

İyon Değişimi Yöntemiyle Sulu Çözeltilerden Co(II) Gideriminin İncelenmesi

şefika Kaya

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran 2012

Investigation Removal of Co(II) From Aqueous Solutions by Ion Exchange Method

Şefika Kaya

**MASTER OF SCIENCE THESIS**

Department of Chemical Engineering

June 2012

İyon Değişimi Yöntemiyle Sulu Çözeltilerden Co(II) Gideriminin İncelenmesi

şefika Kaya

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı  
Proses ve Reaktör Bilim Dalında  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Yeliz Aşçı

Haziran 2012

## ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Şefika Kaya'nın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "İyon Değişimi Yöntemiyle Sulu Çözeltilerden Co(II) Gideriminin İncelenmesi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

**Danışman** : Yrd. Doç. Dr. Yeliz Aşçı

**İkinci Danışman** : -

**Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:**

**Üye** : Yrd. Doç. Dr. Yeliz Aşçı

**Üye** : Prof. Dr. Yeşim Sağ Açıkel

**Üye** : Prof. Dr. O.Sermet Kabasakal

**Üye** : Yrd. Doç. Dr. Macid Nurbaş

**Üye** : Yrd. Doç. Dr. Duygu Kavak

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

## ÖZET

Bu çalışmada, iyon değiştirici reçineler kullanılarak (Amberlite 200C, Lewatit MonoPlus SP 112 ve Dowex 88) kesikli sistemde sulu çözeltilerden Co(II) iyonlarının giderimi araştırılmıştır. Deneysel çalışmalarda pH, reçine miktarı, başlangıç derişimi, sıcaklık ve temas süresi gibi parametrelerin kobalt giderimine etkisi incelenmiş ve izoterm çalışmaları yapılmıştır. İzoterm çalışmalarında Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri denenmiş ve deneysel verilerin Amberlite 200C için Freundlich izoterm modeline uyduğu, Lewatit MonoPlus SP 112 ve Dowex 88 için Langmuir izoterm modeline uyduğu saptanmıştır. Kinetik verilere yalancı birinci derece kinetik model ve yalancı ikinci derece kinetik model uygulanmıştır. Kinetik verilerin tüm reçineler için yalancı ikinci derece kinetik modele uyduğu görölmüştür. Aktivasyon enerjileri hesaplanmış ve Amberlite 200C için 15,311 kJ/mol K, Lewatit MonoPlus SP 112 için 42,166 kJ/mol K ve Dowex 88 için 11,788 kJ/mol K olarak bulunmuştur. Ayrıca termodinamik parametreler belirlenmiştir. Tüm reçineler için  $\Delta H^{\circ}$ 'ın pozitif değerleri tepkimenin endotermik olduğunu göstermiştir.

Desorpsiyon çalışmaları 0,5;1 ve 2M NaOH, HCl, HNO<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltileri kullanılarak yapılmıştır. Maksimum desorpsiyon Amberlite 200C ve Dowex 88 için 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi kullanılarak, Lewatit MonoPlus SP 112 için 2M HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltileri kullanılarak elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: İyon değişimi, Kobalt, Reçine, Amberlite 200C, Lewatit MonoPlus SP 112, Dowex88

## SUMMARY

In this work, the removal of Co(II) ions from aqueous solutions using batch system with ion exchange resins (Amberlite 200C, Lewatit MonoPlus SP 112 and Dowex 88) was investigated. In the experimental studies, the effect of parameters such as pH, resin dosage, initial concentration, temperature and contact time on cobalt removal were observed and isotherm studies were made. In the isotherm studies, Langmuir and Freundlich isotherm models were applied and it was determined that the experimental data conformed to Freundlich isotherm model for Amberlite 200C and to Langmuir isotherm model for Lewatit MonoPlus SP 112 and Dowex 88. The kinetic data was tested using pseudo-first-order kinetic model and pseudo-second-order kinetic model. It was observed that the kinetic data conformed to pseudo-second-order kinetic model for all resins. The activation energies ( $E_a$ ) were calculated and found as 15,311 kJ/mol K for Amberlite 200C, 42,166 kJ/mol K for Lewatit MonoPlus SP 112 and 11,788 kJ/mol K for Dowex 88. Thermodynamic parameters were also determined. The positive value of the  $\Delta H^\circ$  indicated that the adsorption was endothermic for all resins.

The desorption studies were carried out using 0,5;1 and 2M NaOH, HCl, HNO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions. The maximum desorption was obtained for Amberlite 200C and Dowex 88 by using 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution and for Lewatit MonoPlus SP 112 by using 2M HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions.

Key Words: Ion exchange, Cobalt, Resin, Amberlite 200C, Lewatit MonoPlus SP 112, Dowex88

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca bana yol gösteren, bilgi, anlayış ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Yeliz Aşçı'ya,

Deneyisel çalışmalarım sırasında bölüm imkanlarından yararlanmamı sağlayan Bölüm Başkanımız Prof. Dr. Ayşegül Aşkın'a,

Hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan ve beni her zaman destekleyen sevgili eşim Fatih Kaya'ya,

İlgi ve yardımlarını gördüğüm Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi ve elemanlarına sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	v
SUMMARY.....	vi
TEŞEKKÜR.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ ve AMAÇ .....	1
2. KOBALT .....	3
2.1. Kobaltın Özellikleri .....	3
2.2. Kobaltın Kullanım Alanları .....	5
2.3. Kobaltın İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri .....	5
3. İYON DEĞİŞİMİ.....	7
3.1. İyon Değişiminin Tarihçesi.....	7
3.2. İyon Değişimi Süreci .....	8
3.3. İyon Değiştiricilerin Sınıflandırılması .....	10
3.3.1. Doğal iyon değiştiriciler .....	10
3.3.2. Sentetik iyon değiştiriciler.....	11
3.3.2.1. Kuvvetli asidik katyon değiştiriciler .....	12
3.3.2.2. Zayıf asidik katyon değiştiriciler .....	12
3.3.2.3. Kuvvetli bazik anyon değiştiriciler.....	13
3.3.2.4. Zayıf bazik anyon değiştiriciler .....	13



## İÇİNDEKİLER(devam)

	<u>Sayfa</u>
3.4. İyon Değişiricilerin Fiziksel Yapısı .....	13
3.5. İyon Değişiricilerin Seçiciliği .....	14
3.6. İyon Değişiricilerin Özellikleri .....	15
3.7. İyon Değişiricilerin Rejenerasyonu .....	16
3.8. İyon Değişimi Dengesi .....	16
3.9. İyon Değişimi Kinetiği .....	19
3.10. Aktivasyon Enerjisi.....	21
3.11. İyon Değişimi Termodinamiği.....	22
<b>4. KOBALT GİDERİMİ ÜZERİNE YAPILAN ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>24</b>
<b>5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>28</b>
5.1. pH'ın etkisinin belirlenmesi .....	31
5.2. Reçine miktarı etkisinin belirlenmesi .....	32
5.3. Başlangıç derişimi etkisinin belirlenmesi.....	32
5.4. Sıcaklığın etkisinin belirlenmesi .....	33
5.5. Temas süresinin etkisinin belirlenmesi .....	33
5.6. Desorpsiyon çalışması .....	33
<b>6.DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞILMASI .....</b>	<b>34</b>
6.1. pH'ın Etkisi İle İlgili Bulgular ve Tartışılması .....	35
6.2. Reçine Miktarının Etkisi İle İlgili Bulgular ve Tartışılması .....	36
6.3. Başlangıç Derişiminin Etkisi İle İlgili Bulgular ve Tartışılması.....	38
6.4. İzoterm Bulguları ve Tartışılması .....	39
6.5. Sıcaklığın Etkisi ile İlgili Bulgular ve Tartışılması .....	43

**İÇİNDEKİLER(devam)**

	<b><u>Sayfa</u></b>
6.6. Temas Süresinin Etkisi İle İlgili Bulgular ve Tartışılması.....	46
6.7. Kinetik Bulgular ve Tartışma.....	50
6.8. Aktivasyon Enerjisi Bulguları ve Tartışılması.....	58
6.9. Desorpsiyon Çalışması Bulguları ve Tartışılması.....	61
<b>7. SONUÇ ve TARTIŞMA .....</b>	<b>62</b>
<b>8. KAYNAKLAR .....</b>	<b>65</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1	Kobalt minerali ..... 3
5.1	Amberlite 200C üzerine kobalt iyon değişimi için SEM görüntüleri, iyon değişimi öncesi (a), iyon değişimi sonrası (b). ..... 30
5.2	Lewatit MonoPlus SP 112 üzerine kobalt iyon değişimi için SEM görüntüleri, iyon değişimi öncesi (a), iyon değişimi sonrası (b). ..... 30
5.3	Dowex 88 üzerine kobalt iyon değişimi için SEM görüntüleri, iyon değişimi öncesi (a), iyon değişimi sonrası (b). ..... 31
6.1	Amberlite 200C, Lewatit MonoPlus SP 112 ve Dowex 88 için pH'ın etkisi. .... 36
6.2	Amberlite 200C, Lewatit MonoPlus SP 112 ve Dowex 88 için reçine miktarının etkisi. .... 37
6.3	Amberlite 200C, Lewatit MonoPlus SP 112 ve Dowex 88 için başlangıç derişiminin etkisi..... 39
6.4	Amberlite 200C için Langmuir ve Freundlich izotermelerinin karşılaştırılması. 40
6.5	Lewatit MonoPlus SP 112 için Langmuir ve Freundlich izotermelerinin karşılaştırılması. .... 41
6.6	Dowex 88 için Langmuir ve Freundlich izotermelerinin karşılaştırılması..... 42
6.7.	Amberlite 200C, Lewatit MonoPlus SP 112 ve Dowex 88 için sıcaklığın kobalt giderimi üzerine etkisi..... 44
6.8	Amberlite 200C için 1/T'ye karşı lnK grafiği. .... 44
6.9	Lewatit MonoPlus SP 112 için 1/T'ye karşı lnK grafiği. .... 45
6.10	Dowex 88 için 1/T'ye karşı lnK grafiği..... 45
6.11	Amberlite 200C için temas süresinin etkisi. .... 47
6.12	Lewatit MonoPlus SP 112 için temas süresinin etkisi. .... 48
6.13	Dowex 88 için temas süresinin etkisi. .... 49

**ŞEKİLLER DİZİNİ(devam)**

<b><u>Şekil</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
6.14 Amberlite 200C için yalancı birinci derece kinetik model. ....	51
6.15 Amberlite 200C için yalancı ikinci derece kinetik model. ....	51
6.16 Lewatit MonoPlus SP 112 için yalancı birinci derece kinetik model. ....	53
6.17 Lewatit MonoPlus SP 112 için yalancı ikinci derece kinetik model. ....	53
6.18 Dowex 88 için yalancı birinci derece kinetik model. ....	55
6.19 Dowex 88 için yalancı ikinci derece kinetik model. ....	55
6.20 Amberlite 200C için $1/T$ 'ye karşı Ink grafiği. ....	59
6.21 Lewatit MonoPlus SP 112 için $1/T$ 'ye karşı Ink grafiği. ....	59
6.22 Dowex 88 için $1/T$ 'ye karşı Ink grafiği. ....	60

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Kobaltın fiziksel ve kimyasal özellikleri .....	4
5.1 Amberlite 200C'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	28
5.2 Lewatit MonoPlus SP 112'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	28
5.3 Dowex 88'in fiziksel ve kimyasal özellikleri. ....	29
6.1 Amberlite 200C, Lewatit MonoPlus SP 112 ve Dowex 88 için kobalt giderimi üzerine pH'ın etkisi. ....	35
6.2 Amberlite 200C, Lewatit MonoPlus SP 112 ve Dowex 88 için kobalt giderimi üzerine reçine miktarının etkisi. ....	37
6.3 Amberlite 200C, Lewatit MonoPlus SP 112 ve Dowex 88 için kobalt giderimi üzerine başlangıç derişiminin etkisi. ....	38
6.4 Amberlite 200C'nin Co(II) sorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich modeller kullanılarak elde edilen izoterm sabitlerinin karşılaştırılması.....	40
6.5 Lewatit MonoPlus SP 112'nin Co(II) sorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich modeller kullanılarak elde edilen izoterm sabitlerinin karşılaştırılması.....	41
6.6 Dowex 88'in Co(II) sorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich modeller kullanılarak elde edilen izoterm sabitlerinin karşılaştırılması.....	42
6.7 Amberlite 200C, Lewatit MonoPlus SP 112 ve Dowex 88 için kobalt giderimi ve denge sabiti üzerine sıcaklığın etkisi. ....	43
6.8 Amberlite 200C, Lewatit MonoPlus SP 112 ve Dowex 88 için farklı sıcaklıklarda elde edilen termodinamik parametreler.....	45
6.9 Amberlite 200C için temas süresinin etkisi. ....	46
6.10 Lewatit MonoPlus SP 112 için temas süresinin etkisi.....	47
6.11 Dowex 88 için temas süresinin etkisi. ....	48
6.12 Amberlite 200C için kinetik çalışma sonuçları.....	50
6.13 Lewatit MonoPlus SP 112 için kinetik çalışma sonuçları. ....	52
6.14 Dowex 88 için kinetik çalışma sonuçları.....	54

**ÇİZELGELER DİZİNİ(devam)**

<b><u>Çizelge</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
6.15 Amberlite 200C için farklı sıcaklıklardaki yalancı birinci derece hız sabitleri, hesaplanan ve deneysel denge kapasiteleri.....	56
6.16 Amberlite 200C için farklı sıcaklıklardaki yalancı ikinci derece hız sabitleri, hesaplanan ve deneysel denge kapasiteleri.....	56
6.17 Lewatit MonoPlus SP 112 için farklı sıcaklıklardaki yalancı birinci derece hız sabitleri, hesaplanan ve deneysel denge kapasiteleri.....	56
6.21 Reçinelerin farklı sıcaklıklardaki yalancı ikinci derece hız sabitleri.....	58
6.22 Reçinelerin Ea değerleri.....	60
6.23 Amberlite 200C, Lewatit MonoPlus SP 112 ve Dowex 88 reçineleri için elde edilen desorpsiyon sonuçları. ....	60

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
A	Arrhenius sabiti
$C_0$	Çözeltinin başlangıç derişimi (mg/L)
$C_e$	Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin derişimi (mg/L)
$E_a$	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
k	Tepkime hız sabiti
K	Denge sabiti (L/g)
$K_F$	Adsorpsiyon kapasitesi (Freundlich izotermi katsayısı)
$K_L$	Adsorplananın adsorptivitesine bağlı olan sabit (L/g)
$k_1$	Yalancı birinci derece adsorpsiyon hız sabiti (1/dk)
$k_2$	Yalancı ikinci derece adsorpsiyon hız sabitidir (g/mg dk)
1/n	Adsorpsiyon şiddeti
q	Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)
$q_e$	Denge zamanındaki birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı(mg/g)
$q_m$	Tek tabakalı yüzeylerde adsorbanın maksimum adsorplama miktarı (mg/g)
R	İdeal gaz sabiti (8,314 J/mol K)
$R^2$	Regresyon katsayısı
S	Standart sapma
T	Sıcaklık (Kelvin)
t	Zaman (dk)
$\Delta G^\circ$	Serbest enerji değişimi (kJ/mol)
$\Delta H^\circ$	Entalpi değişimi (kJ/mol)
$\Delta S^\circ$	Entropi değişimi (kJ/mol K)

**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)**

<b><u>Kısaltma</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
A°	Angstrom ( $10^{-10}$ m)
°C	Santigrat derece
cm	Santimetre
dk	Dakika
EDTA	Etilen Diamin Tetraasetik Asit
eq	Ekivalent ağırlık
et al.	Ve diğerleri
g	Gram
ln	Doğal logaritma
J	Joule
K	Kelvin
kJ	Kilojoule
L	Litre
log	Logaritma
M	Molar
m	Metre
mg	Miligram
mL	Mililitre
mm	Milimetre
M.Ö.	Milattan önce
vb.	Ve benzerleri



**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)**

<b><u>Kısaltma</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
vd.	Ve diğerleri
W	Watt

## 1. GİRİŞ ve AMAÇ

Gelişen teknolojinin yaşamımıza getirdiği rahatlık yanında, bu gelişmenin çevreye verdiği kirliliğin boyutu her geçen gün hızla artmaktadır. Yaşamı daha mükemmel hale getirmek, daha sağlıklı ve uzun bir ömür sağlayabilmek amacına dönük bu gelişmelerin, gerek kırsal, gerek kentsel alanlarda olsun, doğal kaynakları bozduğu su, hava, toprak kirlenmesine yol açtığı, bitki ve hayvan varlığına zarar verdiği son yıllarda inkar edilemez bir gerçek haline dönüşmüştür ([http6://tr.wikipedia.org/wiki/%C3%87evre\\_kirlili%C4%9Fi](http6://tr.wikipedia.org/wiki/%C3%87evre_kirlili%C4%9Fi)).

Günümüzde bu zararların azaltılması ya da ortadan kaldırılmaları konusunda çalışmalar hız kazanmıştır. Kirlilik; toprak, su ve hava ortamlarının yapıları üzerinde değişimlere yol açmaktadır. Havaya yayılan kirleticiler rüzgar ile uzak yerlere taşınabilmektedir. Su ortamında ise, kirleticiler durgun ortamlardaki seviyelerini artırırken, nehir gibi oluşumlar ile taşınmaları söz konusudur. En son olarak ise topraktaki kirleticiler, canlı hayatı açısından çok büyük bir önem teşkil etmektedir (<http1://www.biyolojigunlugu.com/agir-metal-kirliligi#ixzz1ulRxy3qJ>).

Çevre kirliliğini artıran ve ekolojik dengenin bozulmasında önemli rol oynayan kirleticilerin başında, ağır metaller gelmektedir. Atıksularında ağır metal içeren endüstri kuruluşları, süreçleri gereği çeşitli ağır metalleri kullanmakta ve atıklarında civa, çinko, kobalt, bakır, demir, kurşun, krom, arsenik ve gümüş gibi metal iyonlarını ihtiva etmektedir.

Metal kirliliği içeren atıksuları; başlıca maden işletmeleri (kurşun, çinko, demir, bakır, gümüş, krom, altın ve uranyum eldesine yönelik süreçler sonucunda), metal endüstrileri (demir-çelik, bakır çinko, krom vb.) ve diğer metal kaplama, kurşun batarya, seramik, matbaacılık, fotoğrafçılık, tekstil, elektrik - elektronik, kimya, boya ve otomotiv endüstrileri oluşturmaktadır (Sağlam ve Cihangir, 1995).

Atık sularda bulunan ağır metaller insan, hayvan ve bitkiler için toksik etkiye sahiptir. Canlılarda önemli sağlık sorunlarına ölümlere sebep olabilirler. Bu nedenle ağır metal içeren atık suların standartlara uygunluğu kontrol edilerek içerdikleri ağır metal iyonu düzeyini istenilen seviyeye düşürmek gerekmektedir (Aksu ve Kutsal, 1986).

Ağır metalleri atık sularda uzaklaştırmak için; kimyasal çöktürme, kimyasal oksidasyon veya redüksiyon, adsorpsiyon, elektrokimyasal işlemler, membran teknolojileri, ters osmoz ve iyon değişimi gibi yöntemler uygulanmaktadır.

Kimyasal çöktürme en yaygın olarak kullanılan metottur. Ancak, zor çamur bertarafı ve ağır metal derişimi düşük sularda arıtma etkinliğinin azalması gibi sakıncaları vardır (Abrowski, et al., 2004). Membran teknolojileri genellikle pahalı malzemeler ve yüksek çalıştırma maliyetleri gerektirir (Erdem, et al., 2004).

İyon değişimi yöntemi, atık sulardan ağır metal giderilmesinde kullanılan en etkili yöntemlerden biridir. İyon değişimi, katı yüzeye (iyon değiştirici) elektrostatik kuvvetlerle bağlı halde bulunan iyonların yerine, sıvı fazda bulunan farklı özellikteki iyonların geçmesi işlemidir. Bu yöntem kullanılan iyon değiştirici reçineler kimyasal ya da fiziksel bir değişime uğramadıklarından ve tekrar kullanılabilirliklerinden dolayı yöntem diğer yöntemlere göre daha avantajlıdır (Allar, 2006).

Kobalt, farklı endüstriyel ve tıbbi alanlarda çok fazla uygulamaya sahip olan değerli bir metaldir. Artan kobalt kullanımı çevre kirliliğine neden olmaktadır. Atık sulardan kobalt iyonlarının giderimi, sadece onların ekonomik değeri için değil aynı zamanda su ortamındaki kirliliği azaltmak için de son derece önemlidir (Xiong, et al., 2010).

Bu çalışmada, iyon değişimi yöntemiyle endüstriyel atıksularda önemli bir kirlenici ve ağır bir metal olan kobalt iyonunun, Amberlite 200C, Lewatit MonoPlus SP 112 ve Dowex 88 reçineleri kullanılarak giderimi ve iyon değişimi verimi üzerine reçine miktarı, kobalt derişimi, pH, sıcaklık ve zaman gibi parametrelerin etkisinin incelenmesi, optimum çalışma koşullarının belirlenmesi ve denge izoterm eşitliklerine uygunluğunun belirlenmesi amaçlanmıştır.

