temel faktörlerden biridir. Arsenit pH 6-9 arasında nötr yüzey yüküne sahipken, arsenat ise pH 2'den sonra negatif yüzey yüküne sahiptir. Bu nedenle arsenat daha kolay giderilebilmektedir (Petruşevski, 2007). Dolayısıyla da arseniti arsenata oksitlemek gerekir. Uygun arsenik giderme yöntemi arsenik konsantrasyonu, pH değeri, maliyetlerin düşük olması gibi bir çok etkene bağlı olarak belirlenir (Fuhrman-Genç, 2004; Thirunavukkarasu ve diğ., 2005).

Günümüzde genellikle arsenik giderme yöntemleri olarak koagülasyon-çöktürme, adsorpsiyon (aktif karbon, aktif alümina, demir oksit kaplı malzemeler vb.) ve membran teknolojileri kullanılmaktadır. Ön oksidasyon ve demir koagülasyon-çöktürme ile yapılan arıtmalar sonucunda arsenik konsantrasyonu 5 µg/L altına düştüğü belirtilmekle beraber aktif karbon, aktif alümina, demir oksit kaplı kumların kullanılması ile arsenik konsantrasyonu 10 µg/L'ye kadar düştüğü görülmüştür (Jiang, 2001; Bissen ve Frimmel, 2003).

3.1 Oksidasyon

Kimyasal oksidasyon işlemi su ve atıksu arıtımında istenmeyen maddelerin ve bileşiklerin sudan giderilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Kimyasal oksidasyon serbest haldeki veya bir bileşiğin yapısında bulunan bir elementin, oksidasyon düzeyinin yani değerliğinin redoks reaksiyonları esnasında elektron vermesi sonucunda yükseltgenmesi olayıdır. Kimyasal oksidasyonun amacı istenmeyen zararlı maddelerin zararsız bileşiklere dönüştürülmesidir (Samsunlu, 2006). Arseniğin arıtımında kimyasal formu önemli olmaktadır. Yeraltı suyunda arsenik genellikle arsenit (As^{3+}) olarak bulunduğu için, sudan etkin biçimde uzaklaştırılabilmesi amacıyla öncelikle arsenat (As^{5+}) formuna dönüştürülmesi

gereklidir. Yükseltgenme işlemi, yükseltgeyici madde (oksidan) ilavesi ile arıtma prosesinin başında gerçekleşir. Oksidasyon ile sudaki arsenik giderilmez, ancak arsenitin arsenata yükseltgenerek takip eden süreçlerde (kimyasal çöktürme, filtrasyon, membran süreçler, vb.) uzaklaştırılması sağlanır. Arsenik oksidasyonu için gaz veya sıvı klor, permanganat, hidrojen peroksit, ozon ve fenton oksidasyonu kullanılmaktadır (Alpaslan ve diğ., 2010).

3.2 Koagülasyon/ Filtrasyon

Koagülasyon işlemi askıda veya koloidal formdaki atık maddeleri gidermek amacıyla uygulanan bir yöntemdir. Kolloidler 1 nm - 0,1 nm tane boyutu arasında olurlar. Taneciklerin flokleşmesini sağlamak amacıyla tane yükü azaltılmalı veya yükün oluşturabileceği etki ortadan kaldırılmalıdır. Bu da yük belirleyici iyonlar, uzun zincirli organik moleküller veya hidrolize metal iyonları oluşturabilen kimyasallar ilave ederek sağlanabilir. Atık su içerisindeki kolloidler hidrofobik veya hidrofilik yapıda olabilirler. Hidrofobik kolloidler koagülasyona daima hazırken hidrofilik kolloidler özel arıtma gerektirirler (Samsunlu, 2006).

Suya belli bir dozda verilen koagülantlar arseniği adsorplayarak hidroksit çöktürmeleri oluşturmaktadır. Koagülasyon işlemi sonucunda arsenik yüklü taneleri sudan ayırmak için filtrasyon işlemi yapılmaktadır (Jekel ve Amy, 2006). Koagülant olarak $Fe_2(SO_4)_3$ ve $FeCl_3$ kullanımı yüksek oranlarda arsenik giderimi sağlamakla beraber $Al_2(SO_4)_3$ veya sulu kireç kullanımı da verimi arttırabilmektedir (Newcombe, 2003).

Demirklorürün alüminadan daha verimli olduğu, alüminanın pH 7'de en yüksek giderim sağladığını, demir klorür ile yapılan çalışmada pH 5,5-7 arasında pH'dan bağımsız olduğu, artan koagülant miktarının verimi arttırdığı gözlemlenmiştir (Cheng ve diğ, 1994).

Yapılan çalışmalar sonucunda demir esaslı koagülantların pH değerinin 7,5'ten düşük olduğu koşullarda As(V) gideriminde etkili olduğu görülmüştür (Thirunavukkarasu, 2002; Edwards, 1994). Demir klorür ile pH değeri 4-9 arasında gerçekleştirilen deneylerde As(V)'in yaklaşık %100 verimle giderimi sağlandığı ve pH değerinin önemli bir etkisi olmadığı anlaşılmıştır (Hering ve diğ., 1996). Ayrıca demir klorürle yapılan çalışmalarda verimlilik %81-100 aralığında değişirken sodyum sülfür kullanıldığında %98-99,6 aralığında bulunmuştur (Newcombe, 2003; Clifford, 1991). Ferrik sülfatın pH 2.5'un üzerinde ferrik hidro kompleksler

oluşturduğu, pH 9'un altında da bu flokların pozitif yüklü olduğu bilinmektedir. Dolayısıyla herhangi bir anyonik kollektör (sodyum oleat) bu flokların flotasyonunda kullanılabilir. Bu yöntem ilk olarak 1983 de Clarke ve Wilson tarafından tanıtılmıştır. Adsorplayıcı kolloid flotasyonunun atık suların arıtılmasında özellikle çok seyreltilmiş çözeltilerde etkin olduğu bulunmuştur. Optimum As: Fe: Oleat oranları 10:60:15 iken, pH 5-5.5 civarında %90 üzerinde arsenik giderimi sağlanmıştır. Ayrıca ferrik komplekslerinin oluşumunun pH 9-9,5 civarında yapıp daha sonra çözelti pH'sı değiştirilmiştir. Bu proseslerde pH kritik ve önemli bir parametredir (Matis ve diğ., 1987).

Yapılan bir diğer adsorplayıcı kolloid flotasyonunun çalışmasında arsenik ferrik hidroksitler vasıtasıyla çöktürülmüş ve kollektör olarak sodyum dodesil sülfat kullanılmıştır. Çözelti pH'sı 3.5'dan düşük olduğunda flok oluşumu gözlenmemiş, pH 4.5 üzerinde floklar efektif olarak yüzmüşlerdir (Zhao ve diğ., 1996).

Stalidis ve diğ. (1989) yapmış olduğu çalışmada çözeltiden bakır çinko ve arsenik giderimi için iyon flotasyonu yöntemi uygulanmış, %95 üzerinde giderim sağlanmıştır. Bakır potasyum etil ksantat (KEX) ile pH 3-5 arasında, çinko ise aynı pH şartlarında dietil ditiokarbamate ile (diethyl-dithiocarbamate) ile yüzdürülmüştür. Arsenik adsorplayıcı kolloid flotasyonu yöntemi ile hidrolize olmuş ferrik sülfat pH 5'de sodyum oleat ile yüzdürülerek ayrılmıştır.

Arsenitin demir (III) sülfatla giderimi üzerine yapılan diğer bir çalışmada, başlangıç konsantrasyonu 3775 mg/L olan çözeltide pH 9'da, molar Fe (III)/As (III) oranı 11 olduğunda, maksimum arsenik giderimi sağlanmıştır. Bu şartlar altında oluşmuş olan çökeltiler en yüksek stabilizasyonu göstermiştir. Katı sıvı ayrımı için flotasyon tekniği kullanılmış ve 10 mg/L den daha düşük arsenik konsantrasyonu içeren çözeltilerde efektif bir yöntem olduğu bildirilmiştir (Nenov ve diğ., 1994). Arsenatın FeCl₃ kullanılarak flotasyonla giderilmesi üzerine yapılan bir çalışmada, demir içerikli floklar oluşturarak adsorplayıcı kolloid flotasyonu yapılmıştır. pH 4-5 arasında Fe(III)/As(V) oranı 5 iken anyonik bir reaktif kullanarak yapılan bu deneylerde, arsenik giriş konsantrasyonu değişimi, flokülant ilavesi kinetik modeller oluşturularak incelenmiştir. Arsenik giderim veriminin %95-99 arasında olduğu gözlemlenmiştir (Stoica ve diğ., 2008).

İstanbul Teknik Üniversitesi Cevher Hazırlama Bölümünde yapılan bir lisans tezinde (Fe₂(SO₄)₃.xH₂O, Fe(Cl)₃.6H₂O, Al₂(SO₄)₃.18H₂O) vasıtasıyla adsorplayıcı kolloid

flotasyonu uygulanmış, SDS ve K-Oleat kollektörlerinin pH'ya ve farklı asitlere bağlı etkileri araştırılmış, kollektörlerin miktarları ve iyon/arsenik oranlarının etkisi incelenmiştir. Yapılan deneyler neticesinde en iyi sonuç <0.01 ppm arsenik konsantrasyonu ile pH 5,5'de 40 ppm SDS, 40 ppm Al tuzu, HCl kullanıldığında elde edilmiştir. Flotasyon deneylerine alternatif olarak çöktürme deneyleri yapılmış, deneyler neticesinde çözeltilerde ancak 48 saat sonunda yaklaşık 0.01 ppm düzeylerinde arsenik kaldığı gözlemlenmiş, bu yüzden de çok kısa sürede gerçekleşen adsorplayıcı kolloid flotasyon yönteminin çöktürme yöntemine bir alternatif olabileceğine karar verilmiştir (Aydoğan, 2011).

3.3 İyon Değiştirme

İyon değiştirme işlemi atık suda istenmeyen anyon ve katyonların giderilmesi için kullanılır. Genellikle katyonlar H^+ ve Na^+ ile anyonlar ise OH^- ile değiştirilir. İyon değiştirme işleminde sentetik reçineler kullanılır. Katyon değişiminde HSO_3^- aktif grubunu oluşturan reçineler, anyon değişiminde ise amin gruplarını oluşturan reçineler kullanılır (Samsunlu, 2006).

Diğer yöntemlere göre yüksek maliyetli bir sistem olmasından dolayı düşük kapasiteli kullanıma sahip, en etkili arsenik giderme yöntemidir (EPA, 2000). Günümüzde birçok uygulamada yaygın olarak tercih edilen sentetik iyon değiştirici reçinelerin cinslerine göre seçicilikleri de farklılık göstermektedir. $1 \mu g/L$ 'den daha az miktardaki arsenatın çözeltilerden giderilmesi için çeşitli kuvvetli baz anyon değiştirici reçineler ticari olarak kullanılmaktadır. Yüklü olmayan arsenit giderimi mümkün olmadığından dolayı arsenit olarak bulunan arseniğin giderilmesi için öncelikle okside edilmesi gerekmektedir (Clifford, 1999; Ficklin, 1983; Edwards, 1994). Genellikle arsenik ile kolayca yer değiştiren klor iyonlarının yüzeyde oluşması için reçineler hidroklorik asit ile ön işleme tabi tutulur (Ghurye, 1999).

Yapılan bir çalışmada sıvı akımlardan Fe(III) içerikli reçine ile arsenat giderimi incelenmiş en iyi oran $60 \text{ mg As} / \text{g reçine}$ olarak bulunmuştur (Rau ve diğ., 2000). Yine arsenat giderimi için yapılan bir çalışmada kapasite $64 \text{ mg As/g reçine}$ olarak bulunmuş, her iki çalışmada da deneysel olarak elde edilen sonuçların teorik kapasitenin altında kaldığı görülmüştür (Leist ve diğ., 2000).

3.4 Membran Prosesleri

Sularda bulunan arsenik bileşikleri membran teknolojileri uygulanan arıtma tesislerinde ters osmoz, nanofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve elektrodializ yöntemleri ile giderilmektedir (Ng ve diğ., 2004). Arsenik ile kirlenmiş su filtre malzemelerinden geçerken arsenikle beraber her türlü safsızlık da sudan giderilmiş olmaktadır. Membran prosesinden beklenen, düşük konsantrasyondaki arsenik türlerinin bile yüksek verimle sudan giderilmesidir (Fuhrman-Genç, 2004).

Yapılan çalışmalarda As(V)'in giderilmesinin As(III)'e oranla daha yüksek olduğu, sıcaklığın artması ve pH değerinin düşmesi ile de düştüğü gözlemlenmiştir. Nanofiltrasyon ile yapılan çalışmalarda As(V) %80-90; As(III) %15-35 oranında verimle giderilmiştir. Ters osmoz yöntemi ile yapılan çalışmada ise başlangıç konsantrasyonu 60 ppm olan arsenikli çözeltilerdeki arsenik miktarı 0,9 ppm'e düşürülmüştür (Ning, 2002; Bissen ve Frimmel, 2003b).

Negatif yüklü arsenat çözeltisi, eksi yüklenmiş bir membran ile temas ettirildiğinde, arsenat giderimi yüksüz bir membrana göre daha yüksektir. Bu nedenle eksi yüklü membran seçimi arsenik gideriminde verim açısından avantaj sağlayabilmektedir. Membran teknolojileri arseniği giderilecek suyun özelliklerine göre doğru seçildiğinde verimi arttırmaktadır (Ng ve diğ., 2004).

Membran proseslerinin en temel dezavantajı membranın kirlenmesidir. Organik maddeler, demir ve mangan membranlarda kirlenmeye yol açan safsızlıklardandır. Bu sebeple genellikle bir ön arıtılma yapılması gerekmektedir. Operasyon şartları ve yüksek nitelikli membran gereksinimi, bu tip proseslerin diğer giderim yöntemlerine göre daha pahalı olmasına yol açmaktadır (Erdoğan, 2005).

3.5 Kireçle Yumuşatma

Sulandırılmış kireç sudaki kalsiyum ve magnezyum karbonatların sertliğini gidermek için kullanılır. Suya eklenen kireç pH'yı yükseltmekte ve beraberinde bikarbonat karbonata dönüşmekte ve kalsiyumla birleşerek kalsiyum karbonat olarak çökmektedir. Bu arıtma metodu arsenik giderimi için de kullanılabilir (Reddy, 2004). Yumuşatma sırasında oluşan magnezyum hidroksit katısına tutunma sayesinde giderim sağlanır (Johnston ve diğ., 2001; Fujimoto, 2001). As(V) giderimi kalsiyum karbonat, magnezyum hidroksit ve demir hidroksit oluşumu ile

artırılmaktadır. As(V) ve As(III) için optimum pH sırasıyla yaklaşık olarak 10,5 ve 11,0'dir (Veenstra ve diğ., 2004).

Yapılan kireçle yumuşatma çalışmasında başlangıç arsenat konsantrasyonu 400 µg/L ve pH 10,5 civarında yapılan deneylerde %90 üzerinde verim sağlanmıştır. Arsenit ile yapılan deneylerde ise pH 11,0'de %75 giderim sağlanmış, dolayısıyla deneylerden önce arsenitin arsenata oksitlenmesi halinde verimin artacağı ortaya çıkmıştır. Kireçle yumuşatma işlemleri neticesinde yüksek miktarlarda çamur ortaya çıkar. Yüksek arsenik konsantrasyonlarında çamurun uzaklaştırılması ve zararsız bir şekilde depolanması oldukça zor ve pahalı olmaktadır. Kireçle yumuşatma, arıtma proseslerinde ağır metal giderimi ve/veya sertlik gideriminin ikisi birden hedeflenirse seçilmelidir. Bununla birlikte sularda yüksek konsantrasyonda arsenik ve yüksek sertliğin ikisine birden sık rastlanmamaktadır (Jekel ve Amy, 2006).

3.6 Adsorpsiyon Prosesleri

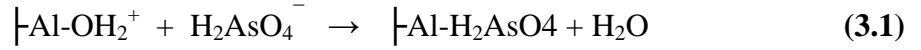
Adsorpsiyon, sıvı veya gaz fazında bulunan bir maddenin katı bir fazın yüzeyinde birikmesi işlemidir. Yüzeyinde madde biriken bu faza adsorbant denmektedir. Fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki farklı adsorpsiyon çeşidi bulunmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon, adsorbantın aktif tarafı ile adsorplanan maddenin kovalent bağ oluşturarak kimyasal etkileşime girmesi sonucu oluşmaktadır. Adsorbant yüzeyi oluşumu tamamlanan tabaka ile kaplandığında adsorplanma kapasitesi biter ve bu nedenle kimyasal adsorpsiyon tersinir değildir. Kimyasal adsorpsiyon için gerekli olan enerji (>30 kcal/mol) yüksektir (MC Kay, 1996; Ruthven, 1984).

Fiziksel adsorpsiyon, moleküllerin veya atomların katının yüzeyine Van der Waals veya hidrojen bağları gibi zayıf kuvvetlerle bağlanması ile gerçekleşir. Adsorbat molekülleri katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmaz ve kimyasal adsorpsiyonun aksine yüzey üzerinde hareketli bir durumda kalır. Bu nedenle de gevşek bir tabaka oluşturur. Fiziksel adsorpsiyon tersinir bir işlemdir ve gerekli enerji kimyasal adsorpsiyona göre daha düşüktür (<30 kcal/mol) (Ruthven, 1984).

Atık sulardan arsenik gideriminde kullanılan adsorbanlar arasında aktif karbon, aktif alümina, aktif çamur, kaolinit, hümik asit ve çeşitli zeolitler yer almaktadır. Bunların yanı sıra portakal meyvesi posası gibi organik atıkların da belirli işlemlerden geçirildikten sonra kullanıldığı bilinmektedir (Ghimire ve diğ., 2003).

3.6.1 Arseniğin adsorpsiyonu

Adsorpsiyon, iyonların veya diğer çözülmüş türlerin katı malzemelerin yüzeyine tutunarak ortamdan uzaklaştırılmasına denmektedir. Ancak burada adsorplanan iyonların veya türlerin çözeltinin ana bileşeni olmaması gerekmektedir. Bu katı malzemeye adsorbant denmektedir. Adsorpsiyon bazen iyon değişimini de içermektedir (Eby, 2004). Aşağıdaki örnekte alüminyum içeren yüzeyin arsenik içeren çözeltide, $H_2AsO_4^-$ ile OH_2^+ nin yer değiştirmesini göstermektedir:



Yüzey yükü minerallerin kristal kafesindeki değişimlerden meydana gelmektedir. Özellikle kil mineralleri yapılarındaki silis ve alüminyumun yer değiştirmesinden kaynaklı olarak genellikle negatif yüklüdür (Krauskopf ve Bird, 1995). Adsorbant ve onu çevreleyen çözeltinin arasındaki kimyasal reaksiyonlar da bir yüzey yükü meydana getirmektedir. Mesela hidroksitler genellikle, alüminyum, demir(II) ve diğer metal oksitlerin yüzeylerinde suyla temas ettiklerinde meydana gelir (Krauskopf ve Bird, 1955). Yüzeyler hem asidik hem de bazik şartlar altında yüklenebilirler. Asidik şartlarda, H^+ pozitif yüzey yükü sağlar:



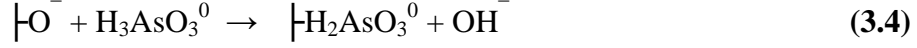
Daha bazik şartlarda ise hidrojenler hidroksitlerden ayrılır ve yüzeyler daha negatif yüklü olur (Krauskopf ve Bird, 1955) :



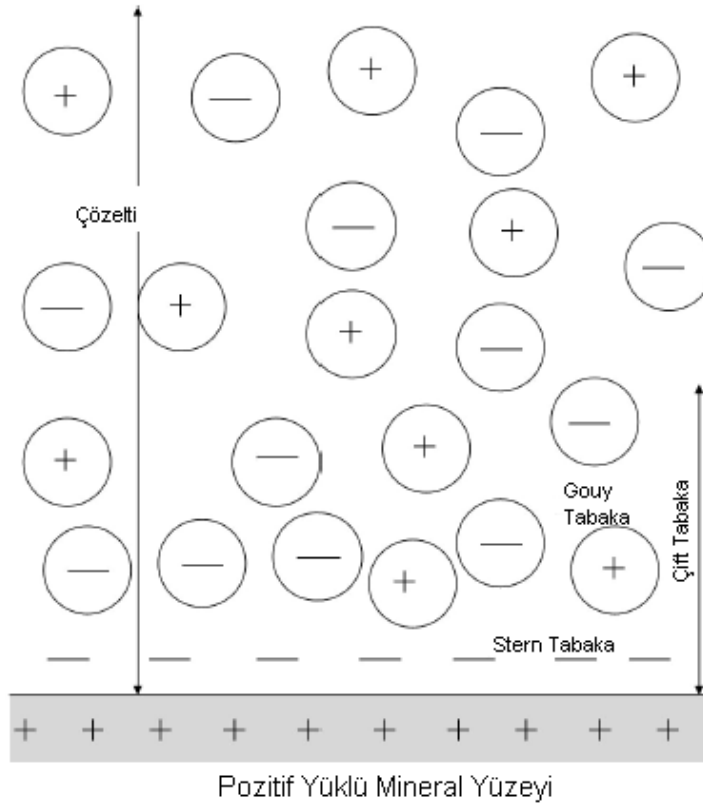
Toplam yüzey yükü ise daimi yükler ile yüzeyde kimyasal reaksiyonlardan meydana gelen yüklerin toplamından oluşur (Krauskopf ve Bird, 1995).

Katıların sıfır yük noktası, çözelti içerisindeki bir katının toplam yükünün sıfır olduğu pH değeridir. Sıfır yük noktası katının içeriğine, çözeltideki elektrolitlerin konsantrasyonuna ve kimyasına bağlıdır. Yüzey yükünün sadece H^+ ve OH^- nin adsorpsiyonu ile değerlendirildiği durumlarda, sıfır yük noktasına izoelektrik noktası da denmektedir (Faure, 1998; Langmuir, 1997; Drever, 1997). Her mineral kendine ait bir izoelektrik noktasına sahiptir. Sıfır yük noktasından düşük pH'larda katı tamamıyla pozitif yüklüdür. Pozitif yüklü yüzey kolayca As(V)'i çekebilir veya adsorplayabilir (Stollenwerk, 2003). Sıfır yük noktasının üzerinde ise yüzeyin net

yükü negatiftir ancak geriye yeterli pozitif yük kalmışsa eğer arseniği çekebilir veya adsorplayabilir. Dolayısıyla $H_3AsO_3^0$ negatif yüklü yüzeylere As(V)'den daha kolay adsorbe olabilir. Aşağıdaki denklemde görüldüğü üzere $H_3AsO_3^0$ adsorplanır:



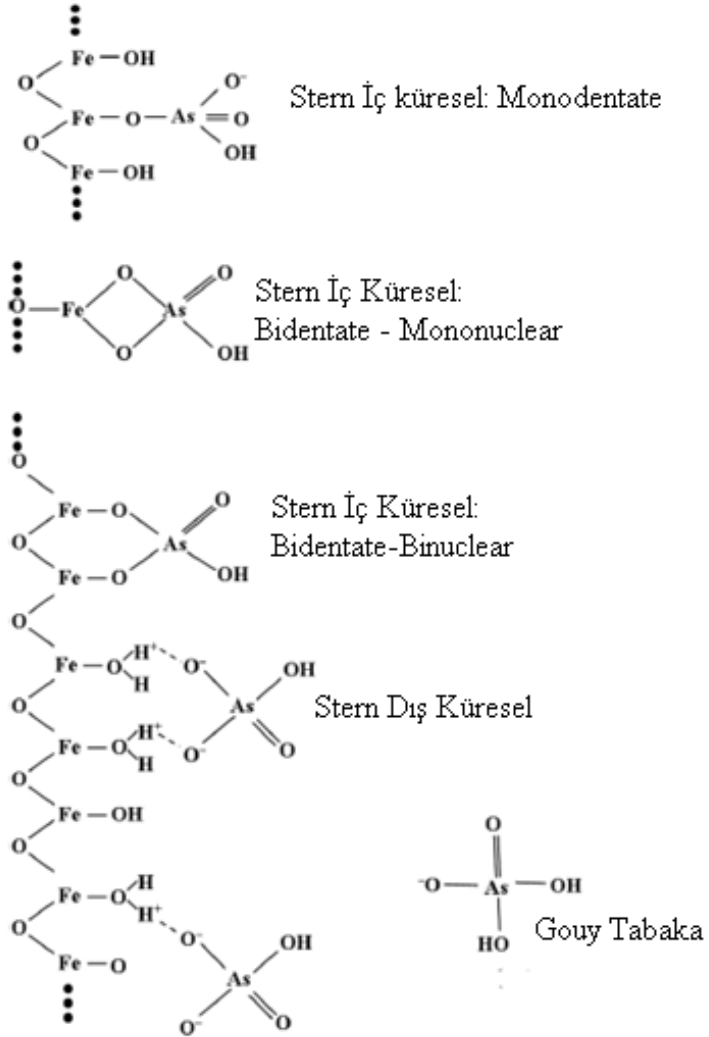
Çözelti içerisindeki katının yüklü yüzeyi adsorpsiyon kompleksleri Stern ve Gouy (diffuse) tabakaları ile beraber gerçekleşmektedir (Şekil 3.1). Çözeltideki yüzey yükünün zıttı olan iyon yükleri ile yüzey yükleri Stern tabakasını oluşturmaktadır ve Şekil 3.1'de görüldüğü üzere pozitif yüklü mineral yüzeyinin zıttı olarak anyonlar Stern tabakayı oluşturmaktadırlar. Yüklü yüzey ayrıca zıt yüklü iyonları Gouy tabakada toplar. Ancak Gouy tabakanın iyonları adsorbant yüzeyi ile temas halinde olmaz, Stern tabakası ile ayrılırlar. Gouy tabakasında katyonlar ve anyonlar arasındaki dengesizlik katı yüzeyinden uzaklaştıkça eksponansiyel olarak düşmektedir. Gouy tabakasındaki katyonlar pozitif yüklü mineral yüzeyinden uzaklaştıkça artmaktadır. Stern ve Gouy tabakasına birlikte çift tabaka denmektedir. Çift tabakadan uzaklaştıkça katyonik ve anyonik yükler dengelenmektedir.



Şekil 3.1 : Mineral yüzeyinin üzerinde oluşan Stern ve Gouy tabakaları.

Stern tabakası iç ve dış küresel komplekslerden oluşmaktadır. Dış küresel Stern kompleksinde, adsorbat dolaylı olarak bir veya birden çok su molekülü ile beraber

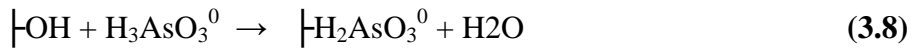
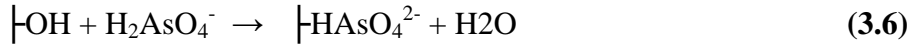
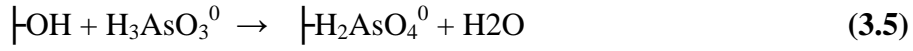
adsorbant yüzeyine tutunur (Krauskopf ve Bird, 1995). Dış küresel adsorpsiyona fizisorpsiyon (physisorption) da denir. İç küresel kompleksinde ise kovalent veya iyonik bağla kimyasal türlerin direkt olarak katı yüzeyine adsorbe olurlar. Bu tür adsorplanma çeşidine ise kemisorpsiyon (chemisorption) denmektedir. Bazı durumlarda kompleksler 3 boyutlu yüzey çökeltileri oluştururlar (Krauskopf ve Bird, 1995). Stern iç küresel adsorpsiyon kompleksleri kendi içerisinde tek dişli (monodentate), çift dişli-tek çekirdekli (bidentate-mononuclear) ve çift dişli-çift çekirdekli (bidentate-binuclear) çeşitlerine ayrılmaktadır. Tek dişli komplekslerde, her adsorplanan tür adsorbant yüzeyindeki bir atoma bağlanmaktadır. Şekil 3.2’de görüldüğü üzere tek oksijen atomu yüzey demir atomu ve arsenik ile bileşik yapmıştır.



Şekil 3.2 : Arsenik adsorpsiyon komplekslerinin oluşumu.

Çift dişli-tek çekirdekli kompleksler ise adsorbantın metal atomu ve adsorbe olan atom arasında köprü kuran çift atom içerirler. Şekil 3.2’de görüldüğü üzere çift bağlı

oksijen yüzey demir atomu ve As(V) arasında köprü kurmaktadır. Çiftçiftli-çiftçekerdekli kompleksler de adsorbe olmuş bir atomun iki ayrı yüzey atomu ile bağ yapmasından oluşur. Şekil 3.2’de görüldüğü üzere As(V) iki ayrı demir atomu ile bağ yapmıştır.



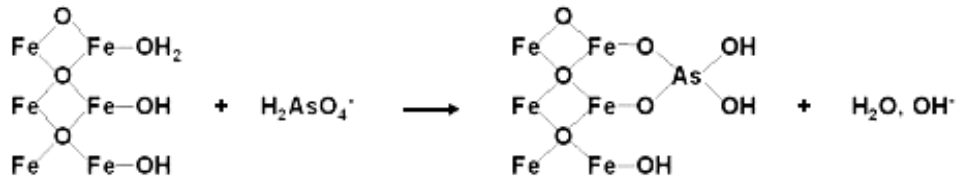
Yukarıdaki reaksiyonlarda verilen ┆OH katı yüzeyinin hidroksit fonksiyonel grubunu temsil etmektedir. Çözeltinin pH’sına ve adsorbantın kimyasına bağlı olarak ┆OH_2^+ veya ┆O^- önemli olmaktadır. Ayrıca bu denklemler tersinirdir. Dış küresel Stern komplekslerinde suyun yapısındaki negatif yüklü oksijenler adsorbant yüzeyindeki metal atomları ile bağ yaparlar. Sudaki pozitif yüklü hidrojenler ise elektrostatik olarak anyonları kendisine çeker. Diğer bir deyişle adsorbat zayıf hidrojen bağları ile adsorbantın yüzeyine bağlanır (Prasad, 1994). Demir, alüminyum ve manganez kullanılan geniş ölçüde bulunan sorbentlerdendir. Bazen sudan arseniğin adsorplanmasında önemli rol oynarlar (Stollenwerk, 2003). Oksihidroksitlerin sıfır yük noktasının altında ┆OH_2^+ geniş ölçüde bulunur ve net pozitif yükün kaynağıdır. Ayrıca asidik şartlar da sorbentin yüzeyinin çözünmesini ve bu da yüzey alanının artmasını dolayısıyla da arseniğin adsorplanmasının artmasını sağlar. Yüksek yüzey alanı ve net pozitif yük arseniğin iç küresel Stern komplekslerine bağlanmasını sağlar. Ortam alkali oldukça ve oksihidroksitlerin sıfır yük noktasının üzerine çıktıkça H^+ ların yaygınlığı azalır, ┆O^- lerin yaygınlığı artar. Adsorpsiyon işlemlerinde demir oksitlerin yüzeyinde bulunan hidroksil grupları, demir oksitlerin adsorpsiyon kapasitelerini doğrudan etkiler. Metallerin yüzeylerindeki protonların yer değiştirmesi sonucunda oluşan adsorpsiyon:



Yüzeydeki hidroksil grupları ile ligandların yer değiştirmesi sonucunda oluşan anyon adsorpsiyonu aşağıdaki reaksiyonlarla açıklanmaktadır (Johnston, 2008).

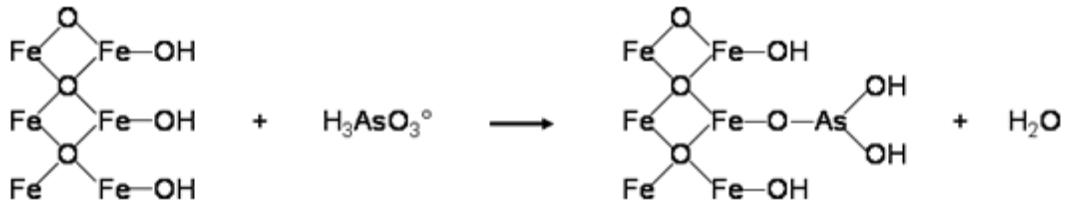


Merkezi bir metale bağlanan atom, iyon veya moleküle ligand denmektedir. Adsorplanmış As(V) genellikle iki yakın yapısal Fe^{3+} katyonu ile bağ kurar (Şekil 3.3). Bu yüzeye genellikle çift dişli çift çekirdekli (bidentate-binuclear bridging complex) kompleks denmektedir. Bu bağ yapısı oldukça sıkı olmakla beraber, bir kere bağ oluştuğunda arseniğin ayrılması oldukça zordur. Bu adsorpsiyon mekanizması ferrihidrit, götütte de görüldüğü kadar $Al(OH)_3$ çökeleklerinde de görülmektedir (Url-1).



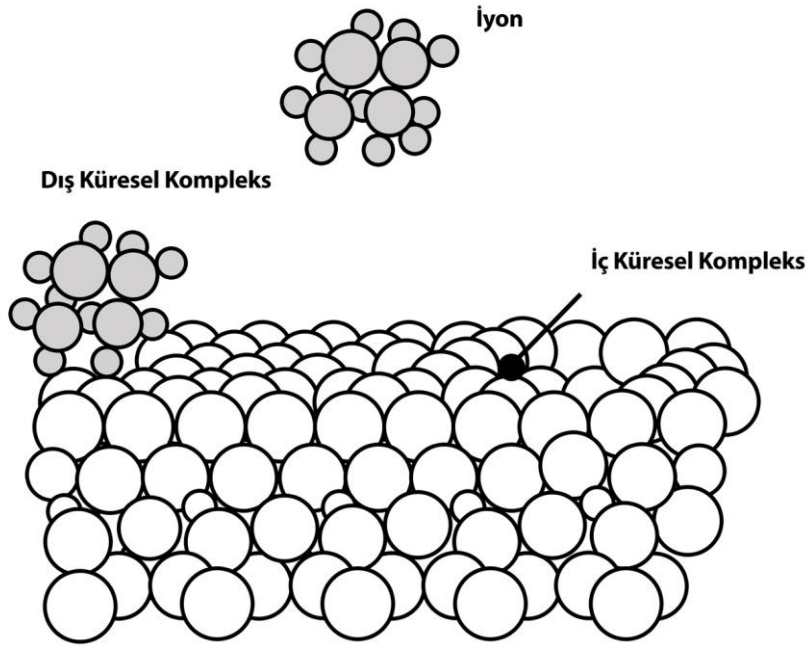
Şekil 3.3 : Arsenatın demir hidroksitlerle yaptığı bağ yapısı.

Arsenit adsorpsiyonunda ise hem çift dişli çift çekirdekli (bidentate-binuclear bridging complex) köprü kompleksleri hem de tek dişli kompleksler (monodentate) gözlenmektedir (Şekil 3.4). Tek dişli (monodentate) kompleks yapısı, demir oksit yüzeyindeki tek bir Fe^{+3} atomu ile arsenit oksianyonundaki tek bir oksijenin bağ yapmasından meydana gelmiştir. Arsenit demir oksitlerle $Al(OH)_3$ ile yaptığından daha sıkı bir bağ oluşturur. Baskın olan mekanizma, tek dişli (monodentate) bağ ile dış küresel yapı kompleksidir (Şekil 3.3). Dış küresel yapı kompleksi, ligandların doğrudan yapısındaki katyonlar yerine yüzeydeki OH veya OH_2 yani hidrojen bağları kurmasıdır (Url-2).



Şekil 3.4 : Arsenitin demir hidroksitlerle yaptığı bağ yapısı.

Arsenat götüt üzerine iç küresel (inner sphere complex) kompleksleri bidentate veya monodentate yüzey kompleksleri olarak ligand değişimi ile adsorplanır (Fuller ve diğ., 1993; Waychunas ve diğ., 1993; Hiemstra ve Van Riemsdijk, 1996; Manning ve Goldberg, 1996; Sun ve Doner, 1996; Fendorf ve diğ., 1997; Grossl ve diğ., 1997).



Şekil 3.5 : Hidroksit yüzeylerde iyon komplekslerinin davranışı.

Adsorplanan türler, yüzeyin kaplanması, pH ve elektrolitler ile değişebilmektedir. Sun ve Doner (1996) arsenatın hidroksil gruplar ile binuclear bidentate kompleksler yaparak bağlandığını ifade etmiştir. Lumsdon ve diğ. (1984), infrared spektroskopiyi kullanarak HAsO_4^{2-} iki hidroksil grubuyla ligand değişimi yaparak binuclear forma dönüştüğünü bulmuştur.

EXAFS ile yapılan çalışmalarda da arsenatın götit üzerine adsorplanmasında en fazla bidentate binuclear komplekslerin etkili olduğu görülmüştür (Fendorf ve diğ., 1997; Waychunas ve diğ., 1993; Manceau, 1995). Özellikle düşük yüzey adsorplanmalarında arsenatın monodentate kompleksler oluşturduğu, yüksek yüzey adsorplanmalarında ise bidentate komplekslerin baskın olduğu ifade edilmiştir (Gross ve diğ., 1997). Ayrıca yüzey kaplamalarının artması ile monodentate komplekslerin azaldığı CD-MUSIC modeli kullanarak gösterilmiştir. CD-MUSIC modeli karmaşık adsorplanma sistemlerinin modellenmesinde en aydınlatıcı yollardan biridir (Hiemstra ve Van Riemsdijk, 1999).

Adsorplanan arsenatın yükü yüzey düzlemi ile diğer elektrostatik düzlem arasında daha fazla negatif yüküne göre dış düzlemde var olmasına, dolayısıyla dış düzleme adsorplanan türlerin bidentate olarak seçilmesine neden olur. Ayrıca gerekli itme kuvvetlerinin monodentate için bidentate den daha düşük olmasından dolayı yüksek pH'larda monodentate kompleksler oluşabilmektedir (Zhang, 2005).

3.6.2 Aktif alümina

Aktif alümina, alüminyum oksitin granüler formudur. Bu konuda yapılan birçok çalışma içme suyundaki As(V) giderimi için aktif alüminanın verimli bir arıtma yolu olduğunu göstermiştir. Ancak pH, yabancı iyonlar, arsenik oksidasyon aşaması ve temas süresi gibi faktörler önemli faktörler olarak ortaya çıkmıştır (Clifford, 1999; Thirunavukkarasu, 2002; Çakmakçı, 2008). En yüksek arsenik giderimi pH 5.5-6 civarında elde edilmekle beraber arsenatın arsenitten daha kolay adsorbe olduğu görülmüştür (Clifford, 1999; Xu, 2007). pH 6'nın üzerinde arsenik adsorpsiyonu azaldığı bildirilmiştir (Rosenblum ve Clifford, 1884; Thirunavukkarasu, 2002; Çakmakçı, 2008). Nitekim As (V)'in aktif alümina üzerindeki adsorpsiyonunun pH 5.5-8.5 arasında nispeten pH'dan bağımsız olduğu da ifade edilmiştir (Vagliasindi ve diğ., 1996; Thirunavukkarasu, 2002).

Suda bulunan sülfat, klor, fosfat ve florun arsenik giderim verimini düşürdüğü sülfat ve klorun aktif alümina ile arsenik gideriminde belirleyici etkiye sahip olduğu belirtilmiştir. Ancak yapılan çalışmalar klorürün arsenat adsorpsiyonunda etkili olmadığını ve sülfatın çok az etkili olduğunu göstermiştir (Rosenblum ve Clifford, 1984; Xu, 2007; Zhenzong ve diğ., 2007; Vagliasindi ve diğ., 1996; Thirunavukkarasu, 2002).

3.6.3 Granüler demir hidroksit

Granüler demir hidroksitin etkili bir arsenik adsorbantı olarak kullanımı Berlin Teknik Üniversitesi'nde geliştirilmiştir (Saha ve diğ., 2005). Granüler demir hidroksit, demir klorür çözeltisi ile nötrale edilerek ve sodyum hidroksit ile çöktürülerek elde edilmektedir. Çökeltmesi esnasında kurutma yapılmadığı için gözenekler su ile dolmakta, böylelikle adsorpsiyon yüzeyleri oluşturulmaktadır (Driehaus ve diğ., 1998; Pal, 2001). Ayrıca granüler demir hidroksit arsenik olduğu kadar fosfat, florür, molibden, v.b. gibi suda çözünmüş birçok bileşiğin uzaklaştırılmasında kullanılabilir. Amorf demir hidroksit üzerinde tüm arsenik türlerinin adsorpsiyonu için yapılan çalışmada demir hidroksitin aktif alüminyum okside göre 5-10 kat daha verimli olduğu görülmüştür (Pierce ve Moore, 1982; Pal, 2001; Çakmakçı ve diğ., 2008). 2002 yılında yapılan bir çalışmaya göre pH 7.6'da As(III) ve As(V) üzerinde %95 giderim sağlandığı bildirilmiştir (Thirunavakkarasu ve diğ., 2002). Ayrıca Thrinavukkarasu ve diğ. (2003), temas ve kolon deneylerinde adsorbant olarak granüler demir hidroksit kullanarak arsenik

giderimi üzerinde çalışmışlardır. Deneyler neticesinde granüler demir hidroksit kullanarak küçük ölçekli sistemlerde içme sularındaki arsenik konsantrasyonunun 5 µg/L seviyesinin altına indirilebildiği görülmüştür.

3.6.4 Uçucu kül

Uçucu külün su ve atık su arıtımında koagülant ve adsorbant olarak kullanım potansiyeli mevcuttur. Çünkü uçucu kül yüksek karbon içeriği, birim hacimdeki geniş yüzey alanı ve içerdiği Al, Fe, Ca, Mg ve Si gibi elementlerden dolayı birçok organik ve inorganik kirleticiyi uzaklaştırma özelliğine sahiptir. Bunların yanı sıra doğal alkaliteli uçucu kül iyi bir nötralize eden maddedir (Ferraiola ve diğ., 1990; Weng ve Huang, 1994). Son yıllarda ağır metallerin adsorbsiyonu ve uçucu kül üzerine birçok çalışmalar yapılmıştır (Prabhu ve diğ., 1981; Yadava ve diğ., 1987; Weng ve Huang, 1990; Viraraghavan ve Rao, 1991; Viraraghavan ve Dranimraju, 1993; Weng ve Huang, 1994). Sonuç olarak bu çalışmalar uçucu külün atıksulardaki ağır metallerin adsorbsiyon yöntemi ile gideriminde etkili olduğunu vurgularken diğer taraftan da bu metal gideriminin kullanılan uçucu külün fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olduğunu göstermiştir.

