

Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyonla Ağır Metal Uzaklaştırılması

Aycan Gür¹ Adnan Yıldız² Erkan Alkan¹ Tuğba Gür³

¹Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 65080- VAN

²Bitlis Eren Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 13000- BİTLİS

³Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, İlköğretim Fen Bilgisi, 65080- VAN

Özet: Bu çalışmada çinkonun sulu çözeltiden adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması incelendi. Deneysel çalışmalarda Van ili Bardakçı yöresinin kili adsorbent olarak kullanıldı. Sulu çözeltiden çinkonun Bardakçı kili üzerine çinkonun sulu çözeltiden adsorpsiyonu için çözelti konsantrasyonu, ortamın pH' sı ve sıcaklık parametre olarak seçildi. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde adsorplanan madde miktarının artan çözelti konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığının artmasıyla arttığı tespit edildi. Ayrıca adsorplanan madde miktarı pH 5.5' kadar arttığı, pH 8' de ise adsorplanan madde miktarında çok az bir miktarda azalma olduğu görüldü ve pH 11' de adsorplanan madde miktarının yeniden arttığı belirlendi.

Removal of Heavy Metal from Aqueous Solution by Adsorption

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, ağır metal, çinko, çözelti.

Abstract: In this present work the removal of zinc from aqueous solution was studied via adsorption. Bardakçı clay (provided from region of Bardakçı-Van) was used as adsorbant in the experimental section. For the adsorption of zinc from aqueous solution upon Bardakçı clay, the effect of solution concentration, pH of the medium and reaction temperature were chosen as parameters. It was found that the adsorption of zinc upon clay surface increased with increasing solution concentration and increasing reaction temperature, and the adsorption increased with increasing pH up to 5.5 then decreased a little level at pH:8, and then it was determined that the adsorption was increased again at pH:11.

Keywords: Adsorption, heavy metal, çinko, solution.

GİRİŞ

Öteden beri endüstriyel ürünlerin üretiminde ağır metallerin yoğun bir biçimde kullanılması nedeniyle, insanların ağır metallerle maruz kalma oranı son 50 yılda çok ciddi bir şekilde artmıştır. Civalı amalgam dolgular, boyalar ve musluk suyundaki kurşun, işlenmiş gıdalar, kozmetik ürünleri, şampuan, saç ürünleri ve diş macunlarındaki kimyasal kalıntılar nedeniyle insanlar her an ağır metallerle iç içe yaşamaktadır. Günümüzün endüstriyel toplumunda bu durumdan kaçış imkânı ne yazık ki, yok gibi görünmektedir. Toksik ağır metallerin son yıllardaki önemi; yüzeysel sular ve yeraltı sularına karışmaları ve bunun canlılar üzerine oluşturabileceği olumsuz etkiler sebebiyle büyük önem kazanmaktadır. Arıtma çamurlarının ziraatta kullanımı, endüstrilerin arıtılmamış veya yarı arıtılmış çıkış sularını yüzeysel sulara deşarj etmeleri, ziraatta gübre ve pestisitlerin kullanımı ağır metallerin yüzeysel sulara geçmesinde ana kaynaklardır. Araziye serilen arıtma çamurları bünyelerinde barındırdıkları Cu, Zn, Cd ve Ni nedeniyle yalnızca insanlar ve hayvanlar üzerinde değil aynı zamanda ürünler üzerinde de olumsuz etki meydana getirmektedir (Atasanova, 1999). Bu elementlerden herhangi birinin fazla miktarda bulunması sudan yararlanmamızı engeller. Konsantrasyonlarının ölçülerek kontrol edilmesi tehlike oluşturacak miktarda olduklarında da ortamdaki uzaklaştırılmaları gerekmektedir. Endüstri tipi, insanların yaşam şekilleri ve atıkların çevreye bilinçsiz bir şekilde atılması gibi faktörler ağır metallerin yüzeyle birikmelerini tetikleyen etmenler arasındadır.

