



Investigation of the success of physical and chemically modified process waste in heavy metal removal from synthetic wastewater

Muhammed Kamil Öden

Selcuk University, Sarayönü Vocational High School, Department of Environmental Protection Technologies, Konya, 42430, Turkey

Highlights:

Removal of Ni(II) ions by using modified process waste in adsorption system, Isoterm equilibrium models and reaction kinetics of adsorption, Dosage, contact time, pH and mixing speed optimization

Keywords:

Adsorption,
Process Waste,
Sound,
Acid
Heavy Metal

Article Info:

Research Article
Received: 22.04.2018
Accepted: 18.06.2019

DOI:

10.17341/gazimmfd.417806

Graphical/Tabular Abstract

This study investigated removal efficiency of nickel in adsorption system by using the process waste obtained from the exit point of ore processing, modified with ultrasound and acid in laboratory. The experimental study was conducted in an intermittent process by taking into account the criteria of different adsorbent dosages, pH, contact times and mixing speeds. The experimental schema is shown in figure A.

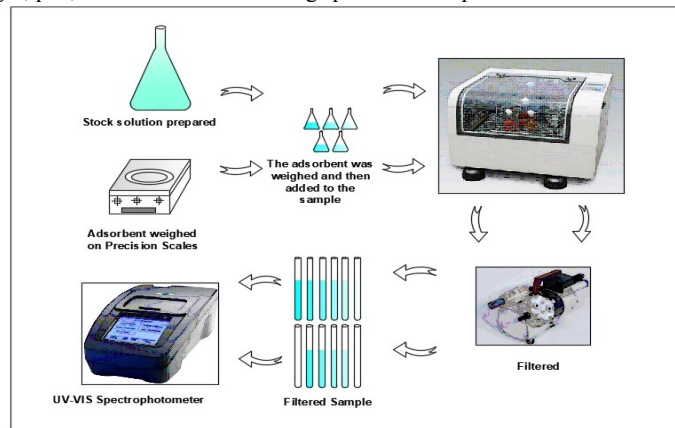


Figure A. Laboratory scale model working process diagram

Purpose: The aim of this study is to investigate the importance, success and adsorption performance of an economical treatment process by using the modified process waste (MPA) output waste (with sound and acid) by synthetic wastewater containing Ni (II) ions.

Theory and Methods: Etibor Colemanite and Ulexite Production Plant (Eti Mine Works General Directorate Bigadiç Boron Works Directorate), which is the material used in the adsorption duty of heavy metal removal, was obtained from the area of the land in the field as a result of enrichment. All the chemicals used were studied by taking into consideration the standard methods and methods. All solutions and nickel stock solution were prepared and used with distilled water. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dissolved stock solution was prepared in 1000 mL deionized water and all experiments were carried out under the same conditions. The volume of synthetic wastewater solution was determined as 100 mL during the determination of different dosage and optimization criteria. The purpose of the modification process was to improve the active surface ratio of process waste which is successful in removing different pollutants and to modify the active surface of HCl acid and ultrasound to prevent the soluble substances which are likely to give color to the water.

Results: Chemical properties and SEM images pertaining to modified process waste (MPA) were specified. In nickel removal, it was observed that the obtained results were found more concordant with Langmuir Isotherm models as evidenced by correlation coefficients. Kinetics data were obtained from treatment results, and q_{max} value obtained for MPA was found as 25.77 mg/g.

Conclusion: In the light of the data obtained from this study, it is thought that the modified adsorbent can be used to remove heavy metals from aqueous solutions. It should be kept in mind that raw wastewater tests should be carried out in order to be used in heavy metal removal from wastewaters.

Correspondence:

Author: Muhammed Kamil
Öden
e-mail:
muhammedkoden@selcuk.edu.tr
phone: +90 332 617 28 00



Fiziksel ve kimyasal olarak modifiye edilmiş proses atığının sentetik atıksudan ağır metal gideriminde başarısının araştırılması

Muhammed Kamil Öden *

*Selçuk Üniversitesi, Sarayönü Meslek Yüksek Okulu, Çevre Koruma Teknolojileri Bölümü, 42430, Konya, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Adsorpsiyon sisteminde modifiye edilmiş proses atığı kullanılarak Ni(II) iyonları giderimi
- Adsorpsiyon reaksiyon kinetiği ve Denge İzoterm modelleri
- Doz, Temas Süresi, pH ve Hız Optimizasyonu

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi
Geliş: 22.04.2018
Kabul: 18.06.2019

DOI:

10.17341/gazimmfd.417806

Anahtar Kelimeler:

Adsorpsiyon,
Proses atığı,
Ses,
Asit,
Ağır metal

ÖZET

Bu çalışmanın amacı, cevher işleme geliştirme tesisi çıkışından alınan proses atığının (PA) ses ve asit ile laboratuvar ortamında modifiye edilerek (MPA) nikel (Ni^{+2}) ağır metalinin adsorpsiyon sisteminde giderimi araştırılmıştır. Deneysel araştırma kesikli sistemle, farklı adsorban dozları (0,1-5 g/100 mL), farklı pH (2-10), farklı temas süresi (0-150 dakika) ve farklı karıştırma hızlarında (100-400 rpm) gerçekleştirilmiştir. Deneysel optimizasyon sırasında 100 mg/L başlangıç nikel çözeltisi konsantrasyonu için pH orjinal (5.8), adsorbent dozu 8 g/L, temas süresi 40 dakika, karıştırma hızı 200 rpm, sıcaklık 298 Kelvin ($25^{\circ}C$) olarak belirlenmiştir. MPA ait kimyasal özellikler ve SEM görüntüleri belirlenmiştir. MPA'nın nikel adsorpsiyonu sırasında elde edilen korelasyon katsayılarına göre Langmuir modeline daha uyumlu bulunmuştur. Kinetik veriler arıtım sonucunda elde edilmiş olup MPA için elde edilmiş olan q_{max} değeri 25,77 mg/g'dir.

Investigation of the success of physical and chemically modified process waste in heavy metal removal from synthetic wastewater

H I G H L I G H T S

- Removal of Ni(II) ions by using modified process waste in adsorption system
- Isoterm equilibrium models and reaction kinetics of adsorption
- Dosage, contact time, pH and mixing speed optimization

Article Info

Research Article
Received: 22.04.2018
Accepted: 18.06.2019

DOI:

10.17341/gazimmfd.417806

Keywords:

Adsorption,
Process waste,
Sound,
Acid,
Heavy metal

ABSTRACT

This study investigated removal efficiency of nickel in adsorption system by using the process waste obtained from the exit point of ore processing, modified with ultrasound and acid in laboratory. The experimental study was conducted in an intermittent process by taking into account the criteria of different adsorbent dosages (0,1-5 g/100 mL), pH (2-10), contact times (0-150 minutes) and mixing speeds (100-400 rpm). During experimental optimization, 100 mg/L initial nickel solution concentration, pH original (5.8), adsorbent dose 8 g/L, contact time 40 minutes, mixing speed 200 rpm, temperature 298 Kelvin ($25^{\circ}C$) was determined. Chemical properties and SEM images pertaining to modified process waste (MPA) were specified. In nickel removal, it was observed that the obtained results were found more concordant with Langmuir Isotherm models as evidenced by correlation coefficients. Kinetics data were obtained from treatment results, and q_{max} value obtained for MPA was found as 25.77 mg/g.

