



**NİKEL OKSİT KATKILI FARKLI TÜRDE GÖZENEKLİ MALZEME İLE
DESTEKLENMİŞ METAL OKSİT ADSORBENTLER KULLANILARAK
ATIK SULARDAN KROM (VI) GİDERİLMESİ**

Selda AKYOL YILDIRIM

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
İLERİ TEKNOLOJİLER ANA BİLİM DALI**

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

NİSAN 2019

Selda AKYOL YILDIRIM tarafından hazırlanan “NİKEL OKSİT KATKILI FARKLI TÜRDE GÖZENEKLİ MALZEME İLE DESTEKLENMİŞ METAL OKSİT ADSORBENTLER KULLANILARAK ATIK SULARDAN KROM (VI) GİDERİLMESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi İleri Teknolojiler Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Filiz DEREKAYA

Kimya Mühendisliği Bölümü, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.



Başkan: Doç. Dr. Nilay BERELİ

Biyokimya Ana Bilim Dalı, Hacettepe Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.



Üye: Dr. Öğr. Üyesi Zeynep TUTUMLU

Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Mühendisliği Bölümü, TOBB ETÜ

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.



Tez Savunma Tarihi: 11/04/2019

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....
Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Selda AKYOL YILDIRIM

11/04/2019

NİKEL OKSİT KATKILI FARKLI TÜRDE GÖZENEKLİ MALZEME İLE
DESTEKLENMİŞ METAL OKSİT ADSORBENTLER KULLANILARAK ATIK
SULARDAN KROM (VI) GİDERİLMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)

Selda AKYOL YILDIRIM

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
NİSAN 2019

ÖZET

Bu çalışmada, farklı gözenekli malzemeler ile desteklenerek hazırlanmış nikel oksit metal oksit adsorbenti ile atık sularda bulunan krom(VI) iyonlarının uzaklaştırılması incelenmiştir. Nikel oksit içeren metal oksitler, sulu sistemlerden ağır metal adsorpsiyonu için yüksek yüzey alanı sağlar. Metal oksidin gözenekli ve yüksek yüzey alanına emdirilmesi, gözenekli yapıdaki metal oksit dağılımını geliştirmekte ve bu da yüksek adsorpsiyon kapasitesine yol açmaktadır. Ağır metaller arasında, heksavalent krom (krom(VI)) insanlar, hayvanlar, bitkiler ve mikroorganizmalar için son derece toksik olan ve dericilik işlemlerinden üretilen su, kara ve toprak sistemlerinde yaygın olarak bulunan üretim, madencilik ve cevher işlemede en zehirli metallerden biridir. Bu amaçla destekli metal oksit adsorbentler klasik emdirme yöntemi ile hazırlanmıştır. Kalsinasyon sıcaklığının adsorbentlerin karakteristik özelliklerine (yüzey alanı, gözeneklilik, kristal faz yapısı) ve adsorplama kapasitelerine etkilerini görebilmek için adsorbentler üç farklı sıcaklıkta kalsine edilmiştir. Adsorbentlerin karakteristik özellikleri olan yüzey alanı, gözenek çapı ve gözenek hacim değerleri N₂ fizisorpsiyon analizi ile; adsorbentlerin yapılarında bulunan kristal fazlar ise X-Işını kırınım deseni analizi ile belirlenmiştir. Çözeltide bulunan krom (VI) derişiminin adsorbentlerin adsorplama kapasitelerine etkilerini görebilmek için adsorpsiyon deneyleri üç farklı krom (VI) derişiminde yapılmıştır. Tüm adsorpsiyon deneyleri oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. X-Işını kırınım deseni analizi nikelin yapıda oksit fazda olduğunu doğrulamıştır. Azot fizisorpsiyon çalışmaları adsorbentlerin BDDT sınıflandırması içinde Tip V adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm davranışı sergilediğini, ortalama gözenek çaplarının mezo gözeneklilik skalasında olduğunu, yapılarında mezo+mikro gözenek hacminin %90' ların üzerinde olduğunu göstermiştir. En yüksek yüzey alanları NaY-Zeolit destekli adsorbentlerde elde edilirken en düşük yüzey alanları ise Moleküler elek destekli adsorbentlerde elde edilmiştir. En yüksek yüzey alan değerleri ise 500°C sıcaklıkta kalsine edilmiş adsorbentte elde edilmiştir. Adsorpsiyon deney sonuçları adsorbentlerin adsorplama kapasitelerinin çözelti derişimlerinin artması ile yükseldiğini göstermiştir. Adsorbentlerin adsorplama kapasiteleri adsorbentlere uygulanan kalsinasyon sıcaklığından olumsuz yönde etkilenmiştir. En yüksek adsorpsiyon kapasiteleri, silika destekli nikel oksit adsorbentlerinden elde edilmiştir.

Bilim Kodu : 91202
Anahtar Kelimeler : Metal oksitler, ağır metal, adsorpsiyon
Sayfa Adedi : 75
Danışman : Doç. Dr. Filiz DEREKAYA

REMOVAL OF CHROMIUM (VI) FROM WASTE WATER BY USING DIFFERENT
POROUS MATERIAL SUPPORTED NICKEL OXIDE DOPED METAL OXIDE
ADSORBENTS

(M. Sc. Thesis)

Selda AKYOL YILDIRIM

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

April 2019

ABSTRACT

In this study, the removal of chromium (VI) ions from wastewater by using the metal oxide supported on different adsorbents was investigated. Metal oxides including nickel oxides provide high surface area for heavy metal adsorption from aqueous systems. The impregnation of metal oxide to porous and high surface area supports improves to metal oxide dispersion in the porous structure and this leads high adsorption capacity. Among the heavy metals, hexavalent chromium (chromium (VI)) is one of the most poisonous metal that is highly toxic to humans, animals, plants and microorganisms, and widely exists in aquatic, terrestrial, and soil systems, generated from tannery operations, chemical manufacturing, mining, and ore processing. For this aim, metal oxides adsorbents prepared by traditional impregnation method. In order to see the effect of the calcination temperature on the characteristic properties (surface area, porous structure and crystal phase structure) of the adsorbents, all adsorbents were calcined at three different calcination temperatures. Adsorption experiments were done at three different solution which have different chromium (VI) concentration at room temperature. To see the effects of the catalysts morphology on the adsorption, all adsorbents characterized by using different characterization techniques. The nitrogen physisorption analysis used to observe the surface area, pore volume and average pore diameter present in the adsorbents. X-Ray diffraction analysis was used to find the crystal phases present in the adsorbents and to calculate the average crystal sizes. Adsorption experiments were made at three different chromium (VI) solution concentration to see the effect of the solution concentration on the adsorption capacities of the adsorbents. All adsorption experiments were done at room temperature. Nitrogen physisorption experiments showed that N₂ adsorption/desorption isotherms of the catalysts fitted to Type V isotherms in BDDT classification. Average pore diameters of the adsorbents are in the mesoporous diameter scale and the micro+meso pore volumes presents in the adsorbents is greater than 90%. While the highest surface area results obtained from the NaY-Zeolite supported adsorbents, the lowest surface area values obtained from the Molecular Sieve supported adsorbents. The highest surface area values were obtained adsorbent calcined at 500°C temperature. Adsorption experiments showed that adsorbed chromium (VI) amount was increased by increasing the solution concentration that was used in the experiments. The best adsorption capacities observed over the silica supported nickel oxide adsorbent. Calcination temperature has negative effect on the adsorption capacity.

Science Code : 91202

Key Words : Metal oxides, heavy metal, adsorption

Page Number : 75

Supervisor : Assist. Prof. Dr. Filiz DEREKAYA

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, bilgilerini paylaşan, sabırla her soruma cevap verip ilgilenen değerli hocam Doç. Dr. Filiz DEREKAYA'ya, araştırma laboratuvarında UV spektrofotometresinin kullanımını sağlayan ve kullanımında yardımcı olan değerli hocam Doç. Dr. Ebru KONDOLOT SOLAK'a teşekkürü bir borç bilirim. Tez çalışmam boyunca manevi destekleriyle beni yalnız bırakmayan, Ankara'ya her geldiğimde oğlumla ilgilenen, evinde ağırlayan canım anneme, canım babama, kardeşime ve tezi yazarken desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen eşime teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
RESİMLERİN LİSTESİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. TEORİK BİLGİ	3
2.1. Çevre Kirliliği	3
2.2. Atık Sular	5
2.2.1. Atık suyun fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri	5
2.2.2. Atık suların ağır metallerle kirlenmesi.....	8
2.2.3. Atık sularda ağır metal giderim yöntemleri	11
2.3. Ağır Metallerin Biyolojik Süreçlerle Biyosorbsiyonu	11
2.4. Adsorpsiyon ve Uygulamaları.....	12
2.4.1. Adsorpsiyon çeşitleri.....	12
2.4.2. Adsorpsiyona etki eden faktörler	13
2.4.3. Yüzey gerilimleriyle adsorpsiyon ilişkisi	14
2.4.4. Adsorban	14
2.4.5. Adsorpsiyon denge izotermi	16
2.5. UV ve Görünür Bölge Spektroskopisi	20
2.5.1. UV ve görünür bölge absorpsiyon spektrofotometreleri.....	21
2.6. X- Işını Kırınım Yöntemi (XRD).....	21

	Sayfa
2.6.1. Kristalin Bileşiklerin Tanınması	22
2.6.2. Kırınım Desenlerinin Yorumu	22
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMALARI	25
4. ÇALIŞMANIN AMACI.....	29
5. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	31
5.1. Adsorbentlerin Hazırlanması.....	31
5.2. Hazırlanan Destek Malzemelerinin ve Adsorbentlerin Karakterizasyonu	31
5.3. Adsorpsiyon Deneyleri.....	32
5.3.1. Krom adsorpsiyon deneyleri	32
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	35
6.1. X-Işını kırınım deseni analiz sonuçları	35
6.2. N ₂ fizisorpsiyon sonuçları	39
6.2.1. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	39
6.2.2. Yüzey alan sonuçları	41
6.2.3. Ortalama gözenek çap sonuçları	42
6.2.4. Gözenek hacim değerleri	44
6.3. Cr(VI) Adsorpsiyon deney sonuçları	45
6.4. Öneriler.....	48
KAYNAKLAR	49
EKLER.....	55
EK-1. Katalizör hazırlamasında kullanılacak olan başlangıç tuzlarının miktarının belirlenmesi.....	56
EK-2. Adsorplama deneylerinde kullanılan çözeltiler için gerekli olan kimyasalların miktarlarının belirlenmesi.....	57
EK-3. Kalibrasyon grafiği verileri.....	60
EK-4. Adsorpsiyon deney sonuçları.....	61
EK-5. Adsorbentlere ait X-Işını kırınım deseni analiz sonuçları.....	65

Sayfa

EK-6. Adsorbentlere ait N ₂ fizisorpsiyon analizinden elde edilen N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi	70
ÖZGEÇMİŞ	75

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Temel endüstrilerden atılan metal türleri.....	8
Çizelge 2.2. Bazı endüstriyel metal atık kaynakları	8
Çizelge 6.1. X-Işını kırınım deseni analizi grafiklerinden çıkarılan katalizör yapısında bulunan kristal fazlara ait 2θ değerleri.....	35
Çizelge 6.2. N ₂ fizisorpsiyon analizinden elde edilen adsorbentlere ait çok noktalı BET yüzey alan sonuçları.....	41
Çizelge 6.3. N ₂ fizisorpsiyon analizinden elde edilen adsorbentlere ait gözenek çap sonuçları	42
Çizelge 6.4. N ₂ fizisorpsiyon analizinden elde edilen toplam gözenek hacmi, mezo+mikro gözenek hacim değerleri ve mezo+mikro gözenek yüzde hacim değerleri	45

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Şematik olarak ağır metallerin doğaya yayınımları.....	9
Şekil 2.2. Farklı tipte gözenekler için adsorpsiyon izoterm tipleri.....	18
Şekil 2.3. Spektrofotometre'nin çalışma prensibi.....	21
Şekil 6.1. Farklı sıcaklıklarda kalsine olmuş NiO/SiO ₂ adsorbentine ait XRD spektrumları.....	36
Şekil 6.2. Farklı sıcaklıklarda kalsine olmuş NiO/NaY-Zeolit adsorbentine ait XRD spektrumları.....	37
Şekil 6.3. Farklı sıcaklıklarda kalsine olmuş NiO/MolSiev adsorbentine ait XRD spektrumları.....	37
Şekil 6.4. NiO/SiO ₂ adsorbentinin N ₂ fizisorpsiyonundan elde edilen N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	40
Şekil 6.5. NiO/MolSiev adsorbentinin N ₂ fizisorpsiyonundan elde edilen N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	40
Şekil 6.6. NiO/NaY-Zeolit adsorbentinin N ₂ fizisorpsiyonundan elde edilen N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	41
Şekil 6.7. NiO/SiO ₂ adsorbentine ait N ₂ fizisorpsiyonundan elde edilen ortalama gözenek çapı grafiği.....	43
Şekil 6.8. NiO/MolSiev adsorbentine ait N ₂ fizisorpsiyonundan elde edilen ortalama gözenek çapı grafiği.....	43
Şekil 6.9. NiO/NaY-Zeolit adsorbentine ait N ₂ fizisorpsiyonundan elde edilen ortalama gözenek çapı grafiği.....	44
Şekil 6.10. Adsorbentlerin 300°C' de farklı konsantrasyonlarda adsorplanma yüzdeleri.....	46
Şekil 6.11. Adsorbentlerin 500°C' de farklı konsantrasyonlarda adsorplanma yüzdeleri.....	47
Şekil 6.12. Adsorbentlerin 700°C' de farklı konsantrasyonlarda adsorplanma yüzdeleri.....	47

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 5.1. Adsorbentlerin ölçümünde kullanılan hassas terazi	33
Resim 5.2. Deneyde kullanılan UV spektrofotometre cihazı	34

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklamalar

g	Gram
mg	Miligram
mL	Mililitre
°C	Derece celsius

Kısaltmalar

Açıklamalar

BET	Brunauer, Emmett ve Teller
MolSiev	Moleküler elek
UV	Ultraviyole
XRD	X-Işını Kırınımı

1. GİRİŞ

Dünyamızda ki insanların neredeyse hepsi her gün az, çok dolaylı veya dolaysız olarak hatta zorunluluktan veya dikkat etmemelerinden kaynaklı olarak çevreyi etkilemektedirler. Bütün canlılar ve doğal olaylar da çevre üzerinde benzer bir etkide bulunmaktadır. Böyle olmasaydı milyonlarca yıl önce yaşamış canlı türlerinin bugün aynı şekilde varlıklarını sürdürmeleri gerekirdi [1].

Suların kirlenmesi birçok açıdan canlı varlıklar için çok büyük bir öneme sahiptir [2]. İnsan nüfusunun artması ve özellikle bu nüfusun şehirlerde yoğunlaşması büyük şehirlerin oluşmasına, ardından da yüksek miktarda atık suyun ortaya çıkmasına yol açmıştır. Metaller, volkanik patlamalar ile ortaya çıkan kayaçlar ve toprakların iklimsel olaylar sebebiyle değişmesi, başka maden elde etme, işleme ve ağır metaller ile metal kontaminantları içinde barındıran maddelerin birçok alanda kullanımı gibi insan faaliyetleri sonucu su döngüsüne girmektedir. Kurşun (Pb), krom (Cr), nikel (Ni), manganez (Mn), bakır (Cu), demir (Fe), kadmiyum (Cd), çinko (Zn) ve civa (Hg) gibi birçok metallerin belli miktarları suların çoğunda bulunmaktadır [3].

Ağır metallerin ekolojik sistemde ve insan vücudunda yarattığı etkiler önemli olduğu için araştırmamızda önce ağır metaller incelenmiş ve ağır metallerle ilgili bilgi edinilmiştir.

Laboratuvar denemelerinde kromun kansere yol açan niteliği tespit edilmiştir ve kanserojen etki en çok bronş sisteminde etkili olmuştur [4]. Cr (VI)'nın atık sulardan uzaklaştırılması için deneyler, emdirme yöntemiyle hazırlanmış farklı destekli metal oksit adsorbentler ve farklı metal derişimlerinde farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Bu sayede sıcaklığın, derişimin ve desteği farklı metal oksitlerin Cr (VI) adsorplama etkisi gösterilmiştir.

2. TEORİK BİLGİ

2.1. Çevre Kirliliği

İnsan aktivitesi veya doğal olaylar sonucunda değerli arazinin bozuşmasına çevre kirlenmesi adı verilebilir [1].

Doğada bulunmayıp insanlar tarafından üretilmiş pek çok madde vardır ki bunlar ayrıştırmaya karşı aşırı dirençlidir. Doğa bunlara alışkın değildir. Canlı varlıklar için de aynı şeyi söylemek mümkündür. Canlı varlıklar da bu gibi maddeleri besin olarak almaya alışkın değildirler. Büyük oranda normal sabun yerine kullanılan deterjan adı verilen temizleme maddelerinden arta kalan kısım, sulardaki mikro canlılar tarafından kolaylıkla yenilip yok edilememektedir. Bu gibi atıkların sulardaki miktarı arttığında çevre birçok açıdan zarar görmektedir. Bu durum öncelikle sulardaki eriyik oksijen oranının düşmesine ve dolayısı ile suda çeşitli canlıların hayatta kalmasını zorlaştırır [1].

2.1.1. Suların kirlenmesi

Bir sudaki (akarsu, göl veya deniz) canlı hayatın yok olması ve yerini başka canlıların almasına veya var olan canlı hayatın birçok değişikliğe uğramasına o suyun kirlenmesi denir [1].

Suların kirlenme şekilleri

Suyu kirleten bütün maddeleri, yol açtıkları kirliliğin oluşma şekillerine göre üç gruba ayırmak mümkündür:

1- Suda çözünebilir ve değişik oranlarda suya karışabilen kirleticiler.

Başta işletmeler olmak üzere birçok alandan atılan atık sular yoluyla ortaya çıkan kirleticilerin bir bölümü suda rahatça eriyebilen asidik ve bazik maddelerdir. Suda çözünen maddeler asidik ise suyun pH değerini düşürür, bazik ise suyun pH değerini yükseltir. Böyle kirletici maddeleri açığa çıkaran işletmelerin alması gereken ilk önlem, atık suyun

pH değerini yedi seviyesine ayarlamaktır. Yani nötr hale getirmektir. Canlılar büyük ölçüde nötr pH değerlerinde hayatta kalmaya alışıkırlar. Sudaki asitlik ya da baziklik seviyesi artınca canlılar zarar görürler. pH değeri 7 civarına getirilen suların canlılara verdiği zarar azalmış olur [2].

Sularda var olan organik madde miktarı suyun içindeki oksijene etki yaptığı için yüksek derecede öneme sahiptir. Organik maddeler oksijen ile tepkimeye girerek ayrıştıkları için suyun içindeki oksijen oranını düşürürler. Bunun yanında su atmosferden oksijen alarak kendisini yeniler, fakat okside edilmesi gereken maddelerin oranı yüksek ise sulardaki eriyik oksijen miktarı çok hızlı bir biçimde azalmaya devam eder ve bu sebeple canlı varlıklar için hayatta kalma şartları zorlaşır. Sonuçta sulara atılan organik maddelerin canlı varlıklarda ve yaşam alanlarında yarattığı tahribatın birçok yönü vardır [2].

2- Sudan ağır olan ve suda çözünmeden suyun dibine batan kirleticiler:

Bu gibi çevresel etkileri olan maddelerin son yerleri büyük su kütlelerinin, denizlerin dibidir. Suda çözünmeyen, sudan yoğun olan kirleticiler arasında anorganik maddeler daha fazladır. Çünkü anorganik maddeler arasında yoğunluğu sudan az olan, yani dibe batmayan maddeler çok azdır. Anorganik kirleticiler, minik parçalar durumunda olsalar dahi, eninde sonunda su kütlelerinin dibine batarlar ve ancak sudaki akıntılar ile konum değiştirebilirler. Şüphesiz dibe batan maddeler arasında, az da olsa organik maddeler de vardır. Arıza veya kazalar sonucu sulara yüksek miktarda sıvı akaryakıt dökölünce denizlerin dipleri ağır maddeler ile ciddi şekilde kirlenir [2].

3- Sudan hafif olan, suda çözünmeden suyun yüzeyinde yüzen kirleticiler:

Sular en çok böyle kirlenir. Bu kirlenme biçimi çok daha çabuk hissedilir ve çok yüksek bir hızda etkisini gösterir. Deniz kazaları sonucunda sıvı akaryakıt taşıyan araçlardan çeşitli sıvı yakıtlar ve organik sıvı maddeler deniz yüzeylerine yayılmaktadır. Suyu bu biçimde dökülen organik madde kütlelerinin ancak ufak bir kısmı suda çözünerek veya su ile karışarak büyük su kütlelerine karışır ve dağılır. Bu organik maddelerin sudan yoğunluk olarak fazla ufak bir bölümü su kütlelerinin dibine iner. Geri kalan çok daha büyük miktardaki organik maddeler su yüzeyine dağılarak ince bir zar oluştururlar [2].

2.2. Atık Sular

İnsan vücudunun önemli bir kısmı sudan oluşmaktadır. Su, suda çözünebilen besin maddelerini vücuda taşımak ve gereksiz, işe yaramayan maddeleri de vücuttan dışarıya atmak için kullanılır. Biyolojik ve endüstriyel atıkları taşımada da sudan istifade edilir. Kullanılmış sular veya kanalizasyon suları; biyolojik atıklardan, bulaşık ve çamaşır yıkanması sonucu ortaya çıkan pisliklerden ve insanların yaşadıkları bazı alanlardan ortaya çıkan atıklar ile bazı üretimsel ve endüstriyel faaliyetler sonucu oluşan atık sulardan oluşmaktadır [3].

Atık sular, temiz, içilebilir suya kıyasla genel olarak yüksek derecede pis ve tehlikeli olarak görülmektedir. Bu anlayış genelde doğru olmasına rağmen atık su bildiğimiz temiz suya benzerlik göstermektedir. Atık sular görünüşte pis olmasına, farklı renkte olmalarına ve içinde bir miktar eriyik veya çözünmeyen maddeler barındırmalarına rağmen %99,9'dan daha yüksek bir bölümü yine de normal sudan ibarettir [3].

2.2.1. Atık suyun fiziksel, kimyasal ve biyolojik nitelikleri

Atık suyun önemli fiziksel niteliği; yüzen madde, batabilen madde, kolloidal madde ve çözeltideki maddeden oluşan toplam katı madde içeriğidir [3].

Kokular

Taze atık su kokusu, oksijensiz bozuşma geçirmekte olan atık suyun kokusuna kıyasla daha iyidir. Taze olmayan veya septik atık suyun en belli kokusu; sülfatı sülfite dönüştüren anaeorobik mikroorganizmalar tarafından üretilen hidrojen sülfid kokusudur. Endüstriyel atık su, ya doğrudan kokulu bileşikler içerir ya da atık su arıtım süreci sırasında kokular ortaya çıkaran bileşikler içerebilir [3].

İnsani şartlarda düşük yoğunluklarda kokunun önemi, vücuda hasar vermesinden çok psikolojik bir baskı oluşturmaktadır. Çirkin kokular iştahta düşmeye, su tüketiminde azalmaya, nefes almakta zorluklara, mide bulantısı ve istifra etme ile zihinsel karışıklığa sebebiyet vermektedir [3].

Sıcaklık

Sıcaklık bütün biyolojik tepkimeleri etkilemektedir. Bu etki atık sudaki organik maddenin nitelikleri (evsel ve endüstriyel atık su) ve fiziksel durumuna (suspande, koloidal veya çözünmüş madde derişimi) göre değişmektedir. Örneğin sıcaklığın fenol, aseton vb. gibi belirli organik maddelerin yok edilmesi üzerindeki etkisi diğer organik maddelere göre daha yüksektir [3].

Yoğunluk (Densite)

Atık suyun yoğunluğu P_w , kg/m^3 olarak ifade edilen birim hacime düşen atık su miktarı olarak tanımlanır. Densite, sedimentasyon haznelerinde ve diğer arıtım birimlerinde yoğun akışların oluşumunu sağlayacak potansiyele sahip olması sebebiyle atık suyun önemli bir fiziksel niteliğidir. Yüksek miktarlarda endüstriyel atık bulundurmeyen evsel atık suyun yoğunluğu aynı sıcaklıkta suyunkiyle eşittir. Bazı koşullarda atık suyun belirli gravitesi, densite yerine kullanılmaktadır. Atık suyun hem yoğunluk hem de spesifik gravitesi sıcaklık ile ilişkilidir ve atık sudaki toplam katı madde derişimi ile değişmektedir [3].

Renk

Niteliklerine göre tayin edilebilen koku ve renk atık suyun yaşını göstermektedir. Taze atık su genel olarak açık kahverengimsi-grimsi bir renktedir. Buna karşılık toplama sisteminde dolaştığı süre zarfında artan ve daha yüksek oksijensiz şartların geliştiği, atık suyun rengi de giderek koyulaşmakta ve koyu griye, en sonunda da siyaha dönüştürmektedir. Atık suyun rengi siyaha dönüştüğü zaman atık su artık çoğunlukla septik olarak nitelendirilir. Bazı endüstriyel atık sular karıştıkları takdirde evsel atık suya renk katabilir. Birçok şart altında atık suyun gri, koyu gri ve siyah rengi; oksijensiz şartlar altında üretilen sülfidlerin atık sudaki metallerle tepkimeye girmesiyle oluşan metalik sülfidlerin ortaya çıkması sebebiyle olur [3].

Turbidite

Suyun ışığı geçirme niteliğinin bir ölçümü olan turbidite, koloidal ve suspande durumda bulunan katı maddeye göre doğal sular ve atık su deşarjlarının kalitesini bulmak için kullanılan bir başka testtir [3].

Turbiditenin ölçümü: aynı koşullar altında referans bir süspansiyonun ışık dağılımı ile araştırılan örneğin ışık dağılımının yoğunluğunun karşılaştırılmasına dayanmaktadır. Koloidal madde ışığı dağıtacak veya soğuracaktır, böylece ışığın geçişi engellenmiş olacaktır. Genel olarak arındırılmamış atık suda turbidite ve süspande katı madde arasında hiçbir ilişki yoktur. Bunun karşısında aktif çamur işlenmesinden elde edilen çökeltme işlemi yapılmış ikincil çıkış suyu için suspande katı maddeler ve turbidite arasında akla yatkın bir ilişki bulunmaktadır [3].

Kimyasal Özellikler

Atık suyun kimyasal nitelikleri 4 bölümde incelenmektedir:

- 1- Organik madde,
- 2- Organik madde içeriğinin ölçümü,
- 3- İnorganik madde,
- 4- Gazlar [3].

Biyolojik nitelikler

Atık suyun biyolojik niteliklerinin iyi öğrenilmesi oldukça önemlidir. Bu konuda;

- 1) Biyolojik arındırmadan sorumlu olanlar kadar yüzey suları ve atık sularda bulunan başlıca mikroorganizma gruplarının,
- 2) Atık sularda bulunan sağlığa zararlı organizmaların,
- 3) Kirlilik göstergeleri olarak bilinen canlıların, organik yapıların ve bunların önemlerinin,
- 4) Bu gösterge organizmaların sayımında kullanılan metodların, çok iyi bilinmesi önemlidir [3].

2.2.2. Atık suların ağır metallere kirlenmesi

Ağır metal tanımı fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g/cm^3 ten daha yüksek olan metaller için kullanılmaktadır [4]. Çizelge 2.1.' de farklı sanayilerden atılan metal türleri genel olarak gösterilmiştir [5].