3.6.5 Zeolitler

Zeolitler, birbirine paylaşılan oksijen atomlarıyla bağlanan tetrahedral moleküller ağından oluşmuş kristal metal silikatlardır. Zeolitler yüksek iyon değişimi kapasitesine sahip olma nedeniyle, 1970'li yılların başından beri ağır metallerin gideriminde kullanılmaktadır. Klinoptinolit doğadaki en yaygın zeolit türüdür, bunu çabazit ve filipsit takip eder (Erdoğan, 2005). Alüminyum yüklü zeolitlere arsenik giderimi için yapılan bir çalışmada adsorpsiyonunun pH'ya bağlı olduğu görülmüştür.

Alimünyum yüklü zeolitler aktif alümina kadar arsenik adsorplayabilmektedirler. Klorit, nitrat, sülfat, kromat ve asetat iyonlarının çok büyük etkisi olmazken fosfat iyonlarının adsorpsiyon üzerinde etkisi oldukça önemlidir. Ayrıca demir yüklü zeolitler de arsenik giderimi için kullanılmıştır (Xu ve diğ., 2002; Onyango ve diğ., 2003). Doğal bir zeolit olan şabazit kullanılarak yapılan arsenik giderim çalışmalarında, çabazitin arsenatı %50, arseniti %30 oranında giderdiği görülmüştür (Payne ve Abdel-Fettah, 2005).

3.6.6 Aktif karbon

Yaygın olarak kullanılan endüstriyel adsorbanlar arasında çevre kirliliğini kontrol amacıyla, şu anda kullanılan adsorbanların en önemlisi, yüksek gözenekliliğe sahip aktif karbonlardır. Ticari olarak aktif karbonlar, odun, turba, linyit, kömür, mangal kömürü, kemik, hindistan cevizi kabuğu, pirinç kabuğu, fındık kabuğu ve yağ ürünlerinden elde edilen karbonların çeşitli işlemlerden geçirilerek aktive edilmesiyle elde edilirler.

Chen ve diğ. (2007), demirle modifiye edilmiş aktif karbonun arsenik giderimi üzerinde etkisi incelemişler, demirin aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesini arttırdığını ifade etmişlerdir. Bu çalışmada demir yüklü karbon yatakların yüksüz karbonlardan 200 kat daha uzun ömre sahip olduğu belirtilmiştir. Arsenik giderimi için kullanılacak adsorbantlarda demir içeriği önemli bir parametre olup, demirin bizzat kendisi arsenik adsorpsiyonunu sağlamaktadır. 40-60 ppb arsenik içeren suyun demir yüklü karbon yatağından geçirilmesi sonucunda, literatürdeki oranlara göre daha düşük demir içeriğinde yüksek arsenik adsorpsiyonu sağlanmıştır. Ayrıca nano boyutta sıfır yüklü demir ilavesinin aktif karbonla arsenik gideriminde etkisi olduğu bildirilmiştir (Zhu ve diğ., 2009). Demirle aktive edilen aktif karbonla yapılan çalışmalarda arsenat ve arsenitin %60 verimle giderilebildiği bulunmuştur. Arsenat giderimi için yapılan adsorpsiyon çalışması Langmuir modeline uyum sağlamıştır (Payne ve Abdel-Fettah, 2005).

3.6.7 Kırmızı çamur

Altundoğan ve diğ. (2000, 2002) sulu çözeltilerden arsenik gideriminde aktif kırmızı çamur kullanmıştır. Sıcaklık ve asit parametreleri ile çalışarak arsenik adsorpsiyonundaki artışı incelemişlerdir. Çalıştıkları bir çok adsorpsiyon deney sonuçlarına göre, belirli dozajlarda kullanılan aktif kırmızı çamur ile optimum koşullarda etkili bir arsenik giderimi elde etmişlerdir. İlk olarak As(III) ve As(V) çözeltilerinin pH değerleri ayarlanmadan 133,5 µmol/L derişiminde hazırlanan çözeltilerle yapılan deneylerde, %48 As(III), %26 As(V) adsorplandığı görülmüştür. Bu çalışmada arsenitin pH 9,5 civarında, arsenatın ise pH 1,1 ile 3,2 arasında adsorpsiyonlarının yüksek olduğu görülmüştür (Altundoğan ve diğ., 2000; 2002).

3.6.8 Kil mineralleri

Kil mineralleri toprağın önemli inorganik bileşiklerinden biri olup, adsorpsiyon yetenekleri yüksek yüzey alanı ve değişim kapasitelerinden ileri gelmektedir. Yapısının negatif yüklü olması metal iyonlarını çekmesini sağlar. Montmorillonit, kaolinit ve mika olmak üzere üç temel tip kilin varlığından söz edilebilir. En yüksek katyon değiştirme kapasitesi montmorillonite aittir. Killerle yapılan çalışmalarda montmorillonit, kaolinit ve bentonit kullanılarak kurşun, kadmiyum ve çinko giderimi araştırılmış ve bu minerallerin yüksek adsorpsiyon kapasiteleri olduğu ortaya konulmuştur (Srisvastava ve diğ., 1989; Panday ve diğ., 1986). Kaolinit, montmorillonit ve illit üzerinde yapılan çalışmada, pH'ya bağlı olarak arseniğin redoks durumları araştırılmış ve adsorpsiyonu incelenmiştir. Arsenat adsorpsiyonu düşük pH'larda yüksek olup, pH 5'in üzerine çıkması ile azalmaktadır. Arsenit adsorpsiyonu ise daha parabolik bir davranış göstermekte, pH 8.5 civarında maksimum olmaktadır (Goldberg, 2002).

3.6.9 Çimento

Kundu ve diğ. (2004), arsenik giderimi için yapmış olduğu çalışmada içerisinde %21 SiO₂, %63 CaO, %7 Al₂O₃, %3 Fe₂O₃, %1,5 MgO içeren Portland Çimentosu kullanılmıştır. Çalışmalar neticesinde yüzey alanı 15,38 m²/g ve por hacmi 0,028 cm³/g olan bu adsorbant sayesinde arsenat %95; arsenit ise %88 oranında giderilmiştir.

3.6.10 Demir oksitli mineraller

İyonların demir oksit üzerinde adsorplanması, doğada birçok türün toprakta, nehirlerde, okyanuslarda ve göllerde taşınımlarını düzenlemektedir. Proses demir, oksitlerin yüzeyinde bulunan hidroksil gruplarının adsorbant ile etkileşimi sayesinde gerçekleşmektedir (Cornell ve Schwertmann, 2003).

Matis ve diğ. (1997), yapmış olduğu çalışmada sulardaki arseniğin götit flotasyonu yöntemi ile giderilmesi araştırılmıştır. Sentetik olarak hazırlanan götit, 10 mg/L As(V) içeren çözeltiye 2, 1 ve 0,5 g/L katılarak, 20, 30 dakika karıştırma sürelerinde kuru yaş olmak üzere farklı koşullarda pH'ya bağlı olarak adsorpsiyonu incelenmiş olup, düşük pH'larda yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Katı sıvı ayırımı yapmak için arsenik yüklenmiş götit, katyonik bir kollektörle (CTMA-Br) sıfır yük noktasının (yaklaşık pH 6.7) üzerinde yüzdürülmüştür.

Kollektör miktarının artırılması ile götit kazanma verimi artmış olup, götit miktarı artırıldığında kollektör miktarının da artırılması gerektiği ortaya çıkmıştır. Ayrıca etanol ilavesinin de götitin yüzebilirliğini artırdığı görülmüştür.

Doğal hematit, manyetit ve götit üzerine yapılan bir diğer çalışmada, As(III) ve As(V) giderimi araştırılmış olup, alkali pH'larda arsenik adsorpsiyonunun düştüğü gözlenmiştir. Deneyleerde 0.25 mm altında hematit ve götit, 0.1 mm altında manyetit 48 saat karıştırma süresinde kullanılmıştır. Deneyleerin neticesinde doğal hematit, götit ve manyetitin düşük pH'larda yüksek adsorpsiyon kapasitesi olduğu görülmüş, doğal demir oksitlerin arsenik giderimi için ucuz ve kolay bulunabilecek adsorbantlar olduğu ortaya konmuştur (Giménez ve diğ., 2007).

Mamindy-Pajany ve diğ. (2009), doğal hematit ve götit üzerine As(V) adsorpsiyonunu pH ve iyonik sertliğe göre incelemişlerdir. Kullanılan götitin ortalama tane boyutu 10 µm, hematitin ise 53 µm'dur. 0,2 gram katı kullanarak 24 saat eliptik bir çalkalama ile iyonik sertliğin arsenik adsorplanması üzerine etkisi olmadığı araştırılmıştır. Sıfır yük noktasından daha düşük pH'larda her iki malzemenin de pozitif yüklü olmasından ve düşük pH'larda arseniğin negatif yüklü olmasından dolayı birbirleri arasında elektrostatik çekim kuvveti vasıtasıyla adsorplanma gerçekleşmiştir. Giriş konsantrasyonu etkisi incelenerek yapılan deneyleerde ise giriş konsantrasyonu değişiminin (maksimum 500 µg/L) götit üzerinde etkisi olmadığı, hematit üzerinde ise pH yükseldikçe adsorplanmanın düştüğü gözlemlenmiştir. Netice olarak konsantrasyonuna bağlı olmaksızın arseniğin %80'i hem götit hem de hematit tarafından adsorplanmıştır. Ortamın kirlilik seviyesine bağlı olarak demir oksitler sulardan arsenik giderimi için kullanılabilir ucuz ve bol bulunan adsorbantlardandır.

Asidik şartlarda sentetik götit ve jarositle arsenik giderimi için yapılan çalışmada iyonik sertliğin adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Sülfat iyonunun varlığında götit ve jarositin adsorpsiyon kapasitesi incelenmiştir. Ortamda sülfat olmadığı zaman özellikle asidik koşullarda jarositin götitten daha fazla arsenik giderimi sağladığı görülmüştür. Az da olsa pH etkisi olduğu, iyonik sertliğin çok önemli bir etkisi olmadığı bulunmuştur (Asta ve diğ., 2009). Doğal götit, hematit, manyetit ve laterit ile arsenik giderimi için yapılan doktora çalışmasındaki deneyleerde, arseniğin pH 4-11 arasında adsorplanabildiği ancak sıfır yük noktası altında daha yüksek adsorplandığı görülmüştür. Demir oksit minerallerinin sıfır yük noktası genellikle

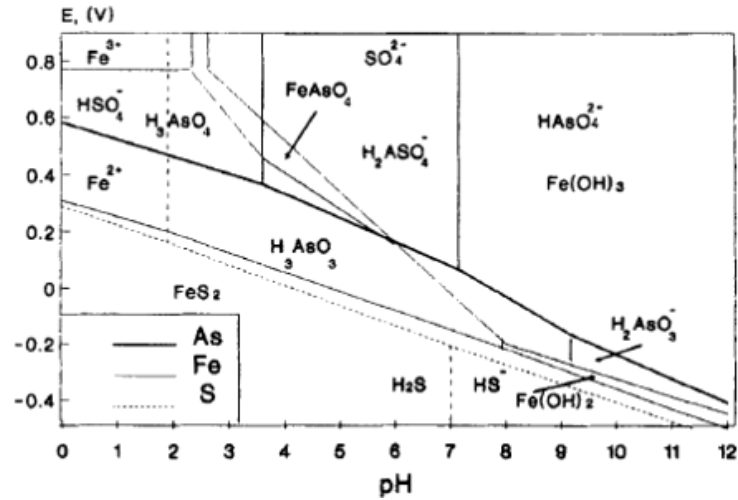
pH 6.5-8.5 arasında olduğu ve sıfır yük noktasının altında yüzeylerinin pozitif, üstünde ise negatif olduğu belirtilmiştir. Arsenik adsorplanmasının demir oksitlere iç küresel yüzeylerde olduğu görülmüş olup, oluşan bu yapıların oldukça kararlı olduğu yapılan liç testleriyle ispatlanmıştır. Hematit, manyetit, götit ve laterit kullanılarak yapılan deneylerde arsenik giderim verimi sırasıyla, %60.2, %75.4, %78.0 ve %86.2 olarak bulunmuştur. İçlerinde laterit içeren katının en iyi sonuç verdiği görülmüş olup, demir oksitlerin ekonomik açıdan ucuz, kolay bulunabilen malzemeler olması kullanım açısından kolaylık sağladığı da belirtilmiştir (Aredes, 2005).

Yang ve diğ. (2010), manyetit nanopartikülleriyle arsenik adsorbsiyonu çalışmışlardır. Çinkonun pH değerine bağlı olarak adsorbsiyon kapasitesini nasıl etkilediğini tespit etmişlerdir. Bu çalışmada çinko, arsenik ve manyetit nanopartiküllerle oluşturulan yüzey alaşımları ile çinko etkisini kontrol etmek için olası bir mekanizma olarak kullanmışlardır. Çinko kontrolünün manyetit nanopartiküllerle arsenik giderimini kolaylaştırdığını ve geleneksel arsenik giderim yöntemlerinden daha verimli bir yöntem olduğunu öne sürmüşlerdir. Demir oksitlerin kumlara kaplanması sayesinde ağır metallerin giderilmesi ile ilgili oldukça çok çalışma yapılmıştır (Edward ve Benjamin, 1989; Bailey ve diğ., 1992). Suyun pH değişimine bağlı olarak gösterdiği iyonik yapıdan dolayı As(V) As(III)'den daha etkin bir biçimde giderilebilmektedir (Ferguson ve Gravis, 1972). Ayrıca arsenit ortamdaki sülfürden oldukça etkilenir ve eğer ortamda hidrojen sülfid varsa arsenik orpiment veya metal sülfidler olarak ayrılabilir (Hounslow, 1980). Arsenat ise ortamdaki Ba^{+2} iyonun varlığına bağlı olarak $BaHAsO_4$ veya $Ba_3(AsO_4)_2$ olarak kararlı bileşikler oluşturur (Robin, 1985). Vaishya ve Gupta'nın yapmış olduğu çalışmada sülfatla modifiye edilmiş demir oksit kaplı kum yatakla arsenik giderimi gözlemlenmiştir. Arsenik konsantrasyonu, pH, tane boyutu, suyun sertliği, alkaliliği incelenmiştir. Yapılan deneyler neticesinde %92 verimle As(V) giderilebildiği, daha küçük tane boyutunun daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu, alkaliliğin ve suyun sertliğinin gerekli süreyi artırdığı bulunmuştur (Vaishya ve Gupta, 2006).

3.6.11 Demir sülfidli mineraller

Zouboulis ve diğ. (1993), As(III) ve As(V)'in pirit ile çözeltiden uzaklaştırılmasını incelemişlerdir. Deneylerde 50 mg/L As(V) içeren çözeltiden pH 3,5-7 arasında 10 g/L miktarında %80'i 20 µm altında olan pirit taneleri ile %100 giderilebildiği

gözlenmiştir. Pirit konsantrasyonunun etkisi incelenmiş, miktarın azalması ile arsenik gideriminin azaldığı görülmüştür. Arsenitle yapılan çalışmada pH 7-9 arasında arsenit adsorpsiyonunun yüksek olduğu görülmüş, artan pirit konsantrasyonu ile arsenit giderimi artmıştır. Ardından kondisyon süresinin etkisi incelenmiş ve 10 g/L pirit konsantrasyonunda pH 2,5 ve 4,5’da 10 dakikada %100 arsenat giderimi sağlandığı görülmüştür. Yapılan bir diğer çalışmada sülfürlü demir minerallerinin arsenik giderimi üzerinde etkisi araştırılmıştır. Bu kapsamda pirit ve pirotit kullanılmış olup, As(V) ve As(III) gideriminin pH, adsorpsiyon oranı, arsenik giderme verimi parametreleri ile incelenmiştir. Deneyler neticesinde, sülfürlü minerallerin arsenik giderimi üzerinde oldukça etkili olduğu görülmüştür. Arseniğin yeniden çözünüp suya geçmesini engellemek için genellikle pH 4’den düşük değerler gerekmektedir. (Jingtai ve Fyfe, 2000). Görüldüğü üzere bahsedilen çalışmalarda genellikle arseniğin asidik pH’da giderilmiştir. Arseniğin demir ve sülfür ortamındaki Eh-pH dağılımında görüldüğü üzere (Şekil 3.6), pH 3-7 arasında $FeAsO_4$ bileşikler oluşmaktadır.



Şekil 3.6 : Fe-As-S sistemi Eh pH diyagramı (Zouboulis ve diğ., 1993).

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Tez süresince yapılan deneysel çalışmalar, As(V)'in uzaklaştırılması için literatürden edinilen bilgiler vasıtasıyla uygun adsorbantı bulmak ve daha sonra bu adsorbantlarla ilgili tane boyutu, pH, katı miktarı, adsorplanma süresi parametrelerini saptamayı içermektedir. Ayrıca bu malzemelerin saf halde ve arsenik ilavesinde yüzey özellikleri incelenmiştir. Bu parametreler belirlendikten sonra katı sıvı ayırımı için uygun şartlarda flotasyon deneyleri yapılmış, kollektör cinsi ve miktarı incelenmiştir.

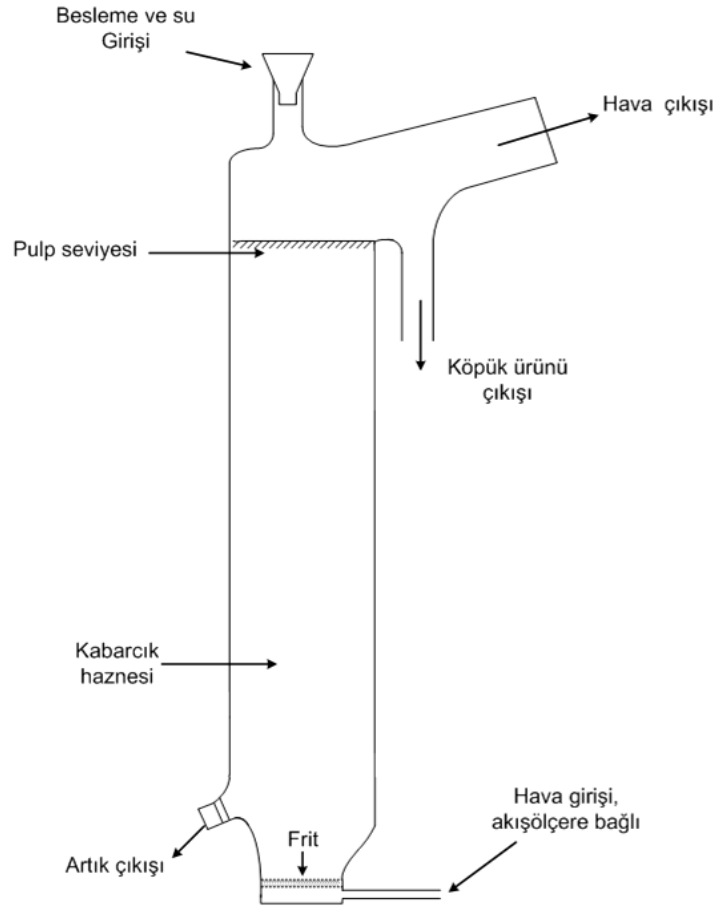
4.1 Malzeme ve Yöntem

Bu çalışma kapsamında kullanılan adsorbant katılar 0.038 mm boyut altına bilezikli değirmen veya agat öğütücü kullanılarak indirilmiştir. Deneylerin tümünde deiyonize su kullanılmıştır. Kullanılan tüm malzemeler deneylerden önce saf sudan geçirilmiştir. Deneylerde karıştırma için genellikle manyetik karıştırıcı, ferromanyetik mineraller için ise mekanik karıştırıcı kullanılmıştır.

Flotasyon deneylerinde Dwyer marka akışölçer hava akışını ölçmek için kullanılmıştır. Arsenik çözeltisi olarak BDH, Panreac ve Merck firmalarından elde edilen 1000 ppm'lik standart arsenik çözeltileri kullanılmıştır. BDH marka arsenik çözeltisi $AsCl_3$ formunda ve arsenik +3 değerlikli olduğundan deneylerden önce HNO_3 vasıtasıyla +5 değerliğe oksitlenerek kullanılmıştır. Tane boyut dağılımları Eczacıbaşı ESAN şirketinde Malvern cihazı kullanılarak yaptırılmıştır. Yüzey alanı ölçümleri ise BET cihazı kullanılarak yapılmıştır.

Kimyasal analizlerin bir kısmı ise İTÜ Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü Kimyasal Analiz Laboratuvarında atomik absorpsiyon cihazı kullanılarak yapılmıştır.

Flotasyon deneylerinde uzunluğu 24 cm, çapı 3 cm olan silindirik 125 ml hacimli mikroflotasyon hücresi kullanılmıştır. Bu hücrenin en alt kısmında poroz malzemedan yapılmış seramik bulunmakta ve seramik sayesinde alttan giren hava mikro kabarcıklar halinde yukarıya çıkmaktadır. Üst kısmından besleme yapıldıktan sonra flotasyon yapılmakta, yan çıkışların üstünden köpük altından ise batan ürün alınmaktadır (Şekil 4.1, Şekil 4.2).

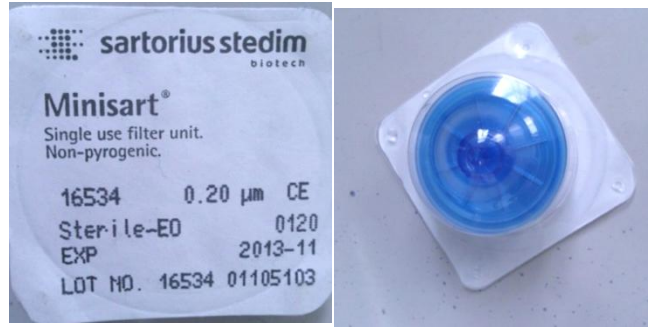


Şekil 4.1 : Flotasyon hücresinin şematik şekli.



Şekil 4.2 : Flotasyon hücresinin fotoğrafı.

Deneyleerde, istenilen pH değerlerine ulaşmak HCl ve NaOH kullanılmıştır. Flotasyon deneylelerinde kollektör olarak potasyum oleat (K-Oleat), sodyum dodesil sülfat (SDS), potasyum etil ksantat (KEX); köpürtücü olarak metil izobütül karbinol (MIBC) kullanılmıştır. Bütün deneyleler oda sıcaklığında, 24°C’de geręekleřtirilmiřtir. Adsorpsiyon deneylelerinde 50 ml’lik hacimdeki suya 20 ppm As(V) ilavesi yapılmış, malzemeler ise gereken miktarlarda 50 ml hesabı yapılarak ilave edilmiştir. Gereklil karıştırma süresinden sonra şekil 4.3’de görüldüğü gibi 0,20 µm ağıklıklı Sartorius Stedim marka disk filtrelerden geğirilen çözeltiliye arsenik analizi yapılmıştır.



şekil 4.3 : Disk Filtre.

Flotasyon deneyleleri için adsorpsiyon deneylelerinde elde edilen şartlarda 125 ml’lik çözeltiler hazırlanmış, gereklil adsorpsiyon süresinin ardından kollektör ilavesi yapılmış 5 dakikalık karıştırma süresinden sonra, 500 ml/dak hava miktarında 5 dakika flotasyon yapılmıştır. Deneyleler esnasında flotasyon hücrelerinin altında manyetik karıştırıcı konularak çözeltilinin sürekli karışması sağlanmıştır. Hava basınçlı tüpten sağlanmıştır ve normal hava kullanılmıştır. Flotasyon işleminin ardından yüzen ve batan olmak üzere iki ayrı ürün alınmış, ikisinin de ağırlıkları ve su miktarları kaydedilmiştir. Yüzen malzeme daha sonra kurutularak miktarı tartılmış, malzemenin yüzme verimi hesaplanmıştır. Batan ürün ise disk filtreden geçirildikten elde edilen çözeltiliye arsenik analizi yapılmıştır.

4.2 Arsenik (V) Analiz Yöntemi

Çizelge 4.1’de belirtilen içerik ve miktarlarda bir karışım hazırlanır, bu karışımın toplam hacmi 100 ml olur (Funing ve Daren, 1982). Analizi edilecek çözeltiliden berrak bir numune alınır ve bu karışımdan üzerine, toplam hacmin %16’sı olacak miktarda bu karışımdan eklenir üzeri saf su ile tamamlanır. 50 ml’lik bir jodede okuma yapılacaksa eğer, numuneden belirlenen miktarda katıldıktan sonra üzerine 8 ml karışım karışımdan eklenir ve 50 ml’ye saf su ile tamamlanır. Çözelti 30 dakika

beklemeye bırakılır. Bekleme süresinden sonra UV cihazında 880 nm dalga boyunda okuma yapılır. Deneylerde analiz yapılan cihaz Shimadzu UV 1208 cihazıdır (Şekil 4.4).

Çizelge 4.1 : Arsenik analizi için hazırlanacak karışımın içeriği.

Kimyasal Adı	İçeriği	Miktarı
Sülfürik asit	2,5 M	50 ml
Potasyum antimonit tartarat	% 0,45	5 ml
Amonyum molibdat	% 5	15 ml
Askorbik asit	% 2,5	30 ml



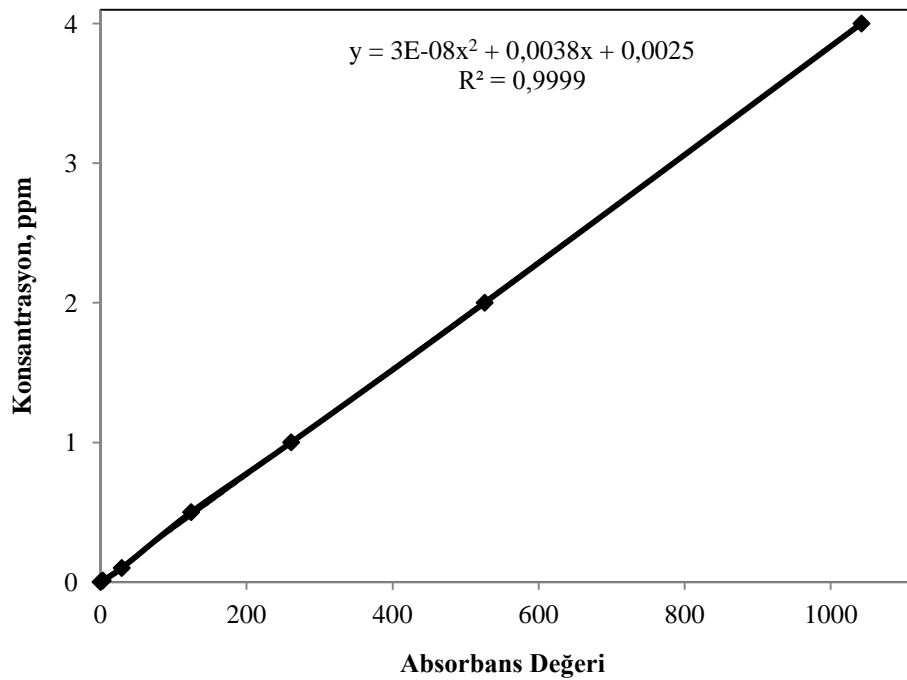
Şekil 4.4 : Shimadzu UV 1208 cihazı.

Eğer çözeltinin içerisinde arsenik varsa çözeltinin rengi arsenik içeriğine göre farklı tonlarda mavi rengi almaktadır. Rengin koyuluğu içeriğindeki arsenik derişiminin yüksekliğini gösterir. 0, 0.2, 0.5, 1, 2, 4 ppm içeren çözeltilerin rengi Şekil 4.5’de sırasıyla görülmektedir. Buna göre UV’de okunan belirli konsantrasyonlara karşılık gelen absorbans değeri not edilir ve buna göre bir eğri oluşturulur (Şekil 4.6). Elde edilen doğrudan lineer 2. dereceden bir denklem elde edilir ve daha sonraki deneylerde konsantrasyonu bilinmeyen çözeltilerin absorbans değeri okunarak formülde yerine konularak konsantrasyon miktarı hesaplanır. Kullanılan analiz yöntemine göre 0.01 ppm ile 4 ppm arasında sağlıklı sonuçlar alınabilmektedir. UV’de okunacak çözeltinin sağlıklı sonuç verebilmesi için okuncak çözeltinin arsenik içeriğinin 4 ppm konsantrasyonundan daha yüksek olmaması gerekmektedir.

Bunun için de analizi yapılacak çözeltiler seyreltilir. UV’de absorbans değeri okunup formülde yerine koyulup hesabı yapıldıktan sonra seyreltme oranında çarpılarak gerçek konsantrasyon miktarı hesaplanmış olur. Okunamayacak kadar düşük arsenik konsantrasyonları bu yüzden <0.01 ppm olarak ifade edilmiştir. Deneylemlerin sonuçlarının değerlendirilmesinde ifade edilen arsenik içeriği, direkt olarak çözeltide kalan arseniğin analizinden elde edilen değerdir. Arsenik giderme verimi ise, toplam arsenikten deney neticesinde çözeltide kalan arseniğin farkının başlangıç arsenik konsantrasyonuna bölünmesi ile elde edilen değerdir.



Şekil 4.5 : Çeşitli konsantrasyonlarda arsenik içeren çözeltilerin renk tepkisi.



Şekil 4.6 : Absorbansa karşılık gelen konsantrasyon miktarı eğrisi.

4.3 Flotasyon Deneylerinde Kullanılan Reaktifler

Arsenik giderim deneylerinde uygun katıyı ve parametrelerini belirledikten sonra, katı sıvı ayırımı yapmak, arsenikli katıyı sudan uzaklaştırmak ve suyu temizlemek için flotasyon yapılacaktır. Flotasyonda seçilen katılara göre uygun reaktif belirlemek önemlidir. Bu amaçla deneylerde sodyum dodesil sülfat, potasyum oleat, potasyum etil ksantat, metil izobütil karbinol kullanılmıştır.

4.3.1 Sodyum dodesil sülfat

Sodyum dodesil sülfat (SDS) formülü $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$ olan anyonik bir kollektördür. Asidik ve bazik pH'larda etkilidir. 12 karbonlu sülfat grubuna bağlı bir tuzdur. SDS çoğunlukla, deterjan, dispersant kozmetik ve temizlik sektöründe kullanılmaktadır (Url-4). Flotasyon deneylerinde Fluka marka SDS kullanılmıştır.

4.3.2 Potasyum oleat

Potasyum oleat (K-Oleat) formülü $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{KO}_2$ olan anyonik bir kollektördür. Potasyum oleat, oleatın potasyum tuzu olmakla beraber, ticari sabunların yapımında kullanılmaktadır (Url-4). Flotasyon deneylerinde Fluka marka K-Oleat kullanılmıştır.

4.3.3 Potasyum etil ksantat

Ksantatlar genellikle sülfürlü minerallerin flotasyonunda etkindirler. Genellikle $\text{ROCS}_2^-\text{M}^+$ şeklinde formülize edilirler. R burada alkil grubu, M ise sodyum veya potasyumu ifade eder. Meydana geldikleri alkolün ismini alırlar. Zincir uzunluklarına bağlı olarak etki güçleri artar ancak buna karşın seçicilikleri azalır. Potasyum amil ksantata (KAX) göre daha kısa zincir uzunluğuna sahip olan potasyum etil ksantat (KEX) daha seçicidir. KEX ($\text{C}_3\text{H}_5\text{NaOS}_2$) genellikle bakır nikel çinko kurşun ve altın madenciliğinde kullanılmaktadır. Flotasyon deneylerinde KEX pirit flotasyonunda kullanılmıştır (Url-5).

4.4 Deneylerde Adsorbant Olarak Kullanılan Katılar

Bu tez çalışması kapsamında birçok mineral ve bileşimin arsenik giderimine etkisi olup olmadığı araştırılmıştır. Bu kapsamda değişik kaynaklardan elde edilen sepiyolit, ca-bentonit, aktif karbon, zeolit, termik santral uçucu kül, demirle muamele edilmiş kuvars, flotasyon tesisi artığı, kükürt, manyetit, hematit, götit, limonit ve pirit 0.038 mm altına indirildikten sonra adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır.

4.4.1 Sepiyolit

Sepiyolit, Sepiyolit-Paligorskit grubuna ait, $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ile ifade edilen magnezyum hidrosilikattan meydana gelen doğal bir kil mineralidir. Tetrahedral ve oktahedral oksit tabakalarının istiflenmesi sonucu oluşan lifsi bir yapısı vardır ve lif boyunca devam eden kanal boşluklarına sahiptir (Vicente Rodriguez ve diğ., 1994).

Sepiyolit kendine has yapısı itibarıyla son derece yüksek bir sorpsiyon özelliğine sahiptir ve kendi ağırlığının 200-250 katı kadar su tutabilir. Genleşme özelliği yoktur. Zeolitik su, yapısal zincirlerin kenarlarında magnezyum iyonlarına koordine olmuş su molekülleri ile hidrojen bağları oluşturur. Koordinasyon ve zeolitik su molekülleri, yüksek polariteli küçük moleküller ile yer değiştirebilir. Örneğin kısa zincirli primer alkoller, kanalların içine yayılarak zeolitik su moleküllerinin ve hatta koordinasyon suyu moleküllerinin yerini alabilirler. Daha fazla zincir uzunluğuna sahip alkollerde ise, sadece dış yüzeylerdeki açık kanallarda zeolitik su ve koordinasyon suyu molekülleri ile yer değiştirilebilir. Yine katyonik reaktifler grubuna giren uzun hidrokarbon zincirine sahip amin türü organik maddelerle yapılan adsorpsiyon çalışmaları, amin moleküllerinin sadece sepiyolit dış yüzeylerinde tutunmayıp, aynı zamanda kanal boşluklarına da yerleştiğini ve adsorpsiyon olayının, primer aminlerde, amin moleküllerinin oktahedral tabakada yer alan bağıl ve zeolitik su molekülleri arasında hidrojen bağı oluşturarak kuvarterner aminlerde ise Mg^{+2} iyonu ile amonyum iyonu arasındaki iyon değiştirmeden ve Van der Waals güdümlü zincir-zincir etkileşimlerinden kaynaklandığını göstermiştir (Sabah, ve diğ., 1998; Kara ve diğ., 1998; Sabah ve diğ., 1997).

Sepiyolit taban oksijen düzlemlerinden aşağı veya yukarı doğru düzenlenmiş Si-O tetrahedronları ve oktohedral tabakalardan oluşan bir kristal yapısına sahiptir. Burada tepe oksijenleri aynı yönde olan tetrahedronlar X-eksenine paralel olarak uzanan şeritleri oluştururken zıt yönde olanları da oktahedral katyonlara bağlanarak lif doğrultusunda katmanlı bir yapı oluşturur. Şeritlerin sepiyolit 3, paligorskite ise iki piroksen zincirinin birbirine bağlanması ile oluşan genişlikleri vardır. Şeritler arasındaki dikdörtgen kanallarda Ca ve Mg iyonları ile değişebilen miktarla zeolitik su bulunur. (Sabah ve Çelik, 1999).

Deneysel çalışmalarda Eskişehir'in Sivrihisar ilçesi yakınlarında faaliyet gösteren Anadolu Endüstri Mineraller A.Ş. (AEM) firması tarafından üretilen sepiyolit

örneklerinden Kurtşeyh sepiyoliti kullanılmıştır. Numunenin boyutu 0,038 mm altıdır ve kimyasal analizi Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2 : Sepiyolitin kimyasal analizi.

İçerik	Miktarı
SiO ₂ (%)	52,66
Al ₂ O ₃ (%)	0,72
Fe ₂ O ₃ (%)	0,27
MgO (%)	21,76
CaO (%)	0,45
Na ₂ O (%)	0,04
K ₂ O (%)	0,13
TiO ₂ (%)	0,04
P ₂ O ₅ (%)	0,02
MnO (%)	<0,01
Cr ₂ O ₃ (%)	<0,001
Ba, ppm	25
Ni, ppm	<5
Sr, ppm	1412
Zr, ppm	11
Y, ppm	<5
Nb, ppm	<5
Sc, ppm	<1
KK (%)	23,8
Toplam C	0,56
Toplam S	0,07

4.4.2 Ca-bentonit

Bentonit, plastik özelliği olan ve su ile temasa geçince şişebilen killere denir. Bentonit killeri suyla temasa geçtiğinde hacminin 2-10 katı su emerek şişer. Kuruduktan sonra bu suyu geri vererek büzülür ve hacmini küçültür. Nemli halde yeşil, kahverengi, morumsu siyah, sarı ve beyaz gibi çeşitli renklerde balmumu, sabun görünümündedir. Doğal kurumuş görüntüsü çatlaklı olup patlamış mısırı andırır. Bentonitin asıl minerali montmorillonittir (Akbulut, 1995).

Bentonitler içerdikleri değişebilir iyonlara göre Sodyum, Sodyum-Kalsiyum ve Kalsiyum Bentonitler olarak üç grupta toplanırlar. Sodyum bentonitler fazla şişen, soydum-kalsiyum orta şişen, kalsiyum bentonitler ise az şişen bentonitlerdir. Fazla şişen bentonitler, Wyoming tipi olarak da adlandırılmaktadır.

Sodyum-kalsiyum bentonitlere ara veya karma tip bentonitler de denir. Negatif yüklü durumda olan bentonitik kil minerali, yapılarını elektriksel bakımdan nötür duruma

getirebilmek amacıyla katyon adsorplar. Killerde görülen değişebilir başlıca katyonlar; H^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ , K^+ , NH^{+4} , Al^{+3} olup zayıf elektriksel kuvvetlerle tutulurlar ve kil mineralinin bir çözelti içerisinde bulunması halinde çözeltideki diğer katyonlarla yer değiştirebilirler (Güngör, 1981; Lagaly, 1986). Deneylerde kullanılan Ca-bentonit Sömaş Madencilikten (Silivri) temin edilmiştir. Kimyasal analizi Çizelge 4.3’de verilen bentonitin boyutu 0,038 mm altındadır.

Çizelge 4.3 : Ca-bentonitin kimyasal analizi.

İçerik	Miktarı
SiO ₂ , %	52,35
Al ₂ O ₃ , %	14,58
Fe ₂ O ₃ , %	5,44
MgO, %	3,07
CaO, %	3,88
Na ₂ O, %	0,52
K ₂ O, %	0,92
TiO ₂ , %	0,55
P ₂ O ₅ , %	0,18
MnO, %	0,15
Cr ₂ O ₃ , %	0,008
Ba, ppm	414
Ni, ppm	52
Sr, ppm	151
Zr, ppm	158
Y, ppm	23
Nb, ppm	5
Sc, ppm	12
KK, %	18,3

4.4.3 Aktif karbon

Aktif karbonun adsorban özelliği ilk çağdan beri bilinmektedir. Hippocrates kötü kokuların odun kömürü tozu kullanılarak giderilebileceğini önermiştir. Endüstriyel amaçlı aktif karbon kullanımı 18. yy sonlarında isveçli kimyager Karl Wilhelm Scheele tarafından gazların odun kömürü kullanılarak adsorbe edilmesi ile başlatılmıştır. On beş yıl sonra ise Rus akademisyen Lovits’in organik madde içeren tartarik asit çözeltisinin renginin gidermek için odun kömürü kullandığı bilinmektedir (Stoeckli ve Kraehenbuehl, 1984).

Aktif karbon öncelikle su arıtımında filtrelerde kullanılmaktadır. Aktif karbon filtreler; su arıtma sektöründe, çeşitli organik maddelerden kaynaklanan renk, tat, koku, aktif klor, deterjan, petrol ve sanayi atıkları, tarımsal zehir, THM gazları,

taninler, asbest kirletici unsurların giderimi için kullanılır. Aktif karbon renk, tat, koku giderici olduğu gibi organik ve organik olmayan kirliliklerin giderilmesinde önemli bir maddedir. Deneyleerde kullanılan aktif karbon Merck'ten temin edilmiş olup, tane boyutu 0.038 mm altıdır.

4.4.4 Zeolit

Zeolit, alkali toprak katyonları içeren, kristal yapıda, kolay ve bol bulunan alüminyum silikattır. Yapısında büyük değişim olmaksızın katyon değişim özelliği, su kaybetme ve kazanma özelliği ile karakterize edilir (Altan ve diğ., 1998). Zeolit minerallerinin en önemli özelliği bünyesindeki boşluklara kolayca girebilen ve yer değiştirebilen sıvı ve gaz molekülleri ile toprak alkali iyonlarından ileri gelen “moleküler elek” olmasıdır. Zeolitın kafes yapısı içerisinde sayısız su molekülleri ve değişebilir metalik iyonlar içerdiği belirtilmektedir (Köksaldı, 1999). Doğal zeolitler üzerine yapılan çalışmalarda klinoptilolit, ağır metallerin birçoğuna karşı gösterdiği yüksek seçicilikte dikkat çekmekte ve klinoptilolitın katyon seçiciliği Cs>Rb>NH₄>Ba>Sr>Na>Ca>Fe>Al>Mg>Li şeklinde ifade edilmektedir (Ames, 1960).

Deneyleerde Manisa Gördes Dedetepe mevkiinde faaliyet gösteren Enli Madencilik San. A.Ş.'den temin edilen klinoptolit yapısında zeolit kullanılmıştır. Kullanılan zeolitın tane boyutu 0,038 mm altı olup kimyasal analizi Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.4 : Zeolitın kimyasal analizi.

İçerik	Miktarı
SiO ₂ , %	66,17
Al ₂ O ₃ , %	11,18
Fe ₂ O ₃ , %	1,29
MgO, %	1,08
CaO, %	1,86
Na ₂ O, %	1,31
K ₂ O, %	2,99
TiO ₂ , %	0,07
P ₂ O ₅ , %	<0,01
MnO, %	0,02
Cr ₂ O ₃ , %	<0,001
Ni, ppm	<0,20
Sc, ppm	2
KK, %	14,8

4.4.5 Termik santral uçucu kül

Termik santrallerde toz halinde veya öğütülmüş, taş kömürü veya linyit kömürünün yüksek sıcaklıklarda yanması sonucunda oluşan ve baca gazları ile sürüklenen silisli ve alümina - silisli toz halinde 1 -200 µm çapındaki yan ürüne "uçucu kül" adı verilmektedir. Uçucu külün inceliği, kimyasal ve fiziksel nitelikleri; kömür yatağına, yakma düzenine, yakma metotlarına bağlı olarak büyük değişiklikler göstermektedir (Aslan, 1998). Uçucu kül yüksek karbon içeriği, birim hacimdeki geniş yüzey alanı ve içerdiği Al, Fe, Ca, Mg ve Si gibi elementlerden dolayı birçok organik ve inorganik kirleniciyi uzaklaştırma özelliğine sahiptir (Ferraiola ve diğ., 1990; Weng ve Huang, 1994).

