

Demir Yüklenmiş Hibrid Silika Kullanılarak Sudan Arseniğin Seçimli Giderimi

¹Ayten ATEŞ and ²Medhat Mohamed El-Molselhy

¹Cumhuriyet University, Engineering Faculty, Department of Chemical Engineering, 58140 Sivas, Turkey
²Chemistry department, Faculty of Science, Al-Azhar University, Cairo, Egypt.

Özet

Demir katyonlarıyla hibrid malzemeler kullanılarak arsenik giderimi sağlandığını gösteren birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda, yüksek demir içerikli malzemeler ile arsenik giderimi büyük başarı ile sonuçlanmıştır. Arsenik giderimi, arsenik ile demir oksitlerin elektrostatik ilişkisine bağlıdır. Bu çalışmada, farklı parçacık boyutuna sahip silikatlar, çok basit ve ucuz bir yol olan demir katyonları ile modifiye edilmiştir. Demir modifiye edilmiş örneklerde, demir oksihidroksit ve oksit fazlarını oluşturmak için 100 °C'de kurutma sonrası 150- 300 °C aralığında kalsine edilmiştir. Tüm örneklerin yapı ve bileşimi XRD, SEM/TEM ve N₂ adsorpsiyonu-desorpsiyonu yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Modifiye edilmiş malzemeler ile sulu çözeltilerden ve içme sularından arsenik anyonlarının ayırımında kesikli deney sistemi kullanılmıştır. En yüksek arsenik ayırımı %2.2 (wt.) Fe içeren silikada 40.0 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorbentin rejenerasyonu sonrası yaklaşık aynı adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Arsenik, adsorpsiyon, demir oksit, silika, demir modifikasyonu

Abstract

There are many studies containing arsenic removal via hybrid silicates containing iron cations. In these studies, arsenic removal using materials with high iron content succeed where arsenic removal depends on electrostatic relationship between arsenic and iron oxides. Therefore, in this study silicates with different particle size were modified with iron cations, which is simple and cheap method. Samples modified with iron was dried at 100 °C and calcined in a temperature range from 150 to 300 °C in order to formation of hydrated iron oxide species. Structure and composition of all samples were characterized using XRD, SEM/TEM and N₂ adsorption-desorption. A batch experimental setup was used for removal of arsenic ions from aqueous solutions and drinking water using modified materials. Maximum arsenic removal was found as 40.0 mg/ g on silica gel containing 2.2 (wt.) % Fe. After regeneration of adsorbents, their adsorption capacity remains stable.

Key words: Arsenic, adsorption, iron oxide, silica- gel, iron modification

1. Giriş

Arsenik dünya yüzeyinde en yüksek risk oluşturan, çevrede geniş ölçüde yayılan riskli metallere biridir. Uzun dönemde arsenik akciğer, karaciğer, böbrek, mesane, kanser hastalıklarına yol açmaktadır [1-4]. Yoğun ölçüde suda bulunan arsenik öldürücü etkiye de sahiptir. İçme sularında arsenik kirliliği şimdiye dek 70 ülkede görülmüş, tahmini 150 milyon insanda sağlık riski oluşturmaktadır [5,6]. WHO ve EPA'a göre içme suyunda arseniğin eşik değeri 50-10 mg/L olmalıdır [7].

*Corresponding author: Address: Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering Cumhuriyet University, 58140, SivasTURKEY. E-mail address: aytates@gmail.com, Phone: +903462191010-2248

Arsenik arıtımında kullanılan teknolojiler; oksidasyon, çökelme, koagülasyon, elektrokoagülasyon, ön çökelme, sorpsiyon, iyon değiştirme teknikleri ve membran teknikleridir. Çoğu bioremedasyon teknikleri iyi olarak kullanılıyor. Ancak içme suyu anlamında bunlar yeterli olmamıştır [8]. Adsorpsiyon tekniklerinin kullanımının temel avantajları, devamlılık sağlanması, arsenik arıtımında kullanılan adsorbentlerin yüksek kapasitede kullanımı, süreklilik sağlanması ve arıtma kapasitesinin yüksek olmasıdır. Kullanılan arıtma adsorbentleri çalışmalarında As(III) ve As(V) 'in su arıtımında kullanılması uygun bulunmuştur. Ek olarak ticari aktif karbon [9] veya birkaç farklı yöntemle sentezlenmiş aktif karbon [10-12] arseniğin içme suyundan ve atık sudan arıtımında kullanılmaktadır.

