

PAPER DETAILS

TITLE: Sulu Çözeltilerden Lewatit S-108 Katyon Degisim Reçinesiyle Bakir Iyonlarinin Adsorpsiyonu

AUTHORS: Emir TOSUN,Mehmet Kayra TANAYDIN,Gülistan Deniz TURHAN

ÖZDEMİR,Nizamettin DEMIRKIRAN

PAGES: 77-87

ORIGINAL PDF URL: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/267680>

Sulu Çözeltilerden Lewatit S-108 Katyon Değişim Reçinesiyle Bakır İyonlarının Adsorpsiyonu

Emir TOSUN¹, Mehmet Kayra TANAYDIN², Gülistan Deniz TURHAN ÖZDEMİR¹, Nizamettin DEMİRKİRAN^{*1}

¹İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Malatya.

²Munzur Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Tunceli.

ÖZET

Bu çalışmada, Lewatit S-108 katyon değişim reçinesi kullanılarak bakır iyonlarının adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon prosesi üzerine bakır iyonlarının başlangıç derişimi, çözeltinin başlangıç pH değeri, reçine miktarı, temas süresi ve karıştırma hızının etkileri araştırılmıştır. Reçine miktarı arttığı zaman adsorplanan bakır miktarının arttığı belirlenmiştir. En fazla adsorpsiyonun doğal pH değerlerinde meydana geldiği gözlenmiştir. Çözelti başlangıç derişimi, başlangıç pH değeri, temas süresi, karıştırma hızı ve reçine miktarı sırasıyla 317,5 mg/L, doğal (5,15), 90 dakika, 250 rpm ve 6 g/L iken bakır adsorpsiyon verimi % 99,5 olarak gerçekleşmiştir. Adsorpsiyon prosesiyle ilgili izoterm ve kinetik analizler yapılmıştır. Denge verilerinin Langmuir izoterm modeline uyduğu ve prosesin kinetiğinin yalancı ikinci mertebe kinetik model ile tanımlanabileceği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon; bakır, iyon değişim reçinesi

Adsorption of Copper Ions by Lewatit S-108 Cation Exchange Resin from Aqueous Solutions

ABSTRACT

In this study, the adsorption of copper ions was investigated by using Lewatit S-108 cation exchange resin. The effects of the initial concentration of copper (II) ions, initial pH value of solution, resin dosage, contact time and stirring speed on the adsorption process were studied. It was determined that the amount of the adsorbed copper increased when resin dosage increased. It was observed that the maximum adsorption occurred at natural initial pH values. While the initial solution concentration, initial pH value, contact time, stirring speed, and resin dosage were 317,5 mg/L, natural (5,15), 90 minute, 250 rpm, and 6 g/L, respectively, the efficiency of copper adsorption on resin was 99,5%. The isotherm and kinetic analysis relating to the adsorption process were also made. It was determined that the equilibrium data followed the Langmuir isotherm model while the process kinetic could be described by the pseudo-second order kinetic model.

Keywords: Adsorption; copper; ion exchange resin

* Sorumlu Yazar: nizamettin.demirkiran@inonu.edu.tr Tel: 0422-3774760, Faks: 0422-3410046

1. Giriş

Çeşitli endüstriyel işlemler sonucunda ortaya çıkan atık sular değişen miktarlarda organik ve/veya inorganik kirlilikleri içermektedir. Bu tip atık sular çoğu zaman herhangi bir ayırma veya saflaştırma işlemine tabi tutulmadan doğrudan çevre ortamına verilmektedir. Atık sulardaki kirlilik oluşturan maddelerin çoğu zehirli olduğundan su ve toprak kirliliğine sebep olmakta ve dolayısıyla canlı yaşamını tehlikeye sokmaktadır. Bu sebeple endüstriyel atık sular çevreye bırakılmadan önce uygun bir ayırma/saflaştırma işlemine tabi tutularak organik ve inorganik kirlleticilerden arındırılması veya bu kirleticilerin müsaade edilebilir seviyelere indirilmesi gerekir [1-4].

Madencilik faaliyetleri, metal üretimi, pil üretimi, boya üretimi ve metal kaplama gibi pek çok endüstriyel faaliyette proses süresince çok miktarda su kullanıldığından, işlem sonunda önemli miktarda atık çözelti ortaya çıkmaktadır. Bu tip atıklardan metal iyonlarını uzaklaştırmak amacıyla kimyasal çöktürme, elektro-çöktürme, filtrasyon, çözücü ekstraksiyonu, koagülasyon, adsorpsiyon ve iyon değiştirme gibi yöntemler uygulanabilmektedir. Bu yöntemlerin her birinin avantaj ve dezavantajları olmakla birlikte, mevcut atık çözeltiye bağlı olarak en uygun yöntem veya yöntemlerin uygulanması gerekir. Bahsedilen yöntemler arasında adsorpsiyon ve iyon değiştirme teknikleri, sulu çözeltilerden metal iyonlarının uzaklaştırılmasında sıklıkla uygulanan yöntemlerdir [5-7].

