

AKÜ FEMÜBİD 16 (2016) 035402 (617-630)

AKU J. Sci. Eng. (2016) 035402 (617-630)

DOI: 10.5578/fmbd.37312

Araştırma Makalesi / Research Article

## Doğal Kil Minerali Beydellit İle Sulu Çözeltilerden Co (II) Adsorpsiyonu

**Mehmet Salim Öncel***Gebze Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 41400 Gebze-Kocaeli  
soncel@gtu.edu.tr*

Geliş Tarihi: 28.06.2016 ; Kabul Tarihi: 24.11.2016

### Özet

Bu çalışmada, doğal kil minerali olan beydellit kullanılarak atıksulardan kobalt giderimi araştırılmıştır. Kobalt adsorpsiyon kapasitesi için beydellit dozajı (0.2-20 g/l), başlangıç Co (II) konsantrasyonu (50-1000 mg/l), sıcaklık (293-333 °K) ve çözelti pH değerleri 2-7 çalışılmıştır. En yüksek adsorpsiyon pH 6-7 aralığında gözlenmiştir. 100 dakika temas süresi, pH 7 ve 50-400 mg/l kobalt konsantrasyonunda sırası ile % 99,5-86,8 giderme verimi bulunmuştur. Kinetik verilerden farklı başlangıç kobalt (II) konsantrasyonlarında (50-1000 mg/l) adsorpsiyonun hızlı ve 40 dakikada tamamlandığı ve daha sonra dengeye geldiği tespit edilmiştir. Verilerin yalnızca ikinci mertebe modele yüksek korelasyon katsayıları ile uyduğu görülmüştür ( $r^2 > 0.985$ ). pH 7 ve 50-1000 mg/l de Co (II) adsorpsiyon kapasitesi Langmuir izoterminden 21,13 mg/g olarak hesaplanmıştır. Entalpi ( $\Delta H^o$ ), serbest enerji ( $\Delta G^o$ ) ve entropi ( $\Delta S^o$ ) gibi termodinamik parametreler 283-333 °K arasında sırası ile -2,01, 7,27-8,31 ve 0,031 kJ/mol °K olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar göre beydellit üzerine Co (II) üzerine adsorpsiyonu endotermik bir proses olup adsorpsiyon yüksek sıcaklıkta daha iyi sonuç vermiştir. Bu çalışma göstermiştir ki doğal kil minerali beydellit atıksulardan kobalt gideriminde etkili bir adsorbenttir.

#### Anahtar kelimeler

“Beydellit” “Kobalt”  
“Adsorpsiyon”  
“İzoterm” “Kinetik”

## Adsorption of Co (II) from aqueous solution by Natural clay mineral Beidellite

### Abstract

In this study, removal of cobalt from wastewater using natural clay (beidellite) was investigated. The adsorption capacity of cobalt was studied at beidellite dosages (0.20-20 g/L), initial Co(II) concentrations (50-1000 mg/L), temperature (293-333 °K) and solution pH values (2-7). Maximum adsorption was observed at the pH range of 6-7. With an initial concentration of 50 and 400 mg/L of the adsorbate at pH 7.0 and contact time of 100 min, the percentage adsorptions were found to be 99.5% and 86.8%, respectively. The kinetic data obtained at different initial Co(II) concentrations (50-1000 mg/L) indicated that adsorption rate was fast and most of the process was completed within 40 min, followed by slow attainment of equilibrium. Pseudo-second order model fitted the data well with very high correlation coefficients ( $r^2 > 0.985$ ). Adsorption capacities was calculated from the Langmuir isotherm as 21.13 mg/g at an initial pH of 7 for the 50-1000 mg Co(II)/L solution. Thermodynamic parameters such as enthalpy ( $\Delta H^o$ ), free energy ( $\Delta G^o$ ) and entropy ( $\Delta S^o$ ) were calculated as -2,01, 7,27-8,31, and 0,031 kJ/mol °K between 293-333 °K, respectively. These results show that adsorption of Co(II) on beidellite was an endothermic process and the process of adsorption was favoured at high temperatures. The present study revealed that such a natural clay material beidellite could be used as an efficient sorbent for the removal of cobalt from wastewater streams.

#### Keywords

“Beidellite” “cobalt”  
“adsorption”  
“isotherm” “kinetic”

## 1.GİRİŞ

Hızlı endüstriyel büyüme ve teknolojik geliştirilme sonucu birçok ürünün yaşantımıza girdiği görülmektedir. Bu ürünlerin bir çoğunda genellikle metaller kullanılmaktadır. Hem teknolojik ürünlerin üretim proseslerinde hem de metallerin atık ve cevherlerden üretimin de birçok ağır metalin sularda kirliliğe yol açtığı görülmektedir. Birçok endüstriyel üretim proses atıksularında en önemli kirleticilerin ağır metaller (Cd, Co, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb ve Zn) olduğu bilinmektedir (Gikas, 2008). Atıksulardaki bu ağır metaller mikroorganizmalar, sucul flora ve faunada birikimi ile insan besin zincirine girerek ciddi sağlık sorunlarına yol açmaktadır. Sağlık sorunlarına yol açan ağır metallerden biri de kobalt (Co)'dır (Manohar et al. 2006; Lison et al. 2001). Kobalt kimyasal olarak aktif bir metal olup, genellikle bakır, nikel ve demir ile ilgili sülfürlü cevherlerinde düşük miktarlarda bulunmaktadır. Bu yüzden özellikle cevherlerden bakır ve nikel üretim proses atıklarından kobalt elde edilmektedir. Kobalt; metalürjik ve madencilik prosesleri, boya ve pigmentler, katalizör üretimi, elektrokimyasal metal kaplama işlemleri, radyoaktif prosesleri, elektronik ve batarya üretimi gibi endüstriyel aktivite atıksularında bulunmaktadır (Pagnanelli et al. 2016; Rahman et al. 2016; Kuyucak ve Volesky, 1989). Bu atıksularda kobalt konsantrasyonları 0.1-1000 mg/L aralığında değişmektedir (Oladeji and Saeed, 2015; Bhatnagar et al., 2010; Algarra et al., 2005). Özellikle metal kaplama işlemi atıksularında yüksek kobalt konsantrasyonları görülmektedir.

