

Ultrasonik Aktifleştirilmiş Aktif Karbon ile Krom (VI) Adsorpsiyonu

Erkan Kalıpcı*, Serkan Şahinkaya, Seval Aras, Miray Öztürk

Nevşehir Üniversitesi, Mühendislik – Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü

Özet

Bu çalışmada, sulu çözeltilerden Cr (VI)'nın ham ve ultrasonik aktiflenmiş ticari aktif karbon ile giderimi araştırılmıştır. Farklı dozlarda temas süresinin ve çözelti pH'nın etkinliği incelenmiştir. Adsorpsiyon sürecinin Freundlich ve Langmuir izotermlerine uygunlukları araştırılmıştır. Sonuç olarak, 120 dakikalık temas süresinin yeterli olduğu görülmüştür. pH 2'de en yüksek verim elde edilirken, pH yükseldikçe adsorpsiyon veriminin düştüğü belirlenmiştir. pH 2'de, 25 °C sıcaklıkta, 200 rpm karıştırma hızında, 25 mg/L Cr (VI) çözeltisi ile 200 mg/L aktif karbon ile yapılan deneylerde, ham aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi 100 mg/g iken, 20 kHz frekansta 100 W ultrasonik güçte 10 dk süreyle ultrasonik işlem sonucunda 111 mg/g'a yükselmiştir. Böylece aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi, ultrasonik ön işlem ile artırılmıştır. Cr (VI)'nin ham ve aktiflenmiş aktif karbon ile adsorpsiyonu için, Langmuir izoterminin uygun olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, aktif karbon, akustik kavitezyon, krom (VI), ultrases

Adsorption of Chromium (VI) on Ultrasonically Activated Active Carbon

Abstract

In this study, removal of Cr(VI) with raw and ultrasonic activated commercial active carbon was investigated. The effect of contact time and solution pH at different dosages was examined. The fitting of adsorption period for Freundlich and Langmuir isotherms was determined. As a result, it was observed that 120 minute-contact time was sufficient. While maximum efficiency was obtained at pH 2, it was determined that adsorption efficiency decreased as pH increased. In the experiment performed with 200 mg/L active carbon in 25 mg/L Cr (VI) solution at pH 2, 25°C temperature and 200 rpm stirring speed, adsorption capacity of raw active carbon was 100 mg/g while it was increased to 111 mg/g as a result of 10 minute-ultrasonic process at 20 kHz frequency and with 100 W ultrasonic power. Thus, adsorption capacity of active carbon was improved with ultrasonic pretreatment. It was determined that Langmuir isotherm was suitable for the adsorption of Cr(VI) with raw and activated active carbon.

Keywords: Acoustic cavitation, activated carbon, adsorption, chromium (VI), ultrasound

1. Giriş

Ağır metallerin insanlara ve sucul çevredeki canlılara toksik ve kanserojen etkilerinden dolayı [1, 2], son yıllarda sulardaki ağır metal kirliliği dikkat çekmektedir. Sularda sık rastlanan ağır metallere biri olan krom, metal kaplama, metal kesme, deri tabaklama, boya ve pigment üretimi, madencilik ve cevher işleme faaliyetlerinden kaynaklanmaktadır. Krom doğal sularda Cr (III) ve Cr (VI) olmak üzere iki farklı oksidasyon yükünde bulunmaktadır. Bunlardan Cr (III) daha kararlı ve daha az zehirli iken, Cr (VI) sularda daha yüksek çözünürlük özelliği ile daha toksiktir [3].

Cr (VI)'nın gideriminde kullanılan başlıca metotlar, kimyasal çöktürme, ters ozmos, iyon değişimi ve adsorpsiyondur. Kimyasal çöktürmenin toksik kimyasal artma çamuru üretmesi ve sürekli kimyasal gerektirerek

* e-mail: ekalipci@nevsehir.edu.tr

işletme maliyetinin çok yüksek olması en önemli dezavantajlarıdır. Ters ozmos ve iyon değişiminin, yüksek yatırım ve işletme maliyetleri ile proseslerin kontrolü için kalifiye eleman gerektirmesinden dolayı bu metotların da kullanımı oldukça sınırlıdır. Ancak, düşük maliyetli adsorbanlar ile adsorpsiyon metodunu kullanarak sulardan ağır metallerin giderimi hem ekonomik hem de etkili olabilmektedir. Cr (VI) giderimi için zirai ve endüstriyel atıklar gibi organik atık maddeler [4, 5], doğal killer [6] ve aktif karbon [7] kullanılabilir. Organik atıkların adsorbent olarak sulardan kirleticilerin giderimi için kullanımı, artırılmak istenen sudaki organik madde fraksiyonlarının artmasına neden olarak ağır metalleri giderirken suyun organik maddelerle kirlenmesine neden olmaktadır. Doğal killerle adsorpsiyon ise çok uzun zaman alabilmektedir. Ama bilinen en etkili adsorbanlardan biri olan aktif karbon, ağır metalleri de sulardan başarıyla giderebilen ucuz ve kolay bulunan bir malzemedir.