Yukarıda bahsedilen adsorbentler, hibrit metaller ve çeşitleri, sulu çözeltiler ve organik atıklardan metal arıtılması için çalışılmaktadır. Hibrit maddelerin karakterizasyonu, sabit yataklı kolon ve sulu çözeltilerden arsenik gideriminde çalışılmıştır. Ek olarak adsorbent olarak hibrit silikatların seçilmesi, onun demir ile modifikasyon ile arsenik arıtımında önemli olması nedeniyle araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Şöyle ki, adsorplayabilme, seçici adsorpsiyon ve termal denge, kimyasal denge, dayanıklılık, dinamik direnç ve sağlamlık gibi silika jelin fiziksel ve kimyasal yapıları dikkate alındığında en uygun taşıyıcı olarak gözükmektedir. Bu nedenle bu çalışmada farklı miktarlarda demir oksidin silika jele yüklenmesiyle (>600mgFe/g silikat) yüksek ısı kararlılık, yüksek sağlamlık, kolay rejenerasyon ve yeniden kullanım imkanları ile bize seçici As(V) giderme yoluyla farklı arsenik çeşitlerini kirli sudan ayırma imkanı sağlamaktadır.

2. Malzeme ve Yöntem

2.1. Adsorbentlerin Hazırlanması

Yüksek saflıktaki silika jel (60 Å gözenek boyutu, 70-230 ağ ölçüsü) ve FeCl₃ (anhidrat tuzu \geq %99 ağır metal temelli) demir yüklenmiş demir içeren silika jel adsorbentlerin üretimi için Sigma- Aldrich'den alınmıştır. Silika jelin 50 g'ı 5(wt)% NaOH çözeltisi ile 5 dakika boyunca şiddetlice çalkalanmış, deiyonize suyla birkaç defa NaOH yüzeyden uzaklaşana kadar yıkanmıştır. NaOH ile muamele edilen örnekler 10 g'lık örnekler şeklinde beşe bölünmüştür. Her bir gruba, farklı miktarda FeCl₃'in çözeltisi ile demir yüklenmiştir. Demir yüklemesinden sonra, demir içeren silika deiyonize suyla yıkanıp 100 °C kurumaya bırakılmış ve 200°C'de 24 saat boyunca kalsine edilmiştir. Hazırlanan numuneler Fe yükleri sayısına uygun olarak HFO-Si (1-5) halinde sınıflandırılmıştır.

2.2. Adsorbentlerin Karakterizasyonu

HFO-Si örneklerin yüzey özellikleri ve morfolojik yapıları SEM (JEOL/ JSM-6610)ve TEM (JEOL-2100) ile belirlenmiştir. Bileşimleri ise EDX (OXFORD INSTRUMENTS INCA X-Act/51-ADD0013) ile belirlenmiştir.

HFO-Si örneklerinin kristal yapıları XRD (Rikagu Smart Lab X-RAY) cihazı ile 2θ'nın 5-65° aralığında Cu Kα1-radiation, 40 kV, 40 mA, $\lambda = 1.5$ koşulları ile belirlenmiştir.

HFO-Si örneklerinin spesifik yüzey alanı ve mikro gözenek hacmi, N₂ adsorpsiyon- desorpsiyon (AUTOSORB-1C) cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon öncesi örnekler 300 °C’de 1.3 Pa basınçta degaz edilmiştir. Degaz işlemi 12 saat yapılmıştır. Adsorbentlerin yüzey alanı, toplam gözenek ve mikro gözenek hacmi sırayla çok noktalı BET, t-plot ve DR yöntemleri ile belirlenmiştir.

2.3. Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon deneyleri 0.1 g HFO-Si’in 200 ml ile 100 ppm As(V) içeren çözeltisiyle pH=8.0’de oda sıcaklığında 24 saat çalkalandı ve zamanla örnekler alındı. Örnekler önce santrifüjlendi ve sıvı kısım AAS de ölçülmüştür. As(V) çözeltisine bazı iyonlar (120 mg/L sülfat, 30 mg/L silikat ve 10 mg/L fosfat) eklenerek kolonda ayırma işlemi gerçekleştirilmiştir.

