



ADSORPSİYON İZOTERMLERİ

DENEYİN AMACI

Atıksulardan istenmeyen maddelerin adsorpsiyonla gideriminin incelenmesi ve sistem tasarımı için gerekli parametrelerin saptanması.

TEORİK BİLGİLER

Adsorpsiyon: Adsorpsiyon prosesi, genelde çözültide çözülmüş halde bulunan maddelerin uygun bir ara yüzey üzerinde toplanmasıdır. Ara yüzey sıvı-gaz sıvı-katı veya sıvı-sıvı arasında olabilir. Atıksu arıtımında adsorpsiyon, atıksulardaki belirli maddeleri uzaklaştırmak amacıyla bu maddeleri tutabilecek özellikler gösteren adsorbent adı verilen maddelerin kullanılması işlemidir. Çözülmüş parçacıklar ile adsorplayan yüzey arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak üç değişik adsorpsiyon tipi tanımlanmaktadır.

Fiziksel Adsorpsiyon: Fiziksel adsorpsiyon Van der Waals kuvvetleri nedeniyle meydana geldiği için en önemli adsorpsiyon çeşidi arasındadır. Fiziksel adsorpsiyonun oluşabilmesi için düşük sıcaklık aralığı yeterlidir. Bağlar zayıf ve tersinirdir. Nitekim adsorplanan bileşenin çözültideki derişiminin değişimi ile adsorplanan moleküller desorbe olmaktadır. Adsorpsiyon çok tabakalıdır. Rejenerasyonu kolaydır.

Kimyasal Adsorpsiyon: Kimyasal adsorpsiyonda katı ve adsorplanacak çözünen arasında kimyasal bir reaksiyon oluşur ve reaksiyon genellikle tersinmez bir yapıdadır. Kimyasal adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyonla karşılaştırıldığında daha spesifiktir. Genellikle yüksek sıcaklık aralığında oluşur. Normalde adsorbe edilen materyaller yüzey üzerinde ancak bir molekül kalınlığında örtü oluşturur ve molekülün yüzey üzerinde serbestçe hareket ettiği düşünülemez. Oysa fiziksel adsorpsiyonda moleküller yüzey çevresinde serbest hareket edebilmekte, yüzeye yapışmamaktadır.

İyonik Adsorpsiyon: Yüzeydeki yüklü bölgelere, elektrostatik kuvvetler ile çözültideki iyonik karakterde adsorplananların çekilmesi sonucu oluşur. Adsorpsiyon adsorbent ve



adsorplananların iyonik güçleri ve moleküler büyüklüklerine göre seçimli olarak oluşur. Eş yüklü iyon durumunda küçük iyon tercih sebebidir. Yüzeğe tutunan iyonlara eş yüklü başka iyonların, aynı anda yüzeyi terk etmesi halinde ise, sürece iyon değişimi adı verilir. Pek çok farklı özelliklerine rağmen, çoğu durumda fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon arasında kesin bir ayırım yapılamaz, kimi kez birlikte veya ardarda oluşurlar.

Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler: Ağır metallerin adsorpsiyon kinetiğini birçok faktör etkilemektedir. Adsorpsiyon prosesinin gerçekleşebilmesi için bazı koşulların oluşması gerekmektedir. Adsorbent yüzeyinde tutulacak olan çözünmüş maddelerin öncelikle kütle etrafını saran çözücü sıvı film içerisinde geçmesi gerekmektedir. Bu geçişe “film difüzyonu” adı verilmektedir. Adsorbent yüzeyine gelen maddelerin, gözeneklerin iç kısımlarına girebilmeleri için “por difüzyonu” adı verilen bir geçişi daha tamamlamaları gerekmektedir. Bu iki aşamayı geçen çözünmüş maddenin, adsorbent madde üzerine bağlanması ise son işlemdir. Ancak adsorpsiyonu etkileyen faktörler arasında karıştırma hızı, pH, sıcaklık, adsorbentin, adsorplanan madde ve çözücünün özellikleri gibi etmenler de vardır.

Karıştırma hızı: Adsorpsiyon hızı sistemin karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu yada por difüzyonu ile kontrol edilir. Eğer az bir karıştırma yapılırsa tanecik etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacak ve film difüzyonu, hızı sınırlandıran etmen olacaktır. Yeterli bir karışım sağlanırsa film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran etmen olan por difüzyon noktasına doğru artar. Genelde por difüzyonu yüksek derecede karıştırılan kesikli sistemlerde hızı sınırlandıran faktördür.

pH: Ortamın pH'ı birçok nedenden ötürü, adsorpsiyonu etkileyen önemli bir parametredir. Hidrojen ve hidroksit iyonları kuvvetle adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından etkilenir. Organik asitler düşük pH değerlerinde daha fazla adsorbe olurken organik bazlar yüksek pH' da daha iyi adsorplanır.

