

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FARKLI AKTİVASYON YÖNTEMLERİYLE
GELİŞTİRİLEN AKTİF KARBONLAR İLE SUDAN
AĞIR METAL GİDERİMİ**

Kimya Mühendisi İrfan AKİKOL

**F.B.E. Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ülker BEKER

İSTANBUL, 2005

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTMA LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	vii
ÖNSÖZ.....	viii
ÖZET.....	ix
ABSTRACT	x
1. GİRİŞ.....	1
2. SU KİRLİLİĞİ	3
2.1 Suyun Kirliliği ve Önemi	3
2.2 Atıksular	4
2.2.1 Atıksular, Özellikleri, Sınıflandırılması ve Arıtılması	4
2.2.2 Ağır Metal kirliliği (Özer, 2000)	5
2.2.2.1 Sularda Ağır Metal Kirliliği	6
2.2.3 Atık Su Arıtma.....	6
3. AKTİF KARBON.....	7
3.1 Aktif Karbonun Tarihçesi	7
3.2 Aktif Karbonun Fiziksel Formları	8
3.3 Aktif Karbonun Özellikleri.....	8
3.3.1 Fiziksel Özellikler.....	8
3.3.1.1 Yüzey Alanı	8
3.3.1.2 Gözeneklilik (Porozite).....	8
3.3.2 Kimyasal Özellikler	10
3.4 Aktif Karbon Üretimi	11
3.4.1 Aktivasyon Metodları	12
3.4.1.1 Fiziksel Aktivasyon	12
3.4.1.2 Kimyasal Aktivasyon	14
3.5 Aktif Karbonun Uygulama Alanları	17
3.5.1 Sıvı Faz Uygulamaları	17
3.5.2 Gaz Fazı Uygulamaları	18
4. NİKEL ve ÖZELLİKLERİ (Demir, 2005).....	20
4.1 Nikelin Eldesi	20

4.2	Nikelin Kullanım Alanları	21
4.3	Nikelin Reaksiyonları	21
4.4	Nikelin İnsan Sağlığına ve Çevreye Etkileri	21
4.5	Nikel Giderimi Konusunda Yapılan Çalışmalar	22
5.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	26
5.1	Hammaddeler	26
5.2	Aktivasyon Yöntemleri	26
5.3	Adsorpsiyon Deneyleri	26
5.3.1	Adsorpsiyon	26
5.3.1.1	Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması	29
5.3.2	Adsorpsiyon İzotermi (Özer, 2000)	30
5.3.2.1	Langmuir İzotermi	30
5.3.2.2	Freundlich İzotermi	32
5.3.3	Nikel Sorpsiyon Deneylerinin Yürütülmesi	33
5.3.4	Ni Analizi	35
6.	DENEYSEL ÇALIŞMALARIN DEĞERLENDİRİMESİ	36
6.1	Ni(II) Sorpsiyon Sonuçları	36
6.1.1	Ni(II) İyonunun pH 2’de Sorpsiyonu	36
6.1.2	Ni(II) İyonunun pH 5’de Sorpsiyonu	38
6.1.3	Ni(II) İyonunun pH 8’de Sorpsiyonu	40
6.1.4	Farklı pH Değerlerinde Gerçekleştirilen Ni(II) Sorpsiyon Sonuçlarının Karşılaştırılması	42
6.2	Adsorpsiyon İzotermi	44
6.2.1	Langmuir Adsorpsiyon İzotermi	44
6.2.2	Freundlich Adsorpsiyon İzotermi	46
7.	SONUÇLAR ve ÖNERİLER	50
	KAYNAKLAR	51
	ÖZGEÇMİŞ	53

SİMGE LİSTESİ

b	Langmuir adsorpsiyon sabiti
Ce	Çözeltide kılalan Ni (II) konsantrasyonu
K	Freundlich adsorpsiyon sabiti
n	Freundlich adsorpsiyon sabiti
Q	Langmuir adsorpsiyon sabiti
qe	Adsorban üzerinde tutunan Ni (II) miktarı
meq	Miliekivalen
T	Sıcaklık(K)

KISALTIMA LİSTESİ

“00”	Ticari aktif karbon (C-1300)
A1	4 saatlik nitrik asit aktivasyonuyla elde edilen aktif karbon numunesi
A2	8 saatlik nitrik asit aktivasyonuyla elde edilen aktif karbon numunesi
A3	12 saatlik nitrik asit aktivasyonuyla elde edilen aktif karbon numunesi
A4	16 saatlik nitrik asit aktivasyonuyla elde edilen aktif karbon numunesi
BET	Brunauer-Emmet-Teller
E25-1	298 K’de 1 saatlik elektrokimyasal aktivasyonla elde edilen aktif karbon numunesi
E25-3	298 K’de 3 saatlik elektrokimyasal aktivasyonla elde edilen aktif karbon numunesi
E25-5	298 K’de 5 saatlik elektrokimyasal aktivasyonla elde edilen aktif karbon numunesi
E45-3	318 K’de 3 saatlik elektrokimyasal aktivasyonla elde edilen aktif karbon numunesi
E60-3	333 K’de 3 saatlik elektrokimyasal aktivasyonla elde edilen aktif karbon numunesi
S.K.K.Y.	Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Su gereksiniminin karşılanması ile su kirliliği arasındaki ilişki (Özer, 2000)	4
Şekil 3.1 Aktif Karbonda Bulunan Porlar (Dertli, 2004)	9
Şekil 3.2 Aktif karbonda bulunan başlıca fonksiyonel gruplar	10
Şekil 3.3 Fiziksel Aktivasyon Akım Şeması	13
Şekil 3.4 Kimyasal Aktivasyon Akım Şeması	16
Şekil 5.1 HNO ₃ aktivasyonu deney düzeneği (Dertli, 2004)	27
Şekil 5.2 Elektrokimyasal aktivasyon deney düzeneği (Dertli, 2004)	28
Şekil 5.3 Maksimum doyma noktasında yüzeye adsorbe olan adsorbat miktarı	33
Şekil 5.4 Langmuir izotermi	34
Şekil 5.5 Freundlich izotermi (Benefield vd., 1982; Beyhan, 2003)	35
Şekil 5.6 Nikelin farklı pH değerindeki türleri, [Ni] _{top} = 10 ⁻³ , KNO ₃ 0,1 M (Perrone vd., 2001)	36
Şekil 6.1 Nitrik asit aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin pH 2'deki Ni(II) sorpsiyonu	38
Şekil 6.2 Farklı aktivasyon sürelerinde elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen numunelerin pH 2'deki Ni(II) sorpsiyonu	39
Şekil 6.3 Farklı aktivasyon sıcaklıklarında elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen numunelerin pH 2'deki Ni(II) sorpsiyonu	39
Şekil 6.4 Nitrik asit aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin pH 5'deki Ni(II) sorpsiyonu	38
Şekil 6.5 Farklı aktivasyon sürelerinde elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen numunelerin pH 5'deki Ni(II) sorpsiyonu	39
Şekil 6.6 Farklı aktivasyon sıcaklıklarında elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen numunelerin pH 5'deki Ni(II) sorpsiyonu	40
Şekil 6.7 Nitrik asit aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin pH 8'deki Ni(II) sorpsiyonu	40
Şekil 6.8 Farklı aktivasyon sürelerinde elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen numunelerin pH 8'deki Ni(II) sorpsiyonu	41
Şekil 6.9 Farklı aktivasyon sıcaklıklarında elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen numunelerin pH 8'deki Ni(II) sorpsiyonu	42
Şekil 6.10 Nitrik asit aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin pH 2, 5 ve 8'deki Ni(II) sorpsiyon sonuçları	43
Şekil 6.11 Farklı aktivasyon sürelerinde elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen numunelerin pH 2, 5 ve 8'deki Ni(II) sorpsiyon sonuçları	43
Şekil 6.12 Farklı aktivasyon sıcaklıklarında elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen numunelerin pH 2, 5 ve 8'deki Ni(II) sorpsiyon sonuçları	44

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelde 3.1 Kimyasal Aktivasyonda Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	15
Çizelge 5.1 Ticari Aktif Karbonun Özellikleri.....	26
Çizelge 5.2 Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon Arasındaki Önemli Farklar (Ülküseven, 1993).....	31
Çizelge 6.1 Nitrik asit aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin Langmuir adsorpsiyon izotermi sabitleri.....	45
Çizelge 6.2 Elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin Langmuir adsorpsiyon izotermi sabitleri.....	46
Çizelge 6.3 Nitrik asit aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin Freundlich adsorpsiyon izotermi sabitleri.....	47
Çizelge 6.4 Elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin Freundlich adsorpsiyon izotermi sabitleri.....	48

ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren sayın Hocam Prof. Dr. Ülker BEKER'e teşekkürü bir borç bilirim.

Araştırmalarım ve deneysel çalışmalarımda bana oldukça yardımcı olan Arş. Gör. Rezan DEMİR ve Arş. Gör. Dilek Duranoğlu GÜLBAYIR'a çok teşekkür ederim.

Ayrıca, desteğiyle bana güç veren aileme teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET

Karbon kökenli her maddeden üretilebilen aktif karbon, geniş iç yüzey alanına ve farklı çaplardaki gözenek yapısına sahip olduğundan gaz ve sıvı fazdaki organik ve inorganik maddeleri adsorplama kapasitesi fazladır. Bundan dolayı aktif karbonlar evsel ve endüstriyel atıkların içerdiği organik ve inorganik kirleticilerin gideriminde kullanılmaktadır.

Nikel gümüş rafinerilerinde, elektrokaplama, çinko dökümlerde ve pillerde geniş kullanım alanı olan bir ağır metaldir. Dolayısıyla insan sağlığı ve çevreye zararlı etkileri olduğundan çevreye deşarj edilmeden önce belirli değerlere indirilmelidir.

Bu çalışmada, ticari aktif karbonun elektrokimyasal oksidasyon ve nitrik asit aktivasyonu kullanılarak aktive edilmiş formları kullanılarak sulu çözeltiden nikel (II) iyonu giderimi çalışılmıştır. Yapılan deneylerde pH ve başlangıç adsorbent konsantrasyonundaki değişimin adsorpsiyona etkileri gözlenmiştir.

Kesikli gerçekleştirilen sorpsiyon deneylerinde farklı yöntem ve sürelerde aktive edilen adsorbanların nikel (II) tutma kapasiteleri belirlenmiş, Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygunluğu izlenmiştir.

Anahtar Kelime: Adsorpsiyon, Aktif karbon, Ni(II) giderimi

ABSTRACT

Activated carbons are carbonaceous materials with highly developed internal surface area and porosity that can be applied in both gas and liquid phase applications. In recent years, a variety of conventional granular activated carbons and ion exchange resins have been used in water treatment and to treat a wide range of domestic and industrial effluents containing organic and inorganic pollutants.

Nickel is a toxic heavy metal that is widely used in silver refineries, electroplating, zinc base casting and storage battery industries. The chronic toxicity of nickel to humans and the environment has been well documented. It is essential to remove Ni (II) from industrial wastewater before being discharged.

In this study, commercial activated carbon has been used for the removal of nickel (II) from aqueous solution by adsorption. Also activated carbon was prepared by activating electrochemical oxidation and HNO₃ oxidation has been used to remove nickel (II) from aqueous solution. The effects of the pH and initial adsorbent concentration are investigated.

The effect of the nickel adsorption capacity were investigated in an agitated batch reactor and the Langmuir ve Freundlich adsorption isotherms were developed.

Keywords: Adsorption, Activated carbon, Ni(II) removal

1. GİRİŞ

Tüm dünyada yerleşik ve yaygın olarak kabul edilen toplumsal ve ekonomik parametrelere göre, ekonomik büyümenin ön şartı, daha fazla kaynak kullanarak üretmek ve daha fazla tüketmektir. Daha iyi yaşama arzusunun getirdiği tüketim alışkanlığının karşılanabilmesi için, başlangıçta sonsuz bir kaynak olarak düşünülen doğal kaynaklar, adeta talan edilircesine insanlığın hizmetine sunulmuştur. Buna karşılık üretim esnasında ve tüketim sonrasında meydana gelen atık maddeler, ekolojik dengeye zarar verileceği düşünülmeden doğaya rast gele bırakılmıştır. Ancak bu yaklaşım, üretim ve tüketimin her aşamasında oluşan katı, sıvı ve gaz atıkların neden olduğu, günümüzde global ölçeklere varan bir çevre krizi yaratmıştır. Artan nüfus, endüstrileşme ve bunlara bağımlı olarak hızlanan doğal kaynak tüketimi, gelişmişlik düzeyine bakılmaksızın dünyanın hemen her ülkesinde çevre kirliliği olgusunu ortaya çıkarmıştır.

2872 sayılı Çevre Kanunu'nun 2/c maddesine göre; "çevre kirliliği terimi; insanların her türlü faaliyetleri sonucu, havada, suda, toprakta meydana gelen olumsuz gelişmelerle ekolojik dengenin bozulması ve aynı faaliyetler sonucu ortaya çıkan koku, gürültü ve atıkların çevrede meydana getirdiği arzu edilmeyen sonuçları ifade eder". Türkiye hızlanan bir endüstrileşme süreci içindedir. Bu süreç içinde endüstrileşmeye paralel olarak kirlenme sorunlarının ortaya çıkması kaçınılmazdır. Endüstriyel kirlenme ise gerek karşılaşılan kirlenme sorunlarının çok ve çeşitli olması, gerekse doğanın korunması ve bu amaçla alınacak önlemlerin zorluğu yönünden en karmaşık kirlenme şeklini oluşturmaktadır (Ülküseven, 1993).

Sanayiinin gelişmesi ve hızlı nüfus artışı çevre kirliliği problemini de beraberinde getirmiştir. Bu problemin çözümü için atıkların sistematik tasnifi yapılmıştır. Kirleticilerin deşarj miktarları ve konsantrasyonları ile ilgili sınır değerlerinin, çevreyi en az etkileyecek şekilde belirlenmesine çalışılmıştır. Diğer yandan bu etkileri azaltacak arıtma metotlarının tasarlanması için bir çok ülke kendi şartlarını da göz önüne alarak teknik ve yasal önlemler almaya başlamıştır.

Bilindiği gibi su, tüm canlıların yaşam koşullarını belirleyen temel öğelerdendir. Su kirliliği genel anlamda organik, inorganik, biyolojik ve radyoaktif maddelerin suya karışması şeklinde tarif edilebilir. Kirliliğin nedenleri olarak tarımsal faaliyetler, sanayileşme ve yerleşim merkezlerinden söz edilebilir. Endüstride kullanılan su miktarının diğer alanlardan fazla olduğunu istatistikler göstermektedir. Zehirli endüstri atıklarının denizlere, nehirlere ve göllere karışması suların önemli ölçüde kirlenmesine yol açmaktadır. Son yıllarda bu sorunla

mücadele için su tasfiyesi konusunda tekniklerin geliştirilmesi sürmektedir (Yalçın, 1995).

300-2000 m²/ g yüzey alanına sahip olan ve karbon kökenli hemen her maddeden üretilebilen aktif karbon, geniş iç yüzey alanına ve farklı çaplardaki gözenek yapısına sahip olduğundan gaz ve sıvı fazdaki organik ve inorganik maddeleri adsorplama kapasitesi fazladır. Yapısındaki gözeneklerin dağılımı ve boyutu kontrol edilebildiğinden çok amaçlı bir adsorbandır. Bu nedenle, su arıtmadan gaz adsorpsiyonuna kadar birçok uygulamada adsorban olarak yaygın kullanım bulmaktadır. Sıvı ve gazların içindeki istenmeyen maddeleri alması ve kimyasalların saflaştırılması uygulama alanları içinde en önemlileridir. Aynı zamanda katalizör veya katalizör destekleyici olarak da kullanılmaktadır (Dertli, 2004).

Doğal veya sentetik herhangi bir karbonlu başlangıç maddesinden üretilebilen aktif karbonun ekonomik olabilmesi için kolaylıkla elde edilebilen veya bulunabilen bir hammadde tercih edilmelidir. Toz, granül, fiber veya şekillendirilmiş formlardaki aktif karbonun üretiminde en çok kullanılan hammaddeler odun, hindistan cevizi kabuğu, meyve çekirdekleri gibi bitkisel esaslı maddeler ve kömürleşmiş veya bozunabilen kömür türleri olan fosil esaslı maddelerdir.

Gözeneklerin boyut ve dağılımlarıyla belirlenen yüzey alanı; başlangıç malzemesi, karbonizasyon ve aktivasyon koşulları ile yakından ilgilidir. Genelde ticari aktif karbon 500-2000 m²/g aralığında yüzey alanına sahiptir. Karbon içeren hammaddelerin yüzeyinde bulunan hidrokarbonların aktivasyonu ile hazırlanan gözenekli bir madde olan aktif karbonun yüzey özellikleri, yüzey fonksiyonel gruplarının veya bileşiklerinin sayısına bağlı olarak artmaktadır. Yüzeyindeki karbon-oksijen bileşikleri, onun yüzeyindeki oluşabilecek reaksiyonları, yüzeyinin davranışını, hidrofilik, elektrikselsel ve katalitik özelliklerini etkileyen en önemli unsurdur. Sıvı ortam içinde bulunan karbon taneciklerinin yüzey yükü ve zeta potansiyelinin bulunduğu çevrenin özelliklerine uygun hale getirilmesi yapısındaki grupların modifikasyonu ile sağlanabilmektedir. Aktif karbonun pek çok alanda uygulama imkanının bulunmasının nedeni, yüzey alanının diğer adsorbanlara göre daha yüksek değerlerde olması ile birlikte aktivasyon yöntemleri sayesinde oluşturulan yüzeyindeki farklı fonksiyonel gruplar sayesinde hem organik hem de inorganik kimyasalları seçici olarak tutmasından kaynaklanmaktadır. Son yıllarda ise ürünlerin saflaştırılması ve çevre kirliliği önleme teknolojisinin geniş kullanım alanları nedeniyle aktif karbon talebi artmaktadır (Dertli, 2004).

Bu çalışmanın amacı, aktif karbonun yüzeyindeki grupların yeni bir yöntem olarak elektrokimyasal aktivasyon yöntemiyle aktive edilmesi ve sudan nikel giderilmesinde aktivasyon etkinliğinin asit aktivasyonu yöntemiyle karşılaştırılarak incelenmesidir.

2. SU KİRLİLİĞİ

Yeryüzündeki sular güneşin sağladığı enerji ile bir döngü içinde bulunur. Bu döngüye "hidrolojik çevrim" adı verilir. İnsanlar, yaşamsal ve ekonomik gereksinimleri için, suyu bu döngüden alırlar ve kullandıktan sonra tekrar aynı döngüye iade ederler. Bu işlemler sırasında suya karışan maddeler suların fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini değiştirerek "su kirliliği" olarak adlandırılan olguyu ortaya çıkarırlar. Artan nüfus ve gelişen endüstrileşme sonucunda yoğunlaşan su kullanımı, su kirliliğini hızlandıran bir etken olarak karşımıza çıkar. Bu nedenle mevcut su potansiyelimizin bilinmesinde yarar vardır (Yalçın, 1995).

Su kirliliği S.K.K.Y'de ise; "Su kaynağının kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik yönlerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen ve doğrudan veya dolaylı yoldan biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde veya enerji atıklarının suya boşaltılması" şeklinde tanımlanmıştır (Özer, 2000).

