İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PİRİNÇ KABUĞU KÜLÜNDEN ÜRETİLEN KALSİYUM SİLİKAT İLE SULARDAN ARSENİK GİDERİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ayça ERDOĞAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

NİSAN 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PİRİNÇ KABUĞU KÜLÜNDEN ÜRETİLEN KALSİYUM SİLİKAT İLE SULARDAN ARSENİK GİDERİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ayça ERDOĞAN
506111001

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Özgül ÖZCAN TAŞPINAR

Teslim Tarihi: 17 Nisan 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506111001 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Ayça ERDOĞAN** ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"PİRİNÇ KABUĞU KÜLÜNDEN ÜRETİLEN KALSİYUM SİLİKAT İLE SULARDAN ARSENİK GİDERİLMESİ"** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	**Prof. Dr. Özgül ÖZCAN TAŞPINAR** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
Eş Danışman :	**Yrd. Doç. Dr. Özgül SAĞLAM** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Prof. Dr. Perviz SAYAN** Marmara Üniversitesi	.....
	Prof. Dr. Sibel SARGUT Marmara Üniversitesi	.....
	Prof. Dr. Nuran DEVECİ AKSOY İstanbul Teknik Üniversitesi	.....

Teslim Tarihi : **17 Nisan 2015**
Savunma Tarihi : **24 Nisan 2015**

Aileme ve Eşime,

ÖNSÖZ

Tez çalışmamda en büyük paya sahip olan, çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Özgül Özcan TAŞPINAR'a teşekkürlerimi sunarım.
Yüksek lisans tezim boyunca bilgilerini paylaşan ve bana her türlü konuda yardımcı olan değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Özgül SAĞLAM'a teşekkür ederim.
Yakın arkadaşlıkları ve moral destekleriyle beni hiçbir konuda yalnız bırakmayan hep yanımda olan Ebru ÇEVİK, Esin Gözde ERKUL ve Esin KAFTANOĞLU'na teşekkür ederim.
En büyük destekçilerim, bugünlerimin mimarları, hiçbir zaman sevgilerini esirgemeyen sevgili eşim Günay ERDOĞAN'a, anneme, babama ve kardeşlerime hoşgörü ve desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Nisan 2015

Ayça Erdoğan
(Kimyager)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **vii**
İÇİNDEKİLER ..... **ix**
KISALTMALAR ..... **xi**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xiii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xv**
ÖZET ..... **xvii**
SUMMARY ..... **xix**
1. GİRİŞ **1**
2.TEORİK BİLGİLER **3**
2.1 Pirinç Kabuğu Külü 3
2.2 Kalsiyum Silikat 4
2.3 Adsorpsiyon 5
2.4 Adsorpsiyon Türleri 6
2.4.1 Fiziksel adsorpsiyon 6
2.4.2 Kimyasal adsorpsiyon 6
2.4.3 Değişim adsorpsiyonu 7
2.5 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler 7
2.6 Adsorpsiyon İzotermleri 8
2.6.1 Lineer adsorpsiyon izotermi 9
2.6.2 Langmuir adsorpsiyon izotermi 9
2.6.3 Freundlich adsorpsiyon izotermi 10
2.6.4 Termin adsorpsiyon izotermi 11
2.6.5 Dubinin Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermi 12
2.7 Arsenik ve Doğada Bulunuşu 13
2.8 Arseniğin İnsan Salığı Üzerine Etkisi 13
2.8.1 Sularda arseniğin insan sağlığına zararları 14
3. DENEYSEL ÇALIŞMA VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ **17**
3.1 Malzemeler 17
3.1.1 Kimyasallar 17
3.1.2 Cihazlar 17
3.2 Pirinç Kabuğu Külünden Sodyum Silikat Üretimi 18
3.3 Saf Su Varlığında Kalsiyum Silikat Üretimi 19
3.4 Spacer Varlığında Kalsiyum Silikat Üretimi 20
3.5 As^{+5} Adsorpsiyon Çalışmaları 20
3.5.1 AAS cihazı ile adsorplanan As^{+5} miktarının belirlenmesi 20
3.5.2 Arsenik adsorpsiyonuna etki eden parametrelerin belirlenmesi 22
3.5.2.1 Adsorpsiyon süresinin etkisi 22
3.5.2.2 Adsorban miktarının etkisi 23
3.5.2.3 Başlangıç konsantrasyonunun etkisi 24
3.5.2.4 pH etkisi 25

3.6 FTIR-ATR Spectrumları 26
3.7 Kalsiyum Silikat İçin İzoterm Çalışmaları 27
3.8 BET Yüzey Alanı Ölçümleri 29
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 31
KAYNAKLAR 33
ÖZGEÇMİŞ 37

KISALTMALAR

As	**:** Arsenik
GF-AAS	**:** Grafit Fırınlı Atomik Adsorpsiyon Spektroskopisi
FTIR-ATR	**:** Fourier Infrared Spectroscopy
SEM	**:** Scanning Electron Microscopy
TEM	**:** Transmitting Electron Microscopy
BET	**:** Brunauer-Emmet-Teller

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: Pirinç kabuklarının farklı sıcaklıkta ve sürede yakılmasıyla elde edilen pirinç kabuğu külünün kimyasal içerikleri 3
Çizelge 2.2: İçme suyunda arsenik konsantrasyonuna bağlı olarak kanser riski..... 15
Çizelge 3.1: Saf su varlığında kalsiyum silikat üretiminde kullanılan miktarlar 19
Çizelge 3.2: Su ve spacer varlığında üretilen kalsiyum silikatın As giderme verimi 20
Çizelge 3.3: Adsorpsiyon süresinin arsenik adsorpsiyonuna etkisi..... 22
Çizelge 3.4: Adsorban miktarının arsenik adsorpsiyonuna etkisi 23
Çizelge 3.5: pH 3 ve doğal pH'da başlangıç konsantrasyonun etkisi..... 24
Çizelge 3.6: pH'ın arsenik adsorpsiyonuna etkisi 25
Çizelge 3.7: Kalsiyum silikat için Langmuir, Freunlich, Termin ve D-R izoterm değerleri 28
Çizelge 3.8: Kalsiyum Silikat BET Yüzey Alanı Ölçümü 29

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Katı adsorban yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon ve desorpsiyonun şematik gösterimi 5
Şekil 2.2 : Adsorpsiyon izoterm eğrileri 8
Şekil 2.3 : Langmuir izoterm sabitlerinin belirlenmesi 10
Şekil 2.4 : Freundlich izoterm sabitlerin belirlenmesi 11
Şekil 3.1 : Pirinç kabuğu külünden Na_2SiO_3 çözeltisi üretimi 18
Şekil 3.2 : Saf su varlığında kalsiyum silikat üretimi 19
Şekil 3.3 : Spacer varlığında üretilen kalsiyum silikatın SEM görüntüleri (a) 2000 (b) 5000 büyütme 21
Şekil 3.4 : Su varlığında üretilen kalsiyum silikatın SEM görüntüleri (a) 2000 (b) 5000 21
Şekil 3.5 : Sırasıyla spacer ve su ile yıkanarak üretilen kalsiyum silikatın TEM görüntüleri 21
Şekil 3.6 : Adsorpsiyon süresinin arsenik adsorpsiyonuna etkisi 22
Şekil 3.7 : Adsorban miktarının arsenik adsorpsiyonuna etkisi 23
Şekil 3.8 : pH 3 ve doğal pH'da başlangıç konsantrasyonunun etkisi 24
Şekil 3.9 : pH' ın arsenik adsorpsiyonuna etkisi 25
Şekil 3.10 : Adsorpsiyon öncesi kalsiyum silikatın FTIR spektrumu 26
Şekil 3.11 : As adsorpsiyon sonrası kalsiyum silikatın FTIR spekturumu 27
Şekil 3.12 : Kalsiyum silikat için Langmuir izotermi 28
Şekil 3.13 : Kalsiyum silikat için Freundlich izotermi 28
Şekil 3.14 : Kalsiyum silikat için Termin izotermi 29
Şekil 3.15 : Kalsiyum silikat için Dubinin Radushkevich (D-R) izotermi 29

PİRİNÇ KABUĞU KÜLÜNDEN ÜRETİLEN KALSİYUM SİLİKAT İLE SULARDAN ARSENİK GİDERİLMESİ

ÖZET

Ağır metaller canlıların sağlığı için son derece zararlı olup besin zincirinde birikmeleri sonucu insanlar için de büyük tehlikeler oluşturmaktadır. Bu nedenle bu ağır metallerin sulardan giderilmesi ekolojik sistemin korunması ve insan sağlığı açısından önem taşımaktadır.

Doğada hem doğal hem antropojenik kaynaklı bulunan ağır metallerden biri olan arsenik , toksik ve kanserojen bir maddedir. Arseniğin çevreye başlıca yayılma ve taşınma yolu sulardır. Derin kuyu sularındaki arseniğin % 70-80'ni en zehirli arsenik türü olan arsenik (III) şeklindedir. Baraj ve akarsu gibi yüzey sularındaki arseniğin ise%70-80 ni daha az zehirli olan arsenik (V) türü şeklindedir.

Atık sulardan arsenik giderilmesinde adsorpsiyon yöntemi oldukça yaygın bir yöntemdir.

Bu çalışmada, adsorban olarak kalsiyum silikat kullanılarak sulardan arsenik giderilmesi amaçlanmıştır.

Kalsiyum silikat için su ve spacer (dietilenglikol) varlığında olmak üzere iki çeşit üretim gerçekleştirilmiştir. Arsenik giderme verimleri karşılaştırılarak hangi kalsiyum silikat çeşidinin kullanılacağına karar verilmiştir. %64,40 verim ile spacer varlığında üretilen kalsiyum silikatın adsorban olarak kullanılmasına karar verilmiştir.

Spacer varlığında üretilen kalsiyum silikat kullanılarak arsenik adsorpsiyonuna zamanın, başlangıç konsantrasyonunun, adsorban miktarının ve pH'ın etkisi araştırılmıştır. Deneyde kullanılan şartlar daha önce yapılmış çalışmalardan elde edilmiştir.

Zamanın etkisi araştırmak için 10 ppm As konsantrasyonu ve 1 g adsorban kullanılarak 150 rpm hızda 15 dk, 30 dk, 1-2-4 ve 8 saat çalkalama sürelerinde deneyler tekrarlanmıştır. Deney sonuçlarına göre arsenik adsorpsiyonunun yaklaşık 2 saat sonra dengeye ulaştığı gözlenmiştir ve bu sebeple zaman tasarrufu yapmak amacıyla adsorpsiyon süresi 30 dk. olarak belirlenmesi kararlaştırılmıştır.

Adsorban miktarının etkisini araştırmak için 1-2-3 ve 4 g adsorban kullanılarak her biri için 10 ve 20 ppm As konsantrasyonu, 150 rpm hız ve 30 dk çalkalama süresinde tarama yapılmıştır. Her iki konsantrasyon için de adsorban miktarı arttıkça As giderme veriminin arttığı gözlenmiş olup en iyi sonuç 20 ppm As konsantrasyonu ve 3 g adsorban ile elde edilmiştir.

Hem doğal pH'da yani herhangi bir pH ayarı olmaksızın hem de pH=3'te yapılan deneylerde her iki durum için 1, 5, 10, 20 ve 40 ppm As çözeltileri hazırlanmış 1 g adsorban kullanılarak 150 rpm hız ve 30 dk çalkalama süresi uygulanmıştır.

Her iki durumda başlangıç konsantrasyonu 10 ppm'den sonra verim düşmektedir. Bu sebeple en fazla 10 ppm başlangıç As konsantrasyonu ile çalışılması daha uygundur.

pH etkisinin araştırılması için 10 ppm As konsantrasyonu ve 1 gr adsorban ile pH 3,4,5 ve 7'de çalışılmış aynı karıştırma hızı ve süresi uygulanarak As adsorpsiyonu ölçülmüştür. Bütün sonuçların birbirine yakın olması nedeniyle doğal pH'da (pH 6,5-7) çalışılmasına karar verilmiştir.

Bütün sonuçların elde edilmesi sonucunda 10 ppm başlangıç As konsantrasyonu, 30 dk. çalkalama zamanı ve doğal pH (6,5-7) optimize şartlar olarak belirlenmiştir.

Elde edilen sonuçlar kullanılarak kalsiyum silikat için hangi izotermin uygun olduğu bulunmuştur. Yapılan hesaplamalar ve çizilen grafikler sonucunda kalsiyum silikat için arsenik adsorpsiyonunun D-R izotermi ile daha iyi temsil edilebileceği sonucuna varılmıştır.

REMOVAL OF ARSENIC FROM WATERS WITH CALCIUM SILICATE PRODUCED FROM RICE HULL ASH

SUMMARY

Water is an indispensible item for our life and nature and fresh water resources in the world is decreasing with the development of technology. Particularly by industrial wastes, water becomes rich by heavy metals and this situation dramatically threats organisms.

Heavy metals are harmful to the health of living organisms. They are accumulated in the food chain and very dangerous for people. Therefore, removal of heavy metals from water is important for protection of ecological systems.

In recent years, one of the most important problems encountered in underground and surface waters is the arsenic pollution. It is reported, that global climate change, geothermal and tectonic activity on earth's crust plays an important role emerging this problem.