Kobalt genellikle doğada çok fazla bulunmamasına rağmen B12 vitamininde yer almasından dolayı insan sağlığı bakımından gerekli bir elementtir. Ancak, yüksek konsantrasyonlarda kobalt düşük kan basıncı, felç, ishal, akciğer yetmezliği ve kemik kırıkları gibi ciddi sağlık sorunlarına neden olmaktadır (Gupta et al. 2012; Linna et al. 2003). Kobalt gibi birçok ağır metaller atıksulardan kimyasal çöktürme (Ilaiyaraja et al. 2014), elektrokoagülasyon (Shafaei et al. 2011), biyolojik adsorpsiyon (Abdel-Razek et al. 2009; Pal et al. 2006), membran prosesler (Surucu et al. 2012; Cojocar et al. 2009), organik çözücü ekstraksiyonu (Gasser et al. 2008), iyon değiştirme (Aşçı ve Kaya, 2014) ve adsorpsiyon (Kyzas et al. 2016; Abbas et al. 2014) gibi atıksu arıtım prosesleri ile giderilmektedir (Chen et al. 2015; ). Atıksulardan Co(II) giderme yöntemlerinin birbirlerine göre bazı avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Ancak tüm bu yöntemler arasında en etkili ve ekonomik prosesin adsorpsiyon olduğu görülmektedir (Manohar et al. 2006). Atıksulardan kobalt gibi ağır metallerin gideriminde aktif karbonlar (Abbas et al. 2014; Krishnan ve Anirudhan, 2008; Netzer ve Hughes, 1984), silika (James ve Healy, 1972), doğal zeolit (da Fonseca et al. 2005; Erdem et al. 2004; Kara et al. 2003; Helios-Rybicka, 1985) ve killer (Al-Shahrani, 2014; He et al. 2011; Yavuz et al. 2003; Gutierrez ve Fuentes, 1993) kullanılmaktadır. Co(II)'nin atıksulardan adsorpsiyonuna bakıldığında farklı doğal kil ve zeolitlerin kullanılmasının en önemli nedenlerinin yüksek giderme verimi ve düşük maliyet olduğunu göstermektedir. Türkiye'de yer alan kil minerallerinden biri de beydellit olup, birçok ağır metalin adsorpsiyonunda etkili olduğu

literatürde yer almaktadır (Etcı et al. 2010; Öncel, 2008; Brigatti et al. 2003). Kimyasal formülü  $(Na, Ca_{0.5} Al_{0.3}) Al_2 (Si, Al)_4 O_{10} (OH)_2 \cdot nH_2O$  belirtilen beydellit, smektit grubundaki bentonit ve montmorillonit gibi kil minerallerindedir (Larsen ve Wherry, 1925).

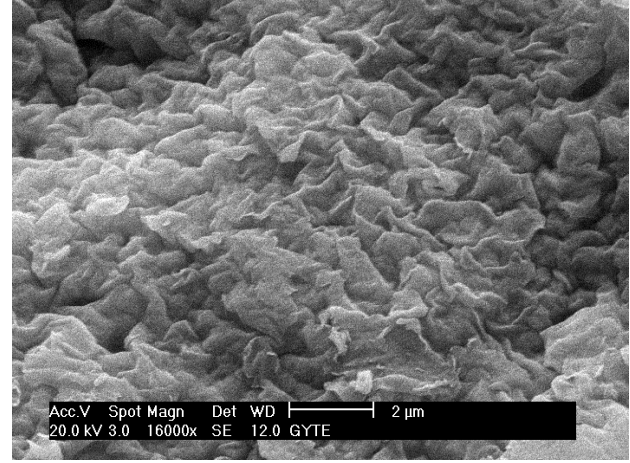
Bu çalışmada beydellit ile sulu çözeltilerden Co(II) adsorpsiyonu incelenmiştir. Co(II) adsorpsiyonu üzerine, adsorbent (beydellit) dozajı, pH, Co(II) konsantrasyonu, sıcaklık ve temas süresinin etkisi araştırılmıştır. Adsorpsiyon denge (izoterm) ve kinetik model eşitlikleri ile adsorpsiyon kapasitesi ve kinetikleri konusunda sonuçlar ortaya konulmuştur.

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1. Adsorbentin (Beydellit) özellikleri

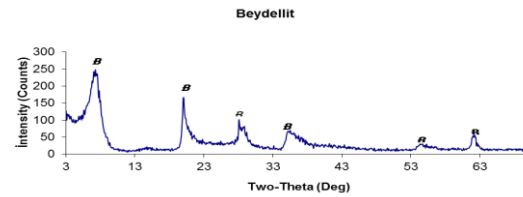
Beydellit ilk defa bir oktahedral smektit türü olarak Beidell tarafından ABD, Kolorado'da isimlendirilmiştir. Beydellitin kimyasal formülü  $Na_{0.3} Al_2 (Si, Al)_4 O_{10} (OH)_2 \cdot 2H_2O$  şeklindedir. Çalışmada kullanılan beydellit, Karadeniz bölgesinde yer alan kil yataklarından temin edilmiştir. Çalışmada kullanılan beydellit mineraline herhangi bir ön işlem uygulanmamış olup, sadece 105 °C da 24 saat kurutularak nemden arıtılmıştır. Bu çalışmada kırılarak öğütülen beydellit minerali, elek ile elenerek 0,5 mm altındaki kalan kısım adsorbent olarak kullanılmıştır. Beydellitin yüzey alanı BET Brunauner-Emmett Teller Nitrojen adsorbsiyon tekniği ile ölçülmüştür. Adsorbentin yüzey alanı, 174 m<sup>2</sup>/g ve yığın yoğunluğu 2,15 g/cm<sup>3</sup> bulunmuştur. Adsorbenti karakterize etmek için SEM, XRD ve XRF analizleri uygulanmıştır. Buna

göre SEM analizlerinde oldukça pürüzlü, fizikseladsorbsiyon için oldukça uygun pürüzlü bir morfolojik yüzeye sahip olduğu görülmüştür (Şekil 1).



Şekil 1. Beydellitin SEM görüntüsü (Philips XL30S-FEG).

Adsorbentin mineralojik bileşimi ile ilgili incelemelerde Rigaku D-Max Rint 2200 serisi cihaz kullanılmış, bu cihazla yapılan mineralojik tayinde adsorbentin çok büyük saflıkta beydellit ( $Na_{0.3} Al_2 (Si, Al)_4 O_{10} (OH)_2 \cdot 2H_2O$ ) mineralinden oluştuğu tespit edilmiştir (Şekil 2).