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: muhammedkoden@selcuk.edu.tr / Tel: +90 332 617 2800

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Dünya nüfusunun giderek arttığı ve doğal kaynakların hızlı bir şekilde azaldığı konusunda günümüzde tüm otoriteler mutabık olmaktadır. Mevcut kaynaklarımızın rezerv bakımından korunması ve bu doğal hallerinin sürdürülebilirliği çok kolay değildir. Doğal kaynaklarımızın en başında ise yüzeysel ve yer altı su kaynaklarımız gelmektedir.

Günümüzde kentleşmenin ve hızlı nüfus artışından dolayı su tüketimi hızla artmaktadır. Buna birde sanayileşmenin eklenmesi ile su aşırı derecede tüketilmektedir. Endüstriyel faaliyetlerin sonucunda su kaynakları kirlenmekte ve temiz su bulmak büyük bir sorun teşkil etmektedir. Bu bakımdan, sanayi faaliyetlerinde temiz suyun kullanılması ve sonuçta ortaya çıkan atık suların herhangi bir arıtma yapılmadan alıcı ortama deşarj edilmesi büyük bir sorun teşkil etmektedir [1]. Sucul ortamda bulunan ağır metallerin varlığı artan atıksu deşarjları, alıcı ortamda bıraktığı olumsuz etkiler ve asimile edebilen zehirli özelliklerinden dolayı büyük bir kaygı ve endişe oluşturmaktadır [2]. Kurşun, bakır, kadmiyum, çinko ve nikel gibi ağır metaller, endüstriyel atıksularda bulunan en yaygın kirleticiler arasındadır. Düşük konsantrasyonlarda bile bu metaller insanlar dahil olmak üzere diğer organizmalar için zehirli olabilmektedir [3].

Atıksu içerisinde bulunan inorganik kirleticiler arasından ağır metal grubundaki nikel giderilmek maksadıyla seçilmiştir. Nikel (Ni^{+2}) ağır metali yaygın olarak birçok endüstride oluşabilmektedir. Örneğin demir dışındaki metal işleme, maden işleme, makyaj ve boya üretimi, elektro kaplama, pil ve batarya üretimi, porselen emaye, bakır sülfat üretimi ve buhar elektrik santral vb. tesislerde nispeten yüksek konsantrasyonda olabilmektedir [4, 5]. Nikelin insanlara ve çevreye olan kronik toksisitesi belgelenmiştir. Örneğin, yüksek nikel (II) konsantrasyonu akciğer, burun ve kemik kanserine neden olmaktadır [6]. Atıksulardan veya sulu çözeltilerden kirletici gideriminde kullanılan bir çok proses ve metod bulunmaktadır. Bunlar arasında en yaygın olanları ise fenton [7], elektrokoagülasyon [8], membran [9, 10], iyon değişimi [11, 12], oksidasyon [13] filtrasyon [14] ve adsorpsiyon [15, 16] prosesidir. Adsorpsiyon etkili ve kolay kirletici giderim uygulanması ile bilinen bir prosestir [17, 18]. Atıksulardan adsorpsiyon ile ağır metal iyonlarının giderimi üzerine birçok adsorban malzeme kullanılmaktadır. Bunlar arasında doum tohumu kaplanmış aktif karbon [19, 20], bitki kabuk atığı [4], sığırkuyruğu bitkisi [21], kitosan boncuğu [22], kaplanmış montmorillonit [23], modifiye aktif karbon [24], çay fabrikası atığı [25], hindistan cevizi işleme endüstrilerindeki atık malzeme [26], modifiye hidrokarbon [27], zeytinyağı katı atığı [28], çekirdek kabuğu [29], pirina [30] ve yumurta kabuğu atıkları [31] gibi daha bir çok adsorban sayılabilmektedir.

Bor çok önemli özelliklerinden dolayı dünyada fazla kullanılan elementler arasındadır. Dünya önemli bor rezervleri Türkiye'de yer almaktadır. Ülkemizin çoğunlukla

kuzey-batı bölümünde bor yatakları dört bölgede yoğunlaşmış durumdadır. En fazla karşılaşılan bor mineraller ise tinkal, kolemanit ve üleksit'tir. Ülkemizdeki bu bölgeler batıdan doğuya doğru Balıkesir-Bigadiç, Bursa-Mustafakemalpaşa-Kestelek, Kütahya-Emet ve Eskişehir-Seyitgazi-Kırka'dır [32]. Bor tesislerinden kaynaklanan geliştirme proses atıkları içerisindeki malzemelerden kaynaklı olarak farklı değerlendirme çalışmaları bulunmaktadır. Bu zaman dek yapılan bor konsantratör tesislerinden çıkan atıkların değerlendirme çalışmalarında üç grupta toplayabiliriz. İlk olarak borun tekrar kazanılması sayılabilir, ikinci ise atıkların çevreye zararsız halde depolanması, sonuncu olarak ise atıkların seramik ve inşaat gibi sanayilerde kullanılmasıdır[33].

Bu çalışmanın amacı, Ni(II) iyonları içeren sentetik atıksudan modifiye edilmiş proses tesisi çıkış atığının kullanılarak giderimin önemi, başarısı ve ekonomik bir arıtma prosesi olan adsorpsiyon performansının araştırılmasıdır. Adsorpsiyon ile ilgili birçok araştırmada sonuçları incelenmiş ve elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılarak ileriki çalışmalara ışık tutmak amacıyla değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon prosesi içerisinde, absorban dozajı, temas süresi, pH, karıştırma hızı ve başlangıç metal konsantrasyonu etkileri de incelenmiştir.

2. DENEYSEL METOD / TEORİK METOD (EXPERIMENTAL METHOD) / (THEORETICAL METHOD)

Sulu çözeltideki kirletici (ağır metal) gideriminde absorban görevinde kullanılan malzeme Etibor kolemanit ve üleksit üretim tesisindeki (Bigadiç Bor İşletme İşleri Müdürlüğü) B_2O_3 (boroksit) kazandırma işlemleri sonucunda oluşan proses atığı malzemedir. Temin edilen malzeme laboratuvar ortamında kurutulmuş ve elenerek standardize edilmiştir. Tüm malzeme ve sarf kimyasallar standart metotlara uygun olarak taşınmış ve muhafaza edilmiştir. Laboratuvar çalışmasında kullanılan temel malzeme ve cihazlar ise pH metre (WTW 330i-Set), termal çalkalamalı inkübatör (Nüve SL 350 ve ZHWY-200B), UV-VIS spektrofotometre (Hach Lange DR 3900), 0,45- μ m membran filtre (Millipore Corp., Bedford, Mass.), ve Kern 440-35N hassas terazidir.