Çizelge 2.1. Temel endüstrilerden atılan metal türleri [5]

Endüstri Türü	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Kağıt Endüstrisi	-	+	+	+	+	+	-	-
Petrokimya	+	+	-	+	+	-	+	+
Klor-alkali Üretimi	+	+	-	+	+	-	+	+
Gübre Sanayi	+	+	+	+	+	+	-	+
Demir-Çelik Sanayi	+	+	+	+	+	+	+	+
Enerji Üretimi (Termik)	+	+	+	+	+	+	+	+

Metaller atık sularda genellikle inorganik, indirgenmiş, çözünebilen, çözünemeyen, adsorbe olmuş, paslanmış, çökeltilmiş ya da serbest metal hallerinde bulunurlar. Çizelge 2.2.' de bazı sanayi kolları ve ağır metal kaynakları verilmiştir.

Çizelge 2.2. Bazı endüstriyel metal atık kaynakları [6]

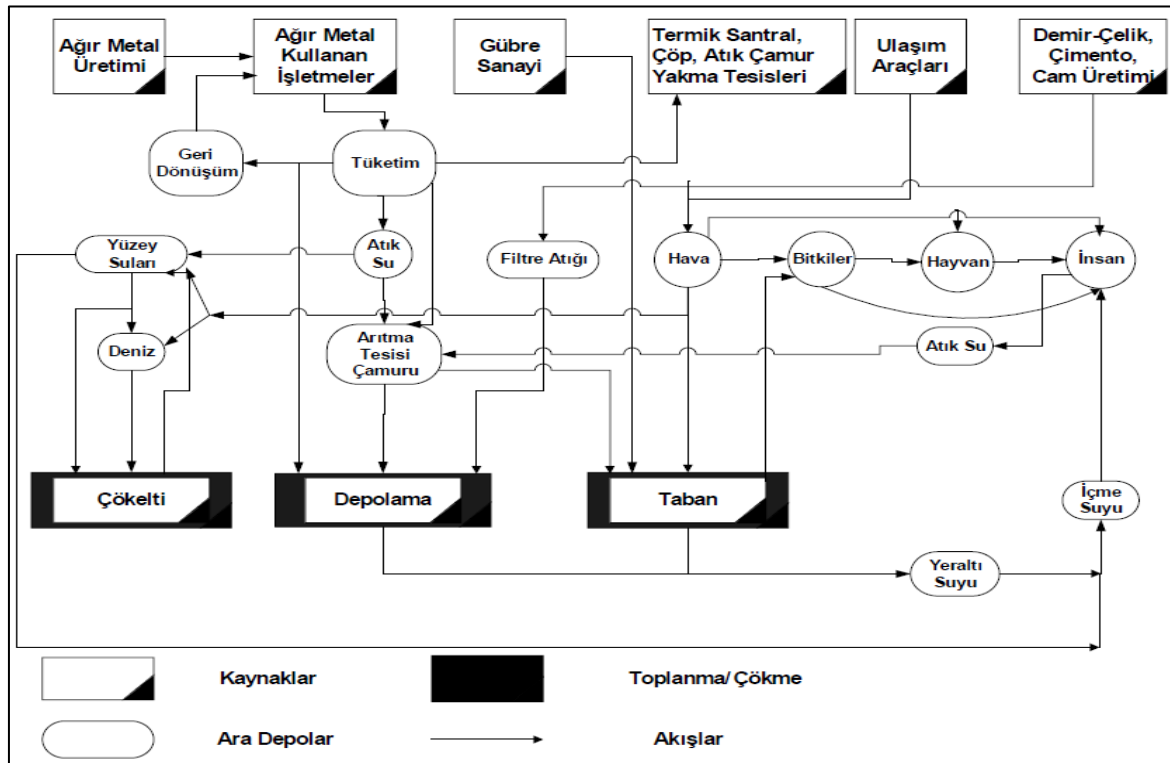
Kaynak	Metal
Krom Sanayi	Krom
Ahşap Kaplama	Krom, Kadmiyum
Boya ve Pigment Sanayi	Krom, Bakır, Kurşun, Kadmiyum
Pil Üretimi	Kadmiyum, Civa, Nikel
Kağıt Sanayi	Kadmiyum
Demir Ürünleri Sanayi	Kadmiyum
Boru Üretimi	Kurşun
Akü Üretimi	Kurşun

Ağır metallerin etkileri

Çeşitli endüstriyel faaliyetler sonucu atık sularda bazı durumlarda eser miktarda bazen de yüksek oranlarda metaller bulunur. Kimi metal bileşikleri doğaya yayılarak kirlilik oluşturur [7].

Ağır metaller, su ve toprakları kirletir. Kirli sulardaki ağır metal yoğunlukları hidrolojik, kimyasal ve biyolojik süreçlere bağlı olarak değişir. Ağır metaller, boşaltım alanlarındaki canlılık üzerinde, yoğunlukları ile doğru orantılı olarak zehirli etkide bulunurlar [7].

Şekil 2.1’ de biyosfere farklı sektörlerden ağır metal yayılımı şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2.1. Şematik olarak ağır metallerin doğaya yayınımları [5]

İnsan bünyesinde ağır metallerin yaptıkları etki ve aktif oldukları süreçleri temel sistemlere göre kısaca ele alırsak bunları:

- Kimyasal tepkimelere tesir edenler
- Fizyolojik sistemlere ve taşınım sistemlerine etkide bulunanlar

- Kansere ve mutasyonlara yol açanlar olarak yapı taşlarına tesir edenler
- Alerjiye yol açanlar olarak tesir edenler ve
- Belirli bir şekilde tesir edenler olarak sıralamak mümkündür [5].

Krom (Cr)

Krom, metalik bir elementtir, atom numarası 24, atom ağırlığı 51.996' dır [4]. Kromit (FeO , Cr_2O_3) krom filizi olarak ticarete büyük önem taşır ve metalürji, yansıtıcı ve çeşitli kimyasal maddelerin üretimi gibi temel alanlarda kullanılır. Kimyasal madde olarak en çok renk pigmentlerinin üretiminde ve derilerin tabaklama işleminden geçirilmesinde kullanılır. Krom bileşikleri seramik işlemede ve cam imalatında renklendirici madde olarak, tungusid olarak, yiyeceklerin korunmasında ve soğutma kulelerinin döngüsel su sistemlerinde pas önleyici olarak kullanılır [7].

Krom bütün bu kullanımları sonucunda çevreye yayılabilir. Fakat renk pigmentlerinin ve kumaş boyalarının geniş miktarı dolaylı yoldan, katı atıklardaki boya mamülleri yoluyla dağılmaktadır. Deri tabaklama işleminde kullanılan kromun önemli kısmı deri tabaklama banyolarında arta kalmakta ve suyla atılmaktadır. Suyla atılan krom dışında deri tras kalıntılarında da bol miktarda krom bulunur. Diğer deri atıklarında %2'ye yakın miktarda krom bulunur ve bu krom katı atık biçiminde çevreye salınır. Dericilikte kullanılan krom sıvıları büyük oranda krom sapı, sodyum veya potasyum dikromat veya oksitleyici madde olarak kromik asidin kullanıldığı paslandırma işlemi ürünlerinden hazırlanır [7].

Krom içeren minerallerin endüstriyel paslandırması, ağaç ve kağıt ürünlerin, fosil yakıtların yanması neticesinde doğada altı değerlikli krom oluşmaktadır. Paslanmış krom havada ve saf suda görece olarak kararlı iken çevresel sistemdeki organik yapılarda, toprakta ve suda üç değerliğe tekrar indirgenir. Kromun kayaçlar ile karadan suya, ekosisteme, gökyüzüne sonra tekrar karaya olmak üzere doğal bir döngüsü vardır [5].

Altı değerlikli krom (Cr^{6+}) üç değerlikli kroma (Cr^{3+}) göre daha zehirlidir [5]. Cr^{3+} bileşikleri kullanılan sektörlerde çalışan insanlarda kansere rastlanmamıştır, ayrıca Cr^{3+} ile gerçekleştirilen testlerde kobay hayvanlar üzerinde herhangi bir olumsuz belirti görülmemiştir. Kimyasal ve biyolojik olarak kararlı özellik gösteren Cr^{3+} (paslandırıcı değildir, hasar verici değildir, hücre membranına geçmez...) kansere yol açan bir madde

olarak düşünülmemektedir. Fakat Cr^{6+} hücre membranından rahatça geçerek Cr^{3+} a indirgenir 6 değerlikli kromun biyolojik tesiri bu değişim tepkimesinden dolayıdır. Cr^{6+} hücredeki organellere ve organik maddelere Cr^{3+} gibi bağlanarak bu öğelerin işlevlerine zarar verir ve bu indirgemenin zehirli nitelikte olduğu varsayılmaktadır [5].

Yüksek dozda Cr^{6+} bileşiklerinin emilimine bağlı olarak şiddetli ve genel olarak ölümle sonuçlanan hastalıklı değişimler ortaya çıkar. Vücut tarafından elimine edilebilen günlük doz sınırları içinde alınan Cr^{3+} bileşiklerinin canlılara olumsuz etkisine rastlanmamıştır. Cr^{6+} bileşikleri cilt, sindirim sistemi ve akciğerler için tesir yaptıkları durumlarda tahriş edici ve aşındırıcı özellik gösterirler [5].

Krom, metal alaşımlandırmada ve boyalar, çimento, kağıt, kauçuk ve diğer malzemeler için renk verici pigment olarak kullanılmaktadır. Az miktarda kromla karşı karşıya kalındığında, deride hassasiyet ve yaralar görülür. Uzun süre karşı karşıya kalındığında böbreklerde ve karaciğerde tahribata neden olabileceği gibi kan dolaşım sistemini ve sinir dokularını hasara uğratabilir. Krom özellikle suyun yoğun olduğu ortamlarda birikerek yoğunlaşır. Bundan dolayı yüksek miktarda kroma maruz kalmış balıkları veya deniz canlılarını gıda olarak almak oldukça tehlikelidir [5].

2.2.3. Atık sularda ağır metal giderim yöntemleri

Ağır metallerin sulu ortamlardan giderilmesinde kullanılan en bilindik ve en sık kullanılan metodlar; kimyasal çöktürme, iyon değişimi, aktif karbon ile adsorpsiyon, ters osmoz, filtreleme ve membran teknolojileri şeklinde sıralanabilir [8]. Bu sık kullanılan yöntemler ile ortamda bulunan metaller tamamıyla bertaraf edilemeyebilir. Ayrıca bu yöntemlerin; masraflı donanım ile gözlemlene sistemlerine ihtiyaç duyması, fazla kimyasal ve enerjiye gereksinim duyması, zehirli çamur ve diğer atık ürünler ortaya çıkarması gibi negatif yönleri vardır [8].

2.3. Ağır Metallerin Biyolojik Süreçlerle Biyosorbsiyonu

Biyolojik emilim teknolojisinin en mühim pozitif yanları atık sulardaki ağır metal yoğunluklarını minimal seviyelere indirmekteki başarısı ve yüksek miktarda rahatça imal edilebilen, ekonomik biyolojik emici materyallerin kullanılmasıdır. Bu biyosorbentler

metal iyonlarının ortamdan uzaklaştırılmasında çok büyük oranda bir seçiciliğe sahiptirler [8].

2.4. Adsorpsiyon ve Uygulamaları

Adsorpsiyon olayı ilk olarak kalsine işleminden geçirilmiş odun kömürü üzerine birçok gazın tutunması ile anlaşılmış ve maddenin iç kısmına sirayet eden molekülleri belirten absorpsiyon teriminden farklı adsorpsiyon tanımı yapılmıştır. Buna göre adsorpsiyon; gaz, buhar ya da sıvı durumunda veya herhangi bir solüsyonda bulunan eriyik maddelere ait molekül, atom veya iyonların katı maddenin yüzeyine tutunması durumuna denir [9].

Adsorpsiyon faaliyetinde adsorplanan maddelere adsorbant denir. Adsorbantlar bir ya da daha çok sayıda olabilir. Yüzeyinde adsorpsiyon işleminin gerçekleştiği madde ise adsorbenttir. İyi bir adsorbentin temel niteliği birim kütle başına geniş yüzey alanının olmasıdır. Adsorpsiyon sürecinin ilerleyişi, adsorbant ve adsorbentin karşılıklı etkileşimine ve oluşturdukları sistemin niteliklerine bağlıdır. Farklı kimyasal yapılara sahip maddeler farklı adsorpsiyon nitelikleri taşırlar [10].

Adsorpsiyon, gazların gazlardan ayrılması, buharların gazlardan ayrılması, sıvıların renginden arındırılması ve saydam hale getirilmesi, suyun yumuşatılması, tıpta sıvılarda eriyik olan toksik maddelerin ayrılması, sıvılarda eriyik halde bulunan gazların ve kolloidal taneciklerin ayrılması, küçük parçalara ayırma vb. gibi işlemlerde sıklıkla kullanılmaktadır [11].

2.4.1. Adsorpsiyon çeşitleri

Üç tip adsorpsiyon yöntemi vardır [12]:

Fiziksel adsorpsiyon

Adsorban ve adsorbent moleküllerinin birbirleri arasında zayıf Van der Waals kuvvetlerinin etkili olduğu, bu iki molekül arasında herhangi bir elektron paylaşımı veya elektron alışverişinin olup olmadığına bağlı olan adsorpsiyon çeşididir [12].

Kimyasal adsorpsiyon

Adsorban ve adsorbent molekülleri arasında karşılıklı elektron alışverişi ya da paylaşımı olduğu, Van der Waals kuvvetlerine göre çok daha kuvvetli kimyasal bağların olduğu adsorpsiyon çeşididir [12].

Değişim adsorpsiyonu

Tam tersi elektrik yüklerine sahip adsorban ile adsorbent yüzey alanlarının birbirini çekmesi ile oluşan adsorpsiyon biçimidir [12].

Adsorpsiyonun matematik biçiminde ifade edilişi ise q_e şeklindedir ve birimi de mg/g dır. q_e ' nin manası, g miktar adsorban başına adsorpsiyona uğrayan mg miktarındaki adsorbattır. Adsorpsiyon ifadesinin denklemleri:

$$q_e = V (C_0 - C_e) / 1000 m, \quad (2.1)$$

q_e ➔ Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_0 ➔ Çözeltinin başlangıç madde konsantrasyonu (mg/L)

C_e ➔ Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

V ➔ Çözeltinin hacmi (mL) [13]

Adsorpsiyon yönteminde q_e değeri ne kadar büyük olursa o kadar iyidir. Bu değer büyüklüğü, adsorbanın adsorpsiyon kapasitesinin doğru orantılı olarak büyük olduğu manasına gelir [13].

Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasalın arasında bulunan çekim kuvvetleri ile doğrudan ilişkili olarak gerçekleşen üç tür adsorpsiyon süreci bu biçimlerde tanımlanmaktadır [13].

2.4.2. Adsorpsiyona etki eden faktörler

Adsorpsiyon sürecine etki eden birçok etmen bulunmaktadır. Adsorpsiyonu etkileyen bazı etmenler şunlardır:

- pH: Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorbe edildiklerinden, diğer iyonların adsorpsiyonu solüsyon pH' ından etkilenir. Ayrıca asidik özellik taşıyan veya bazik özellik taşıyan bileşiklerin iyonize olma derecesi de adsorpsiyonu doğrudan etkiler [14].
- Sıcaklık: Adsorpsiyon işlemi çok büyük oranda ısı veren bir reaksiyon biçiminde gerçekleşir. Bunun sonucu olarak sıcaklığın düşmesi ile adsorpsiyon hacmi artar. Açığa çıkan ısıнын büyük oranda fiziksel adsorpsiyonda konsantrasyon veya kristalizasyon ısıları düzeyinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkime ısısı düzeyinde olduğu bilinmektedir [14].
- Yüzey alanı: Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğu için, adsorpsiyon hacmi belirlenmiş yüzey alanı ile doğrudan orantılıdır. Adsorplayıcının parçacık boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu yükseltir [14].

2.4.3. Yüzey gerilimleriyle adsorpsiyon ilişkisi

Adsorpsiyon, yüzey tepkimeleri ve bunlar ile ilişkili kuvvetlerle (faz sınırları ya da yüzey sınırları gibi) doğrudan bağlıdır. Yüzey gerilimini ne kadar indirgeyebilirsek o ölçüde bahsi geçen kuvvetlerin etkilerini azaltarak adsorpsiyonun daha rahat gerçekleşmesini sağlayabiliriz. Yüzey gerilimini indirgeyerek yüzeyi aslında büyütmüş, artırmış oluruz. Gerilimi düşürmek için sıvı fazı meydana getiren moleküller arası bağların koparılması ve bu moleküllerle diğer faz arasındaki bağların ortaya çıkması sağlanmalıdır. Bunun için bir sıvının yüzeyini artırmak için yüzey gerilimi ile ilgili çalışılmalıdır [13].

2.4.4. Adsorban

Adsorpsiyon yüzeyler arası bir etkileşim olduğundan adsorpsiyonun büyüklüğü belirli yüzey alanı ile doğrudan orantılıdır. Adsorbanın geniş yüzey alanına sahip olması, gözenekli bir yapıda olması, yeterli gözenek büyüklüğüne ve spesifik bir gözenek dağılımına sahip olması istenen durumdur. Zira adsorpsiyon miktarı, total yüzey alanının adsorpsiyon için elverişli olan kısmı olarak tanımlanan özgül yüzey alanı ile doğrudan orantılıdır. Gözenek boyutunun küçülmesi ile adsorplama kapasitesinin yükseldiği belirtilmiştir [15]. Adsorban türleri hakkında genel bilgiler aşağıda verilmiştir.

Aktif karbon

Aktif karbon, büyük kristal yapısı ve oldukça geniş iç gözenek formasyonu ile karbonlu adsorbantlar familyasını nitelemeye kullanılan genel bir kavramdır. Aktif karbonlar, insan sağlığına zararı olmayan, kullanmaya elverişli mamüller olup, olabildiğince yüksek bir gözenekliliğe ve iç yüzey alanına sahiptirler [13].

Zeolitler

Zeolitler temel olarak, ortaklanmış oksijen atomları ile birbirine bağlanmış düzgün dörtyüzlü moleküllerden oluşmuş doğal kristal aminosilikatlardır. Doğal zeolitler, stronsiyum (Sr) ve sezyum (Cs) gibi arındırılmak istenen ağır metallerden kurtulmakta iyon değiştirme nitelikleriyle dikkatleri üstlerinde toplamışlardır [10].

Kil mineralleri

Doğal bir adsorbent olan kilin, smektitler (montmorillonit gibi), kaolin ve mikalar olmak üzere üç ana türü olduğu bilinir. Montmorillonit yüksek katyon değiştirme kapasitesine sahiptir. Pazar fiyatı ise aktif karbonun yaklaşık 20 de biri kadar ucuzdur. Bu sebepten ötürü spesifik olarak montmorillonit ağırlığına sahip killerin, sulu solüsyonlardaki Zn^{+2} , Pb^{+2} gibi metal iyonlarını arındırmadaki faaliyetlerini göstermek için çeşitli çalışmalar yapılmıştır [10].

Çürümüş bitki turbası

Bitki turbası, ana maddeler olarak lignin ve selülozdan oluşan karmaşık katı bir malzemedir. Bitki turbasının geniş yüzey alanı vardır ($>200 \text{ m}^2/\text{g}$) ve gözenekleri çoktur. Bu sebepten ötürü ağır metallerden arındırmada kullanılabilir, oldukça ucuzdur [10].

Selüloz

Selüloz geri dönüştürülebilir doğal polimerler arasında en çok miktarda bulunanıdır ve üç adet reaktif hidroksil grubu içerir. Çin’de kromdan arındırmada küresel selüloz kullanımı incelenmiş ve $\text{pH}=6$ ’ da $73.46 \text{ mg Cr}^{+3}/\text{g}$ adsorblama kapasitesi sağlanmıştır [10].

Kitosan

Kitosanın temel maddesi olan kitin, biyosorbentler arasında, selüloz sayılmadığı takdirde en çok bulunan doğal polimerdir. Selülozun moleküler yapısına benzer bir moleküler yapıya sahip olmasına rağmen kitosan, kitinden daha çok önemlidir. Ağır metaller için çok iyi bir tutucu olması sebebiyle, kitosanın deney ve incelemelerde kullanım alanı genişlemektedir [10].

2.4.5. Adsorpsiyon denge izotermi

Adsorpsiyon sürecini daha etkin ve daha ucuza mal etmek için çoğu araştırmacı fiyatı düşük ve geri dönüştürülebilir adsorbanlar bulmaya uğraşmaktadırlar. Maliyet azaltımı ve etkinlik artırımı için denenen yollardan biri adsorpsiyonun doğasının tamamıyla anlaşılmasıdır [16].

Adsorpsiyon işlemleri, adsorbent yüzeyinde toplanan madde derişimi ile solüsyonda kalan madde derişimi arasında denge durumu meydana gelinceye kadar sürer. Gaz maddeler için verilen derişim değeri kısmi basınç ya da mol kesri türünden verilirken solüsyonlar için bu değeri, genel olarak kütle değeri (mg/l, ppm, mg/g gibi) şeklinde verilir. Verili sıcaklıkta basınç veya derişimle yüzey kaplanmasının değışimi olarak nitelenen adsorpsiyon izotermi; denge koşullarının matematiksel olarak ifade edilebilmesini sağlar. Adsorpsiyon süreçlerini açıklamak için genellikle kullanılan adsorpsiyon izotermi; Langmuir, BET ve Freundlich izotermidir [9].

Langmuir izotermi

Langmuir izotermi, birden fazla sayıda sistemin denge adsorpsiyon hareketini yorumlamak ve katı yüzeylerinin total yüzey alanını saptamak için başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorplanan maddenin başlangıç konsantrasyonu ile beraber doğrusal olarak artar. Azami doyuma noktasında yüzey tek katman ile kaplanmakta ve yüzeye adsorplanmış madde miktarı durgun kalmaktadır [17].

BET izotermi

Brauner, Emmett ve Teller tarafından ortaya konulmuştur. Çok katmanlı adsorpsiyonun gerçekleştiği kabulü ile hareket edilir. Birinci adsorplanan molekül tabakasının üstünde farklı moleküler katmanların oluştuğu düşünülür. Her bir adsorplanan katman Langmuir izoterm modelindeki tek bir katman olarak ele alınır [15].

Freundlich izotermi

Belli miktarda adsorbent ile adsorplanan madde miktarı (Q_e), basınçla ya da yoğunluk ile hızla yükselir ve daha sonra katı yüzeyin adsorplanan molekülleriyle doygunluğa ulaşmasıyla son derece yavaşlayan bir artış hızı gösterir [18].

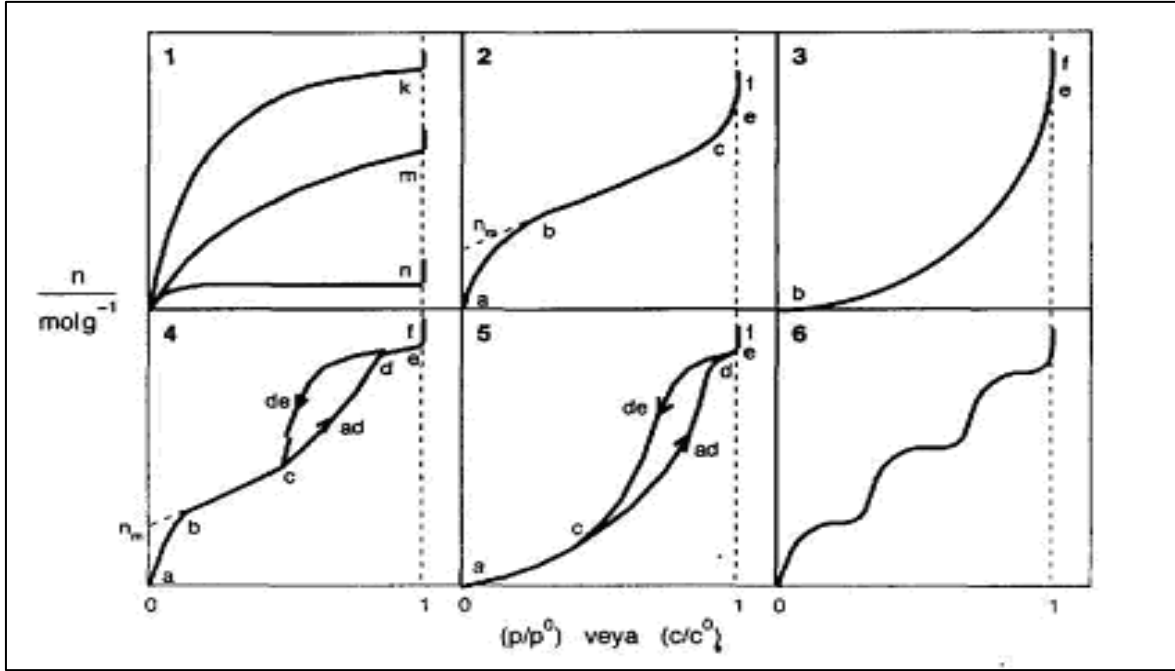
Birçok sistem, Langmuir denkleminde sapmalar gösterir. Bunun nedeni genellikle yüzeylerin homojen olmaması ve adsorplanmış moleküller arasında etkileşmelerin oluşmasıdır. İdeal olmayan sistemler bazı deneysel izotermelere uygun düşebilirler. Bunlardan biri Freundlich adsorpsiyon izotermidir [14].

Gözenekli maddelerde adsorpsiyon

The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) tarafından adsorplayıcılar, gözenek büyüklüklerinin çaplarına göre üçe ayrılmıştır [17]. Bunlar;

1. Makro gözenekler ($R > 50 \text{ nm}$)
2. Mezo gözenekler ($2 < R < 50 \text{ nm}$)
3. Mikro gözenekler ($R < 2 \text{ nm}$)

Gözenekli maddelerde adsorpsiyon, adsorpsiyon izotermi ile ele alınır. İzotermin şekli gözenek şekil ve büyüklüğüne bağlıdır. Şekil 2.2' de farklı tipte gözenekler için, IUPAC sınıflandırmasına göre belirlenmiş adsorpsiyon izoterm tipleri görülmektedir [17].



Şekil 2.2. Farklı tipte gözenekler için adsorpsiyon izoterm tipleri

Daha çok buhar halinden adsorpsiyon için çizilen bu izotermelerin belli bir kısmı solüsyondan adsorpsiyon için de aynı şekilde geçerlidir. Bu izotermelerde, P/P_0 bağıl denge basıncına ya da C/C_0 bağıl denge derişimine karşıt olarak, birim adsorplayan maddeye düşen adsorplanan madde miktarı gösterilmektedir. Aynı izotermeler, P/P_0 yerine P denge basıncı ya da C/C_0 yerine de C denge derişimi alınarak da çizilebilir. Şekildeki $P/P_0 = 1$ ya da $C/C_0 = 1$ değerlerinde adsorplanan madde toplam olarak ayrıldığından izoterm eğrileri dik bir biçimde yükselmeye başlamaktadır. Bu noktada adsorpsiyon sonuçlanmış demektir [17].

Tip I izoterm, açıklığı ancak birkaç molekül çapı kadar olan, mikrogözenekli katılardaki fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyonu ortaya koyar. Adsorplanan moleküllerinin katı yüzeyinde tek bir katman biçiminde tutulmasından ortaya çıkan bu izoterm, Langmuir İzoterm denkleminde uygundur [17].

Tip II izoterm, gözeneksiz katılardaki fiziksel adsorpsiyonu belirtir. Birinci katmanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısılarından daha yüksek olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermeleri bu eğriyle benzerlik göstermektedir. Bu izotermde, Tip I izoterm tersine çok katmanlı fiziksel adsorpsiyon meydana gelir. Tip II izoterm, düşük bağıl basınçlarda bir dönüm noktasına (b) ve orta bağıl basınçlarda ($0.05 < P/P_0 < 0.35$)

doğrusal bir bölgeye (be) işaret eder. İzotermin (ab) parçasının tamamında tek katmanlı adsorpsiyon, (be) parçasının tamamında ise çok katmanlı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır. Bu izoterm BET izoterm modeline uygunluk gösterir [17].

