

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MEMBRAN PROSESLERİ İLE KOBALT GİDERİMİ VE GERİ
KAZANIMI**

Yasin ÇÖL

**Danışman
Doç. Dr. Hasan KÖSEOĞLU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ISPARTA - 2019**



© 2019 [Yasin ÇÖL]

TEZ ONAYI

Yasin ÇÖL tarafından hazırlanan “**Membran Prosesleri ile Kobalt Giderimi ve Geri Kazanımı**” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak başarı ile savunulmuştur.

Danışman

Doç. Dr. Hasan KÖSEOĞLU
Süleyman Demirel Üniversitesi



Jüri Üyesi

Prof. Dr. Nevzat Özgü YİĞİT
Süleyman Demirel Üniversitesi



Jüri Üyesi

Doç. Dr. Ali GÜLEÇ
Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi



Enstitü Müdürü

Doç. Dr. Şule Sultan UĞUR

YÜKSEK LİSANS TEZİ ONAYI

TAAHHÜTNAME

Bu tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Yasin ÇÖL

A handwritten signature in blue ink, consisting of stylized cursive letters, positioned below the printed name Yasin Çöl.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER.....	i
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Motivasyon ve Amaç.....	2
1.2. DeneySEL Yaklaşım.....	3
2. KAYNAK BİLGİSİ.....	6
2.1. Kobalt Hakkında Genel Bilgi.....	6
2.1.1. Tarihi	7
2.1.2. Dünya'daki kobalt rezervleri	8
2.2. Kobaltın Kullanım Alanları.....	8
2.2.1. Endüstriyel alanda kobalt kullanımı.....	8
2.2.2. Medikal alanda kobalt kullanımı	9
2.2.1. Pillerde kobalt kullanımı	9
2.2.1. Nükleer alanda kobalt kullanımı	10
2.2.1. Biyolojik alanda kobalt kullanımı	10
2.3. Canlıların Günlük Kobalt Alımı.....	11
2.4. Toprakçıl, Havacıl ve Sucul Ortamdaki Kobalt.....	12
2.5. Kobaltın Çevresel Sağlık Üzerine Etkileri.....	12
2.5.1. Mesleki kullanım.....	12
2.5.2. Medikal implant	13
2.5.3. Mücevher ve takılar	13
2.5.4. Kobaltın kinetiği.....	14
2.5.5. Kobaltın biyolojik izlenmesi.....	14
2.5.6. Kobaltın mutajenik etkileri.....	15
2.5.6.1. DeneySEL veriler	15
2.5.6.1. İnsanlar üzerindeki mutajenik etkileri	17
2.5.6. Kobaltın Kansorejen Etkisi	18
2.5.6.1. Hayvanlar üzerine etkisi.....	18
2.6. Membran Teknolojileri.....	19
2.6.1. Membran Tanımı	19
2.6.2. Membranların Yapılışı ve Yapımında Kullanılan Materyaller	19
2.6.3. Membranların Sınıflandırılması	20
2.6.4. Basınç tahrikiyle çalışan membranlar.....	21
2.6.4.1. Mikrofiltrasyon (MF) membranlar.....	21
2.6.4.2. Ultrafiltrasyon (UF) membranlar	22
2.6.4.3. Nanofiltrasyon (NF) membranlar.....	22
2.6.4.4. Ters Osmoz (RO) Membranlar	22
2.6.5. Elektrik Tahrikiyle Çalışan Membran Prosesler	23
2.6.6. Akım Türleri	24
2.6.7. Membranların Yapısı.....	24
2.6.8. Membran Konfigürasyonları.....	25

2.6.8.1. Tübüler membran.....	26
2.6.8.2. Gözenekli fiber modüller.....	36
2.6.8.3. Plaka ve çerçeve modülü.....	27
2.6.8.4. Spiral sarım modülü.....	27
2.6.9. Membranda sürücü kuvvetler	28
2.6.10. Membran kirlenmesi/tıkanması.....	29
2.6.11. Genel kirleticiler.....	29
2.7. Kobaltın Sementasyon Yöntemiyle Ayrılması	30
2.8. Membran Prosesleri ile Kobalt Giderimi	36
3. MATERYAL VE YÖNTEM	40
3.1. Membran Deneyleri	40
3.2. Kobalt Sementasyonu	43
3.2. Analiz Yöntemleri	47
4. BULGULAR.....	48
5. SONUÇLAR.....	89
KAYNAKLAR	91
ÖZGEÇMİŞ.....	102

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MEMBRAN PROSESLERİ İLE KOBALT GİDERİMİ VE GERİ KAZANIMI

Yasin ÇÖL

Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Hasan KÖSEOĞLU

Gerçekleştirilen tezin amacı çevresel ortamlara kontrolsüz deşarj edildiğinde kirliliğe neden olan ancak aynı zamanda endüstriyel anlamda kıymetli bir maden olan kobaltın giderilmesi ve geri kazanılmasıdır. Günümüzde etkin arıtma amacıyla en yaygın kullanılan proseslerden biri de membran prosesleridir. Membran prosesleri uygun olarak kullanıldığında yönetmeliklere uygun olarak arıtılmış su sağlayabilmektedir. Buna ek olarak günümüzde sadece arıtma odaklı yaklaşımlar gerekli sürdürülebilirliği sağlamaktan uzak olup hammadde ve su geri kazanımı yaklaşımları da önemsenmektedir. Membran prosesleri ürettikleri yüksek kalitedeki suyun proseslerdeki geri kullanılabilirliği ve konsantre akımlardan hammadde geri kazanımı potansiyellerinin yüksek oluşu nedeniyle oldukça öne çıkmaktadırlar. Çalışma kapsamında $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak sentetik kobalt çözeltileri hazırlanmıştır. Nanofiltrasyon (NF-DK, GE) ve ters osmoz membranları (RO-CA, GE) kullanılarak farklı pH (≈ 6 ve 9) ve işletme basıncı (225-400 psi) değerlerinde çalışılmıştır. Kobalt giderimi için membran türlerinin, pH'nın ve basıncın etkisi ortaya konarak optimum işletme koşullarının ortaya konması hedeflenmiştir. Bu çalışmaların ardından oluşacak membran konsantrelerindeki kobalt konsantrasyonları (40 ve 800 mg/L) simüle edilerek sementasyon prosesi ile konsantrede kalan kobaltın geri kazanılması amaçlanmıştır. Böylece hem değerli hammadde geri kazanımı yapılarak proses fizibilitesinin artırılması hem de arıtılması kritik önemde olan konsantre akımların kirlilik yükünün azaltılması hedeflenmiştir. Sementasyon prosesinde karıştırma hızı (200,300 ve 400 rpm), sıcaklık (20, 30 ve 40°C) ve stokiometrik oranların (Fe:Co=1:1, 1:2, 2:1) proses verimi üzerindeki etkileri de değerlendirilmiştir. Sonuç olarak, kobalt elementinin model çözeltilerden membran prosesleri ile etkin şekilde giderilebildiği bulunmuştur. Bunun yanında optimum işletme parametreleri tayin edilmiştir. Tezin en özgün yanı ise sementasyon prosesi ile konsantre akımların arıtımının ve hammadde geri kazanımının sağlanmasıdır.

Anahtar Kelimeler: Geri kazanım, Kobalt, Membran, Nanofiltrasyon, Ters Osmoz.

2019, 108 sayfa

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

REMOVAL and RECOVERY of COBALT with MEMBRANE PROCESSES

Yasin ÇÖL

**Süleyman Demirel University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering**

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Hasan KÖSEOĞLU

The aim of the thesis is to remove and recover cobalt, which is an industrially valuable mine that causes pollution when it is discharged uncontrolled to environmental environments. One of the most widely used processes for efficient treatment is membrane processes. When membrane processes are used appropriately, they can provide treated water in accordance with regulations. In addition, only purity-oriented approaches are far from providing the necessary sustainability, and raw material and water recovery approaches are also considered. Membrane processes stand out because of the high availability of the high quality water they produce and the high potential for raw material recovery from concentrated streams. Synthetic cobalt solutions were prepared using $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Nanofiltration (NF-DK, GE) and reverse osmosis membranes (RO-CA, GE) were used at different pH (≈ 6 and 9) and operating pressure (225-400 psi). For cobalt removal, the effect of membrane types, pH and pressure is aimed to reveal optimum operating conditions. After these studies, the cobalt concentrations (40 and 800 mg / L) in the membrane concentrates will be simulated to recover the cobalt remaining in the concentrate by cementation process. Thus, it is aimed to increase the process feasibility by recycling the valuable raw materials and to reduce the pollution load of the concentrated currents which are critical for purification. The effects of mixing speed (200,300 and 400 rpm), temperature (20, 30 and 40°C) and stoichiometric ratios (Fe: Co=1:1, 1:2, 2:1) in the cementation process were also evaluated. As a result, it has been found that cobalt element can be effectively removed from model solutions by membrane processes. In addition, optimum operating parameters have been determined. The most unique aspect of the thesis is the purification of concentrated currents and the recovery of raw materials with cementation process.

Keywords: Cobalt, Nanofiltration, Reverse Osmosis, Membrane, Sementation.

2019, 108 pages

TEŞEKKÜR

Öncelikle bu çalışmamda bana yardımlarını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Hasan KÖSEOĞLU hocama teşekkürlerimi ve minnettarlığımı sunarım.

Yüksek lisansım boyunca laboratuvar çalışmalarında her zaman yanımda olan arkadaşım Pelin KAPLAN'a ve laboratuvar çalışmalarında bilgisini bana aktaran arkadaşım Saadet ACAR'a teşekkür ederim.

Maddi ve manevi açıdan hep yanımda olan babam İbrahim ÇÖL, annem Mürüvvet ÇÖL ve kardeşim Yalçın ÇÖL'e teşekkürlerimi sunarım.

Yasin ÇÖL
ISPARTA, 2019



ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Membran gözenek boyutlarına göre sınıflandırılması	20
Şekil 2.2. Basınç tahrikli membran sisteminin şematik gösterimi	23
Şekil 2.3. Membran akım türlerinin gösterimi	24
Şekil 2.4. Membran türlerinin şematik diyagramları.....	25
Şekil 2.5. HF membran modülünün kesiti.....	27
Şekil 2.6. Spiral sarım membran modülü	28
Şekil 3.1. SEPA CF II, Osmonics membran test ünitesi.....	40
Şekil 3.2. Çapraz akış ve debi arasındaki korelasyon	41
Şekil 3.3. IKA Labortechnik RW 20 DZM ve Elma Elmasonic S80H Ultrasonik cihazları	44
Şekil 4.1. pH'ın NF membranında, akı üzerine etkisi (besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=225 psi, besleme suyu sıcaklığı=20±2°C, konsantrasyon=10 mg/L).....	49
Şekil 4.2. pH'ın NF membranında, akı üzerine etkisi (besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=225 psi, besleme suyu sıcaklığı=20±2°C, konsantrasyon=200 mg/L).....	49
Şekil 4.3. pH'ın RO membranında, akı üzerine etkisi (besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=225 psi, besleme suyu sıcaklığı=20±2°C, konsantrasyon=10 mg/L).....	50
Şekil 4.4. pH'ın RO membranında, akı üzerine etkisi (besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=225 psi, besleme suyu sıcaklığı=20±2°C, konsantrasyon=200 mg/L).....	50
Şekil 4.5. pH'ın RO membranında, akı üzerine etkisi (besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=400 psi, besleme suyu sıcaklığı=20±2°C, konsantrasyon=10 mg/L).....	51
Şekil 4.6. pH'ın RO membranında, akı üzerine etkisi (besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=400 psi, besleme suyu sıcaklığı=20±2°C, konsantrasyon=200 mg/L).....	52
Şekil 4.7. Membran tipinin akı üzerine etkisi (pH=doğal pH; besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=225 psi, konsantrasyon= 10 mg/L besleme suyu sıcaklığı=20±2°C).....	53
Şekil 4.8. Membran tipinin akı üzerine etkisi (pH=doğal pH; besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=225 psi, konsantrasyon= 200 mg/L besleme suyu sıcaklığı=20±2°C).....	53
Şekil 4.9. Membran tipinin akı üzerine etkisi (pH=9; besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=225 psi; konsantrasyon=10mg/L; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C).	54
Şekil 4.10. Membran tipinin akı üzerine etkisi (pH=9; besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=225 psi; konsantrasyon=200mg/L; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C).....	54
Şekil 4.11. Basıncın farklı membranlarda akı üzerine etkisi (pH=doğal pH; besleme debisi=4,5 L/dak.; konsantrasyon=10 mg/L; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C).....	55
Şekil 4.12. Basıncın farklı membranlarda akı üzerine etkisi (pH=doğal pH; besleme debisi=4,5 L/dak.; konsantrasyon=200 mg/L; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C).....	56

Şekil 4.13. Basıncın farklı membranlarda akı üzerine etkisi (pH=9; besleme debisi=4,5 L/dak.; konsantrasyon=10 mg/L; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C).....	56
Şekil 4.14. Basıncın farklı membranlarda akı üzerine etkisi (pH=9; besleme debisi=4,5 L/dak.; konsantrasyon=200 mg/L; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C).....	57
Şekil 4.15. Konsantrasyonun NF membranında, akı üzerine etkisi (pH=doğal pH; besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=225 psi; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C).....	58
Şekil 4.16. Konsantrasyonun NF membranında, akı üzerine etkisi (pH=9; besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=225 psi; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C).	58
Şekil 4.17. Konsantrasyonun RO membranında, akı üzerine etkisi (pH=doğal pH; besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=225 psi; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C).....	59
Şekil 4.18. Konsantrasyonun RO membranında, akı üzerine etkisi (pH=9; besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=225 psi; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C).	59
Şekil 4.19. Konsantrasyonun RO membranında, akı üzerine etkisi (pH=doğal pH; besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=400 psi; konsantrasyon=200 mg/L; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C).	60
Şekil 4.20. Konsantrasyonun RO membranında, akı üzerine etkisi (pH=9; besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=400 psi; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C).	60
Şekil 4.21. EDTA'nın NF membranında, akı üzerinde etkisi (Besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç= 225 psi; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C)	61
Şekil 4.22. pH'nin NF membranında kobalt giderimi üzerine etkisi (Besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=225 psi; konsantrasyon=10 mg/L; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C).....	62
Şekil 4.23. pH'nin NF membranında kobalt giderimi üzerine etkisi (Besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=225 psi; konsantrasyon=200 mg/L; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C).	62
Şekil 4.24. pH'nin RO membranında kobalt giderimi üzerine etkisi (Besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=225 psi; konsantrasyon=10 mg/L; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C).....	63
Şekil 4.25. pH'nin RO membranında kobalt giderimi üzerine etkisi (Besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=225 psi; konsantrasyon=200 mg/L; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C).	64
Şekil 4.26. pH'nin RO membranında kobalt giderimi üzerine etkisi (Besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=400 psi; konsantrasyon=10 mg/L; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C)	64
Şekil 4.27. pH'nin RO membranında kobalt giderimi üzerine etkisi (Besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=400 psi; konsantrasyon=200 mg/L; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C).	65
Şekil 4.28. Farklı tipteki membranların kobalt giderimi üzerine etkisi (pH=doğal pH; besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=225 psi; konsantrasyon=10 mg/L; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C).....	66

Şekil 4.29. Farklı tipteki membranların kobalt giderimi üzerine etkisi (pH=doğal pH; besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=225 psi; konsantrasyon=200 mg/L; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C). ...	67
Şekil 4.30. Farklı tipteki membranların kobalt giderimi üzerine etkisi (pH=9; besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=225 psi; konsantrasyon=10 mg/L; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C).	67
Şekil 4.31. Farklı tipteki membranların kobalt giderimi üzerine etkisi (pH=9; besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=225 psi; konsantrasyon=200 mg/L; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C).	68
Şekil 4.32. Basıncın farklı tipteki membranlardaki kobalt giderimi üzerine etkisi (pH=doğal pH; besleme debisi=4,5 L/dak.; konsantrasyon=10 mg/L; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C).	69
Şekil 4.33. Basıncın farklı tipteki membranlardaki kobalt giderimi üzerine etkisi (pH=doğal pH; besleme debisi=4,5 L/dak.; konsantrasyon=200 mg/L; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C).	69
Şekil 4.34. Basıncın farklı tipteki membranlardaki kobalt giderimi üzerine etkisi (pH=9; besleme debisi=4,5 L/dak.; konsantrasyon=10 mg/L; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C).	70
Şekil 4.35. Basıncın farklı tipteki membranlardaki kobalt giderimi üzerine etkisi (pH=9; besleme debisi=4,5 L/dak.; konsantrasyon=200 mg/L; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C).	70
Şekil 4.36. Konsantrasyonun NF membranındaki kobalt giderimi üzerine etkisi (pH=doğal pH; besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=225 psi; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C).	72
Şekil 4.37. Konsantrasyonun NF membranındaki kobalt giderimi üzerine etkisi (pH=9; besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=225 psi; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C).	72
Şekil 4.38. Konsantrasyonun RO membranındaki kobalt giderimi üzerine etkisi (pH=doğal pH; besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=225 psi; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C).	73
Şekil 4.39. Konsantrasyonun RO membranındaki kobalt giderimi üzerine etkisi (pH=9; besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=225 psi; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C).	73
Şekil 4.40. Konsantrasyonun RO membranındaki kobalt giderimi üzerine etkisi (pH=doğal pH; besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=400 psi; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C).	74
Şekil 4.41. Konsantrasyonun RO membranındaki kobalt giderimi üzerine etkisi (pH=9; besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=400 psi; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C).	74
Şekil 4.42. EDTA bileşiğinin NF membranındaki kobalt giderimi üzerine etkisi (Besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=225 psi; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C).	75
Şekil 4.43. 200,300,400 rpm karıştırma hızlarında kobalt kazanımları (Co/Fe: 1/1, Co Konsantrasyonu: 40 mg/L, sıcaklık: 20 °C)	77
Şekil 4.44. 200,300,400 rpm karıştırma hızlarında kobalt kazanımları (Co/Fe: 2/1, Co Konsantrasyonu: 40 mg/L, sıcaklık: 20 °C)	78
Şekil 4.45. 200,300,400 rpm karıştırma hızlarında kobalt kazanımları (Co/Fe: 1/2, Co Konsantrasyonu: 40 mg/L, sıcaklık: 20 °C)	78

Şekil 4.46. 200,300,400 RPM karıştırma hızlarında kobalt kazanımları (Co/Fe: 1/1, Co Konsantrasyonu: 40 mg/L, sıcaklık: 30 °C)	79
Şekil 4.47. 200,300,400 RPM karıştırma hızlarında kobalt kazanımları (Co/Fe: 2/1, Co Konsantrasyonu: 40 mg/L, sıcaklık: 30 °C)	79
Şekil 4.48. 200,300,400 RPM karıştırma hızlarında kobalt kazanımları (Co/Fe: 1/2, Co Konsantrasyonu: 40 mg/L, sıcaklık: 30 °C)	80
Şekil 4.49. 200,300,400 RPM karıştırma hızlarında kobalt kazanımları (Co/Fe: 1/1, Co Konsantrasyonu: 40 mg/L, sıcaklık: 40 °C)	81
Şekil 4.50. 200,300,400 RPM karıştırma hızlarında kobalt kazanımları (Co/Fe: 2/1, Co Konsantrasyonu: 40 mg/L, sıcaklık: 40 °C)	81
Şekil 4.51. 200,300,400 RPM karıştırma hızlarında kobalt kazanımları (Co/Fe: 1/2, Co Konsantrasyonu: 40 mg/L, sıcaklık: 40 °C)	82
Şekil 4.52. 200,300,400 RPM karıştırma hızlarında kobalt kazanımları (Co/Fe: 1/1, Co Konsantrasyonu: 800 mg/L, sıcaklık: 20 °C)	83
Şekil 4.53. 200,300,400 RPM karıştırma hızlarında kobalt kazanımları (Co/Fe: 2/1, Co Konsantrasyonu: 800 mg/L, sıcaklık: 20 °C)	83
Şekil 4.54. 200,300,400 RPM karıştırma hızlarında kobalt kazanımları (Co/Fe: 1/2, Co Konsantrasyonu: 800 mg/L, sıcaklık: 20 °C)	84
Şekil 4.55. 200,300,400 RPM karıştırma hızlarında kobalt kazanımları (Co/Fe: 1/1, Co Konsantrasyonu: 800 mg/L, sıcaklık: 30 °C)	85
Şekil 4.56. 200,300,400 RPM karıştırma hızlarında kobalt kazanımları (Co/Fe: 2/1, Co Konsantrasyonu: 800 mg/L, sıcaklık: 30 °C)	85
Şekil 4.57. 200,300,400 RPM karıştırma hızlarında kobalt kazanımları (Co/Fe: 1/2, Co Konsantrasyonu: 800 mg/L, sıcaklık: 30 °C)	86
Şekil 4.58. 200,300,400 RPM karıştırma hızlarında kobalt kazanımları (Co/Fe: 1/1, Co Konsantrasyonu: 800 mg/L, sıcaklık: 40 °C)	87
Şekil 4.59. 200,300,400 RPM karıştırma hızlarında kobalt kazanımları (Co/Fe: 2/1, Co Konsantrasyonu: 800 mg/L, sıcaklık: 40 °C)	87
Şekil 4.60. 200,300,400 RPM karıştırma hızlarında kobalt kazanımları (Co/Fe: 1/2, Co Konsantrasyonu: 800 mg/L, sıcaklık: 40 °C)	88

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 1.1. Alınan kobalt çözeltisinin membran prosesleri ile giderimlerinin teyit edilmesi.....	3
Çizelge 1.2. 1:1 oranındaki Kobalt/Demir liçlendirmesi.....	3
Çizelge 1.3. 2:1 oranındaki Kobalt/Demir liçlendirmesi.....	4
Çizelge 1.4. 1:2 oranındaki Kobalt/Demir liçlendirmesi.....	5
Çizelge 2.1. Membran yapımında kullanılan çeşitli polimerler	20
Çizelge 2.2. Farklı proseslerde kullanılan sürücü kuvvetler.....	28



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Co	Kobalt
ROT	Reaktif Oksijen Türleri
WC	Tungsten karbür
CoO	Kobalt oksit
⁶⁰ Co	Kobalt-60 izotopu
CoAsS	Kobaltit
CoAs ₂	Smaltit
Co ₃ (AsO ₄) ₂ .8H ₂ O	Eritrit
CAS	Chemical Abstract Services
CrCoMo	Vittalium
LD50	Lethal Doz
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
TWA	Zaman ağırlıklı ortalama maruz süresi
TLV	Eşik değer sınırı
TWA/TLV	Zaman ağırlıklı ortalama maruz süresi/Eşik değer sınırı
NIOSH	Ulusal İş Sağlığı ve Güvenliği Enstitüsü
MoM	Metal-on-Metal
MF	Mikrofiltrasyon
UF	Ultrafiltrasyon
NF	Nanofiltrasyon
RO	Ters Osmoz
HF	Hallow Fiber
EDR	Elektrodiyaliz
ΔP	Basınç farkı
ΔT	Sıcaklık farkı
ΔC	Konsantrasyon farkı
ΔE	Elektriksel potansiyel farkı
MWCO	Moleküler ağırlık kesme değeri
Co	Kobalt
EDTA	Etilen diamin tetra asetik asit
CA	Selüloz asetat
CO ₂	Karbon dioksit
Na ₂ CO ₃	Sodyum karbonat
Zn	Çinko
As	Arsenik
Cu	Bakır
Sb	Antimon
Cd	Kadmiyum
Sb ₂ O ₃	Antimon trioksit
HSbO ₂	Hidrojen (III) dioksoantimoniato
C	Karbon
Fe	Demir
Cd	Kadmiyum
CdS	Kadmiyum Sülfat
Pb	Kurşun
Mn	Mangan
APS	Amonyum persülfat

NaS	Sodyum sülfat
AsO ₃	Arsenik trioksit
Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Kobalt nitrat hekza hidrat
NaOH	Sodyum hidroksil
NH ₃	Nitrik asit
LMH	L/m ² sa
rpm	Döndürme hızı



1.GİRİŞ

Sanayileşmenin bir sonucu olarak ağır metallerin kontrolsüz olarak doğaya serbestçe salınması insanlar, bitkiler ve hayvanlar açısından önemli bir çevre problemi yaratmaktadır (Das vd., 2006). Kobaltta ağır metallerden birisi olmakla, süper alaşımların, sement karbürlerin, seramiklerin, pigmentlerin ve katalizörlerin üretiminde kullanılmaktadır. Dünya genelinde kobalt rezervlerinin dörtte birinin kullanıldığı belirtilmiştir. Bu yüzyılda kullanılan kobalt rezervleri ile kobalt içeren piller ve bataryalar üretilmiştir. Bu piller ve bataryalar; lityum kobalt oksit, nikel kadmiyum bataryalar, ve nikel-metal hidroksit bataryaları olmuştur.

Kobalt tüketiminin 2004 ile 2016 yılları arasındaki tüketim oranları kıyaslandığında sırasıyla tüketim miktarları 46.000 ton ve 95.000 ton olmuştur (Asian Metal, 2017). Dünya'daki en hızlı kobalt üretimi ve tüketimi Çin tarafından yapılmaktadır. Çin, 2007'den beri en büyük işlenmiş kobalt üreticisi ve tüketicisi konumundaki ülke olmuştur (Harper vd., 2012).

Kobaltın liç yöntemiyle ayrılması ile alakalı birçok çalışma yapılmıştır. Kobalt cevherinin, bakırın, arseniğin ve antimonun bileşikleriyle liç yöntemi ile ayrılması önemli bir yere sahiptir. Hızlı endüstrileştirmenin etkisinden dolayı ağır metallerin (özellikle kobalt) yüksek oranda geri dönüştürülebilir kaynaklar olarak geri kazanılması gerekmektedir (Testa vd., 2004, Yu vd., 2008, Mu vd., 2010). Liç işlemlerinin sonucunda %90 seviyelerine kadar giderim verimleri elde edilse de başka bazı çalışmalarda bu giderim verimlerinin düşük olduğu göz önünde bulundurulmalıdır. Kullanılan kobalt ve diğer kimyasalların fiyatları hesaplandığında liç işlemleri işletmeler açısından ciddi rakamlara ulaşabilmektedir.

Endüstriyel atıklardan ağır metallerin giderilmesinde geleneksel arıtma tesislerinin bu tür ağır metallerin biyolojik olarak arıtımında verimsiz olması nedeniyle farklı yöntemlere başvurulmuştur (Das vd., 2006). Bu yöntemlerden birisi olarak membran prosesleri gösterilmiş ve kobaltın giderilmesi üzerine

alışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda farklı pH'larda giderim verimleri üzerinde birçok tartışma söz konusu olmuştur. Choo vd., (2002) dört farklı membran tipi ile pH 8,5 civarında Nanofiltrasyon (NF) membranları ile kobaltın tamamen giderildiğini belirtmiştir. Bunun aksine Gherasim vd., (2015) tarafından yapılan çalışmada AFC-40 membranı ile pH 3-4 arasında %90 giderim veriminin olduğu belirtilmiştir. Bu durum, farklı membran tiplerinin farklı işletme şartlarında ne kadar değişken bir giderim yaptığıının göstergesi olmuştur.

1.1. Motivasyon ve Amaç

Membran proseslerinin yapılan çalışmalardan yola çıkarak, bu tezin amacı, saf suya eklenen kobalt klorür bileşiğinin farklı işletim şartlarında membran prosesleri ile gideriminin test edilmesidir. Ayrıca sementasyon prosesi ile demir kullanılarak kobaltın sudan katı formda geri kazanılarak uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Bu konuda yapılan bütün çalışmalar kobaltın atıksulardan rahat bir şekilde gideriliğinin bir göstergesi olarak kabul edilmiştir. Bu tez kapsamında, membran proseslerinde uygulanan işletme parametrelerinin optimize edilerek maliyetin azaltılması hedeflenmiştir. Ayrıca kobaltın katı formda geri kazanılması da tezin özgün yanlarından birini oluşturmaktadır. Bu yaklaşım gelecekte uygulanacak konsantre arıtımı ve konsantre akımlardan değerli hammadde geri kazanımı konusunda öncülük yapacaktır.

Tez kapsamında yapılan çalışmalar 6aşağıda özetlenmiştir:

- İki farklı membran türünün (NF ve RO) kobalt giderimindeki etkisi
- Membran basınçlarının (225 psi ve 400 psi) kobalt giderimine etkisi
- Yapılan sementasyon prosesi ile kobaltın katı formda geri kazanılması

Kurulan hipotez ise şu şekilde belirtilmiştir:

Hipotez: *Endüstriyel atıksular ve cevherlerin işlenmesinden sonra çıkan atıksular, çevreye yapacağı zararlı etkilerden dolayı membran prosesleri ile arıtılacaktır. Entegre edilen sementasyon prosesi ile kobalt geri kazanılacaktır. Böylece hem etkin bir arıtma hem de değerli madde geri kazanımı sağlanarak maliyet avantajı elde edilmeye çalışılacaktır. Sunulan yaklaşım temiz üretim yaklaşımları*

kapsamında değerlendirilebilir. Sementasyon reaktifi olarak demirin seçilmesi ucuzluk ve kolay bulunabilirlik bağlamında gerçek ölçekli endüstriyel uygulamalar için büyük avantaj sağlayabilecek potansiyeldedir.

1.2. Deneysel Yaklaşım

Bu deneyler materyal ve metot kısmında daha detaylı verilmiş olup, daha detaylı verilmiştir. Oluşturulan deneysel matrisler Çizelge 1.1., 1.2., 1.3., 1.4'te belirtilmiştir.

Çizelge 1.1. Membran prosesleri ile kobalt giderimlerinin belirlenmesi

Deney no	Membran Tipi	Membran basıncı (psi)	pH	Kobalt konsantrasyonu (mg/L)
1	NF	225	orj.	10
2	NF	225	orj.	200
3	NF	225	9	10
4	NF	225	9	200
5	RO	225	orj.	10
6	RO	225	orj.	200
7	RO	225	9	10
8	RO	225	9	200
9	RO	400	orj.	10
10	RO	400	orj.	200
11	RO	400	9	10
12	RO	400	9	200
13	NF	225	orj.	200+EDTA
14	NF	225	9	200+EDTA

Çizelge 1.2. 1:1 oranındaki kobalt/demir sementasyonu

Deney no	Sıcaklık (°C)	Karıştırma Hızı (RPM)	Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)
1	20	200	40
2	30	300	40
3	40	400	40
4	20	200	40
5	30	300	40
6	40	400	40
7	20	200	40
8	30	300	40
9	40	400	40
10	20	200	800
11	30	300	800
12	40	400	800
13	20	200	800
14	30	300	800
15	40	400	800
16	20	200	800
17	30	300	800
18	40	400	800

Çizelge 1.3. 2:1 oranındaki kobalt/demir sementasyonu

Deney no	Sıcaklık (°C)	Karıştırma Hızı (RPM)	Başlangıç Konstrasyonu (mg/L)
19	20	200	40
20	30	300	40
21	40	400	40
22	20	200	40
23	30	300	40
24	40	400	40
25	20	200	40
26	30	300	40
27	40	400	40
28	20	200	800
29	30	300	800
30	40	400	800
31	20	200	800
32	30	300	800
33	40	400	800
34	20	200	800
35	30	300	800
36	40	400	800

Çizelge 1.4. 1:2 oranındaki kobalt/demir sementasyonu

Deney no	Sıcaklık (°C)	Karıştırma Hızı (RPM)	Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)
37	20	200	40
38	30	300	40
39	40	400	40
40	20	200	40
41	30	300	40
42	40	400	40
43	20	200	40
44	30	300	40
45	40	400	40
46	20	200	800
47	30	300	800
48	40	400	800
49	20	200	800
50	30	300	800
51	40	400	800
52	20	200	800
53	30	300	800
54	40	400	800

2. KAYNAK BİLGİSİ

2.1. Kobalt Hakkında Genel Bilgi

Kobalt (Co), atom numarası 27, atomik kütlesi 58,9 olan kristal yapıda, gümüş-gri renkli, kübik yapıya sahip bir elementtir. Erime ve kaynama noktası sırasıyla 1495 °C ve 2870 °C'dir. Saf kobalt metali çelik-gri, parlak bir görünüme sahip olsa da sünek ve kırılgan bir metaldir. Manyetik özelliklere sahiptir. Karboksilik asitlerin en önemli Co(II) tuzları, format, asetat, sitrat, naftenat, linoleat, oleat, oksalat, resinat, stearat, süksinat, sülfamat ve 2-etilheksanoattır. Biyolojik olarak önemli bir kobalt bileşiği, kobaltın, porfirinlere benzer bir korrin halkasına katılan dört pirit rolüyle komplekslendiği, B12 vitamini (siyanocobalamin ve hidroskobala-min)'dir (Lison 2015). Kobalt sözcüğü "goblin" anlamına gelen, madenciler tarafından batıl bir terimden türetilmiştir (Wikipedia, 2018).

Co, yeryüzünde +2 ve +3 bileşikler halinde bulunmaktadır. Ancak oksidasyon durumlarında bu değer -3 ile +5 arasında değişmektedir. Normal koşullardaki oksidasyon bileşiklerde +2 durumunda çok rastlanılmaktadır [Kobalt (II)]. Kobalt tuzları ise su içerisinde pembe bir renk verip, $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6$ oluşturmaktadır. Klor eklendiğinde ise $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ bileşiğine dönüşmektedir ve mavi renk vermektedir. Kobalt, boraks alev testinde hem okside olurken, hem de mavi bir renk ortaya çıkarmaktadır (Rutley, 2012).

H_2O_2 varlığında Co(II) iyonları, Fenton benzeri bir mekanizma yoluyla hidroksil radikalleri üretebilir ve Co(II) iyonlarının oksidasyon potansiyeli, bu radikallerin oluşumunu kolaylaştırmak için şelatlandırıcı maddeleri (ör; 1,10-fenantrolin) ile modüle edilebilir (Kadiiska vd., 1989). Kobalt metali, Reaktif Oksijen Türlerinde (ROT) ortam oksijeni termodinamik olarak azaltabilir. Bununla birlikte, bu işlemin kinetiği, kobalt metal parçacıklarının yüzeyindeki zayıf oksijen bağlama kapasitesinin bir sonucu olarak yavaştır (Kadiiska vd., 1989; Mao vd., 1996). Tungsten karbür (WC) parçacıklarının (yani sert metal tozlarında) mevcudiyetinde, ROT'ta kobalt metali ile oksijenin indirgenmesi, WC

parçacıklarının yüzeyinde katalize edilir ve çözünür kobalt katyonları daha büyük miktarlarda üretilir (Lison vd., 1995; Keane vd., 2002).

Kobaltın bazı bilinen oksitlenmiş bileşikleri vardır. Yeşil kobalt(II) oksit adı verilen CoO, kaya tuzu yapısına sahiptir. Su ve oksijen yardımıyla çok kolayca kahverengi kobalt denilen Kobalt(III) hidroksite dönüşür. 600-700 °C'de kahverengi kobalt, spinel bir yapıda olan mavi kobalta (Co(II, III) (OH)₃) dönüşmektedir (Greenwood ve Earnshaw 1997). Düşük sıcaklıklardaki kobalt oksitler antiferromanyetik özelliği göstermektedir (Petitto vd., 2008).

Halojenlerle yaptığı 4 adet bileşik türü olarak; Kobalt(II) florür (CoF₂, pembe), kobalt(II) klorür (CoCl₂, mavi), kobalt(II) bromür (CoBr₂, yeşil), kobalt(II) iyodür (CoI₂ mavi-siyah) bilinmektedir. Susuz ve hidratlı yapıdadır. Susuz diklorür mavi renginde iken, hidratta kırmızı renge dönüşür (Greenwood ve Earnshaw, 1997).

2.1.1. Tarihi

Kobalt bileşikleri tarihte camlara, seramiklere mavi renk vermesi için kullanılmıştır. Mısır'da heykellere, M.Ö 3000 yılından itibaren Pers takılarında, Pompei harabelerinde ve Çin'de hüküm sürmüş Tang ve Ming hükümdarlarından kalma eşyalarda kullanılmıştır (Britannica, 2018).

Camların maviye boyanmasında kullanılan kobalt, Uluburun batığı kazısında bulunan M.Ö 14'e ait mavi cam külçesinde kobalt varlığı gözlenmiştir (Pulak, 1998, Hendersen, 2000). En eski kobaltlandırılmış cam, Mısır'ın 18. Hanedanlığı tarafından yapılmıştır. Ancak kullanılan kobaltın kaynağı hakkında bilgiler bilinmemektedir (Rehren, 2003, Lucas, 2003).

İsveçli kimyager "Georg Brandt (1694-1768)", kobaltın, bizmut ve diğer metallerden farklı, önceden bilinmeyen bir element olduğunu, 1735 yılında keşfetmiştir. Brandt, bu bileşiği yarı-metal olarak adlandırmıştır (Brandt, 1746; Wang, 2006). Kobaltın camlardaki mavi rengin kaynağının olduğunu belirtmiş

ve tarih öncesinden beri keşfedilmiş ilk metal olduğunu belirtmiştir (Weeks, 1932).

1938'de kobalt-60 izotopunun (^{60}Co) keşfini John Livingood ve Glenn T. Seaborg tarafından yapılmıştır. Daha sonra 1950'li yıllarda Kolombiya üniversitesinde radyoaktif beta bozulmasında parite ihlali oluşturması için ^{60}Co izotopu kullanılmıştır (Wu, 1957; Wróblewski, 2018).

2.1.2. Dünya'daki kobalt rezervleri

Kobalt, Dünya yerkabuğunun sadece %0,001'ini oluşturan ender elementlerden birisidir. En önemli mineralleri kobaltit (CoAsS), smaltit (CoAs_2) ve eritrit [$\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$]'tir. Kobalt genellikle gümüş, nikel, kurşun, bakır ve demir cevherleri ile birlikte ortaya çıkmaktadır. Çin'de 2011 yılında 82.000 ton kobalt rafine edilmiştir (Cobalt Development Institute, 2011). Şarj edilebilir piler ve uçak motorları yapmak için kobalt tüketiminin, 2012'den 2016 yılına kadar %6-8 arasında artabileceği tahmin edilmiştir (Shedd, 2013).

Amerika Birleşik Devletleri Jeolojik Araştırma Enstitüsü, kobalt rezervlerinin 6.900.000 metrik ton olarak belirlemiştir (USGS, 2019). Demokratik Kongo Cumhuriyeti ise küresel çapta kobaltın %63'ünü üretmektedir. 2025 yılında Glencore PLC gibi ünlü madencilik şirketlerinin üretimlerini geliştirmesi halinde bu üretim %73'e kadar çıkacağı belirtilmiştir. Bloomberg Yeni Enerji Finansmanı tarafından yapılan istatistiksel tahmini, 2030 yılındaki kobalt talebi, 2017 yılındakine göre 47 kat daha fazla olacağı yönündedir (Wilson, 2017).

2.2. Kobaltın Kullanım Alanları

2.2.1. Endüstriyel alanda kobalt kullanımı

Chemical Abstract Services (CAS) Tescili, yaklaşık 5000 alایشın kobaltını listelemektedir. Kobalt alایشımlarının en önemli avantajları, yüksek erime sıcaklığı, mukavementlerinin ve oksidasyonlara karşı direncinin iyi olmasıdır.

Süper kobalt alaşımları ile, krom ve diğer metaller ile yapılan alaşımlar ağır aşınmaya maruz kalan kesici aletler ve yüzeyler için kullanılmaktadır (Lison, 2015). Nikel-kobalt bazlı alaşımlar performansları sebebi ile gaz türbin ve uçak jet motorlarının türbin kanatları için uygun bir materyal olarak görülmüştür (Donachie, 2002). Vittalium (CoCrMo) gibi diğer alaşımlar kalça ve diz replasman protezlerini üretmek için kullanılmaktadır (Lison, 2015).

2.2.2. Medikal alanda kobalt kullanımı

Kobalt bazlı alaşımlar aşınmaya karşı dirençli olup, titanyum gibi zamanla yıpranmayan ortopedik implantların yapımında kullanılmıştır. 2000-2012 yılı içerisinde aşınmaya dayanıklı kobalt bileşikler, tungsten ve karbon içeren stellite alaşımlarında kullanılmıştır. Krom ve tungsten karbürü alaşımlar çok serttir ve aşınmaya karşı son derecede dayanıklıdır (Campbell, 2008). Vitallium gibi kobalt-krom-molibden alaşımından yapılmış protez parçalarında kullanılmıştır (Michel vd., 1991). Ayrıca diş protezleri için, alerjen etki gösteren nikel alaşımların yerine kullanılmıştır (Disegi, 1999). Alnico olarak bilinen alüminyum, nikel, kobalt ve demir ile samaryum ve kobalt (samaryum-kobalt mıknatıs) özel alaşımları özel mıknatıslarda kullanılmaktadır (Luborsky vd., 1957).

