

ATIK SULARDAKİ NİKEL İYONUNUN DOLGULU KOLONLARDA ADSORPSİYONLA GİDERİMİ

Atilla MURATHAN¹, Betül HİDİROĞLU², Ayşe Selek MURATHAN¹

¹Gazi Ü. Müh. Mim. Fak. Kimya Müh. Bölümü, Ankara,

²Türk Standartlar Enstitüsü, Bakanlıklar, Ankara

YAYIN KODU: 2008-03A

Özet

Endüstriyel faaliyetler neticesinde, yüzey sularının ağır metal kirliliği artmıştır. Özellikle biyolojik arıtım sürecinde ağır metaller, mikroorganizmalara öldürücü etki göstermektedir. Ayrıca gerek tarım amacıyla kullanılan sularla sulanan bitkilerde, gerekse sucul canlılarda biriken ağır metaller, onları kullanan insanlarda da birikime sebep olmaktadır. Bu sebeple biyolojik arıtma yapılacak atık suda olduğu kadar alıcı ortama bırakılacak atık sularda da ağır metallerden arındırma önem kazanmaktadır.

Bu çalışmada sulardaki nikel kirliliğinin dolgulu kolonlarda adsorpsiyon yoluyla giderilmesi araştırıldı. Adsorbent olarak; klinoptilolit ve bej sepiyolit kullanıldı. Yapılan çalışma sonucunda klinoptilolit 7,5 mg Ni²⁺/g adsorbent, bej sepiyolit ise 20,25 mg Ni²⁺/g adsorbent adsorplama kapasitelerine sahip olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: *Adsorpsiyon, klinoptilolit, sepiolit, nikel, dolgulu kolonlar, su kirliliği*

REMOVAL OF NICKEL IONS FROM WASTEWATER IN PACKED COLUMNS BY ADSORPTION

Abstract

By the development of industrial activities, there has been an increase of heavy metal pollution in surface waters. During biological treatment processes, the heavy metals- have high toxic effects especially on the microorganisms. Apparently, the heavy metals accumulating within the plants watered using agriculture waters, and within the aquatic living things cause an accumulation in human beings. Because of this reason, the treatment of heavy metals from wastewaters that will be used in biological treatment as well as the purifications of releasing water to the environment gains importance.

In this study, the removal of nickel pollution using packed adsorption columns has been investigated. Klinoptilolit and beige sepiolite have been used as adsorbents. As the result of the study, adsorption capacities, of klinoptilolite and beige sepiolite were determined as 7,5 mg nickel/g adsorbent, 20,25 mg nickel /g adsorbent respectively.

Key Words: *Adsorption, klinoptilolite, sepiolite, nickel, packed columns, water pollution*

GİRİŞ

Sanayinin gelişmesi ve hızlı nüfus artışı çevre kirliliğini, dolayısıyla su kaynaklarının kirlenmesini de beraberinde getirmiştir. Suyun yaşam için vazgeçilmez oluşu, hayatın her alanında ve sürekli olarak kullanılıyor olması, su kaynaklarının korunmasının, içme ve kullanma için gerekli su kalitesinin önemini ortaya koymaktadır. Sularda bulunabilecek her türlü madde, belirli bir konsantrasyonun üzerinde sağlık için zararlıdır. Bu sebeple sularda bulunan kirleticilerin giderilmesi gereklidir. Su arıtmada çeşitli metotlar geliştirilmiştir. Geliştirilen metotlardan biri de adsorpsiyondur. Sulardan ağır metal adsorpsiyonu için aktif karbon yaygın olarak kullanılmıştır. Nikel adsorpsiyonu için birçok mineral adsorban olarak kullanılmıştır.

