



Orijinal Araştırma / Original Research

GAZLAŞTIRMA TESİSİ ODUN ATIĞI VE SİVAS KANGAL LİNYİT KÖMÜRÜNÜN BOYA ADSORPSİYONUNDA KULLANIM OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI

INVESTIGATION ON USAGE POSSIBILITIES OF GASIFICATION PLANT WOOD WASTE AND SİVAS KANGAL LIGNITE COAL IN DYE ADSORPTION

Ramazan Kıрма^{a,*}, Musa Sarıkaya^{b,**}, Soner Top^{c,***}, Şükrü Uçkun^{b,****}, İrfan Timür^{b,*****}

^a Gümüşhane Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı, Gümüşhane, TÜRKİYE

^b İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Malatya, TÜRKİYE

^c Abdullah Gül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Mühendisliği Bölümü, Kayseri, TÜRKİYE

Geliş Tarihi / Received : 27 Mayıs / May 2020

Kabul Tarihi / Accepted : 07 Eylül / September 2020

ÖZ

Anahtar Sözcükler:

Odun atığı,
Linyit kömürü,
Metilen mavisi,
Adsorpsiyon.

Bu çalışmada Sivas Kangal linyit kömürü ile Gebze MDF ve Yonga Levha Gazlaştırma Tesisi ön çalışmalarında elde edilen odun atığının adsorban olarak kullanılma olanakları araştırılmıştır. Böylelikle hem atıkların değerlendirilmesi hem de daha ucuz ve kolay elde edilen malzemeler ile çevre kirliliğinin önlenmesi amaçlanmıştır. -75 µm boyutuna kırılıp öğütülen ve adsorban olarak kullanılan odun atığı ve kömür numunelerinin yapı ve yüzey özellikleri XRD, SEM ve BET analizleri ile incelenmiştir. Ayrıca kül, nem, uçucu madde ve sabit karbon içerikleri ile elementel analizleri yapılarak numuneler karakterize edilmiştir. Deneylerde boyar madde olarak $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot xH_2O$ formülasyonuna sahip metilen mavisi (MM) kullanılmıştır. Sıcaklık, karıştırma süresi ve derişim parametrelerinin MM adsorpsiyonu üzerine etkileri araştırılmıştır. Optimum konsantrasyonlarda değişik sıcaklıklar için Langmuir izotermi oluşturulmuştur. Sonuç olarak mevcut çalışma ile adsorban olarak tercihen linyit kömürü ve odun atığının kullanılabileceği ortaya konulmuştur. Linyit kömürü için 10 ppm ve odun atığı için ise 3 ppm MM konsantrasyonlarının adsorpsiyon için ideal derişimler olduğu belirlenmiştir.

Keywords:

Wood waste,
Lignite coal,
Methylene blue,
Adsorption.

ABSTRACT

In this study, the usage possibilities of wood waste obtained from Gebze MDF and Particle Board Gasification Plant preliminary studies and Sivas Kangal lignite coal as adsorbents were investigated. In this way, it was aimed both to evaluate the wastes and to prevent environmental pollution with materials that are cheaper and easier to obtain. The structure and surface properties of wood waste and coal samples crushed and ground to -75 µm size and used as adsorbent were investigated by XRD, SEM and BET analyses. In addition, samples have been characterized by elemental, ash, moisture, volatile matter and fixed carbon analyses. In the experiments, methylene blue (MM) with the formulation of $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot xH_2O$ was used. The effects of temperature, mixing time and concentration parameters on MM adsorption were investigated. Langmuir isotherms were created for different temperatures at optimum concentrations. As a result, it has been revealed that lignite coal and wood waste can be used as adsorbent. A 10 ppm MM for lignite coal and 3 ppm MM for wood waste were determined to be ideal concentrations for adsorption.

