

# Ham ve asit aktif killer ile çinko-siyanür $[Zn(CN)_4]^{2-}$ kompleksi adsorpsiyonu

Esra TARLAN<sup>\*1</sup>, Vildan ÖNEN<sup>2</sup>, Zehra YILMAZ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Selçuk Üniversitesi, Müh.-Mim. Fak. Çevre Mühendisliği Bölümü, 42075 Kampüs/Konya

<sup>2</sup>Selçuk Üniversitesi, Müh.-Mim. Fak. Maden Mühendisliği Bölümü, 42075 Kampüs/Konya

## Özet

*Bu çalışma, çeşitli endüstriyel faaliyetlerden ve madencilik çalışmalarından açığa çıkan  $[Zn(CN)_4]^{2-}$  kompleksi içeren atıklardan, bu kompleksin giderilebilmesi için daha bol bulunabilen materyallerle ve kolay uygulanabilir bir yöntem arayışı çerçevesinde yapılmıştır. Çalışmada, Eskişehir-Sivrihisar yöresine ait sepiyolit minerali ile Manisa-Gördes yöresine ait zeolit minerali kullanılarak  $[Zn(CN)_4]^{2-}$  kompleksinin gideriminde en başarılı uygulamanın tesbitine çalışılmıştır. Ham mineralin yanısıra asit aktivasyonun kompleksin adsorpsiyonu üzerine etkileri araştırılmıştır. Konsantrasyon, tane boyutu ve bekleme süresi deneysel değişkenler olarak belirlenmiş ve bu faktörlerinin adsorpsiyon performansı üzerine etkileri incelenmiştir. Yürütülen deneysel çalışma sonucunda mineralin, kompleksi tek bir iyon halinde değil de bileşimini oluşturan  $Zn^{2+}$  ve  $CN^-$  iyonları halinde ayrı ayrı adsorpladığı belirlenmiştir. Asit aktivasyon minerallerin fiziksel ve kimyasal yapısında değişime sebep olmakla birlikte bu değişimin komplekslerin gideriminde dikkate değer bir etkisi olmamıştır. Ham ve asit aktif zeolitte ulaşılan maksimum  $Zn^{2+}$  tutma kapasiteleri sırasıyla 4.6 mek/g ve 2.4 mek/g iken aynı koşullardaki sepiyolitte sırasıyla 1.4 mek/g ve 1.5 mek/g olarak bulunmuştur. Benzer şekilde,  $CN^-$  tutma kapasiteleri ham ve asit aktif zeolitte sırasıyla 11.5 mek/g ve 1.1 mek/g ve aynı koşullardaki sepiyolitte sırasıyla 23.1 mek/g ve 15.4 mek/g olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyonda etkin izoterm metal için Freundlich,  $CN^-$  için ağırlıklı olarak Langmuir olarak belirlenmiştir. Tane boyutunun sistem performansı üzerine dikkate değer bir etkisi olmamakla birlikte +0.106-0.300 mm önerilen tane boyutudur.*

**Anahtar Kelimeler:** Zeolit, sepiyolit, çinko-siyanür  $[Zn(CN)_4]^{2-}$  kompleksi, adsorpsiyon.

\*Yazışmaların yapılacağı yazar: Esra TARLAN. etarlan@selcuk.edu.tr; Tel: (332) 223 20 91.

Bu makale, 07-09 Haziran 2006 tarihleri arasında İstanbul'da düzenlenen 10. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumunda sunulan bildirilen arasından, İTÜ Dergisi/e Su Kirlenmesi Kontrolü dergisinde basılmak üzere seçilmiştir. Makale metni 12.09.2006 tarihinde dergiye ulaşmış, 06.11.2006 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.03.2007 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

## Adsorption of zinc-cyanide complex $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ onto raw and acid-activated clays

### Extended abstract

Metal-cyanide complexes are environmentally important anions including metal and cyanide ions together in their structure. Whether in their complex form or after their degradation into metal and cyanide in the structure, their removal is considerably important, especially considering high quantities of wastes of industries like mineral processing, electroplating etc. which include high quantities of various weak and strong metal-cyanide complexes. Studies on anion removal with sepiolite and zeolite are very limited in the literature, and none about adsorption of cyanide and its compounds onto these minerals. This study was conducted to propose a method for the removal of zinc-cyanide  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$  complex from aqueous solutions. The purpose was to remove the complex by using cheap, achievable minerals, sepiolite from Eskişehir-Sivrihisar (Turkey) region, and zeolite from Manisa-Gördes (Turkey) region. XRD patterns showed that, structure of zeolite was hydrated sodium, potassium, calcium alumina silicate and 85-98 % clinoptilolite; structure of sepiolite was magnesium silicate hydroxy hydrate. The main purpose was to determine the effectiveness of these minerals on  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$  adsorption. Mineral samples were crashed, grinded and sieved to different sizes, and three of these were used in the study: -0.106 mm, +0.106-0.300 mm and +0.300-0.600 mm. In batch systems, 0.05 g sepiolite or zeolite minerals were added into the synthetic  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$  solutions of different initial concentrations. Besides raw form, sepiolite and zeolite minerals were utilized also in acid-activated form. For activation,  $\text{HNO}_3$  of various normalities were applied in 70 °C, and so, several acid activated zeolite and sepiolite samples were obtained. Reactors of 100 ml liquid volume and 0.05 g mineral were operated in the shaker until equilibrium and change of concentration against time was followed. Preliminary trials indicated that 4 hours was sufficient to achieve equilibrium. Sepiolite and zeolite can adsorb  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$  to varying extent. CN can be adsorbed in higher performance (19 to 92 %) than Zn (18 to 38 %), which is the first indication of removal of the complex after separation into its ions. Acid activation causes certain structural changes onto mineral surface properties but these were not effective in improving the performance of the mineral for both sepiolite and zeolite. Raw minerals showed