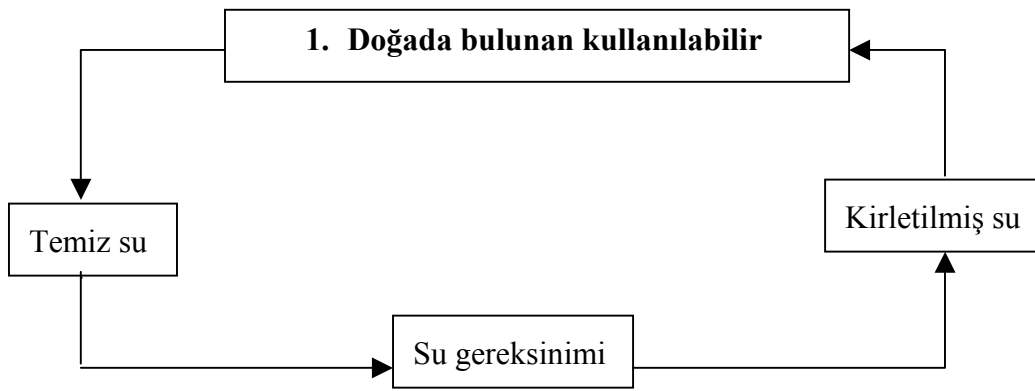
2.1 Suyun Kirliliği ve Önemi

Yeryüzündeki serbest su, dünya yüzeyinde 1100 m kalınlığında homojen bir tabaka oluşturacak kadardır. Bu açıdan bakıldığında, yeryüzündeki suyun tüm insanlığın gereksinmelerini karşılayacak kadar çok olduğu ve dolayısıyla tükenmez bir kaynak oluşturduğu düşünülebilir. Ancak toplam su miktarının % 97.6'sı denizlerdeki tuzlu sudur ve bu sular insanların gereksinimlerini karşılamak açısından uygun niteliğe sahip değildir. Karalardaki toplam su miktarı yeryüzündeki suların % 2.4 'ünü oluşturmaktadır (Alpar, 1967).

Karalardaki suyun ancak % 10 kadarı kullanılabilir tatlı su potansiyelini oluşturmaktadır. Bu miktar yeryüzündeki toplam su miktarının % 0,3'ü kadardır. Günümüzde insanlığın toplam su gereksinmesi yılda 5500 km³ olarak hesaplanmaktadır. Bu gereksinme yeryüzündeki tüm akarsularda bir anda bulunan suyun üç katı olmakla beraber, yer altı suyu ile birlikte karşılanabileceği anlaşılmaktadır. Bu sonuç gelecekte artacak olan su gereksinmesinin karşılanmasının giderek daha büyük boyutlarda sorunlar yaratacağını ortaya koymaktadır (Alpar, 1967).

Susuz yaşam mümkün değildir. İnsan gıda almadan haftalarca yaşayabilir, fakat su içmeden ancak birkaç gün yaşamını sürdürebilir. Bu yüzden içme ve kullanma suyu sürekli ve güvenilir bir şekilde temin edilebilmelidir.

Bilindiği gibi insanların, içme, kullanma, endüstri ve tarımsal sulama gibi gereksinimlerini karşıladıktan sonra su çeşitli nitelik değişikliklerine (kirlenmeye) uğramaktadır. Bunun da ötesinde, kullanımdan sonra su tekrar doğaya geri verilmekte ve böylece insan topluluklarının gereksinimlerini karşılamak için şiddetle ihtiyaç duydukları ve niceliksel açıdan kısıtlı oldukları önemle vurgulanan su kaynakları kirletilerek bunların kullanılabilir özellikleri yok olmakta, niteliksel açıdan çok olumsuz sonuçlar ortaya çıkmaktadır. Görüldüğü gibi çeşitli kullanımlar sırasında su tüketilmektedir. Kısa zaman süreleri içinde yeryüzündeki toplam su kütlesi sabittir. Ancak suyun kullanılması genellikle bir nitelik değişikliğini beraberinde getirmektedir. Bu döngü Şekil 2.1’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Su gereksiniminin karşılanması ile su kirliliği arasındaki ilişki (Özer, 2000)

2.2 Atıksular

2.2.1 Atıksular, Özellikleri, Sınıflandırılması ve Arıtılması

Endüstride ve kentlerde kullanıldıktan sonra atılan suya atıksu denir. Su kirliliği, su kaynağının kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen ve doğrudan veya dolaylı yoldan biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, balıkçılıkta, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde veya enerji atıklarının boşaltılmasını ifade etmektedir (Ülküseven, 1993).

Sular, fiziksel, kimyasal ve/veya biyolojik kirlilik gösterebilir. Suyun fiziksel özelliklerinin değişmesi (renk, koku, tat, saflık vs.) fiziksel kirliliğe neden olurken, ağır metaller ve inorganik atıklar atıksularda kimyasal kirlilik yapar.

Kimyasal kirleticiler özelliklerine göre üç sınıfta toplanabilir (Ülküseven, 1993).

1) Bozulmadan kalanlar: Klorür gibi inorganik bileşiklerde zamanla parçalanma görülmez. Derişimleri alıcı suda zamanla artarken yağmur suyu ile azalır.

2) Değişebilenler: Biyolojik olarak parçalanabilen organik kirleticilerdir. Mikroorganizmalar tarafından parçalanarak inorganik kararlı maddelere dönüşürler.

3) Kalıcılar: Zamanla biyolojik birikime yol açan civa, arsenik, kadmiyum, krom, kurşun, bakır gibi metaller, tarım ilaçları gibi organik maddeler ve uzun yarı ömürlü radyoaktif maddelerdir.

2.2.2 Ağır Metal kirliliği (Özer, 2000)

Ağır metaller hidrojeokimyasal döngüleri büyük oranda insanlar tarafından hızlandırılan elementler grubuna dahildir. Bu nedenle son yıllarda çevreyi oluşturan zincirin her halkasına girmişlerdir. Söz konusu elementlerden bazıları canlı dokularında iz element veya mikro element olarak adlandırılmakla ve kültür bitkileri tarafından küçük çapta da olsa besin amacı ile adsorbe edilmektedirler. İnsan ve hayvan dokularında da bu elementlerin bir kısmı iz düzeyde gereklidir. Ancak gerek biyolojik birikim süreci ve gerekse canlıların bu elementlerin yoğunlukla buldukları ortamlarda direkt olumsuz etkileri altında kalmaları önemli bir çevre sorunu olarak karşımıza çıkmaktadır. Üstelik bu etkinin doğal ortamlarda kalıcı olabileceği göz önünde tutulursa, meselenin boyutları daha da iyi bir şekilde ortaya çıkmaktadır.

Endüstriyel tesislerden yeterince arıtılmadan deşarj edilen ağır metal içeren atık suların alıcı ortama verilmesi önemli çevre problemleri oluşturmaktadır. Alıcı ortamlara ulaşan ağır metaller dolaylı veya direkt olarak canlılara geçmekte, zamanla birikim yapmakta ve zehir etkisi göstermektedir. Ağır metal içeren sulama suları ile sulanan tarım alanlarında yetişen sebzelerde bu elementlerin tespit edilmesi, beslenme zincirine girdiğini göstermektedir.

Ağır metallerin belirli dozlarda organizma üzerinde zehir etkisi gösterdiği bilinmektedir. Toksik madde veya zehir, küçük miktarlarda dahi alındığında hayatı ve ona yön veren temel metabolik ve fizyolojik süreçleri olumsuz olarak etkileyen bileşiklerdir. Toksik bir madde mutlak surette ölüme neden olan madde değildir. Etkisi hızlı veya yavaş bir şekilde ortaya çıkabilir. Yerkürede gerek doğal ve gerekse yapay yollarla sağlanan bileşiklerin ne kadarının toksik olmadığı konusundaki ayırım net değildir. Çünkü toksisite göreceli bir terim olup, birçok faktöre bağlılık gösterir. Kimyasal maddelerin zehir etkisi yaratmasına neden olan en

önemli unsur da, maddenin dozudur. Doğal olarak toksik madde riski tanımlamasına sahip olan bütün kimyasal bileşiklerin daha fazla dozu, daha fazla toksisiteye neden olmaktadır. Bu nedenle toksisite ile ilgili olan terminolojide, toksik doz tanımlanmasından bahsedilmektedir.

2.2.2.1 Sularda Ağır Metal Kirliliği

Alıcı ortamların hızlı sanayileşme ve nüfus artışı ile hayat standardının yükselmesine bağlı olarak çeşitli atıklarla kirlenmesi, bu ortamlardaki çevre kirliliğinin son yıllarda ciddi boyutlara ulaşmasına neden olmuştur. Bunlara paralel olarak çevre kirliliği ile mücadele için özellikle su kaynaklarının (deniz, göl, nehir vb.) kirlenmesinin önlenmesi ile su kirliliği yükünün azaltılması amacıyla yürütülen çalışmalarda artmıştır. Çevre sularında zehirli özelliklere sahip ağır metallerin (kadmiyum, kurşun, arsenik, uranyum, demir, bakır, çinko, mangan, civa vb.) bulunması bir çok yaşam türü için önemli bir tehlike oluşturmaktadır. Bu sulara bulunan organik kirleticilerin biyolojik olarak bozularak zararsız hale getirilebilmesi mümkün iken, ağır metallerin bu yol ile zararsız bileşimlere dönüşmesi söz konusu değildir. Bu özelliğinin de katkısıyla ağır metal kirliliği içeren atık su, insan ve çevre sağlığı için oldukça tehlikeli olmaktadır (Özer, 2000).

Çeşitli yollarla su kaynaklarına ulaşan ağır metaller, suda yaşayan tüm canlı organizmalarda zamanla önemli ölçüde birikim gösterirler. İnsanların bu tür ortamlarda yetişen su ürünleri ile beslenmeleri, vücuda alınan ağır metalin cinsi ve miktarına bağlı olarak önemli sağlık sorunları ile karşılaşmalarına neden olmaktadır.

2.2.3 Atık Su Arıtma

Atıksu arıtımında temel amaç, suyun kirlilik derecesinin kullanım yerine göre istenilen düzeye indirilmesidir. Bu amaca yönelik olarak uygulanan başlıca üç çeşit arıtım yöntemi vardır. Atık suları arıtmak için çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bunlar başlıca; mekaniksel arıtma, fizikokimyasal arıtma, ve biyokimyasal arıtmadır (Yalçın, 1995).

3. AKTİF KARBON

3.1 Aktif Karbonun Tarihçesi

Aktif karbonun bilinen en eski kullanımı M.Ö. 3750 yıllarına dayanmaktadır. Mısırlılar ve Sümerliler bronz üretiminde bakır, kalay ve çinkonun redüksiyonunda ağaç kömürünü kullanmışlardır. Odun kömürünün tıp alanında kullanımına ilişkin bilgilere M.Ö. 1550 yıllarına ait Mısır papirüslerinde, daha sonra da Hipokrates ve Pliny kayıtlarında rastlanmıştır. Hipokrates ve Pliny'nin kayıtlarına göre odun kömürü, epilepsiden şarbona kadar geniş bir alanda tedavi amaçlı olarak kullanılmıştır (Patrick, 1995).

Aktif karbon, endüstriyel anlamda ilk defa 1811 yılında İngiltere'de, çok az miktarda karbon içeren kemik külü ile şeker çözeltisinin renksizleştirilmesi işleminde kullanılmıştır. Kemik külünün yapısı kalsiyum fosfat ve çok az miktarda karbondan oluşmaktadır. Bu nedenle gerçek anlamda karbon değildir (Kirk Othmer, 1992). Bitkisel maddelerden renk giderici olarak kullanılan odun kömürü eldesi 1856-1863 yılları arasında İngiliz patenti olarak yayınlanmıştır (Ullmann's, 1986).

1900'lı yıllarda, aktif karbonun üretimi ve geliştirilmesinde iki çok önemli prosesin patenti alınmıştır. İlk ticari ürünler Eponit patenti altında 1909 yılında ağaç esaslı başlangıç malzemesi, 1911 yılında da turba esaslı başlangıç malzemesi kullanılarak Avrupa'da üretilmiştir.

Aktif karbonun Amerika'daki ilk üretimi 1913 yılında Westvaco Corp. tarafından Filteher adı altında, başlangıç malzemesi olmak kağıt üretim prosesinin bir yan ürünü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 1. Dünya Savaşı sırasında ortaya çıkan ihtiyaçlar, aktif karbonun gelişiminde büyük rol oynamıştır. 1918 yılında, koruyucu gaz maskelerinde kullanılmak üzere hindistan cevizi kabuğundan sert ve granül aktif karbon üretilmiştir. Savaşın ardından aktif karbon şeker pancarının rafine edilmesi ve içme suyunun saflaştırılmasında ticari anlamda geniş uygulama alanı bulmuştur. 2. Dünya Savaşıyla birlikte Filipinler ve Hindistan kaynaklı hindistan cevizi ticaretinin sekteye uğraması, yerel hammadde kullanımını zorunlu kılmıştır. Buna bağlı olarak 1940 yılında kömürden aktif karbon üretimine yönelinmiştir. Takip eden yıllarda aktif karbonun üretimi ve kullanımına yönelik gelişme ve yenilikler geri dönüşüm yapılabilir ürün ihtiyacına ve çevre kirliliğini engelleme amacına uygun olarak ilerlemiştir (Kirk Othmer, 1992).

3.2 Aktif Karbonun Fiziksel Formları

Farklı uygulamalardaki ihtiyaçlar doğrultusunda toz, granül, pellet veya lif şeklinde aktif karbonlar üretilebilmektedir. Granül aktif karbon, kırılmış ve boyutlandırılmış meyve çekirdekleri, hindistan cevizi ve kömür gibi maddelerden doğrudan üretilebildiği gibi, bir bağlayıcı yardımıyla öğütülmüş tozların granülasyonu yoluyla da üretilebilmektedir. Toz aktif karbon ise granül aktif karbonun öğütülmesi ile elde edilmektedir.

Aktif karbon fiberler, fenolik reçine (Kynol R), poliakrilik reçine (PAN) ve viskoz rayon gibi sentetik fiberlerin inert atmosfer altında yüksek sıcaklıklarda ve havasız ortamda koarbonize edilip ardından aktivasyonu ile üretilmektedirler.

3.3 Aktif Karbonun Özellikleri

3.3.1 Fiziksel Özellikler

3.3.1.1 Yüzey Alanı

Aktif karbonun en önemli fiziksel özelliği yüzey alanıdır. Aktif karbonun yüzey alanı, BET (Brunauer-Emmet-Teller) yöntemiyle belirlenir [Kirk Othmer, 1992]. Bu yöntemle adsorplanan madde olarak genellikle azot-helyum gaz karışımı kullanılmaktadır. BET, gazların katı malzemelerin yüzeylerine fiziksel adsorpsiyon karakteristiğini kullanarak yüzey alanı hakkında bilgi veren bir yöntem olup, gazın bir katı yüzeyinde oluşturduğu fiziksel olarak adsorbe olmuş mono tabaka prensibini esas alır. Farklı basınçlarda katı numune yüzeyine adsorbe olan gaz karışımı miktarlarından sonuca gidilir (Mulle ve Mehnert, 1997).

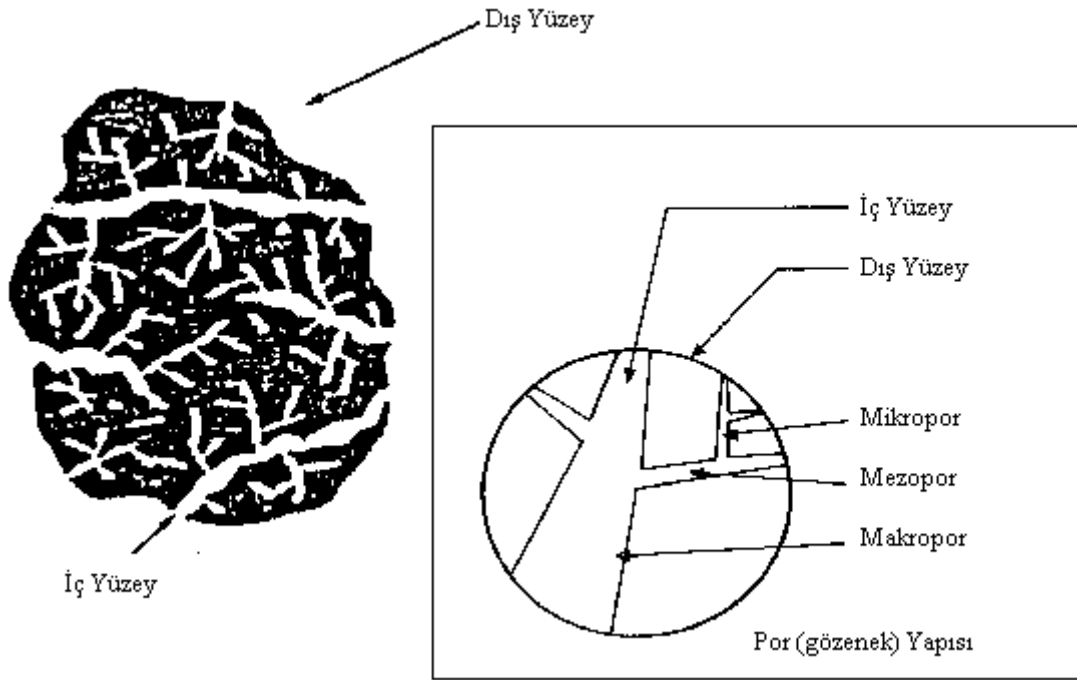
3.3.1.2 Gözeneklilik (Porozite)

Aktif karbonun diğer bir önemli özelliği gözenek yapısıdır (Kirk Othmer, 1992). Aktif karbonun porozitesinin belirlenmesinde en fazla kullanılan yöntemler gaz adsorpsiyonu ve civalı porozimetredir. Aktif karbon oluşumu sırasında (Patrick, 1995); karbonizasyon sıcaklığının artması ile öncelikle H₂O, CO₂, CH₄, CH₃OH gibi küçük moleküller uzaklaşmaktadır ve bu sırada çıkan küçük moleküllerin yerine mikroporlar oluşmaktadır. Gaz halinde uzaklaşan maddeler ise katı faz içinde artan basınçları nedeniyle mikrokanallar açarlar. Bu esnada çapraz bağlı selülozik ana yapı asla erimez.

Sıcaklık artışı ile selüloz yapısı karbon yapısına dönüştüğünden karbon olmayan atomların sistematik olarak uzaklaştırılmasıyla selülozik yapı termodinamik olarak daha kararlı grafitik yapıya dönüşür. Fakat bu proses mükemmellikten uzaktır ve karbon yapısı ilk şekillendiğinde

birçok hata içermektedir. Oluşan karbon yapısı tabakasal değildir ve bu yüzden paralelliği yoktur. Bundan dolayı aktif karbon yapısı hala modellenememiştir.

Aktif karbonda gözenek boyutu aralığı moleküler boyuttan büyük granüllerde nm boyutuna kadar değişebilmektedir (Patrick, 1995). Mikroporlar (2 nm) aktif karbonların daha yüksek yüzey alanına sahip olmasına katkıda bulunmakta, gazlar ve yaygın kullanılan çözücüler gibi küçük boyutlu moleküller için yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlamaktadır. Bu sayede bir gaz karışımından küçük molekülü gaz fraksiyonunu seçimli olarak filtre etmek



Şekil 3.1. Aktif Karbonun Bulunan Porları (Dertli, 2004)

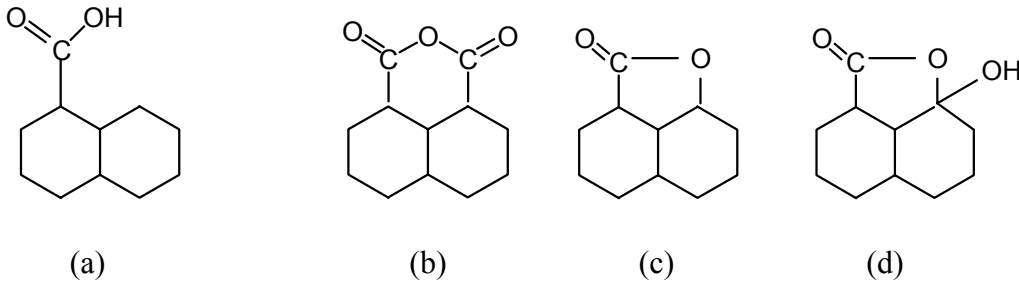
mümkündür. Mezoporlar (2-50 nm) renkli moleküller gibi daha geniş moleküllerin adsorplanması için önemlidir ve aktif karbon yapısında büyük oranda bulunmaktadır. Makroporların (>50 nm) adsorpsiyon için önemsiz olduğu düşünülür. Makroporların asıl görevleri adsorplanan moleküllerin geçişini sağlayan ana yollar olarak hizmet etmektir (Patrick, 1995). Şekil 1' de aktif karbonun şematik olarak gözenek yapısı görülmektedir (Marsh, Heintz ve Rodriguez-Reinoso, 1997).