Şekil 2. Beydellitin X Ray Difraktogramı

Oksit cinsinden ana bileşenler X ray F cihazı ile yapılmıştır. Analiz sonucu Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Beydellit Kimyasal Bileşimi

| Major Oksit                    | % Bileşim |
|--------------------------------|-----------|
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 29.92     |
| As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.003     |
| BaO                            | 0.129     |
| Br                             | 0.002     |
| CaO                            | 0.633     |
| Cl                             | 0.044     |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2.96      |
| K <sub>2</sub> O               | 0.225     |
| MgO                            | 5.48      |
| MnO <sub>2</sub>               | 0.008     |
| Na <sub>2</sub> O              | 1,85      |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.109     |
| PbO                            | 0.002     |
| Rb                             | 0.001     |
| SiO <sub>2</sub>               | 58.08     |
| SO <sub>3</sub>                | 0.09      |
| SrO                            | 0.045     |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.224     |
| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0.002     |
| ZnO                            | 0.157     |
| ZrO <sub>2</sub>               | 0.035     |

## 2.2. Adsorpsiyon kinetik ve izoterm çalışmaları

Kesikli adsorpsiyon kinetik deneyleri farklı temas süreleri için 50 mL şilifli erlenler kullanılarak sıcaklık ve karıştırma kontrollü inkübatörde gerçekleştirilmiştir. Kinetik çalışmaları 293 °K sabit sıcaklık ve 250 rpm karıştırma hızında yapılmıştır. Adsorpsiyona etki eden parametreler; pH, derişim, adsorbent miktarı, temas süresi ve başlangıç Co(II) konsantrasyonu seçilerek deneysel olarak incelenmiştir. Herbir temas süresi sonunda alınan örnekler filtre edilerek Co(II) analizi yapılmıştır.

Adsorpsiyon izoterm (denge) çalışmaları, farklı sıcaklıkta (293, 313 ve 333 oK) ve 50, 100, 200, 400, 600, 800 ve 1000 mg/L arasında değişen Co(II) başlangıç konsantrasyonlarda gerçekleştirilmiştir. Yukarıdaki Co(II) çözeltilerinden 100 mL hacimli şilifli erlenlere 50 mL Co(II) çözeltisi ve 0.75 g beydellit ilave edilerek herbir sıcaklıkta adsorpsiyon denge çalışmaları sıcaklık kontrollü bir inkübatörde

yapılmıştır. Adsorpsiyon süresi 24 saat ve karıştırma hızı 250 rpm'dir. 24 saatlik temas süresi sonunda herbir erlendeki örnekler filtre edilerek aşağıdaki prosedüre göre Co(II) analizi yapılmıştır.

## 2.3. Analitik işlemler

Adsorpsiyon deneylerinden sonra, çözelti 0.45 µm gözenek çaplı membran filtre kâğıdından (Sartorius, Almanya) süzölmüştür. Çözeltide kalan Co(II) konsantrasyonu, Perkin Elmer Marka ICP OES cihazı ile Standart Metotlara uygun olarak ölçölmüştür. Çözeltilerin pH ölçümleri ve tartım işlemleri Gebze Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü analitik laboratuvarındaki cihazlar ile yapılmıştır.

## 3. TARTIŞMA VE SONUÇ

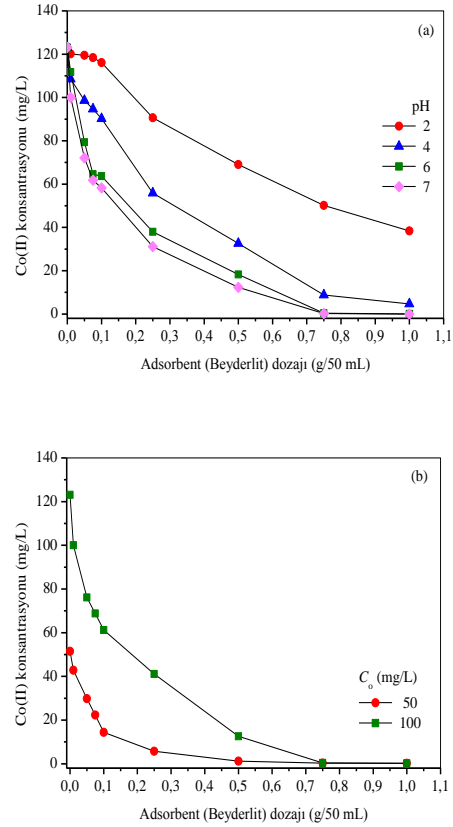
### 3.1. Adsorbent dozajı etkisi

Su ve atıksulardan Co gibi ağır metallerin adsorpsiyonunda önemli konulardan biri de birim adsorbent dozajı başına adsorplanan ağır metal konsantrasyonudur. Bu çalışmada 100 mL'lik şilifli erlenlere farklı beydellit dozajları tartılarak üzerlerine 50 mL Co(II) çözeltisinden ( $C_0 = 123,1$  mg/L) ilave edilmiştir. Adsorpsiyon temas süresi 3 saat olup, bu süre sonunda filtre edilen örneklerde Co(II) analizleri yapılmıştır. Çözeltide kalan Co(II) konsantrasyonları belirlenmiştir. Farklı pH ve farklı beydellit dozajlarında Co(II) adsorpsiyonu incelenmiş olup, sonuçlar Şekil 3(a)'da gösterilmiştir. Beydellit dozajı arttıkça çözeltide kalan Co(II) konsantrasyonunun azaldığı saptanmıştır. Optimum beydellit dozajının 0,75 g olduğu şekilden görölmekte olup, bu dozajda pH 2, 4, 6 ve 7 değerleri için adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 4.86, 7.62, 8.18 ve 8.19 mg Co(II)/g

beydellit olarak bulunmuştur. Diğer taraftan ise pH 2, 4, 6 ve 7 için birim veya gram adsorbent başına adsorplanan Co(II) miktarları sırası ile 4.23, 5.92, 6.15 ve 6.16 mg/g olarak hesaplanmıştır. Düşük pH değerlerinde (>pH 4) beydellitin adsorpsiyon kapasitesi pH 4'ün üzerine göre daha düşüktür. pH 4-7 arasındaki çözeltilerde optimum beydellit dozajı 0.75 g olarak saptanmıştır. Diğer taraftan 51,5 ve 123,1 başlangıç Co(II) konsantrasyonlarında farklı beydellit dozajlarında adsorpsiyon ise Şekil 3(b)'de gösterilmiştir (pH=6). 51,5 mg/L Co(II) konsantrasyonlarında optimum beydellit dozajının 0.5 g ve 123,1 için ise 0,75 g olduğu görülmektedir. Bu durumda adsorpsiyon kapasitesi 51,5 mg/L için 5.03 mg/g ve 123,1 mg/L başlangıç kobalt konsantrasyonu için ise 8.18 mg/g olarak hesaplanmıştır.