Sularda kirliliğe sebep olan ağır metallere biri olan nikel, yer kabuğunun ağırlıkça %2'sini oluşturmaktadır. Bunun yanında, dünyadaki sular yaklaşık $3,4 \cdot 10^7$ kg Ni^{2+} içerir, nehirler ise $1,35 \cdot 10^9$ kg/yıl nikel iyonu taşımaktadır. Ayrıca, başta çelik işletmeleri ve elektrokaplama sanayi atık sularında olmak üzere endüstriyel ve kentsel atık sularda önemli miktarda nikel mevcuttur ($3,8 \cdot 10^6$ kg/yıl). Kirlenmemiş suda nikel seviyesi genellikle 1-3 $\mu\text{g/l}$ aralığındadır, endüstriyel atıklar nedeniyle bu değer 10-15 $\mu\text{g/l}$ 'ye çıkabilmektedir. Nikel ve bileşiklerinin kemirgenler üzerinde yapılan araştırmalarda çeşitli kanserlere yol açtığı ve canlı bünyesinde kansere yol açan çevresel etmenler arasında sayılabileceği tesbit edilmiştir [1].

Sepiyolit mineralinin dokusu, yüzey alanı, porozitesi, kristal morfolojisi ve kompozisyonu, bu mineralin teknolojik uygulamalarına baz teşkil eden fizikokimyasal özellikleriyle ilişkilidir. Sepiyolit, mekanik dayanımı ve termal duyarlılığından dolayı, son zamanlarda katalizör taşıyıcı olarak smektit ve kaolin grubu minerallerinin yerini almaktadır. Özgül yüzey alanı ve buna bağlı olarak adsorpsiyon özelliği adsorban olarak kullanılmasını cazip hale getirmektedir [2].

Sepiyolit, $Mg_2Si_3O_8 \cdot 2H_2O$ yapısında bej renkli bir mineraldir. Özgül gözenek hacmi $0,7 \text{ cm}^3/\text{g}$, özgül yüzey alanı $550 - 700 \text{ m}^2/\text{g}$, özgül ağırlığı 1,2, ortalama katyon değiştirme kapasitesi $45 \text{ meq}/100 \text{ g}$, sertliği Mohr birimi ile 2,5'dir. Ayrıca, sepiyolit yapısında üç tür adsorpsiyon merkezi mevcuttur. Bunlar tetrahedral tabakalardaki oksijen iyonları, yapısal

zincirlerin kenarlarındaki magnezyum iyonlarına koordine olmuş su molekülleri ve lif eksenini boyunca uzanan SiOH gruplarıdır. Bu merkezler sayesinde sepiyolit çok iyi bir adsorban olarak görev yapmaktadır[3].

Doğada en yaygın bulunan zeolit minerallerinde biri olan klinoptilolit kapalı açık ve deniz dibi birikimlerinin en başta gelen bileşenlerinden biridir. Kapalı sistemlerde yüksek tuzluluğa sahip bazı gözenek suları, ortamda bulunan camsı bileşenlerle reaksiyona girerek klinoptiloliti oluştururlar. Doğal zeolit kimyasal formülü $(Li,Na,K)_a(Mg,Ca,Sr,Ba)_d[Al_{(a+2d)}Si_{n-(a+2d)}O_{2n}] \cdot nH_2O$ şeklinde ifade edilmektedir. Klinoptilolit birim hücresi monoklinik olup genellikle 72 O atomu ($n=36$) ile $m=24$ su molekülü esasına göre karakterize edilmektedir [4].

Rengaraj ve ark.[5], Cr(III), Co(II) ve Ni(II)'in sulu çözeltilerden IRN-77 katyon değiştirici reçinesi üzerine adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Adsorbent miktarı, çözelti pH'ı ve temas süresi gibi çeşitli deneysel parametrelerle, krom, kobalt ve nikelin giderilmesi incelenmiştir.

Kadirvelu ve ark. [6] tarafından, aktif karbon hindistan cevizi lifinin kimyasal aktivasyonu ile hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Karbonize edilmiş hindistan cevizi lifleri sulu çözeltilerden Ni(II) adsorbabilenlerdir. Sabit Ni konsantrasyonunda karbon konsantrasyonunun azalmasının veya sabit karbon konsantrasyonunda Ni konsantrasyonunun artmasının, ağırlıkça birim karbon başına adsorplanan Ni miktarının artmasına yol açtığı belirtilmiştir.

