**T.C.**

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# FERROKROM BACA TOZLARININ AĞIR METAL ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

**Erdoğan UĞURLU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Programı

Danışman

Dr.Öğr.Üyesi Burak BİROL

Haziran, 2023

**T.C.**

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# FERROKROM BACA TOZLARININ AĞIR METAL ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Erdoğan UĞURLU tarafından hazırlanan tez çalışması 22.06.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Dr. Öğr. Üyesi Burak BİROL
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

**Jüri Üyeleri**

Dr. Öğr. Üyesi Burak BİROL, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Metin GENÇTEN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Mustafa BOYRAZLI, Üye
Fırat Üniversitesi _____

Danışmanım Dr.Öğr.Üyesi Burak BİROL sorumluluğunda tarafımca hazırlanan "Ferrokrom Baca Tozlarının Ağır Metal Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi" başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Erdoğan UĞURLU

İmza

Bu çalışma, “ Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü’nün FBA-2022-4987” numaralı projesi ile desteklenmiştir.



*Aileme*

# TEŞEKKÜR

İlk olarak bu çalışmada bana rehberlik eden, desteklerini ve teşviklerini esirgemeyen saygıdeğer hocalarım Dr. Öğr. Üyesi Burak BİROL, Doç. Dr. Metin GENÇTEN, Öğr. Gör. Yahya BAYRAK ve Öğr. Gör. Ali Rıfat ÜNAL'a sonsuz teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Laboratuvar çalışma ortamında çalışma kolaylığı sağlayıp yardımlarını esirgemeyen ve çalışmanın tamamlanmasında önemli katkıları olan Arş. Gör. Ayşegül BİLEN, Arş. Gör. Ozan AYDIN ve Sevgili Meslektaşlarım Metalurji ve Malzeme Mühendisleri Sezgi ERASLAN ve Utku HATİPOĞLU'na büyük bir minnet duygusu ile teşekkür ederim.

Son olarak bu noktalara gelmem konusunda beni her zaman teşvik eden, yardım elini asla üzerimden esirgemeyen, bana sınırsız bir sevgi gösteren, daima yanımda olan ve bana manevi bir güç veren sevgili annem, babam ve ablama büyük bir sevgi ve minnettarlık duygusu ile teşekkür ederim.

Erdoğan UĞURLU

# İÇİNDEKİLER

**TEŞEKKÜR** iv
**SİMGE LİSTESİ** vii
**KISALTMA LİSTESİ** viii
**ŞEKİL LİSTESİ** ix
**TABLO LİSTESİ** xi
**ÖZET** xixii
**ABSTRACT** xiv
**1 GİRİŞ** 16
1.1 Literatür Taraması 16
1.2 Tezin Amacı 19
1.2 Hipotez 19
**2 ADSORPSİYON** 20
2.1 Desorpsiyon 21
2.2 Diğer Arıtım Yöntemleri 22
2.3 İzotermler 26
**3 AĞIR METALLER** 28
3.1 Bakır 28
3.2 Kurşun 29
3.3 Kadmiyum 31
**4 ÇELİK ENDÜSTRİSİNDE ORTAYA ÇIKAN ATIKLAR** 34
4.1 Demir-Çelik Endüstrisi Tozları 34
4.2 Dünyada ve Türkiye'de Ferrokrom Üretimi 39
4.3 Ferrokrom Baca Tozunun Yapısı 41
**5 DENEYSEL ÇALIŞMALAR** 43
5.1 Baca Tozuna Uygulanan Ön İşlemler 43
5.2 Adsorpsiyon Deneyleri 43
5.3 Adsorpsiyon İşlemlerinin İzoterm ve Kinetik Modellemeleri 44
**6 DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER** 46
6.1 Ön İşlemin FCA Üzerindeki Etkisi 46
6.2 Bakır Adsorpsiyonu Deneyleri 48
6.3 Kurşun Adsorpsiyonu Deneyleri 54
6.4 Kadmiyum Adsorpsiyonu Deneyleri 61

6.5 İkili ve Üçlü Ağır Metal Adsorpsiyon Deneyleri.....69
**7 SONUÇ** **82**
**KAYNAKÇA** **84**
**TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR** **95**

# SİMGE LİSTESİ

| | |
|---|---|
| $q_t$ | Adsorpsiyon Kapasitesi |
| Cu | Bakır |
| %R | Giderim Verimi |
| Cd | Kadmiyum |
| K | Kelvin |
| Pb | Kurşun |
| °C | Santigrat |

# KISALTMA LİSTESİ

| | |
|---|---|
| AAS | Atomik Adsorpsiyon Spektrometresi |
| BET | Yüzey Alanı ve Porozite Ölçüm Cihazı |
| BF | Yüksek Fırın |
| BFD | Yüksek Fırın Baca Tozu |
| BOF | Bazik Oksijen Fırını |
| BOFD | Bazik Oksijen Fırını Baca Tozu |
| EAF | Elektrik Ark Fırını |
| EAFD | Elektrik Ark Fırını Baca Tozu |
| EDS | Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi |
| FCA | Ferrokrom Külü |
| FT-IR | Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi |
| PFO | Birinci Dereceden Kinetik Denklem |
| PSO | İkinci Dereceden Kinetik Denklem |
| SEM | Taramalı Elektron Mikroskobu |
| WFCA | Yıkanmış Ferrokrom Baca Külü |
| WGFCA | Yıkanmış ve Öğütülmüş Ferrokrom Baca Külü |
| XRD | X-Işını Difraktometresi |
| XRF | X-Işını Floresans Spektrometresi |

# ŞEKİL LİSTESİ

**Şekil 2.1** (a) Fiziksel ve (b) kimyasal adsorpsiyon mekanizması.....**20**

**Şekil 2.2** Desorpsiyon Mekanizmasının şematik gösterimi.....**22**

**Şekil 2.3** Kimyasal çökeltme işleminin şematik görüntüsü.....**22**

**Şekil 2.4** İyon değiştirme kromatografisi .....**24**

**Şekil 3.1** Genel olarak kurşun kaynakları ve temas yolları .....**31**

**Şekil 3.2** Kadmiyum etkileşiminin ana yolları ve vücudun farklı bölgeleri üzerindeki toksik etkileri .....**32**

**Şekil 4.1** BOF kuru baca gazı temizleme sisteminin şematik diyagramı .....**35**

**Şekil 4.2** Magnezyum silikatın yapısı.....**41**

**Şekil 4.3** Magnezyum silikat yüzey yapısının şematik gösterimi .....**42**

**Şekil 5.1** İş-akış şeması .....**44**

**Şekil 6.1 (**a) FCA'nın XRD spektrumu; (b) FCA, (c) WFCA, (d) WGFCA'nın 20k, 60k ve 75k büyütmeli SEM görüntüleri, (e) İşlem görmemiş ve işlem görmüş numunelerin %R değerleri .....**47**

**Şekil 6.2** Parametrelerin değişiminin etkisini karşılaştırmak için (a) ve (b) çözelti konsantrasyonu;(c) ve (d ) pH ; (e) ve (f) adsorbent miktarı değişiminin qt ve %R değerleri .....**49**

**Şekil 6.3** (a) 20k büyütmede, (b) EDS analizinde ve (c) 1000 mg/L başlangıç metal konsantrasyonu ile 300 dakikalık adsorpsiyondan sonra 4 g/L WGFCA'nın 75k büyütmesinde SEM görüntüsü.....**50**

**Şekil 6.4** 0-300 dakika boyunca 100, 300, 500, 700 ve 1000 mg/L Cu(II) konsantrasyonunda 0,4 g/L WGFCA'nın; (a) PFO ve (b) PSO kinetik model denklemleri sonucunda oluşan grafikleri; (c) Langmuir ve (d) Freundlich izotermlerine göre oluşan grafikleri .....**53**

**Şekil 6.5** Cu(II) adsorpsiyonuna ait FT-IR spektrumları.....**54**

**Şekil 6.6** Parametrelerin değişiminin etkisini karşılaştırmak için (a) ve (b) çözelti konsantrasyonu;(c) ve (d ) pH ; (e) ve (f) adsorbent miktarı değişiminin Pb(II) deneyleri için qt ve %R değerleri.....**56**

**Şekil 6.7** 1000 mg/L başlangıç metal konsantrasyonu ile 300 dakikalık adsorpsiyondan sonra 0.4 g/L WGFCA'nın (a)50k büyütmesinde SEM görüntüsü(b) EDS analizi.....**57**

**Şekil 6.8** 0-300 dakika boyunca 100, 300, 500, 700 ve 1000 mg/L Pb(II) konsantrasyonunda 0,4 g/L WGFCA'nın;(a) PFO ve (b) PSO kinetik model denklemleri sonucunda oluşan grafikleri; (c) Langmuir ve (d) Freundlich izotermlerine göre oluşan grafikleri .....**60**

**Şekil 6.9** Pb(II) adsorpsiyonuna ait FT-IR spektrumları .....**61**

**Şekil 6.10** Parametrelerin değişiminin etkilerini karşılaştırmak için (a) ve (b) çözelti konsantrasyonu;(c) ve (d ) pH ; (e) ve (f) adsorbent miktarı değişiminin qt ve %R değerleri ..... **63**

**Şekil 6.11** (500 mg/L başlangıç metal konsantrasyonu ile 300 dakikalık adsorpsiyondan sonra 4 g/L WGFCA'nın (a) 50k büyütmede görüntüleri (b) EDS analizi sonuçları ..... **65**

**Şekil 6.12** 0-300 dakika boyunca 300, 500, 700 ve 1000 mg/L Cd(II) konsantrasyonunda 4 g/L WGFCA'nın (a) PFO ve (b) PSO kinetik model denklemleri sonucunda oluşan grafikleri; (c) Langmuir ve (d) Freundlich izotermlerine göre oluşan grafikler..... **67**

**Şekil 6.13** Cd(II) adsorpsiyonuna ait FT-IR spektrumları..... **69**

**Şekil 6.14** (Pb+Cu) ikili çalışması için FCA'nın adsorpsiyon kapasitesinin iyon cinsine ve ilk metal konsantrasyonuna göre (a)%R ve(b)qt verileri... **70**

**Şekil 6.15** Cu(II) ve Pb(II) ikili çalışmasına ait FT-IR spektrumları ..... **71**

**Şekil 6.16** Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonundan sonra WGFCA tozu için (a) 50k büyütmede SEM Görüntüsü (b) EDS analizi sonuçları ..... **72**

**Şekil 6.17** (Cu+Cd) ikili çalışması için FCA'nın adsorpsiyon kapasitesinin iyon cinsine ve ilk metal konsantrasyonuna göre (a) qt ve(b)%R verileri.. **73**

**Şekil 6.18** Cu(II) ve Cd(II) ikili çalışmasına ait FT-IR spektrumları..... **74**

**Şekil 6.19** Cu(II) ve Cd(II) adsorpsiyonundan sonra WGFCA tozu için (a) 100k büyütmede SEM Görüntüsü (b) EDS analizi sonuçları ..... **75**

**Şekil 6.20** (Pb+Cd) ikili çalışması için FCA'nın adsorpsiyon kapasitesinin iyon cinsine ve başlangıç iyon derişimine göre (a) qt ve(b)%R verileri..... **76**

**Şekil 6.21** Pb(II) ve Cd(II) ikili çalışmasına ait FT-IR spektrumları ..... **77**

**Şekil 6.22** Pb(II) ve Cd(II) adsorpsiyonundan sonra WGFCA tozu için (a) 100k büyütmede SEM Görüntüsü (b) EDS analizi sonuçları ..... **78**

**Şekil 6.23** (Pb+Cu+Cd) ikili çalışması için FCA'nın adsorpsiyon kapasitesinin iyon cinsine ve ilk metal konsantrasyonuna göre (a) qt ve(b)%R verileri.. **79**

**Şekil 6.24** Cu(II),Pb(II) ve Cd(II) üçlü çalışmasına ait FT-IR spektrumları..... **80**

**Şekil 6.25** Cu(II),Pb(II) ve Cd(II) üçlü iyon sistemi çalışmasının (a)100k büyütmede SEM görüntüsü (b) EDS analizi sonuçları ..... **81**

# TABLO LİSTESİ

**Tablo 2.1** Fiziksel adsorpsiyon ile kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması ..... **20**

**Tablo 2.1** Fiziksel adsorpsiyon ile kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması (devamı) ..... **21**

**Tablo 2.2** Anaerobik ve aerobik arıtım yöntemlerinin karşılaştırılması ..... **25**

**Tablo 4.1** Yüksek fırın ve bazik oksijen fırını prosesli çelik fabrikalarında açığa çıkan tozların ve tufalin dağılım yüzdeleri ..... **34**

**Tablo 4.2** Yüksek karbonlu ferrokrom üreten ülkeler ve üretim miktarları (ton) . **40**

**Tablo 5.1** Deneysel verilerin değerlendirilmesi amacıyla kullanılan izoterm ve kinetik modelleri ..... **45**

**Tablo 6.1** Bakır adsorpsiyonu için kinetik ve izoterm verileri..... **52**

**Tablo 6.2** Kurşun adsorpsiyonu için kinetik ve izoterm verileri..... **59**

**Tablo 6.3** Kadmiyum adsorpsiyonu için kinetik ve izoterm verileri ..... **66**

**Tablo 6.4** Kurşun,bakır ve kadmiyum iyonlarının özellikleri..... **81**

# ÖZET

## Ferrokrom Baca Tozlarının Ağır Metal Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi

Erdoğan UĞURLU

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Programı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Burak BİROL

Atık suların yapısında bulunan ağır metaller hem insan sağlığı hem de ekosistem üzerinde ciddi bir tahribata neden olmaktadır. Bu kapsamda atık suların arıtılması ve geri dönüşümü önemli bir çalışma alanı oluşturmaktadır. Atık sularda bulunan ağır metallerin adsorpsiyon yöntemi ile arıtılması ise günümüzde oldukça popüler bir çalışma konusudur. Bu yöntem diğer yöntemlere göre tek seferde daha fazla su arıtımı, hızlı işlem kabiliyeti ve adsorbent çeşitliliği gibi çeşitli avantajlar sunmasıyla da dikkat çekmektedir. Bu kapsamda yapılan çalışmalarda ise artık amaç adsorpsiyon yönteminden ziyade düşük maliyetli ve yüksek verimliliğe sahip yeni adsorbentlerin araştırılması ve hazırlanmasıdır. Yapılan çalışmada bir ağır sanayi atığı olan ferrokrom külü (baca tozu) (FCA) adsorbent olarak kullanılarak atık sularda bulunan bakır , kurşun ve kadmiyum ağır metallerinin tekli ve çoklu adsorpsiyon verimliliği araştırılmıştır. Araştırılan ağır sanayi atığına literatür çalışmaları sonucunda elde edilen verilerden yararlanarak, öğütme, yıkama gibi çeşitli ön işlemler uygulanmıştır. Hazırlanan adsorbentin verimliliği üzerindeki değişiklikler yapılan çeşitli deneyler altında incelenmiştir. Bunun için çeşitli pH, konsantrasyon ve adsorbent miktarları ile farklı kombinasyonlar altında deneyler

yapılmıştır. Bu ağır metal iyonlarının tekli, ikili ve üçlü kombinasyonları ile yapılan deneylerden elde edilen veriler doğrultusunda en yüksek adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir. Ayrıca tekli çalışmalar için Langmuir ve Freundlich izoterm modelleriyle, birinci derece ve ikinci derece kinetik modelleriyle karşılaştırılarak adsorpsiyon mekanizmaları da belirlenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda Cu(II) Adsorpsiyonu için en yüksek adsorpsiyon kapasitesi 198.125 mg/g, Pb(II) adsorpsiyonu için 1519 mg/g ve Cd(II) adsorpsiyonu için 84.5 mg/g olarak belirlenmiştir. Her biri 100 mg/L miktarındaki Cu(II)-Pb(II) ikili çalışmasında maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 28.75 mg/g ve 60.2 mg/g olarak bulunmuştur. Yine 100 mg/L miktarındaki Cu(II)-Cd(II) ikili çalışmasında maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 36.05 mg/g ve 6.55 mg olarak belirlenmiştir. 100 mg/L'lik Pb(II)-Cd(II) ikili çalışmasında ise çalışması için sırasıyla 74.6 mg/g ve 78.8 mg/g değerleri elde edilmiştir. Son olarak Cu(II)-Pb(II)-Cd(II) çoklu adsorpsiyon çalışmasında ise her biri 30 mg/L için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 96.68 mg/g , 97.8 mg/g ve 25.17 mg/g olarak elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Ferrokrom külü, adsorpsiyon, bakır, kurşun, kadmiyum.

# ABSTRACT

## Investigation of Heavy Metal Adsorption Properties of Ferrochrome Ash

Erdoğan UĞURLU

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Burak BİROL

Heavy metals in the structure of wastewater cause serious damage to both human health and the ecosystem. In this context, the treatment and recycling of wastewater constitutes an important field of study. The purification of heavy metals in wastewater by adsorption method is a very popular study topic today. This method draws attention as it offers several advantages such as more water purification at once, fast processing capability and variety of adsorbent compared to other methods. In the studies carried out in this context, the aim is to research and prepare new low-cost and high-efficiency adsorbents rather than the adsorption method. In the study, single and multiple adsorption efficiency of copper, lead and cadmium heavy metals in wastewater was investigated by using ferrochrome ash (flue dust) (FCA), which is a heavy industry waste, as an adsorbent. Various pre-treatments such as grinding and washing were applied to the investigated heavy industry waste, using the data obtained because of the literature studies. The changes on the efficiency of the prepared adsorbent were investigated under various experiments. For this, experiments were carried out under different combinations with various pH, concentration and adsorbent amounts. The highest adsorption capacities were determined in accordance with the data obtained from the experiments with single,

double and triple combinations of these heavy metal ions. In addition, for single studies, adsorption mechanisms were determined by comparing Langmuir and Freundlich isotherm models with first-order and second-order kinetic models. As a result of the experiments, the highest adsorption capacity was determined as 198.125 mg/g for Cu(II) adsorption, 1519 mg/g for Pb(II) adsorption and 84.5 mg/g for Cd(II) adsorption. Maximum adsorption capacities were found to be 28.75 mg/g and 60.2 mg/g, respectively, in Cu(II)-Pb(II) dual studies at an amount of 100 mg/L each. In the dual study of Cu(II)-Cd(II) at 100 mg/L, the maximum adsorption capacities were determined as 36.05 mg/g and 6.55 mg, respectively. In the double study of 100 mg/L Pb(II)-Cd(II), values of 74.6 mg/g and 78.8 mg/g were obtained, respectively. Finally, in the Cu(II)-Pb(II)-Cd(II) multiple adsorption study, the maximum adsorption capacities for each 30 mg/L were 96.68 mg/g, 97.8 mg/g and 25.17 mg/g, respectively.

**Keywords:** Ferrochrome ash, adsorption, copper, lead, cadmium.

# 1
# GİRİŞ

## 1.1 Literatür Taraması

Ağır metal iyonları oldukça toksik etkilere sahiptir. Parçalanmadığı ve termal bir bozunmaya uğramadığı için bu iyonlar birikerek zararlı seviyelere ulaşabilirler. Kurşun, antimon, cıva ve bakır gibi bazı ağır metallerden kaynaklanan kontaminasyonlar bu metallerin geniş bir kullanım alanı olduğu göz önüne alındığında dikkate değer bir konuma yükselmektedir. Bu ağır metallerden bakır, kurşun ve kadmiyum insan, bitki ve hayvan üzerinde toksik etkileri olan en zararlı ağır metallerdendir [1]-[8].

Atık su arıtımı hem atık suların tekrar kullanılması hem de sağlığa zararlı olan ağır metallerin doğaya salınımının engellemesi nedeniyle gün geçtikçe değer kazanan bir araştırma konusudur. Bu arıtım işlemi sürecinde geçtiğimiz yıllar içerisinde, kimyasal çökeltme [9], iyon değişimi [10], membran ile ayırma [11], ters ozmos [12] fitoremediasyon [13] gibi yöntemler başta olmak üzere atık sulardan toksik ağır metal iyonlarını uzaklaştırmak için çeşitli teknikler geliştirilmiş ve kullanılmıştır.

Adsorpsiyon ile su arıtımı yöntemi işlem kolaylığı, adsorbent çeşitliliği, diğer yöntemlere göre tek seferde daha fazla su arıtımı ve ekonomik olması gibi sebeplerle yoğun bir ilgi görmektedir [14].Bu yöntemde amaç atık su içerisine ilave edilen bir adsorbent yüzeyine atık su içerisinde bulunan ağır metal iyonlarının adsorplanması ve daha sonra yapılacak olan filtreleme işlemi neticesinde daha büyük boyutlara sahip olan adsorbent iyonlarının, bileşiklerinin ve/veya moleküllerinin ve yüzeye yapışan ağır metal iyonlarının daha kolay bir şekilde filtrelenmesi esasına dayanmaktadır. adsorbentler organik ve inorganik olarak sınıflandırılabilirler [15].

adsorbent çeşitliliği yapılan araştırmalarında etkisiyle artmaktadır. Bununla birlikte adsorbent maliyetini düşürmek amacıyla çeşitli organik ve inorganik atıkların adsorbent olarak kullanımının araştırılması devam etmektedir. Son zamanlarda endüstriyel atıklar olan, yüksek fırın cürufu [16], kırmızı çamur [17] gibi inorganik

endüstriyel çevre atıklarının kullanımının dışında muz kabuğu tozu [18], soya fasulyesi kabuğu [19], kullanılmış kahve telvesi [20] vb. gibi çeşitli organik tarımsal atıklarında atık sudan ağır metallerin adsorpsiyonu için kullanılması üzerinde araştırılmalar yapılarak adsorbent yelpazesi genişletilmekte ve çalışmalarda yapılan yüzey adsorpsiyon yeteneğinin arttırılması amacıyla uygulanan sentezleme işlemi ile de adsorbentin verimliliği arttırılmaktadır, ancak bu işlemlerde en büyük iki problem sentezleme maliyeti ve sentezleme hızıdır.

Günümüzde çeşitli adsorbentler sentezlenmeye devam etmektedir. Özellikle zeolitler, düzenli mezogözenekli silikalar ve kil mineralleri gibi bazı adsorbentler sentezleme işlemi sonucunda daha gözenekli bir yapıya ve yüksek bir yüzey alanına sahip olurlar, ancak bu adsorbentlerin sentezlenmesi hem yüksek enerji tüketimi hem de karmaşık ve uzun sentezleme süreçlerine sahip olmaları sebebiyle maliyet ve sentezleme süresi göz önüne alınarak tercih edilmemektedirler [21]. Adsorbent sentezleme süreci hazırlanırken maliyet, verimlilik ve üretim hızı maksimum seviyede olacak şekilde planlanma yapılmalı ve bu şekilde üretim planı hazırlanmalıdır. Bu parametreler içerisinde en önemli olan parametre ise maliyettir.

Bir ağır sanayi atığı olan ferrokrom baca tozu, ferrokrom üretimi esnasında atık olarak elde edilen bir yan üründür ve yüksek oranda magnezyum silikattan oluşmaktadır [22],[23]. Bu ürün inşaat sektöründe, çimento ve asfalt üretiminde dolgu maddesi olarak kullanılmakta, ancak kullanılmayan/geri dönüştürülemeyen büyük miktarda ferrokrom esaslı baca tozu ise çevre sorunlarına neden olmaktadır [24].

Literatüre göre, bakırın atık sudan etkin bir şekilde uzaklaştırılması için endüstriyel yan ürünlerle elde edilen yeni adsorbentlerin araştırılmasına hala ihtiyaç duyulmaktadır. Bu kapsamda yapılan benzer çalışmalarda ise Wang vd. (2016), bakır, çinko ve kadmiyum iyonlarının uzaklaştırılması için söndürülmüş yüksek fırın cürufunu kullanmıştır. Çalışmada optimum koşullar altında Cu(II) iyonu için adsorpsiyon kapasiteleri 12 g/L deneyinde %99,85, Cd(II) iyonu için 16g/L deneyinde %95,76 olarak bulunmuştur. Söndürülmüş yüksek fırın cürufu kullanılmıştır.Adsorbentin sentezlenmesinde kullanılan ikincil bir işlem hem süreci uzatmış hem de enerji kullanımının artmasına sebep olmuştur [25].

Yehia vd. (2008), çözeltiden bakır ve kurşun iyonlarının uzaklaştırılması için yüksek fırın baca tozundan ayrılan yanmamış karbon kullanmıştır. Yapılan çeşitli deneyler sonucunda Pb(II) iyonu için optimum koşullarda pH 8'de 92.75 mg/g ve Cu(II) iyonu için pH 10'da 70.02 adsorpsiyon kapasiteleri elde edilmiştir [26].

Buema vd. (2021), bakır giderimi için bir çalışma yapmışlardır. Sentezlenmemiş uçucu küle göre bakır iyonlarının çözeltiden uzaklaştırılma verimini artırsalar da sentezleme işlemi sırasında uçucu kül için uygulanan sentezleme adımları işlemin üretim sürecini uzatmış ve maliyetlerini artırmıştır [27],[28].

Diğer yandan, magnezyum silikatlar ile sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının giderimini araştıran çeşitli çalışmalarda bulunmaktadır. Liu vd. (2017), bakır giderimi için bir adsorbent kompoziti sentezlemiş ve 2198 mg/g adsorpsiyon kapasitesine ulaşmışlardır[29]. Huang vd. (2017), 52.30 mg/g Cu(II) adsorpsiyon kapasitesi sergileyen 650.50 $m^2/g$ yüzey alanına sahip nanopartikül sentezlemiştir [30]. Liu vd. (2013) Cu(II)'yi 100 mg/g adsorpsiyon kapasitesi ile asbest artıklarından hazırlanan Krizotil ($Mg_3(Si_2O_5)(OH)_4$) kullanarak gidermiştir [31]. Ayrıca Choong vd. (2018), aktif karbon üzerindeki artan magnezyum silikat miktarının Cu(II)'nin adsorpsiyon kapasitesini 165'ten 369 mg/g'a çıkarmışlardır [32].

Gui vd. (2014),Pb (II) iyonlarını uzaklaştırmak için sandviç yapıda magnezyum silikat/İndirgenmiş grafen oksit nanokompozitini sentezlemiş ve kurşun iyonu için 416 mg/g'lık bir adsorpsiyon kapasitesine ulaşmışlardır [33].Cao vd.(2013) manyetik magnezyum silikat nanotüpleri sentezleyerek kurşun için 430 mg/g, kadmiyum için 200 mg/g'lık adsorpsiyon kapasitesi elde etmişlerdir.[34] Zhang vd.(2017) mezogözenekli magnezyum silikat sentezleyerek Pb (II) adsorpsiyon çalışması gerçekleştirmiş, bu işlem sonucunda 417 mg/g adsorpsiyon kapasitesine ulaşmışlardır [35]. Choong vd.(2018) Pb (II) adsorpsiyonu için 772.1 $m^2/g$ aktif yüzey alanına ve 408.8 mg/g adsorpsiyon kapasitesine sahip bir adsorbent sentezlemiştir [36]. Cao vd.(2012) çiçeksi yapıda magnezyum oksit nanoyapılar sentezleyip bu yapılarla yaptıkları adsorpsiyon deneyleri sonucunda 72 $m^2/g$ yüzey alanı ve Pb(II) adsorpsiyonu için 1980 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde etmişlerdir [37].

Sun vd.(2020),Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonu için çubuksu yapıda magnezyum silikat sentezleyip 346 mg/g adsorpsiyon kapasitesi ve 383 m**2**/g spesifik yüzey alanı elde etmişlerdir [38]. Huang vd.(2018) magnezyum silikat hidrat nanopartikülleri sentezlemiş ve Cd(II) adsorpsiyonu için maksimum 374 mg/g adsorpsiyon kapasitesine ulaşmışlardır [39]. Xion vd.(2018) metilen mavisi ve kadmiyum adsorbe etmek için magnezyum silikat ve hidrotermal karbon sentezleyip kadmiyum için 108 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde etmiştir.[40]

Ferrokrom külü (FCA), ferrokrom üretim sürecinin torbalı filtrelerinde toplanan bir atık olan ferrokrom üretiminde ton başına 0,02-0,03 ton üretilir ve esas olarak magnezyum silikattan oluşur [41].

## 1.2 Tezin Amacı

Ferrokrom baca tozları sağlığa zararlı ve geri dönüşümü zor olan bir demir çelik sanayisi atık ürünüdür, ancak yapısında bulunan hidroksil ve silanol grupları nedeniyle adsorbent olarak kullanılabilir bir malzemedir. Bu çalışmada amaç atık bir malzemeyi kullanarak Cu(II),Pb(II),Cd(II) iyonlarının tekli ve çoklu kombinasyonlarının adsorpsiyon mekanizmasını çeşitli deneyler yaparak incelemek ve elde edilen veriler ile çeşitli denklemlerden ve izotermlerden yararlanarak yorumlamaktır.

## 1.3 Hipotez

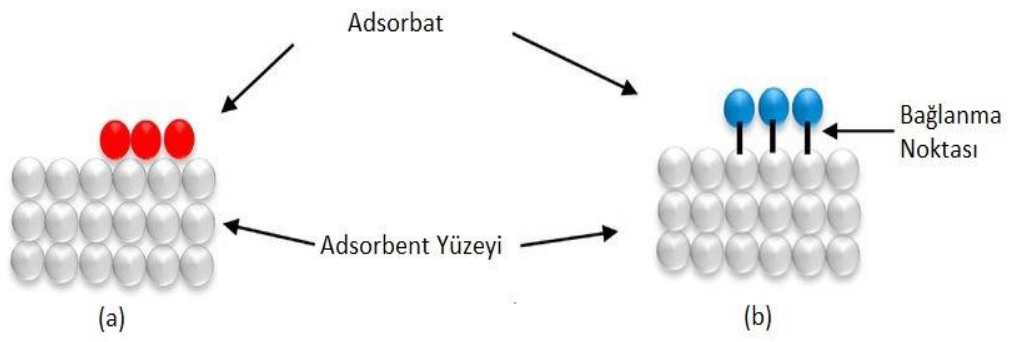
Ferrokrom baca tozları yapısı itibariyle magnezyum silikat tabanlı bir malzemedir. Literatür taramaları sonucunda magnezyum silikat tabanlı diğer adsorbentlerin çeşitli çalışmalarda ağır metal adsorpsiyonunda kullanıldığı ve pozitif geri dönüşler alındığı gözlemlenmiştir. İncelenen geri dönüşüm yöntemleri arasında adsorpsiyon prosesinin günümüzde ekonomik ve pratik bir çözüm olduğu için diğer yöntemlere göre daha fazla tercih edildiği ve oldukça popüler bir arıtım yöntemi olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Yapılan araştırmalar ve ulaşılan veriler doğrultusunda adsorpsiyon yöntemi ile ferrokrom baca tozunun yüksek verimlilikle ağır metal iyonlarını adsorplayacağı düşünülmektedir.

# 2

# ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, bir kimyasal türün (adsorbat) buhar fazından veya bir çözeltiden bir katının (adsorbent) yüzeyleri veya gözenekleri üzerinde veya yakınında birikmesi, yapışması şeklinde tanımlanan bir kütle transferi işlemidir [42].

Adsorbe olma durumu genellikle bir maddenin katı yüzeye sahip çekim enerjisi maddenin kendisinin kohezyon enerjisinden daha büyük olduğunda meydana gelir [42].




**Şekil 2.1** (a) Fiziksel ve (b) kimyasal adsorpsiyon mekanizması [43].

Bir katının geniş yüzey alanı adsorpsiyon kapasitesini arttırır. Adsorpsiyon olayı zayıf Van der Waals bağları tarafından meydana geliyorsa buna fizisorpsiyon ya da fiziksel adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon kimyasal bağlanma kuvvetleri yardımıyla gerçekleşiyor ise bu tip adsorpsiyona kemisorpsiyon ya da kimyasal adsorpsiyon denir [42].

