

**KOMPAKT POLİMERİK REAKTÖRLERLE
SO₂ ADSORPSİYONUNUN VE EŞ ZAMANLI
SÜLFONASYONUN İNCELENMESİ**

Fatma EKMEKYAPAR TORUN

**Doktora Tezi
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Prof. Dr. Avni ÇAKICI
2011
Her Hakkı Saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**KOMPAKT POLİMERİK REAKTÖRLERLE SO₂
ADSORPSİYONUNUN VE EŞ ZAMANLI SÜLFONASYONUN
İNCELENMESİ**

Fatma EKMEKYAPAR TORUN

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ERZURUM
2011**

Her Hakkı Saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

KOMPAKT POLİMERİK REAKTÖRLERLE SO₂ ADSORPSİYONUNUN VE EŞ ZAMANLI
SÜLFONASYONUN İNCELENMESİ

Prof. Dr. Avni ÇAKICI danışmanlığında, Fatma EKMEKYAPAR TORUN tarafından hazırlanan bu çalışma 16/05/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Doktora tezi olarak ~~oybirliği/oy çokluğu~~ ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Cumali KINACI

İmza :

Üye : Prof. Dr. Avni ÇAKICI

İmza :

Üye : Prof. Dr. Recep BONCUKCUOĞLU

İmza :

Üye : Doç. Dr. Erdem KOCADAĞISTAN

İmza :

Üye : Doç. Dr. Ensar OĞUZ

İmza :

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum
Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Ömer AKBULUT

Bu çalışma Tübitak MAG projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: 105Y296

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Doktora Tezi

KOMPAKT POLİMERİK REAKTÖRLERLE SO₂ ADSORPSİYONUNUN VE EŞ ZAMANLI SÜLFONASYONUN İNCELENMESİ

Fatma EKMEKYAPAR TORUN

Atatürk Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Avni ÇAKICI

Bu çalışmada kullanılan düşük yoğunluklu, mikroporoz polimerik köpük materyaller birbiriyle karışmayan iki fazın yüksek iç faz dağılımına sahip emülsiyonunun (HIPE) polimerleşmesiyle elde edilir. Polimerleşen sürekli faz stiren-divinil benzen-2-etil heksil akrilat kopolimeridir ve ürün hacminin %10'u kadar bir hacme sahiptir.

SO₂ giderme amacıyla disperse faz içersine H₂O₂ ilave edilerek sentezlenen materyaller potansiyel bir adsorbent olarak kullanılmışlardır. Sürekli adsorpsiyon deneyleri ile polimer materyallerin SO₂ adsorpsiyon kapasiteleri araştırılmıştır. Polimerin H₂O₂ içeriği, polimer boşluk hacmi, sıcaklık, başlangıç SO₂ konsantrasyonu ve SO₂ gazı akış hızı parametreleri incelenerek adsorpsiyon üzerine etkileri belirlenmiştir. Adsorpsiyon parametreleri ve polimer malzemenin özellikleri arasında bir optimizasyon yapılarak adsorpsiyon kapasitesi artırılmıştır. Adsorpsiyon sonucunda polimer malzemelerde oluşan kimyasal modifikasyon ile alternatif bir sülfonlama tekniği elde edilmiştir. Çeşitli fiziksel ve kimyasal analizler ile sülfonlanmış polimerlerin morfolojik ve kimyasal yapıları karakterize edilmiştir.

Sülfonasyon sonucunda elde edilen katyon değiştirici polimer reçinesinin sulu çözeltiden Pb⁺² uzaklaştırma kapasitesi incelenmiştir. Denge kapasitesi 0,3575 meq/g reçine olarak bulunmuştur.

2011, 155 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Kükürt dioksit giderimi, sülfonasyon, adsorpsiyon, poliHIPE, katyon değiştirici reçine, kurşun(II)

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

INVESTIGATION OF SO₂ ADSORPTION AND SIMULTANEOUS SULFONATION BY COMPACT POLYMERIC REACTORS

Fatma EKMEKYAPAR TORUN

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Avni ÇAKICI

The low density, microporous, polymeric foam materials which are used in this study are achieved by the polymerization of a high internal phase emulsion of two immiscible phases. The polymerized continuous phase is a copolymer of styrene-divinyl benzene-2-ethyl hexyl acrylate and its actual volume is %10 of the product's volume.

The materials, which are synthesized by adding H₂O₂ to dispersed phase in order to remove SO₂, are used as a potential adsorbent. The SO₂ adsorption capacity of the materials was searched by using continuous adsorption experiments. The content of H₂O₂ in polymer, pore volume of polymer, initial SO₂ concentration, temperature and flow rate of SO₂ gas were evaluated for determining the effects of these parameters on adsorption. Adsorption capacity was increased by optimizing the adsorption parameters and the properties of the polymeric materials. An alternative sulfonation technique was acquired through chemical modification which is formed on the polymer material as a result of adsorption. The morphological and chemical structures of sulfonated polymers were characterized by various physical and chemical analyses.

The capacity of the removal of Pb⁺² from aqueous solution of the cation exchanger polymer resin which was obtained after sulfonation was examined. The equilibrium capacity was found to be 0,3575 meq/g resin.

2011, 155 Pages

Keywords: Sulfur dioxide removal, sulfonation, adsorption, polyHIPE, cation exchanger resin, lead(II)

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmamın yürütülmesinde bilgi birikimi ve önerileri ile beni yönlendiren, göstermiş olduğu yakınlıkla destek olan değerli hocam ve danışmanım Sayın Prof. Dr. Avni ÇAKICI'ya teşekkürlerimi sunarım. Bu konuyu doktora tez çalışması olarak öneren ve deneysel planlamaya yardımcı olan hocam Sayın Prof. Dr. Bülent KESKİNLER'e teşekkür ederim.

Çalışmalarında özgün görüşleri ve tecrübeleri ile katkıları olan tez izleme komitesi üyeleri Sayın Prof. Dr. Recep BONCUKCUOĞLU'na ve Sayın Prof. Dr. Muhtar KOCAKERİM'e ayırdıkları zamanları ve yakın ilgileri için teşekkür ederim.

Bilgilerini ve değerli fikirlerini paylaşarak çalışmamın olgunlaşmasına yardımcı olan Sayın Yrd. Doç. Dr. Necla BARLIK'a tüm çalışma süresince gösterdiği sabır ve hoşgörü için teşekkür ederim.

Çalışmamaya yönelik derin bilgi birikimine sahip Mister Prof. Neil R. CAMERON'a sorularımı içtenlikle cevaplayarak gösterdiği ilgi için teşekkür ederim.

Çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen ve her konuda bana destek olan çok sevgili dostlarım Öğr. Gör. Aysun ALTİKAT'a, Arş. Gör. Yenal VANGÖLÜ'ne ve Arş. Gör. Feray BAKAN'a içtenlikle teşekkür ederim. Çalışmada yer alan ağır metal analizlerinin atomik absorpsiyon spektrofotometresinde yapılmasında ve malzeme karakterizasyonu konusunda yardımcı olan arkadaşlarım Arş. Gör. Eda KELEŞ'e ve Arş. Gör. Nesibe ORT'a göstermiş oldukları yakınlık için teşekkür ederim.

BAP-2008/139 numaralı ve MAG-105Y296 numaralı projeler ile maddi destek sağlayan Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırmaları Destekleme Birimi'ne ve Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na teşekkür ederim. Malzeme karakterizasyonu çalışmalarında analizleri yapan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu Marmara Araştırma Merkezi'ne, ayrıca destekleri ve gösterdikleri ilgileri için Çevre Mühendisliği Bölümü'nün tüm çalışanlarına teşekkür ederim.

Bu uzun çalışma sürecinde büyük özveri ve sabırla her an yanımda olan sevgili eşim Ferhat TORUN'a, yardımları ve ilgisiyle beni teşvik eden sevgili kardeşim Zeynep EKMEKYAPAR'a, hayatım boyunca hiç bir yardımı esirgmeden beni destekleyen, sevgilerinden güç aldığım sevgili anneme ve babama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Fatma EKMEKYAPAR TORUN
Mayıs 2011

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	9
2.1. Polimerler.....	9
2.2. Tarihsel Gelişimi.....	11
2.3. Polimer Moleküllerinin Sınıflandırılması ve Yapısı.....	12
2.3.1. Kaynaklarına göre sınıflandırılması.....	12
2.3.2. Zincir yapısına göre sınıflandırılması.....	13
2.3.3. İşlenme şekillerine (ısıya karşı gösterdikleri davranışa) göre sınıflandırılması.....	15
2.3.4. Fiziksel durumlarına göre sınıflandırılması.....	15
2.3.5. Mekanik özelliklerine göre sınıflandırılması.....	16
2.3.6. Sentez yöntemlerine göre sınıflandırılması.....	17
2.4. Polimerlerin Sentezi.....	17
2.4.1. Zincir (katılma) polimerizasyonu.....	17
2.4.2. Kondenzasyon (basamaklı) polimerizasyon.....	22
2.5. Polimerizasyon Teknikleri.....	23
2.5.1. Kütle (yığın) polimerizasyonu.....	24
2.5.2. Çözelti polimerizasyonu.....	24
2.5.3. Süspansiyon polimerizasyonu.....	25
2.5.4 Emülsiyon polimerizasyonu.....	26
2.6. Emülsiyonlar.....	27
2.6.1. Emülsiyonların bileşimi.....	29
2.6.2. Sürfaktanların seçimi.....	33

2.6.3. Hidrofil-lipofil dengesi.....	34
2.6.4. Emülsiyon hazırlama teknikleri.....	36
2.6.5. Emülsiyon kararlılığı.....	37
2.6.6. Emülsiyon kırılması.....	38
2.7. YüzeY Modifikasyonu.....	40
2.7.1. Sülfonasyon.....	40
2.7.2. Sülfon oluşumu.....	43
2.7.3. Polimerlerin Sülfonasyonu.....	43
2.8. Kükürt Dioksit (SO ₂).....	44
2.8.1. SO ₂ giderim yöntemleri.....	45
2.9. Adsorpsiyon.....	47
2.9.1. Adsorpsiyon izotermi.....	48
2.9.2. Adsorpsiyon kinetiği.....	54
2.9.3. Adsorpsiyon termodinamiği.....	56
2.9.4. Sabit yataklı kolonlarda adsorpsiyon.....	58
2.9.5. Sabit yataklı kolonlarda model çalışması.....	59
2.9.6. Adsorbentin geri kazanılması.....	62
2.9.7. Katı faz üzerinde adsorpsiyon desorpsiyon işlemleri.....	62
2.10. İyon Değişimi.....	63
2.10.1. İyon değiştiricilerin yapıları ve özellikleri.....	65
2.10.2. İyon değiştirme kapasiteleri.....	67
2.10.3. İyon değişimi dengesi.....	68
2.10.4. İyon değiştirici reçinelerin işletimi.....	71
3. MATERİYAL ve YÖNTEM.....	75
3.1. Materyal.....	75
3.1.1. H ₂ O ₂ -polimer reaktör.....	75
3.1.2. Kullanılan kimyasallar.....	76
3.2. Yöntem.....	76
3.2.1. Emülsiyonun (HIPE) hazırlanması ve H ₂ O ₂ -polimer reaktör üretimi.....	76
3.2.2. SO ₂ gazının H ₂ O ₂ -polimer reaktörlerde adsorpsiyonu.....	79
3.2.3. H ₂ O ₂ -polimer reaktörlerin adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi.....	82

3.2.4. H ₂ O ₂ -polimer reaktörlerin sülfonasyon derecelerinin belirlenmesi.....	83
3.2.5. H ₂ O ₂ -polimer reaktörlerin su tutma kapasitelerinin bulunması.....	84
3.2.6. H ₂ O ₂ -polimer reaktörlerin iyon değiştirme kapasitelerinin belirlenmesi.....	85
3.2.7. Katyon değiştirici H ₂ O ₂ -polimer reaktörle Pb ⁺² giderimi.....	86
3.3. Karakterizasyon Çalışmaları.....	86
3.3.1. BET yüzey alanı.....	86
3.3.2. SEM (Taramalı elektron mikroskobu) analizleri.....	87
3.3.3. FTIR analizleri.....	88
3.3.4. TGA ve DSC analizleri.....	89
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	90
4.1. H ₂ O ₂ -Polimer Reaktörlerde SO ₂ Adsorpsiyonu.....	90
4.1.1. H ₂ O ₂ konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	90
4.1.2. Sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	93
4.1.3. Başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	99
4.1.4. Akış hızının adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	102
4.1.5. Polimer boşluk hacminin adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	105
4.2. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri.....	108
4.2.1. Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri.....	108
4.2.2. Sürekli adsorpsiyon modelleri.....	112
4.3. Yüzey Modifikasyonu.....	116
4.3.1. Sülfonasyon derecelerinin belirlenmesi.....	116
4.3.2. Katyon değiştirici H ₂ O ₂ -polimer reaktörle Pb ⁺² giderimi.....	122
4.4. Karakterizasyon Çalışmaları.....	125
4.4.1. SEM analiz sonuçları.....	125
4.4.2. FTIR analiz sonuçları.....	130
4.4.3. TGA ve DSC analiz sonuçları.....	133
4.4.4. BET yüzey alanı ve por boyut analizi.....	138
5. SONUÇ ve ÖNERİLER	144
5.1. Sonuç.....	144
5.2. Gelecek Çalışmalar İçin Öneriler.....	148

KAYNAKLAR.....	150
ÖZGEÇMİŞ.....	156

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

a	Langmuir adsorpsiyon izoterminde tek bir tabaka oluşturmak için adsorbent birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı
A	Frekans faktörü
Å	Angstron
C	Konsantrasyon
C^{\ominus}	Karbanyon iyonu
C^{\oplus}	Karbyum iyonu
C_e	Dengede adsorplanmadan kalan kirletici konsantrasyonu
C_o	Başlangıçta kirletici konsantrasyonu
C_R	Bağlı iyon konsantrasyonları
C_t	Kırılma noktası konsantrasyonu
E_a	Aktivasyon enerjisi
k	Adsorpsiyon hız sabiti
k	Seçicilik katsayısı
k_i	Hız sabiti
k_p	Hız sabiti
k_{TH}	Thomas hız sabiti
k_{YN}	Yoon-Nelson hız sabiti
K	Langmuir izoterminde ait adsorpsiyon net entalpisi ile ilgili sabit
K	Adsorplanan bileşenin adsorplanmış ve gaz faz halleri arasındaki yüze dağılım katsayısı
K_f	Freundlich izoterminde ait adsorpsiyon kapasitesini gösteren sabit
m	Adsorbent kütlesi
ms	Milisaniye
M	Monomer
M	Molar kütle
M_e	Dengedeki molar kütle
M_o	Başlangıçtaki molar kütle
n	Freundlich izoterminde adsorpsiyon şiddetini gösteren sabit

n	Reaksiyon derecesi
n_0	Reaksiyon öncesi mol sayısı
n_e	Reaksiyon sonrası mol sayısı
P	Basınç
P_0	Doygun buhar basıncı
$q = x/m$	Dengede adsorbentin birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı
q	Adsorbentin birim alanı başına adsorplanan madde miktarı
q_0	Kirleticinin maksimum katı faz konsantrasyonu
Q	Akış hızı
R	Gaz sabiti
RM^*	Monomer radikali
S	Adsorbentin özgül yüzey alanı
t	Zaman
T	Mutlak sıcaklık
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
V_{eff}	Kolondan atılan hacim
V_N	Geçen gaz hacmi
W	Polimerin ilk ağırlığı
W_R	Birim polimer kütlesi başına tutulan su miktarı
W_W	Polimerin suyu emdikten sonraki ağırlığı
$x = C_{ads}$	Adsorplanan kirleticinin konsantrasyonu
x	Çözeltildeki iyonun ekivalent iyonik fraksiyonu
X	İyon değiştiricinin yapısal birimi
y	Reçinedeki iyonun ekivalent iyonik fraksiyonu
α	Ayrım faktörü
α	Adsorpsiyon dönüşüm oranı
μ_m	Mikrometre
μ_0	Standart basınçta adsorplanan maddenin kimyasal potansiyeli
μ_s	Sabit basınçta adsorplanan maddenin adsorplanmış haldeki kimyasal potansiyeli

σ	Yüzey yükü yoğunluğu
τ	%50 adsorplanan madde atılımı için gerekli zaman
ΔH°	Entalpi değişimi
ΔG°	Gibbs serbest enerjisi
ΔS°	Entropi değişimi

Kısaltmalar

DFT	Yoğunluk fonksiyoneli teorisi
DVB	Divinil benzen
EHA	2-Etil hekzil akrilat
FTIR	Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrometresi
HIPE	Yüksek iç fazlı emülsiyon
HLB	Hidrofil-lipofil dengesi
IEC	İyon değiştirme kapasitesi
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
MEHA	Metil hekzil akrilat
O/W	Suda yağ emülsiyonu
PE	Polietilen
PEI	Polieterimit
PET	Polietilen teraftalat
PHP	PoliHIPE
PIT	Faz dönüşüm sıcaklığı
PLA	Polilaktik asit
PVAc	Polivinil asetat
PVC	Polivinil klorür
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SBR	Stiren-bütadien kauçuğu
STY	Stiren
UNEP	Birleşmiş Milletler Çevre Programı
W/O	Yağda su emülsiyonu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Monomer moleküllerinin polimerizasyonu.....	9
Şekil 2.2.	Zincir yapılarına göre polimerler.....	14
Şekil 2.3.	Emülsiyon dönüşüm mekanizması.....	39
Şekil 2.4.	Sülfonasyon reaksiyonunun genel mekanizması.....	42
Şekil 2.5.	Adsorpsiyon izotermelerinin altı karakteristik tipi.....	49
Şekil 2.6.	Katı faz üzerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri.....	62
Şekil 2.7.	İyon değişim izotermi ve ayırım faktörü.....	70
Şekil 2.8.	İyon değiştirici kolonların davranışı ve katyon değiştirici bir kolonda Na ⁺ iyonları ile H ⁺ iyonlarının değişimi.....	72
Şekil 2.9.	Bir reçine yatağındaki iyonların dağılımı.....	74
Şekil 3.1.	HİPE'nin hazırlanmasında düzenek.....	77
Şekil 3.2.	Disk reaktörlerde SO ₂ adsorpsiyon denemelerinin yürütüldüğü deney sistemi.....	80
Şekil 3.3.	Sülfonlanmış stiren ve sülfonlanmış divinil benzen birimleri.....	84
Şekil 4.1.	Farklı H ₂ O ₂ içeriklerine göre SO ₂ adsorpsiyon eğrileri (C ₀ =3000 ppm, Q=230 mL/dak, T= 293 K).....	90
Şekil 4.2.	Farklı sıcaklıklarda SO ₂ adsorpsiyon eğrileri (%15 H ₂ O ₂ , C ₀ =3000 ppm, Q=230 mL/dak).....	93
Şekil 4.3.	SO ₂ adsorpsiyonunun birinci derece kinetik eğilimi (% 15 H ₂ O ₂ , C ₀ =3000 ppm, Q=230 mL/dak).....	95
Şekil 4.4.	SO ₂ adsorpsiyonu için Arrhenius eşitliği (% 15 H ₂ O ₂ , C ₀ =3000 ppm, Q=230 mL/dak)	96
Şekil 4.5.	SO ₂ adsorpsiyonunda 1/T'ye karşı ln V _N eğrisi (% 15 H ₂ O ₂ , C ₀ =3000 ppm, Q=230 mL/dak).....	97
Şekil 4.6.	Adsorpsiyondan sonra polimerin kimyasal yapısı.....	99
Şekil 4.7.	Farklı başlangıç konsantrasyonları için SO ₂ adsorpsiyon eğrileri (%15 H ₂ O ₂ , T=323 K, Q=230 mL/dak).....	100

Şekil 4.8.	Farklı akış hızları için SO ₂ adsorpsiyon eğrileri (%15 H ₂ O ₂ , C ₀ =500 ppm, T=323 K).....	102
Şekil 4.9.	Farklı akış hızları için SO ₂ adsorpsiyon eğrileri (%15 H ₂ O ₂ , C ₀ =3000 ppm, T=323 K).....	103
Şekil 4.10.	Farklı akış hızları için SO ₂ adsorpsiyon eğrileri (%15 H ₂ O ₂ , C ₀ =5000 ppm, T=323 K).....	103
Şekil 4.11.	Farklı boşluk hacimleri için SO ₂ adsorpsiyon eğrileri (%15 H ₂ O ₂ , C ₀ =5000 ppm, T=323 K, Q=230 mL/dak).....	107
Şekil 4.12.	Sabit akış hızlarında farklı başlangıç SO ₂ konsantrasyonlarından elde edilen Langmuir izotermi eğrileri (%15 H ₂ O ₂ , T=323 K).....	109
Şekil 4.13.	Sabit akış hızlarında farklı başlangıç SO ₂ konsantrasyonlarından elde edilen Freundlich izotermi eğrileri (%15 H ₂ O ₂ , T=323 K).....	109
Şekil 4.14.	SO ₂ deneysel adsorpsiyon kapasitelerinin Langmuir modeli ile uyumu.....	111
Şekil 4.15.	Farklı başlangıç konsantrasyonları için SO ₂ adsorpsiyonuna ait Thomas modeli (%15 H ₂ O ₂ , T=323 K, Q=230 mL/dak).....	112
Şekil 4.16.	Farklı başlangıç konsantrasyonları için SO ₂ adsorpsiyonuna ait Yoon ve Nelson modeli (%15 H ₂ O ₂ , T=323 K, Q=230 mL/dak).....	113
Şekil 4.17.	Thomas modelinin SO ₂ deneysel adsorpsiyonu ile uyumu.....	114
Şekil 4.18.	Yoon ve Nelson modelinin SO ₂ deneysel adsorpsiyonu ile uyumu....	115
Şekil 4.19.	Farklı başlangıç konsantrasyonlarında ortamda giderilmeden kalan Pb ⁺² iyon konsantrasyonunun zamanla değişimi (pH=4,5, m=1 g/L, T=20°C, KH=200 dev/dak, t=60 dak).....	123
Şekil 4.20.	Katyon değiştirici reaktör ile Pb ⁺² giderimi için Langmuir izotermi.....	123
Şekil 4.21.	Katyon değiştirici reaktör ile Pb ⁺² giderimi için iyon değişim izotermi.....	124
Şekil 4.22.	%95 boşluk hacmi içeren sülfonlanmamış polimer.....	126
Şekil 4.23.	%90 boşluk hacmi içeren sülfonlanmamış polimer.....	127
Şekil 4.24.	%85 boşluk hacmi içeren sülfonlanmamış polimer.....	127
Şekil 4.25.	%80 boşluk hacmi sülfonlanmamış içeren polimer.....	128

Şekil 4.26. Sülfonlanmış polimerin hücre duvarında oluşan gerilim.....	129
Şekil 4.27. Sülfonlanmış polimerin hücre duvarlarında oluşan kırılmalar.....	129
Şekil 4.28. Sülfonlanmış polimerde duvar kalınlaşması.....	130
Şekil 4.29. Sülfonlanmamış STY-DVB-EHA kopolimerinin IR spektrumu.....	131
Şekil 4.30. Sülfonlanmış STY-DVB-EHA kopolimerinin IR spektrumu (%8 H ₂ O ₂ , C _o =3000 ppm, T=293 K, Q=230 mL/dak, %90 boşluk).....	131
Şekil 4.31. Sülfonlanmış STY-DVB-EHA kopolimerinin IR spektrumu (%15 H ₂ O ₂ , C _o =3000 ppm, T=323 K, Q=230 mL/dak, %90 boşluk).....	132
Şekil 4.32. Sülfonlanmış STY-DVB-EHA kopolimerinin IR spektrumu (%15 H ₂ O ₂ , C _o =5000 ppm, T=323 K, Q=230 mL/dak, %90 boşluk).....	132
Şekil 4.33. Sülfonlanmamış STY-DVB-EHA kopolimerinin termogramı.....	133
Şekil 4.34. Sülfonlanmış STY-DVB-EHA kopolimerinin termogramı (%15 H ₂ O ₂ , C _o =3000 ppm, T=323 K, Q=230 mL/dak, %90 boşluk).....	134
Şekil 4.35. Sülfonlanmış STY-DVB-EHA kopolimerinin termogramı (%15 H ₂ O ₂ , C _o =5000 ppm, T=323 K, Q=230 mL/dak, %90 boşluk).....	134
Şekil 4.36. Sülfonlanmamış STY-DVB-EHA kopolimerinin camsı geçiş sıcaklığı.....	136
Şekil 4.37. Sülfonlanmış STY-DVB-EHA kopolimerinin camsı geçiş sıcaklığı (%8 H ₂ O ₂ , C _o =3000 ppm, T=293 K, Q=230 mL/dak, %90 boşluk).....	137
Şekil 4.38. Sülfonlanmış STY-DVB-EHA kopolimerinin camsı geçiş sıcaklığı (%15 H ₂ O ₂ , C _o =3000 ppm, T=323 K, Q=230 mL/dak, %90 boşluk).....	137
Şekil 4.39. Sülfonlanmış STY-DVB-EHA kopolimerinin camsı geçiş sıcaklığı (%15 H ₂ O ₂ , C _o =5000 ppm, T=323 K, Q=230 mL/dak, %90 boşluk).....	138
Şekil 4.40. %80 boşluklu sülfonlanmamış polimer için por hacmi dağılımı.....	140
Şekil 4.41. %85 boşluklu sülfonlanmamış polimer için por hacmi dağılımı.....	141
Şekil 4.42. %90 boşluklu sülfonlanmamış polimer için por hacmi dağılımı.....	141
Şekil 4.43. %95 boşluklu sülfonlanmamış polimer için por hacmi dağılımı.....	142

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	Polimerlerin kaynaklarına göre sınıflandırılması.....	12
Çizelge 2.2.	Surfaktanların HLB sayılarına göre kullanım alanları.....	35
Çizelge 2.3.	Desülfirizasyon yöntemleri ve özellikleri.....	47
Çizelge 3.1.	STY, DVB ve EHA'nın hacimce oranlarına karşılık gelen çapraz bağlanma derecesi.....	78
Çizelge 4.1.	Farklı H ₂ O ₂ içerikleri için deneysel ve teorik SO ₂ adsorpsiyon kapasiteleri.....	92
Çizelge 4.2.	Farklı sıcaklıklar için deneysel ve teorik SO ₂ adsorpsiyon kapasiteleri.....	95
Çizelge 4.3.	SO ₂ adsorpsiyonu için termodinamik sabitler.....	97
Çizelge 4.4.	Farklı başlangıç konsantrasyonları için deneysel ve teorik SO ₂ adsorpsiyon kapasiteleri.....	101
Çizelge 4.5.	Farklı akış hızları için değişen konsantrasyonlarda deneysel ve teorik SO ₂ adsorpsiyon kapasiteleri.....	105
Çizelge 4.6.	Farklı boşluk hacimşeri için deneysel ve teorik SO ₂ adsorpsiyon kapasiteleri.....	107
Çizelge 4.7.	Farklı akış hızları için SO ₂ adsorpsiyonuna ait Freundlich ve Langmuir izotermelerinden elde edilen K _f , n, a, K ve R ² (regresyon katsayısı) sabitleri.....	110
Çizelge 4.8.	Farklı akış hızlarında SO ₂ deneysel adsorpsiyon kapasitesinin Freundlich ve Langmuir modelleriyle karşılaştırılması.....	110
Çizelge 4.9.	Thomas ve Yoon ve Nelson model sabitleri.....	113
Çizelge 4.10.	Farklı H ₂ O ₂ içerikleri için sülfonasyon derecesi, iyon değiştirme kapasitesi ve su tutma kapasitesi (C ₀ =3000 ppm, T=293 K, Q=230 mL/dak, %90 boşluk).....	118
Çizelge 4.11.	Farklı adsorpsiyon sıcaklıkları için sülfonasyon derecesi, iyon değiştirme kapasitesi ve su tutma kapasitesi (%15 H ₂ O ₂ , C ₀ =3000 ppm, Q=230 mL/dak, %90 boşluk).....	118

Çizelge 4.12. Farklı boşluk hacimleri için sülfonasyon derecesi, iyon değiştirme kapasitesi ve su tutma kapasitesi (%15 H ₂ O ₂ , C ₀ =3000 ppm, T=323 K, Q=230 mL/dak).....	119
Çizelge 4.13. Farklı SO ₂ konsantrasyonları için değişen akış hızlarında sülfonasyon derecesi, iyon değiştirme kapasitesi ve su tutma kapasitesi (%15 H ₂ O ₂ , T=323 K, %90 boşluk).....	119
Çizelge 4.14. Farklı bekletme süreleri ve sıcaklıklar için sülfonasyon derecesi, iyon değiştirme kapasitesi ve su tutma kapasitesi (%15 H ₂ O ₂ , C ₀ =5000 ppm, T=323 K, Q=230 mL/dak, %90 boşluk).....	120
Çizelge 4.15. Katyon değiştirici reaktör ile Pb ⁺² giderimi için Langmuir izoterm sabitleri.....	124

1. GİRİŞ

21. yüzyılın başında fosil yakıtlar halen dünya çapında birçok ekonomik sektörde, özellikle elektrik üretiminde egemenliğini sürdürmektedir. Gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerdeki hızlı ekonomik büyüme enerji tüketiminde ve baca gazı emisyonlarının sebep olduğu hava kalitesindeki düşüşün artışına neden olmaktadır. Bu emisyonlar enerji dönüşüm proseslerinde ve enerji santrallerinde hava kalitesi ve çevre ile ilgili stratejilerin geliştirilmesini gerekli kılmaktadır. Elektrik güç santrallerinden kaynaklanan emisyonların kontrol altına alınması ihtiyacı SO_x kontrol teknolojilerindeki gelişmeleri de beraberinde getirmektedir. Bu teknolojilere baca gazı desülfürizasyonu denilmektedir.

Baca gazındaki kükürt dioksiti uzaklaştırmak amacıyla uygulanmakta olan prosesler genel olarak ıslak ve kuru olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Islak proseslerde, baca gazı sorbent içeren sulu çözeltiler ile temas ettirilerek, kimyasal absorpsiyon yoluyla kükürt dioksit giderimi sağlanmakta ve temizlenmiş baca gazı su buharı ile doymuş olarak sistemden çıkmaktadır. Kuru proseslerde ise, kükürt dioksit giderilmesi gaz-katı sorbent teması ile sağlanmaktadır (Karatepe 1996).

Gözenekli katıların üretimi için farklı birçok yöntem mevcuttur. Ticari olarak üretilen mevcut polimerlerin birçoğu, likit ya da sıcak polimerden gaz habbeleri geçirilerek yapılır. Proses esnasında habbelerin büyümemesi ve stabil kalması sağlanır. Daha sonra soğuma ya da çapraz bağlanma ile karışım katılaştırılır. Bir başka yöntemde polimer/tuz kompoziti hazırlanır, daha sonra kurutulan kompozit yapıdan tuz partikülleri uzaklaştırılır. Bu şekilde açık gözenekli bir yapı elde edilmiş olur. Bu maddeler oldukça yaygın bir şekilde kullanılmasına rağmen yapıları oldukça düzensiz ve kontrol edilmeleri zordur (Mercier *et al.* 2000).

Yeni bir metod olan, sürekli bir yağ fazı ve onun içerisinde iyi dağıtılmış bir su fazından oluşmuş emülsiyon anlamına gelen HIPE (yüksek iç fazlı emülsiyon) ile bu poroz

maddeleri daha düzenli bir yapıda üretmek mümkün olmuştur (Bhumgara 1995; Edwards *et al.* 1986). HIPE, disperse su fazının sürekli yağ fazı içerisinde yüksek oranda dağıtılmasıyla elde edilen yağda su (W/O) emülsiyonudur (Barby and Haq 1985; Haq 1985; Edwards *et al.* 1987).

Bir emülsiyonun disperse fazı teorik olarak toplam hacmin %74'ü olabilir. Bu, üniform ve küresel yapılı damlalar esasına dayanır (Tai *et al.* 2001). HIPE'de iç faz hacmini yaklaşık %97 olarak belirlemek mümkündür. %74 faz hacminin altında fazı tersine dönüştürmek de kolaydır (Sergienko *et al.* 2002). Fazın tersine dönüşünde, kritik disperse faz hacmini belirleyen ana faktörler; surfaktanın hidrofil-lipofil dengesi (HLB), sıcaklık, surfaktan konsantrasyonu, akış şartları ve fazların nispi viskoziteleridir.

Disperse fazın dağılımı, emülsiyonun karıştırma süresi ve karıştırma hızı ile ilgilidir. Etkin bir karıştırma ile por çapları ayarlanabilir. Birkaç μm 'den birkaç yüz μm 'ye kadar geniş bir aralıkta değişik por ebatlarına sahip polimerler üretilebilir. Karıştırma süresi ve hızı artırılarak daha büyük bir iç yüzey alanı sağlayan daha küçük porlar elde edilebilir. Bu emülsiyonun; yağ fazının polimerleştirilmesiyle ve ardından kurutulmasıyla disperse faz, yapıda boşluk olarak kalacaktır. Ürün; porozitesi yüksek, düşük yoğunluklu, açık hücresel yapıya sahip, rijit bir polimerdir ve poliHIPE (PHP) olarak adlandırılır. Hem Unilever Araştırma, Port Sunlight Laboratuvarı hem de Los Alamos National Laboratuvarı farklı yollarla bu özel köpüğü araştırmışlardır. PoliHIPE üretimini Unilever tanımlamıştır. Monomer, stiren (STY) ya da STY-DVB (divinil benzen) karışımıdır ve yağ faza kıyasla yüksek bir iç faz emülsiyonunu şekillendirdikten sonra polimerleştirilir. (Barby and Haq 1985).

HIPE tekniği kullanılarak üretilen rijit yapıların yanında literatür, aynı teknikle üretilen elastomerik polimerlerden de bahsetmektedir. Elastomerik PHP'in yağ fazı diğer monomerlerin yanında belli oranlarda EHA (2-etil heksil akrilat) veya MEHA (metil heksil akrilat) içermektedir (Mercier *et al.* 2001).

Desforjes *et al.* (2002) tarafından yapılan bir çalışmada HIPE su içerisine boncuklar şeklinde enjekte edilerek (W/O/W) polimerleştirilmiş ve böylece her biri büyük boşluk hacmine sahip boncuklardan oluşmuş yataklar elde edilmiştir.

PHP, esasen bu teknikle üretilen polimere verilen ortak isimdir. Yağ fazının polilaktik asit (PLA) ile oluşturulduğu bir başka polimer de, üretiminde HIPE tekniği kullanıldığından poliHIPE olarak adlandırılmıştır (Busby *et al.* 2002).

Akay *et al.* (1995), tarafından yapılan bir çalışmada PHP'nin en önemli özellikleri şöyle sıralanmıştır:

1. Por hacmi %97'ye kadar yükseltilebilir.
2. Porlar küçük hollerle birleştirilirler veya delikli yapılabilir.
3. Por ve hol ebatları birbirlerinden bağımsız olarak kontrol edilebilir.
4. Katılma veya polikondenzasyon reaksiyonları yapılabilir.
5. Proteinler, silikatlar ya da organik polimer ile çapraz bağlanabilir. Bu yüzden geniş aralıkta poroz materyaller elde edilebilir.
6. PHP'nin post polimerizasyonu/çapraz bağlanma modifikasyonu mümkündür. Bu durum, emülsiyon halde monomerler kullanılarak daha da kolaylaştırılabilir.
7. PHP, blok ya da partiküler halde üretilebilir.
8. Emülsiyon pompalanabildiğinden modül şeklinde üretilebilir.

Polimerlere biyolojik uyum, ateşe dayanıklılık, yapışkanlık, iyon değişimi vb. uygulamalar açısından bazı özellikler kazandırabilmek için çoğu zaman kimyasal modifikasyon yapılır. Fonksiyonizasyon; sülfonasyon, fosfonasyon, fosfinasyon, klorometilasyon, amino-metilasyon, aminoliz ve hidroliz gibi farklı kimyasal proseslerle sağlanır (Xu and Hu 1999; Vyas *et al.* 2000, 2001; Tongwen *et al.* 2001; Shahi *et al.* 2000).

İyon değişimi, elektrolitik çözeltilerdeki değişik iyonların kimyasal ekivalent miktarına eşit olarak, çözünmeyen bir katı (iyon değiştirici reçine) üzerindeki aynı yüklü iyon türlerinin yerine geçtiği temel bir prosestir.

Reçine kendisine bağlı fonksiyonel gruplar taşıyan üç boyutlu, çapraz bağlı bir hidrokarbon ağıdır. Bu gruplar değiştirilebilir iyon içerirler ve suda çözünebilirler. İyon değiştirici reçine olarak kullanılabilen pek çok doğal maddenin yanında araştırmacılar belli iyonlar için oldukça spesifik ve etkin sentetik ortamlar geliştirmişlerdir. Daha iyi performans gösterebildikleri için sentetik reçineler oldukça yaygın olarak kullanılırlar. Atıksu arıtımında kullanılan iyon değiştirici reçinelerin pek çoğu da organik bileşiklerin polimerleştirilmesi ile üretilmiş sentetik reğinelerdir (Eckenfelder 1989; Szlag and Wolf 1999).

İyon değiştirici reçineler ve membranlar, su arıtım proseslerinde, özellikle nitrat, fosfat ve sertlik gideriminde (Sakadevan and Bavor 1998; Zhao and Sengupta 1998), içme suyu ve demineralize su üretiminde, atıksu arıtımında, toksik metallerin giderimi veya değerli metallerin geri kazanımında, radyoaktif atıkların uzaklaştırılmasında (Benefield *et al.* 1982; Tchobanogious and Burton 1991) ve pek çok endüstriyel proseste yaygın kullanıma sahiptirler (De Silva 1999; Gomes *et al.* 2001).

Wakeman *et al.* (1998) tarafından yapılan bir çalışmada, HIPE tekniği kullanılarak üretilen rijit polimerik modüllerin yüzeyi heterojen sülfonasyonla katyon değiştirici ortam şeklinde modifiye edilmiştir ve üretilen reçinenin değişim kapasitesi ticari katyon değiştirici reğinelerle kıyaslanmıştır.

Ergenekon *et al.* (2011), STY-DVB esaslı %1 çapraz bağlı H₂O₂ içeren polimerlerin SO₂ giderim potansiyelini araştırmışlardır. Elde ettikleri ürünün katyon değiştirici reçine olarak yüzey modifikasyonunu sağlamış ve sulu çözeltilerden Cu⁺² gideriminde kullanılabilmeğini ifade etmişlerdir.

Adsorpsiyon, akışkan fazda çözülmüş haldeki belirli bileşenlerin bir katı adsorbent yüzeyine tutunmasına dayanan ve faz yüzeyinde görülen yüze tutunma olayıdır. Katı örgüsü içinde bulunan iyonlar çekim kuvvetlerince dengelenmiştir. Ancak katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri, akışkan fazdaki maddeleri katı yüzeyine çekerler ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bu şekilde akışkan fazdaki maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşir.

Düşük sıcaklıklarda endüstriyel gazlardan SO₂ gidermek için çoğunlukla aktif karbonun adsorbent olarak kullanıldığı bilinmektedir (Jünghten *et al.* 1989; Derbyshire *et al.* 2001). Aktif karbonun yüzey kimyası, gözenek yapısı gibi fizikokimyasal karakteristikleri katalitik aktiviteyi ve adsorpsiyon kapasitesini belirler. Yüzeyde kromen, kuinon, benzopiren ve piren gibi SO₂'e afinitesi yüksek temel oksijen yüzey gruplarının oluşturduğu aktif alanlarda adsorpsiyon gerçekleşir.

Yapılan bir çalışmada, aktif karbonların ve farklı yüzey kimyası, gözenekli aktif karbon liflerinin oda sıcaklığında O₂ varlığında SO₂ adsorpsiyonu incelenmiştir. Örnekler, yüzey kimyası sıcaklık programlı desorpsiyon ve H₂ sıcaklık programlı reaksiyon deneyleri kullanılarak incelenmiştir. SO₂'in SO₃'e oksidasyonu göz önünde bulundurularak SO₂ adsorpsiyonunun yeni bir değişken olarak por boyut dağılımından kuvvetlice etkilendiği analiz edilmiştir. Ayrıca gözenek çapı genişlemesinin SO₂'in SO₃'e dönüşümünü azalttığı ve böylece SO₂ toplam miktarının karbon numunesi tarafından tutulduğu gözlenmiştir (Raymundo-Piñero *et al.* 2000).

Davini (2001), bir petrol sahasından elde edilen aktif karbonların bazı demir türevleri ile pirolizlerini gerçekleştirmiş ve CO₂ ile aktivasyonunda SO₂ ve NO_x için iyi sorbent özelliği gösterdiklerini gözlemlemiştir. Ayrıca, daha iyi sorbent özellikleri ile aktifleştirilmiş karbonların, bazı adsorpsiyon ve desorpsiyon döngülerinden sonra sorbent aktivitesindeki azalmaya daha az duyarlı olduklarını belirterek endüstriyel baca gazlarının uzaklaştırılmasında kullanılabilecekleri sonucuna ulaşmıştır.

Aktif karbonun $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ile doyurularak SO_2 gideriminde adsorbent olarak kullanıldığı bir çalışmada elde edilen Fe içerikli aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin hem aktif karbondan hem de Fe_3O_3 'ten daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Sıcaklığın SO_2 adsorpsiyonuna etkisi incelenerek 150°C ile 250°C arasında giderek artan uzaklaştırma verimleri elde edilmiştir. Bu yeni adsorbentin 350°C 'de NH_3 ile doğrudan amonyum sülfat tuzları şeklinde rejenerasyonu yapılmıştır (Ma *et al.* 2003).

Yapılan bir diğer çalışmada, gaz yığınının SO_2 uzaklaştırmak için düşük maliyetli bir adsorbent olarak uçucu kül ilave edilerek karbon zenginleştirilmesi yapılmıştır. Karbon numuneleri poroziteyi geliştirmek için 900°C 'de buhar ile aktive edilmiş ve 100°C , 1000 ppm SO_2 , %5 O_2 , %6 su buharı şartları altında numunelerin SO_2 giderme performansları test edilmiştir. Karbon rejenerasyonu 400°C sıcaklık ve 25 mL/dak akış hızında gerçekleştirilmiş, her döngüden sonra numunelerin SO_2 giderme kapasitelerinin azaldığı gözlenmiştir (Izquierdo and Rubio 2007).

Doğal adsorbentlerin en çok bilineni olan ve doğada çok farklı türlerde bulunan zeolitlerin SO_2 giderimindeki performansları yapılan bir çok çalışmada araştırılmıştır. Zeolit türlerinin SO_2 giderimindeki verimlerinin incelendiği bir çalışmada Y-zeolit olarak adlandırılan zeolit tipinin en yüksek giderim verimine sahip olduğu bulunmuştur. Bu zeolitlerin SO_2 adsorplama kapasitelerinin oda sıcaklığı, 100°C , $100-150^\circ\text{C}$ ve 150°C üstündeki sıcaklık aralıklarında 20 ile 150 mg/g arasında değiştiği, 200°C üstündeki sıcaklıklarda ise adsorpsiyon kapasitesinin sıfıra kadar düştüğü belirtilmiştir (Marcu and Sandelescu 2004).

Bunun yanı sıra yüksek sıcaklıkta SO_2 giderimi için alümina ve silika destekli sorbentler üzerinde de çalışılmıştır. Svodoba *et al.* (1994), yaptıkları çalışmada alümina-CaO adsorbentinin 120°C - 240°C sıcaklık aralığında yüksek SO_2 uzaklaştırma kapasitesine sahip olduğunu ifade etmişlerdir. Adsorbentin rejenerasyonunun H_2 gazı ile 750°C - 850°C 'de yapılabildiğini, ancak rejenerasyon sıcaklığının çok yüksek olmasının adsorbentin endüstriyel alanda kullanılmasını sınırlayacağını belirtmişlerdir.

Geçmiş son 20 yıl içinde pratik olarak iyonik organikleri gidermede iyon değiştirici reçineler yaygın olarak kullanılmıştır. Daha sonraları yüksek kapasitelerde iyon değişimi geręekleřtirebilmek için büyük ağsı yapıda reçineler geliştirilmiştir. Gözenekli, büyük ağsı iyon değiştirici reçinelerin hazırlanması çalışmalarıyla sentetik polimerik adsorbentler oluşturulmuştur (Kunin and McGarvey 1956).

Günümüzde geliştirilmekte olan sentetik adsorbentlerin büyük bir kısmının temeli polimerlere dayanmaktadır. Polistiren-divinil benzen (STY-DVB) polimeri üretim kolaylığı, poroz yapısı ve aynı zamanda rijitliği sebebiyle arıtım teknolojileri için performansı araştırılmaktadır (Barlık 2006).

Yapılan bu çalışmada, HIPE tekniği ile H_2O_2 -polimer karışımı gözenekli materyalin istenilen reaktör geometrilerinde (disk, silindirik vb.) üretilerek endüstriyel gazlardan SO_2 gazının adsorpsiyonunda kullanılması çalışmanın birinci temel hedefini oluşturmaktadır. Polimerin su fazına H_2O_2 ilave edilerek SO_2 adsorpsiyonu sonucunda oluşan sülfonlanma ajanının (H_2SO_4) polimer sülfonasyonunu sağlaması ve bir yüzey modifikasyonunun geręekleřmesiyle materyalin iyon değiştirici (katyon değiştirici) reçine olarak modifiye edilmesi çalışmanın ikinci temel amacını oluşturmaktadır.

Üretilen polimerler, adsorpsiyon ve sülfonasyon proseslerinin eş zamanlı geręekleřtirildięi kompakt bir çalışma sistemi olarak kullanılmışlardır. Polimerik reaktörlerin SO_2 adsorpsiyon kapasiteleri, sülfonlanma derecelerinin bir ölçüsü olduğundan bu iki proses birlikte optimize edilmiştir. En yüksek SO_2 giderimi için sentezlenen polimer malzemenin SO_2 'i adsorplama özellikleri, optimum H_2O_2 miktarı, boşluk hacmi ile başlangıç SO_2 konsantrasyonu, SO_2 gazı akış hızı ve sıcaklık parametreleri incelenmiştir. Deneysel veriler matematiksel modellerle karşılaştırılarak adsorpsiyon parametreleri ve izoterm sabitleri hesaplanmıştır.

SO_2 adsorpsiyon deneylerinde kullanılan polimerin modifiye edilmesi ile elde edilen katyon değiştirici reçinenin sülfonasyon derecesi ve su tutma performansları

araştırılmış; kasyon uzaklaştırma kapasitesi Pb^{+2} için kesikli yrtlen iyon değişimi denemeleriyle belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar SO_2 adsorpsiyonu sonucunda sülfonlanan reçinenin, klasik sülfonlama teknikleriyle üretilen reinelerle karşılaştırılabildiğini ve yeni bir sülfonlama tekniği olabileceğini göstermiştir.

SO_2 adsorpsiyonu sonucu meydana gelen sülfonlanmış polimerlerde oluşan fiziksel, kimyasal ve morfolojik değişimler çeşitli karakterizasyon çalışmalarıyla değerlendirilmiştir.

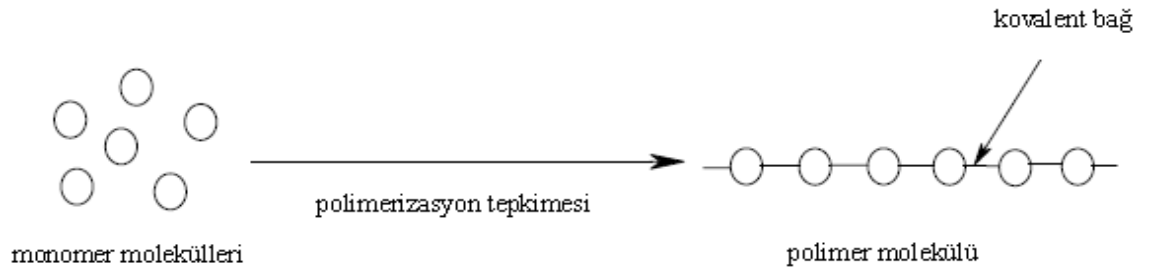
Bu alışma, SO_2 gideriminin yüksek verimle sağlandığı ancak atık sorununun oluştuğu desülfürizasyon yöntemlerine alternatif olmuş ve bir arıtma prosesinde kullanılarak atık hale gelen ürünün başka bir arıtma prosesinde kullanılabilirliğini sağlamıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Polimerler

Polimerler, en basit tanımıyla, çok sayıda aynı veya farklı atomik birimlerin kimyasal bağlarla az ya da çok düzenli olarak bağlanması sonucu oluşan uzun zincirli ve yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir (Pişkin 1987). Polimerler genellikle, çok sayıda tekrarlanan “monomer” ya da “mer” olarak adlandırılan, birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli birimlerden oluşur. Polimer kelimesi, çok anlamına gelen “poly” ve tanecik, küçük parça anlamına gelen “meros” kelimelerinden türetilmiştir.

Monomer molekülleri, Şekil 2.1’de basit olarak gösterilen polimerizasyon tepkimeleri üzerinden polimer molekülüne dönüşürler. Bir polimer molekülünde onlarca, yüzlerce, binlerce monomerden oluşan birim bulunabilir.



Şekil 2.1. Monomer moleküllerinin polimerizasyonu

En basit polimer yapılarından birine sahip olan polietilenin ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) kimyasal gösteriminde parantez içerisinde verilen yapıya yinelenen birim (veya “mer”) denir. Yinelenen birimin yan yana yazılmasıyla polimer molekülüne geçilir. Polimerlerin yinelenen birimlerinin yapısı, polimerin sentezinde kullanılan monomer, çıkış maddesi veya kimyasalların ne olduğu hakkında ön bilgi verir. Özellikle katılma polimerizasyonu ile elde edilen polimerlerde, polimerin yinelenen biriminden polimer

sentezinde kullanılan monomerin türü kolayca belirlenebilir (Saçak 2002). Polimer zinciri içerisinde yinelenen birim sayısına polimerizasyon derecesi denir. Polimerin molekül ağırlığı yinelenen birimin molekül ağırlığı ile polimerizasyon derecesinin çarpımına eşittir.

Polimerler, molekül ağırlıkları ve yapılarına göre düşük ve yüksek molekül ağırlıklı polimerler olarak iki alt kategoride sınıflandırılabilirler. Düşük molekül ağırlıklı polimerler, “oligomer” olarak tanımlanır ve molekül ağırlıkları 500-600 g/mol dolayındadır (Pişkin 1987). Bu noktada kesin bir görüş olmasa da; molekül ağırlığı 10000 ile 20000 g/mol arasında olanlar düşük molekül ağırlıklı polimerler, 20000 g/mol ve üzerinde olanlar yüksek molekül ağırlıklı polimerler olarak kabul edilirler.

Uzun polimer molekülleri bir zincire, monomer molekülleri de zinciri oluşturan halkalara benzetilerek polimer molekülü yerine çoğu kez polimer zinciri ifadesi kullanılabilir. Polimer moleküllerinin iriliğinden dolayı “makromolekül” adlandırılması da sıkça kullanılmaktadır. Zincir boyunca birbirine bağlanarak polimer molekülünün iskeletini oluşturan atomlar dizisine ana zincir adı verilir. Polimer ana zincirlerindeki atomlara ayrıca yan grup denilen bazı kimyasal birimler bağlanmıştır. Örneğin, polietilenin ana zincirini karbon atomları oluştururken yan gruplarının tamamı hidrojen atomudur. Polimerler, polietilende olduğu gibi sadece benzer yan gruplara sahip değildirler ve çoğu polimer farklı yan gruplara sahip monomerlerden sentezlenir. Polimerlerin ana zincirleri boyunca birçok atom bulunurken yan gruplardaki atom sayısı azdır (Saçak 2002).

Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı yalnız kimyacıların değil; makine, kimya, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği alanlarında çalışanların da ilgisini çeken malzemelerdir. Tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji açısından da polimerlerin önemi büyüktür (Saçak 2002). Çok çeşitli moleküler yapıları sebebiyle

elektriksel, optik, termal ve biyokimyasal özellikler gösteren bu maddeler pek çok endüstride kullanılmaktadırlar.

Yüksek molekül ağırlığına sahip olmalarından ileri gelen yüksek viskozite, elastik (sünebilme) ve plastik (kalıplanabilme) özellikleri polimerlerin başlı başına bir bilim dalı olarak incelenmesini zorunlu kılmıştır.

2.2. Tarihsel Gelişimi

Polimerlerin endüstriyel uygulamasında ilk basamak doğal kauçuk, selüloz, nişasta vb. gibi doğal polimerik maddelerin kullanılmasıdır. 1770'de Priestly'in kağıt üzerindeki işaretleri sildiği için silgi (rubber) dediği doğal kauçuk ancak 1939 yılında, İngiltere'de Macintosh ve Hancock, Amerika'da Goodyear tarafından kükürt ile vulkanize edilerek kullanışlı hale getirilebilmiştir. Böylece su geçirmez botlar, yağmurluklar, dayanıklı taşıma aracı lastikleri gibi çeşitli ürünlerin üretimi başlamıştır. Doğal kauçuğun bu modifiye formlarının kullanımı, otomotiv endüstrisindeki hızlı gelişime paralel olarak artmıştır (Pişkin 1987). Polimerlerin ikinci büyük grubu olan plastiklerin ilk ürünü 1868'de Amerika'da John Wesley Hyatt tarafından üretilen selüloiddir. Plastik teknolojisinin ilk ürünü olan bu yarı sentetik polimer, pamuk selülozun nitrik asit ve kamfor ile etkileşmesinden hazırlanmıştır.

Sentetik yüksek polimerlerin oluşmasını düzenleyen temel bilimsel ilkeler 1925-1935 yıllarında bulunabilmiştir. Bu tür maddelerin makromoleküllerden oluştuğu varsayımı 1920 yılında Staudinger tarafından makromolekül hipotezi ile ileri sürülmüştür. Staudinger, polistiren ve polioksümetilen (paraformaldehit) için ilk kez uzun zincirli molekül formülleri vermiştir. Polimerik maddeler için ileri sürülen uzun zincir kavramı, bu maddelerin kimyasının ve fiziğinin hızla gelişmesinde uygun bir çıkış noktası sağlamıştır. Bu hipotez sonraki yıllarda birçok polimerin üretimine ışık tutmuştur. 1920'li yıllardan sonra çağdaş fiziksel ölçme yöntemlerindeki ilerlemeler de bu gelişmeyi destekleyen en önemli etken olarak belirtilmektedir (Baysal 1994).

