



SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ

KMM 302
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ LABORATUARI I

Çözeltide Adsorpsiyon

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Sibel Yiğitarıslan

Cözeltide Adsorpsiyon

Amac: Bu deneyin amacı; zeolit, silika jel, aktif karbon gibi katı adsorbent tarafından boya çözeltilisinin adsorpsiyonunu çalışmaktır.

Ilke ve Teori:

Adsorpsiyon; ya gaz ya da sıvı karışımlarından maddeleri uzaklaştırmak için özel katıların kullanıldığı bir prosesdir. Katı veya sıvı partiküllerin bir katı yüzeyine bağlandığı bu proses endüstride önemli bir prosesdir. Gaz veya sıvı partiküllerin bağlandığı özel katılara “adsorbent” denir. Adsorplanan maddeye ise “adsorbat” adı verilir. Adsorpsiyon yüzeyde gerçekleşen bir olaydır; moleküller yüzey tarafından yakalanır. Adsorpsiyonla karıştırılmamalıdır. Adsorpsiyon ve absorpsiyon iki farklı prosesdir; absorpsiyonda moleküller yüzey tarafından değil hacimce yakalanır; yani absorpsiyonda çözünen, şişen madde içinde dağılır. Adsorpsiyon, adsorplanan molekülle katı yüzey arasındaki etkileşimin türüne bağlı olarak ikiye ayrılır:

- *Fiziksel adsorpsiyon:* Fiziksel adsorpsiyon, temelde moleküller arası kuvvetler (Van der Waals) ve adsorbat molekülü ile adsorbent yüzeyini oluşturan atomlar arasındaki elektrostatik kuvvetlerden kaynaklanır. Adsorbentle adsorbat arasındaki moleküller arası çekim kuvveti, adsorbatın kendi molekülleri arasındakinden daha büyük olduğunda gerçekleşir.
- *Kimyasal adsorpsiyon:* Kimyasal adsorpsiyon; adsorbentle adsorbat arasındaki kimyasal etkileşimden kaynaklanır. Adsorbat, katı yüzeyi ile bir bağ oluşturarak yapışır. Bu etkileşim fiziksel adsorpsiyondan daha kuvvetlidir. Fiziksel adsorpsiyonun aksine, sadece tek tabakalı adsorpsiyon gözlenir.

Ayrıca, düşük sıcaklıklarda sadece fiziksel adsorpsiyon gerçekleştiren adsorbatın yüksek sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyon gerçekleştirebildiği, hatta bazen her ikisinin aynı anda gerçekleşebileceği de not edilmelidir.

Adsorpsiyon tersinir bir prosesdir. Bu prosesin tersi “Desorpsiyon” olarak adlandırılır. Adsorpsiyon ve desorpsiyon prosesleri arasında denge söz konusudur. Adsorpsiyon, adsorbat derişimi ve çözelti sıcaklığının bir fonksiyonudur.

Adsorpsiyon yüzeyde gerçekleştiğinden, adsorbentin yüzey özellikleri çok önemlidir.

Bir adsorbentin en önemli özelliği olan yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olması için, büyük yüzey alanına sahip olanları tercih edilir. Adsorpsiyon kapasitesi; adsorbentin birim kütlesinin (veya hacminin) adsorplayabildiği adsorbat miktarıdır. Sıklıkla kullanılan adsorbent türleri; aktif alumina, silika jel, aktif karbon, moleküler elek karbonu, moleküler elek zeolitleri ve polimerik adsorbentlerdir.

Silika jel, silikanın (SiO_2) gözenekli ve amorf halidir. Sadece kendine has iç yapısı nedeni ile silika jel diğer SiO_2 -bazlı maddelerden oldukça farklıdır. Çok sayıda içten bağlı mikroskopik gözenek ağlarından oluşur. Bu amorf madde, 2-20 nm boyutlu küresel partiküllerden oluşur ve 6-25 nm aralığında gözenek boyutuna sahip adsorbent oluşturacak şekilde çökerler. Jelin düşük veya normal yoğunluklu olmasına bağlı olarak yüzey alanları 100-850 aralığındadır.