**Tablo 2.1** Fiziksel adsorpsiyon ile kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması [44].

| **Özellikler** | **Fiziksel Adsorpsiyon** | **Kimyasal Adsorpsiyon** |
|---|---|---|
| **Adsorpsiyon Kuvveti** | Van der Waals | Kimyasal Bağ |
| **Seçicilik** | Seçici Değil | Seçici Adsorpsiyon |

**Tablo 2.1** Fiziksel adsorpsiyon ile kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması [44]. (devamı)

| | | |
|---|---|---|
| **Adsorpsiyon Tabakası** | Tek veya Çoklu Katman | Tek katman |
| **Adsorpsiyon Sıcaklığı** | Düşük | Yüksek |
| **Adsorpsiyon Oranı** | Hızlı | Yavaş |
| **Stabilite** | Dengesiz | Kararlı |

Adsorpsiyon işlemi bir yüzey işlemidir. Bu durum molekülün sıvı kütlesinden katı yüzeye transferine yol açar. Bu durum fiziksel kuvvetler veya kimyasal bağlar nedeniyle oluşabilir. Adsorpsiyon genellikle geri dönüşümü olan bir işlemdir. Bu işleme ise desorpsiyon denir. Desorpsiyon durumunda yüzeye yapışan moleküller farklı sebepler nedeniyle yüzeyden ayrılırlar. Çoğu durumda bu durum çözeltideki konsantrasyon belirli iken yüzeye adsorbe olan madde miktarını ölçen bazı denklemler aracılığıyla tanımlanır.

Bu denklemlere, adsorpsiyonu etkileyen en önemli çevresel faktörlerden biri olan sıcaklığa bağlı olması nedeniyle izoterm denir. En çok kullanılan izotermler Langmuir ve Freundlich izotermleridir [44].

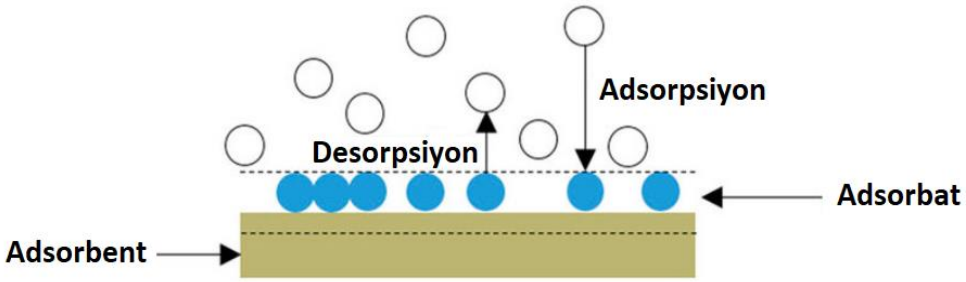
## 2.1 Desorpsiyon

Desorpsiyon adsorpsiyonla çelişen bir olgudur. Heterojen katalizli reaksiyonlarda son bir katalitik adım olarak ortaya çıkar. Desorpsiyon yüzeye adsorbe edilmiş türlerin çıkarılması durumudur. Bu olayın bir sonucu olarak, adsorbent yüzeyi yeni reaktan moleküller tarafından daha fazla adsorpsiyon için hazır hale gelir. Termal dengede adsorbe edilmiş durumdaki reaktanlar karakteristik bir potansiyel denge limitinde kalırlar. Potansiyel bariyerini aşmak ve desorpsiyon sürecini kolaylaştırmak için elektronik veya termal enerjinin indüksiyonu gereklidir [45].

Bu temel süreç doğası gereği endotermiktir ve yüksek basınç koşulları altında gerçekleştirilen birkaç katalitik reaksiyonda meydana gelen yavaş bir işlemdir [45].

Düşük sıcaklıklarda adsorbe edilen yapılar yüzeyde tutulurlar. Sıcaklık arttığında, adsorbe edilen moleküller ayrışabilir ve moleküller veya atomik türler arasında

yüzey reaksiyonuna girebilirler. Desorpsiyon hızı adsorbatın adsorbent yüzeyi ile olan ilişkisi ile doğrudan ilişkilidir [45].




**Şekil 2.2** Desorpsiyon Mekanizmasının şematik gösterimi [46].

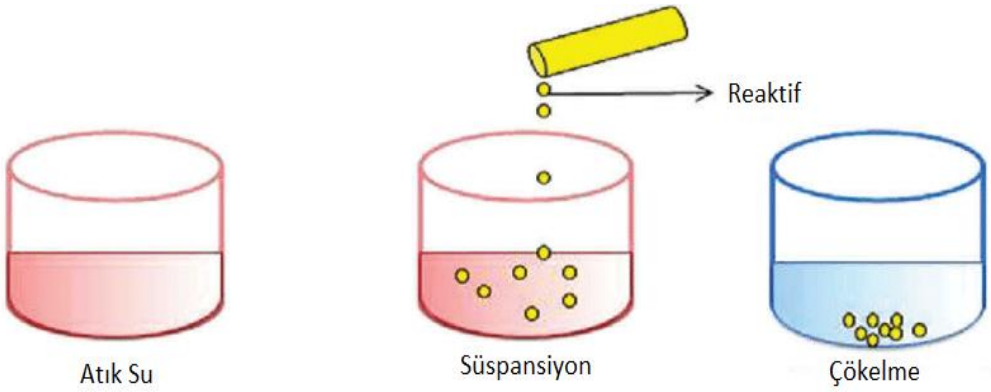
## 2.2 Diğer Arıtım Yöntemleri

Geçmişten günümüze adsorpsiyon ile arıtım dışında atık sulardaki ve topraktaki toksik ağır metal iyonlarını arıtmak için kimyasal çökeltme, membran ile ayırma, iyon değişimi, fiteromediasyon başta olmak üzere çeşitli arıtım yöntemleri geliştirilmiş ve kullanılmıştır.

### 2.2.1 Kimyasal Çöktürme

Su ve atık su arıtımında kullanılan kimyasal çöktürme yöntemi suda çözünen maddelerin katı parçacıklara dönüştürülerek çöktürülmesi ve yoğunluk farkı nedeniyle su içerisine çöken bu katı parçaların süzülmesi prensibine dayanır [47].

Kimyasal çökeltme işlemi çözünürlüğü azaltmak amacıyla çözeltiye karşı iyonların eklenmesi ve bu işlemin sonucunda iyonik bileşenlerin sudan uzaklaştırması için kullanılır [47].




**Şekil 2.3** Kimyasal çökeltme işleminin şematik görüntüsü [48].

Bu işlem metalik katyonların uzaklaştırılması için kullanılır. Aynı zamanda florür, siyanür ve fosfat gibi anyonların yanı sıra fenoller ve aromatik aminler gibi organik bileşiklerin çökeltilmesi için de kullanılır [47].

En önemli çökeltme işlemleri arasında su yumuşatma ve stabilizasyon, ağır metal giderimi ve fosfat giderimi yer alır. Su yumuşatma işlemi sırasında başta kalsiyum ve magnezyum iyonları olmak üzere iki değerlikli katyonik türler uzaklaştırılır [47].

Ağır metal giderimi en yaygın olarak metal kaplama endüstrisinde metal geri kazanımı için kullanılır. Kimyasal çökeltme yöntemi düşük sermaye maliyeti ve basit kullanım yapısı gibi avantajlara sahiptir. En büyük dezavantajları ise kimyasal giderimden kaynaklanan işletme maliyetleri ve üretilen çökeltilmiş atığın bertaraf edilmesi maliyetidir [47].

### 2.2.2 Membranla Ayırma

Membran günümüzde çeşitli kaynak sularını arıtmak için kullanılmaktadır [49].

Membranlar esas olarak iki fazı ayıran ve çeşitli kimyasalların seçici bir şekilde taşınmasını kısıtlayan bir bariyer olarak tanımlanır [50].

Bu sistemde bileşenlere bir itici güç uygulandığında membrandan taşıma gerçekleşir. Membran proseslerinin çoğunda itici güç, membran boyunca oluşacak bir basınç farkı veya bir konsantrasyon veya aktivite farkıdır [50].

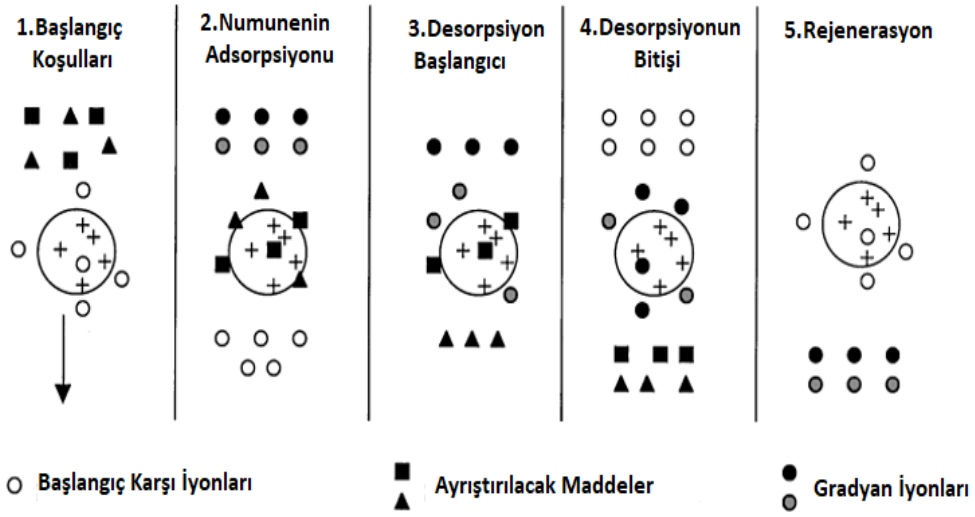
Karakteristik olarak, membranlar izotropik veya anizotropik olarak sınıflandırılabilirler. İzotropik membranlar, bileşim ve fiziksel yapı bakımından aynıdır. Ancak bu membranlar mikro gözenekli olabilirler; bu durumda geçirgenlik akıları, gözeneksiz oldukları duruma kıyasla nispeten yüksektir. Anizotropik membranlar ise farklı yapı ve bileşime sahip farklı katmanlardan oluşur. Bu membranlar, daha kalın ve oldukça geçirgen bir tabaka tarafından desteklenen ince bir seçici tabakaya sahiptir [51].

Membran tabanlı teknolojiler, atık suyu nispeten ucuz bir şekilde arıtmadaki etkinlikleri ve basit tesis yapılandırmaları nedeniyle avantajlı bir arıtım teknolojisidir. Membranlar içme suyu ve endüstriyel atıksu arıtımında hızla önem kazanmaktadır [49].

### 2.2.3 İyon Değiştirme

İyon değişimi, insanlık tarafından bilinen en eski bilimsel fenomen olarak tanımlanmıştır. İyon değişimine yönelik ilk bilimsel çıkarım 1850 yılında topraktaki kalsiyumun amonyum iyonlarıyla yer değiştirdiğini gözlemleyen J. T. Way ve H. S. Thompson adındaki iki İngiliz kimyager tarafından yapılmıştır [52].

İyon değiştirme yöntemi, atık su çözeltisindeki bir iyonun, hareketsiz bir katı parçacığa bağlı benzer şekilde yüklü bir iyonla değiştirildiği tersinir bir kimyasal reaksiyondur [53]. İdeal iyon değiştirme işlemi stokiyometrik olarak ilerler, yani iki faz arasında değiştirilen iyonların oranı bu iyonların yükleri tarafından belirlenir [54].




**Şekil 2.4** İyon değiştirme kromatografisi [55].

İyon değiştiriciler, sulu elektrolit çözeltilerinden pozitif veya negatif yüklü iyonları absorbe edebilen ve aynı zamanda eşdeğer miktarda diğer iyonları sulu çözeltiye bırakabilen katı malzemeler veya sıvı çözeltilerdir. İyon değiştirme işleminde yer alan iyonların elektrik yüküne göre katyon ve anyon iyon değiştiricilerden söz edilebilir. Her iki iyon türü ile etkileşime girebilen iyon değiştiricilere ise amfoterik denir [54].

Katı iyon değiştirici parçacıklar ya doğal olarak oluşan inorganik zeolitler ya da sentetik olarak üretilmiş organik reçinelerdir. Sentetik organik reçineler, belirli uygulamalara göre uyarlanabildikleri için günümüzde yaygın bir şekilde kullanılırlar [53].

İyon değiştirme işlemi, su ve atık su arıtımında ve ayrıca kimyasal sentez, tıbbi araştırma, gıda işleme, madencilik, tarım vb. ayırma işlemlerinde en fazla kullanılan tekniklerdendir [56].

### 2.2.4 Biyolojik Arıtım Yöntemleri

Konvansiyonel bir yöntem olarak bilinen biyolojik atıksu arıtma yöntemi yaygın olarak kullanılan bir arıtma yöntemidir.

Biyolojik arıtım yöntemi kirleticilerin mantarlar, bakteriler, mayalar ve algler gibi çeşitli mikroorganizmaların yardımıyla biyodegradasyona dayanır [57].

Atık sularda çözünen bu kirleticiler mikroorganizmalar tarafından yaşamak ve üremek için kullanır. Bununla birlikte, bu tür bir bozunma aktivitesi gerçekleşmesi için kirleticilerin suda çözünür olması ve toksik olmaması gerekir. Bozunma işlemi, oksijen varlığında (aerobik arıtma) veya oksijen yokluğunda (anaerobik arıtma) gerçekleşebilir [58].

Günümüzde teknik ve ekonomik olarak daha avantajlı olan, endüstriyel ve kentsel atık su arıtımında kullanılan anaerobik reaktörlerdir. Yüksek oranlı anaerobik sistemler düşük kurulum, işletme ve bakım maliyetleri, düşük yan ürün üretimi ve biyogaz üretimi gibi avantajlara sahiptirler [59].

**Tablo 2.2** Anaerobik ve aerobik arıtım yöntemlerinin karşılaştırılması [58],[59].

| **Karşılaştırma Parametresi** | **Anaerobik Arıtım Yöntemi** | **Aerobik Arıtım Yöntemi** |
|---|---|---|
| **Enerji Tüketimi** | Düşük | Yüksek |
| **İşlem Yapısı** | Basit | Karmaşık |
| **Biyokütle Üretimi** | Düşük | Yüksek |
| **Besin/Hammadde İhtiyacı** | Düşük | Yüksek |
| **Reaksiyon Hızı** | Düşük | Yüksek |
| **Gereken Alan** | Düşük | Yüksek |

## 2.3 İzotermler

Adsorpsiyon izotermleri, belirli bir sıcaklıkta gerçekleştirilen ve elde edilen sonuçlar ile adsorplanan ve adsorplanmayan madde miktarları arasındaki ilişkiyi açıklamak için çizilen bir dizi adsorpsiyon ölçümünü ifade eder. Bu tür izotermlerin şekli, adsorpsiyon işleminin doğası hakkında oldukça geniş bilgiler içerir [60].

Adsorpsiyon ile izoterm arasındaki ilişkiyi açıklamak için çeşitli denge modelleri geliştirilmiştir, çünkü tek bir model genel olarak oluşan bu süreci tanımlayamamıştır. Adsorpsiyon dengesini açıklayabilmek için çok sayıda farklı model geliştirilmiştir. Bu modellerden en yaygın olarak kullanılan modeller ise Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich ve Tempkin izotermleridir [61].

Langmuir ve Freundlich denklemleri, anlaşılabilirlikleri ve makul seviyedeki doğruluk oranları nedeniyle adsorpsiyon izotermlerini tanımlamak için diğer modellere göre daha sık bir şekilde kullanılırlar [62].

### 2.3.1 Freundlich İzotermi

İlk olarak gaz fazı ve çözünen madde adsorpsiyonunu tanımlamak için kullanılan Freundlich izoterm modeli esas olarak toprak kimyasında yaygın olarak kullanılan ampirik bir adsorpsiyon modelidir [63].

Freundlich sabit bir sıcaklıkta birkaç saniye veya dakika içinde denge kurulduğunda, tek bir adsorbatın sulu bir çözeltideki adsorpsiyonunu tersinir bir denge durumu olarak tanımlamıştır [63].

Freundlich izotermi genellikle heterojen yüzeylerde ideal olarak gerçekleşmeyen adsorpsiyon durumları için uygundur ve her biri farklı bir serbest soğurma enerjisine sahip çok sayıda ve birçok farklı tipte uygun yerin aynı anda hareket ettiğini varsayar [62].

### 2.3.2 Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi genellikle homojen bir yüzey üzerinde ideal bir tek tabakalı adsorpsiyon durumu gerçekleştiğinde kullanılır [62].

İlk olarak Gazların katılar üzerinde adsorpsiyonunu tanımlamak için 1916'da Kimyager Irving Langmuir tarafından modellenmiştir. Langmuir, bu model için aşağıdaki hipotezleri önermiştir [64];

1. Katı yüzey, gazların adsorpsiyonu için belirli sayıda bölgeye ihtiyaç duyar.

2. Her bölge sadece bir molekülü adsorbe edebilir.

3. Tüm bölgeler aynı adsorpsiyon entalpisine sahip olmalıdır.

4. Adsorpsiyon adsorplanan türden bağımsızdır, bu da adsorpsiyon entalpisinin kapsama derecesine bağlı olmadığı anlamına gelir.

5. Denge durumunda adsorpsiyon hızı, desorpsiyon hızına eşittir.

6. Denge durumunda, sabit sıcaklık ve basınç altında yüzeyde adsorbe edilmiş $N_A$ mol molekül vardır.

7. Bir A molekülünün adsorpsiyon hızı, sabit bir sıcaklıkta kısmi basınca, serbest bölgelerin sayısına ve desorpsiyon hızı dolu bölgelerin sayısına bağlıdır.

# 3
# AĞIR METALLER

## 3.1 Bakır

Bakır (Cu), atom numarası 29 olan bir geçiş metalidir. Bakırın 29 izotopu, iki kararlı izotopu ($^{63}$Cu ve $^{65}$Cu) ve 27 radyoizotopu bulunmaktadır. Bakır yüzey merkezli bir kübik kristal yapıya sahiptir. Saf bakır iyi bir ısı ve elektrik iletkenidir. Bakırın doğal izotopları doğada %69,2 oranında $^{63}$Cu ve %30,8 oranında $^{65}$Cu yapısında bulunur [65],[66].

Saf halde bulunan bakır yüksek süneklik ve işlenebilirliğe sahip kırmızımsı kahverengi bir renge sahiptir. Atom ağırlığı 63.54, atom numarası 29, elektronik konfigürasyonu $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^1$ ve yoğunluğu 8.94 g/cm3'tür. Erime noktası 1083 °C, kaynama noktası ise 2595 °C'dir. Bakır (II) sülfatın suda çözünürlüğü 0 °C'de 143 g/L'dir. Bakır (I) oksit ise pratikte çözünme. [65],[66].

Bakır, 0, +1, +2 ve +3 oksidasyon durumlarında olabilir. Cu (0) çok kararlı bir yapıya sahiptir, ancak sülfürik ve nitrik asitlerde çözünebilir. Cu (I) iyonu oksitleyici ortamda kararsızdır. Cu (II) formu ise hidrofilik ve oksitleyici ortamlarda en bol bulunan oksidasyon formudur ve bu iyon çoğu ortamda kararlıdır. Cu(III) yapısı ise çok kararsızdır ve biyolojik olarak önemsizdir [65].

Bakır yerkabuğunda doğal olarak bulunan bir ağır metaldir. Çevrede ve kuprit ve malakit gibi çeşitli minerallerde bulunabilir. Konsantrasyon aralığı 50 ppm(mg/L)'in altından birkaç bin ppm'in üzerine kadar değişebilir. Ayrıca bakır sülfitlerin, oksitlerin ve karbonatların bir bileşeni olarak bulunabilir. Doğada bulunan ve çıkarılan bakırın çoğu sülfit cevherlerinden elde edilir [65].

Bakır, yer kabuğunda en çok bulunan 25.Elementtir [67]. Dünya çapında işletilebilir bakır cevherlerinin yaklaşık %90'ı sülfürlü, %9'u oksitleyici ve %1'den azı metalik bakır cevherleridir. Başlıca sülfürlü cevherler kalkosit ($Cu_2S$) ve kalkopirittir ($CuFeS_2$). Ayrıca kuprit ($Cu_2O$), malakit ($Cu_2(OH)_2CO_3$) ve azurit ($Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$) diğer önemli cevherlerdir [65].

### 3.1.2 Bakırın Sağlık Üzerindeki Etkileri

Bakır, doğal veya antropojenik faktörlerle çevreye salınabilir. Endüstriyel süreçler, madencilik süreçleri, yakma, evsel atık su ve fosfatlı gübre üretimi antropojenik salınırım kaynakları iken rüzgarla savrulan tozlar, volkanik patlamalar, çürüyen bitki örtüsü ve orman yangınları da önemli doğal salınım kaynaklarıdır. Havadaki ortalama bakır konsantrasyonları, kırsal ve kentsel alanlarda metreküp başına 5 ila 200 ng arasında değişmektedir [65].

Çok miktarda bakır tuzunun yutulması gastrointestinal rahatsızlıklara neden olur. İçme suyunda 4 mg/L ve üzeri bakır konsantrasyonu olduğu durumlarda meydana gelen ilk belirtinin mide bulantısı olduğu raporlanmıştır. Şiddetli vakalarda, özellikle hemoliz, karaciğer ve böbrek hasarı gibi sistemik etkiler de ortaya çıkabilir [65].

Kronik bakır toksisitesi öncelikle karaciğeri etkiler çünkü bakır kana girdikten sonra ilk olarak karaciğerde depolanır. Tedavi edilmemiş yetişkinlerde öldürücü bakır dozu yaklaşık 10-20 g'dır. Bakır toksisitesi hemoliz atakları ve böbrek tübülerinde, beyinde ve diğer organlarda hasarla birlikte karaciğer sirozu gelişimine neden olur. Ortaya çıkan semptomlar koma, hepatik nekroz , vasküler kollaps ve ölümle sonuçlanabilir [68].

Hava yoluyla alınan bakır, solunum yollarında tahrişe ve metal dumanı ateşine neden olabilir. Metal dumanı ateşinin, bakır içeren dumanlara ve ince tozlara maruz kaldıktan sonra oluştuğuna dair bilgiler rapor edilmiş olup, ilk raporlar yirminci yüzyılın başlarına kadar uzanmaktadır [69].

## 3.2 Kurşun

Metalik atom numarası 82 olan bir ağır metaldir. Düşük çekme mukavemetine sahip, zayıf bir elektrik iletkenidir. Kurşun 328°C'de erir, 1740°C'de kaynar. Kurşunun atomik ağırlığı 207,20'dir. Kurşun çoğunlukla +2 oksidasyon durumunda bulunur. Değerliliği +4 olan inorganik kurşun bileşikleri, kararsız ve güçlü oksitleyici bir yapıya sahiplerdir. Kurşun korozyona karşı oldukça dayanıklıdır. Toz halinde bile kurşun, oksitler, sülfatlar veya oksikarbonatlar gibi çözünmeyen bileşiklerden oluşan ince bir koruyucu tabaka oluşturabilir. Kurşun biyolojik olarak parçalanamaz ve doğada hiçbir zaman kaybolmaz [70].

Kurşun elementinin, $^{204}$pb,$^{206}$pb,$^{207}$pb ve $^{208}$pb olmak üzere doğal olarak oluşan dört kararlı izotopu vardır. Bu izotoplar haricindeki diğer izotoplar, uranyum veya toryumun radyoaktif bir şekilde bozunması sonucu ortaya çıkarlar [70]. Kurşun elementi doğada nadiren bulunur. Kurşun, galen (PbS), anglezit ($PbS0_4$), minim ($Pb_30_4$) ve diğer mineraller gibi cevherlerde bulunur. Galen en önemli kurşun kaynağıdır [70].

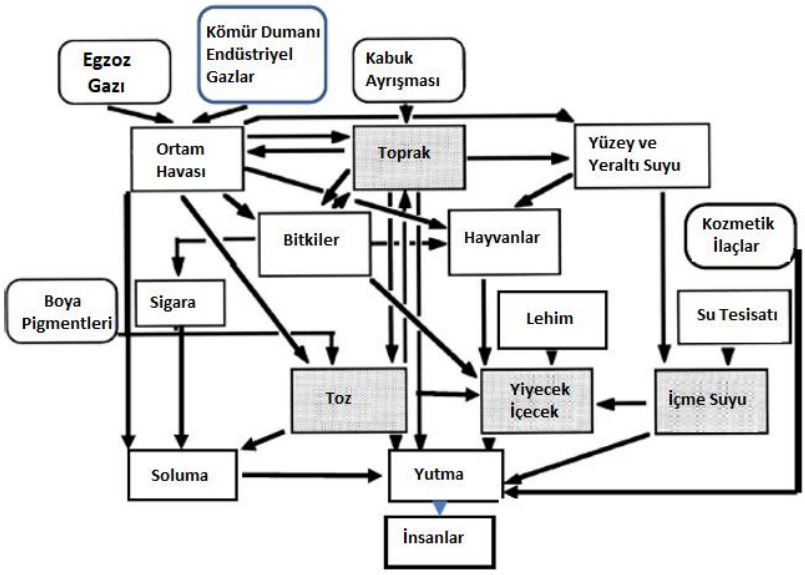
Kurşun, ortalama 16 ppm kabuk bolluğu ile yer kabuğundaki elementler arasında doğal bolluk bakımından yaklaşık 36. sırada yer alır ve >60 atom numarası ile ağır elementlerin en bol olanıdır [70].

### 3.2.1 Kurşun Sağlık Üzerindeki Etkileri

Kurşun ve kurşun bileşiklerine birden fazla maruz kalınmasının bir sonucu olarak şiddetli toksisite meydana gelebilir. Uzun vadeli olumsuz sağlık etkileri, yiyecek veya sudaki konsantrasyona, maruz kalma süresine ve tüketicinin yaşına bağlı olarak değişir. Tekrarlanan maruz kalma durumlarında anemi, üreme sorunları, böbrek yetmezliği, koma ve ölüm dahil pek çok olumsuz duruma neden olur [71].

Kurşunun kan ve beyin arasındaki bariyerden geçebilmesi, büyük ölçüde kurşun iyonlarının kalsiyum iyonlarının yerine geçebilmesine bağlıdır. Bu durum beyinde kurşun kaynaklı beyin hasarı, zekâ geriliği, davranış sorunları, sinir hasarı ve muhtemelen Alzheimer hastalığı ve Parkinson hastalığı gibi çeşitli nörolojik bozukluklara yol açabilir [72].

Genel olarak yetişkinler için ana maruziyet kaynağı gıda iken ancak küçük çocuklar için toprak ve toz alımına ek olarak, içme suyu da ana maruz kalma kaynağı olabilir. Kurşun, küçük çocuklarda gelişimsel nörotoksisite ve hipertansiyon gibi bir dizi olumsuz sağlık etkisine de sahiptir [73].




**Şekil 3.1** Genel olarak kurşun kaynakları ve temas yolları [73].

Gelişmiş ülkelerde 1970'lerden bu yana, benzinde bulunan kurşun, teneke kutulardaki kurşun lehim ve içme suyu tesisatı malzemelerinin yapısında bulunan kurşun kullanımının düzenlenmesi veya yasaklanması nedeniyle kurşun maruziyeti önemli ölçüde azalmıştır. Bununla birlikte, diğer ülkelerde kurşun maruziyeti hala yaygındır [73].

## 3.3 Kadmiyum

Kadmiyum, atom ağırlığı 112.41 olan bir Grup II B metalidir. Cd, +1 ve +2 oksidasyon durumlarına sahiptir, ancak tüm bileşiklerde yaygın olarak +2 oksidasyon durumunda bulunur. Kadmiyum iyonlarının atom ağırlığı 112.411 g/mol, yarıçapı 151 pm ve Van der Waals yarıçapı ise 230 pm'dir [64].

Kadmiyum element formunda gümüşi mavimsi gri bir renge sahiptir. [74]. Kadmiyumun iyonik formu ($Cd^{2+}$) genellikle iyonik oksijen formları (CdO2), klor ($CdCl_2$) veya kükürt ($CdSO_4$) ile bileşik halinde bulunur [75].

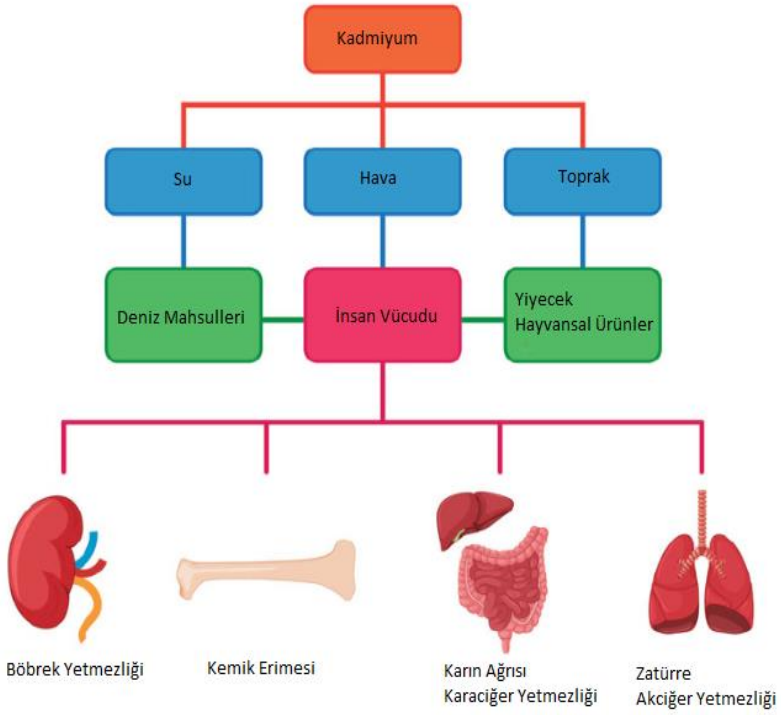
Kadmiyum yer kabuğunda yaklaşık olarak 0,1 ppm seviyesinde bulunur. Kadmiyum ilk olarak 1817'de Friedrich Stromeyer ve Karl Samuel Leberecht tarafından izole edilmiş ve keşfedilmiştir [76].

Kadmiyum tek başına veya diğer farklı metallerle birlikte kullanımı için önemli bazı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahiptir. Bu özelliklere düşük erime noktası, alkali ortamlarda yüksek korozyon direnci, yüksek yorulma mukavemeti, çinkoya

benzer kimyasal yapısı nedeniyle çinko ikamesinde kullanılabilmesi, cıva ile amalgam oluşumu örnek olarak verilebilir. Ayrıca kadmiyum paslanmaya karşı koruma özelliği nedeniyle bazı ülkelerde elektrokaplama yoluyla çeliği kaplamak için hala kullanılmaktadır [76].

### 3.3.1 Kadmiyumun Sağlık Üzerindeki Etkileri

Kadmiyum kullanımı Avrupa Birliğinde yasalar ile sınırlandırılmıştır. Kadmiyum bileşiklerinin deri yoluyla emilimi ihmal edilebilir düzeydedir. Düşük kalsiyum, çinko veya demir alımı emilim derecesini artırır. Kadmiyum, düşük moleküler ağırlıklı bir protein olan metallotionine (MT) ve/veya bazı yüksek moleküler ağırlıklı proteinlere bağlanması durumunda plazmada taşınır. Kadmiyum özellikle kas, kemik, böbrek ve karaciğer başta olmak üzere birçok yaşamsal doku formu üzerinde uzun yarı ömürlerle (10-30 yıl) birikmektedir. Kadmiyum zehirlenmesinde kritik organ genellikle böbrek olarak kabul edilir ve bu durum akut böbrek hasarına neden olabilir [73],[77].




**Şekil 3.2** Kadmiyum etkileşiminin ana yolları ve vücudun farklı bölgeleri üzerindeki toksik etkileri [78].

Avrupa ve Kuzey Amerika ülkelerinde ortalama kadmiyum alım miktarı 10-20 µg/gün' dür. Kadmiyum insanlar için kanserojen olarak sınıflandırılır ve kadmiyum

zehirlenmesinin özel bir tedavisi yoktur. Sadece Osteomalazi (kemik yumuşaması) belirtileri ortaya çıktığında yüksek dozlarda D vitamini verilerek tedavi yapılmaktadır [73].

Kadmiyum hücrelerin çoğalmasını, farklılaşmasını ve apoptozu (planlanmış hücre ölümü)etkiler. Kadmiyum mitokondriye bağlanarak düşük konsantrasyonda hem hücresel solunumu hem de ATP sentezini inhibe edebilir [77].

Kadmiyumun lehimleme veya kaynak dumanının akut bir şekilde solunması, ciddi kimyasal pnömoniye yol açabilir. Düşük konsantrasyonlarda uzun süre maruz kalmak, kronik obstrüktif akciğer hastalığına (KOAH) ve akciğer kanserine yol açabilir. Havadan veya yiyeceklerden uzun süreli aşırı konsantrasyonlarda maruz kalma durumunda ise renal tübüler disfonksiyona yol açar [73].

