

2021

Investigation of Cu(II) Adsorption Kinetics by Diyarbakır Karacadağ Kırmızı Tepe Scoria

Mehmet Can Dal

Dicle University, mcandal123@gmail.com

Nilgun Onursal

Siirt University, nilgun.onursal@gmail.com

Enes Arica

Dicle University, enesarica@gmail.com

Omer Yavuz

Dicle University, omer@dicle.edu.tr

Follow this and additional works at: <https://duje.dicle.edu.tr/journal>



Part of the [Engineering Commons](#)

Recommended Citation

Dal, Mehmet Can; Onursal, Nilgun; Arica, Enes; and Yavuz, Omer (2021) "Investigation of Cu(II) Adsorption Kinetics by Diyarbakır Karacadağ Kırmızı Tepe Scoria," *Dicle University Journal of Engineering*: Vol. 12 : Iss. 2 , Article 17.

Available at: <https://duje.dicle.edu.tr/journal/vol12/iss2/17>

This Research Article is brought to you for free and open access by Dicle University Journal of Engineering. It has been accepted for inclusion in Dicle University Journal of Engineering by an authorized editor of Dicle University Journal of Engineering.



Araştırma Makalesi / Research Article

Diyarbakır Karacadağ Kırmızı Tepe Skoryası ile Cu(II) Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi

Investigation of Cu(II) Adsorption Kinetics by Diyarbakır Karacadağ Kırmızı Tepe Scoria

Mehmet Can DAL¹, Nilgün ONURSAL², Enes ARICA³, Ömer YAVUZ⁴¹ Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Diyarbakır, mcandal123@gmail.com, orcid.org/0000-0001-6474-6053² Siirt Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Temel Eğitim Bölümü, Siirt, nilgun.onursal@gmail.com, orcid.org/0000-0002-2460-6475³ Dicle Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Adli Tıp Anabilim Dalı, Diyarbakır, enesarica@gmail.com, orcid.org/0000-0002-8663-4826⁴ Dicle Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Diyarbakır, omer@dicle.edu.tr, orcid.org/0000-0002-5618-2881

MAKALE BİLGİLERİ

Makale geçmişi:

Geliş: 16 Şubat 2021
Düzeltilme: 5 Mart 2021
Kabul: 5 Mart 2021

Anahtar kelimeler:

Adsorpsiyon, kinetik, Cu(II), skorya, mineraloji, karacadağ

ÖZET

Bu çalışmada Diyarbakır bölgesinin Karacadağ Kırmızı Tepe volkan konisinden alınan bazaltik pomza (BR1) adsorplayıcı olarak kullanılmıştır. BR1'in mikroskopik ve makroskopik özellikleri belirlendi. BR1, XRD, XRF, BET, FTIR, BET ve SEM gibi yöntemlerle karakterize edildi. Adsorpsiyona etki eden parametrelerden olan farklı süre ve sıcaklıklarda çalışıldı. Adsorpsiyon miktarları 298, 313 ve 328 K için sırasıyla 1.97, 2.15 ve 2.58 mg g⁻¹ olarak bulundu. Deneden elde edilen veriler; Lagergren yalancı birinci dereceden kinetik modeli (pseudo first model), Ho-McKay yalancı ikinci dereceden modeli (pseudo second model), parçacık içi difüzyon modeli (Weber-Morris model), ve Elovich kinetik modeli olmak üzere 4 kinetik modele uygulandı. Cu(II) nin adsorpsiyon kinetik mekanizmasının, en çok Ho McKay modeli olarak bilinen ikinci dereceden hız denklemine uyduğu görülmekle beraber, Elovich hız denklemine de uyduğu değerlendirildi.

Doi: 10.24012/dumf.881650

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 25 January 2021
Revised: 5 March 2021
Accepted: 5 March 2021

Keywords:

Adsorption, kinetics, Cu(II), scoria, mineralogy, karacadağ

ABSTRACT

In this study, basaltic pumice (BR1) taken from the red hill volcano cone from the Karacadağ's Ovabağ region in Çınar District of Diyarbakır is being used as the absorber. Microscopic and macroscopic properties of BR1 were determined. BR1 was characterized through methods such as XRD, XRF, BET, FTIR, BET and SEM. Different temperatures and contact times among the parameters affecting the adsorption were studied. Adsorption amounts were found as 1.97, 2.15 and 2.58 mg g⁻¹ respectively for 298, 313 and 328 K. Data obtained from the experiment were applied to 4 kinetic models; Lagergren pseudo first-order model, Ho-McKay pseudo-second model, intra-particle diffusion model (Weber-Morris model), and Elovich kinetic model. The adsorption kinetic mechanism of Cu(II) was evaluated to mostly comply with the second order velocity equation - known as the Ho McKay model, yet it also comply with the Elovich kinetic equation.

* Sorumlu yazar / Correspondence
Ömer YAVUZ
✉ omer@dicle.edu.tr

Giriş

Yeryüzüne çıkmış akışkan haldeki magmaya lav adı verilir. Magmanın bir volkan ağzından yüzeye çıkarak akmasına lav akıntısı; gaz, toz ve lav parçalarından oluşan bir karışım halinde atmosfere püskürerek bir bulut halinde dönüşmesine ise piroklastik akıntı denir.. Yüzeyle katılaştınca ise volkanik kaya adını alır (Mibe, 2014). Kayaçlar, oluşum şartlarına ve kökenlerine göre, magmatik, metamorfik (başkalaşım) ve sedimanter (tortul) olmak üzere başlıca üç gruba ayrılmaktadırlar (Kılıç, 2009). Magmatik kayaçlar, volkanik ortamda magmanın katılması ve soğumasıyla oluşur. Asidik ve bazik volkanik faaliyetler neticesinde iki tür pomza oluşmaktadır. Bunlar asidik pomza ve bazik pomzadır. Bazik pomza, koyu renkli, kahverengimsi, siyahımsı olabilmektedir. Özgül ağırlığı 1-2 civarındadır.

Asidik pomza, beyaz, kirli görünümde ve grimsi beyaz renkte olup yoğunluğu bazik pomzadan hafif özgül ağırlığı 0,5-1 civarındadır. Pomza silisyum, alüminyum, potasyum ve sodyum ihtiva eder ve bu bileşimler nedeniyle açık renkli görünüm sergilemektedirler (Yanık, 2007).

