

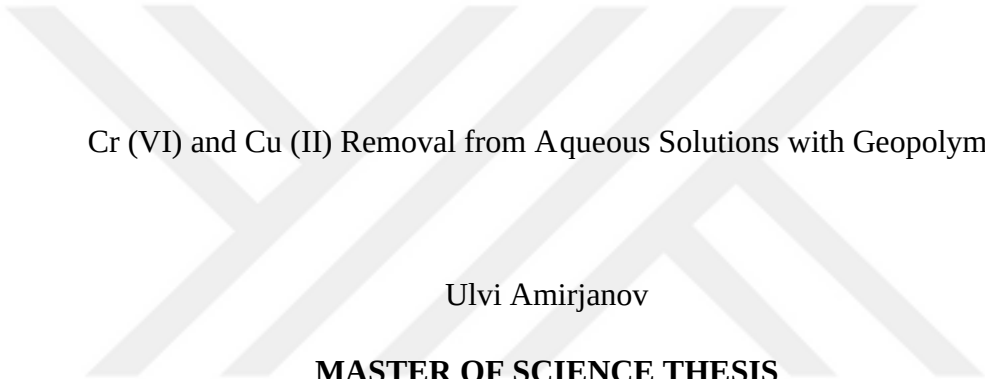
Jeopolimerlerle Sulu Çözeltilerden Cr (VI) ve Cu (II) Giderimi

Ulvi Amirjanov

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran 2023



Cr (VI) and Cu (II) Removal from Aqueous Solutions with Geopolymers

Ulvi Amirjanov

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

June 2023

Jeopolimerlerle Sulu Çözeltilerden Cr (VI) ve Cu (II) Giderimi

Ulvi Amirjanov

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği Uyarınca

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

Danışman: Prof. Dr. Ayşegül Aşkın

“ESOGÜ-BAP tarafından FYL-2023- 2677 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir.”

Haziran 2023

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Ulvi Amirjanovun'nın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Jeopolimerlerle Sulu Çözeltilerden Cr (VI) ve Cu (II) Giderimi” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Ayşegül AŞKIN

İkinci Danışman : –

Yüksek Lisans /Doktora Tez Savunma Jürisi:

Üye: Prof. Dr. Ayşegül AŞKIN

Üye: Prof. Dr. Ümran TEZCAN ÜN

Üye: Prof. Dr. İlker KIPÇAK

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Uğur SELENGİL

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Evren ARIÖZ

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hürriyet Erşahan

Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Ayşegül Aşkın danışmanlığında hazırlamış olduğum “Jeopolimerlerle Sulu Çözeltilerden Cr (VI) ve Cu (II) Giderimi” başlıklı Yüksek Lisans tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallarına uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 23/06/2023

Öğrenci Adı Soyadı: Ulvi Amirjanov

İmza:

ÖZET

Bu çalışmada, endüstriyel atıkların NaOH ile aktifleştirilmesi sonucu elde edilmiş olan 4 farklı jeopolimerler ile (JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24) adsorpsiyon metodu kullanılarak sulu çözeltilerden Cr^{6+} ve Cu^{2+} ağır metal giderimleri incelenmiştir. Jeopolimer sentezinde F sınıfı uçucu kül ve metakaolin kullanılmıştır. Çalışmada üretilen jeopolimer malzemelerin kimyasal bileşiminin belirlenmesi amacıyla XRF analizleri, malzemelerin iç yapısında bulunan fazların belirlenmesi amacıyla XRD analizleri, mikro yapılarını belirlemek için SEM analizleri ve fonksiyonel bağ özelliklerini incelemek amacıyla da FTIR analizleri yapılmıştır.

Sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemi ile ağır metal (Cr^{6+} , Cu^{2+}) giderim çalışmalarında laboratuvar ortamında hazırlanmış olan sentetik çözeltiler kullanılmış ve giderim çalışmaları kesikli sistem ile gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sistemine başlangıç pH (3-11), adsorban dozu (0,05-1,0 g/50 mL), başlangıç ağır metal derişimi (25-200 mg/L), sıcaklık (298-328 K) ve temas süresi (30-1440 dakika) gibi farklı parametrelerin etkisi incelenmiştir. Cr^{6+} ve Cu^{2+} adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Redushkevich izotermine uygunlukları belirlenmiş ve her iki ağır metal için adsorpsiyon kinetiği ve adsorpsiyon termodinamiği araştırılmıştır.

Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar seçilen endüstriyel atıkların NaOH ile aktivasyonu sonucunda elde edilen jeopolimerlerin diğer adsorbanlarla karşılaştırıldığında sulu çözeltilerden Cr^{6+} ve Cu^{2+} iyonunun uzaklaştırılmasında etkin, çevre dostu, uygun fiyatlı, kolay elde edilebilir, ekonomik ve alternatif bir adsorban olabileceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Uçucu Kül, Metakaolin, Jeopolimer, Atık Su Arıtımı, Adsorpsiyon, Krom (VI), Bakır (II)

SUMMARY

In this study, Cr^{6+} and Cu^{2+} heavy metal removals from aqueous solutions were investigated by using the adsorption method with 4 different geopolymers (JMK, JUK, JFUK15, and JFUK24) obtained by activating industrial wastes with NaOH. Class F - fly ash and metakaolin were used in the synthesis of geopolymers. XRF analyses were used to determine the chemical composition of the geopolymer materials produced in the study, XRD analyses to determine the phases in the internal structure of the materials, SEM analyses to determine their microstructures, and FTIR analyses to examine the functional bond properties.

In the removal of heavy metals (Cr^{6+} , Cu^{2+}) from aqueous solutions by adsorption method, synthetic solutions prepared in the laboratory were used and the removal studies were carried out with a batch system. The effect of different parameters such as initial pH (3-11), adsorbent dose (0,05-1,0 g/50 mL), initial heavy metal concentration (25-200 mg/L), temperature (298-328 K), and contact time (30-1440 minutes) were investigated. The compatibility of Cr^{6+} and Cu^{2+} adsorption with Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Redushkevich isotherms were determined and adsorption kinetics and adsorption thermodynamics were investigated for both heavy metals.

The results obtained from the studies showed that the geopolymers obtained as a result of the activation of selected industrial wastes with NaOH can be an effective, environmentally friendly, affordable, easily available, economical and alternative adsorbent in removing Cr^{6+} and Cu^{2+} ions from aqueous solutions compared to other adsorbents.

Keywords: Fly Ash, Metakaolin, Geopolymer, Waste Water Treatment, Adsorption, Chromium (VI), Copper (II)

TEŞEKKÜR

Lisansüstü eğitimim süresince ve çalışmalarım boyunca bana her zaman destek olan, bilgi, tecrübe ve hoşgörüsünü benden esirgemeyen, fikirleriyle çalışmama ışık tutan, her anlamda yanımda olan, birlikte çalışmaktan onur ve gurur duyduğum çok değerli danışmanım sayın Prof. Dr. Ayşegül AŞKIN'a teşekkür ve saygılarımı sunarım. Bu çalışmanın ortaya çıkmasında yol gösteren, çalışmanın başından sonuna kadar bilgi ve deneyimini esirgemeyen hocama minnettarım. Yüksek lisans eğitimimden itibaren fark yaratan rehberliği ile bana sağladığı katkılarının tümü için teşekkür ederim.

Tezimin hazırlanması aşamasında benimle fikirlerini paylaşan ve deneysel çalışmalarına verdikleri desteklerden dolayı Prof. Dr. Ümran TEZCAN ÜN'e, Prof. Dr. Fatma TÜMSEK'e, Doç. Dr. Belgin Karabacakoglu'na, Dr .Öğr. Üyesi Evren ARIÖZ'e çok teşekkür ederim. Tez çalışmam boyunca destekleri, yardımları ve yol arkadaşlıkları için müteşekkirim.

FYL – 2023 – 2677 No'lu bilimsel araştırma projesi ile finansal destek sağlayan Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca her zaman bana destek olan ve eğitim hayatımda boyunca hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan, sevgi ve sabır ile verdikleri her türlü destek ile beni başarıya ulaştıran babam Samir AMİRJANOV'a, annem Hamida AMİRJANOV'a, kardeşim Niyazi AMİRJANOV'a, babaannem Rahila AMİRJANOVA'ya ve manevi anlamda her zaman yanımda olan sevgili teyzem Aygün ZÜLFÜGAROVA'ya sonsuz teşekkürlerimi, sevgilerimi ve saygılarımı sunarım.

Bu tez çalışmamı kıymetli AMİRJANOVLAR ailesine armağan ediyorum...

Ulvi AMİRJANOV

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	vi
SUMMARY.....	vii
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xx
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xxvi
1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
2. ATIK SULAR VE ATIK SULARIN ARITILMASI	5
2.1. Atık Sular ve Özellikleri.....	5
2.2. Ağır Metal İçeren Atık Suların Arıtılma Yöntemleri	8
2.2.1. Kimyasal Arıtma	10
2.2.1.1. Kimyasal Çöktürme	10
2.2.1.2. Elektrokoagülasyon	12
2.2.2. Biyolojik Arıtma	14
2.2.3. Fiziksel Arıtma	15
2.2.3.1. Membran Filtrasyonu	15
2.2.3.2. Flotasyon	16
2.2.3.3. İyon Değiştirme	16

3. ADSORPSİYON	18
3.1. Adsorban Malzemeler.....	21
3.1.1. Polimerik Adsorbanlar.....	22
3.1.2. Endüstriyel Yan Ürün Adsorbanlar.....	23
3.1.3. Doğal Mineral Esaslı Adsorbanlar.....	23
3.2. Adsorpsiyon Mekanizması.....	24
3.3. Adsorpsiyon Türleri.....	27
3.3.1. Fiziksel Adsorpsiyon.....	27
3.3.2. Kimyasal Adsorpsiyon.....	27
3.4. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	29
3.5. Adsorpsiyon İzotermi.....	32
3.5.1. Langmuir İzotermi.....	33
3.5.2. Freundlich İzotermi.....	35
3.5.3. Temkin İzotermi.....	36
3.5.4. Dubinin-Redushkevich (D-R) İzotermi.....	37
3.6. Adsorpsiyon Kinetiği	38
3.6.1. Yalancı Birinci Derece Kinetik Modeli.....	38
3.6.2. Yalancı İkinci Derece Kinetik Modeli.....	39
3.6.3. Partikül İçi Difüzyon Modeli.....	40
3.7. Adsorpsiyon Termodinamiği	41
4. KULLANILAN ADSORBAN VE GİDERİLEN AĞIR METALLER	43
4.1. Jeopolimer.....	44
4.2. Jeopolimer Bağlayıcılar.....	46
4.2.1. Uçucu Kül	46

4.2.2. Metakaolin	47
4.3. Jeopolimerizasyonun Mekanizması.....	48
4.4. Jeopolimerlerin Kullanım Alanları.....	50
4.5. Krom.....	51
4.5.1. Krom Hakkında Genel Bilgiler, Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	51
4.6. Bakır.....	56
4.6.1. Bakır Hakkında Genel Bilgiler, Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	56
5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	60
6. MATERYAL VE YÖNTEM.....	68
6.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler.....	68
6.2. Kullanılan Cihazlar.....	68
6.3. Jeopolimerlerin Hazırlanması.....	70
6.4. Jeopolimerlerin Karakterizasyonu.....	73
6.4.1. X-Işını Floresans Spektrometresi (XRF) Analizi.....	73
6.4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi.....	73
6.4.3. Fourier Transform Infrared Spectrometers' (FTIR) Analizi.....	74
6.4.4. X-Işınları Difraktometresi (XRD) Analizi	74
6.5. Cr ⁶⁺ ve Cu ²⁺ İçeren Atık Suların Adsorpsiyon Yöntemi ile Arıtımı.....	75
6.5.1. UV-Vis Spektrofotometre ile Cr ⁶⁺ Derişiminin Belirlenmesi: Difenilkarbazid Yöntemi.....	79
6.5.2. UV-Vis Spektrofotometre ile Cu ²⁺ Derişiminin Belirlenmesi: Karboamat Yöntemi.....	80
6.5.3. ICP-MS İndüktif Eşleşmiş Plazma - Kütle Spektroskopisi Cihazı ile Ağır Metal Derişimlerinin Belirlenmesi.....	81

7. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	82
7.1. Cr ⁶⁺ Ağır Metal İyonu Adsorpsiyonunda Elde Edilen Sonuçlar.....	82
7.1.1. pH'ın Cr ⁶⁺ Adsorpsiyonu Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi.....	89
7.1.1.1. Cr ⁶⁺ Sıfır Yük Noktası Tayini (Zero Point of Charge).....	85
7.1.2. Adsorban Dozunun Cr ⁶⁺ Adsorpsiyonu Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi.....	87
7.1.3. Başlangıç Çözelti Derişiminin Cr ⁶⁺ Adsorpsiyonu Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi.....	90
7.1.4. Temas Süresinin Cr ⁶⁺ Adsorpsiyonu Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi.....	93
7.1.5. Cr ⁶⁺ Adsorpsiyon Kinetiği.....	96
7.1.6. Cr ⁶⁺ Adsorpsiyon İzotermi.....	102
7.1.7. Cr ⁶⁺ Adsorpsiyon Termodinamiği.....	108
7.2. Cu ²⁺ Ağır Metal İyonu Adsorpsiyonunda Elde Edilen Sonuçlar.....	112
7.2.1. pH'ın Cu ²⁺ Adsorpsiyonu Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi.....	112
7.2.1.1. Cu ²⁺ Sıfır Yük Noktası Tayini (Zero Point of Charge).....	115
7.2.2. Adsorban Dozunun Cu ²⁺ Adsorpsiyonu Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi.....	117
7.2.3. Başlangıç Çözelti Derişiminin Cu ²⁺ Adsorpsiyonu Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi.....	120
7.2.4. Temas Süresinin Cu ²⁺ Adsorpsiyonu Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi.....	123
7.2.5. Cu ²⁺ Adsorpsiyon Kinetiği.....	126
7.2.6. Cu ²⁺ Adsorpsiyon İzotermi.....	132
7.2.7. Cu ²⁺ Adsorpsiyon Termodinamiği.....	138
7.3. Jeopolimerlerin XRF Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	142
7.4. Jeopolimerlerin SEM Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	145

7.5. Jeopolimerlerin FTIR Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	148
7.6. Jeopolimerlerin XRD Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	154
8. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	157
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	160
EK AÇIKLAMALAR.....	169
Ek Açıklamalar – A1: ‘Hagia Sophia 6 th International Conference on Multidisciplinary Scientific Studies’ Kongresi sözlü bildiri özeti.....	169
Ek Açıklamalar – A2: ‘Euro Asia XI. International Congress of Applied Sciences’ Kongresi sözlü bildiri özeti.....	171
EK Açıklama – B1: UV-Vis spektrofotometre cihazında ölçüm yapılmış dalga boyu (Cr ⁶⁺).....	173
EK Açıklama – B2: UV-Vis spektrofotometre cihazında ölçüm yapılmış dalga boyu (Cu ²⁺).....	173

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Ülkeler ölçeğinde atık su arıtımı.....	6
2.2. Kimyasal çöktürme prosesinin şematik gösterimi	10
2.3. Elektrokimyasal hücrenin şematik gösterimi.....	12
3.1. 2010-2020 yılları arasında adsorpsiyon prosesi kullanılarak giderilen ağır metal iyonlarının yüzdelerinin pasta grafiği	18
3.2. Arıtma yöntemleri için kullanılan adsorbanların sınıflandırılması	22
3.3. Suda metal iyonlarının adsorpsiyon-desorpsiyon sürecinin mekanizması.....	24
3.4. Adsorpsiyon prosesinin adımları	25
3.5. Adsorpsiyon prosesinin şematik gösterimi	26
3.6. Sıcaklığın fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon üzerindeki etkisi	30
3.7. Adsorpsiyon sürecinde basınca karşı adsorpsiyon kapasitesi	31
3.8. Langmuir adsorpsiyon izoterminin lineer şekli	34
3.9. Freundlich adsorpsiyon izoterminin lineer şekli	35
3.10. Temkin adsorpsiyon izoterminin lineer şekli	36
4.1. Jeopolimer yapının şematik gösterimi	43
4.2. Jeopolimerlerin oligomerik birimlerinin şematik gösterimi	45
4.3. Sodyum hidroksit aktivatörü ve Si-Al kaynak malzemesi arasındaki jeopolimerizasyon reaksiyonunun basamakları	49
4.4. Cr molekülünün elektron dizilimi.....	51
4.5. Krom cevheri kullanım alanları	54
4.6. Cu molekülünün elektron dizilimi	56
6.1. Jeopolimerizasyon deney düzeneği akış şeması ve basamakları	71
6.2. Mekanik karıştırıcı ve kütleme işleminin yapıldığı fırın	72
6.3. Mekanik öğütücü ve elek sistemi	72
6.4. Jeopolimerlerin fırında kurutulması ve desikatörde muhafaza edilmesi	73

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sekil

Sayfa

6.5. Sentetik olarak hazırlanmış 1000 ppm’lik stok çözeltiler	
a) Cu^{2+} çözeltisi b) Cr^{6+} çözeltisi	75
6.6. Adsorpsiyon deney düzeneği akış şeması ve basamakları	76
6.7. Hassas tarazi ve pH ölçer	77
6.8. Isıticılı çoklu karıştırıcıda gerçekleştirilen Cr^{6+} adsorpsiyon deneyi ve Cr^{6+} tayini	77
6.9. Isıticılı çoklu karıştırıcıda gerçekleştirilen Cu^{2+} adsorpsiyon deneyi ve Cu^{2+} tayini.....	78
6.10. Santrifüj cihazı ve santrifüjlemeden sonra elde edilen berrak çözeltiler	78
6.11. Cr^{6+} için kalibrasyon doğrusu	79
6.12. Cu^{2+} için kalibrasyon doğrusu	80
7.1. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cr^{6+} giderim verimine pH’nin etkisi ($C_0 = 100\text{mg/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 24$ st, 150 rpm karıştırma hızı).....	83
7.2. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cr^{6+} adsorpsiyon kapasitesine pH’nin etkisi ($C_0 = 100\text{mg/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 24$ st, 150 rpm karıştırma hızı).....	83
7.3. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile gerçekleşen Cr^{6+} adsorpsiyonunun sıfır yük noktası tayini	86
7.4. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cr^{6+} giderim verimine adsorban dozunun etkisi ($\text{pH} = 3$, $C_0 = 100\text{mg/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 24$ st, 150 rpm karıştırma hızı).....	88
7.5. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cr^{6+} adsorpsiyon kapasitesine adsorban dozunun etkisi ($\text{pH} = 3$, $C_0 = 100\text{mg/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 24$ st, 150 rpm karıştırma hızı).....	88
7.6. 7.6. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cr^{6+} giderim verimine başlangıç çözelti derişiminin etkisi ($\text{pH} = 3$, Adsorban dozu = 0,8 g, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 24$ st, 150 rpm karıştırma hızı).....	91

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sekil

Sayfa

7.7. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cr^{6+} adsorpsiyon kapasitesine başlangıç çözelti derişiminin etkisi (pH=3, Adsorban dozu = 0,8 g, T=25°C, t=24 st, 150 rpm karıştırma hızı).....	91
7.8. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cr^{6+} adsorpsiyon kapasitesine temas süresinin etkisi (pH=3, C_0 =100 mg/L, Adsorban dozu = 0,8 g, T=25°C, 150 rpm karıştırma hızı).....	95
7.9. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cr^{6+} adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik model eğrileri (pH =3; C_0 = 100 mg/L; Adsorban dozu = 0,8 g; T=25°C).....	98
7.10. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cr^{6+} adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik model eğrileri (pH =3; C_0 = 100 mg/L; Adsorban dozu = 0,8 g; T=25°C).....	99
7.11. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cr^{6+} adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon model eğrileri (pH=3; C_0 = 100 mg/L; Adsorban dozu = 0,8 g; T=25°C).....	99
7.12. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cr^{6+} adsorpsiyonunun Langmuir izoterm model eğrileri (pH= 3, C_0 = 100 mg/L, Adsorban dozu = 0,8 g, T=25°C).....	104
7.13. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cr^{6+} adsorpsiyonunun Freundlich izoterm model eğrileri (pH=3, C_0 = 100 mg/L, Adsorban dozu = 0,8 g, T=25°C).....	104
7.14. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cr^{6+} adsorpsiyonunun Temkin izoterm model eğrileri (pH=3, C_0 = 100 mg/L, Adsorban dozu = 0,8 g, T=25°C).....	105
7.15. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cr^{6+} adsorpsiyonunun Dubinin-Redushkevich izoterm model eğrileri (pH=3, C_0 = 100 mg/L, Adsorban dozu = 0,8 g, T=25°C).....	105

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sekil

Sayfa

7.16. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cr^{6+} giderim verimine sıcaklığın etkisi ($\text{pH}=3$, $C_0 = 100 \text{ mg/L}$, Adsorban dozu = 0,8 g, $t=600 \text{ dk}$, 150 rpm karıştırma hızı).....	109
7.17. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cr^{6+} adsorpsiyonunun $1/T$ 'ye karşı $\ln b$ grafiği	109
7.18. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cu^{2+} giderim verimine pH 'ın etkisi ($C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $T=25^\circ\text{C}$, $t=24 \text{ st}$, 150 rpm karıştırma hızı).....	113
7.19. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cu^{2+} adsorpsiyon kapasitesine pH 'ın etkisi ($C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $T=25^\circ\text{C}$, $t=24 \text{ st}$, 150 rpm karıştırma hızı).....	113
7.20. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile gerçekleşen Cu^{2+} adsorpsiyonunun sıfır yük noktası tayini	116
7.21. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cu^{2+} giderim verimine adsorban dozunun etkisi ($\text{pH}=7$, $C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $T=25^\circ\text{C}$, $t=24 \text{ st}$, 150 rpm karıştırma hızı).....	118
7.22. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cu^{2+} adsorpsiyon kapasitesine adsorban dozunun etkisi ($\text{pH}=7$, $C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $T=25^\circ\text{C}$, $t=24 \text{ st}$, 150 rpm karıştırma hızı).....	118
7.23. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cu^{2+} giderim verimine başlangıç çözelti derişiminin etkisi ($\text{pH}=7$, Adsorban dozu = 0,4 g, $T=25^\circ\text{C}$, $t=24 \text{ st}$, 150 rpm karıştırma hızı).....	121
7.24. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cu^{2+} adsorpsiyon kapasitesine başlangıç çözelti derişiminin etkisi ($\text{pH}=7$, Adsorban dozu = 0,4 g, $T=25^\circ\text{C}$, $t=24 \text{ st}$, 150 rpm karıştırma hızı).....	121
7.25. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cu^{2+} adsorpsiyon kapasitesine temas süresinin etkisi ($\text{pH}=7$, $C_0 = 100 \text{ mg/L}$, Adsorban dozu = 0,4 g, $T=25^\circ\text{C}$, 150 rpm karıştırma hızı).....	125

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sekil

Sayfa

7.26. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cu^{2+} adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik model eğrileri ($\text{pH}=3$, $C_0 = 100 \text{ mg/L}$, Adsorban dozu = 0,8 g, $T=25^\circ\text{C}$).....	128
7.27. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cu^{2+} adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik model eğrileri ($\text{pH}=3$, $C_0 = 100 \text{ mg/L}$, Adsorban dozu = 0,8 g, $T=25^\circ\text{C}$).....	128
7.28. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cu^{2+} adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon model eğrileri ($\text{pH}=3$, $C_0 = 100 \text{ mg/L}$, Adsorban dozu = 0,8 g, $T=25^\circ\text{C}$).....	129
7.29. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cu^{2+} adsorpsiyonunun Langmuir izoterm model eğrileri ($\text{pH}=7$, $C_0 = 100 \text{ mg/L}$, Adsorban dozu = 0,4 g, $T=25^\circ\text{C}$).....	134
7.30. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cu^{2+} adsorpsiyonunun Freundlich izoterm model eğrileri ($\text{pH}=7$, $C_0 = 100 \text{ mg/L}$, Adsorban dozu = 0,4 g, $T=25^\circ\text{C}$).....	134
7.31. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cu^{2+} adsorpsiyonunun Temkin izoterm model eğrileri ($\text{pH}=7$, $C_0 = 100 \text{ mg/L}$, Adsorban dozu = 0,4 g, $T=25^\circ\text{C}$).....	135
7.32. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cu^{2+} adsorpsiyonunun Dubinin-Redushkevich izoterm model eğrileri ($\text{pH}=7$, $C_0 = 100 \text{ mg/L}$, Adsorban dozu = 0,4 g, $T=25^\circ\text{C}$).....	139
7.33. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cu^{2+} giderim verimine sıcaklığın etkisi ($\text{pH}=7$, $C_0 = 100 \text{ mg/L}$, Adsorban dozu = 0,4 g, $t = 300 \text{ dk}$, 150 rpm karıştırma hızı).....	139
7.34. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cu^{2+} adsorpsiyonunun $1/T$ 'ye karşı $\ln b$ grafiği	139

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sekil

Sayfa

7.35. JMK jeopolimer numunesinin adsorpsiyon öncesi taramalı elektron mikroskobu görüntüsü a) $\times 15000$; b) $\times 10000$; c) $\times 5000$; d) $\times 1000$	145
7.36. JUK jeopolimer numunesinin adsorpsiyon öncesi taramalı elektron mikroskobu görüntüsü a) $\times 15000$; b) $\times 10000$; c) $\times 5000$; d) $\times 1000$	145
7.37. JFUK15 jeopolimer numunesinin adsorpsiyon öncesi taramalı elektron mikroskobu görüntüsü a) $\times 15000$; b) $\times 10000$; c) $\times 5000$; d) $\times 1000$	146
7.38. JFUK24 jeopolimer numunesinin adsorpsiyon öncesi taramalı elektron mikroskobu görüntüsü a) $\times 15000$; b) $\times 10000$; c) $\times 5000$; d) $\times 1000$	146
7.39. JMK jeopolimer numunesinin FTIR analizi	148
7.40. JUK jeopolimer numunesinin FTIR analizi	149
7.41. JFUK15 jeopolimer numunesinin FTIR analizi	150
7.42. JFUK24 jeopolimer numunesinin FTIR analizi	151
7.43. JMK jeopolimer numunesinin XRD analiz sonucu	154
7.44. JUK jeopolimer numunesinin XRD analiz sonucu	154
7.45. JFUK15 jeopolimer numunesinin XRD analiz sonucu	155
7.46. JFUK24 jeopolimer numunesinin XRD analiz sonucu	155

ÇİZELGELER DİZİNİ

Cizelge

Sayfa

2.1 İçme suyunda izin verilen ağır metal sınır değerleri	7
2.2. Çeşitli ağır metal iyonları, olası kaynakları ve sağlık tehlikeleri	7
2.3. Atık suda ağır metallerin giderimi için kullanılan en yaygın yöntemler	9
2.4. Kimyasal çöktürme yönteminin avantajları ve dezavantajları	11
2.5. Elektrokoagülasyon yönteminin avantajları ve dezavantajları	13
2.6. Atık su arıtım yöntemlerinin karşılaştırılması	17
3.1. Moleküler yapı ve diğer faktörlerin adsorplanma kapasitesine etkisi.....	19
3.2. Atık su arıtma tesislerinde adsorpsiyon prosesinin kullanılmasının amaçları	20
3.3. Sık kullanılan adsorbanlar, kaynakları ve uygulama alanları	21
3.4. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki temel farklar	28
3.5. Adsorpsiyon prosesinin performansını etkileyen faktörler	31
4.1. Farklı kimyasal yapılara sahip jeopolimer türleri	44
4.2. Kromun teknik bilgileri	52
4.3. Kromun fiziksel özellikleri	52
4.4. Kromun kimyasal özellikleri	53
4.5. Bakırın teknik bilgileri	57
4.6. Bakırın fiziksel özellikleri	57
4.7. Bakırın kimyasal özellikleri	58
4.8. Bakırın mineralleri, kimyasal formülleri ve bakır içerikleri (%).....	64
6.1. Kullanılan kimyasal malzemeler, özellikleri ve kullanım amaçları	68
6.2. Kullanılan cihazlar, marka/model bilgileri ve kullanım amaçları	69
6.3. Cr^{6+} için kalibrasyon doğrusu verileri	79
6.4. Cu^{2+} için kalibrasyon doğrusu verileri	80

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
7.1. pH'ın adsorpsiyon kapasitesi ve Cr^{6+} giderim verimine etkisi (Adsorban miktarı=0,1 g; başlangıç çözelti derişimi=100 mg/L; T=25°C; temas süresi=24 st).....	82
7.2. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile gerçekleşen Cr^{6+} adsorpsiyonunun sıfır yük noktası tayini verileri	85
7.3. Adsorban dozunun adsorpsiyon kapasitesi ve Cr^{6+} giderim verimine etkisi (pH=3; başlangıç çözelti derişimi=100 mg/L; T=25°C; temas süresi=24 st).....	87
7.4. Başlangıç çözelti derişiminin adsorpsiyon kapasitesi ve Cr^{6+} giderim verimine etkisi (pH=3; T=25°C; temas süresi=24 st; Adsorban dozu=0,8g).....	90
7.5. Temas süresinin adsorpsiyon kapasitesi ve Cr^{6+} giderim verimine etkisi (pH=3; başlangıç çözelti derişimi=100 mg/L; adsorban dozu=0,8g; T=25°C;.....	93
7.6. 100 mg/L Cr^{6+} 'nın JMK jeopolimeri ile adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik, yalancı ikinci derece kinetik ve partikül içi difüzyon model eğrileri verileri	96
7.7. 100 mg/L Cr^{6+} 'nın JUK jeopolimeri ile adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik, yalancı ikinci derece kinetik ve partikül içi difüzyon model eğrileri verileri.....	96
7.8. 100 mg/L Cr^{6+} 'nın JFUK15 jeopolimeri ile adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik, yalancı ikinci derece kinetik ve partikül içi difüzyon model eğrileri verileri.....	97
7.9. 100 mg/L Cr^{6+} 'nın JFUK24 jeopolimeri ile adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik, yalancı ikinci derece kinetik ve partikül içi difüzyon model eğrileri verileri	97
7.10. JMK jeopolimerleri ile Cr^{6+} adsorpsiyonunun kinetik model sabitleri ve korelasyon katsayıları	99
7.11. JUK jeopolimerleri ile Cr^{6+} adsorpsiyonunun kinetik model sabitleri ve korelasyon katsayıları	100

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
7.12. JFUK15 jeopolimerleri ile Cr^{6+} adsorpsiyonunun kinetik model sabitleri ve korelasyon katsayıları	100
7.13. JFUK24 jeopolimerleri ile Cr^{6+} adsorpsiyonunun kinetik model sabitleri ve korelasyon katsayıları	100
7.14. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cr^{6+} adsorpsiyonunda deneysel adsorpsiyon kapasitesi değerleri ile teorik adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin karşılaştırılması	101
7.15. Cr^{6+} 'nın JMK jeopolimeri ile adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Redushkevich izoterm model eğrileri verileri	102
7.16. Cr^{6+} 'nın JUK jeopolimeri ile adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Redushkevich izoterm model eğrileri verileri	102
7.17. Cr^{6+} 'nın JFUK15 jeopolimeri ile adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Redushkevich izoterm model eğrileri verileri	103
7.18. Cr^{6+} 'nın JFUK24 jeopolimeri ile adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Redushkevich izoterm model eğrileri verileri	103
7.19. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimeri ile Cr^{6+} adsorpsiyonunun Langmuir izoterm denklem parametrleri (pH=3, Adsorban dozu = 0,8 g, T=25°C).....	106
7.20. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimeri ile Cr^{6+} adsorpsiyonunun Freundlich izoterm denklem parametrleri (pH=3, Adsorban dozu = 0,8 g, T=25°C).....	106
7.21. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimeri ile Cr^{6+} adsorpsiyonunun Temkin izoterm denklem parametrleri (pH=3, Adsorban dozu = 0,8 g, T=25°C).....	106
7.22. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimeri ile Cr^{6+} adsorpsiyonunun Dubinin-Redushkevich izoterm denklem parametrleri (pH=3, Adsorban dozu = 0,8 g, T=25°C).....	106

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
7.23. Sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesi ve Cr^{6+} giderim verimine etkisi (pH=3; başlangıç çözelti derişimi=100 mg/L; t=600 dk; adsorban dozu=0,8g).....	108
7.24. JMK jeopolimeri ile gerçekleşen Cr^{6+} adsorpsiyonunda hesaplanan termodinamik parametreler	110
7.25. JUK jeopolimeri ile gerçekleşen Cr^{6+} adsorpsiyonunda hesaplanan termodinamik parametreler	110
7.26. JFUK15 jeopolimeri ile gerçekleşen Cr^{6+} adsorpsiyonunda hesaplanan termodinamik parametreler	110
7.27. JFUK24 jeopolimeri ile gerçekleşen Cr^{6+} adsorpsiyonunda hesaplanan termodinamik parametreler	110
7.28. pH'ın adsorpsiyon kapasitesi ve Cu^{2+} giderim verimine etkisi (Adsorban miktarı=0,1 g; başlangıç çözelti derişimi=100 mg/L; T=25°C; temas süresi=24 st).....	112
7.29. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile gerçekleşen Cu^{2+} adsorpsiyonunun sıfır yük noktası tayini verileri	115
7.30. Adsorban dozunun adsorpsiyon kapasitesi ve Cu^{2+} giderim verimine etkisi (pH=7; başlangıç çözelti derişimi=100 mg/L; T=25°C; temas süresi=24 st).....	117
7.31. Başlangıç çözelti derişiminin adsorpsiyon kapasitesi ve Cu^{2+} giderim verimine etkisi (pH=7; T=25°C; temas süresi=24 st; adsorban dozu=0,4g).....	120
7.32. Temas süresinin adsorpsiyon kapasitesi ve Cu^{2+} giderim verimine etkisi (pH=7; başlangıç çözelti derişimi=100 mg/L; adsorban dozu=0,4g).....	123
7.33. 100 mg/L Cu^{2+} 'nın JMK jeopolimeri ile adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik, yalancı ikinci derece kinetik ve partikül içi difüzyon model eğrileri verileri	126
7.34. 100 mg/L Cu^{2+} 'nın JUK jeopolimeri ile adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik, yalancı ikinci derece kinetik ve partikül içi difüzyon model eğrileri verileri.....	126

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
7.35. 100 mg/L Cu^{2+} 'nın JFUK15 jeopolimeri ile adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik, yalancı ikinci derece kinetik ve partikül içi difüzyon model eğrileri verileri.....	127
7.36. 100 mg/L Cu^{2+} 'nın JFUK24 jeopolimeri ile adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik, yalancı ikinci derece kinetik ve partikül içi difüzyon model eğrileri verileri	127
7.37. JMK jeopolimerleri ile Cu^{2+} adsorpsiyonunun kinetik model sabitleri ve korelasyon katsayıları	129
7.38. JUK jeopolimerleri ile Cu^{2+} adsorpsiyonunun kinetik model sabitleri ve korelasyon katsayıları	130
7.39. JFUK15 jeopolimerleri ile Cu^{2+} adsorpsiyonunun kinetik model sabitleri ve korelasyon katsayıları	130
7.40. JFUK24 jeopolimerleri ile Cu^{2+} adsorpsiyonunun kinetik model sabitleri ve korelasyon katsayıları	130
7.41. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cu^{2+} adsorpsiyonunda deneysel adsorpsiyon kapasitesi değerleri ile teorik adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin karşılaştırılması	131
7.42. Cu^{2+} 'nın JMK jeopolimeri ile adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Redushkevich izoterm model eğrileri verileri	132
7.43. Cu^{2+} 'nın JUK jeopolimeri ile adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Redushkevich izoterm model eğrileri verileri	132
7.44. Cu^{2+} 'nın JFUK15 jeopolimeri ile adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Redushkevich izoterm model eğrileri verileri	133
7.45. Cu^{2+} 'nın JFUK24 jeopolimeri ile adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Redushkevich izoterm model eğrileri verileri	133

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
7.46. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimeri ile Cu^{2+} adsorpsiyonunun Langmuir izoterm denklem parametrleri (pH=3, Adsorban dozu = 0,8 g, T=25°C).....	136
7.47. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimeri ile Cu^{2+} adsorpsiyonunun Freundlich izoterm denklem parametrleri (pH=3, Adsorban dozu = 0,8 g, T=25°C).....	136
7.48. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimeri ile Cu^{2+} adsorpsiyonunun Temkin izoterm denklem parametrleri (pH=3, Adsorban dozu = 0,8 g, T=25°C).....	136
7.49. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimeri ile Cu^{2+} adsorpsiyonunun Dubinin-Redushkevich izoterm denklem parametrleri (pH=3, Adsorban dozu = 0,8 g, T=25°C).....	136
7.50. Sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesi ve Cu^{2+} giderim verimine etkisi (pH=3; başlangıç çözelti derişimi=100 mg/L; t=600 dk; adsorban dozu=0,8g).....	138
7.51. JMK jeopolimeri ile gerçekleşen Cu^{2+} adsorpsiyonunda hesaplanan termodinamik parametreler	140
7.52. JUK jeopolimeri ile gerçekleşen Cu^{2+} adsorpsiyonunda hesaplanan termodinamik parametreler	140
7.53. JFUK15 jeopolimeri ile gerçekleşen Cu^{2+} adsorpsiyonunda hesaplanan termodinamik parametreler	140
7.54. JFUK24 jeopolimeri ile gerçekleşen Cu^{2+} adsorpsiyonunda hesaplanan termodinamik parametreler	140
7.55. JMK jeopolimer numunesinin XRF analiz sonucu	142
7.56. JUK jeopolimer numunesinin XRF analiz sonucu	142
7.57. JFUK15 jeopolimer numunesinin XRF analiz sonucu	143
7.58. JFUK24 jeopolimer numunesinin XRF analiz sonucu	143
7.59. Jeopolimer üretiminde kullanılan F sınıfı uçucu külün XRF analiz sonucu	144
7.60. Jeopolimerlerin FTIR bant aralıkları	152

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Açıklama

q	Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı
q_e	Denge zamanında birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı
q_m	Tek tabakalı yüzeylerde adsorbanın maksimum adsorplanma miktarı
C_0	Çözeltinin başlangıç derişimi
C_e	Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin derişimi
b	Langmuir sabiti
R_L	Langmuir izotermi için ayırma faktörü
n	Adsorpsiyon şiddeti
K_f	Freundlich izoterminin adsorpsiyon kapasitesi
k_1	Yalancı birinci derece kinetik model hız sabiti
k_2	Yalancı ikinci derece kinetik model hız sabiti
k_i	Partikül içi difüzyon hız sabiti
K_C	Denge sabiti
V	Hacim
P	Basınç
ΔG°	Gibbs serbest enerji değışimi
ΔH°	Entalpi değışimi
ΔS°	Entropi değışimi
R	İdeal gaz sabiti
R^2	Regresyon katsayısı
M	Molarite

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
g	Gram
mg	Miligram
t	Zaman
T	Mutlak sıcaklık
rpm	Dakikadaki devir sayısı
mm	Milimetre
µm	Mikrometre
nm	Nanometre
W	Güç
L	Litre
ml	Mililitre
M	Molarite

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
$C_6H_{16}NNaO_3S_2$	Sodyumdietilditiyokarbomat
$((C_6H_5) N_2H_2)_2CO$	1,5- difenilkarbazid
Na_2SiO_3	Sodyum Silikat
$K_2Cr_2O_7$	Potasyum Dikromat
$Cu(NO_3)_2 \times 3(H_2O)$	Bakır Nitrat Trihidrat
JMK	Metakaolin Bazlı Jeopolimer
JUK	Uçucu Kül Bazlı Jeopolimer
JFUK15	15 Saat Kür Edilmiş F Sınıfı Uçucu Kül Bazlı Jeopolimer
JFUK24	24 Saat Kür Edilmiş F Sınıfı Uçucu Kül Bazlı Jeopolimer
ABD EPA	Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
USEPA	Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı
ISI	Hindistan Standartlar Enstitüsü
CPCB	Merkez Kirlilik Kontrol Kurulu
ICMR	Hint Tıbbi Araştırma Konseyi
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
XRF	Fourier Transform Kızılötesi Spektroskopisi
XRD	X-ışını kırınımı
EDS	X-ışını spektroskopisi
FTIR	Fourier Transform Kızılötesi Spektroskopisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
VSM	Titreşimli Numune Manyetometresi
FESEM	Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
TOK	Toplam Organik Karbon
MGP	Manyetit/Jeopolimer Kompozit
MK	Kırmızı Çamur
PAG	Fosforik Asitle Aktive Edilmiş Jeopolimer Köpükler
MB	Metilen Mavisi
BA	Dip Külü
SW-GP	Deniz Suyu Bazlı Jeopolimer
CEC	Katyon Değişim Kapasitesi
GYFC	Granül Yüksek Fırın Cürufu
KÇ	Kırmızı Çamur
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
RO	Ters Osmoz
UF	Ultrafiltrasyon
NF	Nanofiltrasyon
TDS	Toplam Çözülmüş Katı Madde

1. GİRİŞ VE AMAÇ

İçinde bulunduğumuz yüzyılın temel problemi olan temiz su kaynaklarının önemi günden güne artmakta ve içilebilir su kaynakları hızlı bir şekilde tükenmektedir. Bilim insanları başlıca olarak çevre kirliliğine, globalleşen dünyanın yol açtığı hızlı tüketim alışkanlıklarının neden olduğunu düşünmektedirler. Giderek artan popülasyonun doğayı ele geçirme isteği ve aynı zamanda tüketim çılgınlığı bu sorunu giderek çıkılmaz hale getirmiştir. Tabiatın dayanıklılık limitinin ve atık giderme kapasitesinin yeterli olmasına rağmen insan kaynaklı faktörler bu kapasitenin dayanabilme sınırını geçmektedir (Akkuş ve Erol, 2008).

Yaşam için temiz içme suyundan daha temel bir şey yoktur. Yeni tür kirleticilerin eklenmesinin yanı sıra, konutlar, termik santraller, endüstriyel organik ve inorganik atıklar, geri dönüştürülemeyen atıklar, gübreler, sanayi atık suları, kanalizasyon atıkları, toprak aşınması gibi prosesler su kirliliğini yaratan başlıca nedenlerdir. Bunların hepsi doğrudan (direkt) veya dolaylı (endirekt) olarak biyolojik çeşitliliğe zarar vermektedirler (Katı Atık Yönetimi ve AB Uyumlu Uygulamaları, 2014).

Yıllar geçtikçe hızlı bir şekilde artan çeşitli endüstriyel ve kentleşme faaliyetlerinin sonucunda meydana gelen atık sular yüksek derişimler de ağır metal içerebilmektedirler (Acar, 2022). Buna ek olarak çeşitli inovasyonlar, popülasyon artışı, yaşam standartlarının yükselmesi bu tür kirleticilerin ekosistemimizde seviyesinin artmasına önemli ölçüde katkı sağlamaktadırlar. Oluşan atıkların sekunder hammadde olarak kullanılması veya geri dönüştürülmesi çevresel ve ekonomik açıdan önem arz etmektedir (Ergene, 2013).

‘Ağır metal’ terimi, düşük derişimlerde toksik etki yaratan yüksek yoğunluklu metalik kimyasallar olup, yer kabuğunda doğal olarak bulunan elementlerdirler. Ağır metaller, doğası gereği kanserojendir ve ciddi sağlık sorunlarına yol açan serbest radikaller üreterek proteinleri, lipidleri ve DNA’yı olumsuz etkilerler (Özbolat ve Tuli, 2016). Bu terim, çevre literatüründe çevre kirliliği ve toksisite ile ilişkili metalleri ve metaloidleri ifade etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda yoğunluk ($>5 \text{ g/cm}^3$) ve atom numarası açısından (>20) çeşitli şekillerde tanımlanmıştır. (Demir, 2019). 60’tan fazla kimyasal element ağır metal olarak tanımlansada, 13 ağır metalin Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından canlı sağlığı ve çevre için tehlikeli ve toksik olduğu kabul edilmektedir.

Bu ağır metaller Ar (arsenik), Al (alüminyum), Au (altın), Cd (kadmiyum), Co (kobalt), (Cr) krom, Cu (bakır), Hg (cıva), Mn (manganez), Ni (nikel), Pb (kurşun), Sn (kalay) ve Ti (titanyum)'dur (Aktop ve Çağatay, 2020). Ağır metaller, çevresel kirlilikten veya endüstriyel süreçlerden kaynaklanan konsantre ağır metal kaynaklarının içinde ve toprakta, yer altı su kaynaklarında, havada birikme eğilimindedirler.

Ağır metallerin oluşturduğu çevre kirliliği bir biyolojik toplumdaki diğer biyolojik topluma çeşitli yollarla kolaylıkla taşınabilmektedir. Bu tür kirleticiler endüstriyel, tarımsal ve diğer insani faaliyetlerin sonunda meydana gelen atık sularda, çöp ve asidik maden sızıntı suları gibi birçok atık kaynağında bulunabilirler. Ağır metallerin tehlikesi, karboksilik asit, amino veya kükürt içeren gruplar gibi biyomoleküllerde bulunan birçok fonksiyonel gruba bağlanabilme yeteneklerinde yatmaktadır. Bu nedenle proteinlere ve enzimlere bağlanarak fonksiyonlarını bozabilmektedirler. Ayrıca fosfat biyomoleküllerini çökeltebilir veya ayırışmalarını destekleyebilirler (Tchounwou vd., 2014).

Bu metallerin bazıları biyolojik hayatta gerekli olmalarına rağmen yüksek derişimlerde bulunmaları halinde toksik etki oluşturmakta ve cilt lezyonları, Anemi, Tremor hastalığı, kan kanseri, böbrek ve bağışıklık sistemi işlev bozukluğu, doğum kusurları gibi çeşitli hastalıklara sebep olabilmektedirler (Rahimzadeh vd., 2017). Bu nedenle, ağır metal içeren atık suların alıcı ortama aktarılmasından önce arıtılması, bilhassa içme sularında insan sağlığı açısından müsaade edilen azami konsantrasyon değerinin sağlanması gerektiğinden dolayı elzemdir.

Adsorpsiyon prosesi, su, hava ve toprak kirliliği gibi çevresel sorunların çözümünde uzun süreli arıtım için umut verici ve ekonomik yönden avantajlı bir yöntemdir. Atık malzemelerden birçok adsorban imal edilebilir ve bu adsorbanlar kirleticileri başarılı bir şekilde gidermek için kullanılabilirler (Rathi vd., 2020).

Spesifik olarak, farklı endüstrilerden deşarj edilen çözünmüş ağır metalleri ve metal olmayan kirleticileri uzaklaştırmak için suyun adsorbanlarla arıtılması son yıllarda sık kullanılan bir yöntemdir. Bu süreçte ağır metaller giderilebilir ve düşük derişimlerde bile ağır metallerin en aza indirilmesi amacıyla tek bir arıtım prosesi olarak adsorpsiyon uygulaması geliştirilebilir ve kullanılan adsorbanlar uygun bir desorpsiyon işlemi ile rejenere edilebilir.

Yıllar geçtikçe farklı üretim sektörlerinden açığa çıkan tehlikeli ya da tehlikesiz atık maddelerin hacmi dünya çapında gözle görülür bir şekilde artmaktadır. Son yıllarda bu

olumsuzlukları gidermek amacıyla yenilikçi ve çevre dostu malzemelerden olan jeopolimerler üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. Dünya’da ve Türkiye’de birçok atık malzeme örneğin; silis dumanı, uçucu kül, taban külü, pirinç kabuğu külü, metakaolin, maden atıkları, atık cam, inşaat kalıntıları yeterli miktarda reaktif alümina ve silika içeren alüminisilikat oranı yüksek malzemeler olması nedeniyle doğal jeopolimerizasyon üretim reaksiyonları için kullanılmaktadır (Yıldızay vd., 2013). Jeopolimerler, atık sulardan kirleticilerin adsorpsiyonu için etkili bir alternatif adsorban olarak bilim dünyasında yeni kullanılmaya başlanmıştır.

Jeopolimerler inorganik, tipik olarak seramik, sert, kovalent bağlı, amorf malzemeler olup, 1250°C sıcaklığa kadar kararlı ve yanıcı değildirler. 100°C’den daha düşük sıcaklıklarda alkali bir ortamda (NaOH, KOH) aktifleştirilmesi sonucu organik polimerler gibi polikondensleşme tepkimesi ile kısa zamanda sertleşebilirler (Davidovits, 1988). Jeopolimer malzemeler, yeşil malzeme olarak kabul edilirler çünkü üretimi sırasında CO₂ emisyonu ve enerji tüketimi Portland çimentosuna göre oldukça düşüktür. Bu özelliklerinden dolayı jeopolimerlerin küresel ısınmanın azaltılmasına katkı sağladıkları bilinmekte ve bir çok uygulamalarda (uçak ve seramik üretimi sanayisinde, alev geciktirici özelliğe sahip yapı malzemeleri, ateşe dayanıklı fiber kompozit üretimi vb.) kullanılabilmektedirler.

Bu çalışma kapsamında çevre dostu ve sürdürülebilir bir yöntem olan jeopolimerizasyon yöntemi ile ülkemizde her yıl tonlarcası depolama alanına alınan endüstriyel atıklar değerlendirilerek yeni malzemeler üretilmiş ve üretilen bu malzemelerin sulu çözeltiilerden Cr⁶⁺ ve Cu²⁺ iyonlarının giderilmesi amacıyla adsorban olarak kullanımı araştırılmıştır. Jeopolimer üretiminde kullanılan F sınıfı uçucu kül atıkları Zonguldak Çatalağzı Termik Santralinden, metakaloin ise seramik sektöründen temin edilmiştir.

Yapılan çalışmada, üretildikleri tesislerden alınan endüstriyel atıklarının karakterizasyon çalışmaları yapılmış ve ardından jeopolimer üretimi gerçekleştirilmiştir. Jeopolimerizasyon yöntemi ile endüstriyel atıklar değerlendirilerek ekonomik ve çevre dostu malzeme üretilmesi, aynı zamanda enerji tasarrufu sağlanarak verimliliğin artırılması amaçlanmıştır. Bu sayede, atık su arıtımında geleneksel yöntemler yerine daha basit, çevre dostu, uygun fiyatlı ve ekonomik olarak bilinen adsorpsiyon metodu kullanılarak ve giderimde % 100’e yakın verime ulaşılması hedeflenerek literatüre katkı sağlanmıştır. Böylelikle ekolojik kirlilik yaratan sınavi atıkları hammadde olarak değerlendirilmiş olup, üretilen

jeopolimerler ile de su kirliliğinin temel nedenlerinden biri olan ağır metallerin atık sudan uzaklaştırılması gerçekleştirilmiştir.

Atık sudan Cr^{6+} ve Cu^{2+} ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için yürütülen deneysel çalışmalarda: pH'ın, jeopolimer dozunun, başlangıç ağır metal derişiminin, temas süresinin ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Laboratuvar ortamında hazırlanmış olan sentetik atık su ile gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda elde edilen verilerle adsorpsiyon izotermi, kinetik ve termodinamik parametreler belirlenmiş, FTIR spektrumları, XRF, SEM ve XRD analizleri ile de üretilen jeopolimerlerin sırasıyla fonksiyonel bağ yapısı, kimyasal içerikleri, morfolojik yapıları ve kristalografik özellikleri incelenmiştir.

Bu çalışmadaki elde edilen sonuçların bir kısmı aşağıda ayrıntıları verilen uluslararası kongrelerde sözlü bildiri olarak sunulmuştur.

Aşkın A., **Amirjanov U.**, Tezcan Ün Ü., Arıöz E., (2023), *Cr (VI) removal from aqueous solutions by adsorption method*, Hagia Sophia 6th International Conference on Multidisciplinary Scientific Studies, 2-3 Haziran, İstanbul.

Aşkın A., **Amirjanov U.**, Tezcan Ün Ü., Arıöz E., (2023), *Cu (II) removal from aqueous solutions by adsorption method using different geopolymers*, Euro Asia XI. International Congress of Applied Sciences, 27-28 Mayıs, Ankara.

Ek Açıklama – A1 ve Ek Açıklama – A2'de yukarıda belirtilen sözlü bildirilerin özetleri bulunmaktadır.

2. ATIK SULAR VE ATIK SULARIN ARITILMASI

Dünya popülasyonundaki hızlı artış artan bir tüketim trendine neden olmaktadır ve bu trend üretim ile direkt olarak doğru orantılı olup, tüm bu üretim ve tüketim proseslerinde devasa atıklar oluşmaktadır (Oves vd., 2018). Dünya nüfusunun yarısından fazlası ve Türkiye nüfusun yaklaşık olarak % 90'ı kentlerde yaşamaktadır (Üçüncü, 2019). Bunun sonucu olarak, Endüstri 4.0 ile hayatımıza giren yeni endüstriyel ve teknolojik ilerlemeler ve kentsel alanlardaki geometrik gelişmeler nedeniyle artan atık su hacmi küresel bir endişe ve insan yaşamı için ciddi bir tehdit haline gelmiştir (Landrigan vd., 2019).

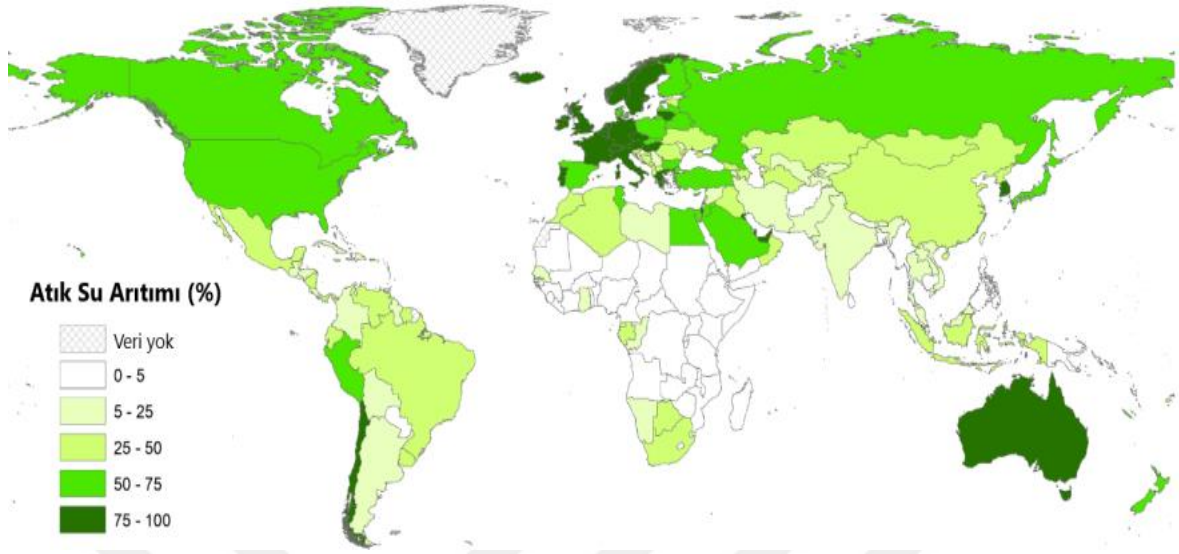
Su, kimyasal olarak Dünya'nın % 71'ini kaplar ve bunun % 95,6'sı karmaşık bir tuzdan arındırma prosedürü uygulanmadıkça insan tüketimi için uygun olmayan okyanuslarda bulunmaktadır (Jeevanantham vd., 2019). Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) (2019) verilerine göre, dünya çapında 1,2 milyardan fazla insanın arıtılmış içme suyu kaynaklarına erişimi hala eksikken, yaklaşık 2,4 milyar insanın uygun sanitasyona erişimi yoktur. İlaç, gıda, elektronik vb. sektörlerde temiz su aynı zamanda temel bir hammadde görevi görmektedir. Güvenli ve temiz suya erişim, en önemli insani önceliklerden biri olarak kabul edilmektedir. Fakat antropojenik (insan tarafından oluşturulan) faaliyetlerin ve özellikle atık suya özgü ağır metaller olmak üzere başka kirleticilerin de salınmasına da katkıda bulunan nüfus artışının bir sorun olmaya devam ettiği kabul edilmelidir.

2.1. Atık Sular ve Özellikleri

Atık sular arıtılmadan alıcı ortamlara deşarj edilmesi neticesinde aerob ve anaerob ayrışmaktadırlar. Böylelikle CO₂, CO, CH₄, H₂S gibi çok kötü kokan gazlar oluşmaktadır. Alıcı ortamda bırakacağı tahribatların da buna eklenmesi halinde hastalıklar (tüberküloz, AIDS vb.), ölümler ve pandemiler gibi çeşitli sağlık sorunlarına yol açmaktadırlar (Sulaymon vd., 2020).

Atık suların arıtılmasının ana nedeni, suyun geri dönüştürülmesi/yeniden kullanılması, doğrudan çevreye veya kanalizasyona deşarj edilmesidir. Gerek duyulan atık su arıtma yöntemlerinin belirlenmesi, ön arıtma süreci tam olarak başlamadan önce arıtılacak suyun değerlendirilmesinin yapılmasına yardımcı olacaktır.

Şekil 2.1'de ülkeler ölçeğindeki atık su arıtımı yüzdeleri verilmiştir.



Şekil 2.1. Ülkeler ölçeğinde atık su arıtımı (%) (Jones vd., 2021)

Ağır metaller, son yıllarda su kirliliğine katkıda bulunan en önemli kaynaklardan biri olmuştur. Su kaynakları, suya sızarak kirliliğe neden olan , zararlı metaller açısından zengin ve doğal olarak oluşan cevherlere sahip olabilir. Bu cevherler, yüksek arsenik ve kurşun kirliliği oluşumlarıyla ilişkilidir (Briffa vd., 2020).

Bu konuda önemli çalışmalar yapmış olan Ewuzie vd., (2020) çeşitli su kaynağı alanlarının jeolojik yapılarını incelemiş ve belirli bölgelerde su kirliliğine neden olabilecek farklı ağır metal derişimlerinin bulunduğunu gözlemlemiştir. Bu ağır metaller, toksik forma bozunma sürecinden geçerek sucul fauna ve florada, daha sonra da insan sağlığında bir dengesizlik durumu yaratacaktır (Ma vd., 2018). Ağır metallerin insanlara karşı olumsuz etkileri arasında mide ağrıları, kusma, ishal, tifo, kanser, hormonal dengesizlik, üreme bozukluğu, karaciğer ve böbreklerde ciddi hasarlar yer almaktadır (Sankhla vd., 2019). Ağır metaller biyokümülyasyon (biyobirikim) yoluyla insan vücudunda, karasal ve sucul ekosistemde birikme yetenekleri nedeniyle iyi bilinen çevresel kirleticilerdir ve halk sağlığı için ağır sonuçları olan önemli bir çevresel fenomendir (Mitra vd., 2022). Atık sulardan ağır metal iyonlarının giderimi, temiz bir çevre ve insan sağlığı için birinci derecede önemlidir. Ağır metal sorunu insan sağlığını ciddi şekilde tehdit etmektedir ve ayrıca bu metaller toksik ve kanserojendir (Qasem vd., 2021).

Çizelge 2.1’de içme suyunda müsaade edilen ağır metal limit değerleri ve Çizelge 2.2’de ağır metal iyonlarının olası kaynakları ve sağlık tehlikeleri verilmiştir.

Çizelge 2.1. İçme suyunda izin verilen ağır metal sınır değerleri (Paul vd., 2017)

Ağır metaller (mg/L)	İzin Verilen Sınır Değer				
	WHO	USEPA	ISI	CPCB	ICMR
Demir	0,1	–	0,3	1,0	1,0
Bakır	1,0	1,3	0,05	1,5	1,5
Cıva	0,001	0,002	0,001	İzin yok	0,001
Kadmium	0,005	0,005	0,01	İzin yok	0,01
Arsenik	0,05	0,05	0,05	İzin yok	0,05
Kurşun	0,05	–	0,10	İzin yok	0,05
Çinko	5,0	–	5,0	15,0	0,10
Krom	0,1	–	0,05	İzin yok	–

Çizelge 2.2. Çeşitli ağır metal iyonları, olası kaynakları ve sağlık tehlikeleri (Wadhawan vd., 2020)

Metal İyonları	Kaynakları	Zararlı etkileri
As (V)	Volkanik aktivite, boya, ilaç, tekstil ve tarım sektörü, eritme, madencilik	Şiddetli arsenikozis, pigmentasyon sorunları, mide bulantısı, cilt ve böbrek kanseri
Mo (II)	Pestisitler, katalizörler, alaşımlar, aşındırıcı olmayan maddeler	Mineral dengesizliği, serum seruloplazmin artışı, idrarda bakır atılımı, gut benzeri semptomlar
Zn (II)	Çelik üretim tesisi, galvanizli metal borular	Ateş, kusma, mide bulantısı, mide krampları, ishal
Mn (II)	Madencilik, çöplük alanları, tarım, gübreler, toprak	Sinir sistemi yetmezliği, mutajenik ve hepatik ensefalopati
Cd (II)	Galvanik kaplama tesisi, metal eritme, pil üretimi, gübreler, alaşım endüstrisi	Böbrek yetmezliği, akciğer sorunları, kemik kanseri, yüksek tansiyon, Itai-Itai hastalığı, kemik anormallikleri
Co (II)	Metalürji, madencilik, galvanik kaplama endüstrisi, nükleer enerji fabrikası,	İskelet kusurları, ishal, pulmoner hipotansiyon, felç
Ni (II)	Nikel kaplama, alaşımlar, pil üretimi	Kanserojen, saç dökülmesi, cilt toksisitesi
Cu (II)	Pil üretimi, tesisat korozyonu	Baş ağrısı, depresyon, düşük IQ
Pb (II)	Seramik, piller	Karaciğer yetmezliği, nörolojik sistem hasarı, gastrointestinal sistem bozukluğu, yüksek tansiyon, kısırlık, artralji

2.2. Ağır Metal İçeren Atık Suların Arıtılma Yöntemleri

Uzun yıllar araştırmacılar ve bilim insanları, ağır metal kontaminasyonundaki artışı önlemek için çok sayıda teknolojik iyileştirme yöntemi geliştirmektedirler. Doğal sularımızı korumak ve içme suyu üretimini desteklemek için tüm atık sular, su döngüsüne geri döndürülmeden önce çevresindeki maddelerden ve kirleticilerden arındırılmalıdır. Suyu arıtmak ve mümkün olan en iyi doğal su kalitesini elde etmek için farklı işlemler kullanılmaktadır. Atık su arıtımının temel amacı, genellikle endüstriyel atıkların insan sağlığına veya doğal çevreye kabul edilemez bir zarar vermeden bertaraf edilmesini sağlamaktır.

Atık su arıtma ve bertarafı, herhangi bir konut veya endüstriyel alanda üretilen atık suyun (kirli su) yan ürün olarak arıtılması işlemidir. Bu proses, kimyasal veya endüstriyel faaliyetlerle kirlenmiş suyu arıtmak için kullanılan süreçleri ve mekanizmaları içerir.

Genellikle, endüstriyel ve evsel atık suların arıtımı iki esas basamakta yapılmaktadır. İlk olarak istenmeyen maddeler sudan giderilir. Bu, temizleme, demir ve manganez giderme, sterilizasyon, tuzdan arındırma veya yumuşatma ile yapılmaktadır. İkinci basamak ise, arındırılmış atık suyun kalitesini iyileştirmek ve pH değeri veya iletkenlik gibi parametreleri etkilemek için özel metotların kullanılmasıdır. Atık sudan kirleticilerin uzaklaştırılması için kullanılan farklı geleneksel atık su arıtma yöntemleri fiziksel, mekanik, biyolojik ve kimyasal yöntemlerdir (Sezgin, 2012).

Tekstil, deri veya boya gibi birçok endüstrinin atık suları, bazıları potansiyel kanserojen olan tehlikeli ve toksik bileşikler içermektedirler. Tekstil endüstrisinin atık suları, hacim ve kompozisyon açısından diğer endüstrilere göre çok daha fazla kirletici özelliğe sahiptir (Turksoy vd., 2021). Çevre ve canlılar açısından arıtma işlemlerinin mutlaka uygulanması zorunlu olmakla birlikte, birçok fabrika maliyetlerinin yüksek olması nedeniyle atık sularını herhangi bir arıtma olmaksızın alıcı ortama deşarj etmektedir.

Evsel atık su terimi, esas olarak yemek hazırlama, çamaşır yıkama, temizlik ve kişisel hijyen gibi faaliyetlerden kaynaklanan konut kaynaklarından boşaltılan akışları ifade etmektedir. Endüstriyel/ticari atık su ise, yiyecek, içecek üretimi, imalat ve ticari faaliyetlerden kaynaklanan atık sular olarak tanımlanmaktadır. Kurumsal atık su, hastaneler ve eğitim tesisleri gibi büyük kurumlar tarafından üretilen atık suyu karakterize etmektedirler (Anjum vd., 2016).