Kobalt bileşikler karbon nanotüplerin sentezi için nanoteknolojide de kullanılmaktadır (Delpeux vd., 2002). Geriye kalan kobalt kullanımı, mürekkep, plastik ve petrol endüstrisinde kullanılan farklı tipte tuzlara kadar gider. Kobalt bileşikler aynı zamanda çelik kuşaklı radyal lastikler için kauçuk yapıştırma aracı olarak kullanılmaktadır. Kobalt toprakta az bulunduğu için, hayvan gübrelerinde saflaştırılmış kobalt halinde bulunmaktadır. Bu da koyunlar ve sığırlardaki kobalt eksikliğini gidermek amacıyla kullanılmaktadır. Kobalt ayrıca, bazı demir-dirençli anemilerin tedavisi için tıp alanında kullanılmıştır (Coles, 1955). Ancak bu uygulama toksisitesinden dolayı, özellikle hipotiroidizm neden olmasından ötürü terk edilmiştir.

Tasarlanmış kobalt bazlı nanoparçacıklar [kobalt metal ve/veya kobalt (II, III) oksit], veri depolama, manyetik akışkanlar, kataliz ve nanotıp dahil olmak üzere geniş bir yelpazede teknolojik uygulamalar için üretilmiştir (Lu vd., 2007).

2.2.3. Pillerde kobalt kullanımı

Lityum kobalt oksit , lityum iyon pillerde çok yaygın kullanılan bir bileşiktir. Malzeme lityum ve kobalt oksit tabakalarından oluşur (Hawkins, 2001). Nikel kadmiyum (Armstrong vd., 1988) ve nikel metal hidrit (Zhang vd., 1999) pillerde nikelin oksidasyonunu iyileştirmek amacıyla kobalt kullanılmaktadır (Armstrong vd., 1988). Mobil cihazların bataryalarında bulunan kobalt (Castellano, 2017), elektrikli arabaların şarj edilebilen pillerinin içerisinde kobalt elementi kullanılmıştır (Cleantechnica, 2018).

2.2.4. Nükleer alanda kobalt kullanımı

Kobalt-60, gama ışınları üretmede önemli bir kaynak seçilmiş, nötronlarla etkileşimi sonucunda yüksek miktarda ve aktivitede (1.17 ve 1.33 MeV enerjileri olan gama ışınları) üretebilmiştir (Mandaville ve Fulbright, 1943). Bunun haricinde, ışın radyoterapisinde, tıbbi malzemelerde ve atıkların sterilizasyonunda, soğuk pastörizasyonda (Wilkinson ve Gould, 1998), endüstriyel radyografi ve yoğunluk ölçümleri (beton yoğunluk ölçümleri) için kullanılmaktadır. Cobalt-57, Mössbauer spektroskopisinde bir kaynak olarak kullanılır ve X-ışını floresan cihazlarında olası birkaç kaynaktan biridir (Mayer, 2001, Kalnicky ve Singhvi, 2001). Nükleer silah tasarımcıları Kobalt-60'ı bazen kobalt bombası olarak kullanmışlardır (Payne, 1977).

2.2.5. Biyolojik alanda kobalt kullanımı

Kobalt, tüm hayvanların metabolizması için gereklidir. B12 vitamini olarak da bilinen kobalamininin yapısında bulunan kobalt, önemli bir bileşen olarak görülmektedir (Yamada, 2013; Cracan ve Banerjee, 2013). Geviş getiren hayvanların içerisindeki bakteriler, kobalt tuzlarını B12 vitaminine

dönüştürebilmektedir. Toprak içerisindeki minimal kobalt varlığı, hayvanların sağlığının iyileştirilmesinde önemli bir kaynaktır. Eğer B12 vitamin kaynağı alınmaz ise günlük olarak 0,20 mg/kg olarak kobalt alınması gereklidir (Schwarz vd., 2000).

Yeni Zelanda'daki Kuzey Adası Volkanik Yaylası'nda, kobalt eksikliğinden dolayı meydana gelen çalı hastalığının sebebinin kobalt tuzlarının eksikliği ve besin zincirinde olmaması olduğu ileri sürülmüştür (McDowell, 2008).

B12'nin yanı sıra başka kobalt proteinleri de bilinmektedir. Bu proteinler insanlarda ve B12'nin korrin halkasını kullanmayan diğer memelilerde ortaya çıkan bir enzim olan metionin aminopeptidaz 2'yi içerir. Bir başka kortikal olmayan kobalt enzimi, nitrilleri metabolize eden bakterilerdeki bir enzim olan nitril hidratazdır (Kobayashi ve Shimizu, 1999). Kobalt karbonil, organik kimyasal madde içinde ve yüksek saflıkta metallerin hazırlanmasında katalizör olarak kullanılmaktadır (Lison, 2015).

2.3. Canlıların Günlük Kobalt Alımı

Kobalt, hayatta kalmak için önemi az olan bir elementtir. Kobaltın çözünebilir tuzları için, ölümcül doz (LD50) değeri 150-500 mg/kg olarak belirlenmiştir (Donaldson ve Beyersmenn, 2005). Amerika Birleşik Devletleri'nde (ABD) İş Sağlığı ve Güvenliği İdaresi, zaman ağırlıklı ortalama maruz kalma süresini (TWA) 0,1 mg/m³ olarak belirlemiştir. Ulusal İş Sağlığı ve Güvenliği Enstitüsü (NIOSH) ise 0,05 mg/m³ olarak belirlenmiştir. Yaşam ve sağlık sınırı değeri 20 mg/m³ olarak ölçülmüştür (NIOSH, 2018). Ölümcül dozdan daha az şekilde alınan kronik kobalt ise ciddi sağlık sorunlarını meydana getirmiştir. 1966 yılında Kanada'da bira köpüğünü stabile edilmesi için kobalt bileşikleri eklenmiştir. Sonuç olarak bunları tüketen bireylerde kardiyomiyopatisi adı verilen bir tür toksiksiteye neden olduğu görülmüştür (Morin vd., 1969, Barceloux ve Barceloux, 1999).

İnsanların yedikleri öğünlerde kobalt alımı değişken olmakla, günlük olarak 5-50 µg/gün arasında değiştiği belirtilmiştir. Bu alınan gıdalardaki kobalt genellikle inorganiktir. B12 vitamini ise kobalt alımının küçük bir kısmını ihtiva etmektedir (Nève, 1991). B12 vitamini sığır karaciğeri ve yumuşakçalarda bol bulunmaktadır (Lison, 2015).

1986-88 yılında Kanada’da yapılan bir araştırmada tüketilen gıdalardaki kobalt konsantrasyonunun ortalama 9,4 ng/gr olduğu belirtilmiştir. En yüksek konsantrasyonlar ise waffleda (76 ng/gr), mısır gevreğinde (74 ng/gr) ve patates cipsinde (70 ng/gr) tespit edilmiştir (Dabeka ve McKenzie, 1995). ABD’de 1984 yılında 230’dan fazla gıda maddesi incelenmiş, bu araştırma sonucunda 493 ile 1489 µg/gün arasında değerler elde edilmiştir (Lison, 2015).

2.4. Toprakçıl, Havacıl ve Sucul Ortamdaki Kobalt

Ayrışma süreci boyunca, kobalt ana yer kabuğu malzemesinden süzülür ve bitki ve hayvanlar tarafından kısmen alındığı toprak tortu sistemine girer. Çoğu toprakta toplam kobalt 0,1-50 µg/kg aralığındadır. Topraktaki kobalt konsantrasyonlarının artması, çamur ve fosfat bazlı gübrelerin uygulanması, kobalt içeren atık, madencilik, eritme, arıtma veya yanma gibi reaksiyonların ardından kaynaklanmaktadır (Lison, 2015).

Doğal ve antropojenik kaynaklar, kobaltın atmosfere salınmasına neredeyse eşit oranda katkıda bulunur. Atmosferdeki doğal kobalt konsantrasyonlarının kaynakları arasında, rüzgar kaynaklı karasal tozlar, deniz suyu spreyleri, yanardağlar, orman yangınları, karasal ve denizsel biyojenik emisyonlar sayılabilir. Atmosferdeki birincil antropojenik kobalt kaynakları, fosil yakıtların ve atık çamurun, fosfat gübrelerinin, madenciliğin ve kobalt içeren cevherlerin dönüşümü ile kobalt üreten veya işleyen endüstrilerdeki yakma prosesidir. Doğal alanlarda zemin hava konsantrasyonu 1 pg/m³, kentsel alanlarda ise bu konsantrasyon 40 ng/m³ kobalt olarak ölçülmüştür (Hamilton, 1994).

Kobalt, denizde 0,3 µg Co/L ortalama konsantrasyon değerindedir. Nehir, göl, kaynak, yer veya kuyu sularında ise çok az kobalt konsantrasyonu belirlenmiştir. İçme sularında ise 0,1 ile 5 µg/L arasında kobalt konsantrasyonuna rastlanılmıştır (Schroeder vd., 1967; Punsar vd., 1975).

2.5. Kobaltın Çevresel Sağlık Üzerine Etkileri

2.5.1. Mesleki kullanım

Kobalt tozları, bileşiklerin oluşturulmasında ya da sert metallerin işlenmesi sırasında ortama salınabilmektedir. Çalışma sırasında tipik konsantrasyonu 0,01 ile 1,7 mg/m³ arasında değişmektedir (Fairhall vd., 1949; Sprince vd., 1984; Kusaka vd., 1986; Meyer-Bisch vd., 1989; Swennen vd., 1993; Scansetti vd., 1998; Kraus vd., 2001). Sert metal endüstrilerinde yapılan presleme ve şekillendirme en kirletici faaliyetleri temsil etmektedir (Kumagai vd., 1996). Kobalt metali ve tungsten karbür tozlarına maruz kalınması durumu ABD'deki çimentolu karbür endüstrilerinde tespit edilmiştir (Stefaniak vd., 2009). Dış teknisyenleri ve elmas parlaticılar (Lahaye vd., 1984) düşük seviyede bile olsa kobalt maruziyetine uğramaktadır (Andersson vd., 1984; Leghissa vd., 1994). Sert metallerin işlenmesi için kullanılan sıvılar ve çalışma sıvıları aerosolleri olarak kullanılan kesme sıvılarındaki kobalt çözünmesinin önemi de vurgulanmıştır (Sjögren vd., 1980). Dünya genelindeki ülkelerde kobalt maruziyeti 0,02 ile 0,5 mg/m³ arasında değişmektedir.

Kobalta dair cilt maruziyeti ABD'deki toz işleme faaliyetleri yürütölen çimentolu karbür tesislerinde görölmüştür (Day vd., 2009). Kobaltın, yapay ter içinde çözünemediğine dair çalışmalar bulunmaktadır (Stefaniak vd., 2010). Özellikle metallerin işlenmesi sırasında insan cildi tarafından emilmektedir (Scansetti vd., 1994; Linnainmaa & Kiilunen, 1997, Larese Filon vd., 2004). Kobaltın, 20-500 nm düzeyinde Franz hücrelerine ya da ölmüş insan cildine adsorbe edildiği de görölmüştür (Larese Filon vd., 2013).

2.5.2. Medikal implantlar

Vitallium veya krom-kobalt alaşımları gibi kobalt içeren alaşımlar ve cerrahi implantlar sonucu vücut içerisine kobalt salınımı görülebilmektedir. Metal-on-Metal (MoM) kalça atro-plastileri, son yıllarda bu kobalt salınımından dolayı tartışmalara açık hale gelmiştir (Polyzois vd., 2012). Bir MoM protezinden yılda yaklaşık $6,7 \times 10^{13}$ - $2,5 \times 10^{15}$ metalik partikül (Polyzois vd., 2012) ve yaklaşık 106 metalik debris nanoparçacık (40 nm) salındığı tahmin edilmiştir (Anissian vd., 2001). Revizyon cerrahisi geçiren herhangi bir şikayeti olmayan hastalarda 0,4-6 µg/L arasında kobalt konsantrasyonları ölçülmüştür. Başarısız protez yapılan hastalardan alınan örneklerde, periprostetik sıvıda en yüksek 22 mg Co/L'ye kadar ölçülmüştür.

2.5.3. Mücevher ve takılar

Kobalt, özellikle ucuz mücevher ürünleri ve deri ile temas halindeki metalik tüketici ürünlerinden serbest bırakılabilir (Thyssen vd., 2010; Hamann vd., 2011).

2.5.4. Kobaltın kinetiği

Kobaltın, B12 vitamininin temel bir elementi olmasından başka insanlar üzerinde başka bir fizyolojik rolü gösterilmemiştir. 70 kg'lık bir insan vücudunda B12 vitamini formunda 1,1 mg kobalt bulunmaktadır (Nève, 1991). B12 vitamininin sadece % 50'sinin gastrointestinal sistem tarafından emildiği göz önüne alındığında, önerilen günlük B12 vitamini miktarı 2,4 µg 'dır (Food and Nutrition Board, 2004).

2.5.5. Kobaltın bjiyolojik izlenmesi

Bireylerde yapılan idrar ve kan testlerinde kobalt konsantrasyonlarının belirli seviyelerde olabileceği bulunmuştur. Bu değerler idrar için 2 µg/L (veya µg/g kreatinin) ve kan için ise 0,5 µg/L'nin altında olarak belirlenmiştir (Lauwerys ve

Hoet, 2001). 2009-2010 Ulusal Sağlık ve Beslenme Sınavı Araştırması'nda (2848 katılımcı) ICP-MS ile ölçülen kobalturinin geometrik ortalaması 0,393 µg/g kreatinin olarak ölçülmüştür (CDC, 2013). Belçika'da, ICP-MS ile ölçülen medyan idrar konsantrasyonunda (1022 kişinin örnekleri) kobalt metali maruziyetinin 0,199 µg/g kreatinin olduğu tespit edilmiştir. Bu tespit için, mesleki gruplardan ve özellikle hobiler veya ilaçlar yoluyla maruz kalmış kişilerden alınan veriler kullanılmıştır (Hoet vd.,2013). İdrardaki kobalt konsantrasyonu multivitamin alan ve Co içeren protezleri olan kişilerde gözlemlenmiştir (Hennig vd., 1992; Schaffer vd., 1999). Sigara içen kişilerin idrarlarında kobalt konsantrasyonlarının yüksek olduğu görülmüştür. Ancak kan değerlerinde bu artış gözlenmemiştir (Alexandersson, 1988).

Mesleki olarak kobalt bileşiklerine maruz kalanlarda, idrar atılımı ve metalin kan veya serum konsantrasyonu, maruziyetin biyolojik göstergeleri olarak değerlendirilmektedir. Çoğu biyolojik izleme çalışmaları sert metal işlerinde gerçekleştirilmiştir. Alexandersson ve Lidums (1979), işçiler tarafından sert metal tozlarına maruz kalan işçilerde kobaltın idrardan atılımını ölçmüştür. Bir haftalık süre boyunca işçilerden alınan idrar numunelerinde, kobalt konsantrasyonunun normalden 100 kat daha fazla olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Çalışma günlerinde alınan numunelerdeki kobalt konsantrasyonu, çalışılmayan günlere kıyasla daha yüksek çıkmıştır. Sabah saatlerinden itibaren 8 saatlik vardiya sonucunda kobalt konsantrasyonun 2 misli daha yüksek olduğu anlaşılmıştır. İşçilerin 4 haftalık tatilden sonraki değerlerinde düşüş görülmüştür. Bu dönem içerisinde kobalt konsantrasyonunun 60 µg/L'den 5 µg/L seviyesine kadar düştüğünü kanıtlamışlardır. Ancak bu son değer dahi hiç maruziyet yaşamamış bireylere kıyasla 10 kat daha yüksektir. Perdrrix vd., (1983), idrardaki kobalt konsantrasyonunun sonu ile başlangıcı arasındaki farkın gün maruziyetini yansıttığını bulmuştur. Cuma günü akşamında oluşan bu konsantrasyon artışı kümülatif maruziyetin bir göstergesidir. Pazartesi sabahı toplanan idrardaki kobalt konsantrasyonu uzun süreli maruziyet durumunu temsil etmektedir. 100 µg/m³ değerinin altındaki konsantrasyonlardaki maruziyetlerde dahi sert metal işçi grubunda, çalışma

haftaları ilerledikçe kobalt konsantrasyonun da arttığı belirtilmiştir (Scansetti vd., 1985).

Sert metal endüstrisindeki işçilerde, idrardaki kobalt konsantrasyonlarının, maruz kalmanın sona ermesini takip eden saatlerde hızla arttığı, maruziyetten yaklaşık 2-4 saat sonra emilimin zirve yaptığı ve bu değerden sonra azalmanın olduğunu belirtilmiştir (Apostoli vd., 1994). Kobalt hava ile ciğerlere alındığında solunum problemlerine neden olmaktadır (Elbagir vd., 2018). Ayrıca kronik temas cilt sorunlarına neden olur. Nikel ve kromdan sonra kobalt, kontakt dermatitin ana nedenidir (Basketter vd., 2003). Bu tip hastalıklar kobalt madencilerinde çok sık rastlanılan durumlardır (Xiangliang vd., 2009).

2.5.6. Kobaltın Mutajenik Etkileri

2.5.6.1. Deneysel veriler

Kobalt bileşiklerinin genetik toksikolojisi literatürde farklı araştırmacılar ve kurumlar tarafından araştırılmıştır (Leonard ve Lauwerys, 1990; Beyersmann ve Hartwig, 1992; Lison vd., 2001; De Boeck vd., 2003; IARC, 2006; NTP, 2011a,b). Kobalt bileşikleri nin prokaryot hücrelerde nispeten aktif olmadığı belirtilmiştir. Bu da kobalt bileşiklerinin diğer metallerden ayrı bir konumda değerlendirilmesine neden olmuştur (Rossman, 1981; Swierenga vd., 1987).

Memeli hücrelerinde yapılan araştırmada, kobalt(II) tuzlarının mutajenik bir etkisinin olduğu belirtilmiştir. De Boeck vd. (2003) tarafından da yeniden bu bulgular tekrarlanmıştır. Bu durumda en az iki durum gözlenmiştir.

- Kobalt (II) iyonlarının, Fenton benzeri bir mekanizma yoluyla DNA'yı parçalaması (Mao vd., 1996),
- Endojen olaylar veya diğer ajanların neden olduğu DNA hasarının onarılmasının önlenmesi yolunda dolaylı bir etkisinin olmasıdır (Sirover ve Loeb, 1976; Kasten vd., 1997).

Kobalt sülfatın karsinogenisite çalışmasında, kobalta maruz kalan farelerin akciğer tümör dokularında K-Ras onkojenindeki mutasyonları gözlemlenmiştir (NTP, 1998). Dokuz mutasyonun beşinde kodlanmış GTPase KRas proteininin kodon 12'sinde G-T transversleri olmuştur. Bunun sonucunda kobalt(II) bileşiklerinin oksidatif DNA hasarına neden olduğu da belirtilmiştir (NTP, 1998; Asmuss vd., 2000).

Bir WC-Co partikül süspansiyonunun DNA kırılmalarına dair birkaç araştırma yapılmıştır. WC-Co karışımı üzerinde bir dizi kobalt konsantrasyonları test edilmiştir. İzole edilmiş DNA'da tek metal başına kobalt metal parçacıklarının ortalama üç kat fazla DNA kopmasına (Anard vd., 1997) ve kültürlenmiş insan lenfositlerine neden olmuştur (Anard vd., 1997; Van Goethem vd., 1997; De Boeck vd., 1998).

WC-Co süspansiyonuna, kobalt metal partüküllerine kıyasla, artmış bir genotoksik aktivite mevcuttur (Van Goethem vd., 1997; De Boeck vd., 1998). WC-Co tarafından indüklenen mikronükleuslar, floresan hibridizasyon ile tanımlanmış ve bu parçacıkların anöjenik aktiviteye sahip olduğu düşünülmüştür. Bu faaliyete Co(II) iyonları aracılık etmektedir. Bu esnada, CoCl₂'ler yeniden ortamda oluşabilmektedir (De Boeck vd., 1998).

Kobalt-krom (CoCr) alaşımı partiküllerinin (0,5-5 µm çapında) primer insan fibroblastlarında yapay genotoksik etkilere (mikronükleus, γ-H2AX odakları) neden olduğu bildirilmiştir (Tsaousi vd., 2010). Kobalt nanopartiküller (metal ve Co₃O₄ oksit karışımı; 20 nm) yapay ortamda A549 hücrelerinde oksidatif stresin aracılık ettiği DNA hasarına neden olmuştur (Wan vd., 2012).

Tungsten-kobalt alaşımlı tozlar (Co<%5), yapay ortamda fare kas hücrelerinde reaktif oksijen türlerine ve oksidatif DNA hasarına neden olmuştur (Harris vd., 2011).

2.5.6.2. İnsanlar üzerindeki mutajenik etkileri

Muhtemel mutasyonlar olmasına karşılık yapılan bir çalışmada De Boeck vd., (2001), WC-Co sert metalinin genotoksik etkilerini incelemiştir. Kobalt içeren bu tozda tozun eşik sınır değeri/zaman ağırlıklı ortalaması olarak (TLV/TWA) eşdeğer ortalama olan $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ değeri alınmıştır. 3 grup üzerinden değerlendirilen bu araştırmada; rafineriden kobalt tozuna maruz kalan 35 işçi (ortalama yaş, $38,5 \pm 7,7$ yıl; dağılım 27,7-55,3); iki üretim tesisinden sert metal partiküllerine maruz kalan 29 işçi (ortalama yaş, $40,7 \pm 12,4$ yıl; aralık, 20,7-63,6); ilgili tesislerin idari bölümlerinden alınmış 27 kontrol hastası (ortalama yaş, $38,0 \pm 8,8$ yıl; dağılım, 23,3-56,4) oluşturulmuştur. Sigara içme alışkanlıkları her kişinin aynı olduğu belirtilmiştir. Kobalt ve sert metal işçilerinde (ort. 21,5, aralık, 5,0-82,5 ve 19,9) TLV/TWA'daki ortalama maruziyetle, idrardaki kobaltın ortalama ($\mu\text{g}/\text{g}$ kreatinin) seviyeleri tutarlıdır. Kobalt içeren tozlara maruz kalan işçilerde kontrollere kıyasla genotoksik etkilerde anlamlı bir artış saptanmamıştır. Kobalt ve sert metal tozlarına maruz kalan işçiler arasında herhangi bir genotoksisite olgusu tanımlanmamıştır. Gözlenebilen tek istatistiksel farklılık ise maruziyet yaşayan işçilerde kontrollere kıyasla daha yüksek bir sitokinez-bloke mikronükleus sıklığı görülmesidir. Ancak sigara içen ve sert metal tozlarına maruz kalan işçilerin daha yakın tıbbi gözetim gerektiren özel bir meslek grubu oluşturdukları sonucuna varılmıştır. Başka bir çalışmada ise düşük düzeyde kobalta ($0-10 \text{ g}/\text{m}^3$) maruz kalmış işçilerin, genotoksisite durumları ile karşılaşılabileceği sonucuna varılmıştır (Kirsch-Volders ve Lison, 2003).

2.5.7. Kobaltın kansorejen etkisi

2.5.7.1. Hayvanlar üzerine etkisi

Denek hayvanlarda yapılan çalışmada, kobalt oksitlerin bulunduğu ortamlarda lokal tümörlerin oluştuğu görülmüştür. Wehner vd., (1977) tarafından yapılan çalışmada, denekler 5 gün boyunca $7 \text{ mg}/\text{m}^3$ 'lük kobalt oksit solunumuna maruz bırakılmıştır. Ancak bu zaman içerisinde tümör insidantında anlamlı bir

artış görülmemiştir. Tek başına yapılan kobalt metali veya Vitallium alaşımı ile yapılan çalışmada, enjeksiyon bölgesinde karsinojenite varlığı görülmüştür.

%5'ten düşük kobalt içeren tungsten-kobalt alaşımının fare kasları üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir. Hızlı, agresif ve metastatik rabdomiyosarkomlar bakımından çalışan 7459 kişinin tungsten karbür-kobaltın akciğer kanseri ile olan ilişkisi gözlemlenmiştir. Bu çalışma sonucunda kobalt metali ile tungsten karbür partiküllerine eş zamanlı maruziyetin yoğunluğu ve süresi hakkında bir yorumlama yapılmıştır (Moulin vd., 1998). Wild vd., (2001), sinterleme öncesi sert metale maruz kalan işçilerin riskte olduğunu ve riskin maruziyet süresi, maruz kalma skorları ve kümülatif doz süresiyle arttığını göstermiştir. International Agency for Research on Cancer (IARC) ise yukarıdaki dayanımları göz önünde bulundurarak; “kobalt metali ile tungsten karbürün karsinojenisitesi için insanlarda sınırlı kanıt var” tespitine varmışlardır (IARC, 2006).

Tüchsen vd. (1996) tarafından yapılan çalışmada, porselen fabrikasında kobalt-aluminat spinele maruz kalan Danimarkalı kadınların akciğer kanseri ile ilişkisi incelenmiştir. Tesiste havadaki kobalt konsantrasyonu (sıklıkla $>1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$) yüksek olarak tespit edilmiştir. Yapılan çalışmada dayanıklılık ya da maruziyet yoğunluğu arasında bir ilişki kurulamamıştır. Maruz kalan grupta belirlenen sekiz kanserli vakalardan üçünün kısa bir süre boyunca kobalt spinele maruz kaldığı bilinmektedir. Ancak bu sonuçlara rağmen kobalt spinele maruz kalma ile ilişkili akciğer kanseri riskine dair sağlam bir kanıt bulunamamıştır.

2.6. Membran Teknolojileri

2.6.1. Membran tanımı

Membranlar belirli gözenek çapına sahip olan, mikro gözenekli elek sistemi olarak bilinen (Advance MFS, 2017) moleküler büyüklüğü bakımında ayırma işlemini sağlayan bir araçtır. 18. yüzyılda membran olgusu, bilim adamları tarafından incelenmiştir. Abb'e Nolet tarafından 1748 yılında diyafram içinden

su geçirme işlemine "osmoz" ismi vermiştir. 19 ve 20. yy'ın başlarında laboratuvar ölçekli çalışılan membranların endüstriyel ve ticari anlamda kullanımları mevcut değildi. Membran yapısı gereğince 3 fazdan oluşmaktadır. Traube ve Pfeffer, membranlarla yapılan solüsyon ozmotik basıncının ölçümlerini, wan't Hoff'un 1887'de ideal sulandırılmış solüsyonların davranışlarını açıklayan yasayı geliştirmek için kullanmışlardır. Ayrıca Maxwell ve diğerleri tarafından geliştirilen gazların kinetik teorisinin geliştirilmesinde seçici yarı geçirgen bir membran kullanılmıştır (Kitiş vd., 2009; Kucera, 2010).

Membran prosesler belirli türlerin geçişini engellemekte ve/veya kısıtlamaktadır. Bu prosesler türlerin kendi aralarında geçme oranlarını kontrol etmektedir. Böylelikle diğer ayırmalarda olduğu gibi bir süzüntü ve sznlen bileşenlerden ise ikinci bir ürün olarak konsantre akımı çıkmaktadır. Membran performansı ise akı ve tutma veya seçicilik faktörleri ile belirlenmektedir (Scott 1999).

2.6.2. Membranların yapılışı ve yapımında kullanılan materyaller

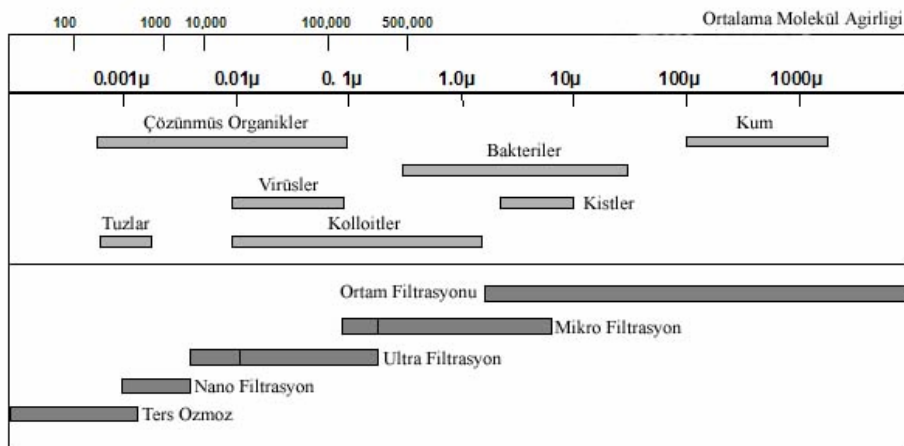
Membran prosesleri ayırma ve saflaştırma işlemlerin benimsenmesinden dolayı, membran materyallerinde, membran yapısı ve büyük ölçekli membranların yapılmaları açısından büyük bir ilerleme kaydedilmiştir (Li vd., 2008). Beckhold, 1907 yılında kabarcık testi yaparak belirlediği kademeli gözenek boyutunda nitroselüloz membranlarını hazırlamak için bir teknik geliştirmiştir. (Baker, 2004). Membranların geliştirilmesi, Loeb-Souriajan tarafından 1960'lı yıllarda yapılan ince selüloz asetat ile başlamıştır. (Li vd., 2008). Çizelge 2.1'de membran yapımında kullanılan çeşitli polimerler belirtilmiştir (Kitiş vd., 2009).

Çizelge 2.1. Membran yapımında kullanılan çeşitli polimerler (Kitiş vd., 2009)

Çeşitli polimer membran maddeleri		
Silikon	Polipropilen	Polifuran
Polisüfon	Selüloz asetat	Hidrofilik poliolefinler
Polikarbonat	Selüloz nitrat	Polialkilsülfon
Polivinilidendiflorid	Polieterimid	Sülfolanmış polistiren
Poliakrilonitril	Akrilikler	Polimetilmetaakriilat
Naylon 6	Karbon	Polivinilklorid
Naylon 6,6	Sülfolanmış polisülfon	Polieteramid
Aromatik poliamid	Polistiren	Polieterüre
Alümina	Alümina	Paslanmaz çelik

2.6.3. Membranların sınıflandırılması

Membranlar, Şekil 2.1'de gözenek çapı, membran ayırma işlemleri ve süzülen maddenin boyutuna göre sınıflandırılmıştır.



Şekil 2.1. Membran gözenek boyutlarına göre sınıflandırılması (Kitiş vd., 2009)

Su arıtımı için kullanılan membran prosesleri;

- Mikrofiltrasyon (MF),
- Ultrafiltrasyon (UF),
- Nanofiltrasyon (NF),
- Ters Osmoz (RO),
- Elektrodializ (EDR),
- Mikrobiyal yakıt hücresi,
- Membran distilasyonu,

olarak belirtilmiştir (Aslan, 2016). Basınç tahrikli olan MF, UF, NF ve RO membran proseslerinden; MF ve UF partiküler ve mikrobiyal kirlilikleri giderebilirken, NF ve RO membran prosesleri ise organik ve inorganik kirlilikleri giderebilmektedir (Kitiş vd., 2009).

2.6.4. Basınç tahrikiyle çalışan membranlar

Membran proseslerindeki en önemli parametreler; itici güç, taşınım mekanizması, geçirgenlik ve seçicilik olarak gösterilmiştir. Bu parametreler enerji tasarrufu, su arıtımı ve geri kazanımı etkilemektedir. Genel olarak membran proseslerine etki eden farklı basınçlar yarı geçirgen membranların üzerine homojen olarak uygulanmaktadır. (Koyuncu 2018).

2.6.4.1. Mikrofiltrasyon (MF) membranlar

MF membranlar, gözenek çapı 0,05-2 μm arasında olan askıdaki bütün maddeleri tutan filtrasyon prosesidir (Koyuncu, 2018). MF membranlar askıda kalan maddeleri tutmakta başarılı olmuştur. Ancak bu membranın üzerindeki porlardan proteinler rahatlıkla geçebilmektedir (Wagner, 2001).

MF membranlar 1920'li ve 30'lu yıllarda nitroselüloz membranların geliştirilmesiyle oluşturulmuştur. Bu membranlar, 1926 yılında Membranfilter GmbH tarafından bulunmuş ve üretilmeye başlanmıştır. İlk büyük ölçekli uygulaması İkinci Dünya Savaşı sırasında Almanya tarafından yapılmış olup

kültür mikroorganizmalarının MF membranlarıyla arıtılması gerçekleştirilmiştir. Hamburg Üniversitesindeki çalışanlar tarafından bir litre suyun Sartorius MF membranları ile filtre edildiği ve suyun içindeki bakteri türlerinin membranlar tarafından tutulduğu görülmüştür (Baker, 2004).

2.6.4.2 Ultrafiltrasyon (UF) membranlar

Moleküler ağırlık kesme değeri (MWCO) 1000 ile 100.000 arasında olan, gözenek çapı 0,1 mikron ile 1 nm arasındaki bütün kirlilikleri tutabilen membrandır (Kitiş vd., 2009). 1920'lerin ortalarında ultrafiltrasyon ve mikrofiltasyon membranlar sadece laboratuvar ortamında kullanılabilmekteydi ve 1960 yılına kadar endüstriyel anlamda kullanımı mevcut değildi (Baker, 2004). Loeb ve Souriajan tarafından 1963 yılında anisotropik selüloz asetat (CA) membranların geliştirilmesi önemli bir gelişme olmuştur. Michaels vd. (1971), CA ve poliakrilonitril kopolimerleri, aromatik poliamidler, polisülfon ve poli (viniliden florür) de olmak üzere birçok polimerden UF membranları üretmiştir. Protein, büyük kolloidler gibi kirlilikler UF membranları ile giderilebilmektedir. TMP'si ise 1-7 bar arasında değişmektedir (Kitiş v.d., 2009).

2.6.4.3. Nanofiltrasyon (NF) membranlar

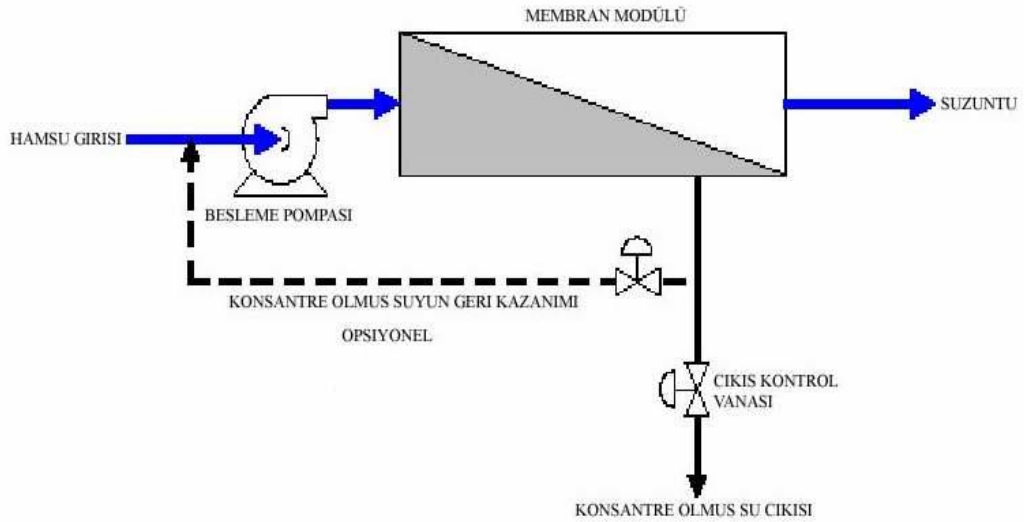
1 nm çapında gözenek büyüklükleri olan ve bu çapın üstündeki moleküler ve elementel yapıları tutan membrandır (Kitiş vd., 2009). Sıkı NF membranları, RO membranlara benzerlik göstermektedir. Gevşek NF membranlar kıyaslanması bakımından UF membranlarına yakın olarak gösterilmiştir. NF membranları tek değerlikli iyonları gidermede orta derecede (%0-70), çok değerlikli iyonları ise çok iyi giderim yüzdesine (%99) sahip prostir (Li vd., 2008).

NF membranların yapım süreci 1970'li senelere dayanmaktadır. RO'da kullanılan yüksek basınçtan doğan enerji maliyeti meydana gelmektedir. Fakat NF membranları çözünmüş bileşenleri, RO membranlarına göre iyi tutmamaktadır. Ancak yüksek su akılarına sahip olması sebebiyle ayırma

teknolojileri arasında iyi bir gelişme kaydetmiştir. Ayrıca NF membranları düşük basınçta çalıştırılan RO membranları olarak da bilinmektedir (Eriksson, 1988; Conlon ve McClellan, 1989; Li vd., 2008).

2.6.4.4. Ters Osmoz (RO) membranlar

RO membranları çözünmüş katıları, organikleri, submikron kolloidal maddeleri ve rengi sudan ayırmak ve uzaklaştırmak için geliştirilmiş yarı geçirgen membranlardır (Garud vd., 2011). Pfeffer, Traube ve diğerleri, 1850 yılında seramik membranlarla ozmotik olgu üzerine çalışma yapmışlardır (Baker, 2004). 1931 yılında sudan tuzun arındırılması işlemi patentlenerek ters osmoz terimi kullanılmıştır (Horvath, 1931). Reid ve Breton, 1959 yılında CA membranlarının tuzsuzlaştırma işlemini gerçekleştirebildiğini göstermiştir. 5-20 µm kalınlığa sahip olan membranların akısı düşük olmasına rağmen 1000 psi basınçta %98 seviyesinde tuzluluk giderilmiştir (Baker, 2004). Klasik bir basınç tahrikli sistem, besleme pompası ve membran modülü ile kontrol vanaları ve boru hatlarından oluşmaktadır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Basınç tahrikli membran sisteminin şematik gösterimi (Köseoğlu, 2006)

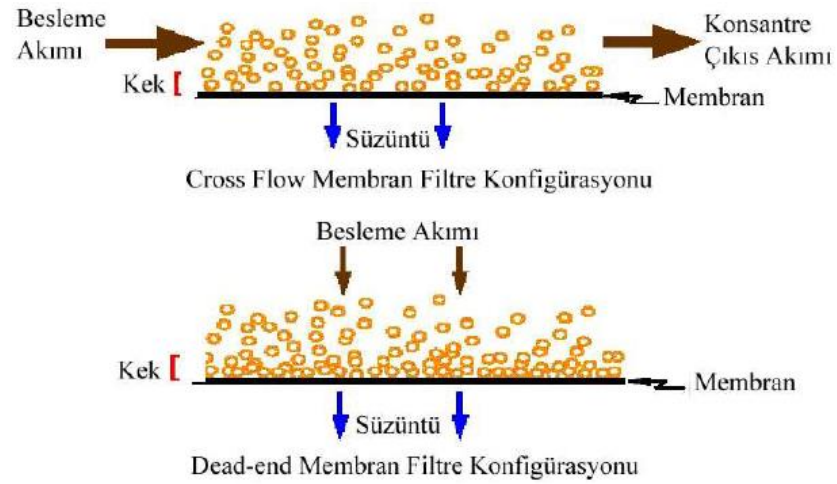
2.6.5. Elektrik tahrikiyle çalışan membran prosesler

Anyon ve katyonlar, pozitif ve negatif yüklü membranlar arasından geçerek kutuplara ilerlerler. Elektrotlara verilen akımla katyonlar ve anyonlar yüklü membranlara ilerlemektedir. Katyonlar, katyon değiştirici membrandan geçerken, anyonlar ise anyon değiştirici membrandan geçmektedir. Konsantre bölümlerinde ise membranlardan geçen bu iyonlar tutulur. Böylelikle su tuzdan arıtılmış durumda olurken, tuz ihtivası ise konsantre akımda daha fazla yoğun halde bulunmaktadır. Elde edilen süzüntüde az miktarda tuz olabilmektedir (Kitiş vd., 2009).

2.6.6. Akım türleri

İki tip akım çeşidi bulunmaktadır. Bunlar normal akımlı filtrasyon (dead-end filtration) ve çapraz akışlı (cross-flow) akımlı filtrasyondur.

Normal akımlı filtrasyon, klasik filtrasyonda olduğu gibi membran yüzeyine dik yönde verilen akım tipidir. Bütün bir çözelti membrandan geçer ve sadece bir çıkış akısı oluşmaktadır. Membrandan geçemeyen kısım ise membran yüzeyinde birikir ve kek kıvamında bir yüzey oluşturur. Çapraz akışlı filtrasyonda ise membrana belirli bir açıda verilen besleme çözeltisi sayesinde birikmesi muhtemel olan bileşik ya da safsızlıklar membran yüzeyine daha az tutunarak sıyırma işlemi yapılmaktadır. Bu sistemin ise 2 çıkışı vardır. Membrandan geçemeyen kısım konsantre, süzülen kısım ise süzüntü olarak çıkmaktadır (Kucera, 2010; Aslan, 2016).



Şekil 2.3. Membran akım türlerinin gösterimi (Köseoğlu, 2006)

2.6.7. Membranların yapısı

Membranlar üretildikleri materyallere göre polimerik ve seramik membranlar olarak iki grupta incelenmektedir. Ayrıca metalik membran filtreleri de bulunmaktadır (Judd, 2011).