Bünyesinde ağır metaller veya diğer zehirli maddelerden bir veya birkaçını barındıran kullanılmış suların alıcı sulara verilmesi, buradaki su ortamında bulunan canlılar için zehirleyici etki yapmakta ve mevcut bulunan canlı hayatını tehlikeye sokmaktadır. Zehirli maddelerin su yataklarına verilmesi kitle halinde balık ölümlerine yol açmaktadır. Yüksek safhadaki zehirlenmeler, zehirleyici etkisi yüksek olan maddelerin düşük konsantrasyonlarında veya zehirleyici etkisi az olan maddelerin yüksek konsantrasyonlarında meydana gelebilir. Kirlenmelerle canlı organizmaların temas süreleri de zehirleyici etkinin gücünü artırabilmektedir. Suda yaşayan bitkiler ve hayvan organizması üzerinde metallerin birincil etkisi görülmektedir, aynı zamanda; yiyeceklerdeki biyoakümüülasyon ve biyokonsantrasyon ile oluşan ikincil etkilerde çağımızda sıkça gözlemlenebilen bir durum olup bu olay sucul olmayan türlerinde toksik etkiye maruz kalmasına neden olmuştur (Allen ve ark., 1998). Ağır metallerin sulara deşarjı ve bununla ilgili prosesler onlarca yıl önceye dayanır ve yaklaşık o kadar süredir de çevresel çalışmaların konusu olmuştur. Üretim prosesleri değişmiş olmasına rağmen endüstriyel kaynaklı kirlenmeler ve bu kirlenmelerin kimyasal kompleksliliği artmıştır. Ağır metaller arıtma teknolojileri ile yok edilemeyen elementlerdir. Atık suda metallerin bulunması birçok endüstrinin ham madde deşarj ettiğini gösterir. Tabiatları gereği ve genellikle kaçınılmaz olarak endüstriyel üretim prosesleri ağır metallerin açığa çıkmasına sebep olmaktadır (Patterson, 1987). Sulardan ağır metallerin giderilmesinde fizikokimyasal ve biyolojik pek çok metod kullanılmıştır. Bu metodlar içerisindeki kirlenmelerin doğal killere adsorpsiyon yöntemi ile

uzaklaştırılması, aktif karbon ve zeolitler gibi diğer maddelere göre doğal killerin daha ucuz olması nedeniyle son yıllarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra yüksek spesifik yüzey alanı, yüksek mekanik ve kimyasal stabilitesi oldukça değişken yüzeyel ve yapısal özellikleri nedeniyle tercih edilmektedirler. Kil türünün sorpsiyon özelliğini en önemli faktör kilin kimyasal özelliği ve gözenek yapısıdır. Killer bunun yanı sıra katı atık depolama sahalarında genellikle tavan ve taban örtü teşkilinde ve yan seddelerin oluşturulmasında da kullanılmaktadır (Goncaoğlu, 2001). Ağır metaller dışında yapılan çalışmalarda kil yüzeylerine klorofenol, klorofenol türevleri ve anilin gibi organik toksikantların adsorplanmaları ile ilgili araştırmalar yapılmış ve sonuçlar detaylı olarak değerlendirilmiştir (Yıldız ve Gür, 2006; Yıldız ve ark., 2006; Yıldız ve Gür, 2007; Gür ve ark., 2007). Katı Atıkların Kontrolü Yönetmeliği'nde de belirtildiği üzere, düzenli depo tesisinden depo tabanına sızan sızıntı suların yeraltı sularına karışmasını önlemek için depo tabanının geçirimsiz hale getirilmesi gerekmektedir. Depo tabanının en az 3 metre kalınlığında doğal kil ve benzeri 1.10^{-8} m/s geçirimsizlik katsayısını sağlayan bir malzeme olması durumunda, depo tabanı tekrar geçirimsizlik malzemesi ile kaplanmaktadır. Bu durumda geçirimsizlik katsayısının sahanın her yerinde 1.10^{-8} m/s olması sağlanır. Ancak geçirimsiz bir zeminde depona sahasının oluşturulması halinde depo tabanına sıkıştırılmış kalınlığı en az 60 cm olan kil veya aynı geçirimsizliği sağlayan doğal ya da yapay malzeme serilmesi gerekmektedir. Killer kaolin, illit ve montmorillonit gibi spesifik mineralleri küçük kristali yapısına sahiptir. Bu kristal yapıda silika tetrahedral ve magnezyum ya da alüminyum oktahedral olmak üzere iki farklı tabaka mevcut olabilir. Silika tetrahedral tek bir silis atomu etrafındaki dört oksijen atomundan oluşmaktadır. Mg ya da Al oktahedral ise Al, Mg, Fe veya farklı bir atom etrafındaki altı H ve OH atomundan oluşmaktadır. Bu iki farklı tabaka türünün farklı şekillerde ve farklı atomlarla birleşmesi ile farklı kil türleri oluşmaktadır ve katı atık deponi sahalarında kaplama malzemesi olarak gerekli standartları sağlayan kil türleri sıklıkla kullanılmaktadır (Sharma ve ark., 1994).

