

Nikel(II) İyonlarının Sulu Çözeltiden Granül Aktif Karbon Üzerine Adsorpsiyonu

Fatma TÜMSEK, Belgin KARABACAKOĞLU*

*Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü,
Meşelik Kampüsü, Eskişehir.*

Özet

Bu çalışmada granül aktif karbon üzerine Ni(II) iyonlarının sulu çözeltiden adsorpsiyonu incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda; çözelti pH'ı, denge süresi ve ortam sıcaklığının adsorpsiyon üzerine etkileri incelenmiş; izoterm verilerine Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uygulanarak sabitleri hesaplanmıştır. Kinetik veriler yalancı 1. ve yalancı 2. mertebe modellerine göre analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonunun çözeltinin pH=5 değerinde en yüksek olduğu bulunmuştur. İzotermeleri en iyi Langmuir modelinin temsil ettiği, adsorpsiyonun 24 saatte dengeye ulaştığı gözlenmiş ve kinetik verilerin yalancı 2. mertebe modeline daha iyi uyduğu belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, granül aktif karbon, ağır metal, nikel.

Adsorption of Nickel(II) Ions from Aqueous Solution onto Granular Activated Carbon

Abstract

In this study, the adsorption of Ni(II) ions from aqueous solution on granular activated carbon was investigated. At the studies, the effects of the pH of solution, equilibrium time and temperature on adsorption were investigated and the isotherm constants were calculated by using Langmuir and Freundlich isotherm models. The kinetic data were analyzed using pseudo first order and pseudo second order models. According to results; it was found that the adsorption of Ni(II) ions was maximum at pH=5. It was observed that adsorption reached equilibrium in 24 hours and the kinetic data well fitted to pseudo second order model.

Keywords: Adsorption, granular activated carbon, heavy metal, nickel.

* Belgin KARABACAKOĞLU, bkara@ogu.edu.tr, Tel: (222) 239 37 50.

1. Giriş

Elektrokaplama, elektronik, tekstil, deri, madencilik gibi pek çok proses endüstrisi yüksek derişimlerde ağır metal içeren büyük miktarlarda atıklar üretir. Su kaynaklarındaki ağır metalleri içeren kirliliğin sorumlusu genellikle bu endüstriyel atıklardır. Sulu ortamdaki bu kirlleticiler suda yaşayan organizmalar tarafından kolaylıkla alınır ve besin zinciri ile yayılır [1, 2].

Ağır metaller arasında nikel; paslanmaz çelik, süper alaşımlar, metalik alaşımlar, para ve pil üretimi süreçlerinde yaygın olarak kullanılan metallerden biridir [3]. Son elli yıldır, özellikle kömürlerin yakılmasıyla oluşan kül atıklarının ve kentsel atıksu arıtım çamurlarının toprağa boşaltılması ile toprakların içinde de artan miktarlarda nikel bulunmaktadır [4]. Nikel sulu ortamda çoğunlukla Ni(II) iyonları şeklinde bulunur ve canlılar için nörotoksik ve kanserojen etkilere sahiptir. Dünya Sağlık Örgütü'ne göre Ni(II)'nin sulu çözeltilerindeki maksimum kabul edilebilir derişimi 0,02 mg/L'dir [5].

Atıksulardan ağır metallerin giderimi için kimyasal çöktürme, iyon değişimi, elektrokimyasal teknikler, membran filtrasyonu, biyolojik prosesler ve adsorpsiyon içeren çeşitli yöntemler mevcuttur. Son yıllarda çözülmüş ağır metal iyonlarının giderimi için aktif karbon üzerine adsorpsiyon, etkinliği nedeniyle dikkat çekmektedir [6].

Bu çalışmada, granül aktif karbon üzerine nikel(II) iyonunun sulu çözeltiden adsorpsiyonuna etki eden çözelti pH'ı, sıcaklık, denge süresi gibi parametreler incelenmiştir.

