

ATIK SULARDAN AĞIR METALLERİN KÖMÜR YIKAMA ATIKLARI KULLANILARAK UZAKLAŞTIRILMASI

Ünzile YENİAL¹ (ORCID: 0000-0002-1165-7222)*
Gülây BULUT¹ (ORCID: 0000-0001-7016-8077)

¹Istanbul Teknik Üniversitesi, Maden Fakültesi, Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü, 34469 Maslak İstanbul

Geliş / Received: 12.04.2018

Kabul / Accepted: 19.06.2018

ÖZ

Bu çalışmada ağır metal içeren endüstriyel atık su sorununa kömür yıkama tesislerinden çıkan ince boyutlu kömür atıkları kullanarak çözüm bulunmaya çalışılmıştır. Kömür yıkama atıkları içeriğindeki killi ve karbonlu yapıdan dolayı adsorptif özellikleri bulunmaktadır. Atık suların içerisinde bulunan Pb, Zn, Cu ve Cd metallerinin kömür yıkama atıklarına adsorpsiyonu, pH, temas süresi ve başlangıç konsantrasyon parametreleri ile araştırılmıştır. Ayrıca metallerin hangi mekanizması ile giderildiğinin belirlenmesi amacıyla adsorpsiyon deneylerine paralel çöktürme deneyleri yapılmıştır. Adsorpsiyon izotermelerinden Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich modelleri uygulanmış, bunlardan Langmuir ve Freundlich iyi sonuç verdiği bulunmuştur. Adsorpsiyonun fiziksel olduğu ve hesaplanan Gibbs serbest enerjisine göre kendiliğinden geliştiği bulunmuştur. Bu çalışma ile kömür hazırlama tesislerinden üretilen yıkama atıklarının atık sulardan ağır metal uzaklaştırılmasında kullanılabilecek etkili bir adsorbent olduğu belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: kömür, atık, atıksu, metal, adsorpsiyon, çöktürme, langmuir, freundlich

HEAVY METALS REMOVAL FROM WASTEWATERS BY USING COAL WASHERY WASTES

ABSTRACT

In this study, the heavy metal containing waste waters problem is solved with fine coal wastes produced from coal washing plants. Coal washery wastes have adsorptive properties due to their clayey and carbonaceous structure. The adsorption of Pb, Zn, Cu and Cd metals in waste water onto coal washery waste is investigated by pH, contact time and initial concentration parameters. Besides, precipitation tests were carried out to determine the metal removal mechanism is either precipitation or adsorption depending on pH. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich models have been applied as the adsorption isotherms, Langmuir and Freundlich have been found to give the best correlations. It is found that adsorption mechanism is physisorption and the Gibbs energy reaction is spontaneous. As a result of this study, the tailings of the coal preparation plants could be employed as an efficient adsorbent for removal of metal ions from wastewater.

Keywords: coal, waste, wastewater, metal, adsorption, precipitation, langmuir, freundlich

1. GİRİŞ

Madencilik, cevher hazırlama ve metalürjik prosesler katı, sıvı ve gaz atıklara neden olurlar. Maden atıkları kazı atıkları, proses atıkları, metalürjik atıklar, maden suları, gaz atıkları olarak sınıflandırılabilir. Birçok maden atıkları özellikle metalik maden endüstrisinden ortaya çıkan atıklar çeşitli konsantrasyonlarda metal

*Corresponding author / Sorumlu yazar. Tel.: 02122857360 ; e-mail / e-posta: yenial@itu.edu.tr

ATIK SULARDAN AĞIR METALLERİN KÖMÜR YIKAMA ATIKLARI KULLANILARAK UZAKLAŞTIRILMASI

içermektedir. Metalik cevherler çeşitli kimyasal bileşiklerde oksitli veya sülfürlü metaller içerebilmektedir. Bu atıkların yanı sıra yapılan işlemler neticesinde madencilik suları (kirlenmiş yüzey ya da yer altı suları, asit maden drenajı), proses suları (çeşitli kimyasallar içerebilen öğütme ve zenginleştirme sonucu ortaya çıkan), atık suları (metalürjik işlemler neticesinde ortaya çıkan) gibi sular da bir kirlilik sorunu olarak ortaya çıkmaktadır [1, 2].

Endüstriyel atık su arıtımı çevre açısından özel ve önemli bir konudur. Atık sulardan ağır metallerin giderimi için çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleri kullanılabilir hatta bazı durumlarda birden fazla prosesin etkin bir kombinasyonu gerekmektedir. Ağır metal iyonlarının su ortamında giderilmesinde kullanılan arıtma teknikleri olarak; kimyasal çöktürme, filtrasyon, kimyasal oksidasyon, iyon değiştirme, mikroorganizma kullanma, ters osmoz, flotasyon, aktif çamur sistemleri, lamella çökeltimi, aktif karbon adsorpsiyonu gibi yöntemler kullanılmaktadır [3].

Ağır metal atıklarını içeren sularda, geleneksel metotlar için fazla kararlı olan kirlleticilerin giderme veriminin düşük ve maliyetinin yüksek olmasından dolayı adsorpsiyon yöntemi ilgi görmektedir. Adsorpsiyon prosesi, metal adsorbent etkileşimi, adsorbentin yüzey alanı, tane boyutu, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok fiziko-kimyasal faktörün etkisi altındadır [4]. Taneli veya toz halindeki aktif karbon, organik bileşiklerin uzaklaştırılmasındaki yeteneği nedeni ile adsorbent olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Atık sulardan metallerin uzaklaştırılmasında aktif karbondan başka kil, bentonit, klinoptilolit, zeolit, doğal demir ve alüminyum oksitler kullanılmaktadır [5, 6]. Bunun yanında endüstriyel birer atık olan uçucu kül [7], kırmızı çamur [8], cüruf [2], ve pirit artıkları [9] günümüzde hem çevresel kirliliği azaltmak hem de atık suları temizlemek için alternatif adsorbentler olarak araştırmalarda kullanılmıştır.