Bentonit smektit grubu kil minerallerinden olup % 80'den fazla montmorillonit içermektedir ve üç tabakalı (tetrahedral silika-oktahedral alumina-tetrahedral silika) bir kristal yapısına sahip olup şişme özelliğine sahiptir. Volkanik kül veya tuf gibi camsı volkanik malzemenin kimyasal ayrışması ve bozulması ile ortaya çıkan yaklaşık 2 mikron gibi oldukça küçük kristaller halindeki kil minerallerinden oluşan ve büyük oranda kolloidal silisten meydana gelen bentonit yumuşak, şekillenebilir, gözenekli ve açık renkli bir kildir. Montmorillonit iki tetrahedral tabaka arasında yer alan oktahedral tabakadan meydana gelmektedir. Negatif yüklü durumda olan bentonitik kil mineralleri, yapılarını elektriksel bakımdan nötr duruma getirebilmek amacıyla katyon adsorplanmaktadır. Killerde görülen değişebilir katyonların başlıcaları H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Al^{3+} olup kilin temel Si-Al yapı ünitesinin dışında bulunurlar, zayıf elektriksel kuvvetle tutulurlar.

Ceylan ve ark., (2002) bentonit + $NaCO_3$ 'ün bitkisel hormon olan Indol-3-Asetik Asit'i oldukça yüksek düzeyde adsorbe ettiğini tespit etmişlerdir. 1 gram bentonit + $NaCO_3$ 'ün 2,45 mg. Indol-3-Asetik Asit'i adsorbe ettiği hesaplanmıştır. Kipling tarafından organik bileşiklerin bazı katılar üzerinde adsorpsiyonuyla ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Ancak çözeltiden adsorpsiyonla ilgili çalışmalar kısmen daha az ve çözeltiden adsorpsiyon zor ve

komplike olduğu bilinmektedir (Gökırmak, 2006). Yapılan bir başka çalışmada negatif yüklü durumda olan bentonit kil mineralleri, yapılarını elektriksel bakımdan nötr duruma getirebilmek amacıyla katyon adsorpladığı belirtilmektedir. Killerde görülen değişebilir katyonların başlıcaları H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Al^{3+} olup kilin temel Si-Al yapı ünitesinin dışında bulunur, zayıf elektriksel kuvvetle tutulduğunu ve kil mineralinin bir çözelti içerisinde bulunması halinde çözeltideki diğer bazı katyonlarla yer değiştirebilirliğini açıklamışlardır. Değişebilir katyonlar bentonitin su ile karıştırıldığında kolloidal özellik göstermesi, su ve bazı organik ortamlarda hacimce şişmesi, yüksek plastisiteye sahip olması gibi özelliklerini doğrudan etkilediğini bulmuşlardır. Kil mineralleri ve ağır metaller arasındaki etkileşimde etkin olan parametrelerden birisi pH olduğunu ve düşük pH değerleri ağır metallerin kil mineralleri üzerinde adsorplanma seviyesini azalttığını açıklamışlardır (Bakırcı, 1990).

