

Atf İçin: Tözüm Akgül S, Kaplan Bekaroğlu Ş.Ş, 2022. Düşük Maliyetli ve Çevre Dostu Adsorbentler ile Sulardan Arsenik Giderimi.İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(3): 1395-1404.

ToCite:Tözüm Akgül S, Kaplan Bekaroğlu Ş.Ş, 2022. Removal of Arsenic from Water with Low Cost and Environmentally-benign Adsorbents.Journal of theInstitute of ScienceandTechnology, 12(3): 1395-1404.

Düşük Maliyetli ve Çevre Dostu Adsorbentler ile Sulardan Arsenik Giderimi

Seda TÖZÜM AKGÜL^{1*}, Şehnaz Şule KAPLAN BEKAROĞLU²

ÖZET: Doğal ve antropojenik kaynaklar yoluyla alıcı ortamlarda yaygın halde bulunan arsenik, toksik ve kanserojen özelliklerinden dolayı halk sağlığı açısından son yıllarda yer altı ve yer üstü sularında karşılaşılan en önemli sorunlardan biridir. Bu çalışmada, doğal ve atık materyallerden elde edilen düşük maliyetli ve çevre dostu adsorbentler kullanılarak arseniğin adsorptif giderimi araştırılmıştır. Bu amaçla doğal malzeme olarak pomza, atık malzeme olarak kırmızı çamur ve çelikhane cürufu seçilmiştir. Temas süresinin ve adsorbent dozunun etkisi kesikli deneyler yapılarak araştırılmıştır. Test edilen adsorbentler ile %50-95 arasında arsenik giderimleri sağlanmıştır. Deneysel dataların modifiye Freundlich izoterm modeline uyduğu belirlenmiştir. Deneysel çalışmalar, çelikhane cürufunun arsenik gideriminde en etkili adsorbent olduğunu ve 3.058 mgAs g⁻¹ maksimum adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir. Çelikhane cürufunun yüksek arsenik adsorpsiyon kapasitesi, içerisinde yüksek oranlarda bulunan demir oksit ve kalsiyum oksite bağlanabilir. Mevcut çalışma sonuçları, çelikhane cürufunun arsenik gideriminde ticari aktif karbonlara iyi bir alternatif adsorbent olabileceğini göstermektedir. Bununla birlikte bu atık materyallerin tekrar kullanılması ile atık bertaraf probleminin önüne geçilecek ve ucuz ve etkili bir şekilde çevresel olarak çift taraflı fayda sağlanmış olacaktır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, arsenik, pomza, kırmızı çamur, çelikhane cürufu

Removal of Arsenic From Water With Low Cost and Environmentally-benign Adsorbents

ABSTRACT: Arsenic, which is widespread in receiving environments through natural and anthropogenic sources, is one of the most important problems encountered in ground and surface waters in terms of public health in recent years due to its toxic and carcinogenic properties. In this study, the adsorptive removal of arsenic was investigated by using low cost and environmentally-benign adsorbents obtained from natural and waste materials. For this purpose, pumice was chosen as natural material, red mud and steel slag were chosen as waste material. The influence of contact time and adsorbent dosage was investigated using batch tests. 50-95% arsenic removal was achieved with tested adsorbents. Modified Freundlich isotherm was found to provide the best fits to experimental data. Experimental studies have shown that steel slag is the most effective adsorbent in arsenic removal and has a maximum adsorption capacity of 3.058 mgAs g⁻¹. The high arsenic adsorption capacity of the steel slag can be attributed to the high content of iron and calcium oxide. The present study results show that steel slag can be good alternative to commercial activated carbons for the adsorptive removal of arsenic. Moreover, the reuse of this waste material will also provide a double-side environmental benefit in an inexpensive and effective way.

Keywords: Adsorption, arsenic, pumice, red mud, steel slag

¹Seda TÖZÜM AKGÜL, ([Orcid ID: 0000-0002-4150-6046](https://orcid.org/0000-0002-4150-6046)) Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Yalvaç Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Çevre Koruma Teknolojileri Bölümü, Isparta, Türkiye

²Şehnaz Şule KAPLAN BEKAROĞLU ([Orcid ID: 0000-0003-0917-7219](https://orcid.org/0000-0003-0917-7219)), Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Isparta, Türkiye

***Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** Seda TÖZÜM AKGÜL, e-mail: sedatozum@gmail.com

GİRİŞ

Arsenik, atom numarası 33 olan ve yer kabuğunda bol bulunan metaloidler arasında 20. sıradadır (Yin vd. 2017). Arsenik elementi, toprak, sediment ve su gibi dünyanın birçok yerinde oksitler halinde bulunur. Doğada arsenik için dört kimyasal oksidasyon durumu (-3, +3, 0 ve +5) vardır. Doğal olarak oluşan en yaygın arsenik bileşikleri, arsenit ($H_3AsO_3 - As^{3+}$) ve arsenattır ($HAsO_4^{2-} - As^{5+}$). Yer üstü sularında genellikle $HAsO_4^{2-}$ formunda bulunurken, yer altı sularında ise daha reaktif ve toksik olan H_3AsO_3 formunda bulunmaktadır (Hao vd. 2018).

Arsenik ve arsenik bileşikleri yüzyıllardır ticari ve endüstriyel olarak üretilmekte ve kullanılmaktadır. Arseniğin güncel ve tarihsel kullanımları arasında farmasötikler, ahşap koruyucular, metal yapıştırıcılar, tarım kimyasalları ve cam yapımı ve yarı iletken endüstrilerindeki uygulamaları yer almaktadır (IARC, 2012). Metal madenciliği, demir ve çelik üretimi, kömür yakma, çimento üretimi, ilaç endüstrileri ve boya ve vernik imalatı gibi birkaç endüstriyel proses arseniğin çevreye salınmasına neden olmaktadır (Srivastava, 2020). Çevrede arsenik kontaminasyonu, endüstriyel kaynaklı bu antropojenik faaliyetlerden kaynaklandığı gibi, minerallerin çözünmesi, mikrobiyal aktivite ve doğal materyallerle kompleks oluşturma gibi doğal süreçlerden de kaynaklanabilir. (Hao vd. 2018). Ancak alıcı ortamlardaki arsenik kontaminasyonunun çoğu antropojenik faaliyetlerden kaynaklanır ve milyonlarca insanı, arsenik maruziyetinin ana kaynağı olan zehirli içme suyu tehdidi ile karşı karşıya bırakır.

