



Arsenic and antimony removal by using thermal modified treatment plant sludge in a fixed bed column

Berna Kavacık^{1*}, Deniz Dölgen²

¹Department of Environmental Engineering, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Dokuz Eylul University, 35390, Izmir, Türkiye

²Department of Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Dokuz Eylul University, 35390, Izmir, Türkiye

Highlights:

- Drinking water treatment sludge modified by heating was used for arsenic and antimony removal
- DWTS-200 exhibits high specific surface area (170 m²/g) and compete with commercial adsorbents in the market
- DWTS-200 was able to reduce the arsenic and antimony concentrations within permissible limit

Keywords:

- Adsorption
- Antimony
- Arsenic
- Water treatment sludge
- Thermal treatment

Graphical/Tabular Abstract

An adsorbent was developed by using drinking water treatment sludge for As and Sb removal and development process of the material was shown in Figure A.



Figure A. Valorization and development process of DWTS by using as adsorbent in As and Sb removal

Article Info:

Research Article

Received: 08.11.2021

Accepted: 02.03.2022

DOI:

10.17341/gazimmfd.1020632

Acknowledgement:

This study was supported by DokuzEylul University Scientific Research Project Program (Project No: BAP 2018.KB.FEN.036)

Correspondence:

Author: Berna Kavacık
e-mail:

berna_dalkiran@hotmail.com
phone: +90 506 235 9891

Purpose:

Simultaneous removal of arsenic and antimony by using an environmental friendly and low cost adsorbent produced from waste sludge.

Theory and Methods:

The sludge obtained from a drinking water treatment plant was modified by heating at three different temperatures (200, 400 and 600°C) to increase the arsenic (As) and antimony (Sb) removal performance. The maximum arsenic removal was obtained at 200 °C and 1 hour contact time. Sorption behavior of As and Sb in a fixed bed column was investigated. Breakthrough curves and kinetic parameters were determined at different bed depths in the column experiments. The fixed-bed column adsorption data was fitted using empirical Thomas and Yoon–Nelson models to indicate capacities and breakthrough volume. Also, characterization of DWTS-200 was determined, regeneration of the material was performed and reuse potential was specified.

Results:

The results showed that the DWTS-200 has high surface area (170 m²g⁻¹) and has iron, calcite, oxygen, and quartz content. The breakthrough volumes were obtained as 6000L (133000 BV) and 640L (14000BV) for 40 µgAsL⁻¹ and 80 µgSbL⁻¹ inlet concentrations. The maximum adsorption capacity was calculated by Thomas model as 6.53 mg Asg⁻¹, 5.21 mg Sbg⁻¹.

Conclusion:

The present study reveals that spent iron-rich water treatment sludge, a material which is often disposed of in landfills, can be employed as an effective adsorbent for sorption of As and Sb from water. Since it is derived from waste sludge, it is low-cost and eco-friendly sorbing material. Besides, high adsorption capacity of the material demonstrated that it can compete with commercial adsorbents in the market. Therefore, it is recommended for small-scale package arsenic and antimony removal plants in rural areas.



Isıl işlem ile modifiye edilmiş arıtma çamuru kullanılarak sabit yataklı kolonda arsenik ve antimon giderimi

Berna Kavacak^{1*}, Deniz Dölgen²

¹Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, 35390 Buca İzmir, Türkiye

²Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 35390 Buca İzmir, Türkiye

ÖNEÇIKANLAR

- Isıl işlemle modifiye edilen içme suyu arıtma çamurunun arsenik ve antimon gideriminde kullanımı
- DWTS-200'ün yüksek yüzey alanı (170 m²/g) ve ticari adsorbanlarla yarışması
- DWTS-200'ün arsenik ve antimonu izin verilebilen sınır değerlere düşürülebilmesi

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi
Geliş: 08.11.2021
Kabul: 02.03.2022

DOI:

10.17341/gazimmfd.1020632

Anahtar Kelimeler:

Adsorpsiyon,
antimon,
arsenik,
içme suyu arıtma çamuru,
termal arıtma

ÖZ

Bu çalışmada, demir içeren içme suyu arıtma tesis çamurunun (DWTS) arsenik ve antimon giderim performansı araştırılmıştır. DWTS üç farklı sıcaklıkta (200, 400 ve 600°C) termal arıtmaya tabi tutularak modifiye edilmiştir (DWTS-200). 200°C, 1saat ısı işlem uygulanmış malzeme ile maksimum arsenik giderimi elde edilmiştir. Malzemenin yüzey alanı ve gözenek hacmi BET metoduyla analiz edilmiş, faz kompozisyonu X-ışını difraksiyonu (XRD) ile belirlenmiştir. Yüzey morfolojileri ve element analizi taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve X-ışını spektrometresi (EDS) ile gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar DWTS-200 malzemesinin oldukça yüksek yüzey alanına sahip olduğunu (170 m² g⁻¹) ve amorf yapısının baskın olduğunu göstermiştir. Malzemenin ana fazları ağırlıklı olarak demir, kalsit, oksijen ve quartzdan oluşmuştur. 40 µg As L⁻¹ ve 80 µg Sb L⁻¹ konsantrasyonları için kırılma noktasına ulaşmaya kadar arsenik için 6.000 L (133.000 yatak hacmi sayısı), antimon için 640 L (14.000 yatak hacmi sayısı) su artılabildiği belirlenmiştir. Kolon tasarımı için gerekli kinetik parametreleri belirlemek ve kırılma eğrilerini tahmin etmek için Thomas ve Yoon-Nelson modelleri uygulanmıştır. Her iki model adsorpsiyon sürecinin dinamik davranışını açıklamak için uygun bulunmuştur. Thomas modeliyle arsenik için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 6,53 mg g⁻¹, antimon için 5,21 mg g⁻¹ olarak belirlenmiştir. Ayrıca, DWTS-200 adsorban malzemeye rejenerasyon uygulanmış ve malzemenin rejeneredilerek kullanılabileceği görülmüştür.

Arsenic and antimony removal by using thermal modified treatment plant sludge in a fixed bed column

HIGHLIGHTS

- Drinking water treatment sludge modified by heating was used for arsenic and antimony removal
- DWTS-200 exhibits high specific surface area (170 m²/g) and compete with commercial adsorbents in the market.
- DWTS-200 was able to reduce the arsenic and antimony concentrations with impermissible limit

Article Info

Research Article
Received: 08.11.2021
Accepted: 02.03.2022

DOI:

10.17341/gazimmfd.1020632

Keywords:

Adsorption,
antimony,
arsenic,
water treatment sludge,
thermal treatment

ABSTRACT

In the study, the removal performance of arsenic and antimony by drinking water treatment sludge (DWTS) was investigated. DWTS-200 was produced by thermal modification of the DWTS at three different temperatures (200, 400 and 600°C). The maximum arsenic removal was obtained at 200°C and 1 hour contact time. The surface area and pore volume of adsorbent were analyzed by BET method; phase compositions were determined by X-ray diffraction (XRD), surface morphologies and elemental analyses were performed by scanning electron microscope (SEM) and energy disperse X-ray spectroscopy (EDS). The results showed that adsorbent had a relatively high surface area (170 m² g⁻¹) and was predominantly amorphous. The predominant phases were iron, calcite, oxygen, and quartz. The breakthrough volumes were obtained as 6,000 L (133,000 BV) and 640 L (14,000 BV) for 40 µg As L⁻¹ and 80 µg Sb L⁻¹ inlet concentrations. In order to determine the kinetic parameters and predict the breakthrough curves for column design, Thomas and Yoon-nelson models were applied. The column experimental data were fitted well to each model. The maximum adsorption capacity was calculated by Thomas model as 6.53 mg As g⁻¹, 5.21 mg Sbg⁻¹. Regeneration studies were also shown that DWTS-200 could be reused after regeneration.