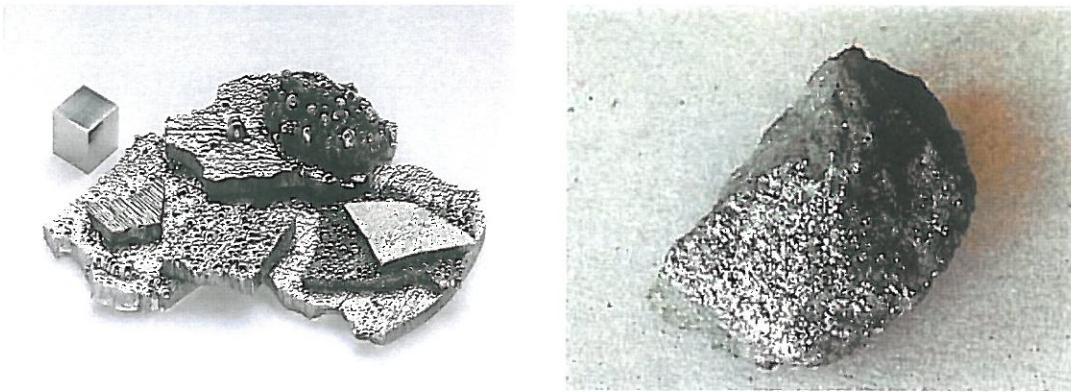
## 2. KOBALT

### 2.1. Kobaltın Özellikleri

Kobalt adını Ortaçağ Avrupa madencilerinin kurşun ve kalay madenlerinin üretimi esnasında oluşan, ergimeyen ve metalin kullanılmasını engelleyen katı yapı nedeniyle maden ruhu, şeytan anlamına gelen “Kobold” tanımlamasından almıştır. M.Ö. 2000’li yıllardan beri kobalt bileşikleri cam ve emayede mavi boya olarak kullanılmıştır (<http4://www.scribd.com/doc/48829220/korozyondersnotu>).

1735 yılında İsveçli kimyager George Brandt, ilk kez kobalt metalini cevherden indirgeyerek izole etmiştir. 1780 yılında Torbern Bergman, bu metalin aslında bir element olduğunu göstermiştir. 1930 yılında kobaltın, demir, nikel ve alüminyumun belirgin alaşımlarına ilave edilmesiyle mıknatıs özellik kazandıkları görülmüştür (Okudan, 2009).

Kobaltın doğada bilinen mineralleri Smaltin ( $\text{CoAs}_2$ ), kobaltin ( $\text{CoAsS}$ ), linnatin ( $\text{Co}_3\text{S}_4$ )’dir.  $\text{Co}(\text{OH})_3$  ısıtılarak  $\text{Co}_2\text{O}_3$  oksidine dönüştürülür. Daha sonra bu oksit karbon ile indirgenerek saf kobalt elde edilir (Karakaya, 2008).



**Şekil 2.1.** Kobalt minerali

([http7://tr.wikipedia.org/wiki/Dosya:Kobalt\\_electrolytic\\_and\\_1cm3\\_cube.jpg](http7://tr.wikipedia.org/wiki/Dosya:Kobalt_electrolytic_and_1cm3_cube.jpg);

[http5://www.tarimziraat.com/madenler/mineraller/kobaltin\\_madeni/](http5://www.tarimziraat.com/madenler/mineraller/kobaltin_madeni/)).

**Çizelge 2.1.** Kobaltın fiziksel ve kimyasal özellikleri (Alacabey, 2006; Karakaya, 2008; Okudan, 2009; Yıldız, 2008).

<b>İsim, Sembol ve Atom numarası</b>	Kobalt, Co, 27
<b>Oda koşullarında (25°C 298 K)</b>	Metalik gri renkli katı
<b>Kimyasal grup</b>	Geçiş metalleri
<b>Grup, Periyot, Blok</b>	9, 4, d
<b>Atom ağırlığı</b>	58,933 g/mol
<b>Elektron Konfigürasyonu</b>	[Ar]3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>
<b>Değerliği</b>	+2, +3
<b>Yoğunluğu</b>	8,900 g/mL
<b>Erime noktası</b>	1495°C (1768K)
<b>Kaynama noktası</b>	2927 °C (3200K)
<b>Molar hacmi</b>	6,67 mL/mol
<b>Mineral Sertliği</b>	5
<b>Özgül ısı</b>	0,42 J/g K
<b>Isı iletkenliği</b>	1 W/cm K
<b>Buharlaşma Entalpisi</b>	375 kJ/mol
<b>Atomlaşma Entalpisi</b>	426 kJ mol
<b>Kristal yapısı</b>	Hegzagonal
<b>Elektronegatiflik</b>	1,88 (Pauling birimine göre) 2,56 (Sanderson elektronegatifliğine göre)
<b>Elektron ilgisi</b>	63,7kJ/mol
<b>Atomik yarıçap</b>	135 pm (hesaplanan 152 pm)
<b>Atomik hacim</b>	6,7cm <sup>3</sup> /mol
<b>Oksidasyon basamakları</b>	3, 2

## 2.2. Kobaltın Kullanım Alanları

Kobalt endüstriyel uygulamalarda ve askeri alanda önemli kullanım alanlarına sahiptir. Kobalt, en çok süper alaşım olarak jet motor türbinlerinde kullanılırken, malzemelere manyetiklik özelliği kazandırma, korozyondan koruma ve mekanik özelliklerin iyileştirilmesi amacıyla alaşımlarda, yüksek hız çeliklerinde, takım çeliklerinde, elmas takımlarında ve kesici uçlarda alaşım elementi olarak da kullanılır. Tuzları emaye, porselen, cam boyamak amacı ile kullanılır. Bileşikleri ise petrol ve seramik endüstrisinde katalizör, boyalarda pigment, mürekkep ve verniklerde kurutma maddesi olarak kullanılır. Ayrıca pil elektrotlarında, her tip manyetik malzemelerde, mobil telefon, dizüstü bilgisayar gibi taşınabilir elektronik cihazların şarj edilebilir bataryalarında ve kayıt cihazlarında kullanılmaktadır. Co 60 izotopu ışık kaynağı olarak kullanılmaktadır. Oksitlenmeye karşı dirençli olduğu ve sert olduğu için galvanik kaplamacılıkta da kullanılmaktadır (<http://www.scribd.com/doc/48829220/korozyondersnotu>).

## 2.3. Kobaltın İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri

Kobalt, çevreye doğal kaynaklardan ve kömür, petrol ya da kobalt alaşımı ürünlerin yanmasıyla girer. Havada parçacık halinde bulunup, birkaç günde su veya toprağa düşer. Bazı kobalt bileşikleri suda çözülebilir, çevrede yok olmaz ancak form değiştirirler. Yüksek düzeylerde kobalt alınımları, insanlarda ve hayvanlarda akciğer, kalp, karaciğer, böbrek ve deri hastalıklarına sebep olabilir.

Havada bulunan toz halindeki kobaltın solunması ve kobalt tuzlarına deri teması neticesinde kobalt zehirlenmesi gerçekleşir. Toz halinde alınan kobalt akciğerlerde çözünerek kana ve idrara karışır. Uzun süre kobalt tozuna maruz kalındığında, alerjik tepkilere ve kronik bronşite neden olmasına rağmen kobalt kaynaklı deri tahrişi ve hastalıklar çok nadir gözlenir ve etki iki ayrı gruba ayrılabilir. Birinci grup; vücudun bazı bölgelerinde meydana gelen kızarıklıklar şeklinde; özellikle sıcak havalarda, ellerde kobalt temasından kısa süre sonra oluşur. İkinci grup; uzun yıllar kobalt bileşikleriyle temas sonucunda ortaya çıkan egzamadır.

Kobalt ve kobalt bileşiklerinin insanlar üzerinde kansere neden olduğuna dair henüz kesin bulgular olmamasına rağmen, kobalt bileşikleri risk teşkil etmektedirler ve kanserojen madde gibi muamele görürler. Kobalt içeren implant takılan bölgelerde tümör oluşumuna rastlanmış ve hayvanlar üzerinde yapılan deneylerde, kobalt metalinin, suda çözünür kobalt bileşiklerinin kansere yol açtığı kanıtlanmıştır. Yüksek düzeyde kobalt radyasyonu, hücrelerdeki genetik materyalleri değiştirerek, bazı kanser tiplerinin gelişmesine sebep olur.

İnsan sağlığı üzerine yararlı etkileri de bulunmaktadır. Kobalt B<sub>12</sub> vitamininin merkez yapı taşıdır. B<sub>12</sub> vitaminin yorgunluk, sindirim kolaylığı ve kas problemlerinin giderilmesine faydası vardır. Yetersiz kobalt alınımında anemi ve sinirlerde bozukluk gibi pek çok problemler ortaya çıkar. Vücut için yararlı olan kobalt ancak hayvansal ve mikrobiyolojik teknikle üretilen besinlerle alınabilir (Doğan, 2002; Özdilek, 2002; Alacabey, 2006; <http4://www.scribd.com/doc/48829220/korozyondersnotu>).

### 3. İYON DEĞİŞİMİ

#### 3.1. İyon Değişiminin Tarihçesi

İyon değişimi hakkında pek çok şey söylenmektedir. Bazı kaynaklar Eski Ahit'te geçen, Musa'nın sürüsü için çöldeki sert suyu içilebilir hale getirmesini buna bir örnek olarak gösterirler. Yine Antik kaynaklarda Aristo'nun tuzlu suyun kumdan süzülmesinde içerdiği tuz miktarının azaldığı gözlemi başka bir örnek olarak yer alır (Harland, 1994).

Doğadaki sürekli değişimin önemli nedenlerinden biri iyon değişimidir. Toprak, kum ve kayalar gibi cansız varlıklarda ve canlı organizmalardaki yaşamsal fonksiyonlarda iyon değişimine ait birçok örnek mevcuttur.

1850'de Thompson ve Way işlenmiş toprakta amonyum gibi çeşitli iyonların, kalsiyum ve magnezyum iyonlarıyla yer değiştirebildikleri şeklindeki gözlemlerini yayınladılar. Thompson'un çalışmasından yararlanarak Spence bir cam kolonda amonyum sülfatla işleme tabi tutulmuş kumlu kil yatak hazırlayıp yataktan suyu geçirdiği zaman, yatakta amonyum sülfat yerine alçı bulunduğunu görmüştür. Laboratuvarda gerçekleşen bu ilk iyon değişimi Henneberg ve Stohmann kimyasal süreç olarak yorumlamış ve bu süreçlerin tersinir olduğunu öne sürmüşlerdir. Bu olayların killer ve zeolitlerde de meydana geldiğini önce Lenberg daha sonra ise Wiegner göstermiştir.

Bu keşifler, suyun sertliğinin giderilmesi ve diğer amaçlara hizmet edebilen malzemelerin kullanımı ve bu özellikleri gösteren ürünlerin sentezlenmesi çabalarına ışık tutmuştur. İlk sentetik iyon değiştiriciler 1903'te Harm ve Rümpler ile 1905'te Gans tarafından hazırlanmıştır ([http3://mitoloji.info/nedir/ddyon-de-f0i-fetiriciler.nedir](http://mitoloji.info/nedir/ddyon-de-f0i-fetiriciler.nedir)).

1905 yılında Alman kimyacı, Robert Gans, kil, kum ve sodyum karbonatı birleştirerek yapay iyon değiştirici mineralleri üretti. Gans bu ürüne "permutit" adını verdi. Bu sudaki sertliği gidermek için pratikte kullanılan ilk sentetik maddeydi. Ancak



alümino silikatlar pH 7'nin altına düştüğünde suda çözündüklerinden çok küçük bir değiştirme kapasitesine sahiptiler (Vergili, 2000).

İyon değiştiricilerin gelişiminde bir sonraki adım sülfolanmış kömürün bulunması oldu. Sülfolanmış kömür sudaki pozitif yüklü iyonları değiştirme kabiliyetine sahip bir fonksiyonel gruba sahiptir. Bu değişim aynı zamanda geri dönüşlüdür. Sülfolanmış kömürle daha geniş bir pH aralığında çalışılabilmesi bu buluşu önemli kılmıştır (Keller, 1997). Sülfolanmış kömür iyon değiştiriciler sayesinde, sulardan sertlik giderilmesinin yanı sıra, alkalitenin de düşürülmesi sağlanarak iyon değiştiricilerin uygulama alanı genişletilmiştir (Beker ve Erciyes, 2003).

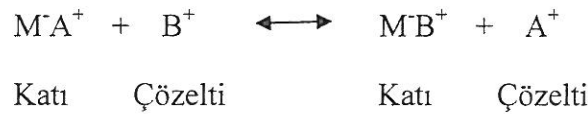
Modern iyon değiştirici teknolojisi 1935 yılında Adams ve Holmes'in şimdiki klasik araştırmalarıyla başladı. Adam ve Holmes genel olarak reçine diye bilinen iyonları değiştirme özeliğine sahip olan sentetik polimerleri keşfeden kişilerdir. Bu keşfin patenti I.G. Farbenindustrie şirketi tarafından 1936'da alınarak istenen özellikte iyon değiştirici reçinelerin sistematik üretimine başlanmıştır. Polycondensation yöntemiyle elde edilen ilk iyon değiştiricilerin yerini 1945'ten sonra d'Alelionun sülfonik asit gruplarının çapraz bağlanmış polistiren reçineye girdirilmesinde, izlediği yöntem kullanılarak elde edilen polimerizasyon ürünleri almıştır ([http3://mitoloji.info/nedir/ddyon-de-f0i-fetiriciler.nedir](http://mitoloji.info/nedir/ddyon-de-f0i-fetiriciler.nedir)).

### 3.2. İyon Değişimi Süreci

İyon değişimi, katı faz yüzeyindeki fonksiyonel gruplara elektrostatik güçlerle bağlı değişebilir iyonların sıvı fazdaki benzer yüklü iyonlarla yer değiştirmesi olarak tanımlanmıştır. Bu proses bir denge olayıdır (Allar, 2006). İyon değiştirici, çözelti içindeki yer değiştiren iyonu içine alır ve kendi yapısındaki aynı yüklü yer değiştiren iyonu da çözelti içine bırakır. Ayrıca iyon değiştiriciler yer değiştiren iyonu geçici olarak tutabilen ve rejenere çözeltiye tekrar bırakabilen maddelerdir (Breck, 1974; Aktel, 2005).

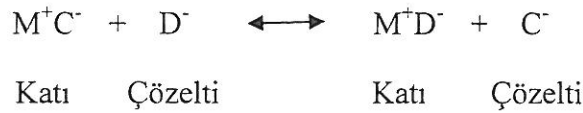
Belli başlı iki iyon değiştirici grup vardır. Bunlar fonksiyonel grupları, sulu ortamdaki katyonlarla tepkimeye girebilen katyon değiştiriciler ve fonksiyonel grupları, sulu ortamdaki anyonlar ile tepkimeye girebilen anyon değiştiricilerdir. Bazı maddeler de hem anyon hem katyon değişimi yeteneğine sahip olup amfoterik iyon değiştiriciler adını alır (Beker, 1986).

İyon değiştiricinin çözeltilerinde çözünmemesi gerekmektedir.  $M^+A^-$  bir iyon değiştirici olarak kabul edildiğinde, iyon değişimi sağlayacak  $A^-$  katyonu sulu çözelti içinde bulunan  $B^+$  katyonu ile yer değiştirir. Bu tepkime aşağıdaki gibi ifade edilmektedir.



Yukarıdaki denge tepkimesi katyon değişimine örnektir.  $M^+$ ,  $M^+A^-$  iyon değiştiricinin çözünmez sabit anyonik bileşenidir.  $M^+$  sabit anyon,  $A^-$  ve  $B^+$  katyonları ise karşılıklı yer değiştiren iyonlar olarak isimlendirilirken, çözelti içindeki sabit iyon ile aynı yüke sahip iyonlar eř iyonlar olarak isimlendirilirler.

Aynı şekilde anyon değişimi de aşağıdaki ifade edilir (Kabay vd, 2007).



### 3.3. İyon Değiştiricilerin Sınıflandırılması

#### 3.3.1. Doğal İyon Değiştiriciler

Doğada bulunan birçok madde İyon değiştirme özelliğine sahiptir. Hayvan, bitki dokuları ve toprak gibi maddelerin birçoğu İyon değiştirme özelliği gösterirler (Kaya vd., 2002; Gönder, 2004).

Belli alüminosilikatlar anyon değiştirici olmasına rağmen, doğal İyon değiştiricilerin çoğu katyon değiştirici özelliklere sahip kristalleşmiş alüminosilikatlardır (Aydın, 2006).

Doğal İyon değiştiriciler; zeolitler, İyon değiştirici kömürler, kil mineralleri, magnezyum ve alümina silikatlar, aktif alümina, kaolinit, odun, kağıt, lignin, pamuk vb. dir (Bektaş, 2005).

Zeolitlerin adsorplama ve katalizör özelliklerinden sonra en önemli üçüncü özellikleri katyon değiştirmeleridir. Bunlar suların yumuşatılmasında kullanılan ilk İyon değiştiricilerdir (Koca, 2005). Zeolitler kompleks alüminyum silikatlar olup Na, K, Ca, Mg ve diğer ilgili İyonları içerirler. Değişim kapasiteleri sentetik reçinelere kıyasla düşüktür, kimyasal yönden pek kararlı değildirler, asidik (pH 6,5'ten az) veya bazik (pH'den çok) ve silisi az olan sularda çözünebilirler (Vergili, 2000).

Birçok kömür doğal İyon değiştirici özellik gösterir. Bu maddeler karboksilik asit ve diğer zayıf asit grupları içermektedirler. Bu yüzden de katyon değiştirici olarak kullanılmaktadırlar (Aydın, 2006). Bu maddeler kullanılmadan önce kararlı hale getirilmelidir. Bu amaç doğrultusunda, sülfürik asit ile sülfanasyon sonucu sülfone edilmiş kömür oluşturulur. Ayrıca bitümlü kömür ve antrasit sülfanasyon ile kuvvetli katyon değiştiricilere dönüştürölmektedir (Kaya vd., 2002).

Doğal İyon değiştiricilerin çoğu arıttıkları suya renk vermektedir. Diğer taraftan doğal İyon değiştiricilerin rejenere edilmeleri son derece güçtür (Castagna and Miller, 1981).

### 3.3.2. Sentetik iyon değiştiriciler

Sentetik iyon değiştirici maddeler yapılarında asidik veya bazik fonksiyonel gruplar bulunan çözünmez granüler maddelerdir. Çapları 0,04-1,5 mm arasında olan iyon değiştirici küreciklerini tek tek ele aldığımızda, her bir küreciği oldukça küçültölmüş bir sünger olarak düşünebiliriz. Sünger iskeleti (matriks) dev bir moleküldür ve içinde çok sayıda yük taşıyıcı gruplar bulunur. Yani kürecik elektriksel olarak nötraldir (Gönder, 2004).

Sentetik iyon değiştirici reçineler;

➤ Katyon değiştirici reçineler

- Kuvvetli asidik iyon değiştirici reçineler
- Zayıf asidik iyon değiştirici reçineler

➤ Anyon değiştirici reçineler

- Kuvvetli bazik iyon değiştirici reçineler
- Zayıf bazik iyon değiştirici reçineler

olarak sınıflandırılırlar.

Asidik ya da bazik karakterin gücü, fonksiyonel grupların iyonlaşma derecesine bağlıdır (Kırışoğlu, 1999).

Katyon ve anyon değiştiricideki iyon taşıyıcı grubun cinsi iyon değişimi olayında çok önemlidir. İyon taşıyıcı grupların asitlik ve bazlık derecesine göre kuvvetli ve zayıf asidik iyon değiştiricilerden veya kuvvetli ve zayıf bazik iyon değiştiricilerden söz edilir.

Kuvvetli Asidik İyon Değiştirici: Sülfonik Asit Grupları

Zayıf Asidik İyon Değiştirici: Karboksil Grupları

Kuvvetli Bazik İyon Değiştirici: Kuarterner Amonyum Bileşikleri

Zayıf Bazik İyon Değiştirici: Primer, Sekonder ve Tersiyer Amonyum Bileşikleri (Gönder, 2004).

### 3.3.2.1. Kuvvetli asidik katyon değiştiriciler

Kuvvetli asidik katyon değiştiriciler, sülfonik asit fonksiyonel gruplarına sahiptirler. Bu tip katyon değiştiriciler her pH'da işletilirler, bütün tuzları değiştirirler ve rejenerasyon maddesinin büyük miktarlarına ihtiyaç duyarlar.



Bu reaksiyonlar geri dönüşlüdür. Tükenmiş reçine asit rejenerasyonu ile hidrojen ya da sodyum formuna dönüştürülebilir (Gönder, 2004).

### 3.3.2.2. Zayıf asidik katyon değiştiriciler

Zayıf asidik katyon değiştiriciler değiştirme noktaları olarak karboksilik gruplara sahiptirler. Sadece bikarbonatlara bağlanmış olan katyonları ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  vb.) tutabilirler, kuvvetli anyonlarla ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) denge halindeki katyonları değiştiremezler.



Zayıf katyonik reçineler rejenerasyon maddesinin stokiyometrik miktarı ile rejenere edilirler. Kuvvetli katyonik iyon değiştiricilerin rejenere edilmeleri için ise rejenerasyon maddesinin stokiyometrik miktarının 2-3 katı gerekmektedir. Zayıf asidik katyon değiştiriciler, kuvvetli katyonik reçinelerden daha kolay rejenere edilebilirler (Dorfner, 1972; Gönder, 2004).

### 3.3.2.3. Kuvvetli bazik anyon değiştiriciler

Kuvvetli bazik anyon değiştiricilerin değiştirme noktalarını kuvarterner amin grupları oluşturur.

OH<sup>-</sup> formundaki kuvvetli bazik anyon değiştiriciler anorganik asitleri şu şekilde giderirler:



Reaksiyonlar geri dönüşlü olduklarından, tükenmiş iyon değiştirici reçine NaOH rejenerasyonu ile hidrosil formuna dönüştürülür.

