Adsorbsiyon

KM 392 Kimya Mühendisliği Laboratuvarı I
Deney No: 4b

Prof. Dr. Nurdan Saraçoğlu
Prof. Dr. Meltem Doğan

Adsorpsiyon: Yüzeyde tutma

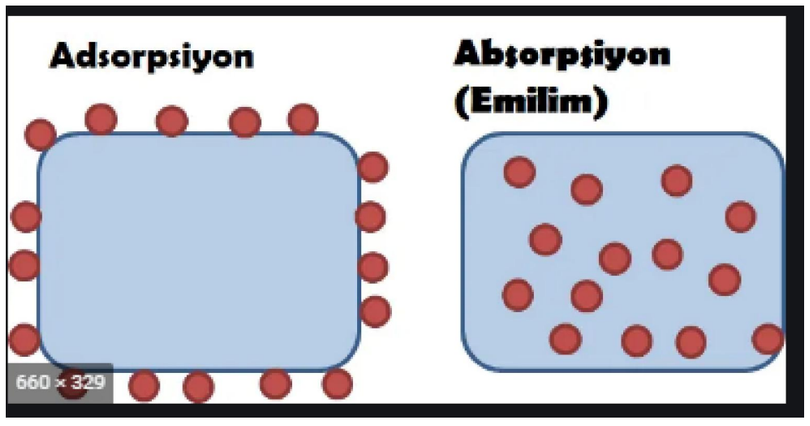
Bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve birikmesi işlemi adsorpsiyon olarak tanımlanır.

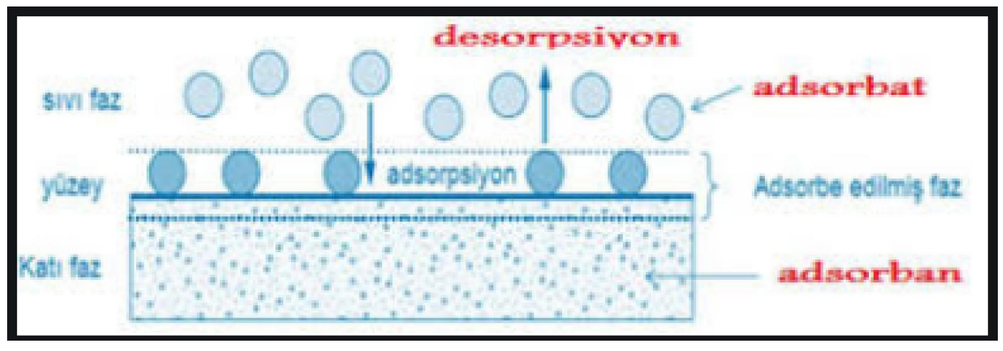
Adsorbent ya da sorbent: Tutan madde

Adsorbat ya da sorbat: tutulan madde

(Not: *Absorpsiyon: Emme/içine alma)*

Adsorpsiyon, herhangi bir çözeltiden belirli bir maddenin (adsorbatın) uzaklaştırılması için bir adsorbentın (soğurucunun) kullanılmasından oluşan yöntemdir. Su arıtımında, ileri atıksu arıtımında ve organik atıkları içeren endüstriyel atıksuların arıtımında yaygın olarak kullanılan adsorbent Aktif Karbon'dur.





Adsorpsiyon Türleri

- Fiziksel adsorpsiyon;
  - ✓ "Van Der Walls" bağlarının oluşumu ile olur. Adsorpsiyon sıcaklıkla azalır.
- Kimyasal adsorpsiyon;
  - ✓ Kimyasal bağ oluşumu var. Adsorpsiyon sıcaklıkla artar

Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorbe edilen malzeme zayıf van der Walls kuvvetleri yardımı ile yüzeyde tutulmaktadır. İşlem tersinirdir ve işlem şartlarının değiştirilmesi ile adsorbe edilen malzeme kolaylıkla yüzeyden uzaklaştırılabilir. Fiziksel adsorbsiyon ekzotermik bir olaydır. Adsorbe edilen molekül başına yaklaşık 10 000 kalori gibi düşük bir adsorpsiyon ısısı ile karakterize edilir. Fiziksel adsorpsiyon işleminin tersine, yüzeyde derişimin azalmasını gösteren "negatif adsorpsiyon" ile de sıkça karşılaşılmaktadır. Bu işlem "desorpsiyon" olarak isimlendirilmektedir. Genellikle yüzey serbest enerjisinde artışa neden olan bileşenler veya işlem şartları (adsorbe edilen, T, P, derişim) negatif adsorbsiyona yol açar.

Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorblanan taneciklerin, adsorplanan yüzeyine rastlayan atomlar tarafından kimyasal bağ ile tutunması ile oluşan adsorbsiyon şeklidir. Kimyasal bağın dayanıklılığı farklılıklar göstermektedir. Bununla beraber oluşan bağlar fiziksel adsorpsiyondaki bağlardan kuvvetlidir. Kimyasal adsorpsiyon olayına genellikle katı-katalizörlü reaksiyon sistemlerinde karşılaşılır. Adsorbsiyon enerjisi 20 000 - 100 000 kalori arasındadır. Bu değer de -olayın ekzotermik ve endotermik olmasına bağlı olarak- kimyasal reaksiyonlardaki reaksiyon ısısı ile yaklaşık aynı değerdedir.

Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon Arasındaki Farklar

- Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı veya çok tabakalı olabilir.
- Fiziksel adsorpsiyon genellikle tersinir bir olaydır. İşlem şartlarının (derişim, P, T vb.) değiştirilmesi ile desorpsiyon meydana gelirken kimyasal adsorpsiyon, kuvvetli bağ oluşumu söz konusu olduğu için tersinmez bir işlemdir.
- Fiziksel adsorpsiyon genellikle sıcaklık yükseltilmesi ile azaldığı halde, kimyasal adsorpsiyon, adsorpsiyonun ekzotermik veya endotermik olmasına ve aktivasyon enerjisine bağlı olarak sıcaklık yükseltilmesi ile artış veya azalma gösterebilir.