Arsenic is one of the most abundant elements in the earth's crust and classified as a on-metal or a metalloid. Arsenic is toxic and carcinogen and in the environment it occurs from both natural and anthropogenic sources. In the aqueous environment inorganic arsenic appears commonly in forms of arsenite (As(III)) and arsenate (As(V)). pH, redox potential, and the presence of complexing ions such as ions of sulfur, iron, and calcium determine the arsenic valence and speciation. Arsenic is spreaded and transported to the environment mainly via water. 70-80% of arsenic in deep waters is arsenic (III) which is the most toxic form. Also, 70-80% of arsenic in dams and rivers is arsenic (V) which is less toxic form. Because of the naturally occurring arsenic contamination in groundwater in many parts of the world many people have faced with risk of arsenic poisoning. In Turkey especially in the west regions, natural water sources contained much higher levels of arsenic than maximum contaminated level (MCL) set (10 μg/L) were determined.

There are several treatment technologies that are available for arsenic removal from drinking water. The most commonly used technologies include oxidation, co-precipitation and adsorption onto coagulated flocs, lime treatment, adsorption onto sorptive media, ion exchange resin and membrane techniques. In this study, adsorption method was used in order to remove arsenic from water.

Adsorption are considered attractive because of relative simplicity of application and is well-established techniques for the removal of trace concentrations of toxic pollutants from large volumes of potable water, waste-water and aqueous solutions. The adsorbents used for this purpose must possess low-cost, good mechanical stability, resistance to aggressive media, high sorption capacity and selectivity, good kinetic properties.

In this study, although active carbon is most useful adsorbent in the market, calcium silicate was used for removal of arsenic from water because of more cheaper.

Nano-structured calcium silicate consists of randomly stacked nano-sized platelets that make up an open framework structure of macropores that resembles a house of cards. This structure affords the material the desirable physical properties of a large pore volume and a highly accessible surface area that exceed many other silicas and silicates. The material is possibly related to other disordered calcium silicate hydrates at an atomic level, although it is the macro-structure and the potential of performing chemistry upon its surface that is of great interest.

In this study, calcium silicate is produced by rice husk ash. It is known that remove and stockpile of waste byproducts of industrial production in the world is difficult situation, besides these wastes cause environmental pollution. One of these wastes is rice husk ash resulted from rice production. One hundred million ton rice husk is occurred and twenty million ton rice husk ash is obtained from burn of the rice husk. Too much rice husk is occurred in the regions where they are produced and these wastes are caused environmental pollution. In order to protect this pollution, evaluation of rice husk is more important.

In this study, for calcium silicate, two productions, which are calcium silicate produced in the presence of water and spacer (diethylene glycol), were performed. Arsenic removal efficincies were compared and calcium silicate type was decided according to results. As a result, it was decided to use calcium silicate produced in the presence of spacer which has 64,40% yield.

In that study, the effect of time, pH, different arsenic concentrations and adsorbent quantities were investigated by using the calcium silicate produced in the presence of spacer and optimum conditions are determined.

For the effect of time on arsenic adsorption, 10 ppm As solution was added to 1 g adsorbent and then each solutions were shaked 15 min, 30 min, 1-2- 4 and 8 h with 150 rpm speed. According to arsenic removal yields, adsorption yields were achieved balance after 2 hours. It is more suitable that adsorption time can be 2 hour as a maximum. In order to save time, 30 min shaking time is more suitable than other shaking times.

To determine the adsorbent quantity on arsenic adsorption, two seperate experiments were made by using 10 ppm and 20 ppm As concentrations. For both two experiments, 1, 2, 3 and 4 g adsorbents were added to these solutions and stirred 30 min with 150 rpm shaking time. According to the results, the adsorbent quantity increases as the As removal efficiency increases for both situations. Also, the best result was obtained with 20 ppm As concentration and 3 g adsorbent.

The effect of As initial concentrations on arsenic adsorption, two seperate experiments were made at natural pH (6,5-7) and pH=3. For both experiments, 1 g adsorbent was added to 1, 5, 10, 20 and 40 ppm As solutions and these solutions were stirred 30 min with 150 rpm shaking time. On both two experiments, yields decreased after 10 ppm concentration. As a result, 10 ppm As solution must be used as a maximum.

The effect of pH on the arsenic adsorption was also determined using 10 ppm As solutions which were prepared with different pH values but with the same amount of the adsorbent. The pH of the solutions were adjusted to 3, 4, 5 and 7 with 1 g adsorbent, 30 minute shaking time and 150 rpm speed. According to results, there are no huge changing between all solutions result. In order to save cost, it can be worked in natural pH (pH 6,5 -7) of adsorbent.

According to all results, optimum conditions were determined as 10 ppm initial As concentration, 30 min shaking time and natural pH (pH 6,5 -7).

Also for arsenic adsorption, FTIR-ATR spectras of adsorbent are taken before and after adsorption for determination of whether adsorption is physical or chemical. According to FTIR-ATR graphics, there were no different pigs between before and after adsorption, so it is decided that our arsenic adsorption is physical.

Finally, Freundlich**,** Langmuir, Termin and Dubinin Radushkevich (D-R) isoterm graphics were drawn according to experimental results. Although Freundlich**,** Langmuir and Termin adsorption isoterm's R^2 values are low, D-R isoterm's R^2 (0,8134) is found much more suitable for our studies. That's why, it can be said that our calcium silicate surface is not more homogenoues regarding D-R isoterm theory.

1. GİRİŞ

Bu çalışmada pirinç kabuğu külünden üretilmiş olan kalsiyum silikat ile sulardan arsenik giderilmesi amaçlanmıştır.

Dünyada 100 milyon ton pirinç kabuğu atığı meydana gelmekte ve pirinç kabuğunun yakılmasından 20 milyon ton pirinç kabuğu külü elde edilmektedir. Sivri ve sert yapısından dolayı pirinç kabuğu, hayvan yemi, dolgu maddesi gibi kullanımlardan ziyade daha çok çeltik fabrikalarında yakılarak değerlendirilmektedir. Son yıllardaki çalışmalarda, pirinç kabuğu külünden elde edilen sodyum silikata kalsiyum tuzları ilave edilmesiyle meydana gelen kalsiyum silikat üretimleri öne çıkmaktadır.

Sularda insan sağlığı ve çevre için tehdit oluşturan ağır metal kirliliği büyük önem taşımaktadır. Ağır metallerin en önemlilerinden biri olan arsenik ise son yıllarda yer altı ve yüzeysel sularda karşılaşılan en önemli kirlilik sorunu haline gelmiştir. Bu sebeple, dünyada birçok bölgede çok sayıda insan, arsenik kirliliğiyle karşı karşıya kalmıştır.

Sularda tehlike arzeden arseniği gidermek için koagülasyon/flokülasyon, çökeltme, membran filtrasyon, iyon değiştirme ve adsorpsiyon gibi birçok yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemlerden en önemlilerinden biri de adsorpsiyondur. Adsorpsiyon işleminde adsorban olarak en çok aktif karbon kullanılmasına rağmen daha ucuz ve daha kolay olması sebebiyle bu çalışmada pirinç kabuğu külünden üretilen kalsiyum silikat kullanılmıştır.

Çalışma üç ana başlıktan oluşmaktadır. İlk aşamada spacer ve su ile yıkama yapılarak farklı iki tip kalsiyum silikat üretilmiştir. İkinci aşamada su ve spacer ile üretilen kalsiyum silikat ile As^{+5} adsorpsiyonu yapılmıştır. Son aşamada ise en iyi sonuçların alındığı spacer ile üretilen kalsiyum silikat analizleri ile adsorpsiyon izotermleri (Freudlich, Langmuir, Termin ve D-R) çıkarılmıştır.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1 Pirinç Kabuğu Külü

Pirinç, Dünya nüfusunun yarısından fazlası için beslenmede büyük bir önem taşımaktadır. Bu sebeple pirinç üretimi sonucunda atık malzeme olarak aşırı miktarda pirinç kabuğu ortaya çıkmaktadır. Pirinç kabuğu, sivri ve sert yapısından dolayı hayvan yemi, dolgu maddesi gibi kullanımlardan ziyade genellikte çeltik fabrikalarında yakılarak değerlendirilmektedir. Yakma işlemi, enerji sağlamanın yanı sıra silis bakımından zengin ve endüstriyel olarak kullanabilen yan ürün olan pirinç kabuğu külü elde edilmesini sağlar [1].

Pirinç kabuğu külü, işlem görmemiş haliyle, atık arıtmada filtrasyon maddesi ve adsorban olarak kullanılır. Ayrıca, pirinç kabuğu külü, %60 oranında zengin bir silis içeriğine sahiptir ve silika bazlı maddelerin üretimi için ekonomik bir hammaddedir [2].

Pirinç kabuğunun yakılması için herhangi bir ön uygulama gerekmemektedir. Yanma işlemi sırasında, yanma sıcaklığı ve yanma süresi gibi parametreler pirinç kabuğu külünde bulunan silikanın yapısında önemli ölçüde etkilidir [1]. Pirinç kabuğunun farklı sıcaklıkta ve sürede yakılmasıyla elde edilen pirinç kabuğu külü içerikleri çizelge 2.1.'de verilmiştir.

Çizelge 2.1: Pirinç kabuklarının farklı sıcaklıkta ve sürede yakılmasıyla elde edilen pirinç kabuğu külünün kimyasal içerikleri [1].

% Bileşim	400°C-12 saat	700°C-10 saat
SiO_2	94.43	95.80
Fe_2O_3	1.30	0.54
CaO	0.90	0.28
MgO	0.65	0.42
Na_20	0.55	0.64
K_2O	1.32	1.75
MnO	0.38	0.17

Pirinç kabuğu külünün silis içeriğinden yararlanarak silikat türevleri elde edilmesi için birçok çalışma yapılmıştır. Yüksek pH değerlerinde (pH>10) amorf silikanın

çözünürlüğü hızla artmaktadır. Silikanın bu davranışı sayesinde, alkali ortamda silikanın pirinç kabuğu külünden ekstraksiyonu yapılmaktadır [3].

Ayrıca son yıllarda yapılan çalışmalarda pirinç kabuğu külünden sodyum silikat elde edilmiş olup kalsiyum tuzları eklenerek de kalsiyum silikat üretimi gerçekleştirilmiştir.

2.2 Kalsiyum Silikat

Kalsiyum silikat, kimyasal olarak Ca_2SiO_4 bileşiği olarak bilinmektedir. Kalsiyum silikat, kalsiyum oksit ile silikanın çeşitli oranlarda reaksiyonu sonucu meydana gelmektedir [4].

Kalsiyum silikatlar, doğal ve sentetik olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Bunlar da kendi içlerinde amorf veya kristal ya da hidrate veya anhidrate olmak üzere çeşitlendirilmektedir. Sentetik kalsiyum silikatlar, kalsiyum oksit ile silikatın 0.8:1 – 1.1:1'e mol oranında reaksiyonu sonucu elde edilen bir adsorbandır [5,6,7].

Kalsiyum silikatın bir çok kullanım alanı mevcuttur. Bunların en başında adsorban özelliği bulunmaktadır. Kalsiyum silikat, geçirgen kek özelliği sayesinde katı-sıvı ayırımını daha uygun hale getirilmektedir. Bu özelliği sayesinde de diğer toz adsorbanlardan ayrılmaktadır. Düşük üretim maliyeti ve gelişmiş adsorban özelliği, çok çeşitli sektörlerde kullanımına imkan vermektedir [8,9].

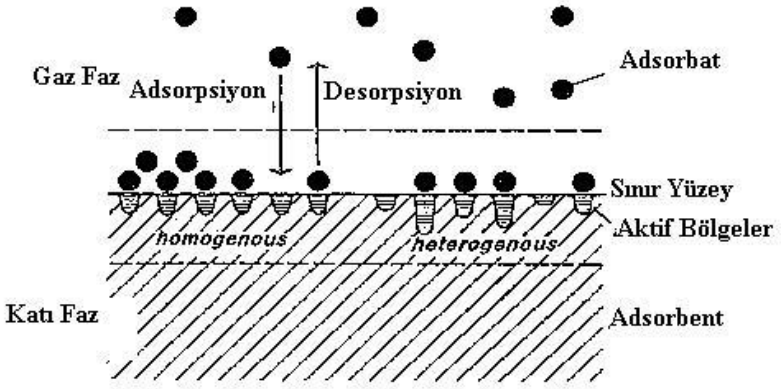
Kalsiyum silikatın adsorban dışında ana kullanım alanı seramik sanayisidir. Seramik malzemelerin üretiminde felspat, kalsit, kuvars, dolamit, talk gibi hammaddeler yerine veya seramik mamülünün belirli özelliklerinin düzenlenebilmesinde kalsiyum silikat kullanılmaktadır [7]. Kalsiyum silikat, çimento endüstrisinde sertlik kazandırıcı olarak kullanılmakla beraber kağıt endüstrisinde de üretim sırasında dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır [6,10].

Kalsiyum silikatların önemli bir kullanım alanı da fosfat gidermedir. Su yollarında bulunan yüksek konsantrasyondaki fosfat, yüksek derecede toksik mavi-yeşil alglerin çoğalmasına sebep olmaktadır. Bu yüzden atık kaynaklardaki fosfatın tutulması çevre kirliliğini önleme açısından önemli bir yer kaplamaktadır. Bunu önlemek için biyolojik yöntemlere başvurulacağı gibi yüksek verimde arıtma sağlayabilen sorbent olan kalsiyum silikatın da kullanılması yönünde son yıllarda çalışmalar yapılmaktadır [6].

2.3 Adsorpsiyon

Gaz fazında veya sulu çözeltilerde çevresel olarak son derece zararlı etkilere sahip kimyasal bileşiklerin giderilmesi veya geri kazanılmasında sıkça kullanılan yöntemlerin başında adsorpsiyon gelmektedir. Adsorpsiyon, bir maddenin diğer madde yüzeyinde veya iki faz arasındaki ara yüzeyde konsantrasyonunun artması ya da başka bir ifadeyle moleküllerin, temas ettikleri yüzeydeki çekme kuvvetlerine bağlı olarak o yüzeyle birleşmesidir.

