T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MANGANEZ/NİKEL OKSİT PARTİKÜLLERİ İLE SENTETİK ATIKSULARDA KROM (VI) GİDERİMİ

İrem DOĞU

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

ÇANAKKALE

Not: Tez kapağı yüksek lisans tezlerinde "Turkuaz", doktora tezlerinde "Mavi" dir.

(Tez basımı aşamasında bu sayfa basılmayacaktır. Tez dış kapak örneğidir)

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

MANGANEZ/NİKEL OKSİT PARTİKÜLLERİ İLE SENTETİK ATIKSULARDA KROM (VI) GİDERİMİ

İrem DOĞU
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Tezin Sunulduğu Tarih: **24/06/2019**

Tez Danışmanı:
Prof. Dr. Önder AYYILDIZ

ÇANAKKALE

İrem DOĞU tarafından Prof. Dr. Önder AYYILDIZ yönetiminde hazırlanan ve **24/06/2019** tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan "**Manganez/Nikel Oksit Partikülleri ile Sentetik Atıksularda Krom (VI) Giderimi**" başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oybirliği ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

Prof. Dr. Önder AYYILDIZ ……

Başkan

Prof. Dr. Tolga ELBİR ……

Üye

Dr. Öğr. Üyesi Akın ALTEN ……

Üye

Prof. Dr. Levent GENÇ
Müdür
Fen Bilimleri Enstitüsü

Sıra No:……

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

İrem DOĞU

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamda yardımlarını esirgemeyen kıymetli danışmanım Prof. Dr. Önder AYYILDIZ'a, güler yüzü ve sevecenliğiyle her sıkıntımı göğüsleyen sevgili Dr. Burcu İLERİ ye, bölümümdeki diğer hocalarıma ve çalışmalarım sırasında gece gündüz demeden yanımda olan sevgili arkadaşlarım İremsu KAYAN ve Özlem ORAL'a teşekkür ederim.

Beni gökyüzünden izlediğine inandığım kıymetli annem Gülay DOĞU'ya, her koşulda yanımda olan sevgili babam Recep DOĞU ve ablam Elif Gizem ÖZYILMAZ'a, maddi manevi hiçbir desteğini esirgemeyen sevgili teyzelerim Sema GÜNGEL ve Gülcan HASDEMİR'e ve kıymetli geniş aileme sonsuz teşekkür ederim.

İrem DOĞU

Çanakkale, Haziran 2019

SİMGELER VE KISALTMALAR

Al	Alüminyum
APTS	Amino Propil Trimetoksi Silan
BET	Yüzey alanı ölçüm cihazı
Cd	Kadmiyum
Co	Kobalt
Cr	Krom
CTAB	Trimetil Amonyum Bromit
Cu	Bakır
Fe	Demir
Ni	Nikel
Mg	Magnezyum
Mn	Mangan
Zn	Çinko
$Cr_2O_7^{2}$	Dikromat
Mn_3O_4	Hausmannite
$HCrO_4^-$	Hidrojen kromat
$Cr(OH)_2^+$	Krom hidroksit
$Cr(OH)_3$	Krom üç hidroksit
CrO_4^{2-}	Kromat
$FeO\text{-}Cr_2O_3$	Kromit Minerali
NO_3^-	Nitrat
$K_2Cr_2O_7$	Potasyum Dikromat
TiO_2	Titanyum dioksit
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
KOH	Potasyum Hidroksit
MOPs	3-(N-Morpholino)propansülfonik asit
PEI	Polietilenimin
XRD	X ışınları difraksiyonu

ÖZET

MANGANEZ/NİKEL OKSİT PARTİKÜLLERİ İLE SENTETİK ATIKSULARDA KROM (VI) GİDERİMİ

İrem DOĞU
Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi
Danışman : Prof. Dr. Önder AYYILDIZ
24/06/2019, 46

Bu çalışma kapsamında, asidik koşullarda sentezlenen manganez/nikel (Mn/Ni) oksit partikülleri hexavalent krom (Cr(VI)) gideriminde test edilmiştir. Sentezlenen Mn/Ni oksit partiküllerin mineral içeriği ve yüzey alanı X Işını Kırınımı (XRD) ve Brauner-Emmett-Teller (BET) yöntemleri ile belirlenmiştir. Sentezlenen oksit partikülleri yüksek oranda hausmannit ve mangan hidroksit gibi oksit mineralleri içermektedir. Ayrıca yüksek porositeli Mn/Ni oksit partiküllerin geniş bir yüzey alana sahip olduğu (~130 m^2/g) BET analizleri ile tespit edilmiştir.

Mn/Ni oksit partikülleri ile Cr(VI) giderimi farklı deneysel koşullarda ayrıntılı olarak araştırılmıştır. Bu kapsamda Mn/Ni kütlesel oranı, partikül dozu, karıştırma hızı, adsorpsiyon süresi, pH, sıcaklık, iletkenlik ve başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu gibi pek çok farklı parametrelerin Cr(VI) giderimine etkileri analiz edilmiş ve bu parametreler için optimum değerler belirlenmiştir. Mn/Ni oksit partikülleri ile Cr(VI) gideriminde adsorpsiyon süresi, Mn/Ni kütlesel oranı ve partikül dozu için optimum değerler sırasıyla, 2 saat, 3/1 ve 2 g/L olarak elde edilmiştir. pH ve iletkenliğin artmasıyla birlikte krom adsorpsiyon kapasitesi azalırken sıcaklık artışı ile birlikte adsorpsiyon hızı artmıştır. Karıştırma hızı 300 rpm'e kadar krom giderimine olumlu bir katkı sağlamış, fakat daha yüksek karıştırma hızlarında giderim veriminin azaldığı gözlemlenmiştir.

Mn/Ni oksit partikülleri ile Cr(VI) gideriminde önem arz eden mekanizmaların açıklığa kavuşturulması için adsorpsiyon-desorpsiyon ve XRD deneyleri gerçekleştirilmiştir. Alkali koşullarda (pH > 10) Cr(VI) partikül yüzeyinden desorbe edilerek sulu çözeltilerde absorbans değerleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre Mn/Ni oksit partikülleri ile Cr(VI) giderimi adsorpsiyona dayalı olarak gerçekleşmektedir.

Deneysel verilerin Freundlich izoterm modeli ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Yapılan termodinamik analizler sonucunda adsorpsiyon için reaksiyonun endotermik olduğu belirlenmiştir.

Anahtar sözcükler: Adsorpsiyon, Krom (VI), Mn/Ni Partikülü, Hausmanit.

ABSTRACT

REMOVAL OF HEXAVALENT CHROMİUM FROM SYNTHETIC WASTEWATER USING MANGANESE/NICKEL OXIDE PARTICLES

İrem DOĞU

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Master of Science Thesis in Environmental Engineering

Advisor: Prof. Dr. Önder AYYILDIZ

24/06/2019, 46

In this study, manganese/nickel (Mn/Ni) oxide particles were synthesized under acidic conditions in an aim to explore the removal of hexavalent chromium (Cr(VI)) ion from water. Mineral distribution and surface area of Mn/Ni oxide particles were examined using X-Ray Diffraction (XRD) and Brauner-Emmett-Teller (BET) methods. Results have demonstrated that synthesized oxide particles contain high percentage of oxide minerals such as hausmannite and manganese hydroxides. In addition, such particles have been found to be highly porosed with a large BET surface area up to 130 m^2/g.

The removal of hexavalent chromium by Mn/Ni oxide particles have been investigated in different experimental conditions. In this respect, the effects of various parameters including Mn/Ni mass ratio, particle dose, mixing rate, adsorption time, pH, temperature, saltiness, and initial Cr(VI) concentration were examined and their optimum values were determined. The optimum values of adsorption time, Mn/Ni mass ratio and particle dose were obtained as 2 hr, 3/1, and 2 g/L, respectively. The adsorption capacity of Mn/Ni oxide particles decreased with increasing pH or saltiness, while increasing temperature induced a positive influence on the adsorption process. The chromium adsorption capacity increased with increasing mixing velocity up to 300 rpm.

Adsorption-desorption experiments and XRD analyses were conducted to explain the mechanism involved in the removal of hexavalent chromium by Mn/Ni oxide particles. The Cr(VI) ions attached on the surface of manganese-nickel particles were desorbed under alkaline conditions (pH > 10) and its absorbance values were measured in spectrophotometer. Results have clearly demonstrated that adsorption was the sole important mechanism responsible for the removal of Cr(VI) by Mn/Ni oxide particles. The

adsorption data seems to fit well with Freundlich Isotherm model. According to thermodynamic analysis of the adsorption process the reaction of adsorption seems to be endothermic.

Keywords: Adsorption, Hexavalent Chromium, Mn/Ni Particle, Hausmannite.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ SINAVI SONUÇ FORMU ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI iii
TEŞEKKÜR iv
SİMGELER VE KISALTMALAR v
ÖZET vi
ABSTRACT viii
ŞEKİLLER DİZİNİ xii
ÇİZELGELER DİZİNİ xiii
BÖLÜM 1
GİRİŞ 1
1.1. Krom 2
1.1.1. Krom Kimyası 2
1.1.2. Sularda Krom Kirliliği ve Çevresel Etkileri 3
1.1.3. Krom Giderim Yöntemleri 5
1.2. Adsorpsiyon 6
1.3. Sıfır Değerlikli Mangan 7
BÖLÜM 2
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 8
BÖLÜM 3
MATERYAL VE YÖNTEM 13
3.1. Sıfır Değerlikli Manganez (Mn^0) 13
3.2. Sentetik Cr(VI) Çözeltisinin Hazırlanması 13
3.3. Mn/Ni Oksit Partiküllerinin Üretilmesi 13
3.4. Krom Giderim Deneyleri 14
3.4.1. Mn/Ni Kütlesel Oranın Cr(VI) Giderimine Etkisi 14
3.4.2. Karıştırma Hızının Etkisi 14
3.4.3. Partikül Dozun Cr(VI) Giderimine Etkisi 14
3.4.4. Başlangıç Kirletici Konsantrasyonunun Etkisi 14
3.4.5. Başlangıç pH'ın Cr(VI) Giderimine Etkisi 15
3.4.6. Sıcaklığın Cr(VI) Giderimine Etkisi 15
3.4.7. İletkenliğin Cr(VI) Giderimine Etkisi 16
3.5. Analitik Metotlar 16

3.5.1. Cr(VI) Analizi 16
3.5.2. Toplam Krom Analizi 17
3.6. Mn/Ni Oksit Partiküllerinin Yüzey Özelliklerinin Belirlenmesi 18
3.7. Adsorpsiyon İzotermleri 18
3.7.1. Freundlich İzotermi 18
3.7.2. Langmuir İzotermi 19
3.8. Adsorpsiyon Kinetiğinin Belirlenmesi 19
3.9. Adsorpsiyon Termodinamik Parametreleri 20
BÖLÜM 4
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA 21
4.1.Mn/Ni Oksit Partikülleri ile Cr(VI) Giderimi için Optimum Koşulların Belirlenmesi 21
4.1.1.Mn/Ni Kaplama Oranının Cr(VI) Giderimine Etkisi 21
4.1.2. Karıştırma Hızının Cr(VI) Giderimine Etkisi 22
4.1.3. Mn/Ni Oksit Partikül Dozunun Cr(VI) Giderimine Etkisi 23
4.1.4. Başlangıç Cr(VI) Konsantrasyonunun Etkisi 24
4.1.5. Başlangıç pH Değerinin Cr(VI) Giderimine Etkisi 25
4.1.6. Sıcaklığın Cr(VI) Giderimine Etkisi 26
4.1.7. İletkenliğin Cr(VI) Giderimine Etkisi 27
4.2. Reaksiyon Mekanizmalarının Açıklanması 28
4.2.1. Desorpsiyon-Adsorpsiyon Mekanizması 28
4.2.2. Adsorpsiyon İzoterminin Belirlenmesi 29
4.2.3. Adsorpsiyon Kinetiğinin Belirlenmesi 31
4.2.4. Adsorpsiyon Termodinamik Parametreleri 32
4.2.5. Mn^0 ve Sentezleme İşlemi Uygulanmış Mn^0'ın Cr(VI) Giderimlerinin Karşılaştırılması 33
4.2.6. Mn/Ni Oksit Partiküllerinin Yüzey Analizlerinin Belirlenmesi 34
BÖLÜM 5
SONUÇ VE ÖNERİLER 36
KAYNAKLAR 39
ÖZGEÇMİŞ I

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Ağır metallerin giderim yöntemleri 1
Şekil 1.2. pH'a bağlı olarak oluşan Cr(VI) bileşiklerinin dağılımı (Powell ve ark., 1998) .. 3
Şekil 3.2. Çoklu ölçüm cihazı 15
Şekil 3.3. Sıcaklık kontrollü orbital çalkalayıcı 16
Şekil 3.4. UV spektrofotometresi 17
Şekil 3.5. Cr(VI) için kalibrasyon eğrisi örneği 17
Şekil 3.6. Atomik adsorpsiyon spektrofotometre cihazı 18
Şekil 3.7. X-Işınları difraktometresinde (XRD) cihazı 18
Şekil 4.1. Mn/Ni kütlesel oranın Cr(VI) giderimine etkisi (C_o = 50 mg/L, Mn/Ni doz = 2 g/L). (A): t = 1 saat, (B): t = 2 saat. 21
Şekil 4.2. Karıştırma hızının Cr(VI) giderimine etkisi (Mn/Ni=3/1; C_0=50 mg/L; doz=2 g/L) 22
Şekil 4.3. Mn/Ni partikül dozunun Cr(VI) giderimine etkisi (Mn/Ni=3/1; C_0=50 mg/L) ... 23
Şekil 4.4. Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonun giderime etkisi (Mn/Ni=3; Doz=2 g/L) 24
Şekil 4.5. pH değerinin Cr(VI) giderimine etkisi (A) pH değişimi (B) (Mn/Ni=3/1; C_0=50 mg/L; doz=2 g/L) 25
Şekil 4.6. Sıcaklığın Cr(VI) giderimine etkisi (Mn/Ni=3/1; C_0=50 mg/L; doz=2 g/L) 27
Şekil 4.7. İletkenliğin Cr(VI) giderimine etkisi (Mn/Ni=3/1; C_0=50 mg/L; doz=2 g/L) 27
Şekil 4.8. Cr(VI)'nın Mn/Ni oksit partikül yüzeyinden desorpsiyonu (doz = 2 g/L, C_0 = 50 mg/L. Desorpsiyon süresi (t): (A) ≡ t = 1 saat, (B) ≡ t = 2 saat. 29
Şekil 4.9. Adsorpsiyon izotermleri (A) Langmuir (B) Freundlich (pH=5; T=20ºC) 29
Şekil 4.10. Mn/Ni oksit partikülleri ile Cr(VI) giderimi için uygun reaksiyon hız kinetiğinin belirlenmesi (partikül doz = 2 g/L, C_o = 50 mg/L). (A) ≡ 1. Derece reaksiyon hız kinetiği, (B) ≡ 2. Derece reaksiyon hız kinetiği) 31
Şekil 4.11. Parçacık içi Difüzyon Modeli 32
Şekil 4.12. Mn^0 ve sentezleme işleminin uygulandığı Mn^0 partikülleri ile krom giderimi (Mn/Ni=3/1; C_0=50 mg/L; doz = 2 g/L) 33
Şekil 4.13. Sentezlenen Mn/Ni partiküllerinin XRD analizleri 34
Şekil 4.14. Giderim deneyi yapılan partikülün XRD analizi (Mn/Ni=3/1; C_0=50 mg/L; doz=2 g/L) 35

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 1.1. Kromun özellikleri (Seinko ve ark., 1984; Mahan ve Ark., 1989) 2
Çizelge1.2. Bazı metallerin yoğun olarak kullanıldıkları endüstri dalları (Canlı ve ark., 2014) 4
Çizelge 1.3. Fiziko-kimyasal metotların avatanj ve dezavantajları (Kurniawan, 2006) 5
Çizelge 3.1. Manganez partikülünün bazı fiziksel özellikleri 13
Çizelge 4.1. Langmuir ve Freundlich izoterm katsayıları 30
Çizelge 4.2. Bazı metal oksitlerin adsorpsiyon kapasiteleri (Cantu ve ark., 2014) 30
Çizelge 4.3. Birinci ve İkinci Dereceden Kinetik ve Parçacık İçi Difüzyon Modeli katsayıları 32
Çizelge 4.4. Termodinamik parametreler 32
Çizelge 4.5. BET analizi sonuçları 35

BÖLÜM 1
GİRİŞ

Canlıların yaşam faaliyetlerini devam ettirebilmesi açısından su çok önemli bir etkendir. Çoğunlukla insan kullanımları sonucunda sular fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak kirlenmektedir. Örneğin; sularda tat, koku vb. parametrelerin bozulması fiziksel kirlenmelere yol açarken ağır metallerin sulara karışması kimyasal kirlenmelere sebep olmaktadır (Canlı ve ark., 2014).

Ağır metaller; metal kaplama, demir çelik, pigment boya gibi pek çok endüstride kullanılmakta ve sularda kirliliğe neden olmaktadır. Kullanıldığı endüstriye bağlı olarak, o endüstrinin atık suyu değişik konsantrasyon ve çeşitlerde ağır metal iyonları ihtiva etmekte ve bu atık sular ya doğrudan civarda bulunan akarsu veya denize deşarj edilmekte ya da çeşitli nedenlerle oluşan sızıntılar ile yeraltı sularına karışıp ağır metal kirliliğine sebep olmaktadır (EPA, 2000).

Su kirliliklerinin önemli kaynakları arasında hızlı sanayileşme yer almaktadır. Sanayileşme sonucunda sulara eser ya da yüksek miktarlarda ağır metaller karışabilmektedir. Sulara karışan metaller alıcı ortamdaki organizmalar üzerinde miktarıyla doğru orantılı şekilde zehirli etki yaparlar (Sarıkaya, 1997; Kayar, 2000; Hıdıroğlu, 2003). Ağır metaller biyolojik olarak indirgenemeyen maddeler oldukları için alıcı ortamda bulunan canlı bünyelerinde akümüle olmakta ve besin zinciri yoluyla insanlara kadar ulaşmaktadırlar. Bu sebeplerden ötürü ağır metallerin sulardaki konsantrasyonlarını kontrol altında tutmak ve sınır değerlerinin altına indirmek gerekmektedir (Demirbaş, 2008; Padmavathy, 2008). Krom ile kirlenmiş atık sularda deşarj sınırları +3 ve +6 değerlikli krom için sırasıyla 5 ve 0,05 mg/L'dir (Su kirliliği kontrol yönetmeliği, 2004; Garg ve ark., 2007).



