

AKTİFLEŞTİRİLMİŞ LİNYİT KÖMÜRLERİ İLE SULU ÇÖZELTİLERİNDEN FENOL'ÜN ADSORBSİYONU

Mehmet MAHRAMANLIOĞLU*, Hüseyin GÜLENSOY**, İrfan KIZILCIKLI*

*İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Bölümü, İstanbul

**İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul

ÖZET

Bu çalışmada, fenol'ün sulu çözeltilerinden adsorbsiyon yolu ile uzaklaştırılması ve böylece geri kazanılması hedeflendi. Adsorbent olarak İstanbul ili, Yeniköy kömür sahalarından üretilen ağaçlı linyit kömürleri seçildi. Sözü edilen linyit kömürlerinden alınan bir örnek bu amaçla önce aktifleştirildi. Aktifleştirme, sülfat asidiyle ısıtma ve destilasyon metodları ile gerçekleştirildi. Adsorbsiyon çalışmalarında çeşitli molar konsantrasyonlarda sulu fenol çözeltileri kullanıldı. Elde edilen adsorbsiyon sonuçlarının Langmuir izotermine uyduğu görüldü. Çalışmaların sonucunda, bugüne kadar sadece yakıt olarak kullanılagelen bu kömürlerin adsorbent olarak da değerlendirilebileceği, daha ileri çalışmalarla da, bazı atık sulardan fenol'ün uzaklaştırılabileceği ve hatta geri kazanılmasının mümkün olabileceği anlaşıldı.

Anahtar Kelimeler : Fenol, Aktifleştirme, Adsorbsiyon, Atık su arıtma

ADSORPTION OF PHENOL FROM ITS AQUEOUS SOLUTIONS USING ACTIVATED LIGNITE COALS

ABSTRACT

In this work the adsorption and recovery of phenol from its aqueous solutions has been the main purpose. The lignite coals obtained from Yeniköy, İstanbul, have been chosen as the adsorbent matter. The sample taken has first been activated. The activation of lignite samples were carried out by either heating with sulphuric acid or through distillation in an inert atmosphere. Aqueous solutions of phenol of various concentrations have been used in the adsorption process. It was seen that the adsorption results were in perfect correlation with the Langmuir isotherm. As a result, it has been proved that these lignite coals which have been used for heating purposes till today, can also be used as a good adsorbent agent. Furthermore, it has been observed that phenol can be removed some waste waters and its recovery process can even be possible under certain conditions.

Key Words : Phenol, Activation, Adsorption, Treatment of waste waters

1. GİRİŞ

Evsel, tarımsal ve kimya endüstrisi atık sularında bulunabilen fenol, ABD Çevre Koruma Kurumu (U. S. EPA) tarafından "Öncelikli Organik Kirletici"lerden biri olarak kabul edilmektedir. Fenol'ü bu gibi atık sulardan uzaklaştırmak için bugün, başta aktif kömürle adsorbsiyon olmak üzere değişik

metodlar uygulanmaktadır. (Keller, et al., 1987. Suffet, and Mc Guire, 1980).

Bununla beraber, geri kazanma işlemlerinde oldukça fazla kayıplar ortaya çıkması, maliyet yüksekliği v.s. gibi sebepler dolayısıyla, bu konudaki araştırmalar halen yoğun bir şekilde devam etmekte ve değişik adsorbentler üzerinde çalışmalar

yapılmaktadır. Bu amaç için uçucu küller (Suffet and Mc Guire, 1980; Haribabu et al., 1993) muhtelif tahıl atıkları ile meyve - sebze kabukları ve çekirdekleri (Tanın ve Gürgey, 1987; Aşık et al., 1977), linyit (Aksu, 1993), taşkömürleri (Ulmans Encyk. Der Tech. Chem. 1977), pet atıkları (Holat, 1991), odunlar (Gülensoy ve Şengil, 1981), bazı amorf mineraller ve killer gibi adsorbentler üzerinde pek çok çalışmalar yapılmıştır ve yapılmaktadır. Çeşitli hammaddelerden muhtelif metodlarla üretilen aktif kömürler kullanarak, sulu çözeltilerden ve atık sulardan fenol uzaklaştırılması konusunda da çalışmalar yapılmıştır (Haribabu et al., 1993; Mahramanlioğlu ve Aroğuz, 1995; Zogorskiand, Foust, 1974).