slightly better performances than acid activated minerals. Although surface area increases with decreasing particle size, particle size has no considerable effect on adsorption in the studied particle size range. Therefore, it was difficult to specify any mineral condition which best adsorbs  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ . For isotherm and capacity calculations, one of the conditions which best characterized the achieved removal results was selected and further isotherm studies were performed in these conditions. The selected particle size for isotherm studies was +0.106-0.300 mm, which is the average of the studied range. The reason was simply economy of obtaining larger particle size than -0.106 mm. Adsorption of  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$  onto zeolite and sepiolite was modelled with single-layer-two parameter isotherm models Freundlich, Langmuir and Temkin. Isotherm studies indicated that  $\text{Zn}^{2+}$  uptake can be interpreted by means of Freundlich equation while CN<sup>-</sup> removal data fits Langmuir isotherm better. Having different isotherms in two ions is the second indication of separate ions removal instead of the whole complex. anion.  $\text{Zn}^{2+}$  adsorption is characterised by Freundlich isotherm which represents physical adsorption whose energy changes logarithmically. Maximum  $\text{Zn}^{2+}$  adsorption capacities were 4.6 meq/g for raw zeolite, 2.4 meq/g for acid-activated zeolite while they were 1.4 meq/g and 1.5 meq/g for raw and acid-activated sepiolite, respectively. Whereas CN<sup>-</sup> adsorption was interpreted by means of Langmuir isotherm, a two parameter adsorption which represents a single layer chemical bonding occurring on the mineral surface sites, with uniform energy. CN<sup>-</sup> removal capacities were higher for most minerals as compared to  $\text{Zn}^{2+}$  ion such that, they were 11.5 meq/g for raw zeolite, 1.1 meq/g for acid-activated zeolite, 23.1 meq/g for raw sepiolite and 15.4 meq/g for acid-activated sepiolite. Here the effect of acid-activation can be seen more clearly. It did not improve adsorption, instead, acid activation decreased adsorption performance since acid changes chemical adsorption sites. These calculated capacities were high enough as compared to known adsorbents.  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$  is a weak acid dissociable complex and dissociates easily in aqueous systems. It was removed from the system after dissociation into its components with different adsorption performances of each. All studies were performed in approximately neutral pH (7-8) which makes this application more favorable in field applications.

**Keywords:** Zeolite, Sepiolite, Zinc-cyanide complex  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ , Adsorption.

## Giriş

Silikat yapıli kil minerallerinden zeolit ve sepiyolitler hem yüksek yüzey alanına sahip olmaları, hem de dış yüzeylerindeki negatif yüzey yükleri sebebiyle, özellikle metaller gibi katyonların değıştirilmesi ve/veya adsorpsiyonu amacıyla yaygın olarak kullanılan doğal malzemelerdir (Brigatti vd., 2000; Brigatti vd., 1999). Doğal olarak gözenekli bir yapıya sahip oldukları bilinen killer asit, baz ve tuz gibi kimyasal maddeler ile işlenerek yada ısıl işleme tabi tutularak daha da gözenekli hale getirilebilmektedirler. Alkali ve toprak alkali elementlerin sulu mağnezyum silikatları olan zeolitler ile içerisinde zeolitik su ve diğer molekülleri barındırabilecek boyutta kanallar içeren sepiyolitler sorptif, katalitik ve reolojik özelliklerine bağlı olarak adsorplama, katalitik tepkime ve iyon değıştirme işlemlerinde kullanılabilirler (Yücel, 1987).

Siyanür çok sayıda kimyasal ile bileşik oluşturması ve toksik özelliğı ile önemli bir potansiyel kirlilik parametresidir. Atıksulardan siyanür gideriminde en önemli nokta siyanürün bozunmasıdır. Bunun için halen uygulanmakta olan üç temel yöntem doğal bozundurma, kimyasal bozundurma ve biyolojik bozundurmadır. Geniş yer kaplaması, gelen atıktaki siyanürün farklı formlarda olması, herbir formun farklı kararlılıktaki (stabilitedeki) komplekslerden oluşması, kimyasal ve/veya biyolojik arıtımın uygulama zorluğu ve yüksek işletme maliyetleri bu sistemlerin dezavantajları arasında yer almaktadır (Ou ve Zaidi, 1995).

Metal-siyanür komplekslerinin yapısında bulunan metal katyonları da  $CN^-$  anyonları da çevresel açıdan aynı ölçüde sorun teşkil etmektedir. Bu sebeple siyanür komplekslerinin bulunduğu ortamlar için hem metal katyonlarının hem de siyanür anyonlarının birlikte veya ayrı ayrı giderilmesi önem taşımaktadır. İçinde siyanür komplekslerini en fazla taşıyan atık grubu olan madencilik ve mineral endüstrisi atıkları ile elektrokimya endüstrisi atıklarının miktarlarının yüksek oluşu da düşünülürse, bu atıklar için ekonomik ve verimli yöntemlerin bulunması daha da önem kazanmaktadır. Literatürde doğal sepiyolit ve zeolit anyon ilgileri üzerine yapı-

lan çalışmalar oldukça azdır (Vujakovic vd., 2000) ve siyanür üzerine ise hemen hemen hiç bulunmamaktadır.

Siyanürlü bileşiklerin arıtımında daha ucuz ve uygulaması daha kolay olan alternatif yöntem arayışlarına katkı sağlamak amacıyla yapılan bu çalışmada silikat yapıdaki zeolit ve sepiyoliti ham ve asit aktif formda kullanarak  $[Zn(CN)_4]^{2-}$  kompleksini oluşturan katyon ve anyonların giderimi incelenmiştir.