Şekil 1.1. Ağır metallerin giderim yöntemleri

Giderim yöntemleri arasında en fazla tercih edilen kimyasal çöktürmedir. Ancak bu yöntem büyük alanlara ihtiyaç duymakta ve işletimi düzgün yapılması gibi dezavantajları vardır (Çevik, 2008). İyon değişimi yöntemi ise giderimi yüksek olmasına rağmen kullanılan reçinelerden dolayı maliyeti oldukça yüksektir. Bunların yanı sıra, yapılan çalışmaların temelinde adsorpsiyon mekanizması da sıklıkla kullanılmakta ve çeşitli adsorbanlar yardımıyla giderim koşulları iyileştirilmektedir (Orbak, 2009).

1.1. Krom

1.1.1. Krom Kimyası

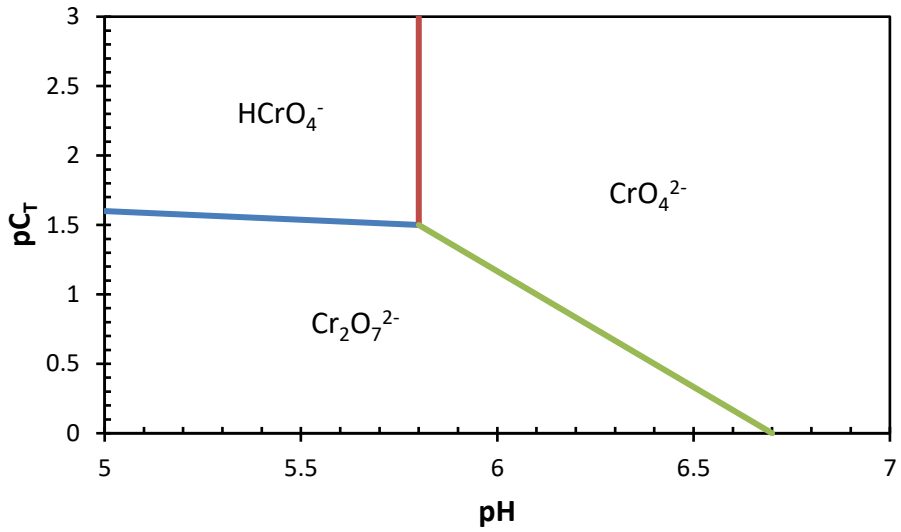
Krom periyodik tabloda VIB kolonunda yer alan önemli ağır metallerden bir tanesidir. Kromun genel özellikleri Çizelge 1.1'de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Kromun özellikleri (Seinko ve ark., 1984; Mahan ve Ark., 1989)

Kromun Özellikleri	
Yoğunluğu	7,190 g/cm^3
Kaynama noktası	2945 ºK
Erime noktası	2130 ºK
Molar hacmi	7,23 mL/mol
Atomik yarıçap	1,17
Özgül ısı	0,45 J g^{-1} K^{-1}

Genellikle krom; 0, +2, +3 ve +6 değerlikli formlarında karşımıza çıkmaktadır. Cr(III) formu, çevreye zararsız ve doğada bulunan halidir. Deri ve tekstil endüstrilerinin atık sularında Cr(III) ve Cr(VI) iyonu bulunurken; metal endüstrilerinin atıksularında Cr(VI) iyonları içermektedir (Orbak, 2009).

Kromlu bileşikler pH'a bağlı olarak çeşitli formlarda karşımıza çıkabilir. Cr(III) genellikle $CrOH^{2+}$, $Cr(OH)_2^+$, $Cr(OH)_4^-$,$Cr(OH)_3$ gibi hidroksit formları şeklinde görülmektedir. Cr(VI) formunun pH'a bağlı olarak ortamda bulunduğu bileşik formları Şekil 1.2'de verilmiştir.



Şekil 1.2. pH'a bağlı olarak oluşan Cr(VI) bileşiklerinin dağılımı (Powell ve ark., 1998)

1.1.2. Sularda Krom Kirliliği ve Çevresel Etkileri

Krom ağır metalinden 1800 yılından beri cevher olarak faydalanılmaktadır. Krom ağır metali, kendiliğinden doğada bulunmamakta ancak pek çok cevher içeriğinde kromit minerali ($FeO\text{-}Cr_2O_3$) barındırmaktadır. Kromit minerali, krom ağır metalinin elde edildiği en önemli kaynaktır. Kromdan elde edilen kimyasallar ile deri tabaklaması, boyar madde eldesi gibi alanlarda yararlanılmıştır. 1910 yılı itibariyle krom, metalurjik olarak önem kazanmıştır (Orbak, 2009).

Cr(VI); metal işleme, galvanik kaplama ve madencilik dahil olmak üzere çok sayıda endüstriyel işlemde yaygın olarak kullanılmaktadır. Büyük miktarlarda Cr(VI) içeren atık su, bu endüstrilerden makul bir arıtım olmadan deşarj olur; bu durum güçlü toksisite, kanserojenlik, hareketlilik ve bozunabilirlik nedeniyle çevreye olduğu kadar insanlara da ciddi tehditler oluşturur. Genellikle Cr(VI) ve Cr(III) su ortamında bulunur. Bilindiği gibi Cr(VI), Cr(III)'den daha toksik ve hareketlidir. Ayrıca Cr(VI) formuna uzun süreli maruz kalınması durumunda kanserojenik etkisi olduğu ispatlanmıştır (UESPA, 1999; Zayed ve Terry, 2003).

Havanın içerisinde bulunan kromlu bileşikler, toz zerreleri olarak suya ve toprağa geçmektedir. Toprağa karışan krom orada güçlü olarak tutunmaktadır. Ancak az miktarda suya çözünebilmekte ve su ile toprak katmanları arasında taşınarak yeraltı sularına karışabilmektedir (Orbak, 2009). Cr(VI) içeren bileşiklerin aşırı dozda solunması; burunda kanama, yara oluşumu ve akıntı gibi rahatsızlıklara sebep olmaktadır. Cr(VI) içeren bileşikler, sindirim sistemi üzerinde de olumsuz etkiler göstermektedir. Ülser hastalığı,

böbrek ve ciğerlerde birtakım rahatsızlıklara neden olabilmektedir. Cr(VI) cilt ile teması halinde, cilt kanseri riskini arttığı bilinmektedir. Kromun solunum ve deri yoluyla maruziyeti yapılan araştırmaların sonucunda, rahatsızlığa sebep olduğu belirlenmiş ancak net olarak sınır değerleri tespit edilememiştir. Yetişkin bireyin ağız yoluyla aldığı 50-70 mg Cr^{+n}/kg ortalama öldürücü dozdur (Rivera-Utrilla ve ark., 2003). Cr(VI) iyonu Cr(III)'e göre toksisitesi yüksektir (Davies ve ark., 1999; Moreno-Castilla ve ark., 2004). Cr(VI), hücre zarından rahatlıkla geçip Cr(III)'e indirgenebildiği için biyolojik etkisi yüksektir. Cr(VI), hücre zarından geçtikten sonra Cr(III) gibi hücre içerisindeki birimlere bağlanıp bu birimlerin fonksiyonlarına zarar verebilir. Bu sebeple toksik özellik taşıdığı düşünülmektedir (Rivera-Utrilla ve ark., 2003).

Sanayi atık suyu deşarjları sonucunda yüzeysel ve yeraltı suları krom bileşikleri ile kirletilmektedir. Özellikle deri ve demir çelik sanayi ve asit maden drenaj atıksuları yüksek miktarlarda krom içermektedir. Kromlu atıksuların arıtılmadan alıcı ortama deşarj edilmesi su ve toprak kalitesini olumsuz yönde etkilemektedir (USEPA, 1999; Cercla, 2003).

Çizelge1.2. Bazı metallerin yoğun olarak kullanıldıkları endüstri dalları (Canlı ve ark., 2014)

Endüstri Dalı	**Cr**	**Hg**	**Pb**	**Sn**
Kağıt ve Selüloz Sanayi	+	+	+	+
Organik Kimyasal, Petrokimya	+	+	+	+
Alkali, Klor, İngorganik Kimyasal	+	+	+	+
Kimyasal Gübreler	+	+	+	+
Petrol Rafinerileri	+	+	+	+
Demir-Çelik Dökümhanesi	+	+	+	+
Metal Sanayi	+	+	+	+
Motorlu Taşıt, Uçak Kaplaması	+	+		
Cam, Çimento ve Asbest Üretimi	+			
Tekstil Sanayi ve Deri Tabaklama	+			

Çizelge1.2'de krom, cıva, kurşun ve kalay ağır metallerinin kullanıldığı endüstri dalları verilmiştir. Bu çizelgeye bakılacak olursa krom birçok endüstride kullanılmakta ve sıklıkla alıcı ortamlara karışma tehlikesiyle karşı karşıya kalınmaktadır. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (EPA) içme suyunda krom için izin verilen maksimum konsantrasyonu sırasıyla 0,1 ve 0,05 ppm olarak

belirlenmiştir (Kakavandi ve ark., 2014).

1.1.3. Krom Giderim Yöntemleri

Çizelge1.3'de çeşitli fiziko-kimyasal metotların avantaj ve dezavantajları özet haline getirilmiştir. Fakat bu yöntemlerin tek başlarına metal gideriminde kullanımları uygun değildir. (Kurniawan, 2006).

Çizelge 1.3. Fiziko-kimyasal metotların avatanj ve dezavantajları (Kurniawan, 2006)

Arıtım Tipi	**Giderim Hedefi**	**Avantajları**	**Dezavantajları**
Kimyasal Çöktürme	Ağır metaller, çift değerlikli metaller	Düşük tesis masrafı, kolay iletişim	Çamur oluşumu, çamur bertarafı için ekstra işletme maliyeti
Pıhtılaşma-Yumaklaştırma	Ağır metaller, askıda katılar	Askıda katıların daha kısa sürede giderimi, gelişmiş çamur çöktürme işlemi	Çamur oluşumu, çamur bertarafı için ekstra işletme maliyeti
İyon değişimi	Çözünmüş bileşikler, katyonlar/anyonlar	Çamur oluşumu yok, daha az zaman sarfiyatı	Metal giderimi için bütün iyon değiştirici reçineler uygun değil, yüksek tesis maliyeti
Ultrafiltrasyon	Yüksek molekül ağırlıklı bileşikler (1000-10000 Da)	Daha küçük yer ihtiyacı	Yüksek işletme maliyeti, membran kirliliğine eğilim
Nanofiltrasyon	Sülfat tuzları, Ca(II) ve Mg(II) gibi iyonlar	Ters osmozdan daha düşük (7-30 bar)	Pahalı, membran kirliliğine eğilim
Ters osmoz	Organik ve inorganik bileşikler	Yüksek eleme oranı, yüksek sıcaklıklara dayanım	Yüksek basınç(20-100 bar) gerektiğinden yüksek enerji tüketimi, membran tıkanıklığının oluşumu

Sulardan ağır metal gidermek için birçok çöktürme ve iyon değişme metotları üretilmiştir. Çöktürme prosesi, konsantrasyonu deşarj standartlarının altına tek başına indirmediğinden; iyon değiştirme yöntemi ise pahalı olduğundan dolayı tercih edilmemektedir (Guo ve ark., 2002; Demirbaş, 2004). Membran içeren sistemler kirlilik sorunu içermekte iken; elektrokimyasal yöntemler ise fazla enerji sarf etmektedir. Maliyet sebebiyle membran sistemleri ve elektrokimyasal prosesler fazla tercih edilmemektedir (Schmuhl, 2001; Karthikeyan ve ark., 2005). Ancak adsorpsiyon prosesinin; yenilenebilir

adsorbanları, çamur içeriğinin toksik olmaması, düşük maliyeti ve kolay uygulanabilirliği gibi avantajları mevcuttur (Mohan ve ark., 2005; Owlad ve ark., 2009).

1.2. Adsorpsiyon

Ağır metal gideriminde yüksek verimli olması sebebiyle adsorpsiyon sıklıkla tercih edilen bir yöntemdir (Çevik, 2008). Farklı adsorban maddeler için Cr(VI) iyonlarının giderimi ile ilgili literatürde çalışmalar mevcuttur (Kobya, 2004a; Sarin ve ark., 2006; Orbak, 2009; Taşer, 2013; Duan ve ark., 2016).

Adsorpsiyon, adsorbanın yüzeyinde bulunan moleküllerin çözelti içerisindeki moleküller ile etkileşmesi sonucunda meydana gelmektedir. Kimyasal ve fiziksel olmak üzere iki adsorpsiyon türü bulunmaktadır. Adsorban maddenin yüzeyin tamamında tek katmanlı bir tabaka oluşması durumunda kimyasal adsorpsiyon gerçekleşirken; adsorban yüzeyinde ince katman halinde moleküllerin toplanması ile fiziksel adsorpsiyon oluşmaktadır (Taşer, 2013).

Adsorpsiyon prosesini etkileyen başlangıç kirletici konsatrasyonu, ortam sıcaklığı, pH değeri gibi etmenler bulunmaktadır. Ortamın pH değeri adsorbantın yapısına ve kirleticinin türüne göre farklılık gösterebilmektedir (Orbak, 2009). Geniş spesifik yüzey alanına ve güçlü birleştirme kabiliyetine sahip adsorbanlar, yüksek adsorpsiyon performansını gerçekleştirebilir. Bununla birlikte, gözenekli malzemeler üzerinde yoğunlaşmaktadır (Duan ve ark., 2016).

Adsorpsiyon endüstriyel atık sulardan ağır metal uzaklaştırılmasında önemli bir rol oynar (Li ve ark., 2017). Corylus avellane türü fındık kabuğundan elde edilmiş aktif karbon kullanılan bir çalışma da Cr(VI) iyonunun adsorpsiyonu çalışılmıştır. Cr(VI)'nın en iyi adsorbe olduğu pH değeri 1-2 olarak bulunmuştur. İzoterm olarak Langmuir İzotermi tercih edilmiş ve pH 1'de adsorpsiyon kapasitesi 170 mg/g olarak bulunmuştur (Kobya, 2004a).

Cr(VI)'nın adsorpsiyonu ile ilgili bir başka çalışmada okaliptus ağacının kabukları adsorban olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada adsorpsiyon termodinamik olarak detaylıca incelenmiş ve reaksiyonun endotermik olduğu görülmüştür. Çalışma, 293-343ºK sıcaklıkları arasında gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyonun entropi değişimi 100,97 kJ/mol, entalpi değişimi 33kJ/mol ve Gibbs serbest enerji değişimi ise -0,737 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Sarin ve ark., 2006).

Bu tez çalışmasında adsorpsiyon mekanizması detaylıca incelenmiştir. İzoterm, reaksiyon kinetiği ve termodinamik datalar ile ilgili hesaplama bilgileri Bölüm 3'te

detaylıca verilmiştir.

1.3. Sıfır Değerlikli Mangan

Sıfır değerlikli manganez partiküllerin (Mn^0) su arıtımında test edildiği araştırma sayısı literatürde oldukça sınırlıdır. Yapılan araştırmalarda manganez nano partikülleri ile ağır metal, bimetalik manganez olarak ise nitrat (NO_3^-) ve azot oksit (NO) giderimleri araştırılmıştır. Sıfır değerlikli manganezin nanopartikül olarak sentezlendiği bir araştırmada nano-Mn^0 partikülü ile bakır iyonlarının (Cu^{2+}) pH kontrolsüz yüksek oranlarda adsorbe edildiği rapor edilmiştir (Dada ve ark., 2017a). Bu araştırmada SEM-EDS sonuçlarına bağlı olarak sadece bakır iyonlarının (Cu^{2+}) mangan partikül yüzeyinde adsorbe olduğu tespit edilmiş, fakat partikül yüzeyinde gerçekleşmesi muhtemel bir reaksiyonla bakır iyonlarının elementel bakıra (Cu^0) indirgenebileceği yönünde herhangi bir değerlendirme yapılmamıştır. Dada ve ark. 2017b tarafından yürütülen başka bir araştırmada nano-manganez partikülleri ile bakır (Cu^{2+}) ve kadmiyum (Cd^{2+}) iyonları pH kontrolsüz yüksek oranlarda giderilmiştir. Her iki araştırmada da manganezin nano-partikül olarak kullanılması ağır metallerin gideriminde başarılı sonuçların alınmasına önemli katkı sağlamıştır.

Manganezin literatürdeki bimetalik kullanımı titanyum dioksit (TiO_2) veya zeolit türü üçüncü bir katalizör üzerine destekli bimetalik uygulama şeklinde gerçekleştirilmiştir. Mn/Ni bimetalik partiküllerin TiO_2 katalizörü üzerine sentezlendiği bir araştırmada azot oksidin (NO) giderimi araştırılmış ve en yüksek NO gideriminin nikel kaplaması yapıldığı durumda elde edilmiştir (Thirupathi ve ark., 2011). Benzer bir araştırmada, Cu, Co, Cr, Zn, Fe ve Ni yardımcı doping elementleri Mn/ZSM-5 katalizörü ile sentezlenerek azot oksit (NO) içerikli gazların arıtımı araştırılmış ve en yüksek NO gideriminin Ni ve Fe kaplaması yapıldığı durumda sağlandığı ifade edilmiştir. (Saeidi ve ark., 2017).

Yine farklı bir araştırmada NaY zeoliti Fe, Cu/Fe ve Mn/Fe nano-partikülleri ile desteklenerek nitrat giderimi araştırılmıştır. Araştırma sonuçlarına göre en yüksek nitrat denitrifikasyonu zeolitin Mn/Fe nano partikülleri ile desteklendiği durumda sağlanmıştır (Zeng ve ark., 2017). Yürütülen bu araştırmalardan da görüleceği üzere demir ve nikel elementleri manganez partiküllerin aktivasyonuna diğerlerine göre daha olumlu katkı sağlamaktadır. Bu nedenle manganez partiküllerinin nikel ile sentezlenmesine karar verilmiştir.

BÖLÜM 2
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Sanayi atıksuyu deşarjları sonucunda yüzeysel ve yeraltı suları krom bileşikleri ile kirletilmektedir. Özellikle deri ve demir çelik sanayi ve asit maden drenaj atık suları yüksek miktarlarda krom içermektedir. Kromlu atık suların arıtılmadan alıcı ortama deşarj edilmesi su ve toprak kalitesini olumsuz yönde etkilemektedir (USEPA, 1999; Cercla, 2002). Krom içeren atık sular direkt olarak yüzeysel ya da yeraltı sularına karıştığında hem ortamda yaşayan canlı faaliyetleri olumsuz etkilenir hem de karıştığı suların içme suyu olarak kullanılması imkansız hale gelir. Bu nedenle krom ihtiva eden sular arıtılmadan çevreye deşarj edilmemelidir.