2.1. Malzemeler ve Hazırlama Teknikleri (Materials and Preparation Techniques)

Kullanılan tüm kimyasallar standart yöntem ve metotlar dikkate alınarak çalışıldı. Tüm solüsyonlar ile nikel stok çözeltisi distile su yardımı ile hazırlanıp yürütüldü. 1000 mL deiyonize su içerisinde $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ çözüldü stok çözeltisi hazırlandı ve tüm deneyler aynı şartlarda yürütülmesi sağlandı. Farklı doz ve optimizasyon kriterlerinin belirlenmesi sırasında sulu çözelti hacmi 100 mL olarak yürütüldü. 100 mg/L başlangıç nikel çözeltisi konsantrasyonunda karıştırma hızı (100-400 rpm), pH (2-10), absorban dozu (0,1-5 g) ve temas süresi (10-150 dk) kriterleri belirlenmeye çalışılmıştır. Kararlaştırılan optimizasyon aralıklarında deney yürütüldükten sonra adsorbandan adsorbatı ayırmak için 0,45- μ m membran

filtreden süzülüp okumalar gerçekleştirildi. Modifikasyon prosesi ile amaç proses atığının aktif yüzey oranını arttırmak ve malzemenin suya renk verebilme ihtimali olan çözünebilir maddelerini önlemek maksadıyla, HCl asit ve ses ile muamele edilmiştir. Su çözelti içerisinde giderim verimi hesaplanması başlangıç metal konsantrasyonu (C_0) ve çözültide kalan (C_e) ile oranlanarak hesaplanmaktadır. Eş. 1'de gösterilmiştir.

$$\text{Ni(II) iyonları Giderimi (\%)} = \left[\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right] \times 100 \quad (1)$$

Kapasite hesaplamasında kullanılan q_e ; t süre zarfında adsorplama kapasitesi (mg g^{-1} adsorban); M ise adsorbanın kütlesi (g); C_0 ve C_e başlangıç ve denge metal konsantrasyonu (mg L^{-1}), ve V ise çözelti hacmidir (L). Eş. 2'de yer almaktadır [34].

$$q_e = \left[\frac{C_0 - C_e}{M} \times V \right] \quad (2)$$

Yapılan sulu çözültiden Ni(II) iyonları giderimi araştırmasında yukarıdaki eşitliklerden faydalanılarak aşağıdaki Şekil 1 ve Tablo 2-3 oluşturulmuştur.

2.2. Malzemelerin Karakterizasyonu ve Modifikasyonu (Characterization and Modification of Materials)

Tesisten nemli ve toz haldeki alınan malzeme boyutlarının eşitlenmesi için elekten geçirilip su muhtevasından kurtulmak maksadıyla 103-105°C'de 24 saat etüvde bekletilip daha sonra desikatörde muhafaza edilmiştir. Proses atığının yüzey aktif alanlarının artırılması ve su içerisinde çözünebilecek materyalin önüne geçmek için HCl asit ve ses ile kombine modifiye edilmiştir. Malzeme önce HCl asit ile 1/10 oranında karıştırılarak modifiye edilip ardından da sabit 35 kHz frekansında 1 saat kadar ses cihazı ile modifiye edilmesi sağlanmıştır. Modifiye edilen malzeme standartlara uygun olarak muhafaza edilip giderim çalışmasında toz halde kullanılmıştır.

Modifiye edilmiş malzeme ile yapılan ön denemelerde elde edilen verilere ilişkin sıcaklık 25°C belirlenmiştir. Çalışmada bu parametre sabit tutularak nikel giderimine başlangıç metal konsantrasyonu, temas süresi, adsorban dozu, pH ve karıştırma hızı etkisi incelenmiştir. Giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitesi hesaplaması Eş. 1 ve Eş. 2'de verilmiştir. Ayrıca, çalışma izoterm ve kinetik incelemelerin yanında yapılan adsorpsiyon SEM-EDX görüntüleri, XRD ve FTIR spektrumları analizleri ile de adsorpsiyon çalışması desteklenmiştir.

2.3. Adsorpsiyonun Kinetikleri (Kinetics of Adsorption)

Ni(II) iyonlarının giderim deneylerinin kinetik çalışması standart şartlar altında numunelerin farklı zaman aralıklarında adsorblama kapasiteleri üzerine gerçekleştirilmiştir. Araştırma sonuçlarının kinetik olarak değerlendirilmesinde Lagergen yalancı birinci mertebeye kinetik (Eş. 3), Lagergen yalancı ikinci mertebeye kinetik (Eş. 4) ve partikül içi difüzyon (Eş. 5) kinetik denklemleri kullanılmıştır.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{K_1}{2,303} \right) t \quad (3)$$

Eşitlikteki q_t ve q_e (mg / g), sırasıyla t (dk) zamanda ve dengede adsorbe edilen boyama miktarları ve K_1 denklemin hız sabiti (dk^{-1}) [30, 35]. Adsorpsiyon hız sabiti (K_1) grafik yardımıyla ve hesaplama ile karar verilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2} \cdot q_e^2 - \left(\frac{1}{q_e} \right) t \quad (4)$$

burada yer alan k_2 (g/mg dk) ikinci mertebeden denklemin hız sabiti, q_t (mg/g) adsorpsiyonun denge zamanında tutma kapasitesidir [35, 36]. Korelasyon katsayıları (R^2) değeri yalancı ikinci mertebeden model için aşağıda bulunmuştur.

$$q_t = k_{int} * t^{\frac{1}{2}} + C \quad (5)$$

Denklemdaki k_{int} 'in partikülü difüzyon hız sabiti olduğu ($\text{m/g dk}^{0,5}$) ve C ise kesişim noktasıdır [37, 38].

2.4. Adsorpsiyonun İzotermi (Isoterms of Adsorption)

Adsorpsiyon izotermi sıcaklık ve konsantrasyon dengesi kurularak elde edilen adsorpsiyon denge verileri Langmuir (Eş. 6), Freundlich (Eş. 7) ve Temkin (Eş. 8) model izotermine uygunluğu araştırılmıştır.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{(Q_0 \cdot b)} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (6)$$

q_e : Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), C_e : Çıkış ağır metal derişimi (mg/L), q_{max} : En yüksek adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), K_L : Adsorpsiyon sabiti (L/mg) olarak tanımlanmaktadır [35, 39].

$$\log q_e = \log K_f + \left(\frac{1}{n} \right) \log C_e \quad (7)$$

q_e : Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), C_e : Çıkış ağır metal derişimi (mg/L), K_f : Freundlich adsorpsiyon sabiti (L/mg), n: Freundlich adsorpsiyon şiddetini ifade etmektedir [40].

$$q_e = B \cdot \ln K_T + B \cdot \ln C_e \quad (8)$$

C_e : Çıkış ağır metal derişimi (mg/L), q_e : Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), adsorpsiyon ısıyla ilgili olan $B=RT/b$, R evrensel gaz sabiti (kJ / molK), T sıcaklıktır (K), b adsorpsiyon enerjisinin değişmesidir (J / mol), K_T : Tempkin izotermi bağlanma sabitini (L/mg) ifade etmektedir [41].