## Materyal ve yöntem

### Mineralin temini ve özelliklerinin belirlenmesi işlemleri

Çalışmada kullanılan zeolit Enli Madencilik A.Ş açık işletme sahasından temin edilen Manisa-Gördes yöresine ait klinoptilolit mineralidir. Sepiyolit ise Doğu Madencilik A.Ş.'den temin edilmiştir ve Eskişehir-Sivrihisar yöresine aittir. Mineral örnekleri laboratuvar koşullarında önce çeneli kırıcı ile kırılmış ve bilyalı değirmen ile öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra elenerek  $-0.106$ ,  $+0.106-0.300$  ve  $+0.300-0.600$  mm boyutta olanlar bu çalışma kapsamında kullanılmak üzere hazırlanmıştır. Minerallerin XRD (X-ray Diffraction) paterni Shimadzu XRD-6000 model X ışını difraktometre cihazı ile Cu X-ışını tüpü ( $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$ ) kullanılarak çekilmiştir. Çekilen paternlerin ve datanın değerdirmesi JCPDS (1993) kaynağından yararlanarak yapılmıştır. Bu değerdirmeye ve Enli Madencilik A.Ş.'nden elde edilen bilgilere göre çalışılan zeolit minerali  $KNa_2Ca_2(Si_{29}Al_7)O_{72} \cdot 24H_2O$ : hidrate, sodyum, potasyum, kalsiyum alümina silikat yapısındadır. Mineralojik yapısında klinoptilolit (%85-98), feldspat (%0-5), montmorillonit (%0-5) ve diğer bazı iz mineraller (%0-5) bulunmaktadır, %70.9  $SiO_2$ , %12.4  $Al_2O_3$ , %1.21  $Fe_2O_3$ , %4.46  $K_2O$ , %0.83  $MgO$ , %0.28  $Na_2O$ , %2.54  $CaO$ , %0.089  $TiO_2$ ,  $<0.01$   $MnO$  ve %0.02  $P_2O_5$  içermektedir. Aynı değerdirmeye sepiyolit minerali için de yapılmış ve mineralin  $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$ : magnezyum silikat hidroksit hidrat yapısında olduğu belirlenmiştir. Bu sepiyolit mineralojik yapısında sepiyolit yanında dolomit ( $Ca,MgCO_3$ ) ve kalsit ( $CaCO_3$ ) mineralleri de bulunmakta ve sepiyolit %51.93  $SiO_2$ , %22.51

MgO, %16 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %0.08 TiO<sub>2</sub>, %0.12 Na<sub>2</sub>O, %0.34 K<sub>2</sub>O, %0.76 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %7.17 CaO ve %15.4 uçucu madde içermektedir.

### Aktivasyon işlemleri

Deneyisel çalışmalarda ham kil mineralinin yanısıra asit aktivasyon işlemine tabi tutulmuş zeolit ve sepiyolit numuneleri ile de çalışılmıştır. Numuneler, %65'lik HNO<sub>3</sub> ile hazırlanan 0.5, 0.75, 1, 1.25 N'lik çözeltilerle %10 katı oranında süspansiyon oluşturulup, bir mekanik karıştırıcı ile 70°C de 6 saat karıştırılarak aktiflendikten sonra pH değerleri yaklaşık 5.5 oluncaya kadar saf su ile yıkanmıştır. Son yıkama işlemini takiben numuneler Whatmann 42 filtre kağıdından süzülerek etüvde 60°C'de kurutulmuştur.

### Kesikli sistemde zeolit ve sepiyolitle metal-siyanür komplekslerinin tutulması

Kesikli sistem denemeleri cam erlenlerde 100 ml numune içerisinde 0.05 g mineral konarak hazırlanan reaktör sistemlerinde, [Zn(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. [Zn(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> 1 g/100 ml konsantrasyonunda stok çözelti halinde hazırlanmış, istenilen oranda seyreltme yapılarak kullanılmıştır. Başlangıç pH değeri kontrol edilen erlenler çalkalayıcıya yerleştirilmiş, 220 rpm hızda çalkalanmaya başlanmıştır. Deneme amaçlı yapılan ilk birkaç set deneyde 10 saate kadar çalkalama işlemine devam edilerek sistemin 4 saatte dengeye ulaştığı tespit edilmiş ve diğer denemelerde çalkalayıcıdaki erlenlerden bu süre boyunca değişen zaman aralıklarında örnek alınmıştır. Alınan örneklerde hem metal hem de siyanür analizleri yapılmıştır. Aynı uygulama hem zeolit hem de sepiyolitin -0.106, +0.106-0.300 ve +0.300-0.600 mm tane boyutlarının bütün ham ve asit aktif örnekleri için ayrı ayrı tekrarlanmıştır. Bunların yanısıra adsorpsiyon izotermlerini çıkarabilmek amacıyla, deneysel çalışmaların son kısmında farklı başlangıç [Zn(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> konsantrasyonlarındaki erlenlerde aynı denemeler yapılmıştır.

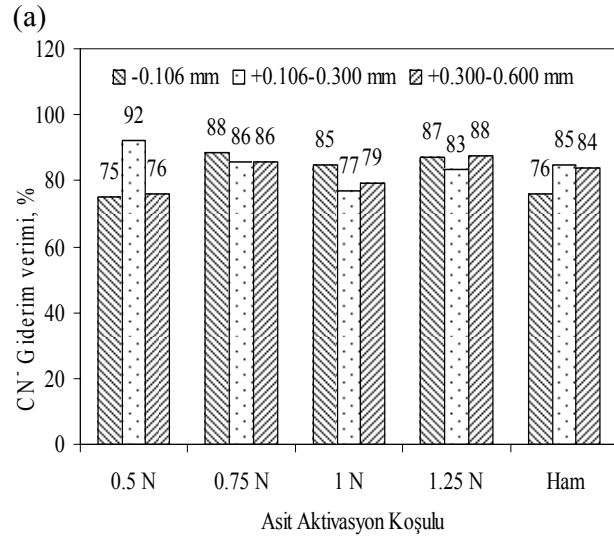
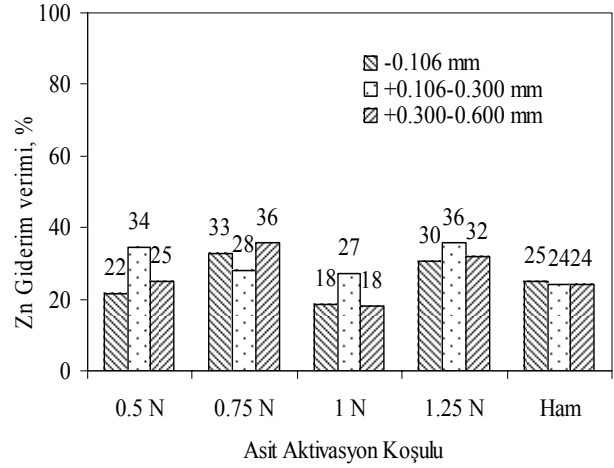
### Analitik yöntemler

Çalışmada Zn<sup>2+</sup> analizleri Standard Metodlar, (1998)'da yer alan 3500-Zn F. Zincon Metodu-na, CN<sup>-</sup> analizleri ise 4500-CN<sup>-</sup> D. Titrimetrik

Metoda uygun olarak yapılmıştır. pH ölçümlerinde ise Selecta-pH-2001 model pH metre kullanılmıştır.