Bazik pomzaya skorya denir. Skorya, lavın ana malzemesinden oluşur. Yüksek veziküler (boşluklu) bir yapıdadır ve pomzadan çok yüksek yoğunluğa sahiptir. Skorya, pomzadan farklı olarak, silisyum oksit oranı düşük olduğu için bazik özelliğe sahiptir. Skorya, çimentonun yapısında, puzolan olarak inşaat malzemesinde, yol yapımında ve adsorplayıcı olarak kullanılır (Tapan, 2012), (Erdoğan, 2007). Skoryanın kullanım alanındaki etkinliği, fiziksel ve kimyasal özelliklerine sıkı bir şekilde bağlıdır. Bu nedenle Karacadağ Skoryasının karakterizasyonu sadece bilimsel analiz olmakla kalmayıp, aynı zamanda uygulamada da yeri olan kritik öneme sahip bir çalışmadır. (Kılıç, 2009), (Binici, Bahşude, Durgun, 2010), (Day, 1990).

Çok eskiye dayanan ağır metal kullanımı, dünyada sanayinin ve teknolojinin gelişimi ile birlikte hızla artırmıştır. Böylece çevre sorununun kaynağı olmaya başlamıştır. Çünkü doğrudan doğaya salınan bu ağır metaller hava, su ve toprağa karışarak tüm canlılara zarar vermektedir (Onursal, Dal, Kul, Yavuz, 2020). Bakır metali M.Ö. 5000'li yıllardan beri

bilinmektedir. Bakır bulunduktan sonra Bakır Çağı (Kalkolitik Çağ) başlamış ve insanlığın medeniyet yürüyüşü başka bir aşamaya geçmiştir. Bakırın kullanım alanı oldukça geniştir. Bunlar arasında elektrik ve yapı endüstrisi, iletim araçları, endüstriyel makineler, silâh ve savunma sanayisi, gıda endüstrisi, hassas alet ve optik malzeme yapımı sayılabilir. Bakırın kullanımı ile çevreyi kirletmesi arasındaki ilişki yıllardır bilinmekle beraber, bakır atıkları kara, su ve hava kirliliğine yol açmaktadır. Bu durum çevresi ile temas halinde bulunan insan ve diğer canlılara zarar vermekte ve aşırı doz alımında ise toksik ve kanserojen etki gösterebilmektedir. Bakır elementi kolaylıkla dövülüp şekillendirilebilir ve soğuk işleme vasıtası ile sertliği artırılabilir. Oksijen, azot, karbondioksit ve sülfür dioksit gibi yaygın gazlar, erimiş bakırda çözünür ve katılmış metalin mekanik ve elektriksel özelliklerini büyük ölçüde etkilemektedir (Onursal, 2019).

Bu atıkların suya karışması sonucu oluşan doz aşımı suları kirleterek tüm doğaya ve canlılara zarar verebilmektedir. Bu nedenle atık sulardan ağır metal giderimi yöntemleri son dönemlerde oldukça önemsenmekte ve bu yöntemlerden biri olan adsorpsiyon oldukça önem arz etmektedir. Adsorpsiyon, farklı fazlarda bulunan sıvı ya da gaz moleküllerinin katı ya da sıvı fazdaki maddelerin yüzeyine tutunması işlevidir (Onursal, 2019).

Adsorpsiyon kinetiği konusunda Lagergrenin yalancı Birinci Dereceden Hız Denklemi, Ho ve McKay'ın İkinci Dereceden Hız Denklemi, Parçacık İçi Difüzyon Modeli (Weber-Morris difüzyon modeli) ve Elovich kinetik modelleri ön plana çıkmaktadır. Bunlara ait denklemler ise aşağıdaki şekilde verilebilir.

Adsorpsiyon Kinetiği Modelleri

Adsorpsiyon olayı zamana bağlı olarak gelişen bir süreç olduğundan, adsorpsiyon kinetiğinde, adsorplayıcı ile adsorplanan arasında denge temas süresi vardır. Denge temas süresi adsorplayıcının adsorplanan madde ile doyumuna eriştiği ana kadar geçen süredir ve bu süre adsorpsiyon hızı ile ters orantılıdır (Baran & Düz, 2019).

1. Pseudo-First order Model (Lagergen Denklemi)
2. Pseudo-Second order Model (Ho-Mckay Denklemi)
3. Elovich Kinetik Modeli
4. Weber-Morris Modeli (Parçacık İçi Difüzyon Modeli)

Lagergren Modeli (Yalancı Birinci Derece Kinetik Model): Lagergren'in (Lagergren, 1898) geliştirdiği kinetik model, first order kinetik modelidir. Bu modelin hesaplaması aşağıda verilen 1.1 denklemi ile yapılmaktadır. (Ho and Mckay, 1998a), (Yavuz, 2003). Burada k_1 adsorpsiyonun birinci derece hız sabitini; q_e , dengede adsorplanmış olan madde miktarını ve q_t ise t süre sonunda adsorplanan madde miktarını belirtmektedir.

$$\ln(q_m - q_t) = \ln q_m - k_1 t \quad (1.1)$$

Ho McKay Modeli (İkinci Derece Kinetik Model): Pseudo second order modeli ise Ho ve McKay'ın geliştirdiği kinetik modeldir. (Ho, Mckay, 1998b). Adsorplama kapasitesinin zamana bağlı olarak nasıl değiştiğini gösteren ifade 1. 2 de verilmiştir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (1.2)$$

Elovich Kinetik Modeli: Bu modelin temel amacı katının yüzeyinde adsorpsiyon işlevinin nasıl gerçekleştiğini açıklamaktır. Bu model aynı zamanda Roginsky ve Zeldovich'in geliştirdiği model olarakta literatürde yer bulmuş ve 1.3 no'lu denklem şeklinde formülize edilmiştir. (Baytar ve ark., 2018)

$$qt = \frac{1}{\beta} (\ln \alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (1.3)$$

Weber-Morris Kinetik Modeli: İç partiküler difüzyon olayını incelemek amacıyla Weber-Morris modeli tercih edilmiştir. Bu modelde sınır tabaka direnci, çözelti adsorpsiyonun da ki parametrelerden denge, hız ve bunlara bağlı olarak temas süresine etki etmektedir. (Onursal, Kul, & Baran, 2019), (McKay ve ark., 1987).

$$q_t = k_i \sqrt{t} + C \quad (1.4)$$

Materyal ve Metot

Materyal

Adsorplayıcı olarak Diyarbakır Karacadağ bölgesi skoryası kullanıldı. Kinetik çalışmada Cu(II) stok çözeltisi için, Sigma marka $Cu(NO_3)_2$ kullanıldı.