Aktif karbonun diğer önemli özellikleri gözenek hacmi, yoğunluğu, aşınma dayanımı, sertlik ve tane boyut dağılımıdır (Ullmann, 1986). Adsorpsiyon hızı tane boyutuyla ters orantılıdır. Ancak, tane boyutunun küçülmesi kolon uygulamalarında basınç düşüşü neden olmaktadır (Encyclopedia of Chemical Technology, 1978). Öte yandan pelet veya granüllerin belirli bir kırılma dayanımına sahip olmaları gerekmektedir (Ullmann, 1986).

3.3.2 Kimyasal Özellikler

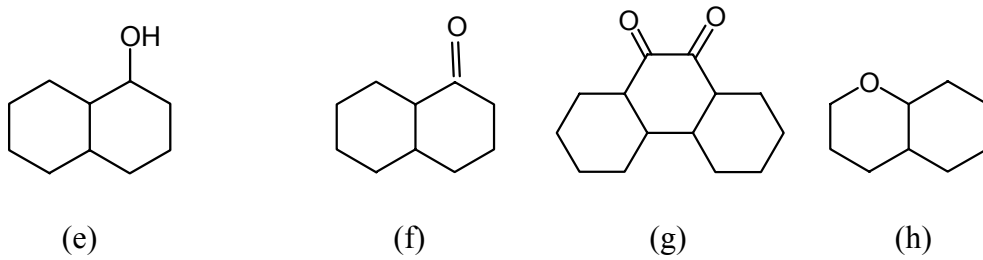
Aktif karbon içerisindeki basit grafitik kristallerin köşe ve uçlarında bulunabilecek yüzey grupları, kimyasal yapının organik bölümünü oluşturur. Yüzey gruplarına kimyasal olarak bağlı hidrojen ve oksijenin varlığı, aktif karbonun özelliklerine etkisi vardır. Hava ile teması durumunda, kimyasal adsorpsiyonla karbon, oksijen ile bir bağ yapar. Başlangıç maddesinde bulunan Oksijen ve Hidrojen, basit kristal yapı düzeninde önemli rol oynar. Hammadde yapısından bağımsız olarak sıcaklık ve aktivasyon süresinin mikro yapı üzerine etkisi vardır. Karbonizasyon ve aktivasyon süresince, yüksek sıcaklıklarda büyük bir C/H oranı sağlanır.

Aktif karbon yapısında bulunabilecek heteroatomların varlığı ise bir başka kargaşa durumunu teşkil eder. Karbon kökenli maddelerde bulunan Hidrojen, oksijen ve diğer heteroatomlar, karbonlarla bağlar oluşturur. Bu atomlar, karbon atomlarını çevreleyen kuvvetli valansları tam olarak dolduramayacağı için, kristal yapının uçlarına ve köşelerine bağlanırlar. Eğer kristal kafes içerisindeki karbon atomlarının hatalı bir yerleşimi söz konusu ise, bu atomlar enerjilerini azaltmak için oksijen, hidrojen ve diğer atomlarla reaksiyona girerler. Yüksek enerjili karbon atomları, kendi valanslarını komşu basit bir kristale bağlanarak ya da karbonizasyon boyunca termal bozunma ürünlerine bağlanarak doldururlar (Bansal, Donnet, ve Stoekli, 1988; Jankowska, Swiatkowski ve Choma, 1991).



a : karboksil grubu

b, c, d : lakton grupları



e : fenol grubu

f,g,h : kinon grupları

Şekil 3.2. Aktif karbondaki bulunan başlıca fonksiyonel gruplar

Oluşan kompleks bileşikler, 4 farklı yüzey oksitleri formundadır (Şekil 3.2).

- Güçlü karboksilik gruplar
- Zayıf karboksilik gruplar
- Fenol grupları
- Karbonil grupları.

Yapıdaki bu asidik oksitlerin ayrılması, alkali çözeltiler ile nötralizasyonla sağlanır. İnert gaz atmosferi ve vakum altında yapılan ısı işlem de bu grupların karbondan uzaklaştırılmasını sağlayabilir (Strelko, 1999).

Kullanılan başlangıç maddesine bağlı olarak, aktif karbonlar %1– 20 arasında mineral madde içerebilir. Aktif karbonda mineral madde içeriğini silikatlar, alüminatlar, eser miktardaki kalsiyum, magnezyum, demir, potasyum, sodyum, çinko, kurşun, bakır ve vanadyum gibi anorganik maddeler oluşturmaktadır. Gazlardan ve çözeltilerden elektrolitlerin ve non-elektrolitlerin adsorpsiyonunda, aktif karbon yapısındaki mineral madde içeriği rol oynamaktadır. Yapıda bulunabilecek demir, kalsiyum ve diğer alkali bileşikler, subuharı ile yapılan aktivasyon işlemi sırasında katalizör görevi görmektedir. Sodyum ve potasyumun hidroksitleri ve karbonatları, dar ve uzun şekilli mikroporların oluşumunu arttırdıkları; aynı zamanda bu toprak alkali bileşiklerin, metalik partiküllerin kanallaşması özellikleri ile mezopor oluşumunu zenginleştirdiği bilinmektedir (Bansal, Donnet ve Stoekli, 1988; Jankowska, Swiatkowski ve Choma, 1991).

3.4 Aktif Karbon Üretimi

Odun, fındık kabuğu, meyve çekirdekleri gibi doğal hammaddelerin yanısıra, polimer bazlı sentetik hammaddeler gibi karbon içeren tüm maddeler aktif karbon üretiminde kullanılabilir (Ullmann, 1986). Başlangıç malzemesinin seçimi, kolay elde edilebilmesine, ucuzluğuna ve safiyetine bağlıdır (Kirk Othmer, 1992). Yeterli miktarda karbon içeren, kolay elde edilebilen ve düşük maliyete sahip hemen her madde, aktif karbon hammaddesi olarak kullanılabilir. Kullanılacak olan hammaddenin

- Üretilen aktif karbon veriminin iyi olması
- İnorganik madde içeriğinin düşük olması
- Maliyetinin düşük ve kolay elde edilebilir olması

- Depolama sürecinde bozulmaması
- Kolay aktive edilebilmesi kriterlerini sağlaması gerekmektedir (Marsh, Heintz ve Rodriguez-Reinoso, 1997).

Aktif karbon üretiminde, karbon içermeyen kısımların bünyeden uzaklaştırılması sırasında karbon içeren malzemenin de bir kısmı okside olarak uzaklaşmaktadır. Bu işlem sonucu yeni bağlar oluşur ve yüksek miktarda gözenek içeren yapı elde edilir. Günümüzdeki üretim yöntemlerinde yabancı maddelerin uzaklaştırılması, karbonizasyon ve bölgesel oksidasyonlar yeterli kalmamakta, sonuç ürün eldesi için diğer aktivasyon işlemlerine de gerek duyulmaktadır (Ullmann, 1986).

Aktif karbon, üretim prosesi fiziksel ve kimyasal aktivasyon olmak üzere ikiye ayrılır (Kirk Othmer, 1992).

Genel olarak üretim prosesi aşağıdaki adımları içermektedir:

1. Bünyedeki fazla suyun uzaklaştırılması (dehidratasyon)
2. Organik maddelerin elementel karbona dönüşümü, karbon olmayan partiküllerin uzaklaştırılması (karbonizasyon)
3. Aktivasyon yöntemleri kullanılarak porların genişletilmesi ve yüzey fonksiyonel gruplarının iyileştirilmesi (Cheremisinoff ve Ellerbusch, 1978).

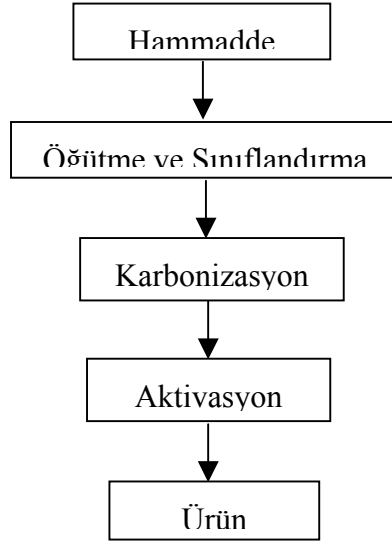
3.4.1 Aktivasyon Metodları

3.4.1.1 Fiziksel Aktivasyon

Fiziksel aktivasyon, başlangıç maddesinin termal bozunması (*karbonizasyonu*) ve karbonize yapının aktivasyonu olmak üzere iki kademedir oluşur. Karbonizasyon esnasında oksijen ve hidrojenin ilkel maddeden uzaklaştırılmasıyla gözenekli bir yapıya sahip karbon iskeleti üretilmiş olur. Aktivasyon esnasında ise kömürleşmiş malzemenin oksidan bir ortamda işlem görmesi sonucunda karbonun yanmasıyla ortaya çıkan uçucu maddelerin oksijenle birleşerek ortamdaki uzaklaşması, böylelikle de gözenek hacmi ve yüzey alanının büyük oranda artması sağlanmaktadır. Karbonizasyon ve aktivasyonda genellikle direkt ısıtmalı döner fırınlar ve çok bölmeli fırınlar, bununla beraber akışkan yatak da kullanılmaktadır (Kirk Othmer, 1992).

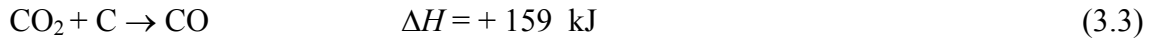
Karbonizasyon işlemi inert atmosfer kullanılarak genellikle 873-923K' de gerçekleştirilir. Karbonizasyon işlemi her ne kadar pratik uygulamalar için tek başına yeterli olmasa da

porozitede artışa sebep olmaktadır. Bu aşamada karbonun gözenek yapısı ve özellikleri büyük ölçüde başlangıç maddesine bağlı olmaktadır (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Fiziksel Aktivasyon Akım Şeması

Karbonun 1123-1223 K arasında kızgın buhar, CO₂ veya ikisinin karışımı bir ortamda aktivasyonu da gözenekli bir yapının gelişimine yardımcı olmaktadır. Bu esnada kendiliğinden aynı anda meydana gelen reaksiyonların bir kısmı aşağıda verilmiştir.



Oluşan bu reaksiyonlar endotermik karakterlidir. Bu nedenle karbon partikülleri aktive edici gazlarla yoğun olarak temas ettirilmelidir. İşlem reaksiyon sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmelidir, aksi halde ısı enerjisi zor elde edilir. 1073 K'nin altında reaksiyon hızı azalır ve aktivasyon prosesi durur. Isı desteği, aktivasyon sırasında açığa çıkan gazların yanması ile sağlanır.



Aktivasyon gazlarının rejenerasyon etkisi dolayısıyla, aktivasyonun gerçekleştiği fırınların uygun noktalarından sistem içersine hava veya oksijen girişi yapılır. Böylece reaksiyon sırasında açığa çıkan CO ve H₂'nin reaktör içersinde kendi kendine yanması sağlanır.

CO ve H₂'nin aktivasyon hızını düşürmede önemli etkileri vardır. Su buharı ve CO₂ kullanılarak yapılan aktivasyonda reaksiyon mekanizması, bu gazların önce karbon tarafından adsorpsiyonu, sonra da belirleyici adım olan yüzey oksidasyonu ile karakterize edilir.



Bu reaksiyonlarda C(O), yüzeye adsorbe edilen oksijeni göstermektedir. CO ve H₂'nin yavaşlatılmış hareketi, C(CO) ve C(H) yüzey bileşiklerinin oluşmasına bağlanabilir. Özellikle C(H) yüzey kompleksi, C(O) yüzey kompleksinden daha karardır. Bu şekilde oksijen adsorplayabilecek aktif kısımlar hidrojen tarafından engellenmiş olur.

Tek başına oksijen veya hava aktivasyon gazı için uygun değildir, ancak su buharı veya inert gaz karışımında az miktarda oksijenin bulunması, oldukça geniş gözenekli aktif karbon elde edilmesini sağlar. Aktivasyon şartlarında oksijenin karbonla reaksiyonu, CO₂'nin karbonla reaksiyonuna oranla 100 kez daha hızlıdır.

Potasyum içeren hammaddeler, aktivasyon oluşturmaksızın kontrolsüz yanma ile çok hızlı olarak oksijenle reaksiyona girerler. Bu sebeple hammadde yapısında potasyum tuzlarının varlığı ile reaksiyon hızı daha da artar. Karbon yüzeyinde karbonil (CO)_x ve karboksil (COO)⁻ gruplarının varlığı, aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerini belirlemekte ve katalizör görevi yapmaları sebebiyle de adsorpsiyon özelliklerini önemli oranda etkilemektedirler (Ullmann, 1986, Kirk Othmer, 1992).

3.4.1.2 Kimyasal Aktivasyon

Geniş aktif yüzeyli ve büyük por hacimli aktif karbon elde etmenin diğer bir yolu da kimyasal aktivasyon işlemidir. Uygulanan kimyasal aktivasyon yöntemleri değişiklik göstermekle birlikte, kimyasal aktivasyon, uygun boyuttaki başlangıç maddesi ile kimyasal bir maddenin 773-1273 K arasında bir sıcaklıkta reaksiyona girmesi ile gerçekleştirilebileceği gibi, belirli bir sıcaklıkta karbonize edilmiş başlangıç maddesinin bir kimyasal madde ile reaksiyonu sonucu da gerçekleştirilebilir. Kimyasal aktivasyon işleminde kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 3.1.'de verilmiştir (Ullmann, 1986).

Çizelge 3.1. Kimyasal Aktivasyonda Kullanılan Kimyasal Maddeler

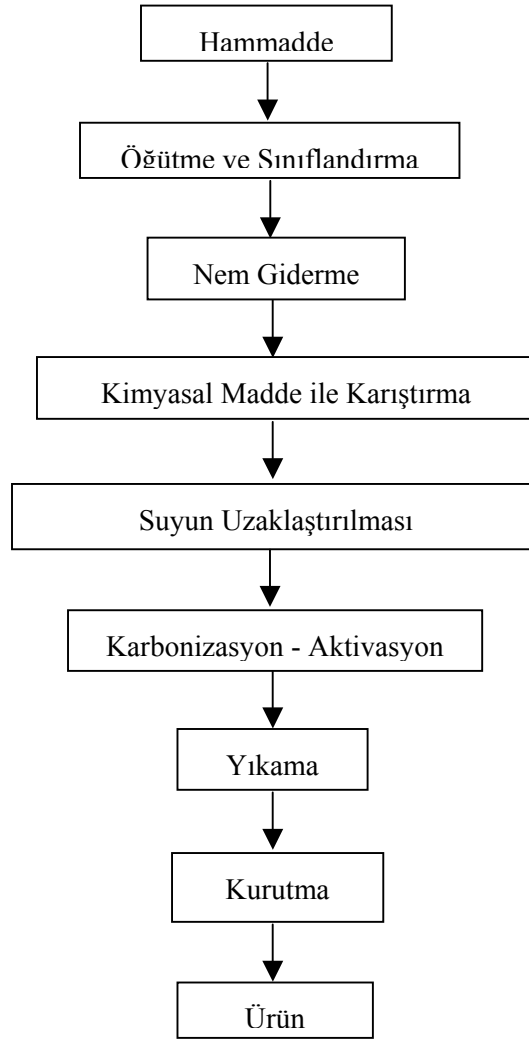
Borik asit	Demir klorür
Kalsiyum hidroksit	Potasyum permanganat
Kalsiyum klorür	Potasyum karbonat
Kalsiyum fosfat	Potasyum hidroksit
Dolomit	Potasyum tiyosiyanür
Kükürt	Klor
Siyanitler	Mangan klorür
Fosforik asit	Mangan dioksit
Kükürt dioksit	Nitrik asit
Sülfürik asit	Sodyum klorür
Çinko klorür	Sodyum fosfat
Mangan sülfat	Sodyum sülfat

Fiziksel aktivasyona oranla, kimyasal aktivasyon daha basit bir yöntem olup daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmektedir. Ürün veriminin yüksek olması, daha geniş gözenek yapısı eldesi ve aktivasyonda kullanılan kimyasal madde olarak kullanılan çinko klorür ($ZnCl_2$) ve fosforik asitin (H_3PO_4) geri kazanılabilmesi yöntemin önemli avantajlarındanır.

1970' lerden beri kimyasal aktivasyonda kullanılan en yaygın kimyasal aktivasyon çinko klorür ile yapılan prosestir (Patrick, 1995). Bu proses İtalya'da (Ceca), Japonya'da (Takeda Kimya Endüstrisi) ve Çekoslovakya'da kullanılmaktadır (Ullmann, 1986). Çinko klorür başlangıç maddesine sulu çözelti halinde eklenir ve düşük bir sıcaklıkta karıştırma işlemine tabi tutulur. Karışım kurutulur ve döner fırında 873-973 K'e ısıtılır. Ürün, asit ve su ile yıkanıp çinko tuzları geri alınır. Bazı durumlarda, daha ince gözenekler elde etmek için kimyasal aktivasyonu takiben buhar aktivasyonu uygulanabilmektedir (Kirk Othmer, 1992). Prosesin ekonomikliği büyük oranda çinko klorürün geri dönüşüm verimine bağlıdır. McCabe raporuna göre çinko klorür geri dönüşüm yüzdesi %80-85 olarak bildirilmiştir (Patrick, 1995).

Bununla birlikte aktifleştirici kimyasalın geri kazanımının maliyeti yüksektir.

Kimyasal aktivasyon akım şeması Şekil 3.4.'de verilmiştir.



Şekil 3.4. Kimyasal Aktivasyon Akım şeması

Fosforik asitle aktivasyon son yıllarda popüler olmaya başlamıştır. Fosforik asidin geri kazanımı da bunu desteklemektedir. Fosforik asit prosesinde aktivasyon sıcaklığı 673-773 K civarındadır ve uçucu kayıpları düşüktür. Fosforik asit çok basamaklı ekstraksiyon yoluyla yüksek konsantrasyonlarda geri dönüştürülebilir.

Slfitrik asitle aktivasyon iyon değişimi özelliğine sahip ürün verirken, potasyum sülfit pek çok kaba ve ince gözenekli ürün vermektedir. Her iki metot da günümüzde pratik değildir (Kirk Othmer, 1992).

Başlangıç maddesinin alüminyum klorür, demir klorür veya çinko klorür gibi bir Lewis asidi ile aktive edilmesiyle kumaş, fiber ve köpük şeklinde aktif karbon eldesi mümkündür.

3.5 Aktif Karbonun Uygulama Alanları

3.5.1 Sıvı Faz Uygulamaları

Aktif karbon, çözeltilerden organik ve inorganik safsızlıkların giderilmesi dahil bir çok saflaştırma işleminde kullanım alanı bulmaktadır (McKetta, 1992). Sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonlar gaz faz uygulamalarında kullanılanlara göre farklılık göstermektedir. Bu türdeki aktif karbonlarda makropor hacmi önemli oranda fazladır. Bu da sıvıların mezo ve mikroporlara hızlı nüfuziyetini saklamaktadır. Büyük porlar aynı zamanda büyük moleküllerin adsorpsiyonunu önemli oranda arttırmaktadır. Sıvı faz adsorpsiyonunda kullanılan aktif karbonlar granül, toz veya şekilli formlarda olabilmektedir. Granül veya şekilli aktif karbonlarda partikül boyu 0,3-3,0 mm arasındadır (Ullmann, 1986). Sıvı faz uygulamaları için üretilen aktif karbonların %60'ı toz formundaki aktifkarbonlardan oluşmaktadır (Encyclopedia of Chemical Technology, 1978).

Granül ve şekilli aktif karbonlar genellikle sıvının sabit bir yataktan geçirildiği sürekli sistemlerde kullanılmaktadır. Bileşikler, adsorpsiyon bölgesindeki karbon yatak tarafından adsorbe edilirler (Ullmann, 1986). Toz aktif karbonun en çok uygulama alanı bulunduğu alan karıştırma tanklarının kullanıldığı sistemlerdir. Kullanılan karbonun tipi, temas süresi ve karbon dozajı istenilen arıtma seviyesine göre değişim göstermektedir. Bu sistemlerde karbon, sistemden filtrasyon veya çökeltme yoluyla ortamdan uzaklaştırılır (Ullmann, 1986).

Sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonların yaklaşık % 24'ü içme suyu arıtma işlemlerinde kullanılmaktadır. Nehirler, ırmaklar, göller ve kuyular gibi içme suyu kaynaklarının çoğu bakteri, virus, bozunmuş bitki örtüsü, halojenli maddeler ve uçucu organik bileşiklerle kirlenmiş durumdadır. Aktif karbon ile toksik maddelerin uzaklaştırılması, buna ilave olarak da sudaki kötü kokuların giderilmesi gibi önemli bir imkanı sağlamıştır (Ullmann, 1986).

Aktif karbonların %21' i şeker ve mısır şurubu saflaştırılmasında kullanılmaktadır. Şeker pancarı ve şeker kamışı suyundan elde edilen şeker liköründe renk giderme ve hoş olmayan tat ve koku, aktif karbonla uzaklaştırılmaktadır (Ullmann, 1986).

Yüksek kaliteye ulaşmak için kimyasal proseslerde safsızlıkların uzaklaştırılması için aktif karbon kullanımı toplamın %8'i kadardır. Şap, soda külü ve potasyum hidroksit üretimi sırasında, çözeltilerden organik bileşikler uzaklaştırmak buna örnek olarak verilebilir (Ullmann, 1986).

Yenilebilir yağın rafinasyonunda karşılaşılan problemlerin giderilmesinde aktif karbon özellikle işlemlerinde kullanılmaktadır. Yenilebilir gıda maddesi haline gelmeden önce bitkisel ve hayvansal yağlar, aktif karbon kullanmak suretiyle organik ve inorganik bileşiklerden arındırılarak sadece safsızlıkların giderilmesine çalışılır, böylece ürünün başka değerlerine zarar verilmez (Patrick, 1995). Hayvansal yağlardan kırmızı, mavi ve yeşil pigmentlerin uzaklaştırılmasında ağartma toprağı ve aktif karbon kullanılır. Bu iki adsorban kıyaslandığında; aktif karbon ağırlığının %70'i kadar pigment adsorplarken, ağartma toprağında bu oran %30 kadardır. Ancak aktif karbon ağartma toprağına kıyasla daha pahalı olduğundan, bu iki adsorbanın karışımı tercih edilmektedir. Aktif karbon daha önce de belirtildiği gibi yalnızca renk gidermede değil, yağlarda koku veren maddelerin uzaklaştırılmasında da kullanılmaktadır.

Aktif karbonun metal ekstraktif endüstrisinde kullanımı, sıvı faz uygulamalarının % 4'ünü kapsamaktadır (Patrick, 1995). Aktif karbon, altın-siyanür hidrometalurjisinde çözeltiliye geçmiş bulunan altın komplekslerini yüzeyine adsorplayarak altının çözeltiden kazanılmasını sağlar. Aktif karbon daha sonra desorpsiyon işlemine tabi tutulur.

Burada altın, aktif karbon yüzeyinden çeşitli kimyasal maddeler; seyreltik NaCN, NaOH ve etanol kullanılarak tekrar çözeltiliye alınıp elektrolitik kazanıma gönderilir. Aktif karbon ise tekrar aktifleştirildikten sonra prosese geri döndürülür. Siyanürlü çözeltiliye temas ettirilen aktif karbonun bir tonu yaklaşık 715 kg altın adsorplar (Encyclopedia of Chemical Technology, 1978).

3.5.2 Gaz Fazı Uygulamaları

Gaz faz uygulamalarında, sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonlardan daha sağlam ve yüksek yoğunluğa sahip granül halde veya şekillendirilmiş aktif karbonlar kullanılmaktadır. Gaz faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonlarda bulunan küçük gözenekler, gazlar ve organik buharlar için seçicilik ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlamaktadır. Gaz faz uygulamaları, toplam aktif karbon kullanımının % 20'sini oluşturmaktadır (Encyclopedia of Chemical Technology, 1978).

Aktif karbonun endüstriyel alandaki önemli uygulamalarından biri çözücü geri kazanımıdır. Organik çözücülerin yüksek uçuculuk özellikleri, atmosfere doğrudan verildiğinde yangın, patlama ve sağlık problemleri gibi olumsuz sonuçlara yol açabilmektedir. Aktif karbonlar, adsorpsiyon ve sonrasında desorpsiyon ile çözücülerin geri kazanımı için etkin olarak kullanılmaktadır.

1. Dünya Savaşı sırasında, Almanlar'ın, klor gazı kullanmalarından dolayı koruyucu filtre olarak granül aktif karbon içeren gaz maskeleri üretilmiştir. Havadaki kirleticileri adsorplamak için de maksimum adsorplama kapasitesine sahip aktif karbon filtreler havalandırma ünitelerinde kullanılmaktadır. Aktif karbon aynı zamanda cilt üzerinden insan vücuduna nüfuz eden sinir gazlarına karşı da koruma sağlamaktadır. Bunun için hızlı ve etkin adsorpsiyona izin verecek şekilde ince veya fiberler şeklinde aktif karbon içeren koruyucu giysiler kullanılmaktadır (Encyclopedia of Chemical Technology, 1978).

Gaz ayırımı ve saflaştırılmasındaki diğer kullanım alanları ise; doğal gazdan propan ve diğer ağır bileşenlerin ayrılması, hidrojen, azot, helyum, amonyak, CO₂ ve CO gibi gazlardan safsızlıkların uzaklaştırılması olarak sıralanabilir (Çiçek, 1998).

Motorlu araçlardan çıkan gazların çevreyi kirletmesini engellemek için aktif karbon filtreler kullanılmaktadır.

4. NİKEL ve ÖZELLİKLERİ (Demir, 2005)

Nikel ilk olarak 1751 yılında Axel Fredrik Cronstedt tarafından keşfedilmiş, gümüş parlaklığında, tel ve levha haline gelebilen ve mıknatıs özelliği olan bir metaldir. Doğada metalik nikel çok az bulunmasına rağmen mineralleri halinde oldukça çok bulunur. Başlıca mineralleri,

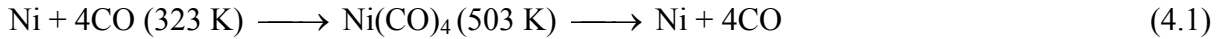
- nikel birendi (NiS),
- nikelin (NiAs),
- arsenikli nikel galeni (NiAsS),
- bunsenit (NiO),
- anabergit $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ dir.

Sembölü Ni, atom ağırlığı 58.6934 g/mol olan nikel oda koşullarında (298 K) gümüş renkli palak metalik bir katıdır. Bilinen en önemli nikel bileşikleri; NiF₂, NiCl₂·6H₂O, NiCl₂·NiBr₂, NiI₂, NiO, Ni₂O₃, NiS, NiS₂, Ni₃S₂, NiSe'dir.

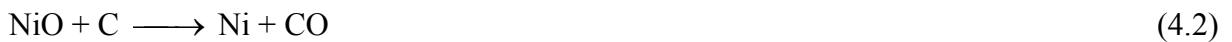
Nikel, ilk keşfedildiği tarihlerde uzunca bir süre nikel içeren alaşımların üretilmesinde kullanılmıştır. Alman gümüşü olarak bilinen nikel gümüşleri %5-20 oranında Zn, %10-30 oranında Ni, %9-10 oranında Pb, %0-6 oranında Sn, %0-3 oranında Fe, Si ve Mn içermektedir.

4.1 Nikelin Eldesi

Ham nikelin karbon monoksit ile 323 K'de reaksiyonu sonucunda nikel tetra karbonil oluşur. Oluşan bu bileşiğin 535 K'de bozunması ile saf nikel elde edilir.



Diğer bir yöntem ise pirodin adı verilen piritlerin işlenmesi sırasında elde edilir. Kavurma işleminde demir, demir okside yükseltgenirken, nikel sülfürleri halinde kalır. Bu ürün silis, kok ve kil ile karıştırılarak eritilir. Oluşan nikel matı denilen denilen kükürtçe zengin erimiş haldeki karışım kavrularak NiO elde edilir. Oksit derişik HCl asit ile çözündürüldükten sonra oluşan tuz bazikleştirilerek Ni(OH)₂ elde edilir. Kızdırılarak tekrar daha saf NiO elde edilir. Kok ile indirgenmesiyle saf nikel elde edilir.



4.2 Nikelin Kullanım Alanları

Nikel, paramanyetik özelliğinden dolayı dış etkilere dayanıklıdır. Bu nedenle eşyaların üzerlerinin elektrolitik kaplanmasında, aşınmaya karşı dirençli alaşımların eldesinde, özel çeliklerin, madeni paraların yapımında kullanılır. Ayrıca, cama yeşil renk vermek amacıyla, pillerin ve akülerin yapımında, hidrojenasyon reaksiyonlarında katalizör olarak da değerlendirilir.

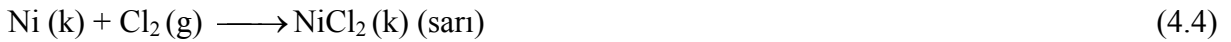
4.3 Nikelin Reaksiyonları

Nikel metali, normal koşullar altına hava ile reaksiyon vermez. Yüksek sıcaklıklarda nikel ile oksijen arasındaki reaksiyon sonucunda nikel (II) oksit oluşturur.

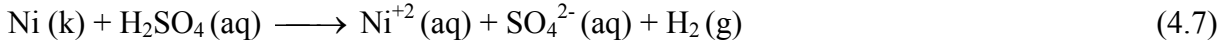


Nikel metali, normal koşullar altında su ile reaksiyon vermez.

Nikel metali, flor gazı ile çok yavaş reaksiyon verir. Bu nedenle de flor gazını korumak için hazırlanan kapların yapımında kullanılır.



Seyreltik sülfürik asit ile yavaş bir şekilde reaksiyona girerek hidrojen gazı ve sulu Ni(II) çözeltisini oluşturur. Ni(II) iyonu aslında $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ kompleksi halindedir.



Nikel metali sulu sodyum hidroksit çözeltisi ile reaksiyon vermez.

4.4 Nikelin İnsan Sağlığına ve Çevreye Etkileri

Nikel, gümüş rafinerilerinde, elektrokaplama, çinko dökümlerde, pillerde kullanıldığı için genellikle bu sektörlerin atık sularında bulunur. Nikelin insanlar üzerindeki etkisi tam tanımlanmasa da insan yaşamına olumsuz etkileri vardır. İnsanlara sulu yiyeceklerden ve soluma yoluyla geçer. Nikelin, insanlar üzerinde bilinen en önemli etkisi nikel alerjisi de denilen deri yangısıdır (Denkhaus, 2002). Saat ve mücevher gibi nikelden yapılmış eşyalar bu alerjiye neden olur. Uzun süre nikel maruz kalan insanlarda ise, nikelin vücutta birikmesi

sonucunda cilt, börekler, kalp ve akciğer zarar görür. Nikel rafinasyon işçileri üzerinde yapılan bir çalışmada, mide ve akciğer kanserine yakalanma oranının yüksekliği dikkate alınması gereken bir konudur (Çokadar, 2003). Hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalarda nikel bileşiklerinin tümöre yol açtığı tespit edilmiştir (Denkhaus, 2002). Bazı bitki türleri için yararlı bir element olan nikel belli bir doz aşımında (0,18-5 ppm) zehirli olmaktadır (Akçin, 2004).

Uluslararası Kanser Araştırma Örgütü (IARC), metalik nikel hariç bütün nikel bileşiklerini kanserojen maddeler sınıfında tanımlamıştır. Nikel konsantrasyonu denizin derinliklerinde 0,1-0,05 ppb seviyesindeyken yüzey sularında 15-20 ppb seviyesindedir. Dünya sağlık örgütünün (WHO) belirlediği desarj limiti 30 ppb iken çevre koruma örgütüne göre ise bu değer 5 ppb'dir (Denkhaus, 2002).

4.5 Nikel Giderimi Konusunda Yapılan Çalışmalar

Nikelin atıksulardan uzaklaştırılması için yapılan çalışmalara bakıldığında çoğunlukla adsorpsiyon yönteminin kullanıldığı gözlenmiştir. Bunun dışında, membran, kimyasal indirgeme ve çöktürme prosesleri, ters ozmos ve ultrafiltrasyon yöntemlerinin de kullanıldığı görülmüştür.

Demirbaş ve arkadaşları (2002), Ni (II)'nin sulu çözeltiden adsorpsiyon ile uzaklaştırılması için adsorbent olarak fındık kabuğundan elde edilen aktif karbon ile çalışmışlardır. Çalışmada Ni giderme yöntemi olarak adsorpsiyon tercih edilmiştir. Yapılan çalışmada değişken metal başlangıç konsantrasyonlarında, karışıma hızlarında, sıcaklık ve partikül boyutlarında çalışılmıştır. Adsorpsiyonun dengeye ulaşması için temas süresi 180 dakika olarak belirlenmiştir. Deney verileri Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermi kullanılarak analiz edilmiştir. Aktif karbon üzerinde nikel adsorpsiyonunda en iyi sonuçlar Langmuir İzotermi ile elde edilmiştir. Termodinamik veriler nikelin adsorpsiyonunun egzotermik olduğunu göstermiştir.

Hasar tarafından yapılan çalışmada (2002), badem kabuğundan elde edilen aktif karbon üzerinde sulu çözeltiden Ni (II)'in adsorpsiyonu incelenmiştir. Sulu çözeltiden aktif karbon ile nikelin adsorpsiyonu; pH, badem kabuğunun karbonizasyon sıcaklığı, metal iyonunu başlangıç konsantrasyonu, temas süresi ve adsorbent konsantrasyonu gibi birçok farklı şartlar altında incelenmiştir. Optimum şartlar; pH 5, karbonizasyon sıcaklığı 700 °C, 50 dakika temas süresi ve 5 g/L'lik adsorbent konsantrasyonu olarak belirlenmiştir. Başlangıç konsantrasyonunun 25 mg/L ve adsorbent konsantrasyonunun 5 g/L olduğu durumda Ni (II)

%97,8 uzaklaştırılmıştır. Yapılan çalışmada en iyi veriler Langmuir İzotermi ile alınmıştır.

Rao ve arkadaşları (2001), sulu çözeltilerden Cr (VI) ve Ni (II)'nin uzaklaştırılması için küspe ve uçucu kül kullanmışlardır. Adsorpsiyon yöntemini kullanmışlardır ve adsorbent olarak kullandıkları ham küspeyi şeker değirmeninden atık olarak, uçucu külü ise yine aynı şekilde kazanlardan atık olarak temin etmişlerdir. Bu düşük maliyetli adsorbentler krom ve nikelin sulu çözeltilerden adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Çalışmada; hidrojen iyonları konsantrasyonu, temas süresi, sorbent dozajı, adsorbat ve adsorbentin başlangıç konsantrasyonları ve partikül boyutlarının krom ve nikelin adsorpsiyonuna etkileri incelenmiştir. Elde edilen veriler Langmuir, Freundlich, Bhattacharya ve Venkobachar adsorpsiyon modelleri ile değerlendirilmiştir. Yaklaşık olarak krom ve nikel için uzaklaştırma yüzdeleri %56,2 ile %96,2 ve %83,6 ile %100 arasında bulunmuştur. Bu değerler optimum pH, temas süresi, sorbent dozajı, 100 mg/L adsorbat konsantrasyonu ve 0,075 ile 4,75 mm'lik adsorbent partikül boyutunda elde edilmiştir.

Villaescusa ve arkadaşları (2003), üzüm sapı atıklarıyla sulu çözeltilerden bakır ve nikel iyonlarının uzaklaştırılmasını çalışmıştır. Bu çalışmada şarap yapımı sırasında elde edilen üzüm sapı atıklarının bakır ve nikel adsorpsiyonunda adsorbent olarak kullanımının faydaları incelenmiştir. pH, sodium klorür ve metal konsantrasyonlarının adsorpsiyondaki etkileri araştırılmıştır. Yapılan araştırmalar bu işlemin pH'a bağımlı olduğunu göstermiştir ve maksimum sorpsiyonun her iki metal için de pH 5,5-6,0 civarında olduğu gözlenmiştir. Sodium klorür konsantrasyonundaki artış metal uzaklaşmasında azalmaya neden olmuştur. Her iki metal için de sonuçların değerlendirilmesi pH 6,0'da Langmuir İzotermi ile yapılmıştır. İşlemler sırasında gram kuru adsorbent başına uzaklaşan metal bakır için $1,59 \times 10^{-4}$ mol, nikel için $1,81 \times 10^{-4}$ mol olarak hesaplanmıştır.

Donat ve arkadaşları (2005), sulu çözeltilerden doğal bentonit ile Pb (II) ve Ni (II)'in adsorpsiyon termodinamiği incelenmiştir. deneylerde partikül boyutu, bentonit miktarı, pH, metal konsantrasyonu, temas süresi ve sıcaklık değerlerindeki değişimlerin adsorpsiyon üzerindeki etkisine bakılmıştır. Adsorpsiyon numuneleri Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkovich izotermiyle değerlendirilmiştir. Aynı zamanda sıcaklık bağımlılığı ile Pb (II) ve Ni (II)'in bentonit üzerinde adsorpsiyonunda termodinamik parametreler de (ΔH , ΔS , ΔG) hesaplanmıştır. Adsorpsiyonların endotermik reaksiyon oldukları bulunmuştur. Sonuç olarak doğal bentonitin Pb (II) ve Ni (II)'in sulu çözeltilerde adsorpsiyonu için uygun adsorbent olduğu belirtilmiştir.

Yavuz ve arkadaşları (2003), bakır, nikel, kobalt ve manganezin kaolinit ile sulu çözeltilerden adsorpsiyonunu çalışmıştır. Kaolinit herhangi bir ön aşamadan geçirilmeden ham olarak kullanılmıştır. Tüm bu ağır metallerin adsorpsiyonları Langmuir İzotermiyle lineerlik göstermiştir ve izoterm sabiti C_m Mn için 0,446 mg/g, Co için 0,919 mg/g, Ni için 1,669 mg/g, Cu için 10,787 mg/g olarak bulunmuştur. Tüm bu değerler 25 °C çalışıldığında elde edilmiştir. Ayrıca entalpi (ΔH), serbest enerji (ΔG) ve entropi (ΔS) gibi kinetik ve termodinamik parametreler de belirlenmiştir ve bu değerler tüm bu ağırmetallerin kaolinit ile adsorpsiyonlarının endotermik prosesler olduğunu göstermiştir. En iyi sonuçlar da yüksek sıcaklık değerlerinde çalışılırken elde edilmiştir.

Kadirvelu ve arkadaşları (2001), Ni (II)'i sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için biomasstan hazırlanmış aktif karbon kullanmıştır. Aktif karbon hazırlarken atık Parthenium kullanmışlardır ve adsorpsiyon tekniğini tercih etmişlerdir. Yapılan deneylerde temas süresi, metal iyon konsantrasyonu, karbon konsantrasyonu ve pH gibi değişik parametrelerle çalışılmıştır. Yapılan deney sonuçlarında başlangıç adsorpsiyon katsayısı, adsorpsiyon hız sabiti ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi değerleri bulunmuştur. Adsorpsiyon sonucunda elde edilen değerler Langmuir ve Freundlich İzotermi ile değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi (Q_0); başlangıç pH değeri 5'te ve sıcaklık 20 °C'de ve 250-500 µm partikül boyutunda birim gram aktif karbon için 54,35 mg Ni (II) olarak bulunmuştur. 2 ile 10 arasında çalışılan pH değerlerinde pH arttıkça uzaklaşan metal iyonu yüzdesinin arttığı gözlenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda adsorplanan Ni (II)'in HCl yardımıyla rejenerasyonunun uygunluğu görülmüştür.