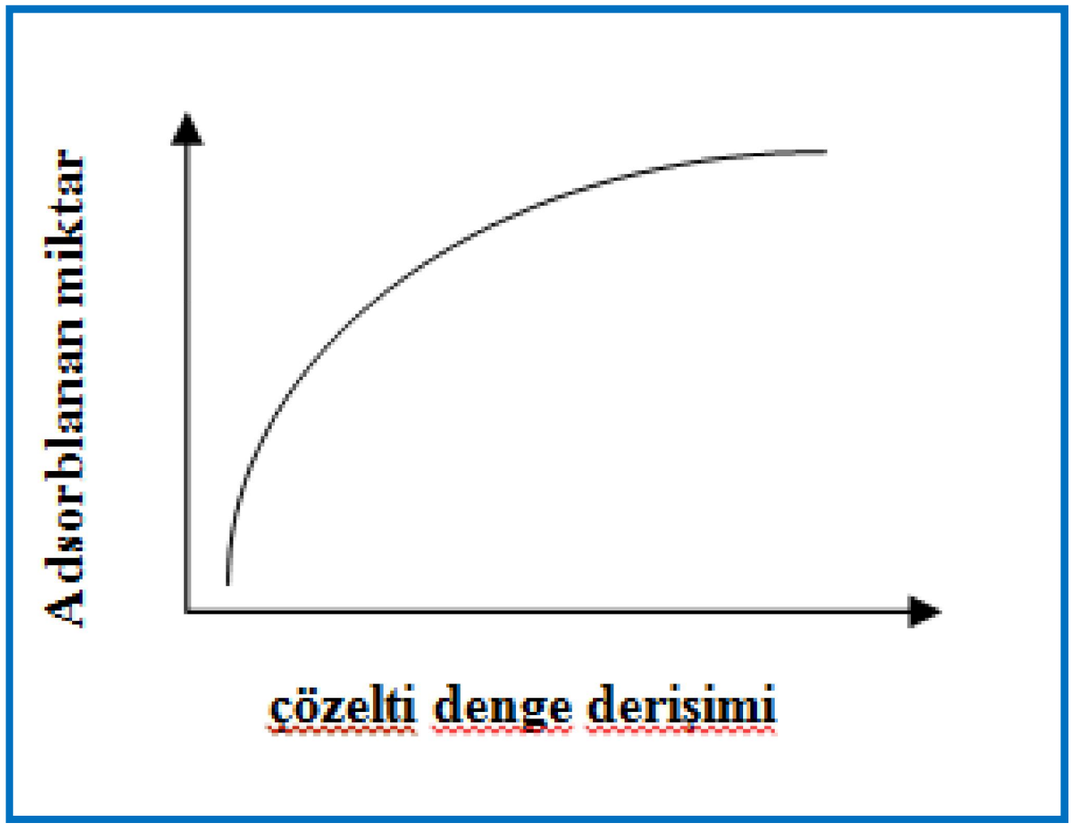
Adsorbentler

- Aktif Karbon
- Aktif Alumina
- Silika jel
- Sentetik polimerler
- Zeolit
- Moleküler elek
- Toprak, kil, bentonit...
- ...

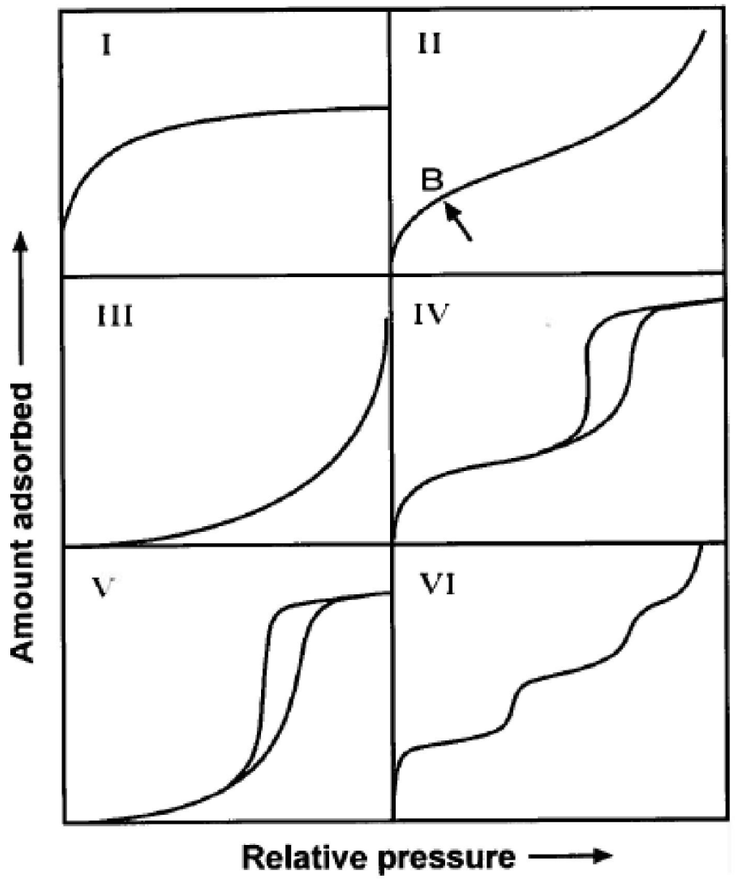
Adsorpsiyon İzotermleri

- Adsorpsiyon, adsorbant yüzeyde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder.
- Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermleri ile açıklanabilir.
- Adsorpsiyon izotermleri;
  - Freundlich izotermi
  - Langmuir izotermi
  - BET (Brunauer, Emmet, Teller) izotermi

Sabit sıcaklıkta birim adsorbent miktarı tarafından adsorblanan miktarın denge çözelti derişimi (veya basıncı) ile ilişkisi “**adsorpsiyon izotermi**” olarak adlandırılır.



Adsorpsiyon izoterm tipleri IUPAC'a göre aşağıda görüldüğü gibi sınıflandırılmıştır :



TİP-1: Mikrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi TİP-I eğrisine benzemektedir. Adsorplama gücü yüksek olan mikrogözeneklerin yüzeyleri tek tabaka olarak olarak kaplandığında karşımıza çıkan izoterm tipidir.

TİP-II: Makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi TİP-II eğrisine benzemektedir.