2.3. Polimer Moleküllerinin Sınıflandırılması ve Yapısı

2.3.1. Kaynaklarına göre sınıflandırılması

Polimerleri en genel halde, doğal ve yapay olarak iki grup şeklinde sınıflandırmak mümkündür. Ayrıca doğal selülozdan elde edilen rejenere selüloz ve diğer selüloz türevleri gibi doğal polimerlerin modifikasyonu ile elde edilen yarı sentetik polimerler de bulunmaktadır (Pişkin 1987). Doğal ve yapay polimerler arasındaki en büyük fark; doğal polimerlerin aynı boyda zincir yapısına sahip olmalarına karşın, yapay polimerlerde safsızlıkların olmasıdır. Bu durum, doğal polimerlere mekanik olarak üstün özellikler sağlar. Son yıllarda, doğal polimerlerin özelliklerine yaklaşan yapay polimer elde etme çalışmaları bulunmaktadır. Canlı varlıkların temelini oluşturan selüloz, lignin, nişasta, proteinler, nükleik asitler doğal (biopolimerler) polimerlere; sert camsı reçineler, yumuşak yapışkan yapıştırıcılar, tekstil lifleri, elastomerler, fiberler, plastikler ve dayanıklı yüzey örtücüler yapay polimerlere örnek olarak gösterilebilir (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1. Polimerlerin kaynaklarına göre sınıflandırılması (Pişkin 1987)

POLİMERLER		
Doğal Polimerler	Yapay Polimerler	Yarı Sentetik Polimerler
DNA, RNA, Proteinler Selüloz ve türevleri Nişasta Doğal kauçuk vb.	Polietilen Polipropilen Polietilen tereftalat Polistiren Naylon vb.	Rejenere selüloz ve türevleri Modifiye nişasta vb.

2.3.2. Zincir yapısına göre sınıflandırılması

Polimer molekülleri doğal veya yapay olmalarına bakılmaksızın zincir yapılarına göre çeşitli alt gruplara ayrılabilir.

- **Ana zincirlerinin kimyasal bileşimlerine göre**

Polimerler, ana zincirlerinin yapılarına göre organik, inorganik, elemento-organik polimerler olarak sınıflandırılabilirler.

Organik polimerler yapılarında başta karbon atomu olmak üzere hidrojen, oksijen, azot ve halojen atomları içerirler. Bir atomun polimer ana zinciri üzerinde yer alabilmesi için, öncelikle en az iki değerlikli olması gerekir. Örneğin hidrojen ve halojenler bu nedenle ana zincir üzerinde yer alamaz. Kararlı yapılar elde edilebilmesi için ikinci koşul da ana zincir üzerinde yer alan atomlar arasındaki bağ enerjisinin yeterli olmasıdır. Karbon-karbon bağ enerjisi 83 kcal/mol olup yeterli kararlılık sağlayabildiği için birçok organik polimerde ana zincir karbondan oluşmuştur. Buna karşın sırasıyla 33 kcal/mol ve 37 kcal/mol bağ enerjilerine sahip olan oksijen-oksijen ve azot-azot bağ enerjileri düşük olduğundan bu atomlardan ana zincir oluşamaz (Pişkin 1987). İnorganik polimerlerde, ana zincirde karbon atomu yerine, periyodik cetvelin IV-VI grup elementleri yer alır. Si, Ge, B, P ve diğerleri homo veya hetero zincir yapıları oluşturur. İnorganik polimerlerin ana zincirlerindeki bağ enerjileri genellikle organiklerden düşüktür. Dolayısıyla bu polimerler daha yüksek ısı ve mekanik dayanıklılık gösterirler. Ana zincirlerinde karbon içermeyen fakat yan zincirlerinde karbonlu bileşikler taşıyan polimerler elemento-organik polimerler olarak adlandırılırlar. Bu gruba örnek olarak yaygın bir şekilde kullanılan polisiloksanlar verilebilir.

- **Zincirlerindeki birimlerine göre**

Polimerlerin yapısı monomerin çeşidine bağlı olarak değişiklik gösterir.

1. Benzer birimlerin birleşmesine göre; bir polimer tek bir monomer biriminin tekrarlanmasından oluşuyorsa buna “homopolimer” denir.
2. Farklı birimlerin birleşmesine göre; eğer polimer molekülü iki ya da daha fazla monomerin birleşmesinden oluşuyorsa buna “kopolimer” denir. Kopolimerler kendisini oluşturan monomer birimlerinin dizilişine göre; ardışık, rastgele (random), blok ve graft (aşı) kopolimer olarak adlandırılırlar (Allcock and Lampe 1990).
3. Kopolimerler zincirlerinde kimyasal yapıları farklı üç monomer bulunursa terpolimer, dört farklı monomer bulunursa kuarterpolimer olarak da adlandırılabilirler (IUPAC 1996).

- **Zincirlerindeki dallanmaya göre**

Polimerler zincir yapılarına göre Şekil 2.2’de gösterildiği gibi doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı yapıda olabilirler. Yüksek yoğunluklu polietilen doğrusal polimerlere, alçak yoğunluklu polietilen dallanmış polimerlere örnek olarak verilebilir. Dallanmış polimerler zayıf dallanmış, güçlü dallanmış ve sıralı dallanmış olarak alt gruplara ayrılır. Çapraz bağlı polimerler ise fiziksel olanlar ve kimyasal olanlar olarak ikiye ayrılır. Fiziksel olanlar, termoplastikler (polietilen, polietilen teraftalat), kimyasal olanlar ise termosetlerdir (fenol formaldehit).



Doğrusal Polimer

Dallanmış Polimer

Çapraz Bağlı Polimer

Şekil 2.2. Zincir yapılarına göre polimerler

2.3.3. İşlenme şekillerine (ısıya karşı gösterdikleri davranışa) göre sınıflandırılması

Polimerler, ısı ve çözücülere karşı gösterdikleri dirence göre termoplastik ve termoset olarak ikiye ayrılırlar.

- **Termoplastik polimerler**

Termoplastikler, şekillendirme işlemi sırasında kimyasal değişime uğramayan, çözücü, ısı ve basınç etkisiyle eritilerek yeniden şekillendirilebilen polimerlerdir. Bunlar uzun lineer ve dallanmış zincirlerden oluşmuş sistemlerdir. Polietilen (PE) ve polietilen tereftalat (PET) bunlara örnek gösterilebilir. Termoplastik polimer zincirlerini moleküller arası kuvvetler veya ikincil kuvvetler bir arada tutarlar (Saçak 2002).

- **Termoset polimerler**

Fiziksel etkiler altında çözünmeyen ve erimeyen polimerlere termoset polimerler denir. Bu tür polimerler çapraz bağlıdır ve bir kere şekillendirildikten sonra tekrar eritilip şekillendirilemezler. Fakat, çok yüksek sıcaklıklarda bozunuma uğrarlar. Günümüzde, havacılık, uzay, otomotiv ve gemi sanayileri gibi birçok alanda üstün dayanma kabiliyetlerinden dolayı çok fazla kullanılmaktadırlar. Silikon ve poliüretan bu tür polimerlere örnek olarak gösterilebilir (Saçak 2002).

2.3.4. Fiziksel durumlarına göre sınıflandırılması

Bir maddenin fiziksel yapısı her şeyden önce morfolojisine bağlıdır. Ayrıca, bir malzemenin yapısal ve fiziksel özellikleri (mekanik, termal, optik vb.) arasında da sıkı bir ilişki vardır. Polimer malzemelerde morfoloji denilince akla kristal veya amorf bölgelerin varlığı gelir. Çünkü küçük mol kütleli maddeler ya kristal ya da amorf halde bulunurlar. Fakat polimerlerde her iki durum aynı anda mevcuttur. Bu nedenle,

polimerler fiziksel durumlarına göre sınıflandırıldıklarında amorf, kristalin ve yarı-kristalin polimerler diye üç gruba ayrılarak incelenirler. Kristalin polimerlerde zincirler bir düzen içinde yer alırken, amorf polimerlerde ise bir yumakta olduğu gibi birbiri içine girmişlerdir. Yarı-kristalin polimerlerde ise yapının bir kısmı amorf, diğer kısımları kristalin özellik gösterir. Amorf polimerlerde zincirler hareket halinde bulduklarından, amorf bölgelerde farklı konformasyon hareketleri oluşur. Kristalin polimerlerde ise kristal hücreleri vardır ve atomlar buralarda hareketsiz halde bulunurlar (Şenvar 1986).

Kristal bölgeler malzemeye sertlik ve kırılgenlik, buna karşılık amorf bölgeler malzemeye tokluk verir. Dolayısıyla malzemenin kristalinite derecesi mekanik özelliklerinde çok önemlidir. Düzenli yapılar ya da lineer zincirler kristal oluşumunu kolaylaştırır. Moleküller arası çekim kuvvetleri de kristalliliği artırmaktadır.

2.3.5. Mekanik özelliklerine göre sınıflandırılması

Polimerik malzemelerin en önemli yanı, doğal ürünler yerine kullanılabilmelerine imkan sağlayan mekanik özellikleridir. Bir polimerin mekaniksel davranışları gerilme-gevşeme özellikleri ile incelenir. Bu amaçla, bir doğrultuda gerilen polimer örneğinin kopma noktasına kadar uzaması sırasındaki davranışı gözlenir. Gerilme, polimerin birim alanına uygulanan kuvveti; gevşeme ise, bu kuvvetin etkisi ile polimerin uzamasını belirtir. Mekanik özelliklerine göre polimerler, fiberler (elyaflar), sert plastikler, yumuşak plastikler ve elastomerler olarak gruplandırılabilir (Baysal 1994).

Bir polimerin gerilme-gevşeme davranışları başlıca dört nicelikle belirtilir.

1. Modül, polimerin şekil değiştirmeye karşı direnci,
2. Kopma kuvveti, polimerin kopması için gerekli olan gerginlik,
3. Kopma uzaması, polimerin kopma noktasındaki uzaması,
4. Esnek uzama, tersinir uzama olarak ölçülen esneklik.

2.3.6. Sentez yöntemlerine göre sınıflandırılması

Polimerler, sentez yöntemlerine uygun olarak da sınıflandırılırlar. Carothers ve Flory polimerizasyon yöntemlerini, zincir (katılma) polimerizasyonu ve kondenzasyon (basamaklı) polimerizasyonu olmak üzere iki gruba ayırmışlardır. Zincir (katılma) polimerleri, monomerlerin ardı ardına bağlanması ile oluşurken kondenzasyon polimerleri, monomerlerin bağlanması sırasında su ya da metanol gibi küçük moleküllerin açığa çıkması ile oluşurlar (Billmeyer 1962).

2.4. Polimerlerin Sentezi

Çok sayıda aynı veya farklı monomerin bir kimyasal işlemle birleşerek uzun zincirler oluşturmasına polimerizasyon denir (Beşergil 2003).

2.4.1. Zincir (katılma) polimerizasyonu

Zincir (katılma) polimerizasyonunda doymamış bağ içeren (etilen, stiren, vinil klorür vb.) monomer molekülleri doğrudan birbirlerine ve dolayısıyla büyümekte olan polimer zincirine birer birer ve hızla katılarak makromolekülleri oluştururlar. Hızlı zincir büyümesinden dolayı polimerizasyonun her aşamasında ortamda yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunur. Zamanın ilerlemesiyle monomer-polimer dönüşümü artar. Bu tür reaksiyonları başlatan aktif merkezler, iyonlar (anyon veya katyon), koordinasyon kompleks sistemler veya ortaklanmamış bir elektronu bulunan ve “serbest radikal” denilen etkin maddeler olabilir. Serbest radikaller, tipik bir zincir polimerizasyonunda, katalizör ya da başlatıcı adı verilen ve bazı koşullarda kararsız olan bu maddelerin parçalanma reaksiyonu ile binlerce monomer molekülünün polimerizasyonuna imkan verirler. İyi bilinen birçok termoplastik yapı, zincir polimerizasyonu sonucunda elde edilir ve teknolojik açıdan çok fazla önem taşır. Polietilen, polivinil klorür, polistiren, polimetil metakrilat ve polivinil asetat günlük hayatımızda en fazla yeri olan başlıca zincir polimerleridir (Allcock and Lampe 1990).

- **Serbest radikal polimerizasyonu**

Zincir polimerizasyonunun radikaller üzerinden yürüyen türüdür. Polimerizasyon birbirinden farklı hızlarda yürüyen; başlama, büyüme ve sonlanma olmak üzere üç basamaktan oluşur.

a) **Başlama Basamağı:** Bu basamakta monomer molekülleri kimyasal veya fiziksel yollarla aktifleştirilerek radikal haline dönüştürülür. Radikal oluşumu ısı, fotokimyasal veya iyonizasyon radyasyonu (α-, β- veya γ- ışınları) sağlanabilir. Ancak bu amaçla izlenen en yaygın yöntem, sisteme dışarıdan başlatıcıların ilave edilmesidir. Başlatıcılar, ısıyla kolaylıkla parçalanıp radikal oluşturan kararsız maddelerdir. Bu amaçla organik veya inorganik peroksitler ve diazo bileşikler veya redoks başlatıcılar kullanılır.

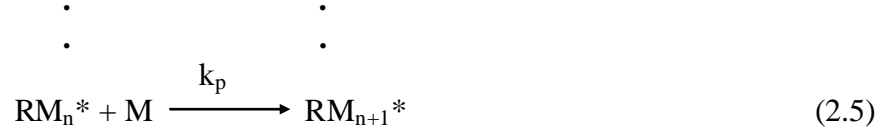
Başlama basamağındaki reaksiyonlar şu şekilde gösterilir.



Burada, I ve R* başlatıcı ve radikali, M ve RM* monomer ve onun radikali, k_i ve k_p hız sabitleridir.

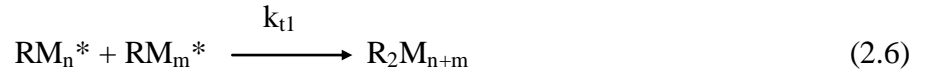
b) **Gelişme Basamağı:** Burada monomer radikali çok sayıda çarpışmalarla diğer monomerlere katılır ve polimer zinciri aşağıda genel terimlerle belirtildiği gibi hızla büyür.

Bu seri reaksiyonlarda, her basamakta “ k_p ” eşit varsayılabilir. Birçok radikal polimerizasyonunda, 10^2 - 10^4 L/mol s civarındadır.



c) Sonlanma Basamağı: Büyüyen polimer zincirinin aktivitesini kaybederek söndüğü, tamamlanmış polimer haline geçtiği basamaktır. Sonlanma, birleşmeyle sonlanma veya orantısız sonlanma olarak meydana gelebilir.

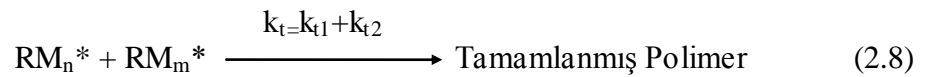
Birleşmeyle sonlanma;



Orantısız sonlanma;



Bir radikal polimerizasyonunda, her iki şekilde sonlanma da gözlenebilir. Örneğin, polistiren hemen hemen tamamen birleşme ile sonlanırken, polimetil metakrilat %58 orantısız, %42 birleşme ile sonlanır. Bu iki sonlanmanın aynı anda gözlemlendiği örneklerde sonlanma reaksiyonu aşağıdaki gibi ifade edilir.



Sonlanma hız sabitleri k_{t1} ve k_{t2} 'nin değerleri, genellikle 10^6 - 10^8 L/mol s aralığındadır. Gelişme reaksiyonlarına göre çok hızlı olan sonlanma reaksiyonlarının polimer zincirinin büyümesini engellemesi beklenebilir. Ancak ortamda radikal konsantrasyonu düşük olduğundan polimerin sönme olasılığı azdır, dolayısıyla bu engelleme olmaz.

- **İyonik polimerizasyon**

İyonik polimerizasyon da serbest radikal polimerizasyonu ile aynı adımları içerir. Ancak, önemli bir fark olarak başlangıç basamağında karbanyon (C^{\ominus}) veya karbonyum (C^{\oplus}) iyonları oluşur. Metil gibi monomerler bir elektron vererek katyonik mekanizma ile polimerleşirken, vinil monomerleri elektron alarak anyonik mekanizma ile polimerleşirler. Reaksiyonlar serbest radikal polimerizasyonuna göre son derece hızlı ve spesifiktir. Reaksiyon hızlarının kontrol edilebilmesi ve reaksiyonun polimer tarafına kaydırılabilmesi için $-100^{\circ}C$ 'de veya daha düşük sıcaklıklarda çalışılır.

İyonik polimerizasyonda çok çeşitli katalizörler kullanılır. Katyonik polimerizasyonda halojenli asitler, Friedel-Crafts katalizörleri ve diğer Lewis asitleri veya bunlarla birlikte alkil halojenürler kullanılır. Katalizör monomerle etkileşerek karbonyum iyonuna dönüşür ve bu da diğer monomer molekülleri ile etkileşerek polimerizasyonu sağlar. Anyonik polimerizasyonu başlatmak üzere bazik başlatıcılar kullanılır. Polimerizasyon genellikle metal alkiler, ariller, hidroksitler ve siyanürler gibi katalizörlerle monomerlerin reaksiyonu sonucu oluşan karbanyon iyonu ile başlatılır.

İyonik polimerizasyonda katalizörler polar çözücüler varlığında aktivite gösteremezler. Su, alkoller ve ketonlar gibi polar çözücüler ya katalizörü bozarlar ya da kuvvetli kompleksler yaparak aktivite göstermesini önlerler. Bu nedenle iyonik polimerizasyon ürünleri, sulu ortamda üretilen süspansiyon ve emülsiyon prosesleri ile üretilemezler. Metil klorür, etilen diklorür, pentan ve nitrobenzen gibi apolar çözücülerin kullanıldığı çözücü polimerizasyon prosesleri uygulanır.

- **Koordinasyon (Ziegler-Natta) polimerizasyonu**

Yapı düzeni, polimerlere bazı istenen özellikler kazandırır. Serbest radikal polimerleşmeleri genellikle ataktik yapıda (stereomerkez konfigürasyonları gelişigüzel) polimerler verir. Trietil alüminyum veya titanyum klorür gibi katalizör sistemleri ile yüksek kristallenme özelliğine sahip izotaktik (stereomerkezler aynı konfigürasyonda) veya sindiyotaktik (stereomerkezler ardışık konfigürasyonda) yapılar üretilebilir. Zincirin büyümesinde anahtar basamak, alkil-titanyum bağı ve monomerin metal ile koordinasyon bileşiği oluşturmasıdır. Metale bağlanan monomer daha sonra karbon-titan bağına girer ve işlem bu şekilde devam eder. Titanyum atomuna çeşitli ligandlar bağlanacağından, bağlanma ve araya girme bir yapı düzenlenmesine neden olur ve izotaktik veya sindiyotaktik ürünlerden biri meydana gelir.

- **Kopolimerizasyon**

İki ya da daha fazla monomerin reaksiyonundan oluşan polimerler kopolimer olarak adlandırılır. Serbest radikal kopolimerizasyonu ile aşağıda verilen muhtemel dört ayrı gelişme basamağı gözlenebilir. Her gelişme basamağının kendi hız sabiti farklıdır.



Herhangi bir zamanda, komonomerin reaktivitesinin ve konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak kopolimer kompozisyonunun nasıl değiştiği tahmin edilebilir. M_1 ve M_2 monomerlerinin 1:1 karışımı için; $k_{11} < k_{12}$ veya $k_{22} < k_{21}$ olması durumunda

monomerler ardışık dizilirler ($-M_1M_2M_1M_2-$). Pek çok kopolimerleşmede ardışık yapı yeğlenir. Fakat her zaman saf ardışık yapı gözlenmeyebilir. M_1 ve M_2 'nin radikallere karşı etkinlikleri eşit ve her ikisi de M_1^* ve M_2^* radikalleri ile kolayca tepkime verebilirse kopolimerdeki dağılım gelişigüzeeldir ($-M_1M_1M_2M_1M_2M_2M_1-$). Eğer radikallerden birisi (M_1) bütün radikallere karşı diğerinden (M_2) daha etkinse bu durumda önce M_1 tükenecek ve bunu daha yavaş olarak M_2 izleyecektir. Böylece iki homopolimer karışımı elde edilecektir ($-(M_1)_n-$ ve $-(M_2)_m-$).

Serbest radikal polimerizasyonunda olduğu gibi iki ya da daha fazla monomer iyonik mekanizma ile de kopolimerleştirilebilir. Örneğin; elastomerik poliizobütilen, izoprenle izobütilenin katyonik kopolimerizasyonu ile üretilir.

2.4.2. Kondenzasyon (basamaklı) polimerizasyon

Kondenzasyon polimerleri, benzer veya farklı yapıdaki poli-fonksiyonel monomerlerin reaksiyona girmesi ve bunun sonucunda genellikle su gibi küçük bir molekülün ortamdaki ayrılmasıyla elde edilirler. Burada en önemli koşul monomerlerin iki ya da daha fazla fonksiyonel grup içermesidir. $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$ gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşıyan monomerler esterleşme, amidleşme, vb. gibi reaksiyonlarla, H_2O , NH_3 , CO_2 ve N_2 gibi küçük moleküller çıkararak, kondenzasyon polimerlerini oluştururlar. Poliüretanların elde edildiği üretan oluşumu ve naylon 6'nın elde edildiği kaprolaktam halka açılması gibi, küçük molekül çıkışı olmadan doğrudan monomerlerin katılması şeklinde yürüyen polimerizasyon reaksiyonları da genellikle bu grup içinde değerlendirilir (Flory 1953). Örneğin; poliesterlerin oluşumu iki fonksiyonlu gruba sahip iki monomer arasındaki tipik bir kondenzasyon reaksiyonudur ve reaksiyon sırasında meydana gelen su molekülleri ortamdaki uzaklaştırılır. Bu tür reaksiyonlar, poliesterlerin yanı sıra poliamid, fenol-formaldehit ve üre-formaldehit reçineleri gibi birçok önemli polimerin sentezi için temel oluşturur.

Kondenzasyon polimerizasyonunun karakteristik özelliklerinden önemli olanları şu şekilde sıralanabilir.

1. Polimerizasyon reaksiyonunun daha başlangıcında monomer madde, oligomerleri oluşturmak üzere reaksiyon ortamından kaybolur.
2. Polimerizasyon ilerledikçe zincir uzunluğu artar.
3. Zincir uzunluğu arttıkça fonksiyonlu grupların konsantrasyonu azalacağı için, yüksek molekül ağırlıklı polimerler daha sonra yavaş olarak meydana gelirler.
4. Yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde etmek için uzun reaksiyon süreleri gereklidir.
5. Kondenzasyon polimerizasyon reaksiyonlarında polimerizasyonun başlama, ilerleme, sonlanma aşamalarının hızları ve yürüyüş şekilleri birbirlerine benzemektedirler.
6. Polimerizasyon hızı, sıcaklık ile artmasına karşılık polimerin molekül ağırlığı bundan pek fazla etkilenmez.
7. Yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edebilmek için, yüksek dönüşümlere gitmek gerekir. Bunun için monomerler saf ve stokiometrik oranlarda alınmalıdır.
8. Reaksiyonun herhangi bir aşamasında sistemde farklı büyüklükte moleküllerin bir karışımı bulunur.

2.5. Polimerizasyon Teknikleri

Kullanım yeri ve amacına göre istenilen özellikte polimerler elde etmek için farklı polimerizasyon teknikleri uygulanmaktadır. Bu tekniklerde reaksiyonlar katı, sıvı veya gaz fazında gerçekleştirilebilir. Ticari ölçekteki polimerizasyonlar büyük oranda sıvı fazda yürütülür. Birçok monomer, özellikle vinil ve halkalı bileşikler, ultraviyole veya γ -ışınlarıyla başlatılarak kristalin katı fazında polimerleştirilebilir. Ancak ilerleme reaksiyonları çok yavaştır ve bu metoda ticari olarak kullanılmaz. Aynı şekilde birkaç vinil ve dien monomerinin de ultraviyole ışınlar yardımıyla gaz fazında polimerleştirilmesine karşın bu metodun ticari değeri yoktur. Sıvı faz polimerizasyonları kullanılan sistemin fiziksel yapısına göre; kütle, çözelti, emülsiyon ve süspansiyon

olmak üzere dörde ayrılır ve bunlar birçok ticari polimerin üretiminde yaygın olarak kullanılır (Saunders 1973).

Polimerizasyon reaksiyonlarında sistem yüksek enerjili durumdan düşük enerjili duruma geçer. Yani polimerizasyon reaksiyonları ekzotermiktir. Bu ısı endüstriyel boyutta polimer üretiminde önemli problemlere yol açar. Özellikle zincir polimerizasyonunda çok hızlı bir şekilde yüksek molekül ağırlığına çıkıldığı için ortam viskozitesi hızla artar. Polimerlerin ısı iletkenlikleri düşük olduğundan ısı transferi dolayısıyla sıcaklık kontrolü son derece zorlaşır. Özellikle, endüstriyel boyutta polimer üretiminde reaksiyon mekanizması (başlama sıcaklığı, reaksiyon hızı, viskozite artışı vb.) dikkate alınarak uygun polimerizasyon prosesinin seçilmesi gerekir.

2.5.1. Kütle (yığın) polimerizasyonu

Bu polimerizasyonda monomer, içine uygun bir başlatıcı ilave edildikten sonra belirli bir sıcaklık ve basınç değerinde doğrudan polimerleştirilir. Bu yöntemle saflık oranı yüksek polimerler elde edilir. Polimerizasyon sonucu oluşan ürün kendi monomerinde çözünebilir. Üretim sonrası ayırma, saflaştırma gibi prosesleri gerektirmez ve doğrudan kullanılabilir. Diğer proseslere göre daha ucuz makine ve donanım gerektirdiğinden basit ve ekonomik bir prostestir. Kütle polimerizasyonu polikondenzasyon ürünlerinin elde edilmesi için uygun bir yöntemdir. Bu tür polimerizasyon reaksiyonlarında, radikal polimerizasyonunun tersine, polimerizasyon süresince zincirlerin boyu yavaş bir şekilde artar, dolayısıyla reaksiyon ortamının viskozitesi hemen yükselmez. Bu prosesin en büyük dezavantajı, polimerizasyon sırasında ortaya çıkan ısının ortamdaki kolay uzaklaştırılmaması yani sıcaklık kontrolünün güç olmasıdır (Billmeyer 1962).

2.5.2. Çözelti polimerizasyonu

Çözelti polimerizasyonu uygun bir çözücü ya da seyreltici içerisinde, gaz, sıvı veya katı fazların bulunabileceği homojen veya heterojen ortamlarda yürütülebilir. Bu tür

prosesin en önemli avantajı çözücü veya seyreltici etkisiyle ortam viskozitesinin düşük kalması dolayısıyla sıcaklık kontrolünün kolaylıkla yapılabilmesidir. Bu da kütle polimerizasyonunda ortaya çıkan sıcaklık kontrol zorluğunu ortadan kaldırmaktadır. Ancak çözücünün varlığı nedeniyle hem polimerizasyon hızı yavaşlar hem de çözücüye zincir transfer reaksiyonları sonucu molekül ağırlığında önemli oranda düşme gözlenir.

2.5.3. Süspansiyon polimerizasyonu

Süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyon teknikleri suyun termal özelliklerinden yararlanılarak ısı transferini sağlamak üzere geliştirilen tekniklerdir. Süspansiyon polimerizasyonu mekanik karıştırmalı kesikli reaktörlerde suda çözünmeyen monomer ve başlatıcı kullanılarak yürütülür. Bazen serbest radikal polimerizasyonunda molekül ağırlığını kontrol etmek üzere bir zincir transfer ajanı kullanılabilir. Başlatıcı ve zincir transfer ajanı içeren monomer damlacıkları ortalama 50-200 µm çapa sahiptirler.

Süspansiyon prosesinde birleşme ve yığılmayı önlemek için reaktörün karıştırma hızı ve düzeni sürekli olarak sağlanmalıdır. Karıştırma hızı ve düzeni yalnızca yığılmayı önlemez ve aynı zamanda ürün partikül boyut dağılımını da belirler. Ayrıca iyi bir karıştırma ile sıcaklık kontrolü yapılabilir ve böylece ürünün molekül ağırlığı daha iyi ayarlanabilir.

Yine hem birleşmeyi ve yığılmayı engellemek hem de bir dereceye kadar ürün partikül boyutunu ayarlamak ve dolayısıyla polimerizasyon derecesini kontrol etmek için ortamda stabilizatör ve surfaktanlar ilave edilir. Bu stabilizatörler polivinil alkol gibi yüksek molekül ağırlıklı polimerler olabileceği gibi jelatin, stiren-maleik asit anhidrit sodyum tuzu, talk, kaolin, bentonit, baryum, kalsiyum ve magnezyum karbonatlar, silikatlar, fosfatlar, sülfatlar ve alüminyum hidroksit gibi pek çok madde de olabilmektedir. Surfaktan kullanımında, surfaktanın konsantrasyonu genellikle %0,01 civarında tutulur. Kritik misel konsantrasyonunun aşılması halinde emülsiyon polimerizasyonuna benzer polimerizasyon reaksiyonları görülür.

Süspansiyon polimerizasyonunda optimize edilmesi gereken bir başka parametre de monomer/su oranıdır. Ortam viskozitesinin artmasını, dolayısıyla karıştırma düzeninin değişmesini ve sıcaklık kontrolünün zorlaşmasını önlemek için monomer/su oranı 1/1'i geçmemelidir. Genellikle, 1/4-1/1 arasında değerler seçilerek çalışılır. Diğer polimerizasyon proseslerinde olduğu gibi sıcaklık kontrolü bu teknik için de önemlidir. Polimerizasyonun başlatılması için reaktör öncelikle belli bir hızla ısıtılır. Daha sonra polimerizasyonun başlaması ile ortaya çıkan ısı uzaklaştırılmalıdır. Isıtma ve soğutma işlemleri, reaktörde karıştırma düzenini bozmamak için reaktör ceketinden yapılır.

2.5.4. Emülsiyon polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonu sulu ortamda yürütülen bir proses olup, reaksiyon şartlarına bağlı olarak monomer, dağılma ortamı (su veya organik çözücü), surfaktan ve başlatıcı olmak üzere en az dört bileşen içerir. Bu bileşenlerin uygun bir şekilde, belli bir sıcaklık aralığında bir reaktör içerisinde karıştırılmasıyla sürekli dağıtma ortamında monomer damlacıklarının kararlı bir emülsiyonu oluşur. Polimerizasyon sonunda, "lateks" olarak adlandırılan polimer taneciklerinin sudaki kolloidal dağılımı elde edilir (McKetta 1992). Damlacıklar halindeki monomer molekülleri (0,5-10 µm) surfaktanla stabilize haldedir. Surfaktan moleküllerinin hidrofobik uçları monomer damlacığının içine ve hidrofilik uçları ise dışa doğru uzanır. Monomer damlacıklarının çapı polimerizasyon sıcaklığına ve karıştırma hızına bağlıdır. Kritik misel konsantrasyonunun üstündeki surfaktan konsantrasyonlarında, çubuk ya da küre şeklinde ve her biri 50-100 surfaktan molekülü içeren miseller şekillenir. Bu konsantrasyon değerlerinin altında polimerizasyonun oluşmadığı gözlenmiştir. Günümüzde stiren-bütadien kauçuğu (SBR), poliakrilat, polimetakrilat, polivinil asetat (PVAc), polivinil klorür (PVC) gibi ürünler bu polimerizasyon tekniğiyle üretilirler (Pişkin 1987).

Emülsiyon polimerizasyonunun diğer polimerizasyon proseslerine göre belirgin bazı üstünlükleri vardır. Diğer proseslerde genellikle polimerizasyon hızı arttıkça elde edilen polimerin ortalama molekül ağırlığının azaldığı bilinmektedir. Molekül ağırlığının artması reaksiyon sıcaklığı ve başlatıcı konsantrasyonunun düşürülmesi sonucunda

polimerizasyon hızındaki azalmayla sağlanabilir. Oysa emülsiyon polimerizasyonunda yüksek polimerizasyon hızı ile diğer yöntemlere göre daha yüksek molekül ağırlığına sahip polimerler elde edilebilir. Bu yüksek dönüşüm hızı üretim maliyetini düşürür. Bu yöntemle elde edilen ürünler (lateks), bir başka ayırma işlemi yapılmaksızın ya doğrudan doğruya ya da karıştırma yapıldıktan sonra kullanılabilir. Örneğin boya, yüzey kaplama, yapıştırıcılar, lateks köpük ve kauçuk sentetik lateks olup doğrudan kullanılırlar (Erbil 2000).

Emülsiyon polimerizasyonu kolay denetlenebilir bir proses olup oluşan polimerizasyon ısı ısı ortamdan rahatlıkla alınabilir. Kütle ve çözelti polimerizasyonlarına göre ortamın viskozitesi düşük olduğundan dolayı da karıştırma, ısı transferi ve ürün transferi kolaydır. Bu polimerizasyon tekniğinde dağıtma ortamı olarak kullanılan su, maliyetinin düşük olması, kolay temin edilebilmesi ve toksik etkisinin olmaması nedeniyle daha sağlıklı bir çalışma ortamı sağlar. Ancak bu proseste diğer proseslerden çok daha fazla katkı maddesi kullanılır, dolayısıyla saf polimer elde etmek zordur. Katı ürün elde etmek istediğimizde polimeri dispersiyon ortamından ayırmak için uygulanacak olan ayırma, saflaştırma ve kurutma işlemlerinin ilave materyal ve araçlar gerektirmesi prosesin maliyetini artırır (Erbil 2000).

2.6. Emülsiyonlar

Emülsiyonun tanımı pek çok araştırmacı tarafından yapılmıştır. Bu tanımların tamamı emülsiyonun, bir sıvının diğer bir sıvı içerisinde dağılmasıyla oluşan sistemler olduğu yönündeki geleneksel görüşe sahiptirler. En eski yayımların birisinde Clayton (1943), “Emülsiyon, birbirini içinde çözünmeyen iki sıvı fazlı sistemlerdir. Bu sistemde sıvılardan birisi diğerinde kürecikler halinde dağılmıştır. Dağılan sıvı faza dağılık faz ya da iç faz, kürecikleri çevreleyen sıvı faza sürekli faz ya da dış faz denir” şeklinde emülsiyonu tanımlar.

Becher (1966) emülsiyonu stabilize etmek için kullanılan ilave maddeleri de hesaba katar ve disperse faz için minimum bir çap belirleyerek “Emülsiyon, genellikle çapı 0,1 μm 'den daha büyük damlalar şeklinde, bir faz içerisinde tamamen dağılmış en az bir çözünmeyen sıvıdan oluşmuş heterojen bir sistemdir. Böyle sistemler minimum bir kararlılığa sahiptirler ve yüzey aktif maddeler veya iyi dağılmış katılarla bu kararlılık artırılabilir” tanımını yapar.

IUPAC (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği)'a göre emülsiyon, sıvı ve/veya sıvı kristali damlalarının içinde yetersiz çözüldüğü bir diğer sıvı ve/veya sıvı kristalinde dağılmasıdır ve emülsiyonlarda damlacıkların boyutu kolloidal boyut sınırlarını aşar (IUPAC 1972).

Becher'in tanımında 0,1 μm olarak verdiği damlacık boyutu oldukça rastgele bir değerdir. Genellikle makro emülsiyonlar 1 μm veya daha büyük boyutlu damlacıklara, mikro emülsiyonlar 0,1 μm 'den daha küçük (75-1200 Å) boyutlu damlacıklara sahiptirler. Bu iki emülsiyon tipi arasında geniş bir alan vardır. Bir emülsiyonun makro veya mikro olup olmaması sadece damlacık boyutu dağılımına göre değil aynı zamanda termodinamik kararlılık ve yarı şeffaflık gibi özelliklerle de belirlenir.

Mikro emülsiyonlar bileşenleri arasındaki temasla kendiliğinden şekillenebilir ve termodinamik olarak kararlı oldukları düşünülür. Çok küçük damla çaplarından dolayı, doğal ışık dalga boyunda ışığı geçirirler. Ancak makro emülsiyonlar termodinamik olarak stabil değildirler. İstenen damla çapı dağılımına ulaşmak için karıştırmak gerekir ve opak veya yarı geçirgendirler.

Birçok emülsiyon bir yağ fazı ile bir su fazının karışımından hazırlanır ve genellikle bir yüzey aktif madde (surfaktan) ile kararlı hale getirilir. Surfaktan düşük konsantrasyonlarda mevcut olduğunda, bir sistemin yüzey veya arayüzeyine adsorbe olan ve bu yüzey ya da arayüzeyin karakteristiklerini belli bir dereceye kadar değiştiren maddelerdir. Bir arayüzey, karışmayan herhangi iki faz arasındaki sınır olarak

düşünülebilir ve fazlardan birisinin gaz (genellikle hava) olduğu durumlarda bir yüzey aynı zamanda arayüzey olabilir. Disperse faz veya iç faz yağ olursa emülsiyon suda yağ emülsiyonu (O/W), sürekli faz veya dış fazın yağ olması durumunda emülsiyon yağda su emülsiyonu (W/O) olarak adlandırılır. Bir yağda su emülsiyonu aşırı su ilavesi ile suda yağ emülsiyonuna dönüştürülürse bu proses inversiyon olarak adlandırılır.

2.6.1. Emülsiyonların bileşimi

Genel olarak bir emülsiyon bileşiminde yağ, su ve emülgatör bulunur. Sistemi kararlı hale getirmek için ortama üçüncü bir bileşen olarak surfaktanlar katılır. Emülsiyonlar iki sıvı komponentin birbiri içinde homojen dağılmasıyla hazırlandıklarından, dağılan fazın konsantrasyonunun yüksek olduğu durumlarda faz ayrılması görülebilir. Bu yüzden kararlı bir emülsiyon hazırlamak için ortama emülsiyon yapıcı yüzey aktif maddeler katılır. Surfaktan olarak da bilinen bu maddeler emülsiyon oluşumunu kolaylaştırarak, emülsiyonun kararlılığını sağlarlar (Becher 1966). Emülsiyon hazırlanması esnasında, birbirine karışmayan bu iki sıvı arasında minimum arayüzey oluşur. Ancak bu minimum arayüzey, sistemi termodinamik olarak kararsız kılacağından; surfaktan bu arayüzeyde film oluşturarak sistemi kararlı hale getirir.

Doğrusal yapıdaki surfaktan moleküllerinin bir ucunda çözücü sistemine uygun bir fonksiyonel grup, diğer ucunda ise çözücü sistemine uygun olmayan bir fonksiyonel grup vardır. Hidrofilik (suyu seven) baş kısım genellikle suda çözünebilen polar veya iyonik bir gruptur. Hidrofobik (suyu iten) kuyruk kısmı ise suda çözünmeyen 8-18 karbon içeren düz veya az dallanmış bir hidrokarbon zincir olabilir.

Polar olan hidrofilik kısım non-iyonik, iyonik veya çift iyonlu olabilir. Hidrokarbon zincirleri, sulu ortamda su molekülleri ile çok az etkileşirken, polar veya iyonik baş gruplar su molekülleri ile dipol veya iyon-dipol etkileşimleri yaparlar. Suda çözünebilen surfaktanlarda su molekülleri ile kuvvetli etkileşim vardır. Bu sebeple oluşan dağılımın birleştirici etkisi ve su molekülleri arasındaki hidrojen bağı hidrokarbon zincirini suyun

dışına sıkıştırır. Bu yapı nedeniyle zincirler hidrofobiktir (Tadros 2005). Normal bir yağ su sistemine surfaktan molekülü eklendiğinde çözünürlüklerinin yüksek olduğu faza göre hidrofilik polar kısım suya doğru, liyofilik non-polar kısım da yağa doğru yönelir. Surfaktan molekülünün su için olan yakınlığı yağ için olan yakınlığıyla dengelenir.

Surfaktanlar bir sıvının yüzey veya arayüzey özelliğini çok az miktarlarda o sıvıda çözünse bile belirli bir şekilde değiştiren maddelerdir. Bu maddeler çok düşük konsantrasyonlarda bile olsalar çözücülerinin yüzey enerjisini birdenbire ve büyük ölçüde düşürürler. Yüzey aktif maddeler ana çözeltideki konsantrasyonları belli bir değeri aştıktan sonra suda sınırlı olarak çözünebilen misel denilen hidratlı kümeleri oluştururlar. Misel oluşumu, sistemin serbest enerjisini azaltmak amacıyla hidrokarbon zinciri ve su arasındaki temasın azaltılmasına dayanır. Misel genişledikçe içinde molekülün öteleme enerjisi artar ve böylece oluşan düzenden düzensizliğe geçiş, serbest enerji azalmasına sebep olur. Bu azalma ile birlikte oluşan diğer enerji değişimleri çok molekülü kümeleşmenin olduğu sisteme, ikili ve üçlü kümelerde olduğundan daha düşük bir serbest enerji sağlar ve sistemi daha kararlı kılar (Tadros 2005).

Surfaktan molekülleri ya da iyonları su/yağ arafazında adsorplanarak burada bir arayüzey filmi oluştururlar. Bu filmi oluşturan surfaktan moleküllerinin hidrofobik uçları yağ tarafına, hidrofilik uçları su tarafına olmak üzere yönelirler. Filmin bir tarafı su diğer tarafı yağ ile ıslandığından filmin iki tarafı arasında yüzey gerilimi farkı vardır. Yağ-su arasındaki yüzeye yerleşen bu ajanlar burada birbiriyle temasta olan iki faz arasındaki yüzey tabakasının özelliklerini değiştirirler. Bu arayüzeyde toplanan surfaktan molekülleri, su moleküllerini bir arada tutan kuvvetleri kırarak suyun yüzey gerilimini düşürürler. Böylelikle yağ damlacıklarının birbiriyle birleşmesini engeller ve kararlı bir emülsiyon oluştururlar (Baykut ve Biran 1986).

Surfaktanın arayüzeyde adsorplanma derecesi molekülün yapısına ve arayüzeyde bulunan iki fazın doğasına bağlıdır. Sıvı-sıvı arafazındaki gerilim, sıvı fazların birbiriyle karışmasını engelleyen bir kuvvettir. İki sıvı faz arasındaki yüzey gerilimi ne kadar büyükse bu fazlardan birinin diğerinde dağılması için gerekli olan enerji o kadar

fazladır. Bundan dolayı kararlı bir emülsiyon oluşturmak için itici kuvvet misel oluşumuyla faz sınırındaki serbest enerji düşüştür (Becher 1966).

Surfaktanlar yapısal olarak içerdikleri hidrofilik grubun iyonik veya non-iyonik karakterine göre sınıflandırılabilirler.

a) Anyonik: Karboksilat, sülfat, sülfonat ve fosfatlar da olduğu gibi negatif yük taşıyan hidrofilik gruba sahip olan moleküllerdir. Uzun hidrokarbon zincirli karboksilik asitlerin ya da bu asitlerin sülfolanmış bileşiklerinin Na, K ve amino tuzlarıdır. Ucuz olmaları ve deterjan sanayinde kullanımının yaygın olmasından dolayı endüstride en çok kullanılan surfaktanlardır. Lineer zincirler daha etkin olduklarından ve daha kolay parçalanabildiklerinden, 12-16 tane karbon atomu zinciri uzunluğuna sahip, düz alkil yapısındaki hidrofobik zincirler en iyi deterjan özelliği gösterirler (Tadros 2005).

b) Katyonik: Hidrofobik alkil grubu ile pozitif yüklü hidrofilik grup içerirler. Hidrofilik özellikleri azot atomundan, hidrofobik özellikleri ise azota bağlı hidrofobik gruptan kaynaklanır. Bunlar primer amin, sekonder amin ve kuaterner amonyum tuzlarıdır. Endüstride bakterileri öldürmede ve deterjanlarda yumuşatıcı olarak sıklıkla kullanılırlar. Genellikle yapılarında suda çözünebilen inorganik iyonlar bulunan katyonik surfaktanlar, sert suya dayanıklı ve pH değişimlerine karşı duyarlı kimyasallardır (Tadros 2005).

c) Zwitteriyonik: Aynı molekül içinde hem anyonik hem de katyonik grup içerirler. Asidik çözeltilerde molekül pozitif yüklenir ve katyonik surfaktan gibi davranırken; bazik çözeltilerde negatif yüklenip anyonikler gibi davranır. Zwitteriyonikler, sık sık amfoterikler olarak adlandırılır. Amfoteriklerin en temel özelliği çözüdüğü çözeltilerin pH'sına bağlı olmalarıdır. Ne asit ne de baz merkezi, sürekli olarak yüküdür. Amfoterik surfaktanların pH değişimi ile yükünde meydana gelen değişim, doğal olarak köpük oluşturma, ıslatma ve temizleme gibi bazı özelliklerini etkiler. İzoelektrik noktada (iki iyonik grubun da eşit iyonize olduğu belli pH değeri) fizikokimyasal

davranışları genellikle non-iyonikler ile benzerdir. İzoelektrik noktanın altında ve üstünde, katyonik ve anyonik karaktere doğru yavaş yavaş bir kayma olur. Göz ve deride çok düşük tahribat gösterdiklerinden dolayı birçok türünün şampuan ve kişisel bakım ürünlerinde kullanılması uygundur.

d) Non-iyonik: İyonize olmayan ve çok sayıda oksijen, azot ve kükürt atomu bulunan bir uç grup içerirler. Uzun zincirli yağ asitlerinin alkollerle ve etilen oksitle olan esterleri bu grubu oluşturur. En çok kullanılan tipleri alkoller, sorbitan esterleri ve onların etoksillenmiş türevleridir. Yağ asitlerinin, polihidroksi alkoller ya da mannitol ve sorbitol anhidritleri ile yaptıkları esterler (Spanlar) su/yağ tipi emülsiyon yapan surfaktanlardır. Spanların polioksietilen türevleri ise yağ/su tipi emülsiyon yapan surfaktanlardır ve Tweenler olarak adlandırılır. Sorbitan esterleri hidrofobiktir ve suda çözünmeyip organik çözücülerde çözünürler, etoksillenmiş türevleri olan Tweenler ise hidrofiliktirler ve suda çözünürler. Non-iyonik surfaktanlar sulu sistemlerde hem emülsiyon yapıcı hem de doğrudan doğruya deterjan olarak kullanılırlar (Arshady and George 1993).

Surfaktan molekülü emülsiyon ortamına dört farklı şekilde katılabilir (Becher 1966).

Suda ajan metodunda, surfaktan molekülü önce suda çözülür, daha sonra yağ hızlı bir karıştırma sağlanarak sisteme eklenir. Bu metodla direkt olarak yağ/su emülsiyonları elde edilir. Eğer su/yağ emülsiyonu yapılmak istenirse dönüşüm olana kadar ortama yağ eklenir.

Yağda ajan metodunda, surfaktan molekülü yağ fazında çözünür. Emülsiyon iki yolla şekillenir. Karışımın suya direk eklenmesi ile kendiliğinden yağ/su emülsiyonları oluşur. Suyun karışıma direk olarak eklenmesi ile su/yağ tipi emülsiyonlar oluşur.

Sabun metodunda, surfaktanın yağ asidi kısmı yağda, iyonik kısmı ise suda çözünür. Böylelikle iki faz bir araya getirilerek kararlı emülsiyonlar oluşur. Yağ/su ya da su/yağ tipi emülsiyonları hazırlamak için kullanılır.

Seçenekli katılma metodunda, su ve yağ fazları surfaktan molekülüne küçük miktarlarda seçimli olarak katılır. Gıda sanayiinde kullanılan emülsiyonlar genellikle bu yolla hazırlanırlar.

2.6.2. Surfaktanların seçimi

Surfaktan molekülü, öncelikle yağ fazı ile su fazı arasında kararlı bir emülsiyonun oluşumunu sağlamalı ve oluşturduğu kararlılık uzun sürmelidir. Surfaktan molekülü emülsiyon bileşiminde bulunan diğer maddelere karşı inert olmalıdır. Ayrıca emülsiyon yapıcı maddenin kalıntısı ortamdaki ayrılacağı için emülsiyon oluşumundan sonra kararlılığı etkilememelidir. En uygun surfaktan bileşimi iyonik ve non-iyonik surfaktanlardır. Kararlı yağ/su ve su/yağ emülsiyonlarının gerçekleştirilmesi için hidrofilik Tween ile lipofilik Span'ın değişen oranlardaki karışımlarının kullanılması daha etkilidir (Becher 1966).

Surfaktan seçiminde diğer bir faktör de uygulamada hangi amaçla (köpük sağlayıcı, emülsiyonlaştırıcı, ıslatma, kararlılık, deterjanlaşma vb.) kullanılacağıdır. Ayrıca renksiz, kokusuz ve ekonomik olması da önemlidir.

Surfaktanların kimyasal yapısı ve onların emülsiyon edici gücü arasındaki ilişki, su ve yağ fazlarının çeşitli bileşimleri ile değişir. Kullanılan surfaktanın konsantrasyonu sadece onun emülsiyon edici gücünü değil, oluşan emülsiyonun cinsini de (W/O veya O/W) belirler. Bir surfaktanın emülsiyon edici olarak kullanılması için bazı genel kurallar vardır.

1. Kullanılacakları sistemde iyi bir yüzey aktivitesi gösterebilmelidirler ve ürettikleri arayüzey gerilimi düşük olmalıdır. Bu da, arayüzeyde kalarak her iki fazın şeklini bükebilecek liofilik ve liofobik grupların dengede olmasını gerektirir.
2. Birbirleriyle ve diğer moleküllerle etkileşimlerinde ara yüzeyde konsantre bir film halinde şekillenmelidirler. Böylece bir suda yağ emülsiyonunda hidrofobik gruplar ve yağda su emülsiyonlarında hidrofilik gruplar ara yüzeyde güçlü yanıl etkileşimlere sahip olurlar.
3. Emülsiyonun oluştuğu süre içerisinde ara yüzey gerilimini düşürmek için, ara yüzeye yerleşme hızları yeterince büyük olmalıdır. Bu hız, surfaktanların içinde taşındıkları ortama bağlı olduğu için genellikle surfaktanın emülsifikasyondan önce hangi fazda bulunduğunu onun nasıl davranacağını da belirler.
4. Tercihen sürekli fazlarda çözünen surfaktanlar kullanılırlar.
5. Yağda ve suda çözünmeyi tercih eden surfaktanların karışımları ile arayüzeyde liofobik gruplar arasında kompleks bağların oluşması sağlanarak daha stabil emülsiyonlar üretilebilir.

2.6.3. Hidrofil-lipofil dengesi

Hidrofil-lipofil dengesi (HLB), surfaktan molekülünün suyu seven hidrofilik kısmı ile yağı seven hidrofobik kısmı arasındaki ilişkiyi tanımlayan bir ifadedir. Yani molekülün hidrofilik kısmıyla lipofilik kısmının birbirine oranı ile HLB değeri belirlenir ve bu değer molekülün karakterini belirlemede kullanılır. En uygun surfaktan karışımlarını belirlemede ilk olarak Griffin (1949) tarafından geliştirilen HLB yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde her bir surfaktan için farklı olan emülsifikasyon davranışı, molekülün hidrofilik ve lipofilik kısımları arasındaki dengeyle ilişkilendirilen bir sayı (0-20) ile tanımlanır. Birçok durum için bu sayı deneysel emülsifikasyon

verileri ile belirlenir. Ancak bazı durumlarda molekül yapısından da hesaplanabilir. Emülsifikasyon deneyleri sonucunda farklı maddeler, özellikle yaygın olarak kullanılan surfaktanlar aynı aralıkta sayılarla ifade edilmektedir. Surfaktan karışımları oluşturulurken, uygun surfaktan seçiminde HLB sayılarının birbirleriyle ne kadar uyduğuna bakılır. Birden fazla surfaktanın kullanıldığı sistemlerde HLB sayısı hesaplanırken her bir surfaktanın HLB sayısının ağırlıkça ortalaması alınarak toplanır.

Yüksek HLB değerli surfaktanlar, suda çözünmelerini sağlayan daha aktif hidrofilik gruplara sahiptirler ve bu yüzden suda yağ emülsiyonlarında kullanılırlar. Düşük HLB değerlerine sahip surfaktanlar daha aktif lipofil gruplara sahiptirler ve yağda su emülsiyonlarında kullanılırlar. Genellikle 3-6 aralığında HLB değerlerine sahip surfaktanlar yağda su emülsiyonları için, 8-18 aralığında HLB değerlerine sahip surfaktanlar suda yağ emülsiyonları için kullanılırlar. HLB aralıkları ile kullanım amaçları Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Surfaktanların HLB sayılarına göre kullanım alanları

HLB Aralığı	Kullanım Alanı
3-6	W/O emülsiyonları
7-9	Islatma ajanı
8-18	O/W emülsiyonları
13-15	Deterjanlar
15-18	Çözücüler

Herhangi özel bir sistem için gereken emülsifikasyon niteliklerine bağlı olarak surfaktanın sürekli ya da disperse fazda olması yani, üretilen emülsiyonun hangi fazında bulunduğu bileşimin HLB değerini değiştirebilir. Örneğin; parafinik mineral yağ, bir suda yağ emülsiyonunun disperse fazında bulunuyorsa HLB değeri 11, bir yağda su emülsiyonunun sürekli fazında bulunuyorsa HLB değeri 4’dür.

Surfaktanların HLB değerlerinin belirlenmesinde kullanılan birçok deneysel yöntem vardır. Bu yöntemlerin çoğu izole edilen surfaktan molekülünün özelliklerini dikkate alır. Non-iyonik surfaktanların HLB değerlerinin hesaplanmasında yaygın olarak şu formül kullanılır:

$$HLB = 20 \times M_H / (M_H + M_L) \quad (2.13)$$

M_H ve M_L moleküldeki hidrofil ve lipofil grupların formül ağırlıklarıdır. Genellikle, bir surfaktanın deneysel ya da hesaplanarak belirlenen HLB değeri, HLB değeri bilinen diğer surfaktanların emülsifikasyon özellikleri ile kıyaslanarak kontrol edilir.

2.6.4. Emülsiyon hazırlama teknikleri

Emülsiyon üretiminde yaygın olarak kullanılan üç temel cihaz; mikserler, kolloid milleri ve homojenleştiricilerdir. Bunlardan başka; çalkalayıcı, sonik ve ultrasonic vibratörler, elektrik dispersiyonu, kondenzasyon ve köpükleştirici cihazlar da kullanılmaktadır.

Mikserler; sıvı karıştırma işlemlerinde mühendislikte en sık kullanılan cihazlardır. Basit bir mikserin temel niteliği; akışkanın içinde bulunduğu silindirik bir kap içerisinde dönen bir pedal veya karıştırıcı olmasıdır. Pervane tipli bir karıştırıcı kullanımı ve kabın cidarlarındaki dikey engeller herhangi bir tabakalaşmayı azaltır. Daha iyi emülsiyonlar üretmek için, birincisinin altında veya üstünde ikinci bir pedal kullanımı yaygın olarak uygulanan bir tekniktir. Mikserlerle emülsiyonların çapı yaklaşık 5 μm civarında olabilir.

