

Uçucu Organik Bileşiklerin Yapı Malzemelerindeki Difüzyon ve Adsorpsiyonunun Dinamik Metotla İncelenmesi

*¹Mehmet Kalender, ²Şakir Yılmaz ve ²Cevdet Akosman

¹Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Biyomühendislik Bölümü, Türkiye

²Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Türkiye

Özet

Bu çalışmada, uçucu organik bileşiklerin (UOB) inşaat, makine sıva ve ısı yalıtım alçılarındaki difüzyon ve adsorpsiyonu araştırıldı. UOB olarak metanol kullanıldı. Deneysel çalışmalar bir taraflı tek pelet difüzyon/adsorpsiyon hücresi kullanılarak farklı sıcaklık ve taşıyıcı gaz akış hızlarında gerçekleştirildi. Gaz analizleri GC'de yapıldı. Sıfırıncı moment analizlerinden metanolün çalışılan tüm alçı malzemelerinde tersinir olarak adsorplandığı görüldü. Metanol en yüksek makine alçısında en düşük ısı yalıtım alçısında adsorplandı. Artan sıcaklıkla tüm alçı malzemelerinde metanol adsorpsiyonu azaldığı görüldü. İkinci merkezi momentlerin değerlendirilmesi ile metanolün çalışılan alçılardaki etkin difüzyon katsayıları hesaplandı. Metanolün etkin difüzyon katsayısı değerlerinin artan sıcaklıkla arttığı belirlendi.

Anahtar kelimeler: UOB, alçı, difüzyon, adsorpsiyon

Investigation of VOCs Diffusion and Adsorption on Building Materials by Dynamic Method

Abstract

In this study, diffusion and adsorption of VOCs on construction gypsum, machine plaster, and thermal insulation plaster materials were investigated. Methanol as VOC was used. The experimental studies were carried out by using one-sided single pellet diffusion/adsorption cell and performed varying carrier gas flow rates and at different temperatures. Methanol analyses were measured by GC technique. The zeroth moment analyses showed that the adsorption of methanol on all gypsum plasters used was reversible. The lowest methanol adsorption was in the thermal insulation plaster. The methanol adsorption decreased with increasing temperature. The effective diffusivities of methanol in pores of building materials studied were calculated by the second central moment analyses. The effective diffusivities of methanol in the gypsum plasters increased with increasing temperature.

Keywords: VOCs, gypsum plaster, diffusion, adsorption

1. Giriş

Uçucu organik bileşikler (UOB) sayısız ürünün yapımında kullanılan çözücüler, incelticiler, kaydırıcılar, endüstriyel ve kentsel faaliyetler için fosil yakıtların yanması sonucu oluşan baca gazı emisyonları gibi birçok kaynaktan çevreye salınan kirleticilerdendir. UOB'ler, başta hava

*Corresponding author: Address: Faculty of Engineering, Department of Bioengineering Fırat University, 23119 Elazığ TURKEY. E-mail address: mkalender@firat.edu.tr, Phone: +904242370000 Fax: +90-424-2415526.

olmak üzere su ve toprak gibi çevre unsurlarının doğal yapısını değiştirerek canlılar ve yapılar üzerinde geri dönüşü mümkün olmayan zararlara yol açabilmektedirler. UOB'ler hava ortamına direkt oluştukları kaynakların da buharlaşmayla, su ortamına yağmur ve atık sular vasıtasıyla ve toprağa da suda çözünerek veya toprak içerisinde bozunmak suretiyle karışırlar[1-4].

UOB'ler bina içi hava ortamlarında da bulunabilmektedir. Bina içinde rastlanan UOB'lerin türü, çeşidi ve miktarı binadan binaya değişim göstermektedir. EPA'nın ABD'nin farklı yerleşim bölgelerindeki evlerde yaptırmış olduğu araştırmalarda bina içinde 300'den fazla UOB'e rastlanmıştır[5,6]. Bina içlerinde rastlanan UOB'ler genel olarak yapı malzemelerinden kaynaklanmaktadır. Üretimleri aşamasında yapı malzemelerinde bulunan UOB'ler zamanla iç ortamlara salınabilir. Bununla birlikte, herhangi bir kaynaktan üretilen UOB'ler yapı malzemelerinde difüzlenerak adsorplanabilir[7].

Görüldüğü üzere, UOB'lerin yapı malzemelerinden çevreye salınmalarına da yapı malzemelerinde taşınım ve adsorplanmalarını karakterize edecek mekanizmaları belirlemek gerekir. Alçıda olduğu gibi çoğu yapı malzemesi gözenekli katı yapısındadır.

