

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**VIŞNE ÇEKİRDEĞİNDEN ÜRETİLEN AKTİF  
KARBON İLE SUDAN NİKEL GİDERİMİ**

**Kimya Mühendisi Rezan DEMİR**

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

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

168396

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ülker BEKER**

**Jüri Üyesi: Prof. Dr. Göksel AKÇIN**

**Jüri Üyesi: Yrd. Doç. Dr. İlknur KÜÇÜK**

**İSTANBUL, 2005**

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ .....	v
KISALTMA LİSTESİ .....	vi
ŞEKİL LİSTESİ .....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ .....	ix
ÖNSÖZ.....	x
ÖZET.....	x
i	
ABSTRACT .....	xii
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 .....	5
2.3 Aktif Karbon Formları .....	7
2.4 Aktif Karbon Üretimi .....	7
2.4.1 Aktivasyon Teknikleri .....	7
2.4.1.1 Fiziksel Aktivasyon .....	8
2.4.1.2 Kimyasal Aktivasyon.....	8
3. NİKEL ve ÖZELLİKLERİ.....	10
3.1 Nikelin Eldesi .....	10
3.2 Nikelin Kullanım Alanları .....	11
3.3 Nikelin Reaksiyonları .....	11
3.4 Nikelin İnsan Sağlığına ve Çevreye Etkileri .....	11
3.5 Nikel Giderimi Konusunda Yapılan Çalışmalar.....	12
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	16
4.1 Hammaddeler.....	16
4.2 Aktivasyon Yöntemleri.....	16
4.2.1 Deneylerde Kullanılan Kimyasallar .....	16
4.2.2 Aktivasyon Deneyleri .....	17

4.2.2.1	Nitrik Asit (HNO <sub>3</sub> ) Aktivasyonu .....	17
4.2.2.2	Elektrokimyasal Aktivasyon.....	17
4.3	Karakterizasyon Deneyleri .....	18
4.3.1	Elementel Analiz .....	18
4.3.2	Yüzey Alanı (BET) Ölçümleri.....	18
4.3.3	Gözenek Büyüklüğü (Porozite) Ölçümleri .....	19
4.3.4	FT-IR .....	20
4.3.5	Boehm's Titrasyonu.....	20
4.3.6	pH Titrasyonu .....	21
4.3.7	Zeta Potansiyeli .....	22
4.4	Adsorpsiyon Deneyleri .....	23
4.4.1	Adsorpsiyon.....	23
4.4.2	Adsorpsiyon İzotermi .....	25
4.4.2.1	Langmuir İzotermi .....	25
4.4.2.2	Freundlich İzotermi .....	28
4.4.3	Nikel Sorpsiyon Deneylerinin Yürütülmesi .....	29
4.4.4	Ni Analizi.....	30
5.	DENEYSEL ÇALIŞMALARIN DEĞERLENDİRİLMESİ .....	31
5.1	Elementel Analiz .....	31
5.2	Yüzey Alanı (BET).....	31
5.2.1	Nitrik Asit Aktivasyonu.....	31
5.2.2	Elektrokimyasal Aktivasyon.....	32
5.3	Gözeneklilik (Porozite).....	32
5.3.1	Nitrik Asit Aktivasyonu.....	32
5.3.2	Elektrokimyasal Aktivasyon.....	33
5.4	FT-IR .....	34
5.4.1	Nitrik Asit Aktivasyonu.....	34
5.4.2	Elektrokimyasal Aktivasyon.....	35
5.5	Boehm's Titrasyonu.....	36
5.5.1	Nitrik Asit Aktivasyonu.....	36
5.5.2	Elektrokimyasal Aktivasyon.....	37
5.6	pH Titrasyonu .....	38
5.6.1	Nitrik Asit Aktivasyonu.....	38
5.6.2	Elektrokimyasal Aktivasyon.....	39
5.7	Zeta Potansiyeli .....	41
5.7.1	Nitrik Asit Aktivasyonu.....	41
5.7.2	Elektrokimyasal Aktivasyon.....	41
5.8	Sıfır Yük Noktası (PZC) ve İzoelektrik Nokta (IEP) .....	43
5.9	Ni(II) Sorpsiyon Sonuçları .....	44
5.9.1	Ni(II) İyonunun pH 2'deki Sorpsiyonu .....	44
5.9.2	Ni(II) İyonunun pH 5'deki Sorpsiyonu .....	46
5.9.3	Ni(II) İyonunun pH 8'deki Sorpsiyonu .....	49
5.9.4	Farklı pH Değerlerinde Gerçekleştirilen Ni(II) Sorpsiyon Sonuçlarının Karşılaştırılması.....	52
5.10	Adsorpsiyon İzotermi .....	54
5.10.1	Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.....	54
5.10.2	Freundlich Adsorpsiyon İzotermi .....	56
6.	SONUÇLAR ve ÖNERİLER .....	60

KAYNAKLAR.....	62
ÖZGEÇMİŞ.....	65



## SİMGE LİSTESİ

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



## KISALTMA LİSTESİ

A-8	8 saatlik nitrik asit aktivasyonu ile elde edilen aktif karbon numunesi
A-12	12 saatlik nitrik asit aktivasyonu ile elde edilen aktif karbon numunesi
A-16	16 saatlik nitrik asit aktivasyonu ile 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
FT-IR	Fourier Transform InfraRed
IEP	İzo Elektrik Nokta
K500	Vişne çekirdeğinin 773 K ve 5 K/dk ısıtma hızında karbonizasyonundan elde edilen numune
PZC	Sıfır Yük Noktası

## ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
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 .....	8
Şekil 2.4 Kimyasal aktivasyon akım şeması .....	9
Şekil 4.1 Elektrokimyasal aktivasyon deney düzeneği .....	17
Şekil 4.2 Katı parçacığın çift tabaka modeli (Kirk Othmer, 1971) .....	23
Şekil 4.3 Maksimum doyma noktasında yüzeye adsorbe olan adsorbat miktarı.....	26
Şekil 4.4 Langmuir izotermi (Benefield vd.,1982; Beyhan, 2003) .....	27
Şekil 4.5 Freundlich izotermi (Benefield vd.,1982; Beyhan, 2003).....	28
Şekil 4.6 Nikelin farklı pH değerindeki formları (Perrone vd., 2001) .....	29
Şekil 5.1 Nitrik asit aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerin FT-IR grafikleri (Dertli, 2004).....	34
Şekil 5.2 Elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin FT-IR grafikleri.....	35
Şekil 5.3 Nitrik asit aktivasyonu ile aktive edilen numunelerin pH titrasyonu grafikleri .....	39
Şekil 5.4 Farklı aktivasyon sürelerinde elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin pH titrasyonu grafikleri .....	40
Şekil 5.5 Farklı aktivasyon sıcaklıklarında elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin pH titrasyonu grafikleri .....	40
Şekil 5.6 Nitrik asit aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin zeta potansiyeli grafikleri.....	41
Şekil 5.7 Farklı aktivasyon sürelerinde elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin zeta potansiyeli grafikleri .....	42
Şekil 5.8 Farklı aktivasyon sıcaklıklarında elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin zeta potansiyeli grafikleri .....	43
Şekil 5.9 Nitrik asit aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin pH 2'deki Ni(II) sorpsiyonu .....	45
Şekil 5.10 Farklı aktivasyon sürelerinde elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin pH 2'deki Ni(II) sorpsiyonu .....	45
Şekil 5.11 Farklı aktivasyon sıcaklıklarında elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin pH 2'deki Ni(II) sorpsiyonu .....	46

Şekil 5.12 Nitrik asit aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin pH 5'deki Ni(II) sorpsiyonu.....	47
Şekil 5.13 Farklı aktivasyon sürelerinde elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin pH 5'deki Ni(II) sorpsiyonu .....	48
Şekil 5.14 Farklı aktivasyon sıcaklıklarında elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin pH 5'deki Ni(II) sorpsiyonu .....	49
Şekil 5.15 Nitrik asit aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin pH 8'deki Ni(II) sorpsiyonu.....	50
Şekil 5.16 Farklı aktivasyon sürelerinde elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen.....	51
Şekil 5.17 Farklı aktivasyon sıcaklıklarında elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin pH 8'deki Ni(II) sorpsiyonu .....	51
Şekil 5.18 Nitrik asit aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin pH 2, 5 ve 8'deki Ni(II) sorpsiyon sonuçları.....	53
Şekil 5.19 Farklı aktivasyon sürelerinde elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin pH 2, 5 ve 8'deki Ni(II) sorpsiyon sonuçları.....	53
Şekil 5.20 Farklı aktivasyon sıcaklıklarında elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin pH 2, 5 ve 8'deki Ni(II) sorpsiyon sonuçları.....	54

## ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Aktif karbonun gözenek ve yüzey alanı (Kirk Othmer, 1971).....	4
Çizelge 4.1 Vişne çekirdeğinin karakteristikleri (Gonzalez vd., 2003).....	18
Çizelge 5.1 Vişne çekirdeğinin elementel analizi (Dertli, 2004) .....	31
Çizelge 5.2 Nitrik asit aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin yüzey alanı değerleri (Dertli, 2004) .....	31
Çizelge 5.3 Elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin yüzey alanı değerleri.....	32
Çizelge 5.4 Nitrik asit aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin gözeneklilik değerleri (Dertli, 2004) .....	33
Çizelge 5.5 Elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin gözeneklilik değerleri.....	33
Çizelge 5.6 Nitrik asit aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin Bohem's titrasyonu sonuçları (Dertli, 2004).....	36
Çizelge 5.7 Elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin Boehm's titrasyonu sonuçları.....	38
Çizelge 5.8 Adsorbanların elektrokimyasal özellikleri .....	44
Çizelge 5.9 Nitrik asit aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin Langmuir adsorpsiyon izotermi sabitleri.....	55
Çizelge 5.10 Elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin Langmuir adsorpsiyon izotermi sabitleri .....	56
Çizelge 5.11 Nitrik asit aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin Freundlich adsorpsiyon izotermi sabitleri.....	57
Çizelge 5.12 Elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin Freundlich adsorpsiyon izotermi sabitleri.....	58

## ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca bilgi, emek ve tecrübesiyle beni yönlendiren tez danışmanım değerli Hocam Prof. Dr. Ülker BEKER'e saygı ve minnetle teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel çalışmalarım sırasında ve tez tamamlama aşamasında benden yardımını ve bilgisini esirgemeyen sevgili dostum Arş. Gör. Dilek DURANOĞLU GÜLBAYIR'a ve beraber çalışmaktan her zaman zevk aldığım sevgili Hocam Yrd. Doç. Dr. İlknur KÜÇÜK'e çok teşekkür ederim.

Ayrıca, eksilmeyen sevgi, sabır ve desteğiyle bana güç veren, attığım her adımda büyük payı olan sevgili annem, babam ve kardeşime teşekkürlerimi sunarım.



## ÖZET

Aktif karbonlar iç yüzey alanı ve gözenekliliği yüksek oranda artırılmış karbon içerikli maddelerdir ve bu özelliklerinden dolayı sıvı ve gaz fazı uygulamalarında kullanılmaktadır. Çeşitli yapılarıdaki aktif karbonlar ve iyon değıştirici reçineler evsel ve endüstriyel atıkların içerdiği organik ve inorganik kirleticilerin gideriminde kullanılmaktadır.

Aktif karbonların üretimi çoğunlukla iki kademeden oluşur. Bunlar sırasıyla, önce hammaddenin oksijensiz ortamda karbonizasyonu ve takiben karbonize edilmiş ürünün değışik yöntemlerle aktivasyonudur. Aktivasyon kademesi, istenilen aktivasyon niteliğine ulaşmıca kadar sürdürülebilir.

Bu çalışmada, vişne çekirdeğinden üretilmiş aktif karbon kullanılmıştır. Numune, elektrokimyasal aktivasyon ve nitrik asit aktivasyonu kullanılarak aktive edilmiş ve sulu çözeltiden Ni (II) iyonu giderimi çalışması yapılmıştır. Vişne çekirdekleri Türkiye’de vişne suyu üretimi sırasında oluşan ve bolca bulunan bir gıda endüstrisi atığıdır. Nikel, gümüş rafinerilerinde, elektrokaplama, çinko dökümlerde ve pillerde geniş kullanım alanı olan bir toksik metaldir ve bu endüstrilerin atık sularında bulunur. İnsan sağlığına ve çevreye olumsuz etkilerinden dolayı doğaya verilmeden önce belirlenen limit değerlerine düşürülmesi gereklidir.

Elektrokimyasal ve nitrik asit aktivasyonu kullanılarak aktive edilmiş aktif karbonların karakterizasyonunun belirlenmesinde elementel analiz, yüzey alanı ölçümleri, gözenek büyüklüğü ölçümleri, FT-IR, Boehm’s titrasyonu, pH titrasyonu ve zeta potansiyeli yöntemleri kullanılmıştır. Kesikli gerçekleştirilen sorpsiyon deneylerinde farklı yöntem ve sürelerde aktive edilen adsorbanların Ni (II) tutma kapasiteleri belirlenmiş, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermlerine uygunluğu izlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Aktif karbon, Adsorpsiyon, Ni(II) giderimi, Aktivasyon, Yüzey fonksiyonel gruplar

## 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. A variety of conventional 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.

The production of activated carbons frequently consists of two sequential steps: carbonization of the raw material in the absence of oxygen, and then the activation of the carbonized product with different methods. The activation step can be carried out under well-controlled conditions until a desired conversion is reached.

In this study, activated carbon was prepared from cherry stone by activating electrochemical oxidation and HNO<sub>3</sub> activation has been used for the adsorption of nickel (II) from aqueous solution. Cherry stone is a very abundant waste product from the manufacture of cherry juice in Turkey. 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.

Modified adsorbents were physically and chemically characterised by elemental analysis, surface area and porosimetry, FT-IR, Boehm's titration, pH titration and zeta potential. The effect of the nickel adsorption capacity were investigated in an agitated batch reactor and the Langmuir ve Freundlich adsorption isotherms were developed.

**Keywords:** Activated carbon, Adsorption, Ni(II) removal, Activation, Surface functional groups

## 1. GİRİŞ

Endüstriyel atık sular tüm canlılar için çok zehirli ve tehlikeli olan kurşun, bakır, nikel, civa, arsenik, demir ve krom gibi ağır metaller içerirler. Ağır metallerin zehirleyici özellikleri ekosistemdeki tüm canlıları tehdit etmektedir. 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.

Ağır metal iyonu içeren atık suların arıtılması genelde işletmenin kapasitesine, atık suyun debi ve özelliklerine ve işletmede istenen suyun niteliğine bağlıdır. Başlıca ağır metal giderme yöntemleri kimyasal çöktürme, ters osmos, elektrodializ, iyon değiştirme ve adsorpsiyondur. Bu yöntemler içerisinde en yaygın olan kimyasal çöktürmedir. Kimyasal çöktürme, ekonomik ve pratik bir yöntem olmasına rağmen, atık çamur hacmini artırması ve metallerin ekonomik olarak geri kazanımını zorlaştırması nedenleriyle fazla tercih edilmez. Bu nedenle atık sulardaki ağır metal iyonlarının ekonomik olarak giderimi ve geri kazanımında iyon değiştirme yöntemi ve aktif karbon kullanımı yaygınlaşmıştır.

Karbon kökenli her hammaddeden üretilen ve  $300 - 2000 \text{ m}^2/\text{g}$  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. Yapısındaki gözeneklerin dağılımı ve boyutu kontrol edilebildiğinden çok amaçlı bir adsorbandır. Bu nedenle, su arıtmadan gaz adsorpsiyonuna kadar birçok uygulamada adsorbant olarak yaygın kullanım alanı bulmaktadır. Aktif karbonun pek çok alanda uygulama imkanı bulunmasının nedeni, yüzey alanının diğer adsorbantlara 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. İnsan sağlığı ve çevreye zararlı etkileri olan nikelin Dünya Sağlık Örgütüne göre desarj limiti  $30 \text{ ppb}$ 'dir.

Bu çalışmanın amacı, ülkemizde genelde atık olarak çevreye verilen vişne çekirdeklerinden üretilen aktif karbonun yüzeyindeki grupların yeni bir yöntem olarak elektrokimyasal aktivasyon yöntemiyle aktive edilmesi ve sudan nikel giderilmesinde aktivasyon etkinliğinin

nitrik asit aktivasyonu yöntemiyle karşılaştırılarak incelenmesidir. Vişne çekirdeklerinin yakacak olarak kullanılması yerine aktif karbona dönüştürerek ağır metal giderilmesinde kullanılması ile hem çevrenin korunmasına ve hem de çok tüketilen bir adsorbanın yerli kaynaklardan sağlanmış olması ile ülkemiz ekonomisine önemli katkıda bulunulacaktır.



## 2. AKTİF KARBON ve ÖZELLİKLERİ

### 2.1 Aktif Karbon

Aktif karbonlar, yüksek gözenekliliğe ve iyi bir adsorban özelliğine sahip olması 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, hindistan cevizi kabuğu, pirinç kabuğu, 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 ve iki temel prensip olan kimyasal aktivasyon ile 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 özellikler 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 m<sup>2</sup>/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.

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

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

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 H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>OH 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).

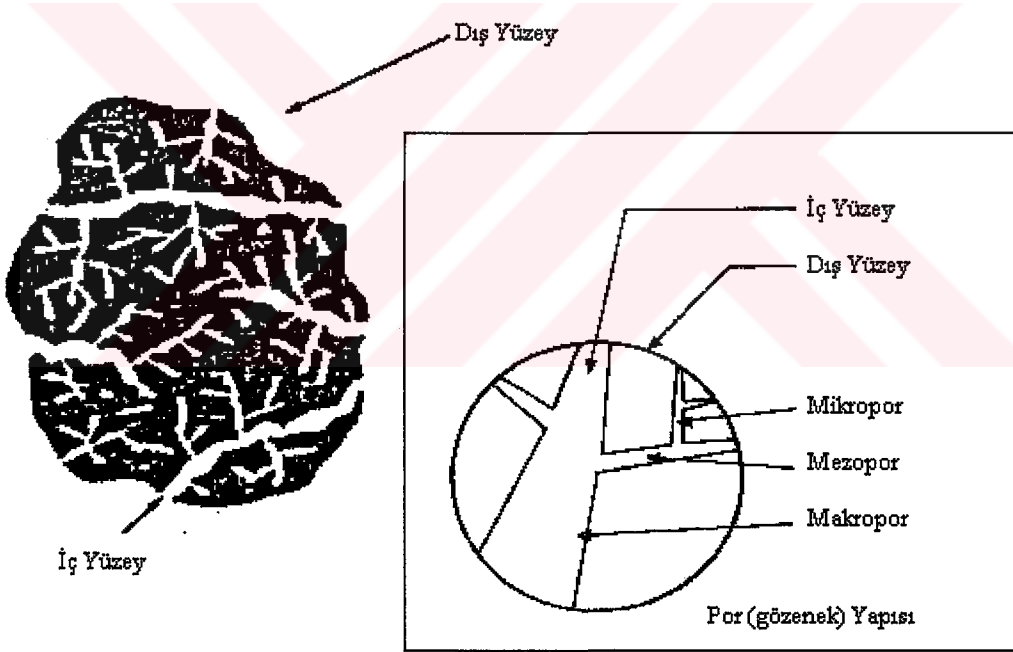
Sıcaklık artışı ile selüloz yapısı karbon yapısına dönüştüğünden karbon olmayan atomların sistematik olarak uzaklaştırılmasıyla selülozik yapı termodinamik olarak daha kararlı grafitik yapıya dönüşür. Fakat bu proses mükemmellikten uzaktır ve karbon yapısı ilk şekillendiğinde birçok hata içermektedir. Oluşan karbon yapısı tabakasal değildir ve bu yüzden paralelliği yoktur. Bundan dolayı aktif karbon yapısı hala modellenememiştir.

Aktif karbondaki 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 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 etmektedir (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 adsorplanan 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).