Adsorpsiyon prosesinde kullanılacak olan adsorban maddelerin çevre için zararsız, ucuz ve kolay temin edilebilir, sulu ortamda çözünmez, büyük yüzey alanına sahip ve tekrar kullanılabilir olma gibi özelliklere sahip olması, prosesin ekonomisini yakından etkiler. İyon değişim reçineleri özellikle yüksek adsorpsiyon kapasitesi, sağlamlık, seçicilik ve tekrar kullanılabilirlik gibi özellikleri sebebiyle metal iyonlarının adsorpsiyon yoluyla sulu çözeltilerden giderilmesinde veya kazanılmasında etkili bir adsorban madde olarak kullanılabilir. Bu tip maddelerin seçiciliklerinin yüksek olması sebebiyle, adsorpsiyon prosesinden sonra metal iyonu ile yüklenmiş reçineye uygulanacak bir desorpsiyon işlemi ile ilgili metal iyonunu içeren yüksek saflıkta bir çözelti elde edilebilir. Bu çözeltilerden de metal iyonu ekonomik değere sahip bir bileşiği halinde kazanılabilir. Metal iyonlarının reçineden desorplanmasından sonra reçine tekrar adsorpsiyon prosesinde kullanılabilir. Bu yönleriyle adsorpsiyon işleminde iyon değiştirme reçinelerinin kullanılması bir avantaj sağlayabilir [6, 8-10]. Sulu çözeltilerden bakır [6, 8, 11], kobalt [10], nikel [12], krom [13], çinko [8, 14], kadmiyum [8, 15] ve kurşun [16] iyonlarının uzaklaştırılmasında farklı iyon değiştirici reçineleri kullanılmıştır.

Lewatit S-108 stiren-divinilbenzen kopolimer esaslı, jel tipi kuvvetli asidik bir katyon değiştirici reçinedir. Bu tip iyon değiştirici reçineler endüstriyel atık çözeltilerden metal iyonlarının giderilmesinde kullanılabilirler [17]. Bu çalışmada, sulu çözeltilerden bakır (II) iyonlarının uzaklaştırılmasında Lewatit S-108 katyon değişim reçinesinin kullanılabilirliği araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

Çalışmada iyon değiştirici reçine olarak, stiren-divinilbenzen kopolimer esaslı kuvvetli bir katyon değişim reçinesi olan Lewatit S-108, bakır iyonları içeren çözeltilerin hazırlanmasında ise $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve saf su kullanılmıştır. Çözeltilerin pH değerlerinin ayarlanmasında seyreltik sülfürik asit çözeltilerinden yararlanılmıştır. pH ayarlanmasında WTW pMx2000 pH/ION metre kullanılmıştır. Kullanılan reçinenin özellikleri Çizelge 1’de verilmiştir.

Çizelge 1. Çalışmada kullanılan reçinenin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri*

Özellik	Değeri
Matriks	Çapraz bağlı polistiren
Fonksiyonel grup	Sülfonik asit
Fiziksel şekli	Siyah-kahve renkli jel tipi boncuk
İyonik hali	H ⁺
Toplam değişim kapasitesi	2,0 eq/L (H ⁺)
Nem tutma kapasitesi	% 47-53
Ortalama boyut	0,65 ± 0.05 mm
Yoğunluk	790 g/L

*Üretici firma kataloğundan alınmıştır.

Adsorpsiyon deneyleri 100 mL’lik ağzı kapatılmış erlenler kullanılarak manyetik karıştırıcılar üzerinde gerçekleştirilmiştir. Her bir deneyde bilinen derişimde 50 mL bakır çözeltisi erlenlere konulduktan sonra belirlenen miktarda reçine çözeltilerin üzerine eklenmiş ve belirli sürelerde karıştırılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. İşlem süresi sonunda çözeltilerden örnekler alınarak sulu ortamda adsorplanmadan kalan bakır iyonları miktarı kompleksometrik titrasyonla belirlenmiştir. Adsorpsiyon işlemleri sonunda çözeltilerde kalan bakır iyonları miktarını tayin etmek için EDTA çözeltisi ve indikatör olarak mureksid kullanılmıştır. Deneylerde reçine miktarı, bakır iyonlarının başlangıç derişimi, çözeltilerin başlangıç pH değeri, karıştırma hızı ve temas süresinin bakır iyonlarının adsorplanması üzerine olan etkileri araştırılmıştır. Bütün deneyler laboratuvar ortam sıcaklığında yapılmıştır. Adsorplanan bakır miktarı (yüzde olarak) aşağıdaki eşitlikten yararlanarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Adsorplanan Bakır} = \left(\frac{C_i - C_t}{C_i} \right) \times 100 \quad (1)$$

Bu eşitlikte, C_i ve C_t (mg/L) sırasıyla başlangıçta ve t süresi sonunda çözeltilerdeki bakır iyonlarının derişimidir.

3. Bulgular ve Tartışma

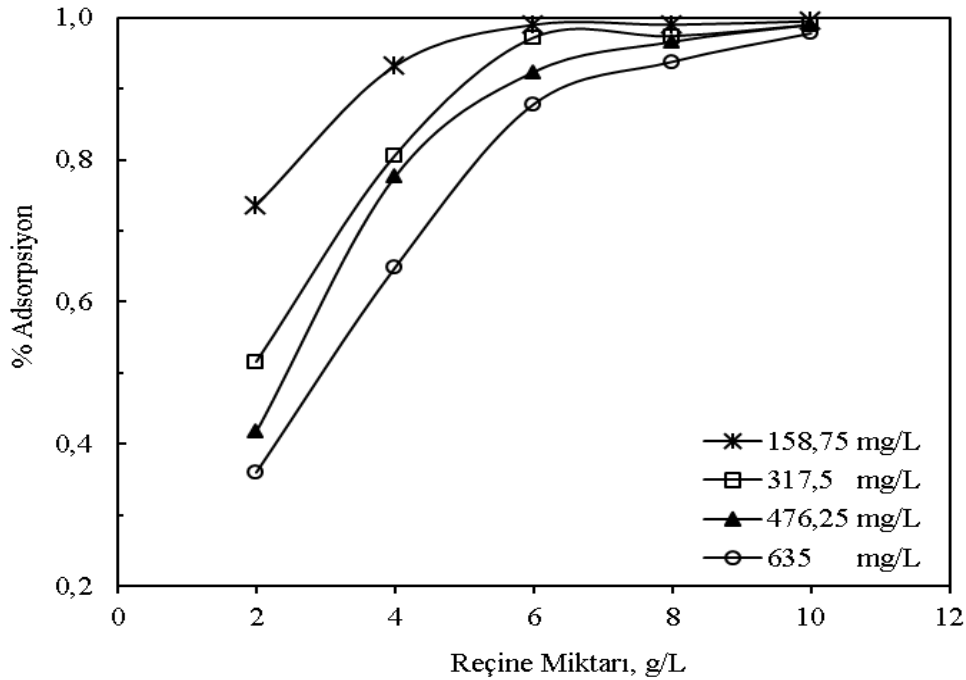
3.1. Farklı Çözelti Derişimleri İçin Optimum Reçine Miktarının Belirlenmesi