Türkiye taş kömürü ve linyit rezervleri olan ve ticari olarak üreten bir ülke olup 1.3 milyar ton bitümlü kömür rezervi vardır ve yılda ortalama 6 milyon ton üretim yapılmaktadır. 2015 yılında toplam kömür tüketimi (asfaltit, bitümlü şist ve taş kömürü) 61.929.516 ton olarak belirlenmiştir [10]. Kömür atıkları yakma sonu atıkları ve yıkama atıkları olarak ayrılır. Yıkama atıklarında atığı oluşturan mineraller doğal haldedir, yakma sonunda ise değişime uğramıştır. Kömürün yan taşı kil ve şistlerdir [11]. Kömür yıkama atıklarında kömür kırılarak iri, ince ve şlam boyutlarında (0.5 mm altı) çeşitli gravite yöntemleri kullanılarak zenginleştirilir. Yıkama sonucunda ince boyutlu şlam boyutundaki kömürler, flotasyonla kazanılabilir olmasına rağmen, çoğunlukla tikiyerlerde çöktürülür, susuzlandırılır ve bazı tesisler tarafından kaliteli kömürle karıştırılarak termik santrallere satılır, satılmayanlar ise düzenli olarak depolanır.

Kömür atıkları yüksek oranda refrakter kil içeriyorsa tuğla fabrikalarında, CaCO₃ içeriyorsa çimento yapımında değerlendirilebilirler. Ancak yüksek oranda inorganik kükürt içeren bu atıkların uzun süre nemli ortamlarda depolanması asit maden drenajına yol açmakta, kuru ortamda saklanmalarında ise kendinden yanma/tutuşma gibi sorunlara yol açmaktadır.

Kömür atıkları eğer bir önlem alınmazsa asit maden drenajı gibi bir çevre problemine yol açabileceği gibi, uygun prosesler sayesinde atık su problemine çözüm de olabilir. Literatürde atık sulardan civa, kurşun ve kadmiyum uzaklaştırılmasında düşük ranklı (kaliteli) Türkiye kömürleri kullanılarak başarılı sonuçlar elde edilmiştir [12]. Uçurum (2008) tarafından yapılan çalışmada [13], G.L.İ. Ömerler lavvarına ait besleme malı, ara ürün ve atıkları kullanılarak Pb ve Cu ağır metal adsorpsiyonuna tane irilik dağılımının etkisi araştırılmıştır ve sonucunda kömür atığı numunesinin Pb için 9.30 mg/g, Cu için 7.69 mg/g metal iyon adsorplama kapasitesi değerleri ile öne çıktığı tespit edilmiştir. Literatürde kömür atıklarının atık sulardan metal uzaklaştırılmasında kullanıldığı çalışmalar oldukça azdır ve detaylı araştırmalar yapılabilir.

Bu çalışmada kömür yıkama atıkları kullanılarak atık sulardaki ağır metallerin giderilme etkinliği çöktürme yöntemi ile karşılaştırılmalı olarak araştırılmıştır.

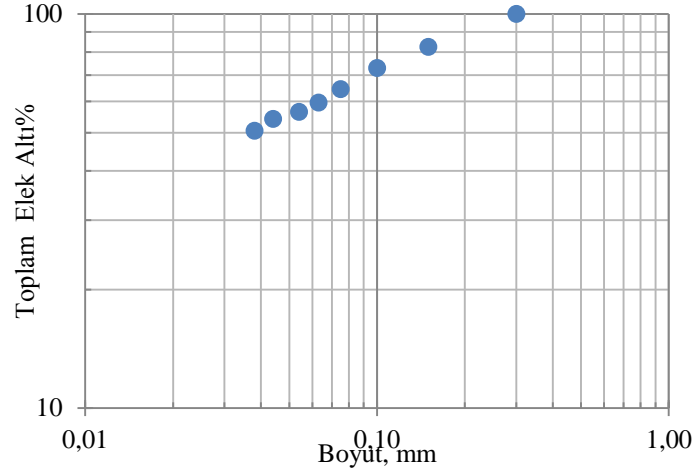
2. MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada kömür yıkama atığı olarak Zonguldak Deka firmasına ait kömür lavvarının -0.2 mm boyutlu kömür atığı kullanılmıştır. 1 mm üstü kömürler ağır ortam ayırıcılarıyla yıkanırken -1 mm malzeme ağır ortam ayırmasına girmeden siklon vasıtasıyla 0.2 mm boyutundan ayrılmaktadır. Siklon üst akımı (-0.2 mm) doğrudan tikiyere gönderilip çöktürülmektedir. Deneylerde tikiyere gönderilen bitümlü kömür şlamı kullanılmıştır. Numune %42 pülpte katı oranındadır, deneylerde kurutulduktan sonra kullanılmıştır. Bu numuneye yapılan elek analizine göre d₈₀ boyutunun 0.12 mm d₅₀ boyutunun ise 0.038 mm olduğu saptanmıştır. Deneylerde kömür atıkları orijinal boyutunda kullanılmıştır. Şekil 1'de elekaltı eğrisi verilmektedir.