Arsenik kirliliğine sürekli maruz kalmanın insanlarda merkezi sinir sistemi, böbrek, deri, karaciğer ve akciğerlere zarar verdiği gözlenmiştir. Bununla birlikte kronik arsenik toksisitesi; kardiyovasküler hastalıklara, hipertansiyona neden olabilir ve damar sistemini etkileyebilir. Arsenikle kirlenmiş su ile uzun süreli temas, ciltte pigmentasyona ve insanların avuçlarında sert lekelerin oluşmasına neden olabilir (Hao vd. 2018). Bununla birlikte, arsenik ve arsenik bileşikleri; Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (IARC) tarafından 1. grup kanserojen olarak kabul edilmiştir (IARC, 1987). Arseniğin insan üzerindeki yüksek toksisitesi ve kanserojen etkisi nedeniyle, Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USEPA), içme suyundaki arsenik için $10 \mu g L^{-1}$ maksimum kirletici seviyesi (MCL) önermiştir (WHO, 1993; USEPA, 2013). Ülkemizde, İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkındaki Yönetmelik'te belirtilen maksimum arsenik miktarı ise $10 \mu g L^{-1}$ 'dir (İTASHY, 2005).

Sudaki arsenik kontaminasyonu küresel bir sorundur. Ülkemizde de Bursa, Balıkesir, Uşak, İzmir (Öztürk, 2017), Antalya (Kır ve Ulusoy, 2017), Kayseri (Yazıcı vd., 2015), Nevşehir ve Aksaray (Oruç, 2013) gibi şehirlerin bazı bölgelerindeki yüzeysel ve yer altı sularında, yönetmelikteki sınır değerinin üstünde arsenik konsantrasyonları tespit edilmiş; Kütahya, Kırşehir (Keskin vd. 2018), ve Sivas (Kurt 2018) gibi şehirlerin bazı bölgelerinde ise $1000 \mu g L^{-1}$ 'e kadar yüksek arsenik konsantrasyonları bildirilmiştir.

Sulardan arsenik giderimi için bugüne kadar kapsamlı çalışmalar yapılmış ve birçok arıtma teknolojisi test edilmiştir. Bu teknolojiler arasında oksidasyon (Hug ve Leupin, 2003), koagülasyon (Hering vd., 1997), kimyasal çöktürme (Pal vd., 2007), iyon değişimi, adsorpsiyon (Dominguez-Ramos vd., 2014) ve membran filtrasyonu (Ning, 2002) yer almaktadır. Bu teknikler arasında adsorpsiyon; basit, kolay ulaşılabilir, ekonomik ve arsenik giderimi için de yüksek verimliliğe sahip olduğunu kanıtlamış bir tekniktir (Kumar vd., 2019). Sulardan arseniğin adsorpsiyonu için, biyosorbentler, mineral oksitler, aktif karbonlar ve reçineler gibi çok sayıda materyal kullanılmıştır (Mohan ve Pittman, 2007). Bu materyallerin yanında çeşitli tarımsal ve endüstriyel yan ürünler de yoğun bir şekilde araştırılmış ve arsenik gideriminde etkili ve düşük maliyetli adsorbentler olduklarını kanıtlamışlardır (Kanel vd.,

2006; Mohan vd., 2019). Ancak bu adsorbentlerin ticari anlamda kullanımı halen sınırlı olduğu için, günümüzde sürdürülebilir çevre için fayda sağlayan etkili, çevre dostu ve düşük maliyetli adsorbentlere yönelik arayışlar halen devam etmektedir.

Birçok araştırmacı arsenik giderimi için, doğal malzemeler (kil, zeolit, pomza gibi) atık malzemeler (kül, çamur, tarımsal atıklar, biyokömür gibi) ya da yan ürünlerin adsorbent olarak kullanımını araştırmışlardır. Örneğin, Kanel vd., (2006); Oh vd., (2012); Lekić vd., (2013) tarafından yapılan birkaç araştırma arseniğin yüksek fırın cürufu kullanılarak giderilmesine odaklanırken Mohan vd., (2019), arsenik ile kirlenmiş suyu arıtmak için tarım atıklarını, Namli, (2014) kırmızı çamur peletlerini, Altundoğan vd., (2002) ve Genc-Fuhrman vd., (2005) modifiye edilmiş kırmızı çamuru kullanmışlardır. Khan ve Imteaz (2021) ise, Avustralya'da bulunan doğal kum örneğini alüminyum/demir ile kaplamış ve demir kaplı kumun arsenik gideriminde oldukça etkili olduğunu (%100 giderimle) ortaya çıkarmışlardır Bu çalışmaların yanında Far vd., (2012) pomzayı mangan ile, Öztel vd., (2015) ve Kırcan ve Bekaroğlu (2019) demirle, Heidari vd., (2011) ise alüminyum ile modifiye ederek arsenik giderim verimlerini test etmişlerdir. Literatürdeki çalışmalara bakıldığında, doğal ve atık malzemelerin genellikle farklı teknikler kullanılarak modifiye edildikleri çalışmaların oldukça yaygın olduğu görülebilir. Bununla birlikte doğal ve atık malzemeleri alındığı gibi başka bir deyişle orijinal haliyle kullanan çalışmaların sayısı oldukça azdır.

Orijinal doğal ve atık materyallerin adsorpsiyon kapasitelerinin ise genellikle modifiye materyallere göre daha düşük olduğu bilinmektedir. Literatürde modifiye edilmiş doğal ve atık materyallerin adsorbent olarak kullanıldığı çalışmalarda $250 \mu\text{g L}^{-1}$ ile $10000 \mu\text{g L}^{-1}$ arasında arsenik içeren sular için çalışma koşullarına da bağlı olarak %95 ile %100 arasında giderim verimi elde edildiği görülmektedir (Altundoğan vd., 2002; Kanel vd., 2006; Heidari vd., 2011).