Krom içerikli atık suların arıtımında genellikle fizikokimyasal yöntemler kullanılmaktadır (Buerge ve Hug, 1999). Kromun Cr(III) formu kimyasal presipitasyon işlemi ile kolaylıkla sudan uzaklaştırılabilmektedir. Cr(VI) su içerisinde genellikle çözünür formda olduğundan kimyasal presipitasyon ile sudan uzaklaştırılması oldukça zordur. Cr(VI) bileşiği pH'a bağlı olarak su içerisinde dikromat ($Cr_2O_7^{2-}$) veya kromat (CrO_4^{2-}) bileşikleri halinde bulunur. Cr(VI) arıtımında adsorpsiyon ve membran proseslerin etkili olduğu bilinmektedir. Ancak bu fizikokimyasal prosesler ile Cr(VI) su fazından katı faza transfer edilmekte ve dolayısı ile toksik Cr(VI) bileşiğinin nihai arıtımı gerçekleştirilememektedir.

Nihai Cr(VI) arıtımı için en uygun yöntemlerden bir tanesi kuvvetli bir kimyasal indirgeyici ajan aracılığı ile kromun +6 oksidasyon seviyesinden (Cr^{6+}) +3 oksidasyon seviyesine (Cr^{3+}) indirgenmesidir. Literatürde en fazla ilgi çeken indirgeyici ajanların başında sıfır değerlikli metalik katalizörler gelmektedir. Sıfır yüklü demir (Fe^0), çinko (Zn^0), alüminyum (Al^0) ve magnezyum (Mg^0) metalik partikülleri ile Cr(VI) bileşiği +3 oksidasyon seviyesine indirgenmektedir. Ruey-Fang ve ark. (2014) tarafından yürütülen bir araştırmada metalik demir partikülleri ile Cr(VI)'nın giderimi farklı pH'larda araştırılmış ve yüksek oranlarda Cr(VI) giderimi daha çok asidik pH'larda elde edilmiştir. Bir diğer araştırmada demir nano partikülleri ile yüksek verimde krom arıtımı sağlandığı rapor edilmiştir. (Rongbing ve ark., 2015).

Cr(VI) arıtımında test edilen bir diğer metalik element sıfır değerlikli alüminyumdur (Al^0). Jiang ve ark. (2017) tarafından yürütülen bir çalışmada alüminyum mikro partikülleri ile Cr(VI) gideriminin sınırlı oranda gerçekleştiği ifade edilmiştir. Alüminyum diğer metalik elementlere nazaran oksitlendiğinde yüzeyde daha stabil bir oksit tabaka

oluşturmakta ve bunun sonucu olarak da reaktifliği azalmaktadır (Lin ve ark., 2009).

Cr(VI) arıtımında önem arz eden bir başka metalik katalizör ise çinkodur (Zn^0). Metalik çinko partikülleriyle etkili krom giderimi ancak pH'ın asit veya tampon çözeltisi ile kontrol edildiği durumlarda sağlanabilmiştir (Guo ve ark., 2012).

Kirletici maddelerin yüksek elektrokimyasal potansiyele sahip katalizörlerin kullanılarak kimyasal indirgenme yoluyla arıtılması pratik ve ekonomik uygulanabilirliliği açısından oldukça önem taşımaktadır. Reaktif ve kolay temin edilebilir olması nedeniyle sıfır değerlikli magnezyum su artımında ümit vaat eden bir katalizördür. Tampon çözelti olarak MOPs'un kullanıldığı bir araştırmada sıfır değerlikli magnezyum (Mg^0) nötr pH'larda Cr(VI) arıtımı için test edilmiştir. Elde edilen sonuçlar magnezyum partikülleri ile Cr(VI) indirgeme hızının tampon çözelti kullanıldığı durumda arttığını göstermiştir (Lee ve ark., 2013). Ayyıldız ve ark. (2016) tarafından yürütülen bir başka çalışmada pH kontrolsüz ancak sınırlı oranda Cr(VI) giderimi elde edilirken ultrasonik uygulama ile verimin ciddi anlamda arttığı rapor edilmiştir. Magnezyumun kullanıldığı bir başka çalışmada, Mg partiküllerinin Cu ile kaplanmasıyla oluşan bimetalik partikül ile nitrat giderimi çalışılmıştır. Bu çalışmada pH değeri 6 olarak ayarlanmış, bimetalik partikül dozu 2 g/L ve 100 mg/L'lik nitrat çözeltisinde %90,6 giderim verimi elde edilmiştir (Ramavandi ve ark., 2011).

Mevcut metalik partiküller, pH kontrolsüz uygulamalarda su içerisinde çabuk oksitlenmektedir. Metalik partikül oksitlendiğinde yüzeyi ince oksit filmle kaplanmakta ve bunun sonucu olarak da partikülün elektron verme kabiliyeti azalmaktadır. Yüzey oksitlenmesini önlemek için suya ya asit veya tampon çözeltisi ilave edilerek oksit tabaka çözündürülür yada partikül yüzeyi düşük oksidasyon seviyeli ikinci bir metalik elementle kaplanarak oksit tabaka oluşumu minimize edilir (Ileri ve ark., 2015; Ayyildiz ve ark., 2016).

Sıfır değerlikli metalik partiküller ile kirletici konsantrasyon seviyeleri yüksek atıksuların arıtılmasında arıtmanın suya asit veya tampon çözeltisi ilave edilmeden gerçekleştirilmesi oldukça önemlidir. pH kontrollü uygulamalarda su asit ve tampon türevleriyle kirletilir. Bu durum özellikle kirlilik seviyesi yüksek atıksuların arıtımında önemli bir sorundur (Ileri ve ark., 2015). Diğer taraftan asit veya tampon çözeltisi ilavesi ile yapılan pH kontrollü arıtma işlemlerinde suya verilen hidrojen (H^+) protonu doğrudan sıfır değerlikli metalik elementler ile reaksiyon oluşturduğu için arıtma esnasında hem metalik partikül hem de asit-tampon sarfiyatları teorik ihtiyaçtan çok daha fazla olmaktadır. Son olarak pH kontrollü yapılan arıtma işlemlerinde arıtma sonunda oluşan

oksidasyon ürünlerinin (Zn^{2+}, Fe^{2+}, Mg^{2+} vb) elimine edilebilmesi için ilave prosesler gerekir ki bu da arıtmayı daha komplike bir hale getirir (Ayyildiz ve ark., 2016). Mono Fe^0, Mg^0, Al^0 ve Zn^0 partikülleri paladyum, nikel, bakır, gümüş, platin vb düşük oksidasyon seviyeli elementler ile kaplanarak bimetalik şeklinde kullanıldığında arıtma kapasitelerinin arttığı rapor edilmektedir (Mortazavi ve ark., 2011; Yang ve ark. 2011; Okhlopkova ve ark., 2012). Ancak sıfır değerlikli demir ve çinko diğerlerine göre nispeten daha düşük oksidasyon kapasitesine sahip olduğu için bimetalik uygulamaları da yine suya asit veya tampon ilavesi gerektirmektedir (Guo ve ark., 2011; Shen ve ark., 2012). Magnezyum ve alüminyum partikülleri bimetalik olarak kullanıldığında pH kontrolsüz olarak da belli bir süre reaktif özelliklerini devam ettirebilmektedir, ancak her ikisi de hafif metal olduklarından arıtma sonrası metal hidroksitlerden ayrıştırılıp geri kazanılmaları zordur. Metalik partiküllerin pratik bir yöntemle geri kazanılıp arıtmada yeniden kullanılması özellikle yüksek doz uygulaması gerektiren durumlar için önem arz eder. Bu noktada, Cr(VI) içerikli atıksuların pH kontrolsüz arıtımında sıfır değerlikli metalik manganezin mevcuda iyi bir alternatif oluşturacağı düşünülmüştür. Manganez nispeten yüksek elektrokimyasal potansiyele (E^o = 1,19 volt) sahip olduğu için bimetalik uygulamalarında suya asit veya tampon ilavesine gerek kalmadan Cr(VI) bileşiği pH kontrolsüz indirgenebilir. Diğer taraftan, özgül ağırlığı yüksek bir element olması nedeniyle arıtma sonrası geri kazanımı magnezyum veya alüminyuma göre daha kolay bir şekilde gerçekleştirilebilir.

Yapılan tez çalışmasında manganez partikülleri nikel ile sentezlenerek Cr(VI) iyonlarının giderimi çalışılmıştır. Sentezlenen partiküller ile Cr(VI) iyonlarının gideriminde adsorpsiyonun önemli bir mekanizma olabileceği düşünülmektedir. Bimetalik olarak sentezlenmiş partiküller ile Cr(VI) arıtımı irdeleyen kapsamlı bir çalışma literatürde bulunmamaktadır. Ancak Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyon ile giderimi hakkında çeşitli adsorbanların kullanıldığı bilimsel çalışmalar bulunmaktadır.

Ağır metal gideriminde yüksek verimli olması sebebiyle adsorpsiyon sıklıkla tercih edilen bir yöntemdir (Çevik, 2008). Farklı adsorban maddeler için Cr(VI) iyonlarının giderimi ile ilgili literatürde çalışmalar mevcuttur (Gover ve Narayanaswamy, 1982; Raji ve Anirudhan, 1998; Pradhan ve ark., 1999; Nakano ve ark., 2001; Bai ve Abraham, 2002; Guo ve ark., 2002; Kocaoba ve ark., 2007).

Doğal tanen ve polihidroksifenil gruplarından üretilen sentetik tanen ile Cr(VI) giderimi yapılan bir çalışmada, adsorpsiyon 4 adet reaksiyon adımında gerçekleştiği görülmüştür. Bunlar; tanen moleküllerinin estere dönüşmesi, Cr(VI)'nın Cr(III)'e

dönüşmesi, karboksil gruplarının oluşması ve karboksil ile 12 hidroksil iyonlarının Cr(III) arasında iyon değişimi olmasıdır. Bu çalışmada adsorpsiyon kapasitesi 287 mg/g olarak bulunmuştur (Nakano ve ark., 2001). Poliakrilamit aşılanmış talaşlar ile yapılan bir başka çalışma da ise, çapraz bağlayıcılar yardımıyla talaşla akrilamidin kopolimerizasyonu yapılarak Cr(VI) giderimi elde edilmiştir. Çalışmada talaş anyon değiştirici olarak kullanılmak istenmiş ve bunun için etilendiamin ve HCl ile -NH+3Cl- oluşacak şekilde muamele yapılmıştır. Deney sonrası, adsorbanın yüzeyinde bulunan Cl^- iyonlarının suya geçerek Cr(VI) iyonlarının adsorbe olduğu görülmüştür. pH 3 değeri için adsorpsiyon kapasitesi 12,4 mg/g olarak bulunmuştur (Raji ve Anirudhan, 1998).

Yapılan başka bir çalışmada, aktive edilen kırmızı çamur ile Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu incelenmiştir. Çamur, %20'lik HCl çözeltisinde 2 saat karıştırılarak aktive edilmiştir. Modifiye edilmiş adsorban yüzeyinin adsorpsiyon kapasitesi üzerinde elektrostatik kuvvet, kimyasal etkileşim ve iyon değişimi gibi mekanizmaların etkisi olduğunu göstermiştir. Sıcaklık artması ile Cr(VI) adsorpsiyonunun azaldığı gözlenirken; Cr(VI) konsantrasyonun artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüştür (Pradhan ve ark., 1999).

Rhizopus nigricans türü mantarın kimyasal modifikasyonu ile Cr(VI) adsorpsiyonu incelenmiş bir çalışmada, bu mantarın Cr(VI) giderimi üzerinde etkili olduğu gözlemlenmiştir. Deneyler ile birlikte mantarın üzerinde oluşan yapılar FTIR analizleri ile belirlenmiştir. Adsorbana seyreltilmiş bazlar ve formaldehit ile yapılan modifikasyonlar adsorpsiyon kapasitesini azaltırken; biyokütle tozlarının asit, alkol ve asetonlar ile modifikasyonu adsorpsiyon kapasitesini arttırdığı gözlemlenmiştir. Asetik anhidit ile hücredeki amino grupların etkileşimi biyosorpsiyon potansiyelini azaltmıştır. Setil Trimetil Amonyum Bromit (CTAB), Amino Propil Trimetoksi Silan (APTS) ve Polietilenimin (PEI) ile yapılan modifikasyonlar adsorpsiyon kapasitelerini artırmışlardır. Suda çözünebilen karbodimid ile -COOH gruplarının kaplanması sonucunda krom adsorpsiyonu azalmıştır. Bu çalışma sonucunda; işlem görmemiş olan, modifikasyon yapılan ve kroma bağlı olan adsorbanların *Rhizopus* hücre duvarlarındaki amino gruplarının kromu adsorbe etmede önemli oldukları gözlemlenmiştir (Bai ve Abraham, 2002).

Cr(VI) iyonlarının giderimi ile ilgili yapılan bir diğer çalışmada doğal ve işlem görmüş zeolitler kullanılmıştır. Bu çalışmada krom dışında kobalt ve kurşun giderim verimleri ve adsorpsiyon kinetikleri incelenmiştir. İşlem görmüş zeolit ve başlangıç konsantrasyonları 1-5 mg/L seçilen reaktörlerde krom ve kurşun giderim verimleri %60-80 arasında iken kobalt metalinde giderim verimi %90'ın üzerinde elde edilmiştir

(Kocaoba ve ark., 2007).

Termik santrallerden çıkan uçucu küller ile Cr(VI) giderimi yapılan bir çalışmada ise; pH 2'de yaklaşık 4,25 g/L Cr(VI) adsorpsiyonu gözlemlenmiştir (Gover ve Narayanaswamy, 1982).

Pirinç kabuklarını KOH ve NaOH kullanılarak modifikasyonu yapılmış bir çalışmada, KOH ile modifikasyon yapılan aktif karbonun yüzey alanı 3000 m^2/g; NaOH ile modifikasyon yapılan aktif karbonun yüzey alanı ise 2500 m^2/g olduğu rapor edilmiştir. Gözenek çapı ve hacminin artması ile Cr(VI) iyonunun adsorpsiyonunu arttırdığı görülmüştür. Elektrostatik kuvvetlerin etkisi ile adsorpsiyon kapasitesi pH 5'in altında yüksek olurken; pH 8'in altında ihmal edilebilir olduğu ifade edilmiştir. Bunlara ek olarak sıcaklık arttıkça Cr(VI) adsorpsiyonunun da arttığı ifade edilmiştir (Guo ve ark., 2002).

Literatürde bulunan Cr(VI) iyonlarının giderimiyle ilgili çalışmalarda adsorpsiyon sıklıkla tercih edildiği görülmüştür. Tezin ilk aşamasında mikro boyutlu manganez partikülleri manyetik özellikli nikel elementi ile kaplanarak Mn/Ni oksit partikülleri elde edilmiştir. Daha sonra sentezlenen bu partiküller Cr(VI) arıtımında kullanılmıştır. Zamana bağlı olarak gerçekleştirilen deneylerde Cr(VI) giderimine etki eden parametreler incelenmiştir. Mn/Ni kaplama oranı, karıştırma hızı, başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu, pH, partikül dozu, iletkenlik ve sıcaklığın etkileri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Adsorpsiyon mekanizması açıklanmış ve elde edilen termodinamik datalar ile reaksiyon kinetikleri hesaplanmıştır. Mn^0, sentezleme işlemi uygulanmış Mn ve Mn/Ni partiküllerinin giderim farkı ortaya koyulmuştur. Son olarak partiküle yüzey analizleri yapılmış ve sentezlenen partikülün yüzey özellikleri belirlenmiştir.

BÖLÜM 3
MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Sıfır Değerlikli Manganez (Mn^0)

Deneylerde kullanılan sıfır değerlikli manganez partiküllerinin özellikleri Çizelge 3.1.'de verilmiştir. Kullanılan partiküller Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.

Çizelge 3.1. Manganez partikülünün bazı fiziksel özellikleri

Saflık	≥99.9%
Yoğunluk	7,3 g/mL (25ºC)
Erime Noktası	1244ºC
Kaynama Noktası	1962ºC

3.2. Sentetik Cr(VI) Çözeltisinin Hazırlanması

Çalışmada sentetik Cr(VI) çözeltisi potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$) kimyasalı saf su içerisinde çözdürülerek 1000 mg/L'lik hazırlanmıştır. Hazırlanan standart çözelti seyreltilerek Cr(VI) başlangıç konsantrasyonu 25, 50, 75 veya 100 mg/L olacak şekilde deneylerde kullanılmıştır.

3.3. Mn/Ni Oksit Partiküllerinin Üretilmesi

Partikül elde edilmesi amacıyla yapılan kaplama işleminde partikülün ana maddesi için sıfır değerlikli manganez partikülü, kaplanan madde olarak nikel klorür ($NiCl_2$) tercih edilmiştir. Deneysel çalışmada, mangan/nikel oksit partikülleri Mn/Ni oranları 100/1, 50/1, 25/1, 10/1, 5/1, 3/1, 2/1 ve 1/1 olacak şekilde sentezlenerek krom arıtımında test edilmiştir. Mangan/nikel kütlesel oranları her iki elementin kütlesel ağırlıkları dikkate alınarak belirlenmiştir.

Sentezleme işleminde argon gazı ile oksijen değeri 2 mg/L' nin altına düşürülmüş saf su kullanılmıştır. 50 mL argonlanmış saf su içerisine Mn/Ni kütlesel oranına uygun olarak hesaplanmış manganez partikülleri ve nikel klorür ilave edilerek homojen karışımları sağlanmıştır. 10 dakika boyunca yüksek rpm'de Heidolph marka manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırma işlemi uygulanmıştır. Karışım esnasında 1 mL derişik HCl damla damla ilave edilerek düşük pH' da sentezleme işlemi gerçekleştirilmiştir.

Süre sonunda, filtrasyon düzeneği yardımıyla, karışım 0.45 μm çapındaki filtreden geçirilerek sudan ayrılmıştır. Filtrasyon işlemi sırasında oluşmuş tuzları ve istenmeyen

maddeleri gidermek amacıyla en az 100 mL olacak şekilde argonlanmış su ile yıkama yapılmıştır. Filtre işlemi tamamlandıktan sonra filtre kağıdında kalan oksit partiküller 7-8 saat etüvde 70˚C'de kurutulmuştur.

3.4. Krom Giderim Deneyleri

Tez kapsamında Mn/Ni oksit partikülleri ile sentetik atıksularda Cr(VI) giderimi araştırılmıştır. Kromun Mn/Ni oksit partikülleri ile arıtımı, arıtmaya etki eden parametreler ve reaksiyon mekanizmaları detaylı olarak irdelenmiştir.