Ajmal ve arkadaşları (2000), atıksulardaki Ni(II)'in uzaklaştırılması ve geri kazanımında portakal kabuğunu adsorbent olarak kullanmışlar ve yöntem olarak adsorpsiyon kullanmışlardır. Ayrıca yapılan çalışmada adsorbent olarak portakal kabuğunun Zn, Ni, Cu, Pb ve Cr'unsulu çözeltilerden uzaklaştırılmasındaki uygunluğu da araştırılmıştır. Adsorpsiyon sonuçları adsorpsiyon sırasının Ni (II)>Cu (II)>Pb (II)> Zn (II)> Cr (II) olduğunu göstermiştir. Yapılan çalışmada nikel adsorpsiyonunun sorbent dozajına, başlangıç konsantrasyonuna, pH ve sıcaklığa bağlı olduğu gözlenmiştir. Deney sonucunda prosesin endotermik ve adsorpsiyonun tek tabaka adsorpsiyon olduğu görülmüştür. Maksimum adsorpsiyon 50 °C, pH 6'da ve 50 mg/L'lik başlangıç konsantrasyonunda %96 olarak bulunmuştur. Adsorbent geri kazanımının da 0,05 M HCl ile gerçekleştiği görülmüştür.

Hasan ve arkadaşları (1999), Malezya'dan elde edilen ağaç kerestesi ile Ni(SO₄) adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Değişik sıcaklık ve konsantrasyonlarda adsorpsiyon hız

değişimi incelenmiştir. Adsorpsiyon parametrelerinin bulunabilmesi için Langmuir ve Freundlich izotermelerinden yararlanılmıştır. Adsorpsiyon aktivasyon enerjisi $-11,54$ kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Entalpi değişimi ise $\Delta H = -10,35$ kcal/mol olarak bulunmuştur.

Periasamy ve arkadaşları (1999), suşu çözeltiler ve atıksulardan Ni (II)'in uzaklaştırılması için tarımsal bir atık olan yerfıstığı kullanmışlardır. Çalışmada adsorbent olarak tarımsal atık olan yerfıstığı ile elde edilen aktif karbon kullanılmıştır. Deney sonuçları hem Langmuir hem de Freundlich İzotermeleriyle uyum göstermiştir. pH 4-10 aralıklarında 100 ml sulu çözeltide 20 mg/L Ni (II) olacak şekilde ve 85 mg'lık aktif karbon ile çalışılmıştır. Deney sonucunda elde edilen adsorpsiyon kapasitesi (Q_0) değerlerine bakılarak yer fıstığından elde edilen aktif karbonun ticari aktif karbona göre 36 kat daha iyi bir adsorbent olduğu tespit edilmiştir.

Ipek (2005), sulu çözeltilerden Ni (II) ve Zn (II)'yi uzaklaştırmak için ters ozmos tekniğini kullanmıştır. Metal iyonlarının sulu çözeltilerden ters ozmos ile uzaklaştırılmasında farklı pH'lar, iletkenlikler ve EDTA konsantrasyonlarında çalışılmıştır. Ayrıca deney sonuçları aynı koşullarda granüler aktif karbon kullanıldığında elde edilen sonuçlar ile değerlendirilmiştir. pH değişiminin ters ozmos ile Ni (II) ve Zn (II) uzaklaştırılmasında pek etkili olduğu gözlenmemiş ancak 240 ppm konsantrasyonundaki EDTA'nın çözeltiliye eklenmesi metal iyonu uzaklaştırılmasını arttırmıştır.

Yurlova ve arkadaşları (2002), ultrailtrasyon yöntemi ile atıksulardan Ni (II)'in uzaklaştırılmasını çalışmıştır. Yapılan çalışmada ultrafiltrasyonun atıksulardan ağırmetallerin uzaklaştırılması için uygunluğu görülmüştür.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Hammaddeler

Yapılan çalışmalarda C-1300 kod numaralı ticari aktif karbon kullanılmıştır. Aktif karbona ait özellikler Çizelge 5.1’de verilmiştir. Deneylerde kullanılan ticari aktif karbon TÜBİTAK MİSAG-223 numaralı ve “FARKLI AKTİVASYON YÖNTEMLERİNİN AKTİF KARBON ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ” isimli proje’de nitrik asit ve elektrokimyasal aktivasyon yöntemleri ile aktive edilerek hazırlanmıştır (TÜBİTAK-MİSAG-223, 2004).

Çizelge 5.1. Ticari Aktif Karbonun Özellikleri

Ticari Aktif Karbonun Özellikleri	
Melas Sayısı	180
İyot Numarası	1050
Yoğunluğu (gr/cm ³)	540
Nem (%max)	2

5.2 Aktivasyon Yöntemleri

Yapılan çalışmada ticari aktif karbon numunesine MİSAG-223 numaralı ve “FARKLI AKTİVASYON YÖNTEMLERİNİN AKTİF KARBON ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ” isimli proje’de (TÜBİTAK-MİSAG-223, 2004):

- elektrokimyasal aktivasyon ve
- nitrik asit ile kimyasal aktivasyon yöntemleri uygulanmıştır.

Bu çalışmada, aktivasyon yöntemlerinin Nikel giderilmesinde en iyi sonucu almak üzere farklı pH’lardaki etkileri incelenmiştir.

5.3 Adsorpsiyon Deneyleri

5.3.1 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, gaz, buhar ve sıvıların adsorbent adı verilen katı maddelerin yüzeylerinde toplanmasıdır (Özer, 2000).

Adsorpsiyon olayı maddenin ara yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir ve ara yüzeyde bir birikme olur. Derişimin artması halinde buna pozitif,

azalması halinde ise negatif adsorpsiyon denir. Çözünmüş maddenin adsorpsiyonu iki şekilde gerçekleşebilir.

Yüzey gerilimindeki değişiklikten meydana gelen adsorpsiyon ve elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyon olmak üzere yüzey gerilimindeki çözelti içinde bulunan maddenin yüzeydeki ve sıvının içindeki dağılımı farklıdır. Gibbs'e göre, yüzey gerilimini azaltan maddelerin, ara yüzeyindeki derişimleri sıvı içindekinden daha fazla; yüzey gerilimini artıran maddelerin ise daha azdır. Birinci halde adsorpsiyon pozitif, ikinci halde ise negatiftir (Yalçın, 1995).

Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyonda kimyasal yapıları farklı olan iki faz birbirleri ile temas halinde olursa, bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelir. Bu durum, ara yüzeyin bir tarafının pozitif, diğer tarafının negatif yüklenerek yük ayrılmasına neden olur. Fazlardan birisi katı diğeri sıvı ise bir çok yapıda çift tabaka oluşabilir. Çözeltide bulunan iyonlarla katı yüzey arasındaki çekim kuvveti çift tabakanın özel yapısını tayin eder. Buna göre bir çok katı, su ile temas ettiğinde bir elektrik yükü kazanır.

Adsorplayıcı katılar: Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olan veya olmayan tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan tabii katılara örnek; kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri sentetik katılara ise aktif kömürler, moleküler elekler (sentetik zeolitler), silikajeller, metaloksitleri, katalizörler ve bazı seramikler verilebilir. Adsorplama gücü yüksek olan katılar deniz süngerlerini andıran gözenekli yapıya sahiptir.

Adsorpsiyonun sanayide kullanıldığı alanlardan bazıları şunlardır; hava ya da diğer gazlardan nemin uzaklaştırılması, bazı endüstriyel gazlardan safsızlık ve kokuların giderilmesi ve hidrokarbon gazların fl'aksiyonu adsorpsiyon tekniği ile yapılan işlemlerdir. Şeker çözeltilerinde ve petrol ürünlerinden rengin giderilmesi, suyun istenmeyen renk ve kokudan arındırılması, gazalinden çözünmüş nemin uzaklaştırılması, sıvı adsorpsiyonuna örnek olarak verilebilir. Üç tip adsorpsiyon çeşidi vardır (Demir, 2005):

- Fiziksel
- Kimyasal
- Değişim (İyon değişimi gibi)

Fiziksel adsorpsiyon, adsorban ile adsorplanan arasındaki bağ dipol - dipol etkileşmesi ve

Van der Waals kuvvetleri sonucunda oluşan adsorpsiyondur. Bu tip adsorpsiyonda, adsorplanan moleküller yüzeyin belli bir bölgesinden ziyade tüm yüzeyde dağılım gösterirler. Bu nedenle ideal adsorpsiyon olarak da kabul edilir.

Fiziksel adsorpsiyon, karışımlardaki bileşenlerin bir fazdan diğer faza aktarılmasında, adsorbanların yüzey alanını, gözenek büyüklüğünü, gözeneklerin dağılımını belirlemede ve heterojen katalizli tepkimelerde önem kazanır.

Fiziksel adsorpsiyon, düşük adsorpsiyon ısı ile karakterize edilir ve denge çok kolay kurulur. Bu tip adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığındadır. Adsorpsiyon dengesi geri dönüşümlüdür. Çünkü enerji ihtiyacı azdır. Proses esnasında açığa çıkan ısı 2-5 kcal/mol' dür. Burada bir aktivasyon enerjisi mevcut değildir, ancak elektrostatik kuvvetler etki etmektedir.

Fiziksel adsorpsiyon genellikle çok hızlı olduğundan gözlenen hız, adsorpsiyon süreci yerine moleküllerin yüzeye aktarım hızıyla kontrol edilir. Bu tip adsorpsiyonda adsorplanan gaz miktarı sıcaklık arttıkça azalır. Kritik sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyon önemli değildir.

Kimyasal adsorpsiyon ise adsorban ile adsorplanan arasındaki elektron aktarımı ile gerçekleşen, yani kimyasal bağların olduğu adsorpsiyondur. Aynı zamanda aktifleşmiş adsorpsiyon veya kemisorpsiyon adı da verilmektedir.

Kimyasal adsorpsiyonda aktivasyon enerjisi kimyasal tepkimenin ısı kadar olup, 10 -50 kcal/mol' dür. Kimyasal adsorplanmış moleküller yüzey üzerinde serbest harekete sahip değildir. Adsorplanmış tabaka moleküler kalınlıktadır. Kimyasal adsorpsiyon hızı fiziksel adsorpsiyona göre daha düşüktür. Çünkü kimyasal adsorpsiyon süreçleri belirli bir aktivasyon (etkinleşme) enerjisi ile karakterize edilirler ve bu yüzden ancak belirli bir minimum sıcaklık üstündeki sıcaklıklarda tepkime hızla gelişir. Bu tip adsorpsiyon, maddenin kaynama noktasının, hatta kritik sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda da gerçekleşir (Özer, 2000).

Değişim (exchange) adsorpsiyonu, adsorbat ile yüzey arasındaki elektriksel çekim ile olmaktadır. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar (Demir, 2005).

5.3.1.1 Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonunun karşılaştırılması Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon Arasındaki Önemli Farklar (Ülküseven, 1993)

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorban	Bütün katılar	Bazı katılar
Adsorplanan	Çözünmüş maddeler Kritik sıcaklık altında bütün gazlar	Çözünmüş maddeler Bazı kimyasal reaktif gazlar
Sıcaklık sınırı	Düşük sıcaklık	Yüksek sıcaklık
Adsorpsiyon ısısı	Düşük	Yüksek (reaksiyon ısısına uygun)
Hız (aktivasyon enerjisi)	Çok hızlı (düşük E_a)	Aktif olmayan, düşük E_a Aktif olan, yüksek E_a
Geri dönüşüm hızı (desorpsiyon)	Yüksekçe geri dönüşüm	Geri dönüşümsüz
Önem	Yüzey alanı ve gözenek boyutunun tayini için	Aktif merkez alanının tayini için

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonda kriterlerden en önemlisi adsorpsiyonda, prosesteki ısı değişimidir. İkinci kriter ise prosesin hızı ve özellikle hızın sıcaklığa bağlılığıdır. Fiziksel adsorpsiyon genellikle çok hızlı olduğundan gözlenen hız adsorpsiyon prosesi yerine moleküllerin yüzeye transfer oluş hızı ile kontrol edilir. Kimyasal adsorpsiyonda hız düşüktür. Çünkü kimyasal adsorpsiyon prosesleri belli bir aktivasyon enerjisi ile karakterize edilir ve bu yüzden ancak belirli bir minimum üzerindeki sıcaklıklarda reaksiyon hızla gelişir. Bazı sistemlerde kimyasal adsorpsiyon çok düşük sıcaklıklarda bile hızla oluşur. Bu durumda aktivasyon enerjisi sifira yakındır. Bu adsorpsiyona "aktifleşmemiş kimyasal adsorpsiyon" denir (Ülküseven, 1993).

İki adsorpsiyon sistemini ayırmaya yarayan üçüncü bir kriter ise desorpsiyon hızıdır. Fiziksel adsorpsiyonda bir maddenin desorpsiyonu için 1-2 kcal enerji gerekir. Fakat kimyasal adsorpsiyonda desorpsiyon için 20 kcal enerjiden daha fazla gerekir.

Bir diğer kriter ise adsorplanan madde miktarının sıcaklığa bağlılığıdır. Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan madde miktarı artan sıcaklıkla azalır. Proses basıncında normal

kaynama noktasının üzerindeki sıcaklıklarda önemli miktarlarda fiziksel adsorpsiyon olmaz. Fakat kritik sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda bile önemli derecede kimyasal adsorpsiyon meydana gelir. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu ayırt etmeye yarayan bir başka kriter de spesifiktir. Adsorplanan maddenin kısmi basıncının doyum buhar basıncına oranının yeterince yüksek olması şartı ile verilen bir gaz için fiziksel adsorpsiyon her yüzeyde oluşur, bu yüzden de spesifik değildir. Oysa kemisorpsiyonda katının yüzeyinde gerçekleşen bir kimyasal reaksiyon olduğundan kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi de reaktantların yapısına bağlıdır. Bu yüzden kemisorpsiyon ancak adsorbent ile adsorbant arasında bir kimyasal bağ teşkil edilerek gerçekleşir. Bu açıdan kemisorpsiyon spesifiktir.

5.3.2 Adsorpsiyon İzotermi (Özer, 2000)

Adsorpsiyon süreçleri genellikle denge izotermi ile tanımlanır. Sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya derişimi arasındaki bağıntıya "adsorpsiyon izotermi" denir. Bir başka ifade ile adsorpsiyon izotermi, adsorbant üzerinde adsorplanan maddenin dengedeki yüzey derişimini, çözümden adsorplanan madde derişiminin fonksiyonu olarak açıklar.

Bir adsorpsiyon izoterminin deneysel tayininde başlangıçtaki çözülmüş madde derişimi belirli hacimde adsorplanan miktar olarak tanımlanır. Seçilen sıcaklıkta sistem dengeye geldiğinde sıvı fazdaki çözülmüş madde derişimi tayin edilir.

İzotermier gerçek dengeye ulaşıldığı ve adsorpsiyonun tersinir olduğu varsayımı yapılarak türetilmiştir.

Uygulamada en çok kullanılan izotermier Langmuir ve Freundlich izotermieridir.

5.3.2.1 Langmuir İzotermi

Özellikle kimyasal adsorpsiyon için türetilen Langmuir izotermier kataliz uygulamalarında basitliği ve kinetik ifadelerin türetilmesinde başlangıç noktası oluşturması açısından önemlidir.

İzoterm türetme, yüzeyde adsorplanan gazın derişimi veya örtülmüş yüzey kesri, adsorplanan miktarın ölçüsü olarak kabul edilip yapılır. Türetmede şu varsayımlar yapılır:

- a) Katalizörlerin bütün yüzeyi, adsorpsiyon için eşit etkinliğe sahiptir.
- b) Adsorplanmış moleküller arasında etkileşme yoktur.

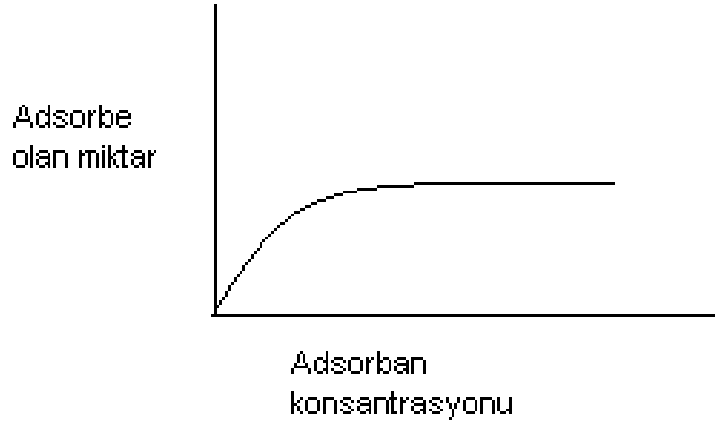
c) Bütün adsorpsiyon aynı mekanizmayla gerçekleşir.

d) Yüzeyin her noktası aynı özelliktedir.

e) Adsorplanan gaz tabakasının katı üzerindeki kalınlığı en fazla monomoleküler bir tabaka olabilir.

f) Adsorpsiyon ilk başladığında yüzeye çarpan her molekül yüzeyde tutulabilir; fakat adsorpsiyon ilerledikçe ancak yüzeyin örtülmemiş kısmına çarpan moleküller adsorplanabilir.

Adsorpsiyon tam bir monomoleküler tabaka ile sınırlandığından, herhangi bir andaki yüzey iki kısımda düşünülebilir. Adsorplanan moleküllerle örtülmüş kesir θ ise, boş kesir $(1 - \theta)$ olduğundan, sadece yüzeyin örtülmemiş kısımlarına çarpan moleküller adsorplanabileceğinden, birim toplam yüzey başına adsorpsiyon hızı $(1 - \theta)$ ile orantılı olacaktır.



Şekil 5.3. Maksimum doyma noktasında yüzeye adsorbe olan adsorbat miktarı

Bu kabullerden yola çıkarak Langmuir aşağıdaki eşitliği çıkarmıştır;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q^*b} + \frac{C_e}{Q} \quad (5.1)$$

Burada;

Q ve b = Langmuir izotermi sabiti

C_e = Adsorpsiyon tamamlandıktan sonra çözültide kalan madde konsantrasyonu (mg/l)

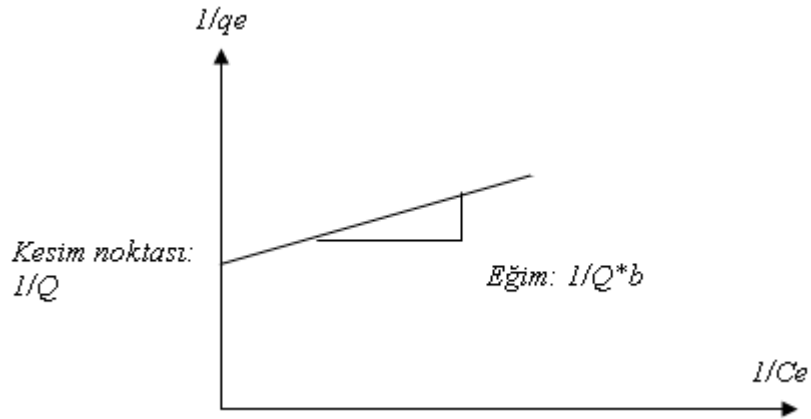
q_e = Adsorbe olan madde miktarı (mg veya g)

yukarıdaki eşitlikte her iki taraf C_e 'ye bölünürse;

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q*b*C_e} + \frac{1}{Q} \quad (5.2)$$

elde edilir.

Eğer adsorpsiyon olayı Langmuir izotermine uyuyorsa $1/q_e$ değerine karşı $1/C_e$ değerleri noktalandığında Şekil 5.4'deki gibi bir doğru elde edilir. Buradan da sabit değerleri sırasıyla doğrunun eğimi ve eksen kesim noktasıdır.



Şekil 5.4. Langmuir izotermi

5.3.2.2 Freundlich İzotermi

Freundlich bağıntısı adsorplanan madde miktarının denge basıncı ile ilişkisini vermektedir. Bu izoterm genellikle çözültülerden adsorpsiyon için kullanıldığı gibi, gazların adsorpsiyonu için de kullanılır.

