İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLERİN YUKARI AKIŞLI DOLGULU KOLONDA GİDERİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yağmur NAFİLE

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri, Mühendisliği ve Yönetimi Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Derya Yüksel İMER

TEMMUZ 2020

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLERİN YUKARI AKIŞLI DOLGULU KOLONDA GİDERİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yağmur NAFİLE
(501161723)

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri, Mühendisliği ve Yönetimi Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Derya Yüksel İMER
Eş Danışman: Prof. Dr. Ahmet KARAGÜNDÜZ

TEMMUZ 2020

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 501161723 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Yağmur NAFİLE, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLERİN YUKARI AKIŞLI DOLGULU KOLONDA GİDERİMİ'' başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	**Doç. Dr. Derya Yüksel İMER** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
Eş Danışman :	**Prof. Dr. Ahmet KARAGÜNDÜZ** Gebze Teknik Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Prof. Dr. Kadir ALP** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Prof. Dr. Tuğba ÖLMEZ HANCI İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Doç. Dr. Elif ÖZEN CANSOY Piri Reis Üniversitesi	.....

Teslim Tarihi : 14 Haziran 2020
Savunma Tarihi : 22 Temmuz 2020

Aileme ve eşime,

ÖNSÖZ

Öncelikle yüksek lisansım esnasında, hiçbir zaman desteğini ve bilgilerini benden esirgemeyen, sabır ve hoşgörüyle yönlendirmelerde bulunan tez danışmanım Doç. Dr. Derya Yüksel İMER'e,

Bana bu çalışma kapsamında, deneylerimi gerçekleştirmek için tüm laboratuvar imkanlarını sunan, her türlü sorumu içtenlikle cevaplayan Prof. Dr. Ahmet KARAGÜNDÜZ hocama,

Deney çalışmalarında bana yardımcı olan Ar. Gör. Gizem ÇELİK'e, eğitim hayatım boyunca bana hep destek olan eşim Barış'a teşekkür ederim.

Temmuz 2020

Yağmur NAFİLE
(Çevre Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ..... vii
İÇİNDEKİLER.....ix
KISALTMALAR.....xi
SEMBOLLER..... xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....xv
ŞEKİL LİSTESİ.....xvii
ÖZET.....xix
SUMMARY.....xxi
1. GİRİŞ.....1
2. LİTERATÜR ÖZETİ 3
2.1 İç Ortam Hava Kalitesi 3
2.2 Uçucu Organik Bileşikler 5
2.3 İç Ortamda Bulunan Uçucu Organik Bileşik Türleri 7
2.3.1 Toluen.....7
2.3.2 Ksilen.....8
2.3.3 Benzen 9
2.3.4 Etilbenzen 10
2.4 Uçucu Organik Bileşiklerin Giderim Yöntemleri.....10
2.4.1 Termal oksidasyon yöntemi.....11
2.4.2 Kondenzasyon yöntemi 12
2.4.3 Absorpsiyon yöntemi.....12
2.4.4 Biyofiltrasyon yöntemi 13
2.4.5 Membran ayırma 13
2.4.6 Adsorpsiyon 14
2.4.6.1 UOB adsorpsiyon deneylerinde kullanılan yöntemler.....15
2.4.6.2 Adsorpsiyon yöntemine göre kolon seçimi.....18
2.5 Adsorpsiyon Yönteminde Kullanılan Adsorbent Türleri 19
2.5.1 Silika jel 21
2.5.2 Aktif alümina 22
2.5.3 Kieselguhr 23
2.5.4 Zeolitler.....23
2.5.5 Aktif karbon 25
3. MATERYAL VE METOT 31
3.1 Deney Sisteminin Özellikleri.....31
3.2 Deneylerin Yapılışı.....36
3.3 Adsorpsiyon Kapasitesinin Hesaplanması.....38
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....41
4.1 Toluenin Aktif Karbon ile Adsorpsiyonu 41
4.1.1 Sıcaklık değişiminin adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....41
4.1.2 Gaz akış hızının adsorpsiyon kapasitesine etkisi 43
4.1.3 Toluen ve ksilenin adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması.....46

4.2 Toluenin Aktif Karbondan Desorpsiyonu 47
4.3 Toluenin Silika Jel ile Adsorpsiyonu 49
5. GENEL DEĞERLENDİRME 53
KAYNAKLAR 55
ÖZ GEÇMİŞ 59

KISALTMALAR

ABD : Amerika Birleşik Devletleri
AC : Aktif Karbon
EPA : Çevre Koruma Ajansı
GC : Gaz Kromatografi
ppm : Milyonda Bir
UOB : Uçucu Organik Bileşik
DCM : Diklorometan
WHO : Dünya Sağlık Örgütü
BTEX : Benzen, Toluen, Etil-benzen, Q-ksilen
FID : Alev İyonlaşma Dedektörü
MS : Kütle Dedektörü
TID : Termo İyonik Dedektör
PVC : Polivinik Klorür
ECD : Elektron Yakalama Dedektörü
TCD : Termal İletkenlik Dedektörü
MFM : Kütle Akış Ölçer

SEMBOLLER

°C	: Derece
cm	: Santimetre
cm^2	: Santimetrekare
dk	: Dakika
g	: Gram
g/mol	: Gram/Mol
m	: Metre
m/s	: Metre/Saniye
mg	: Miligram
ml	: Mililitre
mm	: Milimetre
NOx	: Azot Oksitler
N_2	: Azot
CO	: Karbonmonoksit
C_6H_6	: Benzen
SO_2	: Kükürtdioksit
C_7H_8	: Toluen
$C_6H_4(CH_3)_2$	: Ksilen

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Bazı uçucu organik bileşiklerin kaynama noktaları ve buhar basınçları.**6**
Çizelge 2.2 : İç ortam havasında bulunan uçucu organik bileşik kaynakları. **7**
Çizelge 2.3 : Toluenin fiziksel ve kimyasal özellikleri. **8**
Çizelge 2.4 : Ksilenin fiziksel ve kimyasal özellikleri. **9**
Çizelge 2.5 : Literatürdeki adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan yöntemler. **17**
Çizelge 2.6 : Aktif karbonun fiziksel özellikleri ve gözenek boyutu **26**
Çizelge 3.1 : Aktif karbonun özellikleri. **35**
Çizelge 3.2 : Silika jelin özellikleri. **35**
Çizelge 3.3 : Deney parametreleri ve adsorpsiyon kapasitesi karşılaştırılması. **39**
Çizelge 4.1 : Farklı sıcaklık değerlerinde adsorplanan toluen miktarları. **42**
Çizelge 4.2 : Deney setlerinin adsorpsiyon kapasiteleri. **48**

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : İç ortam havasında bulunabilecek kirletici türleri. **5**
Şekil 2.2 : Uçucu organik bileşik uzaklaştırma metodlarının sınıflandırılması. **11**
Şekil 2.3 : Silika jelin kimyasal bağ yapısı. **22**
Şekil 2.4 : Aktif alüminanın kimyasal bağ yapısı **23**
Şekil 2.5 : Çeşitli formlarda SiO_4 ve A_lO_4 şekilleri. **24**
Şekil 2.6 : Aktif karbona ve karbon moleküler eleğe ait gözenek boyut dağılımı. **27**
Şekil 2.7 : Aktif karbonun gözenek yapısına ait bir görsel.....**28**
Şekil 3.1 : Deney düzeneği görünümü.....**31**
Şekil 3.2 : Deney düzeneğindeki su banyosu ve yıkama şişesi görüntüsü. **32**
Şekil 3.3 : Gaz kromatografi cihazının şematik olarak görünümü.....**33**
Şekil 3.4 : Aktif karbon ve silika jel ile doldurulan çelik kolonun görüntüsü. **34**
Şekil 3.5 : Deney düzeneğinde kolonun yeri. **34**
Şekil 3.6 : Deneyde kullanılan aktif karbon görüntüsü. **35**
Şekil 3.7 : Deney sisteminin şematik görünümü.....**37**
Şekil 4.1 : Sıcaklık değişiminin toluen adsorpsiyonuna etkisi…….....**41**
Şekil 4.2 : Gaz akış hızının toluen adsorpsiyonuna olan etkisi.....**44**
Şekil 4.3 : Toluen ve ksilen adsorpsiyonlarının karşılaştırılması **46**
Şekil 4.4 : Desorpsiyon ve adsorpsiyon setlerinin karşılaştırılması.....**48**
Şekil 4.5 : İki farklı adsorbentin adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması. **50**

UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLERİN YUKARI AKIŞLI DOLGULU KOLONDA GİDERİMİ

ÖZET

İnsanların zamanının büyük bir çoğunluğunu geçirdiği çalışma alanları gibi iç ortamlar, içerisinde sürekli bir hava döngüsünün olmadığı ve gaz fazda kirleticilerin yoğun olduğu ortamlardır. Bu tür ortamlar günümüzde insan sağlığını tehdit eden en büyük risklerin başında gelmektedir. İç ortamda çeşitli kaynaklardan ortama yayılan kirleticilerin belirlenmesi ve alınacak önlemlerin geliştirilmesi insan sağlığı için büyük önem teşkil etmektedir. İç ortamda bulunan hava kalitesinin arttırılması doğrudan insanların hayat kalitesini de arttıracağı için, son yıllarda iç ortamda bulunan gaz fazdaki kirleticilerin giderimi için yapılan çalışmalar oldukça artmıştır. Bu hava kalitesini etkileyen başlıca kirleticiler uçucu organik bileşiklerdir (UOB). Uçucu organik bileşikleri diğer iç ortam kirleticilerinden ayıran, belki de en önemli özelliği oda sıcaklığında kolayca buhar fazına geçiş yapabilmesidir. ABD Çevre Koruma Ajansının (EPA) gerçekleştirdiği çalışmalarda, bazı organik bileşiklerin endüstriyel çalışma alanları ve benzin istasyonları gibi çeşitli iç ortamdaki konsantrasyonlarının dış ortam konsantrasyonlarına göre daha fazla olduğu görülmüştür. Bu nedenle bu tür kirleticilerin giderim yöntemleri ile ilgili çalışmalar oldukça önem kazanmıştır.

UOB'lerin iç ortam havasından giderimi için, fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Çalışmalarda en çok tercih edilen yöntemler reaktör dizaynı içerecek şekilde adsorpsiyon, absorpsiyon, membran ve biyofiltrasyondur.

Yapılan bu tez çalışması kapsamında, aktif karbon ve silika jel ile hazırlanmış yukarı akışlı dolgulu kolonda buhar fazında toluen ve ksilen giderimi çalışılmıştır. Çalışma süresince, toluen için üç farklı sıcaklıkta (5,10 ve 20°C), üç farklı akış hızında (0,5, 0,75 ve 1 L/dk) ve iki farklı malzemede giderim çalışması yapılırken, ksilen için toluen deneylerinde belirlenmiş en iyi şartlarda (20°C, 0,75 L/dk ve aktif karbon) giderim çalışması gerçekleştirilmiştir. Dolgulu kolonda toluenin buhar fazında adsorpsiyon ve desorpsiyon çevrimleri çalışılmış ve yapılan desorpsiyon çalışması sırasında literatürde çok fazla çalışılmamış bir yöntem ile, yüksek sıcaklıkta (180-200°C) desorpsiyon işlemi uygulanmıştır. Yukarı akışlı dolgulu kolonda toluen giderimi için aktif karbon ve silika jelin malzeme performansları giderim verimleri açısından karşılaştırılmıştır. Sabit çalışma şartları altında silika jel ile karşılaştırıldığında aktif karbonun tolueni giderim süresinin silika jele göre daha yüksek olduğu, aktif karbonun adsorplama kapasitesinin (320 mg toluen/g aktif karbon), silika jelin adsorplama kapasitesine göre (255 mg toluen/g silika jel) daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Sıcaklığın giderim verimlerine olan etkisinin incelendiği bir diğer çalışmada, sıcaklık artışıyla giderim veriminin arttığı ve en yüksek giderim veriminin 20°C'de olduğu gözlenmiştir. Akış hızının etkisine bakıldığında ise en yüksek giderimin 0,75 L/dk akış hızında olduğu görülmüştür.

Aktif karbonun farklı kirleticileri giderim verimine bakıldığı çalışma setinde, toluen ile yapılan deney şartları sabit tutularak, ksilen kirleticisi ile deneyler yapılmıştır. Deney sonuçlarına göre, aktif karbonun ksilen giderim verimi toluene göre daha yüksek çıkmış ve adsorplanma kapasiteleri karşılaştırıldığında ise ksilenin adsorplanma kapasitesinin toluene göre daha fazla olduğu görülmüştür. Bunun en önemli nedeninin ksilenin düşük buhar basıncına sahip olması, aktif karbonun mikro yüzeylerine tutunumunu arttırdığı sonucuna varılmıştır.

Giderim çalışmaları süresince yapılmış adsorpsiyon-desorpsiyon döngülerinde aktif karbonun sıcaklık ile desorpsiyon çalışmaları yürütülmüş ve desorpsiyon veriminin tekrar kullanılabilirliğe etkisi incelenmiştir ve %3-%10 arasında bir performans kaybı olduğu belirlenmiştir.

VOLATILE ORGANIC COMPOUND REMOVAL AT UPFLOW PACKED BED COLUMN

SUMMARY

Interior environments such as working areas, where people spend most of their time are environments in which there is no continuous air cycle and pollutants are concentrated in the gas phase. Such environments are among the biggest risks that threaten human health today. Pollutants in the indoor environment enter the body through respiratory tract and skin contact and cause various diseases. The severity of these diseases depends on the physical characteristics of the individual exposed to the indoor pollutant, the concentration of the pollutant and the duration of exposure. The longer the exposure time and the higher the concentration of pollutant, the greater the risk of contracting the disease.

Identification of pollutants emitted from various sources in interior environment and development of measures to be taken are of great importance for human health. Since the improvement of indoor air quality will directly improve the quality of life of people, studies on the removal of pollutants in the gas phase have increased considerably in recent years. These studies on indoor air pollution were mostly carried out with chemical pollutants. Chemical pollutants are found in the indoor air, especially in industrial work areas, which are the subject of this thesis, and they are relatively difficult to remove from the environment. Such pollutants spread and accumulate indoors from building materials, plastics, adhesive materials used in the building and various chemicals in the working environment. The major chemical pollutants affecting this air quality are volatile organic compounds (VOCs). One the most important features of volatile organic compounds is that they can easily switch to the vapor phase at room temperature. In the studies carried out by the United States Environmental Protection Agency (EPA), it has been observed that some organic compounds have higher concentrations in various indoor environments such as home and office than outdoor concentrations. For this reason, studies on the removal methods of such pollutants have gained considerable importance.

BTEX group pollutants in the volatile organic compounds category have been used in studies due to their potential for carcinogenicity. Toluene and xylene, which are in the BTEX group, have been used as pollutants within the scope of this thesis and their removal methods have been studied.

Physical, chemical and biological methods are used to purify the VOCs from indoor air. The most preferred methods in the studies are adsorption, absorption, membrane and biofiltration that includes reactor design. The adsorption method has been chosen for this thesis study. In the adsorption method, contaminants adhere to the adsorbent pores by both physical and chemical adsorption. Most commonly used adsorbents in adsorption methods are silica gel, activated carbon, coal and zeolites. In the adsorption experiments conducted for this thesis, activated carbon was preferred as the adsorbent material. Activated carbon is preferred due to the density of its pore

structure. Thanks to this pore density, pollutants adsorb better on activated carbon and this significantly increases the adsorption capacity.

After the adsorption studies, desorption studies were also tried in this thesis. For the desorption study, a furnace that can reach high temperatures was used, a heat-resistant steel column reactor was placed in the furnace and experiments were carried out. For the adsorption study set, upflow packed bed column was preferred and the test setup was created according to this column type.

Granular activated carbon and silica gel were used in the experiment. The two adsorbents were kept in the drying oven at 105C in order to be dehumidified, then the column was packed by placing it in a steel column.In the experimental studies, a gas flow meter device was used to keep the flow rate constant, a water bath to keep the pollutant at constant temperature, a glass washing bottle to facilitate the transition of the liquid pollutant into the gas phase, and the GC device where concentration measurements were made.

In this study, removal of vapor-phase toluene and xylene was studied in an upflow packed bed column that is made of activated carbon and silica gel. The study was carried out at three different temperatures (5, 10, 20° C), three different flow rates (0,5, 0,75, 1 L/min) and with two different adsorbents (activated carbon and silica gel) for toluene. For xylene, removal study was carried out under the best conditions that is determined in the toluene experiments, which is 20° C, 0,75 L/min and activated carbon.

The material performances of activated carbon and silica gel for toluene removal in the upflow packed bed column were compared in terms of removal efficiencies. Compared with silica gel under the same conditions, the time to remove the toluene of activated carbon is higher than that of silica gel while the adsorption capacity of the activated carbon (320 mg toluene/g activated carbon) is higher than the adsorption capacity of the silica gel (255 mg toluene/g silica gel). In the study, where the effect of temperature on removal efficiency was examined, it was observed that the removal efficiency increased with temperature rise and the highest removal efficiency was at 20 ° C. When the effect of the flow rate is analyzed, it is determined that the highest removal is at the flow rate of 0,75 L/min.

In the study set, where the removal efficiency of the activated carbon on different pollutants is examined, experiments with toluene were also carried out under the same conditions as xylene pollutant. According to the results of the experiment, the xylene removal efficiency of activated carbon was higher than toluene, and when the adsorption capacities were compared, it was observed that the adsorption capacity of xylene was higher than toluene. It has been concluded that the most important reason for this is that the xylene has low vapor pressure and passes to the vapor phase more easily and accordingly, the contact of the xylene to the activated carbon surface is higher than toluene, and therefore this feature increases the adhesion of the xylene to the micro surfaces of the activated carbon. In addition, the fact that xylene is more polar than toluene has facilitated its adhesion on activated carbon. As it is stated in the literature with activated carbon, polar substances perform better physical adsorption, which leads to an increase in the adsorption capacity of polar substances on activated carbon. In this thesis study, as stated above, it was found that xylene is better adsorbed than toluene.

During the removal studies, the desorption studies of the activated carbon with temperature were carried out in the adsorption-desorption cycles. The effect of

desorption efficiency on reusability was examined and it was determined that there was a performance loss between 3% and 10%. Although this loss of adsorption capacity seems to be a high percentage compared to small-scale studies in the literature, it has been determined that it is an expected result in field studies and industrial applications.

1. GİRİŞ

İç ortam hava kalitesi, her türlü kapalı alandaki havanın kalitesi olarak tanımlanmaktadır. Son 50 yıl içerisinde, yeni üretim yöntemlerinin gelişmesiyle birlikte, yapı inşaatlarında sentetik polimerlerin ve zararlı diğer malzemelerin kullanımında önemli artışlar meydana gelmiştir ve bu yapı malzemelerinin de iç ortam havası kalitesinde etkili olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, kapalı alan içerisinde kullanılan plastik eşyalar, temizlik ürünleri, tekstil ürünleri ve bilgisayar, televizyon gibi elektronik aletler, iç ortamda yapılan yemek pişirme, bulaşık makinesi kullanımı gibi günlük aktiviteler de iç ortam kalitesine zarar veren diğer etmenlerdir.

Günümüz toplumlarında iç ortamların hem yaşam hem de çalışma ortamı olarak kullanılmasıyla birlikte, insanların içeride geçirdikleri zaman önemli ölçüde artmıştır. Yapılan çalışmalar çoğu insanın zamanının % 90'ını iç ortamlarda geçirdiğini ve iç ortam havasının, dış ortam havasından daha ciddi bir şekilde kirlenebileceğini göstermektedir. Bu nedenle, sağlığın ve konforun sağlanabilmesi için kapalı alan içerisinde bulunan havanın temiz olması, oldukça büyük bir öneme sahiptir.

İç ortam hava kirliliği, akut veya kronik etkileri olan rahatsızlıklara neden olabilmektedir. Hastalığın boyutu ve türü, ortam içerisinde yer alan kirleticinin miktarına, türüne ve yapısına bağlı olmakla birlikte, maruz kalan kişinin özelliklerine göre de farklılık göstermektedir. İç ortam hava kirliliğine maruz kalan bireylerde genel olarak karşılaşılan akut etkiler; baş ağrısı, yorgunluk, göz ve mukoza tahrişi ve solunum problemleri gibi rahatsızlıklardır.

