

*Türkiye 12.kömür Kongresi Bildiriler Kitabı, 23-26May2000, Zonguldak-Kdz Ereğli, Türkiye
Proceedings of the 12* Turkish Coal Congress, 23-26 May2000, Zonguldak-Kdz. Ereğli, Türkiye*

SULU ÇÖZELTİLERDEN AĞAÇLI KÖMÜRLERİNDEN ÜRETİLEN ADSORBENT ÜZERİNE KOBALT ADSORPSİYONU

ADSORPTION OF COBALT FROM AQUEOUS SOLUTIONS ONTO THE ADSORBENT PRODUCED FROM AĞAÇLI COALS

**Mehmet MAHRAMANLIOGLU, Güngör TUNCER, Özlem BİÇER ve Özge
ÖZGEN, İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi 34850-Avcılar, İstanbul**

ÖZET

Kobaltın ağaçlı kömürlerinden elde edilen aktif kömür ile uzaklaştırılması değişik pH değerlerinde (pH 3-6.5) ve sıcaklıklarında incelendi. Deneysel veriler Langmuir ve Freundlich izotermine uygulandı ve izoterm sabitleri hesaplandı. Maksimum adsorpsiyon kapasitesinin pH 6.5 da olduğu gözlemlendi. Adsorpsiyon kapasitesi sıcaklıkla arttı. Elde edilen değerler, Ağaçlı kömürlerinden üretilen adsorbentin inorganik kirliliklerin atık sulardan uzaklaştırılması için kullanılabilceğini gösterdi.

ABSTRACT

Removal of cobalt from aqueous solutions was investigated at different Ph values (3-6.5) and temperatures. The experimental data were fitted to Langmuir and Freundlich isotherms and isotherm constants were calculated. Maximum adsorption capacity was observed at pH 6.5. The adsorption capacity was increased by raising the temperature from 20 to 40 °C. The values obtained indicated that the adsorbent produced from Ağaçlı coals could be used for the removal of inorganic pollutants from waste waters.

1. GİRİŞ

Kimya endüstrisinde oksidasyon katalizörü ve radyoaktivite kaynağı olarak kullanılan kobalt aynı zamanda cam ,porselen ve boya yapımında kullanılmakta ve bu endüstrilerin atık sularında bol miktarda bulunmaktadır.Kobalt ve tuzları deri ile temas edince allerjiye neden olur.Nefes alma ve ağızdan alma durumlarında akciğer ve karaciğerde fibrozis ve sindirim yolu irritasyonuna bağlı bozukluklar ortaya çıkar.Kobaltın ve diğer inorganik kirliliklerin atık sulardan uzaklaştırılması için çeşitli adsorbentler kullanılarak çalışmalar yapılmıştır (Karakelle,1999 ,Netzer, 1984, Knocke,1981, Krishan, 1987, Chen,1990,Bloom1979,Mc Kay,1997, Manju,1997). Çalışma grubumuz İstanbul civarında elde edilen linyit kömürlerini aktifleştirerek çeşitli organik ve inorganik kirliliklerin sulardan uzaklaştırılması için çeşitli araştırmalar yapmaktadır.(Mahramanlıoğlu,1998,1999,Biçer1999) Bu çalışmanın amacı fiziksel metotlarla aktifleştirilmiş ağaçlı linyit kömürlerini bir adsorbent olarak kullanıp inorganik bir kirlilik olan kobaltı sulu çözeltilerden uzaklaştırma yeteneğinin incelenmesidir.

2. MATERYAL VE METOD

2.1.Adsorbent Hazırlanması:

25 g kuru kömür fırının içine yerleştirildi. 30 dakika karbonizasyon fırınında oda sıcaklığında N₂ gazı geçirildi. Daha sonra fırın 15 ° C /dak. hızla 600 ° C ye kadar ısıtıldı. Fırın sıcaklığı 600 ° C de 1 saat sabit sıcaklıkta tutulduktan sonra fırın tekrar oda sıcaklığına kadar N₂ akımı altında soğutuldu(karbonizasyon).Elde edilen madde yine aynı fırında CO₂ gazı akımında 850 ° C ye 15 ° C /dak hızla ısıtıldı ve sıcaklık 1 saat boyunca 850 ° C de sabit tutuldu (aktivasyon). Daha sonra aktivasyona uğramış olan bu madde CO₂ akımı altında oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Aktivasyon sonucu elde edilen madde, önce sıcak sonra soğuk saf su ile yıkandı, 8 saat 105 ° C de etüvde kurutuldu ve daha sonra bir desikatöre alındı ve oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Soğumuş madde hava geçirmez kaplara konuldu ve gereğinde kullanılmak üzere saklandı.