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

3.1. Proses Optimizasyonları (Process Optimizations)

MPA dozu sabit tutularak 0-300 mg/L Ni^{+2} konsantrasyonu aralığında başlangıç konsantrasyonu araştırılmıştır. Başlangıç metal konsantrasyonu ile adsorplama kapasitesine karşı oluşturulan veriler neticesinde başlangıç konsantrasyonu 100 mg/L olmasının uygun olacağına karar

verilmiştir. Yapılan araştırma 100 mg/L başlangıç nikel çözeltisi konsantrasyonunda maksimum adsorplama kapasitesi olarak 25,77 mg/g olduğu görülmüştür. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinden metal iyonu konsantrasyonu değişebilmekte fakat ağırlıklı ortalama aralığı ise 10-200 mg/L [42-44] olarak karşımıza çıkmaktadır.

3.2. Adsorban dozu, Temas Süresi ve Karıştırma Hızı Etkisi (Effect of adsorbent dosage, contact time and stirring speed)

Proses atığı, kolemanit zenginleştirme tesisinde proseslerin çıkışından atılan malzemeden temin edilmiştir. Bu malzemenin modifiye edilmiş hali (MPA) ile 250 mL'lik erlen içerisine 100'er mL stok metal çözeltisinden 100 mg/L konsantrasyonunda numuneler hazırlanarak giderim araştırması gerçekleştirilmiştir. Karıştırma hızı (100-400 rpm), pH (2-10), adsorban dozu (0,1-5 g) ve temas süresi (10-150 dk) kriterleri arasından belirlenmeye çalışılmıştır. Araştırma kapsamında kullanılan adsorban ve metal iyon çeşitliliği bakımından yapılan farklı çalışmalar bulunmaktadır. Bunlar Tablo 1'de verilmiştir.

Stok çözülden hazırlanan ağır metal çözeltisine eklenen maddenin adsorbe edilen nikel miktarı, çözelti içerisinde kalan konsantrasyon farkı ile hesaplanmış olup nikel giderimi sırasında analiz ve numuneler toplu yöntemle aynı anda gerçekleştirilmiştir. Deneysel araştırmasında Ni(II) iyonu konsantrasyonu, ilave edilen adsorban madde tartımı ve nötral durumunun değiştirilmesi sırasında standartlara uygun olarak çalışmalar yürütülmüştür. Çalışmada ölçüm belirsizliğine ve girişime neden olacak tüm etmenler kontrol altında tutulmaya özen gösterilmiştir. Şekil 1'de yer alan optimizasyon çalışmaları sırasında metal iyonu giderimi üzerine öncelikle adsorban dozu ve temas süresi başlatılmış ve pH ile karıştırma hızının değerlendirilip karar verilmesi ile sonuçlandırılmıştır. Araştırma sırasında gerçekleştirilen optimizasyon kriterleri adsorban dozu, temas/karıştırma süresi, pH ve karıştırma hızı olup deney şartlarında sıcaklık 25°C'de sabit tutulmuştur. Laboratuvar şartlarında numune hacmi olarak 100 mL belirlenmiştir. Elde edilen veriler nikel giderimi ve MPA adsorplama kapasitesi olarak grafiklere aktarılmıştır. Adsorban dozu 100 mg ile 5 g arasında çalışılıp en uygun değer olarak 800 mg belirlenmiştir. Adsorpsiyon temas süresi belirlenmesi aşamasında 10-150 dakika

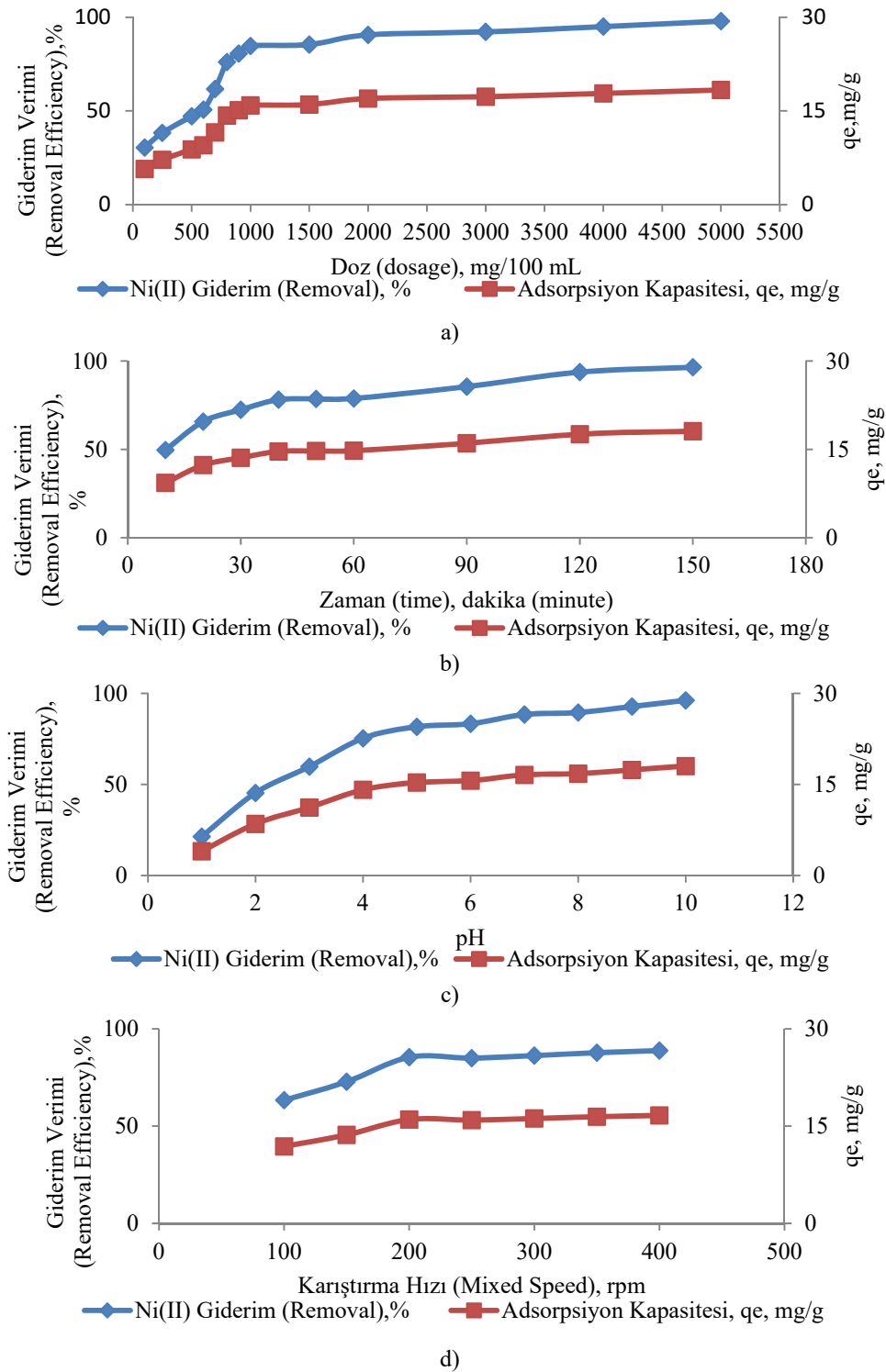
arasında araştırılmıştır. Deneyin 40. dakikasında nikel giderim verimi yaklaşık %78 ve 800 mg MPA'nın maksimum adsorplama kapasitesi olarak ise yaklaşık 25,77 mg/g olarak gözlemlenmiştir. pH çalışması sırasında artan değerlere paralel olarak sentetik atıksudan nikel giderim verimi arttığı belirlenmiştir. Fakat gerekli sarfiyat miktarı ve maliyeti de göz önünde tutularak optimum olarak orjinal pH değerine karşılık gelen pH 6 değeri uygun olarak belirlenmiştir. pH 6'da yaklaşık adsorplama kapasitesi yaklaşık 2 mg/g artış göstermiştir. Adsorpsiyon araştırması kesikli çalkalamalı inkübatör de gerçekleştirildiğinden karıştırma hızı olarak 100-400 rpm aralığı belirlenmiştir. Araştırma sırasında ise 200 rpm' de yaklaşık %80'nin üzerinde Ni(II) iyonları giderim verimi elde edilmiştir. Artım veriminin karıştırma hızı ile artmasının yanında deney şartlarında yüksek karıştırma hızında numunenin erlen içerisinde muhafazası güçleşmiştir. Bu yüzden saha uygulamalarında 400 rpm gibi bir değeri kabul etmenin hem elektrik sarfiyatı hem de atıksuyun ünite içerisinde muhafazasını güçleştireceğinden 200 rpm en uygun değer olarak belirlenmiştir.