Son yıllarda araştırmacılar, adsorbentleri aktifleştirebilmek için çeşitli metotlar denemişlerdir. Bunlardan bazıları, asit aktivasyonu, termal aktivasyon ve akustik kaviteasyondur. Akustik kaviteasyon temelde, sıvı ortama ultrasonik ışınımın uygulanmasına dayanmaktadır. Bir sıvı ortamda ultrases yayıldığı zaman, yüksek ultrasonik basıncın etkisi ile sıvı ortam içerisinde kaviteasyon kabarcıkları üretilmektedir. Bu kabarcıklar, dengesiz bir boyuta ulaşıncaya kadar büyürler ve sonunda hızla kendi içlerine çökerler. Bu çöküş sırasında, ekstrem şartların (5200 K sıcaklık ve 500 bar basınç) oluşumuna neden olurlar [8]. 20 kHz ve civarındaki düşük ultrasonik frekanslarda üretilen kabarcıkların çapları nispeten daha büyük olduğu için, düşük ultrasonik frekanslarda kaviteasyonel çöküş sırasında üretilen hidromekanik kesme kuvvetlerinin şiddeti de maksimumdur. Akustik kaviteasyonun bu mekanizması, adsorbentlerin aktifleştirilmesi ve adsorpsiyon kapasitelerinin artırılması için kullanılabilir [9].

Sunulan bu çalışmada, akustik kaviteasyon ile aktive edilmiş aktif karbonu kullanarak sulardan toksik Cr (VI)'nın giderilmesi ve akustik kaviteasyonun adsorpsiyon verimine katkısının incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, hem ham ticari aktif karbonu hem de akustik kaviteasyon ile ön işlemden geçirilmiş aktif karbonu kullanarak temas süresi, adsorbent dozu ve çözelti pH'ının etkileri araştırılmıştır. Ayrıca, temel adsorpsiyon izotermi olan Langmuir ve Freundlich izotermi esas alınarak aktiflenmiş ve ham aktif karbonun Cr (VI) giderimleri incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Kimyasallar

Çalışmada kullanılan tüm kimyasal maddeler, Merck (Almanya) firmasından satın alınmıştır.

2.2. Çözeltilerin hazırlanması

Potasyum di kromat ($K_2Cr_2O_7$), Cr (VI) kaynağı olarak standart çözeltinin hazırlanması için kullanılmıştır. Standart Cr (VI) çözeltisi, 250 mg/L konsantrasyonunda hazırlanmıştır. Bu çözelti 25 mg/L'ye seyreltilerek kesikli adsorpsiyon çalışmasında kullanılmıştır. Çözeltilerin pH'ının ayarlanması için 6 ve 1 N'lik H_2SO_4 ve NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Çözeltilerin hazırlanmasında saf su kullanılmıştır.

2.3. Aktif karbonun aktifleştirilmesi

Bu çalışmada, Kimetsan (Türkiye) firmasından alınan ticari aktif karbon kullanılmıştır. Aktif karbon, öğütülüp 180 – 212 μm aralığına elendikten sonra deneylerde kullanılmıştır. Aktif karbonun ultrasonik

aktifleştirilmesi ise Bandelin marka HD 3200 model bir ultrasonik homojenizatör (Almanya) kullanılarak yapılmıştır. Bu amaçla, 100 mL saf suyun içine 5 g elenmiş aktif karbon eklendikten sonra, 20 kHz frekansta ve 150 W güçte 10 dakika boyunca ultrasonik ışınımına maruz bırakılmıştır. Ultrasonik işleminden sonra, aktif karbonu ayırmak için bu karışım 0.45 µm'lik membran filtre kâğıdından (Sartorius, Almanya) süzölmüş ve bir gün boyunca 105 °C'de etüvde kurutulmuştur. Topaklaşan tanecikleri birbirinden ayırmak için malzeme elenerek, boyut aralığı 180 – 212 µm aralığına getirildikten sonra kesikli adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır.