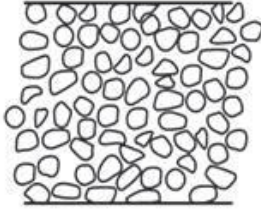
Bir membran kendisi ile temas halinde bulunan kimyasal bileşenleri süzme işlemini sağlayan ara yüzeye sahiptir. Bu ara yüzey;

- Moleküler olarak homojen,
- Fiziksel veya kimyasal olarak heterojen,
- Membran içerisindeki geçiş aktif ya da pasif,
- Membran elektrik yükü nötr ya da elektriksel yükü yüklenmiş olabilmektedir.

Filtreler gözenek çaplarına sahip olup süzme görevi görmektedir. Membranlar ise daha küçük çaptaki gözeneklere sahip olduklarından süzme işlemi dışında farklı mekanizmalarda da etkili olmuştur (Baker, 2004; Aslan 2016). Şekil 2.4'te membran türlerinin şematik diyagramları gösterilmiştir.

Simetrik Membranlar

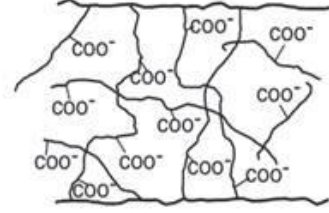
İzotropik mikrogözenekli membran



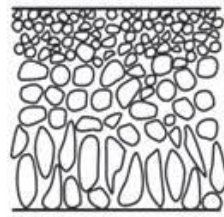
Gözeneksiz yoğun membran



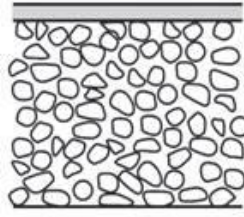
Elektrik yüklü membran



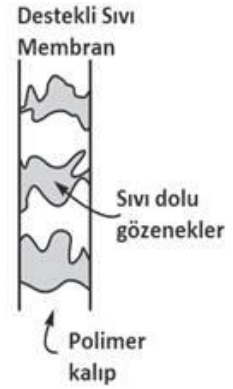
Anizotropik Membranlar



Loeb-Sourirajan anizotropik membran



İnce film kompozit anizotropik membran



Şekil 2.4. Membran Türlerinin Şematik Diyagramları (Baker, 2004; Aslan, 2016)

2.6.8. Membran konfigürasyonları

Membranların konfigürasyonu genel proses performansını belirlemede önemlidir. İdeal bir membran verilen özelliklere göre yapılandırılmalıdır;

- Model membran alanının ana modül hacmine oranı,
- Besleme kısmında kütle transferinin arttırımı için yüksek derecede türbülans,
- Birim ürün su hacmi başına düşük enerji tüketimi,
- Birim membran alanı başına düşük maliyet,
- Temizlemeyi kolaylaştıran bir tasarım ve
- Modüler yapıya izin veren bir tasarım (Judd, 2011).

2.6.8.1. Tübüler membran

Tübüler membran sistemi gıda ve endüstriyel alanda yaygın olarak yüksek katı muhtevası bulunan sularda kullanılmaktadır. İç membranlarının çapı 0,5 ile 1 inç arasında değişmektedir (Kucera, 2010). Bu membranlar uzunluğu 6 metreye kadar üretilen membran modülüdür (Şekil 2.5). Tübüler membran modülü gözenekli paslanmaz çelik veya plastik bir tüpe polimer çözeltisinin döküm yapılmasıyla hazırlanmaktadır. Modül sisteminin avantajı besleme suyunun ayarlanabilmesi ve kolay bir şekilde temizlenebilmesidir. Ancak geniş besleme kanallarından dolayı yüksek enerji kullanımı ve modüllerin paketlenme yoğunluğundan dolayı yüksek yatırım maliyeti bulunmaktadır (Kitiş vd., 2009).

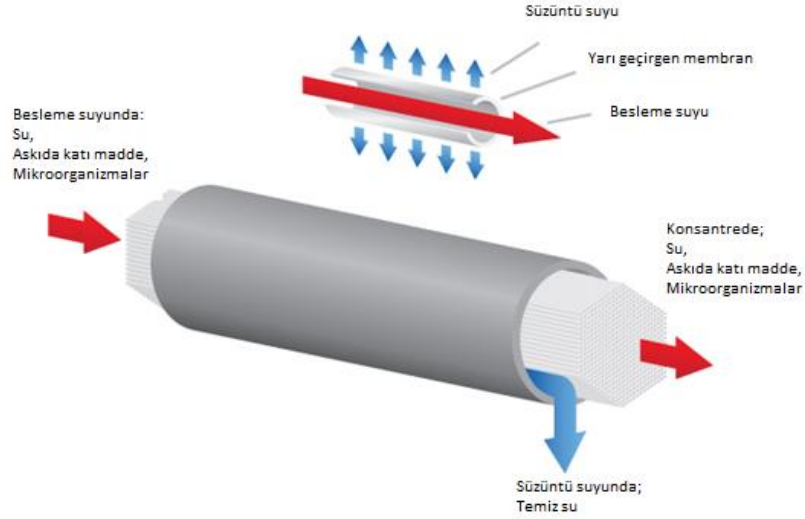
2.6.8.2. Gözenekli fiber modüller

İç boş bir fiber şeklinde olan gözenekli fiber (HF) modüller, yarı geçirgen bir bariyer içeren yapay membran sınıfından birisidir (Şekil 2.6). Yaygın olarak kullanılan HF membranlar 4 genel türe ayrılmaktadır. Bunlar;

1. Ergimeli çekim: Termoplastik membran önce ısıtılıp devamında soğutulduktan sonra üretilen HF membran çeşidi (Ahmad vd., 2015),
2. Kuru çekim: Bir çözücü içinde çözündürülen membranın bir solvent yardımıyla yukarı doğru çekimi ile elde edilen HF çeşidi,
3. Kuru-İslak Jet çekim: Uygun bir solvent içerisinde çözündürülen membran, sonraki koagülanta (genellikle su) havada çekimi yapılarak oluşturulan HF çeşidi,
4. Islak çekim: Uygun bir solvent içinde çözündürülen membran, belirli bir koagülant (su) içinde oluşturulan HF çeşididir (Wang vd., 2008).

Silindirik geometrisinden dolayı HF membranlar iç boşluk çapına göre 3 grupta toplanabilmektedir;

- HF: 0,5-2,5 mm
- İç çapı dar olan fiberler: 3-8 mm
- İç çapı geniş olan fiberler: 10-25 mm (Kitiş vd., 2009).



Şekil 2.5. HF membran modülünün kesiti (Synder Filtration, 2019)

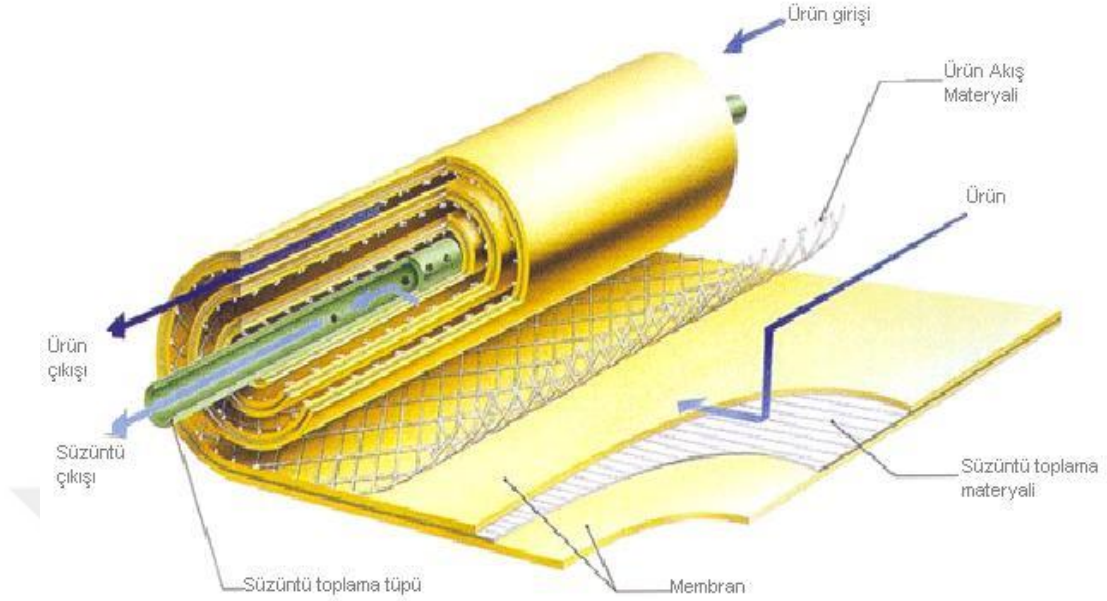
2.6.8.3. Plaka ve çerçeve modülü

Plakalı ya da çerçeve modüllü membranlar, yüksek askıda katı madde içeren sularda uygulanmaktadır. Genellikle içme suyu tesislerinde kullanılmamaktadır. Bu modüller arka arkaya sıralanmıştır. Aralarında belirli başlı boşluklar bulunmaktadır. Bu boşluklar arasında desenli ara malzemeler ile iki membranın yapışması önlenmektedir. Bu tipteki membranların birim alan başına maliyeti fazladır. Bunun sebebi ise membran içersinde bulunan donanımın fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Plaka tipteki membranların ise temizlemesi çok kolaydır. Ancak kirletici içerisinde bulunan kirecin temizlenmesi bu işi zorlaştırmaktadır (Kucera, 2010).

2.6.8.4. Spiral sarım modülü

Spiral sarım membranların uygulaması ilk olarak RO membranlarında görülmüştür. Ancak çeşitli uygulamaların geliştirilmesiyle, nanofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve gaz ayırımı yapan uygulamalarda kullanılmaktadır (Koyuncu, 2018). İki membran tabakasının bir delikli tüpe sarılarak imal edilen membran konfigürasyonudur (Şekil 2.7). İşlem sırasında besleme suyu membranın dış yüzeyine temas halinde olur. Besleme suyu membran içine kadar difüze olur ve

içindeki toplama kanalında temiz su toplanır. Dışarıda kalan konsantre ise modülün diğer ucundan çıkar (Kitiş vd., 2009; Koyuncu, 2018).



Şekil 2.6. Spiral sarım membran modülü (Ultra Membrane, 2018)

2.6.9. Membranda sürücü kuvvetler

Membrandan süzüntü tarafına geçişin sağlanması için bir sürücü kuvvetin uygulanması şarttır (Çizelge 2.2). Membran sisteminin ana prensibi, bir sıvı içerisindeki bileşenlerin bazılarının geçişine izin verilirken, bazı maddelerin ise membran gözeneklerinde ya da üstünde tutulmasıdır. Bu ayrımın yapılabilmesi için dört farklı sürücü kuvvetin üzerinde durulmuştur. Bunlar;

- Basınç (ΔP),
- Konsantrasyon (ΔC),
- Elektriksel potansiyel (ΔE) ve
- Sıcaklık (ΔT) farkıdır (Aslan, 2016).

Çizelge 2.2. Farklı proseslerde kullanılan sürücü kuvvetler (Aslan, 2016)

Membran Prosesler	Faz I	Faz II	Sürücü Kuvvet
Mikrofiltrasyon(MF)	Sıvı	Sıvı	ΔP
Ultrafiltrasyon(UF)	Sıvı	Sıvı	ΔP
Nanofiltrasyon(NF)	Sıvı	Sıvı	ΔP
Ters ozmos(RO)	Sıvı	Sıvı	ΔP
Gaz Ayırma	Gaz	Gaz	ΔP
Dializ	Sıvı	Sıvı	ΔC
Ozmos	Sıvı	Sıvı	ΔC
Pervaporasyon	Sıvı	Gaz	ΔP
Elektrodializ	Sıvı	Sıvı	ΔE
Temo-ozmos	Sıvı	Sıvı	$\Delta T/\Delta P$
Membrane distilasyonu	Sıvı	Sıvı	$\Delta T/\Delta P$

2.6.10. Membran kirlenmesi/tıkanması

Membranların tıkanması, proseslerin tasarımları açısından en önemli kriterlerden birisi olarak kabul edilmiştir. (Crittenden vd., 2012; Koyuncu, 2018). Tıkanma problemi su içerisinde bulunan safsızlıkların membran yüzeyinde birikmesiyle oluşur. Membran akısına, çapraz akım hızına, partiküllerin yayılmasına ve konsantrenin durumuna göre membran tıkanması ya da kirlenmesi de değişecektir. Genel belirtisi ise süzüntü su kalitesinin bozulmasıdır. Ayrıca süzüntü akısı da düşecektir (Köseoğlu, 2006). Membranların tıkanması, gözenek tıkanması, gözenek daralması ve kek oluşumu mekanizmaları, geri dönüşlü – geri dönüşsüz tıkanma durumuna göre veya tıkanmaya sebep olan maddeler olmak üzere sınıflandırılmıştır (Crittenden vd., 2012; Koyuncu, 2018).

2.6.11. Genel kirleticiler

Ham suyun NF-RO sistemlerinden geçirilmeden önce MF/UF ile arıtımı membranlardaki tıkanma oranını epey düşürecektir. Tıkanma sorunu; demir, mangan, potasyum, permanganat gibi oksidantlardan meydana gelebilmektedir. Kuyu suyunda ihtiva eden demir ve manganın membranları tıkaması bunun bir örneği olarak gösterilmektedir.

Bakteriyel kirlenmenin önlenmesinde 0,5-1,0 mg/L serbest klor ile dezenfeksiyonun sağlanması membranlardaki kirlenmeyi önleyecektir. İnce film membranları serbest klora izin vermediklerinden dolayı 1-3 mg/L dozunda kloramin ya da monokloramin kullanılması önerilmektedir (Köseoğlu, 2006).

Genel kirleticiler üç grupta ele alınmıştır.

- **Organikler**, besin ile sisteme giren çözünmüş ya da partikül halinde bulunan maddelerin biyolojik bileşenler ile membranın üzerinde tutunmasıdır. Biyokütle, hücre enkazları, mikrobiyal hücrelerin oluşturduğu kompleks ağlar ve hücre dışı polimerik ürünler (EPS) bu gruba girmektedir. Bu maddeler kolayca membran yüzeyine tutunarak tıkanmayı sağlayabilmektedir (Aslan, 2016).
- **İnorganikler**, genel kirleticileri, ince dağılmış silt ve kil, oksitler ve metal sülfidlerdir. İnce dağılmış silt ve killer yüzeysel ve yeraltı sularından fazla bulunmaktadır. Oksitler ise yeraltı suyunda metallerle bileşik halde bulunmaktadır (Köseoğlu, 2006). Bu çözeltideki bileşikler membranların gözeneklerinde birikerek kalıcı kirlenmeye sebep olmaktadır. Ayrıca çözeltideki katyonlar membran üzerinde birikerek kekin daha fazla kalınlaşmasını ve kirliliğin artmasına neden olmaktadır (Aslan, 2016).
- **Mikrobiyal**, Mikroorganizmaların oluşturdukları tıkanma türüdür. Bakteriler özellikle membran üzerinde yerleşerek, membranı bozundurarak zarar vermektedir. Mantar ve küfler gibi koloni oluşturan türler, membran üzerinde birikebilmektedir (Köseoğlu, 2006).

2.7. Kobaltın Sementasyon Yöntemiyle Ayrılması

Blaser ve O'Keefe (1983)'ün yaptığı bir testte kobaltın konsantrasyonu üzerine sıcaklık, çinko tozu, pH, bakır (Cu)/Co oranı, antimon (Sb)/Co oranı gibi testler uygulamıştır. En fazla sıcaklığın etkisinin ardından Sb/Co oranı, sonrasında ise çinko tozunun miktarının önemli olduğu tespit edilmiştir. Cu/Co ve pH'nın bir etkisinin olmadığı savunulmaktadır.

Lew (1994) ise kobalt sementasyonunun kinetiklerini incelemiştir. Artan sıcaklık ve çinko miktarının etkisiyle kobalt sementasyonu verimliliğini arttırmıştır. Çinko tozu üzerindeki sementasyon tabakasında, Co, Sb ve Cu karışımı mevcuttur. Bu karışım esas olarak çinkodan oluşmaktadır (%70-98). Bakır ve antimonun, kobaltın indirgenmesinde bir substrat olduğu belirlenmiştir. Antimonun rolü, yüzeydeki hidrojen aşırı potansiyelinin artmasına neden olarak, rakip hidrojen dönüşümünde bir azalmaya ve/veya kobalt yatağının çözünmeye karşı stabilitesinin geliştirilmesine yol açmıştır.

Fontana ve Winand (1971) ise Co'nun sementasyonunda Sb'nin önemine değinmiştir. Antimon olmadan, çinko tozu ile kobalt sementasyonu gerçekleşmemiştir. Oluşan bileşikler açısından 250 mg/L bakır, 10 mg/L antimon ve 10 mg/L kobalt içeren çözeltilerden sementasyon bulguları tespit edilememiştir.

Adams ve Chapman (1984) ise yaptıkları deneye antimonun yanı sıra kadmiyumu (Cd) eklemişlerdir. Kobalt gözle görülebilir şekilde çökeltildiği için 0,5-1 mg/L kadar antimon da eklemişlerdir. Kobalt sementasyonundaki artış, kadmiyum miktarının varlığı ile doğru orantılı olmuştur. Yapılan kobalt sementasyonunda Cd-Sb aktivasyonu ile Cu-Sb aktivasyonları arasındaki sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Kadmiyum ile benzer bir performans için bakır yerine 400 mg/L kadmiyum ve 20 mg/L bakır ilavesi gerekmektedir.

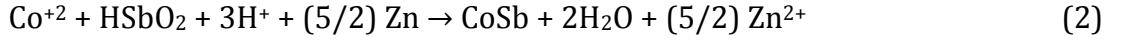
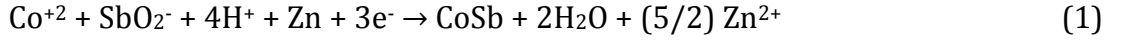
1972 yılında Avusturya’da alınan bir patentte, kobalt sementasyonunda bakır ilavesinin o kadar da önemli olmadığını ileri sürmüştür. 90°C’de Antimon trioksit (Sb_2O_3) eklenmesi sonucunda giderimde iyi sonuçlar elde etmişlerdir. Çinko tozunun morfolojisinin ve ardından çinkoya kurşun ilavesinin, sementasyon oranı üzerinde büyük bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur. En iyi kobalt giderimi ise içerisinde %1 kurşun bulunan çinko buharından elde edilen çinko tozundan, ardından ise içerisinde aynı işlemle kurşun bulunmayan çinko tozundan elde edilmiştir.

Cominco (1983) raporunda 3 farklı formdaki antimonların kobalt giderimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu üç farklı durumdaki Sb’ler ise şunlardır. Sb^{+3} durumundaki potasyum antimon tartarat, Sb^{+5} oksidize edilmiş potasyum antimon tartarat ve Sb^{+5} durumundaki kompleks heksafluorantimonattır. Yapılan performans sonuçlarında +5 değerlikli antimonların, +3 değerlikli antimona göre 2 kat daha hızlı kobalt ekstrakte ettiği vurgulanmıştır. Performanstaki farkın, iyonikten metalik duruma antimon indirgemesinin nispi oranı ile ilişkili olduğu öne sürülmüştür.

Aitkenhead (1962), ince antimon tozunun diğer antimon meteline kıyasla alternatif olabilirliğini incelemiştir. Bakır bulunmadığında 90 °C’de 0,002 mg/L antimon tozu ile kobalt giderimi incelenmiştir. Çözünür antimon kullanıldığında ne kadar bakır gerekliyse, antimon tozunun kullanımında da bakır kullanımının bazı durumlarda verimsiz olduğunu göstermiştir.

Xu vd. (2006), hidrometalurjik çinko tesislerinde kobaltın giderilmesi için 2 yöntem belirtmiştir. Bunlardan birincisi özel reaktiflerle (örn: ksantat), ikincisi ise bir aktivatörün eklendiği çinko veya alaşımı ile kobaltın çökeltilmesidir. Bu çalışmada kobaltın giderilmesi için Sb_2O_3 kullanılmıştır. Kobaltın çökeltilmesinde 1 g/L kaba çinko tozu, 2 g/L ince çinko tozu, 2 mg/L Sb_2O_3 kullanılmıştır. Çalışma 85 °C sıcaklığında, pH 5’te 200 rpm’lik bir karıştırma hızında ve sementasyon süresi 90 dk olarak belirlenmiştir. Çalışma sonunda saflaştırılan kobalt çözeltiden süzölmüş, filtre artığı yıkanmış, ısıtılmış ve kurutulmuştur.

Çinko sülfat çözeltisinde antimonun suda çözünür türleri HSbO_2 ve SbO_2^- 'tir. Çinko tozu olduğu durumda antimon intermetalik bir bileşik olan CoSb oluşturmak için Co ile bileşik oluşturur. Oluşan CoSb 'nin tepkimeleri aşağıdaki gibi belirtilmiştir.



Sb_2O_3 'ün aktivasyon mekanizmasını Antimon Tetraoksit (SbO_2^-) veya hidrojen (III) dioksoantimoniato'nun (HSbO_2) çinko ile indirgenmesinden kaynaklandığını belirtmişlerdir. Sb ise Co ile metalik bileşik olan CoSb 'yi oluşturmuştur. CoSb 'nin stabilite alanı Co'dan yüksek olduğu için kobaltın çinko tozu ile sementasyon yoluyla giderilmesi önemlidir.

CoSb 'nin uzaklaştırılması sırasında, çinko tozunun yüzeyindeki pH artmıştır. Böylece çözeltide, çinko tozunun yüzeyinde temel çinko sülfat ve tortuları oluştuğu belirtilmiştir. Bu da kobalt sementasyonunu önlemekte ve indirgenmiş olan CoSb 'daki Co'nun çözünmesine neden olabilmektedir.

DeBecker vd. 1993, kobaltın manganez tozunun üzerinde oda sıcaklığında daha yavaş ve daha az semente olduğunu belirtmiştir. Ayrıca çinko tozu ile düşük sıcaklıkta ve reaksiyon hızında, kobalt sementasyonunun düşük veriminden dolayı fazla gerçekleşmediğini vurgulamıştır. Kobaltın sadece yüksek sıcaklıkta, bakır, antimon ya da arsenik yardımıyla iyi semente edildiğini belirtmiştir.

Cao ve Duby (2001), ferromanganezin kobalt sementasyonu üzerindeki etkisini incelemiştir. Bunun için orta kalıktaki ferromanganez (%1,4 karbon (C) içerikli) ve çinko tozu kullanarak 0,2 M'lik CoSO_4 çözeltisi içerisinde gerçekleştirmiştir. Çalışmalar oda sıcaklığında iyi karıştırılan bir reaktörde yapılmıştır. 500 rpm'lik bir döndürme hızına sahip $7 \times 1,5 \text{ cm}^2$ 'lik bir pervane yardımıyla döndürülmüştür. Kobalt çözeltisi, orta kalıktaki ferromanganez ya da saf manganez tozu ile 100 mL'lik çözeltide, 200 mL'lik bir erlen ile 90 dk

boyunca karıştırılmıştır. Ortam pH'sı ise 3,0-3,5 arasında olacak şekilde sülfürik asit ile dengelenmiştir. Kobaltın ferromanganez veya manganeez üzerindeki sementasyonunu şu şekilde tanımlamaktadır;



*Burada M, ferromanganez veya manganeez olarak tanımlanmıştır.

Yapılan çalışma farklı kobalt konsantrasyonları göz önünde bulundurularak yürütülmüştür. Reaksiyon, saf kobalt sülfat çözeltileri içerisinde devam etmiştir. Birinci ve ikinci deney sonuçlarındaki kobaltın giderim oranları, sırasıyla, 90% ile 94% olarak belirlenmiştir. Üçüncü testin giderim verimi sonucu ise 99% olmuştur. İlk iki testteki çözeltideki kobaltın çözünmüş manganeeze olan stokiyometrik oranları 1:1'e yakın olmasına rağmen, üçüncü testteki ise bu oran ferromanganezin partikül boyutunun küçük olmasından dolayı (<45 µm) 0,5:1 olarak belirlenmiştir. Üçüncü test dışında, diğer 2 testin pH'sı 7,3'ten küçük olmuştur. Çinko elektrolizinde, kobalt konsantrasyonu sementasyondan önce genellikle 10-20 ppm civarındadır. Bu konsantrasyonun sementasyondan sonra 0,2 ppm'den az olması istenilmiştir. Kobaltın tek başına ferromanganez ile sementasyonunda bu seviyeye ulaşılması mümkündür. Ancak kobalt indirgenmesi Zn(II)'nin mevcudiyetinde engellenmiştir (Cao ve Duby, 2001).

Yang vd. (2006) tarafından, 1 L'lik beher içerisinde, ZnSO₄, CoSO₄, CuSO₄ ve CdSO₄ bileşiklerinin çözeltileri hazırlanmıştır. Karıştırma işlemi için 1000 rpm'lik döndürme hızına sahip bir pervane kullanılmıştır. Zn tuzlarının çökmesini engellemek amacıyla sülfürik asit kullanılarak pH 4'te sabit tutulmuştur. Bir adet termostat yardımıyla sıcaklık kontrol edilmiştir. Kobalt sementasyonu da Cd²⁺ eklenmediğinde, 90 °C sıcaklıktaki giderim veriminin %10'undan az olduğu görülmüştür. Cd²⁺ eklenmeye başlandığında Co sementasyonundaki giderimin de yükseldiği belirtilmiştir. Cd²⁺ konsantrasyonu 300 mg/L'ye kadar arttırıldığında giderim verimindeki grafik eğrisinin doğrusal olduğu görülmüştür. Konsantrasyonunun 400 mg/L'ye çıkarıldığı durumda bu verimin %80'den daha fazla olduğu belirtilmiştir. Bu durumda Cd²⁺'nin Co sementasyonunda önemli bir aktivatör olduğu belirtilmiştir. Co sementasyonunun sıcaklık üzerine olan etkileri, en iyi giderimin veriminin

oluştugu Cd^{2+} konsantrasyon seviyesinde (400 mg/L)'de yapılmıştır. Yapılan bu çalışmada 50 °C'den 90 °C ye kadar sıcaklık 10'ar 10'ar arttırılmıştır. Giderim verimleri tespit edilmiş ve en düşük giderim verimi 50 °C'de, %14, 90 °C'de ise %80 olacak şekilde bulunmuştur. Bu da Cd^{2+} 'nın Co sementasyonunda sıcaklık ne kadar arttırılsa, giderim veriminin de o kadar artacağıının göstergesidir. Optimum sementasyon süresini belirlemek amacıyla 400 mg/L Cd^{2+} konsantrasyonunda, 90 °C sıcaklıkta yapılmıştır. Kobalt gideriminde nihai deneyler sonucunda 60 ile 80 dk arasında en iyi giderim verimi elde edilmiş, bu süre daha fazla uzatıldığında kobaltın yeniden su içerisinde çözünebildiğine değinilmiştir. Bu oldukça önemli bir tespit olarak göze çarpmaktadır. Cd^{2+} varlığında Cu eklenerek yapılan Co sementasyonunda, bir saat süre sonundaki etkilere bakılmıştır. Başta %80 olan giderim verimi, Cu eklendiği durumda düşmüştür. Cu konsantrasyonu arttırıldığında ise bu durum Co giderimine negatif bir etki etmiştir. Bu sonuçların, Nelson (1998), ve Fountoulakis (1983)'ün yaptığı çalışmalar ile uyumlu olmadığı belirtilmiştir.

Park vd. (2017), 7 M'lik NaOH kullanarak kobalt hidroksil ($\text{Co}(\text{OH})_2$) çöktürmesi oluşturmuşlardır. $\text{Co}(\text{OH})_2$ 'u hidrazin ile indirgeyerek Co metalinin tozu meydana getirilmiştir. Saflaştırma aşamasında sodyum sülfat (NaS) ile tepkimeye sokularak kobalt sülfat (CoS) olarak çöktürme gerçekleştirilmiştir. 70 °C'de metalik Co üretimi için, NaOH ile kantatif reaksiyona uğratarak, $\text{Co}(\text{OH})_2$ oluşmuştur. Bu işlem 15 dakika sürmüştür. Hidrazin/Co arasındaki molar oranları bulunmuştur. Buna göre %98,7 Co elde edebilmek için 0,5 mol hidrazin yeterli olmuştur.

Güler ve Seyrankaya (2016)'nın yaptığı bir çalışmada prosesteki iyonların pH'ye karşı olan etkilerini belirlemek için 90 °C çöktürme sıcaklığında hacimce %10'luk Amonyum persülfat (APS)/süzme çözeltisi kullanılarak, 400 rpm'lik karıştırma işlemi uygulanmıştır. pH 3 ile 4,5 arasında tutulmuştur. Co pH 4,5'da %14'lük bir giderim verimi eldesi vermiştir. Co sementasyonundaki artışın sebebini oksidant konsantrasyonuna bağlı olduğu, bunun ise APS konsantrasyonunun artışıyla ilişkili olduğunu vurgulamışlardır. Hacimce %20 ile %35 arasındaki konsantrasyonların doğrusal olarak artan giderim verimine

ulaştıkları (%90'a kadar) bulunmuştur. Sıcaklığın etkisini belirtmek amacı ile 85 °C ile 90 °C sıcaklık değerleriyle, %30 hacimce APS çözeltisi hazırlanmıştır. Kobalt için 85 °C'de %35, 90 °C'de ise %70 giderim verimi elde edilmiştir.

Kayın (2003), kobalt sementasyonunda arseniğin önemini belirtmiştir. Yapılan çalışmada 0-0,2 g/L miktarlarında arsenik trioksit (As_2O_3) kullanılmıştır. İşletme parametreleri şunlardır: "0,4 g/L $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 4,0 g/L çinko tozu", sementasyon sıcaklığı 85 °C ve 2 saatlik çökeltim süresi. Arsenik eklenmediği durumda kobalt sementasyon verimi %8,72 olmuştur. Arsenik miktarı 0,2 g/L'ye kadar arttırıldığında giderim veriminin yükseldiği gözlemlenmiştir. Ancak optimum kimyasal kullanımında en yüksek giderim verimi 0,12 g/L ile %78,2 kobalt giderimi ile olmuştur. pH $4,0 \pm 0,1$ olarak sabit tutulmuş, sementasyon bittiğinde ise bu pH kendiliğinden $5,0 \pm 0,1$ olarak ölçülmüştür. Aynı çalışmada, %4'lük Sn-Zn alaşımı eklendiğindeki kobalt giderimi değişimleri de gözlemlenmiştir. Çalışma, sıcaklık, pH ve sementasyon süreleri aynı koşullar altında yapılmıştır. Co giderimleri 4 g/L'lik %4'lük Sn-Zn alaşımı sabit tutularak, 0 ile 0,22 g/L arasındaki As_2O_3 miktarları çözeltiye eklenerek belirlenmiştir. Kobalt sementasyon verimi hiç As_2O_3 eklenmediğinde %37,5 olarak belirlenmiştir. Önceki yapılan kobalt giderimlerinde olduğu gibi As_2O_3 miktarı 0,12 g/L olarak belirlenmiştir. Kobalt giderim verimi ise %91,37 olarak belirlenmiştir. $CuSO_4$ miktarının 0 ile 4 g/L arasında değişen miktarlar için kobalt giderimleri belirlenmiş, böylelikle optimum $CuSO_4$ miktarı tespit edilmiştir. Co giderimi hiç $CuSO_4$ eklenmediğinde %17,29, 4 g/L'de ise %91,59 olarak belirlenmiştir. En iyi giderim verimliliğinin olduğu $CuSO_4$ miktarı ise 1,2 g/L olarak belirlenmiş, bu değer için Co giderimi %96,37 olarak bulunmuştur (Kayın, 2003).

Co'nun giderim veriminin sıcaklık üzerine olan etkisi 3 farklı sıcaklık değeri üzerinden değerlendirilmiş olup, %10 Sn-Zn alaşımı kullanılarak, bu değerlerin giderim verimliliğinin düşük sıcaklıklarda en düşük verime sahip olduğu belirtilmiştir. Bu verimlerin 25 °C'de %8,35, 60 °C'de %53,62, 85 °C'de ise %94,25 olduğu belirtilmiştir (Kayın, 2003).

Yapılan diğerk bir değerkendirme ise sementasyon süresinin kobalt giderimlerine olan etkisi olmuştur. Deney, 10% Sn-Zn alaşımı kullanılarak, 0,12 g/L As₂O₃, 1,2 g/L CuSO₄, 4 g/L çinko tozu ile 85 °C sıcaklıkta gerçekleşmiştir. 1, 2 ve 5 saatin sonunda aralıklı ölçümler yapılmış, bu sonuçlara göre kobalt giderim verimleri sırasıyla %66,54, %91,25, %90,29 olarak ölçülmüştür (Kayın, 2003).

2.8. Membran Prosesleri ile Kobalt Giderimi

Choo vd. (2002), yaptıkları deneyde kullandıkları Nitto Denko NTR7410, NTR7250 ve NTR729HF membranları ve FilmTech NF45 membranları ile Co(NO₃)₂, H₃BO₃ ve NaCl kimsallarını kullanarak bir atıksu simülasyonundan kobalt giderimini incelemiştirlerdir. Co konsantrasyonları 1-30 mg/L aralığındadır. Deney 20 °C'de ve 4,9 bar basınç altında yürütülmüştür. Deneyde kobalt giderimleriyle beraber membran geçirgenliği, borik asit (BA) varlığında giderim verimlerine de değinilmiştir. Besleme suyundaki pH kontrolü yapılmış ve pH 6,5-7 seviyelerinde Co giderimi artmış, 8,5'ten yüksek seviyelerde ise tamamen giderilmiştir. Bu giderimin artan pH ile Co(OH)₂ gibi oluşumlara dönüşmesinden ve membran yüzeyindeki farklı bir itici gücün bir sonucundan kaynaklanmaktadır. Yapılan incelemelerde pH 8'de Co(OH)₂ katılarının oluştuğu gözlemlenmiştir. pH arttırıldığında daha yüksek giderim verimlerinin sebebinin oluşan Co(OH)₂ katıları olduğu vurgulanmıştır. CoCO₃ katılarının pH 7'de az da olsa oluşmaya başlamıştır.

4 farklı membran tipinde yapılan kobalt gideriminde ise pH göz önüne alınmış olup, giderim verimleri üzerinde değerkendirmeler yapılmıştır. NTR729HF membranı verilen pH değerklerinde %75'ten fazla giderim verimleri elde etmiştir. Ancak diğerk 3 membranlarda bu etki görülmemiştir. Düşük pH'de elde edilen verilere bakılarak, gözenek boyutu en fazla olan NTR7410 membranında düşük pH'de giderimin düşük olduğu gözlemlenmiştir. Ancak artan pH ile diğerk membranların da NTR729HF membranı kadar iyi giderim yaptığı sonucuna varmışlardır (Choo vd., 2002).

Borik asit varlığında, kobalt gideriminin yüksek pH durumlarında dahi azaldığı belirtilmiştir. Bu da borik asitin daha yüksek pH'lerde bile çöktürelere etki ettiğinin bir göstergesi olarak vurgulanmıştır. NTR7250 membranının da üzerinden yola çıkarak, kobalt giderimi %76'dan %42 seviyesine düşmüştür. Yapılan bu inceleme de yazarlar, diğer membranlarla kıyaslanmış ve borik asit varlığında kobalt giderimlerinin azaldığı sonucuna varmışlardır (Choo vd., 2002).

Gherasim vd. (2015), tarafından yapılan başka bir deneyde ise poliamid bir membran olan AFC 40 membranında sulu çözeltilerde bulunan Co(II) iyonlarının giderimi incelenmiştir. Kobalt kaynağı olarak kobalt nitrat heksahidrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), pH ayarlaması için HNO_3 ve NaOH kimyasalları kullanılmıştır. AFC 40 membranına zeta potansiyeli testi uygulanmış olup pH azaldığında membran yükü pozitif, yükseldiğinde negatif olmuştur.

Farklı basınçlarda yapılan deneylerde Co(II) gideriminin farklı çapraz akış hızlarındaki değişimleri gözlemlenmiştir. Yüksek çapraz akış hızlarında hem süzüntü akışının hem de kobalt gideriminin arttığı gözlemlenmiştir. Burada çapraz akış hızının azaltılmasıyla konsantrasyon polarizasyonunun arttığı ve bu durumun osmotik basınca da yansıdığı kanaatine varılmıştır. AFC 40 membranının yüzey yükü çözelti kimyasalları ile çok fazla etkilendiği ve membran üzerindeki iyonlardan dolayı adsorpsiyonunun meydana geldiği ve böylelikle membran yükünün de arttığı gözlemlenmiştir. Besleme suyunun pH'sı bu yüzden önemli olup, membran performansına etkimektedir. Kobalt nitratın pH 7'de kobalt hidroksit olarak çöktüğü düşünülmüştür. Akı ve pH değerlerine bakılarak, kobalt gideriminin pH 3-4 seviyelerinde %90'dan fazla olduğu görülmektedir. Ancak pH 5-6 seviyesine yükseltildiğinde bu giderim verimi %80'e kadar düşmüştür. Bu durumu ise membran yükünün pH seviyesi ile ilişkilendirmişlerdir (Gherasim vd., 2015).

Bouranane v.d., (2008) yaptığı kobalt ve kurşun (Pb) giderim çalışmasında, AFC 30 membranını kullanmışlardır. Besleme suyu sıcaklığı 25 ± 2 °C'de sabit tutulmuştur. Deneyler ise 5-35 bar basınç altında, pH 3-7 arasında yapılmıştır.

Membranların temizliği NaOH ve nitrik asit (HNO_3) ile gerçekleştirilmiştir. Kimyasal temizleme 50 °C ve 10 barda 30 dakika süreyle bazik bir çözeltinin (10^{-4} M'de NaOH) sirkülasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Demineralize su ile durulama yapılmıştır. Konsantrasyonları 100, 400, 900 ve 1600 mg/L olan çözeltiler ile testler gerçekleştirilmiştir. Tek tuzlu çözeltideki Co giderimi pH arttıkça düşmüştür. Karışık çözeltide hazırlanmış kobaltın giderim verimliliği de pH arttıkça düşmüştür. Karışık tuz çözeltisinde (1600 mg/L iyon konsantrasyonundaki), kobaltın giderim verimi %97 olarak bulunmuştur. Tek tuzlu çözeltilerde pH'nin etkisinin yüksekliği elektriksel bir yüklenmeye ve güçlü Born dielektrik etkisine bağlanmıştır.

