

ARAŞTIRMA MAKALESİ

**p-TOLUEN SULFONİK ASİDİN AĞAÇLI KÖMÜRLERİNDEN ELDE EDİLEN
AKTİF KÖMÜR İLE ADSORPSİYONU**

Mehmet MAHRAMANLIOĞLU, İrfan KIZILCIKLI, Ayşe Z. AROĞUZ

İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi 34850-Avcılar, İstanbul.

Geliş Tarihi: 12.10.2000

**THE ADSORPTION OF p-TOLUENE SULPHONIC ACID BY THE ACTIVATED COAL
PRODUCED FROM AĞAÇLI COALS**

SUMMARY

In this study, removal of p-toluene sulphonic acid on the activated coal from aqueous solutions was investigated. The Lagergren equation was used for dynamic modelling of the system and rate constants for varied concentrations were calculated. Langmuir and Freundlich isotherms were applied to the experimental data and isotherm constants were calculated. The values obtained for our system indicated that efficient adsorption of p-toluen sulphonic acid on the adsorbent produced from Ağaçlı Coals.

ÖZET

Bu çalışmada p-toluen sülfonik asidin sulu çözeltilerden aktifleştirilmiş kömür üzerine uzaklaştırılması incelenmiştir. Sistemin dinamik modellemesi için Lagergren eşitliği kullanıldı ve değişik konsantrasyonlar için hız sabitleri hesaplandı. Langmuir ve Freundlich izotermi deneysel verilere uygulandı ve izoterm sabitleri hesaplandı. Elde edilen değerler, Ağaçlı kömürlerinden üretilen adsorbent üzerinde p-Toluen sülfonik asidin etkin bir şekilde adsorlandığını gösterdi.

1. GİRİŞ

p-toluen sülfonik asit (p-TSA) petrol endüstrisinde kullanılan bir maddedir. Bu endüstrinin atık sularında p-TSA konsantrasyonu $500-600 \text{ mg.dm}^{-3}$ üzerinde bulunmaktadır. Biyolojik metodlar gibi geleneksel yöntemlerin uygulanamaması, söz konusu maddenin atık sularından uzaklaştırılması için adsorpsiyon proseslerinin kullanılmasını zorunlu kılmaktadır[1]. Literatürde ekonomik pek çok adsorbentin adsorpsiyon proseslerinde kullanımı üzerine çalışmalar bulunmaktadır [2-5] Ancak, önemli bölümü biokütle kökenli olan organik maddelerden dönüşüm prosesleri ile elde edilen aktif kömürlerin birçok kirleticinin uzaklaştırılmasında çok daha verimli olarak kullanılabileceği de çeşitli araştırmalarda ortaya konulmuştur[6-14]. Literatürde p-toluen sülfonik asidin uzaklaştırılması ile ilgili çalışmalar çok az olduğundan bu konuya katkıda bulunmak için, çalışmada p-toluen sülfonik asit organik kirlilik olarak seçilmiştir [15].

Bu çalışmada fiziksel ve kimyasal yöntemlerle aktifleştirilmiş Ağaçlı linyit kömürlerinin bir adsorbent olarak kullanılıp organik bir kirlilik olan p-toluen sülfonik asidi sulu çözeltilerden uzaklaştırma yeteneğinin incelenmesi hedeflenmiştir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Adsorbent hazırlanması

