



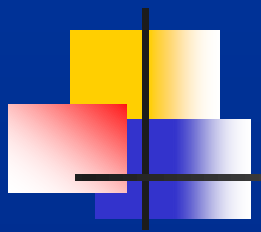
Süperkritik Akışkanların Çevre Uygulamaları

1. Giriş



Kil Nedir ?

Tanecik büyüklüğü $2\mu\text{m}$ 'den küçük olanların çoğunlukta olduğu pişirildiğinde sert kalan hidrate alüminyum silikatların oluşturduğu karışım



Kil



Tetrahedral birim

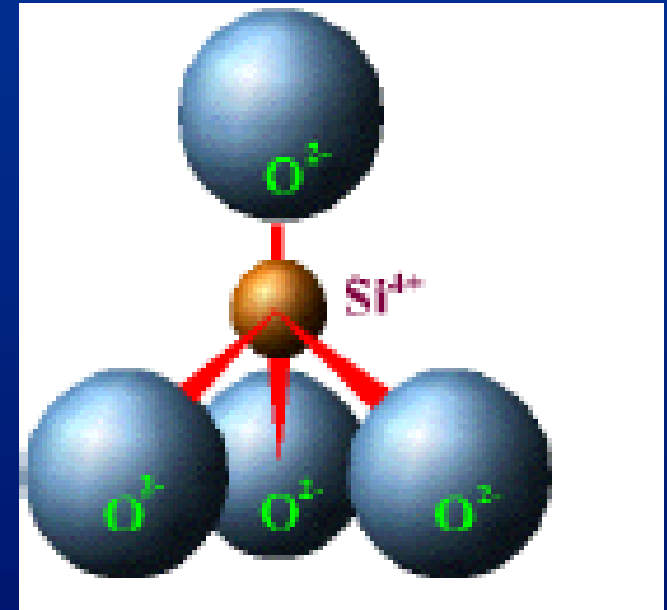
Oktahedral birim

Tetrahedral birim

Goemetrik şekli düzgün dört yüzlü

Merkezde silisyum atomu