Bu çalışmanın amacı, modifikasyon işlemi uygulanmadan ham adsorbent olarak kullanılan düşük maliyetli ve çevre dostu doğal ve atık materyallerin arsenik giderim performanslarının değerlendirilmesidir. Son yıllarda, döngüsel ekonomi kavramı ve bununla bağlantılı atıkların yeniden kullanımı konularını gittikçe önemli olmaktadır. Atık malzemelerin yeniden kullanımı kaynak kullanımını azaltmaktadır. Bu bağlamda arıtma sektöründe ticari sentetik adsorbentlere alternatif olarak doğal ve atık malzemelerin kullanımı konusunda çalışmalara hız verilmiştir. Bu amaçla çalışmada test edilecek düşük maliyetli, çevre dostu doğal ve atık adsorbentler olarak Isparta pomzası, kırmızı çamur ve çelikhane cürufu seçilmiştir. Pomza, volkanik patlamalar sırasında lavların soğuması ve katılaşması sırasında açığa çıkan gazlarla oluşmaktadır. Gözenekli yapıya ve geniş yüzey alanına sahip olduğundan dolayı su ve atık sudan kirleticilerin uzaklaştırılması için adsorbent olarak kullanılmaktadır. Kırmızı çamur, alümina üretimi sırasında boksit cevherlerinin kostik liçinden elde edilen katı atık kalıntısıdır. Kırmızı çamur, yüksek alüminyum, demir ve kalsiyum içeriğinin yanı sıra geniş spesifik yüzey alanları ve gözenekli yüzey yapıları nedeniyle toksik metallerin, inorganik anyonların ve organiklerin uzaklaştırılması için su arıtımında ucuz ve umut verici bir adsorbent olarak gösterilmiştir. Çelikhane cürufu, çelik üretim endüstrisinde üretilen bir yan üründür. Gevşek ve gözenekli bir yapıya sahiptir, yüksek yoğunluktadır, suda hızlı çöker, kısa bir katı-sıvı ayrımı döngüsüne sahiptir ve demir oksit ve kalsiyum oksit içermektedir (Yang vd., 2017). Çelikhane cürufunun bu özellikleri su ve atık sulardan kurşun, mangan, nitrat, fosfat, doğal organik madde gibi kirleticilerin gideriminde yaygın bir şekilde kullanılmasını sağlamıştır. Adsorptif özelliklerinden dolayı çelikhane cürufuları arsenik giderimi için adsorpsiyon kolonlarında adsorbent olarak kullanılıp granül aktif karbonlara alternatif olabilir.

MATERYAL ve METOT

Kimyasallar

Bu çalışmada model çözeltilerdeki arsenik konsantrasyonunu ayarlamak için kullanılan arsenik stok çözeltisinin hazırlanmasında sodyum arsenat dibazik heptahidrat ($\text{HAsNa}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ve pH ayarlanmasında kullanılan diğer kimyasallar analitik saflıkta olup Merck firmasından elde edilmiştir. Hazırlanan arsenik stok çözeltisinden (1000 mgAs L^{-1}), $400 \text{ } \mu\text{gAs L}^{-1}$ başlangıç konsantrasyonu hedefine ulaşmak için distile ve deiyonize su (DDS) ile seyreltilerek çözelti hazırlanmıştır. Bu konsantrasyon, Türkiye'deki farklı bölgelerdeki yüzeysel ve yer altı sularının $10\text{-}900 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ arasında arsenik içerdiği gerçeğine dayanılarak seçilmiştir (Öztürk, 2017).

Kullanılan adsorbentler

Arsenik giderimi için doğal ve atık materyallerden elde edilen düşük maliyetli adsorbentler kullanılmıştır. Doğal materyal olarak pomza seçilirken, atık materyal olarak çelikhane cürufu ve kırmızı çamur seçilmiştir. Pomza numuneleri Isparta Belediyesi BİMS Yapı Elemanları Sanayi ve Ticaret Anonim Şirketinden (ISBAŞ) alınmış ve $<63 \text{ } \mu\text{m}$ (Isp1) ve $250\text{-}1000 \text{ } \mu\text{m}$ (Isp 2) olmak üzere iki farklı boyuta ayrılmıştır. Türkiye Ereğli Demir ve Çelik Üretim Tesisinden elde edilen çelikhane cürufu (ÇC) örnekleri ise öğütüldükten sonra $<250 \text{ } \mu\text{m}$ (ÇC 1) ve $1000\text{-}2000 \text{ } \mu\text{m}$ (ÇC 2) olmak üzere iki farklı boyut fraksiyonuna elenmiştir. Elenen ÇC örnekleri, adsorpsiyon deneyleri sırasında iyonların salınımını minimize etmek için yıkama çözeltisindeki iletkenlik $10 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$ olana kadar DDS ile yıkanmıştır. Atık bir materyal olan kırmızı çamur (KÇ) örnekleri ise, Etibank-Seydişehir Alüminyum Üretim Tesisinden temin edilmiş, $250 \text{ } \mu\text{m}$ altına elenmiş ve birkaç kez DDS ile yıkanıp kurutulduktan sonra deneylerde kullanılmıştır. Test edilen bu adsorbentlerin içerdikleri önemli bileşenler ve bazı fizikokimyasal özellikleri Çizelge 1'de verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi partiküller önemli miktarda demir oksit ve kalsiyum oksit içermektedir. Çelikhane cürufunun %26.68 Fe_2O_3 ve %40.96 CaO oranında bileşeni içerdiği görülmektedir. Adsorbentlerin karakterizasyonu ile ilgili detaylar, Yigit ve Tozum'un (2012) ve Kaplan Bekaroglu vd. (2021) çalışmalarında bulunabilir.