a-Fiziksel aktifleştirme: 0.1 mm elek altında da kalmış kurutulmuş 25 g kömür fırının içine yerleştirildi. 30 dakika karbonizasyon fırınından oda sıcaklığında N₂ gazı geçirildi. Daha sonra fırın 600 ° C' a kadar ısıtıldı. Fırın sıcaklığı 600 ° C' da 1 saat sabit sıcaklıkta tutulduktan sonra fırın tekrar oda sıcaklığına kadar N₂ akımı altında soğutuldu (karbonizasyon). Elde edilen madde yine aynı fırında CO₂ gazı akımında 850 °C ' a kadar ısıtıldı ve sıcaklık 1 saat boyunca 850° C ' da sabit tutuldu (aktivasyon). Daha sonra aktivasyona uğramış olan bu madde CO₂ akımı altında oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Aktivasyon sonucu elde edilen madde, saf su ile yıkandı. Yıkanan numune 0,5 M HCl ile 2 saat boyunca işlemden geçirildi. Dekante edilerek ayrılan katı kısım önce sıcak sonra soğuk saf su ile yıkandı , 8 saat 105 ° C' da etüvde kurutuldu ve daha sonra bir desikatöre alındı ve oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Desikatörden alınan soğumuş madde hava geçirmez kaplara konuldu ve gereğinde kullanılmak üzere saklandı [16]. Elde edilen maddenin yüzey alanı 810 m².g⁻¹ bulunmuştur.

b-Kimyasal aktifleştirme:100 g ZnCl₂ ağırlıkca % 25 (ağ./ağ.) olacak şekilde sulu çözeltide çözüldü. 0.1 mm elek altında kalmış kuru kömürden100 g hazırlanan çözeltiye ilave edildi ve 8 saat 105 ° C' da karıştırıldı . Bu karışımdan 10 g alınarak 30 dakika karbonizasyon fırınında oda sıcaklığında N₂ gazı geçirildi. Daha sonra fırın 600 ° C ye kadar ısıtıldı. Fırın sıcaklığı 600 ° C' da 1 saat sabit sıcaklıkta tutulduktan sonra fırın tekrar oda sıcaklığına kadar N₂ akımı altında soğutuldu. Elde edilen madde, saf su ile yıkandı daha sonra yıkanan numune 0,5 M HCl ile 2 saat boyunca işlemden geçirildi. Dekante edilerek ayrılan katı kısım önce sıcak sonra soğuk saf su ile yıkandı, 8 saat 105 ° C' da etüvde kurutuldu ve daha sonra bir desikatöre alındı ve oda sıcaklığına kadar soğutuldu Desikatörden alınan soğutulmuş madde hava geçirmez kaplara konuldu ve gereğinde kullanılmak üzere saklandı [17].Elde edilen maddenin yüzey alanı 512 m².g⁻¹ bulunmuştur.

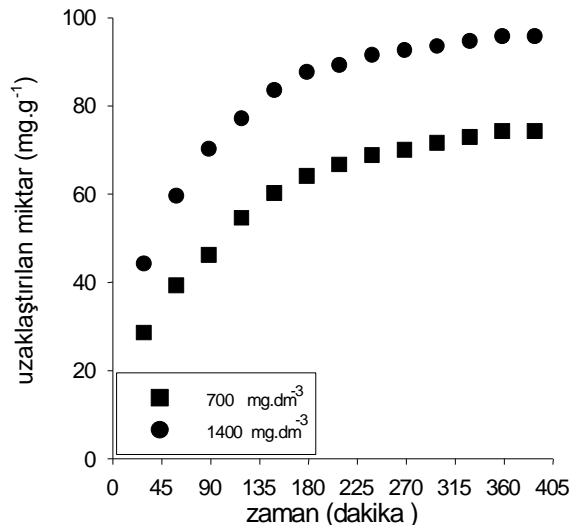
2.2 Adsorpsiyon denemeleri

60 mL hacminde çeşitli konsantrasyonlarda p-toluen sulfonik asit çözeltileri 0.5 g adsorbentle karıştırılıp çalkalamalı su banyosunda dengeye gelene kadar 20° C' da çalkalandı. Kullanılan hacim ve adsorbent miktarı ön denemeler sonucu belirlenmiştir. Çözeltilerin hazırlanmasında iki defa destillenmiş su kullanıldı. Dengeye gelme süresi bulmak için belirli zaman aralıklarında (30 dakikada bir) numune alınarak santrifüj yapıldı. Berrak fazdan alınan belirli hacimdeki çözelti NaOH çözeltisi ile fenolftalein indikatörlüğünde titre edildi ve denge konsantrasyonu belirlendi.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Fiziksel ve kimyasal olarak yapılan aktivasyon işlemleri sonucunda elde edilen adsorbentlerle yapılan çalışmalarda bulunan denge değerlerinden, fiziksel yöntem kullanılarak elde edilen adsorbentin p-toluen sulfonik asidi daha iyi adsorbe ettiği, görülmüştür. Bu yüzden bu çalışmada kimyasal yöntem kullanılarak elde edilen adsorbent ile ilgili grafikler sadece kapasiteyi göstermek için Langmuir ve Freundlich izotermi ile verilmiştir.

