

Kolemanit ve Üleksit Atığı ile Sulu Çözeltilerden Metilen Mavisi Giderimi: Kinetik ve İzoterm Değerlendirmesi

Gül Kaykıoğlu

Namık Kemal Üniversitesi Çorlu Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, +90 282 250 23 69,
gkaykioglu@nku.edu.tr

Geliş / Received: 28 Nisan (April) 2016
Kabul / Accepted: 4 Ekim (October) 2016
DOI: 10.18466/cbayarfbe.280670

Özet

Bu çalışmanın amacı, bor endüstrisinden elde edilmiş kolemanit (KA) ve üleksit (UA) atıkları ile metilen mavisi (MB) boyarmaddesinin adsorpsiyon performansının değerlendirilmesidir. Çalışmada kesikli denemelerde, sabit adsorban dozu (1 mg/L), farklı pH (9, 11 ve 13), farklı temas süresi (0, 1, 5, 15, 30, 60, 90 ve 120 dakika) ve farklı başlangıç boyarmadde miktarında (10, 20, 30, 40 ve 50 mg/L) gerçekleştirilmiştir. KA ve UA'na ait kimyasal özellikler ve SEM görüntüleri belirlenmiştir. UA ile boyarmadde adsorpsiyonunda çözeltinin pH'ı 9'dan 13'e yükseltildiğinde giderme veriminde önemli değişiklik olmamış ve adsorpsiyon hızlı bir şekilde gerçekleşmiştir. Bütün denemelerde artan temas süresi ile adsorpsiyon artış göstermiştir. KA ve UA'nda MB adsorpsiyonu için elde edilen R² değerlerine göre, Langmuir modeli Freundlich modeline göre daha uyumlu bulunmuştur. KA ve UA için elde edilmiş olan q_{max} değerleri sırasıyla 25.77 mg/g ve 47.62 mg/g'dir. KA ve UA'nda adsorpsiyon sırasıyla birinci derece ve ikinci derece kinetik modele uyumlu bulunmuştur. Lineer doğrular için elde edilen korelasyon katsayıları 1'e yakın bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler — Adsorpsiyon, kolemanit, metilen mavisi, renk giderimi, üleksit.

Removal of Methylene Blue with Colemanite and Ulexite Core Waste: Evaluation of Kinetic and Isotherm

Abstract

The objective of this study is to evaluate the performance of colemanite (KA) and ulexite (UA) core waste which were obtained from boran industry in the removal of methylene blue (MB) from aqueous solution. Batch studies were performed to evaluate the influences of various experimental parameters like pH (9, 11 and 13), initial concentration (10, 20, 30, 40, 50 mg/L), and contact time (0, 1, 5, 15, 30, 60, 90, and 120 min). The chemical properties and SEM images were determined of adsorbents. It was observed that the dye uptake by UA was not changed significantly when the pH of dye solution was increased from 9 to 13 and uptake of dye was rapid. The adsorption increased with increasing contact time in all experiments. According to R² values for the adsorption of MB on KA and UA, Langmuir model yields fit better than Freundlich model. The q_{max} values were obtained 25.77 mg/g and 47.62 mg/g for KA and UA, respectively. The pseudo-first order kinetic model and the pseudo-second order kinetic model yields the best fit for adsorption on KA and UA, respectively. The correlation coefficients of the model for the linear plots are very close to 1.

Keywords — Adsorption, colemanite, color removal, methylene blue, ulexite.

1 Giriş

Tekstil, kağıt, deri, boya, baskı, gıda ve plastik endüstrileri gibi bir çok endüstriyel faaliyette ürünleri renklendirmek için boyarmaddeler kullanılmaktadır. Boyarmadde kullanan endüstrilerde oluşan boyalı atıkların alıcı ortamlara doğrudan verilmesi, ciddi çevresel problemlere sebep olabilmektedir. Günümüzde, özellikle yoğun endüstriyel atıksu deşarjı yapılan bölgelerdeki alıcı ortamlarda, renk parametresi ve diğer kirleticiler rahatsız edici seviyelere ulaşmaktadır. Renk parametresi alıcı ortamlarda estetik bozulmaya yol açmakla birlikte ışık geçirgenliğini azaltmakta ve sucul canlı yaşamını olumsuz etkilemektedir. Ayrıca boyarmaddeler, biyolojik girişimlere ve oksidasyona dirençlidir. Biyolojik olarak parçalanmamaları ve canlılar üzerinde potansiyel toksisite oluşturmaları nedeni ile atıksu arıtımında problem yaratmaktadır [1]. Son yıllarda hem artılmış atıksuların tekrar kullanım ihtiyacı hem de Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ne renk parametresinin eklenmesinin bir sonucu olarak, atıksulardan rengin giderilmesi konusunda çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır. Atıksulardan renk giderimi konusunda kullanılan konvansiyonel yöntemler; oksidasyon, iyon değiştirme, aktif karbon adsorpsiyonu, membran teknolojisi ve koagülasyon ve flokülasyondur.

Renk gideriminde en etkili proseslerden biri adsorpsiyondur ve adsorban olarak çoğunlukla aktif karbon kullanılmaktadır. Ancak aktif karbon maliyetinin yüksek olması farklı materyallerden adsorban üretilmesi ve geliştirilmesi konusundaki çalışmaları hızlandırmıştır [2]. Geliştirilen adsorbanlar, endüstriyel atıklardan, tarımsal atıklardan, sentezlenmiş ürünlerden ve organik/inorganik materyallerden olabilmektedir.

Bor önemli endüstriyel hammaddelerden biri olup, Türkiye bor mineralleri bakımından zengin bir ülkedir. Mineral rezervleri, çeşitliliği ve özellikleri açısından dünyada ilk sıralarda yer almaktadır. Dünyada mevcut bor rezervlerinin %63'ü Türkiye'de ve %16,4'ü ise Amerika'dadır [3]. Bununla birlikte, ülkemizde boru konsantre halde elde edebilmek için yapılmakta olan zenginleştirme işlemleri sonucunda büyük hacimlerde atık oluşumu söz konusu olmaktadır. Bor endüstrilerinde oluşan atık miktarının 600 000 ton/yıl olduğu tahmin edilmektedir [4].

Türkiye'deki bor cevherlerinin başlıcaları kolemanit ve üleksittir. Kolemanit ($2CaO \cdot B_2O_3 \cdot 5H_2O$) atığı kompleks bir mineral olup, yapısında silika, kalsiyum, bor, magnezyum, demir ve potasyum oksitlerin ince partikülleri bulunmaktadır [5]. Üleksit ($NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$) atığında, çoğunlukla kalsit, dolomit bazı killer bulunmaktadır [6]. Üleksit için potansiyel belirleyiciler Ca^{2+} , $B_4O_7^{2-}$, H^+ ve OH^- iyonlarıdır. Bor atıkları açık arazilerde bekletilmekte ve her yıl büyük hacimlerde cevher atığı bekleme alanlarına eklenmektedir. Üleksit suda kolay çözünebilen bir mineraldir. Atıkların açık depolama alanlarında beklemesi durumunda yağmur suları ile çözünerek toprağa ve oradan da yeraltı ve yüzeysel sulara bor bulaşması riski söz konusu olabilmektedir [7]. Bor atıklarının değerlendirilmesi üzerine çalışmalar daha çok atık içerisindeki borun tekrar kazanılması (kalsinasyon, flotasyon vb.), uygun sektörlerde kullanılması (seramik, çimento vb.), depolama alanı ihtiyacının azatılması (santrifüj vb.) ve çevresel uygulamalarda kullanılması şeklinde olmaktadır [4-6, 8-19].