### 3.3.2.4. Zayıf bazik anyon değiştiriciler

Zayıf bazik anyon değiştiriciler, fonksiyonel özeliklerini birincil (R-NH), ikincil (R-NHR<sub>1</sub>), ncl (R-N-R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>) ve bazen de kuvarterner amonyum gruplarından alırlar. Kapasiteleri kuvvetli bazik reçinelerin iki katıdır.



Zayıf bazik reçineler NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve NH<sub>3</sub> ile rejenere edilebilirler (Awwa, 1990).

## 3.4. İyon Değiştiricilerin Fiziksel Yapısı

İyon değiştiriciler fiziksel görünümlerine göre jel (mikrogözenekli) ve makrogözenekli olmak üzere iki gruba ayrılırlar. İyon değiştiricinin jel veya makrogözenekli yapıda olması polimerizasyon basamağından ileri gelir.

Jel reçineler genellikle parlak görünümdedir ve ışığı iyi geçirirler. Makrogözenekli reçineler ise genellikle saydam olmayan ya da yarı saydam görünümde donuk taneciklerdir (Harland, 1994; etin, 2006).

Jel yapıdaki iyon değiştirici reçineler, bütün taneciklere düzenli olarak dağılmış değiştirme noktalarına sahiptirler. Por apları 10-30 A<sup>o</sup> dır. Makrogözenekli reçineler iyon değişiminin taneciğin içindeki gruplarda da gerçekleşmesini sağlayan daha geniş porlara sahiptir (minimum ap 100 A<sup>o</sup>) (Gönder, 2004).

Reçinenin üç boyutlu düzeninde çapraz bağlar önemlidir. Çünkü bu gözenek yapısını belirler ki bu, değişebilir iyonların i hareketleri üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Ayrıca apraz bağların yoğunluğu, ağın gözenek genişliği ve reçinenin Őiřme yeteneği üzerinde de etkilidir (Bektaş, 2005).

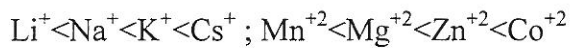
Makrogözenekli reçineler daha fazla çapraz bağ içerirler ve genellikle jel eşdeğerlerinden daha dayanıklıdırlar. Mekanik kuvvetler, ozmotik hacim değişimleri ve yükseltgenlerin hareketi ile çapraz bağlanmaların kimyasal indirgenmesi sonucu oluşacak fiziksel bozulmalara karşı daha dirençlidirler. Yüksek oranda çapraz bağlı makrogözenekli reğinelerde yüksek yük yoğunluğu heterojen bir dağılıma sahiptir. Bu sebepten dolayı makrogözenekli bir reçinenin inorganik bir iyona ilgisi genellikle bir jel reğineden fazladır (Harland, 1994; etin, 2006).

Makrogözenekli anyonik reçineler daha fazla yüzey alanına sahip olduklarından organik kirlenmelere karşı mikrogözenekli reçinelerden daha dayanıklıdırlar (Desilva, 1999).

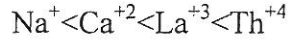
### 3.5. İyon Değiştiricilerin Seçiciliği

İyon değiştiriciler kimyasal yapılarından dolayı çeşitli iyonlara karşı belli bir seimliliğe sahiptirler.

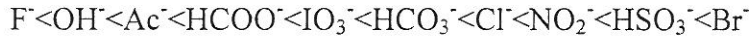
Kuvvetli asidik olan bir iyon değiştirici için aynı değerlikli iyonları iyon değişimi sırası aşağıdaki gibidir. Aynı değerlikli iyonlar söz konusu olduğunda hidratize iyon çapı küçüldükçe iyon değişimi artar (Medine, 2003).



Sulu çözeltilerin düşük derişimlerinde ve oda sıcaklığında bütün iyon değiştiriciler çok değerlikli iyonları bir değerlikli iyonlara tercih ederler. Seçimlilik sırası aşağıdaki gibidir (Vergili, 2000).



Kuvvetli bazik anyon değiştiricilerin seçiciliği anyonun değerliğine ve hidratize iyonun çapına bağlıdır. Bazı iyonların kuvvetli bazik reçinelere ilgileri aşağıdaki gibidir (Medine, 2003).



### 3.6. İyon Değiştiricilerin Özellikleri

İdeal bir iyon değiştiriciyi tanımlayan en önemli özellikler şunlardır.

- Düzenli ve iyonların yayılmasına izin verecek kadar hidrofilik bir yapı.
- Kontrol edilebilir ve etkin iyon değişim kapasitesi.
- Tersinir ve yüksek değişim hızı.
- Elektrolit çözeltilerine karşı kimyasal kararlılık.
- Fiziksel kararlılık.
- Isıl kararlılık.
- Endüstriyel ölçekli uygulamalar için hidrolik tasarım ihtiyaçlarına uygun tanecik boyutu ve etkin yüzey alanı.
- Katyon veya anyon değişiminden birini seçmeye imkan sağlayacak değiştirici tipi seçeneği (Harland, 1994).



### 3.7. İyon Değişiricilerin Rejenerasyonu

İyon değiştirici reçinelerin giriş suyundaki iyonları tamamen tutamayıp bir kısmını kaçırmaya başladığı noktaya kırılma noktası (breaktrough) denir. Bundan sonra yatağın rejenerasyona alınması gerekir. Çünkü bu noktadan sonra iyonların derişimi birden artar. Bu anda yatağın işletme kapasitesine ulaşılmış olmakla birlikte, toplam kapasite tamamen kullanılmıştır.

Reçine tükendiği zaman taşıdığı orjinal iyonu içeren derişik çözeltili kullanılarak rejenere edilir. İyon değiştiricilerin en büyük problemi atık rejenere ve reğineyi rejenere edecek tuzun maliyetinin yüksek olmasıdır (Koca, 2005).

### 3.8. İyon Değişimi Dengesi

İyon değişimi, katı faz yüzeyindeki fonksiyonel gruplara elektrostatik güçlerle bağlı değişebilir iyonların sıvı fazdaki benzer yüklü iyonlarla yer değişirmesi olarak tanımlanmıştır. Bu proses bir denge olayıdır. İyon değişimi prosesi katı ve sıvı fazdaki iyonlar dengeye ulaşana kadar devam etmektedir. İyon değişimi prosesinde, dengedeki katı ve sıvı fazdaki iyon dağılımını iyon değişimi izotermi ile tanımlanır (Allar, 2006).

İyon değişimi, bir adsorpsiyon prosesi olduğundan, genellikle adsorpsiyon ifadelerinden biriyle reçine fazı ile çözeltili fazı arasında bir iyonun denge dağılımını tanımlanabilir.

Adsorpsiyon maddenin sınır yüzeyinde, moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir. Fiziksel, kimyasal ve iyonik olmak üzere üç tür adsorpsiyon vardır.

**-Fiziksel adsorpsiyon:** Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanmış moleküller adsorban yüzeyine Van der Waals bağlarıyla bağlıdırlar. Adsorpsiyon dengesi iki yönlüdür ve dengeye çabuk ulaşılır. Adsorplanmış tabaka birden fazla moleköl kalınlığındadır.

**-Kimyasal adsorpsiyon:** Kimyasal adsorpsiyonda ise adsorplanmış moleküller, adsorban yüzeyine kovalent bağlarla bağlıdırlar. Adsorpsiyon belirli bir aktivasyon enerjisi gerektirdiği için yavaş bir süreçtir. Adsorplanmış tabaka tek bir moleköl kalınlığındadır.

**-İyonik adsorpsiyon:** İyonik adsorpsiyonda ise çözültideki iyonik karakterli adsorplanmış moleküller yüzeydeki yüklü bölgelere elektrostatik kuvvetler ile çekilirler (Moral, 2006).

Adsorpsiyon bir denge prosesidir ve adsorplananın çözültide kalan derişimi ile katı yüzeye tutunan derişimi arasında dinamik bir dengeye oluşana kadar sürer. Dengenin bu durumunda adsorplananın katı ve sıvı fazları arasında belirli dağılımı vardır. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için sabit sıcaklıkta dengedeki çözültide kalan adsorplanan derişimine karşı adsorbanın birim ağırlığında adsorplanan miktarı grafiğe geçirilir ve adsorpsiyon izotermi adı verilen değerler elde edilir. Genel olarak, adsorbanın birim ağırlığında adsorbe olan madde miktarı artan derişimle artar. Fakat bu artış doğrusal değildir (Sarıkaya, 2006).

Su ve atık su arıtımında en çok kullanılan izoterm modelleri Langmuir ve Freundlich izoterm modelleridir (Kuleyin ve Ergun, 2004).

### 3.8.1. Langmuir izotermi

1916 yılında Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir tarafından kimyasal adsorpsiyon için çok basit bir izoterm denklemi türetilmiştir. Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözültiden adsorpsiyon için de geçerli olan bu eşitliğe Langmuir denklemi denir (Sarıkaya, 2006).

Langmuir izoterm denklemi aynı enerjiye sahip, adsorban yüzey üzerinde bulunabilen sabit sayıda alanın adsorpsiyonla tersinir olduğu varsayımına dayanır. Dengeye ulaşıldığında yüzey üzerine gelen moleküllerin sorpsiyon hızı aynıdır (Moral, 2006).

Langmuir izotem denklemi türetilirken şu varsayımlar yapılır. Adsorban üzerinde aynı enerjiye sahip sabit sayıda aktif bölge mevcut olup, aktivasyon enerjisi sabittir. Adsorpsiyon tek tabakalı şekilde oluşur ve maksimum adsorpsiyon, adsorban yüzeyine bağlanan hiçbir molekülün hareket etmediği doygun bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur. Ayrıca, adsorpsiyon hızı adsorplanan maddenin derişimi ve adsorbanın örtülmemiş yüzeyi ile doğru orantılı olup, adsorplanan moleküller arasında bir girişimin yokluğu varsayımlarına dayandırılmıştır (Berkan, 2010).

Langmuir izotermi aşağıdaki gibi ifade edilmektedir:

$$q = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3.1)$$

$C_e$ : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin derişimi (mg/L)

$q$ : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$K_L$ : Adsorplananın adsorptivitesine bağlı olan sabit (L/g)

$q_m$ : Tek tabakalı yüzeylerde adsorbanın maksimum adsorplama miktarı (mg/g)

### 3.8.2. Freundlich izotermi

Yüzeylerin homojen olmaması ve adsorplanmış moleküller arasında etkileşmelerin meydana gelmesinden dolayı bazı sistemler Langmuir izoterm denkleminde sapmalar gösterebilir. Başka bir adsorpsiyon izotermi ise sınırlı bir konsantrasyon aralığında adsorplanmış madde miktarı ile konsantrasyon arasındaki ilişkiyi ifade eden Freundlich izoterm denklemdir (Dakiky, et al., 2002).

Freundlich'e göre bir adsorbentin yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından teşkil edilmiştir. Freundlich izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilir (Beyhan, 2003).

$$q = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3.2)$$

$C_e$ : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin derişimi (mg/L)

$q$ : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$K_F$ : Adsorpsiyon kapasitesi

$1/n$ : Adsorpsiyon şiddeti

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki yanının da logaritmasını alarak doğrusal hale getirirsek:

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3.3)$$

Burada  $K_F$  ve  $n$  Freundlich adsorpsiyon izotermi katsayılarıdır.  $\log C_e$ 'ye karşı  $\log q$  grafiğe geçirildiğinde eğim ve kesim noktasından sırasıyla  $1/n$  ve  $\log K_F$  değerleri bulunur (Sivaraj, et al., 2001).  $1/n$  heterojenlik faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense,  $1/n$  değeri o kadar sifıra yakın olur. Bu izotermi doğruluğu, heterojen sistemlerde Langmuir izotermine göre daha iyidir (Koca, 2005).

### 3.9. İyon Değişimi Kinetiği

Adsorpsiyon işlergesini belirlemek için çeşitli kinetik modeller türetilmiştir (Gündoğan et al., 2004). İyon değişimi süreci de esasen bir adsorpsiyon süreci olduğundan aynı kinetik modeller iyon değişimi süreçlerine de uygulanabilir. Bu modellere örnek olarak yalancı birinci derece kinetik model ve yalancı ikinci derece kinetik model verilebilir. Birçok durumda yalancı birinci derece kinetik model (Lagergren eşitliği), temas süresinin tüm aralığında geçerli olmayıp genelde adsorpsiyon sürecinin başlangıcındaki bir süre için uygundur.

Yalancı birinci derece kinetik model şöyle ifade edilir:

$$dq/dt = k_1 (q_e - q) \quad (3.4)$$

$t=0$ 'da  $q=0$  ve  $t=t$ 'de  $q=q$  sınır koşulları kullanılarak eşitlik integre edilirse;

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 t \quad (3.5)$$

elde edilir. Burada,  $k_1$  (1/dk); yalancı birinci derece adsorpsiyon hız sabiti,  $t$  (dk); zaman,  $q_e$  (mg/g); denge zamanındaki birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı,  $q$  (mg/g);  $t$ (dk) zamanında birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı'dır.  $t$ 'ye karşı  $\ln(q_e - q)$  grafiğe geçirildiğinde eğim ve kesim noktasından sırasıyla  $k_1$  ve  $q_e$  elde edilir.

Yalancı ikinci derece kinetik model ise adsorpsiyonun bütün aralığında geçerli olur ve hız kontrol eden işlerge kimyasal adsorpsiyondur. Yalancı ikinci derece kinetik model adsorpsiyon denge kapasitesine dayalıdır ve aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$dq/dt = k_2 (q_e - q)^2 \quad (3.6)$$

$t=0$ 'da  $q=0$  ve  $t=t$ 'de  $q=q$  sınır koşulları kullanılarak eşitlik integre edilir ve düzenlenirse;

$$t/q = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e \quad (3.7)$$

Burada  $k_2$  (g/mg dk); yalancı ikinci derece adsorpsiyon hız sabitidir.  $t$ 'ye karşı  $t/q$  grafiğe geçirildiğinde eğim ve kesim noktasından sırasıyla  $q_e$  ve  $k_2$  elde edilir (Aksu, 2001; Wu, et al., 2001).

### 3.10. Aktivasyon Enerjisi

Bir tepkimenin başlayabilmesi için tepkimeye giren bileşenlerin sahip olmaları gereken en düşük enerjiye aktivasyon enerjisi denir. Aktivasyon enerjisi tepkimeye giren maddelerin iç enerjisini yükselterek onlar daha aktif hale getirmektedir. Aktivasyon enerjisi verilmedikçe termodinamik olarak olası olan bir tepkime yürümez (Sarıkaya, 2006). Bu enerji, bağlarının zayıflatılması ya da koparılması, itme kuvvetlerini yenip moleküllerin birbirlerine yaklaştırılması gibi işlemler için harcanır. Aktifleşme enerjisi tepkime vermek üzere çarpışan taneciklerin kinetik enerjilerinden sağlanır (<http2://www.mhilmieren.com/tuba1.doc.>). Aktivasyon enerjisi ancak bir katalizör kullanılarak düşürülebilir (Sarıkaya, 2006).

Aktivasyon enerjisi Arrhenius denkleminde hesaplanır;

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (3.12)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (3.13)$$

$E_a$ : Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)

A: Arrhenius sabiti

k: Tepkime hız sabiti

R: İdeal gaz sabiti (8,314 J/mol K)

T: Sıcaklık (K)

$1/T$ ' ye karşı çizilen  $\ln k$  grafiğinin eğimi aktivasyon enerjisini ( $E_a$ ), kesim noktası Arrhenius sabitini (A) verir.

### 3.11. İyon Değişimi Termodinamiği

Adsorpsiyon sürecinin kesin olarak belirlenmesi amacıyla termodinamik ve kinetik çalışmalar yapılır. Adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini, endotermik ya da ekzotermik olduğunu termodinamik incelemeler ortaya koyar (Bhattacharya and Venkobacher, 2003).

Adsorpsiyonda adsorplanan, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır. Adsorpsiyonun kendiliğinden olabilmesi için,

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (3.8)$$

denkleminde  $\Delta H^{\circ}$  değerinin negatif (ekzotermik) olması gerekir (Tünay ve Kabdaşlı, 1996).

$\Delta G^{\circ}$ : Serbest enerji değişimi (kJ/mol)

$\Delta H^{\circ}$ : Entalpi değişimi (kJ/mol)

$\Delta S^{\circ}$ : Entropi değişimi (kJ/mol K)

T: Sıcaklık (K)

R: İdeal gaz sabiti (8,314 J/mol K)

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için;

$$K = \frac{q_e}{C_e} \quad (3.9)$$

hesaplanır.

K: Denge sabiti (L/g)

$q_e$ : Denge zamanındaki birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$C_e$ : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin derişimi (mg/L)

Yukarıdaki denklem yardımı ile bulunan K değerleri aşağıdaki denkleme yerleştirilerek adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisi bulunur (Dakiky, et al., 2002).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (3.10)$$

Aşağıdaki son eşitlik kullanılarak,  $\ln K$  değerinin  $1/T$  değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle (Van't Hoff) oluşan doğrunun eğimi  $\Delta H^\circ$ 'ı ve kesişim noktası da  $\Delta S^\circ$ 'ı verecektir (Nollet, et al., 2003).

$$\ln K = \Delta S^\circ / R - \Delta H^\circ / RT \quad (3.11)$$

$\Delta H^\circ$ 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik,  $\Delta G^\circ$ 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Diğer bir değişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği, entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir.  $\Delta S^\circ$ 'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir (Berkan, 2010).



#### 4. KOBALT GİDERİMİ ÜZERİNE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Rengaraj and Moon (2002) iyon değiştirici reçineler ile su ve atık sulardan Co(II)'nin kinetiğini incelemişlerdir. Sulu çözeltilerden kobalt giderimi için IRN77 ve SKN1 reçineleri ile farklı pH, başlangıç derişimi ve temas sürelerinde çalışılmıştır. IRN77 ve SKN1 reçineleri ile kobalt giderimi için optimum pH 5,3 ve reçine miktarı 150 mg olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon prosesinin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uyduğu görölmüştür. IRN77 ve SKN1 reçineleri ile kobalt adsorpsiyonun kinetiği birinci derece tersinir kinetik modele uyduğu görölmüştür. Deneysel çalışmalar, bu katyon değiştirici reçinelerin sulu çözeltilerden kobalt giderimi için etkin adsorbanlar olarak kullanılabilereceğini göstermiştir.

Xiong et al. (2010) sulu çözeltilerden Co(II)'nin giderimi için kuvvetli asidik iyon değiştirici reçine (NKC-9) kullanmışlardır. Kesikli ve kolon çalışması yapmışlardır. Adsorpsiyon süreci üzerine pH etkisi incelendiğinde, NKC-9 reçine ile Co(II) adsorpsiyonunun yüksek oranda pH'a bağlı olduğu görölmüştür. Optimum pH 4 olarak bulunmuştur. İzoterm çalışmaları, adsorpsiyon sürecinin Langmuir modeline uyduğunu göstermiştir. Langmuir modelinde maksimum adsorpsiyon kapasitesi 361,0 mg/g olarak bulunmuştur. 288, 299 ve 308 K'de belirlenen adsorpsiyon hız sabitleri sırasıyla  $7,12 \cdot 10^{-5}$ ;  $8,51 \cdot 10^{-5}$  ve  $9,85 \cdot 10^{-5}$  1/s olarak hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) 12,0 kJ/mol ve termodinamik adsorpsiyon parametreleri sırasıyla  $\Delta H^{\circ}=16,1$  kJ/mol,  $\Delta S^{\circ}=163,4$  J/mol K ve  $\Delta G^{\circ}= -32,6$  kJ/mol olarak bulunmuştur. Termodinamik parametreler, NKC-9 reğineyle Co (II) nin adsorpsiyonunun doğada kendiliğinden olan bir reaksiyon ve endotermik olduğunu göstermiştir. Kolon deneyleri, NKC-9 reçine ile sulu ortamdan dinamik olarak Co(II) iyonlarının gideriminin mümkün olduğunu gösterir. Reğineden Co(II) desorpsiyonu çeşitli derişimlerde HCl çözeltisi ile (0,1-0,5-1,0-2,0 ve 3,0 mol/L) geręekleřtirilmiřtir. HCl çözeltisi derişimi 0,1 mol/L olduğu zaman Co (II) nin %97,7'si geri kazanılmıştır. Maksimum geri kazanıma, %100, sırasıyla 0,5;1,0;2,0 ve 3,0 mol/L HCl çözeltisiyle ulaşılmıştır.

Zainol and Nicol (2009) Amberlite IRC 748 reğinesinin sulu çözeltilerden Ni(II), Co(II), Mn(II) ve Mg(II)'ye karşı adsorpsiyon özelliklerini incelemişlerdir. Deneyler 3 farklı pH'ta reçine miktarı değiştirilerek yapılmıştır. pH ve reçine miktarının artışıyla

adsorbe edilen metal miktarının arttığı görülmüştür. Elde edilen denge verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmıştır. Tüm durumlarda Langmuir izotermi deneysel veriler için mükemmel bir uyum göstermiştir. Reçine; Ni(II) ve Co(II)'ye karşı büyük bir seçicilik göstererek Mn(II) ve Mg(II)'den kolaylıkla ayırmıştır (pH=4 ve 5). Reçine seçiciliğine göre Ni(II)>Co(II)>Mn(II)>Mg(II) şeklinde sıralanmıştır.

Mendes and Martins (2004) Dowex M4195, Amberlite IRC 748, Ionac Sr-5 ve Purolite S930 polimerik iyon değiştirici reçineler kullanarak sentetik çözeltilerden nikel ve kobalt giderimini incelemişlerdir. pH, zaman, başlangıç derişimi ve Ni/Co derişim oranı gibi deneysel parametrelere karşı sorpsiyon çalışmaları yapmışlardır. Nikel ve kobalt giderimi için en iyi sonuçları Dowex M4195 reçinesi vermiştir. Hatta düşük pH'ta, pH=1 gibi, Dowex M4195 reçinesi nikel ve kobalt sorpsiyonu için en iyi sonucu göstermiştir. Amberlite IRC 748 reçinesi de iyi sonuçlar vermiştir.