Metod

Adsorplayıcı, Diyarbakır İli' nin 30 Km güneyinde, Çınar ilçesi Ovabağ mahallesinin 850 m kuzeyinde bulunan, Kırmızı Tepe adlı volkan konisinden 37°43'19.54'' K ve 39°59'33.18'' D koordinatlarına ve 1055 rakıma sahip noktadan alınmıştır. Örneklenen kaya parçaları, çeneli kırıcıda ilk önce çakıl büyüklüğündeki parçalara ayrıldı. Daha sonra bu parçalarda bilyeli öğütücüde öğütülerek toz haline getirildi. Toz haline getirilen adsorplayıcı, +80, 80-100, 100-140 ve -140 mesh büyüklüğündeki 4 ayrı tanecik büyüklüğüne ayrıldı. Bunlardan, +80, -100 mesh boyutundaki numune, çalışma için seçildi.

Adsorplayıcının Karakterizasyonu

BR1'in özelliklerinin belirlenmesi için, minerolojik ve petrografik analizi yapıldı. BR1, 373 K'da (110 °C) 24 saat desikatörde bekletilerek kurutuldu. Ardından XRD, XRF, SEM-EDX ve FTIR analizleri yaptırıldı. Yapılan bu analizlerle makroskobik ve mikroskobik özellikler tespit edildi.

Bulgular

Minerolojik ve Petrografik Analizler

BR1'in minerolojik ve petrografik analizi ile makroskobik ve mikroskobik tanımlamaları yapıldı.

Yapılan makroskobik tanımlamada;

- Renk: Grimsi siyah (N2- Geological Rock – Color Chart,2009)
- Doku: Boşluklu (cüruf dokusu)
- Tane büyüklüğü: Küçük
- Boşluklar: Çok bol oranda; küçük-orta-iri büyüklüklerde; küresel-oval-düzensiz şekillerde; birbirinden ince çeperlerle ayrılmış, yer yer de birbiriyle bağlantılı; heterojen dağılım lokal olarak değişmekte)

Mikroskobik tanımlamada;

- Doku: Cüruf dokusu; Porfirik doku
- Bileşenler: Feno- mikrofeno-kristaller: Piroksen mineraller: Piroksen mineralleri

Alt zemin: Hamur.

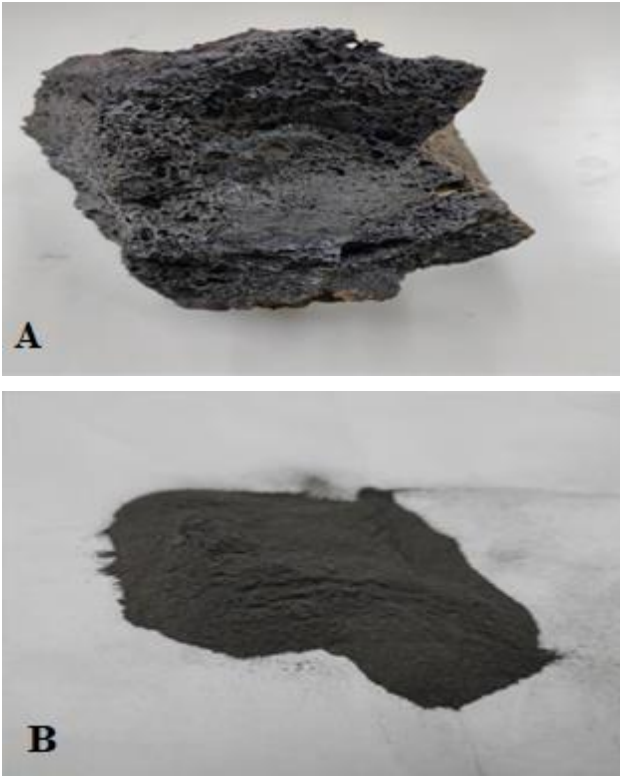
Piroksen mineralleri: Tahmini %10-15 oranında, küçük taneli, çoğunlukla hipidiyomorfik-idiyomorfik, prizmatik şekilli, homojen dağılımlı.

Hamur: Tahmini %35-40 oranında, hipokristalin dokulu, çok ince kristalli/submikroskopik, (çok bol orandaki) opak minerallerden, plajiolklaz kristalit- mikrolitlerden, (yer yer, az orandaki) piroksen minerallerinden ve volkan camından oluşmakta.

- Süreksizlikler:

Boşluklar: Çok bol oranda (tahmini olarak kayacın %50'sini oluşturmakta); küçük orta-iri büyüklüklerde; değişik şekillerde (küresel- oval- düzensiz şekillerde, yer yer birbiriyle bağlantılı) şeklinde tanımlanmıştır.

Şekil 1'de BR1'in kayaç ve tanecikli hali görülmekte.



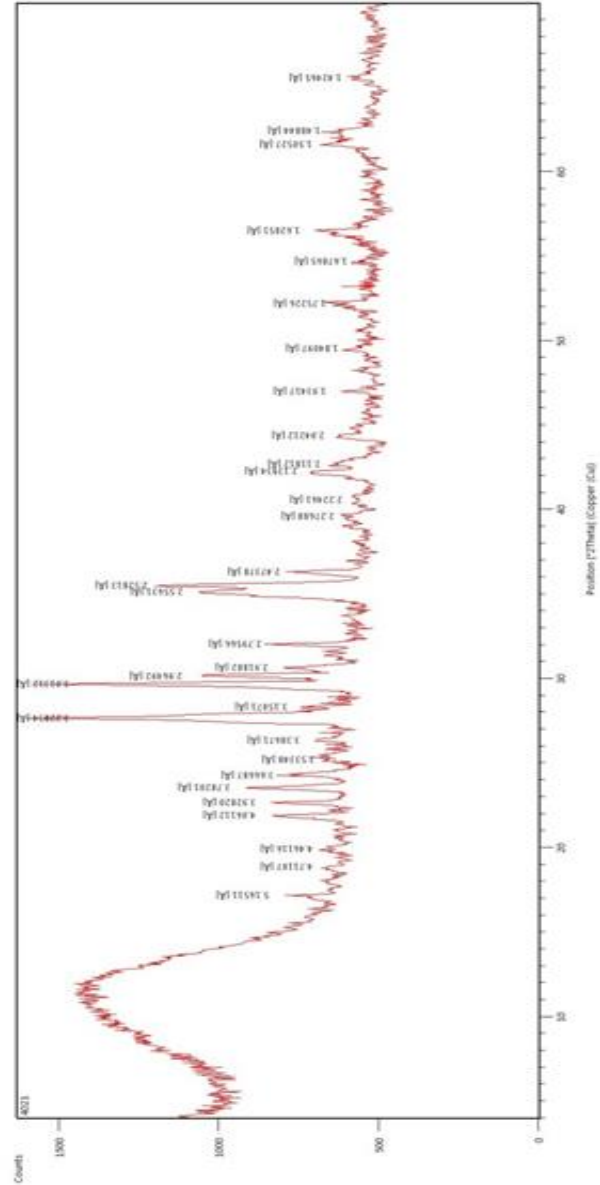
Şekil 1. (A) BR1'in kayaç hali. (B) BR1'in (-80, +100 mesh) tanecikli boyutlu hali.