Bu çalışmada Bardakçı kilii kullanılarak sulu çözeltiden ağır metal giderilmesi amaçlandı. Bundan dolayı sulu çözeltiden çinkonun Bardakçı kilii üzerine adsorpsiyonu için çözelti konsantrasyonu, ortamın pH' sı ve sıcaklık parametre olarak seçildi ve bunların adsorpsiyon üzerindeki etkileri araştırıldı.

Materyal ve Yöntem

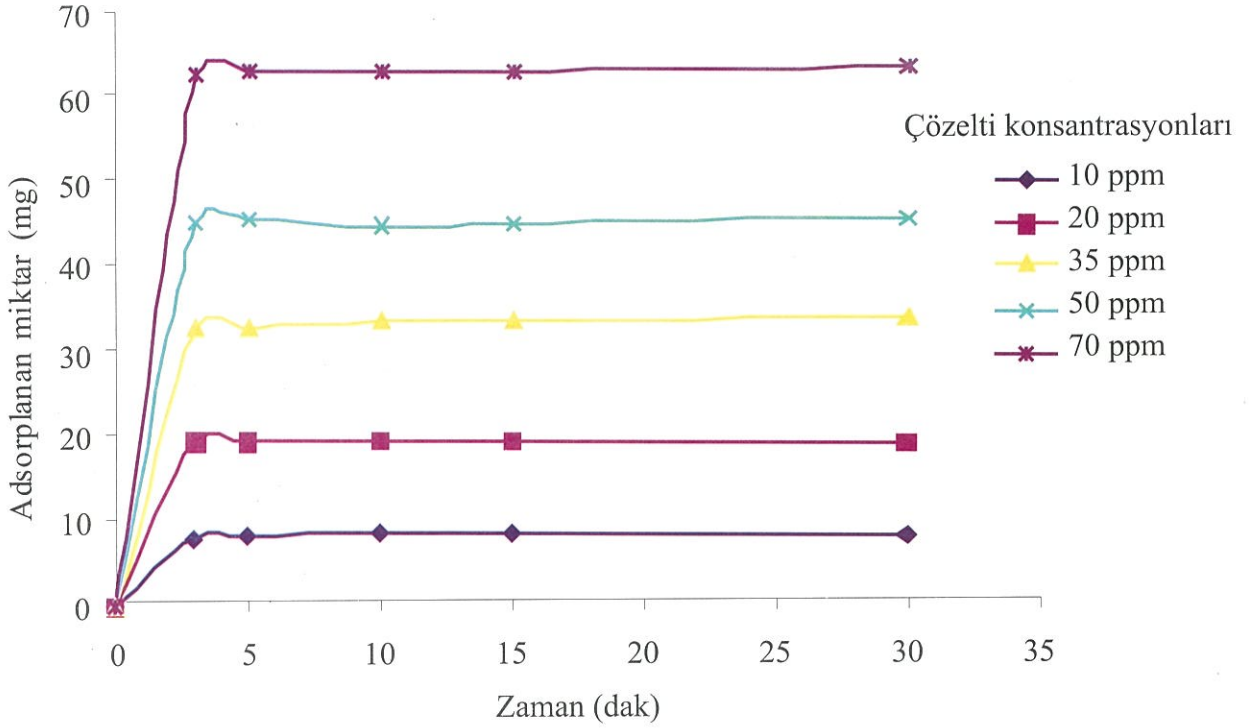
Kullanılan kimyasallar: Deneysel çalışmalarda stok çözelti hazırlanmasında merck marka $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ katısı kullanıldı, asit-baz ayarlanmasında ise yine merck marka HCl asidi ve NaOH bazının belli konsantrasyonlardaki çözeltileri kullanıldı.