Bir kolloid milinde, sıvıların emülsifikasyonu rotor ile stator arasındaki dar bir kesitte güçlü bir kesme akışı altında gerçekleşir. Rotor çok hızlı dönebilir ve basit kesme hızları 10^7 s^{-1} 'e ulaşabilir. Farklı şartlarda modifikasyonlar yapılabilir; mil yatay veya dikey

olarak monte edilebilir. Türbülans artışında daha iyi bir dispersiyon elde etmek için rotor ve stator yüzeyleri pürüzlendirilebilir. Bunlarla emülsiyondaki damla çapları yaklaşık $2 \mu\text{m}$ 'ye ulaşabilir.

Homojenleştiricilerde karıştırılan akışkanlar, dar bir vana kesitinden pompalanarak ve itilerek yüksek basınç altına getirilir ve akıma karşı yapılan basıncın kaldırılmasıyla karışım serbest kalır. Sıvı, vanadan yüksek bir hızla alınırken potansiyel enerji kinetik enerjiye dönüşür. Çok kısa bir zamanda ($<0,1 \text{ ms}$) enerji yoğunluğu çok yükselir ve emülsifikasyon meydana gelir. Homojenleştiricilerdeki akış büyük bir normal akış bileşenine sahiptir. Bu, damlanın dağılmasında kesme akışına kıyasla daha etkilidir. Bunlarda damla çapı $1 \mu\text{m}$ veya daha az olabilir.

Daha az kullanılmakla beraber, sonik ve ultrasonik vibratörler magnetik titreşimlerle akışkanda emülsifikasyonu doğuran enerji kavitasyonu sağlarlar. Yüksek elektriksel alan etkisi altında bir kapilerden yayılan akışkanlarda damlalar bulutu üretilebilir. Elektriksel dispersiyon olarak adlandırılan bu yöntemle üniform damla çapı sağlanabilir. Yine az kullanılan tekniklerin birisi de kondenzasyon yöntemidir. Disperse fazın uygun sıcaklık ve basınçtaki aşırı doymuş buharı herhangi bir çekirdek üzerinde yoğunlaştırılır ve daha sonra sürekli faz içerisine enjekte edilir.

2.6.5. Emülsiyon kararlılığı

Bir emülsiyonun kararlılığı kendisini oluşturan akışkanın reformasyonuna karşı gösterdiği direnç kabiliyetidir.

Termodinamik kararlılık sistemin serbest enerjisi ile ilgilidir. Sistemde kendiliğinden oluşan herhangi bir değişiklik, sistemi daha düşük serbest enerjiye götürmelidir. Bu yüzden, bir sistem en düşük enerji düzeyine sahipse kendiliğinden herhangi bir değişikliğe uğramayacaktır. Dışardan bir etki ile değişime zorlanıyorsa, dengeye ulaşma hali olan en düşük enerji düzeyine geri dönecektir.

Makro emülsiyonlar, termodinamik olarak kararsızdırlar ve uzun vadede doğal olarak dağılırlar. İki karışmayan akışkanın termodinamik olarak kararlı kalmaları, iki akışkan arasındaki arayüzeyin minimum olmasına bağlıdır. Emülsifikasyon prosesleri, bir fazın diğerinde dağılmasıyla sonuçlanır. Bu yüzden, arayüzey alanı artar ve sistemin serbest enerjisi yükselerek sistem kararlı halden uzaklaşır. Emülsifikasyon bittikten sonra, sistem başlangıçtaki kararlı hale dönme eğiliminde olacaktır.

2.6.6. Emülsiyon kırılması

Makroemülsiyonlar, termodinamik olarak kararsızdırlar ve emülsiyon oluşumundan belli bir süre sonra fázlar kendiliğinden ayrılırlar. Ancak bazı teknikler kullanılarak bu proses hızlandırılabilir. Bu teknikler kremleştirme, tersine dönüşme ve demülsifikasyon şeklinde sıralanabilir.

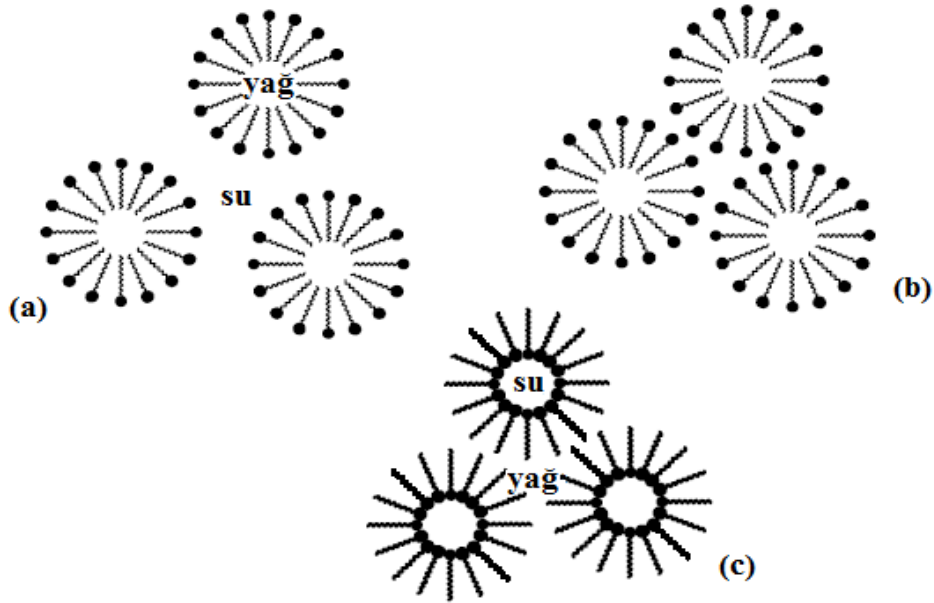
- **Kremleştirme**

Bu proses ile emülsiyon, disperse fáz açısından biri zengin diğeri daha zayıf iki emülsiyona ayrılır. Daha konsantre olan emülsiyon, genellikle, krem olarak bilinir. Disperse ve sürekli fázların yoğunlukları farklı ise, disperse damlaların flotasyonu veya sedimentasyonu nedeniyle krem oluşur. Ancak; kremleşme gerçek bir emülsiyon bozulması olarak görülmez; emülsifiye damlaların birleşmesinden kaynaklanan bu konsantre durum kullanışlı bir proses olabilir.

- **Tersine dönüşme**

Bir suda yağ emülsiyonunun yağda su emülsiyonuna aniden dönüşmesidir. Faz dönüşümü ifadesi de kullanılır. Pek çok durumda faz dönüşümü, emülsiyonda kararsızlık oluşturur ve emülsiyon kırılır. Bu değişime neden olan temel faktörler; disperse fázın hacmi, surfaktanın yapısı ve miktarıdır. Dönüşme mekanizması, Schulman and Cockbain (1940) tarafından Şekil 2.3'deki gibi açıklanmıştır. Örneğin,

başlangıçta bir suda yağ emülsiyonunda (a) yağ konsantrasyonu arttıkça yağ damlaları birbirlerine yaklaşır (b). Damlalardaki yağın hacimsel oranı yaklaşık %75 olduktan sonra yağ damlayı deler ve arayüzeyin diğer tarafına akmaya başlar. Bütün yağ birleşinceye kadar bu durum devam eder. Bu arada su damlaları bir yağda su emülsiyonundaki gibi şekillenmeye başlar (c). Bir emülsiyonun dönüşümüne neden olan sıcaklık değeri, faz dönüşüm sıcaklığı (PIT) olarak bilinir. Özellikle, düşük surfaktan konsantrasyonlarında faz dönüşümü sıcaklıktan oldukça etkilenir (Wellman and Tartar 1930).



Şekil 2.3. Emülsiyon dönüşüm mekanizması

- **Demülsifikasyon**

Demülsifikasyon, emülsiyon bileşenlerinin tamamen ayrılmasıdır. Bu durum, termodinamik olarak yarı kararlı olan bir sistemin kararlı bir hale ulaşması gibi düşünülebilir. Pek çok sistemde demülsifikasyon süresince birbirini takip eden iki mekanizma vardır. Birincisi, kümeciklerdeki damlaların flokülasyonudur. Bu durumda hafif bir çalkalama işlemi ile damlalar yeniden disperse olabilirler. İkincisi küreciklerin daha büyük damlalar halinde birleşmesidir. Sistemin yeniden emülsifiye olması daha

küçük damla formasyonu ile aynı anlama geldiğinden bu son durum aslında tersinir olmayan bir olaydır.

Bu yüzden demülsifikasyon hızı, damlaların flokülasyon ve birleşme hızlarına bağlıdır. Birleşme hızı flokülasyon hızından daha büyükse prosesin hızını flokülasyon belirler ve sürekli ortamdaki damlaların difüzyon hızına bağlıdır. Ters halinde birleşme hızı, hız belirleyen adımdır ve damlalar arasındaki sürekli faz filminin incelerek kopma hızına bağlıdır.

2.7. Yüzey Modifikasyonu

İyon değiştirici reçine üretimi, enzim ya da diğer biyopolimerlerin immobilizasyonu veya polimerin biyolojik uyum ya da çözücü direncini geliştirmek için polimer yüzeylerinin modifiye edilmesi gerekebilir. Yüzey modifikasyonu için oksidasyon, nitrasyon, sülfonasyon, brominasyon, klorometilasyon, fosforasyon gibi bir çok kimyasal proses uygulanabilir.

2.7.1. Sülfonasyon

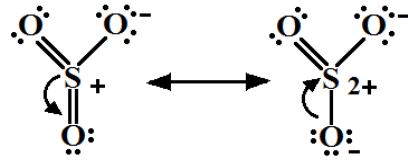
Sülfonasyon bir organik bileşikteki karbon (ya da bazen azot) atomuna sülfonik asit ($\sim\text{SO}_3\text{H}$) grubunun bağlanmasıyla oluşan bir yer değiştirme reaksiyonudur. Sülfonlama ajanı ile yapıdaki karbona bağlı hidrojen yer değiştirir. H_2SO_4 , SO_3 , aril ve alkil sülfatlar ve klorosülfonik asit (HSO_3Cl) gibi bileşikler sülfonlama ajanı olarak kullanılabilir. Florosülfonik asit (HSO_3F), SO_2 , sülfidler ve asit sülfidler, sülfürid klorür ve N-pridinyum-sülfonik asit gibi daha az kullanılan bileşikler de vardır (Kučera and Jančář 1998).

Sülfonlanmış düşük molar kütleli organik bileşiklerin hazırlanma yöntemleri iyi bilinir. Özellikle, alifatik bileşiklerin aksine daha kolay bir şekilde sülfonlanan ve alifatik sülfonik asitlerden daha büyük ticari öneme sahip olan aromatik halka içeren

moleküllerin sülfonasyonu oldukça iyi bilinir. Düşük moleküler kütleli hidrokarbonların sülfonasyon mekanizması ile yüksek moleküler kütleli polimerlerin sülfonasyon mekanizmalarının aynı olması beklenir.

Polistiren gibi yüksek polimerlerin sülfonasyonu ile ilgili ilk bilgiler II. Dünya Savaşı'ndan önce yayınlanmıştır. O zamandan beri farklı endüstrilerde, içme suyunda, atık su arıtımında ve medikal uygulamalarda sülfonlanmış polimer kullanımı sürekli artmıştır.

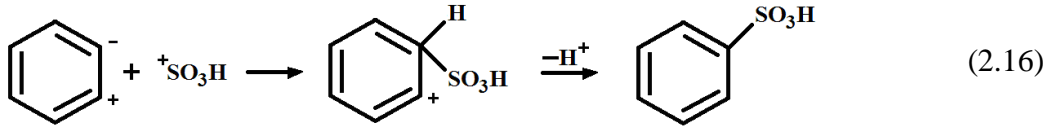
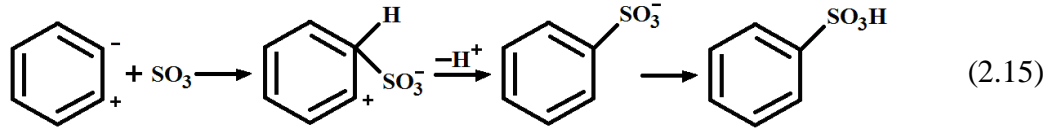
Sülfonasyon, eşitlik (2.14)'de görüldüğü gibi tipik bir elektrofilik yer değiştirme reaksiyonudur. Daha elektronegatif olan oksijen atomları, kükürtten elektron yoğunluğunu çektikleri için bir elektrofilik merkez oluşur (Hart *et al.* 1999).



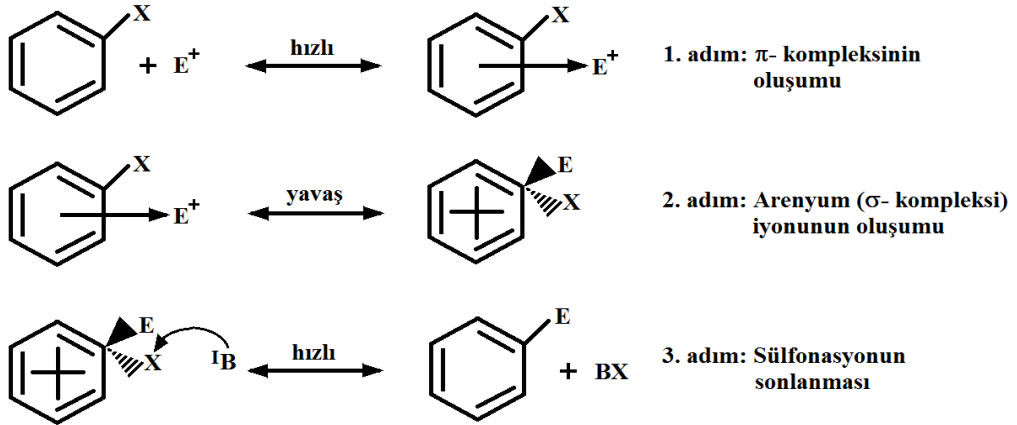
(2.14)

Bu elektrofilik merkez, en yüksek elektron yoğunluklu pozisyonda aromatik halkanın delokalize π elektronları ile reaksiyona girebilir. Aromatik halkadaki en yüksek elektron yoğunluğunu halkanın çevresine yerleşmiş bulunan diğer grupların cinsleri ve pozisyonları belirler. Cl, $\text{NH}_2\sim$, $\text{OH}\sim$, $\text{SH}\sim$ gibi gruplar elektron yoğunluğunu artırarak sülfonasyon reaksiyonunun kolayca ilerlemesini sağlarken, $=\text{NR}_2$, $=\text{O}$ gibi elektron yoğunluğunu azaltan gruplar reaksiyonun daha yavaş ilerlemesine sebep olur. SO_3 ve SO_3H^+ kullanılarak yapılan aromatik sülfonasyon reaksiyonları sırasıyla eşitlik (2.15)'de ve eşitlik (2.16)'da verilmiştir.

Sülfonasyonun hızını reaksiyona giren her iki molekül belirler ve bu elektrofilik yer değiştirme ikinci dereceden bir bimoleküler reaksiyon olarak düşünülebilir (Kučera and Jančář 1998).



Şekil 2.4’de genel mekanizması gösterilen sülfonasyon reaksiyonunun 1. adımında SO_3 gibi elektrofilik bir ajan ile aromatik bileşik arasında hızlı dönüşümlü bir reaksiyonun π -kompleksini oluşturduğu kabul edilir. π -kompleksinin oluşumu deneysel olarak ispatlanmamıştır ancak, 2. adımda verilen π -kompleksinin σ -kompleksine (arenyum iyonuna) dönüşümünün yavaş olduğu kabul edilir.

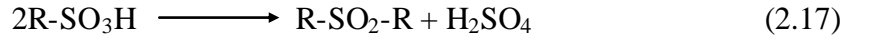


Şekil 2.4. Sülfonasyon reaksiyonunun genel mekanizması (Kučera and Jančář 1998)

Bu adım, reaksiyon hızını belirleyen adımdır. σ -kompleksi izole edilmesine rağmen bir reaksiyonla stabilize edilmesi gereken oldukça reaktif bir üründür. Sonlanma adımında ise, elektrofilik yer değiştirme X^+ iyonlarının açığa çıkmasıyla oldukça hızlı bir şekilde sonuçlanır.

2.7.2. Sülfon oluşumu

Yüksek derecede reaktif $\sim\text{SO}_3\text{H}$ gruplarının varlığı sülfonlanmış moleküller arasında ileri bir çapraz bağlanma reaksiyonu meydana getirebilir ki bu reaksiyon denklemini daha karmaşık bir hale getirir. Eşitlik (2.17) ve eşitlik (2.18) sırasıyla sülfon gruplarının yapıya bağlanma ve Na^+ iyonlarıyla yer değiştirme reaksiyonlarıdır.



Çapraz bağlanma mekanizması ile ilgili çok az bilgi vardır; ancak, hızın reaksiyon sıcaklığı ile arttığı görülür. Çapraz bağlanmış sülfonlar oldukça stabil bileşiklerdir. Sadece, alkali hidroksitlerde çözümlenerek bozulabilirler.

2.7.3. Polimerlerin sülfonasyonu

Polimerlerin sülfonasyonu yüksek polimerlerin sülfonasyonu ve sülfonlanmış monomerlerin kopolimerizasyonu şeklinde iki farklı yöntem kullanılarak yapılabilir. Her iki yöntem de birkaç temel özelliğe sahiptir.

1. Polimer zinciri boyunca yapıya bağlanan $\sim\text{SO}_3\text{H}$ grupları rastgele bir dağılım gösterirler.
2. Sülfonasyon ilerlerken polimerik yapıda önemli herhangi bir bozulma olmaz.
3. Molar kütle dağılımı daha dar olan polimerler kullanılarak sülfonlanmış yapının karakterizasyonu basitleştirilebilir.

Polimer sülfonasyonu hidrokarbonlarda ve klorlanmış solventlerde bir heterojen reaksiyon ya da bir homojen reaksiyon olarak gerçekleştirilebilir. SO_3 , H_2SO_4 , ClSO_3H ,

asetil sülfat, C12-lauril sülfat, C18-stearil sülfat, alkil fosfatlı ve dioksanlı SO_3 kompleksleri farklı polimerlerin sülfonasyonunda yaygın bir şekilde kullanılır.

2.8. Kükürt Dioksit (SO_2)

Kükürt dioksit, renksiz, boğucu ve asidik bir gazdır. Atmosferik SO_2 'in yaklaşık yarısı doğal emisyonlardan kaynaklanmaktadır (UNEP 1994). İnsanlar tarafından oluşturulan SO_2 kömür ve fuel oilin doğal olarak yapısında bulunan kükürt bileşiklerinin yanması ile açığa çıkmaktadır. Mevcut temel kükürt dioksit üretici faaliyetler, endüstriyel prosesler, ısınma amaçlı kullanılan evsel yakıtlar, termik santraller ve belli bir miktar da dizel yakıtlı taşıtların kullanımındadır.

SO_2 'nin atmosferik konsantrasyonları, genellikle evsel ısınma amacıyla kömür kullanımının yaygın olduğu şehirlerde çok yüksektir. Zaman içerisinde gelişen teknoloji ve daha az kirlilik oluşturan farklı enerji kaynaklarının kullanılması ile konsantrasyonlarda bir azalma eğilimi gözlenmektedir. SO_2 'in dış ortam konsantrasyonları, genellikle şehrin merkezi bölgelerinde ve endüstriyel alanların çevresinde yüksektir.

SO_2 'in sağlık etkilerine karşı en hassas grup, çocuklar ile dışarıda aktif olan astımlı yetişkinlerdir. Birincil etkisi, hırıltılı solunum, göğüs sıkışması ve kesik nefes alma gibi belirtilere sebep olan, solunum yollarının daralmasıdır. SO_2 konsantrasyonu ve solunma hızı artarken rahatsızlık bulguları da artar. Uzun süreli maruziyet, solunum hastalıklarına, akciğerlerin savunma mekanizmasında değişikliklere ve mevcut kalp hastalıklarının kötüleşmesine sebep olabilir. Maruziyet kesildiğinde, akciğer fonksiyonu bir saat içinde normal haline döner.

SO_2 atmosferte oldukça hızlı bir oksitlenmeyle SO_3 'e ve sülfatlara dönüşür. SO_3 ise H_2SO_4 'in anhidriti olup yağmur veya yoğunlaşmış nem (sis) damlalarıyla birleşerek havada bu asidin oluşmasına neden olur. Çok az miktar da bile olsa asidik gazlar yağış

içerisinde çözünerek çok şiddetli asidik (pH=2-6) yağışlar oluşturur. Meydana gelen asit yağışları; toprağın yapısını bozar, yeraltı sularına karışarak suların asitlenmesine sebep olur.

Gazların içindeki su buharı ile kömürdeki kükürdün meydana getirdiği H_2SO_4 , kömürün yakıldığı kazanların bacalarında, ızgaralarında aşınmaya; binaların dışındaki sıvalarda, boyalarda bozulmalara ve tarihi eserlerin zarar görmelerine neden olur.

Doğal filtre görevi yapan ormanlar kirli havayı %50 oranında temizleme gücüne sahip olmakla birlikte, ağaçların yaprakları etkilenmekte ve klorofil tahrip olmaktadır. Klorofilin tahrip olması solunum ve büyüme için gerekli olan karbonhidrat sentezinin azalmasına veya tamamen durmasına neden olabilir. Karbonhidrat sentezinin duraklaması ağaçların solunum yapmaması sonucunda ölümlerine yol açmaktadır.

Fosil yakıtların yanması sonucu oluşan kükürt oksitlerin azaltılması konusunda kullanılabilir pek çok proses ve teknolojik bilgi mevcuttur. Günümüzde hava kirliliğini önleme veya azaltma bilincinin bir sonucu olarak bu teknolojik yöntemlerden yararlanılması gereği büyük önem taşımaktadır.

2.8.1. SO₂ giderim yöntemleri

Baca gazından SO₂ uzaklaştırılması amacıyla birçok proses geliştirilmiştir. Fakat bu proseslerin küçük bir kısmı SO₂ giderimi için uygulanmakta geri kalanlar ise uygulanabilirlik açısından (ekonomik ve teknik açıdan) geliştirilmek zorunda olan proseslerdir.

Çeşitli proseslerden meydana gelen emisyonlar içerisindeki kükürt oksitlerin (SO_x) arıtımı için kullanılan sistemler temelde iki şekilde gruplanabilirler.

a) Aktif maddenin atıldığı veya yeniden geri kazanıldığı prosesler

b) Islak veya kuru prosesler

Birinci grupta aktif madde olarak tanımladığımız SO₂ içeren gazların gideriminde kullanılan kimyasalların proses sonundaki özellikleri sınıflandırma için önemlidir. Aktif maddenin atıldığı sistemlerde proses sonucunda genellikle sülfür içeren atıklar oluşmaktadır. Bu atıklar sistemden alınmakta ve arıtım için tekrar kimyasal madde eklenmektedir. Aktif maddenin yeniden kazanıldığı sistemlerde ise SO₂ giderimi yapan kimyasalların sistem sonunda yeniden aktif hale getirilmesiyle tekrar tekrar kullanımı sağlanmaktadır.

Diğer grupta ise SO₂ içeren gazların gideriminde kullanılan aktif maddenin fiziksel durumu proseslerin sınıflandırılması için önemlidir. Islak sistemlerde baca gazı su buharı ile doymuş olarak sistemden çıkar. Kuru sistemlerde ise SO₂ arıtımı gaz-katı teması ile sağlanmaktadır.

Önerilen iki yüze yakın prosesten yalnızca yirmi kadarı SO₂ arıtımında kullanılmaktadır. Halen kullanılmakta olan sistemlerin %90'ında SO₂ sadece tutulmakta, proses sonucunda meydana gelen ürünün ticari olarak değerlendirilmesi mümkün olmamakta, sadece giderim için kullanılan aktif madde sistem sonunda rejenerere edilerek yeniden kullanılabilir hale gelmektedir. Rejenerasyon işlemi ise günümüzde kullanılan tekniklerle maliyeti artırmaktadır. Bu sebepten dolayı endüstriyel uygulamalarda hem yatırım hem de işletme maliyeti açısından genellikle ucuz olan aktif maddeler seçilerek arıtım işlemi sonunda atılmaktadır. Ancak bu işlemler sonucunda gaz formundaki kirleticinin form değiştirerek sıvı ya da katı atık haline dönüşmesi sistemler için en büyük problemdir. Bu nedenle sistem sonunda oluşan ürünlerin ekonomik açıdan değerlendirildiği sistemler üzerinde araştırmalar yapılmaktadır. Çizelge 2.3 desülfürizasyon yöntemlerinin rejenerasyon ve oluşan ürün açısından özet bir değerlendirmesini içermektedir.

Çizelge 2.3. Desülfürizasyon yöntemleri ve özellikleri

PROSES	SİSTEM	AKTİF MADDE	AKTİF MADDE DURUMU	SON ÜRÜN
Kireçtaşı-Kireç	ISLAK	Kireç, Kireçtaşı	Kazanılmıyor	CaSO ₃ çamuru veya CaSO ₄ (jips)
Alkali Kül	ISLAK	Uçucu Kül	Kazanılmıyor	Çamur
Çift Alkali	ISLAK	NaOH veya Na ₂ CO ₃	NaOH Kazanılıyor	CaSO ₃ + CaSO ₄
MgO _x	ISLAK	MgO	Kazanılıyor	SO ₂ (S veya H ₂ SO ₄ üretiminde kullanılabilir)
Na Bileşikleri	ISLAK	Na ₂ CO ₃	Kazanılmıyor	Na ₂ SO ₃
Na Bileşikleri	ISLAK	NaOH veya Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₃ Kazanılıyor	SO ₂ (S veya H ₂ SO ₄ üretiminde kullanılabilir)
Püskürtmeli Kurutma	KURU	Kireç, Kireçtaşı, Soda (nahcolite veya trona)	Kazanılmıyor	Kuru CaSO ₃ veya Na ₂ SO ₃
Amonyum Sülfat	ISLAK	NH ₃	Kazanılmıyor	(NH ₄) ₂ SO ₄
Kuru Enjeksiyon (baca gazına)	KURU	Trona, Nahcolite (kireç)	Kazanılmıyor	Na ₂ SO ₃ , (CaSO ₃ + CaSO ₄)
NH ₃ -İkili Alkali	ISLAK	NH ₃	NH ₃ Kazanılıyor	CaSO ₃ veya CaSO ₄
NH ₃ Absorpsiyonu	ISLAK	NH ₃	Kazanılıyor	SO ₂ (S veya H ₂ SO ₄ üretiminde kullanılabilir)
Adsorpsiyon	KURU	Aktif Kömür	Kazanılıyor	SO ₂ (S veya H ₂ SO ₄ üretiminde kullanılabilir)
Alüminyum Sülfat	ISLAK	Bazık Alüminyum Sülfat	Al ₂ (SO ₄) ₃ Al ₂ O ₃ Kazanılıyor	CaSO ₄ (jips)

2.9. Adsorpsiyon

SO₂ gideriminde kullanılan bir yöntem olan adsorpsiyon, moleküllerin bir katı yüzeyine yapışması mekanizmasıdır. Gazların adsorpsiyonunda kütle transferi, gaz fazından

adsorbent olarak kullanılan bir katı fazın yüzeyine doğrudur ve tutulma sadece katı fazın yüzeyinde meydana gelir. Hava kirliliği kontrolünde adsorpsiyon en çok hava veya gaz karışımında seyreltik halde bulunan bir kirleticinin konsantrasyonunu düşürmek için uygulanır. Adsorpsiyon fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki şekilde meydana gelebilir. Fiziksel adsorpsiyon katı yüzey ile adsorplanan maddenin molekülleri arasında van der Waals kuvvetlerine benzer kuvvetlerden dolayı meydana gelir. Bu kuvvetler, P basıncı adsorplananın buhar basıncına (P_0) eşit olduğunda buharın sıvıya yoğunlaşmasına yol açar.

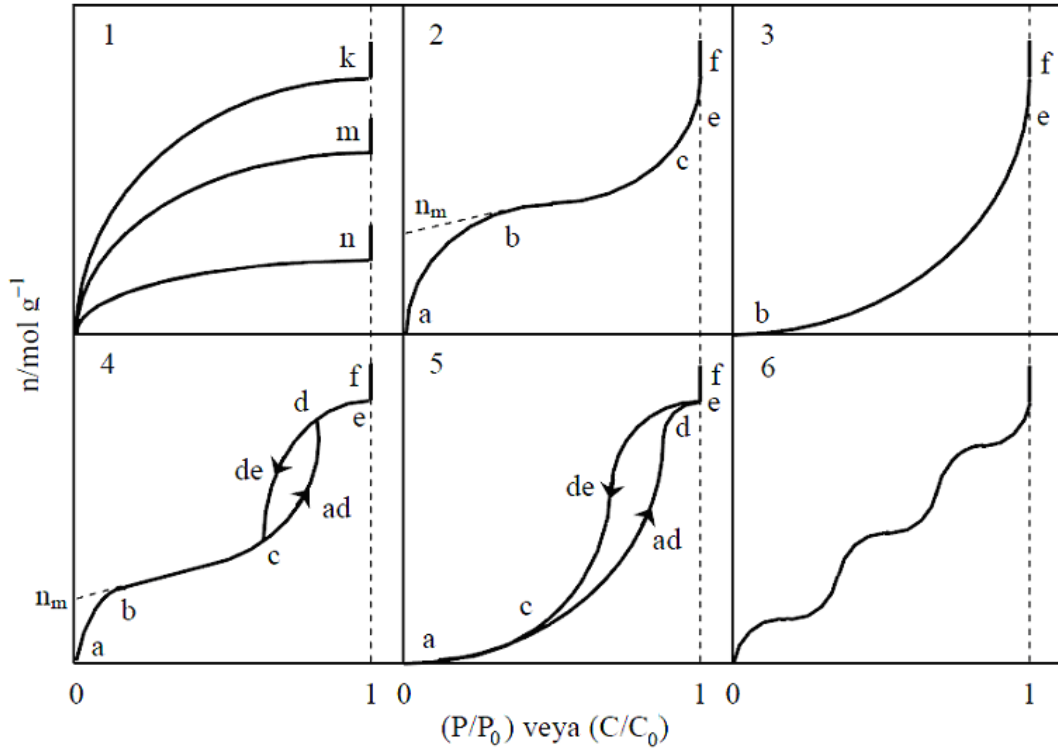
Adsorpsiyon enerjileri 2-20 kJ/mol arasında değişir. Genelde fiziksel adsorpsiyon, P/P_0 oranı 0,05'den daha yüksek olduğunda etkili olmaya başlar. Yüksek P/P_0 oranlarında adsorpsiyon hızlı bir şekilde artış gösterir ve yüzeyde yoğunlaşmaya yol açar. Yoğunlaşma olmadan önce de yüzeyde birkaç tabaka adsorplanan madde oluşabilir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle geri dönüşümlüdür, yani adsorplanan gaz tekrar yüzeyden geri alınabilir (desorbe olabilir). Ancak, çok ince gözeneklerin veya kapillerlerin bulunduğu adsorbentde geri dönüşüm olmayabilir.

Kimyasal adsorpsiyon ise kimyasal bileşiklerin teşekkülünde olduğu gibi çok daha kuvvetli bağlayıcı kuvvetler sonucunda meydana gelir. Burada bir nevi yüzeysel bileşik teşekkülü olup adsorpsiyon enerjisi 20-400 kJ/mol arasında olabilir. Kimyasal adsorpsiyon çok az bir istisna haricinde geri dönüşümsüzdür. Genellikle kimyasal adsorpsiyona uğrayan gazı gidermek için katı fazın daha yüksek bir sıcaklığa ısıtılması ve yüksek vakum altında pompalanması gerekir. Bazı durumlarda desorbe olan gaz adsorbe olan gazdan farklı olabilir. Kimyasal adsorpsiyon, adsorbent yüzeyi tek bir adsorplanan madde tabakası tarafından kaplandığında tamamlanır. Buna karşın, fiziksel adsorpsiyonda birkaç tabaka oluşabilir.

2.9.1. Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon izotermi, belli bir sıcaklıkta akış fazındaki konsantrasyon ile adsorplanan konsantrasyon arasındaki denge ilişkisidir. Gazlar için konsantrasyon, mol yüzdesi veya

kısmi basınçtır. Katı yüzeyindeki adsorplanan madde konsantrasyonu, adsorplanan kütlelenin adsorbent kütlelerine oranı olarak verilir. Katılar üzerine gazların adsorpsiyonu için altı tip izoterm tanımlanmış ve Şekil 2.5’de verilmiştir.



Şekil 2.5. Adsorpsiyon izotermlerinin altı karakteristik tipi (Sarıkaya 1997)

Şekildeki P/P_0 bağıl denge basıncını, C/C_0 ise bağıl denge konsantrasyonunu göstermektedir. Buradaki P_0 doymuş buharın basıncını, C_0 ise doymuş çözeltinin konsantrasyonunu, yani çözünürlüğü göstermektedir. Aynı izotermeler P/P_0 yerine P denge basıncı, C/C_0 yerine C denge konsantrasyonu alınarak da çizilebilir. Şekildeki $P/P_0=1$ ya da $C/C_0=1$ değerlerinde adsorplanan madde yığın olarak ayrıldığından izoterm eğrileri dikey olarak yükselmeye başlar. Bu dikey yükselme noktasına gelindiğinde adsorpsiyon tamamlanmış demektir. Bu izoterm tipleri şu şekilde açıklanabilir

1. Monomoleküler yani tek tabakalı olan kimyasal adsorpsiyon izotermi k ve n eğrilerine benzer. Mikro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi k eğrisine,

makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi ise n eğrisine yakındır. Adsorplama gücü yüksek olan mikrogözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığında gözenekler tümüyle dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır.

Diğer taraftan, adsorplama gücü düşük olan makrogözeneklerin gözenekleri monomoleküler olarak kaplandığında adsorpsiyon yine tamamlanmış olacaktır. Bu nedenle, mikro ve makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi aralarındaki yükseklik farkı dışında şekil olarak birbirine benzemektedir. Çözeltideki adsorpsiyon izotermi k , n ve m eğrilerinden birine yakın olarak ortaya çıkmaktadır.

2. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzer. İzotermin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca ise çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır.

İzotermin b noktasından sonraki doğrusal kısmının uzantısından nm tek tabaka kapasitesi grafikten yaklaşık olarak okunabilir. Doygunluk noktasına gelindiğinden dolayı ef boyunca adsorplanan madde sıvı ya da katı olarak yığın halde ayrılır.

3. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzer. Adsorplama gücü çok küçük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaz. Eğrinin gidişinden nm tek tabaka kapasitesini bulmak olası değildir.

4. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Şekilde görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerезisi denir. Bu durum, dar ağızlarından dolan gözeneklerin geniş ağızlarından boşalmasıyla açıklanabilir.

İzotermin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon, cd parçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Kılcal yoğunlaşma tamamlandıktan sonra, gözeneklerin ağızlarındaki çukur yüzeyler de boyunca dolmakta ve ef boyunca adsorplanan madde yığın olarak ayrılmaktadır. Genellikle mikro ve mezogözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Bu izotermden de nm tek tabaka kapasitesi yaklaşık olarak bulunmaktadır.

5. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzer. İzotermin ac parçası boyunca yüzey tek tabakalı ya da çok tabakalı olarak kaplandıktan sonra cd boyunca kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Adsorplama gücü düşük olan mezogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

6. Basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikrogözenekler yanında farklı boyutlarda mezogözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

Deneysel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermelerini ve diğer adsorpsiyon verilerini değerlendirebilmek için çok sayıda denklem türetilmiştir. Adsorplanan ve adsorplayıcı maddelerin özelliklerine göre bir adsorpsiyon için bu eşitliklerden biri ya da birkaçı daha uygun olmaktadır. Burada, daha çok kullanılan adsorpsiyon denklemleri ele alınacaktır.

a) Freundlich izotermi

Freundlich modeli heterojen yüzeyler üzerinde adsorpsiyon olduğu kabulüne dayanır. Aşağıdaki formülle ifade edilir (Keskinler vd 1994).

$$q = \frac{x}{m} = K_f C_e^{1/n} \quad (2.19)$$

$$x = C_{ads} = C_o - C_e \quad (2.20)$$

Freundlich eşitliğinin logaritmik şekli, eğimi $1/n$ ve eksenini kestiği yer $\log K_f$ olan bir doğru denklemi ile ifade edilebilir.

$$\log(x/m) = \log K_f + (1/n) \log C_e \quad (2.21)$$

Freundlich denkleminde geçen ifadeler şu şekilde tanımlanabilir.

$q=x/m$: Denge de birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g adsorbent)

$x=C_{ads}$: Adsorplanan kirleticinin konsantrasyonu (mg/L)

C_o : Başlangıçta kirletici konsantrasyonu (mg/L)

C_e : Denge de adsorplanmadan kalan kirletici konsantrasyonu (mg/L)

K_f : Adsorpsiyon kapasitesi

n : Adsorpsiyon şiddeti

(K_f ve n sıcaklığa, adsorplayıcıya ve adsorplanan maddeye bağlı sabitlerdir.)

b) Langmuir izotermi

Langmuir izotermi homojen yüzey üzerinde adsorpsiyon kabulüne dayanır. Adsorplayıcı yüzeyinde aynı enerjiye sahip sabit sayıda aktif bölge vardır ve adsorpsiyon enerjisi sabittir. Adsorpsiyon tek tabakalı olarak oluşur ve en yüksek adsorpsiyon, adsorplayıcı yüzeyine bağlanan moleküllerin doymuş bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur. Adsorpsiyon için en basit teorik model Langmuir modelidir. Aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$q = \frac{x}{m} = (aKC_e)/(1 + KC_e) \quad (2.22)$$

ve bu eşitlik;

$$\frac{1}{(x/m)} = \frac{1}{aK} + \left(\frac{1}{a}\right)C_e \quad (2.23)$$

şeklinde doğrusallaştırılabilir. Buradaki simgeler aşağıdaki gibi açıklanabilir;

a: Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorbentin birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K: Adsorpsiyon net entalpisi ile ilgili bir sabit

Freundlich ve Langmuir modelleri matematiksel olarak seyreltik çözeltilerden adsorpsiyonu karakterize ettiklerinden, ortalama konsantrasyon aralıklarında çalışıldığında, adsorpsiyon verilerinin bu izotermelere uygunluk gösterdiği bilinmektedir (Sağ 1993; Keskinler vd 1994).

Genel olarak Freundlich modeli kirletici konsantrasyonu arttıkça, dengede adsorplanan miktarların arttığı, heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu ifade eden daha gerçekçi bir modeldir. Langmuir modeli ise adsorbent yüzeyinde belli sayıdaki aktif merkeze tek tabakalı adsorpsiyonu kabul eden ve belli kirletici konsantrasyonunda yüzeyin doygunluğa eriştiğini varsayan teorik bir modeldir (Weber 1972). Bu izoterm adsorpsiyon yapan yerlerin eşit özellikte olması kabulüne dayanır. Ancak bazı hallerde enerji açısından en üstün yerler önce doldurulur. Bu noktayı dikkate alan Freundlich bu değişimin logaritmik olduğu esasından hareketle Freundlich izotermi tanımlamıştır. Freundlich adsorpsiyon modeli seyreltik çözeltilerdeki adsorpsiyonu karakterize ettiğinden, adsorpsiyon kapasitesinin ölçüsü olan K_f , düşük kirletici konsantrasyonlarına sahip çözeltilerde, dengede adsorplanan kirletici miktarının artışına paralel olarak büyük değerler alır. $1/n$ ise daha çok yüksek konsantrasyonlarda dengede adsorplanan kirletici miktarının fazla olduğunun göstergesidir. Yani K_f düşük kirletici konsantrasyonlarındaki, $1/n$ ise yüksek kirletici konsantrasyonlarındaki değişimlere

karşı duyarlıdır. Dik eğimler vererek yükselen adsorpsiyon izotermleri adsorpsiyon şiddetinin büyük olduğunu gösterir. Özetle yüksek K_f ve $1/n$ değerleri iyi bir adsorpsiyonu karakterize etmektedir (Sağ 1993). Aynı şekilde Langmuir modelinden elde edilen a ve K değerlerinin büyüklüğü de iyi bir adsorpsiyona işaret etmektedir.

2.9.2. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile adsorplanan ve adsorbent için etkin temas süresi tespit edilir. Adsorpsiyon basamaklarının daha iyi anlaşılabilmesi için adsorpsiyon kinetiğinin araştırılması önem teşkil eder (Ho and McKay 1999). Adsorpsiyon dört temel aşamada gerçekleşir (Sawyer and McCarty 1978; Chu and Chen 2002; Keskinan *et al.* 2003).

1. Adsorplanan, adsorbenti kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur.
2. Film tabakasına gelen adsorplanan buradaki durgun kısımdan ilerleyerek adsorbentin por yapısına doğru nüfuz eder (sınır tabakası difüzyonu).
3. Bu aşamada adsorplanan adsorbentin gözenek boşluklarında hareket ederek tutunacağı yüzeye doğru ilerler (parçacık içi difüzyon).
4. Bu aşamada adsorplanan adsorbentin gözenek yüzeyine tutunur (sorpsiyon).

Eğer adsorbentin bulunduğu faz hareketsiz ise, birinci basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamağın ölçülemeyecek kadar hızlı olduğu ve ilk basamakda da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamak hız belirleyicidir (Chu and Chen 2002; Başbüyük and Forster 2003; Keskinan *et al.* 2003).

Katı reaktanın gözenekli olduğu ve akışkanın taneciğinin içine kolayca nüfuz edebildiği hallerde, akışkan ile katı arasındaki reaksiyonun katı faz içinde homojen bir şekilde meydana geldiği ve homojen reaksiyonun hızı kontrol ettiği düşünülebilir. Böyle

reaksiyonların hızı, homojen reaksiyonlar için kullanılan hız denklemleriyle aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n \quad (2.24)$$

α : Adsorpsiyon dönüşüm oranı

k: Adsorpsiyon hız sabiti (1/dak)

t: Zaman (dak)

n: Reaksiyon derecesi

Burada, α eşitlik (2.25) ile bulunur.

$$\alpha = \frac{C_e}{C_o} \quad (2.25)$$

Eşitlik (2.24) aşağıdaki şekilde yazılır.

$$d\alpha / (1-\alpha)^n = k dt \quad (2.26)$$

Eşitlik (2.26)'nın integrali alınarak lineer hale getirilir. Reaksiyon derecesi 1'den farklı olduğu durumlara ve 1'e eşit olduğu durumlara göre aşağıdaki eşitlikler hesaplanır.

$$\int \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^{1-n}} = \int k dt \quad (n \neq 1 \text{ için}) \quad (2.27)$$

$$-\ln(1-\alpha) = kt \quad (n=1 \text{ için}) \quad (2.28)$$

Reaksiyon hız sabiti olan k'nın sıcaklıkla değişimi ile Arrhenius eşitliği elde edilir ve $1/T$ 'ye karşı $\ln k$ grafiği çizilerek aktivasyon enerjisi (E_a) bulunabilir.

$$k = A e^{-E_a / RT} \quad (2.29)$$

$$\ln k = \ln A - E_a / RT \quad (2.30)$$

A: Frekans faktörü (1/dak)

E_a : Aktivasyon enerjisi (J/mol)

T: Mutlak sıcaklık (K)

R: Gaz sabiti (J/mol K)

2.9.3. Adsorpsiyon termodinamiği

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta (P) kurulan adsorpsiyon dengesi sırasında adsorplanan maddenin, adsorplanmış haldeki kimyasal potansiyeli (μ_s) ve adsorplanan maddenin T sıcaklığında ve standart basınçtaki ($P_o=1$ atm) kimyasal potansiyeli (μ_o) arasındaki fark adsorpsiyon serbest enerjisi olarak (ΔG^o) aşağıdaki gibi tanımlanabilir.

$$\Delta G^o = \mu_s - \mu_o = RT \ln \frac{P}{P_o} = RT \ln P \quad (2.31)$$

Burada;

P: Basınç (atm)

R: Gaz sabiti (J/mol K)

T: Mutlak sıcaklık (K)

ΔG^o : Gibbs serbest enerjisi (J/mol)

Bu eşitliğe göre adsorpsiyon serbest enerjisi ΔG^o , belirli bir yüzey kaplaması değerinde yüzey üzerindeki 1 mol adsorplanan ile standart haldeki 1 mol adsorplananın kimyasal potansiyelleri arasındaki farka eşittir (Conder and Young 1979; Levine 1995; Katsanos *et al.* 1998).

Adsorpsiyon serbest enerjisi aşağıdaki klasik eşitlikten de bulunabilir.

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T \Delta S^o \quad (2.32)$$

$$-\Delta G^o/RT = \Delta S^o/R - \Delta H^o/RT \quad (2.33)$$

Burada;

ΔH^o : Entalpi değişimi (J/mol)

ΔS^o : Entropi değişimi (J/mol K)

Adsorpsiyon serbest enerjisi için eşitlik (2.31)'e göre aşağıdaki ifadeler yazılabilir.

$$\Delta G^o = RT \ln(CRT) \quad (2.34)$$

$$\Delta G^o = RT \ln(qRT/K) \quad (2.35)$$

Burada C gaz fazdaki adsorplananın konsantrasyonu (mg/cm^3), q adsorbentin birim alanı başına adsorplanan maddenin miktarı (mg/m^2), K adsorplanan bileşenin adsorplanmış ve gaz faz halleri arasındaki yüzey dağılım katsayısıdır (cm^3/m^2).

$$K = q/C \quad (2.36)$$

Henry sabiti olarak da adlandırılan K , kolondaki adsorbentin birim alanı başına geçen gaz hacmi olarak tanımlanır (Conder and Young 1979).

$$K = V_N/mS \quad (2.37)$$

Burada S adsorbentin özgül yüzey alanı (m^2/g), m kolondaki adsorbent kütlesi (g) ve V_N geçen gaz hacmidir (cm^3).

Eşitlik (2.35)'deki K yerine eşitlik (2.37) koyularak V_N çekilirse;

$$V_N = RTmS_q \exp(-\Delta G^0/RT) \quad (2.38)$$

eşitliği elde edilir. Eşitlik (2.32) burada yerine koyularak logaritması alınır ve eşitlik (2.38) lineer hale getirilir.

$$\ln V_N = \ln RTmS_q + \Delta S^0/R - \Delta H^0/RT \quad (2.39)$$

Burada $1/T$ 'ye karşı $\ln V_N$ grafiği çizilerek elde edilen doğrunun eğiminden ΔH^0 , kesim noktasından da ΔS^0 hesaplanır. Kesim noktasındaki ilk terim genellikle ihmal edilir (Katsanos *et al.* 1998; Katsanos *et al.* 1999).

ΔH^0 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG^0 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu ifade etmektedir. Diğer bir deyişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS^0 'nin pozitif değerleri ise katı/akışkan arayüzeyindeki rastlantısallığın artışı ifade etmektedir (Dakiky *et al.* 2002; Nollet *et al.* 2003)

2.9.4. Sabit yataklı kolonlarda adsorpsiyon

Kesikli adsorpsiyon çalışmaları spesifik kirleticilerin adsorpsiyon ile gideriminde kullanışlı bilgiler sağlamasına rağmen, pratik uygulamalarda sürekli akışlı kolon sistemleri daha kullanışlıdır. Bunun temel nedenleri;

1. Yüksek kalitede çıkış suyu elde edilmesi,
2. Karbon filtrelerde parçalanabilir organik maddelerin varlığında biyolojik aktivitenin karbon kapasitesi üzerinde açık bir etkisinin olması.

Sürekli akışlı kolon sistemlerinde, kolona beslenen akışkan fazdaki kirletici konsantrasyonu artan bir şekilde giderilir. Aşağı akışlı kolonlar ele alınırsa, kolona beslenen akışkan ilk olarak kolon yatağındaki üst tabaka ile temas girer, kolon içerisinde ilerleyen akışkanın kirlilik konsantrasyonu sürekli artarak giderilir ve sonuçta kirletici madde konsantrasyonu sıfır olarak çıkar. Sürekli akış ile kolondaki adsorpsiyon bölgesi aşağıya doğru inmeye başlar. Adsorpsiyonun gerçekleştiği bölgenin kolonun alt kısmına doğru yaklaşmasıyla çıkışta belirli bir kirletici konsantrasyonu oluşur. Bu noktaya kırılma eğrisi noktası denir. Adsorpsiyon bölgesinin kolonun en alt kısmında gerçekleşmesiyle çıkış konsantrasyonu giriş konsantrasyonuna ulaşana kadar yükselir. Bu noktaya doyma noktası denir. Kırılma noktasına ulaşılması için geçen süre;

1. Yatak derinliğinin azalması ile,
2. Adsorbentin partikül çapının artmasıyla,
3. Giriş debisinin artmasıyla,
4. Giriş konsantrasyonunun artmasıyla düşer (Balcı 2007).

2.9.5. Sabit yataklı kolonlarda model çalışması

Kolon deneylerinin başarılı şekilde planlanması için konsantrasyon-zaman profilinin veya atılım eğrisinin tahmin edilmesi gerekmektedir. Adsorpsiyon kolonlarının dinamik davranışını belirlemek için basit matematiksel modeller geliştirilmiş ve sabit yataklı adsorpsiyon kolonlarının performansını karakterize eden modeller tartışılmıştır (Aksu and Gönen 2004).

Matematiksel modeller, teknolojik alanda laboratuvarında yapılan küçük ölçekteki çalışmaların endüstriyel ölçeğe uygulanmasında önemli bir rol oynar. Uygun modeller proses mekanizmalarını tanımlamak, deneysel verileri açıklamak ve analiz etmek, değişen deneysel şartlara tahmini cevap vermek için yardımcı olur (McKay *et al.* 1999).

Sabit yataklı kolonlarda, yatak performansını karakterize etmek için bazı modeller geliştirilmiştir.

a) Thomas modeli

Adsorpsiyon kolonlarının performansı, adsorbentin denge kapasitesi ve kütle transfer hızı gibi bir çok parametreden etkilenir. Kolon performanslarının tahmini Bohart ve Adams tarafından geliştirilen mikroskobik modelden türetilen makroskobik bir versiyonun non-lineer kısmi diferansiyel denklem sisteminin çözümü ile sağlanabilir (Bohart and Adams 1920). Modelleme yapılabilmesi için bir adsorbentin maksimum adsorpsiyon kapasitesinin bilinmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu amacı yerine getirmek için, Bohart Adams modelinin geliştirilmiş şekli olan Thomas modeli kullanılmaktadır. Thomas modeli aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir (Thomas 1948).

$$\frac{C_t}{C_o} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{TH}}{Q}(q_o m - C_o V_{eff})\right)} \quad (2.40)$$

Bu eşitlikte simgeler aşağıdaki gibi açıklanabilir.

C_o : Yatağa ilk giriş konsantrasyonu (mg/L)

C_t : Kırılma noktası konsantrasyonu (mg/L)

k_{TH} : Thomas hız sabiti (L/mg dak)

q_o : Kirleticinin maksimum katı faz konsantrasyonu (yatağın adsorpsiyon kapasitesi) (mg/g)

V_{eff} : Kolondan atılan hacim (mL)

m : Adsorbentin kütlesi (mg)

Q : Akış hızı (mL/dak)

Thomas modelinin lineer hali ise eşitlik (2.41)'deki gibidir (Volesky and Prasetyo 1994; Tranter *et al.* 2003).

$$\ln\left(\frac{C_o}{C_t} - 1\right) = \frac{k_{TH} q_o m}{Q} - \frac{k_{TH} C_o}{Q} V_{eff} \quad (2.41)$$

Adsorpsiyon hız sabiti k_{TH} ve yatağın adsorpsiyon kapasitesi q_o , farklı deneysel şartlarda V_{eff} 'e karşı $\ln [(C_o/C_t)-1]$ 'in grafiği ile belirlenir.

b) Yoon ve Nelson modeli

Yoon and Nelson (1984) tarafından yapılan araştırmalar sonucunda, aktif kömürle gaz ve buhar adsorplananlarının kırılma eğrileri ve adsorpsiyonun daha basit modeli geliştirilmiştir. Bu model, her bir adsorplanan molekülünde adsorpsiyon sistemindeki azalan hızın adsorbentteki muhtemel kirletici atılımı ve kirletici adsorpsiyonu ile orantılı olduğu kabulüne dayanmaktadır. Yoon ve Nelson eşitliği tek bileşenli sisteme göre aşağıdaki gibi ifade edilmektedir (Tsai *et al.* 1999; Aksu and Gönen 2004).

$$\ln \frac{C_t}{C_o - C_t} = k_{YN} t - \tau k_{YN} \quad (2.42)$$

k_{YN} : Hız sabiti (1/dak)

τ : %50 adsorplanan madde atılımı için gerekli zaman (dak)

t : Adsorplanan maddenin kolondan kırılma zamanı (dak)

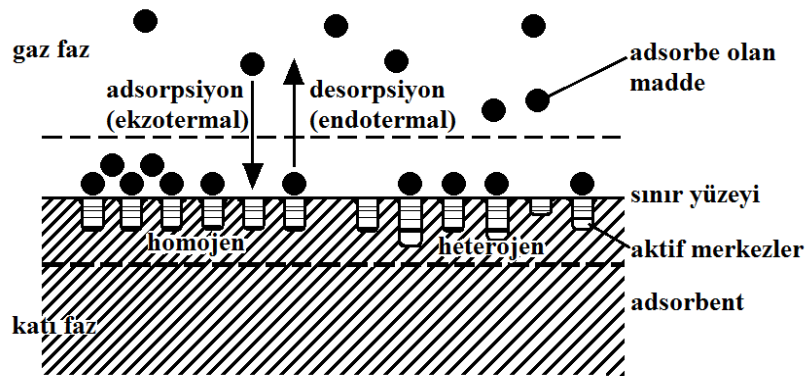
Tek bileşenli sistemlerde, teorik kırılma eğrisinin hesaplanması için ilgili adsorplananın τ ve k_{YN} parametrelerinin belirlenmesi gerekmektedir. Bu değerler mevcut deneysel verilerle belirlenmektedir. t 'ye karşı $\ln [C_t/(C_o-C_t)]$ grafiğe geçirilerek kesim noktasından ve eğimden τ ile k_{YN} bulunmaktadır.

