

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AKTİF KARBON İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN NİKEL
GİDERİMİNDE KOLON ÇALIŞMALARI**

Kimya Mühendisi Semiha MURAT

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ülker BEKER

İSTANBUL, 2007

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTIMA LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	vii
ÖNSÖZ	viii
ÖZET	ix
ABSTRACT	x
1. GİRİŞ	1
2. AKTİF KARBON ve ÖZELLİKLERİ	3
2.1 Aktif Karbon	3
2.2 Aktif Karbonun Genel Özellikleri	3
2.2.1 Fiziksel özellikler	3
2.2.1.1 Yüzey alanı	3
2.2.1.2 Gözenek büyüklüğü (Porozite)	4
2.2.2 Kimyasal özellikler	6
2.3 Aktif Karbon Formları	7
2.4 Aktif Karbon Üretimi	7
2.4.1 Aktivasyon teknikleri	8
2.4.1.1 Fiziksel aktivasyon	8
2.4.1.2 Kimyasal aktivasyon	9
3. NİKEL ve ÖZELLİKLERİ	11
3.1 Nikelin Kullanım Alanları	11
3.2 Nikelin İnsan Sağlığına ve Çevreye Etkileri	11
3.3 Nikel Giderimi Konusunda Yapılan Çalışmalar	13
3.4 Adsorpsiyon	21
3.4.1 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması	24

3.4.2	Adsorpsiyon deneylerinde kolon çalışmaları.....	25
4.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	27
4.1	Hammaddeler.....	27
4.2	Deneylerde Kullanılan Kimyasallar ve Sarf maddeler	28
4.3	Kolon Çalışmasında Nikel Adsorpsiyon Deneylerinin Yürütülmesi	28
4.4	Kolon Çalışmalarında Rejenerasyon Deneylerinin Yürütülmesi	30
4.5	Ni Analizi.....	31
5.	DENEYSEL ÇALIŞMALARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	32
5.1	Ticari Aktif Karbon ile Yapılan Ni(II) Adsorpsiyon Çalışmaları	32
5.2	Vişne Çekirdeği Aktif Karbonları İle Yapılan Ni(II) Adsorpsiyon Çalışmaları ...	34
5.3	Rejenerasyon.....	36
6.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	41
	KAYNAKLAR.....	43
	İNTERNET KAYNAKLARI.....	45
	ÖZGEÇMİŞ.....	46

SİMGE LİSTESİ

C_o Giriş çözeltilisinin konsantrasyonu (mg/L)

C_i Çıkış çözeltilisinin konsantrasyonu (mg/L)

KISALTMA LİSTESİ

TO	Ticari karbon (CPG-LF)
TA8	Ticari karbon 8 saat nitrik asit aktivasyonu
TA12	Ticari karbon 12 saat nitrik asit aktivasyonu
TE25-3	Ticari karbon 25 °C'de 3 saat elektrokimyasal aktivasyon
VO	Vişne çekirdeği karbon
VA8	Vişne çekirdeği karbon 8 saat nitrik asit aktivasyonu
VA12	Vişne çekirdeği karbon 12 saat nitrik asit aktivasyonu
VE25-3	Vişne çekirdeği karbon 25 °C'de 3 saat elektrokimyasal aktivasyon

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Şematik olarak aktif karbon modeli (Dubinin vd., 1964).....	5
Şekil 2.2 Aktif karbon yapısındaki fonksiyonel gruplar (Strelko, 1999)	6
Şekil 2.3 Fiziksel aktivasyon akım şeması	9
Şekil 2.4 Kimyasal aktivasyon akım şeması	10
Şekil 3.1 Nikelle oluşan temas sonucu “Hassaslaşma” ve “Alerjik” safhanın ortaya çıkmasının şematik gösterimi (Emre,2000).....	12
Şekil 3.5 Kolonda iyon değiştirme işleminin yürüyüşü (a: doymuş bölge, b: iyon değişim bölgesi, c: henüz doymamış bölge).....	26
Şekil 4.1 Nikelin farklı pH değerindeki türleri, $[Ni]_{top} = 10^{-3}$, KNO_3 0,1 M (Perrone vd., 2001)28	
Şekil 4.2 Deney düzeneği	30
Şekil 5.1 Nitrik asit aktivasyonu ile aktive edilen ticari aktif karbonlar ile Ni(II) giderimi	32
Şekil 5.2 Elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen ticari aktif karbon ile Ni(II) giderimi	33
Şekil 5.3 Asit aktivasyonlu vişne çekirdeği esaslı aktif karbon ile Ni(II) giderimi	35
Şekil 5.4 Elektrokimyasal aktivasyonlu vişne çekirdeği esaslı aktif karbon ile Ni(II) giderimi	35
Şekil 5.5 Doymuş TA12 numunesine ait %10 HCl rejenerasyonu	37
Şekil 5.6 Doymuş VA12 numunesine ait %10 HCl rejenerasyonu.....	38
Şekil 5.7 Doymuş TO numunesine ait %5 HCl rejenerasyonu	39
Şekil 5.8 Doymuş VE25-3 numunesine ait %5 HCl rejenerasyonu.....	39

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Aktif karbonun gözenek ve yüzey alanı (Kirk Othmer,1971).....	4
Çizelge 3.1 Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon Arasındaki Önemli Farklar (Ülküseven, 1993)24	
Çizelge 4.2 Vişne çekirdeğinin elementel analizi (Dertli, 2004)	27
Çizelge 4.3 Rejenerasyonda kullanılan karbon türleri ve çözeltiler	31

ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren değerli Hocam Prof. Dr. Ülker BEKER'e saygı ve minnetle teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarında ve tez tamamlama aşamasında bana yardımcı olan değerli arkadaşım Arş.Gör. Aslıhan Ayşe GÜRBÜZ, Arş.Gör.Dr. Dolunay Şakar ve Arş.Gör. Dilek Duranoğlu GÜLBAYIR'a çok teşekkür ederim.

Ve, tüm eğitim hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, hayatımın her aşamasında bana güç veren AİLEME teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET

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

Nikel; gümüş rafinerisinde, elektro kaplamada, 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, HNO₃ asit ve elektrokimyasal aktivasyon metotları kullanılarak farklı sürelerde aktifleştirilmiş ticari ve vişne çekirdeği aktif karbonları kullanılarak, sürekli kolon sistemleri ile sulu çözeltilerden Ni(II) iyonu giderimi yapılmıştır. Bundan başka, asit konsantrasyonlarının rejenerasyona etkisini incelemek için dört farklı doymuş karbonların sürekli kolon sisteminde rejenerasyon çalışmaları yapılmıştır.

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

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 and cherry stone based activated carbons, which had been activated in different time by using electrochemical and HNO₃ activation methods, were used to remove nickel (II) from aqueous solution by a continuous flow column system. Besides, the column regeneration studies were carried out by using exhausted carbons to investigate the effects of acid concentration on the regeneration.

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

1. GİRİŞ

Bulduğumuz teknoloji çağı nüfusun hızla artması, tüketim alışkanlıklarının değişmesi sonucu sorunların yaşandığı bir dönemdir. İnsan ihtiyaçlarını karşılamak için çeşitli tarım ve endüstriyel ürün üretiminin baş döndürücü hızla artması ekolojik dengenin bozulmasına yol açabilecek çevre sorunlarını karşımıza çıkarmıştır. Özellikle nüfus ve endüstri tesislerinin yoğun olduğu bölgelerde hava kirlenmesi, su kirlenmesi ve toprak kirlenmesi olarak adlandırılan ve genelde çevre kirlenmesi denilen bir olgu ile karşı karşıya bulunuyoruz. Çevre kirlenmesine neden olan atıklar içinde organik menşeli kirleticiler bulunduğu gibi inorganik kökenli kirleticiler de bulunmaktadır. İnorganik kirleticilerden metaller (Cu, Cd, Cr, Pb, Hg, Ni, Zn gibi) ortamda düşük miktarda bulunsalar bile canlılar üzerine olumsuz tesirlere sahiptirler ve belli bir değerin üzerinde bulunurlarsa toksik etki gösterebilirler. Bu elementleri eser miktarda da olsa içeren sular çeşitli faaliyetlerle besin zincirine girmektedir. Bu nedenle kirlilik kaynaklarından oluşan atık suların ağır metal içerikleri, çevreye verilmeden önce arıtılarak çeşitli su standartlarına göre izin verilen değerlerin altına düşürülmesi gerekmektedir.

Karbon kökenli her hammaddeden üretilebilen ve 300 – 2000 m²/g yüzey alanına sahip olan aktif karbon, geniş iç yüzey alanına ve farklı çaplardaki gözenek yapısına sahip olduğundan gaz ve sıvı fazdaki organik ve inorganik maddeleri adsorplama kapasitesi fazladır (Dertli, 2004). Yapısındaki gözeneklerin dağılımı ve boyutu kontrol edilebildiğinden çok amaçlı bir adsorbandır. Bu nedenle, su arıtmadan gaz adsorpsiyonuna kadar birçok uygulamada adsorban olarak yaygın kullanım alanı bulmaktadır. Aktif karbonun pek çok alanda uygulama imkanı 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 hızla artmaktadır.

Nikel, gümüş rafinerilerinde, elektrokaplama, çinko dökümlerde ve pillerde geniş kullanım alanı olan bir ağır metaldir. Uluslararası Kanseri Araştırma Örgütü (IARC), metalik nikel hariç bütün nikel bileşiklerini kanserojen maddeler sınıfında tanımlamıştır (Denkhaus, 2002). İnsan sağlığı ve çevreye zararlı etkileri olan nikelin Dünya Sağlık Örgütüne göre desarj limiti 30 ppb iken çevre koruma örgütüne göre ise bu değer 5 ppb'dir (Demir,2005). İçme suyuda bulunabilecek maksimum miktar ise EPA tarafından 0.1 ppm olarak belirlenmiştir [2].

Bu çalışmada, HNO_3 asit ve elektrokimyasal aktivasyon metotları kullanılarak aktifleştirilen ticari aktif karbon ve vişne çekirdeğinden üretilen aktif karbonun sürekli yöntemle kolonda sulu çözeltilerden Ni(II) iyonu giderimi çalışılmıştır. Ayrıca, asit konsantrasyonlarının aktif karbon rejenerasyonuna etkisini incelemek için doymuş aktif karbonların sürekli yöntemle kolon sisteminde rejenerasyon çalışmaları yapılmıştır.

2. AKTİF KARBON ve ÖZELLİKLERİ

2.1 Aktif Karbon

Aktif karbonlar, yüksek gözenekliliğe ve iyi bir adsorban olması özellikleri ile endüstride ve günlük hayatımızda, çevre kirliliğini kontrol, ağartma, koku giderme gibi çeşitli amaçlarla sıklıkla kullanılırlar. Ticari olarak aktif karbonlar, odun, turba, linyit, kömür, mangal kömürü, kemik, hindistancevizi kabuğu, pirinç kabuğu, meyve çekirdekleri, fındık kabuğu ve yağ ürünlerinden elde edilen karbonların çeşitli işlemlerden geçirilerek aktive edilmesiyle elde edilirler.

1900'lü yılların başında, şimdiki aktif karbon üretiminin temelini oluşturan pek çok patent yayınlanmıştır. Bu patentler, bugün bile hala geçerliliğini koruyan aktif karbon kullanımını geliştiren iki temel prensip olan kimyasal aktivasyon ve gaz aktivasyonudur. Aktif karbon, 1920 yılından sonra ilk olarak su arıtılmasında kullanılmaya başlanmış, fakat yaygın bir kullanım sağlanamamıştır. Ancak, 1927 yılında Almanya'da içme suyundaki klorofenol kokusu büyük problem yarattığından, şehir suyunun hazırlanması sırasında aktif karbon kullanımı da büyük önem kazanmıştır. Aktif karbon, 1929 yılında Hamm Water Works'da granüler formda, bundan bağımsız olarak 1930'da Harrison tarafından Michigan Bay City'de, yine 1929 yılında Spalding tarafından içme suyundaki kokuların uzaklaştırılması amacıyla toz halinde kullanılmıştır. 1932 yılına gelindiğinde Amerika'da 400 fabrika, 1943 yılında ise yaklaşık 1200 fabrika istenmeyen kokuların kontrolünde aktif karbonu kullanmıştır (Kirk Othmer, 1971).

2.2 Aktif Karbonun Genel Özellikleri

Aktif karbon, büyük kristal formu ve oldukça geniş iç gözenek yapısı ile karbonlu adsorbanlar ailesini tanımlamada kullanılan genel bir terimdir. Aktif karbonlar, insan sağlığına zararsız, kullanışlı ürünlerdir. Aktif karbonun hem endüstride hem de güncel hayatta pek çok uygulamada yer almasını sağlayan fiziksel ve kimyasal özellikleri bulunmaktadır.

2.2.1 Fiziksel özellikler

2.2.1.1 Yüzey alanı

Aktif karbonun en önemli fiziksel özelliği yüzey alanıdır. Su arıtımında kullanılan aktif karbon taneciklerinin iç yüzey alanının en az 1000 m²/g olması istenmektedir. Kirlilik

oluşturan maddeler, aktif karbonun yüzeyinde tutulacağından, yüzey alanının büyüklüğü kirliliklerin giderilmesinde oldukça etkili bir faktördür. Prensip olarak, yüzey alanı ne kadar büyükse, adsorpsiyon merkezlerinin sayısının da o kadar büyük olduğu düşünülür. Literatürde bulunan aktif karbonun yüzey alanı ve gözenek sistemi ile ilgili sayısal değerler aşağıda verilmiştir.

Çizelde 2.1 Aktif karbonun gözenek ve yüzey alanı (Kirk Othmer,1971)

Yüzey alanı	400-1600m ² /g (BET N ₂)
Gözenek hacmi	>30 m ³ /100g
Gözenek genişliği	0,3nm-1000nm

Karbon taneciğinin yüzeyi gaz, sıvı ve katı maddeleri çeker ve yüzeyde ince bir film tabakası oluşturur. Aktif karbonun adsorban olarak tercih edilmesinin başlıca nedenleri;

- belirli maddeleri çekebilmesi için reaktif bir yüzeye,
- fazla miktarda maddeyi tutabilmesi için geniş bir yüzeye sahip olmasıdır.

2.2.1.2 Gözenek büyüklüğü (Porozite)

Aktif karbonun uygulama alanlarında tercih edilmesinde etkili olan diğer bir parametre de gözenek büyüklüğüdür (Kirk Othmer, 1971). Aktif karbon oluşumu sırasında; 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 (Patrick, 1995).