Zeolitler kristal yapılardır. Molekülleri adsorplanabildiği büyük iç oyuklara sahiptirler. Gözenekli aluminosilikatlardır. Gözenek ve oyukların boyutları aynı olduğundan ve bunların boyutuna bağlı olarak molekülleri hızlı, orta veya yavaş şekilde adsorlayabildiklerinden, belli boyuttaki molekülleri adsorplayıp daha büyüklerini reddeden maddeler olarak tanımlanan “moleküler elekler” olarak bilinirler. Zeolitler, yapılarında kanallar oluşturabilen büyük açık bölgelere ve oyuklara sahiptirler. Bu kanallar iyon ve moleküllerin yapının içine veya dışına kolaylıkla hareket etmesini sağlar. 150’den fazla yapay zeolit türü bilinmektedir; en önemli ticari türleri A ve X- tipi, yapay mordenit ve bunların iyon değiştirilmiş halleridir.

Aktif karbon, yüksek porozite (gözeneklilik) ve partikül içi yüzey alanı özelliklerine sahip temelde amorf karbon içerikli bir maddedir. Aktif karbonun büyük yüzey alanı mükemmel adsorpsiyon özelliği sağlar. Maddenin gramı başına yüzey alanı 500 ila 1200 m^2 arasında değişir. İyi adsorpsiyon özellikleri nedeniyle, birçok endüstriyel proseste kullanılır. Filtrasyon, saflaştırma, koku ve renk giderimi ve ayırma işlemleri bu proseslere örnektir.

Endüstride, adsorpsiyon çok önemli bir prostestir. Gaz ve sıvı fazlı uygulamalarda kullanılır. Su veya organik çözeltilerden organik bileşiklerin uzaklaştırılması, sıvı fazlı renkli safsızlıkların giderimi ve benzindeki çözülmüş nemin uzaklaştırılması, sıvı fazlı sistemlere örnektir. Hava veya diğer gazlardan su buharının, doğal gazdan kükürtlü bileşiklerin uzaklaştırılması ve hava ve diğer gazlarla karışımlarından değerli çözücülerin buharının geri kazanımı ise gaz fazlı sistemlere örnek olarak verilir. Adsorpsiyon teknikleri, atık su arıtım proseslerinde belli türdeki kirleticilerin uzaklaştırılmasında yaygın biçimde kullanılmaktadır. Uygun bir adsorbent seçimi ile adsorpsiyon prosesi, kirleticilerin giderimi için gelecek vaadeden bir proses olabilir.

Adsorpsiyon Dengesi

Adsorpsiyonun büyük çoğunluğu karışım dengeye ulaşıncaya gerçekleşir. Katının gramı başına (m^s) adsorplanan sıvı veya gazın kütlesi (n^a); katının spesifik yüzey alanına, çözüldüğü dengedeki çözünmüş derişimine (C_{eq} (gaz fazlı adsorpsiyon için basınç)), sıcaklığa, mevcut moleküllerin yapısına bağlıdır. Sabit sıcaklıktaki belli bir sistem için adsorpsiyon izoterm eşitliğini şu şekilde yazmak mümkündür:

$$q_{eq} = n^a / m^s = f(C_{eq}) \quad (1)$$

eşitlikte q_{eq} : adsorbent birim kütlesinin adsorpladığı adsorbat miktarıdır.

Belli bir sistem hakkında bilgi elde etmenin en sık kullanılan yolu, sabit sıcaklıkta derişimin (veya basıncın) fonksiyonu olarak yüzeydeki adsorbant miktarının ölçüldüğü deneyler yapmak ve daha sonra q_{eq} 'yu (adsorbent birim kütlesinin adsorpladığı adsorbant miktarı) C_{eq} 'ya (çözeltiden adsorpsiyon prosesinde dengedeki çözünmüş derişimi) karşı grafiğe geçirmektir. Bu tip grafiklere “ adsorpsiyon izotermi” adı verilir.

Freundlich izotermi:

Sınırlı derişim aralığında uygulanabilir ve genellikle sıvı-katı sistemlerde daha iyi sonuç verir.

$$q_{eq} = n^a / m^s = K. (C_{eq})^a \quad (2)$$

yapısındadır. Eşitlikte n^a = adsorbat miktarı (gram), m^s = Adsorbent miktarı, eşitlik (2)' deki K ve a ise sabit sayılardır.

Langmuir izotermi:

Bazı basitleştirici varsayımlar üzerine teorik düşünce eklenerek türetilmiş bir eşitliktir. Özellikle gaz- katı sistemleri daha iyi açıklasa da bazı basit sıvı-katı sistemlerde de iyi sonuç vermektedir.

Langmuir teorisi, molekölün yüzey üzerinde tek tabaka halinde adsorplandığı durumlarla sınırlıdır. Daha öncede belirtildiği gibi, kimyasal adsorpsiyonda genellikle tek

tabakalı adsorpsiyon gözlenir. Tek tabakalı adsorpsiyon; adsorplanan miktarın, orta derişimlerde bir maksimuma ulaşması (adsorbent yüzeyinin, sadece bir molekül kalınlığında tamamıyla kaplanması) ve derişim artırıldığında bile bu değerde sabit kalması gerçeğiyle ayırt edilir.