3.4.1. Mn/Ni Kütlesel Oranın Cr(VI) Giderimine Etkisi

Bu deneysel çalışmada, Mn/Ni oksit partikül dozu 2 g/L olacak şekilde krom adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Farklı Mn/Ni kütlesel oranlarında (1/1, 2/1, 3/1, 5/1, 10/1, 25/1, 50/1 ve 100/1) sentezlenmiş manganez/nikel oksit partikülleri ile krom adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir Adsorpsiyon deneylerinde genellikle başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L olan sentetik Cr(VI) çözeltileri kullanılmıştır Deneylerde arıtma süresi 2 saat olarak belirlenmiş ve 1 ve 2 saat sonunda alınan örnekler için Cr(VI) analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.4.2. Karıştırma Hızının Etkisi

Bu deneylerde mangan/nikel oksit partikülleri 2 g/L doz ve 3/1 kütlesel oranda başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu 50 mg/L olan sentetik atıksu örnelerine ilave edilerek 150, 300 ve 750 rpm'de karıştırma işlemleri uygulanmıştır. Başlangıç ve uygun zaman aralıklarında örnekler alınarak Cr(VI) analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.4.3. Partikül Dozun Cr(VI) Giderimine Etkisi

Bu deneysel çalışmalar kapsamında kütlesel olarak 3/1 oranında sentezlenmiş Mn/Ni oksit partikülleri farklı dozlarda (1, 2, 5 ve 10 g/L) sentetik krom atıksuyu örneklerine (C_o=50 mg/L) ilave edilerek 2 saat süre boyunca 300 rpm'de karıştırma işlemi uygulanmıştır. Karıştırma işlemi sonunda reaktörden alınan örnekler 0.45 mikron gözenekli şırınga uçlu membran filtreden süzülerek Cr(VI) analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.4.4. Başlangıç Kirletici Konsantrasyonunun Etkisi

Kütlesel olarak 3/1 oranında sentezlenmiş Mn/Ni oksit partikülleri 2 g/L dozda başlangıç konsantrasyonu 25, 50, 75 ve 100 mg/L olan Cr(VI) çözeltilerine ilave edilerek

manyetik karıştırma işlemi uygulanmıştır. Yaklaşık 2 saat süreli gerçekleştirilen karıştırma işlemi sonunda reaktörden uygun zaman aralıklarında örnekler alınarak Cr(VI) analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.4.5. Başlangıç pH'ın Cr(VI) Giderimine Etkisi

Bu deneysel çalışmalar kapsamında 3/1 oranında sentezlenmiş Mn/Ni oksit partikülleri (2 g/L) farklı başlangıç pH değerlerine (pH = 2, 3, 5, 8 ve 11) ayarlanmış krom çözeltilerine (C_o = 50 mg/L) ilave edilerek karıştırma işlemi uygulanmıştır (Şekil 3.2). Sentetik krom atıksuyu örnekleri için başlangıç pH ayarlamaları standart 1 M HCl ve 1 M NaOH çözeltileri ile yapılmıştır. Toplam 2 saat boyunca yapılan karıştırma işlemleri sırasında reaktörden alınan örneklerin Cr(VI) absorbans değerleri spektrofotometre cihazında ölçülmüştür. Deneyler sırasında analiz için örnekler alınırken pH değişimleri de kaydedilmiştir.



Şekil 3.2. Çoklu ölçüm cihazı

3.4.6. Sıcaklığın Cr(VI) Giderimine Etkisi

Sıcaklığın adsorpsiyon verimine etkisini belirlemek amacıyla deneysel çalışmalar farklı sıcaklıklarda (10, 20, 30 ve 40 ^oC) yürütülmüştür. Bu deneyler sırasında 2 g/L, 3/1 oranında Mn/Ni oksit partikülü kullanılmıştır. Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu 50 mg/L olan çözeltiler Termal marka çalkalamalı inkübatörde karıştırma işlemine tabi tutulmuş ve uygun zaman aralıklarında alınan örnekler için krom analizleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.3.).



Şekil 3.3. Sıcaklık kontrollü orbital çalkalayıcı

3.4.7. İletkenliğin Cr(VI) Giderimine Etkisi

Başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L olan sentetik krom (VI) çözeltilerine konsantrasyon değerleri 250, 500, 1000 ve 2500 mg/L olacak şekilde NaCl tuzu ilave edilmiştir. NaCl içeren sentetik Cr(VI) çözeltileri için deney öncesi ve sonrası iletkenlik değerleri çoklu parametre cihazında ölçülmüştür (Şekil 3.2). Deney süresince başlangıç ve uygun zaman aralıklarında reaktörden örnekler alınmış ve Cr(VI) içerikleri difenilkarbazit yöntemine uygun olarak spektrofotometre cihazında ölçülmüştür.

3.5. Analitik Metotlar

Araştırma kapsamında Cr(VI) ve toplam krom analizleri için doğruluğu ıspatlanmış standard metotlar kullanılmıştır. Partiküllerin Cr(VI) metalini giderip gideremediğinin belirlenebilmesi açısından Cr(VI) ve toplam krom konsantrasyon değerleri zamana bağlı belirlenmiştir. Reaktörden alınan başlangıç ve ara örnekler 0.45 mikron gözenekli şırınga uçlu membran filtrede süzüldükten sonra Cr(VI) analizleri Hach-Lange 5000 UV spektrofotometrede difenilkarbazit yöntemi ile 540 nm'de okunmuş; toplam krom analizi ise pg instruments AA500 marka atomik absorpsiyon spektrofotometresinde yapılmıştır. Cr(VI) ve toplam krom analizleri için kullanılan yöntemler ve ölçüm metotları aşağıda detaylı olarak açıklanmıştır:

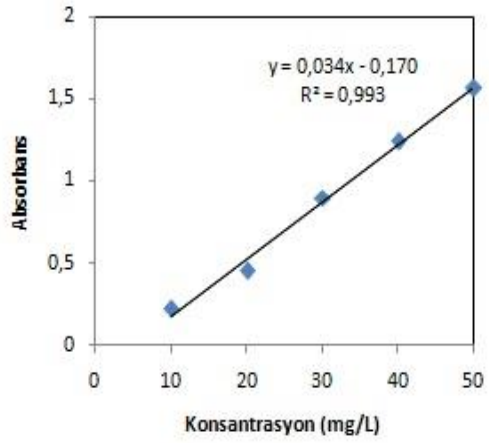
3.5.1. Cr(VI) Analizi

Cr(VI) içerikli örneklerin spektrofotometrik analizlerinde renk geliştirici ajan olarak difenilkarbazit kullanılmaktadır. Bu bağlamda, öncelikli olarak difenilkarbazit çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözelti, Merck firmasından temin edilen difenilkarbazitten 0,25 gram

tartarak 50 ml aseton içerisinde çözülerek hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözelti yeni hazırlandığında renksizdir ve kısa sürede bozularak rengi koyulaşmaktadır. Çözelti rengi koyulaştıkça yenisi hazırlanmıştır. Daha sonra ikinci çözelti olan %10'luk sülfürik asit çözeltisi hazırlanmıştır. Derişik olan asitten (H_2SO_4 %95-97; Merck) seyreltilerek %10'luk sülfürik asit elde edilmiştir. 4,8 mL numuneye sırasıyla 0,1 mL %10'luk sülfirik asit (H_2SO_4) ve 0,1 mL önceden hazırlanmış difenil karbazit çözeltisi ilave edilerek bir süre bekledikten sonra Hach-Lange DR5000 marka UV/Visible spektrofotometre ile 540 nm dalga boyunda absorbans okumaları yapılmıştır (Şekil 3.4). Kalibrasyon eğrisi hazırlanarak absorbans değerleri konsantrayona çevrilmiştir (Şekil 3.5).



Şekil 3.4. UV spektrofotometresi



Şekil 3.5. Cr(VI) için kalibrasyon eğrisi örneği

3.5.2. Toplam Krom Analizi

Deneyler sırasında alınan örneklerin toplam krom konsantrasyon değerleri ÇOMÜ Çevre Mühendisliği Bölüm Laboratuarında mevcut olan Atomik Absorpsiyon

Spektrofotometre (AAS) (pg instruments AA500) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Atomik adsorpsiyon spektrofotometre cihazı

3.6. Mn/Ni Oksit Partiküllerinin Yüzey Özelliklerinin Belirlenmesi

Sentezlenen Mn/Ni oksit partiküllerin yüzey özelliklerinin belirlenmesi amacıyla X Işını Kırınımı (XRD) ve Brauner-Emmett-Teller (BET) analizleri Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkez Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.7). XRD analizleri ile partiküllerin mineral dağılımı, BET analizleri ile ise partiküllerin porositeleri ve yüzey alanları tespit edilmiştir.



Şekil 3.7. X-Işınları difraktometresinde (XRD) cihazı

3.7. Adsorpsiyon İzotermleri

3.7.1. Freundlich İzotermi

Freundlich izoterminde, miktarı belli olan adsorbanın öncelikle derişim veya basınca göre hızlı şekilde sonrasında ise adsorban yüzeyinin dolmasından dolayı yavaş hızla

adsorplanan madde miktarının artmasıdır. Bu izoterm genel olarak; adsorban ve adsorpsiyon özelliklerini belirlemede tercih edilmektedir. Freundlich izotermi aşağıda verilen bağlantı ile açıklanmaktadır: (Orbak, 2009)

$$q_e = K_f . C_e^{1/n} \quad (3.1)$$

Bu formülde, q_e, m kütlesi için adsorplanan madde miktarı; C_e, adsorplanan maddenin konsantrasyonu; K_f , ve n izoterm katsayılarıdır.

3.7.2. Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi, yüzeyde oluşan adsorplamanın katman şeklinde ve tek molekülle olduğu varsayılarak üretilmiştir. Yoğuşan gaz moleküllerinin gaz fazına tekrar dönüşmeden önce adsorban yüzeyi ile doğal adsorpsiyon gerçekleştirir (Eckenfelder ve Wesley, 2000). Bu bilgiler sayesinde ortaya çıkartılan langmuir izotermi aşağıdaki gibidir:

$$qe = \frac{qm.b.Ce}{1+b.Ce} \quad (3.2)$$

Bu izotermde, q_e= adsorplanan madde miktarı (mg/L); q_m= adsorplanan maksimum madde miktarı (mg/L); C_e=absorplanan madde konsantrasyonu (mg/L) ve b= izoterm sabitidir.

3.8. Adsorpsiyon Kinetiğinin Belirlenmesi

Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyonun verimi ve hızına etki eden durumların açıklığa kavuşturulmasında önemli rol oynamaktadır (Çiftçi ve Meriç, 2016; Işık ve ark., 2017; Deshannavar ve ark., 2017). Mn/Ni oksit partikülleri ile Cr(VI) giderimi için; birinci ve ikinci dereceden adsorpsiyon kinetikleri ve parçacık içi difüzyon modeli hesaplanmıştır (Taşer, 2013). Birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği 3.3'te verildiği şekilde ifade edilmektedir. Birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği için t'ye karşılık ln (q_e–q_t) grafiği çizilmiştir. Bu grafiğe bağlı olarak hız sabiti (k_1) ve denge şartlarında adsorplanan Cr(VI) (q_{ehes}) miktarı bulunmuştur. Hesaplanan q_e denge durumunda adsorplanan madde miktarını (mg/g); q_t herhangi bir t anında adsorplanan madde miktarını (mg/g); k_1 (dak^{-1}) Lagergren hız sabitini ifade etmektedir (Astuti ve ark., 2012; Deshannavar ve ark., 2017).

İkinci dereceden adsorpsiyon kinetiği 3.4'te verildiği gibi açıklanmaktadır. İkinci

dereceden adsorpsiyon kinetiği için t'ye karşılık t/q_t grafiği çizilmiştir. Çizilen grafiğin ordinat ekseni kesim noktasından denge şartlarında adsorplanan Cr(VI) (q_{ehes}) miktarı ve eğiminden hız sabiti (k_2) (g/mg.dk) belirlenmiştir (Çiftçi, 2018).

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{3.3}$$

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{q_e^2 k_2} + \frac{t}{qe} \tag{3.4}$$

$$q_t = k_{id}\, t^{1/2} + C \tag{3.5}$$

Parçacık içi difüzyonunun adsorpsiyona etkisinin hesaplanması için $t^{1/2}$'ye karşılık q_t grafiği çizilmiştir. Formülü 3.5'te verilen denkleme göre C değeri ordinat ekseni kesim noktasından; k_{id} ($mg.g^{-1}. dk^{-1/2}$) hız sabiti ise grafik eğiminden belirlenmiştir.

3.9. Adsorpsiyon Termodinamik Parametreleri

Adsorpsiyon prosesi termodinamik parametreleri için entalpi (ΔH°, kJ/mol), entropi (ΔS°, J/mol.K) ve Gibbs serbest enerjisi (ΔG°, kJ/mol) değişimleri denge sabiti yardımıyla hesaplanmıştır. Adsorpsiyon denge sabitinin hesaplanması için 3.6'da verilen denklem kullanılmıştır. 3.7, 3.8 ve 3.9'da verilen denklemler ile diğer parametreler hesaplanmıştır. Bu denklemlerde bulunan R ideal gaz sabiti, T ise mutlak sıcaklıktır (Sočo ve Kalembkiewicz, 2015).

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \tag{3.6}$$

$$\Delta G° = - RT \ln K_d \tag{3.7}$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S°}{R} - \frac{\Delta H°}{RT} \tag{3.8}$$

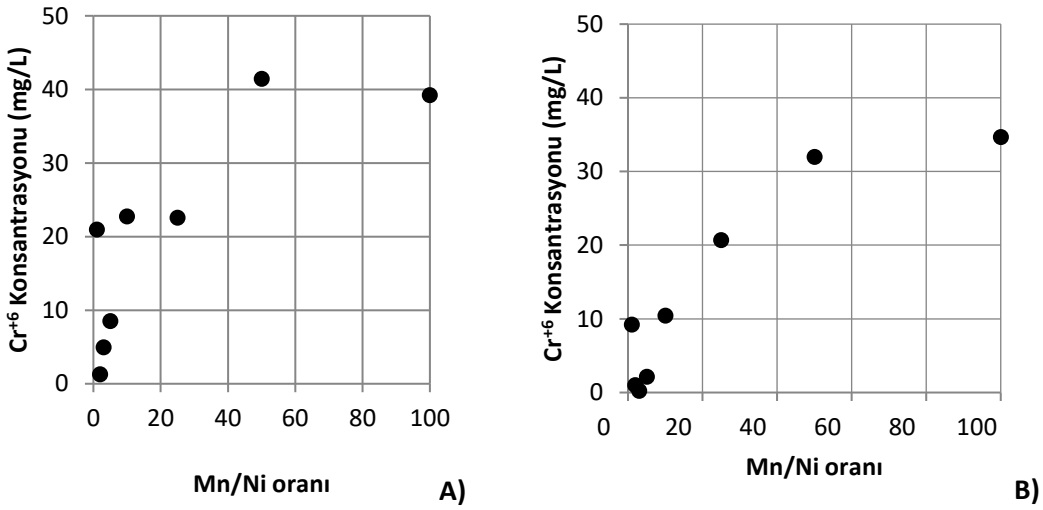
$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \tag{3.9}$$

BÖLÜM 4
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Mn/Ni Oksit Partikülleri ile Cr(VI) Giderimi için Optimum Koşulların Belirlenmesi

4.1.1. Mn/Ni Kaplama Oranının Cr(VI) Giderimine Etkisi

Adsorpsiyon deneylerinin yürütülmesinde öncelikli olarak Mn/Ni oksit partiküller için optimum kütlesel oranlar belirlenmiştir. İlk olarak prosedürü materyal metot bölümünde açıklandığı gibi farklı oranlarda Mn/Ni partikülleri üretilmiştir. Mn/Ni kütlesel oranları 1/1, 2/1, 3/1, 5/1, 10/1, 25/1, 50/1 ve 100/1 olacak şekilde sentezlenen oksit partiküller sentetik krom çözeltilerine ilave edilerek 1 ve 2 saat süreyle karıştırma işlemi uygulanmıştır. Arıtma sonrası çözeltilerde arta kalan Cr(VI) konsantrasyon değerleri spektrofotometre cihazında ölçülmüş ve sonuçlar Şekil 4.1'de rapor edilmiştir.



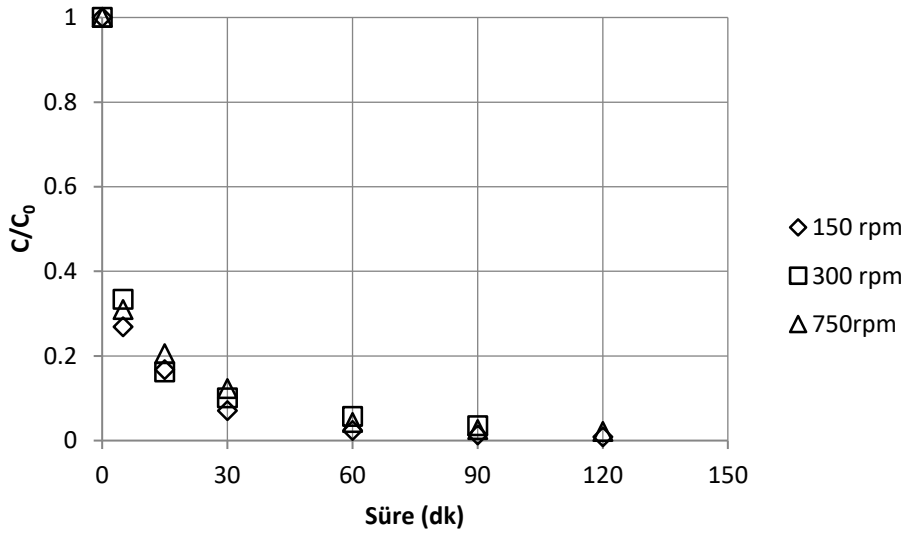
Şekil 4.1. Mn/Ni kütlesel oranın Cr(VI) giderimine etkisi (C_o = 50 mg/L, Mn/Ni doz = 2 g/L). (A): t = 1 saat, (B): t = 2 saat

Şekil 4.1'de görüldüğü üzere manganez-nikel kütlesel oranı (Mn/Ni) arttıkça Cr(VI) giderimi artmaktadır. Örneğin, t = 1 saat adsorpsiyon süresinde Mn/Ni kütlesel oranı 1, 2, 3, 5, 10, 25, 50 ve 100 olarak ayarlandığında Cr(VI) konsantrasyonu 50 mg/L'den sırasıyla 21, 1.2, 5, 8, 22, 41 ve 39 mg/L'ye düşürülmüştür (Şekil 4.1A). Krom giderim verimi olarak ise 1, 2, 3, 5, 10, 25, 50 ve 100 Mn/Ni kütlesel oranlarında 1 saat sonunda sırasıyla yaklaşık olarak %58, 97, 90, 83, 55, 55, 17 ve 22 civarında Cr(VI) giderimi elde edilmiştir. Adsorpsiyon süresi 2 saat için manganez-nikel oksit partikülleri 1, 2, 3, 5, 10, 25, 50 ve

100 kütlesel oranlarda (Mn/Ni) korm çözeltilerine ilave edildiğinde arıtma sonrası Cr(VI) konsantrasyonu 50 mg/L'den sırasıyla yaklaşık olarak 9, 1, 0.2, 2, 10, 21 ve 32 mg/L'ye indirgenmiştir (Şekil 4.1B). Krom giderim verimi olarak ise 1, 2, 3, 5, 10, 25, 50 ve 100 Mn/Ni kütlesel oranlarında 2 saat sonunda sırasıyla yaklaşık olarak %82, 98, 99.6, 96, 79, 59, 36 ve 31 civarında Cr(VI) giderimi elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre en yüksek krom giderimi (%99.6) Mn/Ni oranı 3 olduğu durumda elde edilmiştir. Adsopsiyona etki eden parametrelerin analizine yönelik bundan sonra yürütülen tüm deneysel çalışmalarda kütlesel oranları 3/1 olan Mn/Ni oksit partikülleri kullanılmıştır.