Sunulan bu çalışmanın gayesi, ülkemizde bulunan zengin rezervlere sahip ve fakat yakıt değeri oldukça düşük bulunan ağaçlı linyit kömürlerini aktifleştirerek sulu çözeltilerden ve atık sulardan bazı organik maddelerin uzaklaştırılmasıdır. Bu amaçla, triklorasetik asidin adsorbsiyonu ile ilgili bir çalışmada, sözü edilen bu kömürlerden üretilen aktif kömürlerin kullanılabilmesi gösterilmiş bulunmaktadır (Gülensoy ve ark., 1995). Buna paralel olarak bu sefer fenol'ün adsorbsiyonu üzerinde de araştırmalar yapılması hedeflenmiştir.

2. MATERYAL VE METOD

Adsorbsiyon çalışmalarında kullanılan aktif kömürler, bileşimi aşağıdaki Tablo 1'de verilmiş bulunan ağaçlı linyit kömürlerinden (Yeniköy-İstanbul) üretilmiştir.

Tablo 1. Kullanılan Kömür Örneğinin (%) Bileşimi

Nem	9.22
Kül	8.15
Uçucu madde	51.19
Sabit karbon	31.44
Toplam kükürt	1.17
Üst ısı değer	4542 cal/g

Isıtma ile aktifleştirme işleminde orijinal kömür numunesi 850 °C'de bir muffle fırınında havasız bir ortamda 25 dakika ısıtıldı. Bu şekilde uçucu madde giderilmesiyle hazırlanan numune havasız ortamda soğutuldu. Elde edilen linyit kokunun bileşimi % 20.59 kül ve % 79.41 sabit karbon şeklinde tesbit edildi.

İkinci yöntemle aktifleştirmede takriben 200 g orijinal kömür, bir geri soğutucu altında % 25'lik sülfat asidi çözeltisi ile 6 saat müddetle ısıtıldı.

Soğutulan karışım dekante edildikten sonra destile su ile süzünü asidik reaksiyon vermeyinceye kadar yıkandı. Daha sonra kurutuldu.

İki değişik şekilde aktifleştirilen kömür numuneleri ve piyasada satılan aktif kömür (Merk) bir ön öğütmeden sonra uygun bir eleme ile (-120+150) mesh boyutlarına getirildi. Adsorbsiyon çalışmaları 5.10^{-4} - 5.10^{-2} arasındaki değişik molar konsantrasyonlardaki sulu fenol çözeltileri ile yapıldı. Bu çözeltiler fenol (Merk) kullanılarak iki defa destillenmiş su ile hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltilerden 100'er ml alınarak, içinde 1'er g kömür örnekleri olan şilifli erlenlere konuldu ve 25 °C'de dengeye gelene kadar termostatlı bir cihazda çalkalandı. Adsorbsiyondan sonra dengeye gelen çözeltiler bir santrifüj vasıtası ile katı ve sıvı fazlara ayrıldı. Berrak sıvı fazdan alınan örnekler hesaplı oranlarda seyreltildi. Bu seyreltik çözeltilerdeki fenol konsantrasyonları Perkin-Elmer 554 UV-VIS spektrofotometre cihazı ile ölçüldü.

3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bilindiği gibi Langmuir izotermi,

$$q_e = \frac{Q^0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (1)$$

şeklinde ifade edilmektedir.

Burada; q_e : birim ağırlıkta adsorbantın tuttuğu madde miktarı (mol/ g).