Santos Yabe ve Oliveria [7] tarafından yapılan çalışma kum, silika, kömür ve alumina gibi katı adsorbentler kullanılarak ön muamele gereksiz sulu sistemlerden ağır metal giderimini incelemişler. Kurşun, akümülatör fabrikası atık suyunda büyük oranda bulunan Cd^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} ve Cu^{2+} konsantrasyonlarının adsorpsiyon prosesinden sonra, başlangıç konsantrasyonlarının altına düşmüştür.

Sen ve ark. [8], yaptıkları araştırmada Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının sulu çözeltilerinden demir oksit, kaolin ve kum üzerine adsorpsiyon dengesi ve kinetiğini araştırmışlardır. Kesikli adsorpsiyon çalışmaları, Cu^{2+} ve Ni^{2+} 'in koloidal parçacıklar, demir oksit ve kaolin üzerinde kuma nispeten daha kuvvetli adsorplandığını göstermiştir.

Zorpas ve ark. [9], yaptıkları çalışmalar sonunda zeolitlerin metalce zengin çamurlarda metal gidericisi olarak kullanışlı olabileceğini ve doğal bir zeolit olan klinoptilolitin ağır metalleri (Cd^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}) uzaklaştırma yeteneğine sahip olduğunu tesbit etmişlerdir.

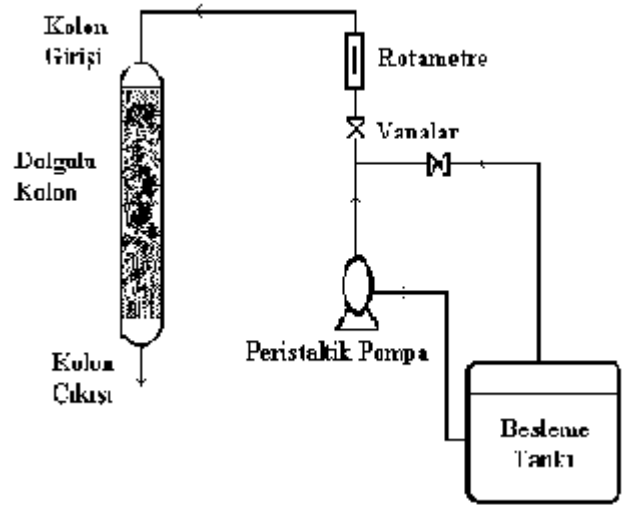
Bu çalışmada bej sepiyolit ve klinoptilolitin nikeli tutabilirliği araştırıldı. Bu amaçla bej sepiyolit ve klinoptilolitin dolgu olarak kullanıldığı sabit yataklı bir kolonda sulu faz içerisindeki nikelin dolgulu kolonda adsorpsiyonu incelendi.

MATERYAL METOD

Nikel nitratın damıtık suda çözülmesiyle stok nikel çözeltisi hazırlandı. Deneylerin gerçekleştirildiği kolon alt kısmına adsorbentle aynı boyutlarda inert cam dolgular yerleştirildi. Orta kısmına kütlesi bilinen adsorbent konuldu. Kolon üst kısmı ise yine inert cam dolgu ile dolduruldu. Kolon öncelikle distile su ile dolduruldu ve tekrar boşaltıldı. Dalgular arasında kalan suyun süzülmesinden sonra, üç farklı başlangıç konsantrasyonunda nikel çözeltisi peristaltik pompa yardımıyla sabit hızda kolonun üst kısmından beslendi. Kolonun alt kısmından 5 dakika arayla alınan numunelerin analizi ATI UNICAM 929 Flame Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometrede yapılarak kolonu terk eden çözeltideki nikel konsantrasyonları bulunmuştur. Başlangıç konsantrasyonuyla çıkış konsantrasyonu arasındaki fark alınarak kolonda adsorplanan Ni^{+2} konsantrasyonları tespit edilmiştir. Deney şartları Tablo 1’de verildi. Deney düzeneği Şekil 1’de verilmiştir.

