

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BORLU MADEN ATIK SULARINDAN ARSENİĞİN ARITIMI

DOKTORA TEZİ

Taha BOYRAZ

**NİSAN 2024
TRABZON**



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BORLU MADEN ATIK SULARINDAN ARSENİĞİN ARITIMI

Taha BOYRAZ

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
DOKTOR (MADEN MÜHENDİSLİĞİ)
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 27 / 03 / 2024

Tezin Savunma Tarihi : 29 / 04 / 2024

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Tuğba TÜRK
ORCID :

Trabzon 2024

ÖNSÖZ

“Borlu Maden Atık Sularından Arseniğin Arıtımı” isimli bu tez Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Programı’nda hazırlanmıştır.

Bu tez çalışmasında danışmanlığımı yapan ve lisansüstü eğitimim boyunca bana motivasyon kaynağı olan değerli hocam Prof. Dr. Tuğba TÜRK’e çok teşekkür ediyorum. Ayrıca lisans mezuniyetimden bugünlere gelmemde büyük emek sahibi olan ve mesleki bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen kıymetli hocam Prof. Dr. İbrahim ALP’e minnet ve teşekkürlerimi sunuyorum.

Lisansüstü eğitimim boyunca kıymetli tecrübelerinden yararlandığım ve tez kapsamında yapılan analizlerin gerçekleştirilmesinde büyük katkısı olan sayın hocam Prof. Dr. Celal DURAN’a çok teşekkür ederim.

Tez çalışması boyunca desteklerini esirgemeyen Emet Bor İşletmeleri Teknik Müdürü Doç. Dr. Mehmet SAVAŞ hocama teşekkürü bir borç bilirim.

Akademik hayatım boyunca bana destek olan ve tecrübelerini benimle paylaşan hocalarım ve arkadaşlarım; Prof. Dr. Kerim AYDINER, Prof. Dr. Duygu ÖZDEŞ, Dr. Öğr. Üyesi Şener ALİYAZICIOĞLU, Arş. Gör. Dr. Serkan İNAL, Arş. Gör. Dr. İlker ERKAN, Dr. Fırat AHLATCI ve Arş. Gör. M. Mustafa ÖZTÜRK’e teşekkür ederim.

Bu günlere gelebilmemde büyük emekleri olan, hayatım boyunca benim için hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan, maddi-manevi desteklerini eksik etmeyen annem Aysel BOYRAZ, babam Mustafa BOYRAZ ve kardeşlerim Şeyma YILMAZ ile Esma TUFANOĞLU’na en derin şükranlarımı sunarım.

Yorucu ve uzun süren çalışmalarım boyunca benden desteğini esirgemeyen ve hep yanımda olan sevgili eşim Tuğçe BOYRAZ’a çok teşekkür ediyorum. Son olarak varlığı ile hayatımı güzelleştiren biricik kızım Ayşe BOYRAZ’a sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasının bundan sonraki çalışmalara katkı sağlamasını temenni ederim.

Taha BOYRAZ

Trabzon 2024

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Doktora Tezi olarak sunduğum “Borlu Maden Atık Sularından Arseniğin Arıtımı” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Tuğba TÜRK’ün sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 29/04/2024

Taha BOYRAZ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	VIII
SUMMARY	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
TABLolar DİZİNİ.....	XVII
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XX
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Bor	2
1.1.1. Bor Mineralojisi	3
1.1.2. Bor Rezervleri	4
1.1.3. Bor Minerallerinin Üretimi ve Zenginleştirilmesi	6
1.1.4. Bor Kullanım Alanları	8
1.1.5. Türkiye’de Bulunan Bor Tesisleri.....	9
1.1.6. Borik Asit Üretimi	11
1.2. Arsenik	13
1.3. Arsenik Kaynakları ve Jeokimyası.....	14
1.4. Arsenik Maruziyeti ve İnsan Sağlığı.....	18
1.5. Arsenik Giderim Yöntemleri.....	22
1.5.1. Kimyasal Oksidasyon	24
1.5.2. Koagülasyon ve Flokülasyon	27
1.5.3. Kimyasal Çöktürme	28
1.5.4. Adsorpsiyon	31
1.5.5. İyon Değişimi.....	35
1.5.6. Elektrokoagülasyon.....	37
1.5.7. Biyolojik Yöntemler	39
1.5.8. Membran Teknolojisi.....	41
1.6. Arsenik Analiz Yöntemleri	42
1.6.1. Kolorimetrik Analiz	44

1.6.2.	Hidrür Üretimli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (HG-AAS)	45
1.6.3.	Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (ET-AAS)	46
1.6.4.	Endüktif Eşleşmiş Plazma (ICP) Teknolojileri	47
1.6.5.	Arsenik Türleme Teknolojisi	48
1.7.	Arsenik Giderici Olarak Granül Ferrik Hidroksit (GFH).....	50
1.7.1.	GFH'nin Özellikleri ve Üretimi	50
1.7.2.	Oksianyonların GFH Üzerine Adsorpsiyonu	51
1.7.3.	GFH Üzerine Oksianyonların Adsorpsiyonunu Etkileyen Faktörler	51
1.7.4.	GFH Desorpsiyonu ve Rejenerasyonu	53
1.8.	Literatür Özeti	55
1.8.1.	Arsenik Kirlenmesi	55
1.8.2.	Maden Atık Sularından Arsenik Giderimi	56
1.8.3.	Borlu Sulardan Arsenik Uzaklaştırma	59
1.9.	Çalışmanın Amacı	61
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR	63
2.1.	Materyal.....	64
2.1.1.	Hedef Su Örneklerinin Temini ve Hazırlanması.....	64
2.1.2.	Cevher Temini ve Numune Hazırlama	64
2.1.3.	Kullanılan Adsorban	67
2.1.4.	Kullanılan Reaktifler	68
2.1.5.	Kullanılan Cihazlar	68
2.2.	Yöntem	70
2.2.1.	Çöktürme Deneyleri	70
2.2.2.	Adsorpsiyon Deneyleri	75
2.2.3.	Desorpsiyon ve Rejenerasyon Deneyleri	76
2.2.4.	Çevresel Karakterizasyon Testleri	78
2.2.5.	Kolemanit Cevherinden Borik Asit Üretimi	80
2.2.6.	Doygun Çözeltiden Çöktürme ile Arsenik Giderimi	82
2.2.7.	Na ₂ S Kullanımının Borik Asite Etkisinin Araştırılması	82
2.2.8.	Karakterizasyon Çalışmaları	82
2.2.9.	Çözeltilerden Arsenik Tayini	84
2.2.10.	Çözeltilerden Bor ve Sülfat Tayini	85
3.	BULGULAR VE TARTIŞMA	87
3.1.	Çözelti Örneklerinin Karakterizasyonu	87

3.2. Çöktürme Deneyleri	89
3.2.1. Çöktürmede FeCl_3 Kullanımı.....	89
3.2.2. Çöktürmede $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ Kullanımı	95
3.2.3. Çöktürmede $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Kullanımı	100
3.2.4. Çöktürmede Na_2S Kullanımı	104
3.3. Kolemanit Cevherinden Borik Asit Üretimi	109
3.3.1. Liç Testleri	110
3.3.2. Doygun Çözeltiden Arsenik Uzaklaştırma	112
3.4. Çevresel Karakterizasyon Testleri.....	113
3.4.1. TCLP Testleri.....	114
3.4.2. SPLP Testleri	115
3.4.3. EN 12457-2 Testleri.....	117
3.4.4. DIN 38414-S4 Testleri.....	118
3.5. Adsorpsiyon Deneyleri.....	118
3.5.1. pH Etkisi	119
3.5.2. Adsorban Dozaj Etkisi	121
3.5.3. Başlangıç Arsenik Konsantrasyonunun Etkisi.....	122
3.5.4. Denge Adsorpsiyon İzotermi	124
3.5.5. Adsorpsiyon Kinetiği	128
3.5.6. Sıcaklığın Etkisi ve Adsorpsiyon Termodinamiği	132
3.5.7. Bor ve Sülfatın Adsorpsiyona Etkisi.....	135
3.5.8. Çöktürme Sonrası Çözeltilerden Arsenik Adsorpsiyonu Testleri.....	140
3.6. Desorpsiyon ve Rejenerasyon Deneyleri	143
3.6.1. Arsenik Desorpsiyonu.....	144
3.6.2. GFH Rejenerasyonu ve Tekrar Kullanımı	147
3.7. Karakterizasyon Çalışmaları	152
3.7.1. Çökelek Karakterizasyonu	152
3.7.2. Borik Asit Karakterizasyonu.....	164
3.7.3. Adsorban Karakterizasyonu.....	167
3.8. Bulgular ve Tartışma Özeti	177
4. SONUÇLAR.....	183
5. ÖNERİLER.....	185
6. KAYNAKLAR	186
ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

BORLU MADEN ATIK SULARINDAN ARSENİĞİN ARITIMI

Taha BOYRAZ

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Tuğba TÜRK
2024, 221 Sayfa

Bu tez çalışmasında, borlu maden atık sularından FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve Na_2S gibi kimyasallar ile arsenik çöktürülmesi incelenmiştir. Çöktürme çalışmaları ile atık sularda bulunan arsenik miktarının ilgili mevzuatlarda yer alan değerlere düşürülmesi sağlanmıştır. Borik asit üretimi sırasında ortaya çıkan arsenik kirliliğinin Na_2S ile engellenebileceği belirlenmiştir. Na_2S ile arsenik uzaklaştırma işleminin borik asit kalitesi üzerinde herhangi bir olumsuz etki yapmadığı görülmüştür. Arsenik uzaklaştırma çalışması sonrası %99.74 saflıkta borik asit üretilmiştir. Çöktürme sonunda elde edilen suların arıtılmasında granüler ferrik hidroksit (GFH) kullanılarak arsenik giderimi gerçekleştirilmiştir. GFH ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında; başlangıç arsenik konsantrasyonu 1000 $\mu\text{g/L}$ olan arsenikli sulardan %99.5 verim ile arsenik uzaklaştırılmıştır. Denge izoterm çalışmaları sonucunda As^{V} ve As^{III} adsorpsiyonu için sırasıyla Freundlich ve Langmuir izotermelerinin daha uygun olduğu belirlenmiştir. GFH'nin adsorpsiyon-desorpsiyon-rejenerasyon (ADR) döngüleri incelendiğinde; beşinci döngü sonunda hem As^{V} hem de As^{III} uzaklaştırma veriminde bir azalma olmadığı görülmüştür. Bu çalışma ile ülkemizin en önemli bor tesisinin arsenik kirliliğine yönelik çözüm önerileri sunulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Kolemanit, borik asit, atık su, arsenik uzaklaştırma, çöktürme, adsorpsiyon, Na_2S , GFH, izoterm, kinetik

SUMMARY

TREATMENT OF ARSENIC FROM BORON MINE WASTEWATER

Taha BOYRAZ

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Mining Engineering Graduate Program
Supervisor: Prof. Dr. Tuğba TÜRK
2024, 221 Pages

In this thesis study, arsenic precipitation from boron mine wastewater with chemicals such as FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, and Na_2S was investigated. With precipitation studies, the amount of arsenic in wastewater was reduced to the values specified in the relevant regulations. It has been determined that arsenic contamination occurring during boric acid production can be prevented with Na_2S . It has been observed that arsenic removal with Na_2S did not have any adverse effect on boric acid quality. After the arsenic removal, 99.74% purified boric acid was produced. Arsenic removal was carried out using granular ferric hydroxide (GFH) to purify water with water obtained after precipitation. In adsorption studies conducted with GFH, arsenic was removed from arsenic-contaminated water with 99.5% efficiency, having an initial arsenic concentration of 1000 $\mu\text{g/L}$. As a result of equilibrium isotherm studies, it was determined that Freundlich and Langmuir isotherms were more suitable for As^{V} and As^{III} adsorption, respectively. When the adsorption-desorption-regeneration (ADR) cycles of GFH were analyzed, it was observed that there was no decrease in both As^{V} and As^{III} removal efficiency at the end of the fifth cycle. Within this study, suggestions for the solution to the arsenic contamination of our country's most crucial boron facility are presented.

Key Words: Colemanite, boric acid, wastewater, arsenic removal, precipitation, adsorption, Na_2S , GFH, isotherm, kinetics

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Dünya'nın önde gelen bor madeni bölgeleri (Helvacı, 2017)	3
Şekil 2. Bor tüketiminin kullanım alanlarına göre dağılımı (Eti Maden-1, 2023)	9
Şekil 3. Borik asit üretim sürecinin basitleştirilmiş blog diyagramı (Ceyhan vd., 2006).....	12
Şekil 4. As-O ₂ -H ₂ O sisteminde bulunan arsenik türleri için Eh-pH diyagramı (Smedley & Kinniburgh, 2002)	17
Şekil 5. Arsenik maruziyetinin insan vücuduna etkileri (WHO, 2011).....	18
Şekil 6. Arseniğin toksik etkisi ile mücadele yolları (Rahaman vd., 2021).....	21
Şekil 7. Kolemanit cevher (KC) örneğinin X-ışını deseni	65
Şekil 8. Kolemanit cevherine ait (a) 500 kat büyütülmüş SEM görüntüsü; (b) 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü; (c) SEM-EDS analiz sonucu.....	66
Şekil 9. Kolemanit cevherine ait FTIR grafiği.....	67
Şekil 10. Çevresel karakterizasyon test düzeneği ve kullanılan polipropilen tüpler	79
Şekil 11. Sıcak kolemanit liç deney düzeneği	81
Şekil 12. AAS-400 ve FIAS düzeneği	85
Şekil 13. Çöktürme pH'sının As ^V ve As ^{III} çözeltilerinden arsenik uzaklaştırma verimliliğine etkisi (FeCl ₃ : 1 g/L, C ₀ : 220 mg/L As, 20 °C, 90 dakika)	90
Şekil 14. FeCl ₃ miktarının As ^V içeren çözeltilerden arsenik uzaklaştırma verimliliğine etkisi (pH:6, C ₀ : 220 mg/L As, 20 °C (As ^V /As ^V -SO ₄ ⁻²); 40 °C (As ^V -B/As ^V -B-SO ₄ ⁻²), 90 dakika)	91
Şekil 15. FeCl ₃ miktarının As ^{III} içeren çözeltilerden arsenik uzaklaştırma verimliliğine etkisi (pH:6, C ₀ : 220 mg/L As, 20 °C (As ^{III} /As ^{III} -SO ₄ ⁻²); 40 °C (As ^{III} -B/As ^{III} -B-SO ₄ ⁻²), 90 dakika)	92
Şekil 16. FeCl ₃ miktarının maden atık çözeltilerden arsenik uzaklaştırma verimliliğine etkisi (90 dakika, pH:6, 20 °C (ABS-CYS); 40 °C (DZC), CYS; ilk pH: 8.35, C ₀ : 36 mg/L As, ABS; ilk pH: 2.70, C ₀ : 13 mg/L As, DZC; ilk pH: 1.84, C ₀ : 220 mg/L As)	93
Şekil 17. Reaksiyon sıcaklığının maden atık çözeltilerinden FeCl ₃ ile arsenik uzaklaştırma verimliliğine etkisi (90 dakika, pH: 6, As ^V ; ilk pH: 7.87, C ₀ : 220 mg/L, As ^{III} ; ilk pH: 8.58, C ₀ : 220 mg/L, CYS; ilk pH: 8.35, C ₀ : 36 mg/L As, ABS; ilk pH: 2.70, C ₀ : 13 mg/L As, DZC; ilk pH: 1.84, C ₀ : 220 mg/L As, D-As ^V : 2 g/L; D-As ^{III} : 4 g/L; D-CYS: 0.25 g/L; D-ABS: 0.25 g/L; D-DZC: 4 g/L).....	94

Şekil 18.	Reaksiyon süresinin maden atık çözeltilerinden FeCl_3 ile arsenik uzaklaştırma verimliliğine etkisi (20 °C (ABS-CYS); 40 °C (DZC), pH: 6, CYS; ilk pH: 8.35, C_0 : 36 mg/L As, ABS; ilk pH: 2.70, C_0 : 13 mg/L As, DZC; ilk pH: 1.84, C_0 : 220 mg/L As)	94
Şekil 19.	Çöktürme pH'sının As^V ve As^{III} çözeltilerinden arsenik uzaklaştırma verimliliğine etkisi ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$: 1 g/L, C_0 : 220 mg/L As, 20 °C, 90 dakika)	95
Şekil 20.	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ miktarının As^V içeren çözeltilerden arsenik uzaklaştırma verimliliğine etkisi (pH:6, C_0 : 220 mg/L As, 20 °C ($\text{As}^V/\text{As}^V\text{-SO}_4^{-2}$); 40 °C ($\text{As}^V\text{-B}/\text{As}^V\text{-B-SO}_4^{-2}$), 90 dakika)	96
Şekil 21.	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ miktarının As^{III} içeren çözeltilerden arsenik uzaklaştırma verimliliğine etkisi (pH:8, C_0 : 220 mg/L As, 20 °C ($\text{As}^{III}/\text{As}^{III}\text{-SO}_4^{-2}$); 40 °C ($\text{As}^{III}\text{-B}/\text{As}^{III}\text{-B-SO}_4^{-2}$), 90 dakika)	97
Şekil 22.	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ miktarının maden atık çözeltilerden arsenik uzaklaştırma verimliliğine etkisi (90 dakika, pH:6 (ABS-CYS)-8 (DZC), 20 °C (ABS-CYS); 40 °C (DZC), CYS; ilk pH: 8.35, C_0 : 36 mg/L As, ABS; ilk pH: 2.70, C_0 : 13 mg/L As, DZC; ilk pH: 1.84, C_0 : 220 mg/L As)	98
Şekil 23.	Reaksiyon sıcaklığının maden atık çözeltilerinden $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ile arsenik uzaklaştırma verimliliğine etkisi (90 dakika, pH: 6 ($\text{As}^V\text{-ABS-CYS}$)-8 ($\text{As}^{III}\text{-DZC}$), As^V ; ilk pH: 7.87, C_0 : 220 mg/L, As^{III} ; ilk pH: 8.58, C_0 : 220 mg/L, CYS; ilk pH: 8.35, C_0 : 36 mg/L As, ABS; ilk pH: 2.70, C_0 : 13 mg/L As, DZC; ilk pH: 1.84, C_0 : 220 mg/L As, D- As^V : 4 g/L; D- As^{III} : 4 g/L; D-CYS: 1 g/L; D-ABS: 0.25 g/L; D-DZC: 4 g/L)	98
Şekil 24.	Reaksiyon süresinin maden atık çözeltilerinden $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ile arsenik uzaklaştırma verimliliğine etkisi (20 °C (ABS-CYS); 40 °C (DZC), pH: 6 (ABS-CYS)-8 (DZC), CYS; ilk pH: 8.35, C_0 : 36 mg/L As, ABS; ilk pH: 2.70, C_0 : 13 mg/L As, DZC; ilk pH: 1.84, C_0 : 220 mg/L As)	99
Şekil 25.	Çöktürme pH'sının As^V ve As^{III} çözeltilerinden arsenik uzaklaştırma verimliliğine etkisi ($\text{Ca}(\text{OH})_2$: 1 g/L, C_0 : 220 mg/L As, 20 °C, 90 dakika)	100
Şekil 26.	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ miktarının As^V içeren çözeltilerden arsenik uzaklaştırma verimliliğine etkisi (pH:12, C_0 : 220 mg/L As, 20 °C ($\text{As}^V/\text{As}^V\text{-SO}_4^{-2}$); 40 °C ($\text{As}^V\text{-B}/\text{As}^V\text{-B-SO}_4^{-2}$), 90 dakika)	101
Şekil 27.	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ miktarının As^{III} içeren çözeltilerden arsenik uzaklaştırma verimliliğine etkisi (pH:12, C_0 : 220 mg/L As, 20 °C ($\text{As}^{III}/\text{As}^{III}\text{-SO}_4^{-2}$); 40 °C ($\text{As}^{III}\text{-B}/\text{As}^{III}\text{-B-SO}_4^{-2}$), 90 dakika)	102
Şekil 28.	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ miktarının maden atık çözeltilerden arsenik uzaklaştırma verimliliğine etkisi (90 dakika, pH: 12, 20 °C (ABS-CYS); 40 °C (DZC), CYS; ilk pH: 8.35, C_0 : 36 mg/L As, ABS; ilk pH: 2.70, C_0 : 13 mg/L As, DZC; ilk pH: 1.84, C_0 : 220 mg/L As)	102
Şekil 29.	Reaksiyon sıcaklığının maden atık çözeltilerinden $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile arsenik uzaklaştırma verimliliğine etkisi (90 dakika, pH: 12, As^V ; ilk pH: 7.87, C_0 : 220 mg/L, As^{III} ; ilk pH: 8.58, C_0 : 220 mg/L, CYS; ilk pH: 8.35, C_0 : 36 mg/L As, ABS; ilk pH: 2.70, C_0 : 13 mg/L As, DZC; ilk pH: 1.84,	

	C ₀ : 220 mg/L As; D-As ^V : 32 g/L; D-As ^{III} : 32 g/L; D-CYS: 2 g/L; D-ABS: 1 g/L; D-DZC: 32 g/L).....	103
Şekil 30.	Reaksiyon süresinin maden atık çözeltilerinden Ca(OH) ₂ ile arsenik uzaklaştırma verimliliğine etkisi (20 °C (ABS-CYS); 40 °C (DZC), pH: 12, CYS; ilk pH: 8.35, C ₀ : 36 mg/L As, ABS; ilk pH: 2.70, C ₀ : 13 mg/L As, DZC; ilk pH: 1.84, C ₀ : 220 mg/L As)	104
Şekil 31.	Çöktürme pH'sının As ^V ve As ^{III} çözeltilerinden arsenik uzaklaştırma verimliliğine etkisi (Na ₂ S: 1 g/L, C ₀ : 220 mg/L As, 20 °C).....	105
Şekil 32.	Na ₂ S miktarının As ^V içeren çözeltilerden arsenik uzaklaştırma verimliliğine etkisi (pH:2, C ₀ : 220 mg/L As, 20 °C (As ^V /As ^V -SO ₄ ⁻²); 40 °C (As ^V -B/As ^V -B-SO ₄ ⁻²), 90 dakika)	106
Şekil 33.	Na ₂ S miktarının As ^{III} içeren çözeltilerden arsenik uzaklaştırma verimliliğine etkisi (pH:2, C ₀ : 220 mg/L As, 20 °C (As ^{III} /As ^{III} -SO ₄ ⁻²); 40 °C (As ^{III} -B/As ^{III} -B-SO ₄ ⁻²), 90 dakika)	106
Şekil 34.	Na ₂ S miktarının maden atık çözeltilerden arsenik çöktürme verimliliğine etkisi (90 dakika, pH: 2, 20 °C (ABS-CYS); 40 °C (DZC), CYS; ilk pH: 8.35, C ₀ : 36 mg/L As, ABS; ilk pH: 2.70, C ₀ : 13 mg/L As, DZC; ilk pH: 1.84, C ₀ : 220 mg/L As)	107
Şekil 35.	Reaksiyon sıcaklığının maden atık çözeltilerinden Na ₂ S ile arsenik uzaklaştırma verimliliğine etkisi (90 dakika, pH: 2, As ^V ; ilk pH: 7.87, C ₀ : 220 mg/L, As ^{III} ; ilk pH: 8.58, C ₀ : 220 mg/L, CYS; ilk pH: 8.35, C ₀ : 36 mg/L As, ABS; ilk pH: 2.70, C ₀ : 13 mg/L As, DZC; ilk pH: 1.84, C ₀ : 220 mg/L As; D-As ^V : 4 g/L; D-As ^{III} : 1 g/L; D-CYS: 2 g/L; D-ABS: 2 g/L; D-DZC: 1 g/L)	108
Şekil 36.	Reaksiyon süresinin maden atık çözeltilerinden Na ₂ S ile arsenik uzaklaştırma verimliliğine etkisi (20 °C (ABS-CYS); 40 °C (DZC), pH: 2, CYS; ilk pH: 8.35, C ₀ : 36 mg/L As, ABS; ilk pH: 2.70, C ₀ : 13 mg/L As, DZC; ilk pH: 1.84, C ₀ : 220 mg/L As)	109
Şekil 37.	Kolemanit cevherinden bor (B) kazanımında elde edilen liç verimleri (%) (T: 88 °C, PKO: %10, tane boyutu (d ₈₀): 97.5 µm, pH: 4 (ilk 30 dakika), pH: 2 (son 210 dakika))	110
Şekil 38.	Kolemanit cevherinden arsenik (As) kazanımında elde edilen liç verimleri (%) (T: 88 °C, PKO: %10, tane boyutu (d ₈₀): 97.5 µm, pH: 4 (ilk 30 dakika), pH: 2 (son 210 dakika)).....	111
Şekil 39.	Kolemanit cevherinden arsenik (As) kazanımında hidroken peroksit konsantrasyonunun etkisi (T: 88 °C, PKO: %10, tane boyutu (d ₈₀): 97.5 µm, pH: 4 (ilk 30 dakika), pH: 2 (son 210 dakika))	112
Şekil 40.	Na ₂ S dozajının doymuş liç çözeltilerinden arsenik (As) uzaklaştırmaya etkisi (pH:2, C ₀ : 49.6 mg/L As, 20 °C, 90 dakika).....	113
Şekil 41.	GFH ile As ^V uzaklaştırılması üzerine pH etkisi (T: 25 °C, C ₀ : 1000 µg/L, D: 0.5 g/L).....	119
Şekil 42.	GFH ile As ^{III} uzaklaştırılması üzerine pH etkisi (T: 25 °C, C ₀ : 1000 µg/L, D: 0.5 g/L).....	120

Şekil 43.	GFH ile As^V uzaklaştırılması üzerine adsorban dozajının etkisi (T: 25 °C, C_0 : 1000 µg/L, pH: 7).....	121
Şekil 44.	GFH ile As^{III} uzaklaştırılması üzerine adsorban dozajının etkisi (T: 25 °C, C_0 : 1000 µg/L, pH: 7).....	122
Şekil 45.	GFH üzerine As^V adsorpsiyonu (250-5000 µg/L başlangıç konsantrasyonu, pH 7, D: 0.5 g/L)	123
Şekil 46.	GFH üzerine As^{III} adsorpsiyonu (250-5000 µg/L başlangıç konsantrasyonu, pH 7, D: 0.5 g/L)	124
Şekil 47.	25 °C için GFH üzerine As^V denge adsorpsiyon izotermi	126
Şekil 48.	25 °C için GFH üzerine As^{III} denge adsorpsiyon izotermi.....	127
Şekil 49.	s^V için artan besleme çözeltisi konsantrasyonlarında GFH tarafından tutulan arsenik miktarı değişimi	129
Şekil 50.	As^{III} için artan besleme çözeltisi konsantrasyonlarında GFH tarafından tutulan arsenik miktarı değişimi	129
Şekil 51.	GFH üzerine As^V adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetikleri.....	131
Şekil 52.	GFH üzerine As^{III} adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetikleri.....	131
Şekil 53.	GFH üzerine As^V adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi (C_0 : 3000 µg/L, pH:7, D: 2 g/L)	132
Şekil 54.	GFH üzerine As^{III} adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi (C_0 : 3000 µg/L, pH:7, D: 2 g/L)	133
Şekil 55.	GFH ile As^V ve As^{III} adsorpsiyonunda $1/T$ 'nin bir fonksiyonu olarak $\ln K_d$ değerleri	134
Şekil 56.	Borlu sulardan GFH ile As^V uzaklaştırılmasında B konsantrasyonunun etkisi (pH: 7; C_0 (As^V): 3000 µg/L; D: 2 g/L; 25 °C)	136
Şekil 57.	Borlu sulardan GFH ile As^{III} uzaklaştırılmasında B konsantrasyonunun etkisi (pH: 7; C_0 (As^{III}): 3000 µg/L; D: 2 g/L; 25 °C)	136
Şekil 58.	Sülfatlı sulardan GFH ile As^V uzaklaştırılmasında SO_4^{-2} konsantrasyonunun etkisi (pH: 7; C_0 (As^V): 3000 µg/L; D: 2 g/L; 25 °C)	137
Şekil 59.	Sülfatlı sulardan GFH ile As^{III} uzaklaştırılmasında SO_4^{-2} konsantrasyonunun etkisi (pH: 7; C_0 (As^{III}): 3000 µg/L; D: 2 g/L; 25 °C).....	138
Şekil 60.	Sülfatlı ve borlu sulardan GFH ile As^V uzaklaştırılmasında sıcaklığın etkisi (pH: 7; C_0 (As^V): 3000 µg/L; C_0 (B): 5000 mg/L; C_0 (SO_4^{-2}): 10000 mg/L; D: 2 g/L)	139
Şekil 61.	Sülfatlı ve borlu sulardan GFH ile As^{III} uzaklaştırılmasında sıcaklığın etkisi (pH: 7; C_0 (As^V): 3000 µg/L; C_0 (B): 5000 mg/L; C_0 (SO_4^{-2}): 10000 mg/L; D: 2 g/L)	140

Şekil 62.	GFH ile CS-CYS numunesinden arsenik uzaklaştırılması üzerine dozaj ve pH etkisi (T: 25 °C, C ₀ (As): 275 µg/L; C ₀ (B): 275 mg/L; C ₀ (SO ₄ ²⁻): 620 mg/L).....	141
Şekil 63.	GFH ile CS-ABS numunesinden arsenik uzaklaştırılması üzerine dozaj ve pH etkisi (T: 25 °C, C ₀ (As): 510 µg/L; C ₀ (B): 6240 mg/L; C ₀ (SO ₄ ²⁻): 7900 mg/L).....	142
Şekil 64.	GFH ile CS-DZC numunesinden arsenik uzaklaştırılması üzerine dozaj ve pH etkisi (T: 60 °C, C ₀ (As): 540 µg/L; C ₀ (B): 10140 mg/L; C ₀ (SO ₄ ²⁻): 26570 mg/L).....	143
Şekil 65.	NaOH konsantrasyonu ve adsorban miktarının As ^V -As ^{III} desorpsiyonuna etkisi (T: 25 °C, 360 dakika)	145
Şekil 66.	Sürenin As ^V -As ^{III} desorpsiyonuna etkisi (T: 25 °C, D: 100 g/L)	145
Şekil 67.	Maden atık sularından arsenik uzaklaştırmada kullanılan GFH örneklerinden As desorpsiyonu (T: 25 °C (GFH_CS-CYS/ABS), 40 °C (GFH_CS-DZC); D: 100 g/L; 24 saat)	146
Şekil 68.	As ^V uzaklaştırmada GFH'nin tekrar kullanılabilirliği (T: 25 °C, C ₀ -A: 3000 µg/L As ^V , Süre-A: 6 saat, pH-A: 7, D-A: 4 g/L, NaOH-D: 2 M, Süre-D: 24 saat, pH-D: 14, D-D: 100 g/L)	147
Şekil 69.	As ^{III} uzaklaştırmada GFH'nin tekrar kullanılabilirliği (T: 25 °C, C ₀ -A: 3000 µg/L As ^{III} , Süre-A: 6 saat, pH-A: 7, D-A: 4 g/L, NaOH-D: 2 M, Süre-D: 24 saat, pH-D: 14, D-D: 100 g/L)	148
Şekil 70.	CS-CYS numunesinden As uzaklaştırmada GFH'nin tekrar kullanılabilirliği (T: 25 °C, C ₀ -A: 275 µg/L As, Süre-A: 1 saat, pH-A: 7, D-A: 0.1 g/L, NaOH-D: 2 M, Süre-D: 24 saat, pH-D: 14, D-D: 100 g/L)	149
Şekil 71.	CS-ABS numunesinden As uzaklaştırmada GFH'nin tekrar kullanılabilirliği (T: 25 °C, C ₀ -A: 510 µg/L As, Süre-A: 6 saat, pH-A: 7, D-A: 2 g/L, NaOH-D: 2 M, Süre-D: 24 saat, pH-D: 14, D-D: 100 g/L)	149
Şekil 72.	CS-DZC numunesinden As uzaklaştırmada GFH'nin tekrar kullanılabilirliği (T: 40 °C, C ₀ -A: 565 µg/L As, Süre-A: 6 saat, pH-A: 3, D-A: 8 g/L, NaOH-D: 2 M, Süre-D: 24 saat, pH-D: 14, D-D: 100 g/L)	150
Şekil 73.	Çözeltilerden arsenik uzaklaştırmada GFH'nin tekrar kullanımı	151
Şekil 74.	CYS numunesinden FeCl ₃ ile arsenik uzaklaştırma sonrası oluşan çökeğin (C1) X-ışını deseni	154
Şekil 75.	CYS numunesinden Al ₂ (SO ₄) ₃ ile arsenik uzaklaştırma sonrası oluşan çökeğin (C2) X-ışını deseni	154
Şekil 76.	CYS numunesinden Ca(OH) ₂ ile arsenik uzaklaştırma sonrası oluşan çökeğin (C3) X-ışını deseni	155
Şekil 77.	DZC numunesinden Na ₂ S ile arsenik uzaklaştırma sonrası oluşan çökeğin (C4) X-ışını deseni	156

Şekil 78.	CYS numunesinden FeCl_3 ile arsenik uzaklaştırma sonrası oluşan çökeleğin (C1) (a) Stereo mikroskop görüntüsü; (b) 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü; (c) SEM-EDS analiz sonucu.....	157
Şekil 79.	CYS numunesinden $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ile arsenik uzaklaştırma sonrası oluşan çökeleğin (C2) (a) Stereo mikroskop görüntüsü; (b) 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü; (c) SEM-EDS analiz sonucu.....	158
Şekil 80.	CYS numunesinden $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile arsenik uzaklaştırma sonrası oluşan çökeleğin (C3) (a) Stereo mikroskop görüntüsü; (b) 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü; (c) SEM-EDS analiz sonucu.....	159
Şekil 81.	DZC numunesinden Na_2S ile arsenik uzaklaştırma sonrası oluşan çökeleğin (C4) (a) Stereo mikroskop görüntüsü; (b)10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü; (c) SEM-EDS analiz sonucu.....	160
Şekil 82.	CYS numunesinden FeCl_3 ile arsenik uzaklaştırma sonrası oluşan çökeleğe (C1) ait FTIR grafiği	161
Şekil 83.	CYS numunesinden $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ile arsenik uzaklaştırma sonrası oluşan çökeleğe (C2) ait FTIR grafiği	162
Şekil 84.	CYS numunesinden $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile arsenik uzaklaştırma sonrası oluşan çökeleğe (C3) ait FTIR grafiği	162
Şekil 85.	DZC numunesinden Na_2S ile arsenik uzaklaştırma sonrası oluşan çökeleğe (C4) ait FTIR grafiği	163
Şekil 86.	Üretilen borik asit (BA) örneğinin X-ışını deseni	165
Şekil 87.	Üretilen borik asite ait (a) 500 kat büyütülmüş SEM görüntüsü; (b) 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü; (c) SEM-EDS analiz sonucu.....	165
Şekil 88.	Üretilen borik asit örneğine ait FTIR grafiği	166
Şekil 89.	GFH numunelerine ait X-ışını deseni	169
Şekil 90.	GFH'nin sıfır yük noktasının belirlenmesi	170
Şekil 91.	GFH adsorbanına (A1 kodlu) ait (a) 500 kat büyütülmüş SEM görüntüsü; (b) 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü; (c) SEM-EDS analiz sonucu	171
Şekil 92.	As^{V} adsorpsiyonu sonrası GFH'ye (A2 kodlu) ait (a) 500 kat büyütülmüş SEM görüntüsü; (b) 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü; (c) SEM-EDS analiz sonucu.....	172
Şekil 93.	As^{III} adsorpsiyonu sonrası GFH'ye (A3 kodlu) ait (a) 500 kat büyütülmüş SEM görüntüsü; (b) 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü; (c) SEM-EDS analiz sonucu.....	172
Şekil 94.	As^{V} desorpsiyonu sonrası GFH'ye (A4 kodlu) ait (a) 500 kat büyütülmüş SEM görüntüsü; (b) 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü; (c) SEM-EDS analiz sonucu.....	173
Şekil 95.	As^{III} desorpsiyonu sonrası GFH'ye (A4 kodlu) ait (a) 500 kat büyütülmüş SEM görüntüsü; (b) 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü; (c) SEM-EDS analiz sonucu.....	173

Şekil 96.	GFH'ye ait FTIR spektrumları (a) As^V adsorpsiyonu öncesi (A1), (b) As^V adsorpsiyonu sonrası (A2) ve (c) As^V desorpsiyonu sonrası (A4).....	175
Şekil 97.	GFH'ye ait FTIR spektrumları (a) As^{III} adsorpsiyonu öncesi (A1), (b) As^{III} adsorpsiyonu sonrası (A3) ve (c) As^{III} desorpsiyonu sonrası (A5)	176
Şekil 98.	Doygun çözeltilerden arseniğin uzaklaştırıldığı borik asit üretim akım şeması	183



TABLÖLAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Endüstriyel olarak üretimi yapılan bor mineralleri (Stanley vd., 2007; Yünlü, 2019).....	4
Tablo 2. Dünya bor rezervlerinin ülkelere göre dağılımı (Yünlü, 2019).....	6
Tablo 3. Dünya çapında bor madeni üreten ülkeler ve üretim miktarları (milyon ton) (Yünlü, 2019; Turkbay vd., 2022; Kütahya Ticaret ve Sanayi Odası, 2023).....	7
Tablo 4. Arsenik elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Royal Society of Chemistry, 2023)	14
Tablo 5. Doğada bulunan önemli arsenik mineralleri.....	15
Tablo 6. Sulardan arsenik uzaklaştırılması için mevcut en son teknikler.....	22
Tablo 7. Eser elementlerin analizi için seçilen bazı analitik yöntemlerin avantajları ve dezavantajları (Wilschefski & Baxter, 2019).....	43
Tablo 8. GFH'nin karakteristik özellikleri (Banerjee vd., 2008).....	51
Tablo 9. Cevher (KC) tane boyut dağılım sonuçları.....	64
Tablo 10. Kolemanit cevherinin kimyasal analizi	65
Tablo 11. GFH Özellikleri (GEH Wasserchemie-2024).....	67
Tablo 12. Deneysel çalışmalarda ve analizlerde kullanılan kimyasallar ve bazı özellikleri	68
Tablo 13. Deneysel çalışmalarda ve analizlerde kullanılan cihazlar	69
Tablo 14. FeCl ₃ kullanarak sulardan arsenik uzaklaştırılması üzerine deneysel parametreler	71
Tablo 15. Al ₂ (SO ₄) ₃ kullanarak sulardan arsenik uzaklaştırılması üzerine deneysel parametreler	72
Tablo 16. Ca(OH) ₂ kullanarak sulardan arsenik uzaklaştırılması üzerine deneysel parametreler	73
Tablo 17. Na ₂ S kullanarak sulardan arsenik uzaklaştırılması üzerine deneysel parametreler	74
Tablo 18. GFH ile sulardan As ^V ve As ^{III} uzaklaştırılması üzerine deneysel parametreler	75
Tablo 19. GFH ile sulardan As ^V ve As ^{III} uzaklaştırılmasında B ve sülfat iyonlarının adsorpsiyona olan etkilerinin belirlenmesi üzerine deneysel parametreler	76
Tablo 20. Çöktürme sonrası elde edilen sulardan GFH ile arsenik uzaklaştırılması üzerine deneysel parametreler	76
Tablo 21. Desorpsiyon öncesi GFH ile arsenik adsorpsiyonu deney parametreleri	77

Tablo 22.	GFH'nin desorpsiyon deney parametreleri.....	77
Tablo 23.	Uygulanan çevresel karakterizasyon testleri ve şartları.....	79
Tablo 24.	Çözeltilerin kimyasal analiz sonuçları.....	87
Tablo 25.	Çözeltilerin iletkenlik, sertlik ve pH değerleri	88
Tablo 26.	Çözeltilerde bulunan arsenik türleri.....	88
Tablo 27.	Çöktürme testleri sonucunda oluşan muhtemel çökeleklerin çözünürlük sabitleri	89
Tablo 28.	Çökelekler için TCLP test sonuçları.....	114
Tablo 29.	Çökelekler için SPLP testi sonuçları	116
Tablo 30.	EN 12457-2 test sonuçları	117
Tablo 31.	DIN 38414-S4 test sonuçları	118
Tablo 32.	360 dakikalık denge süresi sonunda GFH'nin adsorbe ettiği As miktarları ($\mu\text{g/g}$) ve çözelti denge konsantrasyonları ($\mu\text{g/L}$).....	125
Tablo 33.	GFH yüzeyine As^{V} ve As^{III} adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir izoterm sabitleri	128
Tablo 34.	GFH yüzeyine As^{V} ve As^{III} adsorpsiyonu için hesaplanan Freundlich izoterm sabitleri	128
Tablo 35.	GFH yüzeyine As^{V} ve As^{III} adsorpsiyonu için kinetik parametreler	130
Tablo 36.	GFH ile As^{V} adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklardaki termodinamik büyüklükler.....	134
Tablo 37.	GFH ile As^{III} adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklardaki termodinamik büyüklükler.....	134
Tablo 38.	Na_2S ile çöktürme işlemi uygulanan borlu maden atık sularının B, SO_4^{2-} ve As konsantrasyonları	140
Tablo 39.	Çökeleklerin tane boyut dağılım sonuçları	152
Tablo 40.	Çökeleklerin yaş kimyasal analizleri	153
Tablo 41.	Borik asit (BA) tane boyut dağılım sonuçları.....	164
Tablo 42.	Borik asitin kimyasal analizi	164
Tablo 43.	Karakterizasyon çalışmalarında kullanılan GFH numuneleri.....	167
Tablo 44.	Adsorbanların tane boyut dağılım sonuçları.....	168
Tablo 45.	Adsorbanların yaş kimyasal analiz sonuçları	168
Tablo 46.	FeCl_3 ile çözeltilerden maksimum arsenik uzaklaştırma elde edilen deneysel parametreler	177
Tablo 47.	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ile çözeltilerden maksimum arsenik uzaklaştırma elde edilen deneysel parametreler	178
Tablo 48.	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile çözeltilerden maksimum arsenik uzaklaştırma elde edilen deneysel parametreler	179

Tablo 49. Na ₂ S ile çözeltilerden maksimum arsenik uzaklaştırma elde edilen deneysel parametreler	180
---	-----



SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Å	Angstrom
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi/Spektroskopisi
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
ABS	Atık Barajı Suyu
ACS	Amerikan Kimya Derneği
AFS	Atomik Florasan Spektroskopisi
Al ₂ (SO ₄) ₃	Alüminyum sülfat
As	Arsenik
As ₂ O ₃	Arsenik Trioksit
As ^{III}	Arsenit
ASTM	Uluslararası Amerikan Test ve Malzeme Topluluğu
As ^V	Arsenat
ATSDR	ABD Toksik Maddeler ve Hastalık Kayıt Kurumu
<i>b</i>	Langmuir izoterm sabiti
B ₂ O ₃	Di-bor trioksit
<i>C</i> ₀	Adsorbatın başlangıç konsantrasyonu (µg/L)
<i>C</i> ₀	Başlangıç konsantrasyonu
Ca(OH) ₂	Kalsiyum hidroksit
<i>C</i> _e	Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan adsorbat konsantrasyonu
CE	Kılcal Elektroforez
°C	Santigrat derece
cm ³	Santimetreküp
CYS	Cevher Yıkama Suyu
D	Dozaj
DIN	Alman Standartlar Enstitüsü
DMAA	Dimetilsarinik asit
DMA ^{III}	Dimetilsarinik
DMA ^V	Dimetilsarsenyöz
DNA	Deoksiriboz nükleik asit

DZC	Devreden Zayıf Çözelti
EDS	Enerji Dispersiv Spektrum
Eh	Redoks potansiyeli
EN	Avrupa Standartları
EPA	ABD Çevre Koruma Ajansı
ET-AAS	Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
ETV	Elektrotermal Buharlaştırıcı
EXAFS	X-Işını Adsorpsiyon İnce Yapı Spektroskopisi
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
FAES	Alevli Atomik Emisyon Spektrometresi
FeCl ₃	Demir (III) klorür
FIAS	Akış Enjeksiyonlu Atomik Spektroskopi
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
g	gram
GC	Gaz Kromatografisi
GF-AAS	Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
GFH	Granüler Ferrik Hidroksit
H ₃ BO ₃	Borik asit
HG	Hidrür Üretim
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
HRW	İnsan Hakları İzleme Örgütü
IARC	Uluslararası Kanser Araştırma Merkezi
ICP-MS	Endüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi
ICP-OES	Endüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi
IE-HPLC	İyon değişim -Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
IP	İyon çifti
IP-HPLC	İyon çifti- Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
K	Denge sabiti
K	Kelvin (Mutlak sıfır sıcaklığı)
k ₁	Lagergren adsorpsiyon hız sabiti
k ₂	Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti
K _d	Denge adsorpsiyon katsayısı
K _f	Freundlich sabiti

L	Litre
LC	Sıvı kromatografi
m	Adsorban ağırlığı (g)
M	Molarite
m^2	Metrekare
m^3	Metreküp
MCL	Maksimum kirletici seviyesi
M/D	Mevcut değil
MF	Mikrofiltrasyon
mg	Miligram
mL	Mililitre
mm	Milimetre
MMAA	Monometil arsonik asit
MMA ^{III}	Monometilarsenit
MMAV	Monometilarsonik asit
MMA ^V	Monometil arsenat
MTA	Maden Tetkik ve Arama
mV	Milivolt
μg	Mikrogram
μg	Mikrolitre
μmol	Mikromol
n	Freundlich adsorpsiyon göstergesi
Na ₂ S	Sodyum sülfür
ng	Nanogram
nm	Nanometre
Pe	Oksidasyon veya indirgenme kapasitesi
pH	Çözeltideki hidrojen derişimi
pH _{PZC}	Sıfır yük noktası
PTFE	Politetrafloroetilen
Q_{max}	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi
Q_{ads}	Adsorbe olan oksianyon miktarı
Q_{des}	Desorbe edilen oksianyon miktarı
q_e	Denge anındaki adsorbe edilmiş madde miktarı

q_t	Herhangi bir zamanda adsorbe edilmiş madde miktarı
R	Gaz sabiti
R^2	Korelasyon katsayısı
R_{des}	Desorpsiyon oranı
RO	Ters Ozmoz
ROS	Serbest radikaller
RP	Ters Fazlı
RP-HPLC	Ters Fazlı- Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
SE-HPLC	İyon Bırakma- Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
SPLP	Sentetik Çöktürme Liç Prosedürü
T	Mutlak Sıcaklık (K)
t	Süre
TCLP	Toksik Karakteristik Liç Prosedürü
UF	Ultrafiltrasyon
UV	Ultraviyole
V	Çözelti hacmi
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
XRD	X-Işın Difraktometresi
XRF	X-Işınları Floresan Spektroskopisi
ΔG^0	Serbest enerji değişimi
ΔH^0	Entalpi değişimi
ΔS^0	Entropi değişimi

1. GENEL BİLGİLER

Dünyadaki rezervlerin %73.3'ünün ülkemizde olduğu bor madeni rezervinin %34'ü Kütahya Emet bölgesinde bulunmaktadır. Bu cevher oluşumu diğer bor yataklarının arsenik içermesiyle farklılık göstermektedir (Helvacı & Alonso, 2000). Bu bölgede bor minerali olarak kolemanit killi bir ortamda oluşmuş olarak bulunmaktadır (Çolak vd., 2003). Cevher içerisinde realgar ve orpiment gibi arsenik minerallerinin bulunduğu ve cevherin 1200-2400 mg/L değerinde arsenik içerdiği bildirilmiştir. Oluşum içerisinde arsenik minerallerinin bulunması yeraltı sularında önemli miktarlarda arsenik bulunmasına da neden olmaktadır (Çolak vd., 2003). Bunun yanında arsenik mineralleri içeren bu cevherin işletilmesi, zenginleştirilmesi ve borik asit üretimi; sularda arsenik kirlenmesine neden olmaktadır (Gemici vd., 2004).

Maden atık sularının depolanması ve tekrar kullanılması ile ilgili kısıtlı araştırmalar bulunmaktadır. Çevresel kaygılar ve yasal mevzuatlar maden atık sularındaki arseniğin uzaklaştırılmasını zorunlu hale getirmektedir. Ülkemizde su kirliliği kontrolü yönetmeliği bulunmaktadır. Bu yönetmelikte atık suların atık su altyapı tesislerine deşarjında öngörülen atık su standartları yayımlanmıştır. Buna göre kanalizasyon sistemleri tam arıtma ile sonuçlanan atık su altyapı tesislerine gönderilecek suların içerebileceği maksimum arsenik derişimi 3 mg/L olarak belirlenmiştir (Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 2004).

Arsenik yeraltı sularındaki en önemli kirleticilerden bir tanesidir. Arsenik kaynaklı yeraltı suyu kirliliği dünyanın tüm kıtalarında rapor edilmiştir. Bu durum küresel bir endişe olarak görülmektedir. Dünya çapında 200 milyondan fazla insan yeraltı sularında bulunan yüksek arsenik seviyelerine maruz kalmaktadır (Alarcón-Herrera & Gutiérrez, 2022). Ülkemizde ise batı bölgelerde yer alan bazı yerleşim alanlarında yeraltı sularında arsenik kirliliği rapor edilmiştir (Şener & Karakuş, 2017). Ayrıca insanlar arseniğe sadece içme suyu ile değil aynı zamanda tarımsal sulamada kullanılan arsenik içeren yeraltı suları ile de maruz kalmaktadır. Dünya Sağlık Örgütü (WHO), içme sularındaki arsenik sınır değerini 1993 yılında güncelleyerek 50 µg/L'den 10 µg/L'ye indirmiştir (WHO, 1993).

Sularda bulunan arsenik kirliliği doğal ve antropojenik kaynaklı olmaktadır. Tortul ve volkanik kayalarda biriken arsenikli jeolojik oluşumlar doğal kaynakların en önemli bir bölümünü oluşturmaktadır (Shaji vd., 2021). Öte yandan madencilik ve petrol üretim faaliyetlerinin antropojenik arsenik kirliliğinin en önemli kaynakları olduğu bilinmektedir.

Diğer antropojenik faaliyetler ise fosil yakıt yakılması ve arsenik içeren pestisit, herbisit ve gübre kullanılmasıdır (Punshon vd., 2017).

Arsenik, 1980 yılında Uluslararası Kanseri Araştırma Merkezi (IARC) tarafından birinci sınıf kanserojen olarak sınıflandırılmıştır. İnsanların sağlıklı bir hayat sürebilmeleri için temiz içilebilir su kaynaklarına ve yeterli gıdalara ulaşabilmeleri gerekmektedir. Son yıllarda kanser başta olmak üzere arsenik kaynaklı hastalıklara yakalanan insan sayısında ciddi artış yaşanmaktadır. Bunda en önemli etken sağlıklı, içilebilir su kaynaklarının azalmış olmasıdır (Rahaman vd., 2021).

Son yıllarda sulardan arsenik uzaklaştırılmasına yönelik kapsamlı çalışmaların yapıldığı bilinmektedir. Çözeltilerden arsenik giderimi amacıyla iyon değiştirme, adsorpsiyon, kimyasal çöktürme, elektrokoagülasyon, membran teknolojisi ve elektrokinetik teknikler başta olmak üzere birçok yöntem kullanılmaktadır (Alka vd., 2021).

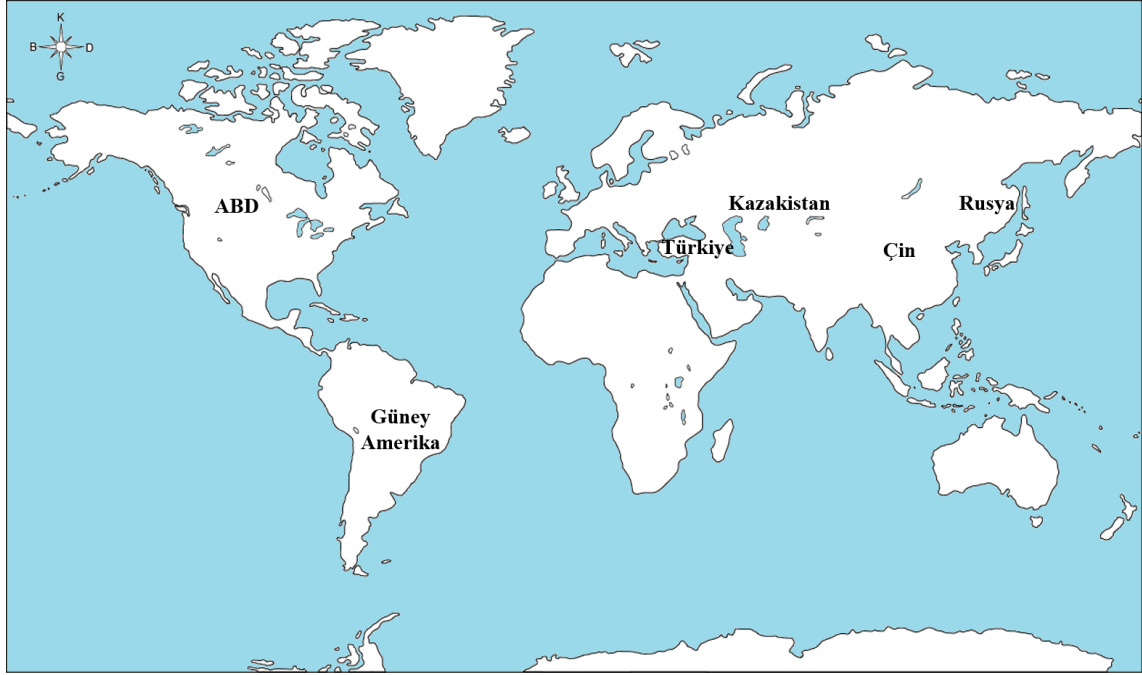
Bu tez çalışması kapsamında farklı arsenik derişimine sahip borlu çözeltilerden arsenik uzaklaştırılmasına yönelik çöktürme ve adsorpsiyon yöntemleri araştırılmıştır.

1.1. Bor

Bor, periyodik tablonun 5. elementidir. Doğada yaklaşık 250 farklı bor mineralinin olduğu bilinmektedir. Bunlardan en yaygın olanları sodyum, kalsiyum veya magnezyum tuzları şeklinde olan bor mineralleridir (Helvacı, 2003). Bor, doğada nadir bulunan bir elementtir. Yer kabuğundaki ortalama derişimi 10 g/ton'dur. Ancak bazı yerlerde olağanüstü derişimlere rastlanabilmektedir (Şekil 1). Dünya'da; Anadolu (Türkiye), Kaliforniya (ABD), Merkez And Dağları (Güney Amerika) ve Tibet (Orta Asya) bölgelerinden oluşan dört temel metalojenik bor bölgesi bulunmaktadır (Helvacı, 2017). Ekonomik olarak değerlendirilen en önemli bor mineral yataklarının oluşumu, orejenik kuşaklarda bulunan tersiyer volkanik aktiviteler ile çok yakından ilişkilidir. Bu yataklar; kurak veya yarı kurak iklimlerde, deniz dışı evaporitik ortamlarda ve andezitik riyolitik magmalar ile karakterize şekilde levhaların birleşme bölümlerinde oluşmuşlardır. Dünya'nın en önemli bor rezervlerine sahip olan Türkiye, ABD, Güney Amerika ve diğer bölgelerde yer alan birçok ticari bor yatakları; volkanik aktivite ile ilişkili deniz dışı evaporitlerdir (Ozol, 1978).

Bor mineralleri büyük bir mineral grubudur. Ancak kristal ve kimyasal yapıları çok karmaşık olduğu için ticari açıdan değerlendirilebilen bor minerallerinin sayısı sınırlıdır (Helvacı, 2017). Bor mineralleri, ilk çağlardan beri bilinen ve kullanılan dünyanın en ilginç

endüstriyel mineralleri arasındadır. Bor mineralleri başlangıçta değerli metallerin işlenmesinde, daha sonra da seramik yapımında yaygın kullanım alanı bulmuştur (Russell vd., 1953; Ma vd., 2009). Bor mineralleri, çeşitli endüstriyel alanlarda hammadde, yan ürün ve ana ürün olarak tercih edilmektedir. Tarım, tekstil, temizlik, enerji ve metalurji başta olmak üzere birçok farklı alanda kullanılmaktadır (Harbili Çolak, 2020).



Şekil 1. Dünya'nın önde gelen bor madeni bölgeleri (Helvacı, 2017)

1.1.1. Bor Mineralojisi

Bor minerallerinin en az 3.8 milyon yıl önce oluştuğu düşünülmektedir. (Grew, 2017). Bor doğada elementel halde bulunmamaktadır. Bor; oksijen ve diğer elementler ile birleşerek borat olarak oluşmaktadır (Christ & Clark, 1977). Bu borat mineralleri tıpkı silikat minerallerinin SiO_4 'üne benzer şekilde polimerize edilmektedir. Bu sayede 1996 yılına kadar 230'dan fazla borat minerali tanımlanmıştır (Grew & Anovitz, 1996). Ancak günümüzde mevcut olan analitik teknikler ile yeni borat mineralleri tanımlanmaktadır. Boratlar herhangi bir katyonla ve diğer anyonlarla çift tuzlar şeklinde oluşabilmelerine rağmen; kalsiyum, sodyum veya bu iki elementle birlikte daha fazla oluşmuşlardır. Bor mineralleri kuvvetli iyonik bileşikler olup, sıcak suda çözünbilmektedirler. Boratlarda bulunan katyonların büyük bölümü alkali veya toprak alkali elementler olduğu için bor minerallerinin büyük bölümü renksiz ve şeffaf olup camsı parlaklığa sahiptirler. Borat

minerallerinde yapısal, ampirik ve oksit olmak üzere üç farklı kimyasal formülasyon sistemi kullanılmaktadır. Temel borat mineralleri, evaporitik göl yataklarında bulunmaktadır. Endüstriyel olarak işlenebilen bor cevherleri dört ana borat grubuyla sınırlıdır. Bunlar; Ca-boratlar (kolemanit, priseit, inyoit, meyerhofferit), Na-Ca-boratlar (üleksit, probertit), Na-boratlar (boraks, kernit) ve Mg-Ca-boratlar (hidroborasit) şeklinde adlandırılmaktadır (Helvacı, 2015).

250'den fazla bor minerali tanımlanmıştır. Bunlardan en yaygın olanları; sodyum, kalsiyum veya magnezyum tuzları halinde oluşan boratlar ve borosilikatlardır (Cooper vd., 2015). Boraks (tinkal); Türkiye, ABD ve Arjantin'ye yapılan üretimler ile bor ticaretinde önemli bir konuma sahiptir. Öte yandan kernit ise ABD'de üretilmektedir. Ca-boratlar içerisindeki en büyük rezerve sahip olan kolemanitin üretimi Türkiye ile sınırlıdır. Datolit ve szajbelyit tedariki de Rusya ve Çin'den yapılmaktadır. Sassolit, boraks, kernit, üleksit, probertit, pandemit, kolemanit, hidroborasit ve szaybelit, ekonomik olarak işletilen ve ticari önemi olan borat mineralleridir (Helvacı, 2017). Endüstriyel açıdan önem taşıyan bor mineralleri ve formülleri Tablo 1'de gösterilmiştir (Stanley vd., 2007; Yünlü, 2019)

Tablo 1. Endüstriyel olarak üretimi yapılan bor mineralleri (Stanley vd., 2007; Yünlü, 2019)

Mineral Adı	Formülü
Boraks (Tinkal)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Tinkalkonit	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Kernit	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Üleksit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Probertit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Kolemanit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Priseit (Pandemit)	$\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_9 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
İnyoit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$
Meyerhofferit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Szaybelit	$\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Borasit	$\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$
Jadarit	$\text{LiNaSiB}_3\text{O}_7(\text{OH})$

1.1.2. Bor Rezervleri

Çok sayıda mineral bor oksit içermektedir. Ancak boraks, üleksit ve kolemanit dünya çapında ticari açıdan önemli olan bor mineralleridir. Bu mineraller, dünya borat arzının

yaklaşık %95'ini sağlayan başta Türkiye, ABD ve Güney Amerika'nın olduğu sınırlı sayıda ülkede üretilmektedir (Kistler & Helvacı, 1994).

ABD'deki bor üretimi Kaliforniya'nın Mojave Çöl'ü bölgesinde yapılmaktadır. Bu bölgedeki boraks ve kernit, US Borax firması tarafından Boron'daki büyük cevher yatağından çıkarılmaktadır. Bu bölgede yer alan sınırlı miktardaki kolemanit ise Newport Mineral firması tarafından çıkarılmaktadır. Arjantin, Bolivya, Şili ve Peru'nun ortak sınırlarına yakın konumda bulunan And Dağlarının eteklerinde 40'tan fazla borat yatağı bulunmaktadır. Bu yataklardan en az 14'ü günümüzde üretimine devam etmektedir (Helvacı, 2017).

Batı Anadolu'da geniş bir alana yayılan Neojen Havzaları; linyit, bitümlü şeyl, uranyum, borat ve çeşitli endüstriyel hammaddeler içermektedir. Bu bölgede bulunan borat yatakları ise dünya bor rezervlerinin %80'ini oluşturmaktadır. Batı Anadolu'da yer alan bu yataklar beş farklı bölgede bulunmaktadır (Helvacı, 1977). Bunlar; Bigadiç, Sultançayır, Kestelek, Emet ve Kırka'dır. Bu bölge dünyanın en büyük bor rezervlerini barındırmaktadır (Kistler & Helvacı, 1994). Türkiye borat yatakları; kurak veya yarı kurak iklim şartlarında ayrı veya muhtemelen birbiriyle bağlantılı göl havzalarında oluşan volkanik aktivite dönemlerinde tersiyer göl çökellerinde oluşmuştur (Palmer & Helvacı, 1997). Türkiye'nin görünür ve muhtemel kolemanit rezervleri, mevcut üretimine kıyasla daha fazladır. Bu rezervlerin ömrünün en az birkaç yüzyıllık olduğu rapor edilmiştir (Tombal vd., 2016).

Literatürde yer alan bor rezervlerinde farklılıklar bulunmaktadır. Dünya bor rezervleri dağılımı tablosu (Tablo 2), Eti Maden tarafından yayımlanan bor sektör raporunda yer alan bilgiler ışığında hazırlanmıştır (Eti Maden-1, 2023). Ticari açıdan önem arz eden bor yataklarının birkaç ülkede yoğunlaştığı görülmektedir. Bu yataklara sahip olan ülkeler için borun stratejik maden olduğu düşünülmektedir.

Dünyadaki en büyük bor rezervlerine sahip ülkeler; %73.3, %7.8 ve %6.2 paylarıyla sırasıyla Türkiye, Rusya ve ABD'dir. Türkiye'nin bor rezerv payının yüksek olmasının yanı sıra cevherleşmenin sığ, zenginleştirilmesinin nispeten kolay ve B₂O₃ içeriğinin yüksek olması bir avantaj olarak görülmektedir. Bor cevherlerinin üretimi; açık ocak madenciliği, yer altı madenciliği ve çözelti-çamur-sulardan üretim şeklinde sınıflandırılmaktadır (Yünlü, 2019).

Tablo 2. Dünya bor rezervlerinin ülkelere göre dağılımı (Yünlü, 2019)

Ülkeler	Toplam Rezerv (milyon ton B ₂ O ₃)	Dağılım (%)
Türkiye	940	73.3
Rusya	100	7.8
ABD	80	6.2
Şili	41	3.2
Çin	36	2.8
Peru	22	1.7
Sırbistan	21	1.6
Bolivya	19	1.5
Kazakistan	15	1.2
Arjantin	9	0.7
Toplam	1283	100

1.1.3. Bor Minerallerinin Üretimi ve Zenginleştirilmesi

Dünya genelinde endüstri tarafından kullanılan boratların %90'ını; boraks, kernit, kolemanit ve üleksit oluşturmaktadır. Borat üretimin büyük bir bölümü Türkiye, ABD ve Rusya'da gerçekleşirken, nispeten daha az bir kısmı da Arjantin, Şili, Çin ve diğer ülkelerde olmaktadır (Helvacı, 2017).

1995-2015 yılları arasındaki dünya genelinde bor ürünleri üreten ülkeler ve üretim miktarları Tablo 3'te gösterilmiştir. Türkiye 2021 yılı dünya bor üretiminin %59'unu gerçekleştirirken, %27'lik üretim payıyla ABD ikinci sırada yer almıştır. Diğer ülkeler ise %14'lük üretim payıyla dünya bor arzına katkı sunmuştur (Eti Maden-1, 2023). Türkiye'nin bor maden üretimi 1970'li yıllardan günümüze artmıştır. 1970 yılında 300 bin ton civarında üretim yapılmışken (Yünlü, 2019), 2021 yılında bu rakamın 2 milyon 500 bin tona (Eti Maden-1, 2023) ulaştığı rapor edilmiştir. 2010'lu yıllardan itibaren Çin dışındaki ülkelerin bor üretimlerinin artmasının en önemli nedeni, kendi rezervlerinin kullanılması ekonomik olmadığı için Çin'in ithalata yönelmesidir.

Tablo 3. Dünya çapında bor madeni üreten ülkeler ve üretim miktarları (milyon ton)
(Yünlü, 2019; Turkbay vd., 2022; Kütahya Ticaret ve Sanayi Odası, 2023)

Ülke	1995	2000	2005	2010	2015
Türkiye	1.14	1.48	1.95	1.78	2.20
ABD	1.19	1.07	1.15	1.56	M/D
Rusya	2.01	0.85	0.95	0.40	0.08
Peru	0.04	0.03	0.04	0.29	0.66
Şili	0.21	0.34	0.63	0.50	0.52
Arjantin	0.24	0.51	0.55	0.60	0.45
Çin	0.74	1.04	1.00	0.15	0.16
Bolivya	0.01	0.04	0.06	0.10	0.15

M/D: Bilgi mevcut değil.

Türkiye; Kırka'daki boraks üretimi ile dünya pazarında önemli bir paya sahiptir. Emet, Bigadiç ve Kestelek bölgelerinde ise kolemanit ve üleksit üretimi yapılmaktadır. Türkiye, dünyanın en büyük kolemanit üreticisidir (Tombal vd., 2016). Bor mineralleri; tuzlu sulardan kazanım, yeraltı madenciliği ve açık ocak madenciliği ile üretilmektedir. Dünyadaki aktif bor yataklarının büyük bir bölümü açık ocak yöntemiyle işletilmektedir (Yünlü, 2019).

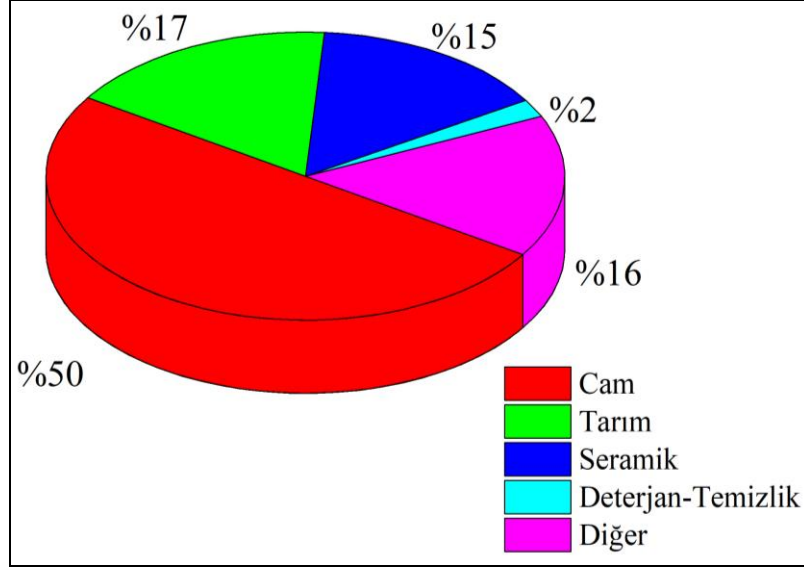
Türkiye'de yer alan Kırka madeni, dünyadaki diğer büyük bor madenlerine benzer şekilde dekapaj kaldırma ve cevher üretimi için büyük kamyonların ve yükleyicilerin kullanıldığı açık ocak yöntemi ile işletilmektedir. Bu madende üretim, delme ve patlatma ile gerçekleşmektedir. Açık ocak işletmesinde bulunan ocak içi kırıcıda kırılan cevher, stoğa taşınmaktadır. Searles Gölü tuzlu sularında bulunan bor mineralleri; kontrollü buharlaştırma veya karbonatlaştırma yöntemi ile geri kazanılmaktadır. Borik asit çoğu maden operasyonunda uç ürün olarak üretilmektedir. Türkiye bor madenlerinin işletilmesi; coğrafya, ulaşım, enerji vb. açılardan başta Güney Amerika, ABD ve Çin olmak üzere diğer ülkelere göre daha uygundur. Güney Amerika'da yer alan bor yataklarının 4000 m derinliğe sahip olması ve ABD'de bulunan bor madenlerinin çölün ortasında bulunmasından dolayı cevherin çıkarılması ve işletilmesi zor olmaktadır (Helvacı, 2017).

Boraks dekahidrat, boraks pentahidrat, susuz boraks, borik asit, sodyum perborat tetrahidrat, sodyum perborat monohidrat ve susuz borik asit başta olmak üzere ekonomik açıdan çok sayıda kimyasal bor bileşeni bulunmaktadır (Yünlü, 2019). Bor zenginleştirme

tekniki; mineral ve cevher türüne bağlı değişmektedir. Boraks ve Kernit cevherleri (Boron, Kırka, Tincalayu) 2.5 cm'e kadar kırıldıktan sonra sıcak su ve borat içeren çözelti karışımları ile çözülmemektedir. Elde edilen doygun çözelti ters akışlı büyük tiknerlerde koyulaştırılmaktadır. Daha sonra filtre edilerek vakumlu kristalizatörlere beslenmektedir. En son aşamada ise santrifüjlendikten sonra kurutulmaktadır. Nihai ürün; rafine boraks dekahidrat veya pentahidrat, susuz boraks veya borik asit üretimi için yan mamul olarak kullanılmaktadır. Kolemanit konsantreleri borik asit üretiminde yan ürün olarak veya doğrudan bazı cam ergitme tesislerinde hammadde olarak kullanılmaktadır. Güney Amerika'da bulunan üleksit minerallerinin büyük bir bölümü hava ile kurutulmakta ve elenerek torbalanmaktadır. Torbalanan üleksit mineralleri daha sonradan borik asit üretiminde kullanılmaktadır (Helvacı, 2017). Dünya'nın en önemli bor üreticisi olan Eti Maden'in ürün portföyünde; Etibor-48, boraks pentahidrat, boraks dekahidrat, borik asit, zirai bor, susuz boraks, çinko borat, bor oksit, öğütülmüş kolemanit ve öğütülmüş üleksitten oluşan 22 adet rafine bor ürünü bulunmaktadır (Eti Maden-1, 2023).

1.1.4. Bor Kullanım Alanları

Bor mineralleri ve ürünleri günümüzün vazgeçilmez endüstriyel hammaddeleridir. Hijyenden tarıma, dayanıklı malzemelerden uzay endüstrisine kadar geniş bir yelpazede kullanılmaktadırlar. Cam elyaf üretimi, tıbbi uygulamalar, farmasötik malzemeler, nükleer reaktörler, suni gübreler ve cam üretimi, bor mineralleri ve ürünlerinin temel ürün olarak kullanıldığı alanlardır. Boraks ve borik asit gibi bileşikler halinde kullanılan bor, çok yönlü faydalı bileşenler oluşturmaktadır. Söz konusu bileşikler; özellikle kuvvetli lehimlemede, metal kaynağında, sürtünmeyi azaltmada ve metal saflaştırma işlemlerinde avantaj sağlamaktadır. 2022 yılında yayımlanan bir raporda bor tüketiminin kullanım alanlarına göre dağılımı açıklanmıştır (Eti Maden-1, 2023). Buna göre; borosilikat cam, cam yünü, cam elyafı ve TFT-LCD üretimi alanları ile cam sektörü %50'lik pay ile ilk sırada yer almaktadır. Geriye kalan kısmın %17'sini tarım, %15'ini seramik, %2'sini detarjan-temizlik ve %16'sını diğer tüketim alanları oluşturmaktadır. Kimya, böcek koruyucusu, çatı kaplama, alçıpan, madeni yağ, yalıtım, metalurji ve maden yağı gibi sektörler ise %16'lık diğer tüketim payını oluşturmaktadır (Şekil 2).



Şekil 2. Bor tüketiminin kullanım alanlarına göre dağılımı (Eti Maden-1, 2023)

1.1.5. Türkiye’de Bulunan Bor Tesisleri

Dünya’nın en büyük borat yatakları ülkemizde bulunmaktadır. Bu madenler; Batı Anadolu bölgesinde L şeklini andıran bir alanda oluşmuştur. Ülkemizde; Eti Maden tarafından işletilen Kırka, Bigadiç, Kestelek, Bandırma ve Emet tesisi olmak üzere beş adet bor tesisi bulunmaktadır (Yünlü, 2019).

Eskişehir ili Seyitgazi ilçesine bağlı olan Kırka’da boraks madeni bulunmaktadır. Bu maden, dünyanın en büyük boraks madeni olarak kabul edilmektedir. Kırka’da boraks, üleksit tarafından kuşatılmaktadır. Üleksit ise kolemanit tarafından kuşatılmaktadır. Boraks madeni içerisinde az miktarlarda olsa da hidroborasit, inderit, kurnakovit, tinkalkonit, tunnelit, mayerhofferit ve inyoit bulunmaktadır. Ayrıca bu maden yatağında 90 g/ton derişiminde arsenik pentoksit (As_2O_5) olduğu rapor edilmiştir (Garrett, 1998). Kırka madeninde, dekapaj kaldırıldıktan sonra delme-patlatma yöntemi ile tüvenan cevher elde edilmektedir. Kamyonlar ile konsantratör tesisine nakliyatı yapılan cevher; kırma, yıkama ve sınıflandırma gibi fiziksel işlemler ile zenginleştirilmektedir. Kırka’da bulunan konsantratör kapasitesi yıllık yaklaşık 850000 tondur. Zenginleştirilmiş malzemenin bor trioksit içeriği %27-42 arasında olmaktadır. Bu malzemenin tane boyutu 3-100 mm arasında değişmektedir. Konsantre tesisinde üretilen bu malzeme doğrudan satılabildiği gibi boraks dekahidrat ve boraks pentahidrat üretiminde de kullanılmaktadır. Boraks pentahidrat elde etmek için konsantre cevher 98 °C’de çözündürüldükten sonra 66 °C’de kristal haline

getirilmektedir. Boraks dekahidrat eldesinde ise kristalizasyon derecesi 46 °C'ye düşürülmektedir (Yünlü, 2019).

Dünyanın en büyük kolemanit ve üleksit yataklarından biri olan Bigadiç bor madeni, Balıkesir ilinin Bigadiç ilçesinde bulunmaktadır. Bigadiç madenindeki kolemanit ve üleksit rezervinin yaklaşık 615 milyon ton olduğu rapor edilmiştir (Eti Maden-1, 2023). Türkiye'de bulunan diğer bor yataklarına kıyasla Bigadiç yatakları daha az sülfat, arsenik, stronsiyum ve magnezyum içermektedir (Yünlü, 2019). Bu bölgede bulunan Tülü, Acep ve Simav ocaklarında madencilik faaliyetleri yürütülmektedir. Açık ocak madenciliği yöntemi ile üretilen tüvenan cevher ilk olarak konsantratör tesisinde işlenmektedir. Daha sonra öğütme tesisinde öğütülmüş kolemanit ve üleksit (45-75 µm) elde edilerek dünyanın farklı bölgelerine ihraç edilmektedir (Eti Maden-2, 2023).

Kestelek bor madeni, Bursa ili Mustafakemalpaşa ilçesine bağlı olan Kestelek'de bulunmaktadır. Bu maden, rezerv bakımından ülkemizdeki diğer bor madenlerinin gerisinde kalmaktadır. Yayımlanan son raporda Kestelek'de yaklaşık 5.25 milyon ton kolemanit rezervinin olduğu açıklanmıştır (Eti Maden-1, 2023). Bu işletmede açık ocak işletmeciliği ile madencilik faaliyetleri yürütülmektedir. Yıllık 200 bin ton kolemanit cevheri üretilen madende, bor trioksit (B_2O_3) içeriği yaklaşık %30 olan kolemanit üretilmektedir. Kestelek'de bulunan konsantratörün yıllık kapasitesi 100 bin tondur. Bu tesiste bor trioksit (B_2O_3) içeriğine (%36, %38 ve %42) göre üç farklı kolemanit konsantresi elde edilerek piyasaya sunulmaktadır (Yünlü, 2019).

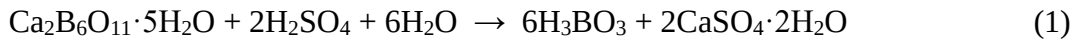
Balıkesir ili Bandırma ilçesinde bulunan Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları'nda Eti Maden tarafından işletilen diğer işletmelerden gelen bor mineral ve/veya ara ürünleri işletilmektedir. Bölgede bulunan Bandırma Limanı aracılığıyla katma değeri yüksek olan bor ürünleri küresel pazara sunulmaktadır. Bandırma tesislerine gelmekte olan tinkal ve kolemanit işlenerek borik asit, Etibor-48, boraks dekahidrat, boraks pentahidrat, öğütülmüş kolemanit, susuz boraks, Etidot-67, çinko borat ve bor oksit ürünleri elde edilmektedir (Eti Maden-3, 2023).

Kütahya'nın Emet ilçesinde bulunan bor yataklarında kolemanit başta olmak üzere daha az miktarda üleksit, meyerhofferit ve hidroborasit mineralleri bulunmaktadır. Bu bor minerallerinin dışında nadir olarak da olsa stronsiyum, magnezyum ve arsenik içeren mineraller de bulunmaktadır (Helvacı, 1984). Yapılan çalışmalar sonucunda bölgede sülfür (S), realgar (As_4S_4), orpiment (As_2S_3) ve selestit ($SrSO_4$) oluşumları belirlenmiştir (Çolak vd., 2003). Arsenik ve bor arasında, Emet bölgesindeki borat yataklarının yakın bölgesinde

bulunan kaplıcalardan kaynaklı volkanik kökenli bir ilişki vardır (Helvacı, 1984). Bölgede Emet ilçesinde Hisarcık ve Espey ocaklarından açık işletme yöntemi ile çıkarılan kolemanit cevheri konsantratörde zenginleştirilmektedir. Temel olarak kolemanit cevherinin çıkarıldığı Emet bor yataklarında üleksit ve probertit ile birlikte yaklaşık 1.8 milyar ton bor minerali rezervi bulunmaktadır (Eti Maden-1, 2023). Dünyanın en büyük kolemanit rezervlerine sahip olan Hisarcık ve Espey bölgesi, dünya kolemanit rezervinin yaklaşık %40'ını oluştururken, Türkiye'deki rezervlerin %55'ini oluşturmaktadır. Emet tesislerinde zenginleştirilen kolemanit, öğütülülerek borik asit fabrikalarına gönderilmektedir. Ayrıca farklı tane boyut aralıklarında ham kolemanit konsantresi olarak da satış yapılmaktadır. Emet bor işletmesinde iki adet borik asit tesisi bulunmaktadır. Emet işletmesinde borik asit, konsantre kolemanit ve Eticol-Ceramic ürünleri üretilmektedir. İşletmede üretilen ürünlerin bir kısmı Emet'te değerlendirilirken bir kısmı da Bandırma bor ve asit fabrikalarına gönderilmektedir (Eti Maden-4, 2023).

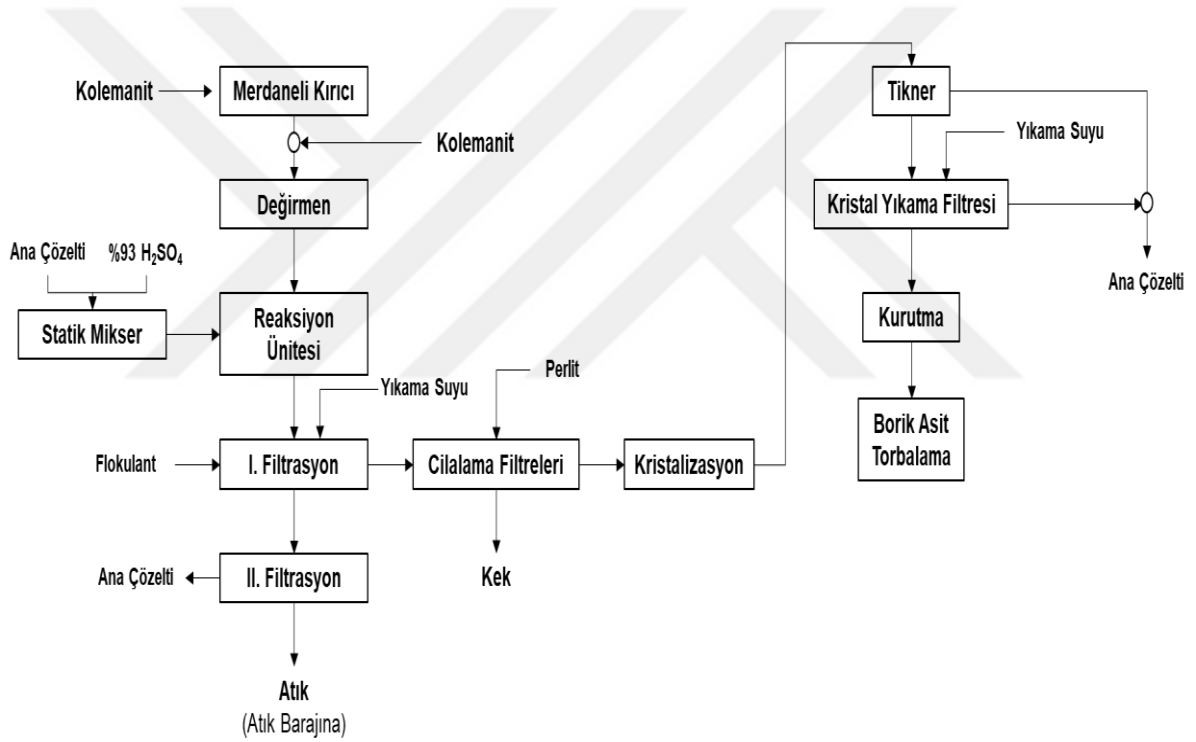
1.1.6. Borik Asit Üretimi

Borik asit; kolemanit, üleksit ve boraks gibi çeşitli bor minerallerinin hidroklorik, fosforik, sülfürik, propionik, asetik ve nitrik asit gibi çeşitli asit çözeltileri ile reaksiyonu sonucunda üretilmektedir. Borik asitin endüstriyel üretiminde; başta Türkiye ve Avrupa'da bulunan tesislerde sülfürik asit (H_2SO_4) kullanılmaktadır. Liç işlemi atmosferik basınç altında, 88-90 °C'lik sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. İlgili reaksiyon Eşitlik 1'de gösterilmiştir (Kuskay & Bulutcu, 2011).



Borik asit üretimin endüstriyel uygulamasında liç reaksiyonu dört aşamalı reaksiyon sisteminde gerçekleşmektedir. Reaksiyon süresi; jipsin ($2CaSO_4 \cdot 2H_2O$) aşırı doygunluğunu ortadan kaldırmak ve borik asit kristalleşmesi sırasında çökmesini engellemek amacıyla 3-3.5 saat arasında tutulmaktadır. Kolemanit cevherindeki büyük bir bölümü kil ve feldspattan oluşan yan ürünler, liç reaksiyonuna girmeden katı fazda kalmaktadır. Reaksiyon aşamasından sonra çözünmeyen jips ve inert katılar filtre edilmektedir. Filtreleme işlemi sonunda elde edilen kekta kalıntı olarak kalan borik asiti tekrar kazanmak için yıkama yapılarak ikinci bir filtreleme işlemi gerçekleştirilmektedir. Bu aşamada elde edilen kek

yıkanır ve sıvı kısım tekrar reaksiyon aşamasına gönderilir. Borik asit içeriği yaklaşık %18 olan yüklü liç çözeltisi, son sıcaklığın 35 °C olduğu üç aşamalı adyabetik vakumlu kristalizatörlerde kristalleştirilmektedir. Elde edilen bor kristal çamuru, hidrosiklonlar kullanılarak susuzlandırılarak filtre edilir ve yıkanır. Bu aşamadan sonra, nem içeriği santrifüj kullanılarak %7'ye kadar düşürülmektedir. %7 nem içeren borik asit kristalleri, tamamen kuruyana kadar akışkan yataklı bir kurutucuda kurutulmaktadır. Ayrıca akışkan yataklı kurutucuda oluşan toz kaybının önüne sırasıyla siklon ve gazlı yıkayıcı ile geçilmektedir. Gaz yıkayıcıdan alınan sıvı kısım yaklaşık %10 borik asit içeren ana çözeltiye karıştırılarak reaksiyon ünitesine tekrar beslenmektedir (Ceyhan vd., 2006). Borik asit üretimine ait genel akım şeması Şekil 3'te gösterilmiştir.



Şekil 3. Borik asit üretim sürecinin basitleştirilmiş blog diyagramı (Ceyhan vd., 2006)

Borik asit üretim aşamasında yan minerallerin çözünmesi bir problem olarak ortaya çıkmaktadır. Bu mineraller; bazı borat mineralleri (üleksit, veatkit-A, tünellit gibi), arsenik içeren mineraller (realgar ve orpiment gibi), kalsit, dolomit, selestit, kalsiyum sülfat (anhidrit, hemihidrat gibi), feldispat ve kil minarelleridir (Helvacı & Firman, 1976; Kuskay & Bulutcu, 2008; Özkul vd., 2015). Yan minerallerin sülfürik asit gibi güçlü asitler ile reaksiyona girerek liç çözeltisinde safsızlık şeklinde bulunabildiği rapor edilmiştir (Kuşkay, 2008).

1.2. Arsenik

Orpiment ve realgar gibi doğal sülfürlerin milattan önceki dönemlerde keşfedildiği bilinmektedir. Bu iki arsenik minerali Aristoteles ve öğrencisi Theophrast tarafından adlandırılmıştır. Milattan sonra birinci yüzyılda ise Plinius tarafından altın ve gümüş madenlerinde realgar oluşumlarının olduğu belirlenmiştir. Arsenikon kelimesi yunan sözlüğünde korkusuz ve cesur anlamında kullanılmaktadır. Arseniğin metaller ile kolaylıkla reaksiyona girebilme özelliğinden dolayı bu ismin verildiği düşünülmektedir. Milattan sonra birinci yüzyılda Dioskorides tarafından sülfürlü arsenik minerallerinin kavru olarak sanatçıların makyajında kullanıldığı bildirilmiştir. Milattan sonra beşinci yüzyılda Olympiodorus arsenik trioksit (As_2O_3) üretimini açıklamıştır. Metalik arseniğin tanımlanmasındaki karmaşanın giderilmesi dördüncü yüzyılda olmuştur. Geçmiş dönemlerde simyacıların arsenik ile yakından ilgilendiği bilinmektedir. Bu kişiler genellikle kavrulmuş ürüne beyaz arsenik adını vermişlerdir. Arsenik oksit, sülfürler gibi metallerin temel bir bileşeni olarak düşünülmüştür. Brandt tarafından 1733 senesinde beyaz arseniğin aslında arsenik oksit olduğu ortaya konulmuştur. Arsenik oksitin zehirli olduğu geçmiş dönemlerde yaşamış simyacılar tarafından bilinmektedir. 1250 senesinde arsenik elementinin keşfi Albertus Magnus'a atfedilmektedir. Tarihi kayıtlar incelendiğinde orta çağ dönemlerinde zehirli bira yapımında arsenik bileşiklerinin yaygın olarak kullanıldığı görülmektedir. Rönesans döneminde arseniğin tıp alanında kullanılması için öncülük eden kişinin Paracelsus olduğu bilinmektedir. Arsenik asit ve arsenik hidrür, 1775 yılında Scheele tarafından keşfedilmiştir (Grund vd., 2008).

Arsenik, doğada (su, toprak ve hava) yaygın olarak bulunan ve toksik olduğu iyi bilinen bir metaloitir (Mandal & Suzuki, 2002). Arsenik, periyodik tabloda 4. periyot 15. grupta bulunurken atom numarası 33'tür. Doğal olarak oluşan metaloitler içerisinde yer kabuğunda en sık bulunan 20. element olarak bilinmektedir (Yin vd. 2017). Arseniğin atom ağırlığı 74.9 g/mol, özgül ağırlığı 5.73 g/cm³'tür. Kaynama ve erime noktası sırasıyla 614 ve 817 °C'dir. Gümüş grisi renge sahip olan bu toksik element kırılkan kristalimsi yapıdadır (Mohan & Pittman, 2007). Arsenik yüzeyi hava ile temas ettiğinde kararmaktadır. Arseniğin ortalama sertliği Mohs sertlik ölçeğine göre 3-4 arasındadır (Grund vd. 2008). Arseniğin önemli fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 4'te yer almaktadır.

Tablo 4. Arsenik elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Royal Society of Chemistry, 2023)

Özellik	Değer
CAS Kayıt Numarası	7440-38-2
Molekül kütlesi, g/mol	74.922
Periyodik tablo, periyot	4
Periyodik tablo, grup	15
Yoğunluk, g/cm ³	5.72
Kaynama noktası, °C	817
Erime noktası, °C	613
Özdirenç, Ω .cm	24×10^{-6}

Arseniğin metalik modifikasyonunun yanı sıra sarı arsenik ve üç farklı amorf formu (β , γ , δ) da bulunmaktadır. Bunlardan siyah arsenik (β) en çok bilinen formudur. Siyah arsenik, arsenik hidrürün sıcak cam tüpten geçirilmesi sonrasında diğer modifikasyonlar ile birlikte kaplama formunda oluşmaktadır. Sarı arsenik ise ani soğuyan arsenik buharının şeffaf ve mumsu kristal formu şeklini alması sonucunda oluşur. Arseniğin bu türü kararsızdır. Işığa maruz kalması durumunda veya hafif ısıtılması sonucunda metalik arseniğe dönüşmektedir. Arseniğin tüm amorf modifikasyonları 270 °C'nin üzerine ısıtıldığında metalik form halini almaktadır. Kahverengi arsenik formu ise kalay(II) klorür veya hipofosfor asit ile arsenik trioksit çözeltilerinin indirgenmesinden elde edilmektedir (Stöhr, 1939; Grund vd., 2008).

1.3. Arsenik Kaynakları ve Jeokimyası

Arsenik, içme suyu ve gıdaların yanı sıra hava, toprak ve su gibi tüm çevresel ortamlarda bulunabilen doğal bir elementtir (Balakumar & Kaur, 2009). İnsanların arsenik maruziyetinin başlıca kaynakları; doğal kaynaklar ve antropojenik kaynaklar olarak kategorize edilmektedir. Arsenik kirliliğine en fazla neden olan doğal arsenik kaynağı jeolojik oluşumlardır. Bu tarz oluşumlarda arseniğin toprağın yanı sıra tortul ve volkanik kayalarda biriktiği bilinmektedir. Yer kabuğunda bulunan arsenik seviyesinde dalgalanmalar olabilmektedir. Ancak ortalama arsenik içeriği 1.5 ve 5 mg/kg arasında tahmin edilmektedir. Doğal olarak oluşan bir metaloit olan arsenik, jeolojik ortamda büyük çoğunluğu sülfid formunda olmak üzere 200'den fazla mineralde bulunmaktadır (Beck vd., 2017). Doğada bulunan önemli arsenik mineralleri Tablo 5'te yer almaktadır.

Tablo 5. Doğada bulunan önemli arsenik mineralleri

Mineral	Formül	Oluşum	Kaynakça
Arsenik	As	Hidrotermal Damarlar	(Ko vd., 2012)
Arsenopirit	FeAsS	Mineral Damarları	(Meunier vd., 2010)
Kobaltit	CoAsS	Metamorfik Kayaçlar	(Kwong vd., 2007)
Gersdorfit	NiAsS	Metamorfik Kayaçlar	(Senior vd. 2009)
Enarjit	Cu ₃ AsS ₄	Hidrotermal Damarlar	(Lattanzi vd., 2008)
Nikolit	NiAs	Ultramafik Modifikasyon	(Haldar, 2017)
Orpiment	As ₂ S ₃	Hidrotermal Damarlar	(Zhu & Schwartz, 2011)
Realgar	AsS	Damar Yataklar	(Kim vd., 2000)
Tenantit	(Cu, Fe) ₁₂ As ₄ S ₁₃	Hidrotermal Damarlar	(Bruckard vd., 2010)
Arsenolit	As ₂ O ₃	Arsenopirit Oksidasyonu	(Islam vd., 2013)
Klodetit	As ₂ O ₃	As Mineral Oksidasyonu	(Pichler vd., 1999)
Skorodit	FeAsO ₄ .2H ₂ O	İkincil Mineral	(Kossoff vd., 2012)
Anaberjit	(Ni, Co) ₃ (AsO ₄) ₂ .8H ₂ O	İkincil Mineral	(Cook, 2010)
Hömesit	Mg ₃ (AsO ₄) ₂ .8H ₂ O	İkincil Mineral	(Voigt vd., 1996)
Hematolit	(Mn, Mg) ₄ Al(AsO ₄)(OH) ₈	İkincil Mineral	(Mandal & Suzuki, 2002)
Konikalsit	(Ca, Cu)(AsO ₄)(OH)	İkincil Mineral	(Henderson vd., 2008)
Adamit	Zn ₂ (OH)(AsO ₄)	İkincil Mineral	(Thouin vd., 2016)
Domeykit	Cu ₃ As	Damar Yataklar	(Mandal & Suzuki, 2002)
Löllingit	FeAs ₂	Mezotermal Damarlar	(Borba vd., 2000)
Farmokosiderit	Fe ₃ (AsO ₄) ₂ (OH) ₃ .5H ₂ O	Arsenopirit Oksidasyonu	(Koo vd., 2022)
Rammelsbergit	NiAs ₂	Mezotermal Yataklar	(Nriagu vd., 2007)
Seligmannit	PbCuAsS ₃	Hidrotermal Yataklar	(Mandal & Suzuki, 2002)

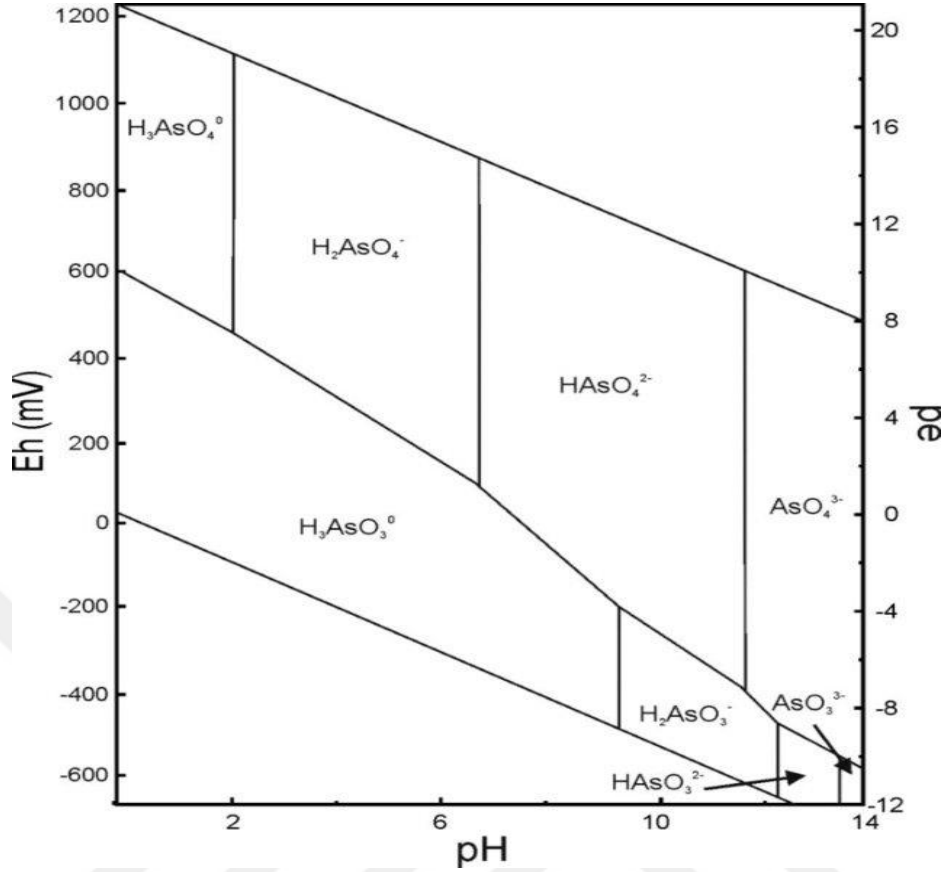
Diğer önemli doğal arsenik kaynakları jeotermal, volkanik ve kömür aktiviteleridir. Jeotermal sular; yüzey ve yeraltı sularında önemli bir doğal inorganik arsenik kaynağıdır (Shaji vd., 2021). Arseniğin doğaya salınımı temel olarak volkanik aktiviteler ile gerçekleşmektedir. Bu tür aktivitelerde çözünmüş olan arsenik, doğal erozyon yoluyla yeraltı sularına geçmektedir. Madencilik faaliyetleri için gerçekleşen kazı sırasında arsenik içeren mineraller hava ve su ile temas etmektedir. Bu durum nedeniyle toprak ve yeraltı sularında arsenik birikimi olabilmektedir (Beck vd., 2017).