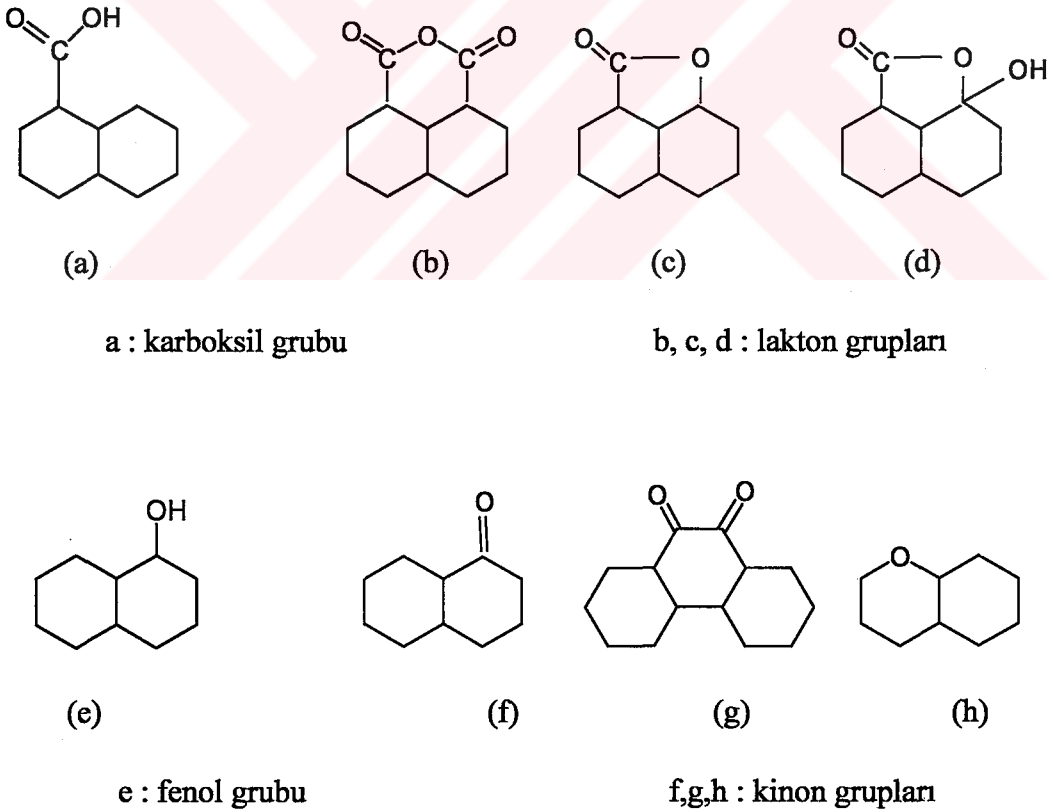
Şekil 2.1 Şematik olarak aktif karbon modeli (Dubinin vd., 1964)

### 2.2.2 Kimyasal Özellikler

Kullanılan başlangıç maddesine (hammaddeye) bağlı olarak, aktif karbonlar %1– 20 arasında mineral madde içerebilir. Aktif karbondaki 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 (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. 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. Aktif karbondaki bulunan başlıca fonksiyonel gruplar Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



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

### 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, hindistan cevizi, 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

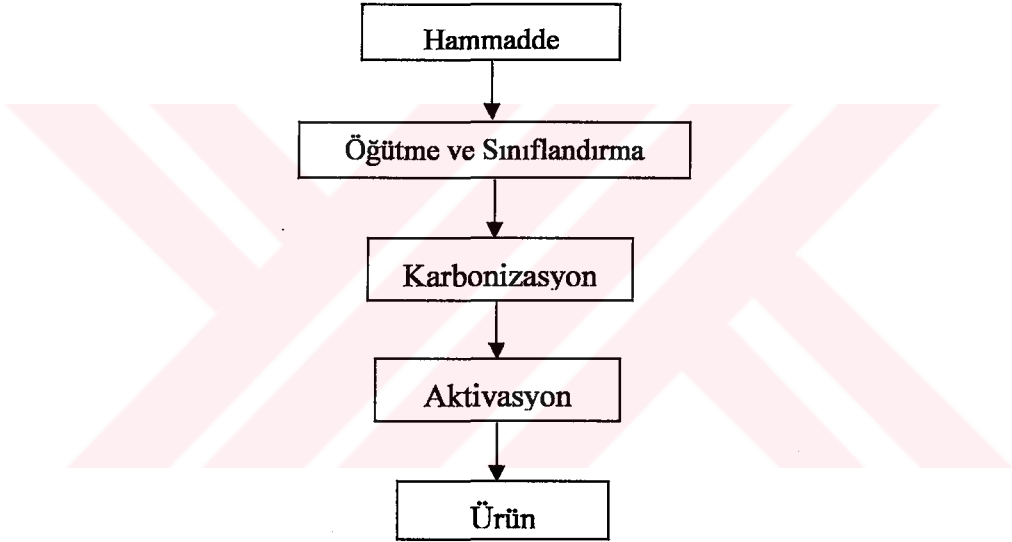
Aktif karbon üretimi, karbonlu ham malzemelerin havasız ortamda karbonizasyonu ve karbonize ürünün aktivasyonu olmak üzere iki temel adımı kapsar. Böylece tüm karbon içeren malzemeler, kullanılan hammaddenin yapısına, aktivasyon ajanının özelliğine ve aktivasyon işleminin şartlarına bağlı olarak farklı 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

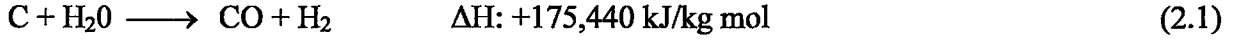
Fiziksel aktivasyon, başlangıç maddesinin termal bozunması ve karbonize yapının aktivasyonu olmak üzere iki kademedir oluşur. Karbonizasyon esnasında oksijen ve hidrojenin hammaddeden uzaklaştırılmasıyla gözenekli bir yapıya sahip karbon iskeleti üretilmiş olur. Aktivasyon esnasında ise kömürleşmiş malzemenin oksidan bir ortamda işlem görmesi sonucunda karbonun yanmasıyla ortaya çıkan uçucu maddelerin oksijenle birleşerek ortamdan uzaklaşması, böylelikle de gözenek hacmi ve yüzey alanının büyük oranda artması sağlanmaktadır (Su vd., 2003). Karbonizasyon ve aktivasyonda genellikle direkt ısıtmalı döner fırınlar ve çok bölmeli fırınlar, bununla beraber akışkan yatak da kullanılmaktadır. Şekil 2.3'de fiziksel aktivasyon akım şeması verilmektedir.



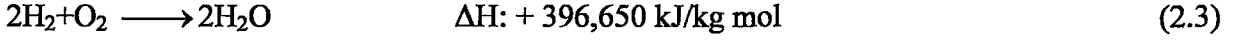
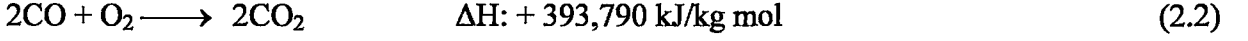
Şekil 2.3 Fiziksel aktivasyon akım şeması

### 2.4.1.2 Kimyasal Aktivasyon

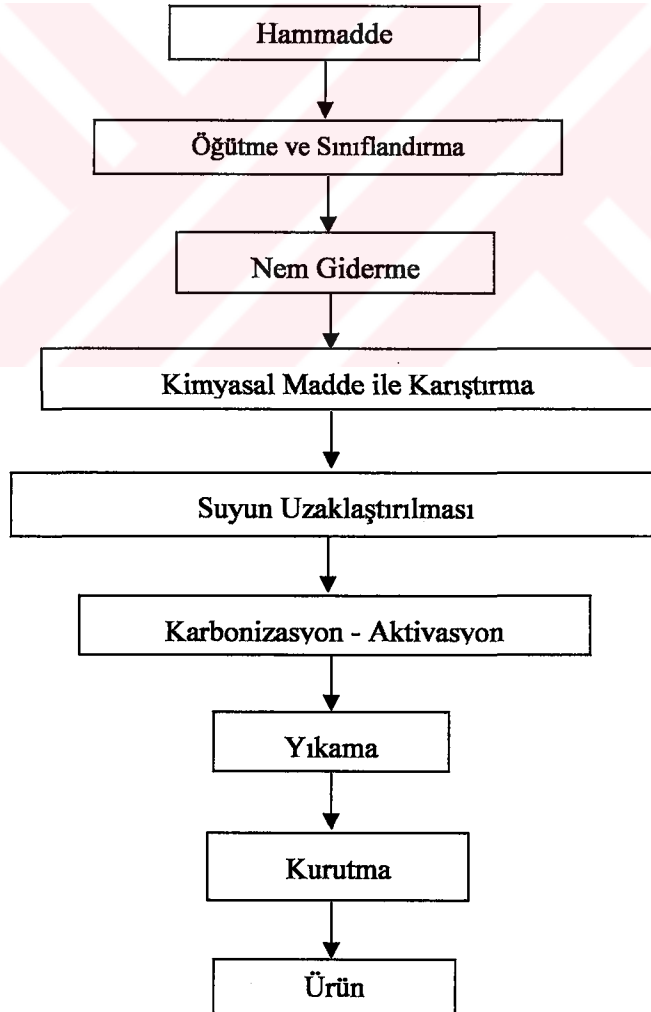
Geniş aktif yüzeyli ve büyük por hacimli aktif karbon elde etmenin diğer bir yolu da kimyasal aktivasyon işlemidir (Lillo, 2002). Bu aktivasyon tekniği genellikle, kömür ve meyve kabuklarının aktivasyonunda kullanılır. Hammadde öncelikle karbonizasyon işlemine tabi tutulur. Bu işlemle küçük gözenekli aktif karbonlar üretilir. 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 H<sub>2</sub>'nin yanması ile korunur.



Elde edilen aktif karbon elenip tozu giderilerek kullanıma hazır hale getirilir. Kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonlar da fiziksel aktivasyondan elde edilenler gibi iyi bir gözenek yapısı sergilerler. Hem sıvı hem de gaz fazdan molekül ve iyonların adsorpsiyonu için etkin bir şekilde kullanılırlar. Şekil 2.4'de kimyasal aktivasyon akım şeması görülmektedir.



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,

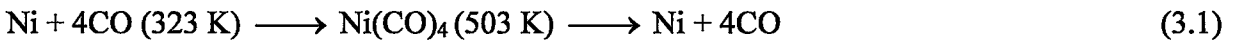
- nikel birendi (NiS),
- nikelin (NiAs),
- arsenikli nikel galeni (NiAsS),
- bunsenit (NiO),
- anabergit  $Ni_3(AsO_4)_2 \cdot 8.H_2O$  dir.

Sembölü Ni, atom ağırlığı 58.6934 g/mol olan nikel oda koşullarında (298 K) gümüş renkli parlak metalik bir katıdır. 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.

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.

#### 3.1 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 çözüldürüldükten sonra oluşan tuz bazikleştirilerek  $Ni(OH)_2$  elde edilir. Kızdırılarak tekrar daha saf NiO elde edilir. Kok ile indirgenmesiyle saf nikel elde edilir.



### 3.2 Nikelin Kullanım Alanları

Nikel, paramanyetik özelliğinden dolayı dış etkilere dayanıklıdır. Bu nedenle eşyaların üzerlerinin elektrolitik kaplanması, 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.

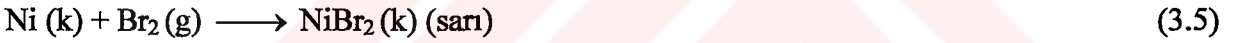
### 3.3 Nikelin Reaksiyonları

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

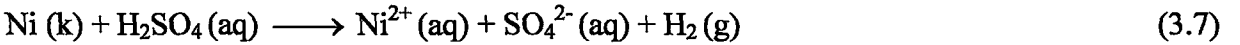


Nikel metali, normal koşullar altında su ile reaksiyon vermez.

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.

### 3.4 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).

### 3.5 Nikel Giderimi Konusunda Yapılan Çalışmalar

Bugüne kadar yapılan çalışmalar göz önüne alındığında; sulu çözeltilerden nikel gideriminde genel olarak sorpsiyon, membran, kimyasal indirgeme ve çöktürme prosesleri uygulanmıştır. Çöktürme prosesleri ucuz ve kolay bir yöntem olmasına karşılık atık hacmini artırdığından fazla tercih edilmez.

Hasar ve arkadaşları (2003) tarafından aktif karbon üretiminde badem çekirdeği kullanılmıştır. Aktivasyon ise  $H_2SO_4$  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 numunenin de Langmuir adsorpsiyon izotemine uygun olduğu 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.

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.

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'nın etkisi incelenmiştir. Nikel, bakır ve çinkonun bağlanmasında karboksilik grupların etkisini incelemek için Fisher esterleşmesi yapılmıştır. Fisher reaksiyonuyla karboksilik grupların yok edilmesi nikel adsorpsiyon kapasitesini %50 ile %30 oranında azaltmıştır.

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.

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 ve mikroorganizma derişimi 1,00 g/L olarak belirlenmiştir. Farklı başlangıç pH ve sıcaklık değerlerinde Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi geliştirilmiş; deneysel verilerin bu izoterm modellerine çok iyi uyduğu gözlenmiştir.

Hasan ve arkadaşları (2000) tarafından odun külü 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.

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.

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.

Koby ve arkadaşları (2005) tarafından kayısı çekirdeğinden sülfürik asit aktivasyonu ile üretilen aktif karbon ile sulu çözeltilerden 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 düşüldüğü zaman karbon yüzeyinin aşırı protonlanmasından dolayı ağır metaller (Cr hariç) H<sup>+</sup> iyonuyla yarışmak zorunda kalacaklarından giderimde belirgin bir düşüş görülmüştür.

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

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)<sub>2</sub> formunda bulunup çökeceğinden nikel giderim çalışmalarında bu pH'nın üzerine çıkılmayacağı 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 gideriminde azalma 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.

Bosco ve arkadaşları (2005), 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.

## 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 4.1 Hammaddeler

Yapılan deneysel çalışmalarda, Marmara Bölgesi orijinli vişne (*prunus cerasus*) çekirdekleri kullanılmıştır. Hammadde olarak kullanılan vişne çekirdeği, ülkemizde faaliyet gösteren meyve suyu işletmelerinin önemli miktardaki atıklarından biri olup, bugünkü haliyle ya doğrudan çevreye atılmakta ya da az miktarda olmak üzere ısınma amaçlı yakıt olarak kullanılmaktadır. Ülkemizdeki vişne üretimi 2002 yılı itibarı ile 140 000 ton civarındadır. Çekirdek yapısı benzerliği göz önüne alındığında vişne ile aynı grupta karakterize edilebilecek kirazın üretim miktarı da aynı yıl için 285 000 ton mertebesindedir (DİE, 2002).

### 4.2 Aktivasyon Yöntemleri

Dertli (2004) tarafından hazırlanan “Farklı Aktivasyon Yöntemlerinin Aktif Karbon Özelliklerine Etkisi” adlı Yüksek Lisans tezinde vişne çekirdeklerinin 773 K ve 5 K/dk ısıtma hızıyla karbonizasyonu yapılmış ve elde edilen aktif karbon numunesine:

- a) elektrokimyasal aktivasyon ve
- b) nitrik asit ile kimyasal aktivasyon yöntemleri uygulanmıştır.

Bu çalışmada kullanılan nitrik asit aktivasyon yöntemi ile aktive edilmiş aktif karbon numuneleri Dertli (2004) tarafından üretilmiştir.

Çalışmada, aktivasyon süresinin aktif karbonun fiziksel ve kimyasal özelliklerine ve sorpsiyon kapasitesine etkisi incelenmiştir. Ayrıca, elektrokimyasal aktivasyon yönteminde oda sıcaklığında uygun aktivasyon süresi belirlendikten sonra sıcaklığın aktif karbonun özelliklerini belirlemek üzere 318 ve 333 K’de de elektrokimyasal aktivasyon yapılmıştır.

#### 4.2.1 Deneylerde Kullanılan Kimyasallar

Aktivasyon kimyasalı olarak  $\text{HNO}_3$  ve  $\text{KCl}$  kullanılmıştır.  $\text{HNO}_3$  ile gerçekleştirilen kimyasal aktivasyonda karbonize edilmiş vişne çekirdekleri numunesi, ağırlıkça % 20’lik  $\text{HNO}_3$  kullanılarak aktive edilmiştir.

Elektrokimyasal aktivasyon yönteminde karbonize olmuş vişne çekirdekleri 0,5 M  $\text{KCl}$  elektrolit çözeltisi içerisinde aktive olmuştur. Deneylerde Merck saflığındaki kimyasallar kullanılmıştır.

## 4.2.2 Aktivasyon Deneyleri

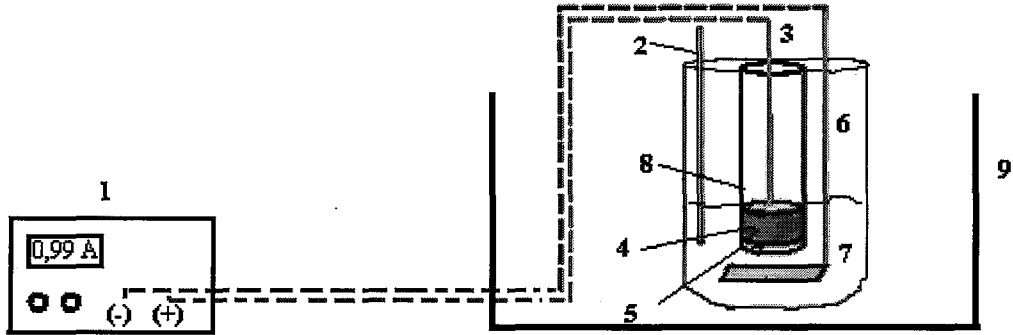
### 4.2.2.1 Nitrik Asit (HNO<sub>3</sub>) Aktivasyonu

Dertli (2004) tarafından karbonize edilen vişne çekirdekleri ağırlıkça 1:3 oranında % 20'lik HNO<sub>3</sub> kullanılarak 368 K'de 8,12 ve 16 saat sürelerle aktive edilmiştir.

Bu çalışmada, Dertli (2004) tarafından nitrik asit aktivasyonu kullanılarak aktive edilmiş numuneler kullanılmıştır.

### 4.2.2.2 Elektrokimyasal Aktivasyon

Aktif karbon, oksijen ve hidrojenle kimyasal bağ yapmış yapıları içermektedir. Bu yapılar hammaddeden gelebilmekte veya ideal olarak gerçekleştirilemeyen karbonizasyon sonucunda ortaya çıkmakta ve aktivasyon süresince yüzeye kimyasal bağ yapmaktadır. Aktivasyonun temel amacı, daha çok oksijen içeren yüzeye sahip olmasını sağlamaktır. Karbon-oksijen grupları, aktif karbonun yüzey reaksiyonlarını, yüzey davranışını, hidrofiliğini, elektriksel ve katalitik özelliklerini etkilemektedir. Sıvı süspansiyonlardaki karbon taneciklerinin yüzey yükü yine yüzeyindeki fonksiyonel gruplar tarafından etkilenmektedir. Oksijen, karbon ile C<sub>x</sub>O<sub>y</sub> gibi çeşitli kompleksler yapmaktadır. Bu kompleksler yeterince yüksek sıcaklığa ısıtıldıklarında, CO ve CO<sub>2</sub> gazlarını verecek şekilde bozunmaktadır. Oksijen içeren yüzey komplekslerini oluşturmanın çeşitli yöntemleri vardır. Bunlardan biride, Şekil 4.1'de gösterilen literatürde uygulaması çok yeni olan elektrokimyasal aktivasyon yöntemidir (Mendez vd, 2000).



Şekil 4.1 Elektrokimyasal aktivasyon deney düzeneği: 1. güç kaynağı, 2. termometre, 3. anot, 4. aktif karbon, 5. filtre kağıdı, 6. katot, 7. elektrolit, 8. plastik kolon, 9. sıcaklık ayarlı su banyosu

Elektrokimyasal aktivasyon işleminde, 2-4 mm boyut aralığındaki 0,5 g granül aktif karbon, Şekil 4.1'deki deney düzeneğinde görülen plastik kolana konulmuştur. Kolon bir beher içerisine konulduktan sonra elektrodun anodu kolonun içine, katodu ise kolonun dışına gelecek şekilde yerleştirilmiştir. Elektrolit çözeltisi olarak 200 ml 0,5 M KCl ilave edilmiştir. Yarım saatlik beklemeden sonra güç kaynağı açılmış ve akım 0,99 amper ve 298 K sıcaklıkta 1, 3 ve 5 saatlik çalışma periyotları için aktivasyon deneyleri incelenmiştir. Ayrıca, sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla 3 saatlik çalışma periyodunda 318 K ve 333 K sıcaklıklarında da deneyler gerçekleştirilmiştir.

Her işlemten sonra etüvde 383 K'de 24 saat kurutulan numuneler, ağzı kapalı kavanozlara alınarak, analizleri yapılmak üzere desikatörde saklanmıştır.

### 4.3 Karakterizasyon Deneyleri

#### 4.3.1 Elementel Analiz

Deneysel çalışmalarda kullanılacak hammadde özelliklerini tanımlamak amacı ile yapılan elementel analiz işleminde Carlo Erba 1106 model elementel analiz cihazı kullanılmıştır.

Gonzalez ve arkadaşları (2003), vişne çekirdekleri ile yaptıkları çalışmada, hammadde karakteristiklerini Çizelge 4.1'de verilen şekilde bildirmişlerdir.