XRD Analizi

Yapılan XRD analizinde skorya numunesinde tespit edilen mineraller yüksek sayım değerinden, düşük sayım değerine göre şöyle sıralanmıştır:

1. Piroksen,
2. Plajiolklaz,
3. Alkali feldispat,
4. Olivin,
5. Amorf malzeme.

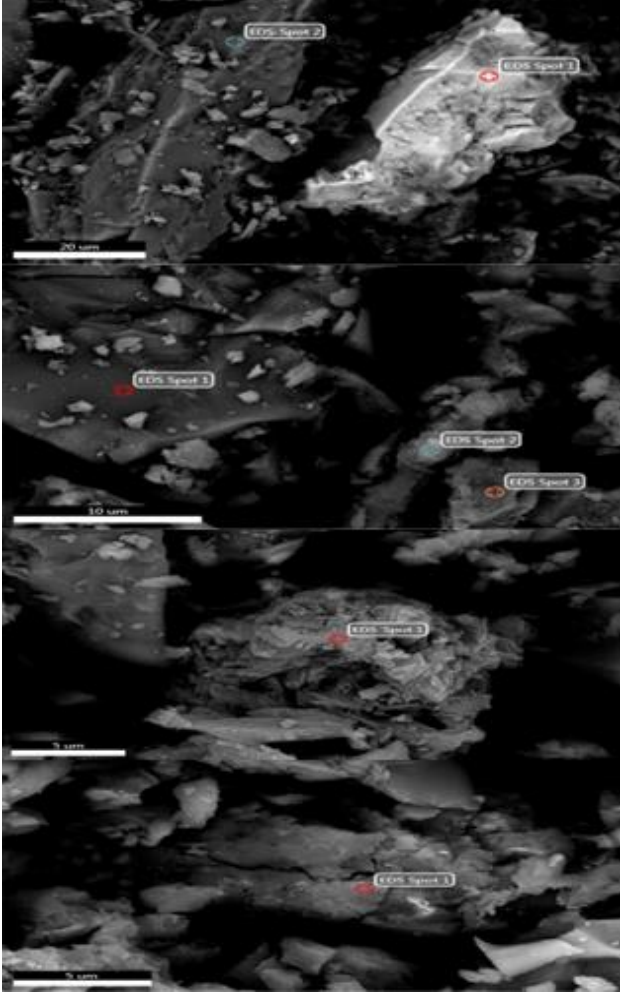
Şekil 2.de XRD analizine ait diagram verilmiştir.



Şekil.2. BR1'e ait XRD verileri.

SEM-EDX Analizi

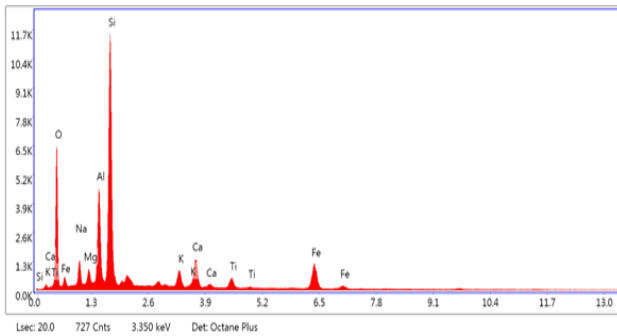
Şekil.3'de verilen görüntülerden, BR1'in pek çok amorf maddeyi heterojen olarak bünyesinde barındırdığı görülmektedir.



kV: 20 Mag: 10013 Takeoff: 35 Livetime:20 Amp
Time(µs): 7.68Resolution(eV): 125.9

Şekil.3. BR1'in değişik nokta ve mesafeden SEM-EDX görüntüleri

Şekil 4'de BR1'e ait spot 1 noktası için EDX spektrumu verilmiş olup, çizelge 1.'de ise BR1'e ait spot 1 noktası için EDX analizi verileri gösterilmektedir.

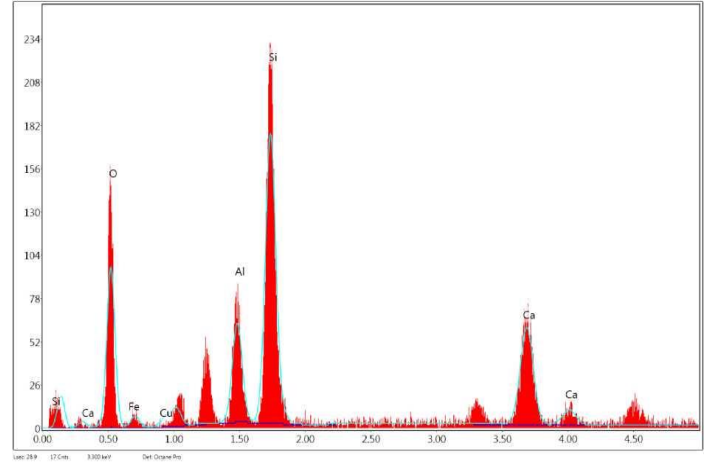


Şekil.4. BR1'e ait Spot 1 noktası için EDX spektrumu

Çizelge .1. BR1'e ait Spot 1 noktası için EDX analizi verileri.