*Sorumlu Yazar/Yazarlar / Corresponding Author/Authors : *berna_dalkiran@hotmail.com, deniz.dolgen@deu.edu.tr / Tel: +90 506 235 9891

1. Giriş (Introduction)

Arsenik (As) ve antimon (Sb) atmosferde, toprakta, kayalarda, doğal sularda yaygın bulunan elementlerdir. Suyun toprak ve kayalardan geçerken bazı bileşikler ve mineralleri çözmesinin sonucunda, yeraltı suları yüksek konsantrasyonlarda arsenik ve antimon içerebilir. Doğal yolların dışında endüstriyel uygulamalar, tarımsal faaliyetler ve madencilik gibi insan kaynaklı süreçler de arsenik ve antimonun artan konsantrasyonlarının başlıca kaynaklarıdır. Bu nedenlerle dünya genelinde birçok ülkede (Bangladeş, Çin, Hindistan, İran, Japonya, Nepal, Pakistan, Tayland, Vietnam, Alaska, Arjantin, Şili, Meksika, Nikaragua, Peru, ABD, Avusturya, Hırvatistan, Finlandiya, Fransa, Almanya, Yunanistan, Macaristan, İtalya, Romanya, Rusya, Sırbistan, İngiltere, Güney Afrika, Zimbawve, Avustralya, Yeni Zelanda, vb.) su kaynaklarında arsenik ve antimon kirlenmesi tehdidinden söz edilmektedir [1]. Ülkemiz özelinde de Ege, İç ve Doğu Anadolu bölgelerindeki yerleşimlerimizin, jeolojik ve jeotermal özellikleri nedeniyle içme suyu kaynaklarının gerek arsenik gerek antimon açısından risk altında olduğu belirtilmektedir [2].

Sularda, arsenik ve antimonu, insan sağlığını tehdit eden seviyelerin altına düşürmek için, içme suyu arıtma tesislerinin (İSAT) yapılması gerekmektedir. Literatürde kimyasal arıtma, koagülasyon destekli filtrasyon, adsorpsiyon, iyon değişimi, membran sistemler gibi arıtma yöntemlerinin arsenik ve antimon arıtımı amacıyla kullanılabilceği belirtilmektedir [3]. Ancak, konvansiyonel içme suyu arıtma sistemleri ile arsenik ve antimonun izin verilebilir limitlere (sırasıyla 10 ppb As ve 5 ppb Sb) [4] düşürülmesi zor olabilmekte, birçok kere ilave düzenlemelerin yapılması gerekebilmektedir. Ayrıca, büyük ölçekli tesislerde kullanılması ekonomik olarak daha avantajlı bulunmasına karşın [5] kırsal alandaki, küçük ölçekli (köy, kasaba, vb.) yerleşimler için verimli bir çözüm olmamaktadır. Arsenik ve antimon arıtımı için uygulanabilecek diğer yöntemler (örneğin nanofiltrasyon, ters ozmos, elektrodializ, adsorpsiyon, iyon değişimi, geçirgen reaktif bariyerler, fitoremediasyon, vb.) arasında, adsorpsiyon, yüksek arıtma verimi, düşük ilk yatırım ve işletmecilik ihtiyacı gibi özellikleri nedeniyle, özellikle küçük ölçekli sistemlerde tercih edilmektedir. Adsorban olarak kullanılan malzemelerin kolay temin edilebilir ve ucuz olması durumunda ise daha avantajlı olmaktadır [6]. Bu nedenle, adsorpsiyon teknolojisiyle ilgili gelişmeler adsorban maddeler üzerine yoğunlaşmış, düşük maliyetli ve verimli adsorbanlara yönelik çalışmalar ağırlık kazanmıştır [7].

Arsenik bileşiklerinin demir oksitlere karşı afinitelerinin yüksek olması avantajını kullanarak geliştirilmiş birçok adsorban bulunmaktadır. Başlıcaları arasında demir oksit (FeOOH), ferrihidrit, götit, akagenit sayılabilir [8]. Ayrıca, adsorpsiyon kapasitesinin artırılması amacıyla bazı modifikasyonlar da yapılabilmektedir. Modifikasyonlar temelde yüzey kaplama veya ısı işlem uygulanması şeklindedir. Isıl işlem (200-1600°C) malzemenin yüzey alanını genişletmeyi ve mukavemetini artırmayı hedeflemektedir. Yüzey kaplama işlemi ise malzemenin adsorpsiyon kapasitesinin artırılmasını ve birden fazla metalin sinerjik etkisinin oluşturulmasını amaçlamaktadır. Demir oksit kaplı kum, Ce(IV) yüklü demir oksit, silika içeren demir oksit, demir oksit kaplı polimerik materyaller, demir oksit kaplı zeolit, demir içerikli silika jel biyokütle kompoziti, demir oksit kaplı çimento, demir oksitle modifiye edilmiş aktif karbon ve zeolit gibi malzemeler bu anlayışla geliştirilmiş modifiye edilmiş adsorbanlardır [9].

Atık malzemelerin adsorban olarak kullanılması ise son dönemlerde öne çıkan gelişmelerdir. Arsenik ve antimon giderimi amacıyla araştırılan tarımsal atıklar arasında fındıkkabuğu, yer fıstığı, zeytin atıkları, badem, kayısı çekirdeği, kiraz, pirinç, mısır, buğday kabuğu, şeker kamışı küspesi, çay ve kahve atıkları, hindistan cevizi atıkları

yer almaktadır [10]. Ayrıca, endüstriyel üretimler sonucunda oluşan atık malzemelerin (alüminyum üretiminden oluşan kırmızı çamur, demir-çelik işletmelerinden kaynaklanan atıklar, krom kaplama işleminden oluşan çamurları, termik santrallerden oluşan uçucu kül vb.) de kullanımına yönelik pilot ölçekli çalışmalar bulunmaktadır [11]. Gerek tarımsal gerek endüstriyel üretim sonucunda "atık" olarak oluşan bu malzemelerin adsorban olarak kullanılması ile oluşan atık miktarı azalmakta, bertaraf maliyetlerinde tasarruf sağlanmakta, olumsuz çevresel etkiler minimize edilmekte, atık yönetiminde döngüsel ekonomi yaklaşımının öne çıktığı bir model kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, içme suyu arıtma tesisinden elde edilen demir içeren atık çamur (DWTS) kullanılarak arsenik ve antimon giderimi araştırılmıştır. Literatürde, Razali vd. [12], Nagar vd. [13], Caporale vd. [14], Sun vd. [15], Ocinski vd. [10] ve Wang vd. [16] içme suyu arıtma tesisi çamuru kullanarak bazı araştırmalar gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmalarda içme suyu ve atık su arıtma tesislerinden temin edilen arıtma çamuru kullanılarak arsenik, fosfat ve sülfat giderimi araştırılmıştır. Literatürde atık çamur ile antimon ve arseniğin birlikte giderildiği bir çalışma yer almamaktadır. Buna karşın, birçok su kaynağında arsenik ile birlikte antimon bulunmaktadır ve mevcut adsorbanlar özellikle antimon gideriminde yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle çalışmada demir içeren içme suyu arıtma tesisi çamurunun arsenik ve antimon giderim performansını araştırılmıştır. Arıtma çamurunun özellikleri belirlenmiş, sürekli kolon deneylerinden elde edilen sonuçlar adsorban-adsorbat sistemlerinin kolon davranışlarını analiz etmek için en yaygın kullanılan modellerden Thomas ve Yoon-Nelson modellerine uygulanmıştır.

2. Deneysel Metot (Experimental Method)

2.1. Adsorban Malzemenin Hazırlanması (Preparation of the Adsorbent)

Çalışmada demir üç klorür ile kimyasal arıtma uygulanan bir içme suyu arıtma tesisinden elde edilen arıtma çamuru (DWTS) kullanılmıştır. Çamur örnekleri filtre pres ünitesi çıkışından alınmış ve ön işlem uygulanmıştır. Bu kapsamda, açık havada kurutulmuş, havanda öğütülerek küçültülmüş, 0,7 mm-2 mm boyutundaki elekten geçirilmiş, deiyonize su ile yıkanmış ve 105°C'de kurutulmuştur [14, 16, 17]. Ön işlem sonrası literatürde örnekleri görülen şekilde ısı işlem uygulanmıştır [16-19]. Bu kapsamda 200, 400 ve 600°C sıcaklıklarda 1 ve 4 saat süre ile fırında tutulmuştur. Isıl işlem sonrası malzeme tekrar deiyonize su ile yıkanmış ve 100°C de fırında kurutulmuştur. Farklı sıcaklıklarda ısı işleminden geçen malzeme ile kesikli adsorpsiyon deneyleri yapılmış ve en yüksek arıtma verimi 200°C sıcaklıkta 1 saat ısı işlem görmüş arıtma çamuru ile elde edilmiştir (DWTS-200). Kolon deneylerinde DWTS-200 malzemesi kullanılmıştır.

2.2. Arsenik ve Antimon Çözeltileri (Arsenic and antimony solutions)

Deneylerde 1000±6 µg ml⁻¹ arsenik, 1000±4 µg ml⁻¹ antimon stok çözeltileri seyreltilerek kullanılmıştır. Tüm çözeltiler deiyonize su kullanılarak hazırlanmıştır. Arsenik çözeltisi %2 HNO₃, antimon çözeltisi %5 HNO₃ +%0,1 HF eklenerek buzdolabında saklanmıştır.