Gözenekli katılarda etkin difüzyon katsayısı ve adsorpsiyon denge sabitinin güvenilir ve hızlı bir şekilde belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biri dinamik birtarafli tekpelet difüzyon/adsorpsiyon hücre yöntemidir. Dinamik tekpelet difüzyon/adsorpsiyon hücresi yönteminin esası pulse şeklinde taşıyıcı gaz akımına verilen izleyicinin gözenekli katı materyalden hazırlanan bir peletteki cevap piklerinin istatistiksel moment analizleridir. Birinci moment analizinden adsorpsiyon denge sabiti hesaplanırken ikinci merkezi moment analizinden ise etkin difüzyon katsayısı belirlenebilir[8, 9].

2. Bir Tarafli Tek Pelet Hücre Tekniğinin Teorisi

Bir tarafli tek difüzyon/adsorpsiyon hücresi yönteminde peletin üzerinin açık ve kapalı olduğu durumlar için kurulan kütle dengesi ifadelerinin uygun sınır şartları altında çözülüp deneysel moment analizleri ile birleştirilmesiyle adsorpsiyon denge sabiti ve etkin difüzyon katsayısı gibi parametreler kolaylıkla bulunabilmektedir. Bu tip bir hücre için izleyici konsantrasyon ifadesi aşağıdaki eşitlik ile ifade edilmektedir [8, 9]:

$$C_A = \frac{C_o \tau}{\left(\frac{D_e A}{FL} \right) (mL) \tanh(mL) + s \tau + 1} \quad (1)$$

Burada m, tersinir, tersinmez, denge ve inertadsorpsiyon gibi farklı adsorpsiyon mekanizmaları için tanımlanmıştır [9]. Difüzyon/adsorpsiyon hücresinin çıkışında ölçülen cevap pikinin moment ifadeleri aşağıda verilen n. moment ifadesinin genel tanımından yararlanarak türetilir.

$$m_n = \int_0^{\infty} t^n C_A(t) dt = (-1)^n \lim_{s \rightarrow 0} \frac{d^n \bar{C}_A}{ds^n} \quad (2)$$

Gözenekli katıda izleyicinin adsorpsiyonu çok hızlıysa, bu durumda gözeneklerde gaz faz konsantrasyonu ve adsorplanan izleyici arasında denge adsorpsiyonunun olduğu varsayılabilir. Böylece tersinir adsorpsiyon için türetilen eşitlikler denge adsorpsiyonuna indirgenir. Sıfırıncı moment için pelet üzerinin açık (m_{ot}) ve kapalı (m_0) olduğu durumlardaki momentler oranı, birinci mutlak ve ikinci merkezi momentlerde ise peletin üzerinin açık ve kapalı olduğu durumlardaki momentler farkı düzeltilmiş momentler olarak adlandırılır. Denge adsorpsiyonu için düzeltilmiş sıfırıncı, birinci mutlak ve ikinci merkezi moment ifadeleri aşağıdaki şekilde elde edilir. Deneysel moment değerleri elde edilen pik alanlarının nümerik olarak hesaplanmasıyla elde edilir.

$$m_{oc} = \frac{m_o}{m_{ot}} = 1 \quad (3)$$

$$\mu_{1c} = \frac{AL}{F} (\varepsilon_p + \rho_p K_i) \quad (4)$$

$$\frac{\mu_{2c}}{\mu_{1c}^2} = 1 + \frac{2V_t}{AL(\varepsilon_p + \rho_p K_i)} + \left(\frac{2L}{3D_e A} \right) F \quad (5)$$

Burada μ_{1c} düzeltilmiş birinci mutlak moment, μ_{2c} düzeltilmiş ikinci merkezi moment, A pelet kesit alanı, L pelet uzunluğu, ε_p peletgözenekliliği, ρ_p pelet yoğunluğu, K_i adsorpsiyon denge sabiti, F taşıyıcı gaz akış hızı, V_t pelet üstündeki bölme hacmi, D_e etkin difüzyon katsayısıdır.