Adsorpsiyon proseslerinde, taneciklerin/moleküllerin tutunduğu yüzeye adsorbent (ya da adsorban), taneciklere/moleküllere ise adsorbat denir. Şekil 2.1'de gösterildiği gibi adsorbat moleküllerin katı adsorban yüzeyinde yer alan aktif merkezlere tutunması, adsorpsiyon olarak adlandırılırken, tutunan adsorbantların yüzeyden ayrılması desorpsiyon olarak tanımlanmaktadır [11].



Şekil 2.1: Katı adsorban yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon ve desorpsiyonun şematik gösterimi [11].

Çözünmüş bir bileşiğin katı adsorban yüzeyine adsorpsiyonu dört adımda gerçekleşir. İlk olarak gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorplanan adsorplayıcı da içine alan bir film tabakası içine difüze olur. İkinci adımda adsorplananın adsorplayıcı yüzeyinde ince film oluşturması söz konusudur. Üçüncü adım ise adsorplananın karbon gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana gelmesi yüzeye doğru hareketi içerir. Adsorplanan gözenek yüzeyine bağlandığında tutunma meydana gelir ve bu da son adımı oluşturur [12].

Adsorpsiyon kendiliğinden olan bir olay olduğundan, serbest enerji değişimi negatiftir ($\Delta G<0$). Bu olayda moleküllerin katı yüzünde, gaz içindeki durumlarına

göre daha düzenli bir biçimlenmeye sahip olduklarından, aynı zamanda serbestlik derecesi de azaldığından entropi değişimi de pozitiftir (ΔS>0). Bu durumda aşağıdaki termodinamik bağıntıya göre;

$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S \tag{2.1}$$

sabit sıcaklıkta (T), entalpi değişimi (ΔH) her zaman negatiftir. Böylece adsorpsiyon her zaman ısı veren (ekzotermik), adsorpsiyonun tersi desorpsiyon ise ısı alan (endotermik) bir olaydır [11].

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri yapay katılar ise aktif kömür, moleküler elekler, silikajeller, metal oksitler, katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralanabilir [11].

2.4 Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon işleminde, adsorban yüzeyi ile adsorbat molekülleri arasındaki etkili olan kuvvetler dikkate alındığında adsorpsiyon prosesi, fiziksel, kimyasal ve değişim olmak üzere üç farklı başlık altında incelenebilir.

2.4.1 Fiziksel adsorpsiyon

Eğer adsorpsiyon bir yüzeydeki dengelenmemiş Van der Waals kuvvetleri yardımıyla veya moleküller arası düşük çekim gücünden dolayı gerçekleşiyorsa, buna fiziksel adsorpsiyon denir. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Bununla birlikte, adsorplanan madde adsorbentin yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Bu şekilde katı haldeki adsorbentlerin yüzey alanlarının ölçülmesi mümkün olmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon genellikle tersinirdir. Düşük adsorpsiyon ısısı ile karakterize edilir. Adsorpsiyonun derecesi sıcaklık yükseldikçe azalır [13].

2.4.2 Kimyasal adsorpsiyon

Yüzey moleküllerinin değerlik kuvvetleri nedeniyle yüzey üzerinde adsorplanan maddenin monomoleküler tabakası ile bir kimyasal bağın oluşmasından kaynaklanmaktadır. Genellikle adsorplanan yüzey üzerinde bir molekül kalınlığında

bir tabaka olusturur, moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorbent yüzeyinin tamamı bu monomoleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbentin adsorplama kapasitesi bitmiş olur. Bu tür adsorpsiyon çok nadir olarak tersinmezdir. Adsorplanan maddenin uzaklaştırılması için (rejenerasyon) adsorbentin yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması gibi işlemler uygulanır [13].

2.4.3 Değişim adsorpsiyonu

Değişim adsorpsiyonu, adsorplanan ile yüzey arasındaki elektriksel çekim nedeniyle olmaktadır. İyon değişimi bu sınıfa dâhil edilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorplanan ile adsorbent yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar [14].

Tüm bu adsorpsiyon çeşitlerine rağmen, bir adsorpsiyon işlemini tek bir adsorpsiyon çeşidi ile açıklamak zordur. Birçok adsorpsiyon işleminde farklı adsorpsiyon türleri birlikte veya ardı ardına görülebilmektedir.

2.5 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyon işleminin verimini etkileyen temel faktörler, adsorban maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamın karakteristiğidir. Adsorpsiyona etki eden faktörler aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

i) Sıcaklık: Adsorpsiyon işleminde sıcaklık çok önemli bir kriter olup, adsorpsiyonun da tipini karakterize eder.

ii) Ortamın pH değeri: Adsorpsiyon işleminde farklı iyonların farklı pH değerlerinde adsorplanma kapasiteleri yüksektir. Katyonik metal iyonlarının adsorplanması spesifik pH değerlerinde önemli olurken, anyonik iyonların adsorpsiyonu ise düşük pH değerlerinde gerçekleşerek hemen hemen % 100 iyon giderme verimine sahip olabilmektedirler.

iii) Adsorbanın parçacık boyutu: Parçacık boyutunun azalması ile adsorplama kapasitesinin arttığı belirtilmiştir.

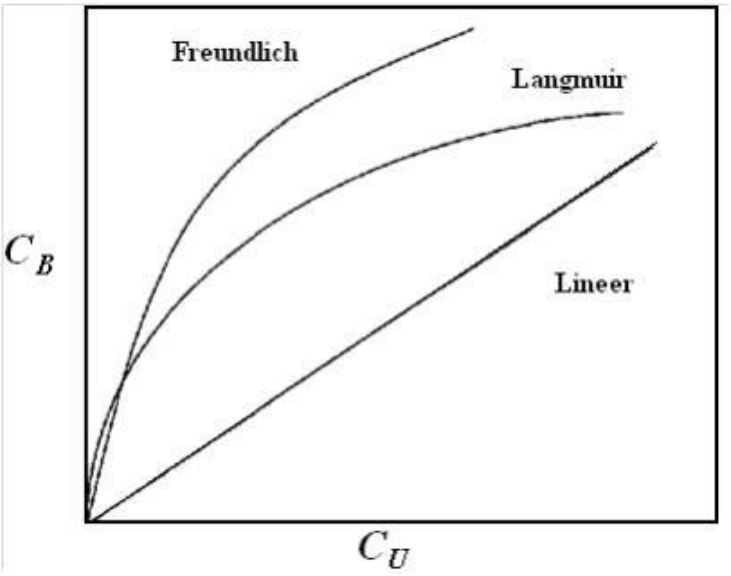
iv) Adsorbanın yüzey alanı: Adsorbanın yüzey alanını tayin etmek kolay olmadığından adorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı göz önüne alınır. Adsorbanın yüzeyi genişledikçe adsorplanan madde miktarı artar.

v) Başlangıç adsorban konsantrasyonu: Adsorpsiyon hızı çözünen adsorban konsantrasyonu ile orantılıdır.

vi) Denge süresi: Adsorbanın adsorplama işlemini en iyi yaptığı zaman aralığı denge süresini ortaya çıkarır [15].

2.6 Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyon, adsorbent yüzeyinde biriken madde derişimi ve çözeltide kalan madde derişimi arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Şekil 2.2 'deki gibi adsorpsiyon dengesini belirtmek için, sabit sıcaklıkta dengede çözeltide kalan çözünen derişimine karşı adsorbentin birim ağırlığında adsorbe edilen çözünen miktarının değişimi izlenerek adsorpsiyon izotermi adı verilen eğriler elde edilir. Gazlar için derişim genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak verilir. Çözeltiler için ise derişim kütle birimleri olarak verilir (mg/L, ppm v.s.). Zaman içerisinde Jaeger ve Erdös tarafından oluşturulan genel bir formülden yola çıkarak birçok araştırmacı, farklı izoterm eğrileri için farklı matematiksel izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır [16]. Biyolojik ayırmalar açısından üç tür izoterm (lineer, Freundlich ve Langmuir) önemlidir. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonlarda, dengeyi belirlemek amacıyla Langmuir, Freundlich, Brunauer – Emmett – Teller (BET) izotermleri olmak üzere başlıca üç matematiksel model bulunmaktadır [17]. Bu izoterm modelleri dışında Tempkin, Dubinin – Radushkevich ve Clausius – Clapeyron izotermleri de bulunmaktadır.



Şekil 2.2: Adsorpsiyon izoterm eğrileri [17].

Bu izotermler, alternatifler arasından en uygun adsorbanı seçmek, bir filtre içindeki adsorbanın ömrünü tespit etmek ve adsorbanın geriye kalan adsorpsiyon kapasitesini test etmek için kullanılabilir.

2.6.1 Lineer adsorpsiyon izotermi

Çözünen konsantrasyonu çok düşük olduğunda çoğu izoterm lineerdir (doğrusaldır). Bu nedenle çok seyreltik çözeltilerden gelen çözünenlerin adsorpsiyonu ile uğraşılıyorsa doğrusal ifadeyi kullanmak genellikle daha uygundur [18].

$$C_B = K.C_U \tag{2.2}$$

C_B = Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (g/l)

C_U = Dengede, adsorplanmadan çözeltide kalan madde konsantrasyonu (g/l)

K = Lineer denge sabiti

K ekstraksiyonda kullanılan ayrılma sabiti terimi ile benzerdir. Birimi eşitlikte kullanılan iki konsantrasyon teriminin birimine bağlıdır.

2.6.2 Langmuir adsorpsiyon izotermi

Langmuir izotermi, katı yüzeyinden uzaklaşıldığında moleküller arası (katı, sıvı veya gaz) etkileşim kuvvetleri zayıfladığından adsorplanan tabakanın bir molekül kalınlığında olduğu temeline dayanır. Adsorban yüzeyinde aynı enerjiye sahip belirli sayıda aktif bölge bulunduğu ve adsorpsiyonun tersinir olduğu varsayımlarına dayanır. Yüzeye adsorpsiyon hızı, yüzeyden moleküllerin desorpsiyon hızına eşit olduğunda dengeye ulaşılır. Langmuir izotermi tek tabakada adsorpsiyon olduğunu ve yüzeyin homojen olduğunu kabul eden bir izotermdir. Bu homojen yüzeyi denge anına kadar doldurur. Denge anında maksimum adsorplama miktarına ulaşılmış olunur [19].

Langmuir adsorpsiyon izotermi ampiriktir ve aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$q_e = X/M = a.b.C/(1 + b.C) \tag{2.3}$$

q_e = X/M = Birim adsorplayıcı ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı, (g/g)

a = Birim adsorplayıcı başına tek sıralı filmde tutulan mol sayısı ile ilgili sabit

b = Enerji ile ilgili sabit

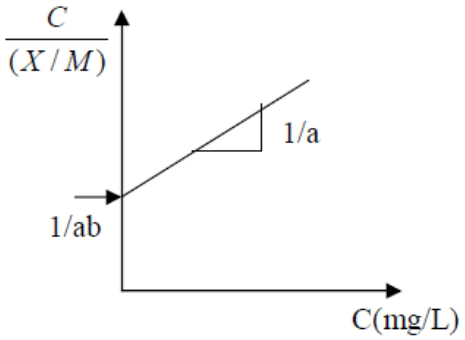
C = Adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan madde derişimi (mg/L)

Langmuir izotermi çözünen ve adsorban arasında güçlü spesifik bir etkileşim olduğunda uygulanabilmektedir. İyon değiştirme ve afinite türü adsorpsiyonlar genellikle Langmuir izotermini izlemektedir. Bu izoterm adsorpsiyon bölgelerinin çözünen molekülleri ile doyurulmasını öngörmektedir, tek-tabaka oluşumunu göstermektedir [19].

Langmuir adsorpsiyon izotermi linerize edilmiş şekli ile aşağıdaki denklem elde edilir.

$$C/q_e = C/(X/M) = 1/a.b + C/a \qquad \textbf{(2.4)}$$

C ye karşı C/(X/M) değerleri (Şekil 2.3) kullanılarak elde edilen bu grafik yardımı ile a ve b değerleri hesaplanabilir.



Şekil 2.3: Langmuir izoterm sabitlerinin belirlenmesi [19].

2.6.3 Freundlich adsorpsiyon izotermi

Freundlich eşitliği adsorban yüzeyinde adsorplanan adsorbent miktarının üstel bir fonksiyon olduğu eşitliktir. Freundlich izotermi genellikle sıvı çözeltilerden adsorpsiyon için kullanılır, ancak gazlar içinde kullanılması mümkündür. Freundlich izotermi yaklaşımlara dayanmakta ve Langmuir adsorpsiyon izotermlerinin dağılımları toplamı olarak düşünülebilmektedir [20].