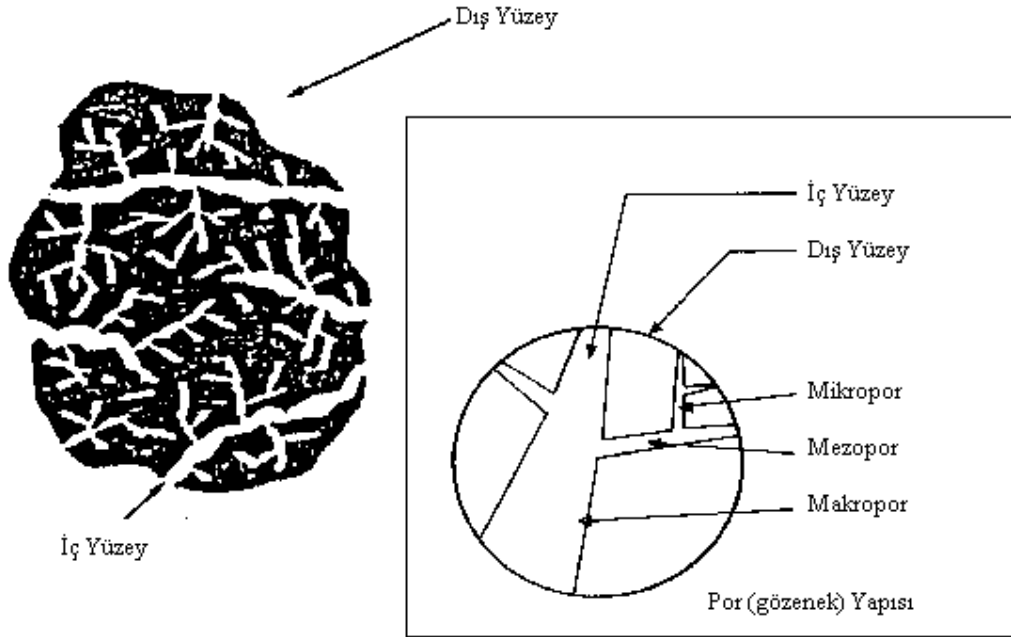
Sıcaklık artışı ile selüloz yapısı karbon yapısına dönüştüğünden karbon olmayan atomların sistematik olarak uzaklaştırılmasıyla selülozik yapı termodinamik olarak daha kararlı grafitik yapıya dönüşür. Fakat bu proses mükemmellikten uzaktır ve karbon yapısı ilk şekillendiğinde birçok hata içermektedir. 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 (<2nm) 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 mümkündür. Mezoporlar (2-50nm) renkli moleküller gibi daha geniş moleküllerin adsorplanması için önemlidir ve aktif karbon yapısında büyük oranda bulunmaktadır. Makroporların (>50nm) adsorpsiyon için önemsiz olduğu düşünülür. Makroporların asıl görevleri adsorplanan moleküllerin geçişini sağlayan ana yollar olarak hizmet etmektir (Patrick, 1995).

Adsorpsiyon için gözenek yapısı, toplam iç yüzeyden daha önemli bir parametredir. Gözeneklerin büyüklükleri, uzaklaştırılacak olan kirliliklerin tanecik çaplarına uygun olmalıdır. Çünkü karbon ve adsorblanan moleküller arasındaki çekim kuvveti, molekül büyüklüğü gözeneklere yakın olan moleküller arasında daha büyüktür.

Adsorpsiyon ve desorpsiyon için önemli olan aktif karbon gözenek sistemi, Şekil 2.1' de şematik olarak görülmektedir (Dubinin vd., 1964).

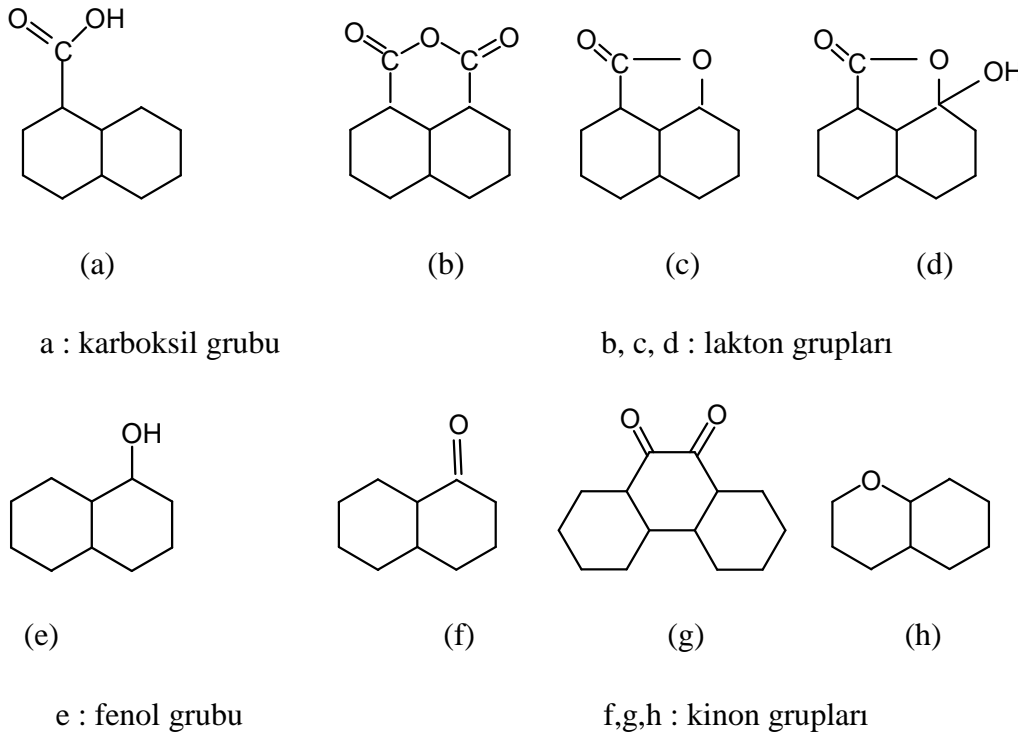


Şekil 2.1 Şematik olarak aktif karbon modeli (Dubinin vd., 1964)

2.2.2 Kimyasal özellikler

Kullanılan başlangıç maddesine (hammaddeye) 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, su buharı 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 (Addoun vd., 2002).

Aktif karbonun adsorplama kapasitesi sadece por yapısı ile değil, ayrıca yüzeyin kimyasal doğasıyla da tanımlanmaktadır. Aktif karbonun yapısındaki grafit kristalitlerinin kenar bölgelerinde, oksijen içerikli doymamış karbon grupları bağlıdır. Aktif karbonda bulunan başlıca fonksiyonel gruplar Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.2 Aktif karbon yapısındaki fonksiyonel gruplar (Strelko, 1999)

Bu gruplar hem önemli reaksiyon merkezleri görevi yapmakta ve hem de aktif karbonu polar kılmaktadır. Bu yüzey oksitleri arasında en sık rastlananlar, karboksil grupları, fenolik gruplar, lakton halkaları, kinon türünden yapı taşları, siklik peroksitler ve karboksilik asit anhidritleridir.

2.3 Aktif Karbon Formları

Atık su işlemleri için günümüzde kullanılan en iyi aktif karbonlar çeşitli kömürlerden ve doğal materyallerden elde edilir. Bunlar; taş kömürü, mangal kömürü, turba, linyit, odun, kemik, hindistancevizi, fındık, pirinç kabuğu, meyve çekirdekleri ve yağ ürünleridir. Bu materyallerden elde edilen aktif karbonlar genellikle sert ve yoğundur. Suda bozunmadan uzun süre kullanılabilirler. Aktif karbonlar değişik özelliklere sahip şekillerde üretilebilirler. Bunlar;

- Toz halindeki aktif karbonlar,
- Granüle aktif karbonlar,
- Pelet halindeki aktif karbonlardır

Karbonun kimyasal aktivasyonu sonucu, toz haldeki aktif karbonlar elde edilirler. Bu karbonlar, günümüzde atık suların temizlenmesi işlemlerinde en çok kullanılan aktif karbonlardır. Gaz aktivasyonu ile yapılan granüle ürünler ve peletler daha ziyade gazların saflaştırılmasında kullanılırlar. Ancak granüle haldeki aktif karbonların da atık su işleme sistemlerinde oldukça iyi sonuçlar verdiği belirtilmektedir. Granüle ve toz haldeki aktif karbonlar organik ve inorganik maddelerin uzaklaştırılmasında mükemmel sonuçlar vermektedir. Bu aktif karbonlar biyolojik olarak işlem görmüş atık suları ve organik kaynaklı endüstriyel atıklar içeren atık suları temizlemek için de yıllardır kullanılmaktadır.

2.4 Aktif Karbon Üretimi

Aktif karbon üretimi, karbonlu ham malzemelerin havasız ortamda karbonizasyonu ve karbonize ürünün aktivasyonu olmak üzere iki temel adımı kapsar. Böylece tüm karbon içeren malzemeler, kullanılan hammaddenin yapısına, aktivasyon ajanının özelliğine ve aktivasyon işleminin şartlarına bağlı olarak farklı özelliklerde hedef ürünlere çevrilirler. Ham maddeye ve kullanılan farklı aktivasyon yöntemlerine bağlı olarak hidrofilik, elektriksel ve katalitik özellikleri iyileştirilebilir. Bu sayede, hem sıvı hem de gaz ortamlardaki adsorblama

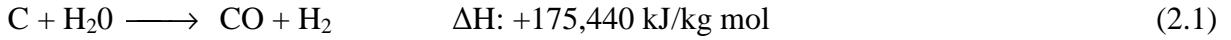
özellikleri geliştirilmektedir.

2.4.1 Aktivasyon teknikleri

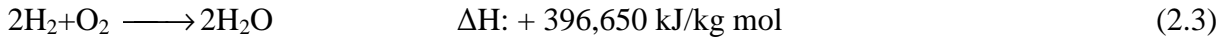
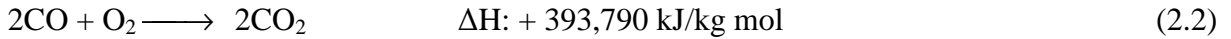
Aktif karbon üretimi için, karbonca fakir olmayan tüm maddeler, çeşitli aktifleştirme yöntemleriyle aktifleştirilerek kullanılabilirler. Bu aktifleştirme yöntemleri fiziksel aktivasyon ve kimyasal aktivasyon olmak üzere ikiye ayrılır.

2.4.1.1 Fiziksel aktivasyon

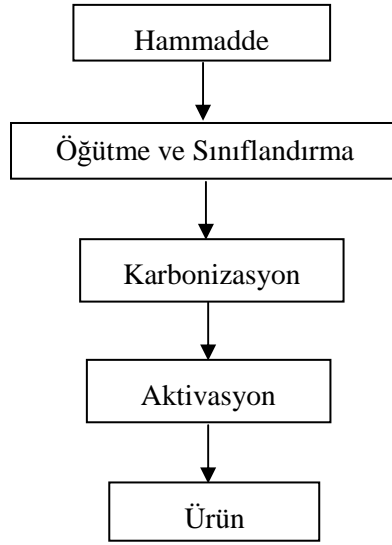
Fiziksel aktivasyon, başlangıç maddesinin termal bozunması (karbonizasyon) ve karbonize yapının aktivasyonu olmak üzere iki kademedir oluşur. Bu aktivasyon tekniği genellikle, kömür ve meyve kabuklarının aktivasyonunda kullanılır. Karbonizasyon esnasında oksijen ve hidrojenin hammaddeden uzaklaştırılmasıyla gözenekli bir yapıya sahip karbon iskeleti üretilmiş olur. Daha sonra bir inert gaz atmosferinde ve 1073-1273 K sıcaklık aralığında aktivasyon işlemi gerçekleştirilir. Böylece, başlangıçta karbonizasyon ile oluşturulan ara materyal, aşağıda verilen su-gaz reaksiyonu ile gaz fazına dönüştürülerek mevcut gözenekler genişletilir ve sayıları artırılır.



Bu reaksiyon endotermiktir ve reaksiyon için gereken ısı, kısmen oluşan CO ve H₂'nin yanması ile korunur.



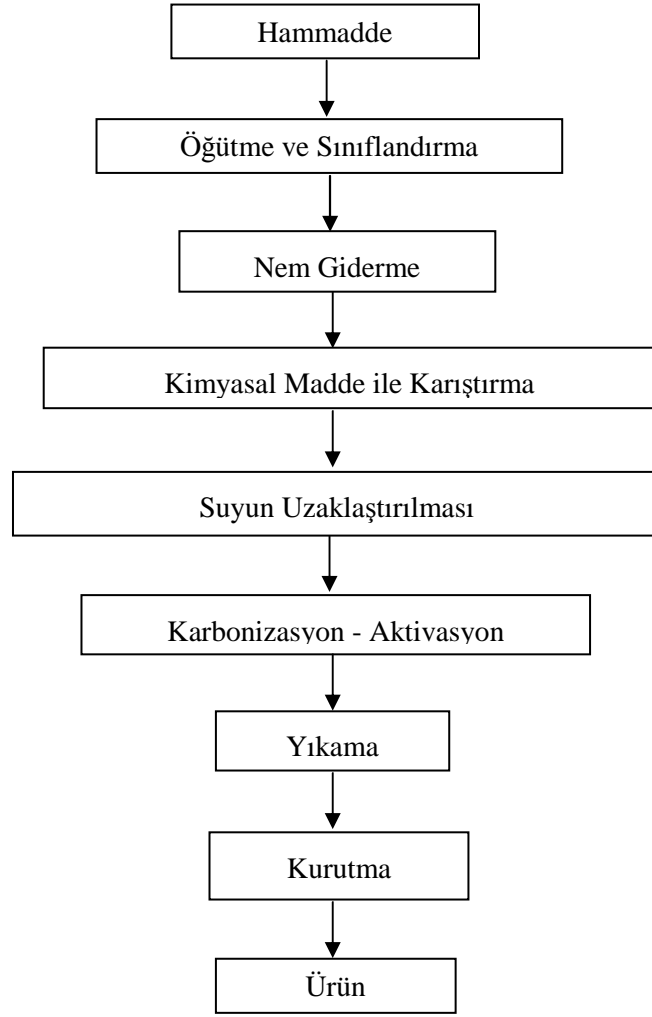
Elde edilen aktif karbon elenip tozu giderilerek kullanıma hazır hale getirilir. Fiziksel aktivasyon ile elde edilen aktif karbonlar da kimyasal aktivasyondan elde edilenler gibi iyi bir gözenek yapısı sergilerler. Hem sıvı hem de gaz fazdan molekül ve iyonların adsorpsiyonu için etkin bir şekilde kullanılırlar (Demir,2005). Şekil 2.3'de fiziksel aktivasyon akım şeması verilmektedir.



Şekil 2.3 Fiziksel aktivasyon akım şeması

2.4.1.2 Kimyasal aktivasyon

Bu teknik genellikle, turba ve odun temel kaynaklı ham maddelerin aktivasyonu için kullanılır. Hammadde çinko klorür, fosforik asit veya potasyum hidroksit ile doyurulduktan sonra aktivasyon için 773-883 K sıcaklık aralığında ısıtılır. Aktive edilen karbon yıkanır, kurutulur ve öğütülerek toz haline getirilir. Kimyasal aktivasyon sonucu oluşturulan aktif karbonlar, genellikle büyük moleküllerin adsorpsiyonu için kullanılırlar ve oldukça geniş gözenek yapısı sergilerler (Demir, 2005).



Şekil 2.4 Kimyasal aktivasyon akım şeması

3. NİKEL ve ÖZELLİKLERİ

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 $Ni_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ dir.