Doğal arsenik kaynaklarına ek olarak antropojenik arsenik kaynakları da insanların arseniğe maruz kalmasında önemli bir rol oynamaktadır. Dünya genelinde 54 ülkede maden ve kömür çıkarma gibi antropojenik faaliyetlerin bir sonucu olarak arsenik kirliliği tespit edilmiştir. Madencilik, ergitme, fosil yakıtların yakılması, arsenik içeren pestisitler, herbisitler, insektisitler, fosfatlı gübreler ve kereste koruyucular başlıca antropojenik arsenik

kaynaklarıdır (HRW, 2016; Rahaman vd., 2020). Arsenikle kirlenmiş gıdalar (Santra vd., 2013) ve tarım ürünleri (Samal vd., 2011) içme sularından sonra insanlarda arsenik maruziyetinin en yaygın kaynaklarındandır. Yapılan çalışmalarda besin zincirinde; özellikle pirinç, buğday ve sebzelerde yüksek arsenik derişimlerinin olduğu gösterilmiştir. Arsenikle kirlenmiş bu gıdaların tüketimi, arsenik maruziyetinin önemli bir kaynağıdır. Son yıllarda hazırlanan bir raporda, gıda kaynaklı arsenik maruziyetinin Hindistan'daki endemik bir bölgenin arsenik içeren içme suyundan daha fazla olduğu gösterilmiştir (Mondal vd., 2021).

1990'lı yıllarda Bangladeş'teki kuyu sularında yüksek seviyede arsenik tespit edildikten sonra bilim dünyası yeraltı sularındaki arsenik kirliliğine yakın ilgi göstermiştir. Bu olay sonrasında dünyanın birçok bölgesinde yeraltı sularında arsenik kirliliği rapor edilmiştir. Asya ülkelerinin yeraltı su kaynaklarındaki kirlenmenin kaynağı, arsenikçe zengin Himalaya çökeltilerinin Ganj-Brahmaputra-Meghna nehir sistemi tarafından taşınması sonucu ortaya çıktığı bilinmektedir (Ahmad vd., 2018). Yeraltı sularına karışan arseniğin çözünme mekanizması hala tam olarak açıklanamamıştır. Ancak doğal biyokimyasal süreçlerin ve doğal jeojenik kaynakların, antropojenik süreçlere kıyasla daha fazla kirliliğe neden olduğu düşünülmektedir (Zinke, 2020).

Arsenik, biyosferin yanı sıra hava, su ve toprak ortamı gibi doğada her yerde bulunabilen metal ve ametal arasında olan bir metaloitir (Bahrami vd., 2020). Arsenik, toksikolojik açıdan ağır metal olarak bilinmektedir (Hu vd., 2020). Arsenik; elementel (As^0), üç değerlikli (As^{III}) ve beş değerlikli (As^V) olmak üzere hem organik hem de inorganik formlarda suda çözünür bir elementtir (Garland, 2018). Sulu ortamlardaki baskın arsenik türleri; arsenöz asit veya arsenit (As^{III}) ve arsenik asit veya arsenat (As^V) olarak bilinmektedir. Suların pH ve Eh değeri arsenik türlerinin protonasyon derecesini belirlemektedir. Arsenik mobilizasyonu; indirgeyici çözünme, alkali desorpsiyon, sülfür oksidasyonu ve jeotermal sular yoluyla gerçekleşmektedir (Raessler, 2018). 25 °C ve 1 bar toplam basınçtaki baskın arsenik türleri Şekil 4'te gösterilmiştir. Eh-pH diyagramı incelendiğinde oksitleyici şartlar altında arsenat (As^V) türleri baskınken, indirgeyici şartlar altında arsenit (As^{III}) türleri baskının olduğu görülmektedir (Smedley & Kinniburgh, 2002).



Şekil 4. As-O₂-H₂O sisteminde bulunan arsenik türleri için Eh-pH diyagramı (Smedley & Kinniburgh, 2002)

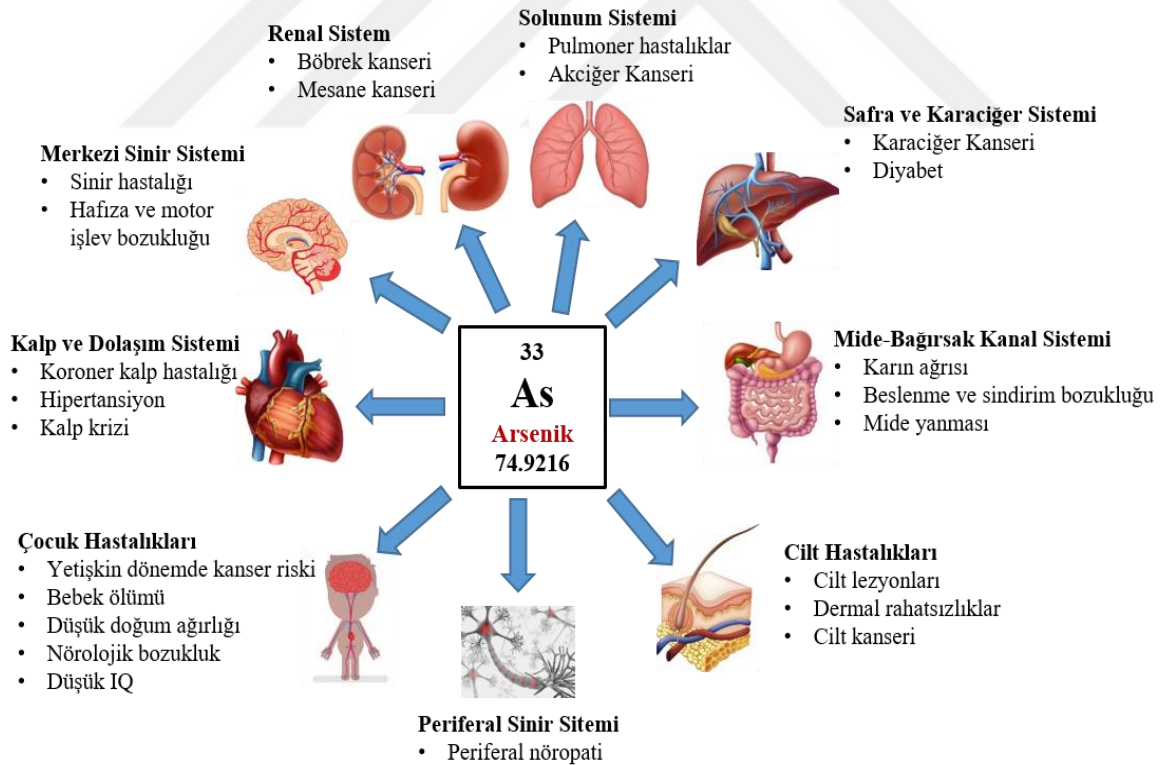
Arsenat (As^V) türü oksitleyici şartlar altında pH<2 olması durumunda H₃AsO₄ şeklinde bulunmaktadır. pH 2-14 arasında ise H₂AsO₄⁻, HAsO₄²⁻, AsO₄³⁻ formlarında bulunmaktadır. Düşük Eh değerlerinde arsenit (As^{III}) türü H₃AsO₃⁰ şeklinde baskın olmaktadır. pH<9 olduğunda H₃AsO₃⁰'de herhangi bir ayrışma olmazken pH>9 olduğunda H₂AsO₃⁻, HAsO₃²⁻, AsO₃³⁻ formlarına dönüşüm olmaktadır (Smedley & Kinniburgh, 2002).

Yeraltı sularındaki arsenik kirliliği mekanizmalarından olan doğal bozunma ile arsenik içeren minerallerin bozulması ve arseniğin suya salınımı gerçekleşmektedir. Öte yandan son araştırmalar, Fe/As oksihidroksitlerinin indirgenmesi sonucunda yeraltı sularında arsenik kirliliği oluştuğunu ortaya koymuştur (Alam vd., 2014). Yeraltı su seviyelerinin aşırı çekilmesi sonucunda tortu tabakada bulunan piritin oksidasyonu gerçekleşmektedir. Pirit oksidasyonunun artması ile yeraltı sularındaki arsenik kirliliği artmaktadır. Arsenik; oksijen, klor ve kükürt ile bağlandığında inorganik arsenik bileşikleri oluşurken, hidrojen ve karbon ile bağlandığında ise organik arsenik bileşikleri oluşmaktadır (Bahrami vd., 2020). Doğadaki en yaygın organik arsenik türleri monometil arsonik asit (MMAA) ve dimetil arsonik asittir (DMAA). Bu iki organik tür, inorganik formlara kıyasla düşük bir doğal oluşuma sahiptir.

Üç değerlikli oksidasyon durumu (arsenit), beş değerlikli oksidasyon durumuna (arsenat) kıyasla daha fazla toksiktir. Ayrıca inorganik arsenik türleri de organik arseniklerden daha toksiktir (Flora, 2015; Boyraz, 2017). Arsenik hareketliliği ve birikimi, ağırlıklı olarak doğadaki bileşiklerin varlığından ve kimyasal türleşmeden (değerlik durumu) etkilenmektedir. Örneğin; arsenit (As^{III}) ve arsenat (As^V) inorganik bileşikler, monometilarsenit (MMA^{III}), monometil arsenat (MMA^V), dimetilarsenit (DMA^{III}) ve dimetilarsenat (DMA^V) organik bileşiktir. Arsenik bileşiklerinin toksiklik sıralaması şu şekildedir: $MMA^{III} > DMA^{III} > As^{III} > As^V > MMA^V > DMA^V$ (Raessler, 2018).

1.4. Arsenik Maruziyeti ve İnsan Sağlığı

Arsenik; küresel yaygınlığı, toksikliği ve kanserojenliği nedeniyle dünyadaki en tehlikeli kimyasallardan biri olarak kabul edilmektedir (ATSDR, 2017). İnsanlar, genel olarak yutma, soluma ve cilt teması yoluyla arseniğe maruz kalmaktadır.



Şekil 5. Arsenik maruziyetinin insan vücuduna etkileri (WHO, 2011)

Cilt lezyonları, kronik arsenik maruziyetinin en sık karşılaşılan ve erken malign olmayan sonuçlarından biridir. İçme sularındaki arsenik içeriği 5-10 $\mu\text{g/L}$ olması ve sürekli

maruziyet durumunda cilt lezyonları oluşabilmektedir (Yoshida vd., 2004). İnsanların içme suyu ve gıda yoluyla uzun süreli (5-10 yıl) inorganik arseniğe maruz kalması arsenikoz, cilt bozukluğu, deri kanseri, mesane kanseri, böbrek kanseri ve akciğer kanseri gibi hastalıklara yol açmaktadır. Uzun süreli arsenik maruziyeti aynı zamanda ayak-bacak kan damar rahatsızlıkları, diyabet, hipertansiyon, kardiyovasküler hastalıklar ve üreme bozukluklarına neden olmaktadır (WHO, 2011) (Şekil 5).

Arsenik, 1980 yılında Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (IARC) tarafından 1.sınıf kanserojen olarak listenerek resmi olarak tescil edilmiştir. Arsenik maruziyeti ile kanserojenlik arasındaki ilişkinin ortaya çıkarılması sonrasında bu bağlantının araştırılması amacıyla Arjantin (Bardach vd. 2015), Bangladeş (Mostafa & Cherry, 2013), Şili (Steinmaus vd., 2013), Hindistan (Kumar vd., 2021), Tayvan (Cheng vd., 2016) ve Amerika Birleşik Devletleri (Mayer & Goldman, 2016) gibi birçok ülkede kapsamlı çalışmalar yapılmıştır. Çalışmaların çoğu arseniğin yetişkinler üzerindeki etkilerine odaklanmasına rağmen birkaç çalışma arseniğin çocuk sağlığı ve gelişimi üzerindeki olumsuz etkilerini göz önüne sermiştir (Tsuji vd., 2004; Vahter, 2008).

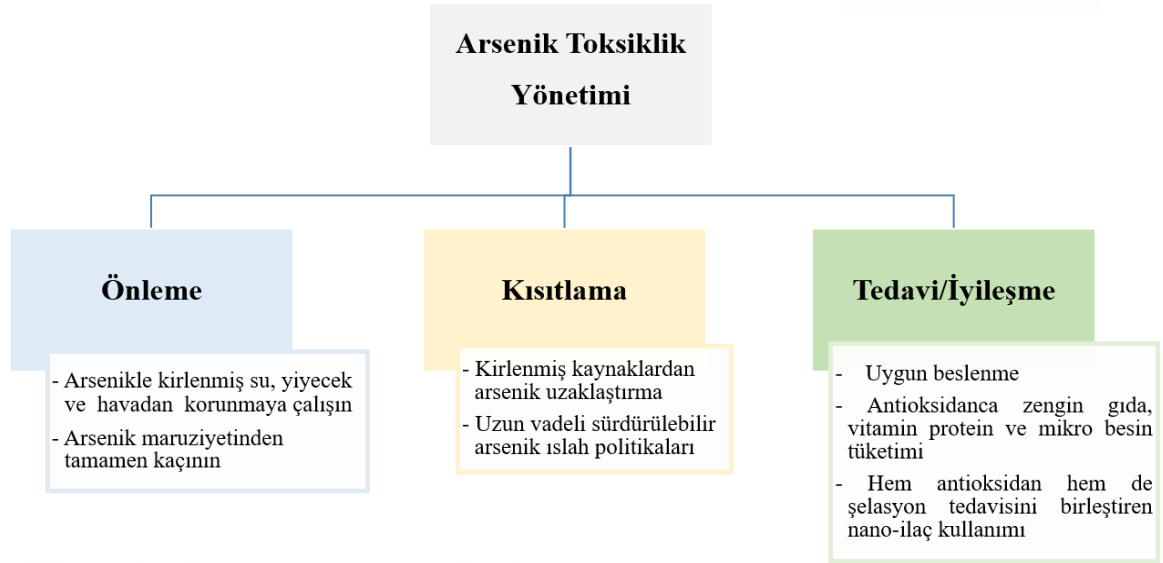
Hamilelik sırasında annenin kronik olarak arseniğe maruz kalması durumunda çocuklarda büyüme geriliği, nörogelişimsel bozulma ve bebek ölümü riski artmaktadır. Yapılan araştırmalarda; yüksek düzeyde spontan düşük, ölü doğum, erken doğum ve düşük doğum ağırlığı riski ile hamilelik sırasında annenin arseniğe maruz kalma durumu arasında ilişki bulunmuştur (Ahmed, 2014). Ayrıca, fetüs evresinde arseniğe maruz olma durumunda çoklu kanser gelişimi başta olmak üzere çocukluk ve yetişkinlikte olumsuz sağlık durumları yaşanabilmektedir. Örneğin, yakın tarihte yapılan bir araştırmada Vietnam'da arsenikce kirli bölgelerde yaşayan 205 hamile kadın arasında kohort çalışma yürütülmüştür. Bu çalışmada arsenik maruziyetinin yeni doğan bebeklerde farklı genetik hasar biçimleriyle ilişkili olduğu ve bu durumun ileriki yaşlarda kanser başta olmak üzere çeşitli hastalıkların gelişmesine yol açtığı gösterilmiştir (Navasumrit vd., 2019).

Düşük seviyelerde olsa bile kronik inorganik arsenik maruziyetinin çocuklar ve yetişkinlerde alt solunum yolu hastalıkları (Ahmed, 2014) başta olmak üzere çeşitli kanser, iltihap (Farzan vd., 2013), ishal (Rahman vd., 2011) ve tüberküloz (Smith vd., 2011) hastalıklarına yol açtığını gösteren çeşitli çalışmalar bulunmaktadır (Şekil 5). Bu hastalıklar, özellikle arseniğin bağışıklık sistemini baskılaması sonucunda ortaya çıkmaktadır. Kısa bir süre içerisinde yüksek doz arseniğe maruz kalmak yani akut arsenik maruziyeti, uzun bir süre içerisinde düşük doz arseniğe maruz kalmaya yani kronik arsenik maruziyetine kıyasla

nispeten daha az zararlıdır. Akut arsenik maruziyeti; mide ağrısı, kusma, ishal, kas ağrısı, yorgunluk, deri döküntüleri, uyuşukluk, kas krampları, deliryum, hiperkeratoz, melanoz, hipotansiyon, siyah ayak hastalığı, organ yetmezliği ve nörolojik bazı rahatsızlıklara neden olabilmektedir (Rahaman vd., 2021).

Arsenik toksikliği mekanizmasını açıklayan birkaç temel çalışma yapılmış olsa da, kesin mekanizma henüz açıklanamamıştır. Arseniğin toksiklik derecesi; arsenik kaynağına, arsenik türüne, maruz kalma süresine, hücre/doku tipine ve metabolizmaya bağlı olarak değişmektedir. Arsenik; çoğunlukta aşırı serbest radikal (ROS) üretimi, DNA hasarı, hücre zarına zarar verme ve mitokondriyal zar potansiyeli kaybı ile hücrelerde toksik etki oluşturmaktadır (Faita vd., 2013). Arsenik metabolizması beş ve üç değerlikli arsenik indirgeme reaksiyonları ve oksidatif metilasyon reaksiyonları olarak iki şekilde olmaktadır. İnsan vücudundaki arsenik detoksifikasyonunun anahtar yöntemi biyometilasyondur. Biyometilasyon işleminde bir dizi indirgeme ve metilasyon reaksiyonları kullanılmaktadır (Minatel vd., 2018). İnorganik arsenik metillendikten sonra vücuttan daha kolay uzaklaşmaktadır. Bunun nedeni metilasyon sürecinin son ürünleri olan MMA^V ve DMA^V'nin idarla daha kolay atılmasıdır. DMA^V'nin inorganik arsenikten 20 kat daha az toksik olduğu bilinmektedir. Bu durum inorganik arsenik metilasyonunun bir detoksifikasyon reaksiyonu olduğunu göstermektedir (Hughes, 2006). Ayrıca, hem laboratuvar hayvanları hem de insanlar üzerinde gerçekleştirilen çalışmalarda MMA ve DMA gibi orgonoarseniklerin inorganik arseniğe kıyasla daha az metobolize edildiği ve vücuttan inorganik arseniğe göre daha kolay atıldığı görülmektedir (Kohlmeier, 2015).

Arseniğin toksik etkisi ile başa çıkmak için uygulanan olası stratejiler Şekil 6'da gösterilmiştir. Arsenik doğada her yerde ve farklı türlerde bulunduğu için maruziyetinin tamamen önlenmesi zor görünmektedir. İnsan vücuduna veya kan dolaşımına karışması durumunda kesin bir tedavisi neredeyse yoktur. Günümüzde arsenik toksikliğini tamamen detoksifiye etmek için etkili tedavi prosedürü bulunmamaktadır. Arseniğin insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkilerini azaltmak için önleme/kısıtlama ve tedavi/iyileştirme olmak üzere iki temel yaklaşım bulunmaktadır. Önleme/kısıtlama işlemi; arsenikce kirlenmiş hava, su ve gıdalardan korunmak veya her türlü arsenik maruziyetinden kaçınmak olarak uygulanmaktadır. 'tedavi/iyileşme' terimi ise, arseniğin toksik etkisini azaltmak için klinik şelatlama tedavisi veya antioksidan bakımından zengin uygun beslenme ve gıda gibi ilaç/tedavi kullanımını ifade etmektedir (Rahaman vd., 2021).



Şekil 6. Arseniğin toksik etkisi ile mücadele yolları (Rahaman vd., 2021)

Arseniğin kanserojenliği ve genotoksikliğinin güçlü epidemiyolojik kanıtları, Dünya Sağlık Örgütü'nü (WHO) içme sularındaki maksimum kirletici seviyesini (MCL) 1993 yılında 50 $\mu\text{g/L}$ 'den 10 $\mu\text{g/L}$ 'ye düşürmeye zorlamıştır (WHO, 1993). Bu karardan yaklaşık 8 sene sonra Amerika Birleşik Devletleri Çevresel Koruma Ajansı da benzer kararı alarak içme sularında izin verilen maksimum arsenik seviyesini 10 $\mu\text{g/L}$ 'ye düşürmüştür (Zakhar vd., 2018). Ancak, içme sularındaki izin verilen maksimum arsenik seviyesi ülkeden ülkeye değişiklik gösterebilmektedir. Bangladeş, Hindistan, Çin ve Tayvan gibi ülkelerde bu değer 50 $\mu\text{g/L}$ iken; ABD, Japonya ve Avrupa Birliği ülkelerinde 10 $\mu\text{g/L}$ 'dir. Ayrıca, bu değer Kanada ve Avustralya'da ise sırasıyla 25 ve 7 $\mu\text{g/L}$ olarak belirlenmiştir (Pal, 2015). Ülkemiz de arsenik problemleri ile karşı karşıya kalan ve mücadele eden bir ülkedir. 2005 yılında Türkiye Cumhuriyeti Sağlık Bakanlığı tarafından içme suları için standartlar belirlenerek izin verilen maksimum arsenik seviyesi 50 $\mu\text{g/L}$ 'den 10 $\mu\text{g/L}$ 'ye düşürülmüştür. Hazırlanan bu standart 2008 yılından günümüze uygulanmaktadır. Bu düzenleme sonrası içme suyu temininde kullanılan bazı kuyular 'arsenik ile kirlenmiş' olarak kabul edilmiştir. Özellikle Orta Anadolu'nun batı kesimleri (Kütahya, Emet, Simav, Uşak) jeolojik oluşumları ve jeotermal etkiler nedeniyle yüksek risk taşımaktadır. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü (MTA) tarafından yürütülen çalışmalar sonrasında Kütahya-Emet-Hisarcık ve Nevşehir havzalarında yüksek arsenik derişimleri (20-200 $\mu\text{g/L}$) belirlenmiştir (Dölgen & Alpaslan, 2009).

1.5. Arsenik Giderim Yöntemleri

Son yıllarda arsenik uzaklaştırmak amacıyla çok sayıda kapsamlı çalışma yapılmıştır. Arsenik giderimi amacıyla kullanılan yöntemler şu şekilde sıralanmaktadır; çöktürme, adsorpsiyon, iyon değişimi, elektrokinetik yöntemler, elektrokoagülasyon, bitkisel/biyolojik arıtım ve membran teknolojisi. Toprak ve sulardan arsenik giderimi için bu yöntemlerin kullanılması faydalı olsa bile tüm tekniklerin maliyet ve verimlilik açısından çeşitli dezavantajları bulunmaktadır. Uygun tekniğin seçimi için ülkelerin gelişmişlik seviyesi, ulusal yasal düzenlemeler ve yerel stratejiler büyük önem arz etmektedir (Alka vd., 2021). Çeşitli arsenik giderme yöntemleri ile bunların avantaj ve dezavantajları Tablo 6'da gösterilmiştir.

Tablo 6. Sulardan arsenik uzaklaştırılması için mevcut en son teknikler

Yöntem	Materyal	Avantajlar	Dezavantajlar	Kaynakça
Kimyasal oksidasyon ve çöktürme	MnO ₂ , Cl, MnO ₄ ve O ₃	Kolay erişim, düşük maliyet, basit uygulama	Yavaş proses, sedimantasyon ve filtrasyon gerekli	(Zakhar vd., 2018)
Koagülasyon ve flokülasyon	AlCl ₃ , FeCl ₃ , TiCl ₄ , ZrCl ₄	Kolay erişim, basit yöntem	Büyük hacimli atık çamur	(Höll, 2010)
Elektrokoagülasyon	Demir elektrot	Laboratuvar ölçeğinde %100 arıtım imkanı	Atık yönetimi gerekli	(Kabir & Chowdhury, 2017)
Biyolojik işlem	As ^{III} oksidasyonu için mikrop, mikroalg ve mantar kullanımı	Üretilen çamur atık su arıtımında kullanılabilir, uygun maliyet	Arıtılmış su tedarikten önce üçüncül bir arıtmaya ihtiyaç duyar	(Ghosh vd., 2019)
Adsorpsiyon	Al-sorbent, AC, Fe-sorbent, killer, zeolit ve diğer çeşitli sorbentler	Nispeten yüksek arıtma verimliliği	Askıda kalan tuzlar arsenik giderimini olumsuz etkiler, su kalitesi adsorpsiyon verimini etkiler	(Luong vd., 2018)
Membran filtrasyonu	Membran, mikrofiltrasyon, nanofiltrasyon ve ultrafiltrasyon	Yüksek arıtma verimliliği, gelişmiş teknoloji	Yüksek miktarda atık su üretilir	(Dutta vd., 2012)
Nanomalzemeler	Fe-Ti-Zr Nanomalzemeler	Basit kullanım, daha az çalışma alanı	Yüksek verimlere ulaşabilmek için fotokimyasal yöntemlere ihtiyaç duyar	(Siddiqui vd., 2019)
İyon değişimi	İyon değiştirici membran	Yüksek verimlilik, ticari olarak kolay erişim	Yüksek miktarda TDS içeren sular için uygun değildir, ön işlem gerektirir, maliyetlidir, rejenerasyonu zordur	(Mohanty, 2017)

Mevcut teknolojiler ile yüksek arsenik giderim verimlilikleri elde edilebilmektedir. Örneğin; koagülasyon ve flokülasyon yöntemi ile arsenik içeren sulara katyonik veya anyonik koagülantlar eklenerek arsenik giderimi sağlanabilmektedir. Bu teknik ile arsenik içeren büyük tanelerin oluşması, çökmesi ve filtrelmesi gerçekleşmektedir. Bunun yanında arıtma işlemi, kalsiyum karbonat ve demir hidroksitlerin kullanıldığı çöktürme süreçleri ile de gerçekleştirilmektedir (Altowayti vd., 2022). Ayrıca arsenik; aktif karbon, aktif alümina ve demir içeren adsorbanların kullanıldığı adsorpsiyon yöntemi ile de artırılabilir (Nicomel vd., 2016). Diğer bir güvenilir arıtma yöntemi ise iyon değişim tekniğidir. Bu yöntemde arsenikçe kirli su, bir reçine kolonundan geçerek klorür ve/veya hidroksit iyonları ile arsenik iyonlarının yer değiştirmesi sonucunda arıtılmaktadır. Nanofiltrasyon, ultrafiltrasyon veya mikrofiltrasyon gibi membran türlerinin kullanıldığı bir teknik olan membran teknolojisinde yüksek su akış basıncı ile milyarlarca seçici membran gözeneklerinden geçen arsenikli suyun arıtılması sağlanmaktadır (Altowayti vd., 2022).

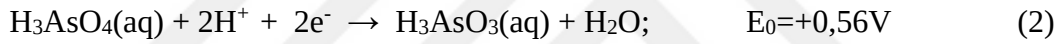
Dünya genelinde sulardan arsenik uzaklaştırmak amacıyla kapsamlı araştırmalar yürütülmektedir (Singh vd., 2021). Bu çalışmaların büyük bir bölümü laboratuvar ölçekli iken çok azı sahada uygulanabilmiştir (Baig vd., 2015). Bu yöntemlerin birçoğu pilot ölçekte başarı gösterirken saha şartlarında hedeflenen başarı ölçütlerine ulaşamamıştır (Vangronsveld vd., 2009; Kurz vd., 2020). Örneğin, membran filtrasyon yöntemi arsenik arıtmada etkili olmasına rağmen maliyetli ve karmaşık bir yöntemdir. İyon değişimi tekniği, arsenik giderimi için küçük ölçekli tesislerde oldukça etkilidir, ancak büyük ölçekli tesislerde ekonomik olmamaktadır (Höll, 2010). Adsorpsiyon yöntemi, adsorban maliyetinin yüksek olması nedeniyle tesis ölçeğinde pahalı olmaktadır. Ayrıca diğer rekabetçi iyonların varlığı nedeniyle arsenik gideriminde verimsizlik olabilmektedir (Siddiqui & Chaudhry, 2017).

Pahalı teknolojilerin çoğu dünya genelindeki yüksek gelirli ülkelerde uygulanabilirken, orta ve düşük gelirli ülkelerde uygulanamamaktadır. Öte yandan, metal tuzları ve kireç kullanımı ile çöktürme yöntemi ve devamında uygulanan filtrasyon tekniği sulardan arsenik uzaklaştırmada önemli ölçüde ekonomik ve etkili olabilmektedir (Ge vd., 2020). Arsenik arıtmada mikroplar da kullanılabilir. Ancak mikroplar ile sulardan arsenik giderimi konusunda kısıtlı çalışmalar bulunmaktadır (Laroche vd., 2018). Ters ozmoz, iyon değişimi, nanopartiküller aracılığı ile adsorpsiyon ve membran filtrasyon yöntemleri arseniğin sudan uzaklaştırılmasında önemli verimliliğe sahiptir. Ancak bu

teknikler karmaşık olup uzmanlık gerektirmektedir. Ayrıca ekonomik olarak uygulanabilir değildir (Yadav vd., 2022).

1.5.1. Kimyasal Oksidasyon

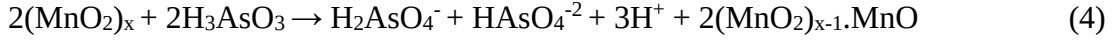
Yeraltı ve oksijenin az bulunduğu sularda nötr pH'da baskın arsenik türü arsenittir (As^{III}) (Kanel vd., 2005). Yapılan bir çalışmada H_3AsO_3 türünün nötr yüklü bir oksianyon olduğu belirlenmiştir. Bu türün mineral yüzeylerine karşı çok düşük bir afiniteye sahip olduğu ve bu nedenle çözünür formda kaldığı görülmüştür (Singh vd., 2015). Arsenik, oksitleyici ortamlarda negatif yüke sahip H_2AsO_4^- veya HAsO_4^{2-} formunda beş değerlikli yani arsenat (As^{V}) olarak bulunmaktadır (Kang vd., 2000). Oksidasyon işlemi ile çözünür arsenitin (As^{III}) kısmen çözünür arsenata (As^{V}) dönüşümü sağlanmaktadır (Jain & Ali, 2000). Dönüşüm sonrasında arsenat (As^{V}) çökelmektedir (Bolan vd., 2014). As^{III} ve As^{V} türlerinin yükseltgenme-indirgenme (redoks) sistemi Eşitlik 2'de gösterilmektedir.



Arsenitin (As^{III}) arsenata (As^{V}) standart oksidasyon potansiyeli, ferrik (Fe^{II}) demirin ferröz (Fe^{III}) demire oksidasyon potansiyelinden daha azdır. Bununla birlikte, arsenitin (As^{III}) oksidasyon hızı Fe^{II} 'ye kıyasla çok daha azdır. Bundan dolayı arsenit (As^{III}), oksitleyici ortamlarda bile yarı kararlı durumda kalabilmektedir (Ahmad vd., 2018). Arseniti (As^{III}) arsenata (As^{V}) oksitlemek amacıyla kullanılan oksitleyici malzemeler şunlardır; klor (Dodd vd., 2006), klordioksit (Sorlini & Gialdini, 2010), kloramin (Sorlini & Gialdini, 2010), sıfır değerlikli demir (Manning vd., 2002b), potasyum ferrat (Lee vd., 2003), hidrojen peroksit (Wei vd., 2000), mangan oksit (Feng vd., 2006), ozon (Kim & Nriagu, 2000) ve permanganat (Sorlini & Gialdini, 2010).

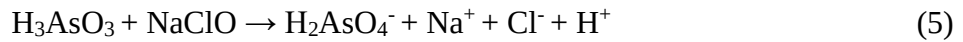
Mangan dioksit, sulu ortamda As, Fe, Co, Cr ve organik maddelerin hareketliliğini azaltabilen güçlü bir oksidandır (Liu vd., 2023). 2006 yılında yapılan bir çalışmada genellikle toprak ve tortularda bulunabilen birnessit, kriptomelan ve hausmannit gibi mangan oksit mineralleri sentezlenmiştir. Bu minerallerin, arsenitin oksitlenmesi için uygun özgün kristal yapıya, bileşimlere ve yüzey özelliklerine sahip olduğu ortaya konulmuştur. Bu çalışmada en yüksek oksidasyon kabiliyeti kriptomelan tarafından sergilendiği belirlenmiştir. Bu minerali sırasıyla birnessit ve hausmannit izlemiştir (Feng vd., 2006).

As^{III}'ün düşük (Eşitlik 3) ve yüksek (Eşitlik 4) pH şartlarında kriptomelan (veya birnessit) ile oksidasyon reaksiyonu aşağıda yer almaktadır.

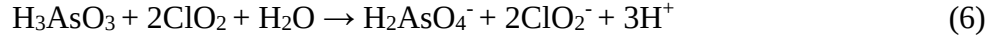


Yukarıda yer alan eşitliklerde (MnO₂)_x ile kriptomelan ve birnessitler yani mangan oksitler ifade edilmiştir. Düşük pH'da oksitlenen As^{III} miktarı az olmaktadır. Fakat pH değerinin sürekli artmasıyla, As^{III}'ün mangan oksit tarafından oksidasyonu önemli ölçüde artmaktadır (Feng vd., 2006). Farklı bir çalışmada ise birnessit minerali ile arsenik giderimi araştırılmıştır (Manning vd., 2002a). Bu çalışmada konvensiyonel karıştırma tekniği ile X-ışını adsorpsiyon ince yapı spektroskopisi (EXAFS) bir arada kullanılmıştır. Araştırmacılar, adsorpsiyon işlemi gerçekleşmeden önce arsenitin (As^{III}) oksitlenerek beş değerlikli olan arsenat (As^V) türüne dönüştüğünü ortaya koymuşlardır. EXAFS çalışmaları ile As^V-MnO₂ kompleksinin, MnO₂ kristal köşelerinde ve ara katman kısımlarında oluşan bir 'köprülü kompleks' olduğu doğrulanmıştır (Mohan & Pittman, 2007).

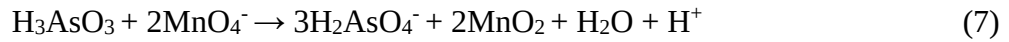
Serbest klor ile arsenitin (As^{III}) oksidasyonu olabilmektedir (Sorlini & Gialdini, 2010). Serbest klor ve arsenit (As^{III}) arasındaki oksidasyon reaksiyonu Eşitlik 5'te verilmiştir. Bu reaksiyonda 1 mol arsenitin (As^{III}) oksidasyonu için 2 mol Cl₂'ye eşdeğer olan 1 mol NaClO (hipoklorit) gereklidir (Ghurye & Clifford, 2001). Bir çalışmada 50 µg/L arsenitin (As^{III}) büyük ölçüde oksitlenmesi için 0.1 mg/L Cl₂'nin yeterli olduğu belirtilmiştir. Gerçek su örneklerinin kullanıldığı çalışmada 10 saat sonunda arsenit (As^{III}) miktarının 1 µg/L'nin altına düştüğü görülmüştür (Dodd vd., 2006).



Arsenit (As^{III}) oksidasyonu için klor dioksit (ClO₂) de kullanılabilir. ClO₂ ve Arsenit (As^{III}) arasındaki oksidasyon reaksiyonu (Eşitlik 6) aşağıda yer almaktadır. Ancak yapılan araştırmalarda çok etkili olmadığı görülmektedir. Arsenit (As^{III}) miktarından 3 kat fazla ClO₂ kullanılan bir çalışmada arsenik oksidasyonunun yaklaşık %30 seviyelerinde kaldığı görülmektedir. Öte yandan, pH arttırıldığında oksidasyon oranının %30'dan %50'ye yükseldiği tespit edilmiştir (Sorlini & Gialdini, 2010).



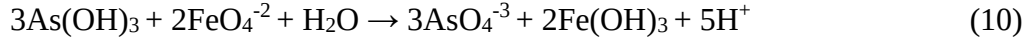
Yapılan bir çalışmada 50 mg/L arsenit (As^{III}) içeren çözeltide, potasyum permanganat (KMnO_4) ile %95-%98 arasında oksidasyon verimi elde edilmiştir (Eşitlik 7) (Sorlini & Gialdini, 2010). Bunun yanında KMnO_4 dozajının arttırılması durumunda arsenit oksidasyonunun %100'e ulaşabileceğini belirlemişlerdir. Ayrıca KMnO_4 kullanımında pH değişimi ile oksidasyon verimi arasında bir ilişkinin olmadığını ortaya konulmuştur.



Ozon (O_3), oksidasyon hızı yüksek olan bir gazdır. 15 saat içerisinde arsenit (As^{III}) oksidasyonunun %95'i gerçekleşmektedir. Ancak toplam organik madde ve sülfat varlığında oksidasyon hızında ani düşüş olabilmektedir (Khuntia vd., 2014). Toplam organik karbon bakımından zengin yeraltı sularındaki arsenitin oksidasyonu için yüksek dozda ozon kullanımına ihtiyaç duyulmaktadır. pH 6.5 (Eşitlik 8) ve pH 8.5 (Eşitlik 9) olduğu durumlarda arsenit ve ozon arasında gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda yer almaktadır (Yadav vd., 2022). Nötr pH ortamında, oksitleyici olarak saf oksijen ve hava kullanılması durumunda arsenitin sırasıyla %57 ve %54'ü oksitlenebilmektedir (Kim & Nriagu, 2000).



Potasyum ferrat (K_2FeO_4) oldukça kararlı ve çevre dostu olan yüksek oksitleme gücüne sahip bir kimyasaldır. Aynı zamanda geniş pH aralığında uygulanabilmektedir. Bu oksitleyici maddenin yan ürünü doğası gereği toksik olmayan Fe^{III} 'tür (Sharma, 2002). Oksidasyon reaksiyonu Eşitlik 10'da yer almaktadır. Yapılan araştırmalarda, arsenit/ferrit stokiometrik oranı 3:2 olarak ayarlanması durumunda arsenit oksidasyonunun verimli olacağı tespit edilmiştir (Wang vd., 2021). Yapılan çalışmalarda sadece 2 mg/L ferrat kullanılarak As^{III} konsantrasyonunun 517 $\mu\text{g/L}$ 'den <50 $\mu\text{g/L}$ 'ye düşürülebileceği görülmektedir (Lee vd., 2003). Ancak daha iyi sonuç alınabilmesi adına suyun pH'sının 4'e ayarlanarak 5 dakikalık ideal reaksiyon süresinin beklenmesi gerekmektedir (Singh vd., 2015).



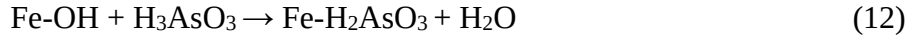
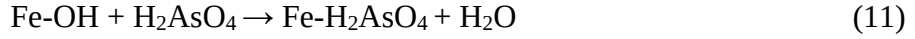
Potasyum permanganat, ozon ve ferrat ile oksidasyon, klorlu bileşiklerle oksidasyona kıyasla arsenik giderimi için daha etkilidir. Kimyasal oksidasyon ve çöktürme; pratik, uygulanabilir ve etkili bir yöntemidir. Ancak, bu yöntemin en büyük dezavantajı arsenik içeren düşük yoğunluklu atık çamurun bertaraf edilme zorunluluğun olmasıdır. Bu atıkların bertaraf edilme işlemi yöntemi maliyetli bir duruma getirmektedir (Kabir & Chowdhury, 2017). Kimyasal oksidasyon yöntemi yoğun ve hassas kimyasal kullanımı gerektirdiği için eğitimli operatör istihdamını zorunlu kılmaktadır (Yadav vd., 2022).

1.5.2. Koagülasyon ve Flokülasyon

Koagülasyon ve flokülasyon, temel olarak inorganik metal oksitler ve çözünmeyen arsenatın (As^{V}) birlikte çökmesi sonucunda arsenik gideriminin gerçekleştiği bir yöntemdir (Jyoti vd., 2017). Bu teknikte arsenik içeren suya; ferrik klorür, ferrik sülfat ve alümin gibi metalleri içeren koagülantlar ilave edilmektedir (Rathi & Kumar, 2021). Maksimum arsenik arıtma veriminin elde edilebilmesi için koagülantın eklendiği sıvı ortamın homojen bir şekilde karıştırılması gerekmektedir.

Metal tabanlı koagülantlardan olan ferrik klorür (FeCl_3), sulu ortamda kendini hidrolize ederek pozitif yüklü $\text{Fe}(\text{OH})_3$ oluşturmaktadır (Wang vd., 2021). Pozitif yüklü $\text{Fe}(\text{OH})_3$ topaklarına arseniğin çekilebilmesi için anyon formuna dönüştürülmesi (As^{V}) gerekmektedir. Bu yöntemde, arsenit (As^{III}) türlerinden birini içeren kirli su varsa arsenata (As^{V}) dönüştürmek için bir miktar oksitleyici ile ön işlem uygulanmak zorundadır. Bu tekniğin verimliliği; ortam pH'sı, arsenik türü, koagülant dozajı ve çalkalama hızına bağlıdır (Sancha, 2006). Yapılan bir çalışmada FeCl_3 kullanılarak sulu ortamdan pH 6-7.5 aralığında hem arsenit (As^{III}) hem de arsenat (As^{V}) türlerinin uzaklaştırılabileceği gösterilmiştir (Ghosh vd., 2003). Ayrıca bu çalışmada pH'nın artmasıyla arsenik uzaklaştırma verimliliğinin keskin bir şekilde azaldığı araştırmacılar tarafından belirlenmiştir. Çözelti ortamında bulunan Cl^- ve NO_3^- iyonları koagülasyon ile arsenik uzaklaştırma sürecini önemli derecede etkilememektedir. Ancak ortamda SO_4^{2-} olması durumunda arsenik giderim verimliliği belirgin derecede düşük olmaktadır. Arsenat (Eşitlik 11) ve arsenit (Eşitlik 12) türlerine ait birlikte çökme reaksiyonları aşağıda yer almaktadır (Ghosh vd., 2003). Oluşan demir çökeleklerinin incelenmesi sonucunda koagülasyon ve adsorpsiyon işlemlerinin bir arada

olduğu ortaya çıkarılmıştır. Adsorpsiyon mekanizması koagülasyon yöntemi ile arsenik uzaklaştırmada önemli bir etkiye sahiptir (Jain & Singh, 2012).



Alüminyum sülfat ise, ABD ve gelişmiş ülkelerin büyük bir bölümünde su arıtma işlemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Hering vd., 1997). Koagülantlar, arsenatı (As^{V}) çözünmez ürünlere dönüştürerek sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasını sağlamaktadır (Wickramasinghe vd., 2004). Ne kadar fazla alüm dozu kullanılırsa, o kadar çok alüminyum oksit oluşmaktadır. Bu durum arsenatın (As^{V}) adsorpsiyonu için daha büyük bir yüzey alanı sağlamaktadır (Baskan & Pala, 2010).

Yapılan bir başka çalışmada ise koagülant olarak kullanılan titanyum klorürün (TiCl_3) sulardan arsenik uzaklaştırmadaki verimliliği araştırılmıştır. Koagülant olarak TiCl_3 kullanıldığında sulardan arsenat (As^{V}) ve arsenit (As^{III}) gideriminde çözelti pH'sının önemli bir parametre olduğu belirlenmiştir (Sancha, 2000). TiCl_3 kullanımında, pH arttıkça arsenik giderimi azalmaktadır. Ancak araştırmacılar; optimum dozaj ve pH'da arsenat (As^{V}) ve arsenit (As^{III}) giderim verimi sırasıyla %49 ve %42 olarak elde edilebilmişlerdir (Jyoti vd., 2017).

Fe ve Mg bakımından zengin sulardan arsenik gideriminde koagülasyon ve flokülasyon yöntemi kullanışlı olabilmektedir. Bu tür suların arıtılmasında koagülasyon ve flokülasyon proseslerinin yatırım maliyetleri düşük olmaktadır (Baigorria vd., 2021). Bu yöntem, büyük ölçekli arsenik arıtım tesislerinde uygulanabilmektedir. Ancak, işletme maliyetini arttıran arsenikce kirli atık çamur oluşumu ve bu toksik çamurların bertarafı ise en önemli dezavantajlar olarak bilinmektedir (Yadav vd., 2022).

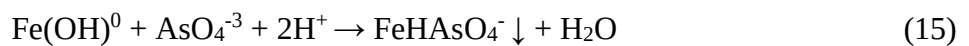
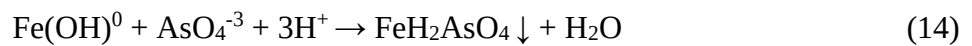
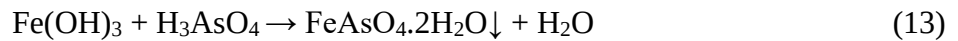
1.5.3. Kimyasal Çöktürme

Sulardan arsenik gideriminde en sık kullanılan yöntemlerden biri de kimyasal çöktürmedir. Çöktürme işlemi, pozitif yüklü moleküllerin (katyonlar) negatif yüklü moleküller (anyonlar) ile birleştiği bir yöntemdir. Çözünmüş metallerin (katyonların) çökmesi, çözünür anyonların derişiminin artması ile gerçekleşmektedir. Çoğu metal için bu durum hidroksitlerin eklenmesiyle gerçekleşmektedir (Harper & Kingham, 1992).

Arsenik çoğu zaman sulu ortamda oksitlenmiş anyon formunda bulunmaktadır. Arseniğin katyonik forma indirgenmeden hidroksit olarak çökmesinin zor olmasının nedeni bu durumdur. Arsenik; ferröz (Fe^{2+}) veya ferrik (Fe^{3+}) demir ve sülfür (S) ilavesi ile katyonik duruma indirgenebilmektedir (Higgins & Romanow, 1987).

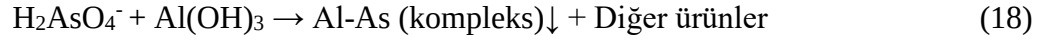
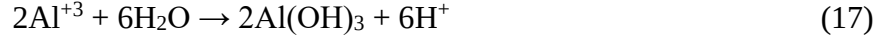
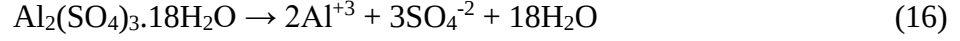
Atık sularda yüksek derişimlerde bulunan arseniğin uzaklaştırılması en etkili yöntemlerden biri kimyasal çöktürmedir (Zakhar vd., 2018). Arsenik; kalsiyum arsenat, ferrik arsenat ve sülfidler şeklinde sulardan uzaklaştırılabilmektedir (Hu vd., 2019). Ancak, kalsiyum arsenat CO_2 ile reaksiyona girebilmektedir. Bunun yanında atmosferik durumlardan etkilenecek çevreye arsenik salınımına neden olabilmektedir (Peng vd., 2017). Ferrik ile gerçekleştirilen kimyasal çöktürmede her ne kadar arsenik giderim verimliliği yüksek olsa da demir arsenat doğada kararlı halde kalamamaktadır (Krause & Ettel, 1989). Sülfür ile kimyasal çöktürme; kısa reaksiyon süresi ve kolay susuzlandırma özelliklerinden dolayı atık sulardan arsenik gideriminde yaygın olarak kullanılmaktadır (Lewis, 2010). Ayrıca, arsenik sülfidler As içeriği, diğer formlardan önemli ölçüde daha yüksektir. Bu durum çökeleklerin bertarafı için daha az hacim imkânı sunmaktadır (Hu vd., 2019).

Arsenik oksidasyon basamağı yani çözeltideki arsenik türünün arsenat (As^{V}) veya arsenit (As^{III}) olması arsenik çöktürme verimliliğini önemli ölçüde etkilemektedir. Arsenat (As^{V}) içeren çözeltelerde FeCl_3 kullanılarak kimyasal çöktürme ile arsenik uzaklaştırma verimi diğer türlere kıyasla daha yüksek olmaktadır. Bu durum arsenatın (As^{V}) geniş pH aralığında tek değerlikli (H_2AsO_4^-) ve çift değerlikli (HAsO_4^{2-}) anyon formunda bulunmasından kaynaklanmaktadır (Baskan & Pala, 2010). Diğer taraftan arsenat (As^{III}) türü birçok pH değerinde yüksüz (H_3AsO_3) olarak bulunmaktadır. Çoğu arsenik uzaklaştırma yönteminde olduğu gibi FeCl_3 ile çöktürme işlemi de arsenik türünün anyonik doğasına bağlıdır (Hesami vd., 2013). Arsenatın (As^{V}) demir (Fe) ile olası reaksiyonları şu şekildedir (Hering vd., 1997);



Alüminyum sülfat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$); düşük maliyeti, kolay erişilebilir olması, kullanım kolaylığı ve etkin arıtma performansı nedeniyle yüzyıllardır su arıtma tesislerinde

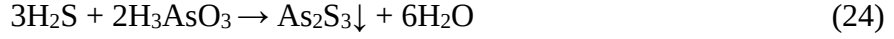
kullanılmaktadır (Pal, 2017). $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ kullanılarak sulu ortamda bulunan arseniğin çöktürülmesinin muhtemel sıralı reaksiyonu şu şekildedir (Ahmed, 2001);



Çözeltilerde bulunan metal iyonlarının uzaklaştırılması amacıyla hidroksit çöktürme işlemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak hidroksit çöktürmeye kıyasla sülfür çöktürme işlemi; düşük çözünürlüklü çökelek oluşumu, seçici metal uzaklaştırma potansiyeli, kısa reaksiyon süresi, kolay filtre edilmesi ve sülfür çökeleklerin ergitme ile tekrar kullanılması gibi avantajlara sahiptir (Lewis, 2010). Diğer taraftan metal sülfitlerin çözünürlüğü düşük olması nedeniyle çöktürme işleminde doz kontrolü zor olabilmektedir. Buna ek olarak aşırı sülfür kullanımından dolayı aşınma ve toksik etki oluşabilmektedir (Veeken vd., 2003). Sülfür ile kimyasal çöktürme katı (FeS ve CaS), sıvı (Na_2S , NaHS ve NH_4S) ve gaz (H_2S) formlarında bulunabilen reaktiflerin kullanımı ile gerçekleştirilmektedir. Hatta bu kimyasalların yanı sıra sülfür kaynağı olarak bozunma reaksiyonunun kullanılması ile $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Sodyum tiyosülfat) da tercih edilmektedir. Metal sülfür çökmesindeki mekanizma Eşitlik 19-22’de açıklanmıştır (Lewis, 2010).



Arsenik içeren atık su içerisine Na_2S ilave edilmesiyle su içerisinde bulunan metal iyonları ile S^{-2} arasında sülfür reaksiyonları olmaktadır. As_2S_3 ’ün çözünürlük sabiti 2.1×10^{-22} ’dir. Arseniğin tamamen çökebilmesi için gerekli olan Na_2S dozajının ayarlanması gerekmektedir. Sülfür çöktürme ile arsenik uzaklaştırma işlemi sırasında meydana gelen ana reaksiyonlar şu şekildedir (Hu vd., 2019);



1.5.4. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, kirletici içeren suların arıtılması için yaygın olarak kullanılan fizikokimyasal bir yöntemdir. Bu yöntemde gazlar veya çözünmüş maddeler katı veya sıvı yüzeyler tarafından tutulmaktadır (Sarkar & Paul, 2016). Genel olarak fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olarak sınıflandırılmaktadır. Adsorpsiyon işlemi temel olarak van der Waals bağı ve moleküller arasındaki elektrostatik çekim kuvvetleri sayesinde gerçekleşmektedir (Maitlo vd., 2019). Gaz veya sıvı formda bulunan çözünmüş inorganik maddeler bir katı veya sıvı yüzey tabakasında zayıf van der Waals kuvveti ile adsorbe edilmektedir. Fiziksel adsorpsiyonda entropi ve serbest enerji azalmaktadır. Yani ekzotermik reaksiyon oluşmaktadır. Bu tür adsorpsiyon işleminde elektron transferi gerçekleşmeyerek sadece adsorbatta polarizasyon meydana gelmektedir (Dąbrowski, 2001). Kimyasal adsorpsiyon işleminde ise adsorbanın elektriksel doygunluğa ulaşmamış yüzeylerinde adsorpsiyon işlemi gerçekleşmektedir. Bu tür bağlarda yüzey ve adsorbe edilmiş moleküller arasında kimyasal bağlar oluşmaktadır. Bu bağlar kovalent (elektron paylaşımı ile) veya iyonik (elektronik yük transferi ile) olarak gerçekleşmektedir. Kimyasal adsorpsiyonun gerçekleşebilmesi için yüksek aktivasyon enerjisi gerekmektedir. Bu tür adsorpsiyon işlemleri tersine geri çevrilememektedir (Oura vd., 2003).

Adsorpsiyon teknolojisi; yüksek verimliliği, atık çamur üretmemesi ve uygulama kolaylığı gibi avantajlarından dolayı dünyada yaygın olarak kullanılmaktadır (Naz vd., 2021). Adsorpsiyon işlemi; sıcaklık, pH, adsorbat, adsorbanın yapısı, temas süresi, kirletici derişimi ve rekabetçi iyonların mevcudiyeti gibi parametrelerden etkilenmektedir (Chiban vd., 2016). Adsorpsiyon yönteminin verimli ve ekonomik olarak uygulanabilmesinin yanında ilave vasıflı personel ihtiyacı içermemesi gibi avantajları bulunmaktadır. Adsorpsiyon yöntemi ile sulardan arsenat (As^{V}) ve arsenit (As^{III}) uzaklaştırılabilmektedir (Kumar vd., 2019).

Geçmişten günümüze; demir ve alüminyum bazlı adsorbanlar (Giles vd., 2011), demir oksitler (Aredes vd., 2013), çift tabakalı hidroksitler (Türk vd., 2009; Türk vd., 2020), aktif karbon (Kabir & Chowdhury, 2017), kil (Anjum vd., 2011), zeolit (Chutia vd., 2009), uçucu

kül (Han vd., 2019; Chowdhury vd., 2022), bizmut emdirilmiş biyokömür (Zhu vd., 2016), portland çimentolu biyokömür (Alkurdi vd., 2019) ve geçiş metalleri ile çapraz bağlanmış kiston (Pincus vd., 2021) gibi çeşitli adsorban maddelerin sulardan arsenik uzaklaştırmada kullanıldığı bilinmektedir.

Sabit sıcaklık altında adsorplanan madde miktarının konsantrasyon ile değişimini veren eğrilere adsorpsiyon izotermi denir. Bu eğriler Eşitlik 25'te yer alan formül kullanılarak elde edilmektedir. Adsorpsiyon işleminin tamamlanması durumunda izoterm eğrileri dikey yönde yükselmektedir (Ersoy, 2000).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (25)$$

Burada;

q_e : Denge anındaki adsorbe edilmiş madde miktarı ($\mu\text{g/g}$)

C_0 : Adsorbatın başlangıç konsantrasyonu ($\mu\text{g/L}$)

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde konsantrasyonu ($\mu\text{g/L}$)

V : Çözelti hacmi (L)

m : Adsorban ağırlığı

Adsorban ile adsorbat arasındaki etkileşim mekanizmasının açıklanmasında bilgi veren denge çalışmaları ile izoterm sabitleri belirlenmektedir. Bu sabitler ile adsorbanın kapasitesi ve yüzey özellikleri açıklanabilmektedir (Goh vd., 2008). Adsorbanların maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesinde başta Langmuir ve Freundlich izotermi olmak üzere çeşitli izotermi kullanılmaktadır (Martinson, 2008).

Langmuir izotermi, adsorban yüzeyinde çeşitli alıcı noktaların olduğunu kabul eder. Her noktanın bir molekül absorplama yapacağı varsayılmaktadır. Adsorpsiyon işlemi sonucunda ortaya çıkan tabaka, bir molekül kalınlığında olmaktadır. Bu izotermle adsorpsiyon işleminin fiziksel veya kimyasal olup olmadığı açıklanabilmektedir. Langmuir izotermi için aşağıda sıralanan çeşitli kabuller yapılmaktadır (Beyhan, 2003).

- Adsorbatlar arasında rekabet yoktur.
- Adsorpsiyon işlemi tek bir mekanizma ile olmaktadır.
- Malzemenin yüzeyi enerji bakımından üniformdur. Yani yüzeyin tamamı aynı adsorpsiyon aktivitesine sahiptir.

- Adsorpsiyon derecesi, adsorban yüzeyindeki bir mono moleküler tabakadan büyük olamaz.

Bu kabuller ışığında aşağıda yer alan Langmuir eşitliği (Eşitlik 26) çıkarılmıştır.

$$q_e = \frac{Q \times b \times C_e}{1 + (b \times C_e)} \quad (26)$$

Eşitlik (26) düzenlenerek lineer duruma getirildiğinde $y=ax+b$ şeklinde ifade edilir (Eşitlik 27). Burada; b Langmuir sabitidir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \times Q} + \frac{1}{Q} \times C_e \quad (27)$$

Freundlich izotermine göre adsorban yüzeyindeki adsorpsiyon alanları farklı türdeki alanlardan oluşmaktadır. Bu izoterm denklemi, adsorbatlar arasında herhangi bir etkileşim olmadığını kabul eder. Freundlich izotermi sadece fiziksel adsorpsiyon işlemlerinde kullanılmaktadır (Beyhan, 2003). Freundlich denklemi (Eşitlik 28) aşağıda yer almaktadır.

$$q_e = K_f \times (C_e)^{1/n} \quad (28)$$

(Eşitlik 28), düzenlenerek lineer duruma getirildiğinde $y=ax+b$ şeklinde ifade edilir (Eşitlik 29). Burada; K_f Freundlich sabitidir.

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \times \ln C_e \quad (29)$$

Adsorpsiyon hızının belirlenmesi için yalancı birinci derece lineer reaksiyon eşitliği (Eşitlik 30) ve yalancı ikinci dereceden lineer reaksiyon eşitliği (Eşitlik 31) kullanılmaktadır. k_1 ve k_2 değerlerinin hesaplanabilmesi için $\ln(q_e - q_t)$, t/q_t ve $1/(q_e - q_t)$ değerleri t değerine karşı ayrı ayrı grafiğe konulmaktadır.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (30)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (31)$$

Burada;

k_1 : Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dakika⁻¹)

k_2 : Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/μg.dakika)

q_e : Denge anında adsorbe edilen madde miktarı (μg/g)

q_t : Herhangi bir zamanda adsorbe edilmiş madde miktarı (μg/g)

Sıcaklığın adsorpsiyon kinetiği üzerindeki etkisinin araştırılması ile daha verimli arsenik uzaklaştırma prosesleri tasarlanmaktadır (Banerjee vd., 2008). Adsorpsiyon reaksiyonları için serbest enerji değişimi (ΔG^0) ve entalpi değişimi (ΔH^0) gibi termodinamik parametreler aşağıda yer alan eşitlikler (Eşitlik 32-33) kullanılarak tahmin edilmektedir;

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (32)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (33)$$

Burada;

ΔG^0 : Serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH^0 : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS^0 : Entropi değişimi (J/mol.K)

T : Mutlak Sıcaklık (K)

R : Gaz sabiti (8.314 J/mol.K)

K : Denge sabiti

Yukarıda yer alan eşitlik sonsuz seyreltme ile aşağıda yer alan şekilde yazılabilmektedir (Banerjee vd., 2008).

$$K_d = \frac{[Fe - As_{(k)}]}{As_s} \quad (34)$$

Burada K_d , denge adsorpsiyon katsayısıdır. Adsorpsiyon işleminin standart diferansiyel Gibbs enerjisi (ΔG^0), denge adsorpsiyon katsayısı (K_d) cinsinden şu şekilde yazılabilmektedir;

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (35)$$

Standart diferansiyel adsorpsiyon ısısı Van't Hoff ifadesinden aşağıdaki şekilde belirlenebilmektedir.

$$\ln K_d = -\Delta H^0 / RT + \text{sabit} \quad (36)$$

$\ln K_d$ 'ye karşı $1/T$ grafiği ile düz bir çizgi elde edilmektedir. Bu çizginin eğiminden entalpi değişimi (ΔH^0) tahmin edilmektedir.

1.5.5. İyon Değişimi

İyon değişimi, katı fazda bulunan iyonların kirli sularda bulunan eşit miktardaki çözünmüş iyonlar ile yer değiştirildiği fizikokimyasal bir süreçtir (Sarkar & Paul, 2016). Bu yöntem; suların sertliğini azaltmak ve atık sularda bulunan arsenat, selenit, nitrat ve kromat anyonları gibi kirleticileri sulu ortamdan uzaklaştırmak amacıyla tercih edilmektedir. Bu teknikte tekrarlı olarak kullanılabilen ve düzenli aralıklarda değiştirilen reçineler kullanılmaktadır (Al-Jubouri & Holmes, 2020). İyon değişimi aşamasından önce reçinelerin etkinliğinin azalmaması için süspansiyon halindeki safsızlıkların filtre edilerek ortadan kaldırılması gerekmektedir. İyon değişimi yöntemi ile sularda yüksüz olarak bulunan arsenit uzaklaştırılamamaktadır. Ancak negatif yüklü arsenat kolaylıkla uzaklaştırılabilmektedir. Toplam çözünmüş katılar (tuz) gibi bazı faktörler iyon değişim yöntemi ile sulardan arsenik uzaklaştırılması etkinliğini azaltmaktadır (Jadhav vd., 2015).

ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA), arsenik giderimi için özellikle klorür formunda olan özel iyon değiştirici reçineler önermektedir (Alka vd., 2021). Bu yöntemde arsenik içeren sular içerisinde iyon değiştirici reçineler bulunan tanktan düşey yönlü geçerek arıtılmaktadır (Choong vd., 2007). İyon değişim tekniği ile sularda bulunan arsenat iyonların uzaklaştırılma mekanizması Eşitlik 37'de gösterilmiştir. Bu eşitlikte bulunan R harfi ile matriks fazı ifade edilmiştir (Jadhav vd., 2015). Sularda bulunan rekabetçi iyonlar, iyon değişim verimliliğini olumsuz yönde etkilemektedir. Bu etkinin azaltılması amacıyla NaCl çözeltisi kullanılarak reçineler yeniden aktifleştirilmektedir (Litter vd., 2010).



Rejenerasyon çözültisi ve yüksek arsenik derişimlerine sahip olan kullanılmış rećineler atılmadan veya tekrar kullanılmadan önce tekrar arıtmaya ihtiyaç duyulmaktadır. Öte yandan bu tip ilave arıtma işlemlerini uygulamak yerine yenilenmeyen, tek kullanımlık rećineler tercih edilebilmektedir (Alka vd., 2021). Günümüzde içme sularında bulunan arseniğın iyon değıştirici rećineler kullanılarak arıtılabildiğı rapor edilmektedir (Karakurt vd., 2019). Bu alışma sonucunda Lewatit FO 36, Lewatit Sybron Ionac SR7 ve Lewatit Monoplus M600 rećinelerinin yalancı birinci derece kinetik modele uygun olduğı, Selion ASR3300FG rećinesinin ise yalancı ikinci derece kinetik model ile uyum sağıladığı gösterilmiştir. Farklı bir çalışmada TiO_2 yüklü Amberlite XAD-7 rećinesi kullanılarak sulardan arsenat (As^V) ve arsenit (As^{III}) giderimi araştırılmıştır. Çalışmanın sonuçları incelendiğinde arsenat ve arsenit için maksimum adsorpsiyon verimlerinin alındığı pH aralıkları sırasıyla 1-5 ve 5-10 olduğı görölmüştür. Araştırmacılar, sulu ortamda bulunan Na, Cd ve Pb gibi katyonlarının arsenik giderim etkinliğini önemli derecede etkilemediğini belirlemişlerdir (Balaji & Matsunaga, 2002). Ayrıca hindistan cevizi lifleri kullanılarak hazırlanan iyon değıştirici adsorban ile sularda bulunan arsenat (As^V) iyonlarının pH 7’de %99.2 verimle uzaklaştırılabileceğı görölmüştür (Anirudhan & Unnithan, 2007).

İyon değışim tekniğı gelecek vaat eden arsenik giderim teknolojilerinden birisidir. Özellikle teknolojik gelişmelerin ilerlemesi ile birlikte gelişmiş ölkelerde uygulama alanı bulabilmektedir. Bu yöntem ile sularda bulunan arseniğın %99’u uzaklaştırılabilmektedir. Ayrıca bu yöntem, aktif alumina içeren bazı rećineler dışında geniş pH aralıklarında uygulanabilmektedir (Clifford & Ghurye, 2002). İyon değışim teknolojisinin uygulanması karmaşık değıldir. Ancak özellikle yüksek maliyetli rećinelerin kullanılması durumunda düşük gelirli ölkelerde kullanımı çok sınırlı olabilmektedir. İyon değışirme özelliğı azalmış olan rećinelerin rejenerasyonu zorunludur. Rejenerasyon sonrasında atık bertarafı sorunu ile karşılaşılmaktadır. Bu teknoloji düşük çözünmüş madde içeren çözültüler için uygulanabilmektedir. Sulu ortamda bulunan çözünmüş katıların uzaklaştırılması için ilave maliyet gerektiren ön işlemler gerekebilmektedir (Zakhar vd., 2018). İyon değışimi tekniğı, sürekli izleme gerektirmektedir. Bundan dolayı arıtma tesisinin işletilmesinde kalifiye işçilere ihtiyaç duyulmaktadır. Ayrıca küçük kullanım alanları dışında tercih edilmesi durumunda yüksek yatırım maliyeti gerektirmektedir (Yadav vd., 2022).

1.5.6. Elektrokoagülasyon

Elektrokoagülasyon yöntemi, geleneksel koagülasyon ve filtrasyon yöntemine alternatif olarak uygulanmaktadır. Bu yöntemde anot ve katot bölgesinde koagülant oluşumunu sağlayan elektrokimyasal reaksiyonlar oluşmaktadır (Ali vd., 2013; Weerasundara vd., 2021). Elektrokoagülasyon ile FeCl_3 'ün kullanıldığı kimyasal koagülasyon karşılaştırıldığında elektrokoagülasyon tekniğinin sulardan arsenik uzaklaştırmada daha verimli olduğu bilinmektedir (Lakshmanan vd., 2010). Bu teknik ile geleneksel arsenik uzaklaştırma yöntemlerinin olumsuz yanları olan düşük arsenik uzaklaştırma verimi, uzun işlem süresi, yüksek işletme maliyeti ve toksik atık çamur üretimi gibi problemler ortadan kalkabilmektedir (Sahu vd., 2013; Demirbas vd., 2019; Alka vd., 2021).

Demir veya alüminyumdan imal edilmiş metal elektrotlarda elektrokimyasal reaksiyonlar gerçekleşmektedir. Üretilen metalik iyon miktarı uygulanan akım miktarına (Faraday Kanunu) bağlıdır. Ayrıca, akım yoğunluğu arttıkça metalik iyonların ayrışması da artmaktadır. Bu metaller zıt yüklü iyonlara geçiş yapar ve şarj nötralizasyonu ile koagülasyon meydana gelir. Ayrıca, anot bölümü sulu sisteme hidrojen iyonu ve oksijen salan su reaksiyonuna (oksidasyon) neden olmaktadır (Eşitlik 38) Su reaksiyonu, katot sistemindeki elektrot yüzeyinde gerçekleşmektedir. Katot sistemindeki su molekülleri ile elektron etkileşimi (Eşitlik 39) gerçekleşerek su molekülleri OH^- ve H^+ iyonlarına ayrışmaktadır. Ayrışan H^+ iyonları tekrar serbest H^+ iyonları ile birleşerek H_2 gazı oluşumunu kolaylaştırmaktadır. Anotta oluşan metalik iyonlar, katotta üretilen hidroksit ile birleşerek sulu ortamdaki kirleticiler için iyi bir adsorban olan metal hidroksitler oluşturmaktadır (Singh & Ramesh, 2014).



Oksidasyon reaksiyonu ile anot üzerinde Fe^{II} , Fe^{III} veya Al^{III} gibi metalik katyonlar üretilmektedir. İlk olarak, monomerik Fe veya Al iyonları FeOH^+ , FeOH^{+2} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, AlOH^{+2} ve $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ oluşturmaktadır. Daha sonra polimerik Fe ve Al iyonları $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{+2}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{+4}$, $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{+4}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{+4}$ ve $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{+5}$ oluşturmaktadır. Bu iyonlar daha sonra çözünmüş kirleticileri adsorplamak için

geniş yüzey alanlı $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ve $\text{Al}(\text{OH})_3$ gibi bir dizi demir veya alüminyum hidroksit oluşturmaktadır (Koby vd., 2003).

Elektrokoagülasyon yönteminin verimliliğini etkileyen önemli parametrelerden biri pH'dır. Çözelti pH'sına bağlı olarak, elektrokoagülasyon işleminde üretilen fazla OH^- ve H^+ çözelti pH'sının tamponlanmasına ve nötrüye yakın bir pH'nın korunmasına yardımcı olmaktadır (Chen, 2004). Ayrıca, elektrokoagülasyon pH'sı kullanılan elektrot tipi ve çözeltinin başlangıç pH'sına bağlıdır. Alüminyum elektrot kullanımında başlangıç pH'sı 8'den az olduğunda işlem sonunda daha yüksek pH oluşmaktadır. Başlangıç pH'sı 8'den fazla olduğunda ise son pH daha düşük olmaktadır. Demir elektrotlarda ise son pH daima başlangıç pH'sından fazla olmaktadır (Yadav vd., 2022). Anotta üretilen oksijen, hidrojen peroksit (H_2O_2) üretiminde önemli bir rol oynamaktadır. Oluşan bu orta düzey hidrojen peroksit, toksik türlerin oksitlenerek toksik olmayan türlere dönüşmesine yardımcı olmaktadır. Ayrıca elektrokoagülasyon sırasında hafif karıştırma yapılması ile sistemdeki oksijen seviyesi artabilmektedir. Bu durum ortamda bulunan arseniğin oksidasyonuna yardımcı olmaktadır (Nidheesh & Singh, 2017).

Arsenik türleri içerisinde elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtılması en kolay tür arsenattır (As^{V}). Bazı araştırmacılar tarafından elektrokoagülasyon ile çözeltide bulunan arsenatın (As^{V}) tamamının uzaklaştırılabildiği rapor edilmiştir (Ucar vd., 2013; Vasudevan vd., 2010a). Arsenitin (As^{III}) arsenata (As^{V}) oksidasyonu, çözeltilerde bulunan arsenitin (As^{III}) verimli bir şekilde uzaklaştırılması için gereklidir. Bu oksidasyon işlemi elektrokoagülasyon yöntemi ile gerçekleştirilebilmektedir (Kumar vd., 2004).

Elektrokoagülasyon tekniğinin performansı üzerinde etkili olan diğer bir parametre ise elektrot bağlantı modudur. Yapılan bir araştırmada; tek kutuplu paralel bağlantılı, tek kutuplu seri bağlantılı ve iki kutuplu seri bağlantılı olacak şekilde üç farklı bağlantı şeklinin proses üzerindeki etkisi incelenmiştir. Araştırmacılar, çalışma sonucunda en iyi performansı tek kutuplu seri bağlantı ile elde etmişlerdir. En düşük elektrokoagülasyon verimliliğini ise tek kutuplu paralel bağlantı ile gözlemlemişlerdir (Koby vd., 2011).

Çözeltide bulunan anyonlar elektrokoagülasyon performansını etkilemektedir. Çözeltinin florit içermesi önemli derecede performansı düşürürken (Vasudevan vd., 2010b), sülfat iyonlarını içermesi elektrokoagülasyon tekniği ile arsenik gideriminde herhangi bir etkiye sahip değildir (You & Han, 2016). Anot bölümünün pasifleşmesine neden olan karbonatın derişimi 5 mg/L'nin üzerinde olması durumunda elektrokoagülasyon verimliliği azalmaktadır (Vasudevan vd., 2010b). Yapılan bir çalışmada fosfat iyonlarının

elektrokoagülasyon performansını olumsuz etkilediği gözlemlenmiştir (You & Han, 2016). Ancak farklı çalışmalarda fosfat iyon derişiminin önemli olduğu, çözeltideki derişimi 5 mg/L olana kadar önemli bir olumsuz etkide bulunmadığını ve bu derişimin üzerine çıkıldıkça elektrokoagülasyon veriminin azalmaya başladığı belirlenmiştir (Wan vd., 2011). Çözeltide silikat bulunması durumunda belirli bir derişime kadar etkisinin olmadığı ancak bir noktadan sonra olumsuz etki yapmaktadır (Wan vd., 2011). Ortamda hümik asit bulunması durumunda ise elektrokoagülasyon performansı azalarak hem arsenit hem arsenat uzaklaştırma verimi üzerinde olumsuz etkiye neden olmaktadır (Pallier vd., 2011).

Bu yöntem ile kullanılan elektrot türü, çözeltinin arsenik içeriği, pH ve diğer iyonların varlığı gibi parametrelere bağlı olarak %99 arsenik uzaklaştırma verimi elde edilebilmektedir (Yadav vd., 2022). Bu teknolojinin en önemli dezavantajı arıtma sırasında üretilen çamurun bertarafının gerekliliğidir (Babu vd., 2021). Ayrıca bu yöntemde sürekli elektrik kullanımının yanı sıra ilave işletme maliyetleri de bulunmaktadır. Bu yöntemin özellikle düşük gelirli ve az gelişmiş ülkelerde sulardan arsenik giderimi için kullanımı çok sınırlıdır (Yadav vd., 2022).

1.5.7. Biyolojik Yöntemler

Günümüzde, sularda bulunan arseniğin giderilmesi amacıyla özellikle gelişmiş ülkelerde biyolojik teknolojiler tercih edilebilmektedir (Yamauchi & Takata, 2019). Mikroorganizmaların arsenik giderimindeki rolü uzun zamanlardır araştırılmaktadır (Yadav vd., 2022). Biyolojik arıtma teknolojisinde bitkiler ve mikroplar kullanılarak sırasıyla bitkisel arıtım ve biyosorpsiyon işlemleri gerçekleştirilmektedir (Ilieva vd., 2020). Arsenik biyosorpsiyonu; mikrobiyal aktivite ve oksidasyon, biyometilasyon, kompleks oluşturma ve birlikte çöktürme süreçleri gibi biyokimyasal işlemler ile gerçekleşmektedir (Wang & Zhao, 2009).

Bir araştırma grubu, sularda bulunan arseniğin uzaklaştırılmasında *Hydrilla verticillata* (helezonik mızraksı yaprakları olan sucul bir bitki) kullanımını araştırmışlardır (Nigam vd., 2013). Yaptıkları çalışmada pH, sıcaklık, temas süresi, adsorban dozajı ve başlangıç arsenik miktarı gibi parametreleri incelemişlerdir. Sonuçlar incelendiğinde bir saatlik temas süresi sonunda pH 6'da 100 µg/L başlangıç arsenik derişimi olan su örneğinde 5 g/L adsorban kullandıklarında adsorpsiyon verimini %96.4 olarak elde etmişlerdir.

Oksitleyici bakterilerin büyük bir bölümü doğada yüksek seviyede arsenik içeren bölgelerden izole edilmiştir (Bachate vd., 2012). Bu durum, çevrede arsenit (As^{III}) oksitleyen bakterilerin varlığını kanıtlamaktadır. En etkili heterotrof arsenit (As^{III}) oksitleyici bakterilerinden birisi *Stenotrophomonas* türünden MM-7 olarak gözlemlenmiştir. Bu bakteri pH 5-7 arasında başlangıç hücre yoğunluğu $1,5 \times 10^7$ hücre/mL ile 12 saatlik temas süresi içerisinde 500 μ mol arsenit (As^{III}) oksitleyebilen bir tür olarak dikkat çekmektedir (Bahar vd., 2013). Öte yandan arsenit (As^{III}) oksitleyebilen *Agrobacterium/Rhizobium* türünden bir bakteri (NT-26) Avustralya’da bulunan altın madeninden izole edilmiştir. NT-26 bakterileri elektron donörü olarak arsenit (As^{III}) içeren tuzlu bir ortamda 6-7 saat içerisinde büyüebilmektedir (Santini vd., 2000). *Sulfolobus acidocaldarius*, *Theiomonas arsenivorans* gibi türler düşük pH’larda arseniği oksitleyebilmektedir (Dastidar & Wang, 2009). Ancak, pH 5-7 arasında arsenik oksidasyonunun en verimli olduğu bilinmektedir (Mehdi vd., 2021).

Su yosunları yani alglerin su arıtma mekanizması iki aşamada olmaktadır. İlk adımda hücre yüzeyinde metal iyonlarının adsorpsiyonu gerçekleşmektedir. İkinci aşamada ise metal iyonları hücre duvarını geçerek hücrelere nüfuz etmektedir (Bahar vd., 2013). Mantarlar ise üç aşamada suları arıtabilmektedir. İlk aşamada mantar yüzeyine arseniğin biyosorpsiyonu gerçekleşmektedir. İkinci aşamada hücre içi boşluklarda arsenik birimi olmaktadır. Son aşamada ise bazı metabolitler aracılığı ile biyolojik buharlaşma gerçekleşmektedir. Yaygın olarak bilinen yeşil bir alg türü *S. abundans* ile başlangıç arsenik derişimi 5 mg/L olan sulardan %70 verimle arsenik uzaklaştırılabilmektedir (Jahan vd., 2006). Mantarların detoksifikasyonu ile ilgili çalışmalar mevcuttur (Tripathi vd., 1997; Verma vd., 2016). Ancak bu çalışmalarda, mantarlardan arseniğin detoksifikasyon mekanizmasını tam olarak açıklanmamıştır (Irshad vd., 2021).

Biyolojik arıtma sistemleri ile sulardan arsenik uzaklaştırılabilmektedir. Bu teknoloji nispeten daha az karmaşıktır. Bakım maliyetleri düşük olup fazla sayıda eğitimli çalışana ihtiyaç duymamaktadır. Ayrıca kırsal bölgeler için kullanıma uygundur (Zhai vd., 2020). Bu yöntemin en olumsuz tarafı arsenik uzaklaştırma işleminin yavaş olmasıdır. Ayrıca sadece düşük derişimlerde arsenik içeren sulara uygulanabilmektedir. Bakteri, alg ve mantarların kullanılmasıyla arsenik giderimi sağlanan suların kullanım öncesi nihai bir arıtma işlemi uygulanmak zorunda olması da diğer bir dezavantaj olarak dikkat çekmektedir. Öte yandan bu yöntem ile arsenik giderim verimliliği süreklilik göstermeyebilmektedir. Bunun en

önemli nedeni; bu teknolojinin büyük ölçüde sıcaklık ve nem gibi çevresel faktörlere bağlı olmasıdır (Lièvreumont vd., 2009).

1.5.8. Membran Teknolojisi

Yaygın olarak bilinen membran teknolojisi en verimli su arıtma tekniklerinden birisidir. Bu teknik ile yeraltı sularında bulunan arseniğin %96'sının arıtılması mümkün olabilmektedir. Bu yöntem ile yeraltı sularında bulunan arsenik kirliliği herhangi bir biriktirme yapılmadan ortadan kaldırılmaktadır. Bunun yanında suda bulunan mikropların da membran sisteminde tutulduğu bilinmektedir (Ungureanu vd., 2015). Sulardan arsenik gideriminde kullanılan membranlar, temel olarak seçici bariyer görevi gören milyarlarca delikten oluşmaktadır. Bariyerler seçimli olarak hedeflenen iyonlar için tasarlanabilmektedir. Bu teknoloji basınç veya potansiyel farklılık gibi bir itici güç gerektirmektedir (Ghosh vd., 2019). Basınçlı membran teknolojisi; yüksek ve düşük basınçlı membran filtrasyonu olarak ikiye ayrılmaktadır. Terz ozmoz ve nano filtrasyon; yüksek basınçlı sistemlere, mikro filtrasyon ve ultra filtrasyon; düşük basınçlı sistemlere örnek gösterilebilir. Yapılan bir araştırmada yüksek basınçlı sistemlerin, kirliticileri kimyasal difüzyon ile uzaklaştırdığı, düşük basınçlı sistemlerin ise temel olarak fiziksel ayırma dayandığı gösterilmiştir (Shih, 2005).

Ters ozmoz (RO) sistemi, sulardan arsenik giderimi amacıyla özellikle küçük ölçekli sistemler için kullanılabilen en etkili yöntemlerden birisidir. Bu teknolojiye çok yüksek ozmotik basınç altında suyun membrandan düşük difüzyon hızı ile geçerek arıtma işlemi tamamlanmaktadır. Selüloz-asetat membran kullanıldığında arsenat (As^V) giderim verimi yaklaşık %90 olurken, arsenit (As^{III}) uzaklaştırma verimi %70'lere kadar düşebilmektedir. Ters ozmoz teknolojisinde arseniğin yükseltgenmesi mümkün değildir. Arsenit (As^{III}) içeren sularda kullanıldığında membran ömürleri daha kısa olmaktadır (Ning, 2002). Kang ve arkadaşları (2000), pH'nın ters ozmoz arıtma performansı üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Araştırmacılar yaptıkları bu çalışmada; Japon Nitto Elektrik firması tarafından üretilen ve kullanımı yaygın olan poliamit (ES-10) ve polivinil alkol (NTR-729HF) tipi membranları kullanmışlardır. pH 3-10 arasında, sulardan arsenat (As^V) uzaklaştırmasının arsenit (As^{III}) uzaklaştırmasına göre daha iyi olduğunu belirlemişlerdir. Poliamit türü membran kullanımında pH 3-10 arasında arsenat (As^V) uzaklaştırma verimi %95 civarında olurken; arsenit (As^{III}) uzaklaştırma verimi pH 3-7 arasında %75; pH 10'da

ise %90'a yükselmiştir. Polivinil alkol tipi membran kullanımında ise pH 3-5 arasında arsenat giderim verimi %80, pH 7-10 arasında ise %95 olmuştur. Araştırmacılar, polivinil alkol tipi membran kullanımında arsenit (As^{III}) uzaklaştırma verimi ile pH arasında bir ilişkinin olmadığını ifade etmişlerdir. Yapılan bu deneysel çalışmalar ışığında ters ozmoz sistemleri ile arsenik uzaklaştırmada, pH'nın önemli bir parametre olduğu belirlenmiştir (Kang vd., 2000). Farklı bir çalışmada ise ince film kompozit tipi membranların, selüloz-asetat tipi membranlara göre daha iyi arsenik uzaklaştırma performansı gösterdiği ifade edilmiştir. Bu durum ince film membranların alçak basınç eğimi oluşturması ve yüksek akış hızı sunması ile açıklanabilir (Waypa vd., 1997).

Mikrofiltrasyon (MF), sularda bulunan çözünmüş veya koloidal arsenik türlerini etkili bir şekilde uzaklaştırmak için kullanılan membran gözenek boyutunun çok büyük olduğu düşük basınçlı bir membran filtrasyon işlemidir (Shih, 2005). Bu teknoloji ile parçacık halinde bulunan arsenik uzaklaştırılabilmektedir. Bundan dolayı bu teknik ile arsenik uzaklaştırmak için koagülasyon ve flokülasyon ön işlemlerine ihtiyaç duyulmaktadır (Ghurye & Clifford, 2004). Bir araştırma grubu; mikrofiltrasyon işleminden önce ferrik klorür veya ferrik sülfat gibi koagülantlar kullanıldığında sulardan arsenik uzaklaştırma veriminin önemli derecede artırılabilirdiğini belirlemişlerdir (Han vd., 2002). Arsenit (As^{III}) türleri pH 4-10 arasında nötr kalırken, arsenat (As^V) türleri bu pH aralığında negatif yüklü olmaktadır. Bu durum membran teknolojisinde sulardan arsenat uzaklaştırılmasının arsenit uzaklaştırmasına göre daha hızlı olmasının en önemli nedeni olarak kabul edilmektedir (Meng vd., 2000). Ultrafiltrasyon (UF), tamamen fiziksel ayırma yöntemine bağlı olan diğer bir düşük basınçlı membran tekniğidir. Nötr yüklü ultrafiltrasyon membranlarının negatif yüklü membranlara göre daha az etkili olduğu yapılan çalışmalarda görülmektedir. Negatif yüklü ultrafiltrasyon membranları ile nötr pH'da %63 arsenik uzaklaştırma verimi elde edilebilirken, benzer teknolojiye sahip yüksüz membranlarda arsenik uzaklaştırma verimi çok daha düşük oranlarda kalmaktadır (Shih, 2005).

1.6. Arsenik Analiz Yöntemleri

Arsenikli çözeltilerin analizi; temel olarak elektrokimyasal, spektrofotometrik ve atomik spektrometrik yöntemler ile gerçekleştirilmektedir (Yu vd., 2020). Arsenik analizinde sıklıkla kullanılan analitik tekniklerin avantaj ve dezavantajları Tablo 7'de gösterilmiştir (Wilschefske & Baxter, 2019).

Tablo 7. Eser elementlerin analizi için seçilen bazı analitik yöntemlerin avantajları ve dezavantajları (Wilschefski & Baxter, 2019)

Teknik	Avantajlar	Dezavantajlar
FAES	Düşük ekipman maliyeti Düşük personel tecrübesi Basit numune hazırlama Düşük genel laboratuvar maliyeti	Tek element analizi Sınırlı analiz aralığı Yüksek tayin limiti Yüksek hacimli numune Alev alabilir gaz kullanımı
FAAS	Düşük ekipman maliyeti Düşük personel tecrübesi Basit numune hazırlama Yüksek numune verimi Az girişim Düşük genel laboratuvar maliyeti	Tek element analizi Sınırlı analiz aralığı Yüksek tayin limiti Yüksek hacimli numune Alev alabilir gaz kullanımı
HG-AAS	Düşük tayin limiti Düşük ekipman maliyeti Az girişim Düşük genel laboratuvar maliyeti	Sınırlı elementte uygulanabilir Sınırlı analiz aralığı Yüksek hacimli numune* Kapsamlı ön hazırlık işlemleri
GF-AAS	Düşük tayin limiti Düşük ekipman maliyeti Az girişim Basit numune hazırlama Düşük genel laboratuvar maliyeti	Tek element analizi Sınırlı analiz aralığı Bazı elementler için ön hazırlık
ICP-OES	Çoklu element analizi Büyük analiz aralığı Düşük hacimli numune Basit numune hazırlama	Yüksek tayin limiti Yüksek ekipman maliyeti Üst düzey personel tecrübesi Yüksek genel laboratuvar maliyeti
ICP-MS	Çoklu element analizi Büyük analiz aralığı Düşük hacimli numune Basit numune hazırlama Düşük tayin limiti Girişim engelleme	Yüksek ekipman maliyeti Yüksek işletme maliyeti (argon) Birden fazla yüksek saflıkta gaz kullanımı Üst düzey personel tecrübesi Girişim kontrolü gerekliliği Yüksek genel laboratuvar maliyeti

*FIAS tekniğinde geçerli değildir.

Elektrokimyasal yöntemler; düşük maliyeti, kısa analiz süresi, minimum ön işlem gerektirmesi ve kolay taşınabilir olması gibi birçok avantaja sahiptir (Luong vd., 2014). Yöntemin bu avantajları nedeniyle arseniğin yerinde tespiti için sahada konuşlandırılabilir cihazlar geliştirilebilmiştir (Kempahanumakkagari vd., 2017). Buna karşılık; alevli atomik emisyon spektrometresi (FAES), alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ve endüktif olarak eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi veya kütle spektrometresi (ICP-OES/MS) gibi yöntemler her ne kadar pahalı ve karmaşık analiz adımları içerse de mükemmel seçiciliği, yüksek hassasiyeti ve geniş doğrusallık aralığına sahip olmaları nedeniyle sıklıkla kullanılmaktadır.

AAS; düşük maliyetli ve kullanışlı bir yöntemdir. Ancak özellikle elektrotermal atomizasyon durumunda matris girişimi oluşabilmektedir (Anawar, 2012). Bu durum nedeni ile AAS cihazları ile birlikte çalışabilecek hidrür üretim (HG) yöntemi geliştirilerek matris girişimi en aza indirilmiştir. Akış Enjeksiyonlu Atomik Spektroskopi (FIAS) tekniği özellikle hidrür üretim (HG) yöntemi ile bütünleştikten sonra hassasiyet ve kullanım kolaylığı açısından HG-AAS tekniğine kıyasla daha avantajlı olmuştur.

ICP-OES tekniği ile elementlerin çoklu analizi eş zamanlı olarak yapılabilmektedir. Ancak bu yöntemin düşük hassasiyeti nedeni ile arsenik tayininde sorunlar olabilmektedir. ICP-MS tekniği ile yüksek hassasiyet ve geniş doğrusal aralıkta eşzamanlı çoklu element analizi yapılabilmektedir. Her ne kadar yüksek satın alma ve işletme maliyeti olsa da yaygın olarak tercih edilmektedir. Arsenik türlemesi analizleri için; yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC), gaz kromatografisi (GC) ve kılcal elektroforezden (CE) oluşan kromatografik teknikler daha iyi bir ayırma elde etmek ve mükemmel hassasiyet sağlamak amacıyla AFS ve ICP-MS ile bir arada kullanılmaktadır. Arsenat (As^V) ve arsenit (As^{III}) türleri için bazı durumlarda basit ve etkili kromatografik olmayan teknikler yeterli olabilmektedir (Yu vd., 2020).

Numune hazırlama işlemi arsenik analizi için atomik spektrometrik tayinden önce önemli bir adımdır. Geleneksel numune hazırlama yöntemleri; kuru yakma, ıslak parçalama ve çözücü ekstraksiyonu olarak bilinmektedir. Toplam arsenik tayini için en sık kullanılan numune hazırlama yöntemi; katı taneyi çözmek amacıyla derişik nitrik asit (HNO_3) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) kullanılan mikrodalga destekli parçalamadır (Flórez vd., 2016). Ancak karmaşık matrise sahip olan toprak ve kayaç örneklerinin etkili bir şekilde çözündürülmesi için perklorik asit ($HClO_4$), hidroflorik asit (HF) veya borik asit (H_3BO_3) ilavesi yapılarak mikrodalga parçalama yöntemi kullanılmaktadır (Larios vd., 2012). Biyolojik sıvılar (kan ve idrar), içecekler ve çözelti numuneleri numuneye göre değişmekle beraber saf su, çeşitli asitler veya organik reaktifler ile doğrudan seyreltilerek analize hazır hale getirilmektedir (Flórez vd., 2016).

1.6.1. Kolorimetrik Analiz

1969 yıllarının başlarında Tabor ve arkadaşları (1970) tarafından sulu ortamda bulunan arseniğin analizi için geçici bir yöntem önerilmiştir. Bu yöntem; arseniğin $SnCl_2$ ve Zn ile arsine indirgenmesine dayanmaktadır. Bu indirgenme reaksiyonu sonunda arsin ile

gümüş dietilditiyokarbamat içeren piridin çözeltisi reaksiyona sokulmaktadır. Oluşan kırmızı renkli bileşik, 536 nm dalga boyunda fotometre ile ölçülmektedir. Bu yöntem ile ölçülebilecek minimum arsenik derişimi $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 'tür. Bu yöntem, ng/m^3 seviyelerinde arsenik içeren çözeltelerde uygulanamamaktadır (Sánchez-Rodas vd., 2015).

1.6.2. Hidrür Üretimli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (HG-AAS)

1970'li yıllarda arsin oluşumu için sodyum bor hidrür (NaBH_4) ile hidrür üretiminin, çinko veya magnezyum kullanılan klasik yaklaşımlara kıyasla daha hızlı ve girişimlerden daha az etkilenilen bir yöntem olduğu belirlenmiştir (Braman, 1977). Alevli veya alevsiz atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) ile arsin tayini, kolorimetriye kıyasla iki kat daha iyi analiz limitleri sunmuştur. Bu çalışmada toplam arsenik ve türlerinin belirlenmesi için hidrür üretim sisteminin atomik absorpsiyon veya emisyon spektroskopisi ile kombinasyon halinde kullanılmasının uygun olduğu belirtilmiştir (Braman, 1977).

HG-AAS yönteminde numune öncelikli olarak asitleştirilir (genellikle HCl asit çözeltisi kullanılır). Daha sonra ortama NaBH_4 veya KBH_4 çözeltisi eklenir. Bu karışım sonrası oluşan arsin, inert bir gaz taşıyıcısı (azot veya argon gazı) ile T şeklindeki bir kuvars tüpe taşınır. Bu kuvars tüpte atomlaşma gerçekleşmektedir. Arsinin atomizasyonu, kuvars tüpün elektrik veya hava/asetilen aleviyle ısıtılmasıyla sağlanmaktadır. Bu yöntem ile arsenik analizi yapılırken çözelti içerisinde arseniğin farklı türlerinin (As^{III} veya As^{V}) olabileceği düşünülmelidir. Güvenilir sonuçların elde edilebilmesi için çözelti içerisindeki tüm arseniğin aynı oksidasyon basamağında olması gerekmektedir. Bundan dolayı, hidrür üretim aşamasından önce numuneye potasyum iyodür (KI) ve askorbik asit çözeltileri eklenerek As^{III} 'e indirgeme gerçekleştirilmektedir (Singh vd., 2011). Geçmiş yıllarda yapılmış çalışmalar incelendiğinde HG-AAS yöntemi ile arsenik analizi için tespit limitinin 0.17 ile $1 \mu\text{g}/\text{L}$ arasında değiştiği görülmüştür. Ancak bu çalışmalarda hidrür üretim aşamasında oluşabilecek muhtemel girişimler veya bu girişimleri engellemek amacıyla kullanılabilecek herhangi bir reaktif hakkında bilgi verilmemiştir (Sánchez-Rodas vd., 2015). Farklı bir çalışmada; 0.5 - $10 \text{ mg}/\text{L}$ derişiminde Pb , Cd , Cu , Zn , Co , Ni , Mn , Mg , Se , Fe , In , Tl , Cr ve Sn içeren sentetik arsenik çözeltisinin HG-AAS ile analizi incelenmiştir. Araştırmacılar, çalışma sonucunda önemli bir girişimin olmadığını ifade etmişler ($< \%6$ hata payı). Ancak bu durum gerçek çözelti örnekleri kullanılarak araştırılmamıştır (Tripathi vd., 1997). Günümüzde, HG-AAS tekniği ile analiz edilen arsenik çalışmalarının azaldığı

görülmüştür. Bu durumun temel nedeni; daha az numune tüketerek daha iyi hassasiyet sağlayabilen Akış Enjeksiyonlu Atomik Spektroskopi (FIAS), Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (ET-AAS) veya çoklu element analizi yapabilen ICP cihazlarının kullanımının yaygınlaşmasıdır (Sánchez-Rodas vd., 2015).

1.6.3. Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (ET-AAS)

Grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektroskopisi (GF-AAS) olarak da adlandırılan ET-AAS tekniği, çözeltilerde bulunan toplam arseniğin tayini için HG-AAS tekniğine alternatiftir (Sánchez-Rodas vd., 2015). HG-AAS, sulara bulunan eser miktardaki arseniğin analizi için sıklıkla kullanılmaktadır (Francesconi & Kuehnelt, 2004). Ancak, atomizasyon sinyali oksidasyon durumuna ve kullanılan hidrür sisteme bağlıdır (Coelho vd., 2002). GF-AAS tekniği; su, toprak, klinik ve biyolojik numunelerdeki eser ve ultra eser elementlerin belirlenmesi için en güvenilir ve güçlü analitik tekniklerden biridir (Anezaki vd., 1999). Kısa analiz süresi, düşük maliyet (ICP-MS'e kıyasla) ve düşük numune hacim (2-100 µl) gerektirmesi gibi avantajlarının yanında yüksek hassasiyet sunmaktadır (Latva vd., 2000). Bununla birlikte, GF-AAS tekniği ile arsenik analizi için rapor edilen çalışmaların büyük bir bölümünde hassasiyeti arttırmak için ön işlem gerekliliği vurgulanmıştır. Bu teknoloji ile arsenik analizi için tespit limitinin 0.02 ile 6 µg/L arasında değiştiği bilinmektedir. Bu teknik; yüksek sıcaklıklarda ısıtılabilen küçük bir grafit tüpte biriktirilen numuneden üretilen serbest atomların absorpsiyonuna dayanmaktadır (Hung vd., 2004).

Yapılan bir çalışmada, ET-AAS teknolojisi ile analiz öncesi arsenik dahil olmak üzere eser elementlerin katı faz ekstraksiyonu için çözülebilir bir membran filtre tekniği önerilmiştir. Bu yöntemde, analit bir membran filtre üzerinde tutulan hidrofobik türlere dönüştürülür. Membran filtre ile toplanan diğer maddeler sülfürik asit veya organik çözücü içinde çözülmemektedir. Son olarak numune deriştirilerek ET-AAS ile analiz edilir. Bu basit ve hızlı işlem ile HG-AAS analiz limitlerine benzer değerler elde edilmektedir (Hata vd., 1999).

Diğer bir popüler yaklaşım ise grafit fırına enjekte edilen nikel (Ni^{II}) içeren nitrik asitle oluşan ileri ayrışma ile As^{III} -amonyum pirolidin ditiyokarbamatın oluşmasına dayanmaktadır. Cu^{II} , Pb^{II} ve Sn^{II} 'nin olası girişimleri, As^{III} 'ün kazanılamadığı daha yüksek pH'ta ilgili amonyum pirolidin ditiyokarbamat bileşikler olarak uzaklaştırılabilmektedir. Grafit atomizörün şarj döngüsü sırasında oluşabilecek muhtemel arsenik kaybı nikel ve

paladyum tuzlarının aracılığıyla elde edilen matris modifikasyonu ile önlenebilmektedir (Anezaki vd., 1999).