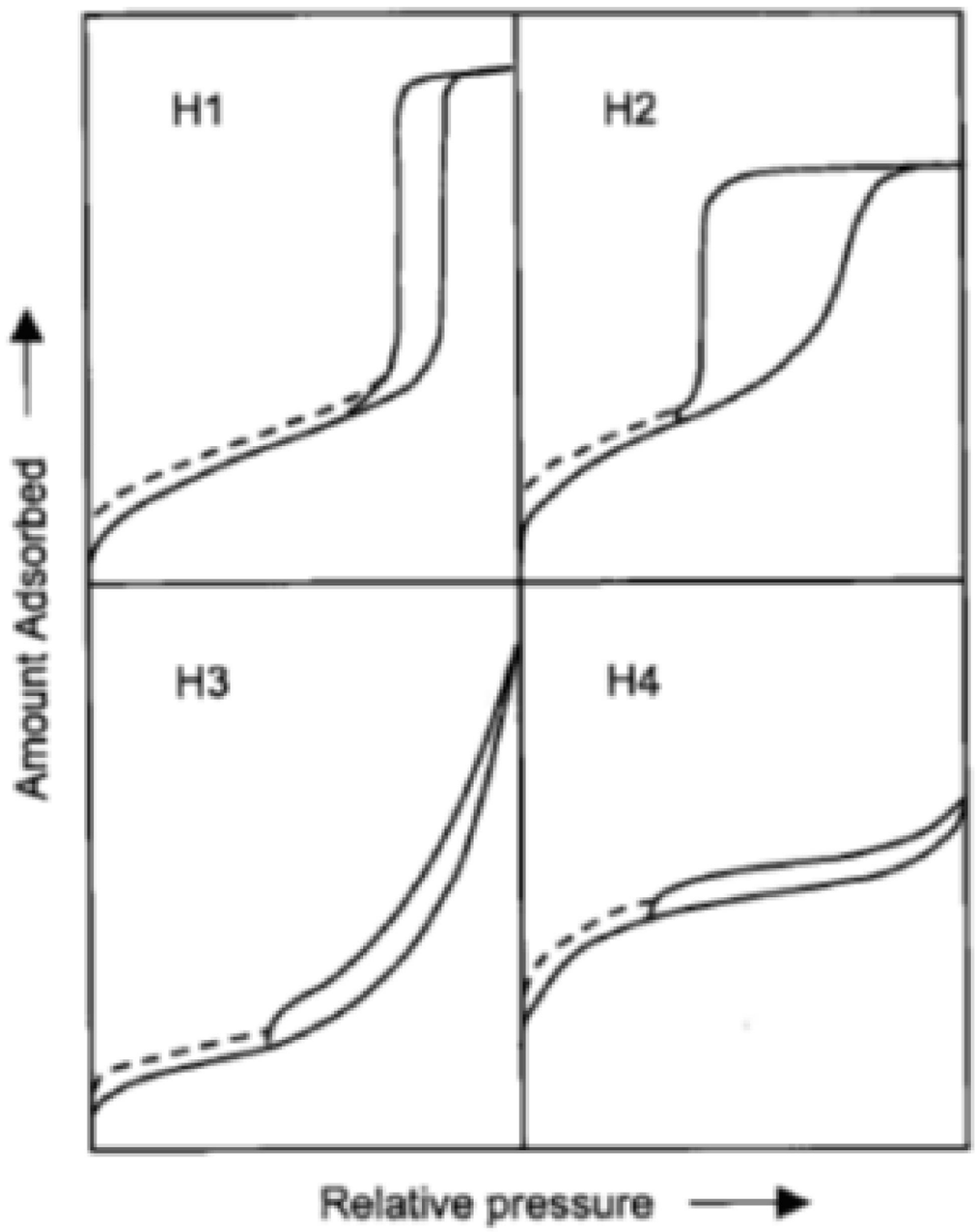
TİP-III: Zayıf adsorban-adsorbat etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Düzensiz bir tutunmanın söz konusu olduğu gözenekli katılarda görülmektedir.

TİP-IV: Adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı şekillerde gerçekleşmesinden dolayı histerisis meydana gelir. Genellikle mikrogözenek ve mezogözenekli katılarda gözlemlenir.

TİP-V: Adsorplama gücü düşük olan mezogözenekli katılarda gözlemlenir.