Sembölü Ni, atom ağırlığı 58.6934 g/mol olan nikel oda koşullarında (298 K) gümüş renkli parlak metaldir. Bilinen en önemli nikel bileşikleri; NiF_2 , $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2$, $NiBr_2$, NiI_2 , NiO , Ni_2O_3 , NiS , NiS_2 , Ni_3S_2 , $NiSe$ 'dir [1].

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 (Demir, 2005).

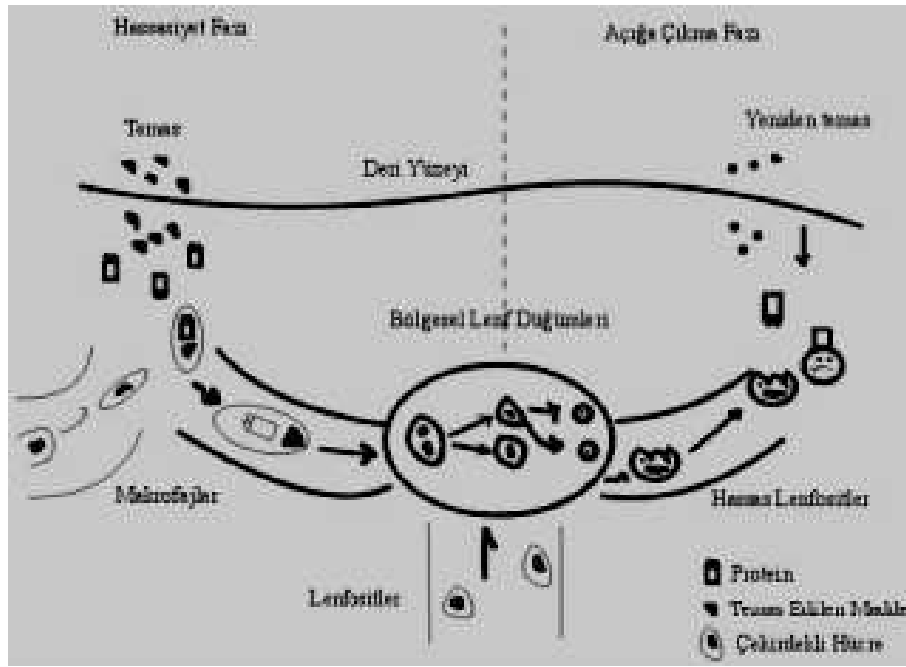
3.1 Nikelin Kullanım Alanları

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 [1].

3.2 Nikelin İnsan Sağlığına ve Çevreye Etkileri

Nikel, gümüş rafinerilerinde, elektro-kaplama da, 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 nikle 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). Şekil 3.1’de nikel ile oluşan temas sonucu “Hassaslaşma” ve “Alerjik” safhanın ortaya çıkmasının şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.1 Nikelle oluşan temas sonucu “Hassaslaşma” ve “Alerjik” safhanın ortaya çıkmasının şematik gösterimi (Emre,2000).

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 (Denkhaus, 2002). Dünya sağlık örgütünün (WHO) belirlediği deşarj limiti 30 ppb iken çevre koruma örgütüne göre ise bu değer 5 ppb olarak belirlenmiştir (Demir,2005). İçme suyuda bulunabilecek maksimum miktar ise EPA tarafından 0.1 ppm olarak belirlenmiştir [2].

3.3 Nikel Giderimi Konusunda Yapılan Çalışmalar

Nikelin atık sulardan 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.

Periasamy ve arkadaşları (1995), sulu çözeltiler ve atıksulardan Ni (II)'in uzaklaştırılması için tarımsal bir atık olan yerfıstığı kullanmışlardır. Çalışmada adsorban olarak tarımsal atık olan yerfıstığı ile elde edilen aktif karbon kullanılmıştır. Deney sonuçları hem Langmuir hem de Freundlich izotermiyle uyum göstermiştir. pH 4-10 aralıklarında 100 ml sulu çözeltide 20 mg.L^{-1} 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 adsorban olduğu tespit edilmiştir.

Özer ve Özer (1998) tarafından Ni (II) iyonlarının yeşil alglerden inaktif *Cladophora crispata*'ya adsorpsiyonu kesikli çalışan karıştırmalı bir sistemde incelemiştir. Başlangıç pH'sı, sıcaklık, başlangıç metal iyon derişimi ve mikroorganizma derişiminin adsorpsiyon hızına etkileri araştırılarak; en uygun ortam koşulları; başlangıç pH'sı 5, sıcaklık 298 K, başlangıç metal iyon derişimi 200 mg.L^{-1} ve mikroorganizma derişimi $1,00 \text{ mg.L}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Farklı başlangıç derişimi, pH ve sıcaklık değerlerinde Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi geliştirilmiş; deneysel verilerin bu izoterm modellerine çok iyi uyduğu gözlenmiştir.

Tai ve arkadaşları (1999) tarafından ticari olarak satılan MN-600 reçinesi ile A-1100 kodlu aktif karbon kullanarak sulardan bakır, nikel ve çinko toksik metallerin giderimi çalışmaları yapılmıştır. Adsorbanların özelliklerini belirlenmesi için FTIR, BET, SEM, pH titrasyonu, direkt titrasyon, zeta potansiyeli ve por dağılımına bakılmıştır. Analizler sonucunda belirlenen yüzey fonksiyonel gruplarının sorpsiyon kapasitesiyle doğrudan ilgili olduğu bulunmuştur.

Ajmal ve arkadaşları (2000), atıksulardaki Ni(II)'in uzaklaştırılması ve geri kazanımında portakal kabuğunu adsorban olarak kullanmışlar ve yöntem olarak desorpsiyon kullanmışlardır. Ayrıca yapılan çalışmada adsorban olarak portakal kabuğunun Zn, Ni, Cu, Pb ve Cr'un sulu 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⁻¹'lik başlangıç konsantrasyonunda %96 olarak bulunmuştur. Adsorban geri kazanımının da 0,05 M HCl ile gerçekleştiği görülmüştür.

Hasan ve arkadaşları (2000) tarafından odun küli kullanarak yapılan çalışmada nikel adsorpsiyonu konusunda çalışmıştır. Farklı konsantrasyon ve sıcaklık değerlerinde adsorpsiyon hız sabiti ve reaksiyon derecesi belirlenmiştir. Artan sıcaklığa karşı nikel gideriminin azalmasının nedeninin adsorpsiyon prosesinin ekzotermik reaksiyon vermesi ile ilgili olduğu açıklanmıştır. Odun külünün Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uygunluğu incelenmiştir.

Kadirvelu ve arkadaşları (2001), Ni (II)'i sulu çözülden uzaklaştırmak için biokütleden 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_o); 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.

Rao ve arkadaşları (2002), Cr (VI) ve Ni(II) iyonlarının giderimi çalışmalarını pH 2-10 arasında şeker kamışı, toz aktif karbon ve kül kullanarak yapmışlardır. Yapılan sorpsiyon çalışmalarında aktif karbonla maksimum %96,2 nikel giderimi sağlanırken, kül ile bu oran %85,4, şeker kamışında ise %69,7'dir. Bu çalışmada optimum pH 8 olarak saptanmıştır. pH 10'un üzerinde ise giderimin sorpsiyon yoluyla değil çökmeye gerçekleştiğini belirtmişlerdir.

Demirbaş ve arkadaşları (2002), Trabzon orijinli fındık kabuğundan ürettikleri aktif karbon ile Ni (II) giderim denemeleri yapmışlardır. Kesikli gerçekleştirilen denemelerde; başlangıç metal konsantrasyonu, karıştırma hızı, sıcaklık ve parçacık büyüklüğünün etkileri incelenmiştir. Denge değerlerinde aktif karbonun Langmuir izotermine uygunluğu gözlenmiştir. Ayrıca incelenen termodinamik verilerden Ni (II) adsorpsiyonun ekzotermik bir reaksiyon verdiği ortaya çıkmıştır.

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

Zouboulis ve arkadaşları (2003), Zn, Cu ve Ni gibi toksik metal iyonlarının, *Saccharomyces carlsbergensis* ve *Saccharomyces cerevisiae* mayaları tarafından biyosorplanmasını ve bu konu üzerinde ortam pH'sının (3-11,5) etkisini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda, mayaların bu üç metal iyonunu da öncelikle Cu olmak üzere biyosorpladığı ve bu işlemin birçok toksik metal giderim işlemlerinden (filtrasyon, santrifüjleme vb.) daha uygun olduğu ortaya çıkmıştır.

Babel ve Kurniawan (2003) kirletilmiş sulardan ağır metal giderimi için çeşitli düşük maliyetli adsorbanların teknik olasılıklarını yeniden incelemişlerdir. Araştırmacılar ticari karbon kullanımı yerine; pahalı olmayan, yerel olarak mevcut bulunan adsorbanları; çitosan, zeolit, kil, yosun (peat moss), uçucu kül, kömür, doğal oksit, endüstriyel atıklar, miscellaneous ve aktif karbon kullanmışlardır. Bu çalışmada; kullanılan bu adsorbanların giderim potansiyel sonuçlarının aktif karbon ile kıyaslanması sunulmuştur. Yapılan yüz sayfalık literatür incelemesi açıkça göstermektedir ki; düşük maliyetteki adsorbanların belirli metal iyonları için giderim kapasiteleri aktif karbona göre daha iyidir. Yüksek giderim kapasitesi en fazla olan adsorbanlar; çitosan (815 mg/g Hg(II), 273 mg/g Cr(VI), 250 mg/g Cd(VI),), zeolit (175 mg/g Pb(II), 137 mg/g Cd(II), 250 mg/g Cd(VI), atık çamur (1030 mg/g Pb(II), 560 mg/g Hg(II), 540 mg/g Cr(VI)), lignin (1865 mg/g Pb(II))'dir. Bu adsorbanların, ağır metal iyonları içeren inorganik atık sıvıların iyileştirilmesi için uygun olduğu ve her bir adsorbanın adsorpsiyon kapasitesinin kimyasal değişim ve adsorban miktarına bağlı olarak farklılık gösterdiği belirtilmiştir.

Hasar ve arkadaşları (2003) tarafından aktif karbon üretiminde badem çekirdeği kullanılmıştır. Aktivasyon ise H₂SO₄ ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda aktive edilen ve edilmeyen numuneler kullanılarak farklı şartlarda nikel tutma kapasiteleri karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, her iki numune için en uygun çalışma pH'sı 5 olarak tespit edilmiştir. Buna göre, aktive edilen aktif karbonun nikel tutma kapasitesi %97,4 iken, aktive edilmeyen aktif karbonun nikel tutma kapasitesi %75,9 olarak elde edilmiştir. Her iki numuneninde Lagmuir adsorpsiyon izotemine uygun olduğu görülmüştür.

Yan ve Viraraghavan (2003) canlı ve ölü *mucor rouxii* biyokütle kullanarak kadmiyum, nikel ve çinko giderimi çalışmışlardır. Biyosorpsiyonun Ho's pseudo-second modeline uyduğu

gözlenmiştir. Nikelin, kesikli yapılan denemelerinde ölü biyokütleyle karşı canlı biyokütlede iki kat fazla giderim sağlanmıştır. Yapılan çalışmada adsorban miktarı, pH ve metal konsantrasyonunun biyosorpsiyon kapasitesini etkileyen en önemli parametreler olduğu vurgulanmıştır. pH 3'ü altında hemen hemen hiç metal giderimi gözlenmezken, artan pH'ya karşı şiddetli bir artış gözlenmiştir.

Yavuz ve arkadaşları (2003), bakır, nikel, kobalt ve manganezin kaolinit ile sulu çözeltiden 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 ağır metallerin kaolinit ile adsorpsiyonlarının endotermik prosesler olduğunu göstermiştir. En iyi sonuçlar da yüksek sıcaklık değerlerinde çalışılırken elde edilmiştir.

Chubar ve arkadaşları (2004) tarafından mantar tozu kullanarak Cu (II), Zn (II) ve Ni (II) biyosorpsiyon çalışmaları yürütülmüştür. Sorpsiyon çalışmalarında; katı-sıvı oranı, sıcaklık ve pH'ın etkisi incelenmiştir. Nikel, bakır ve çinkonun bağlanmasında karboksilik grupların etkisini incelemek için Fischer esterleşmesi yapılmıştır. Fischer reaksiyonuyla karboksilik grupların yok edilmesi nikel adsorpsiyon kapasitesini %50 ile %30 oranında azaltmıştır.

Park ve Kim (2004) aktif karbon fiber kullanarak Cr (VI), Cu (II) ve Ni (II) giderimi çalışılmıştır. Sulu çözeltilerde adsorpsiyon proseslerini etkileyen en önemli parametre pH değeri olduğundan ağır metallerin gideriminde özellikle bu parametre üzerinde durulmuştur. Nikel için en uygun pH, artı 2 değerlikli iyon halinde bulunduğu pH 5 değeri seçilmiştir. Denemelerde artan karıştırma süresine göre giderimin attığı görülmüştür. Aktif karbonların yüzey alanı ölçümünde ise yapılan aktivasyon ile yüzey alanında %26'ya varan düşme görülmüştür. Bunun nedeni ise artan aktivasyon ile birlikte oluşan oksijen fonksiyonel grupların gözenekleri doldurması ve aktivasyon süresinde oluşan mikroporların artması olarak açıklanmıştır.

Ting ve arkadaşları (2004), su yosunlarının (*Sargassum sp.*, *Padina sp.*, ve *Gracillaria sp.*) seyreltik sulu çözeltilerden Pb, Cu, Cd, Zn ve Ni biyosorpsiyon giderim performanslarını çalışmışlardır. Çalışmada çözelti pH'ının biyosorpsiyon kapasitesinde etkisi büyük olup yüksek pH'larda yüksek ağır metal giderimi olduğu görülmüş. Kinetik ve izoterm çalışmalar

optimal pH'larda Pb ve Cu için 5,0; Cd, Ni, Zn için 5,5'te sürdürülmüştür. Metal giderim oranı hızlı olup toplam adsorpsiyonun %90'ı 60 dakikada gerçekleşmiştir. Metal iyon sorpsiyonunda en yüksek potansiyele sahip su yosunları *Sargassum sp.*, *Padina sp.* olup sırasıyla maksimin giderim kapasitesi aralığı 0,61-1,16, 0,63-1,25 mmol/g dır. *Padina sp.* için çekim gücü sırasıyla Pb>Cu>Cd>Zn>Ni iken *sargassum sp.* için bu sıra Pb>Zn>Cd>Cu>Ni şeklindedir. *Sargassum sp.* ve *Padina sp.*'nin FTIR ve XPS (X-ray fotoelektron spektrometre) sonuçlarında karboksilik gruplarda iyon koordinasyonunun çelat karakterinde olduğu ve metal iyonlarını bağlanması karboksil, eter, alkolik, amino gruplarından kaynaklandığını görülmüştür.