### 3.2. Co(II) adsorpsiyonu üzerine pH etkisi

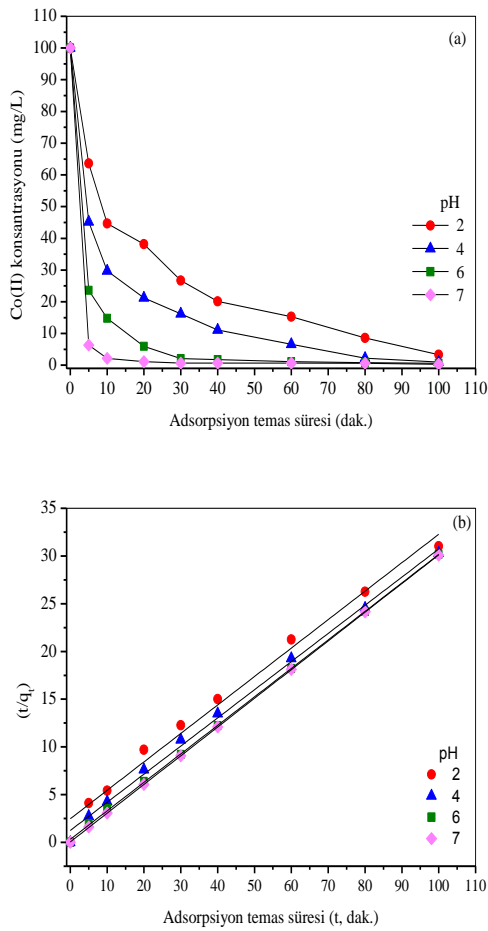
Sulu çözeltilerden beydellit üzerine pH'nın etkisi 3-7 aralığında incelenmiş olup ilgili sonuçlar Şekil 4(a)'da gösterilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi 100 dakikalık temas süresi sonunda pH 2, 4, 6 ve 8 için %96.70, %99.0, %99.4 ve %99.7 kobalt iyonlarının sulu çözeltilerden beydellit tarafından giderildiğini ortaya koymaktadır. pH 6 ve üzerinde beydellit



Şekil 3. Farklı pH ve başlangıç Co konsantrasyonlarında adsorpsiyon üzerine beydellit dozajının etkisi (T = 293 °K)

üzerine Co(II) iyonlarının daha yüksek bir verimle adsorplandığı ve en yüksek Co(II) gideriminin ise nötre yakın pH değerlerinde gerçekleştiği görülmektedir. Sulu çözeltilerde kobalt türleri çözeltinin pH değerine bağlı olup, adsorpsiyon bakımından çözelti pH'sı oldukça önemlidir (Zhang et al. 2016). Sulu çözeltilerde pH 8'in altında çözeltide baskın kobalt türü  $Co^{2+}$  iyonları şeklinde, pH 7.5-10 arasında  $CoOH^+$  ve pH 8'in üzerinde ise  $Co(OH)_{2(s)}$  şeklinde bulunmaktadır. pH 8'in üzerindeki çözeltilerde kobalt iyonları kobalt hidroksil şeklinde çökelmektedir. Bu verilere göre; pH 6-7 arasında beydellit yüzeyinde adsorpsiyon için uygun yerlerin sayısının diğer pH değerlerine göre daha aktif ve fazla olduğunu göstermektedir. Düşük pH değerlerinde kil partiküllerinin yüzeyleri

pozitif yüklü olduğundan kil yüzeylerindeki uygun adsorpsiyon yerleri için çözeltideki  $\text{Co}^{2+}$  iyonları ile  $\text{H}^+$  iyonları rekabet edecektir. Bu durumda da düşük pH değerlerinde adsorpsiyon nötr pH değerlerine göre daha yavaş ve biraz düşük olmaktadır. Literatürden de görülebileceği gibi bentonit grubu kil mineralleri üzerine Co(II) iyonlarının adsorpsiyonunda benzer sonuçlar elde edilmiştir (Al-Shahrani, 2014, Manohar et al. 2006).



Şekil 4. Co(II)'nin adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi ( $m_s = 0.75 \text{ g}/25 \text{ mL}$ ,  $T = 293 \text{ }^\circ\text{K}$ )

Adsorbent üzerine sulu çözeltilerden bir çözünenin (ağır metal gibi) adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için bazı adsorpsiyon kinetik modeller kullanılmaktadır. Bu modellerden en yaygın olarak

kullanılanları ise yalancı birinci merteye (Lagergren) model (Eşitlik 1), yalancı ikinci merteye model (Eşitlik 2) ve Elovich model (Eşitlik 3) şeklinde olup, ilgili modellere ait lineer model denklemleri aşağıda verilmiştir (Abbas et al. 2014; Kara et al. 2003):

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303}(t) \quad (1)$$

$$\left(\frac{t}{q_t}\right) = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}(t) \quad (2)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (3)$$

Bu model eşitliklerinde;  $k_1$  (1/dak.) ve  $k_2$  (g/mg dak.) yalancı birinci ve ikinci merteye adsorpsiyon hız sabitleridir. Elovich model sabitleri  $\alpha$  (mg/g dak.) başlangıç adsorpsiyon hızı ve  $\beta$  (g/mg) adsorpsiyon kapasitesi şeklindedir.  $q_e$  (mg/g) ve  $q_t$  (mg/g) denge ve herhangi bir t anında birim adsorbent tarafından adsorplanan Co(II) miktarı olup ilgili eşitlikler aşağıda verilmiştir:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \times v}{m_s} \text{ ve } q_t = \frac{(C_o - C_t) \times v}{m_s} \quad (4)$$

Bu eşitliklerde;  $C_o$  (mg/L),  $C_e$  (mg/L) ve  $C_t$  (mg/L) başlangıç, denge ve herhangi bir t anında çözeltideki Co(II) konsantrasyonları ve  $m_s$  (g/L) ise adsorbent dozajıdır.

Farklı pH değerlerinde elde edilen sonuçlar, Yukarıda tanımlanan adsorpsiyon kinetik modellere göre analiz edilmiş ve sonuçlar Tablo 2'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre yüksek korelasyon katsayılarından da anlaşılacağı gibi Co(II) iyonlarının beydellit tarafından adsorpsiyonunun



yalancı ikinci mertebe kinetik modele uyduğu görülmektedir.

| pH | Yalancı ikinci mertebe kinetik model |       |       |       | Birinci mertebe kinetik model |       |       | Elovich kinetik model |         |       |
|----|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------------------------------|-------|-------|-----------------------|---------|-------|
|    | $k_2$                                | $h$   | $q_e$ | $r^2$ | $k_1$                         | $q_e$ | $r^2$ | $\alpha$              | $\beta$ | $r^2$ |
| 2  | 0.036                                | 0.405 | 3.36  | 0.985 | 0.033                         | 2.352 | 0.959 | 1.11                  | 1.55    | 0.987 |
| 4  | 0.071                                | 0.816 | 3.39  | 0.996 | 0.047                         | 2.113 | 0.949 | 2.33                  | 2.08    | 0.984 |
| 6  | 0.279                                | 3.132 | 3.35  | 0.999 | 0.072                         | 1.490 | 0.894 | 2.47                  | 3.95    | 0.851 |
| 7  | 1.690                                | 18.68 | 3.33  | 0.999 | 0.053                         | 0.239 | 0.483 | 3.99                  | 18.32   | 0.665 |