3. Materyal ve Metot

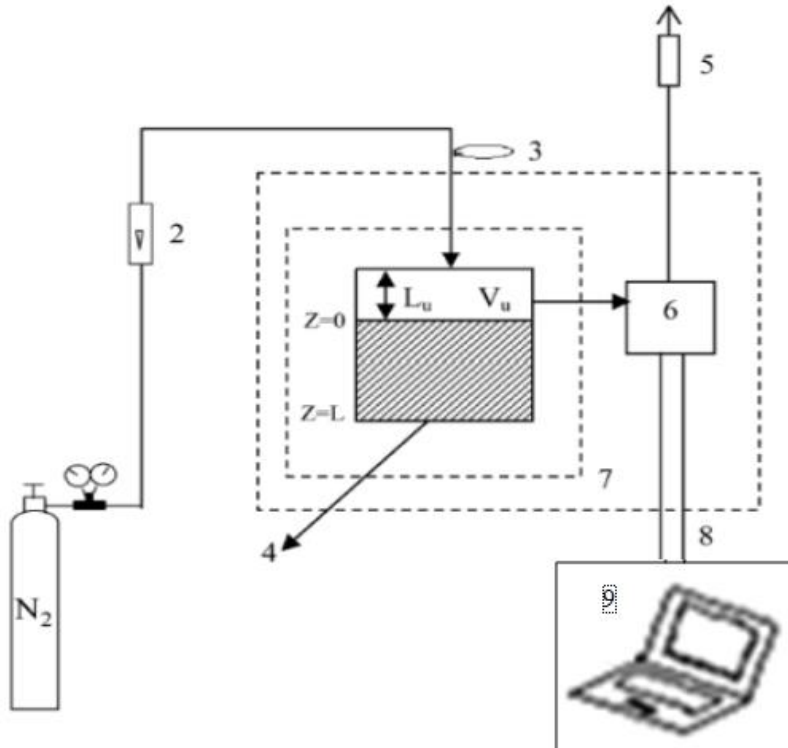
Deneysel çalışmalarda kullanılan alçı örnekleri (inşaat alçısı, makine sıva alçısı ve ısı yalıtım alçısı) Elazığ'da üretim gerçekleştiren Arslanlı A.Ş.'den temin edildi. Çalışılan alçı örneklerinin katı yoğunlukları He piknometresi yöntemiyle ölçüldü. Alçı örneklerinin katı yüzey alanları BET yöntemiyle belirlendi. Deneilerin gerçekleştirildiği alçı peletlerine ait katı ve görünür yoğunluk, gözeneklilik ve BET yüzey alanı değerleri Tablo 1'de verilmiştir. UOB olarak

Carlo Erbamarka metanol (% 99.9 GC saflık) kullanıldı. Deneyle paslanmaz çelikten yapılmış bir taraflı tek pelet difüzyon/adsorpsiyon hücresinde gerçekleştirildi (Şekil 1).

Toz halindeki alçılar 1.3 cm çapında 0.3 cm uzunluğundaki paslanmaz çelikten yapılmış halka içinde sıkıştırılmak suretiyle peletlendi. Hazırlanan peletler kalıbıyla birlikte difüzyon/adsorpsiyon hücresine yerleştirildi. GC fırını içerisine konulan difüzyon/adsorpsiyon hücresinden taşıyıcı gaz (azot) geçirildi. Hücre girişine farklı taşıyıcı gaz akış hızlarında (50-175 ml/dk) 2 µl metanol pulse olarak enjekte edildi. GC dedektöründen elde edilen tepki piklerinin değerlendirilmesi ile metanolün alçı peletlerindeki birinci mutlak moment (ortalama alıkonma süreleri) ve ikinci merkezi moment analizleri yapıldı. Deneysel çalışmalar atmosfer basıncında ve 25-60 °C sıcaklıkları arasında yürütüldü.

Tablo 1. Çalışılan alçı örneklerinden hazırlanan peletlerin katı ve görünür yoğunlukları ile pelet gözeneklilikleri ve yüzey alanı değerleri