Dolgu yatak kolonda (11 mm çaplı camlı kolon, paslanmaz çelik pompa, ISCO damıtma biriktirici) sabit hacimsel akış hızının sağlanmasına dikkat edildi. Kolon deneylerinden sonra, As(V) yüklenmiş HFO-Si örnekleri % 5(wt) NaOH + %3(wt) NaCl çözeltisi ile rejenere edilmiştir.

HFO-Si örnekleri ile arseniğin adsorpsiyonu ve doğasının araştırılmasında, pseudo-first-order, pseudo-second-order ve intra-particle diffusion modelleri kullanılmıştır.

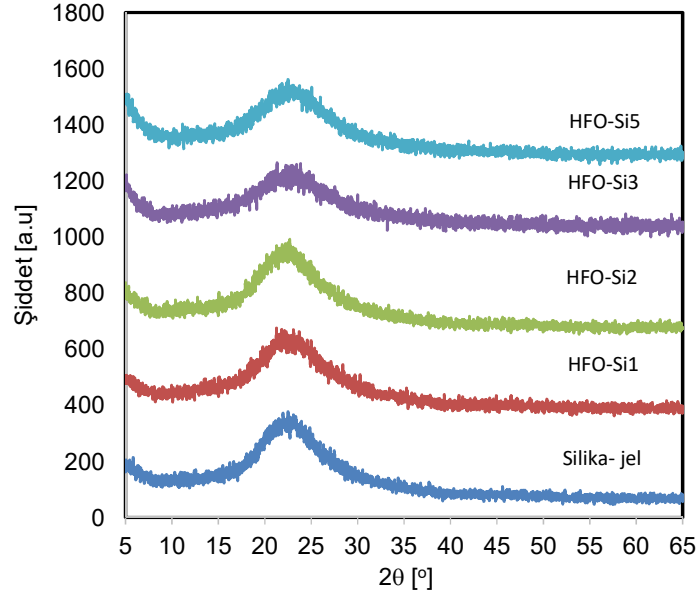
3. Sonuçlar ve Tartışma

XRD sonuçları

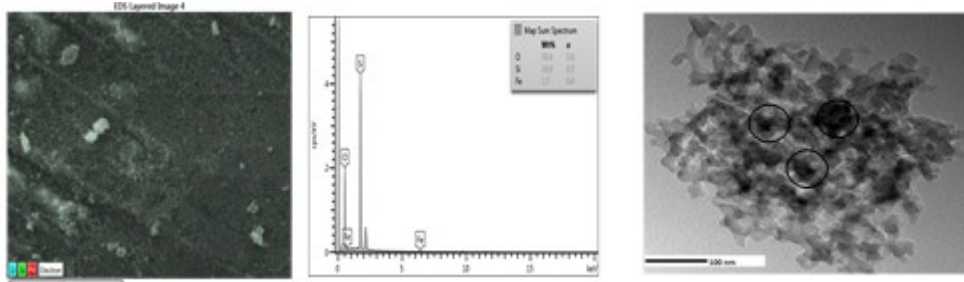
Silika jel ve demir yüklenmiş silikanın XRD sonuçları Şekil 1’de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, demir yüklemesinin, silikanın kristal yapısı üzerine bir etkisi bulunmamaktadır. Ayrıca, yapıda Fe-O türlerinin kristal yapısı da görülmektedir. Bu demir türlerinin yüzeyde nano boyutta dağılımının ya da Fe-O türlerinin XRD ölçüm limitinin altında olmasının bir sonucu olabilmektedir. Bulgular, Zeng [13, 14]’in sonuçları ile uyumludur.

SEM-EDX ve TEM Sonuçları

HFO-Si örneklerinin SEM sonuçları Şekil 2’de gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, yüzeye yüklenmiş bazı demir türleri (halka içerisinde) yüzeyde oluşmuştur. Bu veriler EDX ile elde edilen veriler ile uyumludur ve yüzeye yüklenmiş demir yüzeyde homojen bir şekilde dağılmıştır. TEM sonuçlarına göre de, HFO-Si5 yüzeyinde demir türleri nano partiküller şeklinde dağılım göstermektedir. Ortalama partikül boyutu 12.5 nm olarak hesaplanmıştır. Partikül boyutları 4.0 ile 20 nm arasında dağılmıştır. Sonuç olarak, yüzeye yüklenmiş demir türleri yüzeyde ve gözeneklerde nano boyutta yayılmıştır.