Bu kapsamda deneysel çalışmalar için İskenderun Sugözü termik santralinden uçucu kül temin edilmiştir. İskenderun Sugözü termik santrali taşkömürüne dayalı ilk özel sektör enerji santralidir. Kullanılan uçucu külün boyutu 0,038 mm altı olup kimyasal analizi Çizelge 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.5 : Uçucu külün kimyasal analizi.

İçerik	Miktarı, %
Al ₂ O ₃	21,59
Fe ₂ O ₃	6,79
TiO ₂	0,97
CaO	3,20
MgO	1,33
Na ₂ O	0,00
K ₂ O	1,89
MnO	0,07
P ₂ O ₅	0,456
SiO ₂	62,69
P	0,199
Zn	0,035
KK	3,28

4.4.6 Demirle muamele edilmiş kuvars

Demirle muamele edilen kuvarsın arsenik gideriminde önemli rol oynadığı literatürde görülmüştür (Bailey ve diğ., 1992). Bu bilgiler temel alınarak oda sıcaklığında 100 ppm FeCl₃ ile boyutu 0,038 mm altı 10 gr kuvars pH 2'de, 2 saat karıştırmaya tabi tutulmuştur. Karıştırmadan sonra kuvars süzölmüş 3 defa saf su ile temizlendikten sonra kurutularak deneylerde kullanılmıştır.

4.4.7 Flotasyon tesisi atığı

Şişecam Yalıköy Kum Hazırlama Tesisi 1898 yılında kurulmuştur. Tesise Madendere, Ihlamurdere, Karamandere, Sefaalan ve Üstsarıbayır'dan kuvars kumu, Kiraztepe'den ise kuvarsit gelmektedir. Kum hazırlama tesisinde ters flotasyon uygulanmaktadır. Ters flotasyonda normal flotasyonun aksi olarak kazanılmak istenen mineral bastırılır, gang mineralleri ise yüzdürülür. Şişecam Yalıköy tesisinde ise ters flotasyonda kuvars bastırılır ve demirli mineraller yüzdürülür. Kuvars mineralinin yüzmesi için gerekli pH değeri 2,5'tur. Tesiste flotasyon aşamasında sülfonat tipi kollektörler kullanılmaktadır. Flotasyon atıkları susuzlandırılarak depolanır. Deneylerde kullanılan flotasyon tesisi atığı numunesi 0,038 mm altı olup kimyasal analizi Çizelge 4.6'da görülmektedir.

Çizelge 4.6 : Flotasyon tesisi atığının kimyasal analizi.

İçerik	Miktarı, %
Al ₂ O ₃	5,45
Fe ₂ O ₃	0,491
TiO ₂	0,35
CaO	1,61
MgO	0,72
Na ₂ O	0,12
K ₂ O	3,30

4.4.8 Kükürt

Kükürt (S), limon sarısında ametal, yalın katı cisimdir. Kükürt doğada yaygın olarak bulunan bir elementtir (yer kürenin % 0,06'sını oluşturur). Özellikle en önemli kükürt yataklarının yer aldığı Sicilya, Louisiana ve Japonya'da eski volkanların yakınında, alçı taşı ya da kireç taşı katmanları arasında doğal halde bulunur. Çoğunlukla metallere birleşmiş olarak görülür. Kükürt, antikçağda bilinen dokuz yalın cisimden biriydi. Kükürdün kimyasal bir element olduğu 1777'de Lavoisier'dan ortaya attı. 1810'a doğru Gay Lussac ile Thenard tarafından deneysel olarak doğrulandı.

Kükürt tatsız, kokusuz bir katıdır, ısı ve elektriği iyi iletmez. Kükürt başta gübre sanayi için gerekli sülfürik asit üretiminde olmak üzere, kimya, lastik, boya, kâğıt, demir-çelik, petrol sanayileri ile tarım ilaçları, barut ve kibrit üretiminde kullanılmaktadır (Url-3). Deneysel çalışmalarda %99,6 saflıkta kükürt numunesi 0,038 mm altına öğütülerek gerekli miktarlarda kullanılmıştır.

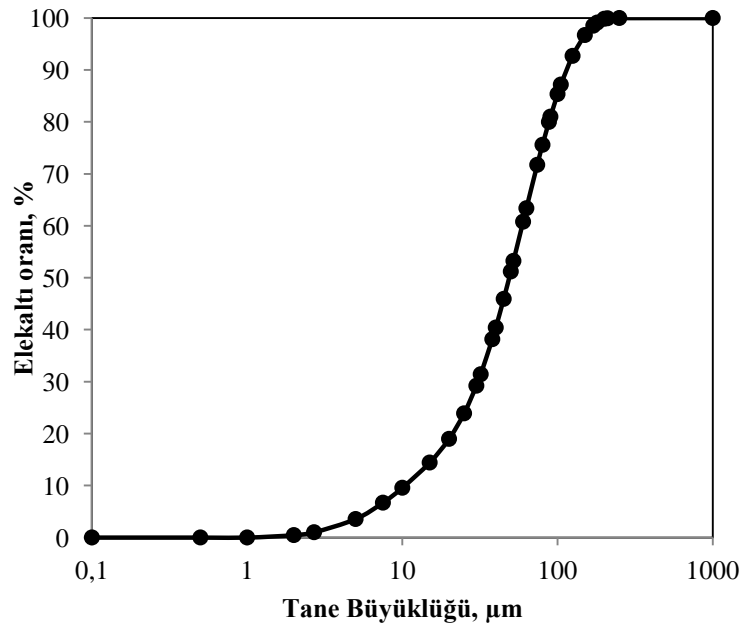
4.4.9 Manyetit

Manyetit, spinal yapısındaki ferrimanyetik, Fe_3O_4 formülüyle gösterilen demir mineralidir. Kimyasal formülü $FeO.Fe_2O_3$ şeklinde de yazılmaktadır. Ferro-ferrik oksit olarak bilinen manyetit ayrıca demir 2-3 oksit olarak adlandırılır. Bu gösterim demirin iki farklı değerliğe aynı anda (2+ ve 3+) sahip olduğunu göstermektedir. Sülfür yataklarında, metamorfik kayalarda, pegmatitlerde ve değişik magmatik kayalarda oluşabilmektedir. Kontakt ve rejyonel metamorfik kayalarla, yüksek sıcaklıklı hidrotermal damarlarda sıkça rastlanır. Demir siyahı, grimsi siyah renge olup $5.175-5.197 \text{ gr/cm}^3$ özgül ağırlığındadır. Kuvvetli manyetiklik özelliğine sahiptir (Cornell ve Schwertmann, 2003).

Deneysel olarak kullanılan manyetit kimyasal analizi Çizelge 4.7’de, tane boyut dağılımı ise Şekil 4.7’de görülmektedir. Buna göre manyetit d_{80} ve d_{50} boyutları sırasıyla 88.0 ve 48.8 mikrondur.

Çizelge 4.7 : Manyetit kimyasal analizi.

İçerik	Miktarı, %
Fe_2O_3	91,96
Al_2O_3	1,78
CaO	0,28
MgO	1,80
SiO_2	1,01
Diğer	3,17
Toplam	100



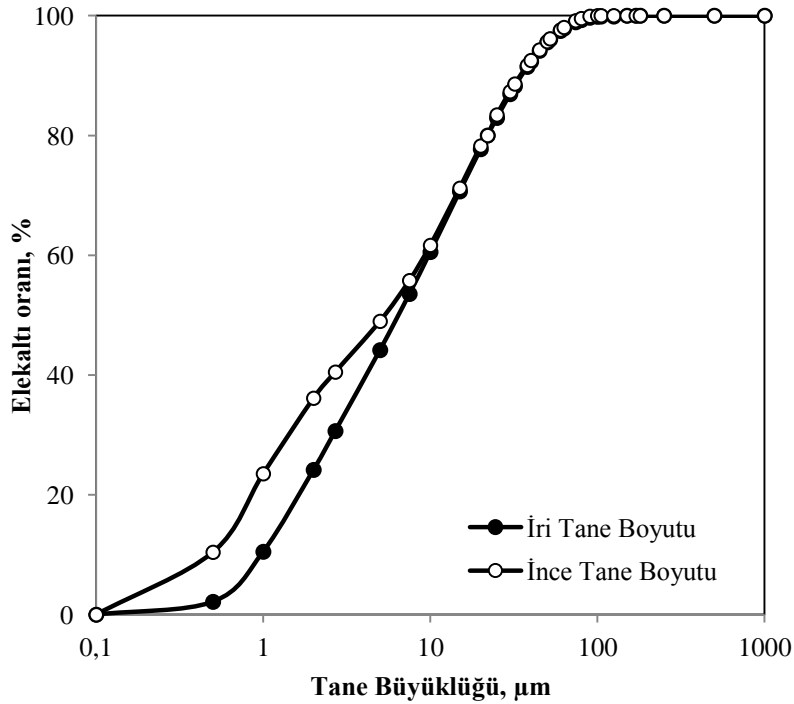
Şekil 4.7 : Manyetit tane boyut dağılımı.

4.4.10 Hematit

Hematit, Fe_2O_3 formundaki demir mineralidir. Kan taşı olarak da bilinen hematitin en yaygın rengi kırmızıdır-kahverengidir. Ayrıca siyahtan griye, sarıdan kahverengine kadar içerdiği diğer kayaçlardan ötürü farklı renklerde bulunur (Url-3). Kimyasal analizi Çizelge 4.8’de verilen hematit minerali deneylerde iki farklı boyut grubunda kullanılmış ve bunlar ince tane boyut ve iri tane boyut grubu olarak isimlendirilmiştir. Şekil 4.8’de görüldüğü üzere iri tane boyut grubu hematitin d_{80} ve d_{50} boyutları sırasıyla 0,035 ve 0,006 mm, ince boyut hematitin d_{80} ve d_{50} boyutları ise sırasıyla 0,034 ve 0,005 mm’dir. İri boyutlu hematitin yüzey alanı $4.006 \text{ m}^2/\text{g}$ iken, ince boyutlu hematitin yüzey alanı $14.280 \text{ m}^2/\text{g}$ ’dir.

Çizelge 4.8 : Hematitin kimyasal analizi.

İçerik	Miktarı, %
Fe_2O_3	87,59
Al_2O_3	0,89
CaO	0,72
MgO	0,43
SiO_2	1,13
KK	5,81
Diğer	3,43
Toplam	100,0



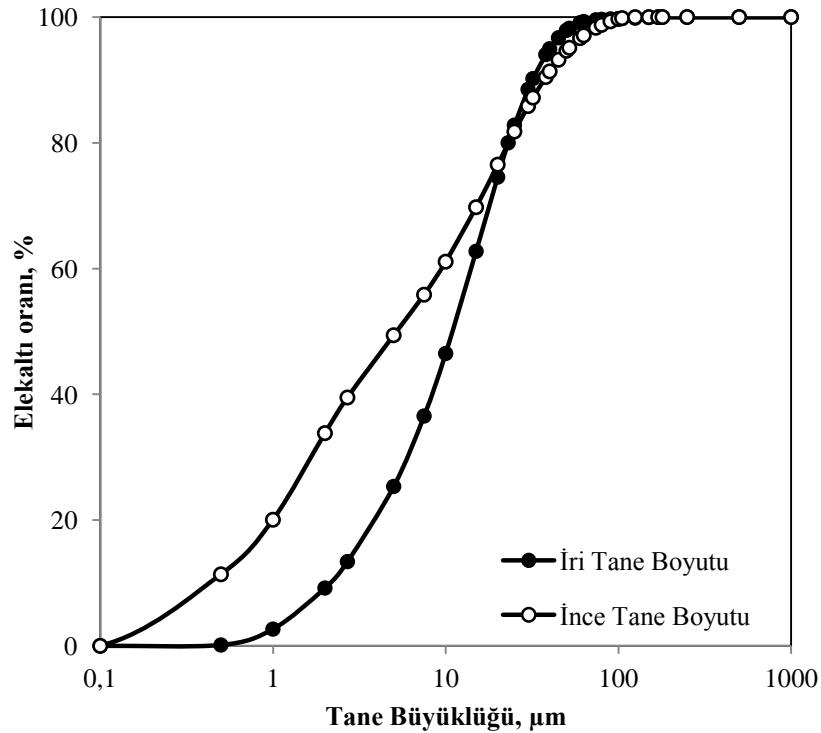
Şekil 4.8 : Hematitin iri ve ince tane boyut dağılımı.

4.4.11 Götüt

Götüt ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) genellikle masif, böbreğimsi, yaygın olarak bulunan bir demir mineralidir. Demir içeren pirit, manyetit, kalkopirit ve sideritin alterasyonu ile oluşur (Url-3). Kimyasal analizi Çizelge 4.9’da verilen götüt minerali deneylerde iki farklı boyut grubunda kullanılmış ve bunlar ince tane boyut ve iri tane boyut grubu olarak isimlendirilmiştir. Şekil 4.9’da görüldüğü üzere iri tane boyut grubu götütün d_{80} ve d_{50} boyutları sırasıyla 0,023 ve 0,0109 mm, ince boyut götütün d_{80} ve d_{50} boyutları ise sırasıyla 0,022 ve 0,005 mm’dir. İri boyutlu götütün yüzey alanı $0,466 \text{ m}^2/\text{g}$ iken ince boyutlu götütün yüzey alanı $49.827 \text{ m}^2/\text{g}$ ’dir.

Çizelge 4.9 : Götütün kimyasal analizi.

İçerik	Miktarı, %
Fe_2O_3	80,07
Al_2O_3	0,63
CaO	0,34
MgO	0,27
SiO_2	1,65
KK	11,24
Diğer	5,82
Toplam	100,0



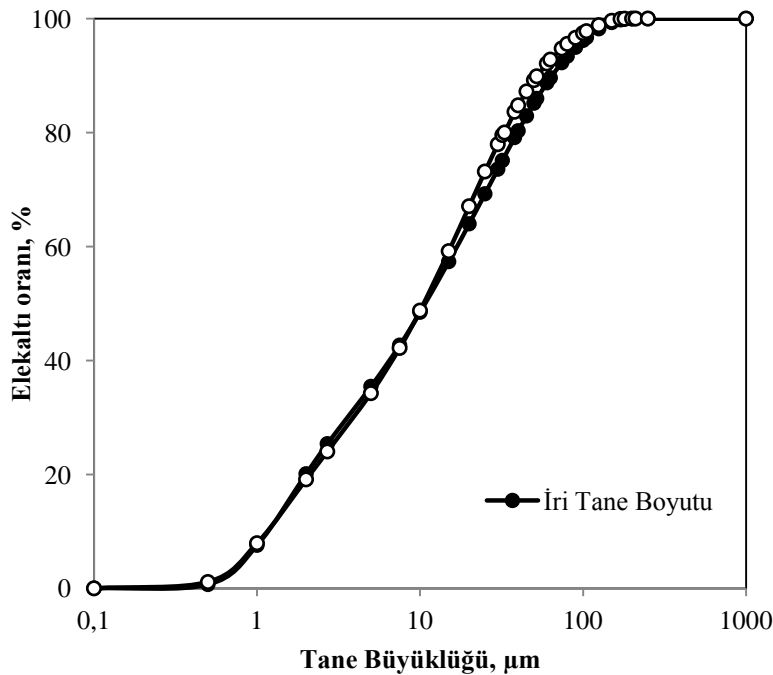
Şekil 4.9 : Götütün tane boyut dağılımı.

4.4.12 Limonit

Yumuşak, kolay ufalanır bir yapıda olan limonit ($\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$) % 58-59 oranında demir oksit içerir. Limonit doğada sarı turuncu ve kırmızı renklerde bulunabilir. Teorik olarak hidrate demir oksit, mangan dioksit, karbon silisyum dioksit, alüminyum oksit ve kimyasal bağlı su içerir (Mete ve Özçalık, 1998). Kimyasal analizi Çizelge 4.10'da verilen limonit minerali deneylerde iki farklı boyut grubunda kullanılmış ve bunlar ince tane boyut ve iri tane boyut grubu olarak isimlendirilmiştir. Şekil 4.10'da görüldüğü üzere iri tane boyut grubu götütün d_{80} ve d_{50} boyutları sırasıyla 0,039 ve 0,010 mm, ince boyut götütün d_{80} ve d_{50} boyutları ise sırasıyla 0,033 ve 0,010 mm'dir. İri boyutlu limonitin yüzey alanı $12.744 \text{ m}^2/\text{g}$ iken ince boyutlu limonitin yüzey alanı $14.276 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dir.

Çizelge 4.10 : Limonitin kimyasal analizi.

İçerik	Miktarı, %
Fe_2O_3	25,64
Al_2O_3	47,45
CaO	0,62
MgO	0,08
SiO_2	9,06
KK	10,02
Diğer	3,42
Toplam	100,0



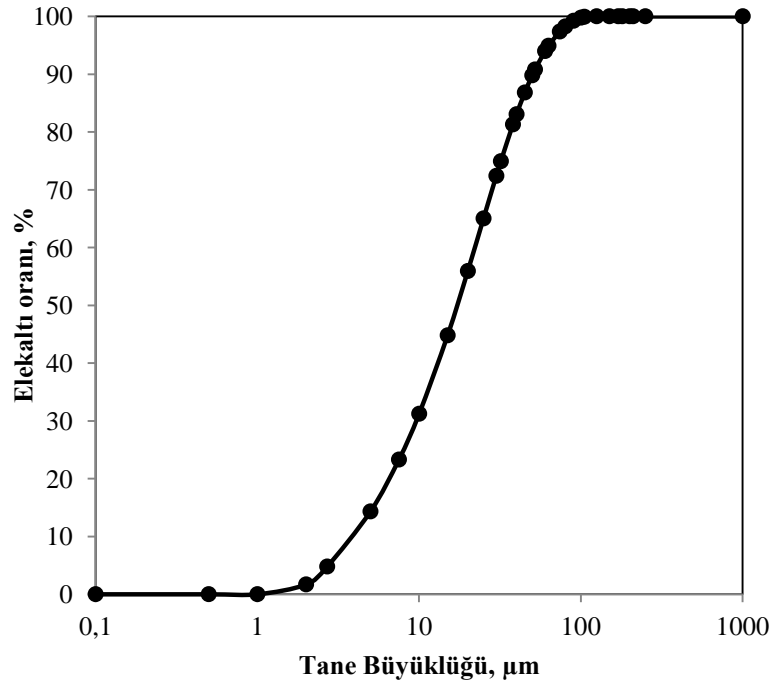
Şekil 4.10 : Limonitin tane boyut dağılımı.

4.4.13 Pirit

Kimyasal formülü FeS_2 olan pirit yaygın olan bir sülfür mineralidir. Magmatik ayrımlaşma ile oluşabilir. Magmatik kayalarda, kontakt metamorfik yataklarda, hidrotermal damarlarda, birincil ve ikincil olarak bazı sedimanter kayalarda bulunur. Özgül ağırlığı 5-5,2 arasında, sertliği 6-6.5 arasında değişen piritin, billurları metal parlaklığındadır. Elektriği iletir ve ısıtıldığında zayıf bir elektrik akımı üretir. Kavrulma sonunda kükürt dioksit verdiği için, sülfürik asit üretiminde kullanılır. En yaygın ve en bol sülfür mineralidir. (Url-3). Kimyasal analizi ve tane boyut dağılımı sırasıyla Çizelge 4.11 ve Şekil 11'de verilen piritin d_{80} ve d_{50} boyutları sırasıyla 37 ve 17 mikrondur. Yüzey alanı ise $4.036 \text{ m}^2/\text{g}$ dir.

Çizelge 4.11 : Piritin kimyasal analizi.

İçerik	Miktarı, %
S	48,62
Fe	43,70
Al_2O_3	0,68
CaO	0,57
MgO	0,27
SiO_2	0,97
C	1,56
Diğer	3,62
Toplam	100,0



Şekil 4.11 : Piritin tane boyut dağılımı.

4.5 pH Değişimine Bağlı Olarak Uygun Malzemenin Belirlenmesi

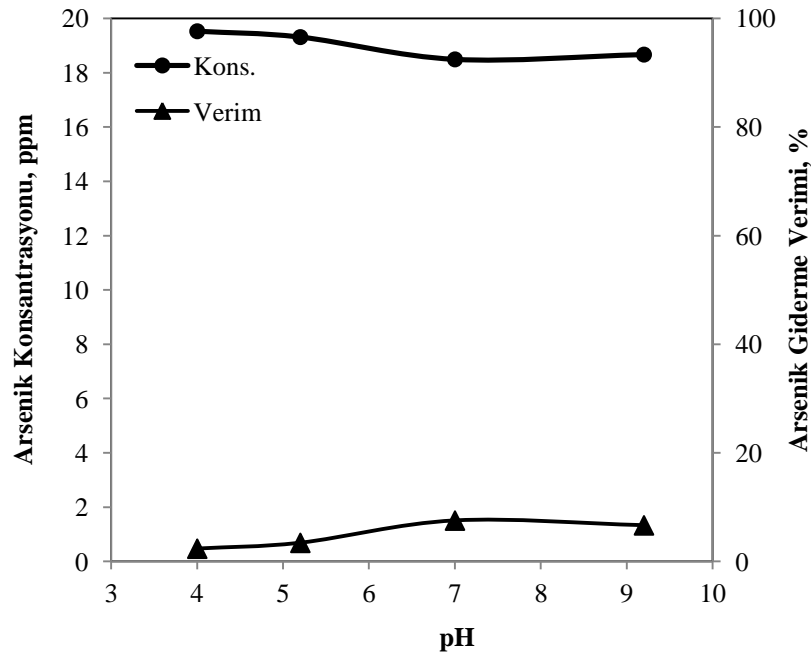
Ortamın pH değeri adsorbantın oksidasyon halini belirlediği ve dolayısıyla yüzey ile ilişkisini etkilediği için belirli bir nokta veya aralık değerinde etkin sonuç elde edilmesine olanak sağlar. Bu sebeple deneylere ilk önce arseniğin adsorpsiyonunda farklı adsorbantlarla hangi pH değerinde çalışılması gerektiği araştırılmıştır. Uygun pH değeri adsorbanta bağlı olduğu için her bir adsorbant için deneyler ayrı ayrı yürütülmüştür. Bu amaçla 20 ppm As(V) içeren arsenik çözeltisi hazırlanmış, deneylerde eşit miktarda 5 gr/L adsorbant kullanılmış ardından çözeltinin pH'sı ayarlanmış ve 30 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Ferromanyetik özellik gösteren adsorbantlar mekanik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Süre sonunda çözelti disk filtreden geçirilmiş, numune alınıp UV cihazı kullanılarak çözeltide kalan arsenik miktarı analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar arsenik konsantrasyonu (ppm) ve arsenik giderme verimi (%) olarak iki ayrı bazda değerlendirilmiştir. Arsenik konsantrasyonu direkt olarak analizden çıkan değer olarak ifade edilirken, arsenik giderme verimi çözeltide kalan arsenik konsantrasyonunun başlangıçta çözeltide bulunan arsenik konsantrasyonundan farkının yine başlangıç arsenik konsantrasyonuna bölünüp 100 ile çarpılması ile hesaplanmıştır.

4.5.1 Sepiyolit

Kimyasal analizi Çizelge 4.2'de verilen sepiyolit ile yapılan arsenik giderim deney sonuçları Çizelge 4.12 ve Şekil 4.12'de görülmektedir. pH 4.0, 5.2, 7, 9.2'de gerçekleştirilen deneylerde başlangıç konsantrasyonu 20 ppm olan arsenik en fazla pH 7'de %7.5 verimle giderilmiştir. Arsenik giderme veriminin çok düşük olması nedeniyle çalışmalara bu mineral ile devam edilmemiştir..

Çizelge 4.12 : Sepiyolit arsenik giderimine etkisi.

pH	Başlangıç As Konsantrasyonu, ppm	Çözeltide kalan As Konsantrasyonu, ppm	As Giderme Verimi, %
4.0	20.00	19.53	2.4
5.2	20.00	19.31	3.4
7.0	20.00	18.49	7.5
9.2	20.00	18.67	6.6



Şekil 4.12 : Sepiyolit arsenik giderimine etkisi.

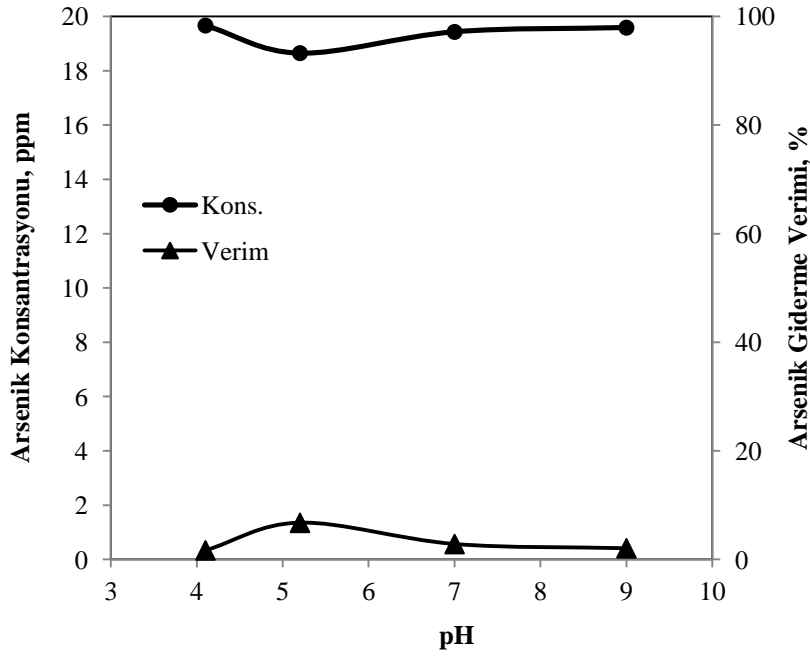
Jovanović ve diğ. (2011), yapmış olduğu çalışmada pH 7’de 0,5 mg/L sepiyolit kullanılarak 24 saat karıştırma süresinde yapılan As(V) giderim deneylerinde sepiyolit etkili olmadığı görülmüştür. Ancak As(III) kullanıldığında sepiyolit etkili olmuştur

4.5.2 Ca-Bentonit

Kimyasal analizi Çizelge 4.3’de verilen kalsiyum bentonitin tane boyutu 38 mikron altıdır. Arsenik giderim deney sonuçları Çizelge 4.13 ve Şekil 4.13’de görülmektedir. pH 4.1, 5.2, 7 ve 9’da gerçekleştirilen deneylerde başlangıç konsantrasyonu 20 ppm olan arsenik en fazla pH 5.2’de %6.7 verimle giderilmiştir. Çözeltide kalan arsenik konsantrasyonu ise 18.65 ppm’dir. Hem arsenik giderme veriminin çok düşük olması hem de çözeltide kalan arsenik konsantrasyonunun çok yüksek olması nedeniyle çalışmalara bu mineral ile devam edilmemiştir.

Çizelge 4.13 : Ca-Bentonitin arsenik giderimine etkisi.

pH	Başlangıç As Konsantrasyonu, ppm	Çözeltide kalan As Konsantrasyonu, ppm	As Giderme Verimi, %
4.1	20.00	19.67	1.7
5.2	20.00	18.65	6.7
7.0	20.00	19.43	2.8
9.0	20.00	19.59	2.1



Şekil 4.13 : Ca-bentonitin arsenik giderimine etkisi.

Jovanović ve ve diğ. (2011) yapmış olduğu çalışmada pH 7'de 0,5 mg/L bentonit kullanılarak 24 saat karıştırma süresinde yapılan As(V) giderim deneylerinde bentonitin etkili olmadığı görülmüştür. Her iki çalışmada da benzer sonuçların çıkmış olması kalsiyum bentonitin arsenik gideriminde yeterince etkili olmadığını göstermiştir.

4.5.3 Aktif karbon

Tane boyutu 38 mikron altı olan aktif karbon ile gerçekleştirilen arsenik giderim deney sonuçları Çizelge 4.14 ve Şekil 4.14'de görülmektedir. pH 4.2, 5, 7 ve 9.2'de gerçekleştirilen deneylerde başlangıç konsantrasyonu 20 ppm olan arsenik en fazla pH 7'de %16 verimle giderilmiştir. Çözeltide kalan arsenik konsantrasyonu ise 16.80 ppm'dir. Hem arsenik giderme veriminin çok düşük olması hem de çözeltide kalan arsenik konsantrasyonunun yüksek olması nedeniyle çalışmalara bu malzeme ile devam edilmemiştir.

Literatürde aktif karbon ile yapılan çalışmalarda aktif karbon adsorpsiyon kapasitesini artırmak ve seçimli iyon adsorpsiyonu sağlamak için çeşitli çözeltiler veya metallerle muamele edilmiştir. Demirle aktive edilmiş kompozit karbonun arsenik giderimine etkisinin araştırıldığı çalışmada demir ilavesinin aktif karbonun

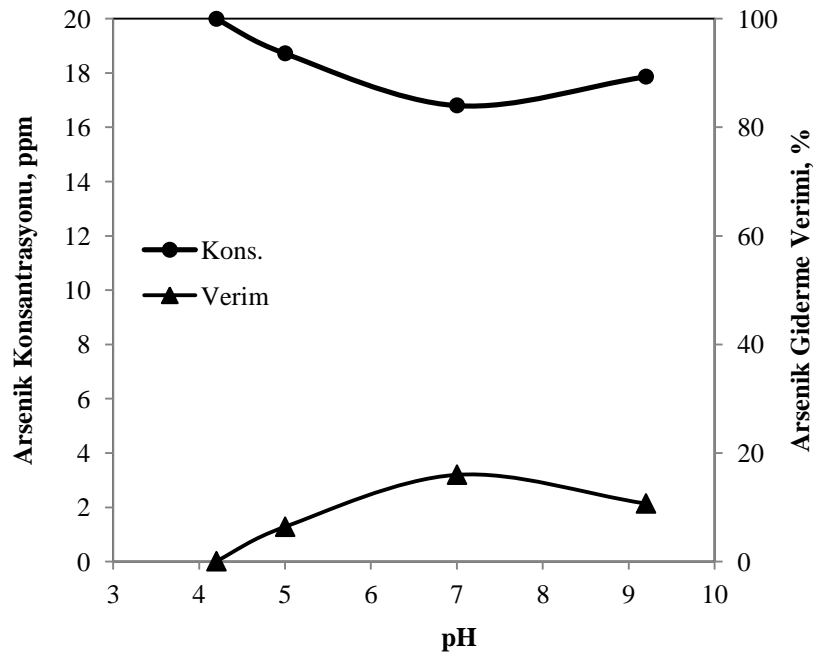
özelliklerini iyileştirdiği ve arsenik giderimini %99,1'in üzerine çıkardığı bildirilmiştir (Zhang ve diğ., 2007).

Yapılan bir diğer çalışmada aktif karbonun demirle muamele edilmesinin arsenik giderimine büyük ölçüde katkı sağladığı görülmüştür. Ferrik klorür ile 6 saatlik muamelesinden elde edilen aktif karbonun arsenik gideriminin %14'den %94'e çıktığı gözlenmiştir (Fierro ve diğ., 2009).

Erdoğan (2009) yapmış olduğu yüksek lisans tezinde aktif karbonun zeta potansiyelini ölçmüş ve yüzeyinin pH 4 civarında yüksüz, pH<4 ortamında pozitif yüklü, pH>4 ortamında ise negatif yüklü olduğunu saptamıştır. pH ya bağlı arsenik adsorpsiyonunu incelediğinde ise, 205 ve 500 ppm arsenik içeren çözeltilere 0,1 g aktif karbon ilave edilerek 24 saat karıştırıldığında, pH düştükçe arseniğin tutunma kapasitesinin arttığı ifade edilmiştir.

Çizelge 4.14 : Aktif karbonun arsenik giderimine etkisi.

pH	Başlangıç As Konsantrasyonu, ppm	Çözeltide kalan As Konsantrasyonu, ppm	As Giderme Verimi, %
4.2	20.00	19.99	0.1
5.0	20.00	18.72	6.4
7.0	20.00	16.80	16.0
9.2	20.00	17.86	10.7



Şekil 4.14 : Aktif karbonun arsenik giderimine etkisi.

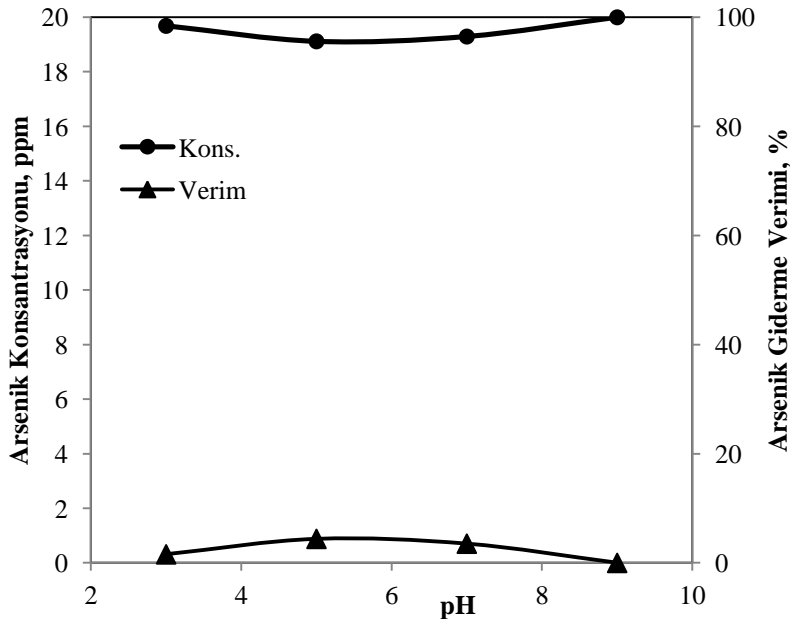
Yapılan çalışmalar aktif karbonun yalnız başına arsenik giderme kapasitesinin düşük olduğunu, literatürde verilen bilgilerin çalışmalarımızda elde edilen sonuçlarla uyum sağladığını ve arsenik giderim kapasitesini artırmak için farklı işlemlerin gerekli olduğu anlaşılmaktadır.

4.5.4 Zeolit

Kimyasal analizi Çizelge 4.4’de görülen tane boyutu 38 mikron altı olan zeolit ile gerçekleştirilen arsenik giderim deney sonuçları Çizelge 4.15 ve Şekil 4.15’de görülmektedir. pH 3.0, 5.0, 7.0 ve 9.0’da gerçekleştirilen deneylerde başlangıç konsantrasyonu 20 ppm olan arsenik en fazla pH 4.0’da %4.4 verimle giderilmiştir. Çözeltide kalan arsenik konsantrasyonu ise 19.12 ppm’dir. Hem arsenik giderme veriminin çok düşük olması hem de çözeltide kalan arsenik konsantrasyonunun çok yüksek olması nedeniyle çalışmalara bu mineral ile devam edilmemiştir. Jovanović ve diğ. (2011), yapmış olduğu çalışmada pH 7’de 0.5 mg/L klinoptolit kullanılarak 24 saat karıştırma süresinde yapılan As(V) giderim deneylerinde zeolit etkili olduğu görülmüştür. Ayrıca As(III) gideriminde de etkilidir.

Çizelge 4.15 : Zeolit arsenik giderimine etkisi.

pH	Başlangıç As Konsantrasyonu, ppm	Çözeltide kalan As Konsantrasyonu, ppm	As Giderme Verimi, %
3.0	20.00	19.69	1.6
5.0	20.00	19.12	4.4
7.0	20.00	19.29	3.5
9.0	20.00	20.00	0.0



Şekil 4.15 : Zeolit arsenik giderimine etkisi.

Sentetik zeolitlerle yapılan bir diğer çalışmada ise arsenik konsantrasyonu 5 ppm, zeolit miktarı 10 gr/L iken pH 2-12 arasında yüksek arsenik giderimi sağlamıştır. Ancak 5 ve 10 gr/L zeolit 5 ppm altında arsenik giderimi için yeterli iken, daha yüksek arsenik konsantrasyonlarında bu miktarların yetersiz kaldığı görülmüştür (Shevade ve Fort, 2004).

Sentetik olarak hazırlanmış zeolitin yapısındaki H⁺ ve NH⁺ gruplarının arsenik giderimini 50 ppb altına düşürebildiği belirtilmiştir (Shevade ve diğ., 2001). Ayrıca zeolitleri demir, mangan, demir ve mangan ile modifiye etmenin arsenik giderimini büyük ölçüde artırdığı söylenmiş, fakat %99 civarında arsenik giderimi için 24 ile 48 saat arasında karıştırma sürelerinin gerekliliği belirtilmiştir (Jimenez-Cedillo ve diğ., 2009; Bonnin, 1997; Xu ve diğ., 1998; Xu ve diğ., 2000; Abdel-Fattah, 2000). Elde edilen sonuçların literatürde verilmiş olan bilgilerle uyumsuz olmasının nedeni olarak karıştırma süresinin kısa olması, adsorban/arsenik konsantrasyonunun düşük olması ve kullanılan zeolitin tane boyutunun literatürdekilerden büyük olması gösterilebilir. Bu çalışmada zeolit ile deneylere devam edilmemiştir.

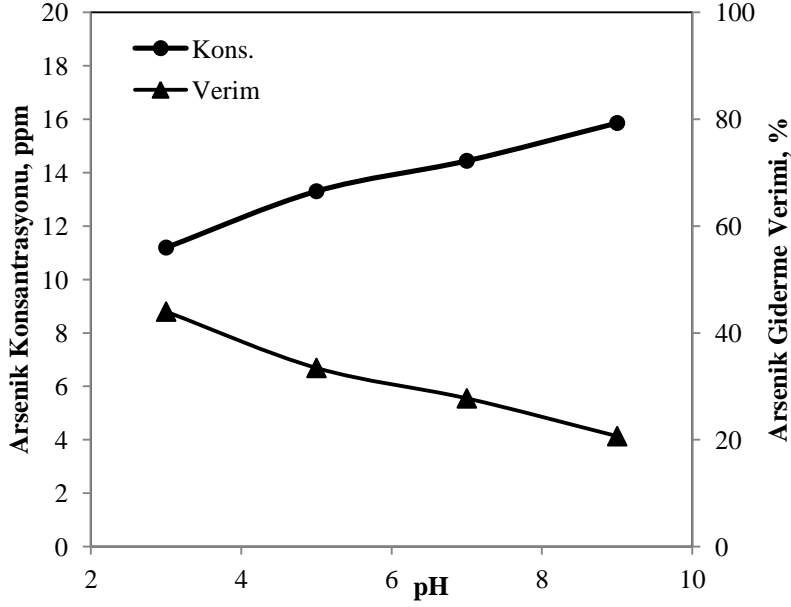
4.5.5 Demirle muamele edilmiş kuvars

Önceki bölümde demirle muamele edilen kuvarsın nasıl hazırlandığı anlatılmıştır (Bknz: 4.3.6). Yapılan işlemler sonucunda elde edilen kuvars ile arsenik gideriminde pH'nın etkisi incelenmiştir. Çizelge 4.16 ve Şekil 4.16'da sonuçlar yer almaktadır. Elde edilen sonuçlara göre pH düştükçe arsenik daha fazla adsorplanmış, en fazla pH 3'de %44 arsenik giderme verimi elde edilmiştir.

Daha yüksek arsenik giderme verimi elde etmek için, malzemenin tane boyutunu düşürmek, temas süresini artırmak veya adsorbant/arsenik oranını artırmanın işe yarayabileceği öngörülmüştür. Netice olarak kuvarsa demir ilavesinin arsenik giderimini arttırdığı görülmüş, ancak yine de verimin %50 üzerine dahi çıkmamasından dolayı bu malzeme ile deneylere devam edilmemiştir.

Çizelge 4.16 : Demirle muamele edilmiş kuvarsın arsenik giderimine etkisi.

pH	Başlangıç As Konsantrasyonu, ppm	Çözültide kalan As Konsantrasyonu, ppm	As Giderme Verimi, %
3.0	20.00	11.20	44.0
5.0	20.00	13.31	33.5
7.0	20.00	14.45	27.8
9.0	20.00	15.86	20.7



Şekil 4.16 : Demirle muamele edilmiş kuvarsın arsenik giderimine etkisi.

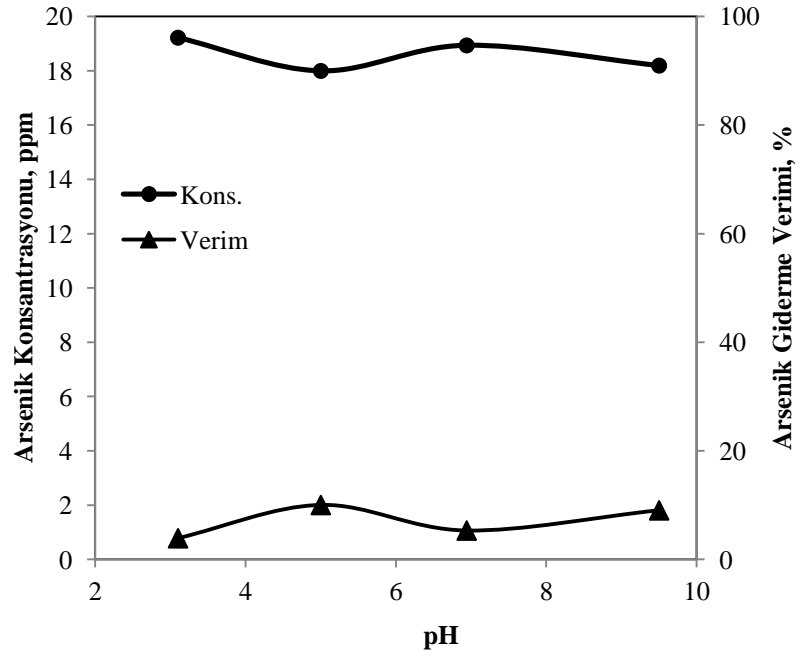
4.5.6 Flotasyon tesisi atığı

Şişecam Yalıköy tesisinden elde edilen flotasyon atıklarının arsenik giderimine etkisi incelenmiştir. Getirilen numune kurutulup, 0.038 mm altına öğütüldükten sonra başlangıç arsenik konsantrasyonu 20 ppm olan çözeltiliye 5gr/L eklenmiş 30 dakika karıştırmaya tabi tutulmuştur. Çizelge 4.17 ve Şekil 4.17’de sonuçlar yer almaktadır.

İçeriğinde bulunan Al, Fe, Ti, Ca ve Mg iyonlarının arsenik giderimine etkisi olacağı, ayrıca flotasyon atığı olduğu için üzerinde kollektör bulunabileceği, adsorpsiyon işleminden sonra katı sıvı ayırımı için yapılacak flotasyon işleminde ek bir kollektöre ihtiyaç duymadan kendiliğinden yüzebileceği düşünülerek flotasyon tesisi atığı kullanılmıştır. Farklı pH değerlerinde gerçekleştirilen deneylerde çözeltide kalan arsenik miktarı en az pH 5’de 17.99 ppm bulunmuş, arsenik giderme verimi %10 olmuştur. Arsenik gideriminde fazla bir etkisi olmadığı görülen Şişecam Yalıköy tesisi atıkları ile daha fazla çalışılmaya gerek duyulmamıştır.