Çizelge 1. Test edilen partiküllerin bazı fizikokimyasal özellikleri ve önemli bileşenleri (Yigit ve Tozum, 2012)

Adsorbentler	BET yüzey alanı ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	pH _{pzc}	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	Al ₂ O ₃ (%)
ÇC 1	<2	11.4	26.68	40.96	2.58
ÇC 2	a	a	a	a	a
Isp 1	14	9	3.28	3.91	17.30
Isp 2	2	9.2	4.32	5.14	17.06
KÇ	10	9.9	34.81	4.07	22.42

(Adsorbentler için Kodlar: ÇC 1, Çelikhane Cürufu ($<250 \text{ } \mu\text{m}$); ÇC 2, Çelikhane Cürufu ($1000\text{-}2000 \text{ } \mu\text{m}$); Isp 1, Isparta Pomzası ($<63 \text{ } \mu\text{m}$); Isp 2, Isparta Pomza ($250\text{-}1000 \text{ } \mu\text{m}$); KÇ, Kırmızı Çamur ($250 \text{ } \mu\text{m}$). a: Data mevcut değildir.

Kesikli deneyler

Çeşitli adsorbentlerin sudan arseniğin giderilmesindeki etkinliğini araştırmak için kesikli izoterm deneyleri tasarlanmıştır. Kesikli adsorpsiyon izoterm deneyleri, değişen zaman aralıklarında ve değişen adsorbent dozlarında test edilmiştir. Tüm kesikli deneyler, 20°C sıcaklıkta, 24 saat boyunca, 150 rpm 'lik bir karıştırma hızında döner bir çalkalayıcı yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon deneylerinden önce numunelerin pH'ı, 1 M HCl ve/veya 1 M NaOH kullanılarak 7.0 'ye ayarlanmıştır. 130 mL hacme sahip amber şişelerde 100 mL arsenik içeren model su içerisine çeşitli miktarlarda adsorbent (0.05 g ile 10 g) ilave edilmiştir. Belirlenen süre sonunda arsenik ölçümü yapılmadan önce partikülleri gidermek için numuneler filtreden geçirilmiş ve süzülen numuneler arsenik için analiz

edilmiştir. Birim adsorbent başına adsorplanan arsenik miktarı Eşitlik 1’de verilen formül ile hesaplanmıştır.

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Burada q (adsorpsiyon kapasitesi) (mgAs g^{-1}), birim adsorbent kütlesi başına adsorbe edilen arsenik miktarı; C_0 mg L^{-1} ve C_e (mgAs L^{-1}) sırasıyla başlangıç ve denge fazındaki arsenik konsantrasyonları; V (L), çözelti hacmi ve m (g) ise adsorbent kütlesini ifade etmektedir.

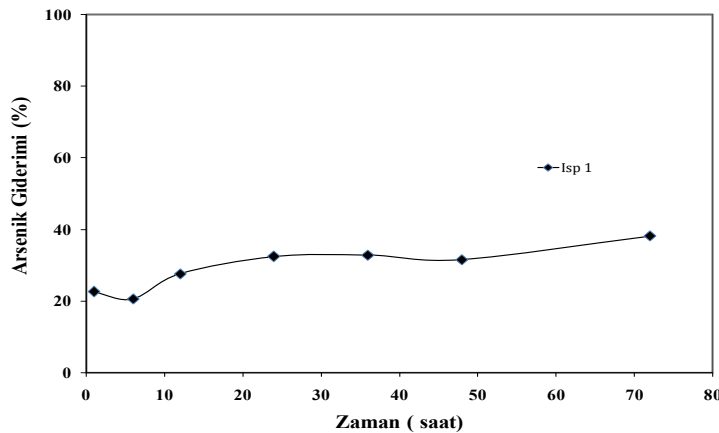
Analitik metotlar

Arsenik, Standart Metotlar 3120B’e göre indüksiyonla birleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) kullanılarak analiz edilmiştir. ICP-OES, arsenik için $10 \mu\text{g L}^{-1}$ tespit sınırına (detection limit) sahiptir. Hidür analizinde ön indirgen olarak %5 Askorbik asit ve %5 potasyum iyodür indirgen bir ortam sağlamak amacı ile ortama eklenmiştir. Standartlar ve örnekler %10 HCl içerisinde hazırlanarak %0.05’lik NaOH ‘de hazırlanan %0.2 NaBH_4 çözeltisi kullanılarak hidrür oluşumu sağlanmıştır. ICP-OES ile Arsenik analizi için dalga boyu 193.7nm ’dir. pH ölçümleri için WTW-340i marka pH metre kullanılmıştır.

BULGULAR ve TARTIŞMA

Kesikli deneyler

Adsorpsiyon çalışmalarında, adsorpsiyon denge zamanını belirlemek oldukça önemlidir. Bu amaçla, bütün adsorbentleri temsilen Isp 1 ile 1-72 saat arasında değişen zaman aralıklarında sabit adsorbent dozunda (0.2 g L^{-1}) kinetik testler yürütülmüştür. Şekil 1, pomza partiküllerinin arsenik sorpsiyon kinetiklerini göstermektedir. Görüldüğü gibi, arsenik sorpsiyonu hızlı bir şekilde gerçekleşmiş, temas süresinin 1 saatten 12 saate artmasıyla giderim verimi %22.6 dan %27.6’ya artmış, 24 saat sonunda adsorpsiyon dengesine ulaşmıştır. 24 saatlik temas süresi sonunda elde edilen arsenik giderim verimi %32.4 olup bu temas süresinden sonra giderim veriminde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Diğer test edilen adsorbentler için yapılan kinetik test sonuçlarına göre denge süresi 4-24 saat arasında değişmektedir. Tüm adsorbentlerin kıyaslanabilmesi açısından daha sonra gerçekleştirilen adsorpsiyon izoterm deneylerinde temas süresi 24 saat olarak seçilmiştir. Benzer bulgular Zhang vd., (2008) tarafından yapılan arsenik giderim çalışmalarında da elde edilmiştir.