Çizelge 2.3’de atık sulardan ağır metallerin giderimi için kullanılan yaygın yöntemler verilmektedir.

Çizelge 2.3. Atık suda ağır metallerin giderimi için kullanılan en yaygın yöntemler

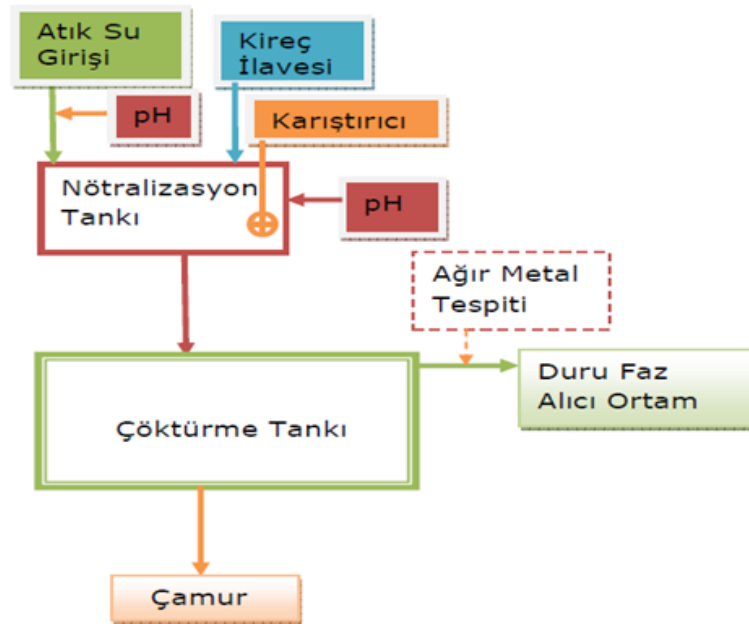
Sınıflandırma	Arıtma Yöntemleri
Fiziksel arıtım yöntemleri	Adsorpsiyon
	İyon değiştirme
	Nanofiltrasyon
	Ters Osmoz (RO) membranı
	Ultrafiltrasyon
	Floatasyon
Kimyasal arıtım yöntemleri	Kimyasal çöktürme
	Elektrodepozisyon
	Elektrodiyaliz
	Elektroforez
	Elektroflotasyon
	Elektrooksidasyon
	Elektrokoagülasyon
Biyolojik arıtım yöntemleri	Elektroliz
	Ferit çökeltmesi
	Biyo-flokülasyon
	Biyo-sorpsiyon
	Fitoremediasyon
	Biyotransformasyon

2.2.1. Kimyasal Arıtma

Kimyasal arıtma, atık suya çeşitli kimyasal maddeler ekleyerek yavaş ve hızlı karıştırma ünitelerinde bu kimyasalların atık suda bulunan suda çözünmüş ve askıda katı maddeler ile tepkimeye girerek çökmesi ile gerçekleşmektedir. Bu anlamda kimyasal arıtım günümüzde pek çok farklı alanlarda pek çok maddenin temizlenmesi açısından oldukça etkili ve elverişli uygulamalardan biridir. Ekonomiklik açısından makul olması, uygulanabilirliğinin basit olması ve etkilerinin büyük olmaması nedeniyle en sık rastlanan kimyasal arıtma yöntemi kimyasal çöktürmedir (Ojovan ve Kalmykov, 2019).

2.2.1.1. Kimyasal Çöktürme

Bu teknolojide atık sudaki ağır metal giderimini iyileştiren birincil parametre, pH'nın temel koşullara göre ayarlanmasıdır. Kireç ve kalkerler, çoğu ülkede bulunabilmeleri ve düşük maliyetleri nedeniyle yaygın olarak kullanılan çöktürücü maddelerdir. Kireç çökeltmesi, uygun bir metal konsantrasyonu ile inorganik atıkların verimli bir şekilde arıtılmasını sağlamak için kullanılmaktadır. Bununla birlikte, kimyasal çöktürme, ağır metalleri gidermek ve deşarj için kabul edilebilir bir seviyeye ulaştırmak için önemli miktarda kimyasal gerektirmektedir. Diğer bir dezavantajı ise, çamur bertarafının uzun vadeli çevresel etkileri sebebiyle potansiyel bir sorun olmasıdır. Şekil 2.2'de kimyasal çöktürme prosesinin basamakları verilmiştir.



Şekil 2.2. Kimyasal çöktürme prosesinin şematik gösterimi (Öztürk vd., 2017)

Tipik olarak kimyasal çöktürme işleminde gerekli basamaklar sırasıyla nötralizasyon, çökeltme, pıhtılaşma/flokülasyon, katı/sıvı ayırma ve susuzlaştırmadır (Berktaş vd., 1997).

Çizelge 2.4’de kimyasal çöktürme yönteminin avantajları ve dezavantajları sıralanmıştır.

Çizelge 2.4. Kimyasal çöktürme yönteminin avantajları ve dezavantajları (Dahman, 2017).

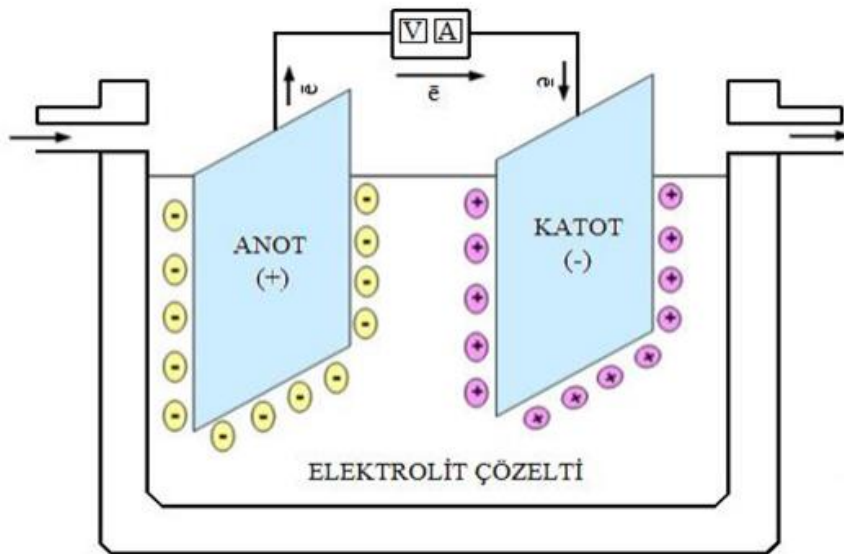
Kimyasal çöktürme yöntemi	
Avantajları	Dezavantajları
(>1000 mg/L) metal derişimi içeren inorganik atık suların arıtımında iyi bir giderim sağlaması	Kabul edilebilir deşarj limitlerinin sağlanması için büyük miktarda kimyasal gerekli olması
Prosesin basitliğı	Ekstra arıtım gerektiren çamur üretimi
Kullanılan ekipmanın ucuz olması	Çamur giderimi için artan maliyet
Kullanışlı ve güvenli bir yöntem olması	Çamur imhasının uzun dönem çevresel etkileri
Atık su miktarında mevsimsel değışiklikler söz konusu olduğunda iyi bir giderim sağlaması	Kimyasal tüketiminden kaynaklanan yüksek işletme masrafları

2.2.1.2. Elektrokoagülasyon

Elektrokoagülasyon, su ve atık su arıtımında geleneksel pıhtılaşma, flotasyon ve elektrokimyanın fonksiyonlarını ve avantajlarını birleştiren ve gelişmekte olan bir teknolojidir. Bununla birlikte, bir elektrokoagülasyon sisteminde kullanılan bu teknolojiler arasındaki etkileşim mekanizmasının niceliksel olarak değerlendirilmesi bulunmamaktadır (Holt, 2005).

Elektrokoagülasyon, 20. yüzyılın ikinci yarısında hem ABD'de hem de Sovyetler Birliği'nde kapsamlı bir şekilde çalışılmıştır, ancak o zamanlar su arıtımı için yaygın olarak uygulanmamıştır. Bunun başlıca nedeni olarak, o zamanlar yüksek olan elektrik ve yatırım maliyetlerinin olduğu düşünülmektedir (Chen, 2004).

Elektrokoagülasyon, anot ve katot olmak üzere iki çift halinde düzenlenmiş, elektrot adı verilen metal levhalardan oluşmaktadır. Elektrokimya ilkeleri kullanılarak, su indirgenirken (elektron kazanır), katot oksitlenir (elektron kaybeder). Böylece atık su daha iyi arıtılır ve katot elektrodu atık su ile temas ettiğinde metal aparatın içine yayılır (Emamjomeh ve Sivakumar, 2009). Bu olduğunda, parçacıklar topak oluşturmak amacıyla hidroksit kompleksleri oluşturarak nötralize edilir. Bu topaklanmalar tankın dibinde oluşmaya başlar ve süzme yoluyla çekilerek dışarı atılabilir (Gao vd., 2010). Bununla birlikte, bir elektrokoagülasyon-yüzdürme aparatı düşünüldüğünde, parçacıklar bunun yerine anottan oluşturulan hidrojen kabarcıkları vasıtasıyla tankın tepesine yüzmektedir. Yüzen parçacıklar, tankın tepesinden sıyrılmaktadır. Şekil 2.3'de elektrokimyasal bir hücrenin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.3. Elektrokimyasal hücrenin şematik gösterimi (Uygun, 2003).

Çizelge 2.5'te elektrokoagülasyon yönteminin avantajları ve dezavantajları sıralanmıştır.

Çizelge 2.5. Elektrokoagülasyon yönteminin avantajları ve dezavantajları (Akbal ve Camcı, 2009)

Elektrokoagülasyon yöntemi	
Avantajları	Dezavantajları
Koagülasyon yönteminden farklı olarak çok daha az kimyasal kullanımı, aynı zamanda daha etkili ve hızlı organik madde giderimi	Sürekli çalışma modunda elektrolitik süreç, elektrotlar üzerinde çamur birikimi ile engellenebilir ve elektrotların muntazam olarak yenilenmesi gereklidir.
Bazı durumlar dışında pH kontrolünün gerekli olmaması	Birçok yerde elektrik kullanımının pahalı olması
Atık suda bulunan birden fazla kirleticiyi tek bir proses ile arıtması	Çıkış suyunda uzaklaştırılması gereken yüksek konsantrasyonlarda demir ve alüminyum iyonlarının bulunması
Mükemmel derecede koku ve renk gideriminin sağlanması	Yüksek iletkenliğe sahip süspanse maddelerin atık suda olmasının istenmesi
Üretilen çamur miktarının koagülasyona kıyasla daha az olması. (Örneğin, Fe ile elektrokoagülasyon yönteminde oluşan çamur, FeCl ₃ 'ün ve ardından NaOH veya kireçin ilavesiyle koagülasyon yönteminde üretilenden daha yüksek miktarda kuru ve hidrofobik katı içermektedir).	

2.2.2. Biyolojik Arıtma

Biyolojik arıtma sistemlerinin temel karakteristiği, arıtmada kimyasal maddelerin yerine mikroorganizmaların, aerob ve anaerob bakterilerin, mantarların, alglerin, nematodların, protozoaların ve mayaların kullanılması olup, konvansiyonel ve modern bir tekniktir. Bu sayede kimyasal arıtmadan kaynaklanan, su kütlelerinde kimyasal birikme ve alg patlaması gibi olumsuzlukların önüne geçilebilmektedir (Hussain vd., 2021).

Bu arıtma, çözünebilir organik safsızlıkları veya iki tür atık su kaynağının karışımına sahip belediye ve endüstriyel atık sularını arıtan bir atık su arıtma tesisinin önemli ve ayrılmaz bir parçasıdır (Roy ve Saha, 2021). Kimyasal arıtma, ileri oksidasyon, ısı arıtma vb. diğer arıtma süreçlerine göre biyolojik arıtımın hem sermaye yatırımı hem de işletme maliyetleri açısından bariz ekonomik avantajı vardır. Biyolojik arıtma işlemlerinde hücre büyümesi, substratların oksidasyon-redüksiyonu ile eşzamanlı olarak gerçekleşmektedir (Adin ve Asano, 1998).

Biyolojik atık su arıtımında, suda bulunan farklı kirletici türlerini ve suyun biyokimyasal oksijen ihtiyacını azaltmak için birçok aerobik ve anaerobik mikroorganizma çeşitli yöntemlerle kullanılmaktadır. Günümüzde kullanılan biyolojik arıtma yöntemleri aktif çamur sistemleri, biyofilm sistemleri ve doğal sistemler olmakla üç ana başlık altında toplanabilir.

Aktif çamur, atık su arıtma tesislerinde mikrobiyal reaksiyonları başlatmak için inokülüm (bir materyale ilave edilen mikroorganizma) olarak kullanılmaktadır. Bu sebepten dolayı atık suyun biyolojik arıtımında çok önemli bir parçadır. Geleneksel aktif çamur prosesi, membran biyoreaktörler ve damlatmalı filtre prosesi çeşitli kirleticileri atık sudan uzaklaştırmak için biyolojik atık su arıtma tekniği olarak kullanılabilirler. Biyolojik atık su arıtımı yavaş bir süreçtir ve suyu arıtmak ve depolamak için geniş bir alan gerektirir, bu da yüksek sermaye ve işletme maliyetlerine yol açar (Motlagh ve Goel, 2014).

Bu tip arıtma ile ilgili bazı önemli sınırlamalar vardır. Biyolojik atık su arıtımı, gaz ve kötü koku üreten bazı istenmeyen mikroorganizmalar üretmektedir. (Seviour vd., 2003). Bu arıtmada tam bir renk giderme mümkün değildir. Karmaşık kimyasal yapılara sahip ksenobiyotik boyaların bozunmaya karşı dirençli olduğu bulunmuştur (Roy ve Saha, 2021). Biyolojik yöntem, süreç, tasarım ve operasyon parametrelerinde çok az esneklik sağlar. Atık suyun biyolojik olarak arıtılması, organik kirleticileri uzaklaştırsada deterjan ve kozmetik atıkları gibi kirletici türlerini ortadan kaldıramaz (Iturmendi ve Diaz, 2012).

2.2.3. Fiziksel Arıtma

Bu tip arıtma, atık suyu temizlemek için fiziksel yöntemlerin kullanılmasını kapsamaktadır. Fiziksel arıtma, atık sudaki katıların uzaklaştırılması için sedimantasyon, eleme ve ayırma gibi işlemleri içermektedir. Bu işlem sırasında kesinlikle kimyasal veya bakteri kullanılmaz. En yaygın kullanılan fiziksel arıtım türleri aşağıdaki gibidir.

2.2.3.1. Membran Filtrasyonu

Membran filtrasyon teknolojisi atık suyun bir elek veya yarı geçirgen bir tabaka aracılığıyla filtrelenmesidir. Böylece su moleküllerinin geçmesine izin verilirken bakteri, kimyasal ve virüslerin geçmesi önlenir. Membran filtrasyonu sadece askıda katı maddeler ve organik bileşikler için değil aynı zamanda ağır metaller gibi inorganik kirleticilerin uzaklaştırılmasında da etkili bir metottur. En etkili membran teknolojisi, basıncı korumak için gereken elektrik veya mekanik sistemler nedeniyle genellikle diğer membran sistemlerinden önemli ölçüde daha fazla enerji gerektirir. Membrandaki gözenek boyutu önemli ölçüde daha küçük olabilir ve bu da kirleticilerin daha yüksek oranda giderilmesine izin verir (Griseck vd., 2002).

Nanofiltrasyon (NF), ultrafiltrasyon (UF), mikrofiltrasyon (MF) ve elektrodializ (ED) dahil olmak üzere diğer membran filtrasyonları da sıklıkla kullanılmaktadır. Tatlı suyun teknik önlemi, 1000 mg/l'den daha az tuz veya toplam çözünmüş katı madde (TDS) içermesidir ve Dünya Sağlık Örgütü ve ABD EPA tarafından da desteklenen 250 mg/l'lik bir taban çizgisi oluşturmuştur. Bu nedenle, daha yüksek seviyelerde tuz veya TDS içeren herhangi bir su, bir çeşit uzaklaştırma işleminden geçmelidir. Tüm bu membran filtrasyon sistemleri öncelikle deniz suyunu ve acı suyu (deniz suyundan daha az tuz içeren, ancak yine de DSÖ düzenlemelerinden daha tuzlu su) alıp saf suya dönüştürmek için kullanılmaktadır (Doussan vd., 1998).

Membranlar polimerik malzemeden veya silisyum karbür gibi seramik malzemeden üretilmektedir. Silisyum karbür seramik membranlar ağır metal giderimi için idealdir çünkü son derece sağlamdırlar, termal ve kimyasal dayanıklılığa katkıda bulunmakta ve bu da onları atık suda sıklıkla ağır metallerin bulunduğu zorlu ortamlar için mükemmel kılmaktadır. Seramik membranlar düşük enerji tüketimine, kapasiteye ve az yer kaplamaya katkıda bulunmaktadırlar. Ayrıca, membran filtrasyon, ağır metal giderme performansını

artırmak için yüksek miktarda kimyasal gerektirmez ve düşük kirlenmeye sahiptir. (Jüttner, 1999).

Ultrafiltrasyon (UF), belirli katı parçacıkları veya büyük molekülleri bir sıvı akışından filtrelemek için tam olarak boyutlandırılmış açıklıklara sahip bir zar kullanan bir tür fiziksel ayırmadır. 0,001 ila 0,1 μm arasında değişen gözenek boyutlarıyla UF, silika, silt, endotoksinler, plastikler, proteinler, sis ve virüsleri içerebilen çok ince parçacıkların ayrılması için uygundur.

Nanofiltrasyon (NF), düşük toplam çözünmüş katı madde içeren sularda kullanılan nano gözenekli bir membran kullanılan filtrasyon işlemidir. Amaç, organik maddeyi tutarak dezenfekte etmenin yanı sıra polivalan iyonlarının uzaklaştırılmasıdır. (Kuehn, 2000). Mikro gözenekli ve yoğun filmler arasındaki geçişi oluşturan bu nano cisimlerin boyutları 0,5 – 1 nm aralığında olabilmektedir.

2.2.3.2. Flotasyon

Flotasyon, bir taşıma ortamı olarak gaz kabarcıklarının kullanıldığı ayırma tekniğidir. Hidrofobik madde gaz kabarcıklarına bağlanır ve yerçekiminin tersi yönünde sulu çözelti yüzeyine doğru akar. Bu yöntemde, dağınık hava yüzdürme (veya mineral işlemede köpük) teknikleri ve Henry yasasına dayanan çözünmüş hava yüzdürmeye ait farklı kabarcık oluşturma yöntemleri mevcuttur. Bu işlem iki basamaktan oluşmaktadır. İlk olarak; sıyırıcı yardımıyla işlem sonucunda oluşan köpük ortamdan uzaklaştırılır ve ardından köpük seviyesinin altından arıtılmış su alınır.

2.2.3.3. İyon Değiştirme

Atık sulardan ağır metal giderimi için endüstride kullanılan diğer bir yöntem iyon değişimidir. Bir iyon değiştirici, çevreleyen malzemelerden katyonları veya anyonları değiştiren bir katıdır. Sentetik organik iyon değiştirici reçineler, iyon değişimi için en yaygın kullanılan matrislerdir. Bu yöntemin avantajlarının yanı sıra bazı dezavantajları bulunmaktadır. İlk olarak, iyon değişimli ağır metal giderme yöntemi, matris atık sudaki organikler ve diğer katı maddeler tarafından kolayca kirlendiğinden konsantre metal çözeltisini uzaklaştıramaz. Daha da önemlisi, bu yöntem seçici değildir ve çözeltinin pH'ına oldukça duyarlıdır.

Çizelge 2.6. Atık Su Arıtım Yöntemlerinin Karşılaştırılması

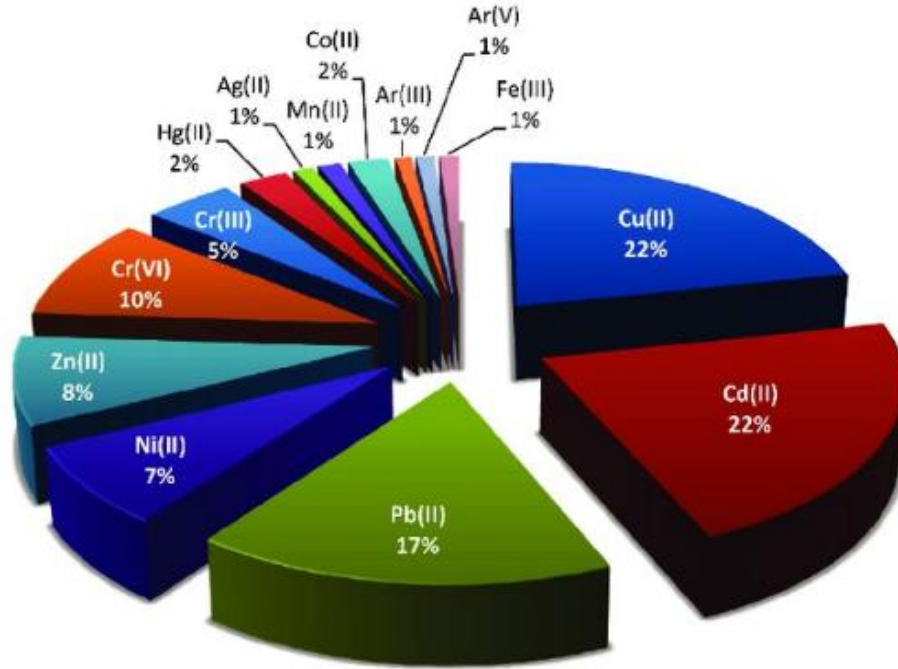
Atık Su Arıtım Yöntemi	Ağır Metal Giderme Kapasitesi	Yüksek Katı/ Organik Madde Derişiminde Verimlilik	Ağır Metaller için Seçicilik	Maliyet	Operasyon	Yan Ürünler	Kaynak
Adsorpsiyon	Birçok ağır metal giderilebilir. (% 99 verimli)	Ağır metallerin ve çözünmüş organik maddelerin etkileşimi ağır metal adsorpsiyonunu etkileyebilse de, katı derişiminden doğrudan etkilenmez.	Farklı ağır metaller için seçicilik adsorban özelliklerine bağlıdır.	Düşük maliyetli adsorbanlar kullanıldığında ekonomik bir prosesdir. Bununla birlikte, birçok adsorban şimdiye kadar yalnızca laboratuvar ortamında test edilmiştir.	Basit kullanım. Geniş pH aralığı sunmaktadır.	Daha az çamur üretimi. Atık Sorbentler (Yeniden Üretilmemişse)	[6]
Elektrokimyasal arıtma teknolojileri	Verimli	Kısa işlem süresi, ekonomik olarak güvenli ve tehlikesiz ürün üretimi.	Ağır metal giderimi mümkündür, fakat ağır metaller için seçici bir proses değildirler. (Farklı Elektrokimyasal arıtma teknolojileri topaklaşmaya (agglemerasyona) neden olabilir).	Kimyasal kullanımı azdır, fakat elektrotların sık sık değiştirilmesi nedeniyle başlangıç maliyeti yüksektir. Yüksek elektrik maliyetleri su hacmiyle orantılıdır.	Kullanımı kolaydır. Korozyon bir sorun meydana getirebilir.	Daha az çamur üretimi. İkincil kirlilik yok.	[9]
Koagülasyon/ Flokülasyon	Ağır metalleri tamamen gideremez.	Hızlı, ucuz ve basit işlem ve pıhtılaştırıcı maddelere kolayca erişimin olması	Seçici bir proses değildir. Sedimentasyon ve filtrasyon gibi gerekli ekstra işlemlere neden olur.	Kimyasal tüketimi yüksek olmasına rağmen uygun maliyetlidir.	Maliyet etkin, ancak kimyasal tüketimi yüksektir.	İyi susuzlaştırılabilirliğe rağmen artan çamur hacmi	[14]
İyon Değişimi		Yüksek metal geri kazanımı, daha az çamur hacmi	Çinko, bakır, nikel, krom gideriminde oldukça etkilidir.	İşletme maliyetleri yüksektir.	pH'a duyarlıdır.	Reçine rejenerasyonu ikincil bir kirliliğe neden olabilir.	[12]
Kimyasal çöktürme	Düşük derişimlerde etkili değildir.	Yüksek KOİ giderimi sağlayabilir.	Çözünmüş (iyonik) metalleri ve toksit metalleri giderebilir.	Düşük sermaye maliyeti, fakat çamur berterafı için ek maliyet getirmektedir.	Büyük miktarlarda çöktürme kimyasalları gerektirir.	Büyük hacimlerde düşük yoğunluklu çamur.	[16]

3. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon prosesi ilk olarak 1773 yılında İsveç asıllı Alman eczacı ve kimyager Carl Wilheem Scheele tarafından keşfedilmiştir. Adsorpsiyon üzerine ilk sistematik araştırmayı ise 1814 yılında İsviçreli bilim adamı Ferdinand de Saussure yapmış, adsorpsiyon terimini ise 1881 yılında Alman fizik Heinrich Kayser tarafından ortaya konmuştur (Palmer, 2006).

Adsorpsiyon, bir yüzey veya ara kesit üzerinde maddenin birikimi ve ara yüzeyde derişiminin artması şeklinde tanımlanabilir. Diğer bir tanıma göre ise, adsorpsiyon yüzeye tutunma olayıdır yani bir adhezyon kuvvetidir (Shamey ve Zhao, 2014).

Atık su arıtımında adsorpsiyon, atık sulardaki belirli maddeleri uzaklaştırmak amacıyla bu maddeleri tutabilecek özellikler gösteren ve adsorban adı verilen maddelerin kullanılması işlemidir. Adsorpsiyon, atık arıtımında maliyet düşüklüğü ve çevre dostu olması nedeni ile tercih edilen ileri bir arıtım yöntemidir. Adsorpsiyonun, yeni bilgiler doğrultusunda kullanım alanı ve işletim şekli değişebilmektedir. Sonuç olarak, adsorpsiyon prosesi günümüzde daha iyi kalitede arıtılmış su gereksiniminden dolayı çeşitli adsorbanlar ile atıksu arıtımında kullanımı ve atık arıtımında gelecek vadede bir proses olması nedeniyle araştırmacıların yoğunlaştığı bir konu haline gelmiştir.



Şekil 3.1. 2010-2020 yılları arasında adsorpsiyon prosesi kullanılarak giderilen ağır metal iyonları (%) (Harikishore vd., 2012)

Antik kültürlerde, adsorpsiyon yöntemi temiz su sağlamak amacıyla kullanılmıştır ve aynı zamanda tasarım ve işletme esnekliği, düşük maliyeti, basit ve kullanışlı olmasının yanı sıra mükemmel bir arıtma verimliliği sağlaması nedeniyle günümüz dünyasında hala yaygın olarak kullanılmaktadır (Gao vd., 2020). Kağıt, boya, tekstil, kozmetik ve diğer endüstrilerde endokrin bozucular, farmasötik iyonlar ve organik veya inorganik kirleticiler gibi zararlı bileşikler sudan uzaklaştırılması için adsorpsiyon metodu kullanılmaktadır (Lutfor ve Mashitah, 2011).

Atık suların çoğu oldukça karmaşık yapıda olup içerdikleri maddelerin adsorplanma kapasiteleri değişiklik gösterebilmektedir. Moleküler yapı, çözünürlük gibi özellikler adsorplanma kapasitesini etkiler. Adsorplanabilirlik çözünmüş maddenin çözünürlüğü ve adsorbatın zincir uzunluğu ile ilişkilidir. Çözünürlük arttıkça adsorplanabilirlik azalır. Bunun tam tersi olarak adsorbatın zincir uzunluğu arttıkça çözünürlük azalacağı için dallı zincirler düz zincirlere kıyasla daha kolay adsorplanabilir (Cnudde vd., 2018).

Adsorplanmayı etkileyen ilgili gruplar ve etkileme biçimleri Çizelge 3.1’de verilmiştir:

Çizelge 3.1. Moleküler yapı ve diğer faktörlerin adsorplanma kapasitesine etkisi (Reynolds ve Richards, 1996)

İlgili grup	Etkileme biçimi
Hidroksil (ROH)	Genel olarak, adsorpsiyon hızını azaltmaktadır. Ana molekülün yapısı bu azalmanın derecesini etkilemektedir.
Karbonil (RCOR')	Etki karbonil grubunun bağlı olduğu ana maddeye göre değişir. Örneğin, glioksilik asit asetik asitten daha kolay adsorplanır, fakat daha yüksek yağ asitleri durumunda benzer kolaylık görülmez.
Amino (NH ₂ – R – COOH)	Bu grubun etkisi hidroksil grup ile kıyaslandığında daha fazladır.
Halojenler (RX) [R = F, Cl, Br, I]	Stabil olmayan etki
Alkenler (C _n H _{2n})	Karbonil grubunda olduğu kimi değişken etki göstermektedir.
Nitro (R-NO ₂)	Adsorplanma şiddetini artırır.
Sulfonik (RSO ₃ H)	Genellikle adsorplanmayı düşürür.

Katı-sıvı adsorpsiyon atık su ve içme suyunun arıtılmasında önemli rol oynamaktadır. Atıksu arıtım tesislerinde adsorpsiyon prosesi Çizelge 3.2’de gösterilen amaçlar için kullanılmaktadır.

Çizelge 3.2. Atık su arıtma tesislerinde adsorpsiyon prosesinin kullanılmasının amaçları

Adsorpsiyon prosesi	Biyolojik saflaştırmadan sonra üçüncül bir arıtım gibi Arzu edilmeyen koku ve tatların giderilmesinde
	Pestisidlerin (bakterisid, fungusid, herbisid, mollusid, insaktisid, vb. gibi) giderilmesinde
	Eser miktarda toksik bileşiklerin (fenol vb.) atık sudan giderilmesinde
	Atık suda bulunan organik mikro kirleticilerin ve kimyasal oksijen ihtiyacının giderilmesinde
	Atık suda bulunan bazı özel organik bileşiklerin (R-Cl [kloro] ve R-NO ₃ [nitro]) gibi uzaklaştırılmasında
	Toplam organik karbonun azaltılmasında
	Deklorinasyon (klor gidermede)
	Endüstriyel faaliyetler sonucu oluşan renk kalıntılarının gideriminde

3.1. Adsorban Malzemeler

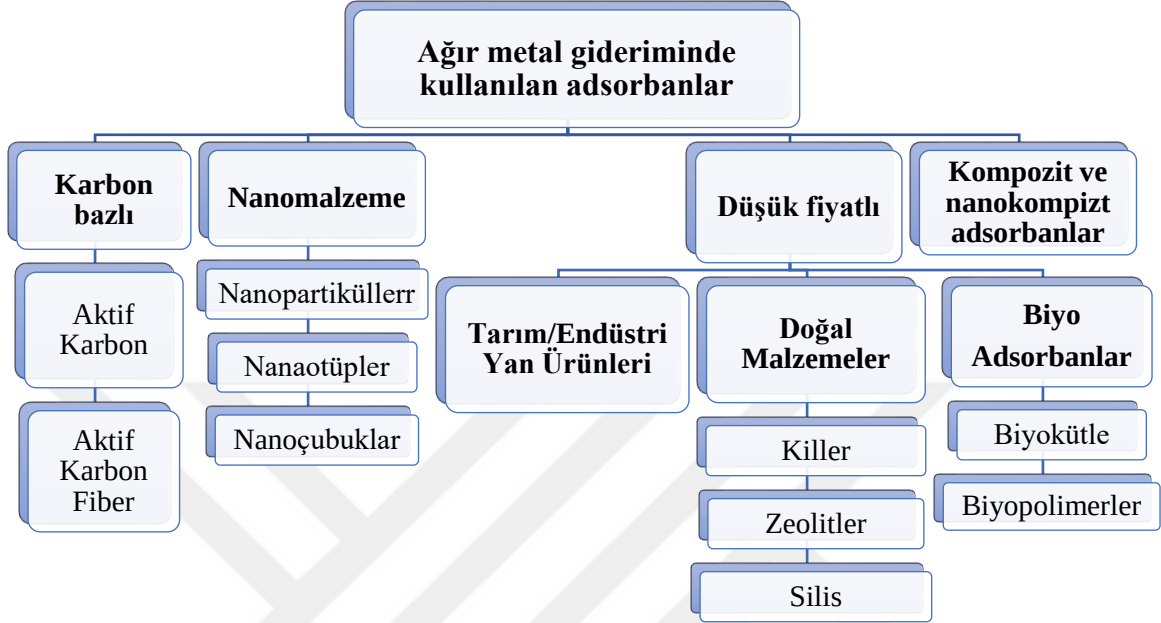
Tarımsal atıklardan, endüstriyel yan ürünlerden, doğal malzemelerden veya modifiye edilmiş biyopolimerlerden elde edilen çeşitli düşük maliyetli adsorbanlar son zamanlarda geliştirilmiş ve atık sudaki ağır metalleri uzaklaştırmak için uygulanmıştır. Adsorbanlar genellikle 0,5 mm ile 12 mm arasında değişen granüler formdadırlar. Birim kütle başına daha geniş bir yüzey alanına ve ayrıca çok sayıda gözeneklere, mukavemet ve aşınma direnci gibi iyi mekaniksel ve kinetik özelliklere sahip olmalıdırlar. Fiyatı makul, kolay bulunabilir, rejenere edilebilir ve ulaşılabilir olmalıdır. Ayrıca, adsorbatı adsorpsiyon bölgelerine hızlı bir şekilde aktarabilmelidirler (Büke, 2022).

Yaygın olarak kullanılan adsorbanlardan bazıları, kaynakları ve uygulama alanları Çizelge 3.3’de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Sık kullanılan adsorbanlar, kaynakları ve uygulama alanları

No	Adsorban	Kaynak	Uygulama Alanı
1	Fuller toprağı	Doğal olarak oluşan kil, gözenekli bir yapı elde etmek için ısıtılır ve kurutulur.	Kerosen ve motor yağlarının rengini açma, kurutmada
2	Aktif kil	Bentonit veya sülfürik asitle muamelesi ardından yıkama, kurutma ve ezme ile aktive edilerek oluşur.	Petrol ürünlerinin rengini açmada
3	Boksit	230-815°C’de ısıtılarak etkinleştirilen, doğal olarak meydana gelen hidratlı bir alüminadır.	Petrol ürünlerinin rengini açma ve gazların kurutulmasında
4	Alümina	Nemi uzaklaştırmak için ısıtılarak etkinleştirilen ve daha sonra istenen boyuta ezilen sert, hidratlı bir alüminyum oksitdir.	Kurutucu olarak
5	Kemik kömürü (Kemik külü)	Ezilmiş kemiklerin 600-900 °C’de yıkıcı damıtılmasıyla elde edilir.	Şekerin rafine edilmesinde ve yıkanıp yakıldıktan sonra tekrar kullanılabilirliğinde
6	Aktif karbon	(i) Bitkisel madde kalsiyum klorür ile karıştırılır, karbonize edilir ve son olarak inorganik bileşikler süzülerek uzaklaştırılır. (ii) Organik madde, gözenekli ponza taşları ile karıştırılır ve daha sonra ısıtılır ve gözenekli parçacık boyunca karbonlu maddeyi biriktirmek için karbonize edilir.	Şeker çözeltilerinin, kimyasalların, ilaçların, su arıtmanın, bitkisel ve hayvansal yağların rafine edilmesinde, Siyanür cevheri liç çözeltisinden altın ve gümüşün geri kazanılmasında, Hidrokarbon gazlarının fraksiyonlanmasında
7	Silika jel	Sodyum silikat çözeltisinin asitle muamele edilmesinden sonra elde edilen sert taneli ve gözenekli bir üründür. Normalde üründe %4 ila % 7 oranında su bulunur.	Hava ve diğer gazların dehidrasyonu, hidrokarbonların fraksiyonlanmasında
8	Sentetik zeolit	Bunlar gözenekli sentetik zeolit kristaller ve metal alümino silikatlardır.	Gazların ve sıvıların dehidrasyonu ve gaz-sıvı hidrokarbon karışımının ayrılmasında

Adsorbanların üretimi için kullanılan temel malzemeyi ifade eden sınıflandırma Şekil 3.2’de gösterilmektedir.



Şekil 3.2. Arıtma yöntemleri için kullanılan adsorbanların sınıflandırılması (Chua vd., 2021)

3.1.1. Polimerik Adsorbanlar

Polimerik adsorbanlar, son yıllarda önemli bir adsorpsiyon araştırma odağı haline gelmiştir. Bunun nedeni, fiziksel ve kimyasal kararlılık ve rijitlik ile ısı ve çevresel direnç gibi gelişmiş özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, sentez ve işlevselleştirmedeki esneklikleri nedeniyle, polimerik adsorbanlar, özellikle ağır metaller olmak üzere, çeşitli özelliklere sahip çok çeşitli kirleticileri gidermek için yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahiptir (Chua vd., 2021).

İki farklı polimerin veya inorganik nanopartiküllerin birleştirilmesi, polimer-polimer hibritleri ve polimer-inorganik hibritlerle sonuçlanmaktadır. Nano boyutta iki muadilin kombinasyonu karşısında oluşturulan kompozitler yalnızca içsel özellikleri korumakla kalmaz, aynı zamanda tipik olarak daha yüksek işlenebilirlik, daha kararlı stabilite ve nanoparçacık-matris etkileşimi tarafından oluşan güçlü bir yapı göstermektedir (Zhao vd., 2018). Çoğunlukla polimerler üzerinde bulunan amino ve hidroksil grupları gibi yüzey fonksiyonel gruplar, ağır metal iyonları için güçlü bir afiniteye sahiptirler (Gao vd., 2020).

3.1.2. Endüstriyel Yan Ürün Adsorbanlar

Endüstriyel aktiviteler sonucu oluşan yan ürünler olarak da bilinen endüstriyel atıklar, ağır metalleri sudan adsorbe etme kabiliyetinin yüksek olması nedeniyle su ve atık sulardan ağır metallerin giderimi için adsorban olarak değerlendirilebilir. Endüstriyel yan ürün adsorbanlar, bulunabilirlik ve ekonomiklik açısından oldukça faydalıdır. Bu nedenle, bu endüstriyel atıkların etkili adsorbanlar olduğu kanıtlanmıştır. Bu atıkların adsorplama kapasitesi çeşitli modifikasyonlar ile artırılabilir.

Bu tip adsorbanlarla yapılan son çalışmalar, adsorpsiyon mekanizmasının sözde ikinci dereceden kinetik model ve Langmuir izoterm modeli ile daha iyi uyum sağladığını göstermiştir. Bu konuda önemli çalışmalar yapmış olan Mi vd.'ne (2021) göre alümina arıtımında katı yan ürün olarak bilinen kırmızı çamurun adsorbe etme kabiliyetinin yüksek olduğu bulunmuştur. Kömür santrallerinden elde edilen bir diğer endüstriyel yan ürün olan uçucu külün de adsorban olarak ağır metal gideriminde etkili olduğu çalışılmıştır. Bununla birlikte, son zamanlarda biyokütleyle dayalı termik santrallerde üretilen uçucu kül ve taban külünün ağır metallerin giderimi için geri kazanıldığı araştırmalar bulunmakta ve bu tür adsorbanların ağır metallere karşı da yüksek afiniteye sahip olduğu görülmektedir (Park vd., 2020).

3.1.3. Doğal Mineral Esaslı Adsorbanlar

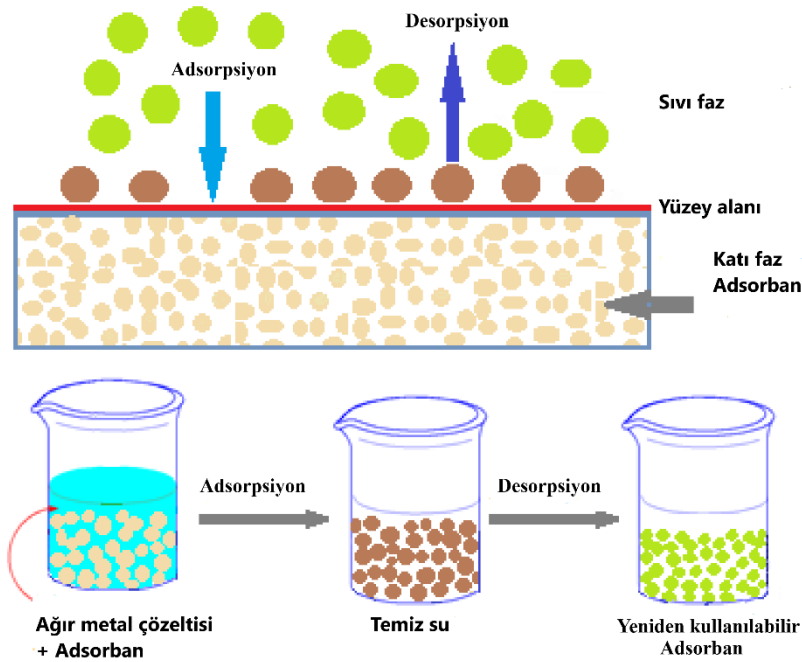
Araştırmacıların ilgisini çeken bir diğer adsorban kaynağı da doğal mineral bazlı ürünlerdir. Bunun nedeni, çoğu doğal mineral bazlı adsorbanın düşük maliyetli, bol olması ve mükemmel adsorpsiyon kapasitesinin yanı sıra geri kazanımının kolay olmasıdır. Yeryüzünde mevcut birçok doğal mineral olmasına rağmen kitosan, silika, zeolit, kaolinit, bentonit, montmorillonit gibi killerin ağır metal gideriminde etkili olduğunu çalışmalar göstermektedir (Lim ve Aris, 2014; Singh vd., 2018).

Bu tip adsorbanlarla son yıllarda yapılan çalışmalarda, kitosan ve killer, etkinliğini arttırmak için sıklıkla diğer adsorbanlarla değiştirilmekte ve modifiye edilmektedir. Yin vd. (2017) bu konuda önemli çalışmalar yapmış olup, bu araştırmacılara göre amidoksim grupları ile işlevselleştirilmiş silis adsorbanı 3,36 ila 3,94 mg/g maksimum uranyum giderme kapasitesiyle tuzlu göl suyundan uranyumun uzaklaştırılmasında kullanılabilmektedir.

3.2. Adsorpsiyonun Mekanizması

Katı yüzeyindeki atom ve moleküllerin etkileşim kuvvetlerinden dolayı adsorpsiyon katı yüzeyinde meydana gelir. Yüzey tarafından tutunan, gaz veya sıvı olabilir. Yüzeyde tutunan malzemeye ‘adsorplanan maddde veya adsorbat’ ve üzerinde adsorpsiyonun gerçekleştiği katıya ise ‘adsorbent veya adsorban’ ismi verilmektedir.

Ayrıca adsorpsiyon işleminin tersine adsorplanan maddenin ortama geri verilmesine yani yüzeyde derişimin azalması işlemine ‘desorpsiyon’ denir (Levine, 2002). Bir malzemenin iyi bir katalizör görevi görmesi için desorpsiyon gereklidir. Böylece yüzeyde üretilen ürünler reaksiyondan sonra ayrılır (desorpsiyon), diğer reaktan moleküllerinin işlemi tekrar etmesi için serbest yüzeyler sağlar (Ray ve Das, 2020). Bu işlem boş alanlarda adsorpsiyonun devam etmesini sağlamak için önemlidir. Adsorbattaki değişim hızı, adsorpsiyon ve desorpsiyon arasındaki fark olarak da yazılabilir (Manzi vd., 2008). Adsorpsiyon-desorpsiyon sürecinin genel mekanizması Şekil 3.3’de gösterilmektedir.



Şekil 3.3. Suda metal iyonlarının adsorpsiyon-desorpsiyon sürecinin mekanizması (Zaimee vd., 2021)

Adsorpsiyon prosesinde, derişimin artışı halinde pozitif adsorpsiyon, azalışı halinde negatif adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Katı veya akışkanlar içinde moleküller her yönden çekildikleri için, bu çekim kuvvetleri dengededir. Oysa, fazlar arası yüzeyde, moleküllere

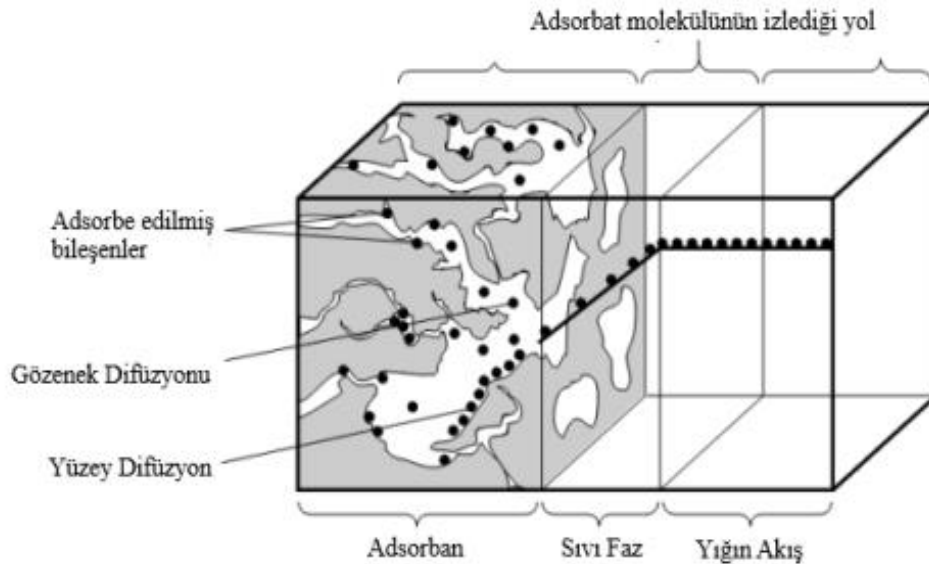
etki eden çekim kuvvetleri farklılık göstermektedir. Bu yüzden malzemenin derişimi ara yüzeye yakın bölgede ara yüzeyi oluşturan fazlar içerisindeki yığın derişiminden farklıdır. Dolayısıyla katı yüzeylerine değmekte olan gazlar, sıvılar veya bunların içerisinde çözünmüş olan maddeler bu yüzeyler tarafından tutulur.

Kirletici moleküllerin, çözeltiden adsorbanın gözenekleri tarafından adsorplanması dört basamakta meydana gelmektedir (Şekil 3.4).

İlk aşamada kirletici, çözeltiden adsorban partikülünü çevreleyen su tabakası sınırına doğru; ikinci aşamada ise, çözelti içinde katı yüzeye doğru (yüzey sınır tabakasına) taşınır. Bu olaya yığın akış veya film difüzyonu denir.

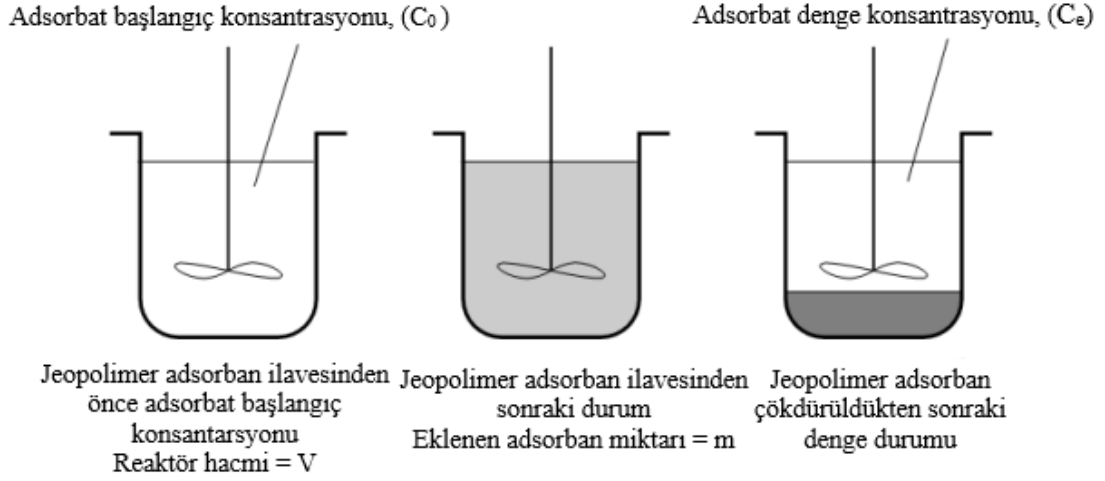
Üçüncü aşamada, kirletici madde sınır tabakasına difüze olarak, adsorban yüzeylerindeki (yüzeyin gözenekleri içindeki makro ve mikro porlar) bağlanma noktalarına tutunur. Bu olaya da gözenek difüzyonu denir (Nas, 2006).

Son aşamada ise, gözenek ve kapiler yüzeylerde bağlanma meydana gelmektedir. Adsorpsiyon hızı arttırılmak istenirse, kirletici maddenin bulunduğu çözelti uygun bir şekilde karıştırılarak adsorban-çözelti sınır tabaka kalınlığı en aza indirgenerek difüzyon ile taşınım hızlandırılmış olur. Adsorbatın bir fazdan diğer bir fazın yüzeyinde birikme eylemi, yüzey gerilimi/adsorpsiyon arasındaki ilişkinin önemini ortaya koyar (Plazinski ve Rudzinski, 2009).



Şekil 3.4. Adsorpsiyon prosesinin adımları (Zhang ve Smoczyński, 2015)

Adsorpsiyonun matematiksel ifadesi gram miktar adsorban başına miligram adsorbatı (mg/g) ifade eden q_e ile gösterilir. Şekil 3.5'te kesikli adsorpsiyon prosesinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.5. Adsorpsiyon prosesinin şematik gösterimi (Zhang ve Smoczynski, 2015)

Adsorpsiyon prosesinin matematiksel ifadesi Denklem 3.1'deki gibidir:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (3.1)$$

q_e - Birim adsorban üzerine adsorbat madde miktarı (mg/g)

C_0 - Çözeltinin başlangıç kirletici madde derişimi (mg/L)

C_e - Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan kirletici madde derişimi (mg/L)

V - Çözeltinin hacmi (mL)

Adsorpsiyon metodunda q_e değerin büyük olması istenir. Bu değerin büyük olması, adsorbanın adsorplama kapasitesinin büyük olması anlamına gelir (Toprak, 2010).

3.3. Adsorpsiyonun Türleri

Adsorpsiyon, adsorbe edilenin yüzeyde tutulmasını sağlayan kuvvet çeşitlerine göre fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere ikiye ayrılır (Artioli, 2008).

3.3.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon moleküller arası düşük çekim gücünden veya Van der Waals' kuvvetlerinden dolayı meydana gelmektedir. Bu çekim uzun mesafeli olup bağı zayıftır (Karakaş, 2019). Adsorbe olan molekül katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır yani adsorpsiyon hem polar hem polar olmayan yüzeylerde gerçekleşebilir. Bununla birlikte, adsorbat adsorbanın yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Genellikle fiziksel adsorpsiyon geri dönüşümlü yani tersinirdir (Çakmak, 2004).

Fiziksel adsorpsiyonda katı-katı, sıvı-sıvı, sıvı-gaz, katı-sıvı, katı-gaz olmak üzere 5 tip ara yüzey oluşur. Bunlardan en önemlisi katı-gaz ve katı-sıvı ara yüzeyleridir.

Fiziksel kuvvetle tutunan molekül, yüzeyde belli konumlara bağlanmaz, bu sebep ile de adsorbe olmuş taneciğin yüzeyden ayrılması kolaydır. Bu ayrılma, diğer bir molekülün adsorbe olmuş molekülün yerini alması ile olur. Bu da fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki temel farkı açıklar (Kılıç, 2014).

3.3.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Katı malzemeler üzerinde kimyasal adsorpsiyon olarak da bilinen kimyasal adsorpsiyon, bir kovalent veya iyonik bağ oluşturmak için adsorban ile adsorbat yüzeyi arasında önemli miktarda elektron paylaşımı ile elde edilir. Bu nedenle, kimyasal adsorpsiyon tamamen geri dönüşümlü olmayabilir ve rejenerasyon için yüksek enerji gerektirebilir. Karbon dioksit molekülleri, adsorbanın yüzeyinde değerlik bağları yoluyla adsorbe edildiğinden, bir tek tabaka oluştururlar. Gaz molekülleri ve adsorbanlar arasındaki kemisorpsiyon enerjisi, adsorban ve adsorbat türleri arasındaki bağ kuvvetine bağlı olarak önemli ölçüde değişebilmektedir.

Çizelge 3.4'te fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki temel farklardan bahsedilmiştir.

Çizelge 3.4. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki temel farklar (Basuki vd., 2019)

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Bağ kuvvetlerinin türü	Moleküller arası Van der Waals kuvvetlerinden kaynaklanır.	Adsorbat molekülü ile adsorbanın yüzeyi arasında kimyasal bir bağ oluşturur.
Sıcaklığın etkisi	Adsorpsiyon sıcaklıkla azalır.	Adsorpsiyon sıcaklıkla artar.
Adsorpsiyon ısı	Düşüktür (20-40 kJ/mol).	Yüksektir (40-400 kJ/mol).
Adsorbanın kimyasal değişimi	Yüzey bileşiminin oluşumu şeklinde gerçekleşir.	Gerçekleşmez.
Tersine çevirilebilirlik	Tersinirdir, yani artan sıcaklık veya azalan basınç ile desorpsiyon gerçekleşebilir.	Kuvvetli bağ oluşumu olduğu için tersinmezdir. Adsorbe edilmiş gazın serbest bırakılması farklı bileşikler verebilir, yani basınç değişikliklerinin etkisi yoktur.
Aktivasyon enerjisi	Oldukça düşüktür (sıfıra yakın).	Yüksektir (kimyasal reaksiyonlarda olduğu gibi).
Çok katmanlı oluşumu	Bir tabakalı veya çok tabakalı	Yalnızca bir tabakalı

3.4. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Bir bütün olarak adsorpsiyon prosesinin performansı, pH, sıfır yük noktası (pH_{PZC}) potansiyelindeki pH, adsorban dozu, sıcaklık, basınç, yüzey alanı gibi önemli parametrelerle güçlü şekilde ilişkilidir (Patterson, 2009).

1. pH: pH, kirleticilerin etkinliğini ve adsorbanlar tarafından adsorbat giderimini etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Çözeltilerde adsorbatın iyonlaşması ve adsorbanın yüzey yapısı, adsorbanın aktif bölgesindeki hidrojen iyonları (H^+) ve hidroksit iyonlarının (OH^-) etkileşimi nedeniyle pH'tan büyük ölçüde etkilenir.

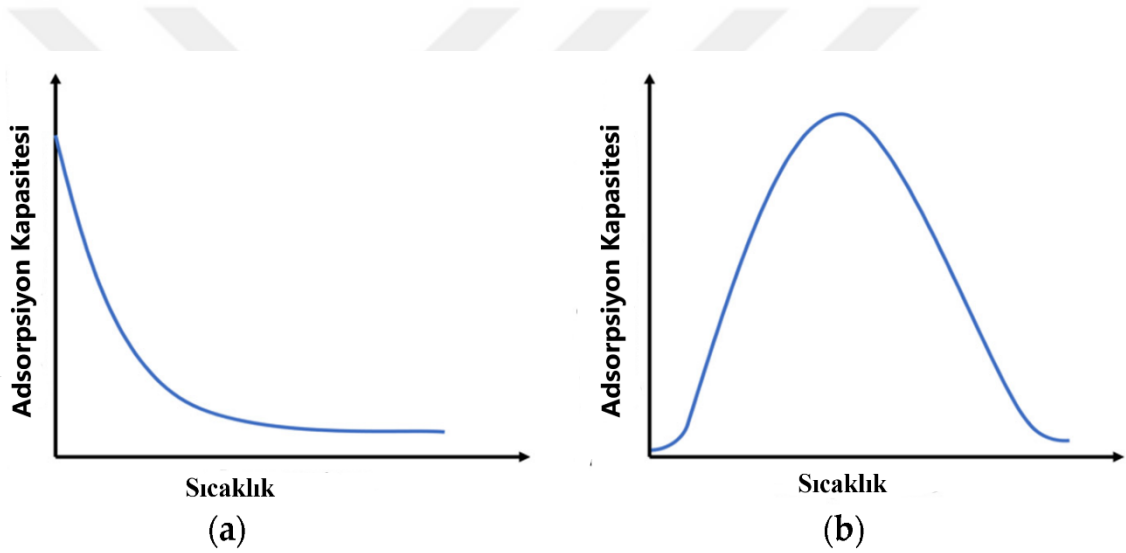
2. pH_{PZC} : Adsorpsiyon sürecini etkileyen diğer önemli faktör, pH_{PZC} olarak da bilinen sıfır yük noktası potansiyelindeki pH'tır. Burada adsorban yüzey yükü önemli bir rol oynar ve adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılmasına yardımcı olur. pH_{PZC} , adsorbanın yüzey yükünün sıfıra eşit olduğu pH değeridir. Burada malzeme yüzeyinin sıfır yük noktasının altında pozitif olduğu varsayılır ve negatif yüklü kirleticiler adsorbe olur. Elektrostatik çekim, zıt yüklü adsorban türleri arasındaki adsorpsiyon oranını artırmakta ve böylece adsorpsiyon verimliliğini yükselmektedir. pH_{PZC} 'yi belirlemede yaygın olarak kullanılan iki teknik vardır. Bunlar kütle ve daldırma tekniğidir (Aktar, 2021).

3. Adsorban dozu: Adsorpsiyonun gerçekleşmesi için adsorban aktif bir bölge gerektirdiğinden daha yüksek bir adsorban dozu aktif adsorpsiyon bölgelerini arttıracak, kirleticilerin uzaklaştırılmasında daha etkili olacaktır (Eldridge, 2000). Yüksek adsorban dozajı daha çok aktif bölge oluşturmaya rağmen, artan dozaj aynı zamanda dolaylı olarak bir adsorbanın birim kütlesi başına toplam kirletici alımını (q_e) azaltacaktır, çünkü işlemde doymamış bölgelerin varlığı da mevcuttur (Sahyoun vd., 2019).

4. Yüzey alanı: Yüzey alanı genel adsorpsiyon sürecini etkilemede önemli bir rol oynar. Adsorpsiyon bir yüzey prosesi olduğu için, daha küçük partiküller tarafından adsorpsiyonun daha büyük partiküllere kıyasla nispeten daha iyi olduğu spesifik yüzey ile güçlü bir şekilde ilişkilidir. Sonuç olarak, büyük parçacıkların daha küçük parçacıklara ayrılması adsorpsiyon için yüzey alanlarının arttırılmasını sağlayacaktır (Anastopoulos vd., 2020).

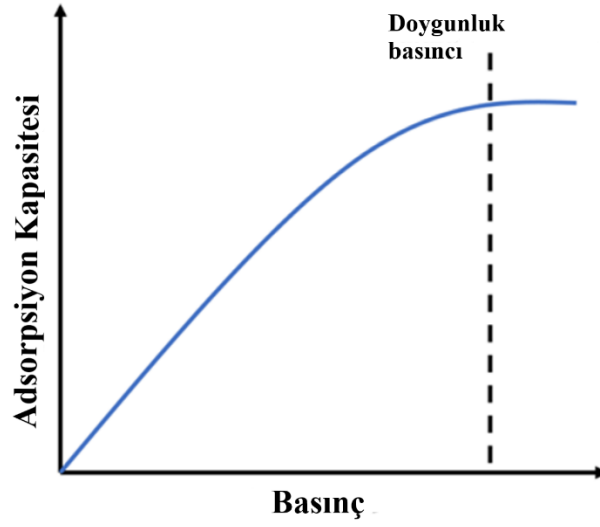
5. Sıcaklık: Sıcaklık adsorpsiyonu etkileyen diğer bir faktördür. Adsorpsiyon, sıcaklık artışıyla artarken, sıcaklığın düşmesiyle azalır. Bununla birlikte adsorpsiyon prosesi, ekzotermik bir proses ise adsorpsiyonun büyüklüğü azalan sıcaklıkla artacaktır.

Kesikli adsorpsiyon prosesinde sıcaklık adsorban özelliklerini, adsorbat stabilitesini ve adsorbat-adsorban etkileşimini değiştirmektedir. Çözeltinin viskozitesi sıcaklık arttıkça azalır, bu da kirleticilerin çözeltilerden maddenin yüzeyine taşınmasına yardımcı olur. Le Chatelier prensibine göre sıcaklık, Şekil 3.6'da gösterildiği gibi, hem kimyasal adsorpsiyon hem de fiziksel adsorpsiyon için adsorpsiyonun büyüklüğünü açıklamak için uygulanabilir (Zou vd., 2021).



Şekil 3.6. Sıcaklığın fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon üzerindeki etkisi (Aktar, 2021)

6. Basınç: Basınç prensibini içeren adsorpsiyon izotermi açısından, artan bir basınç ayrıca adsorban doymuş hale gelene kadar adsorpsiyon sürecini daha yüksek bir seviyeye yoğunlaştıracaktır. Bununla birlikte, adsorpsiyon denge seviyesine ulaştığında, proses üzerine ne kadar basınç uygulanırsa uygulansın, basınç artık adsorpsiyon sürecini daha etkili hale getirmede önemli bir rol oynamayacaktır (Patterson, 2009). Adsorpsiyon kapasitesinin bir fonksiyon olarak basınç grafiği Şekil 3.7'de gösterilmektedir.



Şekil 3.7. Adsorpsiyon prosesinde basınca karşı adsorpsiyon kapasitesi (Aktar, 2021)

Çizelge 3.5'te her bir parametrenin adsorpsiyon sürecine etkisi kısaca özetlenmektedir.

Çizelge 3.5. Adsorpsiyon prosesinin performansını etkileyen faktörler

Adsorpsiyonu etkileyen faktörler	Adsorpsiyon prosesine etkisi
pH	Hidrojen iyonlarının (H^+) ve hidroksit iyonlarının (OH^-) varlığı, pH değerine bağlı olarak adsorbanın aktif bölgesi ile reaksiyona girmektedir.
Sıfır noktası şarj potansiyelinde pH (pH_{pzc})	Adsorbanın yüzeyinin sıfır yük noktasının altında pozitif olduğu varsayıldığında, negatif yüklü kirleticilerin adsorbe edilmesine izin verecektir.
Sıcaklık	Daha yüksek sıcaklık viskoziteyi düşürür, bu da kirleticilerin çözeltiden maddenin yüzeyine taşınmasına yardımcı olur.
Adsorban dozu	Aktif adsorpsiyon sitelerinin artırılması, kirleticilerin uzaklaştırılmasında daha etkili olacaktır, ancak çok fazla dozaj, kirleticilerin toplam adsorpsiyon kapasitesini (q_e) azaltacaktır.
Basınç	Adsorpsiyon denge seviyesine ulaştığında basınç adsorpsiyon prosesi üzerindeki etkisini kaybetmektedir.
Yüzey Alanı	Daha küçük partiküller daha büyük partiküllere kıyasla daha büyük yüzey alanına sahiptir ve bu da daha fazla adsorpsiyonun gerçekleşmesini sağlar.

3.5. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon sistemi araştırmalarında en sık gözlemlenen değerlendirme, adsorpsiyon denge verilerinin izoterm modelleri açısından uygunluğunun belirlenmesidir. Adsorban ile adsorbat arasındaki denge ilişkisi literatürde çeşitli ifadelerle açıklanmaktadır. Bu denge ifadelerine izoterm denir ve sabit bir sıcaklıkta adsorbe edilen çözünen madde miktarını ölçerler. Bir adsorpsiyon sistemini tanımlayan bir model seçmek için izoterm profilleri üretmek için deneysel veriler kullanılır. En uygun izoterm modeli, adsorpsiyon sisteminin bir denge temsili olarak seçilir. Literatürde en çok kullanılan izoterm modelleri Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich ve Temkin izotermidir.

Bir adsorbanın en önemli özelliklerinden biri adsorplanacak madde miktarıdır. Ashok (2016), sabit sıcaklıkta birim adsorban miktarı tarafından adsorplanan miktarın denge çözelti derişimi (veya basıncı) ile ilişkisini adsorpsiyon izotermi olarak adlandırmaktadır. Adsorpsiyon prosesi bir denge olayı olduğundan adsorban yüzeyinde biriken madde derişimi ve çözeltide kalan madde derişimi arasında denge oluşuncaya kadar devam eder. Adsorpsiyon izotermi, adsorbanın optimum adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesinde ve bir adsorbanın ne kadar verimli adsorbe edebileceğine karar vermekte önemli rol üstlenmektedirler (Musah vd., 2021). Bunun yanı sıra adsorbanın uygulamasının geçerliliğinin tahmin edilmesini sağlarlar.