Çeşitli bakır iyonları derişimi için uygun reçine miktarını belirlemek amacıyla 2-10 g/L aralığında farklı reçine miktarları kullanılarak deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde bakır iyonları içeren çözeltilerin başlangıç derişimleri ise 158,75-635 mg/L aralığında değiştirilmiştir. Deneyler sırasında temas süresi, deney çözeltisinin hacmi, başlangıç pH değeri ve çözeltinin karıştırma hızı sırasıyla 60 dakika, 50 mL, çözeltilerin doğal pH değerleri ve 250 rpm olarak alınmıştır. Farklı derişimlerde bakır iyonları içeren çözeltilerin ölçülen pH değerleri Çizelge 2’de verilmiştir.

Çizelge 2. Farklı derişimlerde bakır sülfat çözeltilerinin doğal pH değerleri.

Derişim, mg/L	158,75	317,5	476,25	635
pH	5,25	5,15	5,10	5,01

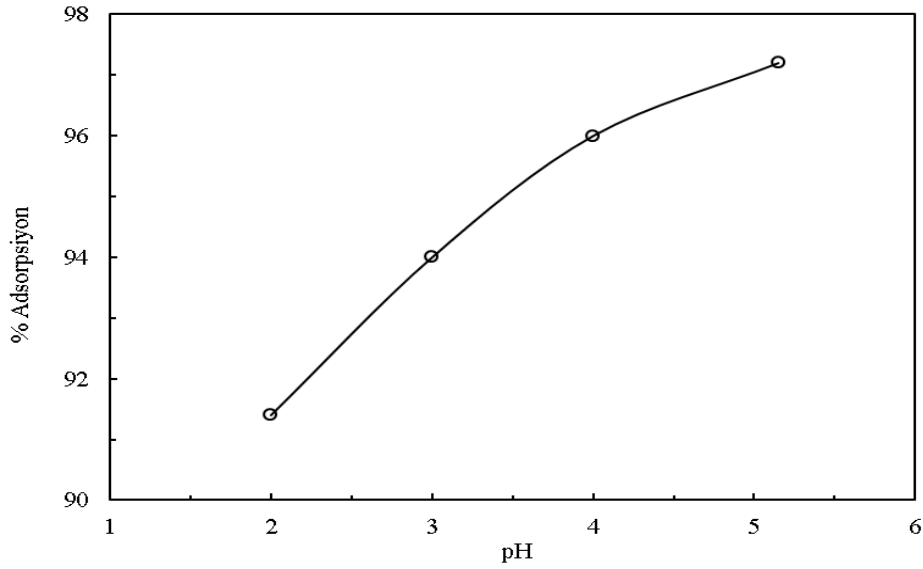
Şekil 1’de farklı çözelti derişimleri için optimum reçine miktarının belirlenmesi için gerçekleştirilen deneylerin sonuçları gösterilmiştir. Bu şekilden, aynı reçine miktarı için başlangıç derişiminin artmasıyla adsorplanan bakır miktarında azalma olduğu anlaşılmaktadır. Başka bir ifadeyle, başlangıç derişimi sabit iken reçine miktarının artmasıyla adsorplanan iyon miktarı artmaktadır. Bütün başlangıç derişimleri için en yüksek bakır giderimi, 10 g/L reçine kullanılarak yapılan deneylerde gerçekleşmiştir. 10 g/L reçine kullanılarak yapılan deneylerde 60 dakika adsorpsiyon süresi sonunda 158,75, 317,5, 476,25 ve 635 mg/L bakır derişimi için adsorpsiyon verimi sırasıyla % 99,5, % 99, % 99 ve % 97,8 olarak tespit edilmiştir. Bununla birlikte, bütün başlangıç derişimlerinde bakırın yeterli giderimini sağlamak için 6 g/L reçine miktarının yeterli olduğu Şekil 1’den görülmektedir. 6 g/L reçine kullanılarak yapılan deneylerde 60 dakika temas süresi sonunda 158,75, 317,5, 476,25 ve 635 mg/L bakır derişimi için adsorpsiyon veriminin sırasıyla % 99,0, % 97,2, % 92,3 ve % 87,8 olduğu belirlenmiştir. Böylece diğer parametrelerin adsorpsiyon verimi üzerine olan etkileri incelenirken reçine miktarı 6 g/L olarak seçilmiştir.



Şekil 1. Farklı çözelti derişimleri için optimum reçine miktarının belirlenmesi.