4.1.2. Karıştırma Hızının Cr(VI) Giderimine Etkisi

Karıştırma hızının Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisini belirlemek amacıyla 150, 300 ve 750 olmak üzere 3 farklı rpm'de karıştırma işlemleri gerçekleştirilmitir. Şekil 4.2'de 3 farklı karıştırma hızının krom giderimine etkisi verilmiştir.



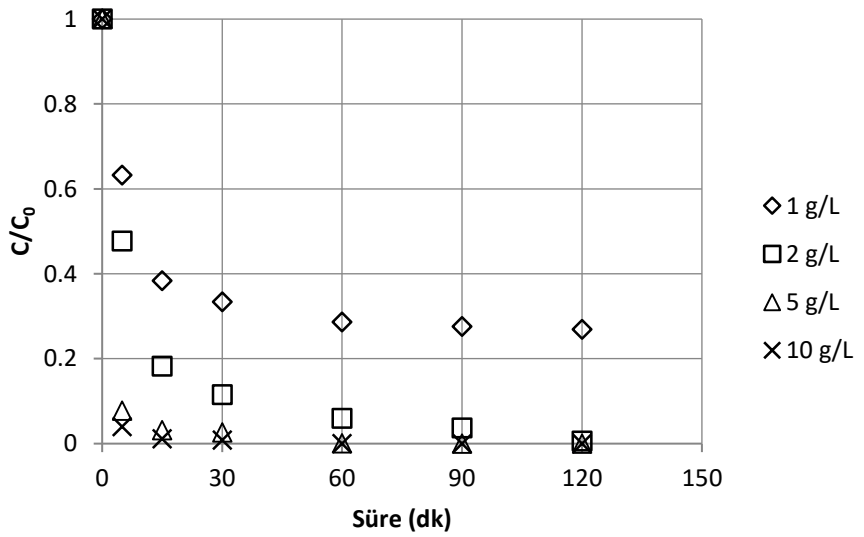
Şekil 4.2. Karıştırma hızının Cr(VI) giderimine etkisi (Mn/Ni=3/1; C_0=50 mg/L; doz=2 g/L)

150, 300 ve 750 rpm için reaksiyonun ilk 10 dakika içinde hızla gerçekleşmiş ve 2 saat sonunda Cr(VI) konsantrasyonu sırasıyla 0.43, 0.35 ve 1.1 mg/L seviyesine indirgenmiştir. Karıştırma hızı arttıkça Cr(VI) partikül yüzeyine adsorpsiyonu zorlaşmakta ve buna paralel olarak verim düşmektedir. Ağaç malzemelerinin asit ve bazlarla modifikasyonun yapıldığı bir çalışmada, adsorban ilave edildikten sonra karıştırma hızının 250 rpm'in üzerine çıkartılmış ve sonucunda difüzyon hızının azaldığı görülmüştür. Bu

durum, yüksek hızlarda adsorban yüzeyi ve çözelti içerisinde bulunan kirletici arasında yeni oluşan bağları kırdığı ve desorpsiyon oluştuğunu göstermektedir (Argun, 2007). Ayrıca aktif karbonun bazı kirleticiler üzerindeki adsorpsiyonunu inceleyen bir çalışmada numunelerin hazırlanması, kimyasal aktivasyon gibi işlemlerde de 300 rpm tercih edilmiştir (Orbak, 2009). Literatürde bulunan bazı çalışmalar ve elde edilen veriler doğrultusunda bundan sonraki deneylerde karıştırma işlemleri 300 rpm'de gerçekleştirilmiştir.

4.1.3. Mn/Ni Oksit Partikül Dozunun Cr(VI) Giderimine Etkisi

Mangan-nikel oksit partikül dozu 1, 2, 5 ve 10 g/L olarak seçilmiş ve zamana bağlı (5-120 dk) krom giderimine etkisi test edilmiştir (Şekil 4.3).



Şekil 4.3. Mn/Ni partikül dozunun Cr(VI) giderimine etkisi (Mn/Ni=3/1; C_0=50 mg/L)

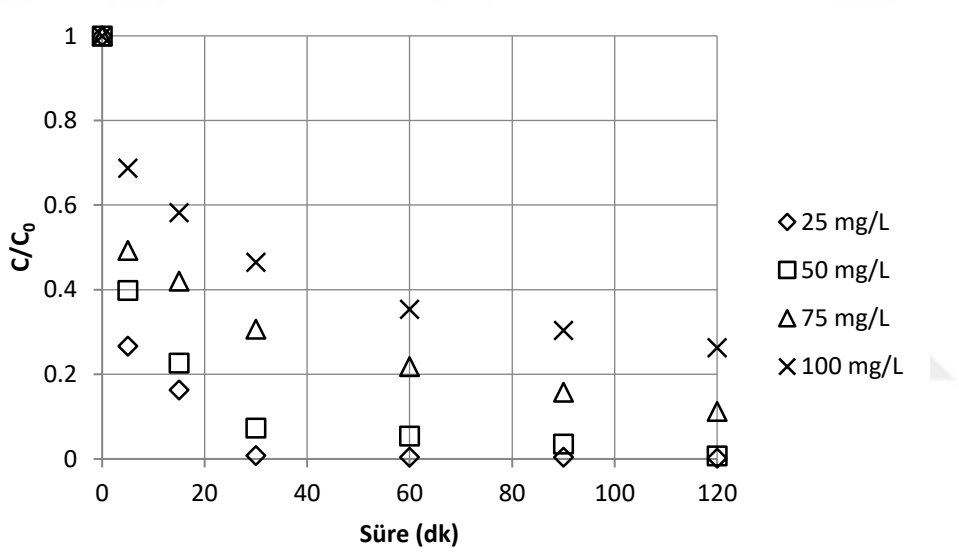
Şekil 4.3'te görüldüğü üzere Mn/Ni partikül dozu arttıkça giderim verimi de artmıştır. Bunun nedeninin partikül dozuna bağlı olarak yüzey alanı arttığından krom adsorpsiyon kapasitesinin de artmasıdır.

1 gr/L doz denendiğinde ilk 15 dk reaksiyon süresi içinde krom konsantrasyonu 50 mg/L'den 17 mg/L' ye azalırken; süre 2 saate çıkarıldığında krom konsantrasyonu 13 mg/L'ye azalmıştır. Doz 2 g/L'ye çıkartıldığında ilk 15 dk sonunda konsantrasyon 9,6 mg/L'ye inerken; 2 saat sonucunda 0,26 mg/L'ye kadar düşmüştür. 5 g/L partikül dozunda ise ilk 5 dk içerisinde krom konsantrasyonu 4,12 mg/L'ye düşerken; 60 dk sonunda ortamda bulunan kromun yaklaşık olarak tamamı sudan giderilmiştir. 10 g/L partikül

dozunda ise ilk 5 dk içerisinde krom konsantrasyonu 2,02 mg/L'ye düşerken; 15 dk sonunda 0,6 mg/L'ye kadar düştüğü gözlemlenmiştir. Deneyleri gerçekleştirirken çalışma süresi olarak 2 saat belirlendiği, partikül dozu arttırıldıkça kimyasal sarfı artacağı düşünüldüğü ve partikül dozu arttıkça deney sonunda oluşan çamur miktarının artacağı göz önüne alınarak optimum partikül dozu 2 g/L olarak belirlenmiştir.

4.1.4. Başlangıç Cr(VI) Konsantrasyonunun Etkisi

Başlangıç konsantrasyonu 25, 50, 75 ve 100 mg/L olan krom çözeltilerine Mn/Ni oksit partikülleri 2 g/L dozda ilave edilerek adsorpsiyon deneyleri geçekleştirilmiştir. Zamana bağlı krom giderimi Şekil 4.4'te sunulmuştur.



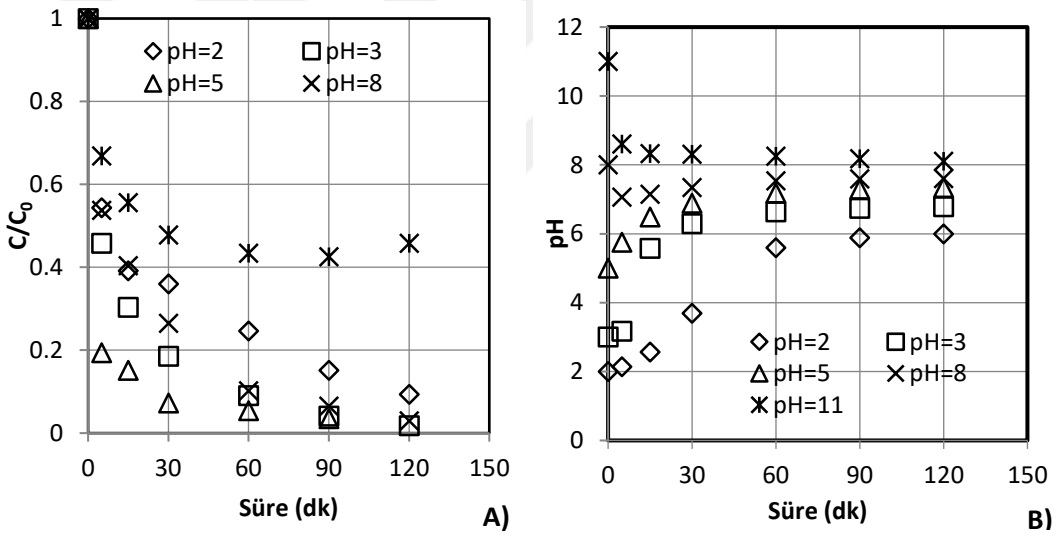
Şekil 4.4. Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonun giderime etkisi (Mn/Ni=3; Doz=2 g/L)

Başlangıçta 25 mg/L krom konsantrasyonunda ilk 30 dk içerisinde yaklaşık olarak kromun tamamı gideriliken; 50 mg/L krom konsantrasyonun 3,6 mg/L'ye düştüğü görülmüştür. 75 ve 100 mg/L krom konsantrasyonlarının 30 dk sonunda sırasıyla 23 ve 46.5 mg/L'ye düştüğü gözlenirken; 120 dk sonucunda 8.41 ve 26.3 mg/L'ye indiği gözlemlenmiştir. Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu 25, 50, 75 ve 100 mg/L olarak uygulandığında 2 saat sonunda sırasıyla %99.6, %99.7, %88.7 ve %81.2 oranlarında krom giderimi elde edilmiştir. Cr(VI)'nın adsorpsiyon ile giderimi yapılan bir çalışmada, başlangıç Cr(VI) derişiminin artmasına bağlı olarak adsorpsiyon için yeterli aktif bölgenin kalmaması ve buna bağlı olarak da adsropsiyon yüzdesinde azalma gözlemlenmiştir. Bu duruma ek olarak, Cr(VI)'nın yüzeyinin negatif olması ve buna bağlı olarak iyonların

birbirlerini itmesi de adsorpsiyon yüzdesini azaltan nedenler arasında yer almaktadır (Guo ve ark., 2002; Kobya, 2004b; Lakatos ve ark., 2002).

4.1.5. Başlangıç pH Değerinin Cr(VI) Giderimine Etkisi

pH, metallerin adsorpsiyonunu etkileyen önemli bir parametredir. pH değeri değiştikçe metallerin farklı iyonik formları ortaya çıkmakta ve bu formlara bağlı olarak metalin adsorpsiyon durumu değişebilmektedir. Cr^{+6} metal iyonunun adsorpsiyonu ile ilgili olarak 2, 3, 5, 8 ve 11 olmak üzere 5 farklı pH değerinde deneyler yürütülmüştür. Önceden hazırlanmış olan Cr^{+6} solüsyonun kendi pH değeri 5'tir. Bu sebeple pH 5 için yapılan deneye asit ya da baz ilavesi yapılmamıştır. Şekil 4.5'te verilen değerler incelendiğinde alkali şartlarda (pH > 8) krom giderim veriminin azaldığı, düşük pH değerlerinde (pH < 5) ise giderim veriminin arttığı görülmüştür.



Şekil 4.5. pH değerinin Cr(VI) giderimine etkisi (A) pH değişimi (B) (Mn/Ni=3/1; C_0=50 mg/L; doz=2 g/L)

Cr(VI) iyonlarının düşük pH değerlerinde daha kolay adsorbe olduğu görülmektedir. Bunun sebebi, düşük pH değerlerinde ortamda bulunan Cr(VI) iyonlarının $HCrO_4^-$ formunda bulunmaları olduğu söylenilebilir. 2 ve 3 pH değerleri incelendiğinde pH değeri 3 olarak hazırlanan çözeltinin giderim veriminin daha yüksek olduğu gözlenmiştir. pH 2'de ilk 30 dk'da Cr(VI) konsantrasyonu 18,02 mg/L'ye; pH 3 değerinde ise 9,27 mg/L'ye inmiştir. 2 saat sonunda Cr(VI) konsantrasyonu pH 2 değerinde 4,68 mg/L iken; pH 3 değerinde 0,92 mg/L olarak bulunmuştur. Bu durum pH 2 değerinin partikül yüzeyini

aşındırmasından kaynaklanmaktır. Partikül yüzeyi aşındığından dolayı aktif yüzey alanı azalmakta ve buna bağlı olarak adsorpsiyon verimi düşmektedir.

Ortamın pH değeri 4 ve üzeri olduğunda çözelti içerisinde $Cr_2O_7^{2-}$ ve CrO_4^{2-} iyonlarının miktarı artmakta (Selomulya ve ark., 1999) ve adsorpsiyon verimi düşmektedir. pH değeri yükseldikçe ortamda OH^- iyonlarının miktarı artacak ve Cr(VI) iyonları ile OH^- iyonları adsorban aktif yüzeyine tutunmaya çalışacaktır (Lalavani ve ark., 2000). pH değeri 5 olan çözeltide ilk 30 dk içerisinde Cr(VI) konsantrasyonu 3,66 mg/L'ye iken; 2 saat süre sonunda 0,35 mg/L'ye düştüğü gözlemlenmiştir.

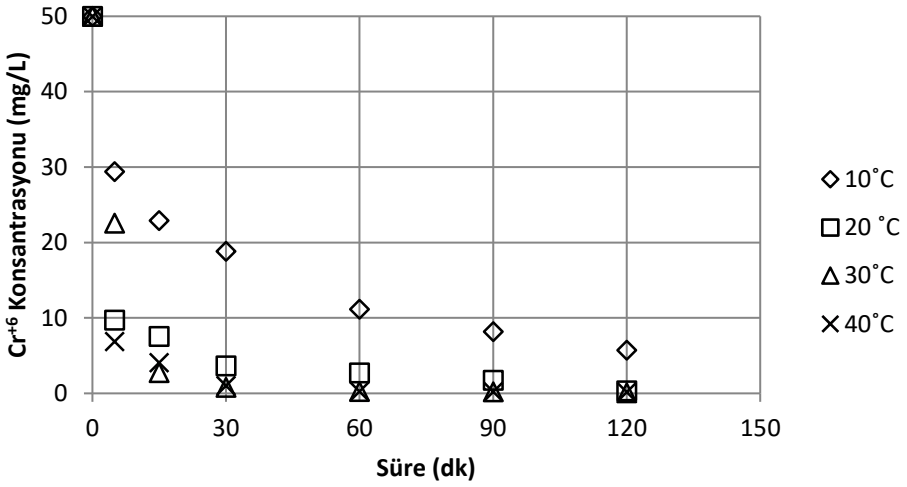
Şekil 4.5'ten anlaşılacağı gibi pH değeri 11 olarak ayarlanan reaktör en kötü adsorpsiyonu göstermektedir. pH değerleri 8 ve 11 olan çözeltilerin Cr(VI) konsantrasyon değişimleri incelendiğinde, ilk 30 dk sonunda pH'ı 8 olan çözeltide krom konsantrasyonu 13,25 mg/L'ye düşerken; pH'ı 11 olan çözeltide konsantrasyon 21,27 mg/L olarak belirlenmiştir. 2 saat süre sonunda pH 8'de Cr(VI) konsantrasyonu 1,48 mg/L'ye kadar düşerken; pH 11 değerinde ise yalnızca 22,9 mg/L'ye düşebilmiştir. pH değeri, 7'den bazik duruma doğru ilerledikçe ortamda yalnız CrO_4^{2-} iyonlarının olacağı bilinmektedir (Kotas, 2000). pH değeri arttıkça adsorpsiyon veriminin düşmesi ortamdaki CrO_4^{2-} iyonlarının varlığı ile açıklanmaktadır.

Tüm bu datalar incelendiğinde, mangan/nikel oksit partikülleri ile Cr(VI) gideriminde optimum pH'ın 5 civarında olduğu anlaşılamaktadır. Deneylerde kullanılan sentetik krom atıksuyu örneklerinin orijinal pH değeri 5 seviyesinde olduğu için örneklerin pH ayarlaması için suya her hangi bir şekilde asit veya baz ilave edilmesine gerek kalmamıştır. Dolayısıyla, pH kontrolü gerektirmeyen bu uygulamada suyun asit-baz türevleriyle kirletilme riski bulunmamaktadır. Bunlara ek olarak, deneyler süresince pH değişimleri incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4.5'te verilmiştir. Buna göre, asidik pH değerleri olan 2, 3 ve 5'te kademeli olarak nötr pH'lara yükseliş; bazik pH değerinde de nötr pH seviyelerine iniş gözlemlenmiştir. İlk 5 dk içerisinde pH değişimleri hızlı şekilde gerçekleşmiş ve sonraki süreçte yavaş şekilde ilerlemeye devam etmiştir.

4.1.6. Sıcaklığın Cr(VI) Giderimine Etkisi

Deneyler sırasında 10, 20, 30 ve 40 ºC olarak 4 farklı sıcaklık test edilmiştir. Şekil 4.6'de görüldüğü üzere sıcaklık arttıkça adsorpsiyon verimi artmıştır. İlk 30 dk sonunda 10ºC'de Cr(VI) konsantrasyonu 18,86 mg/L'ye düşerken; 20, 30 ve 40ºC'de sırasıyla 3,66, 1,8 ve 1,02 mg/L'ye düşmüştür. 2 saat deney süresi sonunda 10ºC'deki Cr(VI) konsantrasyonu 5,73 mg/L'ye düşerken; 20, 30 ve 40ºC'de sırasıyla 0,35, 0,1 ve 0,1

mg/L'ye düşmüştür. Bu durum, sıcaklık artışı ile beraber Cr(VI) iyonlarının difüzyon hızının artması ile ilişkilendirilebilir.