Amberlite IRC 748, Ionac Sr-5 ve Purolite S930 reçinelerinin fonksiyonel gruplarının (iminoasetik asit) aynı olmasına rağmen; reçinelerin yapısal bazı farklılıklarının, iyon değişim kapasitelerini değiştirdiği görülmüştür. Kimyasal kararlılık ve iyon değişim davranışının; hidrokarbon zincir yapısına, tanecik boyutuna, matriks derecesine ve iyonik grupların sayısına bağlı olduğu görülmüştür.

Ghassabzadeh et al. (2010) perlit kullanarak sulu çözeltilerden Co(II) ve Pb(II) giderimini incelemişlerdir. pH, adsorban miktarı ve temas süresi gibi parametrelerin adsorpsiyon sürecine etkilerini araştırmışlardır. Deneysel sonuçlar incelendiğinde her iki metal için pH arttıkça adsorpsiyon veriminin arttığı ve pH 6,5'te maksimum değere ulaştığı görülmüştür. Bundan dolayı tüm deneysel çalışmalar pH 6,5'te yapılmıştır. Kobalt-perlit ve kurşun-perlit sistemleri sırasıyla 150 ve 90. dakikalarda dengeye ulaşmıştır. Denge koşullarında kobalt ve kurşunun sırasıyla % 46 ve 99'unun perlit üzerine adsorbe olduğu bulunmuştur. Deneysel verilere Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri uygulanmıştır. Langmuir izoterm modeli uygulandığında, maksimum adsorpsiyon kapasitesi kobalt ve kurşun için 1,05 ve 6,27 mg/g olarak bulunmuştur. Termodinamik parametreler için 4 farklı sıcaklıkta çalışılmıştır. Termodinamik parametreler adsorpsiyon sürecinin ekzotermik,

kendiliğinden gerçekleşen ve uygun olduğunu göstermiştir. Yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modeller karşılaştırıldığında her iki metalin yalancı ikinci derece kinetik modele uyduğu görülmüştür.

Kang et al. (2004) atıksulardan IRN77 katyon değiştirici reçine ile Co(II), Ni(II) ve Cr(III)'ün adsorpsiyon karakteristiğini incelemişlerdir. Deneyler kesikli sistem kullanılarak yapılmıştır. Metallerin giderimi için optimum reçine miktarı 200mg/L derişimde 200 mL çözelti için 0,6 g olarak bulunmuştur. Her bir metal iyonu yaklaşık 1 saat içinde reçine üzerine tamamen adsorbe olmuştur. Tüm deneylerde pH ayarlaması yapılmadan çözeltinin kendi pH değerinde çalışılmıştır (pH=4,8). İzoterm parametrelerini belirlemek için Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uygulanmıştır. Tüm metallerin Langmuir izoterm modeline uyduğu görülmüştür. Langmuir izoterm modeli uygulandığında, maksimum adsorpsiyon kapasitesi Co(II) için 74,63 mg/g, Ni(II) için 62,11 mg/g ve Cr(III) için 49,95 mg/g olarak bulunmuştur. Çözelti içindeki katyonların reçine üzerine adsorpsiyonunun rakip iyon varlığından nasıl etkilendiği araştırılmıştır. Co(II) ve Ni(II) iyonları aynı değerlikli yüke sahip olduklarından reçine üzerine tutunma derecelerinin de hemen hemen aynı olduğu görülmüştür. Çözeltiye Cr(III) iyonu ilave edildiğinde reçinenin metal seçiciliği  $Cr(III) > Co(II) = Ni(II)$  şeklinde değişmiştir.

He et al. (2011) sulu çözeltilerden palygorskit (magnezyum alüminyum polisilikat) ile Co(II)'nin giderimini incelemişlerdir. Deneysel çalışmalarda pH, zaman, iyonik kuvvet, sıcaklık ve başlangıç derişimi gibi parametreler incelenmiştir. Co(II)'nin palygorskit üzerine adsorpsiyon sürecinin hızlı ve 3 saatte dengeye ulaştığı bulunmuştur. Deneysel verilere 3 farklı kinetik model uygulanmıştır (Yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon). Adsorpsiyon sürecinin yalancı ikinci derece kinetik modele uyduğu görülmüştür. İzoterm çalışmalarında Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uygulanmış, deneysel verilerin Langmuir izoterm modeline uyduğu görülmüş ve Langmuir izoterm modeli uygulandığında maksimum adsorpsiyon kapasitesi 35°C'de 8,88 mg/g olarak bulunmuştur. Artan sıcaklık ile adsorpsiyon verimini artması sistemin endotermik olduğunu göstermiştir. İnorganik

tuz, asit ve etilen diamin tetraasetik asit (EDTA) kullanılarak rejenerasyon işlemi gerçekleştirilmiş ve en iyi rejenerasyon verimi  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  kullanıldığında elde edilmiştir.

Monier et al. (2010) modifiye edilmiş manyetik chitosan şelat reçine ile Cu(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonunu incelemişlerdir. pH, başlangıç derişimi, temas süresi ve sıcaklık gibi parametrelerin adsorpsiyon sürecine etkileri araştırılmıştır. Kinetik parametreler yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece modeller kullanılarak değerlendirilmiştir. Denge verileri Langmuir, Freundlich ve Tempkin izoterm modelleri kullanılarak analiz edilmiştir. Tüm sistemlerin yalancı ikinci derece kinetik modele uyduğu görülmüştür. Denge verileri Langmuir modeline uymaktadır ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi Cu(II), Co(II) ve Ni(II) için sırasıyla 103,16; 53,51 ve 40,15 mg/g olarak bulunmuştur. Entalpi değişimleri Cu(II), Co(II) ve Ni(II) için sırasıyla -42,969; -7,114 ve -3,016 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar adsorpsiyon sürecinin ekzotermik olduğunu göstermiştir. Reçine üzerine yüklenen iyonların %88'den fazlası EDTA (0,01-1M) kullanılarak rejenere edilmiştir.

Dinu and Dragon (2008) iminodiasetat şelat reçineleri (CR-10 ve CR-15) üzerine ağır metallerin adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Sulu çözeltilerden Co(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının gideriminin kinetik, adsorpsiyon izotermi ve termodinamik özellikleri yanında; pH, denge zamanı, metal iyon derişimi ve sıcaklık gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Optimum pH'ta (pH=5) her iki CRs için adsorpsiyon kapasitelerinin Cu(II) >Ni(II)>Co(II) şeklinde arttığı görülmüştür. CR-10 reçinesi ile ticari Amberlite IRC 748 reçinesi karşılaştırıldığında; CR-10 reçinesi üzerine Ni(II) ve Co(II) iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi Amberlite IRC 748 reçinesinden daha yüksek; CR-10 reçinesi üzerine Cu(II) iyonunun adsorpsiyon kapasitesi Amberlite IRC 748 reçinesinden daha düşük olarak bulunmuştur.

İminodiasetat şelat reçineleri üzerine Co(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının adsorpsiyon sonuçlarının Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uyduğu görülmüştür. Tüm iyonlar ve her iki reçine için sistem 8 saatte dengeye gelmiştir. Adsorpsiyon süreçlerinde  $\Delta G^\circ < 0$  olması işlemin kendiliğinden gerçekleştiğini  $\Delta H^\circ < 0$  olması sistemin ekzotermik olduğunu göstermiştir.

## 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Amberlite 200C, Lewatit MonoPlus SP 112 ve Dowex 88 reçineleri kullanılarak iyon değişimi yöntemi ile sulu çözeltilerden Co(II) gideriminin yapıldığı bu çalışmada; pH, reçine miktarı, başlangıç derişimi, sıcaklık, temas süresi gibi parametreler incelenerek kinetik ve izoterm çalışmaları yapıldı.

Deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  tuzundan 1000 mg/L'lik Co(II) stok çözeltisi hazırlandı. Deneyslerde kullanılan Co(II) çözeltilerinin başlangıç derişimleri ve iyon değişimi sonrası numunelerin derişimleri Perkin Elmer AAS (Atomic Absorption Spectrometer) cihazı kullanılarak belirlendi.

Deneysel çalışmalardan önce, Amberlite 200C, Lewatit MonoPlus SP 112 ve Dowex 88 reçineleri 80°C'de 24 saat kurutularak sabit tartıma getirildi.

Amberlite 200C, Lewatit MonoPlus SP 112 ve Dowex 88 oldukça güçlü asidik katyon değiştirici reçinelerdir.

**Çizelge 5.1.** Amberlite 200C'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Sigma-aldrich Chemie).

Özellik	Değer
Fiziksel form	Gri küresel tanecik
İyonik form	$\text{Na}^+$
Tanecik boyutu	20-45 mesh
Matriks	Stiren divinilbenzen kopolimer
Fonksiyonel grup	Sülfonik asit
Toplam iyon değişim kapasitesi	1,7 meq/ml
Su tutma kapasitesi	%46-52

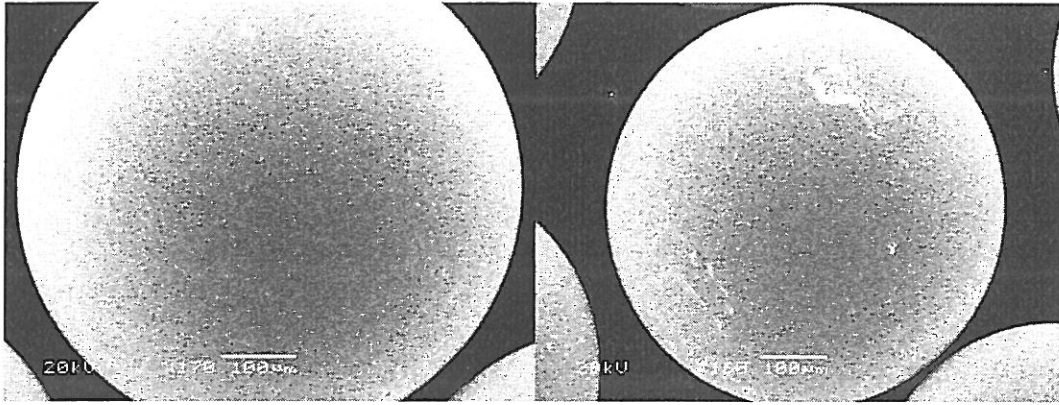
**Çizelge 5.2.** Lewatit MonoPlus SP 112'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Sigma-aldrich Chemie).

Özellik	Değer
Fiziksel form	Bej-gri, opak
İyonik form	Na <sup>+</sup>
Tanecik boyutu	0,4-1,25 mm
Yapı	Makrogözenekli
Matriks	Çapraz bağlı polistiren
Fonksiyonel grup	Sülfonik asit
Su tutma kapasitesi	%45-55

**Çizelge 5.3.** Dowex 88'in fiziksel ve kimyasal özellikleri (Supelco).

Özellik	Değer
İyonik form	Na <sup>+</sup>
Tanecik boyutu	0,3-1,2 mm
Tanecik yoğunluğu	1,2 g/ml
Yapı	Makrogözenekli
Matriks	Stiren divinilbenzen
Fonksiyonel grup	Sülfonik asit
Toplam iyon değişim kapasitesi	1,8 eq/L
Su tutma kapasitesi	%42-48

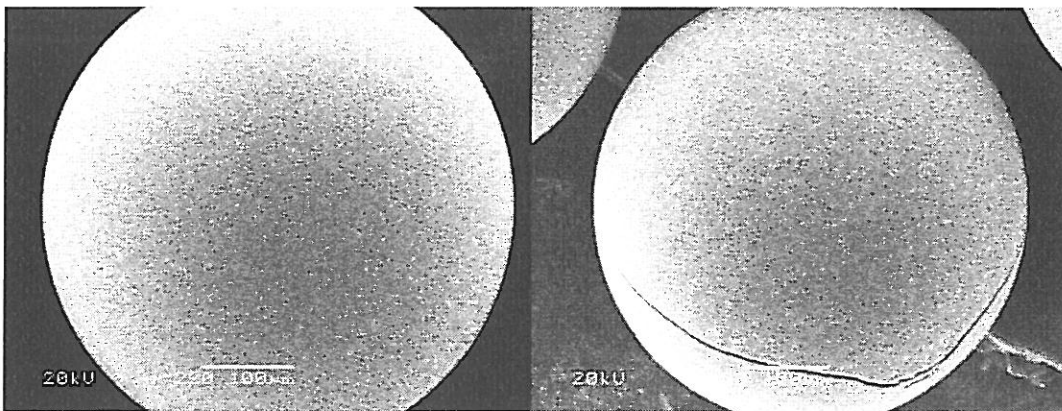
Reçinelerin iyon değişimi öncesi ve sonrası yüzey morfolojisini gösteren elektron mikroskop görüntüleri (SEM) Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Elektron Mikroskobu Görüntü Analiz Birimi (ESOGUSTEM) tarafından çekilmiş ve Şekil 5.1-5.3'te verilmiştir.



(a)

(b)

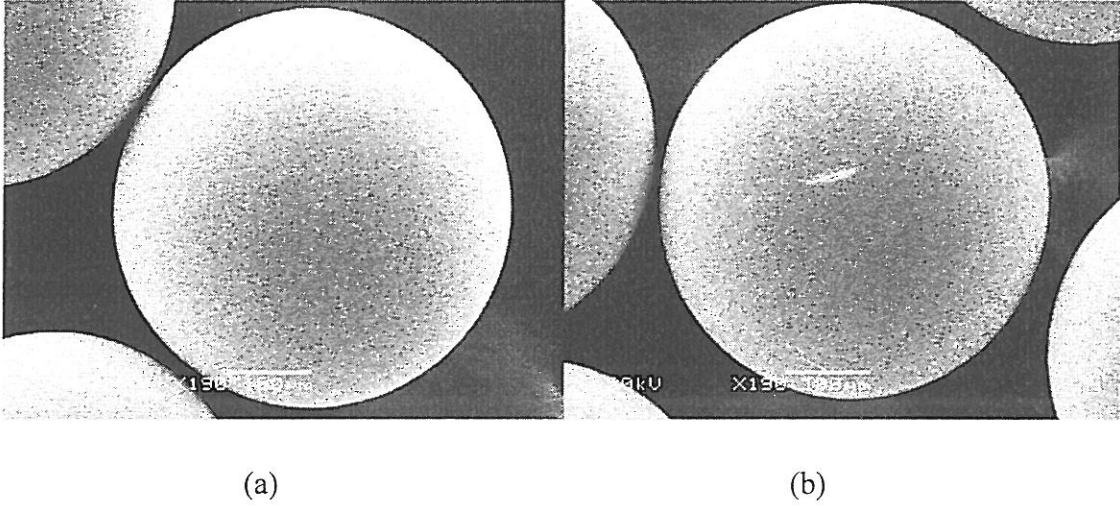
**Şekil 5.1.** Amberlite 200C üzerine kobalt iyon değişimi için SEM görüntüleri, iyon değişimi öncesi (a), iyon değişimi sonrası (b).



(a)

(b)

**Şekil 5.2.** Lewatit MonoPlus SP 112 üzerine kobalt iyon değişimi için SEM görüntüleri, iyon değişimi öncesi (a), iyon değişimi sonrası (b).



**Şekil 5.3.** Dowex 88 üzerine kobalt iyon değişimi için SEM görüntüleri, iyon değişimi öncesi (a), iyon değişimi sonrası (b).

Deneysel çalışmalarda sıcaklığı sabit tutmak için çalkalamalı su banyosu kullanıldı. Deney sonrası numuneler 5000 rpm hızında 7 dakika santrifüj edildi. Santrifüjden alınan numuneler mavi bant süzgeç kağıdı ile süzülerek berrak kısımları çökelekten ayrıldı. Numunelerin derişimleri AAS cihazı kullanılarak belirlendi ve aşağıdaki eşitlik yardımıyla Co(II) giderimi hesaplandı.

$$\%Giderim = \frac{C_o - C_\epsilon}{C_o} \times 100 \quad (5.1)$$

$C_o$ : Çözeltinin başlangıç kobalt derişimi (mg/L)

$C_\epsilon$ : İyon değişimi sonrası çözeltide kalan kobalt derişimi (mg/L)



### 5.1. pH'in etkisinin belirlenmesi

Sulu çözeltilerden Co(II)'nin giderimi üzerine pH'ın etkisini incelemek için pH; 2;3;4;5;6;7;8 değerlerinde çalışıldı. Başlangıç pH'ı 5,7 ve derişimi 100 mg/L olan Co(II) çözeltilerinin pH'ı NaOH ve HNO<sub>3</sub> çözeltileri kullanılarak ayarlandı. Amberlite 200 C, Lewatit MonoPlus SP 112 ve Dowex 88 reçinelerinden 0,25'er gram tartıldı ve üzerlerine pH'ı ayarlanan çözeltilerden 25'er ml ilave edildi. 25°C' deki çalkalamalı su banyosunda 4 saat bekletildi. Su banyosundan alınan numuneler santrifüjlenerek, mavi bant süzgeç kağıdıyla süzöldü. Tüm numuneler 1/100 oranında seyreltildi ve AAS'de analizleri yapılarak son derişimleri belirlendi. Elde edilen veriler kullanılarak % kobalt giderimleri hesaplandı.

### 5.2. Reçine miktarı etkisinin belirlenmesi

Reçine miktarı etkisinin belirlenmesi için Amberlite 200 C, Lewatit MonoPlus SP 112 ve Dowex 88 reçinelerinden 0,01;0,025;0,05;0,075;0,10;0,25;0,50;0,75;1,00'er gram tartılarak üzerlerine 25'er ml 100 mg/L'lik Co(II) çözeltilerinden ilave edildi. Deneysel çalışmalar pH 5,7'de yapıldı. Hazırlanan numuneler 25°C' deki çalkalamalı su banyosunda 4 saat bekletildi. Daha sonra santrifüjlenip süzölen numuneler 1/100 oranında seyreltilerek AAS cihazında analizleri yapıldı. Belirlenen son derişimleriyle % kobalt giderimleri hesaplandı.

### 5.3. Başlangıç derişimi etkisinin belirlenmesi

Bu çalışmada 25;50;100;150;200;250;300;350 mg/L başlangıç derişimlerinde çözeltiler hazırlanarak kobalt giderimi üzerine başlangıç derişiminin etkisi incelendi. Deneyslerde kullanılan çözeltiler 1000 mg/L'lik Co(II) stok çözeltilerinden seyreltilerek hazırlandı. Deneysel çalışmalar pH 5,7'de yapıldı. Reçine miktarı etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen sonuçlardan yararlanılarak Amberlite 200 C, Lewatit MonoPlus SP 112 ve Dowex 88 reçinelerinden 0,5'er gram tartım alındı. Üzerlerine hazırlanan çözeltilerden 25'er ml ilave edilerek 25°C' deki çalkalamalı su banyosunda 4 saat bekletildi. Numunelere santrifüj işlemi uygulandıktan sonra süzölen numuneler seyreltme işlemi

yapıldı. İyon değişimi çözeltide kalan kobalt derişimi AAS cihazı kullanılarak belirlendi. Elde edilen veriler kullanılarak % kobalt giderimleri hesaplandı ve her bir reçine için Curve Expert 1.3 bilgisayar programı kullanılarak Langmuir ve Freundlich izotermeleri çizildi.

#### 5.4. Sıcaklığın etkisinin belirlenmesi

100 mg/L başlangıç derişimindeki Co(II) çözeltisinden 25'er ml alınarak 25,35 ve 45°C'deki su banyosunda kesikli çalışmalar yapıldı. Reçinelerden 0,5'er gram tartıldı ve pH 5,7'de çalışıldı. Deney sonrası numuneler santrifüjlenerek süzöldü. 1/100 oranında seyreltilen numunelerin AAS'de son kobalt derişimleri belirlendi. % kobalt giderimleri ve K denge sabitleri hesaplandı. Termodinamik parametreleri hesaplamak için 1/T'ye karşı lnK grafiğe geğirildi, grafiğin eğim ve kesim noktasından  $\Delta H^{\circ}$  ve  $\Delta S^{\circ}$ , Eşitlik 3.10 yardımıyla da  $\Delta G^{\circ}$  hesaplandı.

#### 5.5. Temas süresinin etkisinin belirlenmesi

Amberlite 200 C, Lewatit MonoPlus SP 112 ve Dowex 88 reçinelerinden 0,5'er gram tartıldı ve üzerlerine 100 mg/L'lik Co(II) çözeltisinden 25'er ml ilave edildi (pH:5,7). Hazırlanan numuneler farklı sıcaklıklarda (25,35 ve 45°C) 2;5;10;15;30;45;60;90;120;150;180;240;300;360 dk'lık sürelerde su banyosunda bekletildi. Farklı zamanlarda su banyosundan alınan numuneler santrifüjlenerek süzöldü ve 1/100 oranında seyreltildi. AAS cihazında analizleri yapılarak derişimleri belirlendi ve % kobalt giderimleri hesaplandı.

DeneySEL veriler kullanılarak yalancı birinci derece kinetik model ve yalancı ikinci derece kinetik modeller uygulandı.

### 5.6. Desorpsiyon çalışması

Amberlite 200C, Lewatit MonoPlus SP 112 ve Dowex 88 reçineleri için  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ , NaOH ve HCl çözeltileri ile desorpsiyon çalışmaları yapıldı.

0,5'er gram reçinelerle 25 mL 100 mg/L derişimdeki Co(II) çözeltisi kullanılarak 25°C'de kesikli iyon değişimi deneyleri yapıldı. Deney sonrası santrifüjlenip süzölen reçinelere 0,5; 1,0 ve 2,0 M, 25 mL  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ , NaOH ve HCl çözeltileri ayrı ayrı ilave edilerek 25°C'deki çalkalamalı su banyosunda 4 saat bekletildi. Santrifüjlenen numuneler süzölerek seyreltildi. AAS'de analizleri yapıldı.