1.6.4. Endüktif Eşleşmiş Plazma (ICP) Teknolojileri

Endüktif Eşleşmiş Plazma (ICP) teknolojisi ilk olarak 1960'lı yıllarda kullanılmıştır (Dickinson, 1969). ICP tekniği, asitlendirilen numunenin plazma içerisine püskürtülmesi sonrası oluşan bileşenlerin iyonize edilmesine dayanmaktadır. Plazmanın yüksek sıcaklığı, tüm arsenik türlerini atomize edebilmektedir. ICP; kütle spektrometresi (MS) ve atomik emisyon spektrometresi (OES) gibi diğer analitik teknikler ile birlikte kullanılmaktadır. Bu analitik teknikler ile ICP'nin bir arada kullanımı herhangi bir numune hazırlama sürecini ortadan kaldırmaktadır (Hung vd., 2004). ICP-OES, daha az kullanılan bir tekniktir. Normalde birden fazla element içeren numunenin genel tarama analizinin doğru bir şekilde yapılması için kullanılmaktadır. Buna karşılık, ICP-MS tekniği, arsenik analizi için en yaygın olarak kullanılan analitik yöntemlerden biridir. ICP-MS tekniği ile su numunelerindeki arseniğin tayini ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmıştır (Duane & Facchetti, 1995; Chatterjee vd., 2000; Townsend vd., 2001; Nakazato vd., 2002; Karandashev vd., 2017; Nawrocka vd., 2022).

ICP-OES ile argon dışındaki tüm elementlerin analizi yapılabilmektedir. Bu teknolojinin uygulamasında çoğu numune sıvı formda verilmektedir. ICP-OES'in pratik uygulamalarında, tayin limitleri $\mu\text{g/L}$ (ppb) seviyelerinde olabilen yaklaşık 70 elementin analizi gerçekleştirilmektedir. Endüktif olarak eşleşmiş plazma, atomik emisyon spektroskopisi için eksitasyon kaynağıdır. Argon plazma, atmosferik basınçta çalışmaktadır. Standart çalışma frekansı 27.17 MHz veya nadiren 40.68 MHz olacak şekilde bir radyo frekansına endüktif bağlanma ile tutulmaktadır. Ortaya çıkan plazma, yaklaşık 10000 K sıcaklığa sahip olduğunda yeterince iyonize olabilmektedir. ICP-OES teknolojisi 1-2 dakika içerisinde 60 elemente kadar çoklu elementin %1'lik sapma ile eş zamanlı analizini yapabilmektedir (Neikov & Yefimov, 2019).

ICP-MS cihazları altı temel bölümden oluşmaktadır. Bunlar; numune giriş sistemi, endüktif olarak eşleşmiş plazma (ICP), arayüzey, iyon optiği, kütle analizörü ve dedektör olarak sınıflandırılmaktadır. Sıvı numuneler öncelikli olarak numune giriş sisteminde sisleştirilir. Daha sonra argon plazmasına aktarılan ince bir aerosol oluşturulmaktadır. Yüksek sıcaklıktaki plazma, numuneyi atomize ederek iyonlaştırır. İyon optiği, iyon ışınını

odaklar ve kütle cihazına yönlendirir. Kütle analizörü, iyonları kütle-yük oranlarına (m/z) göre ayırır ve son olarak bu iyonlar dedektörde ölçülür (Wilschefski & Baxter, 2019).

ICP-MS'nin ICP-OES'e göre başlıca avantajları; yüksek devinimli izotop analiz yeteneği ve daha düşük tayin sınırlarıdır. ICP-MS teknolojisinin dezavantajı ise plazmada arsenik (^{75}As) ile aynı kütleyle sahip olan argon klorürün ($^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$) klor kaynaklı girişim yapmasıdır (Wei vd., 2000). Bu olumsuz durumun üstesinden gelmek için, numune girişi bölümüne elektrotermal buharlaştırıcı (ETV) eklenmektedir. Bu eklenti sayesinde girişimin engellenmesinin yanı sıra daha az numune hacmi, hassasiyet artışı ve düşük tayin sınırı da elde edilebilmektedir. Gerçek çözelti örneklerindeki düşük arsenik derişimlerinin belirlenmesi sırasında, ICP'deki zayıf iyonizasyon verimliliği nedeni ile düşük hassasiyet oluşmaktadır. Bu durumun üstesinden gelmek için, hidrür üretim (HG) ve soğuk buhar civa örnek hazırlama teknikleri ile birleştirilmiş ICP-MS uygulamaları geliştirilmiştir (Huang vd., 1995).

1.6.5. Arsenik Türleme Teknolojisi

Çevresel örneklerdeki elementlerin kimyasal türleri; elementlerin toksikliğini, metabolizmasını ve taşınım özelliklerini anlamak için önemlidir. Bundan dolayı, türleme teknolojisi son yıllarda giderek artan aktif bir araştırma alanı haline gelmektedir (Francesconi & Kuehnelt, 2004). Arsenik, doğada birçok kimyasal türde bulunmaktadır. Arsenik türlerinin toksiklik dereceleri farklıdır. Genel olarak organik arsenik bileşikleri, inorganik arsenik bileşiklerinden önemli ölçüde daha az toksiktir. Ayrıca inorganik arsenik türlerinden olan arsenitin (As^{III}) arsenat (As^{V}) bileşiklerine kıyasla daha çözünür, hareketli ve toksik olduğu rapor edilmiştir. Arsenik bileşiklerinin toksiklik derecesi en yüksekten düşüğe olarak şu şekilde sıralanmaktadır; arsin, inorganik arsenit, organik üç değerlikli bileşikler (arsenooksit), inorganik arsenat, organik beş değerlikli bileşikler, arsonyum bileşikleri ve elementel arsenik (Adriano, 2001). Arsenobetain ve arsenokolin, toksik olmayan arsenik bileşikleri olarak bilinmektedir (Komorowicz & Barańkiewicz, 2011).

Türleme çalışmalarında kullanılan donanımlar genellikle tamamlayıcı teknolojiler ile bir arada çalışmaktadır. Bu durum hassas ve amaca uygun bir ayırmanın gerçekleşmesine neden olmaktadır. Araştırmacılar, arsenik türlerinin belirlenmesine yönelik birçok farklı cihaz kombinasyonunu (ayırma ve element saptama) incelemiştirler. Ancak, ICP-MS ile birlikte kullanılan Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisinin (HPLC) en iyi türleme

teknolojisi olduğu belirlenmiştir. HPLC, çok yönlü bir tekniktir. Ayırma mekanizmalarının çeşitliliği nedeniyle çevresel öneme sahip birçok farklı analitte uygulanabilmektedir. Ayrıca, ICP-MS en hassas ve sağlam element dedektörüdür. Bu iki tekniğin birleştirilmesi ise basittir (Tomlinson vd., 1995).

Sıvı kromatografili endüktif olarak eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (LC-ICP-MS), arsenik türleme analizleri için yerleşik bir teknik haline gelmiştir (Wrobel vd., 2002). Sıvı kromatografisinin en önemli avantajlarından biri; element türlerinin ayrılması için gerekli genişletilmiş ayırma mekanizmaları yelpazesine sahip olmasıdır (Michalke, 2002). Bu teknolojiye; arseniğin sorunsuz bir şekilde türlerine ayrılması, tanımlanması ve miktarının belirlenmesi tek adımlı bir analitik süreçte gerçekleşmektedir.

Su örneklerinde bulunan arseneğin türlerinin belirlenmesinde en sık kullanılan ayırma tekniği HPLC'dir (Guerin vd., 1999). Bu teknolojiye; iyon çifti yüksek performanslı sıvı kromatografisi (IP-HPLC), ters fazlı yüksek performanslı sıvı kromatografisi (RP-HPLC), iyon değişim yüksek performanslı sıvı kromatografisi (IE-HPLC) ve iyon bırakma yüksek performanslı sıvı kromatografisi (SE-HPLC) olarak çeşitli kolon tipleri bulunmaktadır. Kolon tipinin tercihi; ayrımı yapılacak olan türlerin boyutuna, şekline ve yüküne bağlıdır. Ayrıca, arsenik bileşiklerinin yapısındaki farklılık nedeniyle bazı durumlarda iki ya da daha fazla türleme kolonu bir arada kullanılabilmektedir (Terlecka, 2005). Kolon seçiminin, analiz performansını etkilediği bilinmektedir. Bu nedenle bazı araştırmacılar, kaynak sularında bulunan arseniğin tanımlanabilmesi için iyon çifti (IP) ve ters fazlı (RP) HPLC-ICP-MS tekniğini kullanmıştır (Thomas & Sniatecki, 1995). Farklı araştırmacılar ise bu amaçla ters faz kolunu yerine iyon değiştiricili HPLC kolonu kullanılarak, arsenik türlerinin daha iyi ayrılarak belirlenebileceğini göstermişlerdir (Beauchemin vd., 1989; Falk & Emons, 2000; Bin vd., 2000). İyon değişimine dayalı sistemde; analiz edilecek iyonlar doğrudan kromatografik kolunun durağan fazı ile etkileşime girmektedir. Bu nedenle, analiz edilecek iyon ve karşı iyon çifti dışındaki bileşenlerden kaynaklı girişimlerden daha az etkilenmektedir (Larsen, 1998).

Arsenik türleme amacıyla genel olarak HPLC-ICP-MS teknolojisi kullanılmaktadır. Ancak, bu teknolojiye sahip olunmayan laboratuvarlarda bu amaçla HG-AAS tekniği de uygulanabilmektedir. HG-AAS teknolojisi; yüksek hassasiyet, hız, uygun maliyet ve yüksek doğruluk nedeni ile tercih edilmektedir. Hidrür üretim (HG) sisteminde; sulu çözeltilerde bulunan arsenik türlerini uçucu hidritlere dönüştürmek için genellikle sodyum bor hidrür (NaBH_4) ve hidroklorik asit (HCl) kullanılmaktadır. Arsenit (As^{III}), arsenat (As^{V}) ve dimetil

arsenat (DMA) gibi bileşikler; NaBH_4 ile reaksiyona girerek kendi türlerine karşılık gelen uçucu hidritleri oluşturmaktadır. Bu tür çözeltilerde bulunan arseniğin tüm türleri arsine (AsH_3) dönüştürülerek buhar fazına alınabilmektedir (Cerveira vd., 2015). Farklı reaksiyon ortamlarında hidrür üretiminin seçiciliği kullanılarak, arsenik türlemesi mümkündür (Welz & Melcher, 1983). Seçimli arsenik türlemesi; inorganik arsenatın (As^{V}) askorbik asit ve potasyum iyodür kullanılarak arsenite (As^{III}) ön indirgenmesi; inorganik arsenitin (As^{III}) de hidrojen peroksit kullanılarak arsenata (As^{V}) ön oksidasyonu ile yapılabilir (Musil vd., 2014a). Arsenit (As^{III}) ve arsenatın (As^{V}) hidrür üretim verimleri farklı olduğu için ön indirgeme veya oksidasyon adımı gerçekleştirilir. Arsenik türlerinin oksidasyon durumuna bağlı olan bu yöntem; uygun tespit limitleri dâhilinde AAS (Currier vd., 2011), ICP-MS (Matoušek vd., 2017) veya AFS (Musil vd., 2014a) ile birlikte çalışabilmektedir.

1.7. Arsenik Giderici Olarak Granül Ferrik Hidroksit (GFH)

Sulardan arseniğin uzaklaştırılmasında kabul edilebilir bir tekniğin; yüksek verimlilik, basit kullanım, minimum atık üretimi ve güvenli teknoloji gerekliliklerini yerine getirmesi gerekmektedir (Driehaus vd., 1998). Flokülasyon, iyon değişimi ve membran teknolojileri gibi diğer yöntemler ile karşılaştırıldığında adsorpsiyon yönteminin teknik açıdan uygulanmasının güvenilir ve kolay olduğu bilinmektedir (Amy vd., 2005). Ferrik hidroksit içeren granül adsorbanlar, yüksek seçicilikleri ve adsorpsiyon kapasiteleri nedeniyle sulardan arsenik gideriminde çok sık tercih edilmektedir (Bahr vd., 2018).

1.7.1. GFH'nin Özellikleri ve Üretimi

Granül Ferrik Hidroksit (GFH); %70-80 gözeneklilik derecesinde, zayıf kristalize olmuş $\beta\text{-FeOH}$ olarak karakterize edilen akaganeyit mineraline benzer bir adsorban olarak tanımlanmaktadır (Driehaus vd., 1998). Adsorban olarak kullanılan GFH'lerin tane boyutları 0.32 mm ile 2 mm arasında değişmektedir. GFH; kristal yapısı, yüksek gözenekliliği ve geniş yüzey alanı ile karakterize edilmektedir. GFH'nin karakteristik özellikleri Tablo 8'de özetlenmiştir (Banerjee vd., 2008). Ferrik klorür (FeCl_3) çözeltisinden sodyum hidroksit (NaOH) kullanılarak nötralizasyon ve çöktürme işlemleri ile demir hidroksit üretilmektedir. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çökelekleri saf su ile tekrarlı bir şekilde yıkanmaktadır. Çökelekler son aşamada santrifüj edilerek yüksek basınç altında granül haline getirilmektedir (Thirunavukkarasu vd., 2003).

Tablo 8. GFH'nin karakteristik özellikleri (Banerjee vd., 2008)

Özellik	Değer
Tane boyutu (mm)	0.32-2
Birim hacim ağırlığı (kg/m ³)	1.19 (ıslak)
Sıfır yük noktası (pH _{PZC})	7.6-7.8
Yüzey alanı (m ² /g)	240-300
Gözeneklilik (%)	72-77
Nem içeriği (%)	43-48
Mineral kimliği (XRD ile)	Akajenit

1.7.2. Oksianyonların GFH Üzerine Adsorpsiyonu

Teknolojik gelişmeler, sanayileşme, kentleşme ve tarımsal faaliyetler, yüksek miktarda ağır metal iyon salınımına yol açmaktadır (Cheng vd., 2013). Bu nedenle, ağır metalleri sulu ortamdan uzaklaştırmak için etkili ve uygun maliyetli bir yöntemin kullanılması gerekmektedir (Karimi vd., 2012). Adsorpsiyon yöntemi, çeşitli atık su arıtma teknolojileri arasında en uygun sistem olarak değerlendirilmektedir. Bu amaçla farklı adsorbanlar kullanılmaktadır. Bununla birlikte, ticari olarak en çok uygulanan adsorbanların başında gelen granüler ferrik hidroksit (GFH); işletme maliyeti, yüksek verimlilik, tasarım ve bakım kolaylığı gibi avantajları ile dikkat çekmektedir. GFH'nin kullanıldığı adsorpsiyon süreçlerinde, maksimum adsorpsiyon veriminin elde edilebilmesi için uygun şartların ayarlanması gerekmektedir (Bourestan vd., 2020).

Oksianyonların GFH üzerine adsorpsiyonu ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmıştır. Çevre ve insan sağlığı için olumsuz etkileri olan arsenat (Sperlich vd., 2008), arsenit (Thirunavukkarasu vd., 2003), fosfat (Reinhardt vd., 2021), krom (Bourestan vd., 2020), florit (Tang vd., 2009), vanadat (Dabizha vd., 2020), nikel (Ilavský vd., 2015) ve antimuan (Barlokoova vd., 2019) oksianyonları GFH ile başarılı bir şekilde uzaklaştırılabilmektedir.

1.7.3. GFH Üzerine Oksianyonların Adsorpsiyonunu Etkileyen Faktörler

Oksianyonların GFH kullanılarak adsorpsiyon tekniği ile uzaklaştırılmasını etkileyen faktörler; temas süresi (Kumar vd., 2020), adsorban dozajı (Tolkou vd., 2023), başlangıç oksianyon derişimi (Genç-Fuhrman vd., 2007), pH (Thirunavukkarasu vd., 2003), adsorban tane boyutu (Badruzzaman vd., 2004), adsorpsiyon sıcaklığı (Banerjee vd., 2008) ve çözeltide rekabetçi anyonların (Driehaus vd., 1998) bulunmasıdır.

Oksianyonların GFH üzerine adsorpsiyonunda çözelti pH'sının önemli bir parametre olduğu bilinmektedir. Çözelti pH'sı adsorbanın yüzey yükünü ve oksianyonun iyonizasyon türünü etkilemektedir. GFH'nin sıfır yük noktası (pH_{PZC}) 7.6-7.7 civarındadır. pH bu değerin üzerinde olduğunda GFH'nin yüzey yükü negatif yüklü olurken; altında olduğunda ise yüzey yükü pozitif olmaktadır (Tolkou vd., 2023). Adsorbanın sıfır yük noktasında olduğu pH'larda yapılan adsorpsiyon işlemlerinde iyonize olmayan türlerin adsorpsiyonu Lewis asit-baz değişimi reaksiyonu yoluyla gerçekleşmektedir (Banerjee vd., 2008).

GFH dozajı, oksianyonların adsorpsiyon ile uzaklaştırılmasında önemli bir parametredir. Bir çalışmada; GFH dozajının artmasıyla sulardan arsenat (As^V) ve arsenit (As^{III}) uzaklaştırma veriminin arttığı belirlenmiştir (Banerjee vd., 2003). Farklı bir çalışmada ise başlangıç arsenit (As^{III}) derişimi 100 $\mu g/L$ olan su örneği kullanılarak farklı GFH dozajlarında deneyler yapılmıştır. Bu çalışmada araştırmacıların belirlediği en düşük GFH dozaj değerinde arsenit (As^{III}) uzaklaştırma verimi %94 iken, en yüksek GFH dozajında ise %99.5'dir (Tolkou vd., 2023).

GFH kullanılarak gerçekleşen adsorpsiyon işlemlerinde, temas süresi (çalkalama süresi) adsorpsiyon verimini etkilemektedir. 2018 yılında yapılan bir çalışmada; temas süresi arttıkça adsorpsiyon veriminin arttığı görülmektedir (Robles vd., 2018). Bu çalışmada adsorpsiyon işleminin büyük bir bölümünün ilk 90 dakika içerisinde tamamlandığı ancak hedeflenen uzaklaştırma veriminin elde edilmesi için 240 dakika daha çalkalamanın devam etmesi gerektiği vurgulanmıştır.

GFH ile arsenik adsorpsiyonunda sıcaklık önemli bir rol oynamaktadır. Farklı adsorpsiyon sıcaklıklarında (20, 30 ve 40 °C) yapılan bir çalışmada; arsenat (As^V) ve arsenit (As^{III}) adsorpsiyon verimlerinin sıcaklık artışı ile arttığı belirlenmiştir. Ayrıca, araştırmacılar arseniğin GFH'ye adsorpsiyonunun endotermik bir reaksiyon ile gerçekleştiğini ve adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklık artışı ile arttığını göstermişlerdir (Banerjee vd., 2008). Bu çalışmadan bağımsız olarak gerçekleştirilen bir araştırmada ise 12, 25 ve 45 °C'de yapılan adsorpsiyon deneylerinde de benzer sonuçların elde edildiği görülmüştür. Adsorpsiyon sıcaklığı 12 °C olduğunda en düşük arsenik uzaklaştırma verimi elde edilirken, 45 °C olduğunda en yüksek arsenik uzaklaştırma verimi elde edilmiştir. Araştırmacılar bu durumu; sıcaklık artışıyla adsorpsiyon için mevcut aktif bölgelerin artmasıyla veya GFH'ye yakın sınır tabakasındaki arseniğin kütle transfer direncindeki azalmayla ilişkili olabilecek endotermik adsorpsiyon süreçleri ile açıklamıştır (Robles vd., 2018).

GFH ile arsenik uzaklaştırmada çözelti ortamında rekabetçi iyonların bulunması, adsorpsiyon verimini etkilemektedir. 2007 yılında yapılan bir çalışmada; GFH ile arsenat (As^V) adsorpsiyonunda rekabetçi iyonların etkisi incelenmiştir (Xie vd., 2007). Fosfat, silikat, vanadyum ve selenyum iyonlarının; GFH ile arsenat (As^V) adsorpsiyonunu ters yönde etkilediği gösterilmiştir. Bu çalışmada en olumsuz etkinin silikat iyonlarından kaynaklandığı belirlenerek, GFH ile adsorpsiyondan önce silikat iyonlarının uzaklaştırılması gerektiği vurgulanmıştır.

GFH kullanılarak gerçekleşen adsorpsiyon işlemlerinde tane boyutu, adsorpsiyon performansını etkilemektedir. 2003 yılında yapılan bir çalışmada; öğütülmüş yani tane boyutu $<63 \mu m$ olan GFH'nin arsenit (As^{III}) adsorpsiyon hızının, öğütülmemiş yani tane boyutu 0.32-2 mm arasında olan GFH'ye kıyasla daha hızlı olduğu belirlenmiştir (Banerjee vd., 2003). Benzer sonuçlar farklı bir çalışmada da elde edilmiştir. Öğütülmüş GFH ile normal GFH'nin hem arsenat (As^V) hem arsenit (As^{III}) adsorpsiyon performansının incelendiği çalışmada; öğütülmüş GFH'nin adsorpsiyon kapasitesi ve kinetiğinin, normal GFH'ye kıyasla yaklaşık üç kat daha iyi olduğu belirlenmiştir (Usman vd., 2018).

Adsorpsiyon yönteminde çözeltide bulunan oksianyonların derişimi, adsorpsiyon parametrelerinin belirlenmesi için önemlidir. 2008 yılında yapılan bir çalışmada; araştırmacılar, GFH ile arsenik adsorpsiyon davranışında, başlangıç arsenik derişimine göre değişiklikler olduğunu belirlemişlerdir (Guan vd.,2008). Başlangıç arsenat (As^V) derişiminin 5-2000 mg/L olduğu durumlarda 10 g/L GFH kullanarak deneyler yapmışlardır. Çalışma sonucunda; 10 g/L GFH dozajı için başlangıç arsenat (As^V) derişiminin 500 mg/L'nin altında olduğu geniş pH aralığında maksimum adsorpsiyon kapasitesinin elde edilebildiğini belirlemişlerdir. Bunun yanında, arsenat (As^V) derişimi 500 mg/L'nin üzerine çıktığı durumda; daha düşük adsorpsiyon pH'larında maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşabilmişlerdir.

1.7.4. GFH Desorpsiyonu ve Rejenerasyonu

Desorpsiyon uygulaması; adsorbentin tekrar kullanımına yardımcı olması ve adsorpsiyon türünün (fiziksel veya kimyasal) belirlenmesi açısından önem arz etmektedir. Adsorbanın rejenerasyonunu mümkün kılan uygun desorpsiyon çözeltilerinin kullanımı; adsorbanın tekrar kullanımını ve adsorpsiyon yönteminin ekonomik olmasını sağlamaktadır (Goh vd., 2008).

Arsenik gideriminde ferrik hidroksit türünden adsorbanların kullanıldığı uygulamalarda adsorpsiyon; fiziksel, kimyasal ve iyon değişimi şeklinde gerçekleşmektedir (Lin & SenGupta, 2009). Dış küre kompleksi olarak da bilinen fiziksel adsorpsiyon; arsenat (As^V) türleri ve ferrik hidroksit arasındaki dispersiyon ve elektrostatik etkileşimlerden kaynaklanmaktadır. İç küre kompleksi olarak da bilinen kimyasal adsorpsiyonda ise; OH^- veya H_2O 'nun arsenat (As^V) türü ile değişiminden kaynaklanmaktadır (Manning vd., 2002b).

Arsenik içeren ferrik hidroksit adsorbanlarının rejenerasyonu için yüksek pH'lı (alkali) çözeltiler sıklıkla kullanılmaktadır (Sarkar vd., 2007). Birçok deneysel çalışmada, arsenat (As^V)-ferrik hidroksit bağının artan pH değerleri ile azaldığı gösterilmiştir (Waychunas vd., 1995; Dixit & Hering, 2003). Bu durum, sıfır yük noktası (pH_{PZC}) üzerinde; negatif yüklü arsenik iyonları ile adsorban üzerinde oluşan negatif yüklerin birbirini itmesi ile açıklanmaktadır (Chaudhary & Farrell, 2015).

Arsenik yüklü ferrik hidroksit bazlı adsorbanların rejenerasyonu ile ilgili çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda, %0.8 ve %10 arasında değişen derişimlerde 60-140 dakika süreyle sıyırma çözeltisi olarak NaOH kullanılmıştır. Bu çalışmalardan ikisinde, rejenerasyon çözeltisine derişimi %3 veya %10 olacak şekilde NaCl eklenmiştir (Cumbal & SenGupta, 2005; Lin & SenGupta, 2009). Bu çalışmaların tamamında; arsenik adsorpsiyon kapasitesinin ilk adsorpsiyon/rejenerasyon döngüsünden sonra azalmıştır. Bu durum; adsorbanda bulunan arseniğin tam olarak geri kazanılamaması veya yüksek pH'lı (alkali) çözeltiler ile desorpsiyon yapıldığında adsorban özelliklerinde oluşan değişimlerden kaynaklanabilmektedir (Chaudhary & Farrell, 2015).

Arsenik yüklü adsorbanın rejenerasyonunu sağlarken, hem desorpsiyon çözeltisi hacmi hem de kimyasal olarak ortama eklenen maddeleri en aza indirmek arzu edilmektedir. Bu nedenle, desorpsiyon çözelti bileşiminin arsenik desorpsiyonunun dengesi ve kinetiği üzerindeki etkileri anlamak önemlidir. İki araştırmacı (Chaudhary & Farrell, 2015) yapmış oldukları çalışmada bu amaçla deneysel tasarım yapmışlardır. Çalışma sonucunda; alkali şartlar altında, 1M NaOH kullanıldığında ferrik hidroksit-arsenat (As^V) bağlarının kararlı kalabildiğini ve bu durumun önlenmesi için sıyırma çözeltisine NaCl eklenmesi gerektiğini göstermişlerdir. Ayrıca, 0.1-2.5 M NaOH derişiminde yapılan desorpsiyon çalışmalarında, NaOH derişimi arttıkça arsenat (As^V) desorpsiyonunun arttığını göstermişlerdir. Desorpsiyon çözeltisinde 0.1 M NaOH kullanıldığında adsorbanda bulunan arsenatın (As^V) büyük bir kısmının geri kazanılabilirken; arsenatın (As^V) %5-25'inin

desorpsiyona dirençli olduğu ve 1 M NaOH kullanılmasına rağmen 20 saatten sonra bile yeterli desorpsiyonun gerçekleşmediğini belirlemişler.

1.8. Literatür Özeti

1.8.1. Arsenik Kirlenmesi

Arsenik yeraltı sularındaki en önemli kirleticilerden bir tanesidir. Arsenik kaynaklı yeraltı suyu kirliliği dünyanın tüm kıtalarında rapor edilmiştir. Bu durum küresel bir endişe olarak görülmektedir. Dünya çapında 200 milyondan fazla insan yeraltı sularında bulunan yüksek arsenik seviyelerine maruz kalmaktadır (Alarcón-Herrera & Gutiérrez, 2022). Ülkemizde ise batı bölgelerde yer alan bazı yerleşim alanlarında yeraltı sularında arsenik kirliliği rapor edilmiştir (Şener & Karakuş, 2017).

Dünya Sağlık Örgütü (WHO) içme sularındaki arsenik sınır değerini 1993 yılında güncelleyerek 50 µg/L'den 10 µg/L'ye indirmiştir (WHO, 1993). Maden atık sularının depolanması ve tekrar kullanılması ile ilgili kısıtlı araştırmalar bulunmaktadır. Çevresel kaygılar ve yasal mevzuatlar maden atık sularındaki arseniğin uzaklaştırılmasını zorunlu hale getirmektedir. Ülkemizde su kirliliği kontrolü yönetmeliği bulunmaktadır. Bu yönetmelikte atık suların atık su altyapı tesislerine deşarjında öngörülen atık su standartları yayımlanmıştır. Buna göre kanalizasyon sistemleri tam arıtma ile sonuçlanan atık su altyapı tesislerine gönderilecek suların içerebileceği maksimum arsenik derişimi 3 mg/L olarak belirlenmiştir (Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 2004).

Dünyadaki rezervlerin %72 sinin ülkemizde olduğu bor madeni rezervinin %34'ü Kütahya Emet bölgesinde bulunmaktadır. Bu cevher oluşumu diğer bor yataklarının arsenik içermesiyle farklılık göstermektedir (Helvacı & Alonso, 2000). Bu bölgede bor minerali olarak kolemanit killi bir ortamda oluşmuş olarak bulunmaktadır (Dogan & Dogan, 2007). Cevher içerisinde realgar ve orpiment gibi arsenik minerallerinin bulunduğu ve 1200-2400 mg/L değerinde arsenik içerdiği bildirilmiştir. Oluşum içerisinde arsenik minerallerinin bulunması yeraltı sularında önemli miktarlarda arsenik bulunmasına da neden olmaktadır (Çolak vd., 2003). Tüm bunların yanı sıra arsenik mineralleri içeren bu cevherin işletilmesi, zenginleştirilmesi ve borik asit üretimi sırasında atık sularında arsenik kirlenmesine neden olmaktadır (Gemici vd., 2004).

1.8.2. Maden Atık Sularından Arsenik Giderimi

Dünya genelinde sulardan arsenik uzaklaştırmak amacıyla kapsamlı araştırmalar yürütülmektedir (Singh vd., 2021). Bu çalışmaların büyük bir bölümü laboratuvar ölçekli iken çok azı sahada uygulanabilmiştir (Baig vd., 2015). Bu çalışmaların birçoğu pilot ölçekte başarı gösterirken saha şartlarında hedeflenen başarı ölçütlerine ulaşamamıştır (Vangronsveld vd., 2009; Kurz vd., 2020). Arsenik giderimi amacıyla kullanılan yöntemler şu şekilde sıralanmaktadır; çöktürme, adsorpsiyon, iyon değişimi, elektrokinetik yöntemler, elektrokoagülasyon, bitkisel/biyolojik arıtım ve membran teknolojisi.

Maden atık sularının depolanması ve tekrar kullanılması ile ilgili kısıtlı araştırmalar bulunmaktadır. Çevresel kaygılar ve yasal mevzuatlar maden atık sularındaki arseniğin uzaklaştırılmasını zorunlu hale getirmektedir. Ancak 200-300 mg/L As içeren atık sulardan arsenik uzaklaştırmak için adsorpsiyon öncesi bir prosese ihtiyaç duyulmaktadır. Bazı araştırmacılar yüksek arsenik derişimlerine sahip sularda çöktürme ve adsorpsiyon tekniklerinin birlikte uygulanarak mevzuatlara uygun seviyelere düşürülebileceğini ortaya koymuştur (Harper & Kingham, 1992).

Atık sularda yüksek derişimlerde bulunan arseniğin uzaklaştırılmasında en etkili yöntemlerden biri kimyasal çöktürmedir (Leist vd., 2000). Arsenik; kalsiyum arsenat, ferrik arsenat ve sülfidler şeklinde sulardan uzaklaştırılabilmektedir (Hu vd., 2019). Ancak, kalsiyum arsenat CO₂ ile reaksiyona girebilmektedir. Bunun yanında atmosferik durumlardan etkilenecek çevreye arsenik salınımına neden olabilmektedir (Nishimura & Robins, 1998). Ferrik ile gerçekleştirilen kimyasal çöktürmede her ne kadar arsenik giderim verimliliği yüksek olsa da demir arsenat doğada kararlı halde kalamamaktadır (Krause & Ettel, 1989). Alüminyum tuzları kullanıldığında %90 arsenat giderimi sağlanırken %50 arsenit giderimi sağlanmaktadır. Yapılan çalışmalar sonucunda, ferrik iyonları ile alüminyum sülfatın arsenik uzaklaştırmadaki etkinlikleri karşılaştırıldığında, ferrik klorürün daha verimli olduğu görülmüştür (Thirunavukkarasu, 2002). Sülfür ile kimyasal çöktürme; kısa reaksiyon süresi ve kolay susuzlandırma özelliklerinden dolayı atık sulardan arsenik gideriminde yaygın olarak kullanılmaktadır (Lewis, 2010).

Adsorpsiyon teknolojisi; yüksek verimliliği, atık çamur üretmemesi ve uygulama kolaylığı gibi avantajlarından dolayı dünyada yaygın olarak kullanılmaktadır (Naz vd., 2021). Adsorpsiyon yöntemi ile arsenik giderimi konusunda birçok adsorbanın araştırmalarda kullanıldığı görülmektedir. Son yıllarda kullanılan başlıca adsorbanlara;

granüler adsorbanlar (Zeng vd., 2020), metal oksit kaplı kum (Huang vd., 1995), demir oksit tabanlı biyolojik kömür (Huo vd., 2020), sıfır değerlikli demir (Lv vd., 2020), klinoptilolit bakımından zengin tüf (Chmielewska, 2019), demir-olivin kompoziti (Ghosal vd., 2018), aktif karbon (Zhang vd., 2007), zirai atıklar (Anastopoulos vd., 2019), aktif alümina (Kumar vd., 2019), nanomanyetit (Türk vd., 2010), leonardit (Chammui vd., 2014), kırmızı çamur (Li vd., 2010), hidrotalsit (Türk vd., 2020) ve granüler ferrik hidroksit (Mähler & Persson, 2013) örnek verilebilir.

Yapılan çalışmalardan demir ve demir minerallerinin sulardan arsenik uzaklaştırmada demirin arseniğe karşı yüksek afinitisinden etkin birer adsorban olduğu anlaşılmaktadır. Demir bazlı adsorbanlar; arsenik giderimindeki yüksek verimlilikleri, çevre dostu olmaları ve doğada bol bulunmalarından dolayı ilgi görmektedir. Sulardan arsenik uzaklaştırmada yaygın olarak kullanılmakta olan demir oksit-hidroksit, demir bazlı çift tabakalı hidroksit ve sıfır değerlikli demir türü adsorbanlar ile ilgili çok sayıda çalışma bulunmaktadır (Hao vd., 2018). Granüler ferrik hidroksit (GFH) ve sıfır değerlikli demir adsorbanlarının büyük ölçekli ticari üretimlerinin yapıldığı rapor edilmiştir (Pintor vd., 2018).

2021 yılında yapılan bir çalışmada; sıfır yüklü demir bazlı nanomalzeme kullanarak 5 mg/L arsenik içeren çözeltilerden adsorpsiyon tekniği ile arsenik uzaklaştırılmasını araştırılmıştır (Das & Bezbaruah, 2021). Çalışma sonucunda; geniş pH (3-9) aralığında sıfır yüklü demir bazlı nanomalzemeler ile verimli (>%99) arsenat (As^V) ve arsenit (As^{III}) uzaklaştırma elde etmişlerdir. Farklı bir çalışmada ise 50 g/L arsenik içeren sulardan arsenik uzaklaştırma amacıyla adsorban olarak polimer bazlı hidratlı demir oksit kullanıldığı görülmüştür (Liu vd., 2020). Araştırmacılar pH 7’de gerçekleştirdikleri deneylerde adsorbanın gram başına 60 mg arsenat (As^V) adsorpladığını belirlemişlerdir. 2021 yılında ise farklı bir çalışmada, kimyasal olarak aktifleştirilmiş hematit (Fe_2O_3) cevheri kullanarak arsenikçe kirlenmiş suların arıtılmasını araştırılmıştır (Memon vd., 2021). Araştırmacılar deneylerde 600 µm tane boyutundaki hematit cevherini kullanmışlardır. 0.5 M derişimine sahip hidrojen peroksit (H_2O_2) kullanarak 24 saatlik aktivasyon süresi boyunca hematit cevherinin aktivizasyonunu sağlamışlardır. Aktifleştirme sonrası adsorpsiyon çalışmalarında; 150 mg/L arsenik içeren çözeltiden 15 g/L adsorban kullanarak %95 verimle arsenik uzaklaştırmışlardır.

Diğer taraftan büyük ölçekli ticari üretimlerinin yapıldığı granüler ferrik hidroksit (GFH) kullanılarak sulardan arsenik uzaklaştırılması ile ilgili kısıtlı olsa da çeşitli çalışmaların yapıldığı görülmektedir. 2003 yılında yapılan bir çalışmada; GFH kullanarak

sularda bulunan yüksek arsenik derişimlerinin, hem arsenat (As^{V}) hem de arsenit (As^{III}) türleri için $5\mu\text{g/L}$ 'nin altına düşürülebileceği rapor edilmiştir (Thirunavukkarasu vd., 2003). 2008 yılında farklı bir çalışmada; GFH ile arsenat (As^{V}) adsorpsiyonunda farklı arsenat (As^{V}) derişimlerinde GFH'nin farklı adsorpsiyon davranışları sergilediğini gösterilmiştir (Guan vd., 2008). 10 g/L GFH dozajı için başlangıç arsenat (As^{V}) derişiminin 500 mg/L 'nin altında olduğu geniş pH aralığında maksimum adsorpsiyon kapasitesinin elde edilebildiğini belirlemiştirler. Bunun yanında, arsenat (As^{V}) derişimi 500 mg/L 'nin üzerine çıktığı durumda; daha düşük adsorpsiyon pH'larında maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşabilmiştirler. 2008 yılında farklı bir araştırmacı grubu, GFH ile arsenik adsorpsiyonunda sıcaklığın önemli bir rol oynadığını belirlemiştirler (Banerjee vd., 2008). Farklı adsorpsiyon sıcaklıklarında (20 , 30 ve $40\text{ }^{\circ}\text{C}$) yaptıkları çalışmada; arsenat (As^{V}) ve arsenit (As^{III}) adsorpsiyon verimlerinin sıcaklık artışı ile arttığını belirlemiştirler. Ayrıca, araştırmacılar arseniğin GFH'ye adsorpsiyonunun endotermik bir reaksiyon ile gerçekleştiğini ve adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklık artışı ile arttığını göstermişlerdir. 2018 yılında araştırmacılar; öğütölmüş GFH ile normal GFH'nin hem arsenat (As^{V}) hem arsenit (As^{III}) adsorpsiyon performansını inceledikleri çalışmada; öğütölmüş GFH'nin adsorpsiyon kapasitesi ve kinetiğinin, normal GFH'ye kıyasla yaklaşık üç kat daha iyi olduğunu göstermiştirler (Usman vd., 2018). 2023 yılında ise bir araştırmacı grubu tarafından; başlangıç arsenit (As^{III}) derişimi $100\text{ }\mu\text{g/L}$ olan su örneğini kullanılarak farklı GFH dozajlarında deneyler yapılmıştır. Bu çalışmada seçtikleri en düşük GFH dozaj değerinde arsenit (As^{III}) uzaklaştırma verimi %94 iken, en yüksek GFH dozajında ise %99.5 olduğunu belirlemiştirler (Tolkou vd., 2023). Arsenik yüklü ferrik hidroksit bazlı adsorbanların rejenerasyonu ile ilgili çeşitli çalışmalar yapılmıştır (DeMarco vd., 2003; Cumbal & SenGupta, 2005; Lin & SenGupta, 2009; Tresintsi vd., 2014). Bu çalışmalarda, %0.8 ila %10 arasında değişen derişimlerde 60-140 dakika süreyle sıyırma çözeltisi olarak NaOH kullanılmıştır. Bu çalışmalardan ikisinde, rejenerasyon çözeltisine derişimi %3 veya %10 olacak şekilde NaCl eklenmiştir (Cumbal & SenGupta, 2005; Lin & SenGupta, 2009). Bu durum; adsorbanda bulunan arseniğin tam olarak geri kazanılamaması veya yüksek pH'lı (alkali) çözeltiler ile desorpsiyon yapıldığında adsorban özelliklerinde oluşan değişimlerden kaynaklanabilmektedir.

1.8.3. Borlu Sulardan Arsenik Uzaklaştırma

Borlu sularda doğal ve antropojenik kaynaklı arsenik kirliliği oluşmaktadır. Arsenik ve bor arasında, borat yataklarına yakın bölgede bulunan kaplıcalardan kaynaklı volkanik kökenli (doğal kaynaklı) bir ilişki olduğu bilinmektedir. Bu durum nedeniyle yeraltı sularında arsenik kirliliği rapor edilmiştir. Ayrıca kolemanit cevherinden borik asit üretimi (antropojenik kaynaklı) aşamasında yan minerallerin çözünmesi ile çözeltilere arsenik geçişi olmaktadır. Borlu sulardan arsenik uzaklaştırılmasına yönelik sınırlı da olsa araştırmacılar tarafından çeşitli çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Köseoğlu ve arkadaşları (2011), Kyushu adasında (Japonya) bulunan jeotermal sulardan seçici iyon değiştirici reçineler kullanarak arsenik (3.23 mg/L) ve borun (34 mg/L) birlikte uzaklaştırılmasını araştırmışlardır. Araştırmacılar, bor ve arsenik için farklı reçineler kullanmıştır. Jeotermal sulardan bor uzaklaştırmak için 5 g/L Lewatit MK 51 marka-modelli reçine dozajının yeterli (%99.3 B uzaklaştırma) olduğunu belirlemiştirler. Diğer taraftan jeotermal suda bulunan arseniğin uzaklaştırılması için 6 g/L Lewatit FO 36 marka-modelli reçine ile maksimum verimi (%97.4 As uzaklaştırma) elde etmişlerdir. Çalışma sonucunda maksimum arsenik uzaklaştırmanın olduğu şartlarda arıtılmış yeraltı suyunda 83.9 µg/L As kalmıştır. Bu konsantrasyonun WHO'nun belirlemiş olduğu limit değerin (10 µg/L) üzerinde olduğu görülmektedir.

Türk ve Alp (2012), sentezledikleri Mg-Fe-Hidrotalsiti (FeHT) kullanarak borlu sulardan arsenik uzaklaştırılmasını araştırmışlardır. Bu çalışma incelendiğinde; 15 g/L adsorban dozajı ile pH 9'da 600 µg/L arsenik ve 1500 mg/L bor içeren yeraltı suyundan %98 verimle arsenik uzaklaştırılabileceğini görülmektedir. Çalışma sonucunda FeHT'nin kullanıldığı adsorpsiyon yönteminde arseniğe karşı yüksek bir seçimliliğin olduğu, kullanılan adsorbanın bordan etkilenmediği vurgulanmıştır. Araştırmacılar yeraltı su örneğinde bulunan borun uzaklaştırılması için ayrı bir prosesin uygulanması gerektiğini belirlemiştirler.

Savaş ve arkadaşları (2015), Emet bor havzası kaynak sularındaki arseniğin (1.44-16 mg/L As) giderimi için kireçle çöktürme yöntemini araştırmışlardır. Bu çalışmada 16 mg/L As içeren yeraltı suyunda 1886 mg/L B bulunduğu ifade edilmiştir. Geleneksel kireç ile çöktürme yönteminin uygulandığı bu çalışmada 20 g/L dozajında kireç kullanıldığında çözeltilerin arsenik ve bor konsantrasyonları sırasıyla <10 µg/L ve 300 mg/L'ye düşürülmüştür.

Can ve arkadaşları (2016), elektrokoagülasyon yöntemi ile sulardan arsenik ve bor uzaklaştırmak için alüminyum elektrot kullanmışlardır. Gerçek su örneklerinin kullanılmadığı, laboratuvar ortamında hazırlanan 50 mg/L arsenik ve 1000 mg/L bor içeren suların kullanıldığı çalışmada çözeltide bulunan borun arsenik uzaklaştırılmasını olumsuz etkilediği görülmektedir. Bor ve arseniğin birlikte bulunması durumunda arsenik ve bor uzaklaştırma verimi sırasıyla %32.8 ve %6.20 olmuştur. Çözeltide sadece arsenik olması durumunda ise verim %85'e yükselmiştir.

Koby ve arkadaşları (2017), Bigadiç bor madeni bölgesindeki yeraltı ve içme suyu örneklerinden arsenik ve bor giderimini elektrokoagülasyon ve iyon değişimi yöntemlerinin birlikte kullanılması ile araştırmışlardır. Elektrokoagülasyon tekniğinde; 36-1020 µg/L As ve 6.16-336.6 mg/L B içeren su örneklerinden Fe plaka anotlar kullanılarak yapılan arıtma işleminde %97-%99.9 arasında arsenik uzaklaştırma verimi elde etmişlerdir. Ancak araştırmacılar elektrokoagülasyon ile sulardan B uzaklaştırmada başarısız olmuşlardır (%1-%4.3 arasında B uzaklaştırma). Elektrokoagülasyon sonrası su örneklerinin pH'sı 8-11 aralığına yükseltilerek bor için seçimli olan ticari iyon değişim reçineleri kullandıklarında bor uzaklaştırma verimi %99-%100'e yükseldiği görülmüştür. Çalışma sonucunda araştırmacılar, bor madenciliği bölgelerinde doğal sulardan arsenik ve borun uzaklaştırılmasında ardışık proseslerin birlikte kullanılmasının başarılı olduğunu belirlemişlerdir.

Uzun ve Debik (2019), Emet Bor İşletme Müdürlüğü Espey ve Hisarcık açık ocak ve konsantratör tesisleri ile borik asit üretim tesisi faaliyetleri sırasında yeraltı sularında oluşan arsenik kirliliğinin gideriminde membran kapasitif deiyonizasyon (MCDI) prosesinin kullanılmasını araştırmışlardır. Madencilik faaliyetleri sonucu oluşan atık suyun 7 mg/L As ve 4976 mg/L B içerdiği görülmüştür. Araştırmacılar bu atık suyun %70 oranında seyreltilerek arıtma işleminde kullanıldığı belirtmişlerdir. Yapılan seyreltme ile atık suyun arsenik konsantrasyonu 2.1 mg/L'ye düşürülmüştür. Bu çalışmada MCDI prosesi ile arsenik konsantrasyonu WHO'nun limit değerinin (10 µg/L) altına düşürüldüğü görülmüştür. Diğer taraftan atık suda bulunan SO_4^{2-} , Cl^- ve B anyonlarının uzaklaştırma verimi sırasıyla %99, %90 ve %81 olarak belirtilmiştir.

Regis ve arkadaşları (2022), Peru'da bulunan Tambo nehir suyundaki arsenik (1 mg/L) ve borun (10 mg/L) uzaklaştırılması için basınçlı membran tekniğini kullanmışlardır. Bu çalışmada pH'nın artmasıyla membranın arsenik ve bor arıtma performansının arttığı görülmüştür. Çalışma sonucunda hem bor hem de arsenik konsantrasyonu WHO'nun

belirlemiş olduğu limit değerlerin altına düşürülmüştür. Araştırmacılar çalışmada elde ettikleri bulgular ışığında özellikle yüksek pH (>7) değerlerine sahip olan yüzey, yeraltı ve deniz sularında basınçlı membran proseslerinin verimli olarak kullanılabileceğini belirlemişlerdir.

Altıok ve arkadaşları (2023), ürettikleri jel tipi şelatlayıcı iyon değişim reçineleri ile jeotermal sulardan bor (10.06 mg/L) ve arseniğin (160 µg/L) arıtılmasını araştırmışlardır. 1JW ve 2JW olarak kodladıkları jel tipi reçinelerden 2 g/L kullanılması durumunda >%95 bor uzaklaştırma verimine ulaşılabileceğini belirlemişlerdir. Diğer taraftan jeotermal suda bulunan arseniğin %94'ünün uzaklaştırılması için reçine dozajının 8 g/L'ye yükseltilmesi gerektiğini ifade etmişlerdir. Araştırmacılar tarafından sentezlenen bu reçinelerin özellikle düşük konsantrasyonlarda arsenik içeren borlu jeotermal suların arıtılmasında başarılı olabileceği görülmüştür.

1.9. Çalışmanın Amacı

Ülkemiz kalkınmasında önemli bir yeri olan bor madenlerinin çevresel açıdan sürdürülebilir madencilik yapılarak işletilmesi gerekmektedir. Bu nedenle borlu maden atık sularındaki arseniğin uzaklaştırılması gerekmektedir. Çevresel kaygılar ve yasal mevzuatlar maden atık sularındaki arseniğin uzaklaştırılmasını zorunlu hale getirmektedir. Sulardaki arsenik kirliliği ile ilgili çalışmalar yaygın bir şekilde yapılmaktadır. Ancak yüksek arsenik ve bor derişimine sahip olan sulardan arsenik giderimi ile ilgili çalışmalar kısıtlıdır. Bölüm 1.8.3'de özeti verilen çalışmalar incelendiğinde araştırılan arsenik giderim yöntemlerinin uygulanmasında pH ile başlangıç As ve B konsantrasyonlarının önemli bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Yüksek derişimlerde arsenik içeren sularda, bir ön çöktürme işleminden sonra adsorpsiyon yönteminin uygulanması etkinliği artırmaktadır. Adsorpsiyon yöntemi, kullanılan adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri sınırlı olmasından dolayı özellikle düşük arsenik derişimine sahip sularda etkin bir teknik olarak kullanılabilmektedir. Ayrıca çöktürme ve adsorpsiyon yöntemi birlikte kullanılarak borlu maden atık sularından arsenik uzaklaştırılması ile ilgili çalışmaların olmadığı görülmektedir. Bu konuda detaylı araştırma-geliştirme (Ar-Ge) çalışmalarına ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu tez çerçevesinde; farklı pH'lardaki borlu maden atık sularından FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve Na_2S gibi kimyasallar ile arsenik uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Geçmiş çalışmalar incelendiğinde; borlu sulardan arsenik uzaklaştırmada FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ve Na_2S

kullanımının araştırılmadığı görülmüştür. Çöktürme çalışmaları ile atık sularda bulunan arsenik miktarının ilgili mevzuatlarda yer alan değerlere düşürülmesi hedeflenmiştir. Çöktürme sonrası elde edilen çökeleklerin çevresel etki değerlendirme testleri başta olmak üzere kimyasal ve fiziksel karakterizasyonlarının yapılması planlanmıştır. Optimum çöktürme parametreleri belirlendikten sonra Emet kolemanit cevherinin liçi sonrası çöktürme ile arsenik uzaklaştırılarak safsızlık içermeyen borik asit eldesi amaçlanmıştır. Ayrıca çöktürme sonunda elde edilen suların arıtılmasında granüler ferrik hidroksit (GFH) kullanılarak arsenik gideriminin gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir. Geçmiş çalışmalar incelendiğinde borlu maden atık sularından GFH kullanılarak arsenik giderimi ile ilgili çalışmaların gerçekleştirilmediği görülmüştür. Bu çalışma kapsamında GFH'nin borlu maden atık sularında kullanımındaki adsorpsiyon mekanizması, bor başta olmak üzere rekabetçi iyonların adsorpsiyona etkisi ve adsorbanın tekrar kullanılabilirliği detaylı olarak ortaya konularak değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Bu çalışma ile ülkemizin en önemli bor tesisinin arsenik kirliliğine yönelik çözüm önerileri getirilmektedir.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, maden atık sularından arsenik giderimi için çöktürme ve adsorpsiyon yöntemlerinin kullanılması araştırılmıştır. Çalışmalarda borlu maden atık suları ve sentetik olarak hazırlanmış arsenikli çözeltiler kullanılmıştır.

Borlu maden atık sularından arsenik uzaklaştırmak için gerçekleştirilen çöktürme testlerinde çöktürücü reaktif olarak FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve Na_2S kullanılmıştır. Çöktürme testlerinde; arsenik türü, süre, sıcaklık, pH, çöktürücü türü ve dozajının etkisinin yanında çözeltide bulunan sülfat ve bor anyonlarının etkisi ayrı ayrı araştırılmıştır. Arsenikli kolemanit cevherinden borik asit eldesi gerçekleştirilerek, doymuş liç çözeltisinden Na_2S ile arsenik uzaklaştırılması araştırılmıştır. Na_2S kullanımının borik asit saflığına etkisinin belirlenebilmesi amacıyla tane boyut analizi, kimyasal analiz, XRD, SEM-EDS ve FTIR analizleri yapılmıştır. Arsenik giderimi sonrasında elde edilen çökelekler; tane iriliği analizi, kimyasal analiz, XRD, stereomikroskop, SEM-EDS ve FTIR ile karakterize edilmiştir. Ayrıca çökeleklerin çevresel açıdan karakterizasyonu için TCLP, SPLP, DIN 38414-S4 ve EN 12457-2 testleri uygulanarak, üretilen çökeleklerin ‘zararlı atık’ sınıfına ait olup olmadığı belirlenmiştir.

Çöktürme işlemi sonrası çözeltilerden arsenik uzaklaştırmak amacıyla adsorpsiyon yöntemi uygulanmıştır. Adsorpsiyon testlerinde adsorban olarak granüler ferrik hidroksit (GFH) kullanılmıştır. Çözelti pH'sı, temas süresi, başlangıç arsenik derişimi, arsenik türü ve adsorban dozajının adsorpsiyon üzerine etkisi kinetik çalışmalar ile test edilmiştir. Sentetik olarak hazırlanmış olan arsenat (As^{V}) ve arsenit (As^{III}) çözeltileri ile kesikli testler gerçekleştirilerek adsorpsiyon izotermi ve hızları incelenmiştir. Ayrıca, sülfat ve bor anyonlarının adsorpsiyona etkisi araştırılmıştır. GFH ile borlu sulardan arsenik adsorpsiyonunun mekanizması açıklandıktan sonra çöktürme sonrası elde edilen arsenikli çözeltiler başta olmak üzere düşük arsenik derişimine sahip borlu maden atık suları kullanılarak adsorpsiyon testleri gerçekleştirilmiştir. Son olarak desorpsiyon ve rejenerasyon çalışmaları yapılarak GFH'nin tekrar kullanılabilirliği test edilmiştir. GFH'nin adsorpsiyon öncesi-sonrası ve desorpsiyon sonrası; tane iriliği, BET yüzey alanı, kimyasal, XRD, SEM-EDS ve FTIR analizleri gerçekleştirilerek karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

2.1. Materyal

2.1.1. Hedef Su Örneklerinin Temini ve Hazırlanması

Bu çalışma kapsamında Kütahya ilinde yer alan bor madeni atık suları temin edilmiştir. Temin edilen suların başta arsenik, bor ve sülfat olmak üzere kimyasal içerikleri belirlenmiştir. Numuneler, arsenik giderimi çalışmalarında kullanılmak üzere yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) kaplarda saklanmıştır. Su numuneleri güneş ışığına maruz kalmayacak şekilde oda sıcaklığında muhafaza edilmiştir.

Ayrıca deneylerde kullanılmak üzere sentetik arsenat (As^{V}) ve arsenit (As^{III}) çözeltileri hazırlanmıştır. 0.915 g $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 1 litre ultra saf suda çözülerek 220 mg/L derişimli As^{V} stok çözeltisi hazırlanmıştır. 0.381 g NaAsO_2 , 1 litre ultra saf suda çözülerek 220 mg/L derişimli As^{III} stok çözeltisi hazırlanmıştır. Stok çözeltiler cam balon jojelerde muhafaza edilmiştir.

2.1.2. Cevher Temini ve Numune Hazırlama

Bu çalışma kapsamında kullanılmak üzere Kütahya ilinde bulunan bor madeninden arsenik mineralleri içeren kolemanit cevheri temin edilmiştir. Cevher örneği çeneli kırıcı kullanılarak 4 mm'nin altına kırılmıştır. Oluklu örnek bölücüler kullanılarak birer kg'lık temsili numuneler hazırlanmıştır. Bu numunelerin deneylerde ve analizlerde kullanılacak tane boyutuna ($<100 \mu\text{m}$) getirilmesi için seramik bilyalı değirmen kullanılmıştır. Öğütme işlemi kesikli olarak gerçekleştirilmiştir. Farklı sürelerde numune alınarak tane boyutu belirlenmiştir. Uygun öğütme süresi belirlendikten sonra numuneler öğütülmüştür. Son olarak mekanik numune bölücüler kullanılarak 50'şer grama ayrılarak paketlenmiştir.

Liç testlerinde kullanılan cevherin (KC) lazerli tane iriliği analizi yapılarak tane boyut dağılımları ve ortalama tane boyut değerleri hesaplanmıştır (Tablo 9).

Tablo 9. Cevher (KC) tane boyut dağılım sonuçları

Numune	Boyut, μm			
	d_{10}^*	D_{50}^*	D_{80}^*	OTB ^{**}
KC	3.4	33.5	97.5	57.5

* Elek altında kalan malzemenin oranı (%)

** Ortalama tane boyutu (hacimce)

Kolemanit cevher numunesinin kimyasal bileşimi, X-ışınları Floresans (XRF) cihazı ile belirlenerek sonuçlar Tablo 10’da gösterilmiştir.

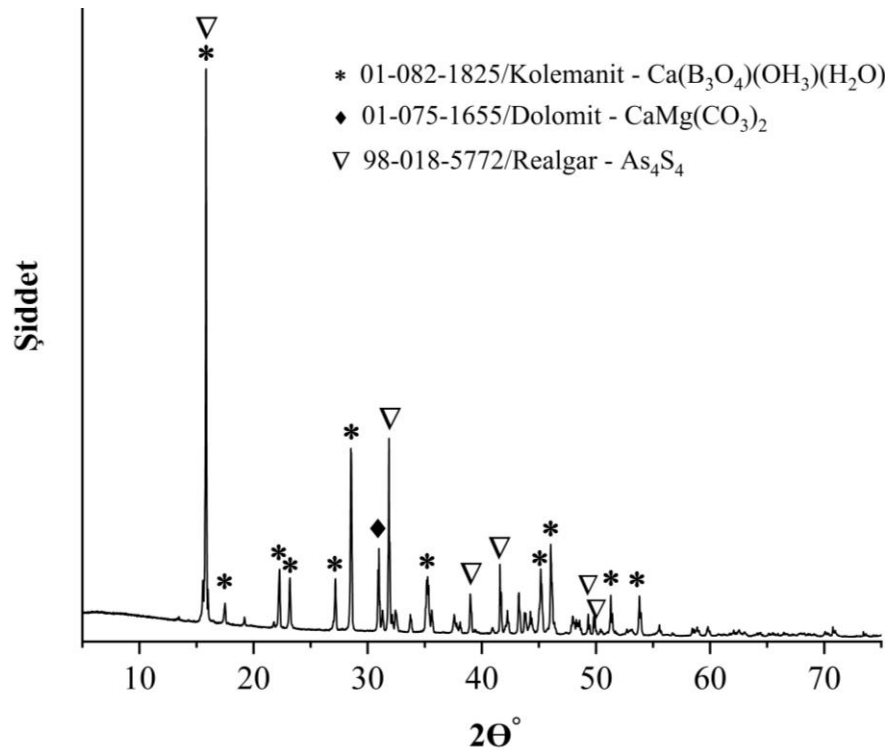
Tablo 10. Kolemanit cevherinin kimyasal analizi

Analiz	Tenör (%)	Analiz	Tenör (%)	Analiz	Tenör (%)
Na ₂ O	0.015	K ₂ O	0.167	As ₂ O ₃	0.527
MgO	0.559	CaO	23.60	Rb ₂ O	0.002
Al ₂ O ₃	0.455	TiO ₂	0.025	SrO	1.950
SiO ₂	1.530	MnO	0.007	B ₂ O ₃	48.20
P ₂ O ₅	0.015	Fe ₂ O ₃	0.236	KK	22.30
SO ₃	0.321	NiO	0.004	As*	0.382

KK: Kızdırma kaybı

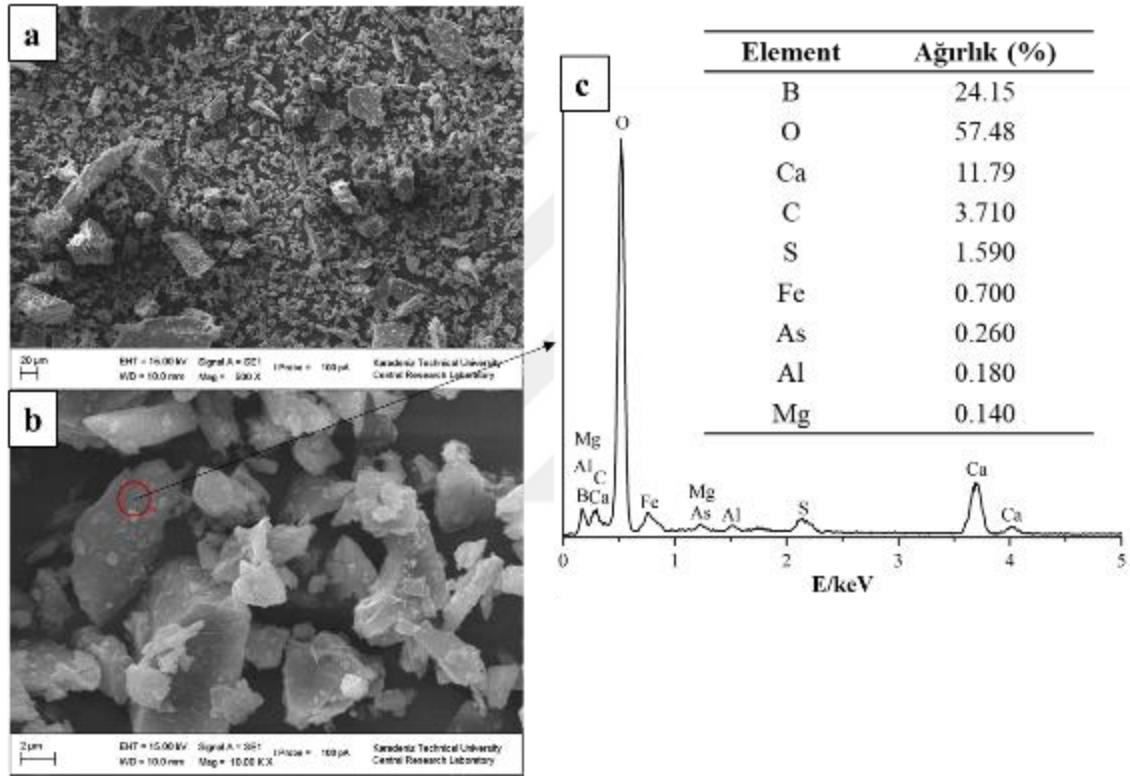
* Yaş kimyasal analiz ile hesaplanan sonuç (FIAS-AAS)

Kolemanit cevherinin XRD diyagramı Şekil 7’de sunulmuştur. Cevherin kimyasal analiz sonuçları ile uyumlu bir XRD görüntüsü elde edilmiştir. Bu X-ışını kırınım görüntüsü, cevherin esas olarak kolemanit (2CaO.3B₂O₃.5H₂O) içerdiğini göstermektedir. Bunun yanında dolomit (CaMg(CO₃)₂) ve realgar (As₄S₄) minerallerinin karakteristik pikleri de gözlemlenmiştir (Karaağaçlıoğlu vd., 2022).



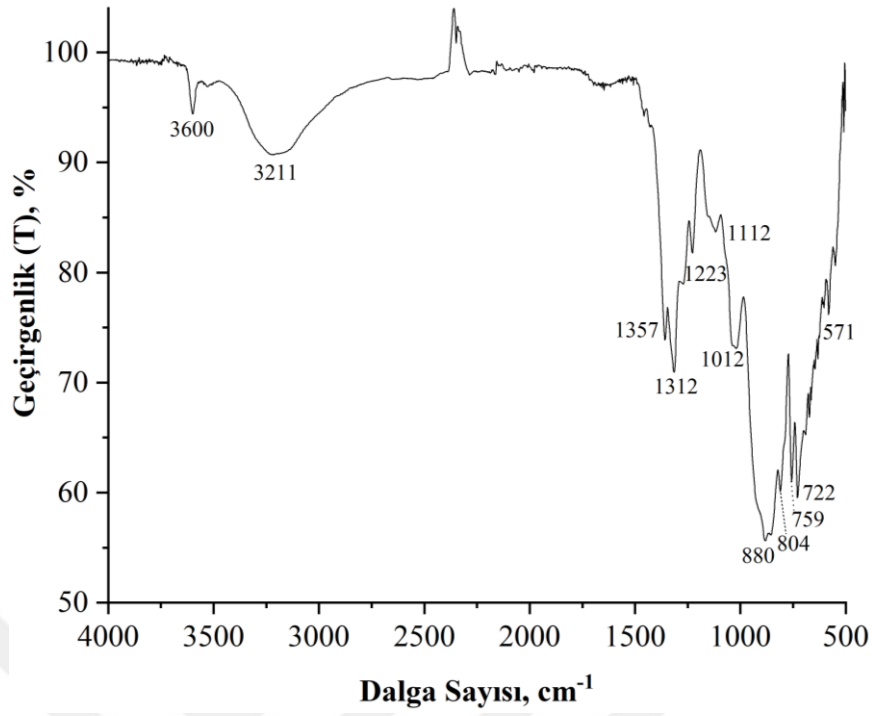
Şekil 7. Kolemanit cevher (KC) örneğinin X-ışını deseni

Kolemanit cevherine ait SEM görüntüleri ve EDS analiz sonucu Şekil 8’de sunulmuştur. 10000 kat büyütme sonucunda incelenen kesitte görüldüğü üzere kolemanit taneleri gözeneksiz bir kristal yapıya sahiptir (Şekil 8b). Şekil 8b’de işaretlenen noktanın EDS analizi ile belirlenen elementlerin yüzdesel dağılım tablosu Şekil 8c’de yer almaktadır. Bu numune yüksek oranlarda B, O, Ca ve C içerirken, eser miktarda S, Fe, As, Al ve Mg de bulunmaktadır. SEM görüntüsü ve EDS ile tayin edilen B, O, Ca ve C yüzdeleri literatürle uyumludur (Hacıosmanoğlu vd., 2023).



Şekil 8. Kolemanit cevherine ait (a) 500 kat büyütülmüş SEM görüntüsü; (b) 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü; (c) SEM-EDS analiz sonucu

Kolemanit cevher örneğinin FTIR grafiği Şekil 9’da sunulmuştur. 1357 cm^{-1} ve 1312 cm^{-1} dalga sayılarındaki absorpsiyon pikleri B-O-H bağını ifade etmektedir. 880 cm^{-1} ve 1012 cm^{-1} dalga sayısındaki pikler ise asimetric B₄-O bağlarının varlığını göstermektedir. 759 cm^{-1} ve 722 cm^{-1} ’de gözlemlenen absorpsiyon pikleri ise simetric B₄-O bağlarına işaret etmektedir. Ayrıca 571 cm^{-1} ’de gözlemlenen pik, B₃-O bükülme zonunun varlığına işaret etmektedir. 3211 cm^{-1} ve 3600 cm^{-1} dalga sayılarındaki pikler, kolemanitte bulunan su moleküllerindeki O-H gerilme titreşimlerini yansıtmaktadır (Jun vd., 1995).



Şekil 9. Kolemanit cevherine ait FTIR grafiği

2.1.3. Kullanılan Adsorban

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde adsorban olarak kullanılan granüler ferrik hidroksit (GFH) GEH Wasserchemie'den alınmıştır. Adsorbanın özellikleri Tablo 11'de sunulmuştur.

Tablo 11. GFH Özellikleri (GEH Wasserchemie-2024)

Kimyasal bileşim	β -FeOOH ve $\text{Fe}(\text{OH})_3$
Kuru katı madde içeriği	%58 ($\pm$ %10)
Demir içeriği (Kuru katı)	600 g/kg ($\pm$ %10)
Yoğunluk	1150 kg/m ³ ($\pm$ %10)
Spesifik yüzey alanı (BET-metot)	$\sim$ 300 m ² /g

2.1.4. Kullanılan Reaktifler

Deneylerde, analitik saflıkta kimyasal maddeler ve ultra saf su kullanılmıştır. Hazırlanan stok ve standart çözeltiler cam balon jojelerde saklanmıştır. Bu tez çalışması kapsamında kullanılan kimyasallar ve özellikleri Tablo 12’de sunulmuştur.

Tablo 12. Deneysel çalışmalarda ve analizlerde kullanılan kimyasallar ve bazı özellikleri

Kimyasal Adı	Formül	Mol. Ağ. (g/mol)	Üretici	Saflık (%)
Hidroklorik asit	HCl	36.46	Sigma	37-38
Sodyum hidroksit	NaOH	40	Sigma	≥99
Sodyum arsenat dibazik heptahidrat	AsHNa ₂ O ₄ .7H ₂ O	312.02	Sigma	98
Sodyum arsenit	NaAsO ₂	129.91	Sigma	96
Borik asit	H ₃ BO ₃	61.83	Merck	99.5
Sülfürik asit	H ₂ SO ₄	98.08	Sigma	95-98
Arsenik std. çöz.	H ₃ AsO ₄	1000 mg/L	Merck	±5 mg/L
Askorbik asit	C ₆ H ₈ O ₆	176.12	Sigma	99
Sodyum tetrahidritborat	NaBH ₄	37.83	Kimetsan	99
Potasyum iyodür	KI	166.01	Merck	≥99.5
Demir (III) klorür heksahidrat	FeCl ₃ .6H ₂ O	270.3	Sigma	97
Kalsiyum hidroksit	Ca(OH) ₂	74.09	Merck	≥96
Alüminyum sülfat heksahidrat	Al(SO ₄) ₃ . 6H ₂ O	666.43	Sigma	100
Sodyum sülfür nonahidrat	Na ₂ S. 9H ₂ O	240.18	Sigma	≥98

2.1.5. Kullanılan Cihazlar

Tez çalışmaları kapsamında kullanılan cihazlar Tablo 13’te sunulmuştur. Çöktürme ve adsorpsiyon deneylerinde Wiggen Hauser SI-100T model sıcaklık kontrollü orbital çalkalayıcı kullanılmıştır. Çöktürme ve adsorpsiyon işlemlerinden sonra santrifüj (Nüve marka) ile katı sıvı ayrımı yapılmıştır. Sıvı kısım alınarak mikro filtrelerden (Merck-Millipore marka) geçirildikten sonra gerekli analizler gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma kapsamında arsenik analizleri, Karadeniz Teknik Üniversitesi (KTÜ) Maden Mühendisliği Bölüm Laboratuvarı’nda Perkin Elmer markalı AA 400 model Atomik Absorpsiyon

Spektrometresi ve Perkin Elmer Markalı FIAS 100 model Hidrür Üretim Cihazı'nın birlikte çalışmasıyla yapılmıştır (HG-AAS). Sülfat analizleri fotometre (Palintest marka) cihazı ile yapılmıştır. Çöktürme ve adsorpsiyon deneylerinde gerçekleştirilen bor analizleri Karadeniz Teknik Üniversitesi (KTÜ) Maden Mühendisliği Bölüm Laboratuvarı'nda Perkin Elmer markalı AAS 400 model Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile yapılmıştır. Tesisten temin edilen çözeltilerin analizleri ETİ Maden Emet İşletmesi laboratuvarında İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS) ile yapılmıştır. Çöktürme sonrası elde edilen çökeleklerin ve oluşan katı atıkların çevresel karakterizasyon test numunelerinin analizleri ise KTÜ-MERLAB Kimya ve Çevre Laboratuvarı'nda bulunan İndüktif Eşleşmiş Plazma-Atomik Emisyon Spektrometresi (OES) ile gerçekleştirilmiştir. Adsorban ve çökelek karakterizasyonu Tane Boyut Dağılımı Ölçüm, Stereo Mikroskop, Taramalı Elektron Mikroskop (SEM-EDS), X-Işını Difraktometre (XRD) ve Fourier Transform Infrared (FTIR) cihazları ile yapılmıştır.

Tablo 13. Deneysel çalışmalarda ve analizlerde kullanılan cihazlar

Cihazın Adı	Marka	Model
pH Metre	Thermo	Orion Star A111
Manyetik Karıştırıcı	IKA C Mag	HS 7
Mekanik Karıştırıcı	Heidolph	Hei-TORQUE Presicion
Sirkülatör	Labo	B serisi
Mikro Dalga Parçalama Cihazı	Milestone	ETHOS EASY
Hassas Terazı	Kern	ABJ 220-4NM
Saf Su Cihazı	Kros	RENTRO-Immu
Masa Üstü Santrifüj	Nüve	NF 400
Etüv	MM Group	Ecocell
Vakum Pompası	Value	VE2100N
Orbital Çalkalayıcı	Wiggen Hauser	SI-100T
Karbon ve Kükürt Analiz Cihazı	Leco	CS744
Fotometre	Palintest	5000
Hidrür Sistemi	Perkin Elmer	FIAS 100
Atomik Absorpsiyon Spektrometresi	Perkin Elmer	AA 400
Stereo Mikroskop	Leica	DM4000 M
Tane Boyut Dağılımı Ölçüm Cihazı	Malvern	Mastersizer 2000
ICP-MS	Perkin Elmer	Nexion 2000
ICP-OES	Spectro	Arcoss
XRF	Rigaku	NEX CG
Elek Analiz Cihazı	Retsch	AS200
XRD	Malvern Panalytical	X-Pert3 Powder
SEM-EDS	Zeiss	Evo-Ls 10
FT-IR	Perkin Elmer	Frontier

2.2. Yöntem

Bu bölümde çöktürme ve adsorpsiyon deneylerinden, çözeltilerden arsenik, sülfat ve bor tayin yöntemlerinden, çökelek, adsorban ve çözelti karakterizasyon yöntemlerinden, atıkların çevresel karakterizasyon testlerinden ve kolemanit cevherinden borik asit eldesi sürecinde gerçekleştirilen arsenik uzaklaştırma çalışmalarından bahsedilmiştir.

2.2.1. Çöktürme Deneyleri

Çöktürme deneylerinde; FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve Na_2S çöktürücü reaktif olarak kullanılmıştır. Gerçekleştirilen çöktürme deneylerinin tamamında test çözeltilerinin pH değerleri hidroklorik asit ve sodyum hidroksit ile ayarlanmış ve Thermo marka Orion Star A111 model pH metre ile ölçülmüştür. Yapılacak deney parametrelerine göre hazırlanmış arsenik-çöktürücü reaktif karışımı 100 mL hacimli erlen mayerlerde sıcaklık kontrollü orbital çalkalayıcıda kademeli olarak çalkalanmıştır. Buna göre 250 dev./dak. hızda 1 dakika, 100 dev./dak. hızda 29 dakika ve 30 dev./dak. hızda 60 dakika çalkalanarak deneyler sonlandırılmıştır. Deneyler 20 °C’de gerçekleştirilmiştir. Ancak sıcaklığın etkisinin incelendiği ve yüksek bor içeren çözeltilerin olduğu deneyler farklı sıcaklıklarda yapılmıştır. Çalkalama işleminden sonra, numuneler 10 dakika boyunca 4000 dev./dak. hızda santrifüj edilmiştir. Santrifüj tüplerinin berrak sıvı kısımları 20 mL hacimli şırıngalara alınıp 0.45 mikronluk membran filtreler (Merck MF-Millipore) kullanılarak filtre edilmiş ve son olarak filtrelenmiş sıvı kısım analiz tüplerinde (asitlendirilerek) muhafaza edilerek gerekli analizlerde kullanılmıştır.

Çöktürme deneylerinde öncelikli olarak arsenat (As^{V}) ve arsenit (As^{III}) standart çözeltileri ile testler yapılmıştır. Tüm testlerde ilk olarak sabit bir çöktürücü reaktif dozajında çöktürme üzerine pH’ın etkisi incelenmiştir. Daha sonra uygun dozajın belirlenebilmesi için farklı dozajlarda reaktif kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Sentetik çözeltilerin kullanıldığı çöktürme deneylerinde B ve SO_4^{2-} etkisi ayrı ayrı ve birlikte olacak şekilde araştırılmıştır. Daha sonra tesisten alınan devreden zayıf çözelti (DZC), atık barajı suyu (ABS) ve cevher yıkama suyu (CYS) numuneleri ile çöktürme testleri yapılmıştır. Çöktürme deneylerine ait parametreler Tablo 14-17’de yer almaktadır.

Tablo 14. FeCl₃ kullanarak sulardan arsenik uzaklaştırılması üzerine deneysel parametreler

Deneysel Çalışma	Çözelti	İlk pH	Başlangıç Konsantrasyonu			Dozaj	Sıcaklık	Süre
			mg/L			g/L	°C	Dak.
			As	B	SO ₄ ⁻²			
pH	As ^V /As ^{III}	2-4-6-8-10-12	220/220	-	-	1	20	90
pH	As ^V /As ^{III} - B- SO ₄ ⁻²	2-4-6-8-10	220/220	10800	25000	1	40	90
Dozaj	As ^V /As ^{III}	6	220/220	-	-	0.1-0.25-0.5-1-2-4	20	90
Dozaj	As ^V /As ^{III} - SO ₄ ⁻²	6	220/220	-	25000	0.1-0.25-0.5-1-2-4	20	90
Dozaj	As ^V /As ^{III} - B	6	220/220	10800	-	0.1-0.25-0.5-1-2-4	40	90
Dozaj	As ^V /As ^{III} - B- SO ₄ ⁻²	6	220/220	10800	25000	0.1-0.25-0.5-1-2-4	40	90
Dozaj	DZC	6	220	11640	25000	0.25-0.5-1-2-4-8	40	90
Dozaj	ABS	6	13	64.5	8100	0.1-0.25-0.5-0.75-1-2	20	90
Dozaj	CYS	6	36	180	620	0.1-0.25-0.5-1-2-4	20	90
Sıcaklık	As ^V /As ^{III} - B- SO ₄ ⁻²	6	220/220	10800	25000	2/4	20-40-60	90
Sıcaklık	DZC	6	220	11640	25000	4	20-40-60	90
Sıcaklık	ABS	6	13	64.5	8100	0.25	20-40-60	90
Sıcaklık	CYS	6	36	180	620	0.25	20-40-60	90
Süre	DZC	6	220	11640	25000	1-2-4	40	15-60-90-180-360-720-1440
Süre	ABS	6	13	64.5	8100	0.1-0.18-0.25	20	15-60-90-180-360-720-1440
Süre	CYS	6	36	180	620	0.1-0.18-0.25	20	15-60-90-180-360-720-1440

Tablo 15. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ kullanarak sulardan arsenik uzaklaştırılması üzerine deneysel parametreler

Deneysel Çalışma	Çözelti	İlk pH	Başlangıç Konsantrasyonu			Dozaj	Sıcaklık	Süre
			mg/L			g/L	°C	Dak.
			As	B	SO ₄ ⁻²			
pH	As ^V /As ^{III}	2-4-6-8-10-12	220/220	-	-	1	20	90
pH	As ^V /As ^{III} - B- SO ₄ ⁻²	2-4-6-8-10	220/220	10500	25000	1	40	90
Dozaj	As ^V /As ^{III}	6/8	220/220	-	-	0.1-0.25-0.5-1-2-4	20	90
Dozaj	As ^V /As ^{III} - SO ₄ ⁻²	6/8	220/220	-	25000	0.1-0.25-0.5-1-2-4	20	90
Dozaj	As ^V /As ^{III} - B	6/8	220/220	10500	-	0.1-0.25-0.5-1-2-4	40	90
Dozaj	As ^V /As ^{III} - B- SO ₄ ⁻²	6/8	220/220	10500	25000	0.1-0.25-0.5-1-2-4	40	90
Dozaj	DZC	8	220	11640	25000	0.25-0.5-1-2-4-8	40	90
Dozaj	ABS	6	13	64.5	8100	0.1-0.25-0.5-0.75-1-2	20	90
Dozaj	CYS	6	36	180	620	0.1-0.25-0.5-1-2-4	20	90
Sıcaklık	As ^V /As ^{III} - B- SO ₄ ⁻²	6/8	220/220	10500	25000	4/4	20-40-60	90
Sıcaklık	DZC	8	220	11640	25000	4	20-40-60	90
Sıcaklık	ABS	6	13	64.5	8100	0.25	20-40-60	90
Sıcaklık	CYS	6	36	180	620	1	20-40-60	90
Süre	DZC	8	220	11640	25000	1-2-4	40	15-60-90-180-360-720-1440
Süre	ABS	6	13	64.5	8100	0.25-0.5-1	20	15-60-90-180-360-720-1440
Süre	CYS	6	36	180	620	0.1-0.18-0.25	20	15-60-90-180-360-720-1440

Tablo 16. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kullanarak sulardan arsenik uzaklaştırılması üzerine deneysel parametreler

Deneysel Çalışma	Çözelti	İlk pH	Başlangıç Konsantrasyonu			Dozaj	Sıcaklık	Süre
			mg/L			g/L	°C	Dak.
			As	B	SO ₄ ⁻²			
pH	As ^V /As ^{III}	2-4-6-8-10-12	220/220	-	-	1	20	90
pH	As ^V /As ^{III} - B- SO ₄ ⁻²	2-4-6-8-10	220/220	10510	25000	1	40	90
Dozaj	As ^V /As ^{III}	12/12	220/220	-	-	0.1-0.25-0.5-1-2-4	20	90
Dozaj	As ^V /As ^{III} - SO ₄ ⁻²	12/12	220/220	-	25000	0.1-0.25-0.5-1-2-4	20	90
Dozaj	As ^V /As ^{III} - B	12/12	220/220	10510	-	0.1-0.25-0.5-1-2-4	40	90
Dozaj	As ^V /As ^{III} - B- SO ₄ ⁻²	12/12	220/220	10510	25000	1-2-4-8-16-32	40	90
Dozaj	DZC	12	220	11640	25000	1-2-4-8-16-32	40	90
Dozaj	ABS	12	13	64.5	8100	0.1-0.25-0.5-0.75-1-2	20	90
Dozaj	CYS	12	36	180	620	0.1-0.25-0.5-1-2-4	20	90
Sıcaklık	As ^V /As ^{III} - B- SO ₄ ⁻²	12/12	220/220	10510	25000	16/32	20-40-60	90
Sıcaklık	DZC	12/12	220	11640	25000	32	20-40-60	90
Sıcaklık	ABS	12	13	64.5	8100	1	20-40-60	90
Sıcaklık	CYS	12	36	180	620	2	20-40-60	90
Süre	DZC	12	220	11640	25000	8-16-32	40	15-60-90-180-360-720-1440
Süre	ABS	12	13	64.5	8100	0.5-1-2	20	15-60-90-180-360-720-1440
Süre	CYS	12	36	180	620	0.5-0.75-1	20	15-60-90-180-360-720-1440

Tablo 17. Na₂S kullanarak sulardan arsenik uzaklaştırılması üzerine deneysel parametreler

Deneysel Çalışma	Çözelti	İlk pH	Başlangıç Konsantrasyonu			Dozaj	Sıcaklık	Süre
			mg/L					
			As	B	SO ₄ ⁻²	g/L	°C	Dak.
pH	As ^V /As ^{III}	2-4-6-8-10-12	220/220	-	-	1	20	90
pH	As ^V /As ^{III} - B- SO ₄ ⁻²	2-4-6-8-10	220/220	10885	25000	1	40	90
Dozaj	As ^V /As ^{III}	2	220/220	-	-	0.1-0.25-0.5-1-2-4	20	90
Dozaj	As ^V /As ^{III} - SO ₄ ⁻²	2	220/220	-	25000	0.1-0.25-0.5-1-2-4	20	90
Dozaj	As ^V /As ^{III} - B	2	220/220	10885	-	0.1-0.25-0.5-1-2-4	40	90
Dozaj	As ^V /As ^{III} - B- SO ₄ ⁻²	2	220/220	10885	25000	0.1-0.25-0.5-1-2-4	40	90
Dozaj	DZC	2	220	11640	25000	0.25-0.5-1-2-4-8	40	90
Dozaj	ABS	2	13	64.5	8100	0.1-0.25-0.5-0.75-1-2	20	90
Dozaj	CYS	2	36	180	620	0.1-0.25-0.5-1-2-4	20	90
Sıcaklık	As ^V /As ^{III} - B- SO ₄ ⁻²	2	220/220	10885	25000	4/1	20-40-60	90
Sıcaklık	DZC	2	220	11640	25000	1	20-40-60	90
Sıcaklık	ABS	2	13	64.5	8100	2	20-40-60	90
Sıcaklık	CYS	2	36	180	620	2	20-40-60	90
Süre	DZC	2	220	11640	25000	0.25-0.5-1	40	15-60-90-180-360-720-1440
Süre	ABS	2	13	64.5	8100	0.5-1-2	20	15-60-90-180-360-720-1440
Süre	CYS	2	36	180	620	0.75-1-2	20	15-60-90-180-360-720-1440

2.2.2. Adsorpsiyon Deneyleri

Bu tez kapsamındaki adsorpsiyon deneylerinde adsorban olarak granüler ferrik hidroksit (GFH) kullanılmıştır. GFH üzerine arsenat (As^V) ve arsenitin (As^{III}) adsorpsiyon mekanizması araştırılmıştır. Deneyler kapsamında laboratuvar ortamında hazırlanmış olan arsenik stok çözeltileri ve çöktürme prosesi sonrası arsenik konsantrasyonu düşürülen borlu maden atık suları ayrı ayrı incelenmiştir. Adsorpsiyon testleri; yapılacak deney parametrelerine göre hazırlanmış olan hedef çözelti-adsorban karışımının 100 mL hacimli erlenmayerler ile sıcaklık kontrollü orbital çalkalayıcıda çalkalanarak gerçekleştirilmiştir. Çalkalama işleminin devamında numuneler 10 dakika boyunca 4000 dev./dak. hızda santrifüj edilmiştir. Tüplerin berrak kısımları şırıngalara alınarak 0.45 mikronluk membran filtreler kullanılarak filtre edilmiştir. Filtre edilen sıvı kısım gerekli olması durumunda asitlendirilerek analiz işlemlerinde kullanılmak üzere analiz tüplerinde muhafaza edilmiştir.

Tez çalışması kapsamında kesikli testler uygulanarak adsorpsiyon hızları ve izotermeler incelenmiştir. Kinetik modeller; yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece reaksiyon sabitleri hesaplanarak belirlenmiştir. Adsorban olarak kullanılan GFH'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi amacıyla Freundlich ve Langmuir izotermeleri kullanılmıştır. Tablo 18-20'de arsenat (As^V), arsenit (As^{III}) ve bor içeren arsenikli gerçek çözeltilerden GFH kullanılarak arsenik adsorpsiyonu üzerine deneysel parametreler verilmiştir.

Tablo 18. GFH ile sulardan As^V ve As^{III} uzaklaştırılması üzerine deneysel parametreler

Deneysel Çalışma	Süre	İlk pH	Başlangıç As Konsantrasyonu	GFH Dozajı	Sıcaklık	Çalkalama Hızı
	Dak.		$\mu\text{g/L}$	g/L	$^{\circ}\text{C}$	Dev./Dak.
pH	15-60-120-240-360	3-5-7-9-12	1000	0.5	25	200
Kinetik	15-60-120-240-360	3-5-7-9-12	1000	1	25	200
İzoterm/Baş. Kons.	15-60-120-240-360	7	250-500-1000-2000-3000-5000	1/0.5	25	200
Dozaj	15-60-120-240-360	7	1000	0.05-0.1-0.25-0.5-1-2-4	25	200
Termodinamik	15-60-120-240-360	7	3000	2	25-40-60	200

Tablo 19. GFH ile sulardan As^V ve As^{III} uzaklaştırılmasında B ve sülfat iyonlarının adsorpsiyona olan etkilerinin belirlenmesi üzerine deneysel parametreler

Deneysel Çalışma	Süre	İlk pH	Başlangıç Konsantrasyonu			GFH Dozajı	Sıcaklık	Çalkalama Hızı
	Dak.		As $\mu\text{g/L}$	B mg/L	SO_4^{2-} mg/L			
Bor etkisi	60-120-360	7	3000	100-1000-10000	-	1-2	25	200
Sülfat etkisi	60-120-360	7	3000	-	500-10000-25000	1-2	25	200
Bor ve sülfat etkisi	60-120-360	7	3000	5000	10000	1-2	25	200
Sıcaklık	60-120-360	7	3000	5000	10000	2	25-40-60	200

Tablo 20. Çöktürme sonrası elde edilen sulardan GFH ile arsenik uzaklaştırılması üzerine deneysel parametreler

Çözelti	Süre	İlk pH	Başlangıç Konsantrasyonu			GFH Dozajı	Sıcaklık	Çalkalama Hızı
	Dak.		As $\mu\text{g/L}$	B mg/L	SO_4 mg/L			
DZC	60-120-360	3-7	565	10140	25000	2-4-8	60	200
ABS	60-120-360	3-7	130	62	7900	0.5-1-2	25	200
CYS	60-120-360	3-7	275	172	620	0.1-0.25-0.50	25	200

2.2.3. Desorpsiyon ve Rejenerasyon Deneyleri

GFH ile sulardan As^V ve As^{III} uzaklaştırılması üzerine gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri sonucunda uygun adsorpsiyon şartları (Tablo 21) belirlendikten sonra desorpsiyon testleri gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sonrası santrifüj yapılarak tüplerdeki berrak sıvılar $0.45 \mu\text{m}$ 'lik membran filtrelerden geçirilmiştir. Daha sonra filtre edilen sıvı kısımlar analiz tüplerinde muhafaza edilerek analizler yapılmıştır.

Tablo 21. Desorpsiyon öncesi GFH ile arsenik adsorpsiyonu deney parametreleri

Adsorpsiyon Çözeltisi	Süre	İlk pH	Başlangıç Konsantrasyonu	GFH Dozajı	Sıcaklık	Çalkalama Hızı
	Dak.		As	g/L	°C	Dev./Dak.
			µg/L			
As ^V	360	7	3000	4	25	200
As ^{III}	360	7	3000	4	25	200
Çöktürme Sonrası DZC	360	3	565	8	40	200
Çöktürme Sonrası ABS	360	7	510	2	25	200
Çöktürme Sonrası CYS	360	7	275	0.1	25	200

Santrifüj sonrası elde edilen arsenik içeren adsorban (GFH) 60 °C’de 8 saat boyunca kurutulmuştur. Bu çalışma kapsamında farklı derişimlerde ve katı oranlarında NaOH çözeltileri kullanılarak arsenik desorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. pH 13’te gerçekleştirilen kostik sıyırma işleminden sonra seyreltik H₂SO₄ kullanılarak adsorban çamurunun pH’sı 7’ye düşürülerek nötralizasyon gerçekleştirilmiştir. İdeal desorpsiyon parametreleri belirlendikten sonra adsorpsiyon-desorpsiyon-rejenerasyon basamakları 5 tur tekrar edilerek adsorbanın ekonomik ömrü değerlendirilmiştir. GFH’den arsenik desorpsiyonuna yönelik gerçekleştirilen deneysel parametreler Tablo 22’de yer almaktadır.

Tablo 22. GFH’nin desorpsiyon deney parametreleri

Hedef Adsorban	Süre	NaOH	pH	GFH Dozajı	Sıcaklık
	Dak.	Derişim		g/L	°C
		M			
As ^V - GFH	60-360-1440-2880	0.5-1-2	11.7-13.2-14.0	100-500-1000	25
As ^{III} - GFH	60-360-1440-2880	0.5-1-2	11.7-13.2-14.0	100-500-1000	25
DZC-GFH	1440	0.5-1-2	11.7-13.2-14.0	100	40
ABS- GFH	1440	0.5-1-2	11.7-13.2-14.0	100	25
CYS- GFH	1440	0.5-1-2	11.7-13.2-14.0	100	25

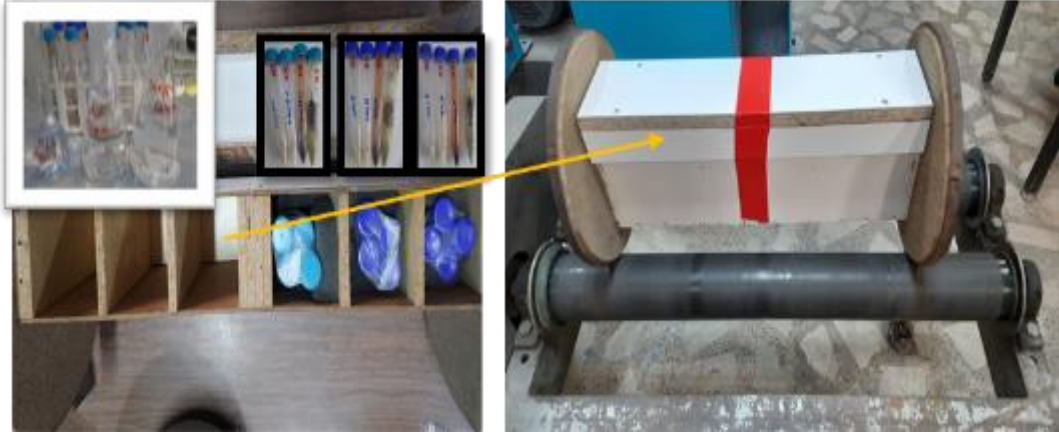
Desorpsiyon deneylerinden sonra santrifüj yapılarak berrak sıvılar 0.45 µm’lik membran filtrelerden geçirilmiştir. Bu sıvılar analiz tüplerinde muhafaza edildikten sonra

gerekli analizler gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sonrası çözeltide bulunan arsenik konsantrasyonu ve desorpsiyon sonrası çözeltide kalan arsenik konsantrasyonu belirlendikten sonra desorpsiyon verimi hesaplanmıştır (Eşitlik 40). Burada, desorpsiyon sonrasında sıyrılan arsenik miktarı Q_{des} ile ifade edilirken, adsorpsiyon ile katı faza geçen arsenik miktarı Q_{ads} ile gösterilmiştir.

$$R_{des}(\%) = \frac{Q_{des}}{Q_{ads}} \times 100 \quad (40)$$

2.2.4. Çevresel Karakterizasyon Testleri

Çöktürme deneyleri sonrası elde edilen çökeleklerin (Na_2S , FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kullanılarak elde edilen) çevresel açıdan karakterizasyonu için TCLP (Toksik Karakteristik Liç Prosedürü), SPLP (Sentetik Çöktürme Liç Prosedürü), DIN 38414-S4 ve EN 12457-2 testleri uygulanmıştır. Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı (USEPA) tarafından geliştirilen TCLP ile başta arsenik içeren atıklar olmak üzere birçok katı atık malzemenin ‘zararlı atık’ sınıfında olup olmadığı belirlenebilmektedir (Mahandra vd., 2021). SPLP, yağmur suyu etkisi altındaki atık maddelerden çevreye zararlı bileşen salınımı olup olmadığını belirleyen bir testtir (Townsend vd., 2006). Atık maddelerin su ile teması sonrası çevreye zararlı atık salınımı olup olmadığını belirleyen standart ise Alman Standart Metodu olan DIN 38414-S4’tür (Kazi vd., 2005). Ekstraksiyon maddesi olarak suyun kullanıldığı bir diğer test yöntemi ise EN 12457-2 (Avrupa Standart Liç Testi) olarak bilinmektedir. Bu yöntem Avrupa Birliği tarafından standart yöntem olarak kabul edilmektedir (Mantis vd., 2005). DIN 38414-S4 ve EN 12457-2 yöntemleri arasındaki en temel farklılık atık malzeme tane boyutudur. Bu iki test yönteminin uygulanmasındaki atık tane boyutları sırasıyla <10 mm ve <4 mm’dir. Bu tez çalışmasında elde edilen çökeleklerin tane boyutları <4 mm olduğu için gerçekleştirilen deney her iki test yöntemi için de uygulanmış olacaktır. Test düzeneği Şekil 10’da gösterilmiştir. Bu bölümde uygulanan testler ve şartları ise Tablo 23’te yer almaktadır. Hedeflenen testler tamamlandıktan sonra gerekli analizler ICP-OES cihazı ile yapılmıştır.



Şekil 10. Çevresel karakterizasyon test düzeneği ve kullanılan polipropilen tüpler

Tablo 23. Uygulanan çevresel karakterizasyon testleri ve şartları

Yöntem	Liç Çözeltisi	Tane Boyutu mm	Katı:Sıvı Oranı	pH
TCLP	Asetik Asit ve Sodyum Hidroksit	<9.5 mm	1:20	4.93±0.05
SPLP	Sülfürik ve Nitrik Asit	<9.5 mm	1:20	4.20±0.05
DIN 38414-S4	Saf Su	<10 mm	1:10	~7
EN 12457-2	Saf Su	<4 mm	1:10	~7

TCLP testlerinde ekstraksiyon çözeltisi olarak asetik asit ve sodyum hidroksitten oluşan karışım kullanılmaktadır. Balon joje içerisine eklenen 5.7 mL derişik asetik asit, ASTM Tip-II kalitesindeki su ile 500 mL'ye tamamlanmıştır. Daha sonra 1 L hacimli balon jojeye alınan bu çözelti içerisine 64.3 mL NaOH (1 N) çözeltisi ilave edilmiştir. Kullanılan reaktifler ACS standartlarındadır. Son olarak standartta belirtilen kalitedeki saf su ile hacim 1 L'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan TCLP testi ekstraksiyon çözeltisinin pH'sı 4.96 (4.93±0.05) olarak ölçülerek doğruluğu kontrol edilmiştir. TCLP testlerinde katı:sıvı oranı 1:20 olacak şekilde çöktürme sonrası çökelekler (0.5 g) ve ekstraksiyon çözeltisi (10 mL) polipropilen kapaklı tüplere ilave edilmiştir. Tüplerin kapakları parafilm kullanılarak sızdırmaz hale getirildikten sonra 18 saat boyunca 30 dev./dak. hızda karıştırmaya tabi tutulmuştur. Karıştırma sonrası karışım santrifüj edildikten sonra sıvı kısım 0.45 µm'lik membran filtreler kullanılarak ayrılmıştır. Filtre edilmiş çözeltilere 1 N HNO₃ ilave edilerek pH <2 olacak şekilde ayarlanarak gerekli analizler yapılana kadar buzdolabında muhafaza edilmiştir. Bu bölümdeki testler ve analizler iki tekrarlı şekilde yapılarak sonuçların

ortalamaları sunulmuştur. Bu test prosedürü sonrasında gerçekleştirilen analizler TCLP sınır değerlerine göre değerlendirilmiştir (USEPA, 1992).