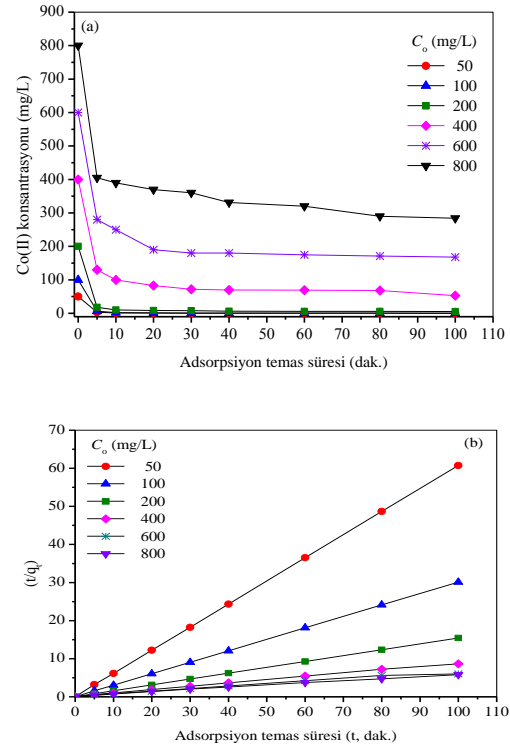
Tablo 2 Farklı pH'larda kinetik model sonuçları

$k_2$ : (g/mg dak.),  $h$ : (mg/g dak.),  $q_e$ : (mg/g),  $k_1$ : (1/dak.),  $\alpha$ : (mg/g dak.),  $\beta$ : (g/mg),  $r^2$  (-)

### 3.3. Co(II) adsorpsiyonu üzerine Co(II) konsantrasyonunun etkisi

Farklı başlangıç Co(II) konsantrasyonlarında (50-800 mg/L) adsorpsiyon temas sürelerine göre gerçekleştirilen deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 5(a)'da gösterilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi 100 dakikalık temas süresi sonunda 50, 100, 200, 400, 600 ve 800 mg/L başlangıç Co(II) için çözeltide kalan kobalt konsantrasyonları sırasıyla 0.25, 0.30, 5.45, 53, 168 ve 284 mg/L olarak bulunmuştur. Diğer bir ifadeyle 100 dakikalık temas süresi sonucunda 50, 100, 200, 400, 600 ve 800 mg Co(II)/L için %99.5, %99.7, %97.3, %86.8, %72 ve %64.5 giderim verimleri sağlanmıştır. Çözeltide başlangıç Co(II) konsantrasyonu arttıkça giderim veriminin azaldığı görülmektedir. Ayrıca bu sonuçlar adsorpsiyonun başlangıç temas sürelerinde hızlı daha sonraki sürelerde daha yavaş bir şekilde dengeye ulaştığını ortaya koymaktadır. Bu durumda giderim veya adsorpsiyon veriminin başlangıç Co(II) konsantrasyonuna bağlı olduğunu göstermektedir. Başlangıç Co(II) konsantrasyonu  $\leq 200$  mg/L

değerlerde yaklaşık 20 dakikalık temas süresinde denge durumuna ulaşılır iken 200 mg/L üzerindeki konsantrasyonlarda ise bu sürenin arttığı görülmektedir.



Şekil 5. Cobalt adsorpsiyonu üzerine Co(II) konsantrasyonunun etkisi ( $m_s = 0.75$  g/25 mL, pH = 6, T = 293 °K)

Elde edilen sonuçlar yalancı ikinci mertebe, birinci mertebe (Lagergren) ve Elovich kinetik adsorpsiyon modellerine göre analiz edilmiş olup, ilgili model terimleri ve regresyon katsayıları Tablo 3'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre en iyi yalancı ikinci derece kinetik modele sonuçların uyduğu saptanmıştır. Regresyon katsayıları 50-800 mg Co(II)/L için 0.98'in üzerinde olduğunu göstermektedir. Yalancı ikinci mertebe hız sabiti

( $k_2$ )'nin genellikle başlangıç Co(II) konsantrasyonunun artması ile azaldığı, adsorpsiyon kapasitesi ( $q_e$ )'nin arttığı ve başlangıç adsorpsiyon hızının ( $h$ ) ise azaldığını ortaya koymaktadır. Bu durumda  $q_e$ 'nin 50-800 mg/L arasında 1.65-17.37 mg/g arasında değiştiği saptanmıştır.

### 3.4. Co(II) adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi

Sıcaklığın adsorpsiyon etkisi bulunmaktadır. Bu maksatla 20, 40 ve 60 °C sıcaklıklarda ve 50, 100, 200, 400, 600, 800, 1000 mg/L Co(II) çözeltilerde adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisi incelenmiştir (Co(II) çözelti hacmi 50 mL ve beydellit dozajı = 0.75 g). Beydellit tarafından Co(II) adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi Şekil 6 (a)'da gösterilmiştir. Sıcaklık

arttıkça adsorpsiyon yoğunluğu veya adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmektedir.

Bir katı adsorbent tarafından sulu çözeltilerden ağır metaller gibi kirleticilerin adsorpsiyonunu ifade etmek için en basit ve yaygın kullanılan izotermier Langmuir ve Freundlich izotermieridir (Ltaief et al. 2015). Tek tabakalı adsorpsiyon izotermi olarak bilinmektedir. Langmuir (Eşitlik 5) ve Freundlich (Eşitlik 6) adsorpsiyon izotermierinin lineerleştirilmiş şekilde aşağıdaki ifade edilmiştir (Ltaief et al. 2015; Namasivayam et al. 2001).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q^{\circ}b} + \frac{C_e}{Q^{\circ}} \quad (5)$$

$$\log q_e = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6)$$

Bu eşitliklerde  $C_e$  (mg/L) dengede çözeltideki kobalt konsantrasyonudur.  $q_e$  (mg/g) ise dengede birim adsorbent başına adsorplanan kobalt konsantrasyonunu ifade etmektedir.  $Q^{\circ}$  (mg/g) adsorpsiyon kapasitesi ve  $b$  (L/mg) adsorpsiyon izotermi ile ilgili Langmuir izoterm sabitleridir.