Aşağıda gösterilen formülün ampirik (deneysel) bağıntısı Freundlich eşitliğidir.

$$q_e = X/M = K_F.C^{1/n} \qquad \textbf{(2.5)}$$

q_e = X/M = Birim adsorblanan madde ağırlığı başına adsorplanmış madde miktarı

M = Adsorblanan maddenin ağırlığı (g)

X= Adsorblanan madde miktarı (g)

K_F = Freundlich sabiti; sıcaklığa, adsorbana ve adsorplanan bileşiğe bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti

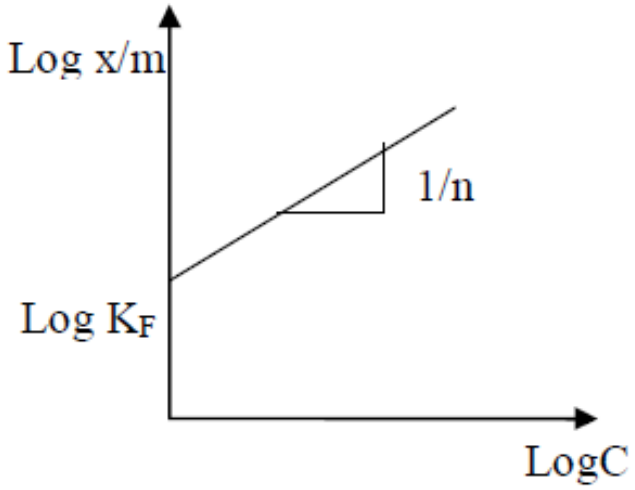
n = Freundlich sabiti; adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesi

C = Adsorblanan maddenin çözeltideki kalıntı derişimi, (mg/L)

Freundlich eşitliği aşağıdaki şekilde lineerleştirilmektedir.

$$\log(X/M) = \log K_F + 1/n.\log C \qquad \textbf{(2.6)}$$

Log C ye karşı log (X/M) değerleri kullanılarak elde edilen bu grafik Şekil 2.4 yardımı ile KF ve n değerleri hesaplanabilir.



Şekil 2.4: Freundlich izoterm sabitlerinin belirlenmesi [20].

Freundlich izoterm modeli, ana fikir olarak Langmuir izoterm modelinden yola çıkılarak, bazı varsayımlar ve düzenlemeler yapılarak yukarıda belirtilen eşitlik elde edilmiştir.

2.6.4. Termin adsorpsiyon izotermi

Temkin ve Pyzhev (1940) bazı dolaylı adsorbe olan maddeler arasındaki etkileşimleri, adsorpsiyon izotermlerine etkilerini gözönünde bulundurmuşlar ve bu etkileşimlerden dolayı tabakadaki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının, yüzeyin kaplanmasıyla doğrusal olarak azalacağını öne sürmüşlerdir.

Temkin İzotermi Eşitlik 2.7'deki gibi ifade edilmektedir.

$$q_e = R.T/b(\ln A.C_e) \quad \textbf{(2.7)}$$

Eşitlik 2.7'nin doğrusal hale getirilmesiyle aşağıdaki ifade elde edilmektedir.

$$q_e = B.\ln A + B\ln C_e \quad \textbf{(2.8)}$$

Bu ifadede $B = R.T/b$ olarak ifade edilmektedir.

Adsorpsiyon verileri Eşitlik 2.8'e göre analiz edilebilir. ln C_e'ye karşı çizilen q_e grafiği A ve B sabitlerinin belirlenmesini sağlamaktadır. B sabiti adsorpsiyon ısısı ile ilgilidir [20].

2.6.5. Dubinin Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermi

Dubinin vd. tarafından 1947 yılında, mikro gözenekli katıların (örn. Aktif karbon, zeolit vs.) içine alt kritik buhar adsorpsiyonunu tanımlayan yeni bir eşitlik üretilmiştir [21]. Bu adsorpsiyon modeli sabit bir adsorpsiyon potansiyelinin ve yüzeyin homojen olmadığını kabul ettiği için Langmuir izoterm modelinden daha geneldir. D-R denklemi Eşitlik 2.9'da verilmiştir.

$$q_e = q_m.\exp(\beta.\varepsilon^2) \quad \textbf{(2.9)}$$

Burada, q_m; maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mol.g^{-1}), β; çözeltiden yüzeye transferin gerçekleştiği andaki birim adsorbat molekülünün adsorpsiyon serbest enerjisini, ε; polanyi potansiyelini ifade etmektedir. Eşitlik 2.9 lineerleştirilirse

$$\ln q_e = \ln q_m . \beta.\varepsilon^2 \quad \textbf{(2.10)}$$

elde edilir. Deneysel olarak elde edilmiş $\ln q_e$ değerlerine karşı çizilen ε^2 grafiği bir doğru veriyorsa, adsorpsiyonun D-R modeline uyduğu söylenebilir. Doğrunun eğiminden β, kesim noktasından ise $\ln q_m$ hesaplanabilmektedir. Sıcaklığa bağımlı olan Polanyi potansiyelinin (ε) denklemi Eşitlik 2.11 'deki gibidir [21].

$$\varepsilon = R.T.\ln(1 + 1/C_e) \quad \textbf{(2.11)}$$

Burada, R; ideal gaz sabitini (8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}), T; mutlak sıcaklığı (K) temsil eder.

2.7 Arsenik ve Doğada Bulunuşu

Arsenik, kimyada “As” sembolü ile gösterilen ve metal ile ametal arasında bir özelliğe sahip elementtir. 4. yy’dan beri bilinen arsenik, ilk olarak 17.yy’da element olarak belirlenmiş ve doğada gri ve sarı kristaller halinde iki ayrı biçimde bulunmaktadır [22].

Arsenik toprak ve yer altı sularında genellikle arsenit (As^{+3}) veya arsenat (As^{+5}) olarak bulunur. Arsenit ve arsenat doğada oksijen ile farklı bileşikler oluşturmuş halde bulunur ve bu bileşikler genelde (-) değerliklidir. Arsenit doğada pH’a bağlı olarak $As(OH)_3$, $As(OH)_4^-$ ve $(AsO_2OH)^{-2}$ bileşikleri halinde bulunur. Bu bileşikler kolaylıkla oksidasyona uğrar ve arsenata dönüşürler. Bu yüzden genellikle yer altı suları ve su altında kalmış toprak gibi havanın olmadığı ortamlarda bulunurlar. Arsenat daha çok yüzey sularında görülür ve arsenit gibi pH’a bağlı olarak $(AsO_4)^{-3}$, $(HAsO_4)^{-2}$, $(H_2AsO_4)^-$ bileşikleri halinde doğada bulunur [22].

Arsenik, doğada 200’den fazla mineralin ana bileşeni olarak en çok bulunan 20. elementtir. Arsenik çevrede çok yaygındır. Özellikle (+5) değerlikli bileşikleri toprakta diğer arsenik türlerine oranla daha fazla bulunur. Toprakta 0,1-40 ppm miktarı arasında rastlamak olasıdır. Topraktaki organik maddelere bağlı olarak da bulunan arsenik, organik maddelerin okside olmasıyla suya ve oradan bitkilere geçer. Doğal su kaynakları ve denizlerde değişen oranlarda arsenik bulunmaktadır. Suyun ısısının arttığı yerlerde arsenik oranı da artmaktadır [23].

2.8 Arseniğin İnsan Sağlığı Üzerine Etkisi

İnsan sağlığı üzerine toksisite etkisi bakımından arsenik bileşikleri değerlendirildiğinde bileşiğin formu önemlidir. İnsan sağlığı üzerinde en olumsuz etkiyi yapan arsenik bileşiği solunun yolu ile alınan arsenik hidrür (AsH_3) dür [24].

Arsin (AsH_3), renksiz ve hafif sarmısak kokulu bir gazdır ve başlıca yarı iletken endüstrisinde kullanılır. Bu gazın toksisitesi hemolize neden olarak şiddetli anemi ve sarılık olarak ortaya çıkar. 250 ppm arsinin kısa bir süre solunması veya 25-30 ppm arsinin 30 dakika gibi daha uzun bir süre solunması ölüm olabilir [24].

Arsenik, kronik ve akut olarak toksisite gösterebilen bir maddedir. Akut zehirlenmede belirtiler, arseniğin miktari, alım zamanı ve hastanın yaşı gibi bir çok

etmene bağlıdır. Yutma ile gerçekleşen akut zehirlenmelerde belirtiler yarım saat içerisinde kişide gözükmeye başlar ve hasta ilk olarak ağızda metailk bir tat hisseder. Ayrıca, vücutta kırmızımsı döküntüler, kas krampları gibi şikayetler arsenik akut zehirlenme belirtileri arasındadır [25].

Solunum yolu ve kömür yakımıyla havaya karışan ve sigara dumanından alınan arsenik kronik arsenik maruziyetine neden olur. Ayrıca yer altı ve içme sularından alınan arsenik, kronik arsenik maruziyetine girmektedir. Belirtileri arasında aşırı terleme, deride renk değişikliği ve kas güçsüzlüğü yer almaktadır [25].

2.8.1 Sularda arseniğin insan sağlığına zararları

Arseniğin çevreye başlıca yayılma ve taşınma yolu sulardır. Derin kuyu sularındaki arseniğin % 70-80'ni en zehirli arsenik türü olan arsenik(III) şeklindedir. Baraj ve akarsu gibi yüzey sularındaki arseniğin ise %70-80'ni daha az zehirli olan arsenik(V) türü şeklindedir. Balık, midye ve mantarlardaki arsenik ise çok daha az tehlikeli olan organik arsenik türleri şeklindedir [26].

Arseniğin su aracılığıyla ekolojik sistemde dağılımı, canlı yapılarda birikimine neden olmaktadır. Daha derinden ve daha fazla suyun çekilmesi, su kalitesinde olumsuzlukları da beraberinde getirmektedir. Son zamanlarda suya olan talebin artması ile kuyulardan çekilen su seviyesi sürekli olarak düşmekte ve daha derinlerden yeraltı suyu çekilmektedir. Bu durum, ana kaya minarellerinin oksijenin girmesine ve sudaki karbon dioksitin uzaklaşmasına yardım etmektedir. Böylece yeraltı suyundaki karbon dioksit uzaklaştığı için ortamın pH yükselmektedir. Yeraltı suyunun pH'nın yükselmesi, arsenik bileşiğinin suda çözünürlüğünü ve konsantrasyonunu artırmaktadır. Bu olaylar, arseniğin farklı reaksiyonlar ile serbest hale geçmesine ve suda çözünmesine neden olmaktadır. Böylece, toprakta ve yeraltı kayalarında bulunan arsenik bileşikleri daha hızlı olarak yeraltı sularına geçmektedir [27].

İçme suyundaki arsenik konsantrasyonuna bağlı olarak kanser riski arasındaki ilişki Çizelge 2.2' de verilmiştir. İçme suyundaki arsenik konsantrasyonu ve maruz kalma süresi arttıkça kanser riski de o oranda artmaktadır. Kişinin günde 2 L su içtiği varsayıldığında, içme suyunda arsenik konsantrasyonu 50 μg/L mertebesinde olduğu zaman kanser olma riski %1'dir. İçme suyunda arsenik konsantrasyonu azaldıkça kanser riski de o oranda düşmektedir [28].

Çizelge 2.2: İçme suyunda arsenik konsantrasyonuna bağlı olarak kanser riski [28].

İçme suyunda arsenik konsantrasyonu (µg/litre)	Yaklaşık Toplama Kanser Riski (Kişinin 2 litre/gün su tüketildiği kabul edilir)
0.5	10,000'de bir
1	5,000'de bir
3	1,667'de bir
4	1,250'de bir
5	1,000'de bir
10	500'de bir
20	250'de bir
25	200'de bir
50	100'de bir

3. DENEYSEL ÇALIŞMA VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Çalışma üç ana başlıktan oluşmaktadır. İlk aşamada spacer ve su ile yıkama yapılarak farklı iki tip kalsiyum silikat üretilmiştir. İkinci aşamada su ve spacer ile yıkanarak üretilen kalsiyum silikat ile As^{+5} adsorpsiyonu yapılmıştır. Son aşamada ise en iyi sonuçların alındığı spacer ile üretilen kalsiyum silikat analizleri ile adsorpsiyon izotermleri (Freudlich, Langmuir, Termin ve D-R) çıkarılmıştır.

3.1 Malzemeler

3.1.1 Kimyasallar

- Pirinç kabuğu külü
- Sodyum silikat
- Sodyum sülfat
- Kalsiyum klorür tuzu
- Saf su
- Dietilenglikol
- NaOH
- HCl
- 1000 ppm $(AsO_4)^{-3}$ stok çözeltisi

3.1.2 Cihazlar

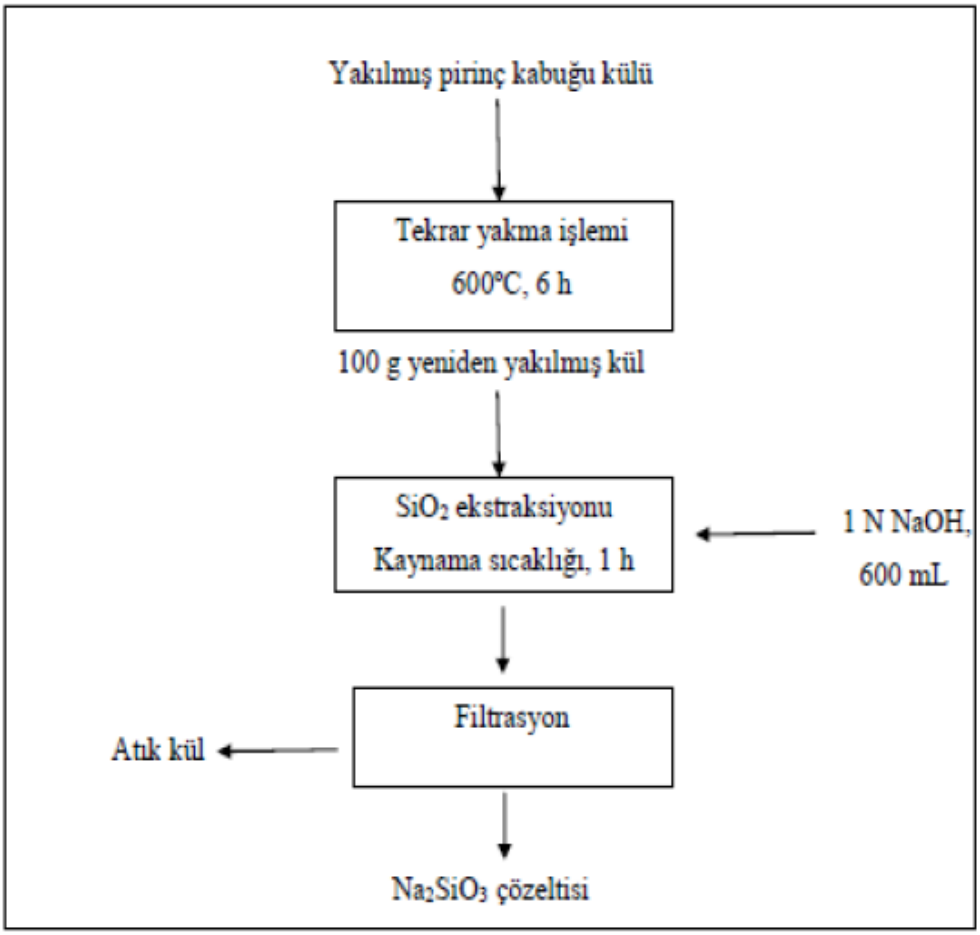
- Karıştırıcı olarak orbital shaker
- FTIR-ATR
- GFAAS
- SEM
- TEM