Bu çalışmada, Türkiye'de büyük bir potansiyele sahip bor endüstrisine ait kolemanit (KA) ve üleksit (UA) atıklarının adsorban olarak kullanılması ile tekstil endüstrisinde geniş kullanım alanına sahip metilen mavisi (MB) boyar maddesinin sulu çözeltilerden giderimi üzerine çalışılmıştır. Yapılan çalışmada, kullanılan adsorbanların boyarmadde adsorpsiyonuna etkisi pH, başlangıç boya konsantrasyonu ve temas süresi bazında değerlendirilmiş ve elde edilen sonuçlar kullanılarak kinetik ve izoterm belirlemesi yapılmıştır.

2 Materyal ve Metod

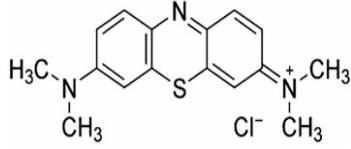
2.1 Adsorbanların hazırlanması

Çalışmada adsorban olarak kullanılan kolemanit ve üleksit maden atıkları Etimaden Bigadiç Bor işletmesinden temin edilmiştir. Atık materyaller öncelikle 1mm gözenek çapına sahip eleklerle elenmiş ve adsorpsiyon denemelerinde kullanılabilmesi için oda sıcaklığında saklanmıştır.

2.2 Adsorpsiyon çalışması

Metilen mavisi (MB) boyar maddesi tekstil ve kağıt endüstrisinde oldukça fazla miktarda kullanıma sahiptir [20]. Çalışmada adsorbat olarak kullanılan

MB boyar maddesi Merck markadır. MB boyar maddesinin yapısal formülü Şekil 1'de gösterilmiştir. 1 g/L stok boyar madde çözeltisi hazırlanmış, adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere hazırlanacak farklı boyarmadde konsantrasyonları (10-50 mg/L) stok çözeltinin distile suyla seyreltilmesi ile elde edilmiştir.



Şekil 1. MB'nun moleküler yapısı

Kesikli adsorpsiyon denemeleri, 25 °C'deki oda sıcaklığında yapılmış ve 250 rpm sabit çalkalama hızına sahip orbital çalkalayıcı kullanılmıştır. Renk gideriminde temas süresinin (0, 1, 5, 15, 30, 60, 90 ve 120 dakika), başlangıç boya konsantrasyonunun (10, 20, 30, 40 ve 50 mg/L) ve pH'ın (9, 11 ve 13) etkisi değerlendirilmiştir. Elde edilen verilere dayanarak kinetik ve izoterm belirlemesi yapılmıştır. Adsorban dozu 1 g/L'dir. Zamana bağlı olarak alınan numunelerde spektrofotometrik renk ölçümünün yapılabilmesi için 4000 rpm'de 5 dakika santrifüj işlemi (CN180 Nüvefuge marka) uygulanmıştır. Her numune alıştan sonra pH ayarlaması 0,1 N HCl ve 0,1 N NaOH ile yapılmıştır.

2.3 Analizler

Toplam partikül yükünün sıfır olduğu pH değeri izoelektrik nokta (pHpzc) olarak ifade edilmektedir. pHpzc, kütle titrasyon metodu ile belirlenebilmektedir [21]. Farklı başlangıç pH değerlerinde 50 mL'lik 0.01 mol/L NaCl çözeltisine 0.150 g KA ve UA ilave edilerek, ağzı kapatılmış erlenmayerlerde, oda sıcaklığında, 2 gün süre ile çalkalanmıştır. Şahit numune ile de aynı deneme gerçekleştirilmiştir. Böylece havadan geçebilecek olan CO₂'in etkisini belirlenebilmektedir. Denge durumundaki pH değerleri ölçülmüş ve başlangıç ve final pH değerlerinin eşitlendiği nokta pHpzc olarak belirlenmiştir.

Adsorbanların taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelemesi FEI Quanta FEG 250 model cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Örnekler ön hazırlama işlemi yapılmadan LFD (Low vacuum dedector) dedektörü ile düşük vakum modunda (20-80 Pascal), metallerle kaplama yapılmaksızın farklı büyütmelerde incelenmiştir.

Adsorbanların element analizi için Spectro marka ve Spectro Blue model Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) cihazı kullanılmış olup, analizler EPA 3051'e göre gerçekleştirilmiştir.

MB boyarmaddesi ile hazırlanan sentetik çözeltide ve adsorpsiyon çalışmaları sonrasındaki numunelerde renk parametresinin belirlenmesi maksimum adsorbans prensibine göre yapılmıştır. Buna göre, farklı dalga boylarında (400 nm–700 nm) yapılan ölçümler neticesinde en yüksek adsorbans veren 670 nm değeri ölçüm yapılan dalga boyunu vermiştir. Elde edilen sonuçlar Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılarak değerlendirilmiştir.

2.4 Adsorpsiyon izoterm çalışması

Denge durumundaki adsorpsiyon kapasitesi aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Burada, q_e denge durumunda her birim adsorbanın adsorpladığı MB miktarını (mg/g), C₀ adsorpsiyondan önce çözeltideki MB konsantrasyonunu (mg/L), C_e adsorpsiyon sonrası denge durumunda çözeltide kalan MB konsantrasyonunu (mg/L), V çözeltinin hacmini (L) ve m adsorban dozunu (g) ifade etmektedir.

Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam etmekte olup, bu denge adsorpsiyon izotermi ile açıklanabilmektedir. Freundlich, Langmuir, R-P, Temkin, ve D-R gibi çeşitli izoterm modelleri adsorpsiyon denge özelliklerini tarif etmek için kullanılmaktadır [2]. Adsorpsiyon çalışmalarında, adsorpsiyon sisteminin tasarımını en iyi şekilde optimize edebilmek amacıyla denge eğrileri için en uygun korelasyonu kurmak oldukça önemlidir. Bu çalışmada Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılmış olup, lineerize edilmiş denklemleri Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Langmuir ve Freundlich izotermi için lineerize edilmiş denklemler

Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} K_L} + \frac{C_e}{q_{max}}$	K_L (L/g) denge sabiti ve q_{max} (mg/g) tek tabakalı formasyon için maksimum adsorpsiyon kapasitesidir.
Freundlich	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{nF} \ln C_e$	K_F (L/g) deneysel olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi ve $1/nF$ adsorpsiyon yoğunluğudur.

Langmuir izotermi, adsorban yüzeyinin enerji açısından benzer olduğu varsayımıyla, tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamak için kullanılmakta ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin tahmin edilmesini sağlamaktadır [20]. Deneysel sonuçlar C_e 'ye karşı çizilen C_e/q_e grafiği ile Çizelge 1'de belirtilen denklem kullanılarak q_{max} ve K_L değerleri hesaplanmıştır [2].