2.3. Adsorbanın Karakterizasyonu (Characterization of the Adsorbent)

Deneylerde, materyallerin elemental kompozisyonu EDS ile yapılmış, kristal yapıyı ve bileşenleri belirlemek için X-ışını difraksiyon (XRD) analizi (faz analizi) gerçekleştirilmiştir. Yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile test edilmiş, yüzey alanı ve por hacmi Brunauer, Emmet and Teller (BET) analizi ile belirlenmiştir [9, 10].

2.4. Arsenik ve Antimon Ölçümleri (Arsenic and Antimony Measurements)

Arsenik, antimon ve demir analizleri indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi (ICP-MS) kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Agilent 7700x, with HMI). Analiz sürecinde kalite kontrol/kalite güvencesi prosedürleri uygulanmıştır. Analiz boyunca kalibrasyon eğrisinin geçerliliğini kontrol etmek için kontrol doğrulama standart çözeltisi kullanılmıştır. Numuneler pH 2'nin altına düşene kadar HNO₃ ilave edilerek saklanmıştır.

2.5. Kolon Çalışmaları (Column Studies)

Kolon deneylerinde pleksiglas malzemeden imal edilmiş, 80 cm uzunluğunda, 1,7 cm çapında 2 adet sabit yataklı kolon kullanılmıştır. Kolonlara farklı yatak yüksekliklerinde (10 cm ve 20 cm) DWTS-200 malzemesi doldurulmuştur. Kolonların alt kısmına adsorban malzemeyi tutması için paslanmaz çelik süzgeç yerleştirilmiştir. Akış hızı 5 mL min⁻¹ olarak ayarlanmış [12], arsenik ve antimon içeren çözelti peristaltik pompa (Thermo Fh100m) ile beslenmiştir. İlk işletmede çıkış suyu renksiz olana kadar musluk suyuyla ters yıkama yapılmıştır. Ardından, kolonlar kararlı medya yüksekliği elde edilene kadar distile suyla beslenmiştir. Kararlı yatak yüksekliğinin elde edilmesi ile arsenik ve antimon çözeltileri verilmiştir. Giriş As konsantrasyonu 40 µg L⁻¹, Sb konsantrasyonu ise 80 µg L⁻¹ olarak ayarlanmıştır. Bu değerler çalışmanın yürütüldüğü bölgedeki (İzmir/Bayındır) bir kuyu suyunda ölçülen konsantrasyonlar olup gerçek durumu yansıtmaması nedeniyle tercih edilmiştir. Kolonlar adsorban yatak tükeninceye kadar sürekli çalıştırılmış, belirli aralıklarla çıkış suyu numuneleri toplanmış, arsenik ve antimon ölçümleri yapılmıştır. Yatak doygunluğa eriştikten sonra, adsorbanın rejenerasyon kapasitesinin belirlenmesi amacıyla %1'lik sodyum hidroksit çözeltisi (NaOH) ile desorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir [6,18]. NaOH çözeltisi aşağı akış modunda, 5 ml min⁻¹ akış hızıyla beslenmiş ve numuneler belirli zaman aralıklarında çıkıştan alınmış, arsenik ve antimon ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Çıkış arsenik ve antimon konsantrasyonu sırasıyla 10 µg L⁻¹ ve 5 µg L⁻¹ olana kadar NaOH beslenmeye devam edilmiştir. Daha sonra, pozitif yüzey sağlamak için seyreltik asit çözeltisi (HCl-pH 2 deiyonize su) verilmiştir. Asitle muameleden sonra çıkış pH değeri 7 olana kadar kolon distile suyla yıkanmıştır. Rejenere edilmiş malzemenin adsorpsiyon verimini belirlemek için medya kolondan alınmış ve 3 gün boyunca 65°C'de kurutulmuştur. Daha önce belirlenen optimum koşullarda (1 g/L adsorban dozu, 3 saat temas

süresi, pH 3) ham ve rejenere edilmiş medya için iki farklı başlangıç konsantrasyonunda (40 µg L⁻¹ As ve 80 µg L⁻¹ Sb ile 200 µg L⁻¹ As ve 400 µg L⁻¹ Sb) kesikli deney gerçekleştirilmiş, rejenerasyon sonrası performansı araştırılmıştır.

3. Sonuçlar ve Tartışmalar (Results and Discussions)

3.1. Isıl İşlemin Etkisi (Effect of the Thermal Treatment)

Çalışmada içme suyu arıtma tesisinden elde edilen çamura (DWTS) yüzey alanını arttırmak ve mukavemetini iyileştirmek amacıyla 200-600°C arasında üç farklı sıcaklık uygulanmıştır. Isıl işlem süresinin etkisi 1 saat ve 4 saatlik temas süreleriyle incelenmiştir. 200°C, 1 saat ısı işlem sonucunda maksimum arsenik giderimi elde edilmiştir (~92%). Sıcaklığın artması arsenik giderim veriminin azalmasına neden olmuş, 400°C sıcaklıkta 1 saat ve 4 saat süre ısı işlem görmüş malzeme ile arsenik giderim verimi sırasıyla %87 ve %84 olarak belirlenmiştir. 600°C'de ısı işlem görmüş malzeme ile yapılan deneylerde, yüksek sıcaklıkta DWTS'den arsenik bileşiklerinin salınması nedeniyle giriş değerlerinden daha yüksek arsenik miktarı ölçülmüştür. Ayrıca, sıcaklığın artması yüzey alanının azalmasına neden olmuştur. Sabbatini vd. [20] demir oksit parçacıkları ile yaptıkları çalışmada sıcaklığın 250°C'den 350°C'ye artması ile yüzey alanının 74 m²/g'den 30 m²/g'a düştüğü görülmüştür. Lee vd. [21] Mg/Al tabakalı hidroksit malzemesi kullanarak yaptıkları çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiştir. 600°C'de ısı işleminden geçmiş adsorban kullanıldığında As ve Sb giderimi anlamlı bir şekilde düşmüştür. Jeon vd. [22] alüminyum hidroksit kullandıkları çalışmada 500°C üzerindeki ısı işlemin adsorbanın yapısının değiştiğini, yüzey alanının azaldığını ve arsenik gideriminin düştüğünü belirlemiş, buna karşın 300°C'ye kadar olan sıcaklıklarda adsorbanın yüzey alanında anlamlı bir azalma ve yapısal değişiklik olmadan yüksek adsorpsiyon kapasitesi gösterdiklerini ifade etmişlerdir. Önceki çalışmalar ile uyumlu olarak DWTS'nin özelliklerini iyileştirmek amacıyla uygulan ısı işlemde yüksek sıcaklıklar olumlu etki yaratmamış, optimum sıcaklık 200°C, ısı işlem süresi ise 1 saat olarak belirlenmiş, elde edilen malzeme DWTS-200 olarak isimlendirilmiştir.

3.2. Adsorbanın Özellikleri (Characteristics of the adsorbent)

DWTS-200 adsorban malzemesinin yüzey karakteristikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile tayin edilmiştir. Şekil 1'de sunulan SEM görüntüleri DWTS-200'ün yüzey morfolojilerini incelemek için



Şekil 1. DWTS-200 SEM görüntüleri (SEM images of DWTS-200)

1000 kat büyütme ile elde edilmiştir. SEM görüntülerinden DWTS-200'ün oldukça pürüzlü ve heterojen bir yapıya sahip olduğu anlaşılmaktadır. Adsorbanın yüzeyindeki elemental kompozisyon EDS analiziyle gerçekleştirilmiştir. EDS analizi bir faza rastgele odaklandığı için elementlerin yüzdeleri tam olarak kıyaslanamamakta birlikte elemental dağılıma dair fikir vermektedir. DWTS-200 malzemesinin yapısındaki ana bileşenler oksijen (%46,35), demir (%26,08), kalsiyum (%14,38) ve silisyum (%3,51) olarak sıralanmaktadır. XRD analizi sonuçları da malzemenin ana fazının çoğunlukla demir bileşikler, kalsit, oksijen ve quartzdan oluştuğunu göstermiştir (Şekil 2). Elde edilen veriler ile adsorbanın zayıf kristalli bir malzeme olduğu, DWTS ana bileşeni demir oksitlerin amorf yapıda oldukları ileri sürülebilir [10].