Tip III izoterm, gözeneksiz ya da makrogözenekli katıların adsorpsiyonunu ortaya koyar. Birinci katmanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha az olan ve kılcal yoğunlaşmanın görece az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzerlik gösterir. Burada zayıf gaz-katı etkileşimi olan adsorpsiyon söz konusudur. Düşük bağıl basınç alanında izotermdeki artış yok sayılabilecek kadar azdır. Bunun nedeni adsorplayıcı-adsorplanan kuvvetlerinin olabildiğince zayıf olmasıdır. Bu bölgede adsorpsiyon, katı üzerinde adsorplananın bir molekülün tutulmasıyla sürecini başlatır. Yüzeyde tutulan bu molekül diğer molekülleri de çekerek yüzeyin tamamıyla kaplanmasına yol açar [17].

Tip IV izoterm, mezogözenekli katı haldeki maddelerdeki adsorpsiyonu gösterir. Birinci katmanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha yüksek değerde olan ve kılcal yoğunlaşmanın fazla olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriyle benzeşen özellikler gösterir. Tip IV ve Tip II izotermde çeşitli benzerlikler ve farklılıklar gözlenmektedir. Benzerlikleri, her ikisinde de fazla katmanlı adsorpsiyon olması, (b) dönüm noktasının bulunabilmesi ve adsorplayan-adsorplanan arasındaki etkileşimin güçlü olmasıdır. Farklılığı ise, başka izotermde adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi izlediği yol açısından aynı olmasına rağmen, Tip IV izotermde orta bağıl basınçlarda farklı yollar izlenmektedir. Bu duruma "histeresis", izotermilerin birbiri ile arasında oluşan ilmeğe de "histeresis ilmeği" denilir. Bu bölgede kılcal yoğunlaşmadan söz edilmelidir. Kılcal yoğunlaşma, P denge basıncının P_o yani buhar basıncının doymuş noktasına ulaşmadığı ($P/P_o < 1$) durumda gözeneklerde gözlemlenebilen yoğunlaşma olayıdır. İzotermin (ab) fraksiyonu boyunca tek katmanlı adsorpsiyon, (bc) fraksiyonu boyunca çok katmanlı adsorpsiyon, (cd) fraksiyonu boyunca ise kılcal yoğunlaşma meydana gelmektedir. Kılcal yoğunlaşma sonuca ulaştıktan sonra gözeneklerin ağızlarındaki içe çökük yüzeyler de dolmakta ve (ef) fraksiyonu boyunca adsorplanan madde kitle olarak ayrılmaktadır [17].

Tip V izoterm, adsorplanma kuvveti az olan mezogözenekli katı haldeki maddelerin adsorpsiyonu gösterir. Birinci katmanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın fazla olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriyle

benzeşmektedir. İzoterm (ac) parçası boyunca yüzey tek katmanlı ya da çok katmanlı olarak kaplandıktan sonra, (cd) boyunca kılcal yoğunlaşma olmaktadır [17].

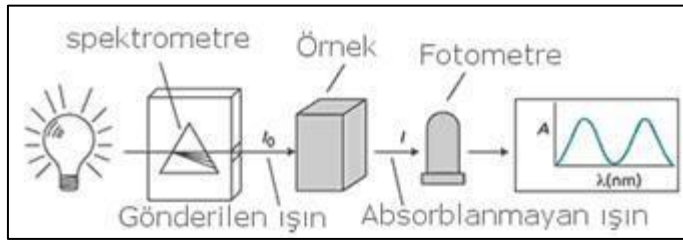
Tip VI izoterm, izotermilerin nadiren rastlanan basamaklı bir türüdür. Mikrogözenekler yanında farklı boyutlarda mezogözenek takımları barındıran katı haldeki maddelerde adsorpsiyon izotermi bu biçime benzerlik göstermektedir [17].

2.5. UV ve Görünür Bölge Spektroskopisi

Bütün maddeler, üzerine düşen ışıklardan bir kısmını absorplayabilir. Maddenin hangi ışınları absorplayacağı kendine göre değişir. Bundan faydalanılarak nitel analiz yapılabilir. Bir maddenin absorplayacağı ışın şiddeti ise madde kütlesi ile doğrudan orantılıdır. Bundan faydalanılarak sayısal analiz yapılabilir. Bu amaçla madde üzerine birçok farklı türde enerjileri barındıran ışınlar yollanabilir. Madde ile etkileşime giren ışığın enerjisi farklılaştığında madde ile etkileşime girme mekanizmaları da değişir. Bununla bağlantılı olarak ölçme tekniğinin de farklı bir teknikle değiştirilmesi gerekir. Bu sebepten ötürü elektromanyetik spektrumun tamamı için ölçüm işlemini gerçekleştirebilecek tek bir cihazın var olması imkansızdır. Elektromanyetik spektrumun değişik bölgeleri için birbirinden farklı cihazlar kullanılmak zorundadır. Dalga boyu 110 nm-1000 nm değerleri arasındaki UV ve gözle görülebilir bölge ışınları ile çalışabilen cihazlara UV ve Görünür Bölge Spektrofotometreleri adı verilir. Bu bölgeye düşen ışınların absorplanmalarının ölçülmesini temel alan inceleme yöntemine de UV ve Görünür Bölge Spektroskopisi adı verilir. UV ve gözle görülebilir bölge ışınları, molekülün en yüksek enerji düzeyindeki bir elektronun daha da yüksek bir enerji düzeyine atlama yapmasına sebep olur. UV ve gözle görülebilir bölge ışınları, moleküllerde birbirileri ile benzerlik gösteren bir etki yaptıkları için birleştirilmişlerdir. Hem organik hem de inorganik moleküller UV ve gözle görülebilir bölge ışınlarını absorplarlar. İki çeşit molekülde de ışın absorpsiyonu elektron hareketi ile gerçekleşmesine karşın birbirileri ile etkileşimlerinin mekanikleri tamamıyla farklıdır. Organik moleküllerdeki absorpsiyon molekül yörüngesel kuramına göre, anorganik moleküllerdeki absorpsiyon ise kristal bölge kuramının özelliklerine uygun biçimde açıklanır [19].

2.5.1. UV ve görünür bölge absorpsiyon spektrofotometreleri

Maddenin ışığı absorplamasını analiz edebilmek için kullanılan cihazların oluşturduğu düzeneğe absorpsiyon spektrometresi veya absorpsiyon spektrofotometresi denir. Bir spektrofotometre düzeneği şekil 2.3’ de görüldüğü gibi en başta; ışık kaynağı, dalga boyu seçicisi ve dedektörlerden meydana gelir. Dedektörde elektrik sinyaline dönüştürülen optik sinyal bir kayıtlayıcı ya da bir galvanometre ile belirlenir [19].



Şekil 2.3. Spektrofotometre'nin çalışma prensibi [19]

Bu ana parçalara ek olarak spektrofotometrelerde ışığı bir araya getirmek, odaklamak, reflekte etmek, iki farklı demete ayırmak ve denek madde üzerine belli bir şiddette yollamak amacıyla aynalar, mercekler, giriş ve çıkış aralıkları, ışık bölücülerini bulunmaktadır. Üzerinde deneyin yapıldığı madde ise kullanılan dalga boyu alanında saydam maddeden yapılmış örnekleme kaplarına konulur ve ışığın yoluna konulur [19].

2.6. X- Işını Kırınım Yöntemi (XRD)

XRD metodu genellikle ağır elementlerden meydana gelen, katı organik olmayan ve kristal durumdaki maddelerin araştırılmasına uygun bir aygıtsal metoddur. Metod, süperkondüktörler, metaller, alaşımlar, seramikler, katı solüsyonlar, katı heterojen karışımlar, aşındırıcı maddeler, çelik kaplama maddeleri, maden incelemelerinde, toprak incelemelerinde, impür katkılanmış yarı kondüktörlerde, böbrek ve mesanede oluşan taşlarda kullanılır. Aynı şekilde bazı adli vakalarda, boya olarak kullanılan çeşitli maddelerde, pigmentlerde, inşaat alanında, çimentolarda, doğal veya yapma minerallerde, herhangi bir malzemenin içerdiği bileşik veya elementlerin tasnif ve tayininde de kullanılır. Bunun yanı sıra inorganik polimerlerde, faz diyagramlarının ve faz değişikliklerinin incelenmesinde bazı kristal veya amorf karmaşık bileşiklerinin incelenmesinde olduğu gibi birçok konuda geniş bir kullanım alanına sahiptir [20].

2.6.1. Kristalin bileşiklerin tanınması

Işığın kırınım desenleri, çoğunlukla otomatik cihazlarla ortaya çıkarılır. Burada ışık kaynağı, uygun filtreleri kendinde barındıran bir X-ışını tüpüdür. Toz durumundaki örnek numune tutucuya konulur. Kristallerin hareket eğilimlerindeki rastgeleliği yükseltmek için numune tutucu kendi etrafında döndürülür. Emisyon veya absorpsiyon spektrumunun elde edilmesi ile benzer biçimde otomatik olarak taranmak yoluyla kırınım desenleri de elde edilir. Bu tür cihazların iyi noktaları şiddet ölçümünü sağlıklı bir biçimde gerçekleştirebilmek için yüksek kesinlik, işe yaramayan verilerin ayrıştırılması için otomatik veri ayıklama ve raporlama gerçekleştirebilmesidir [20].

2.6.2. Kırınım desenlerinin yorumu

Bütün nitelikleri bilinmeyen bir malzemenin toz kırınım desenlerinin incelenmesinden faydalanarak tanımlanması, sinyallerin θ veya 2θ türünden konumlara ve bileşke şiddetleri ile doğrudan ilişkilidir. Kırınım açısı 2θ belirli bir takım düzlemler arasındaki açıklık ile belirlenir. Bragg eşitliği kullanılarak bu düzlemler arasındaki uzaklık (d) miktarı kaynağın belirli dalga boyundan ve ölçümün gerçekleştirildiği açı üstünden ölçülerek belirlenir. Çizgi şiddetleri her bir düzlem grubundaki atomik yansıtma odaklarının cinsi ve niceliği ile doğrudan orantılıdır [20].

Kristallerin belirlenmesi deneyseldir. Uluslararası Kırınım Verileri Merkezi (International Centre For Diffraction Data, Swarthmore, PA)' nden toz kırınım verileri dosyası elde edilebilir. Adı geçen dosyadaki veriler taranarak bilinmeyeni belirleme işi zor ve uzun yani zaman alıcı olduğu için, toz veriler dosyası kategorilere ayrılmıştır. İnorganikler, organikler, metaller, alaşımlar, mineraller, adli malzemeler ve farklı türlerin listesini barındıran alt dosyalara bölünmüştür. Bu dosyalardaki bilgiler farklı düzlemler arası uzaklık miktarlarını ve bağıl çizgi şiddetlerini ortaya koymaktadır. Veriler en yüksek şiddetteki çizgiden (d) elde edilen değerlere göre tasnif edilmiştir; bu dosyadan incelemesi gerçekleştirilen maddenin en yüksek şiddetteki (d) uzaklık miktarlarına bir piknometrenin yüzde biri ile ikisi aralığında yaklaşan (d) değerleri ele alınır. Olası bileşikler ayrıştırıldıktan sonra aralarında tekrar bir eleme yapılabilmesi için önce ikinci en şiddetli, daha sonra da üçüncü, dördüncü vs. en şiddetli çizgilerin (d) değerlerine göre elemeler yapılarak elde edilmek istenen bilinmeyen değerine yaklaşılr. Genellikle üç veya dört (d)

değeri bileşiğin niteliklerinin şüpheyi yer bırakmayacak şekilde teşhisini gerçekleştirebilmek için yeterlidir. Bugün artık bilgisayarlı tarama sistemleriyle bu aşırı zor işlem büyük oranda kolaylaştırılmıştır [20].

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMALARI

Aşağıda metaloksit adsorbentler kullanılarak atık sulardan ağır metal giderimi üzerine yapılmış çalışmalara ait bilgiler bulunmaktadır.

Wang ve diğerleri (2003) sulu çözeltilerden ağır metallerin uzaklaştırılması için düşük maliyetli çeşitli adsorbanlar (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeS , çelik talaşı, Mg , Zn , Al ve Fe topakları, kömür) kullanmıştır. Farklı çözelti ve pH değerlerinde yapılan deneyler, çelik talaşı ve Mg topaklarının kobalt ve çinkonun uzaklaştırılmasında çok etkili adsorbanlar olduklarını göstermiştir [21].

Di ve diğerleri (2006), CeO_2 nanopartikülleriyle desteklenmiş, karbon nanotüpler ile hizalanmış $\text{CeO}_2/\text{ACNTs}$ özellikle içme suyundan Cr (VI) uzaklaştırılmasında ve çevre korumada büyük potansiyel uygulamalara sahip olduğunu görmüşlerdir [22].

Sen ve Sarzali (2008), çeşitli deneysel parametreler etkisi ile sulu çözeltilerden Cd^{+2} metal iyonlarının adsorpsiyonunu alüminyum oksit (Al_2O_3) kullanarak adsorpsiyon deneyleri ile incelemişlerdir. Yapılan çalışmada, metal iyonu adsorpsiyon miktarı sırasıyla başlangıç metal iyonu konsantrasyonu, temas süresi, çözelti pH' ı ile artmaktadır. Fakat kadmiyum iyonları adsorpsiyon miktarı, adsorban dozajı ve sıcaklık miktarı ile azalmıştır [23].

Yang ve diğerleri (2009), oksitlenmiş çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNTs) üzerinde Ni (II) adsorpsiyonu incelemişlerdir. Ni (II) adsorpsiyonu, PAA (Polyacrylic acid) ile anlamlı bir şekilde etkilenmiş ve PAA üzerinde Ni (II) adsorpsiyonu etkisinin pH değerine bağlı olduğu bulunmuştur. PAA bulunduğunda, adsorpsiyon düşük pH değerlerinde artmış, yüksek pH değerlerinde azalmıştır. Oksitlenmiş MWCNTs organik madde varlığında, sulu çözeltilerden metal iyonları uzaklaştırılmasında teşvik edici olabileceği beklenebilir [24].

Naeem ve diğerleri (2009) tarafından yapılan çalışmada, NiO , Co^{+2} uzaklaştırılması en iyi film difüzyon mekanizması ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalarda, kobalt adsorpsiyonunda 323K-313K sıcaklık aralığında adsorpsiyon davranışının sıcaklığa karşı duyarsız olduğu görülmüştür. Fakat NiO ile Co^{+2} adsorpsiyonu sıcaklık ve pH ile artış göstermiştir [25].

Chen ve diğerleri (2009), çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) / demir oksit manyetik kompozitler hazırlayarak Ni (II) ve Sr (II) adsorpsiyon davranışını incelemişlerdir. Ni (II) ve Sr (II) üzerine MWCNT/Demir oksit manyetik kompozitler adsorpsiyonu, pH ve iyonik güce fazlasıyla bağlıdır. Manyetik kompozitler üzerine adsorbe edilmiş Ni (II) pH < 2 kolayca desorbe edilirken, manyetik kompozitlerin adsorpsiyon kapasitesi, Sr (II) için MWCNTs ve demir oksit pH > 7 daha yüksektir [26].

Naeem ve diğerleri (2009), NiO üzerine sorpsiyon ile sulu çözeltiden katyon değişimi ile Pb uzaklaştırılması üzerinde çalışmışlardır. Sulu çözeltilerden Pb uzaklaştırılmasında, nikel oksitin etkili bir adsorban olduğu görülmüştür [27].

Rahmani ve diğerleri (2010) sulu çözeltilerden ağır metallerin adsorpsiyonunda nano yapıli γ -alumina (alüminyum oksit) etkisini incelemişlerdir. Çalışmalar sonucunda γ -alumina sulu çözeltilerden Pb^{2+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} adsorbsiyonunda etkili bir adsorban olarak görülmüştür. Sırasıyla maksimum adsorban kapasitesi Pb^{2+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} olmuştur [28].

Sheng ve diğerleri (2010), sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNTs)' in umut verici olduğunu bulmuştur. MWCNTs üzerinde Cu (II) adsorpsiyonu pH (3-7.5) arttığında adsorpsiyonun arttığı görülmüştür [29].

Recillas ve diğerleri (2010), CeO_2 nanopartiküller üzerinde Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine çalışmışlardır. Nanopartiküllerdeki yığılma ve morfolojik değişimler adsorpsiyon-desorpsiyon süreci boyunca TEM tarafından gözlenmiştir. Deneyler içme suyundan ya da yeni kullanılacak kirli sudan Cr (VI) düşük miktarlarını ayırmak için en iyi yöntemin CeO_2 kullanımı olduğunu göstermiştir [30].

Mahmood ve diğerleri (2011), NiO ile sulu çözeltilerden katyon değişimi ile çinko uzaklaştırılması üzerine çalışmışlardır. Sulu çözeltilerden çinkonun uzaklaştırılmasında nikel oksitin etkili bir adsorban olduğu görülmüştür. Ortamın sıcaklığı ve pH artışı ile Zn sorpsiyon artışı gözlenmiştir [31].

Mahmood ve diğerleri (2011) tarafından NiO üzerine Cd (II), Co (II), Zn (II) adsorpsiyonu farklı sıcaklık değerlerinde yapılmıştır ve adsorpsiyon-iyon değişim mekanizması kullanılmıştır. Sulu çözeltilerden Zn (II), Co (II), Cd (II) uzaklaştırılmasında NiO etkili bir

adsorban olarak davranmıştır. Nikel oksite karşı metal iyonlar tarafından gösterilen aktivasyon enerjisi eğilimi ve seçicilik sırasıyla Zn (II), Co (II), Cd (II) olarak belirlenmiştir [32].

Sheela, Nayaka (2012) tarafından yapılan çalışmada, NiO nanopartikülleri üzerinde Cd (II) ve Pb (II) iyonlarının adsorpsiyonunda Langmuir izotermine dayanarak, maksimum adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla Cd (II) ve Pb (II) olmuştur. Çalışma atık sulardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında NiO nanopartiküllerinin kullanılabileceğini göstermiştir [33].

Zhang ve diğerleri (2012), Fe₃O₄-SiO₂-poly (1,2-diaminobenzene) çekirdek-kabuk mikron altı parçacıklar kullanarak sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasını çalışmıştır. FSPs kullanılarak yapılan çalışmada da maksimum adsorpsiyon kapasitesi sıralaması As (III), Cr (III) ve Cu (II) şeklinde olmuştur [34].

Ahmed ve diğerleri (2013) manyetit-hematit karışımı kullanarak sudan ağır metallerin uzaklaştırılması için çalışmışlardır. Bu çalışma sırasında en çok uzaklaştırılanlar Cd (II) ve Cr (III) olarak belirlenmiştir. Hazırlanan örnekler X ışını kırınımı (XRD), yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron (HRTEM) ile incelenmiştir [35].

Yang ve diğerleri (2013) sulu çözeltilerden ağır metallerin uzaklaştırılması için diamin işlevli gözenekli silika destekli çok duvarlı karbon nanotüpler (NN-mSiO₂@MWCNTs) hazırlamışlardır. Diamin işlevli gözenekli silika destekli çok duvarlı karbon nanotüpler Cu(II) uzaklaştırılması için maksimum adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir [36].

Wang ve diğerleri (2013), SilprIm-Cl (silika ile değişmiş imidazol ile karşı iyon olarak klorür) adsorban kullanarak sulu çözeltilerden Cr (VI) uzaklaştırmışlardır. Kullanılan adsorban, Cr (VI) için adsorpsiyon kapasitesini anlamlı şekilde artırmıştır [37].

Bagheri ve diğerleri (2014) tarafından yapılan çalışmada, lam üzerinde mikro yapılı ZnO ve Zn(OH)₂ mikrodalga ışınlama ve hidroliz yöntemiyle hazırlanmıştır. ZnO ince filmi sulu çözeltilerden Cu (II) uzaklaştırılmasında yüksek adsorpsiyon davranışı göstermiştir [38].

Karnib ve diğeri (2014) tarafından aktif karbon, silika kullanılarak adsorpsiyon yöntemiyle atık sulardaki ağır metallerin uzaklaştırılması çalışılmıştır. Silika, sudaki ağır metallerden nikelin uzaklaştırılmasında daha etkili olurken aktif karbonda ağır metallerin uzaklaştırılmasında etkin bir adsorban olarak görülmüştür [39].

Azizian, Bagheri (2014) tarafından yapılan çalışmada, nano yapılı ZnO içine az miktarda gümüş eklemek maksimum adsorpsiyon kapasitesini artırmış ve sulu çözeltilerden bakır iyonlarının uzaklaştırılmasında etkili olmuştur [40].

Du ve diğeri (2014) tarafından yapılan çalışmada, MnO_2 nanoteller/diatomit örnekler, hidrotermal yöntem ile $KMnO_4$ ve $(NH_4)_2S_2O_8$ kullanılarak hazırlanmıştır. Bu örnek endüstriyel atık sulardan Cr (VI) ve As (V) uzaklaştırılmasında gelecek vaat eden bir adsorbandır [41].

Ghiloufi ve diğeri (2016) tarafından sulu çözeltilerden ağır metallerin adsorpsiyonu için sol-jel yöntemi ile hazırlanmış Ga katkılı ZnO kullanılmıştır. Galyum katkılı ZnO sulu çözeltilerden ağır metallerin uzaklaştırması için daha etkili olmuştur. Bu yöntemle sulu çözeltilerden Cd (II) ve Cr (VI) nanokristaller kullanılarak uzaklaştırılmıştır [42].

Ghosh ve diğeri (2015) tarafından sulu zirkonyum (IV) ile seryum (IV) oksit birleştirilmiş ve nanokompozitler (HZICO) sulu çözeltilerden Cr (VI) uzaklaştırılmasında yüksek adsorpsiyon kapasitesi gösterdiğini bulmuşlardır [43].

4. ÇALIŞMANIN AMACI

Bu çalışmanın amacı nikel oksit içeren birbirinden farklı destek türleri (SiO_2 , NaYzeolite, Moleküler elek) kullanılarak hazırlanmış adsorbentler ile atık sularda bulunan Cr (VI)'nın adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırılmasına; adsorbent ısı işlem sıcaklığının (300°C , 500°C ve 700°C), destek türünün (SiO_2 , NaYzeolite, Moleküler elek) ve çözeltide bulunan Cr (VI) derişiminin (2.5 mg/L, 5 mg/L, 7.5 mg/L) adsorplama işlemine etkisinin incelenmesidir. Bu amaç doğrultusunda aşağıda verilen deneysel çalışma adımları takip edilmiştir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1. Adsorbentlerin Hazırlanması

Adsorbentler emdirme yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Gerekli olan kimyasal miktarları Ek-1’ de gösterildiği şekilde hesaplanmıştır. Yapılan literatür araştırmaları metaloksit/destek kütleli oranın 15/85 olduğunu göstermiş ve bu nedenle kütleli yüzde olarak %15 NiO sabit olmak üzere %85 destek malzemeler kullanılmıştır. Destek türünün adsorpsiyon prosesine etkisini görebilmek için üç farklı ama içerik olarak benzer bileşikler içeren destek kullanılmıştır. Bu amaçla SiO₂, NaYzeolite, Moleküler elek destek malzemesi olarak yapıya eklenmiştir. Adsorpsiyon deneylerinde adsorbentin adsorplama kapasitesine kalsinasyon sıcaklığı, destek türünün, Cr (VI) derişimi etkileri üzerine çalışılmıştır.

Deneylerde kullanılan maddeler önce hassas terazide tartılmış sonra beherde 1,167 g Ni(NO₃)₂.6H₂O ve 1,7 g destek maddeler karıştırılıp üzerine 100 ml deiyonize su ilave edilmiş ve manyetik karıştırıcıda 3 saat karışmaya bırakılmıştır. 3 saat sonunda üç farklı beherdeki kimyasallar sırayla 110°C deki etüvde 1 gece bekletilmiştir. Bir gün sonra etüvden beherler sırayla alınmış ve beherdeki kimyasallar sırayla havanda ezilerek 150 mesh boyutundaki elekten geçirilmiş ve numune kaplarında toplanmıştır. Numunelerden 0,5 gram alınarak kül fırında ısıtıl işleme (kalsinasyon) tabi tutulmuştur. Kalsinasyon sıcaklığının adsorpsiyon kapasitesine etkisini görebilmek için numuneler 300°C, 500°C, 700°C sıcaklıklarda 5 saat ısıtıl işleme tabi tutulmuştur.

5.2. Hazırlanan Destek Malzemelerinin ve Adsorbentlerin Karakterizasyonu

Hazırlanan malzemelerin karakteristik özelliklerini belirlemek için aşağıdaki teknikler kullanılmıştır. Bu analizler Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında hizmet alımı kapsamında gerçekleştirilmiştir.

- X-Işını kırınım deseni analiz çalışmaları

Adsorbentlerin içeriğinin hangi fazlardan oluştuğunu belirlemek maksadıyla PHILIPS PW 1840 marka X-Işını kırınım aygıtı kullanılmıştır. CuK α radyasyonu (1.5406 Å) üreten Rigaku dönen anodlu X-Işını kırınımı ile ve 0,1 derece/saniye tarama hızında XRD

desenleri belirlenmiştir. Örnekler ince homojen bir toz haline getirilmek için ezilmiş, elekten geçirilmiş ve bir gece boyunca nemden arındırmak için kurutulmuştur.

- N₂ fizisorpsiyon analizleri

Adsorbentlerin, azot adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermi “Quantochrome Autosorp 1 C” aygıtı kullanılarak tespit edilmiştir. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon verileri sıvı azot sıcaklığında ve 1×10^{-2} -0,99 P/P₀ aralığında belirlenmiştir. Çok noktalı BET yüzey alanları azot adsorpsiyon/ desorpsiyon izoterminin 0,05<P/P₀<0,35 aralığındaki adsorplanan azot hacim değerlerinden yararlanarak bulunmuştur. Toplam gözenek hacmi, (V_{toplam}) P/P₀=0,99 değerindeki, mikro gözenek ve mezogözenek toplam hacmi, (V_{mezo+mikro}) P/P₀=0,96 değerindeki desorpsiyon verisinden yararlanarak bulunmuştur. Mikro ve mezogözenek dağılımları BJH yöntemi ile azot desorpsiyon verilerinden belirlenmiştir.

5.3. Adsorpsiyon Deneyleri

5.3.1. Krom adsorpsiyon deneyleri

Adsorbans ile derişim kalibrasyon grafiğı

Deney süresince alınan numunelerdeki krom analizi, Cr (VI)’ nın asidik ortamda Difenil Karbazit ile reaksiyonu sonucu renk oluşumuna göre spektrofotometrik olarak yapılmıştır.

Analiz için kullanılan çözeltiler:

-1,5 Difenil Karbazid çözeltisi, C₁₃H₁₄N₄O (0,25 gram 1,5 Difenil Karbazit 50 ml Aseton ile çözülerek hazırlanmıştır.)

-Potasyum di kromat, K₂Cr₂O₇

Öncelikle standart K₂Cr₂O₇ çözeltisi hazırlanmıştır. Bu amaçla 282 mg K₂Cr₂O₇, 1000 ml saf suda çözülmüştür. Hazırlanan çözelti 100 mg/L krom içermektedir. Bu çözeltiden 5 ml alınarak 100 ml’ ye seyreltilerek 5 mg/L derişiminde krom içeren çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltiden 2, 4, 8, 12, 20 ml alınarak 100 ml’ lik balon jojelere konmuş ve

üzerine 2 ml (1+1) lik H_2SO_4 eklenmiş ve son hacim 100 ml olacak şekilde seyreltilmiştir. Bu şekilde sırasıyla 0,1 0,2 0,4 0,6 1,0 mg/L derişiminde çözeltiler elde edilmiştir. Yapılan hesaplamalar EK-2’ de verilmiştir. Bu çözeltilerin üzerine 2 ml 1,5 Difenil Karbazid çözeltisi eklenerek en az 5 dk renk oluşması için beklenmiştir. Daha sonra UV spektrofotometrede 540 nm dalga boyunda adsorbansları okunarak adsorbans ile derişim arasında bir bağıntı elde edilmiştir. Kalibrasyon için ölçülen değerler EK-3’ te bulunan Çizelge 3.1’ de verilmiştir. Bu değerler sonucunda çizilen Cr (VI) çözelti derişimine karşı adsorbans kalibrasyon grafiği EK-3’ te gösterilmiştir.