| Element | Weight % | Atomic % | Net Int | Error % | Kratio | Z | A | F |
|---------|----------|----------|---------|---------|--------|--------|--------|--------|
| O K | 35.65 | 52.10 | 1287.14 | 9.19 | 0.0967 | 1.0828 | 0.2506 | 1.0000 |
| NaK | 3.84 | 3.91 | 251.92 | 9.81 | 0.0131 | 0.9855 | 0.3461 | 1.0018 |
| MgK | 2.16 | 2.08 | 249.93 | 9.12 | 0.0103 | 1.0028 | 0.4749 | 1.0032 |
| AlK | 11.41 | 9.89 | 1624.47 | 5.71 | 0.0667 | 0.9661 | 0.6028 | 1.0041 |
| SiK | 25.92 | 21.58 | 3865.33 | 5.12 | 0.1626 | 0.9877 | 0.6339 | 1.0021 |
| K K | 1.30 | 0.78 | 159.58 | 12.08 | 0.0108 | 0.9171 | 0.8881 | 1.0228 |
| CaK | 7.62 | 4.45 | 818.87 | 3.64 | 0.0667 | 0.9340 | 0.9200 | 1.0183 |
| TiK | 2.12 | 1.03 | 195.29 | 7.60 | 0.0175 | 0.8469 | 0.9442 | 1.0330 |
| FeK | 9.98 | 4.18 | 538.16 | 3.64 | 0.0850 | 0.8338 | 0.9904 | 1.0314 |

kV: 20 Mag: 10013 Takeoff: 35 Livetime:20 Amp
Time(µs): 7.68Resolution(eV): 125.9



Şekil.5. Adsorpsiyon sonrası BR1'e ait Cu piki veren EDX spektrumu

XRF Analizi

BR1'in XRF analiz sonuçları çizelge 2.1 ve 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Skorya numunesinin XRF ve EDX % sonuçları

| Oksitler (%) | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | K ₂ O | Na ₂ O |
|--------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------------------|
| XRF | 39,85 | 15,46 | 17,55 | 1,38 | 4,254 |
| EDX-1 | 48,7 | 21,6 | 14,26 | 1,57 | 5,18 |
| EDX-2 | 44,00 | 15,71 | 19,12 | 1,41 | 7,77 |
| EDX-3 | 48,11 | 19,02 | 21,53 | 0,89 | 7,05 |
| EDX ort | 46,94 | 18,78 | 18,30 | 1,29 | 6,67 |

Çizelge 2.2. Skorya numunesinin XRF ve EDX sonuçları

| Oksitler (%) | CaO | MgO | MnO | TiO ₂ |
|--------------|-------|------|------|------------------|
| XRF | 9,45 | 8,80 | 0,26 | 1,95 |
| EDX-1 | 10,67 | 3,60 | - | - |
| EDX-2 | 11,77 | 7,62 | 1,50 | 3,20 |
| EDX-3 | 10,29 | 6,48 | - | 2,23 |
| EDX ort | 10,91 | 5,90 | 0,5 | 1,81 |

Çizelge.2.1 ve 2.2'de görüldüğü üzere, XRF, SEM-EDX sonuçları ile makroskobik ve mikroskobik verileri birbirilerini desteklemektedir. Gill'e göre SiO₂ oranlarına göre kayaların asitlik durumu çizelge 3.'de verilmiştir.

Çizelge.3. Gill'e göre SiO₂ oranlarına göre kayaların asitlik durumu

| SiO ₂ Oranı (%) | Cinsi |
|----------------------------|------------|
| >63 | Asidik |
| 63-52 | Orta |
| 52-45 | Bazik |
| <45 | Ultrabazik |

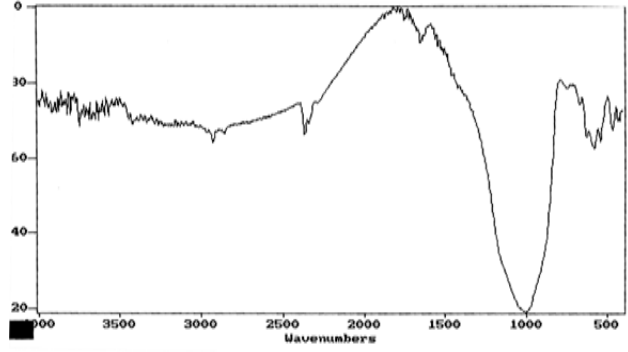
EDX ve XRF verileri çizelge 3' teki ölçütlerle karşılaştırıldığında, numune EDX göre bazik, XRF sonuçlarına göre ise ultra bazik niteliktedir.

Yüzey Alanının Belirlenmesi

77 K sıcaklığında azot gazı adsorpsiyonu ile Braun Emmet Teller (BET) metodunun uygulanmasıyla, BR1'in yüzey alanı 4.98 m²g⁻¹ olarak belirlendi.

FT-IR Analizi

BR1'in FTIR spektrumu şekil 6'da verilmiştir. FTIR spektrumunda 1000 cm⁻¹ civarında gözlenen kuvvetli pik silikanın karakteristik pikidir. Pikin yayvan olması skorya numunesinde yüksek oranda silika olduğunu göstermektedir. Ayrıca bu bölgede Si-O-M diye adlandırılan, metal oksite ait pikler gözlenebilir. Bunlarda pik genişlemesine neden olmaktadır.



Şekil.6. BR1'in FTIR spektrumu.

1002 cm⁻¹ frekansında görülen geniş pik, Si-O-Si bağından kaynaklanmaktadır. Bandın geniş olmasının nedeni, başta bağı olmak üzere metallerin Si-O-M bağlarının bu bölgede pik vermesidir. Ayrıca 500 cm⁻¹ civarında görülen pikler Si-O-Al esneme pikleri, 1600 cm⁻¹ civarındaki pikler H-O-H eğilme frekansına tekabül eder.