Kömür yıkama atığının toplam kül içeriği %42.4'dür. Malzemenin %50'sini oluşturan 0.038 mm boyut altında kül içeriği %64.48'dir. Bu da kömür numunesindeki kül yapıcı maddelerden kil grubunun bu boyutta toplandığını göstermektedir. Kömür numunesinin kuru bazda üst ısıl değeri 4197 kcal, uçucu madde miktarı %20.23, sabit karbon miktarı %37.33 olarak bulunmuştur. Numunenin kimyasal analizinde major oksitler için XRF minör elementler ICP kullanılmıştır ve sonuçları Tablo 1'de verilmiştir. Bu analize göre kömür yıkama

Ü. YENİAL, G. BULUT

atığı ağırlıklı olarak karbon içerikli malzeme (kömür), silikat ve alüminyum oksitlerden oluşmaktadır. Şekil 2’de kömür yıkama atıklarının XRD analizi yer almaktadır. Bu analiz göre kömür yıkama atıkları kuvars, biotit, kaolin, muskovit minerallerinden oluşmaktadır. Kömürdeki karbon amorf olması nedeniyle XRD analizinde tespit edilememiştir. Şekil 3’te kömür yıkama atıklarının SEM görüntüsü verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi kömür yıkama atıkları farklı boyutlarda heterojen, laminer bir yapıya sahiptir. BET (Brunauer, Emmett, Teller) yüzey alanı analizine göre, kömür yıkama atığının yüzey alanı 6.55 m²/g, por çapı 10.18 nm ve por hacmi 0.016 cm³/g olarak bulunmuştur.



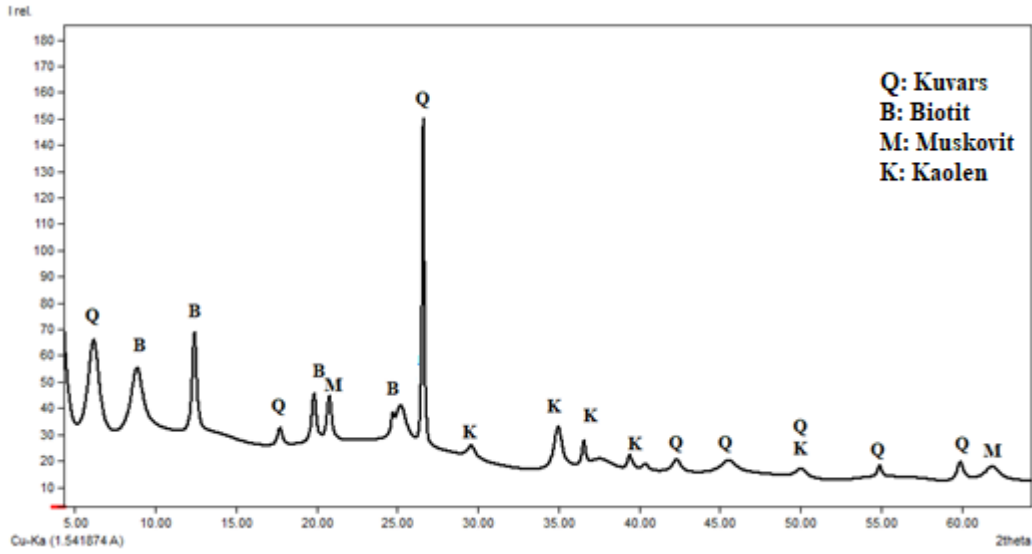
Şekil 1. Kömür yıkama atığının boyut analizi

Tablo 1. Kömür yıkama atığının kimyasal analizi

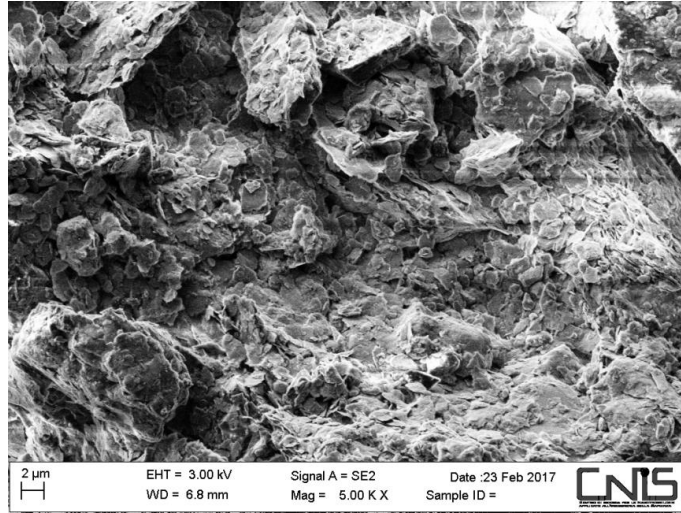
Bileşik	İçeriği %	Element	İçeriği, mg/L
Al ₂ O ₃	10.86	As	3
BaO	0.04	Ba	410
CaO	0.66	Cd	<0.5
Cr ₂ O ₃	<0.01	Co	8
Fe ₂ O ₃	1.37	Cr	15
K ₂ O	1.74	Cu	38
MgO	0.89	Ga	<10
MnO	0.02	La	<10
Na ₂ O	0.07	Mn	212
P ₂ O ₅	0.04	Ni	24
SO ₃	0.07	P	120
SiO ₂	23.05	Pb	25
SrO	<0.01	Sr	55
TiO ₂	0.46	Th	<20
C	49.83	V	18
Toplam	96.05	U	<10
KK	56.77	Zn	44

Deneylerde kullanılan ayrı ayrı Pb, Cd, Cu, Zn içeren metal çözeltileri, analitik saflıktaki metal tuzlarından Pb(NO₃)₂, Cu(SO₄), Zn(SO₄), Cd(SO₄) (Merck) gerekli miktarı 1L saf suda çözündürülüp nitrik asit ilave edilerek hazırlanmıştır. Stok çözeltiler 1000 mg/L konsantrasyonda hazırlanmış, deneylerde gerekli konsantrasyonlar için seyreltilerek kullanılmıştır. pH ayarlaması için HCl ve NaOH kullanılmıştır. pH ölçümü için Hanna marka (8314) pH metre kullanılmış, her deney öncesinde pH 7 ve pH 4 buffer çözeltileriyle kalibre edilmiştir. Deneylerde çözeltileri karıştırmak için manyetik karıştırıcı (IKA) kullanılmıştır.

