

ADSORPSİYON METODUYLA AKTİF KARBONLA FENOL GİDERİMİ

1. DENEYİN AMACI

Sularda bulunması istenmeyen fenolün aktif karbonun adsorpsiyon özelliği kullanılarak giderilmesini sağlamak, adsorpsiyon ve adsorban (aktif karbon) tanımlarının kavranmasını sağlamak

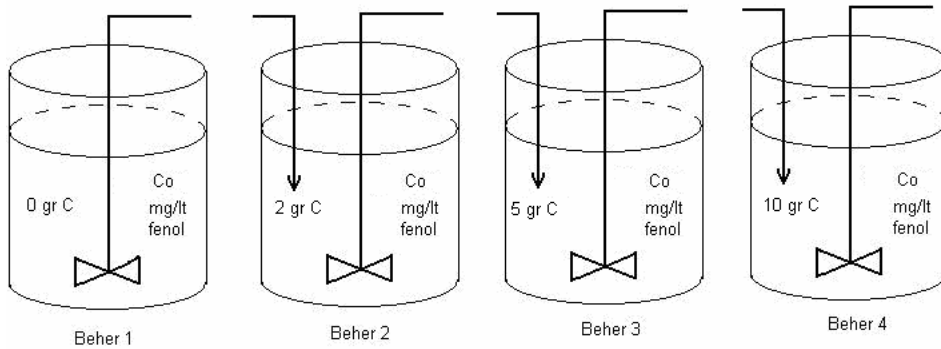
2. DENEYİN ANLAM VE ÖNEMİ

Fenoller aromatik bileşikler arasında en önemli organikler olarak bilinir. Benzenden türemiş hidroksi olarak tanımlanır. İçme suyu kaynaklarında, evsel ve endüstriyel atıksularda, doğal sularda bulunabilir. Aslında tek (-OH) içeren bu grupta en çok basit fenol ile karşılaşırız. Bu madde içerdiği (-OH) nedeniyle ilk bakışta alkol izlenimi verse de, suda çok sınırlı olan ($K_a = 1,2 \cdot 10^{-10}$) hidrolizi sırasında az miktarda H^+ ve fenol ayrışır ve bu nedenle zayıf bir asit gibi davranır. Derişik çözeltilerde bakteriler için şiddetli zehir olduğundan, eskiden böcek öldürücü ve dezenfektan maddelerin öldürücü gücü fenole kıyasla verilir. Doğal fenol, taş kömürü katranından elde edilebilir. Ancak günümüzde sentezle de üretim yapılmaktadır. Kontrollü bazı enzim reaksiyonları yardımıyla sularda 500 mg/l'ye kadar fenolün biyolojik arıtılması mümkün olabilmektedir. Su arıtma tesislerinde fenol giderme prosesleri; süperklorinasyon, klordioksit veya kloramin arıtımı, ozonasyon ve aktif karbon adsorpsiyonudur.

3. DENEY DÜZENEGİ

3.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

- Granül Aktif Karbon
- Beher



Şekil 1. Deney düzeneği

3.2. Kullanılan Kimyasallar

- *Amonyum Hidroksit* (0,5 N): 35 ml konsantre NH_4OH 1000 ml. ye seyreltilir.
- *Fosfat Tampon Çözeltisi*: 104,5 g K_2HPO_4 ve 72,3 g KH_2PO_4 saf suda çözülür ve 1000 ml ye tamamlanır.

- *4-Aminoantipyrine Çözeltisi:* 2 g 4-aminoantipyrine suda çözülür ve 100 ml ye tamamlanır. Çözeltinin günlük olarak hazırlanması gerekir.
- *Potasyum Ferrisiyanid Çözeltisi:* 8 g $K_3Fe(CN)_6$ suda çözülür ve 100 ml ye tamamlanır. Çözeltinin renkli şişelerde saklanması gerekir. Haftalık hazırlanır.