Köşelerde merkezden eşit uzaklıkta oksijen ya da hidroksil iyonları

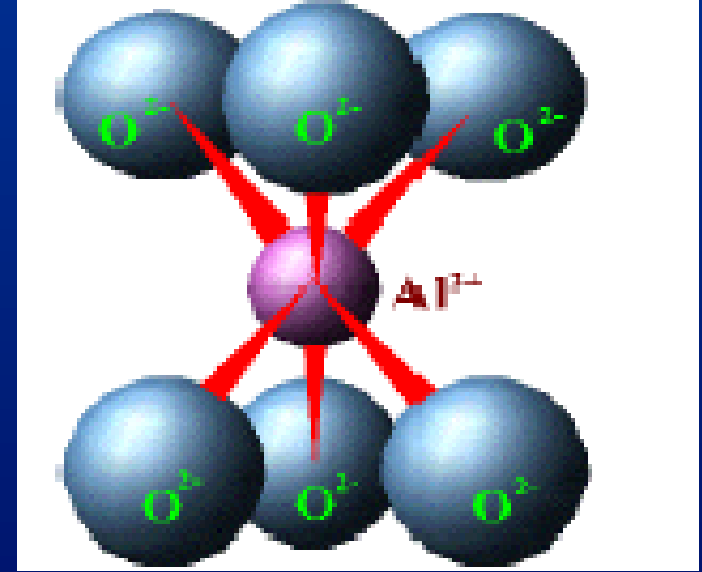


Oktahedral birim

Geometrik şekli düzgün sekiz yüzlü

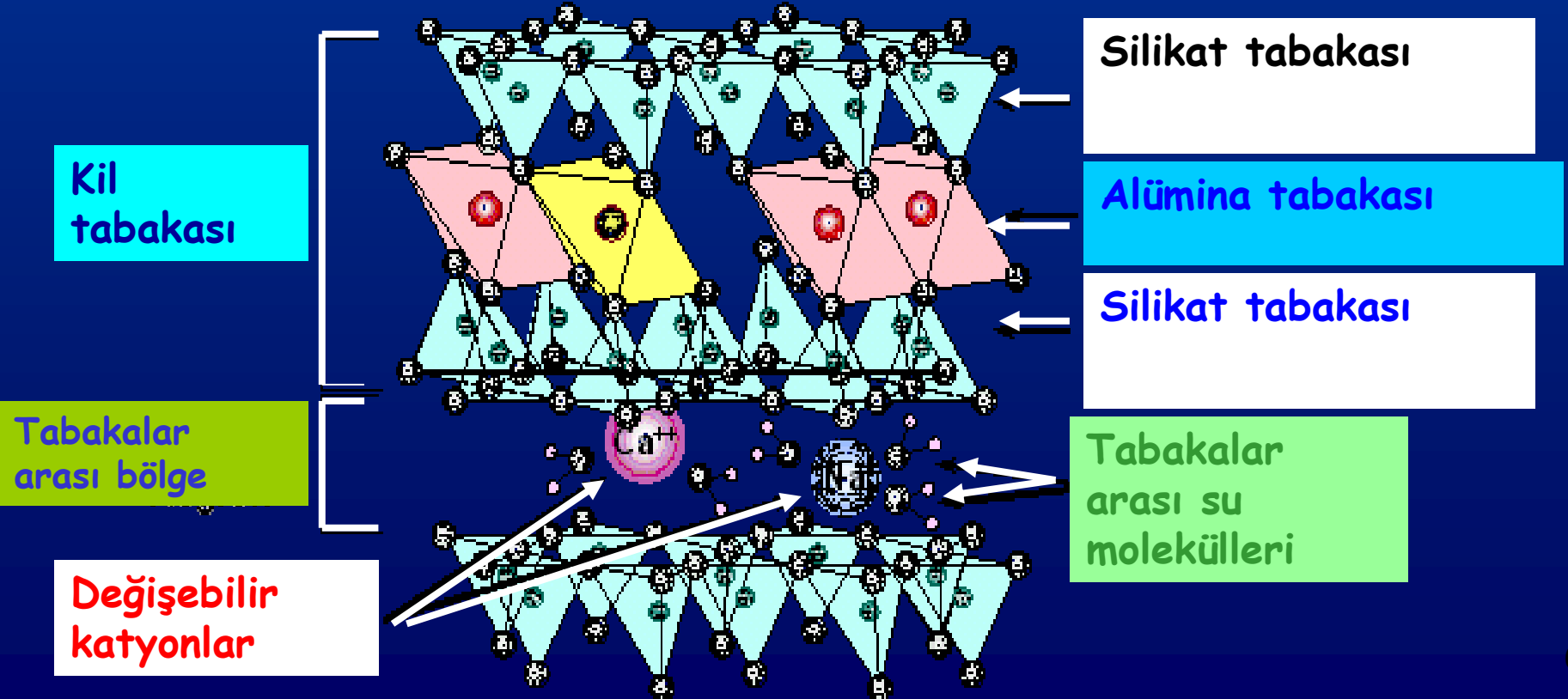
Merkezde alüminyum iyonları

Köşelerde oksijen ya da hidroksil iyonları



Montmorillonit nedir?

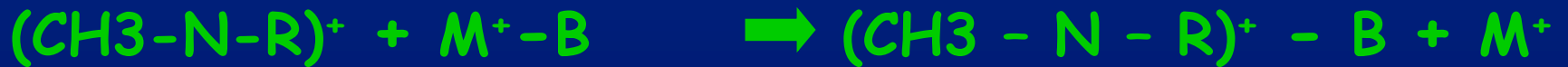
İki Si tetrahedralin arasına Al oktahedraillerinin girmesiyle oluşan üç tabakalı mineral





Bentonit ve Organobentonit Nedir ?