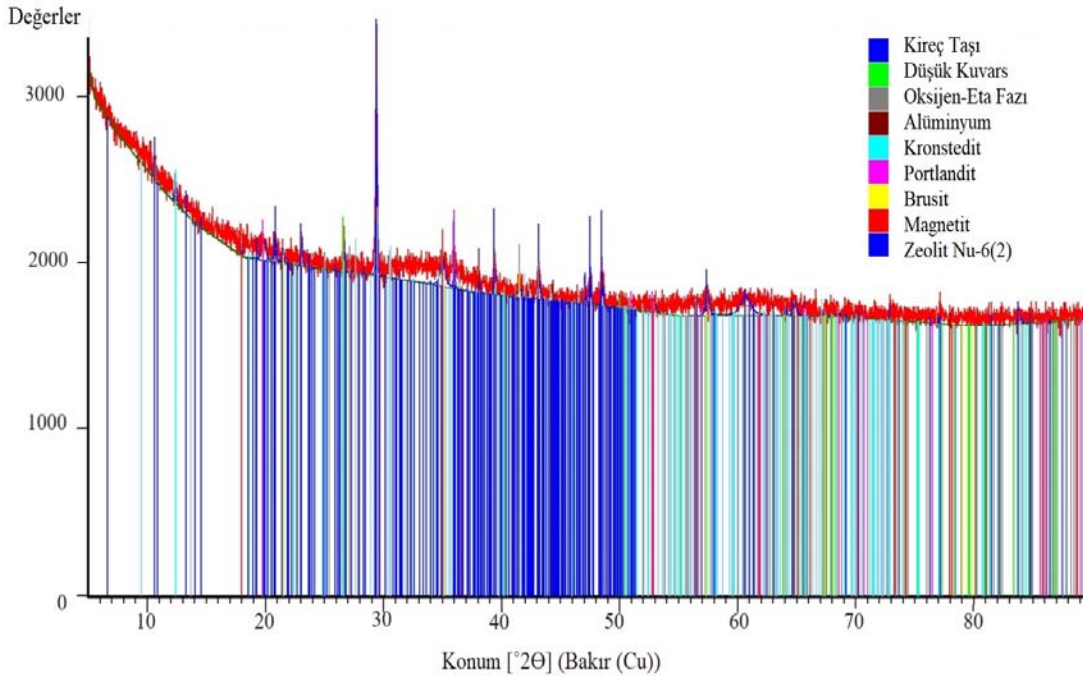
Adsorpsiyon açısından önemli olan yüzey alanı ve por hacmi özellikleri BET analizi ile belirlenmiştir. Buna göre DWTS-200 170 m²g⁻¹ yüzey alanına sahiptir. DWTS-200'ün arsenik gideriminde kullanılan ve demir içeren adsorban malzemeler ile kıyaslandığında yüzey alanının birçoğundan geniş olduğu görülmektedir. Örneğin granüler ferrik hidroksit (GFH), Fe_x(OH)_y-Montmorillonite, demir hidroksit kaplı alümina, götit, hematit, FePO₄ (amorf) malzemelerinin yüzey alanları sırasıyla 240-300 m²g⁻¹, 165 m²g⁻¹, 95,7 m²g⁻¹, 39 m²g⁻¹, 14 m²g⁻¹, 53,6 m²g⁻¹ mertebesinde [23]. Ocinski vd. [10] araştırmasında ısıtılmış arıtma çamurunun yüzey alanı 120 m²g⁻¹ olarak belirlenmiştir. Wang vd. [17] ise arıtma çamuruna oksijensiz ortamda ısıtılmış uygulamış ve yüzey alanının 72,7 m²g⁻¹'den 148-184 m²g⁻¹'a yükseldiğini saptamıştır. Martinson ve Reddy [24] bakır oksit nanopartikülleriyle arsenik giderimi gerçekleştirmiş ve CuO nanopartiküllerinin yüzey alanını 85 m²g⁻¹ olarak saptamışlardır.

3.3. Sabit Yataklı Kolon Çalışmaları (Fixed bed column studies)

Kolon çalışmalarındaki ana amaç adsorpsiyon yatağının kapasitesini tahmin edebilmektedir. Çalışmada sabit yataklı kolon ile yapılan deneylerde, 40 µg L⁻¹ arsenik ve 80 µg L⁻¹ antimon stok çözeltileri

kullanılmıştır. Ham suyun pH değeri 3 olacak şekilde ayarlanmıştır. Kolonlar 5 ml min⁻¹ akış hızında çalıştırılmıştır. Yatak derinliğinin etkisini belirlemek için, iki farklı yatak yüksekliği (10 cm ve 20 cm) kullanılmıştır. Bu şekilde adsorban malzeme ile suyun temas süresini ifade eden boş yatak temas süresi (BYTS) iki kolonda farklı tutulmuştur. BYTS 10 cm yatak derinliği için 4,54 dakika ve 20 cm yatak derinliği için 9,04 dakika olarak hesaplanmıştır.

Arsenik ve antimon için kırılma eğrileri kolonun çıkışındaki kirlenici konsantrasyonu ile kolondan geçen toplam su hacmi arasındaki değişimi gösterecek şekilde oluşturulmuştur. Adsorpsiyon süreci suyun kolon içinden geçişi ile başlamakta ve ilk zamanlarda kolon çıkışında düşük kirlenici konsantrasyonları ölçülmektedir. Bir süre sonra kirlenici ile doygun kısım yatağın derinliklerine kadar ilerlemekte ve çıkışta ölçülen kirlenici konsantrasyonu aniden yükselmektedir. Bu nokta kırılma noktası (breaking point) olarak tanımlanmaktadır. Kolon içinden su geçişinin devam etmesiyle birlikte çıkışta kirlenici konsantrasyonu artmakta ve Ce/Co oranının 1'e yaklaşmasıyla kolon tamamen doygunluğa erişmiş olmaktadır. Şekil 3'te arsenik ve antimon için elde edilen kırılma eğrileri sunulmuştur. Arsenik için 10 cm yatak derinliğinde kırılma noktası 2.404 L hacimde elde edilmiş (89.000 yatak hacmi sayısı-YHS), 20 cm yatak derinliğinde ise 6.004 L (133.000 YHS) mertebesine yükselmiştir. Sonuçlar beklenildiği üzere kolon yüksekliğinin artmasıyla kırılma noktasında arıtılan su miktarının (yatak hacmi sayısı) arttığı ortaya koymaktadır. Bir başka ifade ile yatak derinliği arttıkça kırılma noktasında arıtılan su miktarı ile birlikte toplam işletim süresi de artmaktadır. Düşük yatak derinliğinde bağlanma alanları sınırlı olduğundan ve yüzey alanı azaldığından kırılma noktasında arıtılan su hacmi daha düşük olmaktadır. Ayrıca, düşük yatak derinliğinde, arsenik iyonları DWTS yüzeyinde difüze olmak için yeterli zamana sahip olmadığından kırılma noktasındaki arıtılan su hacmi azalmıştır. Bu karşın, yatak derinliği arttıkça, kolon içindeki arsenik iyonlarının temas süresi artarak adsorbanın içine difüze olmuş ve adsorpsiyon kapasitesini arttırmıştır. Doyma noktası 10 cm için 4.852 L ve 20 cm için 9.748 L olarak belirlenmiştir. Gibbons ve



Şekil 2. DWTS-200 XRD örnekleri (tane boyutu: 700 µm-2 mm) (XRD pattern of DWTS-200) (grain size: 700 µm-2 mm)

Gagnon [25] tarafından gerçekleştirilen, arıtma çamuru ve GFH adsorbanının kullanıldığı araştırmada kırılma noktası 26.400 ile 28.000 yatak hacmi sayısında (YHS) elde edilmiştir. Pal [26] GFH ile yürüttüğü çalışmada daha fazla yatak hacmi sayısında (60.000 YHS) $10 \mu\text{g L}^{-1}$ altında arsenik giderimi gerçekleştirmiştir. Thirunavukkarasu vd. [27] yaptıkları çalışmada demir oksit kaplı kumun arsenik adsorpsiyon kapasitesi daha düşük olmuştur (860-1403 YHS). Demir oksit yüklü alginat boncuklarının kullanıldığı bir diğer çalışmada da yaklaşık 230 YHS ile istenen giderim elde edilmiştir [28]. DWTS-200 ile kırılma noktasına kadar artılan su hacminin literatürdeki birçok demir içeren adsorbandan yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum DWTS-200'in performansının daha yüksek olduğunu ortaya koymaktadır.