3.3. SEM-EDX, FTIR ve XRD Analizi (Analysis of SEM-EDX, FTIR and XRD)

Fiziksel ve kimyasal olarak (Ses/HCl asit) modifiye edilmiş olan proses atığına ait SEM görüntüleri ise Şekil 2a ve Şekil 2b'de yer almaktadır. Görüntüler incelendiğinde kıyaslandığından açıkça görülmektedir ki gözeneklilik fazla ve yüzey alanı oldukça büyük görülmektedir. Bu prozitede olan fazlalık kirlenici giderimine olumlu yansımakta ve Ni(II) iyonlarının adsorplanmasını arttırmaktadır. Araştırma çalışması sırasında kullanılan Modifiye Edilmiş Proses Atığının (MPA) bileşenlerine ilişkin analizlere bakıldığında farklı birçok element ihtiva etmektedir. Modifiye edilmiş proses atığı 5 µm'lik EDX görüntüsü Şekil 3'de yer almaktadır. Kullanılan adsorban içerisinde Şekil 3 (b)'de görüldüğü üzere oksijen, silikon, potasyum, aliminyum, magnezyum, demir, titanyum, karbon, bor, sülfür, sodyum vb. gibi yapılara rastlanmıştır. MPA'nın XRD grafiği Şekil 3 (c)'de ve FTIR grafiği ise Şekil 4'de gösterilmiştir. XRD grafiği incelendiğinde yer alan kimyasal bileşik formlarından bazıları ise $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6$, $(\text{H}_2\text{O})_5$, B_2O_3 , SiO_2 , MgO , K_2O , Na_2O , Fe_2O_3 , TiO_2 , Ti_2O_3 'dir.

Tablo 1. Metal Giderimi Alanında Yapılan Farklı Adsorban Kullanımına İlişkin Örnekler
(Examples of Different Adsorbent Usage in the Field of Metal Removal)

Metal İyonları	Adsorbanlar	Giderim Verimi	Kaynaklar
Cr(VI) ve Ni(II)	Küspe Ve Uçucu Kül	%56-96 ve %83-100	[2]
Ni (II)	Grafit Aktif Karbon	%73,6	[24]
Cu^{+2} , Pb^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2}	Zeytinyağı Katı Atığı (Bioçar)	>%85	[28]
Ni(II) ve Cr(VI)	Modifiye Edilmiş Kayısı Çekirdeği Kabuğu	%92	[29]
Cr(VI) ve Cu(II)	Aktifleştirilmiş Pirina	%98,8 ve %93,2	[30]
Ni (II)	Yumurta Kabuğu Atığı	%91	[31]
Pb^{+2} ve Ni^{+2} ,	Bor İçeren Atık	%81,86 ve %74,28	[43]



Şekil 1 Adsorban dozu (a), Temas Süresi (b), pH (c) ve Karıştırma Hızına (d) karşılık Nikel Giderimi (mavi renk) ve Adsorpsiyon Kapasitesi (kırmızı renk) Grafikleri (C_0 :100 mg/L pH: orj (5.8) Dosage:800 mg, Contact Time: 40 min, Speed: 200 rpm, Temp.:298 K) (Removal and q_e Graphs for Dose (a), Time (b) pH (c) and Speed (d))

3.3. Adsorpsiyona Ait İzoterm ve Kinetik Çalışmalar (Isotherms and Kinetic Studies of Adsorption)

Modifiye edilmiş proses atığı ile nikel giderim çalışmasında adsorpsiyonun izoterm modelini belirleyebilmek için

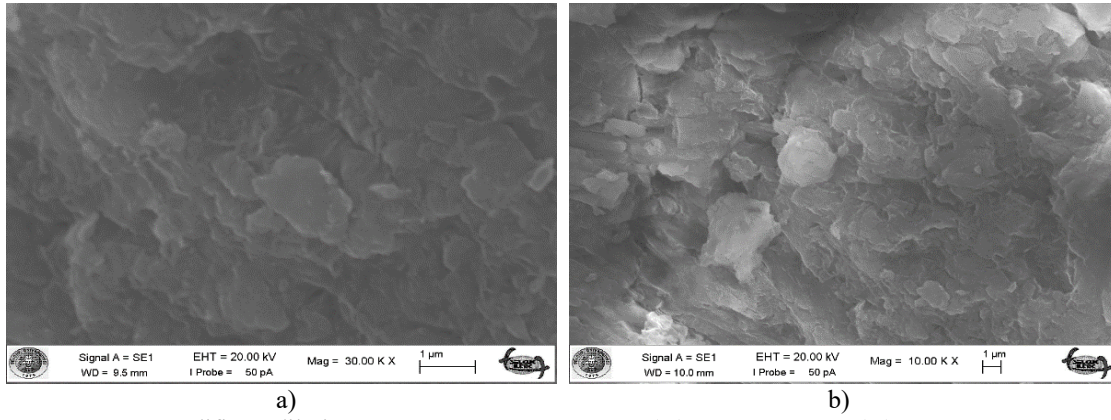
Langmuir, Freundlich ve Temkin modellerinden faydalanılmıştır. Araştırmanın izoterm çalışmalarına ait korelasyon katsayıları (R^2) ile diğer sabitler Tablo 2'de gösterilmektedir. Tablo 2'de yer alan korelasyon katsayıları (R^2) incelendiğinde R^2 değerinin Langmuir için 0,991 ve

Tablo 2. MPA ile Ni²⁺ Giderimine ait Langmuir, Freundlich and Temkin İzoterm Değerleri
(Values of constants of Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms for adsorption of Ni²⁺ on MPA)

Isotherm Model	Parameters	Values (298 K)
Langmuir	q_{max} (mg/g)	25,77
	K_L (L/mg)	1,46
	R^2	0,991
Freundlich	K_f	2,42
	1/n	0,51
	R^2	0,934
Temkin	K_T	0,188
	at (b)	140,51
	R^2	0,971

