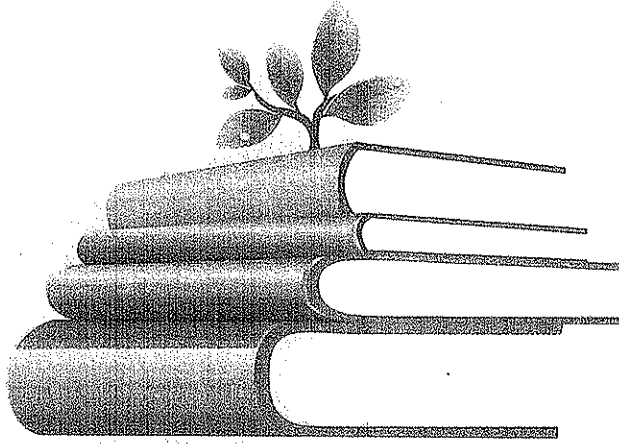




GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ



ULUSLARARASI
KATILIMLI
çevre
SEMPOZYUMU



**BİLDİRİLER
KİTABI**

EDİTÖR
PROF. DR. İHSAN GÜNAYDIN

EDİTÖR YARDIMCISI
DOÇ. DR. DUYGU ÖZDEŞ

İÇME SUYU ARITMA TESİSLERİ ATIK ÇAMURU İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN Co(II)'NİN ADSORPSİYONU

Nurcan ÖZTÜRK¹, H. Basri ŞENTÜRK², Ali GÜNDOĞDU³, Celal DURAN⁴,
Duygu ÖZDEŞ⁵

ÖZET

Kobalt (Co) çevresel etkileri açısından incelendiğinde, toksisitesine göre yüksek konsantrasyonlarda kaygı yaratan metaller arasında sayılmaktadır. Kobalt yaygın olarak sert, güçlü ve ısıya dayanıklı alaşımların ve müknausların bileşeni olarak kullanılır. Ayrıca tablo yapımında madde kurutucu, porselen yapımında renk pigmenti, kauçuk üretiminde katalizör, gübre ve yem üretiminde katkı maddesi olarak kullanılır. Karasal ortamda bulunan yüksek kobalt konsantrasyonu, fosil yakıtların yanmasından kaynaklanan birikimlerden, kobalt içeren alaşımların aşınmasından ve kanalizasyonlardan yayılan çamurdan ve gübrelerden kaynaklanmaktadır^[1].

Kobalt ve kobalt bileşiklerinin kullanımında veya endüstriyel üretiminde çalışan işçiler, solunum yada deri yoluyla yüksek kobalt miktarlarına maruz kaldıklarında astım, zatürre ve hırıltı şeklinde alerji gibi zararlı sağlık etkileri yaşayabilirler^[2].

Bu nedenle, çevreyi ve insan sağlığını korumak için kobaltın sulardan uzaklaştırılması gereklidir. Bu amaçla uygulanan çok çeşitli arıtma yöntemleri olmasına rağmen, ucuz olması ve kolay uygulanabilirliği açısından adsorpsiyon tekniği en çok tercih edilen yöntemler arasındadır. Bu çalışmada, içme suyunun arıtım aşamalarında kaçınılmaz bir yan ürün olarak ortaya çıkan atık çamurun, sulu çözeltilerden Co(II)'nin adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. İçme suyu arıtma tesisleri atık çamurunun (İSATAÇ); mineralojik, kimyasal ve mikro yapısını belirlemek amacıyla sırasıyla; XRD, ICP-AES ve SEM teknikleri kullanılmıştır^[3]. Sulu çözeltiden İSATAÇ üzerinde Co(II)'nin adsorpsiyon testleri ile optimum pH 4.0 olarak belirlenmiş olup adsorpsiyon üzerine ayrıca denge temas süresi, başlangıç Co(II) konsantrasyonu, adsorban miktarı gibi analitiksel parametrelerin etkileri de incelenmiştir. Sulu çözeltide adsorplanmadan kalan Co(II) konsantrasyonları FAAS ile belirlenmiş ve çözeltide kalan miktarla başlangıç konsantrasyonu arasındaki farktan da İSATAÇ üzerinde adsorplanan Co(II) miktarları (gerek mg/g, gerekse de % olarak) belirlenmiştir. Çalışmanın sonucunda, çok düşük maliyetli bir adsorban olan İSATAÇ'la sulu çözeltiden Co(II) iyonlarının yüksek performansla uzaklaştırılabileceği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, İçme Suyu Arıtma Tesisleri Atık Çamuru (İSATAÇ), Kobalt, Alevli Atomik Adsorpsiyon Spektrometri (FAAS)

¹Arş. Gör., Karadeniz Teknik Üniv., Fen Fak., Kimya Bölümü, 61080 Trabzon

²Prof. Dr., Karadeniz Teknik Üniv., Fen Fak., Kimya Bölümü, 61080 Trabzon

³Doç. Dr., Gümüşhane Üniv., Müh. Fak., Gıda Müh. Bölümü, 29100 Gümüşhane

⁴Doç. Dr., Karadeniz Teknik Üniv., Fen Fak., Kimya Bölümü, 61080 Trabzon

⁵Doç. Dr., Gümüşhane Üniv., Gümüşhane MYO, 29100 Gümüşhane

E-mail: h.nurcan@gmail.com

ABSTRACT

When metals are classified in terms of environmental impact, cobalt is class of metals with environmental concern due to its high concentration. Cobalt is mainly used as a component of very hard, strong and heat resistant alloys and in permanent magnets. It is also used as drying agent in paintings, as colour pigment in porcelain, as a catalyser in the rubber manufacturing and as an additive in fertilizers and fodders. Elevated cobalt concentrations found in the terrestrial environment can be caused, by deposition from the burning of fossil fuels, wear of cobalt containing alloys and spreading of sewage sludge and manure^[1].