Çizelge 4.17 : Flotasyon tesisi atığının arsenik giderimine etkisi.

pH	Başlangıç As Konsantrasyonu, ppm	Çözeltide kalan As Konsantrasyonu, ppm	As Giderme Verimi, %
3.1	20.00	19.22	3.9
5.0	20.00	17.99	10.0
6.9	20.00	18.93	5.3
9.5	20.00	18.19	9.1



Şekil 4.17 : Flotasyon tesisi atığının arsenik giderimine etkisi.

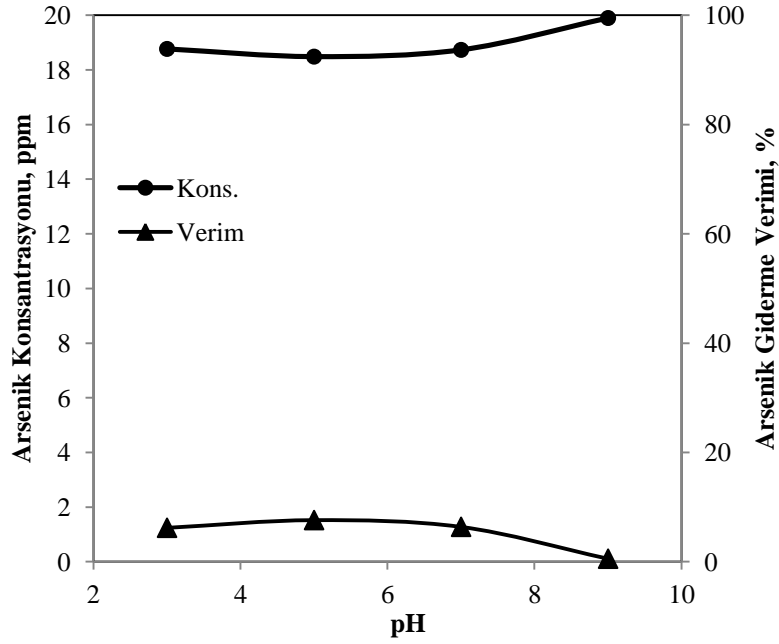
4.5.7 Termik santral uçucu kül

Tane boyutu 0.038 mm altı olan uçucu küller ile gerçekleştirilen arsenik giderim deneylerinin sonuçları Çizelge 4.18 ve Şekil 4.18'de yer almaktadır. pH 3.0, 5.0, 7.0, 9.0'da gerçekleştirilen deneylerde en iyi sonuç 18.48 ppm ile pH 5'de elde edilmiş, arsenik giderme verimi %7.6 bulunmuştur. Hem arsenik giderme veriminin çok düşük olması hem de çözeltide kalan arsenik konsantrasyonunun çok yüksek olması nedeniyle çalışmalara uçucu küller ile devam edilmemiştir.

İbiş'in (2010) termik santral uçucu külünün atık sulardan arsenik uzaklaştırmada etkinliğini araştırdığı yüksek lisans tezinde temas süresinin 7 saat, malzeme miktarının 20 gr/L olması durumunda, uçucu küllerin %70 üzerinde arsenik giderimi sağladığını ifade etmiştir. Daha yüksek arsenik giderme verimi elde etmek için, temas süresi veya adsorbant/arsenik oranını artırmanın işe yarayabileceği öngörülmüştür.

Çizelge 4.18 : Uçucu külün arsenik giderimine etkisi.

pH	Başlangıç As Konsantrasyonu, ppm	Çözeltide kalan As Konsantrasyonu, ppm	As Giderme Verimi, %
3.0	20.00	18.76	6.2
5.0	20.00	18.48	7.6
7.0	20.00	18.73	6.4
9.0	20.00	19.90	0.5



Şekil 4.18 : Uçucu külün arsenik giderimine etkisi.

4.5.8 Kükürt

Sulardan arsenik ve kükürdün aynı anda giderilebilmesinin olanaklarını araştırmak için, arsenik gideriminde kükürdün etkisi incelenmiştir. Sadece pH 5’de 20 ppm arsenik içeren çözeltiye tane boyutu 0,038 mm altı 5gr/L kükürt ilave edilmiş, 30 dakika karıştırılmıştır. Bu sürenin sonunda çözelti disk filtreden geçirilip arsenik analizi yapılmıştır. Buna göre çözeltide kalan As içeriği 15.89 ppm bulunmuştur. Whang (2011)’in yapmış olduğu çalışmada elementel sülfür ile muamele edilmiş organabentonitin civa ve arsenik gideriminde etkili olduğu görülmüştür.

Elde edilen sonucun neticesinde kükürt ile arsenik gideriminin başka bir çalışmada incelenmesine karar verilmiştir.

4.5.9 Manyetit

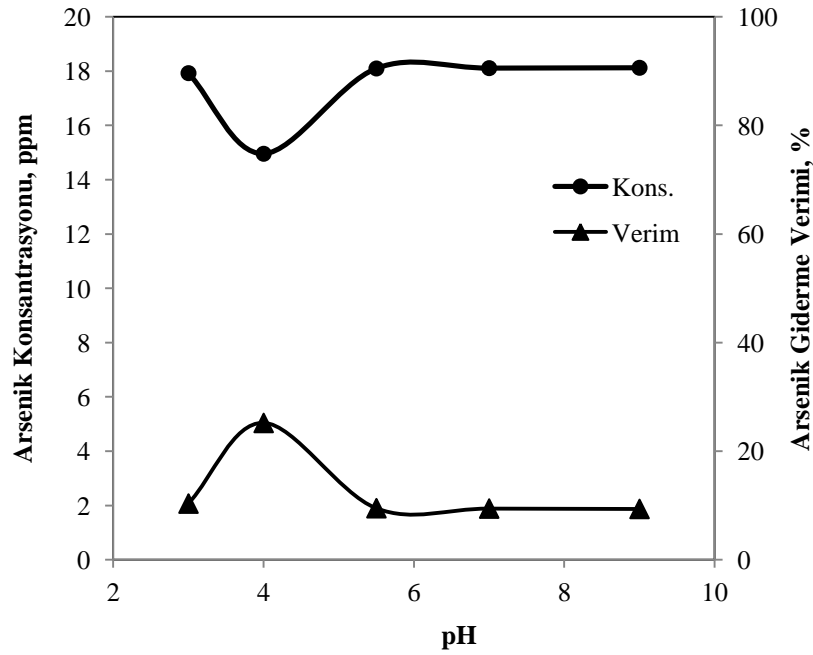
Tane boyut dağılımı ve kimyasal analizi Şekil 4.7 ve Çizelge 4.7’de verilen manyetit ile pH 3.0, 4.0, 5.5, 7.0 ve 9.0’da gerçekleştirilen deneylerin sonuçları Çizelge 4.18 ve Şekil 4.19’da yer almaktadır. Yapılan deneyler neticesinde başlangıç konsantrasyonu 20 ppm olan arsenik en fazla pH 4’de %25.2 verimle giderildiği görülmüştür. Çözeltide kalan arsenik konsantrasyonu ise 14.96 ppm’dir. Verimin yeterince yüksek olmaması nedeniyle manyetit ile deneylere devam edilmemiştir

ancak bu konu ile ilgili olarak ileride daha detaylı çalışmaların yapılması tavsiye edilmektedir.

Literatürde yapılan çalışmalara göre; nano boyutta yapılan arsenik giderme çalışmalarının mikron boyuttan daha iyi sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir (Yavuz ve diğ., 2006). Benzer şekilde Yean ve diğ. (2005), arseniğin adsorplanma kapasitesinin manyetit boyutuyla birebir alakalı olduğu belirtmiştir. Nano boyutta üretilen manyetit (11,72 nm) hazır alınan manyetitlerden (20-300 nm) 200 kat daha fazla adsorplanma kapasitesi olduğu belirtilmiştir. Yapılan deneylerdeki sonuçlara göre arsenik gideriminde manyetit çok büyük etkisi yok gibi gözükse de, manyetit boyutunun düşürülmesi ile As gideriminin artacağı tahmin edilmektedir. Laboratuvar şartlarında kullanılan manyetit boyutu bilezikli öğütücü ile çok düşürülemediği için bu kısım başka bir çalışmada araştırılmak üzere bırakılmış, çalışmalara manyetit ile devam edilmemiştir.

Çizelge 4.19 : Manyetit arsenik giderimine etkisi.

pH	Başlangıç As Konsantrasyonu, ppm	Çözültide kalan As Konsantrasyonu, ppm	As Giderme Verimi, %
3.0	20.00	17.93	10.4
4.0	20.00	14.96	25.2
5.5	20.00	18.10	9.5
7.0	20.00	18.11	9.4
9.0	20.00	18.12	9.4



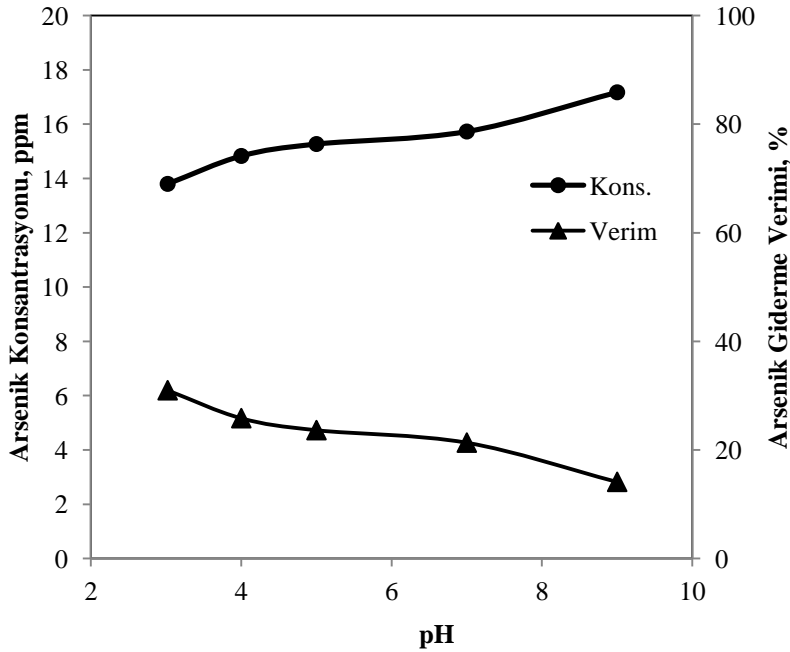
Şekil 4.19 : Manyetit arsenik giderimine etkisi.

4.5.10 Hematit

Kimyasal analizi ve tane boyut dağılımı sırasıyla Çizelge 4.8 ve Şekil 4.8’de verilen hematit ile gerçekleştirilen arsenik giderimi deney sonuçları Çizelge 4.20 ve Şekil 4.20’de görülmektedir. pH 3.0, 5.0, 7.0 ve 9.0’da gerçekleştirilen deneylerde başlangıç konsantrasyonu 20 ppm olan arsenik en fazla pH 3’de %31 verimle giderilmiştir. Çözeltide kalan arsenik konsantrasyonu ise 13.80 ppm’dir. Diğer pH değerlerinde de arsenik konsantrasyonları düşmüştür ancak yeterli düzeyde değildir.

Çizelge 4.20 : Hematitin arsenik giderimine etkisi.

pH	Başlangıç As Konsantrasyonu, ppm	Çözeltide kalan As Konsantrasyonu, ppm	As Giderme Verimi, %
3.0	20.00	13.80	31.0
4.0	20.00	14.83	25.9
5.0	20.00	15.27	23.7
7.0	20.00	15.73	21.4
9.0	20.00	17.17	14.1



Şekil 4.20 : Hematitin arsenik giderimine etkisi.

pH düştükçe arsenik giderme veriminin artması arseniğin bu pH aralığında $H_2AsO_4^-$ formunda olması ve pH düştükçe hematit mineralinin yüzeyinin pozitif niteliğinin artmasından ileri gelmektedir. Arsenik giderme verimini artırmak için hematit ile diğer parametrelerin etkisi incelenmeye devam edilmiştir. Literatürde d_{50} boyutu 0.01 mm olan doğal hematit ile yapılan arsenik giderim çalışmalarında ortama $NaNO_3$ tuzu ilave edildiğinde pH yükseldikçe arsenik gideriminin düştüğü söylenmiştir. Arseniğin pH 2 ile 6 arasında ortamdaki tamamen uzaklaştığı belirtilmiş, ortamdaki

tuzun arseniğin adsorplanmasına bir etkisi olmadığı kaydedilmiştir. Ayrıca arseniğin hematit ile kimyasal olarak adsorplandığı söylenmiştir. Ancak hematitin sıfır yük noktasının (pH=8,1) altında yüzeyinin pozitif olmasından kaynaklı elektrostatik çekim kuvvetlerinin de etkisi olduğu belirtilmektedir (Mamindy-Pajany ve diğ., 2009). Singh ve diğ. (1996), 200 mikron altı hematit ile pH 3-10 arasında yapılan deneylerin neticesinde pH düştükçe arsenik gideriminin arttığını ve en fazla pH 4.2’de %81 arsenik giderimi gerçekleştiğini belirtmişlerdir.

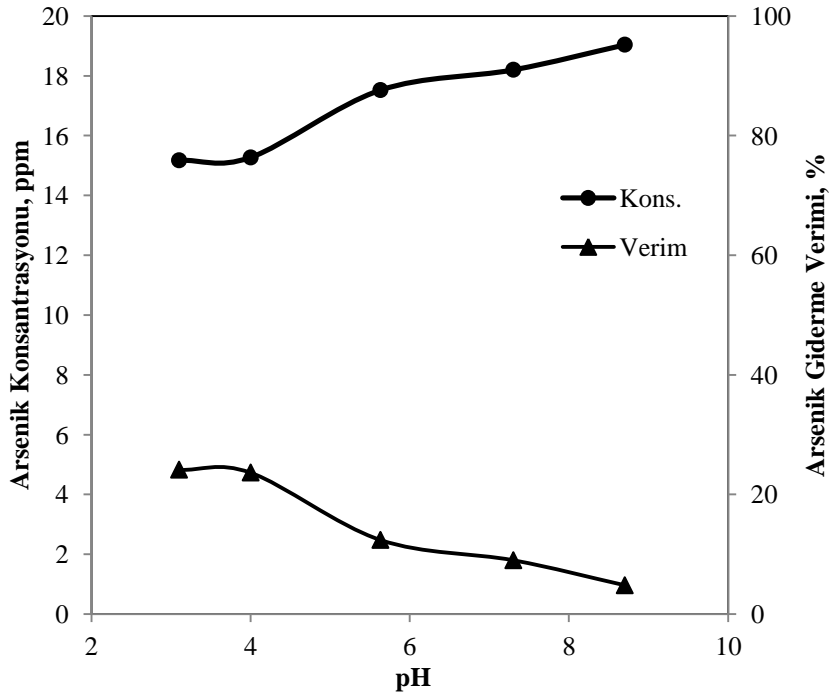
4.5.11 Götüt

Kimyasal analizi ve tane boyut dağılımı sırasıyla Çizelge 4.9 ve Şekil 4.9’da verilen götüt minerali ile yapılan arsenik giderim deney sonuçları Çizelge 4.21 ve Şekil 4.21’de görülmektedir. pH 3.1, 4.0, 5.6, 7.3 ve 8.7’de gerçekleştirilen deneylerde başlangıç konsantrasyonu 20 ppm olan arsenik en fazla pH 3,1’de %24.1 verimle giderilmiştir. Çözeltide kalan arsenik konsantrasyonu ise 15.17 ppm’dir. pH 4.0 ve 5.6’da da arsenik konsantrasyonları düşmüştür ancak yeterli görülmemiştir. Arsenik giderme verimini artırmak için götüt ile diğer parametrelerin etkisi incelenmiştir.

pH düştükçe arsenik giderme veriminin artması arseniğin bu pH aralığında $H_2AsO_4^-$ formunda olması ve pH düştükçe götüt mineralinin yüzeyinin pozitif niteliğinin artmasından ileri gelmektedir (Erdoğan, 2005). Bu da demektir ki, arsenik bileşikleri ve götüt minerali arasında elektriksel zıtlıktan ortaya çıkan kuvvetlerle adsorplanma olmaktadır. Yapılan bir diğer çalışmada arsenatın pH 5-6’nın altında arsenitin ise pH 7-8 üzerinde sentetik hazırlanmış götüt ve amorf demir oksitlere daha fazla adsorplandığı belirtilmektedir (Dixit ve Hering, 2003). Matis ve diğ. (1997), götüt ile arsenik giderimini araştırdığı çalışmasında, 1gr/L götüt minerali kullanıldığında pH 3 de maksimum arsenik adsorpsiyonuna eriştiği belirtilmiştir. Sentetik götüt ile yapılan bu çalışmadan elde edilen sonuç, bu tez kapsamında doğal götüt ile yapılan deneylerin sonuçlarıyla birebir benzerlik göstermektedir. Manning ve Goldberg (1996), 133 ve 266 μM arsenik içeren çözeltiliye 2,5 gr/L götüt ilave edildiğinde her iki arsenik konsantrasyonunda da pH yükseldikçe arsenik giderimi düştüğünü bulmuşlardır. d_{50} boyutu 0,53 mm olan doğal götüt ile yapılan arsenik giderim çalışmalarında 24 saat karıştırma süresinde ortamda $NaNO_3$ tuzu ilave edildiğinde pH yükseldikçe arsenik gideriminin düştüğü gözlemlenmiştir. pH 2-6 arasında arseniğin %100 ortamdan uzaklaştığı belirtilmiş, ortamdaki tuzun arseniğin adsorplanmasına bir etkisi olmadığı kaydedilmiştir (Mamindy-Pajany ve diğ., 2009).

Çizelge 4.21 : Götitin arsenik giderimine etkisi.

pH	Başlangıç As Konsantrasyonu, ppm	Çözeltide kalan As Konsantrasyonu, ppm	As Giderme Verimi, %
3.1	20.00	15.17	24.1
4.0	20.00	15.27	23.7
5.6	20.00	17.52	12.4
7.3	20.00	18.20	9.0
8.7	20.00	19.04	4.8



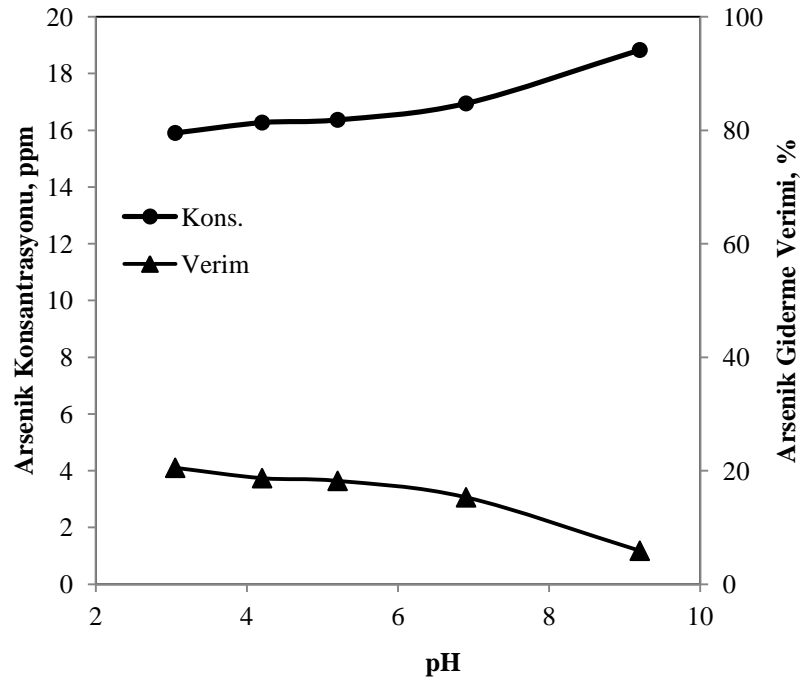
Şekil 4.21 : Götitin arsenik giderimine etkisi.

4.5.12 Limonit

Kimyasal analizi ve tane boyut dağılımı sırasıyla Çizelge 4.10 ve Şekil 4.10'da verilen limonit ile pH'ya bağlı yapılan arsenik giderim deney sonuçları Çizelge 4.22 ve Şekil 4.22'de görülmektedir. Yapılan deneylere göre diğer demir içerikli minerallerde olduğu gibi pH düştükçe arsenik giderme verimi artmış, pH 3.1 de ise en yüksek değerini alarak %20.5 olmuştur.

Çizelge 4.22 : Limonitin arsenik giderimine etkisi.

pH	Başlangıç As Konsantrasyonu, ppm	Çözeltide kalan As Konsantrasyonu, ppm	As Giderme Verimi, %
3.1	20.00	15.90	20.5
4.2	20.00	16.27	18.7
5.2	20.00	16.36	18.2
6.9	20.00	16.94	15.3
9.2	20.00	18.83	5.9



Şekil 4.22 : Limonitin arsenik giderimine etkisi.

Jovanović ve diğ. (2011), yapmış olduğu çalışmada pH 7’de 0,5 mg/L limonit kullanılarak 24 saat karıştırma süresinde yapılan As(V) giderim deneylerinde limonitin etkili olmadığı bulunmuştur. Literatürde limonit ile arsenik giderimi konusunda çok fazla çalışma bulunmamaktadır. Ancak laterit ve limonit ile yapılan bir çalışmada her iki mineralin de arseniği doğal adsorpladığı belirtilmiştir (Viet ve diğ., 2003).

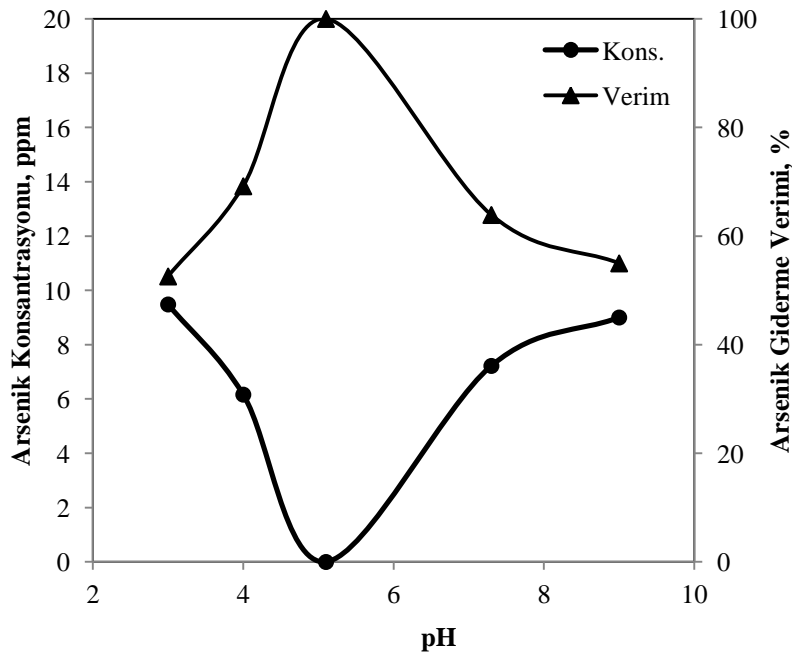
4.5.13 Pirit

Kimyasal analizi ve tane boyut dağılımı sırasıyla Çizelge 4.11 ve Şekil 11’de verilen pirit ile yapılan pH ya bağlı arsenik giderim deney sonuçları Çizelge 4.23 ve Şekil 4.23’de görülmektedir. pH 3.0, 4.0, 5.1, 7.3 ve 9.0’da gerçekleştirilen deneylerde pirit 30 dakika karıştırma süresinde 5 gr/L kullanıldığında başlangıç konsantrasyonu 20 ppm olan arsenik en fazla pH 5.1’de %99.9 verimle giderilmiştir. Çözeltide kalan arsenik konsantrasyonu ise 0.01 ppm’den az bulunmuştur. Diğer pH değerlerinde de arsenik konsantrasyonları oldukça düşmüştür. Zouboulis ve diğ. (1993), yapmış olduğu doğal pirit ile arsenik giderme çalışmalarında, kullanılan piritin d_{80} boyutu 0.020 mm’dir. Yapılan çalışmada 10 g/L pirit kullanıldığında asidik pH’larda %100 arsenik giderimi sağlandığı belirtilmiştir. 5 g/L pirit kullanıldığında pH 3-5 arasında arsenik giderme verimi %60 altında kalmış ve pH yükseldikçe arsenik giderme

verimi düşmüştür. Ama genel olarak bakıldığında pH 3.5-7 arasında arseniğin piritin üzerinde adsorplanabildiği belirlenmiştir. Song (2008)'un sentetik piritlerle arsenik giderimi konusunda yaptığı doktora çalışmasında ise 1g/L sentetik pirit arsenik ile 30 dakika muamele edildiğinde pH 4, 7 ve 10'da yapılan deneylerde en fazla arsenik giderimi pH 7'de elde edilmiştir. Elde edilen bu veriler ışığında piritin doğal veya sentetik olmasına bağlı olarak en iyi arsenik giderim pH'sının değişebileceği söylenebilir. Ayrıca piritin tane boyutunun, miktarının ve karıştırma süresinin de arsenik giderme verimini etkilediği görülmektedir. Deneyler neticesinde pH değişiminin arsenik adsorpsiyonu üzerine önemli etkisi olduğu keşfedilmiş, pH'nın etkisi değişik mineral ve malzemelerle test edilmiştir. En iyi sonuçları veren hematit, götit, limonit ve pirit mineralleri seçilmiş ve diğer parametrelerin etkisi bu minerallerin üzerinde araştırılmaya devam edilmiştir.

Çizelge 4.23 : Piritin arsenik giderimine etkisi.

pH	Başlangıç As Konsantrasyonu, ppm	Çözültide kalan As Konsantrasyonu, ppm	As Giderme Verimi, %
3.0	20.00	9.48	52.6
4.0	20.00	6.16	69.2
5.1	20.00	<0.01	99.9
7.3	20.00	7.22	63.9
9.0	20.00	9.00	55.0



Şekil 4.23 : Piritin arsenik giderimine etkisi.

4.6 Tane Boyutunun pH'ya Bağlı Etkisinin İncelendiği Deneyler

Literatürde bulunan çalışmalarda özellikle sentetik olarak hazırlanan pirit, hematit ve götitin daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Sebebi olarak da sentetik olarak hazırlanan malzemelerin daha düşük tane boyutu sağladığı söylenmiştir (Song, 2008). Bundan yola çıkarak boyut değişiminin arsenik adsorpsiyonu üzerine etkisi incelenmiştir. Daha evvel pH'nın etkisini incelemek için 0,038 mikron altına öğütülen mineraller yine daha düşük tane boyutlarına inmek için bilezikli öğütücüde uzun süre öğütülmüştür. Bu süre her üç mineral için sabit tutulmuştur. Boyut değişiminin etkisi iri boyutta dahi %100 giderim sağladığı için pirit ile denenmemiştir. Deneylerde kullanılan mineral miktarları 5 gr/L ve başlangıç arsenik konsantrasyonu 20 ppm sabit tutulmak kaydıyla, karışımlar 30 dakika boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Süre sonunda çözelti disk filtreden geçirilmiş, çözültide kalan arsenik miktarı analiz edilmiştir.

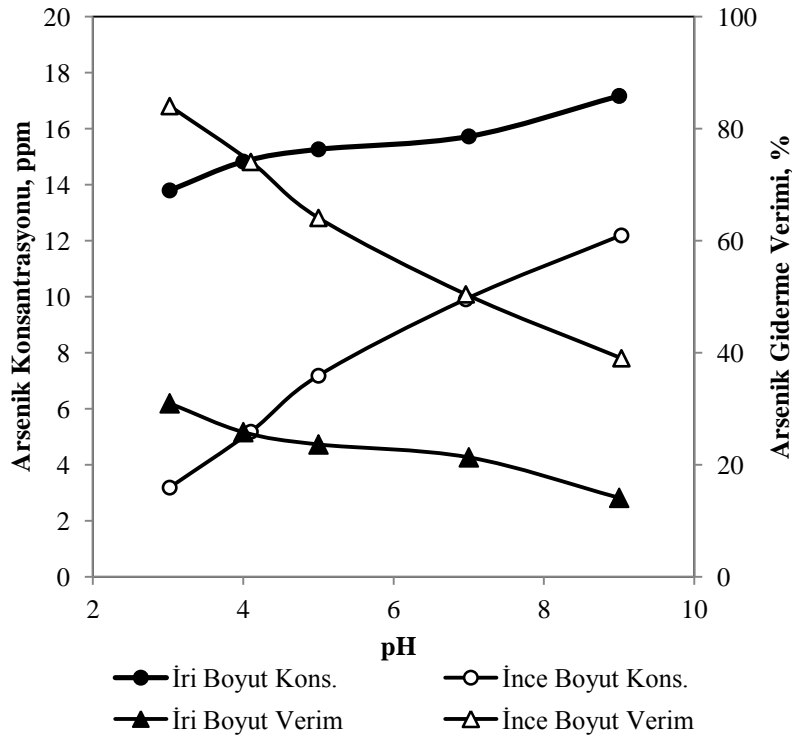
4.6.1 Hematit

Hematit minerali kullanılarak yapılan tane boyutunun değişimine göre arsenik adsorpsiyonunu inceleme çalışmalarında daha önce pH ya bağlı olarak arsenik giderim çalışmaları yapılmıştır (Şekil 4.20, Çizelge 4.20).

Bu yapılan çalışmada kullanılan hematitin tane boyutuna iri boyut, birkaç kez daha öğütülerek elde edilen yeni tane boyutuna ise ince boyut adı verilmiştir. İri boyut hematitin daha önce de belirtildiği gibi d_{80} ve d_{50} boyutları sırasıyla 0,035 ve 0,006 mm, ince boyut hematitin d_{80} ve d_{50} boyutları ise sırasıyla 0,034 ve 0,005 mm'dir (Şekil 4.8). İri boyutlu hematitin yüzey alanı $4.006 \text{ m}^2/\text{g}$ iken, ince boyutlu hematitin yüzey alanı $14.280 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dir.

Çizelge 4.24 : İnce boyutlu hematitin arsenik giderimine etkisi.

pH	Başlangıç As Konsantrasyonu, ppm	Çözültide kalan As Konsantrasyonu, ppm	As Giderme Verimi, %
3,0	20,00	3,19	84,1
4,1	20,00	5,18	74,1
5,0	20,00	7,18	64,1
6,9	20,00	9,91	50,4
9,0	20,00	12,19	39,0



Şekil 4.24 : Hematit iri ve ince boyutun arsenik giderimine etkisi.

İnce boyutlu hematit ile yapılan arsenik adsorpsiyon çalışmalarının sonuçları Çizelge 4.24 ve iri boyut ile ince boyut hematitin karşılaştırması Şekil 4.25’de görülmektedir. Sonuçlara göre her iki boyutta da pH düştükçe arsenik giderme verimi artmıştır. İnce tane boyutunda arsenik giderme verimi pH 3,0’de %84,1’dir. Aynı pH değerinde iri boyutta arsenik giderme verimi %31,0’dir.

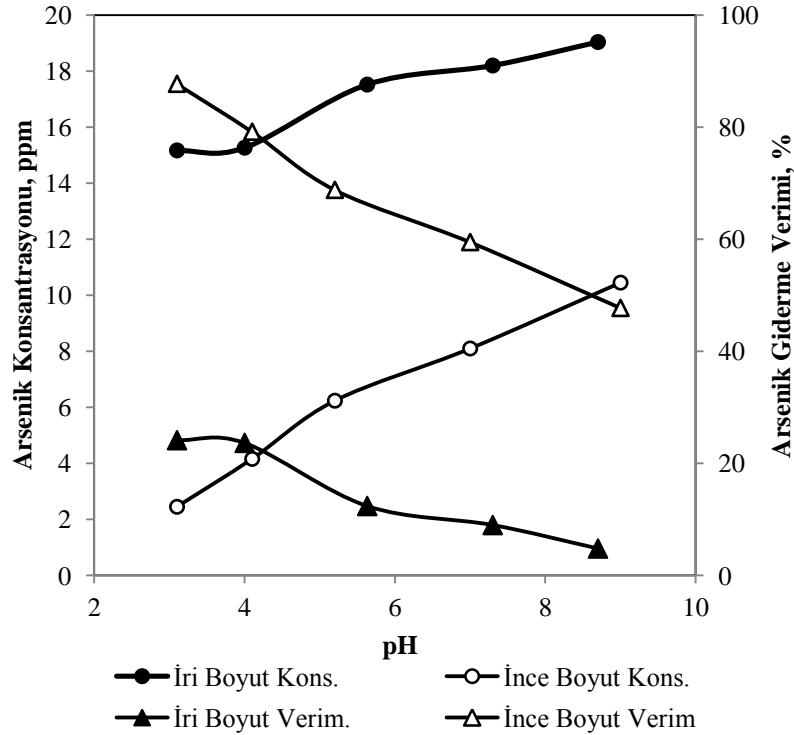
4.6.2 Götüt

Götüt minerali kullanılarak yapılan tane boyutunun değişimine göre arsenik adsorpsiyonunu inceleme çalışmalarında daha önce iri boyutta pH’ya bağlı olarak arsenik giderim çalışmaları yapılmıştır (Şekil 4.21, Çizelge 4.21). Bu yapılan çalışmada kullanılan götütin tane boyutuna iri boyut, birkaç kez daha öğütülerek elde edilen yeni tane boyutuna ise ince boyut adı verilmiştir. İri boyut götütin daha önce de belirtildiği gibi d_{80} ve d_{50} boyutları sırasıyla 0.023 ve 0.010 mm, ince boyut götütin d_{80} ve d_{50} boyutları ise sırasıyla 0.022 ve 0.005 mm’dir. Şekil 4.9’da iri boyut götütin ve ince boyut götütin tane boyut dağılımı görülmektedir. İnce boyut grubunda yapılan arsenik adsorpsiyon çalışmalarında pH 3, 4, 5, 7 ve 9’da yapılan deneylerin sonuçları Çizelge 4.25 ve iri boyutta yapılan arsenik giderim deney sonuçları ile karşılaştırması Şekil 4.25’de görülmektedir. Sonuçlara göre, aynı iri boyutta olduğu gibi ince boyutta da pH düştükçe de arsenik giderme verimi artmıştır. İnce tane boyutunda

arsenik giderme verimi pH 3,1’de %87,8’dir. Aynı pH değerinde iri boyutta arsenik giderme verimi %24,1’dir. Tane boyutu düştükçe arsenik gideriminin artması yüzeylerin daha aktif hale gelmesinden ve temas alanının artmasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.25 : İnce boyutlu götitin arsenik giderimine etkisi.

pH	Başlangıç As Konsantrasyonu, ppm	Çözültide kalan As Konsantrasyonu, ppm	As Giderme Verimi, %
3.1	20.00	2.45	87.8
4.1	20.00	4.16	79.2
5.2	20.00	6.24	68.8
7.0	20.00	8.10	59.5
9.0	20.00	10.45	47.7



Şekil 4.25 : Götit iri ve ince boyutun arsenik giderimine etkisi.

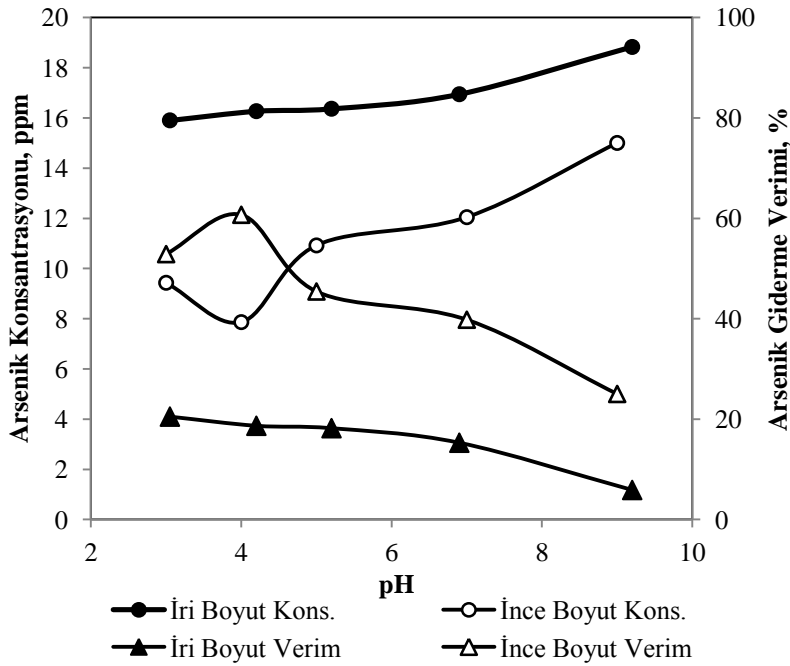
4.6.3 Limonit

Limonit minerali kullanılarak yapılan tane boyutunun değişimine göre arsenik adsorpsiyonunu inceleme çalışmalarında daha önce iri boyutta pH’ya bağlı olarak arsenik giderim çalışmaları yapılmıştır (Şekil 4.22, Çizelge 4.22). Bu yapılan çalışmada kullanılan limonitin tane boyutuna iri boyut, birkaç kez daha öğütülerek elde edilen yeni tane boyutuna ise ince boyut adı verilmiştir. İri boyut limonitin daha önce de belirtildiği gibi d_{80} ve d_{50} boyutları sırasıyla 0.039 ve 0.010 mm, ince boyut

limonitin d_{80} ve d_{50} boyutları ise sırasıyla 0.033 ve 0.010 mm'dir. Şekil 4.10'da iri boyut ve ince boyut limonitin tane boyut dağılımı görülmektedir. İnce boyut grubunda yapılan arsenik adsorpsiyon çalışmalarında pH 3.0, 4.0, 5.0, 7.0 ve 9.0'da yapılan deneylerin sonuçları Çizelge 4.26 ve iri boyutta yapılan arsenik giderim deney sonuçları ile karşılaştırması Şekil 4.26'da görülmektedir. İnce tane boyutunda yapılan deneylerde en yüksek arsenik giderme verimi pH 4'de %60.7'dir. Çözeltide kalan arsenik konsantrasyonu ise 7.86 ppm'dir.

Çizelge 4.26 : İnce boyutlu limonitin arsenik giderimine etkisi.

pH	Başlangıç As Konsantrasyonu, ppm	Çözeltide kalan As Konsantrasyonu, ppm	As Giderme Verimi, %
3.0	20.00	9.43	52.9
4.0	20.00	7.86	60.7
5.0	20.00	10.92	45.4
7.0	20.00	12.04	39.8
9.0	20.00	15.00	25.0



Şekil 4.26 : Limonit iri ve ince boyutun arsenik giderimine etkisi.

pH'ya bağlı tane boyutunun etkisinin incelendiği deneyler neticesinde, tane boyutunun düşürülmesi adsorpsiyonu arttırmıştır. Daha ince tane boyutuna gidildikçe yüzey alanı artacağından, arseniğin adsorplanacağı alan da artmış, dolayısıyla arsenik giderimi artmıştır. Limonitte iri boyuttan farklı olarak ince boyutta pH 4'de en düşük sonuç elde edilmesinin nedeni bulunamamıştır. Aynı deney birçok defa tekrarlanmasına rağmen aynı sonuçların elde edilmesinden, literatürde limonitin

arsenik gideriminde kullanılması ile ilgili yeterli çalışma bulunmamasından dolayı bu konuya açıklık getirilememiştir.

4.7 Katı Miktarının Etkisinin İncelendiği Deneyler

Adsorbantın uygun ve ekonomik kullanımının sağlanabilmesi amacıyla katı sıvı oranının belirlenmesi gerekmektedir. Bu amaçla yapılan deneylerde daha önceden belirlenmiş pH ve tane boyutu sabit tutulmak kaydıyla katı miktarları 1, 2, 5 ve 10 gr/L olarak değiştirilmiş, 30 dakika boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Süre sonunda çözelti disk filtreden geçirilmiş, çözültide kalan arsenik miktarı analiz edilmiştir.

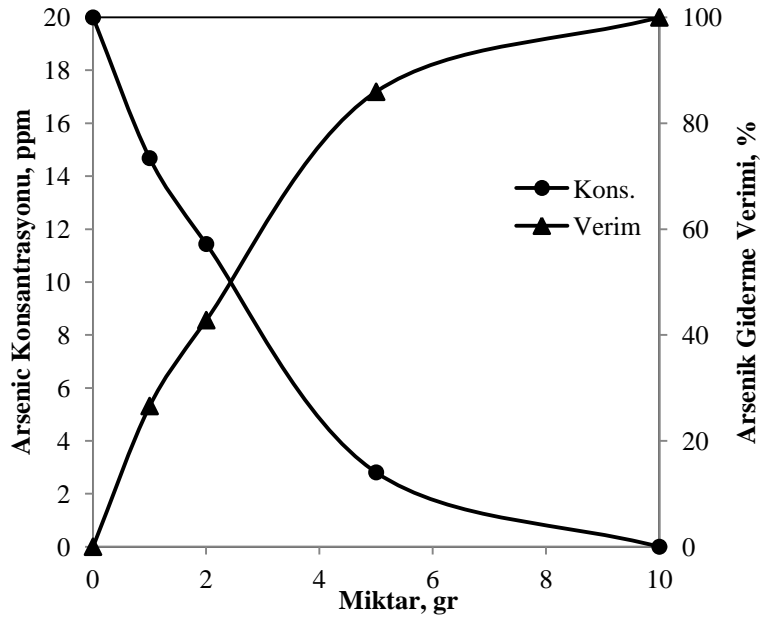
4.7.1 Hematit

Hematit minerali kullanılarak yapılan katı miktarını belirleme deneylerinde daha önceki deneylerde belirlenmiş olan ince tane boyutu ve pH=3 parametreleri sabit tutulmuştur. Çizelge 4.27 ve Şekil 4.30'da görüldüğü üzere, 1, 2, 5 ve 10 gr/L hematit minerali kullanılarak yapılan deneylerde çözültide kalan arsenik konsantrasyonu sırasıyla 14.68, 11.44, 2.81, <0.01 ppm'dir. Arsenik giderme verimleri ise sırasıyla %26.6, %42.8, %86.0, %99.9 olmuştur.

Sonuçlardan da görüldüğü üzere hematit minerali konsantrasyonu arttıkça arsenik giderme verimi artmıştır. Çözültide kalan arsenik konsantrasyonu <0.01 ppm bulunmuştur. Bu değer literatürde içme suyu kalitr standartarı için verilmiş olan verilen 0.01 ppm lik arsenik kısıtlaması değeridir (WHO, 2001; TSE, 2005).