Çizelge 4.1 Vişne çekirdeğinin karakteristikleri (Gonzalez vd., 2003)

Elementel Analiz (% Ağırlık)		Kısa Analiz (% Ağırlık)		Lignoselüloz Yapısı (% Ağırlık)	
C	51,08	Sabit karbon	25,9	Selüloz	29,4
H	6,49	Uçucular	73,9	Hemiselüloz	14,7
N	0,38	Kül	0,2	Lignin	30,7
S	0,02				
O	42,03				

Vişne çekirdeği yapısında H/C mol oranı, 1,52; O/C mol oranı 0,62 olup bulunan deneysel formül  $C_{166}H_{253}O_{103}N$  şeklindedir (Gonzalez vd., 2003).

#### 4.3.2 Yüzey Alanı (BET) Ölçümleri

Granül veya toz halindeki katıların yüzey alanlarının bulunması adsorpsiyon açısından önem taşıdığı kadar, heterojen katalizörler için de önem taşımaktadır. Brunauer, Emmett ve Teller

(BET), bu gibi cisimlerin yüzey alanlarının gaz adsorpsiyonu ile bulunabileceğini ortaya koymuşlardır.

Deneysel çalışmalar sonucu üretilen aktif karbon numunelerinin yüzey alanı tayininde Micromeritics-Gemini III 2375 model yüzey alanı ölçüm cihazı kullanılmıştır. Bu cihazda, biri numune kabı diğeri dengeleyici görevi gören iki cam tüp mevcuttur. Her iki tüp de izotermal koşullarda 77 K'deki sıvı azot içersine daldırılmakta ve tüpler içersine azot gazı beslenerek boş ve numune dolu tüpler arasındaki azot gazı basınç farkından yararlanarak aktif karbon numunelerinin yüzey alanları hesaplanmaktadır. Tespit edilen yüzey alanı, genellikle  $m^2/g$  şeklinde verilmektedir.

Analiz öncesi 24 saat kurutulup nemi giderilen aktif karbon numuneleri, analiz için cihaza konulmadan önce, Metler-Toledo-HB 43 Halojen nem giderme ünitesinde tamamen kurutulmuş ve numune gözenekleri içersinde mevcut tüm gazların giderilmesi için 433 K'de vakum altında VacPrep 061 ünitesinde gaz giderme (degasing) işlemine tabi tutulmuştur. Yüzey alanı belirlenecek numunedan 0,2 g civarında madde tartılarak numune kabına alınmış ve cihaz çalıştırılarak çok noktalı yüzey alanı (Multi-point BET surface area) tayini yapılmıştır.

### 4.3.3 Gözenek Büyüklüğü (Porozite) Ölçümleri

Deneysel çalışmalar sonucu üretilen aktif karbon numunelerinin gözeneklilik, ortalama gözenek çapı ve yoğunluk gibi fiziksel özellikleri Quantachrome marka civa porozimetresi kullanılarak belirlenmiştir.

Katuların gözeneklilik ve ortalama gözenek çap dağılımının civa porozimetresi kullanılarak ölçülmesi, civanın yüksek yüzey gerilimi nedeni ile katı yüzeylerini ıslatmaması prensibine dayanmaktadır. Islatma açısı  $90^0$ den büyük olan bir sıvı, yüzey gerilimi nedeni ile küçük gözenekler içersine kendiliğinden giremez. Sıvının gözenek içersine girmesi bir dış basınç etkisi ile sağlanabilmektedir. İşlem sırasında uygulanması gereken basıncın büyüklüğü, gözenek çapına bağlıdır. Gözenek çapı küçüldükçe uygulanması gereken basınç artmaktadır.

Bu çalışmada, numunelerin gözenekliliğinin belirlenmesinde kullanılan civa porozimetresi de, Quantachrome filling apparatus (doldurma hücresi) ve Quantachrome Autoscan-33 (basınç hücresi) olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır.

Gözenekliliği belirlenecek olan numune, tartımı alındıktan sonra cam ölçüm kabına (penetrometre) konulmakta ve ölçüm kabı doldurma hücresine yerleştirilmektedir. Doldurma

hücrelerinde, numunenin bulunduğu ölçüm kabına vakum uygulanmakta ve mutlak basınç yaklaşık 6,7 Pa değerine düşürüldükten sonra, seçici valfin konumu değiştirilerek ve basınç yavaş yavaş 10,4 – 13,8 kPa'a kadar artırılarak ölçüm kabının civa ile dolması sağlanmaktadır. Doldurma hücresinin basıncı atmosferik basınca kadar yükseltilerek yarıçapı 7 – 200 µm aralığında olan gözeneklerin hacmi ölçülmektedir. Numune ile civanın içinde bulunduğu numune kabı, doldurma hücrelerinden alınarak basınç hücrelerine yerleştirilir. Bir piston kullanılarak yaratılan ve sabit hızla 227,7 MPa'a çıkarılan basınç, hidrolik bir yağ vasıtası ile basınç hücrelerine iletilmektedir. Bu şekilde, yarıçapları 0,0032–7 µm boyutlarındaki gözeneklerin hacmi ve boyut dağılımları ölçülebilmektedir. Basınç 227,7 MPa değerine ulaştıktan sonra, basınç seçilen bir hız ile otomatik olarak ortam basıncına kadar düşürülmekte ve gözeneklere giren civanın bir kısmının dışarı çıkması sağlanmaktadır. Uygulanan basınç etkisi ile civanın girdiği gözenek hacmi ham veri olarak ölçülmektedir. Hem doldurma hücrelerinde hem de basınç hücrelerinde civanın numune gözeneklerine girmesi sonucu, civa seviyesi azalmakta ve fark bir kapasitans yardımı ile ölçülmektedir. Ölçülen seviye farkı ile ölçüm kabının kesit alanı çarpılmak sureti ile gözenek hacim değerleri elde edilmektedir. Deneysel olarak ölçülen ham veriler, bilgisayar programı yardımı ile ve gözeneklerin silindirik olduğu varsayımı yapılarak değerlendirilmekte ve numunenin yaklaşık yüzey alanı ile gözenek çap dağılımı belirlenebilmektedir. Ölçülen gözenek hacmi, toplam gözenek hacminden çıkarılarak gerçek numune hacmi, yığın ve görünür yoğunluk değerleri de hesaplanabilmektedir.

#### 4.3.4 FT-IR

Üretilen aktif karbonların ve başlangıçta sadece karbonize edilmiş numunelerin içerdiği fonksiyonel grupların belirlenmesi için FT-IR (Fourier Transform InfraRed) spektrometreden yararlanılmıştır.

Deneysel çalışmalarda üretilen numunelerin analizinde, MATTSON 1000 FT-IR spektrometre kullanılmış ve elde edilen veriler mevcut yazılım programı kullanılarak grafik hale dönüştürülmüş ve değerlendirmeleri yapılmıştır. Numune ölçümleri için yaklaşık olarak %1 oranında aktif karbon içerecek şekilde, KBr ve numune karıştırılarak peletler hazırlanmıştır. Hazırlanan numune-KBr peletlerinin 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında yapılarındaki fonksiyonel grupların absorptans değerleri belirlenmiş ve yapılar aydınlatılmaya çalışılmıştır.

#### 4.3.5 Boehm's Titrasyonu

Karbon yapısında mevcut yüzey fonksiyonel gruplarını, asidik yüzey oksit gruplar ve bazik

yüzey oksit gruplar olmak üzere ikiye ayırmak mümkündür (Boehm, 1994).

Karboksilik gruplar, laktanlar ve fenolik gruplar asidik yüzey oksitlerini oluşturmaktadır. Hidroksil grupları da bazik yüzey oksit gruplarını oluştururlar. Boehm, bu asidik yüzey oksitleri farklı bazlarla nötrale ederek belirlemiştir.  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{NaOH}$  karboksilik grupları;  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , karboksilik ve laktan gruplarını;  $\text{NaHCO}_3$  sadece karboksilik grupları ve  $\text{NaOH}$  ise laktan ve fenolik grupları nötrale etmektedir. Boehm titrasyon yöntemi asidik grupların belirlenmesinde etkin olmakla birlikte, bazik yüzey oksitlerin belirlenmesinde çok anlaşılır bir yöntem değildir. Bazik yüzey oksit gruplar  $\text{HCl}$  ile nötrale edilebilmektedir.

Boehm's titrasyonu, aktif karbonlarda fonksiyonel grupların kimyasal olarak belirlenmesinde oldukça sık uygulanan bir yöntemdir. Bununla birlikte, kimyasal analiz sonucunun titrasyona dayalı olması ve titrasyon esnasında renk dönüm noktalarını belirlemede reaktiflerin bir damlasının dahi önemli ölçüde sonucu etkilemesi nedeniyle, bu yöntemin pek çok araştırmacı tarafından yeterli hassasiyette sonuç vermediği izlenimini vermektedir. Ancak, yöntemin fonksiyonel gruplardaki değişim miktarlarını yada fonksiyonel gruplardan bazılarının mevcut olup olmadığını göstermesi nedeniyle araştırmacılar tarafından yaygın olarak kullanılmasını sağlamaktadır.

Üretilen ve aktive edilen aktif karbon numunelerindeki asidik grupları,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{NaOH}$  kullanılarak nötrale edilmiştir. Bu amaçla numuneler 40-45  $\mu\text{m}$  elek aralığına öğütülmüş ve yaklaşık olarak 0,2 g tartılarak 100 mL'lik erlenlere konulmuştur. Numunelerin üzerlerine, 0,1 N olarak hazırlanmış  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{NaOH}$  çözeltilerinden eklenmiş ve oda sıcaklığında 72 saat süreyle, Yamato MK 200D marka orbital çalkalayıcıda 90 devir/dk'da karıştırılmıştır. Belirlenen miktardaki süzüntü metil kırmızı indikatörü eşliğinde 0,1 N  $\text{HCl}$  ile titre edilmiştir.

#### 4.3.6 pH Titrasyonu

pH titrasyonu eğrileri iyon değiştiricileri karakterize etmek için kusursuz bir yöntemdir (Helfferich, 1995). Titrasyon eğrilerinin şekli adsorban üzerindeki zayıf asidik gurupların varlığını gösterir (Tai vd., 1999).

Adsorbanların pH titrasyonları Helfferich (1995) bahsedildiği gibi gerçekleştirilmiştir. Okunan pH değerine karşı, başlangıçta örneklere eklenen 0,1 N  $\text{HCl}$  ve 0,1 N  $\text{NaOH}$  miktarlarının grafiği çizilmiştir.

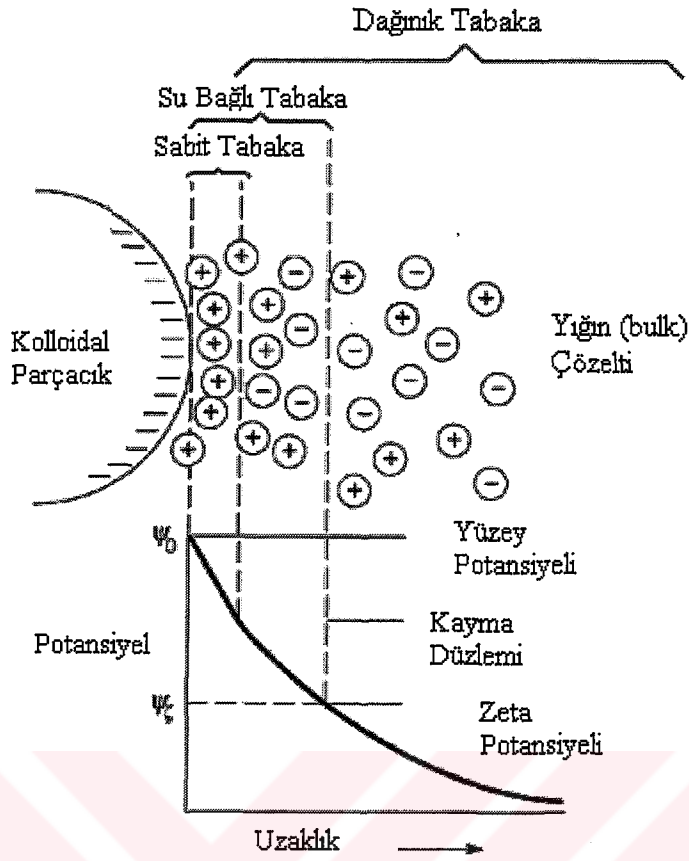
#### 4.3.7 Zeta Potansiyeli

Zeta potansiyeli katı partikül yüzeyinin elektriksel potansiyelini belirleyen fiziksel parametredir (Li vd., 2003). pH değerine karşı zeta potansiyelinin ölçümü adsorban yüzeyinin asitlik ve bazlık özellikleri ile izoelektrik noktanın (IEP) belirlenmesine yardımcı olur. Zeta potansiyeli grafiğinde, asidik fonksiyonel grupların varlığı ve geliştirilen oksidasyon adımlarına karşı grupların değişkenliği izlenebilir.

Kolloidal parçacıkların üzerindeki yükler asidik fonksiyonel grupların iyonizasyonundan kaynaklanır. Genellikle negatif yüklü olan bu parçacıkların yüzey yüklerin ölçülmesi zordur. Bunun nedeni, çözelti içerisinde bulunan zıt yüklerin parçacığın etrafını zamanla sararması ve sabit tabakanın bu karşıt yüklü iyonlarla kaplanıp yüzeyin nötralleşmesine neden olmasıdır. Çözeltide ise katı yüzey yüküne göre ters işaretli yüklerden daha fazla bulunan bir tabaka oluşur (Kirk Othmer, 1971).

Parçacıkların zıt iyonlarının hızı potansiyel farklılıkların ölçümüne dayanan mikroeletroforez gibi çeşitli tekniklerle ölçülebilir. Bununla beraber bu sadece parçacık ile yığın (bulk) çözeltisi arasındaki net gücün kayma düzlemindeki yükünü verir ve parçacıkların bağımsız bir şekilde hareket edebilmesi için oldukça küçüktür. Bu düzlemdeki yük zeta potansiyeli olarak adlandırılır ve Şekil 4.2'de  $\Psi_Z$  olarak verilmiştir. Diğer önemli dengeleyici güç ise hidrofilik kolloidlerin hidratasyonudur. Suyun hidratasyonu parçacığın dış yüzeyini modifiye ederek içinde bulunduğu çözeltinin özelliklerine yaklaşır.

Katı parçacık ile çözelti temas sınırındaki elektrik çift tabakanın yapısı, Helmholtz teorisi (1829) ve Chapman-Gouy'un diffüz tabaka modelinin birleşmesinden doğan Stern modeli (1924) kullanılır (Berkem, 1994). Yüzey potansiyelinin büyüklüğü, çift tabakanın kalınlığına ve yüzey yüküne bağlıdır. Yüzeyden uzaklaştıkça potansiyelde de düşme gözlenir. Zeta potansiyeli çift tabakanın sabit ve serbestçe hareket eden kısımları arasındaki potansiyeldir.



Şekil 4.2 Katı parçacığın çift tabaka modeli (Kirk Othmer, 1971)

Zeta potansiyeli ölçümleri Zetasizer 3000 HSA marka zetasizer da gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan örnekler pH değerleri okunduktan sonra enjektör yardımıyla zetasizer cihazına enjekte edilmiş ve pH değişimiyle zeta potansiyeli değerleri tespit edilmiştir.

#### 4.4 Adsorpsiyon Deneyleri

##### 4.4.1 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir fazda bulunan iyon yada moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve konsantre olması işlemi olarak tanımlanabilir. Havada veya suda bulunan kirleticilerin aktif karbon üzerine adsorpsiyonu, kirlenmiş olan havanın veya suyun iyileştirilmesinde sıklıkla kullanılmaktadır. Burada birikim gösteren maddeye adsorbat, adsorplayan katıya adsorban denilmektedir. Üç tip adsorpsiyon çeşidi vardır:

- Fiziksel
- Kimyasal
- Değişim (İyon değişimi gibi)

Fiziksel adsorpsiyonun moleküller arası düşük çekim gücünden veya Van der Waals kuvvetlerinden dolayı meydana gelmektedir. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Bununla birlikte, adsorbat adsorbanın yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Fiziksel adsorpsiyon genellikle geri dönüşümlüdür.

Kimyasal adsorpsiyon ise daha kuvvetli güçlerin etkisi sonucu oluşur (kimyasal bileşiklerin oluşumu). Genellikle adsorbat yüzey üzerinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur, moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorban yüzeyinin tamamı bu mono moleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbanın adsorplama kapasitesi bitmiş olur. Bu tür adsorpsiyon çok nadir olarak geri dönüşümlüdür. Adsorbe olan maddenin uzaklaştırılması için rejenerasyon işlemi uygulanır. Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı (multilayer) olabilirken, kimyasal adsorpsiyon, tek tabaka (monolayer) ile sınırlıdır. İlk tabakayı takip eden tabakalardaki tutulmalar, ancak fiziksel adsorpsiyon yolu ile oluşabilir.

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. Tüm bu adsorpsiyon çeşitlerine rağmen, bir adsorpsiyon işlemi tek bir adsorpsiyon çeşidi ile açıklamak zordur.

Adsorpsiyonun hızı ve miktarı adsorbanın yüzeyinin bir fonksiyonudur. Bunun için, aktif karbon gibi kütesine oranla yüzey alanı büyük olan maddeler kullanılır. Gazların adsorpsiyonu sırasında basınç yükseltilecek olunursa, adsorban daha fazla miktarda madde adsorplayacaktır. Çözeltilerin adsorpsiyonu için de aynı kural geçerlidir. Çözeltinin adsorpsiyonu, adsorbe olacak maddenin doğasına ve çözelti içerisindeki konsantrasyonuna bağlıdır.

Katı yüzeyindeki adsorpsiyon işlemi, difüzyon kinetiğine bağlı olarak gerçekleşmektedir. Konsantrasyon değişimine bağlı olarak cereyan eden difüzyon işlemi iki şekilde gerçekleşmektedir;

- Film Difüzyonu: Adsorban yüzeyinde oluşan ince sıvı filmi içinde bulunan adsorbatın adsorban yüzeyine difüzyonu.
- Por Difüzyonu: Adsorbat molekülünün çapına, konsantrasyonuna vb. diğer şartlara bağlı olarak adsorban yüzeydeki gözeneklerin içerisine doğru difüzyonu.

Difüzyon olayından başka, adhezyon olayı ile de moleküller katı maddenin yüzeyine gelerek yapışırlar. Böylece moleküllerin adsorpsiyonu temel olarak, film difüzyonu, por difüzyonu ve adhezyon olayları ile üç şekilde gerçekleşir.

Adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olması; por sayısı, toplam por alanı ve por çapları dağılımına bağlıdır.

Polar adsorbanlar hidrofiliktirler. Zeolit, poroz alümina, silika jel ve alüminosilikatlar bunlara örnek olarak gösterilebilir. Polar olmayan adsorbanlar ise genelde hidrofobiktirler. Örnek olarak; karbon esaslı adsorbanlar, polimer adsorbanlar ve silikalit sayılabilir.

Yüzeyde kompleksleşme ile ifade edilen modelde, çözelti içindeki adsorbatın yüzey üzerindeki atomlara kimyasal olarak bağlanması ve çözeltideki iyonlar ile adsorbanın yüklenmiş yüzeyleri arasındaki elektrostatik etkileşim, katı yüzeyde meydana gelen adsorpsiyon reaksiyonlarını ifade eder. Partikül yüzeyi, içinde bulunduğu ortamın asidik yada bazik özelliğine bağlı olarak fonksiyonel gruplar ihtiva etmektedir. Çözelti fazında bulunan adsorbat, katı faz yüzeyinde bulunan gruplar üzerinde tutulur (Beyhan, 2003).

#### **4.4.2 Adsorpsiyon İzotermi**

Adsorpsiyon izotermi bir yüzeye adsorbe olan adsorbat için denge şartlarını gösterir. Genel olarak, adsorbe olan madde miktarı, adsorbat konsantrasyonunun kompleks bir fonksiyonudur. Adsorpsiyon izotermi, bilinen miktardaki bir adsorban ile farklı konsantrasyonlarda adsorbat çözeltilerini dengeye ulaştırarak elde edilir. Ölçümler sabit sıcaklıkta yapılır. Deney sonunda çözeltideki adsorbat konsantrasyonları adsorban fazındaki adsorbat konsantrasyonlarına karşı noktalanır.

Uygulamada en çok kullanılan izotermi Langmuir ve Freundlich izotermidir.