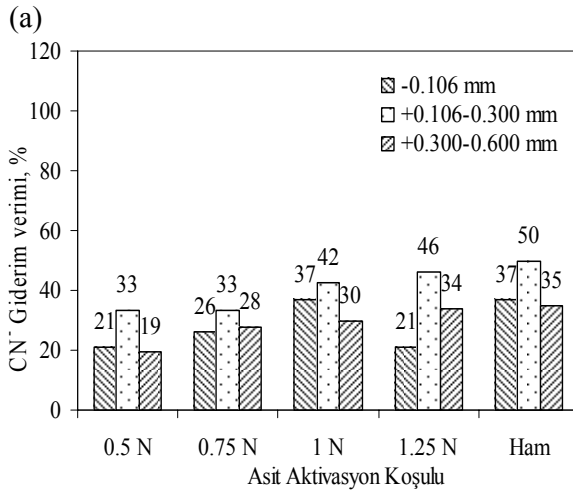
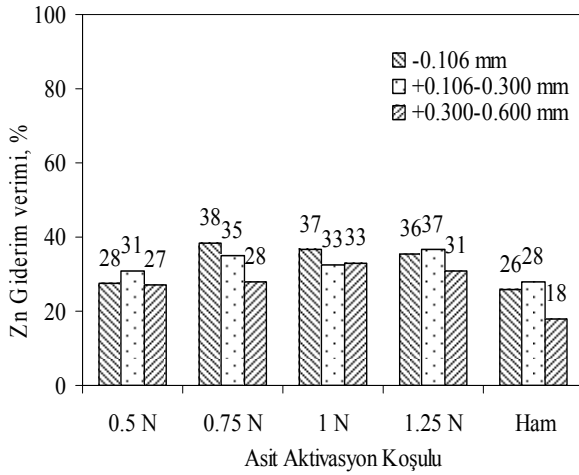
### Bulgular ve değerlendirme

HNO<sub>3</sub> ile aktive edilmiş ve edilmemiş zeolit ile yürütülen denemelerden elde edilen Zn<sup>2+</sup> ve CN<sup>-</sup> giderme verimleri Şekil 1'de bir arada görülmektedir. Zn<sup>2+</sup> tutmada genel olarak 0.75 N aktivasyonun daha etkin olduğu sonucuna varılmıştır (Şekil 1a). CN<sup>-</sup> gideriminde ise asit aktivasyonun ham zeolite kıyasla belirgin bir üstünlüğü olmadığı gözlenmiştir (Şekil 1b). Bu durumda ham zeolitin ekonomik açıdan da düşünülmüş 0.75 N aktivasyona kıyasla daha önerilebilir olduğu sonucuna varılmıştır.



(a) (b) Şekil 1. Farklı koşullarda zeolitin: (a) Zn<sup>2+</sup> ve (b) CN<sup>-</sup> giderim verimlerinin kıyaslanması

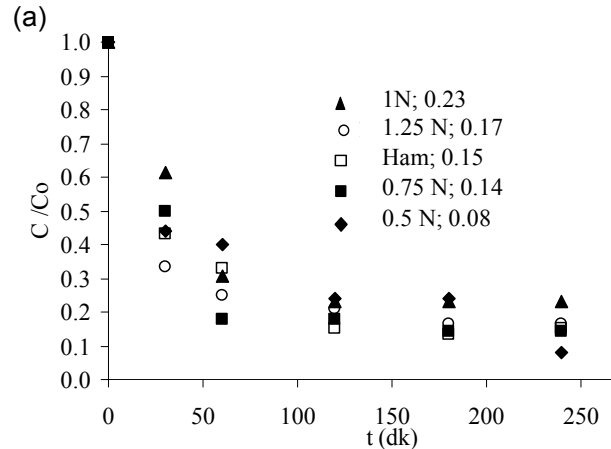
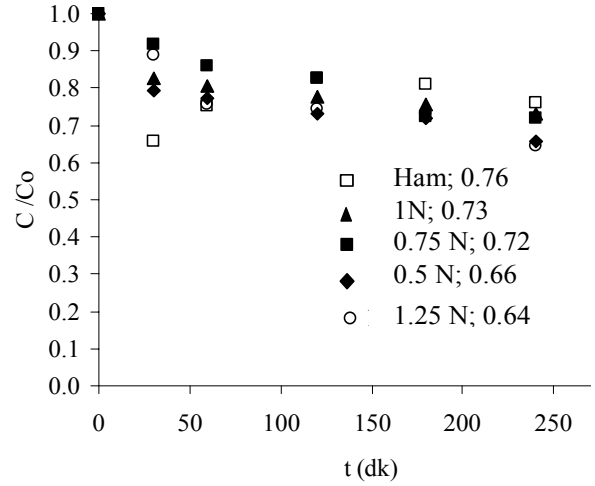
Sepiyolitle elde edilen  $Zn^{2+}$  ve  $CN^-$  nihai verimleri Şekil 2’de birarada görülmektedir. Şekil 2a’dan takip edilebileceği gibi, en düşükten 1.25 N’e kadar performansta büyük salınımlar olmamamakla birlikte 0.5 N’in diğerlerine göre daha başarısız olduğu gözlenmiştir. Bu durumda 0.75 N aktivasyon en uygunu olarak önerilebilmektedir. Şekil 2b’de görüldüğü gibi,  $CN^-$  gideriminde genel olarak aktivasyon normalitesi arttıkça verim de artmaktadır. Ancak bu verimler hem % 50’nin altında kalmakta hem de ham sepiyolit’e göre bir üstünlük sağlamamaktadır.