Çizelge 4.27 : Hematit miktarının arsenik giderimine etkisi.

Miktar, gr/L	Başlangıç As Konsantrasyonu, ppm	Çözültide kalan As Konsantrasyonu, ppm	As Giderme Verimi, %
1	20.00	14.68	26.6
2	20.00	11.44	42.8
5	20.00	2.81	86.0
10	20.00	<0.01	99.9



Şekil 4.27 : Hematit miktarının arsenik giderimine etkisi.

4.7.2 Götüt

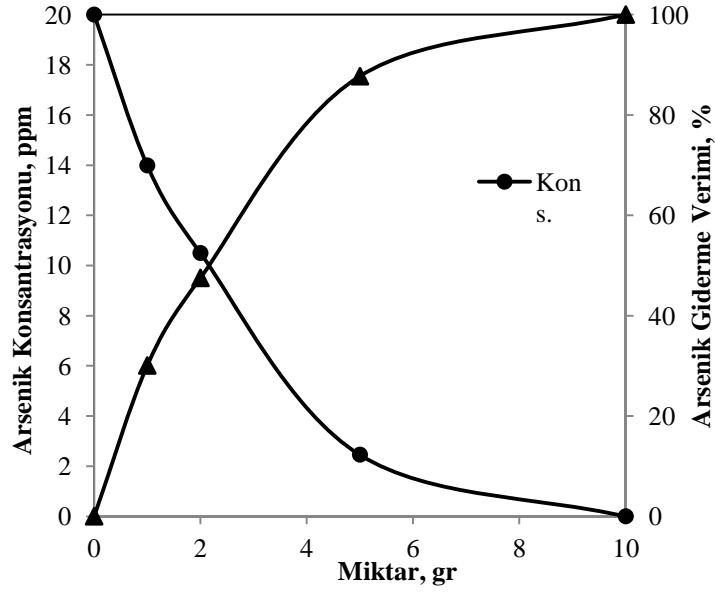
Götüt minerali kullanılarak yapılan katı miktarını belirleme deneylerinde daha önceki deneylerde belirlenmiş olan ince tane boyutu ve pH=3 parametreleri ve karıştırma süresi 30 dakika olarak sabit tutulmuştur. Çizelge 4.28 ve Şekil 4.28'de sonuçlar görülmektedir.

1, 2, 5 ve 10 gr/L götüt minerali kullanılarak yapılan deneylerde çözeltilde kalan arsenik konsantrasyonu sırasıyla 13.99, 10.50, 2.46, <0.01 ppm'dir. Arsenik giderme verimleri ise sırasıyla %30.1, %47.5, %87.7, %99.9 olmuştur.

Sonuçlardan da görüldüğü üzere götüt minerali konsantrasyonu arttıkça arsenik giderme verimi artmıştır. Başlangıç arsenik konsantrasyonu 20 ppm, ince boyutta pH 3'de 30 dakika karıştırma süresinde 10 gr/L götüt minerali kullanıldığında çözeltilde kalan arsenik konsantrasyonu 0.01 ppm'den düşük bulunmuştur.

Çizelge 4.28 : Götüt miktarının arsenik giderimine etkisi.

Miktar, gr/L	Başlangıç As Konsantrasyonu, ppm	Çözeltilde kalan As Konsantrasyonu, ppm	As Giderme Verimi, %
1	20.00	13.99	30.1
2	20.00	10.50	47.7
5	20.00	2.46	87.7
10	20.00	<0.01	99.9



Şekil 4.28 : Götüt miktarının arsenik giderimine etkisi.

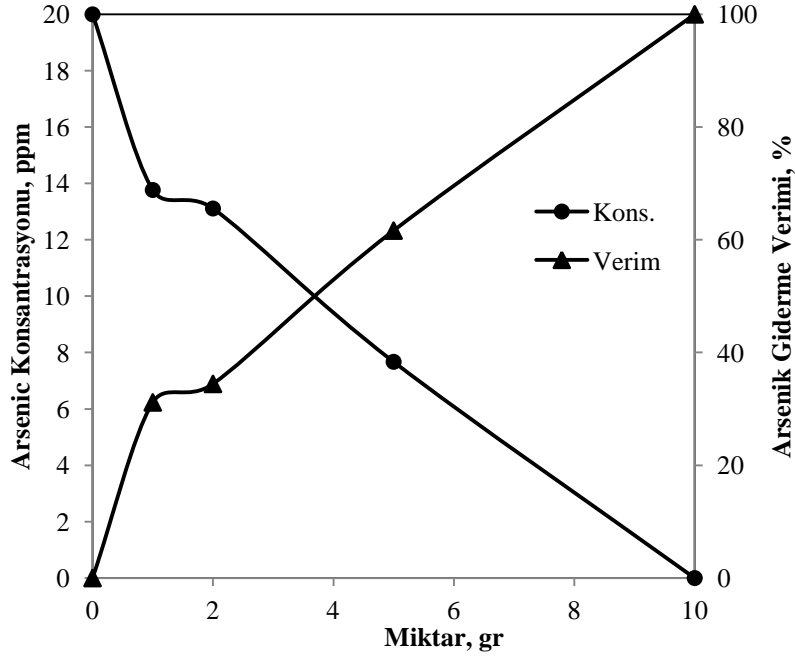
4.7.3 Limonit

Limonit minerali kullanılarak yapılan katı miktarını belirleme deneylerinde daha önceki deneylerde belirlenmiş olan ince tane boyutu ve pH=4 parametreleri sabit tutulmuştur. Çizelge 4.29 ve Şekil 4.29'da görüldüğü üzere, 1, 2, 5 ve 10 gr/L limonit minerali kullanılarak yapılan deneylerde çözeltilde kalan arsenik konsantrasyonu sırasıyla 13.77, 13.11, 7.67, 0.38 ppm'dir. Arsenik giderme verimleri ise sırasıyla %26.6, %42.8, %86.0, %98.1 olmuştur.

Sonuçlardan da görüldüğü üzere limonit minerali konsantrasyonu arttıkça arsenik giderme verimi artmıştır. Başlangıç arsenik konsantrasyonu 20 ppm, ince boyutta pH 4'de 30 dakika karıştırma süresinde 10 gr/L limonit minerali kullanıldığında çözeltilde kalan arsenik konsantrasyonu 0,38 ppm bulunmuştur. Arsenik giderme verimini arttırmak için temas süresini arttırmanın işe yarayabileceği öngörülmüştür.

Çizelge 4.29 : Limonit miktarının arsenik giderimine etkisi.

Miktar, gr/L	Başlangıç As Konsantrasyonu, ppm	Çözeltilde kalan As Konsantrasyonu, ppm	As Giderme Verimi, %
1	20.00	13.77	31.2
2	20.00	13.11	34.4
5	20.00	7.67	61.6
10	20.00	0.38	98.1



Şekil 4.29 : Limonit miktarının arsenik giderimine etkisi.

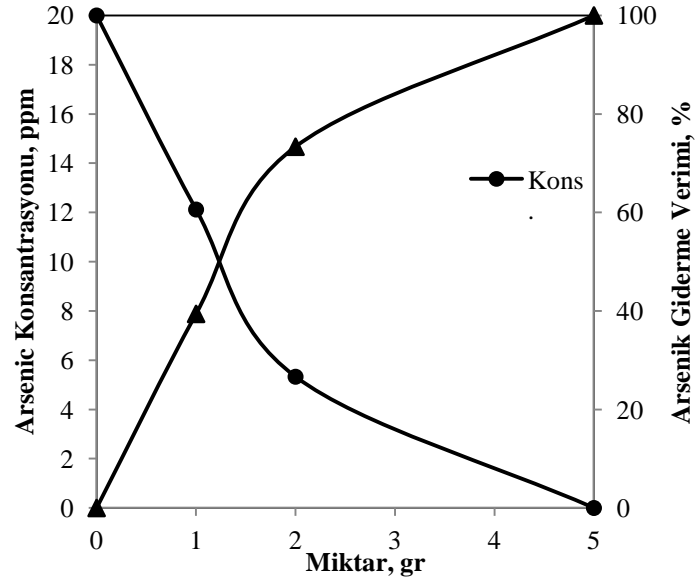
4.7.4 Pirit

Pirit minerali kullanılarak yapılan katı miktarını belirleme deneylerinde daha önceki deneylerde belirlenmiş olan iri tane boyutu ve pH=5 parametreleri sabit tutulmuştur. Çizelge 4.30 ve Şekil 4.30'da görüldüğü üzere, 1, 2, ve 5 gr/L pirit minerali kullanılarak yapılan deneylerde çözeltide kalan arsenik konsantrasyonu sırasıyla 12.12, 5.33, <0.01 ppm'dir. Arsenik giderme verimleri ise sırasıyla %39.4, %73.4, %99.9 olmuştur.

Sonuçlardan da görüldüğü üzere pirit minerali konsantrasyonu arttıkça arsenik giderme verimi artmıştır. Başlangıç arsenik konsantrasyonu 20 ppm, iri boyutta pH 5'de 30 dakika karıştırma süresinde 5 gr/L pirit minerali kullanıldığında çözeltide kalan arsenik konsantrasyonu <0.01 ppm bulunmuştur. Pirit mineralinin konsantrasyon etkisi incelenirken 5 gr/L miktarında dahi %100 arsenik giderme verimine ulaşıldığından dolayı 10 gr/L konsantrasyon miktarı denenmemiştir.

Çizelge 4.30 : Pirit miktarının arsenik giderimine etkisi.

Miktar, gr/L	Başlangıç As Konsantrasyonu, ppm	Çözeltide kalan As Konsantrasyonu, ppm	As Giderme Verimi, %
1	20.00	12.12	39.4
2	20.00	5.33	73.4
5	20.00	<0.01	99.9



Şekil 4.30 : Pirit miktarının arsenik giderimine etkisi.

4.8 Süreye Bağlı Katı Miktarının Etkisinin İncelendiği Deneyler

20 ppm arsenik içeren çözeltiye farklı miktarlarda katı eklendikten sonra karıştırma süresinin etkisi incelenmiştir. Bu amaçla yapılan deneylerde optimum pH değerinde ve tane boyutunda 1, 2, 5, 10 gr/L miktarlarında, 5, 15, 30, 60, 120 dakika temas süresinden sonra çözelti disk filtreden geçirilmiş ve kalan çözeltiye arsenik analizi yapılmıştır. Çizelgelerde çözeltilerde kalan arsenik miktarı içerik ppm biriminden, arsenik giderme verimi ise % biriminden ifade edilmiştir.

4.8.1 Hematit

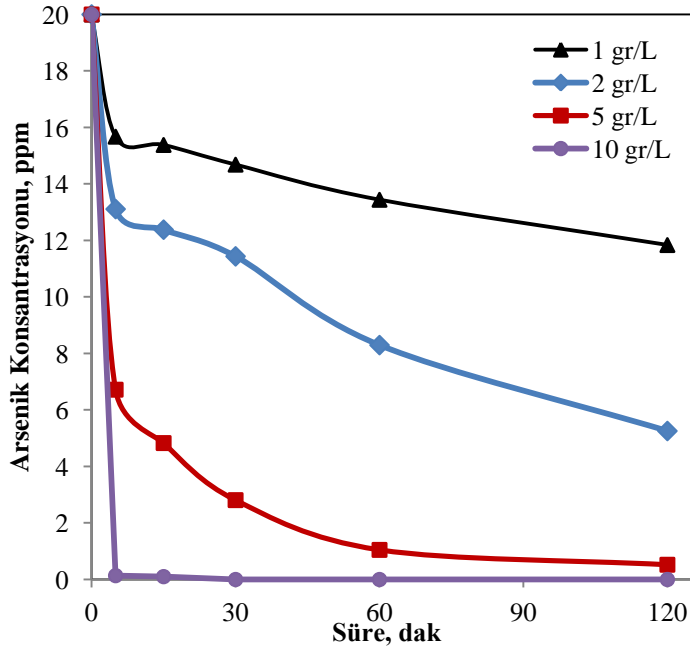
Hematit minerali kullanılarak yapılan katı miktarını ve karıştırma süresini belirleme deneylerinde daha önceki deneylerde belirlenmiş olan ince tane boyutu ve pH 3,0 parametreleri sabit tutulmuştur. 1, 2, 5 ve 10 gr/L miktarlarında hematit minerali kullanılarak yapılan temas süresini belirleme deneylerinde çözeltilerde kalan arsenik konsantrasyonu 5 dakikada sırasıyla 15.67, 13.11, 6.72, 0.14 ppm'dir. 120 dakikada ise sırasıyla 11.84, 5.26, 0.52 ve <0.01 ppm dir. Çizelge 4.31 ve Şekil 4.31'de görüldüğü üzere, 30 dakikadan sonra 10 gr/L hematit kullanıldığında arsenik giderme verimi %99.9 olmuştur.

Mamindy-Pjany ve diğ. (2009) yapmış olduğu çalışmada 4gr/L hematit içeren çözeltiye sırasıyla 70 ve 500 µgr/L As(V) eklendiğinde, arsenik/mineral oranı arttıkça pH'nın etkisi görülmeye başlanmıştır. Düşük konsantrasyonda arsenik

eklendiğinde pH 9'a kadar %100 arsenik giderimi sağlanırken, yüksek arsenik giderimi pH 6'dan sonra düşmüştür.

Çizelge 4.31 : Hematit miktarının süreye bağlı olarak arsenik giderimine etkisi

Miktar (gr/L) / Süre (dak)	1		2		5		10	
	İçerik, ppm	Verim, %	İçerik, ppm	Verim, %	İçerik, ppm	Verim, %	İçerik, ppm	Verim, %
5	15.67	21.6	13.11	34.4	6.72	66.4	0.14	99.3
15	15.38	23.1	12.38	38.1	4.83	75.9	0.10	99.5
30	14.68	26.6	11.44	42.8	2.81	86.0	<0.01	99.9
60	13.44	32.8	8.30	58.5	1.05	94.8	<0.01	99.9
120	11.84	40.8	5.26	73.7	0.52	97.4	<0.01	99.9



Şekil 4.31 : Hematit miktarının süreye bağlı olarak arsenik giderimine etkisi

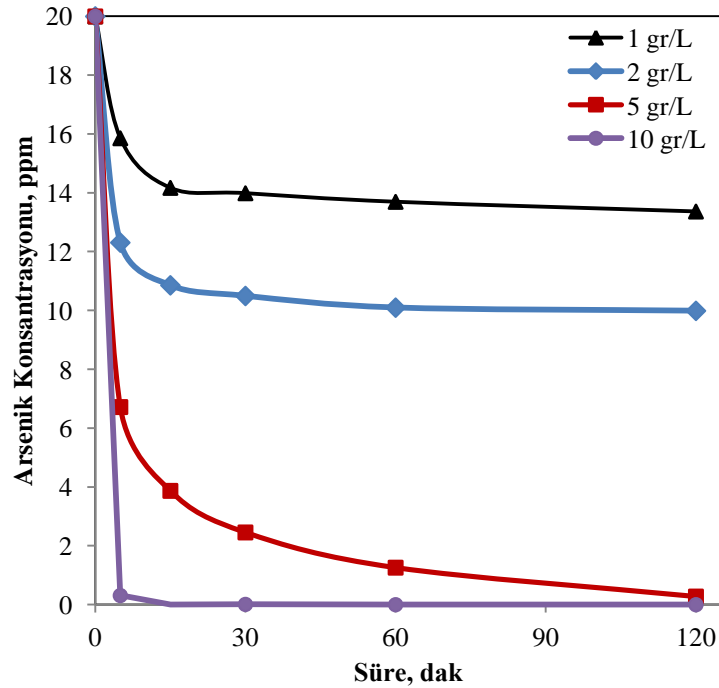
4.8.2 Götüt

Götüt minerali kullanılarak yapılan katı miktarını ve karıştırma süresini belirleme deneylerinde daha önceki deneylerle belirlenmiş olan ince tane boyutu ve pH 3 parametreleri sabit tutulmuştur. 1, 2, 5 ve 10 gr/L miktarlarında götüt minerali kullanılarak yapılan karıştırma süresini belirleme deneylerinde çözeltide kalan arsenik konsantrasyonu 5 dakikada sırasıyla 15.86, 12.31, 6.72, 0.31 ppm dir. 120 dakikada ise sırasıyla 13.37, 9.99, 0.28, <0.01 ppm dir. Çizelge 4.32 ve Şekil 4.32'de görüldüğü üzere, 15 dakikadan sonra 10 gr/L götüt kullanıldığında arsenik giderme verimi %99,9 olmuştur. Netice olarak götüt minerali miktarı ve karıştırma süresi arttıkça arsenik giderme verimi artmıştır.

Literatürde yapılan çalışmalara göre, arsenik/adsorbant oranının arsenik adsorpsiyonunda önemli etkileri mevcuttur. Dixit ve Hering'in (2003) yapmış oldukları çalışmaya göre sırasıyla 150, 100, 50 ve 25 μM arsenik 0,5 gr/L götit içeren çözeltiliye eklenmiştir. Sonuç olarak ise 25 ve 50 μM arsenik içeren çözeltilerde adsorplanma miktarı ancak pH 9'dan sonra düşerken, 100 ve 150 μM arsenik içeren çözeltilerde en yüksek adsorplanma pH 4'de meydana gelmiş, pH yükseldikçe adsorplanma miktarı azalmıştır. Kullanılan adsorbantın/arsenik oranı arttıkça ortam pH'sının etkisi azaldığı görülmektedir. Çok yüksek miktarlarda katı kullanıldığında hemen her pH'da arsenik giderimi sağlandığı bilinmektedir.

Çizelge 4.32 : Götit miktarının süreye bağlı olarak arsenik giderimine etkisi

Miktar (gr/L) / Süre (dak)	1		2		5		10	
	İçerik, ppm	Verim, %	İçerik, ppm	Verim, %	İçerik, ppm	Verim, %	İçerik, ppm	Verim, %
5	15.86	20.7	12.31	38.4	6.72	66.4	0.31	98.4
15	14.17	29.1	10.86	45.7	3.87	80.6	<0.01	99.9
30	13.99	30.1	10.50	47.5	2.46	87.7	<0.01	99.9
60	13.70	31.5	10.10	49.5	1.26	93.7	<0.01	99.9
120	13.37	33.2	9.99	50.1	0.28	98.6	<0.01	99.9



Şekil 4.32 : Götit miktarının süreye bağlı olarak arsenik giderimine etkisi.

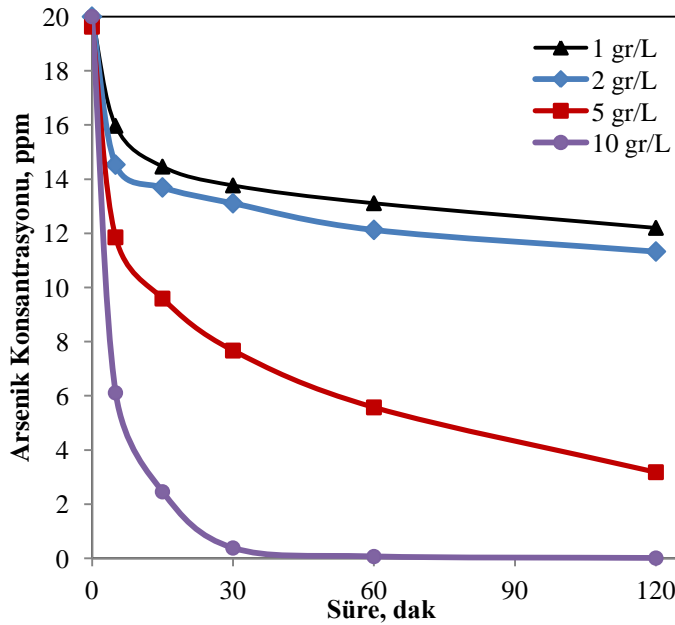
Elde edilen bu sonuca göre mineral/arsenik oranının artması ile arsenik adsorpsiyonunu artmış ve pH'nın etkisini azalmıştır. Arsenik miktarı arttıkça pH'nın etkisi görülmeye başlanmıştır. Götitle yapılan deney sonuçları Dixit ve Hering'in elde ettiği bu sonuçlarla paralellik göstermektedir. Mineral/arsenik oranı arttıkça arseniğin adsorplanma hızı artmakta, dolayısıyla işlem süresi azalmaktadır.

4.8.3 Limonit

Limonit minerali kullanılarak yapılan katı miktarını ve karıştırma süresini belirleme deneylerinde daha önce belirlenmiş olan ince tane boyutu ve pH 4,0 parametreleri sabit tutulmuş; 1, 2, 5 ve 10 gr/L miktarlarında limonit minerali kullanılarak yapılan karıştırma süresini belirleme deneylerinde çözeltilerde kalan arsenik konsantrasyonu 5 dakikada sırasıyla 15.97, 14.54, 11.85 ve 6.11 ppm'dir (Çizelge 4.33 ve Şekil 4.33).

Çizelge 4.33 : Limonit miktarının süreye bağlı olarak arsenik giderimine etkisi.

Miktar (gr/L) / Süre (dak)	1		2		5		10	
	İçerik, ppm	Verim, %	İçerik, ppm	Verim, %	İçerik, ppm	Verim, %	İçerik, ppm	Verim, %
5	15.97	20.2	14.54	27.3	11.85	40.7	6.11	69.4
15	14.46	27.7	13.70	31.5	9.59	52.0	2.46	87.7
30	13.77	31.2	13.11	34.4	7.67	61.6	0.38	98.1
60	13.11	34.4	12.13	39.4	5.57	72.1	0.07	99.7
120	12.20	39.0	11.33	43.4	3.18	84.1	0.01	99.9



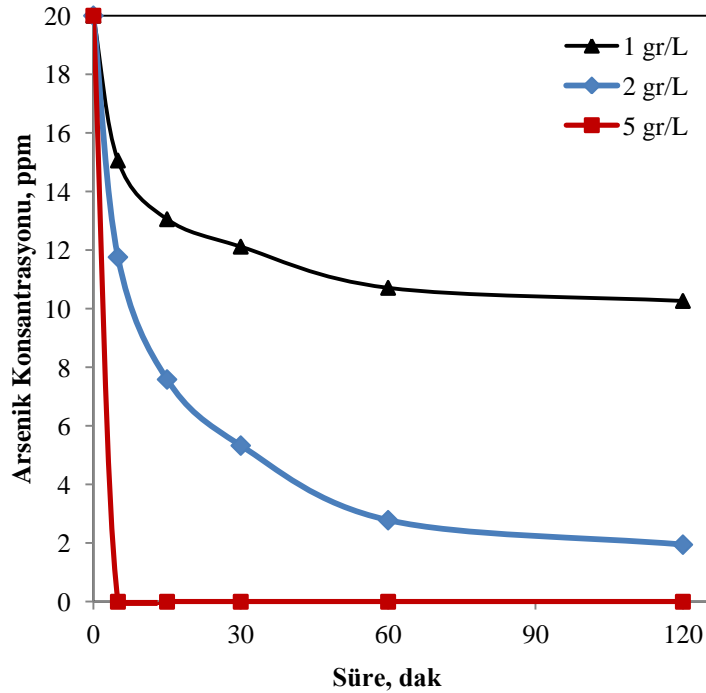
Şekil 4.33 : Limonit miktarının süreye bağlı olarak arsenik giderimine etkisi.

4.8.4 Pirit

Pirit minerali kullanılarak yapılan katı miktarını ve karıştırma süresini belirleme deneylerinde daha önceki deneylerde belirlenmiş olan iri tane boyutu ve pH 5 parametreleri sabit tutulmuştur. 1, 2 ve 5 gr/L miktarlarında pirit minerali kullanılarak yapılan deneylerde çözeltide kalan arsenik konsantrasyonu 5 dakikada sırasıyla 15.06, 11.76, <0.01 ppm'dir. 120 dakikada ise sırasıyla 10.26, 1.95, 0.01, ppm'dir. Çizelge 4.34 ve Şekil 4.37'de görüldüğü üzere, 5 dakikada 5 gr/L pirit kullanıldığında arsenik giderme verimi %99.9 olmuştur. Pirit minerali konsantrasyonu ve karıştırma süresi arttıkça arsenik giderme verimi artmıştır. Ayrıca pirit minerali kullanılan diğer minerallere oranla daha kısa temas süresinde, daha düşük konsantrasyonda etkili olmuştur.

Çizelge 4.34 : Pirit miktarının süreye bağlı olarak arsenik giderimine etkisi

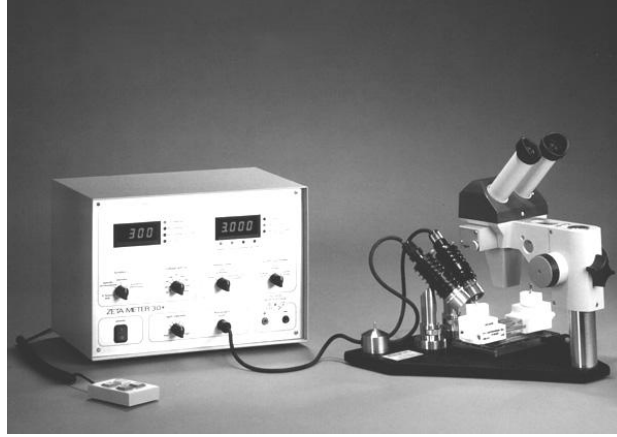
Miktar (gr/L) / Süre (dak)	1		2		5	
	İçerik, ppm	Verim, %	İçerik, ppm	Verim, %	İçerik, ppm	Verim, %
5	15.06	24.7	11.76	41.2	<0.01	99.9
15	13.05	34.7	7.59	62.1	<0.01	99.9
30	12.12	39.4	5.33	73.4	<0.01	99.9
60	10.71	46.4	2.78	86.1	<0.01	99.9
120	10.26	48.7	1.95	90.3	<0.01	99.9



Şekil 4.34 : Pirit miktarının süreye bağlı olarak arsenik giderimine etkisi.

4.9 Zeta Potansiyel Ölçümleri

Elektrokinetik potansiyellerinin tespiti için yapılan ölçümlerde, mikro işlem donanımlı mikroeletroforetik metoda göre çalışan Zeta Meter 3.0 ve Malvern Zetasizer 2000 cihazları kullanılmıştır (Şekil 4.35, 4.36). Cihazların ikisi de voltaj ve tane hızını dikkate alarak zeta potansiyel değerini otomatik olarak hesaplamaktadır. Ölçüm işlemlerinde gerilim, iletkenliğe bağlı olarak ayarlanmıştır. Ölçümler, değişik pH değerlerinde, 0.01 gr/L miktarında mineral ile değişik konsantrasyonlardaki arseniğin 15 dakikalık bir temas süresinden sonra yapılmış ve mineral tanelerinin hareket hızları belirlenmiştir. Deneylerde saf su kullanılmış, çözeltilerin pH'larını ayarlamak amacıyla HCl ve NaOH kullanılmıştır.



Şekil 4.35 : Zetametre 3.0 cihazı.



Şekil 4.36 : Malvern Zetasizer 2000 cihazı.

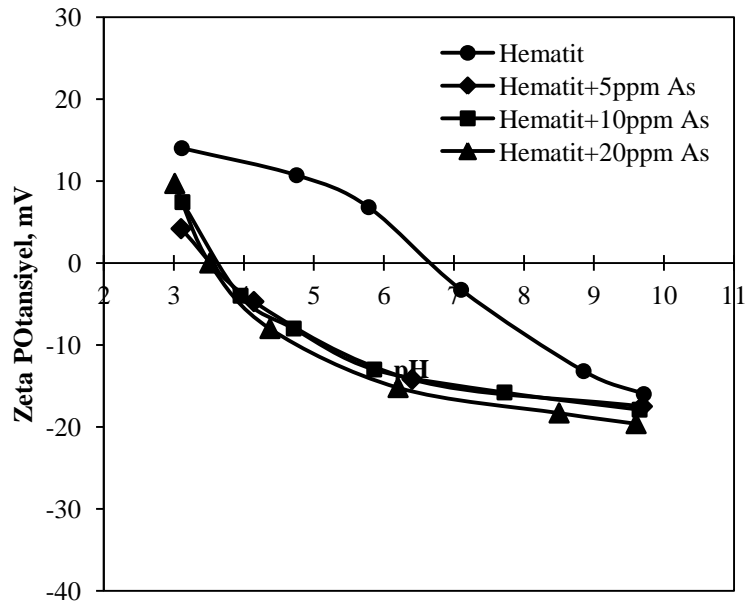
Bilindiği üzere mineraller sıfır yük noktasının altındaki değerlerde pozitif, üstündeki pH değerlerinde ise negatif yüklüdür. Arsenik kompleksinin pH 2-6 arasında -1, 7-11 arasında -2 ve pH 11'den sonra ise -3 değerlikli olduğu bilinmektedir. Bundan dolayı arseniğin adsorplanma pH'larının minerallerin sıfır yük noktasının altındaki pH'da olması beklenmektedir.

4.9.1 Hematitin zeta potansiyel ölçümleri

Hematitin yüzey yükü tayin edilirken 0.01 gr/L miktarında hematit 50 ml saf suda, pH'sı belirlendikten sonra 15 dakika karıştırılmış, daha sonra ölçme cihazında tanelerin yüzey yükü ölçülmüştür. Hematitin doğal yüzey yükü belirlendikten sonra, ortama sırasıyla 5, 10, 20 ppm arsenik ilave edilmiş ve hematitin yüzey yükünü nasıl değiştirdiği incelenmiştir (Şekil 4.37).

Yapılan ölçümler neticesinde hematitin sıfır yük noktası pH=6.7 olarak bulunmuştur. Ortama 5 ppm arsenik ilave edildiğinde, sıfır yük noktası pH=3.5'e gerilemiştir. Daha sonra ortama 10 ve 20 ppm arsenik ilave edildiğinde bu değer çok fazla değişmemiş, arsenik adsorplanmış hematitin sıfır yük noktası 3.5 dolaylarında kalmıştır. Mamindy-Pajany ve diğ. (2009), hematitin sıfır yük noktası pH=8.1 olarak belirtmiş, diğer bir çalışmada ise hematitin sıfır yük noktası pH=6.5 civarında bulunmuştur. Ortama 20 ppm arsenik eklendiğinde bu değer pH=5.5'a, 50 ppm arsenik eklendiğinde ise pH=5'e düşmüştür (Aredes, 2005).

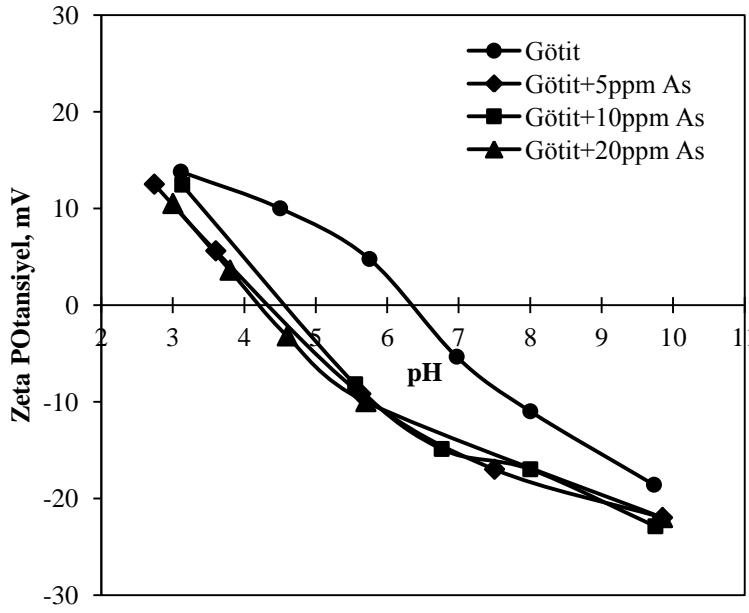
Literatürdeki bilgiler ile bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar birbirine oldukça yakındır. Her iki çalışmada da ortama arsenik eklendiğinde hematitin sıfır yük noktası asidik pH'lara kaymış ve hematitin yüzey yükü daha negatif değerlerde ölçülmüştür.



Şekil 4.37 : Hematitin doğal ve arsenik eklendiğinde zeta potansiyeli.

4.9.2 Götitin zeta potansiyel ölçümleri

Götitin yüzey yükü tayin edilirken 0.01 gr/L miktarında götit 50 ml saf suda, pH'sı belirlendikten sonra 15 dakika karıştırılmış, daha sonra tanelerin yüzey yükü ölçülmüştür. Götitin doğal yüzey yükü belirlendikten sonra, ortama 5 ppm arsenik ilave edilmiş ve götitin yüzey yükü değişimi incelenmiştir. Yapılan ölçümler neticesinde götitin sıfır yük noktası pH=6.2 olarak bulunmuştur. Ortama 5 ppm arsenik ilave edildiğinde, sıfır yük noktası pH 4.4'e gerilemiştir (Şekil 4.38). Daha sonra ortama 10 ppm ve 20 ppm arsenik ilave edilmiş ve sıfır yük noktasının 4.4 ile 4.3 dolaylarında kaldığı saptanmıştır. Ortama arsenik ilave edildiğinde götitin sıfır yük noktasının asidik pH'lara gerilemesi arseniğin adsorplandığını göstermektedir.

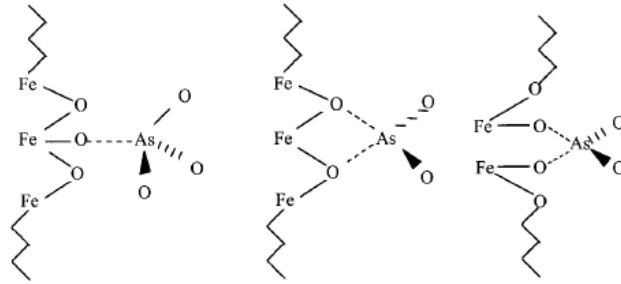


Şekil 4.38 : Götitin doğal ve arsenik eklendiğinde zeta potansiyeli.

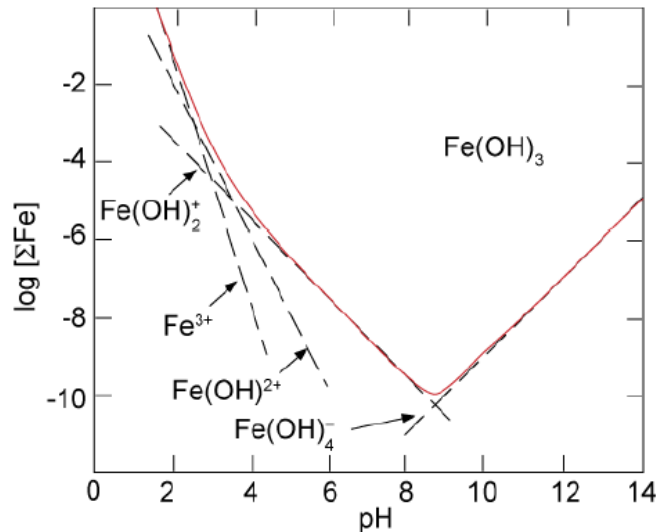
Literatürdeki çalışmalarda götitin sıfır yük noktasını pH= 6.7 olarak bulunmuştur. Ortama arsenik ilave edildiğinde bu nokta pH=4.0'a kadar gerilemiştir. Aynı çalışmada arseniğin ortamdaki OH⁻ iyonları ile yer değiştirdiği belirtilmiştir. (Lakshmiathiraj ve diğ., 2006; O'Reilly ve diğ., 2001). Matis ve diğ. (1997), götitin doğal ve arsenik eklendiğinde zeta potansiyelini ölçmüş, götitin sıfır yük noktası pH=7 civarında bulmuştur. Ortama arsenik eklendiğinde ise bu değer pH=2'ye düşmüştür.

Literatürde götitin sıfır yük noktası pH=8.7 (Manning ve Goldberg, 1996), pH=6.9 (Mamindy-Pajany ve diğ., 2009), pH=8.5 (Aredes, 2005) olarak da bulunmuş, 7.60

ile 9.38 arasında değerler aldığı belirtilmiştir (Lumsdon ve Evans, 1994). Araştırmacılar arseniğin götit üzerine adsorplanmasında iç küresel bağların etkili olduğunu ve ligand değişimi mekanizması ile arseniğin adsorplandığını belirtmişlerdir. Arsenat yüzeyde bulunan OH^- grupları ile yer değiştirerek çift çekirdekli (binuclear) türleri oluşturmaktadır (Fendorf ve diğ., 1997). Götit üzerinde arseniğin adsorplanmasında bağ yapma mekanizmalarından en çok çift dişli çift merkezli sistemin etkin olduğu belirtilmiştir (Waychunas ve diğ., 1993; Manceu, 1995). Yüzeyin kaplanmasına bağlı olarak 3 farklı kompleks türünün oluşabileceği ifade edilmiştir (Şekil 4.39) (Fendorf ve diğ., 1997; Grossl ve diğ., 1997). Demir oksitli minerallerden biri olan götitin çözünürlüğü Şekil 4.40'da görülmektedir (White, 2011). Buna göre asidik pH'dan bazik pH'ya doğru sırasıyla Fe^{3+} $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ve $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ oluşur. Bu tür iyonlaşma, demir oksitli minerallerin sıfır yük noktasının pH 6 ile 8 arasında olmasını ve arseniğin asidik pH'larda adsorplanabilmesini sağlamaktadır.



Şekil 4.39 : Arseniğin götit üzerinde adsorplanması; sırasıyla, tek dişli çift dişli tek çekirdekli, çift dişli çift çekirdekli kompleks oluşumları.



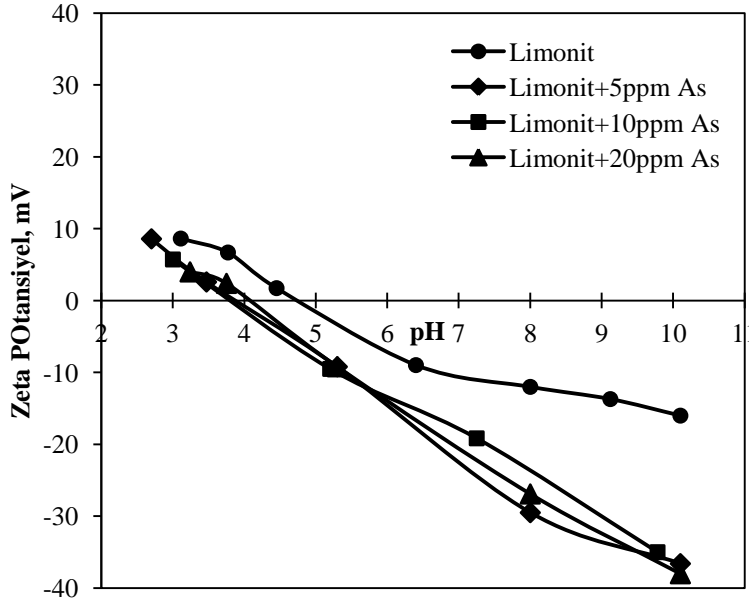
Şekil 4.40 : pH'ya bağlı götit çözünürlüğü (White, 2011).

4.9.2 Limonitin zeta potansiyel ölçümleri

Limonitin yüzey yükü tayin edilirken 0.01 gr/L miktarında limonit 50 ml saf suda, pH'sı belirlendikten sonra 15 dakika karıştırılmış, daha sonra tanelerin yüzey yükü ölçülmüştür. Limonitin doğal yüzey yükü belirlendikten sonra, ortama 10 ppm arsenik ilave edilmiş ve limonitin yüzey yükünü nasıl değiştirdiği incelenmiştir

Yapılan ölçümler neticesinde limonitin sıfır yük noktası pH=4.8 olarak bulunmuştur. Ortama 5 ppm arsenik ilave edildiğinde, sıfır yük noktası pH=4.0'a gerilemiştir (Şekil 4.41). İlave edilen arseniğin konsantrasyonu 10 ve 20 ppm olarak değiştirildiğinde ise limonitin sıfır yük noktası pH=4 olmuş, arsenik konsantrasyonu değişimi bu noktada bir değişiklik yapmamıştır.

Klein ve Hallbom (2002), limonitin sıfır yük noktasının pH=7 civarında olduğu belirtmiştir. Yapılan bir diğer çalışmada ise limonitin sıfır yük noktası 3,6 olarak bulunmuştur (Schramm, 2005).

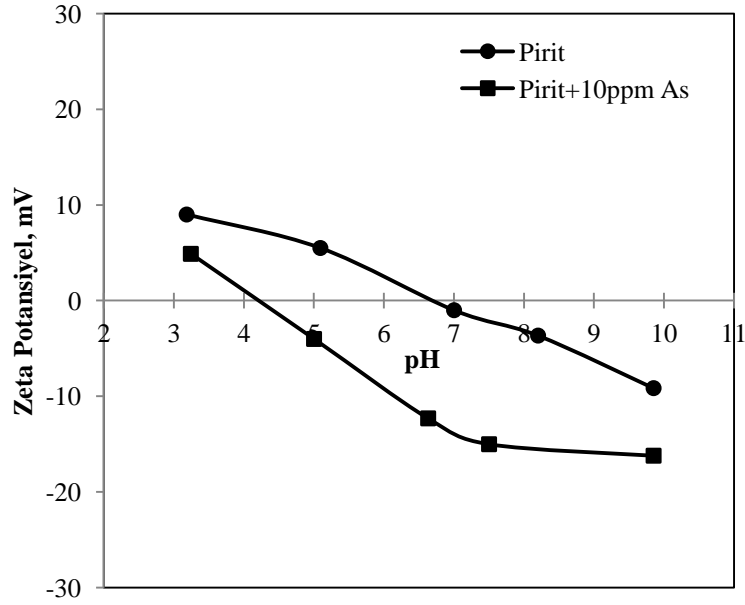


Şekil 4.41 : Limonitin doğal ve arsenik eklendiğinde zeta potansiyeli.

4.9.3 Piritin zeta potansiyel ölçümleri

Piritin yüzey yükü tayin edilirken 0.01 gr/L miktarında pirit 50 ml saf suda, pH'sı belirlendikten sonra 15 dakika karıştırılmış, daha sonra tanelerin yüzey yükü ölçülmüştür. Piritin doğal yüzey yükü belirlendikten sonra, ortama 10 ppm arsenik ilave edilmiş ve piritin yüzey yükünü nasıl değiştirdiği incelenmiştir. Yapılan

ölçümler neticesinde piritin sıfır yük noktası pH=6.7 olarak bulunmuştur. Ortama 10 ppm arsenik ilave edildiğinde, sıfır yük noktası pH=4.1'e gerilemiştir (Şekil 4.42).



Şekil 4.42 : Piritin doğal ve arsenik eklendiğinde zeta potansiyeli.