Günümüzde sanayi tesislerinde de kullanılan çözücü bazlı kimyasallar yüksek miktarda uçucu organik bileşikler (UOB) içermekte ve farklı yollardan hava ortamına karışarak, o sanayi ortamında bulunmayan insanları bile etkilemektedir. Bu anlamda, hem iç ortam bazında, hem de dış ortam bazında insan sağlığına en çok zararı bulunan uçucu organik bileşikler toluen, karbontetraklorür, ksilen, etilbenzen, benzen ve stirendir.

İç ortam hava kalitesinin etkilerinin azaltılması için, o ortamda kirliliğe neden olan kaynakların belirlenmesi ve çeşitli giderim yöntemlerinin uygulanması gerekmektedir. Yapılan literatür araştırmaları sonucunda tez kapsamında en ekonomik ve etkili yöntem olarak dolgulu kolon reaktör sistemi seçilmiş ve buhar halinde uçucu organik bileşiklerin giderimi için etkinliği kanıtlanmış aktif karbon ve silika jel malzemeleri kullanılmıştır. Deney kapsamında sıcaklığın, malzeme tipinin ve akış hızının giderim verimlerine etkisi araştırılmış ve adsorpsiyon-desorpsiyon döngülerinin verimleri belirlenmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 İç Ortam Hava Kalitesi

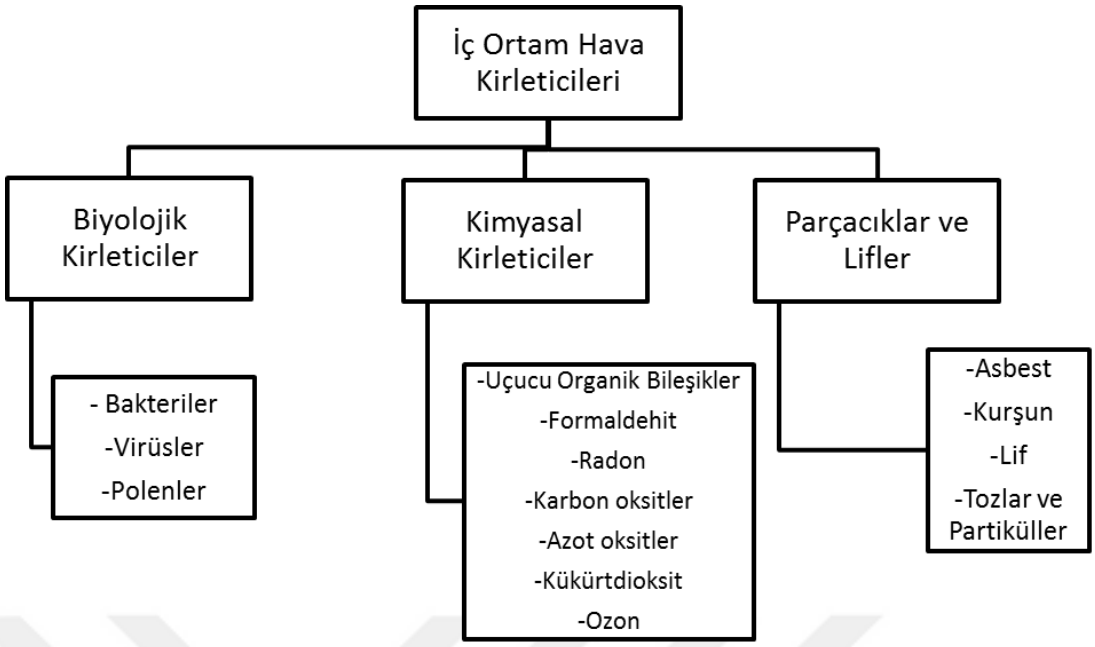
Hayat süresinin çoğunun geçirildiği iç ortamlarda, ruhsal ve fiziksel rahatsızlıkların önüne geçebilmek için, sağlıklı bir hava kalitesine ihtiyaç vardır. İç ortam havasının sağlıklı olarak nitelendirilebilmesi için, hava içerisinde bulunan kirleticilerin, zararlı konsantrasyon seviyelerinde bulunmaması ve bu ortam içerisinde yer alan kişilerin en az % 80'inin, hava kalitesinden memnun olması gerekmektedir. Sağlıklı hava ortamı sağlanmadığında 'Bina ile İlişkili Hastalıklar', 'Hasta Bina Sendromu', 'Kakaski Sendromu' ve 'Kawasaki Sendromu' adı verilen hastalıklar ortaya çıkmaktadır (Alptekin, ve diğ, 2015).

Sağlıklı olarak nitelendirilen iç ortam hava kalitesinin elde edilmesi, bütün dünyada gittikçe artan bir önem kazanmaktadır. Gelişmiş Avrupa ülkelerindeki çoğu konutta, binaların dizaynı, havalandırma yöntemleri ve bina yapımında kullanılan malzemeler kontrol edildiğinde, iç ortamda bulunan hava kirliliğinin çok yüksek boyutlarda olduğu gözlemlenmiştir (WHO, 2005). İç ortam hava kalitesini etkileyen kirleticiler iki türdür: dış ortamdan iç ortama giren kirleticiler ve iç ortamda doğrudan oluşan kirleticiler. Karbondioksitler, azot oksitler, aromatik hidrokarbonlar, uçucu organik bileşikler, formaldehit, patojenler ve polimer gibi kirleticiler, iç ortam aktiviteleri sırasında ortama karışarak insan sağlığı üzerine olumsuz etki yapmaktadırlar (RSHM, 2004). Bazı kirleticiler ise dış ortamdan iç ortama girerek, ortamdaki kirlilik oranını artırabilmektedir. Bu durum özellikle iç ortamın dış hava ile olan ilişkisi ile ilgilidir. Endüstriyel alanlara veya trafiğin çok olduğu caddelere yakın binalarda iç ortamdaki kirleticiler için dış ortamdan gelen kirlilik önemli bir kaynak olabilir. İç ortam hava kirleticilerine dış ortam kirleticilerinin katkısının belirlenmesinde iç ortamda kullanılan havalandırma yöntemi, havalandırmanın hızı ve yönü ve havayı kirleten kirleticilerin yapısı baz alınmaktadır. USEPA tarafından gerçekleştirilen çalışmalar, ozon gibi reaktif gazların dış ortamlara göre iç ortamlarda daha düşük konsantrasyonlarda olduğunu göstermiştir. Bunun nedeni ise, bu tür gazların iç

ortamda bulunan yüzeylerle teması halinde direkt olarak reaksiyona girmeleridir. Reaktif olmayan gazlar ise iç ortamda birikme yapabilmekte ve bu tür gazlara iç ortamda maruziyet dış ortama göre daha fazla olabilmektedir (Gerçek, 2015).

2010 yılında, Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından, iç mekanlarda bulunan kişilerin kimyasal maddelere maruz kalmasıyla oluşabilecek sağlık risklerinden korunabilmeleri için kılavuzlar yayınlanmıştır (WHO, 2009; WHO, 2010). Aynı şekilde EPA, yüksek katlı binalar (EPA, 2016) ve okullar (EPA, 2009a) için kılavuz ilkeler belirlemiştir. İç ortamdaki hava kirliliğini azaltmaya yönelik hazırlanan bu kılavuzlar, bina içerisinde yer alan havalandırma standartlarıyla sınırlı kalmışlardır (Asikainen ve diğ, 2016). Bu kılavuzlarda, iç ortam havasının temiz olduğunu anlamak için, ortamda bulunan kişilerin, ortam havası ile ilgili fikirleri alınır ve hava kirliliğinden rahatsız olmayan kişilerin yüzdeleri belirli bir oranın üzerinde ise, ortam kabul edilebilir hava kalitesi ve konfor gereksinimine sahip kabul edilir. Bu tarz bir yaklaşım, algılanan hava kalitesinin bir ölçüsü ile sonuçlanan öznel bir cevaptır. Konfor önemli bir parametre olsa da, kirlilik etkileri her bünyede aynı olmayabilmektedir (Wargocki, 2013). Gerçekten de, rahatlık ve sağlık arasındaki bağlantı açık bir şekilde belirlenememiştir ve rahatlık gerekliliklerinin sağlanmasının sağlık risklerini azaltıp azaltmayacağı kesin olarak belirlenememiştir. Bir sağlıklı iç ortam havasının tanımlanması, iç mekanda bulunan kirleticiler ve sağlık arasındaki ilişki, bireylerin duyarlılığı ve tercihleri arasında büyük farklılıklar göstermektedir. İç mekan kirliliği, çevremizin, yaşamımızın ve sağlığımızın kalitesini tehlikeye atmadan karşılanmalıdır (Asikainen ve diğ, 2013).

İç ortam hava kalitesini etkileyen kirleticiler genel olarak ele alındığında üç ana başlıkta toplanmıştır; biyolojik kirleticiler, kimyasal kirleticiler, parçacıklar ve lifler. Şekil 2.1'de iç ortam havasında bulunan kirletici türleri gösterilmektedir.



Şekil 2.1 : İç ortam havasında bulunabilecek kirletici türleri, (Esin, 2004).

2.2 Uçucu Organik Bileşikler

Organik bileşikler, uçucu organik bileşikler, yarı uçucu organik bileşikler ve uçucu olmayan organik bileşikler olmak üzere üç ana grupta incelenirler. Moleküler formüllerinde, bir adet karbon ve bir adet hidrojen atomu içeren bileşikler uçucu organik bileşikler olarak adlandırılmaktadır ve kaynama noktaları 50-260 °C arasında değişmektedir (Çizelge 2.1) (Maroni ve diğ, 1995). Düşük kaynama noktaları nedeniyle iç ortam havasında buhar halinde bulunurlar.

İç ortamda bulunan uçucu organik bileşiklerin (UOB) konsantrasyon seviyeleri, genellikle dış ortama göre 10 kat daha yüksektir (EPA 2012). Bina yapımında kullanılan inşaat malzemelerinin çoğunluğu, içerisinde UOB barındırmaktadır. Özellikle, ahşap, kerpiç gibi malzemelerin yapısını ve şeklini korumak için uygulanan koruyucular, tavanlarda kullanılan yalıtım malzemeleri, PVC'lerden yapılmış malzemeler UOB'lerin iç ortama yayılmasına neden olmaktadır (Guo ve Murray, 2001). Ayrıca, iç ortamda kullanılan çeşitli tütün ürünleri, ev içi ısıtmada kullanılan yöntemler ve yemek pişirimi sonucu açığa çıkan gazlar ve kokular, iç ortam hava kirliliğini artırmaktadır.

Çizelge 2.1 : Bazı uçucu organik bileşiklerin kaynama noktaları ve buhar basınçları (ATSDR, 1997).

Uçucu Organik Bileşik	Kaynama Noktası Sıcaklığı (°C)	Buhar Basıncı (mmHg)
Benzen	80,1	95,2 (25°C'de)
Toluen	111	22 (20°C)
Kloform	62	160(20°C)
o-ksilen	144	7 (20°C)
1,1,1, Trikloroetan	74,1	10 (20°C)
1,2,4- Trimetilbenzen	169	2,03(25°C)
p-ksilen	138	9 (20°C)
Undekan	196	0,28 (20°C)
1,3,5 Trimetilbenzen	165	1,86 (20°C)
Etilbenzen	136	10 (20°C)
Stiren	145	5 (20°C)
Karbon tetra klorür	76,8	91,3 (20°C)
Dikloro benzen	174	10 (55°C)
p-dikloro-benzen	174	10 (55°C)
Metil klorür	39,8	350 (20°C)
Etilen dibromür	131,5	11,0 (25°C)

UOB'lerden toluen, formaldehit ve benzen EPA tarafından kanserojen maddeler olarak belirlenmiştir. Bunların dışındaki diğer UOB'ler ise toksik etkiye sahiptir. Bu nedenle iç ortam havasında bulunan UOB'ler, çeşitli kanser oluşumlarına, akciğer ve beyin içerisinde tümör oluşumuna, halsizliklere, depresyon belirtilerinin ortaya çıkmasına, çeşitli alerji semptomlarına, sinir hastalıklarına ve doğuştan gelen farklı anormalliklere neden olmaktadır (EPA, 2011).

Çizelge 2.2'de de görüldüğü gibi organik bileşikler; boya, yapıştırıcı ve vernik gibi ürünler içerisinde yer almaktadırlar. Yapılan çalışmalar, bu tür yapı malzemelerinin kullanılması nedeniyle, UOB konsantrasyonlarının arttığını göstermiştir. Özellikle çalışma alanları içerisinde kullanılan fotokopi makinası ve yazıcı gibi cihazlar, iç ortam havasındaki UOB konsantrasyonlarını arttıran önemli kaynaklardır. Fotokopi işlemi esnasında iç ortama ozon gazı ve birçok uçucu organik bileşiğin de yayıldığı gözlemlenmiştir (ATSDR, 1997).

Çizelge 2.2 : İç ortam havasında bulunan uçucu organik bileşik kaynakları (Maroni ve diğ, 1995).

Kaynaklar	Tipik kirleticiler
Ticari ürünler	Aromatik hidrokarbonlar (toluen, ksilen), alifatik hidrokarbonlar (n-dekan, dallanmış alkanlar), alkoller, ketonlar (aseton, metil etil keton), esterler (glikoleterler), terpenler (limonen, alfa-pinen).
Boyalar	Aromatik hidrokarbonlar (toluen), alifatik hidrokarbonlar (n-hekzan, n-heptan), halojenlenmiş hidrokarbonlar (metil klorür, propilen diklorür), alkoller, ketonlar (metil etil keton), eterler (metil eter, etil eter, butil eter).
Yapıştırıcı malzemeler	Aromatik hidrokarbonlar, halojenlenmiş hidrokarbonlar, alifatik hidrokarbonlar (hekzan, heptan), alkoller, ketonlar (aseton, metil etil keton), esterler (vinil asetat).
Döşeme ve kumaşlar	Aromatik hidrokarbonlar (stiren, bromlaşmış aromatikler), aldehitler (formaldehit), halojenlenmiş hidrokarbonlar (vinil klorür), eterler, esterler.
Yapı malzemeleri	Aromatik hidrokarbonlar (toluen, etil benzen), alifatik hidrokarbonlar (n-dekan, n-dodekan, aldehitler (formaldehit), ketonlar (aseton), eterler, esterler.

Baek ve diğ, 1997 yılında gerçekleştirmiş olduğu çalışmada, havalandırma şartlarına ve yoğunluğuna bağlı olarak dış ortamdan iç ortama geçen trafik emisyonlarının, iç ortamdaki UOB konsantrasyonuna önemli etkisinin olduğu belirlenmiştir. İç ortamdaki UOB kaynaklarının belirlenmesi için gerçekleştirilen çalışmada, ev içi UOB kaynakların % 42-73 oranında, dış ortamdaki kaynakların % 18-34 oranında iç ortamdaki kirliliğe katkısı olduğu görülmüştür. İç ortamda bulunan uçucu organik bileşik konsantrasyonlarının dış ortam konsantrasyonlarından daha yüksek olduğu belirlenmiştir (Baek v.d., 1997).

2.3 İç Ortamda Bulunan Uçucu Organik Bileşik Türleri

2.3.1 Toluen

Toluen, suda çok az çözünebilen, yanıcı özelliği olan, renksiz, hoş kokulu reaktif bir sıvıdır (ATSDR, 2000). Doğadaki toluen kaynakları ham petrol ve tolu ağacıdır. Toluen en çok toluen buharının solunmasıyla vücuda girmektedir. Toluenin vücuda girmesiyle birlikte, yağ ve yağ bakımından zengin dokular başta olmak üzere, tüm vücuda hemen dağıldığı görülmektedir. Canlılarda kısa ve uzun süreli maruziyet

sonucunda merkezi sinir sistemi doğrudan etkilenmektedir ve hem iç ortamda hem de dış ortamda toluene maruz kalınmaktadır. Sinir sistemi problemlerine ek olarak maruz kalan kişilerde kısa süreli olarak narkoz almış hissinin geldiği görülmüştür. Uzun süreli maruz kalınması halinde toluen, solunum yollarında tahriş, baş dönmesi, baş ağrısı gibi çeşitli belirtiler ortaya çıkmaktadır. Bunlara ek olarak hamilelerin yüksek konsantrasyonlarda maruziyeti sonucu doğacak çocuklarda küçük kafatası ve uzuv anormalliklerinin oluşabildiği yapılan çalışmalarla görülmüştür. Ayrıca tutkal solunması sonucu ölen bireylerin karaciğer ve beyin dokularında yüksek oranda toluene rastlanmıştır (Gerçek, B., 2015).

Toluen yaygın olarak benzindeki oktan seviyesini arttırmak için benzine eklenmektedir. Ayrıca iç ortamdaki toluen konsantrasyonunu arttırdığı gözlemlenmiş olan yapı malzemelerinde (boya, yapıştırıcı, kaplama), çözücü madde olarak kullanılmaktadır. Toluen aynı zamanda, plastik şişe, naylon ve poliüretan üretiminde, ilaç ve kozmetik malzemesi üretiminde de sıkça kullanılmaktadır (EPA, 2013; ATSDR, 2000).

Çizelge 2.3'de iç ortam havasında sıklıkla karşılaşılan kirleticilerden biri olan toluenin fiziksel ve kimyasal özellikleri gösterilmiştir.

Çizelge 2.3 : Toluenin fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Özellik	Değer	Birim
Renk	Renksiz	-
Koku	solvent kokusu	-
Moleküler Formül	C_7H_8	
Moleküler Ağırlık	92,14	g/mol
Kaynama Noktası	110,6	°C
Özgül Ağırlık: 20°C	0,860	g/cm^3
Buhar Basıncı: 20°C	2,8	kPa
Parlama Noktası	6	°C

2.3.2 Ksilen

Ksilenler metilbenzen olarak da bilinen, benzen içerisinde bulunan metil gruplarının farklılık göstermesiyle meta, orto ve pera ksilen olmak üzere üç ayrı izomere sahiptirler. Ksilenler (m,p,o), su içerisinde az çözünen, renksiz ancak kokulu

sıvılardır. Endüstriyel kaynaklardan ortaya çıkan kaçak emisyonlardan ve araç egzozlarından atmosfere yayılırlar.

Kişilerin kısa süreli maruziyetiyle gözlerde ve boğazda tahriş, midede problemler ve sinir sisteminde etkilere neden olduğu belirtilmiştir. Uzun süreli solunmasıyla da baş ağrısı, baş dönmesi, yorgunluk, gibi sinir sistemi problemleri, kalp-damar ve böbrek problemlerine yol açtığı belirtilmiştir (EPA, 2013). Ksilen izomerleri toksisite bakımından farklılık göstermelerine rağmen benzen ve toluenden daha fazla toksik etkilere sahip oldukları görülmüştür. Benzen ve/veya toluenden dolayı meydana gelen deri tahrişleri, ksilen maruziyeti nedeniyle meydana gelen deri tahrişlerinden daha hafiftir. 200 ppm'den fazla olan ksilen konsantrasyonları ciddi yaralara sebep olabilmektedir. Ksilenler; etilbenzenin üretilmesinde, boya ve kaplama gibi yapı ürünlerinde kullanılmaktadır (ATSDR, 1995).

Ksilenin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.4'te gösterildiği gibidir:

Çizelge 2. 4: Ksilenin fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Özellik	Değer	Birim
Renk	Renksiz	-
Koku	solvent kokusu	-
Moleküler Formül	$C_6H_4(CH_3)_2$	
Moleküler Ağırlık	106,17	g/mol
Kaynama Noktası	138,15	°C
Özgül Ağırlık: 20°C	0,865	g/cm^3
Buhar Basıncı: 20°C	1,2	kPa
Parlama Noktası	62	°C

2.3.3 Benzen

Benzenler; C_6H_6 formüllü organik bileşiklerdir ve benzol olarak da bilinirler. Renksiz ve kokusuzdurlar ve yanıcı özelliğe sahiptirler. Çeşitli maddelerin yanmasıyla ve motorlu taşıtların saldığı emisyonlarla atmosfere karışmaktadırlar. Benzen buharına kısa süreli maruz kalan bireylerde, uyuşukluk hissi, baş dönmesi ve baş ağrısı, cilt tahrişi oluşurken, uzun süreli maruziyetlerde, kırmızı kan hücrelerinin sayısının azalması gibi kan yapısında çeşitli bozukluklar oluşabilmektedir. Meslek nedeniyle benzene maruz kalan kişilerde kan kanseri olma olasılığının arttığı

görülmüştür. Vücut içerisine giren benzenin yaklaşık olarak % 50'si vücuda absorbe olurken, geri kalan kısmı solunum yolları ile vücuttan dışarı atılır.

