

Şeftali Çekirdeği Kabuğu Kullanarak Metilen Mavisi Boyasının Giderilmesi İçin Sabit Yataklı Kolonun Adsorpsiyon Performansı

İbrahim POLAT¹, Ramazan ORHAN^{2,*}

^{1,2} Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Elazığ.

*Sorumlu yazar e-posta: rorhan@firat.edu.tr ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-2287-4238>²,
152118102@firat.edu.tr ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-6437-228X>¹

Geliş Tarihi: 14.08.2019; Kabul Tarihi: 05.12.2019

Öz

Anahtar kelimeler
Şeftali çekirdeği kabuğu; Metilen mavisi; Adsorpsiyon kinetik modelleri; Sabit yataklı kolon.

Sabit yataklı kolonda sürekli adsorpsiyon çalışması, metilen mavisinin (MM) sulu çözeltiden giderilmesi için adsorbent olarak şeftali çekirdeği kabuğu kullanılarak gerçekleştirildi. Adsorpsiyon özellikleri üzerine başlangıç MM konsantrasyonu (20-60 mg/L), akış hızı (5-10 mL/dk) ve adsorbent miktarının (1.5-2.5 g) etkisi incelendi. Elde edilen veriler, breakthrough eğrilerinin akış hızına, başlangıç boya konsantrasyonuna ve adsorbent miktarına bağlı olduğunu doğruladı. Thomas, Yoon-Nelson ve Adams-Bohart kinetik modelleri breakthrough eğrilerini tahmin etmek ve proses tasarımında faydalı olan kolonun karakteristik parametrelerini belirlemek için deneysel verilere uygulandı. Yanlızca Adams-Bohart modeli dinamik prosesin başlangıç kısmını tahmin etmek için uygun bulundu.

Adsorption Performance of Fixed-Bed Column for the Removal of Methylene Blue Dye Using Peach Stone Shell

Abstract

Keywords
Peach stone shell; Methylene blue; Adsorption kinetic models; Fixed-bed column.

The continuous adsorption study in the fixed bed column was carried out using the peach stone shell as adsorbent to remove methylene blue (MB) from the aqueous solution. The effect of initial MB concentration (20-60 mg / L), flow rate (5-10 mL / min) and adsorbent amount (1.5-2.5 g) on adsorption properties were investigated. The data obtained confirmed that breakthrough curves were dependent on flow rate, initial dye concentration and adsorbent amount. To predict breakthrough curves and to determine the characteristic parameters of the column useful in process design, Thomas, Yoon-Nelson and Adams-Bohart kinetic models were applied to experimental data. Only the Adams-Bohart model was found suitable for predicting the initial part of the dynamic process.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

yapılara sahiptir bu da onları daha stabil yapar ve biyolojik olarak parçalanmasını zorlaştırır

1. Giriş

Boyar maddeler, boyama kağıdı ve hamuru, tekstil, plastik, deri, kozmetik ve gıda endüstrilerinde uzun zamandır kullanılmaktadır (Gülnaz vd. 2004). Bu endüstrilerden deşarj edilen bu renkli maddeler önemli ölçüde tehlike ve çevresel sorunlar ortaya çıkarmaktadır. Bu renkli bileşikler sadece estetik açıdan rahatsız edici değil aynı zamanda sulara güneş ışığının girmesini engellemekte ve su ekosistemini etkilemektedir (Tsai *et al.* 2001). Boyar maddeler genellikle karmaşık aromatik moleküler

(Barragán *et al.* 2007). Bazı boyaların insanlarda alerji, dermatit, cilt iritasyonu, kanser ve mutasyonlara neden olduğu bildirilmektedir (Bhatanagar and Jain, 2005). Bu nedenle, boyaların kirlenmemiş doğal su ortamları ile karıştırılmadan önce atık sulardan uzaklaştırılması gerekir. Bu amaçla, kimyasal oksidasyon, çözücü ekstraksiyonu, kimyasal koagülasyon, fotokatalitik bozunma, membran filtrasyonu, elektrokimyasal yöntemler, adsorpsiyon ve biyolojik işlemler gibi birçok arıtma yöntemi, atık su içeren organik kirleticilerin yanı sıra

boyaların giderilmesi için geliştirilmiştir (Bazrafshan *et al.* 2014, Benadjemia *et al.* 2011). Bu yöntemler arasında adsorpsiyon, boyaların ve ayrıca diğer organik ve inorganik kirleticilerin çıkarılmasında oldukça etkilidir (Yang *et al.* 2010). Bununla birlikte, geleneksel adsorbentlerin maliyeti çok yüksek olduğu için düşük maliyetli adsorbentlerin araştırılması gerekir. Bilim adamları şimdi düşük maliyetli tarımsal atıkları, alternatif adsorbentler olarak kullanmanın olanaklarını araştırıyorlar. Son zamanlarda pirinç kabuğu (Safa and Bhatti 2011), buğday kabuğu (Mirjalili *et al.* 2011) gibi tarımsal atıklar, çeşitli ağaçların talaşı (Kumar and Porkodi 2009), meyve kabukları (Ong *et al.* 2011) ve çeşitli bitkilerin yaprakları (Murugan *et al.* 2010) incelenmiştir. Bu çalışmada, metilen mavisinin sulu çözeltiden adsorpsiyonu için şeftali çekirdeği kabuğu kullanılmıştır.