Büyük ölçüde **montmorillonit** ve montmorillonitten izomorfik iyon değişimi ile türemiş olan killere **bentonit** denir



Amonyum katyonu

Bentonit

Organobentonit

M^+ : Değişebilir inorganik iyonlar

R : Alkil Grubu

Organobentonit türleri

ORGANO Bentonitler

Organofilik (uzun zincirli)

Oktadesiltrimetilmonyum-bentonit
(ODTMA-B)

Hekzadesiltrimetilamonyum bentonit
(HDTMA-B)

Adsorptif (kısa zincirli)

Trimetilamonyum bentonit
(TMA-B)

Benziltriethylamonyum bentonit
(BTEA-B)

Adsorpsiyon Mekanizması

Dağılım Prosesi

Yüzey Adsorpsiyonu



Organobentonitler;

- organik asitler
 - **FENOLİK BİLEŞİKLER**
 - uçucu organik bileşikler (VOC)
 - Polikloro benzenler (PCB)
 - poliaromatik hidrokarbonlar (PAH)
- için etkin adsorblayıcılardır.



Rejenerasyon türleri

1. Termal rejenerasyon
2. Çözücü ekstraksiyonları
3. SÜPERKRİTİK AKIŞKAN TEKNOLOJİSİ

Rejenerasyon (desorpsiyon) süreçlerine alternatif olarak son on yılda süperkritik akışkan teknolojisinin uygulamaları hızla artmaktadır

Süperkritik Akışkanın Fiziksel Özellikleri

Fiziksel özellik	ρ [kg/m ³]	D_{AB} [m/s ²]	η [kg/ms]
Akışkan			
Gaz	0,6 – 2	$1 \times 10^{-4} - 4 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-9} - 3 \times 10^{-9}$
Sıvı	600 – 1600	$0,2 - 2 \times 10^{-9}$	$0,2 - 3 \times 10^{-7}$
SCF			
P=P_c, T=T_c	200 - 500	$0,7 \times 10^{-7}$	$1 \times 10^{-9} - 3 \times 10^{-9}$
P=4P_c, T=T_c	400 - 900	$0,2 \times 10^{-7}$	$3 \times 10^{-9} - 9 \times 10^{-9}$

✓Yoğunlukları ve çözünürlük güçleri sıvılara

✓Viskozite ve yayınlıkları gazlara benzer



Neden Süperkritik CO₂?

Toksik ve yanıcı
değil

Ucuz

Çevre dostu

Süperkritik CO₂

Düşük kritik sıcaklık
ve basınç

Yüksek difüzite
ve
düşük viskozite

Örnek Çalışma

2.c.Süperkritik akışkan ortamında desorpsiyon

Salgın, U., Yıldız, N., and Çalimli, A.2004
Seperation Science & Technology

Adsorplayıcı: ODTMA-Bentonit

Desorplanan : Salisilik asit

Süperkritik Akışkan : Süperkritik CO₂

Yardımcı çözücü : etanol

Paremetreler : Sıcaklık (40-80 °C), Basınç (300-500 bar), Süperkritik CO₂ akış hızı
(0.5- 2 ml/min), yardımcı çözücü oranı (hacimce, 1-20)

Bulgular: $T \uparrow$ $P \uparrow$ yardımcı çözücü oranı \uparrow Süperkritik CO₂ akış hızı \uparrow desorpsiyon verimi

$P = 500 \text{ bar}$, $t = 80^\circ\text{C}$ ve $2 \text{ ml SC-CO}_2\text{- etanol / min}$ \longrightarrow % 98 verim

2.c. Süperkritik akışkan ortamında desorpsiyon

Salgın, U., Yıldız, N., and Çalimli, A. 2002
(Env. and Solid Management and Tech.)

Adsorplayıcı: ODTMA-Bentonit

Desorplanan : fenol

Süperkritik Akışkan : Süperkritik CO₂

Yardımcı çözücü : etanol

Paremetreler : Sıcaklık (40-80 °C), Basınç (300-500 bar), Süperkritik CO₂ akış hızı
($0,83 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ CO}_2/\text{s}$ - $3,33 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ CO}_2/\text{s}$), yardımcı çözücü oranı (hacimce, 2,5-10)

Bulgular: $T \uparrow$ $P \uparrow$ yardımcı çözücü oranı \uparrow Süperkritik CO₂ akış hızı \uparrow desorpsiyon verimi \uparrow

$P = 500 \text{ bar}$, $t = 80^\circ\text{C}$ ve $3,33 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ CO}_2/\text{s}$ \rightarrow % 98 verim