| Co(II)<br>konsantrasyonu<br>(mg/L) | Yalancı ikinci mertebe kinetik<br>model |       |       |       | Birinci mertebe<br>kinetik model |       |       | Elovich kinetik<br>model |         |       |
|------------------------------------|---|-------|-------|-------|----------------------------------|-------|-------|--------------------------|---------|-------|
|                                    | $k_2$                                   | $h$   | $q_e$ | $r^2$ | $k_1$                            | $q_e$ | $r^2$ | $\alpha$                 | $\beta$ | $r^2$ |
| 50                                 | 4.892                                   | 13.27 | 1.65  | 0.999 | 0.056                            | 0.091 | 0.617 | 4.20                     | 45.19   | 0.591 |
| 100                                | 1.690                                   | 18.68 | 3.33  | 0.999 | 0.053                            | 0.239 | 0.483 | 3.99                     | 18.32   | 0.665 |
| 200                                | 0.581                                   | 24.47 | 6.50  | 0.999 | 0.059                            | 0.714 | 0.674 | 3.87                     | 8.35    | 0.790 |
| 400                                | 0.063                                   | 8.30  | 11.48 | 0.999 | 0.069                            | 6.70  | 0.631 | 2.37                     | 1.35    | 0.899 |
| 600                                | 0.018                                   | 4.56  | 15.92 | 0.986 | 0.018                            | 6.85  | 0.489 | 1.71                     | 0.62    | 0.848 |
| 800                                | 0.021                                   | 6.34  | 17.37 | 0.996 | 0.042                            | 8.10  | 0.842 | 2.07                     | 0.72    | 0.932 |

Tablo 3 Farklı başlangıç Co(II) konsantrasyonlarında kinetik model sonuçları

$k_2$ : (g/mg dak.),  $h$ : (mg/g dak.),  $q_e$ : (mg/g),  $k_1$ : (1/dak.),  $\alpha$ : (mg/g dak.),  $\beta$ : (g/mg),  $r^2$  (-)



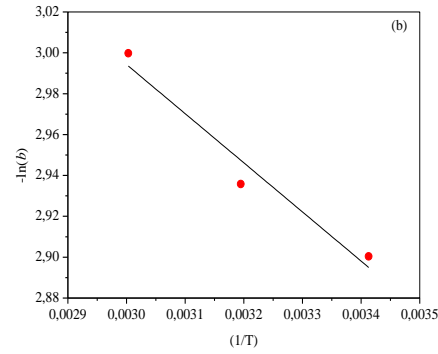
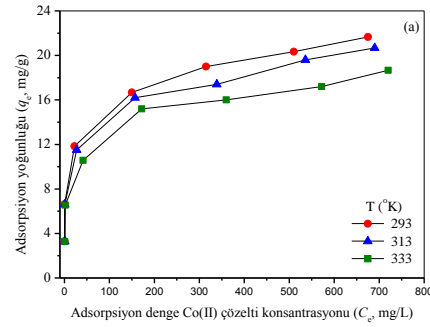
$(C_e/q_e)$ 'nin  $C_e$  karşı lineer grafiğinden  $Q^0$  ve  $b$  sabitleri hesaplanmaktadır.  $k_f$  adsorpsiyon kapasitesini ve  $n$  ise adsorpsiyon yoğunluğunu ifade eden Freundlich izoterm sabitleridir. Aynı zamanda  $n > 1$  değeri adsorpsiyonun uygun olduğunu göstermektedir. Freundlich izoterm sabitleri  $\log q_e$ 'nin  $\log C_e$ 'ye karşı grafiğinden hesaplanmaktadır. Ayrıca, Langmuir izotermi denge parametresi olarak adlandırılan boyutsuz bir sabit olan  $R_L$  ile karakterize edilir (Ltaief et al. 2015; Namasivayam et al. 2001):

$$R_L = \frac{1}{(1 + bC_o)} \quad (7)$$

Bu eşitlikte  $b$  Langmuir sabiti ve  $C_o$  ise başlangıç kobalt konsantrasyonudur.  $R_L$ 'nin hesaplanan değeri adsorpsiyon izoterminin tipini belirtir. Eğer  $R_L$ 'nin değeri 0-1 arasında ise adsorpsiyonun uygun olduğunu ifade etmektedir ki; bu çalışmada sulu çözeltilerden beydellit üzerine kobaltın adsorpsiyonunda  $C_o = 50-1000$  mg/L kobalt başlangıç konsantrasyonu için; 0.02-0.29 (293 °K), 0.019-0.28 (313 °K) ve 0.018-0.27 (333 °K) olarak hesaplanmıştır.

Beydellit'in Co(II) adsorpsiyonu farklı sıcaklıklarda (20, 40 ve 60 °C) gerçekleştirilmiş olup, elde edilen Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri ise Tablo 4'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre; en yüksek  $r^2$  değerlerine bakıldığında Co(II) adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyduğu ifade edilebilir. Bu durumda sıcaklık 20 °C (293 °K)'den 60 °C (333 °K) arttığında adsorpsiyon kapasitesinin bir miktar arttığı görülmektedir ( $Q^0$  göre yaklaşık olarak 3.6 mg/g).

Co(II) adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisini görebilmek için termodinamik parametrelerin hesaplanması gerekmektedir.



**Şekil 6.** Beydellit ile Co(II) adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi: (a)  $q_e$ - $C_e$ , (b)  $\ln b$ - $(1/T)$  grafikleri

Adsorpsiyon Langmuir izoterm sabiti  $b$  adsorpsiyon ısı ile ilgili sabit olup, sıcaklık ile ilişkisi aşağıdaki şekilde ifade edilebilir (Yavuz et al. 2003; Gupta et al. 2003):

$$\ln(b) = \frac{\Delta S^o}{R} - \frac{\Delta H^o}{R} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (8)$$

Bu eşitliğe göre sonuçlar analiz edilmiş olup, Şekil 6(b)'de  $\ln b$ - $(1/T)$  arasındaki ilişki verilmiştir. Elde edilen korelasyon eşitliği  $\ln(b) = 3.7156 - 240.446 (1/T)$  olarak elde edilmiştir ( $r^2 = 0.920$ ). İdeal gaz sabiti ( $R$ ) = 8.314 J/mol °K olduğuna göre; buradan adsorpsiyon entalpisi:  $\Delta H^o = -2.01$  kJ/mol °K ve

adsorpsiyon entropisi:  $\Delta S^{\circ} = 0.031 \text{ kJ/mol } ^{\circ}\text{K}$   
olarak hesaplanmıştır.

Tablo 4. Beydellit ile Co(II)'nin adsorpsiyon izoterm sonuçları

| Sıcaklık<br>(T, °K) | Langmuir izotermi     |               |              | Freundlich izotermi |            |              |
|---------------------|-----------------------|---------------|--------------|---------------------|------------|--------------|
|                     | $Q^{\circ}$<br>(mg/g) | $b$<br>(L/mg) | $r^2$<br>(-) | $k_F$<br>(mg/g)     | $n$<br>(-) | $r^2$<br>(-) |
| 293                 | 21.13                 | 0.0550        | 0.991        | 4.40                | 4.747      | 0.896        |
| 313                 | 19.76                 | 0.0532        | 0.985        | 4.98                | 4.582      | 0.892        |
| 333                 | 17.54                 | 0.0498        | 0.978        | 5.60                | 4.551      | 0.909        |

Diğer taraftan ise 293, 313 ve 333 °K sıcaklıklar için ise adsorpsiyon Gibbs serbest enerjisi aşağıdaki eşitliğe göre; 7.27, 7.63 ve 8.31 kJ/mol °K olarak bulunmuştur (Yavuz et al. 2003; Gupta et al. 2003).