300 °C, 500 °C ve 700 °C’ de kalsine edilmiş adsorbentlerden 50 mg alınmış ve çözeltide bulunan krom derişiminin etkisini çalışmak üzere üç farklı çözelti derişiminde adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Adsorbentlerin ölçümleri için kullanılan hassas terazi Resim 5.1’ de verilmiştir.



Resim 5.1. Adsorbentlerin ölçümünde kullanılan hassas terazi

2,5 ppm, 5 ppm ve 7,5 ppm Cr (VI) içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde sırasıyla 50 mg adsorbent üzerine bu çözeltilerden 50 ml eklenmiş ve 120 dk bekletilmiştir. Daha sonra oluşan çözeltiden 5 mL alınmış ve üzerine 2 mL 1,5 Difenil

Karbazid, 2 ml H_2SO_4 ve toplam çözelti 100 mL olacak şekilde saf su eklenmiştir. Çözelti UV spektrofotometresinde analiz edilerek çözeltide kalan Cr (VI) derişimleri belirlenmiştir. UV spektrofotometresinde 540 nm’de ölçülen değerler Ek-4’ de verilmiştir.

Ek-4’ de gösterilen hesaplama yöntemi kullanılarak malzemeler hazırlanmıştır. Resim 5.2’ de ölçümde kullanılan UV spektrofotometresinin resmi gösterilmiştir.



Resim 5.2. Deneyde kullanılan UV spektrofotometre cihazı

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. X-Işını Kırınım Deseni Analiz Sonuçları

Adsorbentlerin yapısındaki kristal fazları saptamak maksadıyla X-ışını kırınım deseni analiz çalışmaları gerçekleştirilmiştir. X-ışını kırınım deseni analiz sonuçları Şekil 6.1, 6.2 ve 6.3’ de gösterilmiştir. Adsorbentlerin bireysel x-ışını kırınım deseni analiz sonuçları Ek-5’ de verilmiştir. XRD spektumlarından kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak pik şiddetlerinin değiştiğini belirlenmiştir. Grafiklerden adsorbent yapısında bulunan kristal fazlara ait belirlenen 2θ değerleri Çizelge 6.1’ de verilmiştir.

Çizelge 6.1. X-Işını kırınım deseni analizi grafiklerinden çıkarılan katalizör yapısında bulunan kristal fazlara ait 2θ değerleri

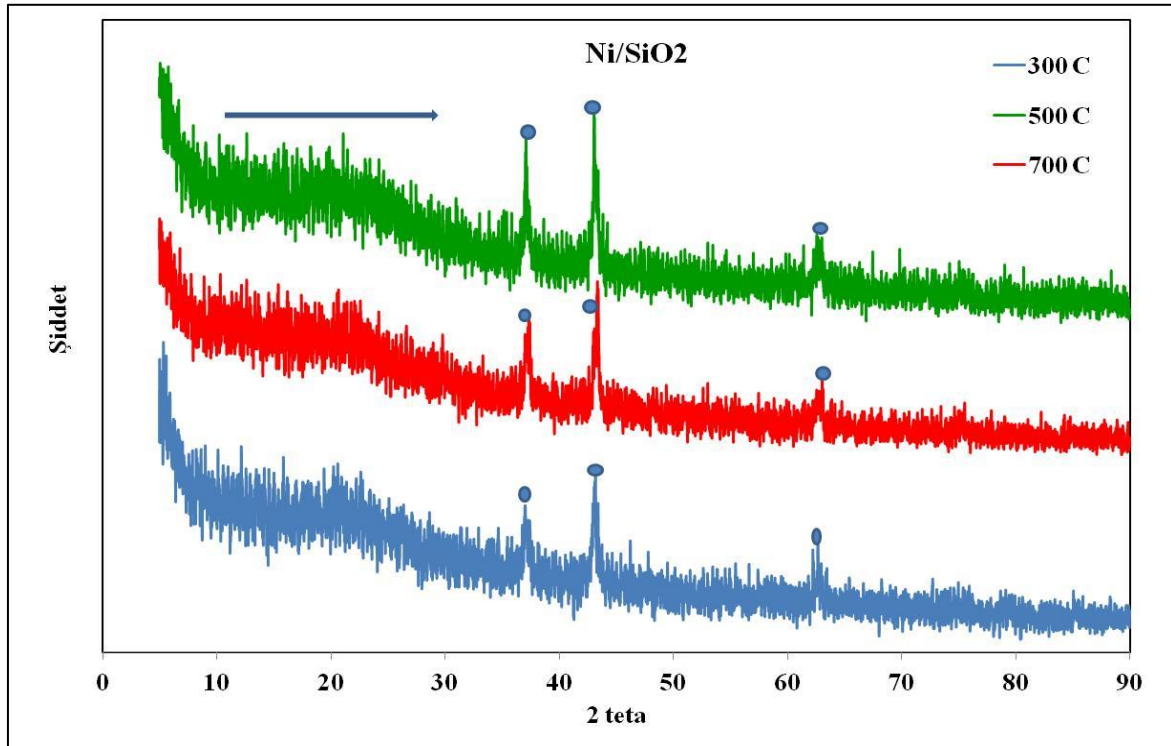
Adsorbent	Sıcaklık	2θ
NiO/SiO ₂	300°C	36,8°, 43,2°, 62,8°
NiO/NaYzeolite	300°C	6,4°, 12°, 15,8°, 18,6°, 20,6°, 24,2°, 27,2°, 31,6°, 43,4°
NiO/MolSiev	300°C	11,6°, 23,4°, 26,6°, 29,4°, 34°, 43°
NiO/SiO ₂	500°C	36,8°, 42,8°, 62,4°
NiO/NaYzeolite	500°C	5,94°, 10,04°, 11,84°, 15,53°, 18,40°, 20,47°, 23,48°, 26,97°, 31,43°, 37,17°, 43,28°
NiO/MolSiev	500°C	6,7°, 23,8°, 26,7°, 29,6°, 43°
NiO/SiO ₂	700°C	37°, 43,2°, 63°
NiO/NaYzeolite	700°C	6°, 10°, 11,8°, 15,6°, 18,6°, 20,2°, 23,4°, 27°, 31,4°, 43,4°
NiO/MolSiev	700°C	6,8°, 9,8°, 21°, 26,8°, 43,4°, 62,6°

Şekil 6.1’ de farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş NiO/SiO₂ adsorbentine ait X-ışını kırınım deseni analiz sonucu görülmektedir. Şekil 6.1 bize kalsinasyon sıcaklığının adsorbentin yapısında bulunan kristal fazların çıkış açılarının değerlerini değiştirmediğini göstermektedir. Üç sıcaklıkta da 10°-30° aralığında geniş bir pik bulunmaktadır. Bu da ortamda bulunan amorf silikanın varlığına işaret etmektedir. 37°, 43°, 63° değerlerinde pikler ise yapıda NiO varlığına işaret etmektedir. X-ışını kırınım deseni grafiğine bakıldığında görülen şiddetli pikler yapıda büyük kristallerin olduğunu göstermektedir.

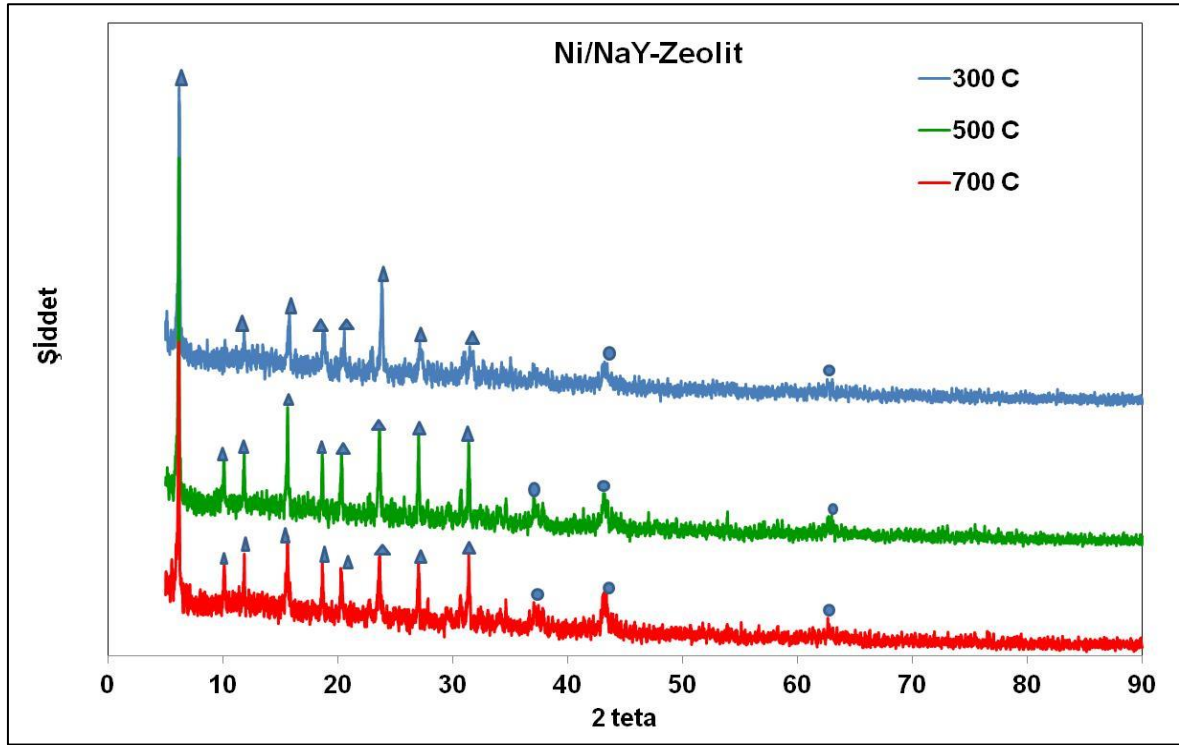
Farklı kalsinasyon sıcaklıklarındaki pikler karşılaştırıldığında 2θ açılarında bir fark görülmektedir. Bu farkın görülmemesi kalsinasyon sıcaklığının kristal faz yapısını etkilememiş olduğunu göstermektedir.

Şekil 6.2' de farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş NiO/NaYzeolit adsorbentine ait X-ışını kırınım deseni analiz sonucu görülmektedir. Kalsinasyon sıcaklığının değişmesi yapıda bulunan kristal fazların çıkış açılarının değişmesine neden olmamıştır. $2\theta = 6,2^\circ, 10,2^\circ, 11,6^\circ, 15,8^\circ, 18,4^\circ, 20,2^\circ, 23,2^\circ, 26,6^\circ, 31,4^\circ$ değerlerindeki pikler yapıda NaYzeolit varlığına işaret etmektedir. $2\theta = 36,8^\circ, 42,8^\circ, 62,6^\circ$ yapıda NiO varlığına işaret etmektedir.

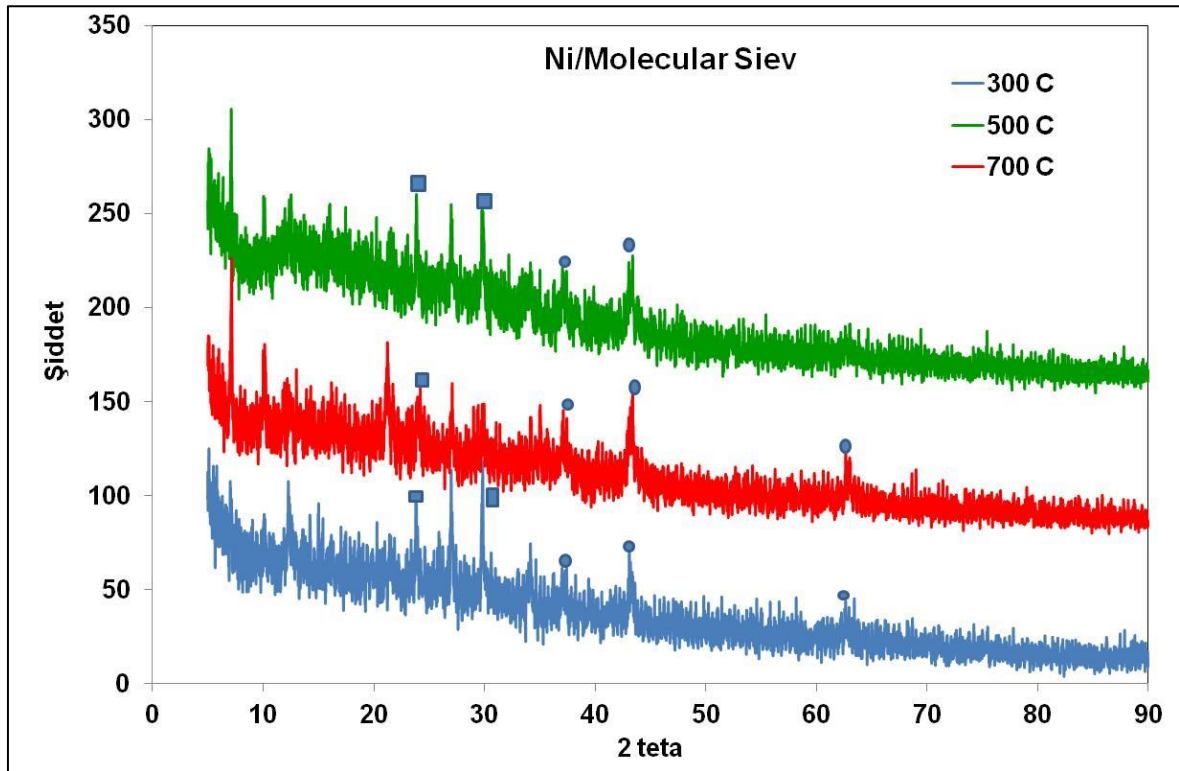
Şekil 6.3' de x-ışını kırınım desenlerine bakıldığında Moleküler elek için amorf bir yapı olduğu görülmektedir. Keskin kristal fazların NaYzeolit ile karşılaştırıldığında fazla olmadığı, NaYzeolit için piklerin daha net olduğu görülmektedir. 2θ değerlerine bakıldığında $2\theta = 6,97^\circ, 10^\circ, 23,89^\circ, 27,17^\circ, 30^\circ, 37,17^\circ, 43,4^\circ, 62,6^\circ$ değerlerinde pikler görülmektedir. $2\theta = 23,89^\circ, 30^\circ$ değerinde pik yapıda Moleküler elek varlığına işaret etmektedir. $2\theta = 37,17^\circ, 43,4^\circ, 62,6^\circ$ ise yapıda olan NiO varlığını göstermektedir.



Şekil 6.1. Farklı sıcaklıklarda kalsine olmuş NiO/SiO₂ adsorbentine ait XRD spektrumları (□: NiO, ▢: SiO₂)



Şekil 6.2. Farklı sıcaklıklarda kalsine olmuş NiO/NaY-Zeolit adsorbentine ait XRD spektrumları ($\blacktriangle$: NaYzeolit, $\bullet$: NiO)



Şekil 6.3. Farklı sıcaklıklarda kalsine olmuş NiO/MolSiev adsorbentine ait XRD spektrumları ($\square$: Moleküler elek, $\bullet$: NiO)

Elde edilen X-Işını kırınım deseni analiz sonuçları literatürde yer alan çalışmalar ile uyum göstermiştir. Liu ve diğerleri (2018) tarafından yapılan X-Işını kırınım analiz sonuçları sonucunda amorf silika $2\theta = 12-38^\circ$ aralığında elde edilmiştir [44]. Bogdanchikova ve diğerleri (2008) tarafından yapılan çalışmada amorf silika için 2θ değerleri 15° ile 30° aralığında pik vermiştir [45]. Noor ve diğerleri (2014) tarafından yapılan çalışmada NiO (111) fazına $2\theta = 36^\circ$ değerinde, NiO (200) fazına $2\theta = 43^\circ$ değerinde, NiO (220) fazına $2\theta = 63^\circ$ değerinde rastlanmıştır. Karakteristik amorf silika için 2θ değeri $10-30^\circ$ aralığında elde edilmiştir [46]. Abdel Hameed ve Tammam' a (2018) göre X-Işını kırınım analizinde NiO (111) fazına $2\theta = 37^\circ$ değerinde, NiO (200) fazına $2\theta = 43^\circ$ değerinde, NiO (220) fazına $2\theta = 62^\circ$ değerinde rastlanmıştır [47]. Sing ve diğerleri (2018) tarafından yapılan çalışmada X-Işını kırınım deseni analizinde Ni (111) fazına $2\theta = 45^\circ$ değerinde, Ni (200) fazına $2\theta = 53^\circ$ değerinde ve Ni (220) fazına $2\theta = 76^\circ$ değerinde rastlanmıştır. Ayrıca NiO (111) fazına $2\theta = 37^\circ$ değerinde, NiO (220) fazına $2\theta = 62^\circ$ değerinde rastlanmıştır [48]. Gong ve diğerleri (2018) tarafından yapılan çalışmada metalik nikel için 2θ pikleri $44,5^\circ$ ve $51,8^\circ$ değerlerinde elde edilmiştir [49]. Ashok ve Kawi (2015) tarafından yapılan X- Işını kırınım deseni analizinde metalik nikel için $2\theta = 44.6^\circ$ değerinde bulunmuştur [50]. He ve diğerleri (2014) tarafından yapılan çalışmada NiO pikleri $2\theta = 37,8^\circ$, $43,8^\circ$, $63,8^\circ$ değerlerinde, Ni için Ni (111) fazına $2\theta = 44^\circ$ değerinde, Ni (200) fazına $2\theta = 52^\circ$ değerinde ve Ni (220) fazına $2\theta = 76^\circ$ değerinde rastlanmıştır [51]. Yuan ve diğerleri (2018) tarafından yapılan çalışmada X-Işını kırınım deseni analizinde, moleküler elek fazına $2\theta = 23,58^\circ$ ve $31,34^\circ$ değerlerinde elde edilmiştir [52]. Patdhanagul ve diğerleri (2010) tarafından yapılan çalışmada, NaYzeolit fazları (111), (220), (311), (331), (511), (440), (533), (642), (733), (555), (840) ve (666) sırasıyla $2\theta = 6,11^\circ$, $10,18^\circ$, $11,85^\circ$, $15,55^\circ$, $18,33^\circ$, $20,18^\circ$, $23,51^\circ$, $26,85^\circ$, $29,25^\circ$, $31,11^\circ$, $32,22^\circ$, $37,59^\circ$ değerlerinde elde edilmiştir [53]. Patdhanagul ve diğerleri (2012) tarafından yapılan X-Işını kırınım analizinde, NaYzeolit fazları (111), (220), (311), (331), (511), (440), (533), (642), (733), (555), (840) ve (666) sırasıyla $2\theta = 6,21^\circ$, $10,12^\circ$, $11,94^\circ$, $15,60^\circ$, $18,64^\circ$, $20,24^\circ$, $23,52^\circ$, $26,82^\circ$, $29,49^\circ$, $31,21^\circ$, $32,18^\circ$, $37,67^\circ$ değerlerinde rastlanmıştır [54].

6.2. N₂ Fizisorpsiyon Sonuçları

6.2.1. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri

Farklı sıcaklıklarda kalsine olmuş tüm adsorbentlerin N₂ fizisorpsiyonunda elde edilen N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri Ek-6' da verilmiştir.

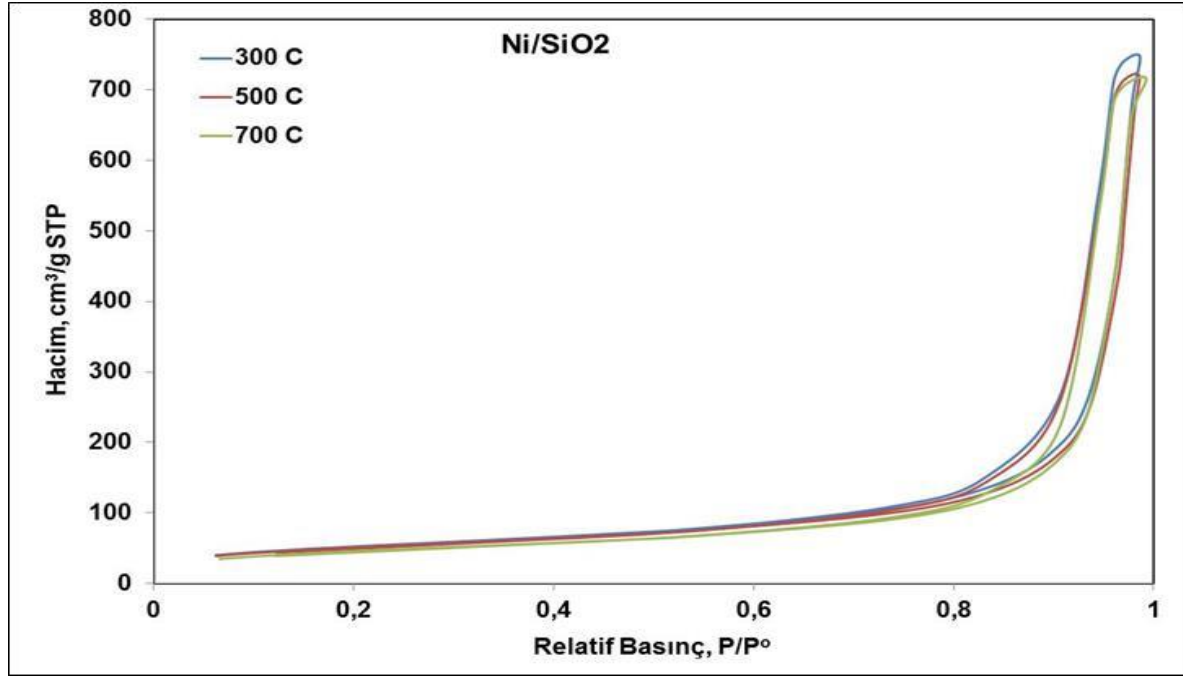
NiO/SiO₂, NiO/MolSiev ve NiO/NaY-Zeolite adsorbentlerine ait N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri IUPAC sınıflandırmasına göre belirlenmiş adsorpsiyon izoterm tiplerinden V. Tip izoterme şekil olarak benzemektedir ve izoterm Şekil 6.4, Şekil 6.5, Şekil 6.6' da gösterilmiştir. V. Tip izoterm adsorplama kuvveti düşük olan mezogözenekli katı halde bulunan maddelerdeki adsorpsiyonu gösterir. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermeleri bu eğriye benzemektedir [17]. Adsorbentlerin izoterm tipleri kalsinasyon sıcaklığının değişmesine bağlı olarak değişmemiştir.

NiO/SiO₂ adsorbentinin izoterm şekli IUPAC tarafından tanımlanan dört histerisis döngüsünde 1.döngü olan H1 döngüsüne benzemektedir [55]. H-1 tipi histerisis döngüde histerezis döngü dar, adsorpsiyon ve desorpsiyon dalları neredeyse dikey ve neredeyse paraleldir. H1 Tip histeresizi yaklaşık tek biçimli kürelerin oluşturduğu yığınlar veya kompaktlarından yapılmış ve dar gözenek dağılımına sahip gözenekli malzemeler vermektedir [56].

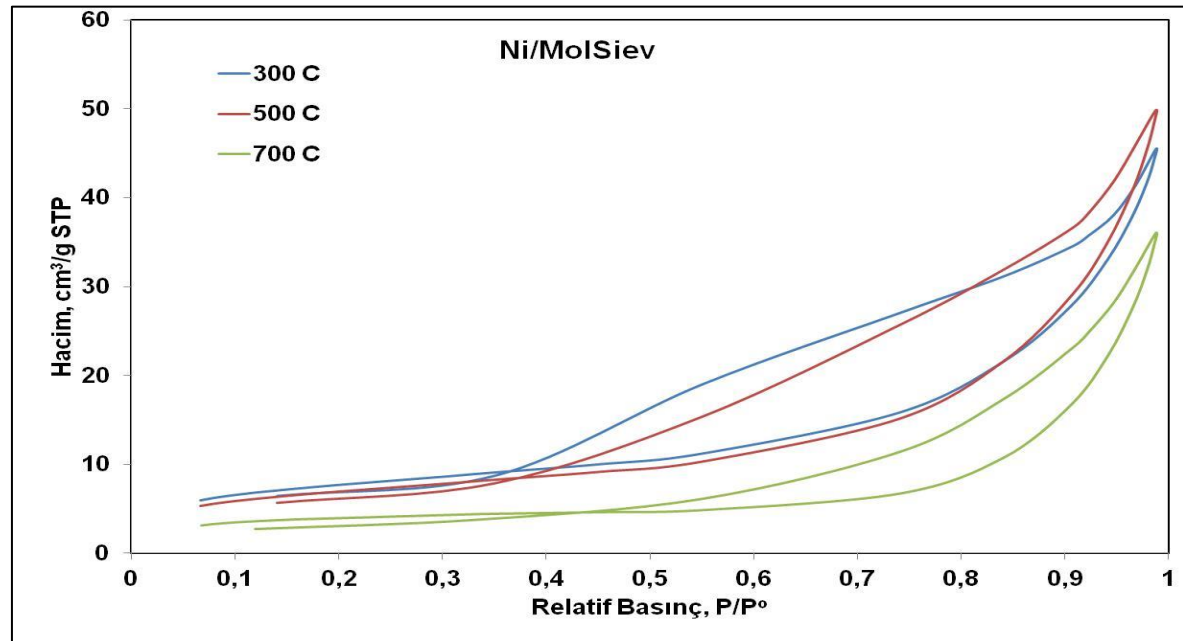
NiO/MolSiev adsorbentinin izoterm şekli IUPAC tarafından tanımlanan dört histerisis döngüsünde 3.döngü olan H3 döngüsüne benzemektedir. H3 tipi histerezis döngüleri genellikle polar olmayan gazların montmorillonit killlerinde adsorpsiyonunda olduğu gibi histeresis aralığına benzemektedir [55]. Bu tip histerisi, yarık-şekilli gözeneklere neden olan plaka-benzeri parçacıkların yığılmaları vermektedir [56].

NiO/NaY-Zeolit adsorbentinin izoterm şekli IUPAC tarafından tanımlanan dört histerisis döngüsünde 4.döngü olan H4 döngüsüne benzemektedir. H4 döngüleri birçok aktive edilmiş karbon ve diğer bazı nanogözenekli adsorbanlar tarafından verilir. Bu izoterm kompozit bir doğaya sahiptir. En az karmaşık durumda, geri dönüşümlü mikro gözenek dolgusunun başlangıç bölgesini çok katmanlı fizisorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma izler.