2.9.6. Adsorbentin geri kazanılması

Adsorbent yüzeyine moleküller adsorplandıkça yeni moleküllerin adsorpsiyonu için daha az yer kalır ve sonuçta adsorbent etkin adsorpsiyon özelliğini kaybeder. Adsorbente etkin adsorpsiyon özelliğini yeniden kazandırma işlemine geri kazanım denir. Adsorbentin fiziksel kuvveti geri kazanım süreci boyunca dayanabilecek büyüklükte olmalıdır. Ancak zamanla ısısal yayılma, büzülme ve nihayet yapının parçalanması nedeniyle adsorbent oksitlenir ve aktifliği kaybolur.

2.9.7. Katı faz üzerinde adsorpsiyon desorpsiyon işlemleri

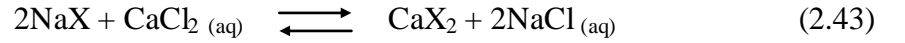
Aktif merkez olarak adlandırılan adsorbent yüzeyi üzerinde yer alan atomlar arasındaki bağ kuvvetleri tamamen doyurulmamıştır. Bu aktif merkezlerde yabancı moleküllerin adsorpsiyonu yer alır. Adsorbent üzerinde adsorplanmış bir madde, kendisine oranla daha şiddetle adsorplanan bir madde tarafından yer değiştirir. Yer değiştiren madde karbon tarafından desorplanır veya serbest bırakılır. Bu olay daha çok tercih edilen türlerin adsorpsiyonu boyunca devam eder. Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan maddenin fonksiyonel gruplarından dolayı oluşur ve adsorplanan kararlı bir bağ oluşturmak için etkileşir. Desorpsiyon olayı, kimyasal olarak adsorplanan maddelerden daha çok fiziksel olarak adsorplanan maddeler için daha uygundur. Katı faz üzerindeki adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri Şekil 2.6'da şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Katı faz üzerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri
2.10. İyon Değişimi

Yaygın tanımıyla iyon değiştiriciler, değiştirilebilir katyonlar ya da anyonlar taşıyan çözünmeyen katı maddelerdir. İyon değiştiriciler, elektrolit bir çözeltili ile temasta olduğu zaman bu iyonlar aynı yüklü başka iyonlarla stokiometrik eşdeğer miktarı kadar yer değiştirebilirler. Değiştirilebilir katyon taşıyanlar katyon değiştirici ve değiştirilebilir anyon taşıyanlar anyon değiştiriciler olarak adlandırılır. Bazı maddeler hem katyon hem de anyon değiştirme kapasitesine sahiptirler. Bu maddeler amfoterik iyon değiştiriciler olarak adlandırılır.

Tipik bir katyon ve anyon değişimi sırasıyla eşitlik (2.43) ve eşitlik (2.44)'de verildiği şekildedir.



Burada X, iyon değiştiricinin yapısal birimini ifade eder.

İyon değişimi, çoğunlukla tersinir bir prosestir. Örneğin; eşitlik (2.43) ile verilen ve özellikle suların yumuşatılmasında kullanılan proseste, katyon değiştirici bütün Na^+ iyonlarını kaybettiğinde tükenmiş olur. İyon değiştirici, NaCl gibi bir sodyum tuzunun çözeltilisi ile rejenerere edilebilir. Rejenerasyon, eşitlik (2.43) ile verilen prosesin tersidir ve iyon değiştirici yeniden Na^+ formuna dönüştürülmüş olur.

Her iki durumda da çözünen türlerin bir katıya tutunması, iyon değişimini sorpsiyona benzettir. İki olay arasındaki karakteristik fark, sorpsiyonun aksine iyon değişiminin stokiometrik bir proses olmasıdır. Çözeltiliden giderilen her iyonun yerine eşit ekvivalentte bir başka iyon geçer. Ancak, sorpsiyonda elektrolit veya non-elektrolit bir çözünen bir diğer iyonla yer değiştirmeksizin katıya tutunur. Bununla birlikte, neredeyse her iyon değişim prosesine bir elektrolitik sorpsiyon veya desorpsiyon eşlik ettiğinden ve alümina, aktif karbon gibi yaygın sorbentlerin birçoğu iyon değiştirici olarak davranabildiğinden pratikte bunu belirlemek zordur.

İyon değiştiriciler, özelliklerini özgün karakteristiklerine borçludurlar. Kimyasal bağlar veya kafes enerjiyle tutunan bir iskelet yapıya sahiptirler. Bu yapı üzerinde, zıt yüklü iyonlarla dengelenen aşırı miktarda pozitif ya da negatif elektrik yükü taşır. Karşıt iyon, olarak adlandırılan zıt yüklü iyonlar iskelet yapıda serbestçe hareket edebilir ve aynı işaretli bir başka iyonla yer değiştirebilirler. Bir katyon değiştirici ağı, bir makro moleküler ya da kristal polianyon olarak görülebileceği gibi anyon değiştirici ağı da bir polikatyon olarak görülebilir.

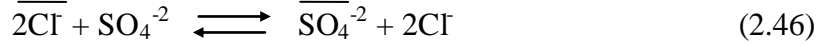
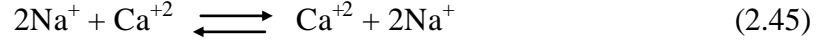
İyon değiştirici, zlti ile temas ettiği zaman porlar sadece karşıt iyonlarla değil, üzücü ve znenlerle de dolacaktır. zcnn porlara girmesi, iyon değiştiricinin şişmesine neden olabilir. Porlardaki sıvı ile dış zlti arasında bir znen dağılımı olmasına rağmen, znenin porlara girmesi genellikle sorpsiyon olarak adlandırılır.

Bir elektrolitin sorpsiyonu, iyon değiştiricinin karşıt iyon içeriği ile artar. Sorplanan karşıt iyonların, aę yükünü dengeledikten sonra kalan miktarı porları işgal eder. Porlarda bu iyonları dengelemek üzere aę yapı ile aynı işaretli ve co-iyon olarak adlandırılan iyonlar da bulunur. Böylece; bir iyon değiştiricinin karşıt iyon içeriği, sadece aę yükünün büyüklüğüne değil aynı zamanda ağın co-iyon içeriğine de bağlıdır. Bu yüzden, iyon değişim kapasitesi tanımları, iyon değiştiricinin co-iyon içeriği hariç tutularak verilir.

İyon değişiminin stokiometrik bir proses olması ve kapasitenin karşıt iyonların doğasına bağlı olmaması, prosesin elektrontralite esası üzerine yürümesinden kaynaklanır. Dolayısıyla iyon değişimi aslında por sıvısı ile dış zlti arasında karşıt iyonların istatistiksel olarak yeniden dağılımıdır ve herhangi bir prosese ne aę ne de co-iyonlar katılmazlar.

O halde eşitlik (2.43) ve eşitlik (2.44) yeniden şu şekilde yazılabilirler:

— —



İyon değişimi bir difüzyon prosesidir. Hız, karşıt iyonların hareketine bağlıdır. Bu yüzden, genel anlamda iyon değişimi kinetikleri kimyasal reaksiyon kinetikleri ile benzerlik taşımaz. Ancak, iyi bilinen difüzyon kanunları da sadece, bazı istisnai durumlarda uygulanabilir. Elektriksel kuvvetler iyon akışını etkiler ve sapmalara neden olur.

Çoğunlukla iyon değişiminden, fiziksel bir proses olan adsorpsiyonun aksine, kimyasal bir proses olarak bahsedilmesine rağmen; adsorpsiyonda çözüneni sorbente bağlayan kuvvetler, sadece elektrostatik kuvvetler değildir ve difüzyonla iyonların yeniden dağıtıldığı iyon değişiminde kimyasal faktörler, adsorpsiyonda olduğundan daha az etkilidir. İyon değişimi prosesi esnasında ısının yavaş yavaş ve genellikle küçük miktarlarda salınması, gerçek bir kimyasal reaksiyonun olmayışı ile açıklanır.

2.10.1. İyon değiştiricilerin yapıları ve özellikleri

Hareketli karşıt iyon ve elektrik yüklü aę yapısı, bütün iyon değiştiricilerin genel yapısal özellikleridir. Ancak, farklı tip maddeler farklı davranışlar sergileyebilirler.

1. Mineral iyon değiştiriciler: Bu maddelerin karakteristik adı zeolittir. Bu tanım, analisit ($\text{Na}[\text{Si}_2\text{AlO}_6]_2\text{H}_2\text{O}$), kabazit ($(\text{Ca},\text{Na})[\text{Si}_2\text{AlO}_6]_26\text{H}_2\text{O}$), harmotom ($(\text{K},\text{Ba})[\text{Si}_5\text{Al}_2\text{O}_{14}]5\text{H}_2\text{O}$), hōlandit ($\text{Ca}[\text{Si}_3\text{AlO}_8]5\text{H}_2\text{O}$) ve natrolit ($\text{Na}_2[\text{Si}_3\text{Al}_2\text{O}_{10}]2\text{H}_2\text{O}$)'in yanında bir çok başka mineralin de ortak adıdır. Bu maddeler alüminosilikat kafeste kanalları ve bağlantıları olan nispeten açık üç boyutlu aę yapıya sahiptirler. Zeolit kafes tetrahedral oksijen atomlarına sahip olan SiO_4 ve AlO_4 içerirler. Alüminyum trivalent olduğundan kafes negatif bir elektrik yükü taşır. Bu yük, sabit bir pozisyonda olmayan kafes aę kanallarında serbestçe hareket eden alkali ya da toprak alkali katyonlar ile dengelenir. Bu iyonlar karşıt iyonlar gibi rol oynar ve diğer katyonlarla yer

değiştirebilir. Yapılarında Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , OH^- taşıyan ve bunun üzerinden iyon değişimi yapan apatit ($[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}]$), hidroksiapatit ($[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$) gibi mineral anyon değiştiriciler de vardır.

2. Sentetik inorganik iyon değiştiriciler: Çoğunlukla silika, alümina ve alkali içeren çözeltilerin hidrotermal olarak bilinen bir yöntemle yüksek sıcaklıkta kristallenmesiyle üretilen düzenli yapılı zeolitlerdir. Dar, rijit ve üniform por yapıları yüzünden kristal yapıdaki açıklıklardan küçük molekülleri sorplayan büyük molekülleri tamamen dışarıda bırakan moleküler elekler gibidirler. Bu özellikleri ile yüksek spesifik sorbent olarak oldukça kullanışlıdır; ancak, asitlerde ve bazlarda çözündükleri için pratik önemleri düşüktür. V. ve VI. grubun asidik oksitleri ile IV. grup oksitlerin bileşiminden hazırlanan oldukça çözünmez, iyon değiştirme kapasiteleri ve hızları yüksek güçlü radyasyon ve termal stabiliteye sahip ürünler de üretilmiştir. Ancak, yüksek pH değerlerinde hidrolize olurlar ve bağlı iyonik grupları kaybetme eğilimi oluşur.

3. İyon değiştirici kömürler: Linyit ve bitüminsi kömürler ve antrasitler sülfonasyonla güçlü katyon değiştirici reçinelere dönüştürülebilirler. Sülfürik asit muamelesi, polikondenzasyon reaksiyonlarına ve kömürün jelleşmesine neden olur. Bu, kömürün kimyasal ve mekanik stabilitesini artırır. Bağlı iyonik gruplara ve bir jel yapıya sahip olmaları sebebiyle sülfonlanmış kömürler organik iyon değiştirici reçinelere benzerler. Ancak bileşimleri daha az üniformdur; mekanik ve kimyasal stabiliteleri (özellikle alkalilere dirençleri) yetersizdir.

4. Sıvı iyon değiştiriciler: Çözünmez katıların yanı sıra karışmayan iki sıvı faz arasında da iyon değişimi meydana gelebilir. Kerosen, trikloroetilen, kloroform ve ksilen gibi suyla karışmayan organik çözücülerde iyonojenik gruplu çözülmüş bileşiklerden hazırlanır. Suyla temas ettikten sonra organik fazın bozulmadan kalması için, bu iyonojenik bileşiklerin hidrofobik gruplar içermesi gerekir.

5. İyon değiştirici reçineler: İyon değiştiricilerin en önemli sınıfı organik iyon değiştirici reğinelerdir. Bunların inorganik iyon değiştiricilere göre en önemli avantajları; yüksek kimyasal ve mekanik stabiliteleri, yüksek değiştirme kapasiteleri ve hızlarıdır (Wakeman *et al.* 1998). Ayrıca, özel değişim uygulamaları için üretilebilir ve kullanılabilirler.

2.10.2. İyon değiştirme kapasiteleri

Pratik olarak bir iyon değiştirici, değiştirilebilir karşıt iyonların bir rezervuarı olarak düşünülebilir. Maddenin belli bir miktarının karşıt iyon içeriği bağlı grupların (karşıt iyonlarla dengede olan) sayısını verir ve sabittir. Ayrıca partikül çapı, şekli ve karşıt iyonların doğasından bağımsızdır. İyon değiştiriciler, en önemli özelliklerinden birisi olan kapasiteyle kantitatif olarak karakterize edilirler.

Kapasite, iyon değiştirici maddeyi karakterize etme ve iyon değişimi işletiminin nümerik hesapları olmak üzere iki temel amaç için kullanılır. Birincisi, deneysel şartlardan bağımsız olarak maddenin sabit bir karakteriştiği gibi tanımlanır. İkincisinde, işletim şartlarının etkisini yansıtan diğer tanım ve büyüklükleri kullanmak gerekir. Bir iyon değiştiricinin kapasitesi, en kabul edilir şekliyle maddenin belli bir miktarının içerdiği iyonojenik grupların sayısı ile verilir. Esas alınan madde miktarı, sorplanan çözücü ve çözünenler olmadan tamamen katyon değiştiriciler için H^+ ve anyon değiştiriciler için Cl^- formunda iken $1g'$ dır. Reçinenin kütlesi iyonik formuna bağlı olduğu için, kuru kütle miktarı verilirken detaylı bir tanımlama yapılmalıdır. Akademik amaçlar için kullanılan bu tanımlama, birim kütle başına mili ekivalent olarak ifade edilir.

Özellikle zayıf asit ve baz gruplarına sahip reğinelerde iyonojenik grupların sayısından ziyade değişime katılabilecek iyonların sayısı önemlidir. Güçlü asit ve baz gruplarının bağlı olduğu değiştiricilerin pratik olarak herhangi bir deneysel koşulda iyi iyonize olabildiği düşünülür. Ancak, zayıf iyon değiştiricilerde iyon değişimi pH' ya güçlü bir

şekilde bağlıdır, zayıf asit ve zayıf baz gruplu maddeler düşük ve yüksek pH değerlerinde non-iyonik karakterdedirler. Bu yüzden, bilimsel kapasite gibi birim kütle başına mili ekivalent olarak verilmesine rağmen görünür kapasite spesifik deney şartları altında iyon değiştiricinin kaç tane karşıt iyonu tutabildiğini ifade eder.

İyon değişimi belli bir hızda gerçekleşir. Bu hız, o kadar yavaş olabilir ki işletme süresince iyon değiştiricinin toplam kapasitesi kullanılmayabilir. Bu tür durumlarda “kullanım kapasitesi” iyon değiştirme kapasitesinden çok küçük olabilir. Pek çok iyon değiştirme işlemi kolonda gerçekleştirilir. Bu yüzden, teknik amaçlar için en çok kullanılan kapasite tanımlarından birisi de etkin kapasite ya da atılım kapasitesidir.

2.10.3. İyon değişimi dengesi

İyon değişimi dengesi, reçine ile reçinede bulunan karşıt iyonun haricinde bir karşıt iyon içeren elektrolit bir çözeltinin dengeye ulaşması hali olarak tanımlanır. A reçineye bağlı karşıt iyonu B ise, çözeltideki karşıt iyonu göstermek üzere, reçine muamele edildiği çözelti ile dengeye ulaştığında yapısındaki A iyonları ile B iyonları kısmen yer değiştirmiş olacaktır.

Dengede hem iyon değiştiricide hem de çözeltide A ve B iyonları bulunur. Bu yüzden; A, B ile değişsin ya da değişmesin (ya da B ile A) dengeye ulaşan taraflarda bir fark oluşmaz. Sistemdeki tüm bileşenlerin miktarlarının aynı kalmasını sağlayan her iki halde de karşıt iyonların final denge dağılımıdır.

İki karşıt iyonun reçinedeki konsantrasyonlarının oranı genellikle çözeltidekinden farklıdır; bir kural olarak, reçine iyonlardan birisini diğerine tercih eder. Bu durum seçicilik olarak tanımlanır ve seçicilik katsayısı k olarak bilinen bir büyüklükle verilir:

$$k_A^B = \frac{[A^-][R-B^-]}{[R-A^-][B^-]} \quad (2.47)$$

Bu katsayı teorik çalışmalar için uygundur. Kolon performansının hesaplanması gibi daha pratik amaçlar için ayırım faktörü α olarak adlandırılan ve yine reçinenin hangi iyonu tercih ettiğini belirleyen bir büyüklük kullanılır.

$$\alpha_A^B = \frac{[A^-][R-B^-]}{[R-A^-][B^-]} \quad (2.48)$$

Çözeltide ve iyon değiştiricide bulunan iki karşıt iyonun konsantrasyonlarının oranı olarak verilen ayırım faktörü birden büyükse, reçine B'yi; küçükse, A'yı tercih eder. Ayırım faktörü, genellikle, sabit değildir, çözeltinin toplam konsantrasyonuna, sıcaklığa ve A iyonunun çözeltideki ekivalent fraksiyonuna bağlıdır.

DeneySEL şartların bir fonksiyonu olarak iyon değiştiricinin iyonik kompozisyonu iyon değişim izotermi ile verilir. Değişik şekillerde verilmekle beraber çoğunlukla reçinedeki A'nın ekivalent iyonik fraksiyonu çözeltideki A'nın ekivalent iyonik fraksiyonunun bir fonksiyonu şeklinde çizilir (Şekil 2.7).

x çözeltideki ve y reçinedeki iyonun ekivalent iyonik fraksiyonunu göstermek üzere;

$$x_A = \frac{[A^-]}{[A^-] + [B^-]} \quad \text{ve} \quad x_B = \frac{[B^-]}{[A^-] + [B^-]} \quad (2.49)$$

$$y_A = \frac{[R-A^-]}{[R-A^-] + [R-B^-]} \quad \text{ve} \quad y_B = \frac{[R-B^-]}{[R-A^-] + [R-B^-]} \quad (2.50)$$

olmalıdır. Bu ifadeler, eşitlik (2.48)'de yerine konularak;

$$\alpha_A^B = \frac{\frac{A}{R-B} - \frac{y_B x_A}{y_A x_B}}{\frac{R-A}{B} - \frac{y_B x_A}{y_A x_B}} \quad (2.51)$$

elde edilir.

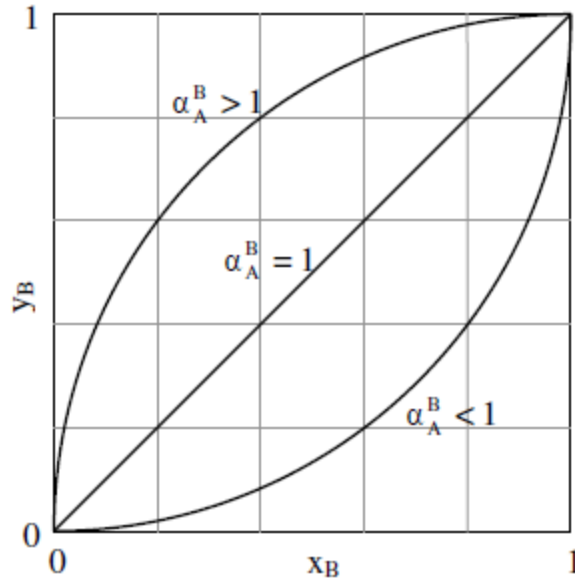
$$x_A + x_B = 1 \quad (2.52)$$

$$y_A + y_B = 1 \quad (2.53)$$

olduğuna göre;

$$\alpha_A^B = \frac{-x_B \tilde{x}_B}{y_B(1-y_B)} \quad (2.54)$$

şeklinde, ayırım faktörü ile değişim izotermi arasında basit bir ilişki elde edilebilir.



Şekil 2.7. İyon değişim izotermi ve ayırım faktörü

Teorik olarak iyon değiştirici bir sistemin her iki karşıt iyonu eşit tercih ettiği, reçinedeki ve çözeltideki ekivalent fraksiyonlarının eşit olduğu durumlarda iyon değişim izotermi lineerdir. Bu durum Şekil 2.7’de köşegene tekabül etmektedir. Gerçek sistemlerde reçine iyonlardan birisini diğerine tercih eder ve izoterm diagonal Őekillidir.

2.10.4. İyon değiştirici reçinelerin işletimi

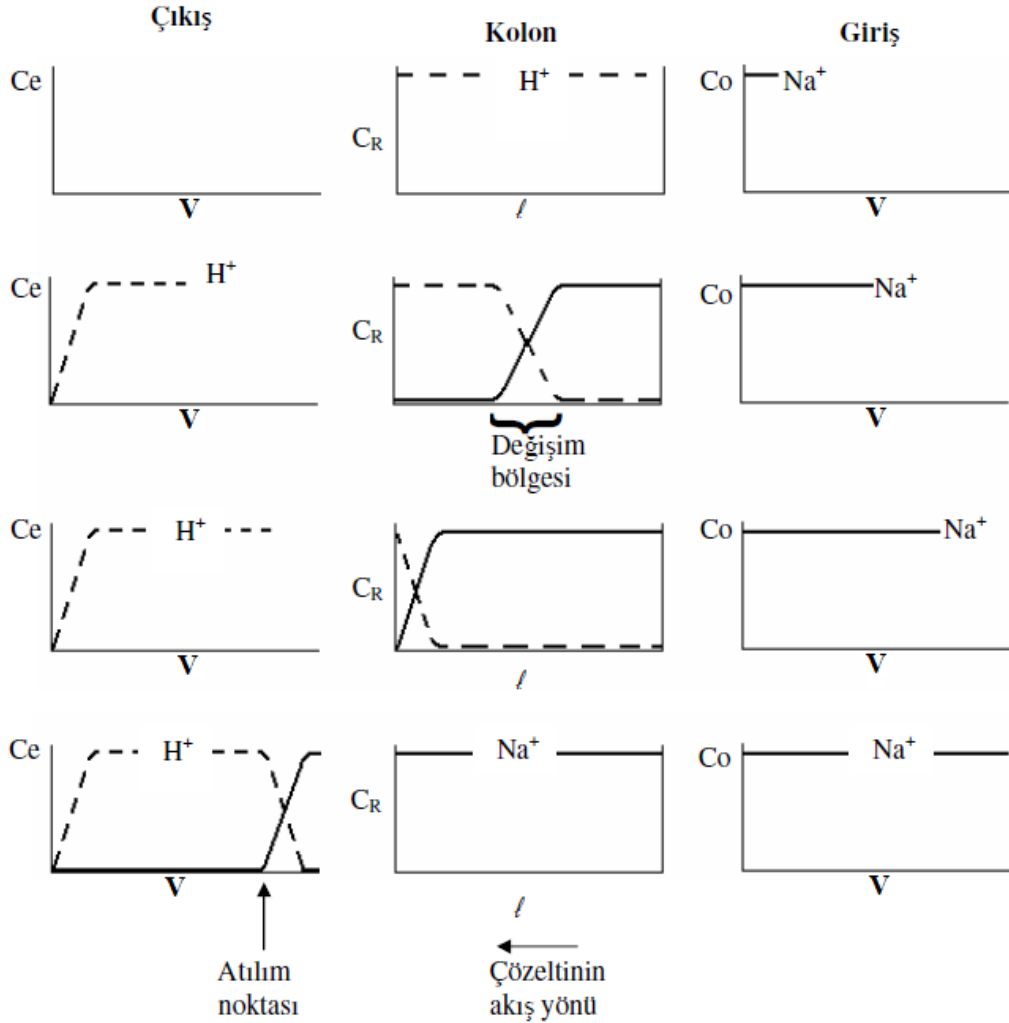
İyon değişimi uygulamalarının çoğunda, reçine bir paket yatak ya da kolonda yer alır ve karşıt iyon içeren çözelti yatak ya da kolondan geğirilir. Çözelti yataktan geçerken reçinedeki iyonlar ile çözeltideki iyonlar değişir.

İyon değiştirici sistemler; kesikli, sabit yataklı, akışkan yataklı veya sürekli olarak işletilebilmektedirler. Sabit yataklı iyon değiştirici kolonlar, en yaygın kullanılan sistemlerdir. Bu sistemlerin dört aşamalı bir işletim döngüleri vardır: Servis, geri yıkama, rejenerasyon ve yıkama.

Servis, istenen değişim reaksiyonlarının geręekleřtięi adımdır. Bu adım, Şekil 2.8’de verilen etkin konsantrasyon eğrisi veya atılım eğrisi ile karakterize edilir. Atılım noktası, reçinenin %95 oranında dönüştüğü nokta olarak kabul edilebilir. Buna atılım kapasitesi denilir. Bu noktadan sonra geręekleřecek olan giderim kapasitesi toplam kapasitenin oldukça düşük bir oranı olacağından, genellikle, bu noktaya ulaşmış sistemler geri yıkamaya alınır.

Şekil 2.8’de H^+ formundaki bir reçine yatağına NaCl çözeltisinin geçirilmesi ile yatakta görölmesi muhtemel değişim verilmektedir. Temiz reçine kolonundan çözeltinin geğmeye başlaması ile birlikte birçok adım geręekleřmektedir. İşletimin başlamasından kısa bir süre sonra reçine yatağının üst kısmında tükenme geręekleřir. NaCl çözeltisi beslemeye devam ettikçe, bu kısımda artık herhangi bir değişim geręekleřmez; ancak bunun biraz ilerisinde hidrojen iyonları sodyum iyonları ile yer değiştirir ki bu bölge değişim bölgesi olarak adlandırılır. Bu süreçte kolona giren Na^+ konsantrasyonuna eşit

ekivalentte H^+ kolondan uzaklaşır. Kolon işletimi devam ettikçe, değişim bölgesi kolonun altına doğru ilerler ve kolonun en altına ulaşınca çıkış suyunda Na^+ iyonları görülmeye başlar. Buradan sonra, kolonun atılıma çıktığı düşünülür.



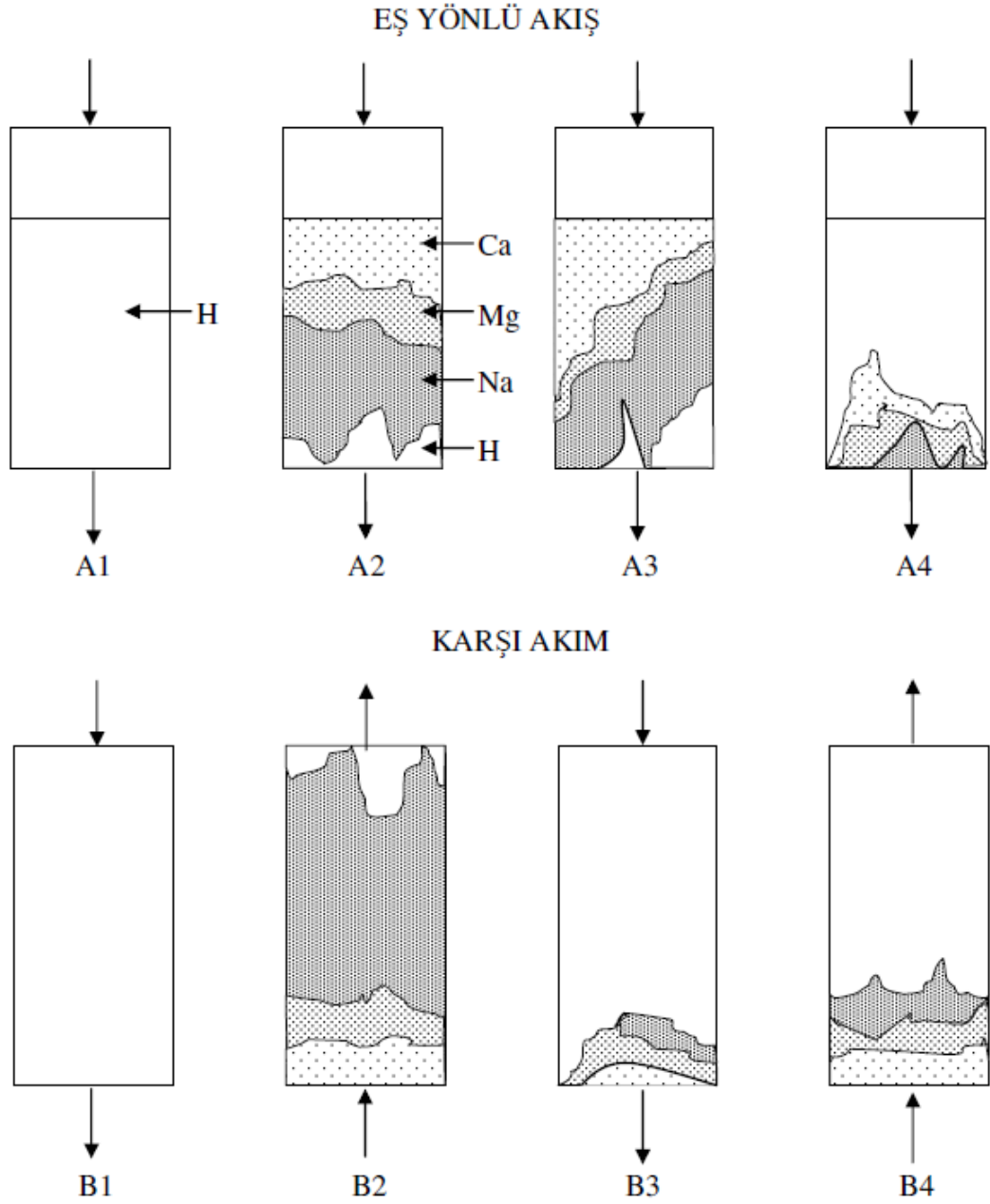
Şekil 2.8. İyon değiştirici kolonların davranışı ve katyon değiştirici bir kolonda Na^+ iyonları ile H^+ iyonlarının değişimi (Benefield *et al.* 1982)

Rejenerasyon etkinliği, reçineden giderilen iyonların toplam ekivalentinin, kullanılan rejenerant hacmindeki iyonların toplam ekivalentine oranı olarak verilir. Genellikle, değiştirilen tüm iyonlar sıyrılarak reçine tam kapasiteye yeniden ulaşabilir. Ancak, pek çok durumda bu sonuca ulaşabilmek için büyük miktarlarda rejenerant kullanmak gerekir. Rejenerasyon derecesi, rejenerasyon düzeyi olarak tanımlanır.

Sabit yataklı sistemlerde, işletim ve rejenerasyon süresince besleme aşağıdan yukarıya veya yukarıdan aşağıya yapılabilir. Servis ve rejenerasyon beslemeleri aynı yönde olan sistemler eş yönlü akış sistemleri, ters yönde olan sistemler karşı akım sistemleri olarak adlandırılır. Benefield *et al.* (1982)'in bildirdiğine göre Abrams (1973), değiştirilen iyonları tercih eden dolayısıyla rejenerasyon dengeleri bu iyonlar yönünde kayan ve rejenerasyonları için daha fazla rejenerantın kullanılması gereken güçlü asit katyon değiştiriciler ve güçlü baz anyon değiştiriciler için karşı akım sistemlerinin tercih edilmesi gerektiğini söylemektedir. Araştırmacıya göre, aşırı rejenerant kullanılsa bile kolon sonlarına doğru tam rejenerasyon gerçekleşmeyecektir ve bir sonraki servisin hemen başında kayda değer bir sızıntı görülecektir. Abrams (1973), bu durumu Şekil 2.9'da verildiği gibi açıklamıştır ve güçlü iyonik reçineler için karşı akım sistemlerinin avantajlarını şöyle sıralamıştır:

1. Servis süresince daha az iyon sızıntısı
2. Daha az rejenerant kullanımı
3. Daha az rejenerasyon atığı
4. Yıkama için daha az su tüketimi

Şekil 2.9'a göre, A1'de reçine tamamen H^+ formundadır. A2'de yukarıdan aşağıya bir kolon işletiminin sonunda, kolonda Ca^{+2} , Mg^{+2} ve Na^{+1} iyonlarının dağılımı yaklaşık olarak gösterilmiştir. Tükenmeden sonra, geri yıkama süresince, reçine partikülleri genişler ve karışırlar. Sonuç olarak, iyonlar daha rastgele dağılırlar (A3). Yukarıdan aşağıya yapılan rejenerasyon süresince, aşırı H^+ tarafından katyonlar yerlerinden sökülür ve aşağı doğru akarlar; ancak, kolonun altında bir miktar kalsiyum, magnezyum ve sodyum iyonları kalır (A4). Kalıntı katyonların miktarı rejenerasyon süresince kullanılan asit dozajına bağlıdır. Takip eden işletim esnasında, yatağın daha üst taraflarında kalan hidrojen iyonları yatağın altındaki kalıntı iyonlarla yer değiştirecek ve bir miktar sızıntı görülecektir. B1'de yine tamamen hidrojen formunda servise hazır bir kolon görülmektedir. İşletim karşı akımda olduğu gibi serviste aşağıdan yukarıya rejenerasyonda yukarıdan aşağıya yapılmıştır. Serviste iyonların dağılımı (B2), eş yönlü akıma (A2) benzemektedir; ancak, ters yönlü sıralanmıştır.



Şekil 2.9. Bir reçine yatağındaki iyonların dağılımı (Abrams 1973)

Yukarıdan aşağıya yapılan rejenerasyon için iyon dağılımı da (B3) yine bir öncekine (A4) benzemektedir. Ancak, bir sonra yapılacak serviste, sızıntıya yol açacak iyonlar kolonun çıkışında değil girişinde yer alacaklarından gerçek bir kation sızıntısı gözlenmeyecektir (Abrams 1973).

3. MATERİYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. H₂O₂-polimer reaktör

Bu çalışmada HIPE tekniği kullanılarak üretilen elastomerik polimerin yağ fazında monomer olarak stiren (STY), çapraz bağlanma ajanı olarak divinil benzen (DVB) ve elastomerik yapı için belli oranda 2-etil hekzil akrilat (EHA) kullanılmıştır. Ayrıca surfaktan olarak hacimce %15 oranında sorbitan monoleat (Span 80) bulunmaktadır. Bu monomerler için uygun başlatıcı olarak su fazına kütlece %1 oranında potasyum peroksidisülfat (K₂S₂O₈) ve polimeri modifiye etmek için %35'lik hidrojen peroksit (H₂O₂) çözeltisinden su fazına göre hacimce çeşitli oranlarda ilave edilmiştir. Yağ fazı bir yandan karıştırılırken diğer taraftan su fazı yavaş yavaş ilave edilmiştir.

HIPE'de kullanılan su disperse (dağıtılan) fazı ve monomerler sürekli (yağ) fazı oluştururlar. Polimerleşmeden sonra su yapıdan uzaklaştırılır ve böylece boşluk hacmi disperse su fazına eşit olan düşük yoğunluklu polimerik köpük ürün elde edilir. Çalışmada üretilen polimerlerden su uzaklaştırılmamıştır. Çok iyi dağıtılan su fazında bulunan H₂O₂ çözeltisi, polimerleşme reaksiyonundan sonra porlarda kalarak SO₂ adsorpsiyonunu ve yüzey modifikasyonunu sağlayacağından elde edilen ürünler kurutulmadan denemelerde kullanılmıştır.

Polimerlerin hazırlanmasında kullanılacak surfaktanın seçimi oldukça önemlidir. Bu surfaktan, emülsiyonun polimerizasyon reaksiyonunun gerçekleşeceği sıcaklıkta ve tamamlanacağı süre boyunca kararlı kalabilmelidir. Bir yağda su emülsiyonu oluşturulacağı için kullanılan surfaktanın hidrofil-lipofil dengesi 3-6 arasında olmalıdır. Emülsiyonu stabilize etmek, istenen çap dağılımına ulaşmak ve disperse fazı dağıtmakta kullanılan karıştırma gereklerini azaltmak için, hidrofil-lipofil dengesi 4,3 olan Span 80 kullanılmıştır.

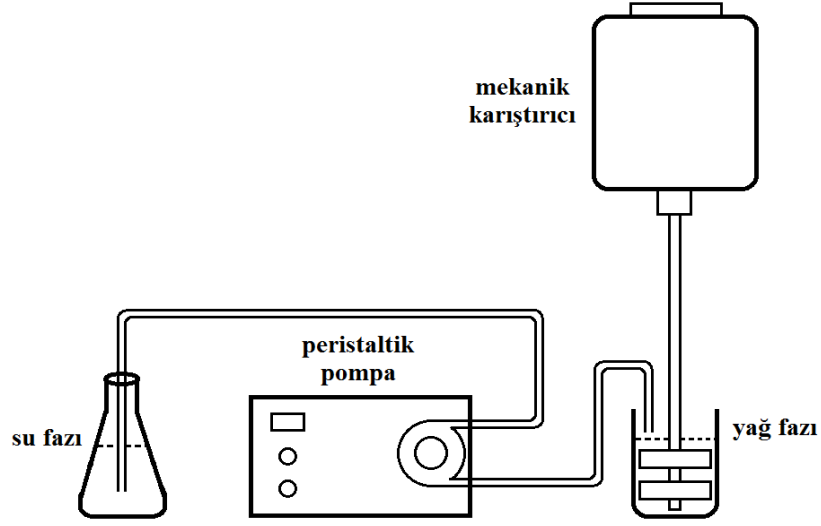
3.1.2. Kullanılan kimyasallar

Polimer üretiminde kullanılan; stiren, divinil benzen, sorbitan monoleat, 2-etil hekzil akrilat ve $K_2S_2O_8$ gibi kimyasallar Fluka'dan temin edilmiştir. Polimerin yıkanmasında kullanılan izo propil alkol, yüzey modifikasyonunda kullanılan H_2O_2 , sülfonasyon derecesinin belirlenmesinde kullanılan HCl ve NaOH ile iyon değişimi deneylerinde kullanılan $Pb(NO_3)_2$ analitik saflıkta olup Merck kalitesindedirler.

3.2. Yöntem

3.2.1. Emülsiyonun (HIPE) hazırlanması ve H_2O_2 -polimer reaktör üretimi

Emülsiyonun hazırlanmasında Şekil 3.1'de verilen düzenek kullanılmıştır. Stiren, divinil benzen, 2-etil hekzil akrilat ve Span 80'den oluşmuş yağ fazı (sürekli faz) polietilen bir kap içerisinde mekanik karıştırıcı (Heildoph RZR 2021) ile 300 devir/dak hızında karıştırılmıştır. Diğer taraftan su fazı bir peristaltik pompa (Masterflex) yardımıyla yağ fazına pompalanmıştır. Polimerizasyon başlatıcısı olarak saf suda çözülmüş kütlece %1 potasyum peroksidisülfat içeren su fazına, sülfonlama ajanı (H_2SO_4) oluşumunu sağlayabilmek için hacminin %8'i ile %16'sı arasında değişen oranlarda %35'lik H_2O_2 çözeltisi ilave edilmiştir. Disperse faz olan su fazının debisi, iyice dağılabilmesi için dakikada yağ faz hacminin yarısı olacak şekilde ayarlanmıştır. Çalışmada, su fazının yağ fazına hacimce oranı 90:10 (90 mL su fazı:10 mL yağ fazı) olarak hazırlanan emülsiyonlar seçilerek denemeler yürütülmüştür. Su fazının dozlama debisi, karıştırma aparatı, karıştırma hızı ve süresi disperse fazın sürekli yağ fazı içinde dağılmasını etkileyen en önemli parametrelerdir.



Şekil 3.1. HIPE'nin hazırlanmasında kullanılan düzenek

Yapılan çalışmalarda HIPE üretiminde yetersiz surfaktan kullanımının kapalı hücreli polimer yapısına sebep olduğu belirtilmektedir. Farklı surfaktan miktarlarıyla hazırlanan polimerik köpüklerin, monomer ağırlığının %15-%25'i arasındaki surfaktan miktarlarında en iyi sonucu verdiği görülmektedir (Barby *et al.* 1985; Wakeman *et al.* 1998). Denemelerde, bu orana uyulmuş ve yağ fazının hacimce %15'i Span 80'den oluşmuştur.

Emülsiyonun yağ fazındaki saf DVB'in mol sayısı yüzdesi çapraz bağlanma derecesini (ÇBD) verir. Yağ fazını oluşturan STY, DVB ve EHA monomerlerinin oranının değiştirilmesiyle çapraz bağlanma derecesi farklı polimerler sentezlenebilir. Çizelge 3.1'de hacimce yüzde olarak STY:DVB:EHA oranlarına karşılık gelen yüzde çapraz bağlanma dereceleri verilmiştir.

Bu çalışmada yağ fazı hacimce %50 STY, %15 DVB %20 EHA ve %15 Span 80 içeren, %8,4 çapraz bağlanma derecesine sahip polimerler sentezlenmiştir. Emülsiyonun hazırlanması bir çeker ocak içinde gerçekleştirilmiştir. Su fazının pompalanmaya başlanmasından bir süre sonra emülsiyon mayonez görüntüsünde şekillenmeye

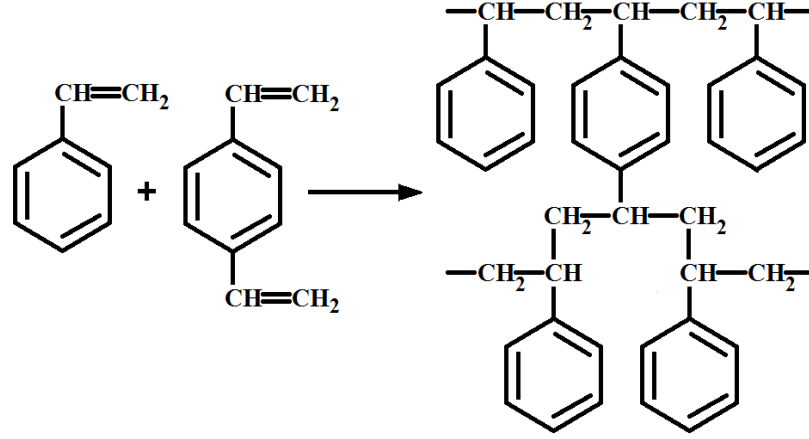
başlamıştır. Emülsiyon, su fazı tamamen pompalandıktan ve homojenleştirme için ilave bir karışım uygulandıktan sonra çapı 25 mm olan 50 mL'lik polietilen tüplere aktarılmıştır. Vakumlu etüvde (MMM VacuCell) viskoz sıvı ısıtılarak sürekli fazdaki monomerlerin polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon için reaksiyon sıcaklığı 50°C olarak seçilmiş ve bu sıcaklıkta polimerleşme süresi yaklaşık 36 saat olarak belirlenmiştir.

Çizelge 3.1. STY, DVB ve EHA'nın hacimce oranlarına karşılık gelen çapraz bağlanma derecesi

Hacimce STY:DVB:EHA (%)	ÇBD (%)
16:7:62	5
12:11:62	8
9:14:62	10
14:21:50	15,5
10:25:50	20

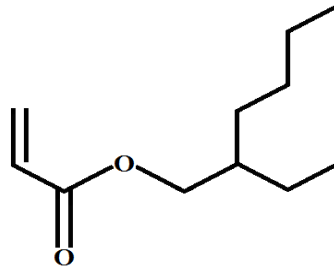
Bu tür polimerizasyon reaksiyonları 30°C-90°C arasında gerçekleşebilir. Yüksek sıcaklıklar emülsiyonun yapısındaki suyun buharlaşma hızını artıracığından emülsiyonun kırılmasına veya dağılmasına sebep olur. %35'lik sulu çözeltisi yükseltgenme işlemlerinde yaygın olarak kullanılan H₂O₂'in 60°C ve üstü sıcaklıklarda, güneş ışığına maruz kalma durumunda ve eser miktardaki ağır metal varlığında bozunduğu bilinmektedir. Dolayısıyla emülsiyon polimerizasyonu ve adsorpsiyon denemeleri 50°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda yapılmamıştır.

STY ve DVB monomerleri arasında çapraz bağlanma ile gerçekleşen polimerizasyon reaksiyonu eşitlik (3.1)'de verildiği gibidir.



(3.1)

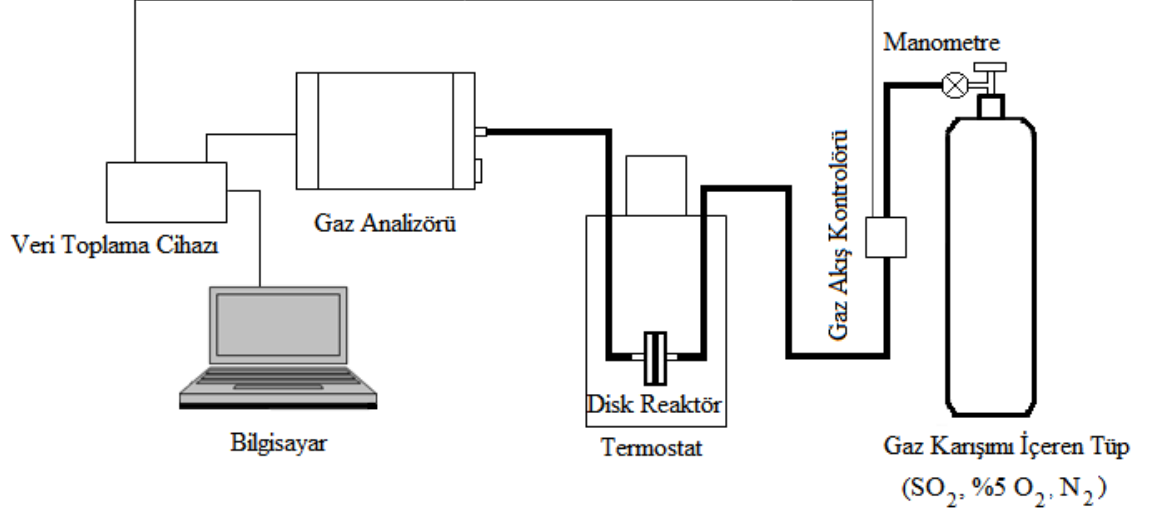
Eşitlik (3.2)'de yapısı verilen EHA monomerinin STY ve DVB monomerlerinin vinil gruplarında yer alan C atomlarına bağlanmasıyla STY-DVB-EHA çapraz bağlı kopolimeri oluşur. C=C çift bağının kırılması ile yapıya katılan EHA, monomerlerle düzensiz birleşerek, eşitlik (3.1)'de verilen simetrik yapıdan ayrı rastgele (random) dizilime sahip bir kopolimer oluşturur.



(3.2)

3.2.2. SO₂ gazının H₂O₂-polimer reaktörlerde adsorpsiyonu

Çalışmanın 1. aşamasını gerçekleştirmek üzere planlanan adsorpsiyon denemeleri Şekil 3.2'de verilen deney sisteminde yürütülmüştür. Üretilen polimer reaktörlerde çeşitli deney parametreleri incelenerek her bir reaktör için dengeye ulaşıncaya kadar sistemin adsorpsiyon performansı gözlenmiştir.



Şekil 3.2. Disk reaktörlerde SO₂ adsorpsiyon denemelerinin yürütüldüğü deney sistemi

Polimerlerin disk reaktörler şeklinde kullanılması planlanmıştır. Bunun için kullanılan bütün polimerler 25 mm çapında silindirik geometride üretilip polimerizasyon reaksiyonundan sonra 5 mm kalınlığında diskler halinde kesilmiştir. Tartılan disk polimerler uygun bir yuvaya sahip olan sızdırmaz çelik disk reaktör içine yerleştirilmiştir. Gaz, homojen bir difüzyonun sağlanması için 1,5 mm kalınlığında, 25 mm çapında ve üzerinde 0,4 mm çaplı delikler bulunan reaktör girişine yerleştirilen çelik dağıtıcıdan geçirilmiştir. Polimer disk bir adsorbent olarak kullanılmış ve gazın kimyasal olarak kopolimere bağlanması sağlanmıştır.

Reaktörden farklı başlangıç konsantrasyonlarına (500ppm, 3000ppm ve 5000 ppm) sahip SO₂, %5 oksijen ve denge N₂ içeren karışık gaz sürekli olarak geçirilmiştir. Farklı akış hızlarında (230mL/dak, 350 mL/dak ve 500 mL/dak) ve sıcaklıklarda (293 K, 308 K ve 323 K) sistemden geçen gazın akış hızı ve reaktör sıcaklığı akış kontrolörü (AALBORG GFC 17) ve termostat (LAUDA Ecoline RE-106) ile sabit tutularak denemelere devam edilmiştir. Reaktörden çıkan SO₂ konsantrasyonu gaz analizöründe (MRU Vario Plus) ölçülmüş ve anlık sonuçlar veri toplama cihazıyla (AHLBORN Almemo 5690-1M) bilgisayara aktarılmıştır. H₂O₂ içeriği, sıcaklık, konsantrasyon, akış hızı ve boşluk oranı parametreleri incelenerek atılım eğrileri elde edilmiştir. Sürekli

adsorpsiyon çalışmasının sonunda deneysel veriler adsorpsiyon izotermi ve gaz adsorpsiyon modelleri ile karşılaştırılmıştır.

Her adsorpsiyon deneyi öncesinde, çalışma yapılacak başlangıç konsantrasyonuna ve akış hızına sahip gaz reaktör boşken sistemden geçirilmiştir. Böylece okuma yaparken cihazdan kaynaklanan hata payı (0-10000 ppm için ± 35 ppm) ve SO₂ gazının ölçüm cihazına ulaşma süresi belirlenmiştir. Daha sonra reaktör içine polimer disk yerleştirilmiş ve gaz karışımının sistemden geçirilmesi ile adsorpsiyon deneylerine başlanmıştır. Reaktör çıkışında analizör yardımıyla okunan SO₂ konsantrasyonu giriş konsantrasyonu ile aynı olduğu noktada deneyler kesilmiştir.

Açık hücreli yapıya sahip, düşük yoğunluklu ve yüksek poroziteli polyHIPE polimerik köpükler hidrofobiktirler. Oksitlenen kükürt dioksit polimerik yapıya kovalent bağlanmıştır ve iyon değiştirici reçine olarak kullanılacak bu polimerlerin hidrofobik yüzeyi negatif yüklenerek modifiye edilmişlerdir. Sülfonasyon olarak adlandırılan bu reaksiyon ticari katyon değiştirici reçine üretiminde kullanılan esas süreçtir.

Eşitlik (3.3)'de verildiği üzere SO₂ ile H₂O₂ reaksiyonu sonucu oluşan H₂SO₄ polimer yapıyı asitlendirmiştir.



Sülfonasyon reaksiyonunun gelişmesi için asidik polimerler 100°C sabit sıcaklıkta vakumlu etüvde 2 saat süreyle ısıtılmış ve polimerin sülfirik asitle reaksiyonunun tamamlanması sağlanmıştır. Reaksiyonun sıcaklık ve süre ile değişimini incelemek için çeşitli sıcaklıklarda (90°C-120°C) ve sürelerde (1,5-4 saat) denemeler yapılmıştır.

3.2.3. H₂O₂-polimer reaktörlerin adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi

Adsorpsiyon deneyleri sonrasında sülfonlanacak duruma gelmiş olan disklerin adsorpsiyon kapasitelerinin hesaplanması için, deney boyunca SO₂ analizleme cihazı ile anlık kontrol edilen SO₂ çıkış değerleri kullanılmıştır. Bu değerlerin zamana bağlı olarak artışının gösterildiği adsorpsiyon grafiklerinde kırılma eğrisi altında kalan alan ile grafiğin toplam alanı arasındaki fark adsorpsiyon kapasitesinin bir fonksiyonudur. Fonksiyonun integrasyonu sonucunda eşitlik (3.4) kullanılarak eğri altında kalan alan bulunabilir.

$$q = \frac{C_o Q}{m} * \frac{PM}{RT} * 10^{-6} \int_{t=0}^{t=t_{toplam}} t dt \quad (3.4)$$

Bu denklemde geçen ifadeler şu şekilde tanımlanabilir.

q: Denge de polimerin birim ağırlığı başına adsorplanan SO₂ miktarı (mg/g)

C_o: Giriş konsantrasyonu (ppm)

Q: Akış hızı (mL/dak)

P: Basınç (atm)

M: SO₂'in molar kütlesi (g/mol)

m: Polimer ağırlığı (g)

R: Gaz sabiti (L atm/mol K)

T: Sıcaklık (K)

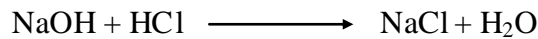
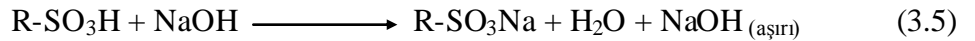
t: Zaman (dak)

Adsorpsiyon grafiklerinde birim zaman aralıkları ile aynı aralıktaki konsantrasyon değişimi çarpımlarının toplamı eğri altında kalan alanı vermiştir. Bulunan toplam, SO₂ gazının başlangıç konsantrasyonu ve diskten geçerken ölçülmüş olan akış hızı ile çarpılarak gerekli birim düzeltmeleri sonucunda adsorplanan SO₂ miktarı hesaplanmıştır. Adsorplanan miktarın disk polimerin toplam ağırlığına bölünmesi ile adsorpsiyon kapasitesi bulunmuştur.

Deneysel olarak bu şekilde hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi eşitlik (3.3) temel alınarak teorik olarak da hesaplanmıştır. Deneysel ve teorik sonuçları karşılaştırma, polimerdeki H₂O₂ kaybını belirlemeyi ve buna bağlı olarak sistem verimliliği açısından değerlendirme yapma imkanı sağlamaktadır.

3.2.4. H₂O₂-polimer reaktörlerin sülfonasyon derecelerinin belirlenmesi

Kullanılan polimerlerin SO₂ adsorpsiyonu sonucunda sülfonlanması ile çalışmanın 2. aşamasını gerçekleştirmek üzere, H₂O₂-polimer disk reaktörlerin tümü için sülfonasyon derecesi (SD) iki tekrarlı yapılan denemelerin aritmetik ortalamaları ile belirlenmiştir. Diskler önce yapılarında bulunan fazla asidin uzaklaştırılması için saf suyla iyice yıkanmış ve disklerin pH'ları (WTW-340i) 5-5,5 arasında bir değerde sabitlenmiştir. Bu işlemden sonra 60°C'de bir gece kurutulmuştur. Yıkayıp kurutulan disk örnekleri ufalanarak partiküler hale getirilmiş ve 100'er mg'ı 0,02 N ayarlı NaOH'in aşırı bir miktarının ilavesi ile 30 dakika çalkalayıcıda (Thermolyne ROSI 1000) karıştırılarak süzölmüştür. NaOH'in fazlası 0,02 N ayarlı HCl ile fenolftaleyn indikatörlüğünde geri titre edilerek eşitlik (3.5) ve eşitlik (3.6)'ya göre stokiometriden yapıya bağlanan sülfon gruplarının sayısı belirlenmiştir.