2. Deneysel Çalışmalar

2.1. Malzeme

Kullanılan aktif karbon, ticari granül aktif karbon olup kömür esaslıdır. Deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere, alınan ticari aktif karbon elekten geçirildi. 1-1,8 mm aralığındaki kısmı 24 saat 105±5 °C' de etüvde kurutuldu. Bu süre sonunda etüvden alınan aktif karbon özel kapaklı kaplarda desikatörde saklandı.

Nikelin sulu çözeltisinin hazırlanması için Ni(NO₃)₂.6H₂O kullanıldı. Stok çözelti 1000 mg/L derişimde hazırlandı. Deneylerde uygun şekilde seyreltilerek kullanıldı.

2.2. Aktif karbonun karakterizasyonu

Aktif karbon örneğinin 77 K'de azot gazı adsorpsiyonu ölçümleri Quantachrome Autosorb 1-C cihazında gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlara göre aktif karbonun BET yüzey alanı 1847 m²/g'dir. t-Plot yöntemine göre hesaplanan mikro gözenek hacmi 0,57 cm³/g, bağıl basıncın 0,99 değerinde bulunan toplam gözenek hacmi 0,988 cm³/g ve ortalama gözenek çapı 21,40 Å olarak belirlenmiştir.

2.3. Adsorpsiyon deneyleri

Nikelin sulu çözeltiden adsorpsiyon deneyleri kesikli adsorpsiyon yöntemi ile çalışıldı. Adsorpsiyon üzerine pH, sıcaklık ve denge süresi gibi parametrelerin etkisi incelendi. Adsorpsiyon üzerine ortam pH'mın etkisini incelemek için 50 mg/L başlangıç derişimine sahip 50 mL'lik çözeltilerin pH' ları seyreltik HCl ve NaOH çözeltisi

kullanılarak farklı değerlere ayarlandı. Bu çözeltilerin üzerine 0,1 g granül aktif karbon koyularak 25°C' deki çalkalamalı su banyosunda 24 saat tutuldu. Adsorpsiyon denge süresinin belirlenebilmesi amacıyla $C_0=50$ mg/L derişiminde nikel içeren çözeltiden 250 mL alınıp pH' ı ayarlanarak üzerine 1 g granül aktif karbon ilave edildi ve 25°C' deki çalkalamalı su banyosuna yerleştirildi. Belirli zamanlarda 1'er mL numune alınarak spektrofotometrik olarak Ni (II) tayini yapıldı. Adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisini incelemek ve her sıcaklık için adsorpsiyon izotermelerini çizebilmek için, farklı başlangıç derişimlerinde 50' şer mL çözeltiler hazırlandı ve pH' ları ayarlandı. Bu çözeltilerin üzerine 0,2 g granül aktif karbon koyularak çalkalamalı su banyosunda istenilen sıcaklıkta 24 saat bekletildi. Adsorpsiyon sonrasında çözeltide kalan Ni (II) derişimi nikelin sodyumdietilditiyokarbamat ile verdiği renkli kompleks yardımı ile spektrofotometrik olarak tayin edildi. Birim adsorban kütlesi başına adsorplanan nikel miktarı eşitlik 1, % giderim değerleri ise eşitlik 2 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q = \frac{(C_o - C_d)V}{m} \quad (1)$$

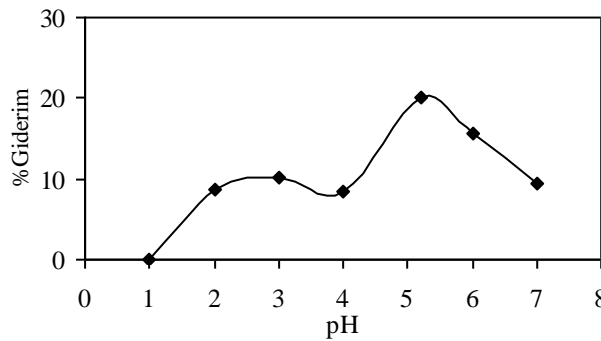
$$\%Giderim = \frac{(C_o - C_d)}{C_o} 100 \quad (2)$$

Burada; q, birim adsorban başına adsorplanan miktar (mg/g); C_0 , çözeltilinin başlangıç derişimi (mg/L); C_d , çözeltilinin denge derişimi (mg/L); V, çözelti hacmi (L); m, aktif karbon miktarı (g) olarak tanımlanmıştır.