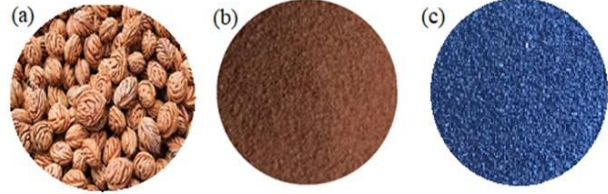
Metilen mavisi (MM) en önemli bazik boyadır (Han *et al.* 2009). Boyama olarak yaygın şekilde kullanılır ve çok sayıda biyolojik kullanıma sahiptir (Albert *et al.* 2003). Ayrıca, boyama kağıtlarında, cansız pamuklu kumaşlar ve yünlerde ve kağıt stoklarının kaplanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Metilen mavisi çok tehlikeli olmamasına rağmen, akut maruz kalma insanlarda kalp atış hızı, kusma, şok, morarma, sarılık ve doku ölümünün artmasına neden olur (Hameed and Ahmad 2009).

Kesikli adsorpsiyon çalışmalarında minimum kirlilik yüküne sahip az miktarda atık su kullanılır ve adsorbent basit filtreleme metodu ile sistemden uzaklaştırılırken, sabit yataklı kolon çalışmalarında tam tersi yüksek kirlilik yüküne sahip daha fazla atık su miktarı kullanılır. Ayrıca adsorbat sabit yataklı kolon sisteminde belirli bir miktarda taze adsorbent ile sürekli temas halinde olması sabit yataklı kolonlar, sentetik ve gerçek atık sudan farklı kirleticilerin giderilmesi için daha tercih edilebilir ve endüstriyel uygulamalar için daha elverişlidir (Patel 2019). Bu nedenle, bu deneysel çalışmada; bolluğu, kullanılabilirliği, çevre dostu ve maliyet açısından daha ekonomik bir adsorbent olan şeftali çekirdeği kabuğu kullanılarak, sabit yataklı kolonda sulu çözeltiden MM'nin adsorpsiyonu üzerine adsorbent miktarı, çözelti akış hızı ve başlangıç MM konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Elde edilen deneysel verilerin Thomas, Yoon-Nelson ve Adams-

Bohart modellerine uygunluğu araştırılmış ve modellerin dinamik kinetik parametreleri belirlenmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1 Materyaller

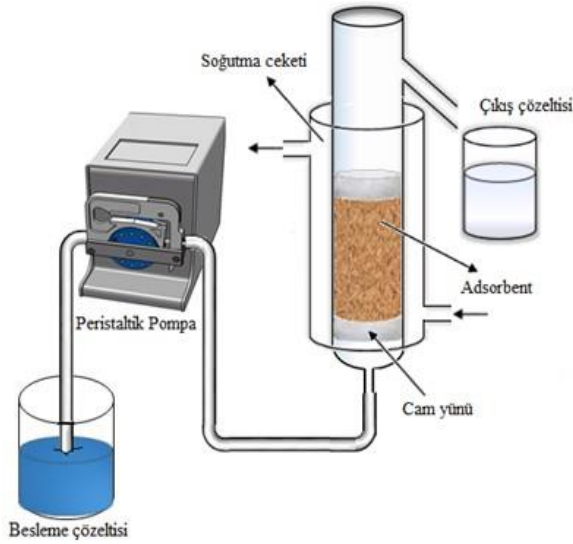


Şekil 1. (a) Şeftali çekirdeği, (b) öğütülmüş şeftali çekirdeği kabuğu, (c) Adsorpsiyon sonrası şeftali çekirdeği kabuğu

Bu çalışmada adsorbent olarak 150-300 µm (-50+100 mesh) tane boyutuna öğütülmüş şeftali çekirdeği kabuğu (Şekil 1), boya maddesi olarak katyonik yapıdaki MM kullanıldı. Boya maddesi DyStar firmasından temin edildi ve saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı. MM'nin kimyasal formülü $C_{16}H_{18}ClN_3S$, molekül ağırlığı 319.85 g/mol'dur. Deneysel çalışmalarda, MM'nin 1000 mg/L'lik stok çözeltisi damıtılmış su ile hazırlandı. Arzu edilen konsantrasyonlarda çalışma çözeltileri (20-40 mg/L) ise stok çözeltisinden ardışık seyreltme yapılarak hazırlandı.

2.2. Kolon Çalışması

Sürekli sabit yataklı kolon çalışmaları, iç çapı 1.4 cm ve kolon yüksekliği 22 cm olan sabit yataklı kolon reaktöründe yapılmıştır (Şekil 2). Adsorbent, alt ve üst kısımdan cam yünü ile destekli bir şekilde kolona yerleştirildi. 20, 40 ve 60 mg/L konsantrasyonundaki MM çözeltisi kolona alt kısımdan Watson Marlow 120S marka peristaltik pompa ile sabit akış hızında (5, 8 ve 10 mL / dk) breakthrough eğrisi oluşturulana kadar beslendi. Çıkışta kolonun üst kısmından numuler belirli zaman aralıklarında toplandı ve konsantrasyon 665



Şekil 2. Deney Düzenegi

nm'de Bausch and Lomb Spektrometrik 20 spektrofotometresi kullanılarak ölçüldü. Deneysel çalışmalar 30°C sıcaklıkta ve şeftali çekirdeği kabuğunun pH_{pzc} değeri (sıfır yük noktası) 5.72 olarak bulunduğu için çözeltinin pH değeri olan $pH=6.75$ 'de çalışıldı.