Antimon için kırılma noktasında elde edilen artılan su hacmi daha düşük gerçekleşmiştir. 10 cm yatak derinliği için yaklaşık olarak 410 L (18.000YHS), 20 cm yatak derinliği için 640 L (14.000 YHS) su artılmıştır. Doyma noktası 10 cm ve 20 cm yatak derinliği için sırasıyla 1.972 L and 4.564 L olarak tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar artan yatak derinliğinin daha fazla aktif adsorpsiyon alanına sahip olduğu için doygunluk noktasına kadar ilave artılan hacim sağladığını göstermiştir.

3.4. Sabit Yataklı Adsorpsiyonun Modellemesi (Modeling of Fixed-Bed Adsorption)

Kolon çalışmaları adsorpsiyon ünitelerinin tasarımı için gerekli parametrelerin belirlenmesini ve kırılma eğrilerine uygun işletme koşullarının kestirimini amaçlamaktadır. Bu kapsamda kolon tasarımında, kirletici konsantrasyonunun zamanla değişiminin (konsantrasyon zaman profili) belirlenmesi ve dolgu kolona özgü kinetik sabitlerin bulunması önemlidir. Farklı koşullar altında adsorpsiyon performansının deneysel olarak belirlenmesi çoğu kez zaman alıcı ve zor bir süreç gerektirdiğinden matematiksel modeller kullanılarak adsorbanın davranışına yönelik tahminde bulunmaktadır. İdeal bir modelin matematiksel olarak uygun olması, kırılma noktası davranışını doğru olarak kestirebilmesi ve adsorpsiyon sürecine tesir eden her bir değişkenin etkisini değerlendirebilmesi beklenmektedir [29]. Bu amaçla, geliştirilmiş birçok matematiksel model bulunmakla birlikte Thomas, Bohart&Adams, Yoon-Nelson, Clark, Wolborska sabit yataklı dolgu kolon sistemlerinin analizinde en yaygın kullanılanlardır. Thomas modeli ikinci derece reaksiyon kinetiklerine uyumlu olup ekstenel dispersiyonun olmadığı varsayımına dayanmaktadır. Yoon-Nelson

modeli ise adsorbatın özellikleri, adsorbanın cinsi ve kolon yatağının fiziksel özellikleri üzerine odaklanmayan basit bir teorik varsayım modelidir. Sunulan çalışmada reaksiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiğine uyumlu olması, kolon çalışmalarında en yaygın kullanılan model olması ve basiliği nedeniyle Thomas ve Yoon-Nelson modelleri kullanılmıştır.

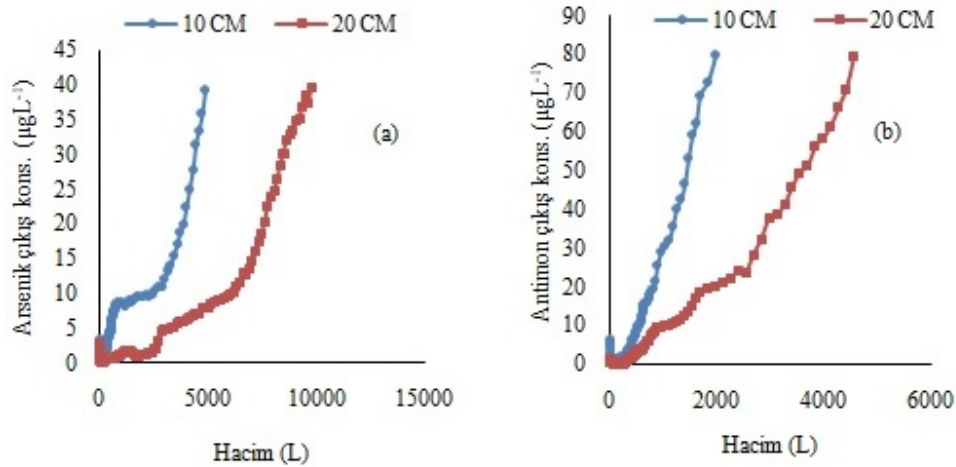
3.4.1. Thomas modeli (Thomas model)

Thomas modeli kolon performansını belirlemek kolon tasarımı için en bilinen ve yaygın kullanılan teorik metotlardan biridir [30, 31]. Modeli tanımlayan ifade Eş. 1'de verilmiştir.

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K_{Th} \cdot q_0 \cdot M}{Q} - K_{Th} \cdot C_0 \cdot t\right)} \quad (1)$$

Eş. 1'de C_t (mg L^{-1}) belirli bir zamandaki çıkış konsantrasyonu, C_0 (mg L^{-1}) giriş konsantrasyonu, K_{Th} ($\text{L min}^{-1} \text{mg}^{-1}$) Thomas hız sabiti, q_0 (mg g^{-1}) denge durumunda birim adsorban kütlelerinin adsorpladığı kirletici miktarı, M (g) kolondaki adsorban miktarı, t (dakika) zaman ve Q (L dak^{-1}) akış hızıdır. K_{Th} ve q_0 belirli bir akış hızında lineer regresyon kullanılarak zamana (t) karşı $\ln[(C_0/C_t)-1]$ çizilerek elde edilmektedir (Şekil 4 ve Şekil 5). Kolon çalışmaları sonucunda arsenik ve antimon için hesaplanan kinetik parametreler (K_{Th} ve q_0) Tablo 1'de verilmiştir. Deneysel verilerin Thomas modeline uygulanması sonucunda korelasyon katsayıları arsenik için 0,76-0,90 aralığında, antimon için 0,84-0,87 aralığında değişim göstermiştir. Ayrıca, kolon yüksekliği arttıkça hız sabitinin azaldığı görülmüştür. Arsenik adsorpsiyonunda 10 cm kolon yüksekliği için Thomas hız sabiti $0,125 \text{ L min}^{-1} \text{ mg}^{-1}$ olarak belirlenmiş, kolon yüksekliği 20 cm olduğunda ise azalmış ve $0,075 \text{ L min}^{-1} \text{ mg}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi (q_0) ise kolon yüksekliğiyle doğru orantılı değişim göstermiştir. Kolon yüksekliğinin artmasıyla beklendiği üzere adsorpsiyon kapasitesi de artmıştır.

Deneysel sonuçlar ve model sonuçları 20 cm kolon derinliğinde daha uyumlu görülmektedir. Genel olarak da yüksek yatak derinliğinde daha yüksek korelasyon katsayısı elde edilmiştir. DWTS-200 adsorbanı için hesaplanan arsenik adsorpsiyon kapasitesi (5,72-6,53 mg As/g) literatürde yer alan birçok çalışmadan daha yüksektir. Örneğin Sigrist vd. [32] demir/granüler aktif karbon (Fe/GAC) adsorbenti için adsorplama kapasitesini 2-3,5 mg As/g olarak belirlemiş; Goswami vd. [33] ise bakır (II) oksit nanopartiküllerinin adsorplama kapasitesini 1,086 mg As/g olarak raporlamışlardır.

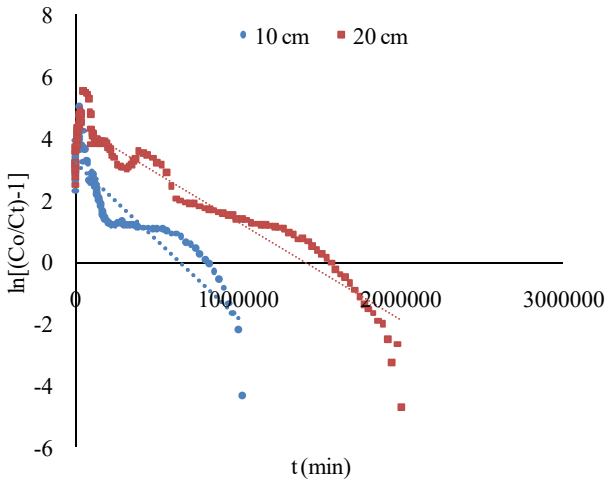


Şekil 3. Farklı yatak derinliklerinde (a) arsenik ve (b) antimon giderimi için kırılma noktası eğrileri
(Breakthrough curves for (a) arsenic and (b) antimony removal at different bed depths)