Yapısında kadmiyum ihtiva eden yiyeceklere uzun süreli maruz kalma, genellikle diğer dağıtım yöntemleriyle birleştiğinde, özellikle menopoz sonrası kadınlar arasında kalsiyum metabolizmasının bozulmasına ve buna bağlı olarak da kemik erimesine ve kemik yumuşamasına yol açabilir. Madencilik faaliyetleri sonucunda önce suya karışan, daha sonra da pirince absorbe olan kadmiyuma bağlı olarak gerçekleşen, sonucunda kadmiyum zehirlenmesine neden olan ve ilk defa 1950'li yıllarda Japonya'da ortaya çıkan İtai İtai hastalığı bu özellikleri gösteren bir hastalıktır [73].

Epidemiyolojik çalışmalar sonucunda başta akciğer kanseri olmak üzere diğer organlarda kadmiyum maruziyeti nedeniyle kanser vakalarında artış olduğu belirlenmiştir [73].

# 4
# ÇELİK ENDÜSTRİSİNDE ORTAYA ÇIKAN ATIKLAR

## 4.1 Demir-Çelik Endüstrisi Tozları

Demir çelik üretim endüstrisinde açığa çıkan tozlar, proses açısından iki farklı tipe ayrılırlar. Bunlar yüksek fırın baca tozları (BFD) ve bazik oksijen fırını tozları (BOFD) ile elektrik ark fırını(EAFD) tozudur. Elektrik ark fırını tozları ise demir ve karbon konsantrasyonu yüksek olan demir bazlı tozlar, krom içeren paslanmaz çelik tozu veya bileşim açısından kütlece %10 ila %30 çinko içeren elektrik ark fırını tozu olarak sınıflandırılırlar [79].

Yüksek fırın baca tozları esas olarak ham maddelerden gelir ve ince parçacık yapısına sahiptirler. Bazı yapılar esas olarak alkalin oksitler ve klorürler, çinko, kurşun ve kükürtten oluşan buharlaştırılmış ve katılaşmış parçacıklardır. Parçacık boyutu toz yakalama yöntemine bağlıdır ve kuru yöntemlerle toplanan kuru toz 0,05 ila 1 mm aralığındayken, ıslak toz 0,05 mm'den küçüktür [79].

Demir çelik endüstrisinde üretim sırasında ve sonrasında üretilen ürünün yanı sıra cüruf, tufal, baca tozu gibi proses yan ürünleri veya atıkları da ortaya çıkmaktadır. Bu katı atıklarından birisi baca tozları çeşitli üretim yöntemleri sonucunda prosesin farklılığı, işlem sıcaklığı, kullanılan hammaddenin kimyasal kompozisyonu gibi özelliklere bağlı olarak farklı kompozisyonlarda ortaya çıkmaktadırlar. Bu yapı farklılığına bağlı olarak her toz için uygun arıtma işlemi gereklidir [79],[80].

**Tablo 4.1** Yüksek fırın ve bazik oksijen fırını prosesli çelik fabrikalarında açığa çıkan tozların ve tufalin dağılım yüzdeleri [79].

| Hadde Tufali | Bazik Oksijen Fırını Baca Tozları | Sinter Tozu | Yüksek Fırın Baca Tozları | Diğer Tozlar |
|---|---|---|---|---|
| %16,25 | %29,75 | %22,75 | %29,5 | %1,75 |

### 4.1.1 Bazik Oksijen Fırını Tozları

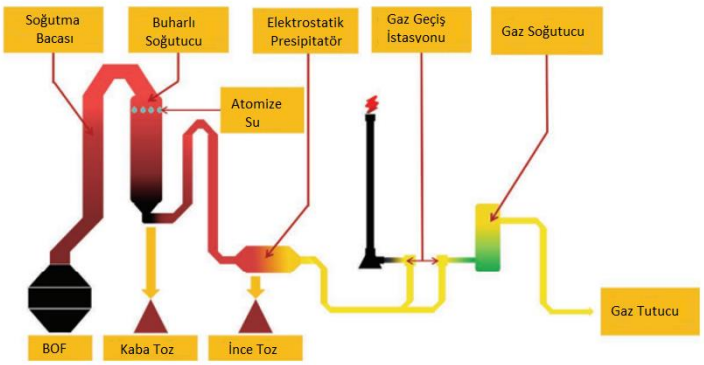
Modern çelik üretimi sektöründe bazik oksijen fırını ile çelik üretimi en popüler üretim yöntemidir. Dünya Çelik Birliği'ne göre, dünya çapındaki üretilen toplam çeliğin yaklaşık %70'i Çin'de toplam üretimin ise yaklaşık %90'ı bazik oksijen fırını ile yapılmaktadır. Bazik oksijen fırınları ile çelik üretimi yapılırken büyük miktarda baca tozu açığa çıkar. Bazik oksijen fırını tozu olarak adlandırılan bu katı atık metrik ton çelik başına 10 ila 30 kg (kg/ton) ve toz konsantrasyonu metreküp başına 150 ila 300 g ($g/m^3$) arasındadır [81].

Üretim esnasında açığa çıkan %70-95 oranındaki karbon monoksit (CO) gazının daha sonra ikincil bir yakıcı gaz ile yakılması ile karbondioksite ($CO_2$) dönüştürülüp dönüştürülmediğine bağlı olarak tozun kimyasal bileşimi büyük ölçüde değişebilir. Gerçekleşen ilk yanma olayı tam yanma olarak bilinirken, ikincil yanma işlemi ise bastırılmış yanma olarak adlandırılır [82].

Tozun kimyasal olarak yapısında bulunan kalsiyum oksit içeriği, BOF' ta kullanılan kirecin aşırı tüketimine ve kalitesine bağlanabilir [82].

BOF tozu küçük parçacık boyutundan dolayı atmosfere savrularak sadece çevreyi kirletmekle kalmaz, aynı zamanda insan sağlığını da etkileyerek akciğer hastalıklarına neden olur veya şiddetlendirir. Bu nedenle, bu katı atıkları toplamak için uygun BOF baca gazı temizleme ekipmanı seçmek son derece önemlidir [81].

Kuru bir BOF atık gazı temizleme sistemi, BOF tozu olarak adlandırılan kuru bir BOF katı atığı üretirken, ıslak bir BOF atık gazı temizleme sistemi, BOF çamuru olarak adlandırılan ıslak bir BOF atığı üretir [83].




**Şekil 4.1** BOF kuru baca gazı temizleme sisteminin şematik diyagramı [81].

BOF katı atıkları demir, CaO ve MgO açısından zengindir ve pahalı işlenmemiş demir cevherlerinin, kireçtaşı veya dolomitin yerini almak için demir çelik üretim süreçlerinde geri dönüştürülebilir. Bazik oksijen fırını ile çelik üretim sürecinde çinko içeren çelik hurdalarının kullanılması nedeniyle, BOF tozu ve çamuru genellikle çinko içerir. BOF tozu ve çamurundaki çinko konsantrasyonu genellikle yüksek fırın ile demir üretimi sürecinde toz ve çamuru geri dönüştürmek için çok yüksek, toz ve çamuru çinko geri kazanımı için hammadde olarak kullanmak için ise çok düşüktür [83].

### 4.1.2 Elektrik Ark Fırını Tozları

Elektrik ark ocakları (EAF), bazik oksijen fırını (BOF) ile üretim yoluna bir alternatif olarak kullanılmaktadır. EAF yardımı ham çelik üretiminin yaklaşık %30'u gerçekleştirilmektedir. EAF ile gerçekleştirilen üretim esnasında toz oluşumu çeşitli yazarlar tarafından belirtilmiştir. EAF işlemi sırasında, cüruf-gaz arayüzündeki sıvı türbülansı ve CO kabarcıklarının patlaması EAFD olarak adlandırılacak olan EAF tozu emisyonunun ana nedeni olarak tanımlanmıştır. Ayrıca uçucu elementler oksit partikülleri halinde toza katılırlar. Üretilen ince toz partikülleri tozsuzlaştırma ünitelerinde toplanır [84].

EAFD' nin kimyasal kompozisyonu, sisteme ilave edilen hurdanın yapılarına, üretim için uygulanan elektrik gücüne, elde edilmek istenen malzemenin kimyasal bileşimine ve alaşım elementlerinin bileşimine bağlıdır. Farklı alaşım elementlerine sahip farklı hurda tiplerinin kullanılması nedeniyle, EAFD'nin kimyasal kompozisyonu oldukça karmaşık bir hale gelir. EAFD'nin yapısındaki esas elementler demir, çinko, kalsiyum ve bu elementlere göre daha düşük konsantrasyonlarda potasyum, manganez, klor, kadmiyum, silikon ve kurşun gibi diğer ağır metallerdir [84].

EAF ile alaşımlı çelik üretiminde, ana metal kaynağı olarak genellikle geri dönüştürülmüş alaşımlı çelik hurdası kullanılır. Geri dönüştürülen alaşımlı çelik hurdasının kimyasal bileşime ve boyutlara göre ayrılması gereklidir [79].

Elektrik ark ocağında üretilen her ton çelik için yaklaşık 15–25 kg ince EAF tozu üretilir [84].

Çinko içeriğine bağlı olarak, EAF tozu düşük konsantrasyonlu çinko tozu (ağırlıkça %4), orta konsantrasyonlu çinko tozu (ağırlıkça %4-20) ve yüksek konsantrasyonlu

çinko tozu (ağırlıkça %20) olmak üzere üç kategoriye ayrılır. EAFD'nin yapısında bulunan diğer önemli ana element ise kalsiyumdur. Kalsiyum konsantrasyonu eritici madde olarak fırına girerken sabit kalır ve pratikte tam olarak kontrol edilebilir. Yüksek üretim sıcaklığı nedeniyle düşük kaynama noktasına sahip ikincil elementler EAF ile üretim esnasında toza karışır. Bu ikincil elementlere geri kazanım işlemi sırasında müdahale edilebilir. Yapıda bulunması istenen bazı elementlerin içeriğini geliştirmek amacıyla bazı ön işlemler yapılmalıdır [84].

EAFD yapısında bulunan kurşun ve kadmiyum gibi bazı ağır metallerin varlığı nedeniyle tehlikeli atık olarak kabul edilir. Çevre Koruma Ajansı'na (EPA) göre, EAFD tehlikeli atık olarak sınıflandırılmıştır [84].

Galvanizli çelik, polimer kaplamalar ve boyaların kullanımındaki artış nedeniyle, hurdadan gelen EAFD' deki çinko ve klor seviyelerinde önemli bir artış olmuştur. Boyalar ve polimerler, yüksek sıcaklıklara maruz kaldığında parçalanarak gazlara ($Cl^2$ ve HCI) ve uçucu organik bileşiklerin ortaya çıkmasına neden olurlar. Bu yapılar birincil klor kaynaklarıdır. Aynı zamanda az miktarda bulunan klor da furanlar ve dioksinlerin oluşmasına neden olabilir [84].

EAF çelik üretim sürecinde kullanılan galvanizli çelik hurdasının artması nedeniyle, çinko ve kurşun gibi diğer ağır metalleri yapısında bulundurduğu için 1970'lerden beri büyük bir sorun haline gelmiş ve geçmişten günümüze biriken tozun miktarı birkaç 100.000 tona ulaşmıştır [79].

Toz, önceden geri kazanım olmadan doğrudan demir ve çelik üretim hattına yüklenirse, ağır metaller demir ve çelik üretim süreçlerinde dolaşacak ve birikecektir [79].

EAF tozunun geri dönüşümü, eriyikteki safsızlık seviyesi arttıkça uçucu bileşiklerin yeniden sirküle olmasına ve ayrıca işletme maliyetlerinin artmasına neden olur. Bu nedenle safsızlıkları demirden ayırmak için uygun bir metalürjik işlemin yapılması gerekir. Mevcut durumda EAFD'nin geri dönüşümü için hidrometalurjik, piro-metalurjik ve hibrit olmak üzere üç ana yöntem mevcuttur [84].

### 4.1.3 Yüksek Fırın Baca Tozları

Çelik üretim sürecinde, yüksek fırına demir cevheri, sinter ve peletler ile kok, dolomit/kireçtaşı gibi katkı maddeleri şarj edilir. Kok ve kömür yüksek fırında karbon monoksite dönüştürülür. Bu işlemin sonucunda erimiş metal, cüruf ve baca

gazı oluşur. Yüksek fırından çıkan baca tozu yapısında kok kömürü, kömür, demir cevheri, sinter ve tozları içerir [85].

Yüksek fırın baca tozu oksit ve kok tozu karışımıdır. Ayrıca çinko, kurşun ve alkali metallerin yanı sıra silikon, kalsiyum ve magnezyum da içerir [81]. Ancak bu elementlerin tozun yapısında olmaması istenir [85].

Bir çelik fabrikası, üretilen her bir ton çelik için yaklaşık olarak ortalama 2-4 ton arası atık üretir. Proses sırasında üretilen atıklar, yüksek fırın cürufu, baca tozu ve çamurudur. Bu malzemelerin bileşimi çok değişkendir ancak genellikle geri kazanılabilen ve geri dönüştürülebilen demir, karbon, kalsiyum, çinko, kurşun vb. gibi elementler içerir. Entegre bir çelik tesisi, yaklaşık olarak ortalama 18–22 kg/ton yüksek fırın baca tozu üretir [85],[86].

İçerdiği geri dönüştürülebilir öğeler göz önüne alındığında, yüksek fırın baca tozu mükemmel bir ikincil kaynak olarak kabul edilebilir ve ham madde olarak yeniden kullanılabilir. Metalurjik tozdan değerli metal elementlerini ayrıştırıp yeniden kullanmak için pirometalurjik, hidrometalurjik ve fiziksel yöntemler dahil olmak üzere birkaç farklı arıtma işlemi önerilmiştir. Bunların arasında sinterleme ve döner ocaklı fırın (RHF) prosesi en yaygın şekilde kullanılır [87].

### 4.1.4 Ferrokrom Baca Tozları

Ferrokrom kimyasal bileşimine bakılarak üç farklı tipte sınıflandırılabilir. Karbon içeriği %4-6 arasında olan ferrokrom yüksek karbonlu ferrokrom, %0,5-4 arasında karbon içeriği olan orta karbonlu ferrokrom ve %0,02-0,5 arasında olan ferrokrom ise düşük karbonlu ferrokrom olarak sınıflandırılır [88].

Bu ferrokrom alaşımlarının yanı sıra ferrosilikokrom (FeSiCr), ultra düşük karbonlu FeCr, nitrürlenmiş ferrokrom (FeCrN) ve metalik krom sınıfları da vardır [89].

Düşük karbonlu ferrokrom, esas olarak korozyona dayanıklı kromonikel ve krom (süperferri0074) çeliklerin üretiminde kullanılır [90].

Orta karbonlu ferrokrom, rafine etme kapasitesinin sınırlı olduğu ancak düşük silisyum içeriğinin istendiği, dökümhane endüstrisi ve çelik üretim tesislerinde ilgi gören bir üründür. Orta karbonlu FeCr'nin büyük çoğunluğu konvertör yardımı ile

üretilir. Üretim esas olarak oksijen üfleme ile sıvı haldeki yüksek karbonlu ferrokromdan karbon giderilmesi prensibine dayanır [89].

Yüksek karbonlu ferrokrom, krom içeriği tipik olarak %60 ila %70 arasında olan ve karbon içeriği tipik olarak %4 ila %6 arasında olan bir alaşım grubunu temsil eder. Yüksek karbonlu ferrokrom üretimi için gerekli olan hammaddeler, kimyasal bileşimi uygun olan kromit cevheri ve indirgeyici maddelerdir. Yüksek karbonlu ferrokrom elde edebilmek için yüksek Cr/Fe oranına (>2) sahip bir kromit cevherine ihtiyaç duyulur [88].

Tüm ferroalyaj imalat süreçlerinde olduğu gibi, ferrokrom ve diğer krom alaşımlarının üretiminde de toz, duman, organik bileşikler, atık sular gibi farklı yan ürünler oluşur [89].

Kitle halinde bulunan metalik krom ve tüm FeCr ve FeSiCr grupları, nakliye, depolama ve kullanım koşullarında toksik bir yapıda değildir. Bununla birlikte, metalik kromun ve tüm krom ferroalyajların tozu, insan vücudu üzerinde bazı tehlikeli durumların oluşmasına neden olabilir [89].

Ferrokrom tozunun bileşimi, emisyonu ve filtrelenmesi sağlık ve geri kazanım için önemli bir inceleme konusudur. Toz bileşimi, yalnızca proses tipine göre değil, aynı zamanda gaz temizleme yöntemine ve oluşan tozun alındığı konumu (fırından sonra, torbalı filtrelerden, havalandırmalardan, siklonlardan, elektrostatik çöktürücülerden, vb.) göre de önemli ölçüde değişir [89].

Fırın çıkış gazlarından çıkan toz genellikle indirgeyici koşullarda oluşurken, peletlerin veya kromit-kireç karışımının kavrulmasından kaynaklanan toz ise oksitleyici koşullarda oluşur [89].

## 4.2 Dünyada ve Türkiye’de Ferrokrom Üretimi

Türkiye'de yüksek karbonlu ferrokrom üretimi Elâzığ'da yılda 150.000 ton, Balıkesir'de yılda 12.000 ton, düşük karbonlu ferrokrom ise Antalya'da yılda 10.000 tondur. Her üç tesisin ortalama cevher tüketimi ise yılda 450.000-500.000 tondur [91].

Türkiye’de kromit yatakları Alpin tipinde olup, genellikle küçük boyutlu, düzensiz şekilli ve yüksek kalitede cevherlerdir. Dünya kromit rezervinin yaklaşık %0,2’si ülkemizde bulunmaktadır [91].

2018 yılında dünya çapında üretilen yüksek karbonlu ferrokrom miktarı 13,4 milyon tondur. Çin Halk Cumhuriyet 5.8 milyon ton üretim ile bu sıralamada zirvededir.[91]

**Tablo 4.2** Yüksek karbonlu ferrokrom üreten ülkeler ve üretim miktarları (ton) [91].

| **Sıralama** | **Ülkeler** | **2015** | **2016** | **2017** | **2018** | **2019** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **1** | Çin | 3.820.190 | 4.224.217 | 4.994.400 | 5.282.876 | 6.021.900 |
| **2** | Güney Afrika | 3.780.421 | 3.585.378 | 3.761.054 | 4.020.390 | 3.634.073 |
| **3** | Kazakistan | 1.149.136 | 1.208.356 | 1.361.881 | 1.434.528 | 1.556.753 |
| **4** | Hindistan | 867.368 | 1.059.729 | 1.305.847 | 1.299.935 | 1.280.767 |
| **5** | Finlandiya | 457.063 | 471.116 | 416.284 | 492.772 | 510.899 |
| **6** | Zimbabve | 106.568 | 30.819 | 82.325 | 198.022 | 192.985 |
| **7** | İsveç | 83.960 | 77.032 | 108.028 | 100.011 | 125.589 |
| **8** | Brezilya | 137.056 | 115.396 | 133.515 | 135.805 | 107.097 |
| **9** | Türkiye | 94.165 | 77.328 | 77.545 | 96.100 | 83.000 |
| **10** | Rusya | 116.146 | 130.231 | 128.486 | 88.839 | 70.200 |

Karbotermik üretim yöntemi dünya çapında ferrokrom üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemle istenilen kimyasal bileşime sahip olan ferrokromu üretmek için gerekli olan bir reçete hazırlanır. Kırılan ve öğütülen kromit, metalürjik kok kömürü ve kuvarsit fırınlara şarj edilerek eritilir. Bu sayede kromitin maksimum oranda indirgenmesi sağlanır. Reaksiyon için gerekli olan ısı, elektrotlar tarafından üretilen ark tarafından sağlanır. İndirgenme reaksiyonları şu sırasıyla gerçekleşir [91]:

$Cr_2O_3 + 3C = 2Cr + 3CO$ (4.1)

$FeO + C = Fe + CO$ (4.2)

$SiO_2 + 2C = Si + CO$ (4.3)

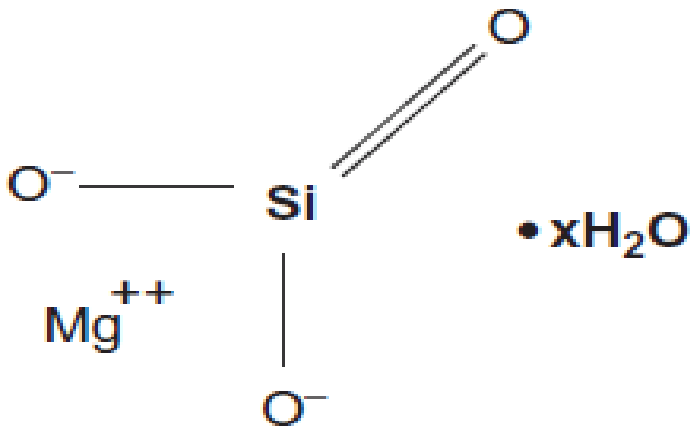
## 4.3 Ferrokrom Baca Tozunun Yapısı

Cüruf, baca tozu gibi ferrokrom atıklarının kimyasal yapısı magnezyum silikat ($MgO:XSiO_2 \bullet H_2O$) tabanlıdır [91],[92].

Magnezyum silikat yapı olarak bir magnezyum oksit (MgO) ve silisyum dioksit ($SiO_2$) bileşiğidir [93].

Silikatlar, silikon ve oksijenin alüminyum ve magnezyum gibi katyonlarla birleştirilmiş bir anyon oluşturduğu karmaşık bileşiklerdir. Silikatlar, lifli (asbest ve zeolitler), plaka benzeri (talk ve mika) ya da kil (kaolinit ve dolgu toprağı) formunda bulunabilir [94].

Magnezyum silikat ince, beyaz, kokusuz, tatsız, pürüzlü olmayan bir toz halinde bulunur [93].

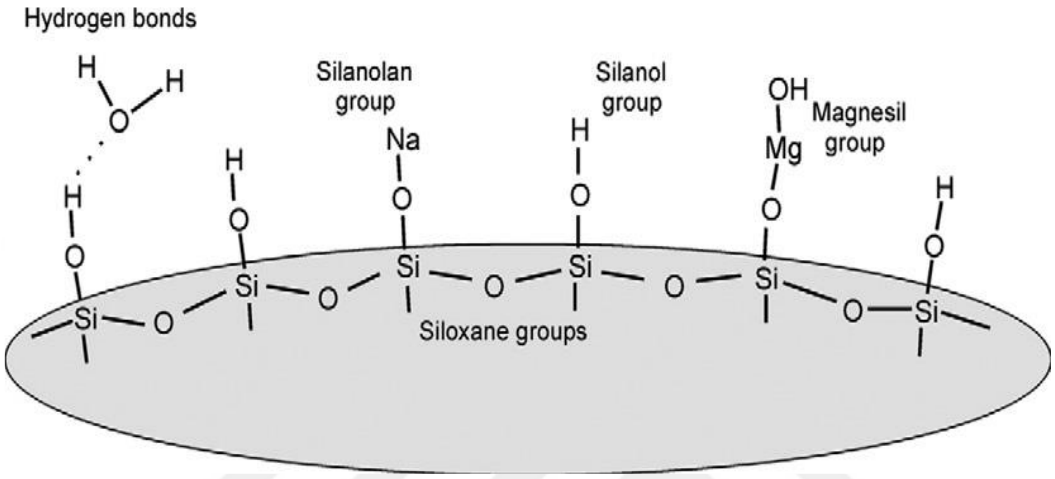



**Şekil 4.2** Magnezyum silikatın yapısı [93].

Magnezyum silikat hafif higroskopik bir yapıya sahiptir. Magnezyum silikatın pH değeri ağırlıkça %10 olan sulu çözelti için 7,0–10,8'dir. Magnezyum silikatın pH değeri, su ile temas ettiğinde yüzeyden salınan magnezyumun konsantrasyonu ile kontrol edilir. Magnezyum silikatın bazikliği esas olarak yapıda bulunan magnezyum okside atfedilir [93].

### 4.3.1 Adsorpsiyon ve Absorpsiyon Özelliği

Magnezyum silikatın yüzeyi serbest silanol gruplarından oluşur. Silanoller hidroksil grupları içerisinde yer alır. Bu gruplar yüzeydeki en reaktif gruplardır. Organik parçacıkların fiziksel adsorpsiyonu için alanlar sağlarlar ve birden fazla ikame ediciyle kimyasal olarak kolayca reaksiyona girebilirler [93].




**Şekil 4.3** Magnezyum silikat yüzey yapısının şematik gösterimi [93].

Sentetik magnezyum silikatın aktif durumdaki asidik ve bazik bölgelerinin konsantrasyonu, adsorpsiyon performansı üzerindeki etkisini belirleyen önemli bir fizikokimyasal özelliktir [93].

# 5
# DENEYSEL ÇALIŞMALAR

## 5.1 Baca Tozuna Uygulanan Ön İşlemler

Bu çalışmada kullanılan FCA tozu ETİ firmasına ait yüksek karbonlu ferrokrom üretim fırınının torba filtresinden elde edilmiştir. "ETİ Krom A.Ş. Elâzığ, Türkiye". XRD, XRF, SEM-EDS ve BET cihazları kullanılarak adsorbentin karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. XRD sonuçlarına göre FCA yapısında %37,9 MgO, %28,8 $SiO_2$, %8,5 $Al_2O_3$, %6,1 $Cr_2O_3$, %6 $K_2O$, %4,4 ZnO, %2,8 $Fe_2O_3$, ve kalan diğer minör elementleri içerir. Yapılan XRD analizi sonucunda FCA'nın karakterize edilen pikleri Şekil 6.1 (a)'da verilmiştir.

Şekil 6.1'e göre, FCA esas olarak nispeten daha az miktarda $MgAl_20_4$, $FeCrO_4$ ve ZnO ile $MgSiO_4$'ten oluşur. Adsorbentin kapasitesini geliştirmek için ve aynı zamanda çinko , krom ve demir iyonlarının toksik etkilerini ortadan kaldırmak amacıyla 20 g FCA önce 500 ml saf su içerisinde 1 saat boyunca yıkandı ve ardından filtre kâğıdı yardımıyla katı ve sıvı faz birbirinden ayrıldı. Bu döngü üç kez tekrarlandı ve son süzme işlemi sonucunda elde edilen katı tortu, 1 saat boyunca 80 °C sıcaklığındaki bir etüvde kurutuldu. Ayrıca FCA'nın giderim verimini artırmak için yıkanan FCA'ya A Retsch Mixer Mill MM 200 öğütme cihazı ile 10 Hz frekansta 5 dakika boyunca öğütme işlemi uygulanmıştır.

Adsorpsiyon işleminde kullanılacak çözeltiler, başlangıçta $CuSO_4 \cdot 5H_2O$'dan hazırlanan 1000 mg/L konsantrasyonlu bakır sülfat stok çözeltisi ve deiyonize sudan oluşturulmuştur. Daha sonra elde edilen çözeltiler, istenen konsantrasyonları elde etmek için saf su yardımıyla seyreltilmiştir. Son olarak pH çalışmalarında pH seviyesi $H_2S0_4$ kullanılarak değiştirilmiştir .

## 5.2 Adsorpsiyon Deneyleri

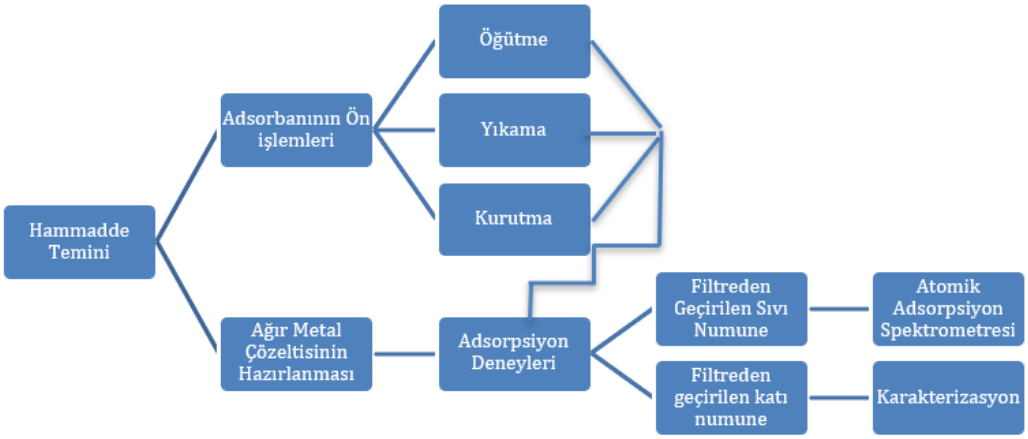
Cu(II),Pb(II),Cd(II) tekli deneyleri ve çeşitli kombinasyonlardaki çoklu adsorpsiyon deneyleri yıkanmış ve öğütülmüş ferrokrom baca külü (WGFCA) kullanılarak farklı konsantrasyonlardaki 100-250 ml bakır sülfat, kurşun nitrat ve kadmiyum nitrat çözeltileri içeren beherlerde gerçekleştirilmiştir. Deneyler farklı

konsantrasyonlarda (100-1000 mg/L), pH değerlerinde (2-5) ve adsorbent miktarlarında (0.1-1 g),1-300 dakika temas süresi aralığında 600 RPM sabit karıştırma hızında manyetik bir karıştırıcı etkisinde gerçekleştirilmiştir. Her deneyden sonra adsorbentin içerisinde bulunduğu ağır metal çözeltileri süzülerek katı-sıvı ayrımı yapılmıştır. Deneyler öncesinde ağır metal çözeltisi, deneyler sırasında ise belirli aralıklarla alınan numuneler ise katı-sıvı çözeltileri süzüldükten sonra Atomik Adsorpsiyon Spektroskopisi (Panalytical X'PERT PRO) ile analiz edilmiştir. Çalışmalar toplam üç kez tekrar edilmiş ve belirlenen değerlerin ortalaması alınarak bu değerler çalışmada kullanılmıştır. Çözeltideki Ağır Metal İyonlarının Uzaklaştırma Oranı (%R) ve Adsorpsiyon Kapasitesi ($q_t$, mg/g) sırasıyla Denklem (5.1) ve (5.2)'ye göre hesaplanmıştır [95];

$$Cu\ Removal\ (R,\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \qquad (5.1)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \qquad (5.2)$$

Burada $C_0$(mg/L) çözeltideki bakır iyonlarının başlangıç konsantrasyonunu, $C_t$ (mg/L) t zamanındaki bakır iyonlarının konsantrasyonunu, $V$(L) çözelti hacmini ve m(g) FCA'nın kütlesini belirtmektedir.




**Şekil 5.1** İş-akış şeması.

## 5.3 Adsorpsiyon İşlemlerinin İzoterm ve Kinetik Modellemeleri

Ağır metal iyonlarının WGFCA adsorbenti üzerindeki adsorpsiyon mekanizmasının kantitatif tanımı Langmuir ve Freundlich modelleri kullanılarak araştırılmıştır. Ayrıca, kesikli adsorpsiyon işleminin kinetik incelemesi için birinci dereceden (PFO, Pseudo-first order) ve ikinci dereceden (PSO, Pseudo-second

order)kinetik denklemler kullanılmıştır. Elde edilen verilerin adsorpsiyon sistemini belirlemesi amacıyla yararlanılan denklemler Tablo 5.1'de verilmiştir [95].

**Tablo 5.1** Deneysel verilerin değerlendirilmesi amacıyla kullanılan izoterm ve kinetik modelleri [95].

| | **Denklem** | |
|---|---|---|
| **İzoterm Modelleri** | | |
| Langmuir | $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max} \times K_L} \times \frac{1}{c_e}$ | (5.3) |
| Freundlich | $\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \times \log c_e$ | (5.4) |
| **Kinetik Modeller** | | |
| Pseudo-First Order (PFO) | $\log\ (q_e - q_t) = \log q_t - K_1 \times t$ | (5.5) |
| Pseudo-Second order (PSO) | $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \times q_{e^2}} + \frac{t}{q_e}$ | (5.6) |

$q_{max}$: Maksimum Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

$q_e$: Adsorpsiyon Denge Kapasitesi (mg/g)

$C_e$: Denge Derişimi (mg/L)

$K_F$: Freundlich sabiti

$K_L$: Langmuir Sabiti

n: Heterojenlik Etkeni

$K_1$ : PFO için hız sabiti (1/dak)

$K_2$ : PSO için hız sabiti (g/ mg.min)

Ulaşılan veriler ve kullanılan modeller yardımı ile en uygun model seçimi yapılmıştır.