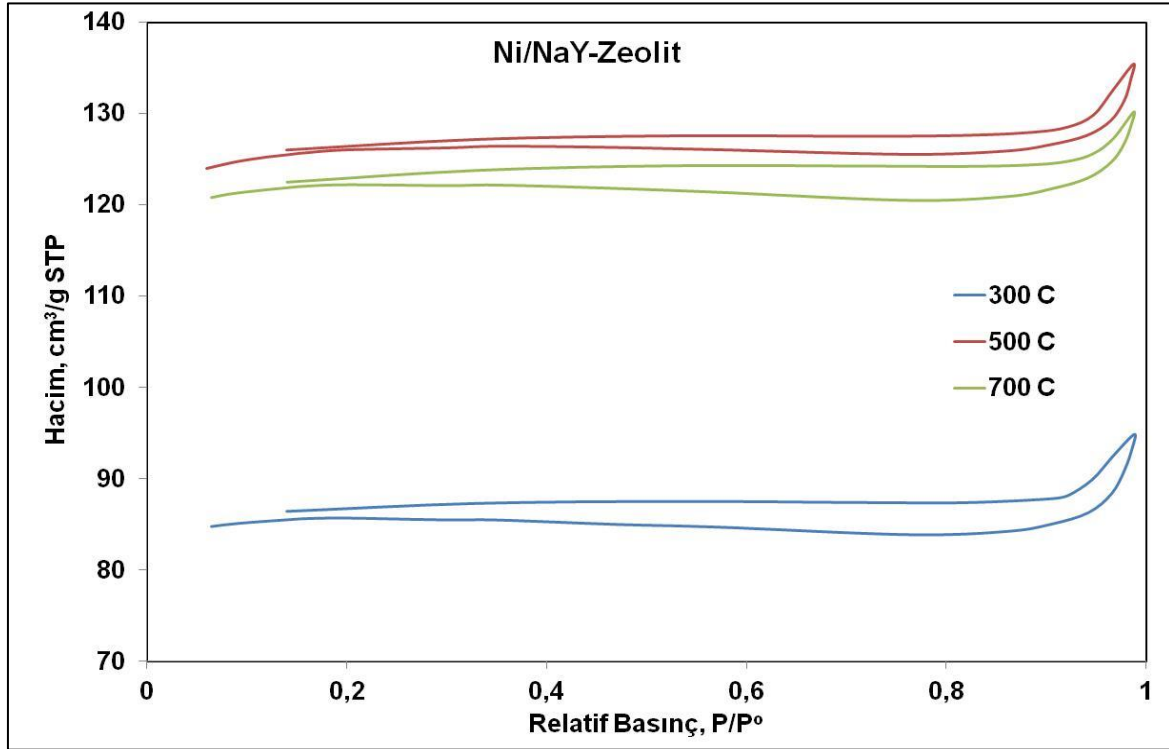
Ampirik bir analiz metodu uygulayarak, genellikle izotermi kendi bileşenlerine ayırabilir [55]. H4 Tip histerisis geniş P/P0 sakalasında hemen hemen yatay ve paraleldir. Tip H4 histerisisi genellikle dar yarık benzeri gözeneklilik ile ilişkilendirilir [56].



Şekil 6.4. NiO/SiO₂ adsorbentinin N₂ fizisorpsiyonundan elde edilen N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



Şekil 6.5. NiO/MolSiev adsorbentinin N₂ fizisorpsiyonundan elde edilen N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



Şekil 6.6. NiO/NaY-Zeolit adsorbentinin N₂ fizisorpsiyonundan elde edilen N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

6.2.2. Yüzey alan sonuçları

N₂ fizisorpsiyon analizinden elde edilen BET yüzey alan değerleri Çizelge 6.2' de verilmiştir. NiO/SiO₂ ve NiO/Moleküler elek adsorbentlerinde kalsinasyon sıcaklığının yükselmesi ile yüzey alan değerleri düşmüştür. En düşük yüzey alanını NiO/Moleküler elek adsorbenti vermiştir. En büyük yüzey alanını NiO/NaY-zeolit adsorbenti vermiştir. Kalsinasyon sıcaklığının yükselmesi ile küçük gözenekler birleşip daha büyük gözenekler oluşmuştur. Büyük gözenek oluşumu yüzey alanı değerlerini düşürmüştür. Bu da aktif site sayısını düşürmekte ve adsorpsiyon kapasitesi düşmesine neden olmaktadır.

Çizelge 6.2. N₂ fizisorpsiyon analizinden elde edilen adsorbentlere ait çok noktalı BET yüzey alan sonuçları

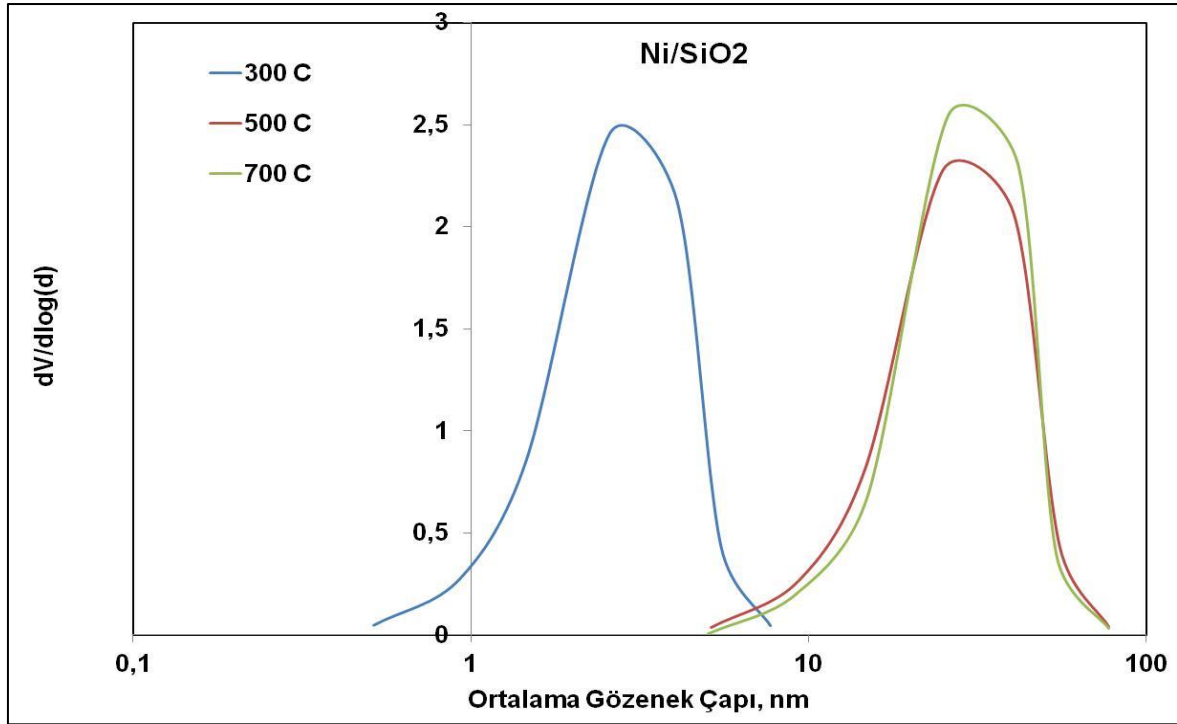
Adsorbent	Çok Noktalı Yüzey Alanı m ² /g		
	300°C	500°C	700°C
NiO/SiO ₂	191	186	168,3
NiO/NaY-Zeolit	285,4	421,5	407,1
NiO/Moleküler elek	28,1	25,5	14,4

6.2.3. Ortalama gözenek çap sonuçları

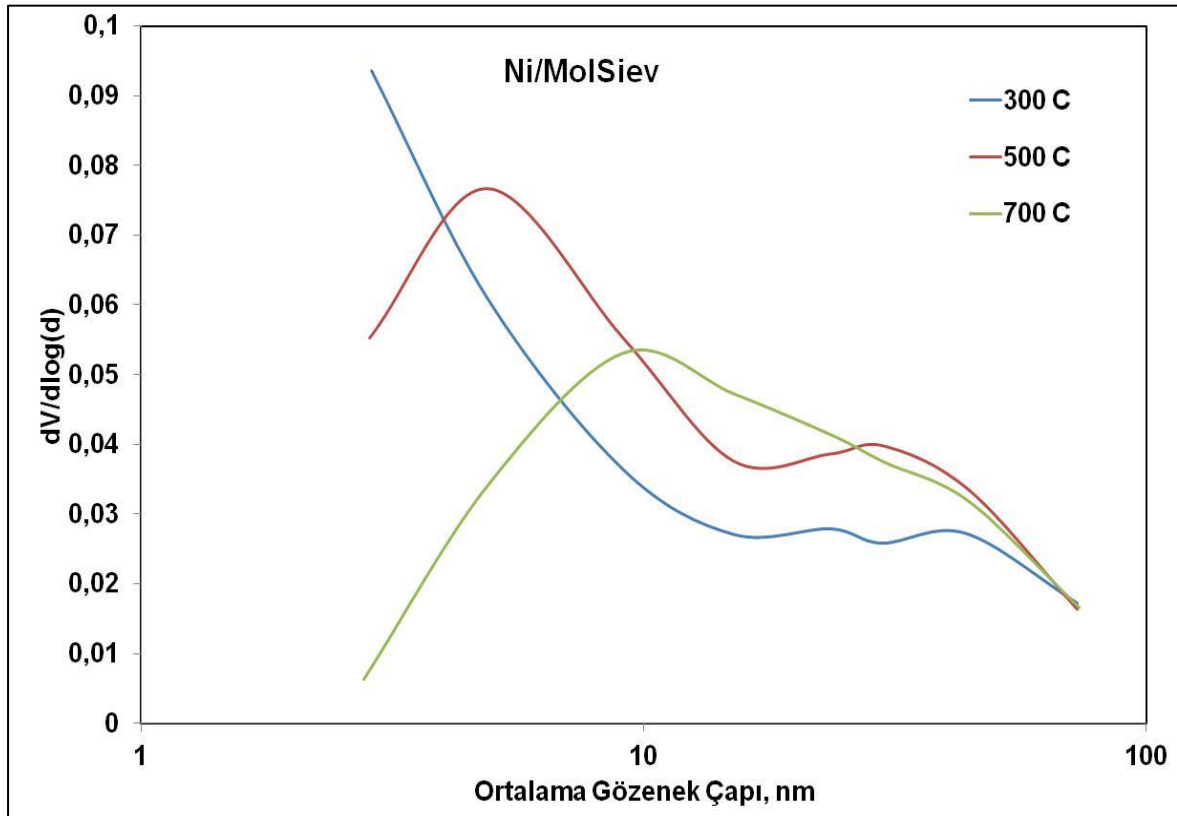
Adsorbentlerin N₂ fizisorpsiyon analizinden elde edilen ortalama gözenek çapı grafikleri Şekil 6.7, Şekil 6.8 ve Şekil 6.9’ da gösterilmiştir. Katalizörlerin ortalama gözenek çap değerleri de Çizelge 6.3’ de verilmiştir. NiO/SiO₂ adsorbenti en düzgün gözenek çapı eğrisine sahiptir. NiO/SiO₂ adsorbentinde genel olarak 2nm < d_{ort} < 50nm mezogözeneklilik skalasında gözenek çapı elde edilmiştir. NiO/NaY-zeolit adsorbentinde kalsinasyon sıcaklığının yükselmesi ile gözenekler parçalandığından büyük gözenekler oluşmuştur. NiO/NaY-zeolit adsorbentinde 300°C’ de ortalama gözenek çapı değeri en küçüktür. Bu adsorbentte genel olarak 2nm < d_{ort} < 50nm mezogözeneklilik skalasında gözenek çapı elde edilmiştir. NiO/Moleküler elek adsorbentinde geniş bir skalada gözenek çapı elde edilmiştir. 2nm<d_{ort}<50nm mezogözeneklilik skalasında gözenek çapı elde edilmiştir. Genel olarak kalsinasyon sıcaklığının yükselmesi ile gözenek çap değerleri büyümüştür. Adsorbentlerin genel olarak mezogözenekli yapıda oldukları belirlenmiştir [17].

Çizelge 6.3. N₂ fizisorpsiyon analizinden elde edilen adsorbentlere ait gözenek çap sonuçları

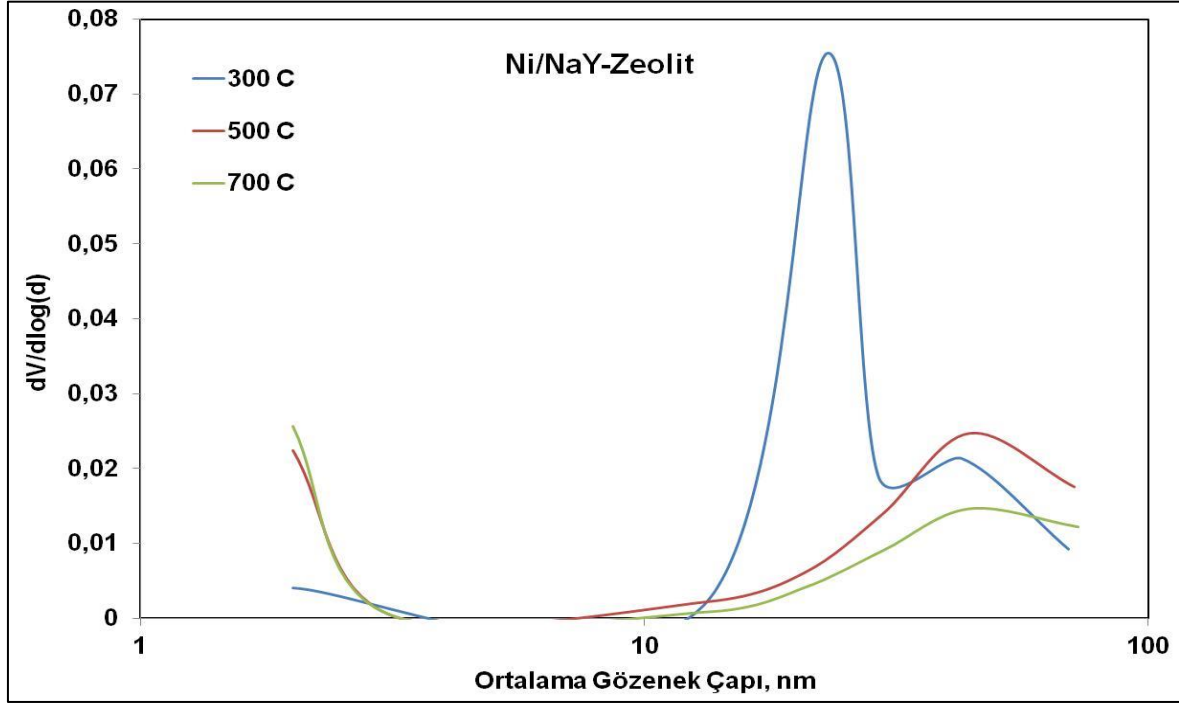
Adsorbent	Ortalama Gözenek Çapı, nm		
	300°C	500°C	700°C
NiO/SiO ₂	2,60	25,04	25,87
NiO/NaY-Zeolit	22,98 ve 42,66	44,2	44,11
NiO/Moleküler elek	Çok geniş dağılım var, 23,5 ve 29,72 değerlerinde tepecik var	4,87 ve 23,47	9,08 de ufak tepecik ver ve çok yayvan bir eğri elde edilmiş



Şekil 6.7. NiO/SiO₂ adsorbentine ait N₂ fizisorpsiyonundan elde edilen ortalama gözenek çapı grafiği



Şekil 6.8. NiO/MolSiev adsorbentine ait N₂ fizisorpsiyonundan elde edilen ortalama gözenek çapı grafiği



Şekil 6.9. NiO/NaY-Zeolit adsorbentine ait N₂ fizisorpsiyonundan elde edilen ortalama gözenek çapı grafiği

6.2.4. Gözenek hacim değerleri

Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerinden elde edilen toplam gözenek hacim sonuçları, mezo + mikro gözenek hacimleri ve mezo+mikro gözenek hacim yüzdeleri değerleri Çizelge 6.4' de verilmiştir.

NiO/SiO₂ adsorbentinin $P/P_0=0,96$ değerindeki mezo+mikro gözenek hacim değerleri kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla azalmıştır. Yapıdaki gözeneklerin %95' ini mikro+mezo gözenekler, %5'i ise makro gözenekler oluşturmuştur. Yapıda mezogözenekler hakimdir ve yüksek yüzey alanı mezogözenekli yapıdan kaynaklanmaktadır. NiO/NaY-Zeolit adsorbentinin mikro+mezo gözenek hacim değerleri kalsinasyon sıcaklığının 300°C' den 500°C' ye artmasıyla artmıştır, 700°C'ye yükselmesiyle az oranda azalmıştır. 300°C' de yapıdaki gözeneklerin %95' ini mezo+mikro gözenekler, 500°C ve 700°C' de ise mezo+mikro gözenekler %97 oranında oluşturmaktadır. Adsorbent yapısı daha çok mezo+mikro gözeneklerden oluşmaktadır. NiO/Moleküler elek adsorbentinin mikro+mezo gözenek hacim değerleri kalsinasyon sıcaklığının 300°C' den 500°C' ye artmasıyla artmıştır, 700°C'ye yükselmesiyle azalmıştır.

Yapıda mikro+mezo gözenekler 300°C’ de %90, 500°C’ de %91, 700°C’ de ise %83 oranında bulunmaktadır.

Toplam gözenek hacmi, azot adsorpsiyon/desorpsiyon izoterminin en son noktasında ($P/P_0 = 0,99$) desorplanan azot gaz hacim değerinden bulunmuştur. 300°C, 500°C ve 700°C’ de kalsine olmuş NiO/SiO₂, NiO/NaY-Zeolit, NiO/Moleküler elek adsorbentlerinin toplam gözenek hacim değerleri sırasıyla en fazladan en aza doğru NiO/SiO₂, NiO/NaY-Zeolit, NiO/Moleküler elek şeklindedir. Mezo+mikro gözenek hacim değerleri 300°C, 500°C ve 700°C’ de toplam gözenek hacmindeki sıralama ile aynı elde edilmiştir.

Çizelge 6.4. N₂ fizisorpsiyon analizinden elde edilen toplam gözenek hacmi, mezo+mikro gözenek hacim değerleri ve mezo+mikro gözenek yüzde hacim değerleri

Adsorbent	Toplam Gözenek Hacmi, cm ³ /g STP (gaz hacmi)			Mezo+Mikro Gözenek Hacmi, cm ³ /g STP (gaz hacmi)			Mezo+Mikro Gözenek Yüzde(%) Hacmi		
	300°C	500°C	700°C	300°C	500°C	700°C	300°C	500°C	700°C
NiO/SiO ₂	748	720	716	711	684	674	95	95	94
NiO/NaY-Zeolit	95	135	130	91	131	127	95	97	97
NiO/M.elek	44	48	36	40	44	30	90	91	83

6.3. Cr (VI) Adsorpsiyon Deney Sonuçları

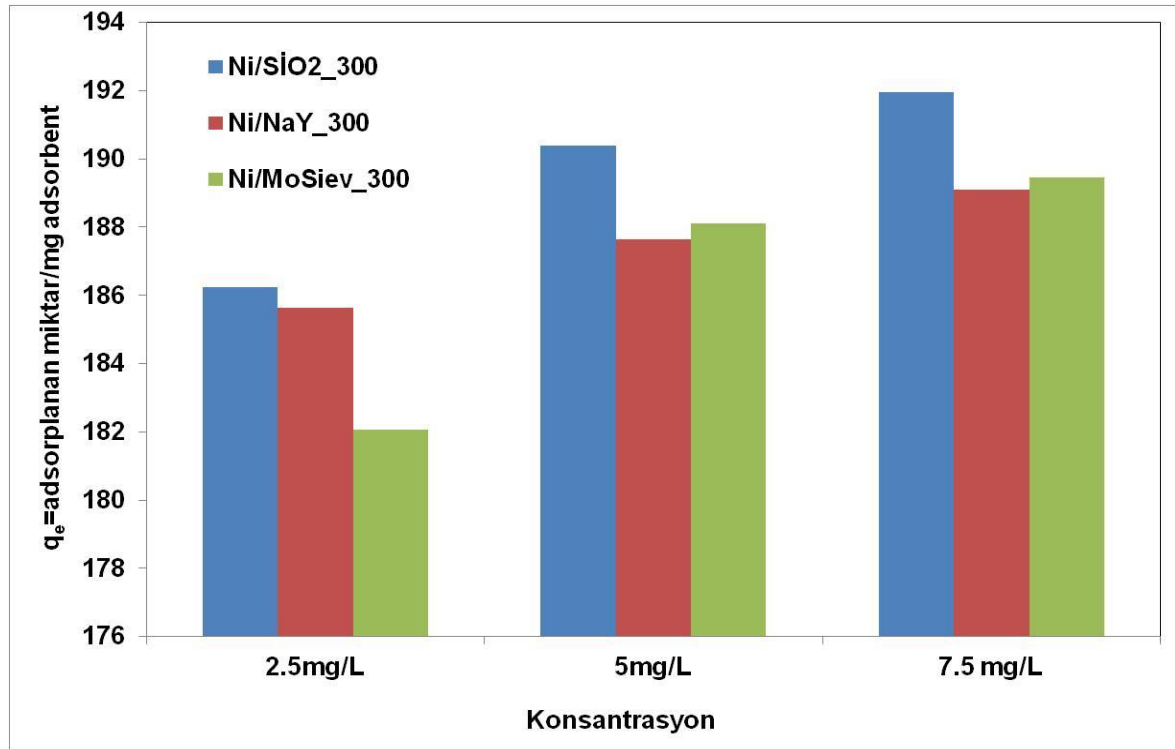
NiO/SiO₂, NiO/NaYzeolite ve NiO/Moleküler elek adsorbentinin 300°C, 500°C ve 700°C’ de kalsine edilen örnekleri üzerinden yapılan Cr (VI) adsorpsiyon deneylerinde Ek-3’te yer alan kalibrasyon grafiğinden yararlanılarak adsorbans değerleri hesaplanmış ve çözeltide kalan mg Cr (VI) miktarı, derişimi, adsorplanma yüzdeleri Ek-4’te verilmiştir. Bu sonuçlara göre elde edilen adsorbentlerin 300°C, 500°C ve 700°C’ de derişime bağlı adsorplama yüzdeleri Şekil 6.10, Şekil 6.11 ve Şekil 6.12’ de gösterilmiştir.

NiO/SiO₂ ve NiO/ NaYzeolite adsorbentinin Cr (VI) adsorplama miktarları adsorbent kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak azalmaktadır. Cr (VI) derişimine bağlı olarak ise adsorplama miktarı artmaktadır. NiO/Moleküler elek adsorbentinin Cr (VI) adsorplama miktarı adsorbent kalsinasyon sıcaklığı 300°C’ den, 500°C’ ye artırıldığında azalmakta iken, 700°C’ye artırıldığında 7,5 ppm’ de azaldığı ve 2,5 ve 5 ppm’ de ise çok az arttığı

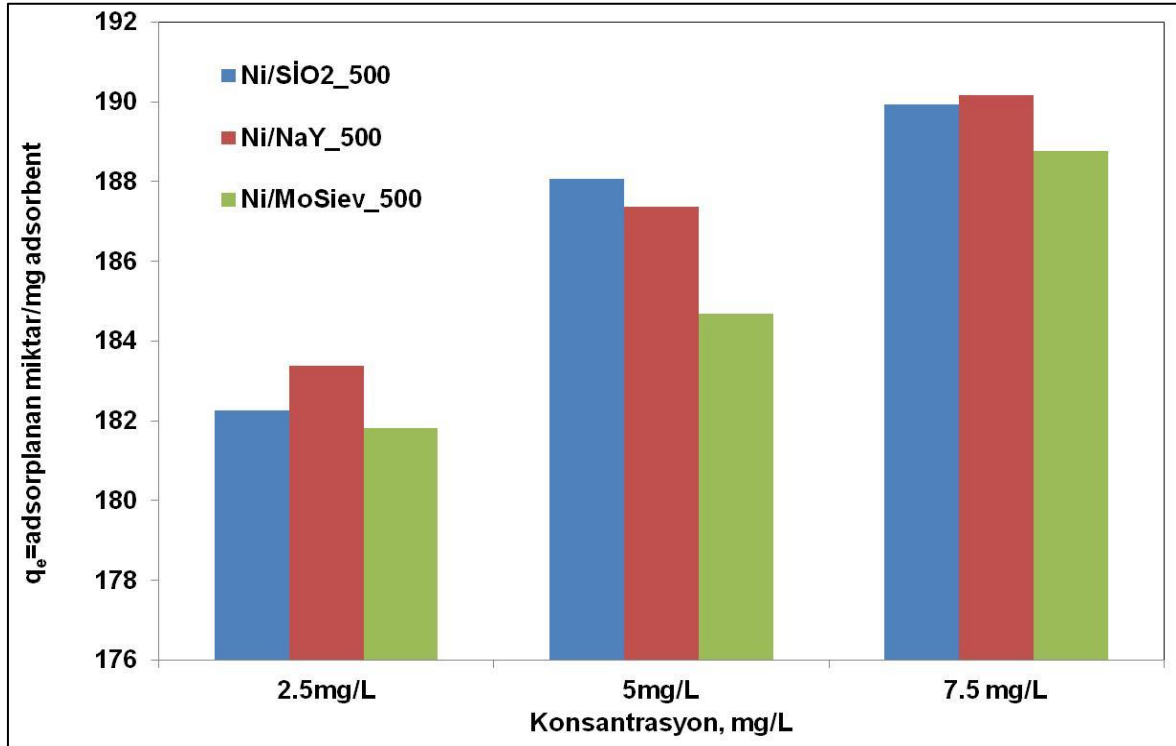
görülmüştür. Cr (VI) derişimine bağı olarak ise NiO/Moleküler elek adsorbentinin Cr(VI) adsorplama miktarı artmıştır.

NiO/SiO₂ adsorbentinde 300°C’ de ortalama gözenek çapı en düşüktür. Yüzey alanı yüksek olduğu için Cr (VI) adsorplama kapasitesi artmıştır.

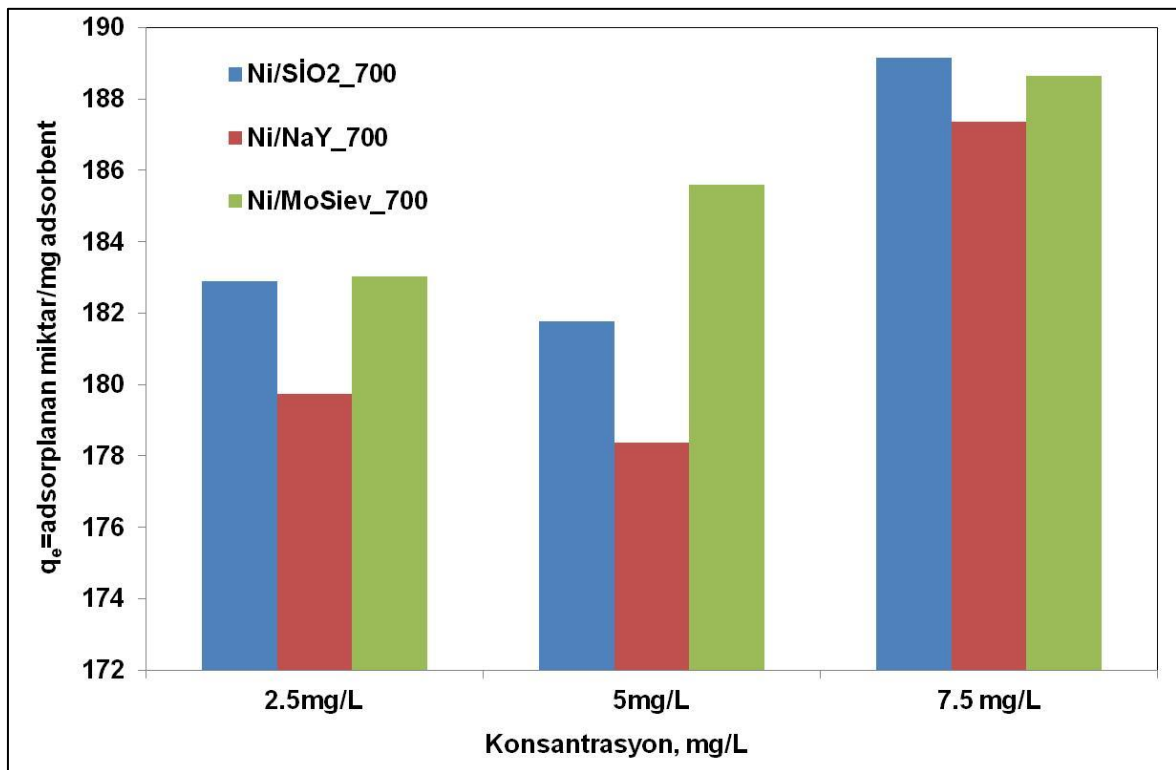
Adsorpsiyon deneyi sonuçları SiO₂ destekli NiO adsorbentinin en iyi adsorpsiyon kapasiteleri olduğunu göstermiştir. Deneyde kullanılan adsorbentlerde, adsorbentlerin kalsinasyon sıcaklık artışına bağı olarak adsorplanan miktarın azaldığı belirlenmiştir. Adsorbente uygulanan kalsinasyon sıcaklığının adsorpsiyon kapasitesi üzerinde olumsuz etkiye sahip olduğu bulunmuştur. Deneylerde kullanılan Cr (VI) çözelti derişimi artırıldığında ise adsorplanan Cr (VI) miktarının arttığı görülmüştür. Tüm adsorpsiyon deneyleri, adsorbe edilmiş Cr (VI) adsorpsiyon kapasitesinin 180 mg’ dan daha yüksek olduğunu göstermiştir.