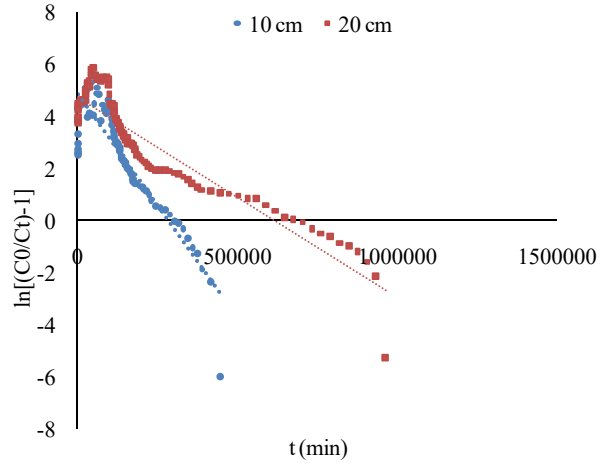
Tablo 1. Farklı yatak derinliklerinde arsenik ve antimon adsorpsiyonu için Thomas ve Yoon-Nelson model parametreleri (Thomas and Yoon-Nelson model parameters for arsenic and antimony adsorption at different bed depths)

| | Arsenik | | Yoon-Nelson | | Antimon | | Yoon-Nelson | |
|--|---------|-------------|----------------------|----------------------|---------|-------------|----------------------|----------------------|
| | Thomas | Yoon-Nelson | Thomas | Yoon-Nelson | Thomas | Yoon-Nelson | Thomas | Yoon-Nelson |
| h (cm) | 10 | 20 | 10 | 20 | 10 | 20 | 10 | 20 |
| Q (mlmin ⁻¹) | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| C ₀ (mgL ⁻¹) | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,08 |
| k _{Th} (Lmin ⁻¹ mg ⁻¹) | 0,125 | 0,075 | - | - | 0,25 | 0,1 | - | - |
| q ₀ (mg g ⁻¹) | 5,72 | 6,53 | - | - | 4,3 | 5,21 | - | - |
| k _{YN} (min ⁻¹) | - | - | 0,5x10 ⁻⁵ | 0,3x10 ⁻⁵ | - | - | 0,2x10 ⁻⁴ | 0,8x10 ⁻⁵ |
| t _{1/2} (h) | - | - | 10,784 | 24,594 | - | - | 4,057 | 9,817 |
| R ² | 0,763 | 0,903 | 0,763 | 0,903 | 0,837 | 0,866 | 0,837 | 0,866 |

Mohapatra vd. [34] kaolinit, montmorillonit ve illit minerallerinin arsenik adsorpsiyonunu araştırmışlar, belirtilen üç kil minerali için adsorplama kapasitelerini sırasıyla 0,86 mg As/g, 0,64 mg As/g ve 0,52 mg As/g olarak elde etmişlerdir. Chuang vd. [35] yulaf kavuzundan hazırlanan aktif karbonu kullanmışlar, adsorpsiyon kapasitesinin 3,09-1,57 mg As/g arasında değiştiğini belirlemişlerdir. Zeolitik imidazol yapı-8 (ZIF-8)'in arsenik ve antimon adsorpsiyonuna yönelik incelemelerde pH 8,6'da 2,02 mmol/g As(III), 1,42 mmol/g As(V) ve 0,86 mmol/g ve Sb(V) adsorplama kapasiteleri elde edilmiştir. Arsenik iyonlarının varlığı antimon adsorpsiyonunu olumsuz etkilediği belirlenmekle birlikte her iki iyonun eş zamanlı gideriminin sağlanabilmesi açısından da umut ettiği ifade edilmektedir [36]. Das vd. [37] grafen oksit demir nanohibrit adsorbantı (GFeN) ile çok yüksek arsenik adsorpsiyonu elde etmişler ve 306 mg/g As(III) ve 431 mg/g As(V) adsorplama kapasitesine ulaşmışlardır. Yusof vd [38] zirai bir atık olan palm yağı yakıt külünü (POFA) arsenik gideriminde adsorbant olarak kullanmışlardır. pH 3'te 91,2 mg/g As(III), 99,4 mg/g As(V) maksimum adsorplama kapasitesi elde etmişlerdir. 1 gram kurutulmuş POFA %48,7 As(III) ve %50,2 As(V) artımı gerçekleştirmiş olup giderim yüzdeleri oldukça düşük kalmıştır. Celebi vd [39] arsenik gideriminde inovatif adsorbantların (RU, FeU ve FeU@200°C) adsorplama kapasitelerini araştırmışlardır. Adsorbantların maksimum adsorplama kapasitelerini sırasıyla 6,09 mg/g, 6,61 mg/g ve 6,46 mg/g olarak tespit etmişlerdir. Sonuçlar DWTS-200 adsorbantı ile elde edilen adsorplama kapasitelerine yakın değerler olduğunu göstermiştir.



Şekil 4. Thomas modeline göre DWTS-200 üzerinde arsenik adsorpsiyonu için farklı yatak derinliklerinin etkisi (Q=5 mlmin⁻¹, C₀(As)= 40 µg L⁻¹) (Effect of different bed heights for arsenic adsorption on DWTS-200 according to Thomas model (Q=5 mlmin⁻¹, C₀(As)= 40µg L⁻¹))



Şekil 5. Thomas modeline göre DWTS-200 üzerinde antimon adsorpsiyonu için farklı yatak derinliklerinin etkisi (Q=5 mlmin⁻¹, C₀(Sb)= 80 µg L⁻¹) (Effect of different bed heights for antimony adsorption on DWTS-200 according to Thomas model (Q=5 mlmin⁻¹, C₀(Sb)= 80 µg L⁻¹))

3.4.2. Yoon-Nelson modeli (Yoon-Nelson model)

Yoon-Nelson modeli daha önce de belirtildiği üzere adsorbant özellikleri, cinsi ve kolon yatağının fiziksel özellikleri üzerine odaklanmayan basit bir modeldir. Model, kirletici molekülünün adsorpsiyonundaki hız azalmasının, muhtemelen kirleticinin adsorpsiyonu ve adsorbent üzerindeki kirleticinin atılımı ile orantılı olduğu kabulüne dayanmaktadır. DWTS-200 üzerinde arsenik ve antimon adsorpsiyonunun kırılma noktasını belirlemek için kullanılan modelin doğrullaştırılmış hali Eş. 2'de verilmiştir:

$$\frac{\ln C_t}{C_0 - C_t} = K_{YN} t - t_{1/2} K_{YN} \quad (2)$$

K_{YN} Yoon-Nelson hız sabiti ve t_{1/2} (dakika) %50 adsorbant atılımı için gerekli zamanı ifade etmektedir. Zamana karşı ln [(C_t)/(C₀-C_t)] değerinin grafiğe geçirilmesi ile (Şekil 6 ve Şekil 7) kesim noktasından t_{1/2} ve eğiminden ise K_{YN} değerleri hesaplanmıştır (Tablo 1). Artan yatak derinliğiyle t_{1/2} değeri artarken Yoon-Nelson hız sabiti, K_{YN}, azalmıştır. Yüksek korelasyon katsayıları (R²=0,83-0,90) arsenik için 10 cm yatak derinliği (R²=0,76) hariç modelle deneysel verilerin iyi uyum sağladığını kanıtlamıştır. Tablo 1'den Yoon-Nelson eşitliğinin korelasyon katsayısının Thomas eşitliğiyle aynı olduğu görülmektedir.

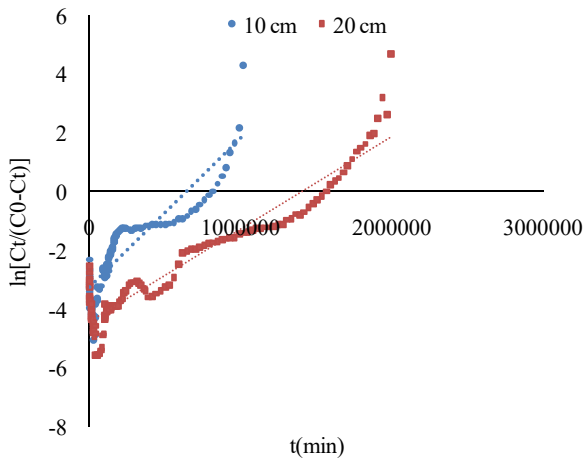
3.5. Kolon Rejenerasyon Çalışmaları (Column Regeneration Studies)

DWTS-200 adsorbantı için rejenerasyon çalışmaları %1'lik sodyum hidroksit çözeltisiyle gerçekleştirilmiştir. Çıkiştan alınan numunelerde arsenik, antimon ve demir ölçümleri yapılmıştır.