3.2. Bakır Adsorpsiyonu Üzerine Başlangıç pH'nın Etkisi

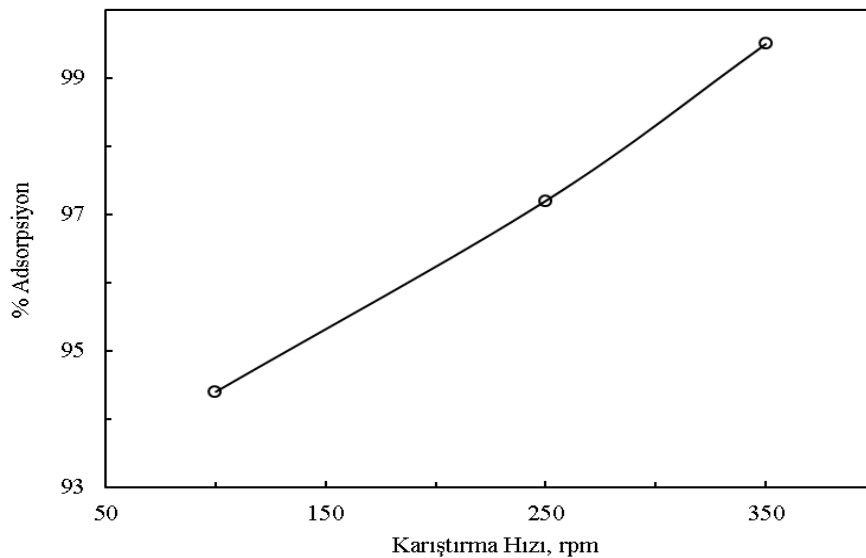
Çözeltinin başlangıç pH değerinin bakır adsorpsiyonu üzerine olan etkisi çözelti derişimi, çözelti toplam hacmi, karıştırma hızı, reçine miktarı ve temas süresi sırasıyla 317,25 mg/L, 50 mL, 250 rpm, 6 g/L ve 60 dakika değerlerinde sabit tutularak pH 2, 3, 4 ve 5,15 (317,5 mg/L çözeltinin doğal pH değeri) değerlerinde değiştirilmek suretiyle incelenmiştir. Bu deneylerden elde edilen veriler Şekil 2’de görülmektedir. Şekil 2’den görüleceği gibi başlangıç pH değerinin artmasıyla bakır adsorpsiyonu artmış, en yüksek adsorplanma verimi doğal pH’da elde edilmiştir. Daha yüksek pH değerlerinde bakırın çökmesi söz konusu olabileceğinden doğal pH değerinden yüksek pH değerlerinde deneyler yapılmamıştır. Çözelti pH’ı azaldıkça daha asidik bir çözelti oluşur. Bu durumda reçine yüzeyinde hidrojen iyonlarının daha fazla adsorplanması söz konusu olabilir ve pozitif yüklü bakır iyonlarının adsorplanma veriminin azalmasına sebep olabilir.



Şekil 2. Bakır adsorpsiyonu üzerine başlangıç pH değerinin etkisi.

3.3. Bakır Adsorpsiyonu Üzerine Karıştırma Hızının Etkisi

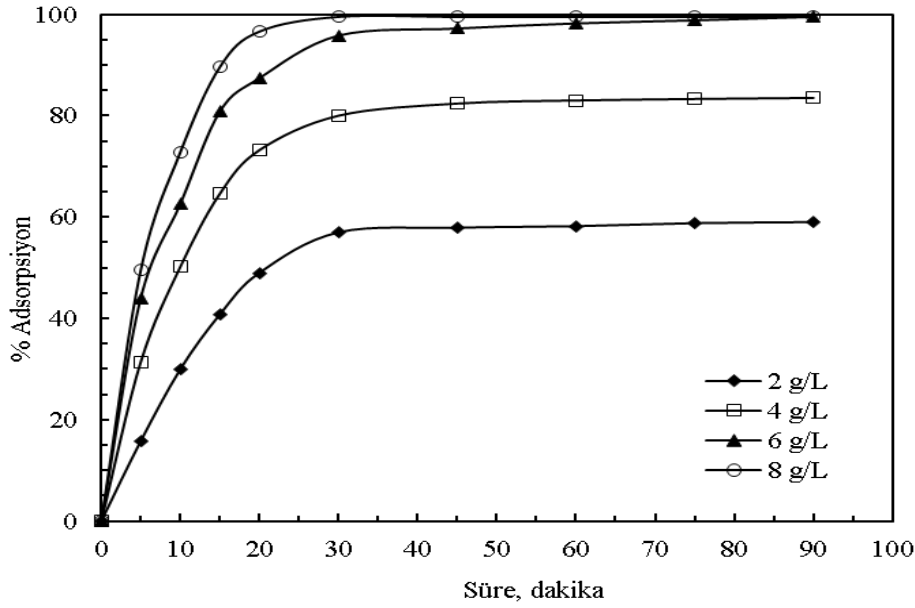
Reçineyle çözeltiden bakır iyonlarının uzaklaştırılması üzerine çözeltinin karıştırma hızının etkisini incelemek için 100, 250 ve 350 rpm karıştırma hızlarında deneyler yapılmıştır. Bu deneyler sırasında çözelti başlangıç derişimi 317,5 mg/L, çözelti toplam hacmi 50 mL, reçine miktarı 6 g/L, başlangıç pH değeri 5,15 ve temas süresi 60 dakika olarak alınmıştır. Bakır iyonlarının adsorpsiyonuna karıştırma hızının etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 3'te gösterilmiştir. Bu şekilden karıştırma hızının artmasıyla adsorplanan bakır miktarının arttığı gözlenmektedir. Karıştırma hızı 100 rpm iken 60 dakika işlem süresi sonunda çözeltideki bakırın % 94,4'ü adsorlanmışken, karıştırma hızı 350 rpm olduğunda aynı işlem süresinde bakırın % 99,5'i uzaklaştırılmıştır. 350 rpm'den daha yüksek karıştırma hızlarında elde edilen sonuçlar 350 rpm karıştırma hızında belirlenen değerle hemen hemen aynı olduğundan şekilde gösterilmemiştir. Karıştırma hızının artmasıyla reçine yüzeyine doğru bakır iyonlarının difüzyonu artabilir ve bunun sonucunda da çözeltiden uzaklaştırılan bakır miktarında bir artış olabilir.