3.5.1. Langmuir İzotermi

Amerikalı kimyager Irving Langmuir tarafından 1916 yılında geliştirilen Langmuir modeli, farklı lokalize adsorpsiyon bölgelerinde tek tabakalı sorpsiyonu tanımlar. Bu, yüzeylerin düzleminde adsorbatın transmigasyonunun olmadığını gösterir ve sorbent yüzeyine tek tabaka soğurulmasının tekdüze enerjilerini varsayar. Gaz teorisine dayalı olarak geliştirilen Langmuir denklemi, katılar üzerindeki gaz adsorpsiyonunu tanımlamak için yaygın olarak kullanılır (Ehiomogue vd., 2021). Langmuir izotermi, çok sayıda sistemin denge adsorpsiyon davranışını yorumlamak için ve katı yüzeylerinin toplam yüzey alanını belirlemek için başarılı bir şekilde kullanılmaktadır (Fil, 2007).

Langmuir izoterm denklemi teorik olarak geliştirilen ilk adsorpsiyon izotermidir. Daha sonra önerilen ve çok çeşitli deneysel sonuçlar için uygun olan adsorpsiyon izoterm denklemlerinin çoğu, Langmuir izoterm modeli kullanılarak geliştirilmiştir. Bu nedenle Langmuir denklemi, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon teorilerinde hala önemli bir yer tutmaktadır. Langmuir, bu adsorpsiyon izotermi belirli varsayımlara dayanarak türetmiştir.

- Adsorbanlar (atomlar, moleküller veya iyonlar) aktif bölgelere kesin olarak lokalize edilmiş bölgelerde bağlanır;
- Her site yalnızca bir adsorbe edilmiş madde içerir;
- Adsorbe edilen her bir maddenin enerji düzeyi, komşu kısımlarda ne adsorbe edilmiş olursa olsun, yüzeyin tüm kısımlarında aynıdır. Özetlemek gerekirse, Langmuir modeli (lokalize model olarak da adlandırılır) yüzeyin pürüzsüz ve homojen olduğunu ve adsorbe edilen taraf arasındaki yanal etkileşimlerin ihmal edilebilir düzeyde olduğunu varsayar (Ehiomogue vd., 2021).

Langmuir adsorpsiyon izotermi Denklem 3.2'deki gibi ifade edilir:

$$q_e = \frac{X}{m} = \frac{q_{max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (3.2)$$

Burada,

m : Adsorban kütlesi (g/L),

C_e : Çözünenin denge derişimi (mg/L),

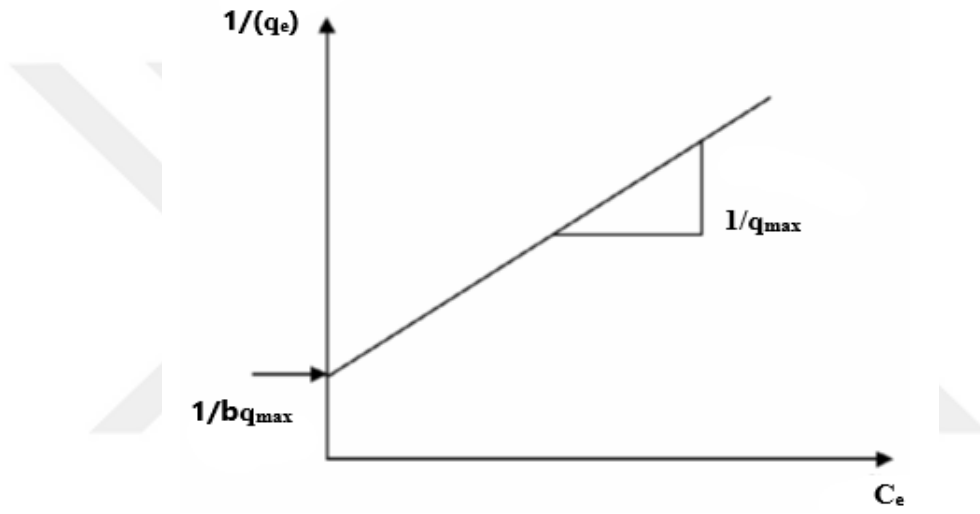
b : Adsorpsiyon enerjisini gösteren Langmuir sabiti (L/mg),

q_{max} : Adsorbanın birim kütlesini tamamen doyurmaya yetecek (tek tabaka halinde) adsorbat madde miktarını (mg/g) ifade eder.

Aşağıdaki ifade Langmuir izotermin lineer edilmiş halidir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{bq_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}} \right) \quad (3.3)$$

Şekil 3.8’ de ise bu ifadenin grafiksel hali görülmektedir. C_e ’ ye karşı C_e / q_e değerleri grafiğe geçirilerek, grafik yardımıyla $q_{\max}$ ve b sabitleri bulunur. $1/q_{\max}$ grafikteki doğrunun eğiminden, $1/bq_{\max}$ ise doğrunun y eksenini kesme noktasından hesaplanır.



Şekil 3.8. Langmuir adsorpsiyon izoterminin lineer şekli

Langmuir izoterminin temel karakteristiklerini değerlendirmek ve önemli özelliklerini tanımlamak için özellikle adsorpsiyon sisteminin istemli veya istemsiz olması ayırma faktörü veya denge parametresi olarak tanımlanan R_L boyutsuz faktörü (Eşitlik 3.4) ile hesaplanabilir. $R_L > 1$ ise, rekabetçi olmayan bir adsorpsiyon sistemi için adsorpsiyon izotermi uygun değildir, $R_L = 1$ ise doğrusal bir izotermdir, $0 < R_L < 1$ ise, izoterm modeli uygundur veya $R_L = 0$ ise, izoterm tersinmezdir (Baytar vd., 2018).

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (3.4)$$

3.5.2. Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi, çok katmanlı adsorpsiyonda ve dengeye dayalı farklı enerjilere sahip heterojen yüzeylerde ve aktif bölgelerde meydana gelen adsorpsiyon işlemlerini tanımlamak için kullanılır. Freundlich izotermi, tersinmez ve ideal olmayan adsorpsiyon için tanımlanan bilinen en eski korelasyonlardan biridir (Şeker, 2007). Freundlich'e göre, bir adsorbanın yüzeyindeki adsorbe etme alanı heterojendir. Bu ampirik ilişki, afinite ve adsorpsiyon ısısının adsorban yüzeyinde eşit olarak dağılmadığını varsayar. Bu izoterm, tekli adsorpsiyon yerine çok katmanlı adsorpsiyon için kullanılabilir. Freundlich, sulu adsorpsiyon işlemlerini açıklamak için aşağıdaki denklemi türetmiştir.

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (3.5)$$

Burada;

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin derişimi (mg/l),

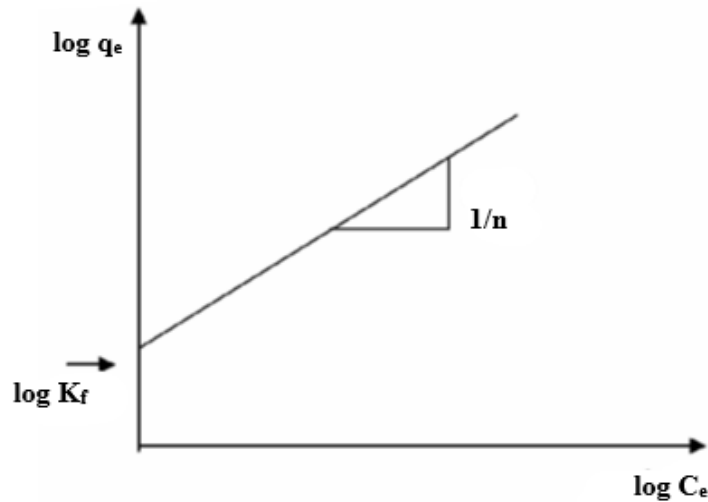
q_e : Birim adsorban üzerine adsorbat madde miktarı (mg/g),

K_f : Freundlich sabiti (mg/g)(L/mg)^{1/n},

$1/n$: Yüzey heterojenliğini gösteren sabit

K_f ve $1/n$ sıcaklığa, adsorban ve adsorbat maddeye bağlı sabitlerdir. Freundlich bağıntısının lineer edilmiş hali Denklem 3.6'da olduğu gibidir. Freundlich eşitliğinin logaritmik şekli eğimi $1/n$ ve kesim noktası $\log K_f$ olan bir doğru deklemini şeklinde ifade edilebilir (Hutson ve Yang, 1997).

$$\log(q_e) = \log K_f + \frac{1}{n} (\log C_e) \quad (3.6)$$



Şekil 3.9. Freundlich adsorpsiyon izoterminin lineer şekli

3.5.3. Temkin İzotermi

Temkin izoterm modeli, bir tabakadaki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının, adsorbanın yüzey kaplamasındaki artış nedeniyle doğrusal olarak azaldığı varsayımına dayanır. Adsorpsiyon ısısındaki azalma logaritmik olmaktan çok doğrusaldır. Bu izoterm modeli, sulu fazdaki tüm moleküllerin adsorpsiyon entalpi değerleri dikkate alınarak geliştirilmiştir. (Temkin ve Pyzhev, 1940). Temkin izotermi matematiksel ifadesi Denklem 3.7’de verilmiştir.

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_t} \right) \ln (a_t C_e) \quad (3.7)$$

3.7 Denklemi lineerleştirilir ve eşitlikte $(RT/b_t) = K_T$ şeklinde tanımlanırsa Denklem 3.8 elde edilir. Doğrusal denklemden q_e ’ye karşı $\ln C_e$ grafiği çizilirse, eğimi K_t ve kesim noktası a_t bulunabilir. Buradan b_t değerine ulaşılabilir.

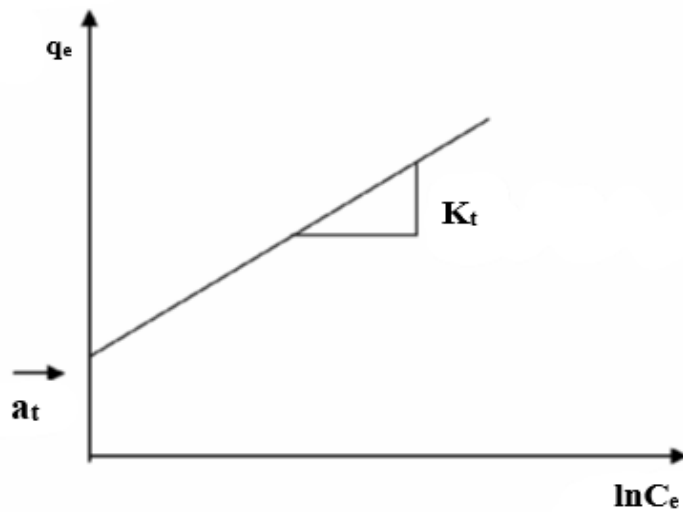
$$q_e = K_t \ln (a_t) + K_t \ln (C_e) \quad (3.8)$$

Burada;

a_t : Optimum bağlanma enerjisine karşılık gelen denge bağlanma enerjisi (dm^3/g),

R : İdeal gaz sabiti ($8,314 \text{ J/mol.K}$),

T : Mutlak sıcaklık (K)’dır.



Şekil 3.10. Temkin adsorpsiyon izotermi lineer şekli

3.5.4. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi

Dubinin–Radushkevich (D-R) izoterm modeli adsorbanların karakteristik gözenekliliğini, adsorpsiyonun görünür serbest enerjisini ve mikro gözenek yapısının hacmini doldurmak üzere geliştirilmiş, adsorpsiyon potansiyeline dayalı ampirik bir modeldir. Genellikle adsorpsiyon mekanizmasını, heterojen bir yüzey üzerine bir Gauss enerji dağılımıyla ifade etmek için uygulanmaktadır (Dabrowski vd., 2011). Sıcaklığa bağlı olmaması bu izoterm modelinin en önemli özelliklerinden biridir. D-R izoterm modeline göre; adsorbsiyonun serbest enerji değeri (E) 8,0 kJ/mol'den küçük değerleri için adsorpsiyon fiziksel, 16 kJ/mol'den büyük değerleri için adsorpsiyon kimyasal olarak gerçekleşmektedir (Dada vd., 2012). D-R eşitliğinde pek çok modifikasyonla farklı şekil ve boyutlarda gözenekleri kapsayan çok gelişmiş gözenek yapıları ve bir çok kompleks endüstriyel adsorbanların karakteristikleri çok önemlidir. D-R izoterminin matematiksel ifadesi Denklem 3.9'da verilmiştir.

$$q_e = q_{max} e^{-K_d \varepsilon^2} \quad (3.9)$$

Aşağıdaki ifade 3.9 Denkleminin lineerleştirilmiş halidir:

$$\ln q_e = \ln q_m - K_d \varepsilon^2 \quad (3.10)$$

Eşitlik 3.10'da doğrusal denklem'den $\ln(q_e)$ 'ye karşılık ε^2 grafiğe geçirildiğinde eğim değerinden K_d ve kesim noktasından q_m değerleri hesaplanabilir.

Sulu çözeltiden adsorpsiyon için adsorpsiyon potansiyeli ve adsorpsiyon serbest enerji değeri Eşitlik 3.11 ve 3.12 olarak tanımlanır (Hu ve Zhang, 2018).

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (3.11)$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_d}} \quad (3.12)$$

K_d : Adsorpsiyon enerjisiyle ilgili izoterm sabiti (mol^2/kJ^2)

ε : Adsorpsiyon potansiyeli (kJ.mol^{-1}),

R: İdeal gaz sabiti ($8,314 \text{ J/mol.K}$),

T: Mutlak sıcaklık (K)'dır.

3.6. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorbatların adsorbanlar üzerindeki kinetik davranışı, zamanın adsorpsiyon üzerindeki etkisi ile incelenmektedir. Geniş kinetik model varyasyonu nedeniyle, adsorpsiyon verilerinin analizi için uygun modellerin seçimi oldukça zordur. Adsorpsiyon sistemlerinin reaksiyon derecelerini belirlemede birçok kinetik model kullanılmaktadır. Bu modellerden en çok kullanılanı yalancı birinci dereceden kinetik model, yalancı ikinci dereceden kinetik model, Elovich kinetik modeli ve partikül içi difüzyon modelidir. Adsorpsiyon sürecinin hızına etki eden basamakların incelenmesi önemlidir (Largitte ve Pasquier, 2016).

3.6.1. Yalancı Birinci Derece Kinetik Modeli

Yalancı birinci dereceden kinetik model, adsorbanların adsorpsiyon bölgelerinin doluluk oranı ile dolu olmayan bölgelerin sayısı arasındaki ilişkiyi açıklar. Genel olarak kullanılan kinetik model Lagergren tarafından geliştirilen birinci dereceden bir reaksiyon denklemidir.

Yalancı birinci dereceden kinetik model genel olarak aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3.13)$$

Burada,

q_e : denge anında adsorbanın gramı başına adsorbat madde miktarı (mg/g),

q_t : herhangi bir anda adsorbanın gramı başına adsorbat madde miktarı (mg/g),

k_1 : hız sabiti (dak^{-1}),

t : temas süresidir.

$t = 0$ ila $t = t$ ve $q_t = 0$ ila $q_t = q_e$ sınır koşullarıyla 3.13 Denkleminin integrali alındığında eşitlik birinci derece Lagergren eşitliğine dönüşür. Hız sabiti k_1 , $\log (q_e - q_t)$ 'nin t 'ye karşı çizilen grafiğin eğiminden, teorik q_e değeri ise grafiğin kesim noktasından hesaplanır (Bozkan, 2012).

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (3.14)$$

Kazeem vd. (2016) bu konuda önemli çalışmalar yapmış ve aktif karbon adsorban kullanarak atık sudan katyonik boyanın giderimini araştırırken bu modeli kullanarak yüksek bir korelasyon katsayısı ($R^2 = 0.9778$) elde etmiştir. Benzer şekilde Tran vd., (2020) sözde birinci dereceden kinetik modeli ($R^2 = 0,37$) kullanarak malahit yeşili'nin aktif karbon tarafından giderimini araştırmıştır. Elde edilen düşük korelasyon katsayısı, bu modelin en uygun model olmadığının bir göstergesi şeklinde yorumlanmıştır. Fungaro vd., (1998) tarafından uçucu külden elde edilen zeolit kullanılarak atık sudan reaktif portakalın giderilmesinde yüksek bir korelasyon katsayısı ($R^2 = 0,989$) elde edilmiştir. İlgili çalışmada korelasyon katsayısının yüksek olmasına rağmen, deneysel verilerin teorik verilerle daha iyi uyum sağlaması nedeniyle en iyi modelin yalancı ikinci dereceden kinetik model olduğu saptanmıştır.

3.6.2. Yalancı İkinci Derece Kinetik Modeli

Ho tarafından 1995 yılında geliştirilen yalancı ikinci dereceden hız denklemi adsorbanın adsorpsiyon kapasitesinin zamana bağımlılığını tanımlar. Teorisi bir adsorbanın yüzeyine adsorbe edilen adsorbat miktarına ve dengede adsorbe edilen adsorbat miktarına bağlı olan denge adsorpsiyonuna dayanır (Ho vd., 1996). Bu model, adsorpsiyon işleminin sırasını tahmin etmek için kullanılır ve ayrıca adsorpsiyon kapasitesinin değerlendirilmesini kolaylaştırır (Wankasi, 2013).

Yalancı ikinci dereceden reaksiyon hız eşitliği:

$$t/q_t = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.15)$$

Burada,

q_e : denge anında adsorbanın gramı başına adsorbat madde miktarı (mg/g),

q_t : herhangi bir anda adsorbanın gramı başına adsorbat madde miktarı (mg/g),

k_2 : yalancı ikinci derece kinetik model hız sabitidir (g/mg.dk).

Başlangıç adsorpsiyon hızı ise $h = k_2 \times q_e^2$ 'dir. Hız sabiti k_2 ve teorik q_e değerleri sırasıyla t / q_t 'nin t 'ye karşı çizilen grafiğinin kesişim noktasından ve eğiminden hesaplanır.

Crini vd., (2008) siklodekstrin bazlı bir adsorban ile sulu ortamdan malahit yeşilinin giderilmesinde yalancı ikinci dereceden kinetik modelin daha iyi uyum sağladığını ($R^2 = 0,9998$) gözlemlemişlerdir. Başka bir araştırmada Gong vd., (2010) bazık boyanın giderilmesinde fosforik asitle esterlenmiş soya fasulyesi kabuğunun kinetik davranışını en iyi bu modelle ($R^2 = 0,999$) açıklamışlardır.

3.6.3. Partikül İçi Difüzyon Modeli

Webber-Morris, çoğu adsorpsiyon prosesinde adsorbatların alımının zamanın karekökü ($t^{1/2}$) ile orantılı olarak değiştiğini gözlemlemiştir (Hamissa vd., 2014). Partikül içi difüzyon hız modeli, kademeli denge sistemlerindeki hız değişimini açıklamak maksadı ile ileri sürülen bir hız eşitliğidir. Bu model, adsorpsiyonda hangi mekanizmanın etkili olduğunu bulmak için kullanılır ve partikül içi difüzyon katsayılarını belirlemek için geliştirilmiştir (Lazaridi ve Asouhidou, 2003).

Partikül içi difüzyon modeli eşitliği Denklem 3.16'da verilmiştir.

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (3.16)$$

Burada,

k_i : partikül içi difüzyon hız sabiti ($\text{mg/g.dk}^{1/2}$),

C : adsorban ile adsorbat arasında oluşan tabakanın kalınlığı hakkında bilgi veren sabittir.

Hız sabiti k_i , q_t 'nin $t^{1/2}$, ye karşı çizilen grafiğin eğiminden hesaplanır. C ise kesişim değerine eşittir.

Wang vd., (2007) modifiye buğday kalıntıları üzerine nitrat adsorpsiyonunun kinetiğini araştırmış ve sonuç olarak partikül içi difüzyon modelinin deneysel verilerle en iyi uyumu oluşturduğunu göstermişlerdir. Benzer şekilde, Baduzzman vd., (2004) Ganular Ferrik Hidroksit (GFH) kullanılarak sulu çözeltide arseniğin giderilmesini değerlendirmiş ve arseniğin giderilmesinde partikül içi difüzyonun modelinin en iyi uyum sağlayan kinetik model olduğunu göstermişlerdir. Birçok araştırmacı, araştırdıkları adsorpsiyon süreçlerinin sadece partikül içi difüzyon tarafından kontrol edilmediğini, aynı zamanda film difüzyonunun da rol oynadığını göstermek için bu modeli kullanmışlardır (Horsfall ve Spiff, 2005; Meng, 2005; Vadivelan ve Vasanth, 2005; Ahmad vd., 2014; Hamissa vd., 2014;).

3.7. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon sıcaklığa bağlı bir proses olduğu için bu proseslerinin termodinamik parametreleri kolaylıkla değerlendirilebilir. Bu tür süreçlerin kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmediğini ve fizibilitesini oluşturmada adsorpsiyon deneyleri için termodinamik hususlar elzemdir. Termodinamik çalışmalar, ekzotermik veya endotermik, kendiliğinden veya rasgele tipte olup olmadığı kesikli adsorpsiyon işleminin özelliklerini tahmin etmeye yardımcı olur ve ayrıca uygun sıcaklıktaki kesikli adsorpsiyon sürecini önerir. Gibbs serbest enerjisinin (ΔG°) negatif değerleri, adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Entalpi (ΔH°), ister ekzotermik ister endotermik bir süreç olsun, faz ilkesini ifade etmektedir.

Prosesin standart molar Gibbs serbest enerjisi Denklem 3.17 ile belirlenir (Koçer, 2013).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (3.17)$$

ΔG° : Serbest enerji değişimi (kJ/mol),

ΔH° : Entalpi değişimi (kJ/mol),

ΔS° : Entropi değişimi (kJ/molK),

T : Mutlak sıcaklık (K),

R : İdeal gaz sabiti (8,314 J/molK).

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için Denklem 3.18'den yararlanılır.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_C \quad (3.18)$$

Denklem 3.19 yardımı ile bulunan K_C Denklem 3.18'e yerleştirilerek adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisi bulunur (Balcı, 2007).

$$K_C = \frac{C_a}{C_e} \quad (3.19)$$

K_C : Denge sabiti,

C_a : Denge anında adsorbat ağır metal derişimi (mg/L),

C_e : Denge anında çözelti ortamında kalan ağır metalin derişimi (mg/L).

Aşağıdaki son eşitlik kullanılarak (Eşitlik 3.20), $\log K_c$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle (Van't Hoff denklemi) oluşan doğrunun eğimi ΔH° ve kesişim noktası da ΔS° 'a eşit olacaktır (Tok, 2009).

$$\log K_c = \frac{\Delta S^\circ}{2,303R} - \frac{\Delta H^\circ}{2,303RT} \quad (3.20)$$

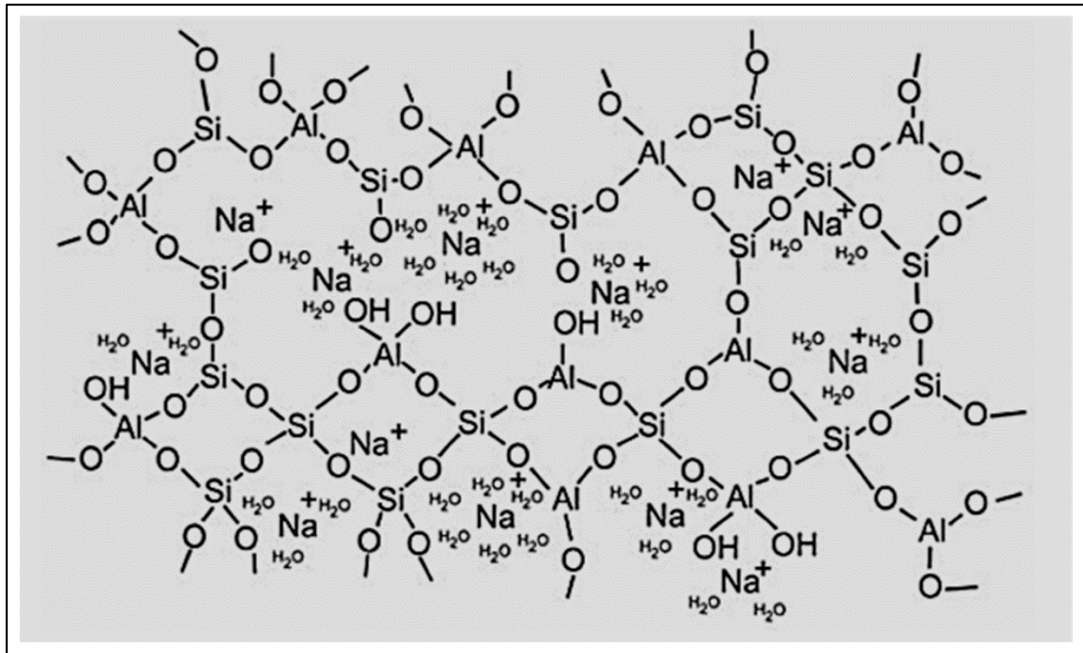
4. KULLANILAN ADSORBANLAR VE GİDERİLEN AĞIR METALLER

4.1. Jeopolimer

Tarihte yüksek kalsiyumlu fırın cüruflarının alkali aktivasyon kullanarak yapı malzemelerinin sentezinde gerçekleştiren ilk kişi Pudron olmuştur (Provis ve Deventer, 2009). Joseph Davidovits, 1970 ve 1972 yılları arasında Fransa'da gerçekleşmiş olan birkaç yıkıcı yangından sonra, yanıcı plastik malzemelerle ilgili çalışmalar yapmıştır (Demir, 2019). Jeopolimer terimi ilk olarak Davidovits tarafından daha geniş anlamda "inorganik polimerler" olarak adlandırılabilen sentetik alkali alüminosilikat malzemeleri tanımlamak için kullanılmıştır.

Jeopolimerler, metakaolin ve uçucu kül gibi puzolanik amorf alüminosilikatların alkali silikat çözeltileri ile alkali aktivasyonundan türetilen amorf alkali alümina-silikat malzemeler olarak bilinirler. Amorf alüminosilikatlar, alkali silikat çözeltisi içinde çözülür ve polimerizasyon yoluyla 3 boyutlu alümina ve silika yapı taşı ağları oluşturur (Görhan, 2020). Granüle edilmiş yüksek fırın cürufu (çelik endüstrisinden), uçucu kül (kömür yanmasından) ve doğal killeri (700 °C' de ateşlenen metakaolin ve haloysit veya kaolinit), düşük maliyetli ve bulunabilir olduklarından, alkali üretiminde ana malzemeler olarak kullanılır.

Şekil 4.1'de tipik bir jeopolimer malzemenin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 4.1. Jeopolimer yapının şematik gösterimi (Rowels vd., 2007).

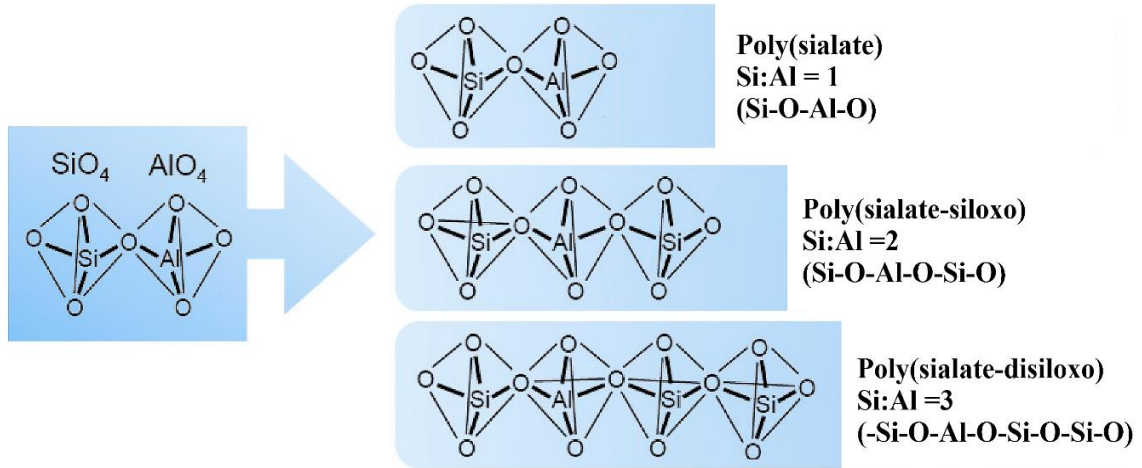
Jeopolimer üretimi sırasında alüminyum ve silisyum oksit içeren doğal minerallerin kimyasal yapıları, kimyasal bağları ve bileşimleri birtakım yöntemlerle değiştirilmektedir. Bu üretim alkali ortamda, düşük sıcaklıkta ve doğal kayaç oluşumuna benzer bir süreç gibi hızlandırılmış olarak gerçekleştirilmektedir (Saeed vd., 2022).

Jeopolimer oluşumu sırasında, serbest silis ve alümin içeren ham madde; sodyum hidroksit (NaOH), sodyum silikat (Na_2SiO_3), potasyum hidroksit (KOH), potasyum silikat (K_2SiO_3) gibi alkalilerle aktive edilerek bağlayıcı özellik kazanır. Jeopolimer üretiminde, Si/Al oranı değiştikçe, jeopolimerin özelliklerinde değişimler meydana gelir (Hardjito ve Rangan, 2005).

Jeopolimerler çeşitli endüstriyel gelişmeler de uygulanan ve tanımlanmış 9 tip moleküler birim veya kimyasal grup içermektedir (Davidovits, 2020). Bu sınıflandırma sayesinde, jeopolimerlerin bileşimini Si/Al oranlarına dayalı olarak tanımlayan bir yöntem elde etmek mümkün olmuştur (Çizelge 4.1). Şekil 4.2’de ise jeopolimerlerin oligomerik birimlerinin şematik gösterimi sunulmuştur.

Çizelge 4.1. Farklı kimyasal yapıya sahip jeopolimer türleri (Davidovits, 2020)

Kimyasal Yapı	İsmi
-Si-O-Si-O-	siloxo, poly(siloxo)
-Si-O-Al-O-	sialate, poly (sialate)
-Si-O-Al-O-Si-O-	sialate-siloxo, poly (sialate-siloxo)
-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-	sialate-disiloxo, poly(sialate-disiloxo)
-P-O-P-O-	phosphate, poly(phosphate)
-P-O-Si-O-P-O-	phospho-siloxo, poly(phospho-siloxo)
-P-O-Si-O-Al-O-P-O-	phospho-sialate, poly(phospho-sialate)
-(R)-Si-O-Si-O-(R)	organo-siloxo, poly-silicone
-Al-O-P-O-	alumino-phospho, poly(alumino-phospho)



Şekil 4.2. Jeopolimerlerin oligomerik birimlerinin şematik gösterimi (Davidovits, 2020)

Jeopolimerik çimento 1200°C 'ye varan çok yüksek sıcaklıklara dayanabilmekte, ayrıca 50 kW/m^2 'ye kadar da yangın dayanıklılığına sahip olabilmektedir. Jeopolimerlerde, sıcaklık artışından dolayı gaz ve duman çıkışı olmamaktadır (Davidovits, 1994). Bu unsurlar, jeopolimerlere, otomotiv ve havacılık sanayiinde büyük avantajlar sağlamıştır. Bu nedenlerle, bazı jeopolimerik ürünler, uçak kazalarında kabin yangınlarını önlemek amacıyla uçak endüstrisinde kullanılmaktadır (Gök, 2020).

Alkali ile aktifleştirilmiş jeopolimerlerin mikro yapısıyla ilgili daha ileri araştırmalar, termal analiz, cıva porozimetresi, BET analizi ve NMR spektroskopisi (Si, Al ve özellikle Na) gibi farklı yöntemler ile yapılmaktadır.

4.2. Jeopolimer Bağlayıcılar

4.2.1. Uçucu Kül

Kömür ve elektrik santrallerinden elde edilen düşük kalsiyumlu uçucu kül kullanılarak jeopolimer üretilmektedir. Uçucu küller, çeşitli santrallerde baca gazı ile birlikte kazandan dışarı üflenene ince parçacıklardır. Kömür yakmanın yan ürünü olup, uçucu malzemenin katılaştırılmasıyla elde edilen küresel camsı parçacıklar veya yakıt külü olarak da adlandırılmaktadırlar. Süspansiyonda füzyon nedeniyle, bu uçucu kül parçacıkları çoğunlukla çok küçük katı küreler (0,5-0,150 mikron) ve içi boş ekosferlerdir, hatta bazı parçacıklar daha küçük küreler olarak belirtilen plerosferlerdir. Kömürün yüksek sıcaklıklarda yanması sonucu oluşan ergimiş malzeme soğuyarak, gaz akışı ile kül taneciklerine dönüşmektedir (Alteray ve Marei, 2021). Uçucu küller, geleneksel ve konvansiyonel beton üretiminde Portland çimentosunun kısmi ikamesi olarak mekanik ve dayanıklılık özelliklerinin artırılması amacıyla sıklıkla uygulanmaktadır.

Termik santrallerin atığı olan ve çevreye büyük zararları bulunan uçucu külün başka sektörlerde değerlendirilebilmesi çok önemlidir. Her sene 900 milyon tonun üzerinde uçucu kül üretilmektedir. Son yıllarda enerji alanında artan talep nedeniyle, bu maddenin üretimi önemli derecede artmıştır. Sadece 2018 yılında Amerika Birleşik Devletlerinde yaklaşık 69 milyon ton uçucu kül üretilmiştir (Amran vd., 2021).

Bu endüstriyel atık çevresel açıdan önemli olup, yaklaşık % 44'ü geri dönüşüm olarak Portland çimento üretiminde kullanılmaktadır. Uçucu kül atıkları önemli çevresel sorunlara yol açtığından çeşitli sektörlerde kullanımının artarak değerlendirilmesi ve geri dönüştürülmesi son zamanlarda bilim insanlarının gündemi haline gelmiştir (Lu vd., 2022).

Kimyasal bileşen yüzdesi ve elde edildiği kaynak baz alındığında uçucu küllerin sınıflandırılmasında ASTM C 618 standardı esas alınmaktadır (Pourkhorshidi vd., 2010).

ASTM C 618 standardına göre uçucu küller F ve C sınıflarına ayrılırlar:

a) F sınıfına, bitümlü veya antrasit kömürün yakılmasıyla üretilen ve toplam $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ yüzdesi % 70'den fazla olan uçucu küller girmektedir. Aynı zamanda bu küllerde CaO yüzdesi % 10'un altında olduğu için düşük kireçli olarak da adlandırılırlar. Bu tip uçucu küller, puzolanik özelliğe sahip olup, bağlayıcılık özellikleri yoktur. F sınıfı, C sınıfı uçucu külden daha yüksek izotop oranına sahiptir.

b) C sınıfı uçucu küller, genellikle alt bitümlü kömürlerden veya linyitten elde edilir ve esas olarak kalsiyum alümino-sülfat camının yanı sıra kuvars, trikalsiyum alüminat ve serbest kireçten (CaO) oluşur. Bu tip uçucu küllerde, toplam $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ miktarı % 50'den fazladır. C sınıfı kül, tipik olarak yüzde 20'den fazla CaO içerdiğinden yüksek kalsiyumlu uçucu kül olarak da adlandırılır. C sınıfı uçucu küller, puzolanik özelliğın yanı sıra bağlayıcı özelliğde sahiptirler.

4.2.2. Metakaolin

Metakaolin, kaolin kil mineralinin yüksek sıcaklıklarda (yaklaşık $600-800^\circ\text{C}$) kalsine edilmesi sonucu elde edilen bir yan ürün olup, yüksek inceliğde sahip reaktif bir alümina silikattır (Rashad, 2013).

1990'ların ortasından sonra yaygın olarak kullanılmaya başlayan metakaolin ilk defa 1962'de Brezilya'daki Jupia barajının yapımında beton katkı malzemesi olarak yaklaşık 250.000 ton kullanılmıştır. Kalsinasyon işlemi, kaolin mineralinin yapısındaki kristal suyu ve organik maddeleri çıkartarak, mineralin amorf bir yapıya dönüştürülmesini kapsamaktadır.

Tipik bir metakaolin % 50-55 oranında SiO_2 ve % 40-45 oranında Al_2O_3 içerir ve diğer oksitler (Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO) düşük miktarlarda bulunur. Partikülleri genel olarak çimento tanelerinden küçük fakat silis dumanı partiküllerinden büyük olup 1,5 ile 5,0 mikron yarı çapındadır. Üretim prosesinin kontrol edilebilirliğı sayesinde görünüş ve performansta birbiriyle tutarlı ürünler verebilirler (Lei vd., 2020).

Metakaolin, yüksek puzolanik reaktivitesi, yüksek sıcaklık dayanımı, yüksek mukavemet özellikleri ve düşük porozite özellikleri nedeniyle inşaat, beton, seramik, refrakter malzeme, boya, cam ve polimer gibi birçok endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır (Narmatha ve Kala, 2016).

Metakaolinin içerdiği amorf silika ve alümina gibi mineral bileşenleri, çimento hidratasyonu sırasında hidratasyona daha yatkın olduğundan, çimento ile etkileşimde daha fazla reaktif bileşikler oluşturulmasına yardımcı olur. Bu da metakaolinin, betonun erken dayanıklılığı, sıcaklık şokuna karşı dayanıklılığı, korozyon direnci ve uzun süreli

dayanıklılığı gibi özelliklerini artırdığı anlamına gelir (Dinakar vd., 2013). Ayrıca doğal kaynakları tüketmek yerine yan bir ürün olarak da elde edilebilir.

4.3. Jeopolimerizasyonun Mekanizması

Jeopolimerizasyon, oligomerler olarak da bilinen birçok küçük moleküllü kovalent bağla bir ağda birleştirme işlemidir. Jeokimyasal sentezler, üç boyutlu makromoleküler yapının gerçek birim yapılarını sağlayan oligomerler (dimer, trimer, tetramer, pentamer) aracılığıyla gerçekleştirilir (Glukhovsky, 1959).

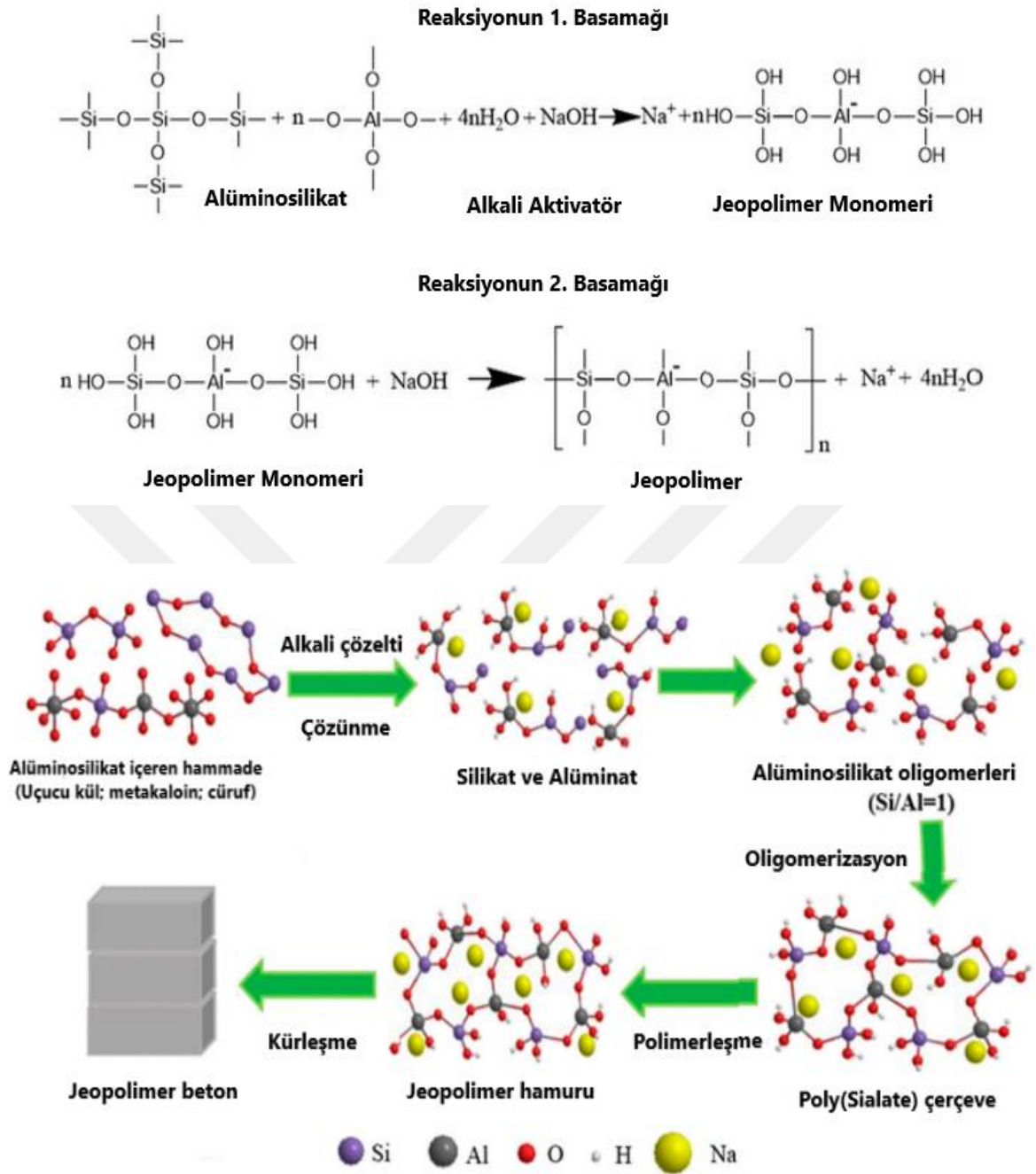
Basit bir yaklaşımla jeopolimerizasyon, fırınlanmış kilin yapısında yer alan alüminat ve silikatların oksijen atomu elektronlarını ortak kullanarak kovalent bağlı bileşikler oluşturması şeklinde ifade edilebilir. Jeopolimer malzemelerin yapısındaki çoğunlukla ısı ile aktive edilmiş olan doğal silikon ve alümin mineraller (alüminyum ve silisyum oksitli bileşikler), alkali ile aktive edilerek moleküller arası bağları güçlendirilmekte ve polimer meydana getirilmektedir (Shi vd., 2006).

Jeopolimerizasyon, alüminosilikat oksitlerin polimerik Si-O-Al bağları veren alkali polisilikatlarla kimyasal reaksiyonunu içermektedir. Bu şekilde elde edilen çimentolara ise alkali aktivasyonlu çimentolar veya inorganik polimer çimento adı verilmektedir. Jeopolimerler kristal ya da amorf yapıda olabilirler.

Alkali ortamdaki hidroksil iyonlarının varlığı alüminasilikatların çözünme sürecini başlatır ve daha ileri polimerizasyon tepkimesini teşvik etmek için silikat ve alüminat türünü serbest bırakır (Davidovits, 1988 ; Komnitsas ve Zaharaki, 2007). Çözünme derecesi inceliğe, iyon değiştirme kabiliyetine, alkali çözeltilerin derişimine ve öncü malzemelerin yapısına bağlıdır. Jeopolimerizasyon reaksiyonunun eşzamanlı olarak gerçekleşen ve çok basamaklı olarak ortaya çıktığı öne sürülmektedir (Alonso ve Palomo, 2001; Van Jaarsveld vd., 2002; Dimas vd., 2009).

Bu basamaklar aşağıdaki gibidir.

- Alüminasilikatların yüksek alkali reaktif içinde çözünmesi,
- Küçük pıhtılaşmış yapıların oluşumu ile çözünmüş iyonların düzenlenmesi ve difüzyonu,
- Alüminasilikat jel fazlarının oluşturulması için su çıkışı ile yoğunlaşma,
- Silikoalüminatlar yoğunlaşarak üç boyutlu bir yapı oluşturur ve jel yapısı sertleşir.



Şekil 4.3. Sodyum hidroksit aktivatörü ve Si-Al kaynak malzemesi arasındaki jeopolimerizasyon reaksiyonunun basamakları (Cao vd., 2018).

4.4. Jeopolimerlerin Kullanım Alanları

Bilim dünyasında jeopolimer üretimi çalışmaları son yıllarda büyük bir ivme kazanmıştır. Bu ilginin nedeni jeopolimerlerin bol ham madde kaynağına sahip olması, yüksek termal ve kimyasal kararlılığı, mükemmel mekanik mukavemeti, uzun süreli dayanıklılığı, düşük CO₂ yayılımı sağlaması, düşük enerji tüketimi ve düşük maliyetle üretilmesidir (Yang vd., 2014).

Jeopolimerler, yangına ve yüksek sıcaklığa dayanıklı beton üretiminde çevre dostu ve sürdürülebilir bir alternatiftir. Na₂SiO₃ ile hazırlanan jeopolimerlerin, ısıya dayanıklı bir malzeme olduğu tespit edilmiştir (Thang vd., 2016). Jeopolimer numuneler, 1000°C'de 2 saat boyunca bırakıldığında yüksek ısı ve yangın direnci göstermiştir. Nano silikat katkısı kullanımı, jeopolimerlerde yangın testinde ilk 30 dakika için dayanım kaybını engellemiştir.

Jeopolimerler termal ve akustik yönünden yüksek performans gösterebilen malzemelerdir. Endüstriyel atıklardan yapılan bir jeopolimerin, ısı yalıtım malzemeleri için gereksinimleri tamamen karşılayan düşük ısı iletkenliğe ve maliyete sahip olduğu belirtilmiştir. Gözenekli jeopolimerlerin, düşük ısı iletkenliğe ve yüksek ses yalıtım indeksine (2000 Hz'de 38,6 dB) sahip olduğu gözlemlenmiştir (Gao vd., 2020).

Jeopolimerlerin 28 günlük çekme dayanımı ve bağlanma kuvveti ticari beton tamirat malzemeleriyle benzerlik gösterdiği için alternatif olabileceği belirtilmiştir (Yodsudjai vd., 2010). Jeopolimer harçlar yeterli yüksek dayanıma sahip olduğu için su geçirmez, hidrofobik, hızlı priz alan tamir harcı olarak kullanılabilirliği gösterilmiştir. Uçucu kül ve cüruf bazlı jeopolimerin yapısal tamir harçlarından daha etkili olduğu gözlemlenmiştir.

Jeopolimerlerin sülfat direnci başta olmak üzere kimyasal dayanıklılığı, jeopolimerleri deniz yapılarında kullanılmaya uygun olduğunu göstermiştir. Bunun yanı sıra, Portland çimentosuna kıyasla daha amorf ve az boşluklu yoğun bir yapıya sahip olduğu için deniz suyunun geçirimsizliğini düşürmektedir (Hassan, 2020). F sınıfı uçucu kül bazlı jeopolimerin, standart betona kıyasla Cl⁻ erozyonuna karşı daha fazla dirence sahip olduğu belirlenmiştir (Bondar vd., 2018).

Metakaolin bazlı geçirgen jeopolimerin standart betona kıyasla su geçirgenliği ve mekanik özelliklerinin dahi iyi olmasından dolayı kaldırım betonu olarak kullanılabilirliği bulunmuştur (Sun vd., 2018).

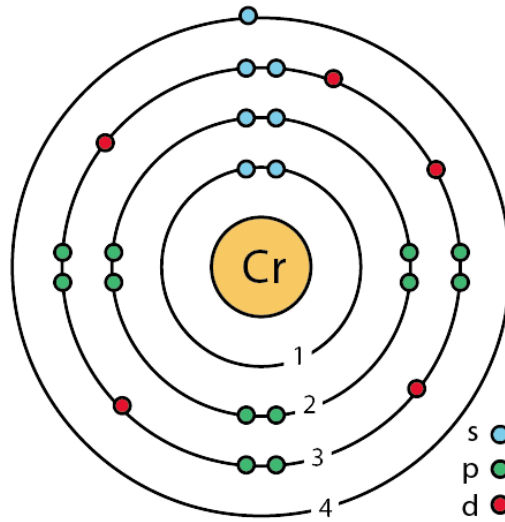
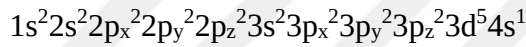
4.5. Krom

4.5.1 Krom Hakkında Genel Bilgiler, Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Krom, yer kabuğunda nispeten bol bulunan bir elementtir ve serbest krom metali asla doğada bulunmaz. Çoğu cevher, ideal formülü FeCr_2O_4 olan kromit mineralinden oluşur. Genellikle oksijen, magnezyum, alüminyum ve silika ile kirlenmiş olan doğal birikintilerde yaygın olarak dağılmıştır ve krom içerikleri yüzde 42 ila 56 arasında değişmektedir.

Kromun başlıca kullanımlarından biri, saf metalin gerekli olmadığı demirli alaşımlardır. Buna göre, kromit genellikle bir fırında karbonla indirgenerek, yaklaşık 1/2 atom oranında demir ve krom içeren ferrokrom alaşımı üretilir (Aldersey-Williams, 2008). Krokoiti (PbCrO_4) hidroklorik asit (HCl) ile karıştırarak krom oksit (CrO_3) üreten Vauquelin, kromu izole etmek için bir yöntemin henüz mevcut olmadığına inanmasına rağmen, 1798'de krom oksidi bir kömür fırınında basitçe ısıtarak metalik krom elde etmeyi başarmıştır (Gençbay, 2022).

Kromun temel halinin elektron dizilimi aşağıdaki gibi yazılabilir (Kaliambos, 2023).



Şekil 4.4. Cr molekülünün elektron dizilimi (Kaliambos, 2023)

Çizelge 4.2; 4.3 ve 4.4'te sırasıyla krom elementinin teknik bilgileri, fiziksel ve kimyasal özellikleri sunulmuştur.

Çizelge 4.2. Kromun teknik bilgileri

Kromun teknik bilgileri		Kaynak
IUPAC ismi	Chromium	PubChem
Moleküler formülü	Cr	PubChem
EC numarası	231-157-5	Avrupa Kimyasallar Ajansı (ECHA)
ICSC numarası	0029	ILO Uluslararası Kimyasal Güvenlik Kartları (ICSC)
UN numarası	1759 ¹ 3089 ²	CAMEO Chemicals ¹ NJDOH RTK Tehlikeli Madde Listesi ²
RTECS numarası	GB4200000	Ulusal Mesleki Güvenlik ve Sağlık Enstitüsü (NIOSH)
CAS numarası	7440-47-3 ¹ 16065-83-1 ² 19498-56-7 ³	CAMEO Chemicals ¹ ChemIDplus ² EPA DSSTox ³
Kimyasal güvenlik		
		Avrupa Kimyasallar Ajansı (ECHA)

Çizelge 4.3. Kromun fiziksel özellikleri (Schoenberg, 2008; Wu vd., 2013)

Kromun fiziksel özellikleri	
Oda sıcaklığındaki hali	Katı
Kafes yapısı	Kübik
Rengi	Parlak siyah
Özgül ağırlığı	4,1-4,9 g/cm ³
Molar ısı kapasitesi	24,5 J/molK
Isıl iletkenlik	398 W/mK
Isıl genleşme	17× 10 ⁻⁶ µm/mK (25 °C’de)
Elektrik direnci	1,72 × 10 ⁻⁸ nΩ.m (20 °C’de)
Vickers sertliği	100 Mpa
Brinell sertliği	89 Mpa
Buharlaştırma ısısı	322,1 kJ/mol
Yoğunluk (n.ş.a)	7,15 g/cm ³
Sıvı fazdaki yoğunluk	7,898 g/cm ³
Kokusu	Kokusuz
Kaynama noktası	2672°C
Erime noktası	1907°C

Çizelge 4.4. Kromun kimyasal özellikleri (Schoenberg, 2008; Wu vd., 2013).

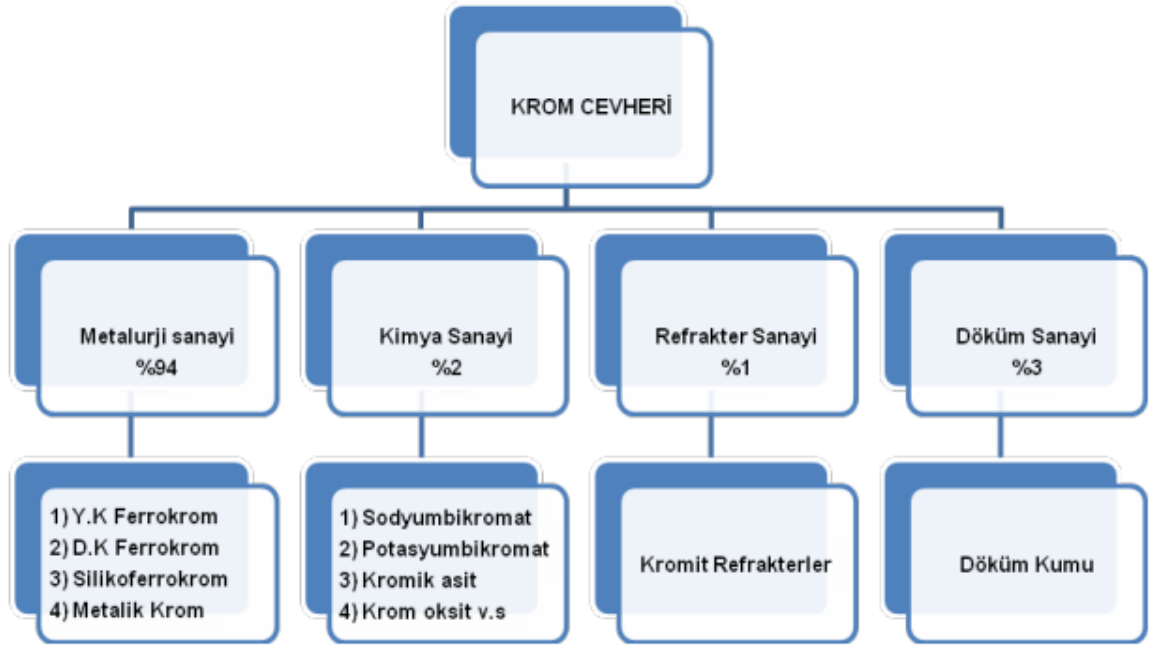
Kromun kimyasal özellikleri	
Oksidasyon	+6, +3, +2
Elektrot potansiyeli	-0,74
Atom yarıçapı	2,06Å
Wan der Waals yarıçapı	2,45 Å
Kovalent bağ yarıçapı	1,30Å
Elektronegatiflik	1,66 (Pauling ölçeği)
Elektron ilgisi	64,3 kJ/mol
İyonlaşma enerjisi	652,9 kJ/mol

Krom metali beyaz, sert, parlak ve kırılındır ve sıradan aşındırıcı reaktiflere karşı son derece dayanıklıdır. Bu direnç, elektrolizle kaplanmış bir koruyucu kaplama olarak yaygın şekilde kullanılmasını açıklamaktadır.

Korozyon ve oksidasyona karşı yüksek dirençleri ile özel olarak karakterize edilen alaşımlar üretmek için demir ve nikel ferrokrom formunda krom eklenir. Küçük miktarlarda kullanılan krom çeliği sertleştirir. Paslanmaz çelikler, krom içeriğinin yüzde 10 ila 26 arasında değiştiği krom ve demir alaşımlarıdır. Krom alaşımları, yağ boruları, otomobil döşemeleri ve çatal bıçak takımları gibi ürünleri imal etmek için kullanılır. Aynı zamanda kromit refrakter ve krom kimyasallarının üretiminde hammadde olarak kullanılmaktadır. (Kabdaşlı ve Tünay, 2023).

Doğal krom, dört kararlı izotop karışımından [krom-52 (% 83,76), krom-53 (% 9,55), krom - 50 (% 4,31), krom - 54 (% 2,38)] oluşmaktadır. Metal paramanyetiktir (bir mıknatıs tarafından zayıf bir şekilde çekilir) ve iki biçimde, vücut merkezli kübik (alfa) ve altıgen geometrik formda (beta) bulunmaktadır. Oda sıcaklığında krom, hidroklorik ve seyreltik sülfürik asitde yavaşça çözünür. Bazı oksitleyici maddeler, metal üzerinde reaktif olmayan ince bir oksit tabakası oluşturarak metali sülfürik, nitrik veya soğuk kral suyu gibi seyreltik mineral asitlere karşı pasif hale getirir.

6^+ oksidasyon durumunda, kromun oluşturduğu en önemli türler kromat (CrO_4^{2-}) ve dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) iyonlarıdır. Bu iyonlar, endüstriyel açıdan önemli bir dizi tuzun temelini oluşturmaktadır. Bunlar arasında deri tabaklamada, metal yüzey işlemede ve çeşitli endüstriyel işlemlerde katalizör olarak kullanılan sodyum kromat (Na_2CrO_4) ve sodyum dikromat ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) bulunmaktadır (Hacıoğlu, 2010).



Şekil 4.5. Krom cevheri kullanım alanları (Çakmak, 2011).

Krom, ticari olarak değerli birkaç oksijen bileşiği oluşturur; bunların en önemlisi, kromun 6^+ oksidasyon durumunda olduğu, yaygın olarak krom trioksit veya kromik asit, (CrO_3) olarak adlandırılan krom oksittir. Turuncu-kırmızı kristal bir katı olan kromik asit, nemli havaya maruz kaldığında yavaş yavaş sıvılaşır. Genellikle sodyum dikromatın sülfürik asit ile işlenmesiyle üretilir. Kromik asit esas olarak krom kaplama ve seramikte renklendirici olarak kullanılmaktadır. Güçlü bir oksidandır ve bazı organik malzemelerle şiddetli reaksiyona girebilir, ancak bu tür çözeltiler genellikle organik sentezde kontrollü oksidasyonlarla kullanılır. (Bozkurt, 2017).

Diğer bir önemli oksijen bileşiği, krom seskioksit veya krom (III) oksit olarak da bilinen krom oksittir (Cr_2O_3). Burada krom 3^+ oksidasyon durumundadır. Sodyum dikromatın karbon veya kükürt varlığında kalsine edilmesiyle hazırlanır. Krom oksit yeşil bir tozdur ve yaygın olarak bir pigment olarak kullanılmaktadır. Guignet yeşili olarak bilinen hidratlı formu, kimyasal ve ısı direncinin gerekli olduğu durumlarda yararlanılmaktadır. (Tabazık ve Öztürk, 2019).

Krom bileşikleri insana deri ve solunum yoluyla daha az olarak da sindirim yoluyla girer ve etkilerini çoğunlukla deri ve solunum sisteminde gösterirler.

Krom ile ilgili her türlü işlem olabildiğince kapalı sistemde gerçekleştirilmelidir. Solunum yoluyla maruziyetten korunmak için iyi işleyen çekici havalandırma sistemleri bulunmalıdır. Kişisel koruyucu olarak iş elbisesi, konçlu lastik eldiven, lastik çizme kullanılmalıdır. MAK değeri kromik ve değerlikleri için $0,1\text{mg/m}^3$ 'dür (Türk Tabipleri Birliği, 2001).



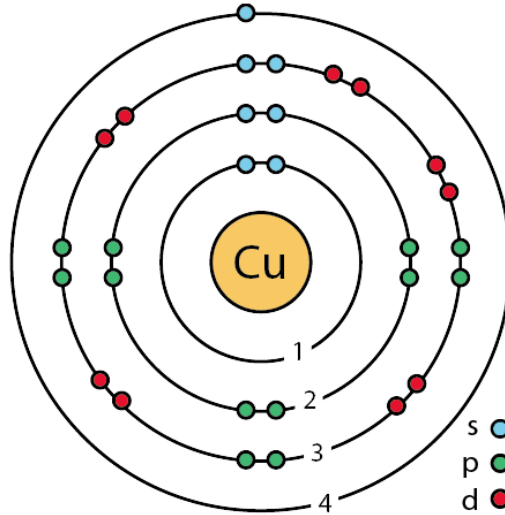
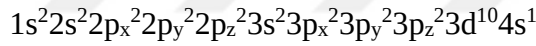
4.6. Bakır

4.6.1. Bakır Hakkında Genel Bilgiler, Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Doğal bakır, bazaltik lavlarda birincil mineral olarak ve ayrıca sülfidler, arsenitler, klorürler ve karbonatlar gibi bakır bileşiklerinden indirgenmiş olarak bulunur. Bakır, kalkosit, kalkopirit, bornit, kuprit, malakit ve azurit gibi birçok mineralde bir arada bulunur. Deniz yosunlarının küllerinde, birçok deniz mercanında, insan karaciğerinde ve birçok yumuşakça ve eklem bacaklıda bulunur. Bakır, mavi kanlı yumuşakçaların ve kabukluların hemosiyanininde oksijen taşınmasında, demirin kırmızı kanlı hayvanların hemoglobininde oynadığı rolün aynısını oynar. İnsanlarda eser element olarak bulunan bakır, hemoglobin oluşumunu katalize etmeye yardımcı olur.

Şili'nin And Dağları'ndaki porfiri bakır yatağı, mineralin bilinen en büyük yatağıdır. 21. yüzyılın başlarında Şili, dünyanın önde gelen bakır üreticisi haline geldi. Diğer büyük üreticiler arasında Peru, Çin ve Amerika Birleşik Devletleri bulunmaktadır (Ellingsen vd., 2015).

Bakırın temel halinin elektron dizilimi aşağıdaki gibi yazılabilir (Kaliambos, 2023).



Şekil 4.6. Cu molekülünün elektron dizilimi (Kaliambos, 2023)

Çizelge 4.5; 4.6 ve 4.7’de sırasıyla bakır elementinin teknik bilgileri, fiziksel ve kimyasal özellikleri sunulmuştur.

Çizelge 4.5. Bakırın teknik bilgileri

Bakırın teknik bilgileri		Kaynak
IUPAC ismi	Copper	PubChem
Moleküler formülü	Cu	PubChem
EC numarası	231-159-6	Avrupa Kimyasallar Ajansı (ECHA)
ICSC numarası	0240	ILO Uluslararası Kimyasal Güvenlik Kartları (ICSC)
UN numarası	3089 ¹ 3077 ²	ILO Uluslararası Kimyasal Güvenlik Kartları (ICSC) ¹ NJDOH RTK Tehlikeli Madde Listesi ²
RTECS numarası	GL5325000	Ulusal Mesleki Güvenlik ve Sağlık Enstitüsü (NIOSH)
CAS numarası	7440-50-8 ¹	CAMEO Chemicals ¹
Kimyasal güvenlik		Avrupa Kimyasallar Ajansı (ECHA)

Çizelge 4.6. Bakırın fiziksel özellikleri (Clarebrough vd., 1958)

Bakırın fiziksel özellikleri	
Oda sıcaklığındaki hali	Katı
Kafes yapısı	Kübik
Rengi	Metalik kahverengi
Özgül ağırlığı	g/cm ³
Molar ısı kapasitesi	24,440 J/molK
Isıl iletkenlik	401 W/mK
Isıl genleşme	16,5 µm/mK (25 °C’de)
Elektrik direnci	16,78 nΩ.m (20 °C’de)
Vickers sertliği	369 Mpa
Brinell sertliği	874 Mpa
Buharlaştırma ısısı	300,4 kJ/mol
Yoğunluk (n.ş.a)	8,96 g/cm ³
Sıvı fazdaki yoğunluk	8,02 g/cm ³
Kokusu	Kokusuz
Kaynama noktası	2562°C
Erime noktası	1083°C

Çizelge 4.7. Bakırın kimyasal özellikleri (Seo vd., 2014).

Bakırın kimyasal özellikleri	
Oksidasyon	+1, +2
Elektrot potansiyeli	0,34 V
Atom yarıçapı	1,32 Å
Wan der Waals yarıçapı	1,40 Å
Kovalent bağ yarıçapı	1,38 Å
Elektronegatiflik	1,90 (Pauling ölçeği)
Elektron ilgisi	118,4 kJ/mol
İyonlaşma enerjisi	745,5 kJ/mol

Bakır metalinin önemi, elektrik enerjisinin tüm ekonomik faaliyetlerin en önemli girdisi ve ana hammaddesi olmakla ortaya çıkar. Bakırın en büyük nihai kullanımı inşaat endüstrisindedir. Bu endüstride bakır bazlı malzemelerin kullanımı genişir.

Bakır ticari olarak ergitme veya liç yoluyla üretilir, ardından genellikle sülfat çözeltilerinden elektrodepozisyon yapılır. Dünyada üretilen bakırın büyük bir kısmı elektrik endüstrilerinde kullanılmaktadır; geri kalanın çoğu, alaşımlar oluşturmak için diğer metallerle birleştirilir (Canpolat, 2016).