Freundlich modeli adsorban yüzeyinde gerçekleşebilecek olan adsorpsiyon yoğunluğunu belirlemek için kullanılan amiripik bir eşitliktir [20]. $\ln q_e$ 'ye karşı $\ln C_e$ değerleri kullanılarak çizilen grafikteki doğru Freundlich modeline uyumunu göstermektedir. nF değeri adsorban ile adsorbatın uyumunu ifade etmektedir. $1/nF$ ve K_F değerleri elde edilen doğrunun eğiminden hesaplanmıştır [2].

2.5 Adsorpsiyon izoterm çalışması

Adsorpsiyonun veriminin değerlendirilmesinde en önemli faktör sorpsiyon hızının belirlenmesidir [22, 23]. Bu sebeple, KA ve UA kullanılarak MB gideriminin kinetiklerinin değerlendirilmesi için çeşitli denemeler yapılmıştır. Adsorbanlarda MB adsorpsiyonunun kinetiklerinin analizinde birinci derece kinetik model (pseudo-first order) ve ikinci derece kinetik model (pseudo-second order) modelleri kullanılmıştır. Adsorpsiyon kinetiklerinde belirlenmesinde kullanılan eşitlikler Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2. Adsorpsiyon kinetiklerini belirlemek için kullanılan modeller

Birinci derece kinetik model	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	k_1 (dak ⁻¹) hız sabitidir.
İkinci derece kinetik model	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	k_2 (g mg ⁻¹ dak ⁻¹) hız sabitidir.

Lagergren eşitliği, sıvı faz sistemlerde adsorpsiyon hızının belirlenmesinde kullanılan muhtemelen ilk bilinen yöntem olup, bu eşitlik pseudo-first order kinetikleri için en çok kullanılan eşitliklerdendir [24]. t 'ye karşı $\log(q_e - q_t)$ grafiğine çizilen doğru, sistem için birinci derece kinetik eşitliğinin uygulanmasını göstermektedir [25]. q_e ve k_1 değerleri grafiğin eğiminden ve kesim noktasından belirlenebilmektedir. q_e , denge durumundaki, q_t , t süresinde adsorplanmış miktarları (mg/g) ifade etmektedir.

İkinci derece kinetik modelde adsorpsiyon kinetik hız eşitliğinde t 'ye karşı t/q_t grafiğinin eğimine çizilen düz çizgi, sistem için ikinci derece kinetik model eşitliğinin uygulanmasını göstermektedir. q_e ve k_2 grafiğin eğiminden ve kesim noktasından belirlenebilmektedir.

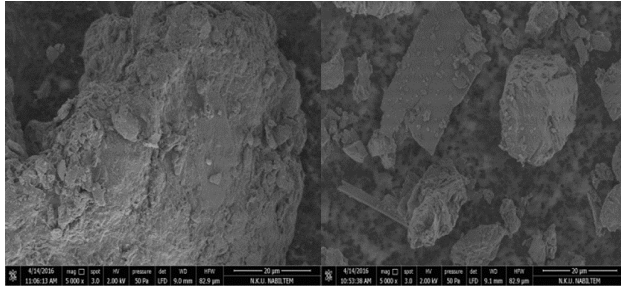
3 Sonuçlar

3.1 Adsorbanların karakteristikleri

Adsorbanların kimyasal özellikleri Çizelge 3'te ve SEM görüntüleri Şekil 2'de gösterilmiştir. Çizelge 3 incelendiğinde, metal içeriklerinin ve özellikle de Fe içeriğinin, UA için 293.7 ppm ve KA için 7017 ppm gibi yüksek seviyelerde olduğu belirlenmiştir. KA ve UA için yapılan SEM görüntülemeleri sonucunda (Şekil 2) KA'nın yüzeyinin daha düz ancak çok sayıda gözeneye ve çıkıntılara sahip olduğu, UA'nın ise mikron boyutunda dane boyutuna sahip pek çok tanecikten oluştuğu ve içerisinde düz plakaların olduğu görülmüştür. Gözenekli yüzey KA'na nazaran daha fazladır.

Çizelge 3. Kullanılan adsorbanların kimyasal özellikleri

ppm	UA	KA
Fe	293.7	7017
Cu	0	7.3
Mn	30.3	66.5
Zn	166.7	14.8
Ni	0.413	15.076
Pb	1.402	22.6
Pt	0.012	0.426
Cr	0	12.8
Cd	0	0.438
Co	0.255	3.988

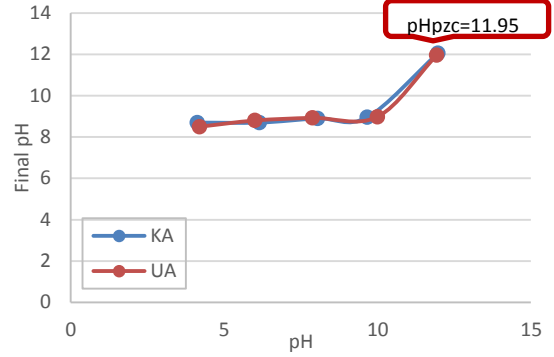


a) b)

Şekil 2. Kullanılan adsorbanlara ait SEM görüntüleri (5000X) a) KA, b) UA.

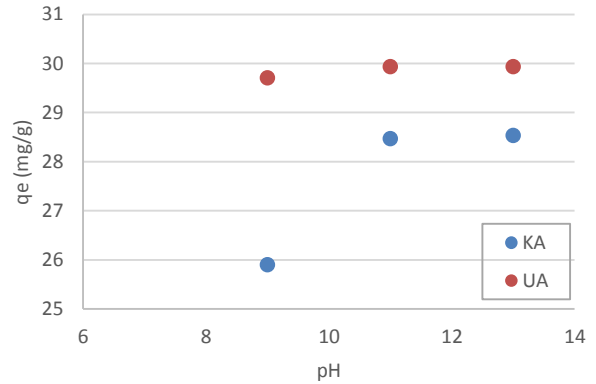
3.2 Metilen Mavisi adsorpsiyonunda pH'ın etkisi

Farklı pH değerlerinde anyon ve katyonların adsorpsiyonunun açıklanabilmesi ve kirletici için optimum pH değerinin belirlenebilmesi için pHPzc önemli bir parametredir. Adsorbanın pH değeri, pHPzc değerinin üzerinde ise adsorban negatif, pHPzc değerinin altında ise adsorban pozitif yüklenecektir. Dolayısıyla adsorban yüzeyi negatif yüklendiği zaman, anyonları elektrostatik çekimin etkisi ile ortamda kalırken, katyon adsorpsiyon kabiliyeti artacaktır. Aynı şekilde adsorban yüzeyi pozitif yüklendiği zaman ise, katyon adsorpsiyonu azalma eğilimi gösterecektir. Şekil 3'te KA ve UA'na ait pHPzc belirlenmesi sırasında elde edilen sonuçlar gösterilmiştir. Her iki adsorban için izoelektrik nokta 11.95 ± 0.2 olarak belirlenmiştir. Bu değer altındaki pH değerlerinde, çözeltinin pH'ı yükselme eğilimi göstermektedir.