Tablo 1. Deney şartları

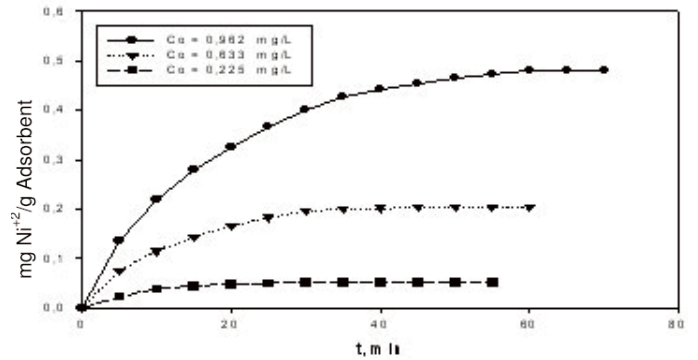
Sıcaklık, °C	18
Dolgu (adsorbent) yüksekliği, cm	15
Kolon çapı, cm	5,5
Dolgu çapı, cm	0,25
Dolgu yüksekliği, cm	12
Akış hızı, kg/m ² .s	0,01
Çözelti konsantrasyonu, mg/L	0,962 0,633 0,225
PH	7
Dolgu tipi	Granül
Dolgu cinsi	Bej sepiyolit, Klinoptilolit



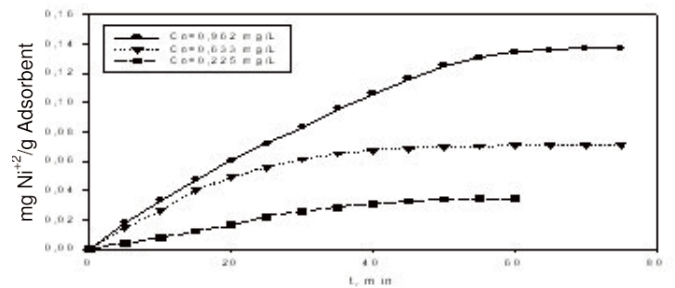
Şekil1. Deney Düzenine Şematik Gösterilişi

BULGULAR VE TARTIŞMA

Nikel iyonu içeren sentetik atıksuyun klinoptilolit ve bej sepiyolit üzerinde adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkileri Şekil 2 ve 3’te, adsorbent etkisi ise Şekil 4’de verilmiştir.



Şekil 2. Dolgulu kolonda bej sepiyolit üzerine nikel adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi

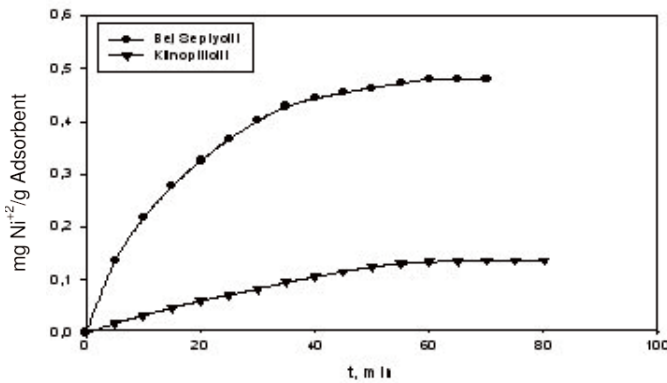


Şekil 3. Dolgulu kolonda klinoptilolit üzerine nikel adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Şekil 2 ve 3'ten görülebileceği gibi diğer deney şartlarının sabit olduğu durumda başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla, adsorblanan Ni^{2+} miktarında artış gözlenmektedir. Başlangıç konsantrasyonunun yüksek olması durumunda, adsorbentle temas eden iyon miktarı artmaktadır. Bu durum temas etkinliğinin artışıyla adsorpsiyonun artması gerektiği görüşü ile uyum göstermektedir.