Literatürde piritin zeta potansiyelinin pH=2.3 olduğu bundan ötürü de bu pH'nın üstünde her değerde piritin negatif yüklü olduğu belirtilmiştir (Wei, 1995). Dolayısıyla itme-çekme kuvvetlerinin arseniğin pirit üzerinde adsorplanmasının açıklamasında yeterli olmadığı söylenebilir. Ayrıca arseniğin piritin yüzeyinde iç küresel kompleksinde bağlandığı da belirtilmiştir.

Ayrıca bir çok araştırmacı arseniğin piritin yüzeyinde iç küresel kompleksinde, tek dişli tek çekirdekli (monodentate, mononuclear) ve çift dişli çift çekirdekli (bidentate, binuclear) olarak oluştuğunu belirtmektedirler (Luo ve diğ., 2006; Pena ve diğ., 2006; Manning ve diğ., 2002; Farquhar ve diğ., 2002; Manning ve diğ., 1998; Sparks, 1995).

Diğer bir çalışmada ise piritin sıfır yük noktası pH=6.5 olarak bulunmuştur. Ortamda As(V) bulunduğu sıfır yük noktası asidik pH'lara kaymış, piritin sıfır yük noktası pH=4.5 olmuştur. Bilindiği üzere pH 4-7 arasında $H_2AsO_4^-$ dominant arsenik türüdür ve bu pH aralıklarında piritin yüzey yükü pozitifdir. Dolayısıyla adsorplanmanın kolombik kuvvetlerden kaynaklanabileceği söylenebilmektedir (Zoubolis ve diğ., 1993).

Görüldüğü üzere literatürde pirit ile yapılan çalışmalarda arseniğin pirit üzerine adsorplanmasında farklı açıklamalar mevcuttur. Ancak Şekil 4.42'de de görüldüğü

üzere piritin doğal ve arsenik adsorplandıktan sonraki zeta potansiyeli Zoubolis ve diğ. (1993), yaptığı çalışmayla benzerlik göstermektedir. Ancak adsorpsiyon çalışmalarında en iyi adsorplanmanın pH=5’de elde ediliyor olması arseniğin adsorplanmasında sadece kolombik kuvvetlerden bahsetmenin yetersiz kaldığını göstermektedir.

Sülfür minerallerinin potansiyeli tayin eden iyonları olarak bilinen metal katyonu ve sülfür anyonu, bunun hidrolizi ile meydana gelen HS^- ve H_2S ’in yanı sıra hidroliz reaksiyonu sonucu oluşan H^+ ve OH^- iyonlarının da etkili olduğu görülmektedir. Nitekim pirit yüzeylerinden çözünen demir iyonlarının hidroliz olması sonucunda meydana gelen demir hidroksit bileşiklerinin pirit yüzeyine adsorbe oldukları belirtilmiştir (Fornasiero, 1992). Pozitif yüklü olan demir hidroksit bileşiklerinin negatif yüklü yüzeylere sahip pirit yüzeylerine fiziksel adsorpsiyon ile bağlanarak yüzeyleri pozitif hale getirmektedir. Nötr ve bazik bölgelerde ise $Fe(OH)_3$ meydana geldiğinden zaten negatif olan yüzeylerin yükü aynı kalmaktadır. Pirit yüzeyinin elektrokinetik potansiyel değişimi, yüzeylerde oksidasyonun artmasına bağlı olarak hematit (Fe_2O_3) gibi bir oksit minerali davranışına benzemektedir (Bulut,1999). Fe_2O_3 kristali ile çözelti arasındaki kimyasal reaksiyonlar ise şöyledir (Atak, 1990):



Hidrojen iyonu konsantrasyonu arttıkça H^+ iyonu mineral yüzeyinde toplanarak pozitif yüzey yükü meydana getirir. Negatif yüzey ise, mineral yüzeyinden hidrojenin uzaklaştırılması ile yani, OH^- konsantrasyonu artmasıyla meydana gelir (Atak, 1990).

4.10 Flotasyon Deneyleleri

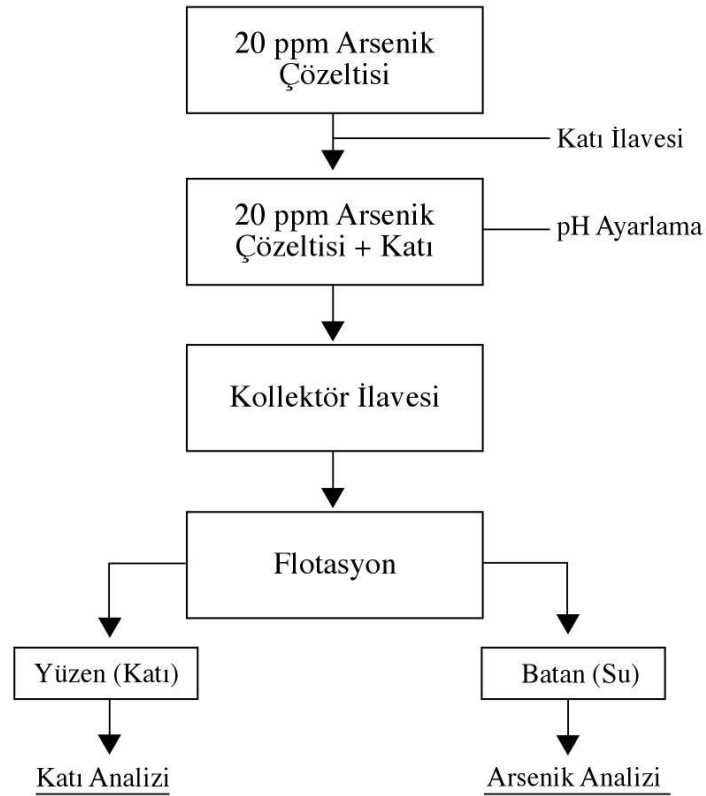
Adsorpsiyon çalışmaları ve zeta potansiyel ölçümlerinden sonra katı sıvı ayırımı yapmak, suyu arsenik ve kullanılan katılardan temizlemek için flotasyon çalışmaları yapılmıştır. Flotasyon çalışmalarında Şekil 4.1 ve 4.2’de gösterilen flotasyon hücresi kullanılmıştır. Deneylelerde pH, kullanılan katıya göre reaktif cinsi ve reaktif miktarının etkisi araştırılmıştır.

Arsenik içeren çözelti uygun katı ile daha önce belirlenmiş adsorpsiyon şartlarında manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra flotasyon hücresine alınmıştır. Deney

süresince flotasyon hücresinin altına manyetik karıştırıcı konulmuş, flotasyon esnasında çözeltinin karıştırılması sağlanmıştır. Reaktif ilave edilip 5 dakika karıştırıldıktan sonra 500 ml/dak hava verilerek 5 dakikada flotasyon yapılmıştır. Yapılan işlemlerin akım şeması Şekil 4.43’de yer almaktadır.

Flotasyon deneyleri yapıldıktan sonra yüzen katı ile hücrede kalan çözelti ayrı ayrı beherlere alınmıştır. Her iki beherdeki çözeltinin hacmi not edildikten sonra, yüzen katının bulunduğu beherdeki su uçurularak yüzen katı miktarı tartılmıştır. Kalan suda ise arsenik analizi yapıldıktan sonra suyu uçurularak kalan katı miktarı tartılmıştır.

Flotasyon deneyleri, su verimi, katı verimi ve arsenik giderme verimi olarak değerlendirilmiştir. Su verimi flotasyon hücresinde kalan suyun, toplam çözelti hacmine bölünüp 100 ile çarpılmasıyla hesaplanmıştır.



Şekil 4.43 : Akım Şeması.

Katı verimi ise, yüzen katının, toplam katı miktarına bölünüp 100 ile çarpılmasıyla hesaplanmıştır. Arsenik verimi olarak ifade edilen değer, başlangıç arsenik derişiminden flotasyon işleminde batan sudaki arsenik derişiminden farkının başlangıç arsenik derişimine bölünüp 100 ile çarpılmasıyla hesaplanmıştır. Formülleştirilecek olunursa:

$$V= 100*(Ca-Ct)/Ca \quad (4.3)$$

Ca= Başlangıç arsenik konsantrasyonu (ppm)

Ct= Deneysel sonunda çözeltide kalan arsenik konsantrasyonu (ppm)

V= Verim (%)

Flotasyon deneylerinde 20 ppm arsenik içeren çözelti hematit, götit, limonit ve pirit katılarından her biri belirlenen adsorpsiyon şartlarında kullanılarak giderilmesi, katıların yüzdürülerek suyun temizlenmesi amaçlanmıştır

4.10.1 SDS kullanılan flotasyon deneyleri

Sodyum dodesil sülfat kullanılarak yapılan flotasyon deneylerinde reaktif miktarı değiştirilerek konsantrasyonun flotasyon üzerinde etkisi araştırılmıştır. Flotasyon deneylerinde adsorpları katı olarak götit, hematit ve limonit daha önceki deneylerde belirlenmiş olan adsorplanma şartlarında kullanılmıştır. Flotasyon süresi (5 dak), hava miktarı (500 ml/dak) ve sıcaklık (oda sıcaklığı) tüm deneylerde sabit tutulmuştur.

4.10.1.1 Götit

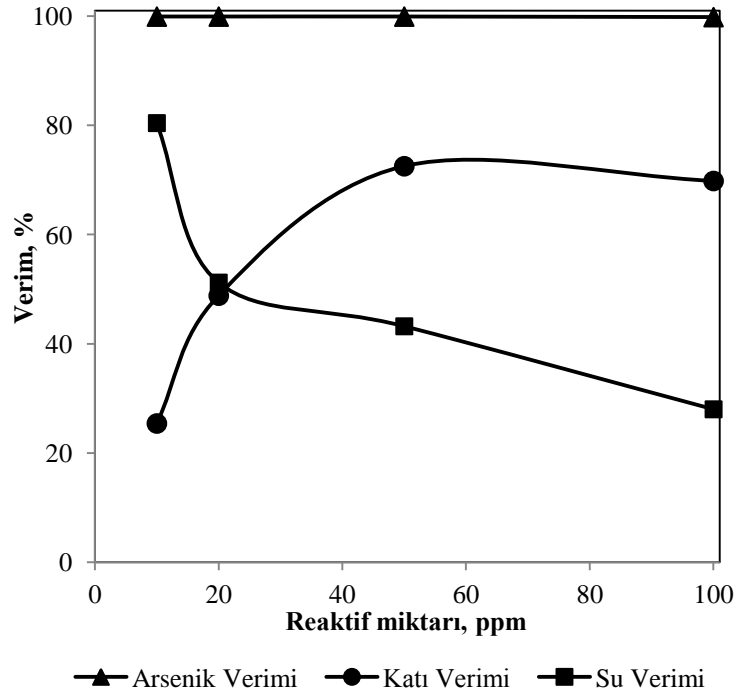
Deneysel çalışmalarla arseniğin götit üzerinde adsorplanma şartları pH=3, ince tane boyutu, miktarı 10 gr/L ve karıştırma süresi 15 dakika olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyonun ardından yapılan flotasyon deneylerinde, öncelikle pH 3’de SDS konsantrasyonu 10, 20, 50 ve 100 ppm olarak değiştirilmiştir. Çizelge 4.35 ve Şekil 4.44 sonuçlar görülmektedir.

SDS konsantrasyonu 50 ppm’e kadar arttıkça arsenik veriminde değişme gözlemlenmemiş, katı verimi artmış ancak su verimi düşmüştür. SDS konsantrasyonu ancak 100 ppm olduğunda arsenik, katı ve su verimlerinin hepsinde düşüş görülmüştür. Ancak aynı şartlarda adsorpsiyon pH’sı 3, flotasyon pH’sı 7 olarak değiştirildiğinde arsenik giderme ve katı uzaklaştırma verimi düşmüştür. Sonuçlardan da görüldüğü üzere katı uzaklaştırma verimi arttıkça su kazanma verimi düşmektedir. Ayrıca katı uzaklaştırma verimi en fazla %72,5 bulunmuştur. Katı uzaklaştırma veriminin düşük olmasının nedeni flotasyon hücresinin yapısal özelliklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Elde edilen bu sonuçlardan devam eden deneylerde flotasyon pH’sı değiştirilmemiş, adsorpsiyon pH’sında flotasyon deneyleri yapılmıştır. Ayrıca SDS miktarının 100 ppm’e kadar çıkarılmasının olumlu

bir etkisi olmadığı gözlenmiştir. Dolayısıyla devam eden deneylerde SDS miktarı 10, 20, 50 ppm olarak denenmiştir. Götit ile yapılan zeta potansiyel çalışmalarında arsenik adsorplandıktan sonra yüzey yüküne bakıldığında götitin pH 3’de pozitif yüklü olduğu görülmektedir. Kullanılan reaktifin anyonik olmasından dolayı pH 7’de katı veriminin düşmesinde götitin yüzey yükünün negatif olması rol oynamaktadır.

Çizelge 4.35 : SDS kullanıldığında götit flotasyonu sonuçları.

Reaktif miktarı (ppm)	pH	Arsenik Giderme Verimi, (%)	Katı Uzaklaştırma Verimi (%)	Su Kazanma Verimi, (%)
10	3	99,9	25,4	80,4
20	3	99,9	48,8	51,2
50	3	99,9	72,5	43,2
100	3	99,8	69,8	28,0
10	7	99,3	12,8	69,6



Şekil 4.44 : SDS kullanıldığında götit flotasyonu sonuçları.

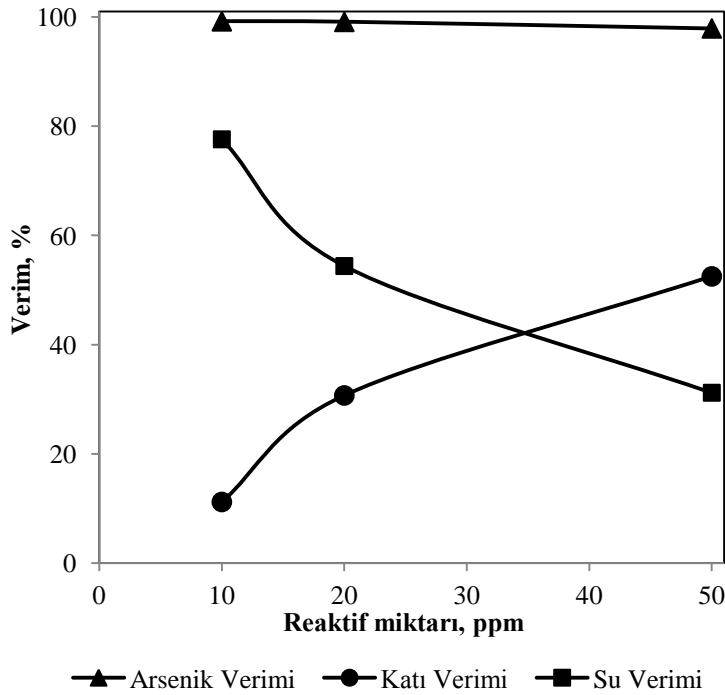
4.10.1.2 Hematit

Deneysel çalışmalarla arseniğin hematit üzerinde adsorplanma şartları pH=3, ince tane boyutu, miktarı 10 gr/L ve karıştırma süresi 30 dakika olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyonun ardından yapılan flotasyon deneylerinde pH 3’de SDS konsantrasyonu 10, 20 ve 50 ppm olarak değiştirilmiştir. Çizelge 4.36 ve Şekil 4.45’den de görüldüğü üzere SDS konsantrasyonu 50 ppm’e kadar arttıkça katı

verimi artmış ancak su verimi düşmüştür. Arsenik veriminde ise 20 ppm'den sonra bir düşüş gözlenmektedir. Sonuçlardan da görüldüğü üzere, katı verimi arttıkça su verimi düşmektedir. Ayrıca katı verimi en fazla 50 ppm SDS konsantrasyonunda %52,5 bulunmuştur. Su verimi ise en fazla 10 ppm SDS konsantrasyonunda %77,6 bulunmuştur.

Çizelge 4.36 : SDS kullanıldığında hematit flotasyonu sonuçları.

Reaktif miktarı (ppm)	pH	Arsenik Giderme Verimi, (%)	Katı Uzaklaştırma Verimi (%)	Su Kazanma Verimi, (%)
10	3	99,2	11,2	77,6
20	3	99,1	30,7	54,4
50	3	97,9	52,5	31,2



Şekil 4.45 : SDS kullanıldığında hematit flotasyonu sonuçları.

4.10.1.3 Limonit

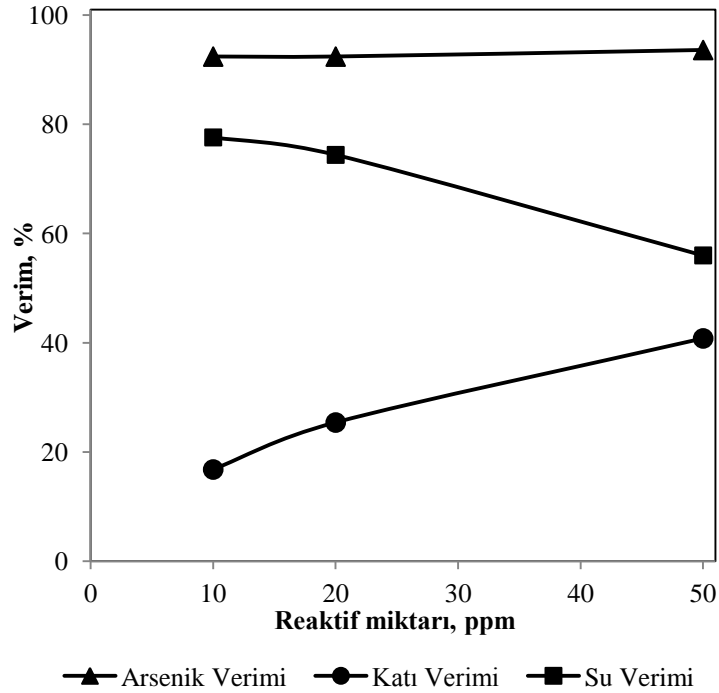
Tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalarda arseniğin limonit üzerinde adsorplanma şartları pH=4, ince tane boyutu, miktarı 10 gr/L ve karıştırma süresi 120 dakika olarak belirlenmişti. Adsorpsiyonun ardından yapılan flotasyon deneylerinde pH 4'de SDS konsantrasyonu 10, 20 ve 50 ppm olarak değiştirilmiştir.

Çizelge 4.37 ve Şekil 4.46'dan da görüldüğü üzere SDS konsantrasyonu 50 ppm'e kadar arttıkça katı verimi artmış ancak su verimi düşmüştür. Sonuçlardan da

görüldüğü üzere, katı verimi arttıkça su verimi düşmektedir. Ayrıca katı verimi en fazla 50 ppm SDS konsantrasyonunda %40,8 bulunmuştur.

Çizelge 4.37 : SDS kullanıldığında limonit flotasyonu sonuçları.

Reaktif miktarı (ppm)	pH	Arsenik Giderme Verimi, (%)	Katı Uzaklaştırma Verimi (%)	Su Kazanma Verimi, (%)
10	4	92,4	16,8	77,6
20	4	92,4	25,4	74,4
50	4	93,6	40,8	56,0



Şekil 4.46 : SDS kullanıldığında limonit flotasyonu sonuçları.

4.10.2 K-Oleat kullanılan flotasyon deneyleri

Potasyum oleat kullanılarak yapılan flotasyon deneylerinde reaktif miktarı değiştirilerek flotasyon üzerinde etkisi araştırılmıştır. Flotasyon deneylerinde adsorplayıcı katı olarak götit, hematit ve limonit daha önceki deneylerde belirlenmiş olan adsorplanma şartlarında kullanılmıştır. Flotasyon süresi (5 dak), hava miktarı (500 ml/dak) ve sıcaklık (oda sıcaklığı) tüm deneylerde sabit tutulmuştur.

4.10.2.1 Götit

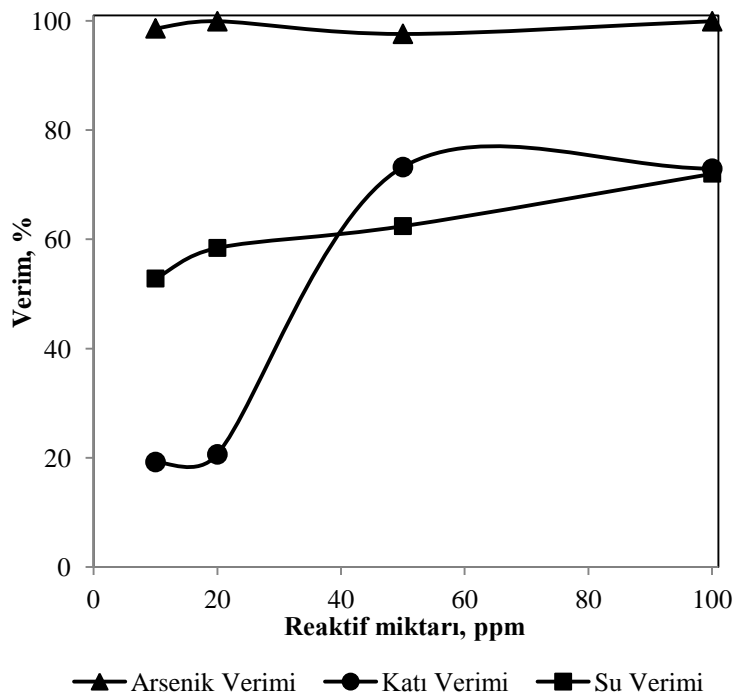
Deneysel çalışmalarla arseniğin götit üzerinde adsorplanma şartları pH=3, ince tane boyutu, miktarı 10 gr/L ve karıştırma süresi 15 dakika olarak belirlenmişti. Adsorpsiyonun ardından yapılan flotasyon deneylerinde, öncelikle pH 3'de K-Oleat

konsantrasyonu 10, 20, 50 ve 100 ppm olarak değiştirilmiştir. Çizelge 4.38 ve Şekil 4.47'den de görüldüğü üzere K-Oleat konsantrasyonu arttıkça arsenik veriminde çok büyük bir değişme gözlemlenmemiştir. Katı verimi ise 50 ppm'e kadar artmıştır. Buna rağmen K-Oleat konsantrasyonu arttıkça su verimi de artmıştır.

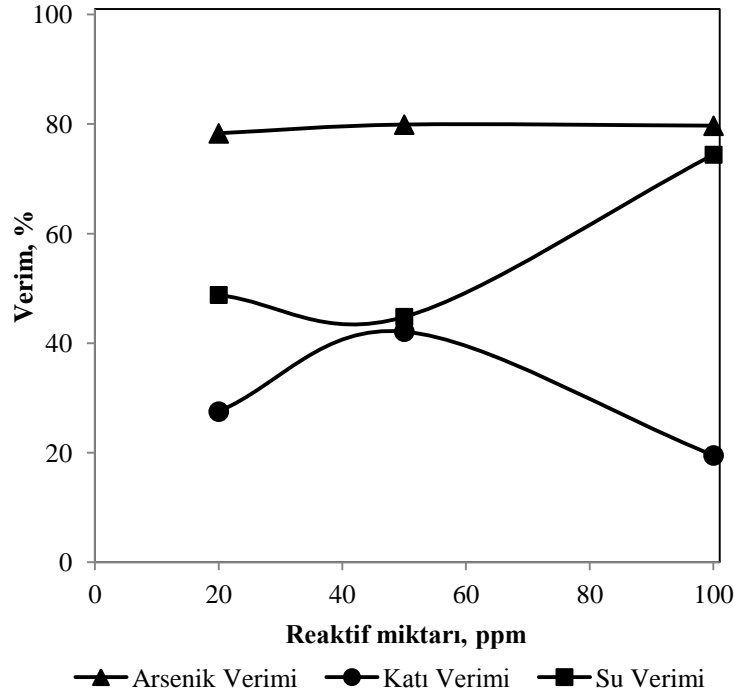
Aynı şartlarda adsorpsiyon pH'sı 3, flotasyon pH'sı 7 olarak değiştirildiğinde K-Oleat miktarı 20, 50 ve 100 ppm olarak değiştirilerek reaktif miktarının etkisi incelenmiştir. Netice olarak arsenik ve katı verimi oldukça düştüğü görülmüştür. pH 3'de %99 olan arsenik verimi %79'lara gerilemiştir. Şekil 4.48'de de görüldüğü üzere katı verimi ve su verimi düzensiz bir davranış göstermiştir.

Çizelge 4.38 : K-Oleat kullanıldığında götit flotasyonu sonuçları.

Reaktif miktarı (ppm)	pH	Arsenik Giderme Verimi, (%)	Katı Uzaklaştırma Verimi (%)	Su Kazanma Verimi, (%)
10	3	98,6	19,2	52,8
20	3	99,9	20,6	58,4
50	3	97,6	73,2	62,4
100	3	99,9	72,9	72,0
20	7	78,3	27,5	48,8
50	7	79,9	42,1	44,8
100	7	79,7	19,5	74,4



Şekil 4.47 : pH 3 de K-Oleat ile yapılan götit flotasyonu.



Şekil 4.48 : pH 7 de K-Oleat ile yapılan götit flotasyonu.

Flotasyon pH'sının değiştirilmesinin arsenik veriminde düşüşe neden olmasından dolayı devam eden deneylerde flotasyon pH'sı değiştirilmemiş, adsorpsiyon pH'sında flotasyon deneyleri yapılmıştır. Ayrıca reaktif miktarında 50 ppm ile 100 ppm arasında büyük bir etkisi olmamasından dolayı devam eden deneylerde K-Oleat konsantrasyonu 10, 20, 50 ppm olarak denenmiştir. pH=3'de SDS kullanılarak ve K-Oleat kullanılarak yapılan götit flotasyonu deneyleri karşılaştırıldığında K-Oleat kullanıldığında arsenik veriminde bir düşüş görülmüştür. Ancak su verimi daha yüksek bulunmuştur. Tüm sonuçlar göz önüne alındığında arsenik adsorplanmış hematit flotasyonunda, SDS'nin K-Oleat'tan daha etkin olduğu saptanmıştır. Katı verimi ve su verimi açısından karşılaştırıldığında ise değerlerin birbirine çok yakın olduğu ancak K-Oleat'ın daha etkin olduğu bulunmuştur.

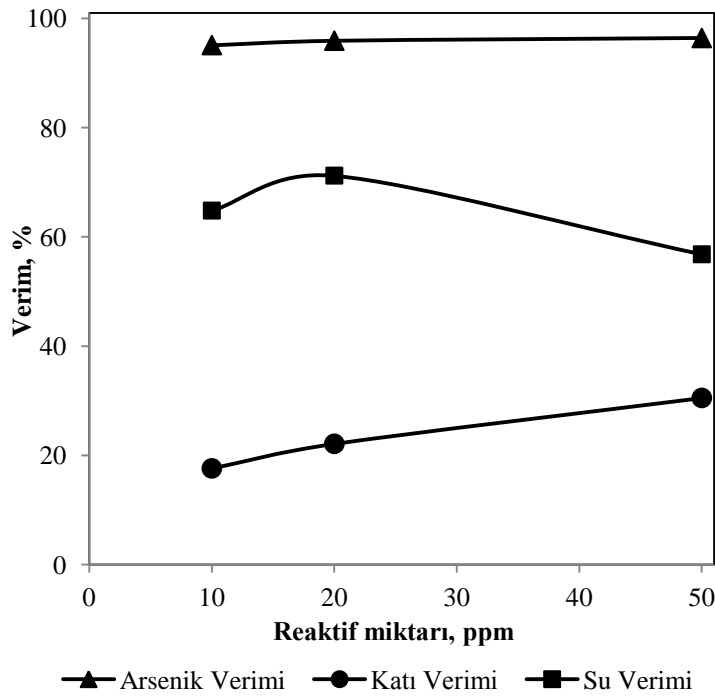
4.10.2.2 Hematit

Deneysel çalışmalarla arseniğin hematit üzerinde adsorplanma şartları pH=3, ince tane boyutu, miktarı 10 gr/L ve karıştırma süresi 30 dakika olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyonun ardından yapılan flotasyon deneylerinde pH 3'de K-Oleat konsantrasyonu 10, 20 ve 50 ppm olarak değiştirilmiştir. Çizelge 4.39 ve Şekil 4.49'dan da görüldüğü üzere K-Oleat konsantrasyonu arttıkça arsenik veriminde çok büyük bir değişim gözlemlenmemiştir. Katı verimi ise 50 ppm'e kadar artarken su

verimi düzensiz bir davranış göstermiş, 20 ppm'de en yüksek değerini (%71.2) almıştır.

Çizelge 4.39 : K-Oleat kullanıldığında hematit flotasyonu sonuçları.

Reaktif miktarı (ppm)	pH	Arsenik Giderme Verimi, (%)	Katı Uzaklaştırma Verimi (%)	Su Kazanma Verimi, (%)
10	3	95,1	17,6	64,8
20	3	95,9	22,1	71,2
50	3	96,4	30,5	56,8



Şekil 4.49 : K-Oleat kullanılarak yapılan hematit flotasyonu sonuçları.

SDS ve K-Oleat kullanılarak yapılan hematit flotasyonu deneyleri karşılaştırıldığında K-Oleat kullanıldığında arsenik veriminde ve katı veriminde bir düşüş görülmüş ancak su verimi daha yüksek bulunmuştur. Tüm sonuçlar göz önüne alındığında arsenik adsorplanmış hematit flotasyonunda SDS'nin K-Oleat'tan daha etkin olduğu saptanmıştır.

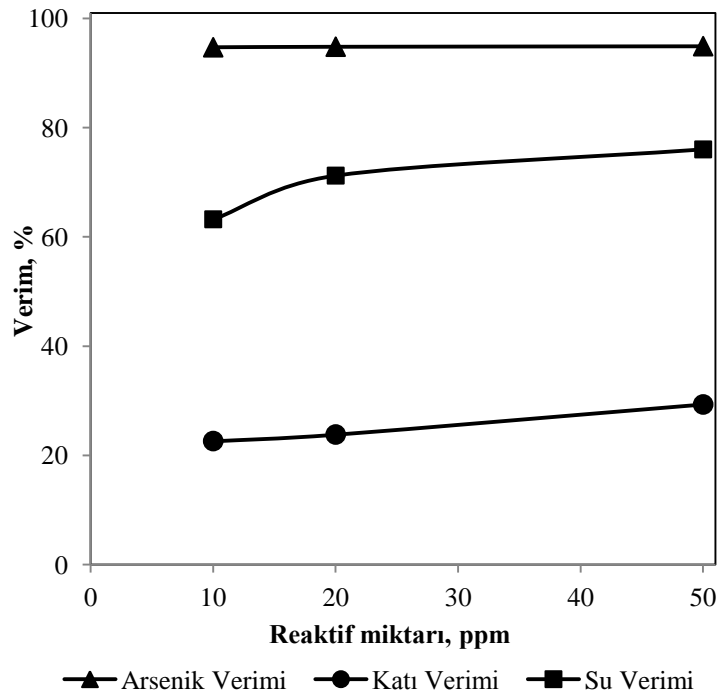
4.10.2.3 Limonit

Tez kapsamında yapılan önceki deneysel çalışmalarla arseniğin limonit üzerinde adsorplanma şartları pH=4, ince tane boyutu, miktarı 10 gr/L ve karıştırma süresi 120 dakika olarak belirlenmişti. Adsorpsiyonun ardından yapılan flotasyon deneylerinde

pH 4’de K-Oleat konsantrasyonu 10, 20 ve 50 ppm olarak değiştirilmiştir. Sonuçlar izelge 4.40 ve Şekil 4.50’den de görülmektedir.

Çizelge 4.40 : K-Oleat kullanıldığında limonit flotasyonu sonuçları.

Reaktif miktarı (ppm)	pH	Arsenik Giderme Verimi, (%)	Katı Uzaklaştırma Verimi (%)	Su Kazanma Verimi, (%)
10	4	94,7	22,6	63,2
20	4	94,8	23,8	71,2
50	4	94,9	29,3	76,0



Şekil 4.50 : K-Oleat kullanılarak yapılan limonit flotasyonu sonucu.

SDS kullanılarak ve K-Oleat kullanılarak yapılan limonit flotasyonu deneyleri karşılaştırıldığında K-Oleat kullanıldığında arsenik veriminde az bir artış ancak katı veriminde belirgin bir düşüş görülmüştür. 50 ppm SDS kullanılarak yapılan limonit flotasyonu çalışmalarında katı verimi %40,8 bulunurken aynı konsantrasyonda K-Oleat kullanıldığında bu değer %29,3 bulunmuştur. Ancak SDS konsantrasyonu arttıķa su verimi azalırken, K-Oleat konsantrasyonu arttıķa su verimi de artmıştır.

4.10.3 KEX kullanılan flotasyon deneyleri

Piritin yzebilirliğini artırmak için kullanılan kollektörlerin içerisinde en yaygın kullanılan ksantatlardır (Wang ve Forssberg, 1991; Wills, 1997). Öncelikle negatif yüklü olan ksantat bileşiği sıfır yük noktası altında pozitif yüklü olan pirit ile

yakınlaşır (Wang, 1995). Daha sonra iyon değişimi nedeniyle metal-ksantat bileşikleri pirit yüzeyinde oluşur. Son olarak ise ksantat iyonu veya demir-ksantat bileşiği pirit yüzeyini oksitleyerek fiziksel olarak demir-ksantat tabakasına adsorplanan diksantojen çökeleğinin oluşmasını sağlar (Wang ve Forssberg, 1991; Cases ve diğ., 1993). Diksantojen bileşikleri pirit flotasyonu için oldukça önemlidir, çünkü diksantojen bileşikleri yüksek hidrofobik özellik gösterirler. KEX kullanılarak yapılan flotasyon deneylerinde reaktif miktarı değiştirilerek pirit flotasyonu üzerinde etkisi araştırılmıştır. Deneylerde pirit daha önceki deneylerde belirlenmiş olan adsorplanma şartlarında kullanılmıştır. Flotasyon süresi (15 dak), hava miktarı (500 ml/dak) ve sıcaklık (oda sıcaklığı) sabit tutulmuştur.

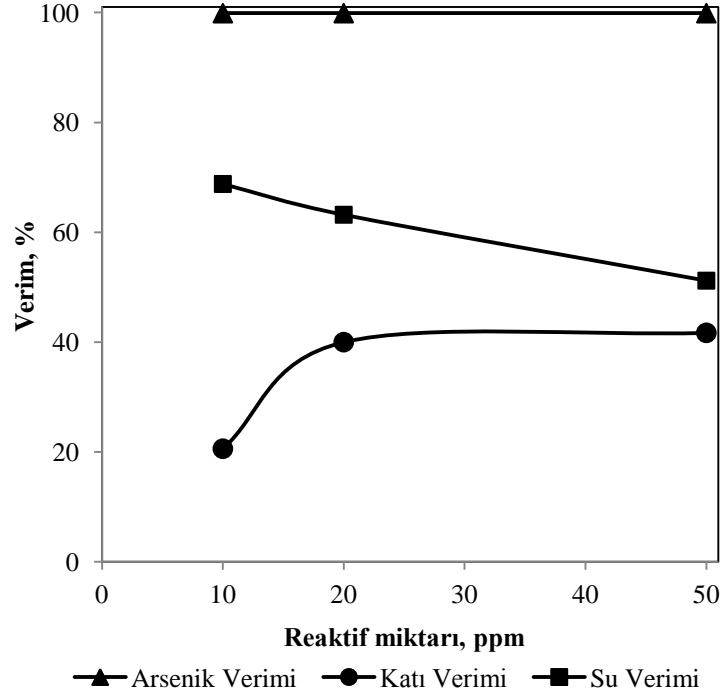
4.10.3.1 Pirit

Deneysel çalışmalarla arseniğin pirit üzerinde adsorplanma şartları pH=5, miktarı 5 gr/L ve süresi 5 dakika olarak belirlenmişti. Adsorpsiyonun ardından yapılan flotasyon deneylerinde pH 5’de KEX konsantrasyonu 10, 20 ve 50 ppm olarak değiştirilmiştir. Çizelge 4.41 ve Şekil 4.51’den de görüldüğü üzere KEX konsantrasyonu arttıkça arsenik veriminde bir değişim gözlemlenmemiştir. Katı verimi ise en fazla 50 ppm KEX kullanıldığında %41,7 değerini almış su verimi ise reaktif miktarı arttıkça düşmüştür. K-Oleat konsantrasyonu arttıkça arsenik veriminde çok büyük bir değişme gözlemlenmemiştir. Katı verimi ise en fazla 50 ppm K-Oleat kullanıldığında %29,3 değerini almış genel olarak büyük değişiklik görülmemiştir Ancak su verimi reaktif miktarı arttıkça artmış, 50 ppm K-Oleat kullanıldığında %76,0 değerini almıştır.

Elde edilen sonuçlardan KEX’in pirit flotasyonunda iyi sonuç vermemesi piritin zaman içerisinde hava ile temas ederek yüzeyinin oksitlenmesinden kaynaklanabilir. Yüzeyi oksitlenmiş pirit oksitli bir demir cevheri gibi davranabilmektedir. Dolayısıyla ksantat tipi kolektörlerle iyi yüzdürülemez. Yapılan deneylerin neticesinde arsenik ortamdan uygun bir katı, uygun reaktif ve flotasyon yöntemi ile uzaklaştırılabilmektedir. Gerek atık suların deşarj yönetmeliği olsun gerekse içme suları yönetmeliğine göre, arsenik içeren suların iyileştirilmesinde katı adsorpsiyonu ve flotasyon neticesinde arsenik içerikleri istenen değerlerin altına düşürülmesi başarılmıştır.

Çizelge 4.41 : Pirit flotasyonu sonuçları.

Reaktif miktarı (ppm)	pH	Arsenik Giderme Verimi, (%)	Katı Uzaklaştırma Verimi (%)	Su Kazanma Verimi, (%)
10	5	99,9	20,6	68,8
20	5	99,9	40,0	63,2
50	5	99,9	41,7	51,2



Şekil 4.51 : Pirit flotasyonu sonuçları.

4.11 Infrared Spektroskopi (FTIR) Ölçümleri

Ölçümleri Perkin Elmer marka Fourier transform Infrared Spektroskopisinde (FTIR) yapılmıştır (Şekil 4.52). Ölçümler için 0,005 gr numuneye 0,5 gr KBr katılarak basınç altında sıkıştırılması ile peletler hazırlanmıştır. Peletler daha sonra cihaza yerleştirilerek ölçümler yapılmıştır.

Herbir mineral için iki adet pelet hazırlanmış, saf mineraller sadece saf sudan geçirilip kurutulmuştur. 20 gr/L hematit mineraline 20 ppm arsenik ilave edildikten sonra pH 3 de 2 saat karıştırılmıştır. Götit minerali de aynı miktar ve pH da arsenik ile muamele edilmiştir. Limonit minerali pH 4, pirit minerali ise pH 5’de arsenik ilave edildikten sonra 2 saat karıştırılmıştır. Daha sonra çözeltiler 3 defa saf sudan geçirilip kurutulmuştur.



Şekil 4.52 : Perkin-Elmer FT-IR cihazı.

Şekil 4.53 (a) saf götit (b) ise arsenik adsorplanmış götit minerali için yapılan FT-IR ölçümünü göstermektedir. Yapılan analize göre spektrum (a) da görülen 3117 cm^{-1} piki H_2O 'dan gelen OH bağlarının simetrik gerilim (stretching) titreşimini göstermektedir. 1633 cm^{-1} piki su moleküllerinin deformasyonunu ve fiziksel olarak adsorplandığını, 1089 cm^{-1} piki ise Fe-OH bağının burulma titreşimini göstermektedir. Ayrıca 559 cm^{-1} piki Fe-O bağının simetrik gerilme titreşimini göstermektedir. Spektrum (b) de görülen 894 ve 802 cm^{-1} pikleri HAsO_4^- veya AsO_4^{3-} gruplarında bulunan As-O bağından ileri gelmektedir. Ayrıca spektrum (b) de görülen 1384 cm^{-1} piki nitrojen varlığını göstermektedir (Ghosh ve diğ., 2012; Zhang ve diğ., 2009; Debasis ve diğ., 2009; Lakshminathiraj ve diğ., 2006). Deneylerde kullanılan kimyasallarda nitrojen bulunmamasına rağmen ortaya çıkan bu pikin hazır olarak alınan standart çözeltideki arsenik çözeltisinden ileri geldiği düşünülmektedir. Ayrıca spektrum (a) da olmayıp spektrum (b) de kaybolan 3117 cm^{-1} piki As(V)'in yüzeye direkt adsorplandığını göstermektedir (Weerasooriya ve diğ., 2004). Spektrum (a) da olmayıp spektrum (b) de ortaya çıkan 466 cm^{-1} pikinin de serbest arsenik iyonundan ileri geldiği söylenmektedir (Deliyanni ve diğ., 2003).