Chen vd., (2014) tarafından Sepa CF II çapraz akışlı ünitesi ile 3 adet NF membranı (NF90, NF270, ESNA1) kullanarak farklı kobalt giderimleri elde etmiştir. Çalışmanın öncesinde her bir membran önceki içeriklerinden kurtulması için 24 saat boyunca saf su ile muamele edilmiştir. Çalışma esnasında $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ saf su içerisinde 100 mg/L olacak şekilde çözüldürülmüştür. Farklı basınçlar altında kobalt giderim verimleri tespit edilmiştir. 0,4 MPa'da her bir membranda elde edilen giderim verimleri NF270'de %74, ESNA1'de %89, NF90'da ise %92 olarak belirlenmiştir. Basınç 1 MPa'ya doğru arttırıldığında NF90 ve ESNA1 membranları için giderim veriminin bir miktar arttığını belirtmişlerdir. Aynı çalışmada sıcaklığın kobalt giderimi üzerindeki etkisi 20, 25 ve 30 °C'de incelenmiştir. 20 °C'de ESNA1 membranında %90-95 arasında en yüksek giderimi elde etmiştir. NF270 membranında bu durum %80-85 arasında olmuştur. Sıcaklık arttırıldığında bu membranlardaki giderim verimlerinde çok az bir düşüş meydana gelmiştir. Bunların aksine NF90 membranı sıcaklık arttırıldığında, ESNA1'in giderim verimi değerini geçmiştir. 0,4 ile 1 m/s hızları arasında değişen çapraz akış hızlarında kobalt gideriminin değişimi incelenmiştir. NF90 ve ESNA1 membranlarında %90-95 arasında Co^{2+} giderim verimleri elde edilmiştir. NF270 membranında %80 oranında giderim verimi elde edilirken, çapraz akış hızı arttırıldığında giderimde hafif artış söz konusu olmuştur. Diğer membranlarda ise çok az bir düşüş ve yükseliş meydana gelmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

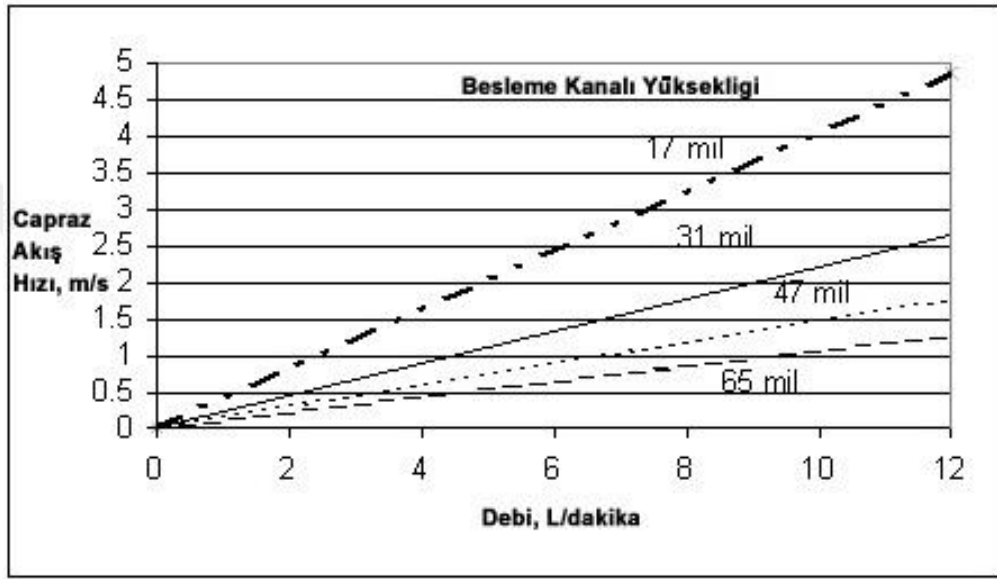
3.1. Membran Deneyleri

Membran test çalışmaları laboratuvar ölçekli, çapraz akışlı, düz tabakalı membran test ünitesinde (Sepa CF II, Osmonics) gerçekleştirilmiştir(Şekil 3.1). Test ünitesi 69 bar basınca kadar dayanımlı olduğu için MF, UF, NF, RO düz tabakalı membranları test edilebilmektedir. Sistemde yüksek basınç pompası, yüksek basınç ayar vanası, frekans konvertörü, membran hücresinde, hücre taşıyıcısında ve yüksek basınç pompasının çıkışında olacak şekilde 3 adet manometre, yüksek basınca dayanıklı paslanmaz çelik ve nylon/seal (Dayco-Imperial) borular bulunmaktadır. Sistem mevcut hali ile pilot ölçek sistemlere uyarlanabilir veri üretme kapasitesi ile dünya üzerinde oldukça fazla tercih edilen bir membran proses ünitesidir.



Şekil 3.1. SEPA CF II, Osmonics membran test ünitesi

Sepa CF II lab ölçekli membran ünitesi, GE Corporation tarafından üretilmiştir. 146 mm x 96 mm x 0,86 mm akış alanına ve 0,014 m² efektif membran alanına sahiptir. Membran hücreesine 19 cm x 14 cm düz tabakalı membranlar yerleştirilmektedir. İstenilen basınç ve çapraz akış hızının ayarlanması için Hydra-Cell G13 yüksek pompasına entegre edilmiş ABB ACS-140 frekans konvertörü kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan besleme debileri ve buna karşılık gelen çapraz akış hızları sırasıyla 4,5 L/dk ve 1,2 m/sn'dir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Çapraz akış ve debi arasındaki korelasyon (Köseoğlu, 2006).

Membran ayırma deneylerinin besleme çözeltisi olarak sentetik kobalt çözeltileri kullanılmıştır. Her bir deney 15 L çözelti hacminde yapılmıştır. Her yapılan testten önce sistem asidik ve bazik temizleme prosedürü ile temizlenmiştir. Kullanılan membranlar testlerden önce bir gece boyu (overnight) ıslatılmıştır. Sistem konsantre akımının besleme tankına geri çevrilmesiyle tam resirkülasyonlu modda çalıştırılmıştır. Böylece konsantrasyon etkisi minimize edilmiştir. Deneylerde numune alınan aktif süre 6 saat olmasına rağmen ön hazırlık, membran kompaksiyonu ve son temizleme gibi işlemler ile toplam günlük deney süresi 9-10 saat arasında değişmiştir. Sistemde kullanılan yüksek basınç pompasının besleme akımını ısıtmasından dolayı besleme tankı sıcaklığı sürekli yükselmektedir. Bu durum viskozite etkilerinin ve permeabilite verilerinin karşılaştırılabilirliğini engellemesinden

ötürü istenmeyen bir durumdur. Bu olumsuzluğu engellemek adına sirkülasyonlu su ceketini kullanılarak tüm testlerin sabit besleme suyu sıcaklığında (20 ± 2 °C) yapılması sağlanmıştır. Kullanılan nanofiltrasyon membranı GE Osmonics firmasından temin edilen NF-DK kodlu membrandır. RO membranı olarak ise yine GE Osmonics firmasından temin edilen RO-C kodlu membran kullanılmıştır. NF membranı ile 225 psi basınç değerinde işletim yapılmıştır. RO membranı ile ise 400 psi işletme basıncı değerinde çalışılmıştır. Buna ek olarak basınç değeri farklılığından oluşabilecek taşınım farklılıklarını engelleyerek NF ve RO membranının karşılaştırılabilir veriler üretebilmesi adına RO membranında 225 psi değerinde de işletim yapılmıştır. pH değeri olarak kobalt çözeltisinin saf suda çözöldüğündeki orijinal değeri ve yüksek pH değeri olarak pH 9 seviyelerinde işletim yapılmıştır. Kobalt konsantrasyonu değeri olarak literatür taramaları ve endüstrilerin genel deşarj aralıkları göz önünde bulundurularak düşük ve yüksek konsantrasyon değeri olarak sırasıyla 10 ve 200 mg/L değerleri kullanılmıştır. Tüm bu işletme parametreleri göz önünde bulundurularak kapsamlı bir deneysel matris oluşturulmuştur (Çizelge 3.1). Son deneylerde ise normal şartlar altında kobalt giderim verimliliğinin düşük olması beklenen NF membranlarının giderim verimliliklerinin elek mekanizması üzerinden geliştirilmesi adına kobalt boyutunu büyötmek adına EDTA (etilendiamintetraasetik asit) ile şelatlama işlemi de gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.1. Membran prosesleri ile kobalt giderimlerinin belirlenmesi

Deney no	Membran Tipi	Membran basıncı (psi)	pH	Kobalt konsantrasyonu (mg/L)
1	NF	225	orj.	10
2	NF	225	orj.	200
3	NF	225	9	10
4	NF	225	9	200
5	RO	225	orj.	10
6	RO	225	orj.	200
7	RO	225	9	10
8	RO	225	9	200

Çizelge 3.1. Membran prosesleri ile kobalt giderimlerinin belirlenmesi (Devam)

9	RO	400	orj.	10
10	RO	400	orj.	200
11	RO	400	9	10
12	RO	400	9	200
13	NF	225	orj.	200+EDTA
14	NF	225	9	200+EDTA

3.2. Kobalt Sementasyonu

Konsantre akımda biriken kobaltın geri kazanılması adına fizibilitesi ve güvenilirliği yüksek bir metalürjik metot olan sementasyon prosesi seçilmiştir. Sementasyon prosesi lab ölçek tam karışimli kesikli reaktör düzeneğinde (0,5 L) yürütülmüştür. Sementasyon reaktifi olarak demir seçilmiştir. $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kimyasalı kullanılarak sentetik konsantre akımlar simüle edilmiştir. Kullanılan kobalt konsantrasyonları 40 ve 800 mg/L'dir. Sementasyon verimliliğini arttırmak adına farklı işletme parametre değişkeni olarak seçilmiştir. Bunlar sıcaklık, karıştırma hızı ve stokiometrik oranlardır. Sıcaklık için 20, 30 ve 40 °C olmak üzere 3 farklı değer seçilmiştir. Birim giderilecek madde başına gerekli olan reaktif miktarını veren ve proses verimliliği, hızı ve fizibilitesi üzerinde kritik önemi olan stokiometrik oranlar (Co/Fe oranları) kütlece (g/g); 1:1, 2:1 ve 1:2 olacak şekilde belirlenmiştir. Kobalt konsantrasyonları sırasıyla 40 ve 800 mg/L'dir. Seçilen karıştırma hızları ise 200, 300 ve 400 devir/dakika'dır. (Çizelge 3.2-3.4). Her deney 1 saat olarak dizayn edilmiş ve her 10 dakikada bir olacak şekilde 6 defa numune alınmıştır. Sementasyon reaktörü mekanik karıştırıcı ile karıştırılmıştır (IKA Labortechnik RW 20 DZM). Reaktör sıcaklığının ayarlanabilmesi adına Elmasonic S80H Ultrasonik cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. IKA Labortechnik RW 20 DZM ve Elma Elmasonic S80H Ultrasonik cihazları.

Çizelge 3.2. 1:1 oranındaki kobalt/demir sementasyonu

Deney no	Sıcaklık (°C)	Karıştırma Hızı (rpm)	Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)
1	20	200	40
2	30	300	40
3	40	400	40
4	20	200	40
5	30	300	40
6	40	400	40
7	20	200	40
8	30	300	40
9	40	400	40
10	20	200	800

Çizelge 3.2. 1:1 oranındaki kobalt/demir sementasyonu (Devam)

11	30	300	800
12	40	400	800
13	20	200	800
14	30	300	800
15	40	400	800
16	20	200	800
17	30	300	800
18	40	400	800

Çizelge 3.3. 2:1 oranındaki kobalt/demir sementasyonu

Deney no	Sıcaklık (°C)	Karıştırma Hızı (rpm)	Başlangıç Konstrasyonu (mg/L)
19	20	200	40
20	30	300	40
21	40	400	40
22	20	200	40
23	30	300	40
24	40	400	40
25	20	200	40
26	30	300	40
27	40	400	40
28	20	200	800
29	30	300	800
30	40	400	800
31	20	200	800
32	30	300	800

Çizelge 3.3. 2:1 oranındaki kobalt/demir sementasyonu (Devam)

33	40	400	800
34	20	200	800
35	30	300	800
36	40	400	800

Çizelge 3.4. 1:2 oranındaki kobalt/demir sementasyonu

Deney no	Sıcaklık (°C)	Karıştırma Hızı (rpm)	Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)
37	20	200	40
38	30	300	40
39	40	400	40
40	20	200	40
41	30	300	40
42	40	400	40
43	20	200	40
44	30	300	40
45	40	400	40
46	20	200	800
47	30	300	800
48	40	400	800
49	20	200	800
50	30	300	800
51	40	400	800
52	20	200	800
53	30	300	800
54	40	400	800

Kobalt sementasyonunda kullanılan simüle konsantre akım kobalt konsantrasyon değerlerinin eldesinde gerçek ölçek RO modüllerinden oluşacak

sistemlerin yaklaşık su geri kazanım (hydraulic recovery) değerleri esas alınarak hesaplamalar yapılmıştır. Bu kapsamda, 10 ve 200 mg/L olan başlangıç besleme suyu kobalt konsantrasyonları temel alınır ve su geri kazanım değerinin %75 olacağı varsayılır ise (süzüntü kobalt konsantrasyonunun teorik olarak 0 olacağı kabulü ile) bu tip bir prosesten çıkacak olan konsantre akımların kobalt konsantrasyonu değerleri sırası ile 40 ve 800 mg/L olacaktır.

3.3. Analiz Yöntemleri

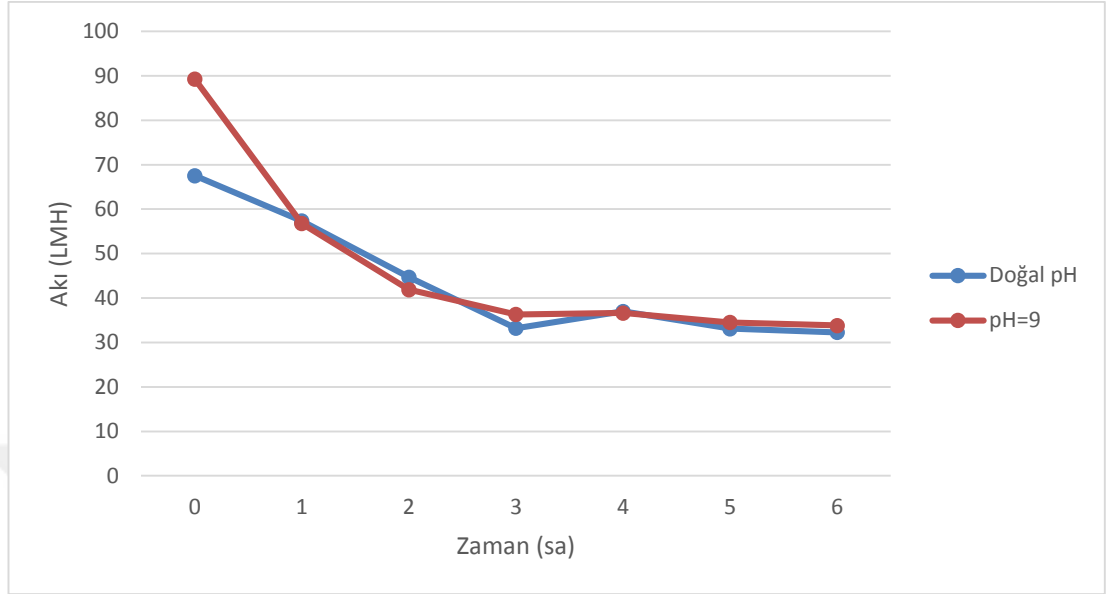
Membran deneylerinde süzüntü ve konsantre akımlarından Co ölçümleri için numuneler alınmıştır. Bu numunelerden iletkenlik, TÇK, sıcaklık ve pH gibi parametreler ölçülmüştür. Her birer saatlik ölçümlerin ardından iletkenlik ve TÇK değerlerini WTW inoLab multi marka cihazıyla ölçülmüştür. pH değerleri ise WTW 340i pH metre marka cihaz ile ölçümleri yapılmıştır. Besleme tankındaki konsantre akımı ölçümleri her saat sonunda belirlenmiştir. pH, NaOH baz ve HCl asidi ile dengede tutulmaya çalışılmış her saat sonunda pH ölçümü yapılmıştır. Kobaltın renk ve bulanıklık değerleri Hach DR5000 UV spektrofotometresinde ölçüm yapılmıştır. Renkte ölçülen bu değerler Pt-Co cinsinden, bulanıklık ise NTU cinsinden ölçülmüştür. Ayrıca bazı kobalt analizleri de Hach DR5000 UV spektrofotometresinde gerçekleştirilmiştir. Kobalt giderimleri mg/L cinsinden ölçülmüştür. Kobalt giderim verimlilikleri Perkin Elmer Optima 2100 DV ICP cihazında da ölçülmüş ve doğruluğu sağlanmıştır.

4.BULGULAR

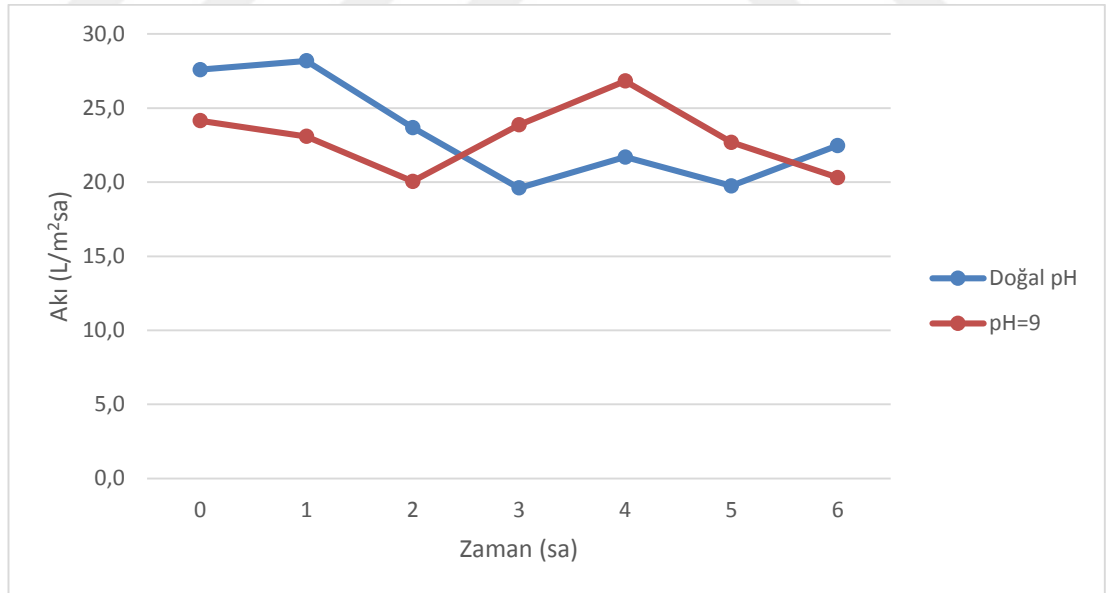
Membran sistemi 6 saat boyunca kobalt konsantrasyonları 10 ve 200 mg/L olacak şekilde çalıştırılmıştır. Endüstrilerden çıkan kobalt konsantrasyonları göz önüne alındığında, maksimum konsantrasyon miktarı yaklaşık 200 mg/L olduğu raport edilmiştir (Yang v.d., 2019). İki farklı pH değerlerinde çalışılmış olup maksimum pH=9 olacak şekilde ayarlama yapılmıştır. Diğer pH deneylerinde ise hiçbir kimyasal muamelesi uygulanmamıştır. pH ayarlaması için HCl ve NaOH kimyasalları seçilmiştir. Sistemin yapısal durumunda kaynaklanan çevrimsel döngünün oluşturabileceği pH dalgalanmaları bu kimyasallar ile sabit tutulmuştur.

Şekil 4.1-4.20 arasında farklı işletim koşullarında elde edilen akı değerlerinin grafikleri gösterilmektedir. NF ve RO membranlarında farklı pH koşullarında bu deneyler yapılmıştır. NF-DK membranında bu akı değerlerinin (Şekil 4.1 ve 4.2) zaman içerisinde değiştiği gözlemlenmiştir. En düşük kobalt konsantrasyonunda doğal pH hem de pH 9 için akı değerleri 35 L/m²-saat (LMH) seviyelerinde bulunmuştur (Şekil 4.1). Özellikle pH yükselmesi neticesinde iyonik formda kolay çözünen bazı kobalt formlarının hidroksit bileşikleri halinde çökmesi beklenmektedir. Ancak konsantrasyon değerlerinin düşük olması neticesinde bu etki beklendiği şekilde çok fazla bir değişim oluşturmamıştır. Özellikle saf suda çözünüldürülen kobalt kimyasalı ile hazırlanılan sentetik çözeltilerde farklı safsızlıklar oluşmadığı için önemli bir tortulaşma beklenmemektedir. Şekil 4.2’de ise aynı işletim şartlarında kobalt konsantrasyonunun 200 mg/L’ye çıkartıldığı durumda akının bir miktar düştüğü görülmektedir. Atıksu içerisinde bulunan yüksek konsantrasyondaki kobaltın, bu tür endüstriyel deşarjları temsil ettiğinden dolayı bir miktar akıda düşüş göstermesi beklenilmiştir. Membranların giderim mekanizmalarında konsantrasyon polarizasyonu ve müteakip difüzyon taşınım mekanizmaları baskın olduğundan yüksek konsantrasyonda verilen kobalt çözeltisinde giderimin bir miktar düşmesi beklenebilir. Şekil 4.2’de görüleceği üzere akı değerleri 22-23 LMH değerlerinde seyretmiştir. Bu durum düşük

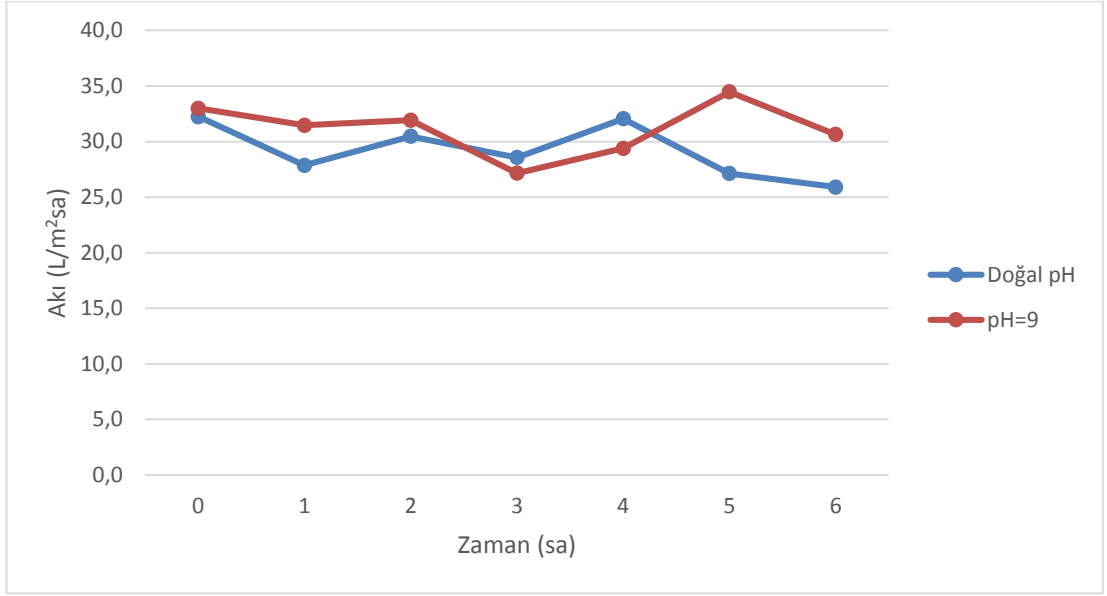
konsantrasyonda yapılan testlere nazaran kaydadeğer bir düşüşü simgelemektedir.



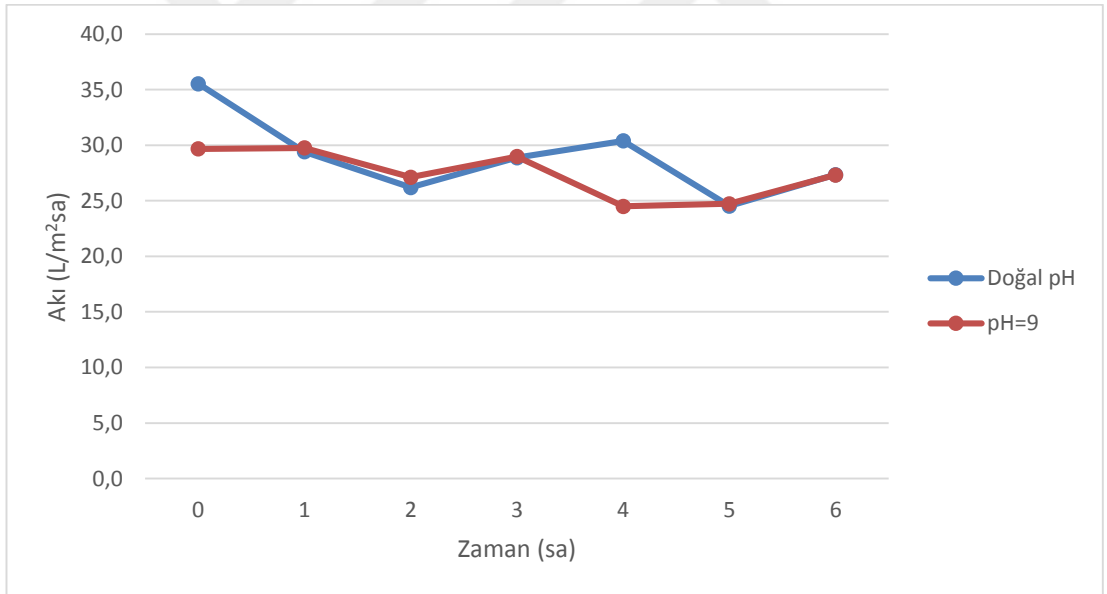
Şekil 4.1. pH'ın NF membranında, akı üzerine etkisi (besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=225 psi, besleme suyu sıcaklığı=20±2°C, konsantrasyon=10 mg/L)



Şekil 4.2. pH'ın NF membranında, akı üzerine etkisi (besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=225 psi, besleme suyu sıcaklığı=20±2°C, konsantrasyon=200 mg/L)



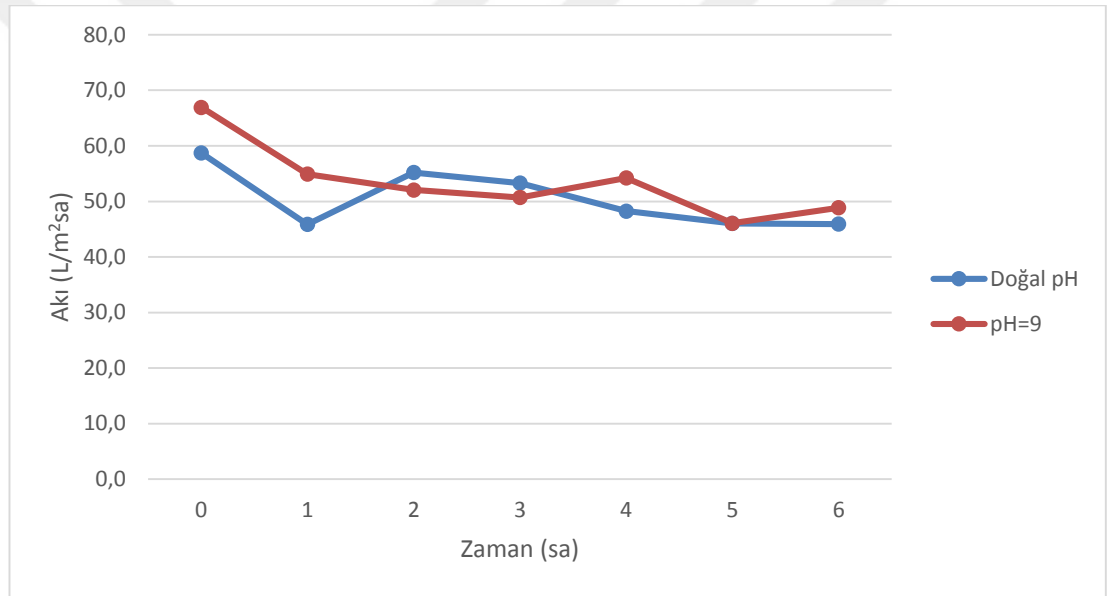
Şekil 4.3. pH'ın RO membranında, akı üzerine etkisi (besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=225 psi, besleme suyu sıcaklığı=20±2°C, konsantrasyon=10 mg/L)



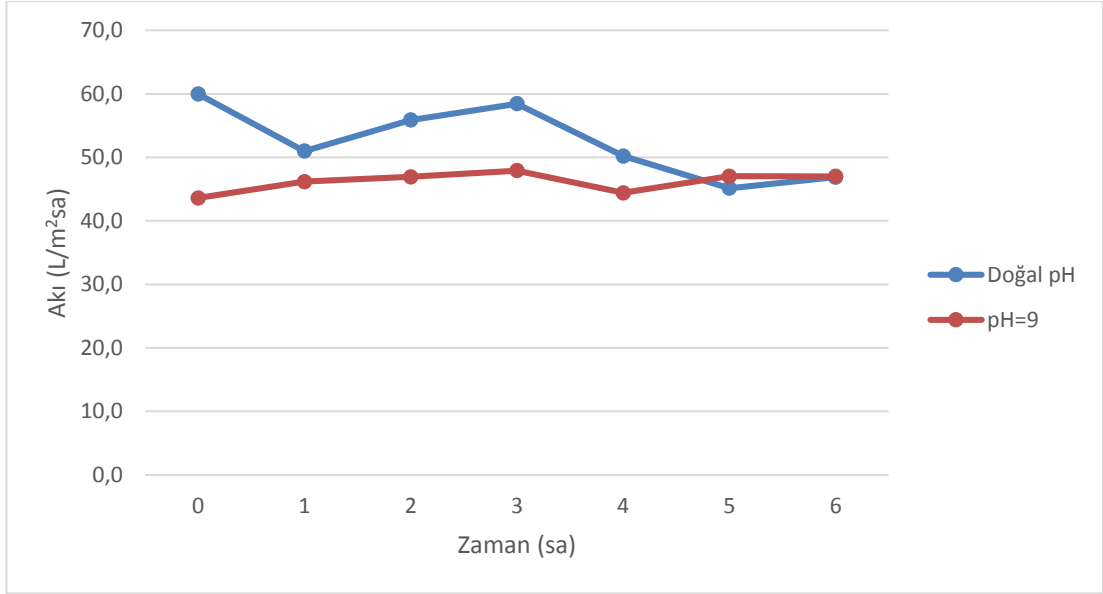
Şekil 4.4. pH'ın RO membranında, akı üzerine etkisi (besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=225 psi, besleme suyu sıcaklığı=20±2°C, konsantrasyon=200 mg/L)

Şekil 4.3 ve 4.4'te ise RO membranı için farklı test koşullarındaki akı değerleri görülmektedir. Orijinal pH ve 10 mg/L Co konsantrasyonda akı değeri deney sonunda 26 LMH seviyesinde iken, pH 9 olduğunda bu değer 30 LMH seviyesinde gerçekleşmiştir (Şekil 4.3). Aynı işletim koşulları için

konsantrasyon değeri 200 mg/L seviyesine arttırıldığında ise (Şekil 4.4) hem orijinal pH hem de pH 9 için akı değeri 27 LMH seviyesinde gerçekleşmiştir. Sonuç olarak verilen değerler arasındaki kobalt konsantrasyonu ve test edilen pH aralıkları için verilen basınç değerinde akının kayda değer bir değişim göstermediği söylenebilmektedir. 225 psi değerinin en önemli özelliği RO ve NF membranları arasında karşılaştırılabilir veri elde edilmesidir. Bu kapsamda aynı basınç değeri altında RO membranlarının akı üretimi bağlamında çok büyük bir zayıflık göstermemesi olumludur. Çünkü bu durum giderim değerleri bağlamında önem kazanacaktır. Akılardaki azalma, kobaltın giderim verimlerinin tartışmaları kısmında daha da vurgulanacaktır.

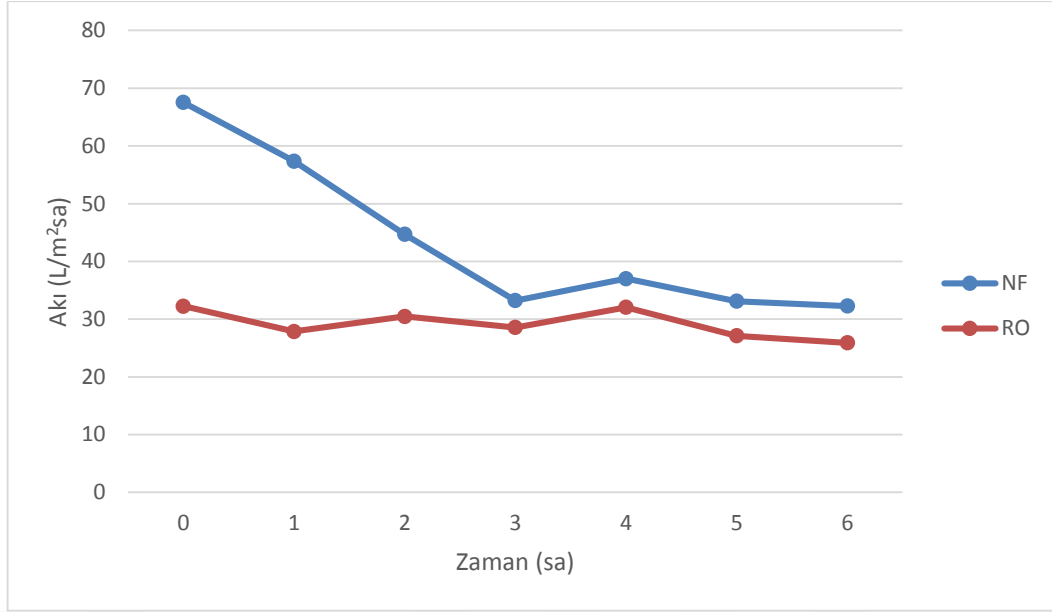


Şekil 4.5. pH'ın RO membranında, akı üzerine etkisi (besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=400 psi, besleme suyu sıcaklığı=20±2°C, konsantrasyon=10 mg/L)

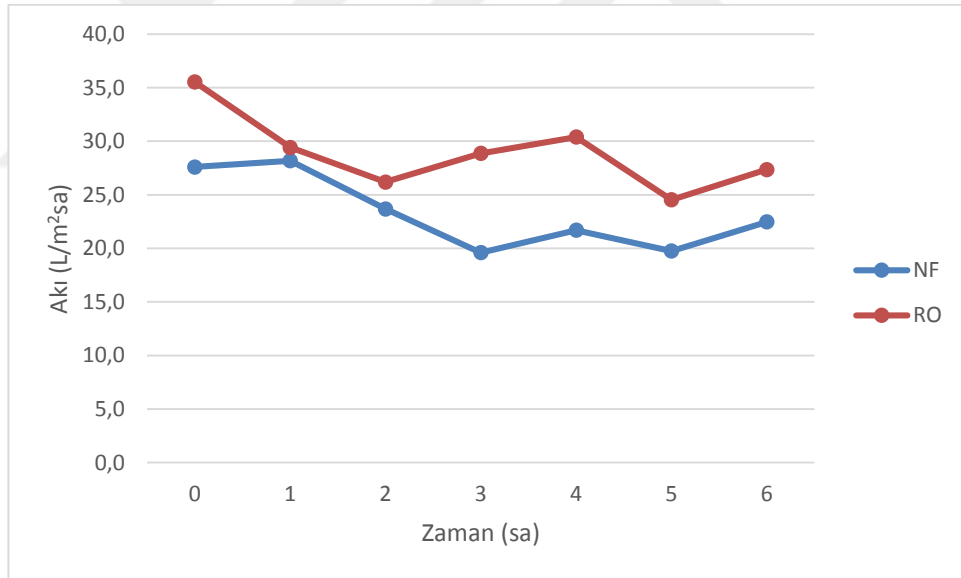


Şekil 4.6. pH'ın RO membranında, akı üzerine etkisi (besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=400 psi, besleme suyu sıcaklığı=20±2°C, konsantrasyon=200 mg/L)

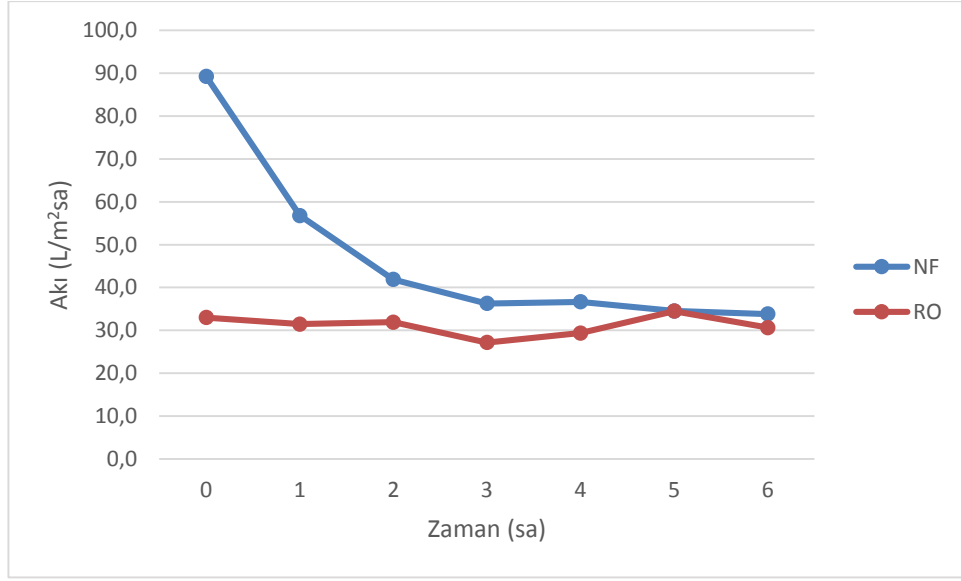
Şekil 4.5 ve 4.6'da ise daha önce verilen işletme şartları aynı olup sadece basınç değeri değiştirilmiştir. Buna göre akılarda yükselme olması hedeflenmiştir. Beklentilere uygun olarak akılarda yükselme meydana gelmiştir. Şekil 4.5'te 10 mg/L Co konsantrasyon ve pH 9 için verilen şartlar altında yaklaşık 50 LMH, doğal pH için ise 45 LMH seviyesinde bir akı ile deney bitirilmiştir. Aynı şartlar altında konsantrasyonun 200 mg/L seviyesine çıkartıldığı durumda her iki pH seviyesi içinde deney 48 LMH seviyesinde sonlanmıştır. Bu sonuçlar sadece basınç parametresinin akı değerini etkilediğini, önceki testlerde olduğu gibi farklı pH ve konsantrasyon değerlerinin akıya kaydadeğer bir etkisi olmadığını göstermiştir.