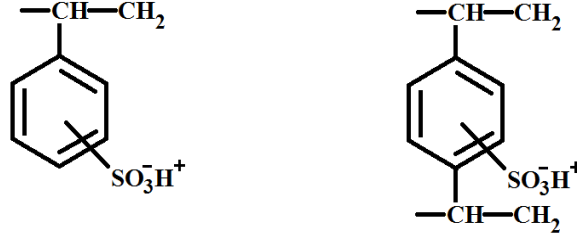


(3.6)

Yukarıdaki denklemlerden de görüldüğü üzere polimer yapısındaki sülfon köküne bağlı H⁺ iyonları Na⁺ iyonları ile yer değiştirmektedir. Burada polimer ile reaksiyona giren NaOH'in mol sayısı ile yapıya bağlanan -SO₃⁻ gruplarının mol sayısı birbirine eşit olacaktır.

Sülfonlanmış polimer köpüğün mol kütlesi hesaplanırken çapraz bağlanma derecesi dikkate alınmalıdır. Şekil 3.3'e göre çapraz bağlanmayan polimer tamamen

monosülfonlanırsa, sülfonlanmış STY birimi 184 g/mol'dür. Ancak, sülfonlanmış DVB birimlerinin molar kütlesi 210 g/mol'dür. Bu yüzden, çapraz bağlanma derecesi %ÇBD olan sülfonlanmış bir polimer biriminin molar kütlesi eşitlik (3.7)'deki gibi olacaktır. Aromatik bir yapıya sahip olmadığı için sülfonlanmayan EHA monomerinin molar kütlesi hesaplamara katılmamıştır.



Şekil 3.3. Sülfonlanmış stiren ve sülfonlanmış divinil benzen birimleri

$$M = 106,26 * \text{ÇBD} + 184 \quad (3.7)$$

Katyon değiştirici reçine örneğine başlangıçta ilave edilen NaOH'in mol sayısı n_0 , reçine ile dengeye geldikten sonra kalan NaOH'in mol sayısı n_e olmak üzere sülfonasyon derecesi (SD) eşitlik (3.8)'e göre hesaplanabilir.

$$SD = \frac{M}{\text{Polimer Kütlesi}(g)} * (n_0 - n_e) * 100 \quad (3.8)$$

3.2.5. H₂O₂-polimer reaktörlerin su tutma kapasitelerinin bulunması

Sülfonlanmış polimerler hidrofilik yapı kazandığından su tutma potansiyelleri artacaktır. Su tutma kapasiteleri belirlenirken disk polimerler önce nemin tamamen uzaklaştırılması için 1 gece 60°C'de vakumlu etüvde kurutulmuşlardır. Kuru ağırlıkları belirlenmiş ve ardından 1 gece oda şartlarında saf su içinde bekletilmişlerdir. Diskler sudan çıkarıldıktan sonra yüzeylerindeki aşırı su alınarak ıslak ağırlıkları tartılmıştır.

Daha sonra, 60°C’de bir gece kurutulmaya bırakılmış ve oda sıcaklığına gelinceye kadar soğutulan disklerden ikinci tartımlar alınmıştır. Yapıdaki suyun tamamen uzaklaşp uzaklaşmadığını kontrol etmek amacıyla bir gece daha bekletilen disklerden üçüncü tartımlar alınmıştır. Sonuçlar yapılan tartımların aritmetik ortalamaları alınarak belirlenmiştir. Tartımlarda kullanılan terazi (Ohaus Pioneer) ondalık hanede 4 basamak hassasiyetindedir.

W (g), polimerin ilk ağırlığı ve W_w (g), suyu emdikten sonraki ağırlığı arasındaki fark polimerin tuttuğu toplam su miktarını verecektir. Toplam su miktarı kuru polimer kütlesine bölünerek eşitlik (3.9)’da verilen W_R (g H₂O/g polimer), birim polimer kütlesi başına tutulan su miktarı hesaplanabilir.

$$W_R = (W_w - W) / W \quad (3.9)$$

Bu aşamada yürütülen deneylerden alınan veriler bağlı iyon konsantrasyonlarının hesaplanmasında kullanılmıştır.

3.2.6. H₂O₂-polimer reaktörlerin iyon değiştirme kapasitelerinin belirlenmesi

Katyon değiştirici disk reaktörlerin iyon değiştirme kapasitelerinin (IEC) belirlenmesinde sülfonasyon derecelerinin tayini için yapılan denemelerin sonuçları kullanılmıştır. W , NaOH ile muamele edilen kuru reçine ağırlığı (g), M_o ve M_e reçineye ilave edilen NaOH’in başlangıçtaki ve dengedeki meq H⁺ cinsinden miktarını göstermek üzere katyonik reçinenin iyon değiştirme kapasitesi (bilimsel ağırlık kapasitesi, meq H⁺/g kuru reçine) eşitlik (3.10) ile hesaplanır.

$$IEC = (M_o - M_e) / W \quad (3.10)$$

Bağılı iyon konsantrasyonları (C_R), meq H^+ /g H_2O cinsinden eşitlik (3.11) yardımıyla belirlenebilir.

$$C_R = IEC/W_R \quad (3.11)$$

3.2.7. Katyon değiştirici H_2O_2 -polimer reaktörle Pb^{+2} giderimi

Katyon değiştirici polimer reaktörlerin sulu çözeltilerden Pb^{+2} iyonlarını uzaklaştırma performansı araştırılmıştır. Değiştirici ortam olarak denemelerin sonuçlarına göre en yüksek sülfonasyon derecesine ve su tutma potansiyeline sahip polimerler kullanılmıştır. Disk polimerler 0,5-1,0 mm tanecik boyutuna getirilmiş ve yüzeydeki fazla asidin metal giderimini etkilememesi için saf suyla yıkanarak pH'nın 5-5,5 arasında bir değere gelmesi sağlanmıştır. $Pb(NO_3)_2$ 'dan hazırlanan Pb^{+2} çözeltileri ile iyon değişimi denemeleri kesikli olarak yürütölmüştür. Deneyler çözeltilerin doğal pH'sı olan 4,5'de yapılmış ve Pb^{+2} analizleri için atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AA-670 SHIMADZU) kullanılmıştır.

Kesikli iyon değişimi deneyleri bir çalkalayıcıda geręekleřtirilmiřtir. Farklı başlangıç konsantrasyonlarına (10, 20, 30, 40 ve 50 ppm) sahip Pb^{+2} çözeltilerinin 100 mL'si 250 mL'lik kapaklı erlenlere konularak üzerlerine partiküler hale getirilmiş katyonik reçineden 0,1 g ilave edilmiştir. Oda sıcaklığında 1 saat 200 dev/dak karıştırma hızı (KH) ile çalkalandıktan sonra örnekler süzölmüş ve atomik absorpsiyon spektrofotometresinde denge konsantrasyonları belirlenmiştir. Sonuçlar Langmuir ve Freundlich izotermi ile karşılaştırılarak izoterm sabitleri hesaplanmıştır. Reçinenin Pb^{+2} seğiciciliği de bu deneylerden elde edilen veriler kullanılarak belirlenmiştir.

3.3. Karakterizasyon Çalışmaları

3.3.1. BET yüzey alanı

Azot adsorpsiyonu deneyleri malzemenin yüzey alanı, gözenek boyutu, gözenek hacmi ve gözenek dağılımı gibi fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde kullanılır. Azot adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi Brunauer, Emmett ve Teller (BET) tarafından geliştirilen metot ile malzeme yüzey alanının hesaplanmasında ve malzemenin adsorpsiyon davranışının belirlenmesinde kullanılır.

Polimer boşluk oranının (H_2O_2 içeriği) ve buna bağlı olarak değişen yüzey alanının adsorpsiyon kapasitesine etkisini incelemek amacıyla çok noktalı BET yüzey alanı analizleri yapılmıştır. %80 ile %95 arasında boşluk hacmi değişen numunelerin ve sülfonlanmış numunelerin ön hazırlık aşamasında etüvde $130^{\circ}C$ 'de 16 saat, cihazın (Quantachrome NOVA 4000E) degas bölümünde ise $130^{\circ}C$ 'de yaklaşık 5 saat azot gazı altında kurutma işlemi yapılarak yüzey alanları, toplam por hacimleri ve por boyutları belirlenmiştir.

3.3.2. SEM (Taramalı elektron mikroskobu) analizleri

SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) malzemelerin morfolojik yapısının incelenmesi amacıyla kullanılır. SEM görüntüsü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir. Gerek ayırım gücü, gerek odak derinliği ve gerekse görüntü ile analizi birleştirebilme özelliği, taramalı elektron mikroskobunun kullanım alanını genişletmektedir.

Çeşitli boşluk oranına sahip polimerlerin morfolojik yapısı ve sülfonlandıktan sonra numunelerin morfolojik yapısında oluşan değişimler SEM cihazından (JOEL/JSM-6335F) alınan görüntülerle belirlenmiştir.

3.3.3. FTIR analizleri

FTIR (Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrometresi) analizi moleküllerin IR ışığını (0,78-1000 m dalga boylu veya $12800-10\text{ cm}^{-1}$ dalga sayılı) absorpsiyonuyla titreşim ve dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanır. Moleküler maddeler için infrared (absorpsiyon, emisyon ve yansıma spektrumları) spektrumlar, moleküllerin bir titreşim veya dönme enerji seviyesinden ötekine geçişleriyle sağlanan enerjideki çeşitli değişimlerden kaynaklandığı varsayımıyla açıklanabilir. İnfrared bölgesi üçe ayrılır:

- Yakın (0,78 μm -2,5 μm)
- Orta (2,5 μm -25 μm)
- Uzak infrared (25 μm -1000 μm)

Genellikle 4000 cm^{-1} ile 400 cm^{-1} arasında kalan orta IR bölgesi kullanılır. Uzak IR bölgesi metal ametal bağlarını içerdiği için özellikle anorganik bileşiklerin (koordinasyon bileşikleri) yapılarının aydınlatılması açısından önemlidir. Dalga sayısı ($1/\text{cm}$), hem enerji hem de frekansla doğru orantılı olduğundan, infrared spektroskopide genellikle doğrusal bir dalga sayısı ölçeği kullanılmaktadır. Dalga sayısı dalga boyunun tersidir. Titreşim frekansını kullanmak sayısal olarak ölçeklenmeye uygun olmadığından dalga sayısının kullanılması tercih edilmektedir.

Polimerlerin sülfonlanma öncesinde ve sonrasında kimyasal yapılarında oluşan değişim IR spektrumları ile aydınlatılmıştır. $4000-400\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında çalışan FTIR cihazı (Perkin Elmer Spectrum one) kullanılarak KBr ile 100:3 oranında karıştırılmayla hazırlanan numunelerde analizler gerçekleştirilmiştir.

3.3.4. TGA ve DSC analizleri

Termogravimetrik analizle (TGA) minerallerin veya farklı türdeki kimyasal maddelerin ısı artışı karşısında göstermiş oldukları ağırlık ve enerji değişimleri grafiksel olarak belirlenmektedir. Termogravimetrik analize (TGA) alternatif olarak, TGA eğrilerinin zaman ya da sıcaklığa bağlı olarak birinci türevi ile elde edilen diferansiyel termal analiz (DTG) eğrileri de kullanılabilir. Bu değerler de kütle değişimini gösterir. Kütle değişikliği numunenin birkaç farklı yoldan malzeme kaybıyla ya da onu saran ortamla reaksiyona girmesiyle oluşur. Bu oluşum TGA eğrilerinde bir adım şeklinde iken DTG eğrilerinde bir doruk noktası şeklindedir.

Polimerlere kimyasal modifikasyon yapılması sonucunda polimerler ısıya dayanıklılık, iyon değişimi, yapışkanlık gibi özellikler kazanırlar. Termogravimetrik analiz (TGA) yardımıyla sülfonlayarak modifiye edilen polimerlerin ısıya dayanıklılık profilleri incelenmiştir. Analizler (Perkin Elmer Pyris 1) 20°C-910°C aralığında 10°C/dak ısıtma hızında azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

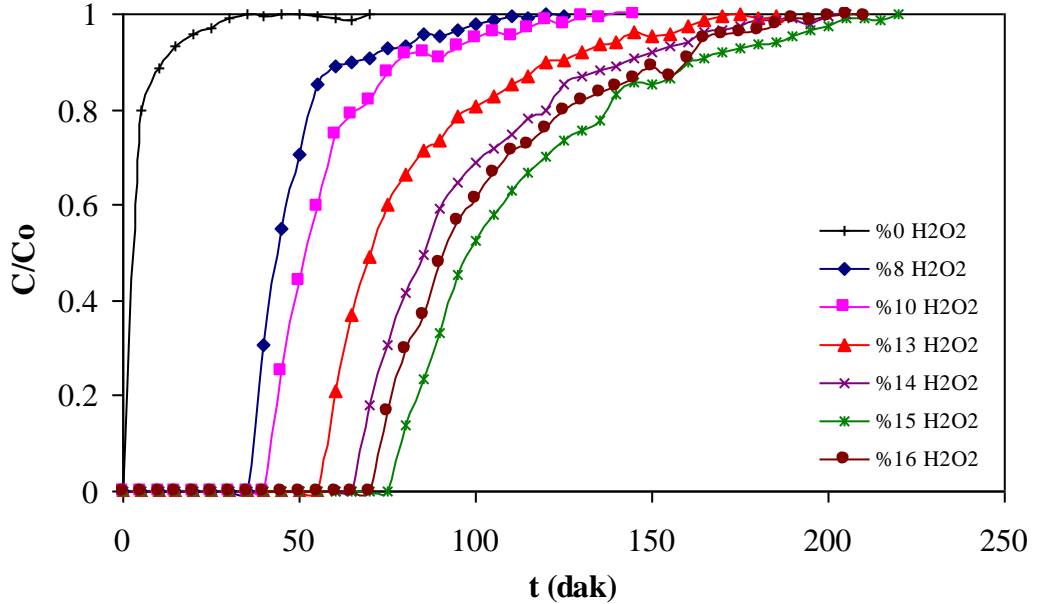
Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analiz, parçanın ısıtılması, soğutulması ve eş sıcaklıkta tutulmasıyla oluşan enerji farklılıklarındaki değişimleri inceler. Enerji farklılıklarıyla, numunede nicel olarak gözlenen hal değişimi, erime sürecine bağlı olarak malzeme karakterizasyonu ve camsı geçiş sıcaklığı gibi değerlerin belirlenmesini sağlar. Sadece amorf ve yarı kristal yapıdaki polimerlere ait bir özellik olan camsı geçiş sıcaklığının polimerlerde yapılan yüzey modifikasyonu ile değişimi incelenmiştir. Analizler (Perkin Elmer Jade) -30°C-200°C aralığında, 10°C/dak ısıtma hızında ve 100°C/dak soğutma hızında yapılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. H₂O₂-Polimer Reaktörlerde SO₂ Adsorpsiyonu

4.1.1. H₂O₂ konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi

SO₂'in H₂O₂-polimer üzerine adsorpsiyonu ile başlayan ve sonuç olarak katyonik reçine üretimine ulaşması planlanan bir proses için adsorbent ortamının H₂O₂ içeriği oldukça büyük önem taşımaktadır. H₂O₂'in SO₂ adsorpsiyonuna etkisini incelemek üzere polimerin su fazında hacimce %8 ile %16 arasında %35'lik H₂O₂ içeren disk reaktörlerin kullanıldığı sürekli denemelerde gaz karışımı için adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır. Denemeler 3000 ppm SO₂, %5 O₂ ve denge N₂ içeren gaz karışımıyla 230 mL/dak akış hızında, 293 K sıcaklıkta sürdürülmüştür. %90 su faz hacmine (boşluk hacmine) sahip polimerlerin farklı H₂O₂ içeriklerine göre elde edilen sürekli adsorpsiyon eğrileri Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Farklı H₂O₂ içeriklerine göre SO₂ adsorpsiyon eğrileri (C₀=3000 ppm, Q=230 mL/dak, T= 293 K)

Şekil 4.1 incelendiğinde H_2O_2 içeriğinin artışına bağlı olarak atılım (kırılma) noktalarına ulaşma sürelerinde açık bir artış görülmektedir. Bununla beraber, %15 H_2O_2 içerikli polimerde 80 dakika ile en yüksek atılım süresi gözlenirken, %16 H_2O_2 içerikli polimerde atılım süresi 75 dakikaya düşerek kısalmıştır.

Adsorpsiyon çalışmasına ait denemelerin tamamında 2,85 ($\pm 0,03$) g'lık polimerler kullanılmış ve adsorpsiyon kapasitesi eşitlik (3.4) ile hesaplanmıştır. İntegrasyon bütün atılım eğrisi boyunca değil, sadece C/C_0 oranının 0,95 olduğu zaman değerine kadar dikkate alınmıştır. Bu nokta adsorbentin %95 oranında dönüştüğü nokta olarak kabul edilebilir. Atılım kapasitesi olarak kabul edilen bu noktadan sonra gerçekleşecek olan giderim kapasitesi toplam kapasitenin oldukça düşük bir oranı olacaktır. Genellikle, bu noktaya ulaşmış sistemler çalıştırılmaya devam edilmez ve geri yıkamaya alınır. Ayrıca her denemede disklerden farklı hacimlerde gaz geçirildiği için bu farklılıkların adsorplanan miktara yansımaları önlenmiştir.

Polimerler içerdikleri H_2O_2 oranına göre teorik SO_2 adsorpsiyon kapasiteleriyle değerlendirilmişlerdir. 1 mol H_2O_2 , 1 mol SO_2 'i adsorplayacağından su fazına ilave edilen H_2O_2 çözeltisinin mol sayısı teorik olarak adsorplanacak SO_2 'in mol sayısına eşittir. Çizelge 4.1'de farklı H_2O_2 içeren kopolimerler için teorik olarak ve atılım eğrilerinden deneysel olarak hesaplanmış SO_2 adsorpsiyon kapasiteleri verilmiştir. Bu iki değer kıyaslanarak proses performansı bulunmuştur.

Çizelge 4.1'deki veriler artan H_2O_2 içeriği ile hem deneysel adsorpsiyon kapasitesinin hem de proses performansının arttığını göstermektedir. Ancak bu durum %16 H_2O_2 içerikli polimerde gerçekleşmemiştir. H_2O_2 konsantrasyonundaki artışın belirli bir noktadan sonra proses üzerinde engelleyici etkisi gözlenmiştir. Bu engelleyici etkinin sülfonlama ajanı olarak oluşan H_2SO_4 'in SO_2 ile H_2O_2 arasında gerçekleşen tepkimenin kinetik parametrelerini ve SO_2 çözünürlüğünü azaltması sebebiyle oluştuğu düşünülmektedir.

Çizelge 4.1. Farklı H₂O₂ içerikleri için deneysel ve teorik SO₂ adsorpsiyon kapasiteleri

H ₂ O ₂ Hacmi (%)	Deneysel Kapasite (mg SO ₂ /g polimer)	Teorik Kapasite (mg SO ₂ /g polimer)	Proses Performansı (%)
0	1,41	-	-
8	30,87	55,43	55,70
10	39,51	69,75	56,64
13	53,66	91,57	58,59
14	64,60	98,94	65,29
15	74,50	106,43	69,99
16	69,34	113,84	60,91

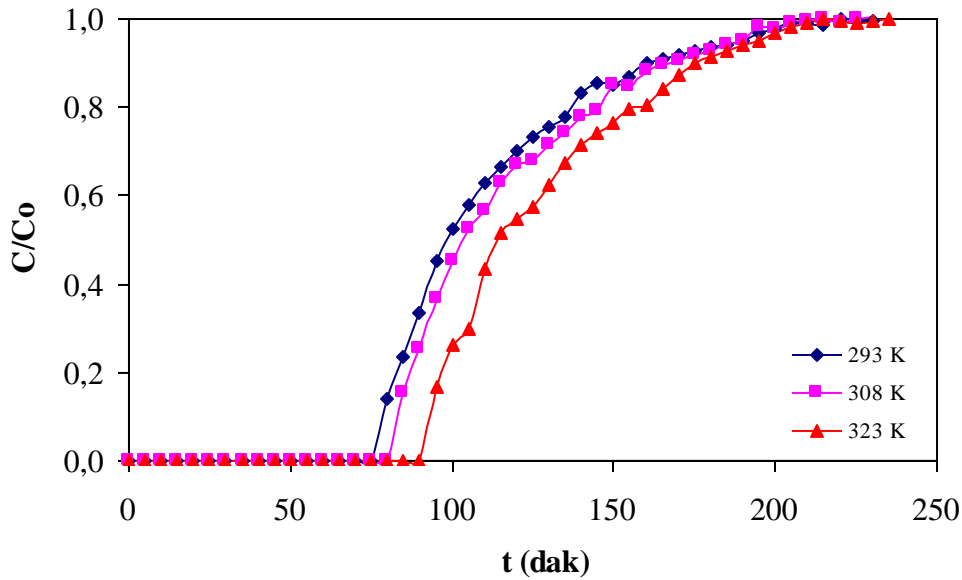
Yapılan birçok çalışmada SO₂'in asidik ortamdaki çözünürlüğünün birçok parametreye bağlı ve karmaşık bir reaksiyon mekanizmasına sahip olduğu belirtilmiştir. SO₂'in çözünürlüğünün, artan H₂SO₄ oluşumuna bağlı pH düşmesi ile azaldığı ve tepkime hızlarının da artan asidik ortam nedeniyle düştüğü ifade edilmiştir (Clegg and Abbatt 2001; Colle *et al.* 2004; Ergenekon *et al.* 2011).

Çizelge 4.1 incelendiğinde H₂O₂ içeriğinin %8 olduğu durumda 24,56 mg/g olan teorik ve deneysel kapasite farkının, %10 ve üzerinde yükseldiği görülmektedir. Reaksiyonu etkileyen faktörler göz ardı edildiğinde stokiometrik olarak H₂O₂'in oksitleyebileceği maksimum SO₂ miktarı, %16 H₂O₂ içerikli polimer için 113,84 mg/g olarak hesaplanmıştır. Deneysel çalışma sonucu bu polimerin SO₂ adsorplama kapasitesi 69,34 mg/g olarak belirlenmiş; teorik ve deneysel kapasite farkı 44,5 mg/g bulunmuştur. Bu durum başlangıçta konulan H₂O₂ miktarının polimerin sentezlenmesinde ve reaktörde kullanılacağı zamana kadar geçen sürede kaybedildiği şeklinde yorumlanabilir. %16 H₂O₂ içerikli polimerin %14 H₂O₂ içerikli polimerden daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olmasına rağmen proses performansının daha düşük olması durumu daha net bir şekilde açıklamaktadır. Bu nedenle kullanılan SO₂ konsantrasyonu için en uygun hacimsel H₂O₂ içeriği %15 olarak belirlenmiştir.

Çalışmada H_2O_2 içermeyen polimerle doğrulama deneyi yapılarak adsorpsiyon kapasitesi 1,41 mg/g olarak bulunmuştur. Karşılaştırılabilir bir değer olmadığından adsorpsiyonun saf polimerlerde gerçekleşmediği sonucuna varılmıştır.

4.1.2. Sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesine etkisi

SO_2 adsorpsiyonunu etkileyen parametrelerden biri de sıcaklıktır. Sıcaklık etkisi 293, 308 ve 323 K ortam sıcaklıkları için 3000 ppm başlangıç SO_2 konsantrasyonunda ve 230 mL/dak akış hızında %15 H_2O_2 içeren, %90 boşluklu numelerin kullanılmasıyla incelenmiştir. Çalışmanın temel amaçlarından biri de SO_2 'i kemisorplamış H_2O_2 -polimer disk reaktörlerin sülfonasyon verimlerinin belirlenmesi olduğu için sıcaklık denemeleri oda sıcaklığından başlanarak sülfonasyonun da sağlanacağı değerlere kadar belli bir aralıkta (293-323 K) yürütülmüştür. H_2O_2 333 K sıcaklığın üzerinde bozduğundan 323 K sıcaklığın üzerinde deneme yapılamamıştır. Elde edilen atılım eğrileri Şekil 4.2'de görülmektedir. Sonuçlar kinetik ve termodinamik olarak incelenmiştir.



Şekil 4.2. Farklı sıcaklıklarda SO_2 adsorpsiyon eğrileri (%15 H_2O_2 , $C_o=3000$ ppm, $Q=230$ mL/dak)

Adsorpsiyon sıcaklığı arttıkça adsorplanan SO₂ miktarının arttığı görülmektedir. Bunun nedeni adsorpsiyon süresince SO₂ moleküllerinin kinetik enerjilerindeki artış sebebiyle reaksiyonun hızlandığı ve adsorpsiyonun endotermik olarak gerçekleştiği şeklinde açıklanabilir. Atılım eğrileri incelendiğinde 323 K'de atılım noktasına ulaşma süresinin uzadığı ve diğer sıcaklıklara göre polimerin adsorpsiyon kapasitesinin daha çabuk tükendiği görülmektedir. Eğimlerdeki dikleşme sıcaklık artışıyla reaksiyonun hızlanması şeklinde yorumlanmıştır.

Wang and Teng (2009) SO₂'in bez filtrelerde adsorpsiyonu üzerine yaptıkları çalışmayı 60°C-120°C sıcaklık aralığında yürütmüşlerdir. Sıcaklık artışıyla hem difüzyon katsayısının hem de kimyasal reaksiyon hız sabitinin yükselerek adsorpsiyon verimini artırdığını belirtmişlerdir.

Atmosferdeki şartlara yakın olması amacıyla H₂O₂ içeren buz parçalarında SO₂ adsorpsiyonunun yapıldığı bir çalışmada da sıcaklık adsorpsiyonu artırmıştır. Bu durum adsorplanan yüzeyde mevcut olan yüksek düzensizlik veya yüzeyin sıvı benzeri davranışı ile açıklanmıştır (Clegg and Abbatt 2001).

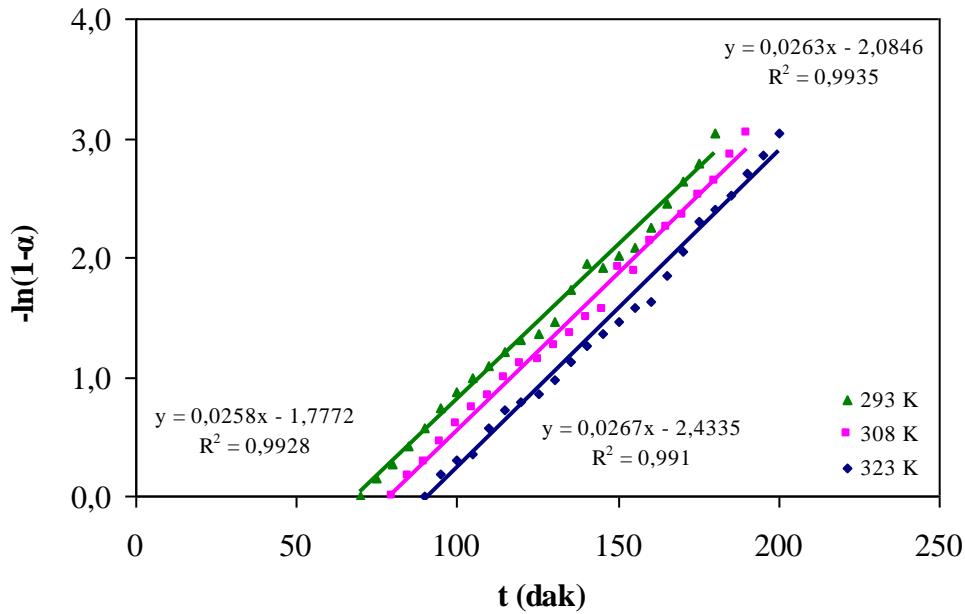
Çizelge 4.2'de H₂O₂-polimer disklerin sıcaklık artışıyla adsorpsiyon kapasitelerinde ve proses performanslarındaki yükselme verilmiştir. %15 H₂O₂ içeren polimerin teorik olarak tutması gereken SO₂ miktarının (106,43 mg/g) 293 K'de %69,99'u adsorplanırken 323 K'de bu değer %81,30'a yükselmiştir. Dolayısıyla denemeler 323 K'de yürütülmüştür.

Denemelerden elde edilen sonuçlar SO₂'in polimer üzerine adsorpsiyonunun çok hızlı ilerlediğini ve dönüşüm reaksiyon modeline göre R²=0,9935'lik regresyon katsayısı ile 1. dereceden bir reaksiyon olduğunu göstermiştir. Sabit sıcaklık ve konsantrasyonda gerçekleşen dönüşüm reaksiyon modeline göre adsorpsiyon hız sabiti ve aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Sıcaklığın konsantrasyon dönüşüm oranına etkisi zamana göre logaritmaları alınarak grafiğe aktarılmıştır. Doğruların eğimlerinden her bir sıcaklık için

reaksiyon hız sabitleri hesaplanmıştır. Reaksiyon hız sabitleri bulunurken atılım eğrilerinin atılım noktasından sonraki kısımları dikkate alınmıştır (Şekil 4.3).

Çizelge 4.2. Farklı sıcaklıklar için deneysel ve teorik SO₂ adsorpsiyon kapasiteleri

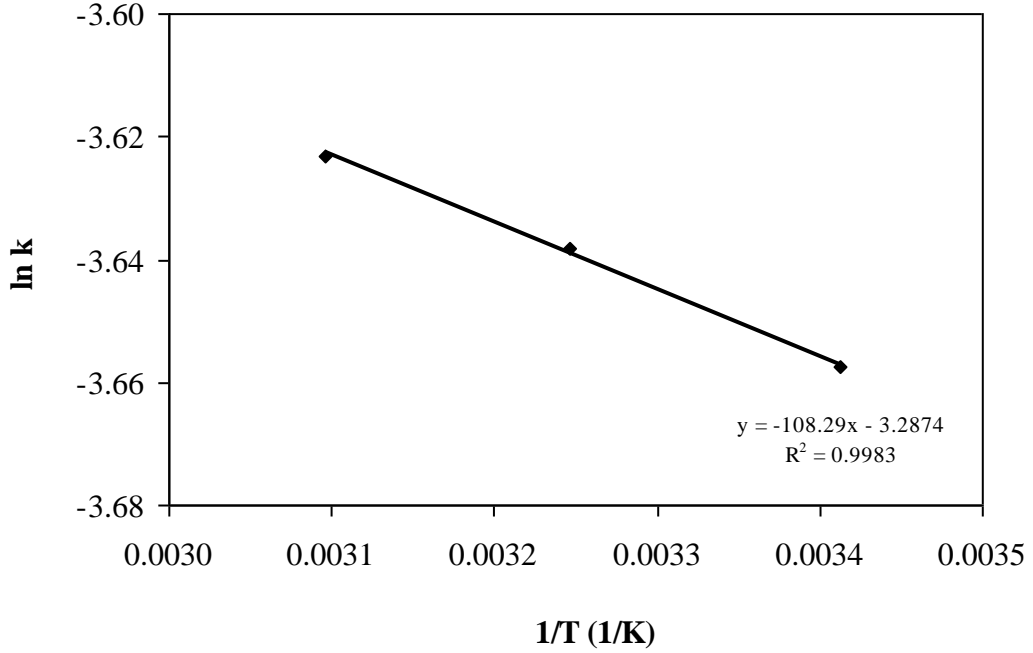
Sıcaklık (K)	Deneysel Kapasite (mg SO ₂ /g polimer)	Teorik Kapasite (mg SO ₂ /g polimer)	Proses Performansı (%)
293	74,50	106,43	69,99
308	78,98	106,43	74,20
323	86,53	106,43	81,30



Şekil 4.3. SO₂ adsorpsiyonunun birinci derece kinetik eğilimi (%15 H₂O₂, C₀=3000 ppm, Q=230 mL/dak)

Reaksiyon hız sabitleri 293, 308 ve 323 K için sırasıyla 0,0258, 0,0263 ve 0,0267 1/dak olarak bulunmuştur. Bulunan hız sabitlerinin sıcaklığa göre değişimi Arrhenius eşitliğine göre tanımlanarak elde edilen lineer doğrunun eğiminden ve kesim noktasından sırasıyla aktivasyon enerjisi (E_a) ve frekans faktörü (A) hesaplanmıştır

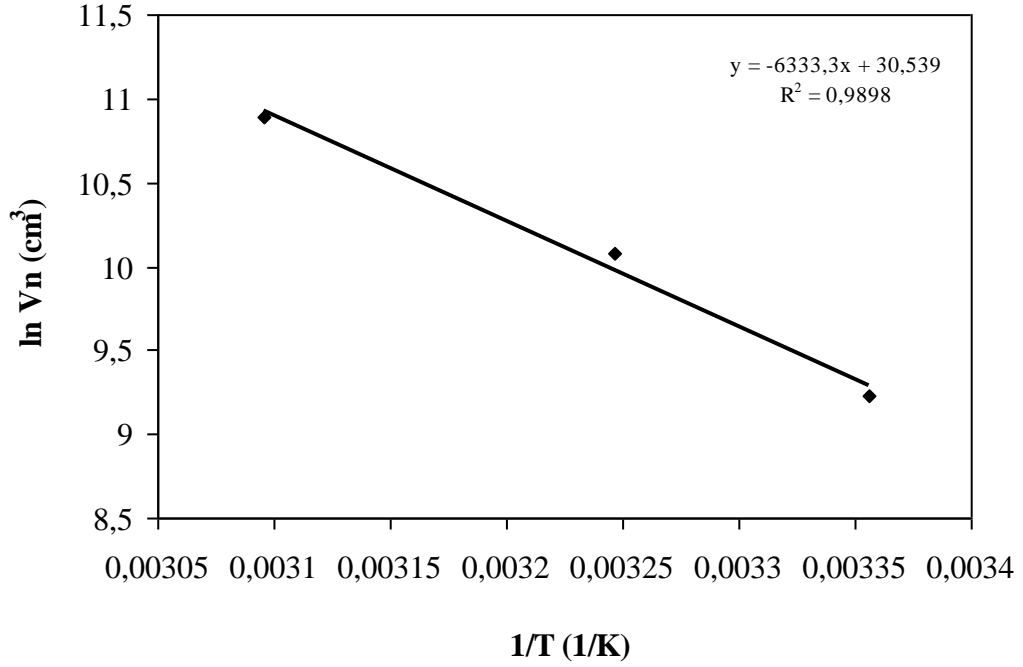
(Şekil 4.4). H₂O₂-polimer diskler üzerine SO₂ adsorpsiyonu için E_a=0,90 kJ/mol, A=0,0373 1/dak olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.4. SO₂ adsorpsiyonu için Arrhenius eşitliği (%15 H₂O₂, C₀=3000 ppm, Q=230 mL/dak)

Atılım eğrileri kullanılarak farklı sıcaklıklarda polimer üzerinden geçen gaz hacmi değerleri grafiğe geçirilerek elde edilen lineer doğrunun eğiminden entalpi değişimi (ΔH°) ve kesim noktasından entropi değişimi (ΔS°) hesaplanmıştır (Şekil 4.5). Entalpi ve entropi değerleri ile her bir sıcaklık için Gibbs serbest enerji değişimleri (ΔG°) belirlenmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Yapılan çalışmalar H₂O₂ ile SO₂ arasında gerçekleşen reaksiyonun hızlı gelişen, 1. dereceden bir reaksiyon olduğunu ve sıcaklıkla reaksiyon hız sabitlerinin yükseldiğini ortaya koymuştur. Dolayısıyla sıcaklık artışının reaksiyonu hızlandırması, bu reaksiyonun sadece çözünürlükle değil difüzyon ve kimyasal kinetikle beraber düşünülmesi gerekliliğini göstermiştir (Thomas *et al.* 2003; Colle *et al.* 2004).



Şekil 4.5. SO₂ adsorpsiyonunda 1/T'ye karşı ln V_N eğrisi (%15 H₂O₂, C₀=3000 ppm, Q=230 mL/dak)

Çizelge 4.3. SO₂ adsorpsiyonu için termodinamik sabitler

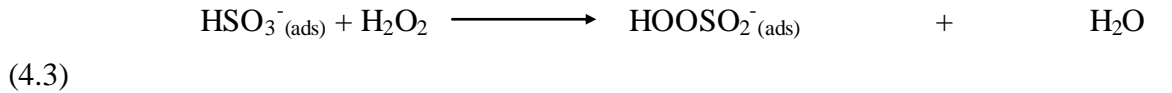
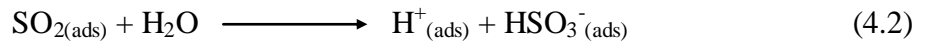
Sıcaklık (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)
293	-21,73	52,65	253,90
308	-25,54		
323	-29,35		

Aktivasyon enerjisi adsorpsiyonun fiziksel ya da kimyasal olduğu hakkında fikir veren ancak kesin olmayan bir kriterdir. Fiziksel adsorpsiyonlarda kimyasal adsorpsiyonlara oranla düşüktür. Genellikle 4,20 kJ/mol'den yüksek ısı değerlerinde fiziksel adsorpsiyon gözlenmez. Kimyasal bağlanmayı gerektiren ve çoğu kez yüksek sıcaklıklarda meydana gelen kimyasal adsorpsiyon enerjisi ise 8,40-83,70 kJ/mol arasında değişmektedir.

Belli bir aktivasyon enerjisi ile karakterize edilen kimyasal adsorpsiyon bazı sistemlerde çok düşük sıcaklıklarda bile hızla oluşur. Bu durumda aktivasyon enerjisi sıfıra yakındır. Bu adsorpsiyona “aktifleşmemiş kimyasal adsorpsiyon” denir (Smith 1981; Vannice 2005; Ghosh 2009). Çalışmada aktivasyon enerjisinin sıfıra yakın oluşu, SO₂ ile H₂O₂ arasındaki kimyasal ilginin yüksekliği ve dolayısıyla reaksiyonun çok hızlı gelişmesine bağlı aktifleşmemiş kemisorpsiyonun gerçekleştiği şeklinde yorumlanmıştır.

Çizelge 4.3 incelendiğinde ΔH° değerinin 52,65 kJ/mol olduğu görülmektedir. Bu durum adsorpsiyonun endotermik olduğunu ve sıcaklık artışıyla adsorpsiyon kapasitesinin artma eğilimini göstermektedir. ΔG° değerleri sıcaklık artışıyla azalma göstermişlerdir. Gibbs serbest enerji değişimi bir reaksiyonun meydana gelme istemini göstermektedir. İstemli değişimlerde ΔG° değeri negatif, istemsizlerde ise pozitifdir. Bu yüzden serbest enerji değişimi kimyasal ilginin gerçek bir ölçüsüdür. Adsorpsiyon olayı genellikle kendiliğinden geliştiği için ΔG° değerinin negatif olması prosesin kullanılabilirliği açısından önem taşımaktadır. ΔS° değerinin pozitif çıkması ise SO₂'in adsorbente olan ilgisini ve artan sıcaklıkla yükselen düzensizliğin katı- gaz arayüzeyinde rastlantısallığın gelişmesine neden olduğunu gösterir.

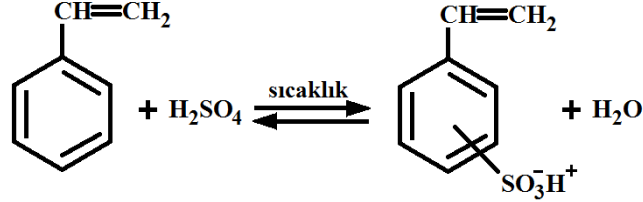
Sulu ortamda H₂O₂ ile SO₂ arasında gerçekleşen reaksiyonlara ait eşitlikler aşağıdaki gibidir.



Eşitlik (4.2)'de görüldüğü gibi polimer yüzeyine adsorplanan SO₂ su ile reaksiyona girerek HSO₃⁻'e, daha sonra da H₂O₂ varlığında HOOSO₂⁻'e oksitlenmektedir. Ortamda

SO₂'in ve H₂O₂'in yüksek konsantrasyonlarda bulunmaları bu reaksiyonların hızlarını Bölüm 4.1.1.'de açıklandığı üzere oluşan aşırı asidik ortam nedeniyle sınırlamaktadır.

SO₂ ile H₂O₂ arasında oluşan bu reaksiyonlar polimerin gözeneklerinde gerçekleşmiştir. Gaz molekülleri H₂SO₄'e kadar oksitlenerek Şekil 4.6'da görüldüğü gibi 1 mol H₂O'nun ayrılmasıyla HSO₃⁻ formunda polimer yapısına dönüşümsüz şekilde katılmıştır. Kemisorpsiyon ancak bazı katıların ve gazların arasında olabilen spesifik bir etkileşimdir. Çalışmada SO₂'in saf polimerlerde tutunamayıp bu polimerlerin H₂O₂ içermesi durumunda adsorplanması üretilen polimerlerin SO₂ adsorpsiyonuna spesifik olduğu anlamını taşımaktadır. Bu değerlendirmede adsorpsiyon sırasında ortaya çıkan ısı değişiminin 50 kJ/mol'den yüksek oluşu da göz önünde bulundurulmalıdır. HSO₃⁻'in polimerin yapısına katılmasıyla oluşan yüzey modifikasyonu disosiyasyon kemisorpsiyon olarak tanımlanabilir.



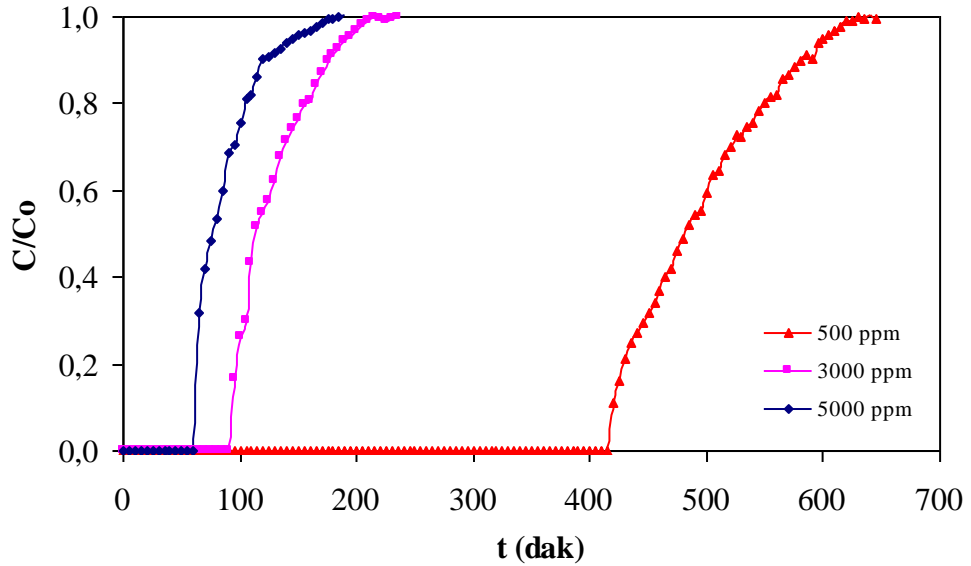
Şekil 4.6. Adsorpsiyondan sonra polimerin kimyasal yapısı

4.1.3. Başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi

Farklı SO₂ konsantrasyonlarına sahip (500, 3000, 5000 ppm) gazlarla, %15 H₂O₂ içeren, %90 boşluklu polimer diskleri kullanarak 230 mL/dak akış hızında ve 323 K sıcaklıkta yürütülen adsorpsiyon çalışmalarına ait atılım profilleri Şekil 4.7'de görülmektedir. Atılım noktasına kadar geçen süreler belirgin bir şekilde azalmıştır. Atılım noktası 500 ppm SO₂ konsantrasyonunda 420 dakika, 3000 ppm SO₂ konsantrasyonunda 95 dakika ve 5000 ppm SO₂ konsantrasyonunda ise 65 dakika olarak bulunmuştur.

Yüksek konsantrasyonlarda adsorbent daha büyük hızla kullanıldığından atılım noktasına daha erken ulaşılmıştır. Konsantrasyon artışıyla atılım noktasından sonra adsorbentin tükenme ömrünün de hızla azaldığı atılım eğrilerinin dikleşmesiyle fark edilmektedir.

Yapılan denemelerde başlangıç konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesi arasında artan bir ilişkinin olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon kapasiteleri 5000, 3000 ve 500 ppm için sırasıyla 97,02 mg/g, 86,53 mg/g ve 57,27 mg/g olarak bulunmuştur. Denemelerde proses performansı 5000 ppm'lik başlangıç konsantrasyonunda %91,15 ile en yüksek değere ulaşmıştır. Konsantrasyondaki azalma ile teorik olarak polimer diskin tutması gereken SO₂ miktarından uzaklaşarak, proses performansları 3000 ppm için %81,30'a ve 500 ppm için de %53,81'e düşmüştür (Çizelge 4.4).



Şekil 4.7. Farklı başlangıç konsantrasyonları için SO₂ adsorpsiyon eğrileri (%15 H₂O₂, T=323 K, Q=230 mL/dak)

SO₂ konsantrasyonunun artışıyla adsorpsiyon kapasitesinde gözlenen artış, başlangıç konsantrasyonunun gazın adsorbent üzerine kütle transferinde arayüzey ve porlar boyunca önemli bir sürücü güç etkisi oluşturmasından ve adsorpsiyon hızını artırmasından kaynaklanmaktadır. Konsantrasyon artışının SO₂ difüzyon hızını artırdığı

ve polimerdeki porların içine difüzyonu kolaylaştırdığı düşünülmektedir. 5000 ppm başlangıç konsantrasyonunda, polimer diskin yaklaşık olarak teorik kapasitesine ulaştığı en yüksek deneysel adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir. Proses performansındaki %9'luk fark, başlangıçta konulan H₂O₂ miktarının polimerin sentezlenmesinde ve reaktörde kullanılacağı zamana kadar geçen sürede kaybedildiği şeklinde yorumlanmıştır.

Çizelge 4.4. Farklı başlangıç konsantrasyonları için deneysel ve teorik SO₂ adsorpsiyon kapasiteleri

SO ₂ Konsantrasyonu (ppm)	Deneysel Kapasite (mg SO ₂ /g polimer)	Teorik Kapasite (mg SO ₂ /g polimer)	Proses Performansı (%)
500	57,27	106,43	53,81
3000	86,53	106,43	81,30
5000	97,02	106,43	91,15

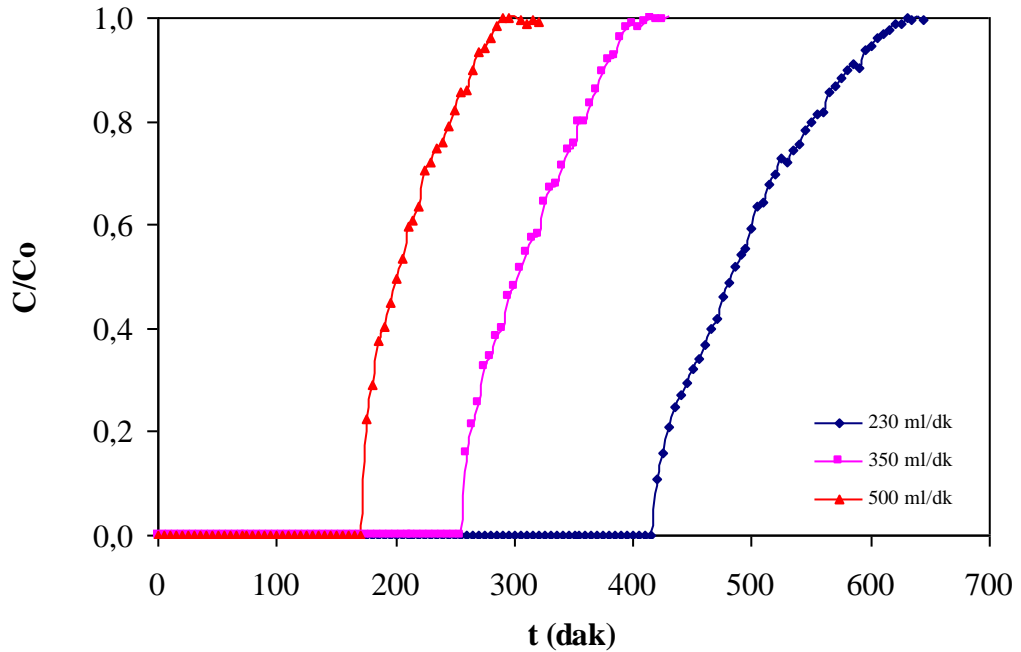
SO₂ adsorpsiyonu üzerine yapılan çalışmalar artan gaz konsantrasyonu ile adsorpsiyonun yükseldiği yönündedir. Adsorpsiyon prosesinin işleyişine bağlı olarak konsantrasyonun etkisi, ortamdaki oksitleyici veya nem miktarı, adsorbentin yüzey yapısı ve oluşan kimyasal etkileşimler gibi pek çok faktör ile birlikte değerlendirilmiştir. SO₂ başlangıç konsantrasyonu adsorpsiyon üzerine baskın şekilde ya da daha az bağımlı bir faktör olarak etkili olmuştur (Raymundo-Piñero *et al.* 2000; Davini 2001; Colle *et al.* 2004; Wang and Teng 2009).

Farklı başlangıç konsantrasyonlarından elde edilen sonuçlar adsorpsiyon izotermeleri ve sürekli adsorpsiyon modelleriyle karşılaştırılmıştır.

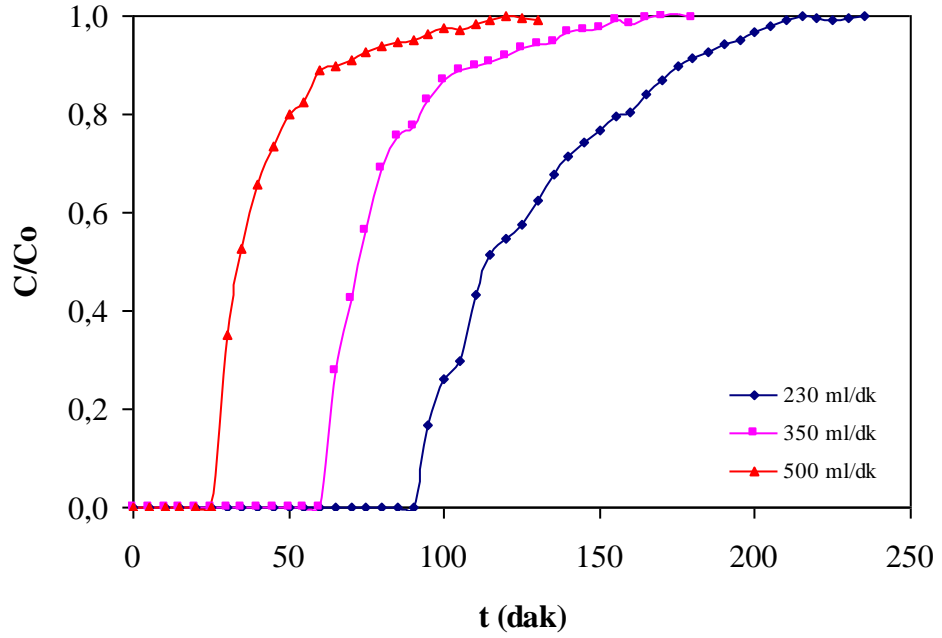
4.1.4. Akış hızının adsorpsiyon kapasitesine etkisi

Akış hızının adsorpsiyon üzerine etkisini incelemek için 500, 3000 ve 5000 ppm SO₂ konsantrasyonlarında %15 H₂O₂ içeren, %90 boşluklu polimer disklerle çalışılmıştır. 230, 350 ve 500 mL/dak akış hızları için yapılan denemeler 323 K sıcaklıkta yürütülmüştür. Akış hızları ile değişen SO₂ adsorpsiyonu atılım profilleri 500, 3000 ve 5000 ppm başlangıç konsantrasyonları için sırasıyla Şekil 4.8, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da verilmiştir.

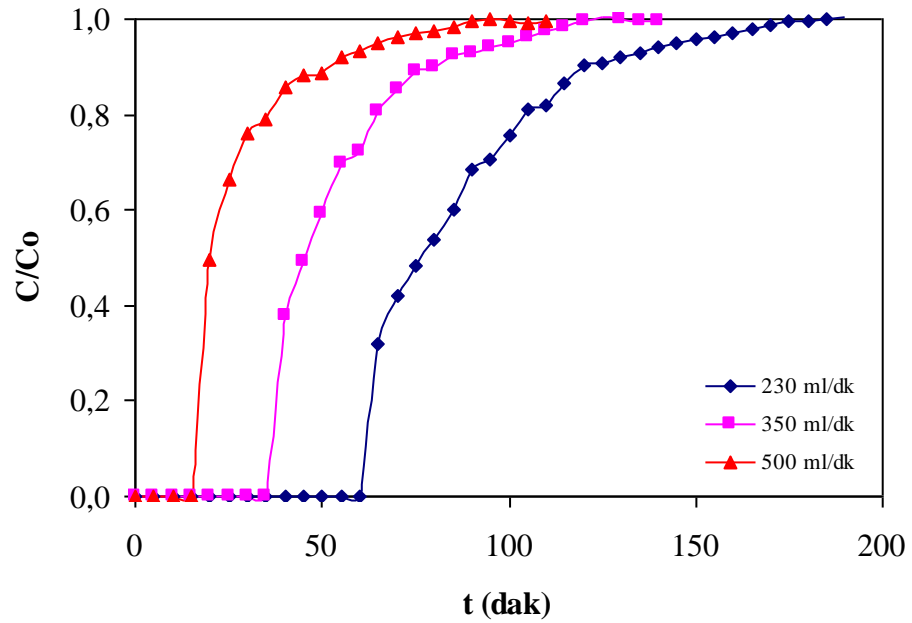
Akış hızı arttıkça bütün denemelerde atılım noktasına daha kısa sürede ulaşılmış ve bu adsorbentlerin daha kısa sürede tükendiği görülmüştür. 500 ppm'lik denemede 230 mL/dak olan akış hızı 500 mL/dak akış hızına çıktığında atılım süresinin 420 dakikadan 260 dakikaya düştüğü gözlenmiştir. 3000 ppm'lik denemede 230 mL/dak akış hızından 500 mL/dak akış hızına çıkıldığında atılım noktası 95 dakikadan 30 dakikaya düşmüştür. Konsantrasyon arttıkça akış hızının atılım süresi üzerindeki etkisinin azaldığı görülmüştür.