ATIK SULARDAN AĞIR METALLERİN KÖMÜR YIKAMA ATIKLARI KULLANILARAK UZAKLAŞTIRILMASI



Şekil 2. Kömür yıkama atığının XRD analizi.



Şekil 3. Kömür yıkama atıklarının SEM görüntüsü

2.1 Metot

Çöktürme deneylerinde başlangıç konsantrasyonu 20 mg/L olan Pb, Cd, Cu, Zn metal iyonları, NaOH ile pH'sı yükseltılarak 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma sonrasında çözelti 10 dakika dinlenmeye bırakılmış üzerindeki berrak çözeltilerden örnek alınarak çözeltilerde kalan metal konsantrasyonu analiz edilmiş böylece çöktürme ile metal giderim miktarları tespit edilmiştir.

Adsorpsiyon deneylerinde aksi belirtilmedikçe 20 mg/L konsantrasyondaki metal iyonları, 5 g/L konsantrasyonunda adsorbent ile bir araya getirilip 30 dak karıştırılmıştır. Karıştırma düzeneği beher, manyetik balık ve manyetik karıştırıcıdan oluşmaktadır. Karıştırma sonrasında 0.22 µm açıklıklı disk filtreler kullanılarak katı sıvı ayrımı yapılmış, çözeltilerde kalan metal konsantrasyonu analiz edilmiştir. Sonuçlar, verim (%) ve katı üzerinde adsorplanan metal konsantrasyonu qm (mg/g) hesaplanarak değerlendirilmiştir. Bu verilerin hesaplanışı denklem 1 ve 2'de verilmiştir:

$$Verim = \frac{C_i - C_e}{C_e} * 100 \quad (1)$$

$$qm = \frac{(C_i - C_e) * V}{M} \quad (2)$$

Denklemlerde; C_i : başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg/L), C_e : deney sonunda çözeltilerde kalan adsorbat konsantrasyonu (mg/L), V : Çözelti hacmi (L), M : adsorbent miktarı (gr) ifade etmektedir. Adsorpsiyon

Ü. YENİAL, G. BULUT

deneylerinde sırasıyla pH, temas süresi, başlangıç konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır. Bu kapsamda değişen parametreler yeri geldikçe metin içerisinde belirtilmiştir.

Katıların ve sulu çözeltilerin analizleri XRF ve ICP yöntemi ile yapılmıştır. Tane boyut analizleri 0.038 mm üstünde elekler vasıtasıyla yapılmıştır. XRD analizi D8 Advance Bruker-XRD cihazı ile yaptırılmıştır. Analizin yorumlanması ve pik eşleşmesi için Match! 2 aylık ücretsiz deneme sürümü programı kullanılmıştır. BET yüzey alanı, por çapı ve hacmi analizleri Gemini VII 2390t BET cihazı ile azot ortamında yapılmıştır. Tanelerin morfoloji, tane şekli ve büyüklüğü için HR FESEM Zeiss Auriga Scanning Electron Microscopy (SEM) cihazı kullanılmıştır.

2.2 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon sistemlerinin dizaynı ve analizi için kullanılan temel araçlardır. İzoterm, sabit sıcaklıktaki bir adsorpsiyon prosesinin dengeye ulaştığı anda adsorbent birim kütle başına adsorplayabileceği madde miktarı ve akışkan fazdaki madde konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi verir. Langmuir izotermi ise tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamak için kullanılmaktadır. Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbat başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbat miktarı sabit kalmaktadır. Ayrıca, bu izotermde adsorpsiyon enerjisi uniformdur. Adsorpsiyon hızı adsorbat konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan aktif yerler ile doğru orantılıdır. Freundlich adsorpsiyon izotermi, tek tabaka kaplanması ile sınırlı değildir. Adsorbent yüzeyi adsorpsiyon alanları ve enerjisi bakımından heterojendir. Yani adsorbatın derişimi arttıkça adsorplanan miktar artar. Adsorpsiyonu tamamen ampirik olarak veren Freundlich izoterminde; adsorplanan miktarı ile denge derişimi arasında üstel bir bağıntı vardır. Temkin ve Pyzhev (1940) bazı dolaylı adsorbe olan maddeler arasındaki etkileşimleri, adsorpsiyon izotermine etkilerini göz önünde bulundurmışlar ve bu etkileşimlerden dolayı tabakadaki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının, yüzeyin kaplanmasıyla doğrusal olarak azalacağını öne sürmüşlerdir. Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi adsorpsiyonun fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlar. Bunun yanında D-R izotermi tek tip gözenek yapısına sahip adsorbent yüzeylerde gerçekleşen adsorpsiyonu açıklamakla beraber adsorpsiyon eğrisinin karakteristik özellikleri adsorbent gözenek yapısına göre değişmektedir [14-17]. Adsorpsiyon izoterm modellerine ait eşitlikler Tablo 2’de verilmektedir. Buna göre denklemlerdeki sabitler C_e : denge anında çözeltide kalan adsorbat konsantrasyonu (mg/L), q_e : denge anında adsorbent üzerinde yüklenmiş olan adsorbat miktarı (mg/g), Q_m : maksimum adsorplanma miktarı (mg/g), b : Langmuir izoterm sabiti (L/mg), K_f : Freundlich izoterm sabiti, n : adsorpsiyon yoğunluğu, A_T : Temkin izoterm denge anında bağlanma sabiti (L/g), bt : Temkin izoterm sabiti (L/mg), R : evrensel gaz sabiti (8.314 J/mol K); T : sıcaklık (K), k_{ad} : Dubinin-Radushkevich izoterm sabiti (mol^2/K^2), \mathcal{E} : Dubinin-Radushkevich izoterm sabiti, q_s : teorik izoterm doyma kapasitesini (mg/g) ifade etmektedir.