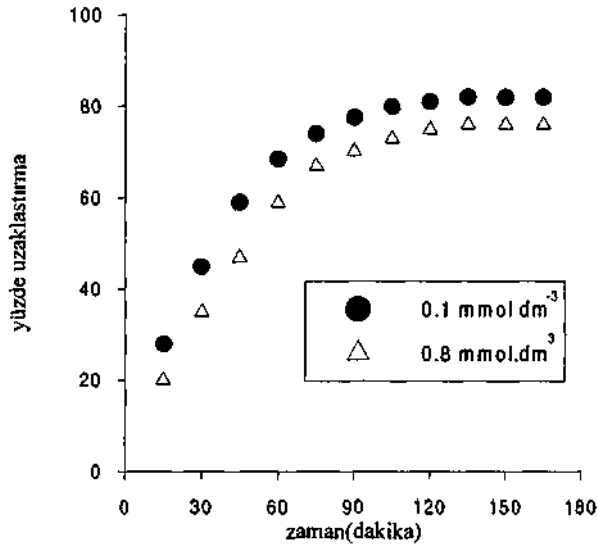
2.2 Adsorpsiyon Denemeleri

Gerek stok gerek de çalışma çözeltilerinin hazırlanmasında iki defa distillenmiş su kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan bütün kimyasallar Merck firmasından temin edilmiştir. Belirli hacimlerde ve çeşitli konsantrasyonlarda kobalt çözeltileri 0.8 g (pH=3.3, 3.92, 4.52, 5.12) veya 0.4g (pH=6.5) adsorbentle karıştırılıp çalkalamalı su banyosunda dengeye gelene kadar çeşitli sıcaklıklarda (20-40 ° C) çalkalandı. Dengeye gelme süresini bulmak için belirli zaman aralıklarında (15 dakikada bir) numune alınarak santrifüj yapıldı.Berrak fazdan alınan belirli hacimdeki çözeltinin konsantrasyonu spektroskopik olarak belirlendi

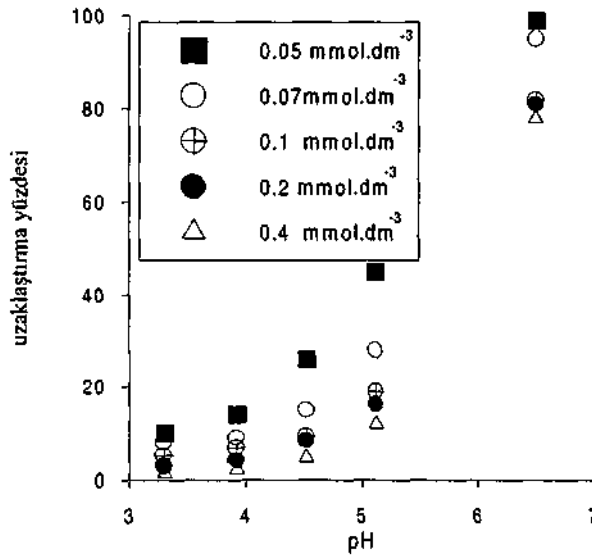
3. SONUÇ VE TARTIŞMA

Şekil 1'de 0.1 ve 0.8 mmol.dm⁻³ konsantrasyonları için zaman ile uzaklaştırma yüzdesi arasındaki ilişki görülmektedir. Şekilden görüleceği gibi her bir konsantrasyon için dengeye