Benzen, gerek maddi açıdan uygun olması, gerekse fiziksel özellikleri nedeniyle endüstri proseslerinde çok yaygın kullanılan çözücü kimyasallardan biridir. Benzenin iç ortam kaynakları; tütün ürünleri kullanımı sonucu ortaya çıkan dumanlar, iç ortamda depolanmış olan yakıtlar, boya ve yapı malzemeleri ve dış ortamdan iç ortama geçen otomobil emisyonlarıdır (EPA, 2013).

2.3.4 Etilbenzen

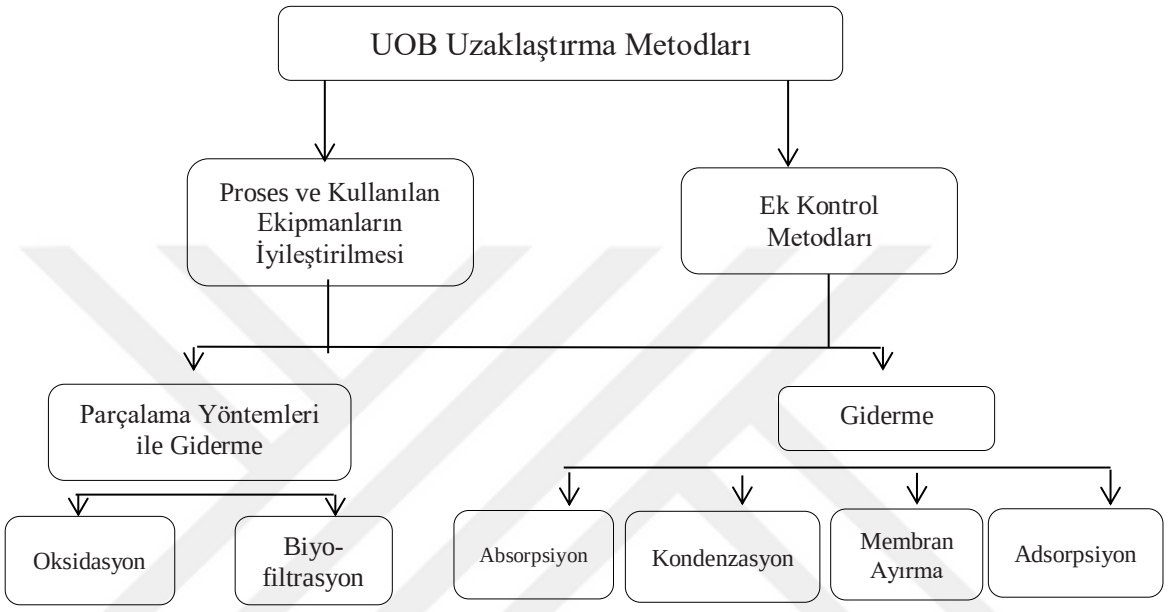
Etilbenzen, renksiz bir sıvıdır ve benzin gibi kokmaktadır (ATSDR, 1999). Maruz kalan kişilerde kısa süreli, solunum problemlerine, göz tahrişine ve baş dönmesine neden olmaktadır. Etilbenzenin fazla konsantrasyonlarda solunmasıyla beraber oluşabilecek kronik etkiler ise, kan içerisinde meydana gelebilecek problemlerdir. Kanserojenik etkisiyle ilgili pek fazla bilgi bulunmamakla birlikte, etilbenzen EPA tarafından kanserojenik maddeler listesinde bulunmamaktadır (EPA, 2013).

2.4 Uçucu Organik Bileşiklerin Giderim Yöntemleri

Uçucu organik bileşiklerden oluşan emisyonları kontrol altında tutabilmek için oluşturulan teknikler iki ana başlık altında toplanmaktadır; proses ve proseste kullanılan ekipmanların geliştirilmesi ve ek kontrol metodları. Proses ve kullanılan ekipmanların geliştirilmesi ile yapılan UOB kontrolü; hammaddenin değiştirilmesi, proseste kullanılan ekipmanların değiştirilmesi veya direkt olarak prosesin değiştirilmesi işe gerçekleştirilir. Buradaki esas amaç, proses sonucu oluşan UOB'lerin kaynağında azaltımını sağlamaktır. İlave kontrol metodunda ise asıl amaç, UOB'lerin oluştuktan sonra etrafa yayılımını önlemek ve arıtımı mümkün olan UOB'lerin uygun yöntemlerle arıtımını sağlamaktır. Şekil 2.2'de kullanılan bütün yöntemler bir arada verilmiştir.

Zararlı emisyonlara sebep olan proses ve kullanılan ekipmanların iyileştirilmesi kaynakta azaltımı sağladığından dolayı genellikle çokça tercih edilen yöntemlerdendir. İyileştirmede kullanılan modifikasyonlar, UOB oluşmasını azaltmaya yönelik yapılan hammadde değişimini, prosesteki işletim şartlarındaki değişimleri ve proses sırasında oluşabilecek kaçak emisyonları azaltmaya yönelik ekipman tasarımlarını içermektedir.

Proses ve kullanılan ekipmanların iyileştirilmesiyle ortama salınan UOB'lerin azaltımı sağlansa da bazı durumlarda yeterli olamamaktadır. Bu gibi durumlarda ek kontrol metodları destekleyici olarak kullanılmaktadır. Şekil 2.2'de verilen sınıflandırmada da görüldüğü üzere ek kontrol metodları iki ana başlık altında toplanmıştır, parçalama yöntemleri ile giderme ve diğer yöntemlerle giderme metodları.



Şekil 2.2 : Uçucu organik bileşik uzaklaştırma metodlarının sınıflandırılması (Kalender, M.,2009).

2.4.1 Termal oksidasyon yöntemi

Termal oksidasyon Sistemden arıtılmak istenen çeşitli gazların, hava veya oksijen yardımıyla bir sistem içerisine verilen ısı ile yakılmasıdır. İşlem sonucunda sistemde sadece CO_2 ve su kalır.

Termal oksitleyiciler sayesinde UOB'ler bozunurken ortaya çıkan ısının kullanılması prosese ekonomik açıdan yarar sağlamaktadır ancak yararın sağlanabilmesi için gaz akımı içerisindeki organik madde oranının az olmaması gerekir. Termal oksidasyon için kullanılan sıcaklık değerlerinin 1000 °C'yi bulduğu durumlarda, prosesten açığa çıkan NOx gazları, sistem içerisinden ikincil kirliliğin oluşmasına neden olur. Bu gibi durumlarda kullanılan ekipmanlar için ayrıca bir arıtım maliyeti ortaya çıkmaktadır (Gerçek, B., 2015).

Oksidasyon yöntemiyle giderim işlemi için kullanılan bir diğer yöntem de adyabatik şartlarda çalışan ters akımlı reaktörlerdir (RFR). Bu yöntem ile kirlenmiş gaz akımından UOB'lerin uzaklaştırılması halen geliştirilmekte olan bir sistemdir. Ters akımlı sistemlerin en önemli avantajı, herhangi bir dış enerjiye ihtiyaç duymadan çalışan bir proses sistemi olmasıdır (Khan ve Ghoshal, 2000).

2.4.2 Kondenzasyon yöntemi

Kondenzasyon ayırmanın gerçekleşeceği alandaki ısının alınıp, ortamın soğutulmasıyla gerçekleştirilir. Bu şekilde ortamda bulunan buhar haldeki UOB'ler sıvı hale dönüştürülerek ortamdan ayrıştırılabilir (Gerçek, B., 2015). Kondenzasyon işlemi ile yapılan ayrıştırma ve geri kazanım işlemlerinde ayrıştırılacak olan bileşiğin ortalama konsantrasyonu 5000 ppm ve ortalama kaynama sıcaklığı 37°C olmalıdır. Gaz akımı içerisinde düşük seviyelerde çok farklı kaynama noktalarına sahip gazlarda kondenzasyon işleminin yapılması işletme masraflarını arttırmaktadır ve kondenzasyonu etkin kılmamaktadır.

Kondenzasyon metodunda karşılaşılan en önemli sorun, ısı değişiminde kullanılan sistemlerin yüzeyinde oluşabilecek polimerizasyon ve polimerizasyon sonucu oluşan ve istenmeyen yan ürünlerdir (Khan ve Ghoshal, 2000). Literatürde yer alan kondenzasyon çalışmalarında, kondenzasyonla birlikte adsorpsiyonun da kullanılmasıyla uzaklaştırma veriminin arttırılabileceği tespit edilmiştir (Gupta ve diğ, 2002).

2.4.3 Absorpsiyon yöntemi

Gaz veya buharlar halindeki maddelerin, sıvı içerisinde çözünmeleri, absorpsiyon olarak adlandırılmaktadır. Absorpsiyon gaz veya sıvı maddenin cinsine, ortam sıcaklığına ve basınca bağlıdır.

Absorpsiyon işlemi kütle transferini kolaylaştırmak için gerekli olan sıvı-gaz yüzey alanını oluşturmada özel olarak tasarlanan absorber kulelerinde gerçekleştirilir. Kuleler dolgulu ya da raflı olacak şekilde tasarlanabilir. Tasarımda dolgu malzemesi veya raflar sıvının buharla daha çok temas etmesini sağlamak amacıyla kullanılır. Uçucu organik bileşiklerin geri kazanılmasında absorpsiyon sistemi dizayn edilirken sistem kapasite aralığı 60-2800 m^3/dk ve UOB konsantrasyonu 500-5000 ppm olarak düşünülmelidir. Diğer sistemlerde olduğu gibi uçucu organik bileşik geri kazanım

absorberlerinde de tasarım yapılırken gaz-sıvı denge bilgisi, gaz ve sıvı akış hızları, sıvı-gaz temas bilgisi ve kütle dengesi göz önünde bulundurulur. Dolgulu kolonlarda dolgu ya rasgele ya da belirli bir istifle yapılabilir. Dolgulu yatak sıyırıcıları düşük çözünürlüklü kirleticiler durumunda sıvı ve buhar kalış süresinin yüksek kalış süreleri (>10 s) kullanılarak işletilir (Scheflan ve Jacobs, 1973; Khan ve Ghoshal, 2000).

2.4.4 Biyofiltrasyon yöntemi

İlk olarak atık gazlarda oluşan kötü kokuyu azaltmakta kullanılan biyofiltrasyon tekniği, daha sonraları UOB uzaklaştırılmasında da kullanılmaya başlanmıştır (Ottenger ve Oever, 1983). Biyofiltrasyon yönteminde organik bileşiklerin bozunumu için mikroorganizmalar kullanılmaktadır. Prosesin sonunda organik kirleticiler CO_2'ye ve biyokütleye dönüşmüş olur. Bu tür biyolojik arıtımın yapıldığı sistemler, diğer yöntemlerin yol açtığı kirliliklere neden olmaz.

2.4.5 Membran ayırma

İlk geliştirildiği yıllarda sudan tuz iyonlarını giderme prosesleri için kullanılan membran tekniği daha sonraları gaz ayırımı, kirli havadan çözücü madde giderimi gibi uygulamalarda da kullanılmıştır. Membran tekniğinin uçucu organik bileşik gideriminde uygulanması deneysel araştırma safhasındadır. Uygulamada polimerik filmler, kompozit silikon plastik, aromatik poliamid gibi materyaller membran ve polieter ve polihidratoine gibi materyaller de membran destek malzemesi olarak kullanılmaktadır. Yapılan bir literatür çalışmasında aromatik polimer membranların kirli havanın miktarına bağlı olarak düşük olduğunda uçucu organik buharların gideriminde uygun bir ticari teknik olabileceği ifade edilmektedir (Deng vd., 1995). Membran temelli giderim sistemleri deneysel olarak iyi sonuçlar vermesine rağmen aşağıda tartışılan birkaç durumdan dolayı bu tekniğin ayırma proseslerine adaptasyonunun birçok faktöre bağlı olduğu görülmektedir. Bunlar; i. membranların çoğu uçucu organik bileşiklerin geçirgenliğinde seçicidir. Bu nedenle solventlerin toplam arıtım etkinlikleri azdır, ii. membranlar diğer proseslere göre daha maliyetlidir, iii. membranlar işletme şartlarından etkilenen ve bakteriyel büyümeye hassas olan bir tekniktir, iv. membran temelli arıtım genelde yavaş proseslerdir ve proses hızındaki artış direkt olarak işletme maliyetleriyle orantılıdır, v. tekrar kullanılabilir membranlar dışındaki membranların, kullanımdan sonra atık olarak

çevre kirliliği problemi oluşturması ayrıca bir dezavantajdır (Khan ve Ghoshal, 2000).

2.4.6 Adsorpsiyon

Uçucu organik bileşiklerin ortamdan gideriminde kullanılan tekniklerden biri olan adsorpsiyon, buraya kadar anlatılan tekniklere göre yeni ve birçok yönden daha avantajlı bir tekniktir (Chiang vd., 2001; Giaya vd., 2000; Yun vd., 2000; Cheng vd., 2004). Bozunma yöntemiyle uçucu organik bileşik uzaklaştırılmasında yan ürün olarak oluşan ara ürünlerde adsorpsiyon tekniği kullanılarak büyük ölçüde bertaraf edilmektedir. Bunun yanında geri kazanım tekniklerinin çoğunda rastlanan düşük konsantrasyonda uygulanamama zorluğu uygun adsorpsiyon tekniğinin seçilmesiyle çözülebilmektedir, yeniden kullanım için değerli UOB'lerin geri kazanılmasından ek faydalar sağlar.

UOB'lerin giderilmesinde adsorpsiyon tekniği kullanılarak birçok avantaj sağlanabilir. Adsorpsiyon bir akışkan ortamındaki moleküllerin uygun yüzey özelliklerine sahip olan bir katı üzerinde tutunma eğilimi olarak tanımlanır (Kirk-Othmer, 1971). Bu olay maddenin temel özelliği olan moleküller arasındaki çekim kuvvetinden ileri gelmektedir. Moleküller arasındaki çekim kuvveti katının yüzeyine yakın bölgelerde düşük enerjili alanların oluşmasına neden olur. Böylece, katı yüzeyine yakın bölgelerdeki molekül yoğunluğu yığın akışkan akımındaki molekül yoğunluğundan daha büyük olur.

Çok bileşenli sistemlerde katı yüzeyine farklı afiniteye sahip çeşitli bileşikler adsorplandığı için katı yüzey tabakasındaki bileşim yığın gaz fazındaki bileşimden genel olarak farklıdır. Sıvılarda meydana gelen adsorpsiyonda katı yüzeyi ve yığın akımdaki bu bileşim farkı daha düşüktür. Adsorpsiyon yüzey kuvvetlerinin doğasına bağlı olarak fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki şekilde meydana gelebilir. Fiziksel adsorpsiyonda etkin olan yüzey kuvvetleri zayıf van der Waals kuvvetleridir. Buna karşın kimyasal adsorpsiyonda ise adsorplanan bileşen ile katı yüzeyinde kimyasal bir bağ oluşur ve eşdeğer büyüklükte olan elektron transferi meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyonda etkin olan kuvvetler valans kuvvetleridir. Fiziksel adsorpsiyon tersinir gerçekleşir ve adsorpsiyon ısısı düşüktür (<50 kcal/gmol). Kimyasal adsorpsiyon ise, nadir olan bazı durumlar dışında tersinmez olarak gerçekleşir ve adsorpsiyon ısısı fiziksel adsorpsiyona göre yüksektir (Ponec vd., 1974; Ruthven, 1984).

2.4.6.1 UOB adsorpsiyon deneylerinde kullanılan yöntemler

Özellikle ortam havasını iyileştirmede kullanılan ve UOB'nin adsorpsiyon ile giderildiği hava temizleme cihazlarının dizaynında ve performansını belirlemede adsorpsiyon kapasitesi çalışmaları yürütülmektedir. UOB'nin gözenekli malzemelerdeki adsorpsiyon izotermlerini belirlemede kullanılan deneysel yöntemler, Pei ve Zang (2011) tarafından üç başlık altında toplanmıştır ve aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

a. Sabit hacim yöntemi

Bu yöntemde, adsorbent bir hazne içerisine yerleştirilir ve adsorplanması istenen kirletici taşıyıcı gaz yardımıyla sisteme gönderilir. Sistem dengeye ulaşana kadar sisteme gönderilen kirleticinin başlangıç konsantrasyonundaki azalma izlenir. Kirleticinin çıkış konsantrasyonu sabitlendiği anda sistem denge noktasına ulaşmış kabul edilir ve başlangıç-doygunluk noktasındaki konsantrasyonların farkı adsorpsiyon kapasitesi olarak belirlenir.

b. Ağırlık yöntemi

Bu yöntem, sabit hacim yöntemi ile benzer başlangıç aşamaları ile gerçekleştirilmektedir. Genellikle bu yöntem, diğer yöntemlerle beraber kullanılan yardımcı bir yöntem olarak kabul edilmektedir. Adsorbent olarak kullanılan maddenin ağırlığındaki değişime bağlı olarak, adsorpsiyon kapasitesi belirlenmektedir. Bu yöntemin dezavantajlarından biri, sadece fiziksel adsorpsiyonun gerçekleşmesi ile tek bir kirletici özelinde çalışılmasının gerektirmesidir. Adsorpsiyon kapasitesinin daha hassas olarak da belirlenebilmesi için, daha yüksek konsantrasyonlarda çalışılması gerekmektedir ancak bu yöntem yüksek konsantrasyon ile çalışılmasına imkan vermemektedir ve bu nedenle yapılan kapasite hesaplamaları hassas ölçümler olamamaktadır (Pei vd., 2012).

c. Değişken kolon yöntemi

Laboratuvar uygulamalarında en çok tercih edilen yöntemler arasında olan değişken kolon yönteminde ise, kirleticinin adsorbe edilmesi zamanın fonksiyonu olarak bulunabilmektedir (Lee vd., 2006). Bu yöntemde, adsorbent deney kolonuna yerleştirilir ve sabit hava akışı içerisinde kolona sürekli UOB beslemesi yapılır. Kolon çıkışındaki akım sürekli olarak takip edilir, giriş ve çıkış konsantrasyonları

denge durumuna geldiğinde sistemin doygunluk noktasına geldiği anlaşılır (Pei vd., 2012).

Lee vd. (2006) dört farklı aktif karbon ile toluen kirleticisinin adsorpsiyon performanslarını, bu yöntemi kullanarak ölçmüştür. Deney sonuna kadar devam eden toluen beslemesi ile, anlık olarak konsantrasyon değişimleri takip edilmiştir. Kolonun giriş ve çıkışındaki toluen konsantrasyonu eşitlendiği zaman, aktif karbon doygunluk değerine ulaşmış ve deney sonlandırılmıştır. Yapılan deney sonunda aktif karbondan elde edilmiş olan kumaş yapısında dört farklı aktif karbon için karşılaştırmalar yapılmıştır.

Çizelge 2.5'de farklı aktif karbon türleri ve farklı deney tasarımları ile yapılmış olan literatür çalışmaları gösterilmiştir. Çizelgede yer alan verilere göre, deneylerde en çok kullanılan UOB türü toluen olmuş, bu toluen değerlerinin ise GC cihazı ile izlendiği belirlenmiştir. Lee vd., (2006), Bolourani (2008), Pei vd. (2011) ise anlık olarak konsantrasyon ölçümü yapmayı tercih ettikleri için, özel gaz izleme cihazı kullanmışlardır. Deney koşullarına bakıldığında ise, çoğu deneyde, aynı zamanda ortam sıcaklığı da olan 20-25ºC tercih edilmiştir. Kullanılan kirletici konsantrasyonunun çok küçük olduğu durumlarda, ölçülebilir değerler elde etmek için, çok fazla deney süresi gerektiği gözlemlenmiştir (Yao vd., 2008; Bolourani, 2008).

Bu tez çalışması için uygulanabilir deney tasarımlarından biri olan değişken kolon yöntemi tercih edilmiş ve literatürde de sıklıkla kullanılan toluen ve toluen ile karşılaştırma yapabilmek adına da ksilen ile çalışılmıştır.

Çizelge 2.5 : Literatürdeki adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan yöntemler(Gerçek, B., 2015).