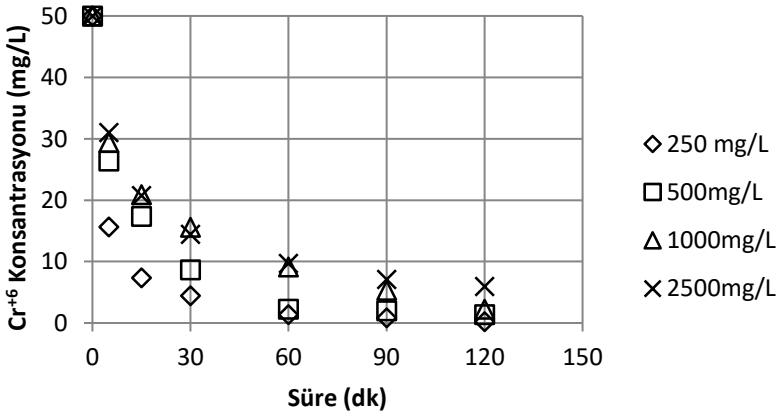


Şekil 4.6. Sıcaklığın Cr(VI) giderimine etkisi (Mn/Ni=3/1; C_0=50 mg/L; doz=2 g/L)

Şekil 4.6'de gösterilen datalar incelendiğinde, 20, 30 ve 40ºC'deki sonuçların birbirlerine yakın olmasından dolayı oda sıcaklığı olan 20ºC optimum sıcaklık olarak kabul edilmiştir.

4.1.7. İletkenliğin Cr(VI) Giderimine Etkisi

Deneylerde 250, 500, 1000 ve 2500 mg/L olmak üzere 4 farklı NaCl dozu kullanılmıştır. Şekil 4.7'de Cr(VI) konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimleri verilmiştir.



Şekil 4.7. İletkenliğin Cr(VI) giderimine etkisi (Mn/Ni=3/1; C_0=50 mg/L; doz=2 g/L)

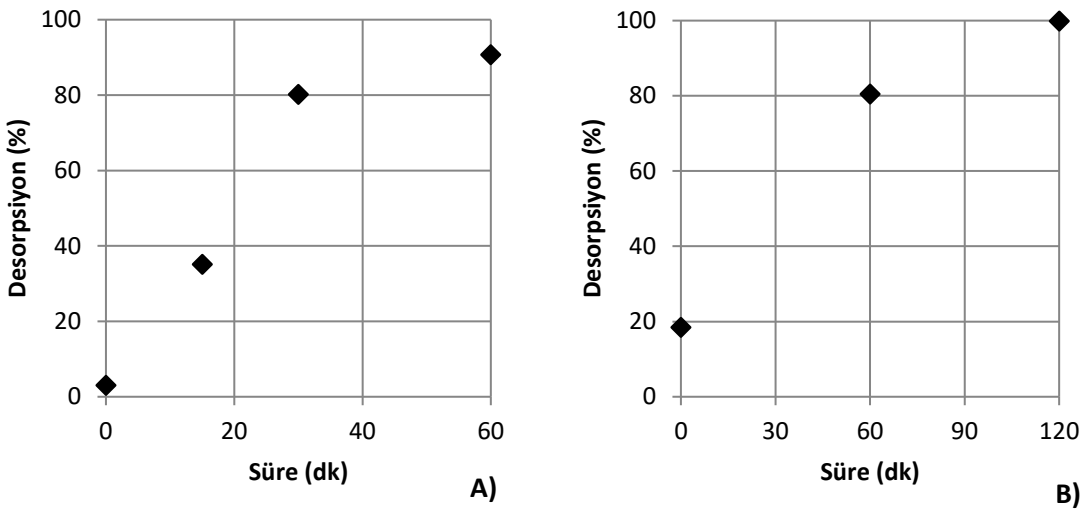
Şekil 4.7'de görüldüğü gibi sudaki iyon miktarı arttıkça adsorpsiyon verimini düştüğü gözlemlenmiştir. 250, 500, 1000 ve 2500 mg/L NaCl içeriği olan çözeltilerde Cr(VI) konsantrasyonu ilk 30 dk sonunda sırasıyla 4.43, 8.67, 15.62 ve 34.44 mg/L'ye düşerken; 2 saat sonunda sırasıyla 0,21, 1,37, 2,27 ve 5,97 mg/L'ye düşmüştür. Bu durum, suda bulunan iyon miktarının artması ile Cr(VI) iyonlarının partikülün aktif yüzeyine tutunmasını engellemesiyle açıklanmakta ve buna bağlı olarak da Cr(VI) adsorpsiyonun azaldığı anlaşılmaktadır.

4.2. Reaksiyon Mekanizmalarının Açıklanması

4.2.1. Desorpsiyon-Adsorpsiyon Mekanizması

Öncelikle reaksiyon mekanizmasının adsorpsiyon olup olmadığını test etmek amacıyla desorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. İlk olarak 50 mg/L başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu içeren çözelti 2 g/L Mn/Ni partikülü ile 1 saat boyunca 300 rpm'de karıştırılmıştır. Daha sonra partiküller santrifüj yardımıyla sudan alınmış üzerine aynı miktarda saf su ve 1 M NaOH ilave edilerek yüksek pH değerinde desorpsiyonu sağlanmıştır. 1 ve 2 saat olmak üzere iki farklı reaktörde bu işlemler gerçekleştirilmiştir. Daha sonra alınan örneklerin konsantrasyon değerleri toplanarak başlangıç konsantrasyonuna oranı ile adsorpsiyon yüzdesi hesaplanmıştır.

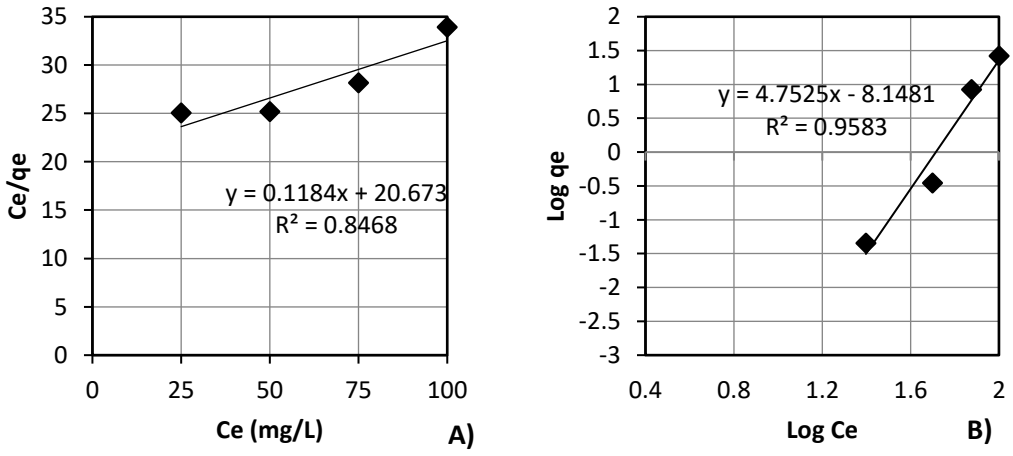
Şekil 4.8 incelendiğinde 1 saat süre ile yapılmış olan desorpsiyon deneyinde ilk 30 dk sonunda desorbe olan Cr(VI) iyonları başlangıç konsantrasyonun %80,16'sına; 1 saatin sonunda ise %90,66'sına ulaşmıştır. 2 saat süre ile gerçekleştirilmiş bir diğer desorpsiyon deneyinde ise ilk 60 dk sonunda desorbe olan Cr(VI) iyonları başlangıç konsantrasyonunun %62'sine; 2 saat sonucunda ise neredeyse %100'üne ulaşmıştır. Bu iki desorpsiyon deneyi incelendiğinde, giderilen kromun %90-100 gibi yüksek oranda desorbe olduğu ve dolayısıyla giderim mekanizmasının adsorpsiyon olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.8. Cr(VI)'nın Mn/Ni oksit partikül yüzeyinden desorpsiyonu (doz = 2 g/L, C_0 = 50 mg/L. Desorpsiyon süresi (t): (A) ≡ t = 1 saat, (B) ≡ t = 2 saat

4.2.2. Adsorpsiyon İzoterminin Belirlenmesi

Adsorpsiyonun denge durumunda, Cr(VI) iyonunun katı ya da sıvı fazda oluşu adsorpsiyon izotermleri ile açıklanmıştır. Bu çalışmada, Langmuir ve Freundlich izotermleri incelenmiştir. Bu izotermler ile ilgili bilgiler Bölüm 3.7'de verilmiştir. Deneyler sonucu elde edilen veriler bu izotermlere uygulanarak en uygun izoterm modeli elde edilmiştir. Şekil 4.9'da Langmuir ve Freundlich izotermlerinin grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.9. Adsorpsiyon izotermleri (A) Langmuir (B) Freundlich (pH=5; T=20ºC)

İzotermlerden hangisini tercih edileceğine karar verirken grafik denklemlerinin korelasyon katsayıları yani R^2 değerleri göz önüne alınmıştır. R^2 değeri 0-1 arasında ve 1'e

yakın olması tercih edilmektedir. Çizelge 4.1'de Langmuir ve Freundlich izotermlerinin hesaplanan katsayıları verilmiştir.

Çizelge 4.1. Langmuir ve Freundlich izoterm katsayıları

Langmuir İzotermi		
q_{max}	b	R^2
8,47	0,048379	0,846
Freundlich İzotermi		
K_f	n	R^2
2,097	1,55	0,958

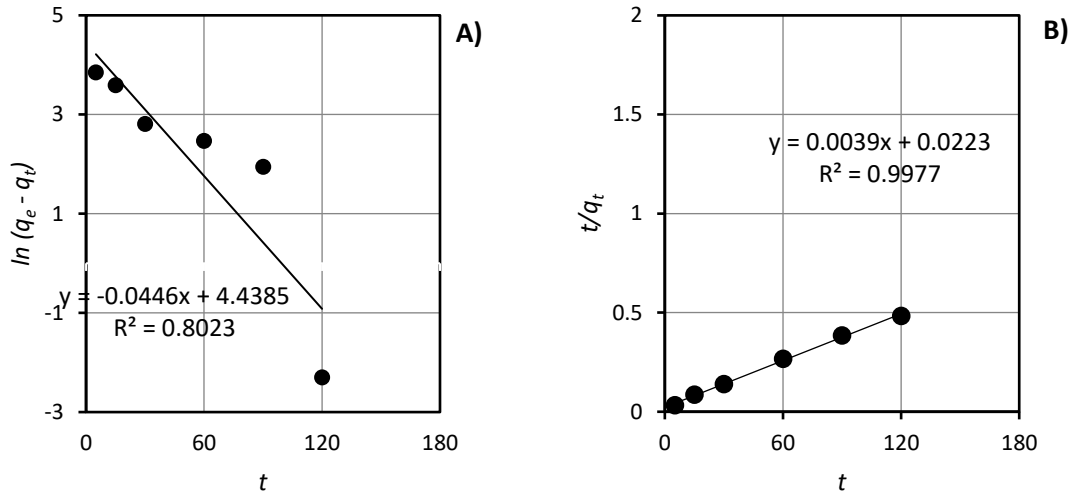
Langmuir izoterminin R^2 değeri 0,846 iken; Freundlich izotermi 0,958 olarak hesaplanmıştır. Bu durumda R^2 değeri 0,958 olan Freundlich izotermi Mn/Ni oksit partikülleri Cr(VI) adsorpsiyonu için uygun bulunmuştur. Daha sonra literatür incelenmiş ve bazı metal oksitlerin adsorpsiyon kapasiteleri (q_{max}) Çizelge 4.2'de verilmiştir. Mn/Ni oksit partiküllerinin Freundlich izotermine göre adsorpsiyon kapasitesi 26,16 mg/g olarak hesaplanmıştır. Literatürde bulunan çalışmalar incelendiğinde Mn/Ni oksit partiküllerine en yakın olan çalışma Cantu ve ark. (2014) tarafından yapılan Mn_3O_4 ile Cr(VI) giderimi yapılan çalışmadır. Bu çalışma incelendiğinde adsorpsiyon kapasitesi 4,3 mg/g olarak bulunmuştur. Buna göre, Mn/Ni oksit partiküllerinin adsorpsiyon kapasitesi yaklaşık olarak 6 kat daha fazla olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.2. Bazı metal oksitlerin adsorpsiyon kapasiteleri (Cantu ve ark., 2014)

Materyal	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Referans
AlOOH	2,158	Ajouyed ve ark., 2009
Fe_3O_4	21,7	Yuan ve ark.,2009
TiO_2	14,56	Gasser ve ark., 2007
Boksit	0,5	Erdem ve ark., 2004
Mn_3O_4	4,3	Cantu ve ark., 2014

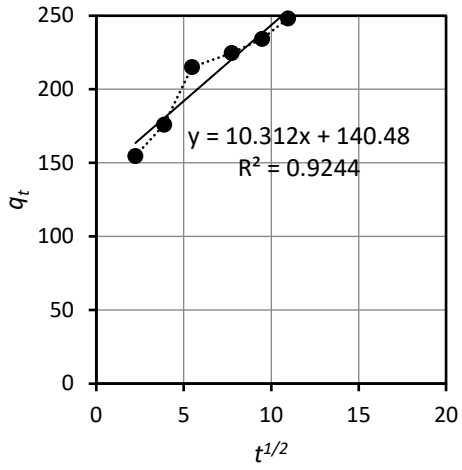
4.2.3. Adsorpsiyon Kinetiğinin Belirlenmesi

Cr(VI) adsorpsiyon için kinetik Bölüm 3.8'de detaylı olarak açıklanmıştır. Buna göre; Şekil 4.10'da verilen birinci dereceden (A) ve ikinci dereceden (B) reaksiyon kinetiklerinin R^2 değerleri sırasıyla 0,802 ve 0,997 olarak hesaplanmıştır. R^2 değerlerinden anlaşılacağı üzere; Cr(VI)'nın Mn/Ni oksit partikülleri ile adsorpsiyonu ikinci dereceden reaksiyon kinetiğine uyduğu görülmüştür. Bu reaksiyon kinetikleri için çizilen grafiklerden elde edilen katsayılar Çizelge 4.3'de sunulmuştur. Li ve ark. (2017) tarafından yapılan bir çalışmada Mn_3O_4 kullanılarak krom giderimi irdelenmiş ve reaksiyonun ikinci dereceden hız kinetiğe uyduğu görülmüştür.



Şekil 4.10. Mn/Ni oksit partikülleri ile Cr(VI) giderimi için uygun reaksiyon hız kinetiğinin belirlenmesi (partikül doz = 2 g/L, C_o = 50 mg/L) (A) ≡ 1. Derece reaksiyon hız kinetiği, (B) ≡ 2. Derece reaksiyon hız kinetiği)

Cr(VI) ağır metalinin Mn/Ni oksit partikülü üzerindeki gözeneklerin boşluklarında birikmesi ile parçacık içi difüzyon gerçekleşmektedir. Mn partikülünün Ni ile kaplanması işleminde partikülün yüzey alanı artmış ve parçacık için difüzyon hız katsayısının da arttığı belirlenmiştir. Şekil 4.11'de parçacık içi difüzyon modelinin grafiği çizilmiş ve bu grafikten Çizelge 4.3'de verilen katsayılar hesaplanmıştır.



Şekil 4.11. Parçacık içi Difüzyon Modeli

Çizelge 4.3. Birinci ve İkinci Dereceden Kinetik ve Parçacık İçi Difüzyon Modeli katsayıları

Birinci dereceden kinetik				**İkinci dereceden kinetik**			**Parçacık içi difüzyon modeli**		
qe_{den} (mg/g)	k_1 (dk^{-1})	qe_{hes} (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg. dk)	qe_{hes} (mg/g)	R^2	k_{id} ($mg.g^{-1}.dk^{-1/2}$)	C (mg/g)	R^2
84,60	-0,044	4,438	0,802	0,003	45,45	0.997	10,31	140,4	0.924

4.2.4. Adsorpsiyon Termodinamik Parametreleri

Bölüm 3.9‘da verilen termodinamik parametrelerin formüllerinden faydalanılarak Mn/Ni oksit partikülleri için ΔG, ΔH ve ΔS değerleri hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 4.4’te verilmiştir.

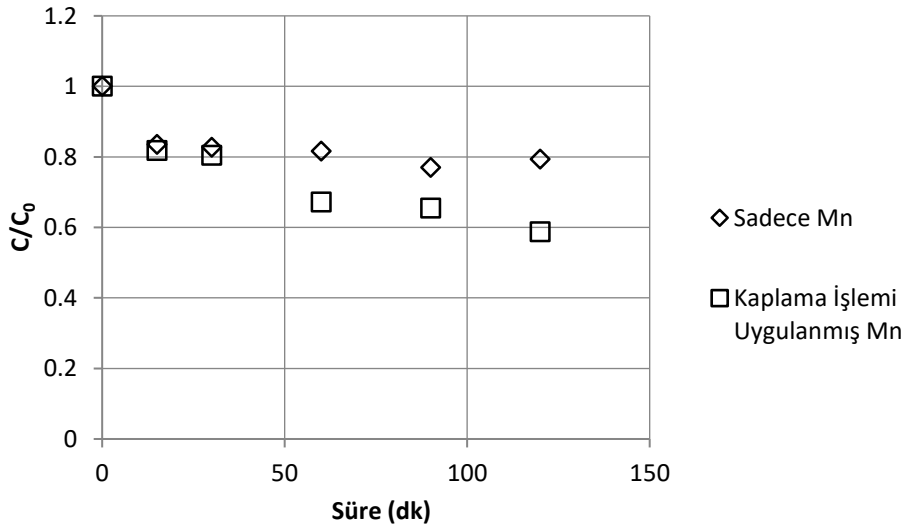
Çizelge 4.4. Termodinamik parametreler

Parametre	**Birim**	**T, K**			
		283	**293**	**303**	**313**
ΔG°	kJ/mol	39,91	39,34	38,78	38,21
ΔH°	kJ/mol	55,96	55,96	55,96	55,96
ΔS°	J/molK	56,69	56,69	56,69	56,69
K_d		3,86	70,92	166,16	249,5
R^2		0,99	0,99	0,99	0,99

Çizelge 4.4 detaylıca incelendiğinde; ΔH değeri pozitif hesaplanmış ve bu durum reaksiyonun endotermik olduğunu göstermiştir. ΔS değerinin pozitif olarak bulunması ise Mn/Ni oksit partikülleri ile Cr(VI) çözeltisi arasındaki raslantısallığın arttığını göstermektedir. ΔG değerinin pozitif hesaplanmış olması ise reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşmediğini göstermektedir. Mn_3O_4 ile yapılan bir çalışma da ΔS değeri Cr(VI) için 73 j/mol ve reaksiyonun endotermik olarak gerçekleştiği rapor edilmiştir (Li ve ark., 2017).