SPLP testlerinde kullanılmak üzere ağırlıkça 60:40 oranında derişik H_2SO_4 ve HNO_3 hazırlanmıştır (USEPA, 1994). Daha sonra hazırlanan bu karışıma pH 4.20 olana kadar saf su ilave edilmiştir. Kullanılan ekstraksiyon çözeltileri ve pH dışında TCLP ve SPLP test prosedürleri birebir aynıdır. TCLP test prosedürü bir önceki paragrafta açıklanmıştır. SPLP testleri sonucunda elde edilen analiz sonuçları, Su Kirliliği Yönetmeliğinde yer alan su kalite sınıflarına göre değerlendirilmiştir (Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 2004).

EN 12457-2 testlerinde ekstraksiyon çözeltisi olarak saf su kullanılmıştır. EN 12457-2 testlerinde katı:sıvı oranı 1:10 olacak şekilde çöktürme sonrası çökelekler (1 g) ve ekstraksiyon çözeltisi (10 mL) polipropilen kapaklı tüplere ilave edilmiştir. Testler iki tekrarlı olacak şekilde 24 saat boyunca 30 dev./dak. hızda karıştırmaya tabi tutulmuştur. Karıştırma işleminden sonra TCLP testinde uygulanan prosedürler uygulanmıştır. Analiz sonuçları EN 12457-2 standardındaki sınır değerlere göre değerlendirilmiştir (EC, 2003).

2.2.5. Kolemanit Cevherinden Borik Asit Üretimi

Uygun boyut küçültme ve numune bölme aşamalarından geçirilmiş olan Emet kolemanit cevheri ($<100 \mu m$) kullanılarak liç deneyleri gerçekleştirilmiştir. Tüm liç deneyleri, borosilakat camdan üretilmiş ısıya dayanıklı cam ceketli reaktörle gerçekleştirilmiştir. Reaktör 250 mL hacimli olup, iç çeperinde girdap önlemek amacıyla akış kırıcılar bulunmaktadır. Deneyler sırasında sıcaklık kontrolü ısıtma ve soğutma özelliği bir arada bulunan sirkülatör yardımıyla reaktörün ceket bölümünden devir daim ettirilerek yapılmıştır. Reaktörün üst bölümünde bulunan boşluklar uygun kapaklar ile kapatılarak sıcaklık nedeniyle buharlaşma kayıpları engellenmiştir. Karıştırma işlemlerinde tork kontrollü mekanik karıştırıcı (Heidolph) ve teflon (PTFE) kaplı paslanmaz çelikten üretilmiş olan eğik kanatlı pervane kullanılmıştır. Liç deneylerinde kullanılan deney düzeneği Şekil 11'de gösterilmiştir.



Şekil 11. Sıcak kolemanit liç deney düzeneği

Karıştırma hızı tüm deneylerde ilk 30 dakika 500 dev./dak., geri kalan 210 dakikada ise 300 dev./dak. olacak şekilde iki aşamalı olarak ayarlanmıştır. Liç süresi tüm deneylerde toplamda 4 saat olacak şekilde sabit tutulmuştur. Tüm deneyler 200 mL çözelti ve 20 g katı (cevher) kullanılarak katı oranı %10 ağırlık/hacim (a/h) olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Liç deneylerinde reaktör içi sıcaklık 88 °C olacak şekilde ayarlanmıştır. Deneylerde kullanılan liç çözeltileri reaktör içinde hazırlanmıştır. Çözeltiler hedeflenen sıcaklığa ulaştıktan sonra cevher reaktöre ilave edilerek deneyler başlatılmıştır. Liç testlerinin ilk 30 dakikasında pH 4 olacak şekilde ayarlanmıştır. Daha sonra ortama %10 H₂SO₄ ve %10 H₃BO₃ karışımı içeren sıcak çözelti damla damla eklenerek pH 2'ye düşürülmüştür. Liç deneylerinde ortamın sıcaklık ve pH ölçümleri pH metre (Thermo Orion Star A111) ile yapılmıştır. pH probu, deneylerden önce asidik bölgede (pH 2 ve pH 4) kalibre edilmiştir. Liç testleri sonunda pülpin reaktör içerisinde sıcaklık kaybı oluşmadan çökmesi sağlandıktan sonra sıvı kısımdan numune alınarak 2 M HCl asit ile seyreltilmiştir. Asit ile seyreltilen örnekler gerekli analizler (AAS) yapılana kadar muhafaza edilmiştir. Bunun yanında liç sonrasında reaktörde kalan pülpe vakumlu pompa yardımıyla sıcak filtrasyon uygulanarak (ısıya dayanıklı bez filtre kullanılarak) katı atık ayrılmış ve etüvde kurutulmuştur (60 °C'de 8 saat). Katı atıktan uygun teknikler ile örnek alınmış ve mikro dalga parçalama cihazı (Milestone Ethos Easy) kullanılarak yaş kimyasal analize (AAS) hazırlanmıştır. Liç verimleri yüklü liç çözeltisi ve katı atık içeriklerine göre hesaplanmıştır. Elde edilen sıcak doymuş çözelti, sıcaklık kontrollü reaktör sisteminde kademeli olarak soğutulup kristallendirilerek borik asit üretilmiştir.

2.2.6. Doygun Çözeltiden Çöktürme ile Arsenik Giderimi

Kolemanit cevherinin liçi sonrası elde edilen doygun çözeltide bulunan arseniğin çöktürülerek uzaklaştırılması için Na_2S kullanılmıştır. Liç sonrasında elde edilen sıcak doygun çözelti, borosilikat camdan üretilmiş ısıya dayanıklı cam ceketli reaktöre aktarılmıştır. Çöktürme testleri sıcaklık kontrolü ısıtma ve soğutma özelliği bir arada bulunan sirkülatör yardımıyla reaktörün ceket bölümünden su devir daim ettirilerek $88\text{ }^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştirilmiştir. Çöktürme testleri, liç deneylerinin yapıldığı reaktör sisteminde (Bölüm 2.2.5) yapılmıştır. Sıcak doygun çözelti pH'sı seyreltik H_2SO_4 kullanılarak 2'ye ayarlanmıştır. Buna göre 250 dev./dak. hızda 1 dakika, 100 dev./dak. hızda 29 dakika ve 30 dev./dak. hızda 60 dakika karıştırılarak çöktürme testi sonlandırılmıştır. Çöktürme testi sonunda sıcak filtrasyon yapılarak oluşan çökelek ve doygun çözelti ayrımı gerçekleştirilmiştir. Oluşan çökelek mikro dalga parçalama cihazı (Milestone Ethos Easy) kullanılarak yaş kimyasal analize hazırlanmıştır. Doygun çözeltiden örnek alınarak 2 M HCl asit ile seyreltilmiştir. Çökelek ve doygun çözeltilerin analizleri (AAS ile) yapılarak arsenik uzaklaştırma verimi hesaplanmıştır.

2.2.7. Na_2S Kullanımının Borik Asite Etkisinin Araştırılması

Liç sonrası sıcak doygun çözeltiye Na_2S eklenerek arsenik uzaklaştırılmıştır (Bölüm 2.2.6). Arseniği uzaklaştırılan sıcak doygun çözelti sıcaklık kontrollü reaktör sisteminde kademeli olarak soğutulmuş kristallendirilmiştir. Başlangıç sıcaklığı $88\text{ }^\circ\text{C}$ olan doygun çözelti; $70\text{ }^\circ\text{C}$, $60\text{ }^\circ\text{C}$, $50\text{ }^\circ\text{C}$, $40\text{ }^\circ\text{C}$ ve $30\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 30'ar dakika bekletilerek soğutulmuştur. Elde edilen sulu borik asit numunesi 10 dakika boyunca 4000 dev./dak. hızda santrifüj edilmiştir. Santrifüj sonrası tüpte kalan sıvı kısım uzaklaştırılarak ortama saf su eklenerek 2 dakika boyunca 4000 dev./dak. hızda tekrar santrifüj edilerek yıkanmıştır. Son olarak tüpte kalan katı kısım $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 8 saat boyunca kurutulmuş borik asit tozu elde edilmiştir. Borik asit kristali yaş kimyasal yöntem ile (AAS) analiz edilerek B, Fe ve As içerikleri belirlenmiştir.

2.2.8. Karakterizasyon Çalışmaları

Çökeleklerin, adsorbanın (GFH), kolemanit cevherinin ve üretilen borik asitin kimyasal içeriklerinin belirlenebilmesi amacıyla mikro dalga parçalama cihazı kullanılarak

asitle çözündürme yapılmıştır. Daha sonra uygun seyreltmeler yapılarak İndüktif Eşleşmiş Plazma-Atomik Emisyon Spektrometresi (OES) ile analizler gerçekleştirilmiştir. Bu analizler sonucunda elementlerin dağılımı belirlenmiştir. Çökeleklerin kükürt (S) tayini LECO CS744 marka CS744 model karbon ve kükürt analiz cihazı ile yapılmıştır. Bu cihazda yanma sonrası kızılötesi tanımlama tekniği ile inorganik maddelerde karbon ve kükürt tayini yapılmaktadır.

Çöktürme deneyleri sonrası oluşan çökeleklerin, GFH'nin, kolemanit cevherinin ve üretilen borik asitin mineralojik bileşimi, X-ışınları difraksiyonu (XRD) Panalytical X-Pert3 Powder marka-model cihazda incelenmiştir. X-ışınları Spektroskopisi analizleri; toz numunenin, 4°-80° tarama aralığında dakikada 1.2° taranacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Cihaz belleğindeki mineral kartları ile çökelekleri oluşturan yapılar belirlenmiştir.

Stereo mikroskop kullanılarak, çökeleklerin makro morfolojik özellikleri belirlenmiştir. Stereo mikroskop incelemeleri Leica marka mikroskop ile yapılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskop (SEM), numune hazırlama işlemlerinin kolay oluşu hatta bazı durumlarda ilave işlemler gerektirmediğinden dolayı malzeme inceleme işlemlerinde en çok kullanılan alettir. Çökeleklerin, GFH'nin, kolemanit cevherinin ve üretilen borik asitin elektron mikroskopisi yardımıyla morfolojik özellikleri belirlenmiştir. Görüntüleme öncesinde numuneler toz haline getirilerek çok ince (3 Å/saniye) iletken malzeme (Au) ile kaplanmıştır. 30 dakikalık vakum işleminden sonra numunelerin yüzey görüntüleri alınmıştır. SEM-EDS analizleri ile numunelerde noktasal analiz tekniği kullanılarak elementel analizleri gerçekleştirilmiştir. SEM-EDS incelemeleri Zeiss marka cihaz ile yapılmıştır.

Çökeleklerin, GFH'nin ve kolemanit cevherinin tane boyut analizleri Malvern marka Master Sizer 2000 model cihaz ile yapılmıştır. Her analiz öncesinde 2 dakikalık ultrasonik karıştırma yapılarak tanelerin serbestleşmesi sağlanmıştır. Üretilen borik asitin tane boyut analizi ise Retsch marka elek serileri ile gerçekleştirilmiştir.

Çöktürme sonrası oluşan yapıların ve GFH-As bağının (fiziksel veya kimyasal) belirlenmesi amacıyla FTIR spektroskopisi analizleri yapılmıştır. Numunelerin FTIR analizleri Perkin Elmer marka Frontier model FTIR cihazı ile 550-4000 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında gerçekleştirilmiştir.

2.2.9. Çözeltilerden Arsenik Tayini

Arsenikli çözeltilerin analizi; kolay, seçimli ve hassas olmasının yanında analiz için fazla numune gerektirmemesi bakımından da avantajlı olan spektroskopik yöntem ile yapılmıştır. 3 mg/L ve üzeri arsenik içeren çözeltilerin analizi Perkin Elmer marka Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) alev başlığı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 3 mg/L'den daha az arsenik içeren çözeltiler ise Perkin Elmer markalı AA 400 model Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ve Perkin Elmer Markalı FIAS 100 model Hidrür Üretim Cihazının (HG-AAS) birlikte çalıştırılması ile analiz edilmiştir (Şekil 12). Cihazda kullanılan arsenik lambası Elektrotsuz Deşarj Lambası (EDL) türünde olup 193 nm dalga boyunda çalıştırılmıştır. Analizler öncesinde As lambası 40 dakika ısıtılarak yeterli enerji değeri elde edilmiştir.

Alev başlıklı AAS ile analizlerde asetilen ve hava kullanılarak doğrudan analiz gerçekleştirilmiştir. 1000 (± 2) mg/L arsenik derişiminde stok çözelti (Merck) kullanılarak; 2 M HCl ortamında 1, 5, 10 ve 20 mg/L As olacak şekilde standart çözeltiler hazırlanmıştır. 2 M HCl içeren boş çözelti ve hazırlanan bu standartlar kullanılarak cihazın kalibrasyonu yapılarak analizler gerçekleştirilmiştir. Kalibrasyon işleminde ≥ 0.99 korelasyon katsayısı (R) şartı sağlanmıştır. Tüm numune okumaları uygun oranlarda seyreltildikten ve homojenleştirildikten sonra 2 tekrarlı 2 okuma olacak şekilde gerçekleştirilerek ortalamaları sunulmuştur.

Hidrür sisteminde ise; arsenik analizi öncesi As^V 'in As^{III} 'e indirgenebilmesi için arsenikli çözeltilere KI (%10) ve askorbik asit (%10) eklenmiştir. As içeren sıvı örneklerden 5 mL alınarak üzerine 1 mL indirgen reaktif karışımı %10'luk HCl ile 8 mL'ye tamamlanmıştır. Bu aşamada arsenik içeren çözeltiler ve daha önce hazırlanmış olan HCl (%10) ve $NaBH_4$ (%0.4) çözeltileri bir karıştırıcı içine pompalanmıştır. $NaBH_4$ çözeltisinin içerisine NaOH derişimi %0.05 olacak şekilde NaOH eklenmiştir. $NaBH_4$ içeren çözelti ve arsenik içeren çözelti reaksiyona girerek arsin gazı (hidrür gazı) üretilmiştir. Üretilen arsin gazı inert (etkisiz taşıyıcı) argon gazı ile T şekilli tüpün bulunduğu ısıtıcı ünitesine (900 °C) taşınarak çözeltilerin As derişimi okunmuştur. Hidrür sisteminde cihazın ayarları kontrol edildikten sonra kalibrasyon aşamasına geçilmiştir. Cihaz kalibrasyonunda kullanılmak üzere 10, 30, 50 ve 70 $\mu g/L$ As içeren standart çözeltiler (100 mL hacimli balon jojelerde) ve tanık çözelti (5 mL saf su) hazırlanmıştır. Standart çözeltilerden 5'er mL alınarak 1 mL indirgen reaktif karışımı ve %10'luk HCl'den 2 mL eklenmiştir. İndirgen reaktif karışımı

eklendikten sonra 1 saat beklenerek cihazın kalibrasyonu yapılmıştır. Kalibrasyon sonucunda korelasyon katsayısı (R) ≥ 0.99 , dedeksiyon limitinin $\geq 1 \mu\text{g/L}$ As ve standart sapmanın < 0.05 olması durumunda numunelerin analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu tez çalışması kapsamında arsenik analizlerin tamamı 2 tekrarlı 2 okuma olacak şekilde gerçekleştirilerek ortalamaları sunulmuştur.



Şekil 12. AAS-400 ve FIAS düzeneği

2.2.10. Çözeltilerden Bor ve Sülfat Tayini

Bu çalışma kapsamında hedef çözeltilerin bor analizleri çözeltide bulunan B derişimine göre AAS ve ICP-MS olmak üzere iki farklı spektrometre kullanılarak yapılmıştır. B derişimi $> 25 \text{ mg/L}$ olduğu durumlarda bor analizleri AAS ile gerçekleştirilmiştir. Bu değerin altında olduğunda ise ICP-MS kullanılmıştır. AAS’de yüksek saflıkta asetilen ve azot protoksit gazlarının kullanıldığı yüksek alev başlığı ile 208.9 nm dalga boyunda analizler gerçekleştirilmiştir. AAS ile B analizlerinde; çözeltiler 2 M derişimindeki HCl ile seyreltilmiştir. Analizler öncesinde 2 M HCl ortamında $25, 50, 100$ ve 200 mg/L B içeren çözeltiler ve tanık çözelti (2 M HCl) ile kalibrasyon yapılmıştır. Kalibrasyon işleminde ≥ 0.99 korelasyon katsayısı (R) şartı sağlanmıştır. Tüm numune okumaları uygun oranlarda seyreltildikten ve homojenleştirildikten sonra 2 tekrarlı 2 okuma olacak şekilde gerçekleştirilerek ortalamaları sunulmuştur. ICP-MS analizlerinde ise numuneler çözelti halinde sisleştirici aracılığı ile cihaza gönderilmiştir. Daha sonra yüksek sıcaklıkta bir plazmaya, yüksek saflıkta argon gazı gönderilerek moleküler bağlar kırılmış

ve atomlar iyonlaştırılmıştır. İyonlar örnekleme ve ikinci aşama süzme konileri ara yüzeyinden geçerek vakuma alınmış ve birleştirilmiş mercek sistemi iyonları kütle spektrometresine odaklamıştır. Burada iyonlar kütlelerine ayrılıp taramalı elektron çoğaltıcısı ile analizler gerçekleştirilmiştir.

Hedef çözeltilerin sülfat (SO_4^{2-}) analizlerinin gerçekleştirilmesinde UV Spektrofotometre (Palintest 5000) kullanılmıştır. Analizi yapılacak çözeltilerin pH değerleri hafif asidik olması için %5 HCl kullanılmıştır. Analiz için uygun pH aralığında olan çözeltiler 10 mL hacimli kuvars test tüplerine konulmuştur. Daha sonra BaCl_2 tableti eklenerek 2 dakika boyunca karıştırılmıştır. Tüplerin içerisinde tabletin tamamen çözünmesi sağlandıktan sonra 5 dakika beklenmiştir. Son olarak tüpler tekrar karıştırılarak fotometre cihazında 520 nm dalga boyunda ışık geçirgenlik (T) değeri okunmuştur. Cihaza ait çevrim tablosu kullanılarak T değerinden sülfat iyon derişimi mg/L olarak belirlenmiştir. Sülfat analizleri 2 tekrarlı olacak şekilde yapılarak ortalamaları sunulmuştur.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada borlu maden atık sularından FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve Na_2S gibi kimyasallar ile arsenik uzaklaştırılması incelenmiştir. Çöktürme çalışmaları ile atık sularda bulunan arsenik miktarının ilgili mevzuatlarda yer alan değerlere düşürülmesi amaçlanmıştır. Bununla birlikte arsenikli kolemanit cevheri kullanılarak liç deneyleri yapılmıştır. Liç sırasında arsenik minerallerinin çözünme davranışları araştırılmıştır. Kolemanit liçi sonrası çözeltide bulunan arsenik çöktürülerek arsenikten arındırılmış borik asit elde edilmiştir. Çöktürme sonrası elde edilen çökeleklerin çevresel etki değerlendirme testleri başta olmak üzere kimyasal ve fiziksel karakterizasyonları yapılmıştır.

Çöktürme sonunda elde edilen suların arıtılmasında granüler ferrik hidroksit (GFH) kullanılarak arsenik gideriminin gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir. Bu çalışma kapsamında GFH'nin borlu maden atık sularında kullanımındaki adsorpsiyon mekanizması, bor başta olmak üzere rekabetçi iyonların adsorpsiyona etkisi ve adsorbanın tekrar kullanılabilirliği detaylı olarak ortaya konularak değerlendirilmiştir.

3.1. Çözelti Örneklerinin Karakterizasyonu

Arsenik uzaklaştırma çalışmalarında kullanılacak olan çözeltilerin kimyasal analizleri (Tablo 24), iletkenlik, sertlik ve pH değerleri (Tablo 25) aşağıda gösterilmiştir. Çözeltilerin arsenik içeriği 10-220 mg/L arasındadır.

Tablo 24. Çözeltilerin kimyasal analiz sonuçları

Numune	B	SO ₄ ⁻²	As	Cl	Ca	Mg	Na	K	Fe	SiO ₂ ⁻
Kodu	mg/L									
CYS	282	496	36	37	225	62	30	7	< 0.1	8
ABS	6244	7428	13	31	465	1173	223	72	28	127
DZC	10278	26570	220	140	635	3325	360	249	410	342
As ^{III}			220							
As ^V			220							

Tablo 25. Çözeltilerin iletkenlik, sertlik ve pH değerleri

Numune Kodu	İletkenlik $\mu\text{s/cm}$	Sertlik mval/L	pH
CYS	1040	900	8.4
ABS	5910	7400	2.7
DZC	13240	17500	1.8
As ^{III}	148	<10	8.6
As ^V	129	<10	7.9

Sulu ortamlardaki baskın arsenik türleri; arsenöz asit veya arsenit (As^{III}) ve arsenik asit veya arsenat (As^V) olarak bilinmektedir. Oksitleyici şartlar altında arsenat (As^V) türleri baskınken, indirgeyici şartlar altında arsenit (As^{III}) türleri baskın olmaktadır (Smedley & Kinniburgh, 2002). Arsenit (As^{III}) ve arsenatın (As^V) hidrür üretim verimleri farklı olduğu için ön indirgeme adımı gerçekleştirilmektedir. Seçimli arsenik türlemesi; inorganik arsenatın (As^V) askorbik asit ve potasyum iyodür kullanılarak arsenite (As^{III}) ön indirgenmesi ile yapılabilmektedir (Musil vd., 2014b). Arsenik türlerinin oksidasyon durumuna bağlı olan bu yöntem; uygun tespit limitleri dâhilinde AAS (Currier vd., 2011) kullanılarak uygulanabilmektedir. Bu çalışma kapsamında kullanılan numunelerin arsenik türleri, hidrür sistemli atomik absorpsiyon spektrometresi (HG-AAS) kullanılarak incelenmiştir. DZC (devreden zayıf çözelti) kodlu çözeltide baskın tür arsenit (As^{III}) iken, CYS (cevher yıkama suyu) kodlu numunede baskın türün arsenat (As^V) olduğu belirlenmiştir. ABS (atık barajı suyu) kodlu numunede ise arsenik türleri yaklaşık olarak eşit bulunmaktadır (Tablo 26).

Tablo 26. Çözeltilerde bulunan arsenik türleri

Numune Kodu	Toplam As		As ^{III}		As ^V	
	mg/L	%	mg/L	%	mg/L	%
CYS	36	100	2.3	6.4	33.7	93.6
ABS	13	100	6.9	53.1	6.1	46.9
DZC	220	100	219	99.6	1	0.4
As ^{III}	220	100	218	99	2	1
As ^V	220	100	1	0.5	219	99.5

3.2. Çöktürme Deneyleri

Çöktürme yöntemi özellikle yüksek arsenik konsantrasyonuna sahip sulardan arsenik gideriminde yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Çöktürme proseslerinin etkinliği koagülant türüne, miktarına, uzaklaştırılmak istenen arsenik konsantrasyonuna, pH'a ve sıcaklığa bağlıdır (Mondal vd., 2006). Testler sonucunda oluşması muhtemel olan çökeleklerin çözünürlük sabitleri (K_{çç}) Tablo 27'de sunulmuştur.

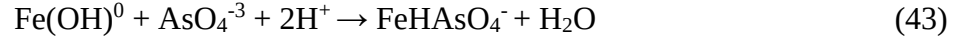
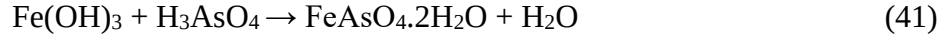
Tablo 27. Çöktürme testleri sonucunda oluşan muhtemel çökeleklerin çözünürlük sabitleri

Çökelek	Çözünürlük Sabiti (K _{çç}), 25 °C	Kaynak
FeAsO ₄ .2H ₂ O	1×10 ⁻²⁵	(Virčíková vd., 1995)
AlAsO ₄ .2H ₂ O	1×10 ^{-15.8}	(Pantuzzo vd., 2014)
Ca ₃ (AsO ₄) ₂ .3H ₂ O	1×10 ⁻²¹	(Zhu vd., 2006)
As ₂ S ₃	2.1×10 ⁻²²	(Hu vd., 2019)

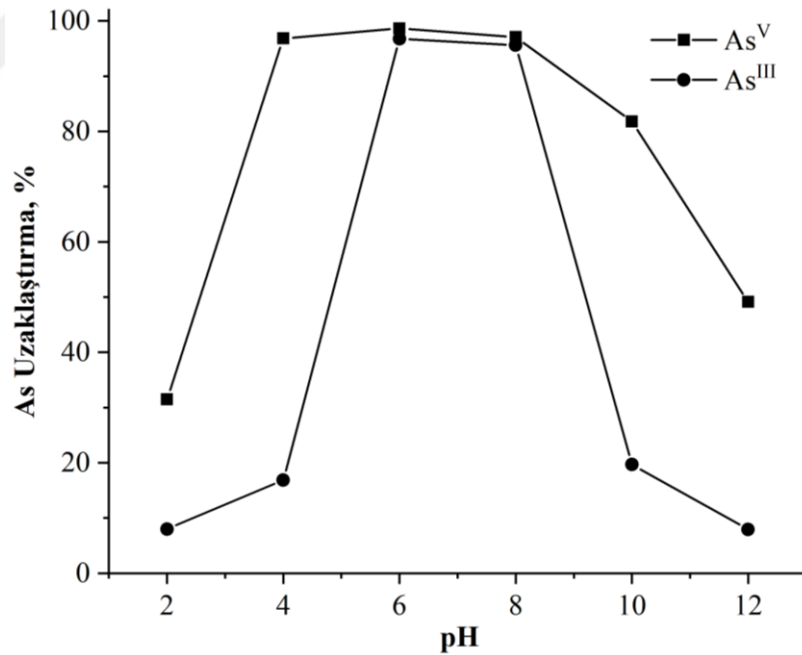
Bu tez çalışmasında sentetik olarak hazırlanmış olan As^V ve As^{III} çözeltileri ile birlikte arsenik içeren bor cevheri yıkama suyu (CYS), borik asit üretiminde oluşan atık su (ABS) ve borik asit üretimi sırasında oluşan devreden zayıf çözeltideki (DZC) arseniğin çöktürme tekniği ile uzaklaştırılmasında FeCl₃, Al₂(SO₄)₃, Ca(OH)₂ ve Na₂S kullanımı araştırılmıştır.

3.2.1. Çöktürmede FeCl₃ Kullanımı

FeCl₃ kullanılarak arsenik çöktürme işleminde arsenik türü, çöktürme pH'sı, FeCl₃ miktarı, reaksiyon sıcaklığı ve süresi araştırılmıştır. Arsenik oksidasyon basamağı yani çözeltideki arsenik türünün As^V veya As^{III} olması arsenik çöktürme verimliliğini önemli ölçüde etkilemektedir. FeCl₃ kullanılarak çözeltilerden arseniğin uzaklaştırılmasında As^V daha etkilidir. Bu durum As^V'in geniş pH aralığında tek değerlikli (H₂AsO₄⁻) ve çift değerlikli (HAsO₄²⁻) anyon formunda bulunmasından kaynaklanmaktadır (Baskan & Pala, 2010). Diğer taraftan As^{III} türü birçok pH değerinde yüksüz (H₃AsO₃) olarak bulunmaktadır. Çoğu arsenik uzaklaştırma yönteminde olduğu gibi FeCl₃ ile çöktürme işlemi de arsenik türünün anyonik doğasına bağlıdır (Hesami vd.,2013). As^V'in demir ile olası reaksiyonları şu şekildedir (Hering vd., 1997);



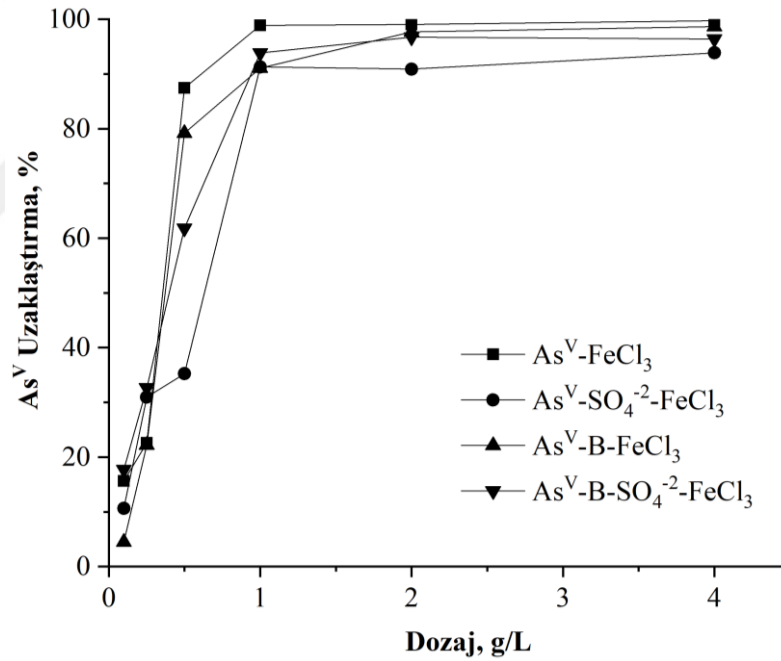
Bu çalışmada FeCl_3 ile As^{V} çözeltisinden arsenik çöktürmede maksimum verimin alındığı pH aralığı 4-8 arasında gözlemlenmiştir. As^{III} çözeltisinde ise pH 6-8 arasında maksimum arsenik uzaklaştırma verimi elde edilmiştir (Şekil 13). Bu durum As^{III} 'ün daha yüksek pH değerlerinde kimyasal çöktürme ile çözeltilerden uzaklaştırılabileceğini göstermiştir. As^{V} türleri artan pH ile birlikte daha da negatif yüklü hale gelmektedir. Fe çökeleklerinin yüzey yükü ise pH artmasıyla azalmaktadır. Ayrıca pH değerinin 6'dan 10'a yükselmesiyle Fe çökelek miktarları da azalmaktadır. Maksimum As^{V} uzaklaştırılmasının pH 6'da gerçekleşmesi bu gerekçelerle açıklanabilir. Benzer durum FeCl_3 ile sulardan As^{III} ve As^{V} uzaklaştırılmasının araştırıldığı farklı bir çalışmada da görülmüştür (Qiao vd., 2012).



Şekil 13. Çöktürme pH'sının As^{V} ve As^{III} çözeltilerinden arsenik uzaklaştırma verimliliğine etkisi (FeCl_3 : 1 g/L, C_0 : 220 mg/L As, 20 °C, 90 dakika)

Farklı bir araştırmacı grubu ise; arsenik giderim verimliliğinde pH'ın etkisinin, ferrik iyonların katı amorf hidroksitlerinin çözünürlüğü ile ilişkili olduğunu ve nötr pH'da oluşan çökeleklerin daha duraylı olduğunu ortaya koymuşlardır (Hesami vd., 2013).

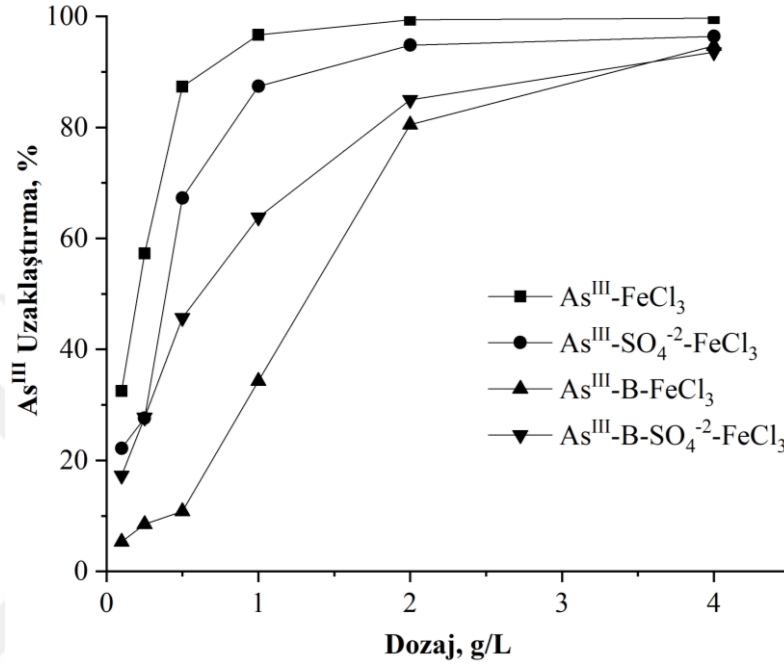
FeCl_3 miktarının çözeltilerden arsenik uzaklaştırılması üzerine etkisi incelenmiştir. pH 6'da farklı FeCl_3 miktarları (0.1-4 g/L arasında) ile çözeltilerden arsenik uzaklaştırılması yapılmıştır. As^{V} çözeltisinde FeCl_3 miktarının çöktürme verimi üzerine belirgin bir etkisi gözlenmiştir. FeCl_3 miktarının 1 g/L olduğu noktada maksimum arsenik çöktürme verimi (%98) elde edilmiştir. Ancak As^{V} çözeltisine B ve SO_4^{2-} eklendiğinde aynı FeCl_3 miktarında çöktürme verimi %95'in altında kalmıştır (Şekil 14). Bu durum As^{V} türünün değişime uğrayarak belirli oranda As^{III} türüne dönüştüğü ile açıklanabilir. As^{III} türünün FeCl_3 ile uzaklaştırılmasının As^{V} 'e kıyasla daha az olduğu bilinmektedir (Qiao vd., 2012).



Şekil 14. FeCl_3 miktarının As^{V} içeren çözeltilerden arsenik uzaklaştırma verimliliğine etkisi (pH:6, C_0 : 220 mg/L As, 20 °C ($\text{As}^{\text{V}}/\text{As}^{\text{V}}\text{-SO}_4^{2-}$); 40 °C ($\text{As}^{\text{V}}\text{-B}/\text{As}^{\text{V}}\text{-B-SO}_4^{2-}$), 90 dakika)

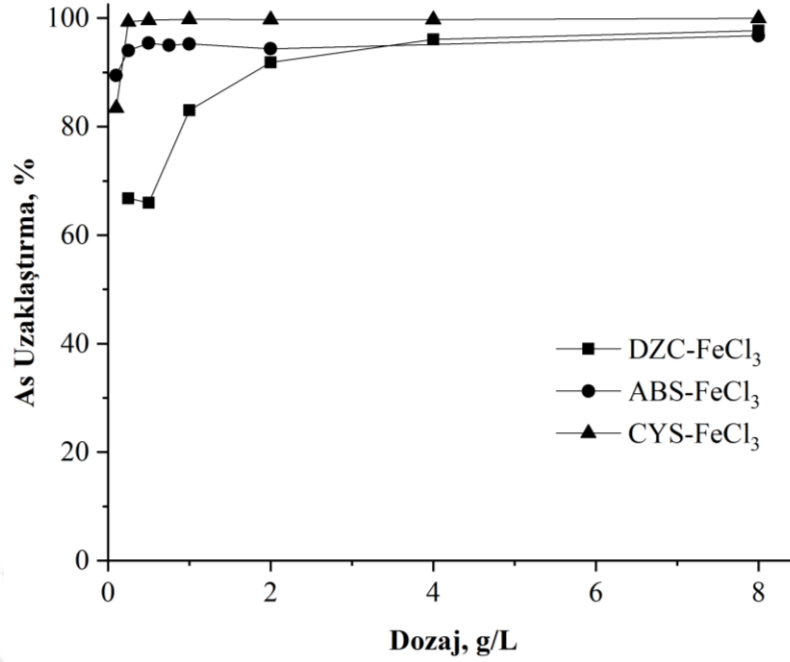
As^{III} içeren çözeltilerden arsenik çöktürme işleminde de çöktürücü dozajının oldukça etkili olduğu görülmüştür. 220 mg/L arsenik içeren $\text{As}^{\text{V}}\text{-B-SO}_4^{2-}$ çözeltisinde 1 g/L FeCl_3 kullanılarak %95 çöktürme verimi elde edilirken, aynı arsenik içeriğine sahip $\text{As}^{\text{III}}\text{-B-SO}_4^{2-}$ çözeltisinde çöktürme verimi %64 olarak gerçekleşmiştir. Öte yandan FeCl_3 miktarı 4 kat arttırıldığında (4 g/L) çöktürme verimi %95 olmuştur (Şekil 15). Bu sonuçlar ile benzer

şekilde; farklı bir çalışmada As^{V} - As^{III} çözeltilerinden FeCl_3 kullanılarak arseniğin çöktürülmesi araştırılmıştır. Araştırmacılar, As^{V} çözeltisinden FeCl_3 kullanarak arseniğin uzaklaştırılmasının As^{III} çözeltisine göre daha verimli olduğunu ve çöktürme veriminin reaktif miktarı ile orantılı olarak arttığını göstermişlerdir (Hesami vd., 2013)



Şekil 15. FeCl_3 miktarının As^{III} içeren çözeltilerden arsenik uzaklaştırma verimliliğine etkisi (pH:6, C_0 : 220 mg/L As, 20 °C (As^{III} / As^{III} - SO_4^{-2}); 40 °C (As^{III} -B/ As^{III} -B- SO_4^{-2}), 90 dakika)

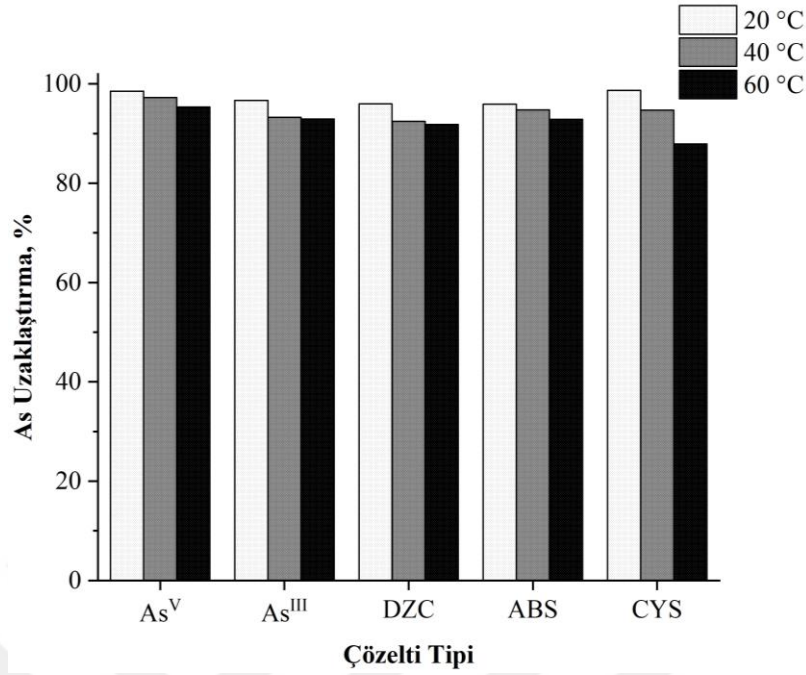
Borlu maden atık çözeltilerinden (CYS, ABS ve DZC) FeCl_3 kullanılarak çöktürme yöntemi ile arseniğin uzaklaştırılabildiği görülmüştür. Yapılan testlerde başlangıç arsenik konsantrasyonunun çöktürme üzerinde etkili olduğu belirlenmiştir. CYS, ABS ve DZC kodlu çözeltilerde 1 g/L FeCl_3 kullanıldığında sırasıyla %99, %95 ve %83 arsenik uzaklaştırma verimi elde edilmiştir. DZC kodlu çözeltide çöktürücü miktarı iki katına yani 2 g/L'ye yükseltildiğinde verim %95'e yükselmiştir (Şekil 16). DZC çözeltisinin arsenik konsantrasyonunun diğer çözeltilere göre yüksek olmasına rağmen kullanılan FeCl_3 miktarının düşük seviyelerde kalmasının nedeni çözelti içerisindeki çözünmüş Mg, Fe ve Ca ile ilişkilidir. Bu çözeltinin pH'sı 1.84'tür. FeCl_3 ile çöktürme yapılabilmesi için NaOH kullanılarak pH 6'ya yükseltilmektedir. Ortama verilen hidroksit çözeltide bulunan metaller ile metal hidroksit formuna dönüştüğü bilinmektedir. Bu durum arseniğin bu hidroksitler ile birlikte çöktüğünü göstermektedir (Pal, 2017).



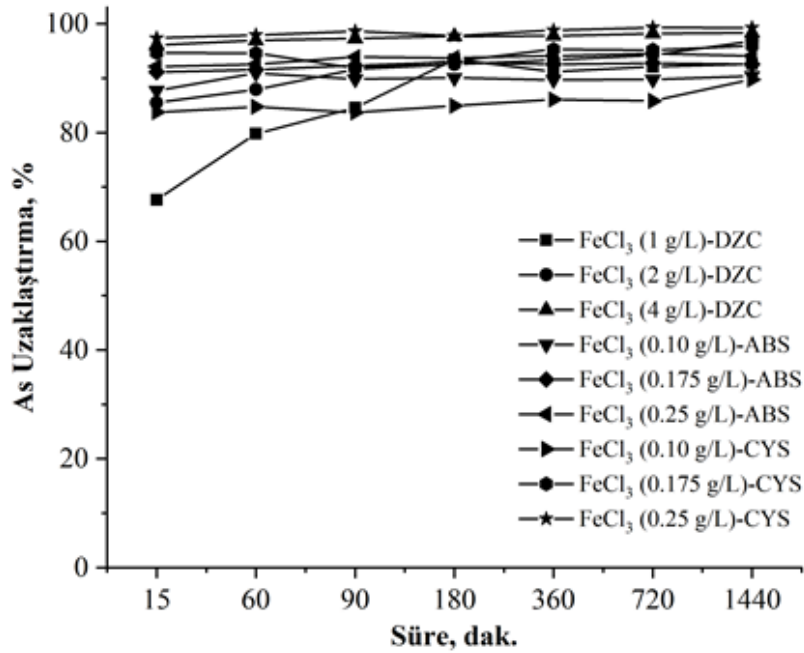
Şekil 16. FeCl₃ miktarının maden atık çözeltilerden arsenik uzaklaştırma verimliliğine etkisi (90 dakika, pH:6, 20 °C (ABS-CYS); 40 °C (DZC), CYS; ilk pH: 8.35, C₀: 36 mg/L As, ABS; ilk pH: 2.70, C₀: 13 mg/L As, DZC; ilk pH: 1.84, C₀: 220 mg/L As)

Reaksiyon sıcaklığı çöktürücü reaktiflerin verimliliğini etkilemektedir. Bu nedenle 20, 40 ve 60 °C'lik sıcaklıklarda çöktürme testleri yapılarak optimum reaksiyon sıcaklıkları belirlenmiştir. Bu çalışma kapsamında incelenen çözelti örneklerindeki arseniğin FeCl₃ ile çöktürülmesinde sıcaklık etkisinin çok sınırlı kaldığı görülmüştür. Sıcaklık arttıkça arsenik uzaklaştırma verimi sınırlı bir şekilde azaldığı için optimum reaksiyon sıcaklığı 20 °C olarak belirlenmiştir (Şekil 17). FeCl₃ ile sulardaki arseniğin uzaklaştırılmasına yönelik gerçekleştirilmiş olan farklı bir çalışmada sıcaklık arttıkça, çöktürme verimin azaldığını belirlenmiştir. Bu durum, bu çalışmada çıkan bulgular ile uyumludur (Inam vd., 2020).

Reaksiyon süresinin, FeCl₃ ile arsenik çöktürme verimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Reaksiyon süresi olarak 15 dakika ile 1440 dakika arasında 7 farklı süre seçilmiştir. Şekil 18'deki grafik incelendiğinde FeCl₃ ile arsenik çöktürmede sürenin etkisinin olmadığı görülmektedir. FeCl₃ ile arsenik çöktürmek için 15 dakikalık reaksiyon süresinin yeterli olduğu belirlenmiştir. Bu konuda gerçekleştirilen farklı çalışmalar incelendiğinde, kısa sürede reaksiyonun tamamlandığı ve uzun reaksiyon sürelerine ihtiyaç olmadığı anlaşılmaktadır (Dönmez & Akbal, 2011).



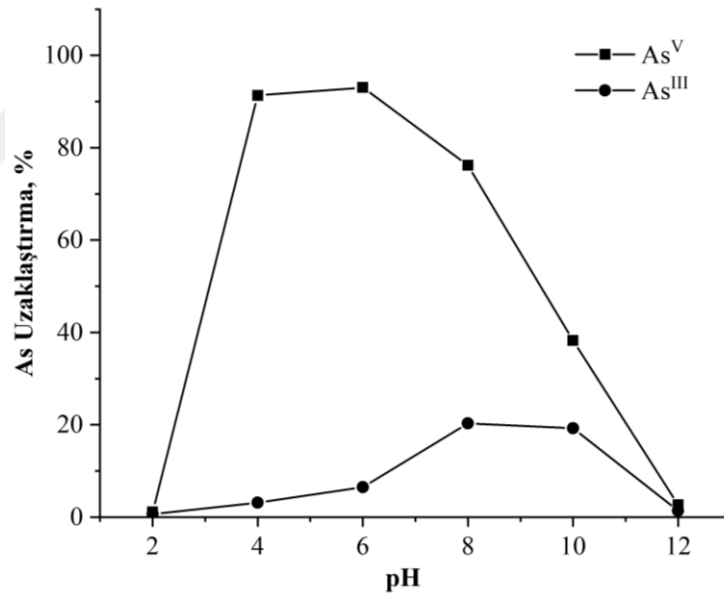
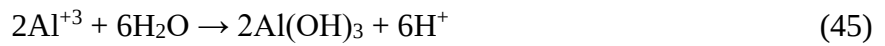
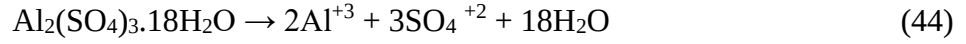
Şekil 17. Reaksiyon sıcaklığının maden atık çözeltilerinden FeCl₃ ile arsenik uzaklaştırma verimliliğine etkisi (90 dakika, pH: 6, As^V; ilk pH: 7.87, C₀: 220 mg/L, As^{III}; ilk pH: 8.58, C₀: 220 mg/L, CYS; ilk pH: 8.35, C₀: 36 mg/L As, ABS; ilk pH: 2.70, C₀: 13 mg/L As, DZC; ilk pH: 1.84, C₀: 220 mg/L As, D-As^V: 2 g/L; D-As^{III}: 4 g/L; D-CYS: 0.25 g/L; D-ABS: 0.25 g/L; D-DZC: 4 g/L)



Şekil 18. Reaksiyon süresinin maden atık çözeltilerinden FeCl₃ ile arsenik uzaklaştırma verimliliğine etkisi (20 °C (ABS-CYS); 40 °C (DZC), pH: 6, CYS; ilk pH: 8.35, C₀: 36 mg/L As, ABS; ilk pH: 2.70, C₀: 13 mg/L As, DZC; ilk pH: 1.84, C₀: 220 mg/L As)

3.2.2. Çöktürmede $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ Kullanımı

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ kullanılarak arsenik çöktürme işleminde arsenik türü, çöktürme pH'sı, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ miktarı, reaksiyon sıcaklığı ve süresi araştırılmıştır. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ kullanılarak sulu ortamda bulunan arseniğin çöktürülmesinin muhtemel sıralı reaksiyonu şu şekilde olmaktadır (Ahmed, 2001).

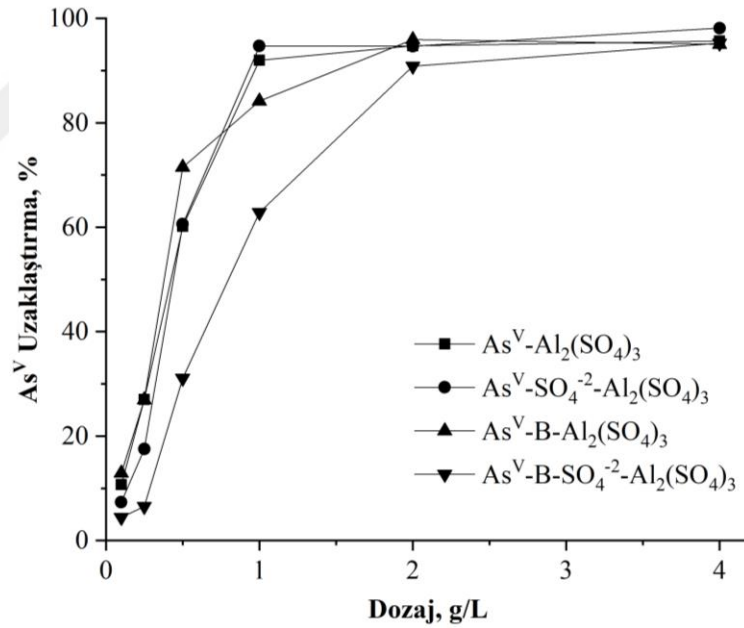


Şekil 19. Çöktürme pH'sının As^{V} ve As^{III} çözeltilerinden arsenik uzaklaştırma verimliliğine etkisi ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$: 1 g/L, C_0 : 220 mg/L As, 20 °C, 90 dakika)

Atık suların arıtımında kullanılan bileşiklerin pH'sı çöktürme verimliliği üzerinde önemli bir rol oynamaktadır (Jyoti vd., 2017). Bu tez çalışması kapsamında As^{V} çözeltisinden $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ile arsenik çöktürmede maksimum verimin alındığı pH aralığı 4-8 olarak belirlenmiştir. Arsenik uzaklaştırma verimi pH 4'te %91 olurken, pH 6'da %93 ve pH 8'de %76 olmuştur. As^{III} çözeltisinde ise arsenik çöktürme verimi çok düşük olmuştur. pH 6 ve 10 arasında sırasıyla %6 ve %20 çöktürme verimi elde edilirken bu pH aralığı

dışında arsenik uzaklaştırma verimi %5'in altında kalmıştır (Şekil 19). Literatürdeki mevcut çalışmalar As^V içeren çözeltilerden arsenik uzaklaştırılmasının pH'a bağlı olduğunu, As^{III} içeren çözeltilerde ise pH'nın önemli bir etkisinin olmadığını göstermektedir (Jyoti vd., 2017). Bu durumun mevcut tez çalışmasında elde edilen bulgular ile uyumlu olduğu belirlenmiştir.

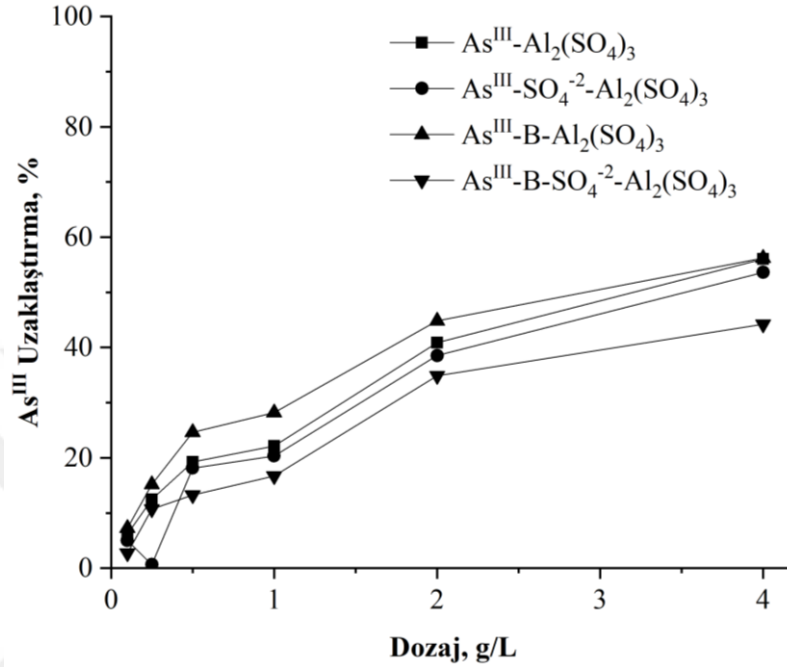
Arsenik çöktürme verimi, $Al_2(SO_4)_3$ dozajının artmasıyla artmaktadır. As^V içeren çözeltilerden 0.1 g/L $Al_2(SO_4)_3$ kullanarak %11 verimle arsenik uzaklaştırılırken 1 g/L $Al_2(SO_4)_3$ kullanıldığında %92 arsenik uzaklaştırma verimi elde edilmiştir. Reaktif dozajı 4 g/L'ye arttırıldığında ise çöktürme verimi %95 olmuştur. Ancak As^V çözeltisine B ve SO_4^{-2} eklendiğinde aynı $Al_2(SO_4)_3$ miktarında çöktürme verimi %95'ten %63'e düşmüştür (Şekil 20). Bu çözeltide daha yüksek uzaklaştırma verimi elde edebilmek için reaktif miktarının arttırılması gerekmektedir. Bu durum As^V türünün değişime uğrayarak belirli oranda As^{III} türüne dönüşümü ile açıklanabilir.



Şekil 20. $Al_2(SO_4)_3$ miktarının As^V içeren çözeltilerden arsenik uzaklaştırma verimliliğine etkisi (pH:6, C_0 : 220 mg/L As, 20 °C ($As^V/As^V-SO_4^{-2}$); 40 °C ($As^V-B/As^V-B-SO_4^{-2}$), 90 dakika)

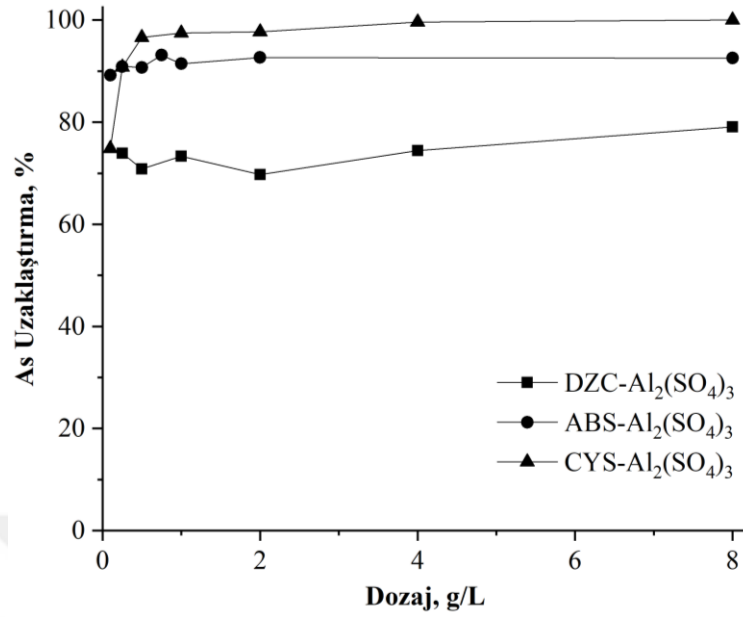
As^{III} içeren çözeltilerden 1 g/L $Al_2(SO_4)_3$ kullanarak çöktürme yapıldığında uzaklaştırma verimi %28 olarak hesaplanmıştır. Reaktif dozajı 4 g/L'ye arttırıldığında ise bu değer %56'ya yükselmiştir (Şekil 21). As^V çözeltisinde elde edilen maksimum arsenik uzaklaştırma verimi %95 iken (Şekil 20), As^{III} çözeltisinde bu değer %56 olmuştur (Şekil

21). $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ile arsenik çöktürmede reaktif miktarı ve arsenik türünün önemli derecede etkili olduğu gözlenmiştir. Bu durumun önüne geçilebilmesi için As^{III} çözeltisinin oksidasyon işlemi ile As^{V} 'e dönüştürülmesi gerekmektedir (Ahmed, 2001).

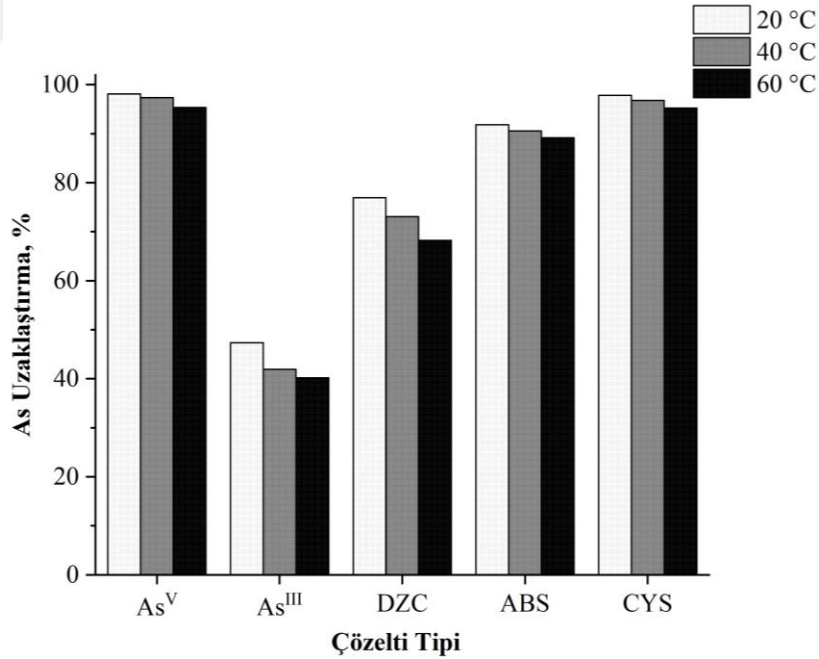


Şekil 21. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ miktarının As^{III} içeren çözeltilerden arsenik uzaklaştırma verimliliğine etkisi (pH:8, C_0 : 220 mg/L As, 20 °C ($\text{As}^{\text{III}}/\text{As}^{\text{III}}\text{-SO}_4^{-2}$); 40 °C ($\text{As}^{\text{III}}\text{-B}/\text{As}^{\text{III}}\text{-B-SO}_4^{-2}$), 90 dakika)

Borlu maden atık çözeltilerinden (CYS, ABS ve DZC) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ kullanılarak çöktürme yöntemi ile arseniğin uzaklaştırılabildiği görülmüştür. Ancak DZC çözeltisinde $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 'ün etkinliği çok sınırlı kalmıştır. pH 8'de yapılan testlerde reaktif dozajının artmasının çöktürme verimi üzerinde etkisinin olmadığı görülmüştür. NaOH kullanarak çözelti pH'sı 1.84'ten 8'e yükseltilmiştir. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ile çöktürme işlemi öncesi ve sonrası yapılan çözelti analizi ile Fe içeriğinin 410 mg/L'den 32 mg/L'ye düştüğü belirlenmiştir. Bu işlem sırasında çözelti matrisinde bulunan Fe, Ca ve Mg'nin hidroksit formuna dönüşerek arseniğin belirli bir kısmını çöktürebildiği bilinmektedir (Pal, 2017). Elde edilen ortalama %75'lik arsenik uzaklaştırma veriminin reaktif miktarından bağımsız olduğu görülmektedir (Şekil 22). ABS kodlu numunenin başlangıç arsenik konsantrasyonu 13 mg/L'dir. Bundan dolayı 0.25 g/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ kullanılarak %91 verimle arsenik uzaklaştırılması yapılmıştır. Diğer taraftan arsenik konsantrasyonu 36 mg/L olan CYS kodlu numunede, 1 g/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ kullanılarak %97 verimle çözeltilerden arsenik uzaklaştırılmıştır (Şekil 22).



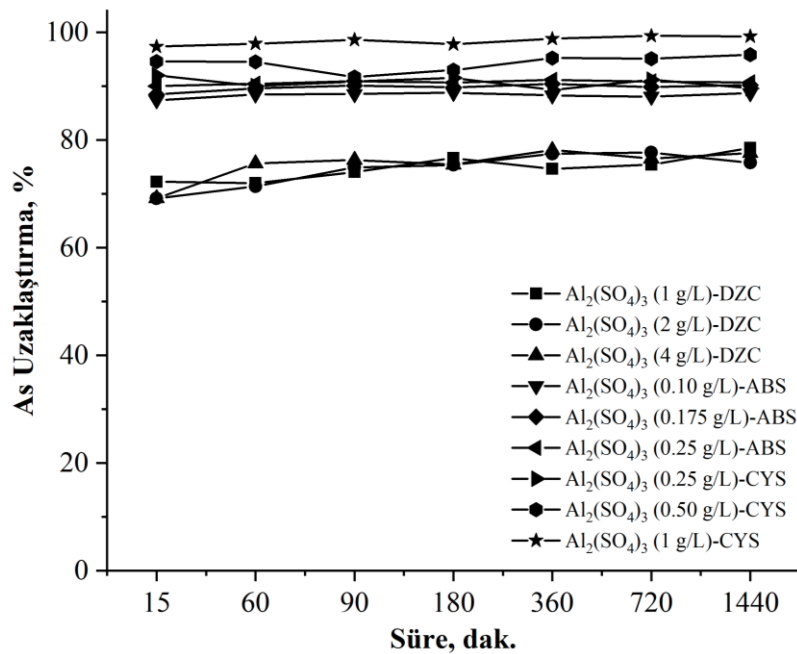
Şekil 22. Al₂(SO₄)₃ miktarının maden atık çözeltilerden arsenik uzaklaştırma verimliliğine etkisi (90 dakika, pH:6 (ABS-CYS)-8 (DZC), 20 °C (ABS-CYS); 40 °C (DZC), CYS; ilk pH: 8.35, C₀: 36 mg/L As, ABS; ilk pH: 2.70, C₀: 13 mg/L As, DZC; ilk pH: 1.84, C₀: 220 mg/L As)



Şekil 23. Reaksiyon sıcaklığının maden atık çözeltilerinden Al₂(SO₄)₃ ile arsenik uzaklaştırma verimliliğine etkisi (90 dakika, pH: 6 (As^V-ABS-CYS)-8 (As^{III}-DZC), As^V; ilk pH: 7.87, C₀: 220 mg/L, As^{III}; ilk pH: 8.58, C₀: 220 mg/L, CYS; ilk pH: 8.35, C₀: 36 mg/L As, ABS; ilk pH: 2.70, C₀: 13 mg/L As, DZC; ilk pH: 1.84, C₀: 220 mg/L As, D-As^V: 4 g/L; D-As^{III}: 4 g/L; D-CYS: 1 g/L; D-ABS: 0.25 g/L; D-DZC: 4 g/L)

Bu çalışma kapsamında incelenen çözelti örneklerindeki arseniğin $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ile çöktürülmesinde sıcaklık etkisinin çok sınırlı kaldığı görülmüştür. Sıcaklık arttıkça arsenik uzaklaştırma verimi sınırlı bir şekilde azalmıştır. Maksimum arsenik uzaklaştırma veriminin elde edildiği sıcaklık değeri 20°C olarak belirlenmiştir (Şekil 23).

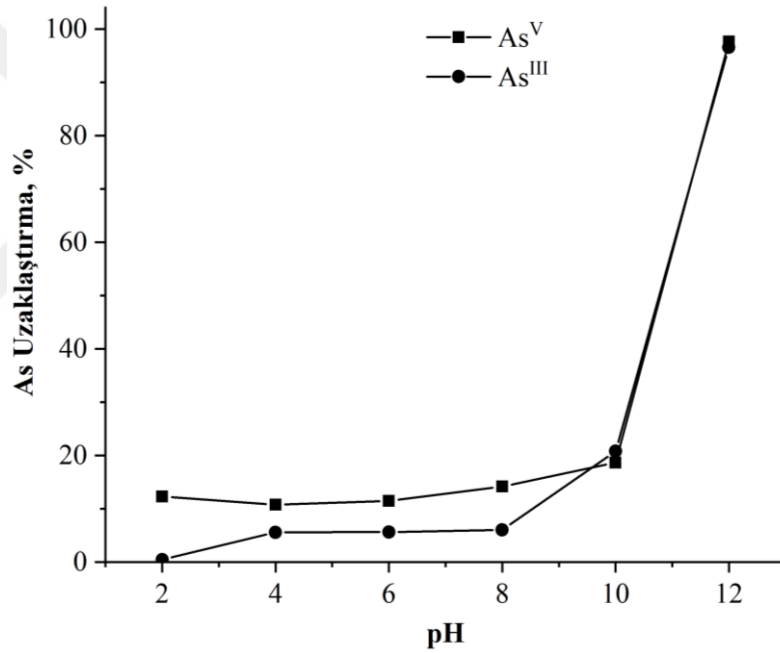
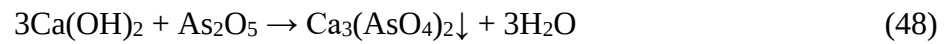
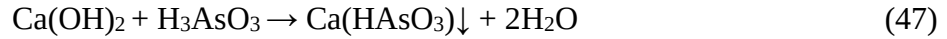
Literatürde çöktürücü olarak $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 'ün kullanıldığı çalışmalarda sürenin etkisi ile bilgiler çok sınırlıdır. Araştırmacıların genel olarak kısa çöktürme süreleri seçerek deney tasarımları yaptıkları, çöktürme süresi için ayrıca bir çalışma yapmadıkları görülmüştür (Gregor, 2001; Tubić vd., 2010). Bu çalışma kapsamında ise borlu maden atık sularında, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ kullanımında reaksiyon süresinin arsenik çöktürme verimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Reaksiyon süresi olarak 15 dakika ile 1440 dakika arasında 7 farklı süre seçilmiştir. CYS ve ABS kodlu numunelerden $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ kullanılarak arseniğin uzaklaştırılmasında sürenin herhangi bir etkisi görülmemiştir. Ancak DZC kodlu numunede durumun farklı olduğu gözlemlenmiştir. Özellikle As^{III} formunun ağırlıkta olduğu bu numunede farklı iyonların konsantrasyonu da yüksektir. Bu nedenle optimum uzaklaştırma verimine ulaşılan süre yaklaşık olarak 180 dakikadır. Diğer taraftan CYS ve ABS kodlu numunelerde bu süre 15 dakika olarak belirlenmiştir (Şekil 24).



Şekil 24. Reaksiyon süresinin maden atık çözeltilerinden $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ile arsenik uzaklaştırma verimliliğine etkisi (20°C (ABS-CYS); 40°C (DZC), pH: 6 (ABS-CYS)-8 (DZC), CYS; ilk pH: 8.35, C_0 : 36 mg/L As, ABS; ilk pH: 2.70, C_0 : 13 mg/L As, DZC; ilk pH: 1.84, C_0 : 220 mg/L As)

3.2.3. Çöktürmede Ca(OH)₂ Kullanımı

Ca(OH)₂ kullanılarak arsenik çöktürme işleminde arsenik türü, çöktürme pH'sı, Ca(OH)₂ miktarı, reaksiyon sıcaklığı ve süresi araştırılmıştır. Sulu ortamda bulunan arsenit (Eşitlik 47) ve arsenatın (Eşitlik 48) Ca(OH)₂ kullanılarak çöktürülmesinin muhtemel reaksiyonları şu şekildedir;

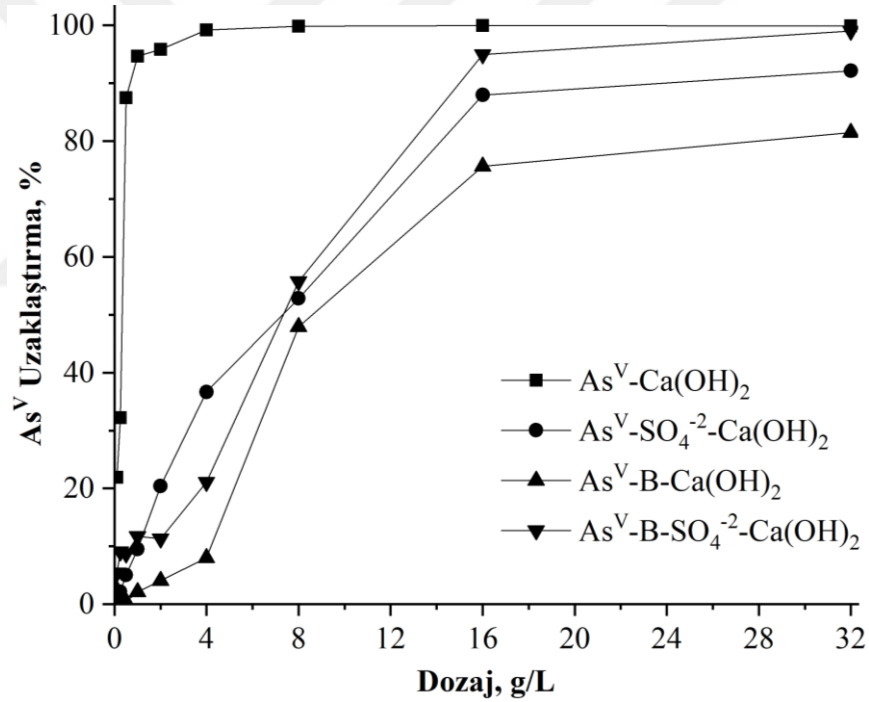


Şekil 25. Çöktürme pH'sının As^V ve As^{III} çözeltilerinden arsenik uzaklaştırma verimliliğine etkisi (Ca(OH)₂: 1 g/L, C₀: 220 mg/L As, 20 °C, 90 dakika)

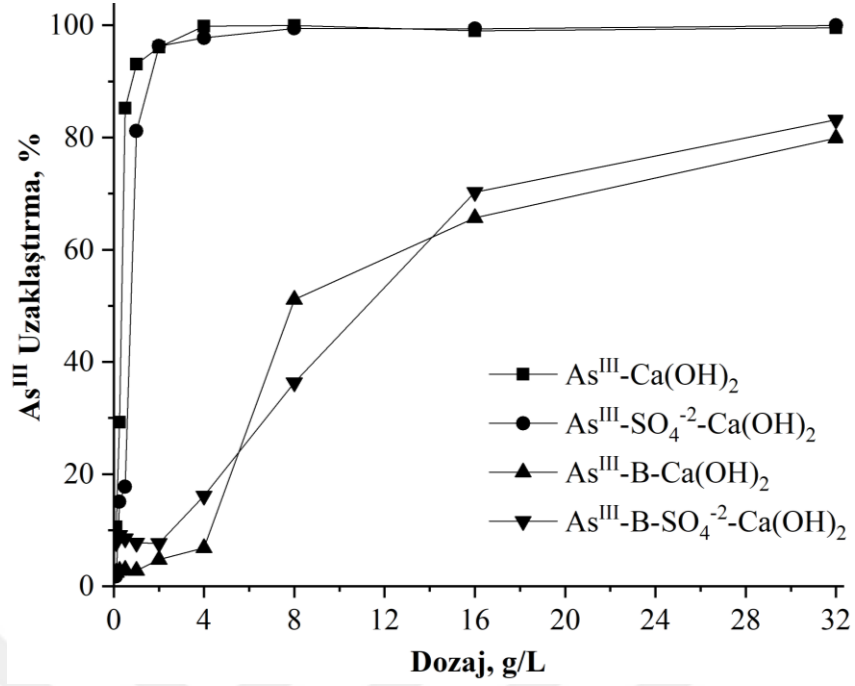
Bu tez çalışması kapsamında As^V çözeltisinden arsenik çöktürmede maksimum verimin alındığı pH değeri 12 olarak belirlenmiştir. Arsenik uzaklaştırma verimi pH 2-10 aralığında %10-20 arasında olurken, pH 12'de %98 olmuştur (Şekil 25). As^{III} çözeltisinde ise maksimum arsenik çöktürme veriminin elde edildiği pH değeri 12 olarak gözlemlenmiştir (Şekil 25). Bu çalışmada elde edilen bulguların literatürle uyumlu olduğu değerlendirilmiştir. Bir araştırmacı grubu, asidik atık sularda bulunan arseniğin Ca(OH)₂'nin de içinde bulunduğu bir prosesle uzaklaştırılmasını araştırmıştır. Ca(OH)₂ kullanımında

maksimum arsenik uzaklaştırma verimini yüksek pH (>11.5) değerlerinde elde etmişler (Du vd., 2016).

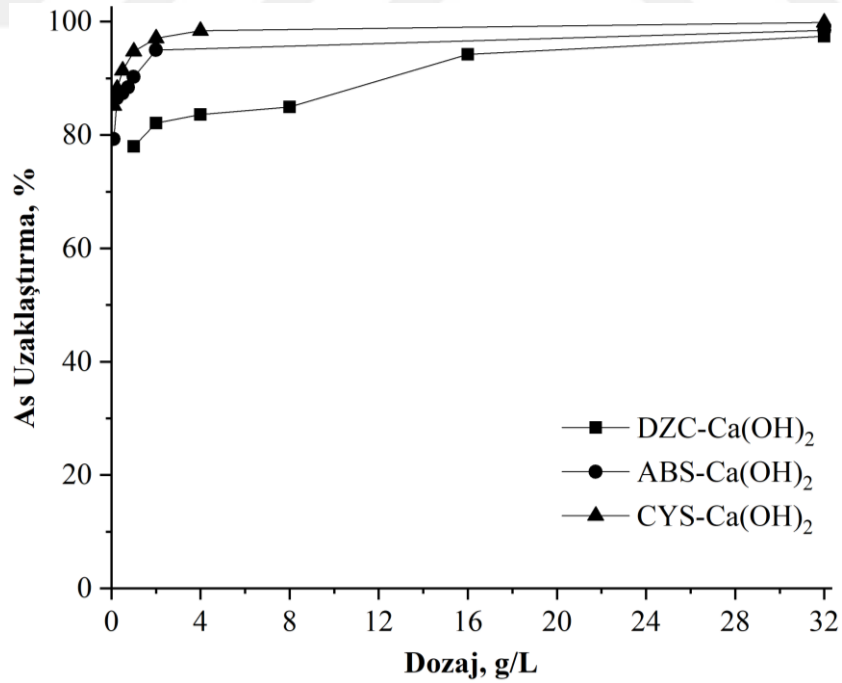
Ca(OH)_2 miktarı artıkça arsenik uzaklaştırma verimi de artmaktadır. Sadece arsenik içeren çözeltilerde düşük Ca(OH)_2 miktarlarında maksimum uzaklaştırma verimleri elde edilirken, B ve SO_4^{2-} içeren arsenikli çözeltilerde düşük çöktürücü miktarları yeterli olmamıştır. B ve SO_4^{2-} içeren As^{V} çözeltisinde 16 g/L Ca(OH)_2 kullanılarak maksimum arsenik uzaklaştırma verimi (%95) elde edilmiştir (Şekil 26). B ve SO_4^{2-} içeren As^{III} çözeltisinde ise 16 g/L Ca(OH)_2 ile %70'lik arsenik uzaklaştırma verimi elde edilmiştir. Daha yüksek arsenik uzaklaştırma oranına ulaşılabilmesi için çöktürücü miktarı artırılarak 32 g/L'ye ayarlandığında ise arsenik uzaklaştırma oranı %83 olarak hesaplanmıştır (Şekil 27).



Şekil 26. Ca(OH)_2 miktarının As^{V} içeren çözeltilerden arsenik uzaklaştırma verimliliğine etkisi (pH:12, C_0 : 220 mg/L As, 20 °C ($\text{As}^{\text{V}}/\text{As}^{\text{V}}\text{-SO}_4^{2-}$); 40 °C ($\text{As}^{\text{V}}\text{-B}/\text{As}^{\text{V}}\text{-B-SO}_4^{2-}$), 90 dakika)



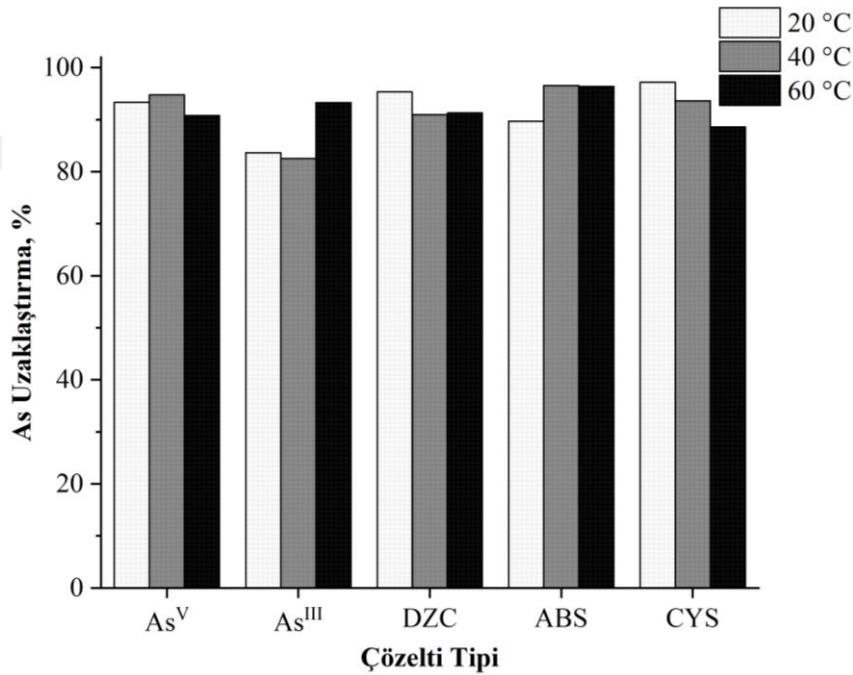
Şekil 27. Ca(OH)₂ miktarının As^{III} içeren çözeltilerden arsenik uzaklaştırma verimliliğine etkisi (pH:12, C₀: 220 mg/L As, 20 °C (As^{III}/As^{III}-SO₄²⁻); 40 °C (As^{III}-B/As^{III}-B-SO₄²⁻), 90 dakika)



Şekil 28. Ca(OH)₂ miktarının maden atık çözeltilerden arsenik uzaklaştırma verimliliğine etkisi (90 dakika, pH: 12, 20 °C (ABS-CYS); 40 °C (DZC), CYS; ilk pH: 8.35, C₀: 36 mg/L As, ABS; ilk pH: 2.70, C₀: 13 mg/L As, DZC; ilk pH: 1.84, C₀: 220 mg/L As)

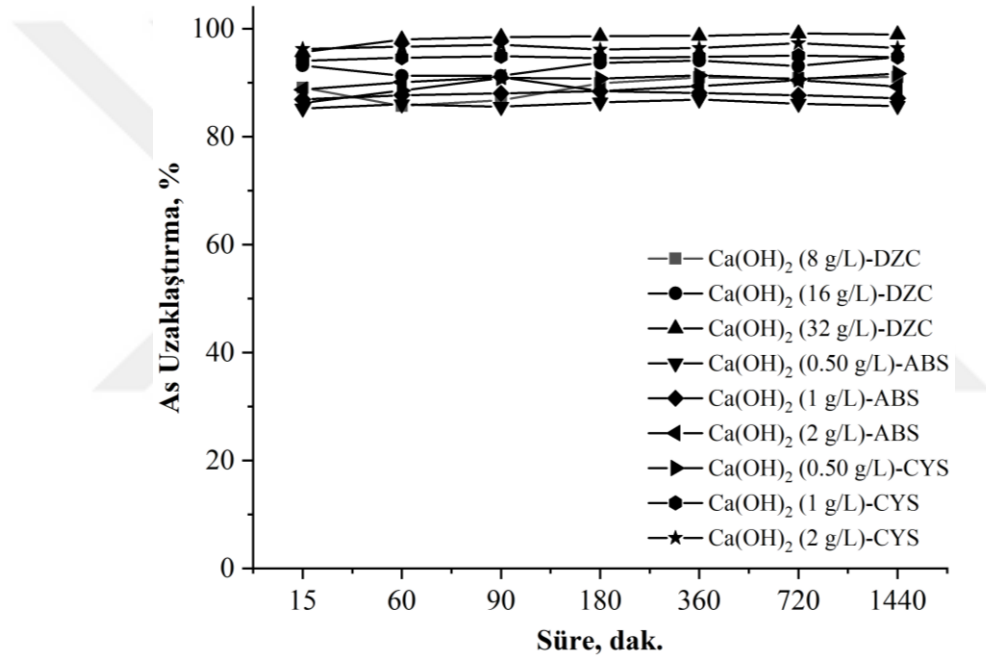
Borlu maden atık sularından $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kullanılarak arsenik uzaklaştırılabildiği belirlenmiştir. CYS ve ABS kodlu numunelerde bulunan arsenik 1 g/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kullanılarak %95 verim ile uzaklaştırılırken, DZC kodlu numunede bulunan arseniğin aynı verim ile uzaklaştırılabilmesi için 32 g/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in kullanılması gerekmektedir (Şekil 28). Böyle bir durumun oluşmasının en önemli nedeni çözeltilerde bulunan arsenik içeriği ve arsenik türüdür. Çözeltilerden $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile As^{III} 'ün uzaklaştırılması daha düşük oranlarda olurken, As^{V} 'in uzaklaştırılmasında daha yüksek verimler elde edilmiştir. As^{III} içeriğinin yüksek olduğu DZC çözeltisindeki arsenik uzaklaştırma veriminin daha düşük olması bu durum ile açıklanabilir.

Bu tez çalışması kapsamında incelenen çözelti örneklerindeki arseniğin $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile çöktürülmesinde sıcaklığın etkisi çok sınırlı kalmıştır. Sıcaklık artışı ve arsenik uzaklaştırma verimi arasında net bir ilişki görülmemiştir. Bundan dolayı optimum reaksiyon sıcaklığı 20 °C olarak belirlenmiştir (Şekil 29).



Şekil 29. Reaksiyon sıcaklığının maden atık çözeltilerinden $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile arsenik uzaklaştırma verimliliğine etkisi (90 dakika, pH: 12, As^{V} ; ilk pH: 7.87, C_0 : 220 mg/L, As^{III} ; ilk pH: 8.58, C_0 : 220 mg/L, CYS; ilk pH: 8.35, C_0 : 36 mg/L As, ABS; ilk pH: 2.70, C_0 : 13 mg/L As, DZC; ilk pH: 1.84, C_0 : 220 mg/L As; D- As^{V} : 32 g/L; D- As^{III} : 32 g/L; D-CYS: 2 g/L; D-ABS: 1 g/L; D-DZC: 32 g/L)

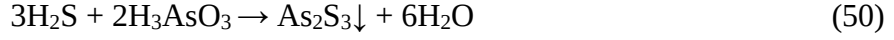
Literatürde çöktürücü olarak Ca(OH)_2 'nin kullanıldığı çalışmalarda sürenin etkisi ile çalışmalarda genel olarak kısa çöktürme süreleri seçerek deney tasarımı yapıldığı, çöktürme süresi için ayrıca bir çalışma yapılmadığı görülmüştür (Thriveni vd., 2017). Bu tez çalışmasında ise reaksiyon süresi olarak 15 dakika ile 1440 dakika arasında 7 farklı süre seçilmiştir. CYS, ABS ve DZC kodlu numunelerden Ca(OH)_2 kullanılarak arseniğin uzaklaştırılmasında sürenin herhangi bir etkisi görülmemiştir. Ca(OH)_2 kullanımında maksimum arsenik uzaklaştırma verimi 15. dakika elde edilip, süre artışı ile herhangi bir artışın olmaması nedeniyle CYS, ABS ve DZC kodlu numuneler için optimum reaksiyon süresi 15 dakika olarak belirlenmiştir (Şekil 30).



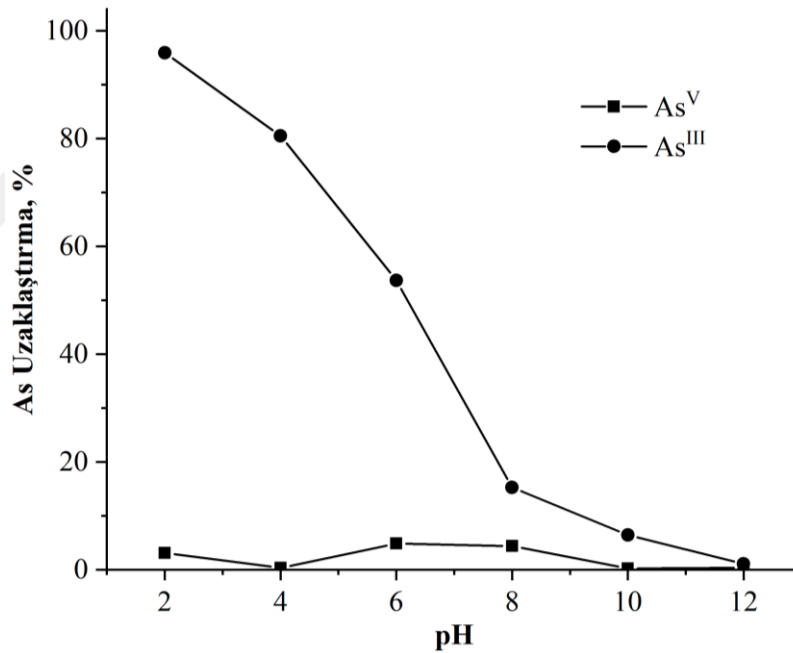
Şekil 30. Reaksiyon süresinin maden atık çözeltilerinden Ca(OH)_2 ile arsenik uzaklaştırma verimliliğine etkisi (20 °C (ABS-CYS); 40 °C (DZC), pH: 12, CYS; ilk pH: 8.35, C_0 : 36 mg/L As, ABS; ilk pH: 2.70, C_0 : 13 mg/L As, DZC; ilk pH: 1.84, C_0 : 220 mg/L As)

3.2.4. Çöktürmede Na_2S Kullanımı

Na_2S kullanılarak arsenik çöktürme işleminde arsenik türü, çöktürme pH'sı, Na_2S miktarı, reaksiyon sıcaklığı ve süresi araştırılmıştır. Arsenik içeren atık su içerisine Na_2S ilave edilmesiyle su içerisinde bulunan metal iyonları ile S^{2-} arasında sülfür reaksiyonları olmaktadır. As_2S_3 'ün çözünürlük sabiti 2.1×10^{-22} 'dir. Arseniğin tamamen çökebilmesi için gerekli olan Na_2S dozajının ayarlanması gerekmektedir. Sülfür çöktürme ile arsenik uzaklaştırma işlemi sırasında meydana gelen ana reaksiyon şu şekildedir (Hu vd., 2019).



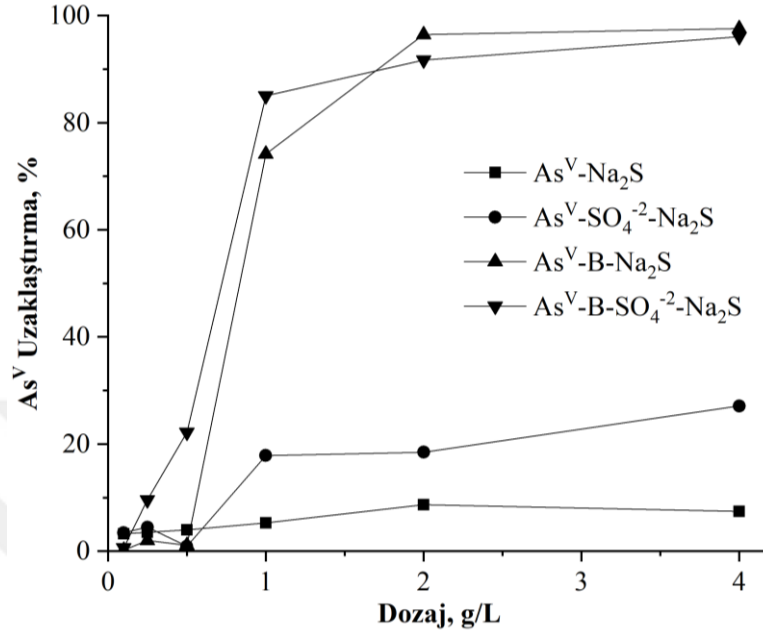
Na_2S ile arsenik çöktürme işleminde pH'nın önemli bir etkisi bulunmaktadır (Prokkola vd., 2020). pH'nın çöktürme üzerine etkisi sabit çöktürücü (Na_2S) miktarı ile farklı pH (2-12) değerinde As^{V} ve As^{III} çözeltileri ayrı ayrı kullanılarak araştırılmıştır. Na_2S kullanımında pH arttıkça çöktürme verimi azalmıştır. Ayrıca arsenik türünün Na_2S ile arsenik çöktürmede çok etkili olduğu görülmüştür. Na_2S 'nin As^{V} türünü çöktürmesi başarısız olmuştur (<%10 arsenik uzaklaştırma verimi). As^{III} çözeltisinden Na_2S kullanılarak arsenik uzaklaştırıldığında ise maksimum verim pH 2'de elde edilmiştir. (Şekil 31).



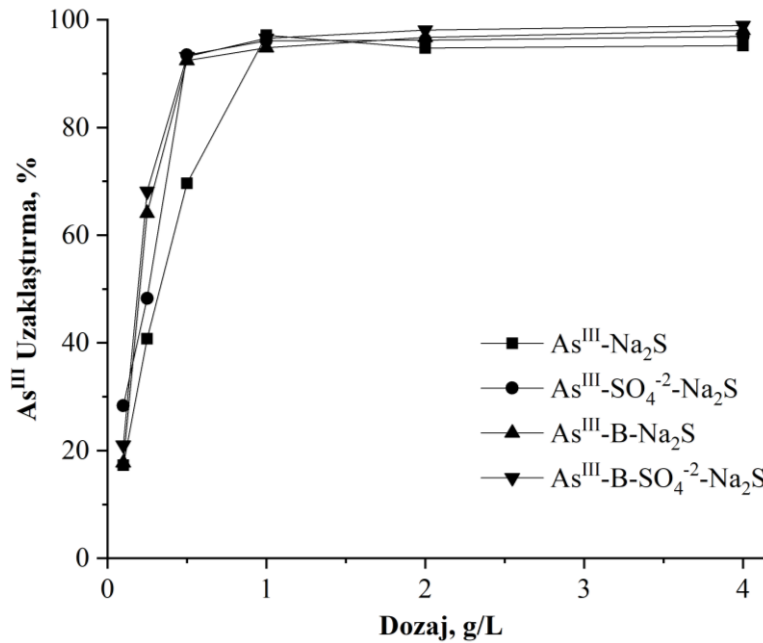
Şekil 31. Çöktürme pH'sının As^{V} ve As^{III} çözeltilerinden arsenik uzaklaştırma verimliliğine etkisi (Na_2S : 1 g/L, C_0 : 220 mg/L As, 20 °C)

pH 2'de farklı Na_2S miktarları (0.1-4 g/L) ile arsenik çözeltilerinden arsenik uzaklaştırılması yapıldığında, As^{V} çözeltisinde reaktif miktarının çöktürme verimi üzerine belirgin bir etkisi gözlenmemiştir. Arsenik uzaklaştırma verimi %10'un altında kalmıştır. Ancak As^{V} çözeltisine B ve SO_4^{2-} eklendiğinde Na_2S miktarının artmasıyla çöktürme verimi

%95'e yükselmiştir. Bu durum As^{V} türünün indirgenerek As^{III} türüne dönüştüğü ile açıklanabilir (Şekil 32).



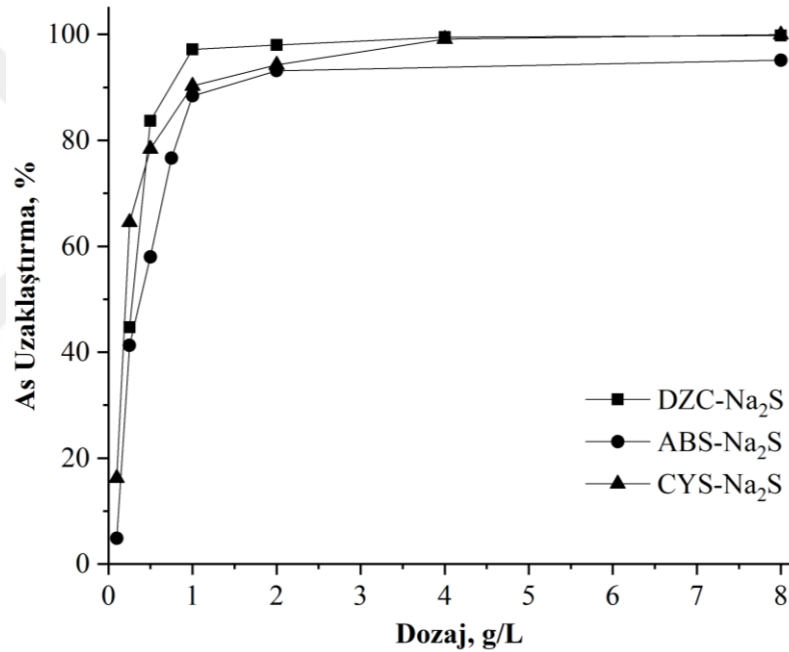
Şekil 32. Na_2S miktarının As^{V} içeren çözeltilerden arsenik uzaklaştırma verimliliğine etkisi (pH:2, C_0 : 220 mg/L As, 20 °C ($\text{As}^{\text{V}}/\text{As}^{\text{V}}\text{-SO}_4^{2-}$); 40 °C ($\text{As}^{\text{V}}\text{-B}/\text{As}^{\text{V}}\text{-B-SO}_4^{2-}$), 90 dakika)



Şekil 33. Na_2S miktarının As^{III} içeren çözeltilerden arsenik uzaklaştırma verimliliğine etkisi (pH:2, C_0 : 220 mg/L As, 20 °C ($\text{As}^{\text{III}}/\text{As}^{\text{III}}\text{-SO}_4^{2-}$); 40 °C ($\text{As}^{\text{III}}\text{-B}/\text{As}^{\text{III}}\text{-B-SO}_4^{2-}$), 90 dakika)

As^{III} çözeltisinde ise çöktürücü dozajının etkili olduğu tespit edilmiştir. Reaktif miktarı 0.1 g/L'den 1 g/L'ye çıktığında çöktürme verimi artmıştır. 1 g/L ve üzeri değerlerde çöktürme verimi açısından belirgin bir farklılık gözlenmemiştir. Na_2S ile As^{III} çöktürmede %97.1 uzaklaştırma verimi elde edilmiştir. As^{III} çözeltisine B ve SO_4^{2-} eklendiğinde çöktürme etkinliği üzerine belirgin bir etki görülmemiştir (Şekil 33).

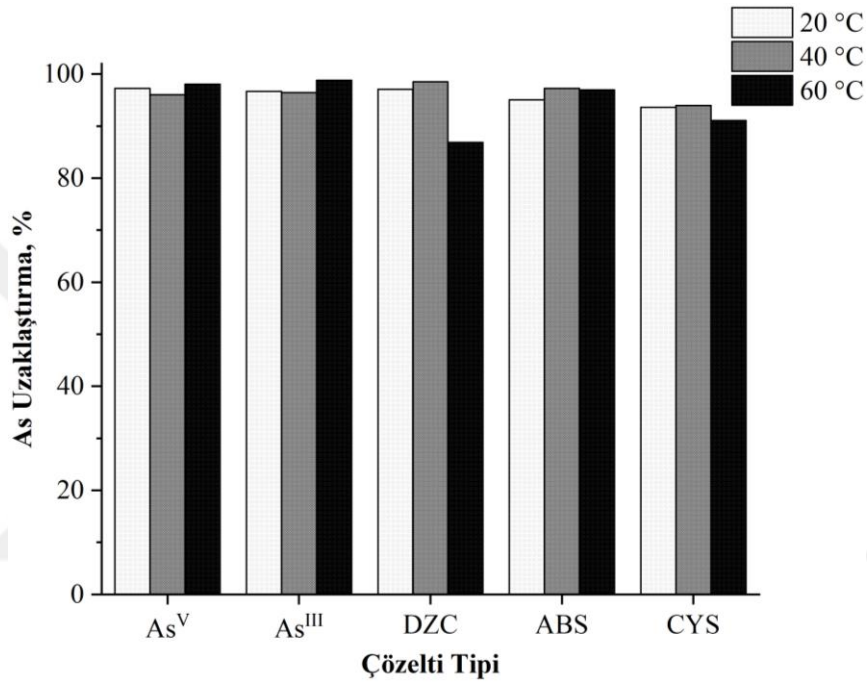
Borlu maden atık sularından Na_2S kullanılarak arsenik uzaklaştırılabildiği belirlenmiştir. CYS ve ABS kodlu çözeltilerin arsenik içerikleri daha düşük olmasına rağmen verimli çöktürme olabilmesi için daha fazla Na_2S kullanılmıştır. Bu durumun arsenik türünün çöktürme üzerine etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. DZC kodlu çözeltide bulunan arsenik, 1 g/L Na_2S kullanılarak %99.5 verimle uzaklaştırılmıştır (Şekil 34).