(a) Şekil 2. Farklı koşullarda sepiyolitin: (a)  $Zn^{2+}$  ve (b)  $CN^-$  giderim verimlerinin kıyaslanması

Tane boyutu yer yer etkili gibi görülmekle birlikte ulaşılan toplam verim aralığı gözönüne alındığında bu etkiler dikkate değer değildir. Bu nedenle, +0.106-0.300 mm tane boyutu esas alınarak bu tane boyutunda yapılan denemelerin

sonucunda farklı asit aktivasyon koşullarında minerallerin tutabildiği  $Zn^{2+}$  ve  $CN^-$  miktarlarının zamanla değişimi burada sunulmuştur. Şekil 3’te, +0.106-0.300 mm tane boyutlu zeolitin farklı asit aktivasyon koşullarında tutabildiği  $Zn^{2+}$  ve  $CN^-$  miktarlarının zamanla değişimi verilmiştir. Bütün koşullarda logaritmik bir azalma gözlenirken  $CN^-$  daha başarılı tutulmuştur.



(a) Şekil 3. +0.106 -0.300 mm tane boyutlu zeolitin farklı asit aktivasyon koşullarında tutabildiği  $Zn^{2+}$  ve  $CN^-$  miktarlarının zamanla değişimi (a)  $Zn^{2+}$  (b)  $CN^-$

Şekil 3 a ve b’de görüldüğü gibi,  $Zn^{2+}$  ve  $CN^-$  gideriminde bütün zeolit koşulları paralel azalma profilleri göstermiştir. Ancak ilk 60 dakikadaki hızlı azalmanın ardından yavaşlayarak 120 dakikada dengeye ve nihai giderim değerlerine ulaşma  $CN^-$  için gerçekleşirken  $Zn^{2+}$  için

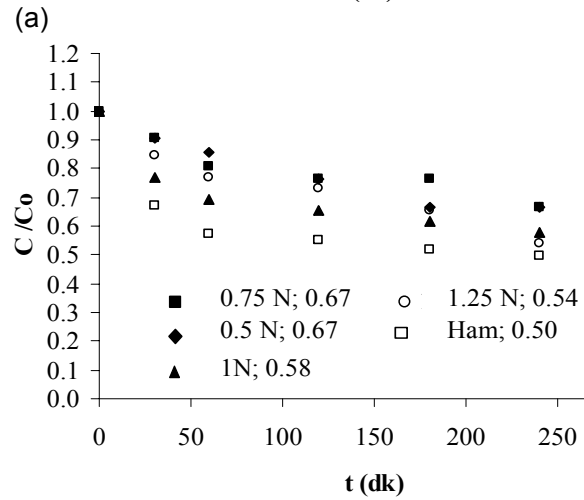
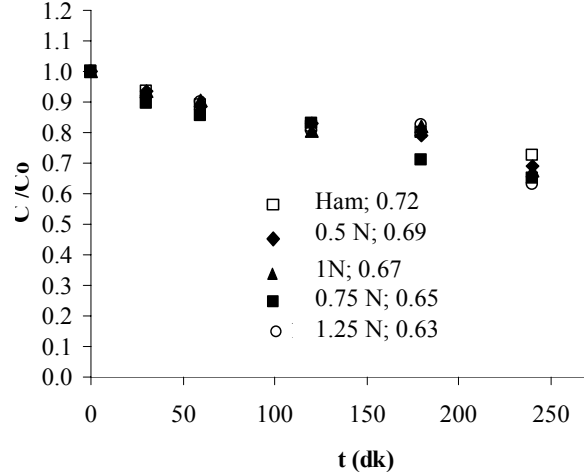
60 dakikadan sonra yavaşlayan azalma 180 dakika kadar sürmüştür ve dengeye 180 dakikada ulaşılmıştır. +0.106-0.300 mm tane boyutunda  $Zn^{2+}$  giderimi 1 N aktivasyon numunelerinde diğerlerine kıyasla daha az verimlidir, en düşük ve en yüksek asit koşullarında aktivasyonun nispeten daha başarılı olduğu gözlenmiştir (Şekil 3 a). Bu tane boyutunda  $CN^-$  gideriminde de en başarısız aktivasyon koşulu 1 N, en başarılı aktivasyon koşulu 0.5 N olarak bulunmuştur (Şekil 3 b). Şekil 3’de herbir mineral koşulu için ulaşılan nihai giderim oranları sayısal olarak gösterilmiştir. Buna göre  $Zn^{2+}$  giderim verimi aralığı %24-36,  $CN^-$  verim aralığı ise %77-92 olarak bulunmuştur.

+0.106-0.300 mm tane boyutu için asit aktif sepiyolit ile yapılan denemelerin sonuçları da Şekil 4’de görülmektedir. Sepiyolit’te %28-37 arasında Zn giderimi sağlanırken, %33-58 arasında  $CN^-$  giderimine ulaşılmıştır (Şekil 4 a ve b).

Asit aktivasyon koşulları kıyaslandığında en yüksek ve en düşük normalitede aktive edilen sepiyolitlerin her iki iyon için de diğerlerine kıyasla daha başarılı olduğu gözlenmektedir (Şekil 4).

Değerlendirme sonucunda bütün mineraller ve koşullar için standart bir “en iyi” seçimi yapmanın güç olduğu görülmekle birlikte özellikle adsorpsiyon izoterm çalışmalarının yapılabilmesi için herbir koşul için giderimi temsil edecek bir tane boyutu ve aktivasyon koşulu seçilmiştir. Mümkün olduğunca ekonomik ve uygulanabilir nitelikte tane boyutunun ve aktivasyon normalitesinin seçilmesine çalışılmıştır. Buna göre ham mineralin +0.106-0.300 mm, asit aktif mineralin de +0.106-0.300 mm ve 0.75 N koşullarında olan örnekleri üzerinde izoterm çalışması yapılmıştır.