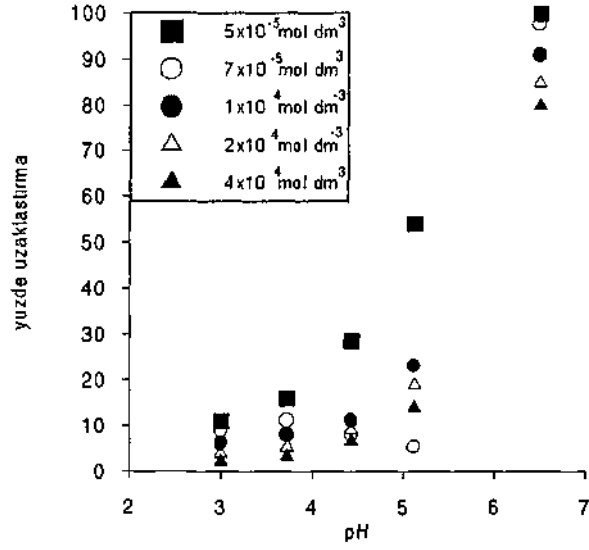
gelme süresi 135 dakikadır. Çalışmada kullanılan diğer çözeltiler için de dengeye gelme süresi 135 dakika bulunmuştur. Fakat şekil içinde kanışıklık olmaması için gösterilmemiştir. 0.1 mmol.dm^{-3} başlangıç konsantrasyonu için uzaklaştırma oranı % 81, 0.8 mmol.dm^{-3} için uzaklaştırma oranı %76 bulunmuştur. Bu sonuç yüzde uzaklaştırmanın konsantrasyonla değiştiğini ve konsantrasyon arttıkça azaldığını göstermektedir.



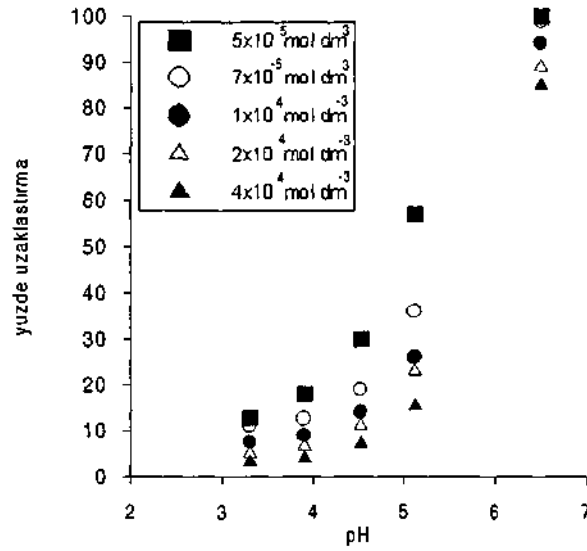
Şekil 1. Başlangıç konsantrasyonu ve zamanın kobaltın uzaklaştırılmasına etkisi



Şekil 2. 20 C de çeşitli konsantrasyonlar için pH ile yüzde uzaklaştırma ilişkisi



Şekil 3.30 C de çeşitli konsantrasyonlar için pH ile yüzde uzaklaştırma ilişkisi

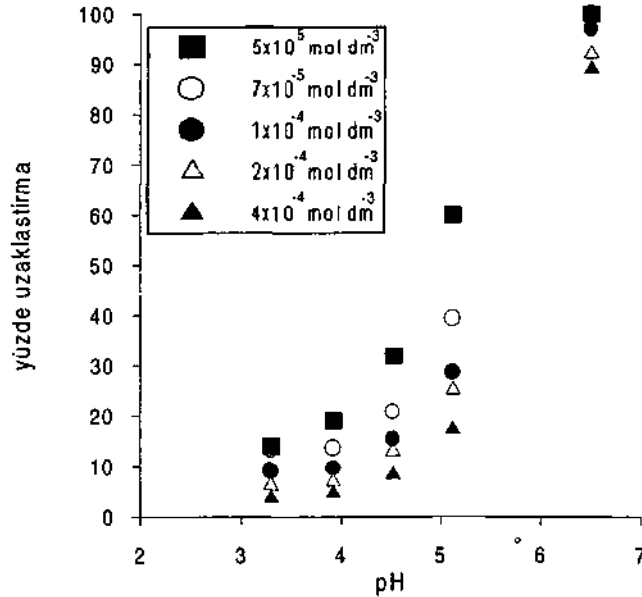


Şekil 4.35 C de çeşitli konsantrasyonların pH ile yüzde uzaklaştırma ilişkisi

Metal uzaklaştırma büyük ölçüde pH değerlerine bağlıdır. Bu yüzden çalışılan pH aralığı kobaltın hidroksitlerinin çökme pH değerinin uzağında seçilmiştir (Baes, 1976). Çalışılan bütün sıcaklıklarda çok küçük bir pH aralığında kobaltın uzaklaştırılması

yüzdesinin çok küçük bir orandan çok yüksek bir orana çıktığı ve aynı pH da ise yüzde uzaklaştırmanın sıcaklıkla arttığı görülmektedir.