Şekil 6.10. Adsorbentlerin 300°C’ de farklı derişimlerde adsorplanma yüzdeleri



Şekil 6.11. Adsorbentlerin 500°C’ de farklı derişimlerde adsorplanma yüzdeleri



Şekil 6.12. Adsorbentlerin 700°C’ de farklı derişimlerde adsorplanma yüzdeleri

6.4. Öneriler

Yapılan bu çalışmada farklı adsorbent türlerinin, kalsinasyon sıcaklığının ve adsorpsiyon çözelti derişiminin NiO içeren adsorbentlerin adsorplama kapasitelerine olan etkileri incelenmiştir. Bu çalışmanın devamı olarak ve yapılan bu çalışmaya destek nitelikli olacak aşağıda madde madde verilmiş çalışmalar ilerleyen zamanlarda veya farklı yüksek lisans öğrencileri ile çalışılabilir. Bu çalışmalar;

- Adsorbentler klasik emdirme yöntemi ile hazırlanmıştır. Bu çalışmaya destek olarak hazırlama yönteminin etkisi de incelenebilir. Bu amaç doğrultusunda, adsorbentlerin gözenekliliğini, yüzey alanının ve metal oksitlerin destek madde içinde dağılımına yardımcı olacak yüzey aktif maddeler kullanılarak emdirme yöntemi ile adsorbentler hazırlanabilir. Destek içine metal oksitler katılacağı için emdirme yöntemi daha uygundur. Bu sebeple emdirme yönteminde kullanılan parametrelerin etkiside incelenebilir. Karıştırma hızı, kurutma hızı, kurutma ortamı ve sıcaklığı gibi.
- Yapıya nikel oksitin adsorplama gücünü arttırıcı, güçlendirici ikinci bir metal oksit (CeO_2 , ZrO_2) gibi eklenebilir.
- Adsorpsiyon deneyleri oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon ortamının etkisi de incelenebilir. Farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon deneyleri tekrarlanabilir.

KAYNAKLAR

1. Gündüz, T. (1998). *Çevre Sorunları*, Ankara: Gazi Kitabevi, 9-73.
2. Erden, B. (1990). *Çağımız ve Çevre Kirliliği*, Ankara: Kadioğlu Matbaası, 160-166.
3. Eltem, R. (2001). *Atık Sular ve Arıtım*, İzmir: Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, 1-50.
4. Şener, Ş. (2010). Çevre İçin Jeoloji; Ağır metallerin çevresel etkileri. *Sdugo e-dergi*, 3, 33-35.
5. Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S. (2003). Metallerin çevresel etkileri- I. *Metalurji Dergisi*, 136, 47-53.
6. Özsoy, H. D., Kumbur, H., “Endüstriyel atıksulardan adsorpsiyon yöntemi ile ağır metal gideriminde kullanılan çeşitli adsorbentler ve giderim verimleri”, Ulusal Çevre Sempozyumu, Mersin, 18-21 Nisan, 2007.
7. Abalı, Y., Öztekin, B., Çanlı, M. ve Şirin, K. (2014). Deri sanayi atık sularından krom (VI) iyonunun adsorpsiyonu. *C.B. Ü. Fen Bilimleri Dergisi*, 10(1), 11-24.
8. Aslan, S., Bozkurt, Z. and Tekeli, A. N. (2007). Removal of Cu (II), Ni (II), Cd (II) and Cr (VI) ions from aqueous solutions by biosorption processes. *Journal of Engineering and Natural Sciences (Sigma)*, 25(2), 209-222.
9. Karadağ, A. (2008). *Endüstriyel atık sulardan bazı metal iyonlarının biyoadsorbent kullanarak giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 12-14.
10. Alyüz, B. and Veli, S. (2005). Low-Cost adsorbents used in heavy metal contaminated waste water treatment, *Journal of Engineering and Natural Sciences*, 3, 94-105.
11. Akkaya, G. (2012). *Sulu çözümlerden bazı boyarmadde ve ağır metallerin adsorpsiyonu için çeşitli bitkisel atıklardan yeni tür biyosorplayıcılar hazırlanması ve karakterize edilmesi*, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 25.
12. Hamutoğlu, R., Dinçsoy, A. B., Duman, C. D. ve Aras, S. (2012). Biyosorpsiyon, adsorbsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları. *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 69 (4), 235-253.
13. Kayacan, S. (2007). *Kömür ve koklarla sulu çözümlerden boyar maddelerin uzaklaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 21-27.
14. Tabakcı, M. (2006). *Toksik anyon ve katyonların kaliksarenler kullanılarak nanofiltrasyon ve adsorpsiyon teknikleriyle giderilmesi*, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 35-41.

15. Öden, M. K. (2015). *Renkli atıksulardan endüstriyel atık malzeme (liç atığı) kullanılarak adsorpsiyon sisteminde boya giderimi*, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 21-30.
16. Önal, Ö. (2005). *Aktif Karbon ve Çekirdek Kabuğunda Ağır Metal Adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 24.
17. Karaman, İ. (2010). *Soma linyitinin fiziksel aktivasyonu ve aktiflenmiş ürüne boyarmadde adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 10-21.
18. Berraksu, N. (2010). *Bazı Orman Ürünü Atıklarının Adsorbent Olarak Kullanımı*, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 16.
19. Nazik, H. (2012). *Bir Toz İçecek Numunesinde Bulunan Renk Maddelerinin Spektrofotometrik Yöntemle Simultane Tayini*, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 11-13.
20. Bulun, G. (2010). *3d-Geçiş Metali Ni Katkılı $Zn_{1-x}Ni_xO$ ve 4f-Lantanit Gd Katkılı $Zn_{1-x}Gd_xO$ Bileşiklerinin Yapısal ve Manyetik Özellikleri*, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 95-98.
21. Wang, Y.-H., Lin, S.-H. and Juang, R.-S. (2003). Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using various low-cost adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, 102 (2-3), 291-302.
22. Di, Z.-C., Ding, J., Peng, X.-J., Li, Y.-H., Luan, Z.-K. and Liang, J. (2006). Chromium adsorption by aligned carbon nanotubes supported ceria nanoparticles. *Chemosphere*, 62 (5), 861-865.
23. Sen, T. K., and Sarzali, M. V. (2008). Removal of cadmium metal ion (Cd^{2+}) from its aqueous solution by aluminium oxide (Al_2O_3): A kinetic and equilibrium study. *Chemical Engineering Journal*, 142 (3), 256-262.
24. Yang, S., Li, J., Shao, D., Hu, J. and Wang, X. (2009). Adsorption of Ni(II) on oxidized multi-walled carbon nanotubes: Effect of contact time, pH, foreign ions and PAA. *Journal of Hazardous Materials*, 166 (1), 109-116.
25. Naeem, A., Saddique, M.T., Mustafa, S., Tasleem, S., Shah, K.H. and Waseem, M. (2009). Removal of Co^{2+} ions from aqueous solution by cation exchange sorption onto NiO. *Journal of Hazardous Materials*, 172 (1), 124-128.
26. Chen, C., Hu, J., Shao, D., Li, J. and Wang, X. (2009). Adsorption behavior of multiwall carbon nanotube/iron oxide magnetic composites for Ni(II) and Sr(II). *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2-3), 923-928.
27. Naeem, A., Saddique, M. T., Mustafa, S., Kim, Y. and Dilara, B. (2009). Cation exchange removal of Pb from aqueous solution by sorption onto NiO. *Journal of Hazardous Materials*, 168 (1), 364-368.

28. Rahmani, A., Zavvar Mousavi, H. and Fazli, M. (2010). Effect of nanostructure alumina on adsorption of heavy metals. *Desalination*, 253 (1-3), 94-100.
29. Sheng, G., Li, J., Shao, D., Hu, J., Chen, C., Chen, Y. and Wang, X. (2010). Adsorption of copper(II) on multiwalled carbon nanotubes in the absence and presence of humic or fulvic acids. *Journal of Hazardous Materials*, 178 (1-3), 333-340.
30. Recillas, S., Colón, J., Casals, E., González, E., Puentes, V., Sánchez, A. and Font, X. (2010). Chromium VI adsorption on cerium oxide nanoparticles and morphology changes during the process. *Journal of Hazardous Materials*, 184 (1-3), 425-431.
31. Mahmood, T., Saddique, M. T., Naeem, A., Mustafa, S., Hussain, J. and Dilara, B. (2011). Cation exchange removal of Zn from aqueous solution by NiO. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357 (3), 1016-1020.
32. Mahmood, T., Saddique, M.T., Naeem, A., Mustafa, S., Zeb, N., Shah, K. and H., Waseem, M. (2011). Kinetic and thermodynamic study of Cd(II), Co(II) and Zn(II) adsorption from aqueous solution by NiO. *Chemical Engineering Journal*, 171 (3), 935-940.
33. Sheela, T. and Arthoba Nayaka, Y. (2012). Kinetics and thermodynamics of cadmium and lead ions adsorption on NiO nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 191, 123-131.
34. Zhang, F., Lan, J., Zhao, Z., Yang, Y., Tan, R. and Song, W. (2012). Removal of heavy metal ions from aqueous solution using Fe₃O₄-SiO₂-poly(1,2-diaminobenzene) core-shell sub-micron particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 387 (1), 205-212.
35. Ahmed, M. A., Ali, S. M., El-Dek, S. I. and Galal, A. (2013). Magnetite-hematite nanoparticles prepared by green methods for heavy metal ions removal from water. *Materials Science and Engineering B*, 178 (10), 744-751.
36. Yang, W., Ding, P., Zhou, L., Yu, J., Chen, X. and Jiao, F. (2013). Preparation of diamine modified mesoporous silica on multi-walled carbon nanotubes for the adsorption of heavy metals in aqueous solution. *Applied Surface Science*, 282, 38-45.
37. Wang, Z., Ye, C., Wang, X. and Li, J. (2013). Adsorption and desorption characteristics of imidazole-modified silica for chromium(VI). *Applied Surface Science*, 287, 232-241.
38. Bagheri, M., Azizian, S., Jaleh, B. and Chehregani, A. (2014). Adsorption of Cu(II) from aqueous solution by micro-structured ZnO thin films. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20 (4), 2439-2446.
39. Karnib, M., Kabbani, A., Holail, H. and Olama, Z. (2014). Heavy metals removal using activated carbon, silica and silica activated carbon composite. *Energy Procedia*, 50, 113 – 120.

40. Azizian, S. and Bagheri, M. (2014). Enhanced adsorption of Cu^{2+} from aqueous solution by Ag doped nano-structured ZnO. *Journal of Molecular Liquids*, 196, 198-203.
41. Du, Y., Zheng, G., Wang, J., Wang, L., Wu, J. and Dai, H. (2014). MnO_2 nanowires in situ grown on diatomite: Highly efficient absorbents for the removal of Cr(VI) and As(V). *Microporous and Mesoporous Materials*, 200, 27-34.
42. Ghiloufi, I., Ghoul, J. El, Modwi, A. and El Mir, L. (2016). Ga-doped ZnO for adsorption of heavy metals from aqueous solution. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 42 (1), 102-106.
43. Ghosh, A., Basu, T., Manna, B., Bhattacharya, S., Ghosh, U. C. and Biswas K. (2015). Synthesis of a nanocomposite adsorbent with high adsorptive potential and its application for abatement of chromium(VI) from aqueous stream. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3 (1), 565-573.
44. Liu, W., Li, L., Zhang, X., Wang, Z., Wang, X. and Peng, H. (2018). Design of $\text{Ni ZrO}_2/\text{SiO}_2$ catalyst with ultra-high sintering and coking resistance for dry reforming of methane to prepare syngas. *Journal of CO_2 Utilization*, 27, 297-307.
45. Bogdanchikova, N., Pestryakov, A., Farias, M. H., Diaz, J. A., Avalos M. and Navarrete, J. (2008). Formation of TEM- and XRD-undetectable gold clusters accompanying big gold particles on $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ supports. *Solid State Sciences*, 10 (7), 908-914.
46. Noor, S., Waseem, M., Rashid, U., Anis-ur-Rehman, M., Rehman, W. and Mahmood, K. (2014). Fabrication of NiO coated SiO_2 and SiO_2 coated NiO for the removal of Pb^{2+} ions. *Chinese Chemical Letters*, 25 (5), 819-822.
47. Abdel Hameed, R. M. and Tammam, R. H. (2018). Nickel oxide nanoparticles grown on mesoporous carbon as an efficient electrocatalyst for urea electro-oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(45), 20591-20606.
48. Sing, H., Rai, A., Yadav, R. and Sinha, A. K. (2018). Glucose hydrogenation to sorbitol over unsupported mesoporous Ni/NiO catalyst. *Molecular Catalysis*, 451, 186-191.
49. Gong, D., Li, S., Guo, S., Tang, H., Wang, H. and Liu, Y. (2018). Lanthanum and cerium co-modified Ni/ SiO_2 catalyst for CO methanation from syngas. *Applied Surface Science*, 434, 351-364.
50. Ashok, J. and Kawi, S. (2015). Steam reforming of biomass tar model compound at relatively low steam-to-carbon condition over CaO-doped nickel-iron alloys supported over iron-alumina catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 490, 24-35.
51. He, S., Zheng, X., Mo, L., Yu, W., Wang, H. and Luo, Y. (2014). Characterization and catalytic properties of Ni/ SiO_2 catalysts prepared with nickel citrate as precursor. *Materials Research Bulletin*, 49, 108-113.

52. Yuan, L., Qiu, Z., Yang, J., Li, Z., Farooq, U., Lu, Y. and Lyu, S. (2018). Adsorption performance and mechanism for phosphate removal by cerium hydroxide loaded on molecular sieve. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 93, 450-460.
53. Patdhanagul, N., Srithanratana, T., Rangsiwatananon, K. and Hengrasmee, S. (2010). Ethylene adsorption on cationic surfactant modified zeolite NaY. *Microporous and Mesoporous Materials*, 131(1-3), 97-102.
54. Patdhanagul, N., Rangsiwatananon, K., Siriwong, K. and Hengrasmee, S. (2012). Combined modification of zeolite NaY by phenyl trimethyl ammonium bromide and potassium for ethylene gas adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*, 153, 30-34.
55. Sing, K. S.W. and Williams, R. T. (2004). Physisorption Hysteresis Loops and the Characterization of Nanoporous Materials. *Adsorption Science & Technology*, 22(10), 773-782.
56. Sangwichien, C., Aranovich, G. L. and Donohue, M. D. (2002). Density functional theory predictions of adsorption isotherms with hysteresis loops. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 206(1-3), 313-320.

EKLER

EK-1. Katalizör hazırlamasında kullanılacak olan başlangıç tuzlarının miktarının belirlenmesi

Nikel kaynağı: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Si kaynağı: SiO_2

$M_A(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 290,70 \text{ g/mol}$

$M_A(\text{NiO}) = 74,693 \text{ g/mol}$

2 gr katalizör sentezlemek için;

$2 \times 0.15 = 0,3 \text{ g NiO}$

$2 \times 0.85 = 1,7 \text{ g SiO}_2$

$$0,3 \text{ g NiO} \times \frac{1 \text{ mol NiO}}{74,693 \text{ g NiO}} \times \frac{1 \text{ mol Ni}}{1 \text{ mol NiO}} \times \frac{1 \text{ mol NiN}}{1 \text{ mol Ni}} \times \frac{290,70 \text{ g NiN}}{1 \text{ mol NiN}} \\ = 1,167 \text{ g NiN}$$

Hesaplamalar sonucunda 1,167g NiN ve 1,7g destek malzemeler kullanılacaktır.

EK-2. Adsorplama deneylerinde kullanılan çözeltiler için gerekli olan kimyasalların miktarlarının belirlenmesi

$$K=39,0983 \text{ g/mol}$$

$$Cr=51,9961 \text{ g/mol}$$

$$O=15,9994 \text{ g/mol}$$

$$M_A(K_2Cr_2O_7)=2 \times 39,0983 + 2 \times 51,9961 + 7 \times 15,9994 = 294,1846 \text{ g/mol}$$

$$\frac{50 \times 10^{-3}}{1 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ mol Cr}}{51,9961 \text{ g Cr}} \times \frac{1 \text{ mol } K_2Cr_2O_7}{2 \text{ mol Cr}} \times \frac{294,1846 \text{ g } K_2Cr_2O_7}{1 \text{ mol } K_2Cr_2O_7}$$

$$\text{Eklenen } K_2Cr_2O_7 = 0,141 \text{ g}$$

$$50 \text{ mg Cr için} = 0,141 \text{ g } K_2Cr_2O_7$$

$$100 \text{ mg Cr için} = 0,282 \text{ g } K_2Cr_2O_7$$

100 mg/L Cr içeren çözeltinin hazırlanması

282 mg (0,282 g) $K_2Cr_2O_7$ tartılarak hacim 1 L'ye tamamlandı ve çözelti hazırlandı.

Kalibrasyon grafiği için çözeltilerin stok Cr çözeltisinden hazırlanması

$$100 \text{ mg/L} \times 5 \cdot 10^{-3} \text{ L} = M_2 \times 100 \cdot 10^{-3} \text{ L}$$

$$M_2 = 5 \text{ mg/L}$$

5 mg/L lik çözelti kullanılarak kalibrasyon çözeltilerin hazırlanması

$$2 \text{ mL} \times 5 \text{ mg/L} = 100 \text{ mL} \times M_1$$

$$M_1 = 0,1 \text{ mg/L}$$

$$4 \text{ mL} \times 5 \text{ mg/L} = 100 \text{ mL} \times M_2$$

$$M_2 = 0,2 \text{ mg/L}$$

EK-2. (devam) Adsorplama deneylerinde kullanılan çözeltiler için gerekli olan kimyasalların miktarlarının belirlenmesi

$$8\text{mL} \times 5\text{mg/L} = 100\text{mL} \times M_3$$

$$M_3 = 0,4 \text{ mg/L}$$

$$12\text{mL} \times 5\text{mg/L} = 100\text{mL} \times M_4$$

$$M_4 = 0,6 \text{ mg/L}$$

$$20\text{mL} \times 5\text{mg/L} = 100\text{mL} \times M_5$$

$$M_5 = 1\text{mg/L}$$

$$2\text{mL}(5 \text{ mg/L}) + 2\text{mL}(1+1 \text{ H}_2\text{SO}_4) + 96\text{mL su} = 0,1 \text{ mg/L}$$

$$4\text{mL}(5\text{mg/L}) + 2\text{mL}(1+1 \text{ H}_2\text{SO}_4) + 94\text{mL su} = 0,2 \text{ mg/L}$$

$$8\text{mL}(5\text{mg/L}) + 2\text{mL}(1+1 \text{ H}_2\text{SO}_4) + 90\text{mL su} = 0,4 \text{ mg/L}$$

$$12 \text{ mL}(5\text{mg/L}) + 2\text{mL}(1+1 \text{ H}_2\text{SO}_4) + 86 \text{ mL su} = 0,6 \text{ mg/L}$$

$$20 \text{ mL}(5 \text{ mg/L}) + 2\text{mL}(1+1 \text{ H}_2\text{SO}_4) + 78 \text{ mL su} = 1 \text{ mg/L}$$

2,5 mg/L'lik Cr çözeltisi hazırlama

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$100 \text{ mg/L} \times V_1 = 2,5 \text{ mg/L} \times 1000 \text{ mL}$$

$$V_1 = 25 \text{ mL}$$

5 mg/L'lik Cr çözeltisi hazırlama

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$100 \text{ mg/L} \times V_1 = 5 \text{ mg/L} \times 1000 \text{ mL}$$

$$V_1 = 50 \text{ mL}$$

EK-2. (devam) Adsorplama deneylerinde kullanılan çözeltiler için gerekli olan kimyasalların miktarlarının belirlenmesi

7,5 mg/L'lik Cr çözeltisi hazırlama

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

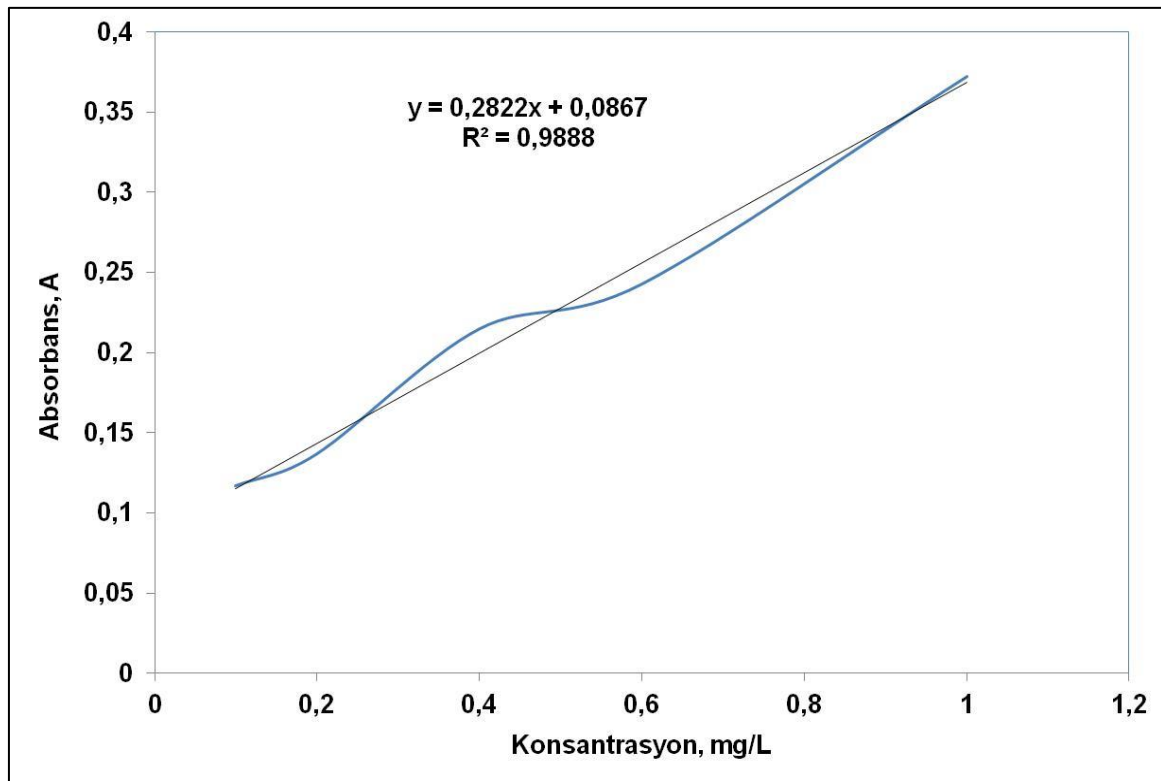
$$100 \text{ mg/L} \times V_1 = 7,5 \text{ mg/L} \times 1000 \text{ mL}$$

$$V_1 = 75 \text{ mL}$$

EK-3. Kalibrasyon grafiği verileri

Çizelge 3.1. Kalibrasyon için ölçülen değerler

Konsantrasyon(C) (ppm)	Adsorbans (A)
0,1	0,1167
0,2	0,1366
0,4	0,2146
0,6	0,2426
1	0,3721



Şekil 3.1. Cr(VI) Çözelti Konsantrasyonuna Karşı Adsorbans Kalibrasyon Grafiği

EK-4. Adsorpsiyon deney sonuçları

Çizelge 4.1. UV spektrofotometresi analiz sonuçları

	2,5mg/L	5mg/L	7,5 mg/L
Ni/SiO ₂ _300	0,0485	0,0678	0,0852
Ni/NaY_300	0,0507	0,0873	0,1153
Ni/MoSiev_300	0,0633	0,084	0,1117
Ni/SiO ₂ _500	0,0626	0,0841	0,1064
Ni/NaY_500	0,0586	0,0891	0,104
Ni/MoSiev_500	0,0641	0,108	0,1189
Ni/SiO ₂ _700	0,0603	0,1287	0,1148
Ni/NaY_700	0,0715	0,1525	0,1337
Ni/MoSiev_700	0,0599	0,1016	0,1202

Adsorbans Değerlerinden Konsantrasyon Hesaplanması(Ni/SiO₂ 300 °C 2.5mg/L)

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c_x$$

$$0,0485 = 0,2822 \cdot 1 \cdot c_x$$

$$c_x = 0,171864 \text{ ppm}$$

$$100/2,5 = 40 \text{ seyreltme oranı}$$

$$100/5 = 20 \text{ seyreltme oranı}$$

$$100/7,5 = 13,33 \text{ seyreltme oranı}$$

$$0,171864 \text{ ppm} = 0,171864 \text{ mg Cr(VI)/1L}$$

$$0,171864 \times 40 = 6,87456 \text{ mg çözeltide kalan Cr(VI)}$$

$$100 \text{ mg} - 6,87456 \text{ mg} = 93,12544 \text{ mg Cr(VI) (adsorplanan miktar)}$$

EK-4. (devam) Adsorpsiyon deney sonuçları

$$\text{Adsorplanma yüzdesi} = \frac{100 - 6,87456}{100} \times 100 = \% 93,125 \text{ adsorplandı.}$$

$$q_e = \text{Adsorplanan miktar/mg adsorbent}$$

$$q_e = \frac{93,125 \text{ mg Cr(VI)}/L}{50 \text{ mg}} \times 100 \text{ mL}$$

$$q_e = 186,25 \text{ mg Cr(VI)/mg adsorbent}$$

Aynı işlemler tüm numunelerin farklı sıcaklık ve derişim değerleri için yapılmış ve aşağıdaki tablolar oluşturulmuştur.