Bakırın başlıca bileşen olduğu önemli alaşım serileri, pirinçler (bakır ve çinko), bronzlar (bakır ve kalay) ve nikel gümüşleridir. Bakır ayrıca, alüminyum bronzları olarak da adlandırılır ve alüminyum ile önemli bir dizi alaşım oluşturur. Berilyum bakır (% 2 Be), ısıtma işlemle sertleştirilebilmesi açısından alışılmadık bir bakır alaşımıdır (Demirel, 2011).

Bakır vücutta bulunan bir mineraldir. Vücudunuzun kırmızı kan hücreleri yapmasına yardımcı olur ve sinir hücrelerini ve bağışıklık sisteminizi sağlıklı tutar. Aynı zamanda kemiklerin ve bağ dokusunun önemli bir parçası olan kolajenin oluşmasına yardımcı olur. Ayrıca bakır, hücrelere ve DNA'ya zarar verebilecek serbest radikalleri azaltan bir antioksidan görevi görebilir. Bakır, vücudun demiri emmesine yardımcı olur. Vücudumuzun ayrıca enerji üretmek için bakıra ihtiyacı vardır. Muhtemel bakır eksikliğinin belirtileri arasında anemi, düşük vücut ısısı, kemik kırıkları ve osteoporoz, düşük beyaz küre sayısı, düzensiz kalp atışı, deriden pigment kaybı ve tiroid problemleri yer alır.

Bakır minerali, hücrelere ve DNA'ya zarar veren serbest radikaller üzerinde antioksidan etki yaratarak vücuttan uzaklaştırılmalarını sağlamak ve genel vücut sağlığının korunmasında faydalı olmaktadır. Diğer bakır minerallerinin faydaları aşağıdaki gibidir:

- Yeterli ve dengeli bir beslenme programı ile bakır gereksinimin karşılanması kalp damar hastalıkları ile osteoporoza yakalanma riskini azaltmaktadır. Kalp yetmezliği yaşayan hastalarda bakır takviyesinin tedaviyi desteklediğine dair çalışmalar mevcuttur.
- Sinir sisteminin normal fonksiyonlarına katkıda bulunmaktadır.
- Bağışıklık sisteminin normal fonksiyonlarını yapabilmesine destek olması bakır faydaları arasında sayılabilir.
- Kemik mineral yoğunluğunun artmasına katkıda bulunarak osteoporoza yakalanma riskini azaltabilmekte ve kemik sağlığının korunmasına yardımcı olmaktadır.
- Cilt sağlığının korunmasında önemli rol oynayan kolajen ve elastin üretimine destek olmaktadır. Hasar gören bağ dokuların iyileşmesine katkıda bulunur.
- Antioksidan özelliklere sahip olan bakır minerali, eklemlerde iltihaplanma olarak bilinen artrit hastalığına yakalanma riskini azaltmaktadır. Hali hazırda var olan artritin tedavisini desteklemektedir.

5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Jeopolimerizasyon teknolojisi kullanılarak sulu çözeltilerden ve atıksulardan adsorpsiyonla ağır metal giderimi ile ilgili literatürde birçok çalışma mevcuttur. Bu bölümde jeopolimerizasyon teknolojisi ve jeopolimer adsorbanların ağır metal giderimi konusunda son yıllarda yapılan bazı çalışmalardan özet bilgiler sunulmuştur.

Al-Husseiny vd., (2022) tarafından yapılan çalışmada, manyetit/jeopolimer kompozit (MGP), kimyasal çökeltme tekniği kullanılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen materyaller, X-ışını kırınımı (XRD), Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), titreşimli numune manyetometresi (VSM), alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) gibi çeşitli teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir. Brunauer–Emmett–Teller (BET) ve Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yöntemi jeopolimerin ve elde edilen kompozitin yapısını ve morfolojisini analiz etmek için kullanılmıştır. Analiz, metal oksidin ağırlıklı olarak manyetit spinel yapısı şeklinde görüldüğünü ve nanomanyetit varlığının jeopolimerin yüzey alanı ve gözenek yapısı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Jeopolimer ve Fe_3O_4 / jeopolimer kompozitin özgül yüzey alanı sırasıyla $26,604 \text{ m}^2/\text{g}$ ve $69,04 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlenmiştir. Jeopolimere % 10 manyetit içeren bir Fe_3O_4 ve jeopolimer karışımının metilen mavisi üzerinde yüksek adsorpsiyon performansına sahip olduğu, % 95'in üzerinde bir giderme oranı ile mezogözenekli jeopolimerlerinkinden çok daha yüksek olduğu ortaya çıkmıştır. Denge verilerini analiz etmek için Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılmıştır. Freundlich modeli güçlü bir korelasyon katsayısı ortaya koymuştur. Kinetik veriler, adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden modele uygun olduğunu göstermiştir.

Alouani vd., (2021) organik kirleticiler (boyalar gibi) ve inorganik kirleticiler (ağır metaller gibi) ile kirlenmiş suların ve atık suların arıtılması için jeopolimer (inorganik polimer) malzemelerin uygulanmasına yönelik bir inceleme yapmışlardır. İnorganik maddelerin eliminasyonu, dekontaminasyonu ve saflaştırılması için verimli, çevre dostu, düşük maliyetli adsorbanlar olarak jeopolimerlerin formülasyonu ve karakterizasyonu hakkında derinlemesine bilgi edinmek için son on yılda (2010-2020) gerçekleştirilen mevcut çalışmalara odaklanılmıştır. Jeopolimer malzemelerin, su ve atık sudan kirleticilerin immobilizasyonu, kapsüllenmesi ve adsorpsiyonu için iyi yüzey ve arayüz özelliklerine sahip olduklarına değinilmiş, bu malzemelerin sulu ortamlardan ve atık sudan tehlikeli

bileşikleri uzaklaştırma kabiliyeti, diğer kompozitlerle karşılaştırılabilir olarak değerlendirilmiştir. Adsorpsiyonun doğası, mekanizması ve adsorbanlar (jeopolimerler) ile adsorbatlar (boyalar ve ağır metaller) arasındaki etkileşim sırasıyla izoterm ve kinetik modeller ile araştırılmıştır. Jeopolimerler ve kirleticiler arasındaki termodinamik çalışma, adsorpsiyon işleminin fizibilitesini ve uygunluğunu değerlendirmek için de gösterilmiştir. Bu çalışmada değinilen kinetik ve izotermal çalışmaların çoğu, ağır metal iyonlarının ve boyaların (katyonik ve anyonik) farklı alüminosilikat kaynakları tarafından sentezlenen jeopolimerler üzerine adsorpsiyonunun sırasıyla yalancı ikinci derece ve Langmuir modelleri ile tanımlandığını göstermiştir.

Al-Zboon vd., (2011) tarafından yapılan çalışmada atık sudan kurşun (II) giderimi için bir adsorban olarak kullanılmak üzere atık kömür uçucu külünden oldukça amorf jeopolimer sentezlenmiştir. Jeopolimer dozajı, başlangıç derişimi, temas süresi, pH ve sıcaklık gibi çeşitli parametrelerin kurşun adsorpsiyonu üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmada kullanılan külün ana bileşenleri, kütlelerinin ağırlıkça % 91,53'ünü teşkil eden SiO_2 , Al_2O_3 ve Fe_2O_3 olmuştur. Sentezlenen jeopolimerin, ham kömür uçucu külü ile karşılaştırıldığında kurşun iyonları için daha yüksek giderme kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur. Giderim verimliliği, jeopolimer dozajının artması, temas süresi, sıcaklık ve Pb^{2+} başlangıç derişiminin azalmasıyla artmıştır. pH 5'te optimum giderme verimliliği elde edilmiştir. Adsorpsiyon izotermi çalışması, Langmuir izotermi modelinin Freundlich modeline göre daha uygun olduğunu göstermiştir. Ayrıca adsorpsiyon işleminin endotermik olduğu ve daha yüksek sıcaklıklarda daha etkin olduğu bulunmuştur.

Andrejkovicova vd., (2016) tarafından yapılan çalışma doğal bir zeolit olan klinoptilolit, metakaolin bazlı jeopolimerlerin mekanik performansını ve ağır metalin adsorpsiyon kapasitesi üzerinde dolgu maddesi etkisini araştırmışlardır. Klinoptilolit, dört farklı jeopolimerin (sırasıyla MK100, MK75, MK50 ve MK25) sentezinde yer alan metakaolin (% 0, % 25, % 50 ve % 75) , yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip ucuz bir katkı maddesi olarak seçilmiştir. Düşük çevresel etkiye sahip jeopolimerler üretmek için, jeopolimerizasyon işlemleri sırasında sodyum silikat ve sodyum hidroksiti minimuma indirmek için $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ ve $\text{Na}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3$ molar oranları 1'de sabit tutulmuştur. Son ürünler X-ışını kırınımı, ^{27}Al ve ^{29}Si katı hal NMR ve Taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Ayrıca mukavemet parametreleri ve ağır metaller Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} ve Cr^{3+} için adsorpsiyon testleri yapılmıştır. Sonuçlar, zeolit varlığında jeopolimerizasyonun,

tüm harmanlanmış jeopolimerlerin basınç dayanımının artmasına yol açtığını, optimal metakaolin / zeolit dolgu oranının 50:50 olduğunu ve en yüksek mukavemeti sağladığını göstermiştir. (28 günde 8,8 MPa). Metal katyonların jeopolimerler üzerindeki adsorpsiyonu, Langmuir modeli ($0,97 < R^2 < 0,99$) kullanılarak iyi bir şekilde belirlenmiştir. Jeopolimerler ağır metalleri $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Cr^{3+}$ sırasına göre adsorbe etmiştir. Cu^{2+} ve Cr^{3+} 'ün maksimum adsorpsiyon kapasitesi, % 100 metakaolin (MK100) içeren jeopolimer için en yüksek iken, Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Zn^{2+} için en yüksek adsorpsiyon kapasitesi, % 75 metakaolin (MK75) içeren jeopolimerlerde olmuştur, bu da jeopolimerlere % 25 zeolit ilavesinin adsorpsiyon kapasitesini verimli bir şekilde geliştirdiğini göstermiştir.

Cheng vd., (2010) tarafından yapılan çalışmada da ağır metallerin jeopolimerler tarafından adsorpsiyonunu araştırılmıştır. Jeopolimer, metakaolin ve alkali çözeltisinin bir karışımını olarak oda sıcaklığında sabit bir oranda yoğunlaştırarak hazırlanmıştır. Bu çalışmada farklı ağır metaller (yani Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} ve Cd^{2+}) için jeopolimerin adsorpsiyon verimliliği, ayrı deneysel parametreler altında sulu çözeltilerde incelenmiştir. Deneysel sonuçlar, jeopolimerin ağır metalleri adsorbe edebileceğini doğrulamıştır. Test edilen metallerden, jeopolimerin uygulanmasıyla optimal adsorpsiyon Pb^{2+} ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada elde edilen veriler hem sözde ikinci dereceden hem de Langmuir denklemlerine uyduğu gözlemlenmiştir. Bu yaklaşım, atık su arıtımı için optimize edilmiş prosedürlerin geliştirilmesini kolaylaştırmaktadır, böylece ağır metal kirleticilerin neden olduğu çevresel zararlara alternatif bir çözüm sağlamaktadır.

Chen vd., (2019) tarafından yapılan çalışmada kırmızı çamur (KÇ), bazı ağır metal iyonlarını adsorbe etmek için kullanılmıştır. Bu özelliğinden dolayı, kırmızı çamur, granül yüksek fırın cürufu (GYFC) ile yağmur suyu arıtma fonksiyonuna sahip jeopolimer bazlı geçirgen bir beton geliştirmek için hammadde olarak kullanılmıştır. Bunu takiben, KÇ içeriği, sodyum hidroksit-silikat (Na_2O/SiO_2) mol oranı ve aktivatörün alkali derişimi gibi farklı faktörlerin ağır metal iyonlarını adsorbe etme kabiliyeti ve mekanik özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu üzerindeki mekanizmaları ortaya çıkarmak amacıyla mikroyapı ve morfolojiyi karakterize etmek için kullanılmıştır. Sonuçlar, hem Na_2O/SiO_2 mol oranının hem de aktivatörün alkali derişiminin aktivatör üzerinde belirgin bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. KÇ'nin artan içeriği ile KÇ-GYFC bazlı jeopolimer geçirgen betonun mukavemeti azalırken, ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu önemli ölçüde artmıştır. Ağır metal iyonlarını adsorbe etme

yeteneğinin mükemmel olmasının olası nedeni, daha düşük Ca / Si oranına sahip C-S-H jel ve ağır metal iyonlarını adsorbe etme kabiliyetine sahip bazı ham KÇ parçacıkları dahil olmak üzere sertleştirilmiş KÇ-GYFC tabanlı jeopolimer sisteminin bileşimine bağlanabilir. Ağır metal iyonları çözeltiden % 53'den % 77'ye kadar daha yüksek oranda giderilmiştir. Bu nedenle yapılan çalışmada yağmur suyu arıtma işlevine sahip jeopolimer bazlı geçirgen beton üretimi için KÇ kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Kara vd., (2017) tarafından yapılan çalışma da metakaolin bazlı jeopolimerin, sulu bir çözeltiden Zn^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarını gidermek için adsorban olarak kullanımı araştırılmıştır. Metakaolin bazlı jeopolimerin metal giderme performansı üzerinde pH, adsorban miktarı, temas süresi ve başlangıç metal iyon derişimi parametreleri, 25 °C'de kesikli bir yöntem kullanılarak incelenmiştir. Metakaolin bazlı jeopolimer üzerine adsorbe edilen Zn^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının miktarı, artan temas süresi ile artmış ve Zn^{2+} ve Ni^{2+} için sırasıyla 40 dakika ve 50 dakika içinde bir adsorpsiyon dengesine ulaşmıştır. Başlangıç pH'sının optimum değerleri Zn^{2+} için 6,39 ve Ni^{2+} için 7,25 bulunmuştur. Langmuir izotermi adsorpsiyon verilerini çok iyi tanımlamış ve Langmuir adsorpsiyon izoterminden belirlenen maksimum tek tabakalı adsorpsiyon kapasiteleri Zn^{2+} ve Ni^{2+} için sırasıyla $1,14 \times 10^{-3}$ ve $7,26 \times 10^{-4}$ mol/g olarak bulunmuştur. Kinetik çalışmalar adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden kinetik modeli takip ettiğini göstermiştir. Sürekli adsorpsiyon çalışmaları optimum akış hızlarının Zn^{2+} için 2,0 mL dk⁻¹ ve Ni^{2+} için 1,0 mL dk⁻¹ olduğunu göstermiştir. Zn^{2+} ve Ni^{2+} için sırasıyla 150 ve 280 dakikada kırılma noktaları gözlemlenmiştir. Sulu çözeltilerdeki Zn^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının, atık su arıtımı için düşük maliyetli ve mükemmel bir alternatif olarak kullanılabilecek metakaolin bazlı jeopolimer tarafından verimli bir şekilde giderildiği sonucuna varılmıştır.

Khan vd., (2015) tarafından yapılan çalışmada 1 : 1 ve 1,2 : 1 fosforik asit-alümina molar oranları kullanılarak iki farklı fosforik asit bazlı jeopolimer sentezlenmiştir. Jeopolimerlerin yüzey profili, kimyasal bileşimi, mikromorfolojisi ve doku özellikleri aletli analiz yöntemleriyle belirlenmiştir. Her iki jeopolimer de mezogözenekli bir profil göstermiştir. GP-1M (P : Al = 1 : 1) ve GP-2M (P : Al = 1,2 : 1) ile sırasıyla 8,6 ve 19,4 nm gözenek boyutu sergilemiştir. Termogravimetrik analiz, bu jeopolimerlerin 800 °C'ye kadar termal olarak kararlı olduğunu ortaya koymuş, ancak 800 °C'de iki saat boyunca muamele edilen numunelerin XRD analizinde kuvars, kristobalit ve tridimit oluşumu gözlemlenmiştir. Sentezlenen jeopolimerler, adsorban miktarı, çözeltinin pH'ı ve çalkalama süresinin etkisi araştırılarak metilen mavisi adsorpsiyonu için kullanılmıştır. Kesikli kinetik çalışma ile

adsorpsiyonun sözde ikinci derece reaksiyon kinetik modeline en iyi şekilde uyduğu gözlemlenmiştir. İzoterm modelleme çalışmalarında, adsorpsiyon mekanizmasını tanımlamak için en uygun Langmuir izoterm modeli görülmüştür. GP-1M ve GP-2M için sırasıyla 2,84 ve 3,01 mg/g'lık deneysel adsorpsiyon kapasiteleri kaydedilmiştir. Kullanılan adsorbanlar, iki saat boyunca 400 °C'de fırın işlemiyle başarılı bir şekilde rejenere edilmiş ve rejenere adsorbanlar, beş tekrar döngüsü için 4,9-5,07 mg/g aralığında gelişmiş adsorpsiyon kapasiteleri sunmuşlardır. Böylece, malzemenin çoklu kullanım için uygun olduğu görülmüştür.

Liu vd., (2022) tarafından yapılan çalışmada açık hücre yapılarına sahip yeni gözenekli fosforik asitle aktive edilmiş jeopolimer köpükler (PAG), basit ve etkili bir işlem ile sentezlenmiştir. Hammadde olarak ticari metakaolin (MK) kullanılmış ve hidrojen peroksit çözeltisi ve Triton X-100 sırasıyla gözenek oluşturun ve köpük dengeleyici maddeler olarak işlev görmüştür. Ortaya çıkan PAG numuneleri, birkaç milimetre civarında makro gözeneklere ve jeopolimer matris üzerinde mikro çatlaklara sahiptir. Yapısal analiz etmek için optik mikroskop, X-ışını kırınımı, enerji dağılımlı spektroskopi ile donatılmış taramalı elektron mikroskobu, Fourier dönüşümü kızılötesi spektrometre, BET yüzey alanı ölçümü vb. gibi farklı analitik araçlar kullanılmıştır. Elde edilen PAG, üniter (Pb, Cd, Ni), ikili (Pb–Cd, Pb–Ni, Cd–Ni) ve üçlü (Pb–Cd–Ni) metal çözeltilerinde ağır metal giderimi için test edilmiştir. PAG tarafından Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Ni^{2+} 'nin aynı anda uzaklaştırılma performansı üzerinde pH'ın etkisi incelenmiştir. Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Ni^{2+} 'nin maksimum giderme verimliliği pH = 7'de elde edilmiş ve üçlü (Pb–Cd–Ni) metal çözeltisinde adsorbe edilen üç metalin seçicilik değerleri sırasıyla Pb^{2+} (11,99 mg/g) > Ni^{2+} (6,16 mg/g) > Cd^{2+} (2,81 mg/g) şeklinde bulunmuştur. Adsorpsiyon mekanizmaları, jeopolimer matrisinde H^+ ile değiştirilen ağır metaller ve PAG üzerinde bol miktarda –OH gruplarıyla (Si–OH, P–OH, Al–OH) yüzey kompleksleşmesidir. Asitle aktive edilmiş jeopolimer köpüklerin ağır metal adsorpsiyon kapasitelerinin, literatürde bildirilen alkaliyle aktive edilmiş jeopolimer monolitlerden daha yüksek olduğu saptanmıştır. Bu da atık su arıtımında yüksek potansiyeli olduğunu düşündürmektedir.

Lu vd., (2022) tarafından yapılan çalışmada uçucu kül, çelik cürufu, metakaolin ve bir alkalın aktivatör (SiO_2/Na_2O molar oranı = 1,33) (ağırlıkça % 44,89 ve ağırlıkça % 20,10) karışımından oluşan gözenekli bir jeopolimer kalıp (PGS) geliştirilmiştir. Ağırlıkça % 2,01; % 33 ve % 8,5 hidrojen peroksit köpürtücü madde kullanılmıştır. PGS'nin mikro özellikleri, X-ray CT, BET, XRD ve FTIR kullanılarak test edilmiştir. Pb^{2+} adsorpsiyonunun

mekanizması, adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon kinetiği, termodinamik ve adsorban karakterizasyonu yoluyla ortaya çıkarılmıştır. Sonuçlar, PGS'nin gözenekli bir yapı olduğunu (en erişilebilir gözenek boyutu 9,31 nm) ve PGS'deki ana kristal fazların ZK-5 zeolit, vaterit, kalsiyum silikat ve vüstit olduğunu göstermiştir. Toplu deneyler, PGS tarafından Pb adsorpsiyonunun en iyi sözde ikinci dereceden kinetik ve Langmuir izoterm modeli tarafından tanımlandığını saptamıştır; bu, adsorpsiyon sürecine kimyasal adsorpsiyonun hakim olduğunu göstermiştir. Ayrıca, PGS'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 59,31 mg/g'a ulaşabilmiştir. PGS kullanılarak Pb^{2+} adsorpsiyon mekanizması temel olarak şunları içermiştir: (1) iyon değişimi, (2) Pb ve PGS arasında bir kompleksleşme reaksiyonu, (3) Pb'nin ve ZK-5 zeolit ve zeolit benzeri kafes immobilizasyonu fazı, (4) PGS tarafından fiziksel adsorpsiyon.

Padmapriya vd., (2022) tarafından yapılan çalışma atık suyun arıtılmasında kullanılan düşük maliyetli adsorban, deniz suyu bazlı jeopolimer (SW-GP) kullanarak metilen mavisi (MB) boyasının maliyet etkin bir şekilde giderilmesi ile ilgilidir. Kömür uçucu külü (F Sınıfı), dip külü (BA) ve Öğütülmüş Granül Yüksek Fırın Cürufu (GGBS) gibi hammaddeler farklı endüstriyel yan ürünlerden faktoriyel karışım tasarımı ile hazırlanmıştır. Adsorban, ana fonksiyonel grupları tanımlamak için Fourier-Dönüşümlü Kızılötesi spektroskopisi (FTIR) kullanılarak karakterize edilmiştir. Element bileşiminin yüzdesi, X-ışını floresan (XRF) analizi ile hesaplanmıştır. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi, adsorbanda mullit ve kuvarsın varlığını doğrulamıştır. Yüzey alanı Brunauer–Emmett–Teller (BET) analizi ile 11,85 m²/g, gözenek boyutu dağılımı Barrett–Joyner–Halenda (BJH) modeli ile 0,025 cm³/g olarak hesaplanmıştır. Jeopolimerin optimum dozajında (0,08 g/L) metilen mavisi renk giderme etkinliği yani adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla % 81,36 ve % 59,52 mg/g olarak bulunmuştur. Deniz suyu bazlı jeopolimer (SW-GP), sentezde daha az enerji tüketimi, daha geniş yüzey alanı ve adsorpsiyon işlemi ile sulu bir ortamda metilen mavisinin giderilmesi için 800°C'ye kadar daha uzun termal stabilitesi nedeniyle verimli bir adsorban olarak çalıştığı saptanmıştır.

Panda vd., (2018) yaptıkları bir çalışmada pirofilit madeni atıklarından sentezlenen jeopolimerin sulu bir çözeltiden Co, Cd, Ni ve Pb gibi ağır metaller için bir adsorban olarak etkinliğini araştırmışlardır. Maden atığı numunesinin kimyasal analizi, numunenin jeopolimer oluşumu için olası bir kaynak olduğunu gösteren Ca ve Mg taşıyan fazların yanı sıra silika (% 49,38) ve alüminanın (% 24,95) varlığını ortaya çıkarmıştır. Atık numunenin X-ışını kırınım çalışmaları, az miktarda anortit ve albit ile birlikte pirofilit, kuvars ve

muskovitin varlığını göstermiştir. Bu fazların varlığı ayrıca taramalı elektron mikroskobu-enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi ve elektron probu mikroanaliziyle de doğrulanmıştır. Toplu adsorpsiyon çalışmaları, orijinal atık örneğine kıyasla jeopolimerin gelişmiş adsorpsiyon kapasitesini desteklemiştir. Ağır metallerin % 98-99 aralığındaki maksimum giderimi, jeopolimer tarafından pH 7,8'de, 343 K sıcaklıkta ve 10 ppm'lik başlangıç metal derişiminde gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon verilerinin Langmuir modeline, Temkin modeline ve yalancı birinci mertebe hız kinetiğine uygun olduğu bulunmuştur.

Zhang vd., (2007) tarafından yapılan çalışma da cüruf ve metakaolin kullanılarak jeopolimer sentezi ve cüruf bazlı jeopolimerin Pb ve Cu iyonları varlığında immobilizasyon davranışları incelenmiştir. Cüruf bazlı jeopolimerin sentezi, dört farklı cüruf içeriği (% 10, % 30, % 50, % 70) ve üç tip kürlenme rejimi (standart kürlenme, buharla kürlenme ve otoklav kürlenme) incelenerek basınç ve eğilme dayanımına göre optimum sentez koşulları belirlenmiştir. Test sonuçları, buhar kürlenmede sentezlenen % 50 cüruf içeren jeopolimer harcın (8 saat için 80 derece °C) daha yüksek mekanik dayanımlar sergilediğini göstermiştir. Cüruf bazlı jeopolimer harcın basınç ve eğilme dayanımları sırasıyla 75,2 MPa ve 10,1 MPa'dır. Ek olarak, cüruf bazlı jeopolimer harcın mikroyapısını karakterize etmek için FITR, XRD ve SEM teknikleri kullanılmıştır. Analizer, cüruf bazlı jeopolimerik ürünlerin amorf malzeme olduğunu, SEM analizi, cüruf bazlı jeopolimer macun içinde aynı anda jeopolimerik jel ve kalsiyum silikat hidrat (C-S-H) jelinin oluşmasının mümkün olduğunu göstermiştir. Ağır metallerin immobilizasyonu, liç testleri, yukarıdaki optimum koşul altında sentezlenen cüruf bazlı jeopolimer harcının immobilizasyon davranışlarını araştırmak için kullanılmıştır. Liç testleri, cüruf bazlı jeopolimer harcının Cu ve Pb ağır metal iyonlarını etkili bir şekilde hareketsiz hale getirebileceğini ve ağır metallerin cüruf jeopolimerik matrisine % 0,1-0,3 aralığında dahil edildiğinde hareketsizlik verimliliğinin % 98,5 daha yüksek olduğunu göstermektedir. Pb, büyük dozlarda Cu'dan daha iyi immobilizasyon verimliliği sergilemiştir.

Zheng vd., (2019) tarafından yapılan çalışma da uçucu kül bazlı jeopolimerlerin amorf jellerini zeolitlere dönüştürülmesi, bu sayede atık su arıtımında potansiyel kullanımı için adsorpsiyon özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Na-P₁ zeolitinin olduğu optimal kristalleşme koşulları ve kristalleşme derecesi, ortaya çıkan mikro yapı ve basınç dayanımı arasındaki ilişki araştırılmıştır. Sonuçlar, jeopolimerlerde Na-P₁ zeolit oluştururken 90°C'lik bir sertleştirme sıcaklığının, 60°C'lik bir sertleştirme sıcaklığından daha etkili olduğunu göstermiştir. En uygun alkali derişimi (ağırlıkça % Na₂O/uçucu kül) ve

alkali aktivatör modülü ($n(\text{SiO}_2)/n(\text{Na}_2\text{O})$) sırasıyla 15 ve 1,5 bulunmuştur. Amorf jellerin kristalli zeolitlere, yani daha düzenli yapılara geçişi, belirli bir basınç dayanımı kaybına yol açmıştır. Bununla birlikte, optimal matris hala 13,5 MPa basınç dayanımını korumuştur. Jeopolimer matrisinin kation değişim kapasitesinin (CEC), kristal boyutunun bir fonksiyonu olduğu gösterilmiştir ve en yüksek CEC, optimum şartlarda dönüştürülmüş jeopolimerde meydana gelmiştir.



6. MATERYAL VE YÖNTEM

Deneyleerde kullanılan tüm kimyasal maddeler analitik saflıktadır ve deneysel çalışmalar için taze olarak hazırlanmıştır. Gerçekleştirilen deneyler boyunca deiyonize su kullanılmıştır.

6.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Deney sırasında kullanılan kimyasal malzemeler, kullanım amaçları ve firma bilgileri Çizelge 6.1’de listelenmiştir.

Çizelge 6.1. Kullanılan kimyasal malzemeler, özellikleri ve kullanım amaçları

Kimyasal madde	Kimyasal formülü	Cas No	Firma	Kullanım amaçları
Sodyum Hidroksit (Pellet)	NaOH	1310-73-2	SigmaAldrich	pH ayarı ve jeopolimer hazırlama
Sodyum Silikat	Na ₂ SiO ₃	1344-09-8	SigmaAldrich	Jeopolimer hazırlama
Hidroklorik Asit	HCl	7647-01-0	Sigma Aldrich	pH ayarı
Sülfürik Asit	H ₂ SO ₄	7664-93-9	SigmaAldrich	Cr ⁶⁺ tayini
Aseton	C ₃ H ₆ O	67-64-1	SigmaAldrich	Cr ⁶⁺ tayini
Amonyak	NH ₃	7664-41-7	SigmaAldrich	Cu ²⁺ tayini
Bakır Nitrat Trihidrat	Cu(NO ₃) ₂ × 3 H ₂ O	10031-43-3	MERCK	Sentetik atık su hazırlama
Potasyum Dikormat	K ₂ Cr ₂ O ₇	7778-50-9	MERCK	Sentetik atık su hazırlama
Sodyumdietilditiyokarbomat	C ₆ H ₁₆ NNaO ₃ S ₂	128-04-01	MERCK	Cu ²⁺ tayini
1,5-difenilkarbazid	((C ₆ H ₅)N ₂ H ₂) ₂ CO	140-22-07	MERCK	Cr ⁶⁺ tayini

6.2. Kullanılan Cihazlar

Yapılan bu deneysel çalışmada adsorban olarak, Zonguldak Çatalağzı Termik Santralinin yan ürünü olan F tipi uçucu kül ve seramik sektörü yan ürünü olan metakaolin katkılı jeopolimer malzeme kullanılmıştır. Jeopolimerizasyon ve ağır metal iyon adsorpsiyonu deneyleri sırasında kullanılan ekipmanlar, marka/model bilgileri ve kullanım amaçları Çizelge 6.2’de listelenmiştir.

Çizelge 6.2. Kullanılan cihazlar, marka/model bilgileri ve kullanım amaçları

Cihaz	Marka/Model	Kullanım amaçları	Ek bilgiler
Hassas terazi	Scaltec SBC 31	Kimyasal tartımı	Terazi kalibrasyonu, önceden belirlenmiş olan kalibrasyon ağırlığı kullanılarak terazinin doğruluğunu kontrol etme işlemi yapılmıştır.
pH ve sıcaklık ölçer	Hanna Edge Bench Meter with pH/ Temperature	Atıksu pH ve sıcaklık ölçümü	Prob kalibrasyonu günlük olarak pH 4 ve pH 10 tampon çözeltileri ile yapılmıştır.
Otomatik mikser	Heidolf RZR 2041	Homojen çözeltinin elde edilmesi	Ana motorun soğutması, sabit hızda bir motorla çalışan ayrı bir fan ile gerçekleşir.
Mekanik öğütücü	SPEX 8000D Mixer/Mill	Jeopolimerizasyon deneyi	Bu cihaz 1000 Watt çıkış ve 3000 rpm ile 20.000 rpm arasında değişen dönüş hızlarına sahiptir.
Mekanik elek	Retsch 5657 HAAN W.German elek seti	Jeopolimerin boyut dağılımının belirlenmesi	Her eleme işlemi sonrasında mekanik elekler saf su ile yıkanmıştır.
Etüv	MMM Ecocell 111	i) Jeopolimerizasyon deneyi ii) Hammaddelerin kurutulması	Bu cihaz 60 °C – 250 °C aralığındaki sıcaklık değerleri için analog veya dijital termostat ile ayarlanabilen iki kat saç levhadan oluşmaktadır.
Isıticılı çoklu karıştırıcı	KikaWerke-RT 10	Adsorpsiyon deneyi	Atıksu numunelerinin farklı adsorbanlar ile aynı koşullar altında temasının sağlanması için 10 bölmeye sahip manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.
Sıcak plakalı manyetik karıştırıcı	Biosan MSH-300	Sentetik atık su hazırlama	Sıvıların sisteme erişimini önlemek için kontrol panosu üzerinde sıvı drenajı kullanılmıştır.
UV-Vis Spektrofotometre cihazı	Shimadzu UV-1800	Adsorpsiyon deneyi	Bu cihaz 190 ila 1100 nm arasında farklı dalga boyları üreterek istenilen sıvıda ya da gazda çözünmüş herhangi maddenin derişimini belirleyebilmektedir.
Santrifüj cihazı	Centurion Scientific C2 Series	Adsorpsiyon deneyi	Atıksu numuneleri 5 dakika boyunca 6000 rpm’de dönecek şekilde ayarlanmış cihazda santrifüjlenmişlerdir.
SEM analiz cihazı	JEOL JSM-5600LV	Jeopolimerlerin mikro yapısının belirlenmesi	
XRD analiz cihazı	PANALYTICAL EMPYREAN	Jeopolimerlerin iç yapısında bulunan fazların belirlenmesi	
XRF analiz cihazı	Rigaku /ZSX Primus	Jeopolimerlerin elementel seviyedeki içeriklerinin tespiti	
FTIR analiz cihazı	PerkinElmer Spectrum Two	Fonksiyonel grupların belirlenmesi	

6.3. Jeopolimerlerin Hazırlanması

Şekil 6.1’de jeopolimer malzeme üretimi basamakları ve akış şeması gösterilmiştir.

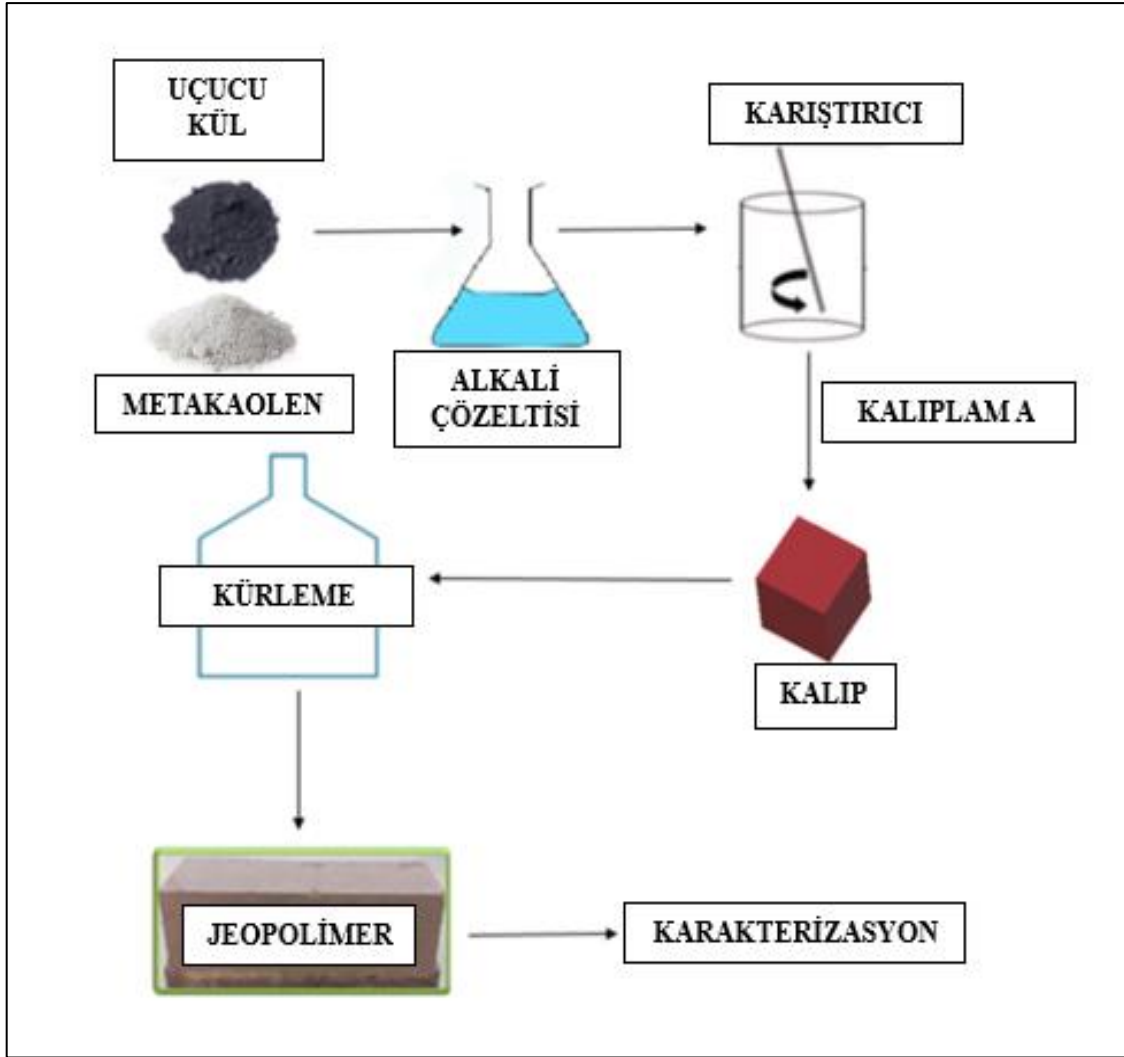
Jeopolimerizasyon reaksiyonunda önemli rol oynayan alkali aktifleştirciler olarak alkaliler veya alkali silikatlar olarak bilinmektedir. En sık kullanılan alkali aktifleştirciler, sodyum hidroksit (NaOH) ve potasyum hidroksit (KOH)’dır. Ayrıca sodyum hidroksitin, potasyum hidroksitten daha iyi bir alkali aktivatör olduğunu keşfedilmiştir (Çetin, 2017). Jeopolimer malzemelerin hazırlanmasında uçucu külün alkali ortamda aktifleştirilmesi için teknik sodyum hidroksit pelletler (kütlece % 98 NaOH ve % 2 Na₂CO₃) kullanılmıştır.

Jeopolimer numunelerinin hazırlanmasında polimerleşme reaksiyonlarının sağlanabilmesi amacıyla teknik sodyum silikat (molce % 28,7 SiO₂; % 8,9 Na₂O) kullanılmıştır. Karışımındaki sodyum silikat sıvı formda, katı formdaki sodyum hidroksit ise 12 M derişiminde kullanılmıştır. 12 M derişiminde hazırlanan sodyum hidroksit çözeltisi, sodyum silikat ile 10 dakika boyunca karıştırılarak aktifleştirici çözelti elde edilmiştir.

Jeopolimer üretimi iki ayrı grupta gerçekleştirilmiştir. İlk grupta üretilen jeopolimerlerde hammadde kaynağı olarak F sınıfı uçucu kül kullanılmıştır. Uçucu kül çimento mikserine konulduktan sonra alkali aktifleştirici çözelti eklenerek 15 dakika süresince karıştırılmıştır. Elde edilen jeopolimer hamurları, 4x4x16 cm ebatlarındaki çelik kalıplara dökülmüştür. Jeopolimer hamurun yapışmasını önlemek amacıyla çelik kalıplar yağlanmıştır. Her bir kalıp hamuru sarsma tablasına yerleştirilerek içerisinde hava kabarcığının kalmaması için 50 kez sarsılmıştır.

Daha sonra jeopolimer hamuru 120°C sıcaklıkta 15 saat (JFUK15) ve 24 saat (JFUK24) süre ile kür edilmiştir. İkinci grupta üretilen numunelerde hammadde olarak uçucu kül (JUK) ve metakaolin (JMK) kullanılmıştır. Hammaddeler çimento mikserinde alkali aktifleştirici çözelti ile 15 dakika karıştırıldıktan sonra 120°C sıcaklıkta 6 saat süre ile kür edilmiştir. Kür işleminin ardından otojen iyileşme yapması için 28 gün süresince laboratuvar koşullarında yaşlandırılmıştır. Mikro yapılarının belirlenebilmesi ve adsorpsiyon deneylerinde kullanılmaları için halkalı öğütücüde öğütülmüş ve toz haline getirilmiştir.

Öğütülmüş jeopolimerler mekanik elek sisteminde elenerek (Şekil 6.3) adsorpsiyona hazırlanmıştır. Elekten alınan 0,074 mm (200 mesh) partikül aralığındaki jeopolimerler kullanılmıştır. Üretilen JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerlerinin BET ile belirlenmiş yüzey alanı değerleri sırasıyla 8,2; 8,8; 4,7 ve 5,8 olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.1. Jeopolimerizasyon deney düzeneği akış şeması ve basamakları



Şekil 6.2. Mekanik karıştırıcı ve kütleme işleminin yapıldığı fırın



Şekil 6.3. Mekanik öğütücü ve elek sistemi



Şekil 6.4. Jeopolimerlerin fırında kurutulması ve desikatörde muhafaza edilmesi

6.4. Jeopolimerlerin Karakterizasyonu

Üretlin jeopolimer numunelerin karakterizasyonları X-Işını Floresans Spektrometresi (XRF), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FTIR), X-Işınları Difraktometresi (XRD) analizleri ile gerçekleştirilmiştir.

6.4.1. X-Işını Floresans Spektrometresi (XRF) Analizi

XRF analizleri jeopolimer numunelerde bor-uranyum aralığındaki elementlerin analizlerinin numune matrisine bağlı olarak (% kütlece) ağırlık mertebesinde yapılmıştır. Kaba numuneler tungsten halkalı öğütücü ile 63µm altına gelecek şekilde öğütülmüştür. Daha sonra numune 105±5°C etüvde 4 saat kurutulmak üzere bekletilmiştir. Ham numunelerin, 1000°C'de kızdırma kaybına bakılmıştır. Numuneler uygun metoda göre hazırlanıp Eskişehir Teknik Üniversitesi Seramik Araştırma Merkezinde bulunan Rigaku marka ZSX Primus model XRF cihazı ile ölçüme alınmıştır. Elde edilen XRF sonuçları Bulgular ve Tartışma bölümünde Çizelge 7.57-7.60'da yer almaktadır.

6.4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Üretilen jeopolimerlerin yüzey yapısının gözlenmesi amacıyla SEM (Taramalı Elektron Mikroskop) görüntüleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezin'de bulunan JEOL JSM-5600LV SEM cihazı

ile elde edilmiştir. Görüntüler alınmadan önce örnekler karbon bant ile tutucuların üzerine yerleştirilmiştir. Aktive edilmeden önceki ve aktivasyon sonrasında elde edilen jeopolimerlerin $\times 1000$ ve $\times 15000$ büyütme oranı ile meydana gelen gözenek yapıları görüntülü olarak kaydedilmiştir. Elde edilen SEM görüntüleri Bulgular ve Tartışma bölümünde Şekil 7.37-7.40'da yer almaktadır.

6.4.3. Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FTIR) Analizi

FTIR spektroskopisi, jeopolimerlerin Si-O ve Al-O bağlarının ana reaksiyon bölgelerini araştıran bir analiz yöntemidir (Ryu vd., 2013). Sentezlenen tüm jeopolimer numunelerin fonksiyonel bağ özellikleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezin'de bulunan PerkinElmer Spectrum Two FTIR Spektrometresi cihazında analiz edilerek tespit edilmiştir. 28 gün boyunca yaşlandırılan jeopolimer numunelerinin belirlenen dalga boyu aralığı ile ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) pelletleme işlemi yapılmaksızın FTIR analizi gerçekleştirilmiştir. Ölçüm ortamından gelebilecek olası hatalar engellemek için her ölçümden önce "background" çekimi yapılmıştır. Elde edilen FTIR diyagramları Bulgular ve Tartışma bölümünde Şekil 7.41-7.44'de yer almaktadır.

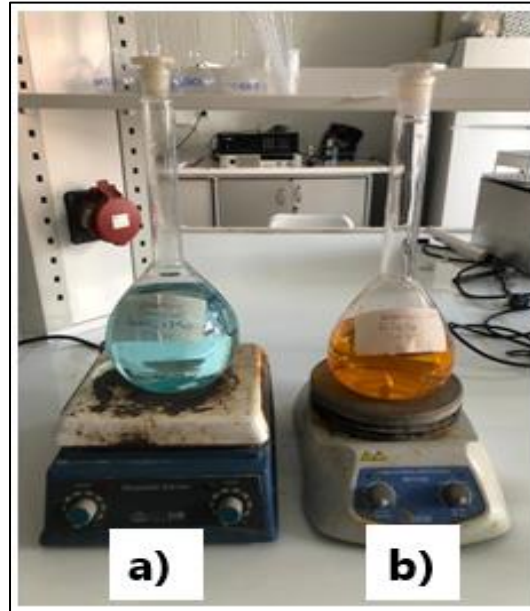
6.4.4. X-Işınları Difraktometresi (XRD) Analizi

Sentezlenen tüm jeopolimer numunelerin kristalografik özellikleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezin'de bulunan Panalytical EMPYREAN X-ray diffraction cihazı ve Cu-K α tüpü kullanılarak analiz edilmiştir. 28 gün boyunca yaşlandırılan jeopolimer numuneleri numune kabına düz bir yüzey oluşturacak şekilde yerleştirilmiş ve 2Θ $5-80^\circ$ arasında değişen difraksiyon açılarında çalışılmıştır. Elde edilen XRD diyagramları Bulgular ve Tartışma bölümünde Şekil 7.45-7.48'de yer almaktadır.

6.5. Cr^{6+} ve Cu^{2+} İçeren Atık Suların Adsorpsiyon Yöntemi ile Arıtımı

Cr^{6+} ve Cu^{2+} adsorpsiyon deneylerinde farklı parametrelerin adsorpsiyon kapasitesi ve ağır metal giderim yüzdesi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Ağır metal başlangıç derişiminin etkisinin belirlenmesi amacı ile farklı derişimlerdeki ağır metal çözeltileri deneylerden önce hazırlanarak çözünmeleri tamamlanincaya kadar karıştırılmıştır. Bu çalışmada; Cr^{6+} ve Cu^{2+} başlangıç derişimi (25; 50; 100; 150; 200 mg/L), sıcaklık (298; 308; 318K; 328K), adsorban dozajı (0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; 1,0 g), temas süresi (30-1440 dakika) ve pH (3; 5; 7; 9; 11) parametrelerinin adsorpsiyon verimi üzerine etkileri araştırılmıştır.

Sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemi ile ağır metal giderim çalışmaları kesikli sistem ile gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyondan önce üretilmiş olan tüm jeopolimerler 24 saat boyunca 105 °C’de nem uzaklaştırmak amacıyla etüvde bekletilmiştir. Daha sonra etüvden çıkarılan jeopolimerler desikatörde muhafaza edilmiştir. Şekil 6.6’da görülebileceği gibi öncelikle üretilen jeopolimerler belirli miktarlarda hassas tarazide tartıldıktan sonra belirli derişimlerde ağır metal içeren çözeltilere eklenmiştir. pH ayarlamaları 0,1 mol/L NaOH ve 0,1 mol/L HCl kullanılarak ölçülmüştür. Jeopolimer içeren çözeltiler daha sonra sabit karıştırma hızı ve sabit sıcaklık sağlayan çoklu karıştırıcıda denge sağlanana kadar bekletilmiştir.



Şekil 6.5. Sentetik olarak hazırlanmış 1000 ppm’lik stok çözeltiler a) Cu^{2+} çözeltisi b) Cr^{6+} çözeltisi

Adsorpsiyon işlemi sırasında sistem dengeye ulaştığında adsorban maddenin birim kütlesinin adsorpladığı madde miktarı, sıcaklık, derişim, basınç veya denge basıncının bir fonksiyonudur. Çalışmada ağır metal giderim verimini belirlemek için, Eşitlik 6.1 ve Eşitlik 6.2’de verilen adsorpsiyon dengesinde adsorpsiyon kapasitesi (q_e) ve yüzde giderim verimi hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad (6.1)$$

$$\% \text{ Giderim Verimi} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \quad (6.2)$$

Burada,

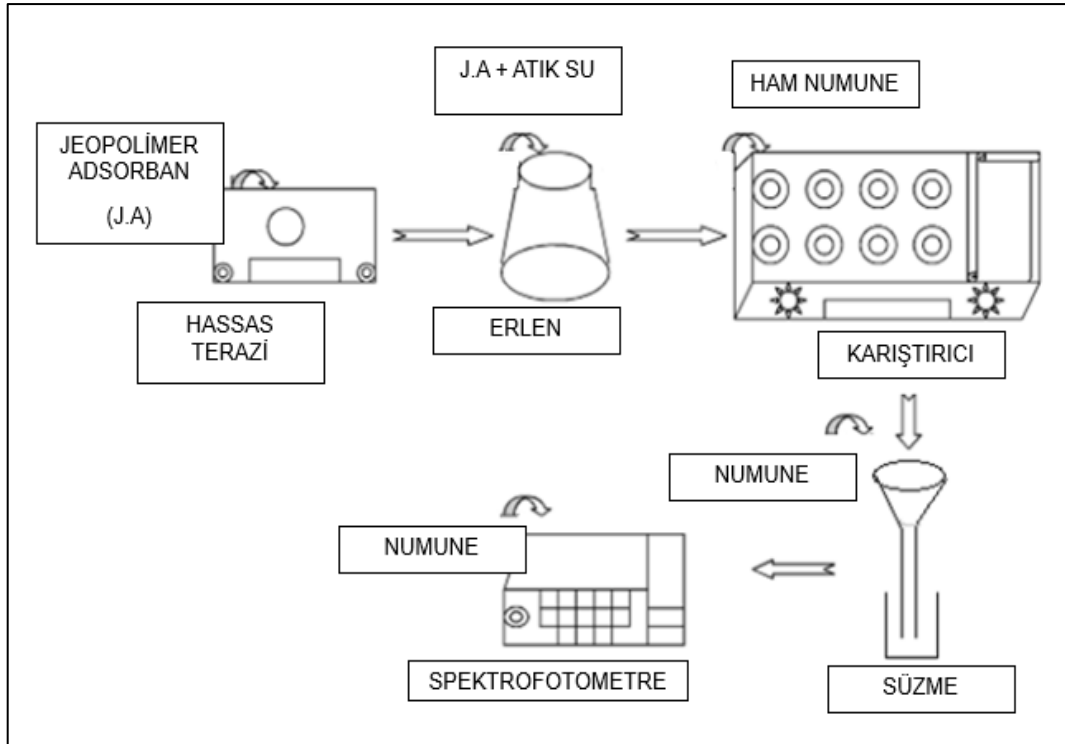
q_e : Adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi (mg/g, mol/g)

C_0 : Çözeltinin (kirleticinin) başlangıç derişimi (mg/L),

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin (kirleticinin) derişimi (mg/L),

m : Adsorban miktarı (g),

V : Çözelti hacmi (mL)’dir.



Şekil 6.6. Adsorpsiyon deney düzeneği akış şeması ve basamakları



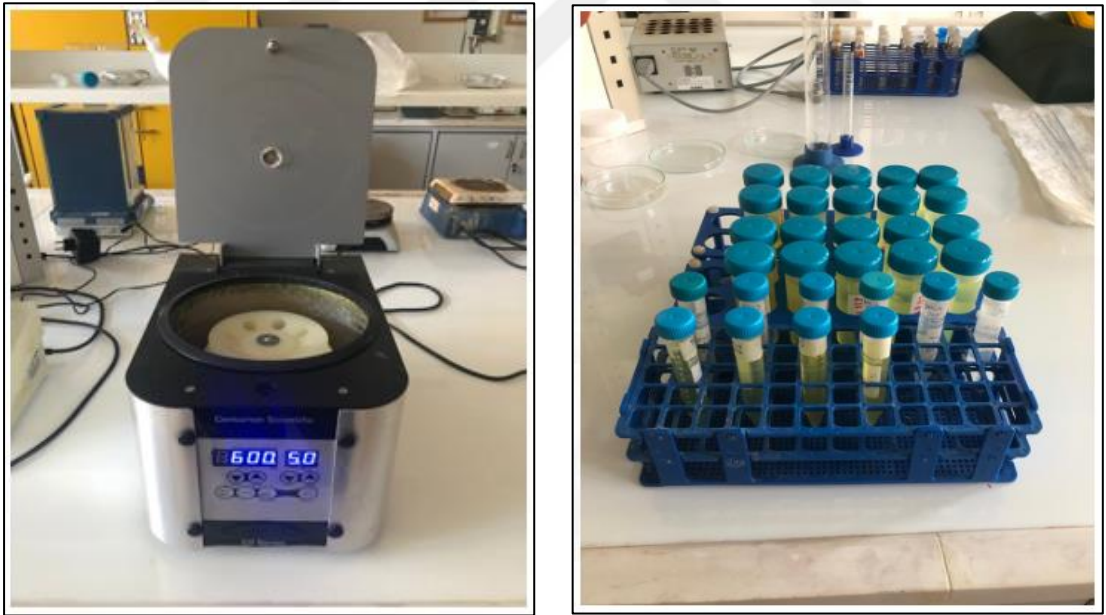
Şekil 6.7. Hassas tarazi ve pH ölçer



Şekil 6.8. Isıticılı çoklu karıştırıcıda gerçekleştirilen Cr⁶⁺ adsorpsiyon denegi ve Cr⁶⁺ tayini



Şekil 6.9. Isıticılı çoklu karıştırıcıda gerçekleştirilen Cu^{2+} adsorpsiyon deneği ve Cu^{2+} tayini



Şekil 6.10. Santrifüj cihazı ve santrifüjlemeden sonra elde edilen berrak çözeltiler

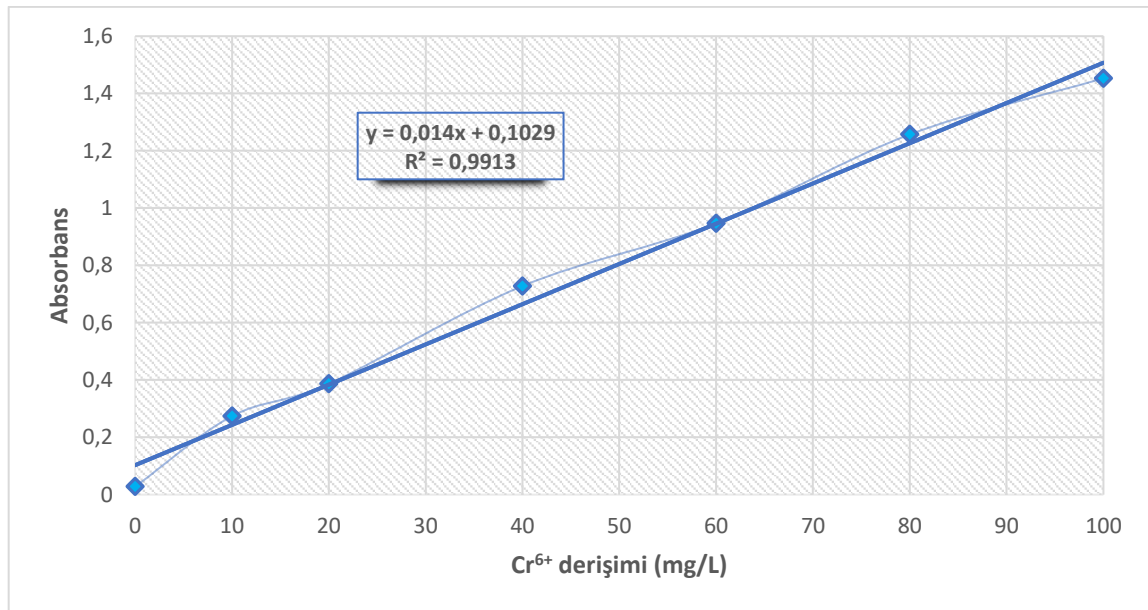
6.5.1. UV-Vis Spektrofotometre ile Cr^{6+} Derişiminin Belirlenmesi: Difenilkarbazid Yöntemi

Cr^{6+} çözeltilerini hazırlamak için, öncelikle 1000 ppm'lik (mg/L) stok çözeltisi hazırlanmıştır. 1000 mg/L derişiminde hazırlanan çözelti deiyonize su ile seyreltilerek 10; 20, 40, 60, 80, 100 mg/L derişimindeki çözeltiler elde edilmiştir.

0, 25 g 1,5-difenilkarbazid 50 mL aseton içerisinde çözündürüldükten sonra Cr^{6+} ile birlikte bir ortamda kırmızımsı-eflatun rengini alması beklenir. Cr^{6+} içeren çözeltilerden 1 mL alınarak 50 mL'lik balon jöjeye koyulmuştur. Üzerine 1 mL, 0,2 N H_2SO_4 (% 97 saflıkta, yoğunluğu 1,84 g/cm³) ve 1 mL 1,5-difenilkarbazid çözeltisi eklenip saf su ile 50 mL'ye tamamlanmıştır. Bu çözeltinin derişimi, UV-Vis spektrofotometre cihazı kullanılarak Ek Açıklama - B1 'de verilen spektruma göre 542 nm dalga boyunda ölçüm yapılmış ve kalibrasyon doğrusu Şekil 6.11'de gösterildiği gibi çizilmiştir. Çizelge 6.3.'de kalibrasyon doğrusu için kullanılan değerler verilmiştir.

Çizelge 6.3. Cr^{6+} için kalibrasyon doğrusu verileri

Derişim (mg/L)	0	10	20	40	60	80	100
Absorbans	0,000	0,274	0,387	0,728	0,947	1,257	1,453



Şekil 6.11. Cr^{6+} için kalibrasyon doğrusu

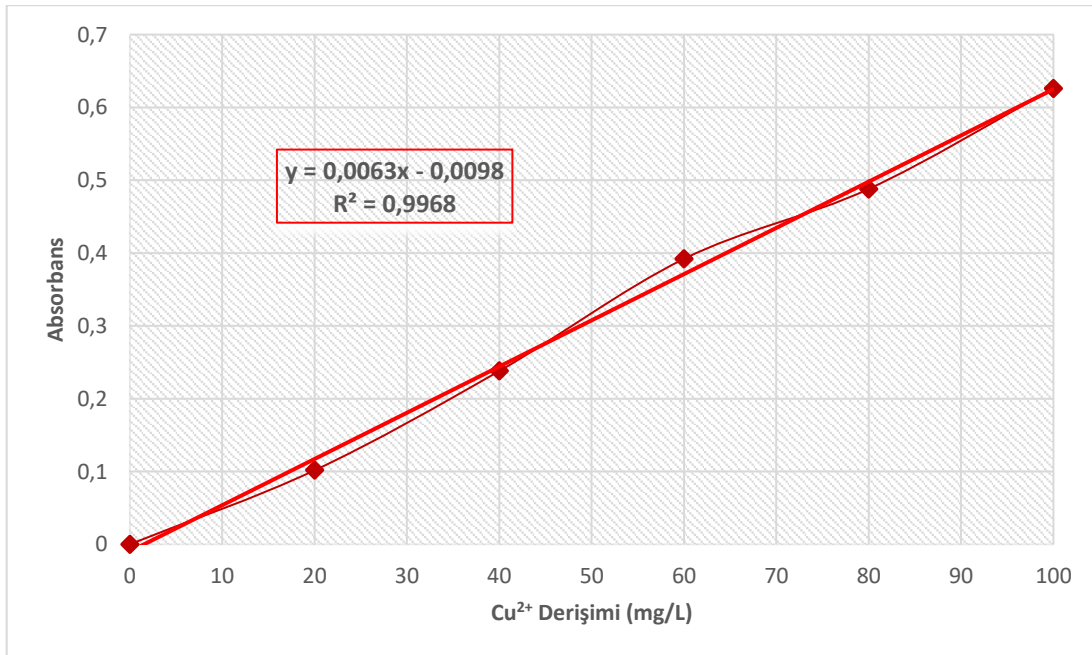
6.5.2. UV-Vis Spektrofotometre ile Cu^{2+} Derişiminin Belirlenmesi: Karbomat Yöntemi

Cu^{2+} çözeltilerini hazırlamak için, öncelikle 1000 ppm'lik (mg/L) stok çözeltisi hazırlanmıştır. 1000 mg/L derişiminde hazırlanan çözelti deiyonize su ile seyreltilerek 20, 40, 60, 80, 100 mg/L derişimindeki çözeltiler elde edilmiştir.

1 g sodyumdietilditiyokarbomat 100 mL su içinde çözündürülmüştür. Cu^{2+} çözeltisi içerisinde karıştırıldığında hafif bazik ortamda kahverengimsi sarı rengini alır. Cu^{2+} içeren çözeltiden 1 mL alınarak 25 mL'lik balon jöjeye koyulmuştur. Üzerine 20 mL 1,5 N NH_3 ve 0,2 mL sodyumdietilditiyokarbomat çözeltisi eklenip saf su ile 25 mL'ye tamamlanmıştır. Bu çözeltinin derişimi, UV-Vis spektrofotometre cihazı kullanılarak EK Açıklama - B2'de verilen spektruma göre 454 nm dalga boyunda ölçüm yapılmış ve kalibrasyon doğrusu çizilmiştir (Şekil 6.12). Çizelge 6.4'de kalibrasyon doğrusu için kullanılan değerler verilmiştir.

Çizelge 6.4. Cu^{2+} için kalibrasyon doğrusu verileri

Derişim (mg/L)	0	20	40	60	80	100
Absorbans	0,000	0,1016	0,238	0,392	0,488	0,626



Şekil 6.12. Cu^{2+} için kalibrasyon doğrusu

6.5.3. ICP-MS İndüktif Eşleşmiş Plazma – Kütle Spektroskopisi Cihazı ile Ağır Metal Derişimlerinin Belirlenmesi

Optimum parametrelerde yapılan adsorpsiyon deneyleri sonrasındaki derişimlerin ölçümü kontrol amacı ile Thermo iCAP RQ ICP-MS İndüktif Eşleşmiş Plazma – Kütle Spektroskopisi cihazı ile de yapılmıştır. Tepkime süresinin bitiminden sonra alınan numuneler ölçüm öncesinde 5 dakika 600 rpm devir hızında santrifüje tabi tutulmuştur.

ICP-MS analizinde ilk olarak derişimi 0 kabul edilen kör çözelti (blank) okutulmuştur. Daha sonra analiz için en az 5 farklı derişimde standart çözelti hazırlanmış ve cihazda yeniden okutulmuştur. Okutulan standart çözeltiler ile cihaz programında otomatik olarak numune matrisine bağlı bir şekilde 0,1 ppm (100 ppb) ve 1 ppm (1000 ppb) derişim aralığında kalibrasyon grafiğı çizdirilmiştir.

Daha sonra otoörnekleyiciye yerleştirilen bilinmeyen numunelerin enjeksiyonu yapılarak plazmaya verilmiştir. Enjeksiyon esnasında numuneler Ar gazı ile aerosol haline getirilmiştir. ICP-MS analizinde 10000 K sıcaklığındaki Ar plazmasının kullanılmasının amacı numunenin maksimum oranda iyonlaştırılmasıdır. Çünkü sistem iyonun kütle/yük (m/z) oranına dayanarak ayırıştırma ve analiz yaptığı için numunenin homojen olarak maksimum oranda iyonlaştırılması önem arz eder.

Bu aerosoller plazmaya ulaştığında içindeki Cr^{6+} ve Cu^{2+} metalleri iyonlaştırılarak kütle spektrofotometresine gönderilir. Kütle spektrofotometresinde oluşan iyonlar öncelikle quadropolde m/z oranına bağlı olarak birbirilerinden ayırıştırılırlar. Ayırıştırılan iyon demetleri dedektöre gönderilir ve dedektörden alınan sinyalde kalibrasyon grafiğı üzerinden derişim hesaplaması yapılır.

Hacimce % 2'lik nitrik asit çözeltisi hazırlanarak ICP-MS sisteminde otoörnekleyici için yıkama çözeltisi olarak kullanılmıştır. Her numune enjeksiyonundan sonra yıkama enjeksiyonu yapılarak sistem hattı temizlenmiştir.

7. BULGULAR VE TARTIŞMA

7.1. Cr⁶⁺ Ağır Metal İyonu Adsorpsiyonunda Elde Edilen Sonuçlar

Bu çalışmanın ilk aşamasında Cr⁶⁺ ağır metal iyonunun JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimer numuneleri kullanılarak atık sudan giderimi amaçlanmıştır.

