



SULARDAKİ SİYANÜRÜN DOLGULU KOLONLARDA OKSİDASYONU ÜZERİNE SICAKLIK VE KATALİZÖRÜN ETKİSİ

Ahmet ALICILAR, Atilla MURATHAN

Gazi Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Maltepe/Ankara

Geliş Tarihi : 28.12.1999

ÖZET

Sulardaki siyanürün dolgulu kolonlarda oksidasyonu araştırıldı. Deneyler paralel ve ters akış şartlarında, inert dolgulu sistemde, üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirildi. İlave olarak, oda sıcaklığında yapılan deneyler katalitik sistemde tekrarlandı. Herbir farklı durumda yatışkın hale erişildikten sonra kolon çıkışından alınan sıvı numunelerdeki siyanür konsantrasyonları titrimetrik olarak belirlendi. Bu değerler başlangıç konsantrasyonları ile karşılaştırılarak % oksidasyon verimlerine geçildi. Sonuçta gerek sıcaklık artışının, gerekse katalizör ilavesinin oksidasyon veriminde artışa sebep olduğu görüldü.

Anahtar Kelimeler : Dolgulu kolonlar, Oksidasyon, Siyanür, Su kirliliği

EFFECTS OF TEMPERATURE AND CATALYST ON OXIDATION OF AQUEOUS CYANIDES IN PACKED COLUMNS

ABSTRACT

The oxidation of aqueous cyanides in packed columns has been studied. The experiment was performed in three different temperatures on inert packing at co- and counter-current conditions. In addition to this, experiments made on room temperature were repeated in the presence of catalyst. After reaching to steady state in each case, cyanide concentrations of liquid samples taken from the column outlet were titrimetrically determined. Oxidation yields were calculated by comparing these values to the initial ones. As a result, it was observed that the oxidation yield was increased with increasing of temperature and addition of catalyst.

Key Words : Packed column, Oxidation, Cyanide, Water pollution

1. GİRİŞ

Su canlı varlıkların hayati unsurlarından birisidir. Gün geçtikçe artan su tüketimi, yakın gelecekte su sıkıntısını gündeme getirebilecektir. Su kaynaklarının yetersizliği yanında suların kirlenmesi de bu duruma büyük ölçüde etki etmektedir.

Suların kirlenmesi, suyun içine evsel, tarımsal veya endüstriyel bazı atıkların karışması şeklinde olmakta, bu kirlilik suyun özelliklerini büyük ölçüde değiştirebilmektedir. Endüstriden gelen kullanılmış

suların özelliği, meydana geldiği endüstriyel işlemlere bağlıdır. Geneli itibarıyla endüstriyel atıksular doğrudan kanalizasyona verilemeyecek durumdadır ve arıtma gerektirir.

Endüstriyel atık sularda dikkate alınması gereken en önemli parametrelerden birisi de siyanürdür. Özellikle metal sanayii, kok ve havagazı fabrikaları, petrol rafinerileri, ilaç sanayii gibi bazı sektörlerin atık suları, yüksek konsantrasyonda siyanür ihtiva edebilmektedir. Bu tür kirliliğin giderilmesinde değişik teknikler kullanılmakta olup en yaygın

olanlarından birisi kimyasal oksidasyondur. Önemli oksitleyiciler arasında oksijen, hava, ozon, hidrojen peroksit, potasyum permanganat, klor, hipokloritler ve klor dioksit sayılabilir.

Literatürde siyanürlerin oksidasyonu üzerine çok sayıda ve değişik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Son yıllarda yapılan çalışmalar için bazı örnekler şu şekilde verilebilir: Matatov ve Sheintuch (1998) atıksuların arıtılmasında kullanılan katalitik indirgenme ve yükseltgenme proseslerini özetlemiş, siyanürlerin oksidasyonu için aktif karbonun katalizör olarak kullanılabileceğini ileri sürmüşlerdir. Sharma ve çalışma arkadaşları (1998) siyanürün demir(VI) ile oksidasyonunu incelemişler ve oksidasyon hızı üzerine pH ve sıcaklığın etkisini araştırmışlardır. Desai ve çalışma arkadaşları (1998) siyanürlü atıksuların arıtımını inceleyerek ticari uygulamalarına değinmişlerdir. Alam ve Kamath (1998) erimiş tuz banyolarında oksijen ile siyanür iyonlarının oksidasyonunu çalışmışlardır.