Adsorbent: Adsorbent olarak kullanılan kil Van ili Bardakçı yöresinden temin edildi, Bardakçı kilii bir illit, montmorillonit ve smectit kil karışımıdır (Yıldız, 1993). Kil numuneleri ASTM standardındaki 400 meş'lik elekten geçirildikten sonra $100^\circ C$ sıcaklıkta 5 saat boyunca absorbladığı nemin uzaklaştırılması için etüvde bekletildi. Nemi alınan kil' den 0,2' şer gram'lık numuneler alınarak adsorpsiyon işleminde kullanılmak üzere deney düzenine ilave edildi.

Sonuç ve Tartışma

Deneylerde sulu çözeltide bulunan çinko iyonlarının bardakçı kiline adsorpsiyonu araştırıldı. Adsorpsiyon üzerine çözelti konsantrasyonu, ortamın pH' sı ve sıcaklığın etkileri parametre olarak seçildi. Çalışmalarda bir parametrenin etkisi incelenirken diğer parametreler sabit tutuldu ve bütün deneyler; çözeltinin konsantrasyonunun etkisi, ortamın pH' sı ve reaksiyon sıcaklığının etkileri incelenirken süre 5-30 dakika aralığındaki sabit zaman parametrelerinde gerçekleştirildi.

Adsorpsiyon üzerine çözelti konsantrasyonunun etkisi: Daha önceden hazırlanmış olan $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ katısının stok çözeltisinden 298 K sabit sıcaklık ve sabit pH' da (pH = 5,5'da) 10, 20, 35, 50 ve 70 ppm'lik konsantrasyonlarında çözeltiler hazırlanarak 3, 5, 10, 15 ve 30 dakikalık sürelerde çözelti konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisi araştırıldı. Şekil 1'de görüldüğü gibi çözelti konsantrasyonunun artmasıyla birim miktar kil üzerine adsorplanan madde miktarının arttığı tespit edildi ve adsorpsiyonun artması birim zamanda birim yüzeyle temas eden tanecik sayısının artmasına bağlandı.