TİP-VI: Basamaklı olarak gerçekleşen bu izotermlere çok az rastlanmaktadır. Mikrogözenek yanında farklı boyutlarda mezogözenek grupları içeren katılarda gözlemlenir.

Adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerisisi denir. Şekil'de adsorpsiyon histeris şekilleri görülmektedir:



DENEYİN AMACI

Deneyin amaçları şu şekilde sıralanabilir;

1. Asetik asitin tek tabaka oluşumu için aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonunu karakterize eden deneysel adsorpsiyon izotermini oluşturmak,
2. Adsorpsiyon modellerinden deneysel verilere uygun izotermin belirlenmesi,
3. Uygun adsorpsiyon modeli bulunduktan sonra tek tabaka oluşumu için adsorplanan miktarı ile aktif karbonun yüzey alanının belirlenmesi.

DENEYSEL YÖNTEM

1.0,6 M stok çözeltisi seyreltilerek 0,20-0,00 M derişim aralığında 5 adet 100 mL asetik asit çözeltileri hazırlanır.

2. Nemi giderilmiş aktif kömürden 0,5 gram tartıralak kuru erlenmeyer içerisine yerleştirilir.

3. Hazırlanan 100 mL asetik asit çözeltileri aktif kömür bulunan erlenmeyerlerin içine boşaltılır.

4. Asit çözeltilerinin aktif kömür üzerine ilave edilme zamanları kaydedilir.

5. Erlenmeyerlerin ağzı kapatılarak 30 dakika süre ile düzenli olarak çalkalanır. Daha sonra adsorpsiyon dengesinine ulaşılması için oda sıcaklığında yeterli süre bekletilir.

6. Dengeye ulaşıldıktan sonra çözeltilerin süzme işlemlerine başlanır. İlk 10 mL süzüntü atıiır. 25 mL süzüntü üzerine birkaç damla fenolftalein indikatör yardımı ile 0,1 M NaOH kullanarak titrasyon yapılır.

Adsorpsiyon çalışmalarında dikkat edilmesi gereken en önemli faktörler:

- ✓Sıcaklığın etkisi
- ✓Çözeltinin ilk pH'sı
- ✓Başlangıç adsorbat derişimi
- ✓Çalkalama hızı
- ✓Çalkalama zamanı

HESAPLAMALAR

1. Denge Derişimlerinin Hesaplanması

Çözelti (M)	Eklenen NaOH (mL)
0.15	34.5
0.12	27.2
0.09	20.0
0.06	13.0
0.03	6.0

"ÖRNEK VERİLER

0.15M asetik asit çözeltisi için örnek hesaplama (Ce: denge konsantrasyonu)

$$M_{asit} \cdot V_{asit} = M_{baz} \cdot V_{baz}$$

$$M_{asit} \cdot (25ml) = (0.1M)(34.5ml)$$

$$M_{asit} = 0.138M = Ce$$

Adsorplanan asetik asit miktarı;