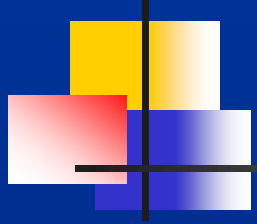
Amaç

Nitrofenollerin,

İyonik ve iyonik olmayan organik maddelerle sentezlenen
organobentonitlere adsorpsiyonu

ve

Süperkritik akışkan ortamında desorpsiyonu



3. Metaryal ve Yöntem



3. Materyal

3.a. Hammadde

Ordu Bentoniti (KDK, 65 meq/ 100 g Kil)

3.b. Amonyum tuzu

hekzadesiltrimetil amonyum bromür (HDTMA, MA:364,46))

HDTMA bentonitin katyon deęişim kapasitesinin (KDK)
%97'i oranında inorganik katyonlar ile yer
değiştirmiştir

Sentezlenen organobentonit : HDTMA-B (I. Organobentonit)



3.e. Yöntem

✓ Adsorpsiyon

✓ Süperkritik akışkan ortamında desorpsiyon

Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorplayıcı

HDTMA-B (I. Organobentonit)
PEG-B (II. Organobentonit)

Organik kirletici

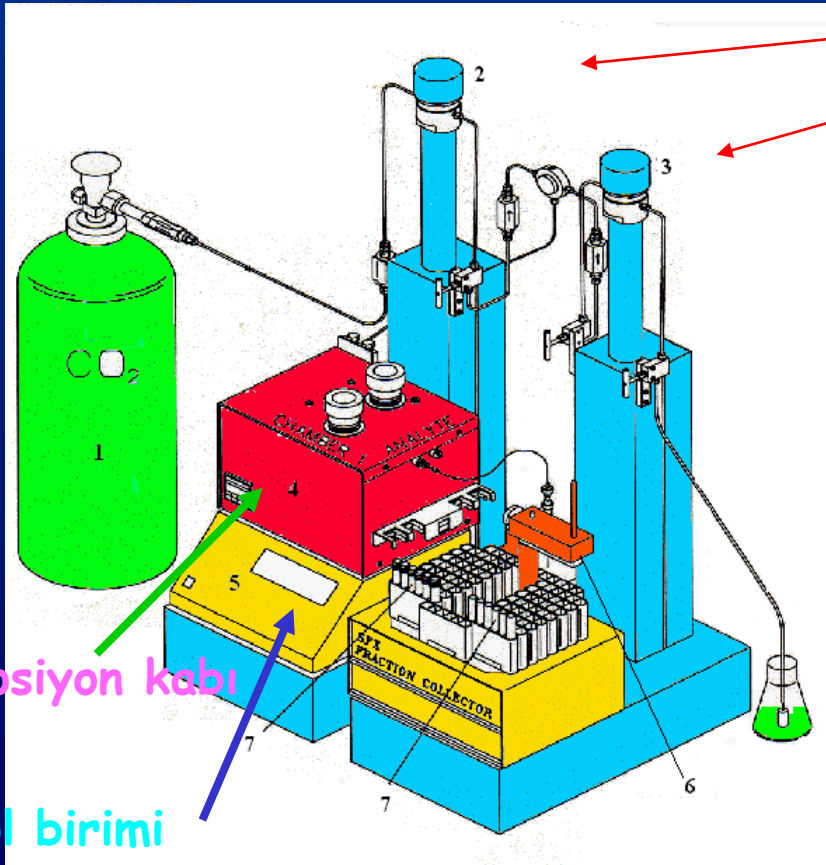
o-, m- ve p-nitrofenol
(50-1400 mg/L)



$m_{\text{organobentonit}}$: 0.2 g
 t : 30-40°C
 N : 150 rpm
 V_{solute} : 50 ml

Desorpsiyon deneyleri-deney sistemi

Laboratuvar ölçekli yarı kesikli süperkritik ekstraksiyon sistemi
(ISCO, FX220)



Şiringa pompa

Süperkritik akışkan : Süperkritik CO_2

Yardımcı çözücü : etanol

Parametre : Sıcaklık (40-100 °C)