Şekil 34. Na_2S miktarının maden atık çözeltilerden arsenik çöktürme verimliliğine etkisi (90 dakika, pH: 2, 20 °C (ABS-CYS); 40 °C (DZC), CYS; ilk pH: 8.35, C_0 : 36 mg/L As, ABS; ilk pH: 2.70, C_0 : 13 mg/L As, DZC; ilk pH: 1.84, C_0 : 220 mg/L As)

As^V - As^{III} içeren arsenik çözeltileri ve maden atık sularındaki arseniğin Na_2S ile çöktürülmesinde reaksiyon sıcaklığının etkisi incelenmiştir. 20, 40 ve 60 °C'lik sıcaklıklarda çöktürme testleri yapılmıştır. Bu testlerden elde edilen sonuçlardan, sıcaklığın çöktürme üzerindeki etkisinin çok az olduğu görülmüştür. DZC kodlu çözeltide reaksiyon sıcaklığı 20 ve 40 °C olduğunda çöktürme verimi neredeyse aynı olurken, 60 °C olduğunda %87 olarak elde edilmiştir. Bu çözelti dışındaki çözeltilerin tamamında reaksiyon sıcaklığının çöktürme üzerine etkisi çok sınırlı olmuştur (Şekil 35). Farklı bir araştırmacı grubu, S^{2-}/As molar

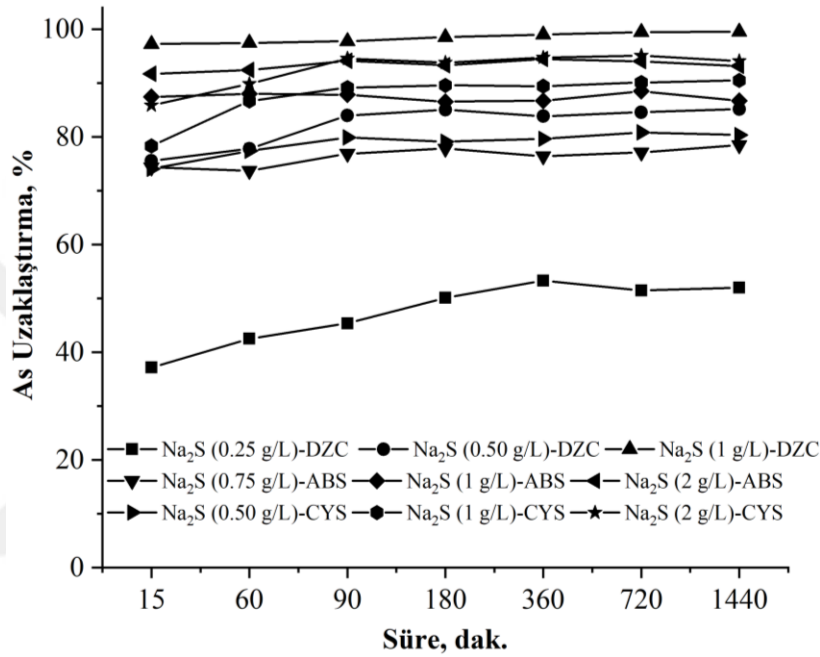
oranının 3, reaksiyon süresinin 120 dakika ve pH'nın 4 olduğu farklı sıcaklıklarda (25-85 °C arasında) reaksiyon sıcaklığının çöktürme verimi üzerine etkisini incelemişlerdir. Yaptıkları bu çalışmada sıcaklığın atık sulardan arseniğin çöktürülmesinde etkisinin bulunmadığını göstermişlerdir (Hu vd., 2019). Bu tez çalışması kapsamında da diğer çalışmalar ile uyumlu olarak Na₂S ile arsenik çöktürmesinde sıcaklığın etkisi sınırlı olarak gözlemlenmiştir.



Şekil 35. Reaksiyon sıcaklığının maden atık çözeltilerinden Na₂S ile arsenik uzaklaştırma verimliliğine etkisi (90 dakika, pH: 2, As^V; ilk pH: 7.87, C₀: 220 mg/L, As^{III}; ilk pH: 8.58, C₀: 220 mg/L, CYS; ilk pH: 8.35, C₀: 36 mg/L As, ABS; ilk pH: 2.70, C₀: 13 mg/L As, DZC; ilk pH: 1.84, C₀: 220 mg/L As; D-As^V: 4 g/L; D-As^{III}: 1 g/L; D-CYS: 2 g/L; D-ABS: 2 g/L; D-DZC: 1 g/L)

Reaksiyon süresinin arsenik çöktürme verimi üzerine etkisi borlu maden atık suları kullanılarak araştırılmıştır. Bu çalışmalarda maksimum çöktürme veriminin elde edildiği pH, sıcaklık ve Na₂S miktarları kullanılmıştır. Reaksiyon süresi olarak 15 dakika ile 1440 dakika arasında 7 farklı süre seçilmiştir. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde sülfür çöktürmede sürenin etkisinin sınırlı olduğu görülmüştür. Araştırmacılar tarafından yapılan, toksik ağır metallerin sülfür çöktürmesi ile çözeltilerden uzaklaştırılması ile ilgili bir çalışmada reaksiyon süresini iki kademe olacak şekilde belirlenmiştir. İlk olarak 10-30 dakika arasında karıştırma yaptıktan sonra 30-60 dakika çökme için bekleyerek testi tamamlamışlardır (Bhattacharyya vd., 1979). Yine farklı bir çalışmada, çöktürme süresi

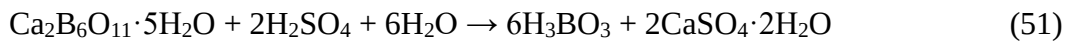
olarak 120 dakika seçilen testler gerçekleştirmişlerdir. Ancak bu araştırmacı grubu çalışmalarında ayrıca sürenin etkisini incelediklerinde sülfür kullanılarak arseniğin çöktürülmesinde sürenin 60-90 dakika arasında yeterli olabileceğini belirlemişlerdir (Hu vd., 2019). Bu tez çalışmasında da uygun Na₂S miktarı seçildiğinde, tüm çözelti örneklerinde 90 dakikalık reaksiyon süresinin maksimum arsenik çöktürme için yeterli olduğu görülmüştür (Şekil 36).



Şekil 36. Reaksiyon süresinin maden atık çözeltilerinden Na₂S ile arsenik uzaklaştırma verimliliğine etkisi (20 °C (ABS-CYS); 40 °C (DZC), pH: 2, CYS; ilk pH: 8.35, C₀: 36 mg/L As, ABS; ilk pH: 2.70, C₀: 13 mg/L As, DZC; ilk pH: 1.84, C₀: 220 mg/L As)

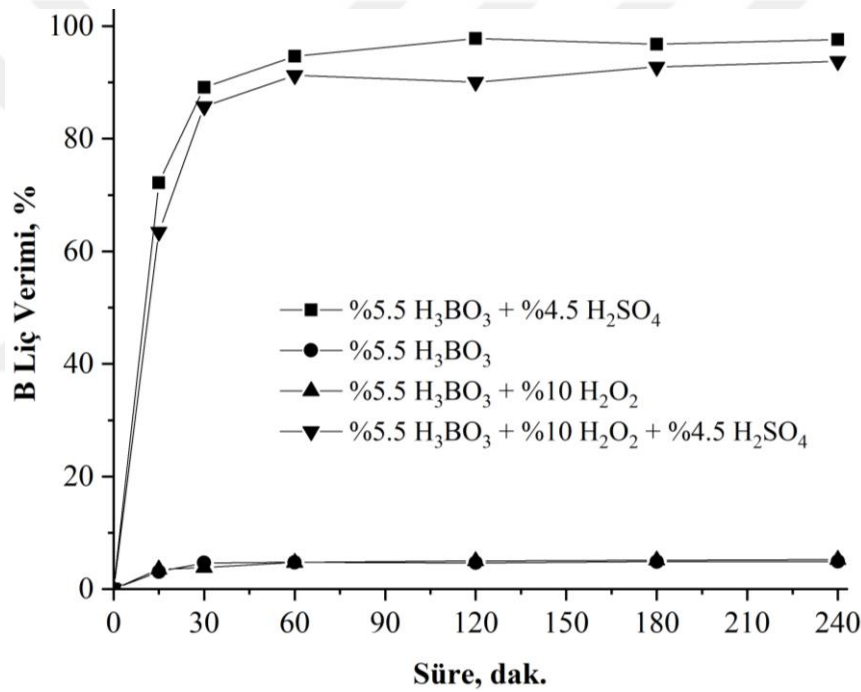
3.3. Kolemanit Cevherinden Borik Asit Üretimi

Borik asit üretimi sırasında ortaya çıkan arsenik kirliliği problemine, Na₂S ile çözüm bulunması için öncelikli olarak borik asit üretim sürecinin laboratuvar ortamında optimizasyonu gereklidir. Borik asitin endüstriyel üretiminde; başta Türkiye ve Avrupa'da bulunan tesislerde sülfürik asit (H₂SO₄) kullanılmaktadır. Liç işlemi atmosferik basınç altında, 88-90 °C'lık sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. İlgili reaksiyon Eşitlik 51'de gösterilmiştir (Kuskay & Bulutcu, 2011). Kolemanit cevherinin H₂SO₄ ortamındaki genel çözünme ve borik asit eldesinin mekanizması Bölüm 1.1.6'da açıklanmıştır.



3.3.1. Liç Testleri

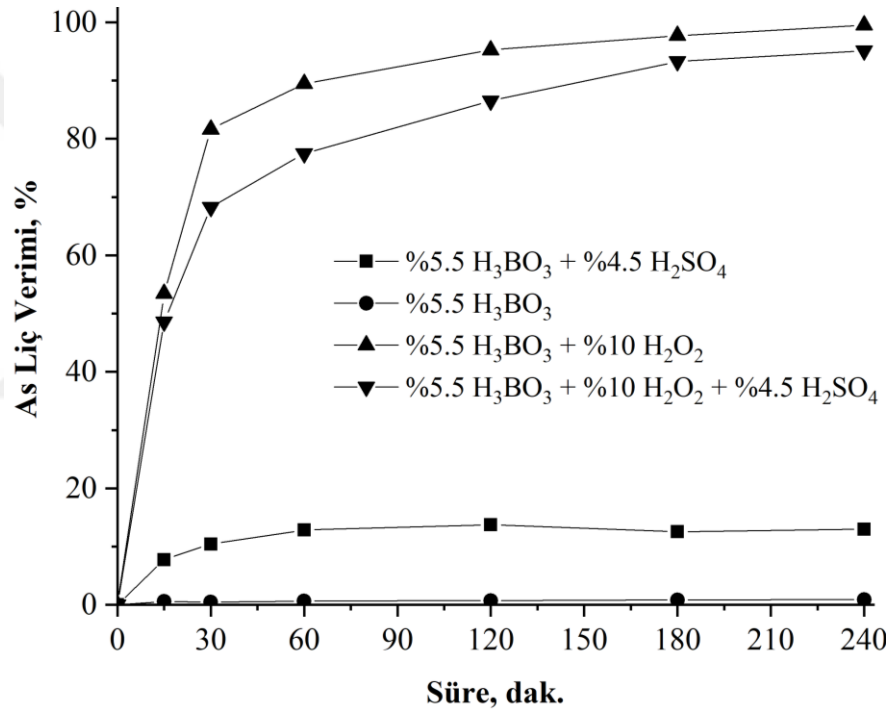
Şekil 37’de farklı şartlarda elde edilen bor kazanım grafikleri yer almaktadır. Grafikten de görüleceği üzere, 30. dakikada yüksek liç verimlerine ulaşılmıştır. Jipsin ($2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) aşırı doygunluğunu ortadan kaldırmak ve borik asit kristalleşmesi sırasında çökmesini engellemek amacıyla liç süresi 3-3.5 saat arasında tutulmalıdır (Ceyhan vd., 2006). Bundan dolayı 30. dakikada yeterli liç verimi elde edilmesine rağmen liç işlemi 240 dakikaya kadar devam ettirilmiştir. Yapılan testlerde hidrojen peroksit (H_2O_2) kullanımının bor kazanımı üzerinde etkisinin olmadığı görülmüştür. En yüksek liç verimleri borik asit (H_3BO_3) ve sülfürik asit (H_2SO_4) ortamında gerçekleşmiştir.



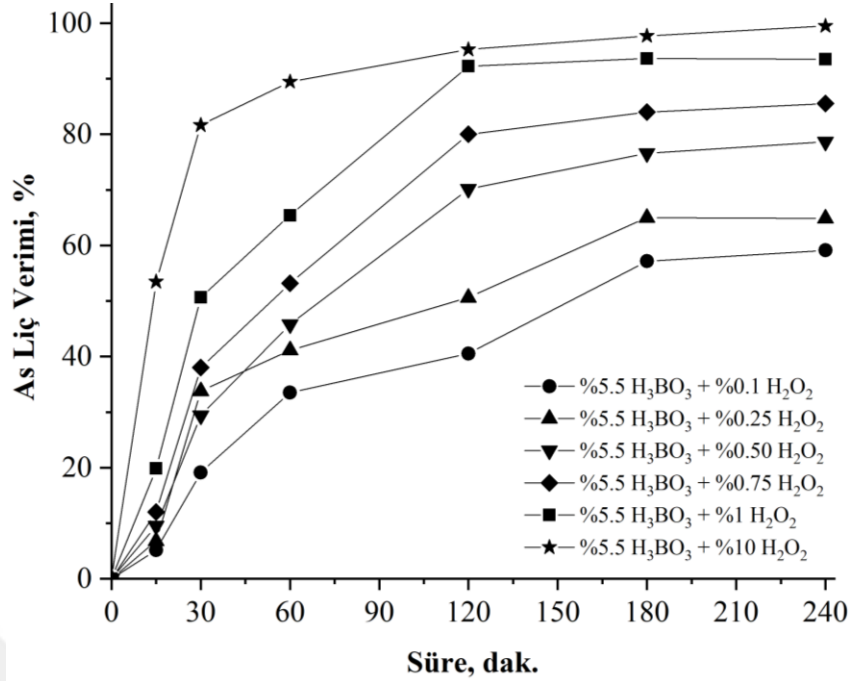
Şekil 37. Kolemanit cevherinden bor (B) kazanımında elde edilen liç verimleri (%) (T: 88 °C, PKO: %10, tane boyutu (d_{80}): 97.5 μm , pH: 4 (ilk 30 dakika), pH: 2 (son 210 dakika))

Kolemanit cevherlerinden borik asit üretimi aşamasında arsenik içeren minerallerin (realgar ve orpiment gibi) çözünmesi bir problem olarak ortaya çıkmaktadır (Helvacı & Firman, 1976; Kuskay & Bulutcu, 2008). Şekil 38’de farklı şartlarda elde edilen arsenik kazanım grafikleri yer almaktadır. Hidrojen peroksit kullanılmadığında cevher yapısında bulunan As-S minerallerinin kazanım verimleri %15’in altında kalmaktadır. Ancak liç ortamında H_2O_2 eklendiğinde arsenik liç verimi %99.5’e kadar yükselebilmektedir.

En yüksek liç verimleri H_3BO_3 ve H_2O_2 ortamında gerçekleşmiştir. %5.5 H_3BO_3 ortamında farklı konsantrasyonlarda H_2O_2 kullanılarak arsenik kazanımı için en uygun şartlar belirlenmiştir. H_2O_2 konsantrasyonu %0.1 olduğunda As kazanımı %58.8 olmuştur. H_2O_2 konsantrasyonu %1'e yükseltildiğinde ise %93.4 As kazanımı elde edilmiştir (Şekil 39). H_3BO_3 ve H_2O_2 'ye H_2SO_4 ilave edildiğinde B kazanımı artmaktadır. H_2SO_4 'ün çözeltide bulunan Fe gibi safsızlıkların çözünmesine neden olduğu bilinmektedir. pH 2'de Fe iyonlarının az da olsa As ile çökerek çözeltideki As konsantrasyonunu düşürebilmektedir. As kazanım oranının H_3BO_3 ve H_2O_2 içeren çözeltide maksimum olması bu mekanizma ile açıklanabilir.



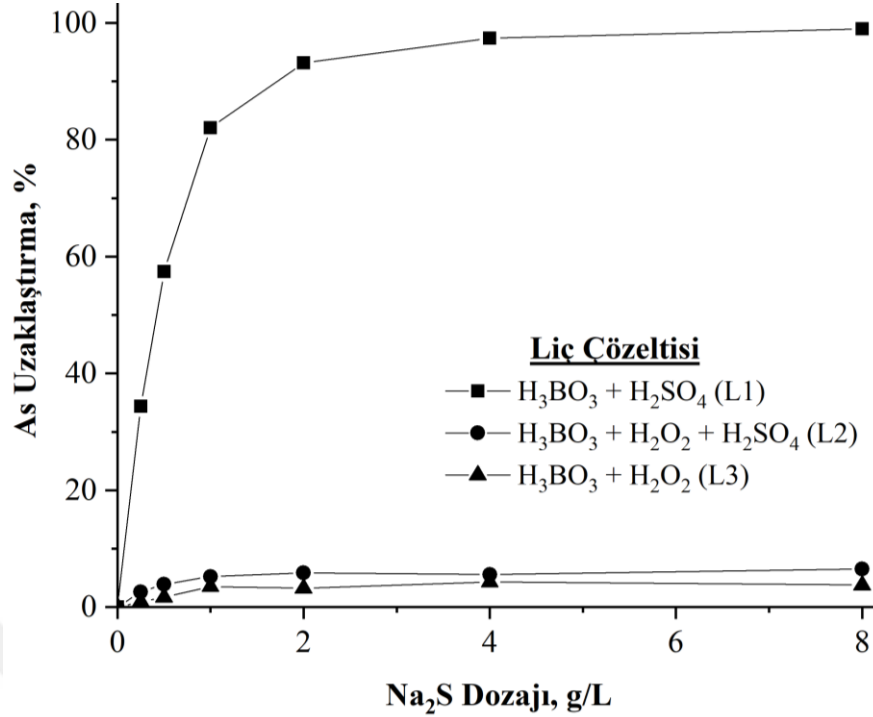
Şekil 38. Kolemanit cevherinden arsenik (As) kazanımında elde edilen liç verimleri (%) (T: 88 °C, PKO: %10, tane boyutu (d_{80}): 97.5 μm , pH: 4 (ilk 30 dakika), pH: 2 (son 210 dakika))



Şekil 39. Kolemanit cevherinden arsenik (As) kazanımında hidroken peroksit konsantrasyonunun etkisi (T: 88 °C, PKO: %10, tane boyutu (d_{80}): 97.5 μ m, pH: 4 (ilk 30 dakika), pH: 2 (son 210 dakika))

3.3.2. Doygun Çözeltiden Arsenik Uzaklaştırma

Kolemanit cevherinden borik asit üretimi amacıyla gerçekleştirilen liç testlerine ait bulgular Bölüm 3.3.1’de sunulmuştur. Bu bölümde ise arsenik kazanım verimlerinin farklı olduğu üç farklı asidik yüklü liç çözeltisinden (L1, L2 ve L3) Na₂S ile arsenik (As) uzaklaştırılması araştırılmıştır (Şekil 40). H₃BO₃ ve H₂SO₄ kullanılarak gerçekleştirilen liç işlemi sonunda elde edilen sıcak (88 °C) yüklü liç çözeltisine (L1) farklı reaktif dozajlarında (0.25-8 g/L) Na₂S eklenmiştir. 90 dakikalık çöktürme işlemi sonunda 4 g/L Na₂S ile çözeltide bulunan arseniğin konsantrasyonu 49.6 mg/L’den 1.3 mg/L’ye düşürülmüştür (%97.3 verimle). H₂O₂’nin kullanıldığı liç çözeltilerindeki (L1 ve L2) arsenik konsantrasyonu sırasıyla 302.8 ve 381.4 mg/L olarak ölçülmüştür. Yüksek kazanım verimlerinin elde edildiği bu çözeltilerden arseniğin Na₂S kullanılarak çöktürülmesi başarısız olmuştur. Çöktürme verimleri %10’un altında kalmıştır. Bu durum arsenik türlerinin farklı olmasıyla açıklanabilir. H₂O₂ ile arsenik minerallerinin tamamına yakını çözünerek sulu faza geçmiştir. Ancak çözelti ortamında bulunan H₂O₂’den dolayı yükseltgen şartlar oluşmuştur. Bundan dolayı çözeltideki baskın tür As^V olmuştur. Bölüm 3.2.4’te arsenik türünün, Na₂S ile arsenik çöktürme performansı üzerindeki etkisi detaylı olarak açıklanmıştır.



Şekil 40. Na₂S dozajının doymuş liç çözeltilerinden arsenik (As) uzaklaştırmaya etkisi (pH:2, C₀: 49.6 mg/L As, 20 °C, 90 dakika)

Sıcak L1 çözeltisinden Na₂S kullanılarak arsenik çöktürüldükten sonra katı-sıvı ayrımı (sıcak) yapılarak oluşan doymuş borlu çözeltiden çökelekler ayrılmıştır. Çökelekler sıcak seyreltik H₂SO₄ ile yıkanmıştır. Başlangıç sıcaklığı 88 °C olan arseniği uzaklaştırılan doymuş çözelti; 70 °C, 60 °C, 50 °C, 40 °C ve 30 °C’de 30’ar dakika bekletilerek soğutulmuştur. Daha sonra Bölüm 2.2.7’de detaylı bir şekilde açıklanan işlemler uygulanarak borik asit eldesi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen toz borik asitin kimyasal analizi yapılarak H₃BO₃, B₂O₃, As, Fe ve SO₄⁻² içerikleri sırasıyla %99.74, %56.17, 0.07 mg/kg, 8.62 mg/kg ve 260 mg/kg olarak ölçülmüştür. Na₂S ile arsenik çöktürme işleminin borik asit eldesini olumsuz etkilemediği görülmüştür.

3.4. Çevresel Karakterizasyon Testleri

FeCl₃, Al₂(SO₄)₃, Ca(OH)₂ ve Na₂S ile arsenik çöktürme işlemi sonrası oluşan çökelekler sırasıyla C1, C2, C3 ve C4 şeklinde kodlanmıştır. Bu çökeleklerin çevresel karakterizasyonu; TCLP (Toksik Karakteristik Liç Prosedürü), SPLP (Sentetik Çöktürme Liç Prosedürü), DIN 38414-S4 ve EN 12457-2 testleri ile yapılmıştır.

3.4.1. TCLP Testleri

TCLP testleri ile atıkların zararlı atık sınıfına girip girmediği belirlenmektedir (Mahandra vd., 2021). TCLP testi kapsamında değerlendirme yapılan sekiz elementin sınır değerleri ve çökeleklerden salınan element değerleri Tablo 28’de yer almaktadır. Bu sonuçlara göre C1 ve C2 çökelekleri zararlı atık sınıfına girmezken, Ca-As bileşiği olan C3 ve As-S bileşiği olan C4 çökeleğinin yüksek arsenik salınımı nedeniyle zararlı atık sınıfına girdiği belirlenmiştir.

Tablo 28. Çökelekler için TCLP test sonuçları

Element	C1	C2	C3	C4	Sınır Değer*
	$\mu\text{g/L}$				
Ag	<TS	<TS	<TS	<TS	5000
As	24.1	22.7	96500	121000	5000
Ba	<TS	<TS	<TS	<TS	100000
Cd	<TS	<TS	<TS	<TS	1000
Cr	<TS	<TS	<TS	<TS	5000
Hg	<TS	<TS	<TS	<TS	200
Pb	<TS	<TS	<TS	<TS	5000
Se	<TS	<TS	<TS	<TS	1000

* (USEPA, 1992)

<TS: Tayin sınırının altında

Kalsiyum hidroksit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ile arsenikli atık suların arıtılması sonrasında oluşan Ca-As bileşiklerinin tehlikeli atık sınıfına girdiği ve bu bileşiklerin uygun stabilizasyonunun yapılması gerektiği rapor edilmiştir (Li vd., 2021). $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile arsenikli borlu sulardan (CYS) arsenik giderilmesi sonrası oluşan çökeleğe (C3) TCLP uygulanmıştır. TCLP sonrası liç çözeltisinin arsenik (As) konsantrasyonu 96 mg/L olarak belirlenmiştir. C3 numunesi yüksek arsenik salınımı nedeniyle ‘zararlı atık’ sınıfına girmektedir. Çöktürme sonrası oluşan bu bileşiğin, çevresel açıdan tehlikeli olmaması için uygun stabilizasyon teknikleri ile daha kararlı hale getirilmesi gerekmektedir.

Bu tez çalışmasına benzer bir çalışmada arsenikli asidik atık sulardan elde edilen arsenik sülfür bileşiklerine TCLP uygulanmıştır. Araştırmacılar, TCLP sonrası çözeltideki arsenik (As) konsantrasyonunu 300.54 mg/L olarak belirlemiştir. Arsenik sülfür bileşiklerinin hidrotermal stabilizasyonu yapıldığında ise TCLP sonrası çözeltinin arsenik (As) konsantrasyonu 1680 $\mu\text{g/L}$ ’e düşerek As-S bileşikleri ‘zararlı atık’ sınıfından çıkmıştır (Yao vd., 2018). Na_2S ile asidik borlu maden atık sularından (DZC) arsenik giderilmesi

sonrası oluşan çökelek (C4) hidrotermal stabilizasyon ile zararlı atık sınıfından çıkabilecektir.

Fe-As bileşiklerinin kararlı olmasında Fe/As oranı önemli olmaktadır. Bu oran 2'den yüksek olduğunda TCLP sonrası çözeltideki As konsantrasyonu sınır değerin çok altında olmaktadır (Wanga vd., 2018). FeCl₃ ile arsenikli borlu sulardan (CYS) arsenik giderilmesi sonrası oluşan çökelekteki Fe/As oranı 2'den (2.85) yüksektir. Bundan dolayı TCLP sonrası salınan arsenik (As) konsantrasyonu 24.1 µg/L ölçülerek çökelek (C1) zararlı atık sınıfına girmemiştir.

Al₂(SO₄)₃ kullanılarak arsenikli borlu sulardan (CYS) arsenik giderilmesi sonrası oluşan çökelek (C2) 'zararlı atık' olarak sınıflandırılmıştır. TCLP sonrası liç çözeltisinin arsenik (As) konsantrasyonu 22.7 µg/L olarak ölçülmüştür. Literatürde Al-As bileşiklerinin TCLP testleri ile bulgular oldukça sınırlıdır. Ancak, Fe-Al hidroksitleri şeklinde arseniğin birlikte çöktürülmesinin araştırıldığı bir çalışmada; alüminyum (Al) oranının en yüksek olduğu çökeleğin TCLP testi sonrası liç çözeltisinin arsenik (As) konsantrasyonu 18.9-35.3 µg/L arasında kalmıştır (Mello vd., 2018).

3.4.2. SPLP Testleri

SPLP testi, katı atıkların asidik yağmur suyuna maruz kaldığında oluşacak salınımların modellenmesi amacıyla geliştirilmiştir (Townsend vd., 2006). SPLP testleri ile salınımları takip edilen elementler yönetmelikte yer alan su kalitesi sınıflarına göre sınıflandırılmıştır (Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 2004). Bu testler kapsamında dokuz elementin salınımı takip edilmiştir. C1, C2, C3 ve C4 kodlu çökeleklerin salınım konsantrasyonları ve sınır değerler Tablo 29'da gösterilmiştir. I., II., III. ve IV. kalite su sınıfları sırasıyla yüksek kalite, az kirlenmiş, kirlenmiş ve çok kirlenmiş suyu ifade etmektedir.

Araştırmacılar, katı atıklardan kaynaklı yeraltı su kirliliği riskini değerlendirmek için sıklıkla SPLP testlerini uygulamaktadır. SPLP ile liç çözeltisindeki kirleticilerin konsantrasyonları ölçülmekte ve yeraltı suyu kirliliğinin muhtemel olup olmadığını belirlemek amacıyla yeraltı suyu kalite kriterleriyle karşılaştırmalar yapılabilmektedir. Ancak SPLP liç çözeltilerindeki değerlerin, muhtemel seyrelme sonucunda akiferlerde bulunan suların kalite standartları ile karşılaştırılmasında bazı belirsizlikler oluşmaktadır. Atıkların kullanılma şekline göre SPLP test sonuçlarının temsiliyeti değişebilmektedir. Örneğin atıklar yerüstünde depolandığında, kirleticilerin yeraltı suyuna karışması sırasında

belirli bir seyrelme oluşabilecektir. Ancak yeraltı dolgu malzemesi olarak kullanılan durumlarda kirleticilerin seyrelmesi çok sınırlı olacaktır (Townsend vd., 2006).

Tablo 29. Çökelekler için SPLP testi sonuçları

Element	Çökelek Kodu				Su Kalite Sınıfları ^a			
	C1	C2	C3	C4	I.	II.	III.	IV.
	$\mu\text{g/L}$							
As	28.7	47.3	78900	137600	20	50	100	>100
S	<TS	<TS	<TS	713000	2	2	10	>10
Fe	<TS	<TS	<TS	4840	300	1000	5000	>5000
Al	<TS	50	<TS	9700	300	300	1000	>1000
Ca	3710	5850	175×10^4	49400	_b	_b	_b	_b
Mg	8210	600	30	317000	_b	_b	_b	_b
Na	1380	51000	29400	66500	125000	125000	250000	>250000
B	2400	1800	200	58200	1000 ^c	1000 ^c	1000 ^c	>1000
K	330	3640	900	15100	_b	_b	_b	_b

(a) (Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 2004)

(b) Sınırları belirtilmemiş

(c) Bora karşı hassas bitkilerin sulanmasında kriter 300 $\mu\text{g/L}$ 'ye kadar düşürülür

<TS: Tayin sınırının altında

FeCl_3 ile arsenikli borlu sulardan (CYS) arsenik giderilmesi sonrası oluşan çökeleğe (C1) SPLP testi uygulanmıştır. Bu test sonucunda C1 kodlu çökeleğin bor (B) (2400 $\mu\text{g/L}$) salınımı sınır değerlerin üzerinde olmuştur. Ayrıca 28.7 $\mu\text{g/L}$ 'lik arsenik (As) salınımı da kirliliğe neden olmaktadır. Bu değerlerden dolayı C1 kodlu çökeleğin SPLP çözeltisi çok kirlenmiş su olarak sınıflandırılmıştır (Tablo 29).

SPLP testi ile C2 kodlu çökeleğin neden olduğu su kirliliği seviyesi belirlenmiştir. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ kullanılarak arsenikli borlu sulardan (CYS) arsenik giderilmesi sonrası oluşan çökeleğin (C2) SPLP çözeltisinin analiz sonuçları Tablo 29'da yer almaktadır. Bu numunede bulunan arsenik (As) (47.3 $\mu\text{g/L}$) az kirliliğe (II. kalite su), bor (B) (1800 $\mu\text{g/L}$) ise yüksek kirliliğe neden olmaktadır (IV. kalite su). Ancak bu numunede yüksek kirliliğe neden olan en az bir element salınımı olduğu için SPLP çözeltisi IV. kalite, yani çok kirlenmiş su olarak sınıflandırılmıştır.

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile arsenikli borlu sulardan (CYS) arsenik (As) uzaklaştırılması sonrası oluşan çökeleğe (C3) SPLP uygulanmıştır. SPLP sonrası su kalitesi sınıflandırma çizelgesinde sınırları belirlenmeyen kalsiyum (Ca) salınımının çok yüksek konsantrasyonlarda (1750 mg/L) olduğu görülmektedir. Bunun yanında liç çözeltisinin

arsenik (As) konsantrasyonu 78.9 mg/L olarak belirlenmiştir (Tablo 29). SPLP testi sonrası yüksek konsantrasyonda arsenik (As) salınımı olduğu için C3 çökeğine ait SPLP çözeltisi çok kirlenmiş (IV. kalite) su olarak sınıflandırılmıştır.

Na₂S ile asidik borlu maden atık sularından (DZC) arsenik giderilmesi sonrası oluşan çökeğe (C4) SPLP testi uygulanmıştır. Tablo 29’da SPLP testi sonucunda çözeltide tespit edilen elementler ve sınır değerleri yer almaktadır. Bu sınır değerlerine göre arsenik (As), sülfür (S), alüminyum (Al) ve borun (B) yüksek kirliliğe (IV. kalite); demirin (Fe) ise kirliliğe (III. kalite) neden olduğu belirlenmiştir. Bu salınım değerleri ile C4 kodlu çökeğin SPLP çözeltisi çok kirlenmiş (IV. kalite) su olarak sınıflandırılmıştır.

3.4.3. EN 12457-2 Testleri

EN 12457-2 (Avrupa Standart Liç Testi), ekstraksiyon maddesi olarak suyun kullanıldığı bir test yöntemi olarak bilinmektedir. Bu yöntem Avrupa Birliği tarafından standart yöntem olarak kabul edilmektedir (Mantis vd., 2005). EN 12457-2 testi kapsamında değerlendirme yapılan sekiz elementin sınır değerleri ve çökeleklerden salınan element değerleri Tablo 30’da yer almaktadır. Bu sonuçlara göre C1 ve C2 çökelekleri zararlı atık sınıfına girmezken, Ca-As bileşiği olan C3 ve As-S bileşiği olan C4 çökeleğinin yüksek arsenik salınımı nedeniyle zararlı atık sınıfına girdiği görülmektedir.

Tablo 30. EN 12457-2 test sonuçları

Element	Çökelek Kodu				Sınır Değer ^a		
	C1	C2	C3	C4	İnert	Zararlı Değil	Zararlı
	mg/kg						
As	<TS	<TS	38.8	280.8	0.5	2	25
Ba	<TS	<TS	<TS	<TS	20	100	300
Cr	<TS	<TS	<TS	<TS	0.5	10	70
Mo	<TS	<TS	<TS	<TS	0.5	10	30
Ni	<TS	<TS	<TS	<TS	0.4	10	40
Pb	<TS	<TS	<TS	<TS	0.5	10	50
Sb	<TS	<TS	<TS	<TS	0.06	0.7	5
Zn	<TS	<TS	<TS	<TS	4	50	200

(a) (EC, 2003)

<TS: Tayin sınırının altında

3.4.4. DIN 38414-S4 Testleri

Atık maddelerin su ile teması sonrası çevreye zararlı atık salınımı olup olmadığını belirleyen diğer bir standart ise Alman Standart Metodu olan DIN 38414-S4'tür (Kazi vd., 2005). C1, C2, C3 ve C4 kodlu çökeleklerin DIN 38414-S4 testi kapsamında su ile teması sonrası çözeltiye geçen element konsantrasyonları Tablo 31'de yer almaktadır. Bu sonuçlara göre C3 ve C4 kodlu çökelekler zararlı atık sınıfına girmiştir. C1 ve C2 kodlu çökelekler ise inert veya zararlı olmayan yani zararsız atık olarak sınıflandırılmıştır.

Tablo 31. DIN 38414-S4 test sonuçları

Element	Çökelek Kodu				Sınır Değer ^a	
	C1	C2	C3	C4	İnert	Zararlı
	mg/L					
As	<TS	<TS	38.8	280.8	<0.1	0.2
Pb	<TS	<TS	<TS	<TS	b	0.4
Cd	<TS	<TS	<TS	<TS	b	0.1
Cr	<TS	<TS	<TS	<TS	b	0.1
Cu	<TS	<TS	<TS	<TS	b	2
Ni	<TS	<TS	<TS	<TS	b	0.4
Hg	<TS	<TS	<TS	<TS	b	0.02
Zn	<TS	<TS	<TS	<TS	b	2

(a) (Viguri vd., 1999)

(b) Belirtilen elementlerin toplam konsantrasyonu <5 mg/L ise ve bu elementlerden biri zararlı sınıfında değilse

<TS: Tayin sınırının altında

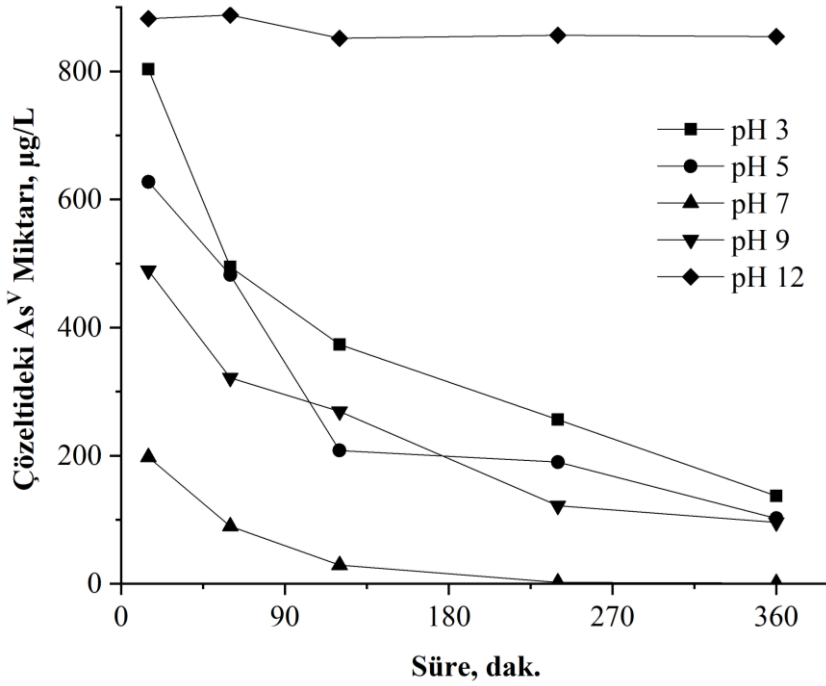
3.5. Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneyleri, arsenikli çözeltilere GFH adsorbanının ilave edilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde, GFH'nin arsenik ile olan etkileşimi incelenerek adsorpsiyon mekanizması açıklanmaya çalışılmıştır. As^V ve As^{III} içeren çözeltiler kullanılarak arseniğin adsorplanma davranışı ayrıntılı olarak araştırılmıştır. Kesikli testler uygulanarak adsorpsiyon hızları ve izotermeler incelenmiştir. Kinetik modeller; yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece reaksiyon sabitleri hesaplanarak değerlendirilmiştir. Adsorban olarak kullanılan GFH'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi amacıyla Freundlich ve Langmuir izotermeleri kullanılmıştır. B ve SO₄²⁻ gibi farklı iyonların As^V ve As^{III} adsorpsiyonuna etkisi araştırılmıştır. Ayrıca çöktürme işlemi (Bölüm 3.2) ile

arsenik uzaklaştırılması yapılan borlu maden atık sularından (CYS, ABS ve DZC kodlu) GFH ile arsenik giderim çalışmaları yapılmıştır.

3.5.1. pH Etkisi

Bu çalışma kapsamında gerçekleştirilen testlerde pH aralığı 3-12 arasında seçilmiştir. GFH ile As^V adsorpsiyonunda pH'nın etkisi Şekil 41'de gösterilmiştir.

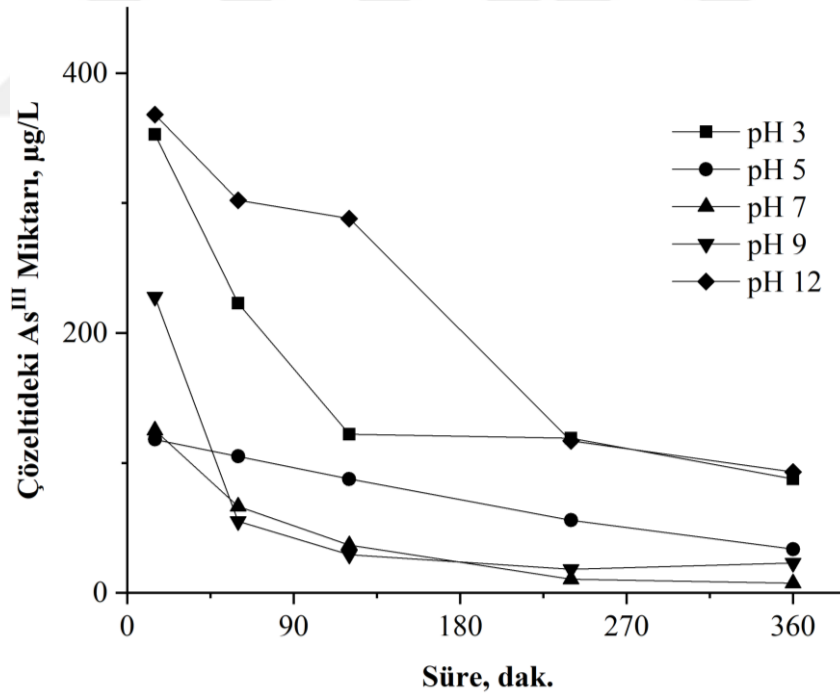


Şekil 41. GFH ile As^V uzaklaştırılması üzerine pH etkisi (T: 25 °C, C_0 : 1000 µg/L, D: 0.5 g/L)

Çözelti pH'sı; adsorban ile çözeltideki çözünmüş iyonun adsorpsiyonunu etkileyen en önemli parametreler arasında yer almaktadır. Çözelti pH'sı adsorbanın yüzey yükünü ve oksianyonun iyonizasyon türünü etkilemektedir. GFH'nin sıfır yük noktası (pH_{PZC}) 7.52'dir. pH bu değerin üzerinde olduğunda GFH'nin yüzey yükü negatif yüklü olurken; altında olduğunda ise yüzey yükü pozitif olmaktadır (Tolkou vd., 2023). Adsorbanın sıfır yük noktasında olduğu pH'larda yapılan adsorpsiyon işlemlerinde iyonize olmayan türlerin adsorpsiyonunun Lewis asit-baz değişimi reaksiyonu yoluyla gerçekleştiği bilinmektedir (Banerjee vd., 2008). Sonuçlar incelendiğinde 360 dakika sonunda pH 3, 5 ve 9'daki adsorpsiyon veriminin neredeyse aynı olduğu, pH 7'de ise maksimum arsenik adsorpsiyonun elde edildiği görülmektedir. pH 7 başlangıç As^V konsantrasyonunun 1000

$\mu\text{g/L}$ 'den %99.9 adsorpsiyon verimi ile $0.9 \mu\text{g/L}$ 'ye düştüğü belirlenmiştir. Bunun yanında pH 12'de As^{V} adsorpsiyon verimi çok düşük (%14.6) olmuştur. $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ olduğu durumlarda adsorban yüzeyindeki pozitif bölgeler azalmaktadır (Tolkou vd., 2023). pH 12'de adsorban yüzeyindeki pozitif yüklü bölgelerin büyük bir bölümü, negatif yükle yüklendiğinden adsorpsiyon verimi çok düşük olmuştur.

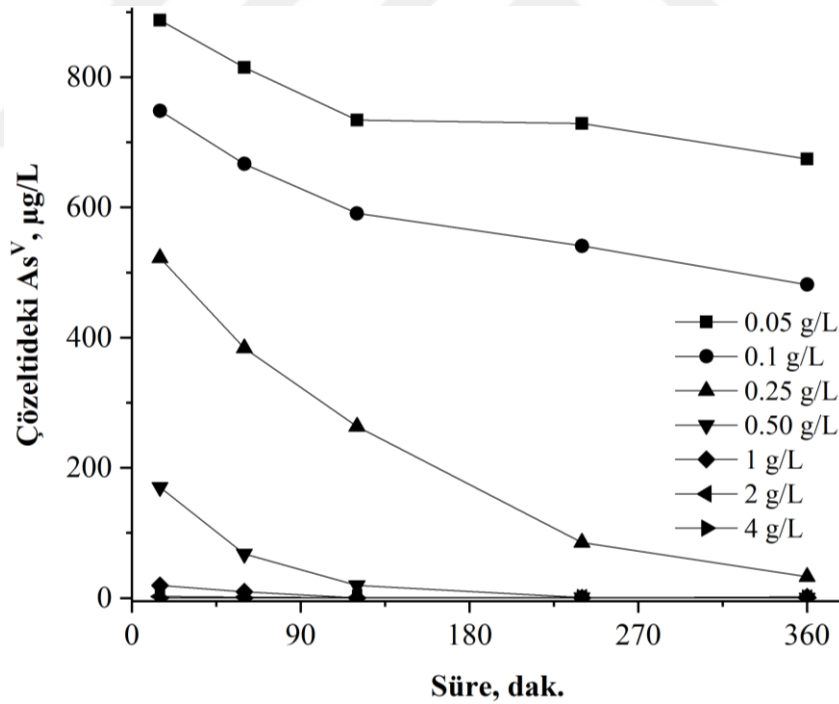
GFH ile As^{III} adsorpsiyonunda pH'nın etkisi Şekil 42'de gösterilmiştir. GFH ile As^{III} adsorpsiyonunda pH'nın etkisi As^{V} adsorpsiyonuna kıyasla daha azdır (Banerjee vd., 2003). Şekil 42'deki grafik incelendiğinde, 3-12 arasındaki farklı pH'larda gerçekleştirilen adsorpsiyon işleminde 360 dakika sonunda elde edilen As^{III} uzaklaştırma oranlarının birbirine yakın olduğu görülmektedir. pH 7'de ise maksimum As^{III} adsorpsiyonun elde edildiği belirlenmiştir. pH 7'de başlangıç As^{III} konsantrasyonun $1000 \mu\text{g/L}$ 'den %97.7 adsorpsiyon verimi ile $23.1 \mu\text{g/L}$ 'ye düştüğü görülmüştür. Bu durum, pH 7'de As^{III} 'ün non-iyonik (H_3AsO_3) formda olmasından dolayı sadece Lewis asit-baz reaksiyonu (ligant değişimi) ile adsorpsiyon işleminin gerçekleşmesi ile açıklanmaktadır (Banerjee vd., 2008).



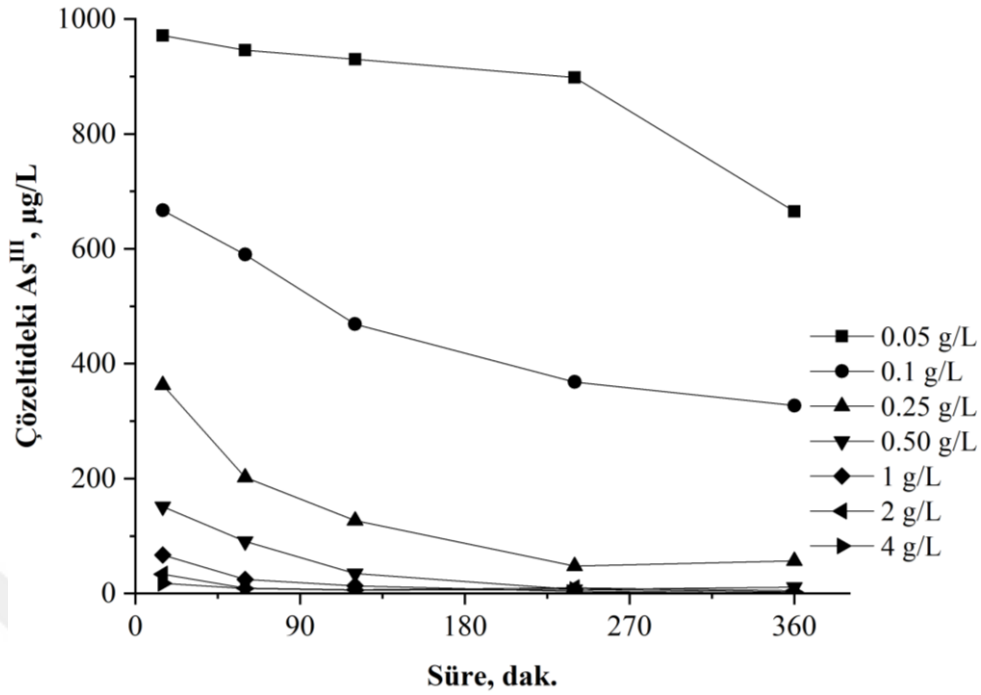
Şekil 42. GFH ile As^{III} uzaklaştırılması üzerine pH etkisi (T: 25 °C, C_0 : $1000 \mu\text{g/L}$, D: 0.5 g/L)

3.5.2. Adsorban Dozaj Etkisi

Adsorpsiyon işlemlerinde, kullanılan adsorban dozajı arttıkça yükleme kapasitesi artmaktadır. Ancak belirli bir noktadan sonra değişim olmadığı bilinmektedir (Yang vd., 2005). GFH ile gerçekleştirilen dozaj çalışmalarında, adsorban dozajının artmasıyla çözeltide bulunan arsenik konsantrasyonu azalmıştır. Ancak belirli bir dozajdan sonra arsenik uzaklaştırma veriminde herhangi bir değişikliğin olmadığı belirlenmiştir (Şekil 43-Şekil 44). Bu tez çalışması kapsamında, 240 dakikada 0.5 g/L GFH ile başlangıç As^V konsantrasyonu 1000 $\mu\text{g/L}$ 'den %99.9 verimle 0.7 $\mu\text{g/L}$ 'ye düşmüştür (Şekil 43). Öte yandan, 240 dakikada 0.5 g/L GFH ile başlangıç As^{III} konsantrasyonu 1000 $\mu\text{g/L}$ 'den %99.3 verimle 6.7 $\mu\text{g/L}$ 'ye düşmüştür (Şekil 44). Adsorban dozajı adsorpsiyon hızını etkilemektedir. Kullanılan adsorban dozajı arttıkça adsorpsiyon hızı da artmaktadır (Banerjee vd., 2003). Her iki arsenik türü için de adsorban dozajının artmasıyla adsorpsiyon hızının arttığı görülmüştür.



Şekil 43. GFH ile As^V uzaklaştırılması üzerine adsorban dozajının etkisi (T: 25 °C, C_0 : 1000 $\mu\text{g/L}$, pH: 7)



Şekil 44. GFH ile As^{III} uzaklaştırılması üzerine adsorban dozajının etkisi (T: 25 °C, C_0 : 1000 µg/L, pH: 7)

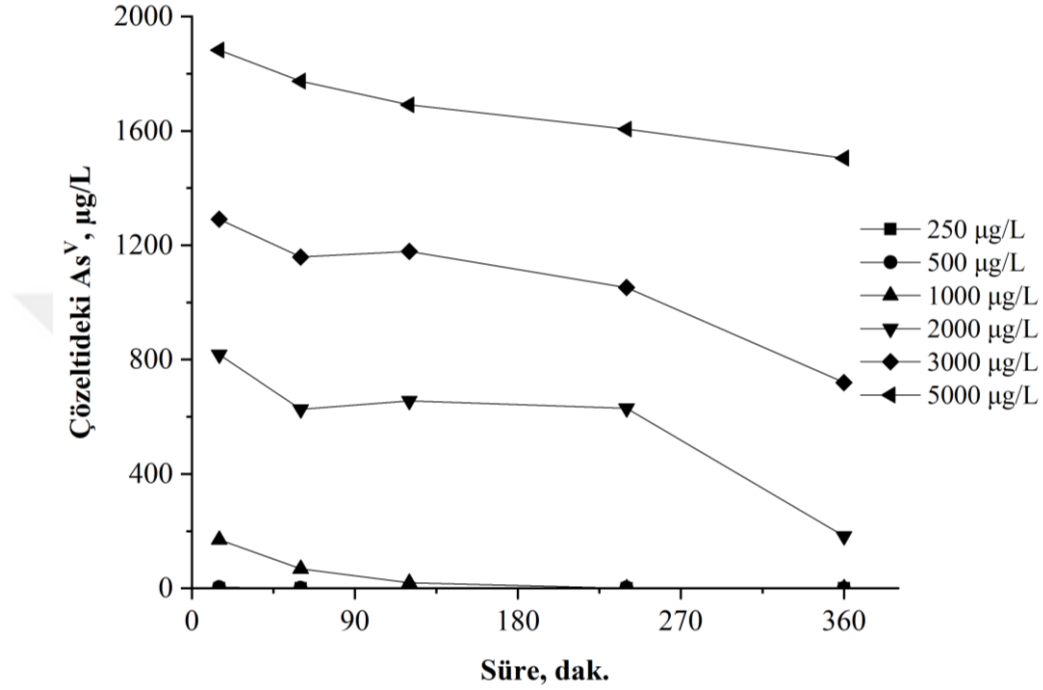
GFH ile sulardan As^V ve As^{III} uzaklaştırılmasına yönelik gerçekleştirilen farklı bir çalışmada; araştırmacılar, başlangıç As^V ve As^{III} konsantrasyonu 90 µg/L olan çözeltilerden pH 7-7.5 arasında 0.1 g/L GFH dozajı ile %99.9 arsenik uzaklaştırma verimi elde etmişler (Banerjee vd., 2003). Araştırmacıların dozaj etkisi ile ilgili elde ettikleri grafik incelendiğinde; başlangıçta GFH dozajının arsenik uzaklaştırma verimi üzerindeki etkisinin anlamlı olduğu ancak adsorban dozajının artmasıyla eğrinin bir plato yaptığı görülmüştür. Başlangıç arsenik konsantrasyonu ve kullanılan adsorban miktarı göz önüne alındığında tez çalışmasında elde edilen bulgular ile bu araştırma grubunun elde ettiği bulgular birbirini desteklemektedir.

3.5.3. Başlangıç Arsenik Konsantrasyonunun Etkisi

Maksimum adsorpsiyon denge zamanını bulmak için farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki (250-5000 µg/L) arseniğin GFH üzerindeki adsorpsiyonu, adsorpsiyon süresinin bir fonksiyonu olarak araştırılmıştır. Deneysel çalışmalardan elde edilen bulgular Şekil 45 ve Şekil 46'da gösterilmiştir.

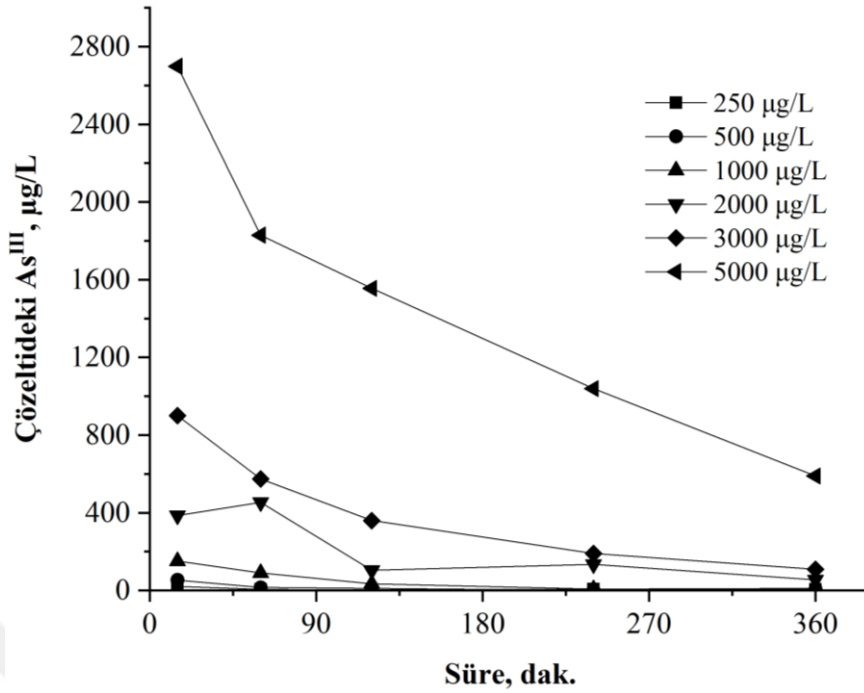
0.5 g/L GFH dozajı ile 250, 500 ve 1000 µg/L başlangıç konsantrasyonlarında As^V miktarı 360 dakikalık adsorpsiyon süresi sonunda 10 µg/L'nin altına indirilmiştir. Ancak

2000, 3000 ve 5000 $\mu\text{g/L}$ başlangıç konsantrasyonlu As^{V} çözeltileri adsorpsiyon sonunda sınır değerin (WHO Arsenik standardı, $<10 \mu\text{g/L}$) altına indirilememiştir (Şekil 45). Çözeltilerde bulunan arsenik konsantrasyonunun sınır değerinin altına düşürülebilmesi için adsorban dozajının artırılması gerekmektedir.



Şekil 45. GFH üzerine As^{V} adsorpsiyonu (250-5000 $\mu\text{g/L}$ başlangıç konsantrasyonu, pH 7, D: 0.5 g/L)

0.5 g/L GFH dozajı ile 250 ve 500 $\mu\text{g/L}$ başlangıç konsantrasyonlarında, As^{III} miktarı 360 dakikalık adsorpsiyon süresi sonunda 10 $\mu\text{g/L}$ 'nin altına indirilmiştir. Ancak 1000, 2000, 3000 ve 5000 $\mu\text{g/L}$ başlangıç konsantrasyonlu As^{III} çözeltileri adsorpsiyon sonunda sınır değerin (WHO Arsenik standardı $<10 \mu\text{g/L}$) altına indirilememiştir (Şekil 46). Sınır değerin altına indirilemeyen As^{III} çözeltilerinin adsorpsiyonunda, adsorban dozajının artırılması durumunda 10 $\mu\text{g/L}$ 'nin altına düşürülebilecektir. Bu bölümde elde edilen bulgular incelendiğinde; GFH adsorbanı için çözeltilerden As^{V} ve As^{III} uzaklaştırma verimlerinin benzer olduğu görülmektedir.



Şekil 46. GFH üzerine As^{III} adsorpsiyonu (250-5000 $\mu\text{g/L}$ başlangıç konsantrasyonu, pH 7, D: 0.5 g/L)

3.5.4. Denge Adsorpsiyon İzotermi

Denge adsorpsiyon izotermi ile GFH'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Langmuir ve Freundlich, demir bazlı adsorbanların incelendiği adsorpsiyon çalışmalarında en yaygın kullanılan izoterm türleridir (Goh vd., 2008). Langmuir ve Freundlich denklemleri, atık su arıtma uygulamalarındaki adsorpsiyon verilerini analiz etmekte yaygın olarak kullanılmaktadır. Freundlich izotermi karmaşık ve seyreltik çözeltiler için daha uygundur (Beyhan, 2003). Deneysel çalışmalardan elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri ile değerlendirilip; maksimum adsorpsiyon kapasitesi, sabiti ve yoğunluğu belirlenmiştir.

Tablo 32 incelendiğinde GFH için denge konsantrasyonları (C_e , $\mu\text{g/L}$) ve birim adsorban tarafından tutulan As^V ve As^{III} miktarları (q_e , $\mu\text{g/g}$) görülmektedir. 360 dakikalık denge süresinin sonunda 3060 $\mu\text{g/L}$ başlangıç As^V konsantrasyonu için C_e değeri 20.2 $\mu\text{g/L}$ iken q_e değeri 3029.7 $\mu\text{g/g}$ olarak belirlenmiştir. 360 dakikalık denge süresi sonunda en yüksek q_e (adsorbe edilen As^V , $\mu\text{g/g}$) değeri (4793 $\mu\text{g/g}$), As^V başlangıç konsantrasyonu 5113 $\mu\text{g/L}$ olduğunda elde edilmiştir. Diğer taraftan, 360 dakikalık denge süresinin sonunda 3052 $\mu\text{g/L}$ başlangıç As^{III} konsantrasyonu için C_e değeri 19.8 $\mu\text{g/L}$ iken q_e değeri 3032.2 $\mu\text{g/g}$ olarak belirlenmiştir. 360 dakikalık denge süresi sonunda en yüksek q_e (adsorbe edilen As^{III} ,

$\mu\text{g/g}$) değeri (4815 $\mu\text{g/g}$), As^{V} başlangıç konsantrasyonu 5052 $\mu\text{g/L}$ olduğunda elde edilmiştir. Tablo 32’de görüleceği üzere, GFH ile arsenik adsorpsiyonunda düşük başlangıç konsantrasyonlarında q_e (adsorbe edilen As^{V} veya As^{III} , $\mu\text{g/g}$) değerleri düşük kalmıştır.

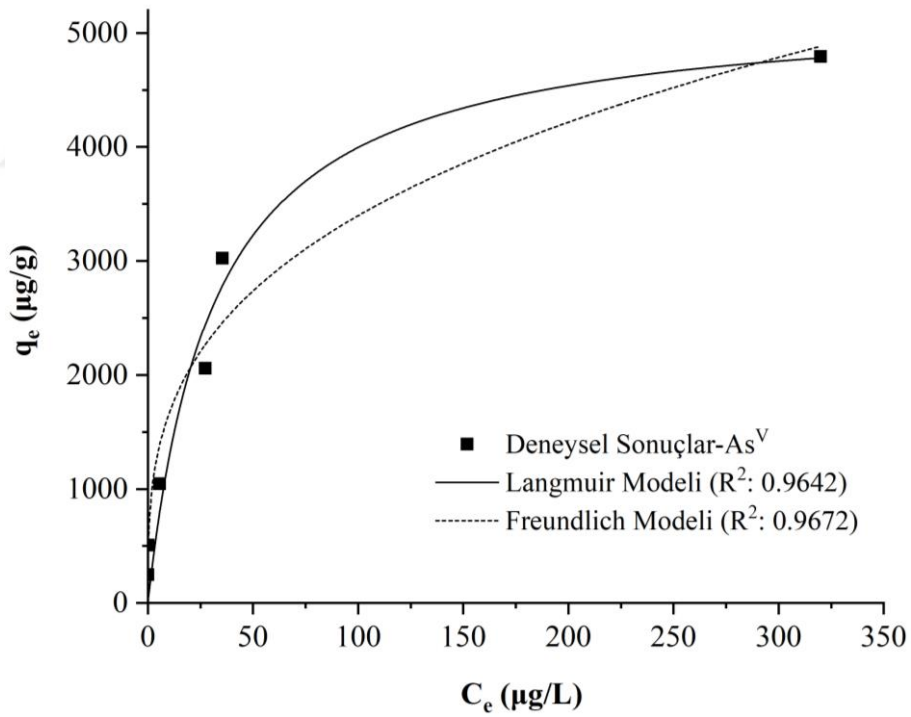
Tablo 32. 360 dakikalık denge süresi sonunda GFH’nin adsorbe ettiği As miktarları ($\mu\text{g/g}$) ve çözelti denge konsantrasyonları ($\mu\text{g/L}$)

Adsorban	As^{V}			As^{III}		
	C_o ($\mu\text{g/L}$)	C_e ($\mu\text{g/L}$)	q_e ($\mu\text{g/g}$)	C_o ($\mu\text{g/L}$)	C_e ($\mu\text{g/L}$)	q_e ($\mu\text{g/g}$)
GFH	247	0.01	247	253	0.05	253
	508	0.25	508	525	0.12	525
	1051	5.7	1049	1037	4.91	1037
	2085	27.3	2065	2004	11.1	1993
	3060	35.5	3030	3052	19.8	3032
	5113	320	4793	5052	237	4815

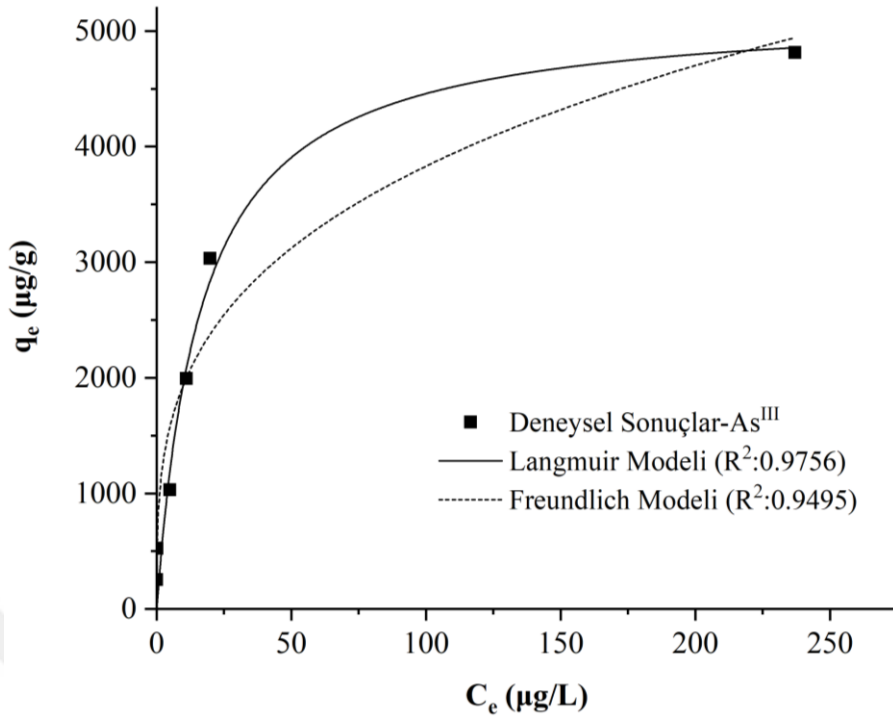
Adsorpsiyon izotermi olarak bilinen denge verileri, adsorpsiyon mekanizmalarının açıklanması için temel gereçlerdir. GFH üzerine As^{V} ve As^{III} ’ün deneysel denge verileri sırasıyla Şekil 47 ve Şekil 48’de yer almaktadır. Bu izotermi pozitif ve C_e eksenine göre konkav şeklindedir. Bu tip izoterm eğrileri; adsorplanan maddenin denge katı faz konsantrasyonu, düşük denge konsantrasyonundan yüksek denge konsantrasyonuna doğru keskin bir şekilde arttığını gösterir. C_e eksenine doğru konkav bir eğrinin elde edilmesi, adsorbanın doymaya başladığını göstermektedir. Bu tip izotermi L tipi izoterm grubuna girmektedir (Hinz, 2001).

Deneysel veriler ile Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin korelasyon sabitleri (R^2) hesaplanmıştır. GFH ile As^{V} ve As^{III} adsorpsiyonunda Langmuir izoterminin uygulanması durumunda, korelasyon katsayıları sırasıyla 0.96 ve 0.98 olarak elde edilmiştir. Freundlich izoterminin uygulandığında ise As^{V} ve As^{III} adsorpsiyonu için bu değerler 0.97 ve 0.95 olmuştur. Her iki izoterm modeli için de korelasyon katsayısı ≥ 0.95 olmuştur. As^{V} adsorpsiyonu için Freundlich, As^{III} izoterminin için ise Langmuir izoterminin deneysel verilerle daha uyumlu olduğu belirlenmiştir. As^{V} adsorpsiyonunda Freundlich izoterminin daha

uyumlu olması, adsorpsiyonun fiziksel olarak gerçekleştiğini göstermektedir (Beyhan, 2003). As^{III} adsorpsiyonunda ise Langmuir izotermine daha uyumlu olması, fiziksel adsorpsiyon mekanizmasının temel etken olmadığını göstermektedir. Langmuir izotermine göre As^{III} adsorpsiyonunda; adsorban yüzeyinin enerji bakımından üniform olduğunu, arseniğin yüzeyde mono moleküler bir tabaka oluşturarak tutulduğunu işaret etmektedir (Tekin vd., 2006). Bu tez çalışmasında incelenen izoterm modelleri ile farklı çalışmaların izoterm modellerinin uyumlu olduğu görülmüştür. GFH ile As^V adsorpsiyon mekanizmasını araştıran geçmiş çalışmalar incelendiğinde, Freundlich izoterm modeli ile uyumlu olduğu görülmüştür (Guan vd., 2008; Robles vd., 2018; Usman vd., 2018). Farklı bir çalışmada ise; As^V ve As^{III} 'ün GFH'ye adsorpsiyonunda, Langmuir ve Freundlich izotermelerini birlikte incelenmiştir. Araştırmacılar; As^{III} adsorpsiyonu için Langmuir (R^2 : 0.99), As^V adsorpsiyonu için ise Freundlich (R^2 : 0.98) izotermine daha uyumlu bulmuşlardır (Szlachta & Wójtowicz, 2016).



Şekil 47. 25 °C için GFH üzerine As^V denge adsorpsiyon izotermi



Şekil 48. 25 °C için GFH üzerine As^{III} denge adsorpsiyon izotermi

GFH yüzeyinde As^V ve As^{III} adsorpsiyonu için çizilen Langmuir izoterm sabitleri Tablo 33'te gösterilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi Q , adsorpsiyonun bağlanma enerjisi ise b ile gösterilmektedir (Beyhan, 2003). As^V ve As^{III} adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasiteleri birbirine çok yakındır. Ancak, Langmuir modeli b sabiti incelendiğinde GFH'nin As^{III} 'e karşı afinitesinin As^V 'e kıyasla iki kat daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum, sulu ortamda bulunan As^V türlerinin ($H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$) pH 7'de eksi yüklü, As^{III} 'ün baskın türü olan H_3AsO_3 'ün ise pH 7'de yüksüz formda olmalarından kaynaklanmaktadır. Çünkü sıfır yük noktasına yakın (pH 7) gerçekleştirilen adsorpsiyon işleminde adsorban yüzeyindeki pozitif yüklü bölgeler sınırlı olmaktadır. Adsorban yüzeyindeki pozitif yüklü bölge arttıkça anyonik türlerin adsorpsiyonu daha iyi olmaktadır (Szlachta & Wójtowicz, 2016). Bu çalışmada ise As^{III} adsorpsiyonu sadece ligant değişim mekanizması ile gerçekleşmektedir. GFH'nin As^{III} 'e karşı afinitesinin daha yüksek olması adsorpsiyon pH'sından kaynaklanmaktadır.

Tablo 33. GFH yüzeyine As^V ve As^{III} adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir izoterm sabitleri

Tür	Parametre		
	Q (µg/g)	b	R^2
As ^V	5251 ± 491	0.03 ± 0.01	0.96
As ^{III}	5194 ± 368	0.06 ± 0.01	0.98

GFH ile As^V ve As^{III} adsorpsiyonu için çizilen Freundlich izoterm sabitleri Tablo 34’te gösterilmiştir. K_f , kabaca adsorpsiyon kapasitesinin bir göstergesidir. $1/n$ ise adsorpsiyonun şiddetidir. $n > 1$ olması durumunda adsorpsiyon işleminin uygun olduğu anlaşılmaktadır (Chetia vd., 2012). Yüksek seviye K_f değerleri, adsorbanın kapasitesinin yüksek olduğunu göstermektedir (Thirunavukkarasu vd., 2003).

Tablo 34. GFH yüzeyine As^V ve As^{III} adsorpsiyonu için hesaplanan Freundlich izoterm sabitleri

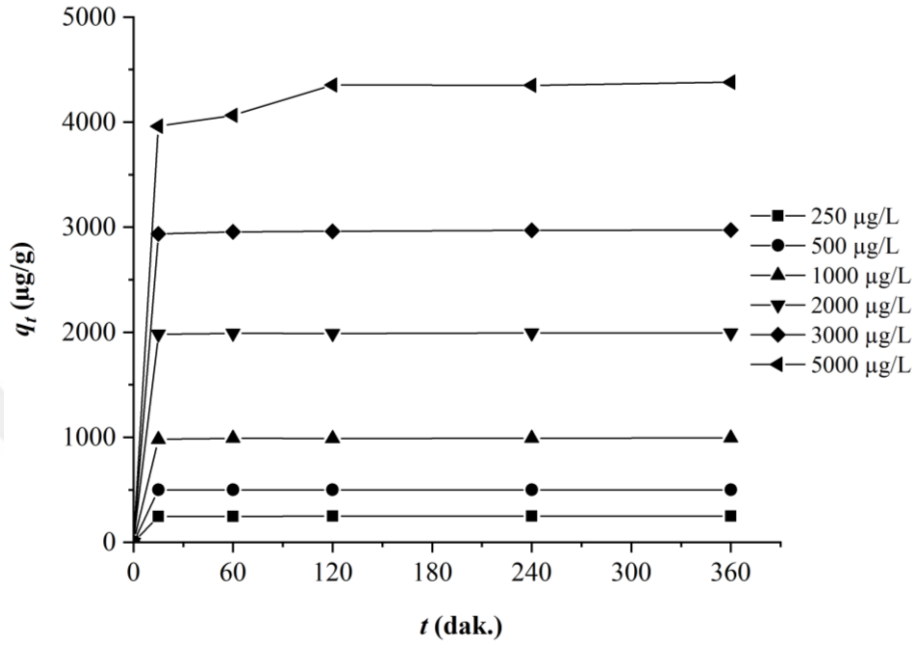
Tür	Parametre		
	K_f	n	R^2
As ^V	808 ± 164	3.21 ± 0.42	0.97
As ^{III}	983 ± 207	3.39 ± 0.52	0.95

3.5.5. Adsorpsiyon Kinetiği

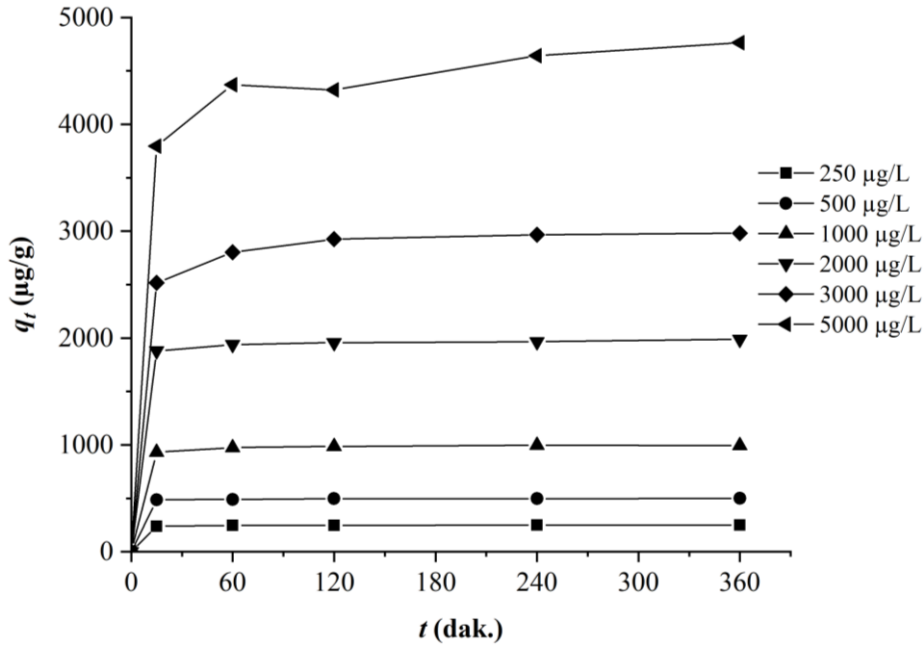
Bu bölümde adsorban olarak GFH’nin kullanıldığı arsenik adsorpsiyonu deneysel çalışmalarından elde edilen verilerin, grafikler yardımıyla değerlendirilmesi sonucunda adsorpsiyon ile uyumlu hız denklemleri ve adsorpsiyon hızının derecesi belirlenmiştir.

Öncelikli olarak birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan arsenik miktarları (q_t) hesaplanmıştır. GFH için q_t - t grafikleri gösterilmiştir (Şekil 49-50). Şekil 49’da birim GFH ağırlığı başına adsorplanan As^V miktarının süreye bağlı değişimi verilmiştir. As^V konsantrasyonu 250-3000 µg/L olduğunda adsorpsiyon işleminin 15 dakikada dengeye geldiği, ancak As^V konsantrasyonunun 5000 µg/L olması durumunda denge süresinin yaklaşık 120 dakikayı bulduğu görülmüştür. Şekil 50’de ise GFH’nin As^{III} konsantrasyonu üzerine temas süresinin etkisi gösterilmiştir. As^{III} konsantrasyonu 250-2000 µg/L olduğunda adsorpsiyon işleminin 15 dakikada dengeye geldiği, ancak As^{III} konsantrasyonunun 3000 ve 5000 µg/L olması durumunda denge süresinin sırasıyla yaklaşık 120 ve 240 dakikayı bulduğu görülmüştür. Literatürde bulunan mevcut çalışmalar incelendiğinde adsorban

olarak GFH'nin kullanıldığı arsenik uzaklaştırma testlerinde, çözeltinin arsenik konsantrasyonuna bağlı olarak adsorpsiyon kinetiğinin başlangıçta hızlı olduğu görülmektedir (Szlachta & Wójtowicz, 2016; Robles vd., 2018).



Şekil 49. As^V için artan besleme çözeltisi konsantrasyonlarında GFH tarafından tutulan arsenik miktarı değişimi



Şekil 50. As^{III} için artan besleme çözeltisi konsantrasyonlarında GFH tarafından tutulan arsenik miktarı değişimi

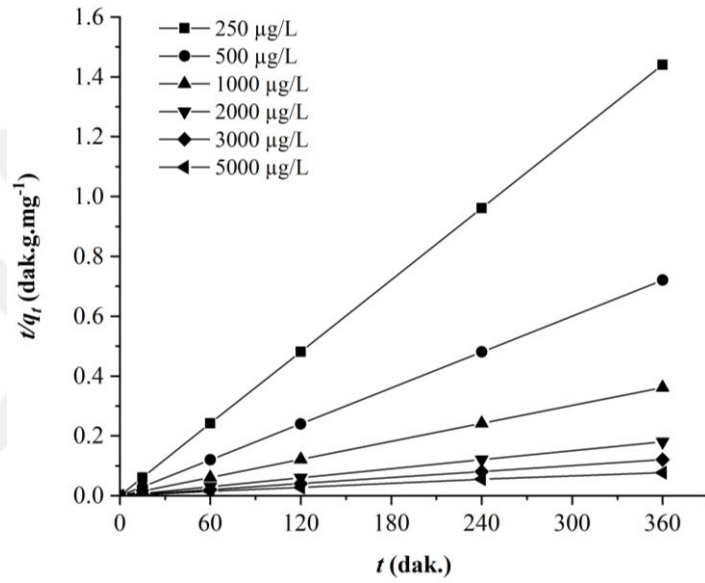
Kinetik çalışmasında; detayları birinci bölümde açıklanan yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik modeller değerlendirilmiştir. Bu modellere ait kinetik sabitler Tablo 35'te yer almaktadır. Bu tabloda gösterilen veriler değerlendirildiğinde yalancı ikinci derece adsorpsiyon modelinin, yalancı birinci derece modelinden daha iyi olduğu görülmüştür ($R^2=1$). Bu tez çalışmasında elde edilen k_2 parametre verilerinin literatürle uyumlu olduğu görülmüştür. Araştırmacılar bu çalışmada As^V ve As^{III} adsorpsiyonu için k_2 değerini sırasıyla 0.003 ve 0.002 olarak hesaplamışlardır (Thirunavukkarasu vd., 2003). k değerinin düşük yada yüksek olması adsorpsiyon ortamında bulunan adsorban miktarına bağlıdır. Adsorban miktarı arttıkça k değeri artmaktadır (Robles vd., 2018). Tablo 35'te yer alan k değerleri incelendiğinde; düşük arsenik konsantrasyonlu çözeltilerde k değerinin daha yüksek olduğu, arsenik konsantrasyonu arttıkça bu değerin düştüğü görülmektedir. Bu durum çözelti ortamında bulunan GFH miktarı ile ilişkilidir. GFH miktarı artırılarak k değeri artırılabilir.

Tablo 35. GFH yüzeyine As^V ve As^{III} adsorpsiyonu için kinetik parametreler

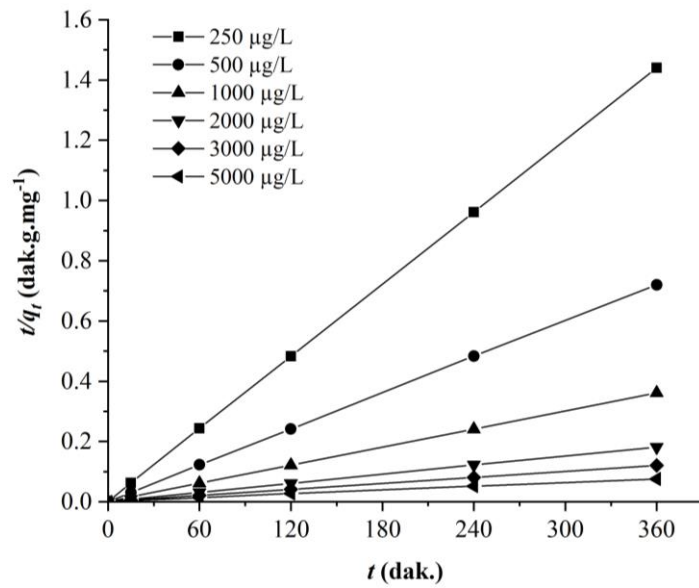
Kinetik Model (As^V)	Parametre	Başlangıç As^V Konsantrasyonları ($\mu g/L$)					
		250	500	1000	2000	3000	5000
Yalancı-birinci derece	k_1 (dakika ⁻¹)	0.015	0.003	0.003	0.003	0.002	0.003
	q_e ($\mu g/g$)	4.54	3.82	15.6	15.7	56.1	1092
	R^2	0.943	0.796	0.815	0.815	0.855	0.899
Yalancı-ikinci derece	k_2 ($g/\mu g.dakika$)	0.011	0.012	0.002	0.002	0.001	0.000
	q_e ($\mu g/g$)	250.2	498.8	994.9	1995	2975	4690
	R^2	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.998

Kinetik Model (As^{III})	Parametre	Başlangıç As^{III} Konsantrasyonları ($\mu g/L$)					
		250	500	1000	2000	3000	5000
Yalancı-birinci derece	k_1 (dakika ⁻¹)	0.015	0.012	0.008	0.006	0.009	0.004
	q_e ($\mu g/g$)	11.9	20.0	43.5	106.5	348.7	1057
	R^2	0.992	0.845	0.789	0.926	0.912	0.926
Yalancı-ikinci derece	k_2 ($g/\mu g.dakika$)	0.004	0.002	0.008	0.000	0.000	0.000
	q_e ($\mu g/g$)	250.6	500.4	999.3	1992	3009	4828
	R^2	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.999

Şekil 51-Şekil 52’de yalancı ikinci derece reaksiyon kinetikleri yer almaktadır. Yalancı ikinci derece kinetik modelin, partikül içi ve dışı difüzyon olayını birlikte kapsadığı bilinmektedir. Bu model, korelasyon değerinin yüksek olması da göz önünde bulundurulduğunda adsorbat (arsenik) ve adsorban (GFH) arasındaki kinetiği daha iyi açıklamaktadır. GFH ile arsenik uzaklaştırmanın araştırıldığı farklı çalışmalarda da yalancı ikinci derece kinetik modelin daha uyumlu olduğu görülmüştür (Thirunavukkarasu, 2002; Xie vd., 2007; Robles vd., 2018; Tolkou vd., 2023).



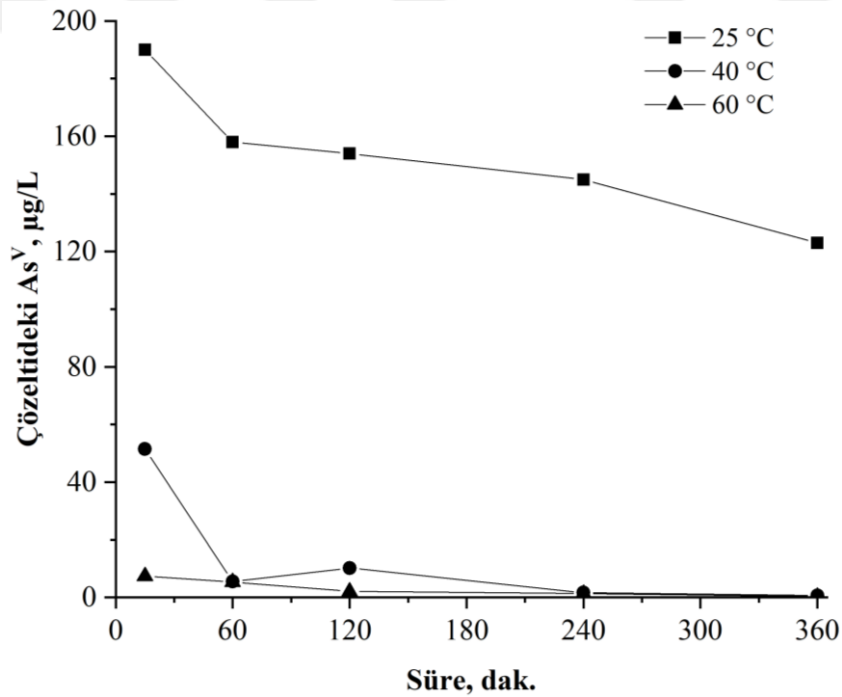
Şekil 51. GFH üzerine As^V adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetikleri



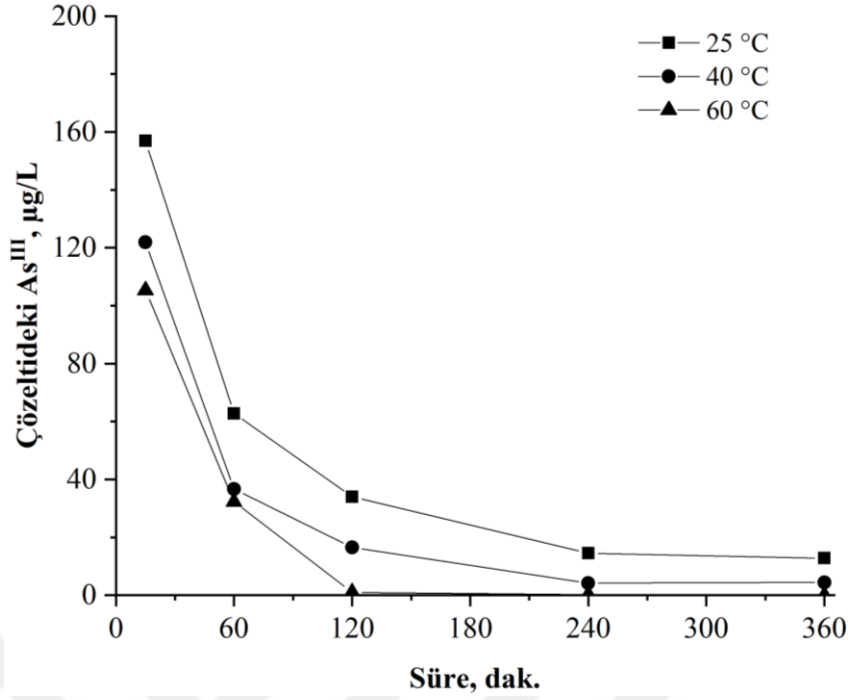
Şekil 52. GFH üzerine As^{III} adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetikleri

3.5.6. Sıcaklığın Etkisi ve Adsorpsiyon Termodinamiği

GFH ile As^V ve As^{III} uzaklaştırılmasında sıcaklığın etkisi pH 7’de, 2 g/L adsorban dozajında, 15-360 dakika aralığında, 3000 $\mu\text{g/L}$ başlangıç arsenik konsantrasyonunda ve 25-40-60 °C sıcaklıklarda incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda ve pH 7’de As^V adsorpsiyonunun süreye ve sıcaklığa bağlı gerçekleştiği görülmektedir. Başlangıç As^V konsantrasyonu 3000 $\mu\text{g/L}$ ’den hızlı bir şekilde (15. dakikada) <200 $\mu\text{g/L}$ ’ye düşmüştür. Adsorpsiyon sıcaklığı 25 °C’den 60 °C’ye doğru arttıkça As^V uzaklaştırma verimi ve kinetiği de artmıştır (Şekil 53). Benzer durum As^{III} uzaklaştırmada da gerçekleşmiştir. Ancak As^{III} adsorpsiyonunda denge durumuna gelmesi için daha uzun süreye ihtiyaç duyulmuştur (Şekil 54). Elde edilen bulgulardan, GFH ile As^V ve As^{III} adsorpsiyonunda sıcaklık arttıkça adsorpsiyon veriminin arttığı görülmüştür. Bu durum literatürde bulunan mevcut çalışmalar ile uyumludur (Tyrovola vd., 2006; Banerjee vd., 2008). Artan sıcaklık ile arsenik adsorpsiyonun artması, adsorpsiyonun ısıalan yani endotermik bir reaksiyon ile gerçekleştiğini göstermektedir. Bu durum, sıcaklık artışı ile adsorbanın aktif noktaları ve arsenik arasındaki etkileşimin artmasından kaynaklanabilir.



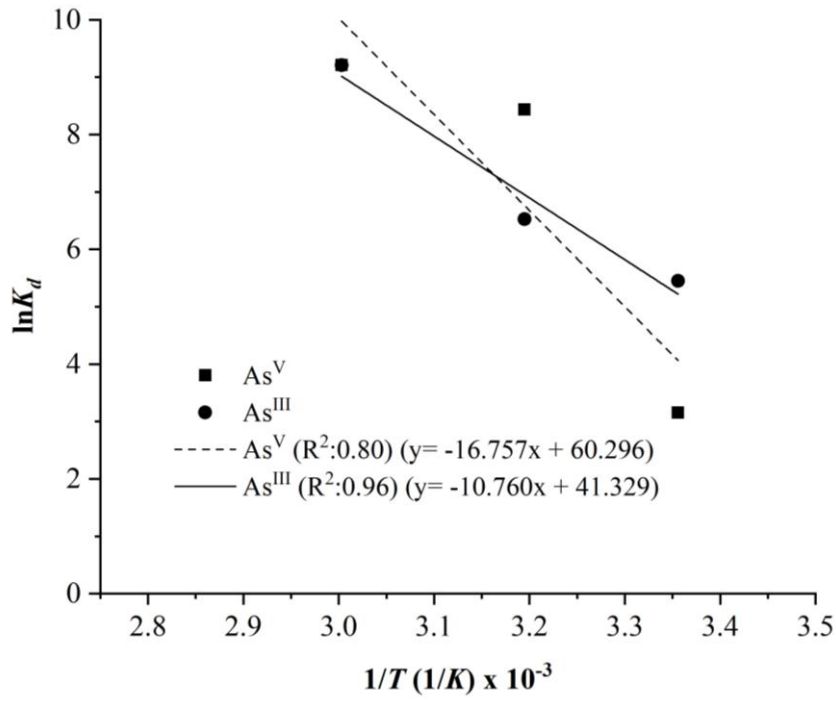
Şekil 53. GFH üzerine As^V adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi (C_0 : 3000 $\mu\text{g/L}$, pH:7, D: 2 g/L)



Şekil 54. GFH üzerine As^{III} adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi (C_0 : 3000 $\mu g/L$, pH:7, D: 2 g/L)

Arsenik giderimi için GFH kullanımının araştırıldığı çalışmalarda, sıcaklığın adsorpsiyona etkisi ile ilgili sınırlı araştırmalar bulunmaktadır. Adsorpsiyon termodinamiğinin açıklanmasında; detayları birinci bölümde (Bölüm 1.5.4) açıklanan denklemler kullanılmıştır. $\ln K_d$ 'ye karşı $1/T$ grafiği ile düz bir çizgi elde edilmektedir. Bu çizginin eğiminden entalpi değişimi (ΔH^0) tahmin edilmiştir. Elde edilen veriler Şekil 55, Tablo 36 ve Tablo 37'de gösterilmiştir.

GFH ile As^V ve As^{III} adsorpsiyonunda entalpi değişimi (ΔH^0) sırasıyla +139.3 ve +89.5 kJ/mol olarak bulunmuştur. Entalpi değişiminin (ΔH^0) pozitif işaretli oluşu, GFH ile As^V ve As^{III} adsorpsiyonunun ısı alan yani endotermik olduğunu göstermektedir. Tablo 36 ve Tablo 37'de yer alan serbest enerji değişiminin (ΔG^0) negatif olması adsorpsiyon işleminin kendiliğinden meydana gelmesi ile açıklanabilir (Banerjee vd., 2003). Bu bölümde incelenen tüm sıcaklıklarda meydana gelen entropi değişimleri (ΔS^0) pozitifdir. Bu durum GFH'nin kararlı olmayışından dolayı yapısal küçük değişikliklerden kaynaklanabilir. $\ln K_d$ 'ye karşı $1/T$ grafiği ile elde edilen doğruların R^2 değerleri As^V ve As^{III} adsorpsiyonu için sırasıyla 0.80 ve 0.96 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 55. GFH ile As^V ve As^{III} adsorpsiyonunda $1/T$ 'nin bir fonksiyonu olarak $\ln K_d$ değerleri

Tablo 36. GFH ile As^V adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklardaki termodinamik büyüklükler

Sıcaklık °C	Sıcaklık K	C _o	C _e µg/L	q _e	1/T	K _d	lnK _d	ΔG ⁰ kJ/mol	ΔS ⁰ J/mol.K	ΔH ⁰ kJ/mol
25	298	3000	123	2877	0.0034	23.4	3.15	-7.81		
40	313	3000	0.7	2999.3	0.0032	4284	8.44	-21.9	501.3	139.3
60	333	3000	0.3	2999.7	0.0030	9999	9.21	-25.5		

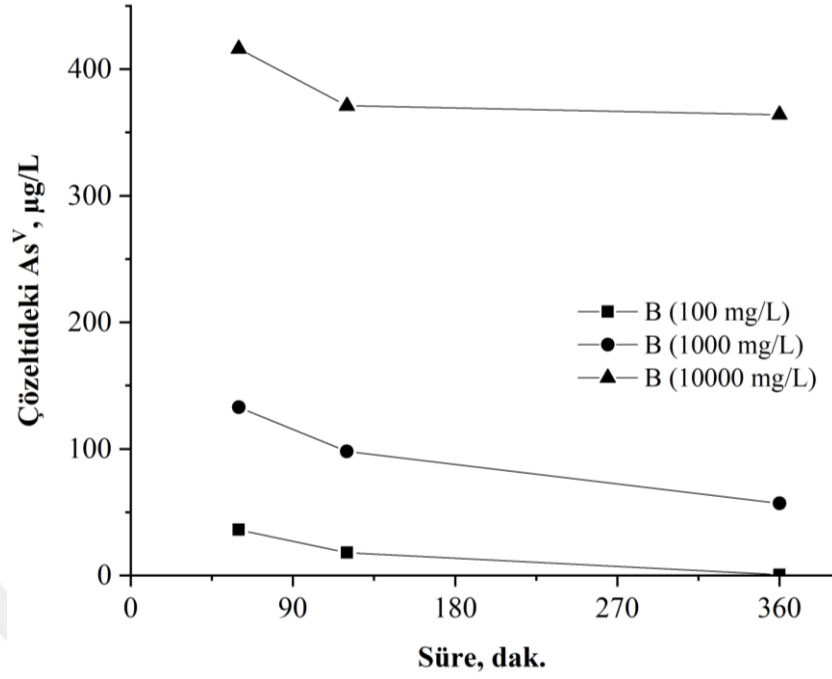
Tablo 37. GFH ile As^{III} adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklardaki termodinamik büyüklükler

Sıcaklık °C	Sıcaklık K	C _o	C _e µg/L	q _e	1/T	K _d	lnK _d	ΔG ⁰ kJ/mol	ΔS ⁰ J/mol.K	ΔH ⁰ kJ/mol
25	298	3000	12.8	2887.2	0.0034	233	5.45	-13.5		
40	313	3000	4.4	2995.6	0.0032	681	6.52	-16.9	343.6	89.5
60	333	3000	0.3	2999.7	0.0030	9999	9.21	-25.5		

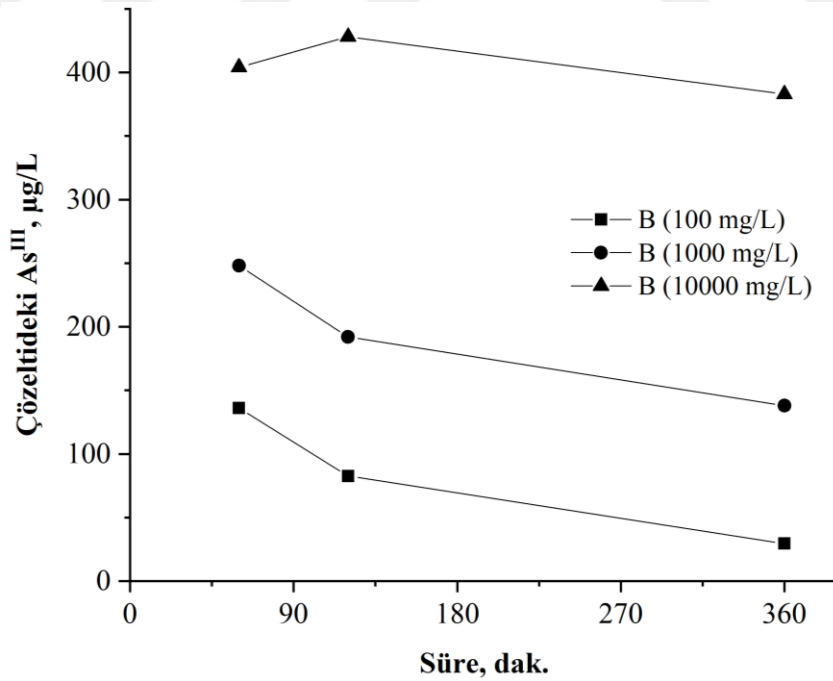
3.5.7. Bor ve Sülfatın Adsorpsiyona Etkisi

Adsorban olarak GFH'nin kullanıldığı çalışmalarda rekabetçi iyonların adsorpsiyona etkisi çok sınırlı bir şekilde araştırılmıştır. SiO_2^- , V^{V} , Se^{IV} , PO_4^{-3} ve V^{III} gibi iyonların As^{V} adsorpsiyonuna etkisini inceleyen araştırmacılar; SiO_2^- 'nin adsorpsiyon işlemini en olumsuz etkileyen rekabetçi iyon olduğunu, PO_4^{-3} ve V^{III} gibi iyonların sınırlı seviyede ters etki yaptığını belirlemiştirler (Xie vd., 2007). Diğer bir araştırmacı grubu ise GFH ile As^{V} adsorpsiyonunda PO_4^{-3} iyonunun etkisini incelediklerinde GFH'nin As^{V} 'e karşı çok daha fazla bir afiniteye sahip olduğunu, çözeltide bulunan PO_4^{-3} 'ün arsenik adsorpsiyonunu olumsuz etkilemediğini vurgulamışlardır (Saha vd., 2005). Rekabetçi iyonların, GFH ile arsenik adsorpsiyonuna etkisinin kapsamlı bir şekilde incelendiği bir çalışmada araştırmacılar; GFH'nin arsenikli çözeltide bulunan silikat ve bikarbonat iyonlarını uzaklaştırdığını, florit, klorit, nitrat ve sülfat iyonlarını herhangi bir şekilde adsorplamadığını belirlemiştirler (Khandaker vd., 2006). Bor içeren arsenikli çözeltilerin GFH ile adsorpsiyonu ile ilgili herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Ancak bor adsorpsiyonu için GFH'nin kullanıldığı bir çalışmada; pH 9'da 100 mg/L B içeren çözeltiye, 80 g/L gibi çok yüksek dozajda GFH eklenerek 24 saat sonunda %79.3 B adsorpsiyon verimi elde edilmiştir (Başkan & Atalay, 2015).