## 6.DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞILMASI

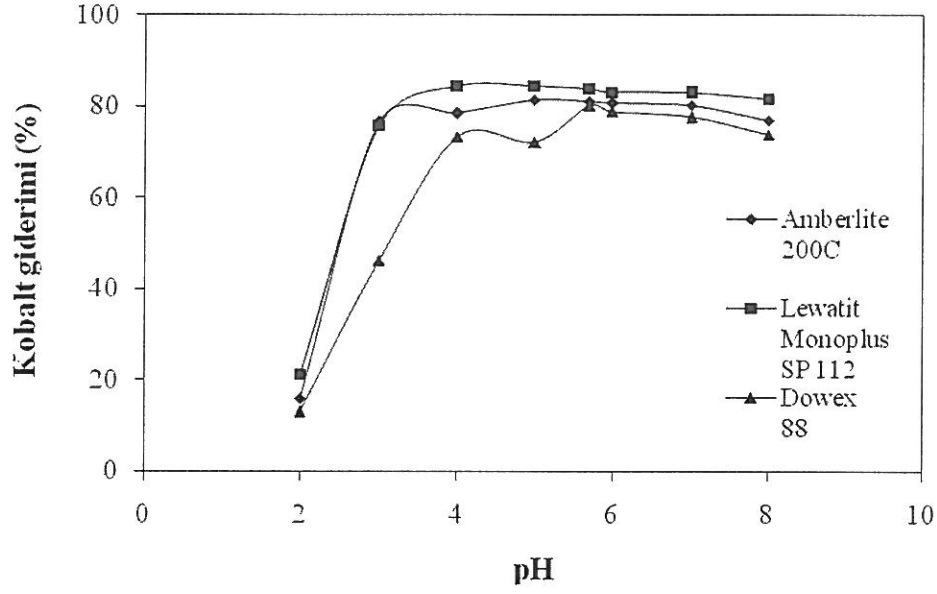
Bu bölümde kesikli iyon değişimi yöntemiyle çeşitli reçineler kullanılarak kobalt giderimi için elde edilen deneysel bulgular ve tartışılması yer almaktadır.

### 6.1. pH'm Etkisi İle İlgili Bulgular ve Tartışılması

Amberlite 200C, Lewatit MonoPlus SP 112 ve Dowex 88 için Çizelge 6.1 ve Şekil 6.1`de, çeşitli pH değerlerinin kobalt giderimine etkisi gösterilmiştir.

**Çizelge 6.1.** Amberlite 200C, Lewatit MonoPlus SP 112 ve Dowex 88 için kobalt giderimi üzerine pH'm etkisi.

pH	Kobalt giderimi (%)		
	Amberlite 200C	Lewatit MonoPlus SP 112	Dowex 88
2,0	15,95	21,29	13,01
3,0	76,44	75,62	46,10
4,0	78,33	84,34	73,15
5,0	81,28	84,39	72,13
5,7	81,03	83,75	80,07
6,0	80,80	83,05	78,75
7,0	80,11	82,86	77,57
8,0	76,84	81,61	73,76



**Şekil 6.1.** Amberlite 200C, Lewatit MonoPlus SP 112 ve Dowex 88 için pH'ın etkisi (reçine miktarı:0,25g; T:25°C; C<sub>0</sub>:100mg/L).

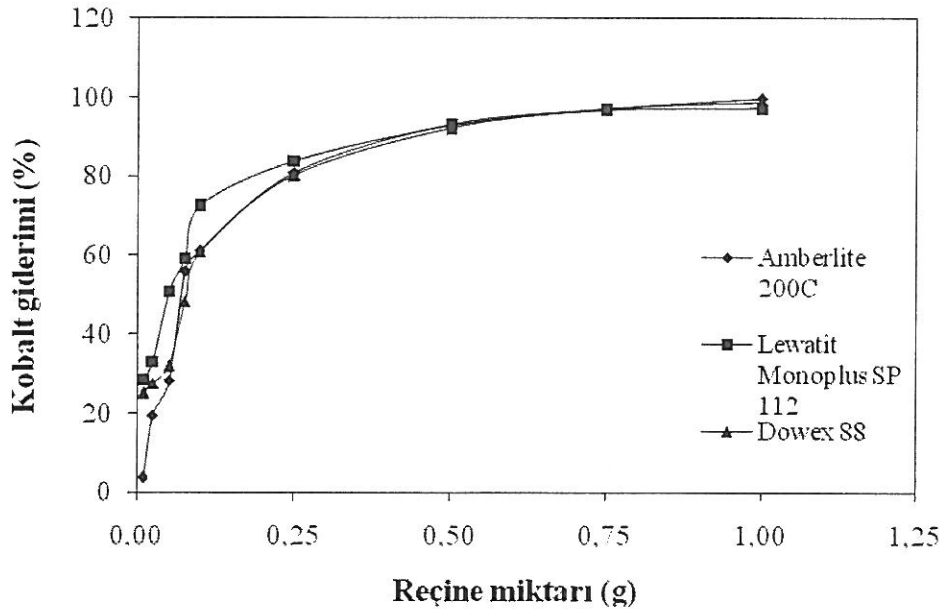
Çizelge 6.1 ve Şekil 6.1 incelendiğinde, her üç reçine için pH 2,0-4,0 aralığında % iyon değişimi bir artış göstermiştir. pH 4,0'dan sonraki değerlerde ise hemen hemen sabit kalmıştır. Bu nedenle çalışmalarda çözeltinin orijinal pH değeri olan pH 5,7 kullanılmıştır. Düşük pH değerlerinde ortamda bulunan H<sup>+</sup> iyonu derişimi yüksek olduğundan, reçine yüzeyindeki bağlanma bölgelerine bağlanmak için metal iyonlarıyla yarışır. Bundan dolayı iyon değişimi verimi düşük pH değerlerinde düşüktür (Unuabonah, et al., 2008).

## 6.2. Reçine Miktarının Etkisi İle İlgili Bulgular ve Tartışılması

Reçine miktarının kobalt giderimi üzerine etkisinin belirlenmesi için yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar Çizelge 6.2 ve Şekil 6.2'de verilmiştir.

**Çizelge 6.2.** Amberlite 200C, Lewatit MonoPlus SP 112 ve Dowex 88 için kobalt giderimi üzerine reçine miktarının etkisi.

Reçine miktarı (g)	Kobalt giderimi (%)		
	Amberlite 200C	Lewatit MonoPlus SP 112	Dowex 88
0,010	3,66	28,45	25,05
0,025	19,30	32,94	27,38
0,050	28,06	50,73	31,86
0,075	56,05	59,31	48,10
0,100	61,00	72,34	60,89
0,250	81,03	83,75	80,07
0,500	93,19	92,77	92,16
0,750	97,08	96,62	97,17
1,000	99,57	97,22	98,83



**Şekil 6.2.** Amberlite 200C, Lewatit MonoPlus SP 112 ve Dowex 88 için reçine miktarının etkisi (pH:5,7; T:25°C; C<sub>0</sub>:100mg/L).

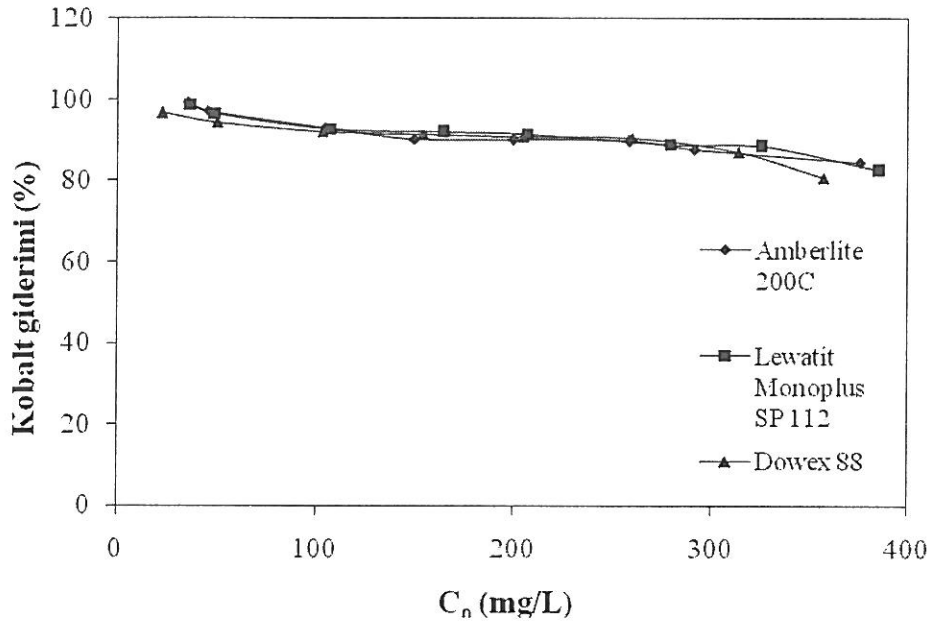
Her üç reçine için reçine miktarının artmasıyla çözeltideki kobalt derişiminin azaldığı ve buna bağılı olarak kobalt gideriminin arttığı gözlenmiştir. Bunun nedeni reçine miktarının artmasıyla maddenin tutunacağı yüzey alanının artması olarak açıklanabilir (Vijayaraghavan, et al., 2008).

### 6.3. Başlangıç Derişiminin Etkisi İle İlgili Bulgular ve Tartışılması

Başlangıç derişiminin kobalt giderimi üzerine etkisi Çizelge 6.3 ve Şekil 6.3'te verilmiştir.

**Çizelge 6.3.** Amberlite 200C, Lewatit MonoPlus SP 112 ve Dowex 88 için kobalt giderimi üzerine başlangıç derişiminin etkisi.

Co (mg/L)	Kobalt giderimi (%)			q (mg/g)		
	Amberlite 200C	Lewatit MonoPlus SP 112	Dowex 88	Amberlite 200C	Lewatit MonoPlus SP 112	Dowex 88
25	99,40	98,89	96,78	1,76	1,83	1,10
50	97,22	96,52	94,50	2,23	2,38	2,37
100	93,18	92,77	92,16	4,87	4,97	4,76
150	90,33	92,07	91,50	6,77	7,57	7,05
200	90,19	91,59	90,93	9,01	9,48	9,33
250	89,78	89,01	90,71	11,60	12,43	11,79
300	87,88	88,59	87,25	12,81	14,42	13,69
350	84,47	82,59	80,78	15,88	15,94	14,42



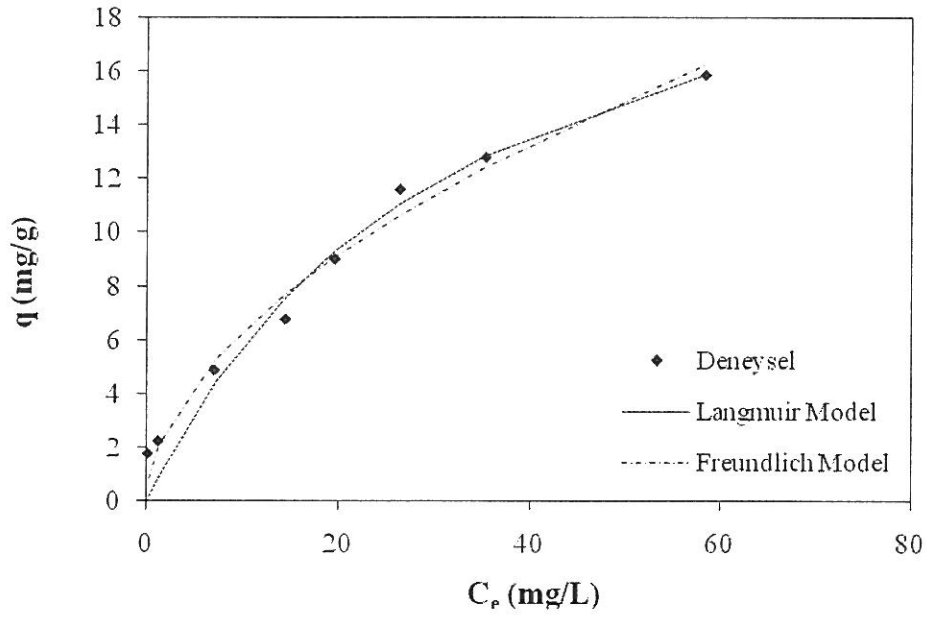
Şekil 6.3. Amberlite 200C, Lewatit MonoPlus SP 112 ve Dowex 88 için başlangıç derişiminin etkisi (reçine miktarı:0,5g; pH:5,7; T:25°C).

Çizelge 6.3 ve Şekil 6.3'ten görüldüğü gibi artan başlangıç derişimi ile uzaklaştırılan Co(II) miktarının artmasına rağmen, % kobalt gideriminin azaldığı görülmektedir. Bunun sebebi metalin bağlanacağı boş merkezlerin sayısının azalması ve özellikle yüksek derişimlerde reçinelerin doygunluğa ulaşmasıdır (Vergili, 2000).

#### 6.4. İzoterm Bulguları ve Tartışılması

Amberlite 200C, Lewatit MonoPlus SP 112 ve Dowex 88'in Langmuir ve Freundlich izoterm grafiklerine Şekil 6.4-6.6'da yer verilmiştir. Her bir modelin karakteristik parametreleri Curve Expert bilgisayar programı kullanılarak bulunmuş ve Çizelge 6.4-6.6'da gösterilmiştir.



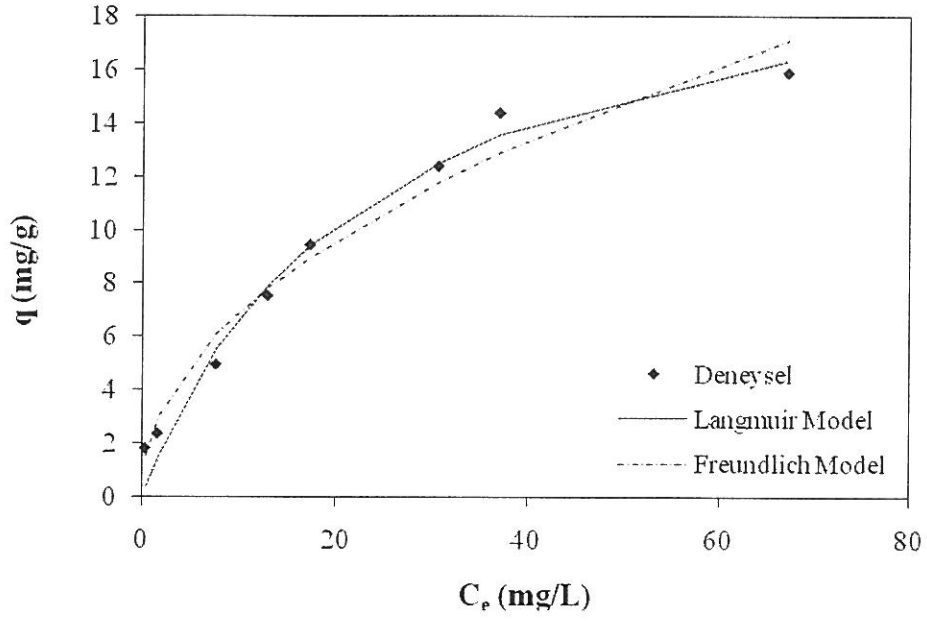


Şekil 6.4. Amberlite 200C için Langmuir ve Freundlich izotermelerinin karşılaştırılması.

Çizelge 6.4. Amberlite 200C'nin Co(II) sorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich modeller kullanılarak elde edilen izoterm sabitlerinin karşılaştırılması.

Langmuir Modeli	$q_m$ (mg/g)	$K_L$ (L/g)	$R^2$	$S^*$
	24,687	0,031	0,985	0,958
Freundlich Modeli	$K_F$ (mg <sup>n</sup> L <sup>n</sup> /g)	$n$	$R^2$	$S^*$
	1,862	1,878	0,991	0,731

\*Standart sapma.

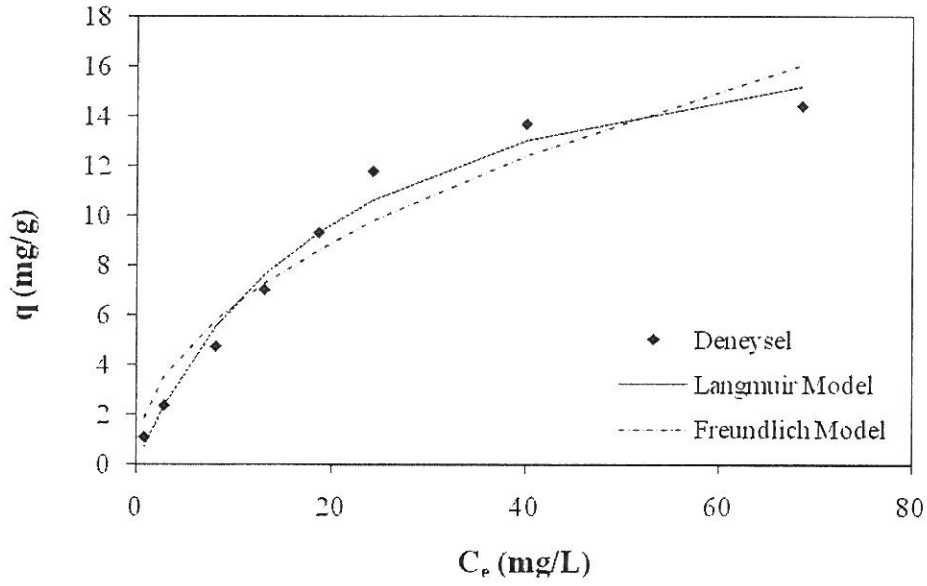


Şekil 6.5. Lewatit MonoPlus SP 112 için Langmuir ve Freundlich izotermelerinin karşılaştırılması.

Çizelge 6.5. Lewatit MonoPlus SP 112'nin Co(II) sorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich modeller kullanılarak elde edilen izoterm sabitlerinin karşılaştırılması.

Langmuir Modeli	$q_m$ (mg/g)	$K_L$ (L/g)	$R^2$	$S^*$
	21,934	0,043	0,990	0,837
Freundlich Modeli	$K_F$ (mg <sup>n</sup> L <sup>n</sup> /g)	$n$	$R^2$	$S^*$
	2,309	2,101	0,985	1,016

\*Standart sapma.



Şekil 6.6. Dowex 88 için Langmuir ve Freundlich izotermelerinin karşılaştırılması.

Çizelge 6.6. Dowex 88'in Co(II) sorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich modeller kullanılarak elde edilen izoterm sabitlerinin karşılaştırılması.

Langmuir Modeli	$q_m$ (mg/g)	$K_L$ (L/g)	$R^2$	$S^*$
	19,784	0,048	0,990	0,767
Freundlich Modeli	$K_F$ (mg <sup>n</sup> L <sup>n</sup> /g)	$n$	$R^2$	$S^*$
	2,165	2,110	0,967	1,403

\*Standart sapma.

Regresyon katsayıları ( $R^2$ ) incelendiğinde, her üç reçinenin Langmuir ve Freundlich izotermelerine uyduğu görülmüştür. Ancak Amberlite 200C ile kobalt gideriminde Freundlich izotermine  $R^2$  değerinin daha yüksek olması nedeniyle Freundlich izotermine, Lewatit MonoPlus SP 112 ve Dowex 88 ile kobalt gideriminde Langmuir izotermine  $R^2$  değerinin daha yüksek olması nedeniyle Langmuir izotermine daha uygun olduğu bulunmuştur.

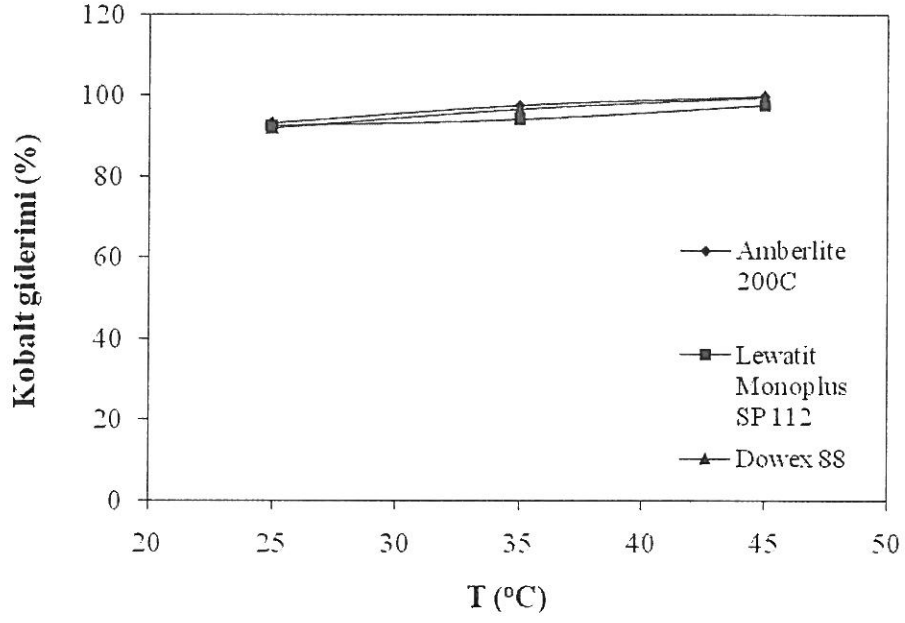
Freundlich sabiti  $1/n$  heterojenlik faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Bu değer, belirtilen aralıkta olması bize uygun bir sorpsiyon olduğunu gösterir. Langmuir sabiti  $q_m$ , yüzey metal iyonlarıyla tamamen doyduğu zamanki sorpsiyon kapasitesidir. Langmuir sabiti  $K_L$  ise, Co(II) iyonlarıyla sorbent arasındaki bağın gücünü gösterir (Koca, 2005).