Freundlich izotermi, adsorpsiyon ısısının yüzey örtüsü ile logaritmik olarak azaldığını kabul etmektedir. Freundlich izotermi aşağıdaki denklemle ifade edilebilir.

$$qe = K * Ce^{(1/n)} \quad (5.3)$$

qe = Adsorbe olan madde miktarı (mg veya g)

K = Freundlich izotermi sabiti

Ce = Denge halindeki çözültide adsorban konsantrasyonu (mg/l veya mol/L)

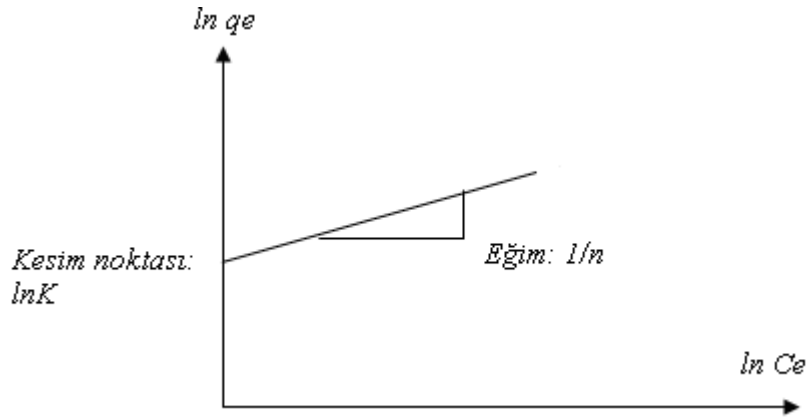
n = Freundlich izotermi sabiti

Bu bağıntı, orta derişim ve basınçlar için deneysel sonuçlar ile uygunluk gösterir. Freundlich denkleminde n 'in değerinin büyük olması adsorpsiyon izotermiminin keskin bir köşe yaptığını ve adsorpsiyonun şiddetli olduğunu ifade eder, n 'in en küçük değeri ise birdir.

Freundlich denkleminin her iki tarafının \ln 'i alınırsa, denklem;

$$\ln qe = \ln K + (1/n) \ln Ce \quad (5.4)$$

şekline girer. Böylece, $\ln qe$ 'ye karşı $\ln Ce$ noktalandığında eğer izoterm Freundlich izotermine uyuyorsa Şekil 5.5'deki gibi bir doğru elde edilir. Burada $1/n$ ve $\ln K$ sabitleri doğrunun eğimi ve eksen kesim noktalarından belirlenir (Benefield vd.,1982; Beyhan, 2003).

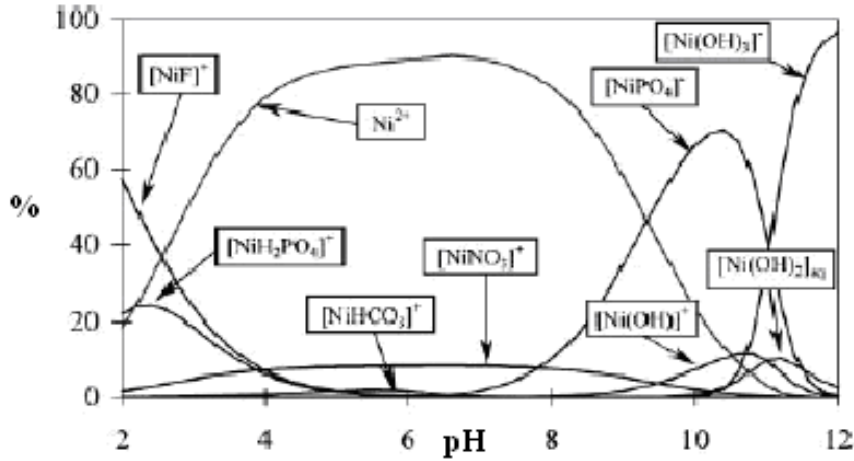


Şekil 5.5 Freundlich izotermi (Benefield vd.,1982; Beyhan, 2003)

5.3.3 Nikel Sorpsiyon Deneylerinin Yürütülmesi

Bu çalışmada Ni (II) iyonunun ticari aktif karbonlara sorpsiyonu kesikli çalışan sistemde farklı pH ve adsorban miktarları parametreleri esas alınarak incelenmiştir.

Çalışma pH'ları sırasıyla 2, 5 ve 8 olarak seçilmiştir. Şekil 5.6'da verilen Perrone ve arkadaşlarının 2001 yılında karbonat floroapatit ile nikel giderimi konusunda yaptığı çalışmada saptadıkları nikelin sulu ortamdaki formları incelendiğinde, çözeltide bulunan maksimum Ni (II) iyonunun %90 ile pH 7 civarında bulunduğu görülmektedir.



Şekil 5.6 Nikelin farklı pH değerindeki türleri, $[Ni]_{top} = 10^{-3}$, KNO_3 0,1 M (Perrone vd., 2001)

Deneylerde çözelti pH'sını sabit tutabilmek için 24 saatte bir çözeltilerin pH'ları kontrol edilmiş ve 0,1N HCl - 0,1N NaOH çözeltileri kullanılarak çözeltilerin pH'ları başlangıç pH'sına ayarlanmıştır. Sorpsiyon deneylerine çözelti pH'ları sabit kalana kadar devam edilmiştir.

Başlangıç Ni iyonu konsantrasyonu 10 mg Ni^{++} mg/l olacak şekilde $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ kullanılarak hazırlanmıştır.

Bütün denemelerde adsorban miktarları sırasıyla 0,1 g, 0,08 g, 0,05 g, 0,03 g ve 0,01 g olarak belirlenmiş ve denemeler 40 μ m elek altı toz aktif karbon numuneleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında yukarıda belirtilen aktif karbon numuneleri üzerine 100 mL hazırlanan Ni çözeltisinden ilave edilmiş ve Yamato MK 200D marka orbital çalkalayıcıda 90 rpm sabit karıştırma hızında çalkalanmıştır. Deneyler oda sıcaklığında yürütülmüştür. Çalışılan pH'larda dengeye ulaştıktan sonra çözeltiler süzölmüş ve Ni (II) konsantrasyonları Analytic Jena Specord 40 UV spektrofotometre kullanılarak belirlenmiştir.

5.3.4 Ni Analizi

Numunelerin Ni analizi için numune çözeltilerinden 100 mL lik balon joje içerisine 10 mL alınarak sırasıyla 25mL 1,0 N HCl ve 5mL bromlu su eklenmiş ve su banyosunda soğutulmuştur. Daha sonra 10 mL konsantre NH_4OH ilave edilmiştir. 20mL dimethylglyoxime reaktifi ve 20mL etil alkol eklendikten sonra saf suyla 100 mL'ye tamamlanmıştır. 20 dakika beklenildikten sonra 445 nm dalga boyunda absorpsiyon değerleri ölçülmüş ve kalibrasyon eğrisi hazırlanmıştır. (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1989).

6. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN DEĞERLENDİRİMESİ

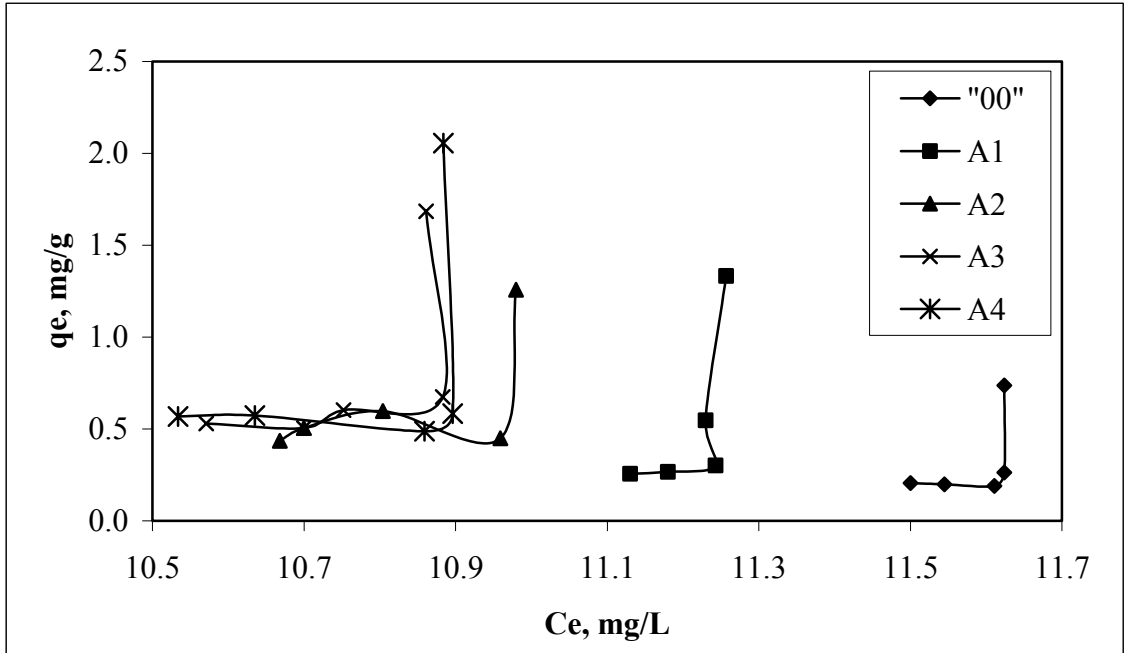
Yapılan çalışmada ticari aktif karbon ile nikel (II) sorpsiyonu farklı pH değerlerinde incelenmiş ayrıca gerçekleşen sorpsiyonların Langmuir ve Freundlich izotermleriyle uyumu araştırılmıştır.

6.1 Ni(II) Sorpsiyon Sonuçları

Sulu çözeltilerden ticari aktif karbon ile nikel (II) sorpsiyonu pH 2, 5 ve 8’de çalışılmıştır. Çünkü pH’taki değişim özellikle ağır metal sorpsiyonunda önemli değişikliklere neden olmaktadır. Elde edilen sonuçlar aşağıda değerlendirilmiştir.

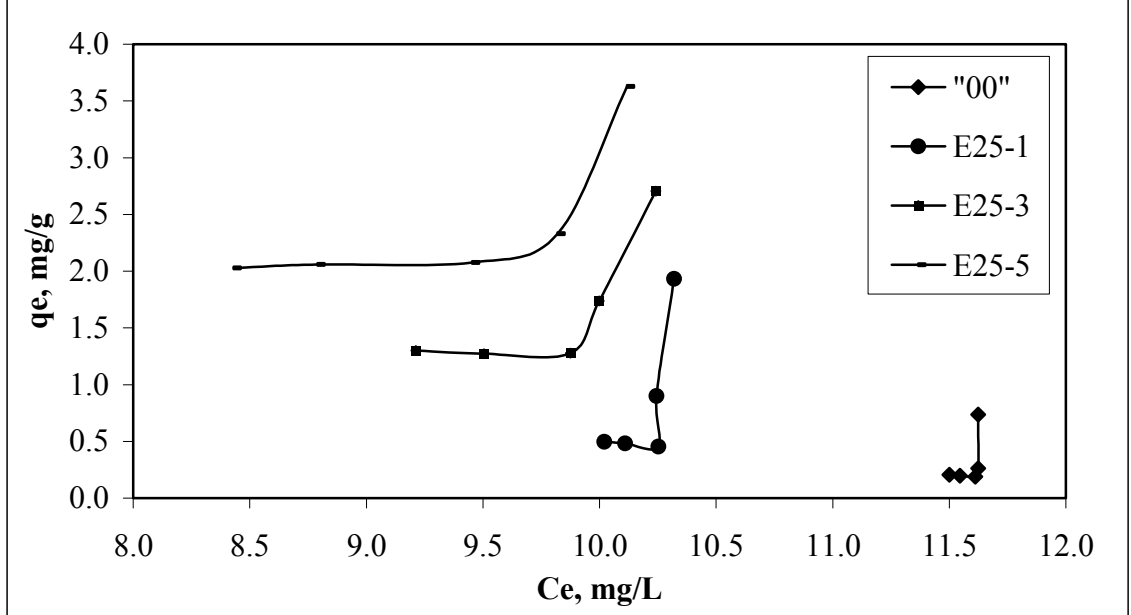
6.1.1 Ni(II) İyonunun pH 2’de Sorpsiyonu

Nitrik asit ile aktive edilen numunelere ait sorpsiyon çalışması sonuçları Şekil 6.1’de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, pH 2’de gerçekleşen sorpsiyon yani uzaklaştırılan nikel (II) miktarı oldukça azdır.

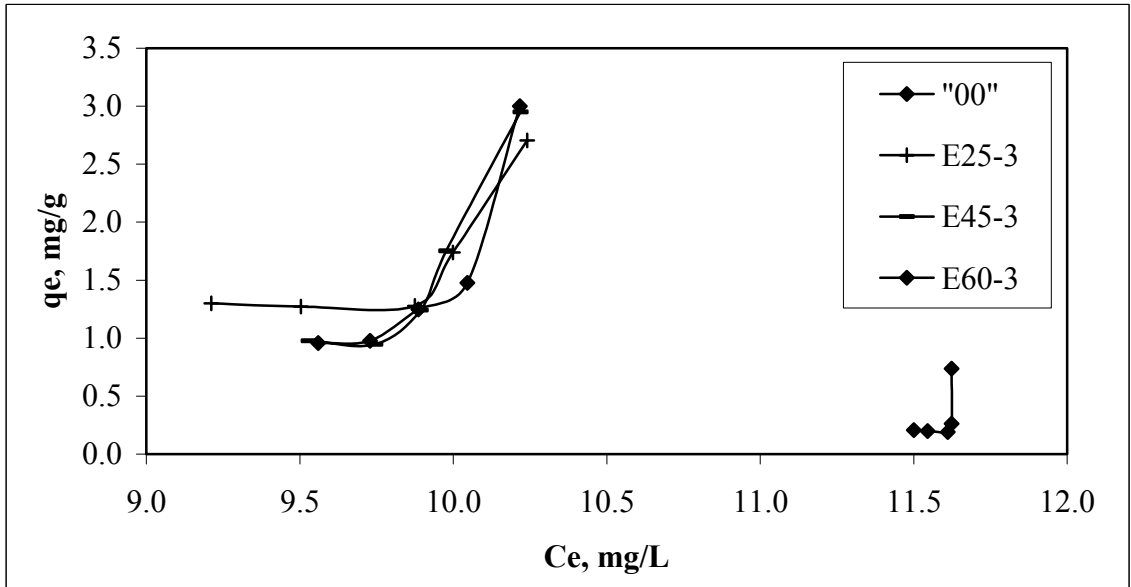


Şekil 6.1. Nitrik asit aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin pH 2’deki Ni(II) sorpsiyonu

Elektrokimyasal aktivasyon yöntemi ile aktive edilen numunelerin pH 2'deki nikel (II) sorpsiyonuna ait değerler sırasıyla Şekil 6.2 ve Şekil 6.3'te verilmiştir. Değerler incelendiğinde pH 2'de nikel (II) sorpsiyonunun bu aktivasyon yöntemiyle de oldukça az olduğu görülmektedir.



Şekil 6.2. Farklı aktivasyon sürelerinde elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen numunelerin pH 2'deki Ni(II) sorpsiyonu

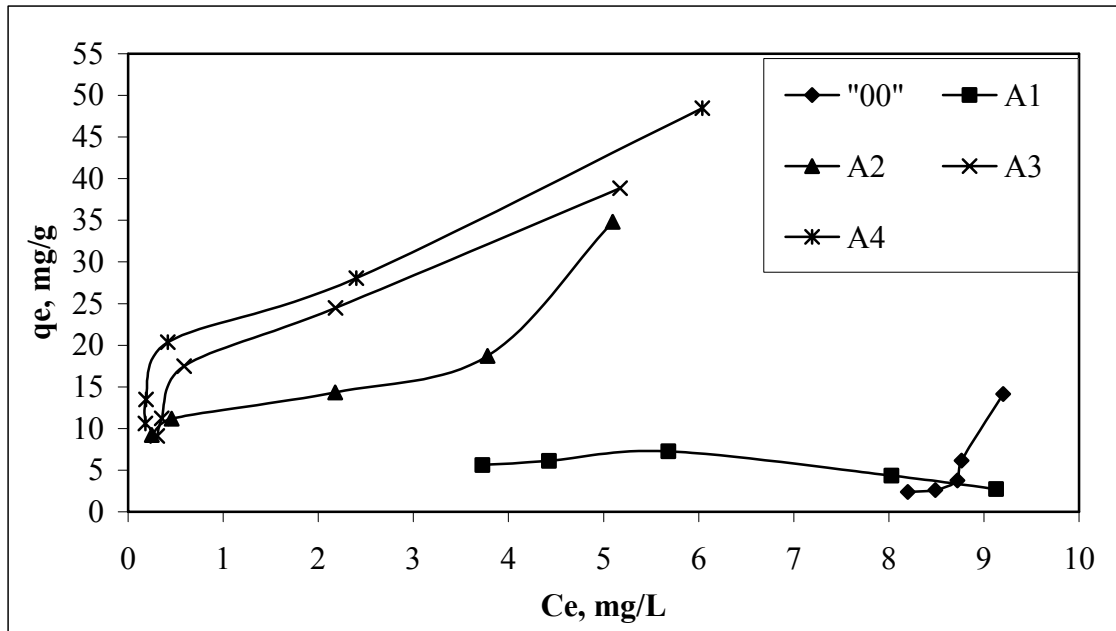


Şekil 6.3. Farklı aktivasyon sıcaklıklarında elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen numunelerin pH 2'deki Ni(II) sorpsiyonu

Bu pH değerlerinde nikel (II) sorpsiyonunun az olmasını nedeni, pH 2’de ortamda bulunan H_3O^+ iyonlarının aktif karbon yüzeyini sararak nikel (II) iyonlarının sorpsiyonunu engellemesi ve karbon yapısında bulunan karboksilik grupların bu pH değerinde iyonlaşmamış olmasıdır. Dolayısıyla bu pH değerinde sorpsiyonun oldukça az olması beklenen bir sonuçtur. Sorpsiyonun azlığına rağmen aktivasyon süresi artışı ve sıcaklık azalması ile sorpsiyonda artma olduğu gözlenebilmektedir.

6.1.2 Ni(II) İyonunun pH 5’de Sorpsiyonu

Nitrik asit ile aktive edilen karbon numunelerinin pH 5’de yürütülen nikel (II) sorpsiyon sonuçları (Şekil 6.4) incelendiğinde, “00” numunesinin kapasitesinin oldukça düşük olduğu buna karşın artan aktivasyon süresine bağlı olarak kapasitesilerin de belirgin bir biçimde arttığı görülmektedir. pH titrasyonu eğrilerinin eğimleri katyon tutma kapasitesini vereceğinden, nitrik asit aktivasyonuna ait Şekil 6.4 incelendiğinde A-4 numunesinin en yüksek kapasiteye sahip olduğu tespit edilmiş ve Şekil 6.4’ten de 48,475 mg/g kapasite ile A-4 numunesinin en fazla nikel (II) giderimi sağladığı görülmüştür.



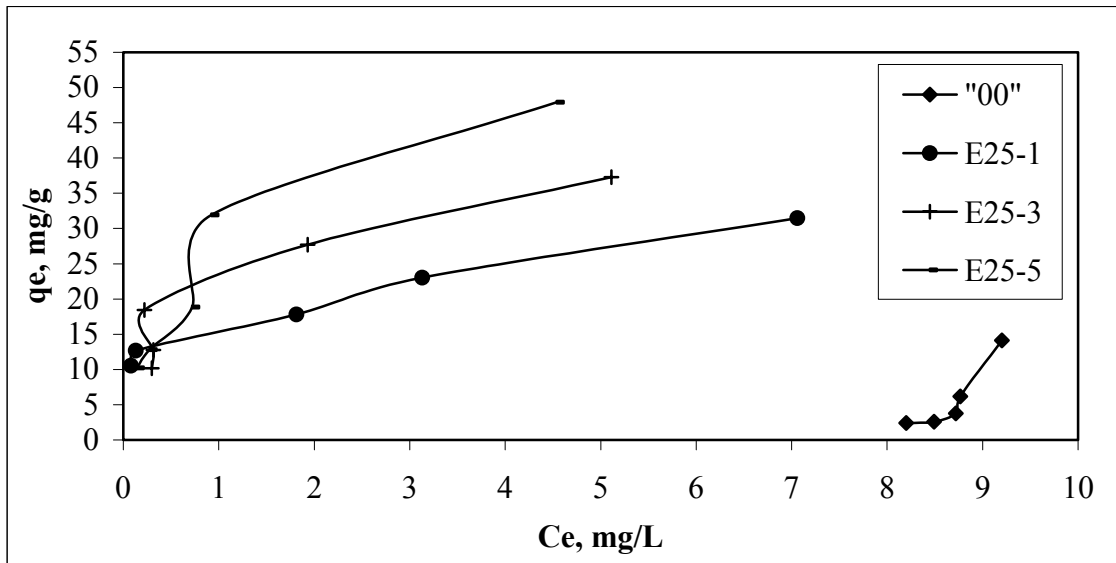
Şekil 6.4. Nitrik asit aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin pH 5’deki Ni(II) sorpsiyonu

Elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen karbon numunelerinin pH 5’deki nikel (II) sorpsiyonu sonuçları sırasıyla Şekil 6.5 ve Şekil 6.6’da verilmiştir.