Sıcaklık: Sıcaklık adsorpsiyonu etkileyen diğer bir faktördür. Adsorpsiyon, sıcaklık artışıyla artarken, sıcaklığın düşmesiyle azalır. Bununla birlikte adsorpsiyon prosesi, ekzotermik bir proses ise adsorpsiyonun büyüklüğü azalan sıcaklıkla artacaktır.



Adsorbentin özellikleri: Adsorpsiyon bir yüzey olayı olduğunda, adsorpsiyonun büyüklüğü, spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorbentin geniş yüzey alanına, gözenek hacmine, belirli bir gözenek dağılımına sahip olması, parçacıklı bir yapıda olması istenir.

Adsorplanan madde ve çözücünün özellikleri: Çözülebilir bileşikler, çözücüler için kuvvetli bir çekiciliğe sahiptir. Adsorpsiyonun olabilmesi için molekülün çözücüsünden ayrılabilmesi ve adsorbent üzerine yapışabilmesi gerekmektedir. Çözünmüş madde çözücü sistemine ne kadar kuvvetle bağlanmışsa yani hidrofobik özellikleri ne kadar zayıf ise yüze tutunma o denli az olur. İnorganik bileşikler genellikle hidrofilik yapılarından dolayı az, hidrofobik maddeler tercihli olarak daha çok adsorplanır. Ancak çok kolay çözünen bazı bileşikler bazen kolaylıkla adsorbe olurken, zayıf bir şekilde çözünen birçok bileşik de kolay kolay adsorbe olmamaktadır.

Adsorpsiyon İzotermi: Adsorpsiyon bir denge reaksiyonuna benzer. Çözelti belirli miktardaki adsorplayıcı ile temas ettirildiğinde, çözeltide adsorplanan maddenin derişimi, adsorplayıcı yüzeyindekilerle dengeye gelene kadar azalır. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra, adsorplanan maddenin çözelti fazındaki derişimi sabit kalır. Bir adsorplayıcı ile tutulabilen, adsorplanan miktarı, adsorplananın derişiminin ve sıcaklığının fonksiyonudur. Genellikle, adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta derişimin bir fonksiyonu olarak saptanır. Sabit sıcaklıkta, denge halinde çözeltide kalan çözünen derişimine karşı, birim adsorplayıcı ağırlığında, adsorplanan çözünen miktarı grafiğe geçilerek adsorpsiyon izotermi adı verilen sonuç fonksiyonu elde edilir. Bunlar Freundlich, Langmuir ve BET (Brunauer, Emmett ve Teller) izotermidir.

Freundlich İzotermi: Freundlich modeli heterojen yüzeyler üzerinde adsorpsiyona uygulanmaktadır. Aşağıdaki formülle ifade edilir.

$$q = \frac{x}{m} = K_f \cdot C_e^{(1/n)}$$

(1)



$$x=C_{ads}=C_o-C_e$$

(2)

Freundlich eşitliğinin logaritmik şekli eğimi $1/n$ ve eksenini kestiği yer $\text{Log } K_f$ olan bir doğru deklemini şekilde ifade edilebilir.

$$\text{Log}(x/m)=\text{Log}K_f+(1/n)\text{Log}C_e$$

(3)

Freundlich denkleminde geçen ifadeler şu şekilde tanımlanabilir.

$q = x/m$: Dengede birim adsorplayıcı ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g adsorplayıcı)

$x = C_{ads}$: Adsorplanan çözünenin derişimi (mg/L)

C_o :Başlangıçta çözünen derişimi (mg/L)

C_e :Dengede adsorplanmadan çözeltide kalan çözünen derişimi (mg/L)

K_f :Adsorpsiyon kapasitesi

n :Adsorpsiyon şiddeti

(K_f ve n sıcaklığa, adsorplayıcıya ve adsorplanan maddeye bağlı sabitlerdir.)