2.4. Adsorpsiyon çalışması

Kesikli adsorpsiyon çalışmaları, 25 °C sıcaklıkta 200 rpm karıştırma hızında 100 mL hacimli 25 mg/L konsantrasyonunda Cr (VI) içeren çözeltiler ile 150 – 250 mg/L arasında değişen konsantrasyonlarda ham ve aktiflenmiş aktif karbon kullanarak gerçekleştirilmiştir. pH etkisi 2 – 10 aralığında incelenmiştir. Deneyler soğutuculu bir masa üstü çalkalamalı inkübatörde yapılmıştır.

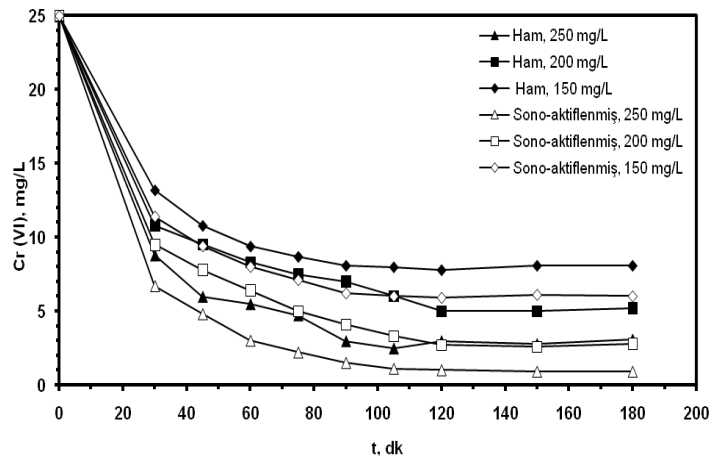
2.5. Analizler

Adsorpsiyon deneylerinden sonra, çözelti 0.45 µm gözenek çaplı membran filtre kâğıdından (Sartorius, Almanya) süzölmüştür. Çözeltide kalan Cr (VI) konsantrasyonu, süzöntüde difenil karbazid metodu ile Standart Metotlara uygun olarak ölçölmüştür [11]. Kolorimetrik Cr (VI) ölçömleri, Hach Lange marka Dr 2800 model VIS spektrofotometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3. Sonuç ve Tartışma

3.1. Zaman-doç çalışması

Aktif karbon dozunun zamana bağılı olarak Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisi Şekil 1'de gösterilmiştir. pH 2'de 25 mg/L konsantrasyonunda Cr (VI) çözeltileri ile 150, 200 ve 250 mg/L aktif karbon dozlarında yapılan çalışmada, 120 dk'lık temas süresinde dengeye ulaşıldığı belirlenmiştir. Dengeye ulaşınca kadar adsorpsiyon, başlangıçta daha hızlı gerçekleşirken, denge durumuna yaklaşırken yavaşlamıştır. Ayrıca ultrasonik aktifleştirmenin, hem adsorpsiyon hızını hem de kapasitesini arttırdığı görölmüştür (Şekil 1).

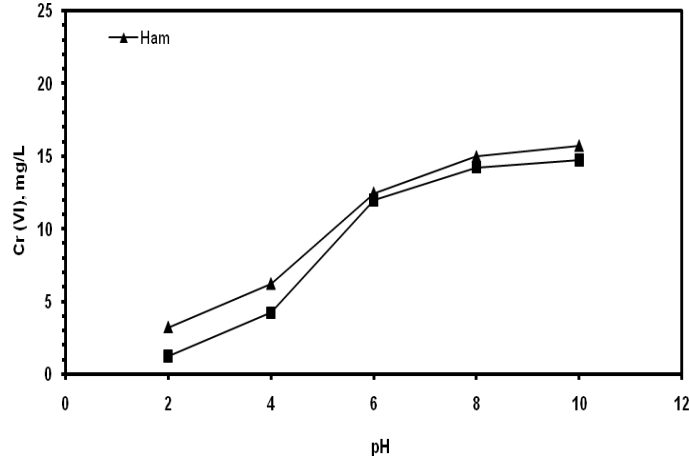


Şekil 1. Cr (VI) adsorpsiyonuna zamana bağılı olarak dozun etkisi (T = 25 °C, C₀ = 25 mg/L, pH = 2, r = 200 rpm)

3.2. pH'in etkisi

Ultrasonik aktiflenmiş ve ham aktif karbon kullanarak Cr (VI) adsorpsiyonuna pH'in etkisi, 250 mg/L aktif karbon dozunda pH 2 – 10 aralığında çalışılmıştır. Aşırı alkali şartlarda, krom hidroksit halinde çökelmeler