Şekil 1'de 700 ve 1400 mg.dm⁻³ konsantrasyonları için fiziksel yöntem kullanılarak elde edilen adsorbent tarafından uzaklaştırılan miktarlar ile zaman arasındaki ilişki görülmektedir. Şekilden görüleceği gibi her bir konsantrasyon için dengeye gelme süresi 360 dakikadır. 700 mg.dm⁻³ başlangıç konsantrasyonu için uzaklaştırılan miktar 73.92 mg.g⁻¹ (uzaklaştırılma oranı % 88), 1400 mg.dm⁻³ için ise 95.4 mg.g⁻¹ (uzaklaştırılma oranı %54.1) bulunmuştur. Bu sonuç, yüzde uzaklaştırma değerlerinin başlangıç konsantrasyonu ile değiştiğini ve konsantrasyon arttıkça uzaklaştırılan miktarın arttığını, yüzde uzaklaştırmanın ise azaldığını göstermektedir.



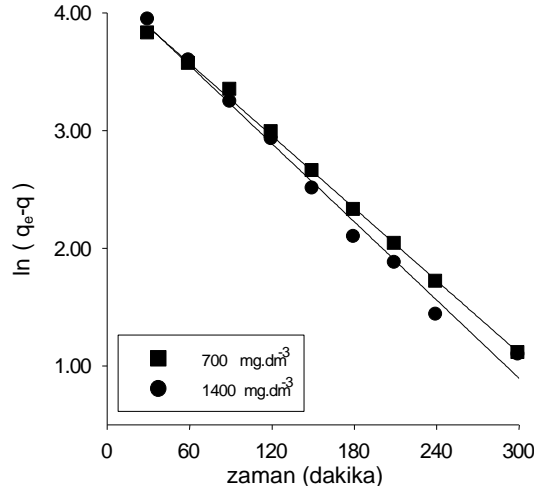
Şekil 1. Başlangıç konsantrasyonu ile zamanın p-toluen sulfonik asidin uzaklaştırılmasına etkisi

3.1 Adsorpsiyon Kinetiği

Çalışmadan elde edilen değerler adsorpsiyon hız sabitini bulmak için Lagergren eşitliğine uygulandı. Lagergren eşitliği bilindiği gibi,

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - K_a \cdot t \quad (1)$$

şeklinde yazılabilir. Burada, q_e ve q sırasıyla, denge ve herhangi bir t anında birim miktarda adsorbe edilen miktarı (mg.g⁻¹), t zamanı (dk⁻¹), K_a ise adsorpsiyon hız sabitini (dk⁻¹) göstermektedir. 700 ve 1400 mg.dm⁻³ başlangıç konsantrasyonları için çizilen doğruların eğiminden hız sabiti, K_a , sırasıyla 0.001199, 0.001192 dk⁻¹ bulunmuştur (Şekil 2).



Şekil 2. 700 mg.dm⁻³ ile 1400 mg.dm⁻³ başlangıç konsantrasyonları için Lagergren grafikleri

3.2 Adsorpsiyon İzotermi

Elde edilen adsorbentlerin p-toluen sülfonik aside karşı adsorpsiyon kapasitelerini ölçmek için deney sonuçları Langmuir ve Freundlich eşitlikleri ile test edildi.