4. DENEYİN YAPILIŞI

- Başlangıç konsantrasyonunu bildiğimiz ham veya seyreltilmiş atıksu numunesinden 250'şer ml alınır ve şekilde (9) görüldüğü gibi 4 farklı behere üç set yapılarak numuneler konur.
- Her bir beher seti (şekildeki gibi 4 adet) Jar testi düzeneğine karıştırmak amacıyla yerleştirilir.
- Birinci sette; 1 numaralı behere granül aktif karbondan koyulmaz, 2 numaralı behere 2 gr, 3 numaralı behere 5 gr ve 4 numaralı behere 10 gr granül aktif karbon konulur.
- Birinci setteki tüm beherler 15 dk sabit hızla (180-200 rpm) karıştırıldıktan sonra karıştırıcıdan çıkarılarak fenol içerikleri ölçülür.
- Hazırlanan ikinci sette karıştırıcıya konur ve birinci sete eş oranda granüler aktif karbon miktarları sırasıyla 0, 2, 5 ve 10 gr olarak eklenir.
- İkinci setteki tüm beherler 30 dk sabit hızla (180-200 rpm) karıştırıldıktan sonra karıştırıcıdan çıkarılarak fenol içerikleri ölçülür.
- Benzer şekilde üçüncü set hazırlanıp karıştırıcıda 45 dk sabit hızla (180–200 rpm) tutulduktan sonra sudaki fenol içeriği ölçülür.

Fenol ölçüm metodu

- Direkt Fotometrik Metod yöntemiyle çözelti içindeki fenol tayini yapılacaktır. Ölçüm mekanizması aşağıda sırasıyla verilmiştir.
- Numuneye 2,5 ml 0,5N NH_4OH ilave edilir.
- Daha sonra fosfat tampon ilavesiyle pH 7,8-8'e ayarlanır.
- 1 ml 4-aminoantipyrine çözeltisi eklenir ve iyice karıştırıldıktan sonra 1 ml $K_3Fe(CN)_6$ ilave edilir.
- Şahit olarak aynı işlemlere tabi tutulmuş saf su kullanılır.
- Fenolik bileşikler, ortamda potasyum ferrisiyanid mevcut olduğunda 4-aminoantipyrine ile pH 7,8-8 aralığında reaksiyona girerek renk oluştururlar. Bu rengin oluşturduğu absorbans 15 dakika sonra spektrofotometre cihazında 500 nm de okunur.

5. HESAPLAMALAR

Elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi açısından değerlendirilir.

6. DEĞERLENDİRME VE YORUM

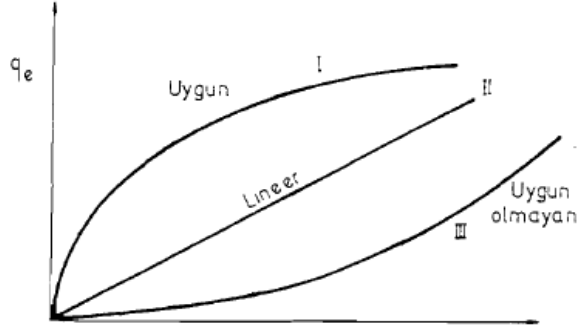
Öğrenci yapmış olduğu deneyi ve sonuçlarını değerlendirip yorumunu yapar. Aşağıdaki soruyu ödev olarak yapar.

Bir aktif karbon adsorpsiyon prosesinde aşağıdaki veriler üretilmiştir. Bunların Langmuir adsorpsiyon izotermine uyup uymadığını belirleyiniz, grafiğini çiziniz, a ve b sabitlerini bulunuz.

C(mg/L)	10	20	30
X/M(g/g)	0,133	0,187	0,220

7. EK BİLGİLER

Adsorpsiyon, bir yüzey veya ara kesit üzerinde bir maddenin birikmesi ve derişiminin artması olarak tanımlanmaktadır. Bu işlem herhangi iki değişik fazın arakesitinde meydana gelebilir; sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı, sıvı-katı gibi. Yüzeyde tutulan maddeye adsorblanan, yüzeyinde tutanlara ise “adsorbant” denir. Adsorbsiyon ise bir fazda bulunan atom veya moleküllerin diğer fazda bulunan atom veya moleküller arasından oldukça homojen biçimde geçerek bu faza yerleşmesidir. Adsorbsiyon ve adsorpsiyonun ortak adına sorpsiyon denebilir. Aşağıdaki şekilde (1) sıvı içindeki adsorplanacak olan moleküllerin derişimleri (c) ile birim adsorbant başına adsorplanan madde miktarı (qe) gösterilmiştir. Şekildeki I ve III nolu eğriler sıvıda kalan ve sorpsiyonlu tutulan derişimlerin ilişkilerinde sırasıyla uygun ve uygun olmayan eğrisel bir gidişi, II nolu eğri ise lineer bir çalışma çizgisini göstermektedir.