Deneyel Çalışmalar

Başlangıç konsantrasyonu 250 mg L⁻¹ ve tanecik büyüklüğü +80,-100 mesh olarak belirlendi. Dakikada 140 vuruş hızıyla ısıtılmalı su banyosunda 298, 313 ve 328 K olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta kinetik çalışma yapıldı. Denge için temas süresinin 5 saat olduğu, maksimum adsorpsiyon kapasitesine 298 K sıcaklığında 45dk'da, 313 K ve 328 K sıcaklıklarında ise 10'ar dakikada ulaşıldı. Her 3 sıcaklık için adsorplanan maksimum miktar (q_m) sırasıyla; 1,97, 2,15 ve 2,58 mgg⁻¹ olarak bulundu. Başlangıç konsantrasyonu (C_i); 250 ppm, adsorban miktarı ise 1g olarak belirlendi.

Kinetik çalışmada kullanılan bakır (II) stok çözeltisi için, Sigma marka Cu(NO₃)₂ kullanıldı. 50 mL'lik erlenmayer kaplara 25'er mL 250 mg.L⁻¹ Cu(II) çözeltisi konulup, ısıtıcılı su banyosunda,140 rpm hız ile sıcaklık dengesine gelmesi sağlandı.

Deney koşulları oluştuğunda, belirli zaman aralıklarında, önceden numaralandırılmış kaplara 1'er g BR1 eklendi. Süresini dolduran çözeltiler deneyin sonlandırılması için santrifüjlenerek, adsorplayıcının çözeltiden ayrılması sağlandı. Çözelti konsantrasyonları (C_f), AAS(UNICAM 920) cihazında ölçüldü. Gram adsorplayıcı başına adsorplanan madde

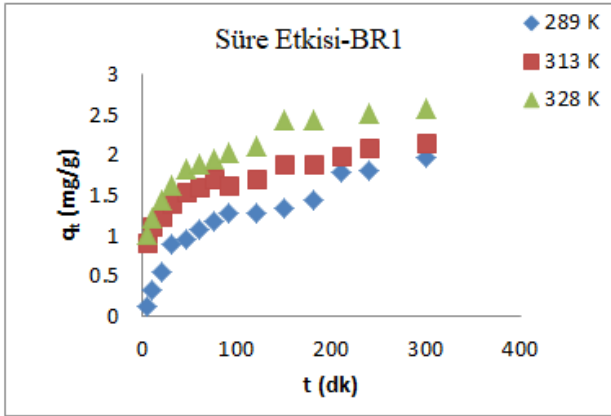
miktarları aşağıda verilen bağıntı ile hesaplandı: Elde edilen veriler 4 kinetik modele uygulandı.

$$q_t = \frac{(C_i - C_t)V}{m1000} \quad (2.1)$$

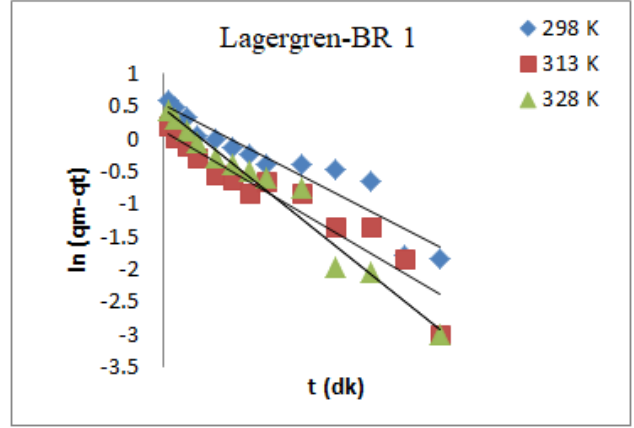
BR 1' in kinetik çalışmaları

Kinetik çalışmalarda temas süresi ile adsorplanan madde miktarı incelenir. Bu amaçla 0-300 dk arasındaki sürelerde ve farklı sıcaklıklardaki adsorplanan madde miktarlar ölçülmüş ve veriler şekillerde verilmiştir. Şekil incelendiğinde süre attıkça adsorplanan madde miktarının attığı ve aynı zamanda sıcaklığın artması ile de adsorplanan madde miktarının arttığı gözlenmektedir.

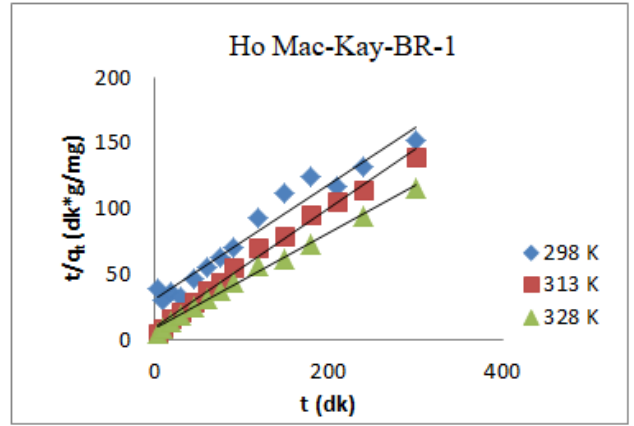
Deneyler sonucu elde edilen veriler Pseudo-first order (Lagergen Denklemi): Pseudo-second order (Ho-McKay), Elovich ve Weber-Morris çizgisel kinetik modellerine uygulanmış ve Şekil.7, 8, 9, 10 ve 11 de sırasıyla verilmiştir. Bu çizgisel modellerden elde edilen veriler çizelge 4'te verilmiştir. Çizelge 4'teki R² değerlerine bakıldığında adsorpsiyon kinetiğinin daha çok Pseudo Second- order (Ho-McKay) modeline uymakla beraber Elovich hız denkleminde de uyduğu görülmektedir. Son olarak Şekil.12 de farklı sıcaklıklara ait verim grafiği verilmiştir.