* ramazankirma@gumushane.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0002-6116-5824>

** musa.sarikaya@inonu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0003-4942-4472>

*** soner.top@agu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0003-3486-4184>

**** Sorumlu yazar / Corresponding author: uckun.sukru1@gmail.com • <https://orcid.org/0000-0001-8798-1398>

***** irfan2344@hotmail.com • <https://orcid.org/0000-0001-8289-5108>

GİRİŞ

Çevre kirliliği küresel ölçekte günümüzdeki en önemli sorunlardan biridir. Endüstriyel boyarmadde atık suları kompleks boya karışımlarıyla birlikte kimyasallardan, asitlerden, bazlardan, tuzlardan ve ağır metallerden meydana gelmektedir. Boyarmadde giderimi, bu çeşit atıkların artması ile birlikte temel sorunlardan biri haline gelmiştir. Geleneksel arıtım metotları kullanılmakla birlikte arıtımda istenilen verimlerin sağlanmasında sıkıntılar yaşanmaktadır. Bu sebeptendir ki organik ve inorganik matrislere adsorpsiyon, fotokataliz, kimyasal oksidasyon, mikrobiyolojik veya enzimatik ayrıştırma gibi alternatif arıtım yöntemleri eklenmiştir. Geleneksel metot kullanılarak atık su arıtım tesislerinde atık suların sentetik boyarmaddelerin giderimi suda reaktif boyaların varlığında daha da güç olmaktadır (Santos vd., 2008; Şener, 2008).

Boyarmaddelerin atık suların temizlenmesinde, suyun çeşidine ve suyun temizlendikten sonra kullanım amacına göre farklı metotlar kullanılmaktadır. Günümüzde büyük oranlarda renkli atık su gideriminde fiziksel ve kimyasal yöntemler uygulanmaktadır. Ancak kimyasal yöntemin maliyeti yüksektir (Kocaer ve Alkan, 2002). Adsorpsiyon, renkli atık suların gideriminde etkili bir yöntemdir. Aktif karbon, adsorpsiyon kapasitesi yüksek olan ve en çok kullanılan adsorplayıcıdır. Son zamanlarda aktif karbon maliyeti yüksek olduğundan, renkli atık su gideriminde maliyeti düşük linyit (Mahramanlioğlu ve Arkan, 2002; Depci vd., 2011), kil (Tahir ve Rauf, 2006; Bayar, 2018; Türkyılmaz, 2018), fındık kabuğu (Abak, 2008), uçucu kül (Şener, 2008; Korkmaz vd., 2014), kestane kabuğu, kayısı çekirdeği (Kayman, 2009), doğal zeolit (Han vd., 2010), çay fabrikası atıkları (Gündoğdu, 2010), at kestanesi, meşe palamudu (Murathan ve Koçyiğit, 2013), nar kabuğu (Gündüz ve Bayrak, 2017), zeytin atıkları (Toumi vd., 2018), atık plastikler (Kaur vd., 2019), balık kılçıklarından elde edilmiş hidroksiapatit (Hernández-Cocoletzi vd., 2020) gibi adsorplayıcılar kullanılması ile ilgili çalışmalar bulunmaktadır. Ayrıca fosil mineral kaynaklarından biri olan diatomitler düşük maliyetleri, yüksek yüzey alanı ve adsorpsiyon kapasitesi sağlayan fizikokimyasal özelliklerinden ötürü adsorpsiyon işlemlerinde yüzey modifikasyonu ile veya

direkt olarak kullanılmaktadır (Sriram vd., 2020). Yöntemlerin çoğu aktif karbon adsorpsiyonu ve kimyasal koagülasyon gibi birçok işlemin bir arada kullanılmasını gerektirmektedir. Bununla birlikte adsorpsiyon, renk gideriminde en etkin proseslerden biridir.