Tez çalışması kapsamında incelenen borlu maden atık suları yüksek konsantrasyonda bor (B) ve sülfat (SO_4^{-2}) içermektedir. Bundan dolayı GFH ile arsenik adsorpsiyonunda B ve SO_4^{-2} 'nin etkisi ayrı ayrı ve birlikte olmak üzere araştırılmıştır. 3000 $\mu\text{g/L}$ arsenik (As^{V} - As^{III}) içeren çözeltiler; 25 °C sıcaklıkta, pH 7'de farklı B konsantrasyonlarında (100-1000-10000 mg/L) 2 g/L GFH kullanılarak 60-120-360 dakika boyunca çalkalanmıştır. B içeriği 100 mg/L olduğu durumda As^{V} uzaklaştırma olumsuz etkilenmemektedir (%99.9 As^{V} uzaklaştırma verimi). Ancak B konsantrasyonu 1000 mg/L ve 10000 mg/L olduğunda adsorpsiyon veriminin sırasıyla %98.1 ve %87.9'a düştüğü görülmüştür (Şekil 56). B konsantrasyonu 100 mg/L olduğunda GFH ile As^{III} uzaklaştırma veriminde sınırlı bir azalma olmaktadır. Çözelti ortamında B olmadığında % 99.7 olan adsorpsiyon verimi %99'a düşmüştür. Ancak borlu As^{V} çözeltisine kıyasla As^{III} adsorpsiyonu veriminde belirgin bir düşüş olmaktadır. B konsantrasyonu 1000 mg/L ve 10000 mg/L olduğunda As^{III} adsorpsiyon veriminin sırasıyla %95.4 ve %87.2'ye düştüğü görülmüştür (Şekil 57). GFH ile borlu sulardan As^{V} ve As^{III} uzaklaştırma testlerinde çözeltilerin B konsantrasyonunda herhangi bir azalmanın olmadığı belirlenmiştir.

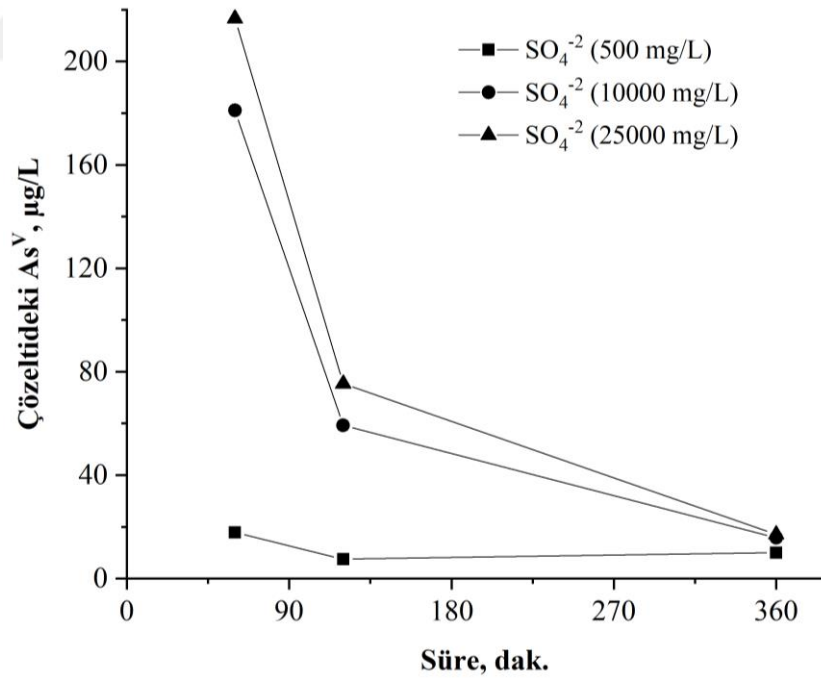


Şekil 56. Borlu sulardan GFH ile As^V uzaklaştırılmasında B konsantrasyonunun etkisi (pH: 7; $C_0(As^V)$: 3000 $\mu g/L$; D: 2 g/L; 25 °C)

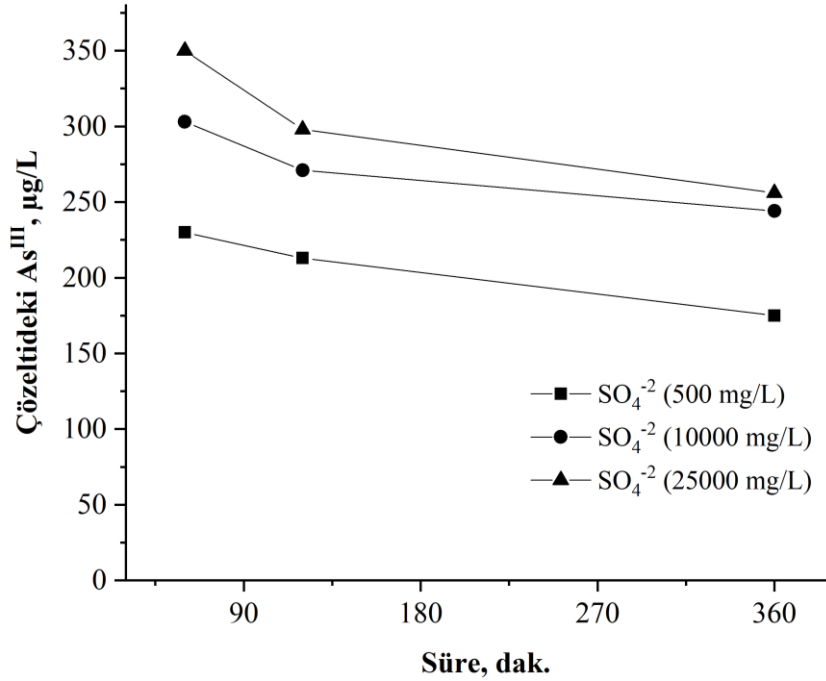


Şekil 57. Borlu sulardan GFH ile As^{III} uzaklaştırılmasında B konsantrasyonunun etkisi (pH: 7; $C_0(As^{III})$: 3000 $\mu g/L$; D: 2 g/L; 25 °C)

3000 $\mu\text{g/L}$ arsenik (As^{V} - As^{III}) içeren çözeltiler, 25 °C sıcaklıkta, pH 7’de farklı SO_4^{-2} konsantrasyonlarında (500-10000-25000 mg/L) 2 g/L GFH kullanılarak 60-120-360 dakika boyunca çalkalanmıştır. Sülfatlı As^{V} çözeltilerinden GFH ile As^{V} uzaklaştırmada SO_4^{-2} konsantrasyonu arttıkça nihai adsorpsiyon veriminde bir değişiklik olmamıştır. Sadece çözelti ortamındaki SO_4^{-2} konsantrasyonu 500 mg/L’den 25000 mg/L’ye doğru arttıkça adsorpsiyon kinetiğinde bir yavaşlama meydana gelmiştir. 360 dakika sonunda elde edilen adsorpsiyon verimleri aynı olmuştur (Şekil 58). Diğer taraftan, As^{III} çözeltisinde SO_4^{-2} olması durumunda adsorpsiyon veriminde azalma olmaktadır. SO_4^{-2} konsantrasyonu arttıkça As^{III} uzaklaştırma verimi azalmaktadır. Arsenik adsorpsiyonu sonrası 500 mg/L SO_4^{-2} içeren As^{III} ’lü çözeltide 175 $\mu\text{g/L}$ As^{III} kalırken (%94.2 uzaklaştırma verimi), 25000 mg/L SO_4^{-2} içeren çözeltide 256 $\mu\text{g/L}$ As^{III} kalmıştır (%91.5). Bu sonuçlardan As^{III} çözeltilerinin yüksek konsantrasyonlarda SO_4^{-2} içermesi durumunda adsorpsiyonun olumsuz etkileneceği ve daha yüksek dozajlarda adsorban (GFH) kullanımına ihtiyaç duyulacağı anlaşılmıştır (Şekil 59). Sülfat içeren arsenikli (As^{V} ve As^{III}) sularda GFH ile adsorpsiyon yapıldığında çözeltilerde bulunan SO_4^{-2} konsantrasyonunun değişmediği görülmüştür.

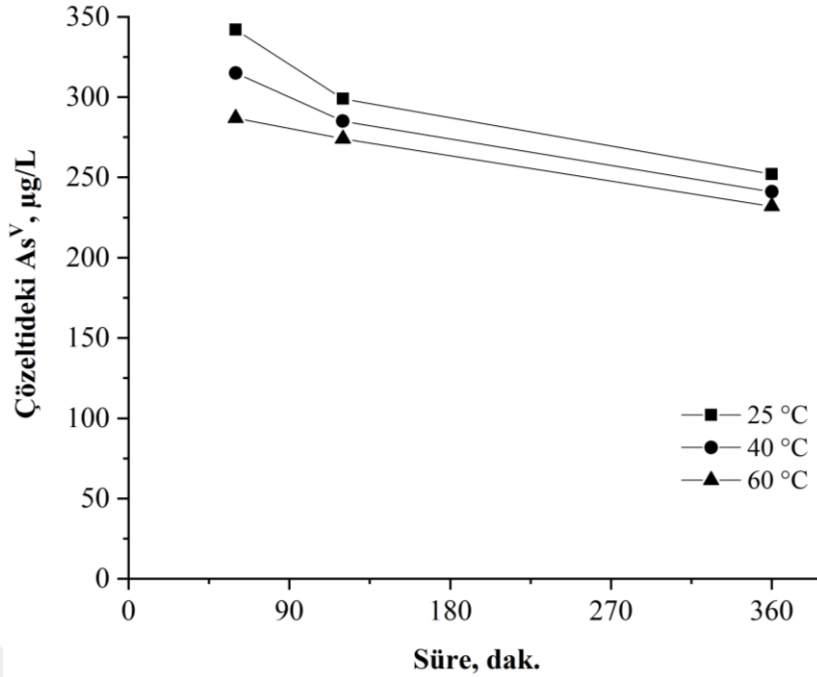


Şekil 58. Sülfatlı sulardan GFH ile As^{V} uzaklaştırılmasında SO_4^{-2} konsantrasyonunun etkisi (pH: 7; C_0 (As^{V}): 3000 $\mu\text{g/L}$; D: 2 g/L; 25 °C)



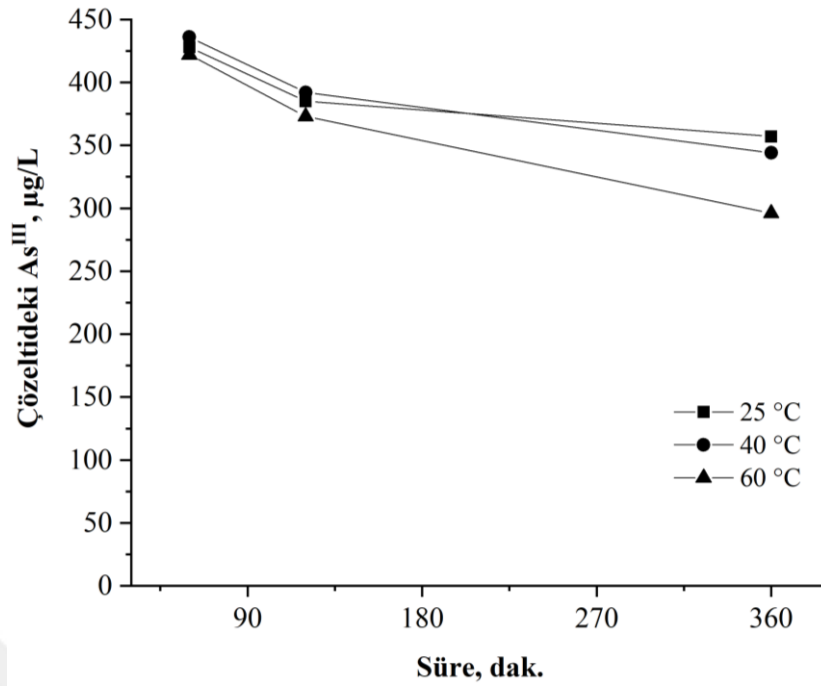
Şekil 59. Sülfatlı sulardan GFH ile As^{III} uzaklaştırılmasında SO₄⁻² konsantrasyonunun etkisi (pH: 7; C₀(As^{III}): 3000 µg/L; D: 2 g/L; 25 °C)

Çözelti matriksinde B (5000 mg/L), SO₄⁻² (10000 mg/L) ve arsenik (3000 µg/L As^V-As^{III}) içeren çözeltiler ile adsorpsiyon testleri yapılmıştır. Bu çözelti örnekleri ile sıcaklığın etkisi de araştırılmıştır. B ve SO₄⁻² içermeyen As^V çözeltisi 25 °C sıcaklıkta, pH 7’de, 2 g/L GFH kullanılarak 360 dakika çalkalandığında adsorpsiyon verimi %95,9, çözeltide kalan As^V konsantrasyonu 123 µg/L olarak belirlenmiştir. B ve SO₄⁻² içeren As^V çözeltisi 25 °C sıcaklıkta, pH 7’de, 2 g/L GFH kullanılarak 360 dakika çalkalandığında çözeltiden %91,6 verim ile As^V uzaklaştırılmıştır (Çözeltide 252 µg/L As^V kalmıştır). Sıcaklık 40 °C’ye yükseltilip, diğer parametreler sabit bırakıldığında As^V uzaklaştırma verimi %92 olmuştur (Çözeltide 241 µg/L As^V kalmıştır). Sıcaklık 60 °C’ye yükseltildiğinde ise aynı şartlarda yapılan As^V adsorpsiyonunun verimi %92,3 olmuştur (Çözeltide 232 µg/L As^V kalmıştır). Bu sonuçlardan da görüleceği üzere B ve SO₄⁻² içeren As^V çözeltilerinin GFH ile adsorpsiyonunda sıcaklığın olumlu etkisi çok az olmuştur. Bunun yanında çözelti matriksinde yüksek konsantrasyonlarda B ve SO₄⁻² bulunması As^V adsorpsiyonunu olumsuz etkilemiştir (Şekil 60). Yukarıda B ve SO₄⁻² içeren arsenikli çözeltilerde GFH kullanımı ile ilgili bulgular ayrı ayrı verilmiştir. Bu bulgulardan GFH ile As^V adsorpsiyonunda ters etkinin sadece yüksek konsantrasyonlarda bordan (B) kaynaklandığı görülmektedir. Yani, çözeltinin SO₄⁻² içermesi As^V adsorpsiyonunu etkilememektedir. Bu durumda kullanılan GFH miktarı artırılarak hedeflenen adsorpsiyon verimi elde edilebilecektir.



Şekil 60. Sülfatlı ve borlu sulardan GFH ile As^V uzaklaştırılmasında sıcaklığın etkisi (pH: 7; $C_0(As^V)$: 3000 $\mu g/L$; $C_0(B)$: 5000 mg/L; $C_0(SO_4^{2-})$: 10000 mg/L; D: 2 g/L)

B ve SO_4^{2-} içermeyen As^{III} çözeltisi; 25 °C sıcaklıkta, pH 7’de, 2 g/L GFH kullanılarak 360 dakika çalkalandığında adsorpsiyon verimi %99.6 olarak hesaplanmıştır (çözeltide 12.8 $\mu g/L$ As^{III} kalmıştır). Deney şartlarının aynı sadece çözelti matriksine B ve SO_4^{2-} ilave edilmesi durumunda; çözeltide kalan As^{III} 357 $\mu g/L$, adsorpsiyon verimi %88.1 olmuştur. Buradan çözeltide B ve SO_4^{2-} ’nin birlikte bulunması durumunda adsorpsiyon veriminin %11.5 azalacağı görülmüştür. As^{III} çözeltisinin sadece 10000 mg/L SO_4^{2-} içermesi durumunda adsorpsiyon veriminin %91.9, çözeltide kalan As^{III} konsantrasyonunun 244 $\mu g/L$ olduğu belirlenmiştir. Çözeltide sadece 10000 mg/L B bulunması durumunda ise verim %87.2, adsorpsiyon sonrası As^{III} miktarı 383 $\mu g/L$ olmuştur. Bu bulgulardan B ve SO_4^{2-} ’nin GFH ile As^{III} adsorpsiyonuna birlikte olumsuz etki yaptığı görülmektedir. B- SO_4^{2-} - As^{III} çözeltisinde sıcaklık 40 °C’ye yükseltilip, diğer parametreler sabit bırakıldığında As^{III} uzaklaştırma verimi %88.5 olmuştur (Çözeltide 344 $\mu g/L$ As^V kalmıştır). Sıcaklık 60 °C’ye yükseltildiğinde ise As^{III} uzaklaştırma verimi %90.1 olmuştur (Çözeltide 296 $\mu g/L$ As^V kalmıştır). Elde edilen bu bulgulardan görüleceği üzere B ve SO_4^{2-} içeren As^{III} çözeltilerinin GFH ile adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi çok sınırlı kalarak anlamlı bir verim artışı olmamıştır. B ve SO_4^{2-} içeren arsenikli (As^V ve As^{III}) sularda GFH ile adsorpsiyon yapıldığında çözeltilerde bulunan B ve SO_4^{2-} konsantrasyonunun değişmediği görülmüştür (Şekil 61).



Şekil 61. Sülfatlı ve borlu sulardan GFH ile As^{III} uzaklaştırılmasında sıcaklığın etkisi (pH: 7; $C_0(As^V)$: 3000 $\mu g/L$; $C_0(B)$: 5000 mg/L; $C_0(SO_4^{2-})$: 10000 mg/L; D: 2 g/L)

3.5.8. Çöktürme Sonrası Çözeltilerden Arsenik Adsorpsiyonu Testleri

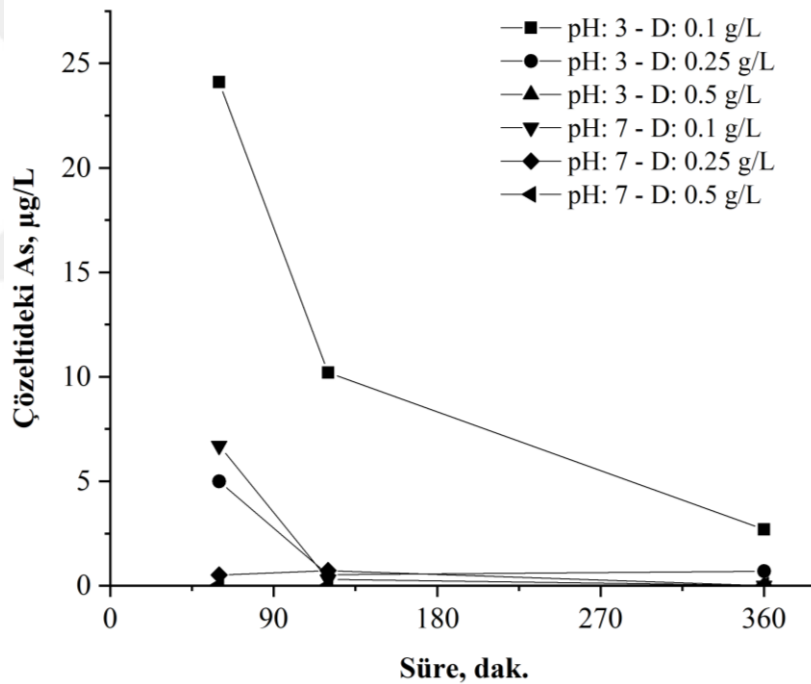
Tez çalışması kapsamında incelenen borlu maden atık sularına ön işlem olarak çöktürme uygulanarak arsenik konsantrasyonunun düşürülmesi sağlanmıştır. Bu çözeltilerin arsenik konsantrasyonları Tablo 38’de yer almaktadır. CYS, ABS ve DZC şeklinde kodlanan örneklerle çöktürme işlemi sonrası sırasıyla, CS-CYS, CS-ABS ve CS-DZC şeklinde kod verilmiştir.

Tablo 38. Na_2S ile çöktürme işlemi uygulanan borlu maden atık sularının B, SO_4^{2-} ve As konsantrasyonları

NumuneKodu	B	SO_4^{2-}	As		
			As^V	As^{III}	Toplam As
	mg/L	mg/L	$\mu g/L$		
CS-CYS	275	620	253.3	21.7	275
CS-ABS	6240	7900	268.3	241.7	510
CS-DZC	10140	26570	5	560	565

GFH ile CS-CYS numunesinden arsenik uzaklaştırılmasında dozajın etkisi, 0.1-0.25-0.5 g/L adsorban dozajlarında pH 3 ve 7 olacak şekilde iki farklı pH değerinde 360 dakika

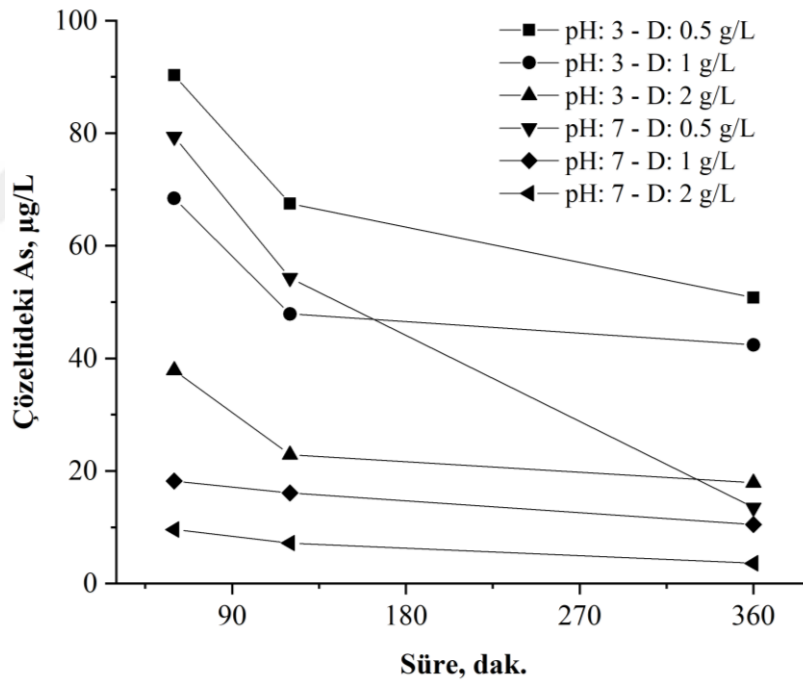
süreyle çalkalanarak incelenmiştir. Şekil 62’de yer alan grafiğe göre adsorban dozajı arttıkça As konsantrasyonu azalmaktadır. Başlangıç As, B ve SO_4^{2-} konsantrasyonu sırasıyla 275 $\mu\text{g/L}$, 275 mg/L ve 620 mg/L olan CS-CYS numunesinin arsenik derişimi, pH 7’de 0.1 g/L GFH ile 60 dakikada 6.7 $\mu\text{g/L}$ ’ye düşürülmüştür. Diğer taraftan, pH 3’te aynı dozaj ve sürede yapılan adosorpsiyon sonucunda çözeltinin As konsantrasyonu 24.1 $\mu\text{g/L}$ ’ye düşürülmüştür. pH 3’te dozaj 0.25 g/L’ye yükseltildiğinde 60 dakika sonunda çözeltinin As konsantrasyonu 5 $\mu\text{g/L}$ olmuştur. Buradan pH 7’deki adsorpsiyon veriminin pH 3’e kıyasla daha iyi olduğu görülmektedir. pH 3’te aynı sürede benzer adsorpsiyon verimini elde edebilmek için iki buçuk kat daha fazla adsorban kullanımı gerekmektedir. Ayrıca çözeltideki B ve SO_4^{2-} konsantrasyonunun, GFH ile adsorpsiyon işleminden etkilenmeyerek aynı kaldığı belirlenmiştir.



Şekil 62. GFH ile CS-CYS numunesinden arsenik uzaklaştırılması üzerine dozaj ve pH etkisi (T: 25 °C, C_0 (As): 275 $\mu\text{g/L}$; C_0 (B): 275 mg/L; C_0 (SO_4^{2-}): 620 mg/L)

GFH ile CS-ABS numunesinden arsenik uzaklaştırılmasında dozajın etkisi, 0.5-1-2 g/L adsorban dozajlarında pH 3 ve 7 olacak şekilde iki farklı pH değerinde 360 dakika süreyle çalkalanarak incelenmiştir. Gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri sonucunda adsorban dozajının artmasıyla arsenik uzaklaştırma veriminin arttığı görülmüştür. pH 7’de 0.5, 1 ve 2 g/L adsorban dozajı kullanıldığında 360 dakika sonunda çözeltide kalan As konsantrasyonu sırasıyla 13.5, 10.5 ve 3.6 $\mu\text{g/L}$ olmuştur. pH 3’te 0.5, 1 ve 2 g/L adsorban

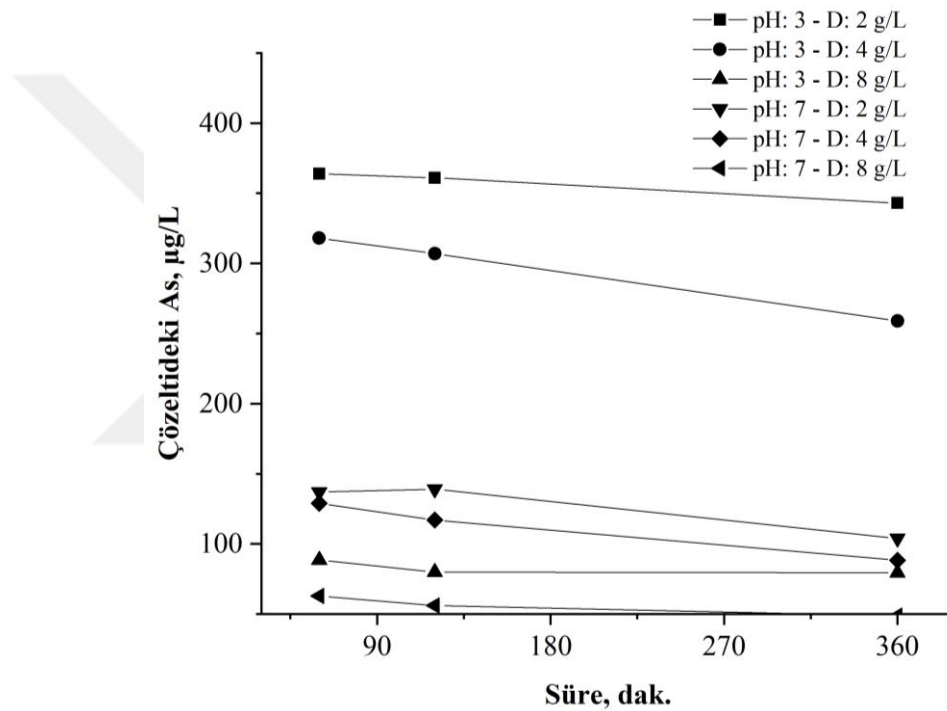
dozajı kullanıldığında ise 360 dakika sonunda çözeltide kalan As konsantrasyonu sırasıyla 50.8, 42.4 ve 17.9 $\mu\text{g/L}$ olmuştur (Şekil 63). Buradan GFH ile CS-ABS numunesinden arsenik uzaklaştırmak için uygun pH'nın 7 olduğu görülmektedir. CS-ABS numunesinin B ve SO_4^{2-} içeriği yüksektir (Tablo 38). Detayları Bölüm 3.5.7'de verilen deneysel çalışmalarda B ve SO_4^{2-} 'nin adsorpsiyona olan etkileri tartışılmıştır. CS-ABS numunesinde kullanılan adsorban dozajının CS-CYS'ye kıyasla çok daha fazla olması farklı çözelti matrisleri ve iyon konsantrasyonlarına sahip olmaları ile açıklanabilir. Ayrıca CS-ABS numunesinin SiO_2^- konsantrasyonu, CS-CYS numunesine göre oldukça yüksektir. SiO_2^- 'nin GFH ile arsenik uzaklaştırma işlemini olumsuz etkilediği bilinmektedir (Xie vd., 2007). Bu bulgulara ek olarak CS-ABS numunesinden GFH ile arsenik uzaklaştırmada, çözeltide bulunan B ve SO_4^{2-} konsantrasyonlarının herhangi bir azalma olmadan aynı kaldığı belirlenmiştir.



Şekil 63. GFH ile CS-ABS numunesinden arsenik uzaklaştırılması üzerine dozaj ve pH etkisi (T: 25 °C, C_0 (As): 510 $\mu\text{g/L}$; C_0 (B): 6240 mg/L; C_0 (SO_4^{2-}): 7900 mg/L)

GFH ile CS-DZC numunesinden arsenik uzaklaştırılmasında dozajın etkisi, 2-4-8 g/L adsorban dozajlarında pH 3 ve 7 olacak şekilde iki farklı pH değerinde 360 dakika süreyle çalkalanarak incelenmiştir. CS-DZC numunesinden arsenik uzaklaştırmada pH ve adsorban dozajının etkili olduğu görülmüştür. pH 7'deki adsorpsiyon verimleri, pH 3'e kıyasla daha yüksektir. Ancak bu numunenin çöktürme işlemi sırasındaki pH'sı dikkate alındığında pH

3'te adsorpsiyonun daha uygun olacağı düşünülmektedir. pH 3'te 2, 4 ve 8 g/L adsorban dozajı kullanıldığında 360 dakika sonunda çözeltide kalan As konsantrasyonu sırasıyla 343, 259 ve 79.5 $\mu\text{g/L}$ olmuştur. CS-DZC numunesinden GFH kullanarak %86 verimle arsenik uzaklaştırmak için 8 g/L dozajında adsorban kullanılması gerekmiştir (Şekil 64). Bu durum numunede yüksek konsantrasyonda B ve SO_4^{2-} (Tablo 38) bulunmasının yanı sıra yüksek SiO_2^- konsantrasyonu (Tablo 24) ile açıklanabilir. SiO_2^- 'nin GFH ile arsenik uzaklaştırma işlemini olumsuz etkilediği bilinmektedir (Xie vd., 2007). Ayrıca, çözeltide bulunan B ve SO_4^{2-} konsantrasyonları GFH ile adsorpsiyon işleminden etkilenmeyerek aynı kalmaktadır.



Şekil 64. GFH ile CS-DZC numunesinden arsenik uzaklaştırılması üzerine dozaj ve pH etkisi (T: 60 °C, C_0 (As): 540 $\mu\text{g/L}$; C_0 (B): 10140 mg/L; C_0 (SO_4^{2-}): 26570 mg/L)

3.6. Desorpsiyon ve Rejenerasyon Deneyleri

Adsorpsiyon proseslerinde adsorban maliyeti iki şekilde düşürülmektedir. Birinci seçenek, düşük maliyetli bir adsorban kullanmaktır. İkinci seçenek ise, yüksek performanslı (uzun ömürlü) adsorbanın tercih edilmesidir. İdeal durum, her iki seçeneğin birleşimidir. Yani düşük maliyetli ve yüksek performanslı adsorban kullanılarak ekonomik açıdan uygun prosesler tasarlanabilmektedir. Diğer taraftan, adsorbanın yerinde yenilenmesi ve yeniden kullanılması da nadiren de olsa tercih edilmektedir (Chen vd., 2015). Bu amaçla arsenik uzaklaştırmada kullanılan GFH'nin desorpsiyonu ve yeniden kullanılabilirliği araştırılmıştır.

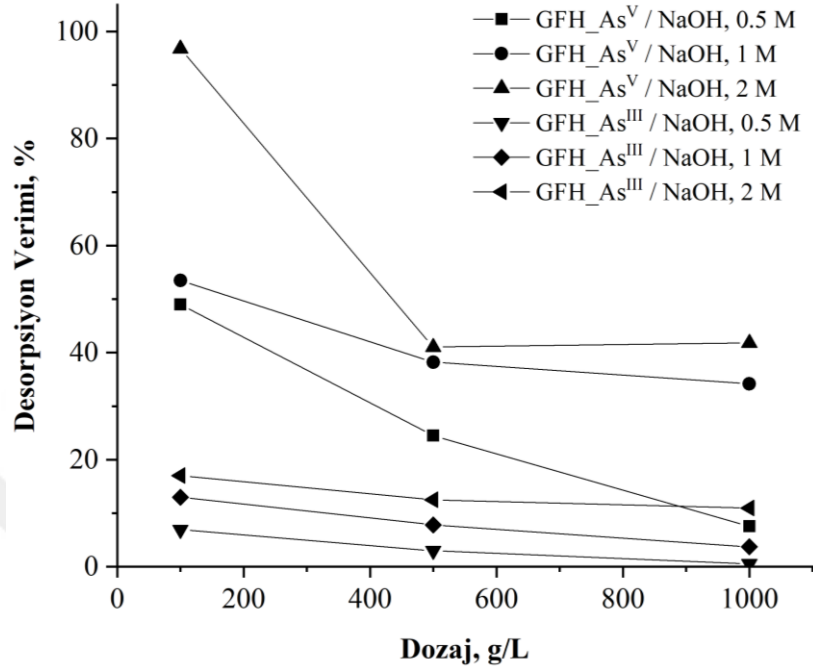
Bu bölümde yer alan desorpsiyon deneylerinden sonra arsenik analizleri için alınan sıvı kısımlardan aynı zaman da demir (Fe) analizi de yapılmıştır. NaOH ile sıyırma çözeltilerinin Fe içeriği 100 µg/L'nin altında kalmıştır.

3.6.1. Arsenik Desorpsiyonu

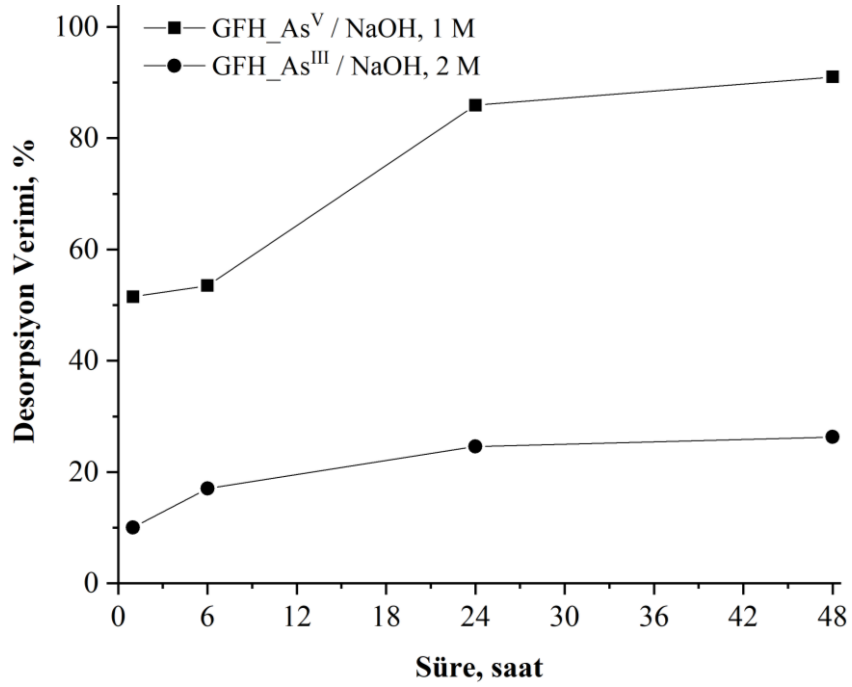
Arseniğin çeşitli demir minerallerinden desorpsiyonu ile ilgili az sayıda çalışma (Jessen vd., 2005; Mamindy-Pajany vd., 2011; Carneiro vd., 2022) yapılmıştır. Literatürde yer alan demir bazlı ticari adsorbanlar ile ilgili çalışmaların çok büyük bir bölümü arsenik yükleme kapasiteleri ve rekabetçi anyonların etkisine odaklanmıştır. Demir bazlı adsorbanlar, arsenik uzaklaştırma kapasitesinde çok az kayıp veya hiç kayıp olmadan yeniden kullanılabilirliğinde adsorpsiyon prosesi çok ekonomik olmaktadır (Chen vd., 2015).

Bu tez çalışmasında GFH ile arsenik uzaklaştırmada kullanılan çözelti örnekleri ile GFH'nin desorpsiyonu ve yeniden kullanılabilirliği araştırılmıştır. 3000 µg/L As^V ve As^{III} içeren çözeltiler pH 7'de, 4 g/L adsorban dozajında 360 dakika çalkalanarak arsenik içeriği, içme suyu arsenik yasal sınırının altına (WHO arsenik standardı, <10 µg/L) indirilmiştir. Daha sonra uygun desorpsiyon şartlarının belirlenebilmesi amacıyla arsenik yüklenmiş GFH (adsorpsiyon sonrası); 25 °C'de 360 dakika boyunca farklı NaOH konsantrasyonlarında (0.5-1-2 M) ve farklı dozajlarda (100-500-1000 g/L) çalkalanmıştır. Bu çalışma sonucunda adsorban dozajının yani katı oranının desorpsiyon verimini büyük ölçüde etkilediği görülmüştür. As^V desorpsiyonunda; katı oranı 100 g/L olduğunda 2 M NaOH ile %96.8 verim elde edilirken, aynı NaOH derişiminde katı oranı 1000 g/L'ye yükseltildiğinde verim %41.8'e düşmüştür. Adsorban miktarının yanı sıra NaOH derişimi de desorpsiyon işlemini önemli ölçüde etkilemektedir. 100 g/L katı oranında; 0.5 M NaOH ile %49.2, 1 M NaOH ile %53.5 ve 2 M NaOH ile %96.8 As^V desorpsiyon verimi gerçekleşmektedir. As^{III} desorpsiyonunda ise katı oranı ve NaOH konsantrasyonunun desorpsiyon verimini etkilediği görülmüştür. Ancak As^V desorpsiyonuna kıyasla As^{III} desorpsiyonu düşük verimlerde kalmıştır. Bu durum As^{III} adsorpsiyonunun mekanizması ile açıklanabilir. pH 7'de As^{III}'ün non-iyonik (H₃AsO₃) formda olmasından dolayı sadece Lewis asit-baz reaksiyonu (ligant değişimi) ile adsorpsiyon gerçekleşmektedir (Banerjee vd., 2008). Katı oranı 100 g/L olduğunda 2 M NaOH ile %17.1 verim elde edilirken, aynı NaOH derişiminde katı oranı 1000 g/L'ye yükseltildiğinde verim %10.9'a düşmüştür. 100 g/L katı oranında; 0.5 M NaOH

ile %6.9, 1 M NaOH ile %12.9 ve 2 M NaOH ile %17.1 As^{III} desorpsiyon verimi gerçekleşmektedir (Şekil 65).



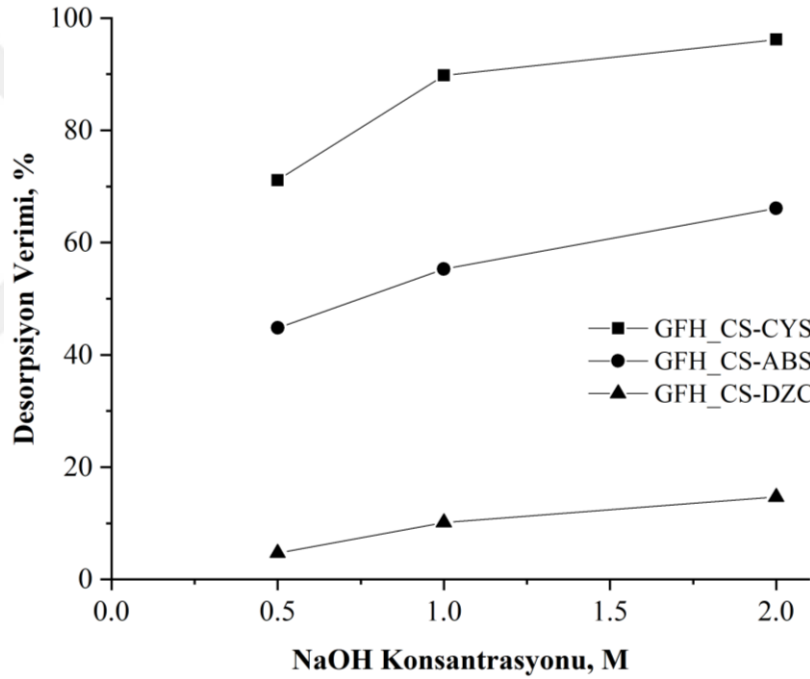
Şekil 65. NaOH konsantrasyonu ve adsorban miktarının As^{V} - As^{III} desorpsiyonuna etkisi (T: 25 °C, 360 dakika)



Şekil 66. Sürenin As^{V} - As^{III} desorpsiyonuna etkisi (T: 25 °C, D: 100 g/L)

Şekil 66'da yer alan grafik incelendiğinde ise sürenin artmasıyla As^V ve As^{III} desorpsiyon veriminin arttığı görülmektedir. 1 M NaOH ile As^V desorpsiyon verimi 60 dakika sonunda %51.5 iken, 48 saat sonunda %91 olmuştur. 2 M NaOH ile As^{III} desorpsiyon verimi 60 dakika sonunda %10 iken, 48 saat sonunda %26 olmuştur.

Çöktürme ile ön işlem yapılmış maden atık su numunelerinden GFH ile uygun şartlarda arsenik uzaklaştırılması gerçekleştirilmiştir. 0.5 M NaOH ile 100 g/L katı oranında 24 saat süren desorpsiyon işlemi sonunda GFH_CS-CYS, GFH_CS-ABS ve GFH_CS-DZC kodlu örneklerden sırasıyla %71.1, %44.8 ve %4.7 oranında As desorpsiyonu gerçekleşmiştir. NaOH konsantrasyonu 2 M'ye artırıldığında ise bu desorpsiyon verimleri sırasıyla %96.2, %66.1 ve %14.7'e yükselmiştir (Şekil 67).



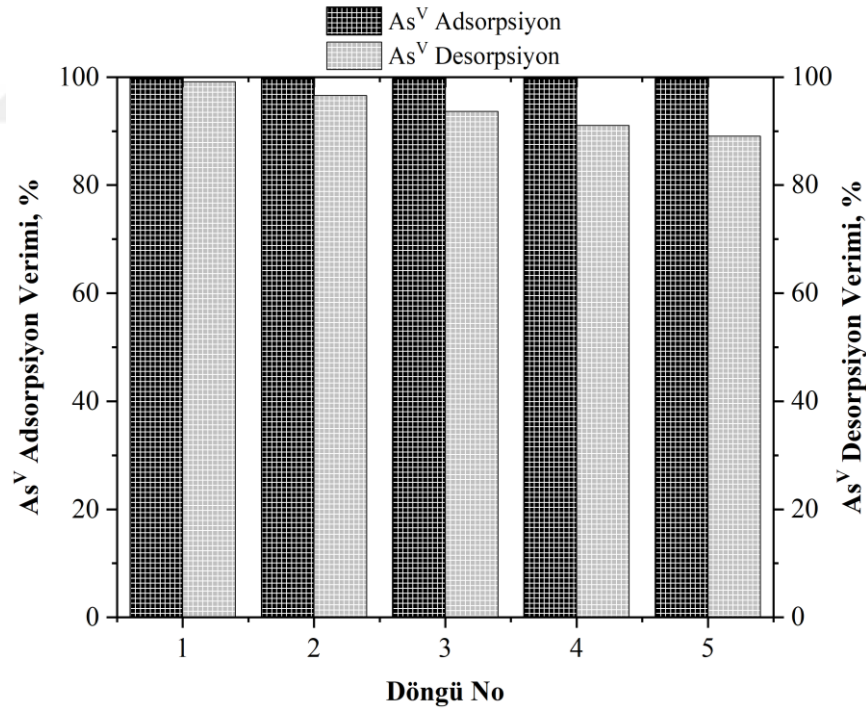
Şekil 67. Maden atık sularından arsenik uzaklaştırmada kullanılan GFH örneklerinden As desorpsiyonu (T: 25 °C (GFH_CS-CYS/ABS), 40 °C (GFH_CS-DZC); D: 100 g/L; 24 saat)

Aynı şartlar altında farklı desorpsiyon verimlerinin elde edildiği görülmektedir. Bu durum maden atık sularındaki arsenik türlerinin farklı olması ve adsorpsiyon sırasında çözelti ortamında bulunan başta SiO_2^- olmak üzere rekabetçi iyonların varlığından kaynaklanmaktadır. CS-DZC numunesi %99.1 oranında As^{III} içermektedir (Tablo 38). 2 M NaOH ile GFH_CS-DZC numunesinden arsenik desorpsiyonu yapıldığında verim %14.7 olurken, GFH- As^{III} numunesinden desorpsiyon yapıldığında ise verim %17.1 olmuştur.

GFH_CS-CYS numunesi ise %92.1 oranında As^V içermektedir (Tablo 38). 2 M NaOH ile GFH_CS-CYS numunesinden arsenik desorpsiyonu yapıldığında verim %71.1 olurken, GFH- As^V numunesinden desorpsiyon yapıldığında ise verim %96.8 olmuştur. Bu sonuçlardan çözeltide bulunan arsenik türüne göre farklı mekanizmalarda adsorpsiyonun gerçekleştiği ve bu durumun adsorbandan arseniğin sıyrılmasını etkilediği görülmektedir.

3.6.2. GFH Rejenerasyonu ve Tekrar Kullanımı

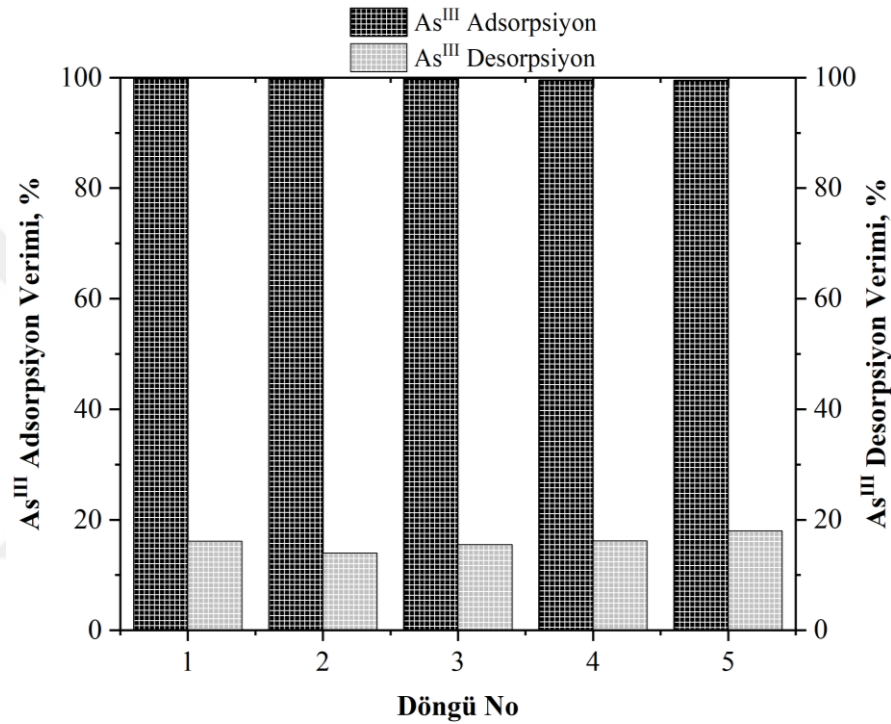
Bir önceki bölümde GFH'den arsenik desorpsiyonu ile ilgili uygun şartlar belirlenmiştir. Her çözelti örneği için uygun adsorpsiyon ve desorpsiyon parametreleri kullanılarak GFH'nin adsorpsiyon-desorpsiyon-rejenerasyon (ADR) döngüsü incelenmiştir. Desorpsiyondan sonra rejenerasyon işlemi için katı sıvı ayrımı yapılarak seyreltik H_2SO_4 ile adsorban nötralizasyonu gerçekleştirilmiştir (Sorg vd., 2017). Nötralizasyon sonrası yeni bir ADR döngüsüne geçilmiştir.



Şekil 68. As^V uzaklaştırmada GFH'nin tekrar kullanılabilirliği (T: 25 °C, C_0 -A: 3000 $\mu g/L$ As^V , Süre-A: 6 saat, pH-A: 7, D-A: 4 g/L, NaOH-D: 2 M, Süre-D: 24 saat, pH-D: 14, D-D: 100 g/L)

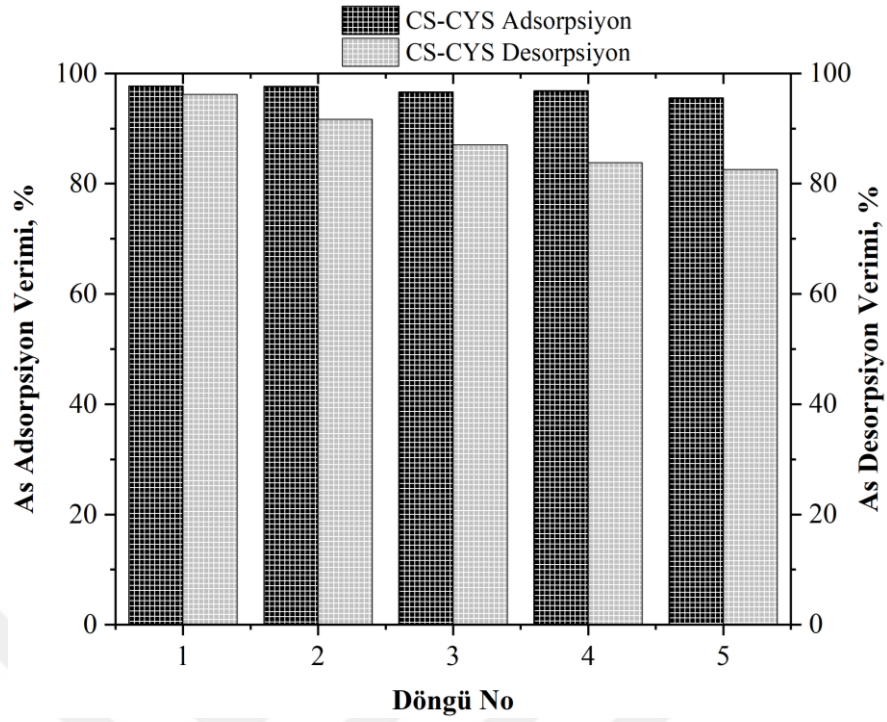
As^V ve GFH'nin ADR döngüsüne ait verimler Şekil 68'de yer almaktadır. Birinci adsorpsiyon işleminde %99.7 uzaklaştırma verimi elde edilirken, son adsorpsiyon işleminde

bu oran değişmeyerek %99.7 olmuştur. Bunun yanında birinci desorpsiyon işleminde %99.1 sıyırma verimi olurken, son desorpsiyon işleminde sıyırma verimi %89.1 olmuştur. GFH kullanarak sulardan As^V uzaklaştırmada, yüksek desorpsiyon verimliliği ile adsorbanın tekrar kullanılabilirdiği görülmüştür. Bunun yanında, As^{III} ve GFH'nin ADR döngüsüne ait adsorpsiyon ve desorpsiyon verimleri de incelenmiştir. Tüm döngülerde desorpsiyon verimi <%20 olurken, arsenik uzaklaştırma veriminde herhangi bir düşüş olmamıştır (Şekil 69).

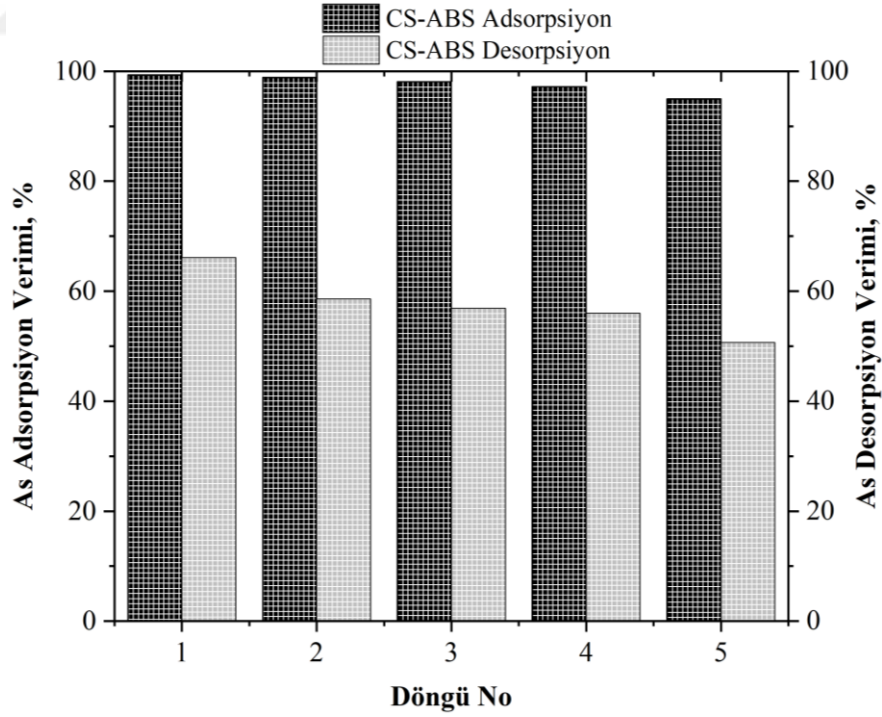


Şekil 69. As^{III} uzaklaştırmada GFH'nin tekrar kullanılabilirliği (T: 25 °C, C_0 -A: 3000 µg/L As^{III} , Süre-A: 6 saat, pH-A: 7, D-A: 4 g/L, NaOH-D: 2 M, Süre-D: 24 saat, pH-D: 14, D-D: 100 g/L)

CS-CYS numunesi 275 µg/L As içermektedir. Toplam arsenik içeriğinin %92.1'si As^V 'ten oluşmaktadır. CS-CYS numunesi için GFH'nin tekrarlı kullanımı araştırılmıştır. Birinci döngüde %97.7 As uzaklaştırma olurken, beşinci yani son döngüde numune bulunan arseniğin %95.5'i uzaklaştırılabilmiştir. Birinci döngüye ait desorpsiyon basamağında %96.2, son döngüde ise %82.6 sıyırma verimi elde edilmiştir. Şekil 70'te görüleceği üzere her ne kadar döngü sayısı arttıkça desorpsiyon verimi azalmış olsa da adsorpsiyon performansı açısından belirgin bir düşüş gözlemlenmemiştir. CS-CYS numunesinin yaklaşık %8'i As^{III} 'tür. As^V desorpsiyonuna kıyasla döngü ilerledikçe desorpsiyon veriminin azalması numune içerisinde yer alan As^{III} 'ten kaynaklanmaktadır.

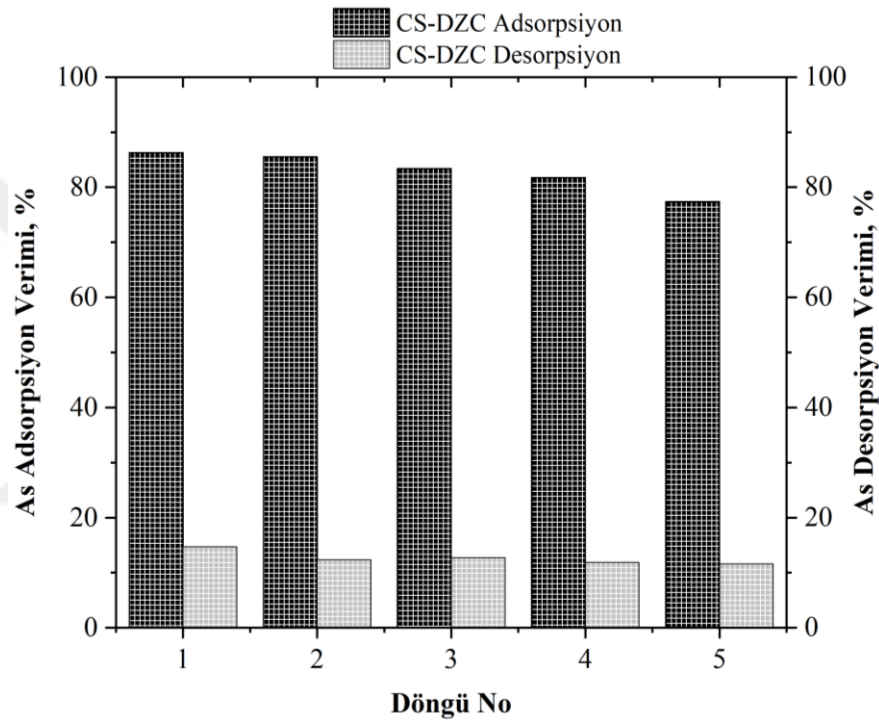


Şekil 70. CS-CYS numunesinden As uzaklaştırmada GFH'nin tekrar kullanılabilirliği (T: 25 °C, C₀-A: 275 µg/L As, Süre-A: 1 saat, pH-A: 7, D-A: 0.1 g/L, NaOH-D: 2 M, Süre-D: 24 saat, pH-D: 14, D-D: 100 g/L)



Şekil 71. CS-ABS numunesinden As uzaklaştırmada GFH'nin tekrar kullanılabilirliği (T: 25 °C, C₀-A: 510 µg/L As, Süre-A: 6 saat, pH-A: 7, D-A: 2 g/L, NaOH-D: 2 M, Süre-D: 24 saat, pH-D: 14, D-D: 100 g/L)

CS-ABS numunesi için GFH'nin tekrarlı kullanımı incelendiğinde; birinci döngüde arseniğin %99.3'ü uzaklaştırılırken, beşinci döngüde %95'i uzaklaştırılmıştır. Birinci desorpsiyon devresinde %66.1 sıyırma verimi olurken, beşinci devrede %50.7 sıyırma verimi olmuştur (Şekil 71). CS-CYS numunesine karşılaştırıldığında CS-ABS numunesinin desorpsiyon döngülerinde elde edilen sıyırma verimleri düşük kalmıştır. Bu durum CS-ABS numunesindeki As^{III} miktarının (%47.4) CS-CYS numunesinden (%8) oldukça fazla olmasından kaynaklanmaktadır.

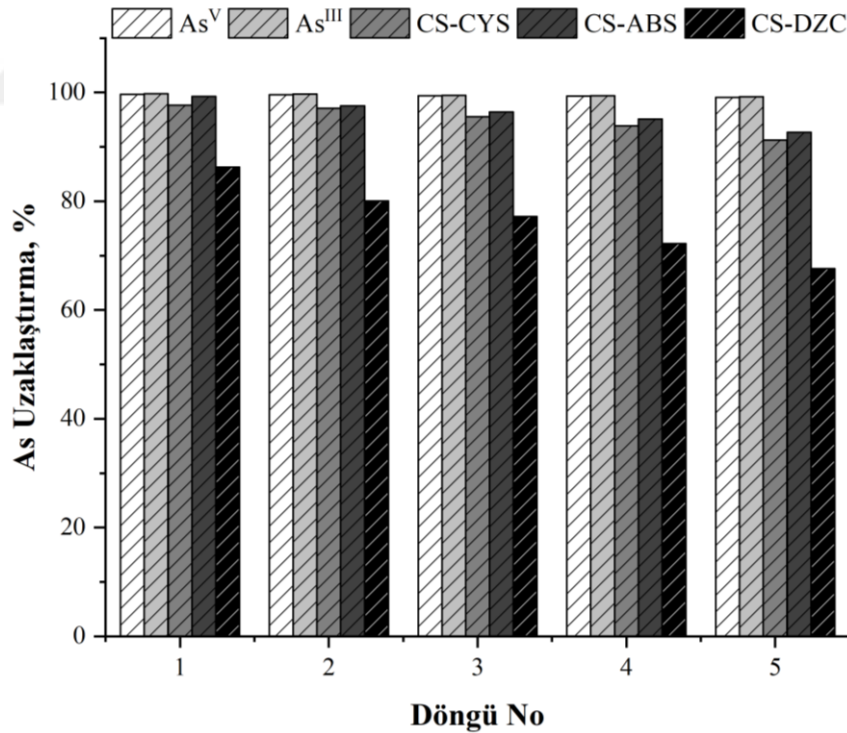


Şekil 72. CS-DZC numunesinden As uzaklaştırmada GFH'nin tekrar kullanılabilirliği (T: 40 °C, C₀-A: 565 µg/L As, Süre-A: 6 saat, pH-A: 3, D-A: 8 g/L, NaOH-D: 2 M, Süre-D: 24 saat, pH-D: 14, D-D: 100 g/L)

CS-DZC numunesi 560 µg/L As^{III} ve 5 µg/L As^V olmak üzere toplam 565 µg/L As içermektedir. ADR döngüsünün tekrar edildiği çalışmada; birinci adsorpsiyon işleminden sonra %86.3 As uzaklaştırma gerçekleşirken, beşinci döngü sonunda arseniğin %77.4'ü uzaklaştırılabilmiştir. Arsenik içeriğinin %99.1'ini As^{III} oluşturmasından dolayı desorpsiyon döngülerindeki arsenik sıyırma verimi %20'nin altında kalmıştır (Şekil 72). Buradan CS-DZC numunesindeki arseniğin uzaklaştırılmasında GFH'nin desorpsiyon ve rejenerasyon adımları ile birlikte tekrarlı bir şekilde kullanılabileceği anlaşılmaktadır. Kullanılan GFH dozajı (8 g/L) da göz önünde bulundurulduğunda diğer maden atık sularına kıyasla adsorpsiyon veriminin düşük kalmasının en önemli nedeni çözeltide bulunan SiO_2^{-} 'dir. Bu

numunenin adsorpsiyonu öncesinde SiO_2^- uzaklaştırılması yapılarak daha verimli arsenik adsorpsiyonu gerçekleştirilebilecektir. Farklı bir araştırma grubunun gerçekleştirdiği çalışmada; 1.5 M NaOH kullanılarak GFH'deki As^{V} 'in ancak %50'sinin sıyrılabilirdiği görülmüştür. Araştırmacılar bu durumu çözeltide bulunan yüksek SiO_2^- konsantrasyonu ile ilişkilendirmişler (Chen vd., 2015).

Bu bölümde desorpsiyon ve rejenerasyon adımları uygulanmadan GFH'nin tekrar kullanılabilirliği ayrıca araştırılmıştır. Bu testlerde, desorpsiyon ve rejenerasyon aşamalarının uygulandığı tekrarlı adsorpsiyon testlerindeki adsorpsiyon parametreleri kullanılmıştır. Şekil 73'teki grafiğe göre GFH tekrarlı kullanıldığında As^{V} , As^{III} , CS-CYS ve CS-ABS numunelerinde belirgin bir adsorpsiyon verimi düşüklüğünün olmadığı, ancak CS-DZC çözeltisi için adsorbanın tekrarlı kullanımında adsorpsiyon veriminin azaldığı görülmüştür. CS-DZC numunesi için böyle bir durumun olmasının temel nedeni çözeltide bulunan SiO_2^- 'dir. SiO_2^- 'nin GFH ile arsenik uzaklaştırma işlemini olumsuz etkilediği bilinmektedir (Xie vd., 2007).



Şekil 73. Çözeltilerden arsenik uzaklaştırmada GFH'nin tekrar kullanımı

3.7. Karakterizasyon Çalışmaları

Bu bölümde çökelek, adsorban ve cevher karakterizasyonu ile ilgili bulgular verilmiştir. Elde edilen bulguların literatürle uyumlu olup olmadığı tartışılmıştır.

3.7.1. Çökelek Karakterizasyonu

Bölüm 3.2’de detayları sunulan çalışmalar sonucunda kullanılan her reaktif için çökelek karakterizasyonu yapılmıştır. Fe-As, Al-As, Ca-As ve S-As çökelekleri sırasıyla C1, C2, C3 ve C4 olarak kodlanmıştır. Bu tez çalışması kapsamında ICP-OES, XRD, Stereo Mikroskop, SEM-EDS ve IR Spektroskopisi kullanılarak çökelek karakterizasyonu yapılmıştır. Ayrıca tane boyut dağılım analizi ile çökeleklerin ortalama tane boyutları belirlenmiştir. Çökeleklere lazerli tane iriliği analizi yapılarak tane boyut dağılımları ve ortalama tane boyut değerleri Tablo 39’da sunulmuştur.

Tablo 39. Çökeleklerin tane boyut dağılım sonuçları

Numune	Boyut, μm			
	d_{10}^*	D_{50}^*	D_{80}^*	OTB ^{**}
C1	21.1	161	409	233
C2	9.8	117	394	212
C3	15.5	123	464	237
C4	6.3	60	266	155

* Elek altında kalan malzemenin oranı (%)

** Ortalama tane boyutu (hacimce)

C1, C2, C3 ve C4 kodlu çökeleklerin kükürt (S) dışındaki yaş kimyasal analizleri, İndüktif Eşleşmiş Plazma-Atomik Emisyon Spektrometresi (OES) ile yapılmıştır. S analizleri ise karbon-kükürt analiz cihazında gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Tablo 40’ta yer almaktadır. Analiz sonuçları incelendiğinde, C1 kodlu çökeleğin temel olarak Fe, As ve Na; C2 kodlu çökeleğin temel olarak Al, As ve Na; C3 kodlu çökeleğin temel olarak Ca, As ve Na; C4 kodlu çökeleğin temel olarak S, As ve Na’dan oluştuğu görülmektedir. Tablo 40’ta görüleceği üzere C4 çökeleğindeki B içeriği %1’in altında kalmıştır. Çöktürme ile arsenik uzaklaştırma testlerinde yapılan çözelti analizlerinde; çözeltilerde bulunan borun (B), çöktürme ile uzaklaştırılmadığı belirlenmiştir (Bölüm 3.2). DZC kodlu çözeltinin B

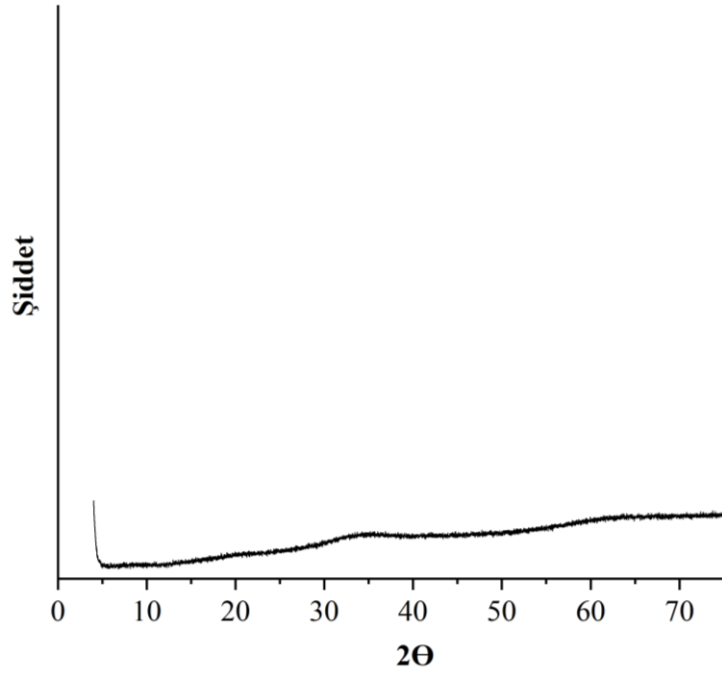
içeriğinin yüksek (%1) olduğu Bölüm 3.1’de belirtilmiştir. Bu çözeltiden Na_2S ile arsenik uzaklaştırma işlemi çözeltinin B konsantrasyonundan dolayı sıcak olarak yapılmaktadır. C4 kodlu çökeğin susuzlandırılması sırasında sıcaklık düşüşü olarak B çökmesi meydana gelmektedir. Dolayısıyla C4 kodlu çökeğin B içeriğinin %1.3 olarak belirlenmesi çözeltideki borun çöktürme sonrası çökelek yüzeyinde kalıntı olarak kalması ile açıklanabilir. C1, C2 ve C3 kodlu çökelekler ise; B konsantrasyonu düşük olan CYS çözeltisi kullanılarak elde edilmiştir. Bu çözeltiden arsenik uzaklaştırma işlemleri 25 °C’de yapılmıştır. Tablo 40’ta görüleceği üzere oluşan çökeleklerin yüzeyinde çok düşük (< %0.01) B kalıntısı oluşmuştur.

Tablo 40. Çökeleklerin yaş kimyasal analizleri

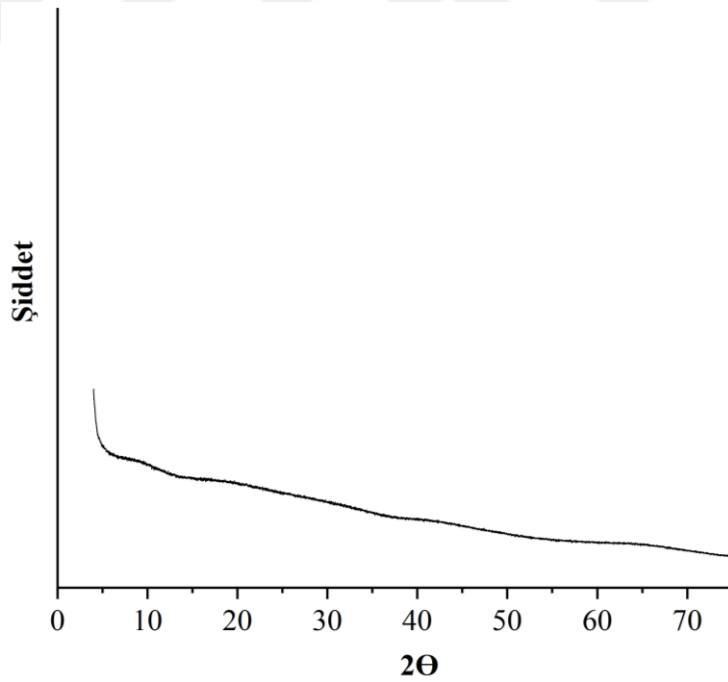
Çökelek Kodu	As	S	Fe	Al	Ca %	Mg	Na	K	B
C1	10.09	<TS	24.37	0.005	0.089	0.177	3.360	0.194	0.004
C2	8.17	<TS	<TS	11.42	0.053	0.017	3.751	0.163	0.003
C3	5.05	<TS	<TS	0.008	82.89	0.117	3.956	0.215	0.003
C4	44.01	45.81	0.582	0.004	0.166	0.431	4.867	0.311	1.266

<TS: Tayin sınırının altında

XRD analizi sonucunda C1 (Şekil 74) ve C2 (Şekil 75) kodlu çökeleklerin amorf yapıda olduğu belirlenmiştir. FeCl_3 ile arsenik uzaklaştırmada; arseniğin çözeltide oluşan amorf $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ’ye tutunarak birlikte çökme işleminin gerçekleştiği bilinmektedir (Hering vd., 1997). C1 ve C2 kodlu çökeleklerin amorf yapıda oluşmaları bu mekanizma ile açıklanabilir.



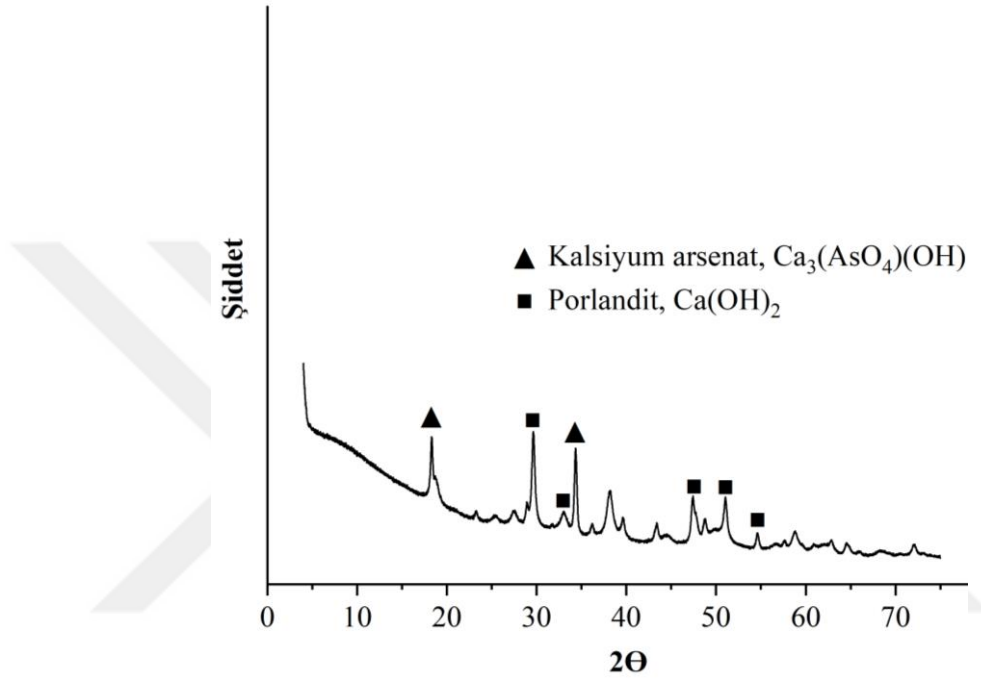
Şekil 74. CYS numunesinden FeCl_3 ile arsenik uzaklaştırma sonrası oluşan çökeğin (C1) X-ışını deseni



Şekil 75. CYS numunesinden $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ile arsenik uzaklaştırma sonrası oluşan çökeğin (C2) X-ışını deseni

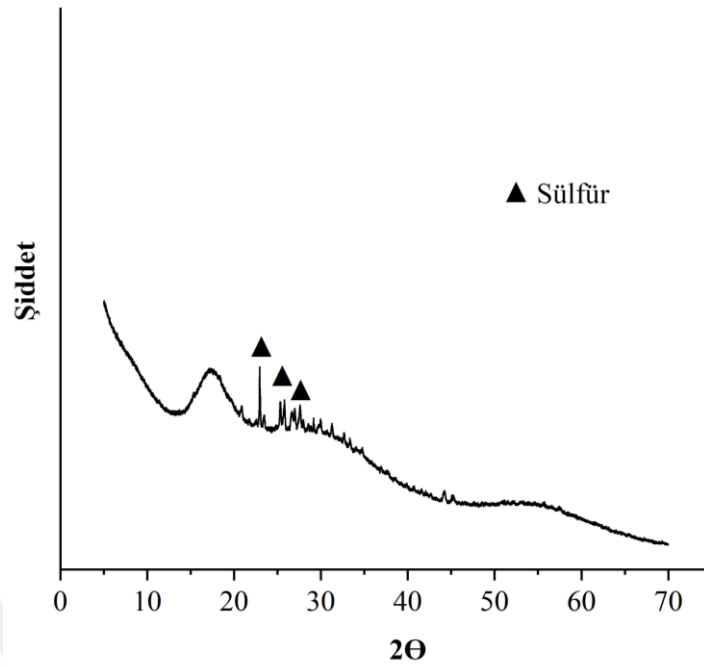
C3 kodlu çökeğin kalsiyum arsenat ($\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)(\text{OH})$) ve porlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) formunda oluştuğu görülmüştür (Şekil 76). Çözeltide bulunan arseniğin istenilen verimde uzaklaştırılması için yüksek $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dozajları kullanılmıştır. Bundan dolayı çökelek

ortamında kalsiyum arsenata ek olarak Ca(OH)_2 olduğu değerlendirilmiştir. Alkali çözeltide bulunan arseniğin CaO ile uzaklaştırılmasının araştırıldığı farklı bir çalışmada; çöktürme işlemi sonunda oluşan çökeleklerin temel olarak $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ ve Ca(OH)_2 'den olduğu görülmüştür (Liu vd., 2019). Araştırmacıların elde ettiği bulgular ile bu tez çalışmasında elde edilen bulgular uyumludur.



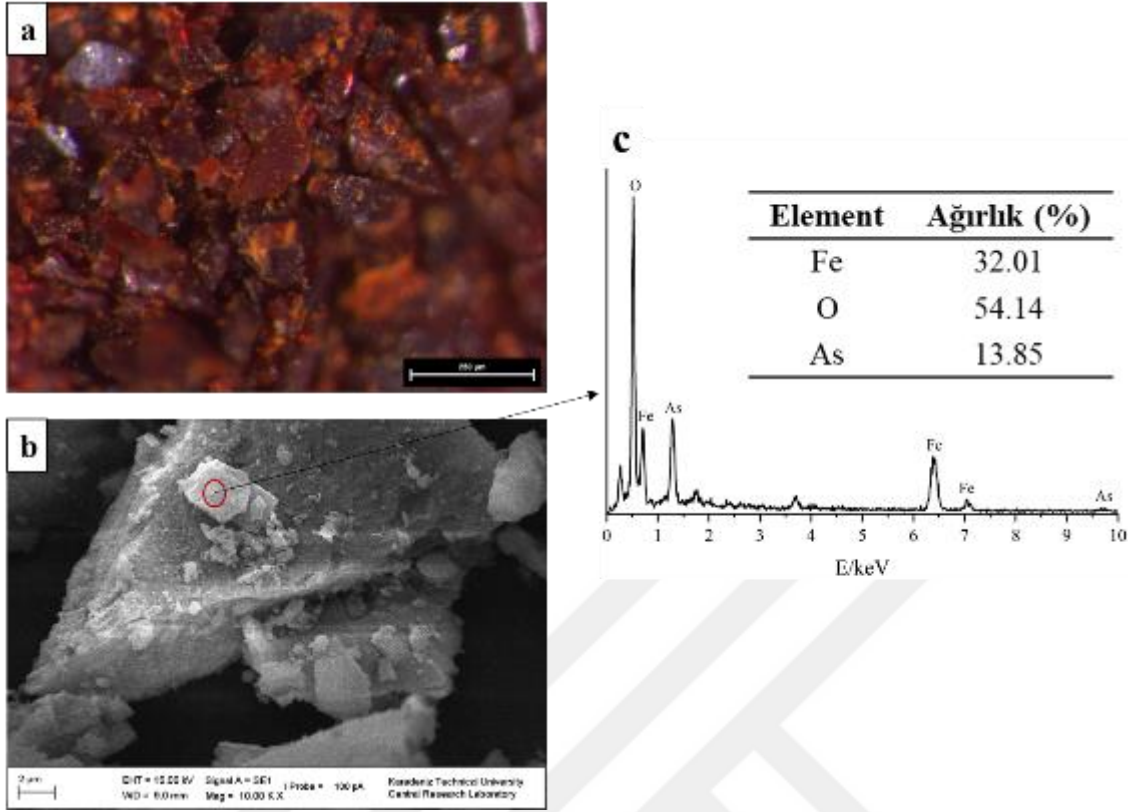
Şekil 76. CYS numunesinden Ca(OH)_2 ile arsenik uzaklaştırma sonrası oluşan çökeleğin (C3) X-ışını deseni

C4 kodlu çökeleğin XRD analizi incelendiğinde temel olarak amorf orpiment (As_2S_3), ve sülfür (S_8) yapıları gözlemlenmiştir (Şekil 77). Sülfür pikleri XRD paterni üzerinde gösterilmiştir. Ancak pik görüntüsü incelendiğinde oluşan yapının büyük bir bölümünün amorf yapıda olduğu belirlenmiştir. Sülfür çöktürme ile arsenik uzaklaştırmanın yapıldığı diğer çalışmalar (Hu vd., 2019; Xu vd., 2023) incelendiğinde; oluşan yapının amorf orpiment formunda olduğu görülmektedir. Minerallerin kristal özellik kazanabilmesi için sıcaklık ve basınç gibi faktörler önemli etkiye sahiptir. Arsenik jeokimyası gereği; bir orpiment minerali, ancak yüksek sıcaklıklarda kristalleşerek mineral stabilizasyonu gerçekleştirebilmektedir (Hu vd., 2019).



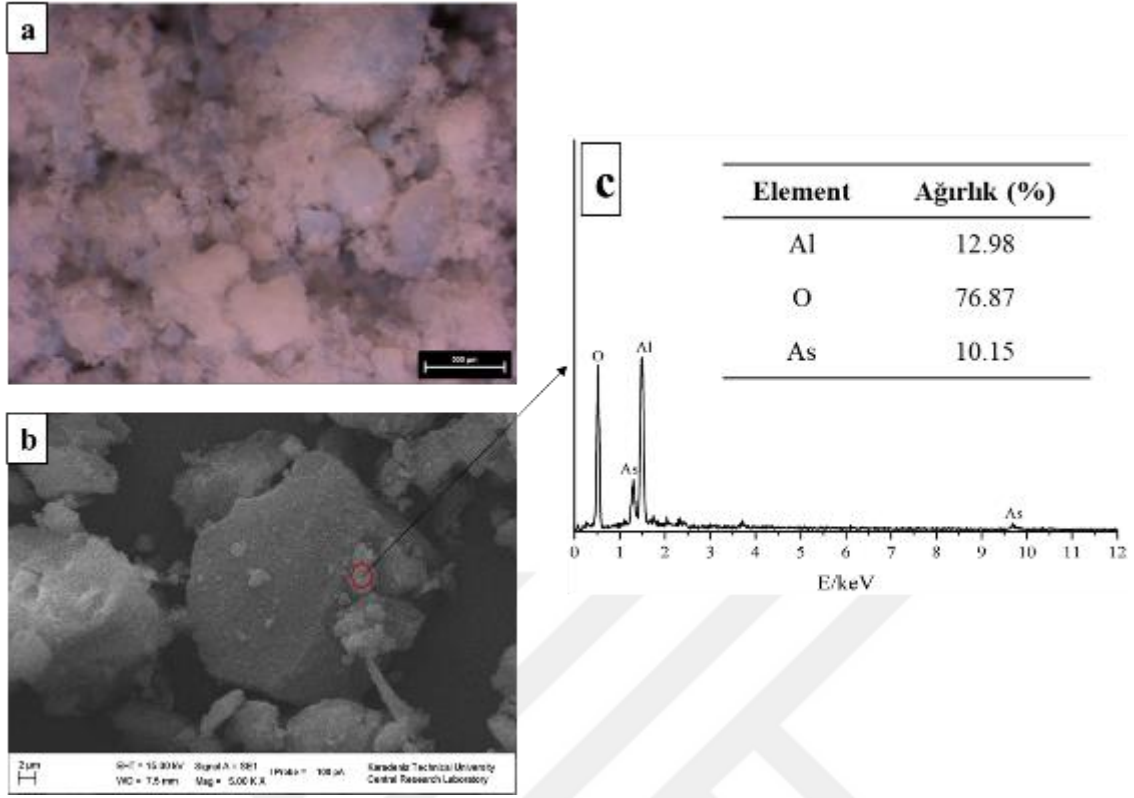
Şekil 77. DZC numunesinden Na_2S ile arsenik uzaklaştırma sonrası oluşan çökeğin (C4) X-ışını deseni

C1 kodlu çökeğin stereo mikroskop ve SEM görüntüleri ile birlikte EDS analiz sonuçları Şekil 78’de sunulmuştur. Stereo mikroskop görüntülerinde de görüldüğü üzere, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ çökelekleri kırmızımsı renktedir (Şekil 78a). SEM incelemesinde; çökeleklerin farklı tane boyutlarında ve düzensiz şekilli oldukları görülmektedir (Şekil 78b). EDS analizindeki temel pikler Fe, O ve As’ye karşılık gelmektedir. Şekil 78b’de işaretlenen noktanın Fe, O ve As içeriği; EDS analizi ile sırasıyla %32.01, %54.14 ve %13.85 olarak ölçülmüştür (Şekil 78c). $\text{As}(\text{FeOH})_2$ çökeleklerinin incelendiği farklı bir çalışmada; FeCl_3 ile arsenik uzaklaştırmada oluşan $\text{As}(\text{FeOH})_2$ çamuru, $\text{Fe}(\text{AsO})_4$ yapısından ziyade demir hidroksit yapısına adsorbe olan arsenik yapısındadır. Araştırmacılar demir hidroksiti EDS ile analiz ettiklerinde Fe ve O içeriğini sırasıyla %36.9 ve %35.5 (atomik) olarak ölçmüşler. Bunun yanında arsenik-Fe hidroksit çökeleklerini analiz ettiklerinde ise Fe, O ve As içeriğini sırasıyla %39.7, %30.4 ve %8.5 (atomik) olarak belirlemişler. Yaptıkları bu çalışmadaki çamur içeriğinde Cl, Si ve Na bulunmaktadır (Phenrat vd., 2008). Atomik olarak içerik karşılaştırılması yapıldığında bu tez çalışmasında elde edilen bulgular ile yaklaşık olarak benzer sonuçlar görülmektedir. As-Fe-O analizleri dikkate alındığında temel yapının benzer olduğu anlaşılmaktadır.



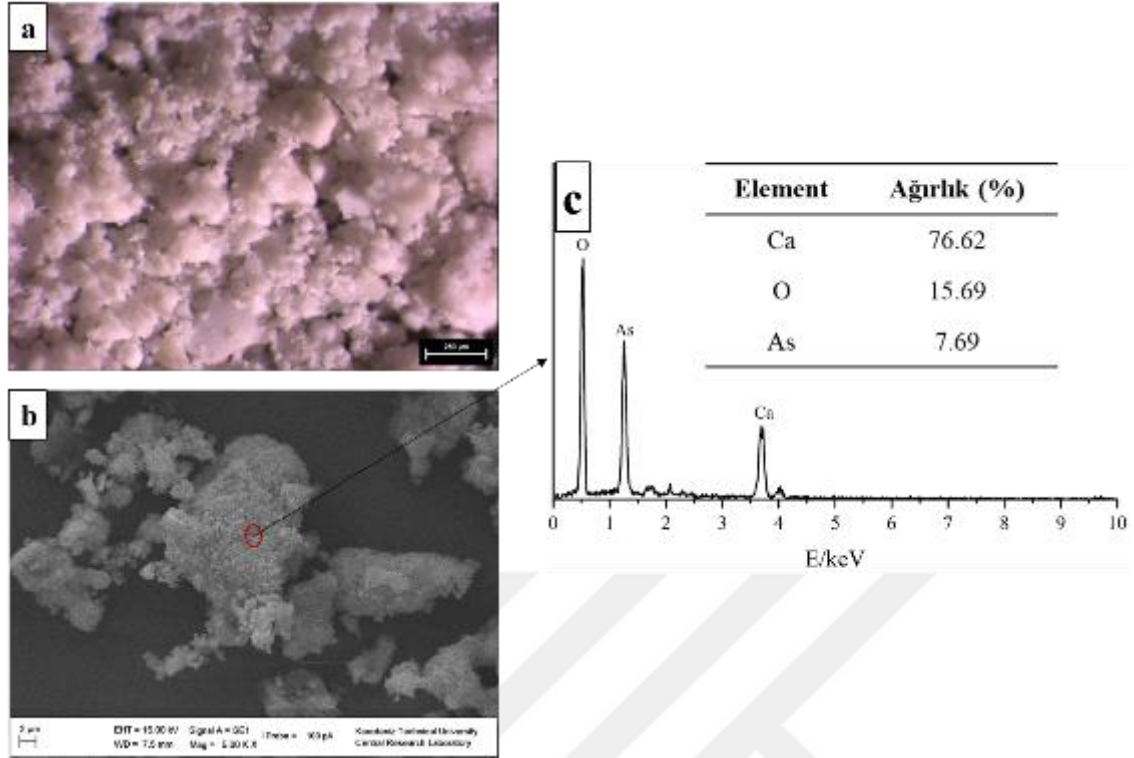
Şekil 78. CYS numunesinden FeCl_3 ile arsenik uzaklaştırma sonrası oluşan çökeleğin (C1) (a) Stereo mikroskop görüntüsü; (b) 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü; (c) SEM-EDS analiz sonucu

C2 kodlu çökeleğin stereo mikroskop ve SEM görüntüleri ile birlikte EDS analiz sonuçları Şekil 79’da sunulmuştur. Stereo mikroskop görüntülerinde de görüldüğü üzere, As-Al hidroksit çökelekleri beyazımsı renktedir (Şekil 79a). SEM görüntüsünde; çökeleklerin düzensiz şekilli olarak farklı tane boyutlarında oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 79b). Şekil 79b’de işaretlenen bir nokta için Al, O ve As içeriği sırasıyla %12.98, %76.87 ve %10.15 olarak ölçülmüştür. EDS analizi ile çökeleklerin As-Al hidroksit formunda oldukları doğrulanmaktadır. Analizde Al, O ve As’nin karakteristik pikleri gözlemlenmiştir (Şekil 79c). Ayrıca, asidik atık sulardan arseniğin uzaklaştırılmasında sıfır değerlikli Al tozunun kullanıldığı farklı bir çalışmada çökelek karakterizasyonu yapılmıştır. Araştırmacıların sunduğu EDS grafiğinde yer alan Al, O ve As pikleri ile bu çalışmada elde edilen piklerin aynı olduğu görülmüştür (Liao vd., 2021).



Şekil 79. CYS numunesinden $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ile arsenik uzaklaştırma sonrası oluşan çökeğin (C2) (a) Stereo mikroskop görüntüsü; (b) 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü; (c) SEM-EDS analiz sonucu

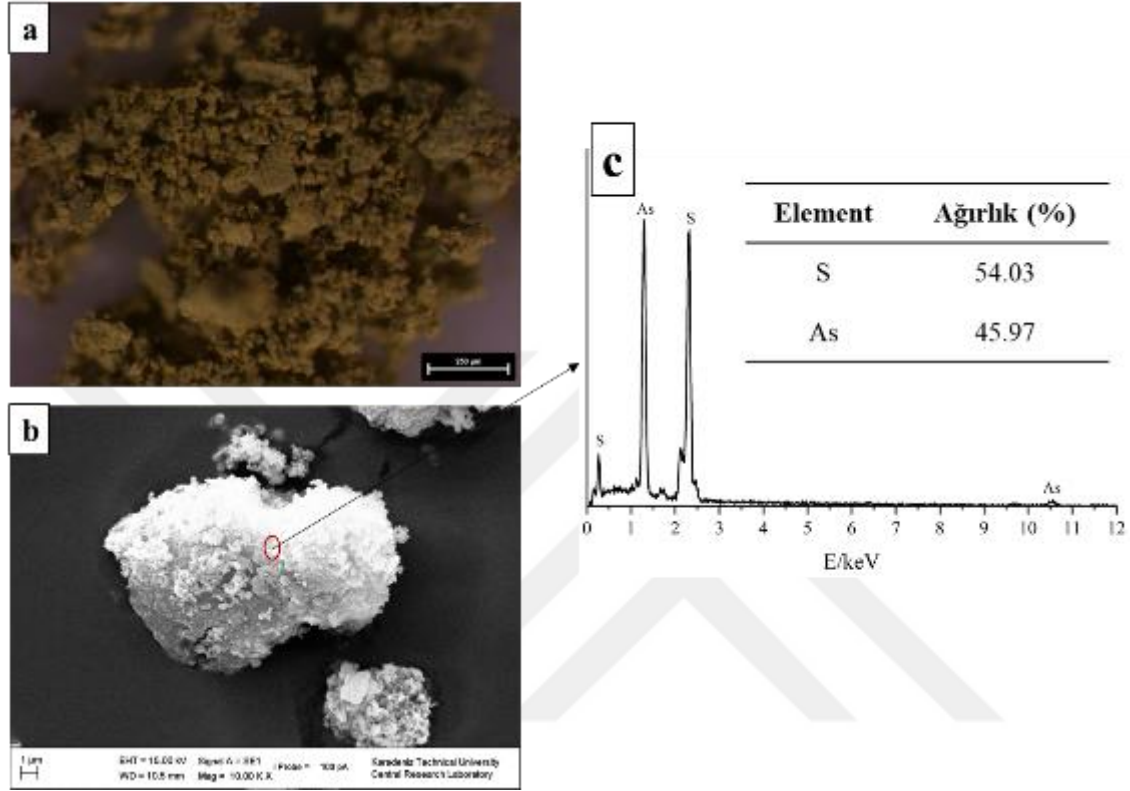
C3 kodlu çökeğin stereo mikroskop ve SEM görüntüleri ile birlikte EDS analiz sonuçları Şekil 80’de sunulmuştur. Stereo mikroskop görüntülerinde de görüldüğü üzere, C3 çökelekleri beyazımsı renktedir (Şekil 80a). SEM görüntüsü incelendiğinde; çökeleklerin farklı tane boyutlarında, küresel ve düzensiz yapıda oluştuğu görülmektedir (Şekil 80b). EDS analizi ile C3 çökeğini oluşturan temel elementlerin Ca, O ve As olduğu belirlenmiştir (Şekil 80c). Tespit edilen Ca, O ve As’ye ait EDS piklerinin; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile arsenik çöktürmenin incelendiği farklı çalışmalarda (Liu vd., 2019; Zhang vd., 2019) elde edilen pikler ile benzer olduğu görülmektedir. Şekil 80b’de işaretlenen noktanın EDS analizi yapılarak Ca, O ve As içeriği sırasıyla %76.62, %15.69 ve %7.69 olarak ölçülmüştür. C3 çökeğine ait XRD grafiği (Şekil 76) ve SEM-EDS analizi birlikte değerlendirildiğinde çökelekteki ana fazların kalsiyum arsenat ($\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)\text{OH}$) ve portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) olduğu tahmin edilmektedir.



Şekil 80. CYS numunesinden $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile arsenik uzaklaştırma sonrası oluşan çökeğin (C3) (a) Stereo mikroskop görüntüsü; (b) 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü; (c) SEM-EDS analiz sonucu

C4 kodlu çökeğin stereo mikroskop ve SEM görüntüleri ile birlikte EDS analiz sonuçları Şekil 81’de sunulmuştur. Stereo mikroskop görüntülerinde de görüldüğü üzere, C4 çökelekleri sarımsı yeşil rengindedir (Şekil 81a). SEM görüntüsü incelendiğinde genel morfolojinin belirli bir düzende olmadığı görülmektedir. Özellikle oluşan çökeğin ince tanelerin bir araya gelerek topaklı yapıyı oluşturduğu değerlendirilmiştir (Şekil 81b). EDS analizi ile çökelek yapısındaki temel elementlerin S (%54.03) ve As (%45.97) olduğu belirlenmiştir (Şekil 81c). C4 kodlu çökeğin SEM görüntüsü ve EDS pikleri, literatürde yer alan sülfür çöktürme ile arsenik uzaklaştırma çalışmalarıyla uyumlu olduğu görülmüştür. Asidik atık sulardan sülfür çöktürme ile arsenik uzaklaştırmanın araştırıldığı farklı bir çalışmada, ince tanelerin bir araya gelerek topaklı yapıda As-S çökeleklerinin oluştuğu görülmüştür. Araştırmacılar bu topaklı yapıda oluşan As-S çökeleklerinin henüz durağan olmadığını gerekli stabilizasyon ve kristallendirme teknikleri uygulandığında morfolojik yapının değiştiğini ortaya koymuştur. Mineralizasyon aşamaları tamamlanan As-S çökeleklerinin amorf yapıdan çıkarak orpimente dönüştüğü ve SEM görüntüsünde daha düzenli ve iri kristallerin oluştuğu gözlemlenmiştir (Hu vd., 2019). Arsenik içeren asidik

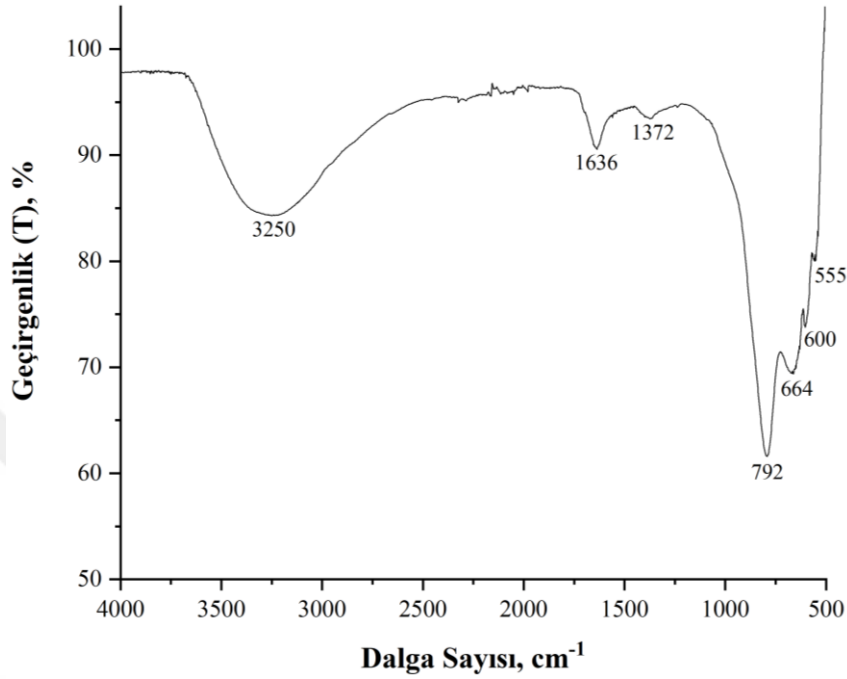
sulardan sülfür çöktürme ile arsenik gideriminin araştırıldığı farklı bir çalışmada da As-S çökeleğinin temel morfolojik yapısının, EDS piklerinin ve elementel dağılımının bu tez çalışmasında elde edilen bulgular ile uyumlu olduğu görülmüştür (Xu vd., 2023).