Gazların kimyasal adsorpsiyonu için Langmuir eşitliği:

$$\theta = K \cdot (C_{eq}) / (1 + K \cdot C_{eq}) \quad (3)$$

Eşitlikte :

θ : Katı yüzeyinin adsorblanan moleküllerle kaplanan kesri

K: Adsorpsiyon denge sabiti

C_{eq} : Dengeki derişim

Langmuir izoterm eşitliği gaz adsorpsiyonu için c yerine P yazılarak ifade edilebilir.

Ayrıca;

$$\Theta = q_{eq} / q_{eq}^m \quad (4)$$

olduğu bilinmelidir. Eşitlikte q_{eq}^m , adsorbentın birim kütlesi başına düşen tek tabaka oluşturmak için gerekli adsorbat miktarıdır.

Bu yüzden 3 nolu Eşitlik şu yapıyı alır:

$$q_{eq} / q_{eq}^m = K \cdot C_{eq} / (1 + K \cdot C_{eq}) \quad (5)$$

$$C_{eq} / q = C_{eq} / q_{eq}^m + 1 / (K \cdot q_{eq}^m) \quad (6)$$

Adsorpsiyon Kinetiği:

Adsorpsiyon deneyi, sonlu hacimli bir kapta gerçekleştiğinde, adsorpsiyon ilerledikçe kaptaki derişim azalır. Adsorpsiyon kinetiği birçok modelle tanımlanabilir. Dengedeki adsorpsiyon kapasitesini temel alan bir yalancı ikinci derece eşitlik şu şekilde yazılabilir:

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q)^2 \quad (7)$$

Eşitlikte k_2 , yalancı ikinci derece adsorpsiyonun hız sabitidir. İntegral alınıp başlangıç koşulları uygulandığında doğrusal yapı elde edilir:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (8)$$

Adsorpsiyon kinetiği için diğer bir olası model partikül-içi-difüzyon modelidir. Partikül-içi-difüzyonun başlangıç hızı:

$$q = k_p \left(t^{1/2} \right) + D \quad (9)$$

Eşitlikte k_p ; partikül-içi-difüzyon hız sabitini ($\text{mg dye} / \text{g adsorbent dak}^{1/2}$) ve D ise sınır tabakasının kalınlığı hakkında fikir veren bir sabiti ($\text{mg dye} / \text{g adsorbent}$) göstermektedir. Küre biçimli partiküller üzerinde adsorpsiyon prosesinde difüzyon hızı kontrol edilerek, matematiksel ve diferansiyel eşitliklerden oluşan set eş-zamanlı çözümlerse;

$$F(t) = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{z=1}^{\infty} \frac{1}{z^2} \exp \left[\frac{-z^2 \pi^2 D_e t}{R_a^2} \right] \quad (10)$$

elde edilir. Eşitlikte $F(t) = q/q_e$; t anında dengeye ulaşan kesri, D_e ; adsorbent fazındaki efektif difüzyon katsayısını (m^2/s), R_a ; küresel olduğu varsayılan adsorbent partikülünün yarıçapını (m) ve z ise bir tam sayıyı göstermektedir.

Küresel partiküller üzerinde adsorpsiyon için bütün $0 < F(t) < 1$, aralığında 10 nolu eşitlik uygulandığında :

$$F(t) = \left[1 - \exp \left(\frac{-\pi^2 D_e t}{R_a^2} \right) \right]^{1/2} \quad (11)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlik, efektif partikül diffüzivitesini hesaplamak için veri noktalarının çoğunu kapsayacak şekilde daha da basitleştirilebilir.

$$\ln \left[\frac{1}{1 - F^2(t)} \right] = \frac{\pi^2 D_e t}{R_a^2} \quad (12)$$

Dolayısıyla, $\ln[1/(1-F(t))]$ 'nin t'ye karşı grafiğinin eğimi D_e 'yi verir.