Tablo 3. MPA ile Ni²⁺ Giderimi için Yalancı Birinci Derece Yalancı İkinci Derece ve Partikül İçi Difüzyon Hız Sabit Değerleri (Values of rate constants of pseudo-first order, pseudo-second order reaction and intra particle diffusion at different adsorbent for the removal of nickel by adsorption on waste materials)

25°C (298 Kelvin)	Yalancı Birinci Derece (Pseudo-first-order)			Yalancı İkinci Derece (Pseudo-second-order)			Partikül İçi Difüzyon (Intra-particle diffusion)		
	K_1 (1/dak)	R^2	$q_{e,hes}$ (mg g ⁻¹)	K_2 (dak.g mg ⁻¹)	R^2	$q_{e,hes}$	K_{int} (mg g ⁻¹ dak ^{-0,5})	R^2	C
MPA	0,049	0,704	5,88	0,0028	0,969	19,23	1,630	0,828	1,775

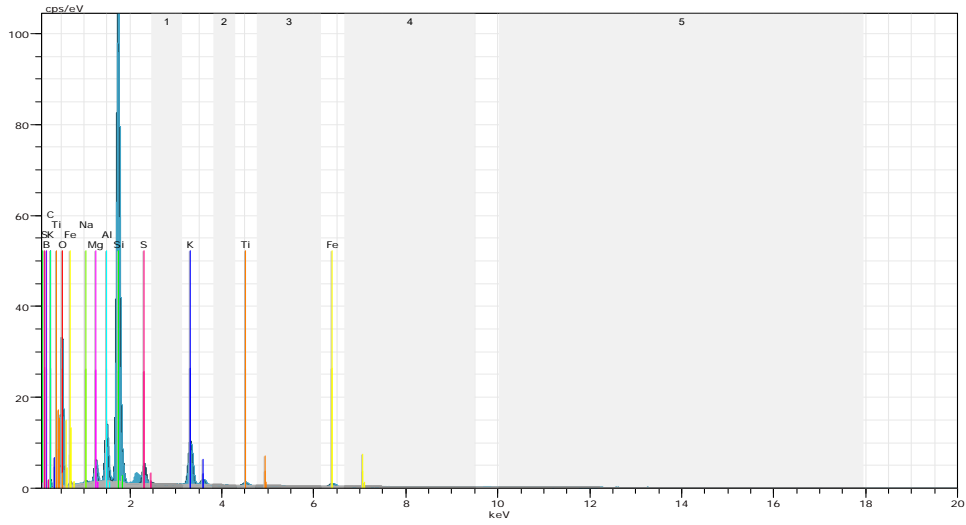
**Şekil 2.** Modifiye Edilmiş Proses Atığı SEM görüntüsü (a₁)Mag: 30,00KX, (a₂) Mag: 10,00KX
(Modified Proses Waste SEM image 1µm)

Freundlich için 0,934 olduğu yani 1'e en yakın deneysel veri izotermi Langmuir modeli olduğu tespit edilmiştir.

Adsorpsiyon verileri incelendiğinde Freundlich izotermi, K_f adsorpsiyon kapasitesinin, n yüzey heterojenliğinin bir göstergesidir [45]. 1/n değeri Tablo 2'de 0,51 olarak hesaplanmıştır. Nikel iyonlarının adsorpsiyonuna ait deneysel verilerin Langmuir izotermi ile uyumlu olması madde adsorpsiyonunun tek tabakada [45] gerçekleştiğini göstermektedir.

Nikel iyonlarının adsorpsiyonunun kinetik mekanizmasını tespit edebilmek amacıyla yapılan çalışmada, pseudo-birinci

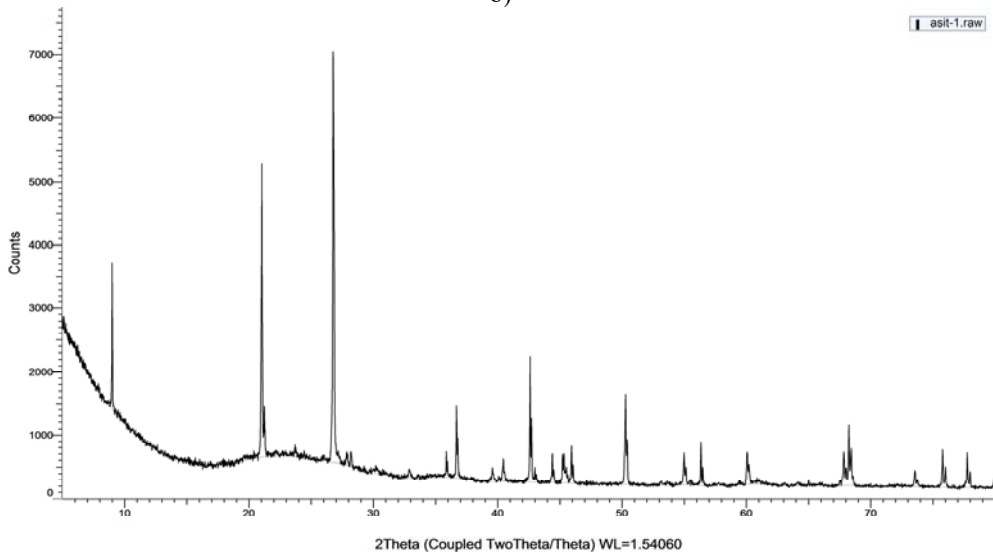
derece, pseudo-ikinci derece ve partikül içi difüzyon kinetik modellerinin verilerinden faydalanılmıştır. Nikel iyonlarının MPA ile adsorpsiyonuna pseudo-ikinci derece eşitlikler uygulandığında, elde edilen korelasyon katsayılarının (R^2) daha yüksek olduğu Tablo 3'de görülmektedir. İlaveten pseudo-ikinci derece kinetik model ile elde edilen q_e , model deneysel q_e , adsorpsiyon sonuç değerleri ile uyumludur. Yani ses ve HCl ile modifiye edilen proses atığı ile Ni²⁺ adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece kinetikten hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi (q_e), birinci derece kinetikten hesaplanan adsorpsiyon kapasitesinden (q_e) büyük olduğu ve deneysel verilere oldukça yakın olarak tespit edilmiştir.



a)