Şekil 3. Bakır adsorpsiyonu üzerine karıştırma hızının etkisi.

3.4. Bakır Adsorpsiyonu Üzerine Reçine Miktarının Etkisi

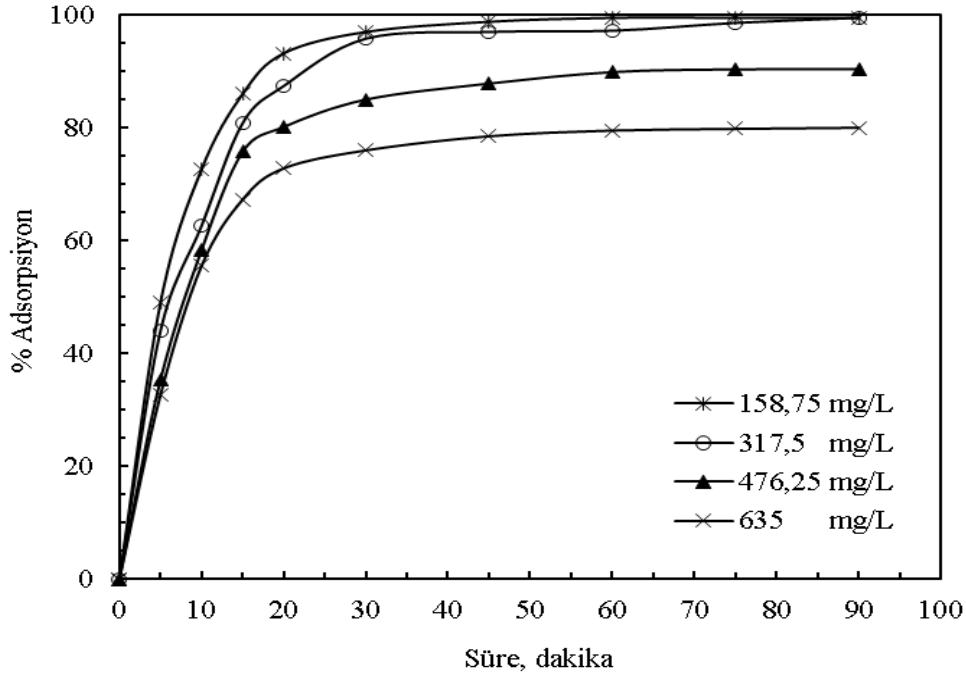
Belirli bir derişimde farklı reçine miktarları ve çeşitli temas süreleri için bakır adsorpsiyonun nasıl olduğunu görmek üzere 2, 4, 6 ve 8 g/L reçine miktarlarında deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde çözelti başlangıç derişimi 317,5 mg/L, başlangıç pH değeri 5,15, karıştırma hızı 250 rpm ve çözelti hacmi 50 mL olarak alınmış, temas süresi ise 0-90 dakika aralığında değiştirilmiştir. Bu deneylere ilişkin sonuçlar Şekil 4'te verilmiştir. Şekil 4'den görüldüğü gibi, reçine miktarının artmasıyla zamanla adsorplanan bakır miktarı artmaktadır. Bu sonuç, reçine miktarının artmasıyla yüzey alanının veya bakır iyonlarının tutunabileceği adsorpsiyon bölgelerinin artmasına bağlanabilir. Ayrıca, Şekil 4'den görüleceği gibi bütün reçine miktarları için 30 dakika adsorpsiyon süresinde dengeye ulaşıldığı söylenebilir.



Şekil 4. Bakır adsorpsiyonu üzerine reçine miktarının etkisi.

3.5. Bakır Adsorpsiyonu Üzerine Başlangıç Derişiminin Etkisi

Bakır iyonlarının başlangıç derişimi 158,75, 317,5, 476,25 ve 635 mg/L iken farklı temas sürelerinde (0-90 dakika aralığında) reçineyle bakırın adsorpsiyonunu incelemek için bazı deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde çözelti toplam hacmi, karıştırma hızı, reçine miktarı ve başlangıç pH değeri sırasıyla 50 mL, 250 rpm, 6 g/L ve Çizelge 2'deki doğal pH değerleri olarak alınmıştır. Şekil 5 bu deneylerin sonuçlarını göstermektedir. Şekil 5'den görüldüğü gibi temas süresi arttıkça adsorplanan bakır miktarı artmaktadır. Bütün derişimler için ilk 20 dakikada adsorpsiyonun oldukça hızlı olduğu ve sonraki sürelerde daha yavaş gerçekleştiği, 30 dakikalık işlem süresinde dengeye ulaşıldığı söylenebilir. 158,75, 317,5, 476,25 ve 635 mg/L başlangıç derişimleri için 20 dakikada çözeltideki bakırın sırasıyla % 93,2, % 87,4, % 80,1 ve % 72,8'i adsorplanmışken, 90 dakika işlem sonunda aynı derişimler için sırasıyla % 99,5, % 99,5 % 90,4 ve % 80'inin adsorplandığı belirlenmiştir.



Şekil 5. Bakır adsorpsiyonu üzerine başlangıç derişiminin etkisi.

3.6. Adsorpsiyon İzotermeleri

Adsorpsiyon prosesinde adsorban ve adsorplanan madde arasındaki denge adsorpsiyon izotermleriyle ifade edilir. Bu izoterm bir denge durumuna ulaşıldığı zaman adsorplanan türün katı fazdaki ve sulu fazdaki denge derişimi arasındaki ilişkiyi temsil eder. Bu amaç için önerilen birçok adsorpsiyon izotermi arasında Freundlich ve Langmuir modelleri çeşitli adsorpsiyon prosesleri için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [9, 18].