Tablo 2. Adsorpsiyon izotermine ait eşitlikler

Izoterm model	Formülü	Lineerleştirilmiş Formülü	Eğri
Langmuir	$q_e = \frac{Q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_m \cdot b} + \frac{C_e}{Q_m}$	$\frac{C_e}{q_e}$ vs C_e
Freundlich	$q_e = K_f C_e^{1/n}$	$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$	$\log q_e$ vs $\log C_e$
Temkin	$q_e = \frac{RT}{bt} \ln A_T C_e$	$q_e = \frac{RT}{bt} \ln A_T + \frac{RT}{bt} \ln C_e$	q_e vs $\ln C_e$
D-R	$q_e = (q_s) \exp(-k_{ad} \mathcal{E}^2)$	$\ln(q_e) = \ln(q_s) - k_{ad} \mathcal{E}^2$	$\ln(q_e)$ vs \mathcal{E}^2

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1 pH’nın etkisi

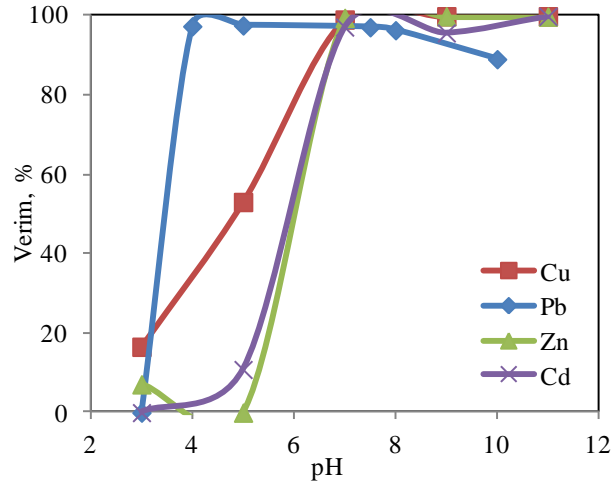
pH iyonların türlerini ve adsorbentlerin yüzey yüklerini belirler ve dolayısıyla adsorpsiyonda önemli bir parametredir. Bu nedenle de pH çalışmaları kömür yıkama atıkları kullanılarak en uygun adsorpsiyon koşullarını belirlemek amacıyla pH 3-11 arasında gerçekleştirilmiştir.

Kömür yıkama atıkları ile yapılan pH’ya bağlı adsorpsiyon deney sonuçları Şekil 4’de gösterilmiştir. Kömür yıkama atıkları ile pH’ya bağlı yapılan deneylerde, Pb giderimi pH 3’de 0 iken pH 4’de %97.4 olmuş ve pH

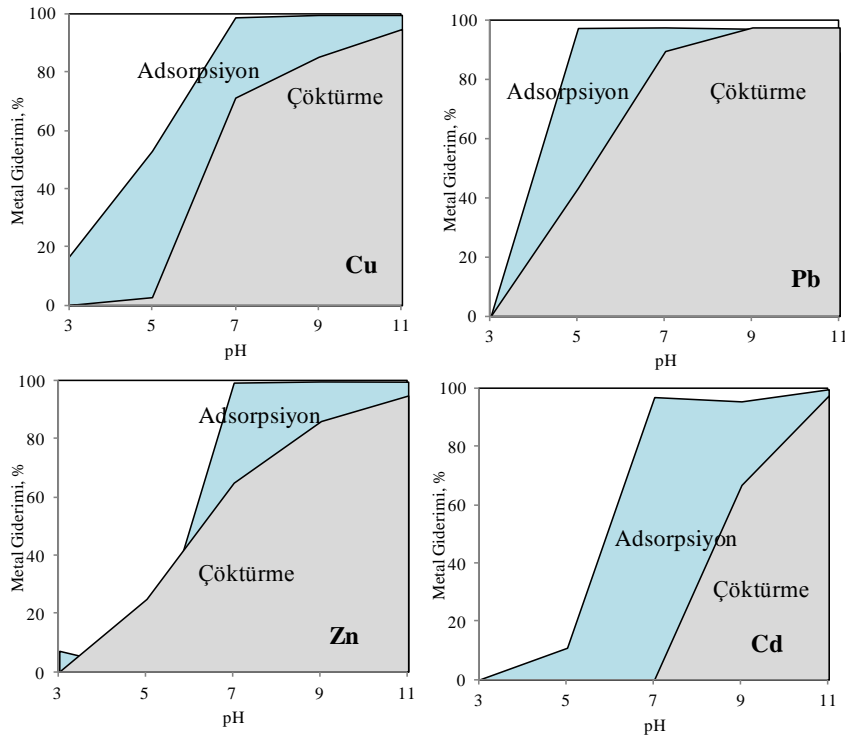
ATIK SULARDAN AĞIR METALLERİN KÖMÜR YIKAMA ATIKLARI KULLANILARAK UZAKLAŞTIRILMASI

7.5'a kadar artmış daha sonra pH 10'da %89.1'e gerilemiştir. Zn giderim verimi pH 7'den sonra %99'lara ulaşmaktadır. Cu giderim verimi pH 3'de %16.3 iken, pH 7'den itibaren %99 verimler elde edilmektedir. Cd giderimi pH 3'de 0 iken, pH 7'den sonra %97 verimle giderilmiş ve pH arttıkça %99'lara ulaşmıştır.