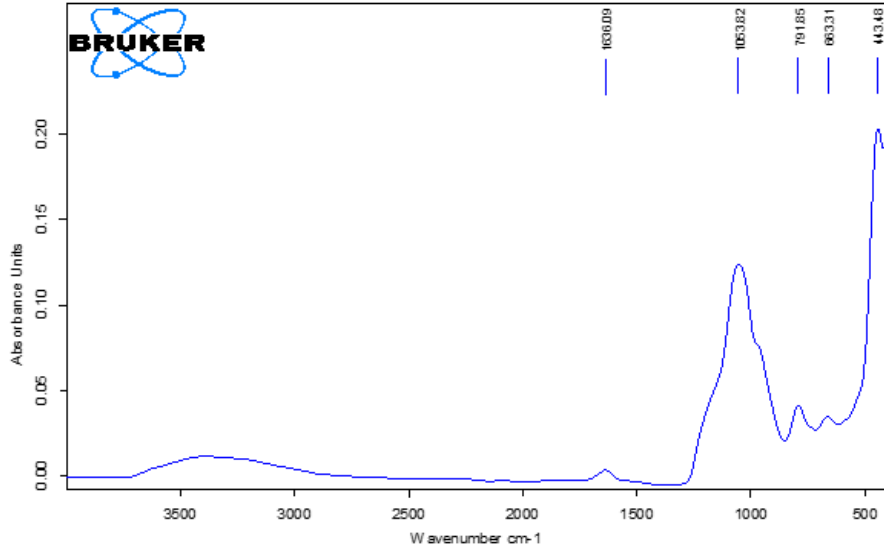
Element	Series [wt.%]	unn [wt.%]	C norm. [at.%]	C Atom. [%]	Error
Oxygen	K-series	45,08	50,37	62,51	19,5
Silicon	K-series	26,90	30,05	21,25	1,2
Potassium	K-series	4,96	5,54	2,82	0,2
Aluminium	K-series	3,91	4,36	3,21	0,2
Magnesium	K-series	1,66	1,86	1,52	0,1
Iron	K-series	0,96	1,07	0,38	0,1
Titanium	K-series	0,66	0,73	0,30	0,0
Carbon	K-series	1,45	1,62	2,68	0,5
Boron	K-series	1,86	2,08	3,82	0,5
Sulfur	K-series	1,74	1,95	1,21	0,1
Sodium	K-series	0,32	0,36	0,31	0,1
Total:		89,51	100,00	100,00	

b)



c)

Şekil 3. Modifiye Edilmiş Proses Atığı 5 µm'lik EDX görüntüsü, (a) Pik Değerler, (b) Element Oranları, (c) Modifiye Edilmiş Proses Atığı XRD grafiği, (Modified Process Waste 5 µm EDX image (a) Peak Values, (b) Element Ratios, (c) Modified Process Waste XRD graph)



Şekil 4. Modifiye Edilmiş Proses Atığı FTIR grafiği (FTIR curve)

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada adsorpsiyon sisteminde ses ve asit ile kombine modifiye edilmiş proses atığı ile Ni^{+2} iyonlarının giderimi araştırılmıştır. Araştırma laboratuvarında hazırlanan 1000 mg/L Ni^{+2} stok sentetik atıksu çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir. Farklı deney kriterlerinin belirlenmesi sırasında sulu çözelti hacmi 100 mL olarak belirlenmiş olup 100 mg/L başlangıç nikel çözeltisi konsantrasyonunda karıştırma hızı (100-400 rpm), pH (2-10), absorban dozu (0,1-5 g) ve temas süresi (10-150 dk) kriterleri arasından belirlenmeye çalışılmıştır. Deneysel optimizasyon sırasında 100 mg/L başlangıç nikel çözeltisi konsantrasyonu için pH orjinal (5.8), adsorban dozu 8 g/L, temas süresi 40 dakika, karıştırma hızı 200 rpm, sıcaklık 298 Kelvin ($25^{\circ}C$) olarak belirlenmiştir. 100 mg/L başlangıç nikel çözeltisi konsantrasyonunda maksimum adsorplama kapasitesi olarak 25,77 mg/g olduğu görülmüştür. MPA ile Ni^{+2} adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece kinetikten hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi (q_e), birinci derece kinetikten hesaplanan adsorpsiyon kapasitesinden (q_e) büyük olduğu ve deneysel verilere oldukça yakın olarak tespit edilmiştir. Dengeye ulaşma süresi ile k sabitleri azaldıkça ikinci derece kinetik daha uygun olmuştur. Adsorpsiyon çalışması için izoterm modellerinden sistem genel olarak, Langmuir izotermine daha çok uyduğu görülmektedir. Freundlich ve Temkin izotermelerinden de yüksek R^2 değerleri elde edilmiştir.

Bu çalışma sonucunda elde edilen veriler ışığında modifikasyon yapılan adsorbanın sulu çözeltilerden ağır metallerin giderilmesinde kullanılabileceği düşünülmektedir. Atıksulardan ağır metal giderim çalışmalarında kullanılabilmesi için ise ham atıksu denemeleri yapılması gerektiği unutulmamalıdır. Çalışmada kullanılan malzemenin atık malzeme olmasından dolayı taşınması maliyetinin dışında herhangi bir maliyetinin olmaması ve kolay temin edilebilecek olmasının yanında,

çevresel olarak bir atık malzeme olan proses atığının atıksu arıtımında kullanılması sayesinde çevre korumanın çok yönlü gerçekleştirildiği düşünülmektedir. Kimyasal modifikasyon işlemlerinin maliyeti olduğu da bilinmelidir. Çalışmanın ham atıksu ile yapıldıktan sonra net bir değerlendirmenin yapılmasının saha uygulamaları açısından daha önemli olduğu unutulmamalıdır.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENT)

Çalışmam sırasında desteğini esirgemeyen tüm çalışma arkadaşlarım ve amirime, araştırma laboratuvar hizmetleri için ve analizler konusunda yardımcı olan Üniversiteme teşekkür ederim. Ayrıca malzeme temini konusundaki desteğinden dolayı mühendis Mehmet Lütfi Turan'a teşekkür ediyorum.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Gürel, L., Applications of the Biosorption Process for Nickel Removal from Aqueous Solutions – A Review. *Chemical Engineering Communications*, 204(6): p. 711-722, 2017.
2. Rao, M., A.V. Parwate, and A.G. Bhole, Removal of Cr^{6+} and Ni^{2+} from aqueous solution using bagasse and fly ash. *Waste Management*, 22(7): p. 821-830, 2002.
3. Sheng, P.X., et al., Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms. *Journal of Colloid and Interface Science*, 275(1), p. 131-141, 2004.
4. Bhatnagar, A. and A.K. Minocha, Biosorption optimization of nickel removal from water using Punica granatum peel waste. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 76(2), p. 544-548, 2010.
5. Patterson, J.W., *Industrial Waste Water Treatment Technology* (2nd ed.), . Butterworths Publishers, USA 1985.