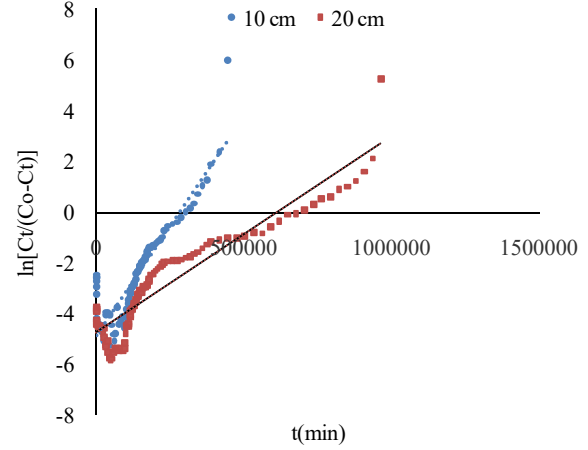
Tablo 2. DWTS-200 ile Granül Demir III Hidroksit karşılaştırması (Comparison of the DWTS-200 and granular ferric hydroxide)

| Adsorban | Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g) | Arıtma kapasitesi (Yatak Hacmi Sayısı) | Rejenerasyon Durumu | Referans |
|----------------------------------|--|--|---------------------|----------------------------------|
| DWTS-200 | 6,53 As(T) 5,21 Sb(T) 2,05 As(V) | 133.000 (As) | var | Bu çalışma |
| Granül Demir III Hidroksit Oksit | 0,07 As(III) 0,25 Sb(V) | 50.000-100.000 (As) | yok | Kolbe vd. [42] Driehaus, [43] |

Kolon çıkışında arsenik ve antimon zamanla azalırken demir miktarı salınım (azalma-artma-azalma) göstermiştir. Demir miktarındaki salınımın, rejenerasyonda adsorban malzemenin ufanmasına bağlı olarak kütle kaybı ve malzeme içeriğindeki demirin çözünerek suya geçmesiyle olduğu düşünülmektedir. Rejenerasyon çalışmalarından sonra medya kolondan çıkartılmış ve 65°C'de üç gün kurutulmuştur. Rejenere edilmiş malzemenin yeniden kullanma potansiyeli olup olmadığını belirlemek için ham ve rejenere edilmiş DWTS-200 ile daha önce belirlenmiş optimum koşullarda (1 gL⁻¹ adsorban dozu, 3 saat alkonma süresi, pH 3) kesikli deneyler gerçekleştirilmiştir. Rejenere edilmiş DWTS-200 ve ham DWTS-200 için arsenik ve antimon giderim verimleri karşılaştırılmıştır. Rejenere DWTS-200 arsenik giderim verimi DWTS-200 giderim verimine çok yakın bulunmuş, ancak antimon giderim verimi DWTS-200'den daha yüksek çıkmıştır. Ayrıca, rejenere DWTS-200'ün TS 266'ya göre [4] standardın üzerinde demir, mangan, bakır ve kurşun saldıgı saptanmıştır. DWTS-200'den ise sadece mangan salımı gerçekleşmiştir. DWTS-200 rejenerasyonu 11 gün devam etmiş ve 79,2 L atıksu oluşmuştur. 3.504 yatak hacmi atıksu oluştuğu için bu periyot rejenerasyon için çok uzun olarak kabul edilmektedir. Ayrıca, medyanın fiziksel dayanımı, partikül boyutu ve miktarı rejenerasyondan sonra azalmıştır. Benzer bir çalışma demir giderme prosesi çamurları için gerçekleştirilmiştir. NaOH çözeltisiyle rejenere edilen adsorbanın 6 adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünden sonra dahi adsorplama kapasitesinde düşüş olmadığı belirlenmiştir. Rejenerasyon sırasında kolonda herhangi bir tıkanma probleminin yaşanmadığı ve malzemenin fiziksel formunu koruduğu vurgulanmıştır [40]. Zeng vd. [41] ise demir-mangan çamuruyla birleştirilmiş kitosan alginat hibrit adsorbanı kullanarak arsenik giderimini araştırmışlar ve rejenere edilmiş malzemenin 4 adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünden sonra yaklaşık %80 arsenik giderimi elde edilebildiğini göstermişlerdir.

**Şekil 6.** Yoon-Nelson modeline göre DWTS-200 üzerinde arsenik adsorpsiyonu için farklı yatak derinliklerinin etkisi (Q=5 mlmin⁻¹, C₀(As)= 40 µgL⁻¹)

(Effect of different bed heights for arsenic adsorption on DWTS-200 according to Yoon-Nelson model (Q=5 mlmin⁻¹, C₀(As)= 40 µgL⁻¹)

**Şekil 7.** Yoon-Nelson modeline göre DWTS-200 üzerinde antimon adsorpsiyonu için farklı yatak derinliklerinin etkisi (Q=5 mlmin⁻¹, C₀(Sb)= 80 µgL⁻¹)

(Effect of different bed heights for antimony adsorption on DWTS-200 according to Yoon-Nelson model (Q=5 mlmin⁻¹, C₀(Sb)= 80 µgL⁻¹)

Çalışma kapsamında geliştirilen DWTS-200 adsorbanı, ticari ürün olarak piyasada satılan Granül Demir III Hidroksit Oksit medyası ile adsorplama kapasitesi, arıtma kapasitesi ve rejenerasyon durumu açısından kıyaslanmış ve Tablo 2'de sunulmuştur.

4. Sonuçlar (Conclusions)

Bu çalışmada, içme suyu arıtma tesisi çamurları kullanılarak sudan arsenik ve antimon giderimi sağlayacak bir adsorban malzeme geliştirilmiştir. Sonuç olarak, yapılan çalışmada demir içeren içme suyu arıtma çamurundan elde edilen DWTS-200'ün sudan arsenik ve antimonu uzaklaştırmak için alternatif bir adsorban olarak kullanılabilceği gösterilmiştir. Kolon deneyleri ile 20 cm yatak derinliğinde 40 µgL⁻¹ arsenik ve 80 µgL⁻¹ antimon konsantrasyonlarında kırılma noktasına ulaşmaya kadar arsenik için 6.000 L (133.000 yatak hacmi sayısı), antimon için 640 L (14.000 yatak hacmi sayısı) su arıtılabildiği ortaya konmuştur (Bakınız Tablo 2). Hesaplanan değerler piyasada kullanılan, demir içeren ticari ürünler ile yarışabilir düzeydedir.

Öte yandan, Thomas ve Yoon-Nelson modelleri kolon proses tasarımında gerekli olan kinetik parametreleri belirlemek ve kırılma eğrilerini tahmin etmek için uygulanmıştır. Her iki model adsorpsiyon prosesinin dinamik davranışını açıklamak için uygun bulunmuştur. Thomas modeliyle arsenik için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 6,53 mgg⁻¹, antimon için 5,21 mgg⁻¹ olarak elde edilmiştir (Bakınız Tablo 2). Yoon-Nelson modeline göre 20 cm yatak derinliğinde arsenik için %50 adsorbat geçişi için gereken süre (t_{1/2}) 24.594 h, antimon için 9.817 h olarak hesaplanmıştır. Geliştirilen malzemenin adsorplama kapasitesinin de laboratuvar veya pilot ölçekli çalışmalarda kullanılan, piyasada yer alan ticari adsorbanlarla yarışabilir düzeyde

olduğu görülmektedir. Bunlara ek olarak, atık olarak bertaraf edilmesi gereken bir malzemeden elde edildiği için çevreyle dost özelliğidir ve bu açıdan ekonomik avantaj sunmaktadır. Özellikle kırsal bölgede yer alan küçük ölçekli paket arsenik ve antimon giderim tesislerinde kullanılabileceği öngörülmektedir.

Teşekkür (Acknowledgment)

Bu çalışma Dokuz Eylül Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Proje Programı (Proje No: BAP 2018.KB.FEN.036) tarafından desteklenmiştir.