Bu çalışmada elde edilen verilerin değerlendirilmesinde yukarıda bahsedilen iki izoterm uygulanmıştır. Freundlich modelinde adsorpsiyonun katı adsorbanın heterojen yüzeyinde çok tabakalı olarak meydana geldiği kabul edilir. Langmuir modeli ise adsorpsiyonun homojen bir yüzeyde tek tabaka halinde meydana geldiği ve adsorplanan moleküller arasında herhangi bir etkileşimin olmadığı esasına dayanır [9, 18]. Freundlich ve Langmuir izoterm denklemlerinin lineer formları aşağıdaki gibi ifade edilir:

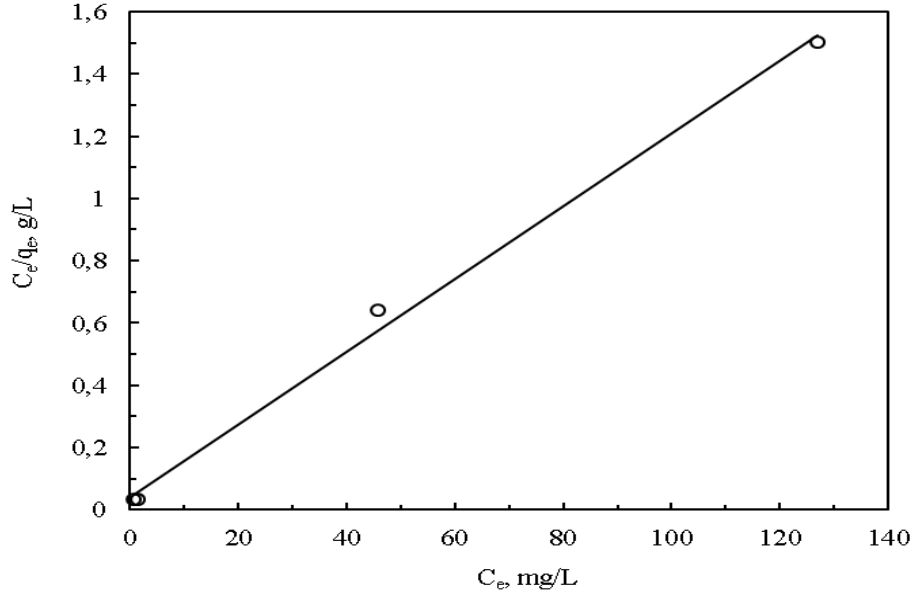
$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Freundlich modeli}) \quad (2)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (\text{Langmuir modeli}) \quad (3)$$

Bu eşitliklerde q_e adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), C_e denge durumunda çözeltide adsorplanmamış maddenin derişimi (mg/L), K_f adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili Freundlich sabiti (mg/g)(L/g)^{1/n}, n adsorpsiyon şiddeti ile ilgili Freundlich sabiti, $q_{\max}$ adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) ve K_L adsorpsiyon enerjisi ile ilişkili Langmuir sabiti (L/mg) olarak ifade edilir.

Reçineyle bakır iyonlarının adsorpsiyonunun Freundlich ve Langmuir izotermine uygunluğunu görmek için Eşitlik (2)'den $\log(C_e)$ 'ye karşı $\log(q_e)$ ve Eşitlik (3)'den C_e 'ye karşı C_e/q_e grafikleri oluşturulmuştur. Freundlich modeli için düşük regresyon katsayılı ($R^2 = 0,813$) bir doğru elde edilmiş, doğrunun eğimi ($1/n$) 0,187 ve kayma ($\log K_f$) 1,548 olarak hesaplanmıştır. Langmuir modeli için çizilen grafik Şekil 6'da verilmiştir. Bu şekilden görüldüğü gibi yüksek

regresyon katsayılı ($R^2 = 0,996$) bir doğru elde edilmiştir. Şekil 6'daki doğrunun eğimi ($1/q_{\max}$) 0,0117 g/mg ve kayma ($1/K_L \cdot q_{\max}$) değeri 0,0376 g/L olarak bulunmuştur. Bu değerlerden yararlanarak Langmuir modeli için $q_{\max}$ değeri 85,47 mg/g ve K_L değeri 0,311 L/mg olarak hesaplanmıştır. Freundlich ve Langmuir izoterm parametreleri için elde edilen değerler Çizelge 3'te gösterilmiştir. Deneysel verilerin analiz edilmesiyle yukarıda da ifade edildiği gibi daha yüksek regresyon katsayısı Langmuir modeli için elde edilmiştir. Böylece Lewatit S-108 katyon değişim reçinesiyle bakır iyonlarının adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyduğu söylenebilir.



Şekil 6. Bakır adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği.

Çizelge 3. Freundlich ve Langmuir izoterm parametreleri ve regresyon katsayıları.

Adsorpsiyon İzotermi					
Freundlich			Langmuir		
K_f (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	1/n	R^2	$q_{\max}$ (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
35,318	0,187	0,813	85,470	0,311	0,996

Buna ilave olarak, Langmuir izoterminin temel karakteristiği Eşitlik (4)'de gösterilen ve denge parametresi olarak ifade edilen boyutsuz bir sabitle ifade edilebilir.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4)$$

Eşitlik (4)'de R_L denge faktörü, K_L Langmuir sabiti (L/mg) ve C_0 başlangıç derişimidir (mg/L). R_L için 0 ile 1 arasındaki bir değer adsorpsiyon prosesinin elverişli olduğu ve kendiliğinden gerçekleştiğini ifade eder. Aynı zamanda Langmuir izoterminin incelenen proses için geçerli olduğunu belirtir. Bu çalışmada 158,75, 317,5, 476,25 ve 635 mg/L başlangıç derişimi değerleri için R_L değerleri sırasıyla 0,019, 0,010, 0,006 ve 0,005 olarak bulunmuştur. Bu bulgu incelenen adsorpsiyon prosesinin Langmuir izotermine uyduğunu desteklemektedir.