Şekil 1. Silika jel ve demir yüklenmiş silika jelin XRD görünümüleri

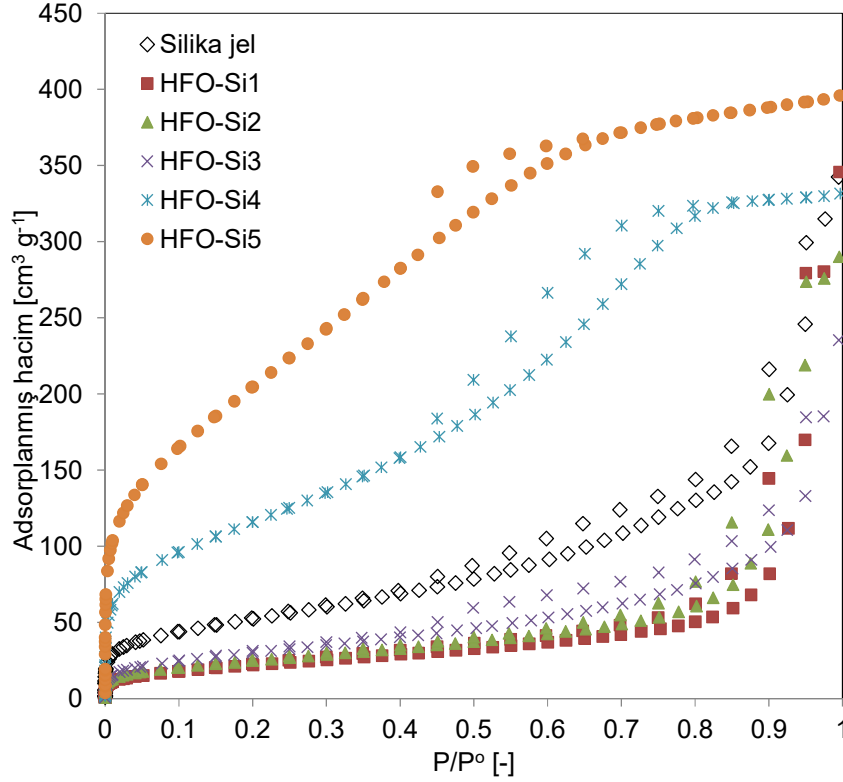


Şekil 2. HFO-Si5'in SEM, EDX ve TEM görünümüleri

Yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı

Silika jel ve demir yüklenmiş silika jel örneklerinin N₂-adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi Şekil 3'de gösterilmiştir. Silika jel, HFO-Si1, HFO-Si2 ve HFO-Si3 örnekleri izoterm gruplarından Tip-II'e uymakta olup, adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrilerinin birbirine yakınlığı mikro gözenek yapının varlığını göstermektedir. HFO-Si4 ve HFO-Si 5 örnekleri ise, Tip IV izotermi göstermektedir.

Adsorpsiyon- desorpsiyon izotermelerinden hesaplanmış yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı sonuçları Tablo 1'de gösterilmiştir. Silika jelin yüzey alanı 190.3 m² g⁻¹ iken, demir yüklemesiyle bu değer, demir yüklemesine bağlı olarak azalmıştır. Bu demir oksitlerin gözeneklerde birikiminin bir sonucu olabilmektedir. Ancak, demir miktarının artışı ile HFO-Si4 (426.6 m²/g) ve HFO-Si5 (781.8 m².g⁻¹) örneklerin yüzey alanı çok artmış olup, bu demir türlerinin nano boyutta yüzeyde dağılımının bir sonucu olmaktadır. Gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapı incelendiğinde, yüksek demir yüklemelerinde mikro gözeneklerin sayısı artırdığı söylenebilmektedir.