Bu çalışmada, sulardaki siyanür iyonları dolgulu kolonlarda oksidasyon yoluyla giderilmeye çalışıldı. Literatürde yaygın olarak yapılan kesikli sistem çalışmaları yerine, sürekli sistemde çalışarak oksidasyon verimi üzerine bazı parametrelerin etkileri incelendi. Bu kapsamda deneyler değişik sıcaklıklarda gerçekleştirildi ve katalizörsüz deneylere ilave olarak katalitik oksidasyon şartları da değerlendirildi. Sonuçta herbir farklı durum için erişilen oksidasyon verimleri grafiğe geçirilerek farklı açılardan yorumlandı.

2. DENEY

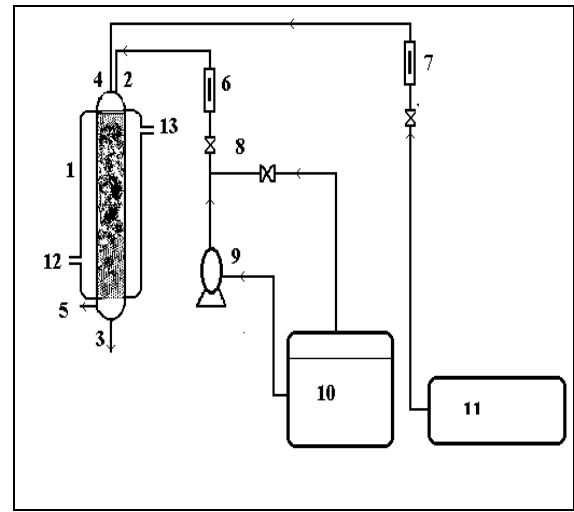
Deneyde kullanılan düzenek Şekil 1'de şematik olarak verilmiştir. Deneyde kullanılan silindirik kolonun giriş ve çıkış kısımlarına, gaz ve sıvı fazların düzenli dağılmasını sağlamak amacıyla bir dağıtıcı yerleştirildi. Herbir deneye başlamadan önce kolon saf su ile yıkandı. Deney sonunda dengeye erişmek amacıyla belli bir süre beklendi.

Aşağı doğru paralel ve aşağı sıvı-yukarı gaz akımı şeklindeki ters akış şartlarında ayrı ayrı çalışıldı. Katalizörsüz deneylerde kolon sadece inert dolgu ile doldurulurken katalitik şartlarda yatağın 1/3'lük orta kısmına katalizör yerleştirildi. Sıvı faz olarak konsantrasyonu $0,005 \text{ kmol/m}^3$ olan KCN çözeltisi, gaz fazı olarak 5 at basınçlı kompresörden beslenen hava kullanıldı. pH ayarları KOH çözeltisi ilave edilerek yapıldı. Sıvı ve gaz fazlar rotametreden geçirildikten sonra belli hızlarla kolona gönderildi. Deneyler üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirildi. Sıcaklık ayarı için, termostatlı su banyosundan

alınan sıcak su, kolonun dış kısmındaki ceket içinde sürekli olarak devrettilirdi. Deneysel şartlar Tablo 1'de görülmektedir.

Tablo 1. Deneysel Şartlar

Kolon tipi	Payreks cam
İnert dolgu	Silindirik delrin
Katalizör	Silindirik V_2O_5
Kolon iç çapı, cm	5,6
Kolon yüksekliği, cm	64
Dolgu çapı, cm	3
Dolgu yüksekliği, cm	3
KCN konsantrasyonu, kmol/m^3	5×10^{-3}
Sıvı akış hızı, m/s	0,01
Gaz akış hızı, m/s	$6,09 \times 10^{-3}$
Sıcaklıklar, °C	18, 45, 60
pH	12,6