Villaescusa ve arkadaşları (2004) tarafından şarap üretimi artığı üzüm sapsarı kullanarak sulu çözeltilerden bakır ve nikel giderim çalışmaları yapılmıştır. Denemelerde pH etkisi, NaCl ve başlangıç metal konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Sulu çözeltilerinde nikel pH >8,3 de Ni(OH)₂ formunda bulunup çökeceğinden nikel giderim çalışmalarında bu pH'nın üzerine çıkılamayacağı tespit edilmiştir. Maksimum nikel giderimi pH 5,5-6 da olduğu yapılan deneysel çalışmalardan bulunmuştur. Çalışmada ortama eklenen NaCl etkisi incelenmiş, NaCl konsantrasyonu arttıkça metal giderimin de azalma olduğu görülmüştür.

Bosco ve arkadaşları (2004), Brezilya doğal *scolecite* kullanarak sentetik hazırlanmış sulardan krom (III), nikel (II), kadmiyum (II) ve mangan (II) giderimi çalışmışlardır. Çalışmada sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisi incelenmiş ve artan sıcaklıkla birlikte giderimin arttığı gözlenmiştir. Adsorpsiyon izotermeleri incelendiğinde ise bütün ağır metallerin Freundlich izotermine uygun olduğu görülmüştür.

Vijayaraghavan ve arkadaşları (2004), yengeç kabuğu tanecikleri ile dolu kolon yöntemi ile sulu çözeltilerden Ni(II) iyonu giderimi çalışmışlardır. Farklı yatak yüksekliği ve akış hızı kullanılarak deneysel dönüm noktaları eğrileri elde edilmiş. Bu çalışmada yatak derinliği servis süresi modeli kullanarak deneysel veriler analiz edilmiş ve model parametreleri değerlendirilmiştir. Kolon rejenerasyonu çalışılmış yedi sorpsiyon- desorpsiyon döngüsü için ve rejenerasyon için pH 9,8'de NH₄OH katkılı 0.01M EDTA çözeltisi kullanılmış. Kullanılan bu rejenerasyon çözeltisi ile yapılmış yedi rejenerasyon çalışmasında %99,1'den fazla verim alınmış. Yatak yüksekliğini sorpsiyona etkisi olmadığı gözlenmiş fakat artan akış hızının nikel sorpsiyonunu azalttığı görülmüş Bunun nedeni ise nikel çözeltisinin kolonda kalış süresi ile orantılı olduğu görülmüş. Çalışmada yengeç kabuğu parçacıklarının doğal bir ürün olması, yeniden rejenere edilebilmesi ve iyi bir sorpsiyon malzemesi olduğu ispatlanmıştır.

Erdoğan ve arkadaşları (2005), Malatya orijinli kaysı çekirdeğinden kimyasal aktivasyon ve K_2CO_3 aktivasyonu ile üretilen aktif karbon ile nikel giderimi konusunda çalışmışlardır. Aktivasyon; 373-1173 K sıcaklık aralığında, 10 K/dk ısıtma hızıyla N_2 atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Sorpsiyon çalışmasında, pH, aktivasyon sıcaklığı, adsorban miktarı ve nikel konsantrasyonunun etkileri incelenmiştir. Yapılan deneysel çalışmaların sonucunda nikel giderimi için en uygun aktivasyon sıcaklığının 1173 K ve sorpsiyon pH'nın 5 olduğu saptanmıştır. Sorpsiyon sonuçları Langmuir adsorpsiyon izotermine uymaktadır.

Shukla ve arkadaşları (2005) tarafından talaş kullanarak sulu çözeltilerden nikel giderimi çalışması yapılmıştır. Başlangıç metal iyon derişimi, adsorban miktarı ve çözeltinin pH'sının etkileri araştırılarak; en uygun ortam koşulları; başlangıç pH'sı 9, sıcaklık 296 K olarak belirlenmiştir. Langmuir adsorpsiyon izotermi geliştirilmiş; deneysel verilerin bu izoterm modeline çok iyi uyduğu gözlenmiştir.

Koby ve arkadaşları (2005) tarafından kayısı çekirdeğinden sülfürik asit aktivasyonu ile üretilen aktif karbon ile sulu çözelitiden Ni (II), Co (II), Cd (II), Cu (II), Cr (III) ve Cr (VI) giderimi çalışılmıştır. Nikel için maksimum giderim %96,24 ile pH 4 de gerçekleşmiştir. pH 3'ün altına düştüğü zaman karbon yüzeyinin aşırı protonlanmasından dolayı ağır metaller (Cr hariç) H^+ iyonu ile yarışmak zorunda kalacaklarından giderimde belirgin bir düşüş görülmüştür.

Wilson ve arkadaşları (2005), yer fıstığı kabuğundan aktif karbon elde ederek, bu ürünün kadmilyum (II), nikel (II), bakır (II) ve mangan (II), kurşun(II) adsorpsiyonları çalışılmıştır. Öğütülmüş yer fıstığı kabuğu inert nitrojen gazı ortamında piroliz edilmiş daha sonra farklı aktivasyon sürelerinde buhar ile aktivasyon yapılmıştır. Bu işlemin takibinde karbon hava oksidasyonuna maruz bırakılmıştır. Hazırlanmış bu karbonların adsorpsiyon verimi veya kapasite parametreleri, ticari üç tip karbonun parametreleri ile karşılaştırılmış. Ticari bu karbonların isimleri sırasıyla DARCO 12X20, NORIT C GRAIN ve MINATOUR'dur. Üretilmiş karbonun metal adsorpsiyon verimi MINATOUR dışında diğer iki karbonun adsorpsiyon veriminden daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu çalışmanın sonunda yer fıstığı kabuğundan üretilen aktif karbonun metal iyon giderimi için bir kaynak olduğu ve bu kaynağın kömür kaynaklı ticari karbonların yerini alabileceği sonucuna varılmıştır.

Donat ve arkadaşları (2005), sulu çözelitiden 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 adsorban olduğu belirtilmiştir.

Ipek (2005), sulu çözeltilerden Ni (II) ve Zn (II)'yı 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 çözeltiye eklenmesi metal iyonu uzaklaştırılmasını arttırmıştır.

Kurniawan ve arkadaşları (2006), kirletilmiş atık sulardan Cd(II), Cr(III), Cr(VI), Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) gibi ağır metallerin giderimi için çeşitli fiziko-kimyasal muamelelerin teknik uygulanabilirliğini incelemişlerdir. Kimyasal çöktürme, koagülasyon-flokülasyon, flotasyon, iyon değiştirme ve membran filtrasyonu dikkate alınmıştır. Bu yöntemlerin uygulamadaki kısıtlamaları ve avantajları değerlendirilmiş; pH, gerekli doz, başlangıç metal konsantrasyonları ve iyileştirme performansları gibi operasyon şartları sunulmuştur. Yaklaşık 124 yayınlanmış makale incelenmiş (1980-2006), ağır metal içeren atık suların iyileştirilmesi için en sık çalışılan ve geniş uygulama konusu olan iyon değiştiriciler ve membran filtrasyonu olmuştur. İyon değiştirme metodu ile başlangıç metal konsantrasyonu 100 mg/L olan atık sudan tamamen giderim sırasıyla Cd(II), Cr(III), Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) başarılabilmektedir. Bu sonuç ters osmoz ile karşılaştırılmıştır (200 mg/L başlangıç konsantrasyonu ile %99 Cd(II) iyonunun reddi). 1000mg/L den yüksek metal konsantrasyonu ile inorganik atık uygulamalarında en etkili yöntem kireç çökeltme olduğu görülmüştür. Metal içerikli atıksu çeşitlerini tüm iyileştirme maliyetleri; uygulanan prosese ve yerel şartlara bağlı olduğu önemli bir sonuçtur. Genel olarak inorganik kirlilikler için en uygun iyileştirme seçiminde anahtar etkenin; maliyet etkisi, teknik uygulanabilirliği ve işletme kolaylığı olarak belirtilmiştir.

Gürbüz (2006), Akdeniz' in Mersin sahilinde üreyen yeşil alglerden *Enteromorpha prolifera*' ya, bakır(II) ve nikel(II) iyonlarının biyosorpsiyon yöntemi ile gideriminin de optimum ortam koşulları belirlenerek; proseslere ait denge, kinetik ve termodinamik parametreler belirlenmiştir. Bakır(II) iyonlarının *Enteromorpha prolifera*' ya biyosorpsiyonunun da, optimum

başlangıç pH' sı 4,0, sıcaklık 25 °C ve başlangıç bakır(II) iyon derisimi 200 mg/L olarak saptanmıştır. Nikel(II) iyonlarının *Enteromorpha prolifera* biyosorpsiyonun da ise, başlangıç pH' sı 5,0, sıcaklık 30 °C ve başlangıç nikel(II) iyon derisimi 150 mg/L olarak belirlenmiştir. Optimum ortam koşullarında *Enteromorpha prolifera*'nın bakır(II) iyonlarını giderim kapasitesi 32 mg/g iken, nikel(II) iyonları için 40 mg/g olarak saptanmıştır. Bakır(II) iyonlarının ve nikel(II) iyonlarının *Enteromorpha prolifera*' ya biyosorpsiyonun da denge verilerinin Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson izoterm modellerine uygunluğu araştırılmıştır. Bakır(II) iyonlarının ve nikel(II) iyonlarının *Enteromorpha prolifera*' ya biyosorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci mertebeye kinetik modeli ile gösterebileceği belirlenmiş, giderimde tanecik içi difüzyon ve adsorpsiyonun etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca termodinamik parametrelerden entalpi değişimi, her iki metal biyosorpsiyonu için negatif bulunmuştur.

Babel ve arkadaşları (2006), toprak uygulamaları boyunca sulu çamurun olası sağlık riskini minimuma indirmek için lağım atığı çamurundan ağır metal giderimi için çeşitli metotları kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Bu çalışmada; kimyasal ekstraksiyon, biyolojik ekstraksiyon, elektrolitik geri kazanım (electroreclamation) ve süper kritik akış ekstraksiyonu (SFE) uygulamaları ile çamurdan ağır metal giderimin de kritik analiz yapılmış ve karşılaştırmalı özeti sunulmuştur. Bundan başka çamurdaki farklı formdaki ağır metallerin kolaylıkla filtre edilebilir olduğu bu çalışmada gösterilmiştir. Deneysel çalışmalar; farklı ekstraksiyon teknolojilerinin metal ekstraksiyon veriminde geniş bir alan ortaya koymaktadır. Biyolojik ekstraksiyonla karşılaştırıldığında Ni, Cr, Pb ve Cd giderimin de asit uygulamaları etkili olduğu görülmüştür (bazı çalışmalarda özellikle Cd için %100 giderime ulaşılmıştır). SFE yöntemi biyolojik ekstraksiyondan daha yüksek giderim sağlamıştır. Cu, Mn, Zn ve Ni metallerinin biyolojik ekstraksiyonla maksimum giderim verimine sırasıyla bakıldığında %91, %93, %96 ve %95 ile uygun bir proses olduğu görülüyor. SFE prosesinden de iyi sonuç almak mümkün. Elektrolitik geri kazanım yöntemi ile Mn gideriminde iyi sonuçlar alınmaktadır fakat asit uygulamaları ve biyolojik ekstraksiyona göre ikinci sırada yer almaktadır. Kompleks ajanların ve inorganik asitlerin kullanımından dolayı zıt çarpışmalar kimyasal ekstraksiyon için ilgileri organik asitlerin ekstraksiyon ajanı olarak kullanımına yönelmiştir çünkü bunların biyolojik bozunmaları ve hafif asidik ortamda metalleri giderme yetenekleri vardır üstelik az miktarda asit gerektirir. Biyolojik ekstraksiyon kimyasal ekstraksiyondan daha az maliyet ile yüksek metal ekstraksiyon sağlasa da doğal çevresel şartlarla mücadele etmede, havalandırma hızının dikkatli denetiminin gerekmesi ve sadece düşük katı çamur konsantrasyonlarına uygulanabilirliği gibi yetersizlikler bu prosesi

kısıtlayabilir. Elektrolitik geri kazanım teknolojisi yüksek enerji tüketimi ve çamurda uygulamalarının sınırlı olması nedeniyle kısıtlı bir teknolojidir. Diğer yandan SFE yöntemi; etkili metal ekstraksiyonu için uygun ligandların maliyeti ve prosesin karmaşıklığı ile kısıtlandırılmıştır. Bu iki yöntemde uygulamalarının başlangıç safhasında ve bundan dolayı ileriye yönelik temel uygulama çalışmalarına ihtiyaç vardır. Sonuç olarak çalışılan tüm iyileştirme çalışmalarının ortak avantajı; toprak uygulamaları için uygun seviyelerdeki çamurdan bazı metallerin gideriminin de ekstraksiyon yeterince etkili bir yöntem olduğu görülmüştür.

Pehlivan ve arkadaşları (2007), Ilgın ve Beyşehir kömürü kullanarak sulu çözeltilerden bakır (II), nikel(II) ve kurşun(II) gibi toksik metallerin sulu çözeltilerden giderimi çalışmışlardır. Çalışmada pH'ın, temas süresinin, metal konsantrasyonunun ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiştir. Çalışma sonunda en etkili metal giderim pH olarak 3,8-5,5 olarak saptanmış, düşük metal konsantrasyonlu sulu çözeltilerde bu yöntem etkili olduğu kanısına varılmış ve sıcaklık artışının denge sabitini az miktarda olsa düşürdüğü kanısına varılmıştır. Ayrıca Langmuir izotermi sorpsiyon sonuçları ile uygunluk göstermiştir.

3.4 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, gaz, buhar ve sıvıların adsorban 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 birçok yapıda çift tabaka oluşabilir. Çözeltide bulunan iyonlarla katı yüzey arasındaki çekim kuvveti çift tabakanın özel yapısını tayin eder. Buna göre birçok 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 diğ gazlardan nemin uzaklaştırılması, bazı endüstriyel gazlardan safsızlık ve kokuların giderilmesi ve hidrokarbon gazların fraksiyonlu adsorpsiyonu 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 diğere 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 $2-5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ 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 oluştuğu adsorpsiyondur. Aynı zamanda aktifleşmiş adsorpsiyon veya kemisorpsiyon adı da verilmektedir.

Kimyasal adsorpsiyonda aktivasyon enerjisi kimyasal tepkimenin ısısı 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, adsorban ile yüzey arasındaki elektriksel çekim ile olmaktadır. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorban ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar (Demir, 2005).

Bir adsorpsiyonun etkin hızı, bir veya daha fazla difüzyon adımı tarafından belirlenir. Bu adımlar tek bir adsorban taneciği için matematiksel olarak tanımlanmıştır. Çok sayıda tanecik ile doldurulmuş cihazın performansı, yerel taneciğe bağlı olmayıp, cihazın boyut ve tipi ile toplam proses düzenine bağlıdır. Performansı etkileyen parametreler şunlardır:

- Katı faza difüzyon (veya bir adsorban için adsorplanmış yüzey tabakasına difüzyon)
- Faz sınırlarındaki reaksiyon
- Akışkan taneciklerdeki (gözeneklere) difüzyon
- Adsorban taneciklerin dış yüzeyine akışkan fazdan kütle transferi
- Cihazdaki Karıştırma

Örneğin bir kolon çalışmasında akış hızına bağlı olarak akışkanın kolon cidarlarında ve merkezinde farklı geçiş hızına bağlı olarak akışkanın kolonun cidarlarında ve merkezinde

farklı geçiş hızının olması örnek verilebilir.