### 6.5. Sıcaklığın Etkisi ile İlgili Bulgular ve Tartışılması

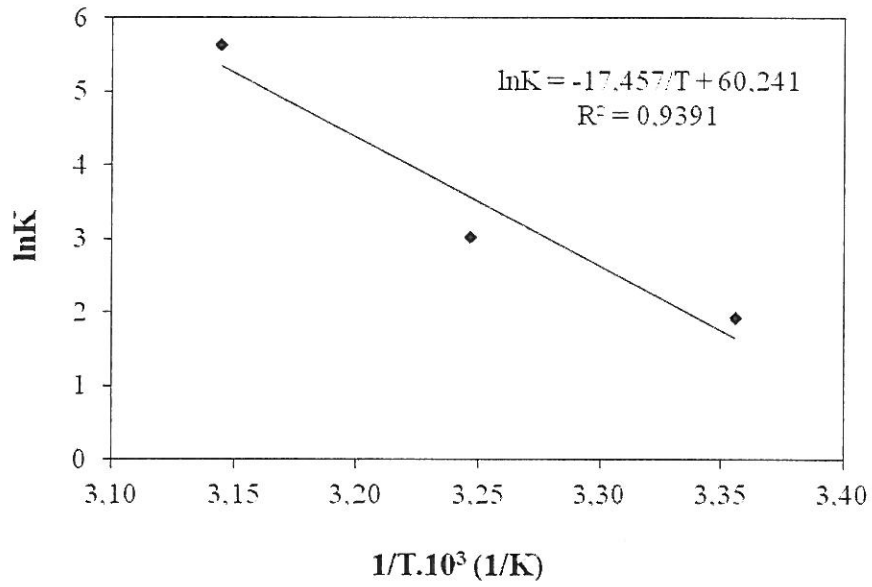
Sıcaklığın kobalt giderimi üzerine etkisinin incelenmesiyle elde edilen sonuçlara Çizelge 6.7 ve Şekil 6.7'de yer verilmiştir.  $1/T$ 'ye karşı  $\ln K$  grafikleri Şekil 6.8-6.10'da;  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  değerleri ise Çizelge 6.8'de verilmiştir.

**Çizelge 6.7.** Amberlite 200C, Lewatit MonoPlus SP 112 ve Dowex 88 için kobalt giderimi ve denge sabiti üzerine sıcaklığın etkisi.

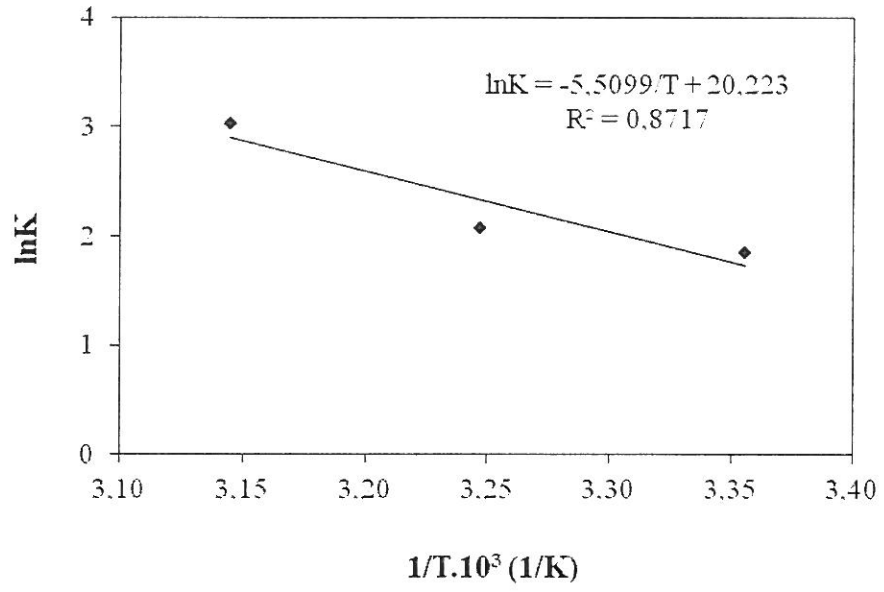
T (°C)	K (L/g)			Kobalt giderimi (%)		
	Amberlite 200C	Lewatit MonoPlus SP 112	Dowex 88	Amberlite 200C	Lewatit MonoPlus SP 112	Dowex 88
25	6,84	6,41	5,87	93,19	92,77	92,16
35	20,51	7,98	14,32	97,62	94,10	96,63
45	277,07	20,68	90,41	99,82	97,64	99,45



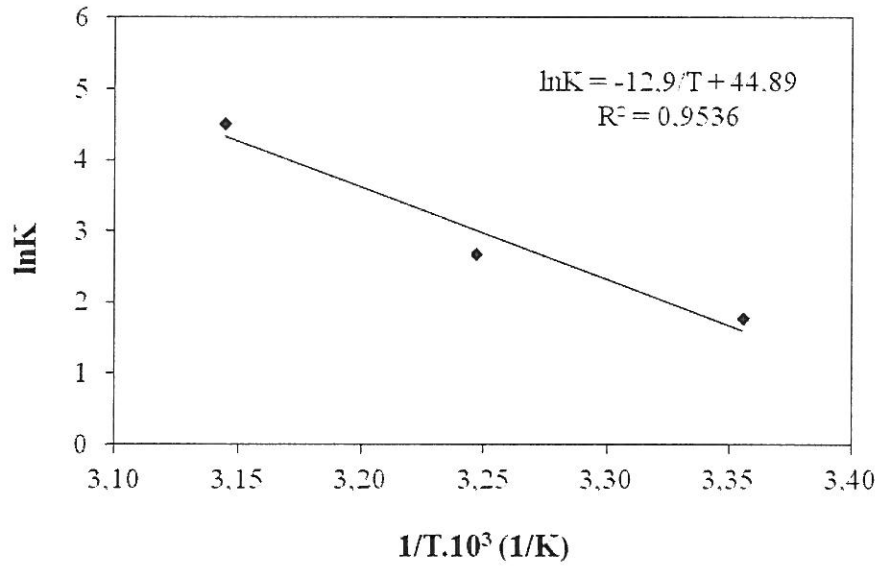
Şekil 6.7. Amberlite 200C, Lewatit MonoPlus SP 112 ve Dowex 88 için sıcaklığın kobalt giderimi üzerine etkisi (reçine miktarı:0,5g; pH:5,7;  $C_0$ :100mg/L).



Şekil 6.8. Amberlite 200C için  $1/T$ 'ye karşı lnK grafiği.



Şekil 6.9. Lewatit MonoPlus SP 112 için 1/T'ye karşı lnK grafiği.



Şekil 6.10. Dowex 88 için 1/T'ye karşı lnK grafiği.

**Çizelge 6.8.** Amberlite 200C, Lewatit MonoPlus SP 112 ve Dowex 88 için farklı sıcaklıklarda elde edilen termodinamik parametreler.

Reçine	$\Delta G^{\circ}$ (kJ/mol)			$\Delta H^{\circ}$ (kJ/mol)	$\Delta S^{\circ}$ (kJ/mol K)
	298 K	308 K	318 K		
Amberlite 200C	-4,757	-7,733	-14,858	0,145	0,501
Lewatit MonoPlus SP 112	-4,608	-5,326	-8,011	0,046	0,168
Dowex 88	-4,385	-6,811	-11,897	0,107	0,373

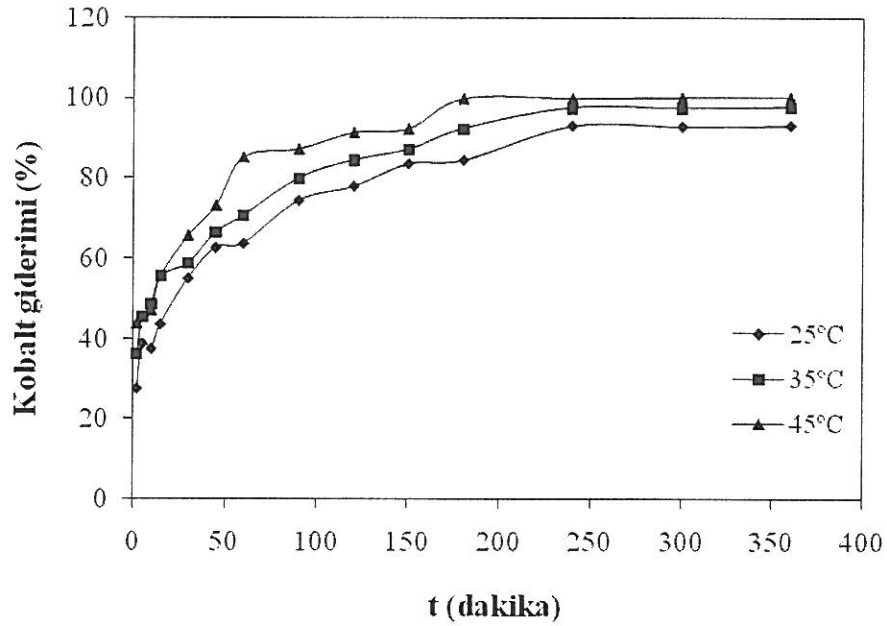
Deneysel sonuçlar incelendiğinde, her üç reçine için artan sıcaklık ile kobalt gideriminin arttığı görülmüştür. Tüm reçineler için  $\Delta H^{\circ}$  değerlerinin pozitif olması tepkimenin endotermik (ısı alan) olduğunu,  $\Delta G^{\circ}$  değerlerinin negatif olması iyon değişimi olayının kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir.  $\Delta S^{\circ}$ 'nin pozitif çıkması düzensizliğin arttığına işaret etmektedir (Kavak, 2004).

### 6.6. Temas Süresinin Etkisi İle İlgili Bulgular ve Tartışılması

Kobalt giderimi üzerine temas süresinin etkisinin incelenmesiyle elde edilen sonuçlar Çizelge 6.9-6.11'de ve Şekil 6.11-6.13'te gösterilmiştir.

Çizelge 6.9. Amberlite 200C için temas süresinin etkisi.

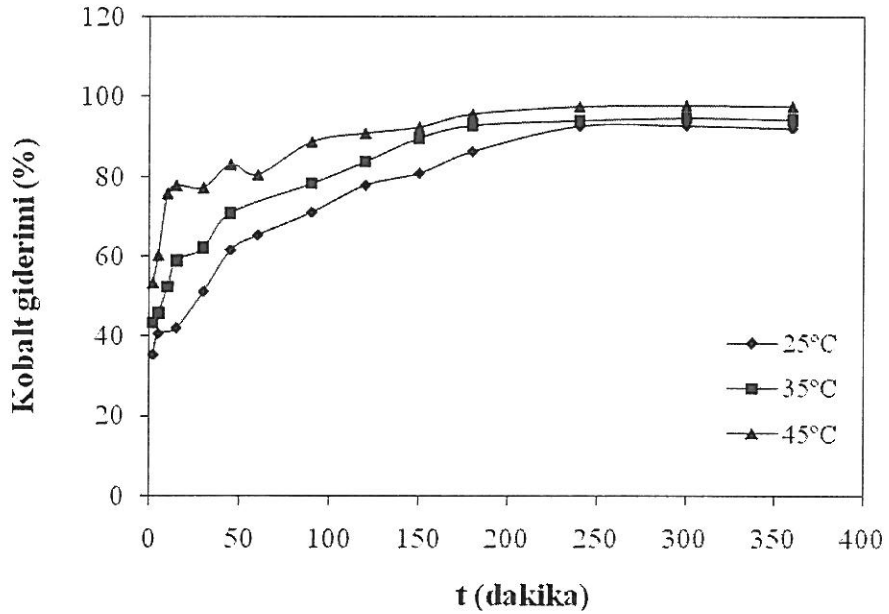
t (dk)	C <sub>e</sub> (mg/L)			Kobalt giderimi (%)		
	25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C
2	72,60	65,50	57,67	27,69	36,22	43,85
5	61,32	56,09	55,92	38,92	45,38	45,55
10	62,70	52,84	54,29	37,55	48,55	47,14
15	56,54	45,63	45,65	43,69	55,57	55,55
30	45,09	42,26	35,28	55,09	58,85	65,65
45	37,41	34,38	27,65	62,74	66,52	73,08
60	36,38	30,15	15,30	63,76	70,64	85,10
90	25,57	20,54	13,12	74,53	80,00	87,22
120	22,03	15,86	8,93	78,06	84,56	91,30
150	16,41	13,14	7,97	83,66	87,21	92,24
180	15,46	7,82	0,19	84,60	92,39	99,82
240	6,84	2,44	0,26	93,19	97,62	99,75
300	7,01	2,62	0,00	93,02	97,45	100,00
360	6,80	2,33	0,00	93,23	97,73	100,00

Şekil 6.11. Amberlite 200C için temas süresinin etkisi (reçine miktarı:0,5g; pH:5,7; C<sub>0</sub>:100mg/L).



Çizelge 6.10. Lewatit MonoPlus SP 112 için temas süresinin etkisi.

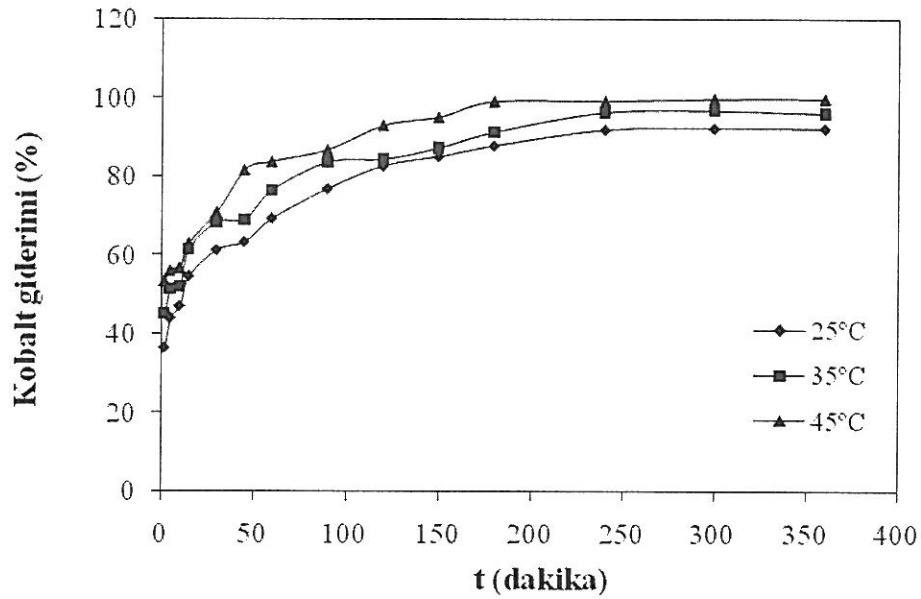
t (dk)	C <sub>e</sub> (mg/L)			Kobalt giderimi (%)		
	25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C
2	64,98	58,05	47,76	35,28	43,48	53,49
5	59,67	55,67	40,61	40,57	45,79	60,46
10	-	48,96	24,82	-	52,32	75,83
15	58,21	42,10	22,70	42,02	59,01	77,90
30	49,04	38,86	23,36	51,16	62,16	77,25
45	38,60	29,87	17,35	61,55	70,91	83,11
60	34,79	-	19,99	65,35	-	80,54
90	28,99	22,26	11,50	71,13	78,33	88,80
120	22,15	16,60	9,29	77,94	83,83	90,95
150	19,14	10,56	7,72	80,94	89,72	92,48
180	13,65	7,30	4,32	86,40	92,89	95,79
240	7,26	6,06	2,42	92,77	94,10	97,64
300	7,18	5,42	2,14	92,85	94,72	97,92
360	7,88	5,91	2,38	92,15	94,25	97,69



Şekil 6.12. Lewatit MonoPlus SP 112 için temas süresinin etkisi (reçine miktarı:0,5g; pH:5,7; C<sub>0</sub>:100mg/L).

Çizelge 6.11. Dowex 88 için temas süresinin etkisi.

t (dk)	C <sub>e</sub> (mg/L)			Kobalt giderimi (%)		
	25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C
2	37,32	32,06	28,91	36,59	45,52	53,66
5	32,85	28,52	27,24	44,17	51,54	56,34
10	31,08	28,07	26,80	47,18	52,30	57,05
15	26,59	22,49	22,96	54,81	61,78	63,20
30	22,66	18,54	18,03	61,49	68,50	71,10
45	21,47	18,13	11,35	63,52	69,19	81,80
60	17,94	13,69	10,04	69,51	76,74	83,91
90	13,47	9,54	8,09	77,12	83,79	87,03
120	10,08	9,09	4,23	82,88	84,55	93,22
150	8,66	7,34	2,92	85,28	87,52	95,32
180	7,00	4,94	0,34	88,10	91,61	99,45
240	4,62	1,99	0,40	92,16	96,63	99,36
300	4,37	1,74	0,00	92,57	97,04	100,00
360	4,44	2,16	0,00	92,45	96,33	100,00

Şekil 6.13. Dowex 88 için temas süresinin etkisi (reçine miktarı:0,5g; pH:5,7; C<sub>0</sub>:100mg/L).

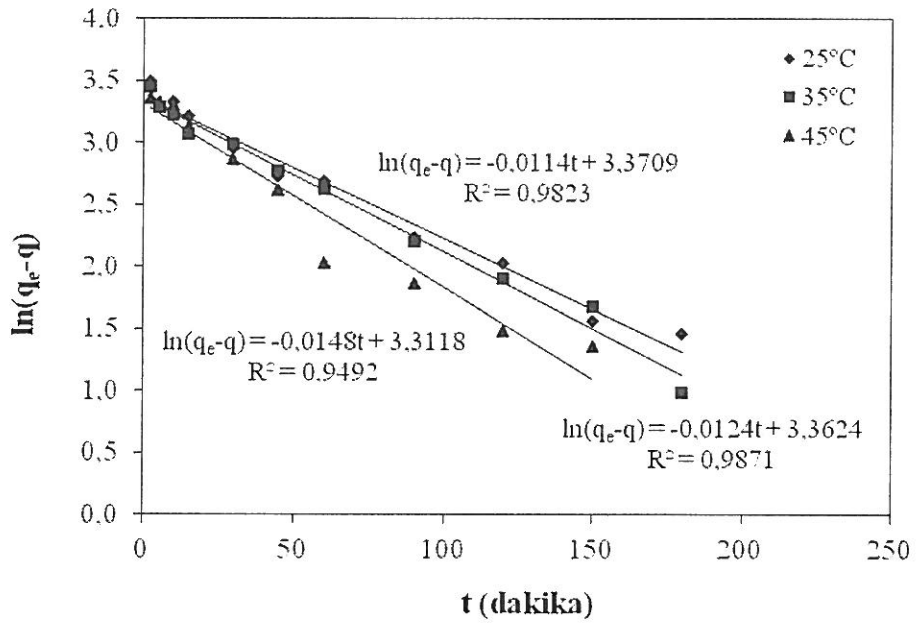
Temas süresinin artmasıyla kobalt gideriminin belirli bir noktaya kadar arttığı daha sonra sabit kaldığı görülmüştür (Şekil 6.11-6.13). Amberlite 200C, Lewatit MonoPlus SP 112 ve Dowex 88 reçineleri için dengeye ulaşma süreleri her üç reçine için de 25 ve 35°C’de 240 dk, 45°C’de 180 dk olarak belirlenmiştir.

### 6.7. Kinetik Bulgular ve Tartışma

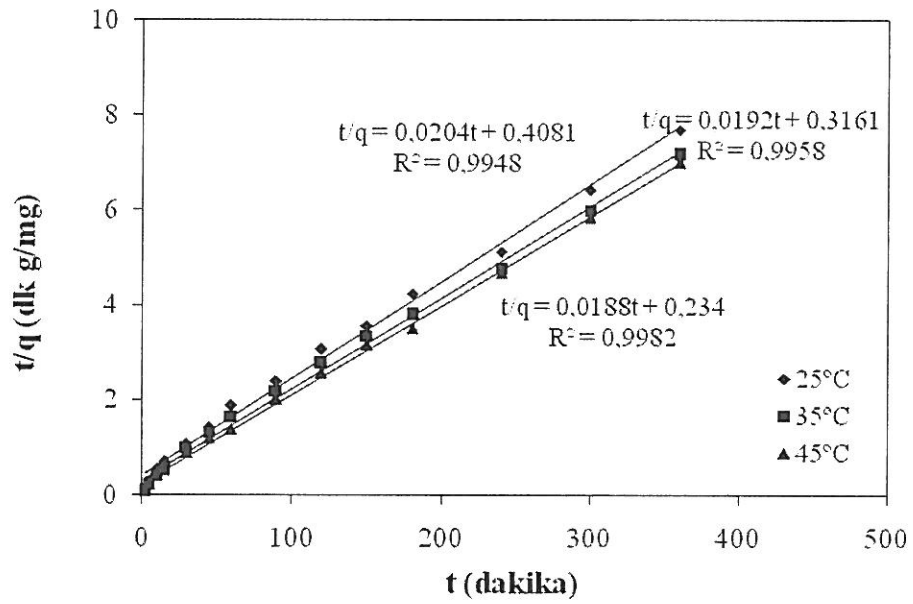
Amberlite 200C, Lewatit MonoPlus SP 112 ve Dowex 88 reçineleri ile yapılan deneylerden elde edilen veriler ve hesaplanan sonuçlar Çizelge 6.12-6.14’te verilmiştir. Yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modelleri Şekil 6.14-6.19’da gösterilmiştir.