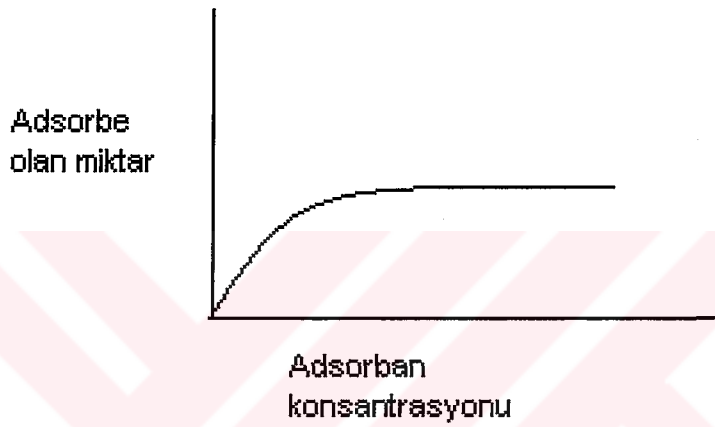
##### **4.4.2.1 Langmuir İzotermi**

Langmuir izotermi adsorbanın yüzeyinde alıcı noktaların olduğunu kabul eder. Burada her alıcı noktanın sadece bir molekül adsorplama yapacağı kabul edilmiştir. Böylece meydana gelen tabaka bir molekül kalınlığında olur. Bunun yanında, tüm adsorpsiyon alanları adsorbat moleküllerine karşı eşit miktarda çekim uygular ve adsorbe olan bir molekül bitişik alandaki bir başka moleküle herhangi bir etkileşim içinde olmaz.

Langmuir izotermi, katı yüzeyler üzerinde aktif adsorpsiyon alanlarında meydana gelen tutulmanın fiziksel yada kimyasal adsorpsiyon olup olmadığını diğer izotermilere göre daha

iyi açıklamaktadır.

Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbat başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbat miktarı sabit kalmaktadır (Şekil 4.3). Langmuir izoterminde adsorpsiyon enerjisi üniformdur. Adsorpsiyon hızı adsorbat konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan boş adsorpsiyon alanları ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise yüzeydeki adsorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır.



Şekil 4.3 Maksimum doyma noktasında yüzeye adsorbe olan adsorbat miktarı

Bu kabullerden yola çıkarak Langmuir aşağıdaki eşitliği çıkarmıştır;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q \cdot b} + \frac{C_e}{Q} \quad (4.1)$$

Burada;

$Q$  ve  $b$  = Langmuir izotermi sabiti

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

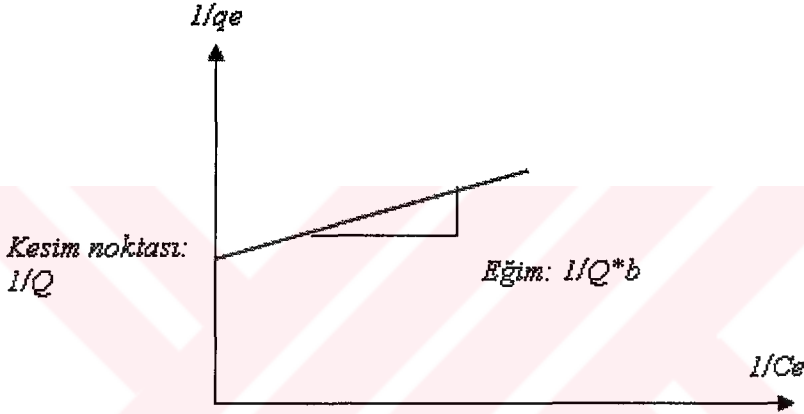
$q_e$  = Adsorbe olan madde miktarı (mg veya g)

yukarıdaki eşitlikte her iki taraf  $C_e$ 'ye bölünürse;

$$\frac{1}{qe} = \frac{1}{Q*b*C_e} + \frac{1}{Q} \quad (4.2)$$

elde edilir.

Eğer adsorpsiyon olayı Langmuir izotermine uyuyorsa  $1/qe$  değerine karşı  $1/C_e$  değerleri noktalandığında Şekil 4.4'deki gibi bir doğru elde edilir. Buradan da sabit değerleri sırasıyla doğrunun eğimi ve eksen kesim noktasıdır.



Şekil 4.4 Langmuir izotermi (Benefield vd.,1982; Beyhan, 2003)

Langmuir izotermi için yapılan kabuller aşağıda sıralanmıştır.

- Materyalin tüm yüzeyi aynı adsorpsiyon aktivitesine sahiptir ve enerji bakımından üniformdur,
- Adsorbe edilen moleküller arasında herhangi bir etkileşim, rekabet yoktur,
- Tüm adsorpsiyon aynı mekanizma ile olur ve her adsorbe edilen kompleks aynı yapıya sahip kabul edilir,
- Adsorpsiyonun derecesi, yüzey üzerindeki tam bir mono moleküler tabakadan büyük olamaz (Smith, 1981; Beyhan, 2003).

#### 4.4.2.2 Freundlich İzotermi

Freundlich (1926), adsorpsiyon prosesini ifade eden bir ampirik denklem geliştirmiştir. Freundlich'e göre bir adsorbanın yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından teşkil edilmiştir.

Freundlich izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilir,

$$qe = K * Ce^{(1/n)} \quad (4.3)$$

$qe$  = Adsorbe olan madde miktarı (mg veya g)

$K$  = Freundlich izotermi sabiti

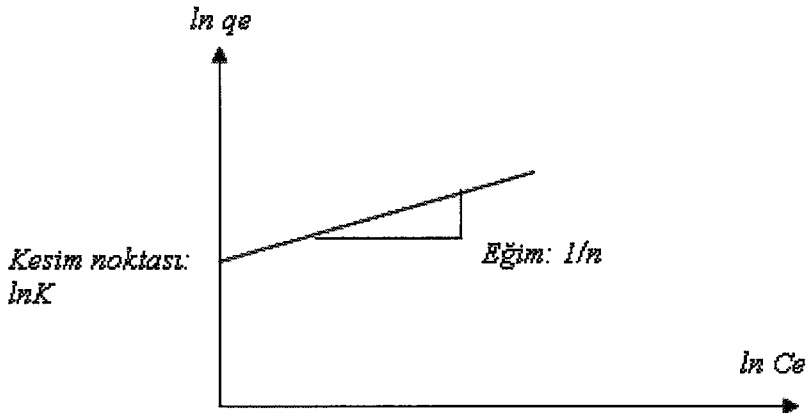
$Ce$  = Denge halindeki çözeltide adsorban konsantrasyonu (mg/l veya mol/L)

$n$  = Freundlich izotermi sabiti

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

$$\ln qe = \ln K + (1/n) \ln Ce \quad (4.4)$$

şekline girer. Böylece,  $\ln qe$ 'ye karşı  $\ln Ce$  noktalandığında eğer izoterm Freundlich izotermine uyuyorsa Şekil 4.5'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).

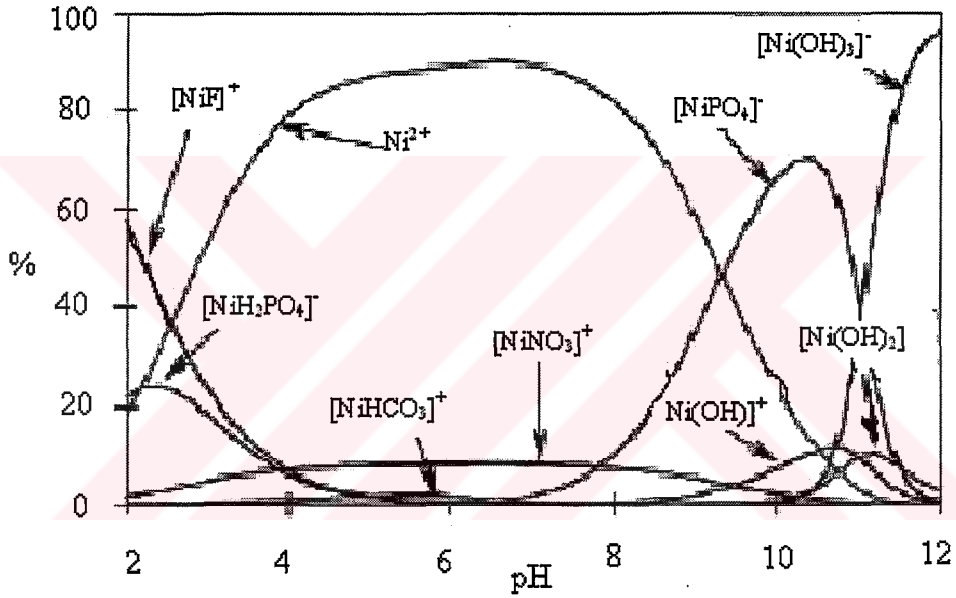


Şekil 4.5 Freundlich izotermi (Benefield vd.,1982; Beyhan, 2003)

#### 4.4.3 Nikel Sorpsiyon Deneylerinin Yürütülmesi

Bu çalışmada Ni (II) iyonunun vişne çekirdeğinden üretilen 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 4.6'da verilen 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 görülmektedir.



Şekil 4.6 Nikelin farklı pH değerindeki formları,  $[Ni]_{top} = 10^{-3}$ ,  $KNO_3$  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<sup>2+</sup> mg/l olacak şekilde NiSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O 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 40µm 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. Deneysel oda sıcaklığında yürütülmüştür. Çalışılan pH'larda dengeye ulaştıktan sonra çözeltiler süzülüş ve Ni (II) konsantrasyonları Analytic Jena Specord 40 UV spektrofotometre kullanılarak belirlenmiştir.

#### 4.4.4 Ni Analizi

Numunelerin Ni analizi için numune çözeltilerinden 100 mL lik balon joje içerisine 10 mL alınarak sırasıyla 25 mL 1,0 N HCl ve 5 mL bromlu su eklenmiş ve su banyosunda soğutulmuştur. Daha sonra 10 mL konsantre  $\text{NH}_4\text{OH}$  ilave edilmiştir. 20 mL 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).

## 5. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

### 5.1 Elementel Analiz

Deneysel çalışmalarda kullanılan hammadde özelliklerini tanımlamak amacı ile yapılan elementel analiz sonucu elde edilen değerler Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1 Vişne çekirdeğinin elementel analizi (Dertli, 2004)

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

### 5.2 Yüzey Alanı (BET)

#### 5.2.1 Nitrik Asit Aktivasyonu

Nitrik asit aktivasyonu ile aktive edilmiş aktif karbonların BET yüzey alanı ölçümleri Çizelge 5.2’de verilmiştir. Nitrik asit aktivasyonu sonucu, aktif karbonların yüzey alanlarında belirgin bir azalma sözkonusu olmaktadır.

Çizelge 5.2 Nitrik asit aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin yüzey alanı değerleri (Dertli, 2004)

Aktif Karbon Numunesi	BET Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)
K500	360
A-8	64,9
A-12	57,7
A-16	52,7

Bu azalmanın nedenleri olarak; aktivasyon işlemi sonucu artan fonksiyonel grupların aktif karbonun gözeneklerini doldurması ve aktivasyon sırasında por yapısının aşınmadan dolayı ufalanması (Mendez ve Streat, 2002) ile azot molekülünün elektrostatik itmesi sayılabilir.

## 5.2.2 Elektrokimyasal Aktivasyon

Elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen aktif karbonların BET yüzey alanı ölçümleri Çizelge 5.3’de verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi, aktive olmamış K500 numunesi aktive olmuş numunelere kıyasla daha büyük yüzey alanına sahiptir. Bunun nedeni nitrik asit aktivasyonunda açıklandığı gibi oluşan fonksiyonel grupların porları doldurmasıdır. Çizelgede 298 K’de aktive edilmiş numunelerin aktivasyon süreleri karşılaştırıldığında, aktivasyon süresinin artmasıyla yüzey alanında belirgin bir azalma tespit edilmiştir ve bu beklenen bir sonuçtur. Buna karşılık aktivasyon süresinin 3 saat olduğu E25-3, E45-3 ve E60-3 numunelerinde sıcaklık değişiminin aktif karbon yüzey alanında çok belirgin bir değişim göstermediği görülmüştür. Buradan BET yüzey alanındaki değişim aktivasyon sıcaklığının değişimi ile değil, aktivasyon süresinin değişimine bağlı olduğu sonucu çıkarılır.

Çizelge 5.3 Elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin yüzey alanı değerleri

Aktif Karbon Numunesi	BET Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)
K500	360,0
E25-1	178,8
E25-3	147,1
E25-5	111,1
E45-3	145,3
E60-3	160,9

## 5.3 Gözeneklilik (Porozite)

### 5.3.1 Nitrik Asit Aktivasyonu

Nitrik asit aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbonların ortalama gözenek çapı ve toplam gözenek hacmi değerleri Çizelge 5.4’de verilmiştir. A-12 numunesinin toplam gözenek hacminin yüksek olmasına rağmen, ortalama gözenek çapının diğer numunelere göre oldukça düşük olması mikro gözenek hacminin fazlalığından kaynaklanabileceği söylenebilir.

Çizelge 5.4 Nitrik asit aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin gözeneklilik değerleri (Dertli, 2004)

Aktif Karbon Numunesi	Ortalama Gözenek Çapı, Å	Toplam Gözenek Hacmi, cc/g
K500	565	0,2157
A-8	533	0,1982
A-12	128	0,4834
A-16	833	0,1792

### 5.3.2 Elektrokimyasal Aktivasyon

Elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen aktif karbonların ortalama gözenek çapı ve toplam gözenek hacmi değerleri Çizelge 5.5 de verilmiştir. K500 numunesine kıyasla aktivasyonu yapılan numunelerin toplam gözenek hacmindeki azalma nitrik asit aktivasyonu BET yüzey alanında açıklandığı gibi oluşan fonksiyonel grupların gözenekleri doldurmasıdır. 5 saat elektrokimyasal olarak aktive edilen E25-5 numunesinin ortalama gözenek çapı 1720 Å ile en büyük değerdedir. Bununla birlikte bu numunenin yüzey alanının diğer numunelerle kıyaslandığında düşük olduğu görülmektedir (Çizelge 5.3). Bu iki durum E25-5 numunesinin makro gözenek yapıda olduğunun bir göstergesi sayılabilir.

Çizelge 5.5 Elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin gözeneklilik değerleri

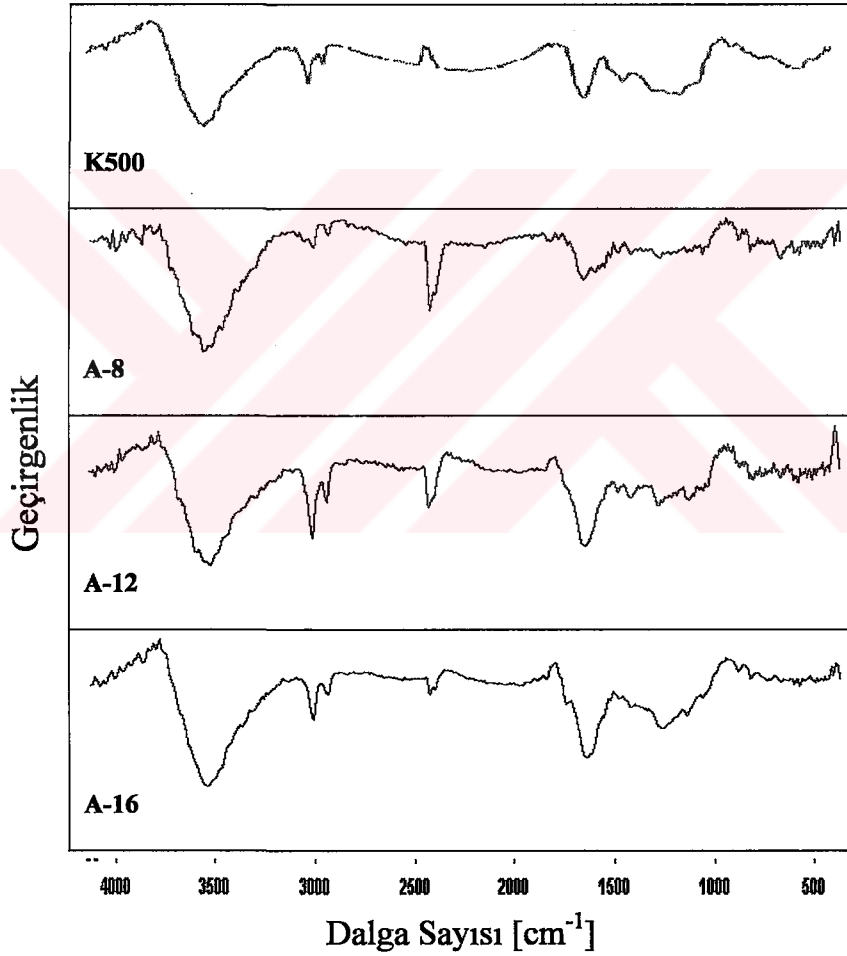
Aktif Karbon Numunesi	Ortalama Gözenek Çapı, Å	Toplam Gözenek Hacmi, cc/g
K500	565	0,2157
E25-1	1190	0,1410
E25-3	1140	0,1457
E25-5	1720	0,1613
E45-3	992	0,1437
E60-3	520	0,1672

Asit aktivasyonu ile kıyaslandığında, elektrokimyasal aktivasyon şiddetinin toplam gözenek hacminin değişimine belirgin bir etkisi görülmemiştir.

## 5.4 FT-IR

### 5.4.1 Nitrik Asit Aktivasyonu

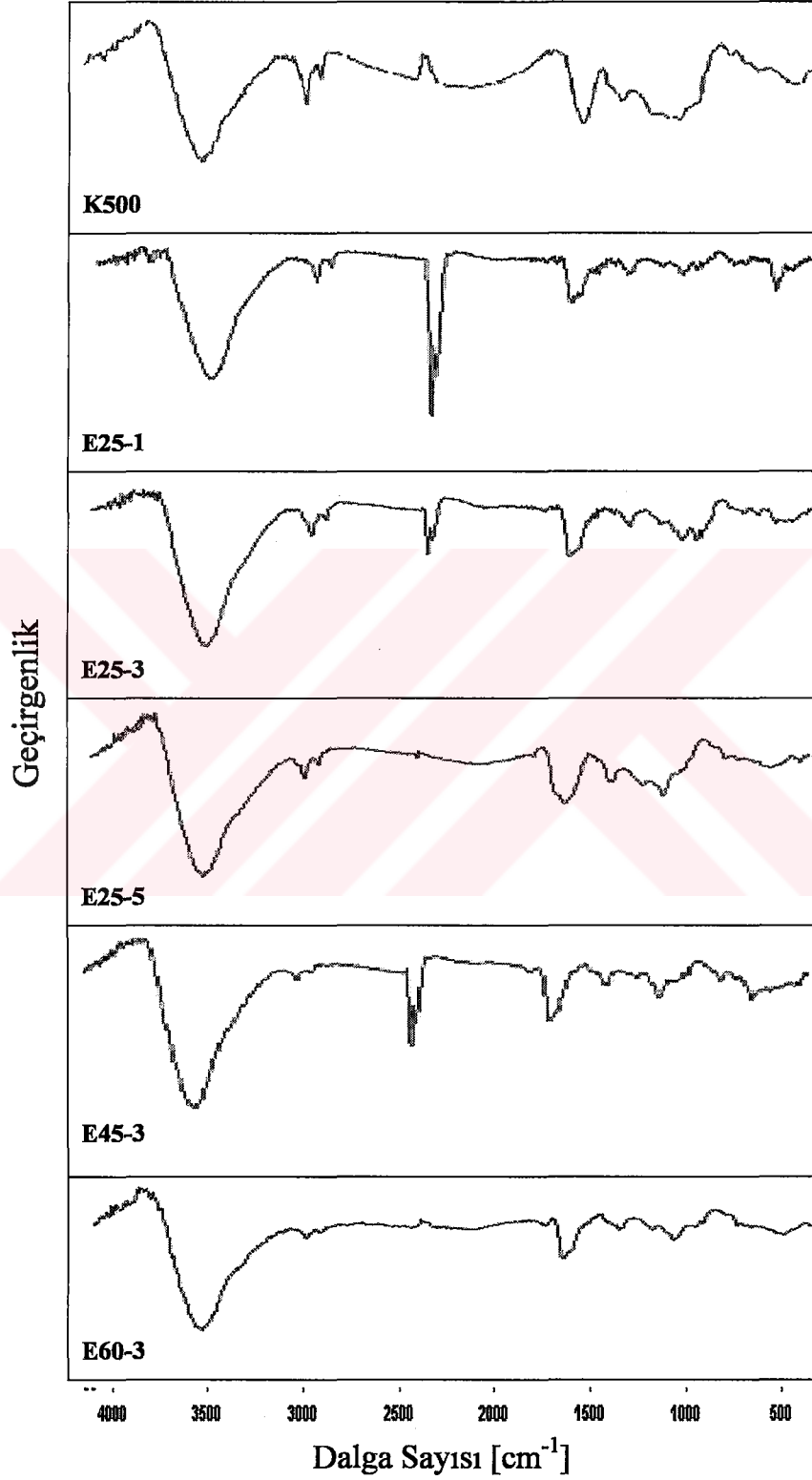
Nitrik asit ile kimyasal olarak aktive edilen aktif karbon numunelerine ait FT-IR grafikleri Şekil 5.1’de verilmiştir. FT-IR grafikleri incelendiğinde, aktive edilmemiş K500 numunesine göre piklerin kantitatif değerlerinde artma olduğu gözlenmektedir. Bütün numunelerde görülen  $3500\text{ cm}^{-1}$ ’de pikler, O-H yapısının göstergesi olarak alkol, fenol ve karboksilik grupların varlığını,  $2800\text{ cm}^{-1}$ ’de görülen pikler ise C-H yapısına aittir. Özellikle karboksil grupların varlığını gösteren  $1550\text{ cm}^{-1}$ - $1750\text{ cm}^{-1}$  arasındaki pikler, nitrik asit aktivasyonu ile üretilen numunelerde artış göstermektedir.  $900\text{ cm}^{-1}$  ve  $650\text{ cm}^{-1}$  aralığında aromatik C-H yapısını gösteren piklerde de orijinal K500 numunesine göre belirgin artış gözlenmektedir.