3.4.1 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonunun karşılaştırılması Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 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 sıfıra 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.

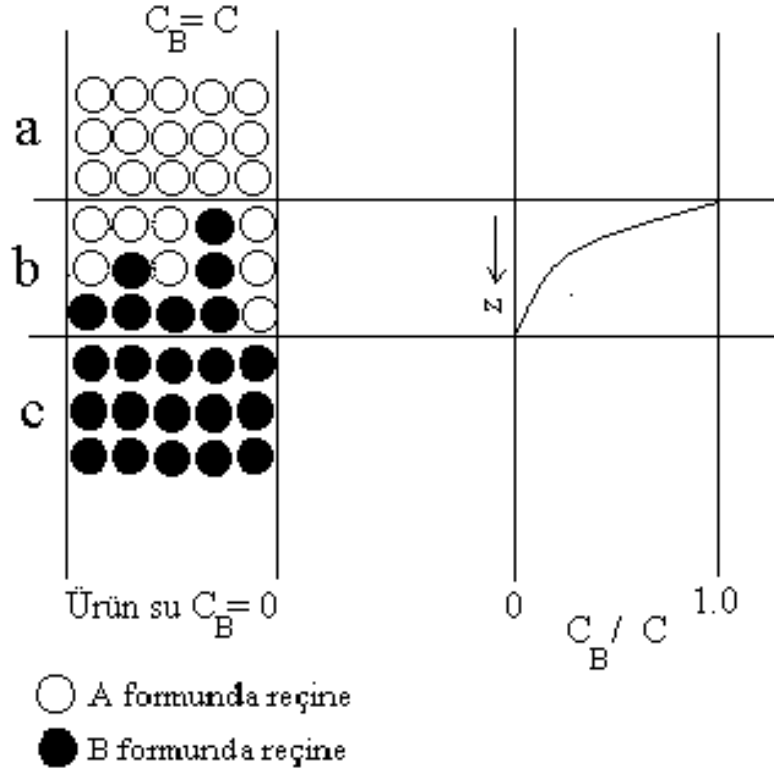
Bir diğerkriter ise adsorplanan madde miktarının sıcaklığa bağılılığıdır. Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan madde miktarı artan sıcaklıkla azalır. Proses basıncında normal kaynama noktasının üzerindeki sıcaklıklarda önemli miktarlarda fiziksel adsorpsiyon olmaz. Fakat kritik sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda bile önemli derecede kimyasal adsorpsiyon meydana gelir. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu ayırt etmeye yarayan bir başka kriter de spesifikliktir. Adsorplanan maddenin kısmi basıncının doyunluk buhar basıncına oranının yeterince yüksek olması şartı ile verilen bir gaz için fiziksel adsorpsiyon her yüzeyde oluşur, bu yüzden de spesifik değildir. Oysa kimyasal sorpsiyonunda katının yüzeyinde gerçekleşen bir kimyasal reaksiyon olduğundan kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi de reaktantların yapısına bağılıdır. Bu yüzden kimyasal sorpsiyon ancak adsorban ile adsorbant arasında bir kimyasal bağ teşkil edilerek gerçekleşir. Bu açıdan kimyasal sorpsiyon spesifikdir.

3.4.2 Adsorpsiyon deneylerinde kolon çalışmaları

Kolon işlemlerinde çıkış çözeltilisinin bileşimi ve bu bileşimin zamana göre değişimi, reçinenin formuna, kapasite ve çapraz bağlanma derecesine, işletme şartlarına, adsorbanın cinsine bağılıdır.

Örneğin bir BY elektrolitindeki B iyonlarının diğerk A iyonlarıyla yer değiştirmesi durumunu ele alalım. Prensi olarak B ile A iyonlarının yer değiştirmesi, A formundaki bir aktif karbonun çözeltiliyle dengeye ulaşması ile kademeli bir işlem halinde yapılabilir.

Bununla birlikte, çözeltideki B iyonları tamamen giderilmeden aktif karbon dengeye ulaşabilir. İyonlarının tamamen çözeltiden giderilmesi, ya aktif karbon miktarının artırılmasıyla veya dengeye ulaşan aktif karbon ile temas eden çözeltilinin sürekli olarak, her dengelenmeden sonra yeni bir miktar taze aktif karbon ile temas edilmesiyle mümkündür. Buna karşılık işlem, kolonda yapılırsa çözelti kolon içinden geçerken daima taze aktif karbon tabakası ile karşılaşacağından sürekli işlem haline gelecektir. Durum Şekil 3.5' de şematik olarak gösterilmiştir (Helfferich, 1962).



Şekil 3.5 Kolonda iyon değiştirme işleminin yürüyüşü (a: doymuş bölge, b: iyon değişim bölgesi, c: henüz doymamış bölge)

Söz konusu işlemi kolonda gerçekleştirdiğimiz takdirde, çözelti kolona ilk girdiği anda, tüm B iyonları A iyonları ile oldukça dar bir bölgede yer değiştirir ve bundan sonra yalnız AY içeren çözelti kolonun dibine doğru hareket eder. Çözelti beslemesi sürekli olarak yapıldığında, kolonun en üst bölgesindeki aktif karbon tabakası doygunluğa ulaşır ve bu doymuş tabaka aşağıya doğru hareket etmeye başlar. Bu tabaka belli bir süre sonra kolonun dibine iner ve çıkışta ilk B iyonları gözlenir. Bu noktaya dönüm noktası denir. Bu andan itibaren iyon değiştirme işleminin kesilerek AY çözeltisi ile rejenerasyon yapılması gerekir. Buradan kolonun toplam kapasitesinin, dönüm noktası kapasitesinden büyük olduğu sonucu çıkar. Dönüm noktası kapasitesi çalışma şartları yanında çıkış çözeltilisinden beklenen niteliğe de bağlı olduğundan, bu kapasite verildiğinde deney veya işletme şartları kesinlikle belirtilmelidir. Tüm iyon değiştirme işlemlerinde amaç kapasitenin mümkün olduğu kadar kullanılmasıdır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Hammaddeler

Deneyleerde adsorban olarak Cargill firmasından temin edilen CPG-LF kod numaralı granül ticari aktif karbon ve Marmara Bölgesi orijinli vişne (prunus cerasus) çekirdeklerinden üretilmiş VO kod numaralı aktif karbon (Dertli,2004) kullanılmıştır. Asit aktivasyonu yöntemi, TÜBİTAK MİSAG-223 numaralı ve “Farklı Aktivasyon Yöntemlerinin Aktif Karbon Özelliklerine Etkisi” isimli projede (Beker, 2004) bahsedildiği gibi aktif karbon numunelerinin ağırlıkça 1:3 oranında % 20’lik nitrik asit ile karıştırılıp geri soğutucu altında 363 K’de, 8 ve 12 saat süreyle kaynatılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal aktivasyon işleminde ise aktif karbon numuneleri 0,5M KCl elektrolit çözeltisi kullanılarak 298 K’de 3 saatlik çalışma periyodu ile aktive edilmiştir (Demir, 2005). Ayrıca, sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla 3 saatlik çalışma periyodunda 318 K ve 333 K sıcaklıklarında da aktivasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu işlemden sonra etüvde 383 K’de 24 saat kurutulan numuneler, ağzı kapalı kavanozlara alınarak, analizleri yapılmak üzere desikatörde saklanmıştır. Ticari aktif karbon ait özellikler Çizelge 4.1 de, vişne çekirdeğine ait özellikler Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Ticari Aktif Karbonun Özellikleri (Akikol, 2005)

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

Çizelge 4.2 Vişne çekirdeğinin elementel analizi (Dertli, 2004)

Element	Bileşim (% Ağırlık)
C	51.25
H	6.49
N	0.34

Kullanılan ticari aktif karbona ait numuneler sırasıyla TO (aktive edilmemiş ticari aktif

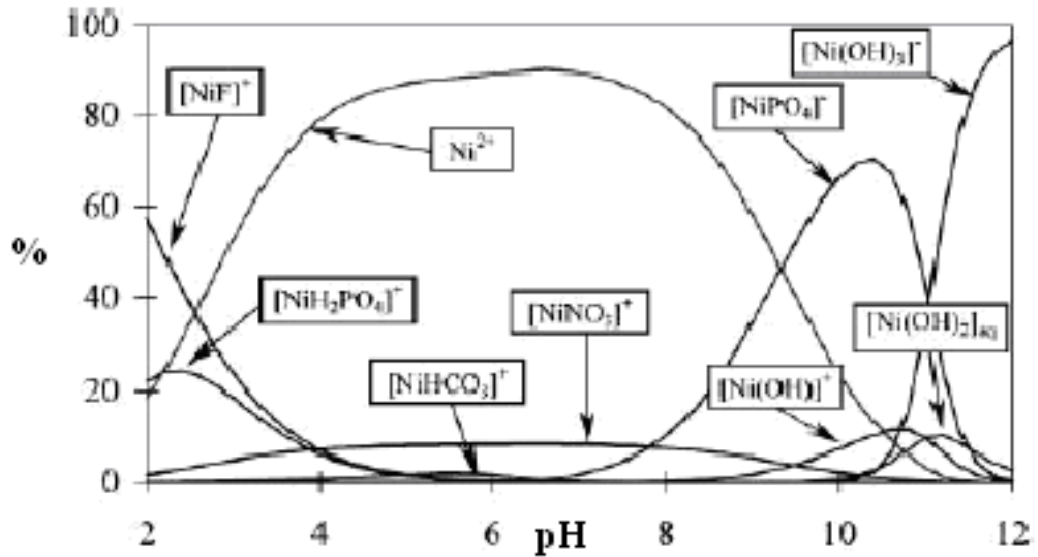
karbon), 8 ve 12 saat süreyle nitrik asit aktivasyonu uygulanmış numuneler, sırasıyla TA8 ve TA12, 3 saat elektrokimyasal aktivasyonu uygulanmış numune TE25-3 olarak isimlendirilmiştir. Aynı şekilde, vişne çekirdeğine ait numuneler ise VO (aktive edilmemiş vişne çekirdeği aktif karbonu), 8 ve 12 saat süreyle nitrik asit aktivasyonu uygulanmış numuneler, sırasıyla VA8 ve VA12, 3 saat elektrokimyasal aktivasyonu uygulanmış numune ise VE25-3 olarak isimlendirilmiştir.

4.2 Deneyleerde Kullanılan Kimyasallar ve Sarf maddeler

Deneyleerde kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır. Deneyleerde kullanılan tüm pipet ve balonjojeler kalibrasyonlu ve sertifikalıdır.

4.3 Kolon Çalışmasında Nikel Adsorpsiyon Deneyleerinin Yürütülmesi

Perrone ve arkadaşlarının 2001 yılında karbonat floroapatit ile nikel giderimi konusunda yaptığı çalışmada saptadıkları nikelin sulu ortamdaki formları incelendiğinde, çözeltilerde bulunan maksimum Ni (II) iyonunun %90 ile pH 7 civarında bulunduğu görülmüştür (Şekil 4.1).



Şekil 4.1 Nikelin farklı pH değerindeki türleri, $[Ni]_{top} = 10^{-3}$, KNO_3 0,1 M (Perrone vd., 2001)

Akikol (2005) tarafından yapılan çalışmada ise, 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 değerinin 5 olduğu görülmüştür.

Perrone vd. (2001) ve bugüne kadar bu konuda yapılan çalışmalar dikkate alınarak (Özer ve Özer (1998), Kadirvelu ve arkadaşları (2001), Hasar ve arkadaşları (2003), Park ve Kim (2004), Ting ve arkadaşları (2004), Villaescusa ve arkadaşları (2004), Erdoğan ve arkadaşları (2005), Pehlivan ve arkadaşları (2007), Demir (2005), Akikol (2005)), deneysel çalışmalar, Ni(II) iyonu adsorpsiyonunun yüksek olduğu pH 5’de gerçekleştirilmiştir.

pH 5’deki nikel(II) gideriminin yüksek olmasında etken faktörlerden biri nikelin %85 oranında Ni²⁺ halinde bulunmasıdır. Diğer bir etken faktör ise pH 3-6 arasında ortamda iyonize olmuş karboksil grupların varlığıdır. Karboksil gruplar ile nikel (II) iyonunun değişim mekanizması;



reaksiyonu ile ifade edilebilir.

Kolonda, sürekli yöntem ile Ni giderimi çalışması için iç çapı 1cm ve boyu 6cm olan, taban kısmında karbon partikülleri tutmak için yerleştirilmiş olan plastik filtre ve çözelti akışını ayarlamak üzere vana bulunan polietilenden yapılmış iyon değiştirici kolonu kullanılmıştır. Farklı aktivasyon yöntemleriyle hazırlanmış granüler aktif karbonlardan (TO, TA8, TA12, TE25-3, VO, VA8, VA12, VE25-3) her bir deney için 0.3 g tartılarak iyon değiştirme kolonuna yerleştirilmiştir. Numuneler kolona yerleştirilmeden önce kolon yarısına kadar saf su ile doldurulmuş ve aktif karbon numuneleri kolona yerleştirilmiştir. Daha sonra, kolonun üstü kapatılarak kolon alt üst edilmek suretiyle, kolon içindeki oluşabilecek hava kabarcıkları giderilmiş ve kolon içinde kanal oluşumu önlenmiştir. ISMATEC REGLO Analog markalı peristaltik pompa ile Ni(II) besleme çözeltisi kolona debisi 5 mL.dk⁻¹ debi ile beslenerek sürekli sistemde Ni(II) iyonunun sulu çözeltilerden aktif karbon kullanılarak giderilmesi incelenmiştir. ELDEX Universal Fraction Collector markalı fraksiyonlu toplayıcı cihazı ile ilk 30 tüp numune 10 mL, sonraki tüplerde toplanan numune miktarları 30 mL olarak kolondan çıkış çözeltileri toplanmış ve Ni(II) analizi yapılmıştır. Deney düzeneği Şekil 4.2’deki gibidir.



Şekil 4.2 Deney düzeneği

Kolona beslenen Ni (II) besleme çözeltisinin konsatrasyonu, $10 \text{ mg.L}^{-1} \text{ Ni}^{2+}$ iyon olacak şekilde $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve destile su kullanılarak hazırlanmıştır. Besleme çözeltisinin pH'ı 0,1N HCl - 0,1N NaOH çözeltileri kullanılarak 5'e ayarlanmıştır.

Toplanan numunelere sırasıyla Ni (II) analizi yapıldı ve bu analizlere sistem doygunluğa ulaşıncaya kadar devam edilmiştir.

4.4 Kolon Çalışmalarında Rejenerasyon Deneylerinin Yürütülmesi

Rejenerasyon işlemi adsorbanın geri kazanımı için özellikle ekonomik bakımdan önemli bir yer teşkil etmektedir. Bu amaçla; adsorpsiyon işlemlerinde doygunluk noktasına ulaşmış granüler vişne çekirdeği ve ticari aktif karbonun yeniden kullanılabilir hale getirilmesi için, rejenerasyon çalışmaları yapılmıştır.