Kolonun performansı breakthrough eğrileri ile tanımlanmaktadır. Yatağın çalışmasını ve dinamik cevabını belirlemek için breakthrough eğrilerinin şekilleri ve kırılma zamanı kolonun çok önemli özellikleridir. İşlenen atık su hacmi (V_{eff}) Eşitlik 1 yardımıyla hesaplanır:

$$V_{eff} = Q \cdot t_{top} \quad (1)$$

Burada; Q, hacimsel akış hızı (mL/dk), t_{top} ise toplam adsorpsiyon süresini (dk) göstermektedir. Verilen bir giriş konsantrasyonu ve akış hızı için kolonda adsorplanan toplam MM miktarı, q_{top} (mg), Eşitlik 2 kullanılarak hesaplanır.

$$q_{top} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{top}} C_{ad} dt \quad (2)$$

Kolona gönderilen toplam MM miktarı (m_{top}) ise Eşitlik 3'den hesaplanır.

$$m_{top} = \frac{C_0 \cdot Q \cdot t_{top}}{1000} \quad (3)$$

Akış hacmine göre kirleticinin ayrılma yüzdesi Eşitlik 4 kullanılarak hesaplanır.

$$\% \text{Giderim} = \frac{q_{top}}{m_{top}} \times 100 \quad (4)$$

Kolondaki denge halinde uzaklaştırılan MM miktarı veya kolonun maksimum kapasitesi (q_{denge}), toplam akış süresinin sonunda adsorbentün birim gramı başına (m) toplam adsorplanan MM miktarı (q_{top}) olarak Eşitlik (5) ile tanımlandı.

$$q_{denge} = \frac{q_{top}}{m} \quad (5)$$

2.3. Hata analizi

En uygun modeli bulmak için, deneysel veriler ile tahmin edilen veriler (modellerden hesaplanarak elde edilen veriler) arasındaki farkların karelerinin toplamı göz önüne alınarak hata analizi yapılmıştır. Hata analizi için bağıl matematiksel formül aşağıdaki gibidir:

$$SE = \sqrt{\frac{\sum (y_d - y_h)^2}{N}} \quad (6)$$

Burada, y_d ve y_h , sırasıyla deneysel ve modele göre hesaplanan değerler, N ise deneysel verilerin sayısıdır. Adsorpsiyon sistemine en uygun izotermi belirlemek için, korelasyon katsayısı (R^2) değerleri ile birlikte SE değerleri kullanılarak verilerin analizi yapıldı.

3. Bulgular ve Tartışma

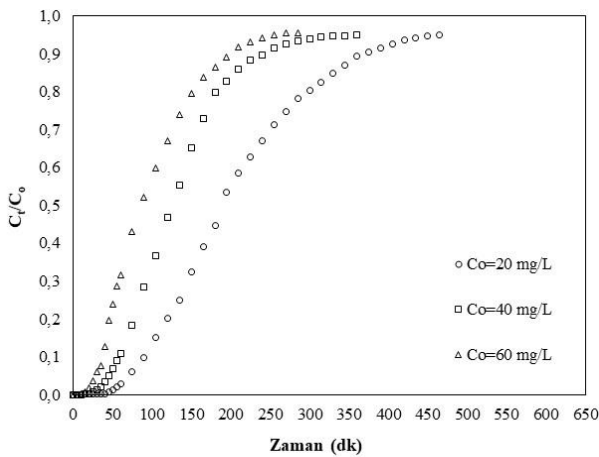
3.1. Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Etkisi

Şeftali çekirdeği kabuğu üzerine başlangıç MM konsantrasyonunun etkisi 20, 40 ve 60 mg/L değişen konsantrasyonlarda ve sabit 2.0 g adsorbent miktarı ve 8 mL / dk akış hızında

Çizelge 1. Farklı giriş MM konsantrasyonlarında, adsorbent miktarlarında ve akış hızlarında elde edilen kolon veri parametreleri.

C_0 (mg/L)	Q (mL/dk)	m (g)	t_b (dk)	t_{toplam} (dk)	m_{toplam} (mg)	q_{toplam} (mg)	$q_{o,den}$ (mg/g)	V_{eff} (mL)	% Giderim
20	8	2.0	70	465	74.40	32.69	16.35	3720	43.94
40	8	2.0	45	360	115.20	42.51	21.25	2880	36.90
60	8	2.0	30	285	136.80	47.09	23.55	2280	34.42
40	5	2.0	80	615	123.00	48.24	24.12	3075	39.22
40	8	2.0	45	360	115.20	42.51	21.25	2880	36.90
40	10	2.0	25	255	102.00	32.01	16.01	2550	31.38
40	8	1.5	30	255	81.60	27.45	18.30	2040	33.64
40	8	2.0	45	360	115.20	42.51	21.25	2880	36.90
40	8	2.5	70	465	148.80	58.41	23.36	3720	39.25

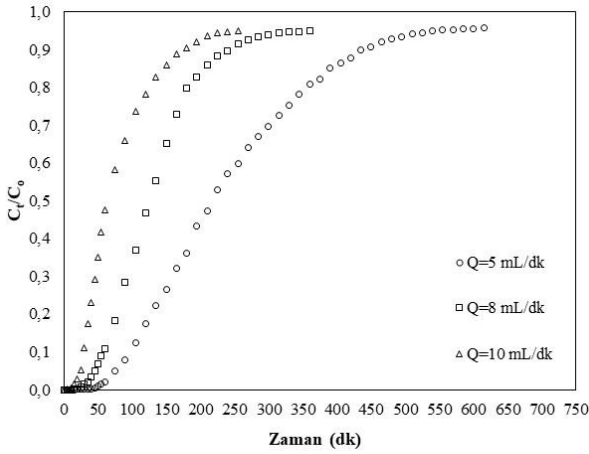
incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 3'de verilmiştir. Şekilden konsantrasyon artışına bağlı olarak breakthrough eğrisinin oluşma zamanının azaldığı görülmektedir. Giriş konsantrasyonu arttıkça daha dik breakthrough eğrisi elde edildi. Konsantrasyon artışına bağlı olarak breakthrough eğrisinin oluşma zamanı 465 dk'dan 285 dk'ya azalmıştır (Çizelge 1). Bu, difüzyon katsayısı veya kütle transfer katsayısındaki azalmadan dolayı, düşük konsantrasyon gradyentinin daha yavaş bir taşınımına neden olduğu gerçeğiyle açıklanabilir. Başlangıç konsantrasyonu ne kadar büyük olursa, breakthrough eğrisinin eğimi o kadar dik olur ve breakthrough eğrisinin süresi daha küçük olur.