1. Dolgulu kolon, 2. Sıvı girişi, 3. Sıvı çıkışı, 4. Gaz girişi, 5. Gaz çıkışı, 6. Sıvı rotametri, 7. Gaz rotametri 8. Vanalar, 9. Peristaltik pompa, 10. Sıvı besleme tankı, 11. Kompresör, 12. Sıcak suyun girişi, 13. Sıcak suyun çıkışı

Şekil 1. Deney düzeneği

Herbir farklı durumda yatışkın hale erişildikten sonra kolon çıkışında sıvı fazdan alınan numuneler, $AgNO_3$ çözeltisi ile titre edilerek siyanür konsantrasyonları belirlendi (Tablo 2). Bu konsantrasyon değerleri, giriş konsantrasyonları ile karşılaştırılarak % oksidasyon verimleri hesaplandı (Kömürücü, 1999).

3. TARTIŞMA VE SONUÇ

Deneysel sonuçlar Tablo 2'de görülmektedir. Tablodan görüldüğü gibi artan sıcaklık, gerek paralel, gerekse ters akış şartlarında oksidasyon verimini artırmaktadır. Bu normal olarak beklenen bir sonuçtur. Şöyle ki sıcaklığın artması ile reaksiyon hızı artmakta, belli bir sürede oksitlenen

siyanür miktarında artış gözlenmekte ve sonuç olarak oksidasyon verimi artmaktadır.

Katalizörsüz paralel akış şartlarında ve oda sıcaklığında ulaşılan verim % 52 seviyesinde olmasına rağmen; katalitik reaksiyonla gözlenen verim % 84 mertebesindedir. Yani diğer şartlar aynı kalmasına rağmen kolonun ortasındaki 1/3'lük kısmına katalizör ilavesi verimde % 32 gibi büyük bir artışa sebep olmuştur. Benzer durum ters akış şartlarında da sözkonusudur. Tablodaki değerlerden görüldüğü gibi ters akış şartlarında katalizör ilavesi

sonucunda, oda sıcaklığında yapılan deneylerde % 38 kadar büyük bir artış gözlenmektedir.

Vurgulanması gereken bir başka husus, katalitik şartlarda oda sıcaklığında erişilen verimlere, katalizörsüz durumda yüksek sıcaklık şartlarında dahi erişilememesidir. Sonuç olarak şu söylenebilir ki; sulardaki siyanürün hava ile oksidasyonuna sıcaklığın artırıcı bir etkisi sözkonusu olmakla birlikte, bu etki katalizör ilavesinde çok daha büyük boyuttadır.

Tablo 2. Deneysel Sonuçlar

DeneySEL Şartlar	Sıcaklık °C	Çıkış Konsantrasyonu x 10 ³ kmol/m ³	Oksidasyon Verimi %
Katalizörsüz-Paralel Akış	18	2,40	52
	45	2,00	60
	60	1,50	70
Katalizörsüz – Ters Akış	18	2,25	55
	45	1,85	63
	60	1,35	73
Katalitik – Paralel Akış	18	0,80	84
Katalitik – Ters Akış	18	0,35	93

4. KAYNAKLAR

Alam, M. and Kamath, S. 1998. Cyanide Destruction in Molten Carbonate Bath: Melt And Gas Analyses, *Env. Sci. Tech.*, 32 (24), 3986-3992.

Desai, J. D., Ramakrishna, C., Patel, P. S., Awasthi, S. K. 1998. Cyanide Wastewater Treatment And Commercial Applications, *Chem.Eng.World*, 33, 6, 115-121.

Kömürcü, M. 1999. Sulardaki Siyanürün Dolgulu Kolonlarda Oksidasyonu, Y. Lisans Tezi, Gazi Üniv., Fen Bil. Ens., Ankara.

Matatov, M.Y. and Sheintuch, M. 1998. Catalytic Abatement of Water Pollutants, *Ind. Eng.Chem. Res.*, 37 (2), 309-326.

Sharma, V. K., Rivera, W., Smith, J. D., Brandon, B. 1998. Ferrate (VI) Oxidation of Aqueous Cyanide, *Env. Sci.Tech.*, 32 (17), 2608-2613.