Şekil 81. DZC numunesinden Na_2S ile arsenik uzaklaştırma sonrası oluşan çökeleğin (C4) (a) Stereo mikroskop görüntüsü; (b) 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü; (c) SEM-EDS analiz sonucu

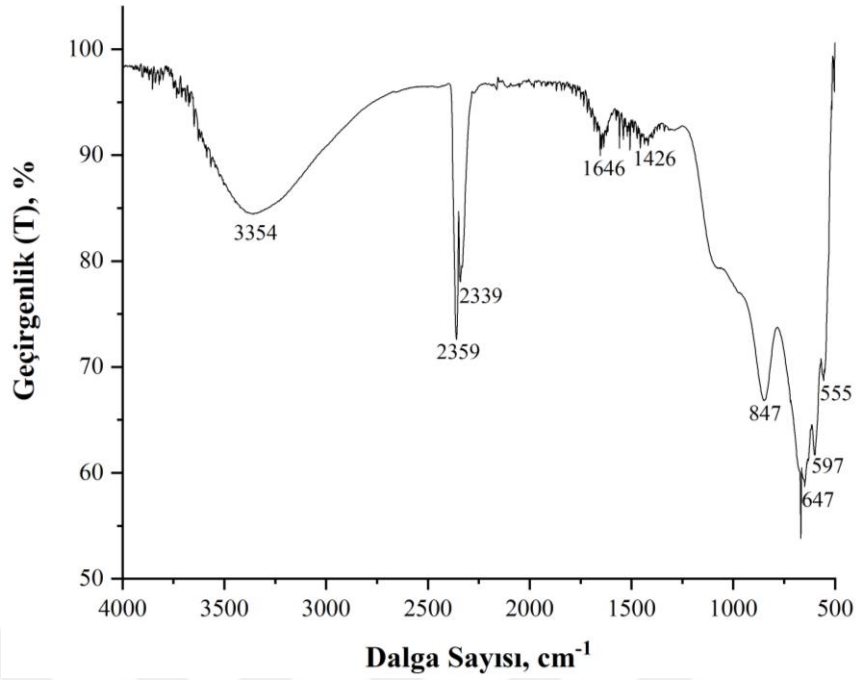
FTIR analizleri katı tanelerin yapısında bulunan elementler arasındaki bağların tespit edilebilmesi amacıyla hızlı, basit ve sistematik bir şekilde uygulanabilmektedir (Makreski vd., 2015). C1 kodlu çökeleğin FTIR analizi incelendiğinde (Şekil 82); $400\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında oluşan piklerin (555 , 600 , 664 ve 792 cm^{-1}) As-O gerilme ve O-C-O titreşim bölgelerine karşılık geldiği görülmektedir (Yuan vd., 2019). Buna ek olarak 600 , 664 ve 792 cm^{-1} dalga sayısında oluşan keskin pikler, C1 çökeleğinin içeriğinde FeOOH varlığına işaret etmektedir. 555 cm^{-1} 'de oluşan absorpsiyon piki ise çökelekte Fe_2O_3 yapısının oluştuğunu göstermektedir (Lin vd., 2017). Ayrıca 792 cm^{-1} 'de gözlemlenen spektrumun kompleks As-O-Fe'nin simetrik gerilme ve kompleks olmayan As-O gerilme titreşimine karşılık geldiği bilinmektedir (Makreski vd., 2015). 1636 cm^{-1} 'de oluşan spektrum ile yapıda H_2O bükülme titreşimlerinin olduğu anlaşılmaktadır. Bu durum oluşan

demir hidroksitlerin yapısal su içerdiğini göstermektedir (Song vd., 2015). Demir hidroksitlerin yapısında oluşan güçlü O-H gerilme bağları 3250 cm^{-1} dalga sayısında oluşan pik ile doğrulanmıştır (Gotić & Musić, 2007).

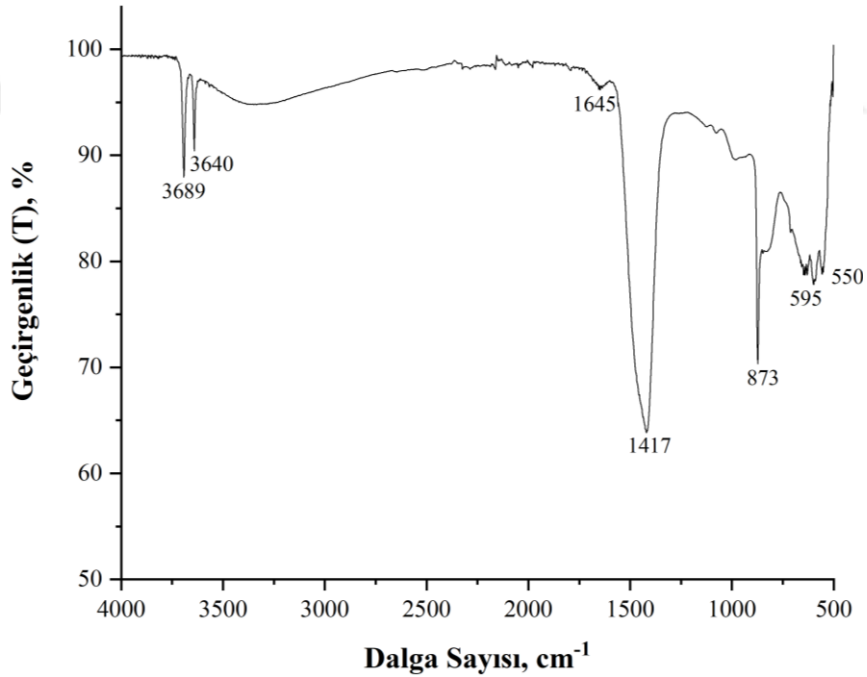


Şekil 82. CYS numunesinden FeCl_3 ile arsenik uzaklaştırma sonrası oluşan çökelege (C1) ait FTIR grafiği

C2 kodlu çökeğin FTIR grafiği Şekil 83'te sunulmuştur. 555, 597, 647 ve 847 cm^{-1} dalga sayısında oluşan pikler Al-O bağlarının gerilme titreşimleri ile ilişkilendirilmektedir (Goldberg & Johnston, 2001). $3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında gözlemlenen geniş ve düzgün absorpsiyon piki ile C2 kodlu çökekte O-H bağının olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca bu bağ ile birlikte $500\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı arasında oluşan Al-O gerilme titreşim yapısının oluşması, oluşan çökeğin amorf alüminyum hidroksit varlığına işaret etmektedir (Du vd., 2009). 3354 cm^{-1} 'de oluşan pik; yapıdaki H_2O 'nun moleküler titreşimini ve -OH bağının gerilme-bükülme titreşimlerini ifade etmektedir. H-O-H bağının bükülme titreşiminden dolayı 1646 cm^{-1} 'deki absorpsiyon piki gözlemlenmiştir (Kang vd., 2018). 2350 cm^{-1} dalga sayısı yakınında oluşan spektrumlar, yapıda oluşan CO_2 bağlarından kaynaklı oluşmaktadır (Liao vd., 2021).



Şekil 83. CYS numunesinden $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ile arsenik uzaklaştırma sonrası oluşan çökelege (C2) ait FTIR grafiği

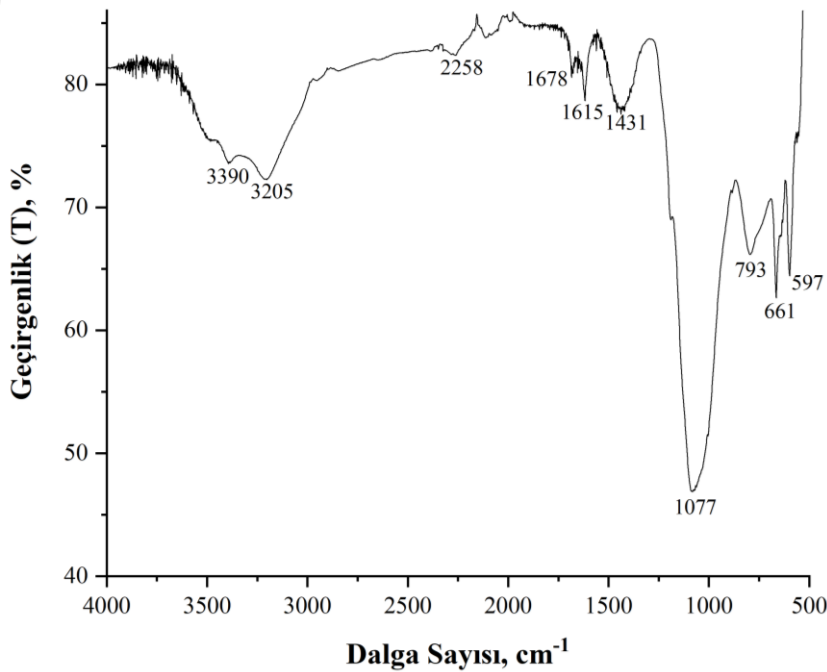


Şekil 84. CYS numunesinden $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile arsenik uzaklaştırma sonrası oluşan çökelege (C3) ait FTIR grafiği

C3 kodlu çökelege ait FTIR grafiği Şekil 84'te sunulmuştur. 3689 ve 3640 cm^{-1} 'de oluşan absorpsiyon pikleri serbest hidroksil grupları ile ilişkilendirilmektedir (Yang vd., 2021). 1645 cm^{-1} 'de H_2O bükülme titreşimlerden kaynaklı bant oluşmuştur (Zhang vd.,

2019). 1417 cm^{-1} 'deki absorpsiyon bantı CaCO_3 'ün karakteristik absorpsiyon pikini temsil etmektedir (Böke vd., 2004). 873 cm^{-1} dalga sayısında oluşan keskin absorpsiyon piki Ca-As-O ve As-O bağları ile ilişkilendirilmektedir (Zhang vd., 2015; Li vd., 2019). $500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında gözlemlenen iki absorpsiyon piki ise M-O kafes titreşimlerinin (As-O ve Ca-O yapılarının) oluştuğunu göstermektedir (Sha vd., 2020).

C4 kodlu çökelege ait FTIR grafiği Şekil 85'te sunulmuştur. 1077 cm^{-1} 'deki keskin absorpsiyon piki asimetrik ve simetrik tiyosülfat gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 787 cm^{-1} 'de oluşan pik; As^{III} veya tiyo- As^{III} bağı ile ilişkilendirilmektedir (Ma vd., 2019). 3600 ve 3700 cm^{-1} dalga sayısı aralığında gözlemlenen pikler O-H gerilme titreşimlerinden dolayı oluşmuştur (Sharma vd., 2003). Şekil 85'te yer alan FTIR grafiğinin dalga sayısı aralığı $500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ arasındadır. Ancak literatürde yer alan bazı çalışmalarda As-S çökeleklerinin FTIR ile karakterizasyonunda $100\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında karakteristik piklerin oluştuğu rapor edilmiştir. Araştırmacılar 325 , 355 ve 395 cm^{-1} 'de özgün As-S piklerini tanımlamışlardır (Zlatkin & Markov, 1971; Xu vd., 2023). Bu tez çalışması kapsamında kullanılan FTIR cihazının çalışma dalga boyu sayısı aralığı $500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında olduğu için muhtemel gözlemlenecek pikler belirlenememiştir.



Şekil 85. DZC numunesinden Na_2S ile arsenik uzaklaştırma sonrası oluşan çökelege (C4) ait FTIR grafiği

3.7.2. Borik Asit Karakterizasyonu

Bölüm 3.3'te, kolemanit cevherinden borik asit eldesi ile ilgili bulgular yer almaktadır. Borik asit üretim sürecinde çözünmüş arsenik, çöktürme yöntemi ile uzaklaştırılmıştır. Bu bölümde ise arsenik uzaklaştırma sonrası üretilen borik asitin (BA) karakterizasyonu ile ilgili bulgular sunulmuştur. Elde edilen borik asitin suda çözünme davranışından dolayı lazerli tane iriliği analizi yapılamamıştır. Standart kuru elek analizi ile analiz gerçekleştirilmiştir. Tane boyut dağılımları ile ilgili bulgular Tablo 41'de sunulmuştur. Üretilen borik asitin B_2O_3 , As, Fe ve SO_4^{-2} içerikleri Tablo 42'de yer almaktadır.

Tablo 41. Borik asit (BA) tane boyut dağılım sonuçları

Numune	Boyut, μm			
	d_{10}^*	D_{50}^*	D_{80}^*	OTB**
BA	19.1	261	495	VY

* Elek altında kalan malzemenin oranı (%)

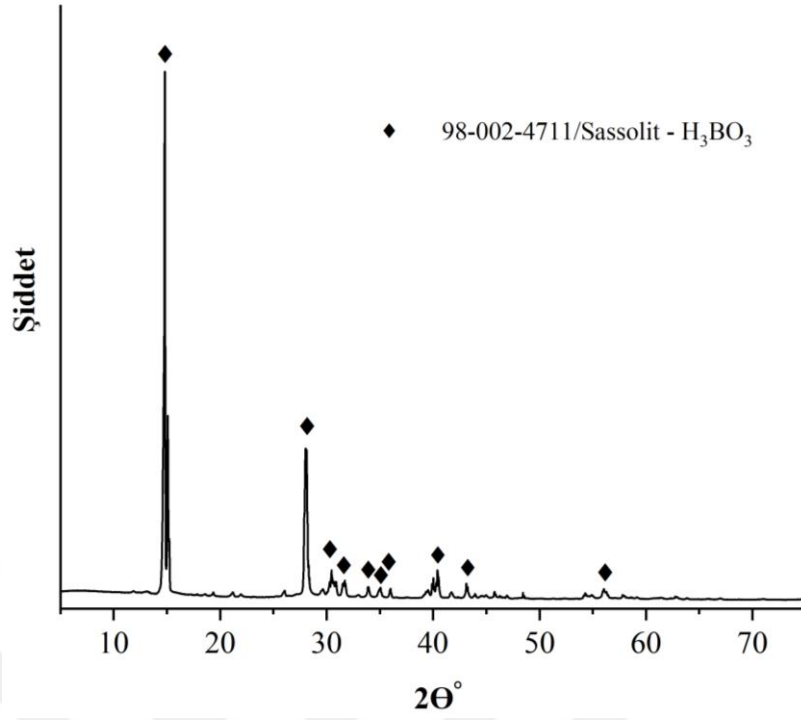
** Ortalama tane boyutu (hacimce)

VY: Veri yok.

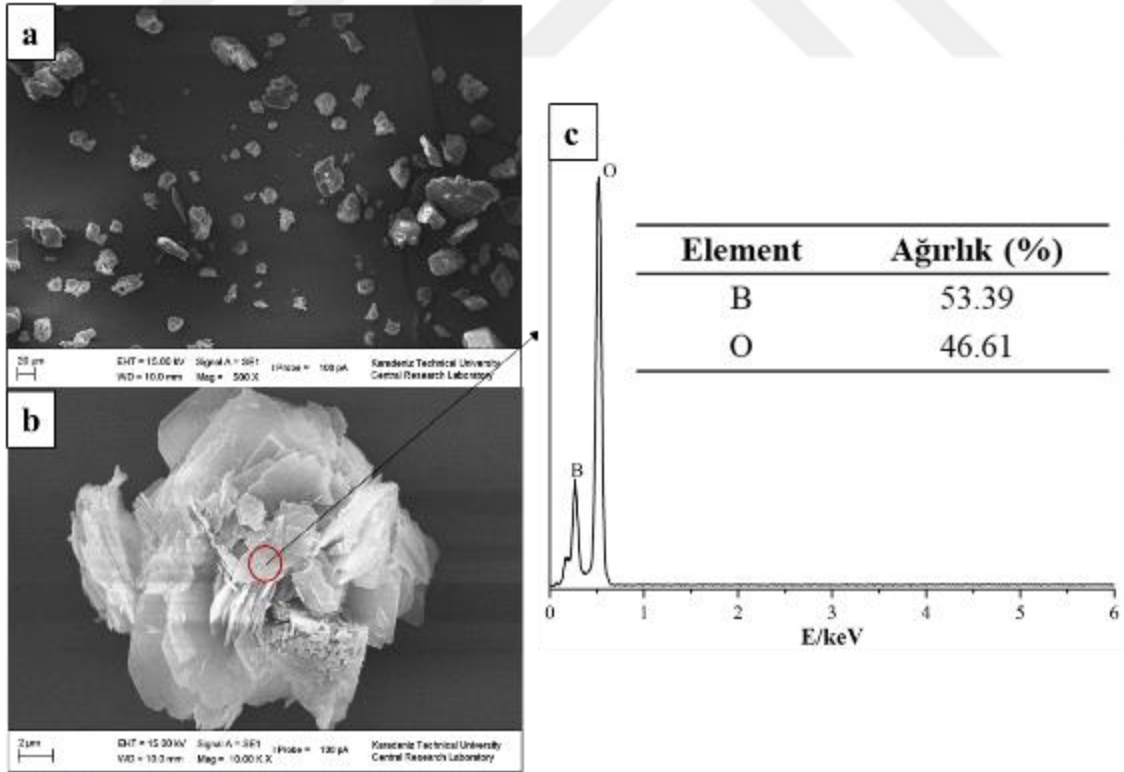
Tablo 42. Borik asitin kimyasal analizi

Analiz	Tenör
H_3BO_3 (Safiyet)	%99.74
B_2O_3	%56.17
SO_4^{-2}	0.455 mg/kg
Fe	8.620 mg/kg
As	0.070 mg/kg

H_2SO_4 liçi sonrası çöktürme yöntemi ile arseniği uzaklaştırılan kolemanit cevherinden borik asit üretilmiştir (Bölüm 3.3). Üretilen borik asitin XRD diyagramı Şekil 86'da sunulmuştur. Bu X-ışını kırınım görüntüsü ile Tablo 42'de verilen kimyasal analiz sonuçlarının uyumlu olduğu görülmüştür. Bu X-ışını deseni ile analizi yapılan toz malzemenin sassolit (H_3BO_3) minerali olduğu belirlenmiştir (Künkül vd., 2012).



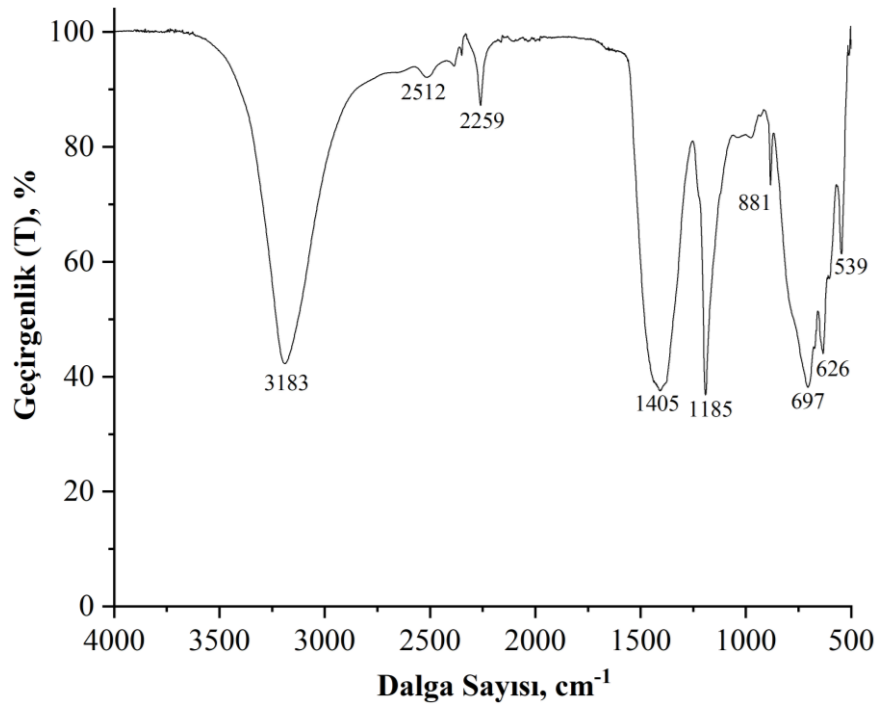
Şekil 86. Üretilen borik asit (BA) örneğinin X-ışını deseni



Şekil 87. Üretilen borik asite ait (a) 500 kat büyütülmüş SEM görüntüsü; (b) 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü; (c) SEM-EDS analiz sonucu

Üretilen borik asitin SEM cihazı ile morfolojik analizi yapılarak elde edilen görüntüler Şekil 87’de sunulmuştur. 500 kat büyütme ile elde edilen görüntüde; borik asitin düzensiz kristaller halinde oluştuğu görülmektedir (Şekil 87a). 10000 kat büyütme ile elde edilen görüntüde ise tabaka şeklinde kristallenmenin olduğu net bir şekilde görülmektedir (Şekil 87b). EDS analizi ile Şekil 87b’de işaretlenen noktanın B ve O içeriği sırasıyla %53.39 ve %46.61 olarak belirlenmiştir (Şekil 87c).

Çalışma kapsamında üretilen borik asitin FTIR grafiği Şekil 88’de sunulmuştur. 3183 cm^{-1} ve 2259 cm^{-1} dalga sayısı aralığında gözlemlenen absorpsiyon pikleri, borik asitteki O-H gerilme bağları; 3183 cm^{-1} , 2512 cm^{-1} ve 2259 cm^{-1} ’de oluşan piklerde sırasıyla geniş, orta ve güçlü şiddet seviyelerinde gözlemlenmiştir. 1405 cm^{-1} ve 1185 cm^{-1} ’de meydana gelen absorpsiyon pikleri ise sırasıyla güçlü ve çok güçlü $\text{B}_3\text{-O}$ bağlarını ifade etmektedir. 881 cm^{-1} ’de oluşan zayıf dalga B-O bağındaki simetrik gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır (Jun vd., 1995). 539 cm^{-1} ve 697 cm^{-1} dalga sayılarında gözlemlenen karakteristik absorpsiyon pikleri ise sırasıyla O-B-O ve B-O-H zincirlerinin bükülme davranışından kaynaklanmaktadır (Kırbaş, 2021). Şekil 88’de yer alan FTIR grafiği ile literatürde yer alan borik asitlerin FTIR pikleri karşılaştırıldığında, üretilen beyaz kristal toz borik asit olarak adlandırılmıştır. Bu bölümde sunulan XRD, SEM-EDS ve kimyasal analizler ile FTIR bulguları doğrulanmaktadır.



Şekil 88. Üretilen borik asit örneğine ait FTIR grafiği

3.7.3. Adsorban Karakterizasyonu

Bölüm 3.5 ve Bölüm 3.6’da yer alan adsorpsiyon ve desorpsiyon çalışmalarında kullanılan GFH örneklerinin karakterizasyonu yapılmıştır. Karakterizasyonu yapılan adsorban örnekleri ile ilgili detaylar Tablo 43’te sunulmuştur.

Tablo 43. Karakterizasyon çalışmalarında kullanılan GFH numuneleri

Numune Kodu	Açıklama
A1	GFH
A2	As ^V adsorpsiyonu sonrası-GFH
A3	As ^{III} adsorpsiyonu sonrası-GFH
A4	As ^V desorpsiyonu sonrası-GFH
A5	As ^{III} desorpsiyonu sonrası-GFH

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli parametlerden birisi tane boyutudur. Adsorpsiyon hızı ile tane boyutu arasında ters orantı vardır. Bunun yanında tane boyutunun, adsorpsiyon kapasitesi üzerinde herhangi bir etkisinin olmadığı bilinmektedir (Yang vd., 2006). Adsorpsiyon ve desorpsiyon çalışmalarında kullanılan adsorban örneklerine lazerli tane iriliği analizi yapılarak tane boyut dağılımları ve ortalama tane boyut değerleri Tablo 44’te sunulmuştur. GFH’nin adsorpsiyon öncesi-sonrası ve desorpsiyon sonrası (beş ADR döngüsü sonucunda ölçülen değerler) tane boyu değerleri incelendiğinde NaOH ile desorpsiyon işleminin adsorbanda fiziksel ayrışmaya neden olduğu görülmektedir. Ancak detayları Bölüm 3.6’da verilen desorpsiyon işlemi sonrasında adsorbani oluşturan demirin çözünmediği belirlenmiştir. Bu durum desorpsiyon işlemi ile herhangi bir kimyasal ayrışma olmadığını göstermektedir. Tablo 45’te yer alan kimyasal analiz sonuçlarında da görüleceği üzere adsorbanda bulunan demirde (Fe) anlamlı bir çözünme olmamıştır.

Arsenik uzaklaştırma çalışmalarında kullanılan A1 kodlu adsorban numunesinin BET yüzey alanı 285.3 m²/g olarak ölçülmüştür. Çözeltilerden arsenik uzaklaştırma ile ilgili yapılan farklı çalışmalarda adsorban olarak kullanılan GFH için farklı BET yüzey alanı değerleri rapor edilmiştir; 351 m²/g (Saha vd., 2005), 206 m²/g (Guan vd., 2008) ve 300 m²/g (Tolkou vd., 2023). Bu tez çalışmasında kullanılan GFH ile farklı araştırmalarda kullanılan GFH’lerin BET yüzey alanı değerlerinin uyumlu olduğu görülmüştür.

Tablo 44. Adsorbanların tane boyut dağılım sonuçları

Numune	Boyut, μm			
	d_{10}^*	D_{50}^*	D_{80}^*	OTB ^{**}
A1	7.2	122.4	396.9	212.5
A2	6.1	106.1	331.2	187.6
A3	9.8	99.5	329.4	183.9
A4	0.3	0.6	19.4	12.2
A5	0.4	0.7	38.9	21.7

* Elek altında kalan malzemenin oranı (%)

** Ortalama tane boyutu (hacimce)

Tablo 43'te tanımlanan adsorbanların yaş kimyasal analizleri yapılarak Tablo 45'te sunulmuştur. Adsorbanların kimyasal analiz sonuçları ile adsorpsiyon-desorpsiyon deneyleri sonrası çözelti analizleri (Bölüm 3.5 ve Bölüm 3.6'da detayları verilen) karşılaştırıldığında; analiz sonuçlarının uyumlu olduğu görülmüştür. Bu çalışmada kullanılan GFH ile As^{V} ve As^{III} adsorpsiyonunda benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bu durum As^{V} ve As^{III} adsorpsiyonu sonrası analiz edilen A2 ve A3 kodlu GFH numuneleri ile doğrulanmıştır. Buna karşın, desorpsiyon verimliliğinin arsenik türü ile doğrudan ilişkili olduğu görülmüştür. As^{V} adsorpsiyonu sonrası yüksek verimlerde desorpsiyon yapılabilirken, As^{III} adsorpsiyonu sonrası yeterli desorpsiyon yapılamamıştır. Bu durum; A4 ve A5 kodlu adsorbanların As içeriklerinin sırasıyla 89.4 ve 2247 mg/kg olarak ölçülmesiyle doğrulanmıştır.

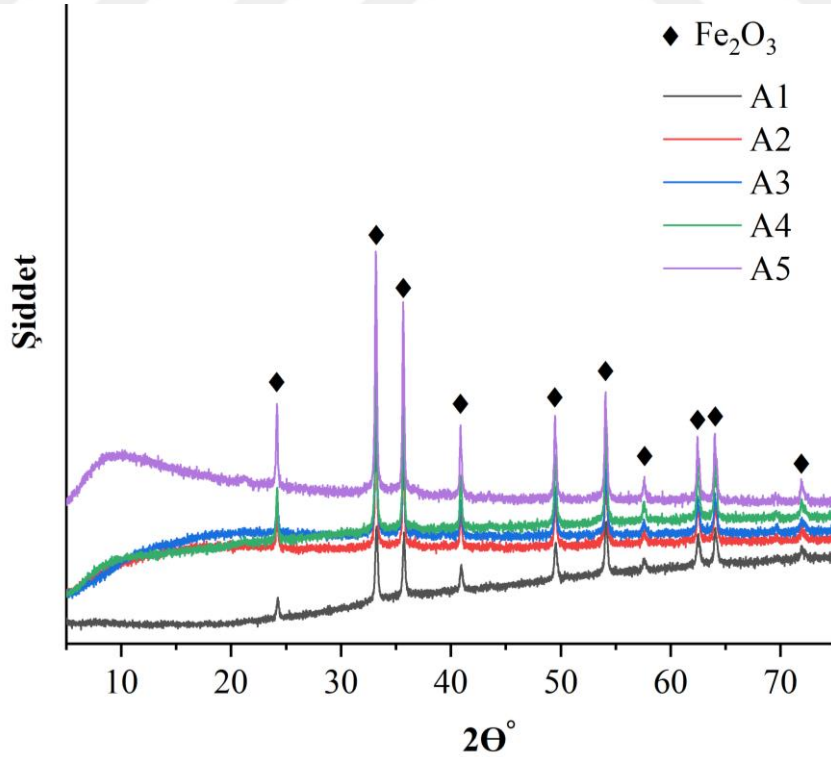
Tablo 45. Adsorbanların yaş kimyasal analiz sonuçları

Numune	Fe	As
	%	mg/kg
A1	60.25	<TS
A2	60.32	748
A3	60.43	746
A4	60.19	89.4
A5	60.15	2247

Tablo 43'te tanımlamaları yapılan adsorbanların XRD analizleri sonucunda elde edilen grafikler Şekil 89'da sunulmuştur. Herhangi bir adsorpsiyon ya da desorpsiyon işleminde kullanılmayan A1 kodlu numunenin XRD deseni, $2\theta^\circ$ açısı arttıkça y (şiddet) eksenine göre

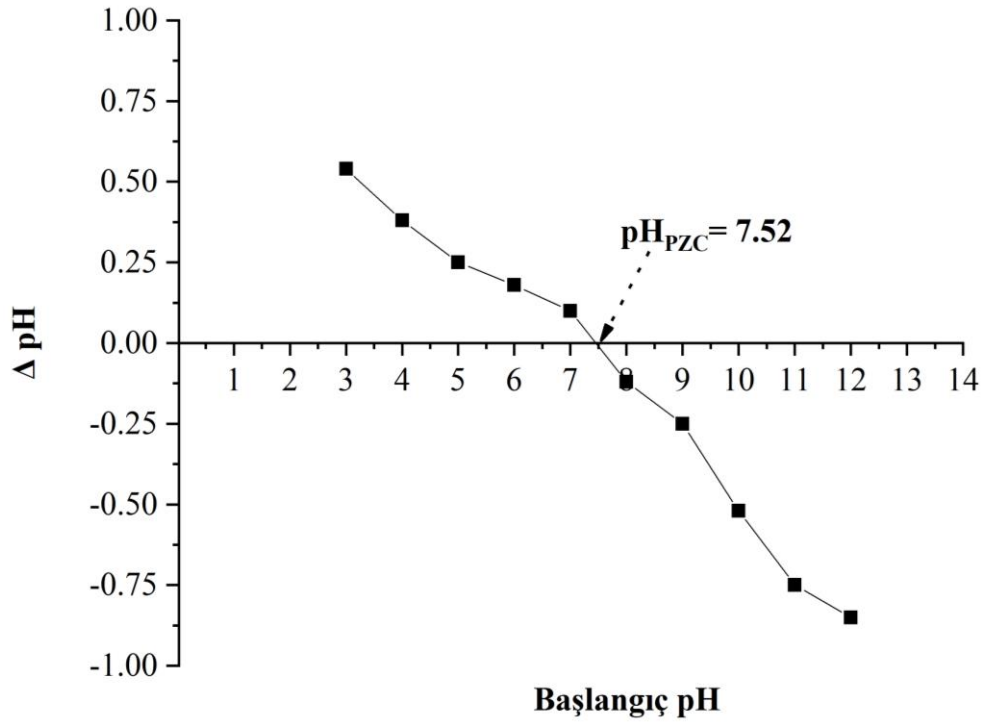
artarak devam etmiştir. Bu durum XRD'si çekilen malzemede amorf yapıların olduğunu göstermektedir. GFH'nin yapısında bulunan $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 'ün amorf fazda kalarak, amorf fazda olmayan Fe_2O_3 'ün XRD grafiğinde gözlemlendiği düşünülmektedir. Farklı araştırmacılar, demir hidroksit yapılarının amorf fazda kalarak XRD analizlerinde düzgün pik vermediğini bildirmiştir. Araştırmacılar, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 'ün dehidrasyonu sonrası FeOOH formunun oluştuğunu ancak XRD analizinde elde edilen piklerin Fe_2O_3 ile uyum sağladığını belirlemişlerdir (Pinto vd., 2019). Farklı bir çalışmada ise GFH'nin XRD analizi öncesi etüv kurutması yerine dondurularak kurutulması gerektiği vurgulanmıştır. Dondurularak kurutma sayesinde GFH bünyesinde herhangi bir dehidrasyon olmayarak hidroksit içeren mineral pikleri gözlemlenebilmektedir (Guan vd., 2008).

Şekil 89'da yer alan grafikte; GFH ile As^{V} (A2 kodlu adsorban) ve As^{III} (A3 kodlu adsorban) adsorpsiyonu yapıldıktan sonra adsorbanın mineral bileşiminde herhangi bir değişikliğin oluşmadığı görülmüştür. Bu durum desorpsiyon işleminde de benzer olmuştur. Adsorpsiyon ve desorpsiyon aşamalarında kullanılan adsorban rejenere edilerek tekrar kullanıma hazırlanmıştır. Desorpsiyon-rejenerasyon sonrası (A4-A5) ve adsorpsiyon öncesi (A1) gözlemlenen XRD desenlerinin benzer olduğu görülmektedir.



Şekil 89. GFH numunelerine ait X-ışını deseni

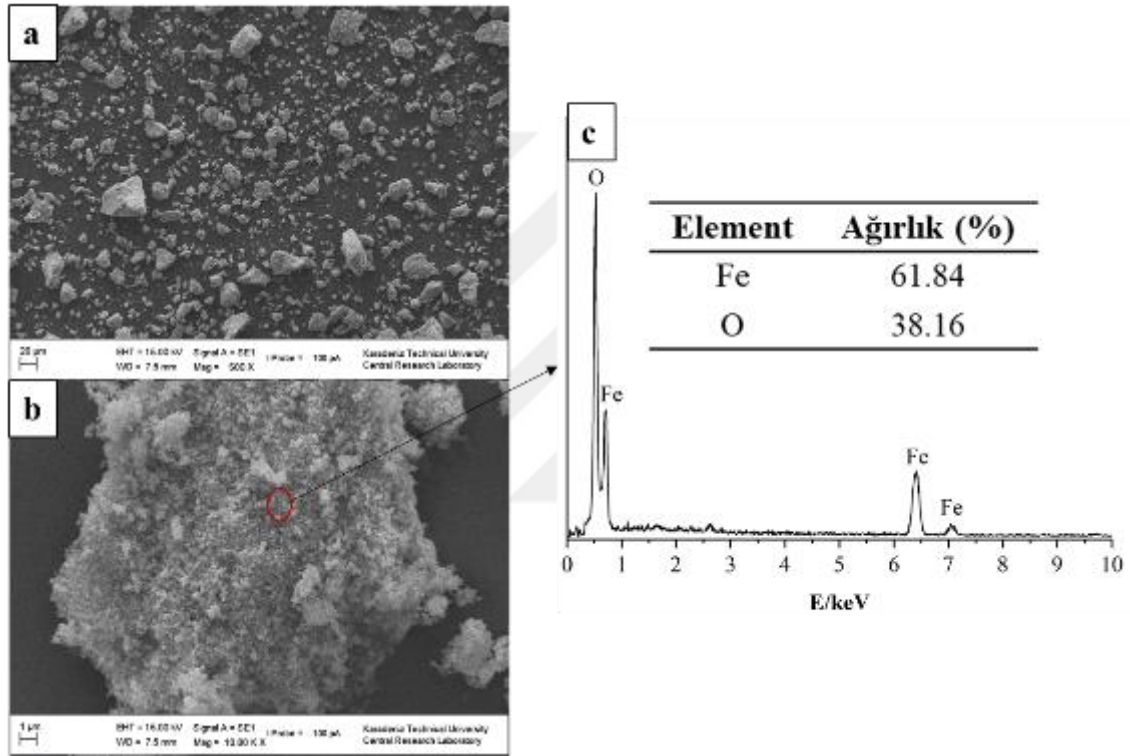
Adsorpsiyon ve desorpsiyon çalışmalarında kullanılan GFH'nin (A1 kodlu) sıfır yük noktası tayini yapılarak, sahip olduğu yüzey yükünün arsenik uzaklaştırma verimine etkisi belirlenmiştir. Adsorbanın sıfır yük noktasında olduğu pH'larda yapılan adsorpsiyon işlemlerinde iyonize olmayan türlerin adsorpsiyonunun Lewis asit-baz değişimi reaksiyonu yoluyla gerçekleştiği bilinmektedir (Banerjee vd., 2008). Çözelti pH'sı sıfır yük noktası (pH_{PZC}) değerinin üzerinde olduğunda GFH'nin yüzey yükü negatif yüklü olurken; altında olduğunda ise yüzey yükü pozitif olmaktadır (Tolkou vd., 2023). Bu çalışmada kullanılan GFH adsorbanı için sıfır yük noktası (pH_{PZC}) 7.52 olarak belirlenmiştir (Şekil 90). Literatürde, GFH'nin sıfır yük noktası ile ilgili farklı değerler bulunmaktadır. Araştırmacılar, GFH- pH_{PZC} değerlerini; 7.22 (Tolkou vd., 2023), 7.50 (Saha vd., 2005) ve 8.00 (Guan vd., 2008) olarak bulmuşlardır.



Şekil 90. GFH'nin sıfır yük noktasının belirlenmesi

Tez çalışmasında adsorban olarak kullanılan GFH'ye (A1 kodlu) ait SEM görüntüleri ile birlikte EDS analiz sonuçları Şekil 91'de sunulmuştur. 500 kat büyütme ile elde edilen görüntüde; farklı tane boyutlarında kübik şekilli, herhangi bir topaklanmanın olmadığı sağlam taneler gözlemlenmiştir (Şekil 91a). GFH tanelerinin yüzeylerinde pürüzler bulunmaktadır. EDS analizi yapılan noktanın 10000 kat büyütülmesi ile çok küçük ($<1\mu m$) tanelerin yüzeye yapışarak tutunduğu görülmektedir (Şekil 91b). GFH'nin bu morfolojik

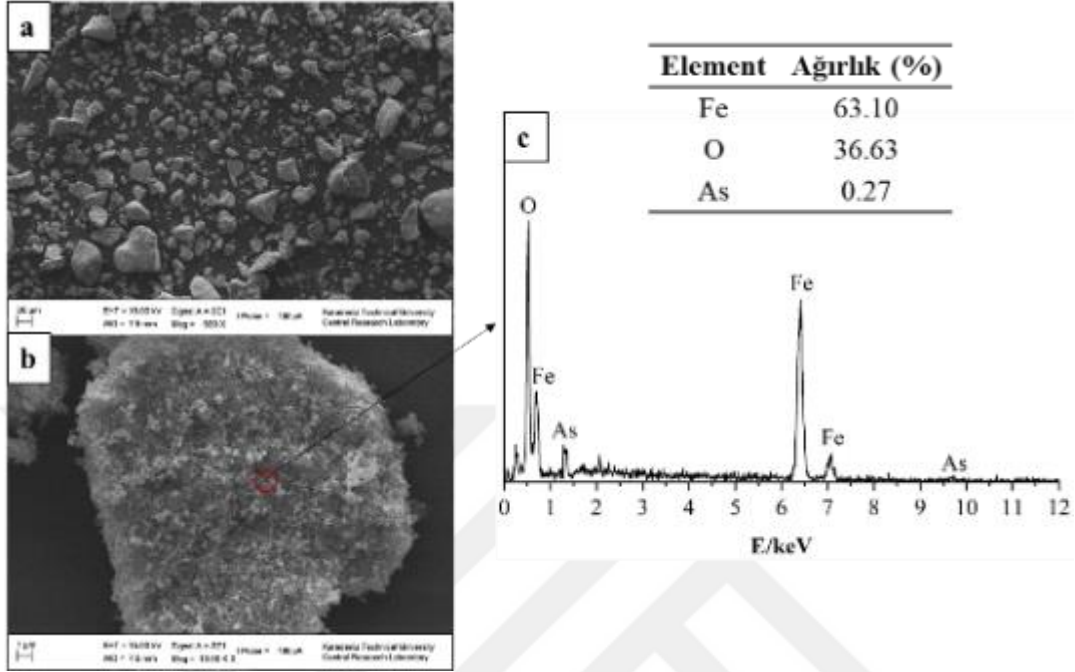
özelliği farklı araştırmacılar tarafından da ortaya konulmuştur (Saha vd., 2005; Byambaa vd., 2021). Şekil 91b’de işaretlenen noktanın Fe ve O içeriği; EDS analizi ile sırasıyla %61.84 ve %38.16 olarak ölçülmüştür (Şekil 91c). Bu değerlerin, Tablo 45’te sunulan adsorbanın yaş kimyasal analiz sonuçları ile uyumlu olduğu görülmüştür. Herhangi bir kurutma işlemi uygulanmamış GFH bünyesinde yaklaşık %45 su bulunmaktadır. GFH’nin kuru madde içeriği %55 olarak bilinmektedir. GFH; $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ve FeOOH ’den oluşmaktadır. (Saha vd., 2005). EDS analizinde elde edilen Fe ve O değerleri bu durumu doğrulamaktadır.



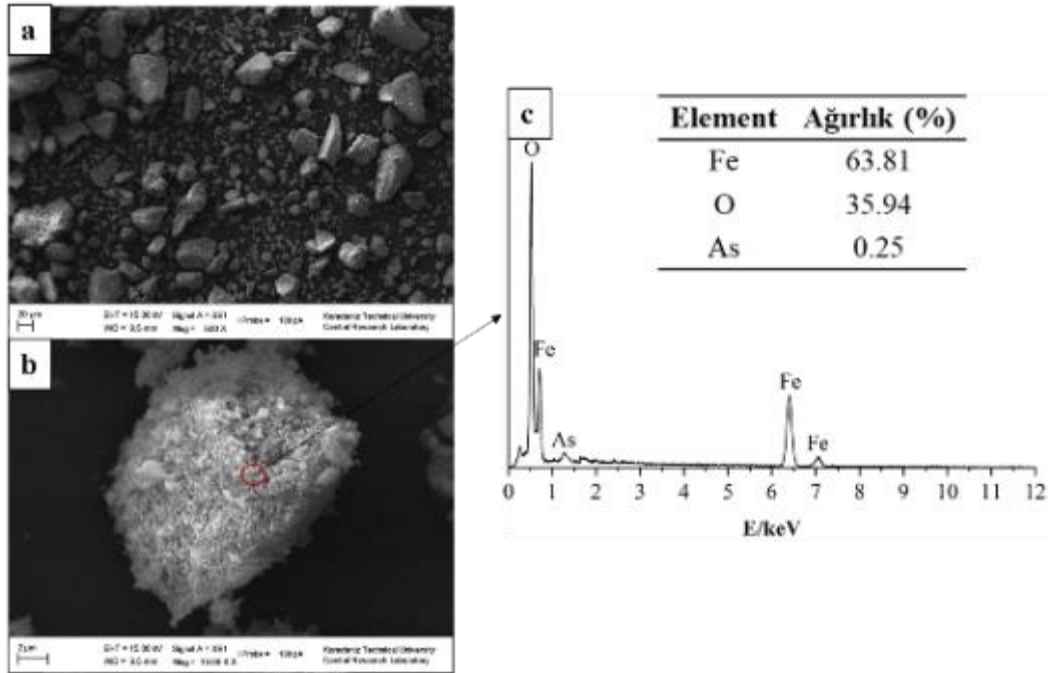
Şekil 91. GFH adsorbanına (A1 kodlu) ait (a) 500 kat büyütülmüş SEM görüntüsü; (b) 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü; (c) SEM-EDS analiz sonucu

As^{V} ve As^{III} adsorpsiyonu sonrası GFH’nin morfolojik özellikleri incelenmiştir. Şekil 92a ve Şekil 93a’da yer alan 500 kat büyütme ile elde edilen görüntülerde; adsorpsiyon işlemi ile adsorbanın morfolojik yapısının değişmediği görülmektedir. A2 (Şekil 92) ve A3 kodlu (Şekil 93) adsorban örneklerinin EDS analizi yapıldığında kimyasal bileşiminde herhangi bir bozunmanın olmadığı, adsorpsiyon sonrasında ağırlıkça düşük yüzdelerde arsenik içeriği belirlenmiştir. Arsenik içeriğinin, yaş kimyasal analizlerden farklı olması SEM-EDS analiz sisteminin analiz hassasiyeti ve tayin limiti ile açıklanabilir. EDS’nin genel tayin limiti %0.1 (1000 mg/kg) olarak bilinmektedir. Bu değer altındaki değerler

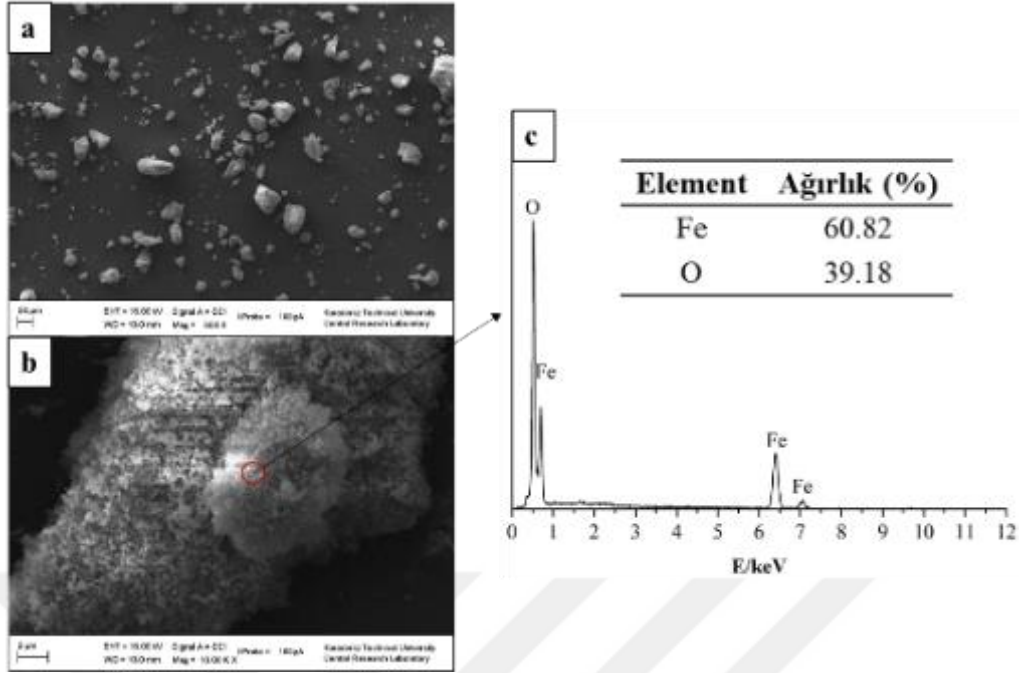
ölçülememektedir. Tayin limitine yakın yapılan analizlerde hata oranı daha yüksek olmaktadır (Alqaheem & Alomair, 2020).



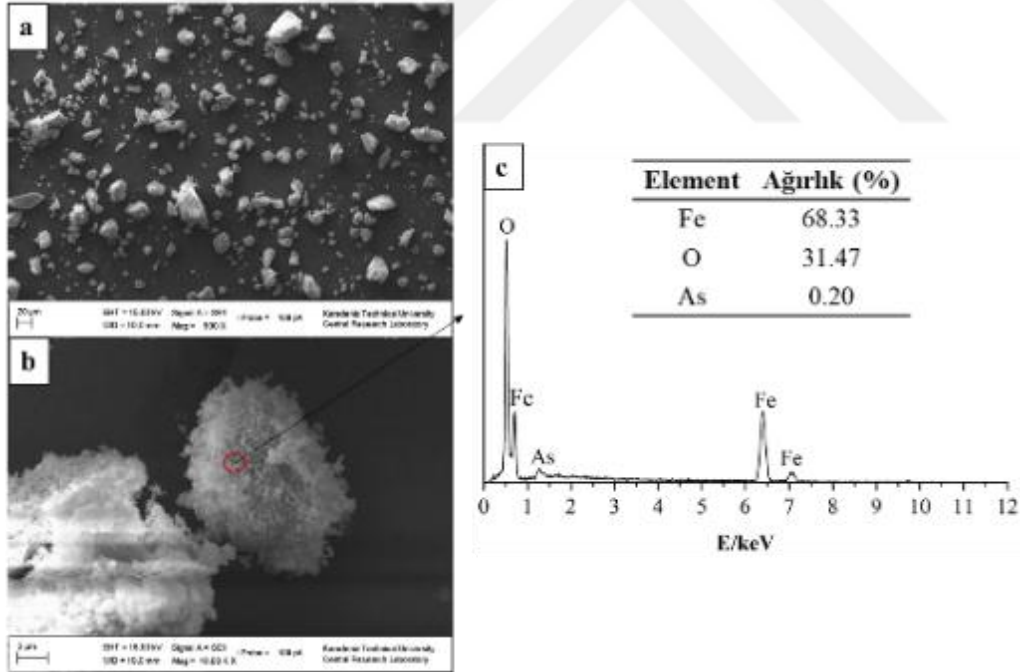
Şekil 92. As^V adsorpsiyonu sonrası GFH'ye (A2 kodlu) ait (a) 500 kat büyütülmüş SEM görüntüsü; (b) 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü; (c) SEM-EDS analiz sonucu



Şekil 93. As^{III} adsorpsiyonu sonrası GFH'ye (A3 kodlu) ait (a) 500 kat büyütülmüş SEM görüntüsü; (b) 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü; (c) SEM-EDS analiz sonucu



Şekil 94. As^{V} desorpsiyonu sonrası GFH'ye (A4 kodlu) ait (a) 500 kat büyütülmüş SEM görüntüsü; (b) 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü; (c) SEM-EDS analiz sonucu



Şekil 95. As^{III} desorpsiyonu sonrası GFH'ye (A4 kodlu) ait (a) 500 kat büyütülmüş SEM görüntüsü; (b) 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü; (c) SEM-EDS analiz sonucu

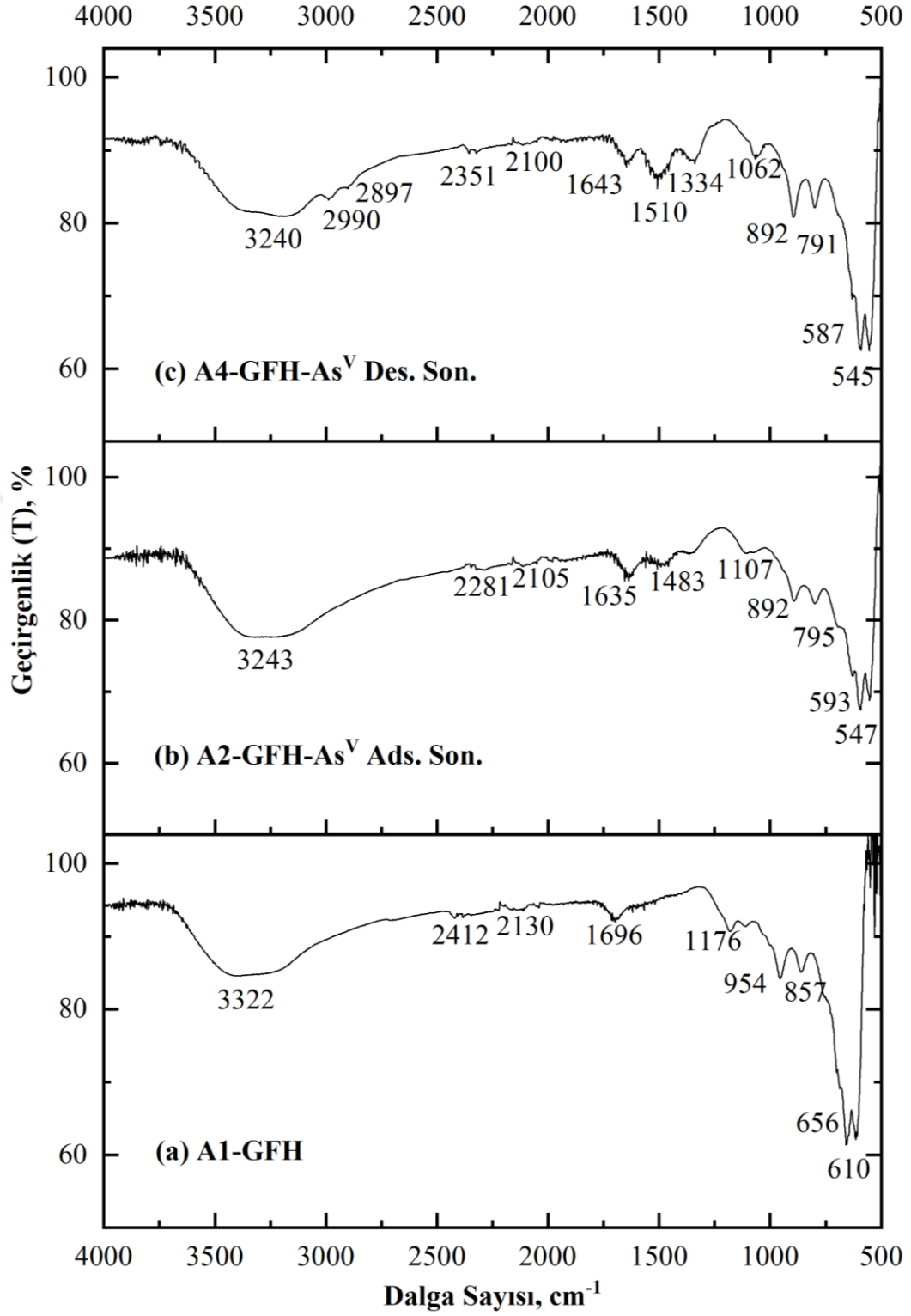
Şekil 94 ve Şekil 95'te yer alan SEM görüntülerinde; adsorbanların öz şekillerinde herhangi bir bozunma olmadığı ancak tanelerde ufalanmaların meydana geldiği gözlemlenmiştir. Desorpsiyon sonrası incelenen A4 ve A5 kodlu GFH'nin kimyasal

yapısında herhangi bir bozunma olmadığı EDS analizleri ile de görülmüştür (Şekil 94c ve Şekil 95c). Ayrıca A4 kodlu GFH'nin EDS analizinde As tespit edilememesi, desorpsiyon işleminin başarılı olduğunu doğrulamaktadır (Şekil 94c). Bu durum A5 kodlu GFH'de farklıdır. As^{III} desorpsiyonun verimsiz olması EDS analizinde görülmektedir (Şekil 95c).

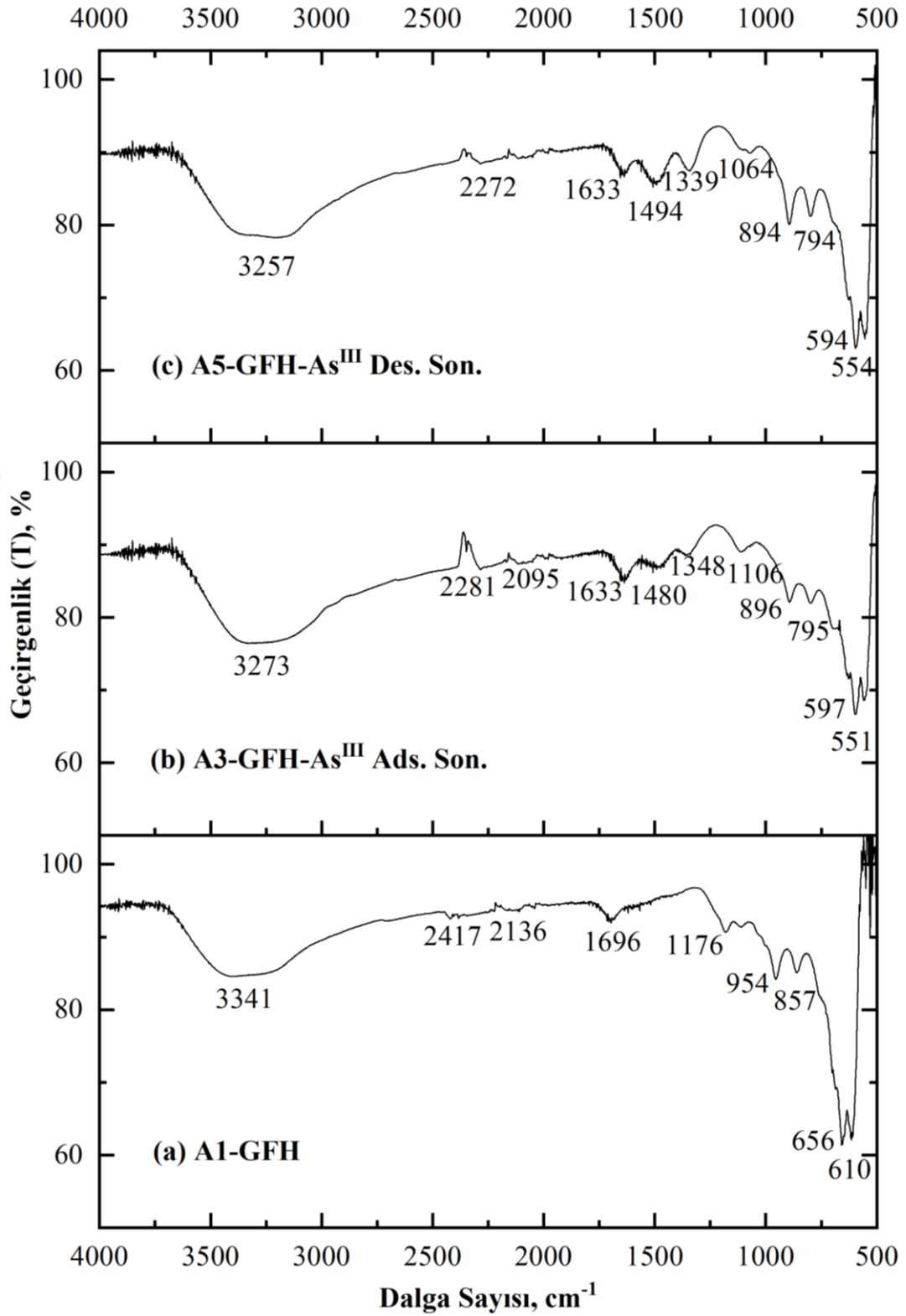
GFH'nin As^V adsorpsiyonu öncesi-sonrası (A1 ve A2) ve As^V desorpsiyonu sonrası (A4) FTIR analizi yapılarak elde edilen spektrumlar Şekil 96'da sunulmuştur. Boş GFH numunesinin (A1) FTIR grafiği incelendiğinde (Şekil 96a); 3322 cm⁻¹ dalga sayısında demir hidroksitlerin yapısında oluşan güçlü O-H gerilme bağı gözlemlenmiştir (Gotić & Musić, 2007). 500-1000 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında oluşan piklerin (610, 656, 857 ve 954 cm⁻¹) O-C-O titreşim bölgelerine karşılık geldiği görülmektedir (Yuan vd., 2019). Buna ek olarak 610 ve 656 dalga sayısında oluşan keskin pikler, GFH yapısındaki FeOOH varlığına işaret etmektedir. 1696 cm⁻¹'de oluşan spektrum ile yapıda H₂O bükülme titreşimlerinin olduğu anlaşılmaktadır. Bu durum GFH'nin yapısal su içerdiğini göstermektedir (Song vd., 2015). 1650 cm⁻¹ ve 1300 cm⁻¹ aralığında gözlemlenen absorpsiyon pikleri, C=O bağlarında oluşan asimetrik ve simetrik titreşimlerden kaynaklanmaktadır (Farahmandjou & Soflaee, 2015). 1176 cm⁻¹'de oluşan absorpsiyon piki ise metal hidroksitlerin hidroksobileşikler (-FeOH, -Fe-OH-Fe) ile ilişkilendirilmektedir (Devi vd., 2013).

As^V adsorpsiyonu ve desorpsiyonunun; hafif pik yoğunluğu ve pik konum değişiklikleri dışında önemli bir değişikliğe neden olmadığı belirlenmiştir (Şekil 96b ve Şekil 96c). Bu durum GFH yüzey kimyasının, As^V'in sorpsiyon mekanizmasında önemli bir rol oynadığını göstermektedir (Kumar vd., 2020). Ayrıca desorpsiyon adımı sonrasında uygulanan rejenerasyon işlemi ile kimyasal bozunma olmadan GFH'nin tekrar kullanılabilmesi anlaşılmaktadır.

GFH'nin As^{III} adsorpsiyonu öncesi-sonrası (A1 ve A3) ve As^{III} desorpsiyonu sonrası (A5) FTIR analizi yapılarak elde edilen spektrumlar Şekil 97'de sunulmuştur. As^{III} adsorpsiyonu ve desorpsiyonunun GFH yapısında önemli bir değişikliğe yol açmadığı görülmüştür (Şekil 97b ve Şekil 97c).



Şekil 96. GFH'ye ait FTIR spektrumları (a) As^V adsorpsiyonu öncesi (A1), (b) As^V adsorpsiyonu sonrası (A2) ve (c) As^V desorpsiyonu sonrası (A4)



Şekil 97. GFH'ye ait FTIR spektrumları (a) As^{III} adsorpsiyonu öncesi (A1), (b) As^{III} adsorpsiyonu sonrası (A3) ve (c) As^{III} desorpsiyonu sonrası (A5)

3.8. Bulgular ve Tartışma Özeti

Arsenik uzaklaştırma çalışmalarında çöktürme ve adsorpsiyon yöntemleri bir arada kullanılmıştır. Çöktürme çalışmalarında; borlu maden atık sularından FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve Na_2S gibi kimyasallar ile arsenik uzaklaştırılması incelenmiştir. Borik asit üretimi sırasında oluşan arsenik kirliliğinin Na_2S ile engellenebileceği belirlenmiştir. Bunun yanında, liç sonrası Na_2S kullanımının borik asit saflığını etkilemediği görülmüştür. Arsenik içeriği düşük olan sular ve çöktürme sonunda elde edilen suların arıtılmasında granüler ferrik hidroksit (GFH) kullanılarak arsenik giderimi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma ile ülkemizin en önemli bor tesisinin arsenik kirliliğine yönelik çözüm önerileri getirilmektedir.

FeCl_3 ile arsenik çöktürmede; As^{V} ve As^{III} çözeltilerinde pH 6'da maksimum arsenik uzaklaştırma verimi elde edilmiştir. FeCl_3 miktarının çöktürme verimi üzerine belirgin bir etkisi gözlenmiştir. As^{V} çözeltisine B ve SO_4^{2-} eklendiğinde çöktürme verimi %98.7'den %96.7'ye düşmüştür. As^{III} çözeltisine B ve SO_4^{2-} eklendiğinde ise miktarında çöktürme verimi %99.3'den %94.4'e düşmüştür. Farklı çözelti matrislerine sahip CYS, ABS ve DZC kodlu çözeltilerde FeCl_3 kullanıldığında sırasıyla %99, %95 ve %83 arsenik uzaklaştırma verimleri elde edilmiştir. FeCl_3 ile çözeltilerden arsenik uzaklaştırmada ideal reaksiyon sıcaklığı 20 °C olarak belirlenmiştir. FeCl_3 ile arsenik çöktürmek için 15 dakikalık reaksiyon süresinin yeterli olduğu görülmüştür (Tablo 46).

Tablo 46. FeCl_3 ile çözeltilerden maksimum arsenik uzaklaştırma elde edilen deneysel parametreler

Çözelti Türü	As	pH	Dozaj	Sıcaklık	Süre	Çöktürme Sonrası	
	mg/L		g/L	°C	dak.	As µg/L	Verim %
As^{V}	220	6	1	20	15	2.9	98.7
As^{III}	220	6	2	20	15	1.5	99.3
$\text{As}^{\text{V}}\text{-B}$	220	6	4	20	15	3.3	98.5
$\text{As}^{\text{V}}\text{-SO}_4^{2-}$	220	6	4	20	15	14.5	93.4
$\text{As}^{\text{V}}\text{-B- SO}_4^{2-}$	220	6	2	20	15	7.3	96.7
$\text{As}^{\text{III}}\text{-B}$	220	6	4	20	15	11.7	94.7
$\text{As}^{\text{III}}\text{-SO}_4^{2-}$	220	6	2	20	15	11.4	94.8
$\text{As}^{\text{III}}\text{-B- SO}_4^{2-}$	220	6	4	20	15	12.3	94.4
CYS	36	6	0.25	20	15	0.2	99.4
ABS	13	6	0.50	20	15	0.7	95.0
DZC	220	6	8	20	15	4.4	98.0

As^V içeren çözeltilerden $Al_2(SO_4)_3$ ile arsenik çöktürmede maksimum verim pH 6'da elde edilmiştir. As^{III} çözeltisinde ise pH 8'de maksimum arsenik uzaklaştırma verimi elde edilmiştir. As^V çözeltisine B ve SO_4^{2-} eklendiğinde çöktürme verimi %95'ten %63'e düşmüştür. As^{III} çözeltisine B ve SO_4^{2-} eklendiğinde ise miktarında çöktürme verimi %56'dan %44'e düşmüştür. Farklı çözelti matrislerine sahip CYS, ABS ve DZC kodlu çözeltilerde $Al_2(SO_4)_3$ kullanıldığında sırasıyla %96.8, %90.9 ve %74.2 arsenik uzaklaştırma verimleri elde edilmiştir. DZC kodlu çözeltilerden arsenik uzaklaştırılmasında $Al_2(SO_4)_3$ dozajının bir etkisi olmamıştır. $Al_2(SO_4)_3$ ile çözeltilerden arsenik uzaklaştırmada ideal reaksiyon sıcaklığı 20 °C olarak belirlenmiştir. As^V , As^{III} , CYS ve ABS kodlu çözeltilerden $Al_2(SO_4)_3$ ile arsenik çöktürmek için 15 dakikalık reaksiyon süresinin yeterli olduğu görülmüştür. DZC kodlu çözeltide bu süre 180 dakikaya yükselmiştir (Tablo 47).

Tablo 47. $Al_2(SO_4)_3$ ile çözeltilerden maksimum arsenik uzaklaştırma elde edilen deneysel parametreler

Çözelti Türü	As	pH	Dozaj	Sıcaklık	Süre	Çöktürme Sonrası	
	mg/L		g/L	°C	dak.	As µg/L	Verim %
As^V	220	6	2	20	15	12.1	94.5
As^{III}	220	8	4	20	15	96.4	56.2
As^V -B	220	6	2	20	15	8.8	96.0
As^V - SO_4^{2-}	220	6	2	20	15	10.1	95.4
As^V -B- SO_4^{2-}	220	6	4	20	15	9.7	95.6
As^{III} -B	220	8	4	20	15	96.6	56.1
As^{III} - SO_4^{2-}	220	8	4	20	15	102.1	53.6
As^{III} -B- SO_4^{2-}	220	8	4	20	15	123.2	44.0
CYS	36	6	0.5	20	15	1.2	96.8
ABS	13	6	0.5	20	15	1.2	90.9
DZC	220	8	4	20	180	56.8	74.2

$Ca(OH)_2$ ile arsenik çöktürme işleminde her iki arsenik türü (As^V , As^{III}) için maksimum uzaklaştırma verimi pH 12'de gerçekleşmiştir. $Ca(OH)_2$ miktarı arttıkça arsenik uzaklaştırma verimi de artmaktadır. Ancak çözeltiye B ve SO_4^{2-} ilave edildiğinde her iki türde de arsenik giderim verimi azalmıştır. Reaktif dozajı artırıldığında; As^{III} içeren As^V -B- SO_4^{2-} ve As^{III} -B- SO_4^{2-} çözeltilerinden sırasıyla %98.7 ve %82.9 verimle arsenik uzaklaştırılabilmiştir. Farklı çözelti matrislerine sahip CYS, ABS ve DZC kodlu çözeltilerde $Ca(OH)_2$ kullanıldığında sırasıyla %98.5, %95.2 ve %97.9 arsenik uzaklaştırma

verimleri elde edilmiştir. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile çözeltilerden arsenik uzaklaştırmada ideal reaksiyon sıcaklığı 20 °C olarak belirlenmiştir. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile arsenik çöktürmek için 15 dakikalık reaksiyon süresinin yeterli olduğu görülmüştür (Tablo 48).

Tablo 48. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile çözeltilerden maksimum arsenik uzaklaştırma elde edilen deneysel parametreler

Çözelti Türü	As	pH	Dozaj	Sıcaklık	Süre	Çöktürme Sonrası	
	mg/L		g/L	°C	dak.	As µg/L	Verim %
As^{V}	220	12	4	20	15	2.0	99.1
As^{III}	220	12	4	20	15	1.5	99.3
$\text{As}^{\text{V}}\text{-B}$	220	12	32	20	15	40.9	81.4
$\text{As}^{\text{V}}\text{-SO}_4^{-2}$	220	12	32	20	15	17.2	92.2
$\text{As}^{\text{V}}\text{-B-SO}_4^{-2}$	220	12	32	20	15	2.9	98.7
$\text{As}^{\text{III}}\text{-B}$	220	12	32	20	15	44.4	79.8
$\text{As}^{\text{III}}\text{-SO}_4^{-2}$	220	12	8	20	15	1.5	99.3
$\text{As}^{\text{III}}\text{-B-SO}_4^{-2}$	220	12	32	20	15	37.6	82.9
CYS	36	12	4	20	15	0.5	98.5
ABS	13	12	2	20	15	0.6	95.2
DZC	220	12	32	20	15	4.6	97.9

Na_2S ile arsenik uzaklaştırma işleminde pH arttıkça çöktürme verimi azalmıştır. Maksimum arsenik uzaklaştırma pH'sı 2 olarak belirlenmiştir. Ayrıca arsenik türünün Na_2S ile arsenik uzaklaştırmada çok etkili olduğu görülmüştür. As^{III} çözeltisinden Na_2S ile yüksek verimlerde (>%95) arsenik uzaklaştırılabilirken; As^{V} çözeltisinde %10'dan düşük çöktürme verimleri olmaktadır. As^{V} çözeltisine B ve SO_4^{-2} eklendiğinde çöktürme verimi %8.5'dan %96.2'ye yükselmiştir. As^{III} çözeltisine B ve SO_4^{-2} eklendiğinde ise çöktürme verimi %95.6'dan %98.1'e çıkmıştır. Farklı çözelti matrislerine sahip CYS, ABS ve DZC kodlu çözeltilerde Na_2S kullanıldığında sırasıyla %99.1, %92.9 ve %99.7 arsenik uzaklaştırma verimleri elde edilmiştir. Na_2S ile çözeltilerden arsenik uzaklaştırmada DZC kodlu numune dışında ideal reaksiyon sıcaklığı 20 °C olarak belirlenmiştir. DZC kodlu çözelti için ideal sıcaklık 40 °C'dir. As^{V} , As^{III} , CYS ve ABS kodlu çözeltilerden Na_2S ile arsenik çöktürmek için 15 dakikalık reaksiyon süresinin yeterli olduğu görülmüştür. DZC kodlu çözeltide bu süre 90 dakikaya yükselmiştir (Tablo 49).

Tablo 49. Na₂S ile çözeltilerden maksimum arsenik uzaklaştırma elde edilen deneysel parametreler

Çözeltili Türü	As	pH	Dozaj	Sıcaklık	Süre	Çöktürme Sonrası	
	mg/L		g/L	°C	dak.	As µg/L	Verim %
As ^V	220	2	2	20	15	201.3	8.5
As ^{III}	220	2	1	20	15	9.7	95.6
As ^V -B	220	2	2	20	15	8.1	96.3
As ^V -SO ₄ ⁻²	220	2	4	20	15	160.8	26.9
As ^V -B-SO ₄ ⁻²	220	2	4	20	15	8.4	96.2
As ^{III} -B	220	2	2	20	15	7.9	96.4
As ^{III} -SO ₄ ⁻²	220	2	1	20	15	9.0	95.9
As ^{III} -B-SO ₄ ⁻²	220	2	2	20	15	4.2	98.1
CYS	36	2	4	20	15	0.3	99.1
ABS	13	2	2	20	15	0.9	92.9
DZC	220	2	2	40	90	0.6	99.7

TCLP testi sonucunda; C1 ve C2 çökelekleri zararlı atık sınıfına girmezken, Ca-As bileşiği olan C3 ve As-S bileşiği olan C4 çökeleğinin yüksek arsenik salınımı nedeniyle zararlı atık sınıfına girdiği belirlenmiştir. SPLP testi sonucunda; C1, C2, C3 ve C4 kodlu çökeleklerin tamamının SPLP çözeltileri ‘çok kirlenmiş su’ sınıfına girmiştir (IV. kalite su). EN 12457-2 testi sonucunda; C1 ve C2 çökelekleri zararlı atık sınıfına girmezken, Ca-As bileşiği olan C3 ve As-S bileşiği olan C4 çökeleğinin yüksek arsenik salınımı nedeniyle zararlı atık sınıfına girdiği girmiştir. DIN 38414-S4 testi sonucunda; C3 ve C4 kodlu çökelekler zararlı atık sınıfına girmiştir. C1 ve C2 kodlu çökelekler ise inert veya zararlı olmayan yani zararsız atık olarak sınıflandırılmıştır.

Çöktürme sonrası elde edilen C1, C2, C3 ve C4 kodlu çökeleklerin tane boyut dağılım analizi, kimyasal analiz, XRD, SEM-EDS ve FTIR analizleri ile çökeleklerin detaylı karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Kimyasal analizler ve EDS analizlerinin birbiri ile uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca kimyasal analizler ve XRD analizleri birlikte yorumlanarak çökeleklerin mineral ve/veya kimyasal bileşim yapıları yorumlanmıştır. FTIR analizleri ile XRD’de belirlenen bileşiklerin bağ yapıları doğrulanmıştır.

Kesikli çöktürme testleri ile çöktürme parametrelerinin optimizasyonu yapıldıktan sonra borik asit üretim sürecinde ortaya çıkan arsenik kirliliğine çözüm aranmıştır. Bu amaçla liç çalışmalarında kullanılacak cevherin; tane boyut dağılım analizi, kimyasal analiz, XRD, SEM-EDS ve FTIR analizleri ile karakterizasyonu yapılmıştır. XRD analizi ile

cevherin büyük oranda kolemanitten oluştuğu ancak kalsit ve realgar minerallerinin de bulunduğu belirlenmiştir. EDS analizi ile kimyasal analiz sonuçları birbirine yakın çıkmıştır. FTIR analizinde kolemanit mineraline ait temel bağlar gözlenmiştir.

Kolemanit cevherinden borik asit üretimi sırasında ortaya çıkan arsenik kirliliğinin Na_2S ile çöktürme yöntemi kullanılarak ortadan kaldırılması hedeflenmiştir. Bu amaçla, öncelikli olarak en verimli borik asit üretim parametreleri belirlenmiştir. Daha sonra optimum liç şartlarında, doymuş liç çözeltisinden arsenik uzaklaştırılması yapılmıştır. Bu çalışmada elde edilen bulgulara göre; %5.5 H_3BO_3 ve %4.5 H_2SO_4 'ün birlikte kullanılması ile 30. dakika sonunda %95 liç verimine (bor) ulaşılmıştır. Bu şartlarda liç yapılması durumunda cevherde bulunan arseniğin %13.2'sinin doymuş çözeltiye geçtiği görülmüştür. Sıcak doymuş çözeltiye Na_2S ilave edilerek çöktürme işlemi gerçekleştirilmiştir. 90 dakikalık çöktürme işlemi sonunda 4 g/L Na_2S ile çözeltide bulunan arseniğin konsantrasyonu 49.6 mg/L'den 1.3 mg/L'ye düşürülmüştür (%97.3 verimle). Arsenik çöktürüldükten sonra katı-sıvı ayrımı (sıcak) yapılarak oluşan doymuş borlu çözeltiden çökelekler ayrılmıştır. Başlangıç sıcaklığı 88 °C olan arseniği uzaklaştırılan doymuş çözelti, kristallendirilerek borik asit eldesi gerçekleştirilmiştir.

Borik asit eldesinden sonra numunenin; tane boyut dağılım analizi, kimyasal analiz, XRD, SEM-EDS ve FTIR analizleri ile karakterizasyonu yapılmıştır. Üretilen borik asitin saflığı; kimyasal analizi ile %99.74 olarak belirlenmiştir. Na_2S ile arsenik uzaklaştırma işleminin borik asit kalitesi üzerinde herhangi bir olumsuz etki yapmadığı görülmüştür. XRD analizinde elde edilen spektrumun referans borik asit spektrumu ile birebir uyumlu olduğu görülmüştür. EDS analiz sonuçları ile kimyasal analiz sonuçları birbirine yakın çıkmıştır. FTIR analizinde elde edilen spektrumun, literatürde yer alan referans borik asit FTIR spektrumları ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. FTIR analizi ile borik asit yapısındaki $\text{B}_3\text{-O}$, $\text{B}_4\text{-O}$ ve B-OH gibi bağlar belirlenmiştir. Üretilen borik asitin saflığı; kimyasal analizi ile %99.74 olarak belirlenmiştir. Tane boyut analizi ile borik asit numunesinin d_{80} tane boyutu yaklaşık 500 μm olarak ölçülmüştür.

Çöktürme sonunda elde edilen suların arıtılmasında granüler ferrik hidroksit (GFH) kullanılarak arsenik giderimi gerçekleştirilmiştir. GFH ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında; başlangıç arsenik konsantrasyonu 1000 $\mu\text{g/L}$ olan arsenikli sulardan %99.5 verim ile arsenik uzaklaştırılmıştır. Maksimum arsenik uzaklaştırma verimi, pH 7'de elde edilmiştir. Sulardan GFH ile arsenik uzaklaştırmada, arsenik türünün bir etkisi gözlemlenmemiştir. GFH'nin sıfır yük noktasına yakın pH'da gerçekleştirilen adsorpsiyon

işleminde As^V adsorpsiyonunun yüzey adsorpsiyon mekanizması, As^{III} adsorpsiyonunun ise ligand değişim reaksiyonu ile gerçekleştiği belirlenmiştir. As^V adsorpsiyonu için Freundlich, As^{III} adsorpsiyonu için ise Langmuir izoterminin deneysel verilerle daha uyumlu olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon denge süresi kısa sürmüştür.

GFH ile As^V ve As^{III} adsorpsiyonunun ısıalan yani endotermik olduğu belirlenmiştir. Çözeltilerde bulunan bor (B) konsantrasyonu arttıkça hem As^V hem de As^{III} adsorpsiyonu olumsuz etkilenmiştir. Çözeltilerde SO_4^{2-} bulunması, As^V adsorpsiyonunu olumsuz etkilemezken As^{III} adsorpsiyonunu olumsuz etkilemektedir. GFH ile B ve SO_4^{2-} içeren sulardan As^V ve As^{III} uzaklaştırmada; çözeltilerin B ve SO_4^{2-} konsantrasyonunda herhangi bir değişim olmamıştır. Çöktürme sonrası arsenik konsantrasyonu düşürülen CS-CYS, CS-ABS ve CS-DZC numunelerinin arsenik konsantrasyonu sırasıyla 275, 510 ve 565 $\mu g/L$ olarak belirlenmiştir. GFH ile yapılan adsorpsiyon işlemi ile CS-CYS, CS-ABS ve CS-DZC numunelerinin arsenik konsantrasyonu sırasıyla 6.7, 3.6 ve 79.5 $\mu g/L$ 'ye düşürülmüştür.

As^V ve As^{III} desorpsiyon verimleri sırasıyla %99.1 ve %17.1 olmuştur. CS-CYS, CS-ABS ve CS-DZC kodlu örneklerin desorpsiyon verimleri ise sırasıyla %96.2, %66.1 ve %14.7 olarak belirlenmiştir.

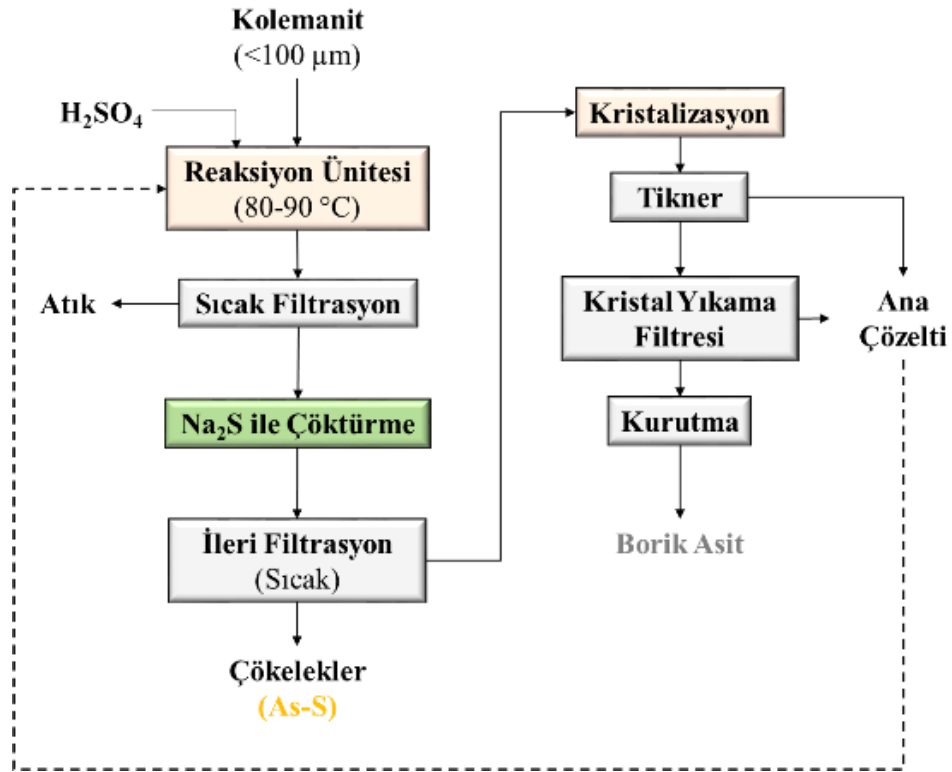
As^V ve As^{III} çözeltileri ile GFH'nin adsorpsiyon-desorpsiyon-rejenerasyon (ADR) incelendiğinde; beşinci döngü sonunda hem As^V hem de As^{III} uzaklaştırma veriminde bir azalma olmadığı görülmüştür. CS-CYS, CS-ABS ve CS-DZC kodlu örneklerin GFH ile ADR döngüsünde ise beşinci döngü sonundaki adsorpsiyon verimleri sırasıyla %95.5, %95 ve %74.4 olarak belirlenmiştir. Desorpsiyon uygulanmadan yapılan tekrarlı yükleme testlerinde, CS-DZC çözeltisi dışındaki numunelerin adsorpsiyon verimlerinde azalma olmamıştır.

4. SONUÇLAR

Bu tez çalışması kapsamında, borlu maden atık sularından arseniğin uzaklaştırılmasında çöktürme ve adsorpsiyon yöntemlerinin kullanılabilirliği detaylı olarak araştırılmıştır.

Borlu maden atık suların pH'sının nötr olması ve yüksek konsantrasyonlarda As^V içermesi durumunda $FeCl_3$ ile etkili bir arsenik giderimi gerçekleşmektedir. Suların asidik olması ve yüksek konsantrasyonlarda As^{III} içermesi durumunda ise etkili bir arsenik uzaklaştırmasının Na_2S ile başarılabileceği belirlenmiştir. $Ca(OH)_2$ ve Na_2S ile arsenik gideriminin yapılması durumunda oluşan çökeleklerin tehlikeli atık sınıfına girdikleri belirlenmiştir.

Arsenikli kolemanit cevherinden borik asit üretimi sırasında ortaya çıkan arsenik çözünmesi probleminin Na_2S ile çöktürme uygulanarak çözülebileceği gösterilmiştir. Borik asit üretimi sırasında elde edilen doymuş çözeltilerden arsenik uzaklaştırılması için uygulanabilecek akım şeması Şekil 98'de sunulmuştur.



Şekil 98. Doymuş çözeltilerden arseniğin uzaklaştırıldığı borik asit üretim akım şeması

Çöktürme sonunda elde edilen arsenik içeriği düşük olan suların granüler ferrik hidroksit (GFH) kullanılarak arıtılabileceği belirlenmiştir. GFH ile yüksek konsantrasyonlarda bor ve sülfat içeren atık sulardan yüksek verimlilikte seçimli bir arsenik uzaklaştırması yapılabilmektedir. As^V yüksek oranlarda sıyırılabilirken As^{III} 'ün sıyırma oranı düşük kalmaktadır. Ayrıntılı karakterizasyon çalışmaları sonucunda; GFH'de adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemlerinden kaynaklı kimyasal ve yapısal bir değişiklik olmadığı görülmüştür. Ancak alkali desorpsiyon işleminin, GFH'nin ufalanmasına neden olduğu belirlenmiştir.



5. ÖNERİLER

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar ve literatürde bulunan diğer çalışmalar değerlendirildiğinde Na_2S ile arsenik uzaklaştırma sonrası oluşacak çökeleklerin tehlikeli atık sınıfına girmemesi için hidrotermal stabilizasyon yönteminin uygulanması gerektiği düşünülmektedir.

GFH ile borlu maden atık sularından arsenik uzaklaştırmada, çözeltinin yüksek miktarlarda SiO_2^- içermesi durumunda adsorpsiyon veriminin artırılması için adsorpsiyon işlemi öncesinde SiO_2^- uzaklaştırması yapılmalıdır.

GFH'nin desorpsiyon mekanizmasına yönelik araştırmalarda elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde As^{III} 'ün daha yüksek oranlarda sıyırılabilmesi için adsorpsiyon mekanizmasına uygun bir desorpsiyon tekniğinin araştırılmasının gerektiği düşünülmektedir. Ayrıca alkali desorpsiyon sonrasında GFH'de meydana gelen fiziksel değişimin önüne geçebilmek amacıyla desorpsiyon parametrelerinin iyileştirilmesi konusunda kapsamlı araştırmalar yapılmalıdır.

Bu çalışma kapsamında belirlenen bulgular ışığında GFH'nin laboratuvar ölçekli kolon adsorpsiyon performansı ayrıntılı olarak araştırılmalıdır. Daha sonra arsenik içeren borlu maden atık sularının bulunduğu tesislerde pilot ölçekli adsorpsiyon kolonu uygulamaları yapılmalıdır.

6. KAYNAKLAR

- Adriano, D. C. (2001). *Trace Elements in Terrestrial Environments* (Second Edition b.). New York: Springer.
- Ahmad, S. S., Khan, M. H., & Haque, M. (2018). Arsenic contamination in groundwater in Bangladesh: implications and challenges for healthcare policy. *Risk Management and Healthcare Policy*, 11, 251-261. doi:<https://doi.org/10.2147/RMHP.S153188>
- Ahmed, M. F. (2001). An overview of arsenic removal technologies in Bangladesh and India. *Technologies for Arsenic Removal from Drinking Water*, 251-269. https://www.researchgate.net/publication/251824219_An_Overview_of_Arsenic_Removal_Technologies_in_Bangladesh_and_India adresinden alındı
- Ahmed, S. (2014). *Developmental immunotoxicity of early life arsenic exposure*. Stockholm, Sweden: Institute of Environmental Medicine Karolinska Institutet. Retrieved from https://openarchive.ki.se/xmlui/bitstream/handle/10616/42252/Thesis_Sultan_Ahmed.pdf?sequence=5&isAllowed=y
- Alam, M. S., Wu, Y., & Cheng, T. (2014). Silicate Minerals as a Source of Arsenic Contamination in Groundwater. *Water, Air & Soil Pollution*. doi:<https://doi.org/10.1007/s11270-014-2201-9>
- Alarcón-Herrera, M. T., & Gutiérrez, M. G. (2022). Geogenic arsenic in groundwater: Challenges, gaps, and future directions. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 27. doi:<https://doi.org/10.1016/j.coesh.2022.100349>
- Ali, I., Asim, M., & Khan, T. A. (2013). Arsenite removal from water by electro-coagulation on zinc–zinc and copper–copper electrodes. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 10(2), 377-384. doi:<https://doi.org/10.1007/s13762-012-0113-z>
- Al-Jubouri, S. M., & Holmes, S. M. (2020). Immobilization of cobalt ions using hierarchically porous 4A zeolite-based carbon composites: Ion-exchange and solidification. 33. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101059>
- Alka, S., Shahir, S., Ibrahim, N., Ndejiko, M. J., Vo, D.-V. N., & Manan, F. A. (2021). Arsenic removal technologies and future trends: A mini review. *Journal of Cleaner Production*, 278. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123805>
- Alkurdi, S. S., Herath, I., Bundschuh, J., Al-Juboori, R. A., Vithanage, M., & Mohan, D. (2019). Biochar versus bone char for a sustainable inorganic arsenic mitigation in water: What needs to be done in future research? *Environment International*, 127, 52-69. doi:<https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.03.012>
- Alqaheem, Y., & Alomair, A. A. (2020). Microscopy and Spectroscopy Techniques for Characterization of Polymeric Membranes. *Membranes*, 10(2), 33. doi:<https://doi.org/10.3390/membranes10020033>

- Altıok, E., Şen, F., Wolska, J., Cyganowski, P., Bryjak, M., Kabay, N., . . . Yüksel, M. (2023). Separation of Boron and Arsenic from Geothermal Water with Novel Gel-Type Chelating Ion Exchange Resins: Batch and Column Sorption-Elution Studies. *Molecules*, 28, 7708. doi:<https://doi.org/10.3390/molecules28237708>
- Altowayti, W. A., Othman, N., Shahir, S., Alshalif, A. F., Al-Gheethi, A. A., AL-Towayti, F. A., . . . Haris, S. A. (2022). Removal of arsenic from wastewater by using different technologies and adsorbents: a review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 19, 9243-9266. doi:<https://doi.org/10.1007/s13762-021-03660-0>
- Amy, G. L., Chen, H.-w., Drizo, A., Gunten, U. v., Brandhuber, P., Hund, R., . . . Banerjee, K. (2005). *Adsorbent Treatment Technologies for Arsenic Removal*. Denver: Awwa Research Foundation. [https://www.scribd.com/document/328241232/AWWA-Adsorbent-Treatment-Technologies-for-Arsenic-Removal#adresinden alındı](https://www.scribd.com/document/328241232/AWWA-Adsorbent-Treatment-Technologies-for-Arsenic-Removal#adresinden%20alındı)
- Anastopoulos, I., Pashalidis, I., Hosseini-Bandegharaei, A., Giannakoudakis, D. A., Robalds, A., Usman, M., . . . Lima, É. C. (2019). Agricultural biomass/waste as adsorbents for toxic metal decontamination of aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids*, 295. doi:<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111684>
- Anawar, H. M. (2012). Arsenic speciation in environmental samples by hydride generation and electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 88, 30-42. doi:<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.11.068>
- Anezaki, K., Nukatsuka, I., & Ohzeki, K. (1999). Determination of Arsenic(III) and Total Arsenic(III,V) in Water Samples by Resin Suspension Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. *Analytical Sciences*, 15, 829-834. doi:<https://doi.org/10.2116/analsci.15.829>
- Anirudhan, T. S., & Unnithan, M. R. (2007). Arsenic(V) removal from aqueous solutions using an anion exchanger derived from coconut coir pith and its recovery. *Chemosphere*, 66(1), 60-66. doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.05.031>
- Anjum, A., Lokeswari, P., Kaur, M., & Datta, M. (2011). Removal of As (III) from Aqueous Solutions Using Montmorillonite. *Journal of Analytical Sciences, Methods and Instrumentation*, 1(2), 25-30. doi:<https://doi.org/10.4236/jasmi.2011.12004>
- Aredes, S., Klein, B., & Pawlik, M. (2013). The removal of arsenic from water using natural iron oxide minerals. *Journal of Cleaner Production*, 60, 71-76. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.01.029>
- ATSDR. (2017). Agency for Toxic Substances and Disease Registry's (ATSDR) substance priority list. [https://www.atsdr.cdc.gov/spl/#2017spladresinden alındı](https://www.atsdr.cdc.gov/spl/#2017spladresinden%20alındı)
- Babu, D. S., Vijay, K., Nidheesh, P., & Kumar, M. S. (2021). Performance of continuous aerated iron electrocoagulation process for arsenite removal from simulated groundwater and management of arsenic-iron sludge. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 47. doi:<https://doi.org/10.1016/j.seta.2021.101476>

- Bachate, S. P., Khapare, R. M., & Kodam, K. M. (2012). Oxidation of arsenite by two β -proteobacteria isolated from soil. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 93, 2135-2145. doi:<https://doi.org/10.1007/s00253-011-3606-7>
- Badruzzaman, M., Westerhoff, P., & Knappe, D. R. (2004). Intraparticle diffusion and adsorption of arsenate onto granular ferric hydroxide (GFH). *Water Research*, 38(18), 4002-4012. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.07.007>
- Bahar, M. M., Megharaj, M., & Naidu, R. (2013). Arsenic bioremediation potential of a new arsenite-oxidizing bacterium *Stenotrophomonas* sp. MM-7 isolated from soil. *Biodegradation*, 224, 803-812. doi:<https://doi.org/10.1007/s11270-013-1722-y>
- Bahr, C., Tarah, F., & Mahdyarfar, M. (2018). Environmental Arsenic in a Changing World. *Proceedings of the 7th International Congress and Exhibition on Arsenic in the Environment (AS 2018)* (s. 607-609). Beijing: CRC Press. doi:<https://doi.org/10.1201/9781351046633>
- Bahrami, A., Sathyapalan, T., Moallem, S. A., & Sahebkar, A. (2020). Counteracting arsenic toxicity: Curcumin to the rescue? 400. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123160>
- Baig, S. A., Sheng, T., Hu, Y., Xu, J., & Xu, X. (2015). Arsenic Removal from Natural Water Using Low Cost Granulated Adsorbents: A Review. *Clean-Soil, Air, Water*, 43(1), 13-26. doi:<https://doi.org/10.1002/clen.201200466>
- Baigorria, E., Cano, L., & Alvarez, V. A. (2021). Nanoclays as Eco-friendly Adsorbents of Arsenic for Water Purification. *Handbook of Nanomaterials and Nanocomposites for Energy and Environmental Applications*, 455-470. doi:https://doi.org/10.1007/978-3-030-36268-3_61
- Balaji, T., & Matsunaga, H. (2002). Adsorption Characteristics of As(III) and As(V) with Titanium Dioxide Loaded Amberlite XAD-7 Resin. *Analytical Sciences*, 18, 1345-1349. doi:<https://doi.org/10.2116/analsci.18.1345>
- Balakumar, P., & Kaur, J. (2009). Arsenic Exposure and Cardiovascular Disorders: An Overview. *Cardiovascular Toxicology*, 9, 169-175. doi:<https://doi.org/10.1007/s12012-009-9050-6>
- Banerjee, K., Amy, G. L., Prevost, M., Nour, S., Jekel, M., Gallagher, P. M., & Blumenschein, C. D. (2008). Kinetic and thermodynamic aspects of adsorption of arsenic onto granular ferric hydroxide (GFH). *Water Research*, 42(13), 3371-3378. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.04.019>
- Banerjee, K., Nour, S., Selbie, M., Prevost, M., Blumenschein, C. D., Chen, H.-W., & Amy, G. L. (2003). Optimization of Process Parameters for Arsenic Treatment with Granular Ferric Hydroxide. In *Proceedings of the AWWA Annual Conference, Anaheim, California*.
- Bardach, A. E., Ciapponi, A., Soto, N., Chaparro, M. R., Calderon, M., Briatore, A., . . . Litter, M. I. (2015). Epidemiology of chronic disease related to arsenic in Argentina:

- A systematic review. *Science of The Total Environment*, 538, 802-816. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.070>
- Barloková, D., Ilavský, J., Marton, M., & Kunstek, M. (2019). Removal of Heavy Metals in Drinking Water by Iron-based Sorption Materials. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 362. doi:<https://doi.org/10.1088/1755-1315/362/1/012109>
- Başkan, M. B., & Atalay, N. (2015). Boron removal from aqueous solution by batch adsorption using Box–Behnken design. *Desalination and Water Treatment*, 55(8), 2095-2102. doi:<https://doi.org/10.1080/19443994.2014.929036>
- Baskan, M. B., & Pala, A. (2010). A statistical experiment design approach for arsenic removal by coagulation process using aluminum sulfate. *Desalination*(254), 42-48. doi:<https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.12.016>
- Beauchemin, D., Siu, K. W., McLaren, J. W., & Berman, S. S. (1989). Determination of arsenic species by high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 4(3), 285-289. doi:<https://doi.org/10.1039/JA9890400285>
- Beck, R., Styblo, M., & Sethupathy, P. (2017). Arsenic Exposure and Type 2 Diabetes: MicroRNAs as Mechanistic Links? *Current Diabetes Reports*, 17. doi:<https://doi.org/10.1007/s11892-017-0845-8>
- Beyhan, M. (2003). Atık Çamurlar ve Doğal Malzemeler ile Sulardan Florür İyonu Gideriminin Araştırılması. *Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul*.
- Bhattacharyya, D., Jumawan, A. B., & Grieves, R. B. (1979). Separation of Toxic Heavy Metals by Sulfide Precipitation. *Separation Science and Technology*, 14(5), 441-452. doi:<https://doi.org/10.1080/01496397908058096>
- Bin, H., Gui-bin, J., & Xiao-bai, X. (2000). Arsenic speciation based on ion exchange high-performance liquid chromatography hyphenated with hydride generation atomic fluorescence and on-line UV photo oxidation. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 368, 803-808. doi:<https://doi.org/10.1007/s002160000597>
- Böke, H., Akkurt, S., Özdemir, S., Göktürk, E., & Saltik, E. N. (2004). Quantification of CaCO₃–CaSO₃·0.5H₂O–CaSO₄·2H₂O mixtures by FTIR analysis and its ANN model. *Materials Letters*, 58(5), 723-726. doi:<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2003.07.008>
- Bolan, N., Kunhikrishnan, A., Thangarajan, R., Kumpiene, J., Park, J., Makino, T., . . . Scheckel, K. (2014). Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils – To mobilize or to immobilize? *Journal of Hazardous Materials*, 266, 141-166. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.018>
- Borba, R. P., Figueiredo, B. R., Rawlins, B., & Matschullat, J. (2000). Arsenic in Water and Sediment in The Iron Quadrangle, State of Minas Gerais, Brazil. *Revista Brasileira de Geociências*, 30, 558-561.