**Şekil 3.** Breakthrough eğrileri üzerine farklı başlangıç konsantrasyonlarının etkisi

60 mg / L başlangıç MM konsantrasyonunda şeftali çekirdeği kabuğunun maksimum adsorpsiyon kapasitesi 23.55 mg/g olarak bulundu. Adsorpsiyon için itici güç, adsorbent üzerinde çözünen ile çözelti içerisinde çözünen arasındaki konsantrasyon farkıdır. Yüksek konsantrasyon farkı, adsorpsiyon işlemi için yüksek itici güç üretir ve böylece daha yüksek MM konsantrasyonuyla beslenen kolonda yüksek adsorpsiyon kapasitesinin elde edildiği söylenebilir (Özdemir, 2014).

3.2. Akış hızının etkisi

Şeftali çekirdeği kabuğu ile MM'nin adsorpsiyonuna çözelti akış hızının etkisini incelemek için, başlangıç boya konsantrasyonu 40 mg/L ve adsorbent miktarı 2.0 g'da sabit tutulurken çözelti akış hızı 5-10 mL/dk arasında değişmiştir. t' 'ye karşı C_t/C_0 breakthrough eğrileri Şekil 4'te verilmiştir. Breakthrough eğrilerinin genellikle daha yüksek akış hızında daha hızlı gerçekleştiği görülmektedir. Akış hızı arttığında, kolondaki adsorbent ve boyar madde arasındaki kalma süresi azalır. Bu nedenle, breakthrough eğrisinin oluşma süresi ve adsorpsiyon kapasitesi azalacaktır. Çizelge 1'den görüldüğü gibi adsorpsiyon kapasitesi 24.12'den 16.01 mg/g'a düşmüştür. Doğunluğa ulaşmak için breakthrough eğrisinin oluşma süresi, akış hızındaki azalma ile önemli ölçüde arttırıldı. Düşük akış hızında MM, adsorbent ile temas etmek için daha

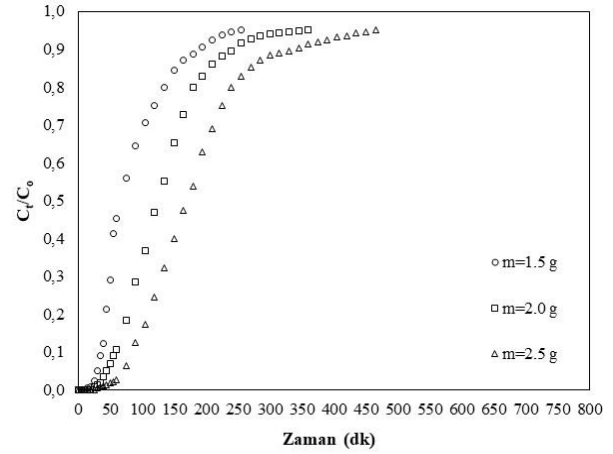


Şekil 4. Breakthrough eğrileri üzerine farklı akış hızlarının etkisi

fazla zamana sahipti, bu da kolonda MM moleküllerinin daha fazla uzaklaştırılmasıyla sonuçlandı. Daha yüksek akış hızında, kolonda çözünen maddenin kalış süresi ve adsorbentün gözeneklerine çözünen maddenin difüzyonu azaldığından dolayı adsorpsiyon kapasitesi daha düşüktü, bu nedenle çözünen madde denge oluşmadan önce kolonu terk etmiştir. Bu sonuçlar literatürdeki çalışma ile uyum içerisindedir (Afroze *et al.* 2016).

3.3. Adsorbent miktarının etkisi

Şekil 5, 8 mL/dk sabit akış hızında ve 40 mg/L başlangıç MM konsantrasyonunda üç farklı adsorbent miktarı (1.5, 2.0 ve 2.5 g) için şeftali çekirdeği kabuğu üzerine MM'nin adsorpsiyonu için elde edilen breakthrough eğrilerini göstermektedir. Breakthrough eğrilerinin oluşma süresinin artan adsorbent miktarı ile arttığı Şekil 5'ten görülmektedir. Bunun nedeni adsorbent miktarı arttıkça, MM'nin adsorbent ile teması için daha fazla zamana sahip olmasından kaynaklanmaktadır bu da MM'nin kolondan çıkış süresinin uzamasına ve daha fazla giderim miktarına sebep olmuştur. Adsorpsiyon yüzeyindeki artışa bağlı olarak daha fazla adsorbent miktarında, adsorpsiyon için daha fazla bağlanma yeri oluşturarak yüksek adsorpsiyon kapasitesinde gözlenmiştir (Vijayaraghavan *et al.* 2004). Adsorbent miktarını 1.5' dan 2.5 g'a



Şekil 5. Breakthrough eğrileri üzerine farklı adsorbent miktarlarının etkisi

arttırmak suretiyle MM'nin adsorpsiyon kapasitesinin 18.30'dan 23.36 mg/g'a yükseldiği görülmektedir (Çizelge 1). Benzer sonuçlar diğer araştırmacılar tarafından literatürde verilmiştir (Charola *et al.* 2018, Girish and Murty 2015).

3.4. Kolon çalışmasının modellenmesi

3.4.1. Thomas modeli

Thomas modeli, kolon performansı teorisinde yaygın kullanılan en genel modellerden birisidir. Thomas modeli adsorpsiyon-desorpsiyonun Langmuir kinetiğini ve hız itici gücün yalancı ikinci dereceden tersinir reaksiyon kinetiğine uyduğu adsorpsiyon ile hiçbir aksel dağılım elde edilemeyeceğini varsayar (Thomas 1944). Thomas modelinin lineerleştirilmiş şekli aşağıdaki gibidir.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{k_{TH}q_0m}{Q} - k_{TH}C_0 \quad (6)$$

Burada, C_0 , başlangıç konsantrasyonu (mg/L); C_t , t anındaki konsantrasyon (mg/L); k_{TH} Thomas hız sabiti (mL/mg dk); q_0 , Adsorbentın maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g); m , Kolondaki adsorbentın kütlesi (g); Q , Akış hızı (mL/dk). Thomas hız sabiti k_{TH} ve adsorbentın maksimum adsorpsiyon kapasitesi q_0 değerleri, farklı deneysel şartlarda t'ye karşı $\ln [(C_0/C_t)-1]$ grafiğe geçirilerek elde edilen

doğrunun eğim ve kesim noktasından belirlenmektedir.

Thomas modelinde adsorbentın maksimum adsorpsiyon kapasitesini (q_0) ve hız sabitini (k_{Th}) belirlemek için deneysel veriler Eşitlik 6'ya uygulandı. Lineer regresyon analizi sonuçları ve R^2 'nin 0.765 ile 0.863 arasındaki değerleri Çizelge 2'de verilmiştir. Nispeten düşük R^2 değerleri ve Thomas modelinden elde edilen q_0 ve deneysel q_0 değerlerinin çok fazla uyumlu olmadığı Çizelge 2'den görülmektedir. Başlangıç konsantrasyonu ve adsorbent miktarı arttıkça q_0 değerleri artmış ancak k_{Th} 'in değerleri azalmıştır (Çizelge 2). Bunun nedeni, adsorpsiyon için itici kuvvetin, adsorbent

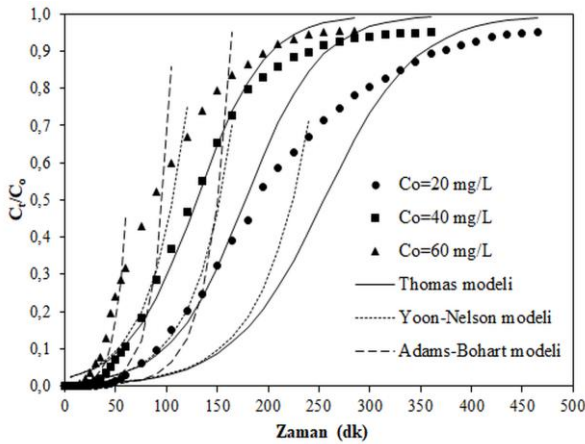
üzerindeki boya ile çözelti içerisindeki boya arasındaki konsantrasyon farkından dolayıdır (Aksu ve Gonen 2004). Akış hızı arttıkça q_0 değeri azaldı. Bu, reaksiyon bölgelerinin kullanılmamasından dolayıdır, ancak k_{Th} değeri arttı. Benzer eğilim literatürde rapor edilmiştir (Yagup *et al.* 2015). Farklı deneysel şartlarda Thomas modeline göre hesaplanan eğriler sırasıyla Şekiller 6-8'de gösterilmiştir.

3.4.2. Yoon-Nelson Modeli

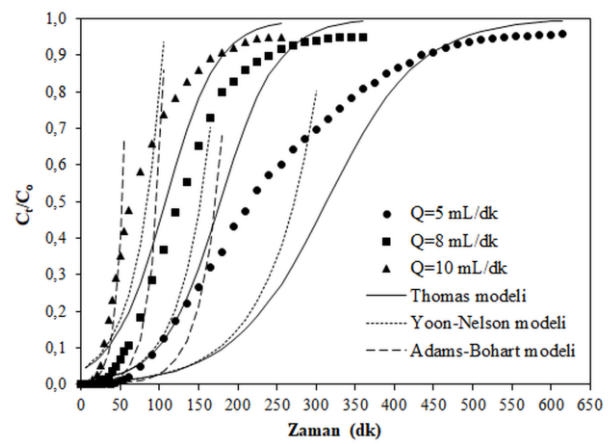
Yoon ve Nelson tarafından, aktif kömür üzerindeki gazların ve buharların adsorpsiyonu ve kırılma eğrilerinin davranışı için nispeten basit bir model geliştirilmiştir. Bu model, her bir adsorbat molekülü için adsorpsiyon sistemindeki azalma hızının

Çizelge 2. Farklı deneysel şartlarda Thomas modeli parametreleri.

C_0 (mg/L)	Q (mL/dk)	m (g)	Thomas			R^2	SE
			k_{Th} (mL/mg dk)	q_0 (mg/g)	$q_{0, deny.}$ (mg/g)		
20	8	2.0	1.12	20.40	16.35	0.863	0,139
40	8	2.0	0.69	28.45	21.25	0.820	0,147
60	8	2.0	0.49	31.12	23.55	0.795	0,133
40	5	2.0	0.42	31.31	24.12	0.840	0,154
40	8	2.0	0.69	28.45	21.25	0.820	0,147
40	10	2.0	0.75	21.37	16.01	0.784	0,146
40	8	1.5	0.84	25.39	18.30	0.765	0,174
40	8	2.0	0.69	28.45	21.25	0.820	0,147
40	8	2.5	0.57	31.17	23.36	0.820	0,169



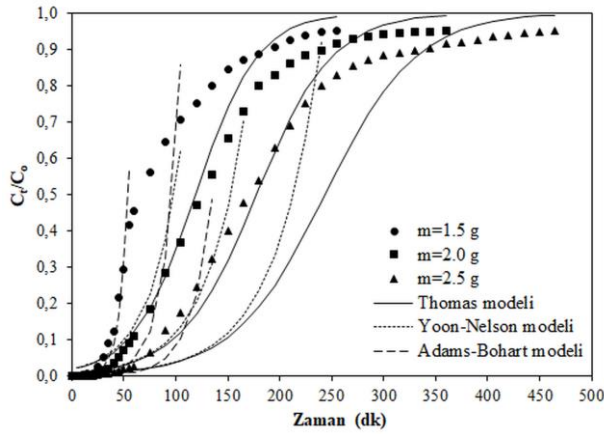
Şekil.6. Üç farklı model için farklı başlangıç MM konsantrasyonlarında elde edilen deneysel ve hesaplanan breakthrough eğrilerinin karşılaştırılması



Şekil.7. Üç farklı model için farklı akış hızlarında elde edilen deneysel ve hesaplanan breakthrough eğrilerinin karşılaştırılması

Çizelge 3. Farklı deneysel şartlarda Yoon–Nelson modeli parametreleri.

C ₀ (mg/L)	Q (mL/dk)	m (g)	Yoon-Nelson			R ²	SE
			k _{YN} (1/dk)	τ (dk)	τ _{%50, deny.} (dk)		
20	8	2.0	0.023	247.82	195	0.863	19.417
40	8	2.0	0.028	171.43	130	0.820	28.374
60	8	2.0	0.030	126.67	90	0.795	17.738
40	5	2.0	0.017	305.88	225	0.840	28.800
40	8	2.0	0.028	171.43	130	0.820	28.374
40	10	2.0	0.030	106.67	65	0.784	15.043
40	8	1.5	0.034	117.64	70	0.765	18.360
40	8	2.0	0.028	171.43	130	0.820	28.374
40	8	2.5	0.023	239.00	180	0.820	29.565

**Şekil.8.** Üç farklı model için farklı adsorbent miktarlarında elde edilen deneysel ve hesaplanan breakthrough eğrilerinin karşılaştırılması

adsorbentteki adsorbat atılımı ve adsorbat adsorpsiyonu ile orantılı olduğu varsayımına dayanmaktadır (Yoon and Nelson 1984). Tek bileşenli sistem için bu modelin doğrusallaştırılmış şekli aşağıdaki gibi ifade edilmiştir:

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0 - C_t}\right) = k_{YN}t - \tau k_{YN} \quad (7)$$

Burada, C₀, başlangıç konsantrasyonu (mg/L); C_t, t anındaki konsantrasyon (mg/L); k_{YN} Yoon-Nelson hız sabiti (1/dk); τ, %50 MM breakthrough eğrisi için gerekli zaman (dk); t_b, kırılma zamanı (dk). t'ye karşı ln [(C_t/(C₀-C_t))] arasında çizilen doğrunun kesim

noktasından τ ve eğiminden ise k_{YN} değerleri bulunmaktadır.

Lineer regresyon sonuçları ve R² değerleri Çizelge 3'te verilmiştir. Çizelge 3'ten görüldüğü gibi başlangıç MM konsantrasyonu ve çözelti akış hızının artışı ile Yoon-Nelson hız sabiti (k_{YN}) değerleri artmış ancak %50 MM breakthrough eğrisi için gerekli zamanı gösteren (τ) değerleri azalmıştır. Adsorbent miktarının artışı ile k_{YN} değerleri azalırken, τ değerleri artmıştır. Benzer sonuçlar TiO₂@glukoz karbon kompozit ile Direkt koyu mavi L-3RB (DDB)'nin adsorpsiyonunda rapor edilmiştir (Zheng *et al.* 2016). Ayrıca, Çizelge 3'teki veriler Yoon-Nelson modeli kullanılarak elde edilen τ değerlerinin, deneysel sonuçlarla karşılaştırıldığında önemli ölçüde farklı olduğunu göstermiştir. R² değerlerinde düşük olduğu Çizelge 3'ten görülmektedir. Farklı deneysel şartlarda Yoon-Nelson modeline göre hesaplanan eğriler ile deneysel noktaların karşılaştırılması da Şekiller 6-8'de gösterilmiştir.

3.4.3. Adams-Bohart Modeli

Adams-Bohart adsorpsiyon modeli breakthrough eğrisinin başlangıç kısmını tanımlamak için uygulanmıştır (Bohart and Adams 1920). Bu model, adsorpsiyon hızının hem katının artık kapasitesi hem de adsorplanan maddenin konsantrasyonu ile

Çizelge 4. Farklı deneysel şartlarda Adams-Bohart modeli parametreleri

C ₀ (mg/L)	Q (mL/dk)	m (g)	Adams Bohart		R ²	SE
			k _{AB} x10 ³ (L/mg dk)	N ₀ (mg/L)		
20	8	2.0	2.23	6951	0.884	0.342
40	8	2.0	1.62	9000	0.815	0.469
60	8	2.0	1.58	9079	0.830	0.408
40	5	2.0	0.96	9994	0.877	0.404
40	8	2.0	1.62	9000	0.815	0.469
40	10	2.0	2.50	6181	0.899	0.197
40	8	1.5	3.08	6242	0.950	0.180
40	8	2.0	1.62	9000	0.815	0.469
40	8	2.5	1.28	10449	0.844	0.443

orantılı olduğunu varsayar ve Eşitlik 8 ile ifade edilir:

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = k_{AB}C_0t - k_{AB}N_0\left(\frac{Z}{U_0}\right) \quad (8)$$

Burada, C₀, başlangıç konsantrasyonu (mg/L); C_t, t anındaki konsantrasyon (mg/L); k_{AB} Adams-Bohart hız sabiti (mL/mg dk); N₀, doyum konsantrasyonu (mg/L); Z kolondaki yatak yüksekliği (cm) ve U₀, çizgisel hızdır (cm/dk). ln(C_t/C₀) ile t arasında çizilen doğrunun kesim noktasından N₀, eğiminden ise k_{AB} değerleri bulunabilir. Bu eşitlik, eğrinin C_t < 0.5C₀ kısmı için uygulanmaktadır.

Tüm breakthrough eğrileri için N₀ ve k_{AB} değerleri hesaplandı ve korelasyon katsayıları ile birlikte (R² > 0.815) Çizelge 4'de sunulmuştur. Lineer regresyon sonuçları (Çizelge 4) başlangıç boya konsantrasyonu ve adsorbent miktarı artışıyla, Adams-Bohart hız sabiti (k_{AB}) değerlerinin azaldığını fakat doyum konsantrasyonu (N₀) değerlerinin arttığını göstermektedir. Artan akış hızı ile adsorbent bölgelerinin daha fazla doyumluğa ulaşmasından dolayı N₀ değerleri azalmış ancak k_{AB} değerleri artmıştır.

Adams-Bohart modelinden bulunan eğriler, farklı deneysel şartlarda elde edilen deneysel verilerle karşılaştırıldı (Şekiller 6-8'de gösterilmiştir). Deneysel veriler ve modelden hesaplanan değerler

arasında diğer model verilerine göre azda olsa iyi bir uyum vardır. Regrasyon katsayısı (R²) değerleride diğer iki modele göre daha yüksek olup, hata değerleride (SE) sıfıra yakındır. Ancak bu uyum, Adams-Bohart modelinin 0,5'e kadar bağlı konsantrasyon bölgesi için geçerlidir. Bu değerlerin üzerindeki deneysel ve hesaplanan eğriler arasında büyük farklılıklar bulunabilir (Han *et al.* 2009). Sabit yataklı kolonda şeftali çekirdeği kabuğu ile MM adsorpsiyon kapasitesinin, farklı çalışma şartlarında literatürdeki diğer adsorbentlerle karşılaştırılması ise Çizelge 5'de verilmektedir.

Çizelge 5. Sulu çözülden MM için bazı adsorbentlerle maksimum kapasitesinin karşılaştırılması

Adsorbent	q ₀ (mg/g)	Kaynak
<i>Eucalyptus sheathiana</i> kabuğu	49.55	Afroze <i>et al.</i> 2016
Yer fıstığı kabuğu tozu	272.00	Kumar <i>et al.</i> 2013
Fıstık kabuğu	72.13	Song <i>et al.</i> 2011
Aktif karbon	7.00	Özdemir, 2014
Şeftali çekirdeği kabuğu	24.12	Bu çalışma

4. Sonuçlar

Bu çalışma, yerel ve bol miktarda mevcut olup tarımsal bir atık olan şeftali çekirdeği kabuğu, sulu çözümlerden MM'ni uzaklaştırmak için alternatif bir adsorbent olarak kullanılabilirliğini gösterdi. Elde edilen sonuçlar, MM'nin adsorpsiyonunun çözelti akış hızına, MM konsantrasyonuna ve adsorbent miktarına bağlı olduğunu doğruladı. Adsorbent miktarındaki artışın adsorpsiyon performansını iyileştirdiği, akış hızındaki artışın uzaklaştırma kapasitesini azalttığı ve başlangıç boya

konsantrasyonundaki artışın daha fazla adsorpsiyona sebep olduğu belirlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 5 mL/dk akış hızında, 60 mg/L başlangıç boya konsantrasyonunda ve 2.5 g adsorbent miktarında sırasıyla 24.12, 23.55 ve 23.36 mg/g olarak bulunmuştur. Thomas, Yoon-Nelson ve Adams-Bohart modelleri kolon proses tasarımında gerekli olan kinetik parametreleri belirlemek ve breakthrough eğrilerini tahmin etmek için elde edilen deneysel verilere uygulandı. Breakthrough eğrisinin başlangıç kısmı için çalışılan tüm deneysel şartlarda Adams-Bohart modeli ile daha iyi tanımlandığı bulunmuştur.