Rejenerasyon işlemleri için; Ni(II) çözeltisi ile doygun hale gelmiş aktif karbonlar iyon değiştirme kolonuna yerleştirilmiştir. Rejenerasyonda kullanılan aktif karbon türleri ve

çözeltiler Çizelge 4.3'te verilmiştir. Çalışmada, sürekli sistemle kolonda doymuş ticari ve vişne çekirdeğine ait aktif karbonların rejenerasyonuna asit konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla ağırlıkça %5 ve %10 konsantrasyonlarda HCl rejeneran çözeltileri kullanılmıştır.

Çizelge 4.3 Rejenerasyonda kullanılan karbon numuneleri ve çözeltiler

Akif Karbon Numunesi	TO	TA12	VA12	VE25-3
Rejenerasyon Çözeltisi, HCl (%ağ.)	5	10	10	5

Pelstaltik pompa ile rejeneran çözeltisi $0.3 \text{ mL} \cdot \text{dk}^{-1}$ HCl besleme debisi ile kolondaki doymuş aktif karbon numunelerinden geçirilmiştir. Fraksiyonlu toplayıcı cihazı ile $0,3 \text{ mL} \cdot \text{dk}^{-1}$ olacak şekilde rejeneran çözeltileri toplanmıştır. Toplanan çözeltilere Ni(II) analizi yapılmıştır. Deney düzeneği Şekil 4.2'deki ile aynıdır.

4.5 Ni Analizi

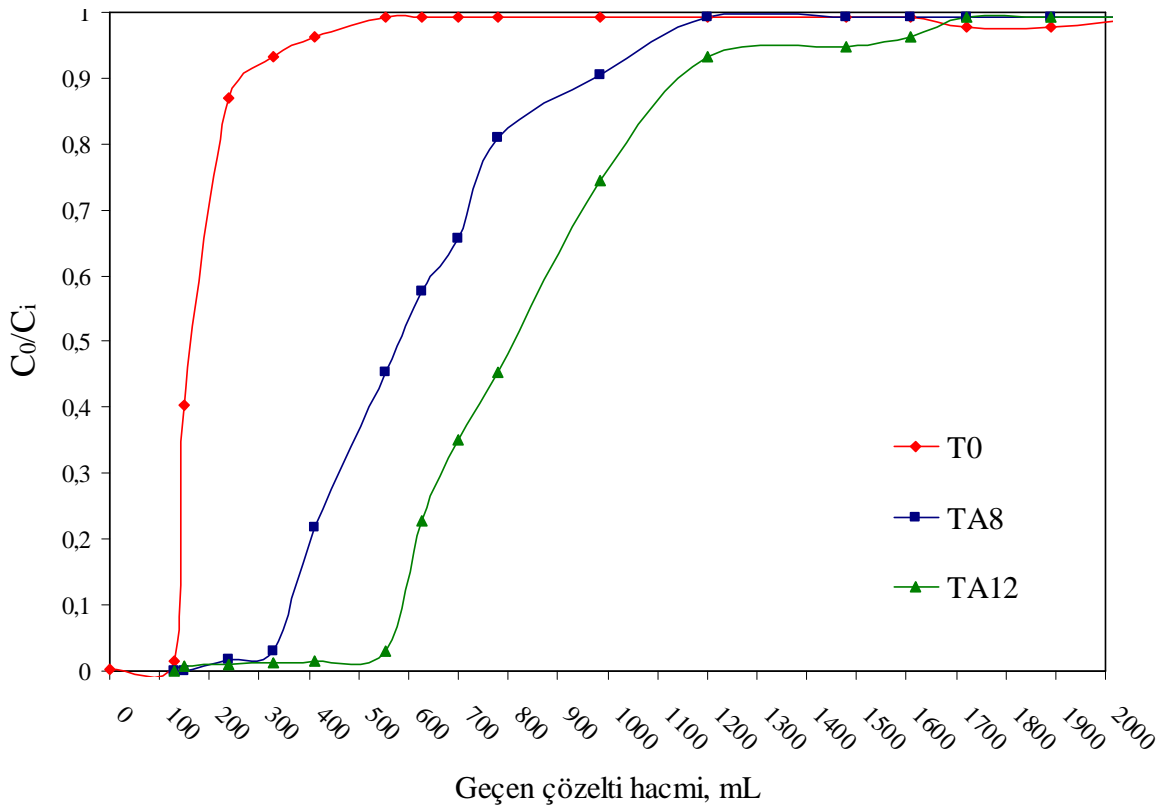
Numunelerin Ni analizi için numune çözeltilerinden 100 mL lik balon joje içerisine 10 mL alınarak sırasıyla 25mL 1,0 N HCl ve 5mL bromlu su eklenmiş ve su banyosunda soğutulmuştur. Daha sonra 10 mL konsantre NH_4OH ilave edilmiştir. 20mL dimetilglioksim reaktifi ve 20mL etil alkol eklendikten sonra saf 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). Ni (II) konsantrasyonları Analytic Jena Specord 40 UV markalı spektrofotometre cihazı kullanılarak belirlenmiştir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

5.1 Ticari Aktif Karbon ile Yapılan Ni(II) Adsorpsiyon Çalışmaları

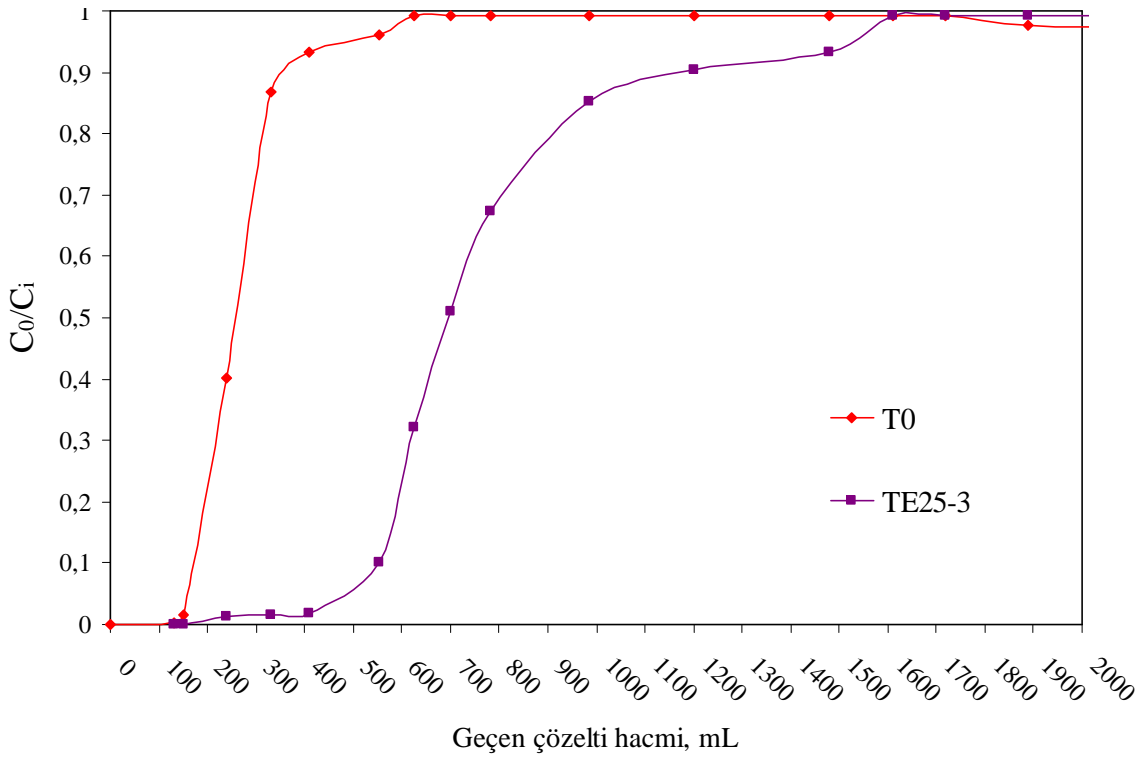
Aktive edilmemiş orijinal haldeki ticari aktif karbonun (TO) toplam iyon değişirme kapasitesi 0.263 meq/g, 8 saat (TA8) ve 12 saat (TA12) nitrik asit aktivasyonu ile aktive edilen ticari aktif karbonlar ve 3 saat süreyle 298 K'de elektrokimyasal aktivasyonu uygulanmış numunenin (TE25-3) toplam iyon değişirme kapasiteleri sırasıyla 1,629 meq/g, 2,759 meq/g ve 2,41 meq/g olarak saptanmıştır (Beker, 2004). TO, TA8, TA12 ve TE25-3 numuneleri ile pH = 5 de sulu çözeltilerden kesikli yöntemle Ni(II) giderme sırasıyla 0,12 meq/g, 0,296 meq/g, 0,41 meq/g ve 0,41 meq/g olarak gerçekleşmiştir (Akikol, 2005).

Şekil 5.1'de TO, TA8 ve TA12 karbonları üzerinden pH=5'te geçen çözeltinin hacmine karşılık giderilen nikel (II) iyonuna ait konsatrasyon değerleri verilmiştir.



Şekil 5.1 Nitrik asit aktivasyonu ile aktive edilen ticari aktif karbonlar ile Ni(II) giderimi

Şekil 5.1'den de görüldüğü gibi kolon çalışmalarında orijinal haldeki ticari aktif karbon (TO) için ilk dönüm noktası 130 mL Ni(II) çözeltisi geçtikten sonra gerçekleştiği halde, TA8 numunesi için 260 mL ve TA12 numunesi için ise 554 mL çözelti geçirildiğinde gerçekleşmektedir. Dönüm noktalarının gerçekleştiği hacimlerin farklı olması nitrik asit aktivasyon süresi ile ilişkilidir. Çünkü, nitrik asit aktivasyonu süresi arttıkça karboksilik gruplarının artması ile numunenin katyon tutma kapasitesi artmaktadır. Yapılan bu deneysel çalışmada aktif karbon numunelerinin adsorpsiyon değerleri karşılaştırıldığında en yüksek Ni(II) iyonu gideriminin TA12'de gerçekleştiği görülmektedir. Bu sonuç daha önce yapılan kesikli sorpsiyon çalışmaları ile de uyumludur (Beker 2004 ve Akikol 2005).



Şekil 5.2 Elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen ticari aktif karbon ile Ni(II) giderimi

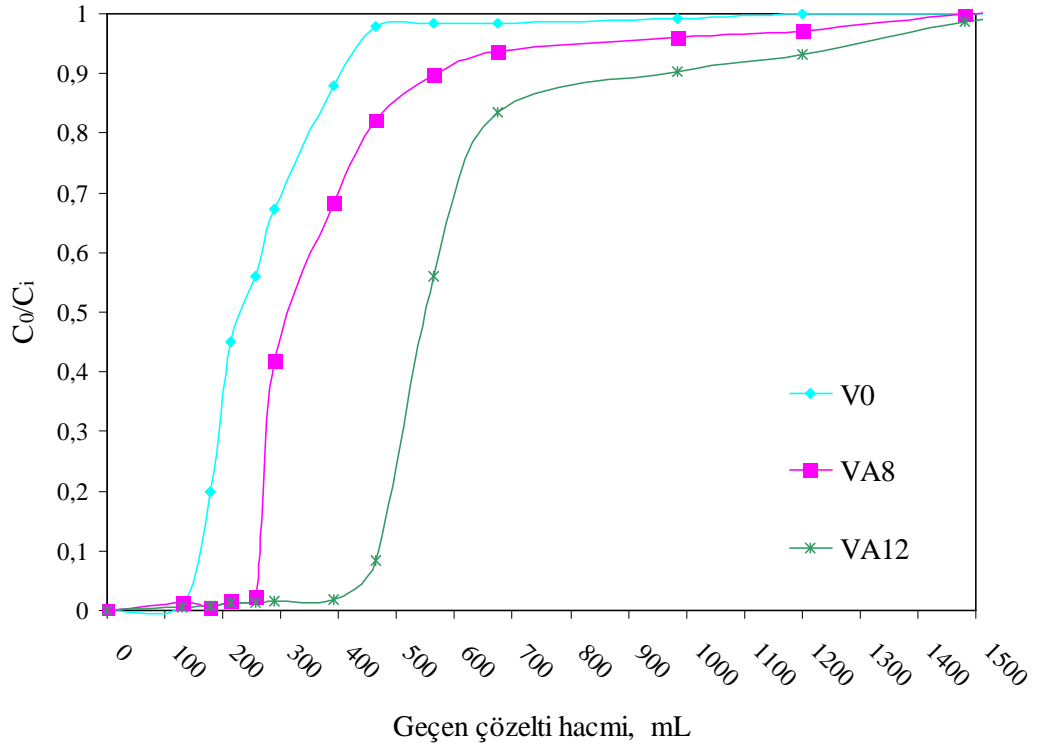
Şekil 5.2'den de görüldüğü gibi kolon çalışmalarında orijinal haldeki ticari aktif karbon (TO) için ilk dönüm noktası 130 mL Ni(II) çözeltisi geçtikten sonra gerçekleştiği halde, TE25-3 numunesi için 410 mL olarak gerçekleşmiştir. Bu durumun nedeni, elektrokimyasal aktivasyon sayesinde karboksilik gruplarının artması ile numunenin katyon tutma kapasitesi artmaktadır. Bu sonuç daha önce yapılan kesikli sorpsiyon çalışmaları ile de uyumludur (Beker 2004 ve Akikol 2005).

Beker (2004) tarafından yapılan kesikli sorpsiyon çalışmalarında da TA12 ve TE25-3'ün Ni(II) iyonunun giderme kapasiteleri birbirine çok yakın değerler olarak bulunurken (sırasıyla 2,759 meq/g ve 2,41 meq/g); Akikol (2005) tarafından bu numunelerin kapasiteleri aynı olarak (0,41 meq/g) bulunmuştur. Şekil 5.1 ve 5.2'den görüldüğü gibi TE25-3 ile TA12 karbonlarının sorpsiyon eğrilerinin büyük ölçüde benzerlik göstermesi de bahsedilen bu çalışmaları destekler niteliktedir. Uygulaması nispeten daha yeni olan elektrokimyasal aktivasyon yöntemi ve çok bilinen bir yöntem olan nitrik asitle aktivasyon yöntemleri kullanılarak üretilen aktif karbonlar kıyaslandığında, nitrik asit aktivasyonunun nikel (II) sorpsiyonunda daha büyük kapasiteye sahip olduğu sonucu çıkarılmıştır.