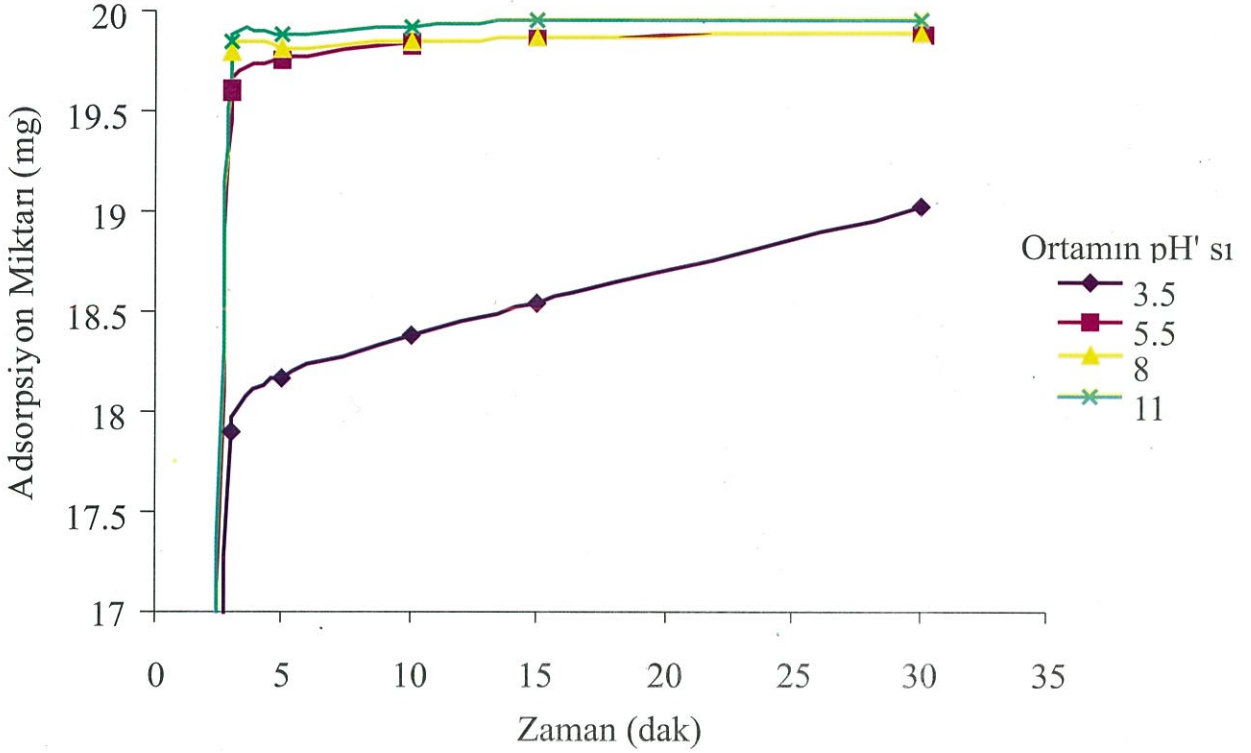


Şekil. 1 Kile ağır metal adsorpsiyonu üzerine çözelti konsantrasyonunun etkisi.

Adsorpsiyon üzerine ortamın pH'sının etkisi:

Adsorpsiyona ortamın pH'ının etkisini incelemek için $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ katısından hazırlanmış stok çözeltisinden 20 ppm sabit çözelti konsantrasyonu ve 298 K sabit sıcaklıkta ortamın pH değerleri sırayla 3,5, 5,5, 8 ve 11' ayarlanarak, her bir pH değeri için 3, 5, 10, 15 ve 30 dakikalık sürelerde pH'nın adsorpsiyon üzerine etkisi araştırıldı. Şekil 2'deki grafik ve elde edilen sonuçlara göre adsorplanan madde miktarı pH: 5.5' kadar arttı ve pH:8' gelindiğinde adsorplanan madde miktarında çok az miktarda bir azalma

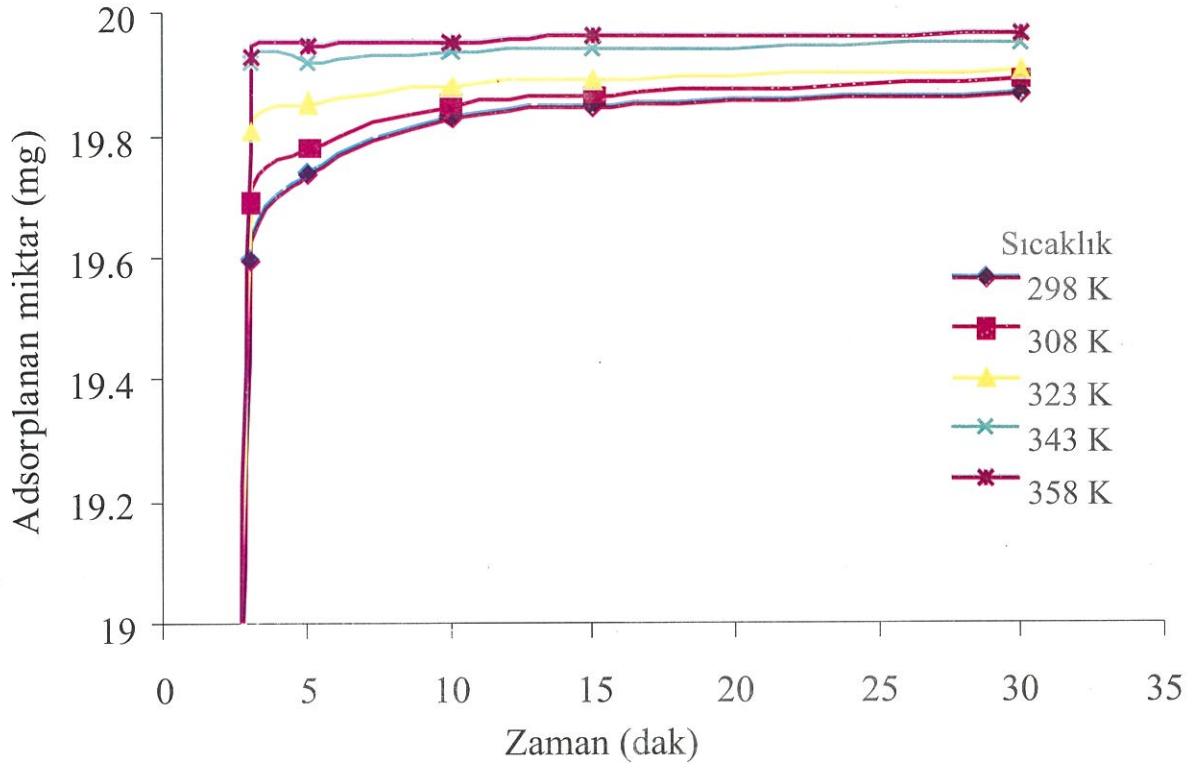
görüldü, pH:11' ise adsorplanan madde miktarında yeniden bir artış gözlemlendi (Bakırcı, 1990). Elde ettiğimiz sonuçlardan ve şekil 2' deki grafikten anlaşılıyor ki adsorplanan madde miktarı ortamın asidikliğinin azalması ve bazikliğinin artmasıyla artıyor. Buradanda ortamın asidikliğinin azalması ve bazikliğinin artması durumunda adsorplanan madde ve kullanılan kil yüzeyi arasında etkileşimin yani adsorplanan maddenin kilin yüzeyine daha çok tutunduğu sonucuna varıldı.