Şekil 2. Sıvı içinde saçılan moleküllerin derişimleri ile arakesiti kat eden madde miktarı arasındaki ilişki

Çözünmüş bir bileşiğin aktif karbon tarafından adsorpsiyonunun üç adımda gerçekleştiği belirtilmektedir;

- Adsorbanın dış yüzeyine adsorplanan maddenin taşınması,
- Dış yüzeyde oluşan adsorpsiyonun küçük bir miktarı hariç, karbonun gözeneklerine adsorplanan maddenin difüzyonu,
- Adsorbanın iç yüzeylerinde çözeltinin adsorpsiyonu.

Yine başka bir kaynakta adsorbsiyonun üç temel adımda oluştuğu belirtilmektedir. Bu adımlar;

- Film difüzyonu: Adsorplanacak olan çözünen moleküller, karbon partiküllerinin içine girerek yüzey filmi oluşturlar.
- Gözenek difüzyonu: Karbon gözeneklerinden, adsorpsiyon merkezine doğru çözünen moleküllerin göçünü içerir.
- Karbon Yüzeylerine Çözünen Moleküllerin Yapışması: Çözünen molekül, karbon gözenek yüzeyine bağlandığında tutunma meydana gelir.

Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorpsiyonun temel mekanizması ayrılacak maddenin çözücünden kaçma özelliğine ve katıya duyduğu ilgiye bağlıdır. Sulu sistemlerde her iki özelliğin bir kombinasyonu önem taşır. Bu özellikleri etkileyen tüm faktörler (örneğin, çözünürlük) adsorpsiyon için önem taşır. Bir sıvı-katı sisteminde çözüciden katı faz yüzeyine adsorpsiyon sırasında katı ve sıvı fazdaki maddelerin derişimleri arasında dinamik bir denge oluşur. Bu denge durumunda maddenin sıvı ve katı fazlardaki derişimleri arasındaki orantı adsorpsiyon verimi açısından önem taşır.

Adsorpsiyon fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon diye ikiye ayrılır;

Fiziksel Adsorpsiyon;

Eğer adsorpsiyon bir yüzeydeki dengelenmemiş Van Der Waals kuvvetleri yardımıyla gerçekleşiyorsa, buna fiziksel adsorpsiyon denir. Bu tip adsorpsiyon termodinamik anlamda tersinirdir. Düşük adsorpsiyon ısı ile karakterize edilir ve adsorpsiyonun derecesi sıcaklık yükseldikçe azalır.

Kimyasal Adsorpsiyon;

Yüzey moleküllerinin değerlik kuvvetleri nedeniyle yüzey üzerinde adsorplanan maddenin monomoleküler tabakası ile bir kimyasal bağın oluşmasından kaynaklanır. Adsorpsiyon yüksek sıcaklık gerektirir ve termodinamik anlamda tersinir değildir. Kimyasal adsorpsiyonu içeren işlemler çevre mühendisliğinde çok önemli değildir.

Adsorbantın Geri Kazanılması

Adsorbant yüzeyine moleküller adsorplandıkça yeni moleküllerin adsorpsiyonu için daha az yer kalır ve sonuçta adsorbant etkin adsorpsiyon özelliğini kaybeder. Adsorbanta etkin adsorpsiyon özelliğini yeniden kazandırma işlemine “geri kazanım” denir. Aktif karbonun fiziksel kuvveti geri kazanım süreci boyunca dayanabilecek büyüklükte olmalıdır. Ancak zamanla ısısal yayılma, büzülme ve nihayet yapının parçalanması nedeniyle az bir miktar aktif karbon kaybolur veya oksitlenir.

Adsorpsiyon Prosesinin Kullanıldığı Yerler

Katı-sıvı adsorpsiyonu içme suyu ve atıksu arıtımında önemli rol oynar. Adsorpsiyon prosesi su ve atıksu arıtımında aşağıdaki amaçlarla kullanılmaktadır;

- İstenmeyen tad ve kokuların uzaklaştırılması
- İnsektisid, bakterisid ve bunun gibi pestisidler biyolojik arıtma sistemlerinde girişim meydana getirebilirler ve arıtılmadan tesisten çıkarlar. Bu gibi maddelerin alıcı sulara gitmemesi için üçüncül arıtma olarak adsorpsiyon işlemi,
- Küçük miktarlarda toksik bileşiklerin (fenol vb) sudan uzaklaştırılması

- Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılması,
- Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesi,
- Nitro ve klor bileşikleri gibi özel organik maddelerin ve rengin giderilmesi,
- TOC ve klor ihtiyacının azaltılması,
- Deklorinasyon (klor giderme) amacı ile kullanılır.