Kaynaklar (References)

- Shaji, E., Santosh, M., Sarath, K.V., Prakash, P., Deepchand, V., Divya, B.V., Arsenic contamination of groundwater: A global synopsis with focus on the Indian Peninsula, *Geoscience Frontiers*, 12 (3), 101079, 2021.
- Arikan, S., Dolgen, D., Alpaslan, M.N., Arsenic removal from aqueous solutions using ironoxide coating sepiolite, *Fresenius Environment Bulletin (FEB)*, 26 (12A), 7634-7642, 2017.
- Ungureanu, G., Santos, S., Boaventura, R.A.R., Botelho, C.M.S., Arsenic and antimony in water and wastewater: Overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption, *Journal of Environmental Management*, 151C, 326-342, 2015.
- Tarım ve Orman Bakanlığı. İçme Suyu Temin Edilen Suların Kalitesi ve Artılması Hakkında Yönetmelik. <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2019/07/20190706-8.htm>. Yayın tarihi Temmuz 6, 2019. Erişim tarihi Ocak 29, 2022.
- Sancha, A. M., Review of coagulation technology for removal of arsenic: Case of Chile In, *Journal of Health, Population and Nutrition*, 24, 267-272, 2006.
- Arikan, S., Investigation of arsenic adsorption performance of the modified natural materials, Thesis of Degree of Doctor, Dokuz Eylül University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, İzmir, 2016.
- Attinti, R., Sarkar, D., Barrett, K. R., Datta, R., Adsorption of arsenic (V) from aqueous solutions by goethite/silica nanocomposite, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 12, 3905-3914, 2015.
- Vaclavikova, M., Gallios, G.P., Hredzak, S. et al., Removal of arsenic from water streams: an overview of available techniques, *Clean Techn Environ Policy*, 10, 89-95, 2008.
- Nekhunguni, P.M., Tavengwa, N.T., Tutu, H., Investigation of As(V) removal from acid mine drainage by iron (hydr) oxide modified zeolite, *Journal of Environmental Management*, 197, 550-558, 2017.
- Ocinski, D., Jacukowicz-Sobala, I., Mazur, P., Raczky, J., Kociolek-Balawejder, E., Water treatment residuals containing iron and manganese oxides for arsenic removal from water- characterization of physicochemical properties and adsorption studies, *Chemical Engineering Journal*, 294, 210-221, 2016.
- Mohan, D. and Pittman Jr., C.U., Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review, *Journal of Hazardous Materials*, 142, 1-53, 2007.
- Razali, M., Zhao, Y.Q., Bruen, M., Effectiveness of a drinking water treatment sludge in removing different phosphorus species from aqueous solution, *Separation and Purification Technology*, 55, 300-306, 2007.
- Nagar, R., Sarkar, D., Makris K.C. Data, R., Effect of solution chemistry on arsenic sorption by Fe- and Al- based drinking-water treatment residuals, *Chemosphere*, 78 (8), 1028-1035, 2010.
- Caporale, A.G., Punamiya, P., Pigna, M., Violante, A., Sarkar, D., Effect of particle size of drinking water treatment residuals on the sorption of arsenic in the presence of competing ions, *Journal of Hazardous Materials*, 260, 644-651, 2013.
- Sun, J., Pikaar, I., Sharma, K.R., Keller, J., Yuan, Z., Feasibility of sulfide control in sewers by reuse of iron rich drinking water treatment sludge, *Water Research*, 71, 150-159, 2015.
- Wang, C., Wu, Y., Bai, L., Zhao, Y., Yan, Z., Jiang, H., Liu, X., Recycling of drinking water treatment residue as an additional medium in columns for effective P removal from eutrophic surface water, *Journal of Environmental Management*, 217, 363-372, 2018.
- Wang, C., Jiang, H., Yuan, N., Pei, Y., Yan, Z., Tuning the adsorptive properties of drinking water treatment residue via oxygen-limited heat treatment for environmental recycle, *Chemical Engineering Journal*, 284, 571-581, 2016.
- Chen, B., Zhou, D., Zhu, I., Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures, *Environmental Science Technology*, 42, 5137-5143, 2008.
- Li, F., Cao, X., Zhao, I., Wang, J., Ding, Z., Effects of mineral additives on biochar formation: carbon retention, stability and properties, *Environmental Science Technology*, 48, 11211-11217, 2014.
- Sabbatini, P., Rossi, F., Thern, G., Marajofsky, A., Fidalgo de Cortalezzi, M.M., Iron oxide adsorbents for arsenic removal: A low cost treatment for rural areas and mobile applications, *Desalination*, 251, 184-192, 2010.
- Lee, S.H., Tanaka, M., Takahashi, Y., Kim, K.W., Enhanced adsorption of arsenate and antimonate by calcined Mg/Al layered double hydroxide: Investigation of comparative adsorption mechanism by surface characterization, *Chemosphere*, 211, 903-911, 2018.
- Jeon, E., RYu, S., Park, S., Wang, L., Tsang, D., Baek, K., Enhanced adsorption of arsenic onto alum sludge modified by calcination, *Journal of Cleaner Production*, 176, 2017.
- Hlavay J. and Polyák K., Determination of surface properties of iron hydroxide-coated alumina adsorbent prepared for removal of arsenic from drinking water, *J Colloid Interface Sci.*, 284 (1), 71-7, 2005.
- Martinson, C.A. and Reddy, K.J., Adsorption of arsenic (III) and arsenic(V) by cupric oxide nanoparticles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 336 (2), 406-411, 2009.
- Gibbons, M.K. and Gagnon, G.A., Adsorption of arsenic from a Nova Scotia groundwater onto water treatment residual solids, *Water Research*, 44, 5740-5749, 2010.
- Pal, B.N., Granular ferric hydroxide for elimination of arsenic from drinking water, M/S Pal Trockner [P] Ltd., 2001.
- Thirunavukkarasu, O.S., Viraraghavan, T., Subramanian, K.S., Arsenic removal from drinking water using iron-oxide coated sand, *Water, Air and Soil Pollution*, 142, 95-111, 2003.
- Zouboulis, A.I. and Katsoyiannis, I.A., Arsenic removal using iron oxide loaded alginate beads, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41 (24), 6149-6155, 2002.
- Xu, Z., Cai, J., Pan, B., Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems, *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A (Applied Physics & Engineering)*, 14 (3), 155-176, 2013.
- Rozada, F., Otero, M., Garcia, A.I., Moran, A., Application in fixed bed systems of adsorbents obtained from sewage sludge and discharged tyres, *Dyes Pigment.*, 72, 47-56, 2007.
- Ghribi, A. and Chlendi, M., Modeling of fixed bed adsorption: Application to the adsorption of organic dye, *Asian Journal of Textile, I* (4), 161-171, 2011.
- Sigrist, M.E., Brusa, L., Beldomenico, H.R., Dosso, L., Tsendra, O.M., Gonzales, M.B., Pieck, C.L., Vera, C.R., Influence of the iron content on the arsenic adsorption capacity of Fe/GAC adsorbents, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2 (2), 927-934, 2014.
- Goswami, A., Raul, P.K., Purkait, M.K., Arsenic adsorption using copper(II) oxide nanoparticles, *Chemical Engineering Research and Design*, 90 (9), 1387-1396, 2012.
- Mohapatra, D., Mishra, D., Chaudhury, G.R., Das, R.P., Arsenic adsorption mechanism on clay minerals and its dependence on temperature, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 24, 426-430, 2007.
- Chuang, C.L., Fan, M., Xu, M., Brown, R.C., Sung, S., Saha, B., Huang, C. P., Adsorption of arsenic (V) by activated carbon prepared from oat hulls, *Chemosphere*, 61 (4), 478-483, 2005.
- Liu, B., Jian, M., Wang, H., Zhang, G., Liu, R., Zhang, X., Qu, J., Comparing adsorption of arsenic and antimony from single-solute and bi-solute aqueous systems onto ZIF-8, *Colloids and Surfaces A*, 538, 164-172, 2018.
- Das, T.K., Sakthivel, T.S., Jeyeranjan, A., Seal, S., Bezbaruah, A.N., Ultra-high arsenic adsorption by graphene oxide iron nanohybrid: Removal mechanisms and potential applications, *Chemosphere*, 253, 126702, 2020.
- Yusof, M.S.M., Othman, M.H.D., Wahab, R.A., Jumbri, K., Razak, F.I.A., Kurniawan, T.A., Samah, R.A., Mustafa, A., Rahman, M.A., Jaafar, J., Ismail, A.F., Arsenic adsorption mechanism on palm oil fuel

- ash (POFA) powder suspension, *Journal of Hazardous Materials*, 383, 121214, 2020.
39. Celebi, H., Bilican, I., Bahadır, T., Applicability of innovative adsorbents in geogenic arsenic removal, *Journal of Cleaner Production*, 327, 129475, 2021.
40. Ocinski, D. and Mazur, P., Highly efficient arsenic sorbent based on residual from water deironing – Sorption mechanisms and column studies, *Journal of Hazardous Materials*, 382, 121062, 2020.
41. Zeng, H., Wang, F., Xu, K., Zhang, J., Li, D., Optimization and regeneration of chitosan-alginate hybrid adsorbent embedding iron-manganese sludge for arsenic removal, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 607, 125500, 2020.
42. Kolbe, F., Weiss, H., Morgenstern, P., Wennrich, R., Lorenz, W., Schurk, K., Stanjek, H., Daus, B., Sorption of aqueous antimony and arsenic species onto akagenite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 357, 460-465, 2011.
43. Drieheus, W., Arsenic removal-experience with the GEH process in Germany, *Water Science and Technology: Water Supply*, 2 (2), 275-280, 2002.