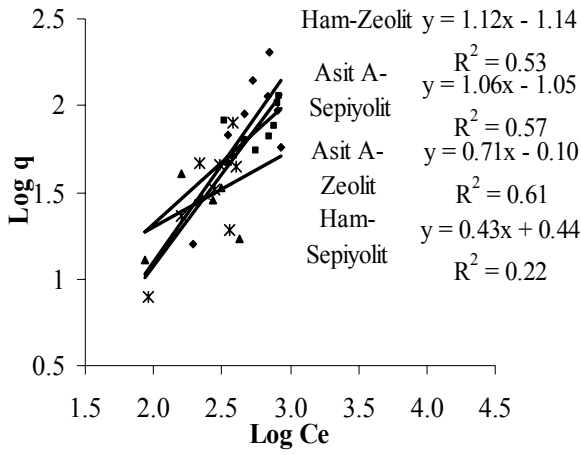
Zeolit ve sepiyolit üzerine  $[Zn(CN)_4]^{2-}$  kompleksinin öncelikle tek tabakalı adsorpsiyonu ele alınmış ve iki parametrelili temel adsorpsiyon eşitliklerinden Freundlich, Langmuir ve Tempkin izotermine uygunlukları incelenmiştir.



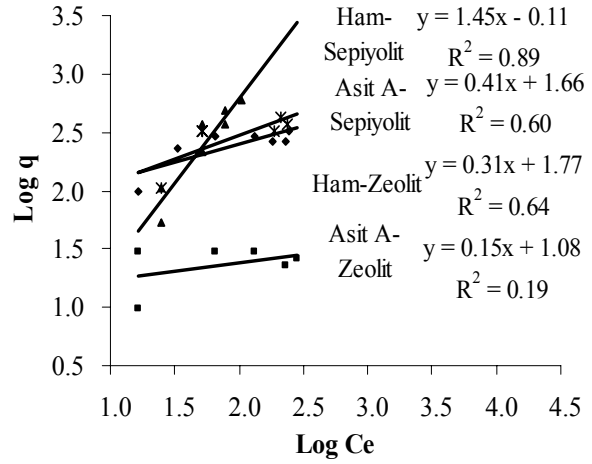
(a) Şekil 4. +0.106 -0.300 mm tane boyutlu sepiyolit'in farklı asit aktivasyon koşullarında tutabildiği  $Zn^{2+}$  ve  $CN^-$  miktarlarının zamanla değişimi (a)  $Zn^{2+}$  (b)  $CN^-$

Şekil 5’te çalışılan tüm koşullar için elde edilen Freundlich, Langmuir ve Tempkin izotermi  $Zn^{2+}$  ve  $CN^-$  için ayrı ayrı verilmektedir. Şekil 5 incelendiğinde,  $Zn^{2+}$  gideriminde her iki mineralin bütün koşulları fiziksel adsorpsiyonu temsil eden ve adsorpsiyon enerjisinin logaritmik olarak değişimini ifade eden Freundlich izotermine uyduğu görülmektedir.  $CN^-$  gideriminde ise durum farklıdır. Ham sepiyolit dışındakiler Langmuir izotermine uyarak giderimin daha çok tek tabakada uniform enerjide ve kimyasal bağlanma şeklinde olduğunu göstermiştir.  $Zn^{2+}$ ’ye ait izoterm grafiklerinde (Şekil 5, a, c ve e),  $R^2$  değerlerinin çok yüksek olmadığı dikkat çekmektedir.

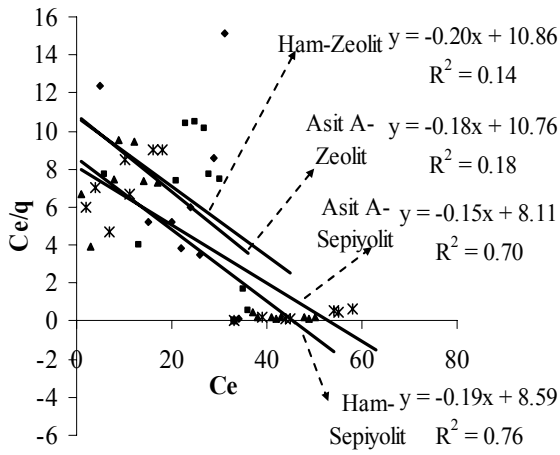
Ham ve asit aktif killer ile çinko-siyanür  $[Zn(CN)_4]^{2-}$  kompleksi adsorpsiyonu



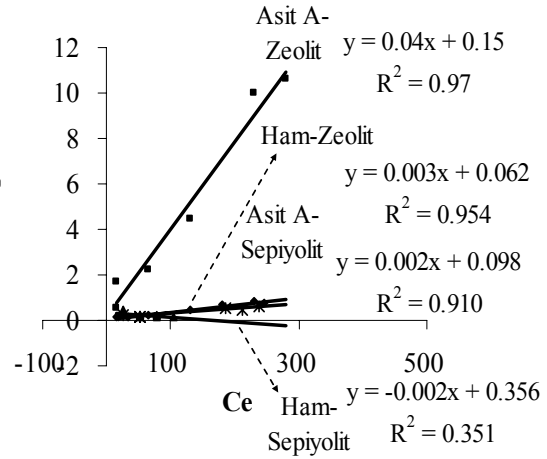
(a)



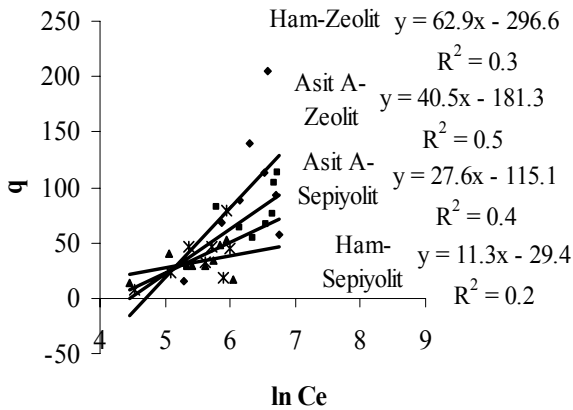
(b)