In industries producing or using cobalt metal and cobalt compounds if workers are exposed to inhalation or skin contact with higher cobalt levels, harmful health effects can thus occur including asthma, pneumonia and wheezing as well as allergic^[2].

Therefore, cobalt must be removed from waste waters to protect the environment and human health. Even though there are several treatment techniques carried out for this reason, adsorption is amongst the most commonly preferred methods due to its convenient and economical. In this study, it was investigated that waste sludge, an inevitable by product of drinking water treatment stages, was utilized as an adsorbent to remove Co(II) from aqueous solutions by using adsorption methods. As mineralogical, chemical and micro structures of drinking water treatment sludge (DWTS) were determined, XRD, ICP-AES and SEM methods were used respectively^[3]. The optimum pH was specified as 4.0 by the adsorption experiments of Co(II) onto DWTS from aqueous solutions. The effects of some analytical parameters such as contact time, initial Co(II) concentration, amount of adsorbent upon the adsorption process were also evaluated. Residual Co(II) concentration without adsorption in aqueous solution was analyzed by FAAS and the amount (as mg/g and %) of the Co(II) adsorbed by DWTS was calculated from the differences between the initial concentration of Co(II) and the equilibrium concentration. The results of this study demonstrated that DWTS, a very low cost adsorbent, can be removed effectively Co(II) ions from aqueous solutions.

Key Words: Adsorption, Drinking Water Treatment Sludge (DWTS), Cobalt, Atomic Absorption Spectrometer

1. AMAÇ

Kobalt doğal şekilde oluşan bir elementtir ve ağırlıklı olarak kobaltit [Co-AsS], eritrit [Co₃(AsO₄)] ve smaltite [CoAs₂] olarak bulunur^[1]. Çeşitli alanlarda kullanılan kobaltın toksik etkileri bilinmemekte ve önemsenmemektedir. Yüksek dozlarda son derece toksiktir ve düşük dozlara uzun dönem maruz kalındığında örneğin mesleki maruziyetlerde bazı organ ve dokularda birikerek zararlı sağlık etkilerinin ortaya çıkmasına sebep olabilir^[4]. Doğal sulardaki kobalt konsantrasyonu 0,01 mg/L'den daha düşüktür. İçme ve kullanma sularında kobalt için bir sınır değeri verilmemiştir. Sulama sularında ise 0,05 mg/L'den fazla kobalt bulunması istenilmez^[5]. Su kirliliği kontrol yönetmeliğine göre 200 µg/L Co(II) içeren sular kirlenmiş veya çok kirlenmiş sular sınıfına girmektedir^[6]. Bu nedenle endüstriyel atık sular çevreye verilmeden önce Co(II) ve diğer ağır metallere uzaklaştırılması gerekmektedir.

Adsorpsiyon tekniği; ekonomik oluşu, kolay uygulanabilirliği ve çok düşük konsantrasyonlardaki etkinliği açısından son zamanlarda en yaygın olarak kullanılan ayırma ve saflaştırma yöntemlerinden biridir. Adsorpsiyon işlemlerinde kullanılacak olan adsorbanlar; çevre için zararsız olmalı, suda çözünmemelidir^[7]. Bu özelliklere sahip olan İSATAÇ bu çalışmada adsorban olarak kullanılmıştır.

Yer altı veya yüzey suyu kaynaklarından alınan ham suyun insan sağlığına zarar vermeyecek düzeyde arıtıldığı ve içilebilir kıvama getirildiği içme suyu arıtma tesislerinde kaçınılmaz bir yan ürün olarak elde edilen arıtma çamurları arıtma tesisleri için bertarafı zor ve pahalı bir atık maddedir. İçme suyu arıtım aşamalarının kaçınılmaz bir yan ürünü olan arıtma çamurlarının işlenmesi ve bertaraf edilmesi gittikçe büyüyen bir problem haline gelmiştir. Bu atıkların sadece küçük bir kısmı katı madde, önemli kısmı su içeriğine sahip olduğundan büyük hacimler işgal ederler ve dolayısıyla depo edilmeleri güçtür. Türk ekonomisinin gereksinimi olan malzemelerin üretilmesinde İSATAÇ gibi atık maddelerden yararlanmaya (geri dönüşüm) yönelik araştırmalarda yeterli düzeye erişilmemiştir. Bu çalışmada Trabzon içme suyu arıtma tesisi arıtma (atık) çamuru olan İSATAÇ Co(II)'nin sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılmıştır. İSATAÇ'ın karakterizasyonu ICP-AES, XRD ve SEM ile gerçekleştirilmiştir^[3]. Çeşitli deneysel şartların adsorpsiyon üzerine etkileri incelenmiş ve sonuçlardan İSATAÇ'ın Co(II) için uygun bir adsorban olup olmadığı araştırılmıştır.

2. TASARIM ve YÖNTEM

2.1. Adsorbanın Hazırlanması

Laboratuvar ortamında kurutulan İSATAÇ, 0,074 mm parçacık boyutuna kadar öğütüldü. Daha sonra 105 °C'de etüvde 24 saat bekletilerek kurutulmuş ve kullanıncaya kadar desikatörde muhafaza edilmiştir^[3].

2.2. Karakterizasyon

Öncelikle İSATAÇ'ın tane özgül yoğunluk değeri piknometre kullanılarak belirlenmiştir. Daha sonra İSATAÇ'daki mineral fazların tane büyüklüklerini ve yüzey morfolojisini belirlemek için Jeol marka Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) analiz yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemle adsorbanın 2000 ve 5000 kat büyütülmüş fotoğrafları çekilmiştir. XRD metodu ile İSATAÇ'ın mineralojik yapısı Rigaku D/MAX-3C model cihaz yardımıyla incelenmiştir. Kimyasal yapısı ise ICP Atomik Emisyon Spektroskopisi yöntemiyle belirlenmiştir^[3].

2.3. Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan bütün kimyasallar Merck (Darmstadt, Germany) ve Fluka (Buchs, Switzerland) firmalarından temin edilmiştir.