Şekil 3. KA ve UA'ya ait zeta potansiyeli

Adsorpsiyon proseslerinde çözeltinin pH değeri önemli bir kontrol parametresi olmaktadır. Bunun sebebi, adsorbanların yüzey yüklerinin ve dolayısıyla adsorpsiyon kapasitelerinin değişmesi olarak ifade edilebilmektedir. KA ve UA için pH'a bağlı olarak adsorpsiyon kapasiteleri Şekil 4'te gösterilmiştir.



Şekil 4. KA ve UA ile boya adsorpsiyonunda pH'ın etkisi

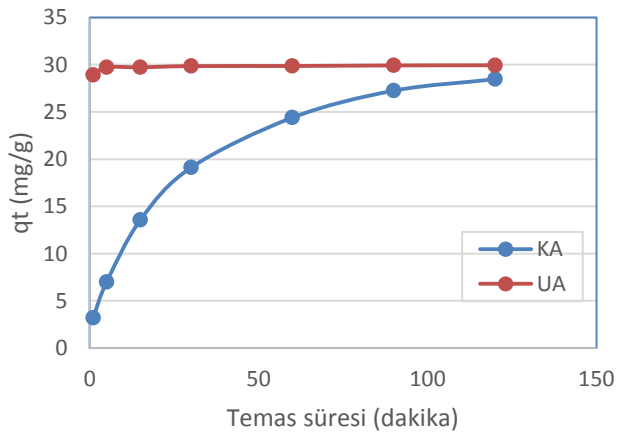
KA ve UA kullanılarak yapılan boya adsorpsiyonu çalışmasında pH'ın etkisi (9, 11, 13), $C_0 = 30$ mg/L boya konsantrasyonunda ve aynı şartlar altında değerlendirilmiştir. KA ile yapılan adsorpsiyon çalışmasında çözeltideki pH değerindeki artışla birlikte qt değeri artış göstermiş ancak, pH=11 ve pH=13 değerlerinde elde edilen qt değerleri (sırasıyla 28.4 ve 28.5 mg/g) neredeyse eşitlenmiştir. UA'nın adsorban olarak kullanılması durumunda qt değerlerinin 29.9 mg/g değerine ulaştığı belirlenmiştir. Düşük pH değerlerinde adsorbanların yüzeyinde H^+ iyonları bulunmakta ve bu durum anyonların adsorpsiyonunu olumlu yönde etkilemektedir. Yüksek pH değerlerinde ise adsorban yüzeyi OH^- iyonları kaplandığı için katyonların gideriminde daha etkili olabilmektedir. Bu sebeple, KA ve UA'nın boya ad-

sorpsiyonunda pH=9 uygulamasında diğer pH uygulamalarına göre daha düşük qt değerleri elde edilmiştir. Bunun sebebi adsorban yüzeyinde bulunan H⁺ iyonlarının katyonik boyarmadde olan MB ile adsorban yüzeyinde aktif bölgelere tutunmak için yarışmasıdır. Maksimum boya giderme verimi KA için pH=13'te elde edilmiştir.

İzoelektrik nokta (pH_{PZC}) adsorpsiyon mekanizmasını açıklayabilmek için önemlidir. Katyonların adsorpsiyonu, pH>pH_{PZC} olması durumunda etkili olabilmektedir. KA ve UA için pH_{PZC} 11.95 olarak belirlenmiştir. pH değeri 11.95 değerinin üstünde olması durumunda adsorban yüzeyi negatif yüklenmekte olup, pozitif yüklü MB'nun adsorpsiyonu elektrostatik çekim sebebiyle artmaktadır [9]. UA için pH değişimi ile adsorpsiyon kapasitesi önemli değişiklik göstermemiştir. Bu sebeple adsorpsiyon mekanizmasını elektrostatik çekim net olarak açıklayamamakta olup, iyon değişiminin adsorpsiyonda etkili olabileceği tahmin edilmektedir. İyon değişimi prosesinde, boyarmadde adsorbanın gözeneklerine doğru hareket etmektedir. Porların içerisine doğru difüzyon hızlı olmaktadır. Ancak küçük çaplı gözenek kanallarının içine iyon hareketi olduğu zaman difüzyon yavaşlamaktadır [26]. Maksimum qe değerleri pH 11'de elde edilmiş olup, daha sonraki değerlendirmelerde bu pH değeri referans alınacaktır.

3.3 Temas süresinin etkisi

30 mg/L başlangıç boya konsantrasyonu ve sabit pH şartlarında KA ve UA ile yapılan MB boyarmadde adsorpsiyon çalışması sonucunda 120 dakika temas süresi içerisinde değişen qt değerleri Şekil 5'te gösterilmiştir.



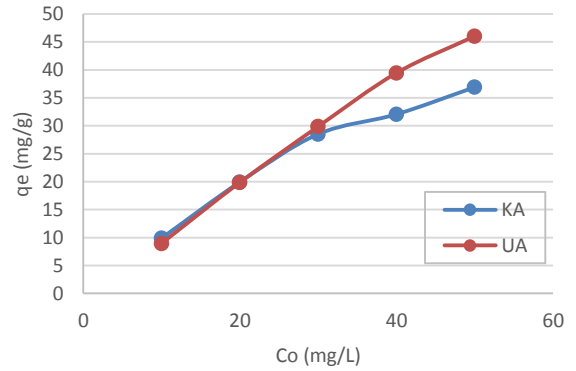
Şekil 5. Boya adsorpsiyonunda temas süresinin etkisi

Adsorban olarak KA kullanılması durumunda, adsorpsiyon hızlı bir şekilde gerçekleşmiş ve temas süresindeki artış ile boya adsorpsiyonu artmıştır. Temas süresi 120 dakika iken denge durumuna ulaştığı kabul edilmiştir. UA ile yapılan adsorpsiyon çalışmasında adsorpsiyon hızı oldukça yüksek olup, 30 dakika içerisinde boyarmadde adsorpsiyonu tamamlanmıştır. Bu sebeple, UA ile adsorpsiyonunda denge durumuna ulaşma süresi 30 dakika olarak kabul edilmiştir.

3.4 Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi

KA ve UA kullanılarak MB gideriminde başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi Şekil 6'da gösterilmiştir.

KA ve UA ile MB adsorpsiyonunda elde edilen giderme verimleri (qe), 10 mg/L'den 50 mg/L'ye artan boya konsantrasyonuna bağlı olarak artış göstermiştir. KA ile adsorpsiyonda 10 mg/L boya konsantrasyonu için elde edilen qe değeri 9.866 mg/g iken 50 mg/L boya konsantrasyonunda qe değeri 36.890 mg/g, UA için 10 mg/L boya konsantrasyonunda qe değeri 8.935 mg/g ve 50 mg/L boya konsantrasyonu için ise 46.034 mg/g olarak bulunmuştur.