6. Boujelben, N., J. Bouzid, and Z. Elouear, Adsorption of nickel and copper onto natural iron oxide-coated sand from aqueous solutions: Study in single and binary systems. *Journal of Hazardous Materials*, 163(1), p. 376-382, 2009.
7. Bayhan, Y.K. and G.D. Değermenci, Investigation of kinetic and removal of organic matter from cosmetic wastewaters by fenton process *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 32(1), 181-188, 2017.
8. Oden, M.K. and H. Sari-Erkan, Treatment of metal plating wastewater using iron electrode by electrocoagulation process: Optimization and process performance. *Process Safety and Environmental Protection*, 119, p. 207-217, 2018.
9. Tamahkar, E., et al., Ion imprinted cryogels for selective removal of Ni(II) ions from aqueous solutions. *Separation and Purification Technology*, 179, p. 36-44, 2017.
10. Byun, S.-H., J.W. Chung, and S.-Y. Kwak, Thermally regenerable multi-functional membrane for heavy-metal detection and removal. *Journal of Water Process Engineering*, 29: p. 100757, 2019.
11. Le, A.T., et al., Mechanisms of removal of heavy metal ions by ZnO particles. *Heliyon*, 5(4), p. e01440, 2019.
12. Nekouei, R.K., et al., Selective isolation of heavy metals from spent electronic waste solution by macroporous ion-exchange resins. *Journal of Hazardous Materials*, 371, p. 389-396, 2019.
13. Bora, A.J. and R.K. Dutta, Removal of metals (Pb, Cd, Cu, Cr, Ni, and Co) from drinking water by oxidation-coagulation-absorption at optimized pH. *Journal of Water Process Engineering*, 31, p. 100839, 2019.
14. Hebbbar, R.S., et al., Fabrication of polydopamine functionalized halloysite nanotube/polyetherimide membranes for heavy metal removal. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(3), p. 764-774, 2016.
15. Siyal, A.A., et al., A review on geopolymers as emerging materials for the adsorption of heavy metals and dyes. *Journal of Environmental Management*, 224, p. 327-339, 2018.
16. Es-sahbany, H., et al., Removal of heavy metals (nickel) contained in wastewater-models by the adsorption technique on natural clay. *Materials Today: Proceedings*, 13, p. 866-875, 2019.
17. Sayadi, M.H., O. Rashki, and E. Shahri, Application of modified *Spirulina platensis* and *Chlorella vulgaris* powder on the adsorption of heavy metals from aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(3), p. 103169, 2019.
18. Son, E.-B., et al., A novel approach to developing a reusable marine macro-algae adsorbent with chitosan and ferric oxide for simultaneous efficient heavy metal removal and easy magnetic separation. *Bioresource Technology*, 259, p. 381-387, 2018.
19. El-Sadaawy, M. and O. Abdelwahab, Adsorptive removal of nickel from aqueous solutions by activated carbons from doum seed (*Hyphaenethebaica*) coat. *Alexandria Engineering Journal*, 53(2): p. 399-408, 2014.
20. Kopaç, T. and E. Sulu, Comparison of the adsorption behavior of Basic Red 46 textile dye on various activated carbons obtained from Zonguldak coal. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 34(3), 1227-1240, 2019.
21. Dursun, Ş. and H.N. Köysüren, The Removal Of Lead And Nickel Ions From The Water With *Verbascum cheiranthifolium* L. Material. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 29(3), 569-577, 2014.
22. Barros, F.C.F., et al., Removal of Copper, Nickel and Zinc Ions from Aqueous Solution by Chitosan-8-Hydroxyquinoline Beads. *CLEAN – Soil, Air, Water*, 36(3), p. 292-298, 2008.
23. Tsai, W.-C., et al., Removal of copper, nickel, lead, and zinc using chitosan-coated montmorillonite beads in single- and multi-metal system. *Desalination and Water Treatment*, 57(21), p. 9799-9812, 2016.
24. Abd El-Magied, M. O., Hassan, A. M., Gad, H. M., Mohammad, T. F., & Youssef, M. A. (2018). Removal of nickel (II) ions from aqueous solutions using modified activated carbon: A kinetic and equilibrium study. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 39(6), 862-873, 2018.
25. Malkoc, E. and Y. Nuhoglu, Investigations of nickel(II) removal from aqueous solutions using tea factory waste. *Journal of Hazardous Materials*, 127(1), p. 120-128, 2005.
26. Kadirvelu, K., K. Thamaraiselvi, and C. Namasivayam, Adsorption of nickel(II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from coirpith. *Separation and Purification Technology*, 24(3), p. 497-505, 2001.
27. Shi, Y., et al., Polyethylene imine modified hydrochar adsorption for chromium (VI) and nickel (II) removal from aqueous solution. *Bioresource Technology*, 247, p. 370-379, 2018.
28. Abdelhadi, S.O., et al., Production of biochar from olive mill solid waste for heavy metal removal. *Bioresource Technology*, 244, p. 759-767, 2017.
29. Köysüren, H.N. and Ş. Dursun, The Removal Of Heavy Metal Ions From The Aquatic Environment By Modified Apricot Kernel Shells, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 28(2), 427-435, 2013.
30. Gök, O. and Ö. Çimen Mesutoğlu, Olive pomace as a low-cost adsorbent for the removal heavy metals, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 32(2), 507-516, 2017.
31. De Angelis, G., Medeghini, L., Conte, A. M., & Mignardi, S., Recycling of eggshell waste into low-cost adsorbent for Ni removal from wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 164, p. 1497-1506, 2017.
32. Sertkaya, G. and B. Bayat, Kolemanit Atıklardan Biyoliç Yöntemi İle Borik Asit Eldesi. *Ç.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü*, 17(7), p. 1-10, 2008
33. Bentli, T., Özdemir, O., Çeuk, M. S., & Ediz, N., Bor Atıkları ve Değerlendirilme Stratejileri., MMO, The

- First International Boron Symposium, Kütahya., http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/c4ea5258ef3fb3f_ek.pdf (Bor Atıkları ve Değerlendirilme Stratejileri): p. 250-258, 2002.
34. Aden, M., Ubol, R. N., Knorr, M., Husson, J., & Euvrard, M. , Efficient removal of nickel(II) salts from aqueous solution using carboxymethylchitosan-coated silica particles as adsorbent. *Carbohydrate Polymers*, 173, p. 372-382, 2017.
 35. Uma, S. Banerjee, and Y.C. Sharma, Equilibrium and kinetic studies for removal of malachite green from aqueous solution by a low cost activated carbon. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(4): p. 1099-1105, 2013.
 36. Ho, Y.S. and G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), p. 451-465, 1999.
 37. Weber, W.J. and J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J.Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civil Eng.*, 89, p. 31-60, 1963.
 38. Muthu Kumara Pandian, A., C. Karthikeyan, and M. Rajasimman, Isotherm and kinetic studies on nano-sorption of malachite green onto *Aspergillus flavus* mediated synthesis of silver nano particles. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 6, p. 139-151, 2016.
 39. Langmuir, I., The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum *J. Am. Chem. Soc.*, 40, p. 1361-1368, 1916.
 40. Freundlich, H., Über die absorption in lösungen. Über Die Adsorption in Lösungen, p. 385-470, 1906:
 41. Temkin, M.J. and V. Pyzhev, Recent modifications to Langmuir isotherms, *Acta Physiochim, URSS*, 1940. 12: p. 217.
 42. Ong, D.C., et al., Utilization of groundwater treatment plant (GWTP) sludge for nickel removal from aqueous solutions: Isotherm and kinetic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(6),p. 5746-5753, 2017.
 43. Olgun, A. and N. Atar, 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*, 18(5), p. 1751-1757, 2012.
 44. Lakhdhar, I., et al., Development of a bio-based sorbent media for the removal of nickel ions from aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(3), p. 3159-3169, 2016.
 45. Okur, M. and F. Aktı, The removal of C.I. acid violet 90 metal-complex dye using synthetic and natural zeolite from aqueous solutions. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University* 31(3), 678-687, 2016.