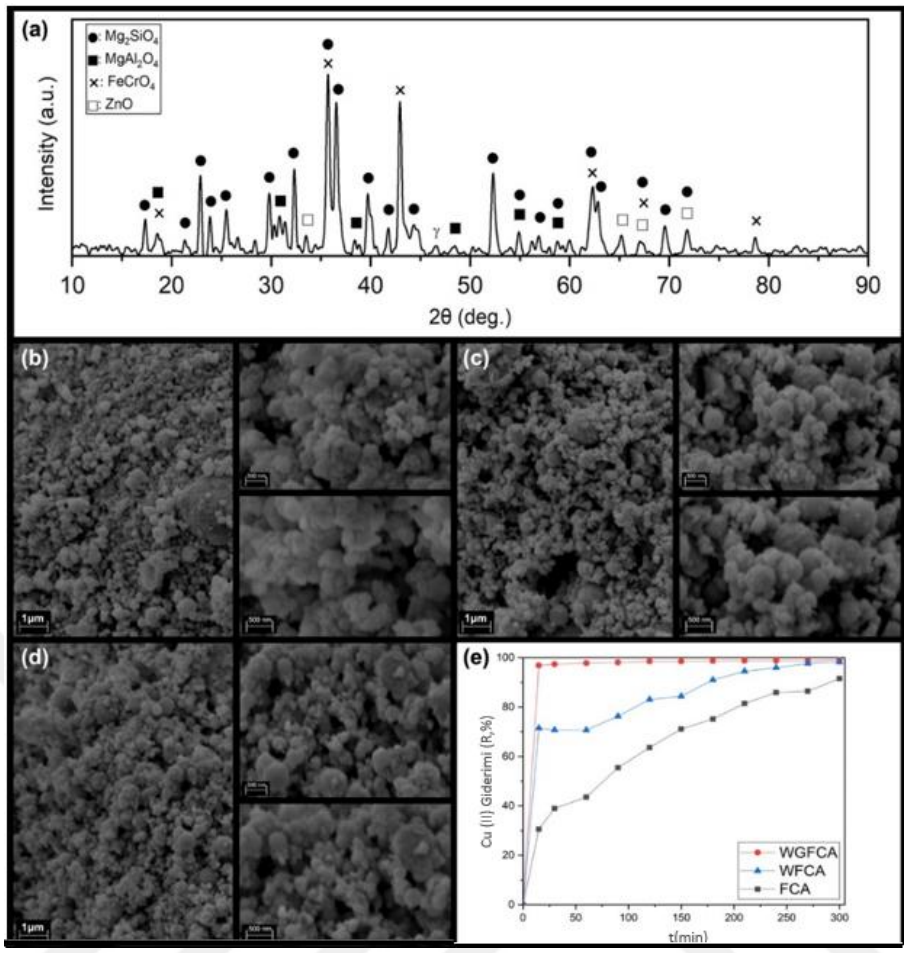
# 6

# DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

## 6.1 Ön İşlemin FCA Üzerindeki Etkisi

Yüksek karbonlu ferrokrom ark fırınlarının torba filtrelerinden elde edilen FCA, genellikle kompleks bir bileşik içinde bağlı bir şekilde bulunan bir miktar Cr, Zn ve Fe ağır metallerini de içerir. Ancak bu elementlerin çözelti içerisindeki varlığı suya sızma sorunu ile ortaya çıkabilmektedir [96]. Bu sorunu ortadan kaldırmak için bazı ön deneyler yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda 250 ml saf suya 1 g saf FCA tozu eklenmiş ve çözelti 300 dakika süreyle karıştırılmıştır. Daha sonra çözelti süzülmüş ve AAS ile analiz edilmiştir. Deney verileri sonucunda, krom, çinko ve demirin çözeltiye geçişleri sırasıyla 64.53, 0.21 ve 0.10 mg/L olmuştur. Çinko ve demir ’in çözünme oranları oldukça az olmasına karşın, krom’ un çözünme oranı oldukça yüksektir. Elde edilen veriler doğrultusunda yapılan yıkama ön işlemi ile toksisite sorunu giderilmiş ve yıkama sonrası yapıda bulunan bu elementlerin konsantrasyonunun 0.01 mg/L'den daha az olduğu belirlenmiştir.

Ayrıca, farklı ön işlemlerin giderim verimliliği üzerindeki etkisini incelemek için, 4 g/L işlenmemiş ve işlenmiş uçucu kül numuneleri, 100 mg/L bakır çözeltisi içeren çözeltilerde 300 dakika süreyle karıştırılıp daha sonra numune alınmış, AAS ile analiz edilmiştir ve denklemler yardımı ile hesaplanan bakır giderimi üzerine yıkama, öğütme ve hem yıkama hem de öğütmenin etkileri Şekil 6.1(e)'de verilmiştir. Ayrıca, 20k, 60k ve 75k büyütmeli ham, yıkanmış ve hem yıkanmış hem de öğütülmüş FCA numunelerinin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 6.1 (b), (c) ve (d)'de verilmiştir.




**Şekil 6.1 (**a) FCA'nın XRD spektrumu; (b) FCA, (c) WFCA, (d) WGFCA'nın 20k, 60k ve 75k büyütmeli SEM görüntüleri, (e) İşlem görmemiş ve işlem görmüş numunelerin %R değerleri.

Şekil 6.1 (b)'ye göre, ham haldeki FCA'nın yapısı boyunca 1 μm' den daha düşük bir partikül dağılımı gözlenmiştir. Parçacıkların oluşumu ayrıntılı olarak incelendiğinde, parçacıkların daha büyük parçacıklar oluşturacak şekilde birbirine bağlandığı görülmektedir. Bu durum yüzey alanının daha düşük olmasına ve dolayısıyla negatif bir kapasite performansına yol açar. Ayrıca, yıkama sonrası, Şekil 6.1(c)'de belirtildiği gibi suda çözünen diğer elementlerin yapıdan uzaklaştırılması sonucunda WFCA'nın taneleri arasındaki bağların zayıfladığı belirlenmiştir. Ayrıca, Şekil 6.1(d), WFCA parçacıklarının SEM görüntülerini gösterir ve önceki iki yapıdan daha ince parçacık boyutu dağılımı gözlemlenmiştir. WGFCA, WFCA ve FCA'nın yüzey alanları BET çalışması verilerine göre 10.577,8.455 ve 8.401 $m^2/g$ olarak belirlenmiştir. Adsorbent yapılarının Cu(II) iyonlarını giderimi Şekil 6.1(e)'de gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre yüzey alanı üzerinde büyük bir değişim gözlenmemiştir, ancak hem yıkama hem de öğütme

işlemi mevcut yüzey alanını arttırarak bakır giderim oranlarında artış sağlamıştır. Yapılan bu ön işlemlerin hepsi adsorpsiyon işlemi üzerinde büyük bir rol oynamıştır. Burada adsorpsiyon işlemi WFCA için 200. dakikada ve WGFCA için 15. dakikada sona ermiştir. Elde edilen sonuçlar neticesinde yapılacak tüm adsorpsiyon deneylerinde WGFCA adsorbent yapısı kullanılmıştır.

## 6.2 Bakır Adsorpsiyonu Deneyleri

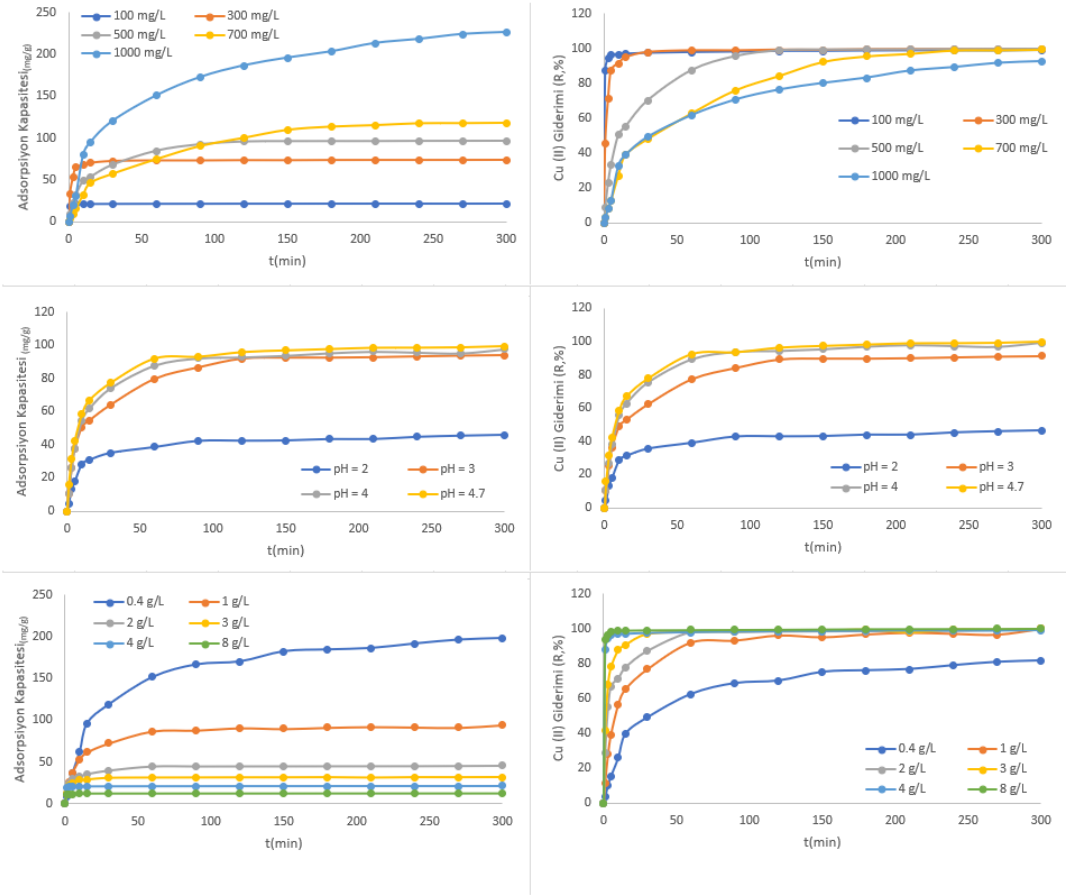
### 6.2.1 pH'ın Bakır Adsorpsiyonu Üzerindeki Etkisi

WGFCA'nın bakır adsorpsiyonu özellikleri üzerindeki etkisini belirlemek için çeşitli pH değerlerinde deneyler yapılmıştır, İlk olarak 100 mg/L'lik Cu(II) çözeltisi 250 ml'lik bir beherde hazırlanmış ve adsorbent olarak 0.25 g (1 g/L) WGFCA kullanılmıştır. Adsorbent ile çözelti arasında dengeyi sağlamak için 1-300 dakikalık karıştırma periyodu seçilmiştir. Belirlenen periyotlarda pH ölçümleri yapılmış ve pH değeri 4,7 ± 0,1 olarak belirlenmiştir. 4,7'nin üzerindeki pH değerlerinde çözünmeyen $Cu(OH)_2$ çökeldiği için [31],[97],[98] ,asidik çözelti pH'ları seyreltik sülfürik asit ($H_2S0_4$) ile ayarlayarak pH 2, 3, 4 ve 4.7 (pH ayarlaması olmadan) incelenmiştir. Denklem ile hesaplanan bakır iyonlarının verimlilik (% R) ve $q_t$ değerleri Şekil 6.2 (c) ve (d)'de verilmiştir.

Bakır iyonlarının adsorpsiyon özellikleri üzerinde pH değişiminin etkisi oldukça fazladır. Şekil 6.2 (c) ve (d)'de belirtildiği üzere, pH 2 değeri sırasıyla %46,41 giderim verimi ve 46.05 mg/g adsorpsiyon kapasitesi göstererek en düşük değerleri vermiştir. pH'ın 3 seviyesine yükseltilmesi bakır adsorpsiyon kapasitesini neredeyse iki katına çıkarmıştır. pH 4 ve 4,7 değerlerinde ise, sırasıyla %97,75 ve 99.5 mg/g'lık neredeyse benzer $q_t$ değerleri ve benzer %R değerleri elde edilmiştir. pH'ın artması adsorpsiyon veriminde artışa neden olmuştur. pH değeri 3 için gerçekleştirilen deneyde adsorpsiyon 120 dakika sonunda bitmiş, daha yüksek pH değerlerinde ise adsorpsiyon işleminin tamamlanması için ortalama 60-90 dakika deney süresi yeterli olmuş, denge durumundan sonra çok az bir değişiklik gözlemlenmiştir. Elde edilen veriler adsorbent türünden bağımsız olarak incelenen çalışmalar ile uyum içerisindedir [98]-[102].

Abbar vd. (2017), pH'ın bakır adsorpsiyonunda önemini açıklamıştır.0-2 gibi Düşük pH aralıklarında (0-2) çözeltide yoğun bir şekilde $H^+$ iyonu bulunur ve boş olan bağlantı noktalarına $H^+$ iyonları adsorbe olur. Boş bağlanma alanlarının

olmaması nedeniyle $Cu^{+2}$ iyonları yeterince adsorbe edilemez. pH aralığı 2 ile 4 arasında olduğunda, $H^{+}$ iyonlarının konsantrasyonunun azalması nedeniyle bağlanma alanlarının mevcudiyeti artar ve bu nedenle $Cu^{+2}$ bu alanlarda adsorbe edilebilmiştir.4–6 pH aralığında, adsorpsiyon özellikleri pH değişiminden biraz etkilenmiştir, ancak daha yüksek pH değerlerinde artan $OH^{-}$ iyonları sonucunda $Cu(OH)_2$ çökelmesi oluşmaya başlamış ve adsorpsiyon olumsuz etkilenmiştir [103].

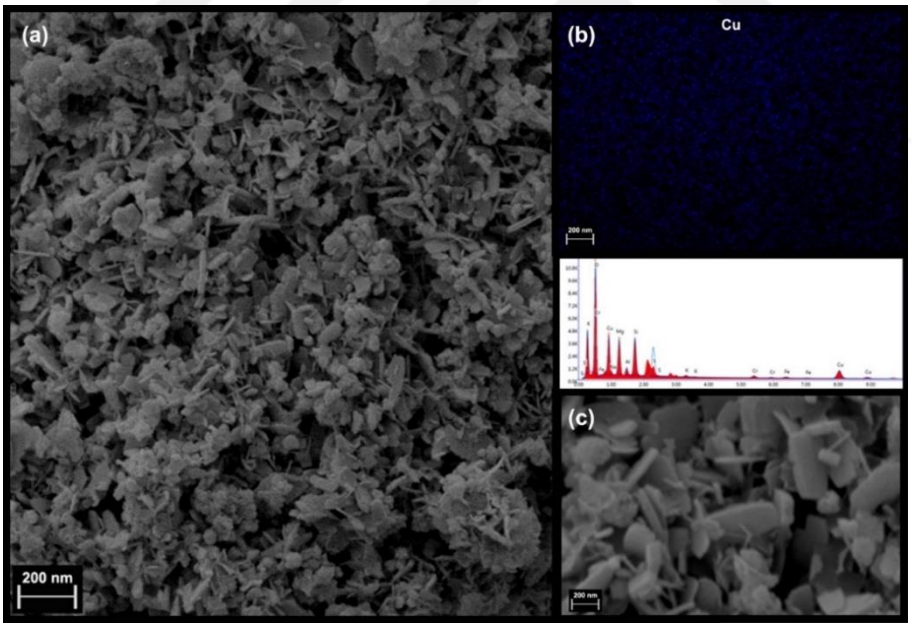



**Şekil 6.2** Parametrelerin değişiminin etkisini karşılaştırmak için (a) ve (b) çözelti konsantrasyonu;(c) ve (d ) pH ; (e) ve (f) adsorbent miktarı değişiminin $q_t$ ve %R değerleri.

### 6.2.2 İlk Metal Konsantrasyonunun Bakır Adsorpsiyonu Üzerindeki Etkisi

WGFCA'nın bakır adsorpsiyon özelliklerini araştırmak için 100–1000 mg/L' lik farklı bakır sülfat çözeltileri incelenmiştir. Bu amaca ulaşmak için 1g WGFCA, 100, 300, 500, 700 ve 1000 mg/L konsantrasyonlarında 250 ml bakır çözeltilerinde 1-300 dakika boyunca 4.7 sabit pH' da karıştırılmıştır.4 g/L adsorbent içeren deneylerin % R ve $q_t$ değerleri sırasıyla Şekil 6.2 (a) ve (b)'de gösterilmektedir.

Düşük konsantrasyonlarda adsorbent 30 dakika içinde %99'un üzerinde yüksek %R değerlerine ulaşmış ve Cu(II) iyonlarını hemen tüketmiştir.700 mg/L'ye kadar artan başlangıç metal konsantrasyonu ile Cu (II) iyonları yine azalmış (R>%99) ancak adsorpsiyonun tamamlanma süresi artmıştır.( 500 mg/L 120 dakikada ve 700 mg/L 240 dakikada). Ayrıca $q_e$ değerleri adsorbent ilk çözelti konsantrasyonu ile doğru orantılı bir şekilde yükselmiştir.1000 mg/L üzerinde gerçekleştirilen çalışma, %92,5 giderim verimi ve 198.125 mg/g adsorpsiyon kapasitesi değerlerine ulaşmıştır. Bakır konsantrasyonunda meydana gelen yükseliş adsorbentin özellikle bağlanma noktalarına bakır adsorpsiyonunu arttırmıştır.[27]-[31],[98]-[100].Elde edilen sonuçlardan , 4 g/L adsorbentin 1000 mg/L Cu(II) çözeltisinde bulunan iyonlarını yeterli seviyede adsorbe edemediğini, çünkü adsorpsiyon işleminin gerçekleşmesi için boş olması gereken bağlanma noktalarının Cu(II) iyonları ile kaplandığının sonucuna ulaşılabilir. Şekil 6.3'te 1000 mg/L Cu(II) başlangıç konsantrasyonu ve 300 dakikalık adsorpsiyondan sonra alınan 4 g/L WGFCA'nın SEM ve EDS analiz sonuçları yer almaktadır.




**Şekil 6.3** (a) 20k büyütmede, (b) EDS analizinde ve (c) 1000 mg/L başlangıç metal konsantrasyonu ile 300 dakikalık adsorpsiyondan sonra 4 g/L WGFCA' nın 75k büyütmesinde SEM görüntüsü.

Şekil 6.3 (a) ve (c)'de gözlemlendiği üzere, Şekil 6.3(c)'de gösterilen WGFCA yüzeyinde yer alan serbest bölgelerin yüzey alanında biriken bakır iyonları görüntülenmiştir. Şekil 6.3(b)'de EDS haritalaması sonucuna göre yapı boyunca

homojen bir Cu(II) iyon dağılımının gözlenebildiğini ortaya koymaktadır. Ayrıca yapı detaylı olarak incelendiğinde Şekil 6.3 (c) yüzeyde bakırın köşeli bir yapıda toplandığı ve hemen hemen hiç serbest yüzey alanı olmadığı görülmüştür.

### 6.2.3 Adsorbent Miktarının Bakır Adsorpsiyonu Üzerindeki Etkisi

Adsorbent miktarın etkisini incelemek amacıyla 100 mg/L Cu(II) içeren aynı konsantrasyondaki 250 ml'lik çözeltilere 0.1-2 g (0,4–8 g/L) adsorbent ilave edilerek incelemeler yapılmıştır. Şekil 6.2 (e) ve (f) , adsorbent miktarı deneylerinin zamana karşı %R ve $q_t$ değişimini göstermektedir. Bakır giderimi, 300 dakika içinde 0,4 g/L adsorbent ile %99'dan yüksek bir %R değeri vermiştir. İlave edilen Adsorbent miktarının konsantrasyonu oldukça yüksek bir seviyeye ulaştığında ise(4 ve 8 g/L) adsorpsiyon olayı deney başında hızlı bir şekilde bitmiştir. Ayrıca adsorbent miktarının azaltılması, adsorpsiyon verimliliğini azaltmış ve adsorpsiyonun tamamlanması için gerekli olan süreyi uzatmıştır. $q_e$ değerleri ise miktarla doğru orantılı olarak artmıştır. Şekil 6.2 (e) ve (f)'ye göre , 0.4 g/L adsorbent ilave edilen Cu(II) çözeltisi için %R ve $q_e$ değerleri sırasıyla % 81.5 ve 198.1 mg/g olarak bulunmuştur.

### 6.2.4 Bakır Adsorpsiyonunun Kinetik ve İzoterm İncelemesi

0-300 dakika süreyle 100-1000 mg/L Cu(II) iyonları içeren çözelti içinde 0,4 g/L adsorbent kullanılarak adsorpsiyon işlemiyle ilgili kinetik bir araştırma yapılmıştır. Yapılan bütün çalışmalarda çok kısa bir sürede yoğun bir adsorpsiyon hızına ulaşılmıştır. Daha sonra adsorpsiyon hızı, bakır iyonları ile adsorbent arasında bir denge elde edilene kadar kademeli olarak yavaşlamıştır. Denge sağlandıktan sonra bazı dalgalanmalar gözlemlenmesine rağmen $q_t$ değerlerinde köklü bir değişime rastlanmamıştır. Bu durumda adsorbentin denge durumuna ulaştığını ve bu noktadan sonra keskin bir adsorpsiyon olayının yaşanmayacağını deneysel çalışmalardan elde edilen veriler doğrultusunda söylemek mümkündür. Ayrıca adsorpsiyon verimliliği uygulanan ağır metal iyonu konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak düşmektedir. Bu durumda konsantrasyon ile adsorpsiyon kapasitesi arasındaki ilişkinin ters orantılı bir şekilde değişim gösterdiğini söylemek mümkündür.

**Tablo 6.1** Bakır adsorpsiyonu için kinetik ve izoterm verileri.

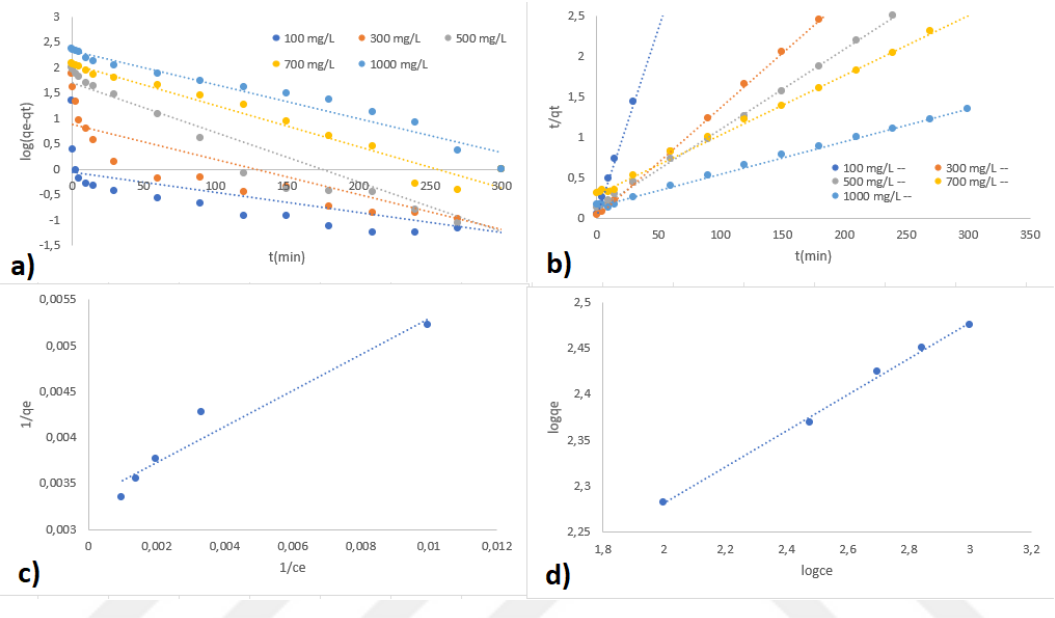
| Kinetik Parametreler | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | PFO | | | PSO | | |
| Kons . (mg/L) | $q_{e,exp}$ (mg/g) | $k_1$ (1/ dk) | $q_e$ (mg /g) | $R^2$ | $k_2$ (g/ mg.dk) | $q_e$ (mg/g) | $R^2$ |
| 100 | 191.56 | 0.000072 | 150.67 | 0.9727 | 0.00023 | 208.33 | 0.9996 |
| 300 | 233.81 | 0.000068 | 153.71 | 0.9308 | 0.00035 | 240.38 | 0.9989 |
| 500 | 265.35 | 0.000074 | 169.98 | 0.9721 | 0.00037 | 274.73 | 0.9978 |
| 700 | 281.6 | 0.000077 | 192.59 | 0.9807 | 0.00033 | 291.55 | 0.9964 |
| 1000 | 298.75 | 0.000057 | 188.17 | 0.9429 | 0.00152 | 300.3 | 0.9959 |

| İzoterm Parametreleri | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Langmuir Modeli | | | | Freundlich Modeli | | |
| $q_{max}$ | $K_L$ | $R_L$ | $R^2$ | 1/n | $K_f$ | $R^2$ |
| 299.4 | 0.017 | 0.37 | 0.9236 | 0.1969 | 77.14 | 0.9956 |

Ayrıca kinetik deneyler için birinci dereceden (5.5) ve ikinci dereceden (5.6) kinetik modeller uygulanmış ve elde edilen veriler Tablo 6.1'de verilmiştir. Ağır metal konsantrasyonu için kullanılan bu iki modelin grafikleri Şekil 6.4 (a) ve (b)'de verilmiştir. Ulaşılan veriler neticesinde adsorbent PFO ve PSO modelleri için 0.93 ve üzerinde oldukça yüksek bir $R^2$ sonucuna ulaşarak WGFCA üzerindeki bakır adsorpsiyonunun kinetiği üzerinde olumlu bir sonuç vermiştir. Ancak, PSO modeli, 0,995'ten bile daha yüksek $R^2$ değeri vermesi sebebiyle PFO modeline göre çalışmaya daha yüksek bir uyumluluk göstermektedir.

PFO modeline göre, adsorpsiyon işlemi kimyasal adsorpsiyon mekanizmasıyla ilişkilidir ve işlem bazı belirli noktalarda gerçekleşir [27],[104]. Cu(II) adsorpsiyonu için PSO modelinin yüksek uyumluluk gösterdiği ve ağır metal adsorpsiyonu için magnezyum silikat tabanlı adsorbentleri araştıran çeşitli çalışmalar yapılmıştır [29]-[32],[105],[106]. Liu vd. (2017) Cu(II) adsorpsiyonu için demir oksit/magnezyum silikattan oluşan bir adsorbent kullanmış ve negatif yüklü silikat iyonları ile pozitif yüklü Cu(II) iyonları arasındaki elektrostatik çekime bağlı olarak adsorpsiyon mekanizmasını açıklamıştır [29]. Ayrıca, Huang vd. (2017), kullandıkları aktive edilmiş serpantin yapısının bakır iyonlarını

magnezyumun çözünerek çözeltiye geçmesi nedeniyle adsorbentin oldukça yüksek $q_e$ değerlerinde adsorbe ettiğini ve çözeltide bulunan bakır iyonlarının ise wroewolfeit formunda çöktüğünü belirtmiştir [105]. Ek olarak, Petronias vd.(2020) belirtilen adsorpsiyon mekanizmasını doğrulamaktadır [106].İncelenen iki durumda bakır adsorpsiyonu PSO modeliyle tutarlıdır.

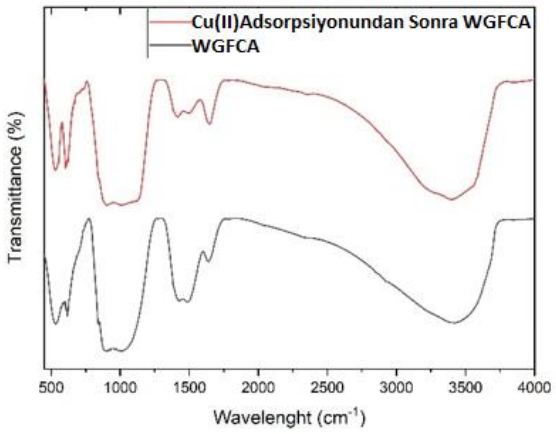



**Şekil 6.4** 0-300 dakika boyunca 100, 300, 500, 700 ve 1000 mg/L Cu(II) konsantrasyonunda 0,4 g/L WGFCA'nın; (a) PFO ve (b) PSO kinetik model denklemleri sonucunda oluşan grafikleri; (c) Langmuir ve (d) Freundlich izotermlerine göre oluşan grafikleri.

Bakır adsorpsiyonu deneylerinden elde edilen değerler Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri üzerinde incelenmiştir. Şekil 6.4 (c) ve (d)'de sırasıyla Langmuir ve Freundlich izoterm bağlantıları gösterilmiştir. Tablo 6.1'de verilen denklem ve izoterm verilerinde $R_L$ 0 ile 1 arasında olduğunda Langmuir izotermi uygun olsa bile, elde edilen $R^2$ değerlerine dayanarak Freundlich izoterminin Langmuir izoterminden daha uygun olduğunu ortaya koymuştur. Langmuir izotermi homojen yüzeylerde tek katmanlı adsorpsiyon için uygulanabilirken, Freundlich izotermi heterojen yüzeylerde çok katmanlı adsorpsiyon için kullanılır [102]. Freundlich izoterminden elde edilen $K_F$ (mg/g) ve 1/n değerleri, adsorbent yüzeyinin adsorpsiyon kuvveti ve heterojenliği ile ilgili özellik sabitleridir. 1/n sabiti $1<n<10$ arasında olduğunda uygun adsorpsiyon gösterir [102] ve bu çalışmada elde edilen

n değeri 5.08'dir . Bu yüzden, WGFCA adsorbenti üzerinde Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu için heterojen ve çok katmanlı bir adsorpsiyon mekanizmasından söz edilebilir.

Cu(II) iyonlarının WGFCA üzerindeki adsorpsiyon özelliklerini tespit etmek amacıyla FT-IR analizleri yapılmıştır. Şekil 6.5 Cu(II) adsorpsiyonundan önce ve sonra WGFCA'nın FT-IR spektrumlarını göstermektedir. Bu spektruma göre 900 ve 1200 $cm^{-1}$ civarında oluşan pikler, FCA'nın kimyasal bileşimindeki Si-O-T bağları ile ilişkilidir.[107],[108] O-Mg-O'nun bükülme piki ise 490 $cm^{-1}$ civarında görülebilir[109].O-Si-O bağlarına ait pikler ise yaklaşık olarak 670 $cm^{-1}$ civarında gözlemlenmiştir.[109]. 3360 $cm^{-1}$ ve 1600 $cm^{-1}$ civarındaki pikler ise baca külünün yapısında bulunan –OH ve HOH bağlarıyla ilişkilendirilmiştir.[110] Şekil 5.5'te görülebileceği gibi, Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonundan sonra –OH ile ilişkili pikin geçirgenliği değişmiştir. Hidroksil pikleri, Cu(II) iyonları ve hidroksil gruplarının birbirleriyle olan ilişkileri nedeniyle bölünmüştür. Pozitif yüklü Cu(II) iyonları, hidroksil gruplarındaki negatif yüklü oksijen atomları ile bağ kurarak WGFCA yüzeyinde adsorbe edilmiştir [111],[112].