C_e : Denge konsantrasyonu (mol/l). Q^0 ve b : Sabitler olmaktadır.

(1) eşitliği aşağıdaki şekilde lineerleştirilebilir.

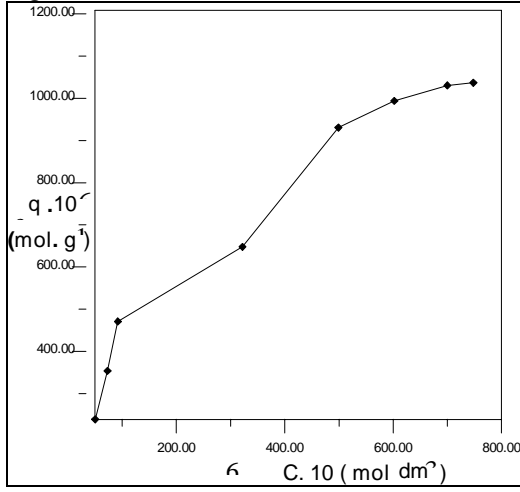
$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q^0 b C_e} + \frac{1}{Q^0} \quad (2)$$

(2) eşitliğinden de En Küçük Kareler Metodu (EKKM) yardımı ile Q^0 ve b sabitleri bulunup adsorbentün uygunluğu hakkında kanaat sahibi olunabilmektedir.

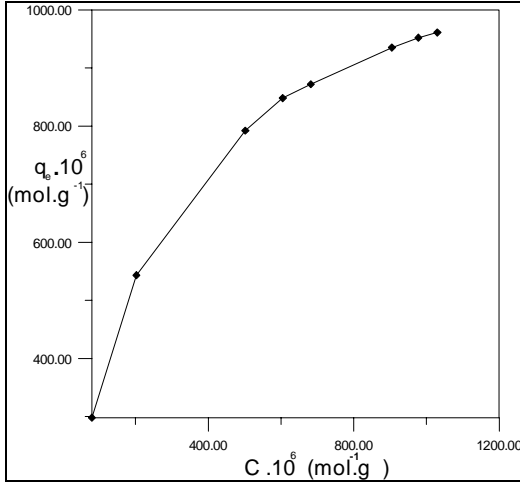
Yapılan deneyler sonucunda aşağıdaki grafikler elde edilmiştir.

Aşağıdaki grafikler ve Langmuir izotermi sabitlerinin karşılaştırılması yapıldığında, uçuculuğu alınmış (koklaştırılmış) kömür numunesinin fenol adsorbsiyon kabiliyetinin, asit ile aktifleştirilmiş olan kömüre oranla daha yüksek ve Merck

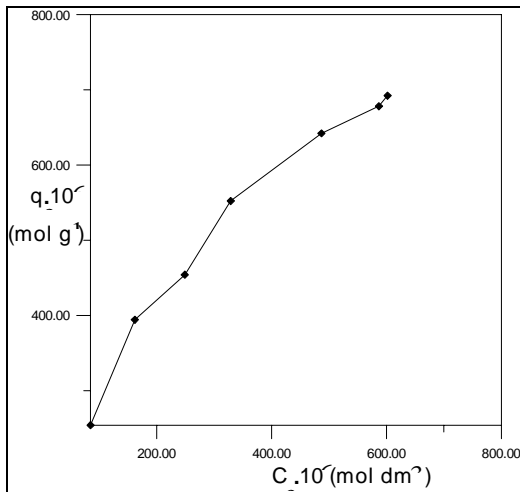
firmasının ürünü olan aktif kömüre çok yakın olduğu



Şekil 1. Aktif kömür (Merck) için 25 °C'deki adsorbsiyon isotermi



Şekil 2. Isıtılarak aktifleştirilmiş kömür için 25 °C'deki adsorbsiyon isotermi



Şekil 3. Asitle aktifleştirilmiş kömür için 25 °C'deki adsorbsiyon isotermi

görülmektedir. EKKM ile yapılan hesaplamalar sonucunda, Merck firmasının aktif kömürü, ucuculuğu alınmış ve asitle aktifleştirilmiş kömürler için Q^0 ve b değerleri sırasıyla 13.58×10^{-4} mol/l, 11.88×10^{-4} mol/l, 9.21×10^{-4} mol/l ve 4212, 4181, 4471 olarak bulunmuştur.