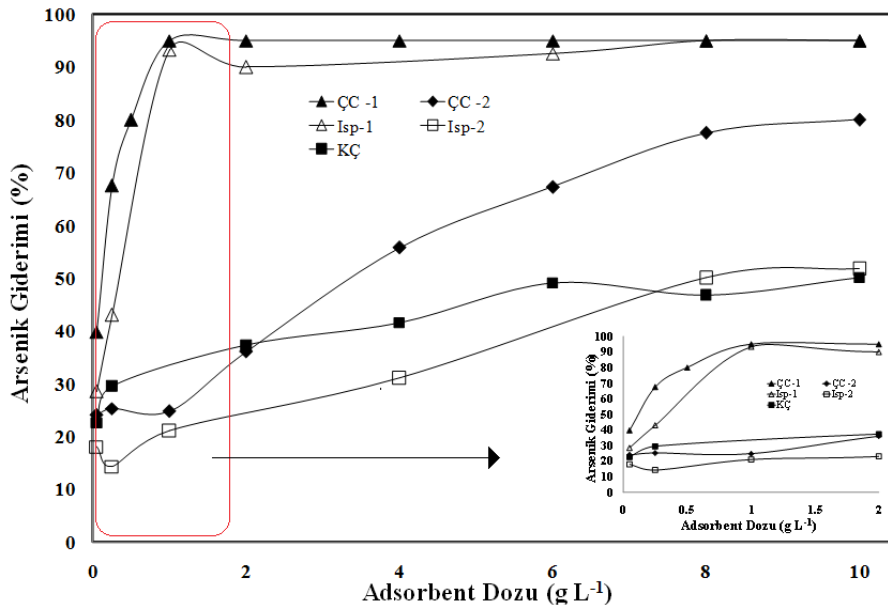


Şekil 1. Isparta pomzası için arsenik adsorpsiyon kinetik deneyleri. (Adsorbent Kodu: Isp 1, Isparta Pomzası (<math><63 \mu\text{m}</math>)).

Adsorpsiyon izotermeleri

Kinetik testlerin ardından adsorpsiyon izoterm testleri, farklı adsorbent dozlarında ($0.05; 0.25; 0.5; 1; 2; 4; 6; 8$ ve 10 g L^{-1}) 24 saatlik denge süresi boyunca yürütülmüştür. Şekil 2, test edilen

adsorbentler ile elde edilen arsenik giderim verimlerini göstermektedir. Beklenildiği gibi test edilen tüm adsorbentler daha yüksek dozlarda, daha yüksek arsenik giderimi sağlamıştır. KÇ, test edilen adsorbentlerin içinde en düşük arsenik giderim verimine sahiptir. KÇ partikülleri ile 6 g L^{-1} dozunda %49 arsenik giderim verimi elde edilmiştir. Kırmızı çamura benzer şekilde Isp 2 de %50 arsenik giderim verimi sağlamak yüksek dozlar gerektirmektedir (8 g L^{-1}). Bununla birlikte Isp 1, Isp 2'ye kıyasla arsenik gideriminde daha etkilidir. 1 g L^{-1} adsorbent dozunda Isp 2 ile %21 arsenik giderimi elde edilirken aynı dozda Isp 1 ile %93 giderim verimi elde edilmiştir. Bu durum, daha küçük tane boyutlarında yüzey alanlarının ve dolayısıyla arsenik adsorpsiyonu için adsorpsiyon yerlerinin artmasıyla açıklanabilir. ÇC 1, test edilen tüm adsorbentler arasında arsenik gideriminde en etkili adsorbent olup yüksek arsenik giderim verimleri sağlamıştır. ÇC 1 ile düşük dozlarda bile yüksek giderim verimleri elde edilmiştir. Örneğin 0.5 g L^{-1} adsorbent dozunda %80 arsenik giderim verimi sağlanırken bu partikül ile maksimum arsenik giderim verimi (%95) 1 g L^{-1} adsorbent dozunda sağlanmıştır. Çelikhane cürufunun %26.68 Fe_2O_3 ve %40.96 CaO gibi yüksek oranlarda bileşenler içerdiği görülmektedir (Yigit ve Tozum, 2012). Bu sebeple ÇC partikülleri ile yüksek arsenik giderim verimleri elde edilmesinde bu bileşenler sorumlu tutulabilirler. Literatürdeki çalışmalar da bu bulguları destekler niteliktedir. Jeon vd. (2009) cüruf içindeki demir oksitlerin arsenik adsorpsiyon alanları sağladığını, Kim vd., (2021) ise kalsiyum iyonlarının arsenik arasında köprü oluşturarak giderimi arttırdığını belirtmişlerdir. Çelikhane cürufunun partikül boyut etkisi pomza partiküllerine benzer trend sergilemiştir. ÇC 2 ile elde edilen giderimler, ÇC 1 partikülüne göre düşüktür. ÇC 2, 8 g L^{-1} adsorbent dozunda %77.5 arsenik giderim verimi sağlamıştır.

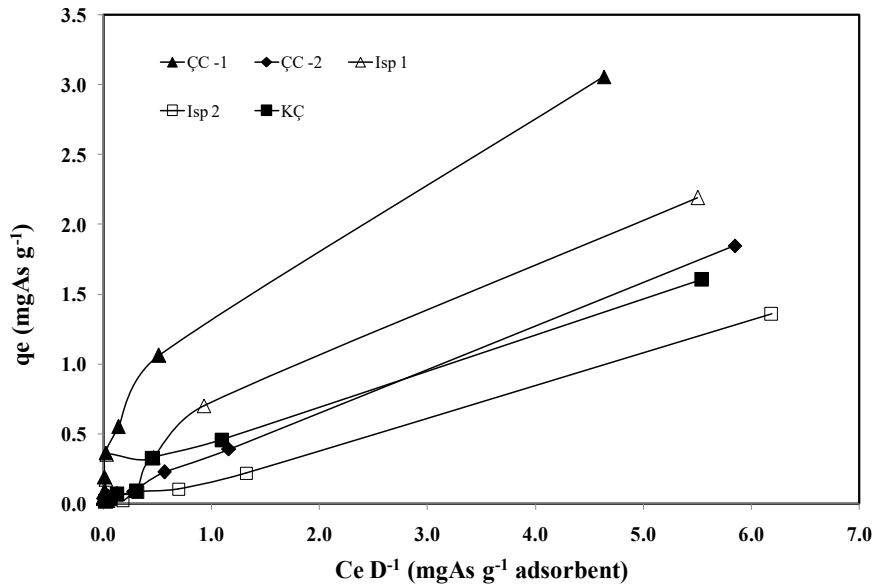


Şekil 2. Test edilen adsorbentler için giderim verimine adsorbent dozunun etkisi (Adsorbentler için Kodlar: ÇC 1, Çelikhane Cürufu (<250 μm); ÇC 2, Çelikhane Cürufu (1000-2000 μm); Isp 1, Isparta Pomzası (<63 μm); Isp 2, Isparta Pomza (250-1000 μm); KÇ, Kırmızı Çamura (250 μm).