Kaynak	Aktif Karbon Tipi	Kirletici	Analiz Yöntemi	Sıcaklık (°C)	Nem (%)	Konsantrasyon (ppm)	Deneysel Yöntem
DAS v.d., 2004	AC KUMAS	BTEX	GC-FID	35-100	-	2000-10000	Değişken Kolon Yöntemi
Lee v.d., 2006	AC KUMAS	Toluen	Gaz monitörü	23-25		5-150	Değişken Kolon Yöntemi
Park v.d., 2007	Granül	Toluen	GC-TCD	20-50	-	28740-48250	Sabit Hacim Yöntemi
Bolourani, 2008	AC KUMAS	Toluen	Gaz monitörü	25	30/50	100-500	Değişken Kolon Yöntemi
Cheng v.d., 2008	Granül	Toluen	SPME	27	72+-3	102-2652	Değişken Kolon Yöntemi
Balanay v.d., 2011	Kumaş/Granül	Toluen	GC-FID	25	50	500	Sabit Hacim Yöntemi
Gupta v.d., 2011	Granül	Toluen	GC-FID	31	-	700-24775	Sabit Hacim Yöntemi
Pei v.d., 2012	Pellet	Toluen	Gaz monitörü	23-26	20/50	0,1-100	Değişken Kolon Yöntemi
Romereo-Anaya v.d., 2014	Pellet	Toluen	GC-MS	25	-	200	Ağırlık Yöntemi ve Sabit Hacim Yöntemi

2.4.6.2 Adsorpsiyon yöntemine göre kolon seçimi

Adsorpsiyon yöntemleri uygulanırken, bu yöntemler için kullanılabilecek çeşitli kolon reaktör türleri vardır. Kolon reaktörler gaz adsorpsiyonu için kullanılabileceği gibi, sıvı içerisindeki kirleticilerin adsorpsiyonunda veya atık su arıtımlarında da kullanılabilmektedir.

1. Yukarı akışlı kolon reaktörler

Bu kolon reaktör tipinde, 1970'lerin sonunda geliştirilmeye başlanmış ve günümüze kadar çeşitli özellikleri değiştirilerek kullanılmaya devam edilmiştir. Bu tür reaktörlerde gazın verildiği giriş kısmı kolonun altında yer almaktadır ve akış yukarı doğrudur. Kolonun üst kısmında fazla gazın çıkışını sağlayacak çıkış kısmı yer almaktadır. Bu kolon reaktör tasarımında dikkat edilmesi gereken 3 ana başlık; yukarı akış hızı, reaktör hacmi, ek fiziksel ekipmanların kullanımıdır.

Değişken kolon yönteminde en çok tercih edilen yukarı akışlı reaktörler, diğer reaktör türleriyle birleştirilerek adsorpsiyonun daha verimli hala getirilmesi sağlanabilmektedir. Bu da bu tür reaktörlerin çeşitli proseslere kolay adapte edilebilmesini sağlamaktadır.

2. Dolgu yataklı kolon reaktörler

Dolgu yataklı kolonlar, silindir şeklinde, içi kullanım amacına bağlı olarak çeşitli dolgu malzemeleri ile dolu olan kolonlardır. Kolon içerisine yerleştirilen dolgu malzemesinin esas amacı sistem içerisine gönderilen gaz veya sıvı maddenin dolgu maddesine çarparak yüzey alanlarını çoğaltmaktır. Hem atık su arıtımında hem de adsorpsiyon işlemlerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Atık su arıtımında kullanılan dolgu yataklı kolonlar, hacimsel olarak büyük atık suların arıtımında uzun süreli kullanım sağlarlar. Ayrıca arıtımdan sonraki temiz suyun sistemden rahatlıkla ayrılmasını sağlarlar. Bu nedenle atık su arıtımında da kullanımı oldukça yaygındır.

Gaz adsorpsiyonu için de kullanılan dolgu yataklı kolonlar, adsorpsiyon için kullanılacak olan adsorbent taneciklerinin kolon içerisine yerleştirilmesiyle elde edilirler. Bu tür kolonlarda sistem kontrolü oldukça kolaydır (Acar, Z. 2016).

Gaz adsorpsiyonu için yapılan çalışmalarda genel olarak dolgu yataklı kolon ve yukarı akışlı kolonlar bir bütün olarak kullanılmaktadır. Bu tür kolonlarda dolgu maddesi olarak granüler boyuttaki aktif karbon, kömür, polimerik madde ve silikalar

kullanılmaktadır. Çoğu adsorpsiyon çalışmasında olduğu gibi bu çalışmada da dolgu maddesi olarak aktif karbon kullanılmıştır. Aktif karbonun çoklu gözenek yapısı, küçük boyutta fakat özgül yüzey alanı büyük olan UOB'lerin gideriminde büyük avantaj sağlamaktadır (Dölgen, D. 2002).

3. Sabit yataklı kolon reaktörler

Sabit yataklı kolonlar, yüksek atık su debileri altında atık su arıtımında veya karbon adsorpsiyonu ile toksik uçucu organik bileşiklerin uzaklaştırılması gibi birçok kirlilik kontrol işleminde kullanılabilirler (Karunarathne, H.D.S.S. ve diğ, 2013). Sabit yataklı kolon reaktörler, adsorpsiyon çalışmalarında sabit hacim yöntemleri için kullanılmaktadır.

Bu tür reaktörlerin adsorplama çalışmalarındaki kullanılabilirliği ölçülürken, direk kırılma eğrileri üzerinden, zaman başına kirletici konsantrasyonları baz alınır. Endüstriyel alanlarda oldukça az kullanılan bu sistem, oldukça ucuz ve kolay kullanım sağlasa da diğer kolon reaktörlerin aksine oldukça fazla dezavantaja sahiptir. En önemli dezavantaj, adsorpsiyonun ilk olarak yatak girişinde gerçekleşmesidir. Yatak girişinde bulunan adsorbent gözenekleri giren kirletici hemen tutar ve bu adsorbent partikülleri kütle transfer işlemlerine katılmaz. Bu durum hızlı tıkanmalara neden olmakta ve adsorpsiyon için yeterli verimin sağlanamamasına neden olmaktadır. Tıkanma sonrası adsorbent değiştirilmeli veya yenilenmelidir. Bu da uzun çalışma süreleri için adsorbentin gereksiz tüketimine ve ekstra iş yüküne neden olmaktadır (Patel, H. 2019).

Bu tez çalışmasında değişken kolon yöntemi tercih edilmiştir. Değişken kolon yöntemi için tercih edilen kolon reaktör tipi ise, hem dolgulu kolonun hem de yukarı akışlı kolonun avantajlarından yaralanmak içi yukarı akışlı dolgulu kolon reaktör tercih edilmiştir.

2.5 Adsorpsiyon Yönteminde Kullanılan Adsorbent Türleri

Uçucu organik bileşiklerin adsorpsiyon tekniği ile giderilmesinde uygun adsorbentin seçilmesi çok önemlidir. Adsorbent belirlenirken kullanılan önemli noktalar aşağıdaki gibidir:

I. Uçucu organik maddenin türü ve konsantrasyonu

II. Uygulanan adsorpsiyon teknikleri

III. Adsorbent tipi ve miktarı

I. Uçucu organik maddenin türü ve konsantrasyonu

Uçucu organik maddenin türü ve konsantrasyonu belirlenirken bileşenin analizlenebilmesi ve reaksiyona girme kabiliyeti göz önünde bulundurulması gereken önemli parametrelerdir. Emisyon kaynağına göre farklı bileşikler ortama salınabilmektedir. Örneğin olefinik bileşikler, özellikle de etilen, otomobil egzozlarından salınan hidrokarbonlardan biridir. Bu bakımdan tüm işlemlerde emisyon kaynağının hem kalite hem de konsantrasyon açısından belirlenmesi gerekmektedir.

Atmosferdeki uçucu organik bileşiklerin reaksiyona girme kabiliyeti bileşiğin türüne göre değişmektedir. Reaksiyona girme kabiliyeti (reaktivite) bileşenin arıtımını belirlemede önemli faktörlerden biridir. Reaktivite dört temel kategoride değerlendirilebilir: a. yüksek reaktivite; olefinler, özellikle de tri ve tetra alkil etilenler bu sınıftadır, b. orta reaktivite; polialkil benzenler, monoalkil etilenler ve 1-3 alkadienler, c. düşük reativite; etilen, monoalkil benzenler, alkanlar (karbon sayısı 4 veya daha yüksek), d. ihmal edilebilir reaktivite; benzen, asetilen, metan, etan, propan.

Eğer bir UOB'nin geri kazanımını maddi açıdan yarar sağlıyorsa, o UOB türünün mutlaka geri kazanılması sağlanmalıdır. Bu noktada da devreye adsorpsiyon işlemi girmektedir. Adsorpsiyon işleminin önemli avantajlarından biri de geri kazanım sağlamasıdır (Ghoshal ve Manjare, 2002).

II. Uygulanan adsorpsiyon teknikleri

Uçucu organik maddelerle kirletilmiş bir gaz karışımının saflaştırılması ve bu bileşiklerin arıtımı işlemlerinde geleneksel olarak kullanılan ve yeni geliştirilen adsorpsiyon tekniklerini dört ana başlık altında toplamak mümkündür: Sıcaklık kontrollü adsorpsiyon (TSA), basınç kontrollü adsorpsiyon (PSA), simüle edilmiş yatak adsorpsiyonu (SMBA) ve diğer adsorpsiyon teknikleri (Ghoshal ve Manjare, 2002). Genel olarak sabit yataklarda gerçekleştirilen sıcaklık ve basınç kontrollü adsorpsiyon tekniklerinde yüksek basınç ve düşük sıcaklıklarda adsorpsiyon yapılırken düşük basınç ve yüksek sıcaklıklarda ise desorpsiyon işlemleri gerçekleştirilir. Kuru sorbent enjeksiyon tekniği ile adsorpsiyon işlemi son

zamanlarda gelişmeye başlamıştır. Sabit yataklarda karşılaşılan birtakım dezavantajların giderildiği bu teknik halen gelişme aşamasındadır ve üzerinde yapılan çalışmalar devam etmektedir.

III. Adsorbent seçimi

Uçucu organik bileşiklerin arıtımında özellikle kolon sistemlerinde adsorpsiyon tekniğinin uygun olduğu sonucuna varıldıktan sonra kullanılacak adsorbentin seçilmesi çok önemlidir. Adsorbent seçiminde adsorplama kapasitesi kuşkusuz en önemli parametredir. Bir adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi kristal yapısı, polarlığı gibi adsorbentin doğal yapısı ile adsorbentin aktif yüzey alanına bağlıdır. Yüzey alanı ise adsorbentin gözenekliliği ile değişir.

Pratik uygulamalarda en çok kullanılan adsorbentler silika jel, aktif alümina, adsorpsiyon killeri, kieselguhr, aktif karbon, zeolitler ve diğer adsorbentlerdir (Ponec vd., 1974).

2.5.1 Silika jel

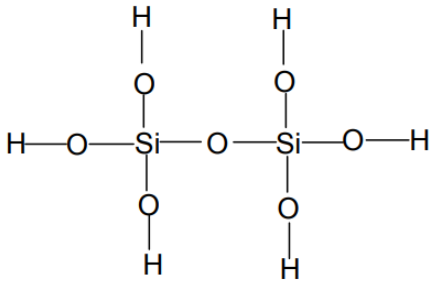
Silika jel polimerik kolloidal silisik asidin kısmen dehidrate olmuş şeklidir. Kimyasal bileşimi $SiO_2.nH_2O$ olarak ifade edilir. Silisyum atomuna kimyasal olarak bağlanmış hidroksil grupları şeklinde bağlı olan su içeriği (jel), yaklaşık olarak ağırlıkça %5 civarındadır (Şekil 2.3). Silika jelin klasik üretim metodu asitle (genelde sülfürik asit) alkali metal silikatların aşağıdaki reaksiyon ile çözünme hidrolizi şeklindedir.

$$Na_2O(SiO_2)_3 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2So_4 + 3SiO_2 \,.\, H_2O \qquad [1]$$

Silika jelin modern üretim yönteminde iyon değişimi reçinelerinin kullanımıyla sodyum silikattan sodyumun uzaklaştırılması direkt olarak gerçekleştirilir. Bir sonraki aşama olan kurutma işleminde ise partiküller, gözenek boyutunun esasen orijinal mikro partiküllerinin boyutuyla belirlenen mikro gözenek yapısını oluşturarak bir araya toplanırlar. Bitişik partiküller arasında bağ oluşumu komşu hidroksil grupları arasındaki su molekülünün ayrılmasıyla meydana gelir. Bu nedenle son yapı fiziksel olarak çok kuvvetli olur. Elde edilen son ürün uygulanan işleme bağlı olarak kürecik şeklinde olabilir. Kurutulan jelde orijinal mikro partiküllerin boyutu dolayısıyla da mikro gözeneklerin boyutu pH'a ve işlem esnasında çözeltideki diğer katyonlara bağlıdır. Nötr veya bazik ortamda gözenek boyutu asidik ortamdakinden daha büyük olur. Sentez esnasında, temel yapısındaki küresel partikül

boyutları oldukça düzenli elde edilebildiğinden silika jelin gözenek boyut dağılımı homojendir.

Silika jel uygulamada büyük ölçüde özellikle kısmi basıncı yüksek su buharı bulunduran akımlarda suyun adsorpsiyonunda kullanılır. Amonyağa olan yüksek ilgisinden dolayı endüstriyel gaz maskesi ve havalandırma sistemlerinde de adsorbent olarak silika jel kullanılmaktadır. İnorganik solventlerin geri kazanılması silika jelin bir başka kullanım alanıdır.



Şekil 2.3 : Silika jelin kimyasal bağ yapısı.

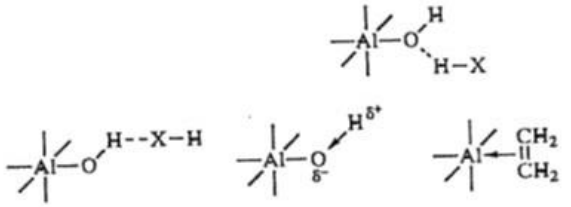
2.5.2 Aktif alümina

Aktif alümina ham materyal olarak ya α-alümina trihidrat (α- $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) ya da monohidrat jelinden (α-$Al_2O_3 \cdot H_2O$) hazırlanır. Yüksek sıcaklıklarda dehidrasyon (aktivasyon) ve daha sonra geri kristalizasyon sonucu farklı boyutlarda gözenekler içeren aktif alümina elde edilir. Aktif alüminanın yüzeyi şaşırtıcı biçimde kompleks, silika jelden daha polar ve alüminyumun amfoterik özelliğinin yansıması sonucu hem asidik hem de bazik karaktere sahiptir. Bundan başka aktif alüminanın yüzeyi oksidasyon ve redüksiyon özelliklerine sahiptir.

Alümina sahip olduğu polar yüzey özelliği ile non-polar gaz ve sıvıların kurutulmasında ve özellikle organik olmak üzere polar bileşiklerin adsorpsiyonunda kullanılır. Adsorpsiyon sonrası aktif alümina için rejenerasyon sıcaklığı 200-300 ^oC'dir. Alümina kalsiyum klorür ile kullanıldığında su için sorpsiyon kapasitesi artar, fakat yüksek sıcaklıklarda kalsiyum klorürün bozunmasından dolayı bu uygulama belirli bir sıcaklık aralığı ile sınırlıdır (Ponec vd., 1974; Ruthven, 1984).

Adsorpsiyon Killeri: Adsorpsiyon killeri, petrol ürünleri, çeşitli orijinli yağ ve vakslar ve bazı gıda endüstrisi uygulamalarında renk ve koku giderme, kurutma, bazı durumlarda nötralize etme ve plastik benzeri malzemeleri uzaklaştırmak amacıyla

kullanılır. Adsorpsiyon killerinin rengi ve konsantrasyonu çıkarıldıkları kaynağa göre farklılık gösterir. Bunlardan biri petrol endüstrisinde kullanılan fuller toprağıdır. Fuller toprağının doğal oluşumu basit bir kaolin kilinin oluşumuna benzerdir ve temel bileşenleri montmorillonit ve atapulgit silikatlarıdır. Fuller toprağının iç yüzeyi 120-140 m^2/g'a kadar erişebilir. Adsorpsiyon killeri adsorbent olarak ya toz ya da peletler halinde kullanılır. Rejenerasyon özel fırınlarda yüksek sıcaklıklara çıkılarak gerçekleştirilir. Bir kil türü olan doğal bentonitlerin adsorpsiyon kapasitesi sülfürik ya da hidroklorik asit ile aktifleştirilerek artırılır. Fakat bu şekilde kullanılan killer artık rejenere edilemez (Ponec vd., 1974). Aktif alüminanın kimyasal bağ yapısı Şekil 2.4'te gösterildiği gibidir:



Şekil 2. 4: Aktif alüminanın kimyasal bağ yapısı (Url-8).

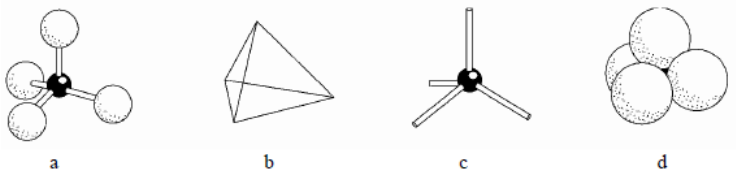
2.5.3 Kieselguhr

Bazen diatomit ya diatomlu toprak olarak ta isimlendirilen kieselguhr orijini deniz canlılarına dayanan bir materyaldir.

Kieselguhr yarı amorf SiO_2 ve düşük miktarlarda demir ve alüminyum oksitleri içerir. Kalsinasyon ve öğütme işlemlerinden sonra ısıya dayanıklı bu materyalin yüzey alanı sadece 10-90 m^2/g seviyesindedir. Genelde katalizör desteği olarak kullanılan kieselguhr adsorpsiyon kolonlarında inert madde ve aktif karbona ilave edildiğinde de şeker endüstrisinde renk giderme ajanı olarak kullanılır. Ayrıca kieselguhr ilave edildiği adsorbent karışımının filtreleme özelliğini de artırır.

2.5.4 Zeolitler

Zeolitler 1A ve 2A elementlerin kristal yapıya sahip gözenekli sulu alüminyum silikatlardır. Zeolit kristal yapısının en küçük birimi merkez atomu Si olan SiO_4 ve Al olan AlO_4 dört yüzlüleridir. Bu dört yüzlülerin çeşitli tipteki şekilleri Şekil 2.5'da gösterilmiştir (Kalender, M. 2009).



Şekil 2.5 : Çeşitli formlarda SiO_4 ve AlO_4 şekilleri: a: küre modeli, b: dörtyüzlü model, c: iskelet dörtyüzlü model, d: uzay dizilişi modeli (Othmer, K. 1971).

Komşu grupların oksijen atomunu paylaşmasından dolayı SiO_4 grubu elektriksel olarak nötrdür (silisyum iyonu +4 değerliklidir). Buna karşılık AlO_4 grubu alüminyumun +3 değerlikli olmasından ötürü -1 değerlikli olur. Bu negatif yük zeolit yapısında belirli noktalara yerleşmiş pozitif yüklü metal iyonlarından karşılanır. Bu metal iyon yüklerinin sayısı negatif yüklü alüminat gruplarının sayısına eşit olmak zorundadır (Ponec vd., 1974). Zeolitlerin gözenek boyutları kristal yapılarına ve bir dereceye kadar da içerdikleri katyonlara bağlıdır. Çoğu zeolitte kristal yapı Si.O.Al atomlarının meydana getirdiği halkalarla bağlanmış gözeneklerden oluşur. Bu halkaların oluşturduğu açıklık pencere olarak adlandırılır ve pencere boyutu halkalardaki atom sayısıyla orantılıdır. Endüstriyel önemi olan zeolitlerde pencereler 8- 10 ya da 12 elemanlı halkalardan meydana gelir. Bu pencerelerin boyutları sırasıyla 5, 6 ve 7 A° civarındadır. 4 ya da 6 halkalı pencerelerden oluşan yapılar adsorplama bakımından pek önem taşımazlar. Çünkü 6 elemanlı bir pencerenin boyutu yaklaşık 2,5 A° kadardır ve ancak çok küçük moleküller (örneğin su) bu pencerelerden geçebilir (Ruthven, 1984). Zeolitler, moleküler elek adını bu özelliğinden almıştır. Bazı zeolitlerin boşluk sistemleri, pencerelerle birbirine bağlanmış gözenekler yerine bir kanallar sistemi olarak daha iyi tanımlanabilir.