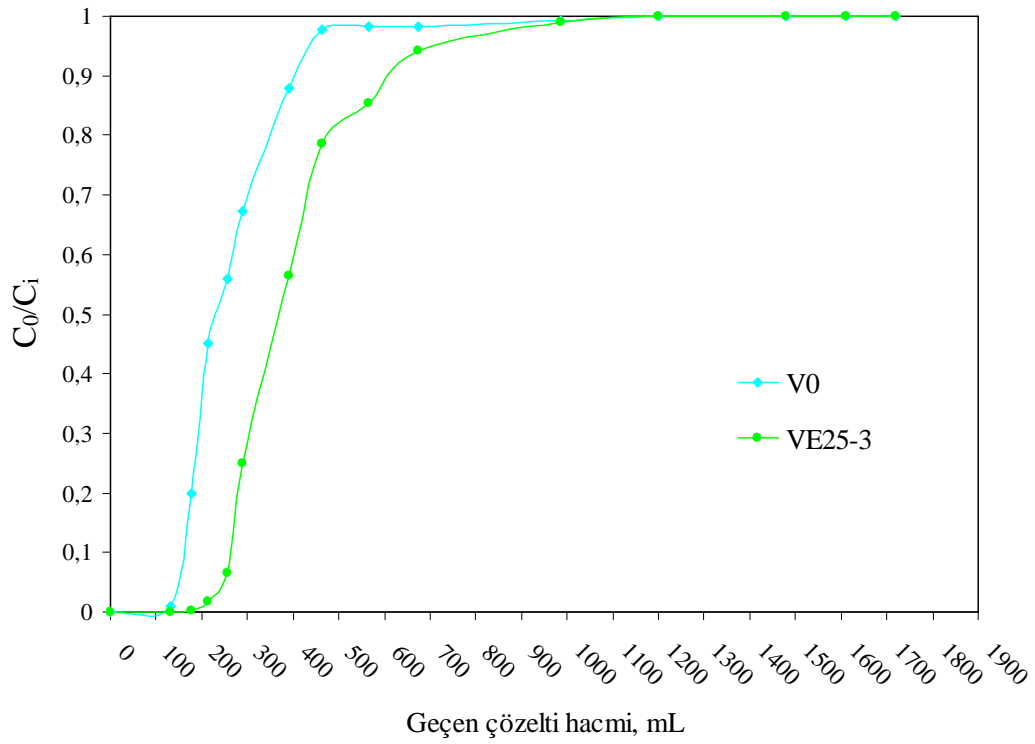
5.2 Vişne Çekirdeği Aktif Karbonları İle Yapılan Ni(II) Adsorpsiyon Çalışmaları

Aktive edilmemiş orijinal haldeki vişne çekirdeğinden üretilen aktif karbonun (VO) toplam iyon değiştirme kapasitesi 0.1720 meq/g, 8 saat (TA8) ve 12 saat (TA12) nitrik asit aktivasyonu ile aktive edilen ticari aktif karbonlar ve 3 saat süreyle 298 K'de elektrokimyasal aktivasyonu uygulanmış numunenin (TE25-3) toplam iyon değiştirme kapasiteleri sırasıyla 0,49 meq/g, 0,818 meq/g ve 0,3235 meq/g olarak saptanmıştır (Demir, 2005).

Şekil 5.3'de VO, VA8 ve VA12 karbonları üzerinden pH=5'te geçen çözeltinin hacmine karşılık giderilen nikel (II) iyonuna ait konsantrasyon değerleri verilmiştir. Şekil 5.3'den de görüldüğü gibi kolon çalışmalarında orijinal haldeki ticari aktif karbon (VO) için ilk dönüm noktası 130 mL Ni(II) çözeltisi geçtikten sonra gerçekleştiği halde, VA8 numunesi için 250 mL ve VA12 numunesi için ise 400 mL çözelti geçirildiğinde gerçekleşmektedir. Dönüm noktalarının gerçekleştiği hacimlerin farklı olması nitrik asit aktivasyon süresi ile ilişkilidir. Çünkü, nitrik asit aktivasyon süresi arttıkça karboksilik gruplarının artması ile numunenin kation tutma kapasitesi artmaktadır. Yapılan bu deneysel çalışmada aktif karbon numunelerinin adsorpsiyon değerleri karşılaştırıldığında en yüksek Ni(II) iyonu gideriminin VA12'de gerçekleştiği görülmektedir. Bu sonuç daha önce yapılan kesikli sorpsiyon çalışması ile de uyumludur (Demir, 2005).



Şekil 5.3 Asit aktivasyonlu vişne çekirdeği esaslı aktif karbon ile Ni(II) giderimi



Şekil 5.4 Elektrokimyasal aktivasyonlu vişne çekirdeği esaslı aktif karbon ile Ni(II) giderimi

Şekil 5.4'den de görüldüğü gibi kolon çalışmalarında orijinal haldeki ticari aktif karbon (VO) için ilk dönüm noktası 130 mL Ni(II) çözeltisi geçtikten sonra gerçekleştiği halde, VE25-3 numunesi için 210 mL olarak gerçekleşmiştir. Bu durumun nedeni, elektrokimyasal aktivasyon sayesinde karboksilik, alkol ve fenol gruplarının artması ile numunenin katyon tutma kapasitesi artmaktadır. Bu sonuç daha önce yapılan kesikli sorpsiyon çalışmaları ile de uyumludur (Demir,2005).

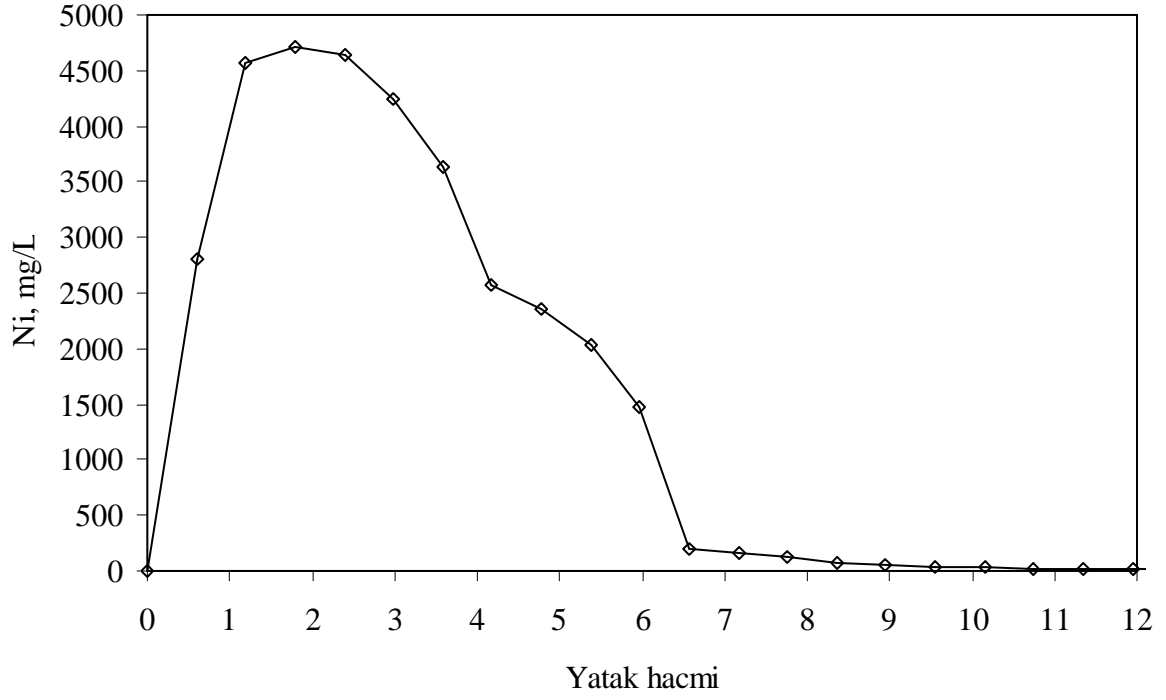
Yapılan bu deneysel çalışmadan vişne çekirdeğinden üretilen aktif karbon numunelerinin nitrik asit aktivasyonunun nikel (II) sorpsiyonunda elektrokimyasal aktivasyona göre daha büyük kapasiteye sahip olduğu sonucu çıkarılmıştır.

5.3 Rejenerasyon

Rejenerasyon işlemleri, Ni(II) çözeltisi ile doymuş hale gelmiş olan TA12, TO, VE25-3 ve VA12 aktif karbon numunelerine uygulanmıştır. Rejenerasyon işlemleri sırasında toplanan rejeneran çözeltilerinin nikel konsantrasyonuna ait bilgiler yatak hacmine bağlı olarak Şekil 5.5, Şekil 5.6, Şekil 5.7 ve Şekil 5.8'de verilmiştir.

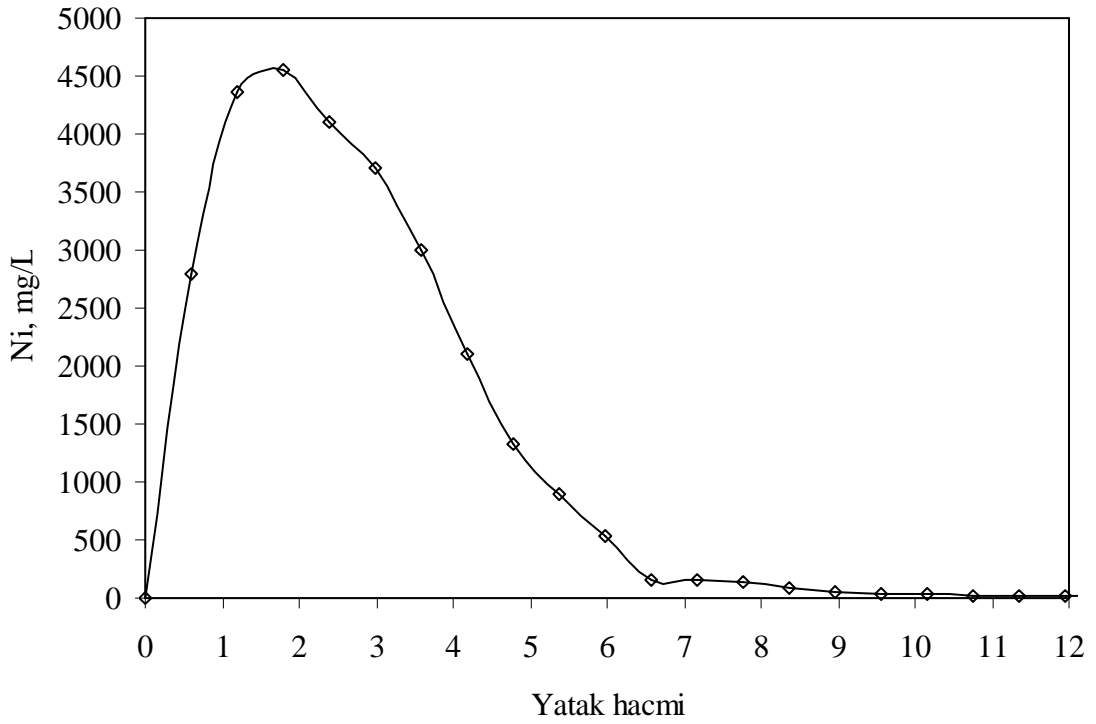
Şekil 5.5 ve Şekil 5.6 da görüldüğü gibi, %10 HCl kullanılarak yapılan rejenerasyonlarda hem ticari ve hem de vişne çekirdeği esaslı aktif karbon numuneleri için nikel giderme yaklaşık 1. yatak hacminde başlamaktadır.

Bir yatak hacmi rejeneran geçirildiğinde, nikel konsantrasyonu TA12 numunesi için 4.500 mg.L⁻¹ (Şekil 5.5) ulaşırken VA12 numunesi için 4.300 mg.L⁻¹ düzeyine (Şekil 5.6) ulaşmıştır. Nikelin karbon numunesi üzerinden büyük ölçüde giderilmesi her iki numune için de hemen hemen aynıdır (yaklaşık 6,5 yatak hacmi).



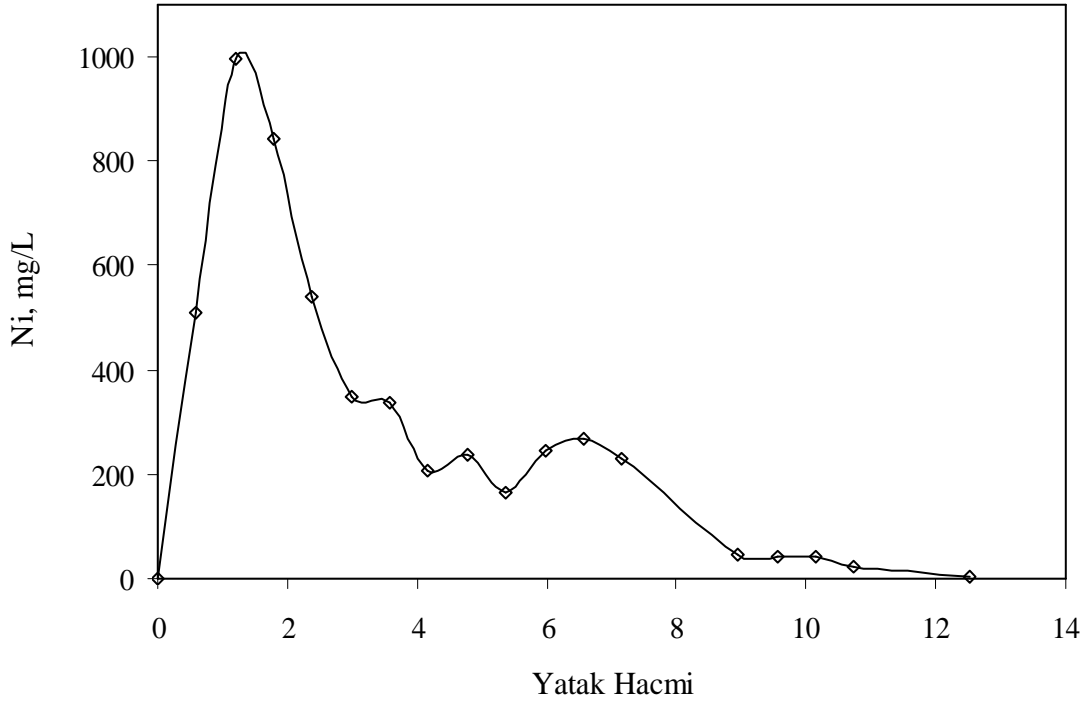
Şekil 5.5 Doymuş TA12 numunesine ait %10 HCl rejenerasyonu

Karbon numunelerinin farklı orijinli olmasının rejenerasyona etkisi Şekil 5.5 ve Şekil 5.6'da açıkça görülmektedir. Bu değerler yakın olmasına karşın TA12 karbonundan nikel kademeli bir şekilde desorbe edilirken, nikelin çoğu 4 yatak hacmine kadar hızlı bir şekilde, kalan kısmı ise yavaşça desorbe edilmiştir. VA12 numunesinde ise yaklaşık 5 yatak hacmine kadar nikelin büyük miktarı desorbe edilmiştir.