Adsorpsiyon izoterm verileri kullanılarak Eşitlik (1)'den test edilen adsorbentlerin maksimum adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiştir. Şekil 3, test edilen tüm adsorbentler için hesaplanan adsorpsiyon kapasitelerini göstermektedir. Görüldüğü gibi ÇC ve pomzanın en küçük tane boyut fraksiyonları, yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. ÇC 1 ve Isp 1 için elde edilen maksimum arsenik adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 3.058 ve $2.192 \text{ mgAs g}^{-1}$ 'dir. Kırkan ve Bekaroğlu (2019) demir oksit kaplı pomza ile $1000 \mu\text{gAs L}^{-1}$ arsenik konsantrasyonu için 1.92 mgAs g^{-1} maksimum adsorpsiyon kapasitesi; Öztel vd., (2015) ise demir kaplı pomza ve sepiloid için sırasıyla 0.229 ve $0.139 \text{ mgAs g}^{-1}$ maksimum adsorpsiyon kapasitesi belirtmişlerdir. Literatürde modifiye edilmiş adsorbentler

kullanılarak elde edilen bu değerlere mevcut çalışmada adsorbentlere hiçbir modifikasyon işlemi uygulamadan ulaşılmıştır. Test edilen tüm adsorbentlerin arsenik için adsorpsiyon kapasiteleri şu şekilde sıralanabilir: ÇÇ1>Isp 1 >ÇÇ2>KÇ>Isp 2.

Test edilen tüm partiküllerin fizikokimyasal yapısı incelendiğinde yüksek oranda demir oksit içerdikleri görülebilir (Çizelge 1). Demir oksitler içeren adsorbentlerle arseniğin adsorpsiyonu, genellikle ligand değişim reaksiyonlarına dayandırılmaktadır (Kanel vd., 2006; Zhang vd., 2008; Öztel vd., 2015). Adsorbentlerdeki Ca/Fe koordineli yüzey hidroksil gruplarının arsenik iyonları ile yer değiştirmesi ile arsenik adsorpsiyonu gerçekleşmektedir. Test edilen adsorbentlerde bulunan Fe₂O₃ ve CaO, arsenik adsorpsiyonundan sorumlu tutulabilirler.



Şekil 3. Test edilen adsorbentler için arsenik adsorpsiyon kapasiteleri (ÇÇ 1, Çelikhane Cürufu (<250 µm); ÇÇ 2, Çelikhane Cürufu (1000-2000 µm); Isp 1, Isparta Pomzası (<63µm); Isp 2, Isparta Pomza (250-1000µm); KÇ, Kırmızı Çamur (250 µm)).

Arseniğin; pomza, kırmızı çamur ve çelikhane cürufu üzerine adsorpsiyon kapasitesini belirlemek ve adsorpsiyonun doğasını tanımlamak için adsorpsiyon izoterm verilerinin modellenmesi yapılmış ve Freundlich, modifiye Freundlich ve Langmuir gibi çeşitli izoterm modelleri değerlendirilmiştir. Freundlich izotermine modifiye edilmiş formunun; 0.95 ile 0.99 arasında regreasyon katsayıları sağlayarak izoterm verilerine uyum sağladığı bulunmuştur. Freundlich izotermine modifiye edilmiş formu Eşitlik (2)'deki formülle tanımlanabilir.

$$q_e = K_f \left(\frac{C_e}{D_0}\right)^n \quad (2)$$

Burada; q_e, arsenik sorpsiyon kapasitesi (mg g⁻¹); C_e, denge arsenik konsantrasyonu (mg L⁻¹); K_f ve n, Freundlich sabitleri ve D₀ ise adsorbent dozunu (g L⁻¹) ifade etmektedir.

Çizelge 2, test edilen adsorbentler için Eşitlik (2) kullanılarak hesaplanan Freundlich izoterm modeli parametrelerini göstermektedir. Freundlich izoterm modeline göre hesaplanan K_f değerleri 0.194 ile 1.63 arasında değişmektedir. K_f değeri adsorpsiyon kapasitesinin bir göstergesi olduğundan elde edilen en yüksek K_f değerinin ÇÇ'nin en küçük tane boyutu için hesaplanmış olması (1.63 mgAs g⁻¹) deneysel olarak en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin ÇÇ'nin en küçük tane boyutu ile elde edilmesiyle de uyumludur. Literatürde endüstriyel yan ürünler ve doğal materyaller ile elde edilen K_f değerleri 0.142 ve 63.27 (mgAs g⁻¹) aralığında değişkenlik göstermektedir. Bu geniş aralık deneysel şartlardaki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Bütün adsorbentler için hesaplanan n değerleri ise 0.51 ile 0.908 arasında değişmektedir. Literatürde cüruf, kırmızı çamur, pomza ve sepiloid gibi

adsorbentlerle arsenik giderimi için hesaplanan n değerleri ise 0.502 ile 1.11 arasında değişmektedir (Genç-Fuhrman vd., 2004; Kanel vd., 2006; Öztel vd., 2015; Arıkan, 2016).