Arac-Gerec:

UV görünür bölge spektrum aralığında nicel absorpsiyon ölçümleri yapmak için UV görünür bölge spektrofotometresi kullanılır. Bu metod, çok çeşitli organik ve inorganik maddenin nicel olarak belirlenmesinde geniş uygulama alanına sahiptir. Moleküler absorpsiyon spektroskopisi, şeffaf hücre içindeki çözeltinin yayma veya absorplama ölçüsünü temel alır. Çözeltideki analit derişimi, tek bir dalga boyunda absorbans ölçülerek belirlenebilir. Absorplayan analit çözeltisinin derişimi, absorbansla doğru orantılıdır. Öncelikle, referans çözeltisiyle dalga boyu taraması yapılır. Maksimum absorbans değerine karşılık gelen dalga boyu, daha net absorbans verisi elde edilmesini sağlayan dalgaboyu olacaktır.

Deneysel prosedür:

1. 1 g kobalt / 1000 ml stok çözeltisinden, 25 ml'lik erlen içine derişimleri 0.1, 0.2, ... 0.9 ve 1.0 g kobalt / 1000 ml saf su olan standart çözeltiler hazırlayın.
2. UV görünür bölge spektrojotometresinde maksimum adsorbansı bulmak için her bir standart çözeltiyle verilen aralıkta dalgaboyu taraması yapın.
3. Belirlenen dalgaboyunda her bir standart çözeltinin adsorbans değerini ölçün ve not edin.
4. Adsorbentleri tartın.
5. Derişimi 0.2 g kobalt/1000 ml olan çözeltinin 50 ml'sinde, 5 tane ağırlığı bilinen adsorbent boncuğu ekleyin.
6. Kobalt çözeltisine adsorbent eklediğinizde zamanı başlatın ve erlenin ağzını parafilmle kapatın.
7. Erlenleri 20 °C ve 140 rpm' deki karıştırıcıya yerleştirin.
8. Her 20 dakikada bir her bir erlenden 4 ml çözelti alın ve dengeye ulaşınca kadar bu çözeltileri, belirlenen dalga boyundaki adsorpsiyon değerlerini belirlemek için UV-spektrofotometre'de analizleyin.
9. Zamanı ve veriyi not edin.
10. Deneyin sonunda adsorbent partiküllerini kırın.

Veri Analizi

1. Standart çözeltilerin absorbans verilerini kullanarak kalibrasyon eğrisini (adsorbansa karşı derişim) çizin ve kalibrasyon eğrisinin denklemini ve regresyon sabitini elde edin.
2. Her örnekteki kobaltın son derişimini (C_{eq} , mg/L) hesaplayın.
3. q_{eq} ve C_{eq} değerlerini gösteren tablolar hazırlayın.
4. Kobaltın zeolit üzerindeki adsorpsiyon izotermelerini çizin (q_{eq} vs C_{eq}).
5. Deneysel verilere Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon modelini uygulayın ve sabitlerini ve regresyon katsayılarını hesaplayın.
6. Deneysel verileri ve adsorpsiyon izotermelerini aynı şekil üzerinde çizerek Freundlich ve Langmuir izotermelerinin doğruluğunu kontrol edin.
7. İncelenen sistem için hangisinin uygulanabilir olduęunu belirleyin.
8. Her bir adsorbent için, kobalt için adsorbent ve çözeltili fazını içeren kuramsal bir şekil çizin.
9. Her bir adsorbent türü ve bütün adsorpsiyon deneyleri için adsorbat miktarının zamana karşı grafiğini çizin.
10. Adsorpsiyon kinetiği sonuçlarınızı (D/R^2 , regresyon sabitleri) sunun ve boyanın adsorbent üzerine adsorpsiyon kinetiğini hangi modelin en iyi tanımladığını tartışın.

Referanslar

1. <http://www.adsorption.com/publications.htm>
2. Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K., *Adsorption of Powders and Porous Solids*, Academic Press, 1999
3. Chih-Huang Weng & Yi-Fong Pan "Adsorption characteristics of methylene blue from aqueous solution by sludge ash" *Colloids and Surfaces*, 274 (2006) 154–162
4. Breck D.W., *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, 1974
5. Pelekani c., Vernon L., Snoeyink, *Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution*, Carbon Vol:38,2000.
6. Balkose, D., Dlutun, S., Ozkan F., Ulku, S., Kokturk, D., 1996, *Flexible Poly(Vinyl Chloride)-Zeolite Composites for Dye -Adsorption from Aqueous Solutions*, Separation Science and Technology, 31(9),1279-1289.
7. V. C. Srivastava, M. M. Swamy¹, I. D. Mall, B. Prasad, I. M. Mishra, "Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and

thermodynamics”, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 272 (2006) 89–104

8. S. Wang, Z.H. Zhu, “*Characterisation and environmental application of an Australian natural zeolite for basic dye removal from aqueous solution*”, Journal of Hazardous Materials, Article in Pres (2006)