3.2 Pirinç Kabuğu Külünden Sodyum Silikat Üretimi

Çeltik fabrikasından temin edilen pirinç kabuğu külünün yanma koşulları bilinmediğinden, deneylerde kullanılan kül 600^0C sıcaklıkta 6 saat süreyle yeniden yakılmıştır.

$$nSiO_2 + 2NaOH(\text{çöz}) \rightarrow Na_2O.nSiO_2(\text{çöz}) + H_2O \quad \textbf{(3.1)}$$

Pirinç kabuğu külünden sodyum silikat (Na_2SiO_3) çözeltisi üretmek için 3.1 nolu reaksiyona istinaden 100 g pirinç kabuğu külü bir behere alınmış ve 600 mL 1 N NaOH çözeltisi ilave edilmiştir. SiO_2 ekstraksiyonu için elde edilen karışım bir saat süreyle ısıtıcıda kaynatılmıştır. Daha sonra karışım vakum altında süzülürken 50 mL sıcak su ile yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Böylece süzüntü olarak yaklaşık 400 mL sodyum silikat çözeltisi elde edilmiştir. Şekil 3.1 ‘de pirinç kabuğu külünden sodyum silikat çözeltisi üretimi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.1: Pirinç kabuğu külünden Na_2SiO_3 çözeltisi üretimi.

3.3 Saf Su ile Yıkanan Kalsiyum Silikat Üretimi

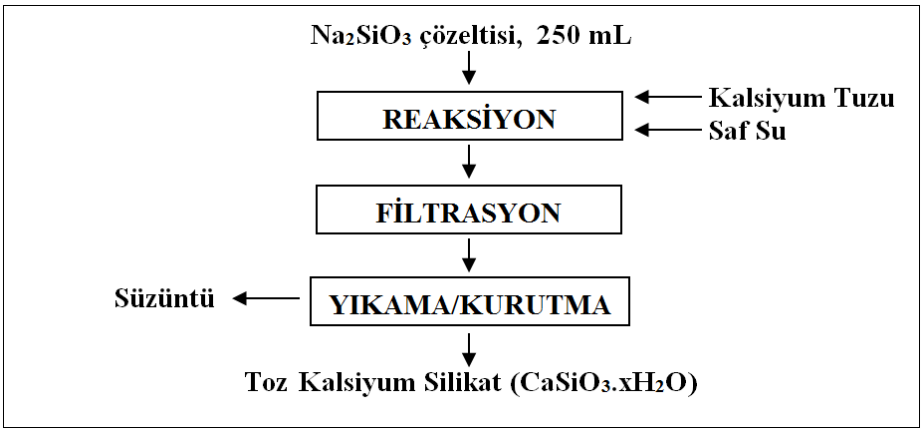
Silikatların üretimi için 250 mL sodyum silikat çözeltisine oda sıcaklığında stokiyometrik olarak hesaplanan miktarda tuz ilave edilmiştir. Kalsiyum silikat üretimi için $CaCl_2.2H_2O$ tuzu kullanılmıştır. Elde edilen tanecik boyutlarına göre tuz miktarlarında ve tuzları çözmek için kullanılan su miktarlarında değişikliklere gidilmiştir. Kullanılan sodyum silikat miktarı ise sabit tutulmuştur. Sodyum silikatın $CaCl_2.2H_2O$, ile reaksiyonu sonucu oluşan sodyum sülfat ve sodyum klorürün katı olarak çökmesini ve safsızlık olarak bulunmasını engellemek için gereken su miktarına önceden yapılmış çalışmalar göz önünde bulundurularak karar verilmiştir. Eklenen miktarlar Çizelge 3.1'de belirtilmiştir.

Çizelge 3.1: Saf su varlığında kalsiyum silikat üretiminde kullanılan miktarlar.

Kalsiyum Klorür (g)	Kalsiyum Klorüre Eklenen Saf Su (mL)	Na_2SiO_3 Çözeltisi (mL)	Na_2SiO_3 Çözeltisine Eklenen Saf Su (mL)	pH
57,3	475	250	400	12

Sodyum silikat çözeltisi manyetik bir karıştırıcıda, oda sıcaklığında karıştırılarak üzerine tuz çözeltisi ilave edilmiştir. Reaksiyon sonunda hızlı bir çökme görülmüştür. Elde edilen beyaz çökelek kantitatif beyaz bant süzgeç kağıdından vakum altında süzülmüştür. Süzme işlemi sırasında çökelek 2 kez 100'er mL distile su ile yıkanmıştır. Daha sonra oda sıcaklığında bir hafta süreyle etüvde kurumaya bırakılmıştır. Şekil 3.2'de genel kalsiyum silikat üretimi şematik olarak gösterilmiştir.

$$Na_2O.SiO_2\ (çöz) + CaCl_2(çöz) + xH_2O \rightarrow CaSiO_3.xH_2O(katı) + 2NaCl(çöz) \qquad \textbf{(3.2)}$$



Şekil 3.2: Saf su varlığında kalsiyum silikat üretimi.

3.4 Spacer ile Yıkanan Kalsiyum Silikat Üretimi

Saf su varlığında kalsiyum silikat üretimi ile aynı koşullarda gerçekleştirilmiştir. Bu üretimin tek farkı vakum altında süzme işlemi sırasında çökelti iki kez 100'er mL spacer yani dietilenglikol ile yıkanmasıdır. Yıkama işlemi sonrası elde edilen çözelti bir hafta etüvde kurumaya bırakılmıştır.

3.5 As^{+5} Adsorpsiyon Çalışmaları

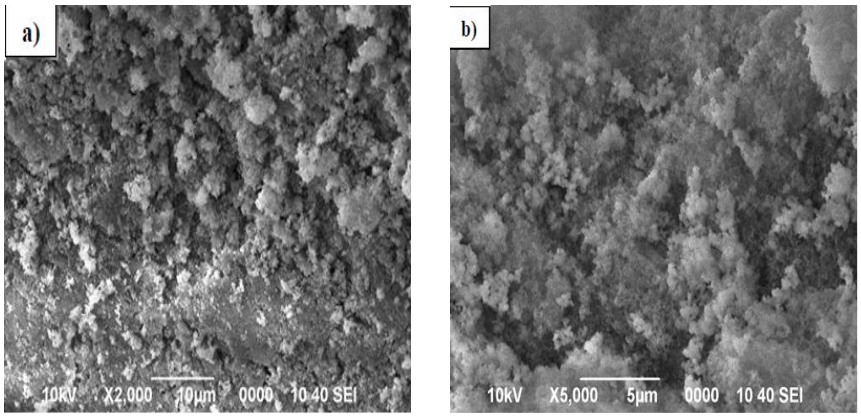
3.5.1 AAS cihazı ile adsorplanan As^{+5} miktarının belirlenmesi

Bundan sonraki deneylerde kullanılacak olan kalsiyum silikatın belirlemesi için ilk önce daha önceki yapılan çalışmalar esas alınarak 1000 ppm'lik As(V) 'lik stok çözeltisi 10 ppm'e seyreltmiştir. Daha önce üretilmiş olan su varlığında üretilmiş olan kalsiyum silikattan ve spacer varlığında üretilmiş olan kalsiyum silikattan 1'er g tartılarak beherlere alınmıştır. Her birine 25 mL hazırlanan 10 ppm'lik As çözeltisinden ilave edilmiş olup 30 dk 150 rpm hızda shaker'da karıştırılmaya bırakılmıştır. Çözelti süzgeç kağıdından süzülerek adsorbandan ayrılmıştır. Süzüntü atomik absorpsiyon cihazında (AAS) analize tabi tutularak içindeki As konsantrasyonu Çizelge 3.2'de belirtildiği şekilde ölçülmüştür.

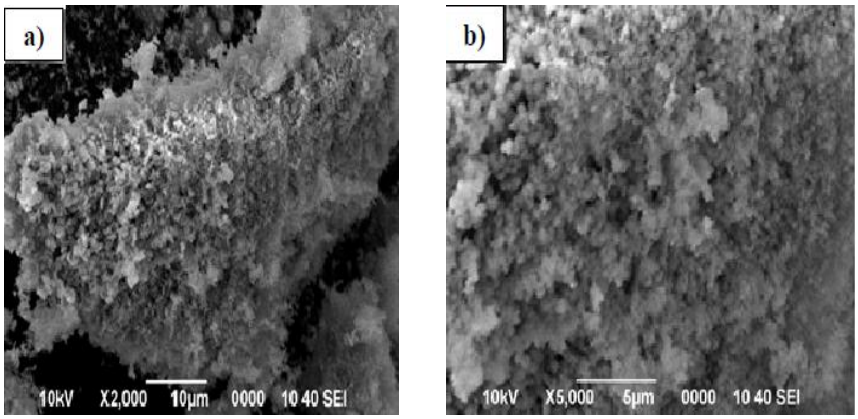
Çizelge 3.2: Su ve spacer varlığında üretilen kalsiyum silikatın As giderme verimi.

Koşullar: Adsorban Miktarı: 1 g , Süre: 30 dk, Karıştırma Hızı: 150 rpm			
Kalsiyum Silikat Çeşidi	**Başlangış As Konsantrasyonu (ppm)**	**Kalan As Konsantrasyonu (ppm)**	**As Giderme Verimi (%)**
Suyla Yıkanarak Üretilen	10	4,354	56,46
Spacer ile Yıkanarak Üretilen	10	3,560	64,40

Hem spacer varlığında üretilen kalsiyum silikatın As giderme veriminin daha yüksek olması hem de Şekil 3.3 ve 3.4'deki SEM görüntülerinde görüldüğü gibi spacer ile yıkanarak üretilen kalsiyum silikatın daha nano yapılı ve poroz bir madde olduğu görülmektedir. Bu sebeple bundan sonraki deneylerde kalsiyum silikat olarak su ile yıkanarak üretilen kalsiyum silikat yerine spacer (dietilen glikol) ile yıkanarak üretilen kalsiyum silikat kullanılmasına karar verilmiştir.

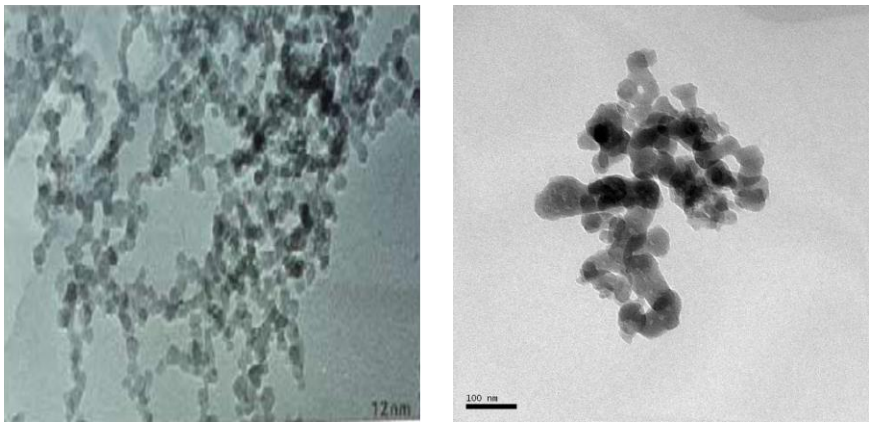


Şekil 3.3: Spacer varlığında üretilen kalsiyum silikatın SEM görüntüleri şematik gösterimi [11].



Şekil 3.4: Su varlığında üretilen kalsiyum silikatın SEM görüntüleri (a) 2000 (b) 5000 büyütme.

Şekil 3.5'deki spacer ve su ile yıkanarak üretilen kalsiyum silikatların TEM görüntülerinde görüldüğü gibi spacer ile yıkanarak üretilen kalsiyum silikat daha poroz bir yapıya sahipken su ile yıkanarak üretilen kalsiyum silikatın aglomera olduğu gözlenmektedir.



Şekil 3.5:Sırasıyla spacer ve su ile yıkanarak üretilen kalsiyum silikatın TEM görüntüleri [29].