Çizelge 2. Arsenik için modifiye Freundlich izoterm modeli parametreleri

Adsorbent Tipi	Arsenik Freundlich Doz Normalize		
	K_f^a	n^b	R^2
ÇC 1	1.63	0.55	0.994
ÇC 2	0.34	0.51	0.968
Isp 1	0.794	0.465	0.951
Isp 2	0.194	0.693	0.958
KÇ	0.548	0.908	0.976

Adsorbentler için Kodlar: ÇC 1, Çelikhane Cürufu (<250 µm); ÇC 2, Çelikhane Cürufu (1000-2000 µm); Isp 1, Isparta Pomzası (<63µm); Isp 2, Isparta Pomza (250-1000µm); KÇ, Kırmızı Çamur (250 µm), ^a: Doz-normalizeli Freundlich kapasite parametresi (mgAs g⁻¹) ve ^b: L/mg

SONUÇ

Bu çalışmanın amacı içme sularından arseniğin giderilmesi için doğal malzemelerin (pomza) ve endüstriyel atık materyallerin (çelikhane cürufu ve kırmızı çamur) düşük maliyetli ve çevre dostu adsorbent olarak kullanımını araştırmak ve performanslarını değerlendirmektir. Deneysel sonuçlar, bu partiküllerin sulardan arsenik gideriminde yüksek adsorpsiyon kapasitelerine sahip olduğunu göstermiştir. Yapılan çalışmalar, test edilen tüm adsorbentler arasında ÇC 1' in, arsenik gideriminde en verimli partikül olduğunu ve 3.058 mgAs g⁻¹ maksimum adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir. Elde edilen yüksek giderimler, çelikhane cürufularının arsenik gideriminde alternatif bir adsorbent olabileceğini göstermektedir. ÇC partikülünün daha yüksek arsenik giderme verimi, demir ve kalsiyum oksit içeriklerine bağlanabilir. ÇC 1, %95'lere varan yüksek arsenik giderim verimleri sağlamıştır. Benzer şekilde doğal ve bol bulunan bir malzeme olan pomza partikülleri de (Isp 1) yüksek adsorpsiyon kapasitesi (2.192 mgAs g⁻¹) sergilemiştir.

Çelikhane cürufu ve kırmızı çamur gibi endüstriyel yan ürünlerin küresel bazda üretimi gittikçe artmakta ve bu yan ürünlerin uzaklaştırılması giderek önemli bir çevre sorunu haline gelmektedir. Bu ürünlerin su arıtımında değerlendirilmesi ile hem atık bertaraf probleminin önüne geçilecek hem de doğal kaynakların korunması sağlanmış olacaktır. Yapılan çalışmalarda bu malzemelerin genellikle modifikasyon işlemine tutulduktan sonra arsenik gideriminde etkili olduğu görülmektedir. Ancak atık ya da doğal materyallerin alüminyum ya da demir oksitle kaplama gibi çeşitli tekniklerle modifikasyonu filtrelenmiş suda kaplama malzemesinin sızıntısı olasılığını doğurmaktadır. Bu tür bir sızıntı potansiyelini önlemek için atık ve doğal materyallerin orijinal halleriyle kirleticilerin gideriminde etkili olması büyük önem arz etmektedir. Ancak yine de çelikhane cürufu gibi partiküllerin pH ve iletkenliği artırıcı iyonları salmasından dolayı adsorpsiyon proseslerinde kullanılmadan önce yıkanmaları gerektiği unutulmamalıdır.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan ederler.

KAYNAKLAR

- Altundoğan, H. S., Altundoğan, S., Tümen, F., Bildik, M., 2002. Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud, *Waste Management*, 22, 357–363.
- Arıkan, S., 2016. Investigation of Arsenic Adsorption Performance of the Modified Natural Materials, PhD Thesis, Dokuz Eylül University.

- Domingues-Ramos, A., Chavan, K., Garcia, V., Jimeno, G., Albo, J., Marathe, K.V., Yadav, G.D., Iraben, A., 2014. Arsenic removal from natural waters by adsorption or ion exchange: an environmental sustainability assessment. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53 (49), 18920-18927.
- Far, L. B., Souri, B., Heidari, M., Khoshnavazi, R., 2012. Evaluation of iron and manganese-coated pumice application for the removal of As(v) from aqueous solutions, *Iranian Journal of Environmental Health Sciences and Engineering*, 9,21.
- Genc-Fuhrman, H., Bergnhøj, H., McConchie, D. 2005. Arsenate removal from water using sand-red mud columns. *Water Research*, 39, 2944–2954.
- Genç-Fuhrman, H., Tjell, J. C., Mcconchie, D., 2004. Adsorption of Arsenic from Water Using Activated Neutralized Red Mud, *Environmental Science and Technology*, 38, 2428-2434.
- Hao, L., Liu, M., Wang, N., Li, G., 2018. A critical review on arsenic removal from water using iron-based adsorbents, *RSC Adv.*, 8, 39545–39560.
- Heidari, M. Moattar, F., Naseri, S., Samadi, M.T., Khorasani, N., 2011. Evaluation of aluminum-coated pumice as a potential arsenic (V) adsorbent from water resources, *International Journal of Environmental Research*. 5, 447–456.
- Hering, J.G., Chen, P.-Y., Wilkie, J.A., Elimelech, M., 1997. Arsenic removal from drinking water during coagulation. *Journal of Environmental Engineering*, 123, 800–807.
- Hug, S.J., Leupin, O., 2003. Iron-catalyzed oxidation of arsenic (III) by oxygen and by hydrogen peroxide: pH-dependent formation of oxidants in the Fenton reaction. *Environmental Science and Technology*, 37, 2734–2742.
- IARC (International Agency for Research on Cancer), 1987. Summaries & evaluations: Arsenic and arsenic compounds (Group 1). Lyon, International Agency for Research on Cancer, p. 100 (IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Supplement 7).
- IARC (International Agency for Research on Cancer), 2012. Arsenic, metals, fibres, and dusts: Volume 100 C, A review of human carcinogens. France.
- İTASHY, İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik, TC Sağlık Bakanlığı, , 17.02.2005-25730, Ankara, Türkiye 2005.
- Jeon, C. S., Batjargal, T., Seo, C. I., Yang, J. S., Baek, K., 2009. Removal of As(V) from aqueous system using steel-making by-product, *Desalination and Water Treatment*, 7, 152–159.
- Kanel, S. R., Choi, H., Kim, J., Vigneswaran, S., Shim, W. G., 2006. Removal of Arsenic(III) from Groundwater using Low-Cost Industrial By-products—Blast Furnace Slag, *Water Quality Research Journal of Canada*, 41(2) 130–139.
- Kaplan Bekaroglu, S. S., Ates, N., Kitis, M., 2021. Removal of Natural Organic Matter by Steel Slag through Adsorption and Catalytic Oxidation, *Journal of the Institute of Science and Technology*, 11(3): 1866-1873.
- Keskin, T. E., Girişen, F., Başibüyük, Z., 2018. Yeraltısularında Arsenik Kirliliği Kaman (Kırşehir, Türkiye) Örneği, *International Symposium on Natural Hazards and Disaster Management*, 317-324.
- Khan, S. A., Imteaz, M. A., 2021. Batch experiments on arsenic removal efficiencies through adsorption using synthetic and natural sand samples, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 18:2357–2364.
- Kır, İ., Ulusoy, M., 2017. Antalya İli (Türkiye) İçme Suyu Kaynaklarında Arsenik (As) Konsantrasyonlarının Belirlenmesi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Eğirdir Su Ürünleri Fakültesi Dergisi*, 13(2), 186-194.
- Kırkan, B., Bekaroğlu, M., 2019. Modifiye Edilmiş Pomza Kullanılarak Sulu Ortamlardan Adsorpsiyon Prosesi ile Arsenat (V) Giderimi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 23(2)356-366.
- Kim, S. H., Chung, H., Jeong, S., Nam, K., 2021. Identification of pH-dependent removal mechanisms of lead and arsenic by basic oxygen furnace slag: Relative contribution of precipitation and adsorption, *Journal of Cleaner Production* 279, 123451.