Şekil 4.8. Farklı akış hızları için SO₂ adsorpsiyon eğrileri (%15 H₂O₂, C₀=500 ppm, T=323 K)



Şekil 4.9. Farklı akış hızları için SO₂ adsorpsiyon eğrileri (%15 H₂O₂, C₀=3000 ppm, T=323 K)



Şekil 4.10. Farklı akış hızları için SO₂ adsorpsiyon eğrileri (%15 H₂O₂, C₀=5000 ppm, T=323 K)

Bu durum 5000 ppm'lik denemede de benzer şekilde gerekleŒmiŒ ve akıŒ hızının 230 mL/dak'dan 500 mL/dak'ya çıkmasıyla atılım noktasına ulaŒılan süre 65 dakikadan 20 dakikaya dŒmŒtr. Sabit akıŒ hızında konsantrasyondaki yükselme ile adsorbentler daha fazla gaz molekülüyle temas ederek daha çabuk doygunluğa ulaŒırlar. Dolayısıyla artan akıŒ hızları ile atılım süresinin deęiŒimi, 500 ppm SO₂ konsantrasyonunda 5000 ppm SO₂ konsantrasyonuna göre çok daha belirgin bir Œekilde gzlenmiŒtir. alıŒma yapılan tüm konsantrasyonlar ve akıŒ hızları için SO₂ adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıŒtır. Deneysel ve teorik kapasiteler karŒılaŒtırılarak adsorpsiyon proses performansları bulunmuŒtur. Sonuçlar izelge 4.5'de verilmiŒtir.

Sonuçlar akıŒ hızının artmasıyla polimerlerin adsorpsiyon kapasitesinin dŒtęn gstermiŒtir. Bu durum, akıŒ hızı arttığında adsorbentin etkin kullanılamaması ile sonuçlanan kolonda kalıŒ zamanının azalmasıyla açıklanmaktadır. Diğer taraftan partikül içi difüzyonun da moleküllerin taŒınmasında hız belirleyici basamak olarak çok etkili olduğu dŒnlmektedir. Yüksek akıŒ hızında, dengeye ulaŒmadan önce gaz moleküllerinin polimer boŒluklarına difüzyonu için yeterli temas süresi olmayacağından adsorpsiyon hızı azalmıŒ ve adsorpsiyon kapasitesi dŒmŒtr.

Shiue *et al.* (2011) kimyasal filtreleri kullanarak sürekli bir sistemde toluen giderimini incelemiŒlerdir. Toluene adsorpsiyonunun partikül içi mekanizma ile kontrol edildiğini ve yüksek akıŒ hızlarında atılım sürelerinin daha çabuk gerekleŒmesiyle adsorpsiyonun azaldığını belirtmiŒlerdir.

DŒk akıŒ hızında daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaŒıldıęından alıŒmalara 230 mL/dak gaz akıŒ hızı ile devam edilmiŒtir.

Çizelge 4.5. Farklı akış hızları için değişen konsantrasyonlarda deneysel ve teorik SO₂ adsorpsiyon kapasiteleri

SO ₂ Kons. (ppm)	Akış Hızı (mL/dak)	Deneysel Kapasite (mg SO ₂ /g polimer)	Teorik Kapasite (mg SO ₂ /g polimer)	Proses Performansı (%)
500	230	57,27	106,43	53,81
	350	54,90	106,43	51,58
	500	52,73	106,43	49,54
3000	230	86,53	106,43	81,30
	350	81,90	106,43	76,95
	500	58,80	106,43	55,24
5000	230	97,02	106,43	91,15
	350	88,40	106,43	83,05
	500	62,36	106,43	58,59

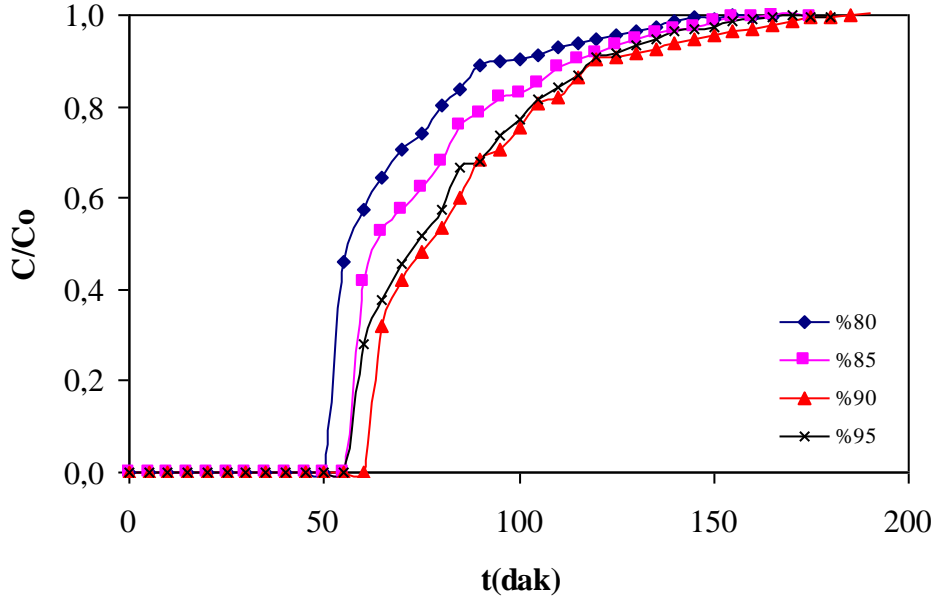
4.1.5. Polimer boşluk hacminin adsorpsiyon kapasitesine etkisi

Çalışmada kullanılan polimerler sürekli faz içinde dağıtılan bir su faz emülsiyonunun polimerizasyonu ile hazırlanmışlardır. HIPE tekniği olarak bilinen bu sentez yönteminde polimerleşmeden sonra su fazı yapıdan uzaklaştırılarak düşük yoğunluklu, yüksek poroziteye sahip malzemeler üretilir. Çalışmada kullanılan polimerler bu şekilde istenilen boşluk hacmiyle üretilmiştir. Fakat SO₂ adsorpsiyonunu gerçekleştirmek için su fazına belirli oranlarda H₂O₂ ilave edilmiş ve kurutma işlemi yapılmamıştır. Böylece oluşacak boşluk hacmi (su faz) kadar su ve H₂O₂ karışımı içeren polimerde SO₂ adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Dolayısıyla bu bölümde ve çalışma boyunca geçen boşluk hacmi ifadesi polimerin içerdiği su fazı hacminin ölçüsü olarak değerlendirilmelidir.

Yapılan önceki denemeler %90 boşluk hacimli polimerler ile yürütülmüştür. Çalışmanın bu aşamasında polimer boşluk hacminin adsorpsiyon üzerine etkisini incelemek için

%80, %85 ve %95 su fazı içeren polimerler sentezlenmiştir. Hazırlanan polimerler su fazı hacminin %15'i kadar H_2O_2 içermektedir. Bu parametre incelenirken başlangıç konsantrasyonu 5000 ppm SO_2 gazının 230 mL/dak akış hızında ve 323 K sıcaklıkta adsorpsiyon denemeleri yapılmıştır. Boşluk hacmi ile değişen atılım profillerinin zamanla değişimi Şekil 4.11'de görülmektedir. Atılım eğrileri artan boşluk hacmi ile SO_2 gaz adsorpsiyonunun olumlu geliştiğini göstermektedir. Polimerin su fazı bileşiminin artması anlamına gelen boşluk hacmi artışıyla, polimerin içerisinde hacimce daha fazla H_2O_2 bulunduğundan adsorpsiyonun artması beklenen bir sonuç olmuştur.

%95 boşluk hacminde atılım noktasına daha hızlı ulaşılmıştır. En yüksek H_2O_2 içeriğine sahip bu polimerde adsorpsiyon kapasitesindeki düşüşün sebebi büyük boşluk hacmine bağlı olarak bu polimerin diğer polimerlerden daha fazla su kaybettiği şeklinde açıklanabilir. Bu çalışmada kullanılan polimerlerin sürekli fazında STY ve DVB monomerlerinin yanında yapıda elastiklik sağlayarak mukavemetini artıran EHA monomeri kullanılmıştır. Bu polimerler esnek yapılarından dolayı gerek sentezlenmesinde ve gerekse reaktörde kullanılmak üzere disklerle ayrılmasında kolayca su kaybetmişlerdir. Üretilen polimerlerde boşluk hacminin artmasıyla yapının daha esnek hale geldiği ve deneysel süreç içerisinde daha çok su kaybettiği görülmüştür. Polimerlerin kütlelerinde sentezleme ve deneysel çalışmalar sonucu artan boşluk hacmiyle doğru orantılı olarak artan su kaybı, yaklaşık 11-25 mg arasında değişmiştir. Polimerlerin her biri için, deneysel adsorplama kapasitesi teorik adsorplama kapasitesiyle karşılaştırılmış ve proses performansları hesaplanarak sonuçlar Çizelge 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.11. Farklı boşluk hacimleri için SO₂ adsorpsiyon eğrileri (%15 H₂O₂, C₀=5000 ppm, T=323 K, Q=230 mL/dak)

Çizelge 4.6. Farklı boşluk hacimleri için deneysel ve teorik SO₂ adsorpsiyon kapasiteleri

Boşluk Hacmi (%)	Deneysel Kapasite (mg SO ₂ /g polimer)	Teorik Kapasite (mg SO ₂ /g polimer)	Proses Performansı (%)
80	78,39	94,86	82,63
85	87,52	100,62	86,98
90	97,02	106,43	91,15
95	92,47	112,087	82,49

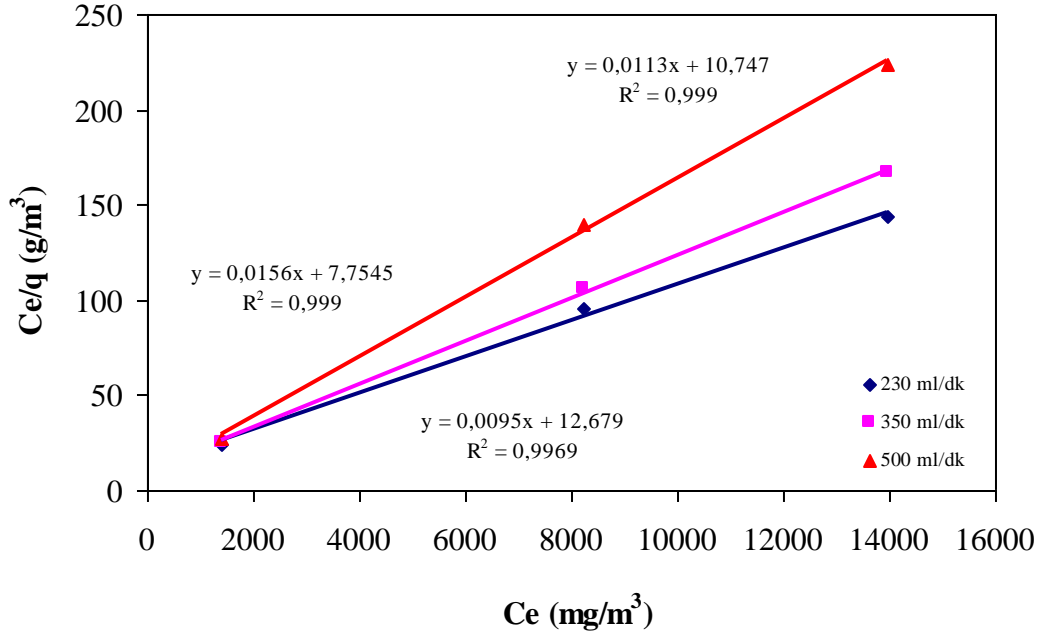
Bununla beraber Cameron (2005) yaptığı çalışmada HIPE tekniği ile üretilen polimerik köpüklerin artan boşluk hacmiyle yüzey alanlarında azalma olduğunu ifade etmiştir. Bu çalışma %75 ile %85 arasında artan boşluk hacmi ile yüzey alanı artan malzemelerin, %90 ve üzeri boşluk hacimlerinde yüzey alanlarında azalma başladığını ortaya koymuştur. Bu çalışmada kullanılan polimerlerin yüzey alanları da Bölüm 4.4.4'de verilecek olan BET yüzey alanı ölçümleri sonuçlarına göre söz konusu çalışma ile paralellik göstermiştir. %95 su fazı hacmine sahip polimerde adsorpsiyon kapasitesinin

azalışı yüzey alanı ve su kaybı değerlendirmeleri ile açıklanabilir. Bununla beraber bu yapılarda SO₂ adsorpsiyonunun sadece yüzeyde olduğunu düşünmemek gerekir. Polimerin toplam gözenek hacminin ve buna bağlı yüksek H₂O₂ içeriğinin daha etkili olduğu %90 boşluklu polimerde en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin elde edilmesiyle anlaşılmıştır. Aynı şekilde yüzey alanı daha büyük olan %80 boşluklu polimer %95 boşluklu polimerden daha düşük adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir. Malzemenin yüzey alanı, boşluk hacmi artışıyla yüksek H₂O₂ içeriği, su kaybı etkenleri birlikte göz önüne alınmış ve yapılan denemelerle %90 boşluk hacimli polimerin en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Proses performans verimliliği açısından en iyi özelliği gösteren %90 boşluklu polimer, yüksek SO₂ adsorplaması nedeniyle bu çalışmanın ikinci aşamasını oluşturan sülfonasyon ve iyon değişimi deneylerinde de en iyi sonucu vermiştir.

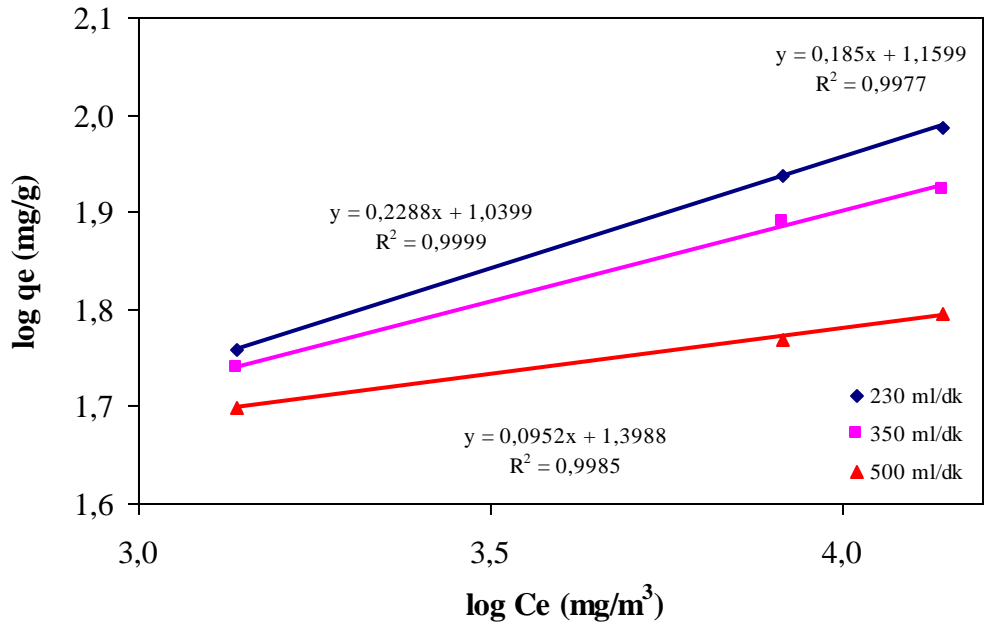
4.2. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri

4.2.1. Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri

Sabit akış hızında değişen SO₂ konsantrasyonlarına (500 ppm, 3000 ppm ve 5000 ppm) karşılık elde edilen verilerin Langmuir (Şekil 4.12) ve Freundlich (Şekil 4.13) adsorpsiyon modellerine uygunluğu test edilmiş, izoterm sabitleri Çizelge 4.7'de verilmiştir. İzotermeler çalışma yapılan tüm akış hızları için uygulanmıştır. Sonuçlar incelendiğinde her iki izoterm modelinin lineer doğrularıyla yüksek uyumu olan SO₂ adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich modellerinden tahmin edilen SO₂ adsorpsiyon kapasiteleri ve deneysel adsorpsiyon kapasiteleri Çizelge 4.8'de verilmiştir. Ancak Freundlich modeline göre teorik ve deneysel verilerin uyumsuz olduğu görülmüştür. Bunun nedeni doğrusal modelin adsorpsiyonu tanımlamamasıdır. Langmuir izoterm modeli ile hesaplanan adsorpsiyon verilerinin deneysel adsorpsiyon verileri ile uyumu Şekil 4.14'de verilmiştir.



Şekil 4.12. Sabit akış hızlarında farklı başlangıç SO₂ konsantrasyonlarından elde edilen Langmuir izotermi eğrileri (%15 H₂O₂, T=323 K)



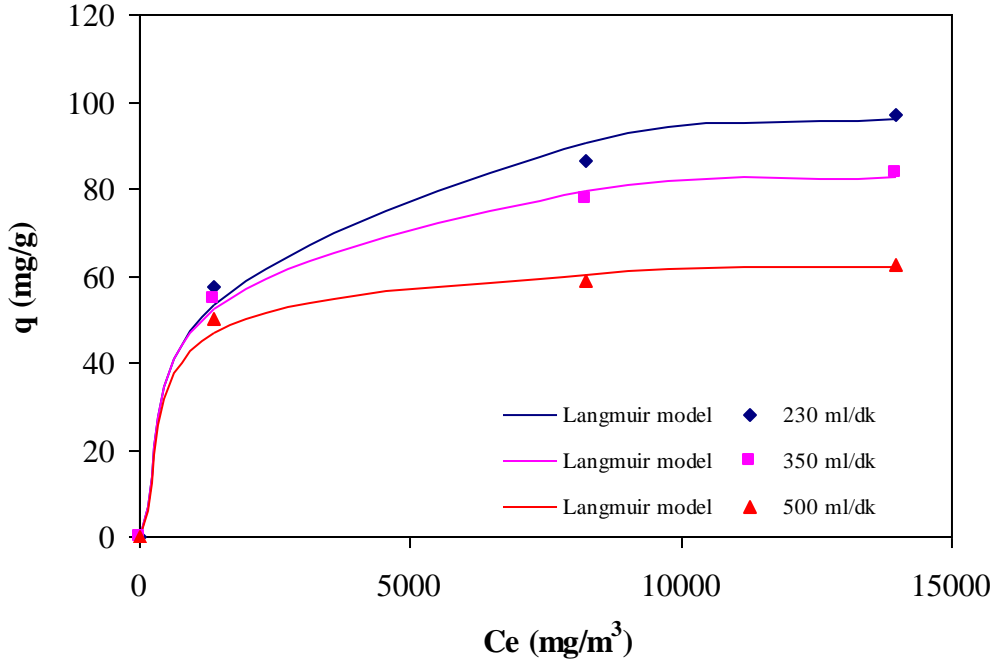
Şekil 4.13. Sabit akış hızlarında farklı başlangıç SO₂ konsantrasyonlarından elde edilen Freundlich izotermi eğrileri (%15 H₂O₂, T=323 K)

Çizelge 4.7. Farklı akış hızları için SO₂ adsorpsiyonuna ait Freundlich ve Langmuir izoterminden elde edilen K_f, n, a, K ve R² (regresyon katsayısı) sabitleri

Akış Hızı (mL/dak)	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi		
	K _f (mg/g)	n (g/m ³)	R ²	a (mg/g)	K (m ³ /mg)	R ²
230	10,9622	4,3706	0,9985	105,26	0,0007	0,9969
350	14,4510	5,4054	0,9977	88,49	0,0010	0,9990
500	25,0495	10,5042	0,9999	64,10	0,0020	0,9990

Çizelge 4.8. Farklı akış hızlarında SO₂ deneysel adsorpsiyon kapasitesinin Freundlich ve Langmuir modelleriyle karşılaştırılması

Akış Hızı (mL/dak)	SO ₂ Konsantrasyonu (ppm)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Langmuir Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Freundlich Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)
230	500	57,27	53,52	49,85
	3000	86,53	90,57	59,09
	5000	97,02	96,06	62,13
350	500	54,90	52,37	55,06
	3000	77,51	79,31	76,60
	5000	83,67	82,83	84,45
500	500	49,91	47,06	57,33
	3000	58,80	60,43	86,25
	5000	62,36	61,88	97,30



Şekil 4.14. SO₂ deneysel adsorpsiyon kapasitelerinin Langmuir modeli ile uyumu

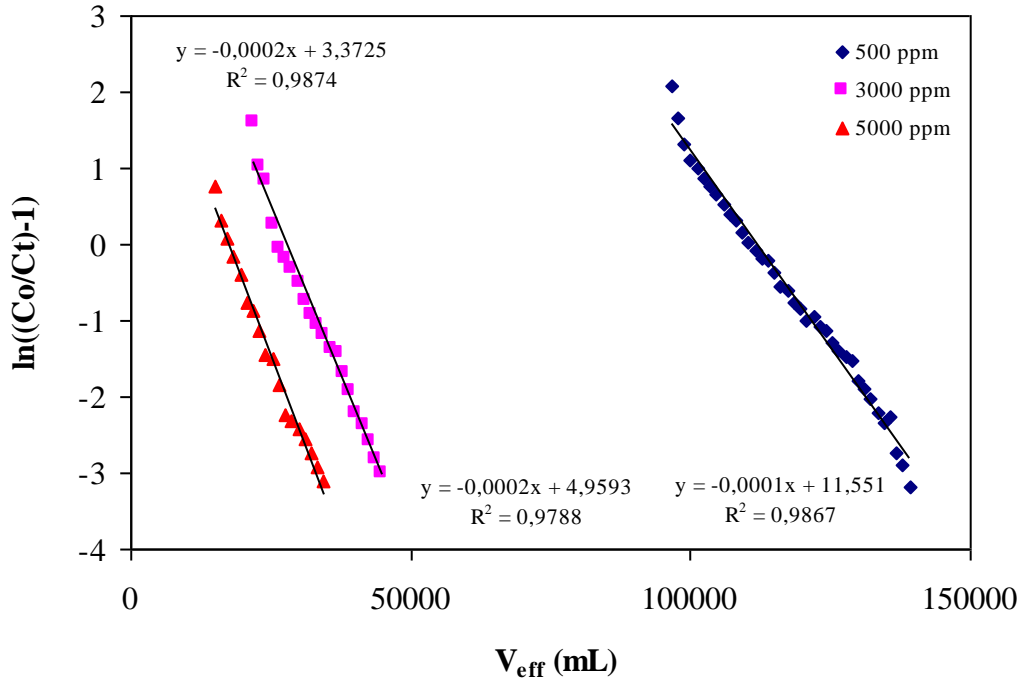
Şekil 4.14 incelendiğinde Langmuir modelinin deneysel sonuçlarla uyumlu olduğu ve bu modelin adsorpsiyon verilerini tahmin etmede kullanılabileceği görülmektedir. 230 mL/dak akış hızında deneysel sonuçlardan biraz daha yüksek bulunan model verileri 350 mL/dak ve 500 mL/dak için uyumlu bir ilerleme sergilemiştir.

SO₂'nin H₂O₂-polimer üzerine adsorpsiyonu, katılar üzerine gazların adsorpsiyonu için deneysel olarak belirlenen altı karakteristik izoterm tipinin birincisi ile tanımlanabilir. Bu izoterm tipi tek tabakalı olan ve gözenekli katılarda gerçekleşen kimyasal adsorpsiyonu tanımlar. Bu tanımlama çalışmada kullanılan mikroporoz yapılı polimerlerde dönüşümsüz gerçekleşen SO₂ adsorpsiyonu için desteklenmektedir.

4.2.2. Sürekli adsorpsiyon modelleri

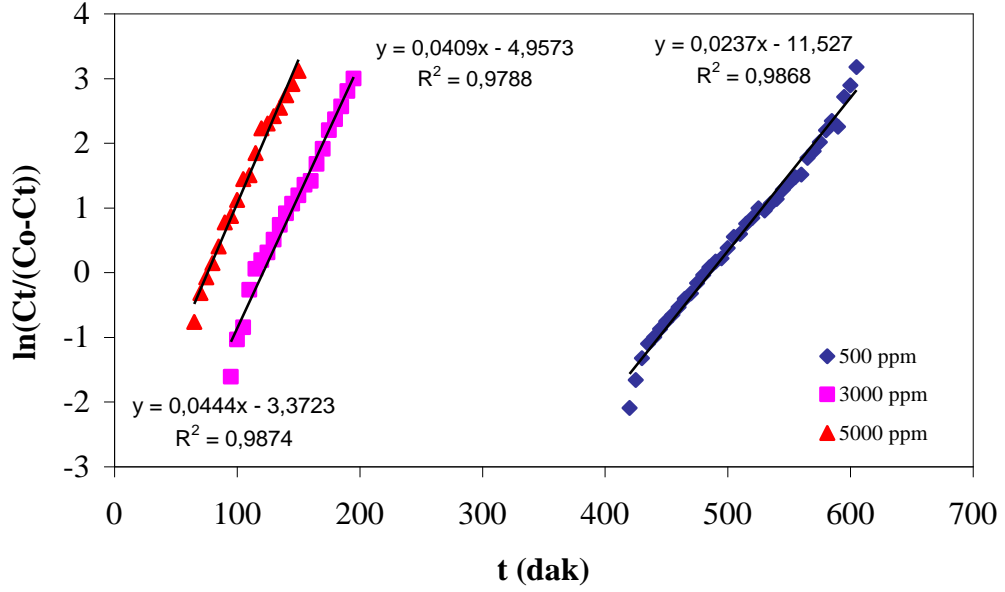
Adsorpsiyon kolonlarının performansı, adsorbentın denge kapasitesi ve kütle transfer hızı gibi birçok parametreden etkilenir. Kolon performansının ölçülmesi amacıyla deneysel veriler Thomas (1948) ve Yoon and Nelson (1984) tarafından geliştirilen modellerle karşılaştırılmıştır. Bu modellerin en önemli üstünlükleri basit uygulanabilirlikleri ve farklı işletim şartları altında atılım performanslarının tahmininde kullanılabilirleridir.

Farklı başlangıç SO_2 konsantrasyonlarında, 230 mL/dak akış hızında ve 323 K'de yürütülen deneylerden alınan sonuçlar Thomas (Şekil 4.15) ve Yoon ve Nelson (Şekil 4.16) modellerinin lineer hali için grafiğe aktarılarak model sabitleri bulunmuştur (Çizelge 4.9).



Şekil 4.15. Farklı başlangıç konsantrasyonları için SO_2 adsorpsiyonuna ait Thomas modeli (%15 H_2O_2 , $T=323$ K, $Q=230$ mL/dak)

Çalışma yapılan SO₂ konsantrasyonlarının her biri için çizilen doğruların eğimlerinden Thomas hız sabitleri (k_{TH}) ve kesim noktalarından adsorpsiyon kapasiteleri (q_0) bulunmuştur.



Şekil 4.16. Farklı başlangıç konsantrasyonları için SO₂ adsorpsiyonuna ait Yoon ve Nelson modeli (%15 H₂O₂, T=323 K, Q=230 mL/dak)

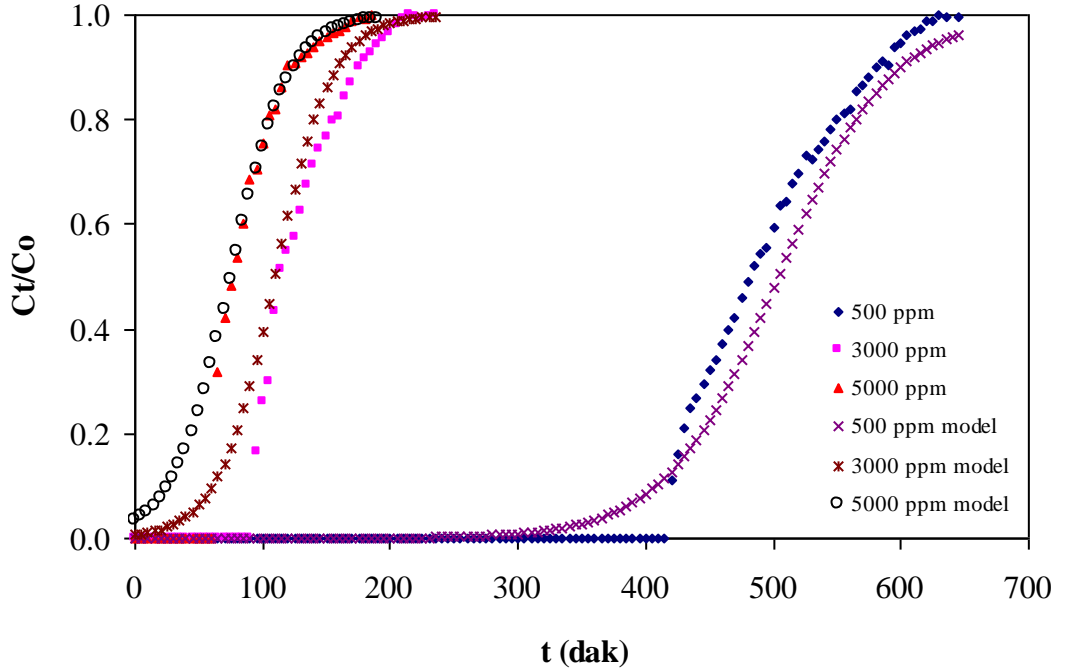
500 ppm, 3000ppm ve 5000 ppm SO₂ konsantrasyonları için çizilen doğruların eğimlerinden Yoon ve Nelson hız sabitleri (k_{YN}) ve kesim noktalarından %50 SO₂ atılımı için gereken zaman değerleri (τ) hesaplanmıştır.

Çizelge 4.9. Thomas ve Yoon ve Nelson model sabitleri

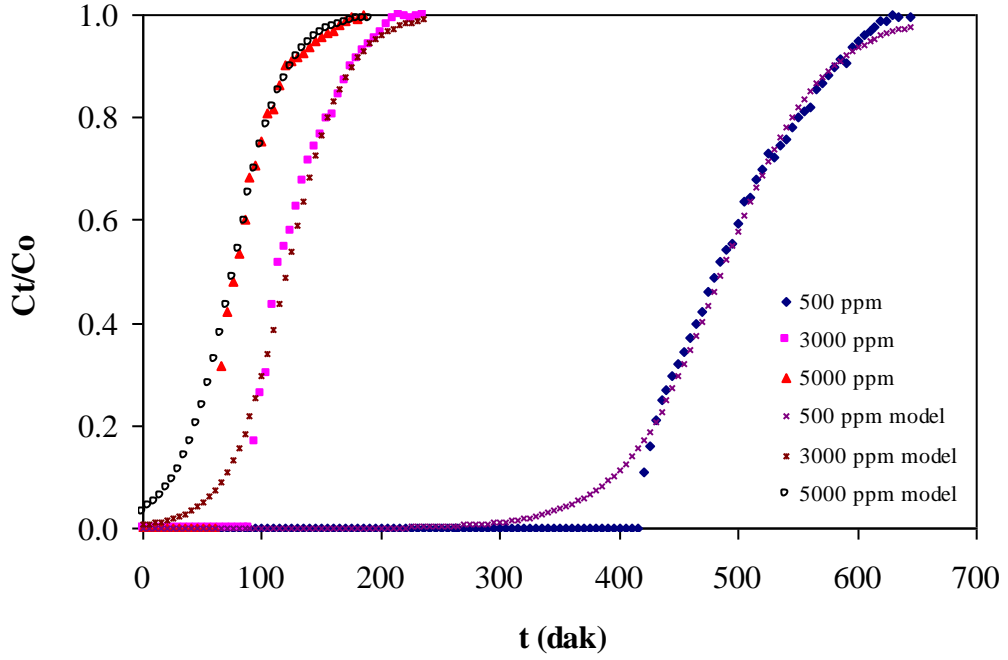
SO ₂ Konsantrasyonu (ppm)	Thomas Modeli		Yoon ve Nelson Modeli	
	k_{TH} (L/dak mg)	q_0 (mg/g)	k_{YN} (1/dak)	τ (dak)
500	0,0166	59,07	0,0237	486,37
3000	0,0055	76,66	0,0409	121,20
5000	0,0032	88,851	0,0444	75,95

500 ppm, 3000 ppm ve 5000 ppm SO₂ konsantrasyonları için sırasıyla, 57,27 mg/g, 86,53 mg/g ve 97,02 mg/g olarak bulunan deneysel adsorpsiyon kapasiteleri Thomas modeli ile hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleriyle karşılaştırılabilir bulunmuştur. Konsantrasyon değerleri arttıkça modelin daha uyumlu olduğu görülmüştür.

Yoon ve Nelson modeli adsorpsiyon kapasitesi için bir sabit belirlemez. Ancak adsorplanan maddenin %50'si için atılım zamanı belirler. Deneysel çalışmalarda 500 ppm, 3000 ppm ve 5000 ppm SO₂'nin atılım profillerinde yarılanma zamanları sırasıyla 480 dakika, 115 dakika ve 80 dakikadır. Yoon ve Nelson modeli, yapılan çalışmayla büyük bir uyum göstermiştir. Model sabitleri kullanılarak çizilen atılım eğrileri ile deneysel atılım eğrileri Thomas modeliyle Şekil 4.17'de, Yoon ve Nelson modeliyle de Şekil 4.18'de karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.17. Thomas modelinin SO₂ deneysel adsorpsiyonu ile uyumu



Şekil 4.18. Yoon ve Nelson modelinin SO_2 deneysel adsorpsiyonu ile uyumu

Shiue *et al.* (2011) sürekli adsorpsiyon sistemi ile yaptıkları çalışmada Yoon ve Nelson modeli ile çok uyumlu sonuçlar elde etmişlerdir. Kimyasal filtreler kullanarak oda havasının iyileştirilmesi üzerine yaptıkları deneysel adsorpsiyon çalışmalarının gerçek çalışma şartlarına uygulanabileceğini belirtmişlerdir.

Bu çalışmada da hem teorik ve deneysel yaklaşımla belirlenen performans verimliliğinin yüksek oluşu hem de sürekli kolon adsorpsiyon modellerinin uygulanabilir olması prosesin gerçek çalışma şartlarında kullanılabileceğini göstermiştir.

4.3. Yüzey Modifikasyonu

4.3.1. Sülfonasyon derecelerinin belirlenmesi

Bir STY-DVB-EHA kopolimeri olarak çalışmalarda kullanılan polimerlerin yüzeyi hidrofobiktir. Sülfonasyon prosesi ile yüzeyin kimyasal modifikasyonu sağlanarak hidrofilik bir nitelik kazanırlar. Bu prosesin ne kadar etkin gerçekleştirilebildiğine bağlı olarak modifiye polimerin suya ilgisi değişir.

SO₂ gazının H₂O₂ içeren polimerlerde kimyasal adsorpsiyonuyla gerçekleşen sülfonasyon prosesi sonucunda polimerin suya ilgisi artmıştır. Yüzeyi negatif yüklenen bu polimerler katyon değiştirici reçine olarak modifiye edilmişlerdir. Sülfonlama derecesi polimer tarafından adsorplanan SO₂ miktarına bağlı olduğundan, H₂O₂ içeriğine göre adsorpsiyon kapasitesindeki değişim sülfonlanma derecesindeki değişim ile aynı olmuştur. Yapılan çalışmada en yüksek sülfonasyon derecesi en yüksek adsorpsiyonun gerçekleştiği 5000 ppm gaz konsantrasyonunda, 230 mL/dak akış hızında ve 323 K sıcaklıkta %15 H₂O₂ içerikli polimerlerde elde edilmiştir. Sülfonasyon reaksiyonunun gelişmesini sağlamak için adsorpsiyon işleminden sonra numuneler vakumlu etüvde 100°C sıcaklıkta 2 saat süreyle ısıtılmışlardır.

Ergenekon *et al.* (2011) sülfonasyon sonucunda açığa çıkan su moleküllerinin SO₂'in HSO₃⁻'e dönüşümünde etkili olduğunu ifade etmişlerdir. Yaptıkları çalışmada sülfonayonda açığa çıkan su moleküllerinin, kullanılan polimerin nem içeriğine ilave olarak SO₂ gazının suda çözünür hale gelmesinde destek olacağını belirtmişlerdir. Bu sebeple Eşitlik (4.2) ve eşitlik (4.3) dikkate alınarak suyun polimer yüzeyinde sülfon gruplarının oluşumunu artıracığı düşüncesiyle adsorpsiyondan sonra numuneler saf su ile ıslatıldıktan sonra ısıtılma işlemi geçilmiştir. Bu etkiyi araştırmak için, 500 ppm'lik SO₂ gazı 293 K sıcaklıkta ve 230 mL/dak akış hızında polimerde adsorplanmıştır. Çıkarılan sülfonlanmış örnekler ıslatılarak ve ıslatılmadan reaksiyonun gelişmesi için ısıtılmışlardır. Islatılmayan örneklerde sülfonasyon derecesi %26,35 iken ıslak

örneklerin %29,21 olarak bulunmuştur. Bu sebeple çalışmalar polimerlerin ıslatılarak sülfonlanmalarıyla devam ettirilmiştir. Ancak bu proste etkili faktörün su fazındaki H_2O_2 olduğu deneyler sonucunda açıkça görülmüştür.

Adsorpsiyon deneylerinde çalışılan bütün numuneler için sülfonasyon dereceleri belirlenmiştir. Yüksek sülfonasyon derecesine bağlı olarak su tutma kapasiteleri artan numunelerin teorik olarak iyon değiştirme kapasiteleri de hesaplanmıştır.

H_2O_2 içeriğine bağlı olarak adsorpsiyonun artışıyla polimerlerin sülfonasyon dereceleri, iyon değiştirme kapasiteleri ve su tutma kapasiteleri yükselmiştir. H_2O_2 içermeyen polimerlerin SO_2 adsorplayamadıkları Bölüm 4.1.1'de açıklanmıştır. Doğrulama deneyleri sülfonlanmamış bu polimerin de yüksek porozitesinden dolayı sülfonlanmış polimerlere oranla daha az olmakla beraber su tuttuğunu göstermiştir. Bu durum sadece yapının fiziksel özelliğiyle ilgilidir. Sonuçlar Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Sıcaklık SO_2 'in H_2O_2 -polimerler üzerine adsorpsiyonunu olumlu yönde etkilemiştir. SO_2 adsorpsiyon kapasitesi artan polimerler daha çok sülfonlanmışlardır. Bununla beraber çalışmada sülfonasyon prosesi adsorpsiyon ile eş zamanlı gerçekleşmiştir. Sıcaklığın artması ile sülfonasyon reaksiyonu hızlandığı için sülfonasyon derecesi ve buna bağlı olarak gelişen su tutma kapasitesi ile iyon değiştirme kapasitesi yükselmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.11'de verilmiştir.

Çizelge 4.10. Farklı H₂O₂ içerikleri için sülfonasyon derecesi, iyon değiştirme kapasitesi ve su tutma kapasitesi (C₀=3000 ppm, T=293 K, Q=230 mL/dak, %90 boşluk)

H ₂ O ₂ (%)	SD (%)	IEC (meq/g)	W _R (g H ₂ O/g reçine)
0	-	-	2,712
8	17,92	0,9625	3,0743
10	26,41	1,4187	3,4808
13	32,52	1,7469	4,591
14	35,11	1,8861	5,385
15	37,85	2,0329	6,557
16	36,03	1,9351	6,018

Çizelge 4.11. Farklı adsorpsiyon sıcaklıkları için sülfonasyon derecesi, iyon değiştirme kapasitesi ve su tutma kapasitesi (%15 H₂O₂, C₀=3000 ppm, Q=230 mL/dak, %90 boşluk)

Sıcaklık (K)	SD (%)	IEC (meq/g)	W _R (g H ₂ O/g reçine)
293	37,85	2,0329	6,557
308	39,18	2,1046	6,912
323	40,82	2,1928	7,647

Polimerin boşluk hacmi ve dolayısıyla su faz hacminde bulunan H₂O₂ miktarının artışı daha çok SO₂ gaz molekülünün adsorplanmasına neden olacağından sülfonasyon reaksiyonunu olumlu etkilemiştir. Ancak %95 boşluk hacmine sahip polimerde daha çok su kaybı gerçekleştiğinden sülfonlanma derecesi ve su tutma kapasitesi azalmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.12’de verilmiştir.

Akış hızı artışının adsorpsiyon üzerine olumsuz etkisi gerçekleşen yüzey modifikasyonunu da aynı oranda azaltmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.13’de verilmiştir. SO₂

gaz molekülleri ile yeterli sürede temas etme imkanı tanımayan yüksek akış hızları adsorpsiyon veriminin düşmesine neden olmuştur.

Çizelge 4.12. Farklı boşluk hacimleri için sülfonasyon derecesi, iyon değiştirme kapasitesi ve su tutma kapasitesi (%15 H₂O₂, C₀=3000 ppm, T=323 K, Q=230 mL/dak)

Boşluk Hacmi (%)	SD (%)	IEC (meq/g)	W _R (g H ₂ O/g reçine)
80	38,96	2,0926	6,8996
85	39,47	2,1712	7,213
90	40,82	2,1928	7,6470
95	40,03	2,1890	7,5778

Çizelge 4.13. Farklı SO₂ konsantrasyonları için değişen akış hızlarında sülfonasyon derecesi, iyon değiştirme kapasitesi ve su tutma kapasitesi (%15 H₂O₂, T=323 K, %90 boşluk)

SO ₂ Konsantrasyonu (ppm)	Akış Hızı (mL/dak)	SD (%)	IEC (meq/g)	W _R (g H ₂ O/g reçine)
500	230	33,19	1,7945	0,4465
	350	32,71	1,7827	0,4136
	500	31,87	1,7119	0,3889
3000	230	39,10	2,1005	7,319
	350	37,85	2,0329	6,557
	500	33,83	1,8170	5,142
5000	230	43,58	2,3411	8,6025
	350	41,79	2,2446	7,6196
	500	35,48	1,9057	5,4650

Polimerin çapraz bağlanma derecesi, emülsiyonun su fazının asit konsantrasyonu, sıcaklık ve süre parametreleri sülfonasyon reaksiyonlarını etkileyen parametrelerdir. Polimerin sülfonasyon derecesi en çok sıcaklık ve sürenin bir fonksiyonu olarak

değişmektedir. Diğer taraftan yüksek sıcaklık ve süreler yapıda sülfon köprülerinin gelişmesini hızlandırmaktadır. Böylece, sülfonlanmış bir polimerin hidrofilik karakterde olması beklenen polimer yüzeyleri, sülfonlanmamış polimer yüzeylerinden daha hidrofobik olabilmektedir. Çalışmada sülfonasyon reaksiyonunun süre ve sıcaklıkla değişimini izlemek için polimerler 90°C-120°C arasındaki sıcaklıklarda ve farklı bekletme sürelerinde ısıtılmışlardır. Sonuçlar Çizelge 4.14’de verilmiştir.

Çizelge 4.13 incelendiğinde; en yüksek sülfonasyon derecesi ve buna bağlı olarak iyon değiştirme kapasitesi ile su tutma kapasitesi 5000 ppm başlangıç konsantrasyonunda, 100°C sıcaklıkta, 2 saat bekletilerek elde edilmiştir. Katyon değiştirici ortamın sülfonasyon derecesi (SD) %43,58 ve titrimetrik olarak belirlenen iyon değiştirme kapasitesi (IEC) 2,3411 meq H⁺/ g kuru reçineye eşittir. Adsorpsiyon denemelerinde kullanılan polimerler bu optimum sıcaklık ve sürede sülfonasyonun tamamlanması için bekletilmişlerdir. 120°C’de 2,5 saat bekletilerek gerçekleşen reaksiyonda sülfonasyon derecesindeki düşüş istenmeyen sülfon köprülerinin hızla geliştiği şekilde açıklanabilir. 90°C’de 3 saatte sülfonasyon derecesi %43,1’e yükselmiş ancak reaksiyon süresi uzamıştır.

Çizelge 4.14. Farklı bekletme süreleri ve sıcaklıklar için sülfonasyon derecesi, iyon değiştirme kapasitesi ve su tutma kapasitesi (%15 H₂O₂, C_o=5000 ppm, T=323 K, Q=230 mL/dak, %90 boşluk)

Sıcaklık (°C)	Bekletme Süresi (saat)	S.D. (%)	IEC (meq/g)	W _R (g H ₂ O/g reçine)
90	3	43,10	2,3152	8,2180
90	4	40,10	2,1541	6,9570
100	2	43,58	2,3411	8,6025
100	3	38,77	2,0824	6,4510
120	1,5	35,25	1,8936	5,1490
120	2,5	37,51	2,0150	5,9890

Wakeman *et al.* (1998) %15 çapraz bağlı STY-DVB kopolimerlerinden oluşan polimer köpüklerin sülfonlanması ile iyon değiştirici reçine olarak kullanılabilirliği üzerine yaptıkları çalışmada sülfonasyon ajanı olarak derişik H_2SO_4 kullanmışlardır. Sıcaklığı $40^\circ C-80^\circ C$ ve bekletme süresini 2-6 saat arasında değiştirerek sülfonasyon oluşumu üzerine etkilerini incelemişlerdir. $40^\circ C$ 'de 2 saat bekletilen polimerlerin %13, $80^\circ C$ 'de 6 saat bekletilen polimerlerin ise %44 olarak sülfonasyon derecelerinin değiştiğini bulmuşlardır. Sülfonasyonun $20^\circ C-100^\circ C$ sıcaklık aralığında çeşitli bekletme sürelerinde gerçekteşebileceğini ifade etmişlerdir.

Stirenik polimerler, iyon değiştirici malzeme olarak modifiye edilmek üzere üretildiklerinde, kimyasal uygulamalar açısından polimer ağının bir miktar çapraz bağlı olması istenir. Çapraz bağlanma ajanı olarak kullanılan DVB gibi maddeler benzen halkası içerdiklerinden sülfonasyon verimini etkilerler. Ayrıca ticari iyon değiştirici reçineler büyük bir çoğunlukla %8'lik çapraz bağlanma derecesine sahiptirler ve teorik olarak bu reçinelerin %1-%15 arasında çapraz bağlı olmaları gerekir.

Yüksek çapraz bağlanma derecesi polimerin su tutma kapasitesini azaltır. Difüzyona bağlı olduğu için yapıda bulunan boşuklara giremeyen su sülfon gruplarına katılamaz. İyon değişimi proseslerinde olumsuz etkiler (Coutinho *et al.* 2004; Toro *et al.* 2008).

Laboratuar çalışmalarında %8,4 ÇBD'ne sahip polimerlerle çalışılmıştır. Bu değerin altındaki çapraz bağlanma oranlarının, disk geometriye sahip polimerler olarak üretime imkan vermediği görülmüştür. STY ve DVB yanında EHA monomeriyle yapının hareketlilik kazanan kimyasal bağlarının zayıflayarak mekanik dayanımlarının düştüğü görülmüştür

HİPE tekniği ile istenilen geometrilerde üretilebilen bu polimerlerin sülfonlanmasıyla elde edilen reçinelerin partiküler olma zorunluluğunun ortadan kalkacağı düşünölmektedir. Bu durum iyon değişirme proseslerinde işletim kolaylığı sağlayacaktır.

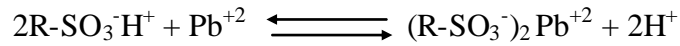
4.3.2. Katyon değiştirici H₂O₂-polimer reaktörle Pb⁺² giderimi

Kurşun, mavi-gri renkte ve doğada çok az miktarlarda fakat yaygın olarak bulunan bir ağır metaldir. Diğer ağır metaller gibi kurşun da metabolik bir zehir ve enzim inhibitörüdür. İnorganik kurşun tuzlarının bir kısmı (asetat, nitrat tuzları gibi) suda çözüdüğü halde bir kısmı (kurşun sülfat) suda çözünmemektedir. Yüzbinlerce ton kurşun, kurşunlu petrolden elde edilen ve kurşun tetra etil eklenerek oktan sayısı artırılan yakıtlarla çalışan iç yanma motorlarından çıkan gazlarla dünya atmosferine boşaltılmaktadır (Bayhan 1996; Volesky 2000).

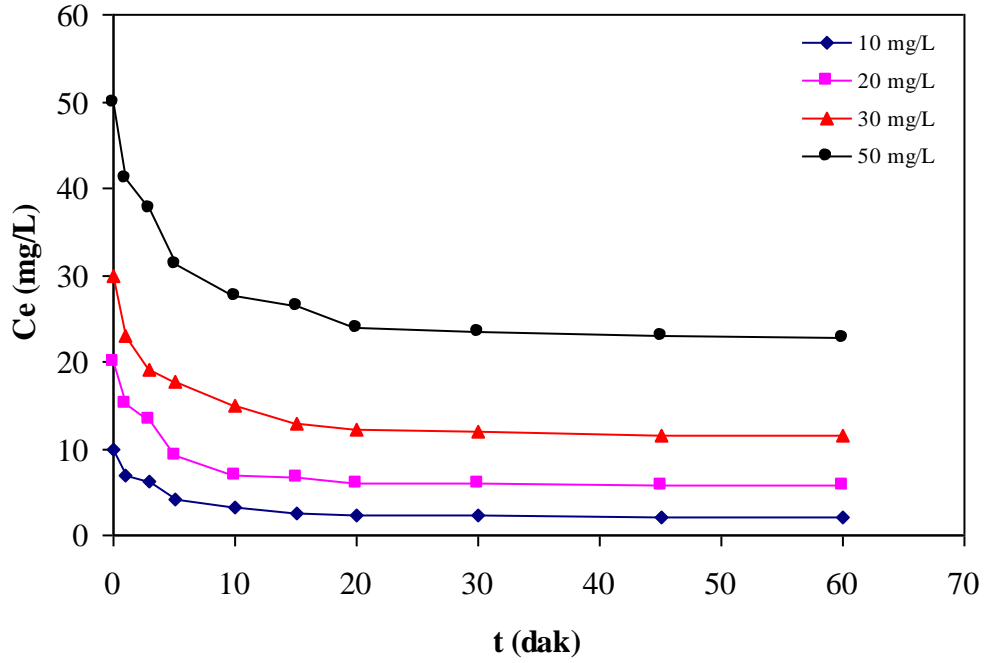
Katyon değiştirici disk reaktör, optimizasyon sonuçları da dikkate alınarak üretilmiştir. Katyon değiştirici ortamın sülfonasyon derecesi (SD) %43,58 ve titrimetrik olarak belirlenen iyon değiştirme kapasitesi (IEC) 2,3411 meq H⁺/ g kuru reçineye eşittir.

Katyon değiştirici disk ile Pb⁺² giderimi için kesikli deneyler yapılmıştır. Çözeltinin doğal pH'ı 4,5'de, 1 g/L reçine konsantrasyonunda ve oda sıcaklığında (20°C) yürütölen denge adsorpsiyon denemeleri 10, 20, 30 ve 40 mg/L başlangıç konsantrasyonları için yapılmıştır. 200 dev/dak karştırma hızıyla (KH) yapılan deneme sonucunda ortamda iyon değişimi ile giderilmeden kalan Pb⁺² iyonu konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 4.19'da verilmiştir.

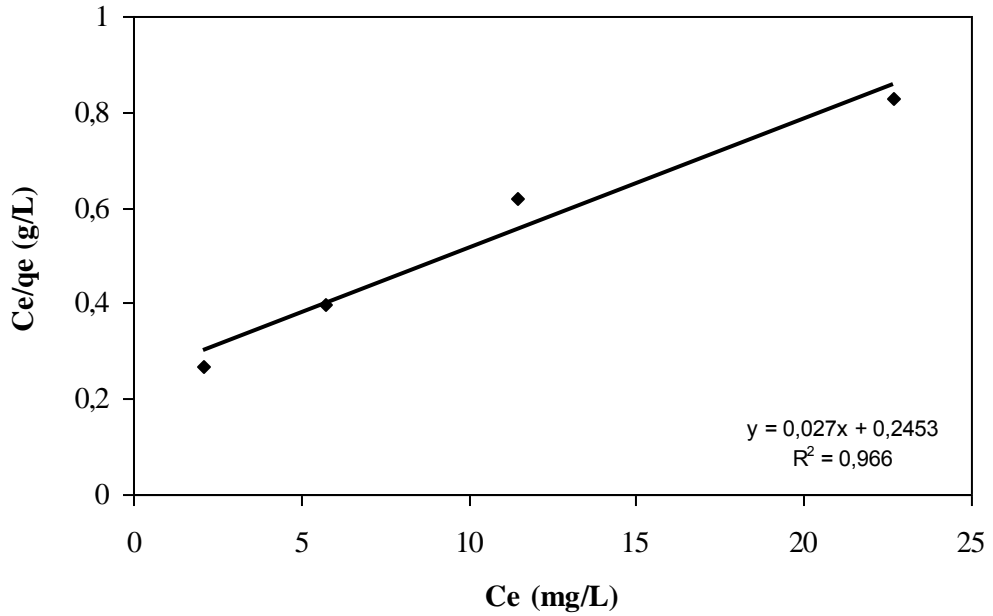
Dengede H⁺ formundaki katyonik ortam ile Pb⁺² arasında aşağıda verilen reaksiyonun gelişmesi beklenir.



Yaklaşık ilk 20 dakikada katyon değiştirici disk ile Pb⁺² iyonları arasında denge kurulmuştur. Elde edilen denge deneylerinin sonuçları Langmuir izoterm modeline uygulanmıştır (Şekil 4.20). Doğrunun eğim ve kesim noktalarından izoterm sabitleri bulunmuştur (Çizelge 4.15).



1. Şekil 4.19. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında ortamda giderilmeden kalan Pb^{+2} iyon konsantrasyonunun zamanla değişimi ($pH=4,5$, $m=1$ g/L, $T=20^{\circ}C$, $KH=200$ dev/dak, $t=60$ dak)

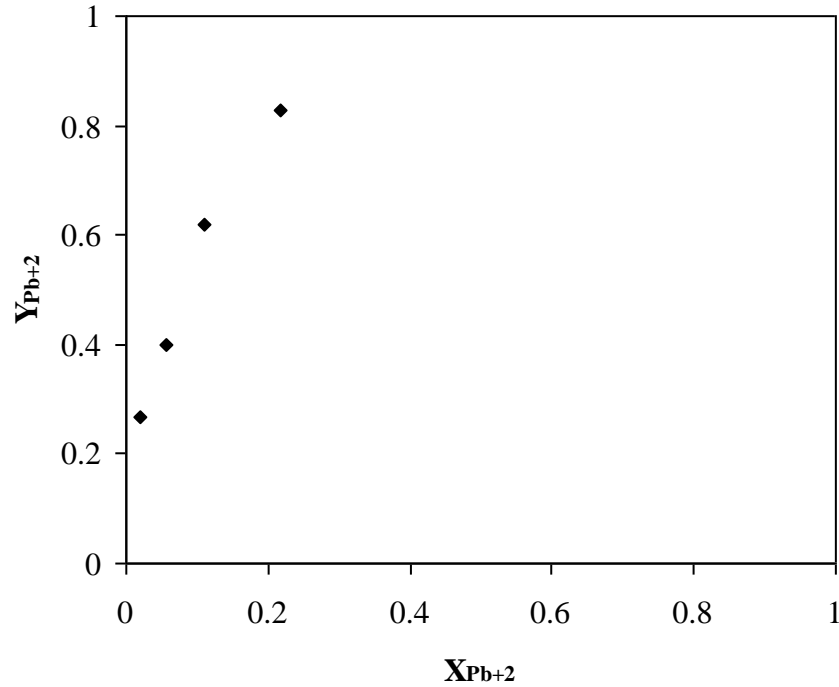


Şekil 4.20. Katyon değiştirici reaktör ile Pb^{+2} giderimi için Langmuir izotermi

Çizelge 4.15. Katyon değiştirici reaktör ile Pb^{+2} giderimi için Langmuir izoterm sabitleri

a (meq Pb^{+2} /g reçine)	K (L/meq Pb^{+2})	R^2
0,3575	11,396	0,9660

şekil 4.21 'de verilen iyon değişim izotermine göre, reçinenin Pb^{+2} 'ye karşı seğiciliğinin yüksek olduğu görölmüştür.