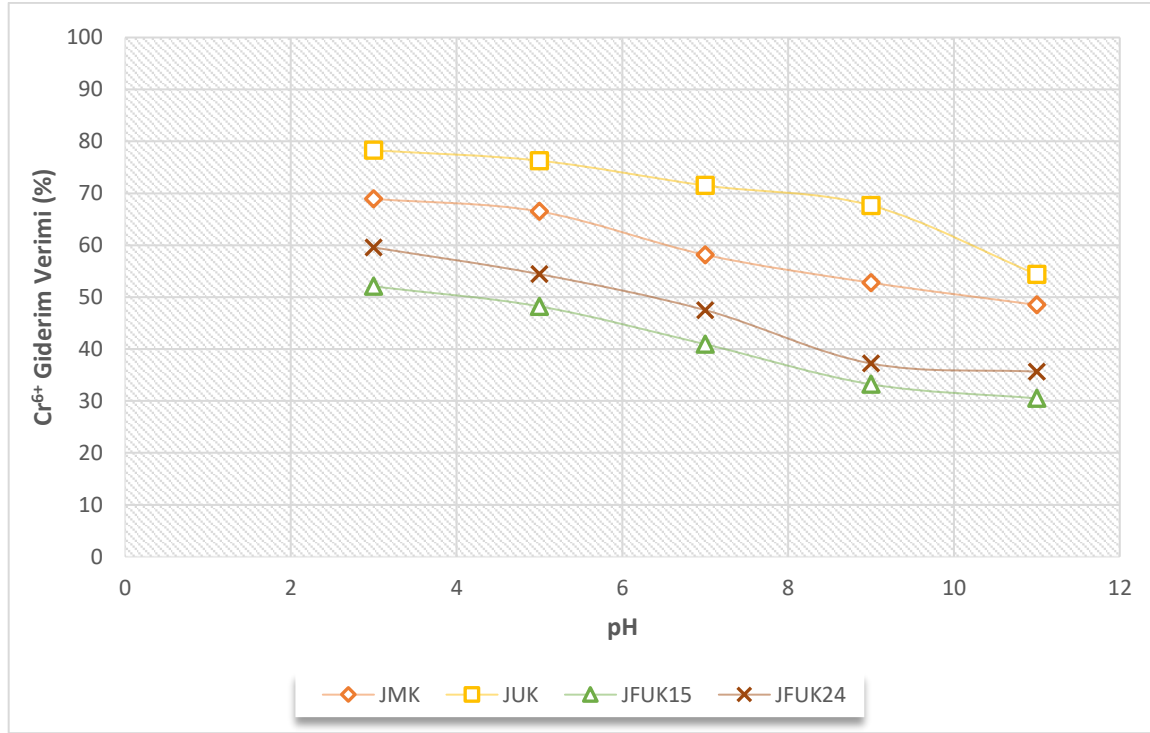
7.1.1. pH'ın Cr⁶⁺ Adsorpsiyonu Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi

Cr⁶⁺ elektriksel yönden yüklü bir iyon olduğu için pH'ın etkisi önemli bir parametredir (He vd., 2023). Çözeltinin başlangıç pH'ı hem metal bağlayan bölgeleri hem de suyun kimyasını etkilemesi sebebiyle Cr⁶⁺ adsorpsiyon veriminin düzgün bir şekilde değerlendirilebilmesi için optimum pH'ın doğru bulunması gerekmektedir (Kahraman ve Edebali, 2016).

Deney sırasında çözeltilerin pH ayarlamaları için 0,1 M HCl, 0,1 M NaOH kullanılmıştır. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimeri kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon işleminde Cr⁶⁺ adsorpsiyonuna başlangıç pH'ın (3,5,7,9,11) etkisini belirlemek için 100 mg/L derişimde, 0,1 g adsorban, 25 °C sıcaklık ve 24 saat temas süresi ile çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.1 ve Şekil 7.1-7.2'de verilmiştir.

Çizelge 7.1. pH'ın adsorpsiyon kapasitesi ve Cr⁶⁺ giderim verimine etkisi (Adsorban miktarı=0,1 g; başlangıç çözelti derişimi=100 mg/L; T=25°C; temas süresi=24 st)

Adsorban Türü	pH	q (mg/g)	Giderim Verimi (%)
JMK	3	34,46	68,92
	5	33,25	66,49
	7	29,07	58,14
	9	26,39	52,78
	11	24,25	48,49
JUK	3	39,14	78,28
	5	38,14	76,28
	7	35,75	71,49
	9	33,82	67,64
	11	27,18	54,35
JFUK15	3	26,03	52,06
	5	24,10	48,21
	7	20,46	40,92
	9	16,60	33,21
	11	15,25	30,49
JFUK24	3	29,78	59,56
	5	27,21	54,42
	7	23,75	47,49
	9	18,60	37,21
	11	17,82	35,64



Şekil 7.1. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cr^{6+} giderim verimine pH'ın etkisi ($C_0 = 100\text{mg/L}$, $T=25^\circ\text{C}$, $t=24$ st, 150 rpm karıştırma hızı)



Şekil 7.2. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cr^{6+} adsorpsiyon kapasitesine pH'ın etkisi ($C_0 = 100\text{mg/L}$, $T=25^\circ\text{C}$, $t=24$ st, 150 rpm karıştırma hızı)

Şekil 7.1 ve 7.2’de görüleceği üzere pH değeri arttıkça JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerlerinin adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimi azalmıştır. pH = 3’de Cr^{6+} iyonu yaklaşık olarak yukarıda verilen jeopolimerler için sırasıyla % 68,92; % 78,28; % 52,06 ve % 59,56 iken pH = 5’de % 66,49; % 76,28; % 48,21 ve % 54,42’e düşmektedir. Cr^{6+} giderim verimi ile pH arasında ters bir orantı vardır ve pH düştükçe adsorblanan Cr^{6+} miktarında artış gözlenmiştir. Bu durum, çözelti ortamında fazla OH^- iyonunun mevcut olması ve adsorbanın katyonik bir yapı göstermesi ile ilişkilendirilebilir. Yani adsorplanmış moleküller iyonizasyonu engellediği sürece adsorpsiyon artar ve moleküllerin tamamen iyonize olmadığı durumlarda ise adsorpsiyon maksimuma ulaşır. Aşırı alkali şartlarda (13 ve ya 14), krom hidroksitler şeklinde çökebildiği için yüksek pH değerlerinde çalışmak, Cr^{6+} giderim verimini etkileyebilir (Kabdaşlı ve Tünay, 2023).

Düşük pH değerlerinde Cr^{6+} giderim veriminin yüksek olması H_3O^+ iyonunun çözeltide büyük miktarlarda bulunması ile açıklanmaktadır. Aşırı düşük pH’larda, H_3O^+ iyonu, adsorbanın negatif yüzey yükünü nötralize ederek, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (dikromat iyonlarının) difüzyonuna olan direncin etkisini azaltmaktadır (Karakaş, 2019). Literatüre göre katyonik yapıdaki yüzey aktif maddeler veya organik bileşikler nötr ve düşük pH’larda çok iyi iyonize olurken yüksek pH’larda (pH 10-13 gibi) iyonizasyon derecesi büyük oranda azalabilmektedir (Leja, 1982). Bu etkiden dolayı düşük pH’larda adsorpsiyon verimi artmaktadır. Ancak aşırı asidik ortamlarda (pH 3 civarında) adsorpsiyonun azalması ise ortamdaki H_3O^+ iyonlarının jeopolimerin negatif yük merkezlerine adsorplanarak negatif yüzey şarjını azaltması ve Cr^{6+} - jeopolimer elektrostatik etkileşimini olumsuz etkilemesiyle izah edilebilir (Günay vd., 2014).

Ramos vd., (1994) tarafından yapılan çalışmada ortamda mevcut olan Cr^{6+} türlerinin bikromat iyonu (HCrO_4^-) ve kromat (CrO_4^{2-}) olduğu saptanmış, pH 4’ün altındaki değerlerde HCrO_4^- kompleksinin baskın olduğu gözlemlenmiştir. pH 5’den sonra ise çözeltideki OH^- iyonlarının artmasından dolayı adsorpsiyon verimi gittikçe azalmaktadır. Ayrıca, adsorpsiyon deneyleri sırasında artan pH, Cr^{6+} adsorpsiyonunun adsorbanın yüzey kompleksleri üzerindeki hidroksil grubunun yer değiştirmesi yoluyla meydana gelebileceğini göstermiştir (Mahmood vd., 2011). Literatürde Cr^{6+} iyonlarının jeopolimerlere adsorpsiyonunda yapılan çalışmalarda da pH 2-4 değerleri en uygun koşullar olarak tanımlanmaktadır (Thomyasirigul vd., 2018; Al-Maliky ve Al-Azawy, 2021).

7.1.1.1. Cr⁶⁺ Sıfır Yük Noktası Tayini (Zero Point of Charge)

Sıfır yük noktası analizinde, JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerlerinin yüzey yükünün sıfır olduğu çözelti pH değerleri incelenmiştir. Bunun için, JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri; 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl kullanılarak başlangıç pH_i değerlerine sahip çözeltilerde 24 saat bekletilmiş ve denge pH_d değerleri ölçülmüştür. Ardından ΔpH (ΔpH = Ph_f - pH_i) değerleri hesaplanarak ΔpH – pH_i grafikleri çizilmiştir.

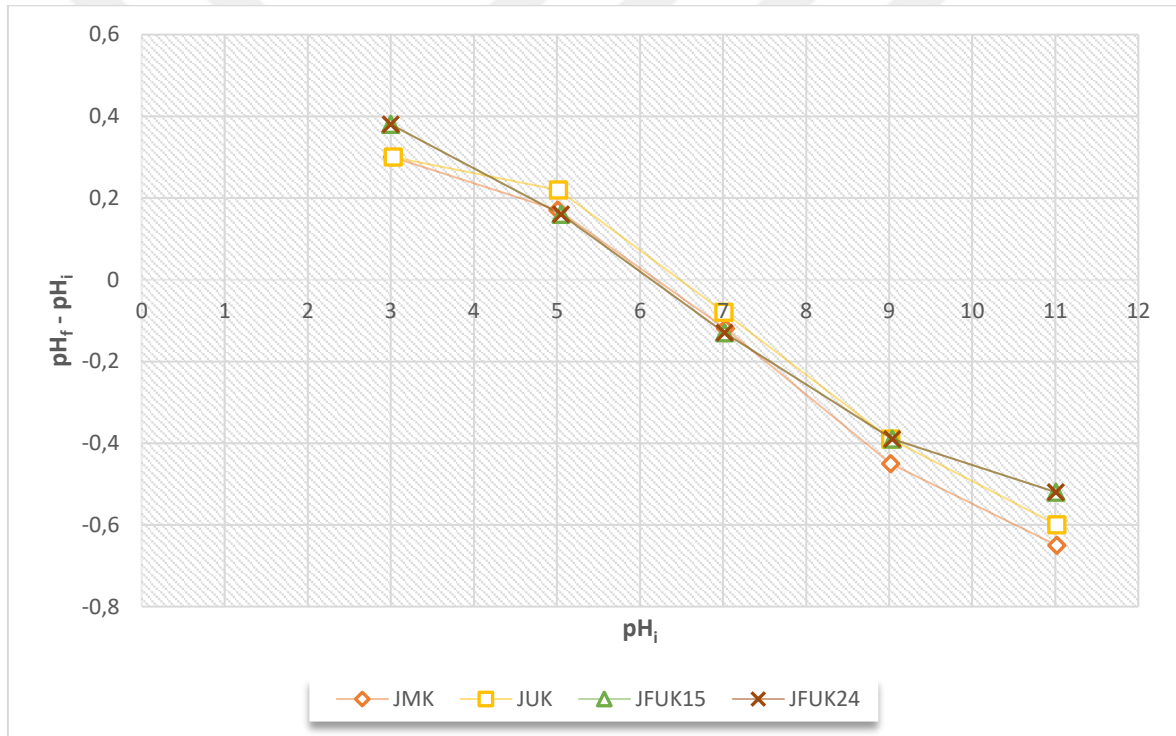
Şekil 7.3’de doğruların X eksenini kestiği nokta Sıfır Yük Noktası (SYN) ve ya Nötral Yük Noktası (pH_{PZC}) olarak alınmıştır (Aslan, 2015). Adsorpsiyon mekanizmaları ortamın yük dengesinden etkileneceği için bu değer bilinmesi önem taşımaktadır. Çözelti pH’ı pH_{PZC}’den daha düşük ise toplam yük genelde pozitif, çözelti pH’ı daha büyük ise toplam yük negatif olur (Güngördü, 2018).

Çizelge 7.2’de JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerlerinin Cr⁶⁺ adsorpsiyonu için sırasıyla 6,14; 6,56; 6,22; 6,24 olarak bulunan sıfır yük noktalarının nötr pH değerine yakın olduğu saptanmıştır. Çalışma pH’ı sıfır yük noktasının altında olduğu tespit edildiği için jeopolimer yüzeyinin pozitif bir yük sergilediği gözlemlenmiştir. Ayrıca pH < pH_{pzc} çözeltilerinde pozitif yüklü metal iyonlarının baskın olarak iyon değiştirme ile adsorplanacağını ifade etmektedir (Aslan, 2015).

Çizelge 7.2. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile gerçekleşen Cr⁶⁺ adsorpsiyonunun sıfır yük noktası tayini verileri

Adsorban Türü	SYN Noktası	pH _i	pH _f	ΔpH (pH _f – pH _i)
JMK	6,14	3,02	3,32	0,30
		5,01	5,18	0,17
		7,03	6,91	-0,12
		9,02	8,57	-0,45
		11,02	10,37	-0,65
JUK	6,56	3,03	3,33	0,30
		5,02	5,24	0,22
		7,01	6,93	-0,08
		9,02	8,63	-0,39
		11,02	10,42	-0,60

JFUK15	6,22	3,00	3,38	0,38
		5,05	5,21	0,16
		7,02	6,89	-0,13
		9,04	8,65	-0,39
		11,01	10,49	-0,52
JFUK24	6,24	3,02	3,28	0,26
		5,03	5,25	0,22
		7,04	6,90	-0,14
		9,01	8,61	-0,40
		11,02	10,43	0,59



Şekil 7.3. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile gerçekleşen Cr^{6+} adsorpsiyonunun sıfır yük noktası tayini

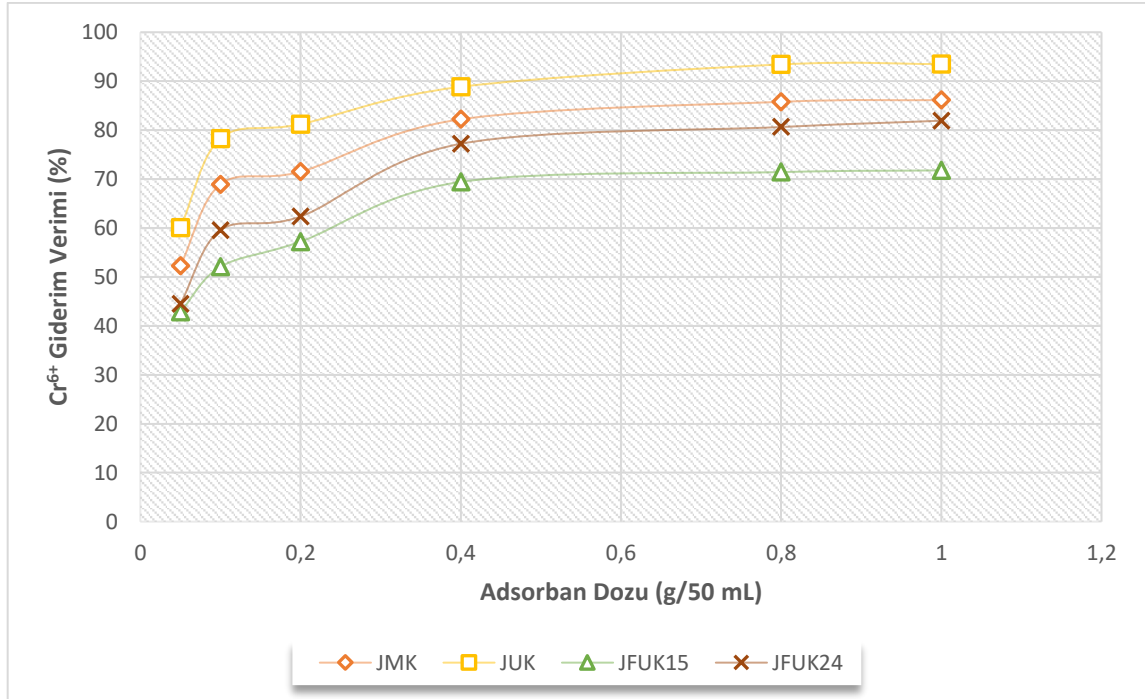
7.1.2. Adsorban Dozunun Cr^{6+} Adsorpsiyonu Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi

Adsorpsiyon prosesinde uygun adsorban dozunun doğru bir şekilde belirlenmesi proses etkinliği ve fizibilitesi açısından önem arz etmektedir (Kahraman ve Edebalı, 2016). Bu parametre aynı zamanda adsorbat derişimi için adsorban kapasitesinin tespit edilmesinde de önemlidir (Aslan vd., 2020).

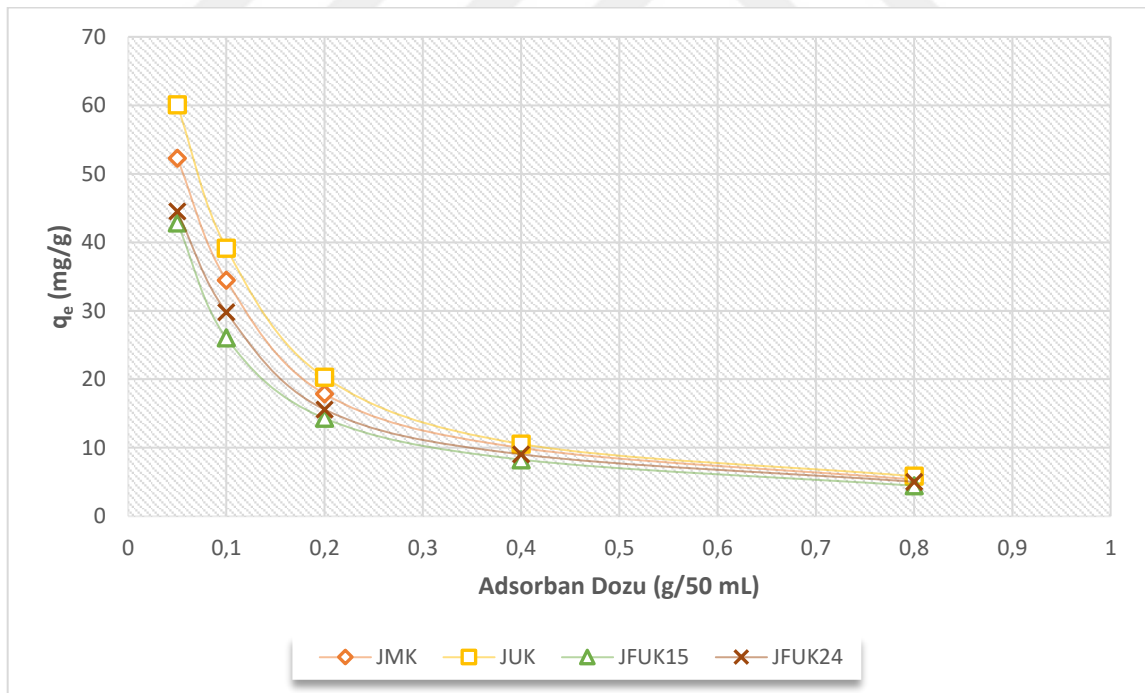
Yapılan çalışmada 100 mg/L derişimindeki Cr^{6+} çözeltisi ve farklı adsorban miktarları ile (0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; 1,0) diğer tüm parametreler sabit tutularak bir seri deney yapılmış, sonuç olarak değişen adsorban dozunun Cr^{6+} giderim verimine ve adsorpsiyon kapasitesine etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.3 ve Şekil 7.4-7.5’de verilmiştir.

Çizelge 7.3. Adsorban dozunun adsorpsiyon kapasitesi ve Cr^{6+} giderim verimine etkisi (pH=3; başlangıç çözelti derişimi=100 mg/L; sıcaklık=25°C; temas süresi=24 st)

Adsorban Türü	Adsorban Dozu (g)	q (mg/g)	Giderim Verimi (%)
JMK	0,05	52,28	52,28
	0,1	34,46	68,92
	0,2	17,87	71,49
	0,4	9,98	82,21
	0,8	5,36	85,78
	1,0	4,31	86,14
JUK	0,05	60,06	60,06
	0,1	39,14	78,28
	0,2	20,3	81,21
	0,4	10,55	88,85
	0,8	5,84	93,41
	1,0	4,67	93,49
JFUK15	0,05	42,85	42,85
	0,1	26,03	52,06
	0,2	14,30	57,21
	0,4	8,27	69,42
	0,8	4,46	71,42
	1,0	3,59	71,78
JFUK24	0,05	44,49	44,49
	0,1	29,78	59,56
	0,2	15,59	62,35
	0,4	9,65	77,21
	0,8	5,04	80,64
	1,0	4,04	80,71



Şekil 7.4. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cr⁶⁺ giderim verimine adsorban dozunun etkisi (pH=3, C₀ =100mg/L, T=25°C, t=24 st, 150 rpm karıştırma hızı)



Şekil 7.5. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cr⁶⁺ adsorpsiyon kapasitesine adsorban dozunun etkisi (pH=3, C₀ =100mg/L, T=25°C, t=24 st, 150 rpm karıştırma hızı)

Çizelge 7.3'e göre adsorban dozunun artması ile tüm jeopolimerler için Cr^{6+} giderim veriminde önemli ölçüde artış olduğu ve buna karşılık olarak da adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı görülmüştür. 0,05 g adsorban kullanıldığında Cr^{6+} giderim verimi JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri için sırasıyla % 52,28; % 60,06; % 42,85; % 44,49 iken; miktar 0,8 grama çıkartıldığında Cr^{6+} giderim verimi % 85,78; % 93,41; % 71,42; % 80,64 olarak kaydedilmiştir. Adsorban miktarının 0,8 g'dan büyük değerlerinde giderim veriminin az ölçüde arttığı ve plato değerine ulaştıktan sonra sabitlendiği görülmüştür. Bu nedenle uygun adsorban dozu 50 mL Cr^{6+} çözeltisinde 0,8 g JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri olarak saptanmıştır.

Adsorban miktarının artması adsorpsiyonun gerçekleştiği yüzey alanının ve adsorplama bölgelerinin artması anlamına gelmektedir. Şekil 7.5'ye göre, C_0 ile V sabit kalması durumunda adsorpsiyon kapasitesi ile adsorban miktarı arasında ters orantı mevcuttur. Yani adsorban miktarı arttıkça JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerlerinin birim kütlesi başına adsorpladığı Cr^{6+} iyonu (q_e) azalmıştır. Amarasinghe ve Williams (2007) bu konuda önemli çalışmalar yapmış olup daha yüksek adsorban dozunda, çözeltideki Cr^{6+} iyon derişiminin daha da azaldığını ve adsorpsiyonun, daha düşük adsorpsiyon kapasitesi değerlerinde dengeye ulaştığını söylemektedirler. Bu durum adsorpsiyon bölgelerinin doygunluğa ulaşmadığını göstermektedir.

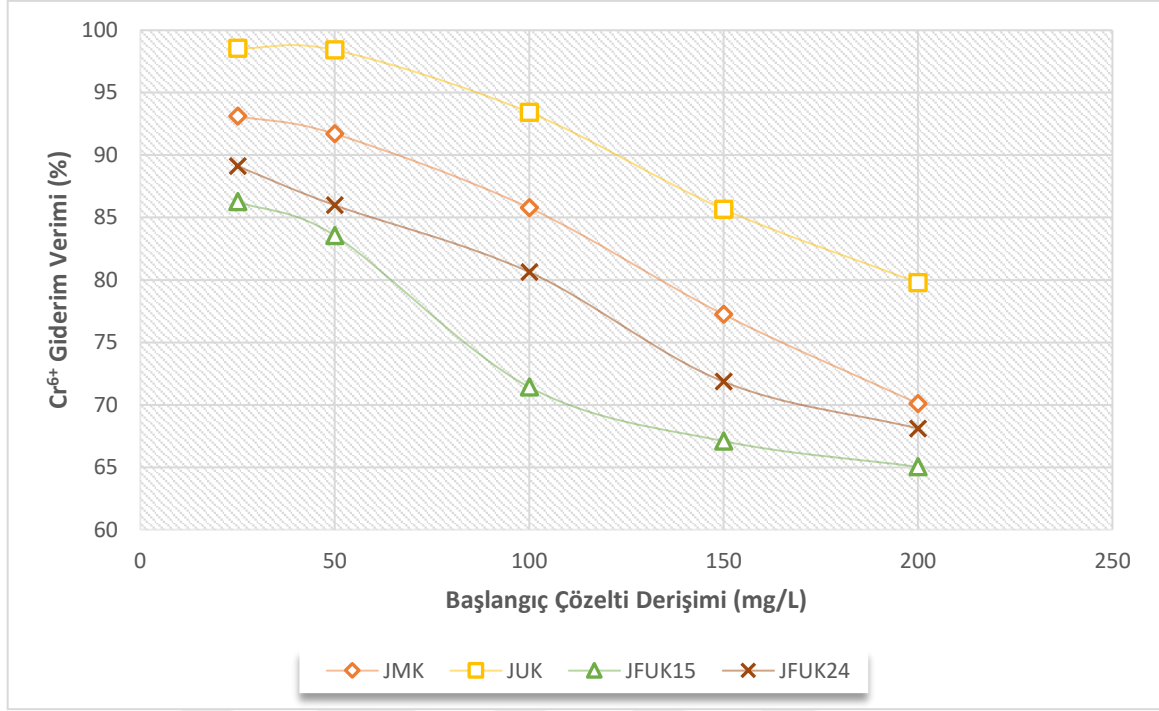
Adsorbanın yüzey bağlanma noktalarında yer alan fonksiyonel grupların fazlalığı ya da eksikliği hedef metallerin uzaklaştırılmasında önemli bir rol üstlenmektedir (Yan vd., 2021). Adsorban miktarındaki artış, Cr^{6+} adsorpsiyonuna daha fazla aktif bölgenin katılmasını teşvik etmektedir (Zakaria vd., 2008). Bu çalışmada jeopolimerlerin yüzey alanındaki artışa bağlı olarak Cr^{6+} iyonunun adsorplanabileceği uygun aktif merkez sayısının artmasından kaynaklı Cr^{6+} giderim veriminde artış olmuştur. Bu konu da önemli çalışmalar yapmış olan Indah vd.ne (2018) göre adsorban dozu arttıkça, adsorpsiyon reaksiyonu esnasında sorpsiyon bölgeleri doymamış kalmakta ve katyonik Cr^{6+} molekülleri arasındaki bağlanma bölgeleri için rekabet azalmaktadır. Literatürde yer alan Cr^{6+} giderim çalışmalarında da benzer sonuçlara rastlanmıştır (Gokila vd., 2017).

7.1.3. Başlangıç Çözelti Derişiminin Cr^{6+} Adsorpsiyonu Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi

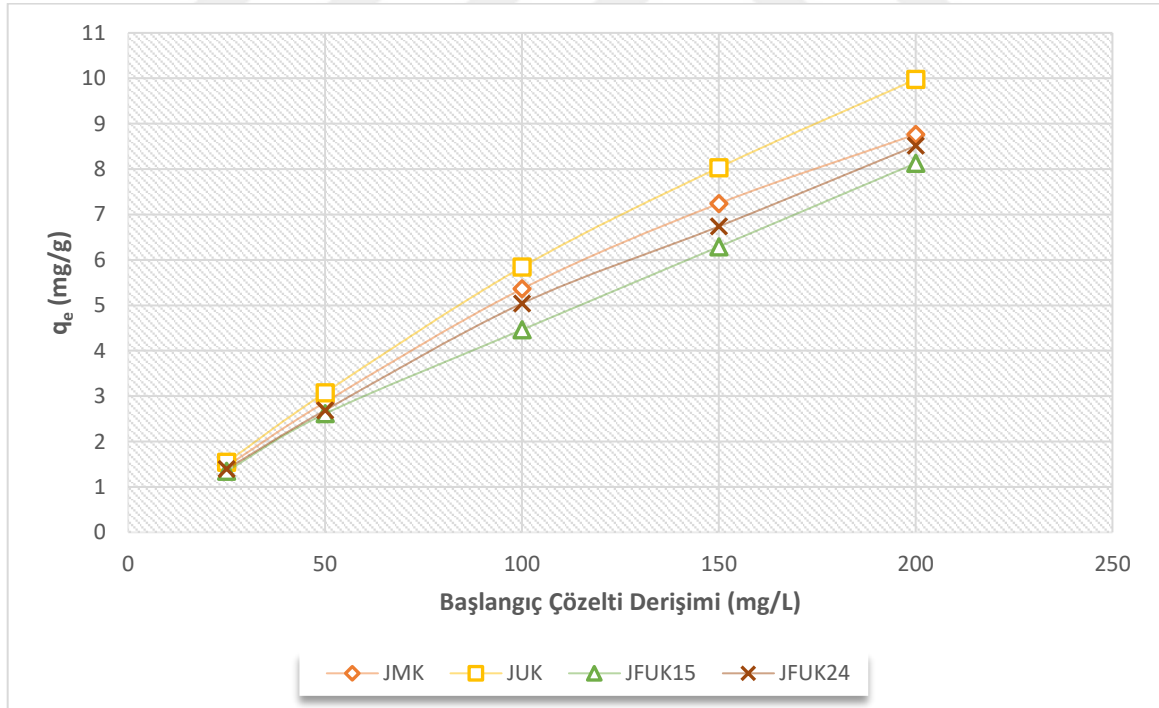
Cr^{6+} adsorpsiyonuna başlangıç çözelti derişiminin etkisi 25-200 mg/L çözelti derişimi aralığında diğer tüm parametreler sabit tutularak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.4 ve Şekil 7.6-7.7’de gösterilmiştir.

Çizelge 7.4. Başlangıç çözelti derişiminin adsorpsiyon kapasitesi ve Cr^{6+} giderim verimine etkisi (pH=3; sıcaklık=25°C; temas süresi=24 st; adsorban dozu=0,8g)

Adsorban Türü	Başlangıç Çözelti Derişimi (mg/L)	q (mg/g)	Giderim Verimi (%)
JMK	25	1,45	93,11
	50	2,87	91,70
	100	5,36	85,78
	150	7,24	77,23
	200	8,76	70,10
JUK	25	1,54	98,54
	50	3,08	98,36
	100	5,84	93,42
	150	8,03	85,66
	200	9,97	79,77
JFUK15	25	1,35	86,26
	50	2,61	83,56
	100	4,46	71,42
	150	6,29	67,09
	200	8,13	65,03
JFUK24	25	1,39	89,11
	50	2,69	85,99
	100	5,06	80,64
	150	6,74	71,85
	200	8,51	68,10



Şekil 7.6. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cr^{6+} giderim verimine başlangıç çözelti derişiminin etkisi (pH=3, Adsorban dozu = 0,8 g, T=25°C, t=24 st, 150 rpm karıştırma hızı)



Şekil 7.7. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cr^{6+} adsorpsiyon kapasitesine başlangıç çözelti derişiminin etkisi (pH=3, Adsorban dozu = 0,8 g, T=25°C, t=24 st, 150 rpm karıştırma hızı)

Şekil 7.7'den görüldüğü gibi çözeltide Cr^{6+} derişimi arttıkça adsorpsiyon kapasitesi artmakta ve en yüksek 8,76 mg Cr^{6+} / g JMK; 9,97 mg Cr^{6+} / g JUK; 8,13 mg Cr^{6+} / g JFUK15; 8,51 mg Cr^{6+} / g JFUK24 değerlerine ulaşmaktadır. Cr^{6+} giderim verimi ise düşük Cr^{6+} başlangıç derişiminde JMK jeopolimeri için 25 mg/L'de % 93,11; JUK jeopolimeri için 25 mg/L'de % 98,54; JFUK15 jeopolimeri için 25 mg/L'de % 86,26; JFUK24 jeopolimeri için 25 mg/L'de % 89,11; olarak belirlenmiş ancak Cr^{6+} derişiminin artması ile en yüksek (200 mg/L)'de en düşük verim değerleri sırasıyla % 70,10; % 79,77; % 65,03; % 68,10 elde edilmiştir.

Bu durum, Cr^{6+} iyonu başına düşen aktif merkez sayısının azalması ve yüksek derişimlerde adsorbanın doygun hale gelmesi ile açıklanabilir (Erol, 2013). Bu konuda önemli çalışmalar yapmış olan Bermudez vd.ne (2011) göre çözeltide adsorban dozunun sabit tutulmasına karşılık Cr^{6+} derişiminin artması sonucu, adsorbanın yararlanılabilir aktif bölgesinin Cr^{6+} derişimine oranının azalması ile giderim verimi azalmaktadır.

Düşük Cr^{6+} iyonu derişiminde, JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerin yüzey aktif bölgelerinin çözeltideki mevcut toplam iyon derişimine oranı yüksek olduğundan tüm metal iyonları adsorban ile etkileşim içindedir ve atık sudan uzaklaştırılabilir. Şekil 7.7'den görüleceği üzere adsorbanın birim kütlesine adsorplanan Cr^{6+} miktarı yüksek derişimlerde daha yüksektir.

Adsorpsiyon kapasitesi, ortamda mevcut Cr^{6+} 'nın artması ile yükselmektedir. Yüksek Cr^{6+} derişimlerinde, kütle transferinin daha yüksek itme kuvveti adsorbanın yükleme kapasitesini arttırmaktadır. Sonuç olarak, çözeltide Cr^{6+} iyon derişimi yükseldiğinde, adsorbanın birim yüzey alanında daha fazla Cr^{6+} iyonu bulunduğundan yüzey adsorpsiyonu artmaktadır (Daradmare vd., 2021).

7.1.4. Temas Süresinin Cr^{6+} Adsorpsiyonu Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi

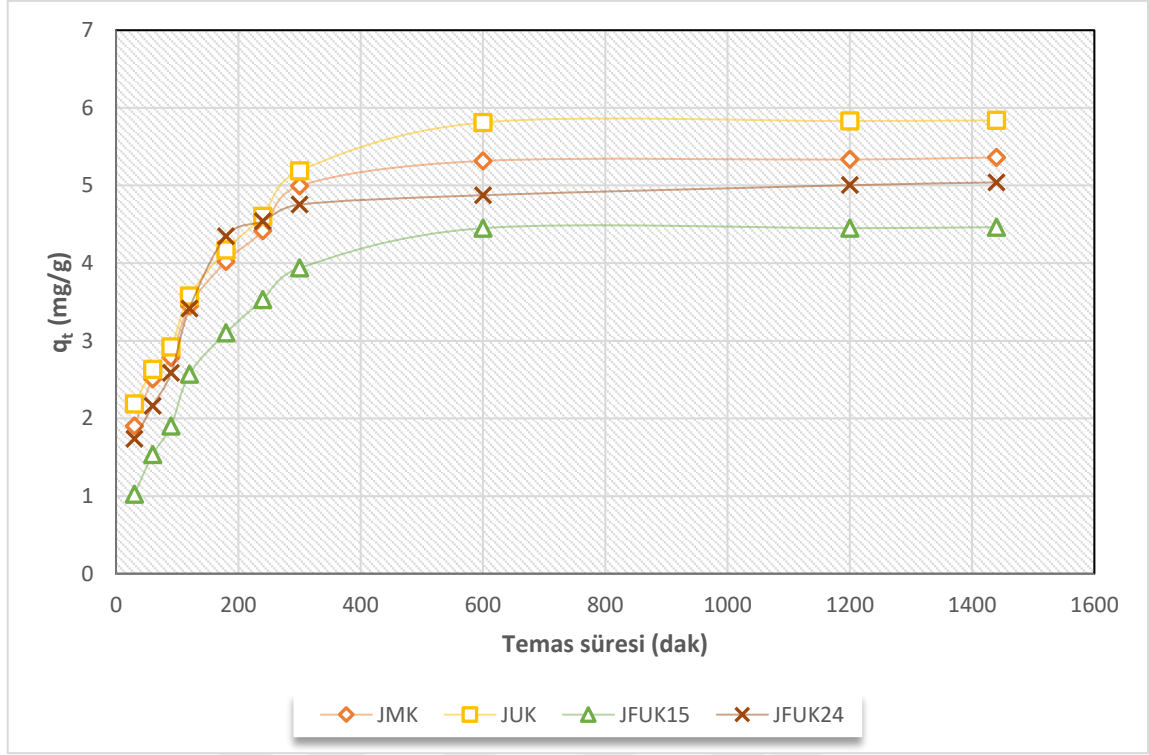
Adsorpsiyon prosesinde optimum temas süresinin bulunması adsorpsiyon verimini incelemek ve işletme maliyetlerini minimuma indirmek açısından oldukça önemli bir parametredir (Sharifipour vd., 2015). Adsorpsiyon bir denge reaksiyonu olduğu için, adsorban ile adsorbatın ilk temas anında adsorpsiyon hızı yüksektir, süre ilerledikçe azalmakta ve dengeye gelmektedir (Okumuş ve Doğan, 2019). Buna karşılık olarak, daha uzun temas sürelerinde adsorplanan ağır metal miktarı artmaktadır (Aysan, 2014).

Cr^{6+} adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi 30-1440 dk zaman aralığında diğer tüm parametreler sabit tutularak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.5 ve Şekil 7.9'da verilmiştir.

Çizelge 7.5. Temas süresinin adsorpsiyon kapasitesi ve Cr^{6+} giderim verimine etkisi (pH=3; başlangıç çözelti derişimi=100 mg/L; adsorban dozu=0,8g; T=25°C; 150 rpm karıştırma hızı)

Adsorban Türü	Temas Süresi (dk)	q_t (mg/g)	Giderim Verimi (%)
JMK	30	1,90	30,42
	60	2,51	40,14
	90	2,79	44,56
	120	3,45	55,14
	180	4,02	64,35
	240	4,41	70,64
	300	5,00	79,92
	600	5,32	85,06
	1200	5,33	85,35
	1440	5,36	85,78
JUK	30	2,19	35,00
	60	2,63	42,06
	90	2,92	46,71
	120	3,58	57,21
	180	4,17	66,71
	240	4,60	73,64
	300	5,19	83,00
	600	5,81	92,99
	1200	5,83	93,28
	1440	5,84	93,42

JFUK15	30	0,58	16,35
	60	0,91	24,56
	90	1,90	30,42
	120	2,57	41,14
	180	3,10	49,64
	240	3,53	56,49
	300	3,94	62,99
	600	4,45	71,21
	1200	4,45	71,21
	1440	4,46	71,42
JFUK24	30	1,74	27,78
	60	2,16	34,56
	90	2,58	41,35
	120	3,41	54,64
	180	4,35	69,56
	240	4,54	72,64
	300	4,75	76,06
	600	4,87	77,99
	1200	5,00	80,06
	1440	5,04	80,64



Şekil 7.8. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cr⁶⁺ adsorpsiyon kapasitesine temas süresinin etkisi (pH=3, C₀=100 mg/L, Adsorban dozu = 0,8 g, T=25°C, 150 rpm karıştırma hızı)

Cr⁶⁺'nın, JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerlerine adsorpsiyonu hızla gerçekleşmiştir. 30 dakika'da alınan örnekte giderim verimi sırasıyla % 30,42; % 35,00; % 16,35; % 27,78 olarak belirlenirken temas süresi arttıkça, Cr⁶⁺ giderim verimi kademeli olarak yükselmiş ve 600. dakikada % 85,06; % 92,99; % 71,21 ve % 77,99'a ulaşmıştır (Çizelge 7.5).

Şekil 7.8, Cr⁶⁺ adsorpsiyonunun temas süresinin artmasıyla arttığını ve bu artışın 600 dakikaya kadar devam ettiğini göstermektedir. Karıştırma süresinin 600 dakika'dan daha yüksek olması durumunda Cr⁶⁺ giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitesi değerinin yükselmesi yaklaşık olarak % < 1 olduğundan optimum karıştırma süresi JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri için 600 dakika olarak belirlenmiştir.

7.1.5. Cr⁶⁺ Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin oluşturulması ile etkin adsorbat-adsorban temas süresi yani alıkonma süresi bulunur. Kinetik, adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır (Aydın, 2010).

Adsorpsiyon kinetiğini belirlemek için Denklem 3.14; 3.15 ve 3.16'da verilen yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon modelleri farklı temas sürelerinde elde edilen deneysel verilere uygulanmıştır. Kinetik model sabitleri ve korelasyon katsayıları (R^2) değerleri Çizelge 7.10'da verilmiştir.

Çizelge 7.6. 100 mg/L Cr⁶⁺'nın JMK jeopolimeri ile adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik, yalancı ikinci derece kinetik ve partikül içi difüzyon model eğrileri verileri

Zaman (dk)	q _t	Yalancı birinci derece log(q _e -q _t)	Yalancı ikinci derece t/q _t	Partikül içi difüzyon t ^{1/2}
30	1,90	0,53	15,78	5,48
60	2,51	0,45	23,92	7,75
90	2,79	0,40	32,31	9,49
120	3,45	0,27	34,82	10,95
180	4,02	0,11	44,76	13,42
240	4,41	-0,04	54,36	15,49
300	5,00	-0,49	60,06	17,32
600	5,32	–	112,86	24,49

Çizelge 7.7. 100 mg/L Cr⁶⁺'nın JUK jeopolimeri ile adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik, yalancı ikinci derece kinetik ve partikül içi difüzyon model eğrileri verileri

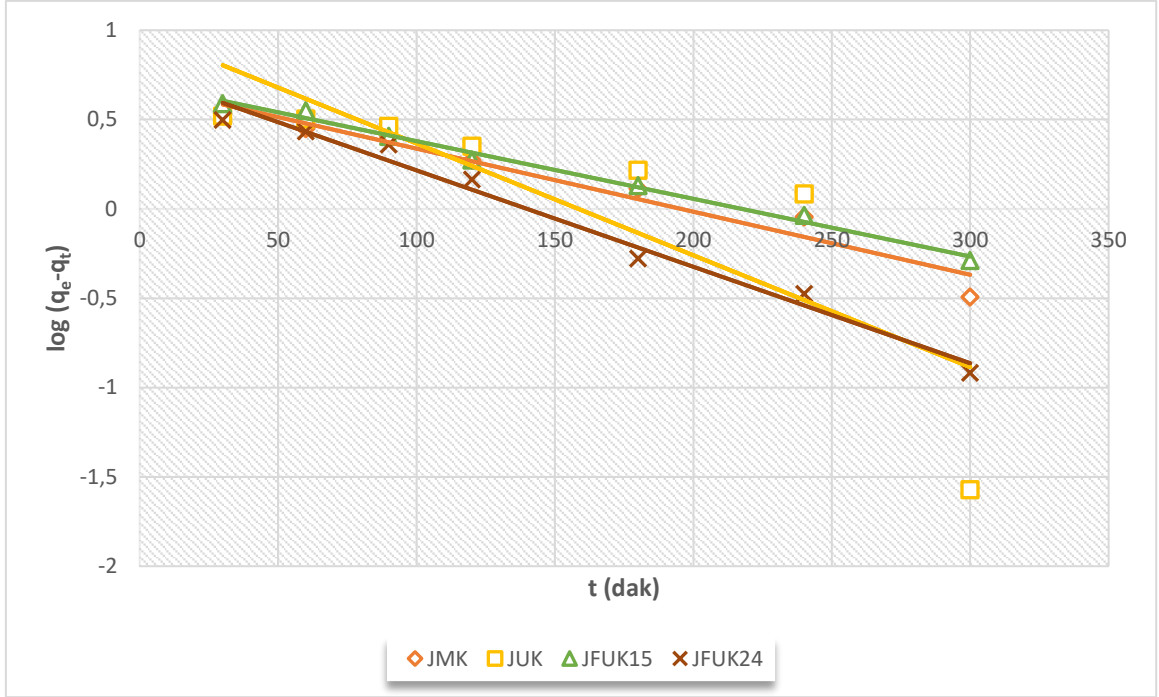
Zaman (dk)	q _t	Yalancı birinci derece log(q _e -q _t)	Yalancı ikinci derece t/q _t	Partikül içi difüzyon t ^{1/2}
30	2,50	0,52	11,98	5,48
60	2,63	0,50	22,82	7,75
90	2,92	0,46	30,83	9,49
120	3,58	0,35	33,56	10,95
180	4,17	0,22	43,17	13,42
240	4,60	0,08	52,15	15,49
300	5,79	-1,57	51,86	17,32
600	5,81	–	103,23	24,49

Çizelge 7.8. 100 mg/L Cr^{6+} 'nın JFUK15 jeopolimeri ile adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik, yalancı ikinci derece kinetik ve partikül içi difüzyon model eğrileri verileri

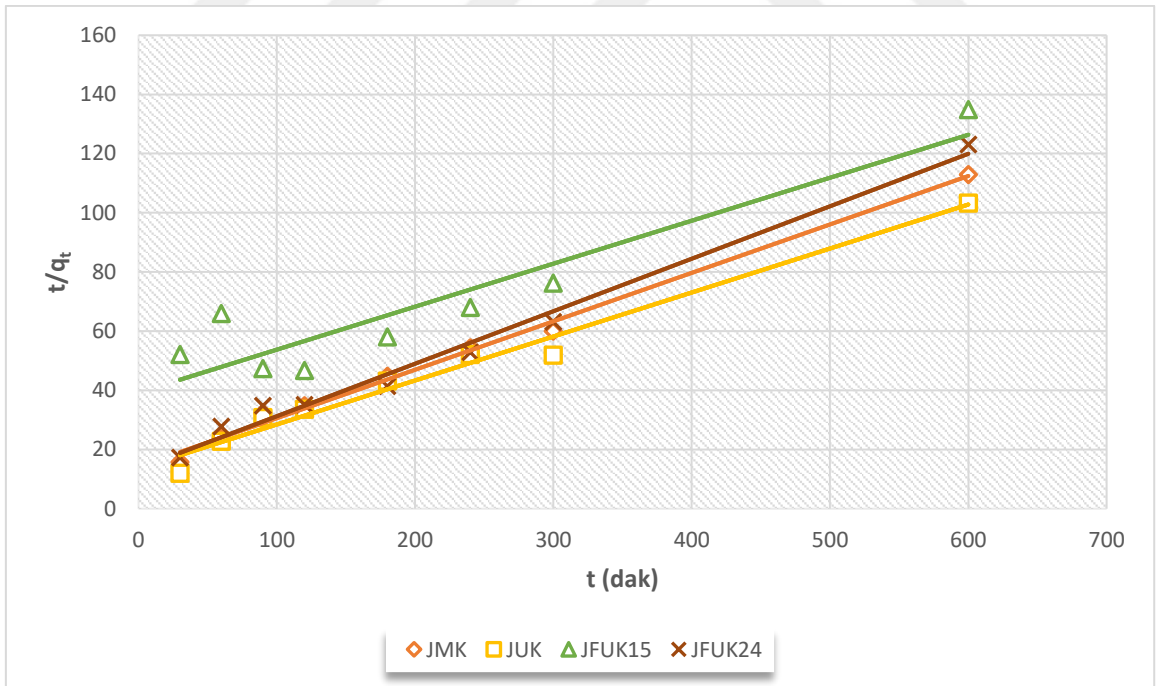
Zaman (dk)	q_t	Yalancı birinci derece $\log(q_e - q_t)$	Yalancı ikinci derece t/q_t	Partikül içi difüzyon $t^{1/2}$
30	0,58	0,59	52,13	5,48
60	0,91	0,55	65,91	7,75
90	1,90	0,41	47,34	9,49
120	2,57	0,27	46,67	10,95
180	3,10	0,13	58,02	13,42
240	3,53	-0,04	67,97	15,49
300	3,94	-0,29	76,20	17,32
600	4,45	–	134,82	24,49

Çizelge 7.9. 100 mg/L Cr^{6+} 'nın JFUK24 jeopolimeri ile adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik, yalancı ikinci derece kinetik ve partikül içi difüzyon model eğrileri verileri

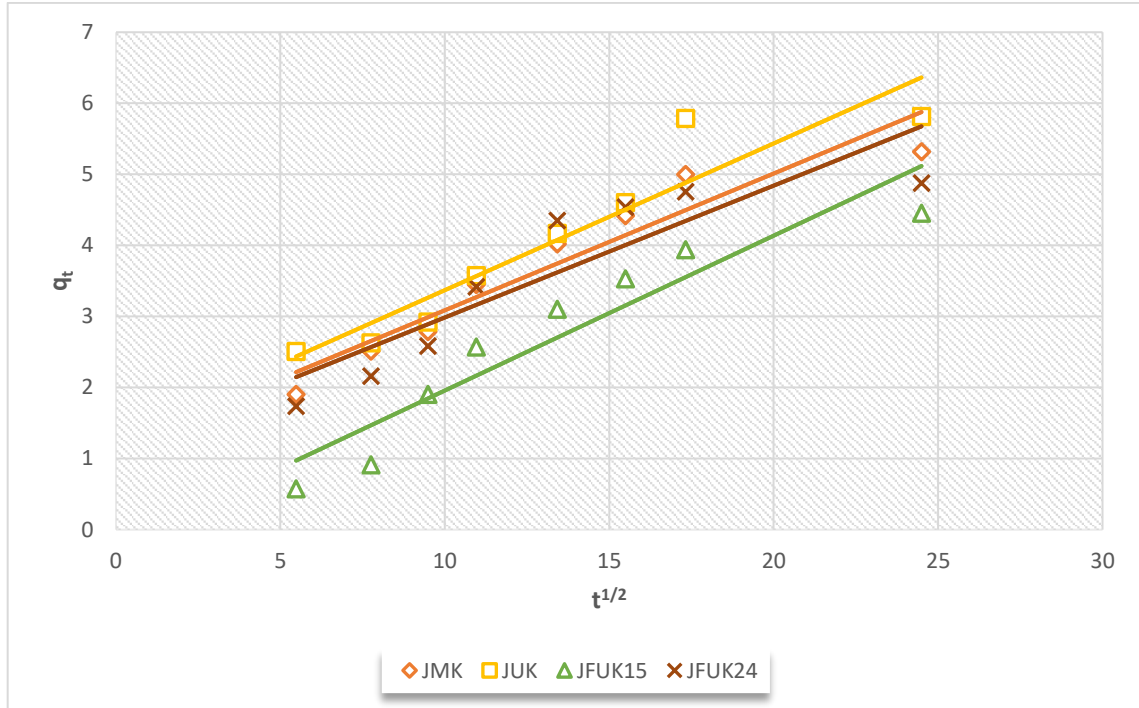
Zaman (dk)	q_t	Yalancı birinci derece $\log(q_e - q_t)$	Yalancı ikinci derece t/q_t	Partikül içi difüzyon $t^{1/2}$
30	1,74	0,50	17,28	5,48
60	2,16	0,43	27,77	7,75
90	2,58	0,36	34,82	9,49
120	3,41	0,16	35,14	10,95
180	4,35	-0,28	41,40	13,42
240	4,54	-0,48	52,87	15,49
300	4,75	-0,92	63,10	17,32
600	4,87	–	123,09	24,49



Şekil 7.9. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cr^{6+} adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik model eğrileri ($\text{pH}=3$; $C_0=100 \text{ mg/L}$; Adsorban dozu = $0,8 \text{ g}$; $T=25^\circ\text{C}$)



Şekil 7.10. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cr^{6+} adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik model eğrileri ($\text{pH}=3$; $C_0=100 \text{ mg/L}$; Adsorban dozu = $0,8 \text{ g}$; $T=25^\circ\text{C}$)



Şekil 7.11. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cr^{6+} adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon model eğrileri (pH=3; $C_0=100$ mg/L; Adsorban dozu = 0,8 g; $T=25^\circ\text{C}$)

Çizelge 7.10. JMK jeopolimerleri ile Cr^{6+} adsorpsiyonunun kinetik model sabitleri ve korelasyon katsayıları

Adsorban Türü/ JMK	Doğru denklemi	Korelasyon katsayısı (R^2)	Kinetik model sabitleri
Yalancı birinci derece kinetik model	$y = -0,0035x + 0,6903$	0,9532	$q_e = 4,90$ $k_1 = 8,0605 \times 10^{-3}$
Yalancı ikinci derece kinetik model	$y = 0,1637x + 14,215$	0,9944	$q_e = 5,41$ $k_2 = 2,403 \times 10^{-3}$
Partikül içi difüzyon modeli	$y = 0,1924x + 1,1627$	0,9134	$k_i = 0,1924$ $C = 1,1627$

Çizelge 7.11. JUK jeopolimerleri ile Cr^{6+} adsorpsiyonunun kinetik model sabitleri ve korelasyon katsayıları

Adsorban Türü/ JUK	Doğru denklemi	Korelasyon katsayısı (R^2)	Kinetik model sabitleri
Yalancı birinci derece kinetik model	$y = -0,0063x + 0,9918$	0,6848	$q_e = 9,81$ $k_1 = 6,218 \times 10^{-3}$
Yalancı ikinci derece kinetik model	$y = 0,1486x + 13,600$	0,9990	$q_e = 5,94$ $k_2 = 2,083 \times 10^{-3}$
Partikül içi difüzyon modeli	$y = 0,2064x + 1,3059$	0,8915	$k_i = 0,2064$ $C = 1,3059$

Çizelge 7.12. JFUK15 jeopolimerleri ile Cr^{6+} adsorpsiyonunun kinetik model sabitleri ve korelasyon katsayıları

Adsorban Türü/ JFUK15	Doğru denklemi	Korelasyon katsayısı (R^2)	Kinetik model sabitleri
Yalancı birinci derece kinetik model	$y = -0,0032x + 0,7021$	0,874	$q_e = 5,03$ $k_1 = 6,909 \times 10^{-3}$
Yalancı ikinci derece kinetik model	$y = 0,1452x + 39,226$	0,991	$q_e = 4,48$ $k_2 = 1,270 \times 10^{-3}$
Partikül içi difüzyon modeli	$y = 0,2179x + 0,2207$	0,8891	$k_i = 0,2179$ $C = 0,2207$

Çizelge 7.13. JFUK24 jeopolimerleri ile Cr^{6+} adsorpsiyonunun kinetik model sabitleri ve korelasyon katsayıları

Adsorban Türü/ JFUK24	Doğru denklemi	Korelasyon katsayısı (R^2)	Kinetik model sabitleri
Yalancı birinci derece kinetik model	$y = -0,0054x + 0,7553$	0,9816	$q_e = 5,69$ $k_1 = 1,243 \times 10^{-3}$
Yalancı ikinci derece kinetik model	$y = 0,1773x + 13,253$	0,9977	$q_e = 4,92$ $k_2 = 3,117 \times 10^{-3}$
Partikül içi difüzyon modeli	$y = 0,1855x + 1,1308$	0,8074	$k_i = 0,1855$ $C = 1,1308$

Çizelge 7.10-7.13’de elde edilen veriler neticesinde üç kinetik modelin korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cr^{6+} adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modele uyum sağladığı görülmektedir. Ayrıca bu modellerle hesaplanan teorik adsorpsiyon kapasitesi değerleri deneysel olarak elde edilen değerler ile uyumludur. Bu durum, Cr^{6+} moleküllerinin jeopolimerlere tutunduğunu ve bunun kimyasal aktivasyonla oluştuğunu göstermektedir (Javier, 2014).

Çizelge 7.14. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cr^{6+} adsorpsiyonunda deneysel adsorpsiyon kapasitesi değerleri ile teorik adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin karşılaştırılması

Adsorban Türü	Deneysel olarak elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değerleri	Yalancı ikinci derece modele göre elde edilen teorik adsorpsiyon kapasitesi değerleri
JMK	5,32	5,41
JUK	5,81	5,94
JFUK15	4,45	4,48
JFUK24	4,87	4,92

7.1.6. Cr⁶⁺ Adsorpsiyon İzotermi

Üretilen jeopolimerlerin Cr⁶⁺ adsorpsiyonu için elde edilen denge derişimleri ile birim adsorban başına adsorbat madde miktarı arasındaki ilişkinin ortaya konması için Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Redushkevich izoterm modelleri uygulanmıştır. Bu modeller yardımıyla, adsorbanın yüzey özellikleri ve adsorban-adsorbat arasındaki ilgi tanımlanabilir ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi, adsorpsiyon yoğunluğu ve adsorpsiyon ısı belirlenebilmektedir.

Denklem 3.2-3.12’de verilen eşitliklerden elde edilen izoterm doğrularının eğim ve kesim noktası değerlerinden izoterm sabitleri elde edilmiştir. Elde edilen bu eşitliklerde; q_e, adsorban tarafından adsorplanan madde miktarını (mg/g); C_e, dengedeki madde derişimini (mg/L) ifade etmektedir. Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Redushkevich izoterm modellerinin matematiksel ifadeleri sırasıyla Denklem 3.3 ; 3.6; 3.8; 3.10’da gösterilmiştir.