Şekil 5'de adsorpsiyon ve çöktürme deney sonuçları karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Düşük pH'larda adsorpsiyon metal uzaklaştırılmasında etkin mekanizma iken, pH yükseldikçe bunun yerini çöktürme mekanizması almaktadır. Çinko uzaklaştırılmasında asidik pH'da çöktürme etkili olurken bazik pH'larda çöktürme kadar adsorpsiyonun da etkili olduğu görülmektedir. Bakır uzaklaştırılmasında ise asidik ve bazik pH'da da adsorpsiyon etkili mekanizmadır. Kurşun uzaklaştırılmasında ise çöktürme genellikle etkili olurken, adsorpsiyonun da pH 9'a kadar etkili olduğu görülmektedir. Kadmiyum uzaklaştırılmasında de pH 7'ye kadar sadece adsorpsiyon etkili iken, pH 7'nin üzerinde çöktürmede etkili olmakta, pH 11'de metal giderimi tamamen çöktürme ile sağlanmaktadır.



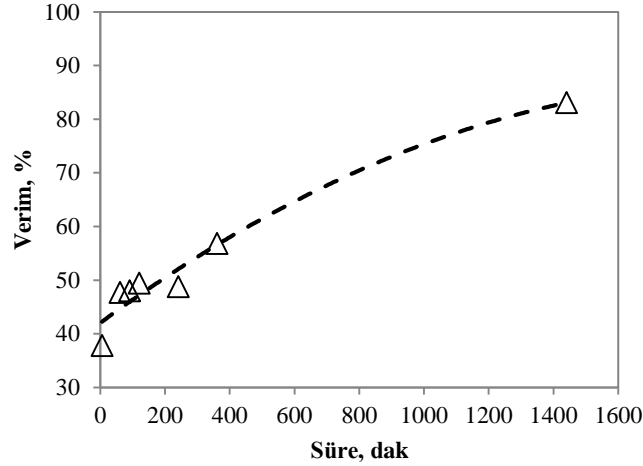
Şekil 4. pH'ya bağlı ağır metallerin adsorpsiyonu



Şekil 5. pH'ya bağlı ağır metallerin adsorpsiyon/çöktürme karşılaştırması

3.2 Temas Süresinin Etkisi

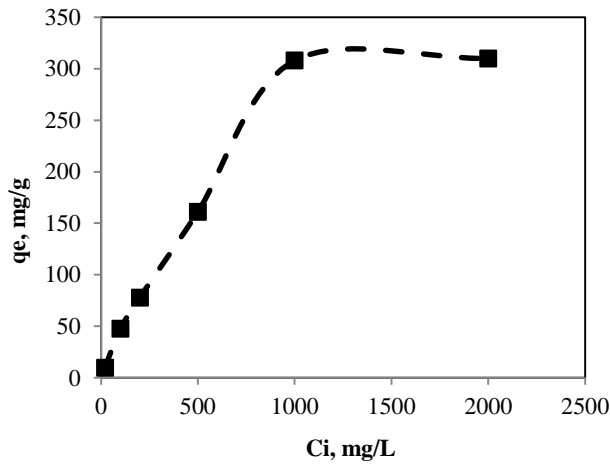
Adsorpsiyonda temas süresinin etkisinin incelendiği çalışmalarda pH 5’de 5 g/L adsorbent miktarında deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde metal iyonlarından Pb seçilerek deney yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 6’da görülmektedir. Buna göre 20 mg/L başlangıç konsantrasyonu ile yapılan deneyde kömür yıkama atığı ile 24 saat sonunda %83 verim elde edilmiştir.



Şekil 6. Temas süresinin kurşun adsorpsiyonuna etkisi

3.3 Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

Adsorpsiyonda başlangıç konsantrasyonunun etkisinin incelendiği çalışmalarda pH 5’de 1 g/L 120 dk sürede kömür yıkama atığı ile yapılan deneylerde iyon konsantrasyonu 20 mg/L ile 2000 mg/L arasında değiştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 7’de verilmektedir. Buna göre maksimum Pb kapasitesi 310 mg/g olarak bulunmuştur.



Şekil 7. Kurşun konsantrasyonunun değişiminin adsorpsiyonuna etkisi

3.4 Adsorpsiyon İzotermeleri

Kurşunun kömür yıkama atıkları tarafından adsorpsiyonunda Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izoterm modelleri uygulanmış, elde edilen modeller Şekil 8’de gösterilmiştir. Adsorpsiyon izoterm modellerine ait hesaplanan parametreler Çizelge 3’de verilmektedir. Bütün adsorpsiyon modellerinin korelasyonları karşılaştırıldığında R^2 değerleri büyükten küçüğe doğru Langmuir>Freundlich>Temkin>D-R olarak sıralanmaktadır. Sonuç olarak kurşunun kömür yıkama atıkları ile adsorpsiyonu Langmuir izoterm modeline daha uygun olduğu görülmüştür.