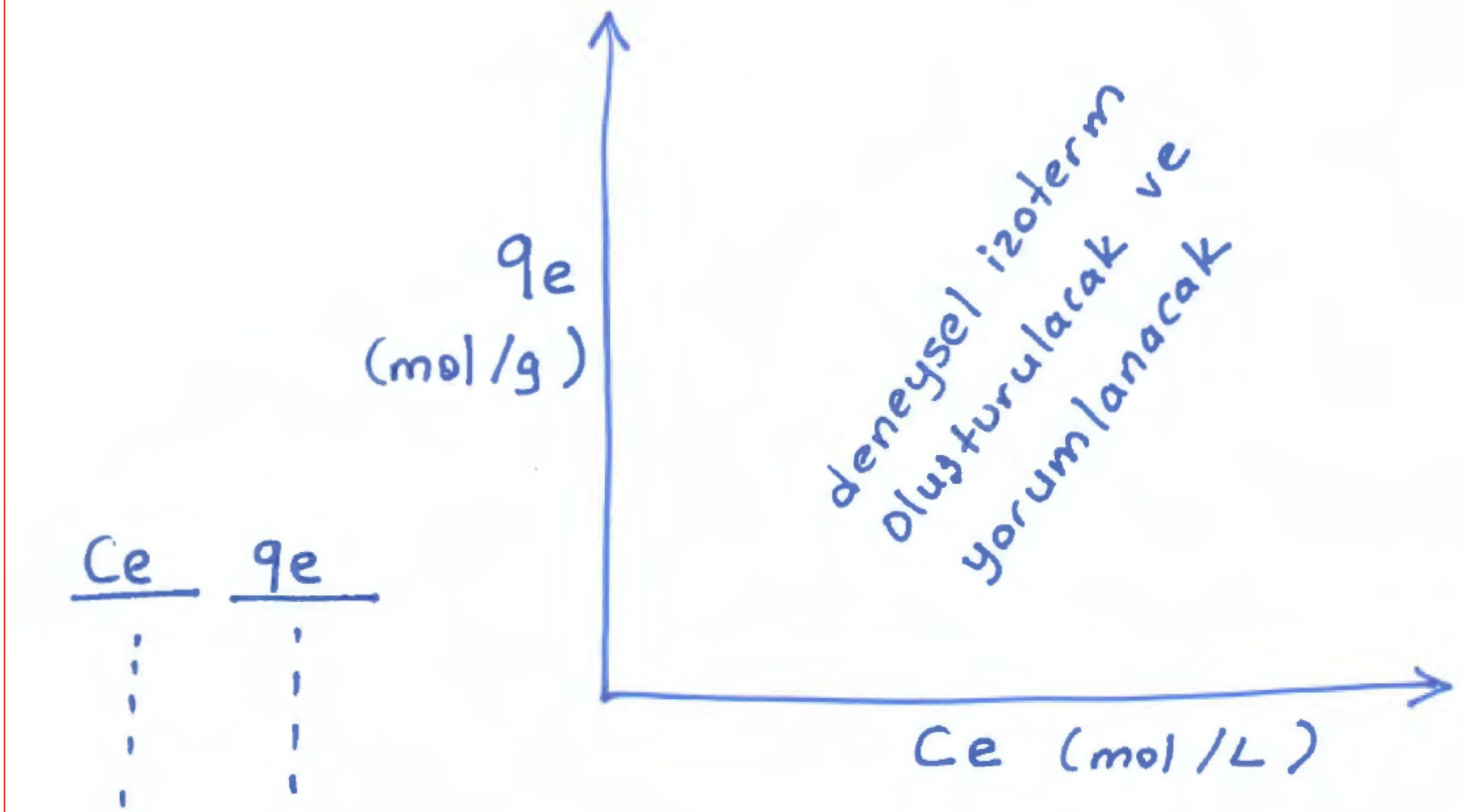
$$N_{ads} = (0.15\,M)(0.1\,L) - (0.138\,M)(0.1\,L)$$

$$= 1.2 \times 10^{-3}\ mol$$

$$m_{kömür} = 0.5\,g$$

$$q_e = \frac{N_{ads}}{m_{kömür}} = \frac{1.2 \times 10^{-3}}{0.5} = 0.0024\ mol/g$$

Tüm konsantrasyonlar için q_e değerleri belirlenecek.


qe
(mol/g)
Ce (mol/L)
deneysel izoterm
oluşturulacak ve
yorumlanacak
Ce qe

Freundlich İzotermi

Freundlich izorterm denklemi;

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}}$$

Burada;

K_f = Freundlich sabiti n: sabittir (n > 1)

Eğer bu denklem doğrusallaştırılır ve grafiğe geçirilirse doğrunun eğiminden n, kayma değerinden ise K_f sabiti hesaplanır.

Langmuir İzotermi

Langmuir izoterminde yüzeyde adsorplanan moleküllerin tek tabaka halinde adsorplandığı, adsorpsiyonda yüzeyin her tarafının örtülmediği yer yer örtülmelerin oluştuğu, yüzeyin her tarafında adsorpsiyon enerjisinin aynı olduğu ve yüzeyde tutunan moleküller arasında etkileşme olmadığı gibi varsayımlar geliştirilmiştir. Langmuir izotermi aşağıdaki denklemle ifade edilir;

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

q_m = adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesi (sabit)