şekil 4.21. Katyon değiştirici reaktör ile Pb^{+2} giderimi için iyon değişim izotermi

Wakeman *et al.* (1998) güçlü bir ticari katyon değiştirici reçine olan Amberlite IR-120'nin Pb^{+2} için iyon değişirme kapasitesinin 0,417 g Pb^{+2} /g reçine, çeşitli sıcaklıklarda ve bekletme sürelerinde sülfonlanmış STY-DVB esaslı polimer reğinelerinin ise 0,021 ile 0,042 g Pb^{+2} /g reçine arasında değişen iyon değişirme kapasitelerine sahip olduğunu belirtmişlerdir.

H₂O₂ içeren polimerin SO₂'i adsorplaması sonucunda sülfonlanmasıyla elde edilen 0,3575 meq Pb⁺²/g reçine (0,03703 g Pb⁺²/g reçine) kapasiteli reçinenin, klasik sülfonlama işlemiyle elde edilen reçineler ile karşılaştırılabilir olduğu görülmüştür. Bu sonuç, üretilen polimerlerin SO₂ adsorpsiyonunda kullanıldıktan sonra iyon değiştirici reçine olarak tekrar kullanılabilirliğini göstermiştir. Bununla beraber yapılan pek çok çalışmada iyon değiştirici reçinelerin kapasiteleri 1-5,4 meq/g aralığındadır (Ahmed *et al.* 2004; Coutinho *et al.* 2006; Toro *et al.* 2008).

4.4. Karakterizasyon Çalışmaları

Üretilen polimerik malzemelerde yüzey modifikasyonu sonucunda oluşan morfolojik ve kimyasal değişimleri belirleyebilmek için çeşitli fiziksel ve kimyasal malzeme analizleri yapılmıştır. Karakterizasyon çalışmaları için analizler yapılmadan önce yapıdaki aşırı surfaktanın ve polimerleşme esnasında oluşabilecek organik kalıntıların geri alınması için polimerler önce saf su ile daha sonra izopropil alkol ile yıkanmışlardır. Ardından 60°C'de vakumlu etüvde kurutulmuşlardır.

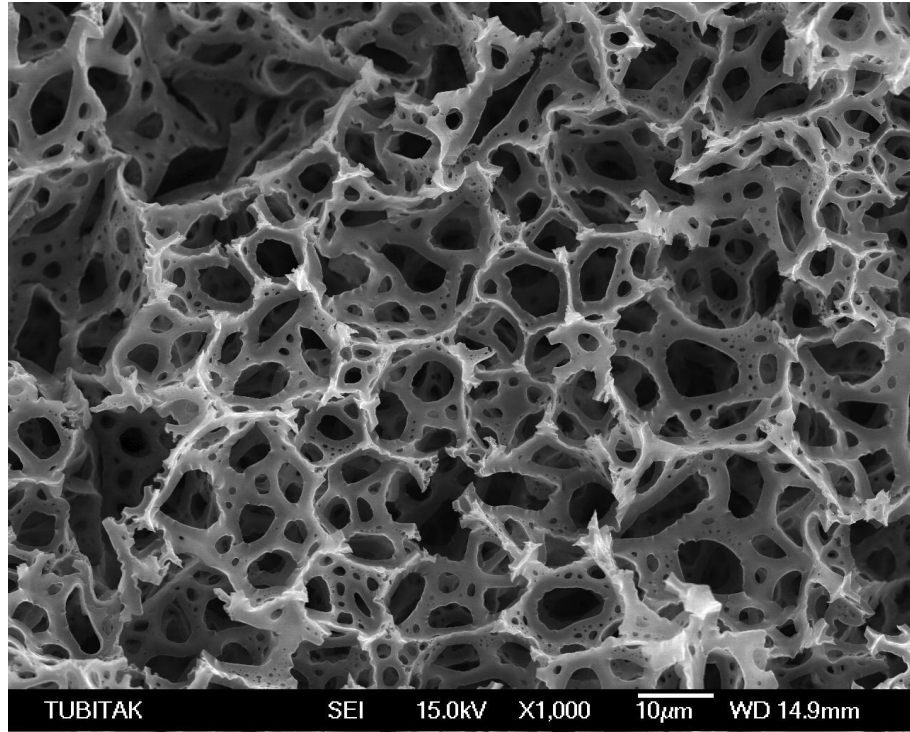
4.4.1. SEM analiz sonuçları

STY-DVB-EHA kopolimeri olarak üretilen poliHIPE köpük, en önemli karakteristiklerini hazırlanma tekniğinden almaktadırlar. İç fazın sürekli fazda yüksek oranda dağıtılmasıyla elde edilen emülsiyonun (HIPE) polimerleşme ürünü olan poliHIPE; açık hücreli yapıya, düşük yoğunluğa ve yüksek poroziteye sahiptir. Çalışmada kullanılan %80, %85, %90 ve %95 boşluk hacmine sahip sülfonlanmamış polimerlerin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.22, Şekil 4.23, Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'de verilmiştir.

PoliHIPE'in en önemli özelliği, yapıdaki porları birbirine bağlayan daha küçük çaplı pencerelerin (hollerin) oluşmasıdır. Porlar arasındaki bu bağlantılar, polimerleşmeye başlamış emülsiyonda monomerin polimere dönüşmesiyle oluşan hacim daralmasından

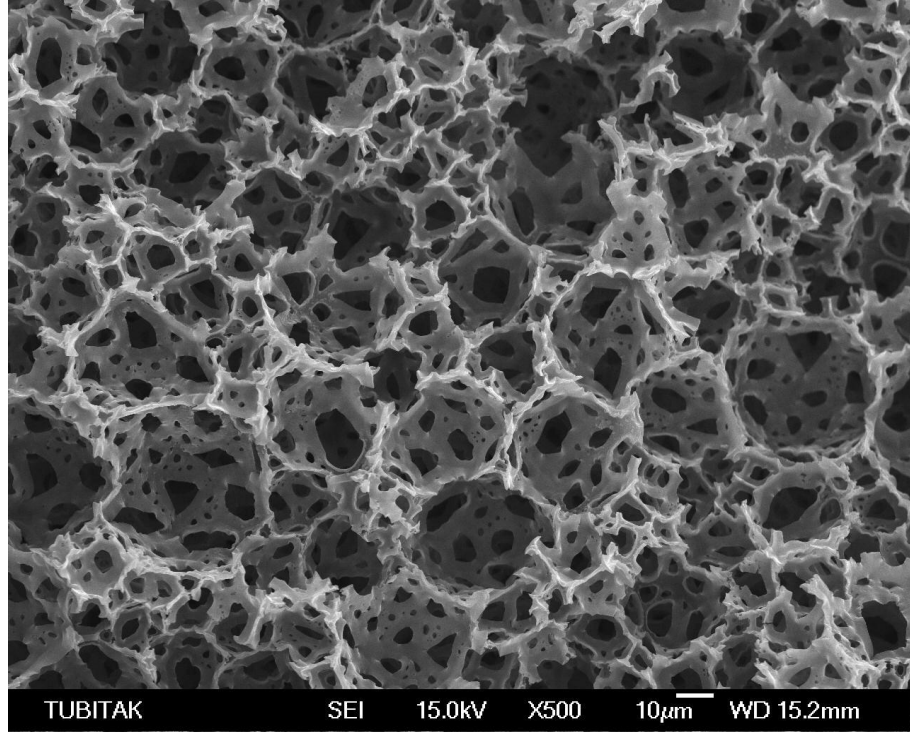
dolayı monomer/surfaktan arayüzeyindeki filmin incelmesinden kaynaklanır (Akay 1998).

SEM fotoğrafları incelendiğinde boşluk oranı azaldıkça porların ve porları birbirine bağlayan pencerelerin azaldığı ve hacimlerinin daraldığı görülmektedir.

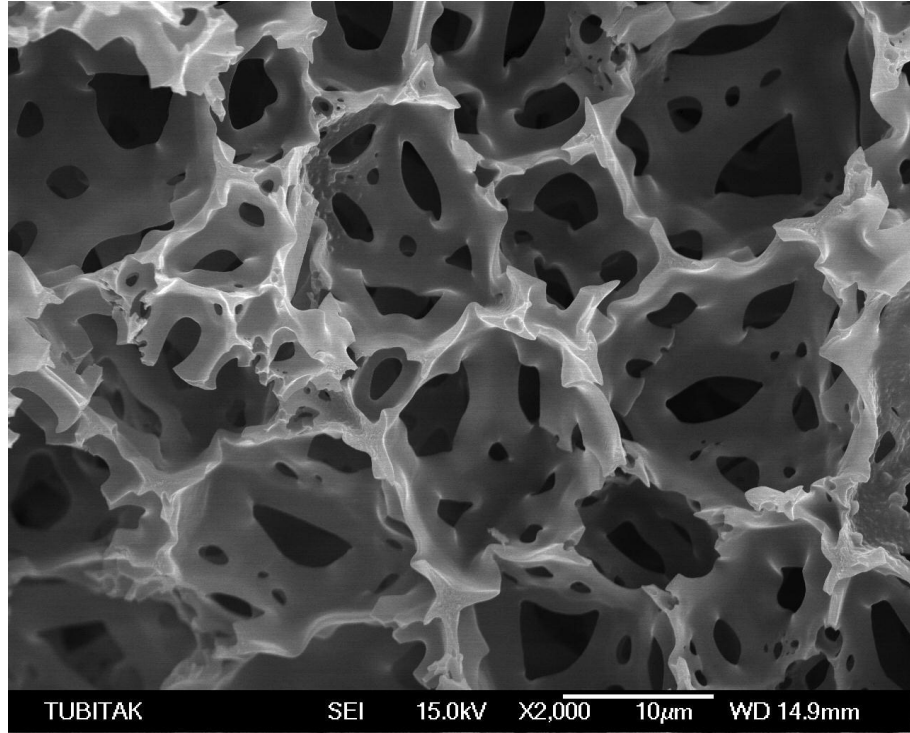


Şekil 4.22. %95 boşluk hacmi içeren sülfonlanmamış polimer

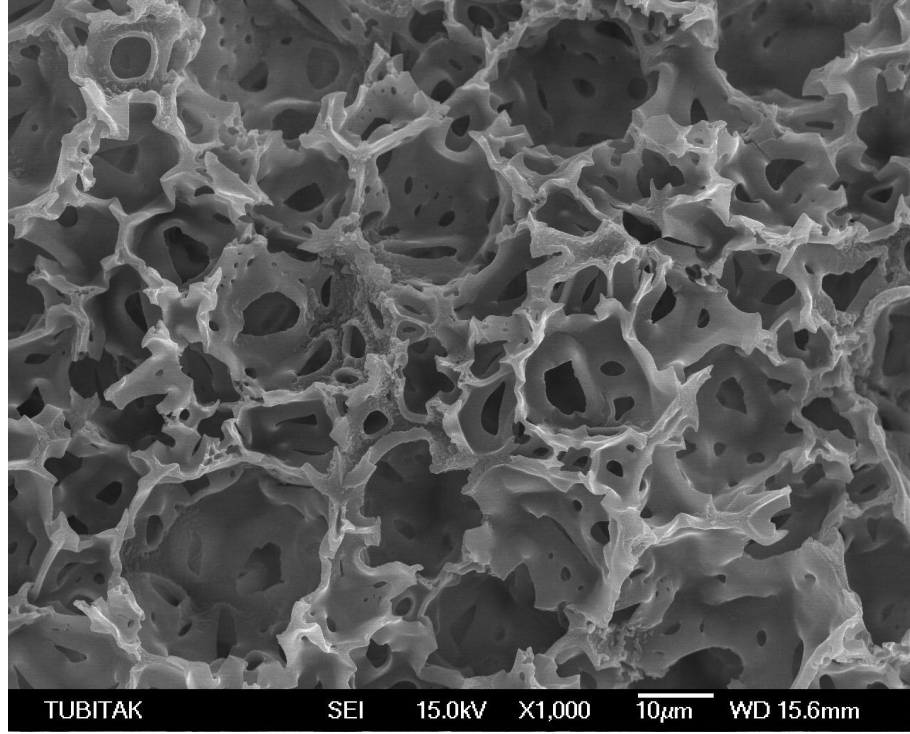
Toplam boşluk hacmini yapıdaki su fâzı oluşturduğundan SO_2 adsorpsiyonu artan por hacmi ile doğru orantılı olarak yükselmiştir. Ancak artan boşluk hacmi ile porların daha büyük şekillenmesi polimerizasyon ve deneysel hazırlık aşamasında yapıda su kaybı artışına neden olmuştur. Bu iki ters etki %90 boşluk hacmindeki polimerlerde en aza inmiş ve adsorpsiyon kapasitesi artmıştır.



Şekil 4.23. %90 boşluk hacmi içeren sülfonlanmamış polimer



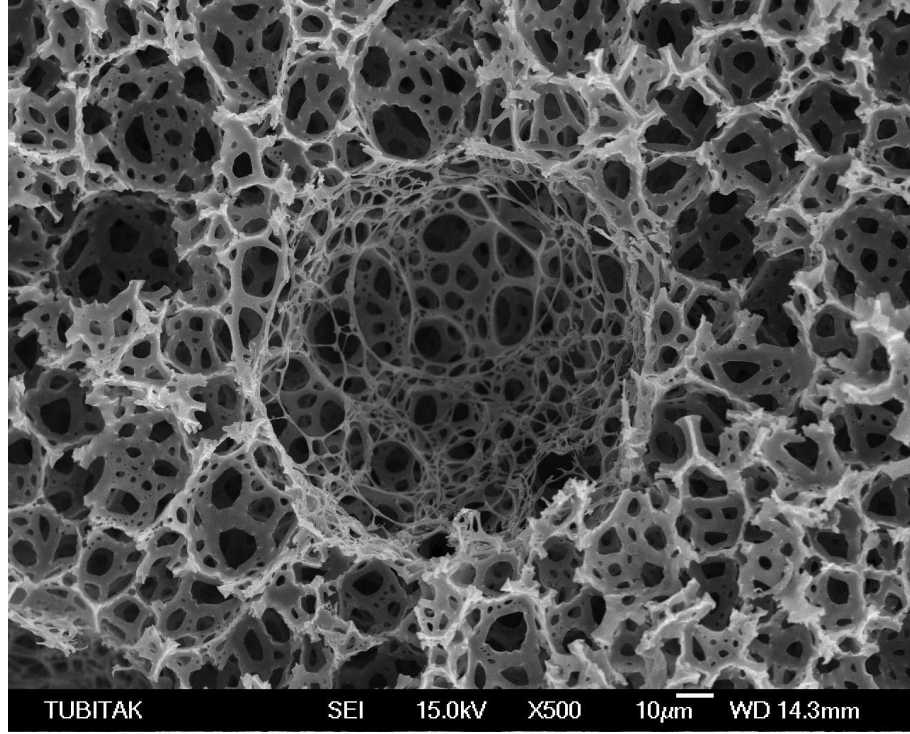
Şekil 4.24. %85 boşluk hacmi içeren sülfonlanmamış polimer



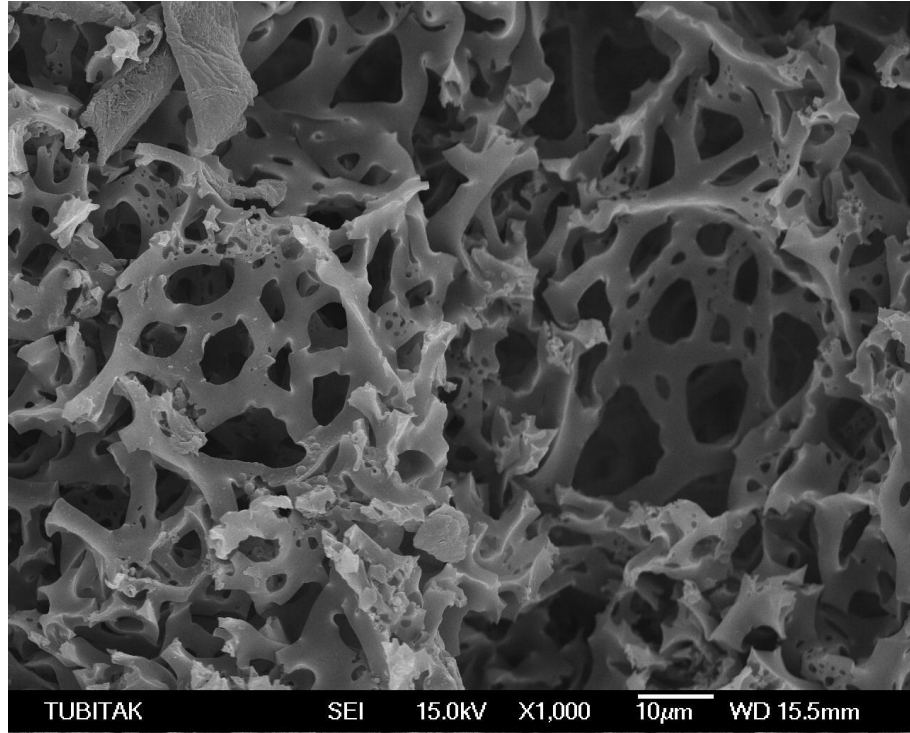
Şekil 4.25. %80 boşluk hacmi içeren sülfonlanmamış polimer

Sülfonlanan polimerlerin yüzey morfolojisinde büyük değişiklikler olmuştur. Şekil 4.26, Şekil 4.27 ve Şekil 4.28'deki SEM fotoğrafları %90 boşluklu aynı özelliklere sahip polimerlerin sülfonlandıktan sonra morfolojisinde görülen değişiklikleri açık bir şekilde ortaya koymaktadır.

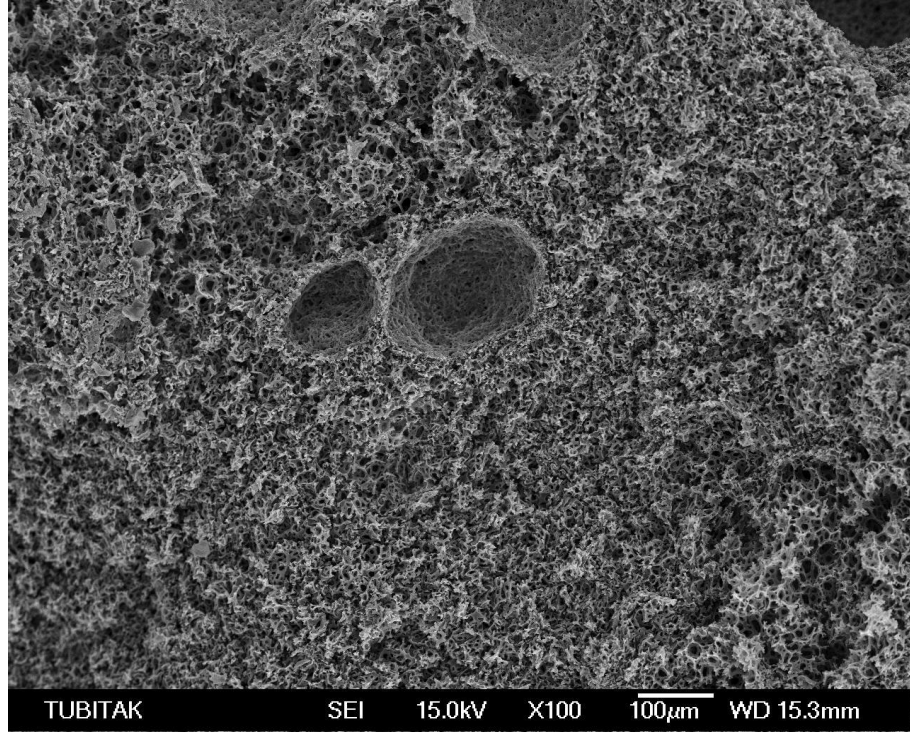
Şekil 4.26'da sülfonasyon sonucu hücre duvarında oluşan gerilme görülmektedir. Bu gerilmelerin zamanla gelişen sülfon köprülerinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Şekil 4.27'de sülfon gruplarının yapıya katılması ile oluşan asidik ortamın hücre duvarlarında meydana getirdiği kırılmalar görülmektedir. Sülfonlanmış polimerin duvarlarında porları kapatmadan oluşan kalınlaşma gaz adsorpsiyonu için elverişli bir ortam oluşturmuştur (Şekil 4.28).



Şekil 4.26. Sülfonlanmış polimerin hücre duvarında oluşan gerilim



Şekil 4.27. Sülfonlanmış polimerin hücre duvarlarında oluşan kırılmalar

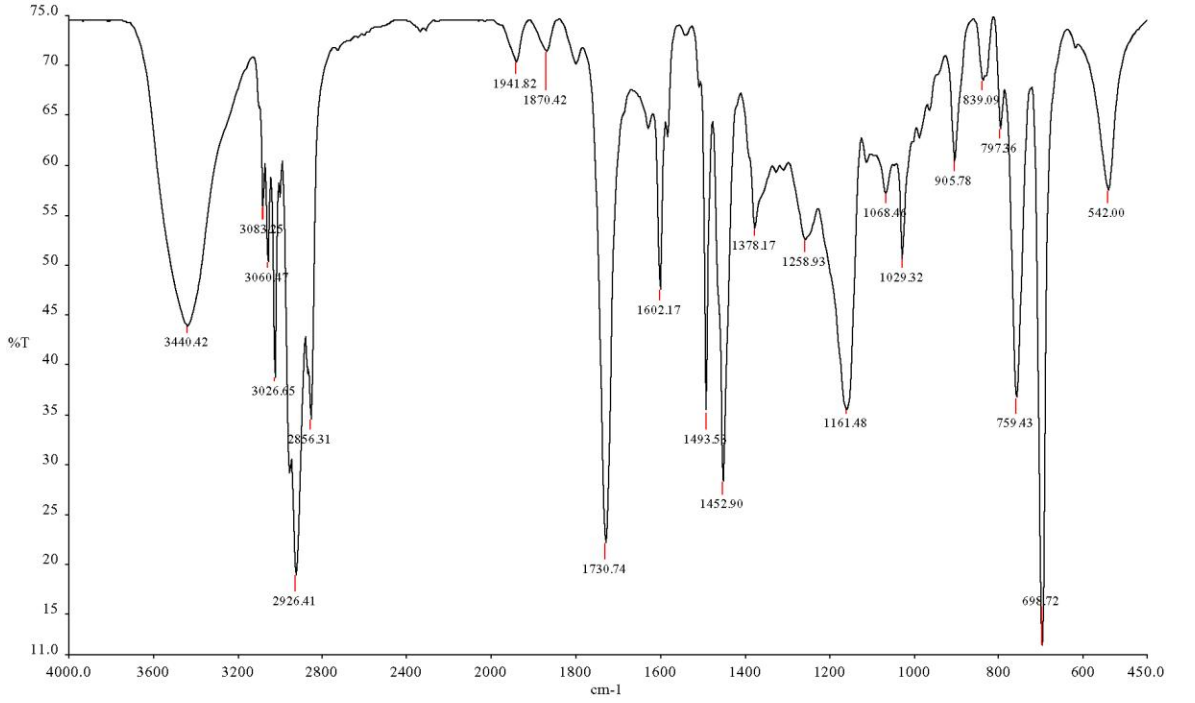


Şekil 4.28. Sülfonlanmış polimerde duvar kalınlaşması

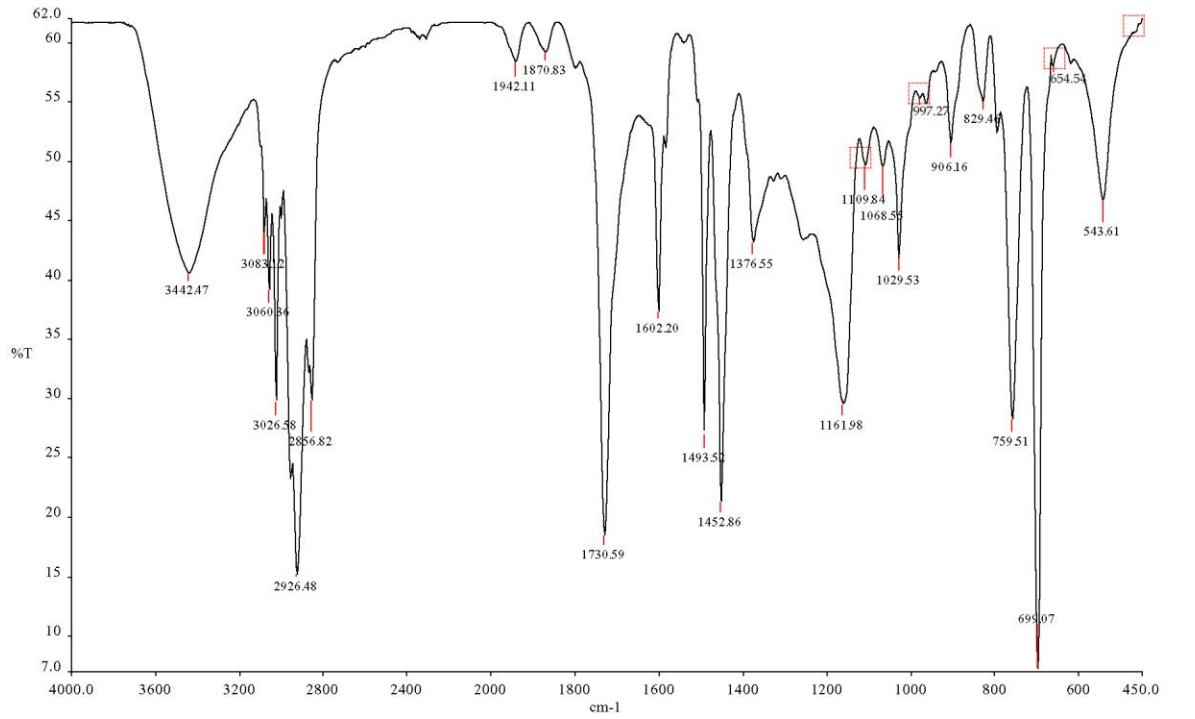
4.4.2. FTIR analiz sonuçları

Polimerin sülfonlanması sonucunda yapıda sülfonik asit ($R-SO_2-OH$) bağlarının oluşması beklenmektedir. Şekil 4.29’da H_2O_2 içermeyen, sülfonlanmamış bir STY-DVB-EHA kopolimerinin IR spektrumu verilmiştir. Şekil 4.30-4.32’de farklı H_2O_2 oranları ve başlangıç SO_2 konsantrasyonları için, $100^\circ C$ ’de 2 saat süreyle sülfonlanmış %90 boşluklu polimer örneklerinin IR spektrumları verilmiştir.

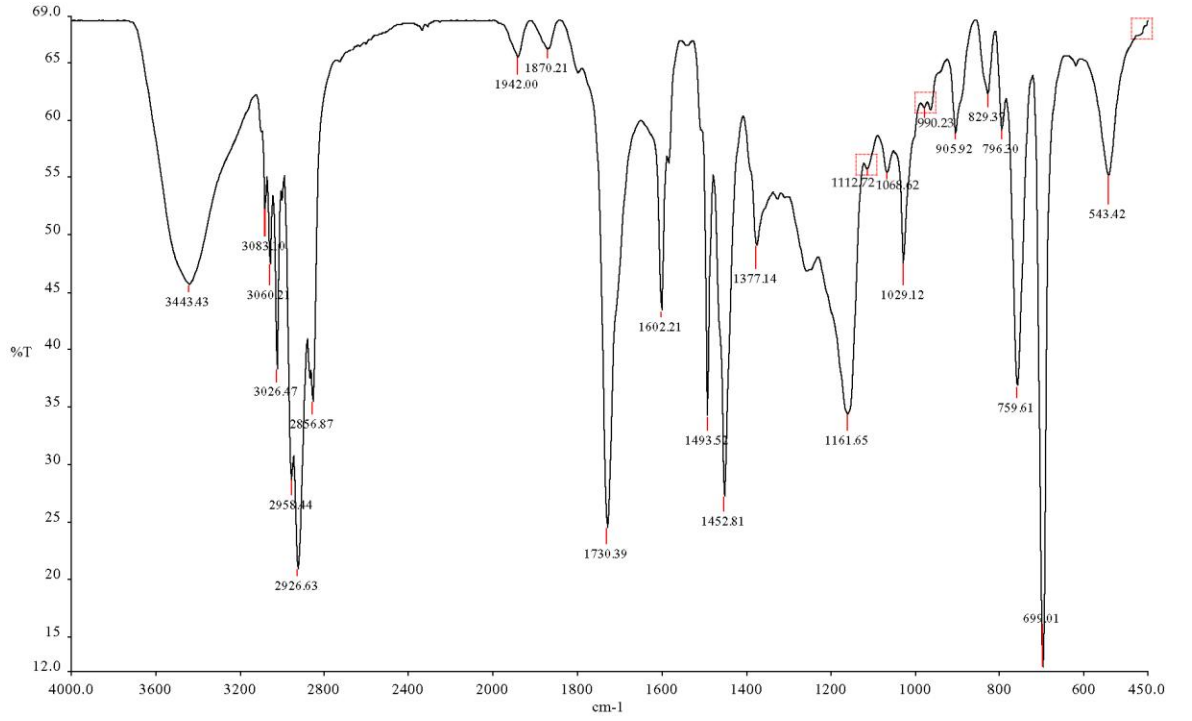
Spektrumlarda 654 , 996 ve 1110 cm^{-1} ’de sülfon gruplarının yapıya katılmasıyla görülen yeni bantların oluşumu vardır (Liu *et al.* 2010). $400-500\text{ cm}^{-1}$ ’de aril sülfid titreşimleri izlenmektedir (Kučera 2001). 654 cm^{-1} ’de ve 996 cm^{-1} ’de aromatik C-H dış bükülme ve iç bükülme bağlarına sülfon grubunun katılmasıyla oluşan titreşimler görülmektedir (Dizge *et al.* 2009). $1100-1370\text{ cm}^{-1}$ aralığı boyunca 1110 ’larda simetrik SO_3 gerilmeleri bulunmaktadır (Zagorodni *et al.* 2002).



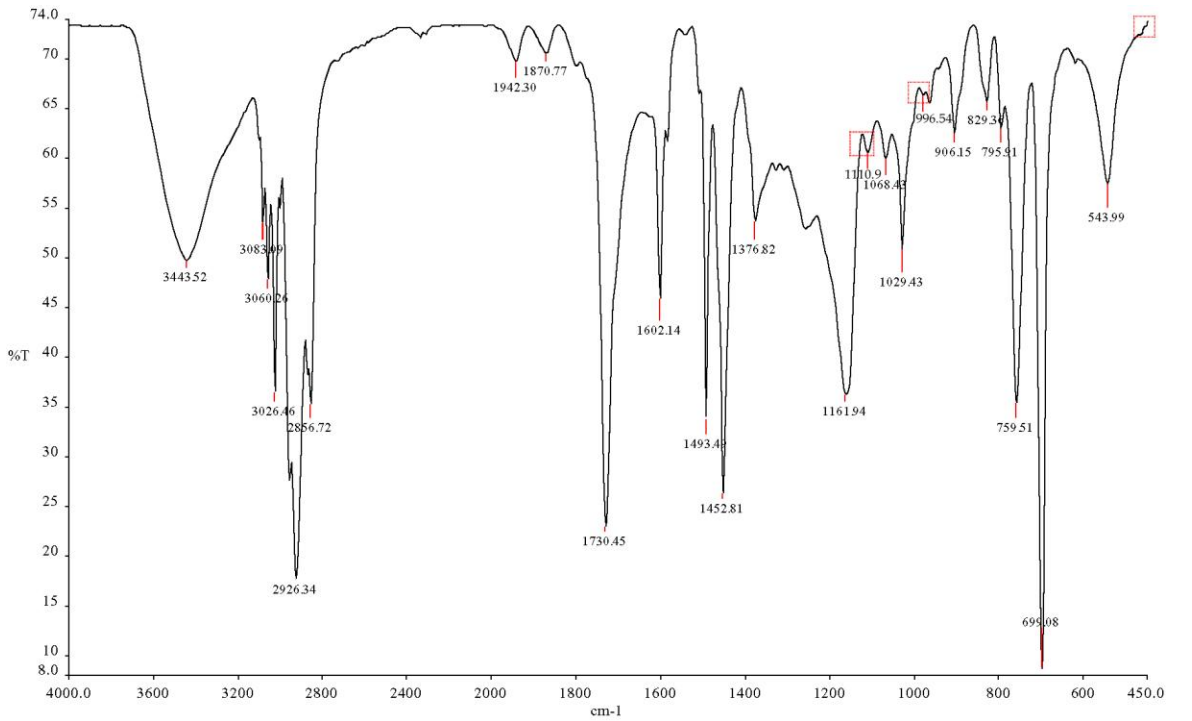
Şekil 4.29. Sülfonlanmamış STY-DVB-EHA kopolimerinin IR spektrumu



Şekil 4.30. Sülfonlanmış STY-DVB-EHA kopolimerinin IR spektrumu (%8 H₂O₂, C₀=3000 ppm, T=293 K, Q=230 mL/dak, %90 boşluk)



Şekil 4.31. Sülfönlanmış STY-DVB-EHA kopolimerinin IR spektrumu (%15 H₂O₂, C₀=3000 ppm, T=323 K, Q=230 mL/dak, %90 boşluk)



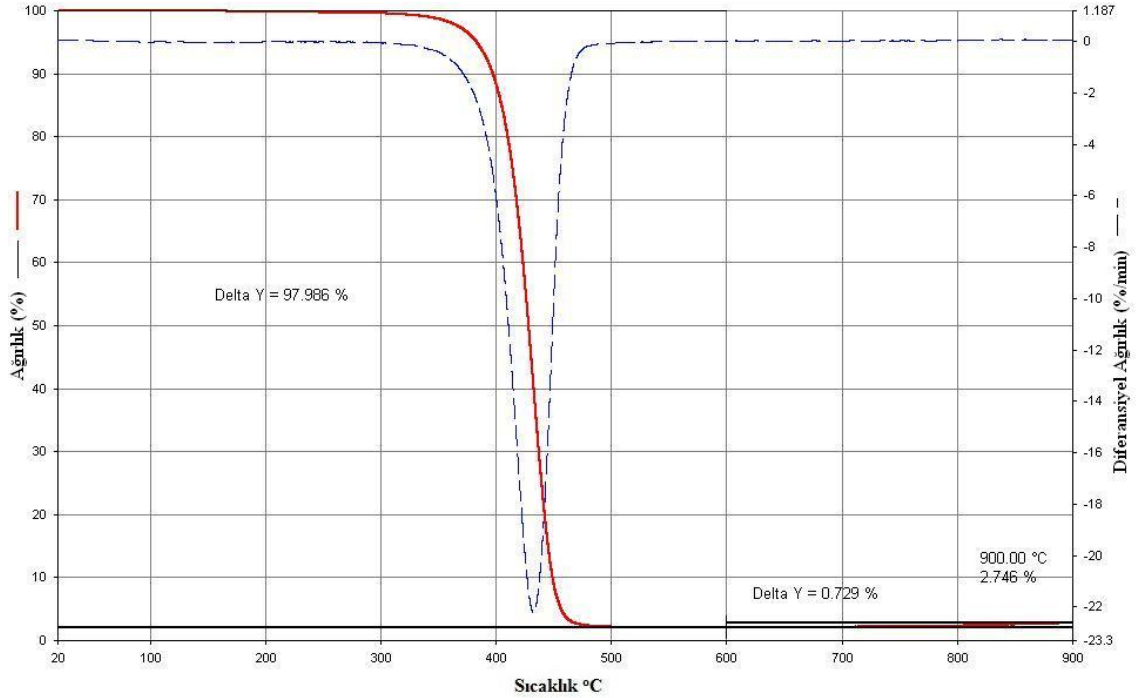
Şekil 4.32. Sülfönlanmış STY-DVB-EHA kopolimerinin IR spektrumu (%15 H₂O₂, C₀=5000 ppm, T=323 K, Q=230 mL/dak, %90 boşluk)

1602 cm^{-1} 'de görülen pik aromatik halkadaki C=C gerilme bağı verir. Bu bantta görülen pikin şiddetindeki artış sülfon grubundaki hidrojen ile C=C bağları arasında oluşan moleküller arası H bağından kaynaklanmaktadır (Pinto *et al.* 2007).

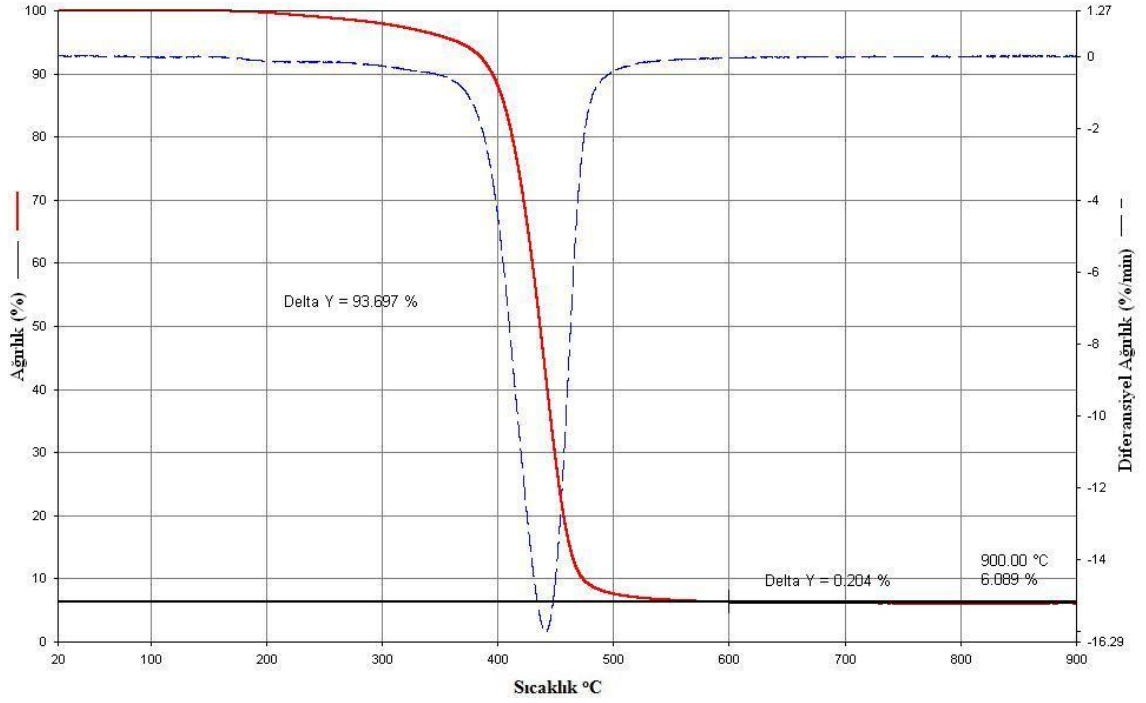
4.4.3. TGA ve DSC analiz sonuçları

Sülfonasyon ile polimerlerin termal kararlılığındaki değişimi incelemek için yapılan termogravimetrik analizlerin grafikleri; Şekil 4.33'de sülfonlanmamış, Şekil 4.34 ve Şekil 4.35'de farklı başlangıç SO_2 konsantrasyonları için 100°C 'de 2 saat sülfonlanmış %90 boşluklu polimer örnekler için verilmiştir.

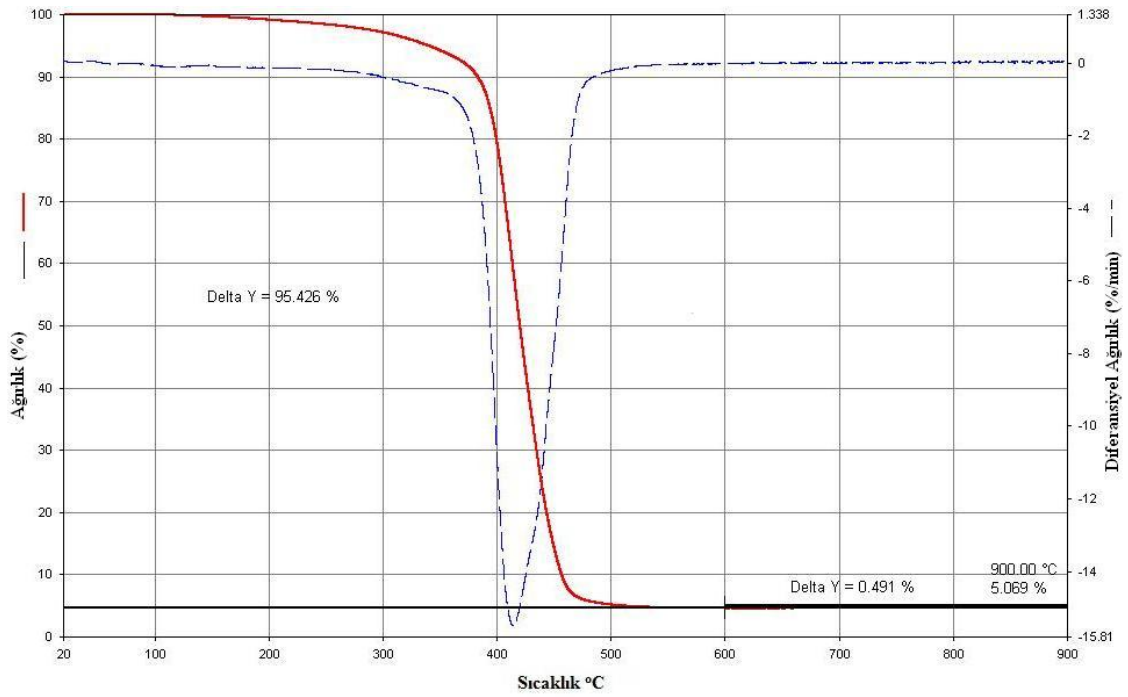
Grafiklerden görüleceği üzere sülfonasyon işlemi termal dayanımı artırmıştır. Ancak yüksek derecede sülfonlanmış polimer uygulanan ısıl işlemde daha kararsız olmuştur.



Şekil 4.33. Sülfonlanmamış STY-DVB-EHA kopolimerinin termogramı



Şekil 4.34. Sülfonlanmış STY-DVB-EHA kopolimerinin termogramı (%15 H₂O₂, C₀=3000 ppm, T=323 K, Q=230 mL/dak, %90 boşluk)



Şekil 4.35. Sülfonlanmış STY-DVB-EHA kopolimerinin termogramı (%15 H₂O₂, C₀=5000 ppm, T=323 K, Q=230 mL/dak, %90 boşluk)

Polimerler 15°C'de başlayan analizde sıcaklığın zamana bağlı artışına göre bozunmuşlardır. Tek aşamada bozulan ürünlerin 350°C'ye kadar artırılan sıcaklıklarda kütlelerinde yaklaşık %2'lik bir azalma olmuştur. Buradaki önemsiz kayıplar polimer yapısında bulunan suyun buharlaşması sonucunda gerçekleşmiştir. Sıcaklık 400°C'ye çıktığında sülfonlanmamış polimerin kütle kaybı %12, 3000 ppm SO₂ konsantrasyonunda sülfonlanan polimerin %10 ve 5000 ppm SO₂ konsantrasyonunda sülfonlanan polimerin %20 olmuştur. 420°C sıcaklıkta oluşan kütle kayıpları, sülfonlanmamış polimerde %34 olmuş ve 3000 ppm ile 5000 ppm SO₂ konsantrasyonlarında sülfonlanan polimer örneklerinde %27'den %50'ye yükselmiştir. Hızla yükselen kütle kayıpları, sıcaklık 430°C olduğunda sülfonlanmamış örnek için %54 ve 3000 ppm ile 5000 ppm SO₂ konsantrasyonlarında sülfonlanmış örnekler için sırasıyla %40 ile %50 olmuştur.

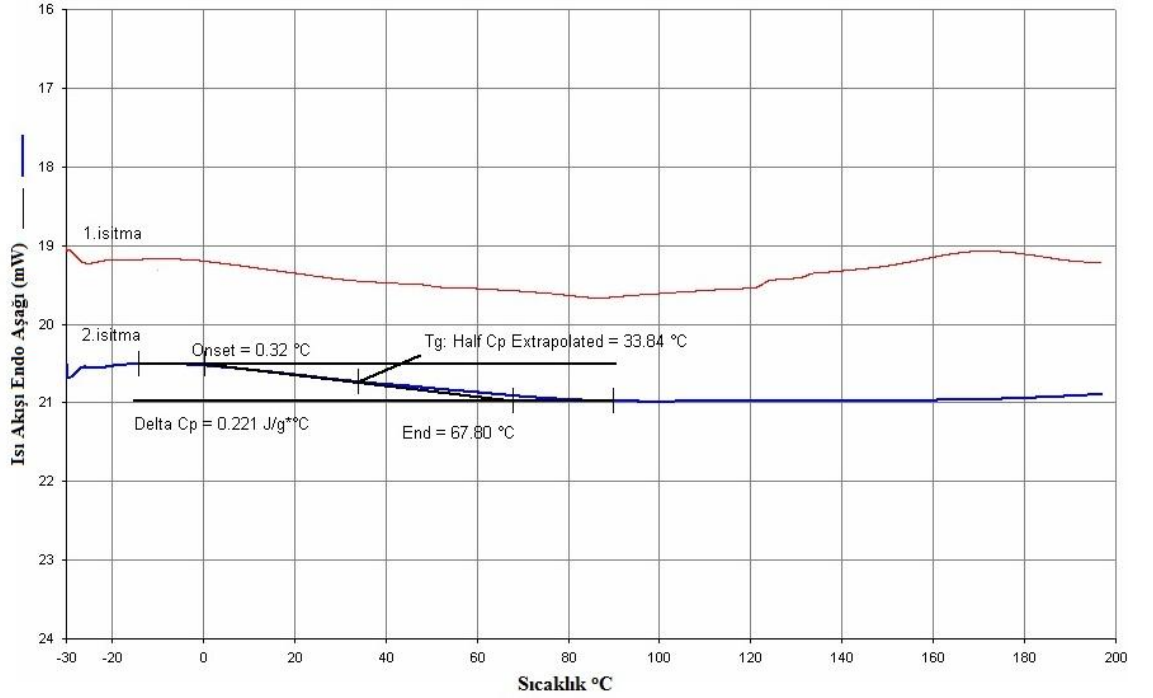
Çalışmada kullanılan polimerlerde camsı geçiş sıcaklığına bakılmıştır. Diferansiyel taramalı kalorimetre analizi ile belirlenen bu özellik polimerlere ait karakteristik bir özelliktir. Polimerler camsı geçiş (T_g) altındaki sıcaklıklarda cam gibi sert ve kırılındırlar. Bu sıcaklığın üzerinde ise esnek, bükülebilir ve zor kırılabilir bir yapıya geçerler. Camsı geçiş sıcaklığı, polimerlerde segmentel hareketlerin başladığı sıcaklıktır (Saçak 2002).

Sülfonlanmamış ve çeşitli derecelerde sülfonlanmış polimer örneklerine ait grafikler Şekil 4.36-4.39'da verilmiştir.

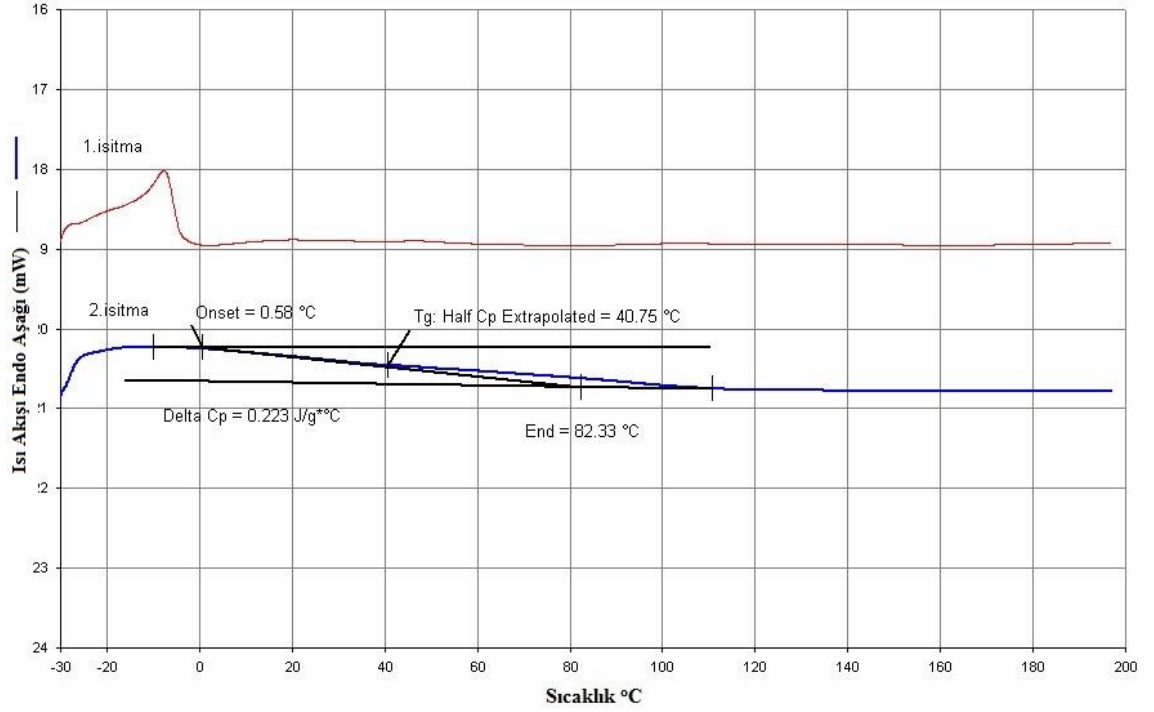
Sülfonlanmamış polimerin camsı geçiş sıcaklığı 33,84°C'dir. Sülfonasyon camsı geçiş sıcaklığını artırmıştır. 3000 ppm SO₂ konsantrasyonunda sülfonlanan polimerler %8 H₂O₂ içerdiğinde 40,75°C olan camsı geçiş sıcaklığı, %15 H₂O₂ içerdiğinde 50,21°C'ye yükselmiştir. TGA analizlerinin sonuçlarına benzer şekilde aşırı sülfonasyon camsı geçiş sıcaklığını düşürmüştür. 5000 ppm SO₂ konsantrasyonunda sülfonlanan %15 H₂O₂ içeren polimerde 20,76°C ile sülfonlanmamış örnekten daha düşük bir camsı geçiş sıcaklığı görülmüştür.

Pinto *et al.* (2007) yaptıkları çalışmada homojen sülfonlanan polieterimit (PEI) polimerlerinde sülfonasyon derecesinin artışıyla camı geçiş sıcaklığının düştüğünü ifade etmişlerdir. Sülfonlanmamış PEI polimerlerinde 212°C olan camı geçiş sıcaklığı sülfonlanan polimerlerde 145°C olarak bulunmuştur.

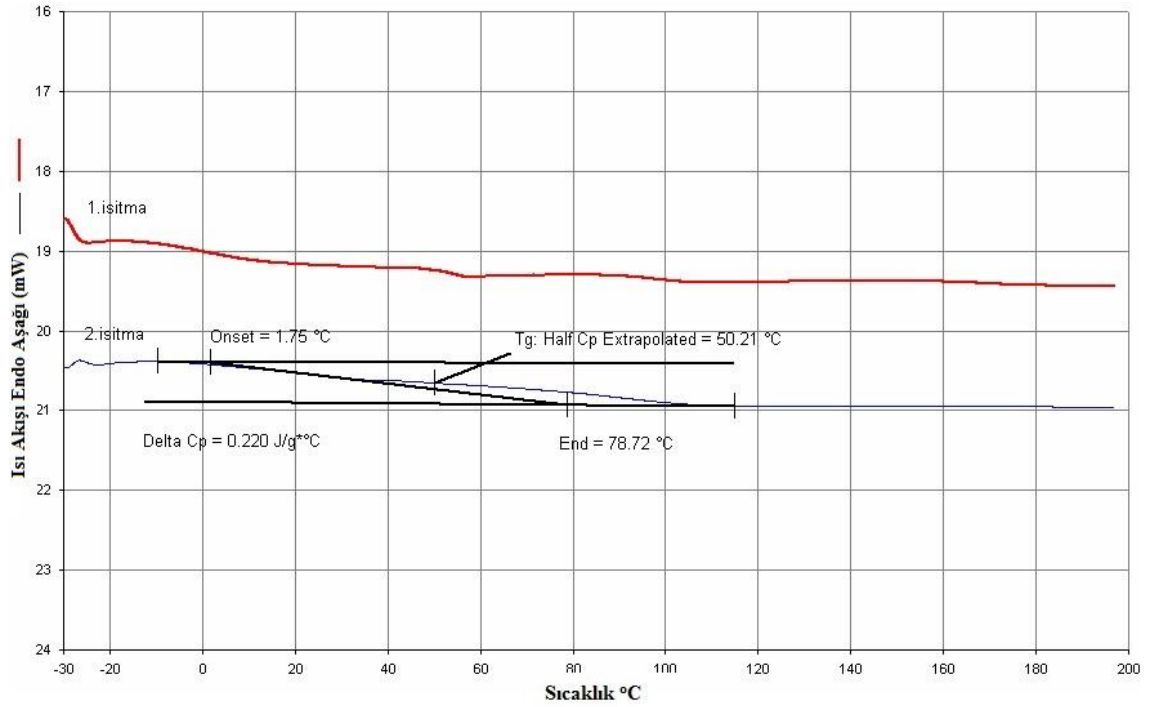
Pek çok ticari katyon değiştirici reçine termal olarak kararlı değildir. İyon değiştirme kapasitesinin (sülfonasyon derecesinin) artışıyla polimerlerde oluşan yapısal bozulmalar malzemelerin termal dayanımını azaltmaktadır. Bu nedenle reçine üretiminde tek kriter yüksek iyon değiştirme kapasitesi olmayıp reçinelerin kullanım alanlarına uygunluğu da dikkate alınmalıdır.