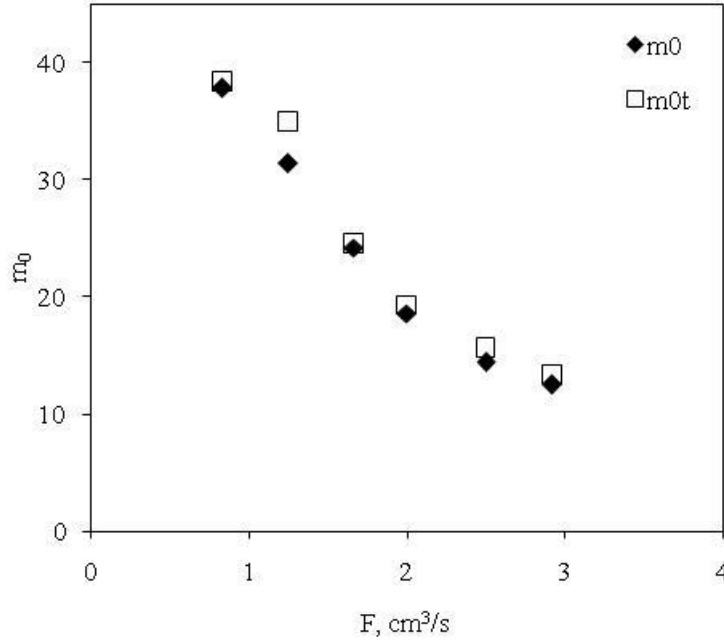
Yapı Malzemesi	Katı yoğunluğu,	Görünür yoğunluk,	Gözeneklilik,	BET yüzey alanı,
Isı yalıtı malçısı	2.65	2.197	0.171	0.392
Makinesiva alçısı	2.36	1.637	0.306	3.501
İnşaat alçısı	2.32	1.562	0.327	3.916



Şekil 1. Bir taraflı tek pelet difüzyon/adsorpsiyon hücresi deney düzeneği 1. Azot tüpü, 2. Rotametre, 3. Örnek enjeksiyonu, 4. Pelet, 5. Sabun köpüğü akış ölçer, 6. TCD dedektör 7. Fırın, 8. GC, 9. Bilgisayar.

4. Sonuçlar

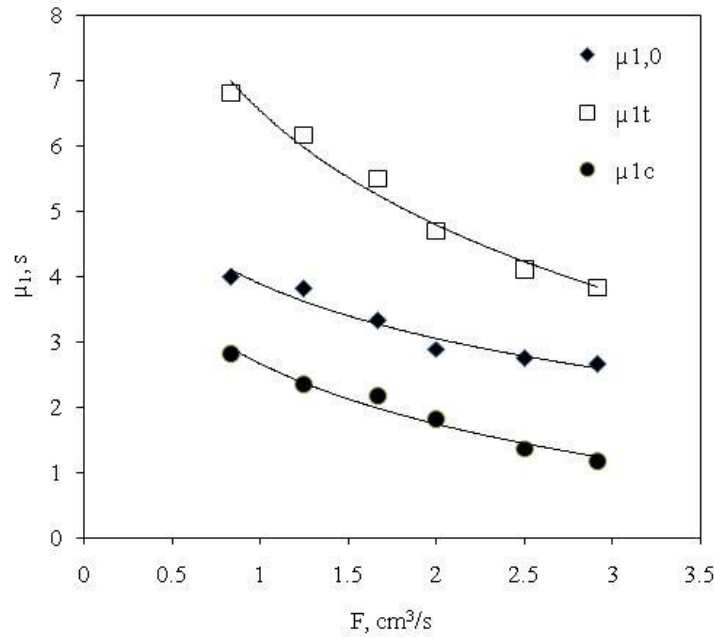
Metanolün 25 °C’de inşaat alçısında pelet üstünün kapalı ve açık olduğu durumlardaki sıfıncı moment değerlerinin taşıyıcı gaz akış hızıyla değişimi Şekil 2’de gösterilmiştir. Şekil 2’den görüldüğu gibi taşıyıcı gaz akış hızı arttıkça her iki moment değerleri de azalmaktadır. Çalışılan tüm sıcaklıklarda ısı yalıtım ve makine alçı sıvalarında dametanolün sıfıncı moment değerlerinin taşıyıcı gaz akış hızı ile değişimi için benzer grafikler elde edilmiştir.



Şekil 2. 25 °C’de Metanolün inşaat alçısında pelet üstünün açık (m₀t) ve kapalı (m₀) olduğu durumlardaki sıfıncı momentleri

Metanolün makine alçı sıvasında 25 °C’de hesaplanan pelet üstünün açık ve kapalı olduğu durumlar ile düzeltilmiş birinci mutlak moment değerlerinin taşıyıcı gaz akış hızı ile değişimi Şekil 3’de gösterilmiştir. Şekil 3’den görüldüğu gibi birinci mutlak moment değerleri taşıyıcı gaz akış hızı artışı ile azalmaktadır. Şekil 3’deki durum metanolün çalışılan tüm sıcaklık değerlerinde ve diğer tüm alçı örneklerinde de gözlemlendi. Birinci mutlak moment fiziksel olarak gözenekli katı pelette izleyicinin ortalama kalış süresi olup Eşit. 4’den görüleceği üzere adsorpsiyon denge sabiti ile ilişkilidir. Oluşturulacak 1/F-μ₁c grafiklerinin eğimlerinden ρₚKᵢ değerleri bulunabilir. Metanolün farklı sıcaklıklarda çalışılan alçı örneklerinde 1/F-μ₁c grafiklerinin eğimlerinden hesaplanan ρₚKᵢ değerleri Tablo 2’de verilmiştir.