Çizelge 7.15. Cr⁶⁺’nın JMK jeopolimeri ile adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Redushkevich izoterm model eğrileri verileri

Başlangıç Cr ⁶⁺ derişimi (mg/L)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	C _e /q _e	logC _e	logq _e	lnC _e	lnq _e	ε ²
25	1,72	1,45	1,18	0,24	0,16	0,54	0,37	1,29×10 ⁶
50	4,15	2,87	1,45	0,62	0,46	1,42	1,05	2,86×10 ⁵
100	14,22	5,36	2,65	1,15	0,73	2,65	1,68	2,84×10 ⁴
150	34,15	7,24	4,72	1,53	0,86	3,53	1,98	5,12×10 ³
200	59,79	8,76	6,82	1,78	0,94	4,09	2,17	1,69×10 ³

Çizelge 7.16. Cr⁶⁺’nın JUK jeopolimeri ile adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Redushkevich izoterm model eğrileri verileri

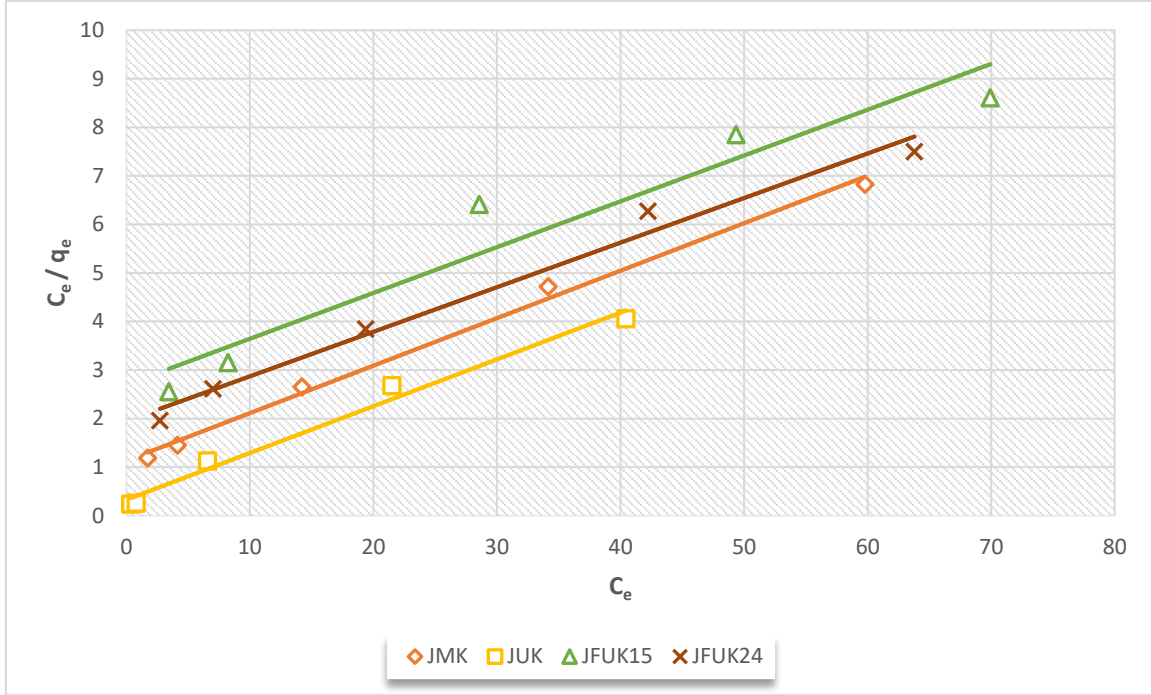
Başlangıç Cr ⁶⁺ derişimi (mg/L)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	C _e /q _e	logC _e	logq _e	lnC _e	lnq _e	ε ²
25	0,36	1,54	0,24	-0,44	0,19	-1,01	0,43	1,07×10 ⁷
50	0,79	3,08	0,26	-0,10	0,49	-0,23	1,12	4,09×10 ⁶
100	6,58	5,84	1,13	0,82	0,77	1,88	1,76	1,23×10 ⁵
150	21,50	8,03	2,68	1,33	0,90	3,07	2,08	1,27×10 ⁴
200	40,44	9,97	4,05	1,61	1,00	3,70	2,30	3,67×10 ³

Çizelge 7.17. Cr⁶⁺'nın JFUK15 jeopolimeri ile adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Redushkevich izoterm model eğrileri verileri

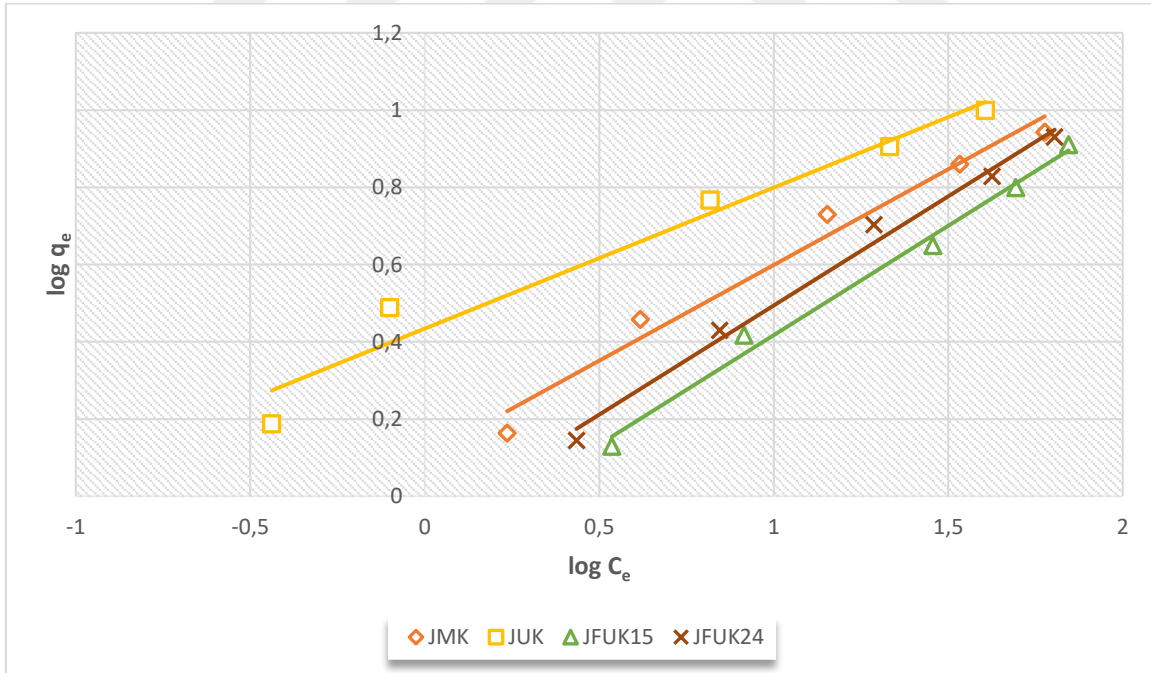
Başlangıç Cr ⁶⁺ derişimi (mg/L)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	C _e /q _e	logC _e	logq _e	lnC _e	lnq _e	ε ²
25	3,44	1,35	2,55	0,54	0,13	1,23	0,30	4,01×10 ⁵
50	8,22	2,61	3,15	0,91	0,42	2,11	0,96	8,10×10 ⁴
100	28,58	4,46	6,41	1,46	0,65	3,35	1,50	7,27×10 ³
150	49,36	6,29	7,85	1,69	0,80	3,90	1,84	2,47×10 ³
200	69,94	8,13	8,60	1,84	0,91	4,25	2,10	1,24×10 ³

Çizelge 7.18. Cr⁶⁺'nın JFUK24 jeopolimeri ile adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Redushkevich izoterm model eğrileri verileri

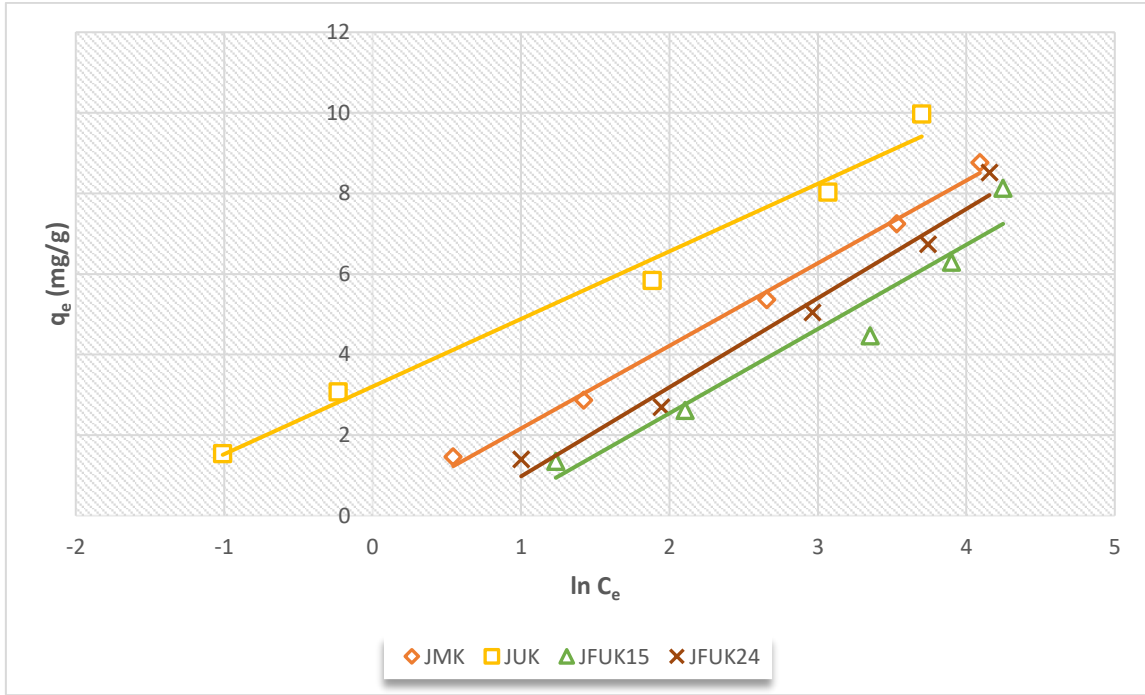
Başlangıç Cr ⁶⁺ derişimi (mg/L)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	C _e /q _e	logC _e	logq _e	lnC _e	lnq _e	ε ²
25	2,72	1,39	1,95	0,43	0,14	1,00	0,33	6,02×10 ⁵
50	7,00	2,69	2,61	0,85	0,43	1,95	0,99	1,09×10 ⁵
100	19,36	5,04	3,84	1,29	0,70	2,96	1,62	1,56×10 ⁴
150	42,22	6,74	6,27	1,63	0,83	3,74	1,91	3,37×10 ³
200	63,79	8,51	7,49	1,80	0,93	4,16	2,14	1,49×10 ³



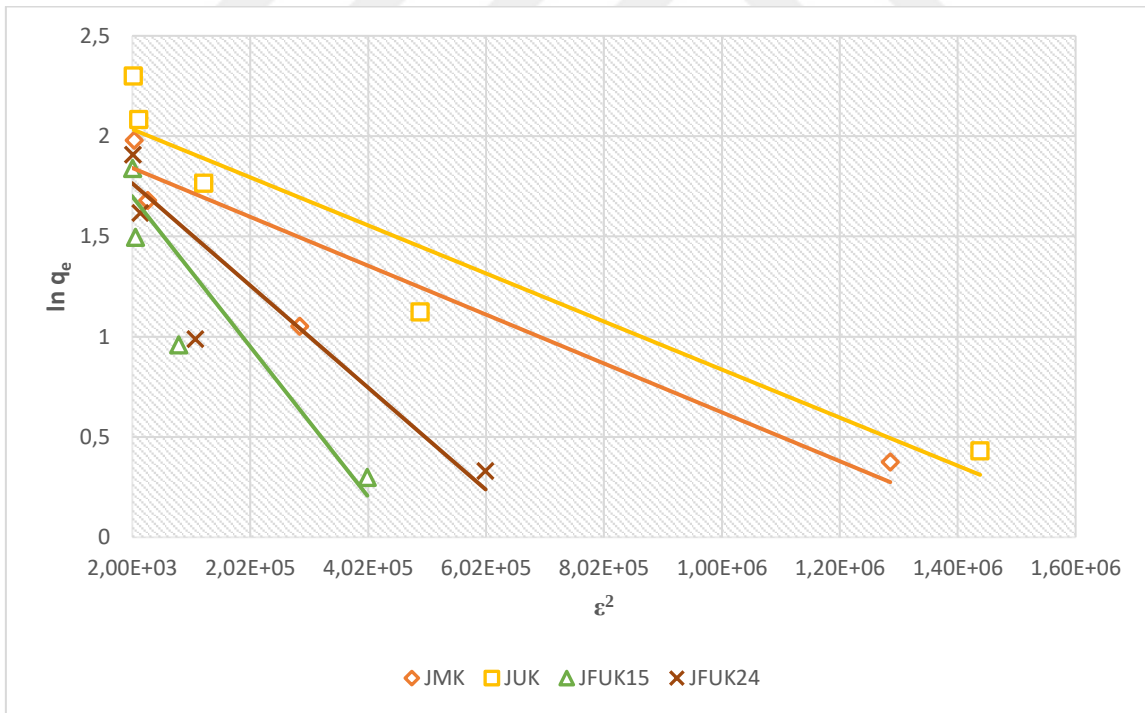
Şekil 7.12. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cr^{6+} adsorpsiyonunun Langmuir izoterm model eğrileri (pH=3, Adsorban dozu = 0,8 g, T=25°C)



Şekil 7.13. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cr^{6+} adsorpsiyonunun Freundlich izoterm model eğrileri (pH=3, Adsorban dozu = 0,8 g, T=25°C)



Şekil 7.14. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cr^{6+} adsorpsiyonunun Temkin izoterm model eğrileri (pH=3, Adsorban dozu = 0,8 g, T=25°C)



Şekil 7.15. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cr^{6+} adsorpsiyonunun Dubinin-Redushkevich izoterm model eğrileri (pH=3, Adsorban dozu = 0,8 g, T=25°C)

Çizelge 7.19. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimeri ile Cr^{6+} adsorpsiyonunun Langmuir izoterm denklem parametreleri (pH=3, Adsorban dozu = 0,8 g, T=25°C)

Adsorban Türü	Doğru Denklemi	R^2	b (L/mg)	q_m (mg g ⁻¹)	R_L
JMK	$y=0,0978x+1,1342$	0,9946	0,086	10,224	0,104
JUK	$y=0,0964x+1,3274$	0,9846	0,072	10,373	0,121
JFUK15	$y=0,5663x-0,1490$	0,9900	0,034	10,593	0,227
JFUK24	$y=0,5663x-0,0712$	0,9894	0,047	10,893	0,175

Çizelge 7.20. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimeri ile Cr^{6+} adsorpsiyonunun Freundlich izoterm denklem parametreleri (pH=3, Adsorban dozu = 0,8 g, T=25°C)

Adsorban Türü	Doğru Denklemi	R^2	$K_F(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$	n (g L ⁻¹)
JMK	$y=0,4957x+0,1032$	0,9750	1,268	2,017
JUK	$y=0,3651x+0,4341$	0,9600	2,717	2,738
JFUK15	$y=0,0944x+2,7006$	0,9306	0,709	1,765
JFUK24	$y=0,0918x+1,9524$	0,9838	0,848	1,768

Çizelge 7.21. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimeri ile Cr^{6+} adsorpsiyonunun Temkin izoterm denklem parametreleri (pH=3, Adsorban dozu = 0,8 g, T=25°C)

Adsorban Türü	Doğru Denklemi	R^2	a_t	K_t (L mg ⁻¹)
JMK	$y=2,0508x+0,1154$	0,9945	0,1154	2,0508
JUK	$y=1,6779x+3,205$	0,9841	3,205	1,6779
JFUK15	$y=2,0916x-1,6406$	0,9379	-1,6406	2,0916
JFUK24	$y=2,2123x-1,2367$	0,9762	-1,2367	2,2123

Çizelge 7.22. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimeri ile Cr^{6+} adsorpsiyonunun Dubinin-Redushkevich izoterm denklem parametreleri (pH=3, Adsorban dozu = 0,8 g, T=25°C)

Adsorban Türü	Doğru Denklemi	R^2	K_D (mol ² J ⁻²)	q_m (mg g ⁻¹)	E (kJ mol ⁻¹)
JMK	$y= -1 \times 10^{-6}x+1,8433$	0,8379	1×10^{-6}	1,8433	24,14
JUK	$y= -1 \times 10^{-6}x+2,0364$	0,9089	1×10^{-6}	2,0364	24,14
JFUK15	$y= -4 \times 10^{-6}x+1,7059$	0,8001	4×10^{-6}	1,7059	17,67
JFUK24	$y= -3 \times 10^{-6}x+1,7694$	0,7984	3×10^{-6}	1,7694	35,35

Cr^{6+} adsorpsiyonunda izoterm eşitlikleri ve hesaplanan parametreler Çizelge 7.19-7.22’de sunulmuştur. İzoterm modellerine ait sabitler ve korelasyon katsayıları incelendiğinde JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile gerçekleştirilen Cr^{6+} adsorpsiyonunun diğer izotermmlere kıyasla Langmuir izotermine ($R^2 = 0,9946; 0,9846; 0,9900; 0,9894$) daha uygun olduğunu göstermektedir.

Bu durumda jeopolimerlerin yüzeyinde adsorplanan Cr^{6+} moleküllerinin tek tabakalı kimyasal tutunma olduğunu, adsorpsiyonda yüzeyin her tarafının örtülmediği ve yer yer örtülmelerin olduğu, yüzeyin her tarafında adsorpsiyon enerjisinin aynı olduğu ve yüzeyde tutunan moleküller arasında etkileşme olmadığı gibi varsayımlar söylenebilir. Langmuir eşitliğinin ek analizi olarak ayırma faktörü R_L , 50-200 mg Cr^{6+} /L başlangıç derişimleri için JMK jeopolimerinde 0,104; JUK jeopolimerinde 0,121; JFUK15 jeopolimerinde 0,227 ve JFUK24 jeopolimerinde 0,175 olması ($0 < R_L < 1$) Langmuir’e uygunluğunu ve tüm jeopolimerlerin Cr^{6+} adsorpsiyonunun elverişli olduğunu göstermektedir.

Freundlich izotermindeki, n değerlerinin JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri için sırasıyla 2,017; 2,738; 1,765; 1,768 olması ($n > 1$) ve Dubinin-Redushkevich izoterminde E değerlerinin sırasıyla 24,14; 24,14; 17,67; 35,35 kJ/mol olması ($E > 8$ kJ/mol) olması ise adsorpsiyonun kimyasal olduğunu göstermiştir.

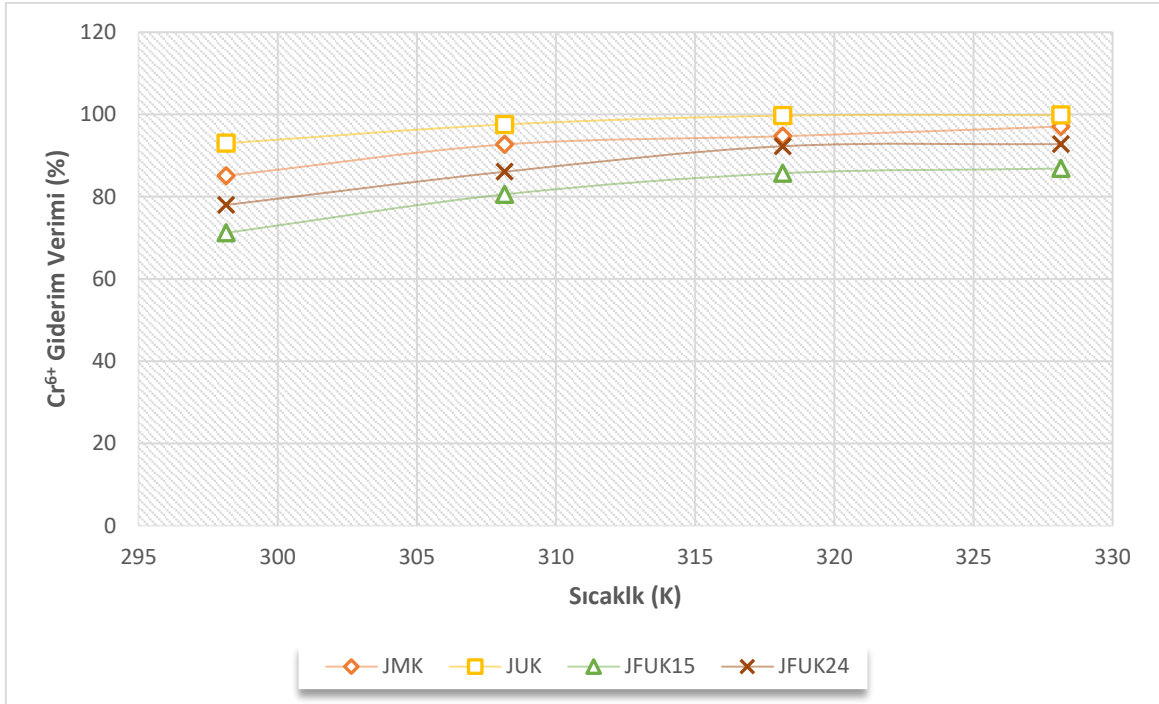
7.1.7. Cr⁶⁺ Adsorpsiyon Termodinamiği

Sıcaklık adsorpsiyon işleminin termal (ısı) özelliklerini ve fizibilitesini belirleyebilmek için önemli bir parametredir. Adsorpsiyon prosesinde denge sabiti ve entalpi (ΔH°), entropi (ΔS°), Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) hesaplanarak termodinamik açıdan incelenmektedir.

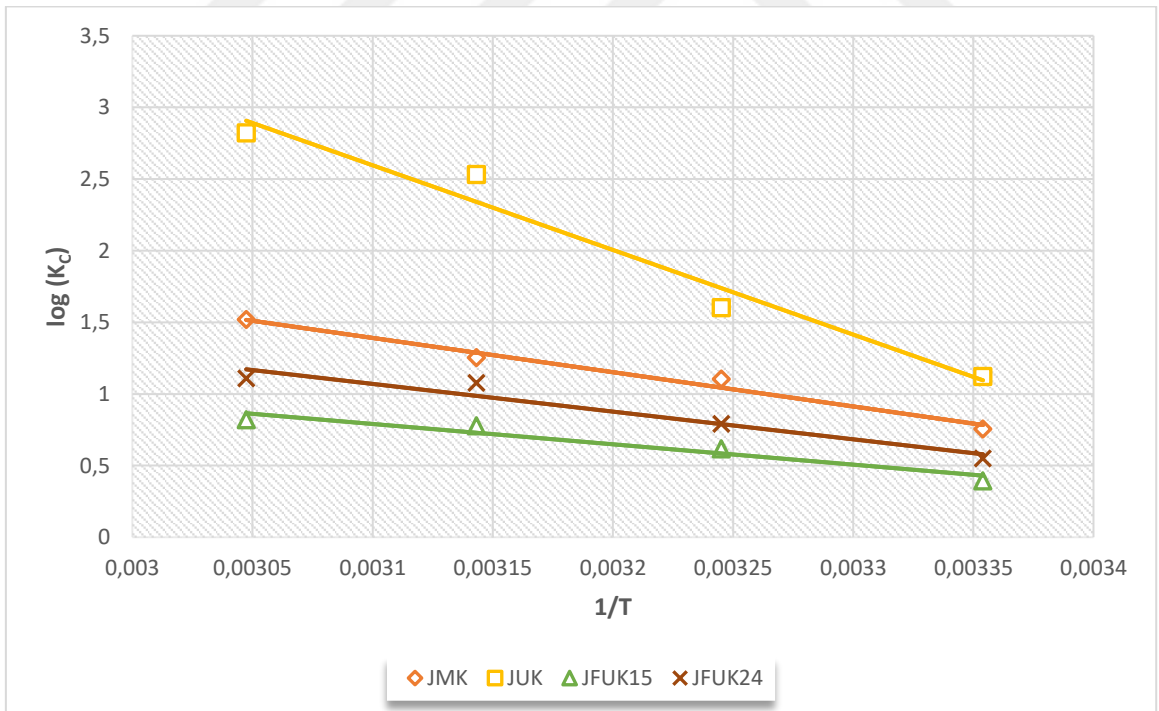
Çalışmada 0,8 g JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri 100 mg/L derişimindeki Cr⁶⁺ çözeltileri kullanılarak dört farklı sıcaklıkta sırasıyla 298 K, 308 K, 318 K, 328 K'de gerçekleştirilmiş ve farklı sıcaklık değişimlerinin Cr⁶⁺ adsorpsiyonuna etkisi çalışılmıştır. Denklem 3.20'ye göre çizilen 1/T'ye karşı $\ln K_C$ grafiği Şekil 7.17'de ve hesaplanan termodinamik parametreler Çizelge 7.24-7.27'de verilmiştir.

Çizelge 7.23. Sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesi ve Cr⁶⁺ giderim verimine etkisi (pH=3; başlangıç çözelti derişimi=100 mg/L; t=600 dk; adsorban dozu=0,8g)

Adsorban Türü	Sıcaklık (°C)	q (mg/g)	Giderim Verimi (%)
JMK	25	5,32	85,06
	35	5,79	92,71
	45	5,92	94,71
	55	6,07	97,06
JUK	25	5,81	92,99
	35	6,10	97,56
	45	6,23	99,71
	55	6,24	99,85
JFUK15	25	4,45	71,21
	35	5,04	80,56
	45	5,36	85,71
	55	5,43	86,85
JFUK24	25	4,87	77,99
	35	5,38	86,06
	45	5,77	92,28
	55	5,80	92,78



Şekil 7.16. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cr^{6+} giderim verimine sıcaklığın etkisi (pH=3, $C_0=100$ mg/L, Adsorban dozu = 0,8 g, $t=600$ dk, 150 rpm karıştırma hızı)



Şekil 7.17. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cr^{6+} adsorpsiyonunun $1/T$ 'ye karşı $\ln b$ grafiği

Çizelge 7.24. JMK jeopolimeri ile gerçekleşen Cr^{6+} adsorpsiyonunda hesaplanan termodinamik parametreler

Adsorban Türü	Doğru Denklemi	Korelasyon Katsayısı (R^2)	Sıcaklık (K)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/molK)
JMK	$y = -2391,1x + 8,8032$	0,9914	298	-4,31	45,78	168,56
			308	-6,51		
			318	-7,63		
			328	-9,54		

Çizelge 7.25. JUK jeopolimeri ile gerçekleşen Cr^{6+} adsorpsiyonunda hesaplanan termodinamik parametreler

Adsorban Türü	Doğru Denklemi	Korelasyon Katsayısı (R^2)	Sıcaklık (K)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/molK)
JUK	$y = -5907,6x + 20,909$	0,9968	298	-6,41	113,11	400,35
			308	-9,45		
			318	-15,42		
			328	-17,74		

Çizelge 7.26. JFUK15 jeopolimeri ile gerçekleşen Cr^{6+} adsorpsiyonunda hesaplanan termodinamik parametreler

Adsorban Türü	Doğru Denklemi	Korelasyon Katsayısı (R^2)	Sıcaklık (K)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/molK)
JFUK15	$y = -1419,5x + 5,191$	0,9988	298	-2,24	27,18	99,39
			308	-3,64		
			318	-4,74		
			328	-5,15		

Çizelge 7.27. JFUK24 jeopolimeri ile gerçekleşen Cr^{6+} adsorpsiyonunda hesaplanan termodinamik parametreler

Adsorban Türü	Doğru Denklemi	Korelasyon Katsayısı (R^2)	Sıcaklık (K)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/molK)
JFUK24	$y = -1934x + 7,0654$	0,9973	298	-3,14	37,03	135,28
			308	-4,66		
			318	-6,56		
			328	-6,97		

Şekil 7.16’da sıcaklığın Cr^{6+} giderim verimine etkisi incelendiğinde sıcaklıktaki artışa bağlı olarak bu değerin kademeli şekilde arttığı gözlemlenmiştir. Sıcaklığın yükselmesi Cr^{6+} katyonlarının hareketliliğini artırmakta ve ayrıca jeopolimerin iç yüzeylerinde genişleme etkisi ile Cr^{6+} katyonlarının aktarılmasını hızlandırmaktadır. Çalışılan en düşük sıcaklık 298 K’de q_e değerleri sırasıyla 5,32 mg Cr^{6+} /g JMK; 5,81 mg Cr^{6+} /g JUK; 4,45 mg Cr^{6+} /g JFUK15; 4,87 mg Cr^{6+} /g JFUK24 olmak üzere sıcaklığın artması ile kademeli olarak artarak en yüksek sıcaklık 328 K’de q_e 6,07 mg Cr^{6+} /g JMK; 6,24 mg Cr^{6+} /g JUK; 5,43 mg Cr^{6+} /g JFUK15; 5,80 mg Cr^{6+} /g JFUK24 olarak belirlenmiştir.

ΔH° ’ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG° ’nin negatif değerleri adsorpsiyonun spontane (kendiliğinden gerçekleşen) olduğunu göstermektedir. Diğer bir deyişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir (Liu, 2012). Her ne kadar sistem bütün sıcaklıklarda yürüse de (ΔG = negatif değer) adsorpsiyon kapasitesinin düşük olmasına neden olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca negatif ΔG° değerleri dikkate alındığında jeopolimerlerin Cr^{6+} adsorpsiyonunda artan sıcaklıklarda daha elverişli olduğu belirtilir. Aynı zamanda ΔG° ’nin, sıcaklığın yükselmesi ile birlikte Cr^{6+} ’nın da yüksek sıcaklıklarda daha az adsorplandığını göstermektedir.

Standart entropi değerleri (ΔS°), Cr^{6+} adsorpsiyonunda tüm sıcaklıklar için pozitif değerde bulunmuştur. ΔS° değerlerinin pozitif değerde saptanması katı-sıvı yüzeyinde düzensizliğin arttığını ifade eder ki buda jeopolimer ile Cr^{6+} arasında yapısal bir değişimin olabileceğini göstermektedir (Erol, 2013).

7.2. Cu²⁺ Ağır Metal İyonu Adsorpsiyonunda Elde Edilen Sonuçlar

Bu çalışmanın ikinci aşamasında Cu²⁺ ağır metal iyonunun JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimer numuneleri kullanılarak atık sudan giderimi amaçlanmıştır.

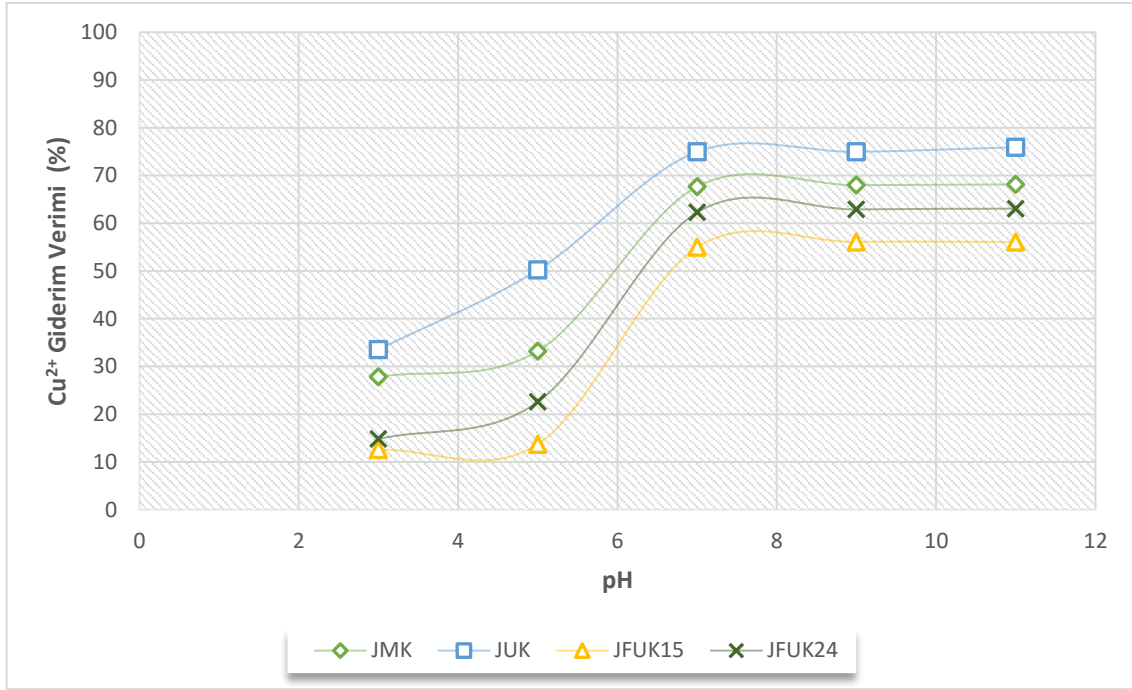
7.2.1. pH'ın Cu²⁺ Adsorpsiyonu Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi

Çözünmüş Cu²⁺ maddesinin pH'ı iyon yüklerini ve iyonlaşma derecesini etkiler ve sonuç olarak adsorban yüzeyinde elektriksel çekim kuvvetinin değişmesine neden olur (Chen vd., 2022). Katyonik Cu²⁺ metal iyonlarının adsorplanması spesifik pH değerlerinde gerçekleşmektedir (Filiz, 2007). Bu nedenle pH Cu²⁺ adsorpsiyonunda önemli bir parametredir.

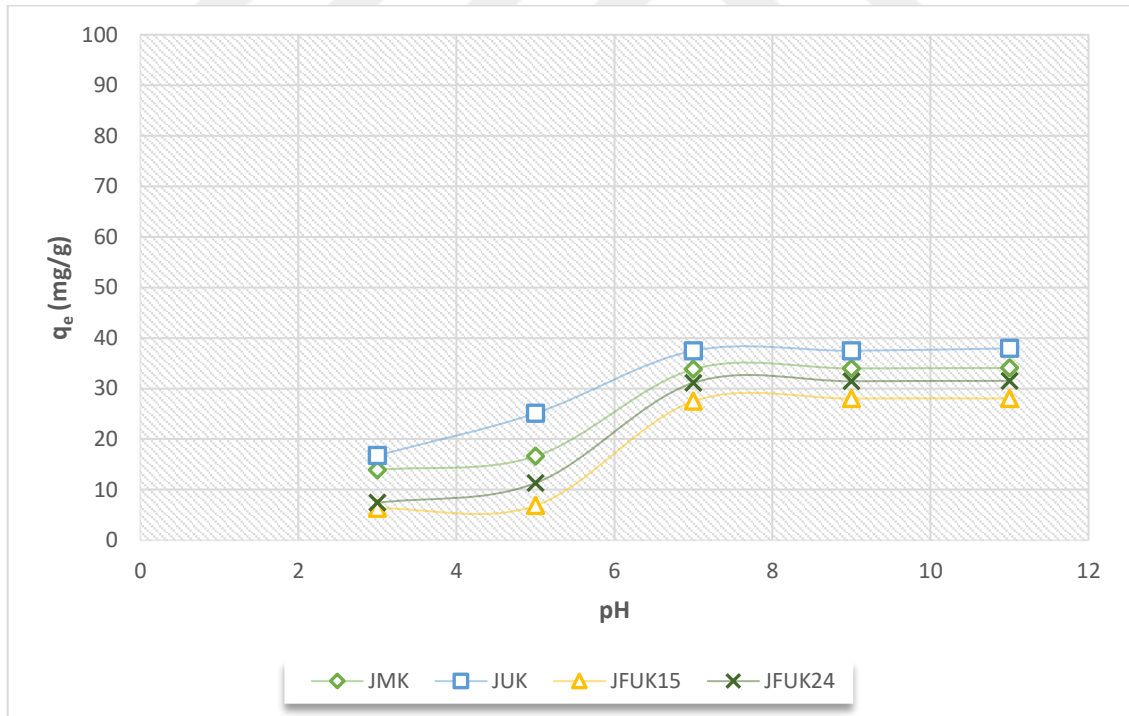
Deney sırasında çözeltilerin pH ayarlamaları için 0,1 M HCl, 0,1 M NaOH kullanılmıştır. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimeri kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon işleminde Cu²⁺ adsorpsiyonuna başlangıç pH'ın (3,5,7,9,11) etkisini belirlemek için 100 mg/L derişimde, 0,1 g adsorban, 25 °C sıcaklık ve 24 saat temas süresi ile çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.28 ve Şekil 7.18-7.19'da verilmiştir.

Çizelge 7.28. pH'ın adsorpsiyon kapasitesi ve Cu²⁺ giderim verimine etkisi (Adsorban miktarı=0,1 g; başlangıç çözelti derişimi=100 mg/L; T=25°C; temas süresi=24 st)

Adsorban Türü	pH	q (mg/g)	Giderim Verimi (%)
JMK	3	13,90	27,81
	5	16,60	33,21
	7	33,83	67,65
	9	33,98	67,97
	11	34,06	68,13
JUK	3	16,76	33,52
	5	25,10	50,19
	7	37,48	74,95
	9	37,48	74,96
	11	37,95	75,90
JFUK15	3	6,29	12,57
	5	6,84	13,68
	7	23,51	54,95
	9	24,14	56,06
	11	24,14	56,06
JFUK24	3	7,40	14,79
	5	11,29	22,57
	7	31,13	62,25
	9	31,44	62,89
	11	31,52	63,05



Şekil 7.18. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cu^{2+} giderim verimine pH'nın etkisi ($C_0 = 100\text{mg/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 24$ st, 150 rpm karıştırma hızı)



Şekil 7.19. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cu^{2+} adsorpsiyon kapasitesine pH'nın etkisi ($C_0 = 100\text{mg/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 24$ st, 150 rpm karıştırma hızı)

Şekil 7.18 ve 7.19’da görüleceği üzere düşük pH değerlerinde Cu^{2+} giderim veriminin çok düşük olduğu ve artan pH değerlerinde JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerlerinin adsorpsiyon kapasitesi ve giderim veriminin büyük ölçüde arttığı gözlemlenmiştir. Cu^{2+} iyonları, 7’den daha yüksek pH değerlerinde çökelti formunu oluşturdıklarından ve Cu^{2+} giderim veriminin çok az ölçüde artmasından dolayı optimum pH değeri 7 seçilmiştir. pH = 3’de Cu^{2+} giderim verimi yaklaşık olarak yukarıda verilen jeopolimerler için sırasıyla % 27,81; % 33,52; % 12,57 ve %14,79 iken pH = 7’de % 67,65; % 74,95; % 54,95 ve % 62,25’e yükselmiştir. Bu durum Cu^{2+} giderim verimi ile pH arasında doğrusal bir ilişki olduğunu göstermektedir.

Düşük pH seviyelerinde adsorpsiyonun yavaş olması ve pH’ın artması ile adsorpsiyonun hızla artması, adsorbanın yüzey yükü ve çözeltide mevcut olan H^+ iyonları ile açıklanmaktadır. pH arttıkça, adsorban yüzeyi daha az pozitif hale gelir ve bu nedenle Cu^{2+} iyonları ile jeopolimerin yüzeyi arasındaki elektrostatik çekim kuvveti artar ve bu da pH 4-8 aralığında daha fazla Cu^{2+} giderim etkinliği sağlamaktadır. Düşük pH seviyelerinde, su içerisinde uzaklaştırılmak istenen katyonlar, H^+ ve H_3O^+ iyonları ile adsorbanın aktif yüzeyleri için rekabet ettiğinden adsorpsiyon düşük seviyelerde gerçekleşmektedir ve giderim verimi yüksek değildir (Elewa vd., 2023). Literatürde Cu^{2+} iyonlarının jeopolimerlere adsorpsiyonunda yapılan çalışmalarda da pH 5-7 değerleri en uygun koşullar olarak tanımlanmaktadır (Arokiasamy vd., 2019; Khatib vd., 2022).

Asidik ortamda, jeopolimerlerin yüzeyi çözünen Cu^{2+} iyonlarının yüzey bölgeleriyle etkileşimini sınırlayan H^+ iyonları ile çevrelenmiştir. Aksine, bazik ortamda, H^+ iyonlarının derişimi azalarak Cu^{2+} iyonları ve yüzey bölgeleri ile güçlü bir temasa neden olur. Literatürdeki bazı çalışmalarda Cu^{2+} adsorpsiyon davranışlarında pH’ın etkisine ilişkin bulgular bildirmiştir. Bu çalışmalarda, daha düşük pH değerlerinde, adsorpsiyon bölgelerinin H^+ ile doymuş olması nedeniyle Cu^{2+} iyonlarının adsorpsiyonun düşük olduğu, pH arttıkça adsorpsiyon bölgelerinin erişilebilir hale getirilmiş olması sebebiyle Cu^{2+} ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunun arttığı görülmüştür (Nyale vd., 2015; Abbar vd., 2017; Kobielska vd., 2018)

7.2.1.1 Cu²⁺ Sıfır Yük Noktası Tayini (Zero Point of Charge)

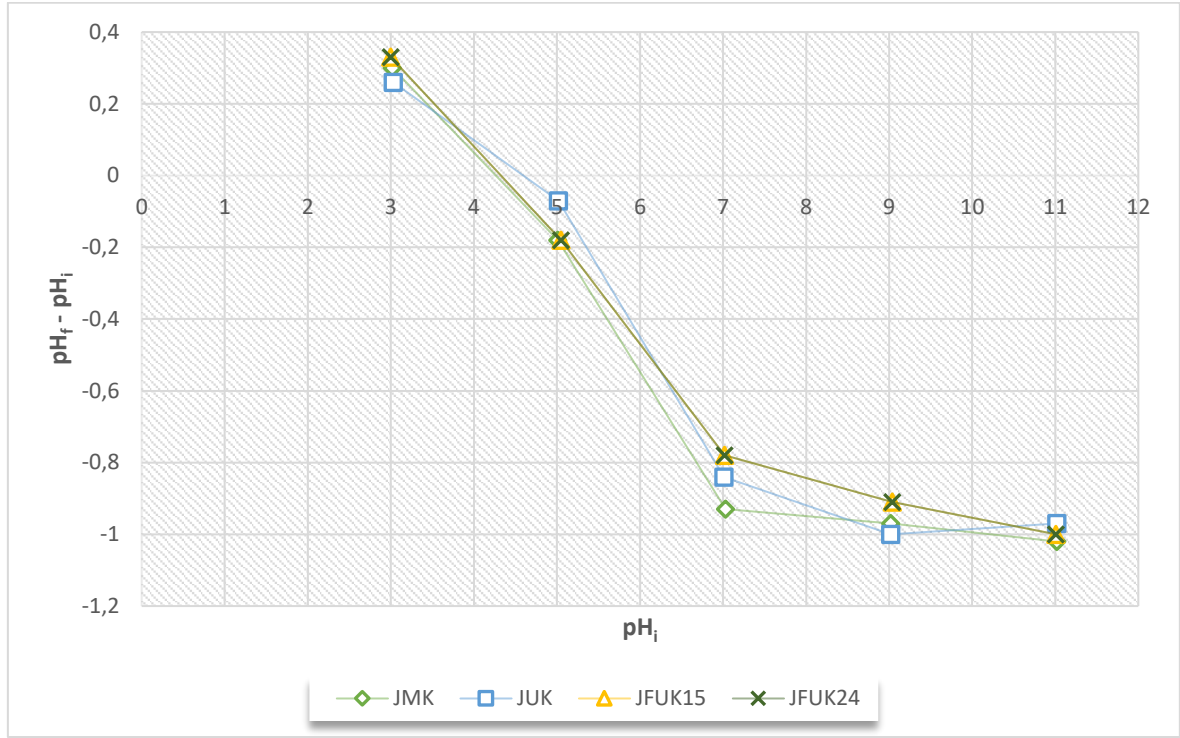
Çizelge 7.29’da JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerlerinin sıfır yük noktaları Cu²⁺ adsorpsiyonu için sırasıyla 4,20; 4,61; 4,25; 4,28 olarak bulunmuştur.

Çalışma pH’ı sıfır yük noktasının üzerinde olduğu tespit edildiği için jeopolimer yüzeyinin negatif bir yük sergilediği gözlemlenmiştir. Cu²⁺ gibi sulu çözeltide katyonik halde bulunan metal iyonlarının elektrostatik etkileşimden dolayı daha yüksek verimle adsorplanacağı, yani Cu²⁺ iyonlarının adsorpsiyonu desteklediği düşünülmektedir. Bu konuda önemli çalışmalar yapmış olan Torun vd.ne (2022) göre pH > Ph_{PZC} çözeltilerinde pozitif yüklü metal iyonları baskın olarak kompleks oluşturma ile adsorplanmak eğilimindedirler.

Çizelge 7.29. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile gerçekleşen Cu²⁺ adsorpsiyonunun sıfır yük noktası tayini verileri

Adsorban Türü	SYN Noktası	pH _i	pH _f	ΔpH (pH _f – pH _i)
JMK	4,20	3,02	3,32	0,30
		5,01	4,83	-0,18
		7,03	6,1	-0,93
		9,02	8,05	-0,97
		11,02	10,00	-1,02
JUK	4,61	3,03	3,29	0,26
		5,02	4,95	-0,07
		7,01	6,17	0,84
		9,02	8,02	-1,00
		11,02	10,05	-0,97
JFUK15	4,25	3,00	3,33	0,33
		5,05	4,87	-0,18
		7,02	6,24	-0,78
		9,04	8,13	-0,91
		11,01	10,01	-1,00
JFUK24	4,28	3,02	3,28	0,26
		5,03	4,90	-0,13
		7,04	6,15	-0,89
		9,01	8,08	-0,93
		11,02	10,03	-0,99

Şekil 7.20. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile gerçekleştirilen Cu^{2+} adsorpsiyonunun sıfır yük noktası tayini

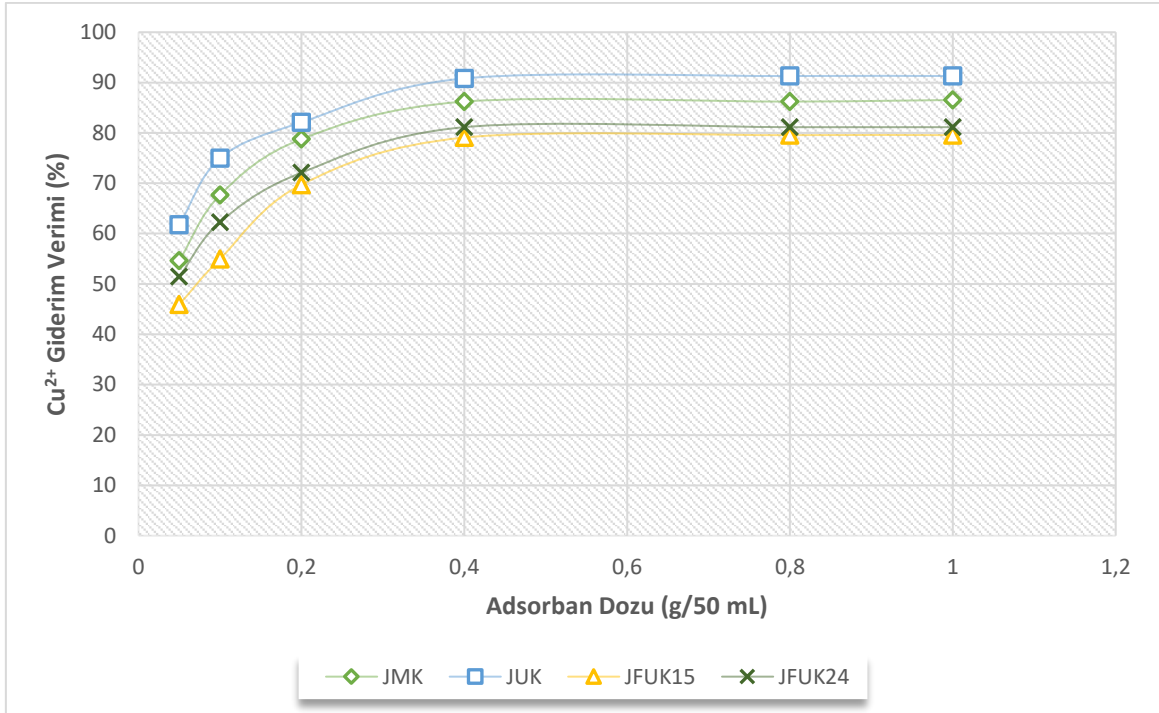


7.2.2. Adsorban Dozunun Cu^{2+} Adsorpsiyonu Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi

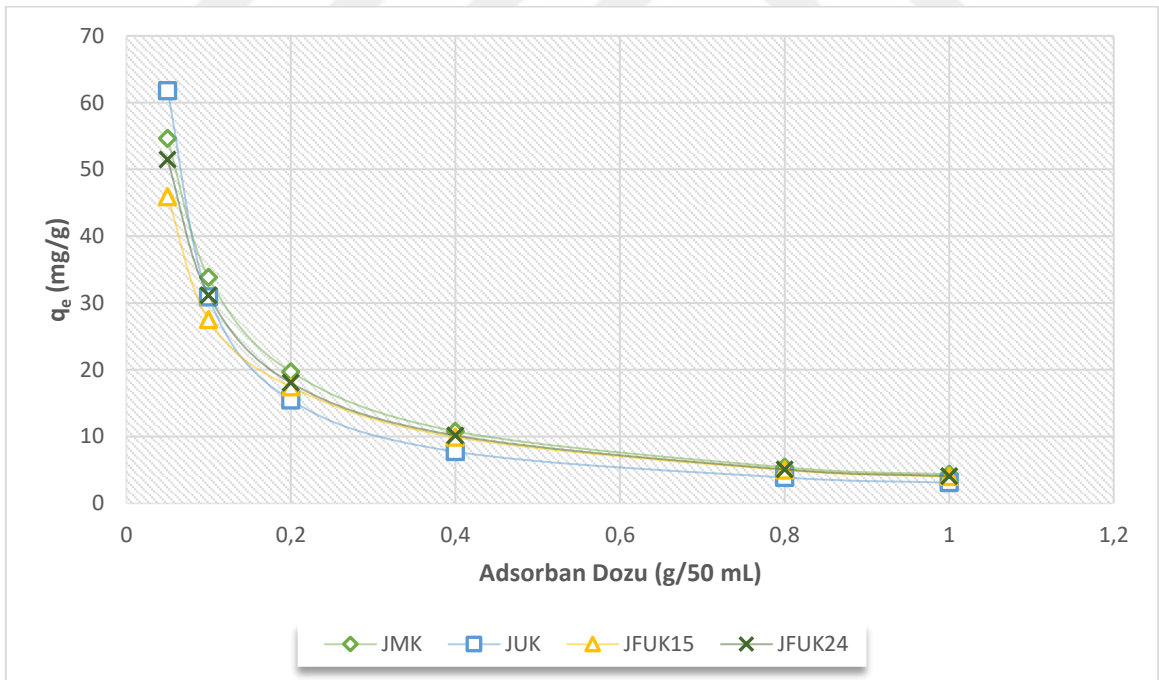
Yapılan çalışmada 100 mg/L derişimindeki Cu^{2+} çözeltisi ve farklı adsorban miktarları ile (0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; 1,0) bir seri deney yapılmış ve sonuç olarak değişen adsorban dozunun Cu^{2+} adsorpsiyonu üzerine etkisi incelenmiştir. Sonuçlara göre adsorban miktarı arttıkça Cu^{2+} giderim veriminin arttığı gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.30 ve Şekil 7.21-7.22’de verilmiştir.

Çizelge 7.30. Adsorban dozunun adsorpsiyon kapasitesi ve Cu^{2+} giderim verimine etkisi (pH=7; başlangıç çözelti derişimi=100 mg/L; sıcaklık=25°C; temas süresi=24 st)

Adsorban Türü	Adsorban Dozu (g)	q (mg/g)	Giderim Verimi (%)
JMK	0,05	54,63	54,63
	0,1	33,83	67,65
	0,2	19,69	78,76
	0,4	10,78	86,22
	0,8	5,39	86,22
	1,0	4,33	86,54
JUK	0,05	61,78	61,78
	0,1	30,89	74,95
	0,2	15,44	82,10
	0,4	7,72	90,83
	0,8	3,86	91,30
	1,0	3,09	91,30
JFUK15	0,05	45,90	45,90
	0,1	27,48	54,95
	0,2	17,43	69,71
	0,4	9,88	79,08
	0,8	4,97	79,56
	1,0	3,98	79,56
JFUK24	0,05	51,46	51,46
	0,1	31,13	62,25
	0,2	18,02	72,10
	0,4	10,14	81,14
	0,8	5,07	81,14
	1,0	4,06	81,14



Şekil 7.21. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cu²⁺ giderim verimine adsorban dozunun etkisi (pH=7, C₀ =100mg/L, T=25°C, t=24 st, 150 rpm karıştırma hızı)



Şekil 7.22. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cu²⁺ adsorpsiyon kapasitesine adsorban dozunun etkisi (pH=7, C₀ =100mg/L, T=25°C, t=24 st, 150 rpm karıştırma hızı)

Çizelge 7.30'a göre adsorban dozunun artması ile tüm jeopolimerler için Cu^{2+} giderim veriminde önemli ölçüde artış yaşandığı ve buna karşılık olarak adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı görülmüştür. 0,05 g adsorban kullanıldığında Cu^{2+} giderim verimi JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri için sırasıyla % 54,63; % 61,78; % 45,90; % 51,46 iken; miktar 0,4 grama çıkartıldığında Cu^{2+} giderim verimi % 86,22; % 90,83; % 79,08; % 81,14 olarak kaydedilmiştir. Adsorban miktarının 0,4'den büyük değerlerinde giderim veriminin az ölçüde arttığı ve plato değerine ulaştıktan sonra sabitlendiği görülmüştür. Bu nedenle uygun adsorban dozu 50 mL Cu^{2+} çözeltisinde JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerler için 0,4 g olarak saptanmıştır.

Bunun nedeni olarak, düşük adsorban dozlarında mevcut aktif bölgelerin çözeltideki mevcut Cu^{2+} iyonlarının tümünü adsorplamak için yetersiz olduğu düşünülmektedir. Jeopolimer miktarı arttığında, Cu^{2+} iyonlarının bağlanması için erişilebilen boş alan artar ve bu da daha yüksek adsorpsiyon etkinliği sağlar (Ariffin vd., 2021).

Adsorban miktarının artması adsorpsiyonun gerçekleştiği yüzey alanının ve adsorplama bölgelerinin artması anlamına gelmektedir. Şekil 7.22'ye göre, C_0 ile V sabit kalması durumunda adsorpsiyon kapasitesi ile adsorban miktarı arasında ters orantı mevcuttur. Yani adsorban miktarı arttıkça JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerlerinin birim kütlesi başına adsorpladığı Cu^{2+} iyonu (q_e) azalmıştır.

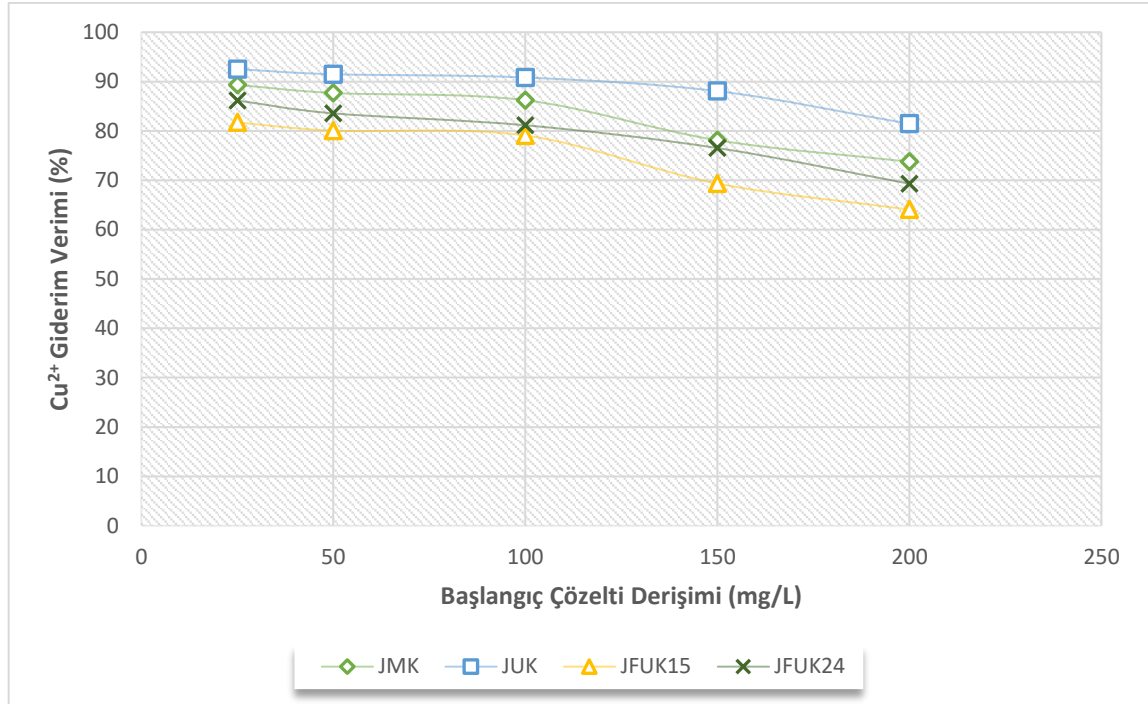
Jeopolimer adsorbanların Cu^{2+} ağır metal giderme performansı büyük ölçüde jeopolimerlerin mevcut bağlanma bölgelerine bağlıdır. Bağlanma yeri sayısı düşükken adsorbat konsantrasyonu çok yüksek olduğundan, yetersiz bağlanma yeri nedeniyle Cu^{2+} giderim performansında önemli bir düşüş olabilir. Bu nedenle, adsorpsiyon işlemi için yeterli bağlanma bölgelerinin sağlanması her zaman gereklidir (Tan vd., 2022).

7.2.3. Başlangıç Çözelti Derişiminin Cu^{2+} Adsorpsiyonu Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi

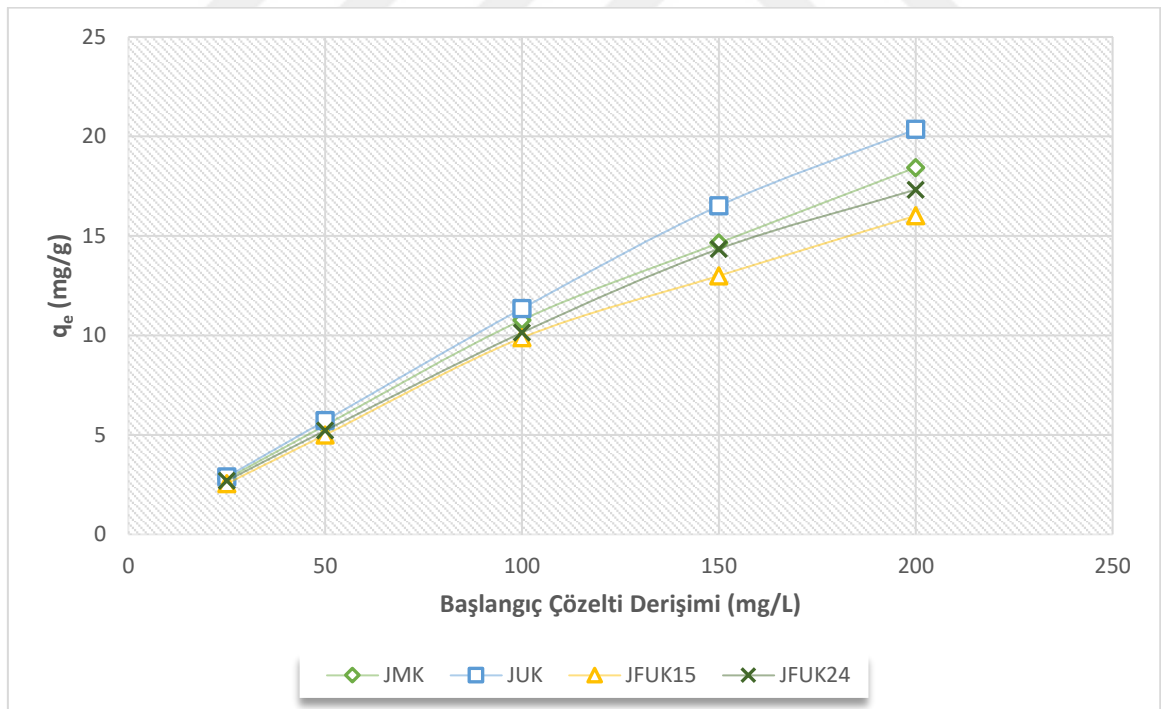
Cu^{2+} adsorpsiyonuna başlangıç çözelti derişiminin etkisi 25-200 mg/L çözelti derişimi aralığında diğer tüm parametreler sabit tutularak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.31 ve Şekil 7.23-7.24’de gösterilmiştir.

Çizelge 7.31. Başlangıç çözelti derişiminin adsorpsiyon kapasitesi ve Cu^{2+} giderim verimine etkisi (pH=7; sıcaklık=25°C; temas süresi=24 st; adsorban dozu=0,4g)

Adsorban Türü	Başlangıç Çözelti Derişimi (mg/L)	q (mg/g)	Giderim Verimi (%)
JMK	25	2,79	89,33
	50	5,48	87,68
	100	10,78	86,22
	150	14,65	78,12
	200	18,44	73,75
JUK	25	2,89	92,51
	50	5,72	91,49
	100	11,35	90,83
	150	16,51	88,06
	200	20,36	81,44
JFUK15	25	2,55	81,71
	50	5,00	80,06
	100	9,88	79,08
	150	13,00	69,33
	200	16,02	64,06
JFUK24	25	2,69	86,16
	50	5,22	83,56
	100	10,14	81,14
	150	14,35	76,53
	200	17,33	69,30



Şekil 7.23. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cu^{2+} giderim verimine başlangıç çözelti derişiminin etkisi (pH=7, Adsorban dozu = 0,4 g, T=25°C, t=24 st, 150 rpm karıştırma hızı)



Şekil 7.24. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cu^{2+} adsorpsiyon kapasitesine başlangıç çözelti derişiminin etkisi (pH=7, Adsorban dozu = 0,4 g, T=25°C, t=24 st, 150 rpm karıştırma hızı)

Şekil 7.24’de görüldüğü üzere çözeltide Cu^{2+} derişimi arttıkça adsorpsiyon kapasitesi artmakta ve en yüksek 18,44 mg Cu^{2+} / g JMK; 20,36 mg Cu^{2+} / g JUK; 16,02 mg Cu^{2+} / g JFUK15; 17,33 mg Cu^{2+} / g JFUK24 değerlerine ulaşmaktadır. Cu^{2+} giderim verimi ise düşük Cu^{2+} başlangıç derişiminde JMK jeopolimeri için 25 mg/L’de % 89,33; JUK jeopolimeri için 25 mg/L’de % 92,51; JFUK15 jeopolimeri için 25 mg/L’de % 81,71; JFUK24 jeopolimeri için 25 mg/L’de % 86,16 olarak belirlenmiş, ancak Cu^{2+} derişiminin artması ile en yüksek derişimde (200 mg/L) en düşük verim değerleri sırasıyla (% 73,75; % 81,44; % 64,06; % 69,30) elde edilmiştir.

Cu^{2+} ağır metal iyonunun çözünürlüğü adsorpsiyon dengesini kontrol eden önemli faktörlerden biridir. Genel olarak Cu^{2+} adsorpsiyon miktarı ile bu maddenin adsorpsiyonunun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Çözünürlük ne kadar büyük ise Cu^{2+} ile jeopolimerler arasındaki bağ o derecede kuvvetlidir. Bu da adsorpsiyon miktarının düşük olacağı anlamına gelir (Buema vd., 2021). Şekil 7.24’den görüleceği üzere adsorbanın birim kütlesine adsorplanan Cu^{2+} miktarı yüksek derişimlerde daha yüksektir. Yani adsorpsiyon kapasitesi, ortamda mevcut Cu^{2+} ağır metal iyonunun artması ile doğru orantılıdır.

7.2.4. Temas Süresinin Cu^{2+} Adsorpsiyonu Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi

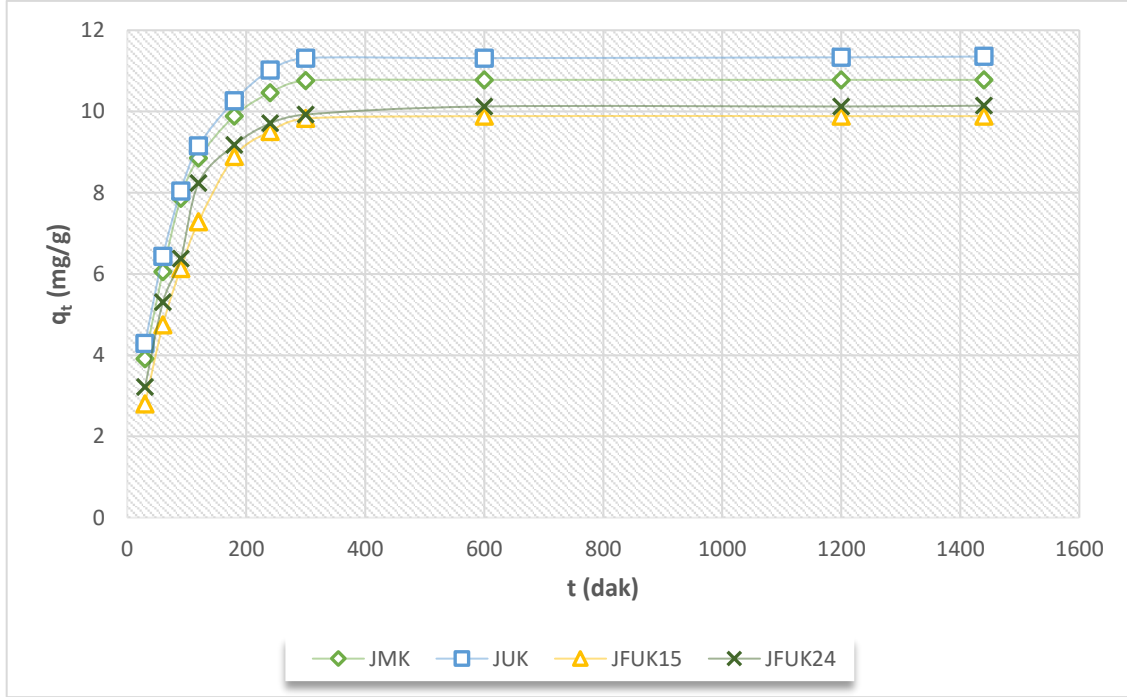
Cu^{2+} adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi 30-1440 dk zaman aralığında diğer tüm parametreler sabit tutularak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.32 ve Şekil 7.25’de verilmiştir.

Elde edilen veriler ışığında Cu^{2+} adsorpsiyon prosesinin başlangıç periyodunun hızlı gerçekleştiği görülmektedir. Bunun nedeni olarak, çoğunlukla jeopolimerlerin boş bağlanma bölgelerinin çok olduğu düşünülmektedir. Literatürde yapılan benzer çalışmalarda da adsorpsiyon giderim verimi, uzun temas süresi ile birlikte azalmıştır (Uysal ve Çiftçi, 2019; Baykara vd., 2022) Bu da mevcut bağlanma bölgeleri tükenene kadar, adsorpsiyon giderim veriminin zamanla azaldığını göstermektedir.

Çizelge 7.32. Temas süresinin adsorpsiyon kapasitesi ve Cu^{2+} giderim verimine etkisi (pH=7; başlangıç çözelti derişimi=100 mg/L; adsoroban dozu=0,4g)

Adsorban Türü	Temas Süresi (dk)	q_t (mg/g)	Giderim Verimi (%)
JMK	30	3,91	31,30
	60	6,06	48,44
	90	7,86	62,89
	120	8,85	70,83
	180	9,88	79,08
	240	10,46	83,68
	300	10,76	86,06
	600	10,78	86,22
	1200	10,78	86,22
	1440	10,78	86,22
JUK	30	4,29	34,32
	60	6,43	51,46
	90	8,04	64,32
	120	9,15	73,21
	180	10,26	82,10
	240	11,02	88,13
	300	11,31	90,51
	600	11,31	90,51
	1200	11,33	90,67
	1440	11,35	90,83

JFUK15	30	2,80	22,41
	60	4,75	37,97
	90	6,13	49,08
	120	7,29	58,29
	180	8,89	71,14
	240	9,51	76,06
	300	9,83	78,60
	600	9,88	79,08
	1200	9,88	79,08
	1440	9,88	79,08
JFUK24	30	3,22	25,75
	60	5,30	42,41
	90	6,37	50,98
	120	8,24	65,90
	180	9,17	73,37
	240	9,71	77,65
	300	9,92	79,40
	600	10,12	80,98
	1200	10,12	80,98
	1440	10,14	81,14



Şekil 7.25. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cu^{2+} adsorpsiyon kapasitesine temas süresinin etkisi (pH=7, $C_0=100$ mg/L, Adsorban dozu = 0,4 g, $T=25^\circ\text{C}$, 150 rpm karıştırma hızı)

Cu^{2+} ağır metal iyonunun, JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerlerine adsorpsiyonunda 30. dakika'da alınan örnekte giderim verimi sırasıyla % 31,30; % 34,32; % 22,41; % 25,75 olarak belirlenirken temas süresi arttıkça, Cu^{2+} giderim verimi kademeli olarak yükselmiş ve 300. dakika'da % 86,06; % 90,51; % 78,60; % 79,40'a ulaşmıştır (Şekil 7.25). Bunun nedeninin, Cu^{2+} ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu için harcanan sürenin jeopolimerlerin belirli bir süre içinde doygunluğa ulaşmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Bu sonuç, jeopolimer adsorbanların ilk 300 dakika içerisinde Cu^{2+} ağır metal iyonları ile bağlanmak için yeterli süreye ulaştığını ve adsorbanların bu sürede maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşabildiğini göstermiştir.

Şekil 7.25 Cu^{2+} adsorpsiyonunun temas süresinin artmasıyla arttığını ve bu artışın 300 dakikaya kadar devam ettiğini göstermektedir. Karıştırma süresinin 300 dakika'dan daha yüksek olması durumunda Cu^{2+} giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitesi değeri yükselmesi yaklaşık olarak % < 2 olduğundan optimum karıştırma süresi JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri için 300 dakika olarak belirlenmiştir.

7.2.5. Cu²⁺ Adsorpsiyon Kinetiği

Cu²⁺'ın adsorpsiyon kinetiğini belirlemek için Denklem 3.14; 3.15 ve 3.16'da verilen yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon modelleri farklı temas sürelerinde elde edilen deneysel verilere uygulanmıştır. Kinetik model sabitleri ve korelasyon katsayıları (R²) değerleri Çizelge 7.37-7.40'da verilmiştir.