Şekil 3. Silika jel ve demir yüklenmiş silika jelin N₂ adsorpsiyon- desorpsiyon izotermeleri**Tablo 1.** Demir yüklemesiyle yüzey alanı ve gözenek özelliklerinde değişimi

Örnek	S _{BET} ^a (m ² ·g ⁻¹)	V _{Toplam} ^b (cm ³ ·g ⁻¹)	V _{mikro} ^c (cm ³ ·g ⁻¹)	D _p (Å)
Silika-jel	190.3	0.53	0.077	55.8
HFO-Si1	81.9	0.54	0.030	130.9
HFO-Si2	91.9	0.44	0.042	97.8
HFO-Si3	111.8	0.36	0.008	65.2
HFO-Si4	426.6	0.51	0.028	24.1
HFO-Si4	781.8	0.61	0.021	15.7

^a Çok noktalı BET ; ^b p/p₀ = 0.99'da adsorplanmış hacim.; ^cDR yöntemi ile hesaplanmış mikro gözenek hacmi

As(V) giderimi üzerine pH ve demir içeriğinin etkisi

Adsorpsiyon ile arsenik gideriminde pH anahtar parametredir. pH değerlerindeki değişim (2-12 aralığı) incelenmiş ve Şekil 4a'de gösterilmiştir. pH=8.0'e kadar As(V) ayrımı artmış ve sonra tekrar azalmıştır. Bu sonuçlar daha önce rapor edilen sonuçlarla uyumludur [13-20]. Bunun nedeni, hidratlanmış demir oksidin yüzeyi negatif olarak yükleniyor ve negatif yüklü yüzey ve HAsO₄²⁻ arasında elektrostatik itmeye neden olmaktadır [14, 15,20].

Demir içeriğinin As(V) ayrımı üzerine etkisi Şekil 4b ve c'de gösterilmiştir. Demir içeriğinin artışı ile As(V) ayrımı artmaktadır. Maksimum As(V) ayrımı ise HFO-Si5 örneklerinde 300 mg As(V)/g olarak bulunmuştur. Bu da, As(V)'in özellikle HFO formu üzerinde adsorplanmasının bir sonucudur [13].

Adsorpsiyon izotermi

Şekil 4d’de dengede arsenik adsorpsiyonu (q_e) ile dengede arsenik derişimi (Ce) arasındaki ilişkiyi ifade eden adsorpsiyon izotermi gösterilmiştir. Artan As(V) derişimi ile de arsenik giderimi artı HFO yüklü silikat etkinliği ile kirlenmiş sudan arsenik seçici olarak giderimi artmıştır. Maksimum arsenik adsorpsiyon kapasitesi (q_{mak})(300 mg As/g HFO-Si5,pH=8) bulunmuş ve adsorpsiyon izotermi de Langmuir’in izotermine uyduğu gözlenmiştir. Bu değerler literatürde rapor edilenler ile karşılaştırıldığında, literatürden 5 kat yüksek As(V) ayırımı başarılmıştır[13, 14].