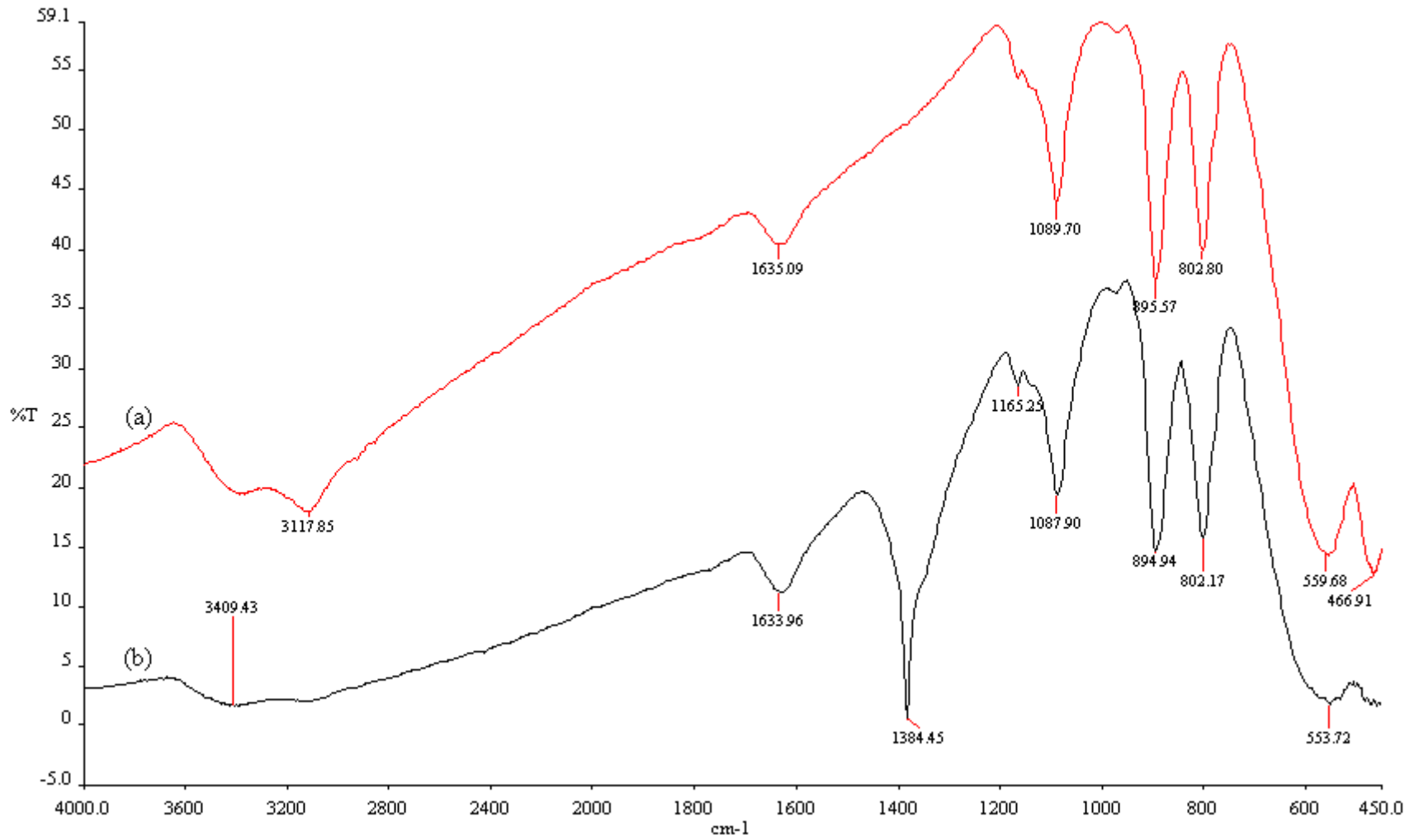
Arienzo ve diğ. (2009), ferrik hidroksitlerle yaptığı çalışmada ferrik arsenat bileşiğinin oluşmadığı, oluşsaydı eğer skorodit yapısının görülmesi gerektiğini belirtmişlerdir. Ancak EXFAS ile yapılan çalışmalarda arseniğin götit üzerinde çift dişli ve çift çekirdekli kompleks yaptığı, ve bu bağın aylarca stabil kaldığı belirtilmiştir (O'Reilly ve diğ., 2001).

Şekil 4.54'de (a) saf hematit ve (b) arsenik adsorplanmış hematitin FT-IR ölçümü görülmektedir. Spektrum (a) da görülen 3362 3293 cm^{-1} pikleri OH bandının simetrik gerilim titreşimini göstermektedir. 1637 cm^{-1} bandı OH grubunun titreşimini

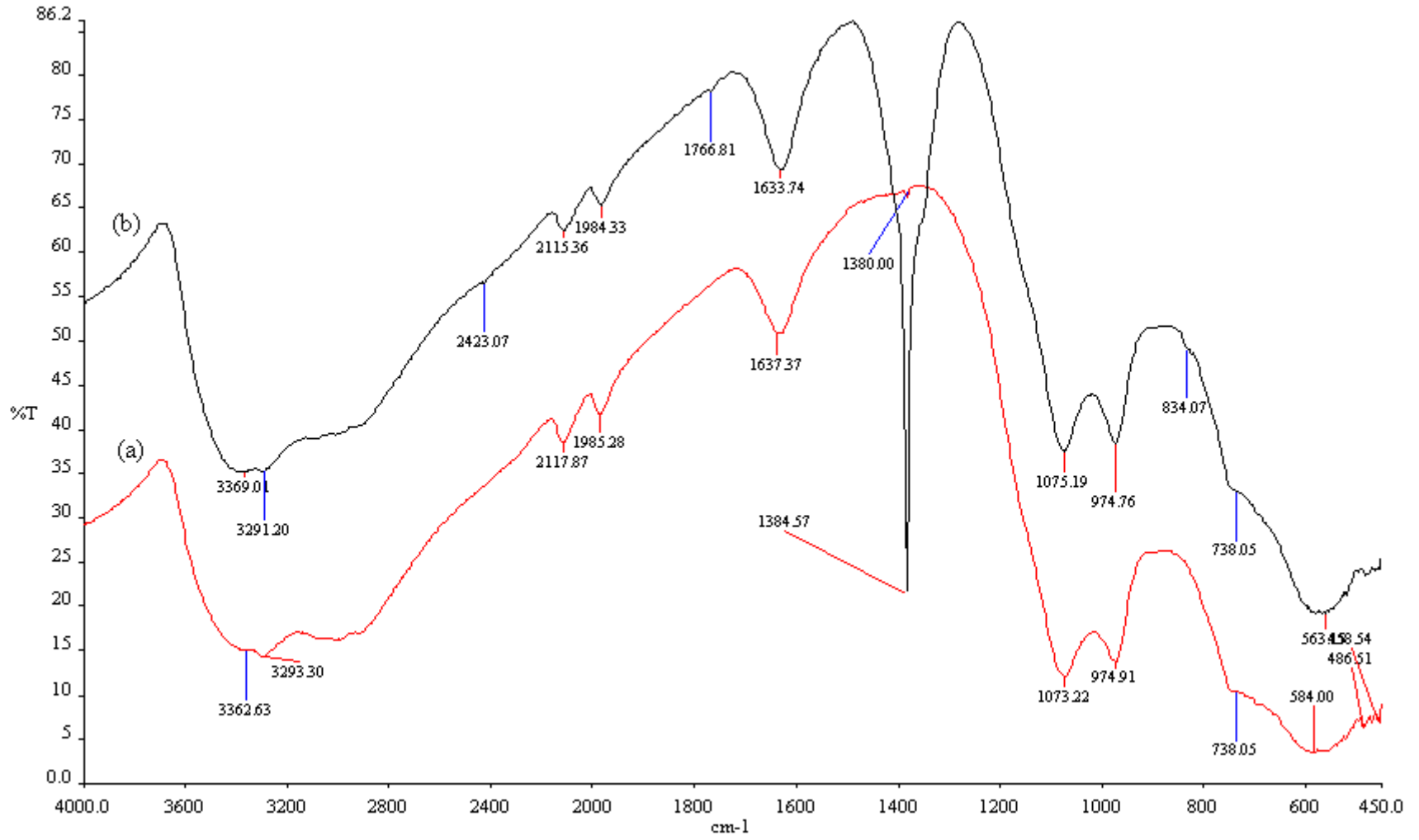
göstermektedir. 584 ve 486 cm^{-1} piki Fe-O bağının simetrik gerilme titreşimini göstermektedir. Spektrum (b) de spektrum (a) dan farklı olarak görülen görülen 834 cm^{-1} piki HAsO_4^- veya AsO_4^{3-} gruplarında bulunan As-O bağından ileri gelmektedir (Ghosh ve diğ., 2012).

Şekil 4.55'de (a) saf limonit ve (b) arsenik adsorplanmış limonitin FT-IR ölçümü görülmektedir. Spektrum (a) da 3000 ile 4000 cm^{-1} arasında görülen titreşimlerin hepsi OH titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1000 cm^{-1} civarında görülen pikler de yapısal OH titreşimleridir (Weerasooriya ve diğ., 2004). 743 pikinin 742 ye düşmesi arsenik adsorpsiyonunu göstermektedir. 1028, 1074, 1149, 1385, 1443 cm^{-1} pikleri yapısal OH titreşimlerinden kaynaklanmaktadır ki bunlar da, yüzeylerde oluşan Fe-OH, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{FeO}(\text{OH})$ yapılarını işaret etmektedir (Debasis ve diğ., 2009).

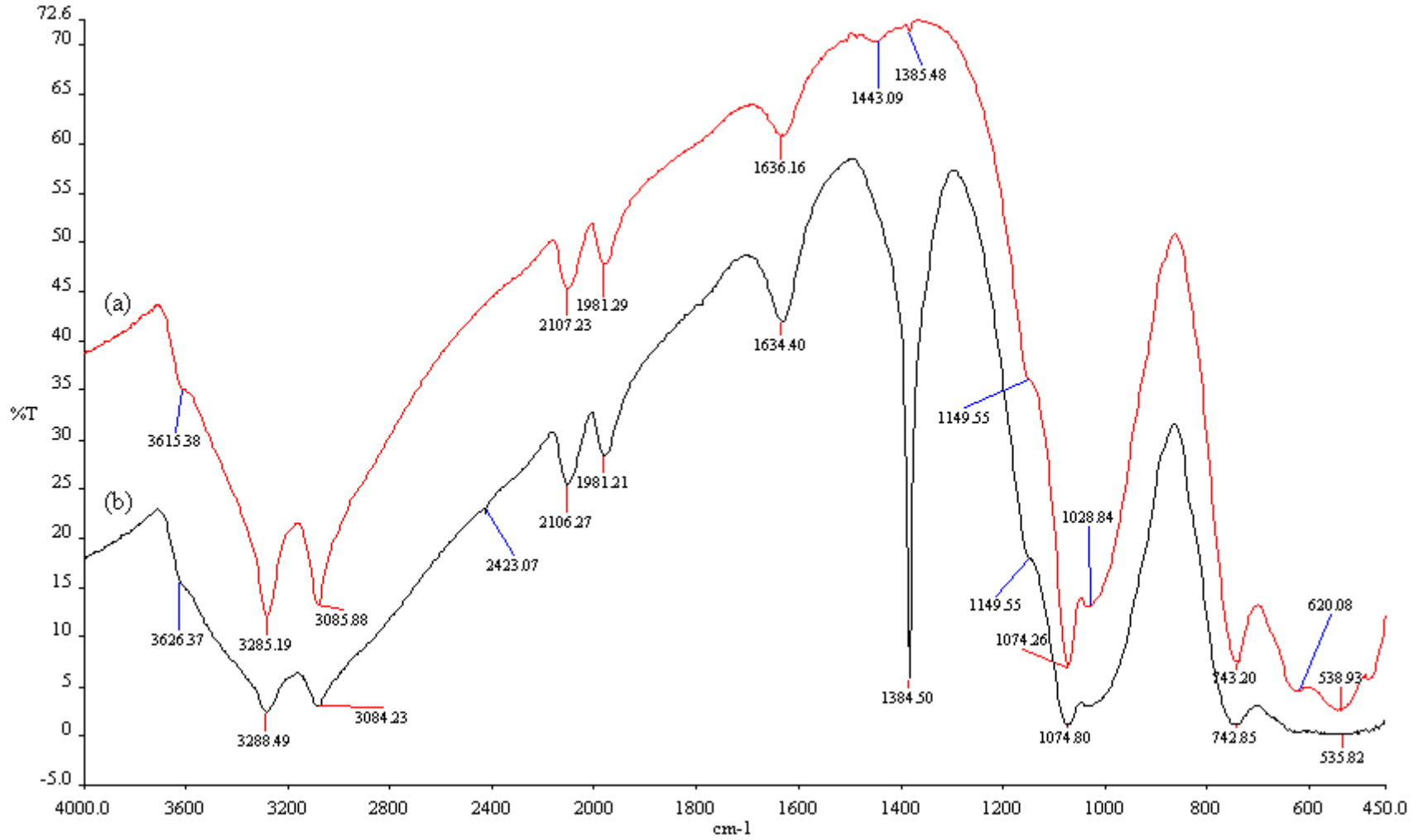
Şekil 4.56'da (a) saf pirit ve (b) arsenik adsorplanmış pirit FT-IR ölçümü görülmektedir. Spektrum (a) da görülen 1629 cm^{-1} simetrik ve asimetric O-H titreşimlerini göstermektedir. 829 cm^{-1} ile 530 cm^{-1} arasındaki pikler Fe-O titreşimlerini göstermektedir. Spektrum (b) de görülen 3367 cm^{-1} piki nemi, 1629 cm^{-1} piki ise yapısal hidroksil grubu göstermektedir. 1384 cm^{-1} arsenik çözeltilisinden kaynaklanan N-O titreşimini gösterirken spektrum (a) da görülen 603, 624, 629 ve 669 cm^{-1} piklerinin sırasıyla 606, 628, 634, 665 cm^{-1} piklerine kayması As-Fe-O bileşiklerinin oluştuğuna işaret etmektedir. Spektrum (b) de görülen 477 cm^{-1} ve 512 cm^{-1} pikleri ise Fe-O titreşimleridir.



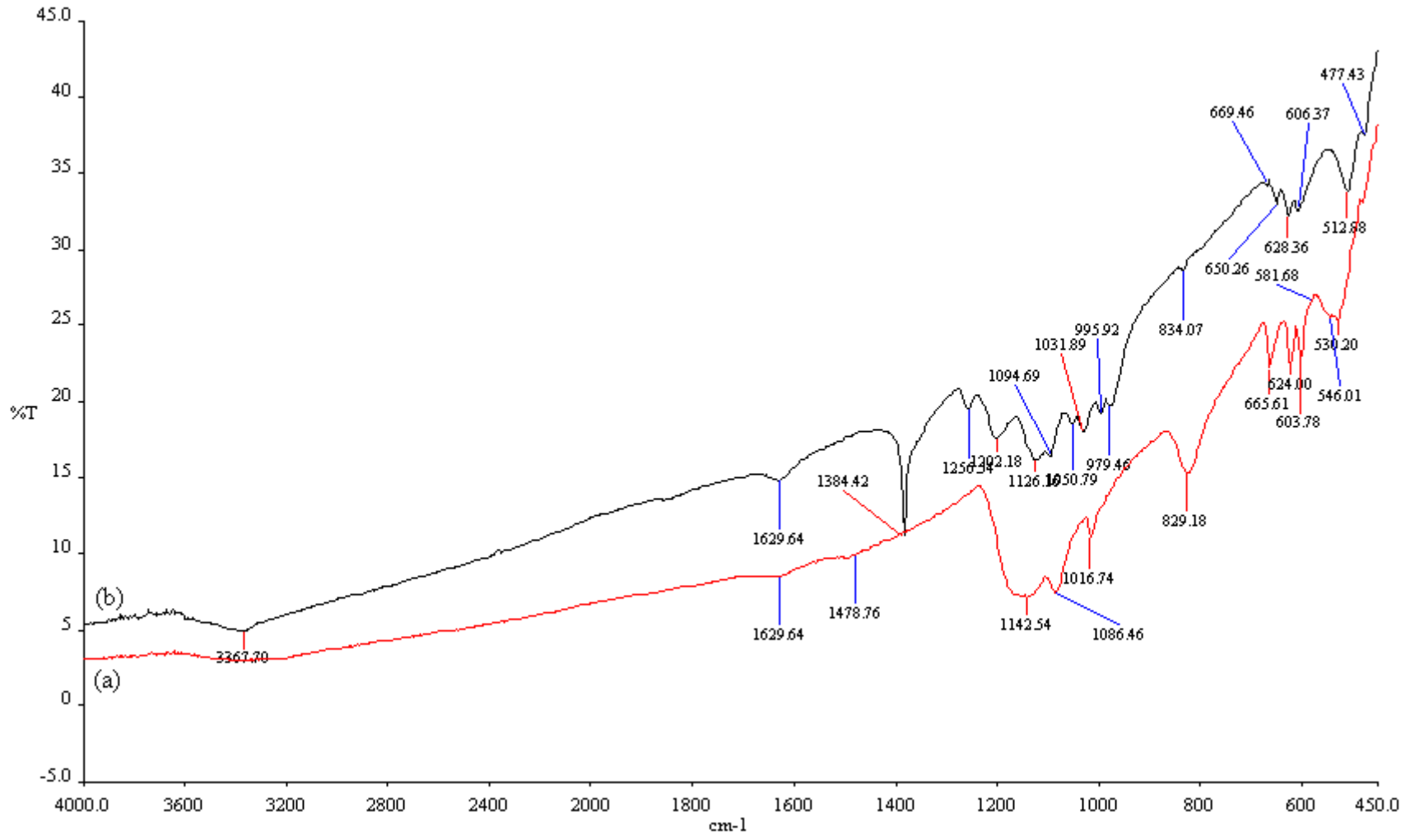
Şekil 4.53 : (a) saf götit, (b) arsenik adsorplanmış götitin FT-IR Ölçümü.



Şekil 4.54 : (a) saf hematit (b) arsenik adsorplanmış hematitin FT-IR Ölçümü.



Şekil 4.55 : (a) saf limonit (b) arsenik adsorplanmış limonitin FT-IR Ölçümü.



Şekil 4.56 : (a) saf pirit (b) arsenik adsorplanmış piritin FT-IR Ölçümü.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada adsorplayıcı özelliği bulunan çeşitli katıların arsenik gideriminde etkisi araştırılmıştır. Bu kapsamda katı olarak, sepiyolit, kalsiyum bentonit, zeolit, uçucu kül, Şişecam tesisi kuvars flotasyonu atığı, kükürt, manyetit, hematit, götit, limonit ve pirit kullanılarak arsenik giderimindeki etkinlikleri incelenmiştir. Bunların arasında kısa sürede etkisi olduğu belirlenen götit, hematit, limonit ve piritin yüzey özellikleri incelenmiştir. Daha sonra sulardan katı üzerinde adsorbe olmuş arseniği veya katı-sıvı ayırımı yapmak amacıyla da flotasyon yöntemi uygulanmıştır.

pH'ya bağlı yapılan arsenik giderme deneylerinde 20 ppm arsenik içeren çözeltiye 5 gr/L katı katılmış, 30 dakika boyunca karıştırmaya tabi tutulmuştur. Deneyler neticesinde;

- Sepiyolit ile pH'ya bağlı gerçekleştirilen deneylerde başlangıç konsantrasyonu 20 ppm olan arsenik en fazla pH 7'de %7.5 verimle giderilmiştir. Çözeltide kalan arsenik konsantrasyonu ise 18.49 ppm'dir. Hem arsenik giderme veriminin çok düşük olması hem de çözeltide kalan arsenik konsantrasyonunun çok yüksek olması nedeniyle çalışmalara bu mineral ile devam edilmemiştir.
- Ca-Bentonit ile pH'ya bağlı gerçekleştirilen deneylerde başlangıç konsantrasyonu 20 ppm olan arsenik en fazla pH 5.2'de, %6,7 verimle giderilmiştir. Çözeltide kalan arsenik konsantrasyonu ise 18,65 ppm'dir. Hem arsenik giderme veriminin çok düşük olması hem de çözeltide kalan arsenik konsantrasyonunun çok yüksek olması nedeniyle çalışmalara bu mineral ile devam edilmemiştir.
- Aktif karbon ile pH'ya bağlı gerçekleştirilen deneylerde başlangıç konsantrasyonu 20 ppm olan arsenik en fazla pH 7'de %11,3 verimle giderilmiştir. Çözeltide kalan arsenik konsantrasyonu ise 18.74 ppm'dir. Elde edilen sonuçlar arsenik giderimini artırmak için temas süresini arttırmanın veya farklı işlemlerden geçirmenin gerektirdiğini göstermektedir. Hem arsenik giderme veriminin çok düşük olması hem de çözeltide kalan arsenik

konsantrasyonunun çok yüksek olması nedeniyle çalışmalara bu malzeme ile devam edilmemiştir.

- Zeolit ile pH'ya bağlı gerçekleştirilen deneylerde başlangıç konsantrasyonu 20 ppm olan arsenik en fazla pH 4'de %4.4 verimle giderilmiştir. Çözeltide kalan arsenik konsantrasyonu ise 19.12 ppm'dir. Literatürdeki sonuçlar arasındaki farklılık daha sonra araştırılmaya devam edilebilir ancak bu çalışmada zeolit ile deneylere devam edilmemiştir.
- Demirle muamele edilmiş kuvars ile yapılan deneylerde çözeltide kalan arsenik konsantrasyonu pH 3, 5, 7 ve 9'da sırasıyla, 11.20, 13.31, 14.45, 15.86 ppm olarak bulunmuştur. Sonuç olarak pH düştükçe arsenik daha fazla adsorplanmış, en fazla pH 3.0'de %44 arsenik giderme verimi elde edilmiştir. Daha yüksek arsenik giderme verimi elde etmek için, malzemenin tane boyutunu düşürmenin, temas süresini artırmanın veya adsorbant/arsenik oranını artırmanın işe yarayabileceği öngörülmüştür. Netice olarak kuvarsa demir ilavesinin arsenik giderimini arttırdığı görülmüş, ancak yine de verimin %50 üzerine dahi çıkmamasından dolayı bu malzeme ile deneylere devam edilmemiştir. Elde edilen sonucun başka bir araştırmada incelenmesi uygun görülmüştür.
- Şişecam Yalıköy tesisinden elde edilen flotasyon atıkları ile pH'ya bağlı yapılan deneylerde çözeltide kalan arsenik miktarı en az pH 5'de 17,99 ppm bulunmuş, arsenik giderme verimi ise %10 olmuştur. Arsenik gideriminde fazla bir etkisi olmadığı görülen Şişecam Yalıköy flotasyon tesisi atıkları ile ilerleyen deneylerde çalışılmamıştır.
- Termik santral uçucu kül, ile pH'ya bağlı gerçekleştirilen deneylerde en iyi sonuç 18.48 ppm ile pH 5.0'de elde edilmiş, arsenik giderme verimi %7.6 olarak bulunmuştur. Hem arsenik giderme veriminin çok düşük olması hem de çözeltide kalan arsenik konsantrasyonunun çok yüksek olması nedeniyle çalışmalara uçucu kül ile devam edilmemiştir.
- Kükürt ile pH 5'de yapılan deneyde çözeltide kalan arsenik miktarı 15.89 ppm'dir. Elde edilen sonucun neticesinde kükürt ile arsenik gideriminin başka bir çalışmada incelenmesine karar verilmiştir.
- Manyetit ile pH'ya bağlı gerçekleştirilen deneyler neticesinde başlangıç konsantrasyonu 20 ppm olan arsenik en fazla pH 4'de %23.7 verimle giderildiği

görülmüştür. Çözeltide kalan arsenik konsantrasyonu ise 15.27 ppm'dir. Hem arsenik giderme veriminin düşük olması hem de çözeltide kalan arsenik konsantrasyonunun yüksek olması nedeniyle çalışmalara bu mineral ile devam edilmemiştir. Elde edilen sonucun başka bir araştırmada incelenmesine karar verilmiştir.

- Hematit ile pH'ya bağlı gerçekleştirilen deneylerde başlangıç konsantrasyonu 20 ppm olan arsenik en fazla pH 3.0'de %31.0 verimle giderilmiştir. Çözeltide kalan arsenik konsantrasyonu ise 13.80 ppm'dir. Arsenik giderme verimini artırmak için hematit ile diğer parametrelerin etkisi incelenmeye devam edilmiştir.
- Götüt ile pH'ya bağlı gerçekleştirilen deneylerde başlangıç konsantrasyonu 20 ppm olan arsenik en fazla pH 3.1'de, %24.1 verimle giderilmiştir. Çözeltide kalan arsenik konsantrasyonu ise 15.17 ppm'dir. Arsenik giderme verimini artırmak için götüt ile diğer parametrelerin etkisi incelenmeye devam edilmiştir.
- Limonit ile pH'ya bağlı yapılan deneylerde çözeltide kalan arsenik konsantrasyonu pH 3.1 de ise %20.5 olmuştur. Arsenik giderme verimini artırmak için limonit ile diğer parametrelerin etkisi incelemek üzere devam edilmiştir.
- Pirit ile pH'ya bağlı gerçekleştirilen deneylerde arsenik en fazla pH 5,1'de, %99.9 verimle giderilmiştir. Çözeltide kalan arsenik konsantrasyonu ise 0.01 ppm'den az bulunmuştur. Diğer parametrelerin etkisi incelemek üzere pirit ile deneylere devam edilmiştir.
- Hematit, götüt, limonit ve piritin arsenik gideriminde etkisi görüldüğünden dolayı devam eden deneylere bu katılarla devam edilmiştir. Hematit, götüt ve limonitin tane boyutları azaltılarak arsenik gideriminin artması sağlanmıştır. pH etkisinin denendiği boyut grubuna iri boyut ismi verilmiş, öğütülerek daha ince boyuta getirilen boyut grubuna ise ince boyut ismi verilmiştir.
- İnce boyutlu hematit ile yapılan deneylerde arsenik giderme verimi pH 3'de %84.1'dir. Aynı pH değerinde iri boyutta arsenik giderme verimi %31 bulunmuştur. Her iki boyut grubunda da pH düştükçe arsenik giderme verimi artmaktadır.

- Götüt ile yapılan deneylerde de tane boyutu düştükçe arsenik giderme verimi artmıştır aynı iri boyutta olduğu gibi pH düştükçe de arsenik giderme verimi artmıştır. İnce tane boyutunda arsenik giderme verimi pH 3.1'de %87.8'dir. Aynı pH değerinde iri boyutta arsenik giderme verimi %24.1'dir. Tane boyutu düştükçe arsenik gideriminin artması yüzeylerin daha aktif hale gelmesinden ve temas alanının artmasından kaynaklanmaktadır. Sonuçlardan da anlaşılacağı üzere tane boyutu arsenik giderimi üzerinde önemli bir etkidir ve kontrol edilmesi gerekir.
- İnce tane boyutunda limonit ile yapılan deneylerde en yüksek arsenik giderme verimi pH 4'de %60.7'dir. Limonitte iri boyuttan farklı olarak ince boyutta pH 4'de daha düşük sonuç elde edilmesinin nedeni bulunamamıştır. Aynı deney birçok defa tekrarlanmasına rağmen aynı sonuçlar elde edilmiştir. Literatürde limonitin arsenik gideriminde kullanılması ile ilgili yeterli çalışma bulunmamasından dolayı bu konuya açıklık getirilememiştir.
- Daha sonraki çalışmalara katı miktarının etkisi incelenerek devam edilmiştir. Bu kapsamda daha önce en yüksek arsenik giderimi sağlanan pH'larda, katı miktarları 1, 2, 5 ve 10 gr/L olarak değiştirilmiştir.
- Başlangıç arsenik konsantrasyonu 20 ppm, ince boyutta pH 3'de 30 dakika karıştırma süresinde 1, 2, 5 ve 10 gr/L miktarlarında hematit minerali kullanılarak yapılan deneylerde; çözeltide kalan arsenik konsantrasyonu sırasıyla 14.68, 11.44, 2.81, <0.01 ppm'dir. Arsenik giderme verimleri ise sırasıyla %26.6, %42.8, %86.0, %99.9 olmuştur. Sonuçlardan da görüldüğü üzere hematit minerali konsantrasyonu arttıkça arsenik giderme verimi artmıştır. 10 gr/L hematit minerali kullanıldığında çözeltide kalan arsenik konsantrasyonu <0.01 ppm bulunmuştur ki bu değer literatürde (WHO, 2001; TSE, 1995) belirtilen 0.01 ppm lik arsenik kısıtlaması değeridir.
- Başlangıç arsenik konsantrasyonu 20 ppm, ince boyutta pH 3'de 30 dakika karıştırma süresinde 1, 2, 5 ve 10 gr/L götüt minerali kullanılarak yapılan deneylerde çözeltide kalan arsenik konsantrasyonu sırasıyla 13.99, 10.50, 2.46, <0.01 ppm'dir. Arsenik giderme verimleri ise sırasıyla %30.1, %47.5, %87.7, %99.9 olmuştur. Sonuçlardan da görüldüğü üzere götüt minerali konsantrasyonu

arttıkça arsenik giderme verimi artmıştır. 10 gr/L götit minerali kullanıldığında çözeltide kalan arsenik konsantrasyonu 0.01 ppm'den düşük bulunmuştur.

- Başlangıç arsenik konsantrasyonu 20 ppm, ince boyutta pH 4'de 30 dakika karıştırma süresinde 1, 2, 5 ve 10 gr/L limonit minerali kullanılarak yapılan deneylerde çözeltide kalan arsenik konsantrasyonu sırasıyla 13.77, 13.11, 7.67, 0.38 ppm'dir. Arsenik giderme verimleri ise sırasıyla %26.6, %42.8, %86.0, %98.1 olmuştur. Sonuçlardan da görüldüğü üzere limonit minerali konsantrasyonu arttıkça arsenik giderme verimi artmıştır.
- Başlangıç arsenik konsantrasyonu 20 ppm, iri boyutta pH 5'de 30 dakika karıştırma süresinde 1, 2 ve 5 gr/L pirit minerali kullanılarak yapılan deneylerde çözeltide kalan arsenik konsantrasyonu sırasıyla 12.12, 5.33, <0.01 ppm dir. Arsenik giderme verimleri ise sırasıyla %39.4, %73.4, %99.9 olmuştur. Pirit mineralinin konsantrasyon etkisi incelenirken 5 gr/L miktarında dahi %99.9 arsenik giderme verimine ulaşıldığından dolayı 10 gr/L konsantrasyon miktarı denenmemiştir.
- 20 ppm arsenik içeren çözeltiyeye farklı miktarlarda mineral eklendikten sonra karıştırma süresinin etkisi incelenmiştir. Bu amaçla yapılan deneylerde optimum pH değerinde ve tane boyutunda 1, 2, 5, 10 gr/L miktarlarında, temas süresi 5, 15, 30, 60 ve 120 dakika olarak değiştirilerek sürenin ve katı miktarının etkisi beraber incelenmiştir.
- Yapılan deneyler neticesinde ince tane boyutunda, pH 3'de, 10 gr/L hematit minerali kullanıldığında 30 dakikadan sonra; aynı şartlarda götit minerali 15 dakikadan sonra, aynı miktar ve tane boyutunda pH 4'de limonit minerali kullanıldığında ise arsenik giderme verimi %99.9 olmuştur.
- İri tane boyutunda ve pH 5'de 1, 2 ve 5 gr/L pirit minerali kullanılarak yapılan karıştırma süresini belirleme deneylerinde çözeltide kalan arsenik konsantrasyonu 5 dakikada sırasıyla 15.06, 11.76, <0.01 ppm'dir. 120 dakikada ise sırasıyla 10.26, 1.95, 0.01, ppm'dir. 5 dakikada 5 gr/L pirit kullanıldığında arsenik giderme verimi %99.9 olmuştur. Pirit minerali miktarı ve temas süresi arttıkça arsenik giderme verimi artmıştır.
- Minerallerin doğal ve arsenik ilave edildikten sonra yüzey elektrik yükünü belirlemek amacıyla zeta potansiyel ölçümleri yapılmıştır. Yapılan ölçümler

neticesinde hematitin sıfır yük noktası pH=6.7 olarak bulunmuştur. Ortama 5 ppm arsenik ilave edildiğinde, sıfır yük noktası pH=3.5'a olmuştur. Daha sonra ortama 10 ve 20 ppm arsenik ilave edildiğinde bu değer çok fazla değişmemiş, arsenik adsorplanmış hematitin sıfır yük noktası 3.5 dolaylarında kalmıştır. Arsenik konsantrasyonunun değişimi sıfır yük noktasını değiştirmemiştir.

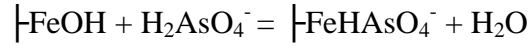
- Götitin sıfır yük noktası ise doğal halinde pH 6.2 olarak bulunmuştur. Ortama 5 ppm arsenik ilave edildiğinde, sıfır yük noktası pH 4.4'e kaymıştır. Daha sonra ortama 10 ve 20 ppm arsenik ilave edilmiş ve sıfır yük noktasının 4.3'de kaldığı gözlenmiştir. Ortama arsenik ilave edildiğinde götitin sıfır yük noktasının asidik pH'larda olması arseniğin götit üzerine adsorplandığını göstermektedir.
- Yapılan ölçümler neticesinde limonitin sıfır yük noktası pH 4.8 olarak bulunmuştur. Ortama 5 ppm arsenik ilave edildiğinde, sıfır yük noktası pH=4 bulunmuştur. Ortama 10 ve 20 ppm arsenik ilave edildiğinde ise limonitin sıfır yük noktası pH 3.9'a düşmüştür. Arsenik konsantrasyonu değişiminin limonitin sıfır yük noktasında çok büyük bir değişim yapmamıştır.
- Yapılan ölçümler neticesinde piritin sıfır yük noktası pH=6,7 olarak bulunmuştur. Ortama 10 ppm arsenik ilave edildiğinde, sıfır yük noktası pH 4,1 olmuştur.
- Adsorpsiyon çalışmaları ve zeta potansiyel ölçümlerinden sonra katı sıvı ayırımı yapmak, suyu arsenik ve kullanılan katılardan temizlemek için flotasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu kapsamda pirit için KEX, hematit, götit, limonit için SDS ve K-Oleat kollektörleri kullanılmıştır. Flotasyon pH'sı, kollektör cinsi ve miktarının flotasyona etkisi incelenmiştir. Flotasyon pH'sı adsorpsiyonun en iyi olduğu pH=3 ve pH=7 olarak seçilmiş, kollektör miktarları 10, 20, 50 ve 100 ppm olarak değiştirilmiştir.
- Deneysel çalışmalarla arseniğin götit üzerinde adsorplanma şartları pH=3, ince tane boyutu, miktarı 10 gr/L ve süresi 15 dakika olarak belirlenmişti. Adsorpsiyonun ardından yapılan flotasyon deneylerinde, öncelikle pH 3'de SDS konsantrasyonu 50 ppm'e kadar artırılmış ve arsenik veriminde değişme gözlemlenmemiştir, katı verimi artmış ancak su verimi düşmüştür. SDS konsantrasyonu ancak 100 ppm olduğunda arsenik, katı ve su verimlerinin hepsinde düşüş görülmüştür. Aynı şartlarda adsorpsiyon pH'sı 3, flotasyon pH'sı 7 olarak değiştirildiğinde arsenik ve katı verimi düşmüştür. Sonuçlardan da

görüldüğü üzere katı verimi arttıkça su verimi düşmektedir. Ayrıca katı verimi en fazla %72.5 bulunmuştur. Katı veriminin düşük olması katının uygun şekilde yüzdürülememesinden ve flotasyon hücresinin yapısal özelliklerinden kaynaklanmaktadır.

- Deneysel çalışmalarla arseniğin hematit üzerinde adsorplanma şartları pH=3, ince tane boyutu, miktarı 10 gr/L ve süresi 30 dakika olarak belirlenmişti. Adsorpsiyonun ardından yapılan flotasyon deneylerinde pH 3'de SDS konsantrasyonu 50 ppm'e kadar arttıkça katı verimi artmış ancak su verimi düşmüştür. Arsenik veriminde ise 20 ppm den sonra bir düşüş gözlenmektedir. Sonuçlardan da görüldüğü üzere katı verimi arttıkça su verimi düşmektedir. Ayrıca katı verimi en fazla 50 ppm SDS konsantrasyonunda %52,5 bulunmuştur. Su verimi ise en fazla 10 ppm SDS konsantrasyonunda %77,6 bulunmuştur.
- Deneysel çalışmalarla arseniğin limonit üzerinde adsorplanma şartları pH=4, ince tane boyutu, miktarı 10 gr/L ve süresi 120 dakika olarak belirlenmişti. Adsorpsiyonun ardından yapılan flotasyon deneylerinde pH 4'de SDS konsantrasyonu 10, 20 ve 50 ppm olarak değiştirilmiştir. SDS konsantrasyonu 50 ppm'e kadar arttıkça katı verimi artmış ancak su verimi düşmüştür. Arsenik veriminde ise 50 ppm'de az da olsa bir artış görülmüştür. Sonuçlardan da görüldüğü üzere katı verimi arttıkça su verimi düşmektedir. Ayrıca katı verimi en fazla 50 ppm SDS konsantrasyonunda %40,8 bulunmuştur. Su verimi ise 10 ppm SDS kullanıldığında %77,6 bulunmuştur.
- Deneysel çalışmalarla arseniğin götit üzerinde adsorplanma şartları pH=3, ince tane boyutu, miktarı 10 gr/L ve süresi 15 dakika olarak belirlenmişti. Adsorpsiyonun ardından yapılan flotasyon deneylerinde, öncelikle pH 3'de K-Oleat konsantrasyonu arttıkça arsenik veriminde çok büyük bir değişme gözlemlenmemiş. Katı verimi ise 50 ppm'e kadar artarken 100 ppm'de çok az düşmüştür. Buna rağmen K-Oleat konsantrasyonu arttıkça su verimi de artmıştır.
- Aynı şartlarda adsorpsiyon pH'sı 3, flotasyon pH'sı 7 olarak değiştirildiğinde K-Oleat miktarı 20, 50 ve 100 ppm olarak değiştirilerek reaktif miktarının etkisi incelenmiştir. Netice olarak arsenik ve katı verimi oldukça düştüğü görülmüştür. pH 3'de %99 olan arsenik verimi %79'a gerilemiştir.

- Deneysel çalışmalarla arseniğin hematit üzerinde adsorplanma şartları pH=3, ince tane boyutu, miktarı 10 gr/L ve süresi 30 dakika olarak belirlenmişti. Adsorpsiyonun ardından yapılan flotasyon deneylerinde pH 3'de K-Oleat konsantrasyonu 10, 20 ve 50 ppm olarak değiştirilmiştir. K-Oleat konsantrasyonu arttıkça arsenik veriminde çok büyük bir değişme gözlemlenmemiştir. Katı verimi ise 50 ppm'e kadar artarken su verimi düzensiz bir davranış göstermiş, 20 ppm'de en yüksek değerini (%71.2) almıştır.
- SDS kullanılarak ve K-Oleat kullanılarak yapılan hematit flotasyonu deneyleri karşılaştırıldığında K-Oleat kullanıldığında arsenik veriminde ve katı veriminde bir düşüş görülmüş ancak su verimi daha yüksek bulunmuştur. Tüm sonuçlar göz önüne alındığında arsenik adsorplanmış hematit flotasyonunda SDS'nin K-Oleat'tan daha etkin olduğu saptanmıştır.
- Deneysel çalışmalarla arseniğin limonit üzerinde adsorplanma şartları pH=4, ince tane boyutu, miktarı 10 gr/L ve süresi 120 dakika olarak belirlenmişti. Adsorpsiyonun ardından yapılan flotasyon deneylerinde pH 4'de K-Oleat konsantrasyonu 10, 20 ve 50 ppm olarak değiştirilmiştir. K-Oleat konsantrasyonu arttıkça arsenik veriminde çok büyük bir değişme gözlemlenmemiştir. Katı verimi ise en fazla 50 ppm K-Oleat kullanıldığında %29,3 değerini almış genel olarak büyük değişiklik görülmemiştir Ancak su verimi reaktif miktarı arttıkça artmış, 50 ppm K-Oleat kullanıldığında %76,0 değerini almıştır.
- Deneysel çalışmalarla arseniğin pirit üzerinde adsorplanma şartları pH=5, miktarı 5 gr/L ve süresi 5 dakika olarak belirlenmişti. Adsorpsiyonun ardından yapılan flotasyon deneylerinde pH 5'de KEX konsantrasyonu 10, 20 ve 50 ppm olarak değiştirilmiştir. KEX konsantrasyonu arttıkça arsenik veriminde bir değişim gözlemlenmemiştir. Katı verimi ise en fazla 50 ppm KEX kullanıldığında %41,7 değerini almış su verimi ise reaktif miktarı arttıkça düşmüştür.
- Elde edilen sonuçlardan KEX'in pirit flotasyonunda iyi sonuç vermemesi piritin zaman içerisinde yüzeyinin oksitlenerek demir oksit cevheri gibi davranmasından veya flotasyon hücresinin yapısından kaynaklanabilir.
- FTIR sonuçları ile demir minerallerine arsenik adsorpsiyonu olduğu kanıtlanmıştır.

- Literatürde arseniğin demir içeren ortamda oluşturduğu bileşik:



olarak ifade edilmiştir (Dixit ve Hering, 2003). Dolayısıyla demir içeren ortamlar genel olarak arsenikle bileşik oluşturmakta ve ortamdan çökerek ya da yüzdürülerek uzaklaştırılması mümkün olmaktadır. Bu tez çalışmasında kullanılan katılardan demir içerikli olanların sonuç vermesi bu teoriyi desteklemektedir. Ancak bu katının tane boyutu, yüzey alanı ve katı üzerinde oluşan demir hidroksit bileşikleri arsenik adsorpsiyonunu etkilemektedir.

- Kullanılan katıların hem ucuz hem de her yerde bulunabiliyor olması, katıların arsenik giderimini cazip kılmaktadır. Bu çalışma birçok tesiste yan ürün olarak elde edilen hematit, götit, limonit ve piritin kullanım alanını genişletmektedir.
- Tez kapsamında arsenik giderimi için uygulanan bu yöntemle daha çok atık su deşarjında arsenik problemi yaşayan tesislerde yan ürün olarak elde edilen minerallerin kullanılması amaçlanmıştır.
- Katı sıvı ayırımı için filtrasyondan önce flotasyon yönteminin uygulanması filtrasyon maliyetini azaltacaktır.
- Flotasyon yöntemine alternatif olarak çöktürme yöntemi de uygulanabilir ancak çöktürme yönteminin hem uzun sürmesi hem de geniş alanlara ihtiyaç duyulması flotasyon yöntemini avantajlı hale getirmektedir.
- Yapılan flotasyon çalışmalarındaki katı uzaklaştırma veriminin düşük olmasının nedeninin kullanılan flotasyon hücresinin yapısal özelliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Literatürde özellikle arsenikle yapılan çalışmalarda bahsedilen çözülmüş hava flotasyonu (dissolved air flotation) çok ince boyutlu katıların yüzdürülmesinde ve suların temizlenmesinde sıkça kullanılmıştır. Flotasyon deneyleri bu sistemle denenebilir.
- Katıların sulardan uzaklaştırılmasında özellikle çok ince boyutlu taneler için bahsedilen yağla aglomerasyon yöntemi flotasyon yapılmadan önce uygulanabilecek bir yöntem olabilir.
- Kullanılan katılara ek olarak kırmızı çamur, cüruf, kalsiyum hidroksit, gibsit, boksit, laterit, pirolisit kullanılıp arsenik giderimine etkisi araştırılması tavsiye

edilmektedir. Sentetik olarak hazırlanan atık su çözeltilisine farklı iyonlar eklenip, yabancı iyonların arsenik adsorpsiyonuna etkisi araştırılabilir.

- Tez kapsamında yapılan deneylerin tümünde çift distile edilmiş 20 ppm arsenik içeren sentetik olarak hazırlanmış atık su kullanılmıştır. Yapılan deneyler gerçek bir atık su üzerinde denenmeli ve kullanılan katıların etkinliği bu atık suların üzerinde araştırılması tavsiye edilmektedir.