Her ne kadar linyitlerden üretilen aktif karbonlar boya adsorpsiyonunda yaygın olarak kullanılsa da linyitlerin ve odun atıklarının direkt olarak metilen mavisi adsorpsiyonunun kullanımına ilişkin çalışmalar literatürde oldukça sınırlıdır. Linyitlerin ve odun atıklarının diğer adsorbanlarla kıyaslandığında çok ucuz elde edilmeleri nedeni ile adsorban olarak kullanılabilirleri avantaj yaratacaktır. Ayrıca linyitlerin direkt olarak kullanılması; aktif karbon hazırlanması için gerekli olan piroliz işleminden kaçınılması ve maliyetin azalması anlamına gelmektedir. Ancak linyitin yapısındaki kil, potasyum, kalsiyum gibi elektrolitlerin tutarsızlığı, sülfür içeriği, yüzeyindeki fonksiyonel grupların türü ve dağılımı, adsorbanın asidik, bazik ya da nötr durumda olması gibi faktörler adsorpsiyon ortamında kararsızlıklara sebep olabilmektedir. Gülensoy ve Mahramanlioğlu (1998), linyitlerle yaptıkları adsorpsiyon çalışmalarında adsorpsiyon kabiliyetinin artandan azalana doğru uçuculuğu alınmış, asit ile aktifleştirilmiş, nemi alınmış ve orijinal linyitler şeklinde sıralandığını belirlemişlerdir. Uçuculuğu alınmış kömürün karbon oranı ve yüzey alanının diğerlerinden daha yüksek olması bu durumun birincil sebebi olarak görülmektedir. Mahramanlioğlu vd. (2002), adsorpsiyon çalışmalarında karbonizasyon ve aktivasyon işlemlerine ilaveten asit ile kül giderimi gerçekleştirdikleri linyitleri kullanarak adsorpsiyon deneylerini gerçekleştirmişlerdir.

Bu çalışmada ham linyit ve gazlaştırma tesisi odun atığı kullanılarak atık suların MM uzaklaştırılması araştırılmıştır.

1. MALZEME VE YÖNTEM

1.1. Malzemeler

1.1.1. Metilen Mavisi

Deneylerde kullanılan Merck marka MM'nin kimyasal formülü $C_{16}H_{18}ClN_3 \cdot xH_2O$ ve molekül ağırlığı 319,85 g/mol'dür. Suyu kuvvetle tutma özelliği olan koyu mavi renkte bir boyarmadde. Metilen mavisi kimya, biyoloji ve tıp gibi alanlar

başta olmak üzere tekstil, kağıt, deri ve plastik endüstrisinde en çok kullanılan boyarmaddelerden biridir. MM ısıya karşı oldukça duyarlıdır ve 110 °C' de 2 saat kadar bırakıldığında yaklaşık kütle kaybı % 14 olmakta ve kötü koku yaymaktadır. Susuz MM % 94,5 saflıktadır ve sulu çözeltide köpük oluşturmaktadır. Ayrıca 664 nm dalga boyunda maksimum absorpsiyon özelliğine sahiptir (Ho ve McKay, 1998).

1.1.2. Kullanılan Linyit Kömürü ve Odun Atıkları

Deneylerde Sivas Kangal linyit kömürleri ile Gebze MDF ve Yonga Levha Gazlaştırma tesisi çalışmasından elde edilen odun atıkları malzemeler (75 µm boyut altında) kullanılmıştır.

1.2. Kullanılan Düzenekler, Aletler ve Yöntemler

Numunelerin hazırlanması işleminde Gümüşhane Üniversitesi Merkezi Araştırma Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde çeneli kırıcı olarak Retsch marka BB200 model ve öğütücü olarak Retsch marka RS 200 model boyut küçültücü aletler kullanılmıştır. Numunelerin elenmesinde paslanmaz çelik 75 µm boyutlu elekler kullanılmıştır. Numuneler WiseVen marka Won modeli sirkülasyonlu etüvde kurutulmuştur. Kül oranlarının tayininde MTI marka KSL 1800X model kül fırını ve uçucu madde tayini için ise MTI marka GSL 1800X silindir model fırın kullanılmıştır.

İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi'nde SEM analizleri LEO-EVO 40, SEM-EDX analizleri Bruker-125 eV, XRD analizleri Rigaku Geigerflex D/MaxB ve elementel analizler LECO CHNS-932 model cihazlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca BET analiz işlemlerinde Micromeritics TriStar 3000 cihazı kullanılmıştır. Karıştırma işlemlerinde ve farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon çalışmalarında Daihan marka 6'lı WiseStir dijital manyetik model olan ısıtıcı ve karıştırıcı cihaz kullanılmıştır. Numune miktarları ölçümünde Shimadzu marka ATX224 model analitik terazi kullanılmıştır. Deneylerde WTW marka inolab7110 model pH metre ve JENCO marka 3173 iletkenlik ölçer kullanılmıştır. Adsorpsiyon işlemlerinde Agilent marka Cary 60

UV-VİS model ile VWR marka UV-3100PC model UV spektrofotometreler kullanılmıştır.