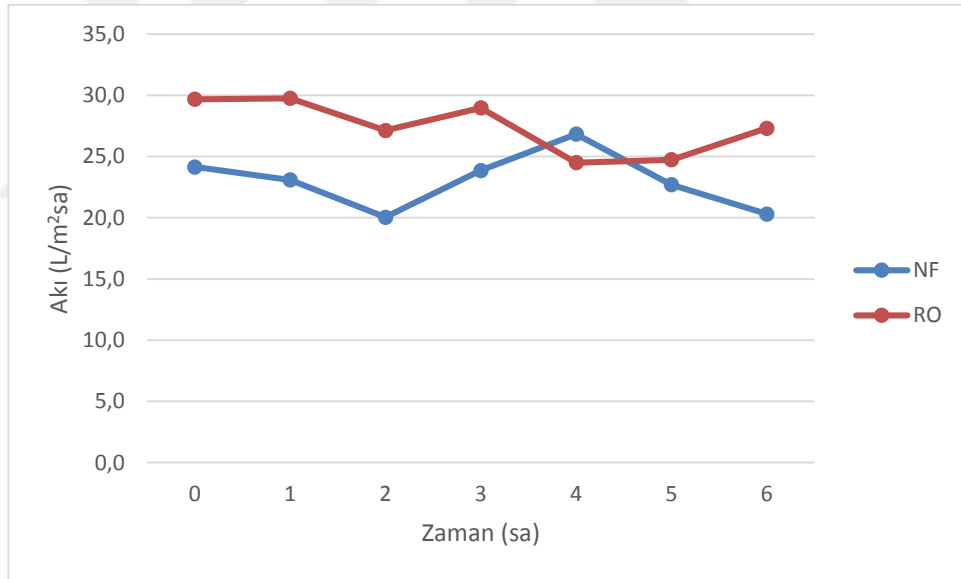
Şekil 4.7. Membran tipinin akı üzerine etkisi (pH=doğal pH; besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=225 psi, konsantrasyon= 10 mg/L besleme suyu sıcaklığı=20±2°C)



Şekil 4.8. Membran tipinin akı üzerine etkisi (pH=doğal pH; besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=225 psi, konsantrasyon= 200 mg/L besleme suyu sıcaklığı=20±2°C)



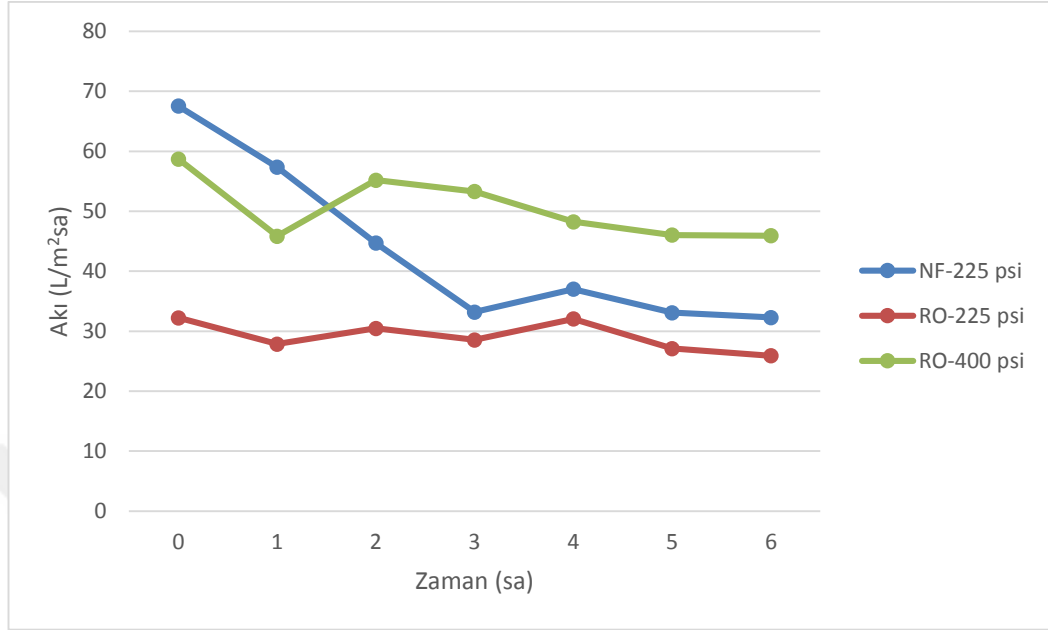
Şekil 4.9. Membran tipinin akı üzerine etkisi (pH=9; besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=225 psi; konsantrasyon=10mg/L; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C)



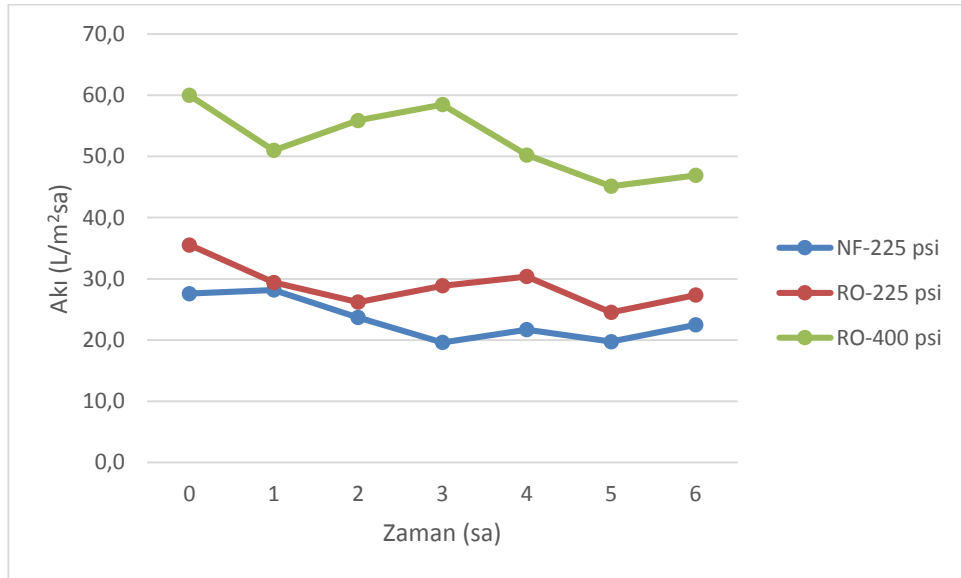
Şekil 4.10. Membran tipinin akı üzerine etkisi (pH=9; besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=225 psi; konsantrasyon=200mg/L; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C)

Şekil 4.7-4.10 aynı işletim şartları altında doğrudan membran tiplerinin karşılaştırılması adına verilmiştir. Şekillere bakıldığında ilk göze çarpan unsur NF membranlarının kompaksiyonunun biraz daha fazla zaman alması nedeni ile akı değerlerinin süratle düşmesidir. Ancak genel trendlere bakıldığında 225 psi basınç değerinde NF membranı akı bağlamında RO membranına göre çok büyük

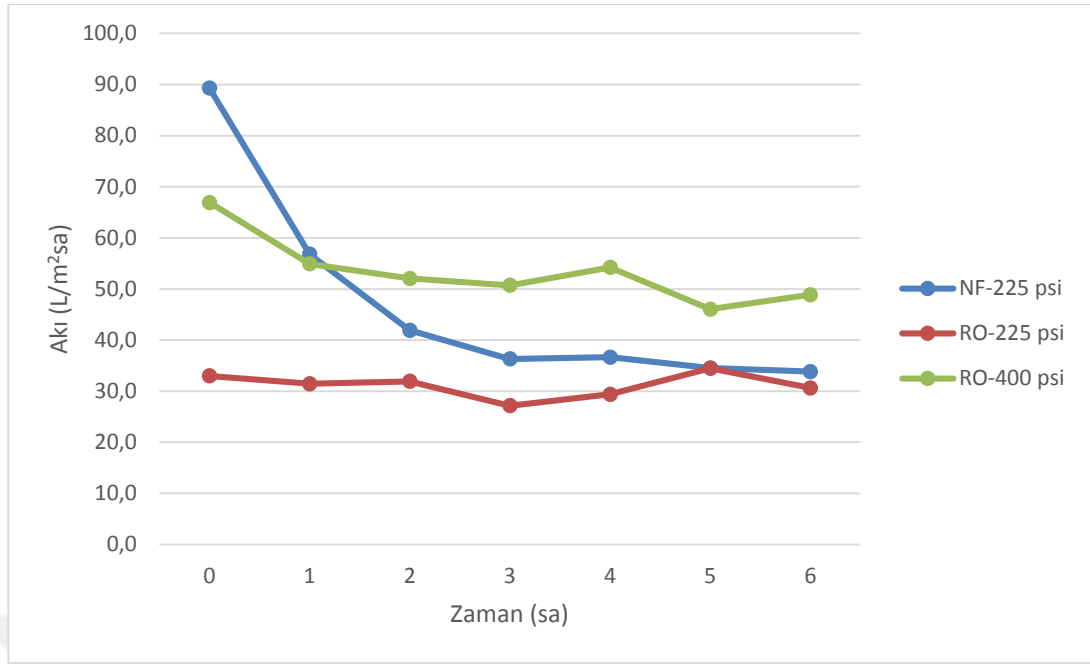
bir avantaj sağlayamamaktadır. Bu durumuna ana nedenlerinden biri kullanılan NF membranlarının sıkı (tight) yapıda olması olarak gösterilebilir.



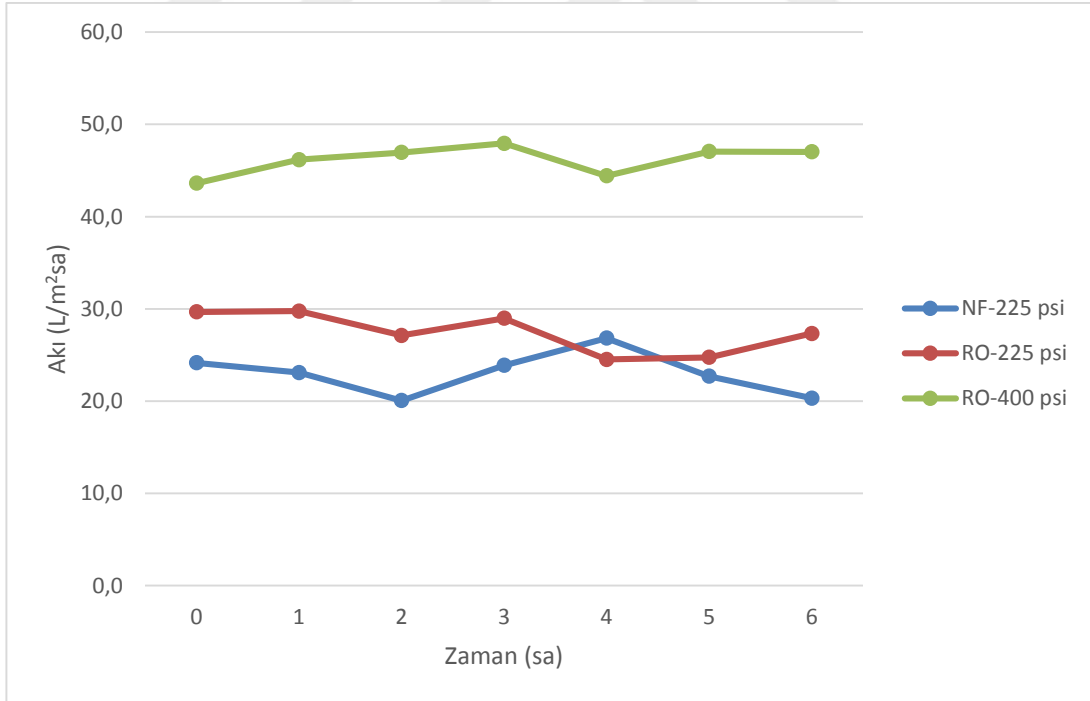
Şekil 4.11. Basıncın farklı membranlarda akı üzerine etkisi (pH=doğal pH; besleme debisi=4,5 L/dak.; konsantrasyon=10 mg/L; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C)



Şekil 4.12. Basıncın farklı membranlarda akı üzerine etkisi (pH=doğal pH; besleme debisi=4,5 L/dak.; konsantrasyon=200 mg/L; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C)

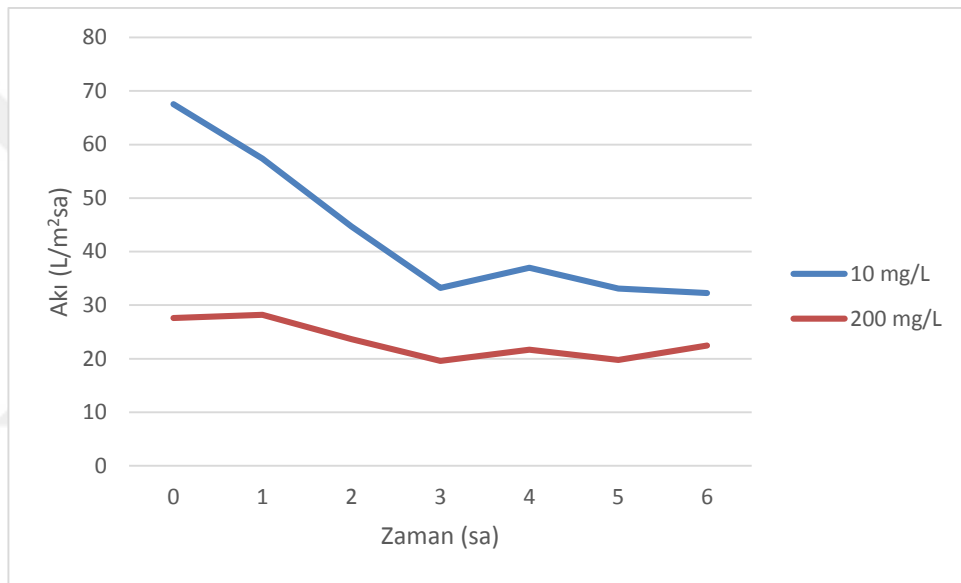


Şekil 4.13. Basıncın farklı membranlarda akı üzerine etkisi (pH=9; besleme debisi=4,5 L/dak.; konsantrasyon=10 mg/L; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C)

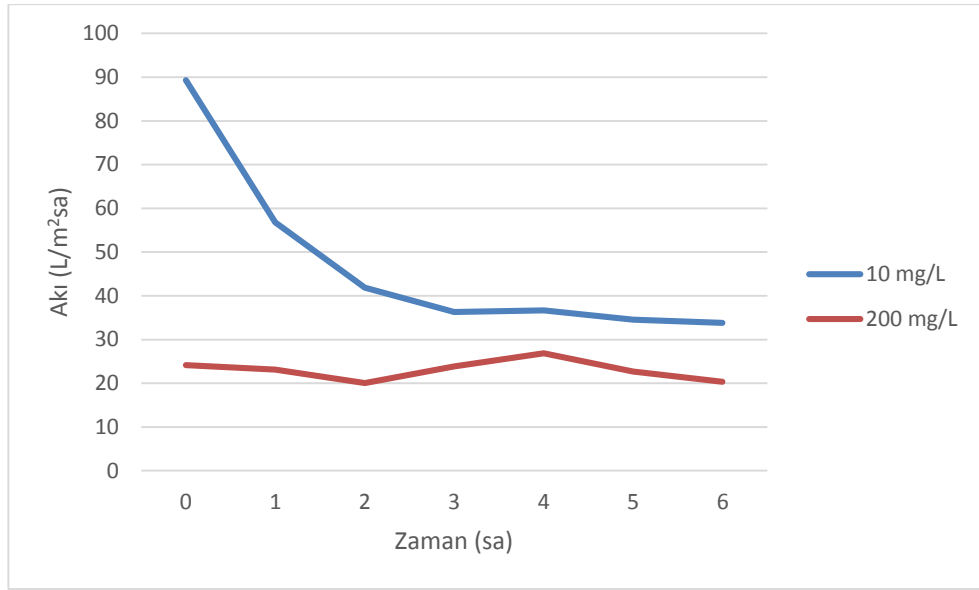


Şekil 4.14. Basıncın farklı membranlarda akı üzerine etkisi (pH=9; besleme debisi=4,5 L/dak.; konsantrasyon=200 mg/L; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C)

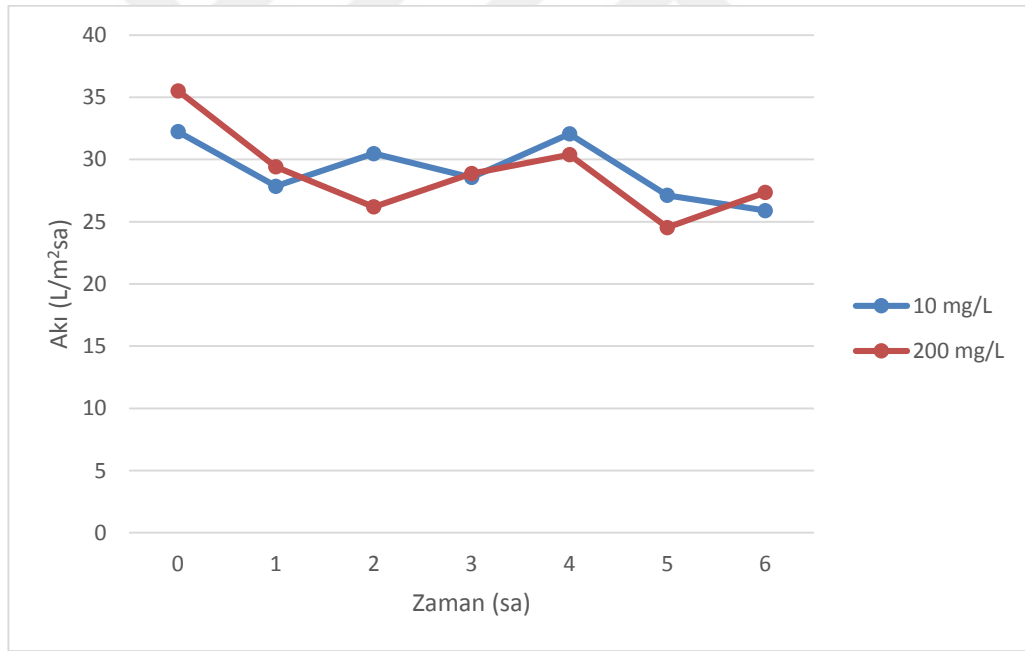
Şekil 4.11-4.14 arasında görüldüğü üzere özellikle 400 psi basınç altında RO membranı çok daha yüksek akı sağlayabilmektedir. Bu beklenen bir durumdur. Ancak elde edilen akının beraberinde yüksek basınç kullanımı nedeniyle eklenecek ilave enerji masrafını da beraberinde getirdiği unutulmamalıdır. Bu tip durumlarda harcanan ilave enerjinin elde edilecek akı artışının sağlayacağı maliyet avantajını karşılayabilmesi hususunun fizibilite analizleri ile gerçekleştirilmesi gerekir. Fizibilite analizi ise oldukça proje-spesifik bir olgu olduğu için sentetik su deneylerinde bu fizibilite yaklaşımına geçilmemiştir. Bunlara ilave olarak elde edilecek akı artışının giderim ve tıkanma davranışları ile beraber değerlendirilmesi gerektiğinin de altı çizilmelidir.



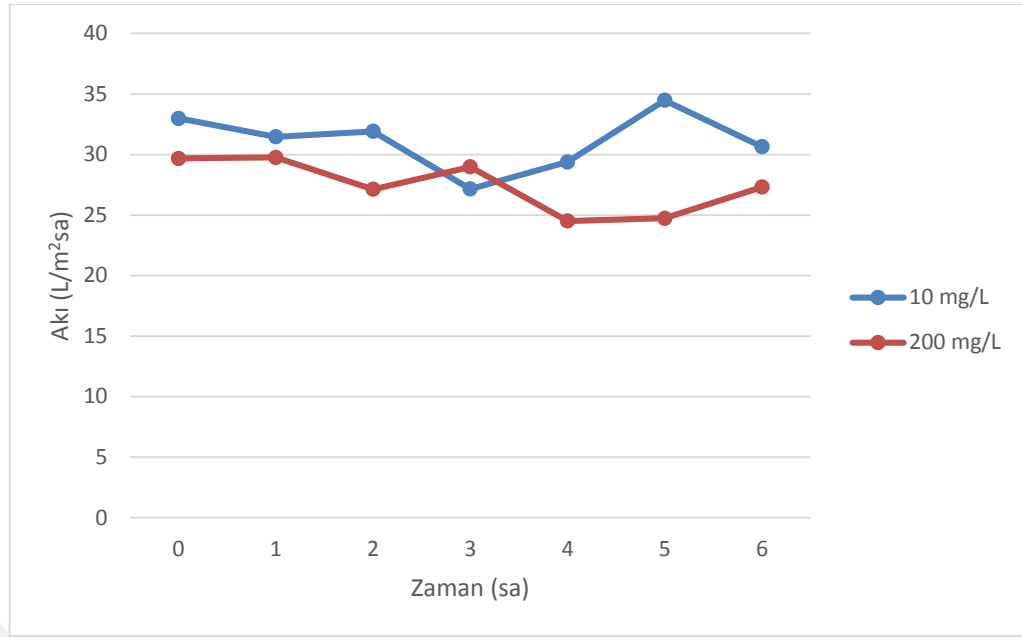
Şekil 4.15. Konsantrasyonun NF membranında, akı üzerine etkisi (pH=doğal pH; besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=225 psi; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C)



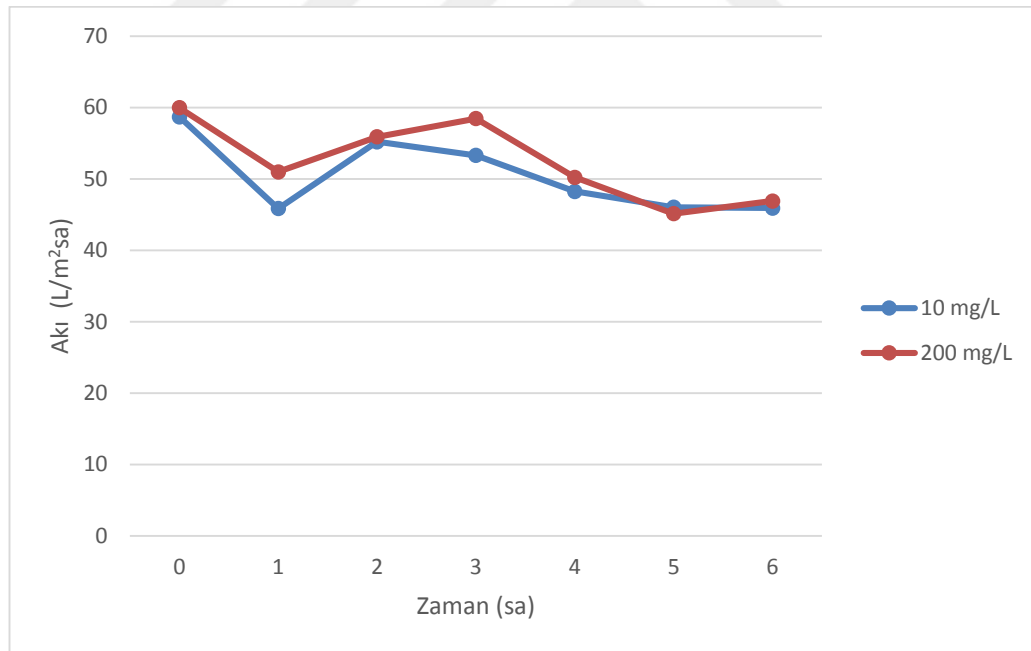
Şekil 4.16. Konsantrasyonun NF membranında, akı üzerine etkisi (pH=9; besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=225 psi; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C)



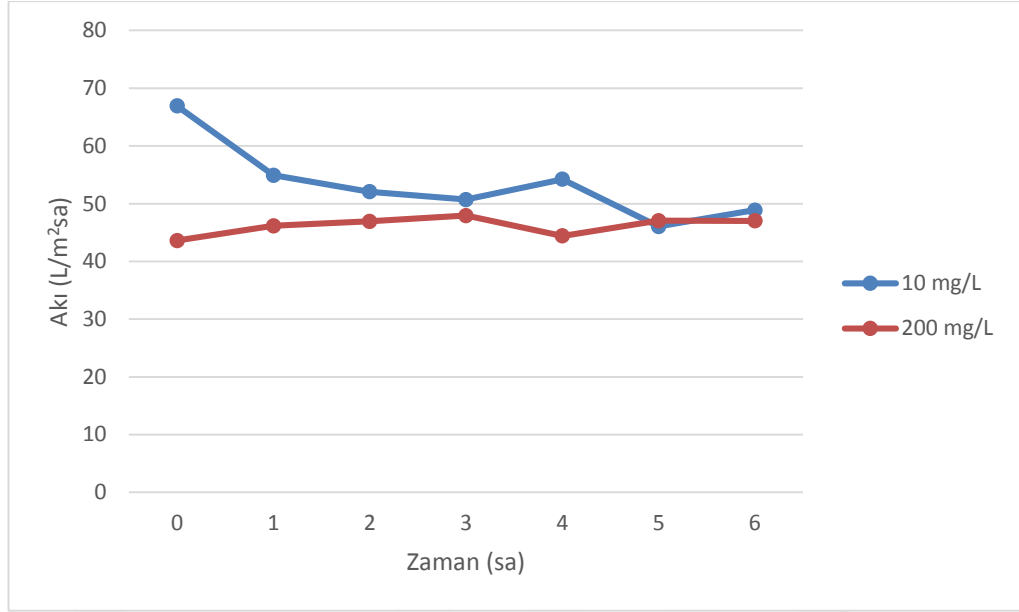
Şekil 4.17. Konsantrasyonun RO membranında, akı üzerine etkisi (pH=doğal pH; besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=225 psi; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C)



Şekil 4.18. Konsantrasyonun RO membranında, akı üzerine etkisi (pH=9; besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=225 psi; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C)

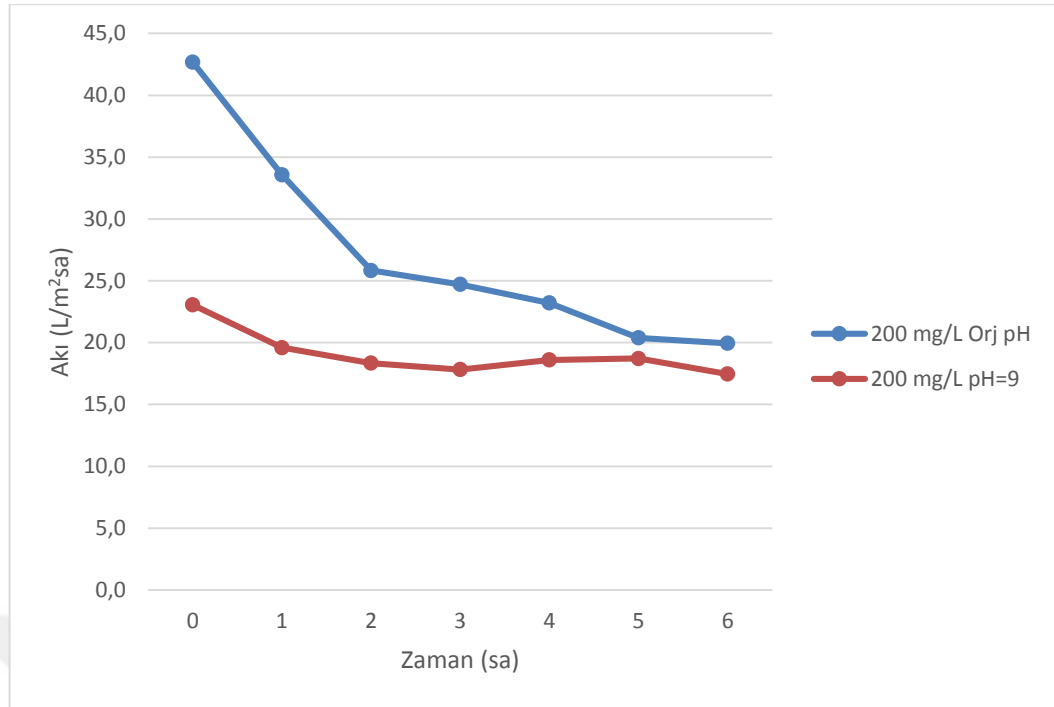


Şekil 4.19. Konsantrasyonun RO membranında, akı üzerine etkisi (pH=doğal pH; besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=400 psi; konsantrasyon=200 mg/L; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C)



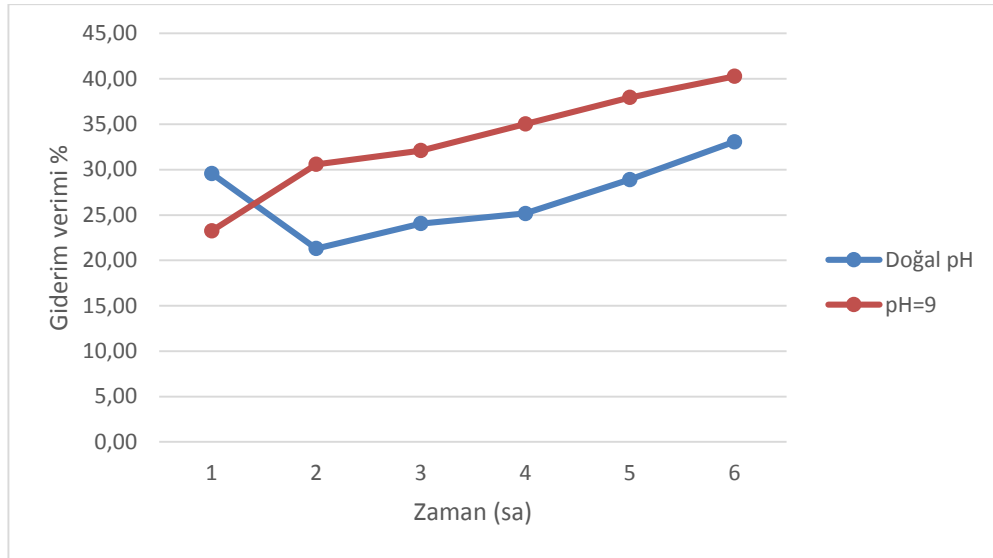
Şekil 4.20. Konsantrasyonun RO membranında, akı üzerine etkisi (pH=9; besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=400 psi; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C)

Şekil 4.15-4.20 arasında farklı kobalt konsantrasyonlarının akıya olan etkileri verilmiştir. Şekil 4.15 ve 4.16'ya bakıldığında NF membranında konsantrasyon etkisinin daha fazla olduğu görülmektedir. Özellikle düşük kobalt konsantrasyonu içeren numunelerde akı bir miktar daha fazladır. RO membranlarında ise bu etki biraz daha zayıftır. Bu durumun NF ve RO membranlarının az da olsa farklı olan yapısal taşınım dinamiklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

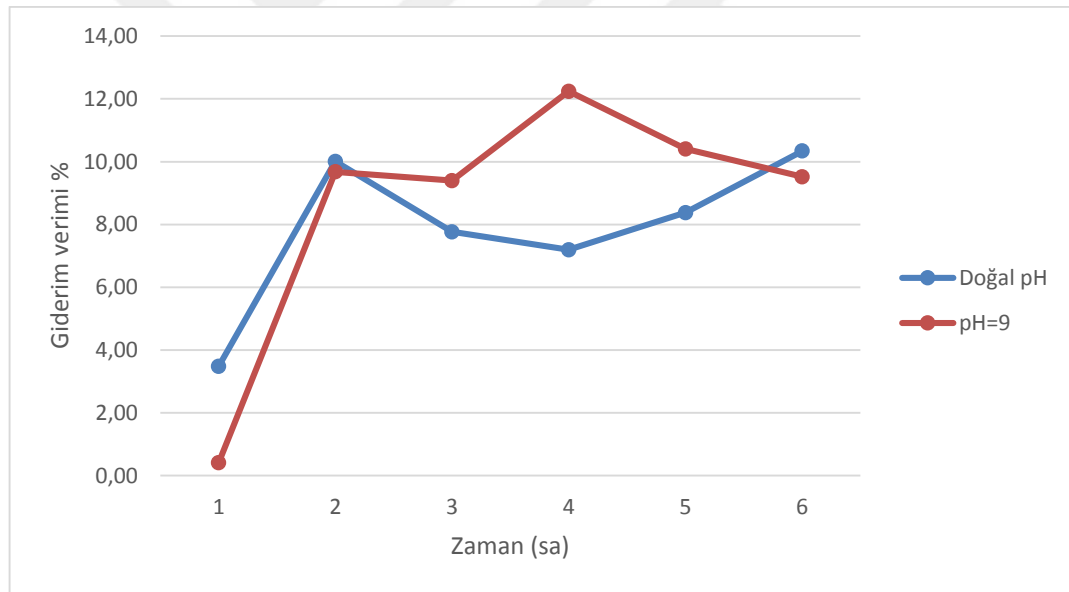


Şekil 4.21. EDTA'nın NF membranında, akı üzerinde etkisi (Besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç= 225 psi; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C)

Şekil 4.21'de 200 mg/L Co konsantrasyonunda EDTA bileşiğinin NF membranı üzerinde etkileri verilmiştir. NF membranında farklı pH koşullarında bu deneyler yapılmıştır. NF-DK membranında bu akı değerlerinin (Şekil 4.21) zaman içerisinde değiştiği gözlemlenmiştir. Doğal pH'de ve pH 9'da akı değerlilikleri sırasıyla 20 ve 18 LMH olarak belirlenmiştir. Atıksu içerisinde bulunan yüksek konsantrasyondaki kobalt, endüstriyel deşarjını temsil ettiğinden doalyı akıda düşüş gösterdiği görülmüştür. Ayrıca bu durum NF membranı üzerinde tıkanmaya sebebiyet verebileceğinden dolayı bu konu giderim kısmında daha detaylı anlatılacaktır.



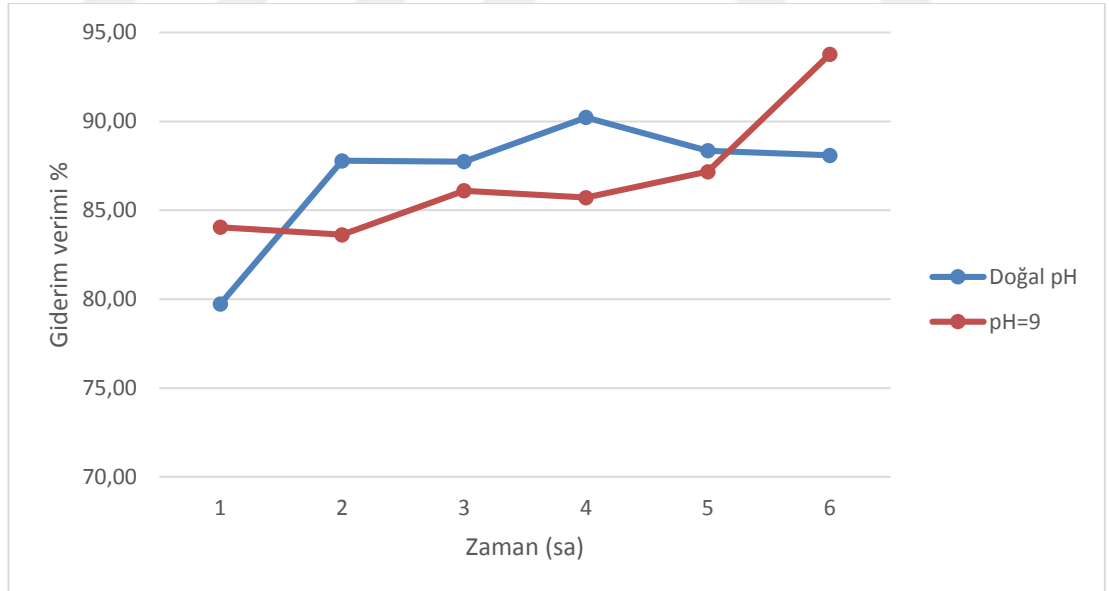
Şekil 4.22. pH'nin NF membranında kobalt giderimi üzerine etkisi (Besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=225 psi; konsantrasyon=10 mg/L; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C)



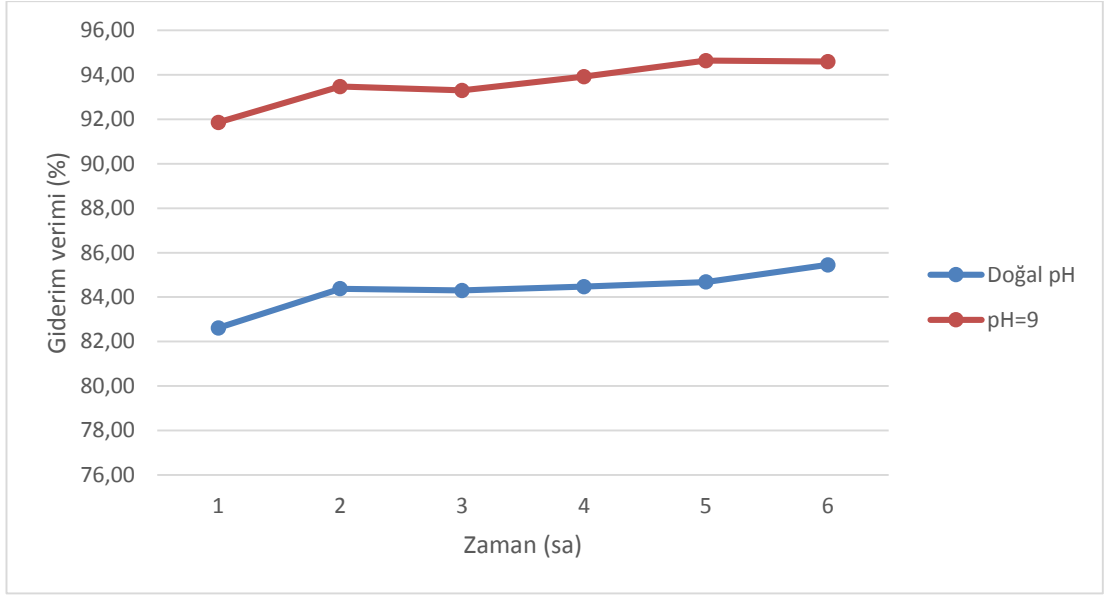
Şekil 4.23. pH'nin NF membranında kobalt giderimi üzerine etkisi (Besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=225 psi; konsantrasyon=200 mg/L; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C).

Şekil 4.22'e bakıldığında giderim verimliliğinin pH'ın yükselmesi ile arttığı görülmüştür. Kullanılan NF membranının pH_{pzc} değeri literatür verisine göre yaklaşık 5.1 seviyesindedir (Nguyen vd., 2013). Bu değer altında membran pozitif yüklü iken bu değer üzerinde membran negatif yüklüdür. Ancak, klorür iyonu içeren bileşiklerin yüksek konsantrasyonda çözeltiye ilave edilmesi

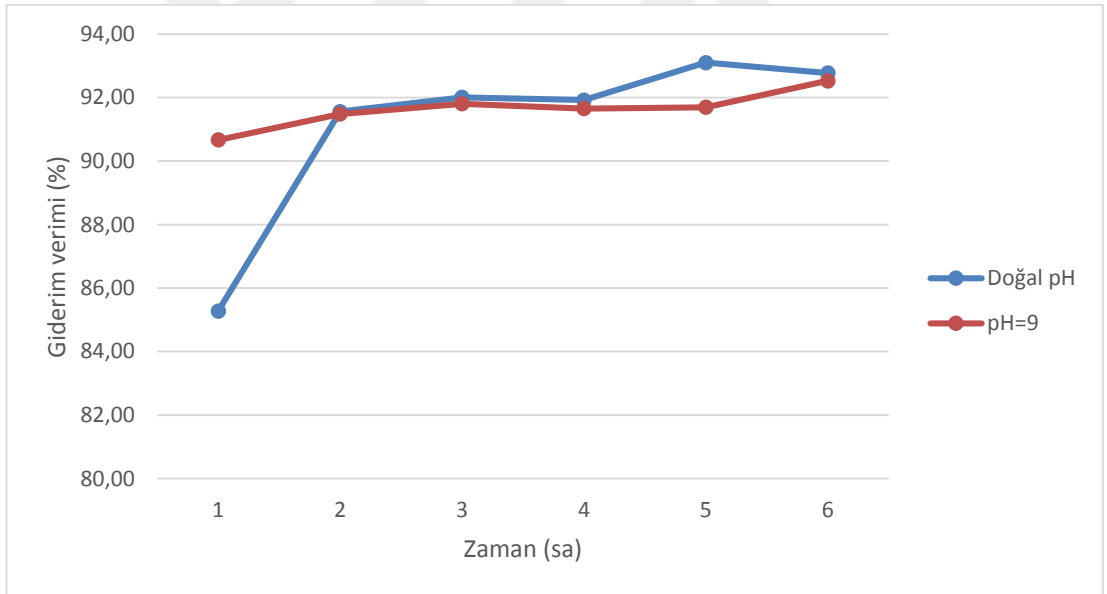
sonucunda pH_{pzc} değeri değişebilmektedir. Örneğin iyonik konsantrasyonun 0,01 M değerine çıkarıldığı çalışmada pH_{pzc} değeri 3,5 seviyesine gerilemiştir (Nguyen vd., 2013). Ancak tez çalışmasında uygulanan değerler 6 ve üzerinde olduğu için membranın elektrik yükü sürekli negatiftir. Özellikle pH seviyesinin 9 olduğu deneylerde negatif özellik artmakta, pH 6 seviyesinde ise membranın negatif yük değeri azalmaktadır. Tüm bunlara ek olarak pH'nın yükselmesi ile oluştuğu düşünülen $Co(OH)_2$ bileşiği Co^{+2} 'ye kıyasla pozitif yükü daha düşük olan bir bileşiktir. Ayrıca hidratlaşmış çap değeri Co^{2+} 'ya kıyasla çok daha büyüktür. Tüm bu olgular bir arada yorumlandığı zaman yükselen pH değerinin elek mekanizmasına katkıda bulunacak şekilde hidratlaşmış çapı daha büyük olan $Co(OH)_2$ bileşiğini oluşturması ve membranın negatif yükünün artmasından dolayı giderim daha verimli bir şekilde gerçekleşmiştir. NF membranlarında +2 değerlikli metal gideriminin sınırlı bir şekilde olması beklenmektedir. Buna göre, düşük konsantrasyonda yapılan testte (Şekil 4.22) giderimler %35-40 aralığında iken yüksek konsantrasyonda bu değer %10 seviyesinde elde edilmiştir.



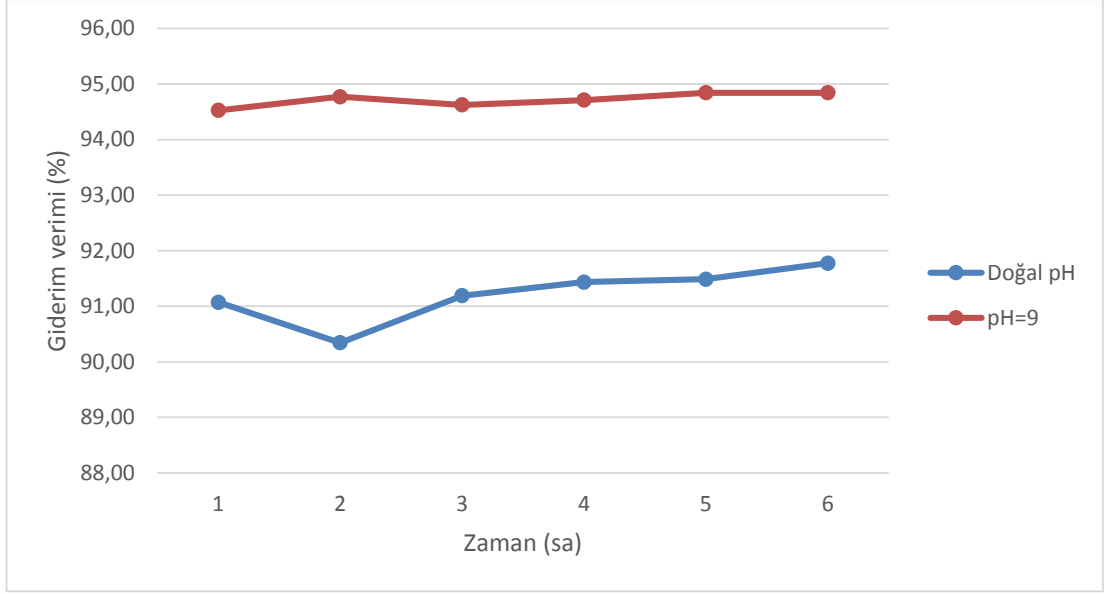
Şekil 4.24. pH'nin RO membranında kobalt giderimi üzerine etkisi (Besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=225 psi; konsantrasyon=10 mg/L; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C).