Langmuir İzotermi: Doğrusallaştırılmış Langmuir izotermi

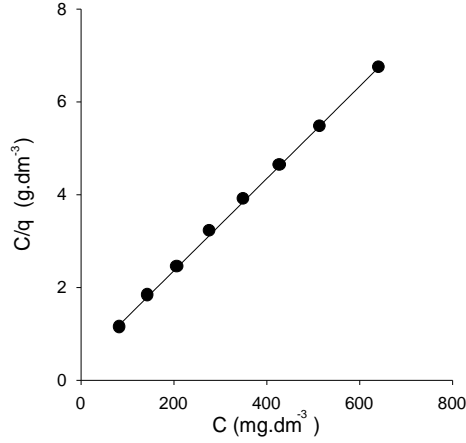
$$\frac{C}{q} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C}{Q_0} \quad (2)$$

şeklinde yazılabilir. Burada C denge konsantrasyonunu (mg.dm⁻³), q birim miktar adsorbent tarafından adsorbe edilen miktarı (mg.g⁻¹), Q₀ ve b Langmuir izoterm sabitlerini göstermektedir. C/q ile C arasında çizilen grafiğin eğiminden ve kesiminden Q₀ ve b miktarları fiziksel olarak aktifleştirilmiş kömür ve kimyasal olarak aktifleştirilmiş kömür için sırasıyla 102.02 mg.g⁻¹, 0.026 dm³.g⁻¹ ve 76.92 mg.g⁻¹, 0.008 dm³.g⁻¹ bulunmuştur (Şekil 3 ve 4). Borthakur 'un granüler aktif karbon kullanarak yaptığı p-toluen sülfonik asidin uzaklaştırılması çalışmasında Langmuir izotermi için Q₀ sabiti 25 °C için 108.25 mg.g⁻¹ bulunmuştur[15]. Bu değer çalışmada fiziksel olarak aktifleştirilmiş kömür için elde edilen değere çok yakındır.

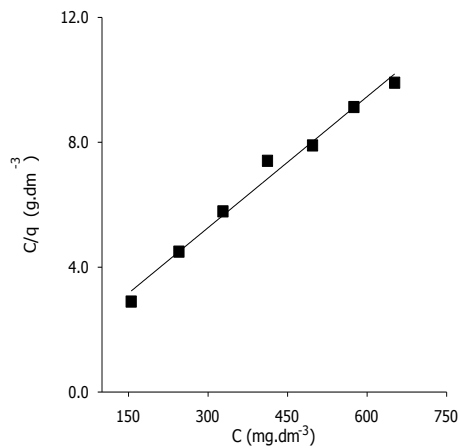
Freundlich izotermi : x/m = kcⁿ şeklinde yazılabilir ve

$$\ln\left(\frac{x}{m}\right) = \ln k + n \ln C \quad (3)$$

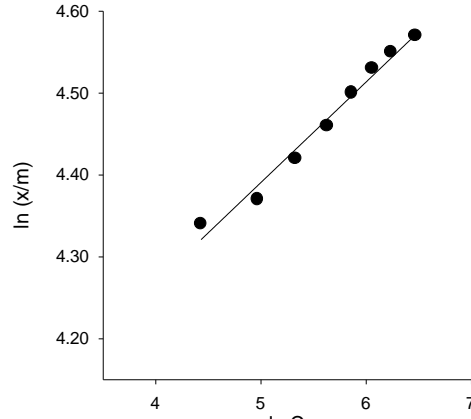
şeklinde doğrusallaştırılır. Burada, x/m birim miktar adsorbent tarafından adsorbe edilen miktarı (mg.g^{-1}), C denge konsantrasyonu (mg.dm^{-3}), k ve n ise Freundlich sabitlerini göstermektedir. $\ln(x/m)$ ile $\ln C$ arasında çizilen grafiğin eğimi ve kesiminden k ve n değerleri fiziksel olarak aktifleştirilen adsorbent ve kimyasal olarak aktifleştirilen adsorbent için sırasıyla 43.68, 0.123 ve 27.39, 0.127 bulunmuştur (Şekil 5ve6). Bilindiği gibi Langmuir izoterminde Q_0 ve Freundlich izotermine k sabiti kapasite hakkında bilgi veren sabitlerdir. Elde edilen sonuçlardan, fiziksel olarak aktifleştirilmiş adsorbentin kimyasal olarak aktifleştirilmiş adsorbentten p-toluen sülfonik asidi daha iyi adsorbe ettiği anlaşılmaktadır.