Sonuç olarak, aktifleştirilmiş ağaçlı linyit kömürlerinin bazı proseslerde, piyasada satılan ticari aktif kömürlerin yerine kullanılabileceği anlaşılmaktadır. Bu tür çalışmalar, diğer taraftan, aynı kömürler ile bazı organik maddelerin adsorbsiyonlarının da gerçekleştirilebileceği konusuna ümitli yaklaşımlar getirmektedir (Gülensoy ve ark., 1995).

Literatürde mevcut diğer adsorbentlerle yapılan çalışmalarla kıyaslandığında, elde edilen sonuçların oldukça tatminkar olduğu görülmüştür (Streat et al., 1995).

Bununla beraber gerçek bir kıyaslamamızın, ancak standart olarak kabul edilen Merck ürünü aktif kömürle yapılması uygun olacaktır. Çünkü, diğer adsorbentlerin elde edilme yöntemleri ve adsorbsiyon şartları bu tür çalışmalarda farklılıklar göstermektedir.

4. KAYNAKLAR

Aksu, F. 1993. Ağaçlı Kömürlerden Aktif Karbon Üretimi. Yüksek Lisans Tezi. İ. Ü.

Aşık, M., Deymer, J., Gülensoy, H. 1977. Utilization of Hazel Nut Shells. 1977. Chim. Acta Turc. 5 (1), 27-42

Tanın, S., Gürgey, İ. 1987. Investigation of Possibilities of the Production of Active Carbon From Rice Hulls. Chim. Acta Turc. 15, 461-76.

Gülensoy, H., Mahramanloğlu, M., Kızılcıklı, İ. 1995. "Doğal ve Aktifleştirilmiş Kömürler Kullanarak Triklorasetik Asidin (TCA) Sulu Çözeltilerinden Uzaklaştırılması" II. Çevre ve Ekoloji Kong. Ankara.

Gülensoy, H., Şengil, A. 1981. Aktif Karbon ve Üretimi. Sakarya DMM Akad. Der. 11, 77-90.

Haribabu, E., Upadhyay, Y. D., Upadhyay, S. N. 1993. Removal of Phenols From Effluents by Fly Ash. Int. J. Environmental Studies, 43, 169-76.

Holat, Ö. 1991. Pet Atıklarından Aktif Karbon Üretimi. Yüksek Lisans Tezi. İ. Ü. Müh. Fak. Kim. Müh. Bl.

Keller, T., Anderson, R. A., Yon, C. M. 1987. Handbook of Separation Process Technology (R.W. Rousseau Ed.), Willey, New York.

Mahramanlioğlu, M., Aroğuz, A. Z. "Removal of Phenols on Fly Ash" 11-13 Eylül 1995. **II. Ulusal Çevre ve Ekoloji Kongresi**. Ankara.

Streat, M. S., Patrick, J. W., Camporro Perez, M. J. 1995. Sorption of Phenol and Para-Chlorophenol From Water Using Conventional and Novel

Activated Carbons. Wat. Res. 29 (2), 467- 472.

Suffet, I., Mc Guire, M. 1980. Activated Carbon Adsorption of Organics From Aqueous Phases Vol. 12, Ann Arbor Science Publisher, Wobum, MA.

Ulmans Encyk. Der Tech. Chem. 1977. 14, 620-33.

Zogorski, V., Foust, S. D. 1974. Removal of Phenols From Polluted Waters. Project No : A - 003. New Jersey Water Resources. Inst.