Çizelge 6.12. Amberlite 200C için kinetik çalışma sonuçları.

t (dk)	q (mg/g)			ln (q <sub>e</sub> -q)			t/q (dk g/mg)		
	25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C
2	13,90	18,60	22,52	3,49	3,45	3,36	0,14	0,11	0,09
5	19,54	23,31	23,39	3,30	3,29	3,33	0,26	0,21	0,21
10	18,85	24,93	24,21	3,33	3,23	3,30	0,53	0,40	0,41
15	21,93	28,54	28,53	3,21	3,07	3,12	0,68	0,53	0,53
30	27,66	30,22	33,71	2,95	2,99	2,87	1,08	0,99	0,89
45	31,50	34,16	37,53	2,73	2,77	2,62	1,43	1,32	1,20
60	32,01	36,28	43,70	2,69	2,63	2,02	1,87	1,65	1,37
90	37,42	41,08	44,79	2,24	2,20	1,87	2,41	2,19	2,01
120	39,19	43,42	46,89	2,03	1,90	1,48	3,06	2,76	2,56
150	42,00	44,78	47,37	1,57	1,68	1,36	3,57	3,35	3,17
180	42,47	47,44	51,26	1,46	0,99	tanımsız	4,24	3,79	3,51
240	46,78	50,13	51,22	tanımsız	tanımsız	tanımsız	5,13	4,79	4,69
300	46,70	50,04	51,35	tanımsız	tanımsız	tanımsız	6,42	6,00	5,84
360	46,80	50,19	51,35	tanımsız	tanımsız	tanımsız	7,69	7,17	7,01



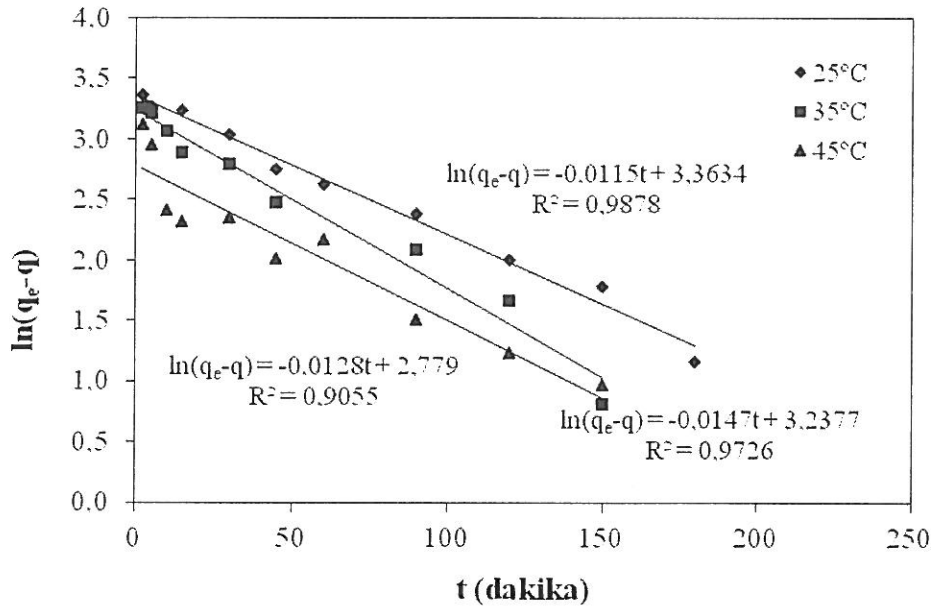
Şekil 6.14. Amberlite 200C için yalancı birinci derece kinetik model.



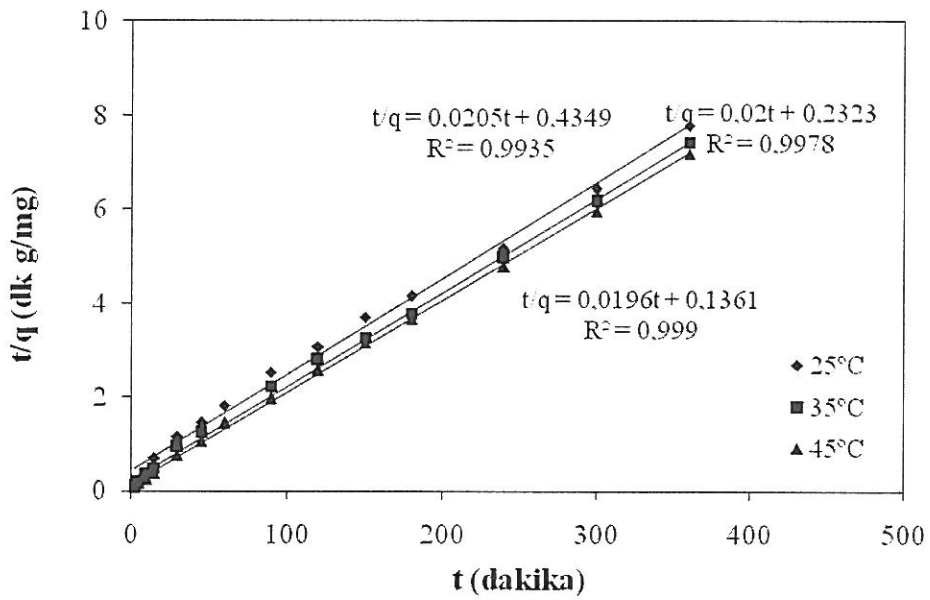
Şekil 6.15. Amberlite 200C için yalancı ikinci derece kinetik model.

**Çizelge 6.13.** Lewatit MonoPlus SP 112 için kinetik çalışma sonuçları.

t (dk)	q (mg/g)			ln (q <sub>e</sub> -q)			t/q (dk g/mg)		
	25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C
2	17,71	22,33	27,47	3,36	3,26	3,12	0,11	0,09	0,07
5	20,37	23,51	31,05	3,27	3,21	2,95	0,25	0,21	0,16
10	-	26,87	38,94	-	3,07	2,42	-	0,37	0,26
15	21,10	30,30	40,00	3,24	2,89	2,32	0,71	0,50	0,38
30	25,68	31,92	39,67	3,04	2,80	2,35	1,17	0,94	0,76
45	30,90	36,41	42,68	2,75	2,48	2,01	1,46	1,24	1,05
60	32,81	-	41,36	2,62	-	2,17	1,83	-	1,45
90	35,71	40,22	45,60	2,39	2,09	1,51	2,52	2,24	1,97
120	39,13	43,05	46,70	2,01	1,66	1,23	3,07	2,79	2,57
150	40,63	46,07	47,49	1,78	0,81	0,98	3,69	3,26	3,16
180	43,38	47,70	50,14	1,16	tanımsız	tanımsız	4,15	3,77	3,66
240	46,57	48,32	49,19	tanımsız	tanımsız	tanımsız	5,15	4,97	4,79
300	46,61	48,64	50,28	tanımsız	tanımsız	tanımsız	6,44	6,17	5,97
360	46,26	48,40	50,16	tanımsız	tanımsız	tanımsız	7,78	7,44	7,18



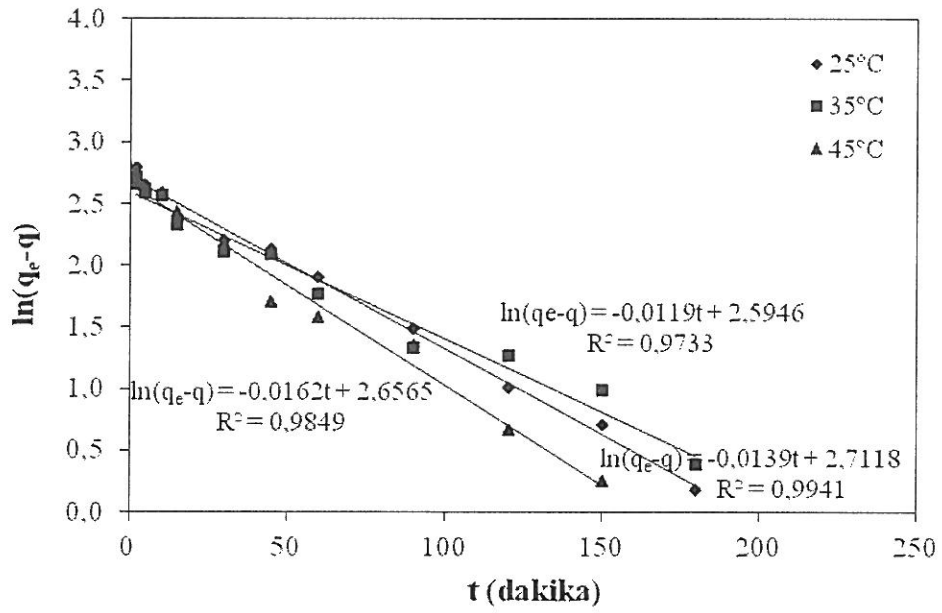
Şekil 6.16. Lewatit MonoPlus SP 112 için yalancı birinci derece kinetik model.



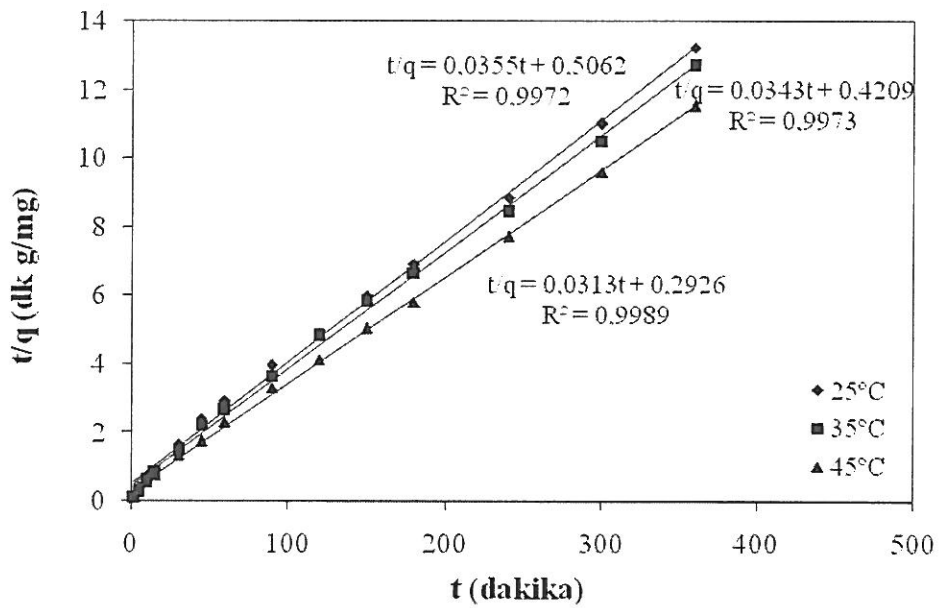
Şekil 6.17. Lewatit MonoPlus SP 112 için yalancı ikinci derece kinetik model.

Çizelge 6.14. Dowex 88 için kinetik çalışma sonuçları.

t (dk)	q (mg/g)			ln (q <sub>e</sub> -q)			t/q (dk g/mg)		
	25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C
2	10,77	13,40	16,74	2,79	2,71	2,66	0,19	0,15	0,12
5	13,00	15,17	17,57	2,65	2,59	2,60	0,38	0,33	0,28
10	13,88	15,39	17,79	2,58	2,57	2,58	0,72	0,65	0,56
15	16,13	18,18	19,71	2,40	2,33	2,43	0,93	0,83	0,76
30	18,09	20,16	22,17	2,20	2,11	2,18	1,66	1,49	1,35
45	18,69	20,36	25,51	2,13	2,09	1,71	2,41	2,21	1,76
60	20,45	22,58	26,17	1,90	1,77	1,58	2,93	2,66	2,29
90	22,69	24,66	27,14	1,49	1,33	1,35	3,97	3,65	3,32
120	24,39	24,88	29,08	1,01	1,27	0,66	4,92	4,82	4,13
150	25,09	25,75	29,73	0,71	0,98	0,25	5,98	5,82	5,05
180	25,92	26,96	31,02	0,18	0,39	tanımsız	6,94	6,68	5,80
240	27,12	28,43	30,99	tanımsız	tanımsız	tanımsız	8,85	8,44	7,74
300	27,24	28,55	31,19	tanımsız	tanımsız	tanımsız	11,01	10,51	9,62
360	27,20	28,34	31,19	tanımsız	tanımsız	tanımsız	13,23	12,70	11,54



Şekil 6.18. Dowex 88 için yalancı birinci derece kinetik model.



Şekil 6.19. Dowex 88 için yalancı ikinci derece kinetik model.



Yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modellerinde ait sabitler Şekil 6.14-6.19'daki grafikler kullanılarak hesaplanmış ve Çizelge 6.15-6.20'de verilmiştir.

**Çizelge 6.15.** Amberlite 200C için farklı sıcaklıklardaki yalancı birinci derece hız sabitleri, hesaplanan ve deneysel denge kapasiteleri.

T°C	$k_1$ (1/dk)	$q_e$ (hesaplanan) (mg/g)	$q_e$ (deneysel) (mg/g)	$R^2$
25	0,011	29,105	46,779	0,983
35	0,012	28,858	50,128	0,987
45	0,015	27,434	51,258	0,949

**Çizelge 6.16.** Amberlite 200C için farklı sıcaklıklardaki yalancı ikinci derece hız sabitleri, hesaplanan ve deneysel denge kapasiteleri.

T°C	$k_2$ (g/mg dk). $10^3$	$q_e$ (hesaplanan) (mg/g)	$q_e$ (deneysel) (mg/g)	$R^2$
25	1,020	49,020	46,779	0,995
35	1,166	52,083	50,128	0,996
45	1,510	53,191	51,258	0,998

**Çizelge 6.17.** Lewatit MonoPlus SP 112 için farklı sıcaklıklardaki yalancı birinci derece hız sabitleri, hesaplanan ve deneysel denge kapasiteleri.

T°C	$k_1$ (1/dk)	$q_e$ (hesaplanan) (mg/g)	$q_e$ (deneysel) (mg/g)	$R^2$
25	0,012	28,887	46,569	0,988
35	0,015	25,475	48,321	0,973
45	0,013	16,103	50,138	0,906

**Çizelge 6.18.** Lewatit MonoPlus SP 112 için farklı sıcaklıklardaki yalancı ikinci derece hız sabitleri, hesaplanan ve deneysel denge kapasiteleri.

T°C	$k_2$ (g/mg dk). $10^3$	$q_e$ (hesaplanan) (mg/g)	$q_e$ (deneysel) (mg/g)	R <sup>2</sup>
25	0,966	48,780	46,569	0,994
35	1,722	50,000	48,321	0,998
45	2,823	51,020	50,138	0,999

**Çizelge 6.19.** Dowex 88 için farklı sıcaklıklardaki yalancı birinci derece hız sabitleri, hesaplanan ve deneysel denge kapasiteleri.

T°C	$k_1$ (1/dk)	$q_e$ (hesaplanan) (mg/g)	$q_e$ (deneysel) (mg/g)	R <sup>2</sup>
25	0,014	15,056	27,117	0,994
35	0,012	13,391	28,432	0,973
45	0,016	14,246	31,018	0,985

**Çizelge 6.20.** Dowex 88 için farklı sıcaklıklardaki yalancı ikinci derece hız sabitleri, hesaplanan ve deneysel denge kapasiteleri.

T°C	$k_2$ (g/mg dk). $10^3$	$q_e$ (hesaplanan) (mg/g)	$q_e$ (deneysel) (mg/g)	R <sup>2</sup>
25	2,490	28,168	27,117	0,997
35	2,795	29,155	28,432	0,997
45	3,348	31,950	31,018	0,999

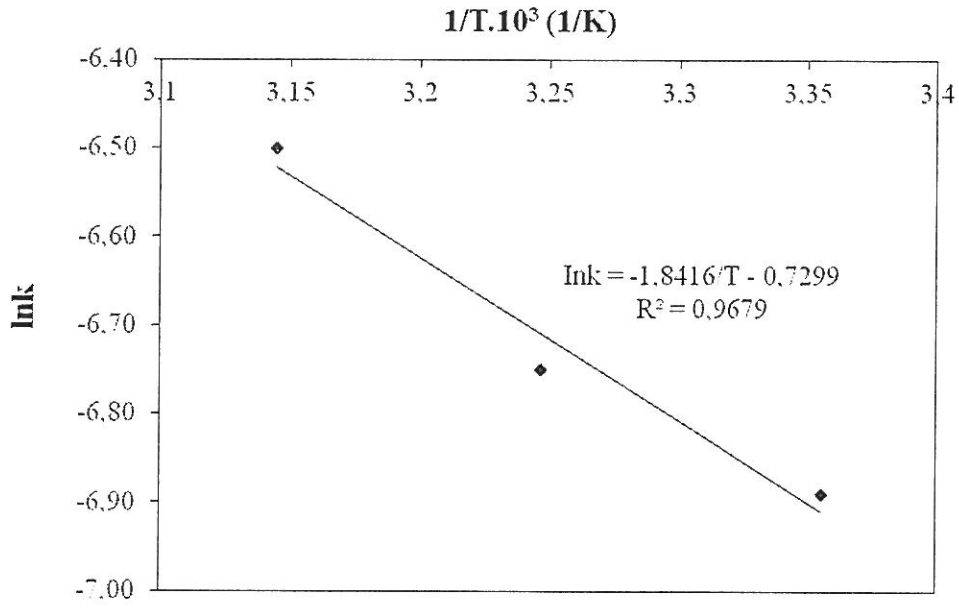
Elde edilen veriler incelendiğinde Amberlite 200C, Lewatit MonoPlus SP 112 ve Dowex 88 reçinelerinin her iki kinetik modele de uyduğu belirlenmiştir. Ancak  $R^2$  değerleri karşılaştırıldığında her üç reçinenin de yalancı ikinci derece kinetik modele daha iyi uyduğu görülmektedir. Ayrıca deneysel olarak elde edilen  $q_e$  değerleri her üç reçine için de yalancı ikinci derece modelden elde edilen  $q_e$  değerlerine oldukça yakın çıkmıştır. Yalancı ikinci derece kinetik model, hız kontrol eden işlengenin kimyasal adsorpsiyon olduğunu destekler (Wu, et al., 2001).

### 6.8. Aktivasyon Enerjisi Bulguları ve Tartışılması

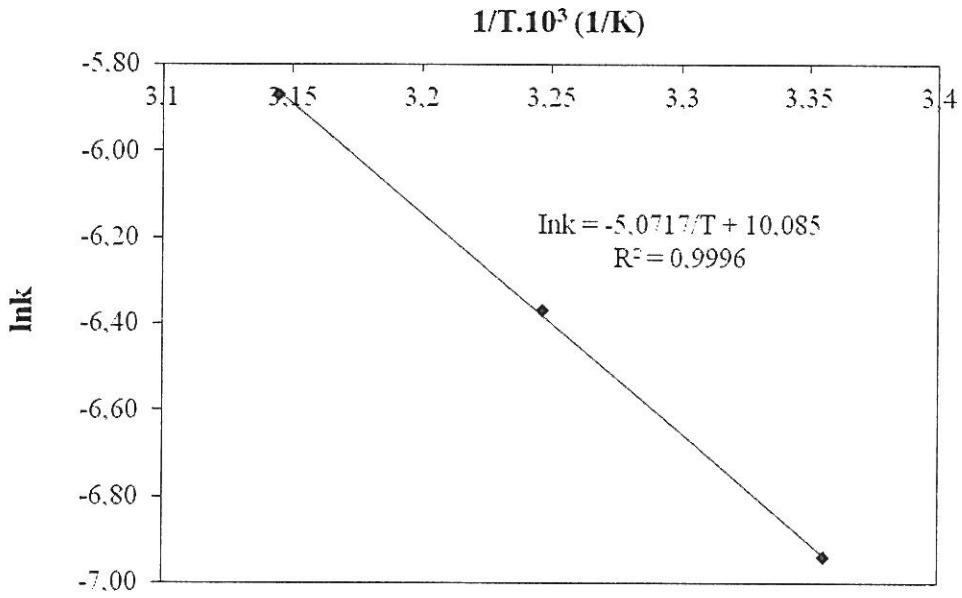
Tüm reçineler için yalancı ikinci derece kinetik modelinden elde edilen hız sabitleri Çizelge 6.21’de verilmiştir.  $1/T$ ’ye karşı  $\ln k$  grafikleri Şekil 6.20-6.22’de,  $E_a$  değerleri ise Çizelge 6.22’de verilmiştir.

**Çizelge 6.21.** Reçinelerin farklı sıcaklıklardaki yalancı ikinci derece hız sabitleri.

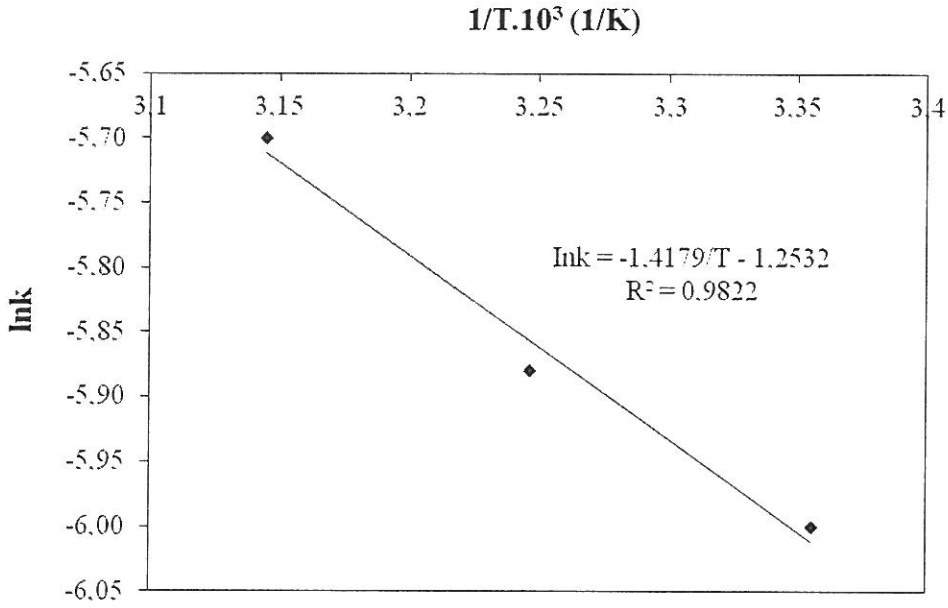
	Amberlite 200C	Lewatit MonoPlus SP 112	Dowex 88
$T^{\circ}C$	$k_2 (g/mg dk).10^3$	$k_2 (g/mg dk).10^3$	$k_2 (g/mg dk).10^3$
25	1,020	0,966	2,490
35	1,166	1,722	2,795
45	1,510	2,823	3,348



Şekil 6.20. Amberlite 200C için  $1/T$ 'ye karşı  $\ln k$  grafiği.