Şekil 4'ten ise, bej sepiyolit, klinoptolite nazaran daha etkin bir adsorbent olduğu görülmektedir. Şekil 4'de her iki eğrinin altındaki alan Simpson kuralından yararlanılarak hesaplandığında klinoptolit 7,5 mg Ni^{2+} /g adsorbent, bej sepiyolit ise 20,25 mg Ni^{2+} /g adsorbent adsorplama kapasitelerine sahip olduğu bulundu. Bu sonuçlarda, her iki adsorbentinde atıksulardaki nikel için uygun adsorbent olduğunu ancak bej sepiyolit klinoptolit'e göre sulardaki nikelin dolgu kolonlarda giderilmesinde daha iyi bir adsorbent olduğunu göstermektedir.

Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliğinde [10] metal sanayi işkolu ile ilgili verilen Çizelgelerde 2 saatlik kompozit numuneler için deşarj limiti 1-3 mg Ni^{2+} /l olarak verilmektedir. Bu limit değerler dikkate alındığında kullanılan adsorbentlerin metal sanayii atıksuları için Nikel iyonunun giderilmesinde kullanılabileceği görülmektedir. Ancak metal sanayii atık sularında bulunan diğer ağırmetal iyonları içinde bu adsorbentlerin etkin olup olmadığı ayrı bir araştırma konusu olarak önerilir.



Şekil 4. Dolgulu kolonda nikel adsorpsiyonuna adsorbent etkisi

KAYNAKLAR

- [1] Madoni P., 1999. The Acute Toxicity of Nickel to Freshwater Ciliates, *Environmental Pollution*, 109,53-59
- [2] İrkeç, T. A., Genç, H., 1996. Diğer Endüstri Mineralleri, *DPT Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu Raporu*, 3-35, Ankara.
- [3] Hasdemir, E., 1997. Eser Elementlerin Sepiolit Tarafından Adsorpsiyonu, I. *Kızılırmak Fen Bilimleri Kongresi*, 193-195, Kırıkkale.
- [4] Savaş, Ş., 1993. Zeolit x'de Na-Cd ve Na-Co İkili İyon Değişimi, *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara,116s.
- [5] Rengaraj, S., Yeon, K., Kang, S., Lee, J., Kim, K., Moon, S., 2002. Studies on Adsorptive Removal of Co(II), Cr(III) and Ni(II) by IRN77 Cation-Exchange Resin, *Journal of Hazardous Materials*, 92, 185-198.
- [6] Kadirvelu, K., Thamaraiselvi, K., Namasiyayam, C., 2001. Adsorption of Nickel (II) From Aqueous Solution Onto Activated Carbon Prepared From Coirpith, *Department of Environmental Sciences, Bharathiar University, Tamil Nadu, India*.
- [7] Santos Yabe, M.J., Oliveria, E., 2001. Heavy Metals Removal in Industrial Effluents By Sequential Adsorbent Treatment, *Departimento de Química, Universidade Estadual de Londrina, Londrina-PR, Brazil*.
- [8] Sen, K. T., Mahajan, S. P., Khilar K. C., 2002. Adsorption of Cu^{2+} And Ni^{2+} on Iron Oxide and Kaolin and Its Importance on Ni^{2+} Transport in Porous Media, *Department of Chemical Engineering, Indian Institute of Technology, Bombay Powai, India*.
- [9] Zorpas, A. A., Constantinides, T., Vlyssides, A. G., Haralambous, I., Loizidou, M., 2000. Heavy Metal Uptake By Natural Zeolite And Metals Partitioning in Sewage Sludge Compost, *Bioresource Technology*, 72, 113-119.
- [10] Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, Resmi Gazete, 31 Aralık 2004, Sayı :25687