Yüksek pH da uzaklaştırma yüzdesinin artması pH yükseldikçe yüzeyde pozitif yükün azalması ve bunun sonucu olarak kolomb itme kuvvetinin azalması ile metal türünün daha fazla adsorplanması ile açıklanabilir. Şekillerden (2,3,4,5) görüleceği gibi çalışılan aralıkta optimum pH nın 6.5 olduğu anlaşılmaktadır. Metal uzaklaştırma etkinliği başlangıç metal konsantrasyonunun da etkilenmektedir. Sıcaklık arttıkça uzaklaştırma yüzdesinin artması adsorpsiyonun endotermik olduğunu göstermektedir.



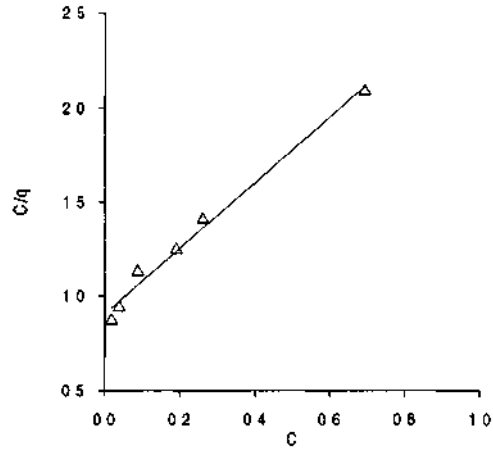
Şekil 5. 40 °C de çeşitli konsantrasyonlar için pH ile yüzde uzaklaştırma ilişkisi

Elde edilen adsorbentin kobalt karşı adsorpsiyon kapasitesini ölçmek için deney sonuçları Langmuir ve Freundlich eşitlikleri ile test edildi. Bilindiği gibi lineerleştirilmiş Langmuir izotermi,

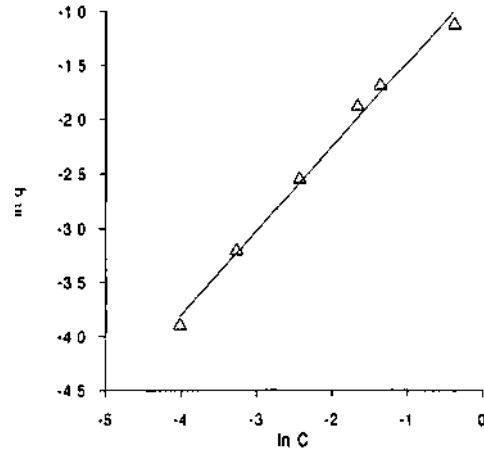
$$\frac{C}{q} = \frac{1}{Q \cdot b} + \frac{C}{Q} \quad [1]$$

olarak yazılabilir. Burada C denge konsantrasyonunu (mmol.dm³), q birim miktar adsorbent tarafından adsorbe edilen miktarı (mmol.g⁻¹), Q ve b Langmuir izoterm sabitlerini göstermektedir. C/q ile C arasında çizilen grafiğin eğiminden ve kesiminden pH= 6.5 değeri için Q, 0.571 mmol.g⁻¹ ve b, 1.949 dm³.mmol⁻¹ bulunmuştur (Şekil 6).

Bilindiği gibi Langmuir izotermi sabiti olan Q değeri kapasite hakkında bilgi vermektedir. Kobalt adsorpsiyonuna ortak iyon etkisi kadmiyum, çinko ve lantanyum kullanılarak incelenmiştir. Ortak iyonların Langmuir sabitlerine etkisi Tablo 1 de gösterilmektedir.