Şekil. 2 Kile ağır metal adsorpsiyonu üzerine ortamın pH'nın etkisi

Adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisi : Sulu çözüldüden adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisini gözlemek için $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ katısından hazırlanan stok çözüldüden 20 ppm sabit çözüldü konsantrasyonu ve sabit pH'da (pH: 5,5) hazırlanan 20 ppm'lik çözüldülerin sıcaklık değerleri sırayla 298, 308, 323, 343 ve 358 K olarak ayarlandı ve her sıcaklık değeri için 3, 5, 10, 15 ve 30 dakikalık sürelerde sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi araştırıldı. Şekil 3'den ve elde edilen sonuçlara göre adsorplanan madde miktarının sıcaklığın artmasıyla arttı. Adsorplanan madde miktarının sıcaklığın artmasıyla artması; artan sıcaklıkla taneciklerin kinetik enerjileri

arttığından olayı tanecikler daha hızlı hareket eder ve kilin birim yüzeyiyle birim zamanda daha çok etkileşirler ve birim zamanda kilin yüzeyine çarpan tanecik sayısının artmasıyla birlikte kilin birim yüzeyine daha fazla madde tutunmasından kaynaklanmaktadır. Bunun yanında birim zamanda adsorpsiyon miktarının artması artan sıcaklıkla kil gözenek açıklığının daha da fazla artmış olduğu ve gözenekler daha fazla açıldığından, sıcaklıkla kinetik enerjileri dolayısıyla hızları artan taneciklerin kil gözeneklerine daha kolay ve daha fazla sayıda girdikleri ya da tutunabildiklerine atfedilmektedir.



Şekil. 3 Kile ağır metal adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi.