ATIK SULARDAN AĞIR METALLERİN KÖMÜR YIKAMA ATIKLARI KULLANILARAK UZAKLAŞTIRILMASI

Yapılan hesaplamalara göre (Langmuir sabiti q_{max}) kömür yıkama atıklarının maksimum kapasitesinin 327.8 mg/g olduğu bulunmuştur. Ayrıca adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz ayırma sabiti RL (denge parametresi) hesaplanır (Eşitlik 3) [18]:

$$RL = 1/1+bC_i \tag{3}$$

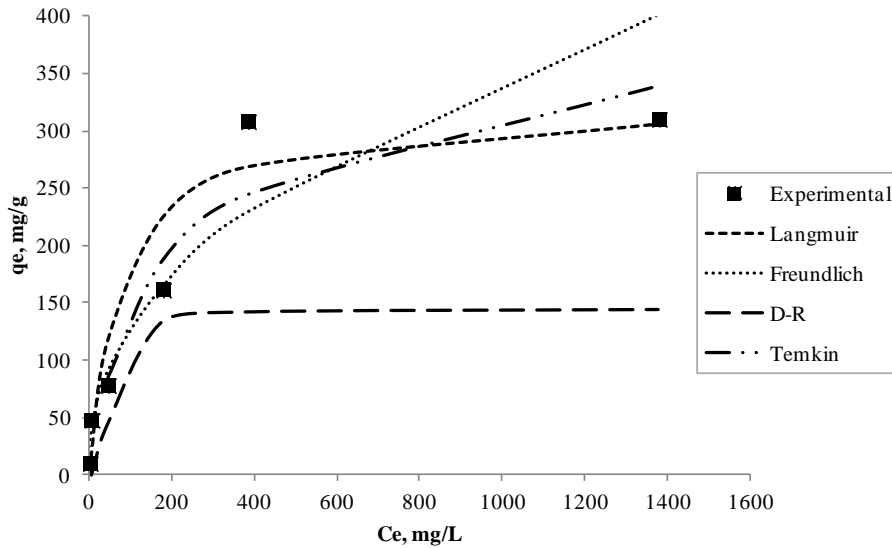
Burada, C_i adsorbataın başlangıç derişimi (mg/L), b adsorpsiyon enerjisini ifade eden Langmuir sabitidir. $0 < RL < 1$ ise adsorpsiyon prosesinin elverişli olmadığını, $RL=1$ proses sürecinin doğrusal olduğunu, $RL=0$ ise adsorpsiyon prosesinin geri dönüşsüz olduğunu ifade eder. C_i konsantrasyonlarına bağlı olarak hesaplanan RL değerlerinin başlangıç iyon konsantrasyonu arttıkça 0.80'den 0.04'e düştüğü bulunmuştur. Buna göre başlangıç iyon konsantrasyonunun artması adsorpsiyonun daha elverişli olmasını sağlamaktadır.

Freundlich modelinin de çok yüksek korelasyon katsayısı olması nedeniyle, adsorpsiyonun aynı zamanda heterojen olduğu ve farklı adsorpsiyon tabakalarının olduğunu göstermektedir. Ayrıca $n > 1$ olmasından dolayı, kurşun iyonunun kömür yıkama atıkları ile adsorpsiyonu uygundur.

Adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçların D-R izotermine uygulanması ile adsorpsiyonun ortalama enerjisi, E (kJ/mol), hesaplanabilir. Bu değeri hesaplamak için denklem 4 kullanılmaktadır.

$$E = \left[\frac{1}{\sqrt{-2K}} \right] \tag{4}$$

E değeri adsorpsiyonun fiziksel ve kimyasal mekanizması hakkında fikir vermektedir. Eğer E değeri, 8-16 kJ/mol değerleri arasında veya daha büyük bir değere sahipse adsorpsiyon kimyasal olarak gerçekleşmektedir, ancak E değeri 8 kJ/mol'den daha düşük ise adsorpsiyon fiziksel karakterdedir. Bu sistemde hesaplanan E değeri 1.17 kJ/mol bulunmuş olduğundan adsorpsiyon mekanizmasının fiziksel olduğu söylenebilir.



Şekil 8. Kurşun adsorpsiyonunda izoterm eğrileri

Tablo 3. Kurşun adsorpsiyonu için izoterm parametreleri

İzoterm	Parametreler		
Langmuir	$q_{max}(mg/g)$	$b (L/mg)$	R^2
	327.8	0.013	0.98
Freundlich	$K_f (L/mg)$	n	R^2
	16.79	2.28	0.96
Temkin	b_t	$K_t (L/mg)$	R^2
	60.31	0.060	0.86
D-R	$qs (kj/mol)$	$E K_j/mol$	R^2
	144.4	1.17	0.70

$$\Delta G^\circ = -RT. \ln K_c \tag{5}$$

Ü. YENİAL, G. BULUT

K_c değeri bir dağılım sabiti olup hesaplanmasında bir çok yaklaşım kullanılmaktadır. Bazı araştırmacılar Langmuir izoterminden hesaplanan b sabitini kullanarak Gibbs serbest enerjisini hesaplamış olsa da bu durum sadece aynı başlangıç konsantrasyonları ile yapılan deneyler için kullanılabileceğini belirtmişlerdir [19]. Farklı başlangıç konsantrasyonları içeren bir sistemde dağılım sabitini hesaplamak için; $K = q_e/c_e$ eşitliği kullanılır. Bu eşitliğin q_e 'ye karşı çizilmesi ile eğrinin kesme noktasından K_c sabiti bulunabilir [20]. Bulunan K_c değerinden Eşitlik 4'de verilen formülden hesaplanan adsorpsiyon serbest enerjisi ΔG°_{ads} , değeri hesaplanmıştır. ΔG°_{ads} değeri, deneysel koşullar altında, adsorpsiyon sürecinin istemli olup olmadığını belirler [19]. Bir tepkimenin kendiliğinden gerçekleşmesi tepkime serbest enerjisinin (ΔG) işaretine bağlıdır. Gibbs serbest enerjisinin negatif işaretli olduğu koşullarda mutlak değerinin büyüklüğü oranında kendiliğinden gerçekleşme yönünde isteklidir. Bu çalışmada çalışılan Pb iyonlarının kömür yıkama atıklarına adsorpsiyonunda 293 K'de, ΔG°_{ads} değeri negatif bulunmuştur ($-6.17 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