KAYNAKLAR

- Abernathy, C.** (2001). United Nations synthesis report on arsenic in drinking water, chapter 3: exposure and health effects. *World Health Organization*, Genova.
- Abdel-Fattah, M., Ansari, T., Ahsan, Z.** (2000). Voice C.Thomas. Prepr. Ext. Abstr. ACS Natl. Meet., *Am Chem Soc, Div Environ Chem*, **40**, (1), 422.
- Akbulut, A.** (1995). Yazıcık (Niksar-Tokat/Türkiye) bentonitleri: İlk veriler, *Türkiye Jeoloji Bülteni*, **38**, (1), 53-61.
- Altan, A., Altan, Ö., Alçiçek, A., Nalbant, M., Akbaş, Y.** (1998). Tavukçulukta Doğal Zeolit Kullanımı I., *Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, **35**, (1-2-3), 9-16.
- Altundoğan, H. S., Altundoğan, S., Tümen, F., Bildik, M.** (2000). Arsenic Removal from Aqueous Solutions by Adsorption on Red Mud, *Waste Management*, **20**, 761-767.
- Altundoğan, H. S., Altundoğan, S., Tümen, F., Bildik, M.** (2002). Arsenic Removal from Aqueous Solutions by Activated Red Mud, *Waste Management*, **22**, 357-363.
- Alpaslan, M. N., Dölgen, D., Boyacıoğlu, H., Sarptaş, H.** (2010). İçme suyundan kimyasal yöntemlerle arsenik giderimi, *itü dergisi/e Su Kirlenmesi Kontrolü*, **20**, (1), 15-25.
- Ames, L.L.** (1960). The Cation Sieve Properties of Clinoptilolite, *American Mineralogist*, **45**, 689-700.
- Aredes, S.** (2005). *Arsenic Removal by Iron Oxides*, (doktora tezi), The University of British Columbia, Kanada.
- Arienzo, M. Adamo P., Chiarenzelli, Bianco, J. M.R. Martino, A.D.** (2002). Retention of arsenic on hydrous ferric oxides generated by electrochemical peroxidation, *Chemosphere*, **48**, 1009-1018.
- Aslan, A.** (1998). *Termik santral uçucu küllerinin çimentoda kullanımı*, (doktora tezi), KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Asta, M.P., Cama, J., Martínez, M., Giménez, J.** (2009). Arsenic removal by goethite and jarosite in acidic conditions and its environmental implications. *Journal of Hazardous Materials*, **171**, 965-972.
- Atabey, E.** (2009). Arsenik. *Yerbilimleri ve Kültür Serisi*, **4**, 90.
- Atak, S.** (1990). Flotasyon İlkeleri ve Uygulaması, İTÜ Yayınları, 30-45.
- Avrupa Birliği.** (1998). Council Directive 98/83/EC. Official Journal of the European Communities.

- Aydoğan, M.** (2011). *Arsenikli Suların İyileştirmesinde Adsorplayıcı Kolloid Flotasyon Yönteminin İncelenmesi*, (lisans tezi), İTÜ.
- Azcue, J.M., ve Nriagu, J.O.** (1995). Impact of abandoned mine tailings on the arsenic concentrations in Moira Lake, Ontario. *J. Geochem. Explor.* **52**, 81-89.
- Bailey, R.P., Bennet, T., Benjamin M.M.** (1992). Sorption onto and recovery Cr (VI) using iron oxide coated sand. *Water Sci. Technol.*, **26**, 1239-1244.
- Başkan, M.B., Pala, A.** (2009). İçme sularında arsenik kirliliği : Ülkemiz açısından bir değerlendirme, *Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **15**, 69-79.
- Bissen, M., Frimmel, F.H.** (2003a). Arsenic—A review Part I: occurrence, toxicity, speciation, mobility. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* **31**, (1), 9-18.
- Bissen, M., Frimmel, F.H.** (2003b). Arsenic—A review Part II: Oxidation of Arsenic and Its Removal in Water Treatment. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* **31**, (2), 91-107.
- Bonnin, D.** (1997). Proceedings of the Annual Conference on American Water Works Association, 421.
- Bulut, G.** (1999). *Piritlerin Flotasyon davranışı ve yüzey özellikleri*, (doktora tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Türkiye.
- Burguera, M., and Burguera J.L.** (1997). Analytical Methodology for Speciation of Arsenic in Environmental and Biological Samples, *Talanta*, **44**, 1581-1604.
- Caceres, L., Gruttnur, E., Contreras R.** (1992). Water recycling in arid regions. *Chilean case. Ambio*; **21**, 138-144.
- Cases, J. M., Kongolo, M., de Donato, P., Michot, L. J., Erre, R.** (1993). Interaction between finely ground pyrite and potassium amylxanthate in flotation: 1. Influence of alkaline grinding, *Int J of Mineral Processing*, **38**, 267-299.
- Chen, W., Parette, R., Zou, J., Cannon, S.F., Dempsey, A.B.** (2007). Arsenic removal by iron-modified activated carbon, *Water Research*, **41**, 1851-1859
- Cheng, R.C., Liang, S., Wang, H.C., Beuhler, M.D.** (1994). Enhanced coagulation for arsenic removal, *Journal AWWA*, **86**, 79-90.
- Chou, H.S.J., Rosa, C.T.D.** (2003). Case studies arsenic. *J. Hyg. Env. Health.* **206**, 381-386.
- Clarke, A.N., ve Wilson D.J.** (1983). *Foam Flotation- Theory and Applications*. Marcel Dekker, New York, N.Y., 418
- Clifford, D.** (1991). Arsenic (III) and Arsenic (V) Removal from Drinking Water in San Ysidro, New Mexico, *EPA/600/82-91/011*.
- Clifford, D.** (1999). *Ion exchange and inorganic adsorption*, In: Letterman R.D, [Ed] *Water Quality and Treatment*, American Water Works Association, McGraw-Hill, New York.

- Cornell, R.M., Schwertmann, U.** (2003). *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. Wiley- VCH; Weinheim.
- Çakmakçı, M., Başpınar, A.B., Balaban, Ü., Uyak, V., Koyuncu, İ., Kınacı, C.** (2008). İçme Sularında Arsenik ve Giderme Yöntemleri. *Kent Yönetimi, İnsan ve Çevre Sorunları '08 Sempozyumu*.
- Çakıroğlu, M. E.** (2009). *Demiroksitler İle İçme Suyundan Arsenik Giderimi*, (yükseklisans tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Türkiye.
- Çamtepe, Y.** (2006). Kolonkaya kuyusunda arsenik. Akşam Gazetesi. Uşak.
- Çolak, M., Gemici, Ü., Tarcan, G.** (2003). The Effects of Colemanite Deposits on the Arsenic Concentrations of Soil and Ground Water in Igdeköy-Emet, Kütahya, Turkey. *Water, Air, & Soil Pollution*, **149**, 127-143.
- Çöl, M., Çöl, C.** (2004). Arsenic concentrations in the surface, well, and drinking waters of the Hisarcık, Turkey Area. *Human and Ecological Risk Assessment*. **10**, 461-465.
- Das D., Chatterjee A., Mandal, B.K., Samanta, G., Chakraborti D., Chanda B.** (1995). Arsenic in ground-water in 6 districts of West Bengal, India- the biggest arsenic calamity in the world. *Analyst*, **120**, 917-924.
- Debasis D., Mandal, S.M. Bhattacharya J., Roy, S.R.S.K.** (2009). Iron oxide nanoparticle-assisted arsenic removal from aqueous system. *Journal of Environmental Science and Health Part*, **44**, 155–162
- Deliyanni, E.A., Bakoyannakis, D.N., Zouboulis, A.I., Matis, K.A.** (2003). Sorption of As(V) ions by akaganeite-type nanocrystal. *Chemosphere* **50**, 155–163.
- Dixit, S., Hering J.G.** (2003). Comparison of Arsenic(V) and Arsenic(III) Sorption onto Iron Oxide Minerals: Implications for Arsenic Mobility. *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 4182-4189.
- Doğan, M., Doğan, A.U., Çelebi, C., Barış, Y.I.** (2005). Geogenic Arsenic and the Dose response of Skin Lesions in the Emet Region of Kütahya, Turkey. *Indoor and Built Environment*, **14**, 533-536.
- Drever, J.I.** (1997). *The Geochemistry of Natural Waters: Surface and Groundwater environments*. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ,
- Driehaus, W., Jekel, M., Hildebrandt, U.,** (1998). Granuler Ferric Hydroxide- a new adsorbent for the removal of arsenic from natural water, *J. Water SRT Aqua*, **47**, 30-35.
- Duker, A.A., Carranza, E.J.M., Hale, M.** (2005). Arsenic geochemistry and health. *Env. Int.* **31**, 631-641
- Dunn, P.J., Pecor, D.R. and Newberry, N.,** (1980). Johnbaumite, a new member of the apatite group from Franklin, New Jersey. *American Mineralogist*, **65**, 1143–45
- Eby, G.N.** (2004). *Principles of Environmental Geochemistry*. Thomson Brooks/Cole, Pacific Grove, CA.

- Edward, M.A., Benjamin, M.M.** (1989). Adsorptive filtration using coated sand: a new approach for treatment of metal bearing wastes. *J. Water Pollut. Control Fed.*, **61**, 1523-1533.
- Edwards, M.** (1994). Chemistry of Arsenic Removal During Coagulation and Fe-Mn Oxidation. *Journal of American Water Works Association*, **86**, 64-78.
- EPA.** (2000). Technologies and Costs for Removal of Arsenic Drinking Water, *EPA 815-R-00-028*, Washington, D.C.
- EPA.** (2003). Design Manual: Removal of arsenic from drinking water by ion exchange.
- Erdol, S., Ceylan, S.** (1997). Bursa yöresinde içme ve kullanma sularında arsenikle kirlenmenin araştırılması. *Uludağ Üniversitesi Veterinerlik Fakültesi Dergisi*. **16**, 119–127.
- Erdoğan, Y.A.** (2005). *Atıksulardan Çeşitli Adsorbanlarla Arsenik Giderimi*. (yükseklisans tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Türkiye.
- Farquhar, M. L., Charnock, J. M., Livens, F. R., and Vaughan, D. J.** (2002). "Mechanisms of arsenic uptake from aqueous solution by interaction with goethite, lepidocrocite, mackinawite, and pyrite: An X-ray absorption spectroscopy study." *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 1757-1762.
- Faure, G.** (1998). *Principles and Applications of Geochemistry*. 2nd edn, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 600.
- Fendorf, S., Eick, M. J., Grossl P., Sparks, D. L.** (1997). Arsenate and Chromate Retention Mechanisms on Goethite. 1. Surface Structure. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 315-320.
- Ferguson, J.F, Gavis, J.** (1972). A review of the arsenic cycle in natural waters. *Water Research*, **6**, 1259-1274.
- Ferraiola, G., Zilli, M. and Convertti, A.** (1990). Fly Ash and Utilization. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **47**, 281-305.
- Ficklin, W.H.** (1983). Separation of Arsenic (III) and Arsenic (V) In Ground Waters by Ion Exchange. *Talanta*, **30**, 371-373.
- Fierro, V., Muniz, G., Gonzalez-Sánchez, G., Ballinas, M.L., Celzard, A.** (2009). Arsenic removal by iron-doped activated carbons prepared by ferric chloride forced hydrolysis. *Journal of Hazardous Materials*, **168**, 430–437
- Fornasiero, D., Eijt, V., Ralston, J.** (1992). An electrokinetic study of pyrite oxidation. *Colloids Surface*, **62**, 62-73.
- Francesconi, K.A., Kuehnelt, D.** (2002). *Arsenic compounds in the environment*. In *Environmental chemistry of arsenic*, (Ed: Frankanberger, W. T., Jr.), Marcel Dekker, Inc. New York
- Fuhrman-Genç, H.** (2004). *Arsenic removal from water using seawater-neutralized red mud (Bauxsol)*. (doktora tezi), Technical University Denmark, Denmark.

- Fuller, C. C., Davis, J. A., Waychunas, G. A.** (1993). Surface-Chemistry of Ferrihydrite. 2. Kinetics of Arsenate Adsorption and Coprecipitation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 2271-2282.
- Funing L., Daren C.** (1982). Rapid spectrophotometric determination of arsenic and phosphorus after development of molybdenum blue complex at room temperature. *Analytical Abstracts*, **42**, 130.
- Gemici, Ü., Tarcan, G., Helvacı, C., Somay, A. M.** (2008). High arsenic and boron concentrations in roundwaters related to mining activity in the Bigadiç Borate Deposits (Western Turkey). *App. Geochemistry*, **23**, 2462-2476.
- Gelova, G. A.** (1977). Hydrogeochemistry of ore elements. Nedra, Moscow
- Ghosh, M.K. Poinern, G. E. J. Issa T. B., Singh, P.** (2012). Arsenic adsorption on goethite nanoparticles produced through hydrazine sulfate assisted synthesis method. *Korean J. Chem. Eng.*, **29**, 95-102.
- Ghurye, G. L., Clifford D. A., Tripp A. R.** (1999). Combined Arsenic and Nitrate Removal by Ion Exchange. *Journal of American Water Works Association*, **91**, 85-96.
- Ghimire, K. N., Inoue, K., Yamaguchi, H., Makino, K., Miyajima T.** (2003). Adsorptive Separation of Arsenate and arsenite Anions from Aqueous Medium by Orange Waste, *Water Research*, **37**, 4945-4953.
- Giménez, J., Martínez, M., Pablo, J., Rovira, M., Duro, L.** (2007). Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite. *Journal of Hazardous Materials*, **141**, 575-580.
- Goldberg, S.** (2002). Competitive Adsorption of Arsenate and Arsenite on Oxides and Clay Minerals. *Soil Science Society of America Journal*, **66**, 413-421.
- Grande J.A., Jiménez A., De La Torre ML., Beltran R., Cerón J.C.** (2006). Arsenic and Cadmium Presence in AMD- Affected River Waters, **23**. *International Applied Geochemistry Symposium*, Oviedo, İtalya.
- Grossl, P. R., Eick, M., Sparks, D. L., Goldberg, S., Ainsworth, C. C.** (1997). Arsenate and Chromate Retention Mechanisms on Goethite. 2. Kinetic Evaluation Using a Pressure-Jump Relaxation Technique. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 321-326.
- Gupta, S. K., Chen, K. Y.** (1978). Arsenic removal by adsorption. *Journal of Water Pollution Control Federation*, **50**, 493-506
- Güngör, N.** (1981). *Bentonitik kil minerallerinin yapı ve özellikleri üzerine değişebilen katyonların etkilerinin fiziksel yöntemlerle incelenmesi*, (doktora tezi), İ.T.Ü.
- Hering, J. G., Chen, P. Y., Wilkie J. A., Elimelech M., Liang, S.** (1996). Arsenic Removal by Ferric Chloride. *Journal of American Water Works Association*, **88**, 155-167.
- Hiemstra, T., Van Riemsdijk, W. H.** (1996). A Surface Structural Approach to Ion Adsorption: The Charge Distribution (CD) Model. *J. Colloid Interface Sci.*, **179**, 488-508.

- Hiemstra, T., Van Riemsdijk, W. H.** (1999). Surface Structural Ion Adsorption Modeling of Competitive Binding of Oxyanions by Metal (hydr)Oxides. *J. Colloid Interface Sci.*, **210**, 182-193.
- Hounslow, A. W.** (1980). Groundwater geochemistry: arsenic in land fills. *Groundwater*, **18**, 331-333.
- İbiş, R. Y.** (2010). *Termik Santral Uçucu Külünün Atık Sulardan Arsenik Uzaklaştırmada Etkinliğinin Araştırılması*, (yükseklisans tezi), Çukurova Üniversitesi, Türkiye.
- Jiang J.Q.** (2001). Removing Arsenic from Ground Water for Developing World- A Review. *Water Science and Technology*, **44**, 89-98.
- Johnston, R.** (2008). *Chemical interactions between iron and arsenic in water*, (doktora tezi), University of North Carolina, Chapel Hill.
- Jekel, M., Amy G. L.** (2006). Arsenic removal During Drinking Water, In Newcombe, G., Dixon, D., editors. *Interface Science in Drinking Water Treatment*, **10**, 193-207.
- Jingtai, H., Fyfe, W. S.** (2000). Arsenic removal from water by iron-sulphide minerals, Chinese Science Bulletin 45 No. 15, sf. 1430-1433.
- Jimenez-Cedillo, M.J., Olguin, M.T., Fall, C.H.** (2009). Adsorption kinetic of arsenates as water pollutant on iron, manganese and iron-manganese-modified clinoptilolite-rich tuffs. *Journal of Hazardous Materials*, **163**, 939-945
- Jovanović, B.M., Vukašinović-Pešić, V.L., Veljović, D.N., Rajaković, L.V.** (2011). Arsenic removal from water using low-cost adsorbents – a comparative study. *J. Serb. Chem. Soc.*, **76**, 1-17.
- Kara, M., Sabah, E., Yüzer, H., Çelik, M.S.** (1998). Sepiolite as an Adsorbent for Elimination of Mine Wastes, *Proceedings of the 5th International Symposium on Environmental Issues and Waste Management in Energy and Mineral Production*, Ankara, 717-721.
- Kartinen, E. O., Martin, C. J.** (1995). An overview of arsenic removal processes. *Desalination*, **103**, 79-88.
- Klein, B., Hallbom, D.J.** (2002). Modifying the rheology of nickel laterite suspensions. *Minerals Engineering*, **15**, 745-749.
- Köksaldı, V.** (1999). *Gördes ve Yenikent Zeolitlerinin Temel Tarımsal Özellikleri ve Bitki Yetiştirme Ortamı Olarak Kullanım Olanakları*, (yüksek lisans tezi), Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Krauskopf, K.B., Bird, D.K.** (1995). *Introduction to Geochemistry*. 3rd edn. McGraw Hill, Boston.
- Kuo, T. L.** (1968). Arsenic content of artesian well water in endemic area of chronic arsenic poisoning. *Rep. Inst. Pathol. National Taiwan Univ.* **20**, 7-13.
- Kundu, S., Kavalakatt, S.S., Pal, A., Ghosh, S.K., Mandal, M., Pal, T.** (2004). Removal of arsenic using hardened paste of Portland cement: batch adsorption and column study. *Water Res.*, **38**, 3780-3790.

- Lagaly, G.** (1986). Colloids in Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, A7.VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- Lakshmipathiraj, P., Narasimhan, B.R.V., Prabhakar, S., Bhaskar Raju, G.** (2006). Adsorption of arsenate on synthetic goethite from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, **136**, 281–287
- Lamm, S. H.** (2001). *Health effects of arsenic*. Consultants in Epidemiology & Occupational Health.
- Langmuir, D.** (1997). Aqueous Environmental Geochemistry, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, p. 600
- Leist, M., Casey, R. J., Caridi, D.** (2000). The Management of Arsenic Wastes: Problems and Prospects, *Journal of Hazardous Materials*, **76**, 125-138.
- Lumsdon, D.G., Evans, L.J.,** (1994). Surface Complexation Model Parameters for Goethite (alpha-FeOOH). *J. Colloid Interface Sci.*, **164**, 119-125
- Luo, L., Zhang, S. Z., Shan, X. Q., Jiang, W., Zhu, Y. G., Liu, T., Xie, Y. N., McLaren, R. G.** (2006). Arsenate sorption on two Chinese red soils evaluated with macroscopic measurements and extended X-ray absorption fine-structure spectroscopy. *Environ. Toxicol. Chem.*, **25** 3118-3124.
- Mamindy-Pjany, Y., Hurel, C., Marmier, N., Roméo M.** (2009). Arsenic adsorption onto hematite and goethite. *C. R. Chimie*, **12**, 876-881.
- Manceau, A.** (1995). The Mechanism of Anion Adsorption on Iron-Oxides - Evidence for the Bonding of Arsenate Tetrahedra on Free Fe(O,Oh) (6) Edges, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 3647-3653.
- Manning, B. A., Goldberg, S.** (1996). Modeling Competitive Adsorption of Arsenate with Phosphate and Molybdate on Oxide Minerals, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **60**, pp.121-131.
- Manning, B. A., Hunt, M. L., Amrhein, C., and Yarmoff, J. A.** (2002). Arsenic(III) and Arsenic(V) reactions with zerovalent iron corrosion products. *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 5455-5461.
- Manning, B. A., Fendorf, S. E., and Goldberg, S.** (1998). "Surface structures and stability of arsenic(III) on goethite: Spectroscopic evidence for inner-sphere complexes. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 2383-2388.
- Mandal, B. K., Suzuki K. T.** (2002). Arsenic Round the world: A review. *Talanta* **58**, 201-235
- Matis, K.A., Papadoyannis I. N., Zouboulis A. I.** (1987). Separation of Germanium and Arsenic from Solutions by Flotation. *International Journal of Mineral Processing*, **21**, 83-92.
- Matis, K.A., Zouboulis, A.I., Malamas, F.B., Ramos Afonso, M.D., Hudson, M.J.** (1997). Flotation Removal of As(V) onto Goethite. *Environmental Pollution*, **97**, 239-245.
- Mazumder D.N., Das Gupta, J., Chakraborty, A.K., Chatterjee, A., Das D., Chakraborty, D.** (1992). Environmental pollution and chronic arsenicosis in South Calcutta". *Bull WHO* 70(4) : 481-485.

- MC Kay, G.** (1996). *Use of Adsorbents for The Removal of Pollutants from Wastewaters*, CRC Press Inc., USA.
- Mehar, A. A., Rahman, M.M.** (2003). Arsenic contamination of Bangladesh paddy field soils: implacations or rica contribution to arsenic consumption. *Environ. Sci. Technol*, **37**, 229-234.
- Mete, Z., Özçalık, G.** (1998). Seramikte Kullanılan Doğal Demir Renklendiricileri. *Seramik Sırları Semineri*, Türk Seramik Derneği.
- Mortozavi, S.** (1995). *Removal of Arsenic from water using adsorption on alumina/membrane seperation*. (yükseklisans tezi), Univercity of Ottawa, Canada.
- Mozgova, N. N., Borodaev, Yu. S., Gablina, I. F.** (2005). Mineral assemblages as indicators of the maturity of oceanic hydrothermal sulfide mounds. *Lithology and Mineral Resources*, **40**, (4), 293–319.
- Nanor, J.** (1999). *Removal and Stabilization of Arsenic*, (yükseklisans tezi). University of Nevada, Reno.
- Newcombe, R. L.,** (2003). *Arsenic removal from Drinking Water*, (doktora tezi). University of Idoho, Idoho.
- Nenov, V., Zouboulis, A. I., Dimitrova, N., Dobrevsky, I.** (1994). As (III) Removal from Aqueous Solutions using Non-Stoichhiometric Coprecipitation with Iron (III) Sulphate and Filtration or Flotation, *Enviromental Pollution*, **83**, 283-289.
- Nicolli, H. B., Suriano, J. M., Peral Peral, M. A. G., Ferpozzi, L. H., Becani, O. A.** (1989). Groundwater contamination with arsenic and other trace-elements in an area of pampa, province of 20 Cordoba, Argentina. *Environ. Geol. Water Sci.* **14**, 3-16.
- Ning Robert, Y.** (2002). Arsenic removal by Reverse Osmosis, *Desalination*, **143**, 237-241.
- Nriagu, J.O.** (2002). In *W. T. Frankenberger, Jr., Ed., Environmental Chemistry of Arsenic*, MARcel Dekker, New york pp. 1-26.
- Ng, K., Ujang, Z., ve Le-Clech, P.** (2004). Arsenic removal Technologies for Drinking Water Treatment, *Reviews in Enviromental Science and Biotechnology*, **3**, 43-53.
- O'Day, P.A., Vlassopoulos, D., Root, R. and Rivera, N.** (2004). The influence of sulfur and iron on dissolved arsenicconcentrations in the shallow subsurface under changing redox conditions. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **101** (38), 13703–708.
- O'Reilly S.E., Strawn D.G., Sparks D.L.** (2001). Residence Time Effects on Arsenate Adsorption/Desorption Mechanisms on Goethite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **65**, 67–77.
- Oruç, N.** (2004). Emet-Kütahya içme sularında arsenik düzeyi, önemi ve bor yatakları ile ilişkisi, *II. Uluslararası Bor Sempozyumu*, Eskişehir.
- Onyango, M. S., Matsuda, H., Ogada, T.** (2003). Sorption kinetics of arsenic onto iron-conditioned zeolite, *J. Chem. Eng. Jpn*, **36**, (4), 477–485.

- Prabhu, P. V. S. S., Narayanaswamy, M. S., Narasa Raju, T. S. S.** (1981). Adsorption of Zinc from Aqueous Solutions by Fly Ash, *Indian Association of Water Pollution Control Technical Annual*, **8**, 46.
- Pal, B. N.** (2001). Granular Ferric Hydroxide for Elimination of Arsenic from Drinking Water. *In Technologies for Arsenic Removal From Drinking Water*, 59-68.
- Panday, K. K., Prasad, G., Singh V.N.** (1986). Mixed Adsorbents for Cu (II) Removal from Aqueous Solutions. *Environmental Technology Letters*, **7**, 547-554.
- Payne, K. B., Abdel-Fattah, T. M.** (2005). Adsorption of arsenate and arsenite by iron-treated activated carbon and zeolites: effects of pH, temperature, and ionic strength. *J. Environ. Sci. Health Part A*, **40**, (4), 723.
- Pena, M., Meng, X. G., Korfiatis, G. P., and Jing, C. Y.** (2006). Adsorption mechanism of arsenic on nanocrystalline titanium dioxide. *Environ. Sci. Technol.*, **40**, (4), 1257-1262
- Pierce, M. L., Moore, C. B.** (1982). Adsorption of Arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Water Research*, **16**, 1247-1253.
- Prasad, G.** (1994). *Removal of arsenic (V) from aqueous systems by adsorption onto some geologic materials, in Arsenic in the Environment: Part 1: cycling and Characterization* (ed. J. O. Nriagu) John Wiley & Sons. Inc., New York, 133-154.
- Pookrod, P., Haller K.J., Scamehorn J.F.** (2004). Removal of Arsenic anions from water using enhanced polyelectrolyte- enhanced ultrafiltration. *Separation Science and Technology*, **39**, 811-831.
- Rau, I., Gonzalo A., Voliente, M.** (2000). Arsenic (V) Removal from Aqueous Solutions by Iron (III) loaded Chelating Resin. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **246**, (3), 597-600.
- Reddy, P. G.** (2004). *Removal of Arsenic from Drinking Water by Iron Oxide Coated pumice stone.* (doktora tezi), The University of Texas at El Paso.
- Ruthven, D. M.** (1984). *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, Wiley, New York.
- Rosenblum, E., and Clifford D.** (1984). The equilibrium capacity of activated alumina, *EPA-600/S2-83-107*, Washington.
- Sabah, E., Sağlam, H., Kara, M., Çelik, M.S.** (1997). Uptake of Cationic Surfactants by Clay Adsorbent: Sepiolite. *5th Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology*, Buenos Aires, Argentina, 277-280.
- Sabah, E., Özdemir, O., Çelik, M.S.** (1998). Thermodynamic Treatment of Cationic Surfactant Adsorption onto Clay Adsorbent. *Proceedings of the 7. International Mineral Processing Symposium, Istanbul*, 893-898.
- Sabah, E., Çelik M.S.** (1999). Sepiyolit:Özellikleri ve Kullanım Alanları. *3. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, Izmir, Türkiye.
- Samsunlu, A.,** (2006). Atık suların arıtılması, Birsen yayınları, sf. 138-160.

- Sancha, A. M., Castro M. L.** (2001). *Arsenic in Latin America: occurrence, exposure, health effects and remediation*. In: Chapell WR, Abernathy CO, Calderon RL (Eds.). *Arsenic Exposure and Health Effects IV*. Elsevier, Amsterdam, 87-96.
- Schramm, L.L.** (2005). *Emulsions, foams, and suspensions: fundamentals and applications*. Wiley-VCH, Sf 113
- Shevade, S., Ford, R., Puls, R.** (2001). Arsenic separation from water using zeolites. *Am Chem Soc Div Environ Chem.*, **41**, (2), Part 1.
- Singh, D.B., Prasad, G., Rupainwar D.C.** (1996). Adsorption technique for treatment of As(V)-rich effluents. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.*, **111**, 49-56.
- Smith, L.B.** (2004). *Arsenic treatment by Ozonation and Cartridge Filtration*. (doktora tezi), University of Alaska Anchorage.
- Smedley, P. L.** (1996). Arsenic in rural groundwater in Ghana. *J. Afr. Earth Sci.*, **22**, 459-470.
- Smedley, P. L, Nicolli, H. B., Macdonald D. M., Barros A. J.** (2002). Inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, Argentina. *Appl. Geochemistry*, **17**, sf. 259-284.
- Smedley, P. L., Kinniburgh D. G.** (2002). A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, **17**, 517-568.
- Smith, A. H., Lingas, E.O., Rahman, M.** (2000). Contamination of drinking water by arsenic in Bangladesh, a public health emergency. *WHO*, **78**, 1093-1103.
- Sparks, D.** (1995). *Environmental Soil Chemistry*. Academic Press, INC, San Diego, California.
- Sposito, G.** (1984). *The Surface Chemistry of Soils*. Oxford University Press New York, Clarendon Press Oxford.
- Srisvastava, S. K., Tyagi R., Pal, N.** (1989). Studies on the removal of some toxic metal ions. 2. Removal of Lead and Cadmium by monmorillonit and kaolinite. *Environmental Technology Letters*, **10**, 275-282.
- Song, J. K.** (2008). *Arsenic Removal And Stabilization By Synthesized Pyrite*. (doktora tezi), Texas A&M University.
- Stalidis, G.A., Matis K. A., Lazaridis, N. K.** (1989). Selective Separation of Cu, Zn, and As from Solution by Flotation Techniques. *Separation Science and Technology*, **24**, (1&2) 97-109.
- Stoeckli, H. F., Kraehenbuehl F.** (1984). The External Surface of Microporous Carbons, derived from Adsorption and Immersion Studies. *Carbon*, **22**, 297
- Stoica, L., Irimia, A., Oproiu C. G., Ordeanu, V.** (2008). Kinetic Modelling of As (V) Separation by Dissolved Air Flotation. *Rev. Chim.*, **59**, (4), 379-383.

- Stollenwerk, K.G.** (2003). *Geochemical processes controlling transport of arsenic in groundwater: a review of adsorption in Arsenic in groundwater* (eds A.H., Welch and K.G. Stollenwerk) Kluwer Academic Publishers, Boston, MA, 67-100.
- Stumm, W., Morgan, J.J.** (1995). *Aquatic Chemistry*. John Wiley&Sons Inc. 3rd Ed. USA, 293.
- Sullivan C., Tyrer, M., Cheeseman, C.R., Graham, N.J.D.** (2010). Disposal of water treatment wastes containing arsenic-A review. *Science of the Total Environment*, **408**, 1770–1778.
- Sun, X. H., Doner, H. E.** (1996). An Investigation of Arsenate and Arsenite Bonding Structures on Goethite by FTIR. *Soil Sci.*, **161**, 865-872.
- Şimşek, C.** (2005). Balçova jeotermal sahasında bor ve arsenik kirliliği. *TESKON-2005 Kongresi, Jeotermal Enerji Seminer Kitabı*, 361-368.
- Toprak Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği.** (2003). Resmi Gazete, Ankara.
- TSE-266.** (2005). İnsani Tüketim Amaçlı Sular, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- Thirunavakkarasu, O.S.** (2002). Removal of Arsenic from Drinking Water. (doktora tezi), University of Regina, Regina, Saskatchewan.
- Thirunavakkarasu, O.S., Viraraghavan, T., Subramanian K.S.** (2003). Arsenic removal from drinking water using granuler ferric hydroxide, *Water SA*, **29**, 161-170.
- Thirunavakkarasu, O. S., Viraraghavan, T., Subramanian K. S., Chaalal, O., Islam M. R.** (2005). Arsenic Removal in Drinking Water- Impact and Removal Technologies. *Energy Sources*, **27**, 209-219.
- Utsunomiya, S., Peters, S.C., Blum, J.D., Ewing, R.C.** (2003). Nanoscale mineralogy of arsenic in a region of New Hampshire with elevated As-concentrations in the groundwater. *American Mineralogist*, **88**, 1844–1852.
- Vagliasindi, F. G. A., Henley, M. Schulz, N., Benjamin M. M.,** (1996). Adsorption of Arsenic by Ion Exchange Resins, Activated Alumina, and Iron Oxide Coated Sands. *Proc. Water Qual. Technol. Conf.* 1829-1853.
- Vaishya, C. R., Gupta, S. K.** (2006). Arsenic (V) Removal by Sulfate Modified Iron Oxide-Coated Sand (SMIOCS) in a Fixed Bed Column. *Water Qual. Res. J. Canada*, **41**, (2), 157-163.
- Vicente Rodriguez, M. A, Lopez Gonzalez, J.D., Banares Munoz, M.A.** (1994). Acid Activation of a Spanish Sepiolite, Physicochemical Characterization, free Silica Content and Surface Area of the Solids obtained. *Clay Minerals*, **29**, 361-367.
- Viet, P.H., Con, H.T., Ha, T.C., Ha, V.H, Berg, M., Giger, W., Schertenleib, R.** (2003). Investigation of arsenic removal Technologies for drinking water in Vietnam. *Arsenic exposure and Health Effects*, **5**, 459-469.
- Viraraghavan, T. and Rao, G. A. K.** (1991). Adsorption of Cadmium and Chromium from Wastewater by Fly Ash. *Journal of Environmental Scientist Health A*, **26**, (5), 721-753.

- Viraraghavan, T. And Dronomraju, M.** (1993). Use of Fly Ash in the Removal of Copper, Nickel and Zinc from Wastewater. *Water Poll. Res. J. Canada*, **28**, (62), 369-384.
- Wang, S., Mulligan, C. N.** (2004). Arsenic in Canada. *Proceedings of the 57th Canadian Geotechnical Conference*. Quebec, Canada.
- Wang, X-H ve Forssberg, K. S. E.** (1991). Mechanism of pyrite flotation with xanthates. *Int J of Mineral Processing*, **33**, 275-290.
- Wang, X-H.** (1995). Interfacial electrochemistry of pyrite oxidation and flotation. II. FTIR studies of xanthate adsorption on pyrite surfaces in neutral pH solutions. *J. of Colloid and Interface Science*, **171**, 413-428.
- Waychunas, G. A., Rea, B. A., Fuller, C. C., Davis, J.A.** (1993). Surface-chemistry of Ferrihydrite .1. EEAFS Studies of the Geometry of Coprecipitated and Adsorbed Arsenate. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 2251-2269.
- Weerasooriya R., Tobschall, H.J., Wijesekara H.K.D.K. Bandara, A.** (2004). Macroscopic and vibration spectroscopic evidence for specific bonding of arsenate on gibbsite. *Chemosphere*, **55**, 1259–1270.
- Wei, D. W.** (1995). *Particulate pyrite in aqueous solution: synthesis, ferrous bisulfide complexation, and semiconductor electrochemistry*. (doktora tezi). The Pennsylvania State University.
- Welch A. H., Lico M. S.** (1988). Factors controlling As and U in shallow groundwaters. *Nevada: Ground Water*; **26**, 333-347.
- Weng, C. H. and Huang, C. P.** (1994). Treatment of Metal Industrial Wastewater by Fly Ash and Cement Fixation, *J. Environmental Engineering, ASCE*, 120 (6): 1470-1487.
- Weng, C. H. and Huang, C. P.** (1990). Removal of Trace Heavy Metals by Adsorption onto Fly Ash, in C.R.O Melia (Ed.). *Proceedings of the 1990 Environmental Engineering Speciality Conference, ASCE*, New York, NY, USA., 923-924.
- White, D. E, Hem J. D, Waring G. A.** (1963). *Data of chemistry*. 6th ed. M. Fleisher (Ed). Chapter F.: chemical composition of sub-surface waters. US Geol. Sur. Prof. 440-F.
- White, W.M.** (2011). *Geochemistry*. John Hopkins University Press, 211-258.
- WHO.** (1993). *Guidelines for Drinking Water Quality*, Geneva.
- WHO.** (1996). *Guidelines for Drinking Water Quality*, 2- Health criteria and other supporting information, 2nd edition.
- WHO.** (1999). *Guidelinesfor drinking-water quality*, The Council of The European Union, 1998. Council Directive 98/83/EC.
- WHO.** (2001). *Arsenic Compounds, Environmental Health Criteria*. 224, 2nd ed. World Health Organisation, Geneva.
- Williams, P.N., Price, A.H., Raab, A., Hossain, S.A., Feldmann, J., Meharg, A.A.** (2005). Variation in arsenic speciation and concentration in paddy rice related to dietary exposure. *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 5531-5540.

- Wills, B.A.** (1997). *Mineral Processing Technology*, 486 (Butterworth Heinemann: London).
- Wilson, F. H. ve Hawkins D. B.** (1978). Arsenic in streams, stream sediments and ground water, Fairbanks area, Alaska. *Environ. Geol.*, **2**, 195-202.
- Xu, T.** (2007). *Advanced Oxidation Of Arsenic Species in Aqueous Solutions*. (doktora tezi), Florida International University.
- Xu, Y.H., Nakajima, T., Ohki, A.** (2002). Adsorption and removal of arsenic(V) from drinking water by aluminum-loaded shirasu-zeolite. *J. Hazard. Mater.*, **92**, 275–287.
- Xu, Y., Ohki, A., Maeda, S.** (1998). Adsorption of arsenic(V) by use of alumina-loaded shirasu-zeolite. *Chem Lett.*, **10**, 015.
- Xu, Y., Ohki, A., Maeda, S.** (2000). Removal of arsenate, phosphate and flouride ions by aluminium-loaded shirasu-zeolite. *Toxic Env Chem.*, **76**, (1–2), 111.
- Yadava, K. P., Tyagi, B. S., Panday, K. K. and Singh, V. N.** (1987). Fly Ash for the Treatment of Cadmium (II) Rich Effluents. *Enviromental Technology Letters*, **8**, 225-234.
- Yağmur, F., Hancı, İ. H.**, (2002) . Arsenik. *Sted*, **11**, (7), 250, 251.
- Yang, W., Kan A. T., Chen, W., Tomson M. B.** (2010). pH-dependent effect of zinc on arsenic adsorption to magnetite nanoparticles. *Water Res.*, **44**, 5693-5701.
- Yaramaz, Ö.** (1992). Çevre ve Su Kirliliği. *Ege Üniversitesi, Su Ürünleri Fakültesi*, **42**, 1-92. İzmir.
- Yavuz, C. T., Mayo, J. T., Yu, W. W., Prakash, A., Falkner, J. C., Yean, S.** (2006). Low-field magnetic separation of monodisperse Fe₃O₄ nanocrystals. *Science*, **314**, 964–967.
- Yean, S., Cong, L., Yavuz, C.T., Mayo, J.T., Yu, W.W., Kan, A.T., Colvin, V.I., Tomson, M.B.** (2005). Effect of magnetite particle size on adsorption and desorption of arsenite and arsenate. *J. Mater. Res.*, **20**, (12), 3255-3264.
- Yoshida, T., Yamauchi, H., Sun, G. F.** (2004). Chronic health effects in people exposed to arsenic via the drinking water: Dose-Response Relationships in Review. *Toxicol. and App. Pharmacology*, **198**, 243-252.
- Zhang, G., Liua, H., Liua, R., Qua, J.** (2009). Adsorption behavior and mechanism of arsenate at Fe–Mn binary oxide/water interface. *Journal of Hazardous Materials*, **168**, 820–825
- Zhang, J.** (2005). *Adsorption of dimethylarsinate (dma), monomethylarsonate (mma), and arsenate on goethite (α-FeOOH)*, (doktora tezi), National University of Singapore, Singapur.
- Zhang, Q. L., Lin, Y.C., Chen, X., Gao, N. Y.** (2007). A method for preparing ferric activated carbon composites adsorbents to remove arsenic from drinking water. *Journal of Hazardous Materials*, **148**, 671–678

- Zhao, Y., Zouboulis, A. I., Matis, K. A.** (1996). Removal of Molybdate and Arsenate from Aqueous Solutions by Flotation. *Separation Science and Technology*, **31**, (6), 769-785.
- Zhu, G.** (1996). *Arsenic Removal from Drinking Water Enhanced Coagulation*, (doktora tezi), The University of Texas At Arlington, Arlington.
- Zhu, H., Jia, Y., Wu, X., Wang, H.** (2009). Removal of arsenic from water by supported nano zero-valent iron on activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, **172**, 1591–1596.
- Zhenzong, L., Huiping, D., Jian Z.** (2007). Arsenic in drinking Water and Its Removal by nanofiltration and its application in China. *Desalination*, **204**, 374-379.
- Zouboulis, A.I., Kydros, K. A., Matis, K. A.** (1993). Arsenic (III) and Arsenic (V) Removal from Solutions by Pyrite Fines. *Separation Science and Technology*, **28**, (15&16), 2449-2463.
- Url-1** <<http://chemlabs.uoregon.edu/GeneralResources/models/models.html>>
alındığı tarih 19.04.2011.
- Url-2** <<http://arsenic.tamu.edu/about/course/mod2/notes/pg7.htm>>
alındığı tarih 19.04.2011.
- Url-3** <<http://www.mta.gov.tr>> alındığı tarih 25.04.2011.
- Url-4** <<http://www.sigmaaldrich.com>> alındığı tarih 15.05.2011.
- Url-5** <<http://www.nicnas.gov.au>> alındığı tarih 03.11.2011.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Ünzile YENİAL
Doğum Yeri ve Tarihi: Beyoğlu, 04.07.1986
E-Posta: yenial@itu.edu.tr
Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi- Maden Mühendisliği

Mesleki Deneyim ve Ödüller: PAGEV 2010 Öğrenci Projesi Dalında “PET ve PVC Artıklarının Kolon Flotasyonu İle Ayrılmasında Değişik Plastikleştirici Reaktiflerin Etkisinin İncelenmesi” Mansiyon Ödülü

Yayın ve Patent Listesi:

KANGAL, M. O., YENİAL, Ü., GÜNEY, A., YÜCE, A. E., BURAT, F., 2010: “PET ve PVC Artıklarının Kolon Flotasyonu ile Geri Kazanılması”, PAGEV Plastik Dergisi, Mayıs-Haziran, Sayı: 108, ISSN: 1302-6925, Sayfa: 112-118.

KANGAL, O., YENİAL, Ü., GÜNEY, A., YÜCE, A.E., BURAT, F., 2010: “The effects of Different Plasticizers on PET-PVC Flotation”, Proceedings of XIIth International Mineral Processing Symposium (IMPS), 6-10 October, Cappadocia Nevşehir, 1217-1225.

YENİAL, Ü., OZER, M., AKIN, S, KANGAL, O., 2011: “Dewatering of Fine Coals and Performance Study of Coal Preparation Plant” Proceedings of The XIV Balkan Mineral Processing Congress.