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln(b) \quad (9)$$

$\Delta S^{\circ}$ 'nin değerinin pozitif olması adsorbent (beydellit) üzerine sulu çözeltideki Co(II) iyonlarının adsorpsiyonu esnasında adsorbent-çözelti arasındaki düzensizliğin arttığını ifade etmektedir. Serbest enerji entalpi değerinin çok küçük, pozitif değerde ve sıcaklık artışı ile azaldığını göstermektedir. Bu durum adsorpsiyonun yüksek sıcaklıklarda daha iyi gerçekleştiğini ve endotermik olduğunu göstermektedir. Ayrıca negatif  $\Delta H^{\circ}$  değeri de Co(II)'nin beydellit tarafından adsorpsiyonunun endotermik olduğunu ortaya koymaktadır.

Literatürdeki Al ile tabakalandırılmış bentonit (Al-PIL) ve bir ticari iyon değiştirici (Ceralite IRC-50) kullanılarak Co(II) iyonlarının adsorpsiyonu pH 6, 2 g/L adsorbent dozajı, T = 300 °K, 10-500 mgCo(II)/L başlangıç kobalt konsantrasyonu ve 24 saat temas süresi koşullarında çalışılmış sonuçların Langmuir izotermine uyduğu

görülmüştür. Bu sonuçlarda bentonit ve iyon değiştirici reçinenin adsorpsiyon kapasitesi 38.61 ve 40.62 mg/g olarak bulunmuştur (Manohar et al. 2006). Ayrıca diğer çalışmalarda ise kaolinitin Co(II) adsorpsiyon kapasitesi 1.74 mg/g (Yavuz et al. 2003) ve sepiyolit'in ise 7.57 mg/g olarak belirlenmiştir (Kara et al. 2003).

Aktifleştirilmiş Suudi Arabistan bentoniti kullanılarak sulu çözeltilerden bentonit adsorplanmış olup; 10 g/L bentonit dozajı, 298 °K sıcaklık, pH 7, 30 dakika temas süresi ve 50-250 mg/L başlangıç Co(II) konsantrasyonlarında 7.3 mg/g adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmıştır (Al-Shahrani, 2014). Ticari katyonik reçine (IRN-77) kullanılarak

Co(II) giderilmiş olup; pH 5.3, başlangıç kobalt derişimi 10-150 mg/L, ve 1.5 g/L reçine dozajı koşullarında adsorpsiyon kapasitesi 86.2 mg/g olarak hesaplanmıştır (Rangaraj ve Moon, 2002). Kayısı çekirdeklerinden kimyasal aktifleştirme yöntemi ile hazırlanan aktif karbonun adsorbent dozajı 5 g/L, T = 298 °K, 10-80 mg/L başlangıç Co(II) konsantrasyonu, pH 9 ve 200-315 µm adsorbent boyutu koşullarında ise 111.11 mg/g adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiştir (Abbas et al. 2014). Bu çalışmada hiçbir kimyasal aktifleştirme

işlemine tabi tutulmamış beydellit kil mineralinin adsorpsiyon kapasitesi yukarıda belirtildiği gibi 21.13 mg/g olarak bulunmuştur. Literatürdeki sonuçlara bakıldığında beydellitin diğer adsorbentler özellikle kil minerallerine göre oldukça iyi bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür.

## SONUÇLAR

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir. Kobalt içeren atıksu çözeltilerinden optimum beydellit dozajı 0,75g/50 ml, olarak belirlenmiş olup 100 mg/l başlangıç kobalt konsantrasyonu için % 99,5 üzerinde bir verim elde edilmiştir. Adsorpsiyonun pH 6-7 aralığında yüksek kobalt giderim verimi sağladığı görülmüştür. Yaklaşık 40 dakikalık temas süresinde ve 200 mg/l başlangıç kobalt konsantrasyonunda çok yüksek giderim verimi elde edilmiştir. Ayrıca adsorpsiyon kinetik çalışmalarından elde edilen veriler yalancı birinci mertebe, yalancı ikinci mertebe ve Elovich kinetik modellerine göre analiz edilmiş olup, elde edilen yüksek korelasyon katsayıları ile yalancı ikinci mertebe kinetik modelle uyduğu görülmüştür. Adsorpsiyon denge çalışmalarından elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich izotermine göre analiz edilmiş olup, verilerin Langmuir izotermine uygunluk gösterdiği ve adsorpsiyon kapasitesinin 21.13 mg/g olduğu görülmüştür. Termodinamik parametrelere göre Co(II) adsorpsiyonun ekso termik olduğu ve yüksek sıcaklıklarda daha iyi geliştiği saptanmıştır. Literatürdeki doğal maddeler ile kobaltın adsorpsiyonuna dair sonuçlar dikkate alındığında beydellitin kobalt gibi

bir ağır metali adsorpsiyonunda etkili yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu ortaya çıkmıştır.

## Kaynaklar

- Abbas M., Kaddour S., Trari M., 2014 Kinetic and equilibrium studies of cobalt adsorption on apricot stone activated carbon, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **20**, 745–751.
- Abdel-Razek A.S., Abdel-Ghany T.M., Mahmoud S. A., El-Sheikh H. H., Mahmoud M. S., 2009.The use of free and immobilized *Cunninghamella elegans* for removing cobalt ions from aqueous waste solutions, *World Journal of Microbiology Biotechnology*, **25**, 2137-2145.
- Algarra M., Jimenez M.V., Rodriguez-Castello E., Jimenez-Lopez A., Jimenez-Jimenez J., 2005. Heavy metals removal from electroplating wastewater by aminopropyl-Si MCM-41, *Chemosphere*, **59**, 779-786.
- Al-Shahrani S.S., 2014. Treatment of wastewater contaminated with cobalt using Saudi activated bentonite, *Alexandria Engineering Journal*, **53**, 205-211.
- Aşçı Y., Kaya S., 2014. Removal of cobalt ions from water by ion-exchange method, *Desalination and Water Treatment*, **52**, 267-273.
- Bhatnagar A., Minocha A.K., Sillanpaa M., 2010. Adsorptive removal of cobalt from aqueous solution by utilizing lemon peel as