Analitik saflıktaki $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ katısından uygun miktarda tartım alınarak 5000 mg/L'lik stok çözeltisi hazırlanmış ve bu stok çözelti uygun oranlarda seyreltilerek test ve standart çözeltiler hazırlanmıştır. Adsorpsiyon deneyleri kesikli (batch) sistemle yürütülmüş olup deneyler için; 10 mL hacminde, 100-1000 mg/L konsantrasyon aralığında bir seri Co(II) çözeltisi, pH değerleri HNO_3 ve NaOH çözeltileriyle 4.0'e ayarlandıktan sonra, 1-20 g/L derişim aralığındaki İSATAÇ ile mekanik çalkalayıcıda (Edmund Bühler GmbH) 400 rpm hızda dengeye ulaşınca kadar çalkalanmıştır. Daha sonra süspansiyon haldeki karışım santrifüjlenerek süzüntüde kalan Co(II) konsantrasyonu Alevli Atomik Adsorpsiyon spektrometresiyle ölçülmüştür. 1 g adsorbanın adsorpladığı adsorbat miktarı mg g^{-1} cinsinden aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \times V}{m}$$

Yüzde adsorpsiyon da aşağıdaki formülle hesaplanmıştır

$$\text{Adsorpsiyon (\%)} = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100$$

q_e = 1 g İSATAÇ'ın adsorpladığı Co(II) miktarı (mg g^{-1})

C_o = Başlangıç Co(II) konsantrasyonu (mg L^{-1})

C_e = Denge de çözeltide adsorplanmadan kalan Co(II) miktarı (mg L^{-1})

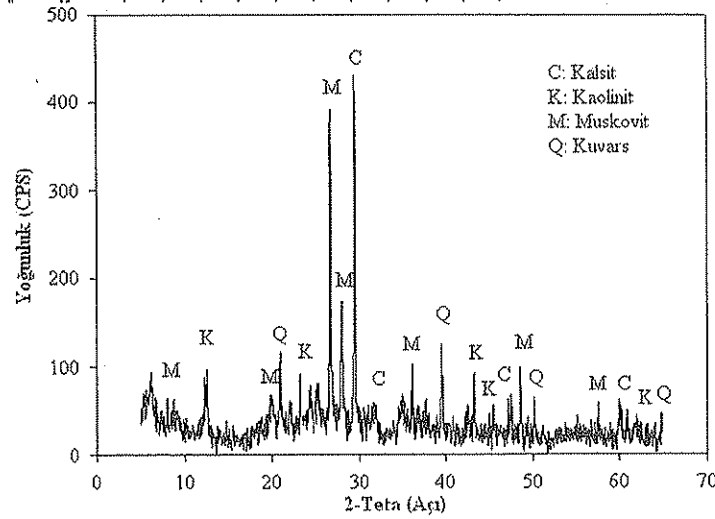
V = Çözelti hacmi (mL)

m = İSATAÇ miktarı (g)

3. BULGULAR

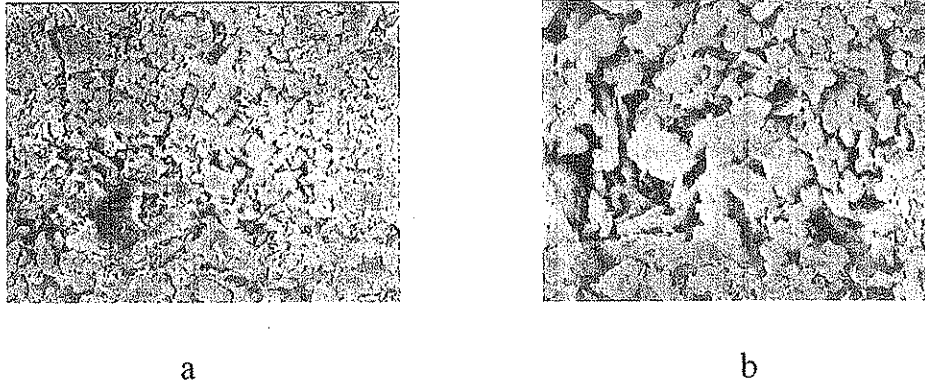
3.1. Karakterizasyon

İSATAÇ'ın kimyasal bileşimi %53.46 SiO_2 , %16.54 Al_2O_3 , %6.48 Fe_2O_3 , %4.70 CaO , %2.80 MgO , %2.04 Na_2O , %1.87 K_2O , 0.18 P_2O_5 , %0.15 MnO ve kızdırma kaybı %2.10 olarak belirlenmiştir. İSATAÇ'a ait XRD difraktogramları Şekil 1'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere kaolinit, kuvars, muskovit ve kalsit minerallerine ait piklerden dolayı İSATAÇ'ın kaolinit, kuvars, muskovit ve kalsit minerallerini yoğun olarak içerdiği kabul edilmiştir^[3].



Şekil 1. İSATAÇ'ın X-ışınları difraktogramı^[3].

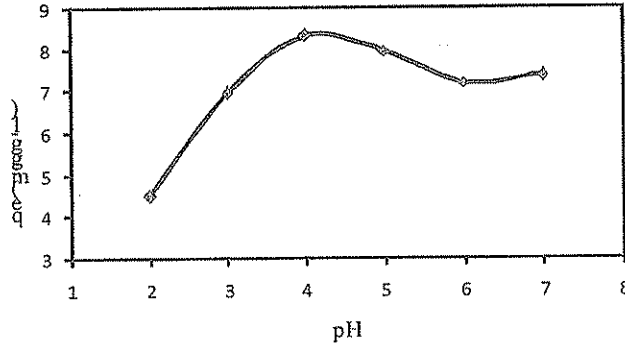
İSATAÇ'ın mineral fazlarındaki tanecik boyutunu ve yüzey morfolojisini belirlemek amacıyla kullanılan SEM analizleri sonucunda değişen boyutlarda kare kuvars tanecikler içerdiği gözlemlenmiştir (Şekil 2.a ve b)^[3].