Çizelge 4.2. Derişim değerleri

	2,5mg/L	5mg/L	7,5 mg/L
Ni/SiO ₂ _300	0,171864	0,240255	0,301914
Ni/NaY_300	0,17966	0,309355	0,408575
Ni/MoSiev_300	0,224309	0,297661	0,395819
Ni/SiO ₂ _500	0,221828	0,298016	0,377038
Ni/NaY_500	0,207654	0,315734	0,368533
Ni/MoSiev_500	0,227144	0,382707	0,421332
Ni/SiO ₂ _700	0,213678	0,45606	0,406804
Ni/NaY_700	0,253366	0,540397	0,473777
Ni/MoSiev_700	0,212261	0,360028	0,425939

EK-4. (devam) Adsorpsiyon deney sonuçları

Çizelge 4.3. Çözeltilde kalan Cr(VI) miktarları

	2,5mg/L	5mg/L	7,5 mg/L
Ni/SiO ₂ _300	6,874557	4,805103	4,025413
Ni/NaY_300	7,186393	6,187101	5,447537
Ni/MoSiev_300	8,97236	5,953225	5,277449
Ni/SiO ₂ _500	8,87314	5,960312	5,027042
Ni/NaY_500	8,306166	6,31467	4,91365
Ni/MoSiev_500	9,085755	7,654146	5,617625
Ni/SiO ₂ _700	8,54713	9,121191	5,423914
Ni/NaY_700	10,13466	10,80794	6,316875
Ni/MoSiev_700	8,490432	7,200567	5,679045

Çizelge 4.4. Adsorplanan miktar değerleri

	2,5mg/L	5mg/L	7,5 mg/L
Ni/SiO ₂ _300	93,12544	95,1949	95,97459
Ni/NaY_300	92,81361	93,8129	94,55246
Ni/MoSiev_300	91,02764	94,04678	94,72255
Ni/SiO ₂ _500	91,12686	94,03969	94,97296
Ni/NaY_500	91,69383	93,68533	95,08635
Ni/MoSiev_500	90,91425	92,34585	94,38238
Ni/SiO ₂ _700	91,45287	90,87881	94,57609
Ni/NaY_700	89,86534	89,19206	93,68313
Ni/MoSiev_700	91,50957	92,79943	94,32095

EK-4. (devam) Adsorpsiyon deney sonuçları

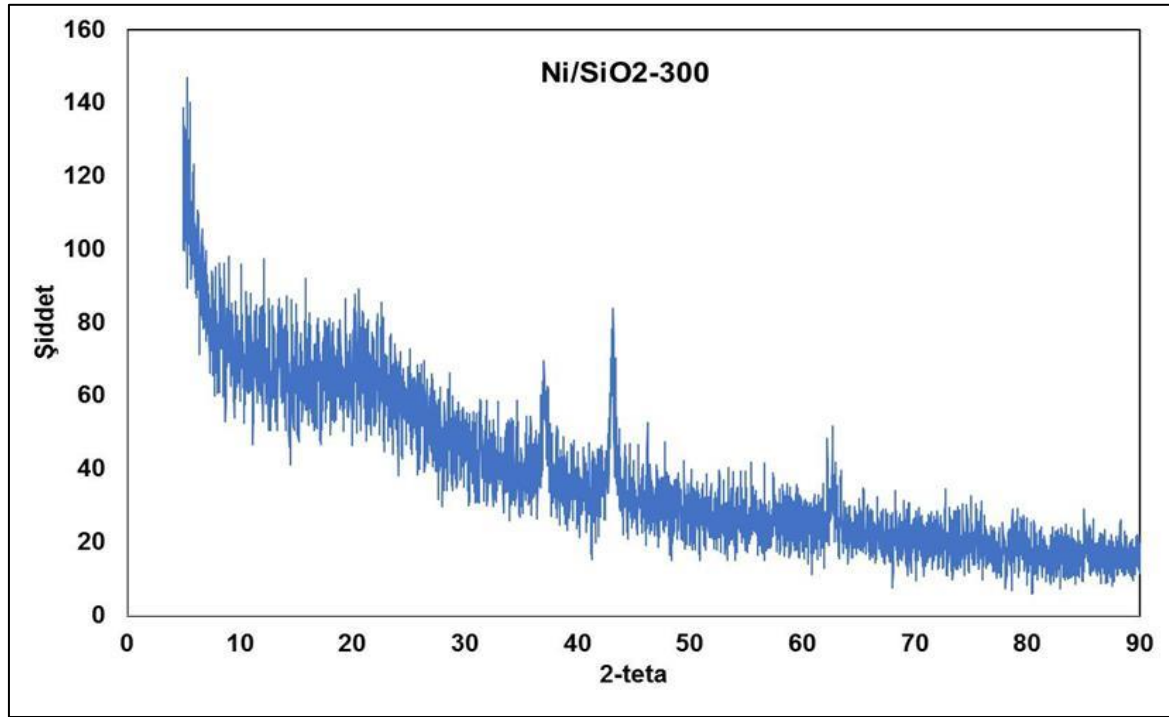
Çizelge 4.5. Adsorplanma yüzdesi değerleri

	2,5mg/L	5mg/L	7,5 mg/L
Ni/SiO ₂ _300	93,12544	95,1949	95,97459
Ni/NaY_300	92,81361	93,8129	94,55246
Ni/MoSiev_300	91,02764	94,04678	94,72255
Ni/SiO ₂ _500	91,12686	94,03969	94,97296
Ni/NaY_500	91,69383	93,68533	95,08635
Ni/MoSiev_500	90,91425	92,34585	94,38238
Ni/SiO ₂ _700	91,45287	90,87881	94,57609
Ni/NaY_700	89,86534	89,19206	93,68313
Ni/MoSiev_700	91,50957	92,79943	94,32095

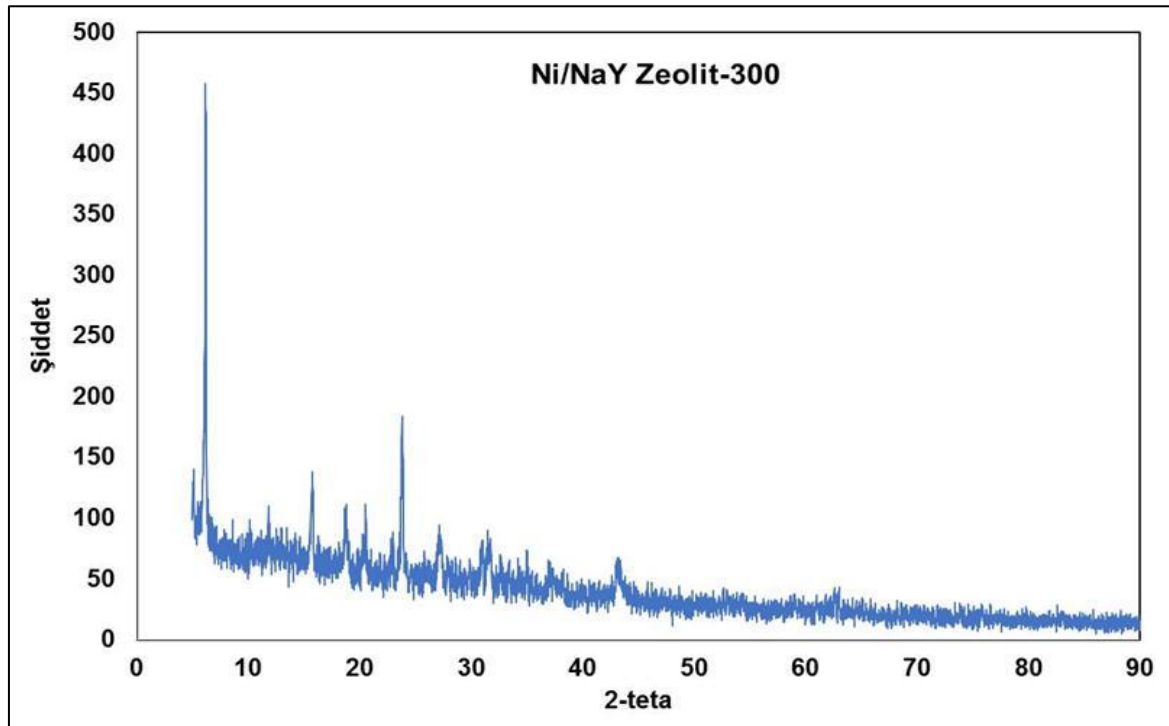
Çizelge 4.6. q_e değerleri

	2,5mg/L	5mg/L	7,5 mg/L
Ni/SiO ₂ _300	186,2509	190,3898	191,9492
Ni/NaY_300	185,6272	187,6258	189,1049
Ni/MoSiev_300	182,0553	188,0936	189,4451
Ni/SiO ₂ _500	182,2537	188,0794	189,9459
Ni/NaY_500	183,3877	187,3707	190,1727
Ni/MoSiev_500	181,8285	184,6917	188,7648
Ni/SiO ₂ _700	182,9057	181,7576	189,1522
Ni/NaY_700	179,7307	178,3841	187,3663
Ni/MoSiev_700	183,0191	185,5989	188,6419