Şekil 6: 20 ° C de pH=6.5 için Langmuir izotermi



Şekil 7. 20 ° C de pH=6.5 için Freundlich izotermi

Tablo-1:Değişik katyonların kobaltın Langmuir izoterm sabitlerine etkisi

katyon	Katyonun ionik potansiyeli (Z/r)	Q (mmol.g ⁻¹)	b (dm ³ .g ⁻¹)
yalnız kobalt	-	0.571	1.949
Cd ²⁺	2.062	0.425	1.759
Zn ²⁺	2.703	0.409	1.706
La ³⁺	2.830	0.396	1.608

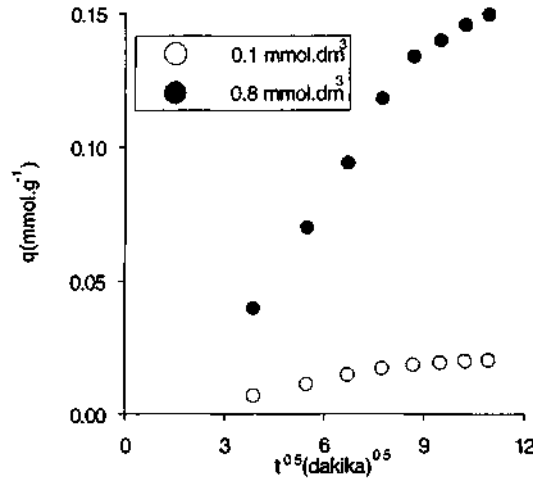
Tablodan görüldüğü gibi Z/r değeri büyüdükçe Langmuir izoterm sabitlerine daha fazla etki etmekte ve adsorpsiyonu azaltmaktadırlar.

Freundlich izotermi $q = kc^n$ şeklinde yazılabilir ve

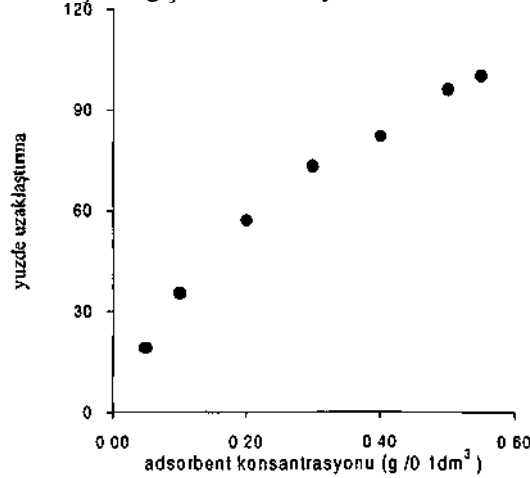
$$\ln q = \ln k + n \ln C$$

[2]

şeklinde lineerleştirilir. Burada q birim miktar adsorbent tarafından adsorbe edilen miktarı (mmol.g^{-1}), C denge konsantrasyonu (mmol.dm^{-3}), k ve n ise Freundlich sabitlerini göstermektedir. $\ln q$ ile $\ln C$ arasında çizilen grafiğin eğimi ve kesiminden $\text{ph}=6.5$ da yapılan çalışma k ve n değerleri 0.494 ve 0.773 bulunmuştur (Şekil 7).



Şekil 8. 20 °C ve $\text{pH}=6.5$ için değişik konsantrasyonlarda tanecik içi difüzyon



Şekil 9. 20 °C ve $\text{pH}=6.5$ için adsorbent konsantrasyonu yüzde uzaklaştırma ilişkisi