Şekil 4.25. pH'nin RO membranında kobalt giderimi üzerine etkisi (Besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=225 psi; konsantrasyon=200 mg/L; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C).



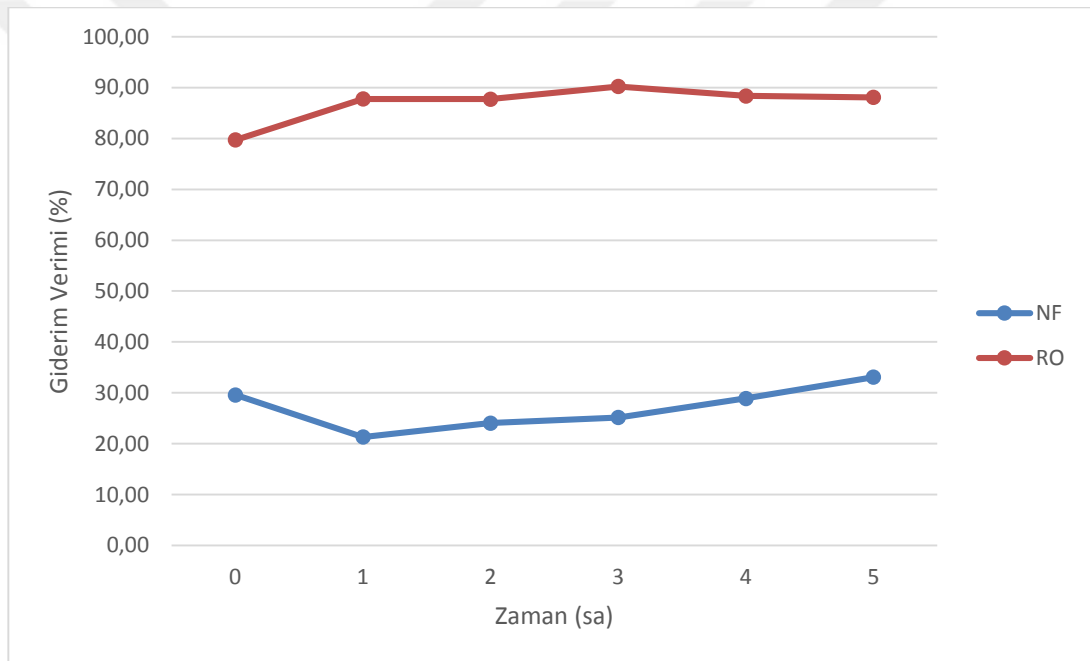
Şekil 4.26. pH'nin RO membranında kobalt giderimi üzerine etkisi (Besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=400 psi; konsantrasyon=10 mg/L; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C).



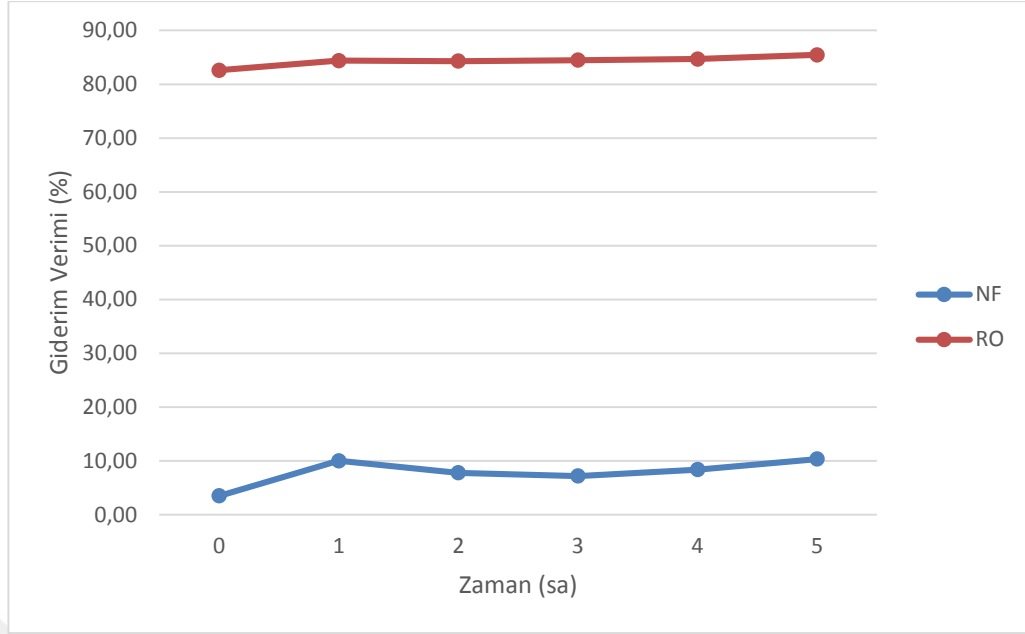
Şekil 4.27. pH'nin RO membranında kobalt giderimi üzerine etkisi (Besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=400 psi; konsantrasyon=200 mg/L; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C).

Şekil 4.24-4.27 arasında pH seviyesinin RO membranlarındaki etkisi farklı işletim koşulları altında değerlendirilmiştir. NF membranlarında görülen trend burada da devam etmiş olup yüksek pH değerinde giderim performansları daha yüksektir. Bunun yanında beklenildiği üzere RO membranlarının giderim performansları NF membranlarına göre daha yüksektir. Basıncın 225 psi; konsantrasyonun 10 mg/L olduğu durumda orijinal pH seviyesindeki giderim %88 iken pH 9 durumunda %94'tür (Şekil 4.24). Aynı işletim şartlarında konsantrasyon 200 mg/L yapıldığında orijinal pH seviyesindeki giderim %86 iken pH 9 durumunda yine yaklaşık %94'tür (Şekil 4.25). RO membranında konsantrasyondan bağımsız bir kobalt giderimi gerçekleşmiştir. Aynı işletim koşullarında basınç 400 psi değerine çıkarıldığında orijinal pH seviyesinde ve pH 9 durumunda giderim yaklaşık %93'tür (Şekil 4.26). 225 psi basınç altında düşük giderimin sergilendiği düşük pH durumunda basıncın arttırılması ile elde edilen giderim verimliliği anlamlıdır. Konsantrasyon değerinin 200 mg/L'ye çıkarıldığı durumda ise orijinal pH seviyesindeki giderim %92 iken pH 9 durumunda %95'tir (Şekil 4.27). Sonuç olarak verilen işletim aralıkları için giderim değerleri %86-95 aralığında değişmiştir. Bu giderim değerleri RO membranları için beklene değerlerdir. Ancak işletme parametrelerinde

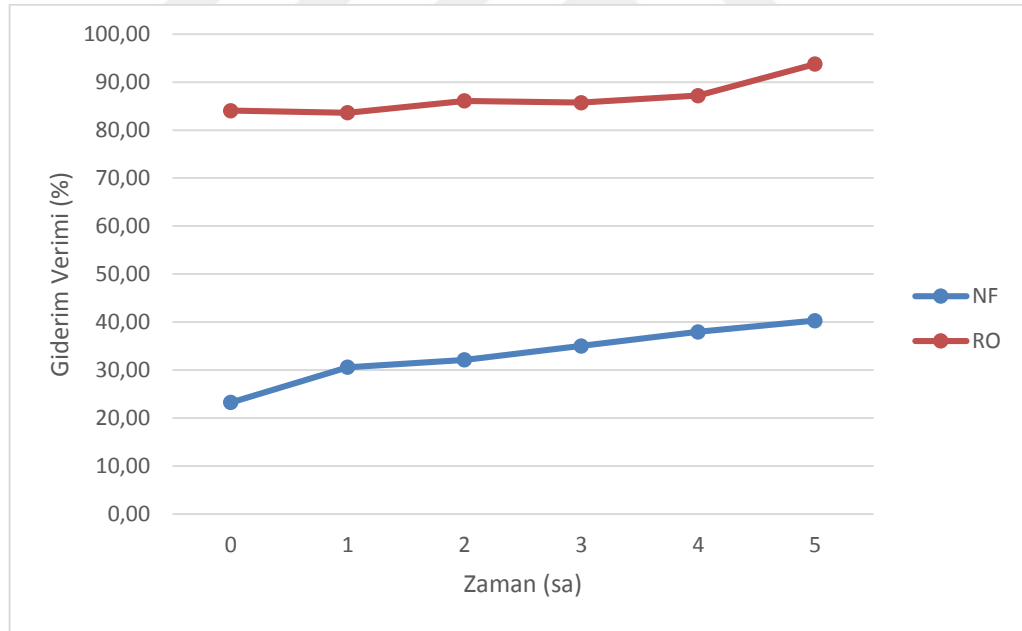
yapılacak küçük ayarlamaların giderim verimliliğinde meydana getirdiği değişimlerin altı çizilmelidir. Özellikle, konsantrasyonu yüksek çözeltilerin arıtılmasında ve geri kazanılmasında her bir yüzdelik değerin büyük önemi bulunmaktadır. Özellikle konsantrasyonu yüksek çözeltilerin arıtılmasında %1-2 seviyesindeki değişimler limit değerine göre atıksuyun deşarj edilememesine etkiyebilir. Aynı şekilde geri kazanımda da küçük yüzdelik değerler küttelece büyük miktarlara tekabül edebilmektedir. Bu kapsamda, tezin verilen testlerinde (Şekil 4.24-4.27) elde edilen %9'luk giderim farkına önem verilerek proses özelinde daha ince ayarların yapılması ve fizibilite çalışmalarının gerçekleştirilmesi kritik önemdedir.



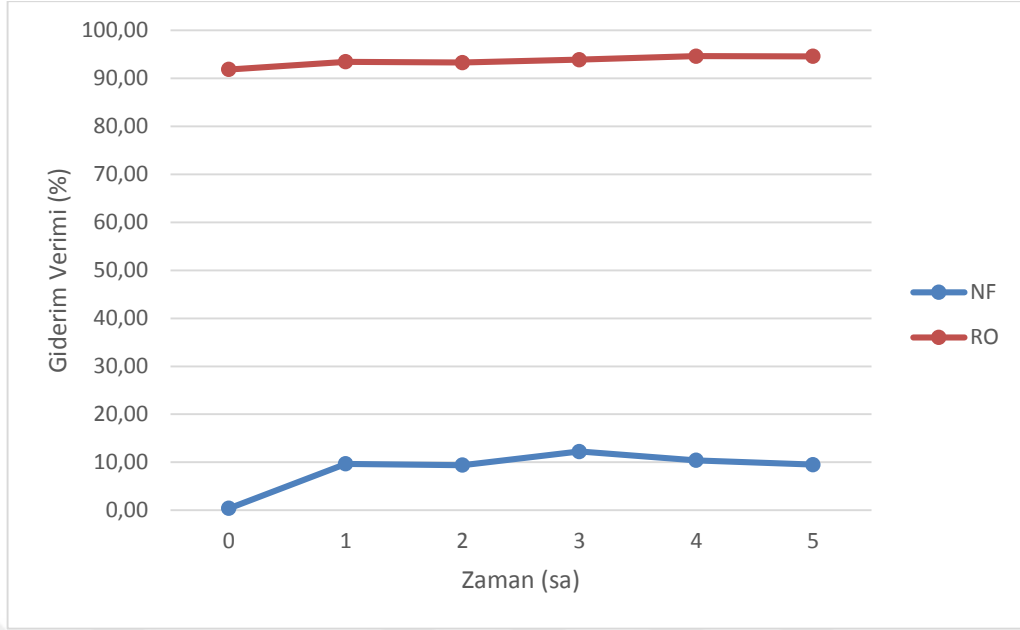
Şekil 4.28. Farklı tipteki membranların kobalt giderimi üzerine etkisi (pH=doğal pH; besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=225 psi; konsantrasyon=10 mg/L; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C)



Şekil 4.29. Farklı tipteki membranların kobalt giderimi üzerine etkisi (pH=doğal pH; besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=225 psi; konsantrasyon=200 mg/L; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C)

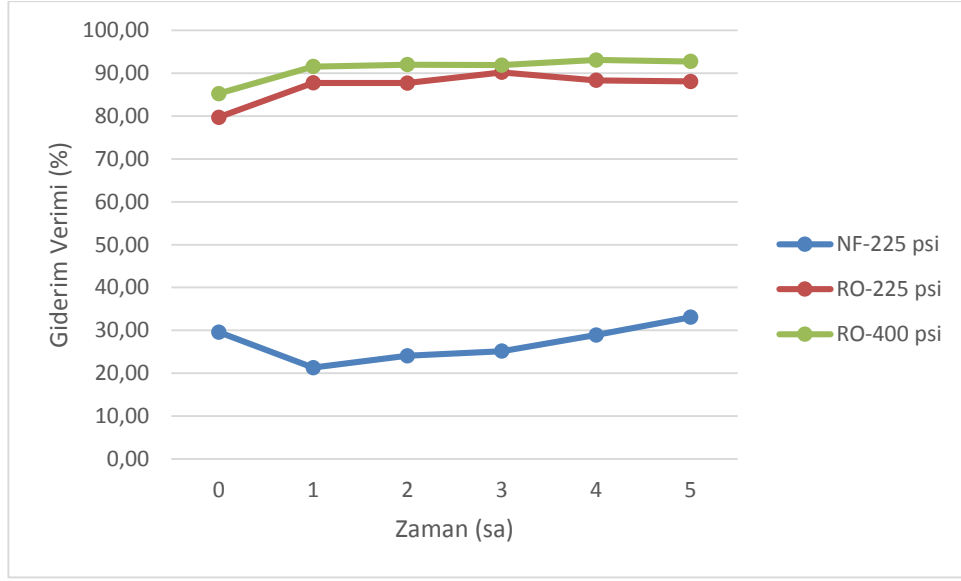


Şekil 4.30. Farklı tipteki membranların kobalt giderimi üzerine etkisi (pH=9; besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=225 psi; konsantrasyon=10 mg/L; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C)

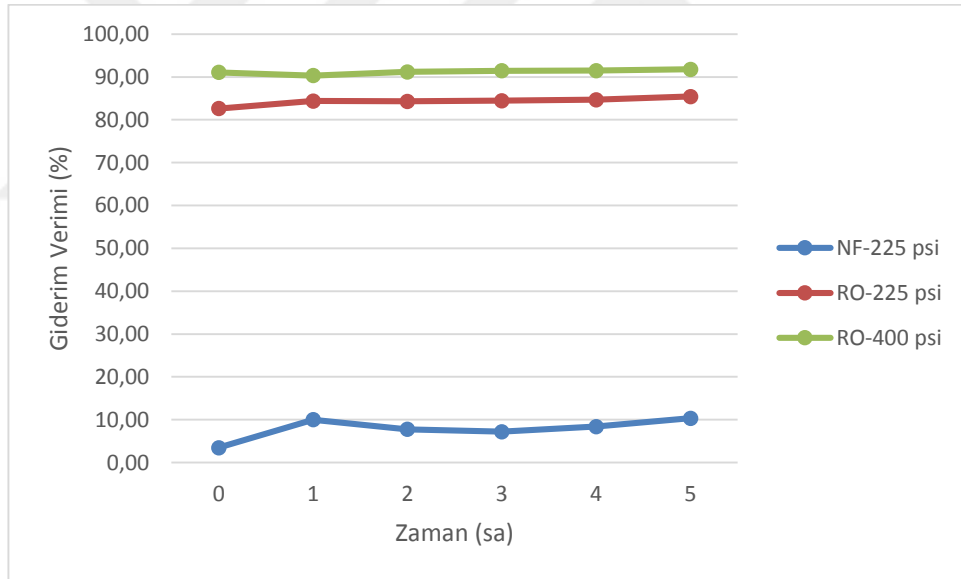


Şekil 4.31. Farklı tipteki membranların kobalt giderimi üzerine etkisi (pH=9; besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=225 psi; konsantrasyon=200 mg/L; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C).

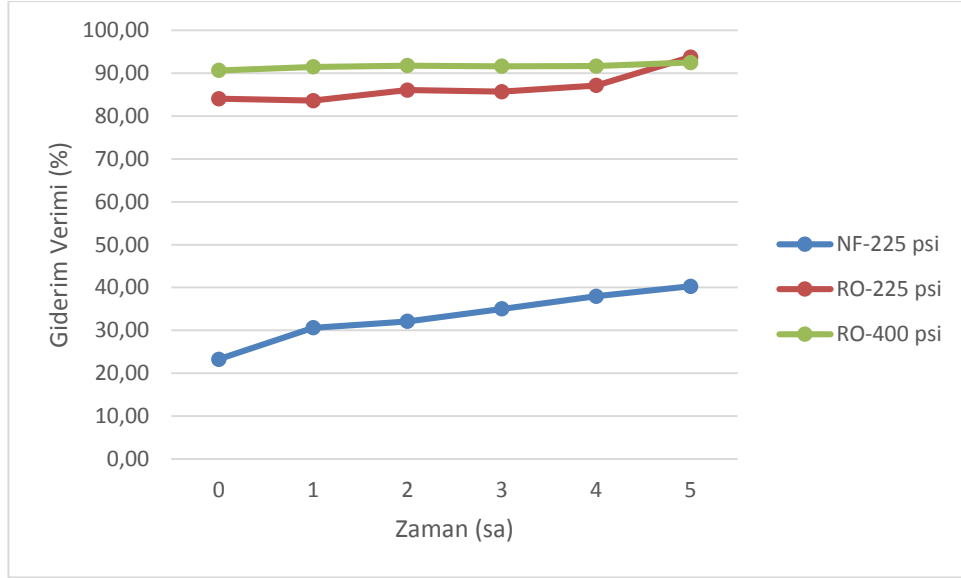
Şekil 4.28-4.31 arasındaki grafiklere bakıldığında RO membranının istikrarlı olarak NF membranından daha yüksek seviyede giderim seviyelerine ulaştığı görülmektedir. Bu beklenen bir durumdur. Her ne kadar NF membranı belirli özel koşullarda %40 giderim seviyelerine ulaşsa dahi RO membranının sürekli olarak >%85 giderim sağlaması hem giderim hem de geri kazanım bağlamında oldukça kıymetlidir. Ayrıca bu giderim verimliliğinin NF ile aynı basınç değeri altında elde edilmesi bu başarılı karakteristiği fizibilite açısından da anlamlı hale getirmektedir.



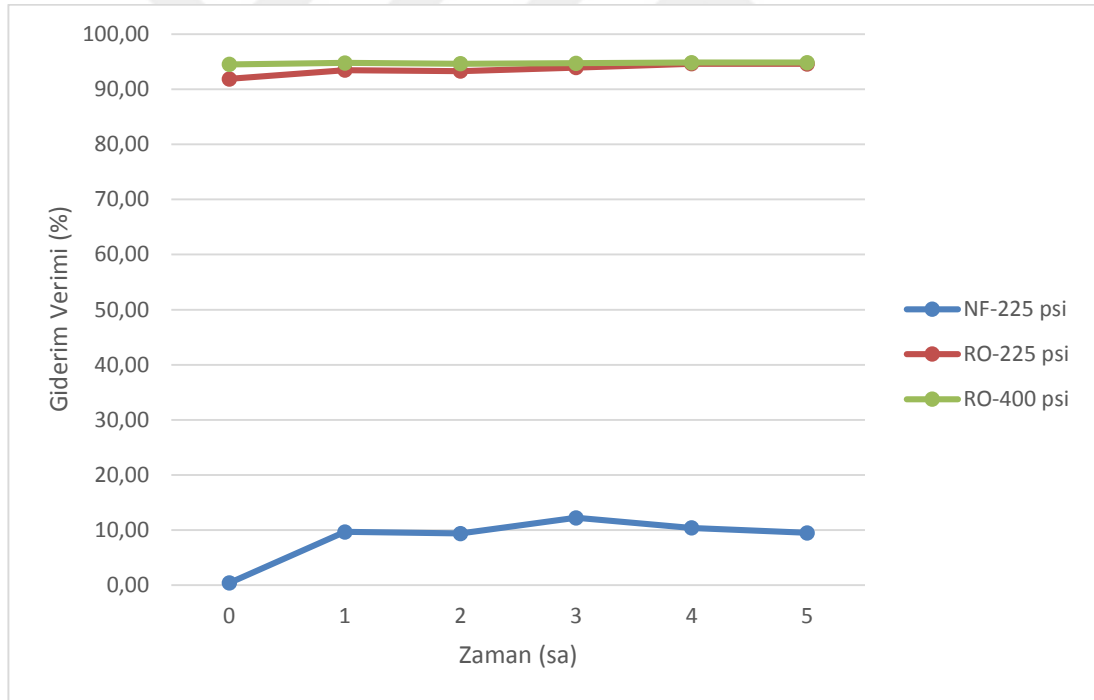
Şekil 4.32. Basıncın farklı tipteki membranlardaki kobalt giderimi üzerine etkisi (pH=doğal pH; besleme debisi=4,5 L/dak.; konsantrasyon=10 mg/L; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C).



Şekil 4.33. Basıncın farklı tipteki membranlardaki kobalt giderimi üzerine etkisi (pH=doğal pH; besleme debisi=4,5 L/dak.; konsantrasyon=200 mg/L; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C)



Şekil 4.34. Basıncın farklı tipteki membranlardaki kobalt giderimi üzerine etkisi (pH=9; besleme debisi=4,5 L/dak.; konsantrasyon=10 mg/L; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C).

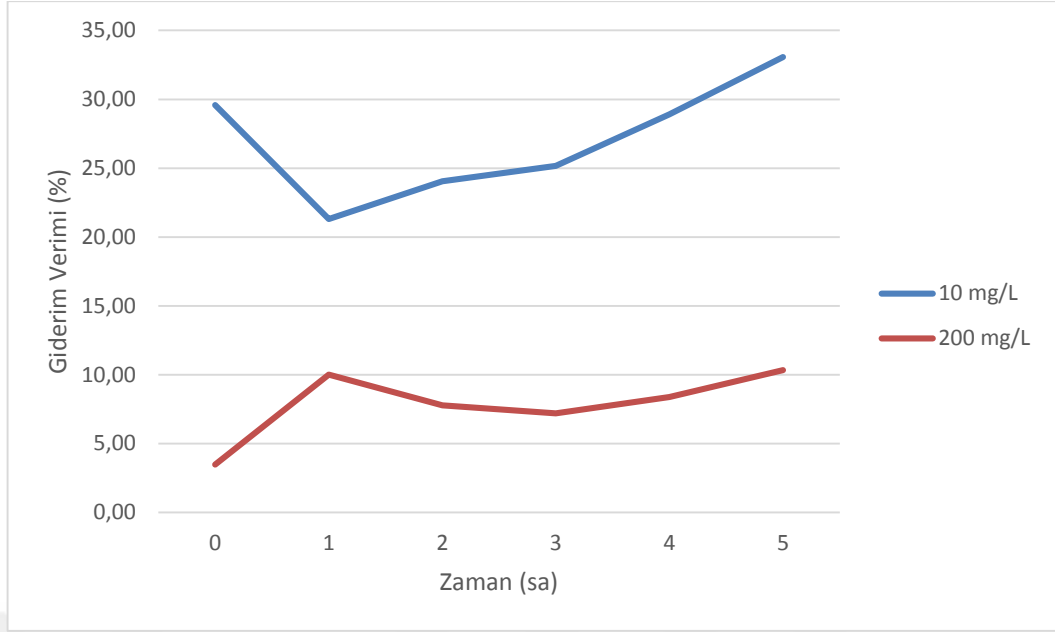


Şekil 4.35. Basıncın farklı tipteki membranlardaki kobalt giderimi üzerine etkisi (pH=9; besleme debisi=4,5 L/dak.; konsantrasyon=200 mg/L; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C).

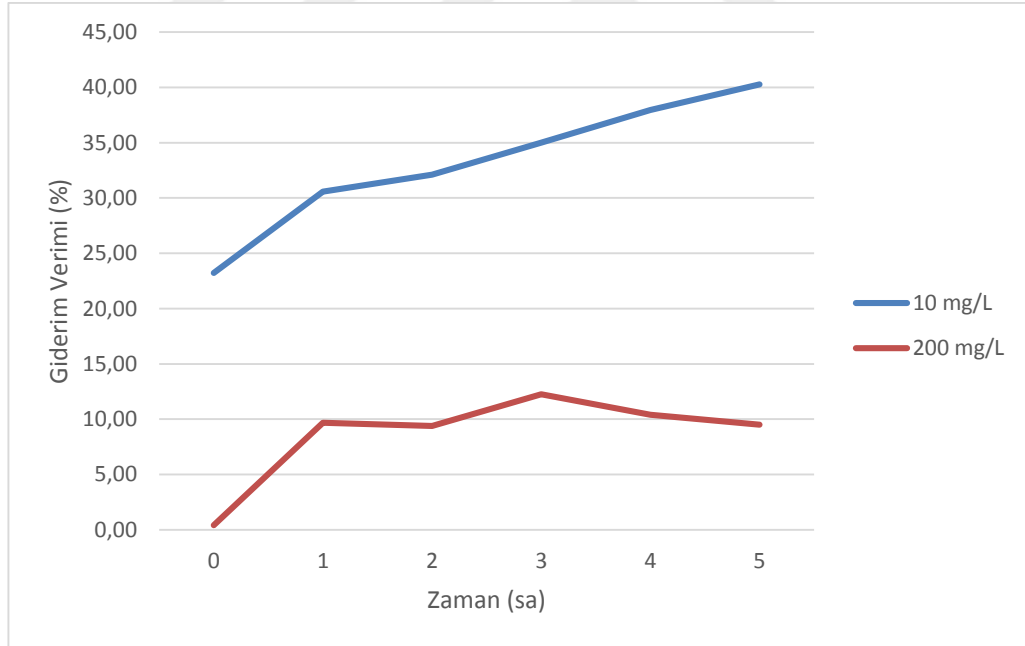
Şekil 4.32-4.35 arasında hem 225 psi basınç değeri ile NF ve RO membranları hem de 400 psi basınç değeri için tek başına RO membranının elde ettiği değerler karşılaştırılmıştır. NF ve RO membranlarının 225 psi basınç altında

elde ettiği giderim farklılıkları değerlendirilmiştir. Bu nedenle özellikle RO membranlarının 225 ve 400 psi basınç değerleri altında gösterdikleri giderim farklılıkları değerlendirilecektir. Genel trende bakıldığında 400 psi basınç altında 225 psi basına göre daha yüksek miktarda kobalt giderilebildiği gözlemlenmektedir. Özellikle şekil 4.33'de giderim değerı basınç artışı ile %85 seviyelerinde %95 seviyelerine gelmiştir. Bu giderim artışı özellikle çözücü taşınıminin arttığı ve çözünen taşınıminin sabit kaldığı durumlarda rastlanmaktadır. 200 mg/L kobalt konsantrasyonu için elde edilen bu değer su akısında elde edilen artışı ile beraber ele alınmalıdır. Ancak diğer durumlarda giderim artışı çok anlamlı değerildir. Bu nedenle, basıncı 400 psi değerine yükseltmenin getireceği ilave elektrik masrafının proses fizibilitesi bağlamında sorgulanması gerekmektedir.

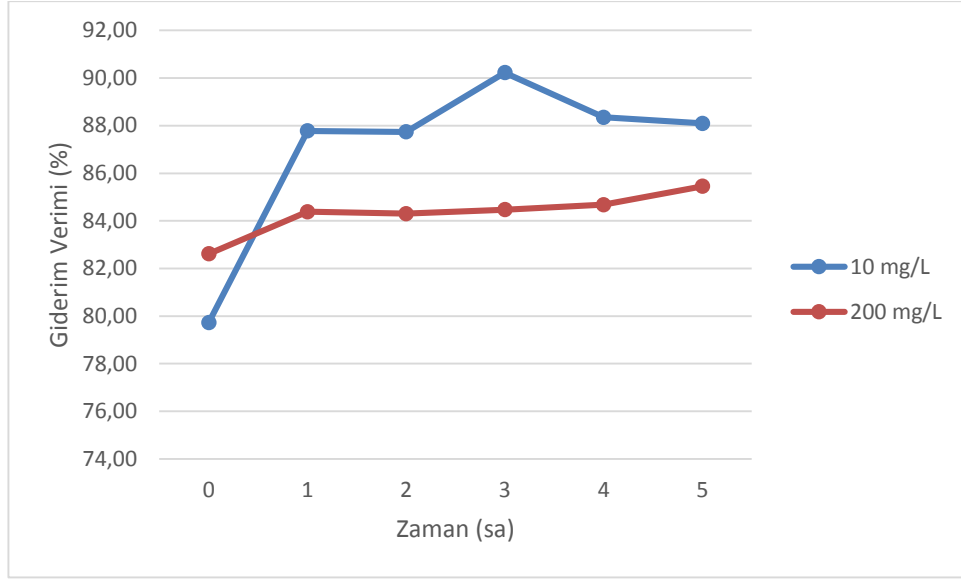
şekil 4.36-4.41 arasında ise konsantrasyon farkının giderimdeki etkileri sunulmaya çalışılmıştır. Giderim farklılıkları NF membranlarında daha belirgin iken RO membranlarında bu etki daha düşüktür ve bazı durumlarda ihmal edilebilir niteliktedir. Ancak spesifik olarak bazı sektörlerde karşılaşılabilecek münferit yüksek konsantrasyon değerleri bu trendlerden farklı akı ve giderim karakteristikleri gösterebilecektir.



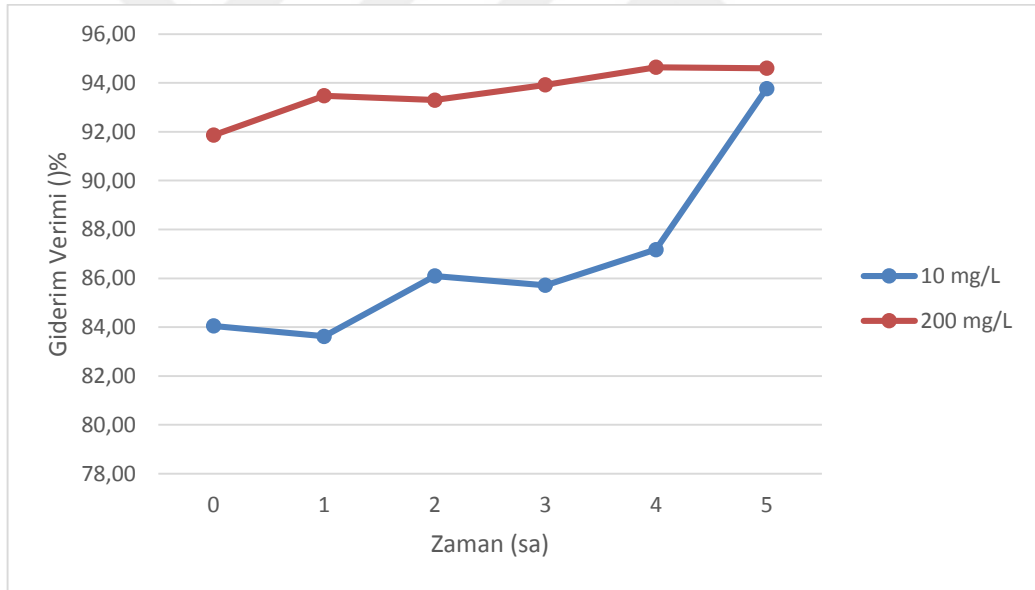
Şekil 4.36. Konsantrasyonun NF membranındaki kobalt giderimi üzerine etkisi (pH=doğal pH; besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=225 psi; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C).



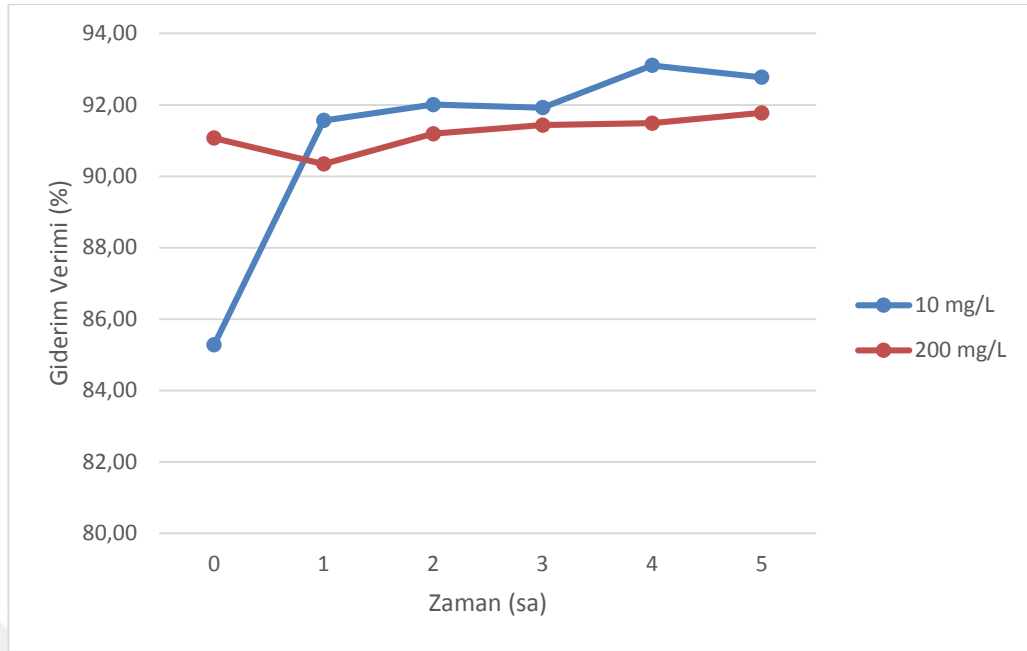
Şekil 4.37. Konsantrasyonun NF membranındaki kobalt giderimi üzerine etkisi (pH=9; besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=225 psi; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C).



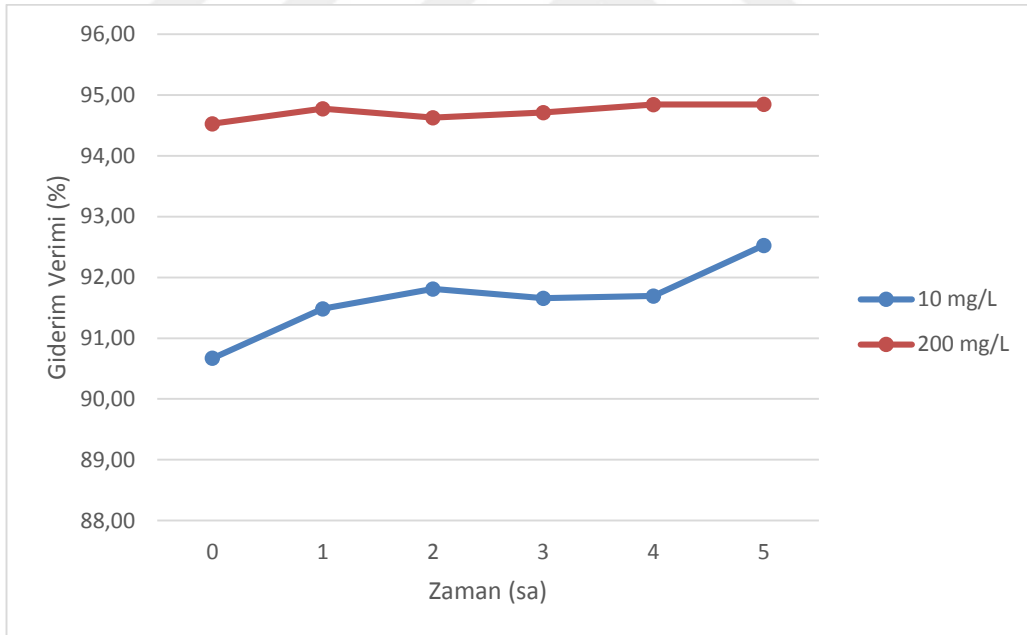
Şekil 4.38. Konsantrasyonun RO membranındaki kobalt giderimi üzerine etkisi (pH=doğal pH; besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=225 psi; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C).



Şekil 4.39. Konsantrasyonun RO membranındaki kobalt giderimi üzerine etkisi (pH=9; besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=225 psi; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C)

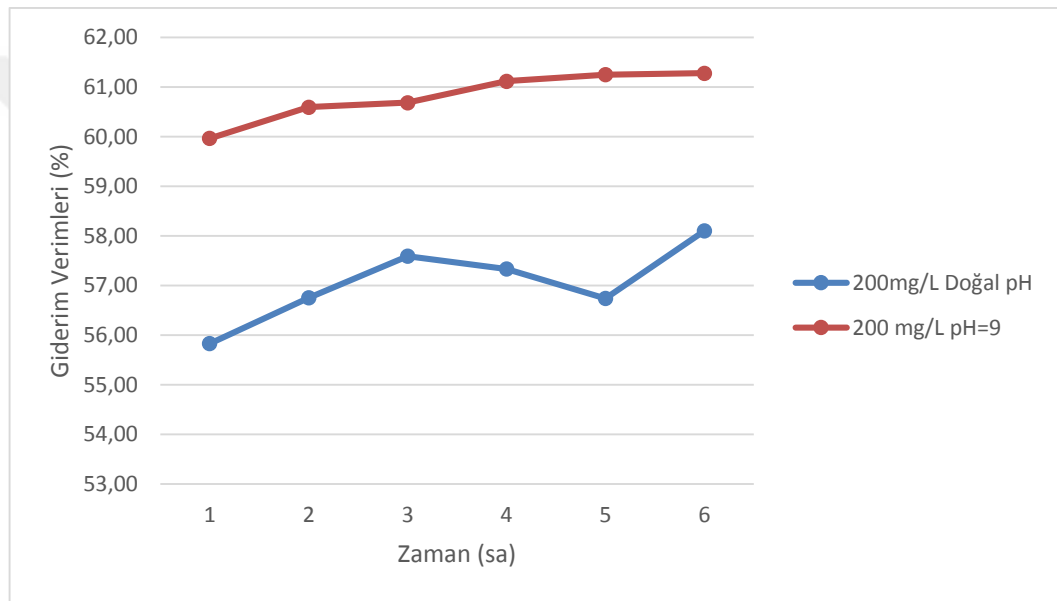


Şekil 4.40. Konsantrasyonun RO membranındaki kobalt giderimi üzerine etkisi (pH=doğal pH; besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=400 psi; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C)



Şekil 4.41. Konsantrasyonun RO membranındaki kobalt giderimi üzerine etkisi (pH=9; besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=400 psi; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C).

Kobaltın EDTA bileşiği ile şelatlandırıldıktan sonra NF membranı ile giderilmesi Şekil 4.42’de verilmiştir. Buradaki kobaltın giderim verimleri, normal hazırlanan simüle sulara göre daha da yüksek çıkmıştır. Bunun sebebini ise Co’nun EDTA ile şelatlandırıldıktan sonra Co^{2+} ’nın moleküler çapının, hidroksilli bileşiklerine göre daha da büyük olmasından dolayıdır. Co’nun, EDTA ile kompleks bir bileşik oluşturup NF membranı üzerinde tıkanması sebebiyle iyi giderimi söz konusu olmuştur. Olası bir pH değişiklikleri Co’nun giderim verimleri üzerinde etkisi görülmemiştir. Maksimum giderim verimleri sırasıyla %61 ve %58 olduğu görülmüştür.



Şekil 4.42. EDTA bileşiğinin NF membranındaki kobalt giderimi üzerine etkisi (Besleme debisi=4,5 L/dak.; basınç=225 psi; besleme suyu sıcaklığı=20±2°C).

Kobalt metali membran prosesleri uygulaması neticesinde giderilerek konsantre akımda birikmektedir. Elde edilen yüksek kalitede süzüntü suyunun yanı sıra göz ardı edilemeyecek bir miktarda konsantre akımı oluşmaktadır. Oluşan bu konsantre akımın belirli kritik özellikleri bulunmaktadır:

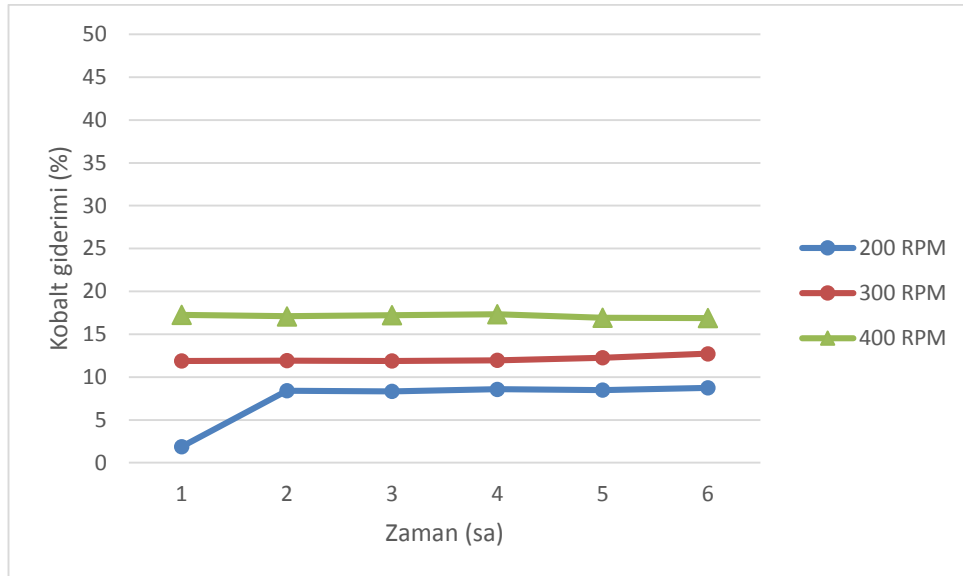
1. Su geri kazanım oranına bağlı olarak değişmekle beraber tesis içinde göz ardı edilemeyecek miktarda su kaynağıdır. Bu nedenle arıtılarak proses suyu olarak geri kazanılması gerekmektedir.