EK-5. Adsorbentlere ait X-Işını kırınım deseni analiz sonuçları

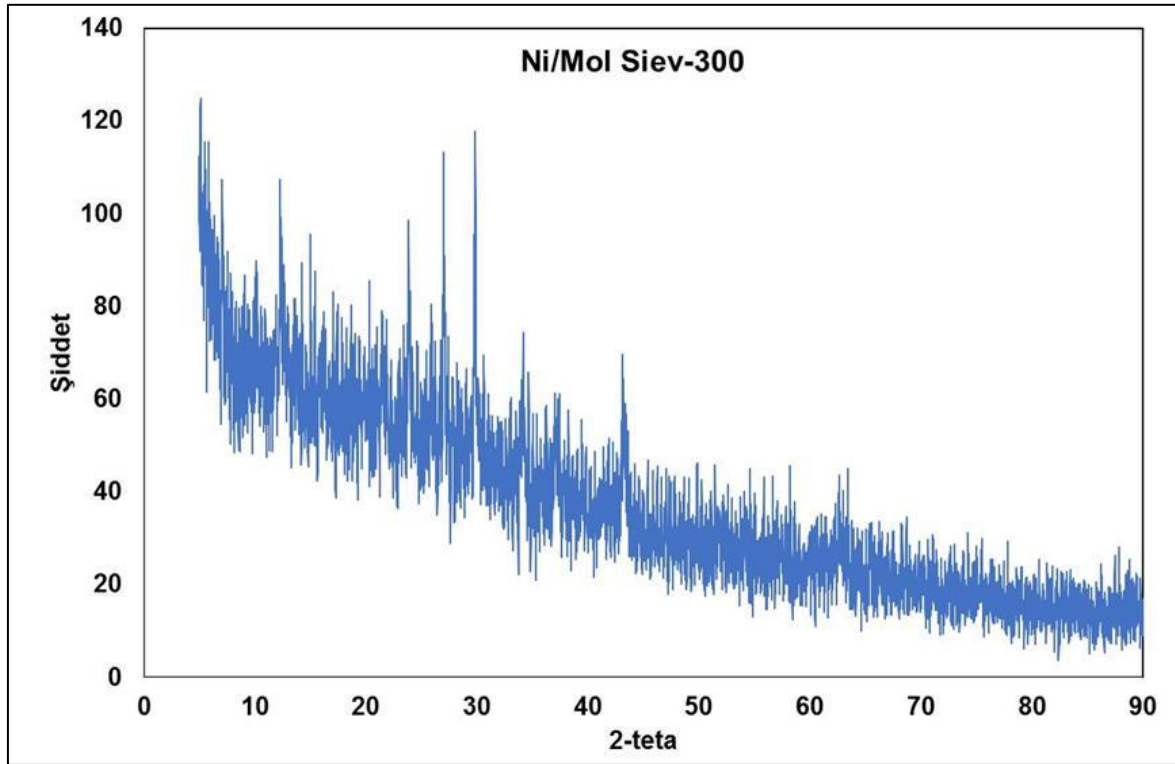


Şekil 5.1. 300 °C’ de kalsine olmuş Ni/SiO₂ adsorbentine ait XRD spektrumu

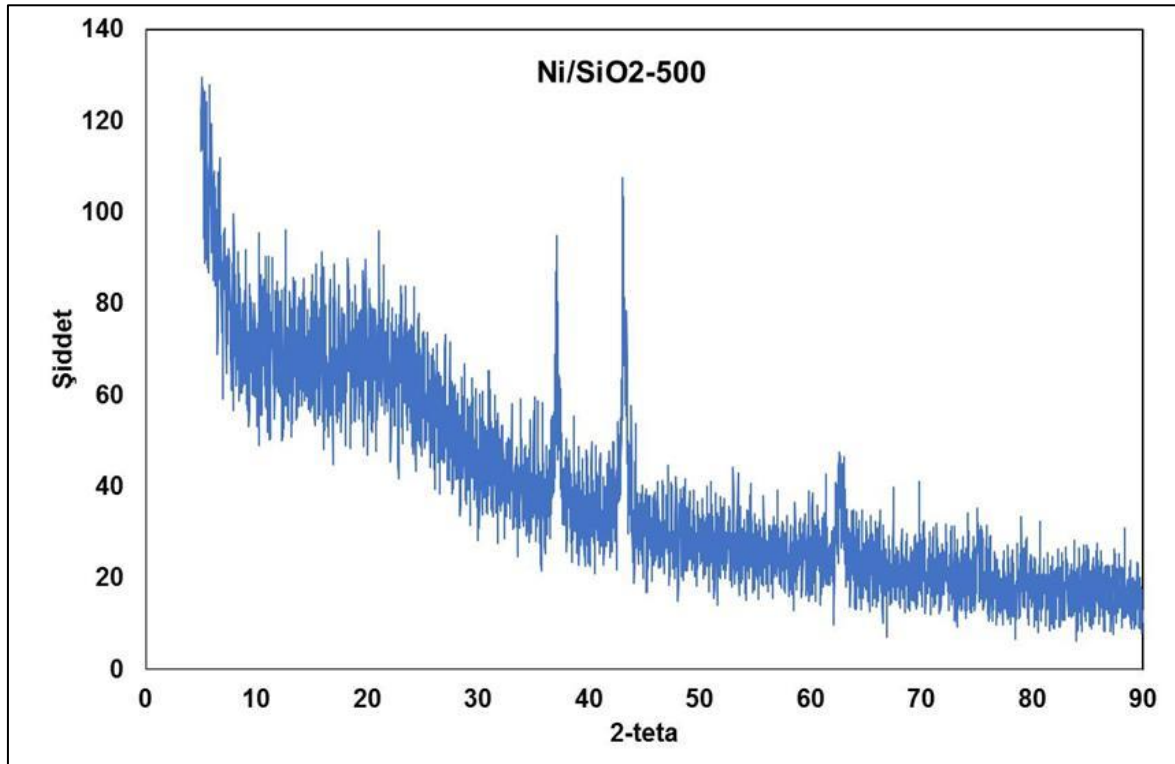


Şekil 5.2. 300 °C’ de kalsine olmuş Ni/NaYzeolit adsorbentine ait XRD spektrumu

EK-5. (devam) Adsorbentlere ait X-Işını kırınım deseni analiz sonuçları

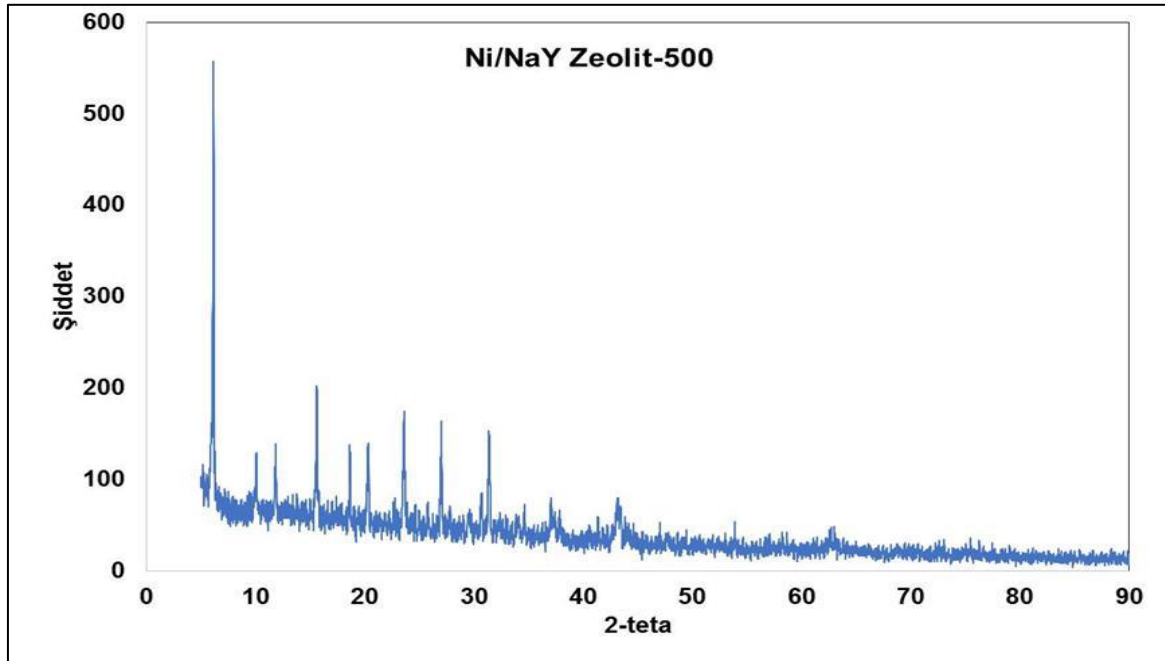


Şekil 5.3. 300 °C’ de kalsine olmuş Ni/MolSiev adsorbentine ait XRD spektrumu

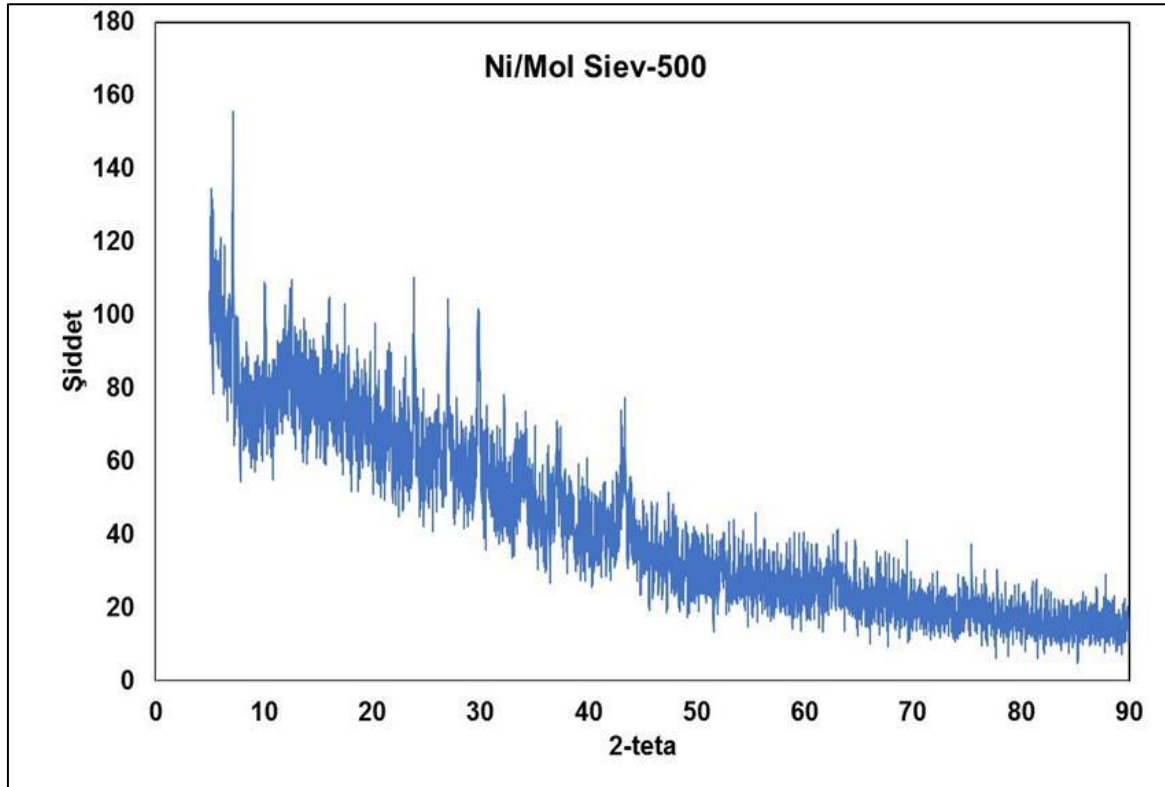


Şekil 5.4. 500 °C’ de kalsine olmuş Ni/SiO₂ adsorbentine ait XRD spektrumu

EK-5. (devam) Adsorbentlere ait X-Işını kırınım deseni analiz sonuçları

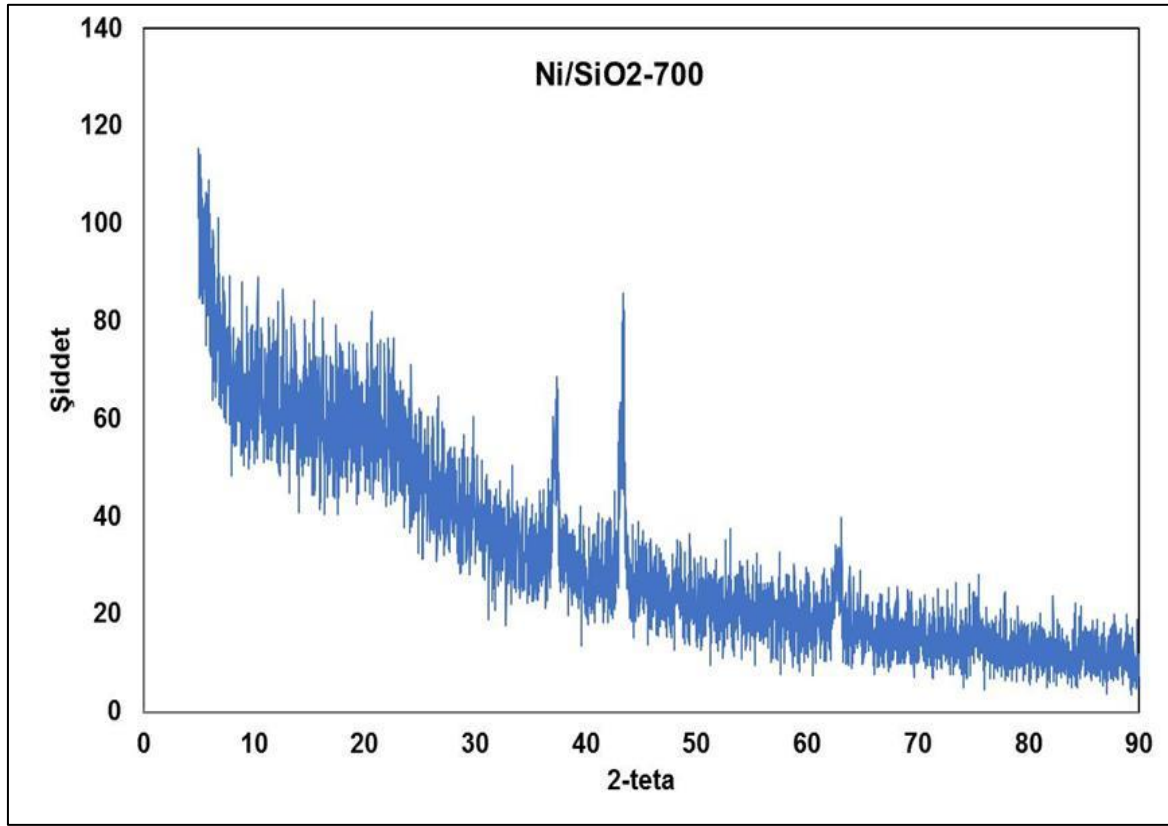


Şekil 5.5. 500 °C’ de kalsine olmuş Ni/NaYzeolit adsorbentine ait XRD spektrumu

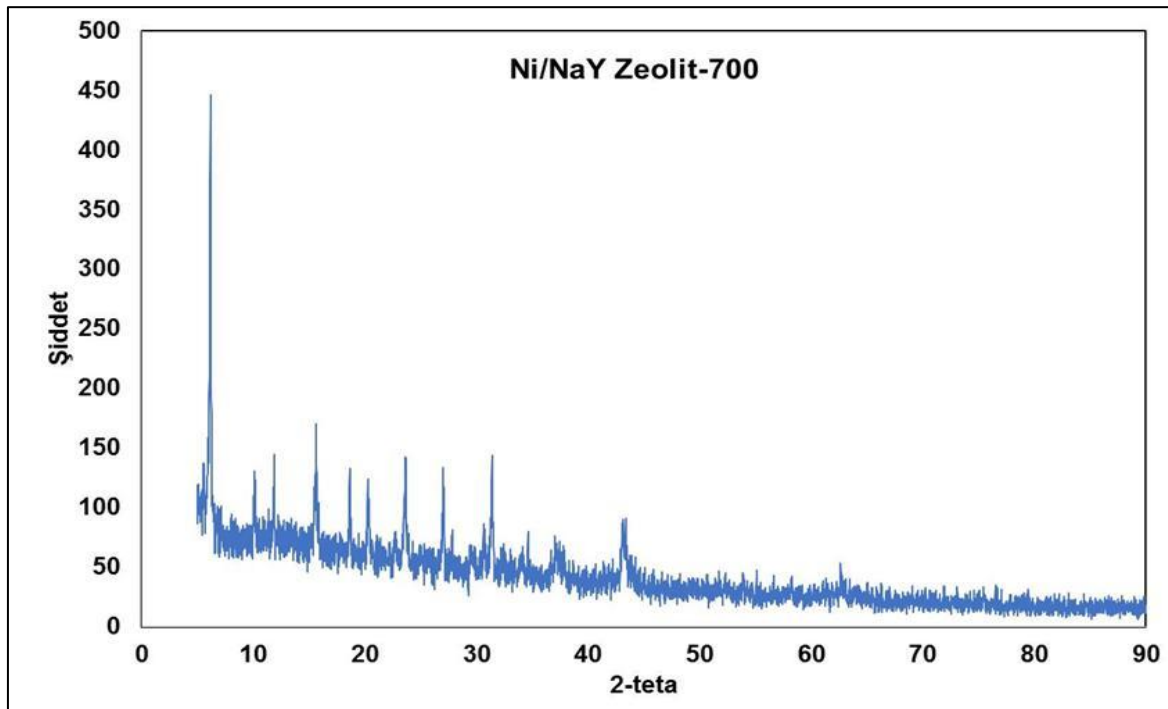


Şekil 5.6. 500 °C’ de kalsine olmuş Ni/MolSiev adsorbentine ait XRD spektrumu

EK-5. (devam) Adsorbentlere ait X-Işını kırınım deseni analiz sonuçları

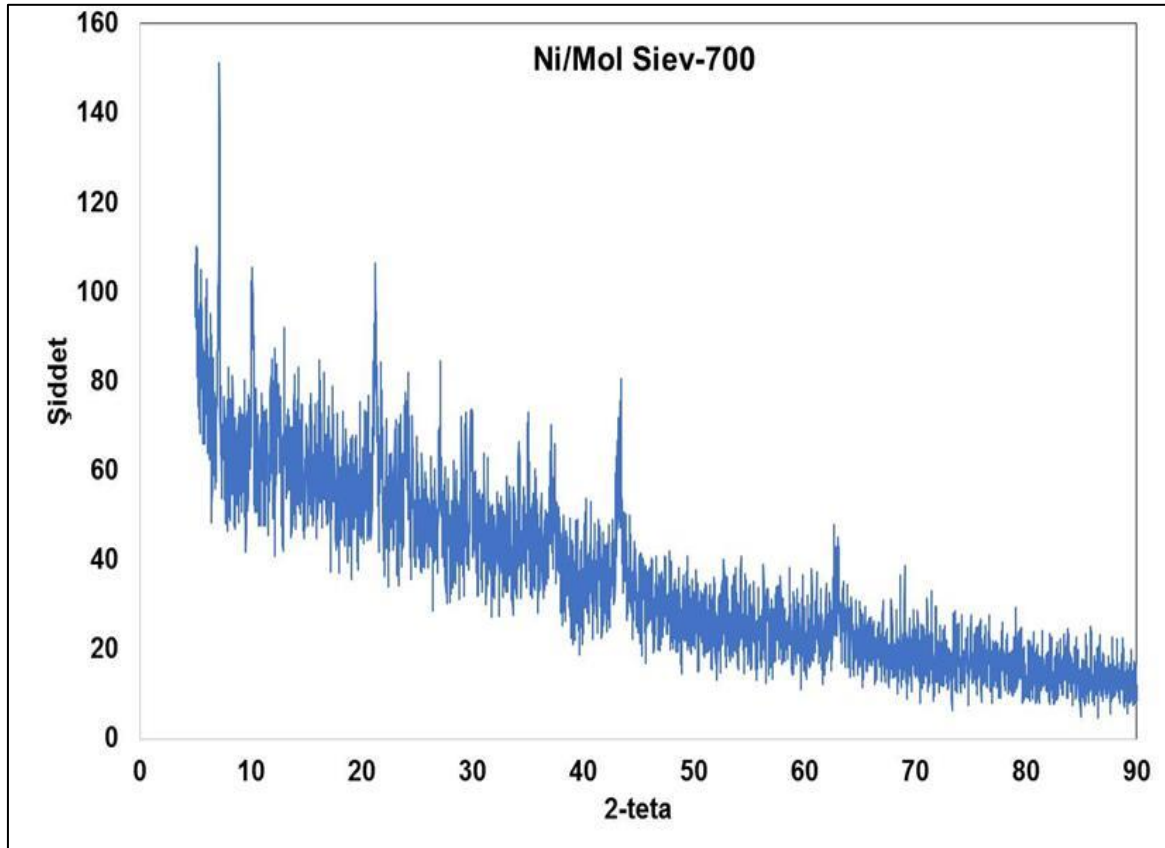


Şekil 5.7. 700 °C’ de kalsine olmuş Ni/SiO₂ adsorbentine ait XRD spektrumu



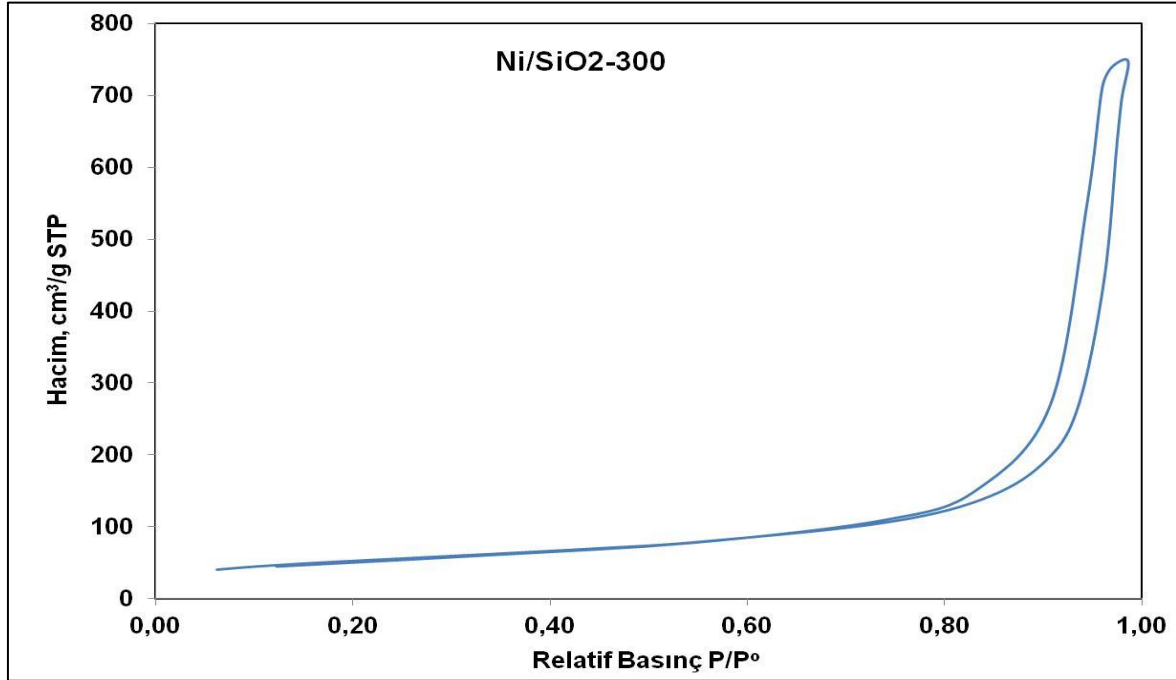
Şekil 5.8. 700 °C’ de kalsine olmuş Ni/NaYzeolit adsorbentine ait XRD spektrumu

EK-5. (devam) Adsorbentlere ait X-Işını kırınım deseni analiz sonuçları

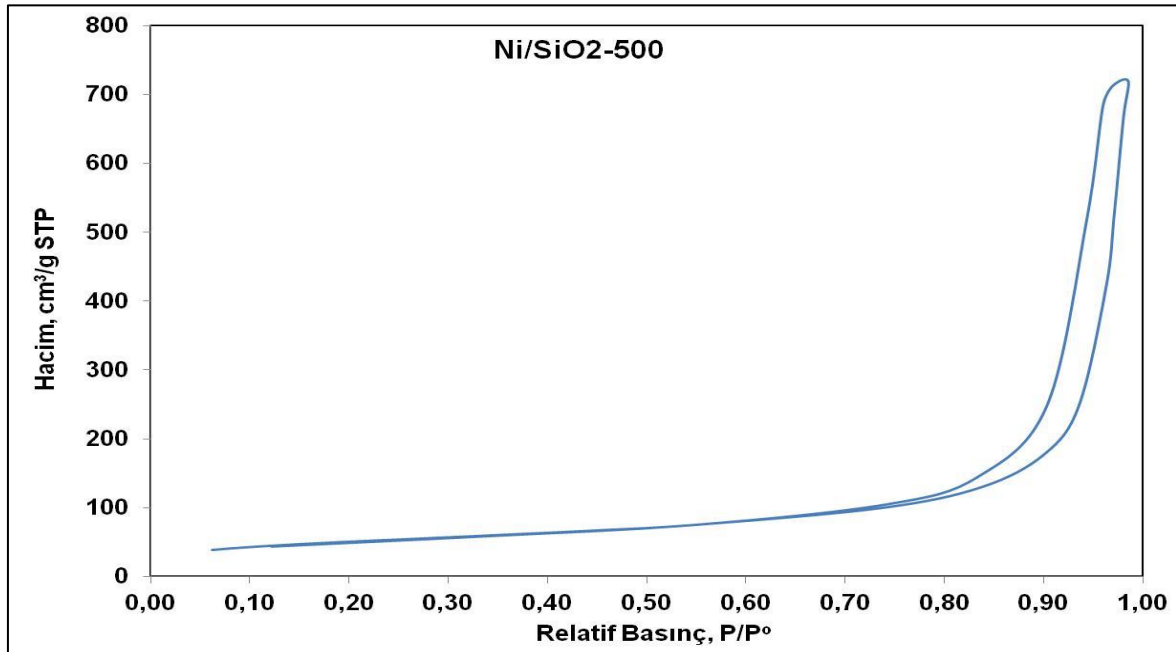


Şekil 5.9. 700 °C’ de kalsine olmuş Ni/MolSiev adsorbentine ait XRD spektrumu

EK-6. Adsorbentlere ait N₂ fizisorpsiyon analizinden elde edilen N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

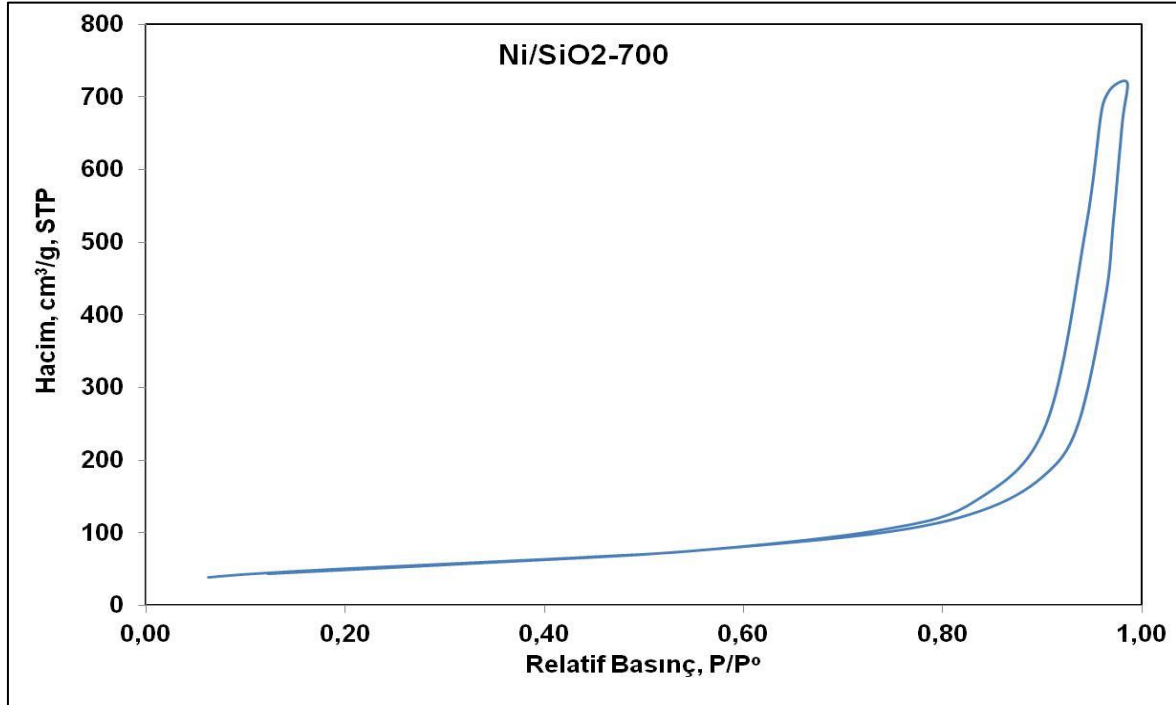


Şekil 6.1. 300°C' de kalsine olmuş Ni/SiO₂ adsorbentinin N₂ fizisorpsiyonundan elde edilen N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

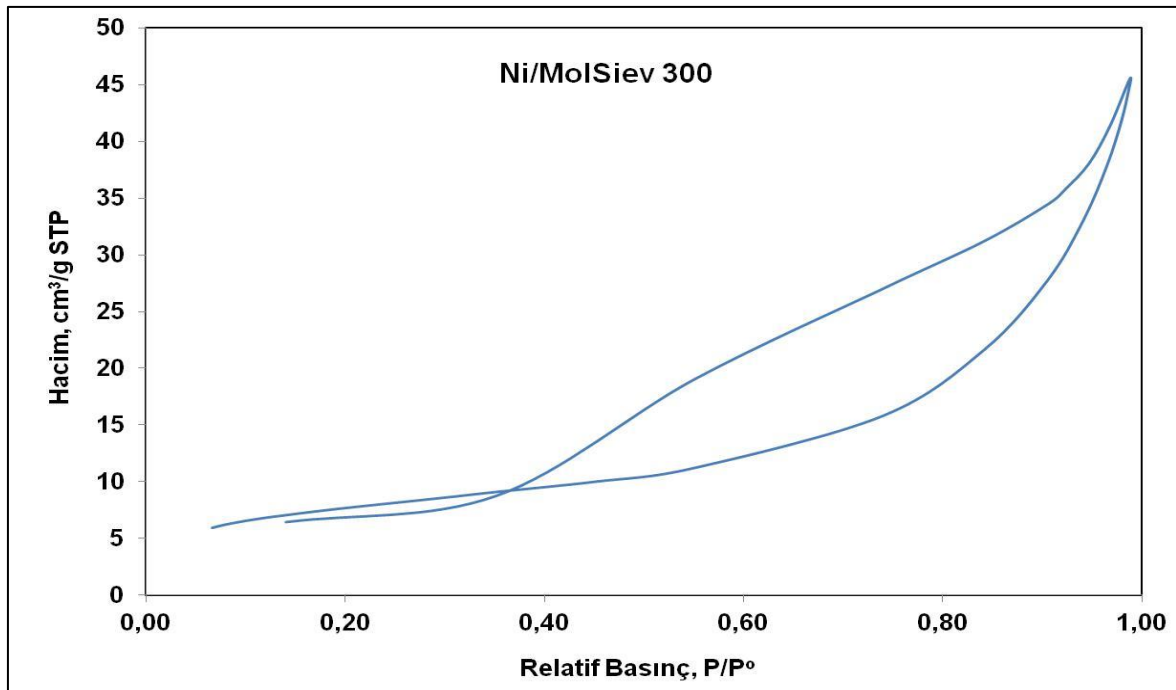


Şekil 6.2. 500°C' de kalsine olmuş Ni/SiO₂ adsorbentinin N₂ fizisorpsiyonundan elde edilen N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

EK-6. (devam) Adsorbentlere ait N_2 fizisorpsiyon analizinden elde edilen N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

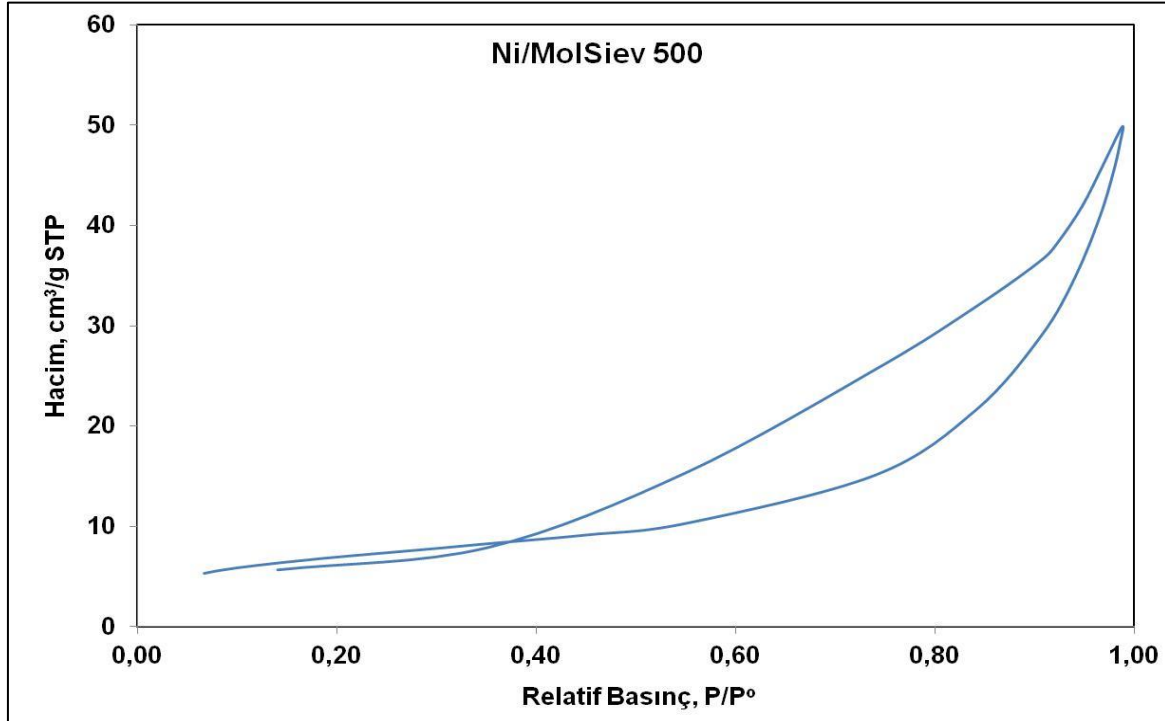


Şekil 6.3. 700°C' de kalsine olmuş Ni/SiO₂ adsorbentinin N_2 fizisorpsiyonundan elde edilen N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

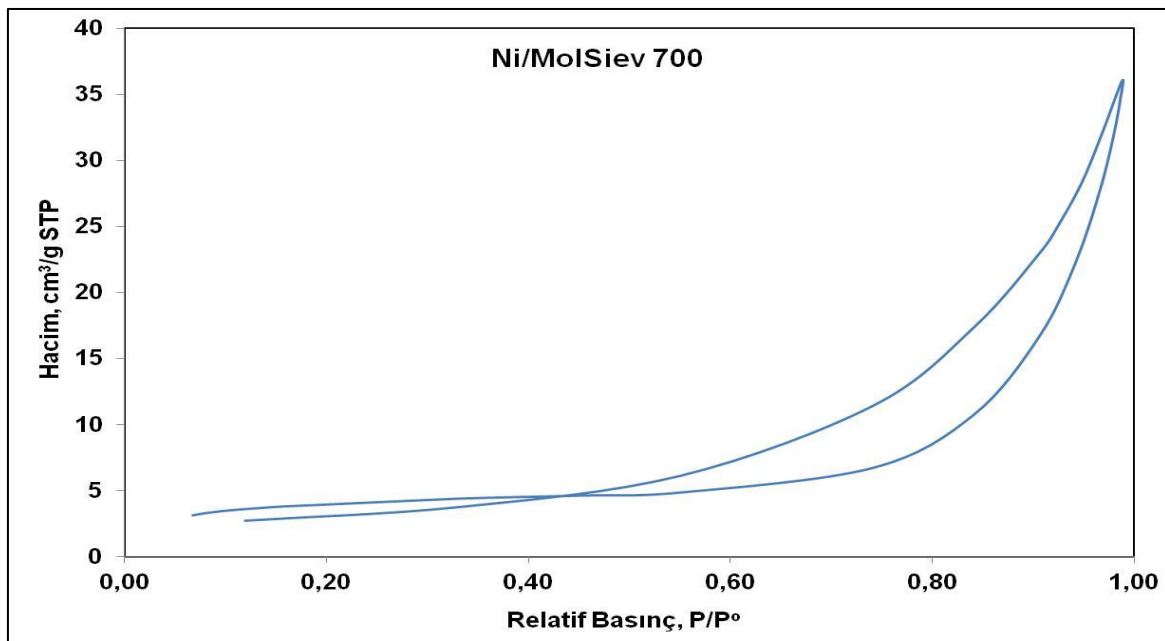


Şekil 6.4. 300°C' de kalsine olmuş Ni/MolSiev adsorbentinin N_2 fizisorpsiyonundan elde edilen N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

EK-6. (devam) Adsorbentlere ait N_2 fizisorpsiyon analizinden elde edilen N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

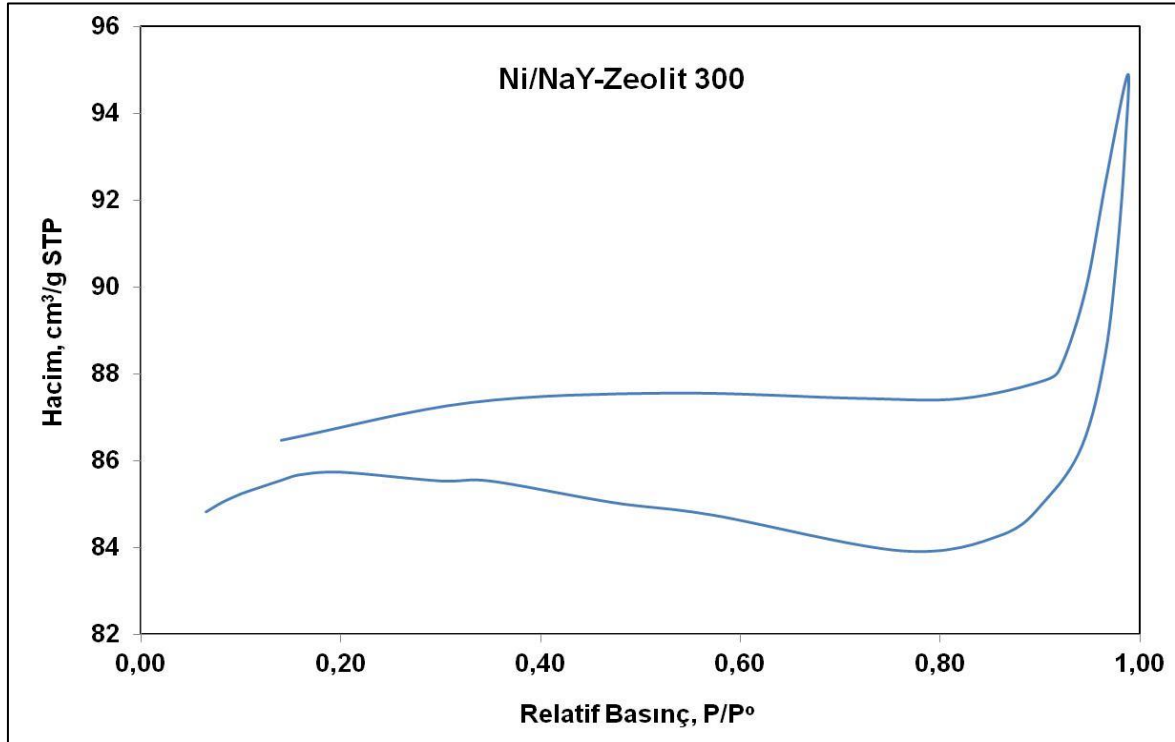


Şekil 6.5. 500°C' de kalsine olmuş Ni/MoISiev adsorbentinin N_2 fizisorpsiyonundan elde edilen N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

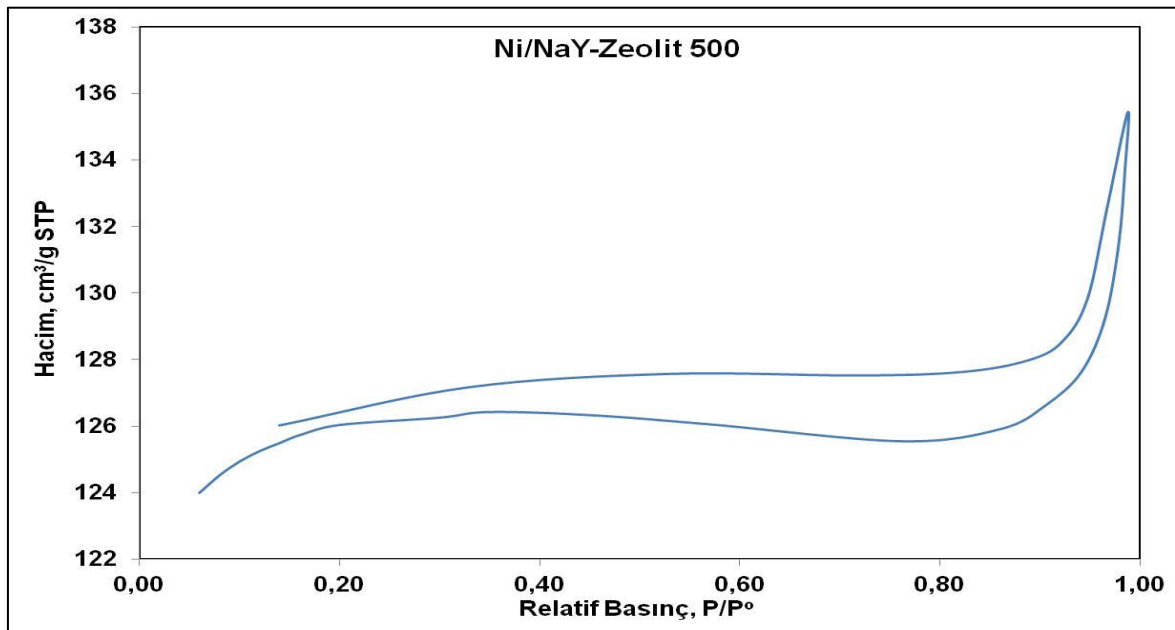


Şekil 6.6. 700°C' de kalsine olmuş Ni/MoISiev adsorbentinin N_2 fizisorpsiyonundan elde edilen N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

EK-6. (devam) Adsorbentlere ait N_2 fizisorpsiyon analizinden elde edilen N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

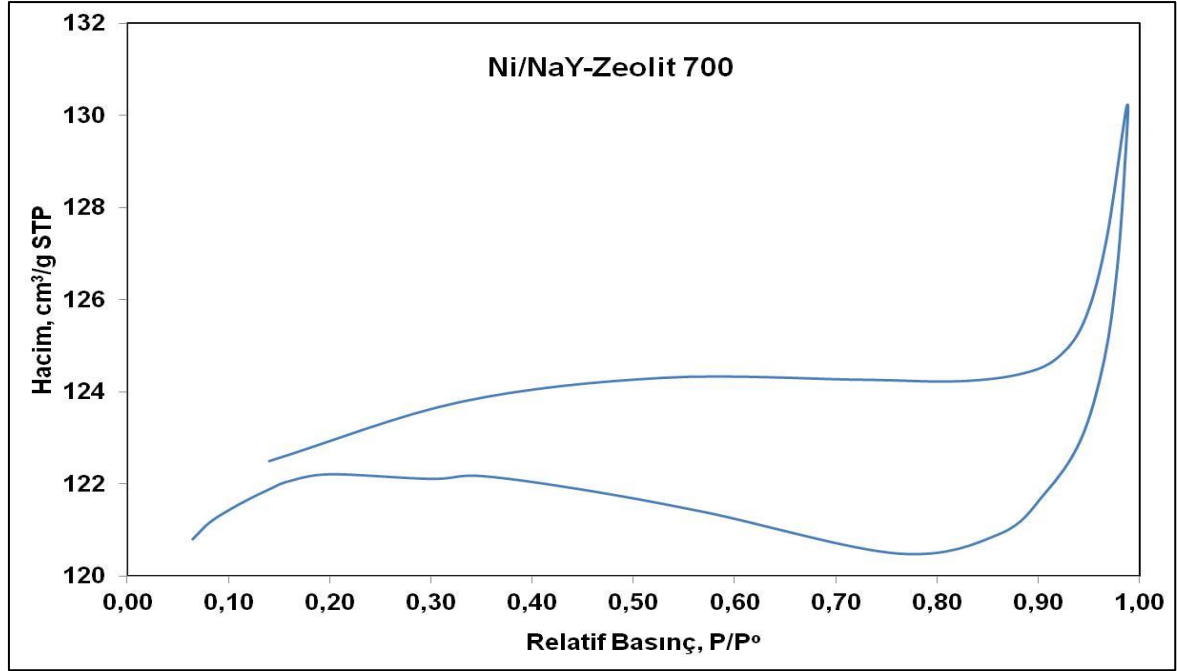


Şekil 6.7. 300°C' de kalsine olmuş Ni/NaY-Zeolit adsorbentinin N_2 fizisorpsiyonunda elde edilen N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



Şekil 6.8. 500°C' de kalsine olmuş Ni/NaY-Zeolit adsorbentinin N_2 fizisorpsiyonunda elde edilen N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

EK-6. (devam) Adsorbentlere ait N_2 fizisorpsiyon analizinden elde edilen N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



Şekil 6.9. 700°C' de kalsine olmuş Ni/NaY-Zeolit adsorbentinin N_2 fizisorpsiyonunda elde edilen N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : AKYOL YILDIRIM, Selda
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 16.10.1988, Ankara
Medeni hali : Evli
Telefon : 0 (534) 015 60 57
e-mail : selda.akyolyildirim@gazi.edu.tr



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /İleri Teknolojiler	Devam Ediyor
Lisans	Hacettepe Üniversitesi/ Fen Bilgisi Öğrt.	2010
Lise	Mobil Lisesi/ ANKARA	2005

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2011-2013	Çırak İlköğretim Okulu (Özalp/VAN)	Fen Bilgisi Öğrt.
2013-2014	Türk Eczacılar Birliği Ortaokulu (Merkez/VAN)	Fen Bilgisi Öğrt.
2014-2017	Yeniyapan Ortaokulu (Çelebi/KIRIKKALE)	Fen Bilgisi Öğrt.
2017-Halen	Leyla İsa Aktuğ Ortaokulu (Merkez/KIRIKKALE)	Fen Bilgisi Öğrt.

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

-

Hobiler

Yüzme, Edebiyat, Tiyatro, Müzik, Satranç, Puzzle



GAZİ GELECEKTİR..