Adsorbant Maddeler

Su arıtımında adsorbsiyon teknikleri için çeşitli kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Alümine, silika jel, fuller toprağı, makroporöz reçineler; bazik makroporöz iyon değıştirici reçineler aktif silika ve aktif karbon en çok bilinen adsorbant maddelerdir.

Aktif Karbon

Yaygın olarak kullanılan endüstriyel adsorbantlar arasında çevre kirliliğini kontrol amacıyla, şu anda kullanılan adsorbantların en önemlisi, yüksek gözenekliliğe sahip aktif karbonlardır. Ticari olarak aktif karbonlar; odun, turba, linyit, kömür, mangal kömürü, kemik, Hindistan cevizi kabuğı, pirinç kabuğı, fındikkabuğı ve yağ ürünlerinden elde edilen karbonların çeşitli işlemlerden geçirilerek (buhar aktivasyon prosesi veya kimyasal aktivasyon prosesi) aktive edilmesiyle elde edilirler.

1900' lü yılların başında, şu anki aktif karbon üretiminin temelini oluşturan patentler yayınlanmıştır. Bu patentler, bugün bile hala geçerli olan aktif karbon üretiminin iki temel prensibini açıklamaktadır. Bunlar kimyasal aktivasyon ve gaz aktivasyonudur. 1920 yılından sonra, ilk olarak, aktif kömür 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.

Aktif Karbon'un Genel Özellikleri

Aktif karbon, büyük kristal formu ve oldukça geniş iç gözenek yapısı ile karbonlu adsorbantlar ailesini tanımlamada kullanılan genel bir terimdir. Aktif karbonlar, insan sağlığına zararsız, kullanışlı ürünler olup, oldukça yüksek bir gözenekliliğe ve iç yüzey alanına sahiptirler. Aktif karbonlar, çözeltideki molekül ve iyonları gözenekleri vasıtasıyla iç yüzeylerine doğru çekebilirler ve bu yüzden adsorbant olarak adlandırılırlar.

Yüzey Alanı

Aktif karbonun iç yüzeyi (aktifleştirilmiş yüzey) çoğunlukla BET yüzeyi olarak (m²/g) ifade edilir. Yüzey alanı azot (N₂) gazı kullanılarak ölçülür. Su arıtımında kullanılan aktif karbon taneciklerinin iç yüzey alanının yaklaşık 1000 m²/g olması istenmektedir. Kirlilik oluşturan maddeler, aktif karbonun yüzeyinde tutulacağından, yüzey alanının büyüklüğü kirliliklerin giderilmesinde oldukça etkili bir faktördür. Prensip olarak, yüzey alanı ne kadar büyükse, adsorpsiyon merkezlerinin sayısının da o kadar büyük olduğu düşünülür. Literatürde bulunan aktif karbonun yüzey alanı ve gözenek sistemi ile ilgili sayısal değerler aşağıda verilmiştir;

Aktif karbonun yüzey alanı ve gözenek sistemi ile ilgili sayısal değerler.

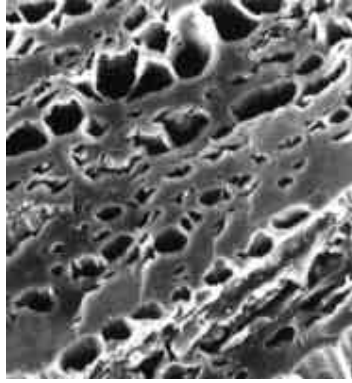
Yüzey alanı:	400-1600 m ² /g (BET N ₂)
Gözenek hacmi:	>30 m ³ /100g
Gözenek genişliği:	0,3 nm-1000 nm

Karbon taneciğinin yüzeyi gaz, sıvı ve katı maddeleri çeker ve yüzeyde ince bir film tabakası oluşturur, yani adsorbe eder. Aktif karbonun adsorbant olarak tercih edilmesinin başlıca iki nedeni vardır. Bunlar;

- Belirli maddeleri çekebilmesi için çekici bir yüzeye,
- Fazla miktarda maddeyi tutabilmesi için geniş bir yüzeye sahip olmasıdır.