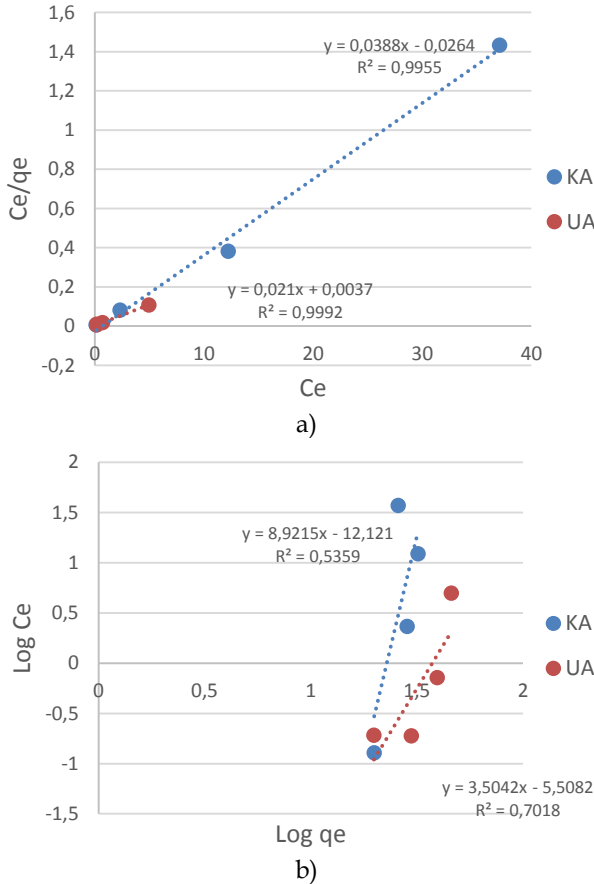
Şekil 6. Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi

Başlangıç boya konsantrasyonu, sulu ve katı faz arasında MB'nun kütle transferi direncinin üzerinde gerekli olan itici gücü sağlamaktadır [27]. Böylece UA için, başlangıç boya konsantrasyonunda artış olması, itici gücü artırarak adsorpsiyonu arttırmaktadır [28]. KA için ise adsorban yüzeyindeki bağlayıcı alanların boyar madde tarafından dolması ile giderme verimi artan başlangıç konsantrasyonu ile azalmıştır. Düşük başlangıç konsantrasyonlarında, boya bağlayıcı bölgelerle etkileşime girmekte olup, yüksek adsorpsiyon oranı elde edilmiştir. Bunun sebebi ise, çözeltilerde artan boya konsantrasyonu ile birlikte adsorban yüzeyinde

adsorbe edebilecek uygun alanların azalmasıdır [26, 29].

3.5 Adsorpsiyon izotermi

Bu çalışmada Langmuir ve Freundlich izotermi uygulanmış olup, KA ve UA kullanılarak MB adsorpsiyonu verileri ile oluşturulan izoterm eğrileri Şekil 7'de gösterilmektedir.



Şekil 7. KA ve UA kullanılarak MB adsorpsiyonu için izoterm eğrileri (pH = 11, t = 120 dak (KA) ve t = 30 dak.(UA) , C_o = 20, 30, 40, 50 mg/L, m = 1 g/L) a) Langmuir, b) Freundlich.

Çizelge 4'te ise Langmuir izotermi için q_{max} ve K_L değerleri, Freundlich izotermi için de K_F and 1/n değerleri ve her iki izoterm için regresyon katsayıları (R²) verilmiştir. UA ve KA kullanılarak MB'nun adsorpsiyonu için R² değerleri incelendiğinde her iki adsorban için Langmuir modeline daha fazla uyum gösterdiği görülmektedir. KA için R² değerleri Langmuir ve Freundlich için sırasıyla 0.9955 ve 0.9992, UA için bu değerler 0.5359 ve 0.7018'dir. Tek tabakalı, uniform ve sınırlı adsorpsiyon alanlarını temel alan

Langmuir modeline göre KA ve UA'nın MB boyarmaddesi için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 25.77 ve 47.62 mg/g'dır. Buna göre, MB'nun giderimi için UA'nın daha yüksek giderim kapasitesi olduğu ifade edilebilmektedir.

Çizelge 4. Langmuir ve Freundlich izotermi için izoterm sabitleri

Ads.	Langmuir			Freundlich		
	q _{max} (mg/g)	K _L (L/g)	R ²	K _F	1/n	R ²
KA	25.77	976.26	0.995	183689	8.92	0.535
UA	47.62	12870.01	0.999	246	3.50	0.701

McKay ve diğerleri [30], Langmuir modelinin temel karakteristiklerini açıklayabilmek için R_L boyutsuz ayırma faktörünü belirlemişler ve aşağıdaki formülü kullanmışlardır.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (2)$$

R_L değerinin 0 ile 1 arasında olması uyumlu adsorpsiyonu ifade etmektedir. R_L değerleri 20, 30, 40 ve 50 mg/L başlangıç boya konsantrasyonları için 0 ile 1 arasında belirlenmiştir. Bu durumda MB adsorpsiyonu için KA ve UA'nın uygun olduğu ifade edilebilmektedir.

Freundlich izotermi için K_F ve 1/n değerleri sırasıyla adsorpsiyon kapasitesini ve adsorpsiyon yoğunluğunu ifade etmekte olup, 1/n heterojenite faktörüdür. Yüzey ne kadar heterojense, 1/n değeri o kadar sıfıra yakın olmaktadır. 1/n değerinin 1'den küçük olması durumu ise, adsorbanların boya giderimi için elverişliliğini ifade etmektedir [27, 31]. Çizelge 4'te KA ve UA için MB'nun adsorpsiyonuna ait 1/n değerleri sırasıyla 8.92 ve 3.50 olarak verilmiştir.

MB adsorpsiyonu ile ilgili daha önce yapılmış bazı çalışmalarda elde edilmiş olan q_{max} değerleri Çizelge 5'te özetlenmiştir.

KA ve UA diğer adsorbanların adsorpsiyon kapasitesi ile karşılaştırılmış olup, özellikle UA'nın adsorpsiyon kapasitesinin MB boyarmaddesi gideriminde iyi olarak değerlendirilebileceği görülebilmektedir. Ancak, Li ve diğerleri [37] tarafından MB adsorpsiyonu için kullanılmış olan ticari aktif karbon için belirlenen

q_{max} değerinden yaklaşık 5 kat daha düşüktür. Bu durumda aynı miktarda giderme verimi elde edilebilmesi için yaklaşık 5 kat fazla adsorban kullanılacağı ifade edilebilmektedir. Ancak aktif karbonun yerine kullanılacak söz konusu adsorbanın (UA) bir atık materyal olması ekonomik açıdan uygulamayı avantajlı hale getirmektedir.

Çizelge 5. MB adsorpsiyonunda elde edilmiş olan q_{max} değerleri

Kullanılan adsorban	q_{max} (mg/g)	Kaynak
Aktifleştirilmiş pirinç kabuğu külü (300 °C'de yanmış)	44.25	[2]
Aktifleştirilmiş pirinç kabuğu külü (300 °C'de yanmış)	32.68	[2]
Granül aktif karbon	12.21	[2]
Graphene oksit/ kalsiyum alijinat kompoziti	181.81	[32]
Kalsiyum alijinat	800	[33]
Hindistan cevizi kabuğu bazlı aktif karbon	1030	[33]
ZnCl ₂ ile aktive edilmiş tahta	200	[34]
H ₂ SO ₄ ile aktive edilmiş kayısı çekirdeği	221.3	[35]
Sepiolite	57.28	[36]
Aktif karbon	263.49	[37]
Hurma çekirdeği	398.19	[38]
Zeytin çekirdeği	22.10	[39]
Fındık kabuğu	8.82	[40]
Kolemanit atığı	25.77	Bu çalışma
Üleksit atığı	47.62	Bu çalışma

3.6 Adsorpsiyon Kinetikleri

Adsorpsiyonun denge durumuna ulaşması için ne kadar zamana ihtiyaç olduğunun belirlenmesi (adsorpsiyon hızı) oldukça önemli bir bilgidir [41]. Bunun belirlenebilmesi için, KA ve UA'nda MB adsorpsiyonu birinci derece ve ikinci derece kinetik modelleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon kinetik modelinin açıklanabilmesi için yapılan çalışma sonuçları Şekil 8, Şekil 9 ve Çizelge 6'da verilmektedir.