- Kumar, R., Patel, M., Singh, P., Bundschuh, J., Pittman, C. U., Trakal, L., Mohan, D., 2019. Emerging technologies for arsenic removal from drinking water in rural and peri-urban areas: Methods, experience from, and options for Latin America, *Science of the Total Environment* 694, 133427.
- Kurt, M. A., 2018. Pirhüseyin ve Yalıncağ Köyleri (Hafik, Sivas) Dolaylarındaki Suların Arsenik Konsantrasyonlarının Belirlenmesi, *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 7(2), 532-540.
- Lekić, B. M., Marković, D. D., Rajaković-Ognjanović, V. N., Đukić, A.R., Rajaković, L. V., 2013. Arsenic Removal from Water Using Industrial By-Products, *Hindawi Publishing Corporation Journal of Chemistry*.
- Mohan, D., Dey, S., Dwivedi, S.B., Shukla, S.P., 2019. Adsorption of arsenic using low cost adsorbents: guava leaf biomass, mango bark and bagasse. *Current Science*. 117 (4), 00113891.
- Mohan, D., Pittman, C. U., 2007. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review, *Journal of Hazardous Materials* 142, 1–53.
- Namlı, S., 2014. Kırmızı Çamur ile Sulardan Arseniğin Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Ning, R.Y., 2002. Arsenic removal by reverse osmosis. *Desalination* 143, 237–247.
- Oh, C., Rhee, S., Oh, M., Park, J., 2012. Removal characteristics of As(III) and As(V) from acidic aqueous solution by steel making slag. *Journal of Hazardous Materials*, 213-214:147-155.
- Oruç, N., 2013. Türkiye’de Arsenikli Su Problemi Genel Değerlendirme. Kütahya Valiliği Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü ÇED, İzin Ve Denetim Şube Müdürlüğü 25.04.2013 tarih ve 6972 sayılı yazı eki.
- Öztel, M.D. Akbal, F. Altaş, L. 2015. Arsenite removal by adsorption onto iron oxide-coated pumice and sepiolite *Environmental Earth Science*, 73, 4461–447.
- Öztürk, M., 2017. İçme Suyu Kaynaklarında Arsenik Arıtımı, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Ankara. http://www.cevreshirkutuphanesi.com/assets/files/slider_pdf/nsUI8wleDbPq.pdf. Erişim tarihi: 23 Mart 2022.
- Pal, P., Ahamad, Z., Pattanayak, A., Bhattacharya, P., 2007. Removal of arsenic from drinking water by chemical precipitation - a modeling and simulation study of the physical-chemical processes. *Water Environment Research*. 79 (4), 357-366.
- Srivastava, S., 2020. *Arsenic in Drinking Water and Food*, Springer.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA), 2013. Arsenic in drinking water. <http://water.epa.gov/lawsregs/rulesregs/sdwa/arsenic/index.cfm>. Accessed 23 March 2022.
- World Health Organization (WHO), 1993. *Guidelines for drinking water quality*, vol 1, 2nd edn. WHO, Geneva.
- Yang, L., Yang, M., Xu, P., Zhao, X., Bai, H., Li, H., 2017. Characteristics of Nitrate Removal from Aqueous Solution by Modified Steel Slag, *Water*, 9, 757.
- Yazıcı, M., Değirmenci, M., Sözüdoğru, O., Ekmekçi, M., Atmaca, E., Tezcan, L., Namkhai, O. B., 2015. Kayseri Kenti Yer Altı Sularının Arsenik Kirliliği Açısından Değerlendirilmesi, *Karaelmas Science and Engineering Journal* 5(1), 16-25, 2015.
- Yigit, N. O., Tozum, S., 2012. Removal of Selenium Species from Waters Using Various Surface-Modified Natural Particles and Waste Materials, *Clean – Soil, Air, Water*, 40 (7), 735–745.
- Yin, H., Kong, M., Gu, X., Chen, H., 2017. Removal of arsenic from water by porous charred granulated attapulgite-supported hydrated iron oxide in batch and column modes. *Journal of Cleaner Production*, 166, 88-97.
- Zhang, S., Liu, C., Luan, Z., Peng, X., Ren, H., Wang, J., 2008. Arsenate removal from aqueous solutions using modified red mud, *Journal of Hazardous Materials* 152, 486–492.