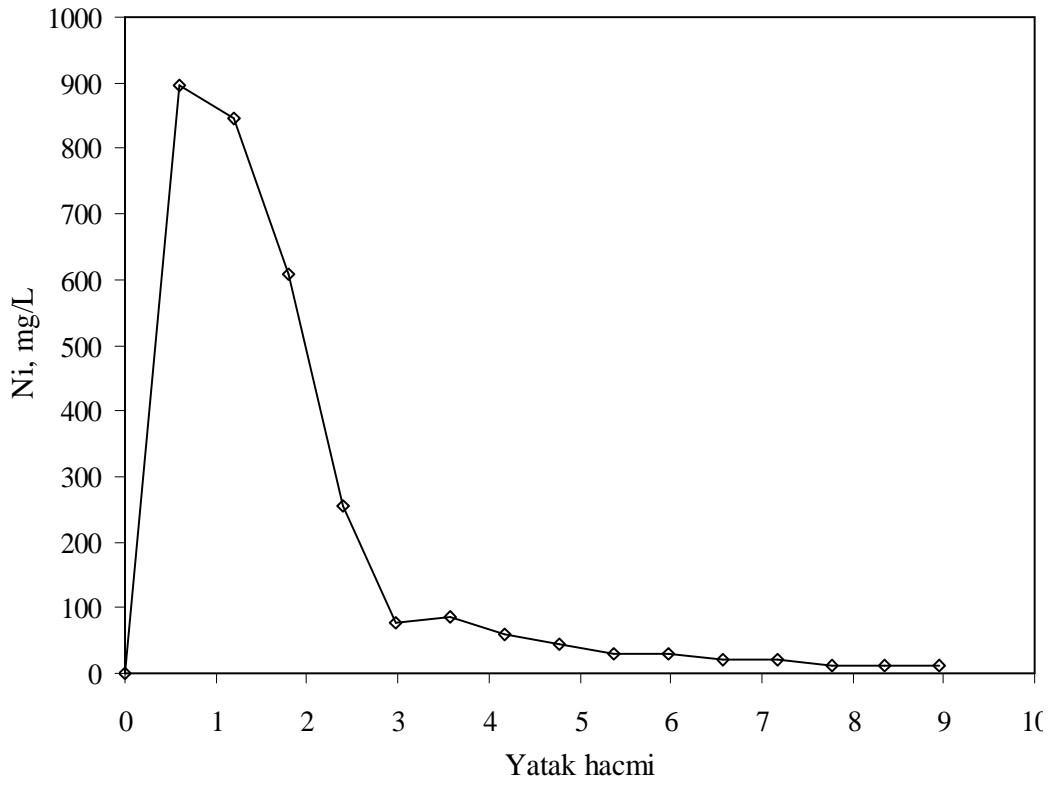


Şekil 5.6 Doymuş VA12 numunesine ait %10 HCl rejenerasyonu

Şekil 5.7 ve Şekil 5.8’de görüldüğü üzere %5 HCl kullanılarak yapılan rejenerasyonlarda hem ticari ve hem de vişne çekirdeği esaslı aktif karbon numuneleri için nikel giderme yaklaşık 1. yatak hacminde başlamaktadır. Bir yatak hacmi rejeneran geçirildiğinde, nikel konsantrasyonu TO numunesi için 1.000 mg.L^{-1} (Şekil 5.5) iken VE25-3 numunesi için 900 mg.L^{-1} düzeyinde (Şekil 5.6) olmaktadır. Nikelin karbon numunesi üzerinden büyük ölçüde giderilmesi her iki numune için de hemen hemen aynıdır (yaklaşık 9 yatak hacmi). Bu değerler yakın olmasına karşın TO karbonundan nikel kademeli bir şekilde desorbe edilirken, nikelin çoğu 4 yatak hacmine kadar hızlı bir şekilde, kalan kısmı ise yavaşça desorbe edilmiştir. VE25-3 numunesinde ise yaklaşık 3 yatak hacmine kadar nikelin büyük miktarı desorbe edilmiştir.



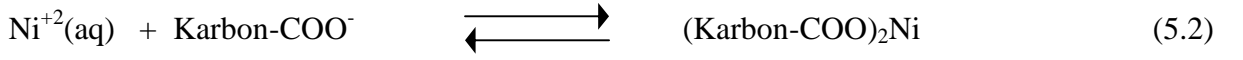
Şekil 5.7 Doymuş TO numunesine ait %5 HCl rejenerasyonu



Şekil 5.8 Doymuş VE25-3 numunesine ait %5 HCl rejenerasyonu

Asit çözeltilisinin konsantrasyonu arttıkça pH değeri azalır bu durum karbon yüzeyindeki karboksilik fonksiyonel grubunun üzerindeki Ni(II) metal iyonunun kolaylıkla ayrışıp hidrojenle yer değişmesine olanak sağlar (Pehlivan,2007).

Ni(II) iyonunun denge reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



6. SONUÇ VE ÖNERİLER

HNO₃ asit ve elektrokimyasal aktivasyon metotları kullanılarak farklı sürelerde aktifleştirilmiş ticari ve vişne çekirdeği aktif karbonları kullanılarak, sürekli kolon sistemleri ile sulu çözeltilerden Ni(II) iyonu giderimi ve dört farklı doymuş karbonların sürekli kolon sisteminde rejenerasyonunda asit konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Çalışmanın sonuçları genel olarak aşağıda özetlenmiştir.

- 1) Uygulaması literatürde yeni olan elektrokimyasal aktivasyon yöntemi ve çok bilinen bir yöntem olan nitrik asitle aktivasyon yöntemleri kullanılarak üretilen aktif karbonlar ile pH 5'te gerçekleştirilen Ni(II) sorpsiyon çalışmalarında nitrik asit aktivasyonunda adsorpsiyonunun daha fazla olduğu sonucu çıkarılmıştır. Ancak, elektrokimyasal aktivasyonda nitrik asit aktivasyonuna göre daha düşük sıcaklıkta ve asit kullanmadan kısa sürede aktif karbonun bir iyon değiştirici haline gelmesinin önemini de vurgulamak gerekmektedir. Buna ilave olarak; adsorpsiyon kapasitesinin aktivasyon süresiyle ilişkili olduğu ve bu sürenin artması ile adsorpsiyonun arttığı deneysel sonuçlardan oluşturulan adsorpsiyon grafiklerinden gözlenmiştir.
- 2) Çalışmada, sürekli sistemle kolonda nikel (II) iyonu ile doymuş aktif karbonların rejenerasyonuna ağırlıkça %5 ve %10'luk HCl asit konsantrasyonunun etkisi de incelenmiştir ve en iyi desorpsiyonun %10 HCl rejenerant ile gerçekleştiği gözlenmiştir. Asit çözeltilisinin konsantrasyonu arttıkça pH değeri azalır bu durumun karbon yüzeyindeki hidroksil, karboksil, fenol, metoksil gibi fonksiyonel grupların üzerindeki Ni(II) metal iyonunun kolaylıkla ayrışıp hidrojenle protonlaşmasından kaynaklandığı tespit edilmiştir. Ancak ileriki çalışmalarda karbon türü de göz önünde tutularak desorpsiyon işlemlerinde asit konsantrasyonunun etkisi incelenebilir. Ayrıca bu çalışmada, vişne çekirdeğinden üretilmiş aktif karbonun doğal bir ürün olduğu, yeniden rejener edilebildiği ve iyi bir sorpsiyon malzemesi olduğu görülmüştür.
- 3) Sürekli sistemde kolon çalışması; pahalı bir adsorban kullanmak gerektiğinde veya saflaştırmanın çok yüksek olması istenen durumlarda maliyeti azaltmak için kullanılabilir. Örneğin içerisinde süspansiyon halinde veya koloidal halde dağılmış katı madde bulunan hallerde akışkan öncelikle bir kum filtre veya ucuz adsorban üzerinden geçirilerek daha sonra kullanılacak olan pahalı adsorban yüzeylerinin dağılmış katı taneciklerle işgal edilmesinin önüne geçilebilir. Bu şekilde kabaca arıtılmış akışkan daha ileri düzeyde arıtım için özel adsorbana gönderilebilir.

- 4) Aktif karbon üretimi için gerekli hammaddeler kolaylıkla elde edilebilir veya her zaman bulunabilir nitelikte olup, gıda işleme proseslerinden de işlem artığı olarak fazla miktarda ve topluca çıkmaktadır. Bu maddelerin yakacak olarak kullanılmalari 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

- Addoun, A., Dentzer, J., Ehrburger, P., (2002), “Porosity of Carbons Obtained by Chemical Activation: Effect of the Nature of the Alkaline Carbonates”, *Carbon*, 40:1140-1143.
- 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*, 79 (1-2):117-131.
- Akçin, N., (2004), “Su Matrikslerinde Ağır Metal Zenginleştirilmesinde Yeni Bir Metod Geliştirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Akikol, İ, (2005) “Farklı Aktivasyon Yöntemleriyle Geliştirilen Aktif Karbonlar İle Sudan Ağır Metal Giderimi” Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- APHA, (1989), “Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater”, 17th Ed., American Public Health Association, Washington DC.
- Babel, S., Dacera, D., (2006) “Heavy metal removal from contaminated sludge for land application:A review”, *Waste Water Management*, 26(9): 988-1004.
- Beker, Ü., Duranoğlu, D., Kalpaklı, Y., (2004), “Farklı Aktivasyon Yöntemlerinin Aktif Karbon Özelliklerine Etkisi”, TÜBİTAK-MİSAG-Proje No : 223.
- Bosco, S. M. D., Jimenez, R. S., Carvalho, W. A., (2005), “Removal of Toxic Metals From Wastewater by Brazilian Natural Scolecite”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 281: 424-431.
- Chubar, N., Carvalho, J. R., Correia, M. J. N., (2004), “Cork Biomass as Biosorbent for Cu(II), Zn(II) and Ni(II)”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 230: 57–65.
- Çokadar, H., İleri, R., Ateş, A., İzgi, B., (2003), “Nikel(II) İyonunun Sulu Ortamdan Granül Aktif Karbon (GAK) ile Giderilmesi” *Çev-Kur*, 44(2): 38-42.
- Demir, R., (2005), “Vişne Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbon ile Sudan Nikel Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, 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: 35–56
- Dertli, H., (2004), “Farklı Aktivasyon Yöntemlerinin Aktif Karbon Özelliklerine Etkisi”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Donat, R., Akdoğan, A., Erdem, E., Çetişli, H., (2005), “Thermodynamics of Pb (II) and Ni (II) Adsorption Onto Natural Bentonite From Aqueous Solutions”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 286(1): 43-3.
- Dubin, M.M., Plavnik, G.M., Zaverina, E.F., (1964), “ Integrated Study of the Porous Structure of Activated Carbons From Carbonized Sucrose”, *Carbon*, 2: 261-265.
- Erdoğan, S., Önal, Y., Akmil-Başar, C., Bilmez-Erdemoğlu, S., Sarıcı-Özdemir, Ç., Köseoğlu, E., İçduygu, G., (2005), “Optimization of Nickel Adsorption From Aqueous

Solution by Using Activated Carbon Prepared From Waste Apricot by Chemical Activation”, Applied Surface Science, Basımda.

Gürbüz, M.Ö., (2006) "Bakır(II) ve Nikel(II) İyonlarının *Enteromorpha prolifera*'ya Biyosorbsiyonunda Denge, Kinetik ve Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi.

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., (2003), "Adsorption of Nickel(II) From Aqueous Solution onto Activated Carbon Prepared From Almond Husk", Journal of Hazardous Materials B, 97: 49-57.

Helfferich, F., (1962), "Ion Exchange", Mc-Graw Hill Book Company, New York, ABD.

Ipek, U., (2005), "Removal of Ni (II) and Zn (II) From an Aqueous Solution by Reverse Osmosis", Desalination, 174:161-169

Kadirvelu, K., (2002), "Activated carbon prepared from biomass as adsorbent: elimination of Ni(II) from aqueous solution", Bioresource Technology, 81(1): 87-90.

Kirk Othmer (1971), "Encyclopedia of Chemical Technology", M. Dekker Inc., New York, 2: 880-920.

Kobyas, B., Demirbaş, E., Şentürk, E., İnce, M., (2005), "Adsorption of Heavy Metal Ions From Aqueous Solutions by Activated Carbon Prepared From Apricot Stone", Bioresource Technology, 96: 1518-1521.

Kurniaw, A.T, Chan, G.Y.S., Lo, W.H, Babel, S., (2006), "Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals", Chemical Engineering Journal 118: 83-98.

Lillo-Rodenas, M.A., (2002), "Understanding Chemical Reactions Between Carbons and NaOH and KOH an Insight Into the Chemical Activation Mechanism", Carbon, 41: 267-275.

M. Emre, (2000), "Nikelli Ve Nikelsiz Altın Alaşımlarının Geniş Bir Bileşim Aralığında Fiziksel, Kimyasal, Mekanik Ve Alerjen Özelliklerinin Belirlenmesi", Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.

Özer, A., Özer, D., (1998), "Nikel (II) İyonlarının İki Kademeli Kesikli Kaptan Cladophora Crispaya ile Giderilmesi", Tr. J. of Engineering and Environmental Science, 22: 305-313.

Patrick, P.J., (1995) "Porosity in Carbons", Edward Arnold, ISBN: 0340544732, 8: 209-253, Great Britain.

Pehlivan, E., Arslan, G., (2007), "Removal of metal ions using lignite in aqueous solution-Low cost biosorbents", Fuel Processing Technology, 88(1):99-106.

Periasamy, K., (1995), "Removal of Nickel (II) From Aqueous Solution and Nickel Plating Industry Wastewater Using an Agricultural Waste: Peanut Hulls", Waste Management, 15(1): 63-69.

Perrone, J., Fourest, B., Giffaut, E., (2001), "Sorption of Nickel on Carbonate Fluoroapatites" 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.

Sheng, X.P., Ting, Y.P., Chen, J.P., Hong, L., (2004), "Sorption of lead, copper, cadmium, zinc and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms", *Journal of Colloid and Interface Science* 275: 131-141

Shukla, S. S., Yu, L. J., Dorris, K. L., Shukla, A., (2005), "Removal of Nickel From Aqueous Solutions by Sawdust", *Journal of Hazardous Materials*, 121: 243-246.

Strelko, V. Jr., Malik, D. J., Streat, M., (2002), "Characterization of the Surface of Oxidised Carbon Adsorbents", *Carbon*, 40: 95-104.

Tai, M.H., Saha, B., Streat, M., (1999), "Characterisation and Sorption Performance of a Hypersol-Macronet Polymer and an Activated Carbon", *Reactive & Functional Polymer* 41: 149-161.

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.

Yan, G., Viraraghavan, T., (2003), "Heavy Metal Removal From Aqueous Solution by Fungus *Mucor rouxii*", *Water Research*, 37: 4486-4496.

Yavuz, Ö., Altunkaynak, Y., Güzel, F., (2003), "Removal of Copper, Nickel, Cobalt and Manganese From Aqueous Solution by Kaolinite", *Water Research*, 37(4): 948-952.

Yurlova, L., (2002), "Removal of Ni (II) İons From Wastewater by Micellar-Enhanced Ultrafiltration", *Desalination*, 114(1-3): 255-260.

Zouboulis A. I., Matis K. A., Lazaridis N.K., Hancock I.C., (2003), 'Sorption flotation for metal ions recovery', *International Journal of Mineral Processing*, 70(1-4): 99-108.

İNTERNET KAYNAKLARI

[1] www.kimyaevi.org

[2] <http://www.epa.gov/ogwdw/dwh/t-ioc/nickel.html>

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi: 29.08.77

Doğum yeri: Malatya

Lise: 1991-1994 GÜNGÖREN İZZET ÜNVER LİSESİ

Lisans: 1996-2001 YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ KİMYA METALURJİ FAK.
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ

Yüksek Lisans: 2005-2007 YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜH. ANA BİLİ DALI

Çalıştığı kurum

2001-2003 Prestij Giyim Ltd.Şti.