Şekil 5.1 Nitrik asit aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin FT-IR grafikleri (Dertli, 2004)

### 5.4.2 Elektrokimyasal Aktivasyon

Elektrokimyasal aktivasyon uygulanarak aktive edilen aktif karbon numunelerinin FT-IR grafikleri Şekil 5.2’de verilmiştir.



Şekil 5.2 Elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin FT-IR grafikleri

FT-IR grafikleri incelendiğinde  $3500\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda görülen pik karakteristik O-H pikidir. Bu pikin varlığı yapıda alkol, fenol ve karboksil grubunun olduğunu desteklemektedir.  $2900\text{ cm}^{-1}$  de görülen pik alifatik C-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. Bütün numunelerde  $1650\text{ cm}^{-1}$  de görülen pik karboksil grubun varlığını gösteren C=O pikidir. Bu piklerin geniş bant vermesinin nedeni yine bu dalga boyunda pik veren C=C pikleriyle üst üste gelmesinden kaynaklanmıştır.  $1200\text{ cm}^{-1}$  ve  $900\text{ cm}^{-1}$  piklerde sırasıyla C-O ve O-H düzlem dışı gerilmesinden kaynaklanan piklerdir. Aktive edilen numuneler orijinal numuneyle karşılaştırıldığında karboksil gruplarını belirleyen piklerde artış olduğu görülmüştür.

## 5.5 Boehm's Titrasyonu

Boehm's titrasyonu sonucunda belirlenen asidik fonksiyonel grupların tür ve miktarları asit aktivasyonu için Çizelge 5.6'da ve elektrokimyasal aktivasyon için Çizelge 5.7'de verilmiştir.

### 5.5.1 Nitrik Asit Aktivasyonu

Nitrik asit aktivasyonu, yaygın olarak aktif karbonlardaki yüzey fonksiyonel gruplarını artırmak için uygulanan bir aktivasyon yöntemidir.

Çizelge 5.6 Nitrik asit aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin Boehm's titrasyonu sonuçları (Dertli, 2004)

Aktif Karbon Numunesi	Fonksiyonel Gruplar (meq/g)			Toplam asidik
	Karboksil	Laktonik	Fenolik	
K500	0,1269	0,3524	0,6360	1,1153
%	<b>11,3</b>	<b>31,6</b>	<b>57,1</b>	<b>100</b>
A-8	1,8906	0,6967	0,7769	3,3642
%	<b>56,2</b>	<b>20,7</b>	<b>23,1</b>	<b>100</b>
A-12	1,6896	0,1459	1,3282	3,1638
%	<b>53,4</b>	<b>4,6</b>	<b>42</b>	<b>100</b>
A-16	2,1569	0,0928	1,2681	3,5178
%	<b>61,3</b>	<b>2,6</b>	<b>36,1</b>	<b>100</b>

Nitrik asit aktivasyon sonuçları incelendiğinde (Çizelge 5.6), aktive olmamış K500 numunesine göre aktivasyonu yapılmış numunelerin karboksil, laktonik ve fenolik guruplarında belirgin bir artış olduğu Li ve arkadaşları (2003) gibi diğer pek çok araştırmacı tarafından da desteklemektedir. Aktivasyon süresinin artmasıyla iyon değişim mekanizmasında önemli bir rolü olan karboksil guruplarında artma buna karşılık karboksil guruplarla kıyaslandığında daha zayıf asidik gurup sayılabilecek laktonik guruplarda da azalma saptanmıştır.

Fenolik guruplarda ise diğer guruplarla kıyaslandığında daha az bir değişim olduğu ve A-12 numunesinin en fazla fenolik grup (%42) içerdiği belirlenmiştir. Toplam asidik gurupların varlığı aktivasyon ile şiddetli bir şekilde artmıştır. Buradan, yapılan aktivasyonun ile numunelerin katyon tutma kapasitesinin arttığı sonucu çıkarılabilir.

### **5.5.2 Elektrokimyasal Aktivasyon**

Elektrokimyasal aktivasyon sonuçları incelendiğinde yine aktive olmamış K500 numunesine göre aktive olmuş numunelerin asidik fonksiyonel guruplarında bir artış gözlenmektedir. Fakat buradaki artış asit aktivasyonundaki kadar belirgin değildir. 298 K'de farklı aktivasyon sürelerinin etkisi incelendiğinde karboksil guruplarının artan aktivasyon süresiyle arttığı görülmüştür. Aktivasyon sürelerinin 3 saat olduğu farklı sıcaklıkta üretilen aktif karbon numuneleri incelendiğinde E45-3 ve E60-3 numunelerinin karboksil guruplarında belirgin bir fark olmadığı görülmüştür. Diğer numunelerle kıyaslandığında en yüksek miktarda toplam asidik fonksiyonel gruba sahip aktif karbon numunesi E25-3'tür.

Özellikle karboksilik gurupların varlığı, FT-IR ile elde edilen değerlerle uyum içerisinde.

Çizelge 5.7 Elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin Boehm's titrasyonu sonuçları

Aktif Karbon Numunesi	Fonksiyonel Gruplar (meq/g)			
	Karboksil	Laktonik	Fenolik	Toplam asidik
K500	0,1269	0,3524	0,6360	1,1153
%	<b>11,3</b>	<b>31,6</b>	<b>57,1</b>	<b>100</b>
E25-1	0,5176	0,4279	0,6745	1,6200
%	<b>32,9</b>	<b>26,4</b>	<b>41,7</b>	<b>100</b>
E25-3	0,5237	0,3440	0,9860	1,8538
%	<b>28,3</b>	<b>18,5</b>	<b>53,2</b>	<b>100</b>
E25-5	0,7636	0,3759	0,5683	1,7077
%	<b>44,7</b>	<b>22,0</b>	<b>33,3</b>	<b>100</b>
E45-3	0,8803	0,2930	0,4895	1,6628
%	<b>52,9</b>	<b>17,6</b>	<b>29,5</b>	<b>100</b>
E60-3	0,8536	0,3476	0,6048	1,8059
%	<b>47,3</b>	<b>19,2</b>	<b>33,5</b>	<b>100</b>

## 5.6 pH Titrasyonu

pH titrasyonu ile sulu çözeltideki kolloidal parçacıkların yüzey yükleri ve iyon değiştirme özellikleri belirleneceğinden aktif karbonun karakterizasyonunun belirlenmesinde pH titrasyonu önemli rol oynamaktadır.

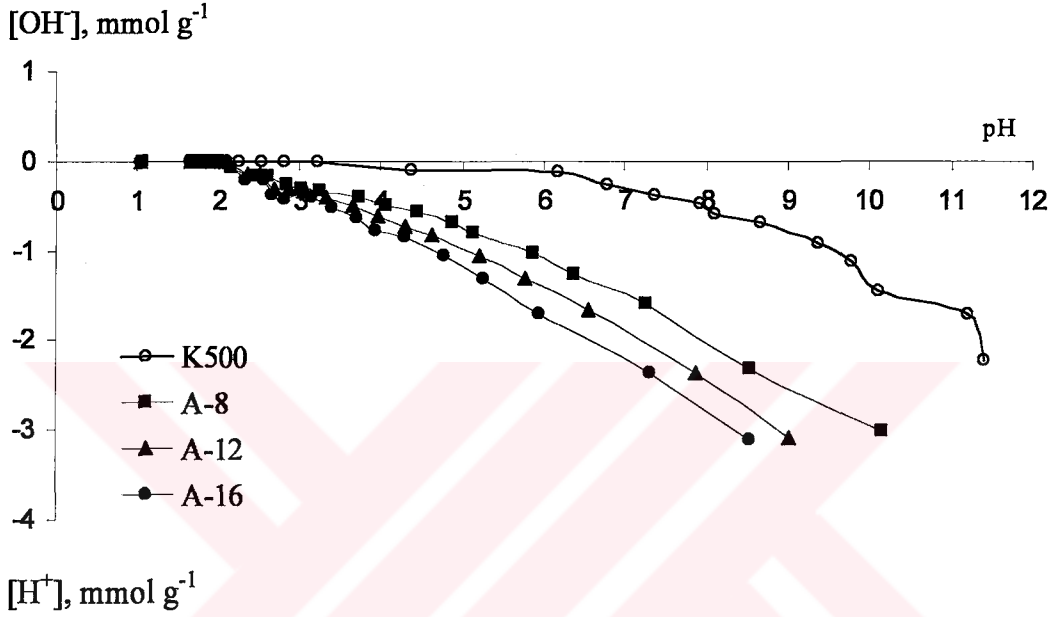
### 5.6.1 Nitrik Asit Aktivasyonu

Nitrik asit kimyasal aktivasyonu ile üretilen aktif karbon numunelerine ait pH titrasyonu eğrileri Şekil 5.3'de gösterilmektedir. Şekil incelendiğinde orijinal aktif karbon numunesine (K500) ait pH titrasyon eğrisiyle nitrik asit aktivasyonu uygulanmış diğer numunelerin pH titrasyonu eğrilerinin eğimleri arasında oldukça büyük farklar görülmektedir. Buna göre, artan aktivasyon süresine bağlı olarak eğrilerin eğimlerindeki artış adsorbanların  $Na^+$  iyonu adsorplama kapasitesinin ve dolayısıyla iyon değiştirme kapasitesinin belirlenmesine yardımcı olacaktır.

Adsorban yüzeyindeki yükün sıfır olduğu, eğrinin apsisi kestiği noktada (point of zero charge, PZC) karbon taneciklerinin yüzeyi nötr durumdadır ve aktivasyon süresinin artmasıyla daha

düşük pH değerlerine kaymaktadır. Karbonize edilmiş vişne çekirdeğinin (K500) yüzeyinin nötr olduğu pH yaklaşık 3,2 iken aktive edilmiş numunelerde bu noktalar 2 civarındadır.

Strelko ve arkadaşları (2002) pH 3-6 aralığında karboksilik gruplarının, bu aralığın üzerindeki pH'larda ise fenolik grupların disosiyasyonu olduğunu literatürle destekleyerek belirtmişlerdir. Dolayısıyla, pH titrasyonu eğrileri aynı zamanda nitrik asit aktivasyonu ile yüzeydeki karboksilik ve fenolik grupların miktarındaki artışın bir göstergesidir.



Şekil 5.3 Nitrik asit aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin pH titrasyonu grafikleri

### 5.6.2 Elektrokimyasal Aktivasyon

Elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen numunelerin pH titrasyonu grafikleri Şekil 5.4 ve Şekil 5.5'de görülmektedir. Şekil 5.4 incelendiğinde 298 K'de elektrokimyasal aktivasyon süresi arttıkça yüzeydeki karboksil gruplarının miktarı da arttığından çözeltilerden  $\text{Na}^+$  iyonu adsorplama kapasitesi ve dolayısıyla iyon değiştirme kapasitesi de artmaktadır. Fakat nitrik asitle yapılan aktivasyonla karşılaştırıldığında, elektrokimyasal aktivasyonun pH titrasyonu eğrilerinde belirgin bir ayırım yoktur. Bu sonuç, pH titrasyonunun Boehm's titrasyonu ve FT-IR analizi sonuçlarıyla uyum içerisinde olduğunu göstermektedir.

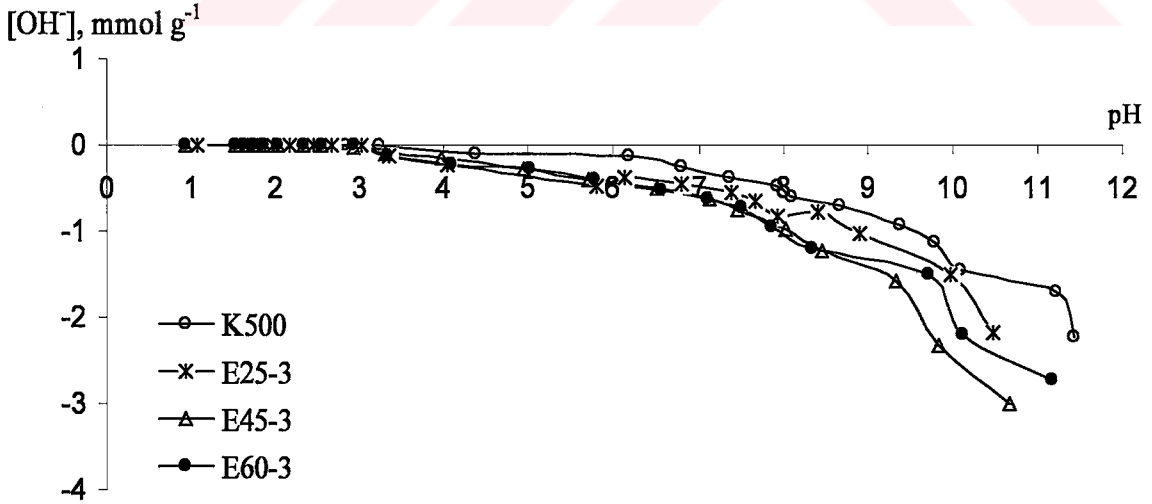
Şekil 5.5'de 3 saatlik aktivasyon süresine karşılık artan sıcaklık ile birlikte pH titrasyon grafiğindeki değişim incelendiğinde, Şekil 5.4'e kıyasla daha belirgin bir ayırım gözlenmektedir. Buradan artan aktivasyon süresine karşılık, sıcaklıktaki değişimin

adsorbanların yüzey yüklerinde daha belirgin bir değişime neden olduğu sonucu çıkarılabilir. Şekil 5.5'de orijinal numunenin pH eksenini kestiği nokta (PZC) yaklaşık 3,2 iken elektrokimyasal aktivasyon uygulanan numunelerin pH eksenini kestiği nokta (PZC) yaklaşık 3 civarındadır.



[H<sup>+</sup>], mmol g<sup>-1</sup>

Şekil 5.4 Farklı aktivasyon sürelerinde elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin pH titrasyonu grafikleri



[H<sup>+</sup>], mmol g<sup>-1</sup>

Şekil 5.5 Farklı aktivasyon sıcaklıklarında elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin pH titrasyonu grafikleri

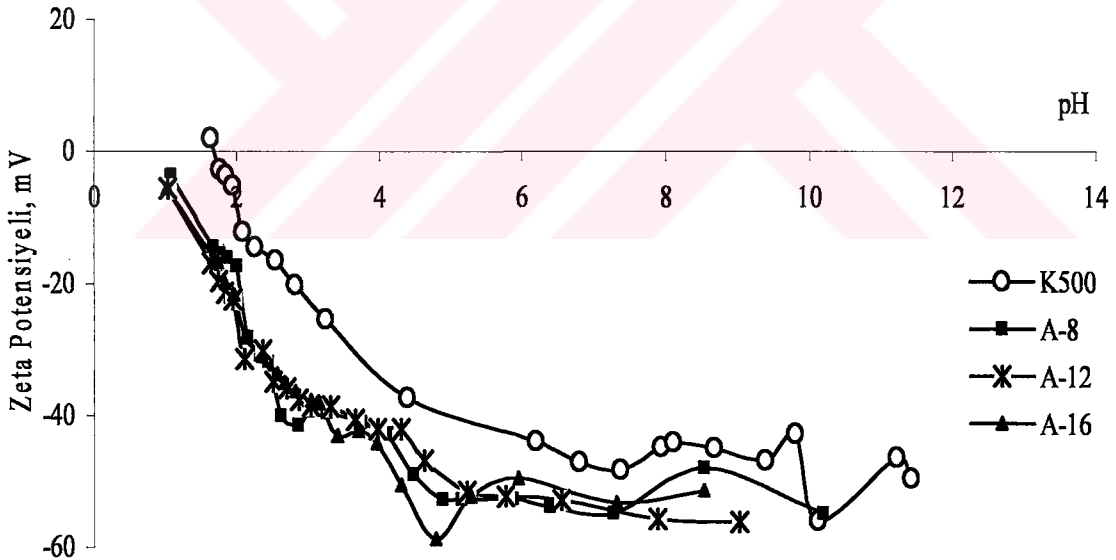
## 5.7 Zeta Potansiyeli

Katı-sıvı arasındaki yüzey özelliklerini belirlemede kullanılan zeta potansiyeli elektrokinetik özelliklerin tanımlanmasında sıklıkla kullanılır. Eğrinin pH eksenini kestiği nokta izoelektrik nokta (IEP) olarak adlandırılır ve bu noktada katı sıvı arasındaki yüzey yüksüzdür.  $pH > IEP$  da yüzey negatif yüklüdür ve bu durumda adsorbanlar katyon tutma özelliği kazanır. Bunun tersi durumunda ise yüzey pozitif yüklüdür ve adsorban anyon tutma özelliğine sahiptir.

### 5.7.1 Nitrik Asit Aktivasyonu

Nitrik asit kimyasal aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin zeta potansiyeli grafiği Şekil 5.6'da gösterilmektedir. Şekil incelendiğinde aktivasyon süresinin artmasıyla izoelektrik noktanın daha düşük pH değerlerine kaydığı görülmektedir. Böylelikle numuneler düşük pH değerlerinde de katyon değiştirme özelliği kazanmıştır.

Bütün aktif karbon numunelerinin yüzey yükü pH 6'ya kadar negatif yönde keskin bir şekilde düşerken pH 6'dan sonra düzleşmektedir (Şekil 5.6). Bunun nedeni karboksilik grupların pH 3-6 arasında iyonlaşmasıdır (Strelko, 1999).



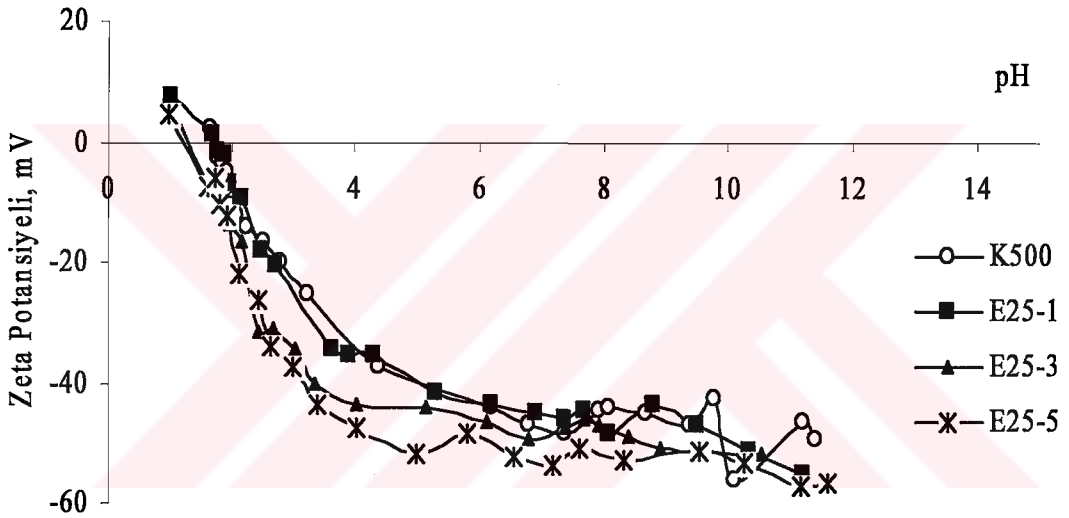
Şekil 5.6 Nitrik asit aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin zeta potansiyeli grafikleri

### 5.7.2 Elektrokimyasal Aktivasyon

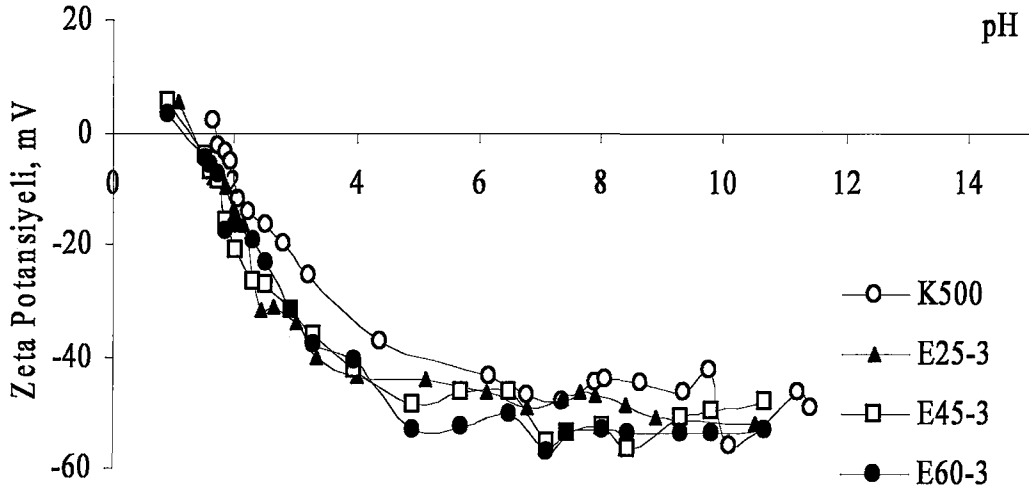
Elektrokimyasal aktivasyon ile üretilen aktif karbon numunelerine ait zeta potansiyeli grafiği sırasıyla Şekil 5.7 ve 5.8'de gösterilmektedir.