Şekil 6.21. Lewatit MonoPlus SP 112 için  $1/T$ 'ye karşı  $\ln k$  grafiği.



Şekil 6.22. Dowex 88 için  $1/T$ 'ye karşı  $\ln k$  grafiği.

Çizelge 6.22. Reçinelerin  $E_a$  değerleri.

Reçine	$E_a$ (kJ/mol K)
Amberlite 200C	15,311
Lewatit MonoPlus SP 112	42,166
Dowex 88	11,788

Aktivasyon enerjisi ne kadar büyük ise tepkime hızının sıcaklığa bağlılığı da o kadar önemlidir. Küçük aktivasyon enerjili tepkimelerin hızları, artan sıcaklıkla hafif ölçüde artar. Büyük aktivasyon enerjili tepkimelerin hızları ise sıcaklığa çok fazla bağlılık gösterir ([www.mhilmieren.com/tuba1.doc](http://www.mhilmieren.com/tuba1.doc)).

Fiziksel adsorpsiyonda enerji gereksinimleri düşük ve aktivasyon enerjisi genellikle 4,2 kJ/mol'den fazla değildir (Chakravarty, et al., 2010). Kimyasal adsorpsiyon sırasında taneciklerle katı yüzey arasında bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ oluşmaktadır. Bu nedenle kimyasal adsorpsiyonda aktivasyon enerjisine gerek vardır (Sarıkaya, 2006; Erkeyacan, 2007). Her üç reçine için de elde edilen

aktivasyon enerjisi değerleri adsorpsiyon sürecinin kimyasal adsorpsiyon olduğunu gösterir.

### 6.9. Desorpsiyon Çalışması Bulguları ve Tartışılması

Kesikli desorpsiyon deneyleri için çeşitli derişimlerde NaOH, HCl, HNO<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltileri kullanılmıştır. Deneyler sonunda elde edilen sonuçlar Çizelge 6.23'te verilmiştir.

**Çizelge 6.23.** Amberlite 200C, Lewatit MonoPlus SP 112 ve Dowex 88 reçineleri için elde edilen desorpsiyon sonuçları.

		%Desorpsiyon		
	Derişim (M)	Amberlite 200C	Lewatit MonoPlus SP 112	Dowex 88
NaOH	0,5	0,00	0,09	0,00
	1,0	0,00	4,04	0,00
	2,0	0,00	0,71	0,00
HCl	0,5	22,75	32,89	18,95
	1,0	53,70	59,05	51,84
	2,0	96,80	100,00	73,76
HNO <sub>3</sub>	0,5	17,05	25,46	14,24
	1,0	40,48	62,31	39,02
	2,0	75,63	85,70	67,10
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5	27,02	45,14	36,08
	1,0	68,67	79,06	51,86
	2,0	100,00	100,00	86,06

Amberlite 200C ve Dowex 88 reçineleri için en iyi desorpsiyon verimi 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltilisi ile elde edilmiştir. Lewatit MonoPlus SP 112 reçinesi için 2M HCl ve 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltileri kullanıldığı zaman desorpsiyon verimi %100 olarak bulunmuştur.

## 7. SONUÇ ve TARTIŞMA

İyon değişimi yöntemi endüstriyel atıksulardan ağır metallerin giderilmesi amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. İyon değişimi yönteminin uygulama alanları; su işlemleri, hidrometalurji, gıda endüstrisi, ilaç endüstrisi, kimyasal süreç endüstrisi, tıp, biyokimya, biyoteknoloji, analitik kimya, kirlilik kontrolü, izotopların ayrılması ve deniz suyundan ayırmalar şeklinde sıralanabilir. İyon değiştirici reçinelerin kullanım amaçları ise; yer değiştirme, saflaştırma, ayırma, giderim, geri kazanım, özütleme, kromatografi, izolasyon, kurutma ve katalizlemedir.

İyon değiştirici reçinelerin kullanıldıktan sonra rejenere edilerek tekrar kullanılabilmesi iyon değişimi yöntemini ekonomikleştirmektedir.

Bu çalışmada; iyon değişimi yöntemiyle Amberlite 200C, Lewatit MonoPlus SP 112 ve Dowex 88 reçineleri kullanılarak Co(II) iyonunun giderimi araştırılmış ve iyon değişimine etki eden parametreler incelenmiştir.

Çeşitli pH değerlerinin Co(II) giderimine etkisi incelendiğinde; her üç reçine için pH 2,0-4,0 aralığında % iyon değişimi bir artış göstermiş ve pH 4,0'dan sonraki değerlerde ise hemen hemen sabit kalmıştır. Bundan dolayı deneysel çalışmalarda kobalt çözeltilisinin kendi pH değerinde (pH=5,7) çalışılmıştır.

Farklı reçine miktarları kullanılarak yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar incelendiğinde, her üç reçine için reçine miktarının artmasıyla kobalt gideriminin arttığı görülmüştür. Bunun nedeni, reçine miktarının artması ile birlikte reçinedeki iyon değişim merkezlerinin artmasıdır.

Başlangıç kobalt derişiminin kobalt giderimine etkisinin incelendiği deneyler sonucunda; Amberlite 200C, Lewatit MonoPlus SP 112 ve Dowex 88 reçineleri için en yüksek giderim 25 mg/L başlangıç derişiminde sırasıyla % 99,40; 98,89 ve 96,78 olarak bulunmuştur. Başlangıç Co(II) derişimi arttıķça, birim adsorban başına tutulan Co(II) miktarı artmasına rağmen, Co(II)'nin % giderimi azalmıştır. Bunun sebebi başlangıç Co(II) iyon derişimi arttıķça, metalin bağlanacağı boş merkezlerin sayısının azalması ve özellikle yüksek derişimlerde reçinelerin doygunluğa ulaşmasıdır.

İzoterm çalışmaları sonucunda, regresyon katsayıları ( $R^2$ ) incelendiğinde, her üç reçinenin Langmuir ve Freundlich izotermine uyduğu görülmüştür. Ancak Amberlite 200C ile kobalt gideriminde Freundlich izotermine  $R^2$  değerinin daha yüksek olması nedeniyle Freundlich izotermine, Lewatit MonoPlus SP 112 ve Dowex 88 ile kobalt gideriminde Langmuir izotermine  $R^2$  değerinin daha yüksek olması nedeniyle Langmuir izotermine daha uygun olduğu bulunmuştur.

Amberlite 200C, Lewatit MonoPlus SP 112 ve Dowex 88 reçineleri ile Co(II) giderimi üzerine sıcaklığın etkisinin belirlenmesi için 25, 35 ve 45°C'de gerçekleştirilen deney sonuçları incelendiğinde, artan sıcaklık ile kobalt gideriminin arttığı görülmüştür. Tüm reçineler için  $\Delta H^\circ$  değerlerinin pozitif olması tepkimenin endotermik (ısı alan) olduğunu,  $\Delta G^\circ$  değerlerinin negatif olması iyon değişimi olayının kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir.  $\Delta S^\circ$ 'nin pozitif çıkması düzensizliğin arttığına işaret etmektedir.

Temas süresinin kobalt giderimine etkisi ile ilgili yapılan çalışmalarda, temas süresinin artmasıyla kobalt gideriminin belirli bir noktaya kadar arttığı daha sonra sabit kaldığı görülmüştür (Şekil 6.11-6.13).

Kinetik çalışma sonucunda elde edilen veriler incelendiğinde Amberlite 200C, Lewatit MonoPlus SP 112 ve Dowex 88 reçinelerinin her iki kinetik modele de uyduğu belirlenmiştir. Ancak  $R^2$  değerleri karşılaştırıldığında her üç reçinenin de yalancı ikinci derece kinetik modele daha iyi uyduğu görülmektedir. Yalancı ikinci derece kinetik model, hız kontrol eden işlengenin kimyasal sorpsiyon olduğunu destekler. Ayrıca deneysel olarak elde edilen  $q_e$  değerleri her üç reçine için de yalancı ikinci derece modelden elde edilen  $q_e$  değerlerine oldukça yakın çıkmıştır.

Amberlite 200C, Lewatit MonoPlus SP 112 ve Dowex 88 reçinelerinin aktivasyon enerjileri sırasıyla 15,311; 42,166 ve 11,788 kJ/mol olarak bulunmuştur. Her üç reçine için de elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri adsorpsiyon sürecinin kimyasal adsorpsiyon olduğunu gösterir.



Desorpsiyon çalışmasından elde edilen sonuçlar incelendiğinde, en iyi desorpsiyon verimi Amberlite 200C ve Dowex 88 reçineleri için 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> özeltisi ile, Lewatit MonoPlus SP 112 reçinesi için 2M HCl ve 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> özeltileri ile elde edilmiştir.

Amberlite 200C, Lewatit MonoPlus SP 112 ve Dowex 88 reçineleri ile yapılan deneyler sonucunda, bu reçinelerin sulu özeltilerden Co(II) gideriminde etkin bir şekilde kullanılabileceğini söyleyebiliriz.

## 8. KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abrowski, A.D., Hubicki, Z., Podko'scielny, P. and Robens, E., 2004, Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method, *Chemosphere*, 56, 91-106.
- Aksu, Z., 2001, Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modelling, *Biochemical Engineering Journal*, 7, 79-84.
- Aksu, Z. ve Kutsal, T., 1986, Atık Sulardaki Ağır Metallerin İyonlarının Gideriminde Mikroorganizmaların Kullanılması, *Çevre Dergisi*, 2, 5-10.
- Aktel, F., 2005, Batı Anadolu Klinotilolitinin Sodyum ve Amonyum Formlarında Kobalt ve Nikel İyonları İle İyon Değişimi ve Termodinamik Analizi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Alacabey, İ., 2006, Bazı Ağır Metallerin (Kobalt, Krom, Kadmiyum ve Aktive Edilmiş Çaldıran Diatomiti (Çaldıran/Van) Üzerindeki Adsorpsiyon Denge Çalışmaları, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Allar, A.D., 2006, Yüksek Konsantrasyonda Amonyum İçeren Atıksulardan İyon Değişimi İle Amonyum Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Awwa, 1990, Ion Exchange and inorganic adsorption, Water quality and treatment, MC Graw- Hill Company, New York-USA, 0-07-001540-6.
- Aydın, Ö., 2006, Borik Asit Çözeltilerinden İyon Değişimi Yöntemi İle Kalsiyum, Magnezyum ve Demir Giderimini Etkileyen Parametrelerin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Beker, Ü., 1986, Kızıldere jeotermal atık sularında iyon değiştiriciler ile bor giderilmesi rejenerasyon koşulları, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

- Beker, Ü. ve Erciyes, T., 2003, Fenol-Formaldehit Temelli İyon Değişirici Reçine İle Atık Sulardan Bor ve Ağır Metallerin Giderimi, TÜBİTAK, Proje No: YDABÇAG-100Y050.
- Bektaş, T.E., 2005, İyon Değişimi Yöntemi İle Sulu Çözeltilerden Bor Giderimi Üzerine Etki Eden Parametrelerin İncelenmesi, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 121 s.
- Berkan, P., 2010, Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Cr(III)'ün Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Beyhan, M., 2003, Atık Çamurlar ve Doğal Malzemeler İle Sulardan Florür İyonu Giderimi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Bhattacharya, A.K., and Venkobacher, C., 2003, " Removal of Cadmium (II) by low cost adsorbents ", J. Env. Eng., 110, 53-63.
- Breck, D.W., 1974, Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry and Use, John Wiley and Sons, USA, 30-244, 529-592.
- Castagna, C.J. and Miller, W.S., 1981, Understanding Ion-Exchange Resins for Water Treatment Systems Part I-Preperation techniques, resin characteristics and terminology, Plant Engineering, 2, 13-17.
- Chakravarty, S., Mohanty, A., Sudha, T. N., Upadhyay, A.K., Konar, J., Sircar, J.K., Madhukar, A. and Gupta, K.K., 2010. Removal of Pb(II) ions from aqueous solution by adsorption using bael leaves(Aegle marmelos), Journal of Hazardous Materials, 173, 502–509.
- Çetin, B., 2006, Bakır ve Nikel İyonlarının Hibrit İyon Değişimi-Elektrodiyaliz Süreci İle Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

- Dakiky, M., Khamis, M.A. and Mer'eb, M.M., 2002, Selective adsorption of chromium(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents, *Advances in Environmental Research*, 6, 533-540.
- Desilva, J.F., 1999, Essentials of ion Exchange, Presented at the 25th Annual WQA Conference.
- Dinu, M.V. and Dragan, E.S., 2008, Heavy metals adsorption on some iminodiacetate chelating resins as a function of the adsorption parameters, *Reactive & Functional Polymers*, 68, 1346-1354.
- Doğan, M., 2002, Sağlıklı Yaşamın Kimyası, *Popüler Bilim Dergisi*, 32-34.
- Dorfner, K., 1972, Ion exchange types, ion exchange properties and applications, *Ann Arbor Science Publishers INC*, 062-117-110523, 1-53.
- Erdem, E., Karapınar, N. and Donat, R., 2004, . The removal of heavy metal cations by natural zeolites, *Journal of Colloid and Interface Science*, 280, 309-314.
- Ertaş. M., Acemioğlu, B., Alma, H.M. and Usta, M., 2010. Removal of methylene blue from aqueous solution using cotton stalk, cotton waste and cotton dust, *Journal of Hazardous Materials*, 183, 421-427.
- Ghassabzadeh, H., Torab-Mostaedi, M., Mohaddespour, A., Maragheh, M.G., Ahmadi, S.J. and Zaheri, P., 2010, Characterizations of Co (II) and Pb (II) removal process from aqueous solutions using expanded perlite, *Desalination*, 261, 73-79.
- Gönder, Z.B., 2004, Fenton Prosesi ve İyon Değişimi Kombinasyonu İle Renkli Atıksuların Arıtımı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Harland, C.E., 1994, Ion Exchange Theory and Practise, Royal Society of Chemistry Paperbacks 2nd Edition Discovery and Structure of Solid Inorganic Ion Exchange Materials, UK, 285.

- He, M., Zhu, Y., Yang, Y., Han, B. and Zhang, Y., 2011, Adsorption of cobalt(II) ions from aqueous solutions by palygorskite, *Applied Clay Science*, 54, 292–296.
- Juang, R., Lin, S. and Wang, T., 2003, Removal of metal ions from the complexed solutions in fixed bed using a strong-acid ion exchange resin, *Chemosphere*, 53, 1221–1228.
- Kabay, N., Yüksel, M., Bryjak, M ve Yılmaz, İ, 2007, Membran-İyon Değişirme Hibrit Prosesle Jeotermal Sulardan Bor Giderimi, TÜBİTAK, Proje No: 104I096.
- Kang, S., Lee, J., Moon, S. and Kim, K., 2004, Competitive adsorption characteristics of  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater, *Chemosphere*, 56, 141–147.
- Karakaya, G., 2008, Atık Sulardan Bakır (II) ve Kobalt (III) İyonlarının Adsorpsiyon Metoduyla Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kavak, D., 2004, Adsorpsiyonla Bor Giderimini Etkileyen Parametrelerin ve Optimum Değerlerinin Belirlenmesi, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kaya, Y., Vergili, İ., Acarbabacan, S., Barlas, H., 2002, Effects of fouling with iron ions on the capacity of demineralization by ion exchange process, *Fresenius Environmental Bulletin*, 11, 885-888.
- Keller, M., 1997, Basic Ion Exchange for Residential Water Treatment, Sybron Chemicals, Birmingham, New Jersey.
- Kırıçoğlu, S., 1999, Endüstriyel Atıksular ve Termal Atıksulardan İyon Değişimi Yöntemi İle Bor Giderimi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Koca, Ö., 2005, İyon Değişimi Yöntemiyle Sulu Çözeltilerden Boyarmadde Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

- Kuleyin, A. ve Ergun, O.N., 2004, Doğal Çankırı-Çorum Zeoliti Kullanarak Sulu Ortamdan Amonyak-Azotunun Gideriminin İncelenmesi, 1. Ulusal Çevre Kongresi, Çevre, 13-15.
- Medine, E.İ., 2003, Hasta İdrarındaki I-131'in Amberlite Anyon Değiştirici Reçine İle Tutulması, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Mendes, F.D. and Martins, A.H., 2004, Selective sorption of nickel and cobalt from sulphate solutions using chelating resins, *Int. J. Miner. Process*, 74, 359– 371.
- Moniera, M. Ayadb, D.M., Wei, Y. and Sarhanb, A.A., 2010, Adsorption of Cu(II), Co(II), and Ni(II) ions by modified magnetic chitosan chelating resin, *Journal of Hazardous Materials*, 177, 962–970.
- Moral, E., 2006, Farklı İyon Değiştirici Reçineler ve Doğal Adsorbanlarla Hazırlanan Katı-Faz Kolonlarla Krom Türleri Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van der Meeren, P. and Verstraete, W., 2003, Removal of PCBs from wastewater using fly ash, *Chemosphere*, 53, 655-665.
- Okudan, M.D., 2009, Kobalt ve Molibden İçeren Kullanılmış Hidrodesülfürizasyon (HDS) Katalizör Atıklarına Asidik ve Alkali Liç Uygulaması, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Özdilek, H.G., 2002, Distribution and Transport of Copper and Lead in the Blackstone River, Massachusetts, Worcester Polytechnic Institute, USA.
- Rengaraj, S. and Moon S., 2002, Kinetics of adsorption of Co(II) removal from water and wastewater by ion exchange resins, *Water Research*, 36, 1783–1793.
- Sağlam, N. ve Cihangir, N., 1995, Ağır Metallerin Biyolojik Süreçlerle Biyosorpsiyonu Çalışmaları, Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi, 11, 157-161.
- Sarıkaya, Y., 2006, Fizikokimya, 7.Baskı, Gazi Kitapevi, Ankara.

- Sivaraj, R., Namasivayam, C. and Kadirvelu, K., 2001, Orange peel as an adsorbent in the removal of Acid Violet 17 (acid dye) from aqueous solutions, *Waste Management*, 21, 105-110.
- Tünay, O. ve Kabdaşlı, I., 1996, *Fiziksel Kimya*, İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 168.
- Unuabonah, E.I., Adebowale, K.O., Olu-Owolabi, B.I., Yang, L.Z. and Kong, L.X., 2008, Adsorption of Pb (II) and Cd (II) from aqueous solutions onto sodium tetraborate-modified Kaolinite clay: Equilibrium and thermodynamic studies, *Hydrometallurgy*, 93(1-2) 1-9.
- Vergili, İ., 2000, İyon Değiştiricilerle Su Arıtımında Sık Rastlanan Sorunlar ve Çözüm Araştırmaları, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Vijayaraghavan, K., Mao, J. and Yun, Y.S., 2008, Biosorption of methylene blue from aqueous solution using free and polysulfone-immobilized *Corynebacterium glutamicum*: Batch and column studies, *Bioresource Technol.*, 99, 2864-2871.
- Wu., F., Tseng, R. and Juang, R., 2001, Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan, *Water Research*, 35(3), 613-618.
- Xiong, C., Feng, Y., Yao, C. And Shen, C., 2010, Removal of Co(II) from aqueous solutions by NKC-9 strong acid resin, *Transactions of Nonferrous Metal Society of China*, 20, 1141-1147.
- Yıldız, Y., 2008, Sulu Çözeltilerden Kobalt ve Nikelin Sıvı Membranlarla Ayrılması, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Zainol, Z. And Nicol, M.J., 2009, Ion-exchange equilibria of Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> with iminodiacetic acid chelating resin Amberlite IRC 748, *Hydrometallurgy*, 99, 175-180.
- <http1://www.biyolojigunlugu.com/agir-metal-kirliligi#ixzz1ulRxy3qJ> (14.5.2012)
- <http2://www.mhilmieren.com/tuba1.doc> (28.3.2012)

<http3://mitoloji.info/nedir/ddyon-de-f0i-fetirciler.nedir> (14.4.2012)

<http4://www.scribd.com/doc/48829220/korozyondersnotu> (14.4.2012)

[http5://www.tarimziraat.com/madenler/mineraller/kobaltin\\_madeni/](http5://www.tarimziraat.com/madenler/mineraller/kobaltin_madeni/) (28.3.2012)

[http6://tr.wikipedia.org/wiki/%C3%87evre\\_kirlili%C4%9Fi](http6://tr.wikipedia.org/wiki/%C3%87evre_kirlili%C4%9Fi) (21.3.2012)

[http7://tr.wikipedia.org/wiki/Dosya:Kobalt\\_electrolytic\\_and\\_1cm3\\_cube.jpg](http7://tr.wikipedia.org/wiki/Dosya:Kobalt_electrolytic_and_1cm3_cube.jpg)  
(21.3.2012)