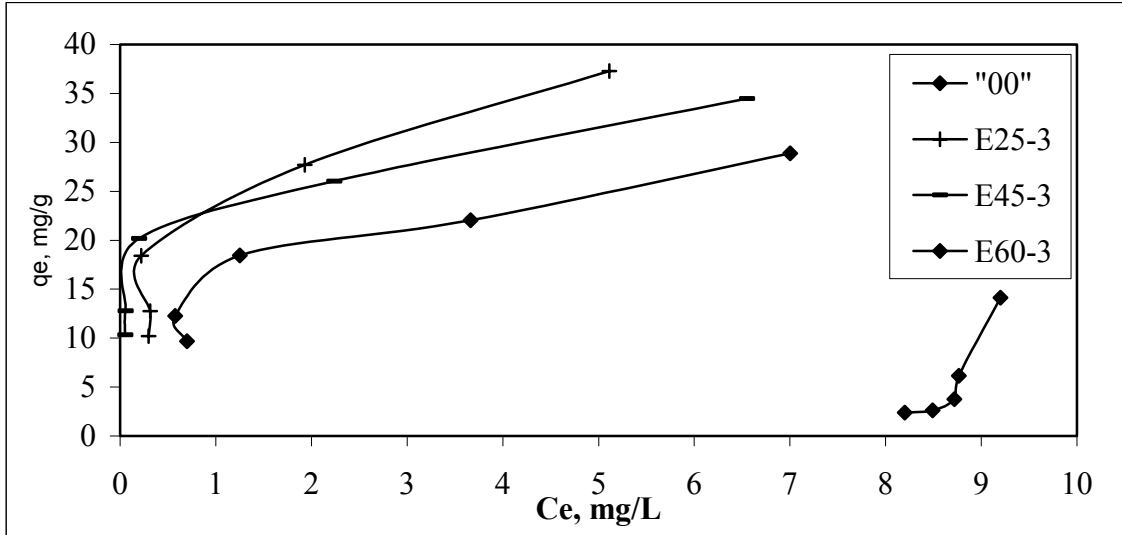
298 K’de farklı sürelerde elektrokimyasal aktivasyon yöntemi ile aktive edilen numunelerin nikel (II) sorpsiyonları incelendiğinde (Şekil 6.5), artan aktivasyon süresiyle nikel (II) tutma kapasitelerinin arttığı ve en fazla kapasiteye 47,920 mg/g nikel (II) ile E25-5 karbonunun sahip olduğu gözlenmiştir. Bu durum aktivasyon süresine bağlı olarak artan karboksil grup miktarıyla açıklanabilir.

Elektrokimyasal aktivasyon sıcaklığının nikel (II) tutma kapasitesine etkisi (Şekil 6.6) incelendiğinde, aktive edilmeyen “00” numunesinin 14,131 mg/g nikel (II) tutma kapasitesine sahip olduğu ve bu numunenin kapasitesinin diğer numunelere göre daha az olduğu görülmektedir. E25-3, E45-3 ve E60-3 numunelerinin nikel (II) tutma kapasiteleri ise birbirine oldukça yakındır ve diğer numunelerle karşılaştırıldığında kısa zamanda dengeye ulaşmıştır. Şekil 6.6’daki aktive edilen adsorbanların sorpsiyon sonuçlarının birbirine bu kadar yakın olması, sıcaklık değişiminin nikel (II) tutma kapasitesinde önemli bir kriter olmadığını gösterir. Şu da net bir şekilde söylenebilir ki, sıcaklık artışı sorpsiyonu azaltmıştır. Yani elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen aktif karbonlar ile yapılan çalışmalar düşük sıcaklıkta (oda sıcaklığı) yürütülebilir.

pH 5’de yapılan sorpsiyon çalışmaları sonucunda nitrik asitle aktive edilen numunelerin nikel (II) giderme kapasitelerinin elektrokimyasal aktivasyon yöntemi ile aktive edilen numunelere göre yaklaşık eşit olduğu görülmektedir. Ancak kıyaslamak gerekirse nitrik asit ile aktive edilen aktif karbon numuneleri ile daha iyi sonuç alındığı söylenebilir.



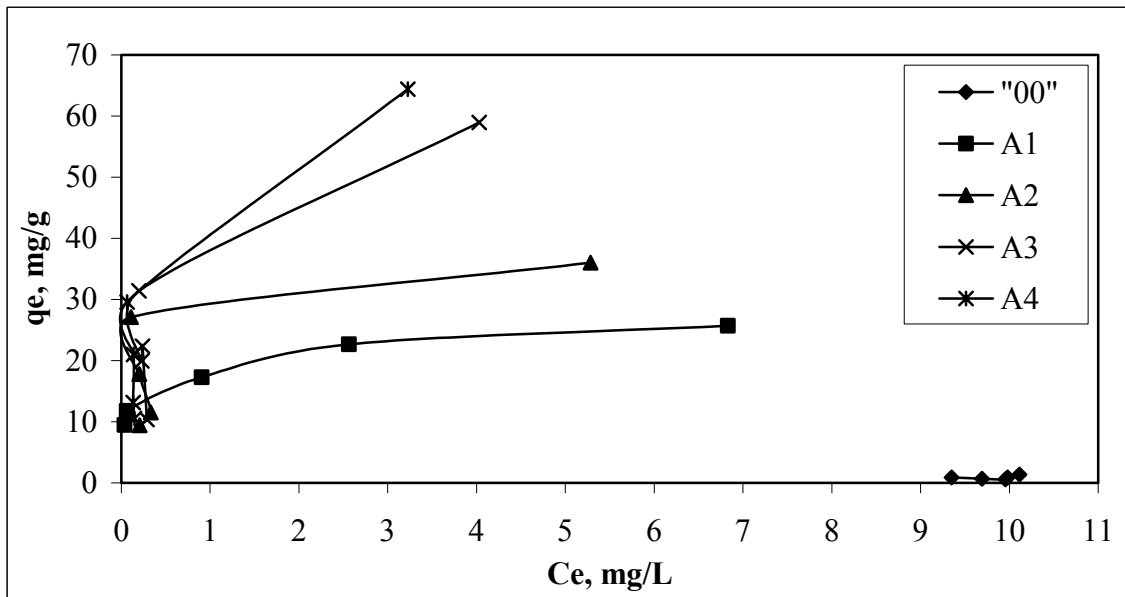
Şekil 6.5. Farklı aktivasyon sürelerinde elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen numunelerin pH 5’deki Ni(II) sorpsiyonu



Şekil 6.6. Farklı aktivasyon sıcaklıklarında elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen numunelerin pH 5'deki Ni(II) sorpsiyonu

6.1.3 Ni(II) İyonunun pH 8'de Sorpsiyonu

Nitrik asit aktivasyonu ile aktive edilen karbon numunelerinin pH 8'deki nikel (II) sorpsiyon sonuçları (Şekil 6.7) incelendiğinde en fazla nikel (II) tutma kapasitesinin 64,409 mg/g ile A-4 numunesine ait olduğu görülmektedir. pH 5 nikel (II) sorpsiyon denemeleri gibi pH 8'de de artan aktivasyon süresiyle nikel (II) tutma kapasitesi artmıştır. Kapasitedeki bu artış karboksil grupları miktarındaki değişimle açıklanabilir.



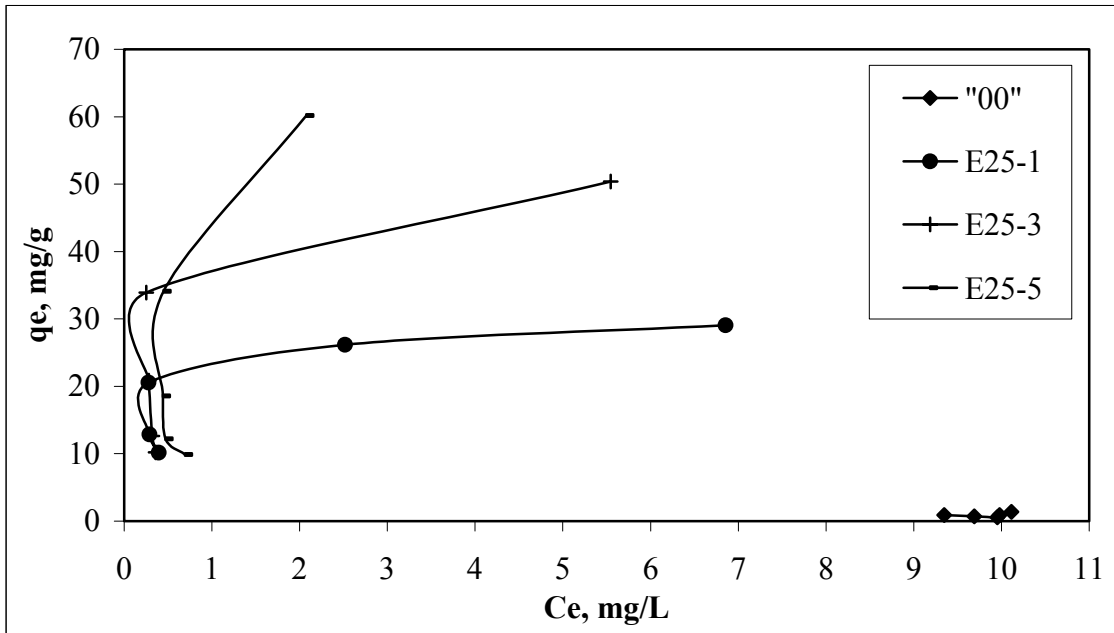
Şekil 6.7. Nitrik asit aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin pH 8'deki Ni(II) sorpsiyonu

Elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen karbonların pH 8'deki nikel (II) sorpsiyon sonuçları sırasıyla Şekil 6.8 ve Şekil 6.9'da verilmiştir.

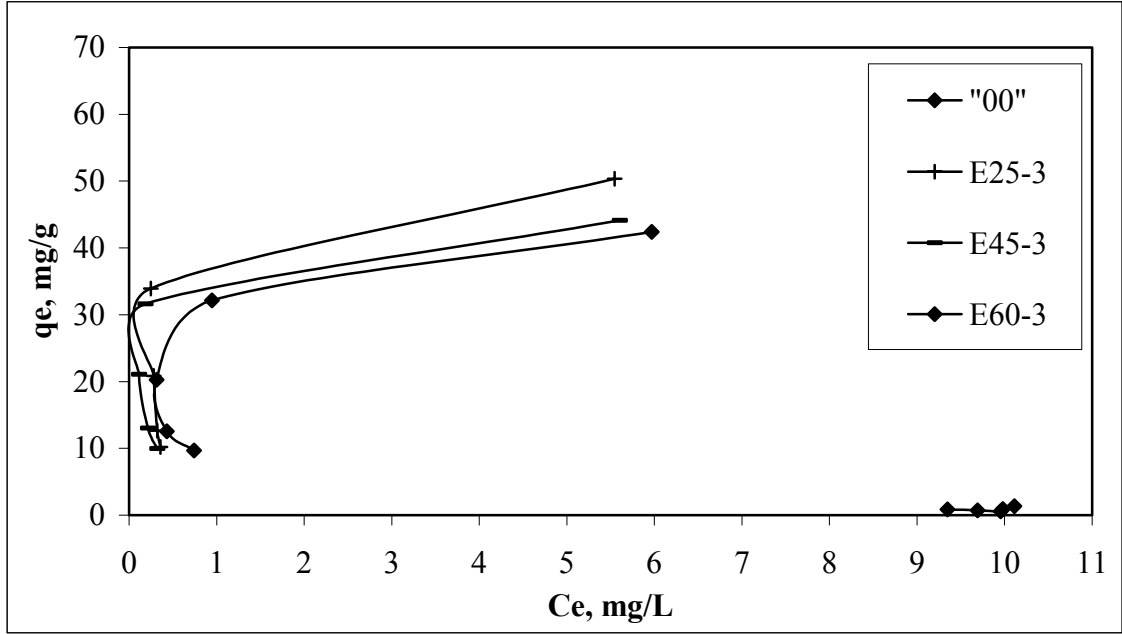
298 K'de farklı sürelerde aktive edilen nikel (II) sorpsiyonunun (Şekil 6.8) artan elektrokimyasal aktivasyon süresine bağlı olarak arttığı ve en yüksek kapasiteye 60,154 mg/g nikel (II) ile E25-5 adsorbanının sahip olduğu görülmüştür.

Elektrokimyasal aktivasyon sıcaklığının nikel (II) tutma kapasitesine etkisi (Şekil 6.9) incelendiğinde ise aktive edilen karbon numunelerinin %100'e yakın giderim sağladığı görülmektedir ve en yüksek kapasiteye 50,376 mg/g ile E25-3 numunesi sahiptir. Yine pH 5'te olduğu gibi elektrokimyasal aktivasyon kullanıldığında çalışma sıcaklığının düşük olması nikel sorpsiyonunun artmasını sağlamıştır.

pH 8'de yapılan sorpsiyon çalışmaları sonucunda nitrik asitle aktive edilen aktif karbon numunelerinin nikel (II) giderme kapasitelerinin elektrokimyasal aktivasyon yöntemi ile aktive edilen numunelere göre yaklaşık eşit olduğu görülmektedir. Ancak yine pH 5'te olduğu gibi nitrik asit ile aktivasyon yapıldığında elde edilen sonuçlar daha iyidir.



Şekil 6.8. Farklı aktivasyon sürelerinde elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen numunelerin pH 8'deki Ni(II) sorpsiyonu



Şekil 6.9. Farklı aktivasyon sıcaklıklarında elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen numunelerin pH 8'deki Ni(II) sorpsiyonu

6.1.4 Farklı pH Değerlerinde Gerçekleştirilen Ni(II) Sorpsiyon Sonuçlarının Karşılaştırılması

Elektrokimyasal ve nitrik asit aktivasyonu ile aktive edilen adsorbanların farklı pH değerlerindeki nikel (II) giderim sonuçları toplu olarak Şekil 6.10, 6.11 ve 6.12'de verilmiştir.

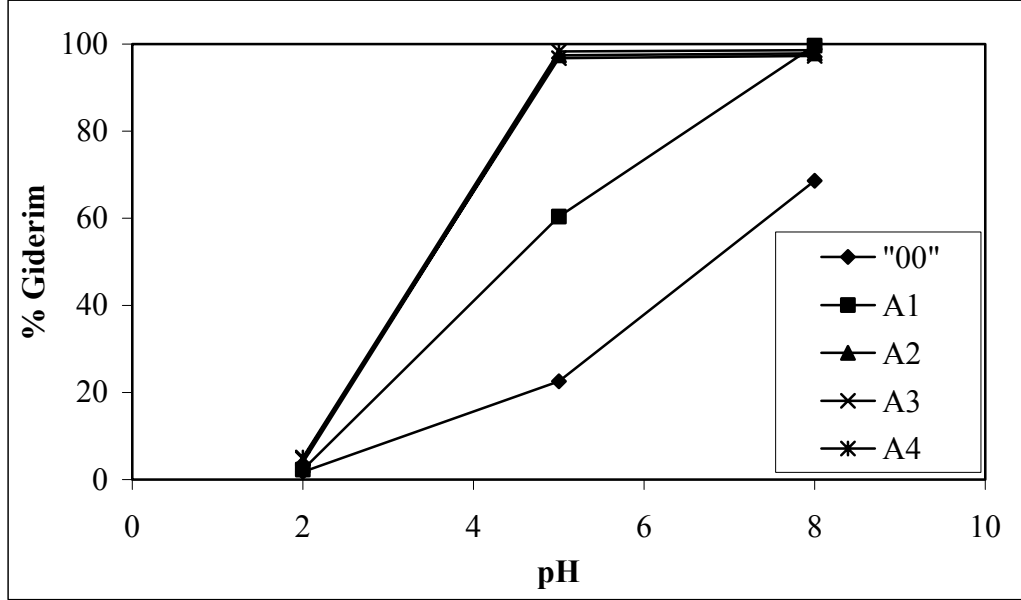
Sorpsiyon sonuçları pH 2'de neredeyse hiç nikel (II) gideriminin olmadığını göstermektedir. Nikelin farklı pH değerlerindeki tür dağılımı incelendiğinde (Şekil 5.6), +2 değerlikli nikel iyonunun oranı pH 2'de %20 iken pH 5 ve 8'de bu oranın %90'lara çıkması pH 2'de sorpsiyonun az olmasının nedenini göstermektedir. Sorpsiyonun azlığına rağmen aktivasyon süresi artışı ve sıcaklık azalması ile sorpsiyonda artma olduğu gözlenebilmektedir.

pH 5'deki nikel (II) gideriminin yüksek olması pH 3-6 arasında ortamda iyonize olmuş karboksil grupların varlığıyla açıklanabilir. Karboksil gruplar ile nikel (II) iyonunun değişim mekanizması;

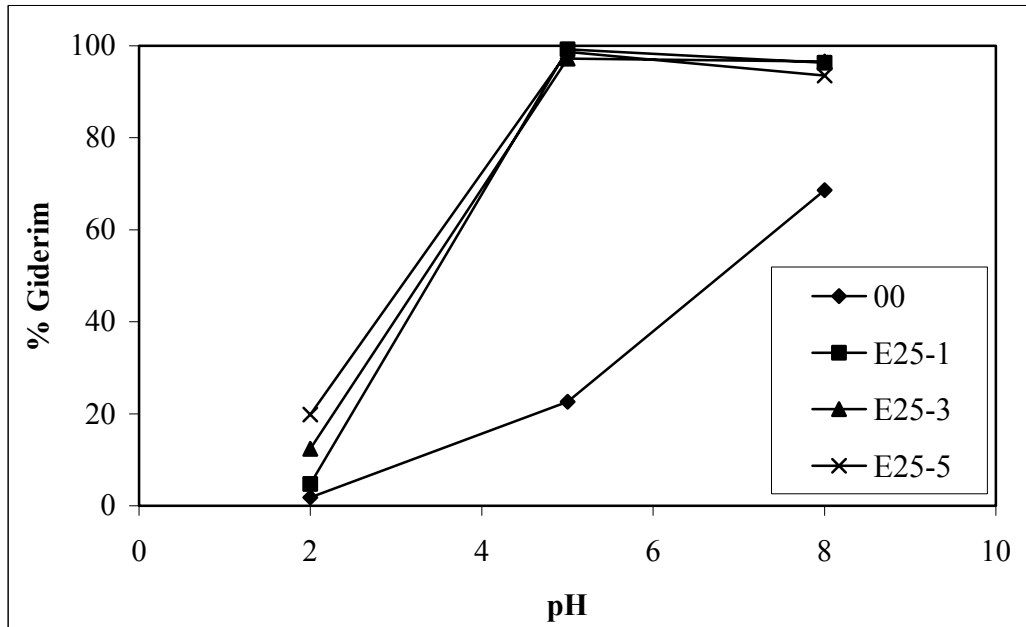


reaksiyonu ile ifade edilebilir.