2. Konsantre akımların deşarjı için her geçen gün yeni yönetmelikler ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle membran prosesleri uygulaması olan tesislerde konsantre akımların bertarafı öncelikli bir konu haline gelmiştir.
3. Tez çalışmasında olduğu gibi değerli hammaddelerin giderildiği proseslerde konsantre akım geri kazanılabilir maddeler açısından zengin bir haldedir. Bu anlamda tesiste geri kullanılabilir maddelerin geri kazanımı için eşsiz bir olanak yaratmaktadır.
4. Tez özelinde konsantre akımlardan kobalt geri kazanımı için sementasyon prosesi seçilmiştir. Sementasyon prosesinin seçilmesinin sebebi çok eski zamanlardan beri güvenle kullanılan ve görece ekonomik bir proses olmasıdır. Metalce zengin konsantre akımlara sementasyon uygulaması sayesinde metaller geri kazanılabilmektedir. Bu duruma bir başka deyişle “konsantre madenciliği” denilebilir.
5. Konsantre akımlara sementasyon uygulamasındaki ana limitasyonlardan biri debi miktarına bağlı olarak yükselecek sementasyon reaktifi miktarıdır. Sementasyon işleminin verimli yürütülebilmesi adına belirli stokiyometrik oranların uygulanması gerekmektedir. Bu stokiyometrik oranların reaktif lehine arttığı durumlarda sementasyon reaktifinin maliyeti kritik bir hal almaktadır. Bu nedenle reaktif ne kadar ucuz olursa sementasyon prosesinin fizibilitesi o kadar artmaktadır. Bu kapsamda tez çalışmasında en ucuz ve hurda olarak temininde sorun yaşanmayacak demir tozu sementasyon reaktifi olarak kullanılmıştır. Literatürde kobalt sementasyonu için daha verimli maddeler bulunmasına rağmen yukarıda verilen sebepler ışığında demir elementi kullanılmıştır.

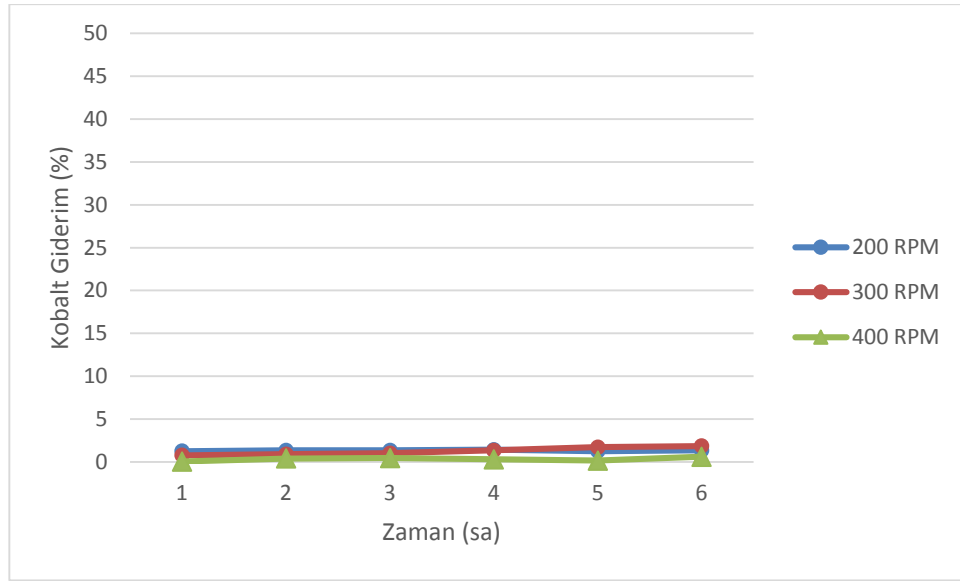
Kobaltın sementasyon işlemi demir bileşiği yardımıyla yapılmıştır. Simüle su ile hazırlanan sementasyon prosesinde kobaltın sudan uzaklaştırılması amaçlamıştır. Bu sayede kobalt katı formda geri kazanılarak prosesin fizibilitesinin arttırılması hedeflenmiştir. 10, 20, 30, 40, 50 ve 60. dakikalarda alınan numunelerden kobalt giderim verimleri belirlenmiştir. Sementasyon deneyinde 40 ve 800 mg/L kobalt konsantrasyonları ile çalışılmıştır. Bu değerler giriş kobalt konsantrasyonu 10 ve 200 mg/L olan ve su geri kazanım

oranı %75 olan bir membran sisteminin konsantrelerini simüle etmektedir. Sementasyon prosesinde karıştırma hızının proses dinamiklerine oldukça önemli etkisi vardır. Bu sebeple 3 farklı karıştırma hızı (200, 300 ve 400 RPM) denemiştir. Sıcaklık tıpkı karıştırma hızı gibi sementasyon kinetiklerine etkiyen en önemli paraetrelerden bir tanesidir. 20, 30 ve 40 °C’de kobaltın geri kazanım değerleri incelenmiştir. Sementasyon prosesinin hem kinetiğine hem de fizibilitesine etkiyen majör parametrelerden biri de semente edilecek ürün ve sementasyon raektifi arasındaki stokiyometrik orandır. Bu oranlarda 1:1, 1:2 ve 2:1 olacak şekilde seçilmiştir.

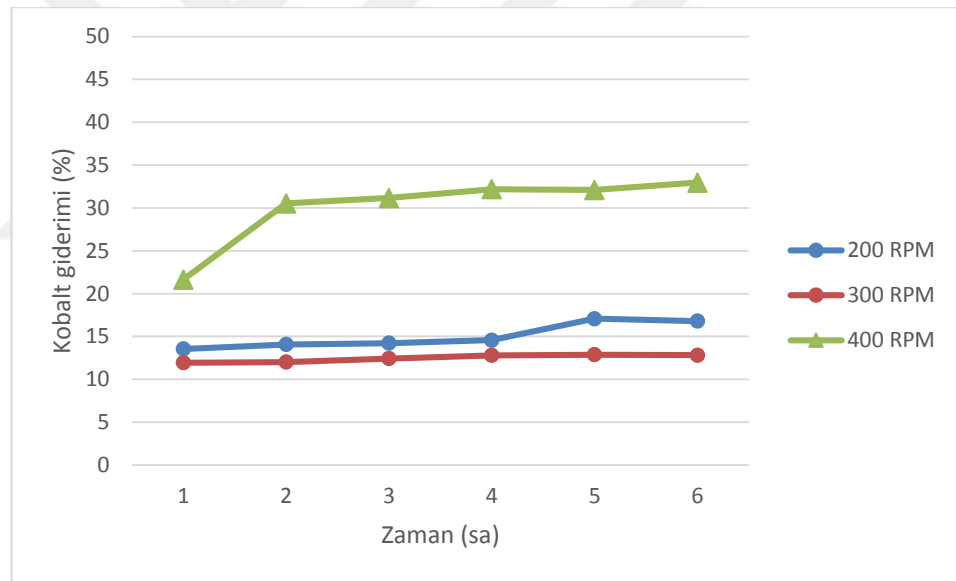
Co/Fe için 1:1 stokiyometrik oranda 20 °C’de 200, 300, 400 rpm’de maksimum giderim verimleri sırasıyla %9, %13 ve %17 olmuştur (Şekil 4.43). Aynı şartlar altında 2:1 oranda çok düşük giderim verimleri bulunmuştur. Hiçbir değişikende giderim %2’yi aşmamıştır (Şekil 4.44). 1:2 oranda ise aynı karıştırma hızlarında giderim verimleri ise %17, %13 ve %33 olmuştur (Şekil 4.45). Bu durum karıştırma hızlarının yükselmesinin giderim verimliliğine pozitif etki yaptığını göstermektedir. Ayrıca stokiyometrik oranın giderim verimine olan etkisi de oldukça yüksektir.



Şekil 4.43. 200,300,400 rpm karıştırma hızlarında kobalt kazanımları (Co/Fe: 1/1, Co Konsantrasyonu: 40 mg/L, sıcaklık: 20 °C)



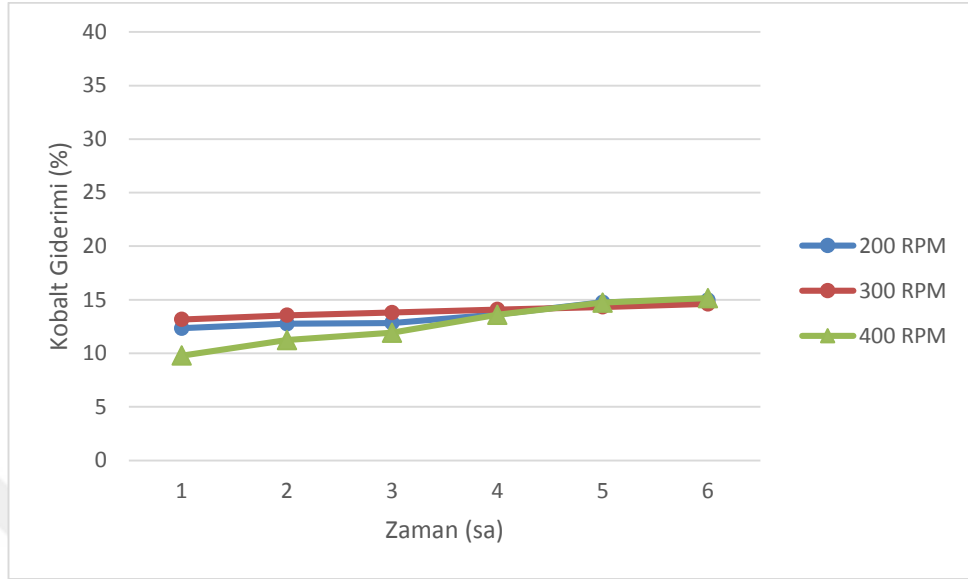
Şekil 4.44. 200,300,400 rpm karıştırma hızlarında kobalt kazanımları (Co/Fe: 2/1, Co Konsantrasyonu: 40 mg/L, sıcaklık: 20 °C)



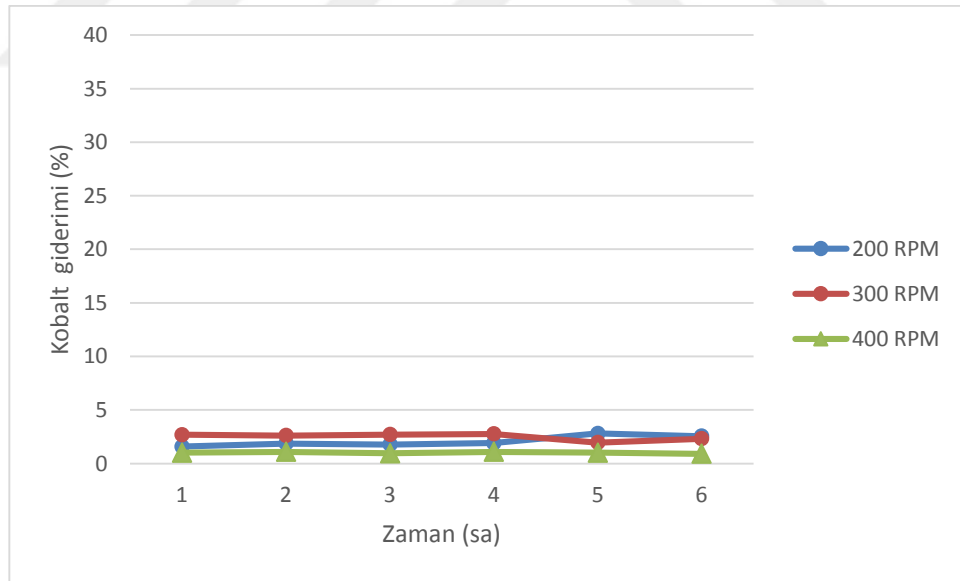
Şekil 4.45. 200,300,400 rpm karıştırma hızlarında kobalt kazanımları (Co/Fe: 1/2, Co Konsantrasyonu: 40 mg/L, sıcaklık: 20 °C)

40 mg/L kobalt konsantrasyonunda 30 °C'de yapılan deneyde 20 °C'deki 1:1 stokiyometrik oranındaki kobalt giderimlerinin benzer olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.46). Öte yandan 2:1 orandaki kobalt giderimleri ise benzer şekilde düşüktür (Şekil 4.47). Yine de sıcaklığın etkisi ile %3 seviyesine yakın giderimler elde edilmiştir. Şekil 4.48'da görüldüğü üzere 1:2 oranda ise yine en yüksek geri kazanım değerleri elde edilmiştir. 1:2 oranda aynı karıştırma

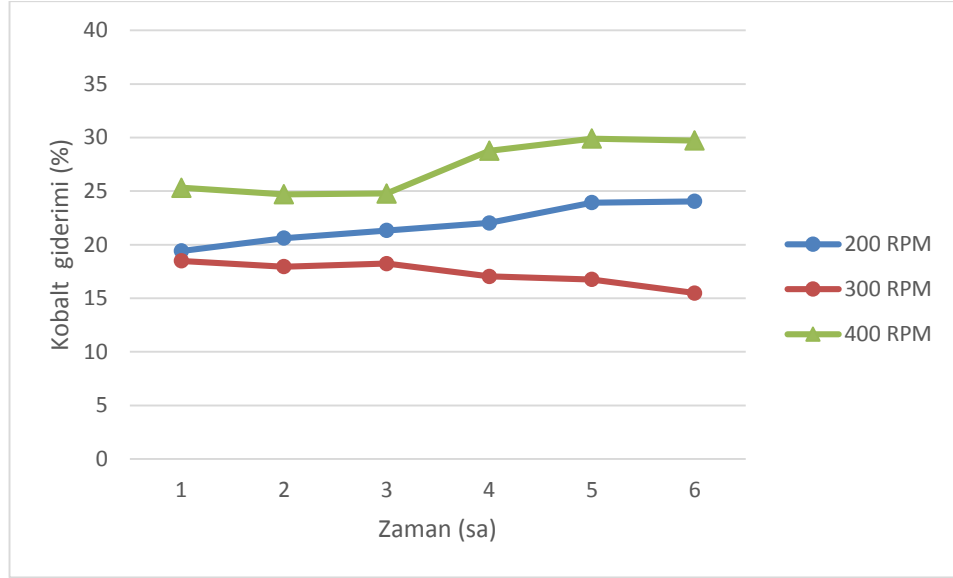
hızlarında giderim verimleri ise %24, %15 ve %3 olmuştur (Şekil 4.48). Bu değerler 20 ve 30 °C arasında belirgin bir giderim farkı olmadığına işarettir.



Şekil 4.46. 200,300,400 rpm karıştırma hızlarında kobalt kazanımları (Co/Fe: 1/1, Co Konsantrasyonu: 40 mg/L, sıcaklık: 30 °C)

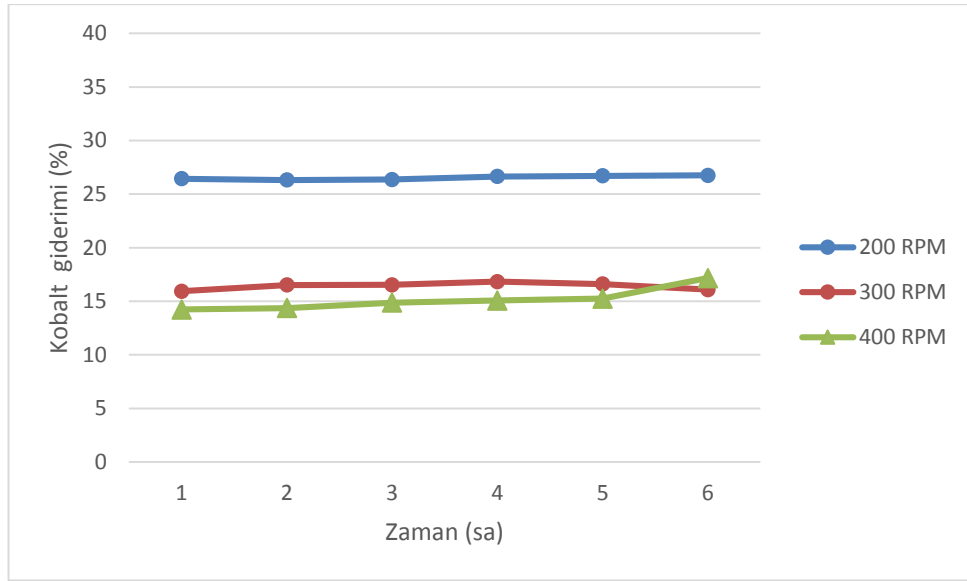


Şekil 4.47. 200,300,400 rpm karıştırma hızlarında kobalt kazanımları (Co/Fe: 2/1, Co Konsantrasyonu: 40 mg/L, sıcaklık: 30 °C)

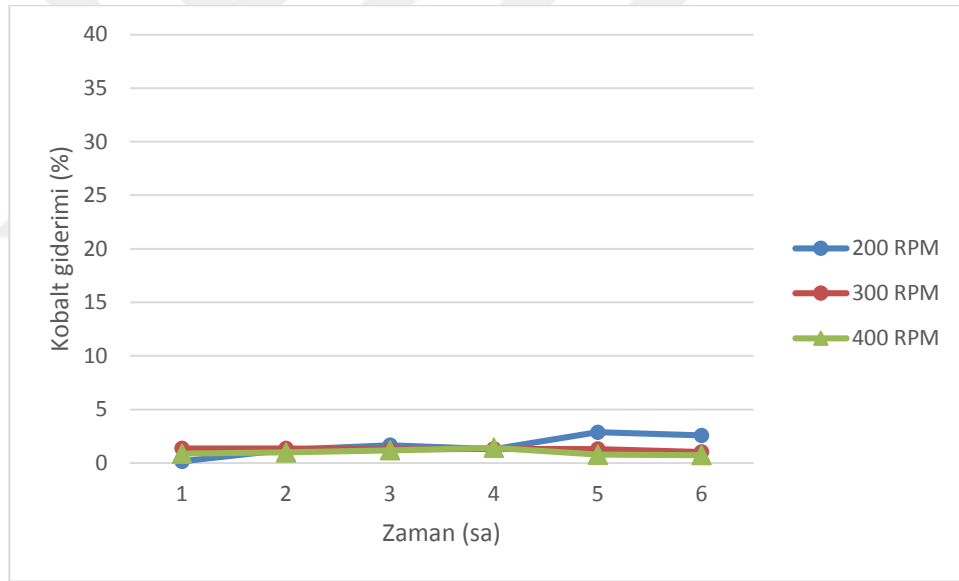


Şekil 4.48. 200,300,400 rpm karıştırma hızlarında kobalt kazanımları (Co/Fe: 1/2, Co Konsantrasyonu: 40 mg/L, sıcaklık: 30 °C)

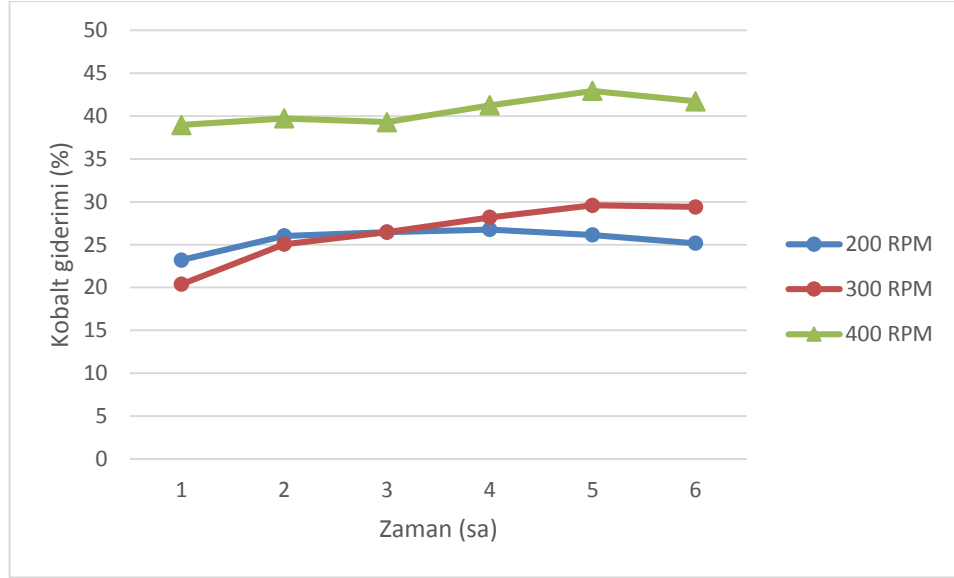
Şekil 4.49'de 40 °C'de yapılan deneyde 1:1 Co/Fe oranında düşükten yüksek karıştırma hızlarına göre %26, %16 ve %14 olarak bulunmuştur. Benzer giderimler 2:1 oranı için yine geçerli olmayıp oldukça düşük giderim değerleri sağlanabilmiştir (Şekil 4.50). Bu deney sonucunda Co/Fe için 2:1 stokiyometrik oranının sementasyon için yetersiz olduğu kanıtlanmıştır. Şekil 4.51'da 1:2 oranda sıcaklığın etkisi görülmüştür. 400 RPM'de en yüksek giderim verimi elde edilmiştir (%42). Bu durumda hem artan karıştırma hızı hem de artan sıcaklığın sinerjistik etkisi ile giderim verimleri en yüksek değer olan %42 seviyesine ulaşmıştır.



Şekil 4.49. 200,300,400 rpm karıştırma hızlarında kobalt kazanımları (Co/Fe: 1/1, Co Konsantrasyonu: 40 mg/L, sıcaklık: 40 °C)

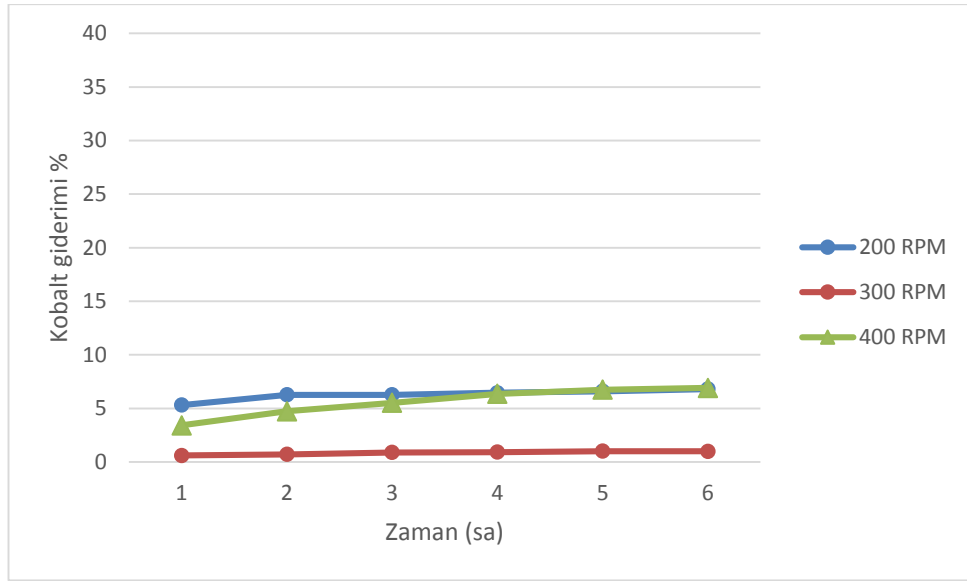


Şekil 4.50. 200,300,400 rpm karıştırma hızlarında kobalt kazanımları (Co/Fe: 2/1, Co Konsantrasyonu: 40 mg/L, sıcaklık: 40 °C)

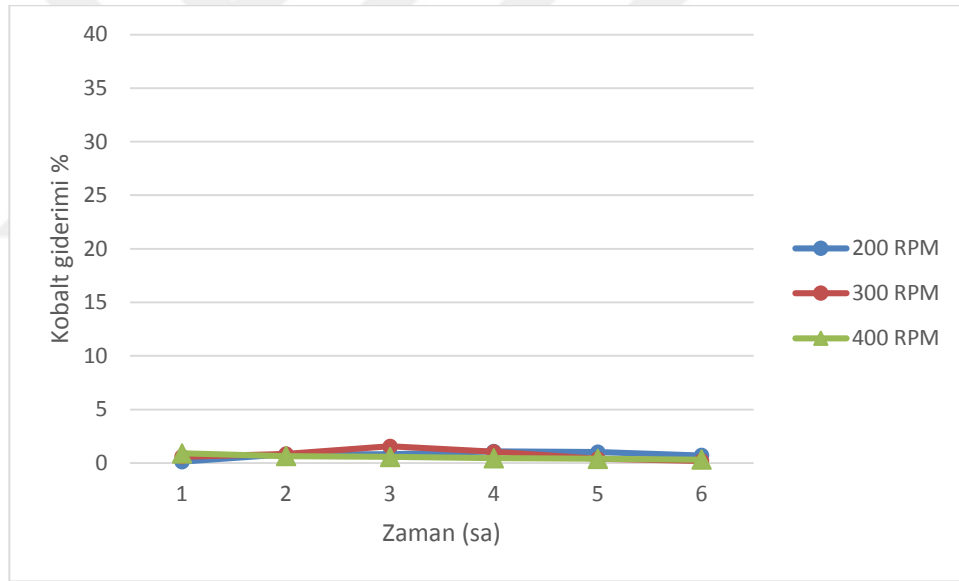


Şekil 4.51. 200,300,400 rpm karıştırma hızlarında kobalt kazanımları (Co/Fe: 1/2, Co Konsantrasyonu: 40 mg/L, sıcaklık: 40 °C)

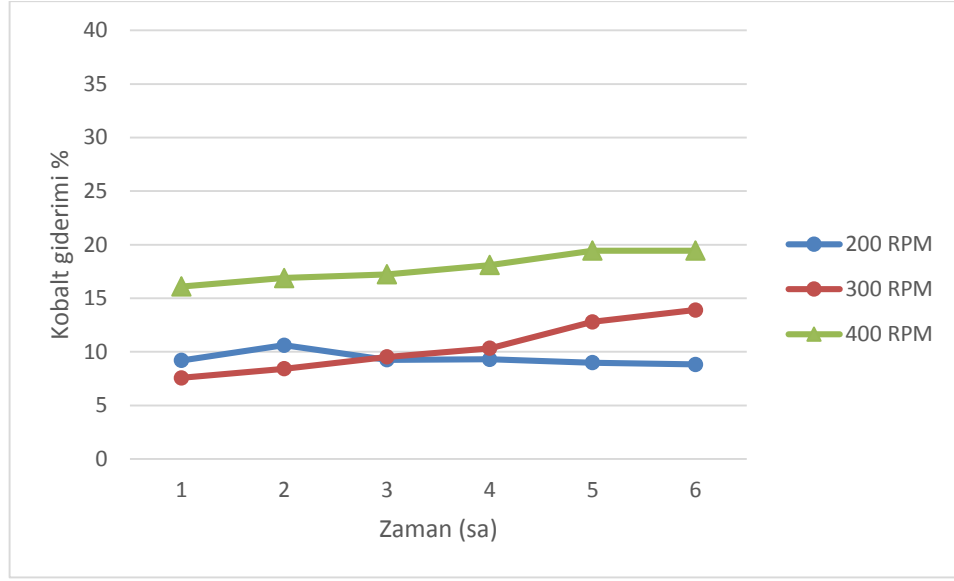
800 mg/L kobalt konsantrasyonu için Co/Fe için 1:1 stokiyometrik oranda 20 °C'de 200, 300, 400 rpm'de maksimum giderim verimleri sırasıyla %7, %1 ve %7 olmuştur (Şekil 4.52). Aynı şartlar altında 2:1 oranda çok düşük giderim verimleri bulunmuştur. Hiçbir değişkende giderim %2'yi aşmamıştır (Şekil 4.53). 1:2 oranda ise aynı karıştırma hızlarında giderim verimleri ise %9, %14 ve %19 olmuştur (Şekil 4.54). Bu durum yine karıştırma hızlarının ve stokiyometrik oranın giderim verimine olan etkisini vurgulamaktadır. Bu sıcaklık değeri için 40 ve 800 mg/L konsantrasyon değerleri karşılaştırıldığında anlamlı bir geri kazanım farkına rastlanılmamıştır.



Şekil 4.52. 200,300,400 rpm karıştırma hızlarında kobalt kazanımları (Co/Fe: 1/1, Co Konsantrasyonu: 800 mg/L, sıcaklık: 20 °C)

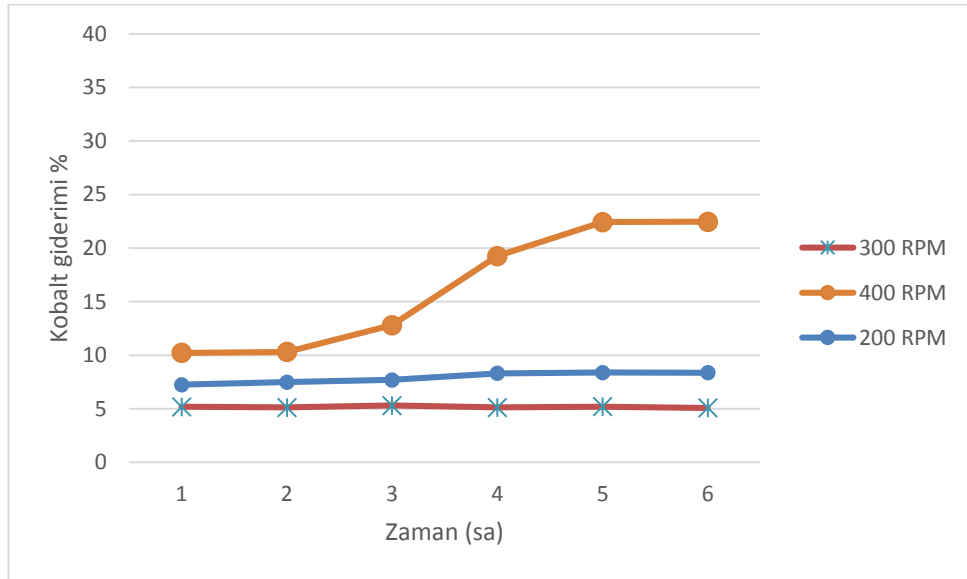


Şekil 4.53. 200,300,400 rpm karıştırma hızlarında kobalt kazanımları (Co/Fe: 2/1, Co Konsantrasyonu: 800 mg/L, sıcaklık: 20 °C)

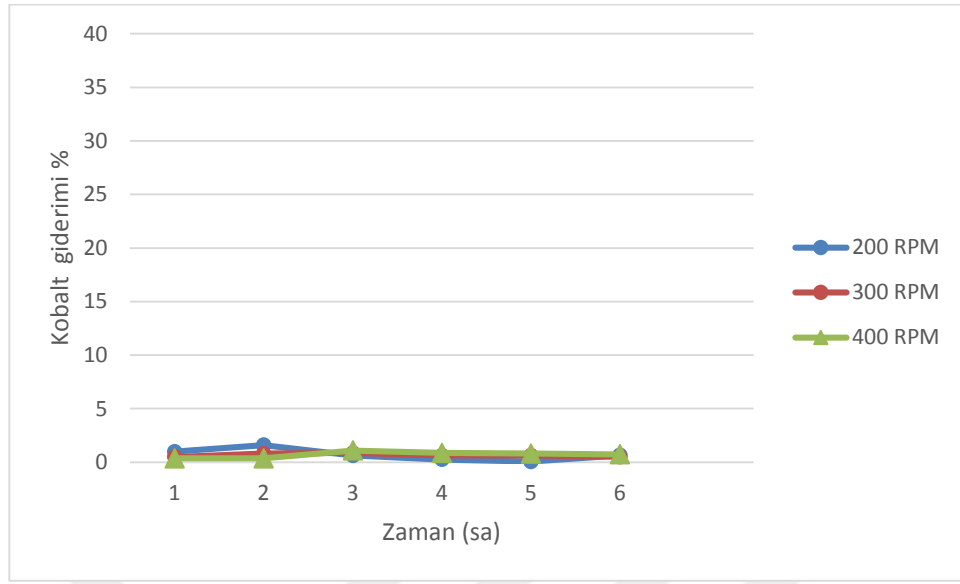


Şekil 4.54. 200,300,400 rpm karıştırma hızlarında kobalt kazanımları (Co/Fe: 1/2, Co Konsantrasyonu: 800 mg/L, sıcaklık: 20 °C)

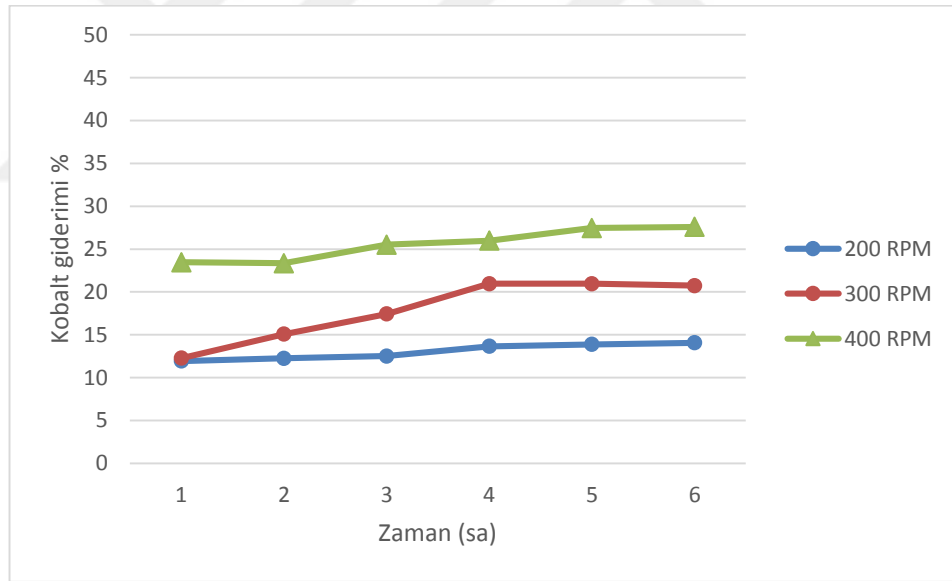
Aynı konsantrasyonda ancak 30 °C’de yapılan deneyde ise 1:1 oranında ve 400 RPM karıştırma hızında %22 maksimum giderim verimi elde edilmiştir (Şekil 4.55). 2:1 oranındaki giderim verimleri yine düşük (<%2) kalmıştır. 1:2 oranında 20 °C’dekinden daha iyi giderim sağladığı görülmüştür. 200, 300 ve 400 rpm için sırası ile %14, %21 ve %27 giderim verimliliği sağlanmıştır (Şekil 4.57). Bu durum yine stokiyometrik oranın önemine vurgu yapmaktadır.



Şekil 4.55. 200,300,400 rpm karıştırma hızlarında kobalt kazanımları (Co/Fe: 1/1, Co Konsantrasyonu: 800 mg/L, sıcaklık: 30 °C)



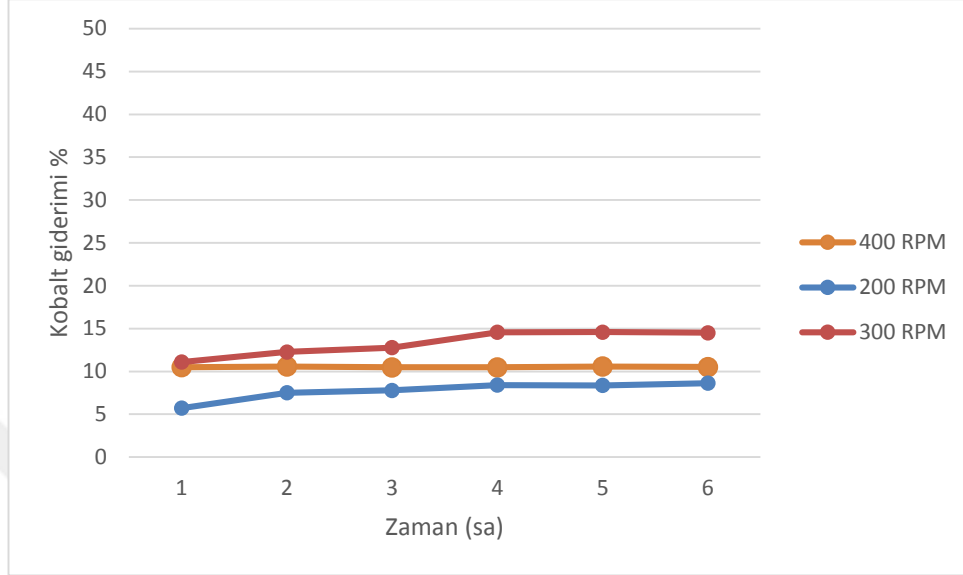
Şekil 4.56. 200,300,400 rpm karıştırma hızlarında kobalt kazanımları (Co/Fe: 2/1, Co Konsantrasyonu: 800 mg/L, sıcaklık: 30 °C)



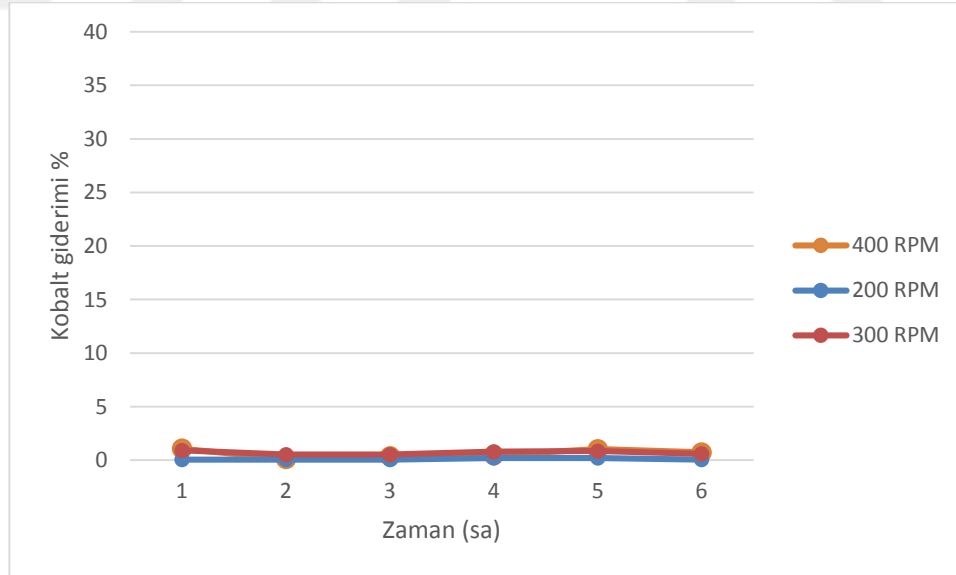
Şekil 4.57. 200,300,400 rpm karıştırma hızlarında kobalt kazanımları (Co/Fe: 1/2, Co Konsantrasyonu: 800 mg/L, sıcaklık: 30 °C)

800 mg/L Co konsantrasyonunda en yüksek sıcaklıkta (40 °C) yapılan deneyde ise 1:1 oranında kobaltın giderim verimleri sırasıyla %8, %14 ve %10 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.58). 2:1 oranında diğer bütün deneylerde olduğu gibi yüksek giderim verimleri elde edilememiştir (Şekil 4.59). Öte yandan en iyi giderim seviyesi beklenildiği şekilde 1:2'lik stokiometrik oranında elde edilmiş

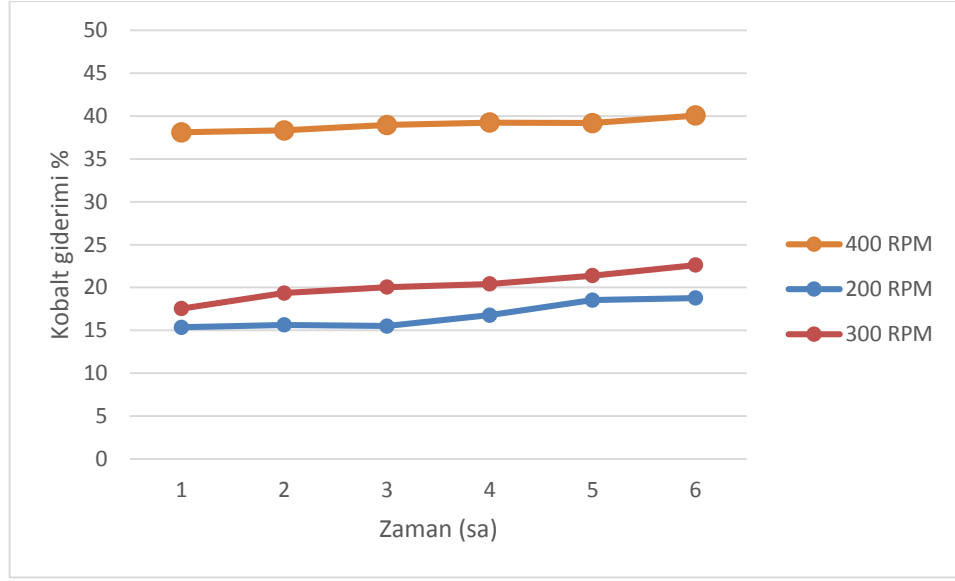
olup, sıcaklık parametreside bu giderimdeki en büyük etkenlerden birisi haline gelmiştir. 200, 300 ve 400 rpm karıştırma hızlarına göre sırasıyla kobalt giderim verimleri, %18, %22 ve %40 olarak bulunmuştur (Şekil 4.60).