Sonuç

Sulu çözeltilerden çirikonun adsorpsiyonu Van ili Bardakçı yöresi kili kullanılarak araştırıldı. Adsorplanan madde miktarı artan çözelti konsantrasyonu ve artan reaksiyon sıcaklığıyla arttığı tespit edildi bunun yanında ortamın pH 'sı 5,5' e kadar sulu çözeltilerden adsorpsiyon miktarını arttırdı, pH: 8' de adsorplanan madde miktarı çok az bir miktarda azaldı ve pH:11' de tekrar arttı (Bakırcı, 1990), burada adsorpsiyon miktarının az da olsa azalması olayı ortamın asidikliğinin azalması ve bazikliğinin artmasına bağlandı yani asidikliğin azalması bazikliğin artması durumunda kil yüzeyi ile adsorplanan madde arasında birim zamanda daha fazla etkileşim olduğu ve bununda adsorplanan madde miktarını arttırdığı tespit edildi. Deneysel çalışmalarda kullanılan kilin sulu ortamdaki çirikonun neredeyse tamamına yakını adsorpladığı dolayısıyla iyi bir adsorbant olduğu elde edilen sonuçlardan anlaşılmaktadır. Netice olarak Bardakçı kilinin hem teminin kolay hem de elde edilmesinin ekonomik olması sebebiyle endüstri, sanayi ve atık sulardan ağır metal adsorpsiyonu için iyi bir destek maddesi olacağı ve bu konuda gelecek çalışmalara katkıda bulunacağı kanısına varılmıştır.

Kaynaklar

- Allen, H.E., Garrison, A.W., 1998. Metals in Surface Waters. Ann Arbor Press, U.S.A
- Atasanova, I., 1999 Competitive Effect of Copper, Zinc, Cadmium and Nickel on Ion Adsorption and Desorption by Soil Clays, Water, Air and Soil Pollution (113):115-125.
- Barbier, F., Due, G. and Petit-Ramel, M., 2000. Adsorption of Lead and Cadmium Ions from

Aqueous Solution to the Montmorillonit Water Interface, Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects (166): 153159.

- Bakırcı, İ., 1990. Pestisitlerin Özellikleri, Tayin Metotları, Çevreye Zararları, Gıda Zincirine Girişleri, İnsan Sağlığı Üzerindeki Etkileri. Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Ceylan, H., Battal, P., Kubilay, Ş., Şahan, T., 2002. Bitkisel hormonlarda Kinetin ve İndol-3-Asetik Asit (IAA)'nın yüzeyi HNO₃ ve Na₂CO₃ ile değiştirilmiş bentonit üzerindeki adsorpsiyonu. III. Ulusal Kromatografi Kongresi, Isparta.
- Goncaoglu, B.İ., Yıldız, Ş. Ve Apaydın, Ö., 2001, Katı Atık Depolama Sahalarında Geçirimsiz Tabaka Olarak Kil Bariyer Kullanılması ve İstanbul Depolama Sahalarındaki Uygulamaları, 10.Ulusal Kil Sempozyumu, 19- 22 Eylül 2001, Konya.
- Gökırmak, E., 2006. Kil Mineralleri Üzerine Ağır Metal Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Gür, A., Yıldız, A., Ceylan, H., and Yalçınkaya, Z., 2007. Sorption of Aniline onto organophilic Sepiolite, Material Science Research India. (2): 291296.
- Patterson, J.W., 1987, Metal Separation and Recovery, in Metal Speciation Separation and Recovery Vol. I, J.W. Patterson and R. Passino, Eds., pp. 6393, Lewis Publishers, Chelsea.
- Sharma, H.D. and Lewis, S.P., 1994, Waste Containment Systems, Waste Stabilization and Landfills, John Wiley Sons Inc., New York.
- Yıldız, A., 1993. Bazı Yüksek Yağ Asitlerinin Killerle Termal Etkileşmesi. Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.

- Yıldız, A., and Gür, A., 2007. Adsorption of Phenol and Chlorophenols on Pure and Modified Sepiolite, J. Serb. Chem. Soc. (5): 467-474.
- Yıldız, A., Gür, A., and Ceylan, H., 2006. Adsorption of Aniline, Phenol, and Chlorophenols on Pure and Modified Bentonite, Russian Journal of Physical Chemistry, (1): 169-173
- Yıldız, A. and Gür, A., 2006. Adsorption of Phenol and Phenol Derivates on Pure and Modified Kaolinite, Asian journal of Chemistry. (4): 2650-2656