1, 5, 10, 15, 20 ve 25 mg/L derişimlerdeki metilen mavisi 1 litre saf suya eklenerek hazırlanan çözeltilere 0,1 gr Sivas Kangal linyit kömürü veya Gazlaştırma tesisi odun atığı ilave edilerek karıştırma hızı 300 devir/dk olan manyetik karıştırıcıda 25 °C, 35 °C ve 50 °C sıcaklıklarda 3 saat boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi esnasında zamana bağlı olarak alınan numuneler 0,45 µm şırıngalarla süzölmüştür. Elde edilen süzöntüler kullanılarak 664 nm dalga boyunda UV spektrofotometrede ölçümler alınmıştır. UV spektrofotometresinde elde edilen değerler aşağıda belirtilen Eşitlik 1 kullanılarak adsorpsiyon miktarları belirlenmiştir.

$$\text{Ads (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad (1)$$

C_0 = Başlangıçtaki çözelti konsantrasyonu (mg/L)

C_t = t anındaki çözelti konsantrasyonu (mg/L)

Ads = Adsorplanan boya miktarı (%)

Langmuir izotermi, katı bir yüzey üzerinde fiziksel veya kimyasal adsorpsiyon meydana gelip gelmediğini diğer izotermilere kıyasla daha iyi açıklayabilmektedir. Langmuir izoterminde adsorpsiyon, başlangıç adsorbat konsantrasyonu ile doğrusal olarak artar. Maksimum doygunluk sırasında, yüzey tek katman ile kaplanmakta ve yüzeye tutunmuş olan adsorbat miktarı değişmeyerek sabit kalmaktadır. Adsorpsiyon enerjisi, Langmuir izoterminde homojendir. Adsorbe hızı adsorbat konsantrasyonu ve yüzeydeki boş bölgeler ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hız oranı ise yüzeyde adsorbe edilmiş molekül parçacık sayısı ile doğru orantılıdır (Langmuir, 1916).

Langmuir denklemi;

$$q_e = \frac{q_0 \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (2)$$

q_e = Dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g).

q_0 = Yüzeyin tek tabaka olarak kaplanabilmesi için gerekli miktar (mg/g).

b = Langmuir sabiti (L/mg).

C_e = Adsorbat denge konsantrasyonu (mg/L)

Denklem lineerleştirilirse;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_0} + \frac{C_e}{q_0} \quad (3)$$

Eşitlikleri ile (Eşitlik 2 ve Eşitlik 3) elde edilir. C_e değerine karşılık C_e/q_e değeri grafiğe geçirilerek b ve q_0 değerleri bulunur. Langmuir tipi adsorpsiyon denklemlerinde adsorpsiyonun makullüğünü bulmak için boyutsuz RL değeri (dağılma sabiti) Eşitlik 4 yardımıyla hesaplanmaktadır.

$$RL = \frac{1}{1+b \cdot C_0} \quad (4)$$

Adsorpsiyonun gerçekleşmesi için RL değerinin 0-1 arasında olması gerekmektedir. Aksi takdirde adsorpsiyon olayı gerçekleşmemektedir (Langmuir, 1916).

2. ADSORBANLARIN KARAKTERİZASYONU

Nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon değerleri ASTM D7582 – 15 standartlarına göre yapılan analizlerle belirlenmiş ve analiz sonuçları Çizelge 1'de verilmiştir (ASTM, 2015).