4.2.5. Mn^0 ve Sentezleme İşlemi Uygulanmış Mn^0'ın Cr(VI) Giderimlerinin Karşılaştırılması

Bu bölüm, üretilen Mn/Ni oksit partiküllerinin neden tercih edildiğini açıklamak için gerçekleştirilmiştir. Öncelikle Mn^0 partikülleri ile arıtım gerçekleştirilmiştir. Daha sonra Bölüm 3.3'te anlatılan kaplama işlemi Ni ilave etmeden asitlendirme ile sentezleme işlemi yapılmış ve elde edilen partiküller ile giderim deneyi gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Şekil 4.12'de verildiği gibidir:



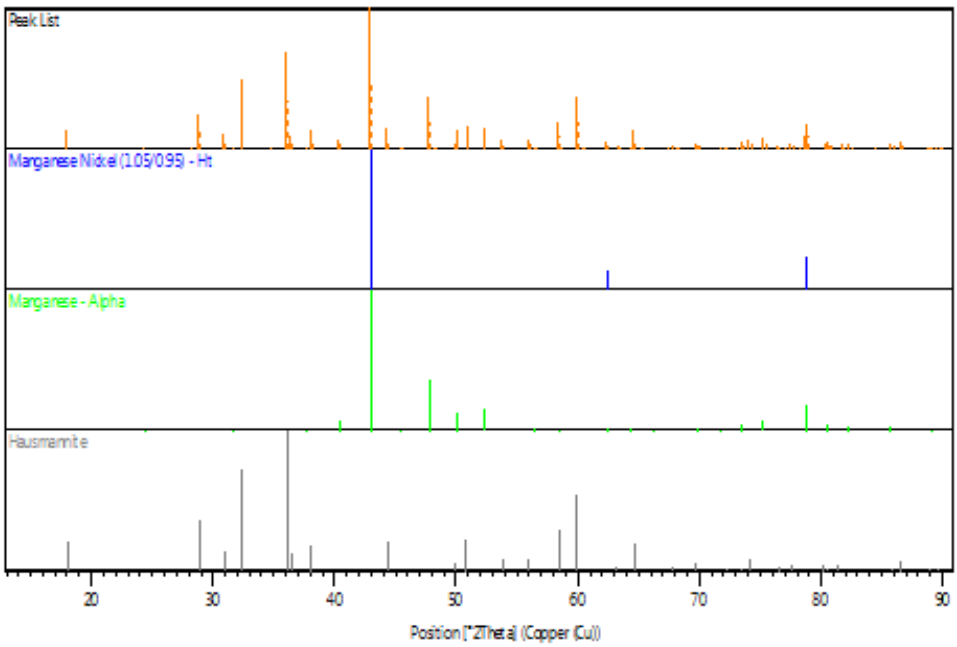
Şekil 4.12. Mn^0 ve sentezleme işleminin uygulandığı Mn^0 partikülleri ile krom giderimi (Mn/Ni=3/1; C_0=50 mg/L; doz = 2 g/L)

Mn^0 partikülleri ile yapılan deneyde ilk 15 dakikada %15 civarında giderim verimi elde edilmiş ve 2 saat sonunda %20,62 giderime ulaşmıştır. Kaplama işlemi uygulanmış Mn partikülleri ise Mn^0 partiküllerine göre iyi olmakla beraber 2 saat sonunda %41,28 giderim verimine ulaşmıştır. Ancak bu sonuçlar Bölüm 4.1.3'te verilen 2 g/L Mn/Ni

partikülü ile yapılan deney sonucu ile kıyaslandığında; Mn partiküllerinin Ni ile kaplanmasının giderim verimini yaklaşık olarak %60-70 arası arttırdığı gözlemlenmiştir.

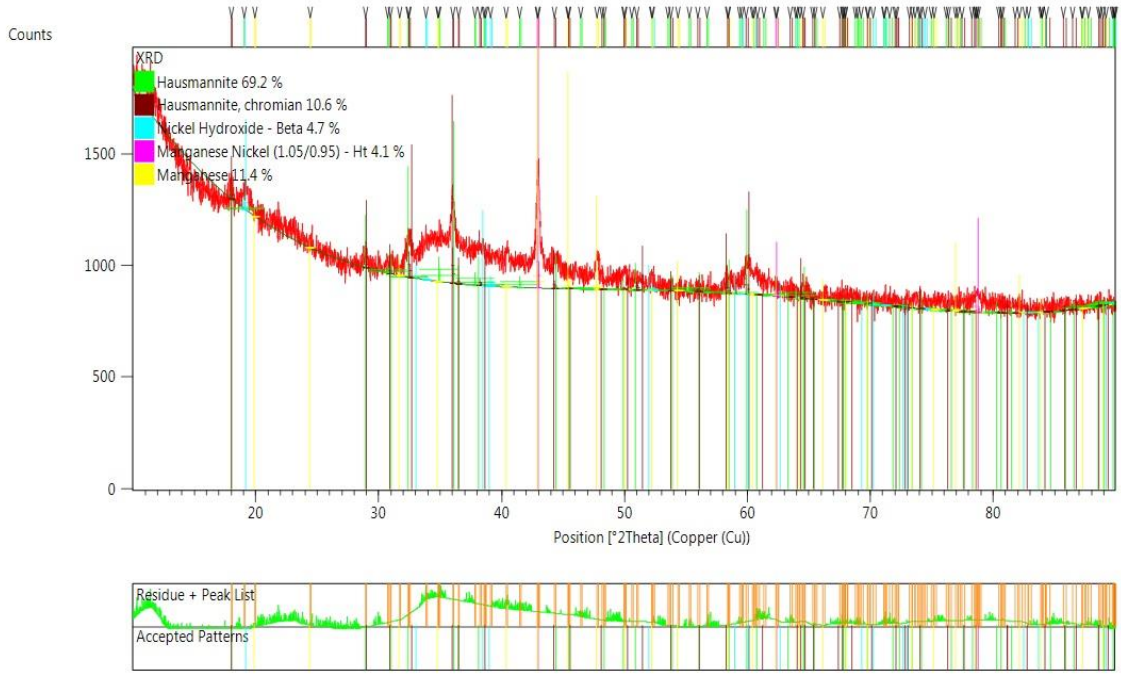
4.2.6. Mn/Ni Oksit Partiküllerinin Yüzey Analizlerinin Belirlenmesi

Mn/Ni oksit partikülleri ile Cr(VI)'nın arıtılması için yapılan deneylerin giderim mekanizması açıklanması için XRD analizi yapılmıştır. Öncelikli olarak sentezlenmiş partiküle XRD analizi yapılmıştır. Yapılan analiz sonucunda oluşan partikülün ağırlıklı olarak Mn_3O_4 olduğu görülmüştür. Bunun yanı sıra Mn/Ni ve sadece Mn ihtiva eden kompozit bir madde oluştuğu gözlemlenmiştir. XRD sonucu oluşan pikler Şekil 4.13'te verilmiştir.



Şekil 4.13. Sentezlenen Mn/Ni partiküllerinin XRD analizleri

Daha sonra sentezlenen partiküller ile Cr(VI) giderim deneyi yapılmış ve deney sonrasında kurutulan partiküllerin XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucunda Mn_3O_4 yüzeyinde krom tutunduğu gözlemlenmiştir. Bu durum giderim mekanizmasının adsorpsiyon olduğunu göstermiştir. Aynı partiküller ile yapılan desorpsiyon deneyleriyle de mekanizmanın adsorpsiyon olduğu açıklığa kavuşturulmuştur Şekil 4.14'te deney sonrasında elde edilen partiküllere yapılan XRD analizinin sonucunda elde edilen pikler verilmiştir. Partikülün ağırlıklı olarak Mn_3O_4 içermesinin yanı sıra Mn_3O_4/Cr, $Ni(OH)_2$, Mn/Ni ve sadece Mn içerdiği görülmüştür.



Şekil 4.14. Giderim deneyi yapılan partikülün XRD analizi (Mn/Ni=3/1; C_0=50 mg/L; doz=2 g/L)

Sadece Mn^0 ve Mn/Ni oksit partikülleri ile yapılan Cr(VI) giderim sonuçları Bölüm 4.2.5'te verilmiştir. Sadece Mn^0 ile yapılan deneyde 2 saat sonunda %20,62 Cr(VI) giderim verimi gözlenirken; Mn/Ni oksit partikülleri ile 2 saat sonunda %99,3 Cr(VI) giderimi verimi gözlemlenmiştir. Bu iyileşmenin açıklanabilmesi ve sentezlenen partikülün yüzey özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla BET yüzey alanı analizi yapılmıştır. Bu analizin sonuçları tablo halinde Çizelge 4.5'te verilmiştir. Analiz sonuçları incelendiğinde; Mn/Ni oksit partikülünün yüzey alanının Mn^0 partikülünün yüzey alanından yaklaşık olarak 153 kat daha fazla olduğu görülmüştür. İki partikül arasındaki yaklaşık %78'lik Cr(VI) giderim verimi farkı yüzey alanının artışıyla açıklanmıştır.

Çizelge 4.5. BET analizi sonuçları

Partikül	**Yüzey Alanı** (m^2/g)	**Gözenek Hacmi** (cc/g)	**Gözenek Çapı** (Å)
Mn^0	0,848	0,002	17,298
Mn/Ni	129,936	0,107	15,528

BÖLÜM 5
SONUÇ VE ÖNERİLER

Gerçekleştirilen bu tez çalışmasında Cr(VI) içerikli sentetik atıksuların Mn/Ni oksit partikülleri ile arıtımı araştırılmıştır. Üretilen Mn/Ni oksit partikülleri için uygun ortam koşulları belirlenmiştir. Reaksiyon süresi, Mn/Ni kütlesel oranı, karıştırma hızı, partikül dozu, başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu, pH, ortam sıcaklığı ve tuzluluk gibi parametrelerin Cr(VI) giderimine etkisi detaylı olarak incelenmiştir. Mn/Ni oksit partikülleri için arıtım deneyleri zamana bağlı olarak gerçekleştirilmiş ve adsorpsiyon deneyleri için optimum süre 2 saat olarak belirlenmiştir.

Öncelikli olarak Cr(VI) içerikli sentetik atıksuların arıtımında test edilen mangan/nikel oksit partikülleri için optimum Mn/Ni kütlesel oranı belirlenmiştir. Bu kapsamda mangan/nikel oksit partikülleri 1/1, 2/1, 3/1, 5/1, 10/1, 25/1, 50/1 ve 100/1 kütlesel oranlarında sentezlenerek Cr(VI) arıtımında test edilmiş ve en yüksek Cr(VI) giderimi 3/1 oranında sentezlenen Mn/Ni oksit partikülleri ile elde edilmiştir. Bu nokta itibari ile tez kapsamında adsorpsiyon kinetiği ve parametre analizlerine yönelik gerçekleştirilen tüm deneysel çalışmalarda 3/1 oranında sentezlenmiş Mn/Ni okist partikülleri kullanılmıştır.

Mangan/nikel oksit partikülleri ile Cr(VI) arıtımında pek çok farklı parametrelerin adsorpsiyon verimine etkileri detaylı olarak irdelenmiştir. Bu aşamada, ilk olarak Mn/Ni oksit partikülleri farklı dozlarda (1, 2, 5 ve 10 g/L) krom gideriminde test edilmiş ve en optimum giderim dozun 2 g/L olduğu durumda elde edilmiştir. Adsorbent dozu arttıkça partikül aktif yüzey alanı arttığı için adsorpsiyon verimi de artmaktadır. Ancak doza bağlı olarak adsorpsiyon veriminde ki artışın sürekli olmadığı görülmektedir. Bunun nedeni mevcut Cr(VI) iyonların tek tabaka adsorpsiyonu için ihtiyaç duyulan alan sabit olduğu için için belli bir optimum dozun üzerinde daha geniş bir yüzey alanı sağlanmış olması verimi çok fazla etkilememektedir. 2 g/L'lik optimum doz başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L olan Cr(VI) çözeltileri için geçerli olmakla birlikte daha yüksek başlangıç konsantrasyon değerlerine sahip Cr(VI) çözeltileri için optimum doz şüphesiz daha yüksek olacaktır. Benzer doz uygulamaları için başlangıç kirletici derişiminin adsorpsiyon verimine etkisi irdelendiğinde bu durum daha net olarak anlaşılacaktır. Örneğin, başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu 25, 50, 75 ve 100 mg/L olan sentetik çözeltilere Mn/Ni oksit partikülleri 2 g/L dozda uygulandığında adsorpsiyon verimi başlangıç kirletici derişiminin artışına bağlı olarak azalmıştır. Bu sonuçlar başlangıç Cr(VI) içeriği 50 mg/L'nin altında

olan çözeltiler için optimum dozun 2 mg/L'den daha düşük fakat 50 mg/L'den yüksek olan çözeltiler için de daha yüksek olabileceğini işaret etmektedir. Bu değerlendirmeler ışığında, optimum dozun belirlenmesinde başlangıç kirletici derişiminin önemli bir parametre olduğu söylenebilir.

Mn/Ni oksit partikülleri ile Cr(VI) giderimine pH'ın etkisi detaylı olarak irdelenmiştir. Başlangıç pH değeri 2, 3, 5, 8 ve 11 olan 5 farklı Cr(VI) çözeltilerine (C_o = 50 mg/L) Mn/Ni oksit partikülleri (2 g/L) ilave edilerek manyetik karıştırma altında adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneysel çalışmaların sonucunda pH'ın azalması ile birlikte Cr(VI) gideriminin arttığı ve optimum giderimin ise sentetik atıksuların kendi orijinal pH'ı olan 5'de gerçekleştiği saptanmıştır. Bu sonuçlar ışığında Cr(VI) arıtımı için önerilen arıtma yönteminin her hangi bir şekilde pH ayarlaması veya asit-baz ilavesi gerektirmediği söylenebilir. Önerilen uygulama asit-baz ilavesi gerektirmediği için arıtılan suyun asit-baz türevleriyle de kirletilme riski bulunmamaktadır. Diğer taraftan arıtma süresince pH'ın değişimi izlenmiş ve arıtma sonunda pH'ın nötür seviyelerde sabitlendiği tespit edilmiştir. Bu sonuçlardan da arıtma sonrası için her hangi bir şekilde pH ayarlamasına gerek olmadığı anlaşılmaktadır.

Sıcaklığın giderim verimine etkisini incelemek için 10, 20, 30 ve 40ºC olmak üzere 4 farklı deney yapılmıştır. Deneyler sonucunda sıcaklığın artmasının giderimi verimini arttırdığı gözlemlenmiştir.

İletkenliğin giderimi verimine etkisini incelemek için 250, 500, 1000 ve 2500 mg/L'lik NaCl çözeltileri hazırlanmıştır. Bu deneylerin sonucunda tuzluluğun giderim verime etkisinin olumsuz olduğu görülmüştür. Bu olumsuz etki tuzluluğu yüzey alanını azaltması ile yorumlanmıştır. Diğer taraftan Na^+ ve Cl^- iyonlarının aktif yüzey bölgelere tutunmak için Cr(VI) iyonları ile rekabet etmiş olması verimi azaltan bir diğer etken olarak değerlendirilmiştir.

Mn/Ni oksit partikülleri ile Cr(VI) gideriminde önem arz eden mekanizmaların açıklığa kavuşturulması amacı ile desorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Adsorbent yüzeye tutunmuş Cr(VI) iyonlarının yüksek pH'larda desorbe edilmesi sonucunda sıvı çözeltide ölçülen Cr(VI) derişimi neredeyse arıtma öncesi başlangıç derişimi ile benzer bulunmuş ve bu sonuç açık bir şekilde giderim mekanizmasının adsorpsiyon olduğunu ortaya koymuştur. Giderim mekanizmasının adsorpsiyon olarak belirlenmesi ile birlikte adsorpsiyon kinetiği, izotermi, parçacık içi difüzyonu ve termodinamiği ile ilgili araştırmalar yapılmıştır. Bu kapsamda Mn/Ni oksit partikülleri ile Cr(VI) gideriminin 2. dereceden reaksiyon kinetiği ile uyumlu olduğu ve adsorpsiyon denge durumunun en iyi

Freundlich İzoterm modeli ile açıklanmabileceği tespit edilmiştir. Diğer taraftan Mn/Ni oksit partikülleri ile Cr(VI) gideriminde parçacık içi difüzyonun da önemli bir rolü olduğu düşünülmektedir. Ayrıca termodinamik parametrelerin hesaplanması sonucunda reaksiyonun endotermik olduğu belirlenmiştir.

Mn/Ni oksit partiküllerinin Mn^0 ve asit ile muamele edilmiş Mn^0 partiküllerine göre neden tercih edildiğini göstermek amacıyla Cr(VI) giderim deneyleri yapılmıştır. Mn^0'nın Cr(VI) giderimi %20 iken; asidik ortamda sentezlenmiş Mn^0 partiküllerinin yaklaşık olarak %40 giderim sağladığı görülmüştür. Daha sonra üretilen Mn/Ni partikülleri ile yapılan giderim deneylerinde ise sonucun yaklaşık %99 olduğu görülmüştür. Bu durumun açıklanabilmesi için BET yüzey analizi yapılmış ve Mn/Ni oksit partiküllerin kullanıldığı durumda yüzey alanında kayda değer bir artış tespit edilmiştir. Giderim veriminin artması doğrudan yüzey alanının artmasıyla ilişkilendirilmiştir.

Mn/Ni oksit partikülleri ile Cr(VI) gideriminde elde edilen bu olumlu sonuçların başka kirleticelerin arıtımı için de mümkün olabileceği düşünülmektedir. Bu bağlamda, yapılan bu tezin bundan sonra yapılacak bilimsel çalışmalara da önemli bir referans teşkil edeceği düşünülmektedir. Bu çalışma kapsamında yürütülen araştırmalar sentetik Cr(VI) atıksuyu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Buna ek olarak Mn/Ni oksit partiküllerin gerçek atıksu örneklerinde nasıl sonuçlar vereceği ayrı bir araştırma konusu olarak ele alınmalıdır.

Gerçekleştirilen tez çalışması laboratuar ölçekli çalışmaları kapsamaktadır. Atıksu arıtma tesislerine entegrasyonu ve maliyet analizlerine yönelik yapılacak sistematik araştırmalar ile yöntemin uygulanabilirliği daha net bir şekilde açıklığa kavuşturulabilir.

Son olarak Mn/Ni oksit partikülü içerdiği nikelden ötürü manyetik özelliğe sahiptir. Manyetik özelliğin partiküllerin geri kazanımına etkisi ile ilgili araştırmaların yapılması oldukça önem arz etmektedir. Eğer deneysel çalışmalar ile partikülün pratik bir şekilde geri kazanımı sağlanabilirse partikül sarfiyatı bakımından işletim maliyeti ciddi anlamda minimize edilebilir.