Şekil 2. İSATAÇ'ın SEM fotoğrafları^[3]: (a): 2000X, (b): 5000X

3.2. Başlangıç pH Etkisi

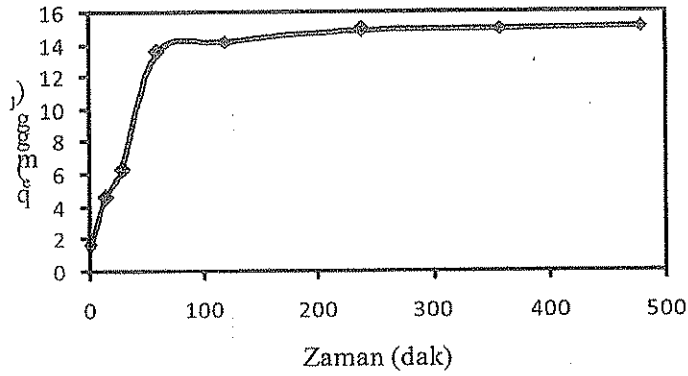
Adsorpsiyon ortamının pH'sı, adsorbanın yüzey yükünü ve adsorbatın iyonlaşma derecesini etkileyebilmektedir. Ayrıca metal iyonları OH^- ve H_3O^+ iyonlarıyla yarışmalı olarak adsorban yüzeyine tutunduğundan, sulu çözeltinin pH'sı metal iyonlarının adsorpsiyonunu etkileyen en önemli parametrelerden biri olarak görülmektedir. Bu nedenle Co(II)'nin İSATAÇ üzerindeki adsorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi incelenmiş olup sonuçlardan maksimum Co(II) adsorpsiyonunun (8.3 mg g^{-1}) pH 4'te gerçekleştiği gözlemlenmiştir (Şekil 3).



Şekil 3. Adsorpsiyon üzerine pH etkisi (Başlangıç Co(II) kons.: 100mg/L, İSATAÇ kons.: 5 g/L, çalkalama süresi: 2 saat)

3.3. Denge Süresinin Optimizasyonu

Maksimum Co(II) adsorpsiyonu için yeterli olan denge süresini tespit edebilmek için başlangıç konsantrasyonları 100 mg/L olan bir seri Co(II) çözeltisi (pH 4), 5 g/L konsantrasyonundaki İSATAÇ süspansiyonlarıyla, farklı çalkalama sürelerinde (1, 15, 30, 60, 120, 240, 360, 480 dakika) muamele edilmiş ve her çalkalama süresi sonunda karışım santrifüjlendikten sonra çözeltide kalan Co(II) konsantrasyonu analiz edilerek belirlenmiştir (Şekil 4). Sonuçlardan; 2 saat çalkalama süresinden sonra adsorpsiyon veriminin değişmediği gözlenmiş olup sonraki deneyler için denge süresi 2 saat olarak belirlenmiştir.



Şekil 4. Adsorpsiyon üzerine denge süresinin etkisi (başlangıç Co(II) kons.:100mg/L, İSATAÇ kons.:5 g/L, pH: 4.0).

3.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Co(II)'nin İSATAÇ üzerindeki adsorpsiyon mekanizmasının açıklanması ve adsorpsiyon prosesinin hızının belirlenmesi için birinci ve ikinci mertebeden kinetik modeller ile parçacık içi difüzyon modeli kullanılmıştır.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

Birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir^[8].

q_e (mg/g) ve q_t (mg/g); sırasıyla dengede ve herhangi bir t anında adsorplanan adsorbat miktarı, k_1 (dak⁻¹); birinci mertebeden hız sabitidir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

İkinci dereceden adsorpsiyon kinetiği aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir^[9].

k_2 (g mg⁻¹ dak⁻¹); ikinci mertebeden hız sabitidir.

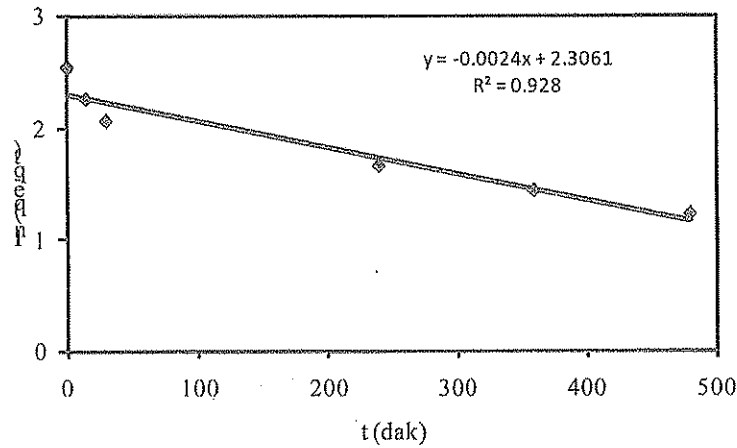
Parçacık içi difüzyon modeli ise^[10];

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + c$$

şeklinde ifade edilmektedir.

k_{id} (mg g⁻¹ dak^{-1/2}) parçacık içi difüzyon modelinin hız sabitidir.

İncelenen başlangıç Co(II) konsantrasyonu için birinci mertebeden adsorpsiyon kinetiğinin hız sabiti (k_1) ve dengede adsorplanan Co(II) ($q_{e, \text{hes}}$) miktarının tespit edilebilmesi için $\ln(q_e - q_t)$ 'ye karşılık t grafiği çizilmiş (Şekil 5) ve çizilen grafiğin eğiminden k_1 değeri ve ordinat eksenini kesim noktasından $q_{e, \text{hes}}$ değeri hesaplanmıştır (Çizelge 1). Grafikten elde edilen $q_{e, \text{hes}}$ değeri ile deneysel olarak bulunan $q_{e, \text{den}}$ değeri birbirinden pek de farklı olmamakla birlikte korelasyon katsayısı 0.928'dir.