3. Sonuçlar ve Tartışma

3.1. Başlangıç pH'ının etkisi

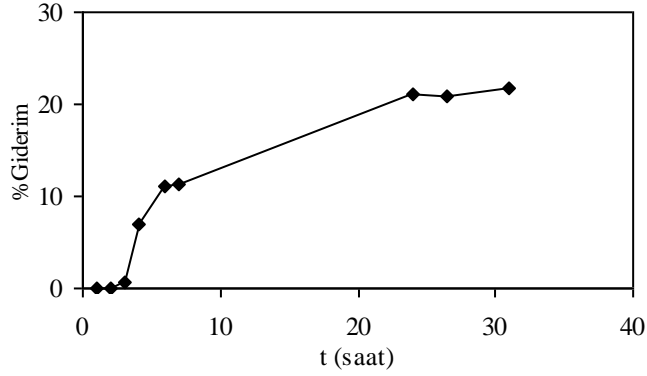
Ni(II) adsorpsiyonuna başlangıç pH'ının etkisi Şekil 1'de gösterilmiştir. Yüksek pH'larda çökme olabileceğinden pH 7'nin üzerine çıkılmamıştır. En fazla giderim pH=5'de olmaktadır. pH 2'nin altına indiğinde artan H^+ iyonlarının Ni^{2+} iyonları ile yarışması sonucu adsorpsiyon çok azalmaktadır. Benzer sonuçlar literatürde de verilmiştir [6-7].



Şekil 1. Ni(II) adsorpsiyonuna başlangıç pH'ının etkisi

3.2. Denge süresinin belirlenmesi ve adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon denge süresinin belirlenmesi için yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 2'de verilmiştir. Şekil 2'den Ni(II) iyonlarının granül aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun yaklaşık 24 saatte dengeye geldiği görülmektedir. Temas süresinin başlangıçtaki 3 saatlik kısmında önemli bir adsorpsiyon gözlenmemiştir.



Şekil 2. Ni(II) adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi

Adsorpsiyon çözünenin akışkan fazdan bir katı yüzey üzerine kütle aktarımını içeren fizikokimyasal bir prosestir. Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi sağladığı için önemlidir. Adsorpsiyon için elde edilen kinetik veriler, adsorpsiyon hız sabitini ve mertebesini belirlemek amacıyla, Eşitlik 3 ve 4'de sırasıyla verilen yalancı 1. mertebe ve yalancı 2. mertebe kinetik eşitliklere göre analiz edilmiştir [8, 9]:

$$\log (q_d - q) = \log q_d - k_1 t / 2.303 \quad (3)$$

$$t/q = 1/k_2 q_d^2 + t/q_d \quad (4)$$

Burada q_d , dengede adsorplanan Ni(II) miktarı (mg/g); q , herhangi bir t anındaki adsorplanan Ni(II) miktarı (mg/g); k_1 , yalancı 1. mertebe adsorpsiyon hız sabiti (saat⁻¹); k_2 , yalancı 2. mertebe adsorpsiyon hız sabitidir (g mg⁻¹ saat⁻¹). Kinetik eşitlikler için hesaplanan sabitler ve korelasyon katsayıları Tablo 1'de verilmiştir. Korelasyon katsayılarına bakılarak; yapılan adsorpsiyon işleminin yalancı 2. mertebe hız eşitliğine daha çok uyduğunu söyleyebiliriz. Ni(II) adsorpsiyonu için yalancı 2. mertebe eşitliğinden bulunan 2,8313 mg/g değerindeki denge adsorpsiyon kapasitesi, deneysel olarak bulunan 2,72 mg/g değerindeki denge adsorpsiyon kapasitesine oldukça yakındır.