Çizelge 7.33. 100 mg/L Cu²⁺'nın JMK jeopolimeri ile adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik, yalancı ikinci derece kinetik ve partikül içi difüzyon model eğrileri verileri

Zaman (dk)	q _t	Yalancı birinci derece log(q _e -q _t)	Yalancı ikinci derece t/q _t	Partikül içi difüzyon t ^{1/2}
30	3,91	0,84	7,67	5,48
60	6,06	0,67	9,91	7,75
90	7,86	0,46	11,45	9,49
120	8,85	0,28	13,55	10,95
180	9,88	-0,06	18,21	13,42
240	10,46	-0,53	22,94	15,49
300	10,76	-	27,89	17,32

Çizelge 7.34. 100 mg/L Cu²⁺'nın JUK jeopolimeri ile adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik, yalancı ikinci derece kinetik ve partikül içi difüzyon model eğrileri verileri

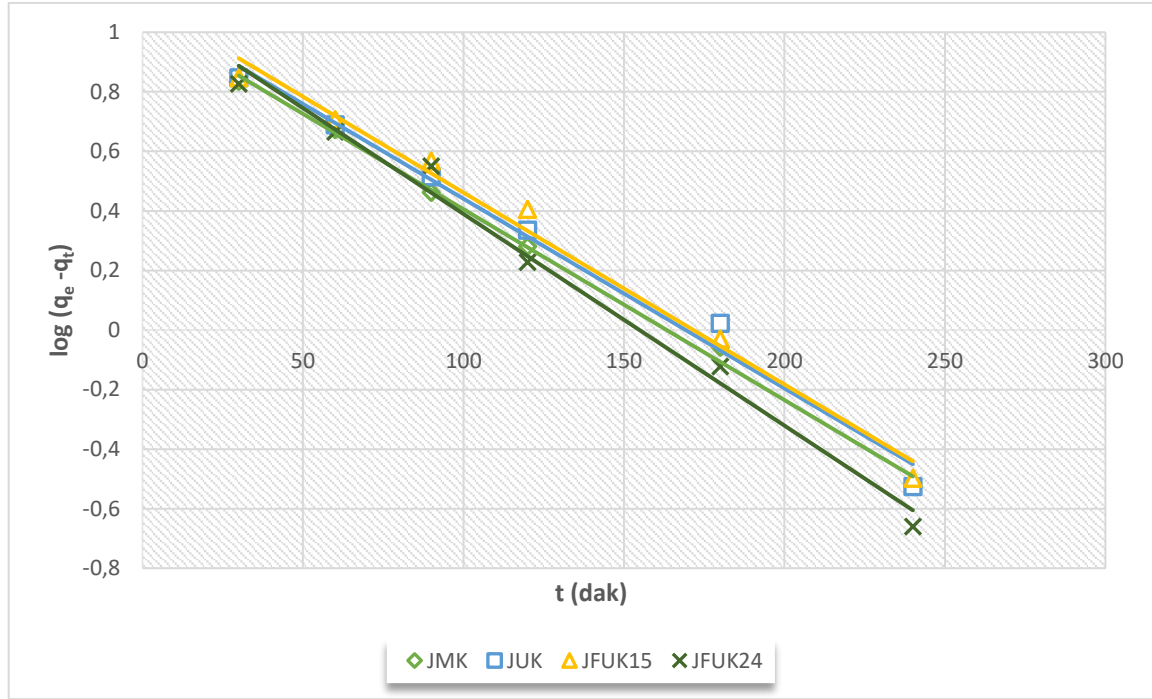
Zaman (dk)	q _t	Yalancı birinci derece log(q _e -q _t)	Yalancı ikinci derece t/q _t	Partikül içi difüzyon t ^{1/2}
30	4,29	0,85	6,99	5,48
60	6,43	0,69	9,33	7,75
90	8,04	0,52	11,19	9,49
120	9,15	0,33	13,11	10,95
180	10,26	0,02	17,54	13,42
240	11,02	-0,53	21,79	15,49
300	11,31	-	26,52	17,32

Çizelge 7.35. 100 mg/L Cu^{2+} 'nın JFUK15 jeopolimeri ile adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik, yalancı ikinci derece kinetik ve partikül içi difüzyon model eğrileri verileri

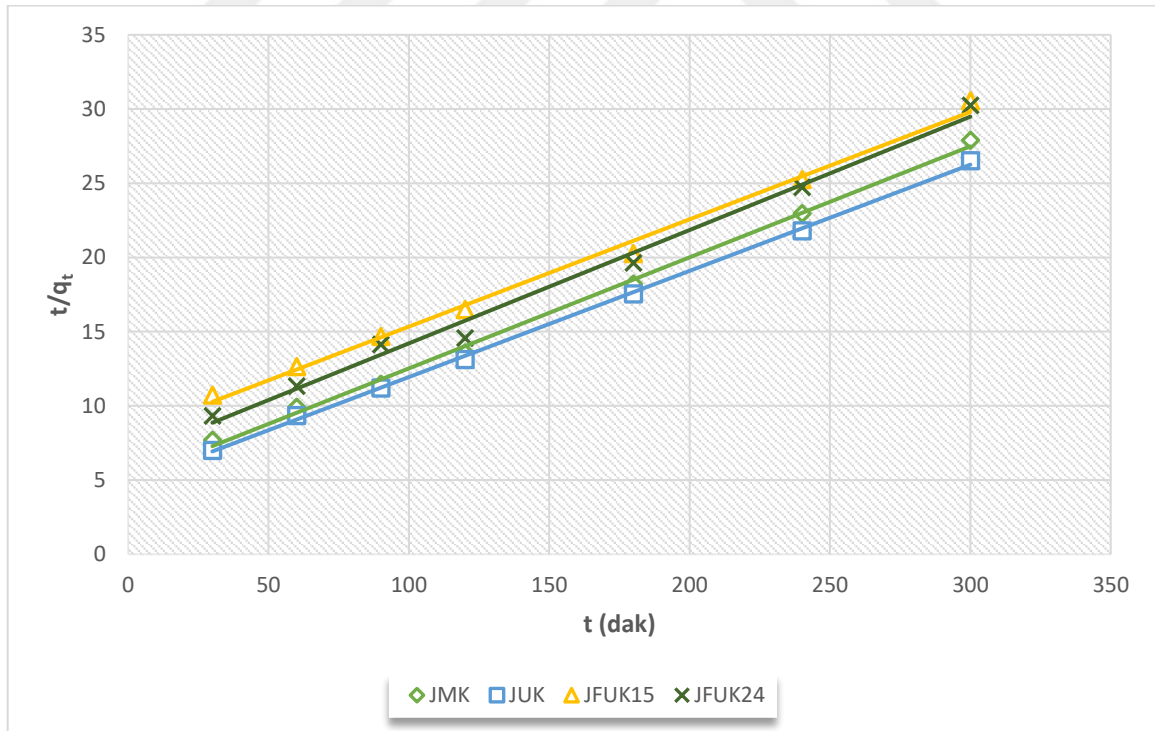
Zaman (dk)	q_t	Yalancı birinci derece $\log(q_e - q_t)$	Yalancı ikinci derece t/q_t	Partikül içi difüzyon $t^{1/2}$
30	2,80	0,85	10,71	5,48
60	4,75	0,71	12,64	7,75
90	6,13	0,57	14,67	9,49
120	7,29	0,40	16,47	10,95
180	8,89	-0,03	20,24	13,42
240	9,51	-0,50	25,24	15,49
300	9,83	-	30,53	17,32

Çizelge 7.36. 100 mg/L Cu^{2+} 'nın JFUK24 jeopolimeri ile adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik, yalancı ikinci derece kinetik ve partikül içi difüzyon model eğrileri verileri

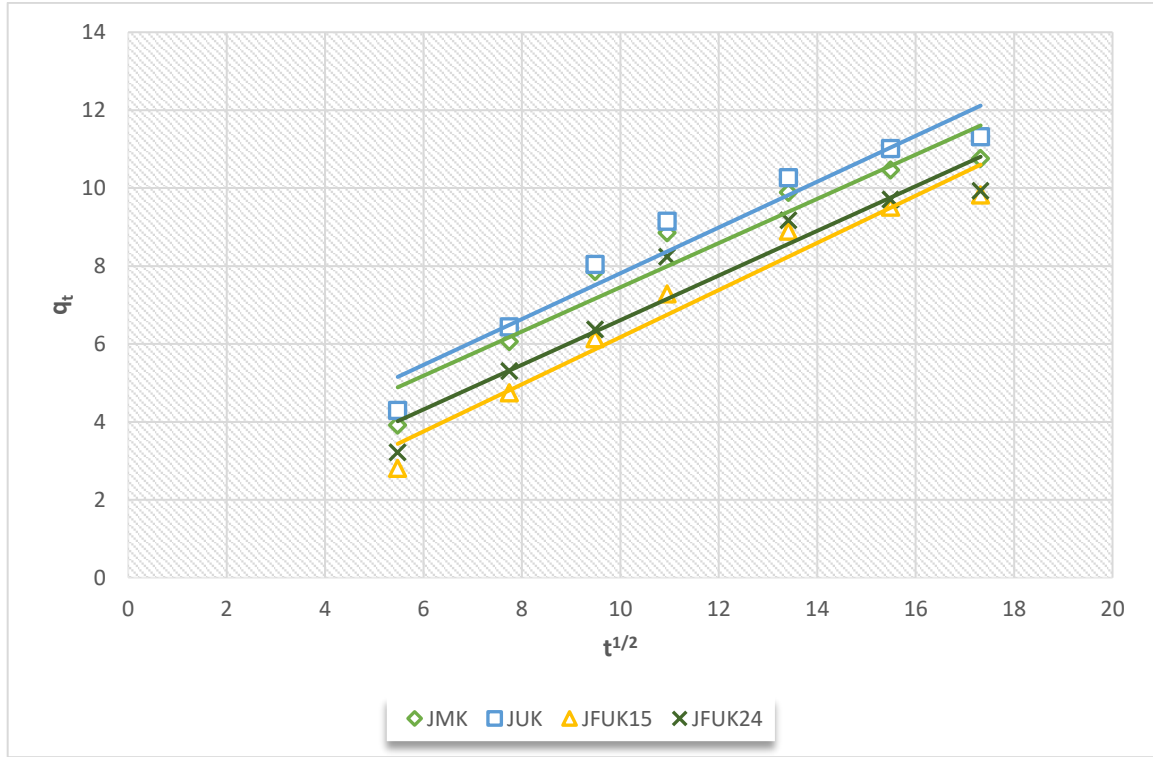
Zaman (dk)	q_t	Yalancı birinci derece $\log(q_e - q_t)$	Yalancı ikinci derece t/q_t	Partikül içi difüzyon $t^{1/2}$
30	3,22	0,83	9,32	5,48
60	5,30	0,66	11,32	7,75
90	6,37	0,55	14,12	9,49
120	8,24	0,23	14,57	10,95
180	9,17	-0,12	19,63	13,42
240	9,71	-0,66	24,73	15,49
300	9,92	-	30,23	17,32



Şekil 7.26. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cu^{2+} adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik model eğrileri ($\text{pH}=3$, $C_0=100$ mg/L, Adsorban dozu = 0,8 g, $T=25^\circ\text{C}$)



Şekil 7.27. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cu^{2+} adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik model eğrileri ($\text{pH}=3$, $C_0=100$ mg/L, Adsorban dozu = 0,8 g, $T=25^\circ\text{C}$)



Şekil 7.28. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cu^{2+} adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon model eğrileri ($\text{pH}=3$, $C_0=100 \text{ mg/L}$, Adsorban dozu = 0,8 g, $T=25^\circ\text{C}$)

Çizelge 7.37. JMK jeopolimerleri ile Cu^{2+} adsorpsiyonunun kinetik model sabitleri ve korelasyon katsayıları

Adsorban Türü/ JMK	Doğru denklemi	Korelasyon katsayısı (R^2)	Kinetik model sabitleri
Yalancı birinci derece kinetik model	$y = -0,0064x + 1,0463$	0,9968	$q_e = 11,12$ $k_1 = 0,0147$
Yalancı ikinci derece kinetik model	$y = 0,0927x + 5,0436$	0,9974	$q_e = 10,78$ $k_2 = 1,706 \times 10^{-3}$
Partikül içi difüzyon modeli	$y = 0,5675x + 1,7785$	0,9167	$k_1 = 0,5675$ $C = 1,7785$

Çizelge 7.38. JUK jeopolimerleri ile Cu^{2+} adsorpsiyonunun kinetik model sabitleri ve korelasyon katsayıları

Adsorban Türü/ JUK	Doğru denklemi	Korelasyon katsayısı (R^2)	Kinetik model sabitleri
Yalancı birinci derece kinetik model	$y = -0,0064x + 1,0774$	0,9872	$q_e = 11,95$ $k_1 = 0,0147$
Yalancı ikinci derece kinetik model	$y = 0,0877x + 4,7831$	0,9992	$q_e = 11,39$ $k_2 = 1,611 \times 10^{-3}$
Partikül içi difüzyon modeli	$y = 0,5878x + 1,9344$	0,9379	$k_i = 0,5878$ $C = 1,9344$

Çizelge 7.39. JUK15 jeopolimerleri ile Cu^{2+} adsorpsiyonunun kinetik model sabitleri ve korelasyon katsayıları

Adsorban Türü/ JUK15	Doğru denklemi	Korelasyon katsayısı (R^2)	Kinetik model sabitleri
Yalancı birinci derece kinetik model	$y = -0,0064x + 1,1058$	0,9881	$q_e = 12,75$ $k_1 = 0,0147$
Yalancı ikinci derece kinetik model	$y = 0,1012x + 8,1064$	0,9945	$q_e = 9,88$ $k_2 = 1,263 \times 10^{-3}$
Partikül içi difüzyon modeli	$y = 0,605x + 0,1224$	0,9566	$k_i = 0,6050$ $C = 0,1224$

Çizelge 7.40. JUK24 jeopolimerleri ile Cu^{2+} adsorpsiyonunun kinetik model sabitleri ve korelasyon katsayıları

Adsorban Türü/ JUK24	Doğru denklemi	Korelasyon katsayısı (R^2)	Kinetik model sabitleri
Yalancı birinci derece kinetik model	$y = -0,0071x + 1,1004$	0,9882	$q_e = 12,60$ $k_1 = 0,0163$
Yalancı ikinci derece kinetik model	$y = 0,1003x + 6,5730$	0,9909	$q_e = 9,97$ $k_2 = 1,530 \times 10^{-3}$
Partikül içi difüzyon modeli	$y = 0,5731x + 0,8781$	0,9232	$k_i = 0,5731$ $C = 0,8781$

Çizelge 7.37-7.40’da elde edilen veriler neticesinde üç kinetik modelin korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında JMK, JUK, JFUK15 VE JFUK24 jeopolimerleri ile Cu^{2+} adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik model ile uyum sağladığı görülmektedir. Ayrıca bu modelle hesaplanan teorik adsorpsiyon kapasitesi değerleri deneysel olarak elde edilen değerler ile uyumludur. Bu durum, Cu^{2+} moleküllerinin jeopolimerlere tutunduğunu ve bunun kimyasal aktivasyonla oluştuğunu göstermektedir (Ge vd., 2015).

Çizelge 7.41. JMK, J1T, J117 ve J118 jeopolimerleri ile Cu^{2+} adsorpsiyonunda deneysel adsorpsiyon kapasitesi değerleri ile teorik adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin karşılaştırılması

Adsorban Türü	Deneysel olarak elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değerleri	İkinci derece kinetik modele göre elde edilen teorik adsorpsiyon kapasitesi değerleri
JMK	10,76	10,78
JUK	11,31	11,39
JFUK15	9,83	9,88
JFUK24	9,92	9,97

7.2.6. Cu²⁺ Adsorpsiyon İzotermi

Üretilen jeopolimerlerin Cu²⁺ adsorpsiyonu için elde edilen denge derişimleri ile birim adsorban başına adsorbat madde miktarı arasındaki ilişkinin ortaya konması için Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Redushkevich izoterm modelleri uygulanmıştır.

Denklem 3.2-3.12’de verilen eşitliklerden elde edilen izoterm doğrularının eğim ve kesim noktası değerlerinden izoterm sabitleri elde edilmiştir. Elde edilen bu eşitliklerde; q_e, adsorban tarafından adsorplanan madde miktarını (mg/g); C_e, dengedeki madde derişimini (mg/L) ifade etmektedir. Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Redushkevich izoterm modellerinin matematiksel ifadeleri sırasıyla Denklem 3.3 ; 3.6; 3.8; 3.10’da gösterilmiştir.

Çizelge 7.42. Cu²⁺’nın JMK jeopolimeri ile adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Redushkevich izoterm model eğrileri verileri

Başlangıç Cu ²⁺ derişimi (mg/L)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	C _e /q _e	logC _e	logq _e	lnC _e	lnq _e	ε ²
25	2,67	2,79	0,96	0,43	0,45	0,98	1,03	6,23×10 ⁵
50	6,16	5,48	1,12	0,79	0,74	1,82	1,70	1,39×10 ⁵
100	13,78	10,78	1,28	1,14	1,03	2,62	2,38	3,01×10 ⁴
150	32,83	14,65	2,24	1,52	1,17	3,49	2,68	5,53×10 ³
200	52,51	18,44	2,85	1,72	1,27	3,96	2,91	2,18×10 ³

Çizelge 7.43. Cu²⁺’nın JUK jeopolimeri ile adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Redushkevich izoterm model eğrileri verileri

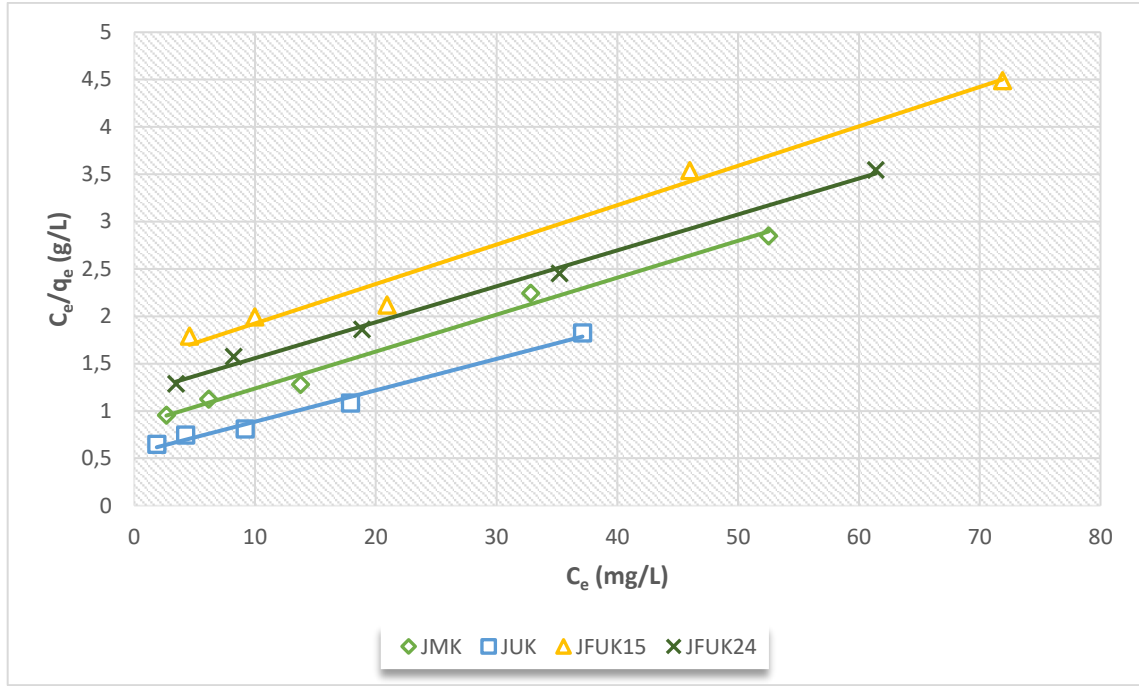
Başlangıç Cu ²⁺ derişimi (mg/L)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	C _e /q _e	logC _e	logq _e	lnC _e	lnq _e	ε ²
25	1,87	2,89	0,65	0,27	0,46	0,63	1,06	1,12×10 ⁶
50	4,25	5,72	0,74	0,63	0,76	1,45	1,74	2,74×10 ⁵
100	9,17	11,35	0,81	0,96	1,06	2,22	2,43	6,57×10 ⁴
150	17,90	16,51	1,08	1,25	1,22	2,89	2,80	1,81×10 ⁴
200	37,11	20,36	1,82	1,57	1,31	3,61	3,01	4,34×10 ³

Çizelge 7.44. Cu²⁺'nın JFUK15 jeopolimeri ile adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Redushkevich izoterm model eğrileri verileri

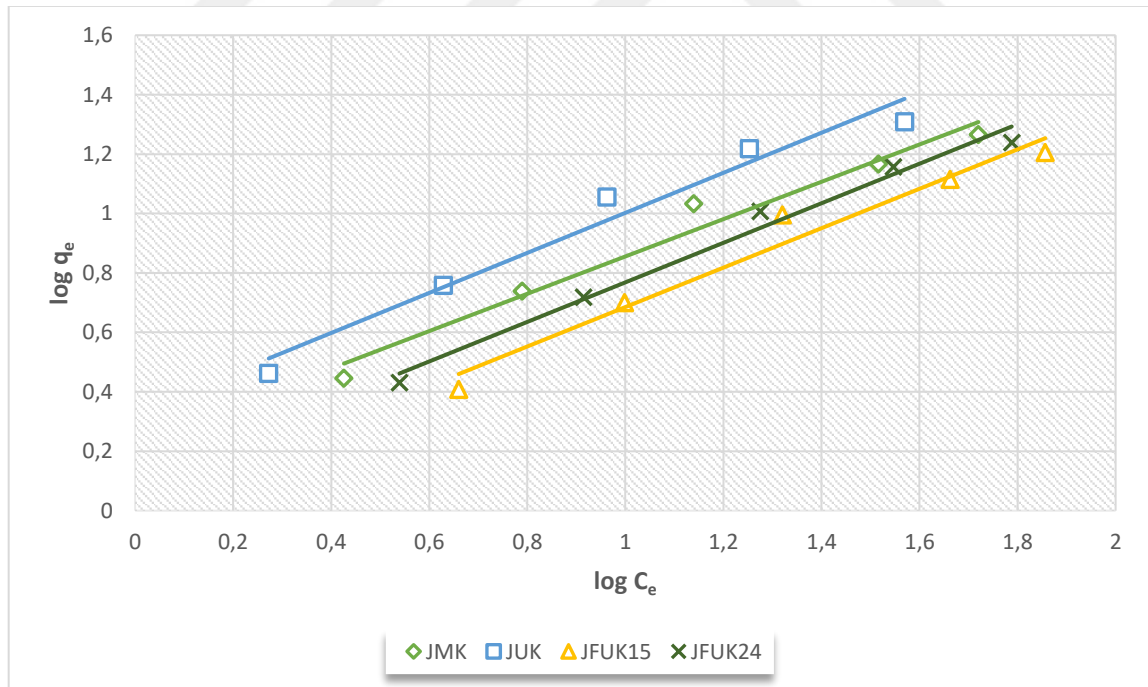
Başlangıç Cu ²⁺ derişimi (mg/L)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	C _e /q _e	logC _e	logq _e	lnC _e	lnq _e	ε ²
25	4,57	2,55	1,79	0,66	0,41	1,52	0,94	2,40×10 ⁵
50	9,97	5,00	1,99	1,00	0,70	2,30	1,61	5,61×10 ⁴
100	20,92	9,88	2,12	1,32	0,99	3,04	2,29	1,34×10 ⁴
150	46,00	13,00	3,54	1,66	1,11	3,83	2,56	2,84×10 ³
200	71,87	16,02	4,49	1,86	1,20	4,27	2,77	1,17×10 ³

Çizelge 7.45. Cu²⁺'nın JFUK24 jeopolimeri ile adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Redushkevich izoterm model eğrileri verileri

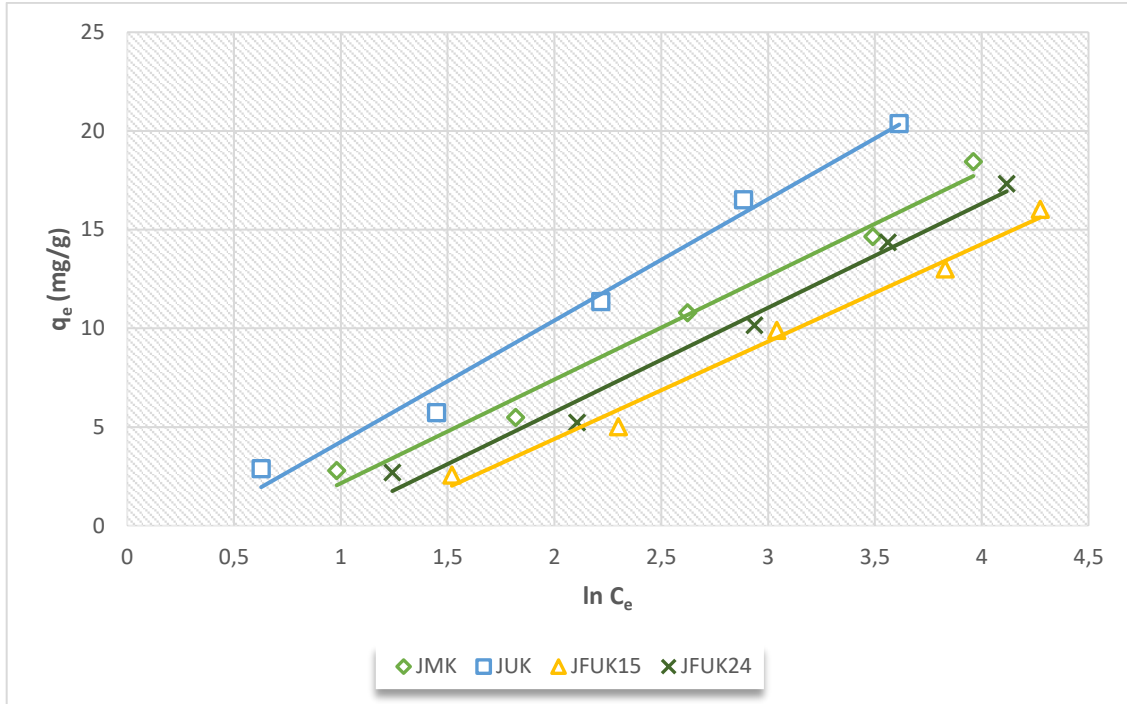
Başlangıç Cu ²⁺ derişimi (mg/L)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	C _e /q _e	logC _e	logq _e	lnC _e	lnq _e	ε ²
25	3,46	2,69	1,29	0,54	0,43	1,24	0,99	3,96×10 ⁵
50	8,22	5,22	1,57	0,91	0,72	2,11	1,65	8,09×10 ⁴
100	18,86	10,14	1,86	1,28	1,01	2,94	2,32	1,64×10 ⁴
150	35,21	14,35	2,45	1,55	1,16	3,56	2,66	4,82×10 ³
200	61,40	17,33	3,54	1,79	1,24	4,12	2,85	1,60×10 ³



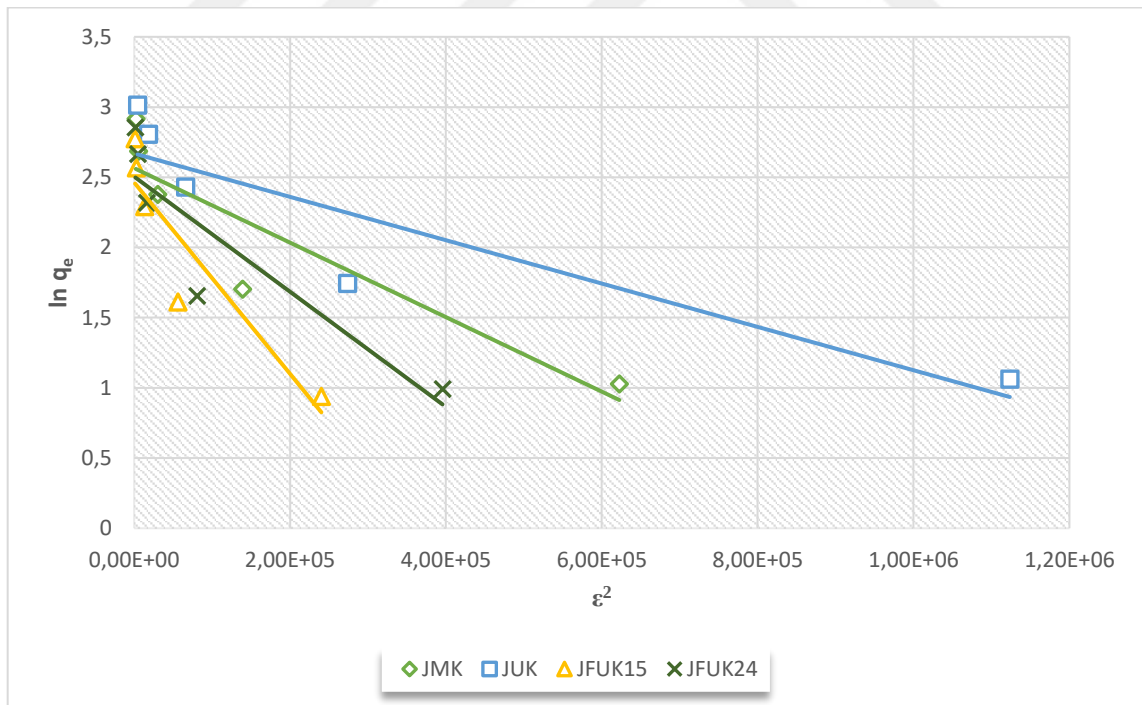
Şekil 7.29. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cu^{2+} adsorpsiyonunun Langmuir izoterm model eğrileri (pH=7, Adsorban dozu = 0,4 g, T=25°C)



Şekil 7.30. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cu^{2+} adsorpsiyonunun Freundlich izoterm model eğrileri (pH=7, Adsorban dozu = 0,4 g, T=25°C)



Şekil 7.31. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cu^{2+} adsorpsiyonunun Temkin izoterm model eğrileri (pH=7, Adsorban dozu = 0,4 g, T=25°C)



Şekil 7.32. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cu^{2+} adsorpsiyonunun Dubinin-Redushkevich izoterm model eğrileri (pH=7, Adsorban dozu = 0,4 g, T=25°C)

Çizelge 7.46. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimeri ile Cu^{2+} adsorpsiyonunun Langmuir izoterm denklem parametreleri (pH=3, Adsorban dozu = 0,8 g, T=25°C)

Adsorban Türü	Doğru Denklemi	R^2	b (L/mg)	q_m (mg g ⁻¹)	R_L
JMK	$y=0,0390x+0,8472$	0,9996	0,046	25,641	0,178
JUK	$y=0,0332x+0,5548$	0,9975	0,059	30,120	0,144
JFUK15	$y=0,0416x+1,5084$	0,9927	0,027	24,038	0,270
JFUK24	$y=0,0379x+1,1782$	0,9957	0,032	26,385	0,238

Çizelge 7.47. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimeri ile Cu^{2+} adsorpsiyonunun Freundlich izoterm denklem parametreleri (pH=3, $C_0=100$ mg/L, Adsorban dozu = 0,8 g, T=25°C)

Adsorban Türü	Doğru Denklemi	R^2	$K_F(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$	n (g L ⁻¹)
JMK	$y=0,6279x+0,2276$	0,9719	1,688	1,592
JUK	$y=0,6736x+0,3827$	0,9657	2,413	1,484
JFUK15	$y=0,6633x+0,0219$	0,9652	1,051	1,507
JFUK24	$y=0,6654x+0,1029$	0,9831	1,267	1,502

Çizelge 7.48. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimeri ile Cu^{2+} adsorpsiyonunun Temkin izoterm denklem parametreleri (pH=3, Adsorban dozu = 0,8 g, T=25°C)

Adsorban Türü	Doğru Denklemi	R^2	a_t	K_t (L mg ⁻¹)
JMK	$y=5,2578x-3,1111$	0,9856	-3,1111	5,2578
JUK	$y=6,1567x-1,9071$	0,9853	-1,9071	6,1567
JFUK15	$y=4,9342x-5,4750$	0,9879	-5,4750	4,9342
JFUK24	$y=5,2792x-4,7971$	0,9820	-4,7971	5,2792

Çizelge 7.49. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimeri ile Cu^{2+} adsorpsiyonunun Dubinin-Redushkevich izoterm denklem parametreleri (pH=3, Adsorban dozu = 0,8 g, T=25°C)

Adsorban Türü	Doğru Denklemi	R^2	K_d (mol ² J ⁻²)	q_m (mg g ⁻¹)	E (kJ mol ⁻¹)
JMK	$y= -3 \times 10^{-6}x+2,5649$	0,8265	3×10^{-6}	2,5649	23,57
JUK	$y= -2 \times 10^{-6}x+2,6690$	0,8304	2×10^{-6}	2,6690	35,35
JFUK15	$y= -7 \times 10^{-6}x+2,4630$	0,8434	7×10^{-6}	2,4630	10,01
JFUK24	$y= -4 \times 10^{-6}x+2,5046$	0,8077	4×10^{-6}	2,5046	17,67

Cu^{2+} adsorpsiyonunda izoterm eşitlikleri ve hesaplanan parametreler Çizelge 7.46-7.49'da sunulmuştur. İzoterm modellerine ait sabitler ve korelasyon katsayıları JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cu^{2+} adsorpsiyonunun Langmuir izotermine daha uygun olduğunu göstermektedir.

Bu durum, Cu^{2+} moleküllerinin jeopolimerlerin yüzeyine adsorpsiyonunun homojen bir yüzey üzerinde ve tek tabakalı olarak gerçekleştiğini varsaymamıza izin vermektedir. Aynı zamanda, adsorplanacak Cu^{2+} moleküllerine karşı bütün aktif noktalar eşit derecede ilgiye ve aynı enerjiye sahiptir. Langmuir eşitliğinin ek analizi olarak ayırma faktörü R_L , 50-200 mg Cu^{2+} /L başlangıç derişimleri için JMK jeopolimerinde 0,178; JUK jeopolimerinde 0,144; JFUK15 jeopolimerinde 0,270 ve JFUK24 jeopolimerinde 0,238 olması ($0 < R_L < 1$) Langmuir'e uygunluğunu ve tüm jeopolimerlerin Cu^{2+} adsorpsiyonunun elverişli olduğunu göstermektedir.

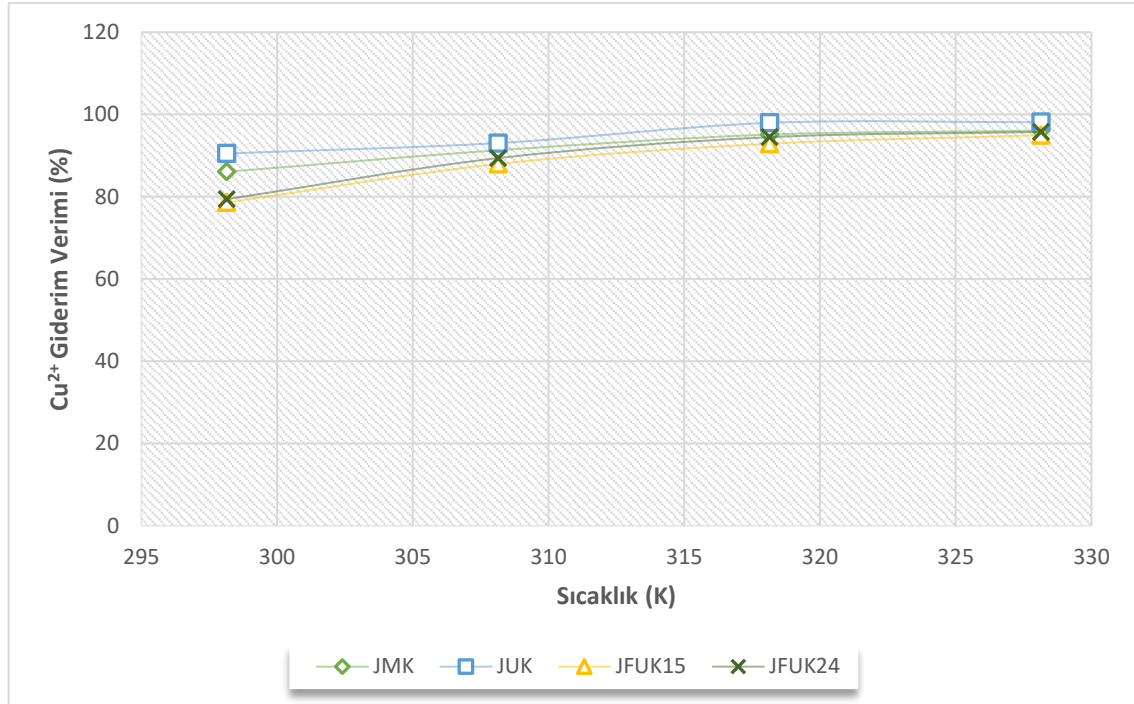
Freundlich izotermindeki, n değerlerinin JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri için sırasıyla 1,592; 1,484; 1,507; 1,502 olması ($n > 1$) ve Dubinin-Redushkevich izotermine E değerlerinin sırasıyla 23,57; 35,35; 10,01; 17,67 kJ/mol olması ($E > 8$ kJ/mol) olması ise adsorpsiyonun iyon değişim mekanizmasına dayalı kimyasal adsorpsiyon olduğunu göstermiştir.

7.2.7. Cu²⁺ Adsorpsiyon Termodinamiği

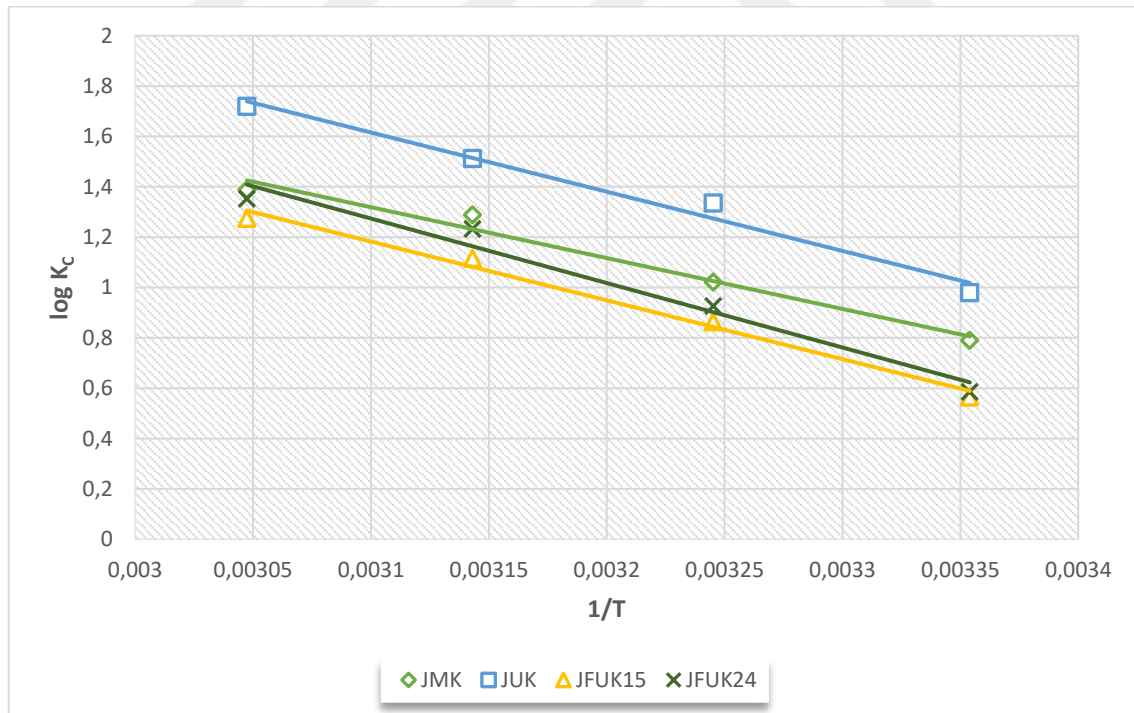
Çalışmada 0,4 g JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri 100 mg/L derişimindeki Cu²⁺ çözeltileri kullanılarak dört farklı sıcaklıkta sırasıyla (298 K, 308 K, 318 K, 328 K) gerçekleştirilmiş ve farklı sıcaklık değişimlerinin Cu²⁺ adsorpsiyonuna etkisi çalışılmıştır. Denklem 3.20'ye göre çizilen 1/T'ye karşı lnK_C grafiği Şekil 7.34'de ve hesaplanan termodinamik parametreler Çizelge 7.51-7.54'de verilmiştir.

Çizelge 7.50. Sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesi ve Cu²⁺ giderim verimine etkisi (pH=7; başlangıç çözelti derişimi =100 mg/L; t=600 dk; adsorban dozu=0,4g; 150 rpm karıştırma hızı)

Adsorban Türü	Sıcaklık (K)	q (mg/g)	Giderim Verimi (%)
JMK	298	10,76	86,06
	308	11,41	91,30
	318	11,89	95,11
	328	12,01	96,06
JUK	298	11,31	90,51
	308	11,95	95,59
	318	12,13	97,02
	328	12,27	98,13
JFUK15	298	9,83	78,60
	308	11,00	87,97
	318	11,61	92,89
	328	11,87	94,95
JFUK24	298	9,92	79,40
	308	11,17	89,40
	318	11,81	94,48
	328	11,97	95,75



Şekil 7.33. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cu²⁺ giderim verimine sıcaklığın etkisi (pH=7, C₀=100 mg/L, Adsorban dozu = 0,4 g, t= 300 dk, 150 rpm karıştırma hızı)



Şekil 7.34. JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri ile Cu²⁺ adsorpsiyonunun 1/T'ye karşı ln b grafiği

Çizelge 7.51. JMK jeopolimeri ile gerçekleşen Cu^{2+} adsorpsiyonunda hesaplanan termodinamik parametreler

Adsorban Türü	Doğru Denklemi	Korelasyon Katsayısı (R^2)	Sıcaklık (K)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/molK)
JMK	$y = -2020,7x + 7,5831$	0,9973	298	-4,51	38,69	145,19
			308	-6,02		
			318	-7,85		
			328	-8,72		

Çizelge 7.52. JUK jeopolimeri ile gerçekleşen Cu^{2+} adsorpsiyonunda hesaplanan termodinamik parametreler

Adsorban Türü	Doğru Denklemi	Korelasyon Katsayısı (R^2)	Sıcaklık (K)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/molK)
JUK	$y = -2352,3x + 8,9079$	0,9907	298	-5,59	45,04	170,56
			308	-7,88		
			318	-9,21		
			328	-10,80		

Çizelge 7.53. JFUK15 jeopolimeri ile gerçekleşen Cu^{2+} adsorpsiyonunda hesaplanan termodinamik parametreler

Adsorban Türü	Doğru Denklemi	Korelasyon Katsayısı (R^2)	Sıcaklık (K)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/molK)
JFUK15	$y = -2335,9x + 8,4237$	0,9901	298	-3,23	44,73	161,29
			308	-5,10		
			318	-6,80		
			328	-8,01		

Çizelge 7.54. JFUK24 jeopolimeri ile gerçekleşen Cu^{2+} adsorpsiyonunda hesaplanan termodinamik parametreler

Adsorban Türü	Doğru Denklemi	Korelasyon Katsayısı (R^2)	Sıcaklık (K)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/molK)
JFUK24	$y = -2562,4x + 9,2173$	0,9917	298	-3,34	49,06	176,48
			308	-5,46		
			318	-7,51		
			328	-8,50		

Şekil 7.33’de sıcaklığın Cu^{2+} giderim verimine etkisi incelendiğinde sıcaklıktaki artışa bağlı olarak kademeli şekilde bu değerin arttığı gözlemlenmiştir. Çalışılan en düşük sıcaklık 298 K’de q_e değerleri sırasıyla 10,76 mg Cu^{2+} /g JMK; 11,31 mg Cu^{2+} /g JUK; 9,83 mg Cr^{6+} /g JFUK15; 9,92 mg Cu^{2+} /g JFUK24 olmak üzere sıcaklığın artması ile kademeli olarak artarak en yüksek sıcaklık 328 K’de q_e 12,01 mg Cu^{2+} /g JMK; 12,27 mg Cu^{2+} /g JUK; 11,87 mg Cu^{2+} /g JFUK15; 11,97 mg Cu^{2+} /g JFUK24 olarak belirlenmiştir.

Sıcaklığın artmasıyla adsorbe edilen Cu^{2+} iyonlarının miktarındaki artış, adsorbent partiküllerinin kinetik enerjisindeki artıştan veya adsorbanların yüzeyinde bazı yeni adsorpsiyon aktif bölgelerinin oluşmasından kaynaklanabilir (Mustapha vd., 2014). Adsorpsiyon verimi ve kapasitesinin artan sıcaklık ile artması JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerlerinin Cu^{2+} adsorpsiyonunun kimyasal adsorpsiyon olduğunu göstermektedir (Aslan vd., 2018).

Standart entalpi değerleri (ΔH°) Cu^{2+} adsorpsiyonunda tüm sıcaklıklar için pozitif, standart Gibbs serbest enerji değerleri ise tüm sıcaklıklarda negatif değerde bulunmuştur. ΔH° ’ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG° ’nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden yürüdüğünü göstermektedir.

Standart entropi değerleri (ΔS°) Cu^{2+} adsorpsiyonunda tüm sıcaklıklar için pozitif değerde bulunmuştur. ΔS° ’nin pozitif değerleri ise jeopolimerler ile Cu^{2+} ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir.

7.3. Jeopolimerlerin XRF Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerlerinin oksit oranları XRF analizi ile ölçülmüş ve Çizelge 7.55-7.58’de sunulmuştur.

Çizelge 7.55. JMK jeopolimer numunesinin XRF analiz sonucu

Jeopolimer türü	No	Bileşen	(% kütlece) Ağırlık
JMK	1	Na ₂ O	5,0114
	2	Al ₂ O ₃	25,4497
	3	SiO ₂	60,6691
	4	P ₂ O ₅	0,1932
	5	SO ₃	0,2451
	6	K ₂ O	0,1566
	7	CaO	0,2774
	8	TiO ₂	0,4635
	9	Fe ₂ O ₃	0,5199
	10	Ateş yaiatı	7,0140

Çizelge 7.56. JUK jeopolimer numunesinin XRF analiz sonucu

Jeopolimer türü	No	Bileşen	(% kütlece) Ağırlık
JUK	1	Na ₂ O	4,5307
	2	MgO	1,7017
	3	Al ₂ O ₃	23,2350
	4	SiO ₂	51,3913
	5	P ₂ O ₅	0,1199
	6	SO ₃	0,1504
	7	K ₂ O	4,0059
	8	CaO	1,4923
	9	TiO ₂	0,9840
	10	MnO	0,0755
	11	Fe ₂ O ₃	5,1143
	12	Ateş yaiatı	7,1990

Çizelge 7.57. JFUK15 jeopolimer numunesinin XRF analiz sonucu

Jeopolimer türü	No	Bileşen	(% kütlece) Ağırlık
JFUK15	1	Na ₂ O	2,6262
	2	MgO	1,7266
	3	Al ₂ O ₃	22,6117
	4	SiO ₂	54,3973
	5	P ₂ O ₅	0,1185
	6	SO ₃	0,0933
	7	K ₂ O	4,5732
	8	CaO	1,4011
	9	TiO ₂	0,9643
	10	Cr ₂ O ₃	0,0439
	11	MnO	0,0703
	12	Fe ₂ O ₃	5,8807
	13	Ateş zayıtı	5,4930

Çizelge 7.58. JFUK24 jeopolimer numunesinin XRF analiz sonucu

Jeopolimer türü	No	Bileşen	(% kütlece) Ağırlık
JFUK24	1	Na ₂ O	1,5640
	2	MgO	1,7244
	3	Al ₂ O ₃	21,3949
	4	SiO ₂	52,9586
	5	P ₂ O ₅	0,1122
	6	SO ₃	0,1553
	7	K ₂ O	7,4457
	8	CaO	1,5736
	9	TiO ₂	0,9806
	10	MnO	0,0809
	11	Fe ₂ O ₃	5,5208
	12	Ateş zayıtı	6,4890

Çizelge 7.55-7.58' de görüldüğü gibi JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerlerinde kütlece silika/alümina oranı ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) sırasıyla 2,38; 2,21; 2,40; 2,47'dir.

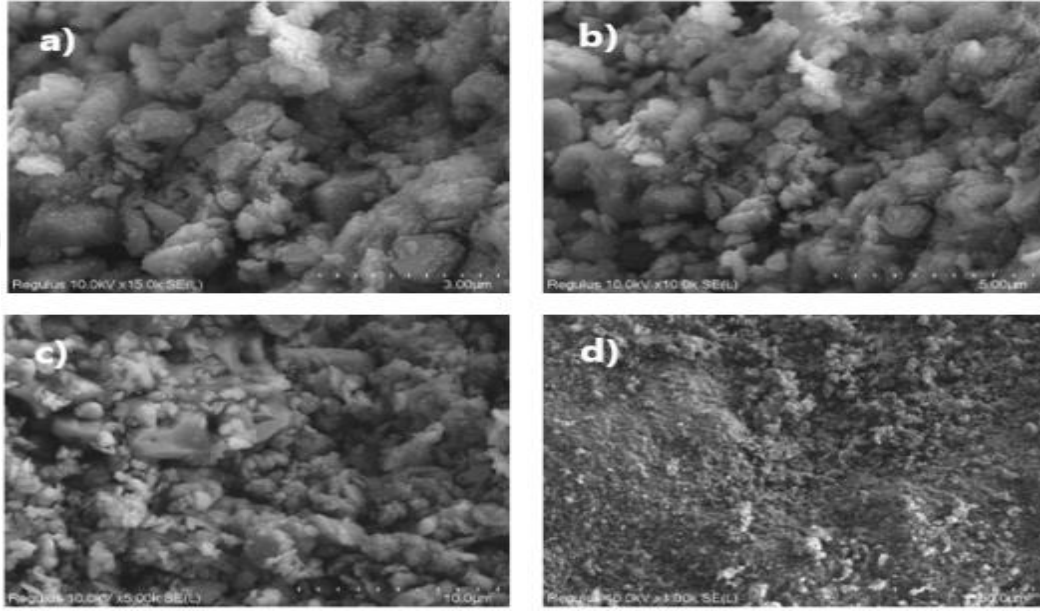
Çizelge 7.59'da sunulan XRF analiz sonuçlarına göre; JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerlerinin üretiminde kullanılan F sınıfı uçucu külün toplam kütlece yüzde oranları $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ değeri % 89,6 olup, CaO değeri ise % 1,7'dir. Bu veriler ışığında atık malzeme olarak kullanılan uçucu kül ASTM C618-08 (2000)'ya göre, toplam $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ değeri % 70'den fazla ve CaO % 10'dan az olduğu için F sınıfı uçucu küldür (Akyüncü ve Yıldırım, 2014).

Çizelge 7.59. Jeopolimer üretiminde kullanılan F sınıfı uçucu külün XRF analiz sonucu

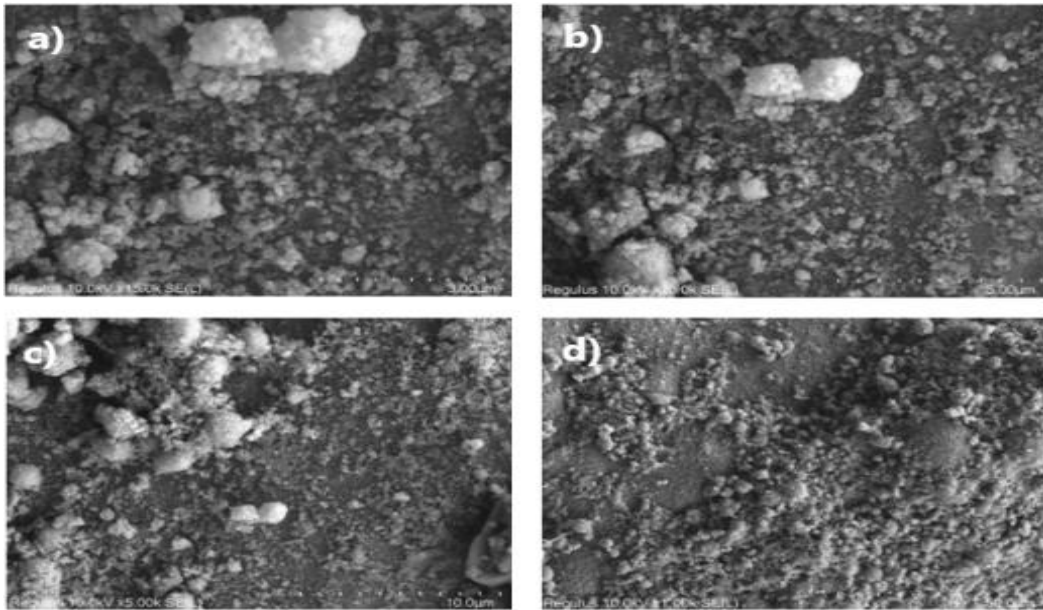
	No	Bileşen	(% kütlece) Ağırlık
JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimer üretiminde kullanılan F sınıfı uçucu kül	1	SiO_2	57,2
	2	Al_2O_3	25,1
	3	Fe_2O_3	7,3
	4	CaO	1,7
	5	MgO	1,8
	6	SO_3	0,2
	7	Na_2O	0,4
	8	K_2O	4,8
	9	Ateş Zayıtı	1,6

7.4. Jeopolimerlerin SEM Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

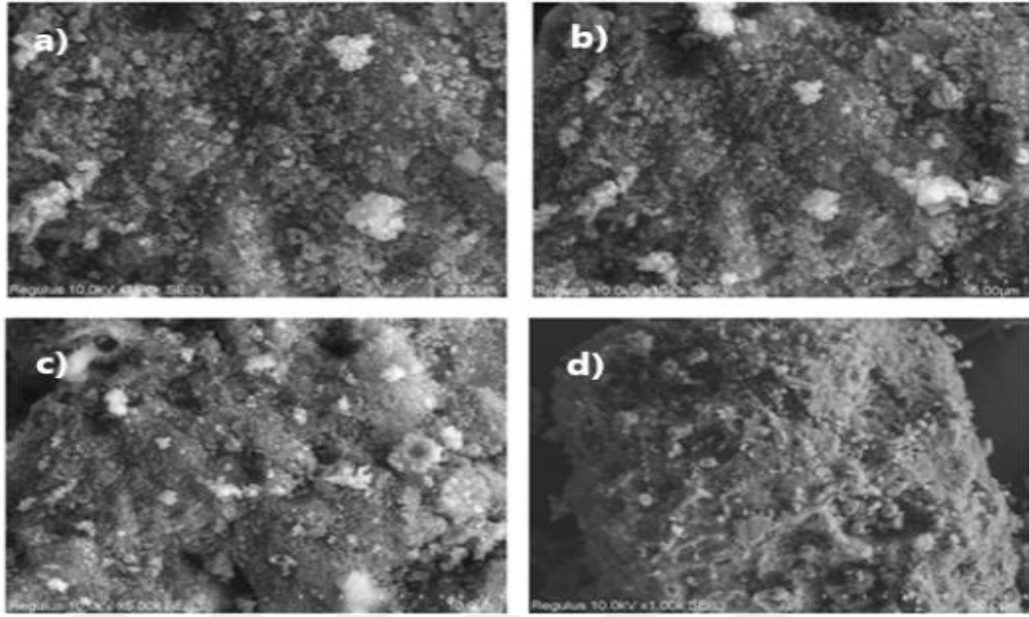
JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimer numunelerinin morfolojik yapısı Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile yapılan analiz sonucu Şekil 7.35-7.38’de verilmiştir.



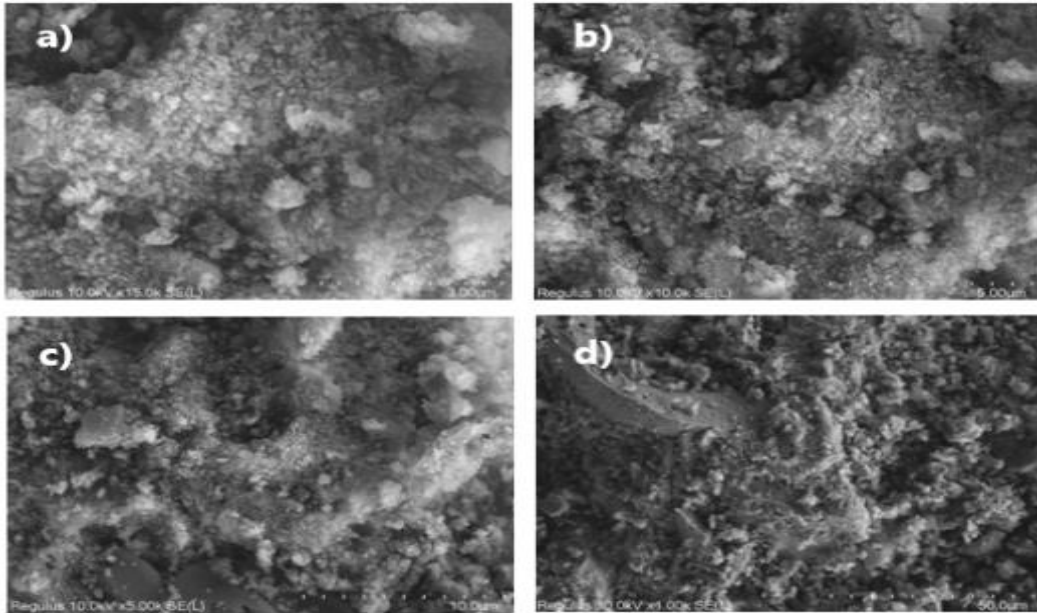
Şekil 7.35. JMK jeopolimer numunesinin adsorpsiyon öncesi taramalı elektron mikroskobu görüntüsü a) $\times 15000$; b) $\times 10000$; c) $\times 5000$; d) $\times 1000$



Şekil 7.36. JUK jeopolimer numunesinin adsorpsiyon öncesi taramalı elektron mikroskobu görüntüsü a) $\times 15000$; b) $\times 10000$; c) $\times 5000$; d) $\times 1000$



Şekil 7.37. JFUK15 jeopolimer numunesinin adsorpsiyon öncesi taramalı elektron mikroskobu görüntüsü a) $\times 15000$ b) $\times 10000$ c) $\times 5000$ d) $\times 1000$



Şekil 7.38. JFUK24 jeopolimer numunesinin adsorpsiyon öncesi taramalı elektron mikroskobu görüntüsü a) $\times 15000$; b) $\times 10000$; c) $\times 5000$; d) $\times 1000$

Derişimi 12M NaOH ile 120°C sıcaklıkta 6 saat ısıt işlem görmüş metakaolin bazlı JMK jeopolimerinde reaksiyona girmemiş metakaolin partiküllerinin varlığı ve matrislerin yoğun olduğu gözlemlenmiştir. Matrislerin yoğun olması metakaolin ile alkalın aktivatör çözeltisi arasında bağlanmanın sıkı olduğunu göstermektedir. JMK jeopolimeri üretiminde

kullanılan NaOH, jeopolimerleşme mekanizmasının oluştuğunu ve bunun sonucunda ağsı yapının meydana geldiğini söylememize izin vermektedir.

Derişimi 12M NaOH ile 120°C sıcaklıkta 6 saat ısıtıl işlem görmüş F sınıfı uçucu kül bazlı JUK jeopolimerinde çok sayıda çukurlukların bulunduğu ve yapının oldukça gözenekli olduğu görülmektedir. Alüminosilikat jelin oluşmaya başlamasına rağmen bazı bölgelerde uçucu küllerin etrafı tamamen jel ile kaplanmamıştır. Oluşan ince jel tabakası uçucu külleri birbirine bağlamaktadır.

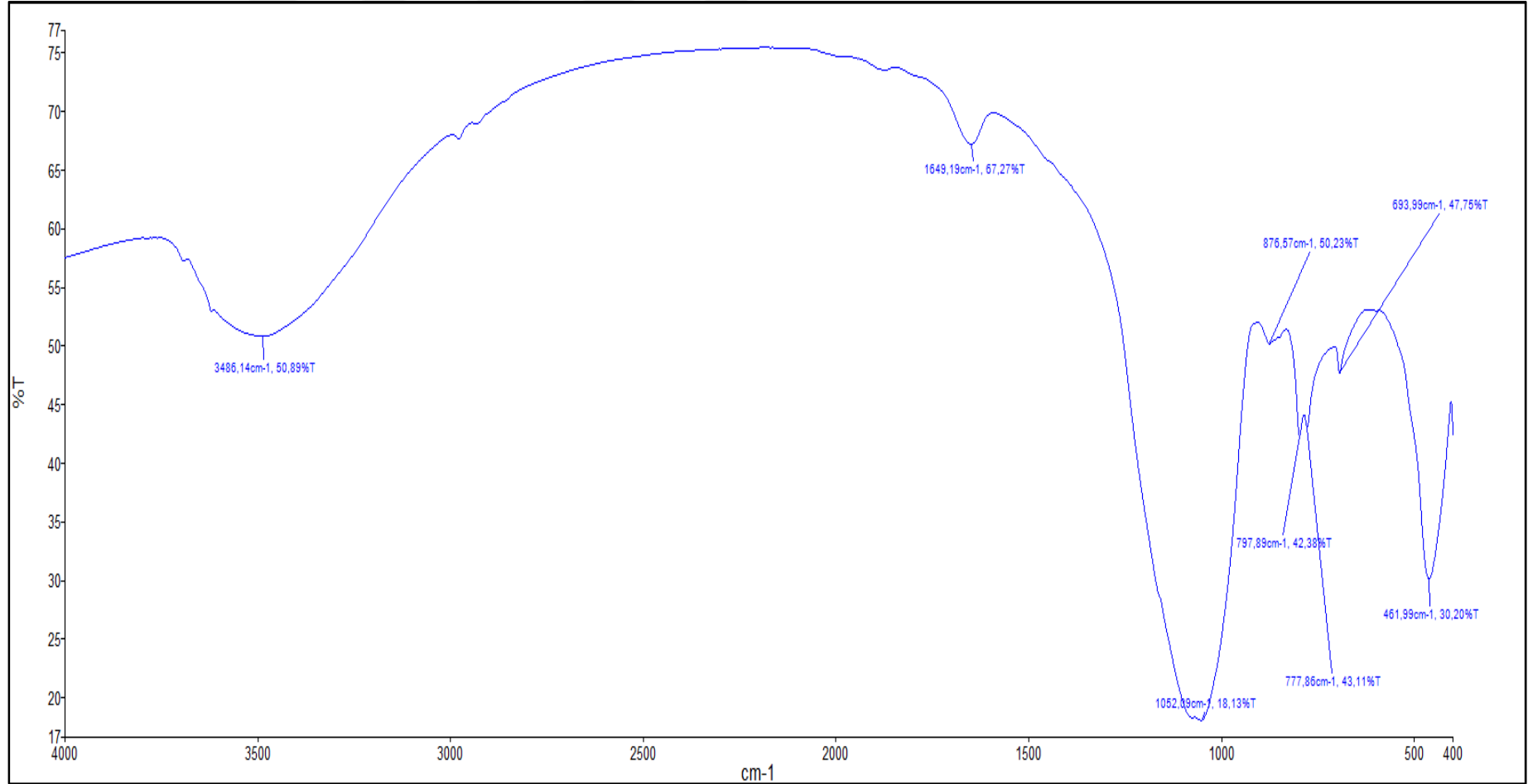
Derişimi 12M NaOH ile 120°C sıcaklıkta 15 saat ısıtıl işlem görmüş F sınıfı uçucu kül bazlı JFUK15 jeopolimerinde mikro çatlaklar olmakla birlikte mikroyapının JUK jeopolimerine göre daha homojen olduğu gözlemlenmiştir. Isıl işlem sıcaklığının ve kürleme süresinin büyüklüğüne bağlı olarak suyun buharlaşmasının ardından gözenek ve çukurlukların arttığı görülmektedir. Jel fazın oluşarak uçucu küllerin üzerini kapladığı ancak kümelenmiş halde olan jel fazın üzerinde kalıntıların oluştuğu görülmüştür. Ayrıca jel fazın içinde kristallerin oluştuğu da saptanmıştır.

Derişimi 12 M NaOH ile 120°C sıcaklıkta 24 saat ısıtıl işlem görmüş F sınıfı uçucu kül bazlı JFUK24 jeopolimerinin yapısında bulunan gözeneklerin ısıtıl işlem süresinin artmasıyla daha da arttığı görülmektedir. Bunun nedeni olarak JFUK24 jeopolimerinin içerisindeki serbest suyun buharlaşması ve hidroksil gruplarının kademeli olarak salınması ve numuneyi terk etmesidir (Kerestedjian ve Karamanov, 2022). Reaksiyona girmemiş uçucu kül tanecikleri gözlemlenmiş, aynı zamanda boşluklar ve çatlaklar daha fazla göze çarpmaktadır. Reaksiyona kısmen girmiş olan uçucu kül tanelerinin olduğu, kalıntıların ve kristallerin oluştuğu gözlemlenmektedir.