3.7. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon proseslerinin kinetik analizi genellikle yalancı birinci ve ikinci mertebe kinetik modeller kullanılarak yapılır [19]. Eşitlik (5) ve (6)'da bu kinetik modeller verilmiştir.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{yalancı birinci mertebe kinetik model}) \quad (5)$$

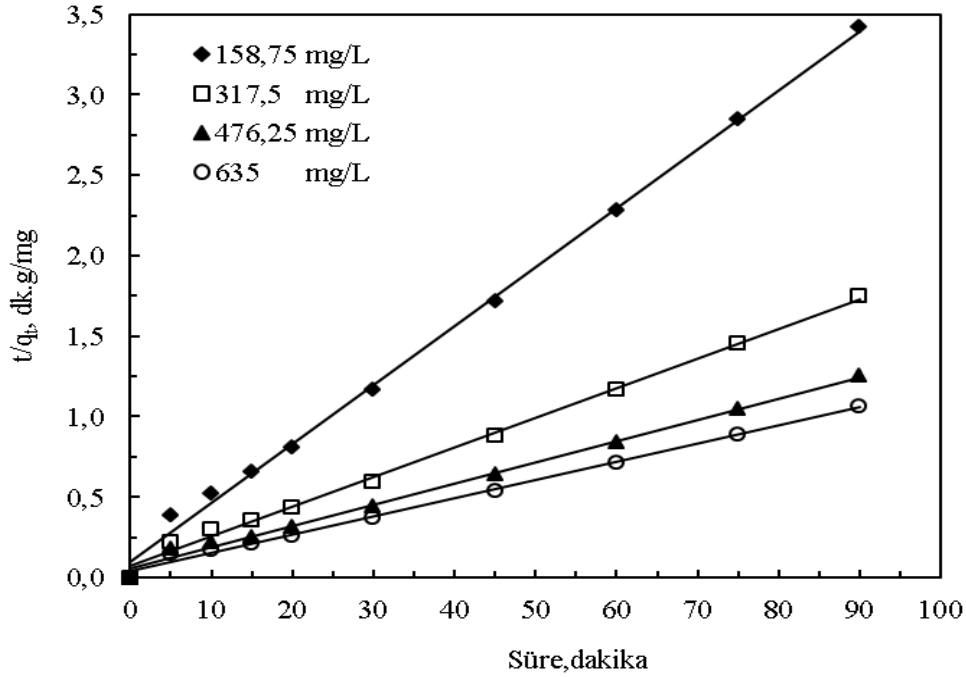
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{yalancı ikinci mertebe kinetik model}) \quad (6)$$

Bu eşitliklerde q_e denge durumunda adsorplanan metal iyon miktarı (mg/g), q_t t zamanında adsorplanan metal iyonu miktarı (mg/g), k_1 birinci mertebe adsorpsiyon için hız sabiti (1/dk), k_2 ikinci mertebe adsorpsiyon için hız sabiti (g/mg.dk) ve t adsorpsiyon süresi (dakika) olarak ifade edilir.

Reçineyle bakır iyonlarının adsorpsiyonunun kinetiğini tayin etmek için deneysel veriler kullanılarak Eşitlik (5)'ten zamana (t) karşı $\ln(q_e - q_t)$ ve Eşitlik (6)'dan zamana (t) karşı t/q_t grafikleri oluşturulmuştur. Elde edilen grafiklerdeki doğruların eğim ve kaymalarından faydalanarak yalancı birinci ve ikinci mertebe kinetik için elde edilen q_e , k_1 ve k_2 değerleri Çizelge 4'de verilmiştir. Bu çizelgeden görüleceği gibi yalancı ikinci mertebe için daha yüksek regresyon katsayıları elde edilmiştir. Aynı zamanda yalancı ikinci mertebe için hesaplanan q_e değerleri deneysel olarak elde edilen q_e değerlerine oldukça yakındır. Böylece reçineyle bakır iyonlarının adsorpsiyonunun yalancı ikinci mertebe kinetiğe uyduğu söylenebilir. Şekil 7'de ikinci mertebe kinetik model için elde edilen grafik gösterilmiştir.

Çizelge 4. Lewatit S-108 ile bakır iyonlarının adsorpsiyonu için kinetik parametreler.

Başlangıç Derişimi (mg/L)	Deneysel q_e (mg/g)	Yalancı Birinci Mertebe Kinetik Model			Yalancı İkinci Mertebe Kinetik Model		
		Hesaplanan	k_1	R^2	Hesaplanan	k_2	R^2
		q_e (mg/g)	(1/dk)		q_e (mg/g)	(g/mg.dk)	
158,75	26,326	19,622	0,1101	0,995	27,322	0,0134	0,998
317,50	51,646	45,833	0,1072	0,991	54,054	0,0050	0,996
476,25	71,722	50,668	0,0798	0,980	75,722	0,0031	0,995
635,00	84,667	54,500	0,0818	0,982	88,496	0,0030	0,996



Şekil 7. Bakır adsorpsiyonu için yalancı ikinci merteye kinetik grafiği.