Tablo 1. Adsorpsiyon kinetik sabitleri

Deneysel q_d (mg/g)	Yalancı 1. derece			Yalancı 2. derece		
	q_d (mg/g)	k_1 (saat ⁻¹)	R^2	q_d (mg/g)	k_2 (g mg ⁻¹ saat ⁻¹)	R^2
2,720	4,7163	0,0386	0,8539	2,8313	0,1472	0,9019

3.2. Adsorpsiyon izotermi ve sıcaklığın etkisi

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon prosesi dengeye ulaştığında moleküllerin katı ve sıvı faz arasındaki dağılımını gösterir. İzoterm verilerinin farklı izoterm modelleri kullanılarak analiz edilmesi tasarım amacıyla kullanılacak uygun modelin bulunması için önemli bir adımdır. Bu çalışmada yaygın olarak kullanılan Langmuir[10] ve Freundlich[11] izoterm eşitlikleri kullanılarak izoterm verileri incelenmiştir. Langmuir eşitliğinin doğrusal formu Eşitlik 5 ile verilebilir:

$$\frac{C_d}{q_d} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_d}{Q_0} \quad (5)$$

Q_0 ve b , Langmuir sabitleridir ve sırasıyla adsorpsiyon için tek tabaka kapasitesi (mg/g) ve adsorpsiyon denge sabitini (L/mg) tanımlar. Freundlich eşitliğinin doğrusal formu ise Eşitlik 6 ile verilebilir:

$$\log q_d = \log k + (1/n) \log C_d \quad (6)$$

k ve n adsorpsiyon kapasitesi ve şiddeti ile ilişkili Freundlich sabitleridir. İzoterm verilerinden elde edilen Langmuir ve Freundlich sabitleri ve korelasyon katsayıları Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. Ni(II) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich sabitleri

Sıcaklık (°C)	Langmuir			Freundlich		
	Q_0 (mg/g)	b (L/mg)	R^2	k	n	R^2
25	4,128	0,466	0,9838	2,634	14,106	0,7083
35	3,034	0,917	0,9980	2,263	18,152	0,8464
45	2,941	0,253	0,9966	0,881	3,087	0,9737

Tablo 2’ye göre tüm sıcaklıklar için elde edilen izoterm verilerinin Langmuir modeline daha iyi uyduğu görülmektedir. Langmuir izoterminin adsorpsiyon sistemine uygulanabilirliği denge parametresi olarak tanımlanan R_L (Eşitlik 7) kullanılarak incelenebilir [12]. R_L değerlerinin 0 ile 1 arasında yer alması adsorpsiyonun uygunluğunu belirtir.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (7)$$

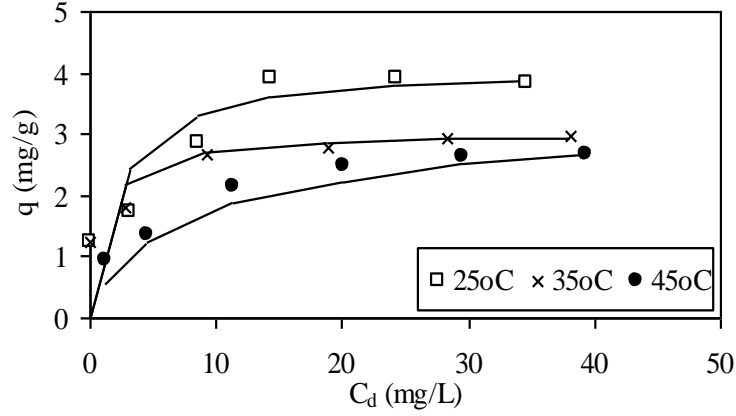
Burada b , Langmuir sabiti ve C_0 , Ni(II) iyonunun çözeltideki başlangıç derişimidir. Çalışılan üç sıcaklık için çözeltinin tüm başlangıç derişimlerinde R_L değerleri 0 ve 1 arasında bulunmuştur (Tablo 3).