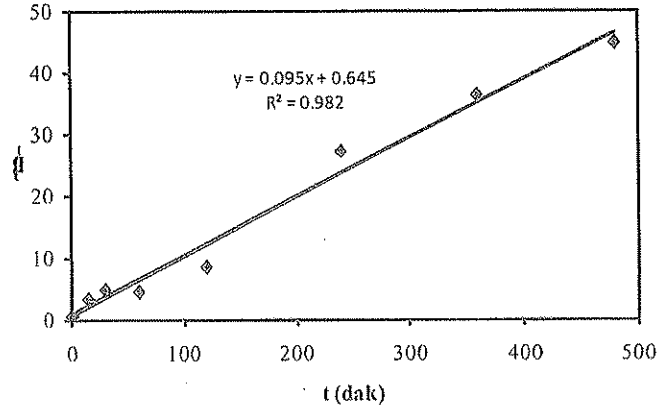


Şekil 5. Birinci mertebeden kinetik model

Çizelge 1. Kinetik parametreler

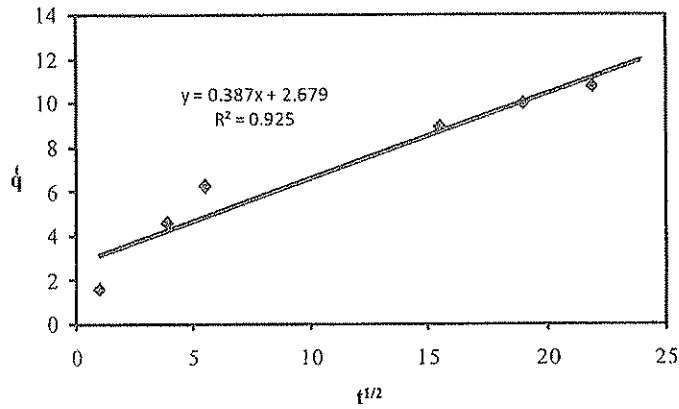
$q_{e, \text{den}}$ (mg g ⁻¹)	Birinci mertebeden kinetik model			İkinci mertebeden kinetik model			Parçacık içi difüzyon modeli		
	k_1 (dak ⁻¹)	$q_{e, \text{hes}}$ (mg g ⁻¹)	R^2	k_2 (g mg ⁻¹ dak ⁻¹)	$q_{e, \text{hes}}$ (mg g ⁻¹)	R^2	k_{id} (mg g ⁻¹ dak ^{-1/2})	C (mg g ⁻¹)	R^2
14.134	-0.002	10.035	0.928	0.014	10.493	0.982	0.387	2.680	0.925

İkinci mertebeden adsorpsiyon kinetiğinin hız sabiti (k_2) ve dengede adsorplanan Co(II) ($q_{e,hes}$) miktarı, t/qt 'ye karşılık t grafiği çizilerek (Şekil 6), sırasıyla, grafiğin eğiminden ve ordinat eksenini kesim noktasından tespit edilmiştir (Çizelge 1). Korelasyon katsayısı 0.982 olup grafikten elde edilen $q_{e,hes}$ değeri, deneysel olarak hesaplanan $q_{e,den}$ değeriyle daha çok uyum halindedir.



Şekil 6. İkinci mertebeden kinetik model

Ayrıca parçacık içi difüzyon modeli hız sabitleri (k_{id}) ve C sabitlerinin tespit edilebilmesi için $t^{1/2}$ 'ye karşılık qt grafiği çizilmiştir (Şekil 7). Grafiklerin eğiminden k_{id} değeri ve ordinat eksenini kesim noktasından C değeri hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar korelasyon katsayısı değeriyle Çizelge 1'de verilmiştir.



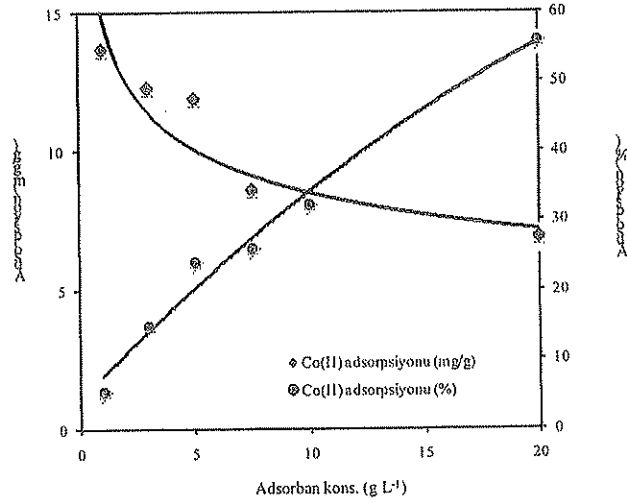
Şekil 7. Parçacık içi difüzyon modeli

Kinetik çalışma sonuçlarına göre; 100 mg/L Co(II) başlangıç konsantrasyonunda, adsorpsiyon kinetiğinin yüksek korelasyon katsayısı ile ikinci mertebeden kinetik modele uyduğu görülmüştür.

3.5. Adsorban Konsantrasyonunun Etkisi

Co(II) adsorpsiyonu üzerine adsorban konsantrasyonunun etkisi Şekil 8'de gösterilmektedir. Adsorban konsantrasyonunu 1 g/L'den 20 g/L'ye arttırıldığında, adsorpsiyon kapasitesi 13.7 mg/g'dan 6.9 mg/g'a azalırken, adsorpsiyon yüzdesi %5.54'ten % 55.92'ye yükselmiştir. Adsorban konsantrasyonu arttıkça,