**Şekil 6.5** Cu(II) adsorpsiyonuna ait FT-IR spektrumları.

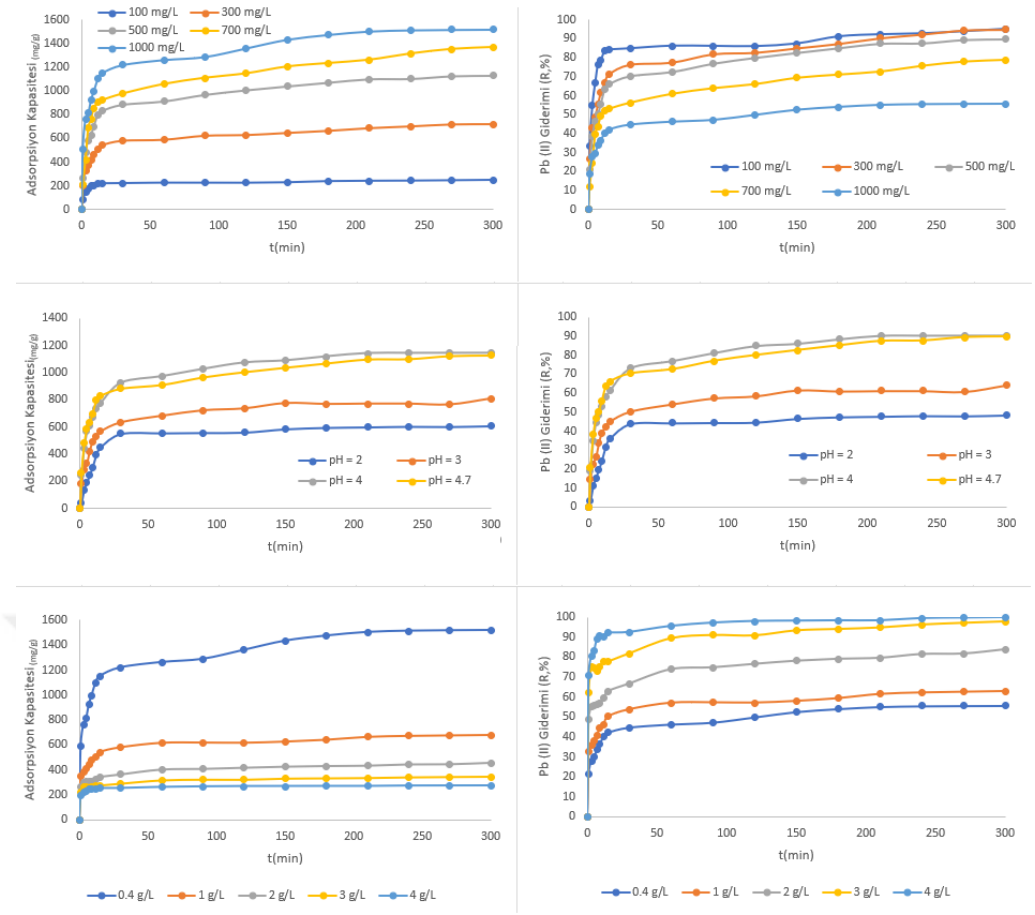
## 6.3 Kurşun Adsorpsiyon Deneyleri

### 6.3.1 PH'ın Kurşun Adsorpsiyonu Üzerindeki Etkisi

Kurşun çalışmalarında pH'ın adsorpsiyon mekanizması üzerindeki etkisilerini belirlemek amacıyla ilk olarak 500 mg/L Pb içeren 250 ml'lik bir ağır metal çözeltisinde adsorbent olarak 0.4 g/L WGFCA kullanılmıştır. Adsorbent ile çözelti arasında dengeyi sağlamak için 1-300 dakikalık karıştırma periyodu seçilmiştir.

Belirlenen periyotlarda pH ölçümleri yapılmış ve pH değeri 4,7 ± 0,1 olarak belirlenmiştir. 4,7'nin üzerindeki pH değerlerinde çözünmeyen $Pb(OH)_2$ çökeldiği için [36],[113] asidik çözelti pH'ları seyreltik nitrik asit ($HNO_3$) ile ayarlayarak pH 2, 3, 4 ve 4,7 (pH ayarlaması olmadan) incelenmiştir. Denklem ile hesaplanan Pb(II) $q_t$ ve uzaklaştırma (%R) değerleri Şekil 6.6 (c) ve (d)'de verilmiştir.

Kurşunun adsorpsiyon özellikleri üzerinde pH değişiminin oldukça önemli bir rolü vardır. Şekil 6.6 (c) ve (d)'de verildiği gibi, pH 2 değeri sırasıyla %48,46 ve 607.5 mg/g ile en düşük giderim verimi ve denge adsorpsiyon kapasitesi ($q_e$) değerlerine sahiptir. pH derecesi arttıkça kurşunun adsorpsiyon kapasitesi de artmış ve pH 2 seviyesine göre pH 5 seviyesinde yaklaşık olarak iki katına çıkarmıştır. pH 4 ve 5 değerleri , sırasıyla 1143.675 ve 1128.125 mg/g'lık benzer $q_e$ değerleri ile hemen hemen benzer %R değerleri göstermektedir. Deney sonuçları pH'ın artması ile adsorpsiyon oranının da arttığını göstermektedir. pH 2 değeri için adsorpsiyonun yaklaşık olarak 30 dakika sonunda maksimum seviyesine gelip deney sonuna kadar benzer bir eğilim içerisinde olduğu, pH 4 ve 5 için deney boyunca genellikle giderim veriminde zamana bağlı olarak bir artış olduğu ve zaman zaman düşük mertebelerde desorpsiyon gerçekleşip daha sonra tekrar bir artış gerçekleşerek denge konumuna geldikleri gözlemlenmiştir. pH 3 değerinde ise 150 dakika sonuna kadar adsorpsiyon veriminde zamana bağlı olarak kademeli bir artış gözlenmiş ancak daha sonra deney sonuna kadar denge konumunda kaldığı gözlemlenmiştir. pH 3 deneyi için maksimum %64,28 giderim verimi ve 807.59 mg/g adsorpsiyon kapasitesi değerleri elde edilmiştir.

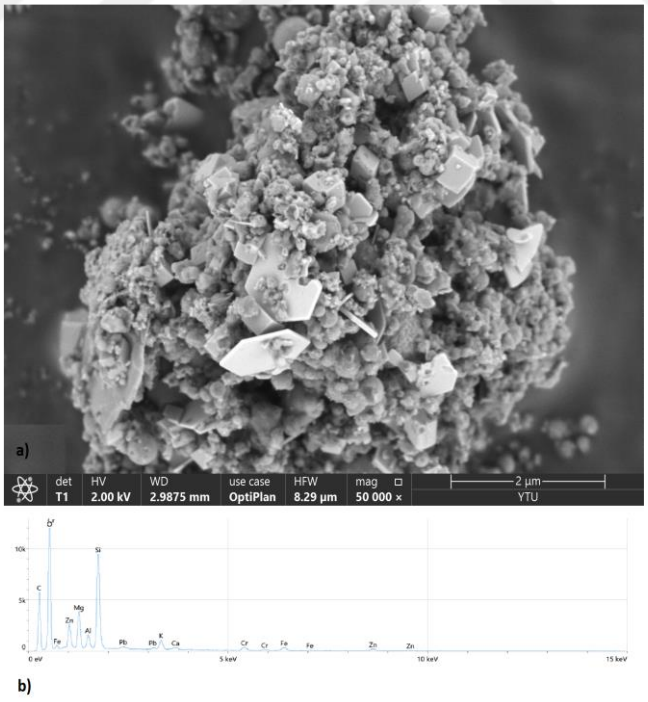



**Şekil 6.6** Parametrelerin değişiminin etkisini karşılaştırmak için (a) ve (b) çözelti konsantrasyonu;(c) ve (d ) pH ; (e) ve (f) adsorbent miktarı değişiminin Pb(II) deneyleri için $q_t$ ve %R değerleri.

### 6.3.2 İlk Metal Konsantrasyonunun Kurşun Adsorpsiyonu Üzerindeki Etkisi

WGFCA'nın Kurşun üzerindeki adsorpsiyon özelliklerini araştırmak için 100–1000 mg/L değer aralığında beş farklı deney yapılarak başlangıç metal konsantrasyonlarındaki değişimin verimlilik üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu amaca ulaşmak için 0.4 g/L WGFCA adsorbenti, 100, 300, 500, 700 ve 1000 mg/L konsantrasyonlarında 250 ml'lik kurşun nitrat çözeltilerinde 1-300 dakika boyunca sabit pH 5 değerinde karıştırılmıştır.0.4 g/L adsorbent ilave edilerek gerçekleştirilen deneylerin R ve $q_t$ değerleri sırasıyla Şekil 6.6 (a) ve (b)'de gösterilmektedir.1000 mg/L dışındaki diğer bütün konsantrasyonlarda gerçekleştirilen deneylerde adsorbent %75 ve üzerinde verimlilik göstermiştir. En yüksek verimlilik 300 dakika sonunda %95,04 giderim verimi oranı ile 100 mg/L üzerinde yapılan deneyde gözlemlenmiştir. Çözeltideki iyon konsantrasyonunun artışı rekabet ortamını da arttırmıştır. Yüzeye adsorbe olan kurşun iyonlarının dışında adsorbe olamayan iyon

miktarı derişim miktarının artmasına bağlı olarak arttığı için daha yüksek konsantrasyonlarda daha düşük verim değerleri elde edilmiştir. Yapılan deneylerden elde edilen $q_e$ değerleri ise başlangıç konsantrasyonları ile orantılı olarak 249,66'dan 1519 mg/g'a kademeli bir şekilde artmıştır. Bu durum adsorbent kapasitesinin oldukça yüksek olduğunu göstermektedir. 100 mg/L için gerçekleştirilen deney, 300 dakikada maksimum %95,04'lük maksimum giderim oranına sahip olurken 300 mg/L,500 mg/L ve 700 mg/L deneylerinde de en düşük %78,84'lük bir giderim oranı elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlardan, 0.4 g/L adsorbentin düşük konsantrasyonlarda yüksek bir verimliliğe sahipken daha yüksek konsantrasyonlarda adsorbentin çözeltiden Pb(II) iyonlarını adsorbe etmek için yeterli olmadığının, çünkü adsorpsiyon için uygun olan yerlerin Pb(II) iyonları ile doldurulduğunun sonucuna varılabilir, ancak yine de düşük adsorbent miktarı ve yüksek başlangıç konsantrasyonu kombinasyonuna rağmen en düşük %54,82 giderim verimi elde edilmiştir. Şekil 6.7,1000 mg/L başlangıç metal konsantrasyonu ile 300 dakikalık adsorpsiyondan sonra 0.4 g/L WGFCA'nın SEM görüntüsü ve EDS analizi yer almaktadır.




**Şekil 6.7** 1000 mg/L başlangıç metal konsantrasyonu ile 300 dakikalık adsorpsiyondan sonra 0.4 g/L WGFCA'nın (a)50k büyütmesinde SEM görüntüsü(b) EDS analizi.

Şekil 6.7 'de WGFCA yüzeyinde yer alan serbest bölgelerin yüzey alanında biriken kurşun iyonları ve EDS analizi sonucu gösterilmektedir.

### 6.3.3 Adsorbent Miktarının Kurşun Adsorpsiyonu Üzerindeki Etkisi

Adsorbent miktarının adsorpsiyon üzerindeki etkisi, 1000 mg/L Pb(II) içeren çözeltilerde 0.1-1 g aralığında farklı miktarlarda (0,4–4 g/L) adsorbentler kullanılarak incelenmiştir. Şekil 6.6 (e) ve (f) adsorbent miktarı deneylerinin zamana karşı %R ve $q_t$ değişimini göstermektedir. 300 dakika için yapılan deneyler sonucunda kurşun iyonlarının giderim değerlerinin 2-4 g/L aralığında %75'in üzerinde olduğu belirlenmiştir Adsorbent miktarı 4 g/L olduğunda adsorpsiyon işleminin ilk dakikada bile oldukça yüksek bir verim verdiği ve 10 dakika sonunda bu verim oranının %90'ın üzerine çıktığı belirlenmiştir. 3 g/L deneyinin ise 90 dakika sonunda %90'ın üzerinde verim vererek 300 dakikanın sonunda %97,87 verim ile neredeyse çözeltide bulunan tüm kurşun iyonlarını adsorbe ettiği gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, adsorbent miktarının düşürülmesi, adsorpsiyon hızını ve verimini düşürmüş, aynı zamanda ters orantılı olarak adsorpsiyonun tamamlanması için gereken süreyi artırmıştır. Ayrıca $q_e$ değerleri 0.4-4 g/L arasındaki miktarlarla orantılı olarak azalmıştır. Bu durum özellikle yüksek miktarda adsorbent kullanımında uçucu külün kapasitesinin tamamen kullanılmadığını göstermektedir. Şekil 6.6 (e) ve (f)'ye göre , 0.4 g/L 1000 mg/L Pb(II) içeren deneyin %R ve $q_t$ değerleri sırasıyla %55,73 ve 1519 mg/g olarak bulunmuştur.

### 6.3.4 Kurşun Adsorpsiyonunun Kinetik ve İzoterm İncelemesi

0-300 dakika süreyle 100-1000 mg/L Pb (II) iyonları içeren çözeltilere 0,4 g/L adsorbent ilave edilmiş ve gerçekleştirilen adsorpsiyon işleminin sonuçlarından yararlanılarak kinetik bir araştırma yapılmıştır. $q_t$ ve % R değerleri sırasıyla Şekil 6.6 (a) ve (b)'de verilmiştir. Yapılan deneylerde 100,300 ve 500 mg/L seviyelerinde %90 civarında veya üzerinde giderim verimi elde edilmiş ,700 ve 1000 mg/L deneylerinde ise sırasıyla %78,84 ve %55,74 giderim verimi değerlerine ulaşılmıştır. Tüm deneylerde adsorpsiyon hızı, kurşun iyonları ile adsorbent arasında bir denge elde edilene kadar kademeli olarak artmış ve daha sonra denge sağlanmıştır. Denge sağlandıktan sonra bazı dalgalanmalar gözlemlenmesine rağmen $q_t$ değerlerinde önemli bir değişim gözlemlenmemiştir.

**Tablo 6.2** Kurşun adsorpsiyonu için kinetik ve izoterm verileri.

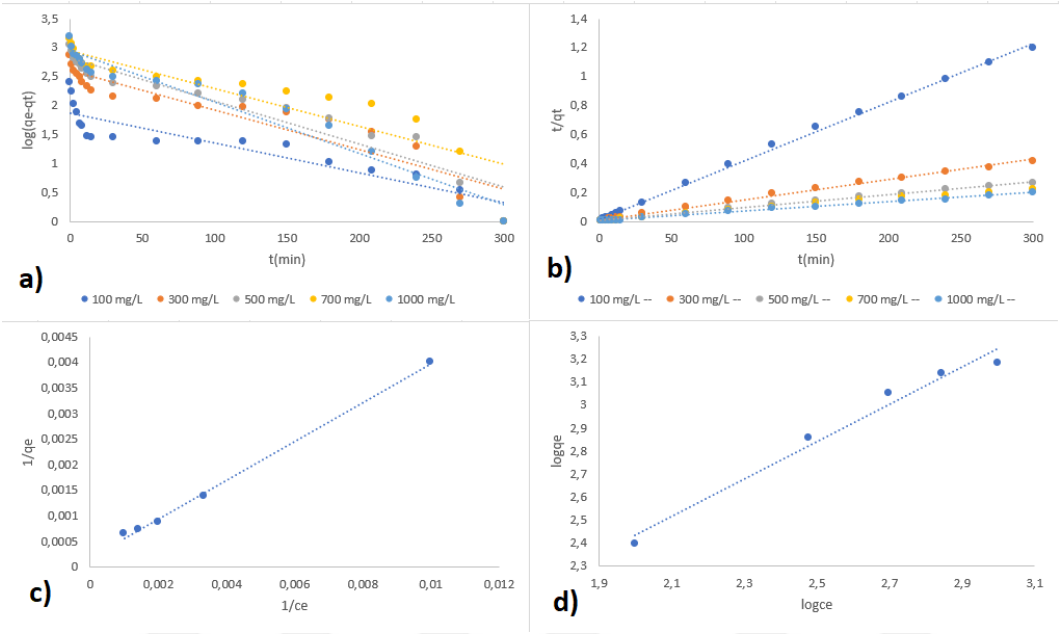
| **Kinetik Parametreler** | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | **PFO** | | | **PSO** | | |
| **Kons . (mg/L)** | **$q_{e,exp}$ (mg/g)** | **$k_1$ (1/ dk)** | **$q_e$ (mg /g)** | **$R^2$** | **$k_2$ (g/ mg.dk)** | **$q_e$ (mg/g)** | **$R^2$** |
| 100 | 249.66 | 0.000036 | 69.49 | 0.7583 | 0.00107 | 246.91 | 0.9986 |
| 300 | 720.18 | 0.000046 | 364.89 | 0.8592 | 0.000185 | 719.42 | 0.9986 |
| 500 | 1128.12 | 0.00005 | 596.17 | 0.9190 | 0.00011 | 1134.67 | 0.9969 |
| 700 | 1367.69 | 0.000039 | 765.015 | 0.8953 | 0.00007 | 1357.53 | 0.9969 |
| 1000 | 1519 | 0.000065 | 834.065 | 0.9365 | 0.000408 | 1537.68 | 0.9979 |

| **İzoterm Parametreleri** | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Langmuir Modeli** | | | | **Freundlich Modeli** | | |
| **$q_{max}$** | **$K_L$** | **$R_L$** | **$R^2$** | **1/n** | **$K_f$** | **$R^2$** |
| 1546.41 | 0.00049 | 0.9537 | 0.9972 | 0.81312 | 6.418 | 0.9687 |

Kinetik çalışmalar için birinci dereceden (5.5) ve ikinci dereceden (5.6) kinetik modeller uygulanmış ve elde edilen veriler Tablo 6.2'de verilmiştir. Kurşun adsorpsiyonu için belirtilen bu iki modelin grafikleri Şekil 6.8 (c) ve (d)'de verilmiştir. Elde edilen Sonuçlara göre PSO modelleri, 0.99 ve üzerinde olan oldukça yüksek belirleme katsayısı ($R^2$) değerleri nedeniyle WGFCA için Pb (II) adsorpsiyonunun kinetiğini belirlemede oldukça başarılıdır.

PSO modeline göre adsorpsiyon olayı kimyasal adsorpsiyon tarafından yönetilen bazı belirli alanlarda meydana gelir[27],[104].Pb(II) adsorpsiyonu için PSO'nun önerildiği, magnezyum silikat tabanlı adsorbentlerin kullanımını araştıran çeşitli çalışmalar vardır [35],[36] .Choong vd. (2018) Pb(II) adsorpsiyonu için magnezyum silikat emdirilmiş palmiye kabuğu atığı toz aktif karbondan oluşan bir adsorbent kullanmış ve adsorbent yüzeyinde oluşan Si-O'nun negatif yükünün Pb(II) iyonlarını elektrostatik olarak çektiğini, giderim mekanizmasının ise iyon değişimi takiben kimyasal çökme olduğunu ifade etmiştir [36]. Öte yandan, Gawwad vd.(2021) yüksek MgO içeriğine (ağırlıkça>%25) sahip hidratlı

karışımlarda çözünür kurşunun çözünmeyen bir hidroserussit fazına dönüştürülmesiyle Pb immobilizasyonunun gerçekleştiğini ve Pb'nin hidroserussit şeklinde çöktüğünü belirtmiştir [114]. Her iki mekanizmada benzer sonuçları göstermektedir. Gözlemlenen her iki durumda da Pb(II) adsorpsiyonu PSO kinetik modeliyle tutarlılık göstermektedir.

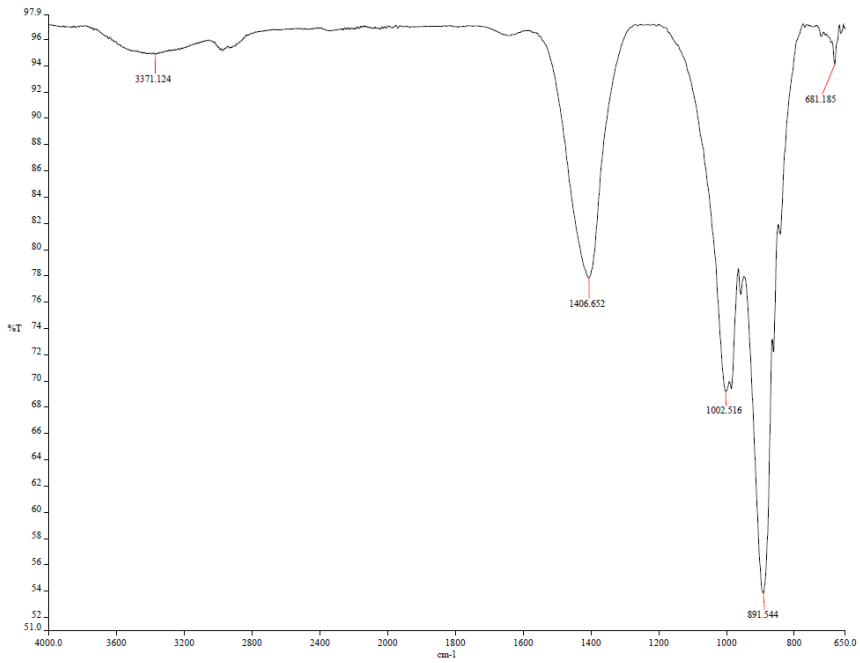



**Şekil 6.8** 0-300 dakika boyunca 100, 300, 500, 700 ve 1000 mg/L Pb(II) konsantrasyonunda 0,4 g/L WGFCA'nın;(a) PFO ve (b) PSO kinetik model denklemleri sonucunda oluşan grafikleri; (c) Langmuir ve (d) Freundlich izotermlerine göre oluşan grafikleri.

Pb(II) çözeltisinden elde edilen adsorpsiyon değerleri Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uyarlanmıştır. Şekil 6.8 (c) ve (d) sırasıyla Langmuir ve Freundlich izoterm bağlantıları gösterilmiştir. Tablo 6.2'de verilen denklem ve izoterm verileri, $R_L$ değerinin 0 ile 1 arasında olduğunda Langmuir izoterminin çalışmaya daha uygun olduğunu belirtmektedir ve bu çalışmada elde edilen değer 0,9537'dir. Ek olarak Langmuir izoterm verilerine göre $R^2$ değeri 0.9972 ile Freundlich izoterminden yüksek bir doğrulama katsayısına sahiptir. Bu nedenle adsorpsiyon mekanizmasının Langmuir izoterm modeline uygun olduğu belirlenmiştir. Langmuir izoterm modeli homojen yüzeylerde tek katmanlı adsorpsiyon için uygulanabilirliği ifade etmektedir. Bu durumda aktif bölgelerin magnezyum silikat yüzeyi üzerinde homojen bir şekilde dağıldığı söylenebilir [115].

Kurşun iyonlarının adsorbent üzerindeki adsorpsiyon mekanizmasını anlayabilmek için çeşitli FT-IR çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.9'da Pb(II) adsorpsiyonu öncesi ve sonrasına ait WGFCA'nın FT-IR spektrumlarını gösterilmektedir.

Yaklaşık olarak 900 ile 1200 $cm^{-1}$ aralığında gelen pikler FCA yapısında bulunan Si-O-T (T:Si ya da Al) bağı ile ilgilidir [107],[108]. 3350 ile 3380 $cm^{-1}$ ve 1400 $cm^{-1}$ aralığında gözlenen pikler ise –OH ve H-O-H bağları ile ilgilidir [119]. Bu noktalarda özellikle hidroksil pikinin zayıfladığı gözlenirken, Pb-O'ya ait olan 680 $cm^{-1}$ civarında gözlenen pikin şiddetinin arttığı görülmektedir [121]. Bu durum, Pb(II) iyonunun hidrolize olmuş WGFCA ile etkileşimin kimyasal olduğunu ve hidroksil grubundaki hidrojen ile pozitif yüklü metal iyonun yer değiştirdiğini göstermektedir.




**Şekil 6.9** Pb(II) adsorpsiyonuna ait FT-IR spektrumları.

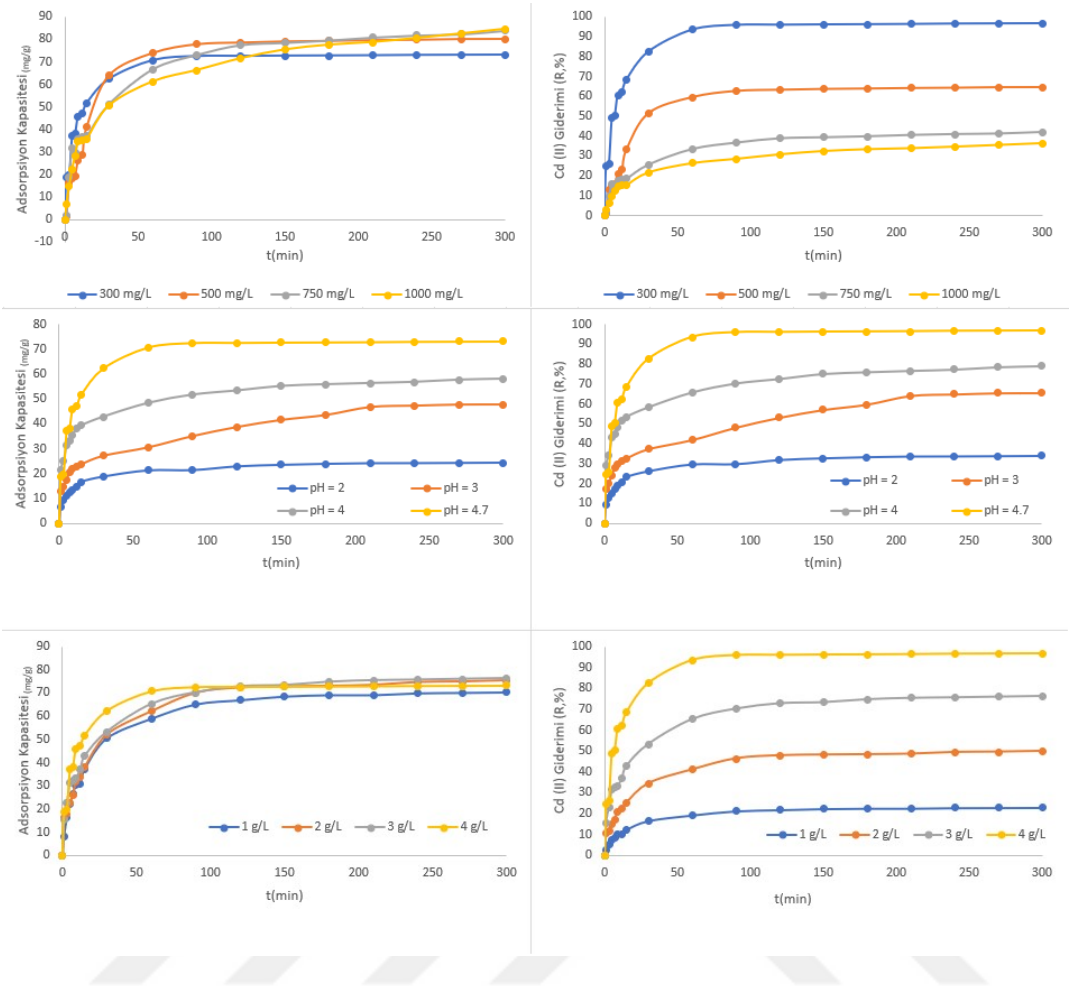
## 6.4 Kadmiyum Adsorpsiyonu Deneyleri

### 6.4.1 pH'ın Kadmiyum Adsorpsiyonu Üzerindeki Etkisi

pH değişiminin kadmiyum iyonları için adsorpsiyon özellikleri üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla 250 mg/L kadmiyum içeren 250 ml'lik farklı pH değerlerindeki beherlere adsorbent olarak 0.5 g (2 g/L) WGFCA ilave edilmiştir. Adsorbent ile çözelti arasında dengeyi sağlamak için 1-300 dakikalık karıştırma periyodu seçilmiştir. Belirlenen periyotlarda pH ölçümleri yapılmış ve pH değeri

4,7 ± 0,1 olarak belirlenmiştir. 4,7'nin üzerindeki pH değerlerinde çözünmeyen $Cd(OH)_2$ çökeldiği için [116],[117] asidik çözelti pH'ları seyreltik nitrik asit ($HNO_3$) ile ayarlayarak pH 2, 3, 4 ve 5 (pH ayarlaması olmadan) üzerinde incelenmiştir. Denklem ile hesaplanan kadmiyum uzaklaştırma oranı (%R) ve $q_t$ değerlerine ait grafikler Şekil 6.10 (c) ve (d)'de verilmiştir.

Kadmiyumun adsorpsiyonunda pH değişimi büyük bir öneme sahiptir. Şekil 6.10 (c) ve (d)'de verildiği gibi, pH 2 değerinde adsorpsiyon verimliliği en düşük seviyede olmuştur. pH 3 seviyesi dışındaki diğer pH seviyelerinin tamamında adsorpsiyon verimliliği 60 dakikaya kadar kademeli bir şekilde arttıktan sonra denge konumuna ulaşmış pH 3 değerinde ise 210 dakika sonuna kadar bu artış zamana bağlı olarak kademeli bir şekilde devam ettikten sonra denge konumuna ulaşmıştır. pH 2'nin üzerindeki değerlerde en düşük giderim verimi pH 3 seviyesinde maksimum %65,57 en yüksek giderim verimi ise pH 5 seviyesinde maksimum %96,69 olarak gözlemlenmiştir. Elde edilen veriler pH değerinin düşmesiyle verimliliğinde düştüğünü ve adsorpsiyon oranını ciddi şekilde azalttığını göstermektedir. pH değerinin artmasıyla beraber adsorpsiyon kapasitesinin de kademeli bir şekilde arttığı ve pH 5 deneyinde en fazla 73.125 mg/g adsorpsiyon kapasitesine ulaşıldığı gözlemlenmiştir.

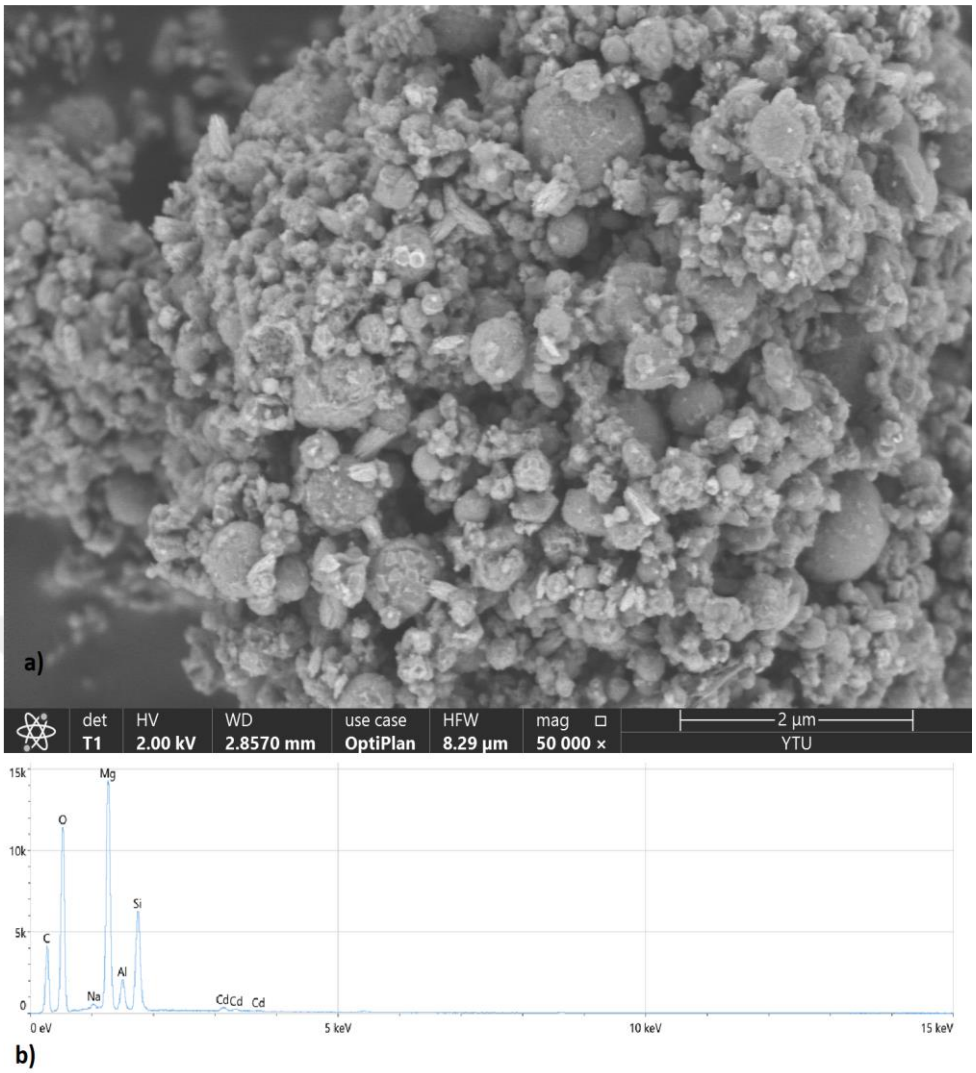



**Şekil 6.10** Parametrelerin değişiminin etkilerini karşılaştırmak için (a) ve (b) çözelti konsantrasyonu;(c) ve (d ) pH ; (e) ve (f) adsorbent miktarı değişiminin $q_t$ ve %R değerleri**.**

### 6.4.2 İlk Metal Konsantrasyonunun Kadmiyum Adsorpsiyonu Üzerindeki Etkisi

WGFCA'nın kadmiyum iyonları üzerindeki adsorpsiyon özelliklerini araştırmak için 300–1000 mg/L aralığında başlangıç değerliliklerine sahip dört farklı kadmiyum nitrat çözeltisi hazırlanmış ve 4 g/L adsorbent kullanılarak incelenmiştir. Bu amaca ulaşmak için 4 g/L WGFCA tozu 300, 500, 750 ve 1000 mg/L konsantrasyonlarında 250 ml kadmiyum nitrat çözeltilerinde 1-300 dakika boyunca sabit olarak yaklaşık pH 5 değerliliğinde karıştırılmıştır.4 g/L adsorbent ilave edilen deneylerin R ve $q_t$ değerleri sırasıyla Şekil 6.10 (a) ve (b)'de gösterilmektedir . 250 mg/L kadmiyum nitrat çözeltisinde gerçekleştirilen deneyde en yüksek giderim verimliliğine ulaşmakla beraber 300 mg/L üzerinde yapılan deneyde adsorpsiyon işleminin 60 dakika sonunda %90'ın üzerinde yüksek bir %R değerine

ulaştığı ve deney sonunda %96,69 adsorpsiyon verimliliği seviyesine ulaşarak Cd(II) iyonlarının neredeyse tamamını hızlı bir şekilde adsorpladığı gözlemlenmiştir.500 mg/L'nin üzerindeki değerlerde yapılan deneylerde ise verimlilikte ciddi bir düşüş gözlemlenmiştir.500,750 ve 1000 mg/L için giderim verimi oranları deney sonunda sırasıyla %64,55, %41,94 ve %36,34 olarak belirlenmiştir. Bütün deneylerde giderim verimi oranının 60 dakika sonuna kadar zamana bağlı olarak arttığı,60 dakikadan sonra ise denge konumun yaklaştıkları belirlenmiştir. Bütün deneylerin giderim verimi oranları incelendiğinde 300 mg/L deneyinde ilk dakikadan verimliliğin %25 üzerine çıktığı,12 dakika sonunda 500,750 ve 1000 mg/L giderim verimi oranlarının birbirlerine çok yakın olduğu, artan zamanla beraber ise özellikle 15.dakikadan itibaren giderim verimi oranlarında gözlemlenen bu yakın değerlerin birbirlerinden ayrıştığı, ancak 750 ve 1000 mg/L deneylerinin sonunda giderim verimi oranlarının birbirlerine yakın olduğu gözlemlenmiştir. Artan başlangıç kadmiyum konsantrasyonu ile birlikte deneylerden elde edilen $q_t$ değerlerinin konsantrasyon artışına bağlı olarak arttığı ve 300 mg/L için 73.125 mg/g , 500 mg/L için 80.125 mg/g , 750 mg/L için 83.825 mg/g ve 1000 mg/L için 84.5 mg/g seviyelerine gelerek birbirlerine yakın bir seviyede olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 6.11, 500 mg/L kadmiyum konsantrasyonu ile 300 dakika boyunca gerçekleştirilen deneyden sonra 4 g/L WGFCA'nın SEM ve EDS analizini gösterir.