4. SONUÇLAR

Yapılan çalışma sonucunda kömür yıkama atıkları kullanılarak Cu, Zn, Cd ve Pb metal iyonlarının adsorpsiyon prosesi ile gideriminin mümkün olduğu bulunmuştur. Metal gideriminin pH 3'ün üzerinde her pH'da gerçekleşebildiği, her pH değerinde adsorpsiyonun metallerin uzaklaştırılmasında çok etkili olduğu ancak pH yükseldikçe çöktürmenin de etkili olduğu bulunmuştur. Ancak alkali pH'larda hiçbir iyonla sadece çöktürme ile tam bir giderim sağlanamamış, adsorpsiyonun da etkili olduğu görülmüştür (kurşun hariç). Adsorpsiyon mekanizmasının incelenmesi amacıyla temas süresi ve başlangıç iyon konsantrasyonu deneyleri Pb iyonu ile yürütülmüştür. Buna göre Pb iyonu ile kömür yıkama atıkları temas süresi arttıkça adsorpsiyon kapasitesi artmış, 24 saat sonunda %83 giderim verimi elde edilmiştir. Başlangıç iyon konsantrasyonu ise 20 mg/L'den 2000 mg/L'e kadar çıkarılmış, kömür yıkama atıklarının 310 mg/g adsorplama kapasitesi olduğu bulunmuştur. Elde edilen sonuçların Langmuir ve Fredundlich izoterm modellerine uygun olduğu görülmüş olup, en yüksek korelasyon katsayısı Langmuir modelinde elde edilmiştir. Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi ile adsorpsiyonun fiziksel olduğu bulunmuş, Gibbs serbest enerjisi hesaplandığında ise reaksiyonun kendiliğinden geliştiği bulunmuştur. Sonuç olarak bu çalışma ile kömür yıkama atıklarının yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu ve bilinen ticari adsorbentlere karşı düşük maliyetli bir alternatif olabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] LOTTERMOSER, B.G. "Mine Wastes Characterization, Treatment and Environmental Impacts" Third Edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, ISBN 978-3-642-12418-1, 2010.
- [2] SHEN H., FORSSBERG. E. "An overview of recovery of metals from slags", Waste Management 23, 933–949, 2003.
- [3] ECKENFELDER, W.W.JR. "Industrial Water Pollution Control", Second Edition, McGraw-Hill International Editions, 1989
- [4] JUANG, R.S. WU, F.C., TSENG R.L. "The Ability of Activated Clay for the Adsorption of Dyes from Aqueous Solutions" *Environmental Technology*, 18:5, 25-531, 1997.
- [5] ALYÜZ, B., VELİ, S. "Low-Cost Adsorbans Used In Heavy Metal Contaminated Waste Water Treatment", Journal of Engineering and Natural Sciences 3, 94-105, 2005.
- [6] BABEL S., KURNİAWAN T.A. "Low- cost adsorbents for heavy metal uptake from contaminated water", Journal of Hazardous Material, 9, 219-243, 2003.
- [7] YENİAL, Ü., BULUT, G. "Utilization of mineral wastes for wastewater treatment", Proceedings of XVI Balkan Mineral Processing Congress 979-986, Belgrade Serbia, June 17-19, 2015.
- [8] NAMLI S., YENİAL, Ü., BULUT, G. "Arsenic Removal by Aluminium Industry Waste", IWA 6th Eastern European Young Water Professionals Conference "East meets West" 926-933, Istanbul, Turkey 28 - 30 May 2014, .
- [9] BULUT, G., YENİAL, Ü., EMIROĞLU E., SIRKECI, A.A. "Arsenic Removal from Aqueous Solution Using Pyrite", Journal of Cleaner Production, 84, 526-532, 2014.
- [10] <http://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Komur> (erişim tarihi: 11.08.2017)
- [11] ATEŞOK, G., "Kömür Hazırlama Ve Teknolojisi". Yurt Madenciligi Gelistirme Vakfi Yayinlari ISBN NO: 975-7946-22-2, 2004.

ATIK SULARDAN AĞIR METALLERİN KÖMÜR YIKAMA ATIKLARI KULLANILARAK UZAKLAŞTIRILMASI

- [12] ARPA, Ç., BAŞYILMAZ, E., BEKTAŞ, S., GENÇ, Ö., YÜRÜM Y., “Cation exchange properties of low rank Turkish coals: removal of Hg, Cd and Pb from waste water”, *Fuel Processing Technology*, 68, 2, 111-120, 2000.
- [13] UÇURUM, M., “Lavvar Tesisi Besleme Malı, Ara Ürün ve Atığının Ağır Metallerin Uzaklaştırılmasında Adsorbent Olarak Kullanımı” *Madencilik*, 47, 3, 43-48, 2008.
- [14] LANGMUIR, I., “The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids”, *J. Am. Chem. Soc.* 38 2221–2295, 1916.
- [15] FREUNDLICH, H., “Over the adsorption in solution”, *Z. Phys. Chem.* 57 385–470, 1906.
- [16] DUBININ, M.M., RADUSHKEVICH, L.V., “*Proc. Acad. Sci.* USSR 55 331–333, 1947.
- [17] TEMKIN, M.I., PYZHEV, V., “Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts”, *Acta Physicochimica USSR* 12, 327–356, 1940.
- [18] WEBBER, T.W., CHAKKRAVORTI, R.K., “Pore and Solid Diffusion Models For Fixed-Bed Adsorbers”. *Alche Journal* 20, 228–238, 1974.
- [19] ANASTOPOULOS, I., KYZA, G.Z. “Are the thermodynamic parameters correctly estimated in liquid-phase adsorption phenomena?”, *Journal of Molecular Liquids* 218 174– 185, 2016.
- [20] CHANG, R., “*Chemistry*”, Fifth Edition, McGraw-Hill, USA, 736-758, 1994.