Langmuir İzotermi: Langmuir izotermi homojen yüzey üzerinde adsorpsiyona uygulanır ve şu varsayımlara dayanır. Adsorplayıcı yüzeyinde aynı enerjiye sahip sabit sayıda aktif bölge vardır ve adsorpsiyon enerjisi sabittir. Adsorpsiyon tek tabakalı olarak oluşur ve maksimum adsorpsiyon, adsorplayıcı yüzeyine bağlanan moleküllerin doymuş bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur. Adsorpsiyon için en basit teorik model langmuir modelidir. Aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$q = \frac{x}{m} = \frac{a \cdot K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e}$$

(4)

ve bu eşitlik ;



$$1/(x/m) = (1/aK) (1/C_e) + (1/a)$$

(5)

şeklinde doğrusallaştırılabilir. Burada;

a :Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K :Adsorpsiyon net entalpisi ile ilgili bir sabit

Freundlich ve Langmuir modelleri matematiksel olarak seyreltik çözeltilerden adsorpsiyonu karakterize ettiklerinden, ortalama derişim aralıklarında çalışıldığında, adsorpsiyon verilerinin bu izotermlere uygunluk gösterdiği bilinmektedir.

Adsorpsiyon Prosesinin Kullanıldığı Yerler: Katı-sıvı adsorpsiyonu içme suyu ve atıksu arıtımında önemli rol oynar. Adsorpsiyon prosesisi ve atıksu arıtımında aşağıdaki amaçlarla kullanılmaktadır.

- İstenmeyen tat 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 miktarda toksik bileşiklerin (fenol vb.) sudan uzaklaştırılması,
- Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılması,
- Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesi,
- Nitro ve kloro bileşikleri gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılması,
- TOK ve klor ihtiyacının azaltılması amacı ile kullanılır.

Adsorbent Maddeler: Su arıtımında adsorpsiyon teknikleri için çeşitli kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Alumina, silika jel, fuller toprağı, makroporoz reçineler, bazik makroporoz iyon değıştirici reçineler, aktif silika ve aktif karbon en çok bilinen adsorban maddelerdir.

Aktif karbon; turba, linyit, kömür ve mangal kömüründen ve hindistan cevizi kabuğundan çeşitli işlemler sonucu hazırlanır. Aktif karbonunun hazırlanmasında buhar aktivasyon



prosesinin veya kimyasal aktivasyon prosesi uygulanır. Aktif karbonun iç yüzeyi (aktifleştirilmiş yüzey) çoğunluk BET- yüzeyi olarak (m^2/g) şeklinde ifade edilir. Su arıtımında kullanılan aktif karbonların iç yüzey alanı $500-1500 m^2/g$ dir. Genellikle karbon taneciklerin iç yüzey alanının yaklaşık $1000 m^2/g$ olması istenir. Adsorpsiyon için por yapısı toplam iç yüzeyden daha önemli bir parametredir. Polar ortalama yarıçaplarına göre şu şekilde sınıflandırılabilir:

- Makro polar $r = 1000 \text{ nm}$
- Geçiş polar $r = 100 \text{ nm}$
- Mikro polar $r = 1 \text{ nm}$

Geçiş porları ve mikropolar iç yüzeyin en önemli kısmını teşkil ederler (%95). Makroporlar adsorpsiyon için relatif olarak önemli değildirler, ancak mikroporlara doğru hızlı difüzyon için iletici olarak gereklidirler.

DENEYİN YAPILIŞI VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Çözelti olarak metilen mavisinin sulu çözeltisi kullanılarak aktif karbonun renk giderme özelliği belirlenir. Bu amaçla 10^{-4} metilen mavisi ($MA= 319.85$) içeren çözülden seyreltme yolu ile en az 5 değişik konsantrasyonda çözelti hazırlanır. Adsorpsiyon izotermelerini elde etmek için 250 ml lik erlenlere 100 ml çözelti alınır ve bir miktar ($0.5-1 \text{ gr/L}$) aktif karbon atılarak çözelti sabit sıcaklık ve sabit karıştırma hızında çalkalanır. Belirli bir temas süresi sonunda, karbon filtrelenerek çözülden ayrılır ve çözülide adsorplanmadan kalan metilen mavisi konsantrasyonları spektrofotometrik olarak ölçülür. Bulunan konsantrasyonlar yardımıyla aktif karbon üzerine adsorplanan metilen mavisi miktarı molar konsantrasyon azalması/gram aktif karbon cinsinden hesap edilir. Bu amaçla aktif karbon tarafından adsorplanan metilen mavisi miktarı her örnek için hesaplanır. Hesaplanan konsantrasyon farkları (metilen mavisi mol sayısı) eklenen aktif karbon miktarına bölünerek ($q = \text{mol M.M/gram aktif karbon}$) ilişkisi elde edilir. Elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich izotermi teşkil edilecek şekilde getirilip çizilir. Böylece tespit edilen çalışma sıcaklığındaki izoterm elde edilir.