Şekil 4.58. 200,300,400 rpm karıştırma hızlarında kobalt kazanımları (Co/Fe: 1/1, Co Konsantrasyonu: 800 mg/L, sıcaklık: 40 °C)



Şekil 4.59. 200,300,400 rpm karıştırma hızlarında kobalt kazanımları (Co/Fe: 2/1, Co Konsantrasyonu: 800 mg/L, sıcaklık: 40 °C)



Şekil 4.60. 200,300,400 rpm karıştırma hızlarında kobalt kazanımları (Co/Fe: 1/2, Co Konsantrasyonu: 800 mg/L, sıcaklık: 40 °C)

5. SONUÇ

Tez kapsamında yapılan çalışmalar sonucunda kobalt elementinin membran prosesleri ile etkin bir şekilde giderilebildiği görülmüştür. NF membranlarında giderim bir miktar daha kısıtlıdır. Ancak % 40 seviyelerine ulaşabilen giderim verimlilikleri ile bazı uygulamalarda kullanılabilme potansiyelleri mevcuttur. RO membranları ise her değişken altında %80'in üzerinde giderim verimliliği sağlayarak özellikle geri kazanım bağlamındaki fizibilite potansiyelinin yüksekliği ile öne çıkmaktadır. pH seviyesi yükseldikçe genellikle giderim verimliliği artmıştır. Ancak gerçek atıksu kompozisyonunda yüksek pH'ın getirebileceği çökelme sorunları ve tıkanma problemi mutlaka proje spesifik bazda araştırılmalıdır. Basınç konusu özellikle RO membranları için önemli olup, yapılan testlerde belli koşullar altında basınç arttırılarak giderim verimliliği arttırılabilmektedir. Ancak basınç artışının getireceği ilave enerji masrafının bu noktada fizibilite analizleri ile ortaya konması oldukça önemlidir. RO membranları, %90'ın üzerine çıkan giderim verimlilikleri sayesinde hem etkin bir arıtma hem de oluşacak konsantrelerden “değerli metal madenciliği” yapılabilmesi potansiyeli nedeni ile önemli bir potansiyel taşımaktadırlar.

Tezin en özgün yanlarından biri de giderilen kobaltın, konsantre akımların simüle edilmesiyle geri kazanılabilir özelliğinin ortaya konmasıdır. Tez çalışması kapsamında $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi ile semente edilecek çözelti simüle edilmiştir. Bu kapsamda endüstriyel membran proseslerinde genel olarak uygulanan su geri kazanım oranlarına bağlı olarak hesaplanan konsantrasyon faktörleri simüle çözeltilere uygulanmıştır. Böylelikle, gerçek tesislerde uygulanacak su geri kazanım oranları ve besleme konsantrasyonları ile sementasyon aşaması gerçekleştirilmiştir. Elde edilen verilere pilot bir çalışma ile validasyon yapıldığında değerlerin yakın çıkacağı öngörülmektedir. Kobaltı demirden daha verimli olarak semente edebilen metaller olmasına rağmen ucuzluğu ve hurda olarak bulunabilen yapısı sayesinde endüstriyel uygulamaların gözdesi olan demir seçilmiştir. En yüksek verimler 1:2 Co/Fe oranı ve 40 °C'de elde edilmiştir. Bu işletim parametreleri ile kobaltın %40'ının geri kazanılması mümkündür. Özellikle hurda demir tozu ile yapıalcak geri

kazanım çalışmalarında çok önemli kazanımlar elde edilebileceği değerlendirilmektedir.



KAYNAKLAR

- Adams, R.W. ve Chapman, R.L., 1984. New developments in the zinc dust purification of zinc plant electrolyte. Symposium on Extractive Metallurgy. The Australian Institute of Mining and Metallurgy Branch. 169-178.
- Advance MFS., 2017. Membrane Filtration. Erişim Tarihi: 01.04.2019. <http://www.advantecmfs.com/catalog/filt/membrane.pdf>.
- Aitkenhead, W.C., 1962. Removal of cobalt from zinc electrolysing solutions by antimony metal. Pacific Northwest Metals and Minerals Conference, ATME.
- Akafor Membran Sistemleri San. ve Tic. Ltd. şti., 2018. Erişim Tarihi: 06.12.2018. https://www.akafor.com/upload/img/KMS_Tubular_Configuration_Illustration.png.
- Alexandersson, R., 1988. Blood and Urinary Concentrations as Estimators of Cobalt Exposure. Journal Archives of Environmental Health, Cilt 43, 299–303.
- Alexandersson, R., Lidums, V., 1979. Undersoknigar over effekter av exposition for kobolt, Koboltconcentrationen i blod och urin som expositiondiktator. Arbete och Halsa, Cilt 8, 1–23 s (İsveççe).
- Anard, D., Kirsch-Volders, M., Elhajouji, A., Belpaeme, K., Lison, D., 1997. In vitro genotoxic effects of hard metal particles assessed by alkaline single cell gel and elution assays. Carcinogenesis, Cilt 18, 177–184.
- Andersson, I., Bornberger, S., Persson, B., Akerstedt, K., 1984. Tandteknikerprjektet 1982-1983. Tandteknikern, Cilt 53, 92–128 (İsveççe).
- Anissian, H.L., Stark, A., Good, V., Dahlstrand, H., Clarke, I.C., 2001. The wear pattern in metal-on-metal hip prostheses. Journal of Biomedical Materials, Cilt 58, Konu 6, 673–678.
- Apostoli, P., Porru, S., Alessio, L., 1994. Urinary cobalt excretion in short time occupational exposure to cobalt powders. Science of The Total Environment, Cilt 150, 129–132.
- Armstrong, R. D., Briggs G.W.D., Charles E.A., 1988. Some effects of the addition of cobalt to the nickelhydroxide electrode. Journal of Applied Electrochemistry, 18(2), 215-219.

- Asian Metal, 2017. Cobalt market annual report in 2016. Erişim Tarihi: 01.06.2019.
<http://www.asianmetal.cn/news/viewNews.am?newsId=1955887>.
- Aslan M., 2016. Membran Teknolojileri. Erişim tarihi: 29.03.2019.
<http://www.cevresehirkutuphanesi.com/assets/files/slider/cilt-1.pdf>.
- Asmuss, M., Mullenders, L.H., Hartwig, A., 2000. Interference by toxic metal compounds with isolated zinc finger DNA repair proteins. Toxicology Letters, Ciltler 112-113, 227-23.
- Audi, G., Bersillon, O., Blachot, J., Wapstra, A.H., 2003. The NUBASE Evaluation of Nuclear and Decay Properties. Nuclear Physics A, Atomic Mass Data Center, 729, 3-128.
- Australian patent, 1972. Method of purifying zinc sulphate solutions. 465,511.
- Baker W.R., 2004. Membran Technology and Applications. John Wiley & Sons Ltd.
- Barceloux, D.G., ve Barceloux, D., 1999. Cobalt. Clinical Toxicology, 37(2), 201-216.
- Basketter, D.A., Angelini, G., Ingber, A., Kern, P.S., Menné, T., 2003. Nickel, chromium and cobalt in consumer products: revisiting safe levels in the new millennium. Contact Dermatitis, 49 (1), 1-7.
- Beyersmann, D., Hartwig, A., 1992. The genetic toxicology of cobalt. Toxicology and Applied Pharmacology. Cilt 115, 137-145.
- Blaser, M.S., ve O'Keefe, T.J., 1983. Screening design test for cobalt cementation from zinc Electrolyte. Metallurgical Transactions B, Vol 14 B, 495-497.
- Board, Food and Nutrition, 2004. Dietary Reference Intakes (DRIs): Recommended Dietary Allowances and Adequate Intakes, Vitamins. Food and Nutrition Board, Institute of Medicine, National Academies. Erişim tarihi: 01.06.2019.
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK56068/table/summarytables.t2/?report=objectonly>.
- Bockman O., Ostvold T., 2000. Products Formed during Cobalt Cementation on Zinc in Zinc Sulfate Electrolytes. Hydrometallurgy, 54, 65-78.
- Bouranene, S., Fievet, P., Szymczyk, A., Samar, E.M., Vidonne, A., 2008. Influence of operating conditions on the rejection of cobalt and lead ions in aqueous solutions by a nanofiltration polyamide membrane. Elsevier, 150-157.

- Brandt, G., 1746. Rön och anmärkningar angående en synnerlig färg—cobolt (Observations and remarks concerning an extraordinary pigment—cobalt). Kongliga Svenska vetenskapsakademiens handlingar (Transactions of the Royal Swedish Academy of Science), vol 7. 119-130.
- Britannica, 2018. Cobalt. Erişim tarihi: 29.08.2018. "<https://www.britannica.com/science/cobalt-chemical-element>".
- C.E. Reid and E.J. Breton, 1959. Water and Ion Flow Across Cellulosic Membranes, J. Appl. Polym. Sci. 1, 133.
- Campbell, F.C., 2008. Cobalt and Cobalt Alloys. Elements of metallurgy and engineering alloys, 557–558.
- Cao, Y., Duby, P., 2001. Cobalt cementation with ferromanganese. Hydrometallurgy, 61, 195-205.
- Castellano, R., 2017. How To Minimize Tesla's Cobalt Supply Chain Risk. Seeking Alpha.
- CDC (Centers for Disease Control and Prevention), 2013. Fourth National Report on Human Exposure to Environmental Chemicals Updated Tables, March, 2013. US Department of Health and Human Services. Centers for Disease Control and Prevention. Erişim tarihi 04.05.19. http://www.cdc.gov/exposurereport/pdf/FourthReport_UpdatedTables_Mar2013.pdf.
- Chen, D., Zhao, X., Fuzli, L., 2014. Treatment of low level radioactive wastewater by means of NF process. Nuclear Engineering and Design, 278, 249-254s.
- Choo K., Kwon D., Lee K., Choi S., 2002. Selective Removal of Cobalt Species Using Nanofiltration Membranes. Environmental Science Technology. Cilt 36. 1330-1336.
- CleanTechnica, 2018. As Cobalt Supply Tightens, LiCo Energy Metals Announces Two New Cobalt Mines. Erişim Tarihi: 29.08.2018. <https://cleantechnica.com/2017/11/28/cobalt-supply-tightens-lico-energy-metals-announces-two-new-cobalt-mines/>
- Cobalt Development Institute, 2011. Erişim Tarihi: 07.04.2019. <http://www.thecdi.com>.
- Coles, B.L., 1955. The Use of Cobalt in Some Common Anaemias of Childhood. Archives of Disease in Childhood 30, 121–126.
- Cominco Ltd., 1963. Removal of cobalt from zinc plant solution - sulphide circuit. Technical Research Interim Report.

- Cominco Ltd., 1983. Influence of atomized zinc alloys and of antimony valence states on impurity removal from zinc electrolyte by cementation. Technical Research Report.
- Conlon, W. J., and McClellan, S. A., 1989. Membrane softening: Treatment process comes of age. *J. AWWA* 81(11), 47–51.
- Cracan, V., Banerjee, R., 2013. Chapter 10 Cobalt and Corrinoid Transport and Biochemistry. In Banci, Lucia. *Metallomics and the Cell, Metal Ions in Life Sciences*, 12, Springer, 102.
- Dabeka, R.W., McKenzie, A.D., 1995. Survey of lead, cadmium, fluoride, nickel, and cobalt in food composites and estimation of dietary intakes of these elements by Canadians in 1986-1988. *Journal of AOAC International*, Cilt 78, Konu 4, 897-909.
- Das, C., Patel, P., De, S., Das Gupta, S., Treatment of tanning effluent using nanofiltration followed by reverse osmosis, *Sep. Purif. Technol.* 50 (2006) 291–299.
- Day, G.A., Virji, M.A., Stefaniak, A.B., 2009. Characterization of exposures among cemented tungsten carbide workers. Part II: Assessment of surface contamination and skin exposures to cobalt, chromium and nickel. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, Cilt 19, 423–434.
- De Boeck, M., Kirsch-Volders, M., Lison, D., 2003. Cobalt and antimony: genotoxicity and carcinogenicity, *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, Cilt 533, 135–152.
- De Boeck, M., Lardau, S., Buchet, J.P., Kirsch-Volders, M., Lison, D., 2001. *Environ. Mol. Mutagen.* 36, 151–160.
- De Boeck, M., Lison, D., Kirsch-Volders, M., 1998. Evaluation of the in vitro direct and indirect genotoxic effects of cobalt compounds using the alkaline comet assay. Influence of interdonor and interexperimental variability. *Carcinogenesis*, Cilt 19, 2021–2029.
- DeBecker, B., Peeters, F., Duby, P., 1993. Recovery of chromium from chromate waste by electrowinning from Cr(III) solutions. in: J. Hager, B. Hansen, W. Imrie, J. Pusatori, V. Ramachandran (Eds.), *Extraction and Processing for the Treatment and Minimization of Wastes. The Minerals, Metals and Materials Society*, Warrendale, PA, 55–72.
- Delpeux, S., Szostak, K., Frackowiak, E., Bonnamy, S., Beguin, F., 2002. High Yield of Pure Multiwalled Carbon Nanotubes from the Catalytic Decomposition of Acetylene on in Situ Formed Cobalt Nanoparticles. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Cilt 2, Sayı 5, 481-484(4).

- Disegi, John A. (1999). Cobalt-base Alloys for Biomedical Applications. ASTM International, 34.
- Donachie, M.J., 2002. Superalloys. A Technical Guide, ASM International.
- Donaldson, J.D., Beyersmann D., 2005. Cobalt and Cobalt Compounds. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim.
- Elbagir, N., van Heerden, D., Mackintosh, E., 2018. Dirty Energy. Erişim Tarihi: 29.08.2018. <http://edition.cnn.com/interactive/2018/05/africa/congo-cobalt-dirty-energy-intl/>
- Eriksson, P. (1988). Nanofiltration extends the range of membrane filtration. Environ. Prog. 7(1), 58–62.
- Fairhall, L.T., Keenan, R.G., Brinton, H.P., 1949. Cobalt and the dust environment of the cemented tungsten carbide industry. Public Health Reports, Cilt 64, Konu 15, 485–490.
- Fontana, A., Winand, R., 1971. Contribution a l'etude de la cementation du cobalt par du zinc metallique en vue de purifier les solutions utilisees pour la production du zinc electrolytique: l'iere Partie - Influence de l'antimoine. Metallurgie XI, 3, 162-167.
- Fountoulakis, S.G., 1983. Studies in the Cementation of Cobalt with Zinc in the Presence of Copper and Antimony Additives. Columbia University, Columbia.
- Garud R. M., Kore S. V., Kore V. S., Kulkarni G. S., 2011. A Short Review on Process and Applications of Reverse Osmosis. Cilt 1. Sayı 3. 233-238s. Euresian Publications.
- Gherasim, C-V., Hancková, K., Palarčík, J., Mikulášek, P., 2015. Investigation of cobalt(II) retention from aqueous solutions by a polyamide nanofiltration membrane. Elsevier, 46-56.
- Greenwood, N.N., Earnshaw, A., 1997a,b. Chemistry of the Elements (2nd ed.). Butterworth-Heinemann, 1117-1120.
- Güler, E., Seyrankaya, A., 2016. Precipitation of impurity ions from zinc leach solutions with high iron contents - A special emphasis on cobalt precipitation. Hydrometallurgy, 164, 118-124.
- Hamann, C., Hamann, D., Hamann, K.K., et al., 2011. Cobalt release from inexpensive earrings from Thailand and China. Contact Dermatitis, Cilt 64, 238–240.
- Hamilton, I. E., 1994. The geobiochemistry of cobalt. Science of The Total Environment, Cilt 150, Konular 1–3, 7-39 s.

- Harper, E.M. Kavlak, G. Graedel, T.E. 2012. Tracking the metal of the goblins: cobalt's cycle of use. *Environmental Science & Technology* 46, 1079–1086.
- Harris, R.M., Williams, T.D., Hodges, N.J., Waring, R.H., 2011. Reactive oxygen species and oxidative DNA damage mediate the cytotoxicity of tungsten–nickel–cobalt alloys in vitro. *Toxicology and Applied Pharmacology*, Cilt 250, 19–28.
- Hawkins, M., 2001. Why we need cobalt. *Applied Earth Science, Transactions of the Institution of Mining & Metallurgy, Section B*, 110(2), 66-71.
- Henderson, J., 2000. *Glass. The Science and Archaeology of Materials: An Investigation of Inorganic Materials*, Routledge, 60.
- Hennig, F.F., Raithel, H.J., Schaller, K.H., Dohler, J.R., 1992. Nickel- chrom- and cobalt-concentrations in human tissue and body fluids of hip prosthesis patients. *Journal of Trace Elements and Electrolytes in Health and Disease*, Cilt 6, Konu 4, 239–243.
- Hoet, P., Jacquerye, C., Deumer, G., Lison, D., Haufroid, V., 2013. *Clin. Chem. Lab. Med.* 12, 1–11.
- IARC (International Agency for Research on Cancer), 2006. Cobalt in hard metals and cobalt sulfate. *Monogr. Eval. Carcinog. Risks. Hum*, Sayı 86.
- IARC (International Agency for Research on Cancer), 2006. Cobalt in hard metals and cobalt sulfate. *IARC. Monogr. Eval. Carcinog. Risks. Hum.* No. 86.
- Judd S.J., 2006. *The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors in Water and Wastewater Treatment. MBR Su ve Atıksu Arıtımında Membran Biyoreaktörlerin Esasları ve Uygulamaları* (58-63) Keskinler, B., (Ed.) Nobel Akademik Yayıncılık. 519s, Ankara.
- Kadiiska, M.B., Maples, K.R., Mason, R.P., 1989. A comparison of cobalt(II) and iron(II) hydroxyl and superoxide free radical formation. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, Cilt 275, Konu 1, 98-111 .
- Kalnicky, D., Singhvi, R., 2001. Field portable XRF analysis of environmental samples. *Journal of Hazardous Materials*, 83(1-2), 93-122.
- Kasten, U., Mullenders, L.H., Hartwig, A., 1997. Cobalt(II) inhibits the incision and the polymerization step of nucleotide excision repair in human fibroblasts. *Mutation Research/DNA Repair*, Cilt 383, 81–89.
- Kayın, P.B., 2003. Removal of cobalt from zinc sulfate solution by cementation prior to zinc electrowinning.

- Keane, M.J., Hornsby-Myers, J.L., Stephens, J.W., Harrison, J.C., Myers, J.R., Wallace, W.E., 2002. Characterization of Hard Metal Dusts from Sintering and Detonation Coating Processes and Comparative Hydroxyl Radical Production. *Chemical Research in Toxicology*, Cilt 15, 1010–1016 s.
- Kirsch-Volders, M., Lison, D., 2003. Occupational exposure to heavy metals: DNA damage induction and DNA repair inhibition prove co-exposures to cadmium, cobalt and lead as more dangerous than hitherto expected. *Carcinogenesis*, cilt 24, 1853–1854.
- Kitiş M., Yiğit N.Ö., Bekaroğlu Ş.Ş., Köseoğlu H., 2009. Su Ve Atıksu Arıtımında İleri Arıtma Teknolojileri- Arıtılmış Atıksuların Geri Kullanımı. Erişim tarihi: 01.04.2019. https://xzenon34.files.wordpress.com/2012/03/5-ileri-aritma-teknolojileri_ders-notu_cevre-gorevlisi-egitimi_aralik-09_m-kitis.pdf.
- Kobayashi, M., Shimizu, S., 1999. Cobalt proteins. *European Journal of Biochemistry*, 261(1), 1–9.
- Koyuncu, İ., Membran Teknolojileri ve Uygulamaları. Birinci Cilt, 588 s. ISBN: 978-605-9351-22-5.
- Köseoğlu, H. hibrit Siyanürleme ve Yüksek Basıncılı Membran Prosesiyle Madencilik Atıksularından Gümüş Geri Kazanımı-Sentetik Su Deneyleri. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 77s, Isparta.
- Kraus, T., Schramel, P., Schaller, K.H., Zobelein, P., Weber, A., Angerer, J., 2001. Exposure assessment in the hard metal manufacturing industry with special regard to tungsten and its compounds. *Occupational and Environmental Medicine*, Cilt 58, 631–634.
- Kucera, J., 2010. Reverse Osmosis: Industrial Processes and Applications. ISBN 978-0-470-61 8431.
- Kumagai, S., Kusaka, Y., Goto, S., 1996. Cobalt Exposure Level and Variability in the Hard Metal Industry of Japan. *American Industrial Hygiene Association Journal*, Cilt 57, 365–369.
- Kusaka, Y., Ichikawa, Y., Shirakawa, T., Goto, S., 1986. Effect of hard metal dust on ventilatory function. *Occupational and Environmental Medicine*, Cilt 43, 486–489.
- Lahaye, D., Demedts, M., van den Oever, R., Roosels, D., 1984. Lung Diseases Among Diamond Polishers Due To Cobalt? *Lancet* 1, Cilt 323, Konu 8369, 156–157 s.

- Larese Filon, F., Crosera, M., Timeus, E., Adami, G., Bovenzi, M., Ponti, J., Maina, G., 2013. Human skin penetration of cobalt nanoparticles through intact and damaged skin. *Toxicology in Vitro*. Cilt 27, Konu 1, 121–127.
- Larese Filon, F., Maina, G., Adami, G., Venier, M., Coceani, N., Bussani, R., Massiccio, M., Barbieri, P., Spinelli, P., 2004. In vitro percutaneous absorption of cobalt. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, Cilt 77, Konu 2 85–89.
- Lasfargues, G., Lison, D., Maldague, P., Lauwerys, R., 1992. Comparative study of the acute lung toxicity of pure cobalt powder and cobalt-tungsten carbide mixture in rat. *Toxicology and Applied Pharmacology*, cilt 112, 41–50.
- Lauwerys, R.R ve Hoet, P., 2001. *Industrial Chemical Exposure: Guidelines for Biological Monitoring*, Üçüncü baskı, 661 s. ISBN 9781566705455.
- Leghissa, P., Ferrari, M.T., Piazzolla, S., Caironi, M., Parigi, P.C., Lebbolo, E., 1994. Cobalt exposure evaluation in dental prostheses production. *Science of The Total Environment*, Cilt 150, Konu 1-3, 253–257.
- Léonard, A., Lauwerys, R., 1990. Mutagenicity, carcinogenicity and teratogenicity of cobalt metal and cobalt compounds. *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology*, Cilt 239, 17–27.
- Lew, R.W., 1994. The removal of cobalt from zinc sulphate electrolytes using the copper-antimony process. M. A.Sc. thesis, The University of British Colombia, Vancouver, Canada.
- Li, N. N., Fane, A.G., Winston H.B.S., Matsuura T., 2008. *Advanced Membrane Technology and Applications*. John Wiley & Sons, Inc. 989 s. DOI:10.1002/9780470276280.
- Linnainmaa, M., Kiilunen, M., 1997. Urinary cobalt as a measure of exposure in the wet sharpening of hard metal and stellite blades. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, Cilt 69, Konu 3, 193–200 s.
- Lison, D., 2015. Chapter 34 – Cobalt. *Handbook on the Toxicology of Metals (Fourth Edition)*, Volume 2, 743-763.
- Lison, D., Carbonnelle, P., Mollo, L., Lauwerys, R., Fubini, B., 1995. Physicochemical Mechanism of the Interaction between Cobalt Metal and Carbide Particles To Generate Toxic Activated Oxygen Species. *Chemical Research in Toxicology*, Cilt 8(4), 600–606.
- Lison, D., De Boeck, M., Verougstraete, V., Kirsch-Volders, M., 2001. Update on the genotoxicity and carcinogenicity of cobalt compounds. *Occupational and Environment*, Cilt 58, 619–625.

- Lison, D., De Boeck, M., Verougstraete, V., Kirsch-Volders, M., 2001. Update on the genotoxicity and carcinogenicity of cobalt compounds. *Occupational and Environmental Medicine*, cilt 58, 619–625.
- Livingood, J., Seaborg, G.T., 1938. Long-Lived Radio Cobalt Isotopes. *Physical Review*, 53(10), 847-848.
- Lu, A.H., Salabas, E.L., Schüth, F., 2007. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* Cilt 46, 1222–1244.
- Luborsky, F.E., Mendelsohn L.I., Paine T.O., 1957. Reproducing the Properties of Alnico Permanent Magnet Alloys with Elongated Single-Domain Cobalt-Iron Particles. *Journal of Applied Physics*, 28 (344), 344.
- Lucas, A., 2003. *Ancient Egyptian Materials and Industries*. Kessinger Publishing, 217.
- Mandeville, C., Fulbright, H., 1943. The Energies of the γ -Rays from Sb^{122} , Cd^{115} , Ir^{192} , Mn^{54} , Zn^{65} , and Co^{60} . *Physical Review*, 64(9-10), 265-267.
- Mao, Y., Liu, K.J., Jiang, J.J., Shi, X., 1996. Generation Of Reactive Oxygen Species By Co(II) From H_2O_2 In The Presence Of Chelators In Relation To DNA Damage And 2'-Deoxyguanosine Hydroxylation. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, Cilt 47, Sayı 1, 61–75.
- McDowell, L.R., 2008. *Vitamins in Animal and Human Nutrition*. Hoboken: John Wiley & Sons, 525.
- Meyer, T., 2001. *Physical Therapist Examination Review* 368.
- Meyer-Bisch, C., Pham, Q.T., Mur, J.M., Massin, N., Moulin, J.J., Teculescu, D., Carton, B., Pierre, F., Baruthio, F., 1989. Respiratory hazards in hard metal workers: a cross sectional study. *Occupational and Environmental Medicine*, Cilt 46, 302–309.
- Michaels, A.S., 1971. High Flow Membrane, US Patent 3,615,024.
- Michel, R., Nolte, M., Reich, M., Löer, F., 1991. Systemic effects of implanted prostheses made of cobaltchromium alloys. *Archives of Orthopaedic and Trauma Surgery*, 110(2), 61-74.
- Morin, Y., Tětu, A., Mercier, G., 1969. Quebec beer-drinkers' cardiomyopathy: Clinical and hemodynamic aspects,. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 156(1), 566–576.

- Moulin, J.J., Wild, P., Mur, J.M., Fournier Betz, M., Mercier Gallay, M., 1993. A mortality study of cobalt production workers: An extension of the follow-up. *American Journal of Industrial Medicine*, cilt 23, 281–288.
- Moulin, J.J., Wild, P., Romazini, S., Lasfargues, G., Peltier, A., Bozec, C., Deguerri, P., Pellet, F., Perdrix, A., 1998. Lung Cancer Risk in Hard-Metal Workers. *American Journal of Epidemiology*, cilt 148, 241–248.
- Mu, R. Xu, Z. Li, L. Shao, Y. Wan, H. Zheng, S. 2010. On the photocatalytic properties of elongated TiO₂ nanoparticles for phenol degradation and Cr(VI) reduction, *J. Hazard. Mater.* 176, 495–502.
- Mur, J.M., Moulin, J.J., Charruyer-Seinerra, M.P., Lafitte, J., 1987. A cohort mortality study among cobalt and sodium workers in an electrochemical plant. *American Journal of Industrial Medicine*, cilt 11, 75–81.
- Nelson, A., 1998. Novel Activators in Cobalt Removal from Zinc Electrolyte by Cementation. McGill University, Montreal.
- Nève, J., 1991. Nutritional importance and pharmacological effects of cobalt and vitamin B12 in man. *Journal de Pharmacie de Belgique*, Cilt 46, Konu 4, 271-280.
- NIOSH, 2018. Pocket Guide to Chemical Hazards #0146. Erişim Tarihi: 29.08.2018. <https://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0146.html>
- NTP (National Toxicology Program), 1998. Technical report on the toxicology and carcinogenesis studies of cobalt sulfate heptahydrate (CAS No. 10026-24-1) in F344/N rats and B6C3F1 mice (inhalation studies) National Toxicology Program, National Institutes of Health, Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services Research Triangle Park, NC.
- NTP, 2011a. Cobalt sulfate. Rep. Carcinog., Cilt 12, 113–115.
- NTP, 2011b. Cobalt-tungsten carbide: powders and hard metals. Rep Carcinog., Cilt 12, 115–120.
- Park, J-S., Park, C-W., Han, K-S., Byun, S-Y., Tran, T., Kim M-J., 2017. Recovery of cobalt metal powder from el BOLEO plant using reduction processes. *Hydrometallurgy*, 174, 227-233.
- Payne, L.R., 1977. The Hazards of Cobalt. *Occupational Medicine*, 27(1), 20–25s.
- Perdrix, A., Pellet, F., Vincent, M., De Gaudemaris, R., Mallion, J.M., 1983. Cobalt and hard metals. Interest of cobalt dosage, as tracer of exposition to hard metals. *Toxicological European Research*, Cilt 5, 233–240.

- Petitto, S.C., Marsh, E.M., Carson, G.A., Langell, M.A., 2008. Cobalt oxide surface chemistry: The interaction of CoO(100), Co₃O₄(110) and Co₃O₄(111) with oxygen and water. *Journal of Molecular Catalysis A, Chemical*, 281, 49-58.
- Polyzois, I., Nikolopoulos, D., Michos, I., Patsouris, E., Theocharis, S., 2012. Local and systemic toxicity of nanoscale debris particles in total hip arthroplasty. *Journal of Applied Toxicology*, Cilt 32, 255–269 s.
- Pulak, C., 1998. The Uluburun shipwreck: an overview. *International Journal of Nautical Archaeology*, 27(3), 188-224s.
- Punsar, S., Erämetsä, O., Karvonen, M.J., Ryhänen, A., Hijlska, P., Vornamo, H., 1975. Coronary heart disease and drinking water: A search in two Finnish male cohorts for epidemiologic evidence of a water factor. *Journal of Chronic Diseases*, Cilt 28, 259–287.
- Rehren, T., 2003. Aspects of the Production of Cobalt-blue Glass in Egypt. *Archaeometry*, 43(4), 483-489.
- Rossman, T.G., 1981. Effect of metals on mutagenesis and DNA repair. *Environmental Health Perspectives*, Cilt 40, 189–195.
- Rutley, F., 2012. *Rutley's Elements of Mineralogy*. Springer Science & Business Media, 40.
- S. Loeb and S. Sourirajan, 1961. Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane, in *Saline Water Conversion II*, R.F. Gould (ed.), *Advances in Chemistry Series Number 38*, American Chemical Society, Washington, DC, 117–132.
- Scansetti, G., Botta, G.C., Spinelli, P., Reviglione, L., Ponzetti, C., 1994. Absorption and excretion of cobalt in the hard metal industry. *Science of The Total Environment*, Cilt 150, 141–144.
- Scansetti, G., Lamon, S., Talarico, S., Botta, G.C., Spinelli, P., Sulotto, F., Fantoni, F., 1985. Urinary cobalt as a measure of exposure in the hard metal industry. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, Cilt 57, 19–26.
- Schaffer, A.W., Pilger, A., Engelhardt, C., Zweymueller, K., Ruediger, H.W., 1999. Increased Blood Cobalt and Chromium After Total Hip Replacement. *Journal of Toxicology, Clinical Toxicology* Cilt 37, 839–844.
- Schroeder, H.A., Nason, A.P., Tipton, I.H., 1967. Essential trace metals in man: Cobalt. *Journal of Chronic Diseases*, Cilt 20, Konular 11-20, 869–890.
- Schuster, B.E., Roszell, L.E., Murr, L.E., et al., 2012. In vivo corrosion, tumor outcome, and microarray gene expression for two types of muscle-

implanted tungsten alloys. *Toxicology and Applied Pharmacology*, cilt 265, 128–138.

Schwarz, F.J., Kirchgessner, M., Stangl, G. I., 2000. Cobalt requirement of beef cattle – feed intake and growth at different levels of cobalt supply. *Journal of Animal Physiology and Animal Nutrition*, 83(3), 121-131.

Scott, K., 1999. *Handbook of Industrial Membranes*. İkinci baskı, Elsevier Science & Technology Books, 867 s. ISBN: 1856172333.

Shedd, K., 2013. Cobalt. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2013. Erişim Tarihi: 07.11.18. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/cobalt/mcs-2013-cobal.pdf>.

Sirover, M.A., Loeb, L.A., 1976. Infidelity of DNA synthesis in vitro: Screening for potential metal mutagens or carcinogens *Science*, Cilt 194, 1434–1436 s.

Sjögren, I., Hillerdal, G., Andersson, A., Zetterstrom, O., 1980. Hard metal lung disease: importance of cobalt in coolants. *Thorax*, Cilt 35, 653–659.

Sprince, N.L., Chamberlin, R.I., Hales, C.A., Weber, A.L., Kazemi, H., 1984. Respiratory Disease in Tungsten Carbide Production Workers. *Chest*, Cilt 86, Konu 4, 549–557.

Stefaniak, A.B., Harvey, C.J., Virji, M.A., Day, G.A., 2010. Dissolution of cemented carbide powders in artificial sweat: implications for cobalt sensitization and contact dermatitis. *Journal of Environmental Monitoring*, Cilt 12, 1815–1822.

Stefaniak, A.B., Virji, M.A., Day, G.A., 2009. Characterization of exposures among cemented tungsten carbide workers. Part I: Size-fractionated exposures to airborne cobalt and tungsten particles. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, Cilt 19, 475–491.

Swennen, B., Buchet, J.P., Stanescu, D., Lison, D., Lauwerys, R., 1993. Epidemiological survey of workers exposed to cobalt oxides, cobalt salts, and cobalt metal. *Occupational and Environmental Medicine*, Cilt 50, 835–842.

Swierenga, S.H., Gilman, J.P., McLean, J.R., 1987. Cancer risk from inorganics. *Cancer and Metastasis Reviews*, Cilt 6, 113–154.

Synder Filtration, 2019. Hollow Fiber Membranes. Erişim Tarihi: 04.04.2019. <https://synderfiltration.com/learning-center/articles/module-configurations-process/hollow-fiber-membranes/>.

- Testa, J.J. Grela, M.A. Litter, M.I. 2004. Heterogeneous photocatalytic reduction of chromium(VI) over TiO₂ particles in the presence of oxalate: involvement of Cr(V) species, *Environ. Sci. Technol.* 38, 1589–1594.
- Thyssen, J.P., Jellesen, M.S., Menne, T., et al., 2010. Cobalt release from inexpensive jewellery: has the use of cobalt replaced nickel following regulatory intervention *Contact Dermatitis*. *Cilt* 63, 70–76.
- Tsaousi, A., Jones, E., Case, C.P., 2010. The in vitro genotoxicity of orthopaedic ceramic (Al₂O₃) and metal (CoCr alloy) particles. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, *Cilt* 697, 1–9.
- Tüchsen, F., Jensen, M.V., Villadsen, E., Lynge, E., 1996. Incidence of lung cancer among cobalt-exposed women. *Scandinavian Journal Work of Environmental Health*, *cilt* 22, 444–450.
- Ultra membrane, 2018. Membran Filtrasyon. Erişim Tarihi: 04.04.2019. <http://ultramembrane.com/membran-filtrasyon-2>
- United States Geological Survey, 2016. Cobalt. Mineral Commodity Summaries, 52-53s.
- USGS (U.S. Geological Survey), 2019. Erişim tarihi: 02.03.2019. Mineral Commodity Summaries, https://prd-wret.s3-us-west-2.amazonaws.com/assets/palladium/production/s3fs-public/atoms/files/mcs-2019-cobal_0.pdf.
- Van Goethem, F., Lison, D., Kirsch-Volders, M., 1997. Comparative evaluation of the in vitro micronucleus test and the alkaline single cell gel electrophoresis assay for the detection of DNA damaging agents: genotoxic effects of cobalt powder, tungsten carbide and cobalt-tungsten carbide. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, *Cilt* 392, 31–43.
- Wagner, J., 2001. Membrane Filtration Handbook Practical Tips and Hints. İkinci baskı, İkinci Revizyon.
- Wan, R., Mo, Y., Feng, L., Chien, S., Tollerud, D.J., Zhang, Q., 2012. DNA Damage Caused by Metal Nanoparticles: Involvement of Oxidative Stress and Activation of ATM. *Chemical Research in Toxicology*, *Cilt* 25, 1402–1411.
- Wang, S., 2006. Cobalt—Its recovery, recycling, and application. *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 58(10), 47-50s.
- Weeks, M.E., 1932. The discovery of the elements. III. Some eighteenth-century metals. *Journal of Chemical Education*, 9, 22s.

- Wehner, A.P., Busch, R.H., Olson, R.J., Craig, D.K., 1977. Chronic inhalation of cobalt oxide and cigarette smoke by hamsters. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 38, 338–346.
- Wikipedia, 2018. Cobalt. Erişim Tarihi: 29.08.2018. <https://en.wikipedia.org/wiki/Cobalt>.
- Wild, P., Perdrix, A., Romazini, S., Moulin, J.J., Pellet, F., 2001. *Occup. Environ. Med.* 57, 568–573 s.
- Wilkinson, V.M., Gould, G., 1998. Food irradiation. a reference guide, 53s.
- Wilson, T., 2017. We'll All Be Relying on Congo to Power Our Electric Cars. Erişim Tarihi: 29.08.2018. <https://www.bloomberg.com/news/articles/2017-10-26/battery-boom-relies-on-one-african-nation-avoiding-chaos-of-past>
- Wróblewski, A.K., 2008. The Downfall of Parity-the Revolution That Happened Fifty Years Ago. *Acta Physica Polonica B.*, 39(2), 251.
- Wu, C.S., 1957. Experimental Test of Parity Conservation in Beta Decay. *Physical Review*, 105(4), 1413–1415.
- Xiangliang, P., Jianlong, W., Daoyong, Z., 2009. Sorption of cobalt to bone char: Kinetics, competitive sorption and mechanism. *Salination*. 249(2), 609–614.
- Xu, R., Ma, R., Guo Z., 2006. Activation mechanism of Sb₂O₃ during removal of cobalt from zinc sulphate solution. *Hydrometallurgy*, 82, 150 – 153.
- Yamada, K., 2013. Chapter 9. Cobalt: Its Role in Health and Disease. In Astrid Sigel; Helmut Sigel; Roland K. O. Sigel. *Interrelations between Essential Metal Ions and Human Diseases. Metal Ions in Life Sciences*, 13, Springer, 295–320.
- Yang X., Jie, F., Wang, B., Bai, Z., 2019. High-efficient synergistic extraction of Co (II) and Mn (II) from wastewater via novel microemulsion and annular centrifugal extractor. *Separation and Purification Technology*, 209, 997–1006.
- Yang, D., Xie, G., Zeng, G., Wang, J., Li, R-X., 2006. Mechanism of cobalt removal from zinc sulfate solutions in the presence of cadmium. *Hydrometallurgy*, 81, 62–66.
- Yu, H. Chen, S. Quan, X. Zhao, H. Zhang, Y. 2008. Fabrication of a TiO₂-BDD heterojunction and its application as a photocatalyst for the simultaneous oxidation of an Azo dye and reduction of Cr (VI), *Environ. Sci. Technol.* 42, 3791–3796.

- Zeng, G., Xie G., Yang D., Wang J., Li X., Li R., 2006. The effect of cadmium ion on cobalt removal from zinc sulfate solution. *Minerals Engineering*, 19, 197-200.
- Zhang, P., Yokoyama T., Itabashi O., Wakui Y., Suzuki T.M., Inoue K., 1999. Recovery of metal values from spent nickel-metal hydride rechargeable batteries. *Journal of Power Sources*, 77(2), 116-122.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Yasin ÇÖL

Doğum Yeri ve Yılı : Aliğa, 1994

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta adresi :yasincol@outlook.com.tr

Eğitim Durumu

Lise : Halide Gencer Anadolu Ticaret Meslek Lisesi, 2012

Üniversite : SDÜ, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği, 2016