Metanolün deneysel çalışmalarda kullanılan alçı peletindeki adsorpsiyon ısıları Van’tHoff eşitliği yardımıyla hesaplandı. Van’tHoff eşitliği gereğince 1/T-ln (ρₚKᵢ) grafiği oluşturularak elde edilen doğruların eğiminden adsorpsiyon ısıları bulundu. Bu şekilde hesaplanan adsorpsiyon ısıları Tablo 3’de verilmiştir.



Şekil 3. Toluenin 25 °C’de makinesıva alçısı örneğinde pelet üstünün açık ($\mu_{1,t}$), kapalı ($\mu_{1,0}$) ve düzeltilmiş ($\mu_{1,c}$) birinci mutlak moment değerlerinin taşıyıcı gaz akış hızı ile değişimi

Tablo 2. Metanolün farklı sıcaklıklarda çalışılan alçı örneklerindeki $\rho_p K_i$ değerleri

Yapı Malzemesi	$\rho_p K_i$		
	25 °C	40 °C	60 °C
Isı yalıtım alçısı	4.211	3.349	2.013
İnşaat alçısı	6.159	3.791	2.811
Makinesıva alçısı	6.803	3.353	2.207

Tablo 3. Metanolünden deney çalışmaları için kullanılan alçı örneklerindeki adsorpsiyon ısısı

Yapı Malzemesi	Adsorpsiyon ısısı, $-\Delta H$ Kcal/gmol
Isı yalıtım alçısı	4.200
İnşaat alçısı	4.375
Makinesıva alçısı	6.276

Bir taraflı tek pelet difüzyon/adsorpsiyon hücre yöntemiyle Eşit. 5 kullanılarak metanolün farklı sıcaklıklarda çalışılan alçı örneklerindeki etkin difüzyon katsayıları hesaplandı. Bu amaçla $F-\mu_{2c}/\mu_{1c}^2$ grafikleri oluşturuldu. Oluşturulan grafiklerin eğiminden hesaplanan etkin difüzyon katsayısı değerleri Tablo 4’de verilmiştir.

Tablo 4. Metanolün farklı sıcaklıklarda çalışılan alçı örneklerindeki etkin difüzyon katsayısı değerleri

YapıMalzemesi	D _e , cm ² /s		
	25 °C	40 °C	60 °C
Isı yalıtımalçısı	0.034	0.053	0.082
İnşaatalçısı	0.058	0.079	0.224
Makinesıvaalçısı	0.062	0.212	0.254

5. Tartışma

Çalışılan sıcaklıklarda tüm alçı örneklerinde metanolünpelet üstünün açık ve kapalı olduğu durumlarda elde edilen sıfırıncı moment değerlerinin (Şekil 2) birbirine yakın olduğu görüldü. Bu sonuç metanolün çalışılan alçı örneklerinde tüm sıcaklıklarda tersinir olarak adsorplandığını göstermektedir [9]. Böylece tersinir adsorpsiyon için geçerli olan Eşit. 4 ve 5 kullanılarak matanolün alçı örneklerindeki adsorpsiyon ve difüzyon katsayıları hesaplanabilir.

Tablo 2’de metanolün farklı sıcaklıklarda çalışılan alçı örneklerindeki $\rho_p K_i$ değerleri verilmiştir. Tablo 2 incelendiğinde 25 °C’de metanol en iyi makine sıva alçısında en düşük ise ısı yalıtım alçısında adsorplanmaktadır. Adsorpsiyon yüzey alanı ile doğru orantılıdır [10]. Tablo 1 incelendiğinde en düşük yüzey alanına sahip alçı ısı yalıtım alçısıdır. Böylece beklenildiği gibi en düşük adsorpsiyon ısı yalıtım alçısında gerçekleşmiştir. Makine sıva ve inşaat alçılarında metanolün $\rho_p K_i$ değerlerinin yakın olması (Tablo 2) bu iki alçı türünün yüzey alanlarının birbirine yakın olması ile uyumludur. Artan sıcaklıkla adsorpsiyonun tüm alçılarda azaldığı görülmektedir. Bu durum fiziksel adsorpsiyonun tipik bir özelliğidir [10]. Böylece çalışılan alçı örneklerinde metanolün fiziksel olarak adsorplandığı söylenebilir. Artan sıcaklıkla inşaat alçısı ve makine sıva alçılarındaki adsorpsiyonun ısı yalıtım alçısındaki adsorpsiyondan daha yüksek değerlerde gerçekleştiği Tablo 2’den görülen bir diğer sonuçtur.