Gözenek Büyüklüğü

Kirliliğin giderilmesinde etkili olan diğer bir parametre de gözenek büyüklüğüdür. Gözenek büyüklüğünün belirlenmesi, karbonun özelliklerinin anlaşılmasında oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Gözenekler silindirik veya konik şeklinde olabilir. Aktif karbonun gözenek yapısını gösteren ve Taramalı Elektron Mikroskobu (TEM) ile çekilen fotoğraf aşağıda verilmiştir.

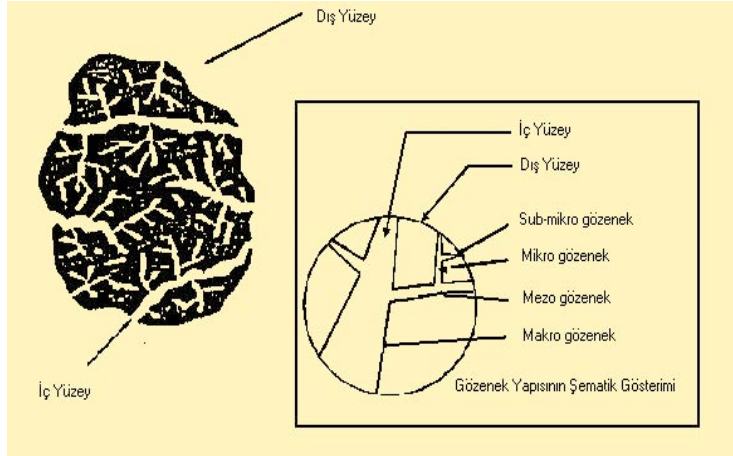


Şekil 3. Aktif karbonun gözenek yapısı (Fotoğraf TEM ile alınmıştır)

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.

The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) adsorbanlar için gözenek büyüklüğünü yarıçaplarına göre dörde ayırmıştır;

- Makro gözenekler($r > 25$ nm)
- Mezo gözenekler ($1 < r < 25$ nm)
- Mikro gözenekler($0,4 < r < 1$ nm)
- Submikro gözenekler($r < 0,4$ nm) olarak sınıflandırılabilirler.(Şekil 3)



Şekil 4. Şematik olarak aktif karbon modeli

Adsorpsiyon ve desorpsiyon için önemli olan aktif karbon gözenek sistemi, Şekil 4 de şematik olarak gösterilmiştir. Mikro gözenekler iç yüzeyin önemli bir kısmını teşkil ederler (~%95). Makro gözenekler ise adsorpsiyon için nispeten önemli olmamakla birlikte, ancak mikro gözeneklere doğru difüzyonun hızlı olması için iletici olarak gereklidirler. Makro gözenekler molekülün aktif karbon içerisine girmesini, mezo gözenekler daha iç bölgelere doğru taşınmasını sağlarken, mikro gözenekler ise adsorpsiyon olayı için kullanılırlar.

Aktif Karbon Türleri

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 ve 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 üretilirler. 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.

Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon izotermi olarak bilinen bağlantılarla ifade edilir. Çözeltide kalan derişim C ile adsorplayıcının birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarı q arasındaki ilişkiler adsorpsiyon izotermi olarak tanınır. Adsorpsiyon izotermlerinin matematik açıdan uygun formüllerle ifadesi için başlıca üç yaklaşım gerçekleştirilmiştir;

Langmuir İzoterminin

Langmuir adsorpsiyon izoterminin ampirik formülü aşağıdaki şekilde ifade edilir;

$$q_e = \frac{X}{M} = \frac{a \times b \times C}{1 + bC}$$

burada X/M = birim adsorplayıcı ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (g/g)

a = birim adsorplayıcı ağırlığı başına tek sıralı filmde tutulan mol sayısı

b = sabit

C = adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan maddenin derişimi (mg/L)

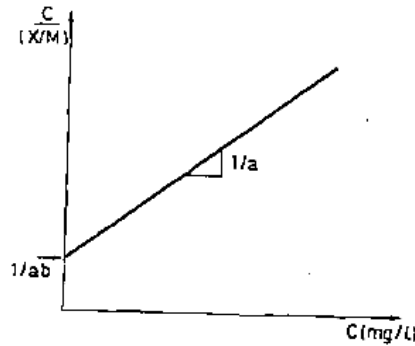
Langmuir izoterminin lineerize edilmiş şekli ile;