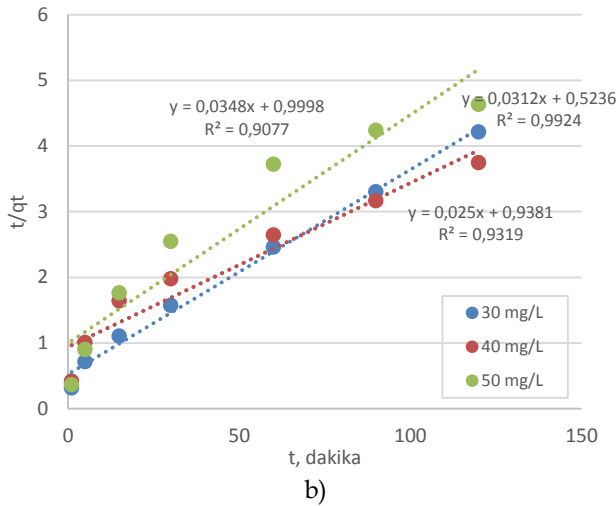
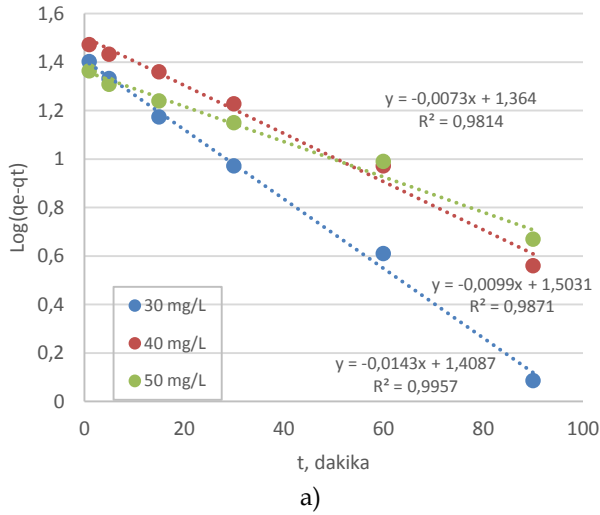
R^2 değerleri incelendiğinde KA için 40 ve 50 mg/L başlangıç boya konsantrasyonları için birinci derece kinetik modeline ve boya konsantrasyonunun azalmasına bağlı olarak (30 mg/L) ikinci derece kinetik modeline de uyumlu olduğu görülmektedir. Yüksek boyarmadde konsantrasyonlarında sürücü kuvvette artış olması sebebiyle, başlangıç MB konsantrasyonunda artış olması adsorpsiyon hızını da arttırmaktadır [42]. Azazian'a [43] göre çözeltide Co

konsantrasyonu arttıkça birinci derece kinetik modele daha uyumlu olduğu, düşük başlangıç konsantrasyonlarında ise ikinci derece kinetik modele uyumlu olduğu ifade edilmiştir.

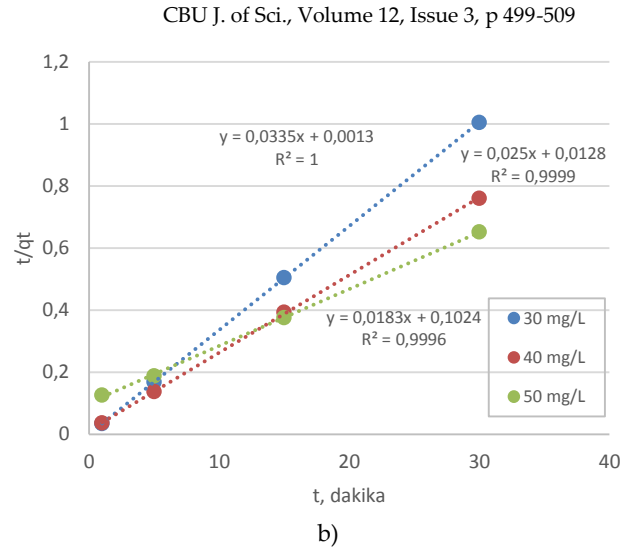
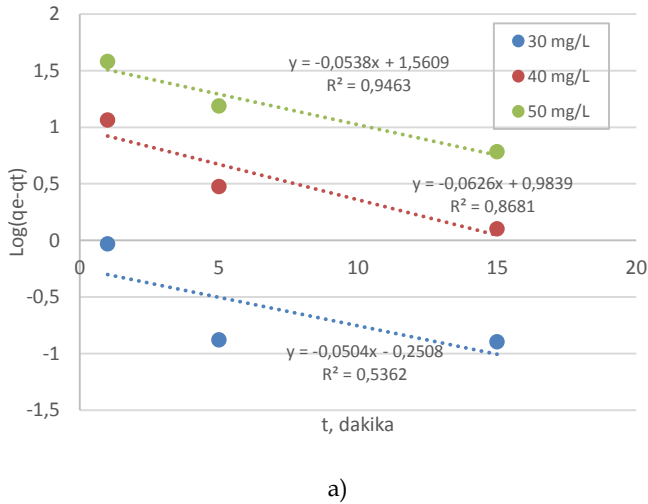
Çizelge 6. KA ve UA ile MB boyarmaddesinin adsorpsiyonu için kinetik parametreler ($C_0=30, 40$ ve 50 mg/L, $m= 1$ g/L, $pH=11$)

KA				
Birinci derece kinetik model (Pseudo-first-order model)				
C_0 (mg/L)	$q_{e,den}$ (mg/g)	$q_{e,hes}$ (mg/g)	k_1 (dak ⁻¹)	R^2
30	28.49	25.63	0.0329	0.9957
40	32.05	31.85	0.0228	0.9871
50	25.89	23.12	0.0168	0.9814
İkinci derece kinetik model (Pseudo-second-order model)				
C_0 (mg/L)	$q_{e,hes}$ (mg/g)	h (g/mg dak)	k_2 (g/mg dak)	R^2
30	32.05	1.91	0.0005	0.9924
40	40.00	1.07	0.0006	0.9318
50	28.74	1.00	0.0012	0.9077
UA				
Birinci derece kinetik model (Pseudo-first-order model)				
C_0 (mg/L)	$q_{e,den}$ (mg/g)	$q_{e,hes}$ (mg/g)	k_1 (dak ⁻¹)	R^2
30	29.85	1.78	0.1161	0.5362
40	39.43	9.64	0.1442	0.8681
50	46.03	36.38	0.1239	0.9463
İkinci derece kinetik model (Pseudo-second-order model)				
C_0 (mg/L)	$q_{e,hes}$ (mg/g)	h (g/mg dak)	k_2 (g/mg dak)	R^2
30	29.85	769.23	0.000001	1
40	40.00	78.13	0.000008	0.9999
50	54.64	9.77	0.00003	0.9996