Şekil 5.7 298 K'de farklı sürelerde gerçekleştirilen elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen aktif karbon numunelerine aittir. 298 K'de 1 saat süreyle aktive edilmiş E25-1 aktif karbon numunesi aktive olmamış K500 numunesiyle hemen hemen aynı noktada pH eksenini kesmektedir. Aktivasyon süresinin artmasıyla eğrilerin kesim noktası düşük pH değerlerine kaymıştır ve bu beklenen bir sonuçtur.

Şekil 5.8 de, 3 saat süreyle ve sırasıyla 298, 318 ve 333 K sıcaklığında aktive edilmiş numunelere ait zeta potansiyeli sonuçları verilmiştir. Elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen aktif karbonların grafiği ile nitrik asit aktivasyonunun grafiği birbirlerine benzerlik göstermektedir. pH 3-6 arasında karboksilik grupların iyonizasyonundan dolayı bu aralıkta keskin bir düşüş gözlenmiştir.



Şekil 5.7 Farklı aktivasyon sürelerinde elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin zeta potansiyeli grafikleri



Şekil 5.8 Farklı aktivasyon sıcaklıklarında elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin zeta potansiyeli grafikleri

### 5.8 Sıfır Yük Noktası (PZC) ve İzoelektrik Nokta (IEP)

Karbon yüzeylerinin kimyasal özelliklerinin tanımlanması oldukça güçtür. IEP ve PZC gibi elektrokimyasal yöntemler sulu ortamda bulunan karbonun yüzey özelliklerini belirlemede sıklıkla kullanılır. Zeta potansiyeli ölçümlerinden elde edilen IEP (izoelektrik nokta) karbon parçacıklarının dış yüzeyinin yükünü verir. pH titrasyonundan elde edilen PZC (yükün sıfır olduğu nokta) ise karbonun iç ve dış toplam yükünü ifade eder. PZC-IEP arasındaki fark yüzey yük dağılımının ölçümünü verir, bu fark ne kadar büyükse iç yüzey dış yüzeyden daha fazla negatif yük içerir. Farkın az olduğu durumda ise yük dağılımı homojendir (Strelko, 2002). Çizelge 5.8'de her iki aktivasyon yöntemi kullanılarak üretilen aktif karbon numunelerinin IEP ve PZC değerleri verilmektedir.

PZC-IEP farkının en fazla olduğu numune aktive olmamış K500 numunesidir. PZC'nin yüksek olduğu bu numunenin dış yüzeyi iç yüzeyine oranla daha negatif yüklüdür.

Her iki aktivasyon yönteminde üretilen aktif karbon numunelerinde aktivasyon süresi arttıkça PZC-IEP farkı düşmektedir. Aktivasyon başlangıcında fonksiyonel gruplar ilk önce dış yüzeye bağlanacağından PZC-IEP farkı büyük olur. Zamanla aktivasyon arttıkça fonksiyonel gruplar aktif karbonların içerilerine ilerleyecek ve fark küçülecektir. Zeta potansiyeli ve pH titrasyonu değerleri bu sonucu desteklemektedir.

Çizelge 5.8 Adsorbanların elektrokimyasal özellikleri

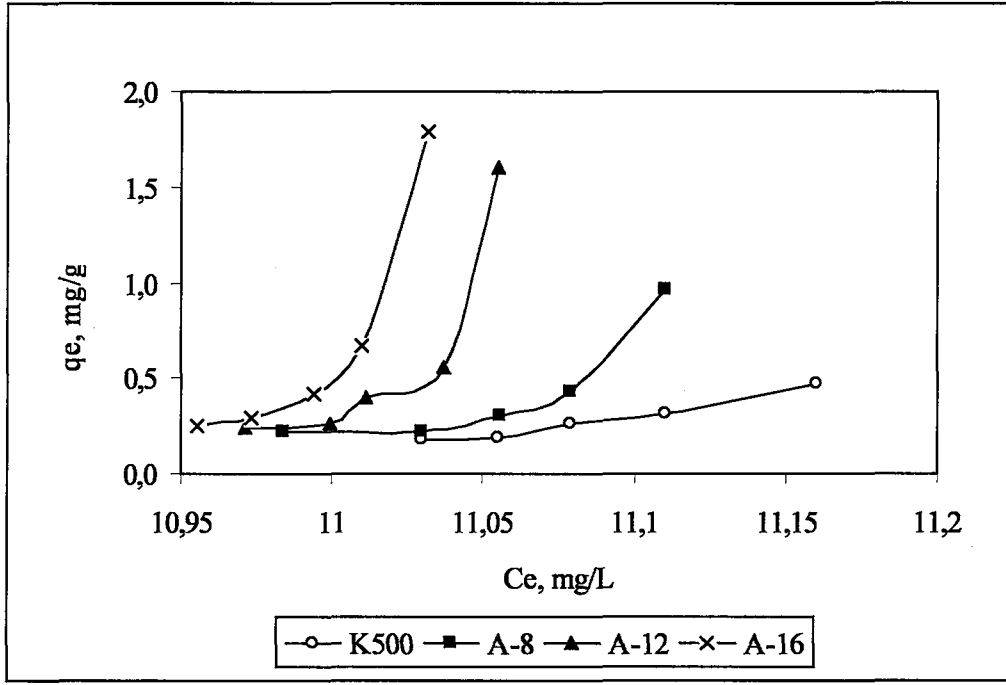
Numune	PZC	IEP	PZC-IEP
K500	3,24	1,76	1,48
A-8	2,15	0,96	1,19
A-12	2,11	0,93	1,18
A-16	1,96	0,87	1,09
E25-1	3,23	1,76	1,47
E25-3	3,02	1,67	1,35
E25-5	3,01	1,62	1,39
E45-3	2,93	1,53	1,40
E60-3	2,92	1,53	1,39

## 5.9 Ni(II) Sorpsiyon Sonuçları

Adsorpsiyon ortamının pH'sı, ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunu etkileyen en önemli parametredir (Özer ve Özer, 1998). Bu çalışmada numunelerin Ni(II) tutma kapasiteleri farklı pH değerlerinde incelenmiş ve sonuçlar aşağıda verilmiştir.

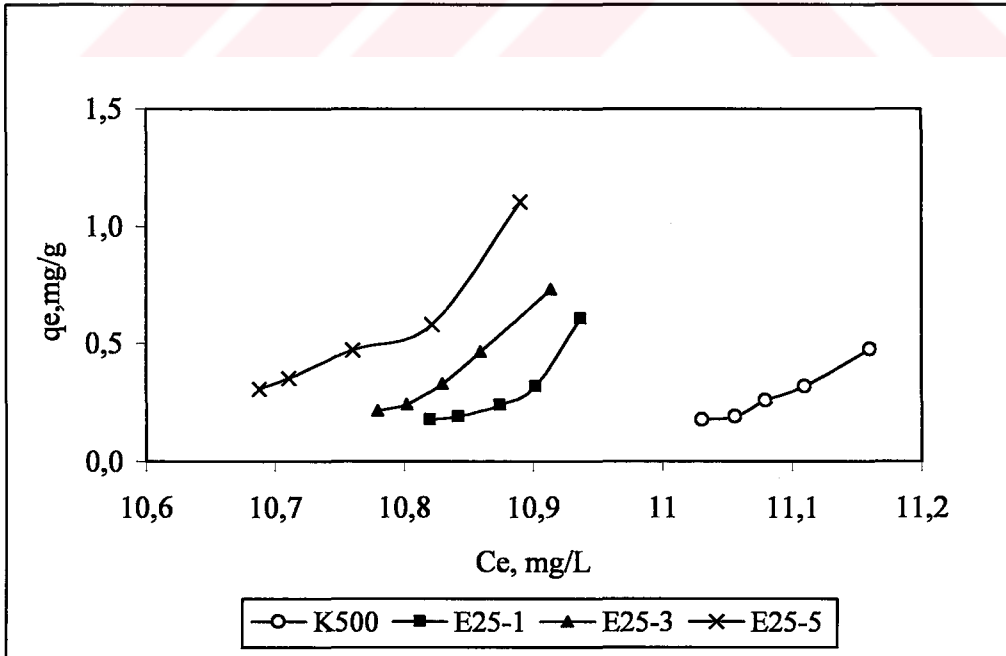
### 5.9.1 Ni(II) İyonunun pH 2'deki Sorpsiyonu

Nitrik asit ile aktive edilen numunelere ait sorpsiyon çalışması sonuçları Şekil 5.9'da verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, pH 2'de giderilen Ni(II) miktarı oldukça düşüktür.

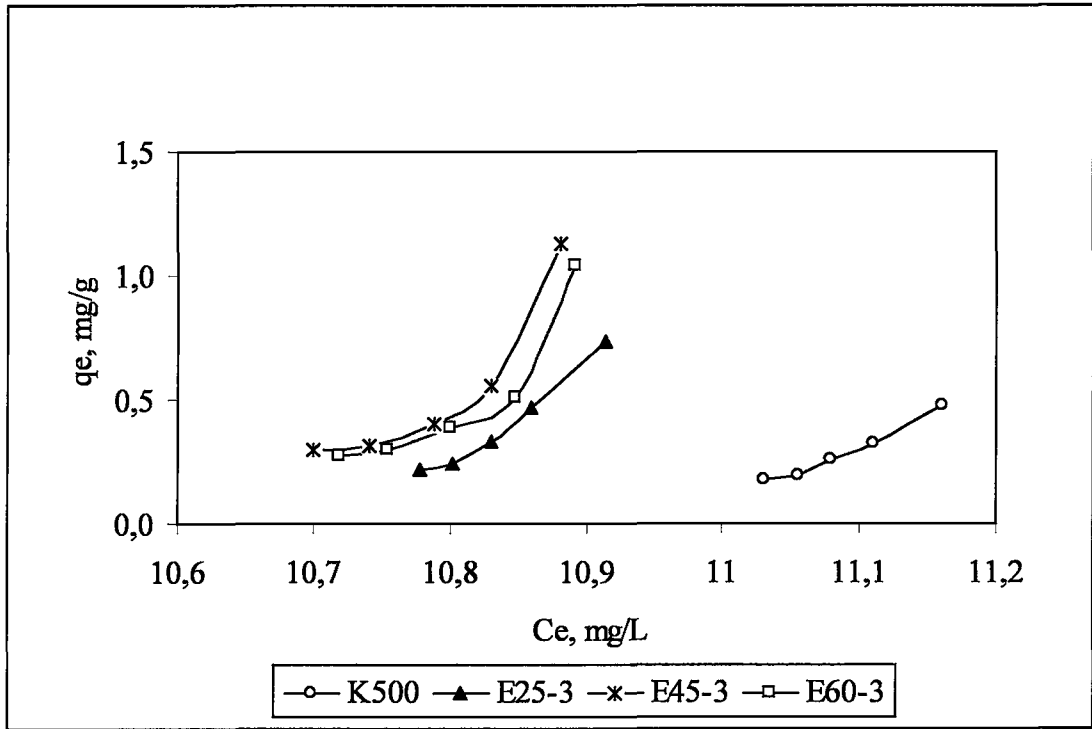


Şekil 5.9 Nitrik asit aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin pH 2'deki Ni(II) sorpsiyonu

Elektrokimyasal aktivasyon yöntemi ile aktive edilen numunelerin pH 2'deki Ni(II) sorpsiyonuna ait değerler sırasıyla Şekil 5.10 ve Şekil 5.11'de verilmiştir. Şekiller incelendiğinde bu pH değerinde Ni(II) sorpsiyonunun çok az olduğu görülmektedir.



Şekil 5.10 Farklı aktivasyon sürelerinde elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin pH 2'deki Ni(II) sorpsiyonu



Şekil 5.11 Farklı aktivasyon sıcaklıklarında elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin pH 2'deki Ni(II) sorpsiyonu

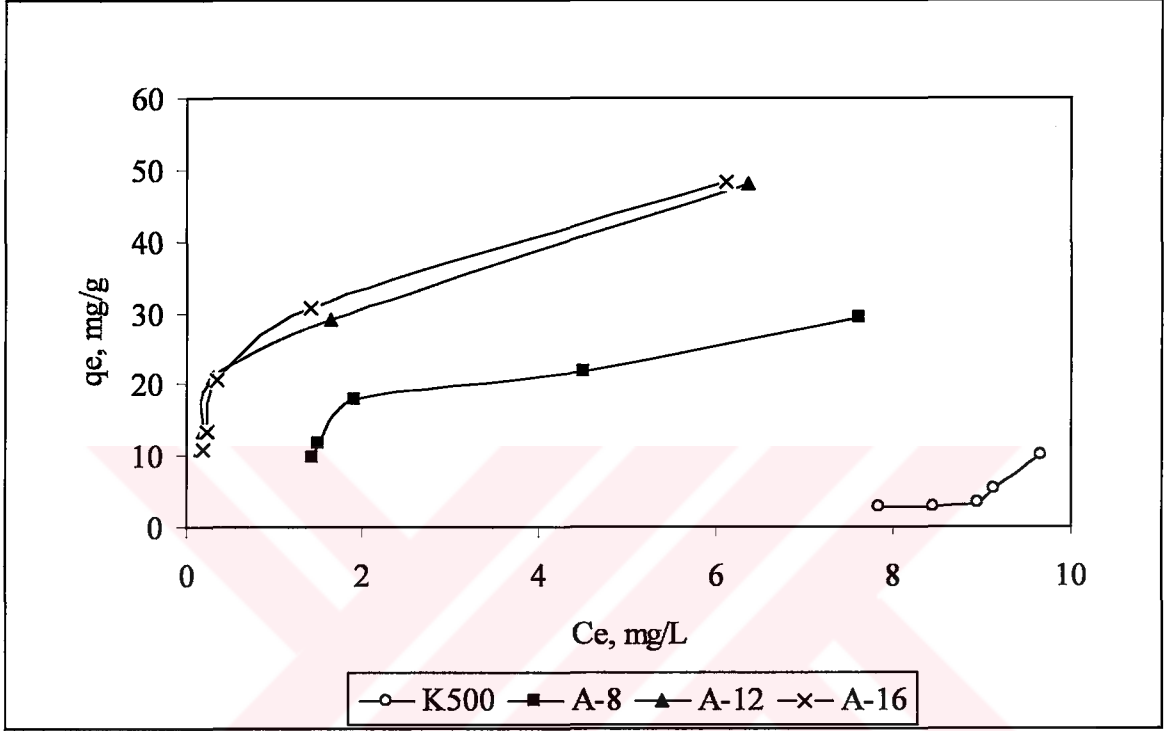
pH 2'deki Ni(II) iyonlarının sorpsiyonunun düşük olmasının nedeni ortamda bulunan  $H_3O^+$  iyonlarının aktif karbon yüzeyini sararak Ni(II) iyonlarının sorpsiyonunu engellemesidir. Ayrıca, karbon yapısında bulunan karboksilik grupların bu pH değerlerinde iyonlaşmamış olmasından dolayı da sorpsiyon gerçekleşmemiştir.

Her iki aktivasyon yöntemi ile aktive edilen adsorbanların elektrokimyasal özellikleri incelendiğinde (Çizelge 5.8), yüzey yükünün sıfır olduğu noktanın (PZC) pH 3,23 ile 1,96 arasında değiştiği görülmektedir. Bu belirtilen pH değerlerinde yüzey yüksüz olduğundan pH 2' de Ni(II) iyonları gideriminin az olması beklenen bir sonuçtur.

### 5.9.2 Ni(II) İyonunun pH 5'deki Sorpsiyonu

Nitrik asit ile aktive edilen karbon numunelerinin pH 5'de yürütülen Ni(II) sorpsiyon sonuçları (Şekil 5.12) incelendiğinde, K500 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 5.3 incelendiğinde A-16 numunesinin en yüksek kapasiteye sahip olduğu tespit edilmiş ve Şekil 5.12'den de 48,23mg/g (veya 0,41 meq/g) kapasite ile A-16 numunesinin en fazla Ni(II) giderimi sağladığı görülmüştür. Ancak, 16 saatlik nitrik asit aktivasyonu ile elde edilen numune (A-16) ile 12 saatlik numunenin

(A-12) Ni(II) giderim sonuçları karşılaştırıldığında artan aktivasyon süresinin Ni(II) sorpsiyonunun artışında fazla bir etki yapmadığı tespit edilmiştir. Bunun nedeni, A-12 numunesinin A-8 ve A-16 numunesine kıyasla toplam asidik fonksiyonel yüzey grupları miktarının az olmasına karşın (Çizelge 5.6), toplam gözenek hacminin (Çizelge 5.4) belirgin bir şekilde yüksek olmasıdır.



Şekil 5.12 Nitrik asit aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin pH 5'deki Ni(II) sorpsiyonu

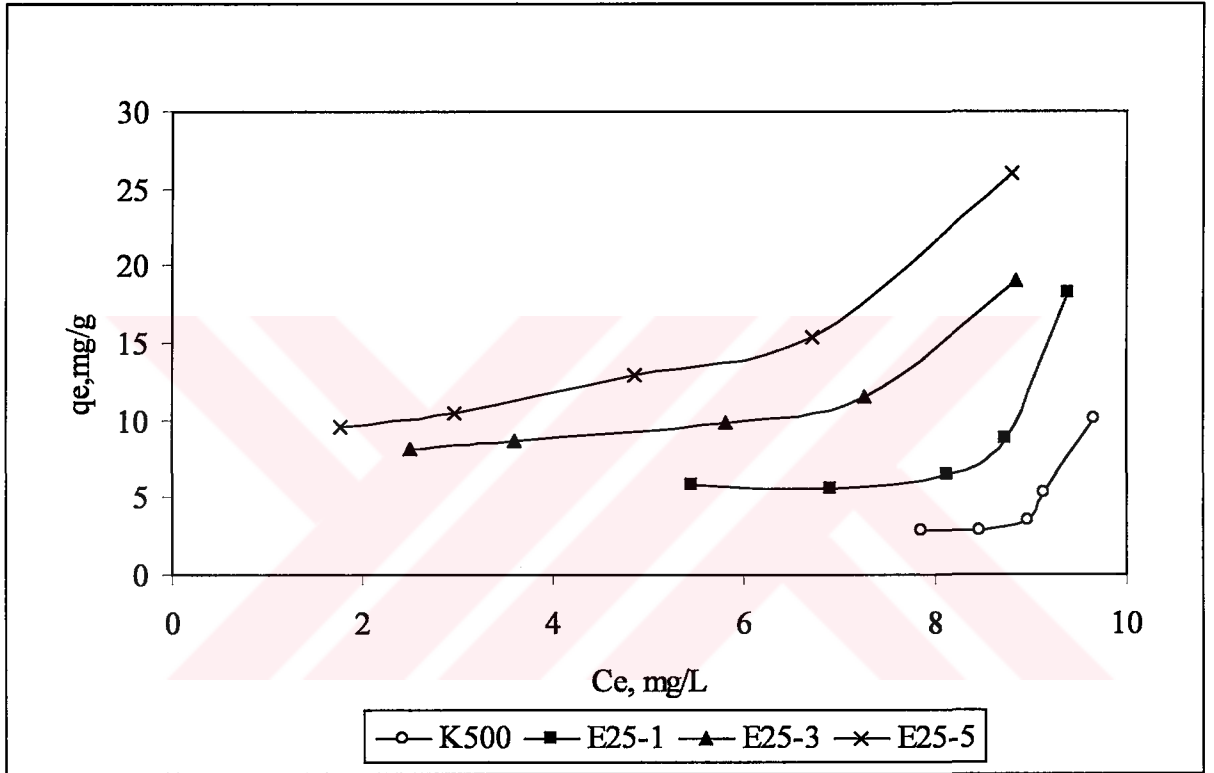
Elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen karbon numunelerinin pH 5'deki Ni(II) sorpsiyonu sonuçları sırasıyla Şekil 5.13 ve Şekil 5.14'de verilmiştir.