Zeolitler doğada mineral halinde bulundukları gibi laboratuvar şartlarında yapay olarak da sentezlenebilmektedir. Zeolitlerin gözenek çapları iyon değiştirme yöntemiyle ayarlanabilmektedir. Gözenek çapı ayarlama işlemi zeolit yapısında bulunan katyonların temas haline getirilen çözeltilerdeki iyonlar ile yer değiştirmesi sağlanarak gerçekleştirilir. Örneğin 5A zeolitinin 5 A° olan gözenek çapı sodyum iyonu değişimi ile 4 A° e indirilebilir.

Zeolitlerde pencere çapları zeolitin ve içerdiği katyonun türüne bağlı olarak 3-13 A° arasında değişir. Bu boyutlar birçok sıvı ve gaz molekülünün büyüklükleri ile benzer düzeydedir. Zeolitlerin mikro gözenekleri sentez edildiklerinde kristal suyu ile dolu

durumdadır. Zeolitler ısıtıldıklarında bu su buharlaşarak yapıdan uzaklaşır ve bu olay diğer bazı sulu minerallerde olduğu gibi kristal yapının bozulmasına neden olmaz. Buharlaştırılan suyun kristal yapısında bıraktığı boşluklar, bu boşluklara sığabilecek büyüklükteki gaz veya sıvı molekülleri ile doldurulabilir.

2.5.5 Aktif karbon

Aktif karbon yüksek karbon içerikli ham materyallerin karbonizasyon ve daha sonra da aktivasyon işlemleri sonucu elde edilen ve birçok kirleticinin uzaklaştırılmasında kullanılan kimyasal bir üründür.

Aktif karbon üretimi sırasında, kullanılan ham madde havasız ortamda piroliz edilir ve karbon içermeyen bileşiklerin çok büyük bir kısmı gaz halinde uzaklaştırılır. Böylece karbonize olmuş yarı mamul ürün oluşur ve bu ürün iki yolla aktifleştirilir. Birinci aktifleştirme işlemi gazların kullanıldığı fiziksel aktivasyon işlemidir. Fiziksel aktivasyon en çok su buharı ve karbondioksit ile 700-1100°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilir. Fiziksel aktivasyon esasen karbonize olmuş üründeki temel mikro kristaller ile kısmen bozulmuş mikro kristaller arasındaki boşluklarda birikmiş halde bulunan katranın uzaklaştırılması işlemidir. Karbonizasyon öncesinde ham materyale genelde $ZnCl_2$, K_2SO_4 gibi kimyasalların ilave edilmesi karbonizasyon esnasında katran oluşumunu engeller. Böylece karbonizasyondan sonra ilave bir aktifleştirmeye gerek kalmaz. Bu tür aktifleştirme prosesi kimyasal aktivasyon olarak bilinir.

Aktif karbon yapı olarak mikro kristallerden oluşur. Mikro kristaller iki boyuttaki grafit yapısına çok benzeyen altıgen yapıda ve aralarında 3,35 A° mesafe bulunan çeşitli paralel düzlemsel plakaları andırır. Grafittekinden farklı olarak aktif karbonda düzlemsel tabakalar kendilerinin üst üste sıralandığı dik eksende farklı açılarda yer alır. Böylece plakalar daha düzensiz bir şekilde üst üste sıralanır ve amorf bir yapı ortaya çıkar. Mikro kristallerin çapı bir karbon altıgen genişliğinin yaklaşık olarak dokuz katı kadardır. Mikro kristallerin karşılıklı yönelimleri tamamen rastgeledir.

Bireysel mikro kristallerin arasında kalan bölgelerde oluşan boşluklar "gözenek" olarak adlandırılır. Gözeneklerin büyük bir çoğunluğu uygun üretim prosesiyle oluşur ve bu gözenekler sayesinde aktif karbonun iç yüzey alanı dış yüzey alanına (geometrik yüzey) göre çok daha fazladır.

Aktif karbonda bulunan gözenekler üç sınıfta toplanabilir: mikro, mezo ve makro gözenekler. Mikro gözenekler 18-20 A°'den daha küçük etkin yarıçapa sahip olan gözeneklerdir. Farklı tip aktif karbonlarda birim alan başına mikro gözenek hacmi 0,15-0,5 cm^3/g arasında değişir ve mikro gözeneklerin yüzey alanı genellikle toplam yüzey alanının minimum %95'i kadardır. Etkin gözenek yarıçapı yaklaşık olarak 20-1000 A° arasında değişen kapiler kondenzasyonun gerçekleştiği gözenek tipi mezo gözeneklerdir. Mezo gözeneklerin hacmi genellikle 0,02-0,10 cm^3/g ve yüzey alanları ise toplam yüzey alanının %5'inden daha küçüktür. Bununla birlikte çok özel şartlar oluşturularak üretilen aktif karbonlarda mezo gözeneklerin hacmi 0,3-0,85 cm^3/g ve yüzey alanı ise 200 m^2/g olabilir. Son olarak makro gözenekler ise kapiler kondenzasyonun meydana gelemeyeceği kadar büyüktür (>1000 A°') etkin yarıçapa sahiptir. Makro gözeneklerin etkin yarıçapı genel olarak 5000-20000 A° arasında ve yüzey alanı ise 0,5-2 m^2/g arasında değişir. Adsorbent olarak kullanılan bir aktif karbonda bu üç gözenek tipi (mikro, mezo ve makro) bir arada bulunur. Bu nedenle aktif karbon üç dağılımlı yapıya sahiptir (Ponec vd., 1974). Tipik bir aktif karbon örneği için fiziksel özellikler Çizelge 2.6'de verilmiştir (Ruthven, 1984).

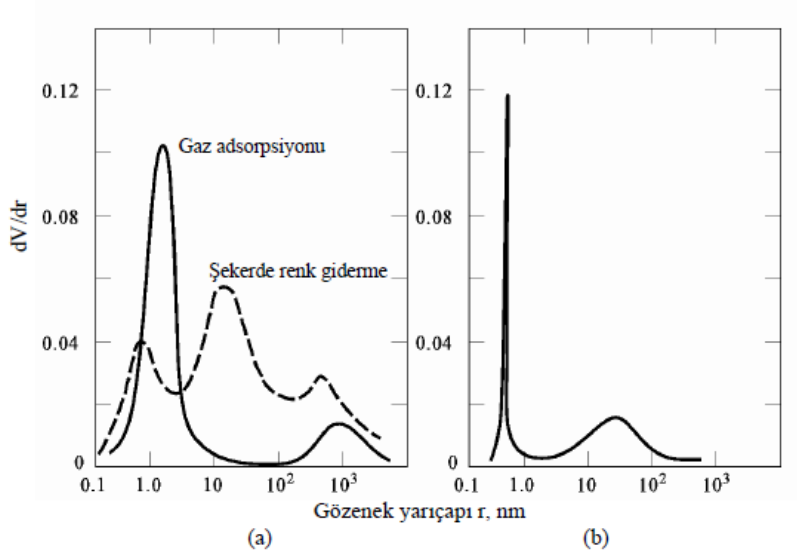
Çizelge 2.6 : Aktif karbonun fiziksel özellikleri ve gözenek boyutu

	Mikro Gözenekler	**Mezo Gözenekler**	**Makro Gözenekler**
Gözenek Hacmi V_g (cm^3/g)	0,15-0,5	0,02-0,1	0,2-0,5
Yüzey Alanı S_g (m^2/g)	100-1000	10-100	0,5-2
Partikül Yoğunluğu (g/cm^3)	-	0,6-0,9	-
Porozite (ε_p)	-	0,4-0,6	-

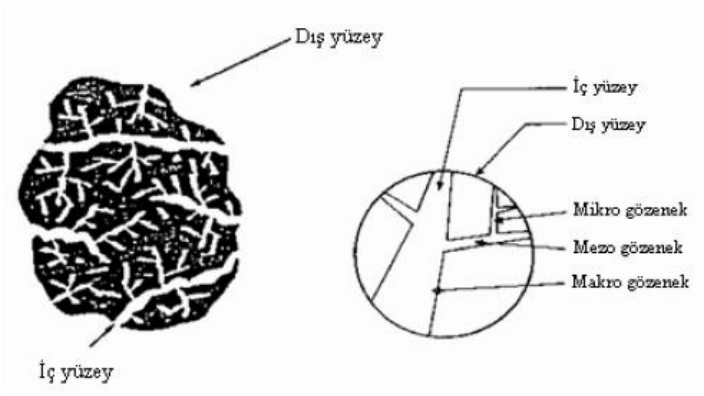
Aktif karbonun tipik bir gözenek dağılımı Şekil 2.6'te gösterilmiştir. Şekil 2.6a'da görülen iki farklı gözenek boyut dağılımından düz çizgi ile çizilen eğri kesikli çizgi ile çizilenden daha çok mikro gözeneğe sahiptir. Bu durum aktif karbonun uygulama alanında farklı şekillerde kullanılmasına yol açar. Örneğin mikro gözeneği fazla olan aktif karbon gaz ayırma işlemlerinde kullanılırken mezo gözeneği fazla olan aktif

karbon şeker endüstrisinde renk giderilmesinde kullanılmaktadır. Aktif karbonun gözenek yapısı Şekil 2.7'deki gibidir.

Adsorplanan bileşen molekülleri aktif karbonun geniş gözenek dağılımından dolayı küçük boyutlu gözeneklere rahatlıkla ulaşabilir. Çoğu aktif karbonun ortalama mikro gözenek yarıçapı 8 A° civarındadır ve bu değer birçok adsorplanan bileşen molekülleri için sterik engel oluşturmayacak kadar büyüktür. Bu sebeple, geleneksel yöntemlerle üretilen aktif karbonlar farklı molekül boyutlarına sahip bileşenlerin adsorpsiyonu için seçicilik özelliğine sahip değildir (Ponec vd., 1974). Aktif karbonun sahip olduğu bu sınırlama daha sonraları yapılan araştırmalarla giderilmeye çalışılmıştır. Sonuçta geliştirilen yeni birtakım aktivasyon işlemleriyle daha dar aralıkta mikro gözeneğe sahip aktif karbon üretimi başarılmıştır. Böylece elde edilen bu yeni ürün aktif karbon, aktivasyon işlemiyle kazandırılan özelliğinden ötürü moleküler elek olarak isimlendirilmiştir.



Şekil 2.6 : Aktif karbona (a) ve karbon moleküler eleğe (b) ait gözenek boyutlarının dağılımı (Döşemen Y.,2009).



Şekil 2.7 : Aktif karbonun gözenek yapısına ait bir görsel (Döşemen Y.,2009).

Karbon moleküler eleğinin tipik bir gözenek boyut dağılımı eğrisi Şekil 2.6b'de gösterilmiştir.

Aktif karbon ile polar veya polarize olan bileşiklerin adsorpsiyonu artar. Bu artışa, aktif karbon üzerinde yapısından kaynaklanan aktif bölgeler neden olur. Aktif karbon yüzeyindeki bu tür aktif bölgeler daha çok adsorplanan bileşende özellikle hidrojen ve oksijen gibi hetero atomların bulunmasından oluşur. Bu durumda van der Waals kuvvetleri güçlüdür ve hidrojen köprü bağları daha rahat kurulabilir. Bu özelliğinden dolayı aktif karbon organofiliktir. Genel olarak aktif karbonun su buharı adsorplama kapasitesi oldukça düşüktür. Bu özelliği ile de aktif karbon hidrofobik bir karaktere sahiptir.

Aktif karbonlar, 4 farklı türde bulunabilirler:

I. Toz aktif karbon

100 m ve daha küçük tane boyutuna sahip olan aktif karbon türüdür. Yarıçapları ortalama 15-25 μm aralığında değişmektedir. Bu tip aktif karbonlar geniş yüzey alanına sahiptirler ve difüzyon mesafeleri diğer aktif karbon türlerine göre oldukça kısadır. Genel olarak çözelti fazı adsorpsiyonlar için tercih edilirler. Toz aktif karbonlar genellikle tıbbi amaçlar için ve renk giderme çalışmaları için kullanılırlar.

II. Granül aktif karbon

Toz türündeki aktif karbonlara göre daha iri tanecik yapısına sahip ancak daha küçük dış yüzeye sahiptir. Genellikle gaz ve sıvı fazdaki maddelerin adsorpsiyonlarında kullanılmaktadırlar. Difüzyon hızları yüksektir. Granüler türdeki aktif karbonlar, su arıtımı çalışmalarında ve renk giderme çalışmalarında kullanılırlar.

III. Küre şeklinde aktif karbon

Nafta çözücüsü ile oluşturulan gözenekli yapı sayesinde adsorpsiyon işleminde kullanılan küre şekilli aktif karbonlar, ağırlıkça %30 oksijen gazı içeren oksidasyon gazlarıyla beraber 373-673 ^{o}K aralığındaki bir sıcaklığa ısıtılmaktadır. Okside olan bu küreler daha sonra amonyak ile işleme tabi tutulur ve aktivasyon için, CO_2 veya buharla işleme alınırlar. Bu tür aktif karbonların, mekanik dayanıklılığı yüksek olmakla birlikte SO_2 ve NO_2 adsorplama kapasiteleri oldukça yüksektir.

IV. Pellet aktif karbon

Bu tür aktif karbonlar basınç yardımıyla sıkıştırılmışlardır ve ortalama çap boyutları 0,8-5 mm aralığındadır. Şekli silindiri andırmaktadır. Düşük basınç altında mekanik dayanıklılığı yüksek olan pellet aktif karbonlar, içeriğindeki toz yoğunluğunun düşük olmasından dolayı önemli gaz fazı çalışmalarında kullanılmaktadır.

2.5.5.1 Aktif karbon rejenerasyonu

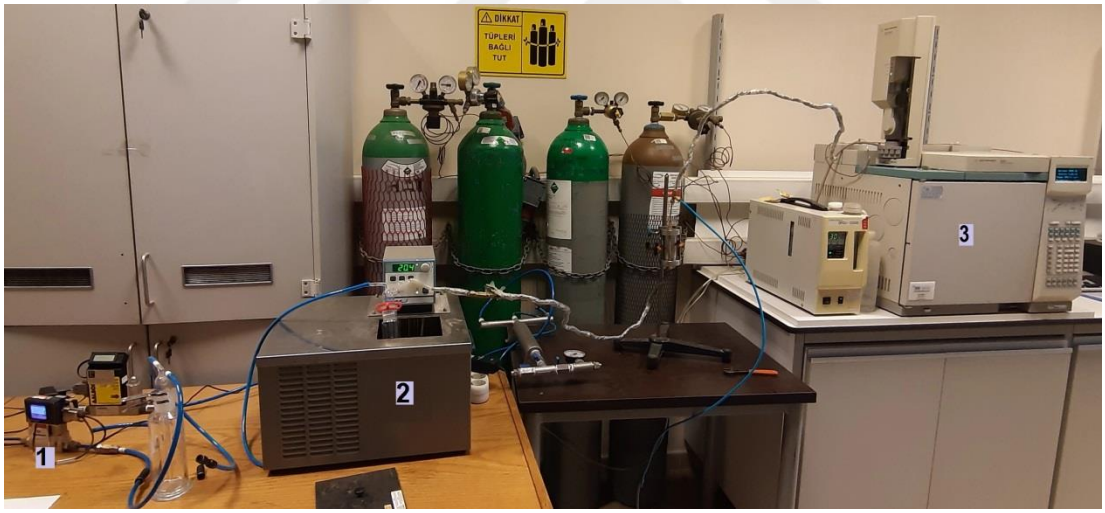
Aktif karbonlar, belirli bir adsorpsiyon sayısı sonunda kullanım kapasitelerini doldururlar ve bu durumda adsorpsiyon işlevini yerine getiremezler. Aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesini tekrar arttırmak ve kullanılabilir hale getirebilmek için çeşitli rejenerasyon işlemleri gerçekleştirilir.

Rejenerasyon işlemi genel olarak bir maddenin tekrar kullanılabilir hale dönüştürülmesi anlamına gelmektedir. Rejenerasyon, sıcaklık artış (termal) metoduyla, biyorejenerasyon metoduyla ve kimyasal metodlarla yapılabilir (Yuen ve Hameed 2009). Aktif karbon rejenerasyonu için en çok kullanılan yöntemler sırasıyla, termal desorpsiyon yöntemi, kimyasal yöntem ve ısıl reaktivasyon yöntemidir. Termal rejenerasyon, adsorbentin karbonizasyon olasılığına ve yüksek sıcaklıkta gözenek yapısının tahrip olma ihtimaline rağmen basitliği ve kolay işleyişi nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır (Naoto Takahash v.d., 2016). Bütün rejenerasyon yöntemlerinin temel amacı adsorpsiyon sırasında yapıya bağlanmış olan moleküllerin, gözeneklerden temizlenerek aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesini arttırmaktır (Menendez-Diaz ve Martin-Gullon, 2006).

3. MATERYAL VE METOT

3.1 Deney Sisteminin Özellikleri

Bu tez çalışması için gerçekleştirilen deneylerde değişken kolon yöntemi uygulanmış ve bu yönteme bağlı olarak da dolgu yataklı kolon kullanılmış, deney düzeneği de bu yönteme göre oluşturulmuştur. Oluşturulan deney düzeneğinin görüntüsü Şekil 3.1'de verilmiştir Aktif karbon ve silika jel adsorpsiyon deneylerinin gerçekleştiği düzenekte kütle akış ölçer cihazı, su banyosu, gaz kromatografi cihazı (GC), gaz yıkama şişesi, adsorbentin yerleştirildiği yukarı akışlı dolgulu adsorpsiyon kolonu ve iki çeşit adsorbent madde (aktif karbon ve silika jel) kullanılmıştır.



Şekil 3.1 : Deney düzeneği görünümü. 1: Kütle Akış Ölçer Cihazı (MFM), 2:Su Banyosu, 3:Gaz Kromatografi Cihazı (GC).

1. Kütle Akış Ölçer Cihazı (MFM): Debi ölçümü, proses parametrelerinden biri olan gaz akışının kontrol edilmesindeki en önemli adımlardan bir tanesidir. Deneyde kullanılan kütle akış ölçer cihazı (MFM), yıkama şişesi içerisine gönderilen havanın hızını istenilen seviyede tutmak için kullanılmıştır.

Yıkama şişesi içerisine MFM ile sabit hızlarda gönderilen hava sayesinde, sıvı fazda olan toluen ve ksilen, gaz fazına geçerek adsorpsiyon için hazır hale getirilmiştir.

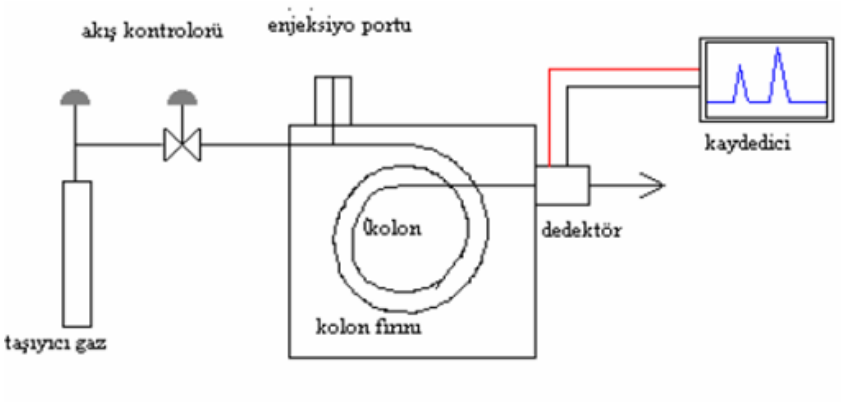
2. Su Banyosu: Deney düzeneğinin temel cihazlarından biri olan su banyosu, içerisinde bulunan UOB'lerin istenilen sıcaklıkta tutulmasını sağlamaktadır. Bu deneyde de yine, yıkama şişesi içerisine konulmuş olan sıvı fazdaki kirleticinin deney için gerekli olan sıcaklıklarda tutulması için kullanılmıştır. Su banyosunun bir görüntüsü Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2 : Deney düzeneğindeki su banyosu ve yıkama şişesi görüntüsü.

3. Gaz Kromatografi Cihazı (GC): Bu cihaz, bir bileşenin sabit bir faz üzerinde, hareketli bir çözücü yardımıyla, bileşenlerine ayrılmasında kullanılır. Sabit ve hareketli olmak üzere iki ayrı fazdan oluşmaktadır. Sabit faz katı ve sıvı maddelerden oluşabilirken, hareketli faz ise sıvı ve gaz maddelerden oluşabilir. Ayırımı yapılmak istenen karışım, hareketli faz sistemi ile sabit faz üzerinden geçirilir ve karışım içerisindeki bileşikler sabit fazdaki geçiş hızları ve zamanları sayesinde birbirlerinden ayrılırlar.