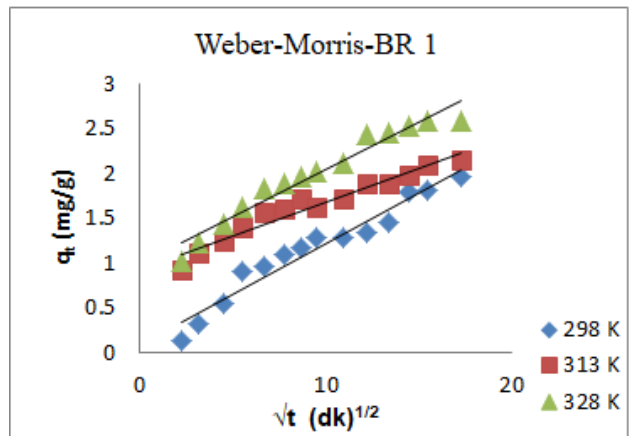
Şekil.7. Cu(II) nin farklı sıcaklıklardaki BR1 üzerindeki adsorpsiyon temas süresinin etkisi



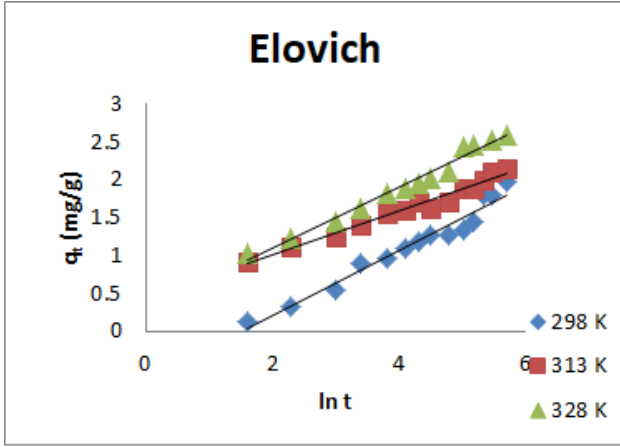
Şekil.8. Cu(II) nin farklı sıcaklıklardaki BR1 adsorpsiyonuna ait çizgisel Lagergren grafiği



Şekil.9. Cu(II) nin farklı sıcaklıklarda BR1 üzerindeki çizgisel Ho-Mc Kay grafiği



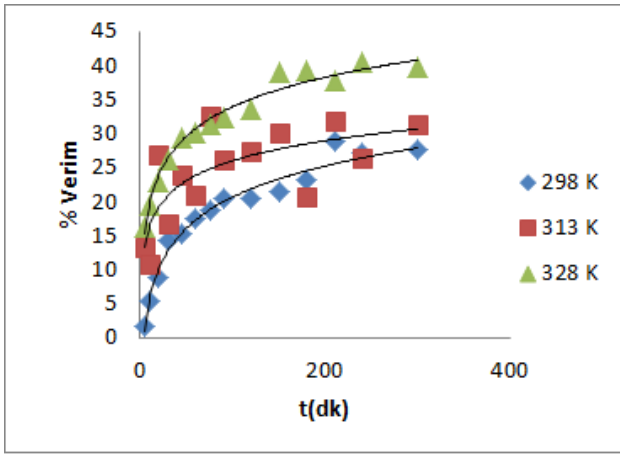
Şekil.10. Cu(II) nin farklı sıcaklıklarda ait BR1 üzerindeki çizgisel Weber-Morris grafiği



Şekil.11. Cu(II) nin farklı sıcaklıklara ait BR1 üzerindeki çizgisel Elovich grafiği

| Weber-Morris Intra partikül difüzyon modeli | | | | |
|---|-------------------------------|----------|----------------------|----------------|
| T (K) | ki (mg/g *dk ^{1/2}) | C (mg/g) | Denklem | R ² |
| 298 | 0,1118 | 0,0948 | y = 0,1118x + 0,0948 | 0,9463 |
| 313 | 0,0748 | 0,9332 | y = 0,0748x + 0,9332 | 0,9479 |
| 328 | 90,1053 | 0,9495 | y = 0,1053x + 0,9874 | 0,9495 |

| Elovic Modeli | | | | |
|---------------|--------|--------|----------------------|----------------|
| T (K) | α | β | Denklem | R ² |
| 298 | 1,9952 | 2,3116 | y = 0,4326x - 0,6613 | 0,9618 |
| 313 | 1,2300 | 3,4329 | y = 0,2913x + 0,4196 | 0,9755 |
| 323 | 0,8240 | 2,4889 | y = 0,4018x + 0,2886 | 0,9809 |



Şekil.12. Cu(II) nin farklı sıcaklıklara ait BR1 üzerindeki adsorpsiyonuna ait % verim grafiği

Çizelge 4. Kinetik hız modellerine ait parametreler

| Lagergren pseudo first-order modeli | | | | |
|-------------------------------------|------------------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------|
| T (K) | k ₁ (dk ⁻¹) | q _m (mg/g) | Denklem | R ² |
| 298 | 0,0091 | 1,70 | y = -0,0091x + 0,5334 | 0,9032 |
| 313 | 0,0105 | 2,48 | y = -0,0105x + 0,1418 | 0,9085 |
| 328 | 0,0141 | 1,62 | y = -0,0141x + 0,4867 | 0,9671 |

| Ho Mc Kay pseudo second-order modeli | | | | |
|--------------------------------------|--|-----------------------|----------------------|----------------|
| T (K) | K ₂ (g.mg ⁻¹ *dk ⁻¹) | q _m (mg/g) | Denklem | R ² |
| 298 | 0,0063 | 2,27 | y = 0,4397x + 30,758 | 0,9608 |
| 313 | 0,0241 | 2,19 | y = 0,4561x + 8,6458 | 0,9912 |
| 328 | 0,0180 | 2,71 | y = 0,369x + 7,5649 | 0,9936 |

Tartışma ve Sonuç

Yapılan analiz BR1'in bir volkan konisini oluşturan malzemeleri bünyesinde barındırdığını göstermiştir. Gerek veziküler dış görünüşü gerek SEM görüntüleri ve gerekse de XRD, XRF, FT-IR, EDX sonuçları, özellikle SiO₂ oranı, BR1'in tipik bir skorya olduğunu göstermektedir.

BR1'in piroksen, plajiolklaz, alkali feldispat, olivin ve amorf malzeme içerdiği görülmüştür. Malzemenin cüruf dokusunda bulunan değişik boyut (küçük, orta ve iri) ve şekillerdeki (küresel, oval ve düzensiz şekillerde, yer yer birbirleriyle bağlantılı) tahmini kayacın %50'sini oluşturan boşluklar, BR1'in yüzey alanının geniş olduğunu, bu haliyle temas yüzeyi büyük olacağından, ucuz maliyetli bir adsorplayıcı olarak kullanılabileceğini düşündürmüştür. Adsorpsiyon dengesine 5 saatte (300 dk) ulaşılmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesinin yarısına, 298 K sıcaklığında 45dk'da, 313 K ve 328 K sıcaklıklarında 10 dakikada ulaşılmıştır.