298 K'de farklı sürelerde elektrokimyasal aktivasyon yöntemi ile aktive edilen numunelerin Ni(II) sorpsiyonları incelendiğinde (Şekil 5.13), artan aktivasyon süresiyle Ni(II) tutma kapasitelerinin arttığı ve en fazla kapasiteye 26,04 mg/g (veya 0,22 meq/g) Ni<sup>2+</sup> ile E25-5 karbonunun sahip olduğu gözlenmiştir. Bu durum aktivasyon süresine bağlı olarak artan karboksil grup miktarıyla açıklanabilir.

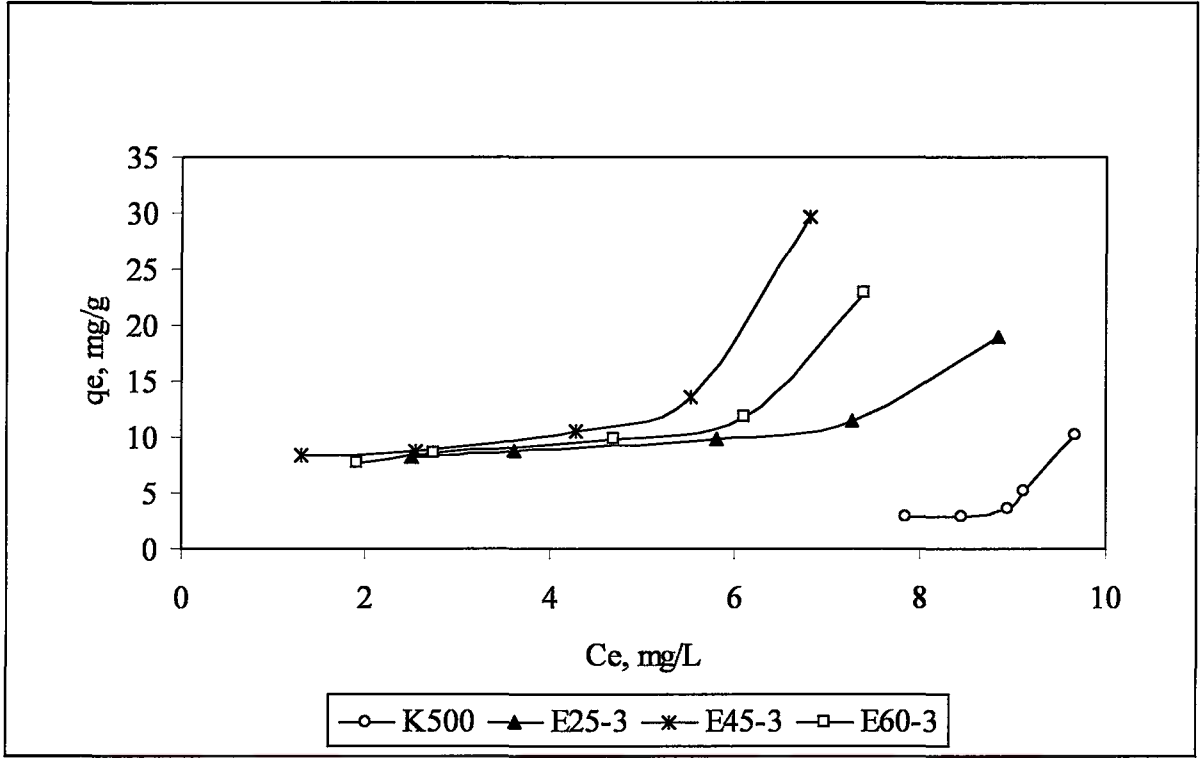
Elektrokimyasal aktivasyon sıcaklığının Ni(II) tutma kapasitesine etkisi (Şekil 5.14) incelendiğinde, aktive edilmeyen K500 numunesinin 10,1 mg/g (veya 0,17 meq/g) Ni<sup>2+</sup> tutma kapasitesine sahip olduğu ve bu numunenin kapasitesinin diğer numunelere göre daha az

olduğu görülmektedir. E25-3, E45-3 ve E60-3 numunelerinin Ni(II) tutma kapasiteleri ise birbirine oldukça yakındır. Şekil 5.14'deki aktive edilen adsorbanların sorpsiyon sonuçlarının birbirine bu kadar yakın olması, sıcaklık değişiminin Ni(II) tutma kapasitesinde önemli bir kriter olmadığını gösterir.

pH 5'de yapılan sorpsiyon çalışmaları sonucunda nitrik asitle ile aktive edilen numunelerin Ni(II) giderme kapasitelerinin elektrokimyasal aktivasyon yöntemi ile aktive edilen numunelere göre yüksek olduğu görülmektedir.



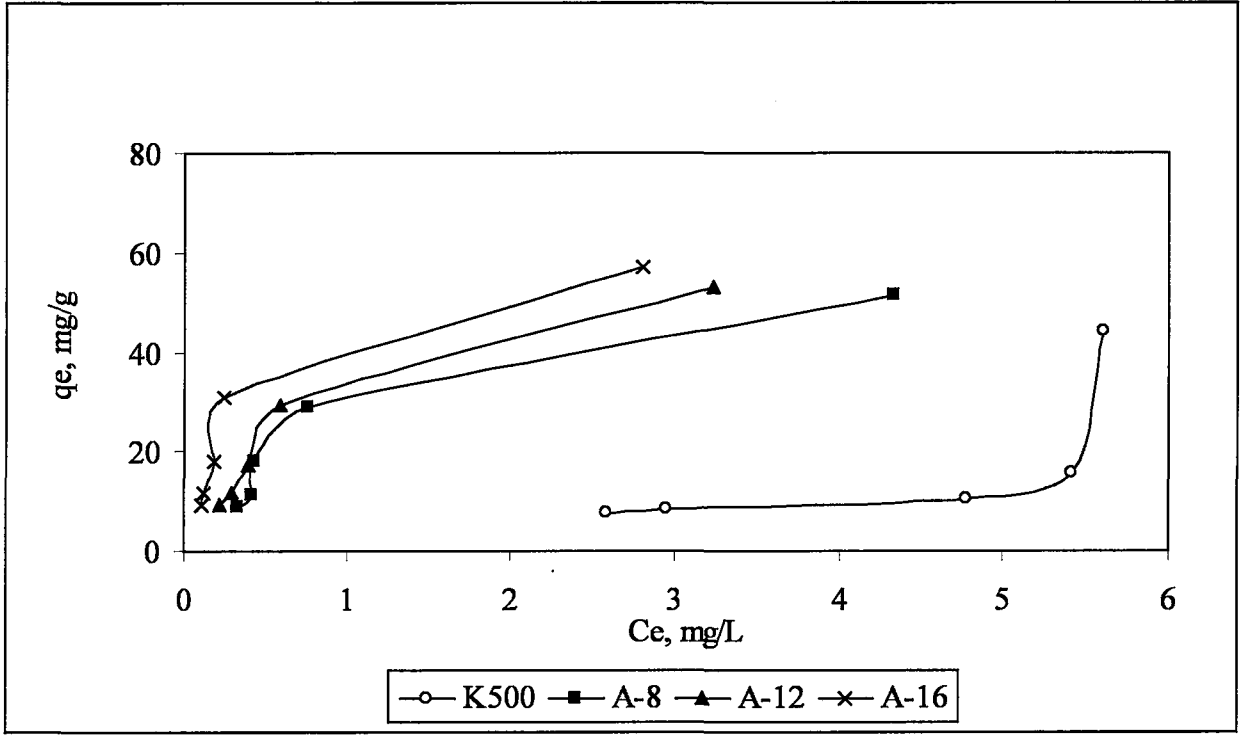
Şekil 5.13 Farklı aktivasyon sürelerinde elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin pH 5'deki Ni(II) sorpsiyonu



Şekil 5.14 Farklı aktivasyon sıcaklıklarında elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin pH 5'deki Ni(II) sorpsiyonu

### 5.9.3 Ni(II) İyonunun pH 8'deki Sorpsiyonu

Nitrik asit aktivasyonu ile aktive edilen karbon numunelerinin pH 8'deki Ni (II) sorpsiyon sonuçları (Şekil 5.15) incelendiğinde en fazla Ni(II) tutma kapasitesinin 57,26 mg/g (veya 0,98 meq/g) ile A-16 numunesine ait olduğu görülmektedir. pH 5 Ni(II) sorpsiyon denemeleri gibi pH 8'de de artan aktivasyon süresiyle Ni(II) tutma kapasitesi artmıştır. Kapasitedeki bu artış Boehm's titrasyonu (Çizelge 5.6) ve FT-IR (Şekil 5.1) analizleri sonucunda belirlenen karboksil grupları miktarındaki değişimle açıklanabilir. Ayrıca, pH titrasyonu (Şekil 5.3) eğrilerinin eğimleri de sorpsiyon kapasitelerinin A-16, A-12 ve A-8 yönünde azalacağını bir göstergesidir.



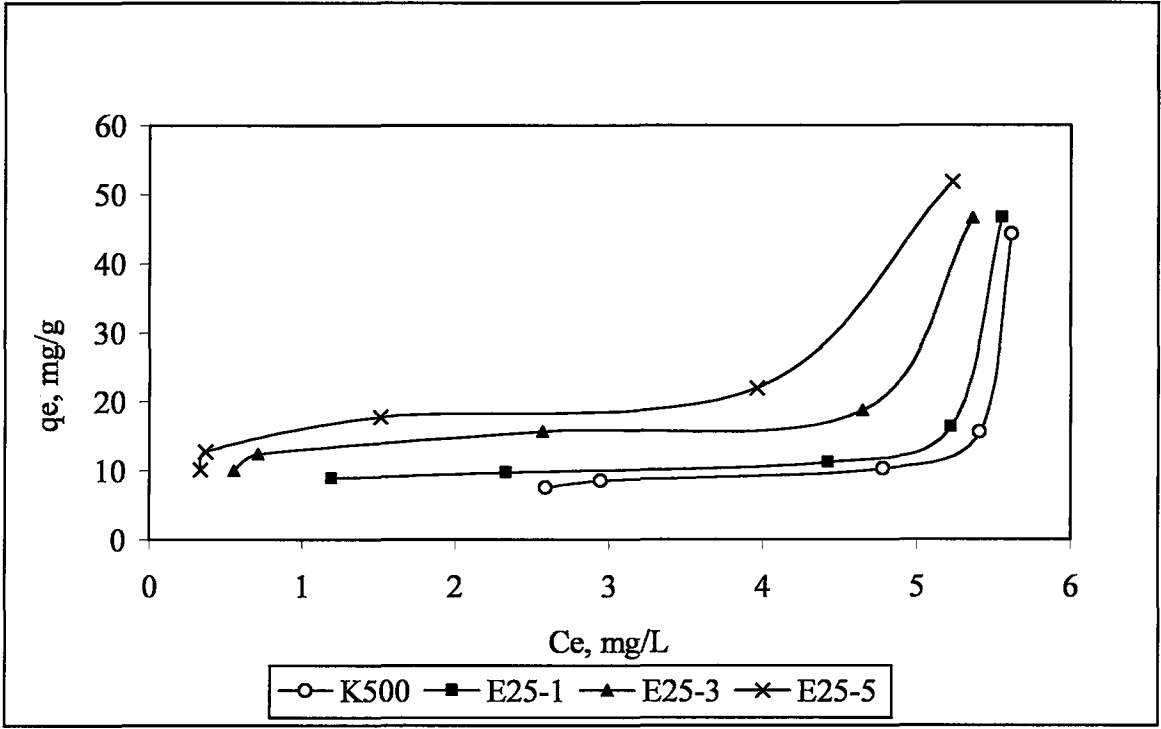
Şekil 5.15 Nitrik asit aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin pH 8'deki Ni(II) sorpsiyonu

Elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen karbonların pH 8'deki Ni(II) sorpsiyon sonuçları sırasıyla Şekil 5.16 ve Şekil 5.17'de verilmiştir.

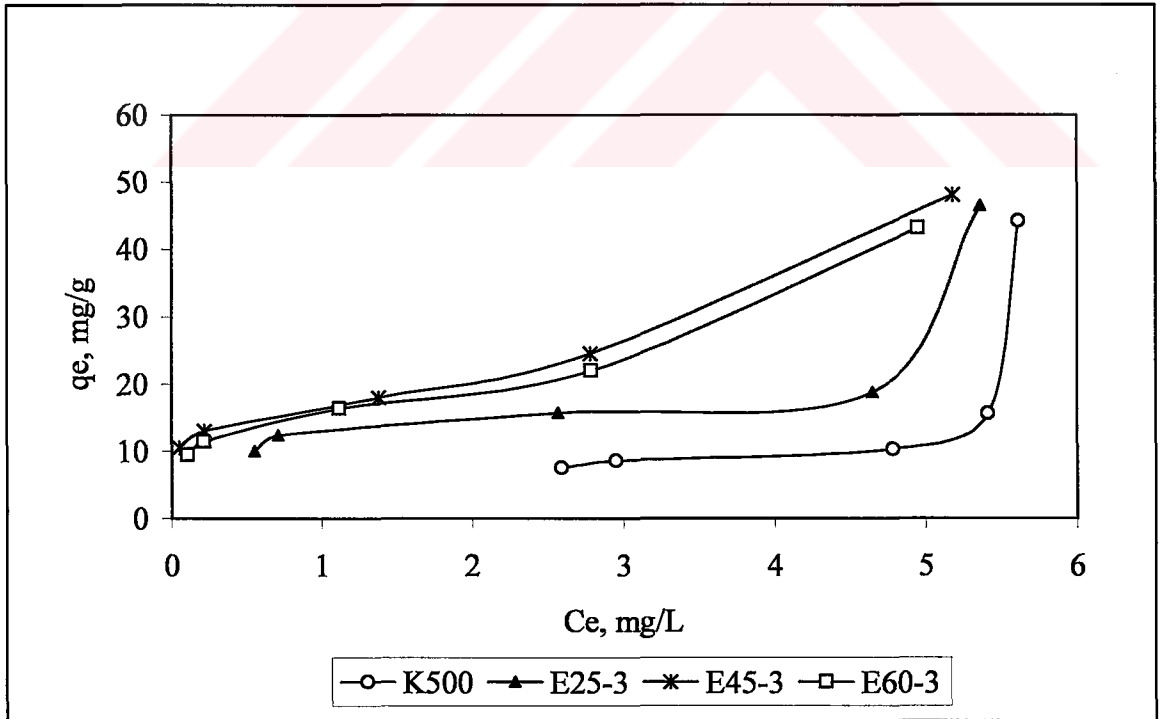
298 K'de farklı sürelerde aktive edilen Ni(II) sorpsiyonunun (Şekil 5.16) artan elektrokimyasal aktivasyon süresine bağlı olarak arttığı ve en yüksek kapasiteye 51,86 mg/g (veya 0,88 meq/g) Ni<sup>2+</sup> ile E25-5 adsorbanının sahip olduğu görülmüştür.

Elektrokimyasal aktivasyon sıcaklığının Ni(II) tutma kapasitesine etkisi (Şekil 5.17) incelendiğinde ise aktive edilen karbon numunelerinin %100'e yakın giderim sağladığı görülmektedir ve en yüksek kapasiteye 48,14 mg/g ile E45-3 numunesi sahiptir.

pH 8'de yapılan sorpsiyon çalışmaları sonucunda nitrik asitle aktive edilen aktif karbon numunelerinin Ni(II) giderme kapasitelerinin elektrokimyasal aktivasyon yöntemi ile aktive edilen numunelere göre daha yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 5.16 Farklı aktivasyon sürelerinde elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin pH 8'deki Ni(II) sorpsiyonu



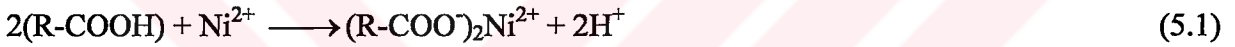
Şekil 5.17 Farklı aktivasyon sıcaklıklarında elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin pH 8'deki Ni(II) sorpsiyonu

#### 5.9.4 Farklı pH Değerlerinde Gerçekleştirilen Ni(II) Sorpsiyon Sonuçlarının Karşılaştırılması

Elektrokimyasal ve nitrik asit aktivasyonu ile aktive edilen adsorbanların farklı pH değerlerindeki Ni(II) giderim sonuçları toplu olarak Şekil 5.18; 5.19 ve 5.20’de verilmiştir.

Sorpsiyon sonuçları pH 2’de neredeyse hiç Ni(II) gideriminin olmadığını göstermektedir. Tüm adsorbanların zeta potansiyeli ile belirlenen yüzey yüklerinin nötr olması, pH 2’de sorpsiyonun çok az olmasının başlıca nedenidir ve pH titrasyonu eğrileri de bunu destekler niteliktedir. Ayrıca, nikelin farklı pH değerlerindeki tür dağılımı incelendiğinde (Şekil 4.6), +2 değerlikli nikel iyonunun oranı pH 2’de %20 iken pH 5 ve 8’de bu oranın %90’lara çıkması da pH 2’de sorpsiyonun az olmasını etkileyen bir diğer etkidir.