Çizelge 1. Linyit kömürü ve odun atığı kısa analiz sonuçları

Adsorban	Nem (%)	Kül (%)	Uçucu madde (%)	Sabit karbon (%)
Linyit kömürü	8,01	35,54	51,32	13,14
Odun atığı	3,26	82,35	2,16	15,49

Çizelge 1 incelendiğinde linyit kömürünün nem oranının % 8,01 olduğu görülmektedir. Kül miktarı ortalama % 35,54 olarak bulunmuştur. Sivas Kangal linyit kömürünün kül oranı yüksektir. Uçucu madde oranı ise % 51,32 olup diğer linyit kömürlerine göre uçucu madde miktarı düşüktür. Deneylerde kullanılan odun atığının nem oranı % 3,26'dır. Kül oranı ise % 82,35 olup bünyesinde yüksek oranda kül barındırmaktadır. Uçucu madde miktarı % 2,16 ve sabit karbon oranı % 15,49 olarak bulunmuştur.

Numunelerin elementel analiz sonuçları Çizelge 2'de verilmiştir. Çizelge incelendiğinde odun atığının karbon oranının daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun yanında odun atığında azot ve kükürt oranı düşük ve linyit kömüründe

ise azot ve kükürt oranının yüksek olduğu gözlemlenmektedir.

Çizelge 2. Linyit kömürü ve odun atığı elementel analiz sonuçları

Adsorban	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	C/H (%)
Linyit kömürü	34,78	3,94	1,06	4,00	8,82
Odun atığı	57,27	2,62	0,19	0,16	21,68

Sivas Kangal linyit kömürünün termik santralde yakılmasıyla elde edilen uçucu küllerin ortalama oksitli içerikleri Çizelge 3'te görülmektedir. CaO içeriğinden ötürü yüksek kireçli kül sınıfına girmektedir. Türker vd. (2009), küllerin kireç, kuvars, anhidrit, kalsit, albit, sanidin ve hematit minerallerini içerdiğini belirtmişlerdir.

Çizelge 3. Linyit uçucu külünün ortalama analiz değerleri (Türker vd., 2009)

İçerik	%
SiO ₂	34,03
Al ₂ O ₃	14,93
Fe ₂ O ₃	4,41
CaO	31,91
MgO	1,73
SO ₃	6,95
K ₂ O	1,01
Na ₂ O	0,65
Cl	0,007
Kızdırma kaybı	3,60

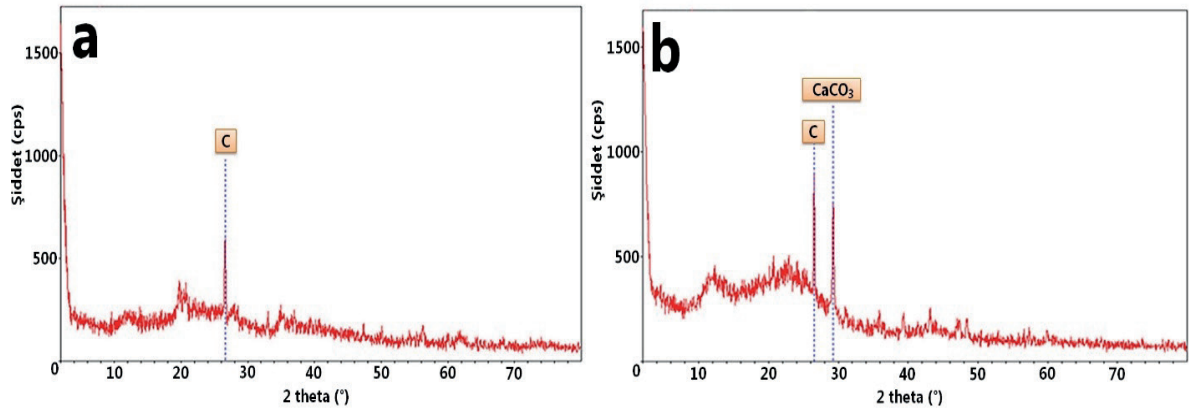
pH ve İletkenlik değerleri doğal ortam değerleri olup 1 ppm MM ile 25 ppm MM içeren çözeltilerde minimum ve maksimum değerler göz önünde bulundurularak hesaplanmıştır. Linyit kömürün 25°C, 35°C ve 50°C'de minimum ve maksimum pH değerleri sırasıyla 6,1-6,9, 5,9-6,8, 5,9-6,6 olup iletkenlik değerleri 25°C, 35°C ve 50°C sıcaklıklarda minimum ve maksimum 18-30, 19-33, 20-36 mV olarak hesaplanmıştır. Odun atığının pH değerleri 25°C, 35°C ve 50°C'de minimum ve maksimum 8,2-9,0, 8,1-8,8, 8,0-8,8 olmakla birlikte iletkenlik değerleri 25°C, 35°C ve 50°C sıcaklıklarda minimum ve maksimum 42-64, 44-67, 47-70 mV olarak belirlenmiştir.