3.5.2 Arsenik adsorpsiyonuna etki eden parametrelerin belirlenmesi

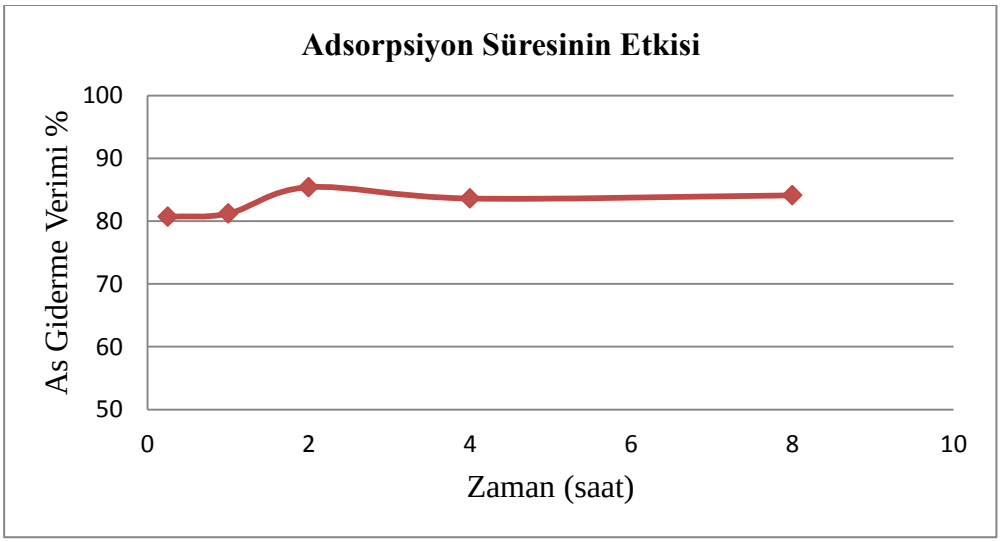
3.5.2.1 Adsorpsiyon süresinin etkisi

Oda sıcaklığında ve doğal pH'da hazırlanan 10 ppm As çözeltisinden 25'şer mL 1 g'lık adsorbanların üzerine eklenip 15 dk, 1 saat, 2 saat, 4 saat ve 8 saat boyunca karıştırılmıştır. Karışım süzgeç kâğıdından süzülerek adsorbandan ayrılmıştır. Süzüntü AAS cihazında analize tabi tutularak adsorplanan As^{+5} miktarları saptanmıştır. Sonuçları Çizelge 3.3'de verilmiştir.

Çizelge 3.3: Adsorpsiyon süresinin arsenik adsorpsiyonuna etkisi.

Koşullar: Adsorban miktarı:1 g, pH: doğal, Çalkalama Hızı: 150 rpm				
Zaman (saat)	**Başlangış As Konsantrasyonu (ppm)**	**Kalan As Konsantrasyonu (ppm)**	**Tutunma Miktarı (mg/g)**	**As Giderme Verimi (%)**
0,25	10	1,93	8,07	80,7
1	10	1,88	8,12	81,2
2	10	1,46	8,54	85,4
4	10	1,64	8,36	83,6
8	10	1,59	8,41	84,1

Sonuçların daha net incelenebilmesi için adsorpsiyon yüzdeleri Şekil 3.5'de grafiğe geçirilmiştir. Şekil 3.6 incelendiğinde adsorpsiyon verimlerinin yaklaşık 2 saat sonra dengeye ulaştığı ve bu andan itibaren bir değişim olmadığı gözlenmiştir. 2 saat civarı kalsiyum silikatın adsorpsiyon veriminin en yüksek olduğu andır. Böylece en fazla 2 saat adsorpsiyona tabi tutulup işlemin sonlandırılması gerektiği anlaşılmaktadır.



Şekil 3.6: Adsorpsiyon süresinin arsenik adsorpsiyonuna etkisi.

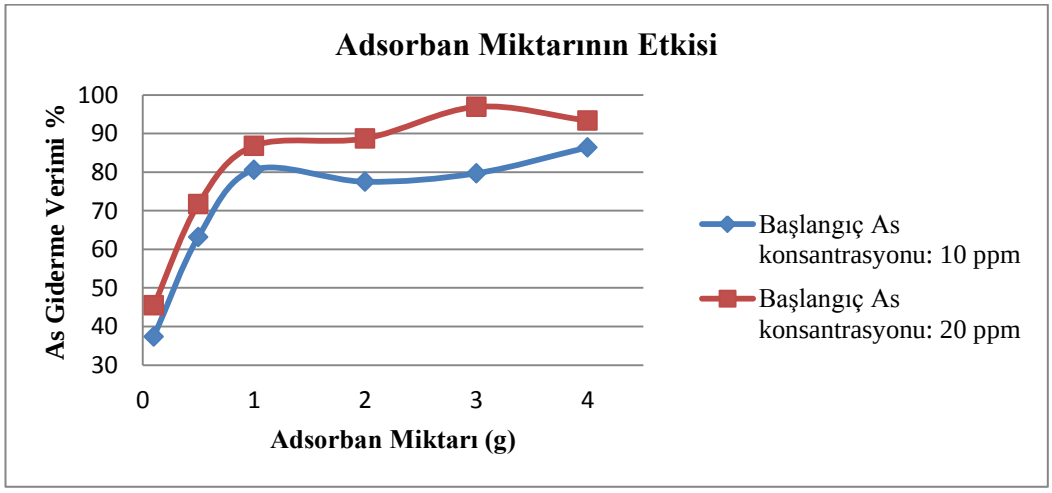
3.5.2.2 Adsorban miktarının etkisi

Oda sıcaklığında ve doğal pH'da hazırlanan 10 ppm As çözeltisinden 25'şer mL alınarak her bir çözeltiye sırasıyla 0,1 g, 0,2 g, 1 g, 2 g ve 4 g adsorban eklenerek 30 dk boyunda 150 rpm çalkalama hızıyla karıştırılmıştır. Çözelti süzgeç kağıdından süzülerek adsorbandan ayrılmıştır. Aynı işlemler 20 ppm As çözeltisi kullanılarak da tekrarlanmıştır. Her iki deney sonucunda elde edilen süzüntüler AAS cihazında analize tabi tutulmuştur. Sonuçlar Çizelge 3.4'de verilmiştir.

Çizelge 3.4: Adsorban miktarının arsenik adsorpsiyonuna etkisi.

Koşullar: Süre: 30 dk, pH: doğal, Çalkalama Hızı: 150 rpm						
	Başlangıç Konsantrasyonu: 10 ppm			**Başlangıç Konsantrasyonu: 20 ppm**		
Adsorban Miktarı (g)	**Kalan As Konsantrasyonu (ppm)**	**Tutunma Miktarı (mg/g)**	**As Giderme Verimi (%)**	**Kalan As Konsantrasyonu (ppm)**	**Tutunma Miktarı (mg/g)**	**As Giderme Verimi (%)**
0,1	6,26	37,4	37,4	10,9	91	45,5
0,5	3,68	12,64	63,2	5,66	28,68	71,7
1	1,94	8,06	80,6	2,64	17,36	86,8
2	2,25	3,875	77,5	2,26	8,87	88,7
3	2,03	2,657	79,7	0,62	6,46	96,9
4	1,36	2,16	86,4	0,33	4,918	93,35

Sonuçların daha net incelenebilmesi için adsorpsiyon yüzdeleri Şekil 3.7'de grafiğe geçirilmiştir. Şekil 3.7 incelendiğinde başlangıç konsantrasyonu 10 ppm ve 20 ppm olan çözeltilerde adsorban miktarı arttıkça As adsorpsiyon veriminin arttığı gözlenmiştir.



Şekil 3.7: Adsorban miktarının arsenik adsorpsiyonuna etkisi.

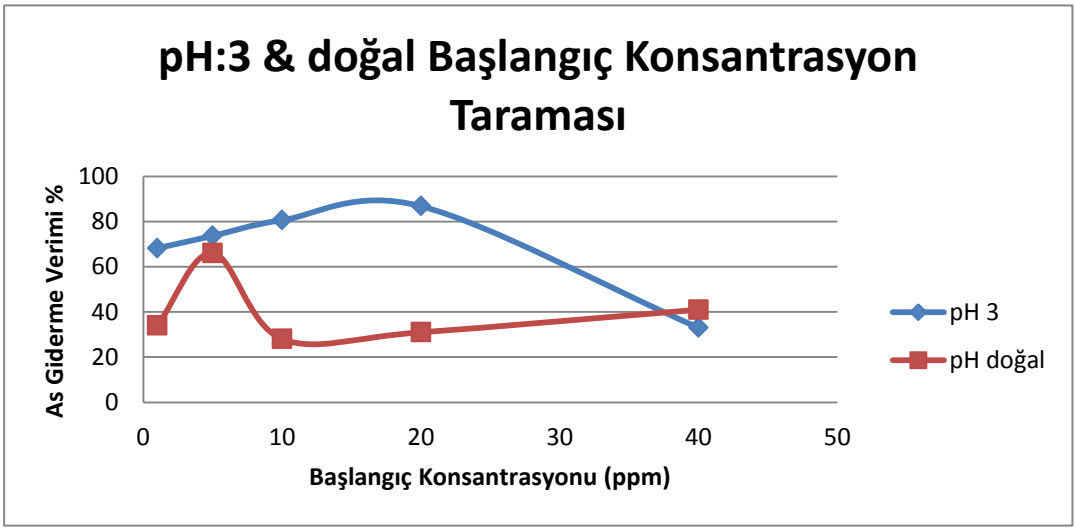
Bununla birlikte her iki başlangıç konsantrasyonu karşılaştırılacak olursa 20 ppm'lik çözelti ile elde edilen verim, 10 ppm'lik çözeltiye göre daha yüksek bulunmuştur. Adsorban miktarı 1 g'a ulaştığından As adsorpsiyonu sabitleşmeye başladığı grafikten görülmektedir. Öte yandan As^{+5} gideriminin arttığı ve hatta 3 g civarında %100'e yakın (20 ppm'lik çözelti için) bir giderim sağlamaktadır.

3.5.2.3 Başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Oda sıcaklığı ve doğal pH'ta ve pH 3'te hazırlanan 1, 5, 10, 20 ve 40 ppm 'lik As çözeltilerinden 25'şer ml alınarak 1 g'lık adsorbanın üzerine eklenip 30 dk boyunca 150 rpm hızda karıştırılmıştır. Çözelti süzgeç kağıdından süzülerek adsorbandan ayrılmıştır. Süzüntü AAS cihazında analize tabi tutulmuştur. Sonuçları Çizelge 3.5'de verilmiştir ve sonuçlar Şekil 3.8'deki gibi grafiğe geçirilmiştir.

Çizelge 3.5: pH 3 ve doğal pH'da başlangıç As adsorpsiyona konsantrasyonunun etkisi.

Koşullar: Süre: 30 dk, Adsorban miktarı: 1 gr, Çalkalama Hızı: 150 rpm				
	pH			
	3		**Doğal**	
Başlangıç Konsantrasyonu (ppm)	**Tutunma Miktarı (mg/g)**	**As Giderme Verimi (%)**	**Tutunma Miktarı (mg/g)**	**As Giderme Verimi (%)**
1	0,68	68,2	0,34	34
5	3,65	73,68	3,3	66
10	8,76	87,6	2,8	28
20	4,3	86	1,55	31
40	13,2	33	1,025	41



Şekil 3.8: pH 3 ve doğal pH'da başlangıç konsantrasyonunun etkisi.

Şekil 3.8 incelendiğinde, pH 3'deki As adsorpsiyon verimi pH doğala göre daha yüksektir. Her iki durumda başlangıç konsantrasyonu 10 ppm'den sonra verim düşmektedir. Yani 10 ppm'den yüksek As konsantrasyonları ile As'in tamamı 1 g adsorban ile giderilememektedir.

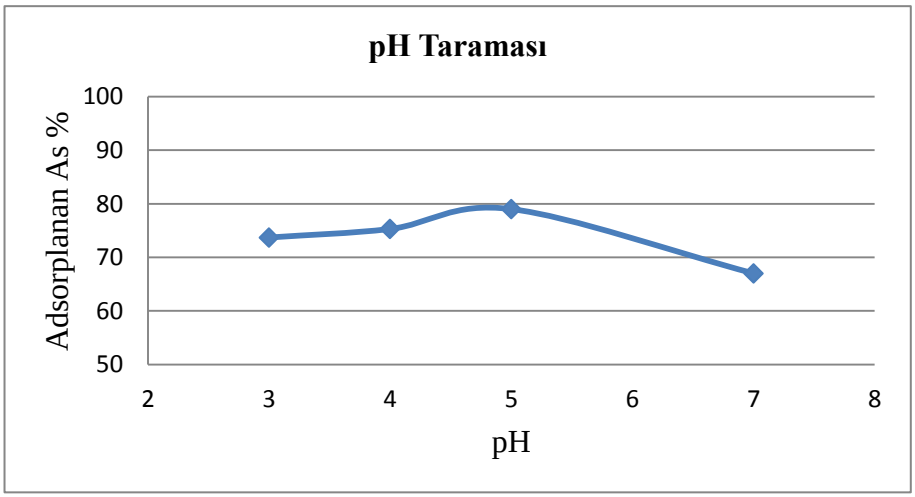
3.5.2.4 pH etkisi

Oda sıcaklığında pH 3, 4, 5 ve 7'de 10 ppm As çözeltisinden 25'şer mL alınarak her bir çözeltiye 1 g adsorban eklenmiş ve 30 dk boyunca 150 rpm çalkalama hızıyla karıştırılmıştır. Çözelti süzgeç kağıdından süzülerek adsorbandan ayrılmıştır. Elde edilen süzüntü AAS cihazında analize tabi tutularak As giderme verimi hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 3.6'da verilmiştir.

Çizelge 3.6: pH 'ın arsenik adsorpsiyonuna etkisi.