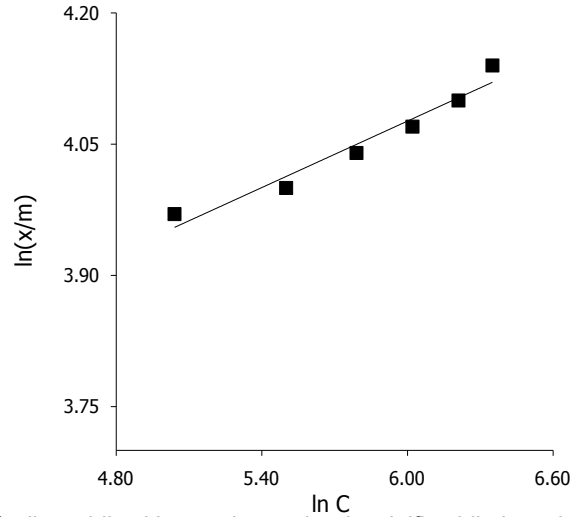
Şekil 3. p-Toluen sülfonik asidin kimyasal olarak aktifleştirilmiş adsorbent için Langmuir izotermi



Şekil 4. p-toluen sülfonik asidin kimyasal olarak aktifleştirilmiş adsorbent için Langmuir izotermi



Şekil 5 p-toluen sülfonik asidin fiziksel olarak aktiveştirilmiş adsorbent için Freundlich izotermi



Şekil 6 p-toluen sülfonik asidin kimyasal olarak aktiveştirilmiş adsorbent için Freundlich izotermi

Sistemin etkinliğinin test edilmesi için, R_L boyutsuz ayırma faktörü ,

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (4)$$

eşitliği kullanılarak bulunmuştur. Burada, R_L boyutsuz ayırma faktörünü, b Langmuir sabitini, C_0 ise başlangıç konsantrasyonunu göstermektedir. Bilindiği gibi R_L değeri ne kadar küçükse adsorpsiyon sistemi o kadar etkin olmakta ve R_L değerleri adsorbentlerin etkinliklerinin karşılaştırılmasında kullanılmaktadır.

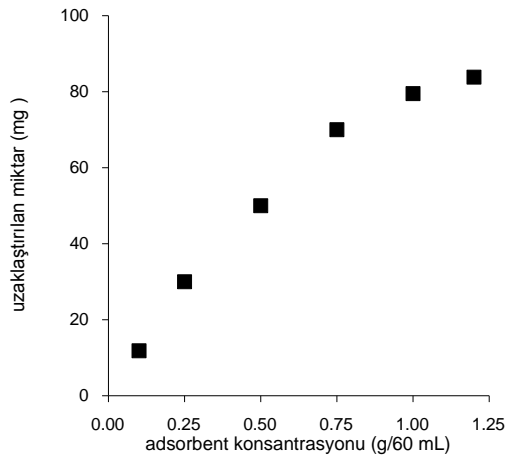
Çalışmada kullanılan en düşük ve en yüksek konsantrasyonlar (700 ve 1400 mg.dm^{-3})