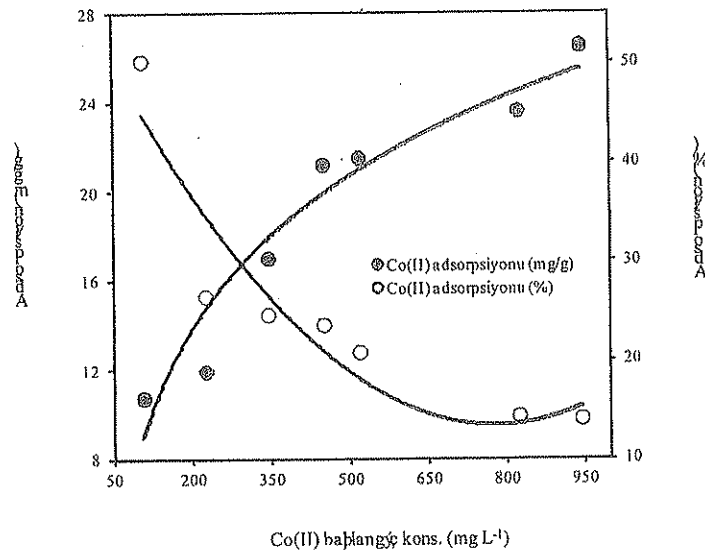
aktif adsorpsiyon bölgelerinin artması sonucu daha fazla Co(II) adsorplanacağından, adsorpsiyon yüzdesi artmaktadır. Ancak, sabit Co(II) konsantrasyonunda, adsorban konsantrasyonunun artması doymamış adsorpsiyon yüzeylerinin oluşmasına neden olacağından gram adsorban başına adsorplanan Co(II) miktarı azalmaktadır.



Şekil 8. Adsorban konsantrasyonunun etkisi (Başlangıç Co(II) kons.: 250 mg/L, pH: 4, çalkalama süresi 2 saat).

3.6. Başlangıç Co(II) Konsantrasyonunun Etkisi

Sabit adsorban konsantrasyonunda başlangıç Co(II) konsantrasyonunun 100 mg/L'den 1000 mg/L'ye artırılması, gram adsorban başına daha fazla Co(II) adsorplanmasına neden olacağından, adsorpsiyon verimi 10.7 mg/g'dan 26.5 mg/g'a artmakta, adsorban yüzeyindeki aktif bölgelerin yüksek Co(II) konsantrasyonlarında aşırı doygunluğa ulaşmasından dolayı da adsorpsiyon yüzdesi %50.1'den %14'e azalmaktadır (Şekil 9).



Şekil 9. Co(II) konsantrasyonu etkisi (İSATAÇ kon.: 5.0 g/L, pH: 4.0, çalkalama süresi: 2 saat)

3.7. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon prosesinin izoterm analizi, Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine göre incelenmiştir.

Langmuir izoterm modeline göre; adsorban yüzeyi homojen bir yapıya sahip olup, her bir adsorpsiyon merkezine yalnızca bir molekül adsorplanabilmekte ve adsorplanmış moleküller arasında hiçbir etkileşim olmamaktadır^[11]. Langmuir izoterm modelinin doğrusal ve doğrusal olmayan şekli aşağıdaki gibidir;

$$q_e = (bq_{max}C_e)/(1 + bC_e) \quad (\text{Doğrusal olmayan})$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{bq_{max}} \quad (\text{Doğrusal})$$

q_e (mg/g); birim adsorban başına adsorplanmış adsorbat miktarı, C_e (mg/L); dengede çözeltide kalan adsorbat miktarı, q_{max} (mg/g); maksimum adsorpsiyon kapasitesi, b (L/mg); adsorpsiyon entalpisi ile ilgili bir sabittir.

Adsorpsiyon prosesinin uygunluğunu tespit edebilmek için; Langmuir izoterm modelinden yararlanılarak 'ayırma faktörü' olarak tanımlanan R_L parametresi türetilmiştir^[12].

$$R_L = 1/(1+b.C_0)$$

R_L değeri için dört olasılık mevcuttur: a) uygun adsorpsiyon için $0 < R_L < 1$, b) uygun olmayan adsorpsiyon için $R_L > 1$, c) doğrusal adsorpsiyon için $R_L = 1$ ve d) dönüşümsüz adsorpsiyon için $R_L = 0$.

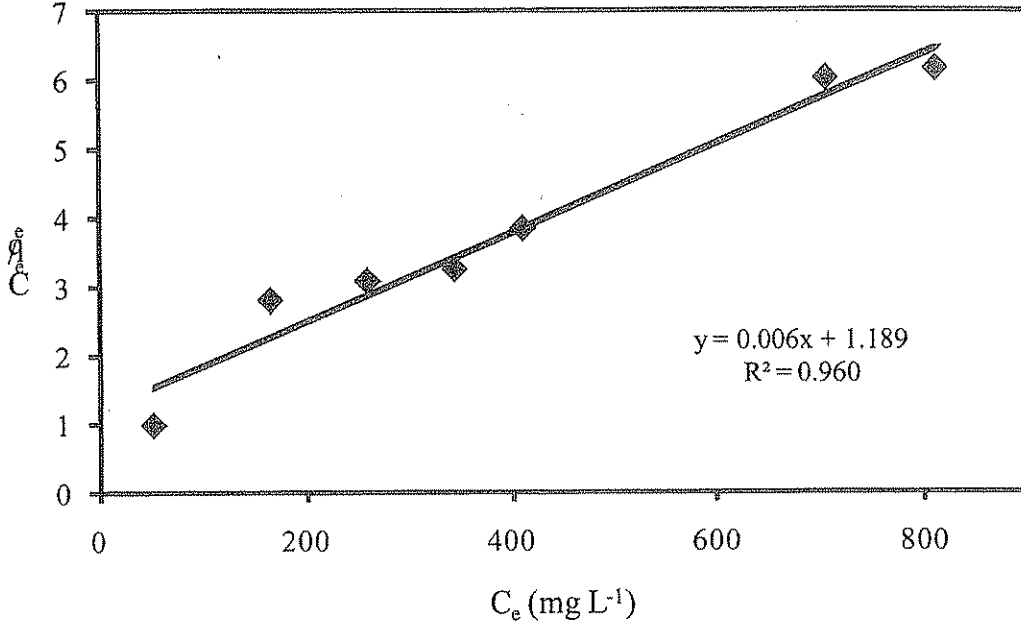
Freundlich izoterm modeline göre; bir adsorbanın yüzeyinde bulunan bütün adsorpsiyon bölgeleri heterojen yapıdadır^[13]. Freundlich izoterm modelinin doğrusal ve doğrusal olmayan şekli aşağıdaki gibidir;