Tablo 3. Granül aktif karbon üzerine Ni(II) adsorpsiyonu için R_L değerleri

C_0 (mg/g)	R_L		
	25°C	35°C	45°C
5	0,3004	0,1790	0,4415
10	0,1767	0,0983	0,2833
20	0,0969	0,0517	0,1650
30	0,0668	0,0351	0,1164
40	0,0509	0,0265	0,0899
50	0,0412	0,0213	0,0733

Granül aktif karbon üzerine Ni(II) adsorpsiyonu için 25, 35 ve 45 °C sıcaklıklar için elde edilen deneysel adsorpsiyon izotermi ve Langmuir modeline göre çizilen izoterm Şekil 3’de verilmiştir.

Nikel (II) iyonlarının granül aktif karbon üzerine adsorpsiyonu Şekil 3’ten görüldüğü gibi ekzotermiktir ve sıcaklığın artması adsorpsiyon kapasitesini düşürür. Düşük Ni(II) derişimlerinde bu etki belirgin olarak gözlenemezken yüksek derişimler için belirgin hale gelmektedir. Langmuir izoterminden bulunan maksimum adsorpsiyon kapasiteleri 25 °C için 4,128 mg/g iken 45°C için bu değer 2,941 mg/g’a düşmektedir.



Şekil 3. Adsorpsiyon izotermeleri (noktalar: deneysel, çizgiler: Langmuir modeli)

Kaynaklar

- [1] Nabarlantz, D., de Celis, J., Bonelli, P. ve Cukierman, A. L., Batch and dynamic sorption of Ni(II) ions by activated carbon based on a native lignocellulosic precursor, **Journal of Environmental Management**, 97, 109-115, (2012).
- [2] Carvalho, W.A., Vignado, C. ve Fontana, J., Ni(II) Removal from Aqueous Effluents by Silylated Clays, **Journal of Hazardous Materials**, 153, 1240-1247, (2008).
- [3] Vieira, M.G.A., Almeida Neto, A.F., Gimenes, M.L. ve da Silva, M.G.C., Removal of Nickel on Bofe Bentonite Calcined Clay in Porous Bed, **Journal of Hazardous Materials**, 176, 109-118, (2010).
- [4] Gupta, S.S. ve Bhattacharyya, K.G., Adsorption of Ni(II) on Clays, **Journal of Colloid and Interface Science**, 295, 21-32, (2006).
- [5] Anoop Krishnan, K., Sreejalekshmi, K.G., Baiju, R.S., Nickel(II) adsorption onto biomass based activated carbon obtained from sugarcane bagasse pith, **Bioresource Technology**, 102, 10239–10247, (2011).
- [6] Satapathy, D., Natarajan, G.S., Potassium bromate modification of granular activated carbon and its effect on nickel adsorption, **Adsorption**, 12, 147-154, (2006).
- [7] Kandah, M.I., Meunier, J.L., Removal of nickel ions from water by multi-walled carbon nanotubes, **Journal of Hazardous Materials**, 146, 283-288, (2007).
- [8] Lagergren, S.K., About the theory of so-called adsorption of soluble substances, **Kungliga Svenska Vetenskapsakademins Handlingar**, 24, 1–39, (1898).
- [9] Ho, Y.S., McKay, G., The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, **Water Research**, 34 (3), 735–742, (2000).
- [10] Langmuir, I., The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum, **Journal of the American Chemical Society**, 40, 1361–1403, (1918).
- [11] Freundlich, H.M.F., Over the adsorption in solution, **The Journal of Physical Chemistry**, 57, 385-470, (1906).
- [12] McKay, G., Blair, H.S., Gardner, J.R., Two resistance mass transport model for the adsorption of acid dye onto chitin in fixed beds, **Journal of Applied Polymer Science**, 33, 1249–1257, (1987).