kullanılarak yapılan hesaplardan, R_L değeri 700 mg.dm^{-3} başlangıç konsantrasyonunda fiziksel ve kimyasal yöntem kullanılarak elde edilen adsorbentler için sırasıyla için 0.052 ve 0.155 , 1400 mg.dm^{-3} başlangıç konsantrasyonunda fiziksel ve kimyasal yöntem kullanılarak elde edilen adsorbentler için ise sırasıyla 0.0267 ve 0.083 bulunmuştur. Bulunan değerler $0 < R < 1$ eşitsizliğini sağlarken, sıfıra yakın olması nedeniyle sistemimizin maddeyi uzaklaştırma etkinliğinin yüksek olduğunu ve fiziksel yöntem kullanılarak elde edilen adsorbent için elde edilen değerlerin kimyasal yöntem kullanılarak elde edilen adsorbent için elde edilen değerlerden daha küçük olması, Langmuir ve Freundlich izoterm sabitlerinden elde edilen sonuçları doğrular şekilde fiziksel yöntem kullanılarak elde edilen adsorbentin p-toluen sülfonik asidi daha fazla adsorbe ettiğini göstermektedir.

3.3 Adsorbent Konsantrasyonu Etkisi

Şekil 7' de p-toluen sülfonik asidin 1400 mg.dm^{-3} sabit başlangıç konsantrasyonu için adsorbent konsantrasyonunun uzaklaştırılan miktara etkisi görülmektedir. Laboratuvarında her adsorbent konsantrasyonu için dengeye gelme süreleri tespit edilmiş ve çalışılan adsorbent konsantrasyonu aralığı içinde en kısa dengeye gelme süresinin $1.2 \text{ g} / 60 \text{ ml}$ adsorbent konsantrasyonu için 120 dakika olduğu bulunmuştur. Değişik adsorbent konsantrasyonları için kinetik değerler ayrıca grafik olarak gösterilmemiş değerler sadece dengeye gelme süresinin tespiti için kullanılmıştır. Bu durumu adsorbent konsantrasyonu arttığında belirli zaman aralığında adsorbe olan maddenin daha fazla adsorbent ile karşılaşma ihtimalinin artması ile açıklayabiliriz.

Şekilden görüldüğü gibi uzaklaştırılan miktar $0.1 \text{ g} / 60 \text{ ml}$ adsorbent konsantrasyonundan $1.2 \text{ g} / 60 \text{ ml}$ adsorbent konsantrasyonuna çıkılınca, 11.8 mg (% 14.05) den 83.8 mg (% 99.8) gibi %100lük bir uzaklaştırmaya çok yakın değere ulaşılmıştır. Bu da adsorbent konsantrasyonunun p-toluen sülfonik asidin uzaklaştırılmasında çok etkili olduğunu göstermektedir. Bilindiği gibi adsorpsiyon adsorbentin belirli yüzeylerinde olmaktadır. Adsorbent miktarının artması ile çözeltideki adsorbent miktarı artmaktadır. Bu artış toplam yüzey alanının artmasına ve daha fazla madde tutulmasına neden olmaktadır.



Şekil 7. Adsorbent konsantrasyonunun p-toluen sülfonik asidin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasına etkisi