Cihazın şematik olarak görünümü Şekil 3.3'deki gibidir:



Şekil 3.3 : Gaz kromatografi cihazının şematik olarak görünümü (Çelik, G., 2019).

GC cihazı dört ana kısımdan oluşmaktadır. Bunlar; taşıyıcı gaz, maddelerin sistem içerisine verildiği enjeksiyon ünitesi, taşıyıcı gazın ve ayrımı istenen bileşiğin ayrımının gerçekleştiği kolon, ve pik izlemelerinin ve metot ayarlamalarının yapıldığı bilgisayar sistemidir. Otomatik enjektörlü çalışma prensibine sahip GC'lerde split ve splitless modda enjeksiyon yapılabilir. Yapılacak olan çalışma ve cihaz içerisine verilecek olan numune özelliklerine göre GC ile beraber çalışan çeşitli dedektörler de kullanılabilir.

Bu tez çalışmasında kullanılan GC cihazı Agilent markasının 6890N modelidir. Kolon boyutları 30 M×53 µM×0,5 µM'dir ve dedektör tipi alev iyonizasyon (FID) dedektörüdür. Metodda kullanılan sıcaklıklar ise şu şekildedir; inlet sıcaklığı, 100°C, fırın sıcaklığı 110°C, Aux sıcaklığı 160°C ve dedektör sıcaklığı 250°C'dir.

Deneyler sırasında cihaz splitless modda kullanılmıştır.

4. Yıkama Şişesi: Yıkama şişeleri, sıvı fazdaki maddelerin içerisinden gazların geçmesini sağlayan şişelerdir. Cam maddeden yapılırlar. Gazlarla sıvıların reaksiyona girmesinde, gazların yıkama şişesi içine konmuş sıvılarda tutulmasında ve istenilen sıvıların gaz fazına geçirilmesinde kullanılmaktadırlar. Bu tez çalışması için yapılan deneylerde yıkama şişesi, sıvı fazdaki kirleticinin gaz fazına geçirilmesinde kullanılmıştır. Yıkama şişesi içerisine konulan sıvı fazdaki toluen ve ksilen, akış ölçerden geçirilen sabit hızdaki hava ile doygunluğa eriştikten sonra gaz fazına geçmiştir. Gaz fazına geçen toluen ve ksilen kolona verilerek kolon içerisindeki aktif karbon ile adsorpsiyon işleminin gerçekleştirilmesi sağlanmıştır.

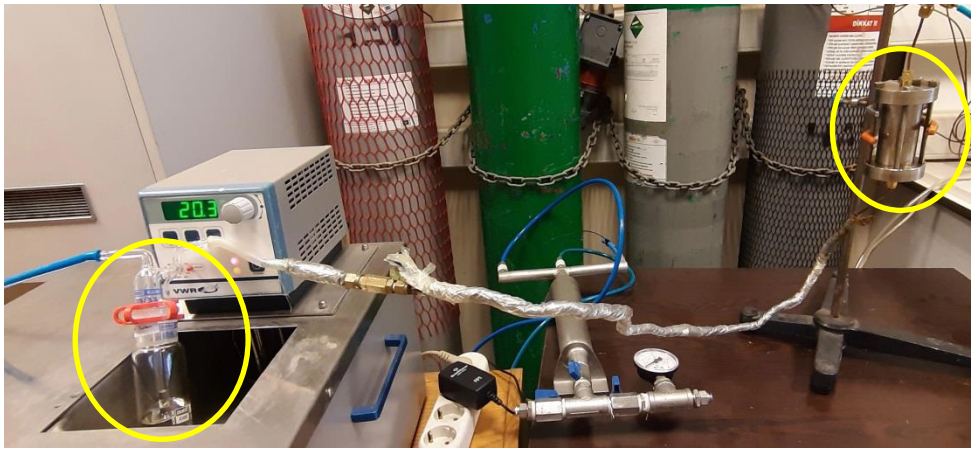
5. Adsorpsiyon Kolonu: Adsorpsiyon işleminin gerçekleştirildiği, adsorbentin yerleştirildiği kolon, yüksek sıcaklıklara dayanıklı çelik bir kolondur. 3 cm iç çap

boyutuna ve 12 cm yükseklik boyutuna sahiptir. Silindir şekline sahip kolonda alt ve üst kısımlarda kapak görevi gören tablalar bulunmaktadır. Kolonun görüntüsü Şekil 3.4'te, kolon içerisine yerleştirilmiş olan aktif karbonun görüntüsü ise Şekil 3.6'da gösterildiği gibidir.



Şekil 3.4 : Aktif karbon ve silika jel ile doldurulan çelik kolonun görüntüsü.

Adsorbent için yatak görevi gören kolon içerisine her adsorpsiyon deneyi için yaklaşık olarak 28 g aktif karbon ve 40,03 g silika jel yerleştirilmiştir. Kolonun deney düzeneğindeki yeri Şekil 3.5'te gösterildiği gibidir.



Şekil 3.5 : Deney düzeneğinde kolonun yeri.

6. Aktif karbon ve silika jel: Deney çalışmaları sırasında kullanılan aktif karbon, granüler yapıdadır.

Deneyde kullanılan aktif karbonun özellikleri Çizelge 3.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1 : Aktif karbonun özellikleri.

Özellikler	Yaklaşık Değer
Renk	Siyah
Tanecik Şekli	Granüler Yapı
Partikül Boyut Aralığı (mm)	3.7
Yoğunluk (g/cc)	0.43 (min)
Nem İçeriği (%)	0,0-2,0



Şekil 3.6 : Deneyde kullanılan aktif karbon görüntüsü.

Aktif karbon ile karşılaştırılmak amacıyla silika jel deneyleri de gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde kullanılan silika jelin özellikleri Çizelge 3.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2 : Silika jelin özellikleri.

Özellikler	Yaklaşık Değer
Renk	Şeffaf camsı beyaz
Tanecik Şekli	Kırık
Partikül Boyut Aralığı (mm)	1,68-2
Dökme Yoğunluğu (g/ml)	0,70-0,80
Adsorpsiyon Kapasitesi (%) (%80 Rölatif Nem, 25°C)	>33

Çizelge 3.3 (devam) : Silika jelin özellikleri.

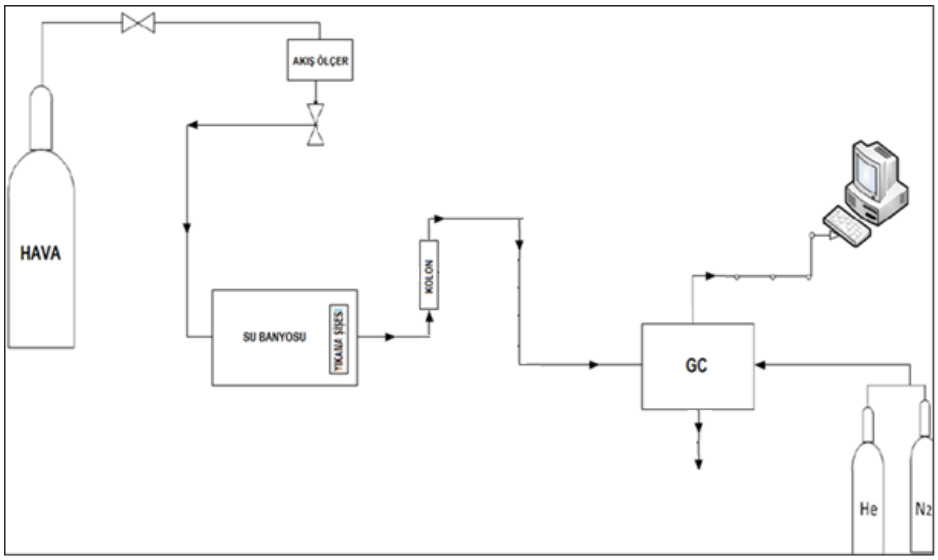
Özellikler	Yaklaşık Değer
Özgül Direnç (ohm.cm)	$1x10^3$
Nem İçeriği (%)	0,0-3,0
BET Yüzey Alanı (m^2/g)	640,1
Gözenek Hacmi (cm^3/g)	0,365
Yatak Yüksekliği (cm)	8

3.2 Deneylerin Yapılışı

Deneye ilk olarak yukarı akışlı dolgulu kolonun paketlenmesiyle başlanmıştır. İlk olarak aktif karbon, neminden arındırılması için etüvde 105 ^{0}C'de yaklaşık 15 dk boyunca tutulmuş ve tartımı yapıldıktan sonra temiz kolon içerisine, kolonun tamamını kaplayacak şekilde doldurulmuştur. Daha sonra, vidalar yardımıyla alt ve üst tabakaları tutturulan kolonun, adsorpsiyon öncesi ağırlığının saptanabilmesi için tartımı yapılmıştır. Tartımı yapılan kolona, UOB akışının sağlanması için yoğuşmayı önlemek adına bakır malzemeden yapılmış borularla bağlantı yapılmış ve kolon deney için hazır hale getirilmiştir.

Deneyde kullanılan bir diğer dolgu malzemesi de silika jeldir. Silika jel kolay nem tutması nedeniyle çalışmadan hemen önce 105 ^{0}C'lik etüv içerisinde, yaklaşık 30 dk bekletilmiştir. Sonrasında aktif karbon ile aynı paketleme yöntemi kullanılarak paketlenip kullanıma hazır hale getirilmiştir.

Kolonun deney sistemine yerleştirilmesi ve gerekli sızdırmazlık şartlarının sağlanmasının ardından, deneylere başlanmış, Şekil 3.7'de görüldüğü gibi, kütle akış ölçer cihazı ile sabit hızlarda sisteme beslenen hava, toluenin bulunduğu yıkama şişesine gönderilmiştir.



Şekil 3.7 : Deney sisteminin şematik görünümü.

Yıkama şişesi, içerisindeki sıvı fazdaki kirleticinin sıcaklığının, istenilen seviyelerde tutulabilmesi için su banyosu içerisine yerleştirilmiştir. Yıkama şişesi içerisinde doygunluğa ulaşan sıvı fazdaki kirletici (toluen ve ksilen), buhar fazına geçerek, deney öncesi hazırlanmış olan dolgulu çelik kolona gönderilmiştir. Kolonun alt kısmına bağlanan bakır boru sayesinde kolon içerisine alınan kirletici, orada bulunan malzeme tarafından adsorbe edilmeye başlamıştır. Kolonun üst kısmına bağlanan bakır boru ile, kolonda tutulamayan kirletici miktarı, online olarak konsantrasyon izlemesinin yapıldığı GC'de izlenmiştir. GC'de, kolon çıkışındaki konsantrasyon ölçümleri saat başı analiz edilmiştir ve giriş konsantrasyonunun çıkış konsantrasyonuna eşit olduğu noktada deney tamamlanmıştır.

Deneyler üç farklı sıcaklık (5,10 ve 20°C) ve üç farklı akış hızında (0,5, 0,75 ve 1 L/dk) gerçekleştirilmiş ve bu parametrelere bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin nasıl değiştiği gözlemlenmiştir. Çalışmada ayrıca termal desorpsiyon yöntemi uygulanmıştır. Desorpsiyon çalışmasında 5 adet adsorpsiyon çalışması ve 4 adet (her adsorpsiyon sonrası 1 desorpsiyon çalışması olacak şekilde) desoprsiyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Desorpsiyon deneyleri, yüksek sıcaklıklara çıkabilen fırın içerisine yerleştirilen kolonun, sabit hız ve basınçtaki hava hattına bağlanarak işleme tabi tutulmasıyla gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon öncesinde ve sonrasında tartılan kolon, desorpsiyon sırasında ve sonrasında tekrar tartılmış, kütle cinsinden desorplanan kirletici miktarı belirlenmiştir. Ayrıca desorpsiyon sırasında saat başı

tartılan kolon, deney başındaki kütlesine ulaşana kadar desorpsiyona devam edilmiş, belirli bir sürenin sonunda kütle azalışı olmadığı durumda desorpsiyon sonlandırılmıştır.

3.3 Adsorpsiyon Kapasitesinin Hesaplanması

Adsorpsiyon kapasitesi

Bu bölümde, yapılan deneyler sonucunda aktif karbonun adsorplama kapasiteleri hesaplanmıştır. Her bir deney için hesaplanmış olan adsorpsiyon kapasiteleri Çizelge 3.3'de verilmiş olup, deneyle ilgili yorumların yer aldığı kısımda karşılaştırılmaları yapılmıştır.

Adsorpsiyon kapasitesinin hesaplanmasında kullanılan formül aşağıdaki gibidir:

Adsorpsiyon kapasitesi:

$$qe = \frac{(C - C_o)V}{m} \qquad [2]$$

qe = Adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi (mg/g, mol/g)

Co = Adsorbatın(adsorplanan maddenin) başlangıç konsantrasyonu (µg/m³, mg/L)

Ce = Adsorbatın (adsorplanan maddenin) denge anındaki (adsorplanmadan kalan) konsantrasyonu (µg/m³, mol/L)

V = Çözelti hacmi (m³, L)

m = adsorbentin ağırlığı (g)

Çizelge 3.4 : Deney parametreleri ve adsorpsiyon kapasitesi karşılaştırılması.

UOB Türü	Adsorbent	Sıcaklık (°C)	Akış (L/dk)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg toluen/g (AC/Silika jel))
Ksilen	AC	20	0,75	360
Toluen	AC	20	0,75	320
Toluen	AC	10	0,75	310
Toluen	AC	20	0,5	300
Toluen	AC	5	0,75	300
Toluen	AC	20	1	260
Toluen	Silika Jel	20	0,75	225

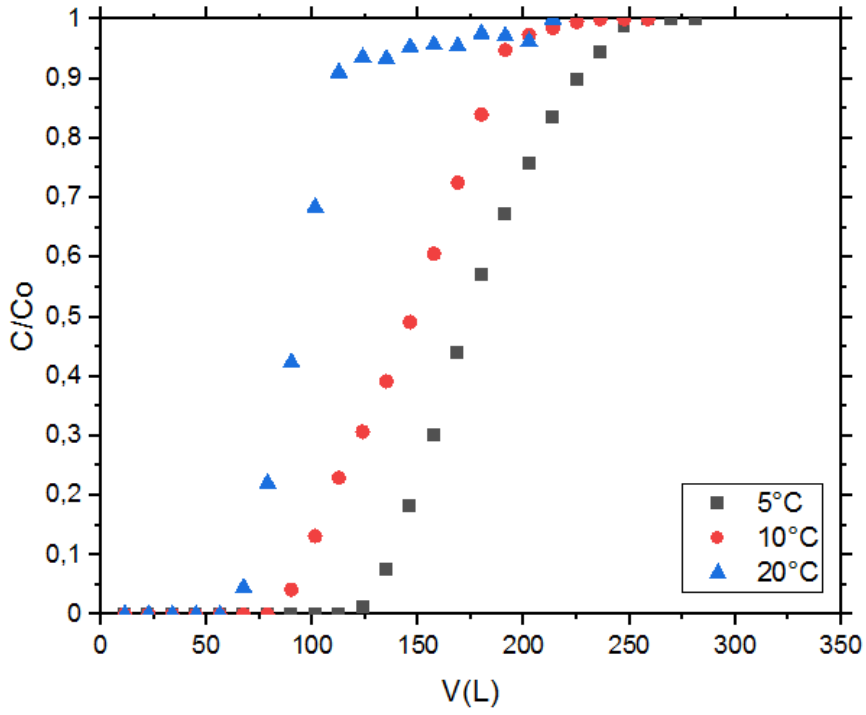
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Toluenin Aktif Karbon ile Adsorpsiyonu

Toluen adsorpsiyonunun çeşitli sıcaklık ve hızlardaki değişimlerini karşılaştırabilmek adına çalışma farklı parametreler ile tekrarlanmıştır.

4.1.1 Sıcaklık değişiminin adsorpsiyon kapasitesine etkisi

Toluen adsorpsiyonunun sıcaklıkla olan ilişkisini belirleyebilmek için 5,10 ve 20°C sıcaklıklarda kolon işletilmiştir. Yapılan bu sıcaklık değişikliklerinin dışında, akış hızı sabit tutulmuş ve 750 ml/dk olarak ayarlanmıştır. Farklı sıcaklıklardaki çıkış konsantrasyonlarının, giriş konsantrasyonlarına oranının (C/C_0) hacme (V) göre grafiği Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1 : Sıcaklık değişiminin toluen adsorpsiyonuna etkisi (Akış hızı: 0,75L/dk).

Giriş konsantrasyonu sıcaklığa bağlı olarak değişmekle beraber toluenin adsorbent dolu kolondan çıkmaya başladığı hacim değeri 25 L olmuştur ve akış 25 L'yi gösterdiğinde toluen GC'de ölçülmeye başlanmıştır.

Çizelge 4.1'de de görüldüğü gibi toluenin kütle bazında en çok adsorplandığı sıcaklık değeri 20°C olarak belirlenmiştir. Farklı sıcaklıklarda farklı değerlerin bulunmasının nedeni, toluenin buhar basıncının sıcaklıkla beraber değişmesinden kaynaklanmaktadır. Buhar basıncının ve sıcaklığın değişmesiyle beraber toluenin konsantrasyonu da değişmektedir.

Çizelge 4.1 : Farklı sıcaklık değerlerinde adsorplanan toluen miktarları.

Sıcaklık (°C)	Adsorplanan Toluen Miktarı (g)	AC Başına Adsorplanan Toluen Miktarı (mg toluen/g AC)
5	8,48	300
10	9,01	310
20	9,17	320

5°C, 10°C ve 20°C için toluenin teorik konsantrasyonları sırasıyla; $4{,}9\times10^{7}$ µg/m³, $6{,}4\times10^{7}$ µg/m³ ve $1{,}05\times10^{8}$ µg/m³'dür. Sıcaklık azaldıkça litre başına sisteme giren toluen miktarı da azalmış, dolayısıyla sistemin doyma noktasına ulaşması düşük sıcaklık değerlerine bağlı olarak ortaya çıkan düşük toluen konsantrasyonlarında daha fazla zaman gerektirmiştir. Mohana, N. ve diğ, (2009)'nın Toluen ile yaptığı çalışmada 3 adet farklı toluen konsantrasyonunun aktif karbon ile adsorpsiyonu karşılaştırılmıştır. Kullanılan toluen konsantrasyonları sırası ile 5×10^{6}, 1×10^{7} ve $1{,}5\times10^{7}$ µg/m³'tür. Yapılan bu çalışma sonrasında, en düşük konsantrasyonda, giderme yüzdesinin 5×10^{6} µg/m³'te gerçekleştiği ve 3 saat sonunda % 90 olduğu belirlenmiştir. Bu da düşük konsantrasyonda aktif karbonun çok yavaş doymuş olduğunun bir göstergesi olarak gösterilmiştir.

Yüksek toluen konsantrasyonunun olduğu 20°C sıcaklığında, toluenin konsantrasyonuna bağlı olarak, kütle akış hızında artış olmuş ve adsorbent gözeneklerine daha kısa süre içerisinde daha fazla toluen dolmuştur.

Park ve diğ, (2007), toluen konsantrasyonlarının adsorpsiyona olan etkisini belirlemek amacıyla çeşitli çalışmalar yapmışlardır. Aktif karbon ile yapılan bu çalışmalarda toluen konsantrasyonunu (28740-48250 ppm) aralığında tutulmuştur.

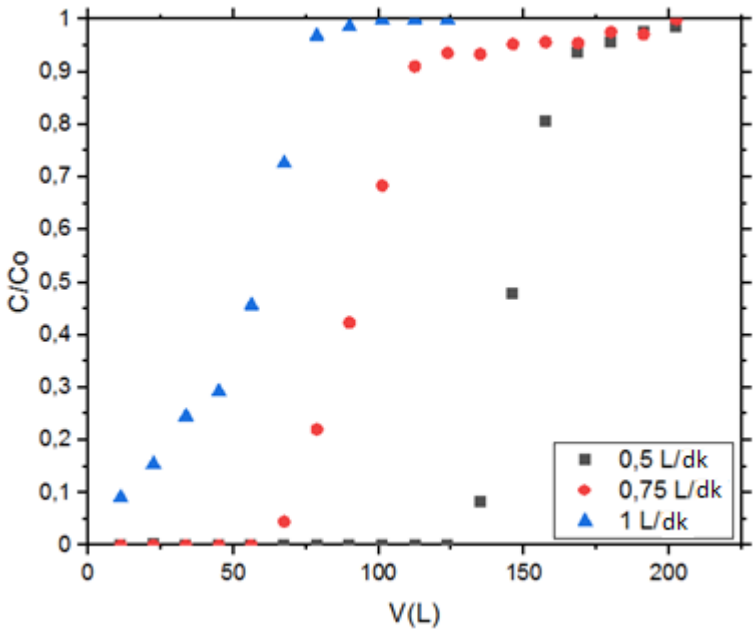
Deneyler sonucunda, aktif karbon adsorbentinin, yüksek konsantrasyonlarda daha hızlı doygunluk noktasına ulaştığı gözlemlenmiştir.