Koşullar: Adsorban miktarı:1 g, Başlangıç konsantrasyonu: 10 ppm, Çalkalama Hızı: 150 rpm			
pH	**Kalan As Konsantrasyonu (ppm)**	**Tutunma Miktarı (mg/g)**	**As Giderme Verimi (%)**
3	2,63	7,37	73,7
4	2,47	7,53	75,3
5	2,1	7,9	79
7	3,3	6,7	67

Sonuçların daha net incelenebilmesi için adsorpsiyon yüzdeleri Şekil 3.9'da grafiğe geçirilmiştir. Şekil 3.9 incelendiğinde pH'ın artmasıyla As giderme veriminde çok fazla bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir.



Şekil 3.9: pH' ın arsenik adsorpsiyonuna etkisi.

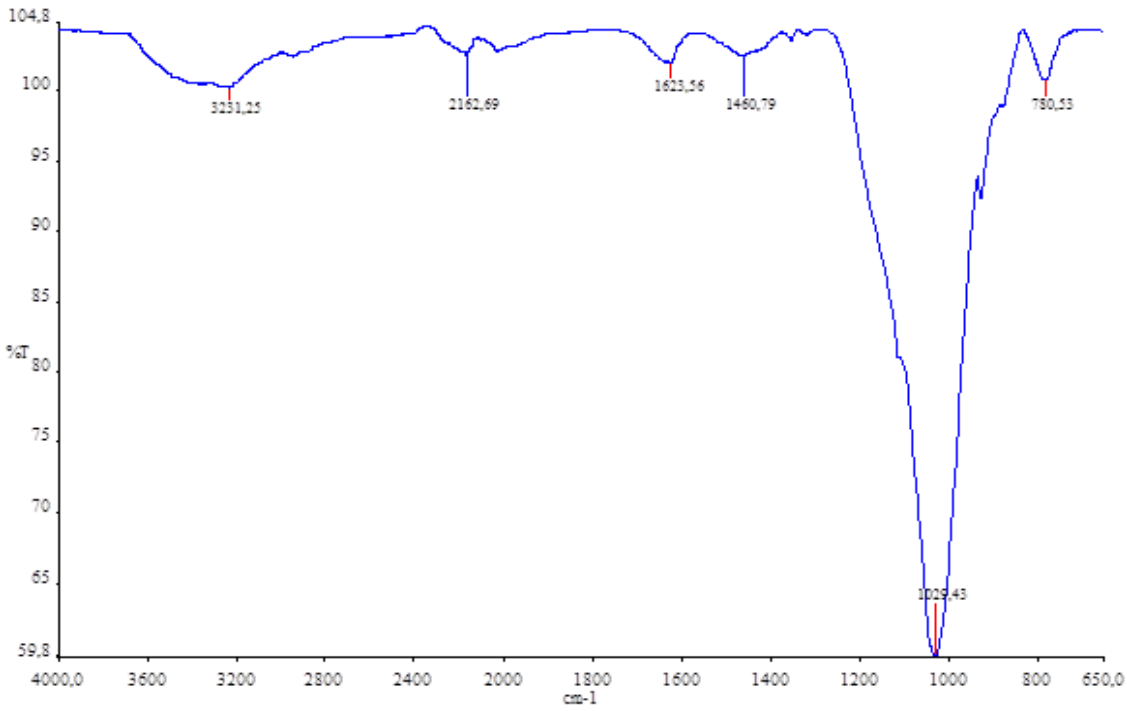
3.6 FTIR-ATR Spektrumları

Üretilen kalsiyum silikatın arsenik adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR-ATR spektrumları karşılaştırılarak adsorbanın kimyasal değişikliğe neden olup olmadığı amaçlanmıştır.

Şekil 3.10'da saf su varlığında üretilen ve dietilenglikol ile yıkanan kalsiyum silikatın FTIR-ATR spekturumu verilmiştir. Bu spektrumdaki piklerden 1029 cm-1'de yer alan büyük ve sivri ana pik Si–O–Si'ye ait sismetrik titreşimlerini ve 780 cm-1'deki pik ise Si–O–Ca titreşimlerini göstermektedir.

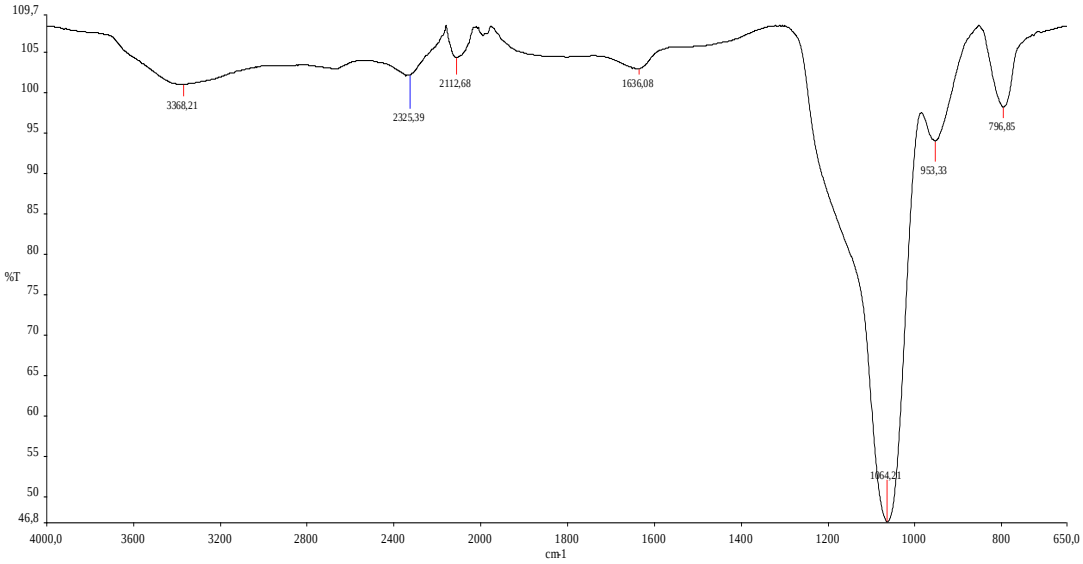
1460 cm-1 civarındaki pikler kalsiyum silikatın açık havadaki kurutma sırasında yüzeyinde oluşan karbonatlaşma sonucu meydana gelen CO_3^{-2}'ye ait asimetrik gerilme ve düzlem dışı eğilme ('out-of-plane bending') titreşimleridir. Bu karbonatlaşma, üretilen kalsiyum silikat öncelikle laboratuvar ortamında açık olarak kurumaya bırakıldığı ve yüzeyin havanın oksijeni ile temas halinde olduğu için kaçınılmazdır.

1623 cm-1'deki pik kalsiyum silikatın yapısında yer alan moleküler suya (H_2O, kristal suyu) ait H–O–H titreşimleridir. 2800–3600 cm-1'deki geniş pik ise H_2O'nun yapısındaki O–H grubuna aittir [30,31].



Şekil 3.10: Adsorpsiyon öncesi kalsiyum silikatın FTIR spektrumu.

Şekil 3.11'deki spektrum, optimum şartlarda (başlangıç $CaSiO_3$ konsantrasyonu: 10 ppm, çalkalama süresi: 30 dak., adsorban miktarı: 1 gr.) gerçekleşen arsenik adsorpsiyonu sonucu elde edilen kalsiyum silikata aittir. Şekil 3.11'de de görüldüğü gibi As adsorpsiyon sonrası kalsiyum silikat spekturumunda, adsorpsiyon öncesi kalsiyum silikat spekturumundan farklı bir bağı gösteren pik bulunmamaktadır. Buradan adsorpsiyonun kimyasal değil fiziksel yani adsorban gözeneklerine hapsolma şeklinde gerçekleştiğini söyleyebiliriz.



Şekil 3.11: As adsorpsiyon sonrası kalsiyum silikatın FTIR spekturumu.

3.7 Kalsiyum Silikat İçin İzoterm Çalışmaları

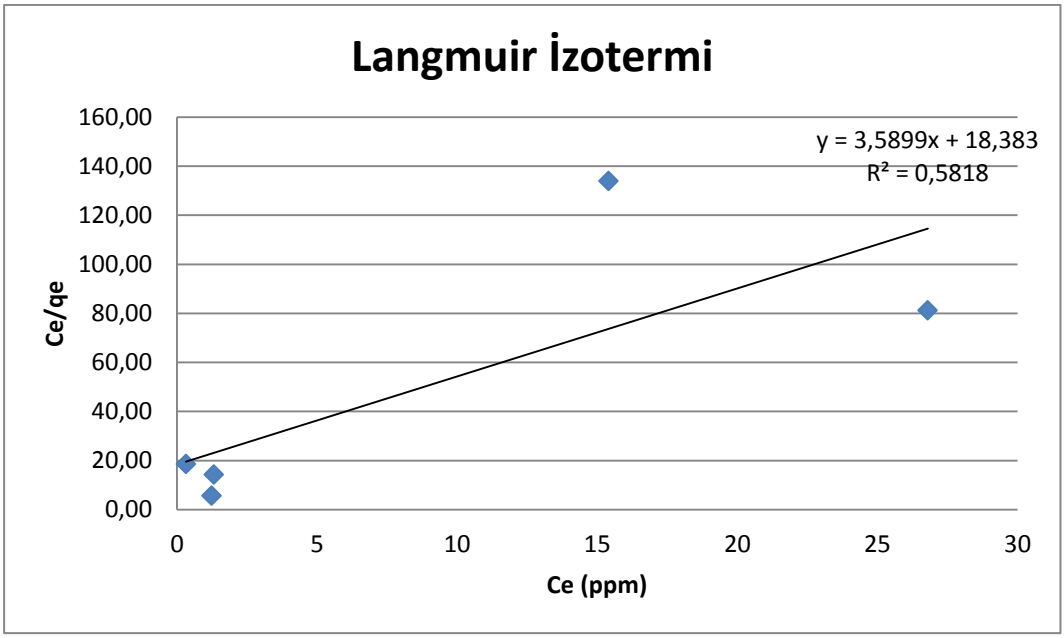
Bu aşamada kalsiyum silikat yüzeyindeki arsenik adsorpsiyonunun hangi izotermlere uyduğu belirlenmeye çalışılmıştır.

Bunun için farklı başlangıç konsantrasyonlarında adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanıp Langmuir, Freundlich, Termin ve Dubinin Radushkevich (D-R) izotermlerinin çizilmesi amaçlanmıştır. Çizelge 3.7'deki veriler kullanılarak Şekil 3.12, 3.13, 3.14 ve 3.15 grafikleri elde edilmiştir.

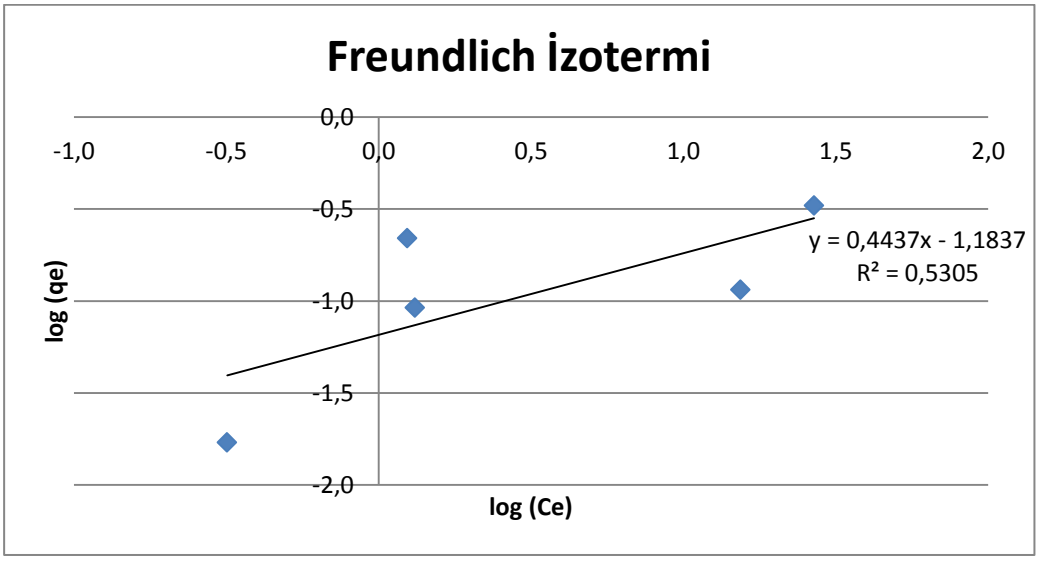
Her dört adsorpsiyon izoterminden elde edilen grafiklerde de görüldüğü gibi kalsiyum silikat için arsenik adsorpsiyonunun her dört izoterm için de R^2'leri düşük bulunmuştur. Ancak bu adsorpsiyon izotermlerinin içerisinde Dubinin Radushkevich izotermine daha çok uyumlu olduğu söylenebilir. İzotermin D-R izotermine uyması kalsiyum silikat yüzeyinin tam olarak homojen özelliğe sahip olmadığını işaret eder.

Çizelge 3.7: Kalsiyum silikat için Langmuir, Freundlich, Termin ve Dubinin Radushkevich izoterm değerleri.