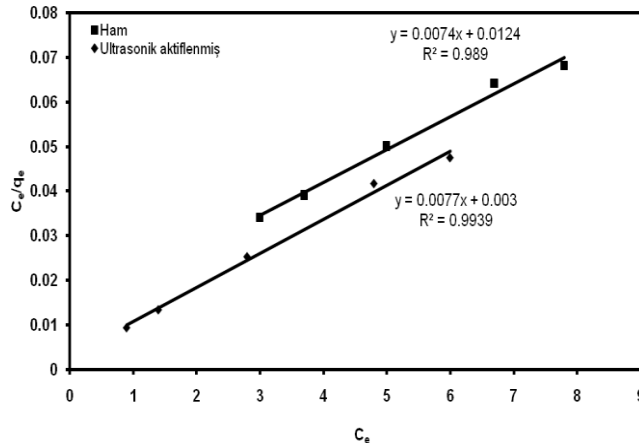
olabileceği için daha yüksek pH değerlerinde deneyler yapılmamıştır. Şekil 2’de gösterildiği gibi, pH’daki artış ile aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi azalmıştır. Aşırı düşük pH’larda, H⁺ iyonu çözeltide büyük miktarlarda bulunmaktadır. Bu aşırı düşük pH’larda, H⁺ iyonu, adsorbantın negatif yüzey yükünü nötralize ederek, dikromat iyonlarının difüzyonuna olan engelin etkisini azaltmaktadır [12]. Bundan dolayı çözeltinin asitliği arttıkça, adsorpsiyon verimi artmaktadır. pH 2 – 5 aralığında HCr₂O₇⁻ baskınken, daha yüksek pH’larda Cr₂O₇²⁻ baskın olmaktadır. Ayrıca pH’daki yükselme, çözeltideki OH⁻ iyonlarının miktarının artmasına neden olmaktadır. Bu değişim, hem negatif yüklü adsorbent yüzeyine yine negatif yüklü (Cr₂O₇²⁻, CrO₄²⁻ gibi) krom iyonlarının adsorpsiyonunu engellemekte hem de OH⁻ iyonlarının aktif karbonun yüzeyine adsorpsiyonunu mümkün kılarak ağır metal adsorpsiyonunun giderim veriminin düşmesine neden olmaktadır [12].



Şekil 2. pH'ın Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisi (T = 25 °C, t = 120 dk, C₀= 25 mg/L, C_{ak}= 250 mg/L, r= 200 rpm)

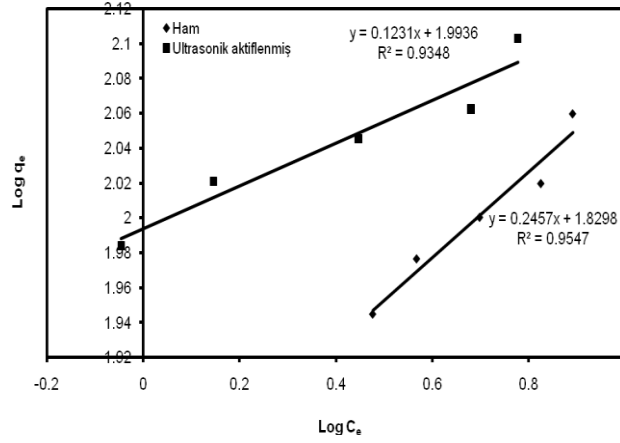
3.3. İzoterm çalışması

Ham ve ultrasonik aktiflenmiş aktif karbon ile Cr (VI) giderimi için izoterm çalışması, 25 °C sıcaklıkta pH 2’de, 25 mg/L’lik Cr (VI) konsantrasyonunda, 120 dk’lık temas süresinde, 200 rpm’lik karıştırma hızında 150 – 250 mg/L aktif karbon dozlarında yapılmıştır. 150, 175, 200, 225 ve 250 mg/L dozlarında ham aktif karbon ile adsorpsiyonda çözeltide kalan Cr (VI) konsantrasyonları 7.8, 6.7, 5, 3.7 ve 3 mg/L iken, aynı dozlarda ultrasonik aktiflenmiş aktif karbon ile yapılan çalışmada kalan Cr (VI) konsantrasyonları 6, 4.8, 2.8, 1.4 ve 0.9 mg/L olmuştur. Bu veriler ışında, Cr (VI) adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izotermelerinden hangisine uyduğu hesaplanmıştır.