**Şekil 6.11** 500 mg/L başlangıç metal konsantrasyonu ile 300 dakikalık adsorpsiyondan sonra 4 g/L WGFCA'nın (a) 50k büyütmede görüntüleri (b) EDS analizi sonuçları.

Şekil 6.11’ de WGFCA yüzeyinde yer alan serbest bağlanma noktaları üzerinde biriken kadmiyum iyonları gözlemlenmiştir.

### 6.4.3 Adsorbent Miktarının Kadmiyum Adsorpsiyonu Üzerindeki Etkisi

Adsorbent miktarının etkisini incelemek amacıyla, 250 mg/L kadmiyum nitrat içeren çözeltilere farklı çalışmalar altında 0.25-1 g (1–4g/L) adsorbent ilave edilip çeşitli deneyler gerçekleştirilerek incelemeler yapılmıştır. Şekil 6.10 (e) ve (f) , adsorbent miktarı deneylerinin zamana karşı R ve $q_t$ değişimini göstermektedir. Bütün deneylerde giderim verimi 60 dakika sonuna kadar kademeli bir şekilde artmış bu noktadan sonra denge konumuna ulaşmıştır. Kadmiyum giderimi 4 g/L

için 60 dakika sonunda %93,47 giderim verimi değerine ulaşmış ve deney sonunda %96,7 giderim verimine ulaşarak en yüksek verim oranına ulaşmıştır. 3 g/L için ise 300 dakika sonunda %75'in üzerinde bir verimlilik elde edilmekle beraber daha düşük miktarlarda adsorbent ilave edilen deneylerde ciddi bir verim düşüşü gözlemlenmiştir. Elde edilen veriler doğrultusunda 1 g/L maksimum %22,86 ve 2 g/L için %49,88 giderim verimi elde edilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin ise birbirlerine oldukça yakın oldukları gözlemlenmiştir. Bu deneyler sonucunda ise 1 g/L için 70.3 mg/g , 2 g/L için 75.5 mg/g , 3 g/L için 76.25 ve 4 g/L için 73.125 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir. Buradan yola çıkarak adsorbent miktarının düşürülmesinin, adsorpsiyon hızını düşürdüğü sonucuna ulaşılmıştır.

### 6.4.4 Kadmiyum Adsorpsiyonunun Kinetik ve İzoterm İncelemesi

0-300 dakika süreyle 300-1000 mg/L Cd(II) iyonları içeren çözeltilere 4 g/L adsorbent ilave edilerek adsorpsiyon işlemi üzerinde kinetik bir araştırma yapılmıştır. Tüm deneylerde 60 dakika sonuna kadar zamana bağlı olarak kademeli bir artış gözlemlenmiş ve bu noktadan sonra denge konumuna ulaşılmıştır.

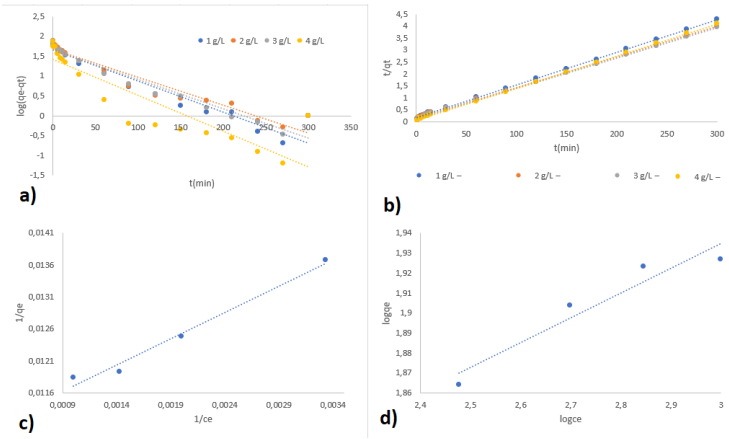
**Tablo 6.3** Kadmiyum adsorpsiyonu için kinetik ve izoterm verileri.

| **Kinetik Parametreler** | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | **PFO** | | | **PSO** | | |
| **Kons . (mg/L)** | **$q_{e,exp}$ (mg/g)** | **$k_1$ (1/ dk)** | **$q_e$ (mg /g)** | **$R^2$** | **$k_2$ (g/ mg.dk)** | **$q_e$ (mg/g)** | **$R^2$** |
| 300 | 73.125 | 0.000084 | 31.31 | 0.9158 | 0.002526 | 74.74 | 0.9998 |
| 500 | 80.125 | 0.000007 | 55.79 | 0.9534 | 0.00055 | 88.11 | 0.983 |
| 700 | 83.825 | 0.000081 | 57.05 | 0.9658 | 0.00063 | 88.42 | 0.995 |
| 1000 | 84.5 | 0.000004 | 62.02 | 0.9781 | 0.00063 | 86.96 | 0.9971 |
| **İzoterm Parametreleri** | | | | | | | |
| **Langmuir Modeli** | | | | | **Freundlich Modeli** | | |
| **$q_{max}$** | **$K_L$** | **$R_L$** | **$R^2$** | | **1/n** | **$K_f$** | **$R^2$** |
| 91.91 | 0.013 | 0.43 | 0.9736 | | 0.1243 | 36.48 | 0.88077 |

Kinetik deneyler için birinci dereceden (5.5) ve ikinci dereceden (5.6) kinetik modeller uygulanmış ve elde edilen veriler Tablo 6.3'te verilmiştir. Kadmiyum

adsorpsiyonu için kullanılan ve deneysel sonuçlar sonrasında elde edilen iki modelin grafikleri Şekil 6.12 (a) ve (b)'de gösterilmiştir. Elde edilen verilere göre, PFO PSO modelleri, ortalama olarak 0.91'in üzerinde olan yüksek belirleme katsayısı ($R^2$) değerleri vermiş ve WGFCA üzerindeki Cd(II) adsorpsiyonunun kinetiğini belirlemede başarılı olmuştur. Ancak PSO modeli, 0,998 maksimum $R^2$ değeri nedeniyle PFO modeline göre daha yüksek uyumluluk sergilemektedir .

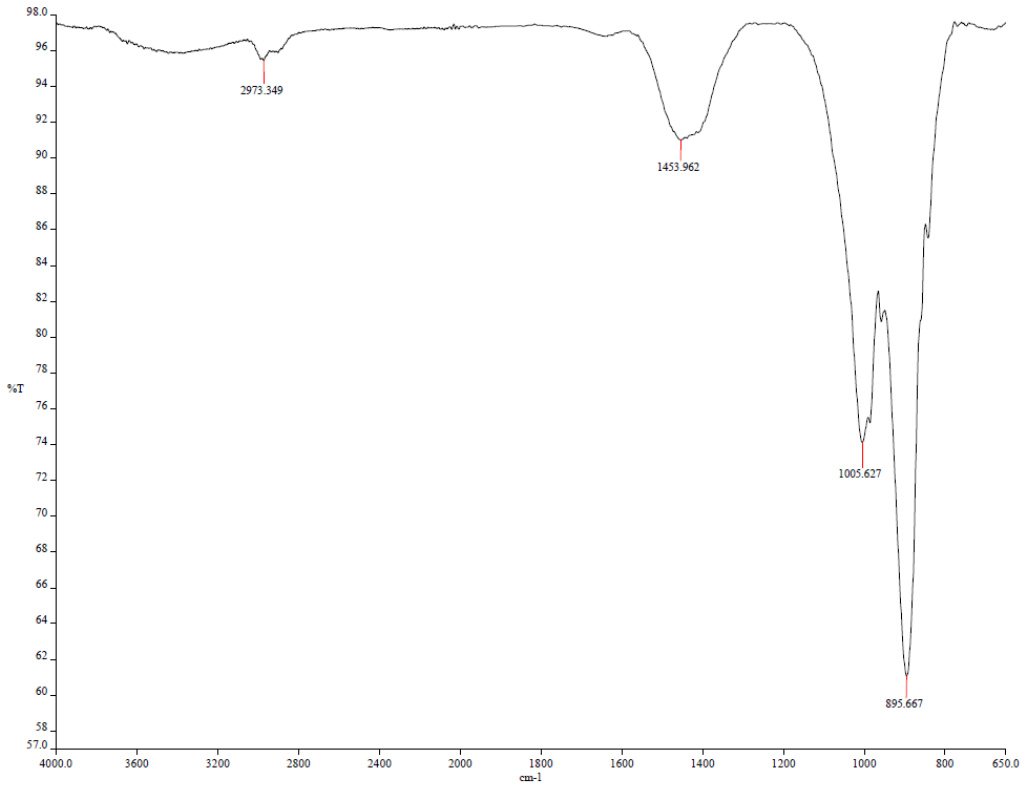
PSO modeline göre adsorpsiyon olayı kimyasal adsorpsiyon tarafından yönetilen bazı belirli alanlarda meydana gelir. Cd(II) adsorpsiyonu için PSO'nun önerildiği, ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için magnezyum silikatların kullanıldığı çeşitli çalışmalar vardır [38],[40]. Cao vd. (2013) Cd(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu için manyetik magnezyum silikat nanotüpler sentezlemiş ve her iki iyon için adsorpsiyon mekanizmasını elektrostatik çekim ve iyon değişimi örgüsü ile tanımlamıştır. Çalışmaya göre negatif yüklü bağlanma noktalarına pozitif yüklü ağır metal iyonlarının elektrostatik çekim ile bağlandığını, magnezyum silikat yüzeyinden salınan Mg(II) iyonlarının Pb(II) ve Cd(II) iyonları ile katyon değişimi yaparak bağlanmanın gerçekleştiğini belirtmiştir.[34]Benzer bir adsorpsiyon mekanizmasını Liu vd.(2021) yaptıkları çalışmada doğrulamaktadır [118]. Gözlemlenen iki çalışmada kadmiyum adsorpsiyonu için PSO kinetik modeliyle uyumludur.




**Şekil 6.12** 0-300 dakika boyunca 300, 500, 700 ve 1000 mg/L Cd(II) konsantrasyonunda 4 g/L WGFCA'nın (a) PFO ve (b) PSO kinetik model denklemleri sonucunda oluşan grafikleri; (c) Langmuir ve (d) Freundlich izotermlerine göre oluşan grafikler.

Cd(II) çözeltisinden elde edilen adsorpsiyon değerleri Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine için uyarlanmıştır. Şekil 6.12 (c) ve (d) sırasıyla Langmuir ve Freundlich izoterm bağlantıları gösterilmiştir. Tablo 6.3'te verilen denklem ve izoterm verilerinden yararlanılarak hem $R_L$ değerinin 0 ile 1 arasında olması hem de Langmuir modelinin $R^2$ değerinin Freundlich modelinin $R^2$ değerinden daha yüksek bir değer vermesi nedeniyle yapılan çalışmalarda Langmuir izoterm modeli daha uyumlu olmuştur. Benzer şekilde Langmuir izoterm modeline uygunluk gösteren magnezyum silikat tabanlı adsorbentlere ait çalışmalar vardır.[38]-[40] Langmuir izoterm modeli homojen yüzeylerde tek katmanlı adsorpsiyonun uygun görüldüğü bir modeldir. Bu nedenle, WGFCA üzerinde Cd(II) adsorpsiyonu için homojen ve tek katmanlı bir adsorpsiyon mekanizmasından söz edilebilir .

Cd(II) iyonlarının adsorbent üzerindeki adsorpsiyon sistemini anlamak ve yorumlayabilmek için FT-IR analizleri yapılmıştır. Şekil 6.13 Cd(II) adsorpsiyonundan öncesi ve sonrasına ait FT-IR spektrumlarını göstermektedir. Bu spektruma göre yaklaşık 900 ile 1200 $cm^{-1}$ aralığında gelen pikler FCA yapısında bulunan Si-O-T (T:Si ya da Al) bağı ile ilgilidir [107],[108]. Bu spektrumda hidroksil pikinin şiddetinin bir miktar azaldığı gözlenirken, 895 $cm^{-1}$ civarında Cd-O bağına ait pikin oluştuğu görülmektedir [122]. Bu durum da yine Cd(II) iyonu ile WGFCA arasında kimyasal bir etkileşim olduğunu destekler niteliktedir.




**Şekil 6.13** Cd(II) adsorpsiyonuna ait FT-IR spektrumları.

## 6.5 İkili ve üçlü ağır metal adsorpsiyon deneyleri

İki veya daha fazla sayıda ağır metal iyonu barındıran mekanizmalarda ağır metallerin adsorpsiyonu sadece pH, başlangıç konsantrasyonu, adsorbent miktarı, ortam sıcaklığı, basınç, adsorbentin türü gibi özelliklere bağlı olmayıp, iyon türlerinin birbirleri ile olan etkileşimine de bağlıdır. Bu tip çoklu iyon sistemlerinde adsorbent yüzeyine adsorplanmak isteyen iyonlar arasında rekabetçi bir ortam oluşmaktadır. Bu sebeple her bir ağır metal iyonunun adsorpsiyonu oluşturulan mekanizmanın adsorpsiyon özelliklerini değiştirmektedir [123].

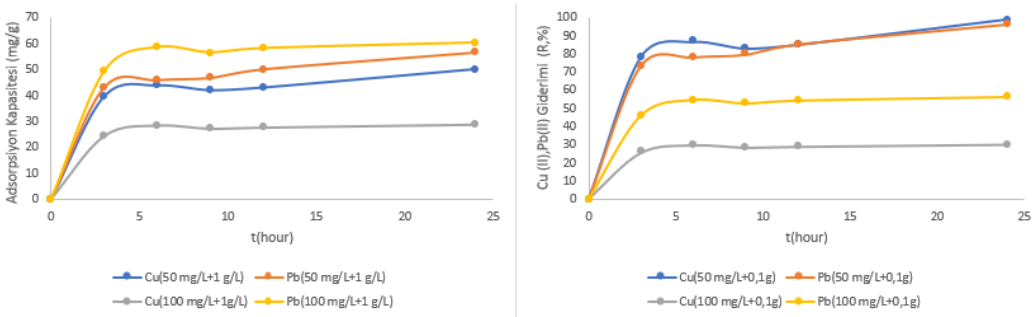
Farklı iyon türlerinin birbirleri arasındaki etkileşimi incelemek ve rekabet durumunu değerlendirebilmek amacıyla ikili ve üçlü sistemler için iki farklı başlangıç konsantrasyonu ve yaklaşık olarak pH 5 değerliliğinde toplam 8 farklı deney yapılmıştır.

İkili çalışmalar için 100 ml'lik 50 ve 100 mg/L başlangıç konsantrasyonlarına sahip toplam 6 farklı , üçlü çalışmalar için ise 100 ml'lik 30 ve 50 mg/L başlangıç konsantrasyonlarına sahip iki farklı olmak üzere toplamda 8 farklı başlangıç

çözeltisi hazırlanarak ve 0.1 g (0.4 g/L) adsorbent ilave edilerek 0-24 saat aralığında deneyler gerçekleştirilmiştir.

Farklı iyon sistemleri için yapılan deneyler ve elde edilen veriler sonucunda kinetik denklemler yardımıyla oluşturulan grafikler Şekil 6.14-6.20 aralıklarında gösterilmiştir.

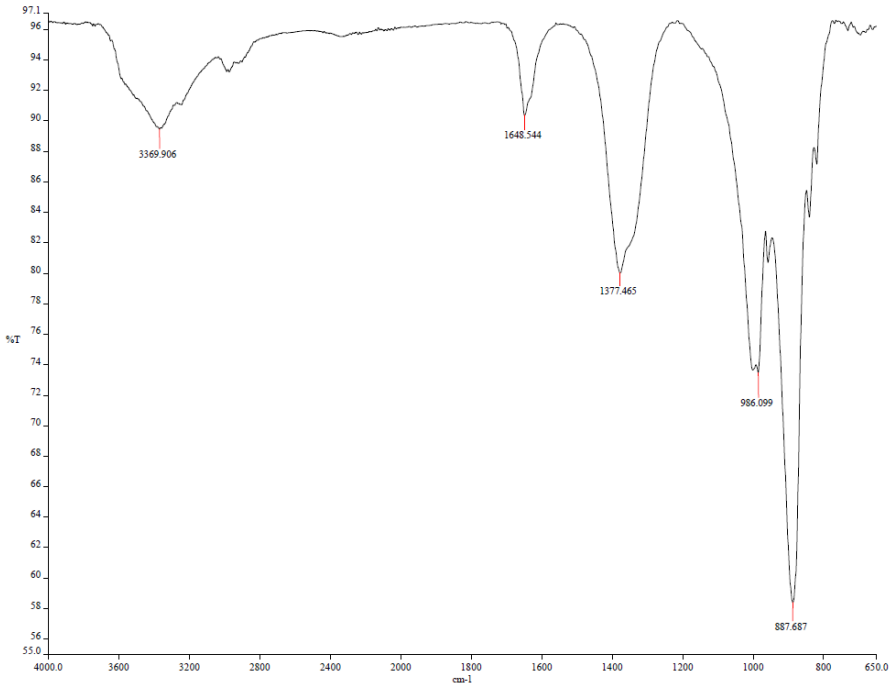
Bakır ve kurşun ikili çalışmaları için gerçekleştirilen deney verileri Şekil 6.14 (a) ve (b) de gösterilmektedir. Deneyler sonucunda 50 mg/L başlangıç konsantrasyonlarına sahip çözeltide 3 saatin sonunda yaklaşık %80'e yakın bir giderim verimi elde edilmiştir. Ayrıca 24 saat sonunda her iki metal iyonunun neredeyse tamamının adsorbe olduğu, ancak 100 mg/L üzerinde yapılan deneylerde ise kurşun gideriminin bakır gideriminin yaklaşık olarak iki katına çıktığı gözlemlenmiştir. $q_t$ değerlerinde ise konsantrasyon artışına bağlı olarak kurşun iyonları için önemli bir değişimin olmadığı ve 50 mg/L için 56.5 mg/g ve 100 mg/L için 60.2 mg/g en yüksek değerlere ulaştığı, bakır iyonları için ise $q_t$ değerlerinde konsantrasyon artışıyla beraber ters orantılı olarak önemli bir düşüş olduğu gözlemlenmiştir. Düşük konsantrasyonda bakır ve kurşun iyonlarının giderimi birbirlerine oldukça yakın ve deney sonunda da iyonların tamamı adsorplanmış iken yüksek konsantrasyonlarda daha büyük bir rekabet ortamı oluşmuş ve bunun sonucunda yüzeyde bulunan boş aktif bölgelere kurşun iyonları daha yüksek oranda adsorbe olduğu gözlemlenmiştir.




**Şekil 6.14** (Pb+Cu) ikili çalışması için FCA'nın adsorpsiyon kapasitesinin iyon cinsine ve ilk metal konsantrasyonuna göre (a)%R ve(b)qt verileri.

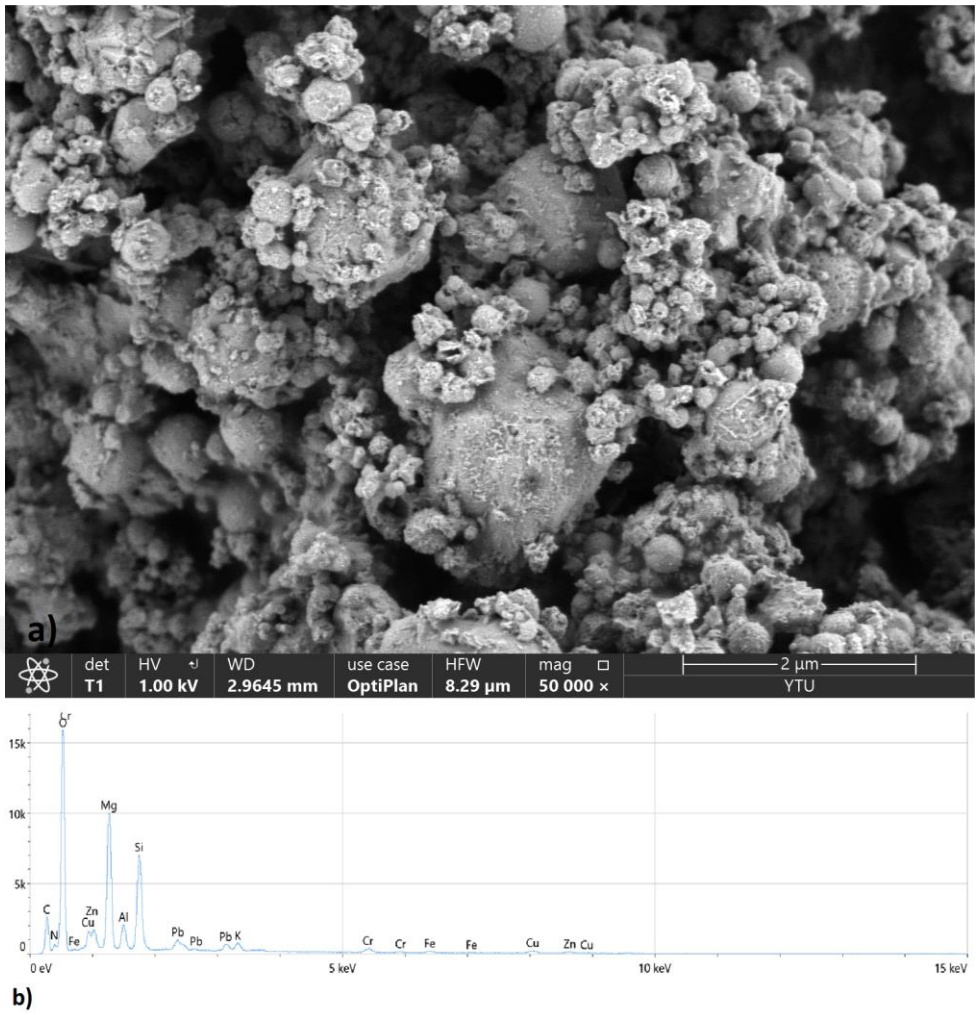
Cu(II) ve Pb(II) ikili çalışmasının adsorpsiyon sistemini belirlemek amacıyla FT-IR çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.15 bu çalışmaya ait FT-IR spektrumlarını göstermektedir. Özellikle 3370 $cm^{-1}$'de gözlenen hidroksil pikinin yarıldığı görülmektedir ki bu durum ilgili iyonların hidroksil grupları ile etkileşimi ile

açıklanabilir. Bu noktada, özellikle Cu(II) iyonlarının hidroksil grupları üzerindeki eşleşmemiş elektronlarla olan etkileşimi, bu pik yarılmasına sebep olmaktadır [91].




**Şekil 6.15** Cu(II) ve Pb(II) ikili çalışmasına ait FT-IR spektrumları.

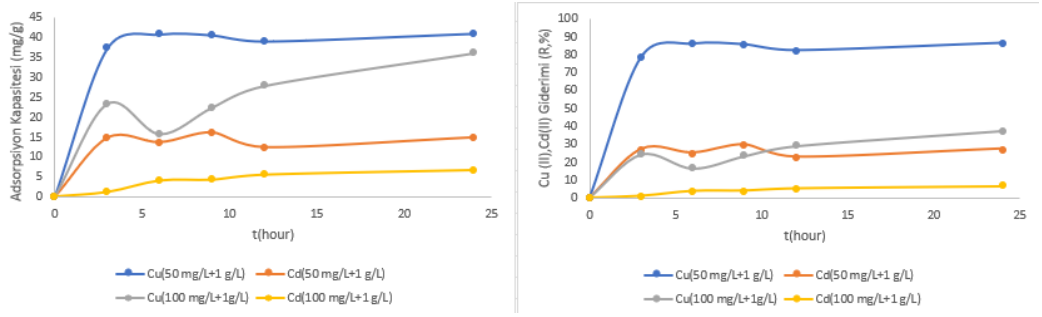
100 mg/L Cu(II),Pb(II) ikili çözeltisinin SEM Görüntüleri ve EDS sonuçları Şekil 6.16'(a) ve (b)' de incelenmiştir. Yapılan incelemelerde her iki iyonunda yüzeyle olan teması gözlemlenmiştir.




**Şekil 6.16** Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonundan sonra WGFCA tozu için (a) 50k büyütmede SEM Görüntüsü (b) EDS analizi sonuçları.

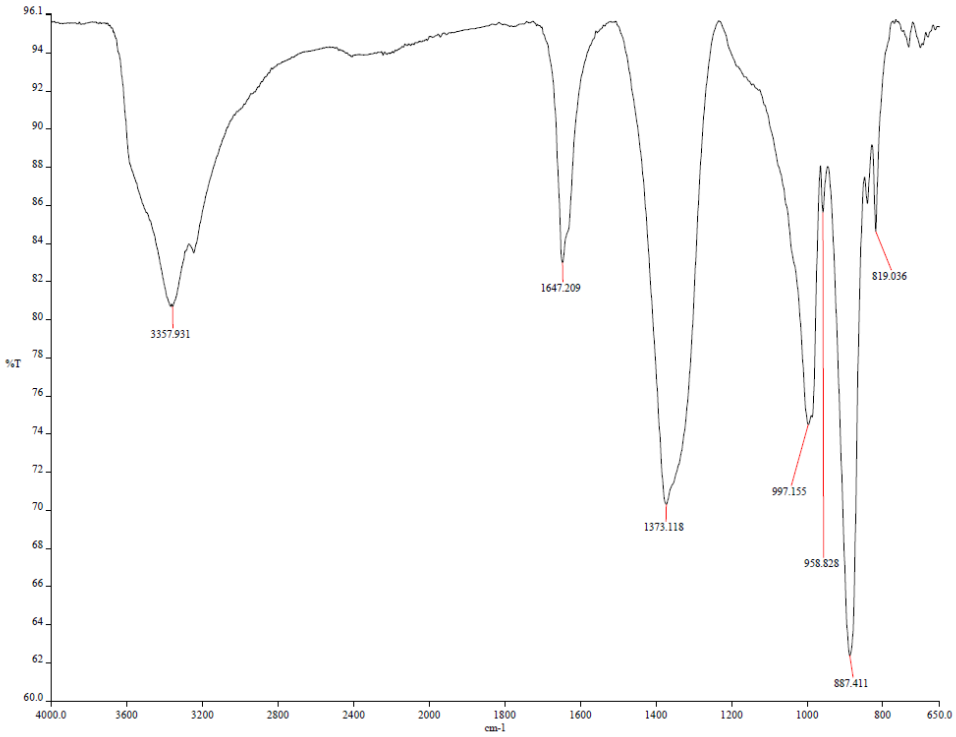
Bakır ve kadmiyum ikili çalışmaları için gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen veriler Şekil 6.17 (a) ve (b)'de gösterilmektedir.50 mg/L başlangıç konsantrasyonlarına sahip ikili çözeltide bakır gideriminin 3 saat sonunda %78,92 seviyesine ve deney sonunda maksimum %86,75 seviyesine ulaştığı,3-24 saat aralıklarında ise denge konumuna geldiği kadmiyum gideriminde ise 3 saat sonunda %27,16 seviyesine ulaştıktan sonra yine kısmi desorpsiyonlar ve adsorpsiyonlar dışında denge konumuna geldiği,100 mg/L üzerinde yapılan deneylerde ise kadmiyum verimliliğinin oldukça düştüğü ve deney sonuna kadar maksimum %6,6 seviyesine ulaştığı, bakır gideriminin ise 3 saat sonunda %24,16 ve deney sonunda maksimum %37,38 seviyesine eriştiği gözlemlenmiştir. $q_t$ değerlerinde ise bakır iyonlarının her iki çözeltide de benzer seviyelere ulaştığı,50 mg/L için 40.95 ve 100 mg/L için ise 36.05 mg/g maksimum değerlere eriştiği, kadmiyum değerlerinin ise

çözelti konsantrasyonlarıyla ters orantılı olarak şekilde deney sonunda yaklaşık olarak yarı yarıya düştüğü ,50 mg/L için 14.75 mg/g seviyesine ulaştığı, 100 mg/L için ise 6.55 mg/g seviyelerine gerilediği gözlemlenmiştir.



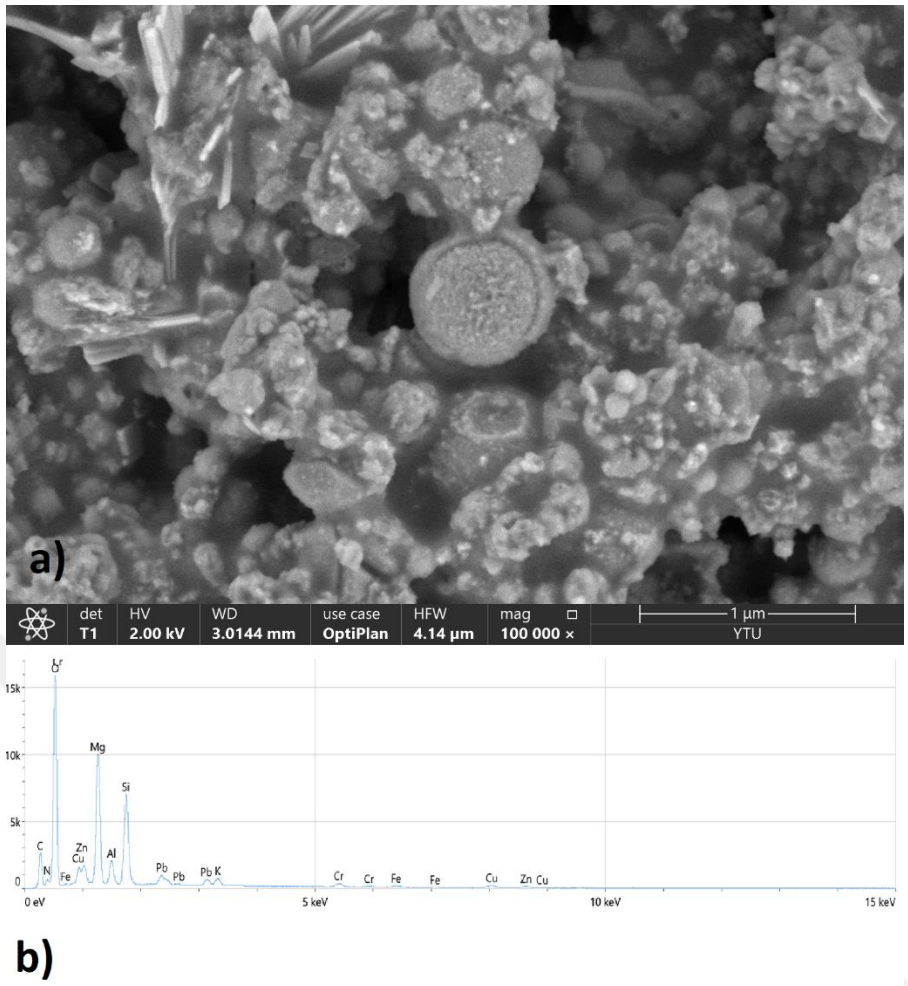

**Şekil 6.17** (Cu+Cd) ikili çalışması için FCA'nın adsorpsiyon kapasitesinin iyon cinsine ve ilk metal konsantrasyonuna göre (a) qt ve(b)%R verileri.

Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının kullanılan adsorbent üzerindeki adsorpsiyon mekanizmasını anlayabilmek için FT-IR analizleri yapılmıştır. Bu spektruma göre 3350 ile 3380 $cm^{-1}$ aralığında ve 1600 $cm^{-1}$ civarında gözlenen pikler ise –OH ve H-O-H bağları ile ilgilidir .Bu spektrumda yine hidroksil pikinin yarıldığı ve 820 $cm^{-1}$ civarında Cd-O bağına ait pikin geldiği görülmektedir [122]. Bu durum da Cu(II) iyonlarının hidroksil iyonlarının eşleşmemiş elektronları ile etkileşerek elektrostatik etkileşime girdiği, Cd(II) iyonlarının ise hidroksil grubundaki hidrojen ile yer değiştirdiğini göstermektedir.




**Şekil 6.18** Cu(II) ve Cd(II) ikili çalışmasına ait FT-IR spektrumları.

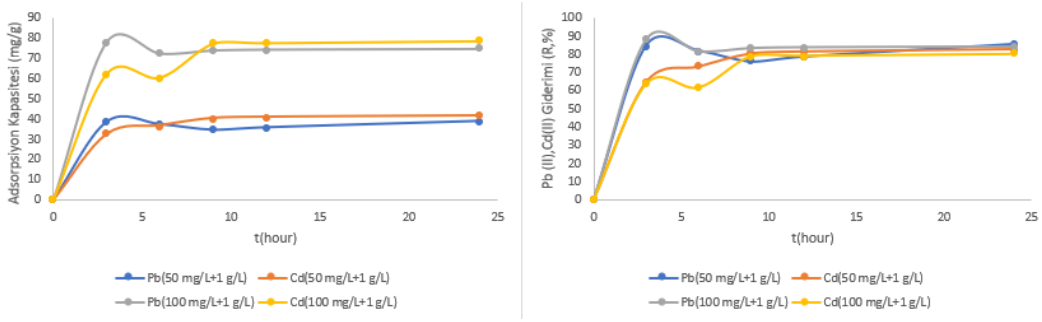
100 mg/L Cu(II), Cd(II) ikili çözeltisinin SEM Görüntüleri ve EDS sonuçları Şekil 6.19 (a) ve (b)' de incelenmiştir. Yapılan incelemelerde her iki iyonunda yüzeyle bulunan serbest bölgelerle temas ettikleri gözlemlenmiştir.




**Şekil 6.19** Cu(II) ve Cd(II) adsorpsiyonundan sonra WGFCA tozu için (a) 100k büyütmede SEM Görüntüsü (b) EDS analizi sonuçları.

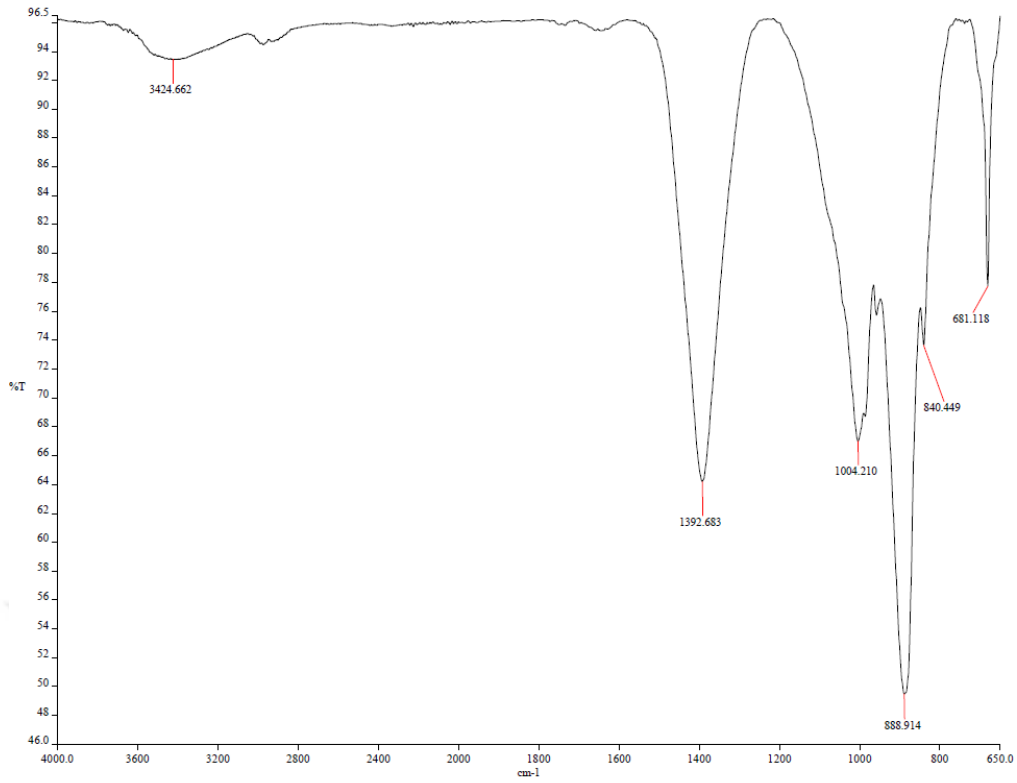
Kurşun ve kadmiyum ikili çalışmaları için gerçekleştirilen deneylerden elde edilen veriler Şekil 6.20 (a) ve (b)'de gösterilmektedir. Bu verilere göre 50 mg/L ve 100 mg/L ikili çözeltilerinde benzer sonuçlar alınmıştır. Bu deneyler sonucunda 50 mg/L ve 100 mg/L ikili çözeltilerinde kurşun giderimi 3 saat sonunda 50 mg/L için %85,48, 100 mg/L için ise maksimum %84,29 seviyesine ulaşmış ve deney sonuna kadar kısmi desorpsiyonlar dışında ciddi bir değişim gözlenmemiş, kadmiyum için ise hem 50 mg/L hem de 100 mg/L ikili çözeltileri üzerinde benzer sonuçlar alınmış,3 saat sonunda 50 mg/L ve 100 mg/L sırasıyla için %64,6 ve %63,75 verimlilik seviyelerine ulaştıktan sonra zamana bağlı olarak kademeli bir artış gözlemlenmiş ve 24 saat sonunda benzer verimlilik değerleri ve $q_t$ değerleri elde edilmiştir.50 mg/L ikili çözeltisi için gerçekleştirilen deneyde kurşun için 38.85 mg/g, kadmiyum için 41,35 mg/g ve 100 mg/L deneylerinde ise kurşun için 74.6

mg/g kadmiyum için ise 78.4 mg/g $q_t$ değerleri elde edilmiştir. Her iki deneyde benzer giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitesi verilerinin elde edilme sebebi yeterli rekabet ortamı oluşturulamaması ve adsorpsiyon kapasitesini etkileyen başlangıç konsantrasyonu ve adsorbent miktarı değerlerinin zorlayıcı olmamasıdır.



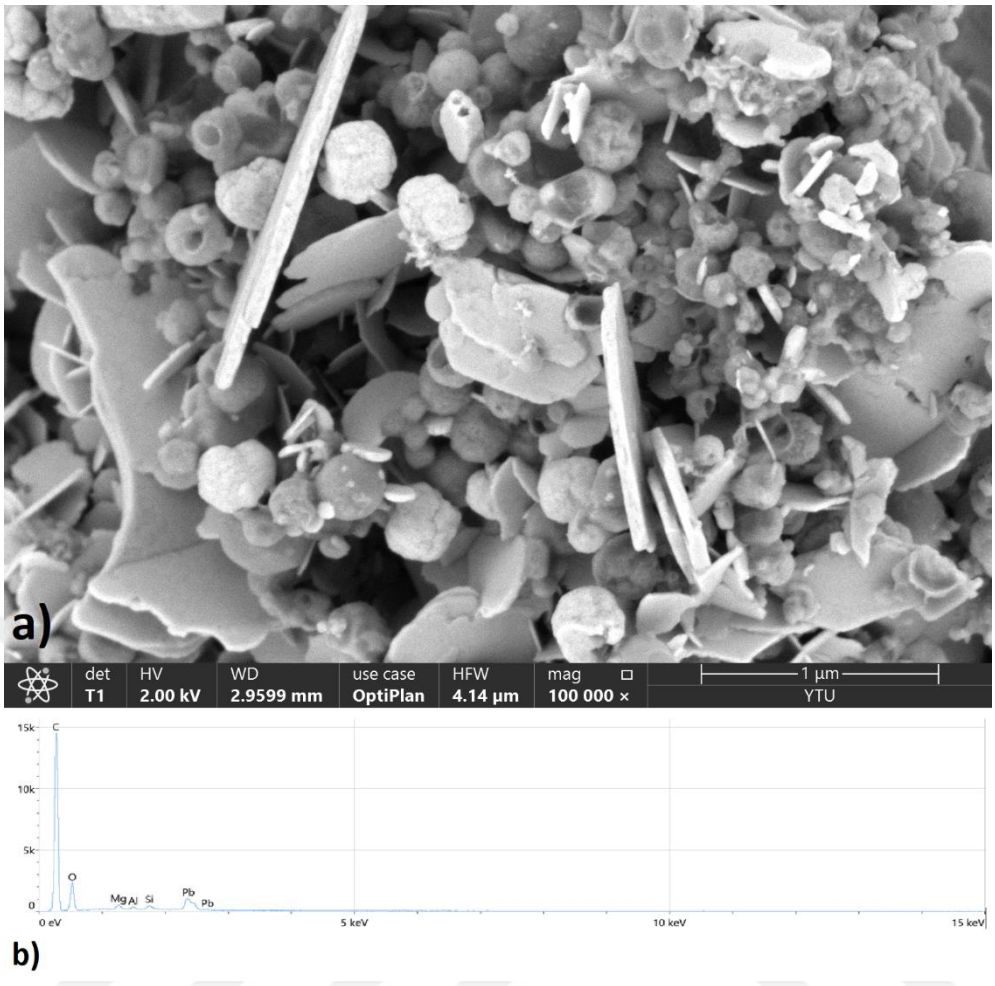

**Şekil 6.20** (Pb+Cd) ikili çalışması için FCA'nın adsorpsiyon kapasitesinin iyon cinsine ve başlangıç iyon derişimine göre (a) qt ve(b)%R verileri.

Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının kullanılan adsorbent üzerinde oluşturdukları adsorpsiyon mekanizmasını anlamak için FT-IR analizleri yapılmıştır. Spektruma göre 900 ile 1200 $cm^{-1}$ aralığında gelen pikler FCA yapısında bulunan Si-O-T (T:Si ya da Al) bağı ile ilgilidir [107],[108]. 3350 ile 3380 $cm^{-1}$ aralığında ve 1390 cm−1 civarında gözlenen pikler ise –OH ve H-O-H bağları ile ilgilidir [119]. Pb(II) ve Cd(II) iyonun adsorpsiyonu sonrasında WGFCA yapısında bulunan hidroksil pikinin şiddetinin azaldığı görülmektedir. 680 $cm^{-1}$ ile 880 $cm^{-1}$ civarında gözlenen pikler sırasıyla Pb-O ve Cd-O yapılarının oluştuğunu göstermektedir ki bu durum her iki iyonun adsorbent ile kimyasal etkileşime girdiğini desteklemektedir [121],[122].




**Şekil 6.21** Pb(II) ve Cd(II) ikili çalışmasına ait FT-IR spektrumları.

100 mg/L Cu(II), Cd(II) ikili çözeltisinin SEM Görüntüleri ve EDS sonuçları Şekil 6.22'(a) ve (b)' de incelenmiştir. Yapılan incelemelerde her iki iyonunda yüzeyle bulunan serbest bölgelerle temas ettikleri, ancak kadmiyum temasının daha düşük olduğu EDS sonuçlarından gözlemlenmiştir.

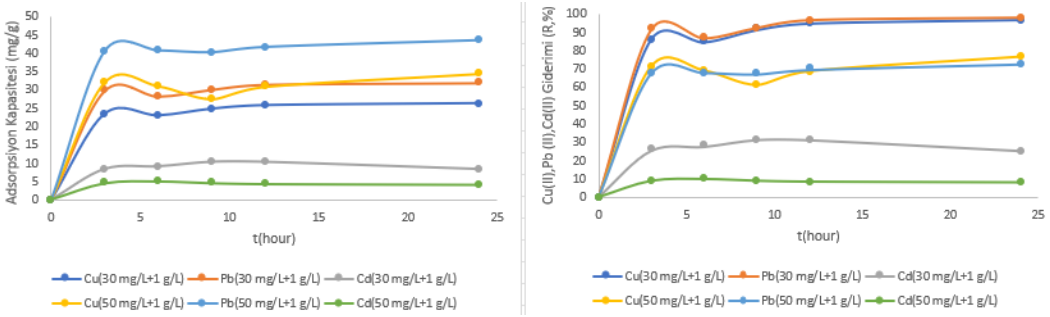



**Şekil 6.22** Pb(II) ve Cd(II) adsorpsiyonundan sonra WGFCA tozu için (a) 100k büyütmede SEM Görüntüsü (b) EDS analizi sonuçları.

Tekli, ikili ve üçlü sistemlerde ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda adsorbentin seçicilik sırasını ve adsorpsiyon verimliliğini kullanılan iyonların elektronegativitesi, iyonik yarıçapı ve hidrat iyon yarıçapı gibi özellikleri belirlemektedir. Çalışma esnasında kullanılan iyonların elektronegativiteleri [$Pb^{+2}$(2.33) > $Cu^{+2}$(1.9) > $Cd^{+2}$(1.69)] şeklindedir [123],[124].

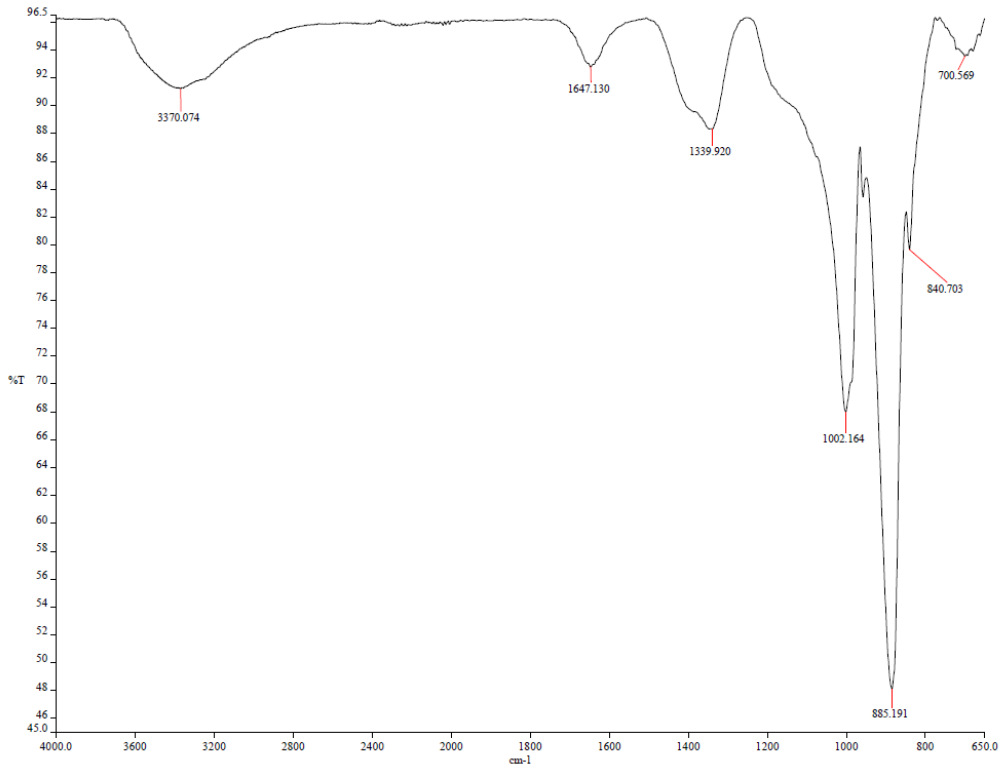
Tablo 6.4'te kurşun, kadmiyum ve bakır iyonları için bazı iyonik özellikler yer almaktadır. Tablo incelendiğinde elektronegativitesi en fazla olan ağır metal iyonlarının kurşun iyonları, en düşük olanın ise kadmiyum iyonları (Pb+2 > Cu+2 > Cd+2) şeklinde olduğu gözlemlenmektedir. Bu nedenle, adsorbentin kurşun iyonlarını adsorplama yeteneğinin bakır ve kadmiyum iyonlarına kıyasla daha fazla olacağı öngörülebilir. Kurşun, bakır ve kadmiyum ağır metallerinin hidrat iyon yarıçapları sırasıyla 4,01°A, 4,19°A ve 4,26°A'dur, en düşük hidrat iyon yarıçapına sahip kurşun ağır metalinin adsorbent yüzeyine adsorbe olması bu durumda daha

kolay olmaktadır. Hidrat iyon yarıçapı, çözücünün sıvı olduğu mekanizmalarda su molekülleri ile çevrilmiş pozitif veya negatif yüklü iyonların sahip olduğu yarıçap olarak tanımlanmaktadır [123],[124].



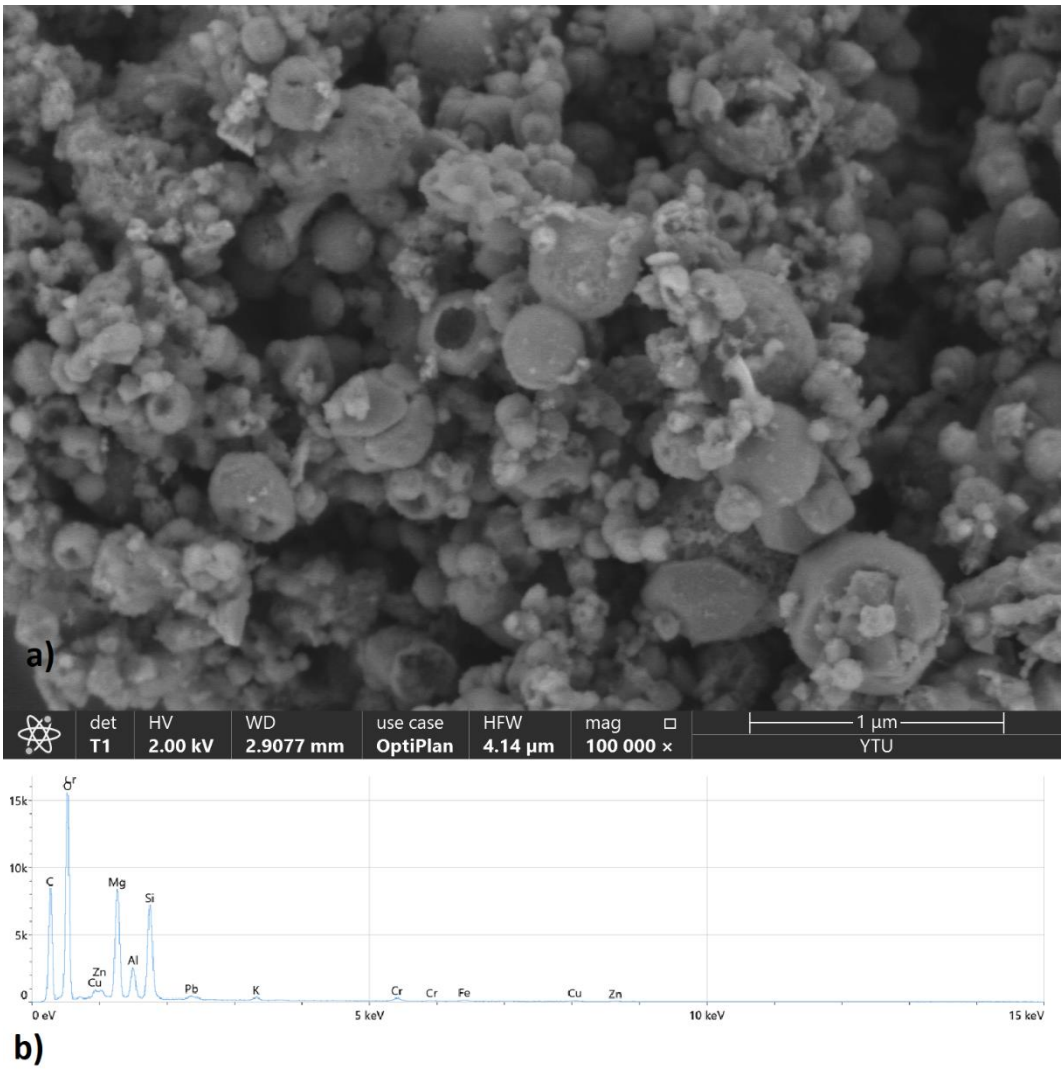

**Şekil 6.23** (Pb+Cu+Cd) ikili çalışması için FCA'nın adsorpsiyon kapasitesinin iyon cinsine ve ilk metal konsantrasyonuna göre (a) qt ve(b)%R verileri.

Cu(II),Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının WGFCA üzerinde oluşan adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek için FT-IR analizleri yapılmıştır. Spektruma göre 900 ile 1200 $cm^{-1}$ aralığında gelen pikler FCA yapısında bulunan Si-O-T (T:Si ya da Al) bağı ile ilgilidir [107],[108]. 3350 ile 3380 $cm^{-1}$ aralığında, 1600 ve 1300 $cm^{-1}$ civarında gözlenen pikler ise OH- ve H-O-H bağları ile ilgilidir [119]. FCA'nın farklı metallere olan etkileşimleri , FT-IR analizlerinde elde edilen piklerde önemli değişiklere neden olmaktadır. Temel adsorpsiyon mekanizması açısından Cu(II),Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının hidrolize olmuş FCA ile etkileşimi metal iyonunun türüne göre hem fiziksel ve hem de kimyasal adsorpsiyon üzerinden gerçekleşmiştir. Özellikle 3370 $cm^{-1}$'de gözlenen hidroksil pikinin yarıldığı görülmektedir ki bu durum ilgili iyonların hidroksil grupları ile etkileşimi ile açıklanabilir. Bu noktada, özellikle Cu(II) iyonlarının hidroksil grupları üzerindeki eşleşmemiş elektronlar olan etkileşimi, bu pik yarılmasına sebep olmaktadır [120]. 700 $cm^{-1}$ ile 800 $cm^{-1}$ arasında gözlenen pikler ise Pb-O ve Cd-O bağını göstermektedir.




**Şekil 6.24** Cu(II),Pb(II) ve Cd(II) üçlü çalışmasına ait FT-IR spektrumları.

Şekil 6.25 (a)'da verilen 100k büyütmedeki SEM görüntüsüne göre WGFCA yüzeyinde yer alan serbest bölgelerin yüzey alanında biriken bakır, kurşun ve kısmi kadmiyum iyonları görüntülenmiştir.(b)'de verilen EDS analizi sonuçları bu durumu destekler niteliktedir.




**Şekil 6.25** Cu(II),Pb(II) ve Cd(II) üçlü iyon sistemi çalışmasının (a)100k büyütmede SEM görüntüsü (b) EDS analizi sonuçları.

**Tablo 6.4** Kurşun, bakır ve kadmiyum iyonlarının özellikleri [123],[124].

| **Metal İyonu** | **Elektronegativite** | **İyonik yarıçap (°A)** | **Hidrat iyon yarıçapı (°A)** |
|---|---|---|---|
| $Pb^{+2}$ | 2,33 | 1,12 | 4,01 |
| $Cu^{+2}$ | 1,9 | 0,73 | 4,19 |
| $Cd^{+2}$ | 1,69 | 1,03 | 4,26 |

# 7
# SONUÇ

Bu çalışmada Cu(II), Pb(II), Cd(II) iyonlarının tekli ve çoklu kombinasyonlarını adsorbe etmek için magnezyum silikat tabanlı bir malzeme olan ferrokrom külü yıkama, öğütme gibi çeşitli ön işlemlere tabi tutulduktan sonra adsorbent olarak kullanıldı. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edildi:

1. Ham haldeki FCA adsorbenti ön işlem görmediği zaman adsorpsiyon işlemi sırasında çözünerek suya salınacak olan toksik krom, demir ve çinko iyonlarını uzaklaştırmak için ferrokrom külüne bir yıkama ön işlemi uygulanmıştır. Ayrıca FCA'nın yüzey alanını artırmak için öğütme işlemi de uygulanmıştır. Yapılan bu işlemler neticesinde hem adsorbentin verimliliği artmış hem de zararlı ağır metal iyonları yapıdan uzaklaştırılmıştır

2. 3'ten düşük pH seviyelerinde H+ iyonu konsantrasyonunun artması nedeniyle adsorpsiyon olumsuz bir şekilde etkilenir. Bu etkilenmenin nedeni H+ iyonlarının tıpkı ağır metal iyonları gibi adsorbentin yüzeyindeki bağlanma noktalarına olan adsorbe olma isteğidir. Bu durumda rekabet ortamı artacağı için adsorpsiyon veriminde de bir düşüş yaşanmaktadır. Öte yandan, pH değeri 6'dan büyük olduğunda çözelti konsantrasyonunda hidroksil (OH-) gruplarında bir artış olur. OH- yapıları ağır metal iyonlarıyla bağ kurma eğilimindedir ve çözelti içerisinde bulunan Cu(II), Pb(II), Cd(II) iyonlarıyla bağ kurarak $Cu(OH)_2$, $Pb(OH)_2$ ve $Cd(OH)_2$ oluşmasına ve bu bileşiklerin adsorbent yüzeyine yapışmayarak direkt olarak çözelti içerisine çökmesine, dolayısıyla adsorpsiyon verimliliğinde düşüşe neden olur. Bu nedenle pH değerinin 3 ile 6 arasında olması uygundur.

3.Bakır adsorpsiyon deneylerinde pH 2 deneyi dışında oldukça yüksek giderim verimi değerleri alınmasına rağmen adsorpsiyon kapasitesi değerlerinde daha sağlıklı ve yüksek değerlilikte bir veri alınabilmesi için adsorbentin sınırlarını zorlamanın kapasite artışına neden olacağı söylenebilir. Bu sonucu elde edebilmek için adsorbent miktarını azaltarak ya da çözelti konsantrasyonunu arttırarak çeşitli kombinasyonlar altında deneyler gerçekleştirmek pratik bir çözüm olur.

4.Kurşun adsorpsiyonu deneylerinde adsorbentin adsorplama sınırları zorlanmış ve diğer tekli deneylere göre çok daha yüksek bir kapasite değeri elde edilmiştir. Bu durum kurşun iyonlarının iyonik özellikleri ve deney şartları ile açıklanabilir.

5.Kadmiyum deneylerinde en düşük verimlilik değerleri elde edilmiştir. Yine bu durum kadmiyum iyonlarının iyonik özelliklerinin diğer iki ağır metal iyonundan zayıf bir durumda olmasıyla açıklanabilir.

6.Kurşun-bakır ikili adsorpsiyon deneylerinde 50 mg/L deneyinde giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitesi değerlerinde benzer sonuçlar alınmıştır ancak 100 mg/L deneyinde kurşun iyonlarının bakır iyonlarına göre iki kat daha iyi adsorbe olabileceği sonucuna ulaşılmıştır bu durum tekli deney sonuçlarıyla örtüşmektedir. Ayrıca daha düşük çözelti konsantrasyonunda rekabetçi bir ortam oluşmamışken daha yüksek konsantrasyonda yapılan deneyde oluşan rekabet ortamı ile iki ağır metal iyonunun birbirleriyle olan ilişkisi ve adsorpsiyon potansiyelleri daha sağlıklı bir şekilde gözlemlenmiştir.

7.Bakır-kadmiyum ikili adsorpsiyon deneylerinde 50 mg/L ve 100 mg/L için yapılan karşılaştırmada adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimi değerleri incelendiğinde bakır iyonlarının yüzeye daha rahat bir şekilde adsorplandığı, çözelti konsantrasyonu artışına bağlı olarak da bu değerlerin her iki iyon için düştüğü ve düşük konsantrasyon verilerine göre iki iyon arasındaki verim farkının daraldığı gözlemlenmiştir.

8.Üçlü çözeltide her iki deney için sırasıyla en yüksek giderim verimi Pb(II) > Cu(II) > Cd(II) şeklinde olmuştur. Bu durum iyonların elektronegativite değerleri [$Pb^{+2}$ (2.33) > $Cu^{+2}$ (1.9) > $Cd^{+2}$ (1.69)] ve hidrat iyon yarıçapları[$Pb^{+2}$ (4,01°A) > $Cu^{+2}$ (4,19°A) > $Cd^{+2}$ (4,26°A)] arasındaki ilişki ile açıklanabilir.