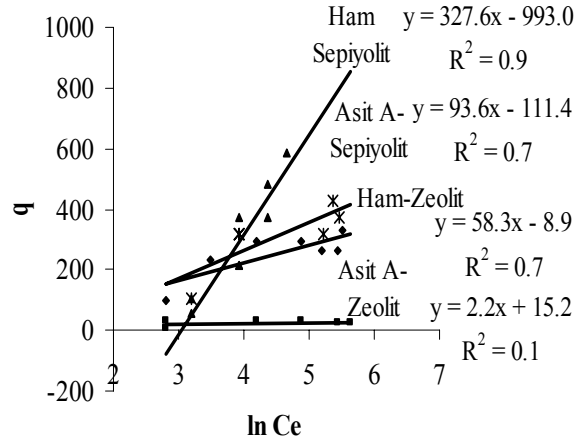
(c)



(d)



(e)



(f)

Şekil 5. Çalışılan bütün koşullar için izoterm grafikleri ve hesaplamaları (a)  $Zn^{2+}$  için Freundlich izotermi, (b) CN için Freundlich izotermi, (c)  $Zn^{2+}$  için Langmuir izotermi, (d) CN için Langmuir izotermi, (e)  $Zn^{2+}$  için Tempkin izotermi, (f) CN için Tempkin izotermi

Bu durum  $Zn^{2+}$  gideriminde ulaşılan verim değerlerinin çok yüksek olmayışı ile de uyum içerisinde.

Tablo 1’de  $[Zn(CN)_4]^{2-}$  kompleksinin adsorpsiyonunda zeolit ve sepiyolit’in başarı açısından kıyaslanabilmesi amacıyla, elde edilen sonuçlar toplu halde sunulmaktadır. Tablo’da herbir mineralin ham ve asit aktif haliyle  $[Zn(CN)_4]^{2-}$  tutmasında etkin olduğu belirlenen izoterm; izoterm bulgularından hesaplanan kapasite sabitleri; Şekil 3 ve Şekil 4’te verilen ve herbir koşulda ulaşılan giderim verim aralıkları verilmektedir. Bunların yanısıra, izoterm hesaplamalarından elde edilen kapasite sabiti değerlerinin, etkin izotermilerin farklı oluşu sebebiyle, mineralleri kıyaslama açısından sağlıklı olmayacağı düşüncesiyle minerallerin deneysel olarak ulaşılan maksimum kapasite değerleri mek/g biriminden hesaplanarak, Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1’deki verim aralıklarının yakın olması tane boyutunun ve/veya farklı aktivasyon koşulunun etkisinin azlığını göstermektedir. Aralık büyüdükçe bu etki de büyümektedir. Tablo 1’de görüldüğü gibi her iki mineralin de  $Zn^{2+}$  tutma verimleri birbiriyle hemen hemen aynıdır. Ham zeolitte ulaşılan verim asit aktif zeolitte ulaşılan aralık değerinin içinde, ortalama seviyededir. Sepiyolitte ise durum biraz farklıdır. Ham sepiyolit asit aktif sepiyolitten daha az başarılıdır. Ham zeolitle aktive edilmiş zeolit arasında önemli bir performans farkı bulunmamaktadır.

Sepiyolitte de benzer durum söz konusu olup, bütün mineral koşullarında ulaşılan verim aynı aralıktadır.

Tablo 1’den de görüldüğü üzere, verim değerleri kapasite bulgularıyla paralel değildir (Tablo 1). Verimler herbir reaktörün kendi koşullarında başlangıç konsantrasyonuna bağlı iken kapasiteler herbir mineralin birim kütlelerinde tutulabilen madde miktarını temsil etmektedir. Burada verim değerleri daha genel bir yaklaşımla performans değerlendirmesi şeklinde düşünülmektedir. Eğer her iki iyonda da aynı oranda giderim gözlenebilmiş olsaydı, kompleksin bütün olarak tutulabildiği ihtimali üzerinde daha detaylı durulacaktı. Ancak hem her iki iyonun gideriminde etkin olan izotermilerin farklılaşması, hem de herbir reaktörde ulaşılan sonuç verimlerinin  $Zn^{2+}$  ve  $CN^-$  için birbirinden farklı olması bu iki iyonun ayrı ayrı giderildiği sonucunu desteklemektedir.

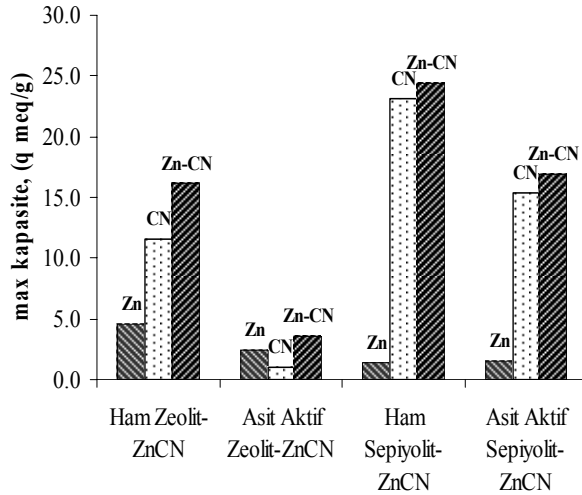
Tablo 1’den deneysel olarak ulaşılan maksimum kapasite değerlerine bakıldığında zeolit  $Zn^{2+}$  tutmada daha başarılıdır. Buna karşılık,  $CN^-$ ’de ise ham ve asit aktif sepiyolitin zeolite göre daha iyi bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmektedir. Ulaşılan maksimum kapasitelerin hem değişik mineral koşullarında nasıl farklılık gösterdiğini gözlemek, hem de  $[Zn(CN)_4]^{2-}$  kompleksini oluşturan bileşenlerin toplam giderimini birarada vererek karşılaştırmanın daha net görülebilmesi açısından Şekil 6 oluşturulmuştur.