Şekil 3. Ham ve ultrasonik aktiflenmiş aktif karbon için Langmuir izotermi

Sonuçlar Langmuir izotermi için Şekil 3'te ve Freundlich izotermi için de Şekil 4'te sunulmuştur. Deneme yapılan bu iki izoterm arasında 1'e en yakın R^2 değeri Langmuir izotermine elde edildiği için, adsorpsiyon sürecinin Langmuir izotermi ile ifade edilebileceği belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre, Cr (VI)'nın aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun tek tabakada ve elektrostatik kuvvetler tarafından gerçekleştirildiği şeklinde yorumlanmıştır.



Şekil 4. Ham ve ultrasonik aktiflenmiş aktif karbon için Freundlich izotermi

Sunulan bu çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- Aktif karbon, çözeltilerden Cr (VI) giderimi için kullanılabilir.
- Ham ve aktiflenmiş aktif karbon için 120 dk'lık temas süresinde adsorpsiyon dengeye gelmiştir.
- Aktif karbonun Cr (VI) adsorpsiyon kapasitesinin asidik şartlarda çok daha fazla olduğu görülmüştür.
- pH 2'de, 25 °C sıcaklıkta, 200 rpm karıştırma hızında, 25 mg/L Cr (VI) çözeltisi ile 200 mg/L aktif karbon ile yapılan deneylerde, ham aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi 100 mg/g iken, 20 kHz frekansta 150 W ultrasonik güçte 10 dk'lık ultrasonik aktifleştirme sonucunda 111 mg/g'a yükselmiştir. Böylece aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi, ultrasonik ön işlem ile artırılmıştır.
- Aktif karbon ile Cr (VI) adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izotermi ile ifade edilebilirliği incelenmiş ve sonuç olarak Langmuir izotermine uygun olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç, Cr (VI)'nın aktif karbon ile gideriminin tek tabakada ve elektrostatik çekim kuvvetleri ile gerçekleştiği şeklinde yorumlanmıştır.

4. Kaynaklar

- [1] Cimino G., Caristi C., Acute Toxicity of Heavy Metals to Aerobic Digestion of Waste Cheese Whey, *Biological Wastes*, 33, 201–210, 1990.
- [2] Madoni P., Davoli D., Gorbi G., Vescovi L., Toxic Effect of Heavy Metals on the Activated Sludge Protozoan Community, *Water Research*, 30, 135–142, 1996.
- [3] IPCS (International Programme on Chemical Safety), Environmental Health Criteria 61, Chromium WHO, Geneva, 1988.
- [4] Levankumar L., Muthukumar V., Gobinath M.B., Batch Adsorption and Kinetics of Chromium (VI) Removal from Aqueous Solutions by Ocimum Americanum L. Seed Pods, *Journal of Hazardous Materials*, 161, 709 – 713, 2009.

- [5] Dakiky M., Khamis M., Manassra A., Mer'eb M., Selective Adsorption of Chromium (VI) in Industrial Wastewater Using Low-cost Abundantly Available Adsorbents, *Advances in Environmental Research*, 6, 533 – 540, 2002.
- [6] Andelib Aydn Y., Deveci Aksoy N., Adsorption of Chromium on Chitosan: Optimization, Kinetics and Thermodynamics, *Chemical Engineering Journal*, 151, 188 – 194, 2009.
- [7] AL-Othman Z.A., Ali R., Naushad M., Hexavalent Chromium Removal from Aqueous Medium by Activated Carbon Prepared from Peanut Shell: Adsorption Kinetics, Equilibrium and Thermodynamic Studies, *Chemical Engineering Journal*, 184, 238 – 247, 2012.
- [8] Neis U., Nickel K., Schlammbehandlung mit Ultraschall - ein aktuelles Leistungsbild. In: 2. ATV-DVWK-Klärschlammstage, Würzburg-Hennefi,2001.
- [9] Breitbach M., Bathen D., Influence of Ultrasound on Adsorption Processes, *Ultrasonics Sonochemistry*, 8,277 – 283, 2001.
- [10] Jing G., Zhou Z., Song L., Dong M., Ultrasound Enhanced Adsorption and Desorption of Chromium (VI) on Activated Carbon and Polymeric Resin, *Desalination*, 279, 423 – 427, 2011.
- [11] APHA, Standart Methods for examination of water and wastewater. American Water Work Association, New York, 1992.
- [12] Malkoc E., Nuhoglu Y., Dundar M. Adsorption of Chromium(VI) on Pomace—An Olive Oil Industry Waste: Batch and Column Studies. *Journal of Hazardous Materials*, 138, 142 – 151, 2006.