Dolgulu yatak çalışmaları

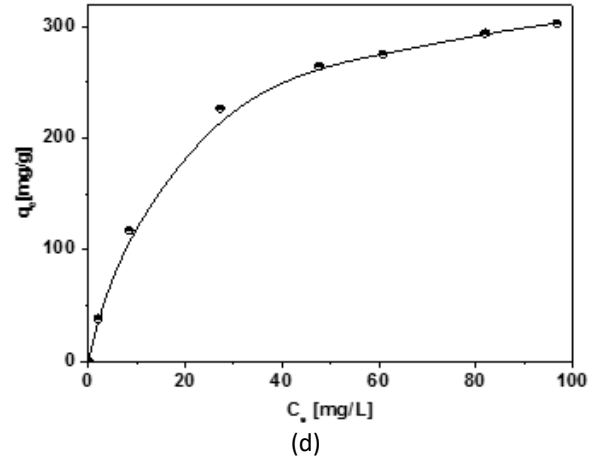
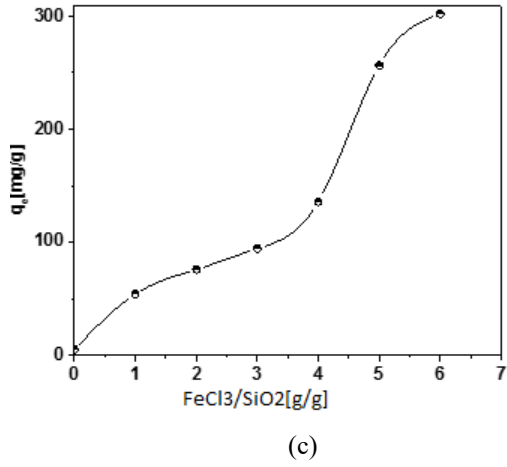
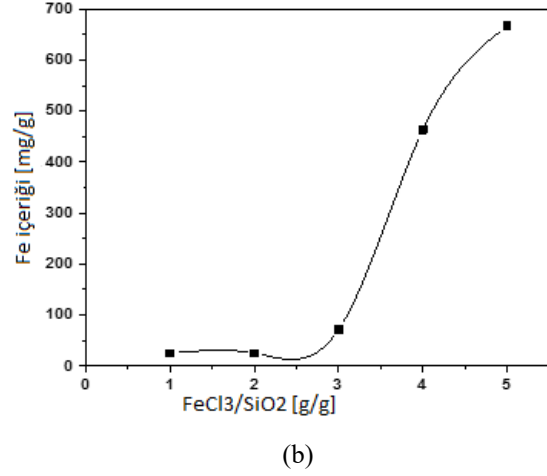
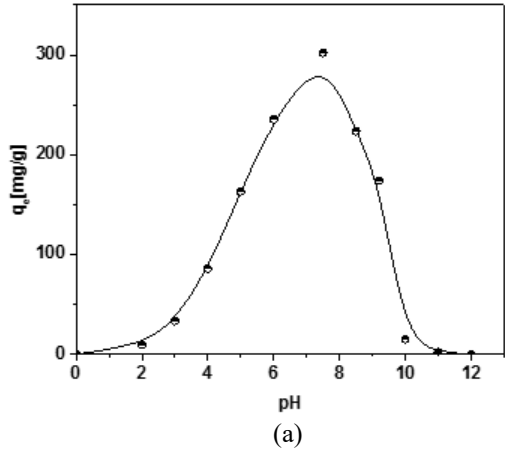
Dolgulu yatak kolon deneyleri HFO-Si5 ile As (V) giderim kapasitesini değerlendirmek için çalışılmıştır. Çalışma bulguları Şekil 5’de gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi As(V) ayırma verimi yaklaşık 24000 yatak hacminde gerçekleşmektedir. Bu da, sürekli sistemlerde HFO-Si adsorbentinin etkinliğini göstermektedir.