4. Sonuç

Bu çalışmada, sulu çözeltilerden bakır iyonlarının adsorpsiyonla uzaklaştırılması amacıyla bir katyon değişim reçinesi olan Lewatit S-108'in kullanılabilirliği incelenmiştir. Adsorpsiyon prosesi üzerine bakır iyonlarının başlangıç derişimi, çözeltinin başlangıç pH değeri, reçine miktarı, temas süresi ve karıştırma hızının etkileri araştırılmıştır. Başlangıç pH değeri, karıştırma hızı, reçine miktarı ve temas süresinin artması, çözeltinin başlangıç derişiminin ise azalmasıyla adsorplanan bakır miktarının arttığı tespit edilmiştir. Bu parametreler içerisinde özellikle reçine miktarı ve bakır iyonları derişiminin adsorpsiyon verimi üzerinde daha etkili olduğu gözlenmiştir. Çalışılan bütün derişim değerlerinde 6 g/L reçine miktarının sulu çözeltilerden bakır giderimi için yeterli olduğu ve yaklaşık 30 dakikalık bir adsorpsiyon süresinde dengeye ulaşıldığı belirlenmiştir. Deney şartlarına bağlı olarak, kullanılan reçineyle çözeltideki bakır iyonlarının tamamının giderilebileceği tespit edilmiştir. Başlangıç bakır derişimi, çözeltinin başlangıç pH değeri, karıştırma hızı ve reçine miktarı sırasıyla 317,5 mg/L, 5,15, 250 rpm ve 6 g/L iken 90 dakika işlem süresi sonunda % 99,5 adsorpsiyon verimine ulaşılmıştır. Denge verilerinin Langmuir izoterm modeline uyduğu ve adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci merteye kinetik model ile tanımlanabileceği belirlenmiştir.

Kaynaklar

- [1] Deliyanni EA, Lazaridis NK, Peleka EN, Matis KA. Metal removal from aqueous solution by iron-based bonding agents. *Environmental Science and Pollution Research* 2004; 11: 18-21.
- [2] Rafatullah M, Sulaiman O, Hashim R, Ahmad A. Adsorption of methylene blue on low cost adsorbent: A review. *Journal of Hazardous Materials* 2010; 177: 70-80.
- [3] Liu D, Sun D, Li Y. Removal of Cu(II) and Cd(II) from aqueous solutions by polyaniline on sawdust. *Separation Science and Technology* 2011; 46: 321-329.
- [4] Sharma YC, Uma Upadhyay SN. An economically viable removal of methylene blue by adsorption on activated carbon prepared from rice husk. *Canadian Journal of Chemical Engineering* 2011; 89: 377-383.

- [5] Dave PN, Subrahmanyam N, Sharma S. Kinetics and thermodynamics of copper ions removal from aqueous solution by use of activated charcoal. *Indian Journal of Chemical Technology* 2009; 16: 234-239.
- [6] Nguyen NV, Lee JC, Jha MK, Yoo K, Jeong J. Copper recovery from low concentration waste solution using Dowex G-26 resin. *Hydrometallurgy* 2009; 97: 237-242.
- [7] Caprarescu S, Purcar V, Sarbu A, Radu AL, Ghiurea M, Maior I. The use of electrodialysis for Cu^{2+} removal from wastewater. *Revue Roumaine de Chimie* 2014; 59: 639-644.
- [8] Lee IH, Kuan YC, Chern JM. Equilibrium and kinetics of heavy metal ion exchange. *Journal of Chinese Institute of Chemical Engineers* 2007; 38: 71-84.
- [9] Rengaraj S, Yeon JW, Kim Y, Jung Y, Ha YK, Kim WH. Adsorption characteristics of Cu(II) onto ion exchange resins 252H and 1500H: Kinetics, isotherms and error analysis. *Journal of Hazardous Materials* 2007; 143: 469-477.
- [10] Xiong CH, Feng YJ, Yao CP, Shen C. Removal of Co(II) from aqueous solutions by NKC-9 strong acid resin. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 2010; 20: 1141-1147.
- [11] Rengaraj S, Kim Y, Joo CK, Choi K, Yi J. Batch adsorptive removal of copper ions in aqueous solutions by ion exchange resins: 1200H and IRN97H. *Korean Journal of Chemical Engineering* 2004; 21: 187-194.
- [12] Fil BA, Boncukoğlu R, Yılmaz AE, Bayar S. Adsorption of Ni(II) on ion exchange resin: Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *Korean Journal of Chemical Engineering* 2012; 29: 1232-1238.
- [13] Rengaraj S, Joo CK, Kim Y, Yi J. Kinetics of removal of chromium from water and electronic process wastewater by ion exchange resins: 1200H, 1500H and IRN97H. *Journal of Hazardous Materials* 2003; 102: 257-275.
- [14] Zhang Y, Yu X, Wang Q, Jiang Z, Fang T. Adsorption of zinc onto anionic ion-exchange resin from cyanide barren solution. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 2015; 23: 646-651.
- [15] Wang F, Wang LJ, Li JS, Sun XY, Han WG. Adsorption behavior and mechanism of cadmium on strong-acid cation exchange resin. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 2009; 19: 740-744.
- [16] Li X, Yao C, Xiong C, Li J. Adsorption of Pb(II) in Aqueous Solution on SQD-85 Resin. *Asian Journal of Chemistry* 2011; 23: 3387-3392.
- [17] <http://lanxess.in/en/industries-products-india/industries-india/water-treatment-india/lewatit-m-s-108-india/>
- [18] Shojaeimehr T, Rahimpour F, Khadivi MA, Sadeghi M. A modeling study by response surface methodology (RSM) and artificial neural network (ANN) on Cu^{2+} adsorption optimization using light expended clay aggregate (LECA). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2014; 20: 870-880.
- [19] Wang LH, Lin C, Wu FC. Kinetic study of adsorption of copper (II) ion from solution using rice hull ash. *Journal of Taiwan Institute Chemical Engineers* 2010; 41: 599-605.