KAYNAKLAR

Argun M.E., 2007. Kimyasal Olarak Modifiye Edilmiş Adsorbanlar Kullanarak Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonu. Doktora Tezi. Selçuk Üniversitesi, Türkiye.

Ajouyed O., Hurel C., Ammari M., Allal L.B., Marmier N., 2010. Sorption of Cr (VI) onto Natural Iron and Aluminum (oxy) Hydroxides: Effects of pH, Ionic Strength and Initial Concentration. Journal of Hazardous Materials, 174(1-3), 616-622.

Astuti W., Wahyuni E.T., Prasetya A., Bendiyasa I.M., 2012. The Effect of Coal Fly Ash Treatment with NaOH on the Characters and Adsorption Mechanism Toward Methyl Violet in the Solution. 3rd International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, s. 155-159, Singapore.

Ayyildiz O., 2016. Sonocatalytic Reduction of Hexavalent Chromium by Metallic Magnesium Particles. Water Air Soil Pollution, 227:363, 1–9.

Bai R.S., Abraham T.E., 2002. Studies on Enhancement of Cr(VI) Biosorption Bychemically Modified Biomass of Rhizopus Nigricans. Water Res. 36: 1224–1236.

Buerge I.J., Hug S.J., 1999. Influence of Mineral Surfaces on Chromium (VI) Reduction by Iron (II), Environ. Sci. Technol., 33 (23): 4285–4291.

Canlı M., Abalı Y., Öztekin B., 2014. Şirin K. Deri Sanayi Atık Sularından Krom (VI) İyonunun Adsorbsiyonu. Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 10(1), 11-24.

Cantu Y., Remes A., Reyna A., Martinez D., Villarreal J., Ramos H., Parsons J.G., 2014. Thermodynamics, Kinetics, and Activation Energy Studies of The Sorption of Chromium (III) and Chromium (VI) to a Mn3O4 Nanomaterial. Chemical Engineering Journal, 254, 374-383.

CERCLA (Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act), 2003. Priority List of Hazardous Substances That Will Be the Subject of Toxicological Profiles and Support Document. Division of Toxicology, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, US Department of Health and Human Services, Atlanta, GA.

Çevik T., 2008. Kurşunun Zeolitle Adsorpsiyonunun İzoterm ve Kinetik Analizi. Yıldız

Teknik Üniversitesi, Türkiye.

Çiftçi, D.İ., Meriç, S. 2016. Optimization of Methylene Blue Adsorption by Pumice Powder. Advances in Environmental Research, Cilt. 5, s. 37-50.

Çiftçi D.İ., 2018. Alizarin Kırmızı Boyasının Hidroksiapatit Kullanılarak Adsorpsiyon Prosesi ile Giderimi. Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 7(1), s. 58-66.

Dada A.O., Adekola F.A., Odebunmi E.O., 2017a. A Novel Zero-Valent Manganese for Removal of Copper Ions: Synthesis Characterization and Adsorption Studies, Applied Water Science, 7, 1409-1427.

Dada A.O., Adekola F.A., Odebunmi E.O., 2017b. Liquid Phase Scavenging of Cd(II) and Cu(II) Ions onto Novel Nanoscale Zerovalent Manganese (Nzvmn): Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies, Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management, 8, 63-72.

Davies G.M., Seaton N.A., Vassiliadis V.S., 1999. Calculation of Pore Size Distribution of Activated Carbons from Adsorption Isotherms, Langmuir, 15, 8235-8245.

Demirbaş A., 2008. Heavy Metal Adsorption onto Agro-Based Waste Materials: A Review. Journal of Hazardous Materials, 157(2-3), 220-229.

Demirbaş E., Kobya M, Şentürk E., Özkan T., 2004. Adsorption Kinetics for the Removal of Chromium (VI) from Aqueous Solutions on the Activated Carbons Prepared from Agricultural Wastes, Water SA, 30, 4, 533-540.

Deshannavar U.B., Katageri B.G., El-Harbawi M., Parab A., Acharya K., 2017. Fly Ash As An Adsorbent for The Removal of Reactive Blue 25 Dye from Aqueous Solutions: Optimization, Kinetic and Isotherm Investigations. Proceedings of the Estonian Academy of Sciences, 66(3).

Duan F., Chen C., Zhao X., Yang Y., Liu X., Qin Y., 2016. Water-Compatible Surface Molecularly Imprinted Polymers with Synergy of Bi-Functional Monomers for Enhanced Selective Adsorption of Bisphenol A From Aqueous Solution. Environmental Science: Nano, 3(1), 213-222.

Eckenfelder W.W., 2000. Industrial Water Pollution Control, 3.

EPA, 2000. In Situ Treatment of Soil and Groundwater Contaminated with Chromium, Teknik Rapor, EPA/625/R-00/005, Washington.

Erdem M., Altundoğan H.S., Tümen, F., 2004. Removal of Hexavalent Chromium by Using Heat-Activated Bauxite. Minerals Engineering, 17(9-10), 1045-1052.

Garg U.K., Kaur M.P., Garg V.K., Sud D., 2007. Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution by Agricultural Waste Biomass. Journal of Hazardous Materials, 140(1-2), 60-68.

Gasser M.S., Morad G.A., Aly, H.F., 2007. Batch Kinetics and Thermodynamics of Chromium Ions Removal from Waste Solutions Using Synthetic Adsorbents. Journal of Hazardous Materials, 142(1-2), 118-129.

Guo Y., Qi J., Yang S., Yu K., Wang Z., Xu H., 2002. Adsorption of Cr(VI) on Micro- and Mesoporous Rice Husk-Based Active Carbon, Materials Chemistry and Physics, 78, 132–137.

Guo J., Jiang D., Wu Y., Zhou P., Lan Y., 2011. Degradation of Methyl Orange by Zn (0) Assisted with Silica Gel. Journal of Hazardous Materials, 194, 290-296.

Gover M., Narayanaswamy M.S., 1982. Removal of Hexavalent Chromium by adsorption on Fly Ash. J. Inst. Eng. (India) Environ. Eng. Div. EN 1 63, s. 36-39.

Hıdıroğlu B.N., 2003. Atık Sulardaki Nikelin Adsorpsiyonla Giderimi. (Yüksek Lisans Tezi). Gazi Üniversitesi, Türkiye.

Ileri B., Ayyıldız O., Apaydın O., 2015. Ultrasound-Assisted Activation of Zero-Valent Magnesium for Nitrate Denitrification: Identification of Reaction Byproducts and Pathways. Journal Of Hazardous Materials, 292, 1–8.

Isik O., Demir İ., Yuceer A., Cinar O. 2017. Isotherm and Kinetic Modelling of Azo Dyes Adsorption. European Journal of Engineering and Natural Sciences, Cilt. 2(1), s. 210-216.

Jiang B., Xin S., Gao L., Luo S., Xue J., Wu M., 2017. Dramatically Enhanced Aerobic Cr(VI) Reduction with Scrap Zero-Valent Aluminum Induced by Oxalate. Chemical Engineering Journal, 308, 588-596.

Kakavandi B., Kalantary R.R., Farzadkia M., Mahvi A.H., Esrafili A., Azari A., Yari A.R.,

Javid A.B., 2014. Enhanced Chromium (VI) Removal Using Activated Carbon Modified by Zero Valent Iron and Silver Bimetallic Nanoparticles. Journal of Environmental Health Science & Engineering 12:115.

Karthikeyan T., Rajgopal S., Miranda L.R., 2005. Chromium(VI) Adsorption from Aqueous Solution by Hevea Brasilinesis Sawdust Activated Carbon, Journal of Hazardous Materials, 124, 192–199.

Kayar V.N., 2000. Gediz Nehrindeki Bazı Kimyasal Kirlilik Parametrelerinin İncelenmesi. (Yüksek Lisans Tezi). Celal Bayar Üniversitesi, Türkiye.

Kobya M., 2004a. Removal of Cr (VI) From Aqueous Solutions By Adsorption onto Hazelnut Shell Activated Carbon: Kinetic and Equilibrium Studies, Bioresource Technology, 91, 317–321.

Kobya M., 2004b. Adsorption, Kinetic and Equilibrium Studies of Cr(VI) by Hazelnut Shell Activated Carbon, Adsorption Science and Technology, 22, 1, 51-64.

Kocaoba S., Orhan Y., Akyüz T., 2007. Kinetics and Equilibrium Studies of Heavy Metal Ions Removal by Use of Natural Zeolite. Desalination, 214(1-3), 1-10.

Kurniawan T.A., Chan G.Y., Lo W.H., Babel S., 2006. Physico–Chemical Treatment Techniques for Wastewater Laden with Heavy Metals. Chemical Engineering Journal, 118(1-2), 83-98.

Kotas J., Stasicka Z., 2000. Chromium Occurrence in the Environment and Methods of Its Speciation. Environmental Pollution, 107, 263-283.

Lakatos J., Brown S.D., Snape C.E., 2002. Coals As Sorbents for the Removal and Reduction of Hexavalent Chromium From Aqueous Waste Streams, Fuel, 81, 691-698.

Lalavani S.B., Huebner A., Wiltowski T.S., 2000. Chromium Adsorption by Lignin. Energy Sources, 22, 45-56.

Lee G., Park J., Harvey O.R., 2013. Reduction of Chromium(VI) Mediated by Zero-Valent Magnesium Under Neutral Ph Conditions. Water Research, 47: 1136-1146.

Li N., Tian Y., Zhao J., Zhang J., Zhang J., Zuo W., Ding Y., 2017. Efficient Removal of Chromium from Water by Mn3O4@ ZnO/Mn3O4 Composite Under Simulated

Sunlight Irradiation: Synergy of Photocatalytic Reduction and Adsorption. Applied Catalysis B: Environmental, 214, 126-136.

Lin C.J., Wang S.L., Huang P.M., Tzou Y.M., Liu J.C., Chen C.C., Chen J.H., Lin C., 2009. Chromate Reduction By Zero-Valent Al Metal As Catalyzed by Polyoxometalate. Water Research, 43:5015–5022.

Mahan H.B., Şenvar C., Edgüer E., 1989. Üniversite Kimyası 2. Cilt. Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 249-263.

Moreno-Castilla C., Alvarez-Merino M.A., Lopez-Ramon M.V., Rivera-Utrilla J., 2004. Cadmium Ion Adsorption on Different Carbon Adsorbents from Aqueous Solutions. Effect of Surface Chemistry, Pore Texture, Ionic Strenght and Dissolved Naturel Organic Matter, Langmuir, 20, 8142-8148

Mohan D., Singh K., Singh V., 2005. Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution using Low-cost Activated Carbons Derived from Agricultural Waste Materials and Activated Carbon Fabric Cloth, Industrial Engineering Chemistry Research 44(4), 1027-1042.

Mortazavi S.B., Ramavandi B., Moussavi G., 2011. Chemical Reduction Kinetics of Nitrate in Aqueous Solution by Mg/Cu Bimetallic Particles. Environmental Technology, 32(3), 251-260.

Nakano Y., Takeshita K., Tsutsumi T., 2001. Adsorption Mechanism of Hexavalent

Chromium by Redox within Condensed-Tannin Gel. Wat. Res. 35: 49”6-500.

Okhlopkova L.B., Kerzhentsev M.A., Tuzikov F.V., Larichev Y.V., Ismagilov Z.R., 2012. Palladium–Zinc Catalysts on Mesoporous Titania Prepared by Colloid Synthesis. II. Synthesis and Characterization of $PdZn/TiO_2$ Coating on Inner Surface of Fused Silica Capillary. Journal of Nanoparticle Research, 14(9), 1088.

Orbak İ., 2009. Aktif Karbon İle Çevre Kirletici Bazı Unsurların Giderilmesi. (Doktora Tezi) İstanbul Teknik Üniversitesi, Türkiye.

Owlad M., Aroua M.K., Daud W.A.W., Baroutian S., 2009. Removal of Hexavalent Chromium Contaminated Water and Wastewater: A Review, Water Air and Soil Pollution 200(1-4), 59-77.

Padmavathy V., 2008. Biosorption of Nickel (II) Ions by Baker's Yeast: Kinetic, Thermodynamic and Desorption Studies. Bioresource Technology, 99(8), 3100-3109.

Pradhan J., Das S.N., Thakur R.S., 1999. Adsorption of Hexavalent Chromium Fromaqueous Solution by Using Activated Red Mud, Journal of Colloid and Interfacescience 217: 137–141.

Powell R.M., Blowes D.W., Gillham R.W., Schultz D., Sivavec T., Puls R.W., Vogan J.L., Powell P.D., Landis R., 1998. Permeable Reactive Barrier Technologies for Contaminant Remediation. U.S. EPA/600/R-98/125. Washington DC.

Rivera-Utrilla J., Bautista-Toledo I., Ferro-Garcia M.A., Moreno-Castilla C., 2003. Bioadsorption of Pb(II), Cd (II) and Cr (VI) on Activated Carbon from Aqueous Solutions, Carbon, 41, 323–330.

Raji C., Anirudhan T.S., 1998. Batch Cr(VI) Removal by Polyacrylamide-Graftedsawdust: Kinetics and Thermodynamics. Wat. Res. 32: 3772-3780.

Ramavandi B., Mortazavi S.B., Moussavi, G., Khoshgard A., Jahangiri M., 2011. Experimental Investigation of The Chemical Reduction of Nitrate Ion in Aqueous Solution by Mg/Cu Bimetallic Particles. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 102(2), 313-329.

Ruey-Fang Y., Fung-Hwa C., Wen-Po C., Jen-Chieh C., 2014. Application of pH, ORP, and DO Monitoring to Evaluate Chromium(VI) Removal from Wastewater by the Nanoscale Zero-Valent Iron (nZVI) Process, Chemical Engineering Journal, 255 (1), 568–576.

Rongbing F., Yingpin Y., Zhen X., Xian Z., Xiaopin G., Dongsu B., 2015. The Removal of Chromium (VI) and Lead (II) from groundwater Using Sepiolite-Supported Nanoscale Zero-Valent Iron (S-NZVI) 138: 726-734.

Sarıkaya Y., 1997. Fizikokimya. Gazi Buro Kitabevi, Ankara, 633-641.

Sarin V., Singh T.S., Pant K.K., 2006. Thermodynamic and Breakthrough Column Studies for the Selective Sorption of Chromium from Industrial Effluent On Activated Eucalyptus Bark, Bioresource Technology, 97, 16, 1986-1993.

Saeidi M., Hamidzadeh M., 2017. Co-doping A Metal (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn) on Mn/ZSM-5 Catalyst and Its Effect on the Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides with Ammonia. Research on Chemical Intermediates, 43(4), 2143-2157.

Schmuhl R., Krieg H.M., Keizer K., 2001. Adsorption of Cu(II) and Cr(VI) Ions by Chitosan: Kinetics and Equilibrium Studies, Water SA, 27, 1, 1-8.

Seinko M.J., Plane R.A., Gündüz N., Gündüz T., Tüzün C., Pulat E., Üneri S., Zeren A., Özgüner S., 1984. Temel Kimya. Savaş Yayınları, Ankara, 366-370.

Selomulya C., Meeyoo V., Amal R., 1999. Mechanisms of Cr(VI) removal from Water by Various Types of Activated Carbons, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 74, 111-122.

Shen J., Zhou Z., Ou C., Sun X., Li J., Han W., Wang L., 2012. Reductive Transformation and Detoxification Mechanism of 2, 4-Dinitrochlorobenzene in Combined Zero Valent Iron and Anaerobic-Aerobic Process. Journal of Environmental Sciences, 24(11), 1900-1907.

Sočo E., Kalembkiewicz J., 2015. Removal of Copper (II) and Zinc (II) Ions from Aqueous Solution by Chemical Treatment of Coal Fly Ash. Croatica Chemica Acta, 88(3), 267-279.

SKKY (Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği), 2004. TC Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Resmi Gazete Sayısı: 25687.

Taşer R., 2013. Sulu Çözeltiden ve Metal Endüstrisi Atık Suyundan Kurşun ve Krom (VI) Giderimi. Doktora Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Türkiye.

Thirupathi B., Smirniotis P.G., 2011. Effect of Nickel As Dopant in Mn/TiO_2 Catalysts for the Low-Temperature Selective Reduction of NO With NH_3. Catalysis Letters, 141(10), 1399.

USEPA (United States Environmental Protection Agency)., 1999. Integrated Risk Information System (IRIS) on Chromium (VI). National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, DC.

Yang B., Deng S., Yu G., Zhang H., Wu J., Zhuo Q., 2011. Bimetallic Pd/Al Particles for Highly Efficient Hydrodechlorination of 2-Chlorobiphenyl in Acidic Aqueous

Solution. Journal of Hazardous Materials, 189(1), 76-83.

Yuan P., Fan M., Yang D., He H., Liu D., Yuan A., Chen T., 2009. Montmorillonite-Supported Magnetite Nanoparticles for The Removal of Hexavalent Chromium [Cr (VI)] from Aqueous Solutions. Journal of Hazardous Materials, 166(2-3), 821-829.

Zayed A.M., Terry N., 2003. Chromium in the Environment: Factors Affecting Biological Remediation, Plant Soil. 249: 139–156.

Zeng Y., Walker H., Zhu Q., 2017. Reduction of Nitrate by NaY Zeolite Supported Fe, Cu/Fe and Mn/Fe Nanoparticles. Journal of Hazardous Materials, 324, 605-6.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : İrem DOĞU

Doğum Yeri : Bakırköy- İstanbul

Doğum Tarihi : 01.01.1993

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi :Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Öğrenimi :Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Bildiği Yabancı Diller :İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Yayınlar -SCI -Diğer

İleri B., Ayyildiz Ö., Doğu İ., Yalçın M., 2017. Deri Atıksuyunun Sono-Elektrokimyasal Arıtımı. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 3(1), 1-23.

b) Bildiriler -Uluslararası -Ulusal

İleri B., Songür S. , Kardeşler E.S. , Doğu İ. , Dönmez G., Ayyildiz Ö., 2018. Ultrases İle Modifiye Edilen Uçucu Kül Kullanilarak Azo Boya Gideriminin Araştırılması. Uluslararası Su ve Çevre Kongresi SUÇEV) , pp.1228-1237.

III. Trakya Üniversiteler Birliği Lisansüstü Öğrenci Kongresi, 2018. Poster sunumu.

c) Katıldığı Projeler

Deri Atık Suyunun Sono-elektrokimyasal Prosesi ile Arıtılması, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK Proje No: 1919B011500080)

Ultrases Mekanik Kuvvet Etkisi ile Uçucu Külün Yüzey Aktivasyonu Sağlanarak Asit Maden Drenajında Metal Giderimi, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK Proje No: 116Y510)

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl:

TÜBİTAK-Proje Yürütücüsü (2015-2016)
TÜBİTAK-Bursiyer (2017-2018)
GEMAR Çevre Ölçüm ve İSG Laboratuvar- Laborant (2018)

İLETİŞİM

E-posta Adresi : iremdogu3@gmail.com