Van’tHoff eşitliği gereğince hesaplanan ve Tablo 3’de verilen çalışılan alçı örneklerinde metanol için adsorpsiyon ısısı değerleri de fizikseladsorpsiyonun varlığını desteklemektedir (<50 kcal/mol). Ayrıca, en fazla adsorpsiyonun meydana geldiği makine ve inşaat alçılarının adsorpsiyon ısısı değerlerinin beklenildiği gibi ısı yalıtım alçısından büyük olduğu görülmektedir.

Son olarak gerçekleştirilen ikinci merkezi moment analizlerinden alçı örneklerinde metanolün etkin difüzyon katsayıları hesaplandı. Tablo 4’de verilen etkin difüzyon katsayısı değerlerinden adsorpsiyona bağlı olarak makine ve inşaat alçılarındaki difüzyon katsayısı değerlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum gözenekli katı materyal içinde bileşen difüzyonunun artmasıyla adsorpsiyon verimliğinin de arttığı anlamına gelmektedir. Tablo 4’den çalışılan tüm alçı örneklerinde metanol difüzyonunun sıcaklık arttıkça arttığı elde edilen bir başka çarpıcı sonuçtur.

Genel Sonuçlar ve Öneriler

UOB’lerin farklı sıcaklıklarda çeşitli yapı malzemelerindeki difüzyon ve adsorpsiyonunun dinamik metotla incelendiği bu çalışmada metanol alçı örneklerinde tersinir olarak adsorplandı. Adsorpsiyon ısısı değerlerinden fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiği görüldü. İkinci merkezi moment analizlerinden metanolün çalışılan alçı örneklerindeki etkin difüzyon katsayıları

hesaplandı. Etkin difüzyon katsayısı değerlerinin 10^{-5} - 10^{-6} m²/s aralığında değiştiği görüldü. Sıcaklık arttıkça etkin difüzyon katsayısı değerleri de arttı.

Daha sonraki araştırmacılara alçı örneklerinde UOB adsorpsiyonuna nem etkisinin, metanol dışında başka UOB'lerin difüzyon ve adsorpsiyonunun ve ikili ya da çok bileşenli difüzyon ve adsorpsiyonun incelenebileceği önerilmektedir.

KAYNAKLAR

[1] Ruddy, E. N., Carroll, L. A., Select the best VOC control strategy, Chemical Engineering Progress 1993; 89: 28-35.

[2] Ruhl, M. J., Recover VOCs via adsorption on activated carbon, Chemical Engineering Progress;(United States) 1993; 89:

[3] Canan Cabbar, H., Effects of humidity and soil organic matter on the sorption of chlorinated methanes in synthetic humic-clay complexes, Journal of hazardous materials 1999; 68: 217-226.

[4] Huang, H., Haghghat, F., Modelling of volatile organic compounds emission from dry building materials, Building and environment 2002; 37: 1349-1360.

[5] Seo, J., Kato, S., Ataka, Y., Chino, S., Performance test for evaluating the reduction of VOCs in rooms and evaluating the lifetime of sorptive building materials, Building and environment 2009; 44: 207-215.

[6] Cox, S. S., Zhao, D., Little, J. C., Measuring partition and diffusion coefficients for volatile organic compounds in vinyl flooring, Atmospheric Environment 2001; 35: 3823-3830.

[7] Luo, R., Niu, J., Determining diffusion and partition coefficients of VOCs in cement using one FLEC, Building and environment 2006; 41: 1148-1160.

[8] Yaşyerli, N., Doğu, G., Doğu, T., McCoy, B., Pulse-response study for the humidity effect on sorption of ethyl bromide on clays, AIChE journal 1999; 45: 291-298.

[9] Doğu, T., Yasyerli, N., Doğu, G., McCoy, B. J., Smith, J., One-sided single-pellet technique for adsorption and intraparticle diffusion, AIChE journal 1996; 42: 516-523.

[10] Ruthven, D. M., Principles of adsorption and adsorption processes, John Wiley & Sons 1984.