UA için ise ikinci derece kinetik modelinin adsorpsiyon kinetiğini daha iyi açıkladığı görülmektedir. Çizelge 6'dan da görüldüğü gibi k_2 değeri artan başlangıç konsantrasyonlarıyla azalmaktadır. Literatürde belirtildiğine göre hız sabiti olan k_2 değeri başlangıç adsorbat konsantrasyonunun artmasıyla birlikte bir kural olarak azalmaktadır [24]. Adsorbanlar için uygun bulunan kinetik modeller için hesaplanan denge adsorpsiyon kapasiteleri ($q_{e,hes}$) incelendiğinde de deneysel adsorpsiyon kapasiteleri ($q_{e,den}$) ile oldukça uyumlu olduğu görülmektedir.



Şekil 8. KA'na ait kinetik model grafikleri a) birinci derece kinetik model b) ikinci derece kinetik model.



Şekil 9. UA'na ait kinetik model grafikleri a) birinci derece kinetik model b) ikinci derece kinetik model.

4 Sonuç

Bu çalışmada MB boyarmaddesinin sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle gideriminde bor endüstrisi atıkları olan KA ve UA kullanılmış, pH, temas süresi, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu etkisi değerlendirilmiş, izoterm ve kinetik çalışmaları yapılmış ve sonuçlar aşağıda özetlenmiştir;

- Adsorbanların kimyasal kompozisyonları incelendiğinde, her iki adsorbanda metal içeriklerinin özellikle de Fe içeriğinin oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu miktar KA için 7017 ppm değerindedir.
- MB adsorpsiyonunda kullanılan her iki adsorban Langmuir izotermine uyumlu ve q_{max} değerleri KA için 25.77 mg/g ve UA için 47.62 mg/g bulunmuştur.
- Kinetik değerlendirilmesi yapıldığında KA'nın birinci derece kinetic modele uyumlu olduğu ancak 30 mg/L başlangıç konsantrasyonu için ikinci derece kinetic modele de uyum gösterdiği belirlenmiştir. UA için ikinci derece kinetic model geçerli olmaktadır.

Sonuç olarak, tekstil endüstrisinde geniş kullanım olanağına sahip MB boyarmaddesinin adsorpsiyon yöntemi ile gideriminde, bor endüstrisi atık materyali olan KA ve UA'nın kullanımı değerlendirilmiş ve UA'nın aktif karbona alternatif olarak kullanılabilmesinin mümkün olabileceği belirlenmiştir. Bunu en önemli sebebinin UA'nın KA'na göre daha gözenekli bir yapıya sahip mikron boyutunda taneciklerden oluşması ve içerisinde çok sayıda elementin

bulunması olarak ifade edilebilmektedir. Ancak uygulanacak ticari aktif karbon miktarı ile kıyaslandığında ise yüksek miktarda adsorban (UA) kullanımı söz konusu olabilmektedir. Adsorban olarak bor atıklarının kullanımı ile ilgili daha detaylı çalışmalar yapılarak, atık materyallerden suya geçebilecek olası kirletici maddelerin de belirlenmesi gerekmektedir.

5 Referanslar

- [1] Kaykioglu, G.; Debik, E. Anaerobik Arıtım Prosesleri ile Tekstil Atıksularından Renk Giderimi. *Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*. 2006; 4, 59-68.
- [2] Kaykioglu, G.; Güneş, E. Kinetic and Equilibrium Study of Methylene Blue Adsorption Using H₂SO₄-activated Rice Husk Ash. *Desalination and Water Treatment*. 2016; 57, 7085-7097.
- [3] Kılınç, E.; Mordoğan, H.; Tanrıverdi, M. Bor Minerallerinin Önemi, Potansiyeli, Üretimi ve Ekonomisi, 4. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, Türkiye, 18-19 Ekim, 2001.
- [4] Hıncalan, E.B. Bor Endüstri Atıklarındaki Lityumun Adsorpsiyon Yöntemi ile Kazanılması, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Dumlupınar Üniversitesi, Ekim, 2010.
- [5] Sarı, A.; Tuzen, M. Kinetic and Equilibrium Studies of Pb(II) and Cd(II) Removal from Aqueous Solution onto Colemanite Ore Waste. *Desalination*. 2009; 249, 260-266.
- [6] Olgun, A.; Atar, N. Equilibrium and Kinetic Adsorption Study of Basic Yellow 28 and Basic Red 46 by a Boron Industry Waste. *Journal of Hazardous Materials*. 2009; 161, 148-156.
- [7] Çopur, M.; Kocakerim, M.M.; Karakaş, İ.H. Basınçlı Reaktörde Karbondioksitin Atık Üleksit Cevheri ile Tutulmasının Optimizasyonu, 9.UKMK, Gazi Üniversitesi, Ankara, 2010.
- [8] Olgun, A.; Atar, N. Equilibrium, Thermodynamic and Kinetic Studies for the Adsorption of Lead (II) and Nickel (II) onto Clay Mixture Containing Boron Impurity. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2012; 18, 1751-1757.
- [9] Gupta, V. K.; Agarwal, S.; Olgun, A.; Demir, H.I.; Yola, M.L.; Atar, N. Adsorptive Properties of Molasses Modified Boron Enrichment Waste Based Nanoclay for Removal of Basic Dyes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2016; 34, 244-249.
- [10] Kula, I.; Olgun, A.; Erdogan, Y.; Sevinc, V. Effects of Colemanite Waste, Cool Bottom Ash, and Fly Ash on the Properties of Cement. *Cement and Concrete Research*. 2001; 31, 491-494.
- [11] Sahinkaya, H.U.; Ozkan, A. Investigation of Shear Flocculation Behaviors of Colemanite with some Anionic Surfactants and Inorganic Salts. *Separation and Purification Technology*. 2011; 80, 131-139.
- [12] Yola, M.L.; Eren, T.; Atar N.; Wang, S. Adsorptive and Photocatalytic Removal of Reactive Dyes by Silver Nanoparticle-Colemanite Ore Waste. *Chemical Engineering Journal*. 2014; 242, 333-340.
- [13] Atar, N.; Olgun, A. Removal of Acid Blue 062 on Aqueous Solution Using Calcinated Colemanite Ore Waste. *Journal of Hazardous Materials*. 2007; 146, 171-179.
- [14] Sertkaya, G. Kolemanit Atıklardan Biyoliç Yöntemi ile Borik Asit Eldesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çukurova Üniversitesi, 2007.
- [15] Güç, E. Kolemanit İçeriğindeki Arseniğin Biyoliç ile Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çukurova Üniversitesi, 2010.
- [16] Tunc, M.; Kocakerim, M.M.; Yapici, S.; Bayrakçeken, S. Dissolution Mechanism of Ilexite in H₂SO₄ Solution. *Hydrometallurgy*. 1999; 51, 359-370.
- [17] Atar, N.; Olgun, A.; Wang, S. Adsorption of Cadmium (II) and Zinc (II) on Boron Enrichment Process Waste in Aqueous Solutions: Batch and Fixed-Bed System Studies. *Chemical Engineering Journal*. 2012; 192,1-7.
- [18] Olgun, A.; Atar, N. Removal of Copper and Cobalt from Aqueous Solution onto Waste Containing Boron Impurity. *Chemical Engineering Journal*. 2011; 167, 140-147.
- [19] Ekmekyapar, A.; Demirkıran, N.; Kunkul, A. Dissolution Kinetics of Ulexite in Acetic Acid Solutions. *Chemical Engineering Research and Design*. 2008; 8 6, 1011-1016.
- [20] El-Halwany, M.M. Study of Adsorption Isotherms and Kinetic Models for Methylene Blue Adsorption on Activated Carbon Developed from Egyptian Rice Hull (Part II). *Desalination*. 2010; 250, 208-213.
- [21] Gunes, E.; Kaygusuz, T. Adsorption of Reactive Blue 222 onto an Industrial Solid Waste Included Al(III) Hydroxide: pH, Ionic Strength, Isotherms, and Kinetics Studies. *Desalination and Water Treatment*. 2015; 53, 2510-2517.
- [22] Ayoob, S.; Gupta, A.K.; Bhakat, P.B.; Bhat, V.T. Investigations on the Kinetics and Mechanisms of Sorptive Removal of Fluoride from Water Using Alumina Cement Granules. *Chem. Eng. J*. 2008; 140, 6-14.
- [23] Huang, Y.H.; Hsueh, C.L.; Cheng, H.P.; Su, L.C.; Chen, C.Y. Thermodynamics and Kinetics of Adsorption of Cu(II) onto Waste Iron Oxide. *J. Hazard. Mater*. 2007; 144, 406-411.
- [24] Gupta, S.S.; Bhattacharyya, K. Kinetics of Adsorption of Metal Ions on Inorganic Materials: A review. *Adv. Colloid Interface Sci*. 2011; 162, 39-58.
- [25] Aydın, H.; Bulut, Y.; Yerlikaya, C. Removal of Copper (II) from Aqueous Solution by Adsorption onto Low-Cost Adsorbents. *J. Environ. Manage*. 2008; 87, 37-45.
- [26] Naiya, T.K.; Bhattacharyya, A.K.; Mandal, S.; Das, S.K. The Sorption of Lead(II) Ions on Rice Husk Ash. *J. Hazard. Mater*. 2009; 163, 1254-1264.
- [27] Mane, V.S.; Mall, I.D.; Srivastava, V.C. Kinetic and Equilibrium Isotherm Studies for the Adsorptive Removal of