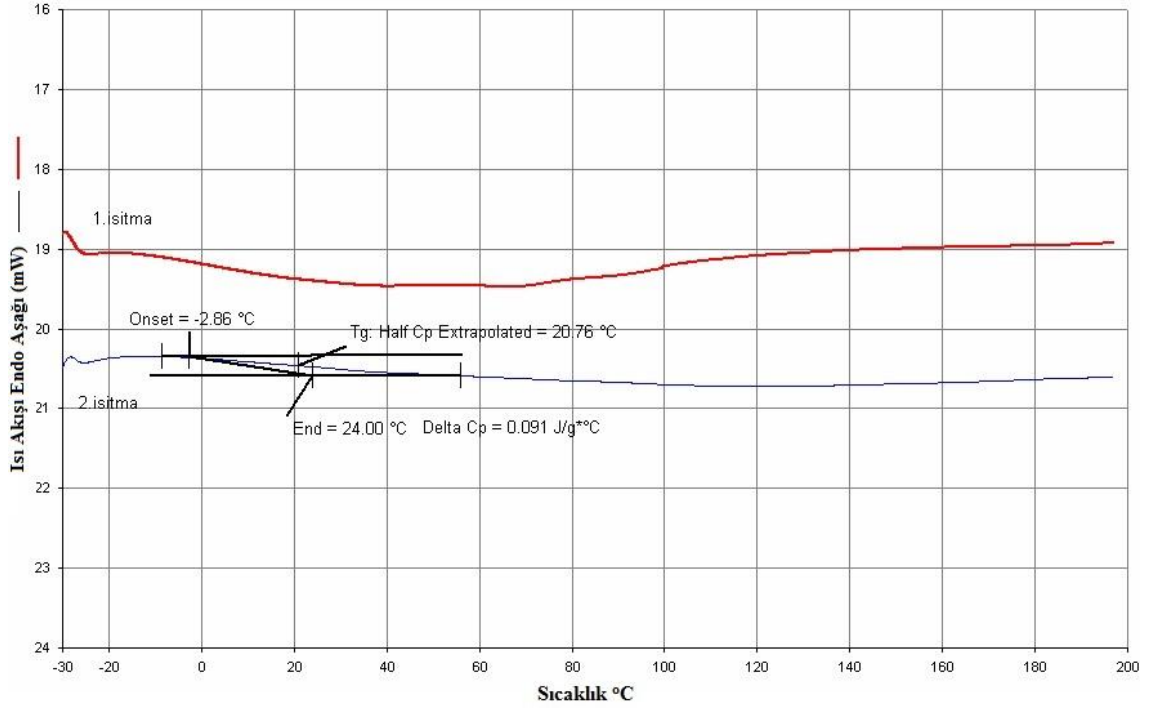
Şekil 4.36. Sülfonlanmamış STY-DVB-EHA kopolimerinin camı geçiş sıcaklığı



Şekil 4.37. Sülfonlanmış STY-DVB-EHA kopolimerinin camsı geçiş sıcaklığı (%8 H₂O₂, C_o=3000 ppm, T=293 K, Q=230 mL/dak, %90 boşluk)



Şekil 4.38. Sülfonlanmış STY-DVB-EHA kopolimerinin camsı geçiş sıcaklığı (%15 H₂O₂, C_o=3000 ppm, T=323 K, Q=230 mL/dak, %90 boşluk)



Şekil 4.39. Sülfonlanmış STY-DVB-EHA kopolimerinin camısı geçiş sıcaklığı (%15 H₂O₂, C_o=5000 ppm, T=323 K, Q=230 mL/dak, %90 boşluk)

4.4.4. BET yüzel alanı ve por boyut analizi

Çalışmada %80-%95 aralığında boşluk hacmine sahip polimerler kullanılmıştır. Artan boşluk hacimleriyle orantılı olarak yüksek SO₂ adsorpsiyon kapasiteleri bulunmuştur. Boşluk hacminin yanında polimerlerin yüzey alanı ve por boyutlarının da adsorpsiyona etkisini belirlemek için ölçümler yapılmıştır.

HIPE tekniğiyle üretilen yüksek poroziteli ve düşük yoğunluklu polimerlerin yüzey alanları ortalama olarak 3-20 m²/g aralığındadır. Çeşitli uygulamalarla yüzey alanları 200-300 m²/g'a kadar artırılabilen bu malzemelerin yüzey alanı ölçüleri artan boşluk hacimleriyle giderek azalmaktadır (Cameron 2005).

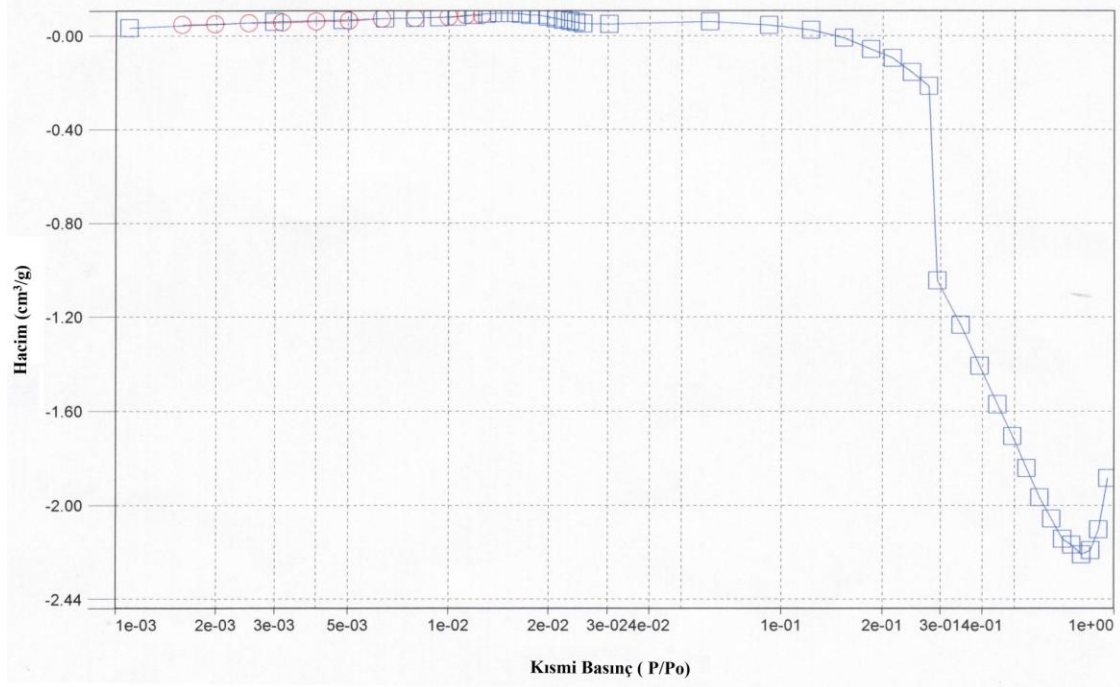
BET yüzey alanı ölçümleri %80, %85, %90 ve %95 boşluklu üretilen polimerlerde sırasıyla 4,2, 4,6, 3,7 ve 2,0 m²/g olarak bulunmuştur. En düşük yüzey yüzey alanına

sahip %95'lik polimerde adsorpsiyon kapasitesinin %80 ve %85 boşluklu polimerlerden çok olması adsorpsiyonda yüzey alanının etkisinin az olduğunu göstermektedir. Gazın boşluklardaki su fazında tutulmasının daha etkili olduğu göz önünde bulundurularak prosesin difüzyon kontrollü olduğu düşünülmektedir. %95 boşluklu polimerin, adsorpsiyon kapasitesine bağlı olarak sülfonasyon derecesi ve iyon değiştirme kapasitesi de %80 ve %85 boşluklu polimerlerden yüksektir. Bu durum sülfonasyonun sadece polimerin yüzeyinde değil iç kısımlarında da gerçekleştiği sonucunu göstermiştir.

Toro *et al.* (2008) H₂SO₄ kullanarak STY-DVB kopolimerlerinden oluşan boncukların sülfonasyonu ve katyon değiştirme kapasiteleri üzerine yaptıkları çalışmada, en yüksek BET yüzey alanına sahip boncukların iyon değiştirme kapasitelerinin en düşük olduğunu ifade etmişlerdir. Sonucu, sülfonasyonun tanecik yüzeyi ile beraber nonopatiküllerin içine nüfuz ederek gerçekleşmesi şeklinde yorumlamışlardır.

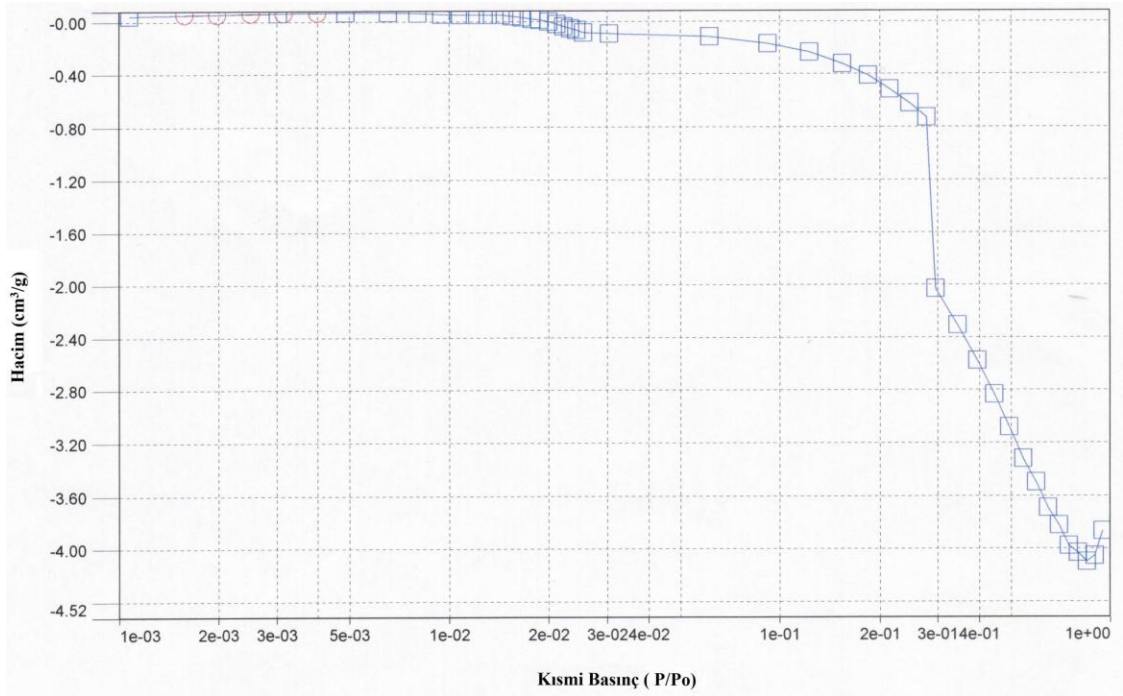
3000 ppm SO₂ konsantrasyonunda adsorpsiyon sonucu yüzey modifikasyonu gerçekleşen %8 ve %15 H₂O₂ içerikli, %90 boşluklu polimerlerin yüzey alanları sırasıyla 3,9 ve 5,7 m²/g olarak bulunmuştur. 5000 ppm SO₂ konsantrasyonunda sülfonlanan %15 H₂O₂ içerikli, %90 boşluklu polimerin yüzey alanı ise 6,9 m²/g değerine yükselmiştir. Sülfonlanmamış polimerin yüzey alanında (3,7 m²/g) gerçekleşen artış, sülfon gruplarının bağlanması ile meydana gelen asitliğin hücre duvarında aşınmalara neden olarak porları genişletmesi ve daha küçük yeni porlar oluşturması şeklinde açıklanabilir. STY-DVB kopolimerleri için yapıda kırılmalar olmadan sağlanabilecek en yüksek sülfonasyon derecesi %45 olarak belirtilmiştir (Wakeman *et al.* 1998). Bununla beraber sülfonasyon reaksiyonu sonucunda pek çok polimerin yüzey alanlarında azalma olmaktadır. Yapılan çalışmalarda bu azalış, yüzey alanına katkıda bulunmayan HSO₃⁻ gruplarının büyük miktarlarda oluşarak yapıya katılması veya porları kapatması şeklinde yorumlanmıştır (Coutinho *et al.* 2004; Melero *et al.* 2006; Liu *et al.* 2010).

%80 ile %95 arasında değişen boşluk hacimlerine sahip sülfonlanmamış ve çeşitli derecelerde sülfonlanmış %90 boşluklu polimerler için DFT (yoğunluk fonksiyoneli teorisi) yöntemi kullanılarak basınç değişimine karşı çizilen por hacmi dağılımları Şekil 4.40-4.46'da verilmiştir.

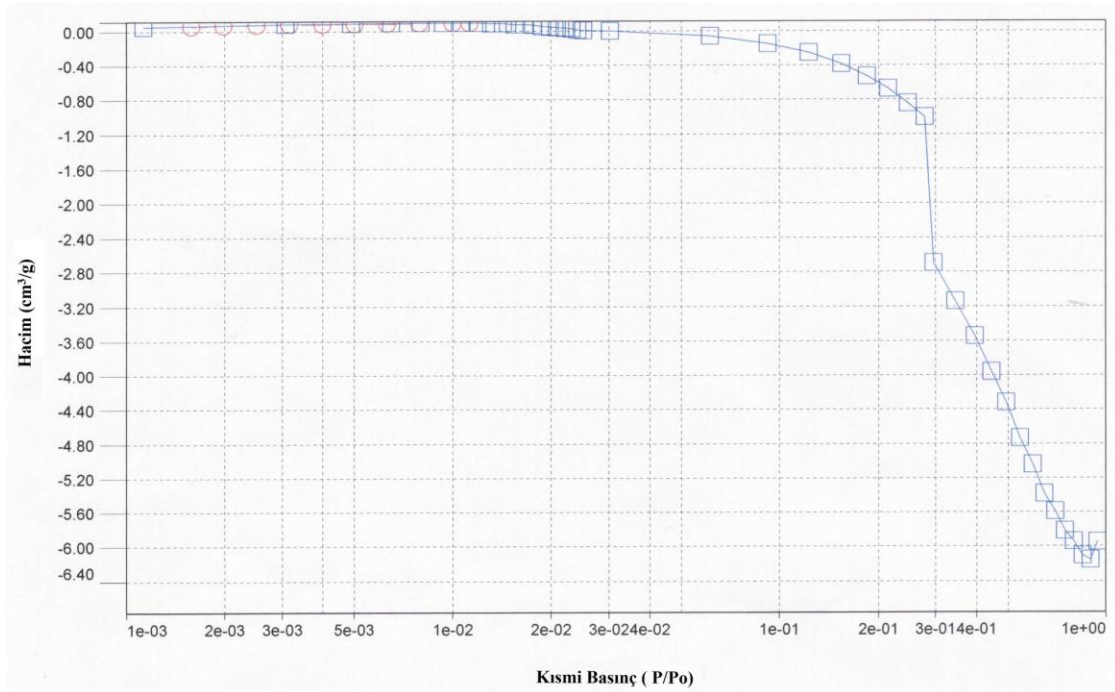


Şekil 4.40. %80 boşluklu sülfonlanmamış polimer için por hacmi dağılımı

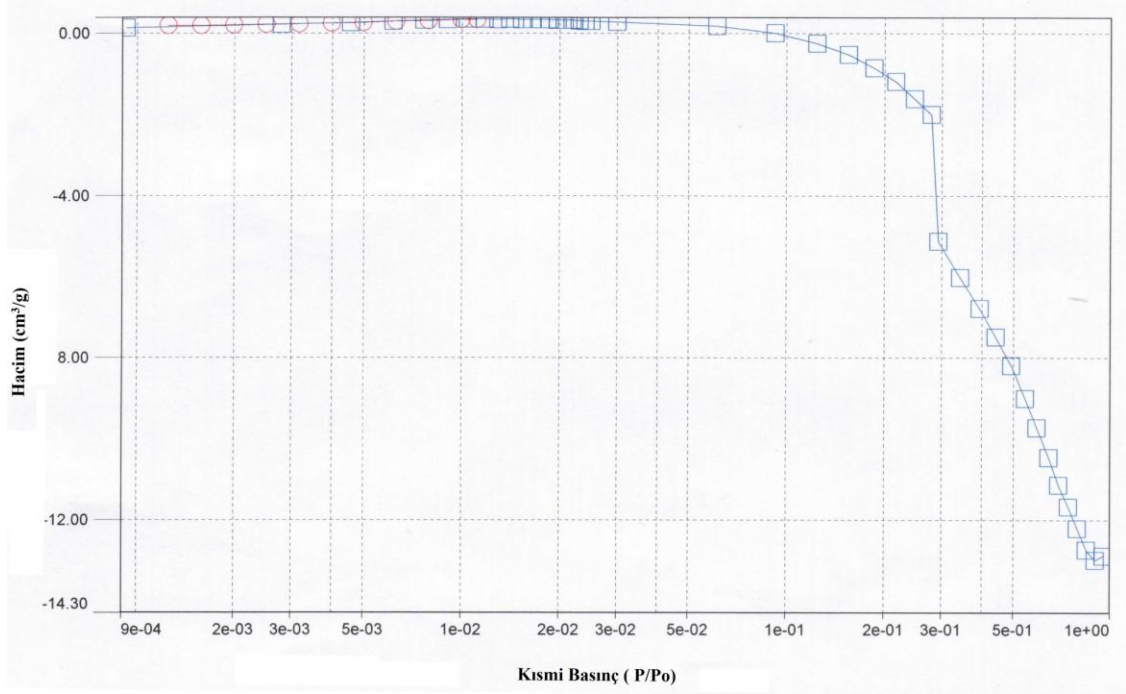
Gözenekli malzemelerin farklı gözenek yapılarına sahip olmaları ve çoğunlukla düzenli bir gözenek yapısı göstermemeleri, mikro, mezo ve makro gözeneklerin mevcudiyeti gibi nedenlerle, katı gözenekli malzemelerin gözenek yapılarının belirlenmesinde çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. DFT yöntemi, diğer klasik yöntemlerin aksine, moleküler esaslı istatistiksel termodinamik teorisi ile adsorpsiyon izotermini ve sistemin mikroskopik özelliklerini (akışkan-akışkan ve akışkan-katı etkileşim enerji parametreleri, gözenek boyutu, gözenek geometrisi ve sıcaklık) ilişkilendiren bir yöntemdir. Günümüzde bu yöntem için muhtelif katı malzemeler, çeşitli gözenek geometrileri ve çeşitli gazlar için oluşturulmuş hesaplama modelleri kullanılarak, ilgili katı malzemenin gözenek boyut dağılımı bilgisayar yazılımları yardımıyla hesaplanabilmektedir (Webb and Orr 1997).



Şekil 4.41. %85 boşluklu sülfonlanmamış polimer için por hacmi dağılımı



Şekil 4.42. %90 boşluklu sülfonlanmamış polimer için por hacmi dağılımı



Şekil 4.43. %95 boşluklu sülfonlanmamış polimer için por hacmi dağılımı

Polimerlerin boşluk hacmi arttıkça aynı basınç değerine karşı por hacimlerinin de arttığı grafiklerden açıkça görülmektedir. Por hacimlerinin büyümesi sonucunda polimerlerde daha fazla H_2O_2 bulunması, polimerlerin boşluk hacmindeki artış ile adsorpsiyon kapasitesinin yükselişini açıklamaktadır. Sülfonlanmamış %80, %85, %90 ve %95 boşluklu polimerlerin DFT metoduna göre toplam por hacimleri sırasıyla $1,310 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$, $1,536 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$, $1,782 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$ ve $6,148 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak bulunmuştur.

Sülfonasyon sonucu oluşan yeni porlar, polimerlerin toplam por hacimlerinde artış oluşturmuştur. %90 boşluk hacmine sahip polimerlerde DFT metoduyla belirlenen toplam por hacimleri, sülfonlanmamış polimerde $1,782 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$ iken, 3000 ppm SO_2 konsantrasyonunda sülfonasyondan sonra %8 ve %15 H_2O_2 içeren polimerlerde sırasıyla $2,456 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$ ve $2,740 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$ 'a yükselmiştir. 5000 ppm SO_2 konsantrasyonunda sülfonlanan %15 H_2O_2 içerikli polimerin toplam por hacmi ise $2,758 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak bulunmuştur. Sülfonasyon işlemiyle polimerlerin por boyutlarında da genişleme gözlenmiştir. DFT metoduyla %90 boşluklu polimerlerde ölçümü yapılan por boyutları, sülfonlanmamış polimer için $6,365 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}$, 3000 ppm

SO₂ konsantrasyonunda sülfolanmış %8 ve %15 H₂O₂ içeren polimerlerde ise sırasıyla $6,630.10^{-4}$ μm ve $6,895.10^{-4}$ μm olarak bulunmuştur. 5000 ppm SO₂ konsantrasyonunda sülfolanan %15 H₂O₂ içerikli polimerin de $7,160.10^{-4}$ μm ile por boyutunda genişleme gözlenmiştir.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

5.1. Sonuç

Yüksek iç faz dağılımına sahip emülsiyonların (HIPE) polimerizasyonuna dayanan stiren, divinil benzen ve 2-etil heksil akrilat monomerlerinden oluşan polimerik bir köpük hazırlanmıştır. Bu çalışmada açık hücreli yapıya sahip, yüksek poroziteli ve düşük yoğunluklu polimer köpüklerin, su fazına eklenen H_2O_2 varlığında SO_2 adsorpsiyonunda kullanılabileceği görülmüştür. SO_2 'in H_2O_2 ile reaksiyonunda oluşan H_2SO_4 bir sülfonasyon ajanı olarak yapıda kimyasal modifikasyonu sağlamıştır. İyon değiştirici ortam olarak modifikasyonu yapılan polimerlerin sulu çözeltilerden Pb^{+2} gideriminde kullanılabileceği görülmüştür.

İyon değiştirici ortam hammaddesi olarak poliHIPE köpüklerin hazırlanmasında monomer olarak kullanılan stiren, ticari iyon değiştirici reçinelerin hazırlanmasında en fazla kullanılan monomerdur. İyon değiştirici reçineler, kimyasal stabiliteyi açısından çapraz bağlı olarak üretilirler ve DVB, en sık kullanılan çapraz bağlama ajanlarından. Ayrıca yapıda darbelere karşı dayanımı artıran ve elastikiyet kazandıran EHA kullanılmıştır.

Çalışmada kullanılan polimerler %35'lik H_2O_2 çözeltisinden su fazının hacimce %8 ile %16'sı arasında değişen oranlarda ilave edilerek hazırlanmıştır. H_2O_2 içeren polimerler silindirik olarak üretilmiş ve disk şeklinde kesilerek sürekli sistemde SO_2 adsorpsiyonu için kullanılmışlardır. Adsorpsiyon ve sülfonasyon eş zamanlı olarak bu polimer reaktörlerde gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon ve sülfonasyon eş zamanlı olarak kompakt bir sistem içerisinde gerçekleştiği için iki prosesi de etkileyen parametreler birlikte optimize edilmişlerdir. Adsorpsiyon kapasitesini artırmak için polimerin su fazında bulunan H_2O_2 içeriği, polimerin boşluk hacmi, SO_2 başlangıç konsantrasyonu, gaz akış hızı ve sıcaklık parametreleri incelenmiştir. Sürekli sistemde elde edilen gaz adsorpsiyon verilerinin matematiksel olarak modellenmesi yapılmıştır.

Emülsiyonun su fazına %16'dan fazla H₂O₂ eklenmesi durumunda, dayanımı çok düşük malzemelerin üretildiği görülmüş ve çalışmada kullanılması planlanan disk geometride polimerler elde edilememiştir. H₂O₂ içeriğinin artışına bağlı olarak polimerlerin SO₂ adsorpsiyon kapasitelerinde belirgin bir artış görülmüştür. H₂O₂'in SO₂ ile reaksiyon vererek oluşturduğu asitliğin, konsantrasyon %16 olduğunda aşırı yükselerek proses üzerinde engelleyici etkisi gözlenmiştir. Bu sebeple denemelere en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin elde edildiği %15 H₂O₂ içeriğiyle devam edilmiştir.

Adsorpsiyon süresince sıcaklık arttıkça SO₂ moleküllerinin kinetik enerjilerindeki artış sebebiyle adsorplanan SO₂ miktarının arttığı görülmüştür. H₂O₂, 60°C üzerindeki sıcaklıklarda bozunduğu için 50°C'nin üzerinde adsorpsiyon denemeleri yapılamamıştır. Adsorpsiyon çalışmaları 293 K ile 323 K arasındaki sıcaklıklarda yürütülmüştür. En yüksek SO₂ giderimi 323 K sıcaklıkta sağlanmıştır. Her bir sıcaklık için reaksiyon hız sabitleri bulunmuş ve E_a=0,90 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Çalışmada aktivasyon enerjisinin sıfıra yakın oluşu, SO₂ ile H₂O₂ arasında reaksiyonun çok hızlı ilerlemesi ve aktifleşmemiş kimyasal adsorpsiyonun oluşması şeklinde değerlendirilmiştir. Farklı sıcaklıklarda polimer üzerinden geçen gaz hacmi değerleri grafiğe geçirilerek termodinamik sabitler bulunmuştur. ΔH° değeri 52,65 kJ/mol olarak hesaplanmış ve adsorpsiyonun endotermik olduğu görülmüştür. ΔG° değerleri sıcaklık artışıyla azalma göstermiş ve negatif olarak belirlenmiştir. Bu durum adsorpsiyon olayının kendiliğinden geliştiğini göstererek prosesin kullanılabilirliği açısından önem taşımaktadır. ΔS° değerinin pozitif çıkması ise SO₂'in adsorbente olan ilgisini ve yükselen sıcaklıkla katı-gaz arayüzeyinde düzensizliğin arttığını göstermiştir.

Başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisini incelemek için 500 ppm, 3000 ppm ve 5000 ppm SO₂ içeren gazlarla çalışılmıştır. Konsantrasyon artışına bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinde gözlenen artış, başlangıç konsantrasyonunun gazın adsorbent üzerine kütle transferinde arayüzey ve porlar boyunca önemli bir sürücü güç etkisi oluşturmasından ve adsorpsiyon hızını artırmasından kaynaklanmaktadır. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi, 5000 ppm SO₂ başlangıç konsantrasyonunda %15 H₂O₂ içeren polimer diskleri kullanarak 97,02 mg/g olarak bulunmuştur.

Polimer boşluk hacminin adsorpsiyon üzerine etkisini incelemek için %80, %85,%90 ve %95 su fazı içeren polimerler sentezlenmiştir. Hazırlanan polimerler su fazı hacminin %15'i kadar H₂O₂ içermektedir. 5000 ppm SO₂ gazı konsantrasyonu ile yapılan denemelerde artan boşluk hacmi ile adsorpsiyonunun olumlu geliştiği gözlenmiştir. Polimerin su fazı bileşiminin artması anlamına gelen boşluk hacmi artışıyla, polimerin içerisinde hacimce daha fazla H₂O₂ bulunduğundan adsorpsiyonun artması beklenen bir sonuç olmuştur. Ancak %95 boşluk hacimli polimerde atılım noktasına daha hızlı ulaşılmıştır. En yüksek H₂O₂ içeriğine sahip bu polimerde adsorpsiyon kapasitesindeki düşüşün sebebi büyük boşluk hacmine bağlı olarak bu polimerin diğer polimerlerden daha fazla su kaybetmesiyle açıklanmıştır. %90 boşluklu polimer, proses performans verimliliği açısından en iyi özelliği göstermiş ve yüksek SO₂ adsorplaması nedeniyle optimum olarak belirlenmiştir.

Akış hızının adsorpsiyon üzerine etkisini incelemek için 500, 3000 ve 5000 ppm SO₂ konsantrasyonlarında %15 H₂O₂ içeren, %90 boşluklu polimer disklerle çalışılmıştır. 230, 350 ve 500 mL/dak akış hızları için yapılan denemeler 323 K sıcaklıkta yürütülmüştür. Akış hızı arttıkça denemelerin yapıldığı tüm konsantrasyonlarda atılım noktasına daha kısa sürede ulaşılmıştır. Yüksek akış hızlarında, gazın kolonda kalış zamanının azalması ve gaz moleküllerinin polimer boşluklarına difüzyonu için yeterli temas süresinin oluşmaması nedeniyle adsorpsiyon kapasitelerinde azalma olmuştur. Çalışma aralığındaki en düşük gaz akış hızı 230 mL/dak ile denemeler yürütülmüştür.

Adsorpsiyon kolonlarının performansının ölçülmesi amacıyla deneysel veriler, Thomas ve Yoon-Nelson sürekli adsorpsiyon modelleriyle karşılaştırılmıştır. Deneysel verilerin kullanılan adsorpsiyon modelleriyle büyük bir uyum içinde olması yapılan adsorpsiyon çalışmalarının gerçek çalışma şartlarına uygulanabileceğini göstermiştir.

SO₂ adsorpsiyonu sonrasında sülfonlanarak fiziksel ve kimyasal modifikasyona uğrayan polimerin sülfonasyon derecesi çeşitli analiz metodları ile incelenerek klasik sülfonlama tekniklerinden elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Yüzeyi modifiye edilecek olan polimerler, değiştirici ortamlar olarak kullanılmak istendiğinden şişmeye karşı en yüksek mukavemeti gösterebilmeleri için çapraz bağlanma dereceleri yüksek tutulmalıdır. Çalışmada kullanılan polimerler %8,4 çapraz bağlanma dercesine sahiptirler. Daha düşük derecede çapraz bağlı polimerlerde yapıda bulunan EHA monomerinin oluşturduğu elastikiyet ve su fazında bulunan H₂O₂ disk geometride çalışmayı engellemiştir.

H₂O₂-polimer diskler SO₂ adsorpsiyonunda kullanılırken eş zamanlı olarak sülfonlanmışlardır. Bu polimerler 100°C'de vakumlu etüvde ısıtılarak sülfonasyon reaksiyonunun gelişmesi sağlanmıştır. %15 H₂O₂ içeren %90 boşluklu polimerde, 5000 ppm SO₂ konsantrasyonunda, 323 K sıcaklıkta ve 230 mL/dak gaz akış hızında en yüksek adsorpsiyon verimi ve buna bağlı olarak en yüksek dereceli polimer sülfonasyonu elde edilmiştir. Katyon değiştirici reçine olarak modifiye edilen bu polimerde sülfonasyon derecesi %43,58 ve en yüksek iyon değiştirme kapasitesi 2,3411 meq H⁺/g kuru reçine olarak bulunmuştur.

Katyon değiştirici reçine ile sulu çözeltilerden Pb⁺² giderimi kesikli olarak çalışılmış ve sonuçlar adsorpsiyon izotermlerine göre modellenmiştir. En yüksek Pb⁺² adsorplama kapasitesi 0,3575 meq Pb⁺²/g reçine olarak bulunmuştur.

Polimerlerde çeşitli malzeme analizleri yapılarak sülfonasyonun yapıya fiziksel ve kimyasal etkileri belirlenmiştir. Polimerlerin sülfonlanması sonucunda yapıda oluşan sülfonik asit bağları FTIR analizleriyle tanımlanmıştır. Sülfonasyonun polimerlerin termal kararlılığı üzerindeki etkisini incelemek için TGA ve DSC analizleri yapılmıştır. Uygulanan ısılı işlemler, sülfonasyon ile polimerlerin termal dayanımının arttığını ancak yüksek derecede sülfonlanmış polimerlerin daha kararsız olduğunu göstermiştir. Yüzey alanı, toplam por hacmi ve por boyutunun adsorpsiyona etkisini incelemek için polimerlerde BET yüzel alanı ve por boyut analizi yapılmıştır. Sülfonlandıktan sonra polimerlerin yüzey alanlarında, toplam por hacimlerinde ve por boyutlarında sülfonasyon derecesindeki artış ile doğru orantılı olan yükselmeler gözlenmiştir.

H₂O₂ içeren polimerler üretilerek çalışmada öngörülen SO₂ gazının uzaklaştırılması ve aynı zamanda polimerin sülfonasyonu gerçekleştirilmiştir. Kirletici bir gaz olan SO₂ adsorpsiyonunda kullanılan polimerlerin yüzey modifikasyonu ile alternatif bir sülfonlama tekniği ve katyon değiştirici reçine üretimi sağlanmıştır. Kullanılan adsorbent atık oluşturmamış ve farklı alanlarda tekrar kullanılabilir bir malzeme haline gelmiştir.

5.2. Gelecek Çalışmalar İçin Öneriler

Açık hücreli yapısı, yüksek porozitesi, düşük yoğunluğu ile poliHIPE köpüklerin, HIPE'nin hazırlanması süresince etkin proses parametreleri değiştirilerek istenen morfolojide üretilebilme esnekliğine sahip olmaları, akışkan HIPE'nin istenen geometrilerdeki modüllere aktararak polimerleştirilebilmesi ve karışmayan fazlar kullanılarak değişik kimyasal bileşimlerde hazırlanabilme esnekliği ile genelde mühendislik uygulamaları açısından özelde arıtım prosesleri için, potansiyel bir hammadde olduğu dikkate alınarak;

Spesifik iyonlar için seçiciliğe sahip iyon değiştirici ortamlar olarak yüzey modifikasyonu geliştirilebilir.

Metal tozları gibi farklı destek malzemeleri kullanılarak da üretilebilir ve bu kompozit yapılar manyetik çöktürme uygulamalarında veya elektrokimyasal çalışmalarda elektrot olarak kullanılabilir.

Köpüğün yüzey özelliklerini ve morfolojisini etkileyecek değişik monomer bileşimleri kullanılabilir.

Liofilik polimer köpük, yağ filtresi olarak kullanılabilir.

SO₂ gazı yanında diğer emisyonlardan 6zellikle NO_x'lerin bulunduğu gaz karışımları kullanarak çıkacak sonuçlara g6re sistem geliştirilebilir.

UV ışınının ve ozonun oksidant olarak kullanımı ile SO₂'nin SO₃'e d6nüşebildiği bilgisinden yararlanılarak H₂O₂ yükseltgeycisi yerine UV ışın ve ozon kullanılarak oluşturulacak sistemde SO₂ giderimi ve sülfonlanma verimi araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- Abrams, I.M., 1973. Countercurrent Ion Exchange with Fixed Beds. *Industrial Water Engineering*, 18.
- Ahmed, M., Malik M.A, Pervez S., Raffiq M., 2004. Effect of porosity on sulfonation of macroporous styrene-divinylbenzene beads. *European Polymer Journal*, 40 (8),1609-1613.
- Akay, G., Bhungara Z., Wakeman R.J., 1995. Self-supported porous channel filtration modules: preparation, properties and performance. *Chemical Engineering Research and Design*, 73, 782-797.
- Akay, G., 1998. Flow-induced phase inversion in the intensive processing of concentrated emulsions. *Chemical Eng. Sci.*, 53, 203-223.
- Aksu, Z. and Gönen F., 2004. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: Prediction of breakthrough curves. *Process Biochemistry*, 39, 599-613.
- Allcock, H.R. and Lampe F.W., 1990. *Contemporary Polymer Chemistry*. Prentice-Hall Inc. Englewood Cliffs, New Jersey, USA.
- Arshady, R. and George M.H., 1993. Suspension, dispersion, and interfacial polycondensation: a methodological survey. *Polymer Engineering and Science*, 33 (14), 865-876.
- Balcı, B., 2007. Atıksulardan tekstil boyar maddelerinin sürekli ve kesikli sistemlerde ağaç kabuğu (*Eucalyptus camaldulensis*) kullanılarak adsorpsiyon ile giderilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniv. Fen Bilimleri Ens. Çevre Müh. Anabilim Dalı, Adana.
- Barby, D. and Haq Z., 1985. Low density porous cross linked polymeric materials and their preparation and use as carriers for included liquids. U.S. Patent 4522953.
- Barlık, N., 2006. PHP Köpüklerinin Su ve Atıksu Arıtımındaki Kullanım Potansiyeli. Doktora Tezi, Atatürk Üniv. Fen Bilimleri Ens. Çevre Müh. Anabilim Dalı, Erzurum.
- Başlıbüyük, M. and Forster C.F., 2003. An examination of adsorption characteristics of basic dye on to live activated sludge system. *Process Biochem.*, 38, 1311-1316.
- Bayhan, Y.K., 1996. Çapraz Akış Mikrofiltrasyon Sistemi Kullanılarak *S. cerevisiae* ile Endüstriyel Atıksulardan Ağır Metal Giderimi. Doktora Tezi, Atatürk Üniv. Fen Bilimleri Ens. Çevre Müh. Anabilim Dalı, Erzurum.
- Baykut, S. ve Biran M., 1986. *Yüzey Aktif Maddeler ve Fizikokimyası*. İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- Baysal, B., 1994. *Polimer Kimyası*. ODTÜ Yayınları 2. Baskı, Ankara.
- Becher, P., 1966. *Emulsions: Theory and Practice*. Reinhold 2nd ed., New York, USA.
- Benfield, L.D., Judkins J.F. and Weand B.L., 1982. *Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment*. Prentice Hall Inc. Englewood Cliffs, New Jersey, USA.
- Beşergil, B., 2003. *Polimer Kimyası*. Gazi Kitabevi, Ankara.
- Bhungara, Z., 1995. PHP foam materials as filtration media. *Filtration and Separation*, 32, 245-251.
- Billmeyer, F.W., 1962. *Textbook of Polymer Science*. Interscience Publishers, New York, USA.
- Bohart, G.S. and Adams E.Q., 1920. Some aspects of the behavior of charcoal with respects to chlorine. *J. Am. Chem. Soc.*, 42, 523-529.

- Busby, W., Cameron N.R. and Jahoda C.A.B., 2002. Tissue engineering matrixes by emulsion templating. *Polymer International*, 51, 871-881.
- Cameron, N.R., 2005. High internal phase emulsion templating as a route well-defined porous polymers. *Polymer*, 46, 1439-1449.
- Chu, H.C. and Chen K.M., 2002. Reuse of activated sludge biomass: I. removal of basic dyes on biomass. *Process Biochemistry*, 37 (10), 1129-1134.
- Clayton, W., 1943. *The Theory of Emulsions and Their Technical Treatment*. The Blakiston Co. 4th ed., New York, USA.
- Clegg, S.M. and Abbatt J.P.D., 2001. Oxidation of SO₂ by H₂O₂ on ice surfaces at 228 K: a sink for SO₂ in ice clouds. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 1 (1), 77-92.
- Colle, S., Vanderschuren J., Thomas D., 2004. Pilot-scale validation of the kinetics of SO₂ absorption into sulphuric acid solutions containing hydrogen peroxide. *Chemical Engineering and Processing*, 43, 1397-1402.
- Conder, J.R. and Young C.L., 1979. *Physicochemical Measurement by Gas Chromatography*. John Wiley and Sons, 632 p, New York, USA.
- Coutinho, F.M.B., Souza R.R., Gomes A.S., 2004. Synthesis, characterization and evaluation of sulfonic resins as catalysts. *European Polymer Journal*, 40, 1525-1532.
- Coutinho, F.M.B., Rezende S.M., Soares B.G., 2006. Characterization of sulfonated poly(styrene-divinylbenzene) and poly(divinylbenzene) and its application as catalysts in esterification reaction. *Journal of Applied Polymer Science*, 102, 3616-3627.
- Dakiky, M., Khamis M., Manassra A., Mer'eb M., 2002. Selective adsorption of chromium in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. *Advances in Environ. Res.*, 6, 533-540.
- Davini, P., 2001. SO₂ and NO_x adsorption properties of activated carbons obtained from a pitch containing iron derivatives. *Carbon*, 39, 2173-2179.
- De Silva, F.J., 1999. *Essentials of Ion Exchange*. 25th Annual WQA Conference, March 17.
- Derbyshire, F., Jagtoyen M., Andrews R., Rao A., Martin Gullón I., Grulke E.A., 2001. Carbon materials in environmental applications. *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 27, Ed: L.R. Radovic. Marcel Dekker, New York, 1-66.
- Desforges, A., Arpontet M., Deleuze H., Mondain-Monval O., 2002. Synthesis and functionalisation of polyHIPE beads. *Reactive and Functional Polimers*, 53, 183-192.
- Dizge, N., Keskinler B., Tanriseven A., 2009. Biodiesel production from canola oil by using lipase immobilized onto hydrophobic microporous styrene-divinylbenzene copolymer. *Biochemical Engineering Journal*, 44, 220-225.
- Eckenfelder, W.W., 1989. *Industrial Water Pollution Control*. McGraw-Hill Inc., New York, USA.
- Edwards, C.J., Hitchen D.A., Sharples M., 1986. Porous carbon structures and methods for their preparation. *European Patent 0 223 574*.
- Edwards, C.J., Gregory D.P., Sharples M., 1987. Low density porous elastic crosslinked polymeric materials and their preparation. *European Patent 0 239 360*.
- Erbil, H.Y., 2000. *Vinyl Acetate Emulsion Polymerization and Copolymerization with Acrylic Monomers*. CRC Press Inc., USA.

- Ergenekon, P., Gurbulak E., Keskinler B., 2011. A novel method for sulfonation of microporous polystyrene divinyl benzenecopolymer using gaseous SO₂ in the waste air streams. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 50, 16-21.
- Flory, P.J., 1953. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca, USA.
- Ghosh, P., 2009. *Colloid and Interface Science*. Rajkamal Electric Press, New Delhi.
- Gomes, C.P., Almeida M.F., Loureiro J.M., 2001. Gold recovery with ion exchange used resins. *Separation and Purification Technology*, 24, 35-57.
- Griffin, W.C., 1949. Classification of surface-active agents by "HLB". *Journal of the Society Cosmetic Chemists*, 1, 311-326.
- Haq, Z., 1985. Porous crosslinked absorbent polymeric materials. U.S. Patent 4536521.
- Hart, H., Crane L.E., Hart J.H., 1999. *Organic Chemistry*. Houghton Mifflin Company, 573 p, USA.
- Ho, Y.S. and McKay G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34, 451-465.
- IUPAC, 1972. *Manual on Colloid and Surface Chemistry*. Butterworth, New York.
- IUPAC, 1996. Glossary of basic terms in polymer science (IUPAC Recommendations 1996). *Pure and Applied Chemistry*, 68, 2287-2311.
- Izquierdo, M.T. and Rubio B., 2007. Carbon-enriched coal fly ash as a precursor of activated carbons for SO₂ removal. *Journal of Hazardous Materials*, 155, 199-205.
- Jüngten, H., Kühl H., 1989. Mechanisms and physical properties of carbon catalysts for flue gas cleaning. *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 22, Ed: P.A. Thrower. Marcel Dekker, New York, 145-195.
- Karatepe, N., 1996. Değişik Sorbentler Yardımıyla Baca Gazlarından Kükürt Dioksinin Giderilmesi. Doktora Tezi, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Müh. Anabilim Dalı, İstanbul.
- Katsanos, N.A., Thede R. and Roubani-Kalantzopoulou F., 1998. Diffusion, adsorption and catalytic studies by gas chromatography. *J. Chromatogr. A*, 795 (2), 133-184.
- Katsanos, N.A., Rakintzis N., Roubani-Kalantzopoulou F., Arvanitopoulou E. and Kalantzopoulos A., 1999. Measurement of adsorption energies on heterogeneous surfaces by inverse gas chromatography. *J. Chromatogr. A*, 845 (1-2), 103-111.
- Keskinkan, O., Göksu M.Z.L., Yüceer A., Başbüyük M. and Forster C.F., 2003. Heavy metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant (*Myriophyllum spicatum*). *Process Biochem.*, 39 (2), 179-183.
- Keskinler, B., Çakıcı A. ve Yıldız E., 1994. Çevre Mühendisliğinde Temel İşlemler ve Prosesler. Atatürk Üniv. Mühendislik Fakültesi Çevre Müh. Böl. Ders Notları No:35, 356 s, Erzurum.
- Kučera, F. and Jančář J., 1998. Homogeneous and heterogeneous sulfonation of polymers: a review. *Polymer Engineering and Science*, 38, 783-792.
- Kučera, F., 2001. Homogeneous and Heterogeneous Sulfonation of Polystyrene. PhD Thesis, Brno University of Technology, Brno, Czech Republic.
- Kunin, R. and McGarvey F.X., 1956. *Ion Exchange Technology*. Academic Press Inc., 95 p, New York, USA.
- Levine, I.N., 1995. *Physical Chemistry*. McGraw-Hill 4th Ed., 901 p, Newyork, USA.

- Liu, F., Meng X., Zhang Y., Ren L., Nawaz F. and Xiao F.S., 2010. Efficient and stable solid acid catalysts synthesized from sulfonation of swelling mesoporous polydivinylbenzenes. *Journal of Catalysis*, 271 (1), 52-58.
- Ma, J., Liu Z., Liu S., Zhu Z., 2003. A regenerable Fe/AC desulfurizer for SO₂ adsorption at low temperatures. *Applied Catalysis B: Environmental*, 45, 301-309.
- Marcu, I.C. and Sandulescu I., 2004. Study of sulfur dioxide adsorption on Y zeolite. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 69 (7), 563-569.
- McKay, G., Porter J.F., Prasad G.R., 1999. The removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low-cost materials. *Water Air and Soil Pollution*, 114, 423-438.
- McKetta, J.J., 1992. *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*. Vol: 18, Marcel Dekker, New York, USA.
- Melero, J.A., Van Grieken R., Morales G., 2006. Advances in the synthesis and catalytic applications of organosulfonic functionalized mesostructured materials. *Chemical Reviews*, 106, 3790-3812.
- Mercier, A., Deleuze H., Mondain-Monval O., 2000. Preparation and functionalization of (vinyl) polystyrene polyHIPE®, short routes to binding functional groups through a dimethylene spacer. *Reactive and Functional Polymers*, 46, 67-79.
- Mercier, A., Kuroki S., Ando I., Deleuze H., Mondain-Monval O., 2001. Structural and dynamic study of chemically modified polyHIPE by solid-state ¹³C NMR spectroscopy. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 39, 956-963.
- Nollet, H., Roels M., Lutgen Y., Ash P., Van Der Meeren P., Verstraete W., 2003. Removal of PCBs from wastewater using fly ash. *Chemosphere*, 53, 655-665.
- Pinto, B.P., Santa Maria L.C., Sena M.E., 2007. Sulfonated poly(Ether imide): A versatile route to pre pore functionalized polymers by homogenous sulfonation. *Materials Letters*, 61, 2540-2543.
- Pişkin, E., 1987. *Polimer Teknolojisine Giriş*. İnkilap Kitabevi, İstanbul.
- Raymundo-Piñero, E., Cazorla-Amorós D., Salinas-Martinez de Lecea C., Linares-Solano A., 2000. Factors controlling the SO₂ removal by porous carbons: relevance of the SO₂ oxidation step. *Carbon*, 38, 335-344.
- Saçak, M., 2002. *Polimer Kimyası*. Gazi Kitabevi, Ankara, Türkiye.
- Sağ, Y., 1993. *Atıksulardaki Ağır Metal İyonlarının Giderilmesi ve Geri Kazanılması İçin En Uygun Biyosorbent Türünün Seçilmesi ve Değişik Reaktör Sistemlerinin Matematiksel İncelenmesi*. Doktora Tezi, Hacettepe Üniv. Fen Bil. Ens. Kimya Müh. Anabilim Dalı, Ankara.
- Sakadevan, K. and Bavor H.J., 1998. Phosphate adsorption characteristics of soils, slags and zeolite to be used as substrates in constructed wetland systems. *Water Research*, 32, 393-399.
- Sarikaya, Y., 1997. *Fizikokimya*. Gazi Büro Kitapevi 2. Baskı, Ankara.
- Saunders, K.J., 1973. *Organic Polymer Chemistry*. Chapman and Hall, London, England.
- Sawyer, C.N., McCarty P.L., 1978. *Chemistry for Environmental Engineering*. McGraw Hill Inc., 519 p, Singapore.
- Schulman, J.H. and Cockbain E.G., 1940. Phase inversion and stability of water in oil emulsions. *Trans. Faraday Soc.*, 36, 651-661.

- Sergienko, A.Y., Tai H., Narkis M., Silverstein M.S., 2002. Polymerized high internal-phase emulsions: properties and interaction with water. *Journal of Applied Polymer Science*, 84, 2018-2027.
- Shahi, V.K., Thampy S.K., Rangarajan R., 2000. Preparation and electrochemical characterization of sulfonated interpolymer of polyethylene and styrene divinyl benzene copolymer membranes. *Reactive and Functional Polymers*, 46 (1), 39-47.
- Shiue, A., Den W., Kang Y.H., Hu S.C., Jou G., Lin C.H., Hu V., Lin S.I., 2011. Validation and application of adsorption breakthrough models for the chemical filters used in the make-up air unit (MAU) of cleanroom. *Building and Environment*, 46, 468-477.
- Smith, J.M., 1981. *Chemical Engineering Kinetics*. McGraw-Hill 3rd ed., New York, USA.
- Svoboda, K., Lin W., Hannes J., Korbee R., Den C.V., 1994. Low-temperature flue gas desulfurization by alumina-CaO regenerable sorbents. *Fuel* 73 (7), 1144-1150.
- Szlag, D.C., Wolf N.J., 1999. Recent advances in ion exchange materials and processes for pollution prevention. *Clean Products and Processes*, 1, 117-131.
- Şenvar, C., 1986. *Kimyasal Kinetik ve Makromoleküller*. Marmara Üniversitesi Atatürk Eğitim Fakültesi Yayını 435/1, İstanbul, Türkiye.
- Tadros, T.F., 2005. *Applied Surfactants: Principles and Applications*. Wiley VCH Verlag GmbH and Co., 639 p, Weinheim.
- Tai, H.W., Sergienko A., Silverstein M.S., 2001. High internal phase emulsion foams: copolymers and interpenetrating polymer networks. *Polymer Engineering and Science*, 41 (9), 1540-1552.
- Tchobanogous, G., Burton F.L., 1991. *Wastewater Engineering*. McGraw-Hill Inc., New York, USA.
- Thomas H.C., 1948. Chromatography: a problem in kinetics. *Ann. NY Acad. Sci.*, 49, 161-168.
- Thomas, D., Colle S., Vanderschuren J., 2003. Kinetics of SO₂ absorption into fairly concentrated sulphuric acid solutions containing hydrogen peroxide. *Chemical Engineering and Processing*, 42, 487- 494.
- Tongwen, X., Weihua Y., 2001. Fundamental studies of a new series of anion exchange membranes: membrane preparation and characterization. *Journal of Membrane Science*, 190, 159-166
- Toro, C.A., Rodrigo R., Cuellar J., 2008. Sulfonation of macroporous poly(styrene-co-divinylbenzene) beads: effect of the proportion of isomers on their cation exchange capacity. *Reactive and Functional Polymers*, 68 (9), 1325-1336.
- Tranter, T.J., Herbst R.S., Todd T.A., Olson A.L., Eldredge H.B., 2003. Application of a second order kinetic model for the preliminary design of an adsorption bed system using ammonium molybdophosphate-polyacrylonitrile for the removal of ¹³⁷Cs from acidic nuclear waste solutions. *Advances in Environmental Research*, 7, 913-923.
- Tsai, W.T., Chang C.Y., Ho C.Y., Chen L.Y., 1999. Adsorption properties and breakthrough model of 1,1-Dichloro-1-Fluoroethane on activated carbons. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 69, p 53-66.
- UNEP, 1994. *GEMS/AIR Methodology Reviews "Quality Assurance in Urban Air Quality Monitoring"*. Vol.1, WHO/EOS/94.1, UNEP/GEMS/94.A.2.

- Vannice, M. A., 2005. Kinetics of Catalytic Reactions. Springer, New York, USA.
- Volesky, B. and Prasetyo I., 1994. Cadmium removal in a biosorption column. *Biotechnol. Bioeng.*, 43, 1010-1015.
- Volesky, B., 2000. Biosorption of Heavy Metals. CRC Press Inc., 396 p, Florida, USA.
- Vyas, P.V., Shah B.G., Trivedi G.S., Ray P., Adhikary S.K., Rangarajan R., 2000. Studies on heterogeneous cation exchange membrane. *Reactive and Functional Polymers*, 44, 101-110
- Vyas, P.V., Shah B.G., Trivedi G.S., Ray P., Adhikary S.K., Rangarajan R., 2001. Characterization of heterogeneous anion exchange membrane. *Journal of Membrane Science*, 187, 39-46
- Wakeman, R.J., Bhungara Z.G., Akay G., 1998. Ion exchange modules formed from polyhipe foam precursors. *Chemical Engineering Journal*, 70, 133-141.
- Wang, N. and Teng, B., 2009. Modeling of SO₂ removal in fabric filter. *Fuel Processing Technology*, 90, 636-642.
- Webb, P.A. and Orr C., 1997. Analytical Methods in Fine Particle Technology. Micromeritics Ins. Corp., USA.
- Weber, J.R., 1972. Physicochemical Processes for Water Quality Control. Wiley-Interscience, 640 p, USA.
- Wellman, V.E. and Tartar H.V., 1930. A study of Factors Controlling Type of Water-Oil Emulsions. *J. Phys. Chem.*, 34, 379-409.
- Xu, H. and Hu X., 1999. Preparation of Anion Exchangers by Reductive Amination of Acetylated Crosslinked Polystyrene. *Reactive and Functional Polymers*, 8, 235-242.
- Yoon, Y.H. and Nelson J.H., 1984. Application of gas adsorption kinetics I. A theoretical model for respirator cartridge service life. *AIHA J*, 45(8), 509-516.
- Zagorodni, A.A., Kotova D.L and Selemenev V.F., 2002. Infrared spectroscopy of ion exchange resins: chemical deterioration of the resins. *Reactive and Functional Polymers*, 53, 157-171.
- Zhao, D. and Sengupta A.K., 1998. Ultimate removal of phosphate from wastewater using a new class of polymeric ion exchangers. *Water Research*, 32, 1613-1625.

ÖZGEÇMİŞ

Erzurum'da 1978 yılında doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Erzurum'da tamamladı. 1997 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nden 2001 yılında mezun oldu. Ekim 2001 tarihinde Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı ve 2004 yılında "Bakır ve Kurşun İyonlarının *Cladonia rangiformis* Hoffm. ile Biyosorpsiyonu" isimli çalışma ile yüksek lisans öğrenimini tamamladı. Eylül 2004 tarihinde Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Doktora öğrenimine başladı. Ocak 2003 tarihinde Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladığı görevine halen devam etmektedir.