- Bourestan, N. R., Nematollahzadeh, A., Jadid, A. P., & Basharnavaz, H. (2020). Chromium removal from water using granular ferric hydroxide adsorbents: An in-depth adsorption investigation and the optimization. *Chemical Physics Letters*, 748. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137395>
- Boyras, T. (2017). *Kalsine Fe-Hidrotalsit (K-FeHT) Kullanarak Sulardan Arseniğin Giderilmesi*. Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Trabzon.
- Braman, R. S. (1977). Applications of arsine evolution methods to environmental analyses. *Environmental Health Perspectives*, 19, 1-4. doi:<https://doi.org/10.1289/ehp.77191>
- Bruckard, W., Davey, K., Jorgensen, F., Wright, S., Brew, D., Haque, N., & Vance, E. (2010). Development and evaluation of an early removal process for the beneficiation of arsenic-bearing copper ores. *Minerals Engineering*, 23(15), 1167-1173. doi:<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2010.03.015>
- Byambaa, E., Seon, J., Kim, T.-H., Kim, S. D., Ji, W. H., & Hwang, Y. (2021). Arsenic (V) Removal by an Adsorbent Material Derived from Acid Mine Drainage Sludge. *Applied Sciences*, 11(1). doi:<https://dx.doi.org/10.3390/app11010047>
- Can, B. Z., Boncukcuoğlu, R., Yılmaz, A. E., & Fil, B. A. (2016). Arsenic and Boron Removal by Electrocoagulation with Aluminum Electrodes. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 41, 2229-2237. doi:<https://doi.org/10.1007/s13369-015-1922-4>
- Carneiro, M. A., Coelho, J. F., Pintor, A. M., & Rui A.R. Boaventura. (2022). Multi-cycle regeneration of arsenic-loaded iron-coated cork granulates for. *Journal of Water Process Engineering*, 50, 103291. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103291>
- Cerveira, C., Pozebon, D., Moraes, D. P., & Fraga, J. C. (2015). Speciation of inorganic arsenic in rice using hydride generation atomic absorption spectrometry (HG-AAS). *Analytical Methods*, 11, 4528-4534. doi:<https://doi.org/10.1039/C5AY00563A>
- Ceyhan, A. A., B.Kuskay, Ç. M., Özdemir, E., & Bulutcu, A. N. (2006). The Design of Continuous Boric Acid Production Process From Colemanite Ore. *17th International Congress of Chemical and Process Engineering – CHISA 2006*. Prague, Czech Republic.
- Chammui, Y., Sooksamiti, P., Naksata, W., Thiansem, S., & Arqueropanyo, O.-a. (2014). Removal of arsenic from aqueous solution by adsorption on Leonardite. *Chemical Engineering Journal*, 240, 202-210. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.11.083>
- Chatterjee, A., Shibata, Y., Yoshinaga, J., & Morita, M. (2000). Determination of Arsenic Compounds by High-Performance Liquid Chromatography-Ultrasonic Nebulizer-High Power Nitrogen-Microwave-Induced Plasma Mass Spectrometry: An Accepted Coupling. *Analytical Chemistry*, 72(18), 4402-4412. doi:<https://doi.org/10.1021/ac000311s>

- Chaudhary, B. K., & Farrell, J. (2015). Understanding Regeneration of Arsenate-Loaded Ferric Hydroxide-Based Adsorbents. *Environmental Engineering Science*, 32(4), 353-360. doi:<https://doi.org/10.1089/ees.2014.0453>
- Chen, A. S., Sorg, T. J., & Wang, L. (2015). Regeneration of iron-based adsorptive media used. *Water Research*, 77, 85-97. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.03.004>
- Chen, G. (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 38(1), 11-41. doi:<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.10.006>
- Cheng, C. (., Deng, J., Lei, B., He, A., Zhang, X., Ma, L., . . . Zhao, C. (2013). Toward 3D graphene oxide gels based adsorbents for high-efficient water treatment via the promotion of biopolymers. *Journal of Hazardous Materials*, 263, 467-478. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.09.065>
- Cheng, P.-S., Weng, S.-F., Chiang, C.-H., & Lai, F.-J. (2016). Relationship between arsenic-containing drinking water and skin cancers in the arseniasis endemic areas in Taiwan. *The Journal of Dermatology*, 43(2), 181-186. doi:<https://doi.org/10.1111/1346-8138.13058>
- Chetia, M., Goswamee, R. L., Banerjee, S., Chatterjee, S., Singh, L., Srivastava, R. B., & Sarma, H. P. (2012). Arsenic removal from water using calcined Mg–Al layered double hydroxide. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 14, 21-27. doi:<https://doi.org/10.1007/s10098-011-0365-1>
- Chiban, M., Carja, G., Lehotu, G., & Sinan, F. (2016). Equilibrium and thermodynamic studies for the removal of As(V) ions from aqueous solution using dried plants as adsorbents. *Arabian Journal of Chemistry*, 9, S988-S999. doi:<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.10.002>
- Chmielewská, E. (2019). Natural zeolite: Alternative adsorbent in purification or post-treatment of waters. *Modified Clay and Zeolite Nanocomposite Materials*, 87-112. doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814617-0.00012-8>
- Choong, T. S., Chuah, T., Robiah, Y., Koay, F. G., & Azni, I. (2007). Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview. *Desalination*, 217(1-3), 139-166. doi:<https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.01.015>
- Chowdhury, A., Naz, A., & Chowdhury, A. (2022). Waste to resource: Applicability of fly ash as landfill geoliner to control ground water pollution. *Materials Today: Proceedings*, 60, 8-13. doi:<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.10.367>
- Christ, C. L., & Clark, J. R. (1977). A crystal-chemical classification of borate structures with emphasis on hydrated borates. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2, 59-87. doi:<https://doi.org/10.1007/BF00307525>
- Chutia, P., Kato, S., Kojima, T., & Satokawa, S. (2009). Arsenic adsorption from aqueous solution on synthetic zeolites. *Journal of Hazardous Materials*, 162(1), 440-447. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.061>

- Clifford, D. A., & Ghurye, G. L. (2002). Metal-oxide adsorption, ion exchange, and coagulation-microfiltration for arsenic removal from water. *Environmental Chemistry of Arsenic*, 217-245.
- Coelho, N., Silva, A. d., & Silva, C. d. (2002). Determination of As(III) and total inorganic arsenic by flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 460(2), 227-233. doi:[https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)00252-0](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)00252-0)
- 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, and Soil Pollution*, 127-143. doi:<https://doi.org/10.1023/A:1025642331692>
- Cook, R. B. (2010). Connoisseur's Choice: Annabergite, Kilometer 3 Mine, Laurium District, Greece. *Rocks & Minerals*, 154-159.
- Cooper, M. A., Hawthorne, F. C., García-Veigas, J., AlcobÉ, X., Helvaci, C., Grew, E. S., & Ball, N. A. (2015). Fontarnauite, (Na, K)₂ (Sr,Ca) (SO₄) [B₅O₈(OH)] (H₂O)₂, A New Sulfate-Borate from Doğanlar (Emet), Kütahya Province, Western Anatolia, Turkey. *The Canadian Mineralogist*, 803-820. doi:<https://doi.org/10.3749/canmin.1400088>
- Cumbal, L., & SenGupta, A. K. (2005). Arsenic Removal Using Polymer-Supported Hydrated Iron(III) Oxide Nanoparticles: Role of Donnan Membrane Effect. *Environmental Science & Technology*, 39(17), 6508-6515. doi:<https://doi.org/10.1021/es050175e>
- Currier, J. M., Svoboda, M., Moraes, D. P., Matoušek, T., Dědina, J., & Stýblo, M. (2011). Direct Analysis of Methylated Trivalent Arsenicals in Mouse Liver by Hydride Generation-Cryotrapping-Atomic Absorption Spectrometry. *Chemical Research in Toxicology*, 24(4), 478-480. doi:<https://doi.org/10.1021/tx200060c>
- Dabizha, A., Bahr, C., & Kersten, M. (2020). Predicting breakthrough of vanadium in fixed-bed absorbent columns with complex groundwater chemistries: A multi-component granular ferric hydroxide–vanadate–arsenate–phosphate–silicic acid system. *Water Research X*, 9. doi:<https://doi.org/10.1016/j.wroa.2020.100061>
- Dąbrowski, A. (2001). Adsorption — from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93(1-3), 135-224. doi:[https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8)
- Das, T. K., & Bezbaruah, A. N. (2021). Comparative study of arsenic removal by iron-based nanomaterials: Potential candidates for field applications. *Science of The Total Environment*, 764. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142914>
- Dastidar, A., & Wang, Y.-T. (2009). Arsenite Oxidation by Batch Cultures of Thiomonas Arsenivorans Strain b6. *Journal of Environmental Engineering*, 135(8), 708-715. doi:[https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0000020](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000020)

- DeMarco, M. J., SenGupta, A. K., & Greenleaf, J. E. (2003). Arsenic removal using a polymeric/inorganic hybrid sorbent. *Water Research*, 37(1), 164-176. doi:[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00238-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00238-5)
- Demirbas, E., Kobya, M., Oncel, M. S., Şık, E., & Goren, A. Y. (2019). Arsenite removal from groundwater in a batch electrocoagulation process: Optimization through response surface methodology. *Separation Science and Technology*, 54(5), 775-785. doi:<https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1521834>
- Devi, R. R., Umlong, I. M., Das, B., Borah, K., Thakur, A. J., Raul, P. K., . . . Singh, L. (2013). Removal of iron and arsenic (III) from drinking water using iron oxide-coated sand and limestone. *Applied Water Science*, 4, 175-182. doi:<https://doi.org/10.1007/s13201-013-0139-5>
- Dickinson, G. W. (1969). *Application of the Inductively Coupled Plasma to Analytical Spectroscopy*. Iowa State University, Doktora Tezi, Ames, Iowa. <https://www.osti.gov/servlets/purl/4785624> adresinden alındı
- Dixit, S., & Hering, J. G. (2003). Comparison of Arsenic(V) and Arsenic(III) Sorption onto Iron Oxide Minerals: Implications for Arsenic Mobility. *Environmental Science & Technology*, 37(18), 4182-4189. doi:<https://doi.org/10.1021/es030309t>
- Dodd, M. C., Vu, N. D., Ammann, A., Le, V. C., Kissner, R., Pham, H. V., . . . Gunten, U. v. (2006). Kinetics and Mechanistic Aspects of As(III) Oxidation by Aqueous Chlorine, Chloramines, and Ozone: Relevance to Drinking Water Treatment. *Environmental Science & Technology*, 40(10), 3285-3292. doi:<https://doi.org/10.1021/es0524999>
- Dogan, M., & Dogan, A. U. (2007). Arsenic mineralization, source, distribution, and abundance in the Kutahya region of the western Anatolia, Turkey. *Environmental Geochemistry and Health*, 29, 119-129. doi:<https://doi.org/10.1007/s10653-006-9071-z>
- Dölgen, D., & Alpaslan, M. N. (2009). Appropriate arsenic removal strategies for drinking water systems in Turkey. *International workshop on Urbanization, Land Use, Land Degredation and Environment, Workshop II-Environment*, (s. 169-175). Denizli, Turkey.
- Dönmez, M., & Akbal, F. (2011). The Removal of As (V) from Drinking Waters by Coagulation Process using Iron Salts. *World Acad Sci Eng Technol*, 5, 340-342.
- Driehaus, W., Jekel, M., & Hildebrandt, U. (1998). Granular Ferric Hydroxide-A New Adsorbent for the Removal of Arsenic from Natural Water. *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA*, 47(1), 30-35. doi:<https://doi.org/10.2166/aqua.1998.0005>
- Du, X., Wang, Y., Su, X., & Li, J. (2009). Influences of pH value on the microstructure and phase transformation of aluminum hydroxide. *Powder Technology*, 192(1), 40-46. doi:<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2008.11.008>

- Du, Y., Lu, Q., Chen, H., Du, Y., & Du, D. (2016). A novel strategy for arsenic removal from dirty acid wastewater via $\text{CaCO}_3\text{-Ca(OH)}_2\text{-Fe(III)}$ processing. *Journal of Water Process Engineering*, 12, 41-46. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.06.003>
- Duane, M., & Facchetti, S. (1995). On-site environmental water analyses by ICP-MS. *Science of The Total Environment*, 172(2-3), 133-144. doi:[https://doi.org/10.1016/0048-9697\(95\)04783-2](https://doi.org/10.1016/0048-9697(95)04783-2)
- Dutta, T., Bhattacharjee, C., & Bhattacharjee, S. (2012). Removal Of Arsenic Using Membrane Technology-A Review. *International Journal of Engineering Research and Technology (IJERT)*, 1(9), 1-23.
- EC. (2003). *European Council decision establishing criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills, 2003/33/EC, L 11/27.*
- Ersoy, B. (2000). Çeşitli Katyonik Yüzey Aktif Maddelerin Klinoptilolit Üzerine Adsorpsiyon Mekanizmasının İncelenmesi ve Modifiye Klinoptilolit ile Sıvılardaki Non-İyonik Kirleticilerin Uzaklaştırılması. *Doktora Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.*
- Eti Maden-1. (2023, Mart 1). www.etimaden.gov.tr:https://www.etimaden.gov.tr/storage/pages/June2022/2021%20YILI%20BOR%20SEKT%C3%96R%20RAPORU.pdf adresinden alındı
- Eti Maden-2. (2023, Mart 2). <https://www.etimaden.gov.tr:https://www.etimaden.gov.tr/bigadic> adresinden alındı
- Eti Maden-3. (2023, Mart 2). www.etimaden.gov.tr:https://www.etimaden.gov.tr/bandirma adresinden alındı
- Eti Maden-4. (2023, Mart 2). www.etimaden.gov.tr:https://www.etimaden.gov.tr/emet adresinden alındı
- Faita, F., Cori, L., Bianchi, F., & Andreassi, M. G. (2013). Arsenic-Induced Genotoxicity and Genetic Susceptibility to Arsenic-Related Pathologies. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 10(4), 1527–1546. doi:<https://doi.org/10.3390/ijerph10041527>
- Falk, K., & Emons, H. (2000). Speciation of Arsenic Compounds by Ion-Exchange HPLC-ICP-MS with Different Nebulizers. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 15, 643-649. doi:<https://doi.org/10.1039/B001024N>
- Farahmandjou, M., & Soflaee, F. (2015). Synthesis and Characterization of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanoparticles by Simple Co-Precipitation Method. *Physical Chemistry Research*, 3(3), 193-198.
- Farzan, S. F., Karagas, M. R., & Chen, Y. (2013). In utero and early life arsenic exposure in relation to long-term health and disease. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 272(2), 384-390. doi:<https://doi.org/10.1016/j.taap.2013.06.030>

- Feng, X., Zu, Y.-Q., Tan, W., & Liu, F. (2006). Arsenite oxidation by three types of manganese oxides. *Journal of Environmental Sciences*, 18(2), 292-298.
- Flora, S. J. (2015). *Handbook of Arsenic Toxicology*. Academic Press. doi:<https://doi.org/10.1016/C2013-0-08322-3>
- Flórez, M. R., García-Ruiz, E., Bolea-Fernández, E., Vanhaecke, F., & Resano, M. (2016). A simple dilute-and-shoot approach for the determination of ultra-trace levels of arsenic in biological fluids via ICP-MS using CH₃F/He as a reaction gas. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31, 245-251. doi:<https://doi.org/10.1039/C5JA00298B>
- Francesconi, K. A., & Kuehnelt, D. (2004). Determination of arsenic species: A critical review of methods and applications, 2000–2003. *Analyst*, 129, 373-395. doi:<https://doi.org/10.1039/B401321M>
- Garland, T. (2018). Arsenic. R. C. Gupta (Dü.), *Veterinary Toxicology* (s. 411-415). London, UK,: Elsevier.
- Garrett, D. E. (1998). *Borates: Handbook of Deposits, Processing, Properties, and Use*. Academic Press. doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-276060-0.X5000-1>
- Ge, J., Guha, B., Lippincott, L., Cach, S., Wei, J., Su, T.-L., & Meng, X. (2020). Challenges of arsenic removal from municipal wastewater by coagulation with ferric chloride and alum. *Science of The Total Environment*, 725. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138351>
- GEH *Wasserchemie*. (2024, Mayıs 12). <https://www.geh-wasserchemie.com/en/applications/drinking-water/> adresinden alındı.
- Gemici, Ü., Tarcan, G., Çolak, M., & Helvacı, C. (2004). Hydrogeochemical and hydrogeological investigations of thermal waters in the Emet area (Kütahya, Turkey). *Applied Geochemistry*, 19(1), 105-117. doi:[https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(03\)00112-4](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(03)00112-4)
- Genç-Fuhrman, H., Mikkelsen, P. S., & Ledin, A. (2007). Simultaneous removal of As, Cd, Cr, Cu, Ni and Zn from stormwater: Experimental comparison of 11 different sorbents. *Water Research*, 41(3), 591-602. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.10.024>
- Ghosal, P. S., Kattil, K. V., Yadav, M. K., & Gupta, A. K. (2018). Adsorptive removal of arsenic by novel iron/olivine composite: Insights into preparation and adsorption process by response surface methodology and artificial neural network. *Journal of Environmental Management*, 176-187. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.12.040>
- Ghosh, B., Das, M. C., Gangopadhyay, A. K., Das, T. B., Singh, K., Lal, S., . . . Banerjee, N. N. (2003). Removal of Arsenic from Water by Coagulation Treatment Using Iron and Magnesium Salt. *Indian Journal of Chemical Technology*, 10, 87-95. doi:<http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/22705>

- Ghosh, S., Debsarkar, A., & Dutta, A. (2019). Technology alternatives for decontamination of arsenic-rich groundwater—A critical review. *Environmental Technology & Innovation*, 13, 277-303. doi:<https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.12.003>
- Ghurye, G., & Clifford, D. (2001). *Laboratory study on the oxidation of arsenic III to Arsenic V*. Washington, D.C.: U.S. Environmental Protection Agency.
- Ghurye, G., & Clifford, D. (2004). As(III) oxidation using chemical and solid-phase oxidants. *American Water Works Association*, 96(1), 84-96. Retrieved from <https://www.jstor.org/stable/41311973>
- Giles, D. E., Mohapatra, M., Issa, T. B., Anand, S., & Singh, P. (2011). Iron and aluminium based adsorption strategies for removing arsenic from water. *Journal of Environmental Management*, 92(12), 3011-3022. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.07.018>
- Goh, K.-H., Lim, T.-T., & Dong, Z. (2008). Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. *Water Research*, 42(6-7), 1343-1368. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.10.043>
- Goldberg, S., & Johnston, C. T. (2001). Mechanisms of Arsenic Adsorption on Amorphous Oxides Evaluated Using Macroscopic Measurements, Vibrational Spectroscopy, and Surface Complexation Modeling. *Journal of Colloid and Interface Science*, 234(1), 204-216. doi:<https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7295>
- Gotić, M., & Musić, S. (2007). Mössbauer, FT-IR and FE SEM investigation of iron oxides precipitated from FeSO₄ solutions. *Journal of Molecular Structure*, 834-836, 445-453. doi:<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2006.10.059>
- Gregor, J. (2001). Arsenic removal during conventional aluminium-based drinking-water treatment. *Water Research*, 35(7), 1659-1664. doi:[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00424-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00424-3)
- Grew, E. S. (2017). Boron: From Cosmic Scarcity to 300 Minerals. *Elements*, 13(4), 225-229. doi:<https://doi.org/10.2138/gselements.13.4.225>
- Grew, E., & Anovitz, L. (1996). Boron: Mineralogy, Petrology, and Geochemistry. *Reviews in Mineralogy*, 33, 862.
- Grund, S. C., Hanusch, K., & Wolf, H. U. (2008). Arsenic and Arsenic Compounds. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. doi:https://doi.org/10.1002/14356007.a03_113.pub2
- Guan, X.-H., Wang, J., & Chusuei, C. C. (2008). Removal of arsenic from water using granular ferric hydroxide: Macroscopic and microscopic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 156(1-3), 178-185. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.12.012>
- Guerin, T., Astruc, A., & Astruc, M. (1999). Speciation of arsenic and selenium compounds by HPLC hyphenated to specific detectors: a review of the main separation

- techniques. *Talanta*, 50(1), 1-24. doi:[https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(99\)00140-X](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(99)00140-X)
- Haciosmanoğlu, G. G., Arenas, M., Mejías, C., Martín, J., Santos, J. L., Aparicio, I., & Alonso, E. (2023). Adsorption of Fluoroquinolone Antibiotics from Water and Wastewater by Colemanite. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 20, 2646. doi:<https://doi.org/10.3390/ijerph20032646>
- Haldar, S. K. (2017). *Platinum-Nickel-Chromium Deposits, Geology, Exploration and Reserve Base*. Elsevier. doi:<https://doi.org/10.1016/C2014-0-00851-9>
- Han, B., Runnells, T., Zimbron, J., & Wickramasinghe, R. (2002). Arsenic removal from drinking water by flocculation and microfiltration. *Desalination*, 145(1-3), 293-298. doi:[https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00425-3](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00425-3)
- Han, C., Yang, T., Liu, H., Yang, L., & Luo, Y. (2019). Characterizations and mechanisms for synthesis of chitosan-coated Na-X zeolite from fly ash and As(V) adsorption study. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 10106-10116. doi:<https://doi.org/10.1007/s11356-019-04466-x>
- Hao, L., Liu, M., Wang, N., & Li, G. (2018). A critical review on arsenic removal from water using iron-based adsorbents. *RSC Advances*, 8, 39545-39560. doi:<https://doi.org/10.1039/c8ra08512a>
- Harbili Çolak, S. (2020). *Kolemanit atıklardan kimyasal liç yöntemiyle bor türevlerinin eldesi*. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Çanakkale.
- Harper, T. R., & Kingham, N. W. (1992). Removal of arsenic from wastewater using chemical precipitation methods. *Water Environment Research*, 64(3), 200-203. doi:<https://doi.org/10.2175/WER.64.3.2>
- Hata, N., Yamada, H., Kasahara, I., & Taguchi, S. (1999). Membrane solubilization with tetramethylammonium hydroxide for the preconcentration and electrothermal atomic absorption spectrometric determination of trace amounts of arsenic in water. *Analyst*, 124, 23-26. doi:<https://doi.org/10.1039/A806856I>
- Helvacı, C. (1977). *Mineralogy and Geochemistry of the Borate Deposits and Associated Rocks and the Emet Valley, Turkey*. University of Nottingham, Doktora Tezi (unpublished), England.
- Helvacı, C. (1984). Occurrence of rare borate minerals: Veatchite A, tunellite, teruggite and cahnite in the Emet borate deposits, Turkey. *Mineralium Deposita*, 19, 217-226. doi:<https://doi.org/10.1007/BF00199788>
- Helvacı, C. (2003). Türkiye borat yatakları jeolojik konumu, ekonomik önemi ve Bor Politikası. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 5, 4-41.
- Helvacı, C. (2015). Geological Features of Neogene Basins Hosting Borate Deposits: An Overview of Deposits and Future Forecast, Turkey. *Bulletin of the Mineral Research and Exploration*, 151, 169-215.

- Helvacı, C. (2017). Borate deposits: An overview and future forecast with regard to mineral deposits. *Journal of Boron*, 2(2), 59-70.
- Helvacı, C., & Alonso, R. (2000). Borate Deposits of Turkey and Argentina; A Summary and Geological Comparison. *Turkish Journal of Earth Sciences*, 9, 1-27. Retrieved from <https://journals.tubitak.gov.tr/earth/vol9/iss1/1>
- Helvacı, C., & Firman, R. J. (1976). Geological Setting and Mineralogy of Emet Borate Deposits Turkey. *Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy Section B*, 85, 142-152.
- Henderson, R. R., H. Yang, R. T., & Jenkins, R. A. (2008). Redetermination of Conichalcite, $\text{CaCu}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$. *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, 64, 53-54. doi:<https://doi.org/10.1107/S1600536808024173>
- Hering, J. G., Chen, P. Y., Wilkie, J. A., & Elimelech, M. (1997). Arsenic Removal from Drinking Water during Coagulation. *Journal of Environmental Engineering*, 123(8), 800-807. doi:[https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1997\)123:8\(800\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1997)123:8(800))
- Hesami, F., Bina, B., Ebrahimi, A., & Amin, M. M. (2013). Arsenic removal by coagulation using ferric chloride and chitosan from water. *International Journal of Environmental Health Engineering*, 2, 1-6. doi:<https://doi.org/10.4103/2277-9183.110170>
- Higgins, T. E., & Romanow, S. (1987). Treatment Processes for Contaminated Groundwater—Three Case Studies. *Hazardous Waste and Hazardous Material*, 4(4), 307. doi:<https://doi.org/10.1089/hwm.1987.4.307>
- Hinz, C. (2001). Description of sorption data with isotherm equations. *Geoderma*, 99(3-4), 225-243. doi:[https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(00\)00071-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(00)00071-9)
- Höll, W. H. (2010). Mechanisms of arsenic removal from water. *Environmental Geochemistry and Health*, 32(4), 287-290. doi:<https://doi.org/10.1007/s10653-010-9307-9>
- HRW. (2016). *Bangladesh: 20 Million Drink Arsenic-Laced Water*. Human Right Watch. <https://www.hrw.org/news/2016/04/06/bangladesh-20-million-drink-arsenic-laced-water> adresinden alındı
- Hu, B., Yang, T.-z., Liu, W.-f., Zhang, D.-c., & Chen, L. (2019). Removal of arsenic from acid wastewater via sulfide precipitation and its hydrothermal mineralization stabilization. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 29(11), 2411-2421. doi:[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(19\)65147-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(19)65147-2)
- Hu, Y., Li, J., Lou, B., Wu, R., Wang, G., Lu, C., . . . Xu, Y. (2020). The Role of Reactive Oxygen Species in Arsenic Toxicity. *Biomolecules*, 10, 240. doi:<https://doi.org/10.3390/biom10020240>
- Huang, M.-F., Jiang, S.-J., & Hwang, C.-J. (1995). Determination of arsenic in environmental and biological samples by flow injection inductively coupled plasma

- mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 10, 31-35.
doi:<https://doi.org/10.1039/JA9951000031>
- Hughes, M. F. (2006). Biomarkers of Exposure: A Case Study with Inorganic Arsenic. *Environmental Health Perspectives*, 114(11), 1790-1796.
doi:<https://doi.org/10.1289/ehp.9058>
- Hung, D. Q., Nekrassova, O., & Compton, R. G. (2004). Analytical methods for inorganic arsenic in water: a review. *Talanta*, 64(2), 269-277.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.01.027>
- Huo, J.-B., Gupta, K., Lu, C., Hansen, H. C., & Fu, M.-L. (2020). Recyclable high-affinity arsenate sorbents based on porous Fe₂O₃/La₂O₂CO₃ composites derived from Fe-La-C frameworks. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 585. doi:<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124018>
- Ilavský, J., Barloková, D., & Munka, K. (2015). Antimony Removal from Water by Adsorption to Iron-Based Sorption Materials. *Water, Air, & Soil Pollution*, 226. doi:<https://doi.org/10.1007/s11270-014-2238-9>
- Ilieva, D. M., Argirova, M., Angelova, L. Y., Gradinaru, R. V., Drochioiu, G., & Surleva, A. R. (2020). Application of chemical and biological tests for estimation of current state of a tailing dump and surrounding soil from the region of Tarnița, Suceava, Romania. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(2), 1386-1396. doi:<https://doi.org/10.1007/s11356-019-06919-9>
- Inam, M. A., Khan, R., Lee, K.-H., & Wie, Y.-M. (2020). Removal of Arsenic Oxyanions from Water by Ferric Chloride—Optimization of Process Conditions and Implications for Improving Coagulation Performance. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18(18). doi:<https://doi.org/10.3390/ijerph18189812>
- Irshad, K., Rehman, K., Akash, M. S., & Hussain, I. (2021). Biochemical Investigation of Therapeutic Potential of Resveratrol Against Arsenic Intoxication. *Dose-Response*. doi:<https://doi.org/10.1177/15593258211060941>
- Islam, A., Maity, J. P., Bundschuh, J., Chen, C.-Y., Bhowmik, B. K., & Tazaki, K. (2013). Arsenic mineral dissolution and possible mobilization in mineral–microbe–groundwater environment. *Journal of Hazardous Materials*, 262, 989-996. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.07.022>
- Jadhav, S. V., Bringas, E., Yadav, G. D., Rathod, V. K., Ortiz, I., & Marathe, K. V. (2015). Arsenic and fluoride contaminated groundwaters: A review of current technologies for contaminants removal. *Journal of Environmental Management*, 162, 306-325. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.07.020>
- Jahan, K., Mosto, P., Mattson, C., Frey, E., & Derchak, L. (2006). Microbial Removal of Arsenic. *Water, Air, & Soil Pollution: Focus*, 6(1), 71-82. doi:<https://doi.org/10.1007/s11267-005-9014-1>

- Jain, C. K., & Singh, R. D. (2012). Technological options for the removal of arsenic with special reference to South East Asia. *Journal of Environmental Management*, 107, 1-18. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.04.016>
- Jain, C., & Ali, I. (2000). Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques. *Water Research*, 34(17), 4304-4312. doi:[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00182-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00182-2)
- Jessen, S., Larsen, F., Koch, C. B., & Arvin, E. (2005). Sorption and Desorption of Arsenic to Ferrihydrite in a Sand Filter. *Environmental Science & Technology*, 39(20), 8045-8051. doi:<https://doi.org/10.1021/es050692x>
- Jun, L., Shuping, X., & Shiyang, G. (1995). FT-IR and Raman spectroscopic study of hydrated borates. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 51(4), 519-532. doi:[https://doi.org/10.1016/0584-8539\(94\)00183-C](https://doi.org/10.1016/0584-8539(94)00183-C)
- Jyoti, M. J., Kumar, G. U., & Rajni, G. (2017). Coagulation-Flocculation Technologies for Arsenic removal -A Review. *Asian Journal of Research in Chemistry*, 10(3), 405-413. doi:<https://doi.org/10.1136/oemed-2013-101443>
- Kabir, F., & Chowdhury, S. (2017). Arsenic removal methods for drinking water in the developing countries: technological developments and research needs. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(31), 24102-24120. doi:<https://doi.org/10.1007/s11356-017-0240-7>
- Kanel, S. R., Manning, B., Charlet, L., & Choi, H. (2005). Removal of Arsenic(III) from Groundwater by Nanoscale Zero-Valent Iron. *Environmental Science & Technology*, 39(5), 1291-1298. doi:<https://doi.org/10.1021/es048991u>
- Kang, D., Yu, X., Ge, M., Lin, M., Yang, X., & Jing, Y. (2018). Insights into adsorption mechanism for fluoride on cactus-like amorphous alumina oxide microspheres. *Chemical Engineering Journal*, 345, 252-259. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.174>
- Kang, M., Kawasaki, M., Tamada, S., Kamei, T., & Magara, Y. (2000). Effect of pH on the removal of arsenic and antimony using reverse osmosis membranes. *Desalination*, 131(1-3), 293-298. doi:[https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(00\)90027-4](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(00)90027-4)
- Karaağaçlıoğlu, İ. E., Karataş, D., Özyıldırım, Ö., & Çelik, M. S. (2022). Investigation of the interactions of arsenic with gangue minerals in colemanite calcination. *Microporous and Mesoporous Materials*, 333, 111735. doi:<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111735>
- Karakurt, S., Pehlivan, E., & Karakurt, S. (2019). Removal of Carcinogenic Arsenic from Drinking Water By the Application of Ion Exchange Resins. *Oncogen*, 2(1), 1-8. doi:<https://doi.org/10.35702/onc.10005>
- Karandashev, V. K., Leikin, A. Y., Khvostikov, V. A., Kutseva, N. K., & Pirogova, S. V. (2017). Water analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Inorganic Materials*, 52, 1391-1404. doi:<https://doi.org/10.1134/S0020168516140053>

- Karimi, M., Shojaei, A., Nematollahzadeh, A., & Abdekhodaie, M. J. (2012). Column study of Cr (VI) adsorption onto modified silica–polyacrylamide microspheres composite. *Chemical Engineering Journal*, 210, 280-288. doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.08.046
- Kazi, T. G., Jamali, M. K., Kazi, G. H., Arain, M. B., Afridi, H. I., & Siddiqui, A. (2005). Evaluating the mobility of toxic metals in untreated industrial wastewater sludge using a BCR sequential extraction procedure and a leaching test. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 383, 297-304. doi:https://doi.org/10.1007/s00216-005-0004-y
- Kempahanumakkagari, S., Deep, A., Kim, K.-H., Kailasa, S. K., & Yoon, H.-O. (2017). Nanomaterial-based electrochemical sensors for arsenic - A review. *Biosensors and Bioelectronics*, 95, 106-116. doi:https://doi.org/10.1016/j.bios.2017.04.013
- Khandaker, N. R., Krumhansl, J., Neidel, L., & Siegel, M. (2006). *Performance Evaluation of ALCANAASF50-Ferric Coated Activated Alumina and Granular Ferric Hydroxide (GFH) for Arsenic Removal in the Presence of Competitive Ions in an Active Well: Kirtland Field Trial-Initial Studies*. Albuquerque, New Mexico 87185 and Livermore, California 94550: Sandia National Laboratories.
- Khuntia, S., Majumder, S. K., & Ghosh, P. (2014). Oxidation of As(III) to As(V) using ozone microbubbles. *Chemosphere*, 97, 120-124. doi:https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.046
- Kim, M. J., Nriagu, J., & Haack, S. (2000). Carbonate Ions and Arsenic Dissolution by Groundwater. *Environmental Science & Technology*, 34(15), 3094-3100. doi:https://doi.org/10.1021/es990949p
- Kim, M.-J., & Nriagu, J. (2000). Oxidation of arsenite in groundwater using ozone and oxygen. *Science of The Total Environment*, 247(1), 71-79. doi:https://doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00470-2
- Kırbaşı, İ. (2021). Improving the structural and physical properties of boric acid-doped rigid polyurethane materials. *Composites and Advanced Materials*, 30, 1-7. doi:https://doi.org/10.1177/26349833211010819
- Kistler, R. B., & Helvacı, C. (1994). *Boron and Borates, In: Industrial Minerals and Rocks* (6 b.). Society of Mining, Metallurgy and Exploration, Inc.
- Ko, M.-S., Kim, K.-R., & Kim, K.-W. (2012). Field Application of the Stabilization Process for Arsenic-Contaminated Soil. M. H. Wong (Dü.) içinde, *Environmental Contamination: Health Risks and Ecological Restoration* (1st Edition b., s. 451-472). Taylor and Francis Group, CRC press.
- Kobyas, M., Can, O. T., & Bayramoglu, M. (2003). Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 100(1-3), 163-178. doi:https://doi.org/10.1016/S0304-3894(03)00102-X
- Kobyas, M., Öncel, M. S., Demirbaşı, E., & Celen, M. (2017). Arsenic and boron removal from spring and groundwater samples in boron mining regions of Turkey by

- electrocoagulation and ion-exchange consecutive processes. *Desalination and Water Treatment*, 93, 288-296. doi:<https://doi.org/10.5004/dwt.2017.20821>
- Kobyas, M., Ulu, F., Gebologlu, U., Demirbas, E., & Oncel, M. S. (2011). Treatment of potable water containing low concentration of arsenic with electrocoagulation: Different connection modes and Fe–Al electrodes. *Separation and Purification Technology*, 77(3), 283-293. doi:<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.12.018>
- Kohlmeier, M. (2015). *Minerals and Trace Elements*. Nutrient Metabolism (Second Edition), Academic Press. doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-387784-0.00011-0>
- Komorowicz, I., & Barańkiewicz, D. (2011). Arsenic and its speciation in water samples by high performance liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry—Last decade review. *Talanta*, 84(2), 247-261. doi:<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.10.065>
- Koo, T.-H., Kim, J.-W., & Park, K. R. (2022). Formation of pharmacosiderite ($\text{KFe}_4(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_4 \cdot 6-7\text{H}_2\text{O}$) in the acid-sulfate-chloride (ASC) geothermal spring, Norris Geyser Basin, Yellowstone National Park, USA: Implication of Fe and As redox reaction associated with microbe and clay minerals. *Applied Clay Science*, 216. doi:<https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106343>
- Köseoğlu, P., Yoshizuka, K., Nishihama, S., Yüksel, U., & Kabay, N. (2011). Removal of Boron and Arsenic from Geothermal Water in Kyushu Island, Japan, by Using Selective Ion Exchange Resins. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 29(3), 440-457. doi:<https://doi.org/10.1080/07366299.2011.573448>
- Kossoff, D., Hudson-Edwards, K. A., Dubbin, W. E., Alfredsson, M., & Geraki, T. (2012). Cycling of As, P, Pb and Sb during weathering of mine tailings: implications for fluvial environments. *Mineralogical Magazine*, 76(5), 1209-1228. doi:<https://doi.org/10.1180/minmag.2012.076.5.14>
- Krause, E., & Ettel, V. (1989). Solubilities and stabilities of ferric arsenate compounds. *Hydrometallurgy*, 22(3), 311-337. doi:[https://doi.org/10.1016/0304-386X\(89\)90028-5](https://doi.org/10.1016/0304-386X(89)90028-5)
- Kumar, A., Ali, M., Kumar, R., Kumar, M., Sagar, P., Pandey, R. K., . . . Ghosh, A. K. (2021). Arsenic exposure in Indo Gangetic plains of Bihar causing increased cancer risk. *Scientific Reports*, 11. doi:<https://doi.org/10.1038/s41598-021-81579-9>
- Kumar, P. R., Chaudhari, S., Khilar, K. C., & Mahajan, S. (2004). Removal of arsenic from water by electrocoagulation. *Chemosphere*, 55(9), 1245-1252. doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.12.025>
- Kumar, R., Kang, C.-U., Mohan, D., Khan, M. A., Lee, J.-H., Lee, S. S., & Jeon, B.-H. (2020). Waste sludge derived adsorbents for arsenate removal from water. *Chemosphere*, 239. doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124832>
- Kumar, R., Patel, M., Singh, P., Bundschuh, J., Jr, C. U., Trakal, L., & Moha, 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. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.233>
- Künkül, A., Aslan, N. E., Ekmekyapar, A., & Demirkıran, N. (2012). Boric Acid Extraction from Calcined Colemanite with Ammonium Carbonate Solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(9), 3612-3618. doi:<https://doi.org/10.1021/ie202388x>
- Kurz, E. E., Luong, V. T., Hellriegel, U., Leidinger, F., Luu, T. L., Bundschuh, J., & Hoinkis, J. (2020). Iron-based subsurface arsenic removal (SAR): Results of a long-term pilot-scale test in Vietnam. *Water Research*, 181. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115929>
- Kuşkay, B. (2008). *Propionik Asit Varlığında Borik Asit Üretim Prosesinin Geliştirilmesi*. İTÜ Bilim ve Teknoloji Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul, Türkiye.
- Kuskay, B., & Bulutcu, A. N. (2011). Design parameters of boric acid production process from colemanite ore in the presence of propionic acid. *Elsevier logo*, 50(4), 377-383. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cep.2011.02.013>
- Kuskay, B., & Bulutcu, N. (2008). *Development of a Novel Boric Acid Production Process From Colemanite Ore*. National Boron Research Institute of Turkey Project Final Report (Project No: BOREN-2006-44-C, 43-28), İstanbul.
- Kütahya Ticaret ve Sanayi Odası. (2023, Mart 1). www.kutso.org.tr:https://www.kutso.org.tr/wp-content/uploads/2020/11/BorSektorRaporu_2011.pdf adresinden alındı
- Kwong, Y., Beauchemin, S., Hossain, M., & Gould, W. (2007). Transformation and mobilization of arsenic in the historic Cobalt mining camp, Ontario, Canada. *Journal of Geochemical Exploration*, 92(2-3), 133-150. doi:<https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2006.08.002>
- Lakshmanan, D., Clifford, D. A., & Samanta, G. (2010). Comparative study of arsenic removal by iron using electrocoagulation and chemical coagulation. *Water Research*, 44(19), 5641-5652. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.06.018>
- Larios, R., Fernández-Martínez, R., & Rucandio, I. (2012). Comparison of three sequential extraction procedures for fractionation of arsenic from highly polluted mining sediments. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 402, 2909-2921. doi:<https://doi.org/10.1007/s00216-012-5730-3>
- Laroche, E., Casiot, C., Fernandez-Rojo, L., Desoeuvre, A., Tardy, V., Bruneel, O., . . . Héry, M. (2018). Dynamics of Bacterial Communities Mediating the Treatment of an As-Rich Acid Mine Drainage in a Field Pilot. *Frontiers in Microbiology*, 9. doi:<https://doi.org/10.3389/fmicb.2018.03169>
- Larsen, E. H. (1998). Method optimization and quality assurance in speciation analysis using high performance liquid chromatography with detection by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 53(2), 253-265. doi:[https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(97\)00137-7](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(97)00137-7)

- Lattanzi, P., Pelo, S. D., Musu, E., Atzei, D., Elsener, B., Fantauzzi, M., & Rossi, A. (2008). Enargite oxidation: A review. *Earth-Science Reviews*, 86(1-4), 62-88. doi:<https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2007.07.006>
- Latva, S., Hurtt, M., Peräniemi, S., & Ahlgrén, M. (2000). Separation of arsenic species in aqueous solutions and optimization of determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 418(1), 11-17. doi:[https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)00947-8](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)00947-8)
- Lee, Y., Um, I.-h., & Yoon, J. (2003). Arsenic(III) Oxidation by Iron(VI) (Ferrate) and Subsequent Removal of Arsenic(V) by Iron(III) Coagulation. *Environmental Science & Technology*, 37(24), 5750-5756. doi:<https://doi.org/10.1021/es034203>
- Leist, M., Casey, R., & Caridi, D. (2000). The management of arsenic wastes: problems and prospects. *Journal of Hazardous Materials*, 76(1), 125-138. doi:[https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(00\)00188-6](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(00)00188-6)
- Lewis, A. E. (2010). Review of metal sulphide precipitation. *Hydrometallurgy*, 104(2), 222-234. doi:<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.06.010>
- Li, E., Yang, T., Wang, Q., Yu, Z., Tian, S., & Wang, X. (2021). Long-term stability of arsenic calcium residue (ACR) treated with FeSO₄ and H₂SO₄: Function of H⁺ and Fe(II). *Journal of Hazardous Materials*, 420, 126549. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126549>
- Li, Y., Min, X., Ke, Y., Fei, J., Liu, D., & Tang, C. (2019). Immobilization potential and immobilization mechanism of arsenic in cemented paste backfill. *Minerals Engineering*, 138, 101-107. doi:<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.04.041>
- Li, Y., Wang, J., Luan, Z., & Liang, Z. (2010). Arsenic removal from aqueous solution using ferrous based red mud sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1-3), 131-137. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.006>
- Liao, T., Qu, H., Zhang, T., Luo, Y., Zhang, L., Li, J., . . . Cui, K. (2021). Removal of high-concentration of arsenic in acidic wastewater through zero-valent aluminium powder and characterisation of products. *Hydrometallurgy*, 206, 105767. doi:<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105767>
- Lièvremon, D., Bertin, P. N., & Lett, M.-C. (2009). Arsenic in contaminated waters: Biogeochemical cycle, microbial metabolism and biotreatment processes. *Biochimie*, 91(10), 1229-1237. doi:<https://doi.org/10.1016/j.biochi.2009.06.016>
- Lin, J.-C., & SenGupta, A. K. (2009). Hybrid Anion Exchange Fibers with Dual Binding Sites: Simultaneous and Reversible Sorption of Perchlorate and Arsenate. *Environmental Engineering Science*, 26(11), 1673-1683. doi:<https://doi.org/10.1089/ees.2009.0170>
- Lin, Y., Wu, B., Ning, P., Qu, G., Li, J., Wang, X., & Xie, R. (2017). Stabilization of arsenic in waste slag using FeCl₂ or FeCl₃ stabilizer. *RSC Advances*, 7, 54956-54963. doi:DOI: 10.1039/c7ra10169d

- Litter, M. I., Morgada, M. E., & Bundschuh, J. (2010). Possible treatments for arsenic removal in Latin American waters for human consumption. *Environmental Pollution*, 158(5), 1105-1118. doi:<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.01.028>
- Liu, B., Liu, Z., Wu, H., Pan, S., Cheng, X., Sun, Y., & Xu, Y. (2020). Effective and simultaneous removal of organic/inorganic arsenic using polymer-based hydrated iron oxide adsorbent: Capacity evaluation and mechanism. *Science of The Total Environment*, 742. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140508>
- Liu, W., Li, Z., Han, J., Li, W., Wang, X., Wang, N., & Qin, W. (2019). Selective Separation of Arsenic from Lead Smelter. *Minerals*, 9(5), 308. doi:<https://doi.org/10.3390/min9050308>
- Liu, X., Cai, X., Wang, P., Yin, N., Fan, C., Chang, X., . . . Cui, Y. (2023). Effect of manganese oxides on arsenic speciation and mobilization in different arsenic-adsorbed iron-minerals under microbially-reducing conditions. *Journal of Hazardous Materials*, 445. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.130602>
- Luong, J. H., Lamb, E., & Male, K. B. (2014). Recent advances in electrochemical detection of arsenic in drinking and ground waters. *Analytical Methods*, 6, 6157-6169. doi:<https://doi.org/10.1039/C4AY00817K>
- Luong, V. T., Kurz, E. E., Hellriegel, U., Luu, T. L., Hoinkis, J., & Bundschuh, J. (2018). Iron-based subsurface arsenic removal technologies by aeration: A review of the current state and future prospects. *Water Research*, 133, 110-122. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.01.007>
- Lv, Y., Huang, S., Huang, G., Liu, Y., Yang, G., Lin, C., . . . Liu, M. (2020). Remediation of organic arsenic contaminants with heterogeneous Fenton process mediated by SiO₂-coated nano zero-valent iron. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 12017-12029. doi:<https://doi.org/10.1007/s11356-020-07808-2>
- Ma, X., Gomez, M. A., Yuan, Z., Zhang, G., Wang, S., Li, S., . . . Jia, Y. (2019). A novel method for preparing an As(V) solution for scorodite synthesis from an arsenic sulphide residue in a Pb refinery. *Hydrometallurgy*, 183, 1-8. doi:<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.11.003>
- Ma, Z., Liu, Y., Shi, Q., Zhao, Q., & Gao, Z. (2009). Effect of Cu addition in reduction of MgO content for the synthesis of MgB₂ through sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, 471(1-2), 105-108. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.03.098>
- Mahandra, H., Wu, C., & Ghahreman, A. (2021). Leaching characteristics and stability assessment of sequestered arsenic in flue dust based glass. *Chemosphere*, 276. doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.13017>
- Mähler, J., & Persson, I. (2013). Rapid adsorption of arsenic from aqueous solution by ferrihydrite-coated sand and granular ferric hydroxide. *Applied Geochemistry*, 37, 179-189. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.07.025>

- Maitlo, H. A., Kim, J. H., Kim, K.-H., Park, J. Y., & Khan, A. (2019). Metal-air fuel cell electrocoagulation techniques for the treatment of arsenic in water. *Journal of Cleaner Production*, 207, 67-84. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.09.232>
- Makreski, P., Stefov, S., Pejov, L., & Jovanovski, G. (2015). Theoretical and experimental study of the vibrational spectra of (para)symplesite and hörnesite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 144, 155-162. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2015.01.108>
- Mamindy-Pajany, Y., Hurel, C., Marmier, N., & Roméo, M. (2011). Arsenic (V) adsorption from aqueous solution onto goethite, hematite, magnetite and zero-valent iron: Effects of pH, concentration and reversibility. *Desalination*, 281, 93-99. doi:<https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.046>
- Mandal, B. K., & Suzuki, K. T. (2002). Arsenic round the world: a review. *Talanta*, 58(1), 201-235. doi:[https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(02\)00268-0](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(02)00268-0)
- Manning, B. A., Fendorf, S. E., Bostick, B., & Suarez, D. L. (2002a). Arsenic(III) Oxidation and Arsenic(V) Adsorption Reactions on Synthetic Birnessite. *Environmental Science & Technology*, 36(5), 976-981. doi:<https://doi.org/10.1021/es0110170>
- Manning, B. A., Hunt, M. L., Amrhein, C., & Yarmoff, J. A. (2002b). Arsenic(III) and Arsenic(V) Reactions with Zerovalent Iron Corrosion Products. *Environmental Science & Technology*, 36(24), 5455-5461. doi:<https://doi.org/10.1021/es0206846>
- Mantis, I., Voutsas, D., & Samara, C. (2005). Assessment of the environmental hazard from municipal and industrial wastewater treatment sludge by employing chemical and biological methods. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 62(3), 397-407. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2004.12.010>
- Martinson, C. A. (2008). Evaluation of Cupric Oxide (CuO) Nanoparticles in the Removal of Arsenic Species from Goundwater across a Wide Range of Natural Conditions . *MSc. Thesis, University of Wyoming*.
- Matoušek, T., Wang, Z., Douillet, C., Musil, S., & Stýblo, M. (2017). Direct Speciation Analysis of Arsenic in Whole Blood and Blood Plasma at Low Exposure Levels by Hydride Generation-Cryotrapping-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 89(18), 9633-9637. doi:<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b01868>
- Mayer, J. E., & Goldman, R. H. (2016). Arsenic and skin cancer in the USA: the current evidence regarding arsenic-contaminated drinking water. *International Journal of Dermatology*, 55(11), 585-591. doi:<https://doi.org/10.1111/ijd.13318>
- Mehdi, S. E., Amen, R., Ali, A., Anjum, H., Mahmood, A., Mubashir, M., . . . Show, P. L. (2021). Sources, chemistry, bioremediation and social aspects of arsenic-contaminated waters: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 19, 3859–3886. doi:<https://doi.org/10.1007/s10311-021-01254-3>

- Mello, J. W., Gasparon, M., & Silva, J. (2018). Effectiveness of Arsenic Co-Precipitation with Fe-Al Hydroxides for Treatment of Contaminated Water. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 42, e0170261. doi:<https://doi.org/10.1590/18069657rbcs20170261>
- Memon, A. Q., Ahmed, S., Bhatti, Z. A., Maitlo, G., Shah, A. K., Mazari, S. A., . . . Kandhro, G. A. (2021). Experimental investigations of arsenic adsorption from contaminated water using chemically activated hematite (Fe₂O₃) iron ore. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 12898–12908. doi:<https://doi.org/10.1007/s11356-020-11208-x>
- Meng, X., Bang, S., & Korfiatis, G. P. (2000). Effects of silicate, sulfate, and carbonate on arsenic removal by ferric chloride. *Water Research*, 34(4), 1255-1261. doi:[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00272-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00272-9)
- Meunier, L., Walker, S. R., Wragg, J., Parsons, M. B., Koch, I., Jamieson, H. E., & Reimer, K. J. (2010). Effects of Soil Composition and Mineralogy on the Bioaccessibility of Arsenic from Tailings and Soil in Gold Mine Districts of Nova Scotia. *Environmental Science & Technology*, 44(7), 2667-2674. doi:<https://doi.org/10.1021/es9035682>
- Michalke, B. (2002). The coupling of LC to ICP-MS in element speciation: I. General aspects. *Trends in Analytical Chemistry*, 21(2), 142-153. doi:[https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(01\)00146-7](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(01)00146-7)
- Minatel, B. C., Sage, A. P., Anderson, C., Hubaux, R., Marshall, E. A., Lam, W. L., & Martinez, V. D. (2018). Environmental arsenic exposure: From genetic susceptibility to pathogenesis. *Environment International*, 112, 183-197. doi:<https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.12.017>
- Mohan, D., & Pittman, C. U. (2007). Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 142(1-2), 1-53. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.006>
- Mohanty, D. (2017). Conventional as well as Emerging Arsenic Removal Technologies—a Critical Review. *Water, Air, & Soil Pollution*, 228(10), 1-21. doi:<https://doi.org/10.1007/s11270-017-3549-4>
- Mondal, D., Rahman, M. M., Suman, S., Sharma, P., Siddique, A. B., Rahman, M. A., . . . Polya, D. A. (2021). Arsenic exposure from food exceeds that from drinking water in endemic area of Bihar, India. *Science of The Total Environment*, 754. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142082>
- Mondal, P., Majumder, C., & Mohanty, B. (2006). Laboratory based approaches for arsenic remediation from contaminated water: Recent developments. *Journal of Hazardous Materials*, 137(1), 464-479. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.023>
- Mostafa, M., & Cherry, N. (2013). Arsenic in drinking water and renal cancers in rural Bangladesh. *Occupational & Environmental Medicine*, 70, 768-773.
- Musil, S., Matoušek, T., Currier, J. M., Stýblo, M., & Dědina, J. (2014). Speciation Analysis of Arsenic by Selective Hydride Generation-Cryotrapping-Atomic Fluorescence Spectrometry with Flame-in-Gas-Shield Atomizer: Achieving Extremely Low

- Detection Limits with Inexpensive Instrumentation. *Analytical Chemistry*, 86(20), 10422-10428. doi:<https://doi.org/10.1021/ac502931k>
- Musil, S., Pétursdóttir, Á. H., Raab, A., Gunnlaugsdóttir, H., Krupp, E., & Feldmann, J. (2014). Speciation without Chromatography Using Selective Hydride Generation: Inorganic Arsenic in Rice and Samples of Marine Origin. *Analytical Chemistry*, 86(2), 993-999. doi:<https://doi.org/10.1021/ac403438c>
- Nakazato, T., Tao, H., Taniguchi, T., & Isshiki, K. (2002). Determination of arsenite, arsenate, and monomethylarsonic acid in seawater by ion-exclusion chromatography combined with inductively coupled plasma mass spectrometry using reaction cell and hydride generation techniques. *Talanta*, 58(1), 121-132. doi:[https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(02\)00261-8](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(02)00261-8)
- Navasumrit, P., Chaisatra, K., Promvijit, J., Parnlob, V., Waraprasit, S., Chompoobut, C., . . . Mahidol, C. (2019). Exposure to arsenic in utero is associated with various types of DNA damage and micronuclei in newborns: a birth cohort study. *Environmental Health*, 18. doi:<https://doi.org/10.1186/s12940-019-0481-7>
- Nawrocka, A., Durkalec, M., Michalski, M., & Posyniak, A. (2022). Simple and reliable determination of total arsenic and its species in seafood by ICP-MS and HPLC-ICP-MS. *Food Chemistry*, 379. doi:<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132045>
- Naz, A., Chowdhury, A., & Mishra, B. K. (2021). An Insight into Microbial Remediation of Hexavalent Chromium from Contaminated Water. M. Kumar, D. Snow, R. Honda, & S. Mukherjee (Dü) içinde, *Contaminants in Drinking and Wastewater Sources*. Springer Transactions in Civil and Environmental Engineering, Springer, Singapore. doi:https://doi.org/10.1007/978-981-15-4599-3_9
- Neikov, O. D., & Yefimov, N. A. (2019). Chapter 1 - Powder Characterization and Testing. O. D. Neikov, S. S. Naboychenko, & N. A. Yefimov (Dü). içinde *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders*, Second Edition, Elsevier. doi:<https://doi.org/10.1016/C2014-0-03938-X>
- Nicomel, N. R., Leus, K., Folens, K., Voort, P. V., & Laing, G. D. (2016). Technologies for Arsenic Removal from Water: Current Status and Future Perspectives. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 13(1). doi:<https://doi.org/10.3390/ijerph13010062>
- Nidheesh, P., & Singh, T. A. (2017). Arsenic removal by electrocoagulation process: Recent trends and removal mechanism. *Chemosphere*, 181, 418-432. doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.082>
- Nigam, S., Gopal, K., & Vankar, P. S. (2013). Biosorption of arsenic in drinking water by submerged plant: *Hydrilla verticillata*. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(6), 4000-4008. doi:<https://doi.org/10.1007/s11356-012-1342-x>
- Ning, R. Y. (2002). Arsenic removal by reverse osmosis. *Desalination*, 143(3), 237-241. doi:[https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00262-X](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00262-X)

- Nishimura, T., & Robins, R. G. (1998). A Re-evaluation of the Solubility and Stability Regions of Calcium Arsenites and Calcium Arsenates in Aqueous Solution at 25°C. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 18(3-4), 283-308. doi:https://doi.org/10.1080/08827509808914159
- Nriagu, J. O., Bhattacharya, P., Mukherjee, A., Bundschuh, J., Zevenhoven, R., & Loeppert, R. (2007). Arsenic in soil and groundwater: an overview. *Trace Metals and other Contaminants in the Environment*, 9, 3-60. doi:https://doi.org/10.1016/S1875-1121(06)09001-8
- Oura, K., Katayama, M., Zotov, A. V., Lifshits, V. G., & Saranin, A. A. (2003). *Surface Science An Introduction*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. doi:https://doi.org/10.1007/978-3-662-05179-5
- Özkul, C., Çiftçi, E., Köprübaşı, N., Tokel, S., & Savaş, M. (2015). Geogenic arsenic anomalies in soils and stream waters of Neogene Emet basin (Kütahya-Western Turkey). *Environmental Earth Sciences*, 73, 6117-6130. doi:https://doi.org/10.1007/s12665-014-3838-9
- Ozol, A. A. (1978). Plate tectonics and the processes of volcanogenic-sedimentary formation of boron. 20(6), 692-698. doi:https://doi.org/10.1080/00206817809471439
- Pal, P. (2015). Introduction to the arsenic contamination problem. *Groundwater Arsenic Remediation Treatment Technology and Scale UP* (s. 1-23). Butterworth-Heinemann. doi:https://doi.org/10.1016/C2013-0-19489-5
- Pal, P. (2017). Chemical treatment technology. *Industrial Water Treatment Process Technology* (s. 21-63). Butterworth-Heinemann. doi:https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810391-3.00002-3
- Pallier, V., Feuillade-Cathalifaud, G., & Serpaud, B. (2011). Influence of organic matter on arsenic removal by continuous flow electrocoagulation treatment of weakly mineralized waters. *Chemosphere*, 83(1), 21-28. doi:https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.01.038
- Palmer, M., & Helvacı, C. (1997). The boron isotope geochemistry of the neogene borate deposits of western Turkey. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(15), 3161-3169. doi:https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00135-X
- Pantuzzo, F. L., Santos, L. R., & Ciminelli, V. S. (2014). Solubility-product constant of an amorphous aluminum-arsenate phase ($\text{AlAsO}_4 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$) AT 25 °C. *Hydrometallurgy*, 144-145, 63-68. doi:https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.01.001
- Peng, B., Lei, J., Min, X.-b., Chai, L.-y., Liang, Y.-j., & You, Y. (2017). Physicochemical properties of arsenic-bearing lime–ferrate sludge and its leaching behaviors. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 27(5), 1188-1198. doi:https://doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60140-7
- Phenrat, T., Marhaba, T. F., & Rachakornkij, M. (2008). Leaching Behaviors of Arsenic from Arsenic-Iron Hydroxide Sludge during TCLP. *Journal of Environmental*

- Engineering*, 134, 671-682. doi:doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2008)134:8(671)
- Pichler, T., Veizer, J., & Hall, G. E. (1999). Natural Input of Arsenic into A Coral-Reef Ecosystem by Hydrothermal Fluids and Its Removal by Fe(III) Oxy Hydroxides. *Environmental Science & Technology*, 33(9), 1373-1378. doi:https://doi.org/10.1021/es980949+
- Pincus, L. N., Petrović, P. V., Gonzalez, I. S., Stavitski, E., Fishman, Z. S., Rudel, H. E., . . . Zimmerman, J. B. (2021). Selective adsorption of arsenic over phosphate by transition metal cross-linked chitosan. *Chemical Engineering Journal*, 412. doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128582
- Pinto, P. S., Lanza, G. D., Ardissonb, J. D., & Lago, R. M. (2019). Controlled Dehydration of Fe(OH)₃ to Fe₂O₃: Developing Mesopores with Complexing Iron Species for the Adsorption of β -Lactam Antibiotics. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 30(2), 310-317. doi:http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20180179
- Pintor, A. M., Vieira, B. R., Santos, S. C., Boaventura, R. A., & Botelho, C. M. (2018). Arsenate and arsenite adsorption onto iron-coated cork granulates. *Science of The Total Environment*, 642, 1075-1059. doi:https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.170
- Prokkola, H., Nurmesniemi, E.-T., & Lassi, U. (2020). Removal of Metals by Sulphide Precipitation Using Na₂S and HS⁻-Solution. *ChemEngineering*, 4(3), 51. doi:https://doi.org/10.3390/chemengineering4030051
- Punshon, T., Jackson, B. P., Meharg, A. A., Warczack, T., Scheckel, K., & Guerinot, M. L. (2017). Understanding arsenic dynamics in agronomic systems to predict and prevent uptake by crop plants. *Science of The Total Environment*, 581-582, 209-220. doi:https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.111
- Qiao, J., Jiang, Z., Sun, B., Sun, Y., Wang, Q., & Guan, X. (2012). Arsenate and arsenite removal by FeCl₃: Effects of pH, As/Fe ratio, initial As concentration and co-existing solutes. *Separation and Purification Technology*, 92, 106-114. doi:https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.03.023
- Raessler, M. (2018). The Arsenic Contamination of Drinking and Groundwaters in Bangladesh: Featuring Biogeochemical Aspects and Implications on Public Health. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 75, 1-7. doi:https://doi.org/10.1007/s00244-018-0511-4
- Rahaman, M. S., Akter, M., Rahman, M. M., Sikder, M. T., Hosokawa, T., Saito, T., & Kurasaki, M. (2020). Investigating the protective actions of D-pinitol against arsenic-induced toxicity in PC12 cells and the underlying mechanism. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 74. doi:https://doi.org/10.1016/j.etap.2019.103302
- Rahaman, M. S., Rahman, M. M., Mise, N., Sikder, M. T., Ichihara, G., Uddin, M. K., . . . Ichihara, S. (2021). Environmental arsenic exposure and its contribution to human diseases, toxicity mechanism and management. *Environmental Pollution*, 289. doi:https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117940

- Rahman, A., Vahter, M., Ekström, E.-C., & Persson, L.-Å. (2011). Arsenic Exposure in Pregnancy Increases the Risk of Lower Respiratory Tract Infection and Diarrhea during Infancy in Bangladesh. *Environmental Health Perspectives*, 119(5), 719-724. doi:https://doi.org/10.1289/ehp.1002265
- Rathi, B. S., & Kumar, P. S. (2021). A review on sources, identification and treatment strategies for the removal of toxic Arsenic from water system. *Journal of Hazardous Materials*, 418. doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126299
- Regis, A. O., Vanneste, J., Acker, S., Martínez, G., Ticona, J., García, V., . . . Sharp, J. O. (2022). Pressure-driven membrane processes for boron and arsenic removal: pH and synergistic effects. *Desalination*, 522, 115441. doi:https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115441
- Reinhardt, T., Rott, E., Schneider, P. A., Minke, R., & Schönberger, H. (2021). Fixed-bed column studies of phosphonate and phosphate adsorption on granular ferric hydroxide (GFH). *Process Safety and Environmental Protection*, 153, 301-310. doi:https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.07.027
- Robles, A. S., Saldaña-Robles, A., Márquez-Herrera, A., Ruiz-Aguilar, G. M., Ortega, A. F., & Robles, N. S. (2018). Adsorption of Arsenic on Granular Ferric Hydroxide (GEH®). Impact of Initial Concentration of Arsenic(V) on Kinetics and Equilibrium State. *Environment Protection Engineering*, 44(3), 51-62. doi:https://doi.org/10.37190/epe180304
- Royal Society of Chemistry. (2023, Ocak 19). www.rsc.org: https://www.rsc.org/periodic-table/element/33/arsenic#:~:text=Yellow%20arsenic%20has%20a%20specific,that%20tarnishes%20readily%20in%20air adresinden alındı
- Russell, V., Hirst, R., Kanda, F. A., & King, A. J. (1953). An X-ray study of the magnesium borides. *Acta Crystallographica*, 6, 870. doi:https://doi.org/10.1107/S0365110X53002544
- Saha, B., Bains, R., & Greenwood, F. (2005). Physicochemical Characterization of Granular Ferric Hydroxide (GFH) for Arsenic(V) Sorption from Water. *Separation Science and Technology*, 40(14), 2909-2932. doi:https://doi.org/10.1080/01496390500333202
- Sahu, O., Mazumdar, B., & Chaudhari, P. K. (2013). Treatment of wastewater by electrocoagulation: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(4), 2397-2413. doi:https://doi.org/10.1007/s11356-013-2208-6
- Samal, A. C., Kar, S., Bhattacharya, P., & Santra, S. C. (2011). Human exposure to arsenic through foodstuffs cultivated using arsenic contaminated groundwater in areas of West Bengal, India. *Journal of Environmental Science and Health, Part A, Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 46(11), 1259-1265. doi:https://doi.org/10.1080/10934529.2011.598810
- Sancha, A. M. (2000). Removal of arsenic from drinking water supplies: Chile experience. P. Nagle (Dü.), *22nd International Water Services Congress and Exhibition Buenos*

Aires, Arjantin. içinde 18, s. 621-625. Water Supply: The Review Journal of The International Water Supply Association.

- Sancha, A. M. (2006). Review of coagulation technology for removal of arsenic: case of Chile. *Journal of Health, Population and Nutrition*, 24(3), 267-272. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3013246/> adresinden alındı
- Sánchez-Rodas, D., Campa, A. M., & Alsioufi, L. (2015). Analytical approaches for arsenic determination in air: A critical review. *Analytica Chimica Acta*, 898, 1-18. doi:<https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.09.043>
- Santini, J. M., Sly, L. I., Schnagl, R. D., & Macy, J. M. (2000). A New Chemolithoautotrophic Arsenite-Oxidizing Bacterium Isolated from a Gold Mine: Phylogenetic, Physiological, and Preliminary Biochemical Studies. *Applied and Environmental Microbiology*, 66(1), 92-97. doi:<https://doi.org/10.1128/AEM.66.1.92-97.2000>
- Santra, S. C., Samal, A. C., Bhattacharya, P., Banerjee, S., Biswas, A., & Majumdar, J. (2013). Arsenic in Foodchain and Community Health Risk: A Study in Gangetic West Bengal. *Procedia Environmental Sciences*, 18, 2-13. doi:<https://doi.org/10.1016/j.proenv.2013.04.002>
- Sarkar, A., & Paul, B. (2016). The global menace of arsenic and its conventional remediation - A critical review. *Chemosphere*, 158, 37-49. doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.05.043>
- Sarkar, S., Blaney, L. M., Gupta, A., Ghosh, D., & SenGupta, A. K. (2007). Use of ArsenXnp, a hybrid anion exchanger, for arsenic removal in remote villages in the Indian subcontinent. *Reactive and Functional Polymers*, 67(12), 1599-1611. doi:<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2007.07.04>
- Savaş, M., Kantarcı, S., & Alp, İ. (2015). Emet Bor Havzası Kaynak Sularından Arseniğin Giderimi. 9. *Uluslararası Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu Bildiriler Kitabı* (s. 327-336). İzmir: TMMOM Maden Mühendisleri Odası İzmir Şubesi & Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü.
- Şener, Ş., & Karakuş, M. (2017). Investigating water quality and arsenic contamination in drinking water resources in the Tavşanlı District (Kütahya, Western Turkey). *Environmental Earth Sciences*, 76. doi:<https://doi.org/10.1007/s12665-017-7101-z>
- Senior, G., Smith, L., Silvester, E., & Bruckard, W. (2009). The flotation of gersdorffite in sulphide nickel systems — A single mineral study. *International Journal of Mineral Processing*, 93(2), 165-171. doi:<https://doi.org/10.1016/j.minpro.2009.07.009>
- Sha, L., Zou, Z., Qu, J., Li, X., Huang, Y., Wu, C., & Xu, Z. (2020). As(III) removal from aqueous solution by katoite (Ca₃Al₂(OH)₁₂). *Chemosphere*, 260, 127555. doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127555>
- Shaji, E., Santosh, M., Sarath, K., Prakash, P., Deepchand, V., & Divya, B. (2021). Arsenic contamination of groundwater: A global synopsis with focus on the Indian Peninsula. *Geoscience Frontiers*, 12(3). doi:<https://doi.org/10.1016/j.gsf.2020.08.015>

- Sharma, P., Das, A., Rao, K. H., & Forssberg, K. (2003). Surface characterization of *Acidithiobacillus ferrooxidans* cells grown under different conditions. *Hydrometallurgy*, 71(1-2), 285-292. doi:https://doi.org/10.1016/S0304-386X(03)00167-1
- Sharma, V. K. (2002). Potassium ferrate(VI): an environmentally friendly oxidant. *Advances in Environmental Research*, 6(2), 143-156. doi:https://doi.org/10.1016/S1093-0191(01)00119-8
- Shih, M.-C. (2005). An overview of arsenic removal by pressure-driven membrane processes. *Desalination*, 172(1), 85-97. doi:https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.07.031
- Siddiqui, S. I., & Chaudhry, S. A. (2017). Iron oxide and its modified forms as an adsorbent for arsenic removal: A comprehensive recent advancement. *Process Safety and Environmental Protection*, 111, 592-626. doi:https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.08.009
- Siddiqui, S. I., Naushad, M., & Chaudhry, S. A. (2019). Promising prospects of nanomaterials for arsenic water remediation A comprehensive review. *Process Safety and Environmental Protection*, 126, 60-97. doi:https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.03.037
- Singh, N., Ojha, V., Kayal, N., Ahuja, T., & Gupta, P. K. (2011). Quantifying uncertainty in the measurement of arsenic in suspended particulate matter by Atomic Absorption Spectrometry with hydride generator. *Chemistry Central Journal*, 5. doi:https://doi.org/10.1186/1752-153X-5-17
- Singh, P., Borthakur, A., Singh, R., Bhadouria, R., Singh, V. K., & Devi, P. (2021). A critical review on the research trends and emerging technologies for arsenic decontamination from water. *Groundwater for Sustainable Development*, 14. doi:https://doi.org/10.1016/j.gsd.2021.100607
- Singh, R., Singh, S., Parihar, P., Singh, V. P., & Prasad, S. M. (2015). Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 112, 247-270. doi:https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.10.009
- Singh, T. S., & Ramesh, S. T. (2014). An experimental study of CI Reactive Blue 25 removal from aqueous solution by electrocoagulation using Aluminum sacrificial electrode: kinetics and influence of parameters on electrocoagulation performance. *Desalination and Water Treatment*, 52(13-15), 2634-2642. doi:https://doi.org/10.1080/19443994.2013.794714
- Smedley, P., & Kinniburgh, D. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17(5), 517-568. doi:https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00018-5
- Smith, A. H., Marshall, G., Yuan, Y., Liaw, J., Ferreccio, C., & Steinmaus, C. (2011). Evidence From Chile That Arsenic in Drinking Water May Increase Mortality From

- Pulmonary Tuberculosis. *American Journal of Epidemiology*, 173(4), 414-420. doi:<https://doi.org/10.1093/aje/kwq383>
- Song, J., Jia, S.-Y., Wu, B. Y.-H., & Han, X. (2015). Formation of iron (hydr)oxides during the abiotic oxidation of Fe(II) in the presence of arsenate. *Journal of Hazardous Materials*, 294, 70-79. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.03.048>
- Sorg, T. J., Chen, A. S., Wang, L., & Kolisz, R. (2017). Regenerating an Arsenic Removal Iron-Based Adsorptive Media System, Part 1: The Regeneration Process. *Journal - American Water Works Association*, 109(5), 13-24. doi:<https://doi.org/10.5942/jawwa.2017.109.0045>
- Sorlini, S., & Gialdini, F. (2010). Conventional oxidation treatments for the removal of arsenic with chlorine dioxide, hypochlorite, potassium permanganate and monochloramine. *Water Research*, 44(19), 5653-5659. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.06.032>
- Sperlich, A., Schimmelpfennig, S., Baumgarten, B., Genz, A., Amy, G., Worch, E., & Jekel, M. (2008). Predicting anion breakthrough in granular ferric hydroxide (GFH) adsorption filters. *Water Research*, 42(8-9), 2073-2082. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.12.019>
- Stanley, C. J., Jones, G. C., Rumsey, M. S., Blake, C., Roberts, A. C., Stirling, J. A., . . . Lepage, Y. (2007). Jadarite, LiNaSiB₃O₇(OH), a new mineral species from the Jadar Basin, Serbia. *European Journal of Mineralogy*, 19, 575-580. doi:<https://doi.org/10.1127/0935-1221/2007/0019-1741>
- Steinmaus, C. M., Ferreccio, C., Romo, J. A., Yuan, Y., Cortes, S., Marshall, G., . . . Smith, A. H. (2013). Drinking Water Arsenic in Northern Chile: High Cancer Risks 40 Years after Exposure Cessation. *Cancer Epidemiology, Biomarkers & Prevention*, 22(4), 623-630. doi:<https://doi.org/10.1158/1055-9965.EPI-12-1190>
- Stöhr, H. (1939). Beiträge zur Kenntnis der Allotropie des Arsens. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 242(2), 138-144. doi:<https://doi.org/10.1002/zaac.19392420204>
- Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği. (2004). 2008/26786. Resmi Gazete. www.mevzuat.gov.tr:
<https://www.mevzuat.gov.tr/mevzuat?MevzuatNo=7221&MevzuatTur=7&MevzuatTertip=5> adresinden alındı
- Szlachta, M., & Wójtowicz, P. (2016). Treatment of arsenic-rich waters using granular. *Desalination and Water Treatment*, 57(54), 26376-26381. doi:<https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1204947>
- Tabor, E. C., Braverman, M. M., Bumstead, H. E., Carotti, A., Donaldson, H. M., Dubois, L., & Kupel, R. E. (1970). Tentative method of analysis for antimony content of the atmosphere. 12102-01-69T. *Health Laboratory Science*, 6, 57-60.
- Tang, Y., Guan, X., Wang, J., Gao, N., McPhail, M. R., & Chusue, C. C. (2009). Fluoride adsorption onto granular ferric hydroxide: Effects of ionic strength, pH, surface

- loading, and major co-existing anions. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1-3), 774-779. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.079>
- Tekin, N., Kadıncı, E., Demirbaş, Ö., Alkan, M., & Kara, A. (2006). Adsorption of polyvinylimidazole onto kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 296(2), 472-479. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.09.049>
- Terlecka, E. (2005). Arsenic Speciation Analysis in Water Samples: A Review of The Hyphenated Techniques. *Environmental Monitoring and Assessment*, 107, 259-284. doi:<https://doi.org/10.1007/s10661-005-3109-z>
- Thirunavukkarasu, O. S. (2002). *Removal of arsenic from drinking water*. Regina University, Doktora Tezi, Regina, Saskatchewan.
- Thirunavukkarasu, O., Viraraghavan, T., & Subramanian, K. (2003). Arsenic removal from drinking water using granular ferric hydroxide. *Water SA*, 29(2), 161-170. doi:<https://doi.org/10.4314/wsa.v29i2.4851>
- Thomas, P., & Sniatecki, K. (1995). Determination of trace amounts of arsenic species in natural waters by high-performance liquid chromatography–inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 10(5), 615-618. doi:<https://doi.org/10.1039/JA9951000615>
- Thouin, H., Forestier, L. L., Gautret, P., Hube, D., Laperche, V., Dupraz, S., & Battaglia-Brunet, F. (2016). Characterization and mobility of arsenic and heavy metals in soils polluted by the destruction of arsenic-containing shells from the Great War. *Science of The Total Environment*, 550, 658-669. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.111>
- Thriveni, T., Whani, A. J., & Ramakrishna, C. (2017). Arsenic Oxyanions Removal from Waste Water by Accelerated Carbonation. *Journal of MMIJ*, 133(1), 1-3. doi:<https://doi.org/10.2473/journalofmmij.133.1>
- Tolkou, A. K., Rada, E. C., Torretta, V., Xanthopoulou, M., Kyzas, G. Z., & Katsoyiannis, I. A. (2023). Removal of Arsenic(III) from Water with a Combination of Graphene Oxide (GO) and Granular Ferric Hydroxide (GFH) at the Optimum Molecular Ratio. *Journal of Carbon Research*, 9(1). doi:<https://doi.org/10.3390/c9010010>
- Tombal, T. D., Özkan, Ş. G., Ünver, İ. K., & Osmanoğlu, A. E. (2016). Bor bileşiklerinin özellikleri, üretimi, kullanımı ve nükleer reaktör teknolojisinde önemi. *Bor Dergisi*, 1(2), 86-95. <https://dergipark.org.tr/tr/pub/boron/issue/24508/259751> adresinden alındı
- Tomlinson, M. J., Lin, L., & Caruso, J. A. (1995). Plasma mass spectrometry as a detector for chemical speciation studies. *Analyst*, 120(3), 583-589. doi:<https://doi.org/10.1039/AN9952000583>
- Townsend, A. T., O'Sullivan, J., Featherstone, A. M., Butler, E. C., & Mackey, D. J. (2001). The Application of ICP-SMS, GF-AAS and HG-AFS to The Analysis of Water and Sediment Samples from A Temperate Stratified Estuary. *Journal of Environmental Monitoring*, 3(1), 113-120. doi:<https://doi.org/10.1039/B008172H>

- Townsend, T., Dubey, B., & Tolaymat, T. (2006). Interpretation of Synthetic Precipitation Leaching Procedure (SPLP) Results for Assessing Risk to Groundwater from Land-Applied Granular Waste. *Environmental Engineering Science*, 23(1), 239-251. doi:https://doi.org/10.1089/ees.2006.23.239
- Tresintsi, S., Simeonidis, K., Katsikini, M., Paloura, E. C., Bantsis, G., & Mitrakas, M. (2014). A novel approach for arsenic adsorbents regeneration using MgO. *Journal of Hazardous Materials*, 265, 217-225. doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.003
- Tripathi, R., Raghunath, R., & Krishnamoorthy, T. (1997). Arsenic intake by the adult population in Bombay City. *Science of The Total Environment*, 208(1-2), 89-95. doi:https://doi.org/10.1016/S0048-9697(97)00278-7
- Tsuji, J. S., Benson, R., Schoof, R. A., & Hook, G. C. (2004). Health effect levels for risk assessment of childhood exposure to arsenic. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 39(2), 99-110. doi:https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2003.12.002
- Tubić, A., Agbaba, J., Dalmacija, B., Ivančev-Tumbas, I., & Milena, D. (2010). Removal of arsenic and natural organic matter from groundwater using ferric and alum salts: A case study of central Banat region (Serbia). *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 45(3), 363-369. doi:https://doi.org/10.1080/10934520903467931
- Türk, T., & Alp, İ. (2012). Borlu Sulardan Arsenik Uzaklaştırılmasında Mg-Fe-Hidrotalsit (FeHT) Kullanımı. *Ekoloji*, 21(84), 98-106. doi:doi: 10.5053/ekoloji.2012.8411
- Türk, T., Alp, İ., & Deveci, H. (2009). Adsorption of As(V) from water using Mg-Fe-based hydrotalcite (FeHT). *Journal of Hazardous Materials*, 171(1-3), 665-670. doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.052
- Türk, T., Alp, İ., & Deveci, H. (2010). Adsorptive removal of arsenite from water using nanomagnetite. *Desalination and Water Treatment*, 24(1-3), 302-307. doi:https://doi.org/10.5004/dwt.2010.1404
- Türk, T., Boyraz, T., & Alp, I. (2020). Arsenic removal from groundwater in Kütahya, Turkey, by novel calcined modified hydrotalcite. *Environmental Geochemistry and Health*, 42, 1335-1345. doi:https://doi.org/10.1007/s10653-019-00420-5
- Turkbay, T., Bongono, J., Alix, T., Laratte, B., & Elevli, B. (2022). Prior knowledge of the data on the production capacity of boron facilities in Turkey. *Cleaner Engineering and Technology*, 10. doi:https://doi.org/10.1016/j.clet.2022.100539
- Tyrovola, K., Nikolaidis, N. P., Veranis, N., Kallithrakas-Kontos, N., & Koulouridakis, P. E. (2006). Arsenic removal from geothermal waters with zero-valent iron—Effect of temperature, phosphate and nitrate. *Water Research*, 40(12), 2375-2386. doi:https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.04.006
- Ucar, C., Baskan, M. B., & Pala, A. (2013). Arsenic removal from drinking water by electrocoagulation using iron electrodes. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 30, 1889-1895. doi:https://doi.org/10.1007/s11814-013-0128-2

- Ungureanu, G., Santos, S., Boaventura, R., & Botelho, C. (2015). Arsenic and antimony in water and wastewater: Overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption. *The Journal of Environmental Management*, 151, 326-342. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.12.051>
- USEPA. (1992). *Test Method 1311: Toxicity Characteristic Leaching Procedure, part of Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods*. <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/1311.pdf> adresinden alındı
- USEPA. (1994). *Test Method 1312: Synthetic Precipitation Leaching Procedure, part of Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods*. <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/1312.pdf> adresinden alındı
- Usman, M., Katsoyiannis, I., Mitrakas, M., Zouboulis, A., & Ernst, M. (2018). Performance Evaluation of Small Sized Powdered Ferric Hydroxide as Arsenic Adsorbent. *Water*, 10(7), 957. doi:<https://doi.org/10.3390/w10070957>
- Uzun, H. İ., & Debik, E. (2019). Detection of effective parameters in arsenic removal with capacitive deionization process and arsenic removal from wastewater. *Environmental Research & Technology*, 2(1), 13-18.
- Vahter, M. (2008). Health Effects of Early Life Exposure to Arsenic. *Basic & Clinical Pharmacology & Toxicology*, 102(2), 204-211. doi:<https://doi.org/10.1111/j.1742-7843.2007.00168.x>
- Vangronsveld, J., Herzig, R., Weyens, N., Boulet, J., Adriaensen, K., Ruttens, A., . . . Mench, M. (2009). Phytoremediation of contaminated soils and groundwater: lessons from the field. *Environmental Science and Pollution Research*, 16(7), 765-794. doi:<https://doi.org/10.1007/s11356-009-0213-6>
- Vasudevan, S., Lakshmi, J., & Sozhan, G. (2010a). Studies on the Removal of Arsenate by Electrochemical Coagulation Using Aluminum Alloy Anode. *CLEAN–Soil, Air, Water*, 38(5-6), 506-515. doi:<https://doi.org/10.1002/clen.201000001>
- Vasudevan, S., Lakshmi, J., & Sozhan, G. (2010b). Studies Relating to Removal of Arsenate by Electrochemical Coagulation: Optimization, Kinetics, Coagulant Characterization. *Separation Science and Technology*, 45(9), 1313-1325. doi:<https://doi.org/10.1080/01496391003775949>
- Veeken, A. H., Vries, S. d., Mark, A. v., & Rulkens, W. H. (2003). Selective Precipitation of Heavy Metals as Controlled by a Sulfide-Selective Electrode. *Separation Science and Technology*, 38(1), 1-19. doi:<https://doi.org/10.1081/SS-120016695>
- Verma, S., Verma, P. K., Meher, A. K., Dwivedi, S., Bansawal, A. K., Pande, V., . . . Chakrabarty, D. (2016). A novel arsenic methyltransferase gene of *Westerdykella aurantiaca* isolated from arsenic contaminated soil: phylogenetic, physiological, and biochemical studies and its role in arsenic bioremediation. *Metallomics*, 8(3), 344-353. doi:<https://doi.org/10.1039/c5mt00277j>

- Viguri, J., Ibañez, R., Andres, A., Ortiz, I., & Irabien, A. (1999). Environmental Characterization of Metal Finishing Sludges. *Environmental Technology*, 20(2), 171-180. doi:<https://doi.org/10.1080/09593332008616806>
- Virčíková, E., Molnár, L., Lech, P., & Reitznerová, E. (1995). Solubilities of amorphous Fe-As precipitates. *Hydrometallurgy*, 38(2), 111-123. doi:[https://doi.org/10.1016/0304-386X\(94\)00072-B](https://doi.org/10.1016/0304-386X(94)00072-B)
- Voigt, D., Brantley, S., & Hennet, R. J.-C. (1996). Chemical fixation of arsenic in contaminated soils. *Applied Geochemistry*, 11(5), 633-643. doi:[https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(96\)00009-1](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(96)00009-1)
- Wan, W., Pepping, T. J., Banerji, T., Chaudhari, S., & Giammar, D. E. (2011). Effects of water chemistry on arsenic removal from drinking water by electrocoagulation. *Water Research*, 45(1), 384-392. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.08.016>
- Wang, S., & Zhao, X. (2009). On the potential of biological treatment for arsenic contaminated soils and groundwater. *Journal of Environmental Management*, 90(8), 2367-2376. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.02.001>
- Wang, Z., Fu, Y., & Wang, L. (2021). Abiotic oxidation of arsenite in natural and engineered systems: Mechanisms and related controversies over the last two decades (1999–2020). *Journal of Hazardous Materials*, 414. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125488>
- Wanga, Y., Lva, C., Xiaoa, L., Fua, G., Liua, Y., Yea, S., & Chen, Y. (2018). Arsenic removal from alkaline leaching solution using Fe (III) precipitation. *Environmental Technology*, 40(13), 1714-1720. doi:<https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1429495>
- Waychunas, G. A., Davis, J. A., & Fuller, C. C. (1995). Geometry of sorbed arsenate on ferrihydrite and crystalline FeOOH: Re-evaluation of EXAFS results and topological factors in predicting sorbate geometry, and evidence for monodentate complexes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(17), 3655-3661. doi:[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00276-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00276-6)
- Waypa, J. J., Elimelech, M., & Hering, J. G. (1997). Arsenic removal by RO and NF membranes. *Journal AWWA*, 89(10), 102-114. doi:<https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1997.tb08309.x>
- Weerasundara, L., Ok, Y.-S., & Bundschuh, J. (2021). Selective removal of arsenic in water: A critical review. *Environmental Pollution*, 268. doi:<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115668>
- Wei, X., Brockhoff-Schwegel, C. A., & Creed, J. T. (2000). Application of sample pre-oxidation of arsenite in human urine prior to speciation via on-line photo-oxidation with membrane hydride generation and ICP-MS detection. *Analyst*, 125(6), 1215-1220. doi:<https://doi.org/10.1039/B002346I>
- Welz, B., & Melcher, M. (1983). Investigations on atomisation mechanisms of volatile hydride-forming elements in a heated quartz cell. Part 1. Gas-phase and surface

- effects; decomposition and atomisation of arsine. *Analyst*, 108, 213-224. doi:<https://doi.org/10.1039/AN9830800213>
- WHO. (1993). *Guidelines for Drinking Water Quality Second Editions*. Geneva: World Health Organization. Retrieved from World Health Organization: <https://apps.who.int/iris/handle/10665/259956>
- WHO. (2011). *Guidelines for Drinking Water Quality Fourth Editions*. Geneva: World Health Organization.
- Wickramasinghe, S., Han, B., Zimbron, J., Shen, Z., & Karim, M. (2004). Arsenic removal by coagulation and filtration: comparison of groundwaters from the United States and Bangladesh. *Desalination*, 169(3), 231-244. doi:<https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.03.013>
- Wilschefski, S. C., & Baxter, M. R. (2019). Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Introduction to Analytical Aspects. *The Clinical Biochemist Reviews*, 40(3), 115-133. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6719745/> adresinden alındı
- Wrobel, K., Wrobel, K., Parker, B., Kannamkumarath, S. S., & Caruso, J. A. (2002). Determination of As(III), As(V), monomethylarsonic acid, dimethylarsinic acid and arsenobetaine by HPLC–ICP–MS: analysis of reference materials, fish tissues and urine. *Talanta*, 58(5), 899-907. doi:[https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(02\)00404-6](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(02)00404-6)
- Xie, B., Fan, M. Y., Banerjee, U. K., & Leeuwen, J. (. (2007). Modeling of arsenic(V) adsorption onto granular ferric hydroxide. *Journal AWWA*, 99(11), 92-102. <https://www.jstor.org/stable/41313225> adresinden alındı
- Xu, H., Wang, Y., Yao, L., Ke, Y., Luo, Y., Zhang, L., . . . Min, X. (2023). Treatment of Acidic Solutions Containing As(III) and As(V) by Sulfide Precipitation: Comparison of Precipitates and Sulfurization Process. *Metals*, 13, 794. doi:<https://doi.org/10.3390/met13040794>
- Yadav, A. K., Yadav, H. K., Naz, A., Koul, M., Chowdhury, A., & Shekhar, S. (2022). Arsenic removal technologies for middle- and low-income countries to achieve the SDG-3 and SDG-6 targets: A review. *Environmental Advances*, 9. doi:<https://doi.org/10.1016/j.envadv.2022.100262>
- Yamauchi, H., & Takata, A. (2019). Past and Current Arsenic Poisonings. H. Yamauchi, & G. Sun (Dü) içinde, *Arsenic Contamination in Asia Biological Effects and Preventive Measures* (s. 1-11). Springer Singapore. doi:<https://doi.org/10.1007/978-981-13-2565-6>
- Yang, L., Dadwhal, M., Shahrivari, Z., Ostwal, M., Liu, P. K., Sahimi, M., & Tsotsis, T. T. (2006). Adsorption of arsenic on layered double hydroxides: Effect of the particle size. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45(13), 4742-4751. doi:<https://doi.org/10.1021/ie051457q>
- Yang, L., Shahrivari, Z., Liu, P. K., Sahimi, M., & Tsotsis, T. T. (2005). Removal of Trace Levels of Arsenic and Selenium from Aqueous Solutions by Calcined and

- Uncalcined Layered Double Hydroxides (LDH). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(17), 6804-6815. doi:<https://doi.org/10.1021/ie049060u>
- Yang, Z., Yan, G., Song, Z., Zhang, J., Wang, C., & Yu, Z. (2021). Study on Adsorption of As(III) by a New Bio-Material from Chitin Pyrolysis. *Water*, 13, 2944. doi:<https://doi.org/10.3390/w13212944>
- Yao, L., Min, X., Xu, H., Ke, Y., Y. L., & Yang, K. (2018). Hydrothermal Treatment of Arsenic Sulfide Residues from Arsenic-Bearing Acid Wastewater. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15(9), 1896. doi:<https://doi.org/10.3390/ijerph15091863>
- Yin, H., Kong, M., Gu, X., & Chen, H. (2017). Removal of arsenic from water by porous charred granulated attapulgite-supported hydrated iron oxide in bath and column modes. *Journal of Cleaner Production*, 166, 88-97. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.08.026>
- 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. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 198(3), 243-252. doi:<https://doi.org/10.1016/j.taap.2003.10.022>
- You, H. J., & Han, I. S. (2016). Effects of dissolved ions and natural organic matter on electrocoagulation of As(III) in groundwater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 1008-1016. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.12.034>
- Yu, H., Li, C., Tian, Y., & Jiang, X. (2020). Recent developments in determination and speciation of arsenic in environmental and biological samples by atomic spectrometry. *Microchemical Journal*, 152. doi:<https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104312>
- Yuan, Z., Zhang, G., Lin, J., Zeng, X., Ma, X., Wang, X., . . . Jia, Y. (2019). The stability of Fe(III)-As(V) co-precipitate in the presence of ascorbic acid: Effect of pH and Fe/As molar ratio. *Chemosphere*, 218, 670-679. doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.142>
- Yünlü, K. (2019). *BOR-Bileşikleri, Sentez Yöntemleri, Özellikleri, Uygulamaları* (2. b.). Ankara: Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü (BOREN).
- Zakhar, R., Derco, J., & Čacho, F. (2018). An overview of main arsenic removal technologies. *Acta Chimica Slovaca*, 11(2), 107-113. doi:<https://doi.org/10.2478/acs-2018-0016>
- Zeng, H., Yu, Y., Wang, F., Zhang, J., & Li, D. (2020). Arsenic(V) removal by granular adsorbents made from water treatment residuals materials and chitosan. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 585. doi:<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124036>
- Zhai, W., Qin, T., Li, L., Guo, T., Yin, X., Khan, M. I., . . . Xu, J. (2020). Abundance and diversity of microbial arsenic biotransformation genes in the sludge of full-scale

- anaerobic digesters from a municipal wastewater treatment plant. *Environment International*, 138. doi:<https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105535>
- Zhang, D., Yuan, Z., Wang, S., Jia, Y., & Demopoulos, G. P. (2015). Incorporation of arsenic into gypsum: Relevant to arsenic removal and immobilization process in hydrometallurgical industry. *Journal of Hazardous Materials*, 300, 272-280. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.07.015>
- Zhang, Q. L., Lin, Y., 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(3), 671-678. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.03.026>
- Zhang, T., Zhao, Y., Bai, H., Wang, W., & Zhang, Q. (2019). Enhanced arsenic removal from water and easy handling of the precipitate sludge by using FeSO₄ with CaCO₃ to Ca(OH)₂. *Chemosphere*, 231, 134-139. doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.117>
- Zhu, C., & Schwartz, F. W. (2011). Hydrogeochemical Processes and Controls on Water Quality and Water Management. *Elements*, 7(3), 169-174. doi:<https://doi.org/10.2113/gselements.7.3.169>
- Zhu, N., Yan, T., Qiao, J., & Cao, H. (2016). Adsorption of arsenic, phosphorus and chromium by bismuth impregnated biochar: Adsorption mechanism and depleted adsorbent utilization. *Chemosphere*, 164, 32-40. doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.08.036>
- Zhu, Y. N., Zhang, X. H., Xie, Q. L., Wang, D. Q., & Cheng, G. W. (2006). Solubility and Stability of Calcium Arsenates at 25 °C. *Water, Air, and Soil Pollution*, 169, 221-238. doi:<https://doi.org/10.1007/s11270-006-2099-y>
- Zinke, L. (2020). Groundwater arsenic. *Nature Reviews Earth & Environment*, 1. doi:<https://doi.org/10.1038/s43017-020-00110-2>
- Zlatkin, L. B., & Markov, Y. F. (1971). On the nature of the optical vibrations in As₂S₃ and As₂Se₃ glasses. *Physica Status Solidi (a)*, 4(2), 391-396. doi:<https://doi.org/10.1002/pssa.2210040214>

ÖZGEÇMİŞ

Taha BOYRAZ, ilk, orta ve lise öğrenimini burada tamamladı. 2009 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü'nde lisans öğrenimine başladı. Lisans Eğitimi sırasında Yurt Madenciliğini Geliştirme Vakfı (YMGV) tarafından verilen üstün başarılı öğrenci bursunu üç kez almaya hak kazandı. 2014 yılında yüksek onur ödülü ve bölüm birinciliği derecesiyle mezun oldu. 2015 yılında KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı. 2017 yılında Maden Yüksek Mühendisi unvanını alarak aynı programda Doktora eğitimine başladı. 2017-2018 yıllarında ETİ Bakır A.Ş.'de Araştırma-Geliştirme (Ar-Ge) Mühendisi olarak çalıştı. 2018 yılında KTÜ Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü Cevher-Kömür Hazırlama ve Değerlendirme Anabilim Dalı'na Araştırma Görevlisi olarak atandı. Yurt içi/yurt dışı dergilerde basılmış 5 adet makale ve ulusal/uluslararası toplantılarda yayımlanmış 4 adet bildirisi bulunmaktadır. 1 adet TÜBİTAK-ARDEB-3001 projesinde bursiyer, 1 adet TÜBİTAK-ARDEB-1001 projesinde araştırmacı, 1 adet TÜBİTAK-TEYDEB-1512 projesinde proje çalışanı ve 3 adet Bilimsel Araştırma Projesi'nde (KTÜ) araştırmacı olarak görev almıştır. Halen KTÜ Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak görevine devam etmekte olan Boyraz evli ve bir çocuk babası olup, iyi derecede ingilizce bilmektedir.