Brilliant Green Dye from Aqueous Solution by Rice Husk Ash, *J. Environ. Manage.* 2007; 84, 390–400.

[28] Lakshmi, U.R.; Srivastava, V.C.; Mall, I.D.; Lataye, D.H. Rice Husk Ash as an Effective Adsorbent: Evaluation of Adsorptive Characteristics for Indigo Carmine Dye. *J. Environ. Manage.* 2009; 90, 710–720.

[29] Dincer, A.R.; Gunes, Y.; Karakaya, N.; Gunes, E. Comparison of Activated Carbon and Bottom Ash for Removal of Reactive Dye from Aqueous Solution, *Bioresour. Technol.* 2007; 98, 834–839.

[30] McKay, G.; Blair, H.; Gardiner, J.R. The Adsorption of Dyes onto Chitin in Fixed Bed Column and Batch Adsorbers, *J. Appl. Polym. Sci.* 1989; 28, 1499–1544.

[31] Jain, C.K.; Kumar, A.; Izazy, H. Color Removal from Paper Mill Effluent Through Adsorption Technology. *Environ Monit Assess.* 2009; 149, 343–348.

[32] Li, Y.; Du, Q.; Liu, T.; Sun, J.; Wang, Y.; Wu, S.; Wang, Z.; Xia, Y.; Xia, L. Methylene Blue Adsorption on Graphene Oxide/Calcium Alginate Composites. *Carbohydrate Polymers.* 2013; 95, 501–507.

[33] Hassan, A.F.; Abdel-Mohsen, A.M.; Fouda, M.M.G. Comparative Study of Calcium Alginate, Activated Carbon, and Their Composite Beads on Methylene Blue Adsorption. *Carbohydrate Polymers.* 2014; 102, 192–198.

[34] Wang, T.H.; Tan, S.X.; Liang, C.H. Preparation and Characterization of Activated Carbon from Wood via Microwave-Induced ZnCl₂ Activation. *Carbon.* 2009; 47, 1867–1885.

[35] Kannan, N.; Sundaram, M.M. Kinetics and Mechanism of Removal of Methylene Blue by Adsorption on Various Carbons – a Comparative Study. *Dyes Pigments.* 2001; 51, 25–40.

[36] Auta, M.; Hameed, B.H. Modified Mesoporous Clay Adsorbent for Adsorption Isotherm and Kinetics of Methylene Blue. *Chem. Eng. J.* 2012; 198–199, 219–227.

[37] Li, Y.; Du, Q.; Liu, T.; Peng, X.; Wang, J.; Sun, J.; Wang, Y.; Wu, S.; Wang, Z.; Xia, Y.; Xia, L. Comparative Study of Methylene Blue Dye Adsorption onto Activated Carbon, Graphene Oxide, and Carbon Nanotubes. *Chemical Engineering Research and Design.* 2013; 91, 361–368.

[38] Ahmeda, M.J.; Dhedan, S.K. Equilibrium Isotherms and Kinetics Modeling of Methylene Blue Adsorption on Agricultural Wastes-Based Activated Carbons. *Fluid Phase Equilibria.* 2012; 317, 9–14.

[39] Alaya, M.; Hourieh, M.; Youssef, A.; El-Sejarah, F. Adsorption properties of activated carbons prepared from olive stones by chemical and physical activation. *Adsorption Sci. Technol.* 1999, 18, 27–42.

[40] Aygun, A.; Yenisoy-Karakas, S.; Duman, I. Production of Granular Activated Carbon from Fruit Stones and Nutshells and Evaluation of Their Physical, Chemical and Adsorption Properties. *Microporous Mesoporous Mater.* 2003; 66, 189–195.

[41] Dahri, M.K.; Kooh, M.R.R.; Linda, B.L.; Lim, L.B.L. Water Remediation Using Low Cost Adsorbent Walnut

Shell for Removal of Malachite Green: Equilibrium, Kinetics, Thermodynamic and Regeneration Studies. *J. Environ. Chem. Eng.* 2014; 2, 1434–1444.

[42] Hameed, B.H.; El-Khaiary, M.I. Batch Removal of Malachite Green from Aqueous Solutions by Adsorption on Oil Palm Trunk Fibre: Equilibrium Isotherms and Kinetic Studies, *Journal of Hazardous Materials*, 2008; 154, 237–244.

[43] Azizian, S. Kinetic Models of Sorption: a Theoretical Analysis. *Journal of Colloid and Interface Science.* 2004; 276, 47–52.