Adsorpsiyon kinetiği

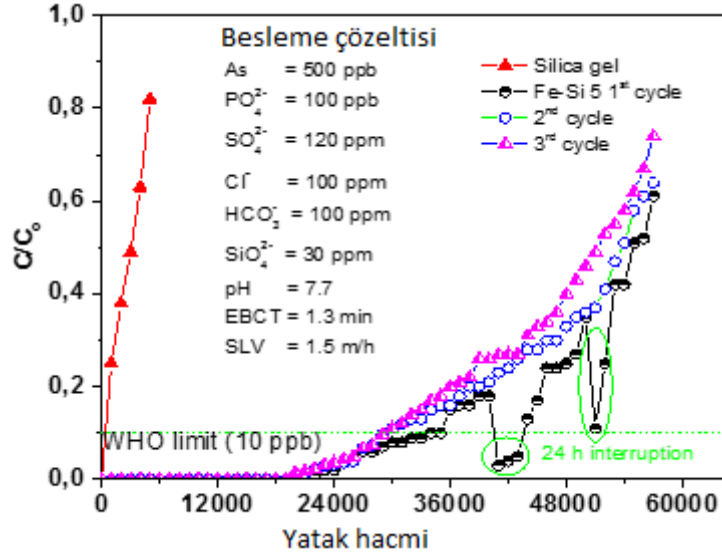
Partikül içi difüzyon mekanizması

Şekil 6’da deneysel sonuçlardan açıkça görülmektedir ki, qt ve $t^{0.5}$ arasındaki ilişki, adsorbsiyon sürecinin üç adımda gerçekleştiğini göstermektedir. Öncelikle,"sharper portion (keskin bölüm) " adsorbsiyonun dış yüzeyine tutunan çözeltiye veya sınır yüzeydeki çözünmüş molekülleri ifade etmektedir. İkinci olarak, "intra particle (partikül içi)" hız sınırlayıcı olduğu yerde aşamalı adsorbsiyon evresi gerçekleşmektedir. Üçüncüde, "partion" soldaki ultra düşük yüzeye tutunan çözeltiye rağmen yavaşlamaya başlayan partikül içi difüzyona sahip denge evresine eklenir. Ayrıca, uzaklaştırma oranı yüzeye tutunan molekül tarafından sınırlandırılmış olabilir. Şekil 6a’da görüldüğü gibi doğru tüm zaman boyunca doğrusal değildir. Bu durum adsorpsiyonda birden fazla taşınım olayının etkin olduğunu göstermektedir. Doğrusal kısmın eğiminin, yavaş adsorpsiyon prosesine eğimini oranı bize yavaş adsorpsiyon prosesini belirtir. Bu da gözeneklerdeki arsenik iyonlarının difüzyonun, HFO-Si5 için kısıtlayıcı basamak olduğunu göstermektedir.

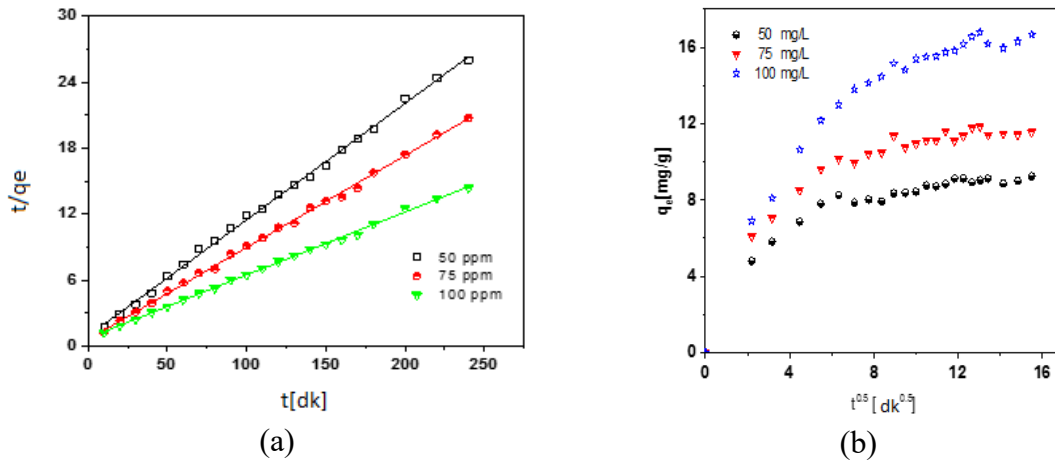
Deneysel verilere pseude first order ve pseudo-second order modelleri uygulanmış olup, pseude first order modelinin regresyon katsayısı düşük olduğundan, burada gösterilmemiştir. Sonuçlar göre de, Pseude second order burada deneysel sonuçlar ile iyi uyum sağlamaktadır.



Şekil 4. As(V) ayırımına pH (a) ve demir içeriğinin etkisi(b, c), d) HFO-Si5 ile As(V) ayırımı üzerine başlangıç As(V) derişiminin etkisi.



Şekil 5.HFO-Si5 ile kolon çıkış derişim oranı



Şekil 6. HFO-Si5 ile pseudo second order kinetik model

Tartışmalar

Silika jelin HFO partikülleriyle yüklenmesiyle gerçekleştirilen adsorbent ile yüksek verimde arsenik giderimi başarılmıştır. Silika- jelin yüksek derişimlerde demir ile modifiye edilebilme özelliği onu diğer adsorbentlere göre üstün tutmuştur. Adsorpsiyon sonrası adsorbent, NaOH + NaCl ile başarılı bir şekilde rejenere edilebilmektedir. Ayrıca kolon çalışmaları, yaklaşık 24000 yatak hacmine kadar arsenik ayrımını sağlayabilmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma Cumhuriyet Üniversitesi Araştırma fonunun (M-585) finansal desteği ile gerçekleştirilmiştir.