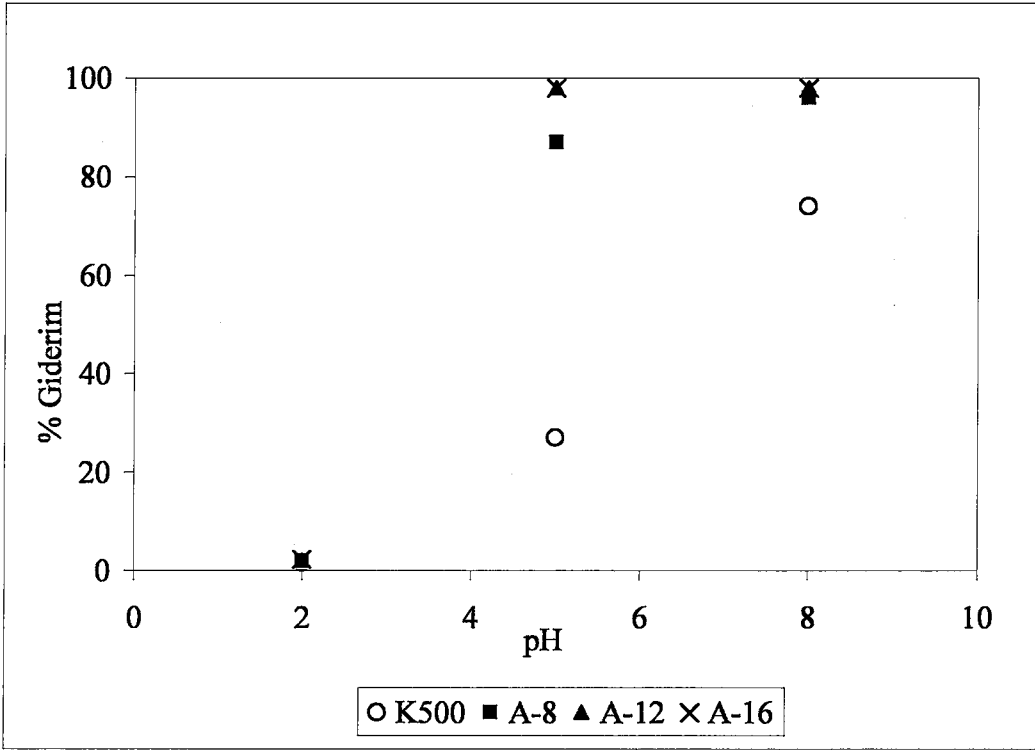
pH 5’deki Ni(II) giderimin yüksek olması pH 3-6 arasında ortamda iyonize olmuş karboksil grupların varlığıyla açıklanabilir. Zeta potansiyeli ve pH titrasyonu eğrileri de bu durumu destekler niteliktedir. Karboksil gruplar ile Ni(II) iyonunun değişim mekanizması;



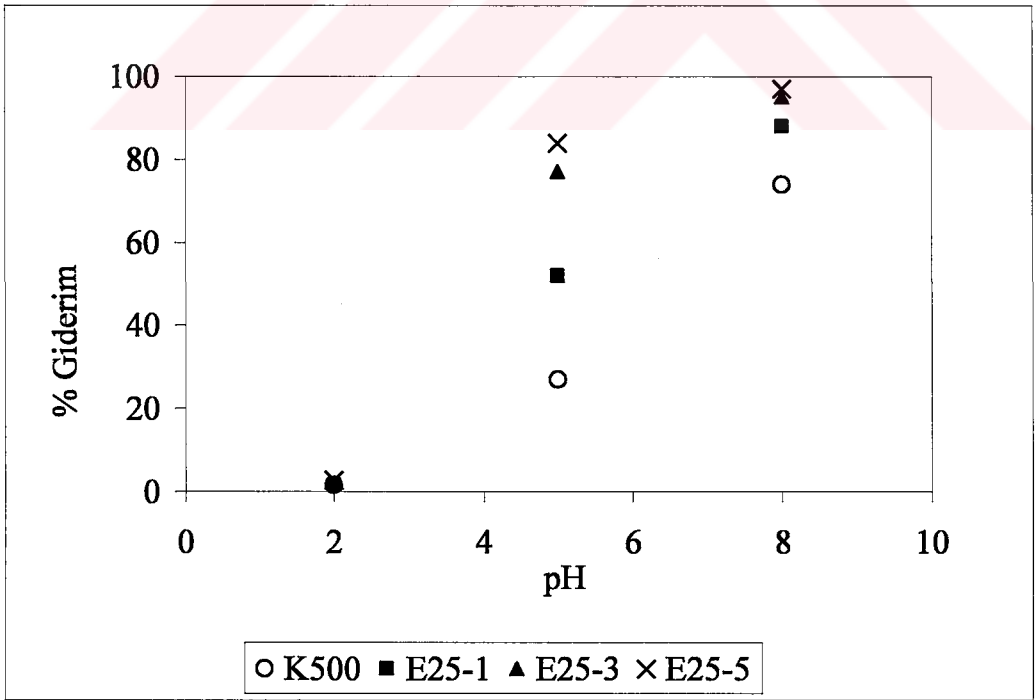
reaksiyonu ile ifade edilebilir.

pH titrasyonu eğrileri  $\text{Na}^+$  iyonu adsorplama kapasitesini dolayısıyla iyon değiştirme kapasitesini vereceğinden grafiklerde istenilen pH değerlerinde herhangi bir adsorbanın  $\text{Na}^+$  iyonu tutma kapasitesi bulunabilir. Belirlenen  $\text{Na}^+$  iyon kapasitesinden de adsorbanların birim adsorban başına tutacağı herhangi bir iyon kapasitesi hesaplanabilir. pH 8 için bu tanımlama denendiğinde yaklaşık sonuca ulaşılmış ve pH 2 ve 5’e göre daha fazla Ni(II) tuttuğu hesaplanarak belirlenmiştir.

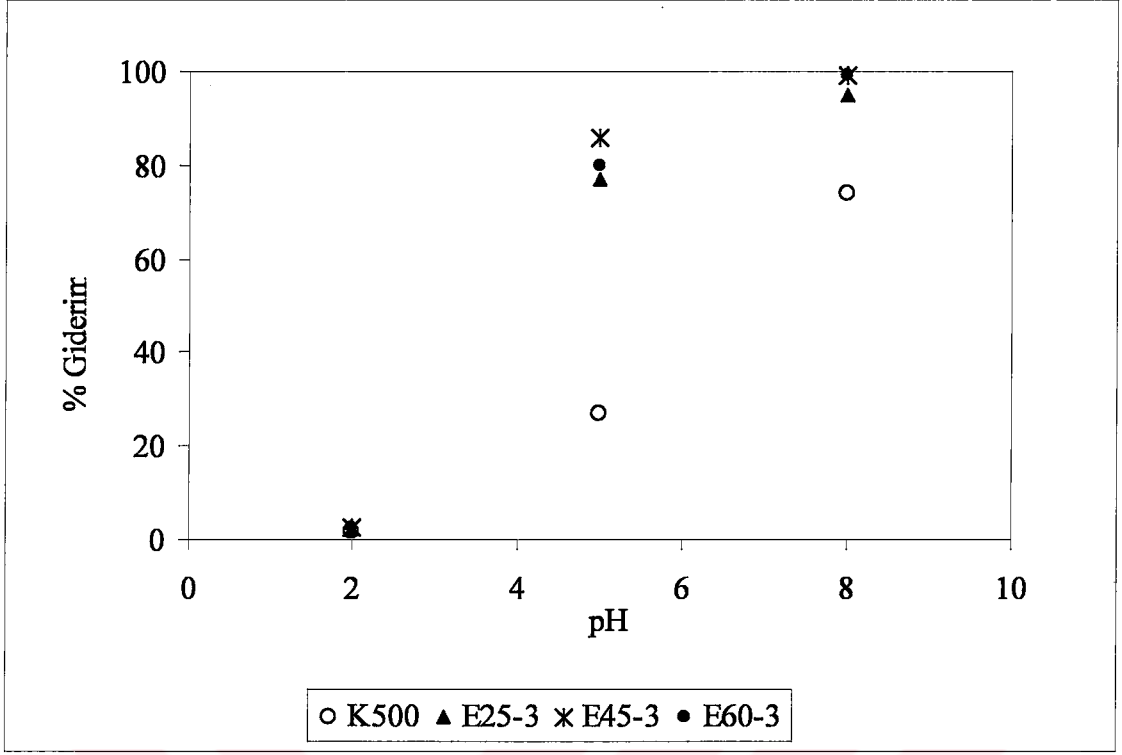
Şekiller incelendiğinde, nitrik asit aktivasyonu ile aktive edilen adsorbanların Ni(II) giderimi için en uygun pH değeri 5-8 arasında iken, elektrokimyasal aktivasyon yöntemi ile aktive edilen adsorbanlarda bu pH değeri 8’dir.



Şekil 5.18 Nitrik asit aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin pH 2, 5 ve 8'deki Ni(II) sorpsiyon sonuçları



Şekil 5.19 Farklı aktivasyon sürelerinde elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin pH 2, 5 ve 8'deki Ni(II) sorpsiyon sonuçları



Şekil 5.20 Farklı aktivasyon sıcaklıklarında elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin pH 2, 5 ve 8'deki Ni(II) sorpsiyon sonuçları

### 5.10 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 çözeltilde kalan metal iyon derişimi ( $C_e$ ) arasındaki denge ilişkisini gösterir.

Farklı pH değerlerinde Ni(II) iyonlarının vişne çekirdeğinden üretilen aktif karbonlara sorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi geliştirilmiştir.

#### 5.10.1 Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Nitrik asit ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin Langmuir adsorpsiyon izoterm sabitleri Çizelge 5.9'da verilmiştir

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

Çizelge 5.9 Nitrik asit aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin Langmuir adsorpsiyon izotermi sabitleri

Numune	pH	$Q$	$b$	$R^2$
K500	2	-0,0032	-0,0891	0,91
A-8	2	-0,0032	-0,0896	0,86
A-12	2	-0,0021	-0,0903	0,81
A-16	2	-0,0020	-0,0905	0,76
K500	5	-1,0546	-0,0898	0,93
A-8	5	53,0901	0,1840	0,98
A-12	5	47,3748	0,0107	0,77
A-16	5	54,1003	1,4148	0,81
K500	8	-64,5766	-0,0393	0,99
A-8	8	326,3009	0,0975	0,99
A-12	8	230,7849	0,4289	0,99
A-16	8	204,9220	0,2165	0,99

Çizelge 5.10 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 korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) incelendiğinde, Langmuir adsorpsiyon modeline uymadığı görülmektedir.

Çizelge 5.10 Elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin Langmuir adsorpsiyon izotermi sabitleri

Numune	pH	$Q$	$b$	$R^2$
K500	2	-0,0032	-0,0891	0,91
E25-1	2	-0,0027	-0,0910	0,89
E25-3	2	-0,0037	-0,0913	0,87
E25-5	2	-0,0085	-0,0911	0,89
E45-3	2	-0,0067	-0,0913	0,88
E60-3	2	-0,0061	-0,0912	0,89
K500	5	-1,0546	-0,0898	0,93
E25-1	5	-35,7420	0,0231	0,99
E25-3	5	18,8294	0,2739	0,97
E25-5	5	23,7506	0,3329	0,94
E45-3	5	19,5327	0,4890	0,93
E60-3	5	21,4207	0,2690	0,97
K500	8	-64,5766	-0,0393	0,99
E25-1	8	23,9019	0,4393	0,97
E25-3	8	27,6165	1,0514	0,92
E25-5	8	31,2879	1,5860	0,86
E45-3	8	23,3467	14,3744	0,51
E60-3	8	23,9999	5,8447	0,65

### 5.10.2 Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Nitrik asit ile aktive edilen numunelerinin Freundlich adsorpsiyon izoterm sabitleri Çizelge 5.11'de verilmiştir.  $K$  ve  $n$  farklı pH değerlerinde Ni(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 A-12 ile A-16 numunelerinin en büyük  $K$  ve  $n$  değerine sahip olduğu görülür. Ni (II) iyonlarının sorpsiyon çalışmalarından da A-12 ve A-16 numunesinin en fazla

sorpsiyon kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir. K adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini gösterdiğinden Freundlich adsorpsiyon izotermi ve Ni (II) sorpsiyon sonuçları birbiriyle tutarlılık göstermektedir. Ayrıca pH 2 sorpsiyon çalışmalarında numunelerin hemen hemen hiç Ni(II) tutmaması Freundlich adsorpsiyon izotermiyle belirlenen K ve n sabitlerinin düşük olmasıyla tutarlıdır.

Çizelge 5.11 Nitrik asit aktivasyonu ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin Freundlich adsorpsiyon izotermi sabitleri

Numune	pH	K	n	R <sup>2</sup>
K500	2	3,02 10 <sup>-93</sup>	0,0114	0,98
A-8	2	5,80 10 <sup>-132</sup>	0,0078	0,95
A-12	2	3,40 10 <sup>-249</sup>	0,0042	0,94
A-16	2	1,10 10 <sup>-286</sup>	0,0036	0,93
K500	5	1,34 10 <sup>-05</sup>	0,1714	0,97
A-8	5	9,5540	1,7668	0,99
A-12	5	25,0459	2,7548	0,95
A-16	5	25,1938	2,5063	0,96
K500	8	1,5980	0,6557	0,99
A-8	8	23,7404	1,6260	0,99
A-12	8	38,7639	1,9802	0,99
A-16	8	28,7975	1,5650	0,99

Elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin Freundlich adsorpsiyon izoterm sabitleri Çizelge 5.12'da verilmiştir.

Çizelge 5.12 Elektrokimyasal aktivasyon ile aktive edilen aktif karbon numunelerinin Freundlich adsorpsiyon izotermi sabitleri

Numune	pH	K	n	R <sup>2</sup>
K500	2	3,02 10 <sup>-93</sup>	0,0114	0,98
E25-1	2	2,70 10 <sup>-117</sup>	0,0089	0,97
E25-3	2	2,10 10 <sup>-107</sup>	0,0097	0,97
E25-5	2	8,85 10 <sup>-68</sup>	0,0155	0,97
E45-3	2	7,80 10 <sup>-81</sup>	0,0128	0,97
E60-3	2	4,90 10 <sup>-83</sup>	0,0126	0,97
K500	5	1,34 10 <sup>-05</sup>	0,1714	0,97
E25-1	5	0,2828	0,6053	0,99
E25-3	5	4,4354	1,8116	0,99
E25-5	5	6,1665	1,8018	0,99
E45-3	5	5,7789	1,6207	0,99
E60-3	5	4,5467	1,5576	0,99
K500	8	1,5980	0,6557	0,99
E25-1	8	6,4666	1,4045	0,99
E25-3	8	13,0640	2,1598	0,99
E25-5	8	17,1201	2,2989	0,98
E45-3	8	21,3849	3,4843	0,89
E60-3	8	18,9395	2,9412	0,93

K ve n sabitlerinin büyüklüğü üretilen aktif karbonlarla sulardan Ni (II) iyonlarının kolaylıkla uzaklaştırılabileceğini gösterir. Çizelge 5.12 incelendiğinde E45-3 numunesinin en büyük K ve n değerine sahip olduğu görülür. Ni (II) iyonlarının sorpsiyon çalışmalarından da E45-3 numunesinin en fazla sorpsiyon kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir. K adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini gösterdiğinden Freundlich adsorpsiyon izotermi ve Ni (II) sorpsiyon sonuçları birbiriyle tutarlılık gösterir.

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. Ni (II) iyonunun sorpsiyon denemelerinden de asit aktivasyonuyla

Üretilen karbonların kapasitesinin elektrokimyasal aktivasyonla üretilen numunelere göre daha fazla olduğu belirlenmiştir. Böylelikle sorpsiyon sonuçları ve Freundlich izoterm sabitleri birbiriyle tutarlıdır denilebilir.

Korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) karşılaştırıldığında ise, üretilen karbonların Freundlich adsorpsiyon izotermlerine uygun olduğu söylenebilir. Buradan, karbon numunelerinin Ni(II) sorpsiyonun mono moleküler tabakada olmadığı sonucu çıkarılır.

## 6. 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 maddeleri tutmasından kaynaklanmaktadır. Son yıllarda ise ürünlerin saflaştırılması ve çevre kirliliği önleme teknolojisinin geniş kullanım alanları nedeniyle aktif karbon talebi hızla artmaktadır.

Bu çalışmada kullanılan aktif karbon numuneleri, vişne çekirdeğinin 773 K sıcaklığında ve 5 K/dk ısıtma hızında karbonizasyonu sonucu oluşan karbonize numunenin (K500) nitrik asit ve elektrokimyasal aktivasyonu ile elde edilmiştir. Oluşan numunenin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile Ni(II) sorpsiyon kapasitelerine etkileri incelenmiştir.

Aktivasyon sonucu üretilen aktif karbon numunelerinin Boehm's titrasyonu ve FT-IR analizleri incelendiğinde, oluşan fonksiyonel grupların tür ve miktarlarının karbonize numuneye (K500) göre arttığı, buna karşın BET yüzey alanı değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir. Yüzey alanındaki bu azalma oluşan fonksiyonel grupların porları doldurması ile açıklanmıştır.

Adsorbanların yüzey özellikleri pH titrasyonu ve zeta potansiyeli ile belirlenmiştir. Zeta potansiyeli ölçümlerinden elde edilen IEP (izoelektrik nokta), karbon yüzeyinin dış yüzey yükünü verdiğinden aktivasyon süresinin artmasıyla oluşan karboksil grupların varlığı bu noktanın daha düşük pH değerlere kaymasını sağlamıştır. pH titrasyonu ölçümleri ile de aktive edilen numunelerin  $\text{Na}^+$  iyonu tutma kapasiteleri ve yüzey yükünün sıfır olduğu nokta belirlendiğinden her iki aktivasyon yönteminde de artan aktivasyon süresi ile adsorbanlar daha düşük pH değerlerinde katyon tutma özelliği kazanmışlardır.

Uygulaması literatürde yeni olan elektrokimyasal aktivasyon yöntemi ve çok bilinen bir yöntem olan nitrik asitle aktivasyon yöntemleri kullanılarak üretilen aktif karbonlar ile Ni(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 Ni(II) giderilmesine son derece uygun bir iyon değiştirici haline gelmektedir

Aktif karbon üretimi için gerekli vişne çekirdeği kolaylıkla elde edilebilir veya her zaman bulunabilir nitelikte olup, gıda işleme proseslerinden de işlem artığı olarak çok fazla miktarda ve topluca çıkmaktadır. Bu maddenin yakacak olarak kullanılması yerine aktif karbona dönüştürülmesi önemli bir katma değer artışı yaratacak ve çok tüketilen bir endüstri girdisinin yerli kaynaklardan sağlanmış olması ülkemiz ekonomisine önemli katkıda bulunacaktır. Ayrıca, uygulanan aktivasyon yöntemleri sayesinde, çözeltilerden inorganik ve organik maddelerin giderilmesi için ihraç edilen polimer esaslı iyon değiştiriciler yerine aktive edilmiş maddeler kullanılarak hem yurt ekonomisine hem de 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.
- Akçin, N., (2004), "Su Matrislerinde Ağır Metal Zenginleştirilmesinde Yeni Bir Metod Geliştirilmesi", 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.
- Benefield, L. D., Judkins, J. F., Weand, B. L., (1982), "Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment", Prentice-Hall, Inc, Englewood Cliffs, New Jersey.
- Berkem, A.R., Baykurt, S., Berkem, M., (1994), "Fizikokimya", II. Cilt, İstanbul Üniversitesi Basımevi, İstanbul.
- Beyhan, M., (2003), "Atık Çamurlar ve Doğal Malzemeler ile Sulardan Florür İyonu Giderilmesinin Araştırılması", Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Boehm, H.P., (1994), "Some Aspects of the Surface Chemistry of Carbon Blacks and Other Carbons", *Carbon* 32, 759-769.
- 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*, Cilt 2, Sayı 44, 38-42.
- D.İ.E., (2002), "Türkiye İstatistik Yıllığı".
- Demirbaş, E., Kobya, 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.
- 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*, Basım Aşamasında.
- Gonzalez, J.F., Encinar, J.M., Canito, J.L., Sabio, E., Chacon, M., (2003) "Pyrolysis of Cherry Stones: Energy Uses of The Different Fractions and Kinetic Study", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 67, 165-190.

- Hasan, S., Ali Hashim, M., Sen Gupta, B., (2000), "Adsorption of Ni(SO<sub>4</sub>) 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 B97*, 49-57.
- Helferich, F., (1995), "Ion Exchange", Dover Publications Inc., New York .
- Kirk Othmer (1971), "Encyclopedia of Chemical Technology", M. Dekker Inc., Vol 2, 880-920.
- Kobya, 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.
- Li, Yan-Hui., Wang, Shuguang., Luan, Zhaokun., Ding, Jun., Xu, Cailu., Wu, Dehai., (2003) "Adsorption of Cadmium (II) From Aqueous Solution by Surface Oxidized Carbon Nanotubes", *Carbon* 41, 1057-1062.
- 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.
- Mendez-Rangel, J.R., Tai, M. H., Streat, M., (2000), "Removal of Cadmium Using Electrochemically Oxidized Carbon", *Institution of Chemical Engineers Trans ChemE. Vol 78, Part B*, 143-148.
- Mendez-Rangel, J.R., Streat, M., (2002) "Adsorption of Cadmium by Activated Carbon Cloth: Influence of Surface Oxidation and Solution pH", *Water Research* 36, 1244-1252.
- Özer, A., Özer, D., (1998) "Nikel (II) İyonlarının İki Kademeli Kesikli Kaptı Cladophora Crispaya ile Giderilmesi", *Tr. J. of Engineering and Environmental Science* 22, 305-313.
- Park, S.J., Kim, Y. M., (2004), "Influence of Anodic Treatment on Heavy Metal Ion Removal by Activated Carbon Fibers", *Journal of Colloid and Interface Science* 278, 276-281.
- Patrick, P.J., (1995) "Porosity in Carbons", Edward Arnold, ISBN: 0340544732, 209-253, Great Britain.
- 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.
- Shukla, S. S., Yu, L. J., Dorris, K. L., Shukla, A., (2005), "Removal of Nickel From Aqueous Solutions by Sawdust", *Journal of Hazardous Materials B121*, 243-246.
- Smith, J.M., (1981), "Chemical Engineering Kinetics", McGraw-Hill International Book, London.
- Strelko, V., (1999), "Selective Removal of Heavy Metals Using Novel Activated Carbons", PhD Thesis, Loughborough University, Loughborough, UK.
- Strelko, V. Jr., Malik, D. J., Streat, M., (2002), "Characterization of the Surface of Oxidised Carbon Adsorbents", *Carbon* 40, 95-104.

Su, W., Zhou, L., Zhou, Y., (2003), "Preparation of Microporous Activated Carbon From Coconut Shells Without Activating Agents", *Carbon* 41, 861-863.

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.

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.

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



**ÖZGEÇMİŞ**

Doğum tarihi	08.11.1979	
Doğum yeri	Malatya	
Lise	1993-1996	Halkalı Mehmet Akif Ersoy Lisesi
Lisans	1997-2002	Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Metalurji Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	2002-2005	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Müh. Ana Bili Dalı
Çalıştığı Kurum	2004-Devam ediyor	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü, Araştırma Görevlisi