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (\text{Doğrusal olmayan})$$

$$\ln(Q_e) = \ln k + (1/n)\ln(C_e) \quad (\text{Doğrusal})$$

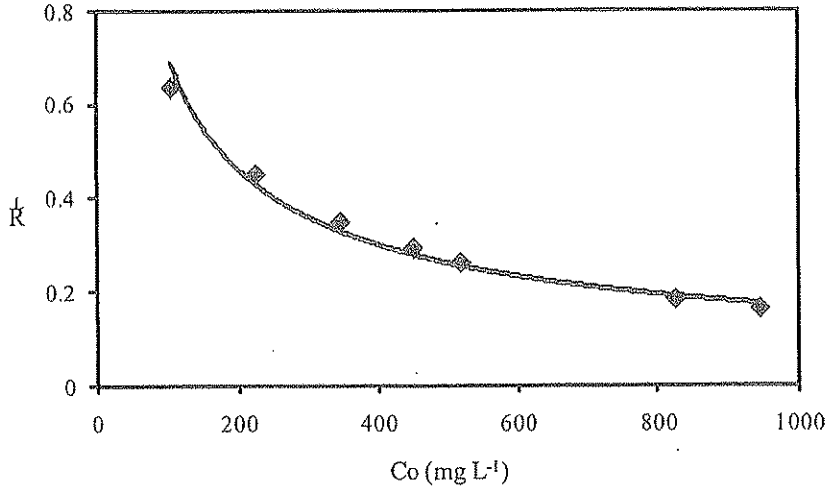
K_f (mg/g) adsorpsiyon kapasitesiyle ilgili n ise adsorpsiyon yoğunluğu ile ilgili sabitlerdir. n değerinin 1 ile 10 arasında olması adsorpsiyonun uygunluğunu ifade eder.

Langmuir izoterm sabitleri olan q_{maks} ve b değerleri C_e/q_e 'ye karşılık C_e grafiğinin çizilmesiyle tespit edilmiştir (Şekil 10). Bu grafiğin eğiminden q_{maks} değeri 156.2 mg/g olarak, ordinat eksenini kestiği noktadan ise b değeri 5.4×10^{-3} L/mg olarak bulunmuştur. Korelasyon katsayısı (R^2) ise 0.961'dir (Çizelge 2).

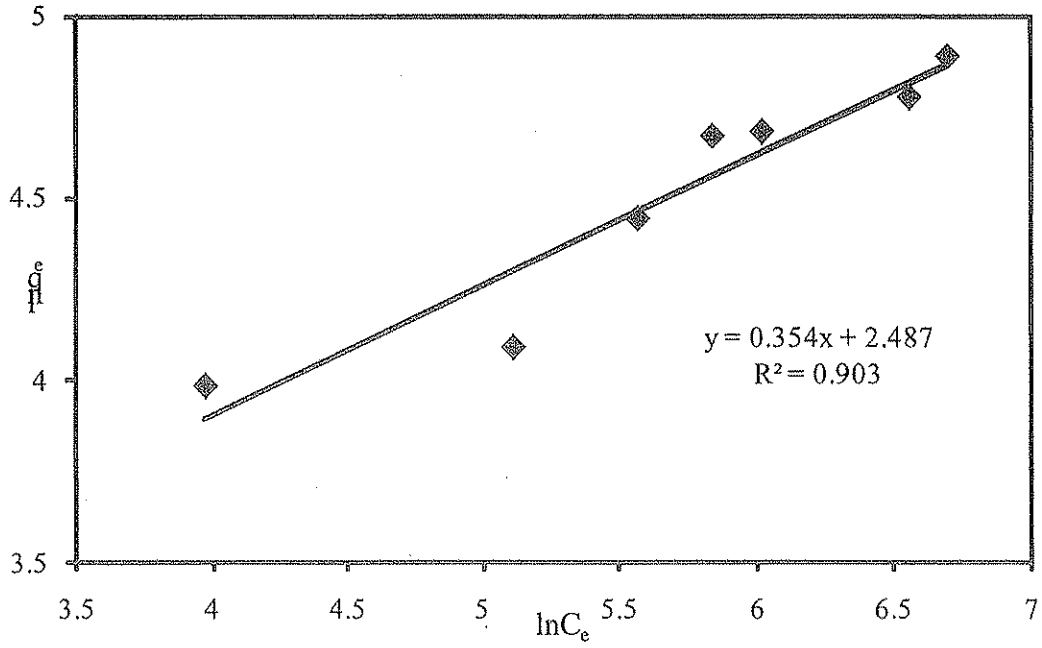


Şekil 10. Langmuir izoterm modeli

Ayrıca başlangıç Co(II) konsantrasyonu 100mg/L'den 1000 mg/L'ye artarken R_L değerlerinin 0.635'ten 0.164'e azalması adsorpsiyon prosesinin çalışılan şartlarda uygun olduğunu göstermiştir (Şekil 11).

Şekil 11. R_L değerleri değişimi

Freundlich izoterm sabitleri olan K_f ve n değerleri $\ln q_e$ 'ye karşılık $\ln C_e$ grafiğinin çizilmesiyle hesaplanmıştır (Şekil 12). Bu grafiğin eğiminden K_f değeri 12.0 mg/g olarak, ordinat eksenini kestiği noktadan ise n değeri 2.82 olarak bulunmuştur. Korelasyon katsayısı (R^2) ise 0.903'tür (Çizelge 2). n sabitinin bu değeri Co(II)'nin İSATAÇ yüzeyine adsorpsiyonunun uygun olduğunu göstermiştir.