Kaynaklar

- [1] Muhammad S, Shah M.T., Khan S. Arsenic health risk assessment in drinking water and source apportionment using multivariate statistical techniques in Kohistan region, northern Pakistan. *Food and Chemical Toxicology* 2010;48:2855-2864.
- [2] Rahman M.M., Naidu R., Bhattacharya P. Arsenic contamination in groundwater in the Southeast Asia region. *Environmental Geochemistry and Health* 2009; 31:9-21.
- [3] Thundiyil J., Yuan Y., Smith A.H., Steinmaus C., Seasonal variation of arsenic concentration in wells in Nevada. *Environmental Research* 2007;104: 367-373.
- [4] Lamm S.H., Kruse M.B. Arsenic ingestion and bladder cancer mortality - What do the dose-response relationships suggest about. *Hum Ecol Risk Assess* 2005;11:433-450.
- [5] McArthur J.M., Ravenscroft P., Banerjee D.M., Milsom J., Hudson-Edwards K.A., Sengupta S., Bristow C., Sarkar A., Tonkin S., Purohit R. How paleosols influence groundwater flow and arsenic pollution: A model from the Bengal Basin and its worldwide implication. *Water Resources Research* 2008;44 :1-30.
- [6] Sengupta S., McArthur J.M., Sarkar A., Leng M.J., Ravenscroft P., Howarth R.J., Banerjee D.M. Do ponds cause arsenic-pollution of groundwater in the Bengal Basin? An answer from West Bengal. *Environ Sci Technol* 2008;42:5156-5164.
- [7] Celebi A., Sengorur B., Klove B. Human health risk assessment of dissolved metals in groundwater and surface waters in the Melen watershed, Turkey. *Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering* 2014;49:153-161.
- [8] Mohan D., Pittman C.U., Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents - A critical review. *J Hazard Mater* 2007, 142:1-53.
- [9] Navarro P., Alguacil F.J., Adsorption of antimony and arsenic from a copper electrorefining solution onto activated carbon. *Hydrometallurgy* 2002;66 :101-105.
- [10] Carvalho W.A., Mandelli D., Dal Bosco S.M., Jimenez R.S., Figueiredo F.C.A., Uses of Brazilian natural zeolite in the removal of toxic metal cations from wastewater. *Stud Surf Sci Catal* 2005;158:2105-2112.
- [11] Chuang C.L., Fan M., Xu M., Brown R.C., Sung S., Saha B., Huang C.P., Adsorption of arsenic(V) by activated carbon prepared from oat hulls. *Chemosphere* 2005;61 :478-483.
- [12] Daus B., Wennrich R., Weiss H., Sorption materials for arsenic removal from water: A comparative study. *Water Research* 2004;38:2948-2954.
- [13] Zeng L. A method for preparing silica-containing iron(III) oxide adsorbents for arsenic removal. *Water Res* 2003;37:4351-4358.
- [14] Zeng L. Arsenic adsorption from aqueous solutions on an Fe(III)-Si binary oxide adsorbent. *Water Qual Res J Can* 2004;39:267-275.
- [15] Raven K.P., Jain A. Loeppert R.H. Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes. *Environ Sci Technol* 1998;32:344-349.
- [16] Jain A., Loeppert R.H. Effect of competing anions on the adsorption of arsenate and arsenite by ferrihydrite. *J Environ Qual* 2000;29:1422-1430.
- [17] Pierce M.L., Moore C.B. Adsorption of Arsenite and Arsenate on Amorphous Iron Hydroxide. *Water Res* 1982;16:1247-1253.
- [18] Wilkie J.A., Hering J.G. Adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxide: Effects of adsorbate/adsorbent ratios and co-occurring solutes. *Colloid Surface A* 1996;107:97-110.

- [19] Hsia T.H., Lo S.L., Lin C.F., Lee D.Y. Characterization of Arsenate Adsorption on Hydrous Iron-Oxide Using Chemical and Physical Methods. *Colloid Surface A* 1994;85: 1-7.
- [20] Cumbal L., Sengupta A.K. Arsenic removal using polymer-supported hydrated iron(III) oxide nanoparticles: Role of Donnan membrane effect. *Environ Sci Technol* 2005;39:6508-6515.