Yapılan bu deneysel çalışma da Cu(II) ile BR1 in adsorpsiyonu üzerine sıcaklık ve süre gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Adsorpsiyon için gereken optimum şartlar belirlenmeye çalışılmıştır. Kullanılan adsorbanın XRF, XRD, SEM, FT-IR ve BET görüntüleri çekilmiş, EDS grafikleri elde edilerek kinetik çalışmaları yapılmıştır.

BR1 üzerindeki sorpsiyon kinetiğinin Lagergren, Ho Mc Kay, Weber-Morris ve Elovich modellerine göre $T = 293$ K İÇİN yapılan deney sonuçları neticesine göre çizilen; Şekil 9, Şekil 10, Şekil 11 ve Şekil 12'nin R^2 değerleri sırasıyla (0.9032, 0.9608, 0.9463 ve 0.9618) olarak hesaplandı.

$T = 303$ K için, Şekil.6, Şekil.7, Şekil.8 ve Şekil.9'un R^2 değerleri sırasıyla (0.6124, 0.9085, 0.9912, 0.9479 ve 0,9755) olarak elde edilmiştir.

$T = 318$ K için, Şekil 3.10, Şekil 3.11, Şekil 3.12 ve Şekil 3.113'ün R^2 değerleri sırasıyla (0.9671, 0.9936, 0.9495 ve 0.9809) olarak hesaplanmıştır.

Artan sıcaklığa paralel olarak q_t 'nin artması; adsorpsiyonun ısı alan (endotermik) olay olduğunu, artan sıcaklıkla hem adsorpsiyon hızının, hem de maksimum adsorplama kapasitesinin (q_m) arttığını göstermiştir. Kinetik verilerden elde edilen grafiklerin regresyon analizi, 'korelasyon katsayısı' olarak bilinen R^2 değerleri göz önüne alınarak yapılmıştır.

Buna göre Cu(II) nin adsorpsiyon kinetik mekanizması, en çok Ho ve McKay modeli olarak bilinen Yalancı İkinci Dereceden kinetik uymakla beraber, Elovich kinetik modeline de uyduğu değerlendirilmiştir.

Kaynaklar

- [1] Akar H., Özmerih A., (1974). Bakır İle İlgili Ürünlerin Kullanım Alanları, *Bilimsel Madencilik Dergisi*, **13**, 2, 43-47.
- [2] Baran M., Düz Z., (2019). Removal of cadmium (II) in the aqueous solutions by biosorption of Bacillus licheniformis isolated from soil in the area of Tigris River, *International Journal of Analytical Chemistry*, **10**,:1-16.
- [3] Baytar O., Ceyhan A A., Şahin Ö., (2018). İğde Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbon Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Pb(II) Adsorpsiyonunun İncelenmesi: İzoterm ve Kinetik. *BEÜ Fen Bilimleri Dergisi*, **7**, (2), 256-267.
- [4] Binici H., Bahşude E., Durgun M., (2010). Yüksek Fırın Cürufu ve Bazaltik Pomza Katkılı Betonların Mekanik Aşınması ve Su Geçirimsizliği. *Yapı Teknolojileri Elektronik Dergi*, **6**, 1, 1-10.
- [5] Day R S., (1990). Pozzolans For Use in Low-Cost Housing . A state Of The Art Report Preparedfor the *International developmend research Centre Ottawa, Canada*.
- [6] Erdoğan Y., (2007). Asidik ve Bazik Pomzadan Üretilen Yapı Malzemelerinin Mühendislik Özelliklerinin Araştırılması (doktora tezi, basılmamış), *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana.
- [7] Gill, R.(2010). *Igneous Rocks and Processes: A Practical Guide*. Wiley Publication.
- [8] Ho Y S., Mckay G., (1998a). A Comparison Of Chemisorption Kinetic Models Applied To Pollutant Removal On Various Sorbents, *Process Safety and Environmental Protection*, **76**,B, 332-340.
- [9] Ho Y S., Mckay G., (1998b). Kinetic Models For The Sorption Of Dye From Aqueous Solution By Wood To Pollutant Removal On Various Sorbents, *Process Safety and Environmental Protection*, **76**, B, 183-191.
- [10] Kılıç A et al., (2009). The Effects Of Scoria and Pumice Aggregates On The Strengths and Unit Weights Of Lightweight Concrete Scientific Research and Essay, *Academic Journals*, **4**,(10): 961-965.
- [11] Lagergren S., (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademien, Handlingar*. **24**, 4, 1-39.
- [12] McKay G., Otterburn M S., Aga J A., (1987). Intraparticle diffusion process occurring during adsorption of dyestuffs. *Water Air Soil Pollut* **36**, 381-390.
- [13] Mibei G., (2014). Introduction To Types And Classification Of Rocks. *Presented at Short Course IX on Exploration for Geothermal Resources*, **2**, 24, Kenya.
- [14] Onursal N., (2019). Bazı Ağır Metal İyonlarının Doğal ve Modifiye Edilmiş Kil Mineralleri (Siirt/Kurtalan) Üzerindeki Adsorpsiyonunun İzoterm, Kinetik ve Termodinamik Analizi, *Ulusal Tez Merkezi*.
- [15] Onursal N., Dal M., Kul A., Yavuz Ö., (2019). Cu (II) İyonlarının Doğal Karışık Tipteki Kil İle Sulu ortamdan Uzaklaştırılması, İzoterm, Kinetik ve Termodinamik Parametrelerin İncelenmesi, *Euroasia Journal of Mathematics, Engineering, Natural & Medical Sciences*, **7**, 9, 58-103.
- [16] Onursal N., Kul A., Baran M., (2019). Cu(II) İyonlarının Aktive Edilmiş Karışık Tipteki Kil İle Sudan Uzaklaştırılması, İzoterm, Kinetik ve Termodinamik Parametrelerin İncelenmesi, *Eurasia Journal Of Mathematics, Engineering, Natural & Medical Sciences*, **7**, 63-85.

- [17] Tapan M., (2012). Van Gölü Kuzeyindeki Asidik Pomza ve Skoryanın Betonda Katkı Olarak Kullanılabilirliği, *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **17**, 2, 108-117.
- [18] Yanık S., (2007). Bazik Pomzaların Beton Agregası olarak Kullanılabilirliği, *Yüksek Lisans Tezi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.*
- [19] Yavuz Ö, Altunkaynak Y, Güzel F, 2002. Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite. *Water Research*, **37**, 4, 948-952.