Şekil 12. Freundlich izoterm modeli

Çizelge 2. İzoterm sabitleri

Metal	Langmuir sabitleri			Freundlich sabitleri		
	q_{max} (mg g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	R^2	K_f (mg g ⁻¹)	n	R^2
Co(II)	156.2	0.0054	0.961	12.036	2.82	0.903

İzoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları her iki izoterm modeli için hesaplanmış ve Çizelge 2’de verilmiştir.

4. ÇIKARIMLAR ve ÖZGÜN DEĞER

Bu çalışmada, Co(II)’nin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında, İSATAÇ’ın adsorban olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Adsorpsiyon testlerinden önce İSATAÇ’ın karakterizasyonu SEM, XRD ve ICP-AES analizleriyle gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyonun pH’ya bağlı olduğu ve adsorpsiyonun pH 4’te gerçekleştiği gözlenmiştir. Maksimum Co(II) adsorpsiyonu için gerekli olan denge süresi 2 saat olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g olarak), İSATAÇ miktarının artmasıyla azalmasına rağmen başlangıç Co(II) konsantrasyonunun artmasıyla da artış göstermiştir. İzoterm çalışmaları, Co(II) adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeliyle uyum sağladığı ve verilerden İSATAÇ’ın maksimum adsorpsiyon kapasitesi 156.2 mg/g olarak bulunmuştur.

Yapılan çalışmaların sonucunda; Co(II)'nin sulardan ve atık sulardan adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılmasında İSATAÇ'ın adsorban olarak kullanılabileceği görülmüştür. Atık bir madde olan İSATAÇ'ın arıtım aşamalarında kaçınılmaz bir yan ürün olmasından dolayı sıfır maliyetinin oluşu ve kolay elde edilişi onu kullanışlı bir adsorban yapmaktadır. Canlılar üzerinde toksik etkiye sahip Co(II) gibi kirleticilerin atık sulardan uzaklaştırılmasında İSATAÇ'ın kullanılabilirliğinin bu çalışma ile kanıtlanması endüstriyel boyuttaki maliyeti de düşürecektir.

5. ÇALIŞMANIN KISITLARI

Öncelikle İSATAÇ'ın karakterizasyonu için farklı analiz yöntemleri de kullanılmalıdır. Örneğin kimyasal yapı analizi için FTIR ve XRF yöntemleri kullanılabilir, İSATAÇ'ın yüzey alanı ve KDK değeri belirlenebilir. Çalışma sürecinde bazı adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır fakat Co(II)'nin İSATAÇ üzerindeki adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi incelenmemiştir. Sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon verimindeki değişim adsorpsiyon prosesinin endotermik yada ekzotermik bir işlem olduğunu gösterir. Ayrıca adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan adsorbantın rejenerasyonunu sağlayarak, sonraki işlemlerde tekrar kullanılmasına imkan verdiğinden, adsorpsiyon prosesinin maliyetini azaltmak açısından önemli olan Co(II) desorpsiyonunun olup olmayacağı incelenmelidir. Adsorpsiyon çalışmalarında önemli bir diğer parametre olan atık sularda yaygın olarak bulunan farklı iyonların Co(II)'nin adsorpsiyonuna etkisi de incelenebilir. Bu çalışmalar daha sonra değerlendirilecektir.

Kaynaklar

- [1] Lock K., Becaus S., Criel P., Van Eeckhout H., Janssen C.R., "Ecotoxicity of cobalt to the springtail *Folsomia candida*", *Comparative Biochemistry and Physiology, Part C* **139**, 195-199, 2004.
- [2] Gault N., Sandre C., Poncy J.-L., Moulin C., Lefaix J.-L., Bresson C., "Cobalt toxicity: Chemical and radiological combined effects on HaCaT keratinocyte cell line", *Toxicology in Vitro*, **24**, 92-98, 2010.
- [3] Öztürk (Hacısalıhoğlu) N., "Farklı sıcaklıklarda aktifleştirilmiş içme suyu arıtma çamurunun çimentoda kullanılabilirliğini araştırılması", KTÜ, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008.
- [4] Simonsen L.O., Harbak H., Bennekou P., "Cobalt metabolism and toxicology—A brief update", *Science of the Total Environment*, **432**, 210-215, 2012.
- [5] Yalçın H., "Gürü M., " *Su Teknolojisi*", Palme Yayıncılık, Ankara, 2002.
- [6] Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği (SKKY), 4 Eylül 1988 gün 19919 sayılı Resmi Gazete.
- [7] Wang W., Chen H., Wang A., "Adsorption characteristics of Cd(II) from aqueous solution onto activated palygorskite", *Separation and Purification Technology*, **55**, 157-164, 2007.
- [8] Lagergren S., "About the theory of so-called adsorption of soluble substance", *Kung Sven. Vetén. Hand*, **24**, 1-39, 1898.
- [9] Ho Y.S., McKay G., "Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood", *Journal of Toxicology and Environmental Health Part B, Process Safety and Environmental Protection*, **76** (B2), 183-191, 1998.
- [10] Weber Jr. W.J., Morris J.C., "Kinetics of adsorption on carbon from solution", *Journal of Environmental Engineering Division, American Society of Civil Engineers*, **89**, 31-60, 1963.
- [11] Langmuir I., "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum", *Journal of American Chemical Society*, **40**, 1361-1403, 1918.
- [12] Hall K.R., Eagleton L.C., Acrivos A., Vermeulen T., "Pore-and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern condition", *Industrial&Engineering Chemistry Fundamentals*, **5**(2), 212-223, 1966.
- [13] Freundlich H.M.F., "Über die adsorption in lösungen, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **57**, 385-470, 1906.
- [14] Özcan A., Özcan A.S., Tunali S., Akar T., Kiran I., "Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper(II) ions onto seeds of *Capsicum annuum*", *Journal of Hazardous Materials*, **B124**, 200-208, 2005.