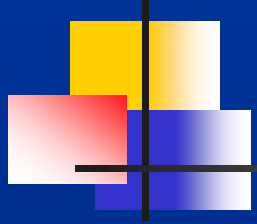
Basınç (200-400 bar)

Süperkritik akışkan hızı : 2 ml/min

Örnek miktarı : 0.35-0.4 g

Desorpsiyon kabı

Kontrol birimi



4. Bulgular

Adsorpsiyon deney bulguları

Desorpsiyon deney bulguları

Adsorpsiyon Deney Bulguları

İkili (m- ve p-nitrofenol) kirleticilerin organobentonitlere adsorpsiyonunun Langmuir ve Freudlich izoterm sabitleri

Adsorplanan	Adsorplayıcı	Sıcaklık (°C)	Langmuir izoterm sabitleri			Freudlich izoterm sabitleri		
			C_m^s	a	r^2	K	n	r^2
m- ve p-nitrofenol ikili karışımındaki m-nitrofenol	HDTMA-B	30	26,83	98,98	0,992	0,71	0,63	0,96
		35	29,90	54,07	0,976	1,55	0,54	0,94
		40	12,69	36,18	0,906	1,47	0,39	0,84
m- ve p-nitrofenol ikili karışımındaki p-nitrofenol	HDTMA-B	30	42,26	27,32	0,993	12,24	0,19	0,956
		35	49,60	32,97	0,993	11,58	0,23	0,957
		40	47,60	33,11	0,987	11,51	0,22	0,948



Desorpsiyon deney bulguları



Desorpsiyon verimi

$$\text{Desorpsiyon verimi} = \frac{\text{mg desorplanan organik kirletici miktarı / g organobentonit}}{\text{mg organobentonite adsorplanmış kirletici / g organobentonit}} \times 100$$

HDTMA-B adsorplanmış o-nitrofenol :24.13 mg/g organobentonit

HDTMA-B adsorplanmış m-nitrofenol :28.5 mg/g organobentonit

HDTMA-B adsorplanmış p-nitrofenol :31 mg/g organobentonit



o-nitrofenol-HDTMA-B

t= 40°C sabit sıcaklık

P ↗ desorpsiyon verimi ↘

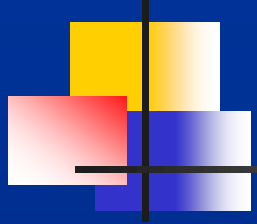
200 bar ➡ % 93 verim

t= 60°C sabit sıcaklık

P ↗ desorpsiyon verimi ↘

200 bar ➡ % 90 verim

m-nitrofenol-HDTMA-B



40°C sabit sıcaklık

P ↗ desorpsiyon verimi ↗ ↘

300 bar → %73

60 °C sabit sıcaklık

P ↗ desorpsiyon verimi ↘

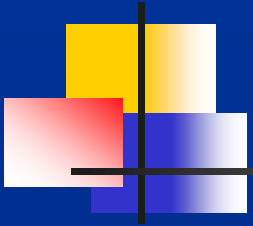
300 bar → %71

80 °C sabit sıcaklık

P ↗ desorpsiyon verimi ↗ ↘

300 bar → %63

p-nitrofenol-HDTMA-B



$t = 60^{\circ}\text{C}$ sabit sıcaklık

$P \nearrow$ desorpsiyon verimi \nearrow

400 bar \rightarrow %50

$t = 80^{\circ}\text{C}$ sabit sıcaklık

$P \nearrow$ desorpsiyon verimi \nearrow

400 bar \rightarrow %24

$t = 100^{\circ}\text{C}$ sabit sıcaklık

$P \nearrow$ desorpsiyon verimi \searrow

300 bar \rightarrow %48



Toplu sonuçlar

1. HDTMA-B organobentoniti üzerine;

o-nitrofenol > p-nitrofenol > m-nitrofenol ads.

(246 mg/ g HDTMA-B) (230 mg/ g HDTMA-B) (129 mg/g HDTMA-B)

2. o-nitrofenolün HDTMA-B organobentonitinden desorpsiyonunda düşük sıcaklık (40°C), düşük basınçta (200 bar) ve yardımcı çözücü kullanılmadan %93'lük desorpsiyon verimine ulaşılmıştır