Aynı şekilde, 2011 yılında yapılan bir çalışmada, aktif karbonların farklı sıcaklıklarda, dolayısıyla farklı konsantrasyondaki (7000/11500 ppm) toluen adsorplama kapasiteleri incelenmiştir (Gupta ve diğ, 2011). Gerçekleştirilen deneyler ışığında, akış içerisindeki litre başına düşen toluen miktarının artmasıyla beraber kolon çıkışındaki toluen miktarının da arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, sisteme verilen konsantrasyonun azalmasıyla beraber, aktif karbon gözeneklerine dolan adsorbent miktarı da azalmış, buna bağlı olarak da aktif karbonun doygunluk halinde gelmesi daha uzun sürede gerçekleşmiştir.

İç ortam havasında bulunan kirleticiler genel olarak 20-25°C sıcaklığa maruz kalmaktadır bu nedenle yapılan çeşitli çalışmalarda da toluen adsorpsiyonunun yapılabileceği en uygun sıcaklık değeri 20°C olarak belirtilmiştir. ve 20°C'nin oda sıcaklığına yakın olması, boru hatlarında oluşabilecek yoğuşmaları en aza indirmiştir. Hem bu nedenden dolayı hem de adsorpsiyon kapasitesinin en yüksek olduğu sıcaklık olarak belirlenmesinin ardından, yapılacak olan diğer çalışmalar için, bu sıcaklığın kullanılmasına karar verilmiştir.

4.1.2 Gaz akış hızının adsorpsiyon kapasitesine etkisi

Sıcaklık deneylerinin karşılaştırılmasının ardından, bulunan 20°C ile diğer deneylere devam edilmiştir. Akış hızının toluen adsorpsiyonuna olan etkisini değerlendirmek için aktif karbon doldurulmuş kolon, aynı konsantrasyon ve sıcaklıkta 3 farklı akış hızına tabi tutularak hangi sürelerde doyma noktasına ulaştığı gözlenmiştir. Şekil 4.2'de adsorpsiyonun gaz akış hızlarına göre değişimi gösterilmiştir.



Şekil 4.2 : Gaz akış hızının toluen adsorpsiyonuna olan etkisi (Sıcaklık: 20°C).

0,5 L/dk akış hızıyla gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyinde, kolonun doyma noktasına ulaşması diğer akış hızlarına göre daha geç olmuştur. GC'de ölçülen çıkış konsantrasyonlarının yükselmesi yaklaşık olarak; 0,5 L/dk için 150. dakikada, 0,75 L/dk için 95. dakika ve 1 L/dk için, akış hızının yüksek olmasından dolayı 15. dakikadan itibaren gerçekleşmiştir.

Şekil 4.2'de de görüldüğü üzere deney çalışmaları sonucunda doygunluğa en hızlı ulaşılan akış hızı 1 L/dk olarak bulunmuştur. Aktif karbon tarafında tutulan toluen kütleleri ise; 0,5,0,75 ve 1 L/dk için sırasıyla; 8,50 g (300 mg toluen/g AC), 9,17 g (320 mg toluen/g AC) ve 7,49 g (260 mg toluen/g AC) olarak bulunmuştur**.**

Şekil 4.2'de görüldüğü gibi elde edilmesi gereken, teorik "S" şekli de denilen kırılma eğrisi, orta seviyedeki akış hızında daha net ortaya çıkmaktadır. Yüksek akış hızlarında ise bu kırılma eğrisi, net olarak oluşamamıştır. Bu, aktif karbonun çok çabuk bir şekilde doyurulduğunun bir göstergesidir. Bunun nedeni olarak da, daha yüksek akış hızlarında, belirli bir zamanda adsorpsiyon bölgeleri için daha fazla molekülün rekabet etmesi ve dolayısıyla yatağın daha erken doyması olarak gösterilmektedir (Mohana, N. ve diğ, 2009).

Düşük akış hızlarında toluenin aktif karbon gözeneklerine temas etmesi ve sonrasında gözenek içlerinde tutulması için gerekli olan zaman daha yüksek hızlarla karşılaştırıldığında daha fazladır. Bunun nedeni yüksek akış hızında, aktif karbon

gözeneklerine, dakika başına daha fazla toluen girmesi ve bu toluenlerin biraz da olsa yüzey gözeneklerini tıkaması ve buna bağlı olarak da iç gözeneklere çok fazla toluen girememesidir. İç gözeneklere toluen girememesi, adsorbentin doygunluk değerine ulaşmasını hızlandırmaktadır. Düşük akış hızlarında ise aktif karbon gözeneklerine dakika başına tutulan toluen miktarı azdır ve adsorbent, doygunluk değerine daha geç ulaşır. Bu nedenle kolondan çıkışları ve GC'de ölçülmeleri de daha geç olmaktadır.

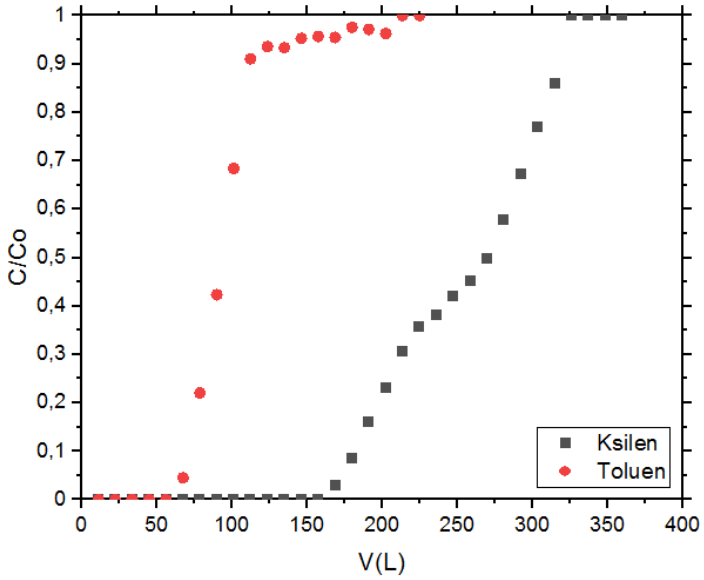
2007 yılında yapılan bir adsorpsiyon çalışmasında, farklı akış hızlarının aktif karbon adsorpsiyonuna olan etkileri incelenmiş, akış hızının artmasına bağlı olarak aktif karbonların adsorplama özelliklerinin azaldığı gözlemlenmiştir (Park ve diğ, 2007). Çalışmada bu durumun nedeni olarak, aktif karbon ile toluenin birbirleriyle olan temas sürelerinin daha kısa olması gösterilmiş ve bu durumun birim zaman başına adsorbe edilen toluen miktarının da düşmesine neden olduğu belirlenmiştir.

Lee vd. (2006) yine adsorbent olarak aktif karbon kullanmış ve çeşitli değişkenlerin toluen adsorpsiyonuna olan etkilerini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada akış hızı kontrolü ile toluen in aktif karbona olan temas süresi belirlenmiş ve bu durumun adsorpsiyon kapasitesine olan etkileri araştırılmıştır. Yapılan çalışma sonucuna göre, aktif karbonun toluen ile temas süresinin uzun olduğu yani düşük akış hızlarında başlangıç verimlerinin yüksek olduğu ancak, kapalı kolon sistemlerinde bu verimin deney sonlarına doğru düştüğü gözlemlenmiştir. Bu düşüşün nedeni olarak da, aktif karbon gözeneklerinin yüksek akış hızlarında daha hızlı bir şekilde tıkandığı ve daha fazla adsorplama yapılmasına izin vermediği gösterilmiştir.

J., Lemus ve diğ, (2012) Dmac kirleticisi ile 3 farklı akış hızında (100 Nml/min, 60 Nml/min ve 40 Nml/min), adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirmiş ve yapılan bu çalışmalarda aktif karbona yapılan Dmac adsorpsiyonunun doyma kapasitesinin akış hızıyla beraber arttığı gözlemlenmiştir. Bu anlamda deney sonucunda akış hızının belirli bir değerinin üstünde tutulmasının adsorplama kapasitesini arttırdığı belirtilmiştir. Ancak çok yüksek akış hızlarında arıtım yüzdesinde ani düşüşler gözlemlenmiştir. Akış hızıyla beraber adsorpsiyon miktarı da azalmaya başlamıştır. Bunun nedeni olarak daha yüksek akış hızlarında zaten adsorbe edilmiş olan kirletici moleküllerinin desorbe olmaları ve böylece besleme akışı ile taşınmaları ihtimali gösterilmiştir. Bu tez çalışmasında da en yüksek akış değeri 1 L/dk olsa da en çok adsorplama kapasitesine sahip akış değeri 0,75 L/dk olarak bulunmuştur.

4.1.3 Toluen ve ksilenin adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

İç ortam havasında bulunan UOB'lerden bir diğeri de ksilendir. Ksilenin aktif karbon içerisindeki adsorplanma kapasitesi deneyler sonucunda hesaplanarak toluen ile kıyaslanmıştır. Şekil 4.3'de bu kıyaslama gösterilmektedir.



Şekil 4.3 : Toluen ve ksilen adsorpsiyonlarının karşılaştırılması (Sıcaklık: 20°C Akış Hızı: 0,75L/dk).

Şekil 4.3'de gösterildiği üzere ksilenin adsorplanma hızı toluenden daha yavaştır. 0,75 L/dk hızla 20°C'de gerçekleştirilen deneylerde GC için ayarlanmış olan değerler de sabit tutulmuştur, ksilenin moleküler ağırlığının yüksek olması ve kaynama noktasının yüksek ve buhar basıncının düşük olması adsorplanmanın daha yavaş olmasına neden olmuştur.

Bölüm 4.1'de hesaplanmış olan konsantrasyon toluen ve ksilen için sırasıyla; $1{,}05\times10^{8}$ µg/m³ ve $5{,}2\times10^{7}$ µg/m³ değerlerindedir. Her iki kirleticinin de aynı sıcaklıkta farklı buhar basınçlarına sahip olması konsantrasyonlarını etkilemiş ve birim akış başına sisteme verilen kirletici miktarları farklılık göstermiştir. 20°C'lik deney ortamında ksilenin konsantrasyonu toluene göre daha az olduğu için sisteme giren toluen miktarı daha fazla olmuş, buna bağlı olarak da aktif karbon gözeneklerinin ksilen ile dolup, doyma noktasına ulaşması daha fazla vakit almıştır. Toluen deneyinde kolon kapasitesi 200 L'de dolmuşken, ksilen için bu hacimde kolon kapasitesi daha başlangıç seviyesindedir.

Toluen için aktif karbonun adsorplama kapasitesi 320 mg toluen/g AC, ksilen için adsorpsiyon kapasitesi 360 mg ksilen/g AC olarak hesaplanmıştır. Bu farkın nedeni iki kirletici arasındaki konsantrasyon farkının yanı sıra, ksilenin kaynama noktasının toluenden daha yüksek olmasıdır.

Wang S., ve diğ, (2014)'nın yapmış olduğu benzer bir çalışmada dikolorometan ve 2-butan kirleticileri için adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmada bu iki kirleticinin aynı sıcaklık ve akış hızında, geliştirilmiş olan polimer bir madde içerisine adsorplanması sağlanmıştır. Yapılan çalışma sonucunda 2-butan'ın daha çok adsorplandığı tespit edilmiştir. Bunun nedeni olarak da 2-butanın, diklorometandan daha güçlü polariteye sahip olmasından kaynaklandığı belirlenmiştir.

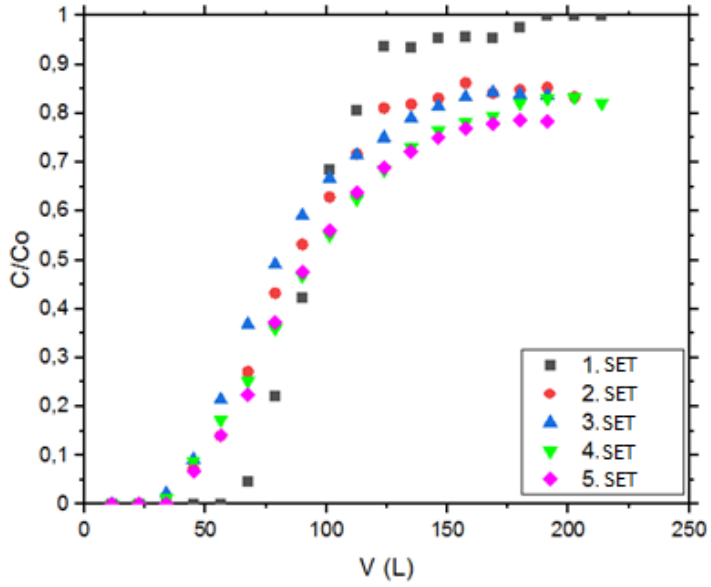
Bu tez çalışmasında kullanılan toluen ve ksilen maddelerinin polar özellikleri karşılaştırıldığında kaynama noktası düşük olan toluen, ksilene göre daha uçucudur. Bu uçuculuk nedeniyle toluen, ksilene göre polar kuvveti daha düşük bir maddedir. Literatürde yer alan bilgilerle paralel olarak polaritesi daha yüksek olan ksilen daha fazla miktarda adsorplanmıştır.

Bu çalışmada yapılan tüm deneyler sabit GC değerlerinde yapılmıştır ve GC değerlerindeki fırın değeri toluenin kaynama noktası olan 110°C'ye yakın olan 100°C değerinde tutulmuştur. Ancak ksilenin kaynama noktası 138'dir ve ksilen özelinde bir çalışma yapılması hedefleniyor ise GC'nin fırın sıcaklığının ksilene göre ayarlanması, deney süresi açısından daha faydalı olacaktır.

4.2 Toluenin Aktif Karbondan Desorpsiyonu

Yapılan bu tez çalışmasında aktif karbonun desorpsiyonunu sağlamak amacıyla termal desorpsiyon yöntemi kullanılmıştır. İlk olarak daha önce kullanılmamış aktif karbon ile adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiş, sonrasında 170-200 °C'de desorpsiyon işlemi yapılmıştır. Desorpsiyon sonrasında kolon içerisindeki aktif karbon değiştirilmeden, tekrar adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu döngü 5. adsorpsiyon yapıldıktan sonra sonlandırılmıştır. Çalışma sonuçları Şekil 4.4'te gösterildiği gibidir. Tüm adsorpsiyon çalışmaları 20 °C'de ve 750 ml/dk'de gerçekleştirilmiş olup, adsorpsiyon için gerekli bütün değerler sabit tutulmuştur.

Kolona doldurulan 28,2 gram aktif karbon 5. set tamamlanana kadar kolondan hiç çıkarılmamıştır.



Şekil 4.4 : Desorpsiyon ve adsorpsiyon setlerinin karşılaştırılması (Sıcaklık: 20°C Akış Hızı: 0,75L/dk).

Şekil 4.4'de de görüldüğü üzere ilk adsorpsiyon deneyinde kullanılan temiz aktif karbonun 50 L hacminde kırılma anı gözlenirken, desorpsiyon-adsorpsiyon döngüsünün son adımı olan 5. set deneyinde bu değer 27-30 L aralığında çıkmıştır ve yüksek sıcaklıklarda gözeneklerin bozunmasından dolayı, C/C_0 değeri 1 olmamış, giriş ve çıkış konsantrasyonları birbirlerine eşit oldukları doygun noktaya ulaşamamıştır. Bunun nedeni desorpsiyon işlemi sırasında ısının yüzey gözeneklerini temizlemesine rağmen, daha küçük yapıda olan mikro gözeneklere ulaşıp, bu gözenekleri tam olarak temizleyememesinden kaynaklanmaktadır. Her bir set için hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2 : Deney setlerinin adsorpsiyon kapasiteleri.

Set Adı	Adsorpsiyon Kapasitesi
1. SET	320 (mg toluen/g AC)
2. SET	300 (mg toluen/g AC)
3. SET	290 (mg toluen/g AC)
4. SET	260 (mg toluen/g AC)
5. SET	250 (mg toluen/g AC)

Aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi her desorpsiyon işlemi sonrası ortalama %3 ila %10'luk bir düşüş meydana gelmektedir. Yapılan bu çalışmada bu adsorpsiyon kapasitesi düşüşleri de net olarak görülmektedir.

J., Lemus ve diğ,'nin 2012 yılında gerçekleştirdiği çalışmada ise aktif karbonun adsorplama kapasitesinin 4. döngünün sonunda da sabit kaldığı gözlemlenmiştir. Yapılan bu çalışmada diklorometan (DCM) kirleticisi 100 ml/dk hızla aktif karbon dolu sisteme gönderilmiş ve adsorplanması sağlanmıştır. Adsorpsiyon aşamasından sonra elektrikle ısınan, dikey kuvars tüp içerisine yerleştirilen aktif karbonun 1100° C'ye kadar ısıtılması sağlanmıştır. Sonrasında bu döngü 4 kez tamamlanmıştır.

DCM'nin tamamen desorpsiyonu sağlanmış ve birbirini izleyen dört desorpsiyon döngüsünden sonra adsorpsiyon kapasitesinin neredeyse sabit kaldığı tespit edilmiştir.

Literatürdeki bu deneyle kıyaslandığında, bu tez çalışmasındaki desorpsiyon sonuçlarının farklı bulunmasının belki de en önemli nedeni desoprsiyon için kullanılan sıcaklık değerleridir.

J., Lemus ve diğ, (2012)'nin yaptığı çalışmada desorpsiyon için kullanılan sıcaklık 1100° C iken, bu tez için kullanılan en yüksek sıcaklık değeri 200° C'dir. Desorpsiyon çalışmalarında kullanılabilecek maksimum sıcaklığın ne olacağı, kullanılacak olan adsorbente bağlıdır. Adsorbentin yüksek sıcaklığa dayanıklı olması, mikro ve mezo gözenek yapısının yüksek sıcaklıkla beraber bozulmaması gerekmektedir. Dolayısıyla kullanılan aktif karbonun fiziksel ve kimyasal özelliklerinin farklı olması, desorpsiyon için farklı sıcaklıklar kullanılmasına ve yapılan bu deney çalışması ve literatür çalışmasında farklı sonuçlar bulunmasına yol açmıştır.

4.3 Toluenin Silika Jel ile Adsorpsiyonu

Son yirmi yılda yeni adsorbent malzemelerinin geliştirilmesinde bir patlama görülmesine rağmen, aktif karbon hala gaz akımı işleme için kullanılan en büyük ticari adsorbenttir. Sanayi proseslerinde kullanılan bir adsorbentin temel gereksinimleri, yeterli adsorptif kapasite, yüksek adsorpsiyon oranı ve güçlü hidrofobikliktir (Doua B., ve diğ, 2011). Aktif karbon bu yönleriyle sanayi proseslerinde kolay kullanım rahatlığı, mükemmel adsorpsiyon kapasitesi ve düşük

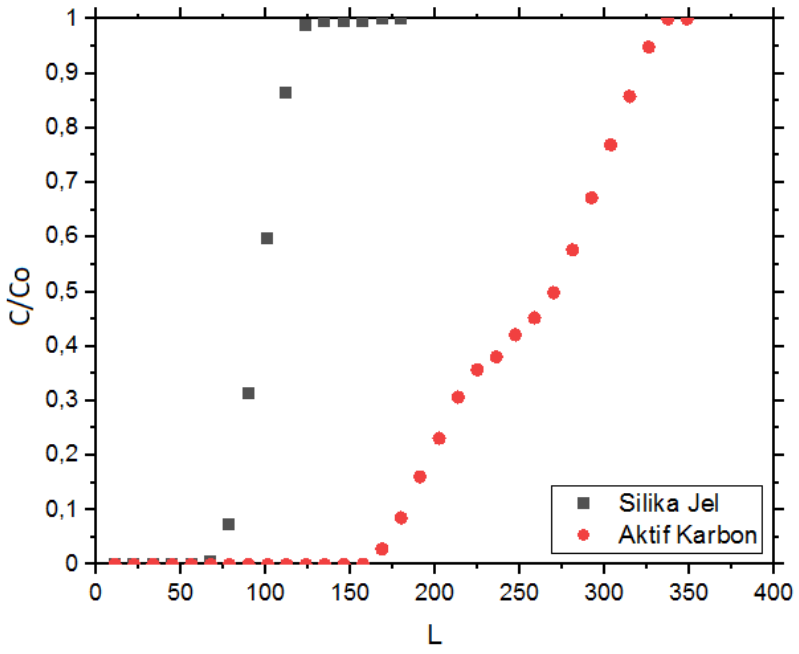
maliyet sağlasa da, sahada kullanım açısından yangın riski, gözenek engelleme ve higroskopiklik gibi bazı dezavantajlara da sahiptir (Wang S., ve diğ, 2014).