$$C/q_e = C/(X/M) = 1/ab + C/a$$

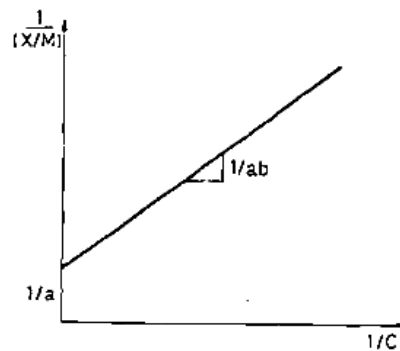
Veya

$$1/(X/M) = 1/a + (1/ab)(1/C)$$

C 'ye karşı $C/(X/M)$ değerleri grafiğe geçirilerek Şekil 4 elde edilir ve bu grafik yardımı ile a ve b sabitleri hesaplanabilir. Langmuir adsorpsiyon izoterminin diğer bir ifade biçimi de Şekil 5'de görülmektedir.



Şekil 5. Langmuir adsorpsiyon izoterminin grafiksel ifadesi



Şekil 6. Langmuir adsorpsiyon izoterminin lineerize şekli

Freundlich İzotermi

Freundlich İzotermi aşağıdaki formül ile ifade edilir;

$$q_e = X/M = K_f C^{1/n}$$

burada,

$X/M = q_e$ = birim adsorplayıcı ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (g/g)

M = adsorban maddenin ağırlığı

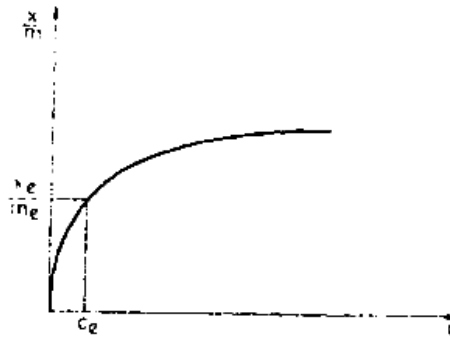
X = adsorplanan madde miktarı

K_f = Freundlich sabiti

n = sabit ($n > 1$)

C = adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan maddenin derişimi (mg/L)

Şekil 6'da Freundlich izoterminin grafiksel ifadesi verilmiştir.



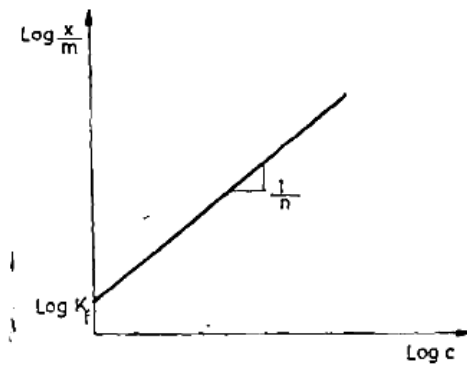
Şekil 7. Freundlich izoterminin grafiksel ifadesi

Freundlich bağıntısının lineerize edilmesi ile

$$\log X/M = \log K_f + 1/n \log C$$

elde edilir. $\log (X/M)$ 'i $\log C$ 'nin fonksiyonu olarak çizmek suretiyle lineer izoterm elde edilir.

Freundlich izotermi atıksu arıtılmasında aktif karbon dozlaması için kullanılır.



Şekil 8. Freundlich izoterminin lineerize grafiği

BET İzoterminin;

BET izoterminin matematiksel ifadesi aşağıda verilmiştir.

$$X/M = q_e = BCQ_0/(C_s - C)[1 + (B - 1)(C/C_s)]$$

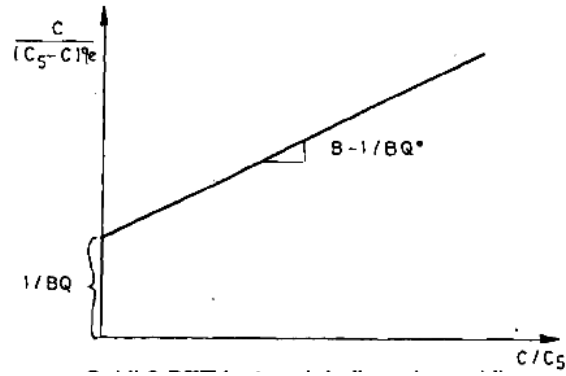
Burada;

B, Q₀ = sabitler

Yukarıdaki bağıntı lineerize edilirse,

$$C/(C_s - C)q_e = 1/BQ_0 + [(B - 1)/BQ_0](C/C_s)$$

BET izoterminin lineerize hali Şekil 8’de görülmektedir. B ve Q sabitleri bu şekil yardımıyla hesaplanabilir.



Şekil 9. BET izoterminin lineerize şekli