9.Yapılan çalışmalar sonucunda ferrokrom baca tozunun (FCA) uygulanan ön işlemler sonrasında hem gösterdiği adsorpsiyon özellikleri hem de üretim maliyeti ve sürecinin daha uygun ve pratik olması nedeniyle adsorpsiyon çalışmalarında kullanılabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

# KAYNAKÇA


[1] J. Dong, Y. Du, R. Duyu, Y. Shang, S. Zhang and R.Han, "Adsorption of copper ion from solution by polyethylenimine modified wheat straw," *Bioresource Technology Reports,* vol. 6, pp. 96–102, 2019 . https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.02.011

[2] F. Fu and Q. Wang, "Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review," *Journal of Environmental Management,* vol. 92, no. 3, pp. 407–418, 2011 . https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011

[3] K.H. Vardhan, P.S. Kumar and R.C. Panda, "A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives," *Journal of Molecular Liquids,* vol. 290, 2019 . https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111197

[4] F.W. Pontius, "Defining a Safe Level for Copper in Drinking Water," *Journal-American Water Works Association,* vol. 90, no. 7, pp. 18–102, 1998 https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1998.tb08465.x

[5] J.L. Gardea-Torresdey, L. Tang and J.M. Salvador, "Copper adsorption by esterified and unesterified fractions of Sphagnum peat moss and its different humic substances," *Journal of Hazardous Materials,* vol. 48, 1996. https://doi.org/10.1016/0304-3894(95)00156-5

[6] L. Fawkes and G. Sansom, "Preliminary Study of Lead-Contaminated Drinking Water in Public Parks-An Assessment of Equity and Exposure Risks in Two Texas Communities," *International journal of environmental research and public health,* vol. 18, no. 12, 2021. https://doi.org/10.3390/ijerph18126443

[7] E. Giannakopoulos, K.C. Christoforidis, A. Tsipis, M. Jerzykiewicz and Y.Deligiannakis, "Influence of Pb(II) on the radical properties of humic substances and model compounds," *Journal of Physical Chemistry A,* vol. 109 no. 10, pp. 2223–2232, 2005. https://doi.org/10.1021/jp045121q

[8] D. Robati, "Pseudo-second-order kinetic equations for modeling adsorption systems for removal of lead ions using multi-walled carbon nanotube," *Journal of Nanostructure in Chemistry,* vol. 3, no. 1, 2013. https://doi.org/10.1186/2193-8865-3-55

[9] M.M. Matlock, B.S. Howerton and D.A. Atwood, "Chemical precipitation of heavy metals from acid mine drainage," *Water Research,* vol. 36, 2002. https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00149-5

[10] B. Alyüz and S. Veli, "Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins," *Journal of Hazardous Materials,* vol. 167, no. 1–3, pp. 482–488, 2009. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.006

[11] M. Raffin, E. Germain and S. Judd, "Wastewater polishing using membrane technology: A review of existing installations," *Environmental Technology (United Kingdom),* vol. 34, no. 5, pp. 617–627, 2013. https://doi.org/10.1080/09593330.2012.710385

[12] B.K.C. Chan and A.W.L. Dudeney, "Reverse osmosis removal of arsenic residues from bioleaching of refractory gold concentrates," *Minerals Engineering*, vol. 21, no. 4, pp. 272–278, 2008. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.10.003

[13] A. Mahar, P.Wang, A. Ali, M.K. Awasthi, A.H. Lahori, Q. Wang, R. Li and Z. Zhang, "Challenges and opportunities in the phytoremediation of heavy metals contaminated soils: A review," *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 126, pp. 111–121, 2016. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.12.023

[14] M. Ince and O. Kaplan Ince, "An Overview of Adsorption Technique for Heavy Metal Removal from Water/Wastewater: A Critical Review," *International Journal of Pure and Applied Sciences*, vol. 3, no. 2, pp. 10-19, 2017. https://doi.org/10.29132/ijpas.358199

[15] G. San Miguel, S.D. Lambert and N.J.D. Graham, "A practical review of the performance of organic and inorganic adsorbents for the treatment of contaminated waters," *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 81, no. 10, pp. 1685–1696, 2006. https://doi.org/10.1002/jctb.1600

[16] A.S. Dhmees, N.M. Khaleel and S.A. Mahmoud, "Synthesis of silica nanoparticles from blast furnace slag as cost-effective adsorbent for efficient azo-dye removal," *Egyptian Journal of Petroleum*, vol. 27, no. 4, pp. 1113–1121, 2018. https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2018.03.012

[17] X. Li, M. Ji, L.D. Nghiem, Y. Zhao, D.Liu, Y. Yang, Q. Wang, Q.T. Trinh, D.V.N. Vo, V.Q. Pham and N.H. Tran, "A novel red mud adsorbent for phosphorus and diclofenac removal from wastewater," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 303, 2020 https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112286

[18] V.S. Munagapati, V. Yarramuthi, Y. Kim, K.M. Lee and D.S. Kim, "Removal of anionic dyes (Reactive Black 5 and Congo Red) from aqueous solutions using Banana Peel Powder as an adsorbent," *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 148, pp. 601–607, 2018 https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.10.075

[19] H. Zhang, X. Wu, Y. Yuan, D. Han, F. Qiao and H. Yan "An ionic liquid functionalized graphene adsorbent with multiple adsorption mechanisms for pipette-tip solid-phase extraction of auxins in soybean sprouts," *Food Chemistry*, vol. 265, pp. 290–297, 2018. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.05.090

[20] T.H. Tran, A.H. Le, T.H. Pham, D.T. Nguyen, S.W. Chang, W.J. Chung and D.D. Nguyen, "Adsorption isotherms and kinetic modeling of methylene blue dye onto a carbonaceous hydrochar adsorbent derived from coffee husk waste," *Science of the Total Environment*, vol. 725, 2020. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138325

[21] Y. Wang, H. Li, S. Cui and Q. Wei, "Adsorption behavior of lead ions from wastewater on pristine and aminopropyl-modified blast furnace slag" *Water (Switzerland)*, vol. 13 no. 19, 2021. https://doi.org/10.3390/w13192735

[22] B.A.V.R Kumar, L. Keshav, P.A Sivanantham, G.G.V. Arokiaraj, D.R.Z. Rahman, P.M. Kumar and D. Somashekar, "Comprehensive Characterization of Ferrochrome Slag and Ferrochrome Ash as Sustainable Materials in

Construction," *Journal of Nanomaterials,* pp. 1-12, 2022. https://doi.org/10.1155/2022/8571055

[23] P.K. Acharya and S.K. Patro, "Utilization of ferrochrome wastes such as ferrochrome ash and ferrochrome slag in concrete manufacturing," *Waste Management and Research,* vol. 34 no. 8, pp. 764–774, 2016. https://doi.org/10.1177/0734242X16654751

[24] C.R. Panda, K.K. Mishra, K.C. Panda, B.D. Nayak, B and B.B. Nayak, "Environmental and technical assessment of ferrochrome slag as concrete aggregate material," *Construction and Building Materials,* vol. 49, pp. 262–271, 2013. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.08.002

[25] Z. Wang, G. Huang, C. An, L. Chen and J. Liu, "Removal of copper, zinc and cadmium ions through adsorption on water-quenched blast furnace slag," *Desalination and Water Treatment,* vol. 57, no. 47, pp. 22493–22506, 2016. https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1135084

[26] A. Yehia, F.H. Abd El-Rahiem and R.S. El-Taweel, "Removal of heavy metals from aqueous solutions by unburned carbon separated from blast furnace flue dust," *Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy,* vol. 117, no. 4, pp. 205–208, 2008. https://doi.org/10.1179/174328507X249783

[27] G. Buema, M. Harja, N. Lupu, H. Chiriac, L. Forminte, G. Ciobanu, D. Bucur and R.D. Bucur, "Adsorption performance of modified fly ash for copper ion removal from aqueous solution," *Water (Switzerland),* vol. 13, no. 2, 2021. https://doi.org/10.3390/w13020207

[28] M. Harja, G. Buema, D.M. Sutiman, C. Munteanu and D. Bucur, "Low cost adsorbents obtained from ash for copper removal," *Korean Journal of Chemical Engineering,* vol. 29, no. 12, pp. 1735–1744, 2012. https://doi.org/10.1007/s11814-012-0087-z

[29] H. Liu, Z. Mo, L. Li, F. Chen, Q. Wu and L. Qi, "Efficient Removal of Copper(II) and Malachite Green from Aqueous Solution by Magnetic Magnesium Silicate Composite," *Journal of Chemical and Engineering Data,* vol. 62, no. 10, pp. 3036–3042, 2017. https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00041

[30] R. Huang, M. Wu, T. Zhang, D. Li, P. Tang and Y. Feng, "Template-free Synthesis of Large-Pore-Size Porous Magnesium Silicate Hierarchical Nanostructures for High-Efficiency Removal of Heavy Metal Ions," *ACS Sustainable Chemistry and Engineering,* vol. 5, no. 3, pp. 2774–2780, 2017. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00140

[31] K. Liu, B. Zhu, Q. Feng, Q. Wang, T. Duan, L. Ou, G. Zhang and Y. Lu, "Adsorption of Cu(II) ions from aqueous solutions on modified chrysotile: Thermodynamic and kinetic studies," *Applied Clay Science,* vol. 80–81, pp. 38–45, 2013. https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.05.014

[32] C.E. Choong, G. Lee, M. Jang, C.M. Park and S. Ibrahim, "One step hydrothermal synthesis of magnesium silicate impregnated palm shell waste activated carbon for copper ion removal," *Metals,* vol. 8 no. 10, 2018. https://doi.org/10.3390/met8100741

[33] C.X. Gui, Q.Q. Wang, S.M. Hao, J. Qu, P.P. Huang, C.Y. Cao, W.G. Song and Z.Z. Yu, "Sandwichlike magnesium silicate/reduced graphene oxide nanocomposite for enhanced Pb2+ and methylene blue adsorption," *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 6, no. 16, pp. 14653–14659, 2014. https://doi.org/10.1021/am503997e

[34] C.Y. Cao, F. Wei, J. Qu and W.G. Song, "Programmed synthesis of magnetic magnesium silicate nanotubes with high adsorption capacities for lead and cadmium ions," *Chemistry-A European Journal*, vol. 19, no. 5, pp.1558–1562, 2013. https://doi.org/10.1002/chem.201203986

[35] J. Zhang, L. Dang, M. Zhang, Q. Lu and S. Zhao, "Characterization of mesoporous magnesium silicate with hierarchical structure and its adsorption performance for dye and lead ion," *Surfaces and Interfaces*, vol. 8, pp. 112–118, 2017. https://doi.org/10.1016/j.surfin.2017.05.005

[36] C.E. Choong, S. Ibrahim, Y. Yoon and M. Jang, "Removal of lead and bisphenol A using magnesium silicate impregnated palm-shell waste powdered activated carbon: Comparative studies on single and binary pollutant adsorption," *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 148, pp. 142–151, 2018. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.10.025

[37] C.Y. Cao, J. Qu, F. Wei, H. Liu and W.G. Song, "Superb adsorption capacity and mechanism of flowerlike magnesium oxide nanostructures for lead and cadmium ions," *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 4, no. 8, pp. 4283–4287, 2012. https://doi.org/10.1021/am300972z

[38] Z. Sun, Y. Liu and C. Srinivasakannan, "One-pot fabrication of rod-like magnesium silicate and its adsorption for Cd2+," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 8, no. 5, 2020. https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104380

[39] R. Huang, L. He, T. Zhang, D. Li, P. Tang, Y. Zhao and Y. Feng, "Fabrication and adsorption behavior of magnesium silicate hydrate nanoparticles towards methylene blue" *Nanomaterials*, vol. 8, no. 5, 2018. https://doi.org/10.3390/nano8050271

[40] T. Xiong, X. Yuan, X. Chen, Z. Wu, H. Wang, L. Leng, H. Wang, L. Jiang and G. Zeng, "Insight into highly efficient removal of cadmium and methylene blue by eco-friendly magnesium silicate-hydrothermal carbon composite" *Applied Surface Science*, vol. 427, pp. 1107–1117, 2018. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.115

[41] R.S. Krishna, J. Mishra, M. Zribi, F. Adeniyi, S. Saha, S. Baklouti, F.U.A Shaikh and H.S. Gökçe, "A review on developments of environmentally friendly geopolymer technology," *Materialia*, vol. 20, 2021. https://doi.org/10.1016/j.mtla.2021.101212

[42] C.T. Chiou, "Fundamentals of the Adsorption Theory," *Partition and Adsorption of Organic Contaminants in Environmental Systems*, pp. 39–52, 2003. https://doi.org/10.1002/0471264326.ch4

[43] N.N. Rudi, M.S. Muhamad, L. te Chuan, J. Alipal, S. Omar, N. Hamidon, N.H. Abdul Hamid, N. Mohamed Sunar, R. Ali and H. Harun, "Evolution of adsorption process for manganese removal in water via agricultural waste

adsorbents," *Heliyon*, vol. 6, no. 9, 2020. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05049

[44] H. Hu and K. Xu "Physicochemical technologies for HRPs and risk control," *High-Risk Pollutants in Wastewater*, pp. 169–207, 2020. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816448-8.00008-3

[45] P. Unnikrishnan and D. Srinivas, "Heterogeneous Catalysis," *Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals*, pp. 41–111, 2016. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801457-8.00003-3

[46] A. Ameri, S. Tamjidi, F. Dehghankhalili, A. Farhadi and M.A. Saati, "Application of algae as low cost and effective bio-adsorbent for removal of heavy metals from wastewater: a review study." *Environmental Technology Reviews*, vol. 9, no. 1, pp. 85–110, 2020. https://doi.org/10.1080/21622515.2020.1831619

[47] L.K. Wang, D.A. Vaccari, Y. Li and N.K. Shammas, "Chemical Precipitation" *Physicochemical Treatment Processes*, vol. 3 pp. 141-197, 2007. https://doi.org/10.1385/1-59259-820-x:141

[48] R. Chakraborty, A. Asthana, A.K. Singh, B. Jain and A.B.H. Susan, A. B. H, "Adsorption of heavy metal ions by various low-cost adsorbents: a review," *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, vol. 102, no. 2, pp. 342–379, 2022. https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1722811

[49] P. Pal, "Industry-Specific Water Treatment" *Industrial Water Treatment Process Technology*, pp. 243–511, 2017. https://doi.org/10.1016/b978-0-12-810391-3.00006-0

[50] M. Takht Ravanchi, T. Kaghazchi and A. Kargari, "Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review," *Desalination*, vol. 235, no. 1–3, pp. 199–244, 2009. https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.10.042

[51] E.O. Ezugbe and S. Rathilal, "Membrane technologies in wastewater treatment: A review" *Membranes* vol. 10, no. 5, 2020. https://doi.org/10.3390/membranes10050089

[52] A. Dyer, "Ion Exchange," Encyclopedia of Seperation Science , pp. 156-173, 2000. https://doi.org/10.1016/B0-12-226770-2/00081-8

[53] Y. Dahman, K. Deonanan, K. Dontsos and A. Iammateo, "Nanopolymers," *Nanotechnology and Functional Materials for Engineers*, pp. 121–144, 2017. https://doi.org/10.1016/b978-0-323-51256-5.00006-x

[54] P.R. Haddad, "İon Exchange Overview," *Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition)*, pp. 440-446, 2005. https://doi.org/10.1016/B0-12-369397-7/00283-1

[55] L.G. Berruex and R. Freitag, "Separation and Purification of Biochemicals," *Encyclopedia of Physical Science and Technology(Third Edition)*, pp. 651-673, 2003. https://doi.org/10.1016/B0-12-227410-5/00683-9

[56] C. Cobzaru and V. Inglezakis, "Ion Exchange," *Progress in Filtration and Separation*, pp. 425–498, 2015. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384746-1.00010-0

[57] M. Roy and R. Saha, "Dyes and their removal technologies from wastewater: A critical review," *Intelligent Environmental Data Monitoring for Pollution Management*, pp. 127–160, 2020. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819671-7.00006-3

[58] H. Jung and D. Pauly, "Water in the Pulp and Paper Industry," *Treatise on Water Science*, vol. 4, pp. 667-683, 2011. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53199-5.00100-7

[59] I. Bodík and J. Derco, "Evaluation of Anaerobic-Aerobic Wastewater Treatment Plant Operation*," Polish Journal of Environmental Studies*, vol. 14, no. 1, pp. 29-34, 2005.

[60] M. Mourabet, H. el Boujaady, A. el Rhilassi, H. Ramdane, M. Bennani-Ziatni, R.el Hamri and A. Taitai, "Defluoridation of water using Brushite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies," *Desalination*, vol. 278, no. 1–3, pp. 1–9, 2011. https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.05.068

[61] M.A.S.D. Barros, P.A. Arroyo and E.A. Silva, "General Aspects of Aqueous Sorption Process in Fixed Beds," *Mass Transfer - Advances in Sustainable Energy and Environment Oriented Numerical Modeling*, 2013. https://doi.org/10.5772/51954

[62] T.-H. Mu and H.-N. Sun, "Sweet Potato Leaf Polyphenols: Preparation, Individual Phenolic Compound Composition and Antioxidant Activity," *Polyphenols in Plants*, pp. 365–380, 2019. https://doi.org/10.1016/b978-0-12-813768-0.00022-0

[63] A. Proctor and J.F. Toro-Vazquez, "The Freundlich Isotherm in Studying Adsorption in Oil Processing," *Bleaching and Purifying Fats and Oils: Theory and Practice*, pp. 209–219, 2009. https://doi.org/10.1016/B978-1-893997-91-2.50016-X

[64] M. Schmal, "Adsorption–Desorption," *Heterogeneous Catalysis and its Industrial Applications*, pp. 27–62, 2016. https://doi.org/10.1007/978-3-319-09250-8_4

[65] D.G. Ellingsen, N. Horn and J. Aaseth, "Copper," *Handbook on the Toxicology of Metals*, pp. 529-546, 2007. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-369413-3.50081-1

[66] R. Barbera, R. Farre , M.J. Lagarda, "Copper Properties and Determination," *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*, pp. 1634-1639, 2003. https://doi.org/10.1016/B0-12-227055-X/00297-2

[67] Z. Abdul Majid and Z. Yaacob, "Alternatıve Piping Materıal For Malaysıan Fuel Gas Dıstrıbutıon," *Jurnal Teknologi*, vol. 35, no. 1, 2001. https://doi.org/10.11113/jt.v35.619

[68] J.P. Gray, N. Suhali-Amacher and S.D. Ray, "Metals and Metal Antagonists," *Side Effects of Drugs Annual*, vol. 39, pp. 197–208, 2017. https://doi.org/10.1016/bs.seda.2017.07.001

[69] M.I. Greenberg and D. Vearrier, "Metal fume fever and polymer fume fever," *Clinical Toxicology*, vol. 53, no. 4, pp. 195–203, 2015. https://doi.org/10.3109/15563650.2015.1013548

[70] A.M. Ghazi and J.R. Millette, “Lead,” *Environmental Forensics*, pp. 55-79, 1964. https://doi.org/10.1016/B978-012507751-4/50026-4

[71] C.J. Boreiko, “Materials Toxicity,” *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, pp. 233-240, 2009. https://doi.org/10.1016/B978-044452745-5.00393-2

[72] T. Sanders, Y. Liu, V.Buchner and P. Tchounwou, “ Neurotoxic Effects and Biomarkers of Lead Exposure: A Review” *De Gruyter*, vol. 24, no. 1, pp. 15-45, 2009. https://doi.org/10.1515/reveh.2009.24.1.15

[73] G. Nordberg, B. Fowler and M. Nordberg, “*Handbook on the Toxicology of Metals Fourth Edition*,” 2015.

[74] G. Ahmad, A. Nawaz, S. Nawaz, N.A. Shad, M.M. Sajid and Y. Javed, “ Nanomaterial-based gas sensor for environmental science and technology,” *Nanofabrication for Smart Nanosensor Applications*, pp. 229–252, 2020. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820702-4.00010-6

[75] M.I. Castro-González and M. Méndez-Armenta, “Heavy metals: Implications associated to fish consumption,” *Environmental Toxicology and Pharmacology,* vol. 26, no. 3, pp. 263-271, 2008. https://doi.org/10.1016/j.etap.2008.06.001

[76] W.C. Butterman and J.Plachy, “Mıneral Commodıty Profıles: Cadmıum,” *U.S. Geological Survey*, 2004. https://doi.org/10.3133/ofr02238

[77] M.R. Rahimzadeh, M.R. Rahimzadeh, S. Kazemi and A.A. Moghadamnia, “Cadmium toxicity and treatment: An update,” *Caspian Journal of Internal Medicine, Babol University of Medical Sciences,* vol. 8, no. 3, pp. 135–145, 2017. https://doi.org/10.22088/cjim.8.3.135

[78] N. Hossein-Khannazer, G. Azizi, S. Eslami, H. Alhassan Mohammed, F. Fayyaz, R. Hosseinzadeh, A.B. Usman, A.N. Kamali, H. Mohammadi, F. Jadidi-Niaragh, E. Dehghanifard and M. Noorisepehr, “The effects of cadmium exposure in the induction of inflammation,” *Immunopharmacology and Immunotoxicology*, vol. 42, no. 1, pp. 1–8, 2020. https://doi.org/10.1080/08923973.2019.1697284

[79] J. Zhang, H. Matsuura and F. Tsukihashi, “Processes for Recycling,” *Treatise on Process Metallurgy*, vol. 3, pp. 1507–1561, 2014. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096988-6.00036-5

[80] T.A. Branca, V. Colla, D. Algermissen, H. Granbom, U. Martini, A. Morillon, R. Pietruck and S. Rosendahl, “Reuse and recycling of by-products in the steel sector: Recent achievements paving the way to circular economy and industrial symbiosis in europe,” *Metals* vol. 10, no. 3, 2020. https://doi.org/10.3390/met10030345

[81] X. Li, P. Tang, J. Jiang, Q. Fu and G.Wen, “Control of zinc-containing dust agglomerates in basic oxygen furnace flue gas cleaning system,” *ISIJ International*, vol. 61, no. 3, pp. 763–772, 2021. https://doi.org/10.2355/isijinternational.isijint-2020-624

[82] S.K. Ray, G. Chattopadhyay and A.K. Ray, A. “Evaluation of Dust Generated from Basic Oxygen Furnace Steel Making,” *Journal of the Air and Waste*

*Management Association*, vol. 47, no. 6, pp. 716–721, 1997. https://doi.org/10.1080/10473289.1997.10463929

[83] N. Ma, "Recycling of basic oxygen furnace steelmaking dust by in-process separation of zinc from the dust," *Journal of Cleaner Production*, vol. 112, pp. 4497–4504, 2016. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.07.009

[84] T. KiranKumar and G.G. Roy, "A Review on Processing of Electric Arc Furnace Dust (EAFD) by Pyro-Metallurgical Processes," *Transactions of the Indian Institute of Metals*, vol. 75, no. 5, pp. 1101–1112, 2022. https://doi.org/10.1007/s12666-021-02465-6

[85] N.P. Nayak, "Characterization of blast furnace flue dust- an assessment for its utilization," *Materials Today: Proceedings*, vol. 50, pp. 2078–2083, 2022. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.09.417

[86] R. Baidya, S. Kumar Ghosh and U.V Parlikar, "Blast furnace flue dust co-processing in cement kiln – A pilot study," *Waste Management and Research*, vol. 37, no. 3, pp. 261–267, 2019. https://doi.org/10.1177/0734242X18816791

[87] J. Xu, N. Wang, M. Chen, Z. Zhou and H. Yu, "Comparative investigation on the reduction behavior of blast furnace dust particles during in-flight process in hydrogen-rich and carbon monoxide atmospheres," *Powder Technology*, vol. 366, pp. 709–721, 2020. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.03.025

[88] J. Basson and J. Daavittila, "High Carbon Ferrochrome Technology," *Handbook of Ferroalloys: Theory and Technology*, pp. 317–363, 2013. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097753-9.00009-5

[89] M.I. Gasik, "Technology of Chromium and Its Ferroalloys," *Handbook of Ferroalloys: Theory and Technology*, pp. 267–316, 2013. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097753-9.00008-3

[90] R.N. Statnykh, Y.I. Ostrovskii, A.A. Tsernikel and V.I. Zhuchkov, "Improving the production of low-carbon ferrochrome," *Steel in Translation*, vol. 43, no. 5, pp. 309–312, 2013. https://doi.org/10.3103/S0967091213050215

[91] E. Uğurlu, B. Birol, M. Gencten and Y. Bayrak, "Removal of Cu(II) Ions from Aqueous Solutions by Ferrochrome Ash: Investigation of Mechanism and Kinetics," *Water*, vol. 15, no. 6, 2023. https://doi.org/10.3390/w15061063

[92] L.B. Moyo, G.S. Simate and T.A. Mamvura, "Magnesium recovery from ferrochrome slag: kinetics and possible use in a circular economy," *Heliyon*, vol. 8, no. 12, 2022. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e12176

[93] I. Rashid, N.H. Daraghmeh, M.M. al Omari, B.Z. Chowdhry, S.A. Leharne, H.A. Hodali and A.A. Badwan, "Magnesium Silicate," *Profiles of Drug Substances, Excipients and Related Methodology*, vol. 36, pp. 241–285, 2011. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-387667-6.00007-5

[94] B. Corrin and A.G. Nicholson, "Occupational, environmental and iatrogenic lung disease," *Pathology of the Lungs*, pp. 327–399, 2011. https://doi.org/10.1016/b978-0-7020-3369-8.00007-0

[95] A.R. Lucaci, D. Bulgariu, M.C. Popescu and L. Bulgariu, "Adsorption of Cu(II) ions on adsorbent materials obtained from marine red algae Callithamnion corymbosum sp." *Water (Switzerland)*, vol. 12, no. 2, 2020. https://doi.org/10.3390/w12020372

[96] S.P. du Preez, J.P. Beukes, W.P.J. van Dalen, P.G. van Zyl, D. Paktunc and M.M. Loock-Hattingh, "Aqueous solubility of Cr(Vi) compounds in ferrochrome bag filter dust and the implications thereof," *Water SA*, vol. 43, no. 2, pp. 298–309, 2017. https://doi.org/10.4314/wsa.v43i2.13

[97] X.S. Wang and Y. Qin, "Equilibrium sorption isotherms for of Cu 2+ on rice bran," *Process Biochemistry*, vol. 40, no. 2, pp. 677–680, 2005. https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.01.043

[98] Z. Aksu and I.A. Işoğlu, "Removal of copper(II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp," *Process Biochemistry*, vol. 40, no. 9, pp. 3031–3044, 2005. https://doi.org/10.1016/j.procbio.2005.02.004

[99] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim and A. Ahmad, "Adsorption of copper (II) onto different adsorbents," *Journal of Dispersion Science and Technology*, vol. 31, no. 7, pp. 918–930, 2010. https://doi.org/10.1080/01932690903224003

[100] M.A. Zenasni, S. Benfarhi, A. Merlin, S. Molina, B. George and B. Meroufel, "Adsorption of Cu(II) on maghnite from aqueous solution: Effects of pH, initial concentration, interaction time and temperature," *Natural Science*, vol. 4 no. 11, pp. 856–868, 2012. https://doi.org/10.4236/ns.2012.411114

[101] R.A. Kleiv and K.L. Sandvik, "Modelling copper adsorption on olivine process dust using a simple linear multivariable regression model," *Minerals Engineering*, vol. 15, no. 10, pp. 737-744, 2002.

[102] L. Darmayanti, S. Notodarmodjo and E. Damanhuri, "Removal of copper (II) ions in aqueous solutions by sorption onto fly ash," *Journal of Engineering and Technological Sciences*, vol. 49, no. 4, pp. 546–559, 2017. https://doi.org/10.5614/j.eng.technol.sci.2017.49.4.9

[103] B. Abbar, A. Alem, S. Marcotte, A. Pantet, N.D. Ahfir, L. Bizet and D. Duriatti, "Experimental investigation on removal of heavy metals ($Cu^{2+}$, $Pb^{2+}$, and $Zn^{2+}$) from aqueous solution by flax fibres," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 109, pp. 639–647, 2017. https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.05.012

[104] S. Jellali, A.A. Azzaz, M. Jeguirim, H. Hamdi and A. Mlayah, "Use of lignite as a low-cost material for cadmium and copper removal from aqueous solutions: Assessment of adsorption characteristics and exploration of involved mechanisms," *Water (Switzerland)*, vol. 13 no. 2, 2021. https://doi.org/10.3390/w13020164

[105] P. Huang, Z. Li, M. Chen, H. Hu, Z. Lei, Q. Zhang and W. Yuan, "Mechanochemical activation of serpentine for recovering Cu (II) from wastewater" *Applied Clay Science*, vol. 149, pp. 1–7, 2017. https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.08.030

[106] P. Petrounias, A. Rogkala, P.P. Giannakopoulou, P. Lampropoulou, P. Koutsovitis, N. Koukouzas, .,N. Laskaris, P. Pomonis and K. Hatzipanagiotou, "Removal of Cu (II) from industrial wastewater using mechanically activated serpentinite," *Energies*, vol. 13 no. 9, 2020. https://doi.org/10.3390/en13092228

[107] A.F. Abdalqader, F. Jin and A. Al-Tabbaa, “Development of greener alkali-activated cement: Utilisation of sodium carbonate for activating slag and fly ash mixtures,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 113, pp. 66–75, 2016. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.12.010

[108] J. Qiu, Y. Zhao, J. Xing and X. Sun, “Fly Ash/Blast Furnace Slag-Based Geopolymer as a Potential Binder for Mine Backfilling: Effect of Binder Type and Activator Concentration. Advances” *Materials Science and Engineering*, 2019. https://doi.org/10.1155/2019/2028109

[109] R. Choudhary, S. Koppala and S. Swamiappan, “Bioactivity studies of calcium magnesium silicate prepared from eggshell waste by sol-gel combustion synthesis,” *Journal of Asian Ceramic Societies*, vol. 3, no. 2, pp. 173–177, 2015. https://doi.org/10.1016/j.jascer.2015.01.002

[110] H. Fu, X. Ding, C. Ren, W. Li, H. Wu and H. Yang, “Preparation of magnetic porous NiFe2O4/SiO2 composite xerogels for potential application in adsorption of Ce(iv) ions from aqueous solution,” *RSC Advances*, vol. 7, no. 27, pp. 16513–16523, 2017. https://doi.org/10.1039/c6ra27219c

[111] J.P. Chen and S. Wu, “Simultaneous adsorption of copper ions and humic acid onto an activated carbon,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 280, no. 2, pp. 334–342, 2004. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.029

[112] M. Poorsargol, Z. Razmara and M.M. Amiri, “The role of hydroxyl and carboxyl functional groups in adsorption of copper by carbon nanotube and hybrid graphene–carbon nanotube: insights from molecular dynamic simulation,” *Adsorption*, vol. 26, no. 3, pp. 397–405, 2020. https://doi.org/10.1007/s10450-020-00214-7

[113] P. Shekinah, K. Kadirvelu, P. Kanmani, P. Senthilkumar and V. Subburam, “Adsorption of lead(II) from aqueous solution by activated carbon prepared from Eichhornia,” *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 77, no. 4, pp. 458–464, 2002. https://doi.org/10.1002/jctb.576

[114] H.A. Abdel-Gawwad, S. Abd El-Aleem and A. Zayed, “Stabilization of hazardous lead glass sludge using reactive magnesia via the fabrication of lightweight building bricks,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 403, 2021. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124017

[115] N. Bektaş, B.A. Ağim and S. Kara, “Kinetic and equilibrium studies in removing lead ions from aqueous solutions by natural sepiolite,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 112, no. 1–2, pp. 115–122, 2004. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.04.015

[116] E. Sočo and J. Kalembkiewicz, “Comparison of adsorption of Cd(II) and Pb(II) ions on pure and chemically modified fly ashes,” *Chemical and Process Engineering - Inzynieria Chemiczna i Procesowa*, vol. 37, no. 2, pp. 215–234, 2016. https://doi.org/10.1515/cpe-2016-0018

[117] M. Chen, Q. Zhang, L. Jiang, H. Hu, C. Wang and Z. Li, “Mechanochemically incorporating magnesium sulfate into antigorite to provide active nucleation sites for efficient precipitation of cadmium ions from weak acidic solution,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 424, 2022. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127272

[118] B. Liu, C. Li, L. Zhang, Z. Liu, M. Kuang and X. He, "Fabrication of three-dimensional ordered macroporous/mesoporous magnesium oxide for efficient cadmium removal," *Ceramics International*, vol. 47, no. 16, pp. 22830–22838, 2021. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.301

[119] Z. Sun, D. Huang, X. Duan, W. Hong and J. Liang, "Functionalized nanoflower-like hydroxyl magnesium silicate for effective adsorption of aflatoxin B1," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 387, 2020. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121792

[120] Z. Sun, X. Duan, C. Srinivasakannan and J. Liang, "Preparation of magnesium silicate/carbon composite for adsorption of rhodamine B," *RSC Advances*, vol. 8, no. 14, pp. 7873–7882, 2018. https://doi.org/10.1039/c7ra12848g

[121] K.T. Arulmozhi and N. Mythili, "Studies on the chemical synthesis and characterization of lead oxide nanoparticles with different organic capping agents," *AIP advances*, vol. 3, no. 12, 2013. https://doi.org/10.1063/1.4858419

[122] K. Kaviyarasu, E. Manikandan, P. Paulraj, S.B. Mohamed and J. Kennedy, "One dimensional well-aligned CdO nanocrystal by solvothermal method," *Journal of alloys and compounds*, vol. 593, pp. 67-70, 2014. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.071

[123] N. Baylan, "*Bentonit ve Üzüm Çekirdeği Aktif Karbonunun Tekli ve Çoklu İyon Sistemlerindeki Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi*," Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2013

[124] A.V. Borhade, T.A. Kshirsagar, A.G. Dholi and J.A. Agashe, "Removal of heavy metals $Cd^{2+}$, $Pb^{2+}$, and $Ni^{2+}$ from aqueous solutions using synthesized azide cancrinite, $Na_8[AlSiO_4]_6(N_3)_{2.4}(H^2O)_{4.6}$," *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 60, no. 3, pp. 586–593, 2015. https://doi.org/10.1021/je500698x

# TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

**Konferans Bildirileri**

**1**. E. Uğurlu, B. Birol, M. Gencten and Y. Bayrak, "Investigation Of The Heavy Metal Adsorption Properties Of Ferrochrome Flue Dust," *International Marmara Sciences Congress (Imascon Autumn) Proceedings Book*, pp. 38, 2022. Kocaeli

**Makaleler**

**1**. E. Uğurlu, B. Birol, M. Gencten and Y. Bayrak, "Removal of Cu(II) Ions from Aqueous Solutions by Ferrochrome Ash: Investigation of Mechanism and Kinetics," *Water,* vol. 15, no. 6, 2023. https://doi.org/10.3390/w15061063

**Projeler**

**1**.Ferrokrom Üretiminde Açığa Çıkan Baca Tozlarının Sulu Sistemlerdeki Ağır Metal Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, FBA-2022-4987