4. SONUÇLAR

Ağaçlı kömürlerinden fiziksel yöntem kullanılarak elde edilen adsorbent üzerine p-toluen sulfonik asidin adsorpsiyonu birinci mertebeden Lagergren hız denklemine uymaktadır. Adsorpsiyon üzerine zamanın, başlangıç konsantrasyonun ve adsorbent konsantrasyonun etkisi olduğu görülmüştür. Langmuir ve Freundlich izotermi sabitleri ve boyutsuz ayırma faktörü değerlerinden p-toluen sulfonik asidin fiziksel yöntem kullanılarak elde edilen adsorbent üzerinde kimyasal yöntem kullanılarak elde edilen adsorbente göre daha fazla tutulduğu görülmektedir. Bu durumu fiziksel yöntem kullanılarak elde edilen adsorbentin yüzey alanının daha fazla olması ile açıklayabiliriz. Fiziksel olarak aktifleştirilmiş adsorbent için elde edilen Langmuir izoterm sabitli ticari olarak kullanılan granüler aktif karbon için bulunan değere çok yakındır[15]. Çalışmada elde edilen değerlerden Ağaçlı linyit kömürlerinden elde edilen adsorbentin organik bir kirlilik olan p-toluen sulfonik asitin uzaklaştırılmasında kullanılabileceği görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] WEISS ,G. Ed., " Hazardous Chemicals Data Book", Noyes Data Corporation New Jersey, 1980.
- [2] MCKAY G., BLAIR H.S., and GARDEN J.R. " Adsorption of Dyes on Chitin 1. Equilibrium Studies, "J.Appl.Polymer Sci., 27,3043-3057,1982.
- [3] PANDAY K.K., PRASAD G.,and SINGH V.N., " Copper (II) Removal from Aqueous Solutions by Fly Ash", Water Research. 19(7),869-873.1985.
- [4] POLLARD S.J.T., FOWIER G:F., SOLLARS C.J., et.al. " Low Cost Adsorbents for Waste and Waste Water Treatment", Review. Sci. Total Environ, 116,31-52, 1992.
- [5] NAMASIVAYAM C. and KANCHANA N., " Waste Banana Pith as Adsorbent for Colour Removal from Wastewaters",Chemosphere. 25,1690-706,1992.
- [6] WAFWOYO W.,SEO W.C. and MARSHALL W.E. "Utilization of Peanut Shells as Adsorbents for Selected Metals.",J. Chem. Tech. and Biotech. 74, 1117-1121, 1999.
- [7] MC KAY G. "Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Waste waters",CRC Press. NY,39-99,1999.
- [8] COX ,M. SHAFAY EI-EI, PICHUGUN A.A.,et.al., " Preparation and Characterisation of Carbon Adsorbent from Flax Shive by Dehydration with Sulphuric Acid", .Journal of Chemical Technology and Biotechnology Vol. 74, 1019-1029. 1999.
- [9] MAHRAMANLIOĞLU M., KIZILCIKLI İ. BİÇER Ö.İ., " The Removal of Phenoxyacetic acids from Effluents Using Activated Carbons from Used Tires", 9th International Congress Pesticide Chemistry, Book of Abstracts,The Royal Society of Chemistry. 6C-026, 1998.

- [10] MAHRAMANLIOĞLU M. , BİÇER Ö.İ. AROĞUZ A., "Effects of Activation Methods on the Adsorbents Made from Agricultural Residue in Removing Pesticides" 9th International Congress Pesticide Chemistry, Book of Abstracts, The Royal Society of Chemistry. 6D-044, 1998.
- [11] BANSAL R.C., DONNET J.P., STOECKLI F., " Active Carbon", Marcel Dekker, New York, 481, 1988.
- [12] ANNESINI C.M., GURANI F., RUZZI M., et al., " Adsorption Organic Compounds onto Activated Carbon ", Water Research, 21, 567-571, 1987.
- [13] ALLEN S.C., WHITTEN L.J., MURRAY M., et al., "The Adsorption of Pollutants by Peat, Lignite and Activated Chars ", J.Chem. Tech. Biotechnol, 68, 442-452, 1997.
- [14] EL-DIB M.A., and BADAWAY M.I., " Adsorption of Soluble Aromatic Hydrocarbons on Granular Activated Carbon". Water Research, 13, 255-58, 1979.
- [15] BORTHAKUR S., SRIVASTAVA R.C., " Kinetics of Removal of p-Toluene Sulphonic Acid from Concentrated Solution by Granular Activated Carbon ". J.Chem. Tech. Biotechnol, 51, 497-506, 1991.
- [16] MAHRAMANLIOĞLU M., TUNCER G., BİÇER Ö., ÖZGEN Ö., " Sulu Çözeltilerden Ağaçlı Kömürlerinden Üretilen Adsorbent Üzerine Kobalt Adsorpsiyonu" Türkiye 12. Kömür Kongresi Bildiriler Kitabı, Zonguldak-Kdz.Ereğli, Türkiye, Mayıs 2000, 75-82.
- [17] TENG H., and YEH T.S., " Preparation of Activated Carbons from Bituminous Coals with Zinc Chloride Activation ". Ind. Eng. Chem. Res, 37, 58-65, 1998.