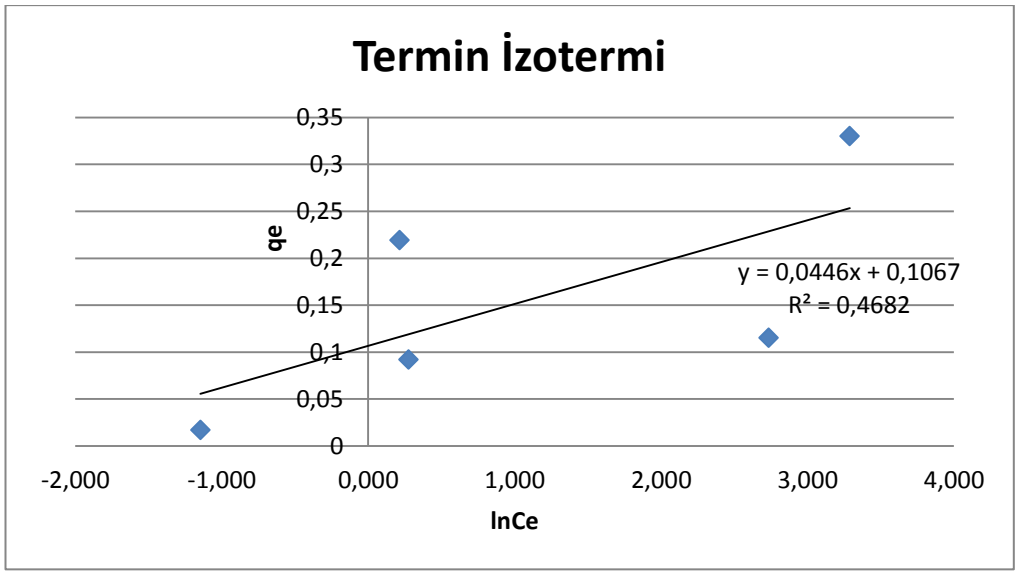
Başlangıç Derişimi (ppm)	Denge Konsantrasyonu (Ce) (ppm)	Adsorpsiyon (%)	Kapasite (qe) (mg/g)	Ce/qe	logCe	logqe	ln Ce	lnqe	ε^2
1	0,32	68,20	0,02	18,65	-0,50	-1,77	-1,15	-4,0745	1,24E+07
5	1,32	73,68	0,09	14,29	0,12	-1,04	0,28	-2,3860	1,96E+06
10	1,24	87,60	0,22	5,66	0,09	-0,66	0,22	-1,5187	2,15E+06
20	15,40	23,00	0,12	133,91	1,19	-0,94	2,73	-2,1628	2,43E+04
40	26,80	33,00	0,33	81,21	1,43	-0,48	3,29	-1,1087	8,24E+03



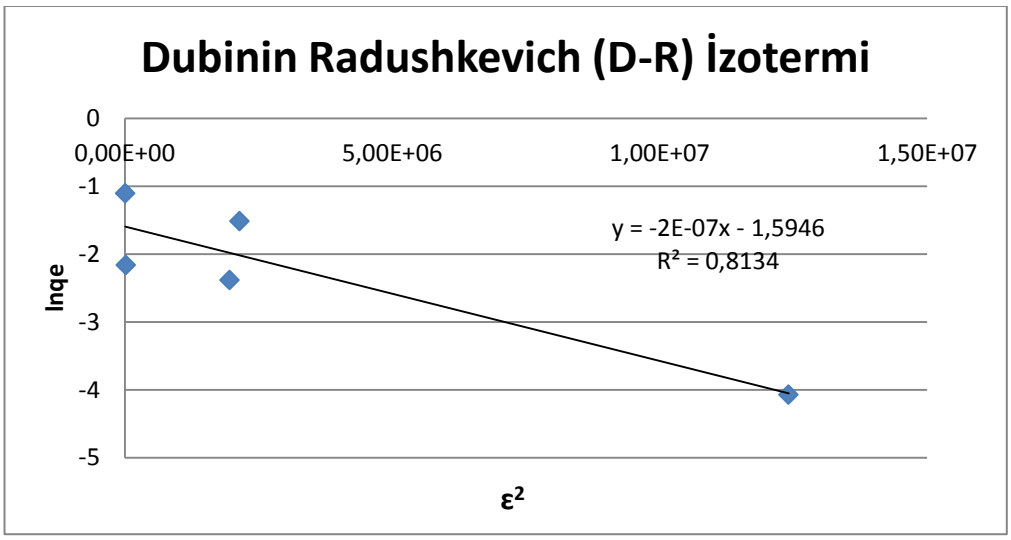
Şekil 3.12: Kalsiyum silikat için Langmuir izotermi.



Şekil 3.13: Kalsiyum silikat için Freundlich izotermi.



Şekil 3.14: Kalsiyum silikat için Termin izotermi.



Şekil 3.15: Kalsiyum silikat için Dubinin Radushkevich (D-R) izotermi.

3.8 BET Yüzey Alanı Ölçümleri

Çizelge 3.8'de kalsiyum silikatın BET cihazı ile ölçülmüş yüzey alanı belirtilmiştir.

Çizelge 3.8: Kalsiyum Silikat BET Yüzey Alanı Ölçümü [32].

Adsorban madde	BET Yüzey Alanı Ölçümleri (m^2/g)
CS	141

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çalışmanın sonuçlarını aşağıdaki gibi yorumlamak mümkündür.

1. Pirinç kabuğu külünden oda sıcaklığında hızlı bir reaksiyon ile kalsiyum silikat üretilebilmektedir.

2. Spacer varlığında üretilen kalsiyum silikatın daha nano yapılı ve poroz olması sebebiyle adsorpsiyon giderme verimi, su varlığında üretilen kalsiyum silikata göre daha yüksektir.

3. Adsorpsiyon süresi, adsorban miktarı, başlangıç konsantrasyonu ve pH gibi parametrelerin arsenik adsorpsiyonu üzerine etkisi grafit fırınlı AAS cihazı ile kolay bir şekilde gözlemlenebilmektedir.

4. Adsorpsiyon süresinin etkisi incelendiğinde arsenik giderme verimlerinin birbirine zaman içinde çok yakın olması nedeniyle sürenin çok fazla etkisi olmadığı ve 2 saatten sonra da sistemin dengeye ulaştığı gözlenmiştir. Bu sebeple zaman tasarrufu açısından 30 dakika karıştırma yapılması önerilmektedir.

5. Adsorban miktarının artmasıyla As giderme veriminin arttığı gözlenmiştir. Aynı deney için farklı başlangıç konsantrasyonuyla deneyler tekrarlanmış ve başlangıç As konsantrasyonu fazla olan çözeltinin arsenik giderme veriminin diğerine göre daha yüksek olduğu bulunmuştur. 3 g adsorban ile %100'e varan giderim sağlanmıştır.

6. Başlangıç As konsantrasyonunun etkisinin araştırılması için yapılan deneylerde, pH 3'de elde edilen arsenik giderme verimi, pH doğalda elde edilen veriminden daha yüksek çıkmıştır. Ancak 10 ppm başlangıç As konsantrasyonundan sonra As giderme veriminde hızlı düşüş yaşanmıştır. Bu sebeple başlangıç As konsantrasyonu olarak 10 ppm As kullanılması önerilmektedir.

7. Başlangıç As konsantrasyonu 10 ppm ve çalkalama süresi 30 dakika, arsenik giderme için optimize şartlar olarak önerilmektedir.

8. Optimize şartlarda yapılan deneyde pH'ın artmasıyla As giderme veriminde çok fazla bir değişiklik olmadığı gözlenmiş ve doğal pH'da çalışılmaya karar verilmiştir.

9. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası elde edilen kalsiyum silikatların FTIR-ATR spektrumları karşılaştırılmıştır. Adsorpsiyon sonrası elde edilen kalsiyum silikatta farklı bir bağı gösteren gözlenmemiş olup adsorpsiyonun fiziksel bir olay olduğu kanıtlanmıştır.

10. İzoterm çalışmalarına göre kalsiyum silikatın arsenik adsorpsiyonu Dubinin Radushkevich (D-R) izotermi ile diğerlerine kıyasla daha iyi temsil edilebilir.

KAYNAKLAR

[1] **Kuşkonmaz, N.,** (1993). Pirinç kabuklarından silisyum nitrür tozunun sentezi, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[2] **Proctor, A.,** (2005). Rice hull & rice hull silica utilization, *Socrates Intensive Programme "Renewable Biomaterials"*, Toulouse, France, April 8-25.

[3] **Kalapathy, U., Proctor, A. and Shultz,** J., (2002). An improved method for prodcution of silica from rice hull ash, *Bioresource Tech*., 85, 285-289.

[4] Calcium Silicate, http://en.wikipedia.org/wiki/Calcium_silicate, 01.04.2014

[5] **Wang, Q., Zhang, J.P. Smith, T.R., Hurst, W.E., Sulpizio, T**., (2005). An electrokinetic study on a synthtic adsorbent of crystalline calcium silicate hydrate and its mechanism of endotoxin removal, *Colloids and Surfaces*, 44, 110-116.

[6] **Demiröz, E., Kılıçgil, H.,** (2007). Biyokütleden silikat adsorbanları eldesi ve kullanım alanları, Bitirme Ödevi, İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi, İstanbul.

[7] **Wang, Q., Zhang, J.P. Smith, T.R., Hurst, W.E., Sulpizio, T**., (2005). Endotoxin removal using a synthetic adsorbent of crystalline calcium silicate hydrate, *Biotechnol. Prog.*, 21, 1220-1225.

[8] Wollastonit, http://seramikhammaddeleri.com/hm_masse/wollastonit.doc, 02.09.2014.

[9] **Ito, Y., Kusakawe, T., Ishida, M., Shibata, N., Takada, K.,** (2005). Oral solid gentamicin preparation using emulsifier and adsorbent, *Journal of Controlled Release*, 105, 23-31.

[10] Pozzolan, http://en.wikipedia.org/wiki/Pozzolan, 10.09.2014.

[11] **Erdogan, Y., A.,** (2005). Atıksulardan çeşitli adsorbanlarla arsenik giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[12] **Kılıçer, T.,** (2006). Malatya 1. Organize Sanayi Bölgesi Atık Suyunun Aktif Karbon, Zeolit ve Ozon Kullanılarak Arıtımının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.

[13] **Ruthven, D. M.,** (1984). Principles of Adsorption and Adsorption Processes, Wiley, New York.

[14] **Aydın, F.,** (2007). Katı atık sızıntı sularının adsorpsiyon yöntemi ile arıtımının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.

[15] **Dinçyürek, Ö.,** (2006). Termik santral uçucu tül tiplerinin atık sulardaki fenolün adsorpsyion yöntemi ile giderim etkinliklerinin karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

[16] **Ng, J.C.Y., Cheung, W.H., McKay, G**., (2003).Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan, Chemosphere, 52:1021-1030.

[17] **Zhang, L., Zhao, L., Yu, Y., Chen, C**., (1998).Removal of lead from aqueous solution by non-living Rhizopus nigricans, Water Res., 32(5):1437-44.

[18] **Aydın, F.,** (2007). Katı Atık Sızıntı Sularının Adsorpsiyon Yöntemi ile Arıtımının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.

[19] **Mckay, G., Al Duri, B.,** (1989). Prediction of Multicomponent Adsorption Equilibrium Data Using Empirical Correlations. Chemical Engineering Journal 41, 9–23.

[20] **Baran, E., (2012).** Tekli ve ikili sistemde zeolit yüzeyine malachite green ve rhodamine b'nin adsorpsiyonunun araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis.

[21] **Do, D.D.,** (1998), Adsorption Analysis; Equilibria And Kinetics, Imperial College, Singapore.

[22] **Yağmur, F., Hancı, H. İ.,** (2002), Arsenik, *STED*, 7, 251.

[23] **Khandaker, N.R., Brady, P.V.,** Krumhansl, J.L., (2009). Arsenic removal from drinking water, A Handbook for Communites, Sandia National Laboratories albuquerque, New Mexicounited States of America.

[24] **Aslan K.,** Elementler, http://www.biyotip.com/images/File/e.pdf., 15.09.2014

[25] **Bissen, M., Frimmel, F.H.,** (2003). Arsenic-A review Part I: Oxidation of Arsenic and Its Removal in Water Treatment, Acta Hydrochim, Hydrobiol, 31, 1, 9-18.

[26] **Başkan, B., M., Pala, A.,** (2009). İçme sularında arsenik kirliliği: ülkemiz açısından bir değerlendirme, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Mühendislik Bilimleri Dergisi, 15, 69-79.

[27] **Yılmaz, O., Ekici, K.,** (2004). Van Yöresinde İçme Sularında Arsenikle Kirlenme Düzeyleri, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi, 15, 47-51.

[28] **Alan, H.,** (2002). Review article Chronic arsenic poisoning, Toxicology Letters 128, 69–72

[29] **O. Taspinar, T. Nalbantoglu, I. Ozturk** (2011). Nano-Structured Calcium Silicate Hydrate Production From Rice Hull Ash, 2011 AIChE Annual Meeting, Minneapolis.

[30] **Kürekçi, F., E.,** (2011). Sulardaki arseniğin uygun ligandlar kullanılarak ön zenginleştirilmesi ve aas hidrür tekniği ile tayini, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[31] **Yu, P., Kirkpatrick, R.J., Poe, B., McMillan, P.F. and Cong, X.,** (1999). Structure of calcium silicate hydrate (C-S-H): Near-, Mid-, and Far-Infrared Spectroscopy, American Ceramic Society, 82, 742–748.

[32] **Hanke, M.,** (1986). Vibrational spectra, force constants and Si-O bond character in calcium silicate crystal structure, Applied Spectroscopy, 40, 871–877.

[33] **Yazoğlu, P., T.,** (2010). Pirinç Kabuğu Külünden Üretilen Kalsiyum Silikatın Sulardan Ağır Metal Giderim Kapasitesinin Belirlenmesi Ve Aktif Karbonla Kıyaslanması, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Ayça ERDOĞAN

Doğum Yeri ve Tarihi: Kadıköy – 28.12.1988

Adres: Site Mah. Kayacan Sok. No: 91/17 Ümraniye/İstanbul

E-Posta: cobanogluayca@hotmail.com

Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü