



SULU ORTAMDAN ODUN TOZLARI KULLANILARAK NİTRİTİN ADSORPSİYONU

Filiz Nuran ACAR*, Emine MALKOÇ**

*Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 25240-Erzurum

**Atatürk Üniversitesi, Çevre Sorunları Araştırma Merkezi Müdürlüğü, 25240-Erzurum

Geliş Tarihi : 18.03.2002

ÖZET

Bu çalışmada kesikli sistemde ağaç hızar tozları kullanılarak nitrit iyonlarının adsorpsiyonu çalışılmıştır. Kullanılan adsorplayıcılar kayın, çam, kavak ve ceviz hızar tozu materyalleridir. Maksimum adsorpsiyon verimi kayın hızar tozu ile gerçekleşmiştir. Çalışmalarda adsorplayıcıların etkisi ve kayın hızar tozu için çözeltinin başlangıç pH'larının etkisi birinci dereceden geri dönüşümlü reaksiyon kinetiği kullanılarak analiz edilmiştir. Farklı deneysel şartlar için, bu kinetik model ile reaksiyon hız sabitleri ve denge sabitleri tesbit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler : Nitrit kirliliği, Adsorpsiyon, Adsorpsiyon kinetiği

ADSORPTION OF NITRITE FROM AQUEOUS SOLUTION USING SAWDUST

ABSTRACT

The adsorption of nitrites ions onto sawdust materials have been studied using a batch system. In this study, using adsorbents are beech, pine, poplar and walnut sawdust materials. The maximum adsorption percentage was occurred by beech sawdust. In the studies, the effects of adsorbents and the solution of initial pH for beech sawdust were analysed using the first order reversible reaction kinetic model. For the different experimental conditions, the reaction rate constants and equilibrium constant have been determined with this kinetic model.

Key Words : Nitrite pollution, Adsorption, Adsorption kinetic

1. GİRİŞ

Çevre kalitesini bozan kirleticilerin bir bölümünü azotlu maddeler oluşturur. Azotlu bileşikler evsel atıksular ve bazı endüstriyel atıksularda önemli derişimlerde bulunurlar.

Tarımsal arazilerden aşırı gübreleme sonucu yağmur sularıyla yıkanarak alıcı ortamlara ulaşırlar. Nutrientlerin çok küçük miktarları bile alıcı su ortamlarında ötrofikasyona sebep olurlar. Dolayısıyla bu ortamlarda çözünmüş oksijenin azalması, anaerobik şartların oluşması, canlı hayatının tehlikeye girmesi gibi problemlerin ortaya

çıkması kaçınılmazdır. Azotlu maddeler, yüzeysel sulardan başka yer altı sularına da ulaşarak suyun kalitesinin bozulmasına neden olurlar. İçme sularının kalitesinin korunması, insan sağlığı açısından önemle üzerinde durulması gereken bir konudur.

Azotlu bileşiklerden biri olan nitratin düşük derişimlerde toksik etkisinin olmadığı ancak yüksek derişimlerde toksik etkisini gösterdiği bilinmektedir (Dahab, 1992; Miguel and Oldani, 1992). Atıksularda nitrit seviyesi genellikle nitrata göre düşük olmasına rağmen nitritler, ikincil toksik etkiyi gösterirler.

İkincil toksik etki, nitritin kanda oksijen taşıma görevi yapan hemoglobin ile reaksiyona girerek kanın oksijen taşıma kapasitesini düşürmesi şeklindedir. Bunun bir sonucu olarak küçük çocuklarda methaemoglobin hastalığına neden olurlar (Bauchardt et al., 1992; Dahab, 1992; Miguel and Oldani, 1992). Aynı zamanda nitritler asit ortamda sekonder ve tersiyer aminler, alkil amonyum bazlar ve amidlerle reaksiyonları sonucu kanserojen etkiye sahip nitrosaminler ve nitroamidleri oluşturarak üçüncül toksisiteyi gösterirler (Mirvish, 1992; Winston and Sirkar, 1992; Clifford and Liu, 1993).

Nitrit gideriminde çeşitli arıtma yöntemleri uygulanmaktadır. Kimyasal çöktürme, iyon değişimi, destilasyon, ters osmoz, elektrodializ, biyolojik denitrifikasyon, ekstraksiyon, membran sistemleri nitrit gideriminde kullanılan yöntemlerdir (Miguel and Oldani, 1992).

Adsorpsiyon işlemi ile de içme suyu ve atıksulardan bazı kirletici parametreler giderilmektedir. Adsorpsiyonla giderilen bu parametreler genellikle ağır metal katyonlarıdır. Aktif karbonla krom (VI) (Ramos et al., 1994), pirinç ve mısır kabuklarıyla civa (Tiwari et al., 1995), uçucu küllerle kadmiyum, çinko, bakır, kurşun, krom (Lim et al., 1997), çeşitli topraklarla bakır (Atanassova, 1995), kayın hızar tozu (*Fagus Orientalis L.*) ile nitrit adsorpsiyonu (Malkoç ve Acar, 2001) üzerine çalışmalar yapılmıştır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda Erzurum Orman İşletme Müdürlüğü Atölyesinden temin edilen çam, kavak, ceviz ve kayın ağaçlarının hızar tozları adsorplayıcı madde olarak kullanılmıştır. Hızar tozları eleklerden geçirilerek 0.2-0.5 mm boyutundaki malzeme ile deneyler yapılmıştır. Adsorpsiyon denemeleri kesikli olarak yürütülmüştür. Deneylerde, NaNO_2 'den hazırlanan 1000 mg/l'lik stok nitrit çözeltisi seyreltilerek kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları 100 ml çalışma hacmine sahip 250 ml'lik şilifli erlenlerin kullanıldığı sabit sıcaklık ve karıştırma hızında çalışabilen Thermolyn ROSI 1000 marka çalkalayıcıda gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon denemeleri 20 °C, 100 devir/dakika karıştırma hızında yürütülmüştür. Deneylerde 5 gram adsorplayıcı kullanılmıştır. Belirli zaman aralıklarında alınan numuneler Whatman GF/A kağıdından süzülerek numunelerin nitrit konsantrasyonları sülfanilik asit ve n-(1-naftil) etilen diamin dihidroklorid reaktifleri kullanılarak

(Anon., 1985) UV-160 A Shimadzu marka spektrofotometrede okunmuştur.

3. BULGULAR

Kesikli adsorpsiyon çalışmalarında adsorpsiyon kapasitesi adsorpsiyon izotermeleri ile tespit edilebilmektedir. Bunun yanısıra kimyasal kinetik ile de reaksiyon hızını belirleyerek adsorpsiyon çalışmalarında değerlendirmeler yapılabilir.

Birinci dereceden geri dönüşümlü reaksiyon kinetiği adsorpsiyon çalışmalarında uygulanabilmektedir (Banerjee et al., 1997; Hamadi et al., 2001; Bhattacharya and Venkobachar, 1984).

Birinci dereceden geri dönüşümlü reaksiyon kinetiği aşağıdaki denklemlerle ifade edilmektedir.



Reaksiyon için hız dengesi aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\frac{dC_B}{dt} = -\frac{dC_A}{dt} = k_1(C_{A0} - C_{A0}X_A) - k_2(C_{B0} + C_{A0}X_A) \quad (2)$$

Burada;

- C_{A0} : t = 0 anında çözeltideki başlangıç madde konsantrasyonu,
- C_{B0} : t = 0 anında adsorplayıcı üzerindeki başlangıç madde konsantrasyonu,
- C_A : Herhangi bir t anında çözeltideki madde konsantrasyonu,
- C_B : Herhangi bir t anında adsorplayıcı üzerindeki madde konsantrasyonu,
- X_A : Herhangi bir t anında adsorplayıcı üzerinde adsorplanmış madde kesri.

k_1 : birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti
 k_2 : birinci dereceden desorpsiyon hız sabiti

Denge şartında :

$$\frac{dC_B}{dt} = -\frac{dC_A}{dt} = 0 \quad (3)$$

ve

$$X_{Ae} = \frac{K_c - \left(\frac{C_{B0}}{C_{A0}} \right)}{1 + K_c} \quad (4)$$

Burada ;

X_{Ae} : Denge anında adsorplayıcı üzerinde adsorplanmış madde kesri

K_c : Denge sabiti

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{B0} + C_{A0}X_{Ae}}{C_{A0} - C_{A0}X_{Ae}} \quad (5)$$

$$\frac{dX_A}{dt} = (k_1 + k_2)(X_{Ae} - X_A) \quad (6)$$

Denklik 6'nın integrali alınıp k_2 , $\frac{k_1}{K_c}$ olarak ifade edilirse:

$$-\ln \left[1 - \frac{X_A}{X_{Ae}} \right] = \left(k_1 + \frac{k_1}{K_c} \right) t$$

$$\ln \left[1 - \frac{X_A}{X_{Ae}} \right] = -k' t \quad (7)$$

Burada ;

k' : tüm hız sabiti

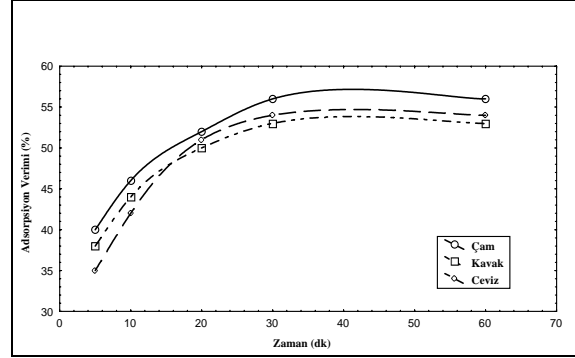
$$k' = k_1 + k_2 \quad (8)$$

Çam, kavak, ceviz ve kayın hızar tozları ile yapılan çalışmalarda 10 mgL^{-1} başlangıç nitrit konsantrasyonuna sahip sulu çözeltiden nitrit gideriminde kayın, ilk beş dakikalık çalışma süresinde % 100 adsorplama verimi göstermiştir. Diğer adsorplayıcılar; çam, kavak, ceviz sırasıyla denge zamanına göre % 56, % 53 ve % 54 verimle nitriti adsorplamışlardır. Bu maddelere ait zamana karşı adsorplama verimleri Şekil 1'de verilmiştir.

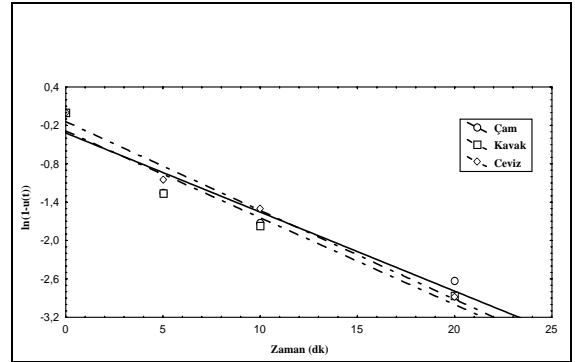
Reaksiyon kinetiği bazında yapılan değerlendirmelerde çam, kavak ve ceviz adsorplayıcılarının k' adsorpsiyon hız sabitleri, zamana karşı $\ln(1-u(t))$ grafiğinin eğiminden bulunmuştur (Şekil 2). Birbirlerine yakın değerlerde adsorplama kapasitelerine sahip bu adsorplayıcıların grafikten elde edilen k' ve reaksiyon kinetiği denkliklerinden hesaplanan k_1 , k_2 adsorpsiyon ve desorpsiyon hız sabitleri ile K_c denge sabiti değerleri Tablo 1'de gösterilmiştir.

Tablo 1. Değişik Adsorplayıcı Maddeler İçin Hesaplanan Kinetik Sabitler

	$k'(\text{dk}^{-1})$	$k_1(\text{dk}^{-1})$	$k_2(\text{dk}^{-1})$	K_c	R^2
Çam	0.124	0.069	0.055	1.272	0.929
Kavak	0.136	0.075	0.061	1.127	0.951
Ceviz	0.139	0.075	0.064	1.174	0.984



Şekil 1. Değişik adsorplayıcı maddeler için zamana karşı adsorpsiyon verimleri ($C_0=10 \text{ mgL}^{-1}$)

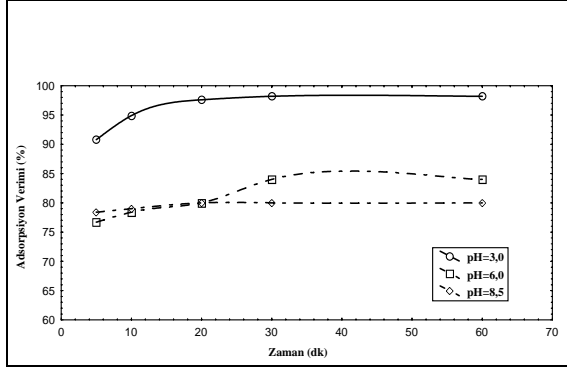


Şekil 2. Değişik adsorplayıcı maddeler için zamana karşı $\ln(1-u(t))$ grafiği ($C_0=10 \text{ mgL}^{-1}$)

Kayın hızar tozunun nitriti diğer adsorlayıcılara göre çok yüksek bir kapasiteyle (% 100 verimle) adsorplaması, k_1 adsorpsiyon hız sabitinin k' hız sabitine eşit olduğunun bir ifadesidir. Bu durum, kısa süre içinde adsorplama reaksiyonunun çok hızlı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Diğer adsorplayıcı maddelerde ise k_1 adsorpsiyon hız sabitleri k_2 desorpsiyon hız sabitlerinden yüksektir. Burada, adsorpsiyon işleminin desorpsiyondan daha hızlı ilerlediği ancak yüksek kapasitede adsorplamanın olmadığı görülmektedir.

Kayın ağacının hızar tozu kullanılarak 10 mgL^{-1} başlangıç nitrit derişimine sahip çözeltiden % 100 verim elde edilmesi nedeniyle başlangıç nitrit konsantrasyonu yükselttilerek farklı başlangıç pH değerlerinde çalışmalar yürütülmüştür. pH'nın reaksiyon hızı üzerindeki etkileri irdelenmiştir. 1.5; 3.0; 6.0 ve 8.5 pH değerlerinde yapılan çalışmalar

düşük pH'da verimin, 100 mgL^{-1} başlangıç nitrit derişimi için, % 100'e ulaştığı görülmüştür. 60 dakikalık toplam çalışma süresinde, pH = 3.0'de ve pH = 6.0'da ilk 30 dk.'da dengeye ulaşılmış olup adsorpsiyon verimleri sırasıyla % 98.2 ve % 84'dür. pH = 8.5'de 20.dk denge zamanı olup verim % 80 olarak belirlenmiştir (Şekil 3).

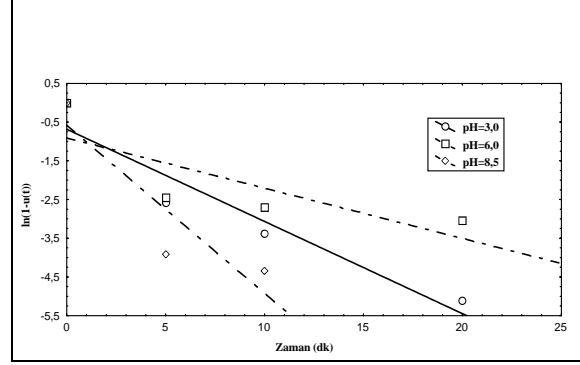


Şekil 3. Kayın adsorplayıcı maddesi için değişik pH değerlerinde zamana karşı adsorpsiyon verimleri ($C_0 = 100 \text{ mgL}^{-1}$)

Farklı başlangıç pH değerlerinde adsorplama verimleri değişir. Bu durum ortamın pH'sına göre adsorplayıcı maddenin ve nitrit iyonlarının farklı mekanizmalar göstermesi şeklinde açıklanabilir. Düşük pH değerlerinde, adsorplayıcı maddenin yüzeyindeki aktif merkezler pozitif yüklüdür ve bunlar negatif yüklü nitrit iyonlarıyla elektrostatik etkileşerek nitrit iyonu giderimini artırmaktadır. Yüksek pH değerlerinde, nitrit iyonunun adsorpsiyonunda meydana gelen azalma, ortamda daha fazla negatif yük yoğunluğunun oluşması ile pozitif yüklü adsorplayıcı maddenin üzerine, nitrit iyonları ile birlikte OH^- iyonlarının da bağlanmaya yatkın olmasından kaynaklanmaktadır

(Malkoç ve Acar, 2001).

Farklı pH değerleri için adsorpsiyon hız sabitleri, Şekil 4'de zamana karşı çizilen $\ln(1-u(t))$ grafiği ile elde edilmiştir.



Şekil 4. Kayın adsorplayıcı maddesi için değişik pH değerlerinde zamana karşı $\ln(1-u(t))$ grafiği ($C_0 = 100 \text{ mgL}^{-1}$)

Adsorplama veriminin yüksekliğine göre sıralama 1.5; 3.0; 6.0 ve 8.5 pH değerleri şeklindedir. Ancak Tablo 2'ye göre k_1 adsorpsiyon hız sabitleri sonuçları değerlendirildiğinde sıralama pH = 8.5; pH = 3.0 ve pH = 6.0'dır. Bu durum pH = 8.5'de adsorpsiyon işleminin diğerlerine göre t = 0 anından itibaren daha hızlı ilerlediği, başka bir ifade ile, denge anının kısa sürede oluşması ancak denge anında çözeltide kalan adsorplanmamış nitrit derişiminin yüksek olması şeklinde açıklanabilir.

pH = 8.5'de dengeye 20.dk.'da ulaşılırken pH = 6.0'da denge zamanı 30 dk'dır. k_2 hız sabitlerinin k_1 hız sabitleri değerlerine oranla oldukça düşük olması adsorpsiyon hızının ve dolayısıyla da adsorplama kapasitelerinin yüksek olduğunu göstermektedir.

Tablo 2. Kayın Adsorplayıcı Maddesi İçin Değişik pH Değerlerine Ait Kinetik Sabitler

	k' (dk^{-1})	k_1 (dk^{-1})	k_2 (dk^{-1})	K_c	R^2
pH = 3.0	0.238	0.234	0.004	54.5	0.913
pH = 6.0	0.130	0.109	0.021	5.25	0.639
pH = 8.5	0.434	0.347	0.087	4.00	0.823

4. SONUÇ

Ağaç hızar tozları nitrit iyonlarını adsorplama kapasitesine sahiptirler. En yüksek adsorplama kapasitesine sahip materyal kayın hızar tozu olarak belirlenmiştir. Diğer hızar tozları ile de yüksek adsorpsiyon verimlerine ulaşılması farklı deneysel

şartlar oluşturularak mümkün olabilir. Ağaç materyalleri gibi adsorplama özelliği olan ucuz maddeler su arıtımında kullanılabilir. Atık durumda olan bu tür adsorplayıcı özelliği olan materyaller su arıtım işlemleri için kullanılarak tekrar değerlendirilmiş olur.

5. KAYNAKLAR

Anonymous, 1985. APHA, AWWA, WPCF. Standart Methods For Water and Wastewater Examination, 877, New York.

Atanassova, I. R. 1994. Adsorption and Desorption of Cu at High Equilibrium Concentrations By Soil and Clay Samples From Bulgaria, Environmental Pollution, (87), 17-21.

Banerjee, K., Cheremisinoff, P. N., Cheng, S. L. 1997. Adsorption Kinetics of O-xylene by Flyash, Water Research, 31 (2), 249-261.

Bauchard, D. C., Williams, M. K. and Surampalli, R. Y. 1992. Nitrate Contamination of Groundwater: Sources and Potential Health Effect, AWWA, 84 (9), 85-90.

Bhattacharya, K. and Venkobachar, C. 1984. Removal of cadmium (II) By Low Cost Adsorbents. Journal of Environmental Engineering, (110), 110-112.

Clifford, D. and Liu, X. 1993. Biological Denitrification of Spent Regenerant Brine Using A Sequencing Batch Reactor, Water Research, 27 (9), 1477-1484.

Dahab, F. M. 1992. Nitrate Treatment Methods : An Overview., NATO ASI Series, G30, 289-405.

Hamadi, N. K., Chen, X. D., Farid, M. M., Lu, M. G. Q. 2001. Adsorption Kinetics For the Removal

of Chromium (VI) From Aqueous Solution By Adsorbents Derived From Used Tyres and Sawdust, Chemical Engineering Journal, (84), 95-105 .

Lim, T. T., Tay, J. H., Teh, C. I. 1997. Sorption and Speciation of Heavy Metals From Incinerator Fly Ash in a Marine Clay, J. of Environmental Engineering, (123), 1107-1114.

Malkoç, E. ve Acar, F. N. 2001. *Fagus Orientalis L.* Kullanılarak Sulu Ortamdan Nitrit Adsorpsiyonu, Su Kirlenmesi Ve Kontrolü Dergisi, 11 (2), 33-38.

Miguel, A. F. and Oldani, M. 1992. A Newly Developed Processes For Nitrate Removal From Drinking Water, NATO ASI Series, G.(30), 385-394.

Mirvish, S. S. 1992. The Significance For Human Health Nitrate, Nitrite and N-Nitroso Compounds, NATO ASI Series, G30, 353-366.

Ramos, R. L., Martinez, A. J. and Coronado, R. M. G. 1994. Adsorption of Chromium (VI) From Aqueous Solutions on Activated Carbon, Wat. Sci. Tech., 30 (9), 191-197.

Tiwari, D. P., Singh, D. K. and Saksena, D. N., 1995. Hg (II) Adsorption From Aqueous Solutions Using Rice-Husk Ash, J. of Environmental Engineering, (121), 479-481.

Winston, W. S. and Sirkar, K. K. 1992. Membrane Handbook, Chapman-Hall, New York.