K_L = Langmuir adsorpsiyon sabiti

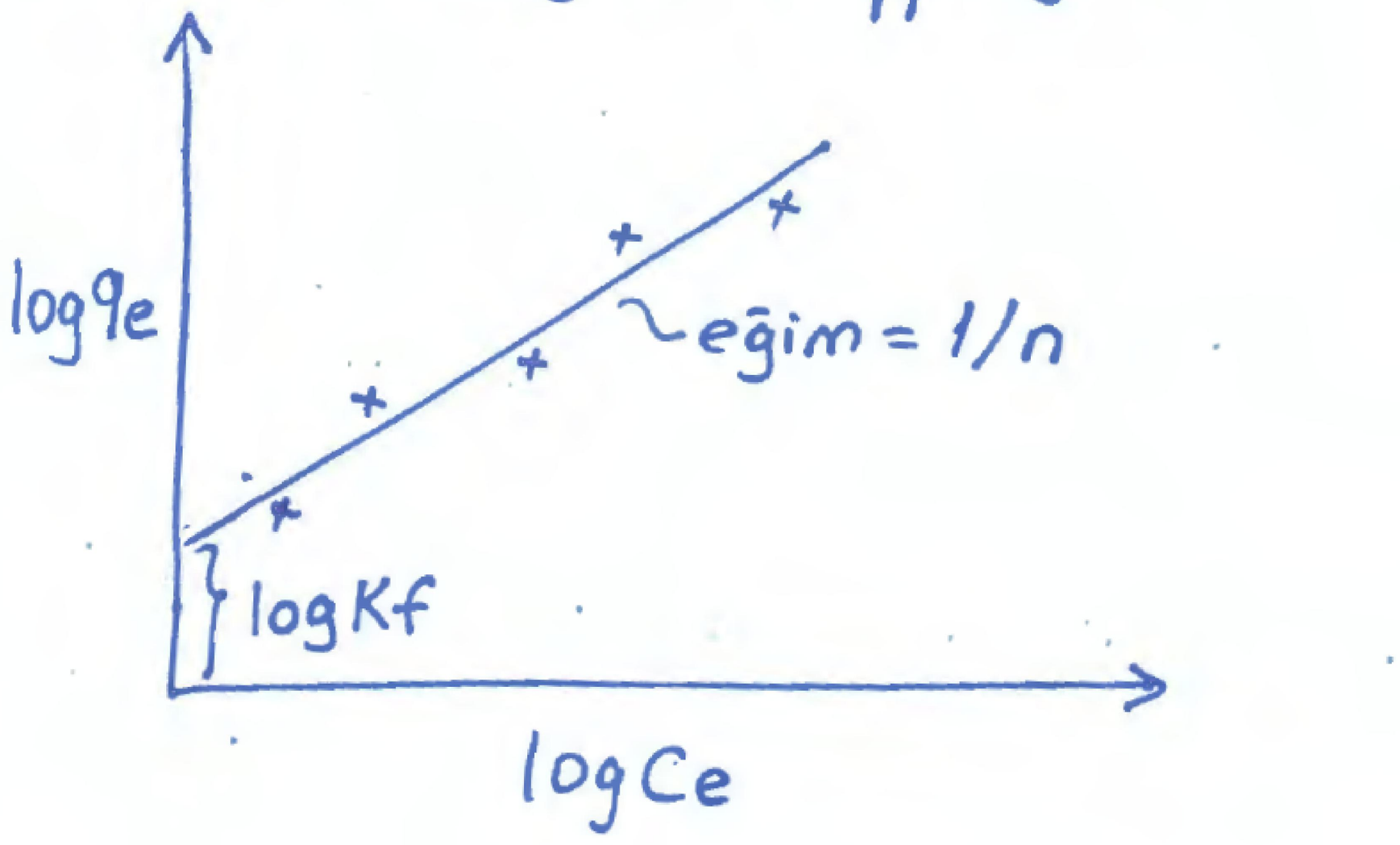
Bu denklem gerekli düzeltmeler yapılıp dorusallaştırılır ve grafiğe geçirilirse doğrunun eğiminden q_m, kayma değerinden ise K_L sabiti hesaplanabilir.

Not: Elde ettiğiniz denklemin doğru denklemi olduğunu kontrol ediniz.