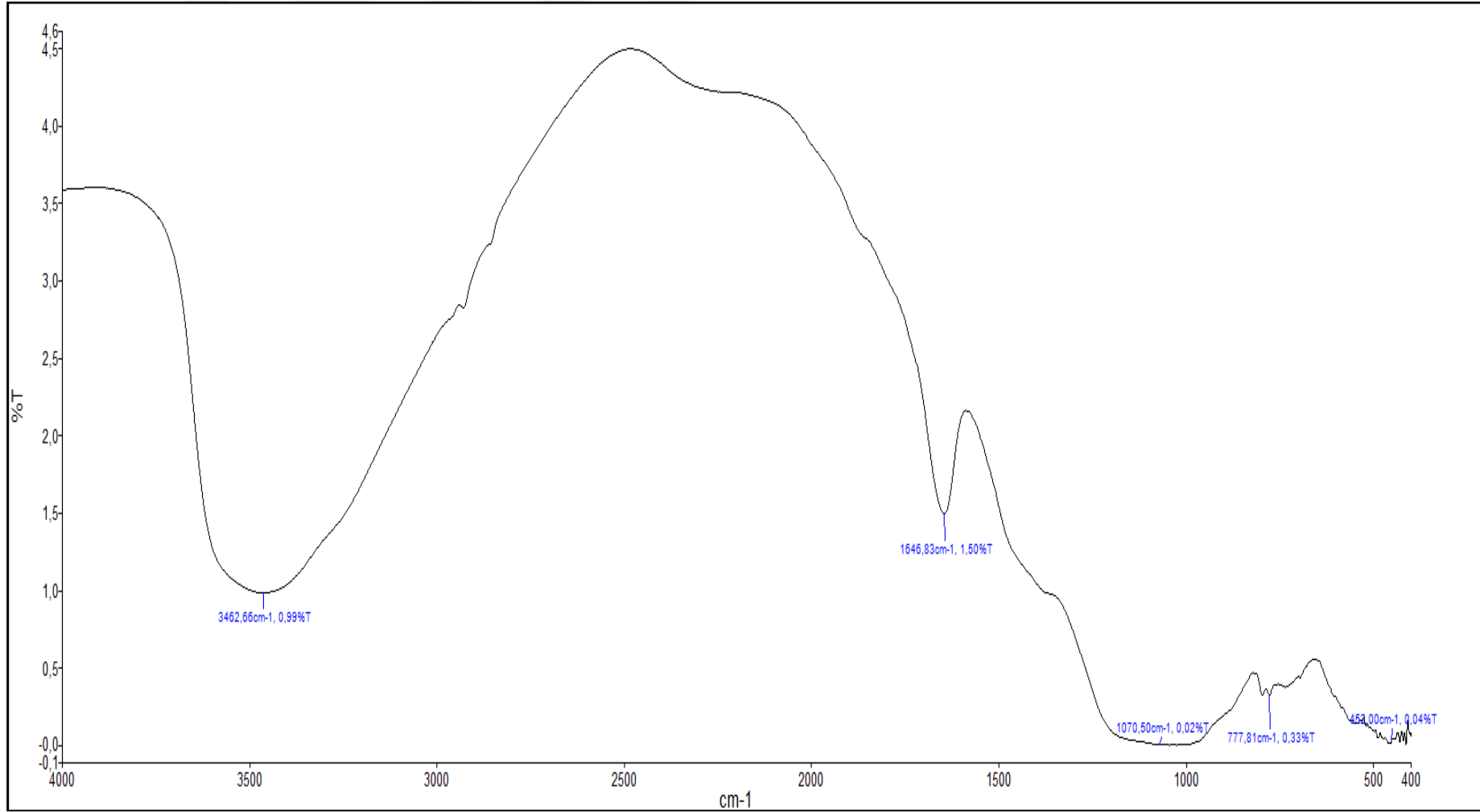
Sonuç olarak, kürleme süresinin artmasıyla jeopolimerler daha kusurlu ve çatlaklı bir yapı oluşturmuştur. Bu kusurlar ve çatlaklar bazı mekanik özelliklerde dikkate değer bir düşüşü neden olsa da bazı mekanik özelliklerde iyileşmelere neden olmaktadır (Ariöz vd., 2005; Yazıcı ve Karagöl, 2022). Literatürde yapılan benzer çalışmalar incelendiğinde 48 saatden daha fazla olan kürleme sürelerinde jeopolimerlerin içyapılarında tahribat oranının arttığı, aynı zamanda çatlak ve boşlukların büyüdüğü ve mikroyapının bozulduğu görülmektedir. Bu konuda önemli çalışmalar yapmış olan Van Jaarsveld vd.ne (2002) göre kürleme süresi jeopolimerizasyon reaksiyonunu hızlandırıcı olarak önemli bir rol oynamakla beraber reaksiyon hızını belirlemede de önemli etkisi vardır.

7.5. Jeopolimerlerin FTIR Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

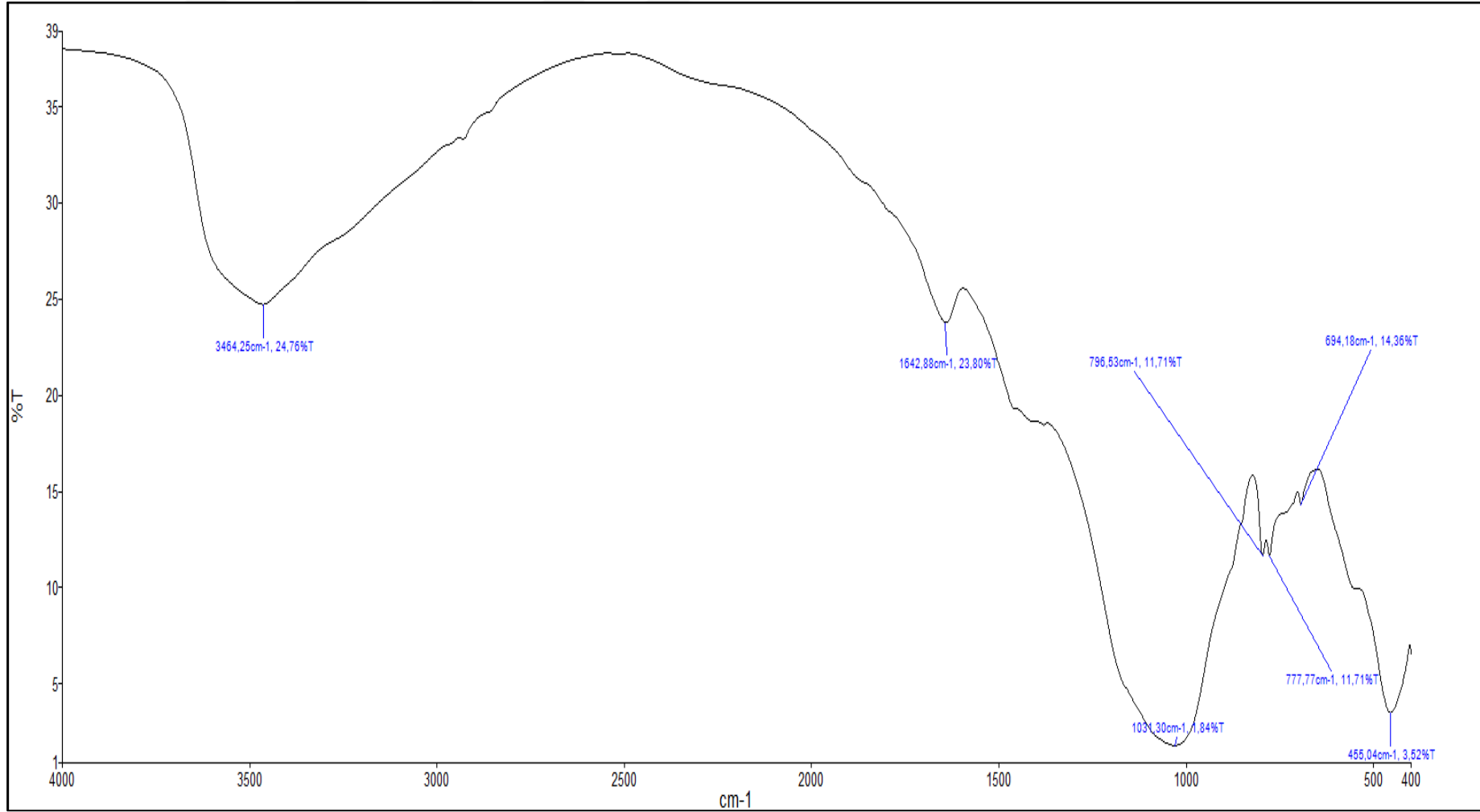
Şekil 7.39, 7.40, 7.41, 7.42 sırasıyla JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerlerinin FTIR spektrum grafiklerini göstermektedir.



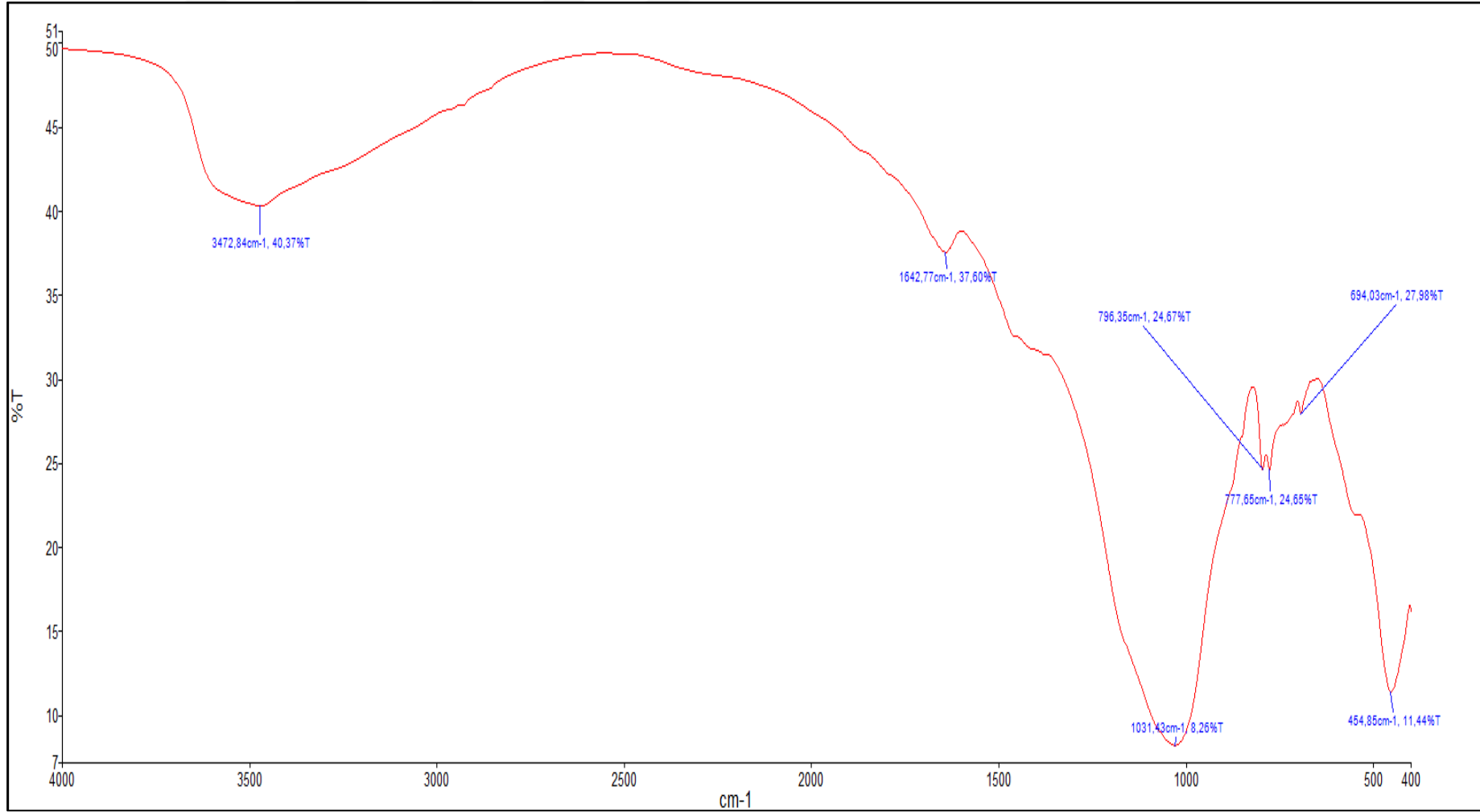
Şekil 7.39. JMK jeopolimer numunesinin FTIR analizi



Şekil 7.40. JUK jeopolimer numunesinin FTIR analizi



Şekil 7.41. JFUK15 jeopolimer numunesinin FTIR analiz



Şekil 7.42. JFUK24 jeopolimer numunesinin FTIR analizi

FTIR analizinde belirlenen dalga boyu aralığı $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ 'dir. Ölçüm işleminden önce pelletleme yapılmamıştır. Ölçümde scan sayısı 4, scan süresi 5 dakika alınmış ve her ölçümden önce "background" çekimi yapılmıştır. Böylece, ölçüm ortamından gelebilecek olası hatalar engellenmiştir. FTIR grafikleri incelendiğinde tüm jeopolimer numuneler için benzer FTIR bantları olduğu söylenebilir. Jeopolimer blok yapısında Si-O, Al-O, Si-O-Si bağlarının FTIR spektrumu parmak izi bölgesinde ($1250 - 667 \text{ cm}^{-1}$) gözlemlenmiştir. Jeopolimer numuneler için elde edilen ana FTIR bant aralıkları Çizelge 7.60' da gösterilmiştir.

Çizelge 7.60. Jeopolimerlerin FTIR bant aralıkları (Messaoud vd., 2018).

Dalga sayısı (cm^{-1})	Oluşum
3425-3488	O-H gerilme titreşimi
1607-1650	H-O-H eğilme titreşimi
1408-1448	O-C-O bağlarının gerilme titreşimi
1008-1094	Si/Al-O-Si bağlarının gerilme titreşimi
858-891	Al-O eğilme modu
511-575	Si/Al-O eğilme modu

3486, 3462, 3464, 3472 cm^{-1} ve 1649, 1646, 1642, 1642 cm^{-1} 'deki gözlemlenen tepe bantları, sırasıyla tüm sentezlenmiş jeopolimer numunelerinde suyun gerilme titreşimi ve eğilme titreşimi ile ilişkilidir. Hidratasyon sürecinin ve reaksiyon ürünlerinin oluşumunu kanıtladığı için bu iki absorbans spektrumları oldukça önemlidir (Khan vd., 2016). Bant değerlerindeki değişiklikler, emilen su moleküllerinin derecesi ile ilişkilendirilebilir. (Herrera-Gomez vd., 2001). 3488-1650 cm^{-1} geniş dalga boyu aralığındaki bantlar JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerlerinde adsorbe edilmiş su moleküllerinin ve hidroksit anyonlarının varlığını (OH^-) göstermektedir (Wang vd., 2005).

JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerlerinin FTIR spektrumlarında 1446, 1148 ve 1454 cm^{-1} 'deki dalga boylarındaki pikler Na_2CO_3 'a aittir. Yüksek R/Al (R: Na veya K) oranlarına sahip numuneler, daha belirgin karbonat iyonları titreşimleri sergileme eğilimindedirler (Ge vd., 2014). JMK numunesinin FTIR spektrumunda böyle bir pike rastlanmamıştır.

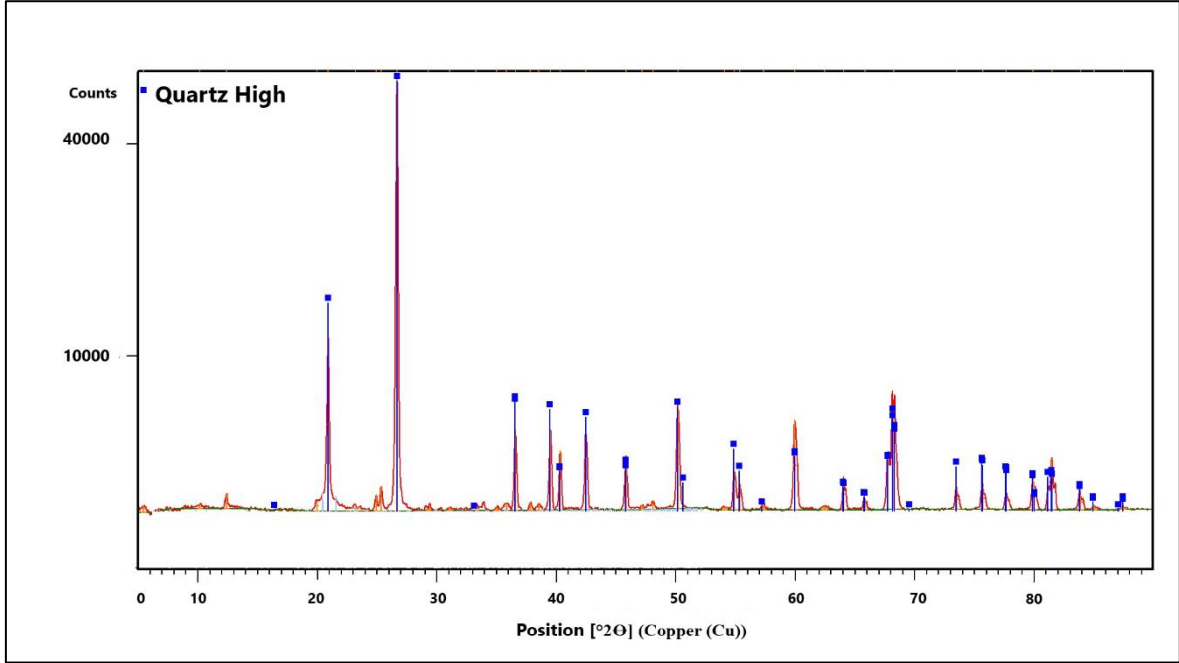
JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerinin orta bölge infrared spektrumunda, 1100 cm^{-1} dalga boylarında gözlenen Al-O ve Si-O bağlantılarının asimetrik gerilme titreşimlerinin, numunelerin spektrumunda sırasıyla 1052 cm^{-1} ; 1070 cm^{-1} ; 1031 cm^{-1} ve 1031 cm^{-1} dalga boyuna kaydığı görülmüştür. Burası parmak izi bölgesidir. Bu pikin frekansının düşük dalga boyuna kayması alüminosilikat jel yapısına alüminyumun katıldığına göstergesidir (Poggetto vd., 2021). FTIR spektrumundaki piklerin kayması ve azalması, jeopolimerizasyon reaksiyonu ile yapıda poly (sialate-siloxo) zincirinin oluşumunun kanıtıdır (Akhter vd., 2021). Bununla birlikte üretilen tüm jeopolimerlerde 1200 cm^{-1} 'de Si-O gerilme titreşimlerinin oluşmadığı gözlemlenmiştir.

Jeopolimer sentezinde 450 cm^{-1} bölgesinde yer alan bantlar ise SiO_4 tetrahedron (O–Si–O) deformasyon bandına karşılık gelmektedir (Büke, 2022). JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerlerinde sırasıyla 461 ; 453 ; 455 ; 454 cm^{-1} dalga boylarında Al-O ve Si-O bağlantılarının düzlem içi açılı bükülme titreşimlerini ve tüm jeopolimerler için 777 cm^{-1} dalga boyunda Al-O-Si simetrik gerilme titreşimlerini ve uçucu küldeki kuvarzı göstermektedir. Jeopolimer sentezinde gözlenen bu iki pik aralığı ana pikleri temsil etmektedir (Criado vd., 2005).

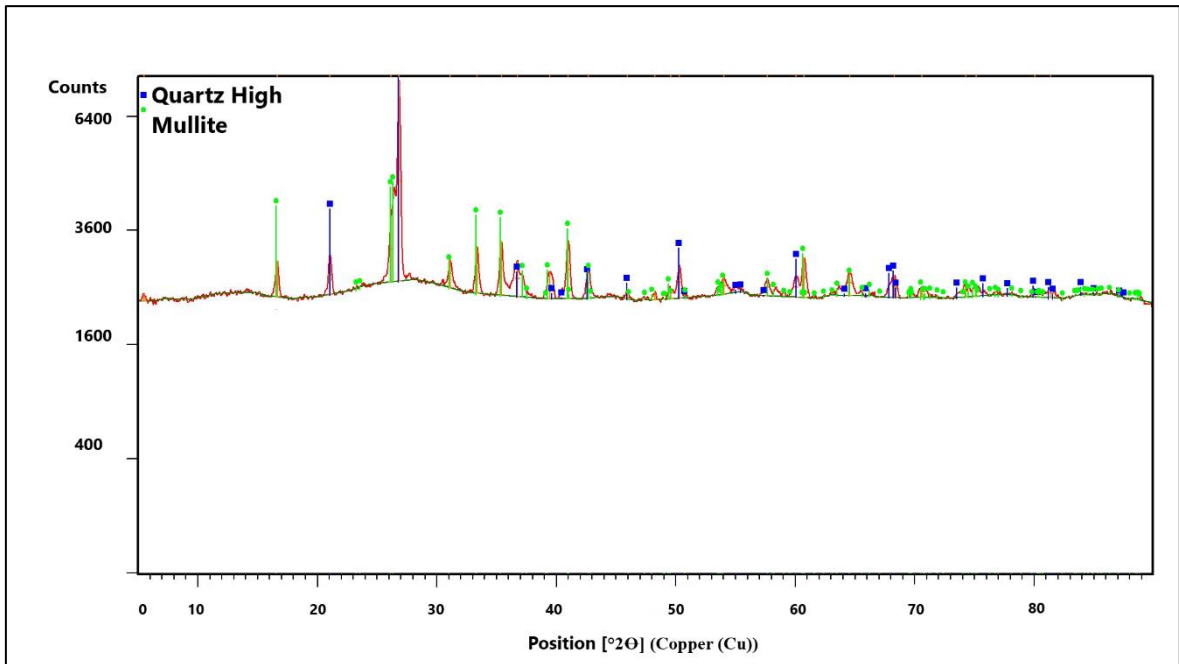
FTIR spektrumları, metakaolin ve F sınıfı uçucu kül bazlı jeopolimerlerin OH^- grubunu tamamen dehidroksile edildiğini ve sonuç olarak Cr^{6+} ve Cu^{2+} ağır metal iyonlarını adsorbe etmek için aktif yüzey alanının arttığını göstermektedir.

7.6. Jeopolimerlerin XRD Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

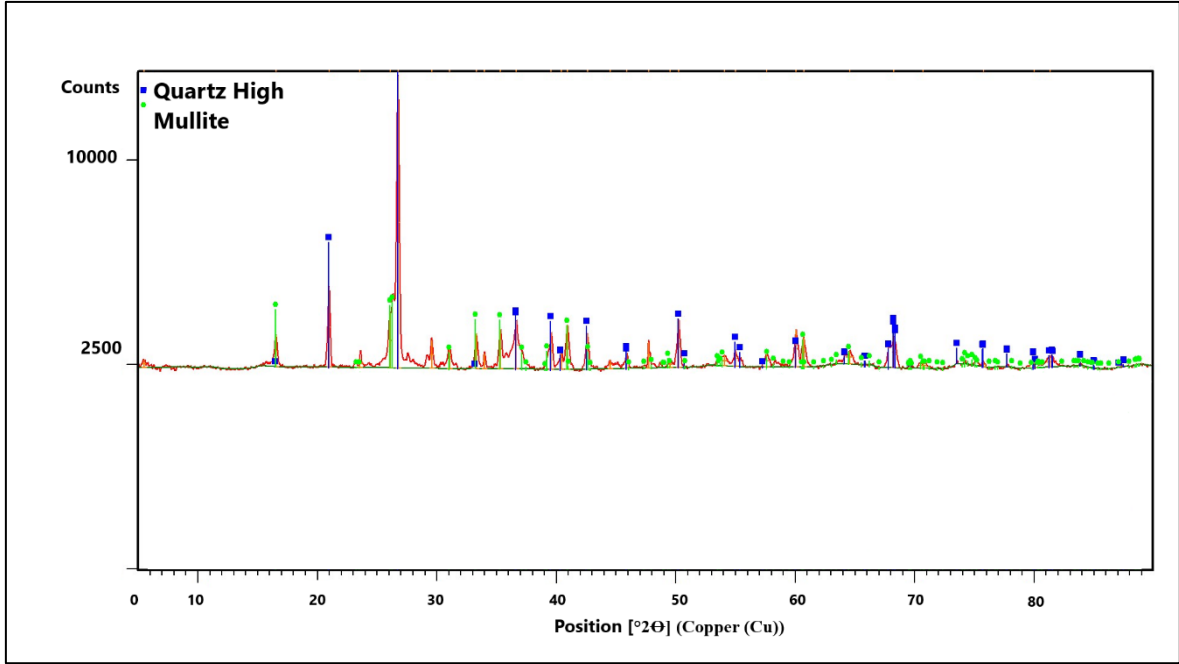
JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerlerinin kristalografik yapıları XRD analizi ile ölçülmüş ve Şekil 7.43-7.46'da sunulmuştur.



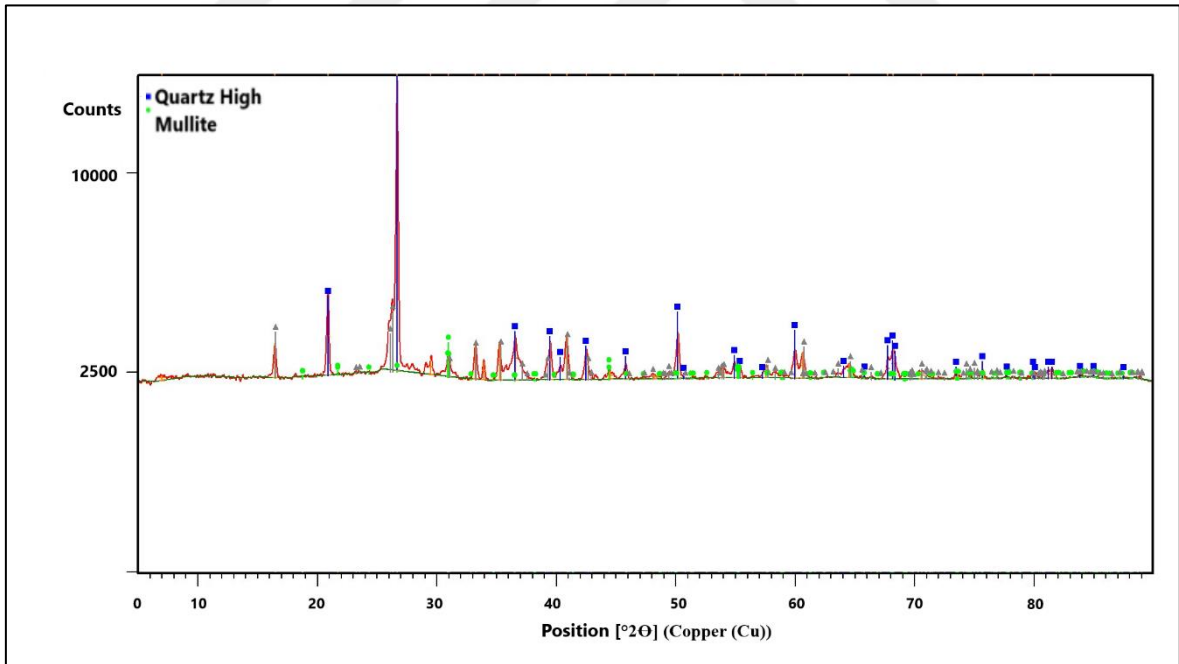
Şekil 7.43. JMK jeopolimerinin XRD analizi sonucu



Şekil 7.44. JUK jeopolimerinin XRD analizi sonucu



Şekil 7.45. JFUK15 jeopolimerinin XRD analizi sonucu



Şekil 7.46. JFUK24 Jeopolimerinin XRD analizi sonucu

Şekil 7.43-7.46'dan görüleceği üzere JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerlerinin yapısı temel olarak kuvarz (SiO_2) ve mullit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) kristallerinden oluşmaktadır. Metakaolin ve F sınıfı uçucu kül atıklarından hazırlanmış olan jeopolimerler yüksek miktarda SiO_2 içerdiğinden, piklerin kuvarz kristalinde meydana geldiği farkedilmektedir. Yeni oluşan bir kristal yapısı tespit edilmemiştir. XRD grafiklerindeki tırtıklı görüntü jeopolimer nümunelerin amorf yapıda olduğunu göstermektedir.

Şekil 7.43'de derişimi 12M NaOH ile $T = 120^\circ\text{C}$ ve ısıt işlem süresinin 6 saat olduğu metakaolin bazlı JMK jeopolimerinde yapının amorf olduğu ve sadece kuvarz kristallerini içerdiği gözlenmiştir.

Şekil 7.45'de derişimi 12M NaOH ile $T = 120^\circ$ ve ısıt işlem süresinin 6 saat olduğu F sınıfı uçucu kül bazlı JUK jeopolimerin spektrumunda yapının amorf olduğu ve kuvarz ve mullit kristalleri içerdiği gözlenmiştir. 27° 'de gözlenen kuvarz pikinin şiddetinin büyük olduğu göze çarpmaktadır.

Derişimi 12M NaOH ile $T = 120^\circ\text{C}$ ve ısıt işlem süresinin 15 saat olduğu F sınıfı uçucu kül bazlı JFUK15 jeopolimerinin spektrumunda ısıt işlem süresinin artması ile birlikte jeopolimer numunelerin yapılarında gözlenen tümseğin yüksekliğinin çok miktarda arttığı ve konikleştiği görülmüştür. 27° 'de gözlenen kuvarz pikinin şiddetinde büyük ölçüde artış yaşanırken, 30° 'de gözlenen mullit pikinin şiddetinde belirgin bir artış gerçekleşmemiştir.

Derişimi 12M NaOH ile $T = 120^\circ\text{C}$ ve ısıt işlem süresinin 24 saat olduğu F sınıfı uçucu kül bazlı JFUK24 jeopolimer numunesinin XRD spektrumunda yaranan tümseğin büyüklüğünde bariz bir değişiklik gözlenmezken kristal fazlarının arttığı görülmüştür. JFUK15 jeopolimeri ile kıyaslandığında 27° 'de gözlenen kuvarz pikinin ve 30° 'de gözlenen mullit pikinin şiddetinde belirgin bir artış gözlemlenmemiştir.

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Son yıllarda Dünyada ve ülkemizde inşaat, seramik ve termik santral endüstrilerinden açığa çıkan metakaolin ve uçucu kül atıklarının hacmi artmış ve buda çevrenin kirlilik yükü kapasitesinin yükselmesine neden olmuştur. Çevre kirliliğine neden olan endüstriyel atıkların başında gelen metakaolin ve termik santral atığı olan uçucu küllerin çeşitli alanlarda kullanılması ve değerlendirilmesi oldukça önemlidir. Türkiye’de ve Dünyada bu endüstriyel atıkların değerlendirilmesi durumunda, daha ucuz malzeme üretilmesi ve atık malzemenin geri dönüştürülmesiyle ülke ekonomisine katkı sağlanmasının yanı sıra hem doğal hammadde ile ekolojik dengenin korunması hem de çevre kirliliğinin önlenmesi mümkün görünmektedir.

Yapılan çalışma sonucunda, sulu çözeltilerden Cr^{6+} ve Cu^{2+} iyonlarının uzaklaştırılması için F sınıfı uçucu kül ve metakaolin atıklarından hazırlanmış olan JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerlerinin adsorpsiyon prosesindeki performansı incelenmiş ve verimli sonuçlar elde edilmiştir. Literatürde yer alan jeopolimerler ile ağır metal giderim örnekleri sonuçları kıyaslandığında, gerekli optimizasyon şartları sağlanarak büyük ölçekli uygulamalarda yer alabilme potansiyeli taşımaktadır.

Sonuçlara özetle bakıldığında; Cr^{6+} ağır metal iyonu için giderim verimi ile pH arasında ters bir orantının olduğu gözlemlenmiş ve en yüksek giderim verimi pH = 3’de elde edilmiştir. Çalışma pH’ı sıfır yük noktasının altında olduğu için üretilen jeopolimerlerin yüzeylerinin pozitif bir yük sergilediği sonucuna varılmıştır. $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ olduğundan dolayı Cr^{6+} metal iyonlarının baskın olarak iyon değiştirme ile adsorplanacağı saptanmıştır. Optimum adsorban miktarı 0,8 gram olarak 50 mL çözelti için belirlenmiş, yeterli adsorpsiyon veriminin sağlanması için gerekli temas süresi ise 600 dakika olarak rapor edilmiştir.

Termodinamik çalışmalar sonucunda Cr^{6+} adsorpsiyonunda en uygun sıcaklık değeri 323 K olarak bulunmuştur. Aynı zamanda, başlangıç metal derişiminin artmasıyla Cr^{6+} giderim veriminin azaldığı ve Cr^{6+} adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlemlenmiştir. Termodinamik çalışmalar 4 farklı sıcaklıkta yapılmış ve bu sonuçlar ışığında 100 mg/L Cr^{6+} çözeltisi için JMK jeopolimerinde $\Delta H^\circ = 45,78 \text{ kJ/mol}$ ve $\Delta S^\circ = 168,56 \text{ J/molK}$, JUK jeopolimerinde $\Delta H^\circ = 113,11 \text{ kJ/mol}$ ve $\Delta S^\circ = 400,35 \text{ J/molK}$, JFUK15 jeopolimerinde ΔH°

= 27,18 kJ/mol ve $\Delta S^\circ = 99,39$ J/molK ve JFUK24 jeopolimerinde $\Delta H^\circ = 37,03$ kJ/mol ve $\Delta S^\circ = 135,28$ J/molK olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde Cr^{6+} adsorpsiyon termodinamiğinde standard Gibbs Serbest enerjisi değerlerinin negatif, standart entalpi ve standart entropi değerlerinin ise pozitif olduğu bulunmuştur.

Elde edilen sonuçlar, Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Redushkevich adsorpsiyon izotermi ile analiz edilmiştir. Korelasyon katsayısı değerleri incelendiğinde Langmuir adsorpsiyon izoterminin daha çok uyduğu tespit edilmiştir. Ek olarak Langmuir izoterm modelinin incelenmesi ile hesaplanan ayırma faktörü baz alındığında jeopolimerlerin üzerine Cr^{6+} ağır metal iyonunun adsorpsiyonunun uygun olduğu görülmüştür. Langmuir izoterminde R^2 değerinin tüm jeopolimerler için 0,98'den daha büyük değerde olması kimyasal adsorpsiyonun daha etkili olduğunu göstermektedir.

Cr^{6+} adsorpsiyonu için gerçekleştirilen deneysel koşullarda en uygun kinetik model olarak ise yalancı II. dereceden hız eşitliği tespit edilmiştir. Ek olarak q_{deneysel} ve $q_{\text{hesaplanan}}$ değerleri de incelenmiş ve iki değer birbirlerine yakın olduğu görülmüştür.

Çalışmanın ilk kısmında JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri üzerine Cr^{6+} adsorpsiyonunun maksimum adsorpsiyon kapasitesi $q_{\text{max}} = 6,07; 6,24; 5,43; 5,80$ mg/g olarak bulunmuştur.

Çalışmanın ikinci kısmında gerçekleştirilen Cu^{2+} ağır metal iyonu adsorpsiyonu için giderim verimi ile pH arasında düz bir orantının olduğu gözlemlenmiş ve en yüksek giderim verimi pH = 7'de elde edilmiştir. Çalışma pH'ı sıfır yük noktasının üstünde olduğu için üretilen jeopolimerlerin yüzeylerinin negatif bir yük sergilediği sonucuna varılmıştır. pH > pH_{pzc} olduğundan dolayı Cu^{2+} metal iyonlarının baskın olarak kompleks oluşturma ile adsorplanacağı saptanmıştır. Optimum adsorban miktarı 0,4 gram olarak 50 mL çözelti için belirlenmiş, yeterli adsorpsiyon veriminin sağlanması için gerekli temas süresi ise 300 dakika olarak rapor edilmiştir.

Termodinamik çalışmalar sonucunda Cu^{2+} adsorpsiyonunda en uygun sıcaklık değeri 323 K olarak bulunmuştur. Aynı zamanda, başlangıç metal derişiminin artmasıyla Cu^{2+} giderim veriminin azaldığı da görülmüştür. Termodinamik çalışmalar 4 farklı sıcaklıkta yapılmış ve bu sonuçlar ışığında 100 mg/L Cu^{2+} çözeltisi için JMK jeopolimerinde $\Delta H^\circ = 38,69$ kJ/mol ve $\Delta S^\circ = 145,19$ J/molK, JUK jeopolimerinde $\Delta H^\circ = 45,04$ kJ/mol ve $\Delta S^\circ = 170,56$ J/molK, JFUK15 jeopolimerinde $\Delta H^\circ = 44,73$ kJ/mol ve $\Delta S^\circ = 161,29$ J/molK ve

JFUK24 jeopolimerinde $\Delta H^\circ = 49,06 \text{ kJ/mol}$ ve $\Delta S^\circ = 176,48 \text{ J/molK}$ olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde Cu^{2+} adsorpsiyon termodinamiğinde standard Gibbs Serbest enerjisi değerlerinin negatif, standart entalpi ve standart entropi değerlerinin ise pozitif olduğu belirlenmiştir.

Elde edilen sonuçlar, Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Redushkevich adsorpsiyon izotermi ile analiz edilmiş, ancak Langmuir adsorpsiyon izoterminde daha çok uyduğu tespit edilmiştir. Ek olarak Langmuir izoterm modelinin incelenmesi ile hesaplanan ayırma faktörü baz alındığında jeopolimerlerin üzerine Cu^{2+} ağır metal iyonunun adsorpsiyonunun uygun olduğu görülmüştür. Langmuir izoterminde R^2 değerinin tüm jeopolimerler için 0,99'dan daha büyük değerde olması kimyasal adsorpsiyonun daha etkili olduğunu göstermektedir.

Cu^{2+} adsorpsiyonu için gerçekleştirilen deneysel koşullarda en uygun kinetik model olarak ise yalancı II. dereceden hız eşitliği tespit edilmiştir. Ek olarak q_{deneysel} ve $q_{\text{hesaplanan}}$ değerleri de incelenmiş ve iki değerin birbirlerine çok yakın olduğu görülmüştür.

Çalışmanın ikinci kısmında JMK, JUK, JFUK15 ve JFUK24 jeopolimerleri üzerine Cu^{2+} adsorpsiyonunun maksimum adsorpsiyon kapasitesi $q_{\text{max}} = 12,01; 12,27; 11,87; 11,97 \text{ mg/g}$ olarak bulunmuştur.

Elde edilen sonuçlar uygun fiyatlı, çevre dostu ve kolay üretilen jeopolimerler ile Cr^{6+} ve Cu^{2+} ağır metal iyonlarının tamamının giderilebildiğini göstermektedir. Üretilen jeopolimerlerin doğal kaynak gereksinimi, düşük maliyet ve kolay üretilirlik gibi bazı avantajlı özelliklerinden dolayı Cr^{6+} ve Cu^{2+} ağır metal gideriminde uygun bir adsorban olabileceği düşünülmektedir. Böylelikle yapılan çalışmada endüstriyel atıklar değerli bir ürüne dönüştürülmüş ve çevre dostu bir süreçte kullanımı sağlanmıştır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Aktop Y., Çağatay İ.T., (2020), *Ağır Metallerin Balıklarda Birikimi ve Etkileri*, Menba Kastamonu Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi Dergisi, 6(1): 37-44.
- Al-Husseiny E.R., Ebrahim S. (2022), *Effective removal of methylene blue from wastewater using magnetite/geopolymer composite: Synthesis, Characterization and Adsorption studies*, Inorganic Chemistry Communications, 139, 109318, <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109318>
- Al-Zboon, K., Al-Harashsheh, M.S., Hani, F.B., (2011), *Fly ash-based geopolymer for Pb removal from aqueous solution*, Journal of Hazardous Materials, 188 (1-3), 414 – 421, 1 <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.133>
- Alouani M.el, Saufi H., Moutaoukil G., Alehyen S. (2021), *Application of geopolymers for treatment of water contaminated with organic and inorganic pollutants: State-of-the-art review*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 9, 105095 <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105095>
- Andrejkovicova S., Sudagar A., Rocha J., Patinha C., Haijaji W., Ferreira da Silva E., Velosa A., Rocha F., (2016), *The effect of natural zeolite on microstructure, mechanical and heavy metals adsorption properties of metakaolin based geopolymers*, The Journal of Elsevier, 126 (1), 141-152, <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.03.009>
- Ariffin N., Abdullah M.M.A.B., Mohd Arif Zainol M.R.R., Murshed M.F., Zain H., Faris M.A., Bayuaji R., (2017), *Review on adsorption of heavy metal in wastewater by using geopolymer*, MATEC Web of Conferences, 97, 01023, 1-8, <https://doi.org/10.1051/mateconf/20179701023>
- Arokiasamy P., Al Bakri Abdullah M.M., Abd Rahim S.Z., Zainol M.R.R.M.A, Salleh M.A.A.M., Kheimi M., Chaiprapa J., Sandu A.V., Vizureanu P., Razak R.A., Jamil N.H., (2022), *Metakaolin/ sludge based geopolymer adsorbent on high removal efficiency of Cu (II)*, Case Studies in Construction Materials, 17, 1-10, <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01428>
- Ariöz E. (2015), *Jeopolimer Elde Edilmesi ve Katyon, pH ve Isıl İşlemin Jeopolimer Üzerine Etkisi*, Anadolu Üniversitesi, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, YÖK Ulusal Tez Merkezi. <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Aslan F. (2015), *Poliakrilamit-Lignin-Hidroksiapatit Kompozit Yapılarının Hazırlanması ve Karakterizasyonu, BSA ve Bazı Radyoaktif Metaller için Adsorban Özelliklerinin Araştırılması*, Cumhuriyet Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, YÖK Ulusal Tez Merkezi.
<https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>
- Aslan Ş., Yıldız S., Öztürk M., (2020), *Sentetik Atıksulardan Atık Çay Sorbentine Cu^{2+} Biyosorpsiyonu: Kinetikler, Eşitlikler ve Termodinamik*, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 27 (3), 359-367, <https://doi.org/10.5505/pajes.2020.27374>
- ASTM C:618-12a Standart Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcinated Natural Pozzolan for Use in Concrete, Erişim: <https://www.astm.org/c0618-22.html> , Erişim tarihi: 18.04.2023.
- Aydın B. (2022), *Boyarmaddelerin Gideriminde Uçucu Kül Esaslı Jeopolimerlerin Adsorpsiyon Özelliklerinin Araştırılması*, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, YÖK Ulusal Tez Merkezi.
<https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>
- Aysan H. (2014), *Doğal Mineral (Şabazit) Kullanılarak Adsorpsiyon Yöntemi ile Sudan Krom (VI) ve Nikel Giderimi*, Selçuk Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, YÖK Ulusal Tez Merkezi.
<https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>
- Bakıcı Tanaydın Z., Tanaydın M.K., İnce M., Demirkıran N., (2022), *Ponza ile Bakır ve Kurşun İyonlarının Adsorpsiyon Karakteristikleri*, Gazi University Journal of Science and Technology, 12 (2): 581-596, <https://doi.org/10.17714/gumusfenbil.1003279>

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Barbosa T.R., Foletto L.E., Guilherme L.D., Sergio L.J., (2018), *Preparation of mesoporous geopolymer using metakaolin and rice husk ash as synthesis precursors and its use as potential adsorbent to remove organic dye from aqueous solutions*, Journal of Ceramics International, 44(1), 417-419, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.193>
- Baykara H., Solorzano M.L.M., Echeverria J.J.D., Cornejo M.H., Tapia-Bastidas C.V., (2022), *The use of zeolite-based geopolymers as adsorbent for copper removal from aqueous media*, Royal Society of Chemistry, 9:211644, <https://doi.org/10.1098/rsos.211644>
- Bozkurt B. (2017), *Kromun Zenginleştirme Tesis Atıklarından Geri Kazanımında Knelson Gravite Konsantratörün Etkisi*, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon Kocatepe Üniversitesi Kütüphanesi.
- Büke G.B. (2022), *Jeopolimerlerin Boyarmadde Gideriminde Adsorban Olarak Kullanımı*, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, YÖK Ulusal Tez Merkezi. <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>
- Canpolat G. (2016), *Oksitli Bakır Cevherlerinden Bakırın Değerlendirilmesi*, Dicle Üniversitesi, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, YÖK Ulusal Tez Merkezi. <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>
- Chen X., Guo Y., Ding S., Zhang H., Xia F., Wang J., Zhou M. (2019), *Utilization of red mud in geopolymer-based pervious concrete with function of adsorption of heavy metal ions*, The Journal of Cleaner Production, 207 (1), 789-800. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.09.263>
- Cheng T.W., Lee M.L.L., Ko M.S., Ueng T.H., Yang S.F. (2010), *The heavy metal adsorption characteristics on metakaolin-based geopolymer*, Applied Clay Science, 56 (1), 90-96, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.11.027>
- Criado M., Fernandez-Jimenez A., Palomo A., (2004), *Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: A descriptive model*, Cement and Concrete Research, 35, 1204-1209. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.08.021>

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Çakmak İ. (2011), *Elazığ-Guleman Yöresi Kromit Cevheri Yataklarının Elazığ İlinin Ekonomi, Sınai ve İstihdamdaki Önemi*, Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları, 44-48.
- Daradmare S., Xia M., Le V.N., Kim J., Park B.J., (2020), *Metaleorganic frameworks/alginate composite beads as effective adsorbents for the removal of hexavalent chromium from aqueous solution*, Journal of Chemosphere, 270, 129487, 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129487>
- Demir F. (2019), *Endüstriyel Atıklardan Elde Edilen Jeopolimerlerin Sulardan Ağır Metal Gideriminde Adsorban Olarak Kullanımı*, Yıldız Teknik Üniversitesi, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, YÖK Açık Bilim. <https://acikbilim.yok.gov.tr/handle/20.500.12812/379302>
- Demirel, S. (2011), *Rize Bölgesi Bakır Cevherlerinden Bakır Kazanımına Mekanik Aktivasyonun Etkisi*, Sakarya Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, YÖK Ulusal Tez Merkezi, <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>
- Filiz E. (2007), *Doğal Kaynaklardan Elde Edilen Adsorbanlarla Sulardan Ağır Metal Giderimi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, YÖK Ulusal Tez Merkezi. <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>
- Ge Y., Cui X., Kong Y., Li Z., He Y., Zhou Q., (2015), *Porous geopolymeric spheres for removal of Cu (II) from aqueous solution; Synthesis and evaluation*, Journal of Hazardous Materials, 283, 244-251, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.09.038>
- Gokila S., Gomathi T., Sudha P.N., Anil S., (2017), *Removal of the heavy metal ion chromium (VI) using chitosan and alginate nanocomposites*, International Journal of Biological Macromolecules, 104, 1463-1467, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.05.117>

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Hacıoğlu S. (2010), *Kayseri Pınarbaşı Kromitlerinin Kuru Zenginleştirilmesi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, YÖK Ulusal Tez Merkezi. <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>
- Kabdaşlı I., Tünay O., (2023), *Hexavalent Chromium Removal from water and wastewaters by electrochemical processes: Review*, MDPI Journal, 28(5), 1-20. <https://doi.org/10.3390/molecules28052411>
- Kara I., Tunc D.Y., Akar S.T. (2017), *Metakaolin based geopolymer as an effective adsorbent for adsorption of zinc(II) and nickel(II) ions from aqueous solutions*, Applied Clay Science, 139, 54-63, <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2017.01.008>
- Karakaş M. (2019), *Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemi ile Cr (VI) Giderimi*, Sakarya Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, YÖK Ulusal Tez Merkezi. <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>
- Khan I., Min T.K., Azizi A.K., Sufian S., Ullah H. and Man Z. (2015), *Effective removal of methylene blue from water using phosphoric acid based geopolymers: Synthesis, characterizations and adsorption studies*, RSC Advances, 75 (5) 61410-61412. <https://doi.org/10.1039/c5ra08255b>
- Khatib K., Lahmyed L., El Azhari M., 2022, *Synthesis, characterization, and application of geopolymer /TiO₂ nanoparticles composite for efficient removal of Cu (II) and Cd (II) ions from aqueous media*, MDPI Journal, 12, 1-16. <https://doi.org/10.3390/min12111445>
- Kerestedjian T.N., Karamanov A., (2023), *Properties and Durability Performance of Lightweight Fly Ash Based Geopolymer Composites Incorporating Expanded Polystyrene and Expanded Perlite*, 5, 821-836. <https://doi.org/10.3390/ceramics5040060>
- Langmuir I., (1918), *The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum*, Contribution from The Research Laboratory of The General Electric Co. By Irving Lanowix Received, 25, 1388-1395, <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Lei J., Fu J., Yang E., (2020), *Alkali-Silica reaction resistance and pore solution composition of low-calcium fly-ash based geopolymer concrete*, Journal of MDPI, 5 (96), 1-15, <https://doi.org/10.3390/infrastructures5110096>
- Lim A.P., Aris A.Z., (2014), *A review on economically adsorbents on heavy metals removal in water and wastewater*, Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 13: s.167-170. <https://doi.org/10.1007/s11157-013-9330-2>
- Liu Y., Meng Y., Qiu X., Zhou F., Wang H., Zhou S., Yan C. (2022), *Novel porous phosphoric acid-based geopolymer foams for adsorption of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) mixtures: Behavior and mechanism*, Journal of Ceramics International, 49 (4), 7030-7039, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.10.164>
- Maleki A., Hajizadeh Z., Sharifi V., Emdadi Z., (2019), *A green, porous and eco-friendly magnetic geopolymer adsorbent for heavy metals removal from aqueous solutions*, Journal of Cleaner Production, 215, 1233-1245, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.084>
- Nawaz M., Heitor A., Sivakumar M., (2020), *Geopolymers in construction – Recent developments*, Journal of Construction and Building Materials, 260, 120472, 1-74, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120472>
- Okumuş Z.Ç., Doğan T.H., (2019), *Biyodizeldeki Suyun Reçine ile Uzaklaştırılması: Adsorpsiyon İzotermi, Kinetiği ve Termodinamik İncelenmesi*, Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi, 15, 1-10, <https://doi.org/10.31590/ejosat.535977>
- Özbolat G., Tuli A., (2016), *Ağır Metal Toksisitesinin İnsan Sağlığına Etkileri*, Arşiv Kaynak Tarama Dergisi, 25 (4), 502-521, <https://doi.org/10.17827/aktd.253562>
- Öztürk, G. (2018), *Farklı Adsorbanlar Kullanarak Atık Sulardan Reaktif Boyaların Gideriminde Adsorpsiyon Koşullarının Araştırılması*, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Kütüphanesi.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Padmapriya M., Ramesh S.T., Biju V.M., (2021), *Synthesis of seawater based geopolymer: Characterization and adsorption capacity of methylene blue from wastewater*, Materials Today: Proceedings, 51(4), 1770-1776, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.03.030>
- Panda L., Rath S.S., Rao D.S., Nayak B.B., Das B., Misra P.K., (2018), *Thorough understanding of the kinetics and mechanism of heavy metal adsorption onto a pyrophyllite mine waste based geopolymer*, Journal of Molecular Liquids, 263, 428-441, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.05.016>
- Pogetto G.D., Catauro M., Crescente G., Leonelli C., (2021), *Efficient Addition of Waste Glass in MK-Based Geopolymers: Microstructure, Antibacterial and Cytotoxicity Investigation*, Journal of Polymers, 13(9), 1-18. <https://doi.org/10.3390/polym13091493>
- Polat B. (2019), *Jeopolimer Harcın Mikro Organizmalar Yardımıyla Kendiliğinden İyileşmesinin Araştırılması*, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Doktora Tezi, Mühendislik Fakültesi, Yıldız Teknik Üniversitesi Kütüphanesi.
- Rathi B.S., Kumar P.S., Show P., (2020), *A review on effective removal of emerging contaminants from aquatic systems: Current trends and scope for further research*, Journal of Hazardous Materials, 409, 124413, 1-20, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124413>
- Reynolds T.D., Richards P.A., (1996), *Unit operations and processes in environmental engineering (2th Ed.)*, PWS Publishing Company.
- Sargın İ. (2011), *Kaolin Üzerine Sulu Ortamlardan Metil Violet 6B Boyasının Adsorpsiyon Şartlarının İncelenmesi*, Aksaray Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, YÖK Ulusal Tez Merkezi. <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>
- Sharifipour F., Hojati S., Landi A., Cano A.F., (2015), *Kinetics and Thermodynamics of Lead Adsorption from Aqueous Solutions Onto Iranian Sepiolite and Zeolite*, International Journal of Environmental Research, 9(3), 1001-1010. <https://doi.org/10.22059/IJER.2015.988>

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Şinik O. (2019), *Jeopolimer Betonlarda Dayanıklılık Özelliklerinin Araştırılması*, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon Kocatepe Üniversitesi Kurumsal Akademik Arşivi.
- Tabazık T., Öztürk F.D., (2019), *Taguchi Yöntemi Kullanılarak Aladağ (Adana) Krom Cevherinin Zenginleştirilmesinin Araştırılması*, DÜMF Mühendislik Dergisi, 10 (1), 229-237
- Tan T.H., Mo K.H., Lai S.H., Ling T., (2022), *Investigation on the copper ion removal potential of a facile-fabricated foamed geopolymer sphere for wastewater remediation*, Journal of Cleaner Materials, 4, 100088, s.6. <https://doi.org/10.1016/j.clema.2022.100088>
- Uysal Y., Çiftci B.N., (2019), *Investigation of the usability of hydroxyapatite adsorbents synthesized from fish bone and egg shell wastes in the removal of Cu(II) ions from their aqueous solution*, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 38:1, s.291. <https://doi.org/10.17341/gazimmfd.976527>
- Thomyasirigul S., Lertsuriyakul P., Wangpang T., Boonmerati U., (2018), *Kinetics investigation of Cr (VI) Removal by Nanocomposite Adsorbent*, King Mongkut's University of Technology North Bangkok, Master Thesis, Faculty of Science, Energy and Environment.
- Van Deventer J.S.J., Provis J.L., Duxon P., Lukey G.C., (2007), *Reaction mechanism in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products*, Journal of Hazardous Materials, 139, 1-8, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.044>
- Van Deventer J.S.J., Provis J.L., Duxon P., (2012), *Technical and commercial progress in the adoption of geopolymer cement*, Journal of Minerals Engineering, 29, 88-94, <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.09.009>
- Yazıcı N., Karagöl F., (2022), *Uçucu Kül Esaslı ve Cüruf Katkılı Jeopolimer Betonların Mekanik ve Durabilite Özelliklerinin Araştırılması*, Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12 (3), 1592-1606, <https://doi.org/10.21597/jist.1087730>

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Zakaria Z.A., Suratman M., Mohammed N., Ahmad W.A., (2008), *Chromium (VI) removal from aqueous solution by untreated rubber wood sawdust*, Journal of Elsevier, 244 (1-3), 109-121, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.05.018>
- Zhang Y., Sun W., Chen Q., Chen L., (2007), *Synthesis and heavy metal immobilization behaviors of slag based geopolymer*, Journal of Hazardous Materials, 143, 206–213, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.033>
- Zhang Z., Smoczynski L., (2015), *Water and Wastewater Treatment*, Journal of Water Harmony Erasmus (4th Ed.), s: 3-11.
- Zheng Z., Ma X., Zhang Z., Li Y. (2019), *In-situ transition of amorphous gels to Na-P1 zeolite in geopolymer: Mechanical and adsorption properties*, Construction and Building Materials, 202 (6), 851-860, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.01.067>

EK AÇIKLAMALAR

Ek Açıklama - A1: ‘Hagia Sophia 6th International Conference on Multidisciplinary Scientific Studies’ Kongresi sözlü bildiri özeti

ABSTRACT

The rapid increase in the world population causes an increasing consumption trend, and this trend is directly proportional to production, and huge wastes are generated in all these production and consumption processes. As a result of this, the increasing volume of wastewater due to new industrial and technological developments and geometrical developments in urban areas, which gained momentum with the 4th Industrial Revolution, has become a global concern and a serious threat to human life. While access to safe and accessible water is recognized as one of the top humanitarian priorities, it must be recognized that population growth remains a problem, which also contributes to anthropogenic (human-generated) activities and the release of pollutants, particularly water-specific heavy metals.

Heavy metals have been one of the most important sources of water pollution in recent years. Water sources may have naturally occurring ores rich in harmful metals that leach into the water and cause pollution. These ores are associated with high occurrences of arsenic and chromium contamination.

Heavy metals are well-known environmental pollutants due to their ability to accumulate in the human body, terrestrial and aquatic ecosystem through bioaccumulation and is an important environmental phenomenon with severe consequences for public health. Removal of heavy metal ions from wastewater is of primary importance for a clean environment and human health. Heavy metal problem seriously threatens human health. In addition, these metals are toxic and carcinogenic.

Over the years, the volume of hazardous or non-hazardous waste materials released from different production sectors has increased noticeably around the world. In recent years, studies have focused on geopolymers, which are innovative and environmentally friendly materials, in order to eliminate these negativities. Many waste materials in the world and in Turkey, such as silica fume, fly ash, bottom ash, rice husk ash, metakaolin, blast furnace slag, mine wastes, waste glass, construction residues, etc. high materials are used for natural geopolymerization production reactions.

Within the scope of this study, geopolymer materials (JFUK15 and JFUK24) were produced by evaluating the F-class fly ash wastes, tons of which are taken to the landfill in our country every year, with the geopolymerization method, which is an environmentally friendly and sustainable method, and the use of these produced materials as adsorbent in order to remove Cr^{6+} ions from aqueous solutions was investigated. Class F fly ash wastes used in geopolymer production were obtained from Zonguldak Çatalağzı Thermal Power Plant.

In experimental studies for Cr^{6+} removal from wastewater, the effects of parameters such as geopolymer amount, initial heavy metal concentration and pH on heavy metal removal efficiency and adsorption capacity were determined, and the suitability of the adsorption process for Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Redushkevich adsorption isotherms was evaluated.

Keywords: Fly Ash, Metakaolin, Geopolymer, Waste Water Treatment, Adsorption, Chromium (VI)

Ek Açıklama - A2: ‘Euro Asia XI. International Congress of Applied Sciences’ Kongresi sözlü bildiri özeti

ABSTRACT

The importance of access to clean water resources, which is the main problem of the globalizing world, is increasing day by day, and in parallel, potable water resources are rapidly depleted and rendered unusable. Waste waters, which occur as a result of various industrial and urbanization activities that are increasing rapidly day by day, may contain heavy metals sometimes in trace amounts and sometimes in high concentrations.

Toxic metals such as Cd, Cr, Cu, Ni, Zn contained in inorganic wastewater arising from industrial activities can be absorbed by living organisms due to their high solubility in the aquatic environment, they tend to accumulate in the food chain and can accumulate in the human body once they enter this chain. Although some of these metals are necessary in biological life, if they are found in high concentrations, they create a toxic effect and can cause various diseases such as memory loss, Alzheimer's, Parkinson's disease, lung, blood or pancreatic cancers, osteoporosis, kidney and liver failure. For this reason, it is essential to treat metal-containing wastewater before discharge to the receiving environment, especially since it is necessary to meet the limit values determined in terms of human health in drinking water.

Over the years, the volume of hazardous or non-hazardous waste materials released from different production sectors has increased noticeably around the world. In recent years, studies have focused on geopolymers, which are innovative and environmentally friendly materials, in order to eliminate these negativities. Many waste materials; Source materials containing sufficient amount of reactive alumina and silica such as fly ash, blast furnace slag, pozzolan, mine waste, waste glass, construction residues are used for natural geopolymerization production reactions. Geopolymers have recently been used as an effective alternative adsorbent for the adsorption of pollutants from wastewater.

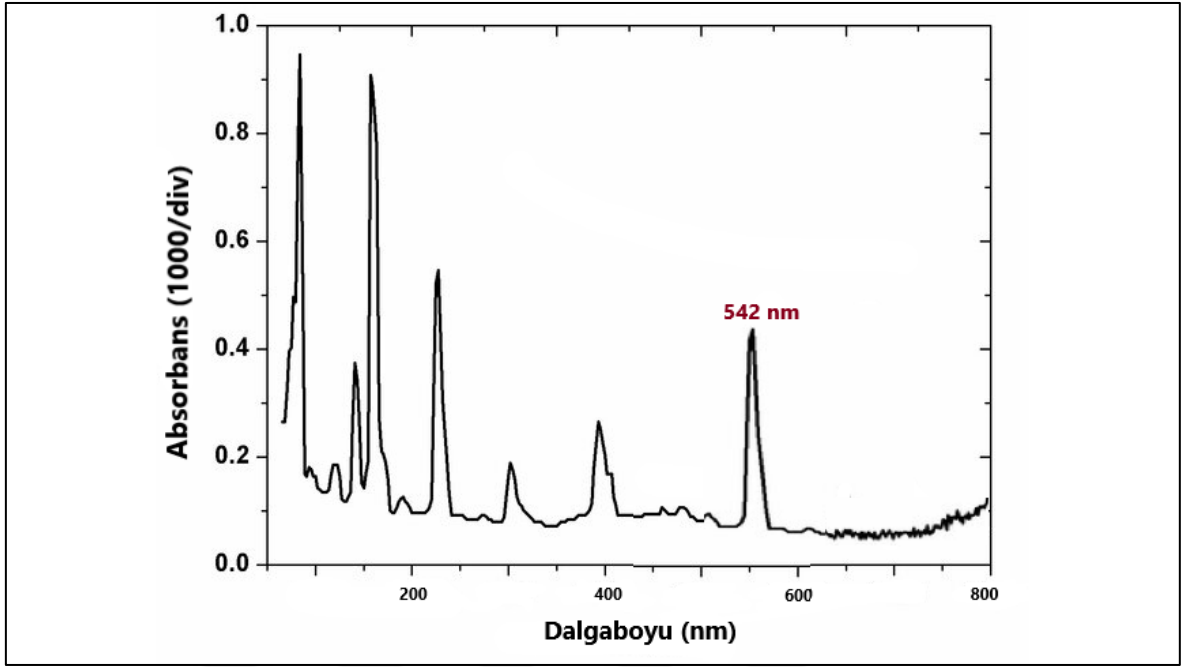
The adsorption process is a promising and economical method for long-term treatment in solving environmental problems such as water, air and soil pollution. Many adsorbents can be manufactured from waste materials and these adsorbents can be used to successfully remove pollutants. Specifically, the purification of water with adsorbents to remove dissolved heavy metals and non-metallic pollutants discharged from different

industries is a frequently used method in recent years. In this process, heavy metals can be removed and adsorption can be developed as a single treatment process in order to minimize heavy metals even at low concentrations, and the adsorbents used can be regenerated with a suitable desorption process.

In this study, Cu^{2+} was removed from aqueous solutions by using the batch adsorption method with 2 different geopolymers (JMK, JUK) obtained respectively, as a result of activation of metakaolin and fly ash wastes with NaOH. The effects of pH, adsorbent dose and initial heavy metal concentration on the adsorption system were examined, adsorption isotherms were drawn, and adsorption equilibrium constants were calculated.

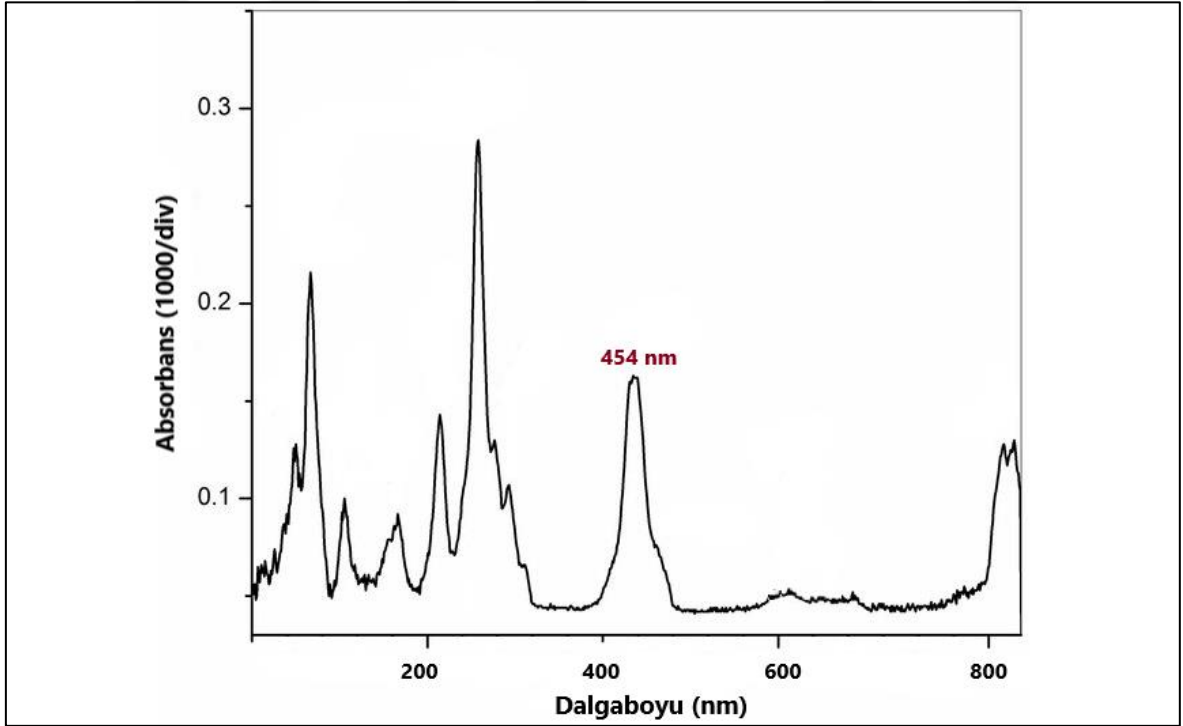
Keywords: Fly Ash, Metakaolin, Geopolymer, Waste Water Treatment, Adsorption, Copper (II)

EK Açıklama - B1: UV-Vis spektrofotometre cihazında ölçüm yapılmış dalga boyu (Cr^{6+})



Şekil B1: Cr^{6+} absorpsiyon spektrumu

EK Açıklama - B2: UV-Vis spektrofotometre cihazında ölçüm yapılmış dalga boyu (Cu^{2+})



Şekil B2: Cu^{2+} absorpsiyon spektrumu