5. Kaynaklar

- Aksu, Z., Gonen, F. 2004. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. *Process Biochemistry* **39**, 599–613.
- Albert, M., Lessin, M. S. and Gilchrist, B. F., 2003. Methylene blue, dangerous dye for neonates. *Journal of Pediatric Surgery*, **38**, 1244–1245.
- Afroze, S., Sen, T.K. and Ang H.M., 2016. Adsorption performance of continuous fixed bed column for the removal of methylene blue (MB) dye using *Eucalyptus sheathiana* bark biomass. *Res Chem Intermed*, **42**, 2343–2364.
- Barragán, B. E., Costa, C., Márquez, M.C., 2007. Biodegradation of azo dyes by bacteria inoculated on solid media. *Dyes and Pigments*, **75** (1), 73-81.
- Bazrafshan, E., Zarei, A.A., Nadi, H., Zazouli, M.A., 2014. Adsorptive removal of methyl orange and reactive red 198 dyes by *Moringa peregrina* ash. *Indian Journal of Chemical Technology*, **21**, 105-113.
- Benadjemia, M., Millière, L., Reinert, L., Benderdouche, N., Duclaux, L., 2011. Preparation, characterization and Methylene Blue adsorption of phosphoric acid activated carbons from globe artichoke leaves. *Fuel Processing Technology*, **92**, 1203-1212.
- Bhatnagar, A., Jain, A.K., 2005. A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water. *Journal of Colloid and Interface Science*, **281**(1), 49-55.
- Bohart, G., Adams, E., 1920. Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. *Journal of the American Chemical Society*, **42**, 523–544.
- Charola, S., Yadav, R., Das, P., Maiti, S., 2018. Fixed-bed adsorption of Reactive Orange 84 dye onto activated carbon prepared from empty cotton flower agro-waste, *Sustainable Environment Research*, **28**, 298-308.
- Girish, C., Murty, V.R., 2015. Adsorption of phenol from aqueous solution using Lantana camara, forest waste: packed bed studies and prediction of breakthrough curves. *Environmental Processes*, **2**, 773-796.
- Gulnaz, O., Kaya, A., Matyar, F., Arıkan, B., 2004. Sorption of basic dyes from aqueous solution by activated sludge. *Journal of Hazardous Materials*, **108** (3), 183-188.
- Hameed, B. H., Ahmad, A. A., 2009. Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass. *J. Hazard. Mater.*, **164**, 870–875.
- Han, R., Wang, Y., Zhao, X., Wang, Y., Xie, F., Cheng, J. and Tang, M., 2009. Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: Experiments and prediction of breakthrough curves. *Desalination*, **245** (1-3), 284–297.
- Kumar, K. V. and Porkodi, K., 2009. Equilibrium and thermodynamics of dye removal from aqueous solution by adsorption using rubber wood saw dust. *International Journal of Environmental Technology and Management*, **10** (3-4), 295–307.
- Kumar, S., Gunasekar, V. and Ponnusami, V. 2013. Removal of Methylene Blue from Aqueous Effluent Using Fixed Bed of Groundnut Shell Powder, *Journal of Chemistry*, **2013**, 1-5.
- Mirjalili, M., Tabatabai, M. B. and Karimi, L., 2011. Novel herbal adsorbent based on wheat husk for reactive dye removal from aqueous solutions. *African Journal of Biotechnology*, **10** (65), 14478–14484.
- Murugan, T., Ganapathi, A. and Valliappan, R., 2010. Removal of grey BL from dye wastewater by derris (*Pongamia glabra*) leaf powder by adsorption. *E-Journal of Chemistry*, **7** (4), 1454–1462.

- Ong, S. T., Keng, P. S., Voon, M. S. and Lee, S. L., 2011. Application of durian peel (*Durio zibethinus* Murray) for removal of methylene blue from aqueous solution. *Asian Journal of Chemistry*, **23 (7)**, 2898–2902.
- Özdemir, Ç.S. 2014. Removal of Methylene Blue by Activated Carbon Prepared from Waste in a Fixed-Bed Column, *Particulate Science and Technology*, **32(3)**, 311-318.
- Patel, H. 2019. Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review, *Applied Water Science*, 9 (45), 1-17.
- Safa, Y. and Bhatti, H. N., 2011. Biosorption of direct red-31 and direct orange-26 dyes by rice husk: application of factorial design analysis. *Chemical Engineering Research and Design*, **89 (12)**, 2566–2574.
- Song, J., Zou, W., Bian, Y., Su, F., Han, R. 2011. Adsorption characteristics of methylene blue by peanut husk in batch and column modes, *Desalination*, **265**, 119–125.
- Tsai, W. T., Chang, C. Y., Lin, M. C., Chien, S. F., Sun, H. F., Hsieh, M. F., 2001. Adsorption of Acid Dye onto Activated Carbons Prepared from Agricultural Waste Bagasse by ZnCl₂ Activation. *Chemosphere*, **45 (1)**, 51-58.
- Thomas, H. C. 1944. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. *Journal of the American Chemical Society*, **66**, 1664–1666.
- Vijayaraghavan, K., Jegan, J., Palanivelu, K., Velan, M., 2004. Removal of nickel(II) ions from aqueous solution using crab shell particles in a packed bed up flow column, *Journal of Hazardous Materials*, **113B (1–3)**, 223–230.
- Yagub, M.T., Sen, T.K., Afroze, S., Ang, H.M. 2015. Fixed-bed dynamic column adsorption study of methylene blue (MB) onto pine cone. *Desalin Water Treat*, **55**, 1026-1039.
- Yang, Y., Wei, X., Sun, P. Wan, J., 2010. Preparation, characterization and adsorption performance of a novel anionic starch microsphere. *Molecules*, **15 (4)**, 2872–2885.
- Yoon, Y.H. and Nelson, J.H., 1984. Application of gas adsorption kinetics. I. A theoretical model for respirator cartridge service life. *American Industrial Hygiene Association Journal*, **45**, 509-516.
- Zheng, P., Bai, B., Guan, W., Wang, H., Suo, Y., 2016. Fixed-bed column studies for the removal of anionic dye from aqueous solution using TiO₂@glucose carbon composites and bed regeneration study, *J Mater Sci: Mater Electron*, **27**, 867–877.