Freundlich izotermi

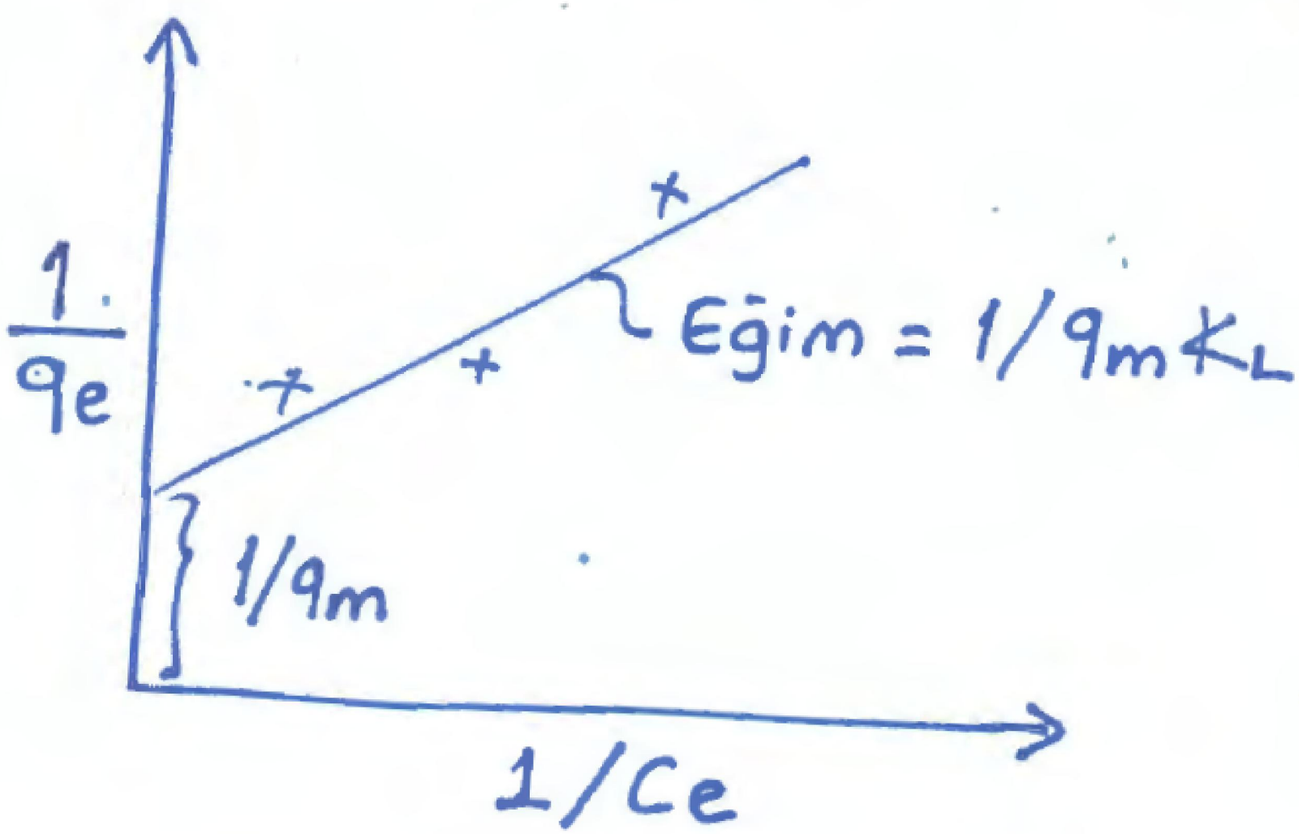
$$q_e = K_f C_e^{1/n}$$

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$$



Langmuir İzotermi

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \rightarrow \frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L C_e}$$



Yüzey Alanının Belirlenmesi

Uygun bulunan izoterme ait q_m değeri kullanılarak hesaplanır.

Örneğin ; $q_m = 0.00254$ mol/g ise ;

$$A = 0.00254 \frac{mol}{g} \cdot \frac{6.02 \times 10^{23} \text{ molekül}}{1 \text{ mol}} \cdot \frac{21 \text{ Å}^2}{1 \text{ molekül}} \cdot \frac{10^{-20} \text{ m}^2}{1 \text{ Å}^2}$$

$$A \simeq 321 \cdot m^2/g$$