Tanecik içi difüzyon: Adsorbentin dış yüzeyinde adsorpsiyonun yanında adsorbat molekülleri gözenekli adsorbentin iç kısmına difüzenirler. Tanecik içi difüzyon adsorbe edilen miktar ile zamanın karekökü arasındaki ilişki ile incelenir. Şekil 8 de görüldüğü gibi eğrinin ilk kısmı sınır tabaka difüzyon etkisini, ikinci kısmı ise tanecik içi difüzyon etkisini gösterir. Tanecik içi difüzyon katsayısı 0.1 ve 0.8 mmol.dm^{-3} başlangıç konsantrasyonları için sırasıyla 0.1×10^{-3} ve $7.02 \times 10^{-3} \text{ mmol.g}^{-1} \cdot \text{dk}^{-0.5}$ bulunmuştur. Adsorbent konsantrasyonu: $0.05 \text{ g} / 0.1 \text{ dm}^3$ adsorbent konsantrasyonundan $0.55 \text{ g} / 0.1 \text{ dm}^3$ konsantrasyonuna kadar uzaklaştırma yüzdesi incelendi. $0.05 \text{ g} / 0.1 \text{ dm}^3$ adsorbent konsantrasyonunda uzaklaştırma yüzdesi % 19 iken $0.55 \text{ g} / 0.1 \text{ dm}^3$ adsorbent konsantrasyonunda % 100 değerine ulaşmıştır. Bu durum adsorbe edilen maddenin

yüksek adsorbent konsantrasyonlarında daha fazla adsorbent yüzeyi ve gözenek hacmi ile temas etmesi ve bunun sonucunda daha fazla uzaklaştırılması ile açıklanabilir.

4. SONUÇLAR

Kobaltın aktifleştirilmiş kömür üzerine adsorpsiyonuna zaman, sıcaklık, pH ve adsorbent dozu etki etmektedir. Dengeye gelme süresi konsantrasyonla değişmemektedir. Adsorpsiyon etkinliği pH ile artmaktadır. Adsorpsiyon kapasitesi üzerine ortamda bulunan diğer katyonlar Z/r değerlerinin büyüklüğüne göre etki etmekte bu değer artıkça kobalt adsorpsiyonu azalmaktadır. Elde edilen sonuçlardan (Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri olan Q ve k değerleri) çalışmada kullanılan adsorbentin inorganik kirliliklerin atık sulardan uzaklaştırılmasında kullanılabileceği görülmektedir.

KAYNAKLAR

Baes, C.F. and Mesmes, E. (1976), *The Hydrolysis of Cations*, A Wiley Interscience Publication, John Wiley and Sons, Inc. 489p

Biçer I.Ö, Mahramanhoğlu M .and Aroğuz, A. (1999) Evaluation of Agricultural by-products for the Removal of Zinc from Aqueous Solution , (1999), *IUP AC Congress*, Berlin, Germany. PP-1-074, pp. 502

Bloom, P. R., and Mc Bride, M. B., (1979), Metal Ion Binding and Exchange with Hydrogen Ions in Acid- Washed Peat. *Soil Sei. Soc. Am. J.*, Vol.43, No .4, pp. 678-92.

Chen. X. H., Gossett, T. and Thevenot. D. R. (1990), Batch Copper Ion Binding and Exchange Properties of Peat. *Water Res.*, Vol .24 1463-71.

Knocke, W. R. and Hemphill, L. H. (1981) , Mercury (II) Sorption by Waste Rubber. *Water Res., Voll5*, pp. 275-82.

Krishnan, S. S. Cancilla, A. and Jervis, R. E. (1987), Industrial Waste Water Treatment for Toxic Heavy Metals Using Natural Materials As a Sorbents, *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol.110, No.2 ,pp.373-378.

MacKay, G. and Porter, F. J. (1997), Equilibrium Parameters for the Sorption of Copper, Cadmium and Zinc Ions onto Peat, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, \of. 69, pp. 309-320.

Mahramanhoğlu ,M. Biçer, I.Ö ve Tuncay, M. (1988). Fixed Bed Studies of Some Pesticides on Activated Carbons from Lignite Coal. P' *International Congress Pesticide Chemistry* , London, England, 2-7 August pp.6D046

Mahramanhoğlu, M. Gülensoy, H. and Kızılıçıklı, İ. (1998), Aktifleştirilmiş Linyit Kömürleri ile Sulu Çözeltilerinden Fenol'ün Adsorpsiyonu, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi. Cilt 4*, pp.467-470.

Manju, G. N. Raji, C. and Anirudhan. S.T. (1998), Evaluation of Coconut Husk Carbon For The Removal of Arsenic from Water. *Water Res.*, Vol32 , No10, pp. 3062-3070.

Netzer, A. and Hughes, D. E. (1984), Adsorption of Copper, Lead and Cobalt by Activated Carbon. *Water Res.*, Vol 18, pp.927-33.