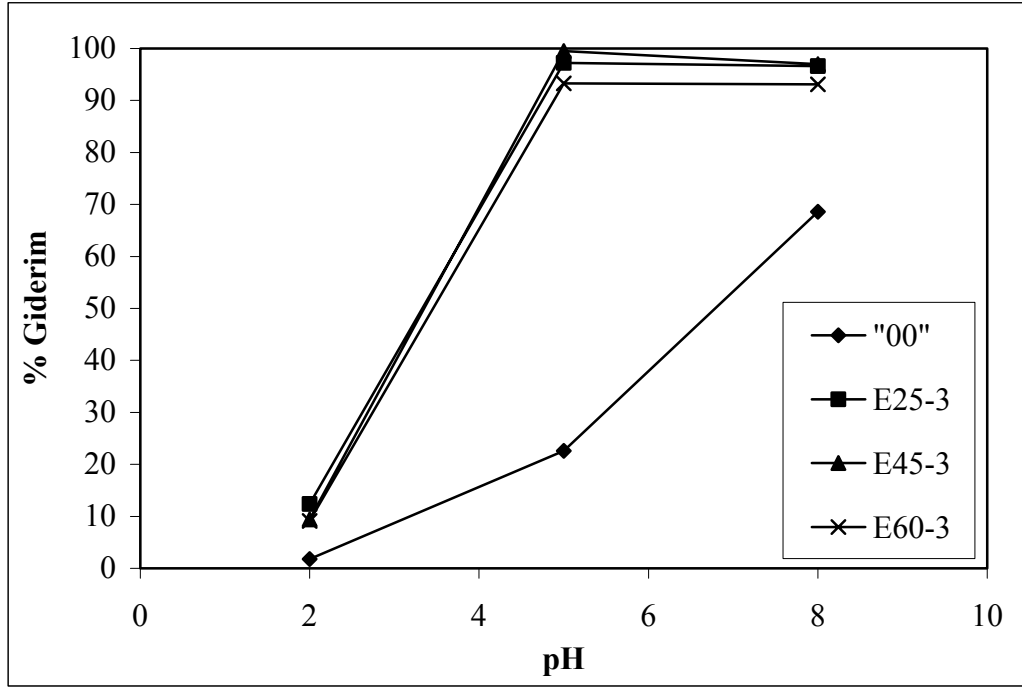
Şekiller incelendiğinde, nitrik asit aktivasyonu ile aktive edilen adsorbanların nikel (II) giderimi için en uygun pH değeri 5-8 arasında iken, elektrokimyasal aktivasyon yöntemi ile aktive edilen adsorbanlarda bu pH değeri 5'tir.



Şekil 6.10. Nitrik asit aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin pH 2, 5 ve 8'deki Ni(II) sorpsiyon sonuçları



Şekil 6.11. Farklı aktivasyon sürelerinde elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen numunelerin pH 2, 5 ve 8'deki Ni(II) sorpsiyon sonuçları



Şekil 6.12. Farklı aktivasyon sıcaklıklarında elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen numunelerin pH 2, 5 ve 8'deki Ni(II) sorpsiyon sonuçları

6.2 Adsorpsiyon İzotermi

Ağır metal iyonlarının adsorban yüzeyine tutunması adsorpsiyon izotermi ile gösterilebilen tersinir bir taşınım olayıdır (Özer ve Özer, 1998). Adsorpsiyon izotermi sabit sıcaklıkta birim adsorblayıcı kütlede adsorplanmış metal miktarı (q_e) ve çözeltide kalan metal iyon derişimi (C_e) arasındaki denge ilişkisini gösterir.

Farklı pH değerlerinde nikel (II) iyonlarının ticari aktif karbon ile sorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi kullanılmıştır.

6.2.1 Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Nitrik asit ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin Langmuir adsorpsiyon izoterm sabitleri Çizelge 6.1'de verilmiştir

Q ve b farklı pH'larda nikel (II) iyonlarının aktif karbon numunelerine sorpsiyonundan elde edilen sabitlerdir. Q adsorblayıcı yüzeyin tek tabaka halinde tamamen kaplanması durumunda birim adsorblayıcı kütlede adsorplanan miktarı, b ise adsorpsiyon entalpisi ile ilgili bir sabiti verir (Özer ve Özer).

Çizelge 6.1. Nitrik asit aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin Langmuir adsorpsiyon izotermi sabitleri

Numune	pH	Q	b	R ²
"00"	2	-0.0058	-0.0844	0.992
A1	2	-0.0046	-0.0881	0.951
A2	2	-0.0419	-0.0860	0.993
A3	2	-0.0323	-0.0886	0.973
A4	2	-0.0517	-0.0868	0.988
"00"	5	-0.3307	-0.1063	0.79
A1	5	2.5836	-0.4085	0.835
A2	5	21.6659	2.7598	0.821
A3	5	44.0179	0.9164	0.886
A4	5	41.5166	2.1733	0.791
"00"	8	-1.3782	-0.0380	0.999
A1	8	21.7054	21.3937	0.46
A2	8	16.1109	383.0464	0.565
A3	8	33.8664	5.5161	0.974
A4	8	20.7787	65.5814	0.653

Çizelge 6.2 elektrokimyasal aktivasyon ile üretilen aktif karbon numunelerine ait Langmuir adsorpsiyon izoterm sabitlerini göstermektedir.

Her iki aktivasyon yöntemi ile aktive edilen numunelerin Ni(II) adsorpsiyon çalışmaları sonucunda elde edilen izoterm sabitleri ve regresyon katsayıları (R²) incelendiğinde, Langmuir adsorpsiyon modeline uymadığı görülmektedir.

Çizelge 6.2. Elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin Langmuir adsorpsiyon izotermi sabitleri

Numune	pH	Q	b	R ²
"00"	2	-0.0058	-0.0844	0.992
E25-1	2	-0.0256	-0.0943	0.961
E25-3	2	-0.3694	-0.0825	0.984
E25-5	2	-2.0963	-0.0565	0.997
E45-3	2	-0.0996	-0.0942	0.898
E60-3	2	-0.1014	-0.0938	0.93
"00"	5	-0.3307	-0.1063	0.79
E25-1	5	23.5439	9.5244	0.587
E25-3	5	29.9781	3.0971	0.806
E25-5	5	36.9981	2.4921	0.692
E45-3	5	30.3720	10.7813	0.618
E60-3	5	30.9123	0.9032	0.877
"00"	8	-1.3782	-0.0380	0.999
E25-1	8	25.6237	3.8716	0.776
E25-3	8	28.1178	5.0330	0.968
E25-5	8	29.9605	2.4582	0.963
E45-3	8	18.9550	78.7919	0.619
E60-3	8	24.3238	4.0801	0.736

6.2.2 Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Nitrik asit ile aktive edilen numunelerinin Freundlich adsorpsiyon izoterm sabitleri Çizelge 6.3'te verilmiştir. K ve n farklı pH değerlerinde nikel (II) iyonlarının aktif karbon numunelerine sorpsiyonundan elde edilen sabitlerdir. K adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini, n ise (adsorpsiyon şiddeti) adsorpsiyon kapasitesi üzerine derişimin etkisini gösterir (Özer ve Özer).

Çizelge incelendiğinde en büyük K ve n değerinin pH 8’de A3 ve A4 için elde edildiği görülmektedir. pH 5’te de yine yüksek K ve n değerlerine ulaşılmıştır. Farklı pH’larda elde edilen sorpsiyon sonuçlarının değerlendirildiği şekilde de (Şekil 6.10) görüldüğü gibi nitrik asit ile aktivasyon kullanıldığında en iyi sorpsiyon sonuçları pH 5 ve 8’de elde edilmiştir. Freundlich izoterm sabitleri K ve n değerleri de bunu doğrulamaktadır. Ayrıca pH 2 sorpsiyon çalışmalarında numunelerin hemen hemen hiç nikel (II) tutmaması Freundlich adsorpsiyon izotermiyle belirlenen K ve n sabitlerinin düşük olmasıyla tutarlıdır.

Çizelge 6.3. Nitrik asit aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin Freundlich adsorpsiyon izotermi sabitleri

Numune	pH	K	n	R ²
"00"	2	9.02E-105	0.0103	0.989
A1	2	1.40E-179	0.0059	0.947
A2	2	1.77E-19	0.0558	0.997
A3	2	6.54E-45	0.0234	0.97
A4	2	1.49E-30	0.0347	0.987
"00"	5	4.12E-20	0.0469	0.88
A1	5	39.3536	-0.8921	0.946
A2	5	13.5597	2.6110	0.964
A3	5	19.0004	2.3753	0.969
A4	5	24.4715	3.0211	0.944
"00"	8	5.92E-14	0.0758	0.983
A1	8	18.6086	5.9524	0.798
A2	8	23.8008	6.8493	0.971
A3	8	38.1252	3.3223	0.998
A4	8	40.6334	3.3784	0.99

Elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin Freundlich adsorpsiyon izotermi sabitleri Çizelge 6.4.’te verilmiştir.

Çizelge 6.4. Elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin Freundlich adsorpsiyon izotermi sabitleri

Numune	pH	K	n	R ²
"00"	2	9.02E-105	0.0103	0.989
E25-1	2	8.74E-58	0.0177	0.955
E25-3	2	3.12E-10	0.1024	0.983
E25-5	2	0.0012	0.2963	0.997
E45-3	2	4.55E-25	0.0407	0.931
E60-3	2	2.72E-22	0.0459	0.96
"00"	5	4.12E-20	0.0469	0.88
E25-1	5	18.4143	8.1301	0.85
E25-3	5	22.8026	3.4965	0.948
E25-5	5	25.1922	2.1142	0.965
E45-3	5	23.8479	5.2910	0.878
E60-3	5	15.4863	3.1746	0.964
"00"	8	5.92E-14	0.0758	0.983
E25-1	8	20.8574	5.2910	0.928
E25-3	8	29.9369	3.5971	0.998
E25-5	8	35.0732	1.3966	0.999
E45-3	8	29.9976	4.9020	0.98
E60-3	8	24.818	2.994	0.974

K ve n sabitlerinin büyüklüğü üretilen aktif karbonlarla nikel (II) iyonlarının kolaylıkla uzaklaştırılabileceğini gösterir. Çizelge 6.4 incelendiğinde E25-5 numunesinin en büyük K değerine sahip olduğu görülür. Şekil 6.6 ve Şekil 6.9'dan da görüldüğü gibi elektrokimyasal aktivasyon yöntemi ile aktive edilen aktif karbon ile nikel sorpsiyonunda sıcaklık artışı sorpsiyonu azaltmakta, aktivasyon süresinin artışı sorpsiyonu arttırmaktadır. Freundlich izoterm sabitleri de bu sonuç ile tutarlılık göstermiştir ve en iyi sorpsiyonun E25-5 numunesinde olduğu görülmüştür.

Elektrokimyasal aktivasyon ile nitrik asit aktivasyon yöntemlerinin Freundlich adsorpsiyon izotermine uygunluğu karşılaştırıldığında da en büyük K ve n değerine sahip olan numuneler asit aktivasyonuna aittir. nikel (II) iyonunun sorpsiyon denemelerinden de asit aktivasyonu ile üretilen karbonların kapasitesinin elektrokimyasal aktivasyonla üretilen numunelere göre daha fazla olduğu belirlenmiştir. Böylelikle sorpsiyon sonuçları ve Freundlich izoterm sabitleri birbiriyle tutarlıdır denilebilir.

Regrasyon katsayıları (R^2) karşılaştırıldığında ise, üretilen karbonların Freundlich adsorpsiyon izotermine uygun olduğu söylenebilir. Buradan, karbon numunelerinin nikel(II) sorpsiyonunun mono moleküler tabakada olmadığı sonucu çıkarılır.

7. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Su arıtmadan gaz adsorpsiyonuna kadar pek çok alanda uygulama imkanı bulunan aktif karbonun gittikçe artan önemi, yüzey alanının diğer adsorbanlara göre daha yüksek değerlerde olması ile birlikte aktivasyon yöntemleri sayesinde oluşturulan yüzeyindeki farklı fonksiyonel gruplar sayesinde çözeltilerden hem organik hem de inorganik kimyasalları seçici olarak tutmasından kaynaklanmaktadır. Son yıllarda ise ürünlerin saflaştırılması ve çevre kirliliği önleme teknolojisinin geniş kullanım alanları nedeniyle aktif karbon talebi hızla artmaktadır.

Bu çalışmada aktif karbon numuneleri ("00") nitrik asit ve elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edildikten sonra sorpsiyonda kullanılmıştır. Oluşan numunelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin nikel (II) sorpsiyon kapasitelerine etkileri incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucu elde edilen veriler, ticari aktif karbonun aktivasyon sonrası oldukça iyi düzeylerde sulu çözeltiden nikel (II) giderdiğini göstermektedir. Deneyler sonucunda oluşturulan sorpsiyon grafikleri ve elde edilen izoterm sabitleri nikel (II) sorpsiyonunun artan aktivasyon süresi ile arttığını, artan sıcaklık ile azaldığını göstermiştir. En iyi nikel (II) giderimi düşük sıcaklıklarda ve yüksek aktivasyon sürelerinde çalışıldığında elde edilmiştir. En iyi nikel (II) sorpsiyonunun pH 5-8 aralığında elde edilmesi literatürdeki bilgiler ile uyum göstermiştir.

Uygulaması literatürde yeni olan elektrokimyasal aktivasyon yöntemi ve çok bilinen bir yöntem olan nitrik asitle aktivasyon yöntemleri kullanılarak üretilen aktif karbonlar ile nikel (II) sorpsiyon çalışmalarında nitrik asit aktivasyonun daha büyük kapasiteye sahip olduğu sonucu çıkarılmıştır. Ancak, elektrokimyasal aktivasyonda nitrik asit aktivasyonuna göre daha düşük sıcaklıkta ve asit kullanmadan kısa sürede aktif karbonun bir iyon değiştirici haline gelmesi mümkün olmaktadır. Sonuçlardan da görüleceği gibi bu yeni yöntem sayesinde, aktif karbon nikel (II) giderilmesine son derece uygun bir iyon değiştirici haline gelmektedir.

Aktif karbon üretimi için gerekli hammaddeler kolaylıkla elde edilebilir veya her zaman bulunabilir nitelikte olup, gıda işleme proseslerinden de işlem artışı olarak fazla miktarda ve topluca çıkmaktadır. Bu maddelerin yakacak olarak kullanılmalrı yerine aktif karbona dönüştürülmeleri önemli bir katma değer artışı yaratacak ve çok tüketilen bir endüstri girdisinin yerli kaynaklardan sağlanmış olması ülkemiz ekonomisine katkıda bulunacaktır. Aktivasyon yöntemleri sayesinde, çözeltilerden inorganik ve organik maddelerin giderilmesi için ihraç edilen polimer esaslı iyon değiştiriciler yerine aktive edilmiş maddeler kullanılarak yurt ekonomisine ve polimer ürünler kullanılmayarak çevre korunmasına fayda sağlanacaktır.

KAYNAKLAR

- Ajmal, M., (2000), "Adsorption Studies on Citrus Reticulata (Fruit Peel of Orange): Removal and Recovery of Ni (II) From Electroplating Wastewater", Journal of Hazardous Materials.
- Akçin, N., (2004), "Su Matrislerinde Ağır Metal Zenginleştirilmesinde Yeni Bir Metod Geliştirilmesi", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Alpar, Saffet Rıza, (1967), "Sınai Kimya Analiz Metodları", Yayın No: 78, 3. Baskı, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- APHA, (1989), "Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater", 17th Ed., American Public Health Association, Washington DC.
- Bansal, R. C., Donnet, D. B. and Stoekli, F, (1988), "*Active Carbon*", Marcel Dekker, New York.
- Beker, Ü., Duranoğlu, D., Kalpaklı, Y., (2004), "Farklı Aktivasyon Yöntemlerinin Aktif Karbon Özelliklerine Etkisi", TÜBİTAK-MİSAG-223.
- Benefield, L. D., Judkins, J. F., Weand, B. L., (1982), "Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment", Prentice-Hall, Inc, Englewood Cliffs, New Jersey.
- Beyhan, M., (2003), "Atık Çamurlar ve Doğal Malzemeler ile Sulardan Florür İyonu Giderilmesinin Araştırılması", Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Chermisinoff, P.N. and Ellerbush, F., (1978), "*Carbon Adsorption Handbook*", Ann Arbor Science Publishers, New York.
- Çiçek, İ., (1998), "Tarımsal Kaynaklı Atıklardan Aktif Karbon Üretimi", *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Demirbaş, E., Kobyay, M., Öncel, S., Şencam, S., (2002), "Removal of Ni(II) From Aqueous Solution by Adsorption onto Hazelnut Shell Activated Carbon: Equilibrium Studies", *Bioresource Technology* 84, 291–293.
- Denkhaus, E., Salnikow, K., (2002), "Nickel Essentiality, Toxicity, and Carcinogenicity", *Critical Reviews in Oncology Hematology* 42, 35-36.
- Demir, Rezan, (2005), "Vişne Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbon ile Sudan Nikel Giderimi", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Dertli, H., (2004), "Farklı Aktivasyon Yöntemlerinin Aktif Karbon Özelliklerine Etkisi", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Donat, R., (2005), "Thermodynamics of Pb (II) and Ni (II) Adsorption Onto Natural Bentonite From Aqueous Solutions", *Journal of Colloid and Interface Science*.
- Encyclopedia of Chemical Technology, Grayson, M (Ed.), (1978), Vol. 4, 561-569, John Wiley&Sons, UK.
- Hasan, S., Ali Hashim, M., Sen Gupta, B., (2000), "Adsorption of Ni(SO₄) on Malaysian Rubber-Wood Ash" *Bioresource Technology* 72, 153-158.
- Hasar, H., (2002), "Adsorption of Nickel (II) From Aqueous Solution Onto Activated Carbon

Prepared From Almond Husk”, *Journal of Hazardous Materials*.

Ipek, U., (2005), “Removal of Ni (II) and Zn (II) From an Aqueous Solution by Reverse Osmosis”, *Desalination*.

Kadirvelu, K., “Activated Carbon Prepared From Biomass as Adsorbent: Elimination of Ni(II) From Aqueous Solution”, *Bioreseource Technology*.

Kirk-Othmer (1971), “*Encyclopedia of Chemical Technology*”, M. Dekker Inc., Vol 2, 880-920.

Marsh, H., Heintz, K.A., Rodriguez-Reinoso, F., (1997), “*Introduction to Carbon Technologies*” University of Alicante, Scretariaclo de Publicationes.

Mc-Cabe, W. L., Smith, J. C., Harriot, P., (1993), “*Unit Operations of Chemical Engineering*”, 5th Ed., Mc-Graw Hill, USA.

Özer, Derya, (2000), “Sulardaki Krom Kirliliğinin Dolgulu Kolonlarda Giderilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Patrick, P.J., (1995) “*Porosity in Carbons*”, Edward Arnold, ISBN: 0340544732,209-253, Great Britain.

Periasamy, K., (1999), “Removal of Nickel (II) From Aqueous Solution and Nickel Plating Industry Wastewater Using an Agricultural Waste: Peanut Hulls”, *Waste Management*.

Perrone, J., Fourest, B., Giffaut, E., (2001), “Sorption of Nickel on Carbonate Fluoroapatitesé” *Journal of Colloid and Interface Science* 239, 303–313.

Rao, M., Parwate, A.V., Bhole, A.G., (2002), “Removal of Cr (VI) and Ni (II) From Aqueous Solution Using Bagasse and Fly Ash”, “*Waste Management* 22, 821–830.

Smith, J.M., (1981), “*Chemical Engineering Kinetics*”, McGraw-Hill International Book, London.

Strelko, V., (1999), “Selective Removal of Heavy Metals Using Novel Activeted Carbons”, PhD Thesis, Loughborough University, Loughborough, UK.

Ullmann's *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, ed: Gerhartz, W., Vo1.A5., VCH, Almanya, (1986). Pp: 124-140.

Ülküseven, Nurten, (1993), “Kirlenmiş Sulardan Killerle Ağır Metal İyonlarının Giderilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Villaescusa, I., Fiol, N., Martinez, M., Miralles, N., Poch, J., Serarols., (2004), “Removal of Copper and Nickel Ions From Aqueous Solutions by Grape Stalks Wastes”, *Water Research* 38, 992–1002.

Yalçın, Hayri, (1995), “*Su Teknolojileri*”, Gazi Üniversitesi Mühendislik- Mimarlık Yayınları, Ankara.

Yavuz, Ö., (2003), “Removal of Copper, Nickel, Cobalt and Manganese From Aqueous Solution by Kaolinite”, *Water Research*.

Yurlova, L., (2002), “Removal of Ni (II) İons From Watewater by Micellar-Enhanced Ultrafiltration”, *Desalination*.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 08.09.1981

Doğum yeri İstanbul

Lise 1995-1999 Avcılar Süleyman Nazif Süper Lisesi

Lisans 1999-2003 Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi
Kimya Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans 2003-2005 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Müh. Ana Bilim Dalı

Çalıştığı Kurum 2004-Devam ediyor HSBC Bank A.Ş. Bireysel Direkt Bankacılık