Bu dezavantajlar çoğu kullanıcıyı ve araştırmacıyı yeni malzemeler denemeye teşvik etmiş ve hidrofobik zeolit maddeler ve silika gibi alternatif adsorbanlar, VOC'lerin kontrolünde kullanılmaya başlanmıştır.

Aktif karbondan sonra rahat kullanılabilirliği açısından en çok tercih edilen bir diğer adsorbent de silika jeldir. Silika jeller, geniş gözenek hacmi, yüksek yüzey alanı, dar gözenek boyutu dağılımı, açık gözenek yapısı ve güvenilir desorpsiyon performansı gibi pozitif özellikleriyle dikkat çekmişlerdir.

Yapılan bu çalışmada silika jel ve aktif karbonun aynı kirletici ve aynı dış şartlar altında adsorplama kapasiteleri karşılaştırılmıştır.

Toluenin aktif karbon deneyinde elde edilen optimum koşullar (20 °C'de ve 750 ml/dk akış değerleri) kullanılmış ve Şekil 4.5'deki sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 4.5 : İki farklı adsorbentin adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması.
(Sıcaklık: 20°C Akış Hızı: 0,75L/dk)

Şekil 4.5'de görüldüğü üzere, silika jelin kırılma noktası yaklaşık olarak 70-80 L'de iken, aktif karbon için bu değer 140-150 L aralığındadır. Silika jel dolu kolon doyum noktasına hemen ulaştığı için gözeneklerin tamamen dolmadığı, dolayısıyla adsorpsiyon kapasitesinin daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Akış hızının aynı

olmasına rağmen aktif karbonun gözeneklerinin daha iyi toluen tuttuğu belirlenmiştir. Tutulan toluen kütleleri silika jel ve aktif karbon için sırasıyla; 6,72 ve 10,25 gramdır. Adsorpsiyon kapasiteleri ise aktif karbon ve silika jel için sırasıyla; 320 mg toluen/g AC ve 255 mg toluen/g silika olarak hesaplanmıştır.

Silika jel, aktif karbon gibi çok gözenekli bir yapıya sahip değildir. Aktif karbonun iç kısımlarında bulunan mikro gözenekler, silika jel içerisinde daha azdır ve silika jelin makro gözeneklerinde tutulan toluenler iç gözeneklere iletilememektedir. Mikro gözenekler (<2 nm) tarafından uygulanan ciddi difüzyon kısıtlamaları, büyük VOC moleküllerini adsorbe etme yeteneğini engelleme eğilimindedir ve bu sorun, makro gözeneklerin tıkanmasına yol açmaktadır (Doua B. ve diğ, 2011). Toluen silika jelin yüzey alanına tutunmuş ancak bu da yeterli adsorplamayı sağlayamamıştır.

5. GENEL DEĞERLENDİRME

Yapılan adsorpsiyon kapasitesi deneylerinde üç ayrı sıcaklık çalışılmıştır. Çalışılan sıcaklıklardan 5°C ve 10°C'de toluenin kolondan çıkması daha kısa hacimlerde gerçekleşirken 20°C'de daha geç olmuştur. Deneylerde aktif karbon tarafından tutulan toluen kütlelerine baktığımızda da 5°C ve 20°C arasında 0,69 gramlık bir farkın olduğu gözlemlenmiştir. Bunun nedeni 5°C gibi düşük sıcaklıklarda toluenin akış ile beraber tam olarak buhar fazına dönememiş olması ve aktif karbon gözeneklerine tutunamamasından kaynaklanmıştır. Aktif karbon gözeneklerine tutunamayan toluen, kolonu daha erken terk etmiştir ve bu, aktif karbonun kapasitesinin 5°C'de yapılmış olan deneylerde daha erken dolduğunu göstermiştir. Genel olarak yüksek sıcaklık değerlerinde kirletici konsantrasyonu da artmaktadır. Yüksek konsantrasyonlarda çok katmanlı adsorpsiyon gerçekleştiği belirlenmiştir. Adsorbent üzerinde bulunan ana katmanlar ve ara katmanlar arasında daha fazla etkileşim olduğu belirlenmiştir. Konsantrasyon belirli bir eşik değerinin üzerine çıktığında kirletici molekülleri birbirlerine yapışarak dallanma ve adsorbente tutulma olasılıklarını arttırmış olurlar, böylece adsorpsiyon kesintisiz olarak devam etmiş olur ve daha fazla kirletici adsorbente hapsolur.

Gaz akış hızının değiştirildiği deneylerde ise düşük hızlarda gerçekleşen adsorpsiyon çalışmalarında gaz ve katı adsorbent arasındaki dengenin sağlanması için gereken zaman, diğer akışlara göre daha fazla olmuştur. Saha uygulamalarına adsorpsiyonun daha hızlı ve daha kolay gerçekleşmesi büyük önem teşkil etmektedir. Bu nedenle kırılma eğrisinin düşük akış hızlarında daha geç olması aktif karbonun sahadaki uygulamaları açısından yetersiz kalabilmektedir. Ancak çok yüksek akış hızlarına çıkıldığında ise kirletici ve adsorbent arasındaki temas süresinde azalmalar meydana gelir. Ortalama akış hızında adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olduğu sonucu bulunmuştur.

İki ayrı kirletici için (toluen ve ksilen) gerçekleştirilen çalışmalarda, deney öncesi hesaplanmış olan konsantrasyon değerlerinden de görüldüğü üzere iki adsorbentin karşılaştırılması yapıldığında toluenin konsantrasyon değerinin daha yüksek olduğunu görülmüştür. Konsantrasyon değerinin daha yüksek olması birim hacim

başına daha fazla toluenin sisteme giriş yaptığını göstermektedir. Sisteme daha fazla toluenin girmesi, sistemde bulunan aktif karbon gözeneklerinin daha hızlı bir şekilde dolmasını sağlamış ve bu durum da aktif karbonun, tuttuğu kirletici miktarları farklılık göstermiştir. Aynı deney şartlarında yapılan deneyler sonucunda ksilenin daha fazla tutulmasının iki temel nedeni olduğu bulunmuştur; polarite ve kaynama noktası değeri. Bu iki nedenin birbiriyle bağlantı olduğu tespit edilmiştir. Adsorplama sırasında daha polar olan, dolayısıyla yüksek kaynama noktasına sahip olan ksilen, düşük kaynama noktasına ve polariteye sahip olan toluene göre, birim başına daha fazla miktarda tutulmuştur.

Ksilenin deney süresi toluene göre daha uzun sürmüştür. Deney sonuçlarının daha iyi gözlemlenebilmesi adına çalışmalarda ksilen kullanımı daha uygun olarak değerlendirilebilir ancak, deney süresinin daha fazla olması nedeniyle, sahada gerçekleştirilecek çalışmalar için toluenin kullanılması daha uygulanabilir olacaktır.

Toluenin aktif karbondan desorpsiyonunda ise, yapılan 5 adsorpsiyon, 4 termal desorpsiyon deneyi sonucunda, aktif karbonun adsorplama kapasitesinde gözle görülür bir düşüş belirlenmiştir. Desorpsiyon sırasında gözeneklerin tam olarak temizlenememesinden dolayı, aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi her rejenerasyon işlemi sonrası %5 ila 10'luk düşüş yaşanmıştır. Yapılan bu çalışmada da adsorpsiyon kapasitesi düşüşleri net olarak görülmektedir.

Desorpsiyon sırasında, aktif karbonun tamamen eski haline getirilememesi endüstriyel uygulamalarda da beklenen bir durumdur. Genellikle deney ortamlarında küçük ölçekli desorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilirken verimli sonuçlar elde edilse de, yapılan bu tez çalışmasında gerçekleştirilen deney sonuçları, gerçek koşullar altında yapılan desorpsiyon sonuçlarını yansıtmaktadır.

Silika jel ile aktif karbonun karşılaştırıldığı çalışmada, silika jelin adsorpsiyon süresi daha az çıkmıştır. Ancak yapılan çalışma sonucunda tutulan toluen miktarları karşılaştırıldığında aktif karbonun tuttuğu toluen miktarı daha fazla olmuştur. Silika jel gözeneklerine dolan nem adsorpsiyon kapasitesini büyük bir ölçüde azaltmaktadır.

Yapılan çalışmalar sonucunda toluen adsorpsiyonu için belirlenen en iyi değerler; 20°C sıcaklık, 0,75 L/dk gaz akış hızı ve adsorbent olarak da aktif karbonun kullanılması daha uygundur.

KAYNAKLAR

Acar, Z. (2016). *Investigation of the adsorption of textile dyes by surface-modified sugar beet pulp adsorbent in a continuous packed bed column system*. (Yüksek Lisans Tezi) Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Alptekin, O. & Çelebi, G. (2015). Toz partiküllerin iç mekan hava kalitesi üzerindeki etkilerinin incelenmesi, *Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 8 (1): 30-49.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), (1999). Toxicological Profile for Ethylbenzene (Update). Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), (2000). Toxicological Profile for Toluene. U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA**.**

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), (1995). Toxicological Profile for Xylenes (Update). Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Altanta, GA**.**

Asikainen, A., Carrer, P., Kephalopoulos, S., Fernandes, D., Wargocki, P., & Hanninen, O. (2016). Reducing burden of disease from residential indoor air exposures in Europe, *Environmental Health*, 15.

Asikainen, A., Hänninen, O. & Brelih, N. (2013). The proportion of residences in European countries with ventilation rates below the regulation based limit value, *Int. J. Vent.*, 12 (2): 129-134.

Agency for Toxic Substances and Registry (ATSDR), (1997). U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Service, Atlanta, GA.

Baek, S. O., Kim, Y. S., & Perry, R. (1997). Indoor air quality in homes, offices and restaurants in Korean urban areas—indoor/outdoor relationships, *Atmospheric Environment*, (31): 529-544.

Brown, S. K. (1999). Assessment of pollutant emissions from dry-process photocopiers, *Indoor Air*, (9): 259-67.

Bolourani, G. (2008). *Evaluation of gas phase air cleaners for ındoor enviromental applications.* (Master of Applied Science Thesis) Concordia University, Montreal, Canada.

Cheng, L., Fu, L., Angle, R. P., & Sandhu, H. S. (1997)**.** Seasonal variations of volatile organic compounds in Edmonton, Alberta, *Atmospheric Environment*, (31): 239-246.

Chiang, Y.C., Chiang, P.C., & Huang, C.P. (2001). Effects of Pore Structure and Temperature on VOC Adsorption on Activated Carbon, *Carbon*, (39): 523-534.

Coulson, J.M., & Richardson, J.F. (1991). *Chemical Engineering*, Vol. 2, Fourth edition, Pergamon, New York, 735-811.

Çelik, G. (2019). *Havada bulunan dimetilasetamid'in (DMAC) adsorpsiyonu, desorpsiyonu ve geri kazanımı*. (Yüksek Lisans Tezi). Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.

Çuhadar, Ç. (2005). *Production and characterization of activated carbon from hazelnut shell and hazelnut husk.* (Doktora Tezi) Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Deng, S., Sourirajan, A., & Matsuura, T. (1995). Study of Volatile Hydrocarbon Emission Control by an Aromatic Poly(ether imide) Membrane, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 4494-4500.

Dong, F., Lou, H., Kodama, A., Goto, M., & Hirose, T. (1999). A new concept in the design of pressure-swing adsorption processes for multicomponent gas mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.*, (38): 233-239.

Doua, B., Hua, Q., Li, J., Qiao, S., & Haoa, Z. (2011). Adsorption performance of VOCs in ordered mesoporous silicas with different pore structures and surface chemistry, *Journal of Hazardous Materials,* (186):1615-1624

Dölgen D., & Alpaslan M. N. (2002). Biyolojik filtre reaktörler (bfr) için dolgu malzemesi alternatifleri, *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen Ve Mühendislik Dergisi*, Cilt: 4 Sayı: 3,13-26

Döşemen., Y. (2009)**.** *Kestane kabuğundan aktif karbon üretimi*. (Yüksek Lisans Tezi) İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Environmental Protection Agency (1997). An Office Building Occupant's Guide to Indoor Air Quality. EPA, ABD. 1-5.

Esin T. (2004) İnsan Sağlığını Etkileyen İç Hava Kalitesinin Oluşumunda Yapı Malzemelerinin Rolü, *Yapı Dergisi*, (275): 99-103.

Gerçek, B. (2015) *Toluenin çeşitli ticari aktif karbon filtrelerle adsorpsiyonunun incelenmesi.* (Yüksek Lisans Tezi) İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Ghoshal, A.K., & Manjare, S.D. (2002). Selection of appropriate adsorption technique for recovery of VOCs: an analysis, *J. Loss Prevention*, (15): 413-421.

Gokhale, S., Kohajda, T., & Schlink, U. (2008). Source apportionment of human personal exposure to volatile organic compounds in homes, offices and outdoors by chemical mass balance and genetic algorithm receptor models, *Science of The Total Environment*, (407): 122-138.

Guo H, & Murray F. (2001). Characterization of total volatile organic compound emissions from paints, *Clean Product and Processes*, (3): 4-8.

Guo, H. & Murray, F., (2001). Determination of total volatile organic compound emissions from furniture polishes, *Clean Products and Processes*, (3): 42-48.

Gupta, K. N., Rao, N. J., & Agarwal, G. K. (2011). Adsorption of toluene on granular activated carbon, *International Journal of Chemical Engineer and Application*, (2): 310-313.

Kalafatoğlu, E., Örs, N., & Özdemir, S. (2000). Uçucu organik bileşiklerin (voc) teknolojik ve ekonomik açıdan optimum geri kazanılması ve/veya çevreye zararsız duruma getirilmesi, *Arıtım Dünyası*, (18): 37-50.

Kalender, M. (2009). *Gaz akımlarındaki uçucu organik bileşiklerin kuru sorbent enjeksiyon tekniği ile giderilmesi*. (Doktora Tezi) Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.

Karunarathne, H.D.S.S., & Amarasinghe, B.M.W.P.K. (2013). Fixed bed adsorption column studies for the removal of aqueous phenol from activated carbon prepared from sugarcane bagasse, *Energy Procedia*, (34): 83-90

Khan, F.I. & Ghoshal, A.K. (2000). Removal of volatile organic compounds from polluted air, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, (13): 527-545.

Lee, C. W., Dai, Y. T., Chien, C. H., & Hsu, D. J. (2006). Characteristics and health impacts of volatile organic compounds in photocopy centers, *Environ Res*, (100):139-49.

Lemus, J., Martin-Martinez, M., Palomar, J., Gomez-Sainero, L., Gilarranz, M., & Rodriguez, J. (2012). Removal of chlorinated organic volatile compounds by gas phase adsorption with activated carbon, *Chemical Engineering Journal*, (211):246-254

Lu, C., Lin, M., & Lin, J. (2001). Treatment of N, N-Dimethylacetamide waste gas by a trickle-bed air bio-filter, *Chemosphere*, (44): 173-180.

Mohana, N., Kannana, G.K., Upendraa, S., Subha, R., & Kumar, N.S. (2009), Breakthrough of toluene vapours in granular activated carbon filled packed bed reactor, *Journal of Hazardous Materials*, (168): 777-781.

Maroni, G., Ho, A.S., & Theodore, L. (1995). Genetic control of cadmium tolerance in Drosophila melanogaster. *Environmental Health Perspect*. 103(12): 1116

Othmer, K., Encyclopedia of chemical technology, 1971, 4 th. *Ed., Interscience Publishers John Wiley*, New York, Vol. 1, 251-290; Vol.5, 1-8; Vol. 16, 445-461.

Ottenger, S.P.P., & Oever, A.H.C. (1983). Kinetics of organic compound removal from waste gases with a biological filter, *Biotechnology and Bioengineering*, 12 (25): 3089-3102.

Owen, N., Sparling, P.B., Healy, G.N., Dunstan, D.W., & Matthews, **C.E.** (2010), Sedentary behavior: emerging evidence for a new health risk, *Mayo Clin. Proc.*, (85): 1138-1141.

Patel, H. (2019). Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review, *Applied Water Science*, (9) Article number: 45.

Pei, J., & Zhang, J.S. (2012). Determination of adsorption isoterm and diffusion coefficient of toluene on activated carbon at low concentrations, *Building and Enviroment*, (48): 66-76.

Ponec, V., Knor, Z., & Cerny, S. (1974). Adsorption on solids, *Butterworths*, London, 680p.

RSHM, **Refik Saydam Hıfzıssıha Merkezi Başkanlığı**, (2004). *Hava Kirliliğine Genel Bakış*, Çevre Sağlığı Araştırma Müdürlüğü, Ankara, 60.

Ruthven, D.M. (1984). Principles of Adsorption and Adsorption Processes, New York, pp.433,

Soysal. A., & Demiral, Y. (2007). Kapalı Ortam Hava Kirliliği, *Tsk Koruyucu Hekimlik Bülteni*, 6 (3): 221–226.

Takahashi, N., Ushikia, I., Hamabe, Y., Ota, M., Sato, Y., & Inomata, H. (2016). Measurement And Prediction Of Desorption Behavior Of Five Volatile Organic Compounds (Acetone, N-Hexane, Methanol, Toluene, And N-Decane) From Activated Carbon For Supercritical Carbon Dioxide Regeneration.

Wang, S., Zhang, L., Long,C., & Li, A. (2014). Enhanced adsorption and desorption of vocs vapor on novel micro-mesoporous polymeric adsorbents, *Journal of Colloid and Interface Science*, (428): 185-190.

Wargocki, P. (2013). The effects of ventilation in homes on health, *Int. J. Vent.*, 12 (2):101-118.

Weschler, C.J. (2009). Changes in indoor pollutants since the 1950s. *Atmospheric Environment - Fifty Years of Endeavour*, (43):153-169.

WHO (World Health Organization). (2005). Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide, *Summary of risk assessment*, WHO/SDE/PHE/OEH/06.02.

Yun, J.H., Choi, D.K., Moon, H. (2000). Benzene adsorption and hot purge regeneration in activated carbons beds, *Chem. Eng. Sci.*, (55): 5857-5872.

Zhang, J., & Smith, **K.** (2003). Indoor air pollution: a global health concern, *British Medical Bulletin*, (68): 209-225.

Url-1 <*https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/introduction-indoor-air-quality*>, erişim tarihi 04.03.2019.

Url-2 <*http://www.euro.who.int/document/E92645.pdf*>, erişim tarihi 05.03.2019

Url-3 <*http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/benzene.html*>, erişim tarihi 18.06.2019

Url-4 < *http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/toluene.html*>, erişim tarihi 18.06.2019

Url-5 <*http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/ethylben.html*>, erişim tarihi 18.06.2019

Url-6 <*http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/xylenes.html*>, erişim tarihi 18.06.2019

Url-7 <*https://sswm.info/factsheet/uasb-reactor*>, erişim tarihi 16.05.2020

Url-8 <*https://inovatifkimyadergisi.com/aktif-alumina*>, erişim tarihi 21.06.2020

ÖZ GEÇMİŞ



Ad-Soyad :Yağmur NAFİLE TAŞ

Doğum Tarihi ve Yeri : 08.04.1994, MERSİN

E-posta : yagmurnafile.33@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2016, İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü
- **Yüksek lisans** :2019, İstanbul Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Çevre Bilimleri, Mühendisliği ve Yönetimi

MESLEKİ DENEYİM:

- Zorunlu lisans stajları kapsamında Mersin Su ve Kanalizasyon İdaresinde ve Çevre ve Şehircilik Bakanlığında stajlarını gerçekleştirdi.
- 2017-2018 yılları arasında TÜBİTAK Projesi kapsamında İstanbul Teknik Üniversitesi NANO Teknoloji Laboratuvarlarında hava kirliliği üzerine çalıştı.