- biosorbent, *Biochemical Engineering Journal*, **48**, 181-186.
- Brigatti M.F., Malferrari D., Medici L., Poppi L., 2003, Effect of amino acids on the retention of copper by beidellite, *Environmental Engineering Science*, **20**, 601-606.
- Chen X., Chen Y., Zhou T., Liu D., Hu H., Fan S., 2015. Hydrometallurgical recovery of metal values from sulfuric acid leaching liquor of spent lithium-ion batteries, *Waste Management*, **38**, 349-356.
- Cojocar C., Zakrzewska-Trznadel G., Jaworska A., 2009. Removal of cobalt ions from aqueous solutions by polymer assisted ultrafiltration using experimental design approach. part 1: Optimization of complexation conditions, *Journal of Hazardous Materials* **169**, 599–609.
- da Fonseca M.G., de Oliveira M.M., Arakaki L.N.H., Espinola J.G.P., Airoidi C., *Natural vermiculite as an exchanger support for heavy cations in aqueous solutions*, *Journal of Colloid and Interface Science*, **285**, 50–55.
- Erdem E., Karapinar N., Donat R., 2004. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science* **280**, 309-314.
- Etcı Ö., Bektaş N., Öncel M.S., 2010. Single and binary adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution using the clay mineral beidellite, *Environ Earth Sci*, **61**,231–240
- Gasser M.S., El-Hefny N.E., Daoud J.A., 2008. Extraction of Co(II) from aqueous solution using emulsion liquid membrane, *Journal of Hazardous Materials*, **151**, 610–615.
- Gikas P., 2008. Single and combined effects of nickel (Ni(II)) and cobalt (Co(II)) ions on activated sludge and on other aerobic microorganisms: A review, *Journal of Hazardous Materials*, **159** 187-203.
- Gupta N., Kushwaha A.K., Chattopadhyaya M.C., 2012. Adsorptive removal of Pb<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> by hydroxyapatite/chitosan composite from aqueous solution, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **43**, 125-131.
- Gupta V.i.K., Jain C.K., Ali I., Sharma M., Saini V.K., 2003. Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash-a sugar industry waste, *Water Research*, **37**, 4038-4044.
- Gutierrez M., Fuentes H.R., 1993. A Langmuir isotherm-based prediction of competitive sorption of Sr Cs and Co in montmorillonite, *Waste Management*, **13**, 327-332.
- Helios-Rybicka E., 1985. Sorption of Ni, Zn, and Cd on sepiolite, *Clay Minerals*, **20**, 525-527.
- He M., Zhu Y., Yang Y., Han B., Zhang Y., 2011, Adsorption of cobalt(II) ions from aqueous solutions by palygorskite, *Applied Clay Science*, **54**, 292-296
- Ilaiyaraja P., Singha Deb A.K., Ponraju D., Venkatraman B., 2014. Removal of cobalt from aqueous solution using xanthate functionalized dendrimer, *Desalination and Water Treatment*, **52**, 438-445.

- James R.O., Healy T.W., 1972. Adsorption of hydrolyzable metal ions at the oxide-water interface. I. Co (II) Adsorption of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> as model system, *Journal of Colloid Interface Science*, **40**, 42-52.
- Kara M., Yuzer H., Sabah E., Celik M.S., 2003. Adsorption of cobalt from aqueous solutions onto sepiolite, *Water Research*, **37**, 224-232.
- Krishnan K.A., 2008. Anirudhan T.S., Kinetic and equilibrium modelling of cobalt(II) adsorption onto bagasse pith based sulphurised activated carbon, *Chemical Engineering Journal* **137**, 257-264.
- Kuyucak N., Volesky B., 1989. Accumulation of cobalt by marine algae, *Biotechnology and Bioengineering*, **33**, 809-814.
- Kyzas G. Z., Deliyanni E.A., Matis K.A., 2016. Activated carbons produced by pyrolysis of waste potato peels: Cobalt ions removal by adsorption, *Colloids and Surfaces A*, **490**, 74-83.
- Larsen E.S., Wherry E.T., 1925. Beidellite, a new mineral name, *Journal of the Washington Academy of Sciences*, **15**, 465-466.
- Linna A., Oksa P., Palmroos P., Roto P., Laippala P., Uitti J., 2003. Respiratory health of cobalt production workers, *American Journal of Industrial Medicine*, **44**, 124-132.
- Lison D., De Boeck M., Verougstraete V., Kirsch-Volders M., 2001, Update on the genotoxicity and carcinogenicity of cobalt compounds, *Occupational Environmental Medicine*, **58**, 619-625.
- Ltaief O.O., Siffert S., Fourmentin S., Benzina M., 2015. Synthesis of Faujasite type zeolite from low grade Tunisian clay for the removal of heavy metals from aqueous waste by batch process: Kinetic and equilibrium study, *Comptes Rendus Chimie*, **18**, 1123-1133.
- Manohar D.M., Noeline B.F., Anirudhan T.S., 2006. Adsorption performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of cobalt(II) from aqueous phase, *Applied Clay Science*, **31**, 194-206.
- Namasivayam C., Radhika R., Suba S., 2001. Uptake of dyes by a promising locally available agricultural solid waste: coir pith, *Waste Management*, **21**, 381-387.
- Netzer A., Hughes D.E., 1984. Adsorption of copper, lead and cobalt by activated carbon, *Water Research*, **18**, 927-33.
- Oladeji S.O., Saeed M.D., 2015. Assessment of cobalt levels in wastewater, soil and vegetable samples grown along Kubanni stream channels in Zaria, Kaduna State, Nigeria, *African Journal of Environmental Science and Technology*, **9**, 776-772.
- Öncel M.S., 2008. Adsorption of copper(II) from aqueous solution by Beidellite, *Environmental Geology*, **55**, 1767-1775.
- Pagnanelli F., Moscardini E., Altimari P., Atia T.A., Toro L., 2016. Cobalt products from real waste fractions of end of life lithium ion batteries, *Waste Management*, **51**, 214-221.
- Pal A., Ghosh S., Paul A.K., 2006, Biosorption of cobalt by fungi from serpentine soil of

- Andaman, *Bioresource Technology*, **97**, 1253-1258.
- Rahman Md.L., Sarkar S.M., Yusoff M.M., 2016, Efficient removal of heavy metals from electroplating wastewater using polymer ligands, *Frontiers of Environmental Science and Technology*, **10**, 352–361
- Shafaei A., Pajootan E., Nikazar M., Arami M., 2011, Removal of Co(II) from aqueous solution by electrocoagulation process using aluminum electrodes, *Desalination*, **279**, 121-126.
- Surucu A., Eyupoglu V., Tutkun O., 2012. Selective separation of cobalt and nickel by flat sheet supported liquid membrane using Alamine 300 as carrier, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **18**, 629-634.
- Yavuz O., Altunkaynak Y., Güzel F., 2003. Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite, *Water Research*, **37**, 948-952.
- Zhang L., Wei J., Zhao X., Li F., Jiang F., Zhang M., Cheng X., 2016. Competitive adsorption of strontium and cobalt onto tin antimonate, *Chemical Engineering Journal*, **285**, 679-689.