Tablo 1.  $[Zn(CN)_4]^{2-}$  kompleksi için zeolit – sepiyolit başarı kıyaslaması

	Ham				Asit Aktif			
	Etkin izoterm	İzoterm Kapasite Sabiti	Giderim Verimi, %	Maksimum Kapasite, mek/g	Etkin izoterm	İzoterm Kapasite Sabiti	Giderim Verimi, %	Maksimum Kapasite, mek/g
<b><math>Zn^{2+}</math> için</b>								
Zeolit	Freundlich	29.5	24-25	4.6	Freundlich	5.13	18-36	2.4
Sepiyolit	Freundlich	5.37	18-28	1.4	Freundlich	11.48	27-38	1.5
<b><math>CN^-</math> için</b>								
Zeolit	Langmuir	333	76-85	11.5	Langmuir	23.3	75-92	1.1
Sepiyolit	Freund-Temp	28.2	35-50	23.1	Langmuir	500	19-46	15.4



Şekil 6 incelendiğinde, kompleksi oluşturan bileşenlerin toplam gideriminde ham sepiyolit'in belirgin farkla daha yüksek kapasiteye sahip olduğu açıkça görülmektedir. Ancak bu giderimin hemen hemen tamamına yakını  $CN^-$  tutma kapasitesinden ileri gelmektedir.  $Zn^{2+}$  ve  $CN^-$  ayrı ayrı düşünüldüğünde en yüksek  $Zn^{2+}$  tutma kapasitesi ham zeolite,  $CN^-$  tutma kapasitesi ise ham sepiyolite aittir.  $Zn^{2+}$  için çalışılan hiçbir mineralin çok yüksek bir kapasiteye ulaşmadığı gözlenmiştir. Buna karşılık  $CN^-$  için asit aktif zeolit haricindekilerin daha yüksek kapasiteye ulaşması, sistemde adsorpsiyon sırasında minerallerin  $CN^-$  için daha seçici davrandıklarını ve bu sebeple de aslında oldukça başarılı katyon gidericiler olarak bilinen bu killerin, iki iyon biraradayken, önceliği  $Zn^{2+}$  iyonuna sağlayamadıkları sonucuna varılmaktadır.



Şekil 6. Minerallerin maksimum kapasite kıyaslamaları.

## Sonuçlar

- Bu çalışmadan elde edilen bulgular kil minerallerinden zeolit ve sepiyolit'in zayıf bir metal-siyanür kompleksi olan  $[Zn(CN)_4]^{2-}$  adsorpsiyonunda kullanılabildiğini göstermiştir.
- Kompleksin bir bütün olarak değil de yapısındaki  $Zn^{2+}$  ve  $CN^-$  iyonlarının ayrı ayrı ve farklı mekanizmalar ile tutulduğu gözlenmiştir. Zeolit ve sepiyolit mineralleri kompleksi oluşturan katyon ve anyonlara karşı seçicilik göstermişlerdir.

- Minerallerin başarıları birbirleriyle kıyaslandığında kompleksteki  $Zn^{2+}$  gideriminde her iki mineralin etkinliğinin birbirine yakın ve düşük olduğu gözlenmiştir. Maksimum kapasite değerleri kıyaslandığında ise  $Zn^{2+}$ 'de ham zeolitin (4.6 meq/g),  $CN^-$ 'de ise ham sepiyolit (23.1 meq/g) daha iyi adsorpsiyon kapasitesine sahip oldukları görülmüştür.
- Asit aktivasyonun bu çalışma koşullarında kompleksin gideriminde önemli bir etkisi olmamıştır.
- Metalde tek başına yüksek bir verim sağlanmasa da çabuk ayrışabilme özelliği olan kompleksten açığa çıkan  $CN^-$  iyonunun tutulmasında yüksek başarı elde edilmesi ve bunun da özellikle nötral pH değerinde gerçekleşmesi umut vericidir.
- Tane boyutunun sistem performansı üzerine dikkate değer bir etkisi olmamakla birlikte +0.106-0.300 mm önerilen tane boyutudur
- $Zn^{2+}$  gideriminde her iki mineralin bütün koşulları fiziksel adsorpsiyonu temsil eden Freundlich izotermine uymaktadır.  $CN^-$  gideriminde ise, ham sepiyolit dışındakiler Langmuir izotermine uyarak giderimin daha çok tek tabakada uniform enerjide ve kimyasal bağlanma şeklinde olduğunu göstermiştir.

## Teşekkür

Bu çalışma TÜBİTAK tarafından, ÇAYDAG 103Y026 no'lu proje ile desteklenmiştir.

## Kaynaklar

- Brigatti, M.F., Franchini, G., Frigieri, P., Gardinali, C., Medici, L., Poppi, L., (1999). Treatment of industrial wastewater using zeolite and sepiolite, natural microporous materials, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **77**, 163-168.
- Brigatti, M.F., Lugli, C., Poppi, L., (2000). Kinetics of heavy metal removal and recovery in sepiolite, *Applied Clay Science*, **16**, 45-57.
- JCPDS, (1993). Mineral powder diffraction file database: joint committee on powder diffraction standards, Swarthmore, Pa, 781.
- Ou, B. and Zaidi, A., (1995). Cyanide-dispelling the myths – Natural degradation, *Mining Environmental Management*, June 1995, 5-7.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, American Public Health Association, 1998.

Vujakovic, A.D., Tomasevic-Canovic, M.R., Dakovic, A.S., Dondur V.T., (2000). The adsorption of sulphate, hydrogenchromate and di-

hydrogenphosphate anions on surfactant-modified clinoptilolite, *Applied Clay Science*, 17, 265–277.

Yücel, H., (1987). Zeolitler ve Uygulama Alanları, *III. Ulusal Kil Sempozyumu*, 391-402.