Numunelerin BET analiz sonuçları Çizelge 4'te verilmiştir. Çizelgeye bakıldığında odun atığının yüzey alanı ve mikro gözenek alan değerlerinin linyit kömüründen daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durumda odun atığının linyit kömürüne göre adsorbe etme özelliğinin fazla olması beklenmektedir.

Çizelge 4. Linyit kömürü ve odun atığı BET analiz sonuçları

Adsorban	Numune ağırlığı (g)	Yüzey alanı (m ² /g)	Mikro gözenek alanı (m ² /g)
Linyit kömürü	0,1	0,49	8,37
Odun atığı	0,1	2,09	34,41

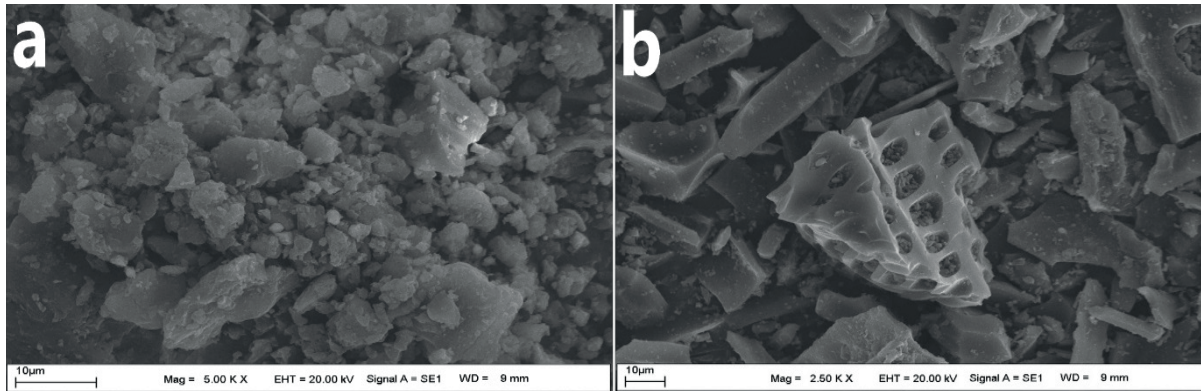
X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Özellikle kayaç içerisindeki mineralleri çözümlemede kullanılan bir yöntemdir. Odun atığı ve linyit kömürüne ait XRD difraktogramları Şekil 1'de görülmektedir. Şekiller incelendiğinde her iki malzemenin çoğunlukla amorf bir yapı sergilediği görülmektedir. Adsorban maddelerin amorf yapıda olmaları adsorpsiyon çalışmalarında tercih edilen bir durumdur. Ancak yapı içerisinde kristal piklerine rastlanmaktadır. Bu durum adsorpsiyon uygulamasında olumsuz sonuçlar ortaya çıkartmakta ve yapı içerisinde oluşan gözenekliliği azaltmaktadır.



Şekil 1. Linyit kömürü (a) ve odun atığının (b) XRD diyagramları

Odun atığı ve linyit kömürüne ait SEM görüntüleri incelendiğinde odun atığının daha keskin köşelere sahip olduğu ve yassı bir yapı gösterdiği linyit kömürünün ise daha yuvarlak ve oval bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Elementel analiz sonucuna göre, odun atığının sabit karbon

oranının fazla olmasına karşın linyit kömürünün sabit karbon oranı daha düşüktür. İki malzemenin SEM görüntüleri göz önüne alındığında linyit kömürünün, odun atığına göre metilen mavisini adsorbe etme kapasitesi daha fazla olması beklenmektedir (Şekil 2).



Şekil 2. Linyit kömürü (a) ve odun atığının (b) SEM görüntüleri

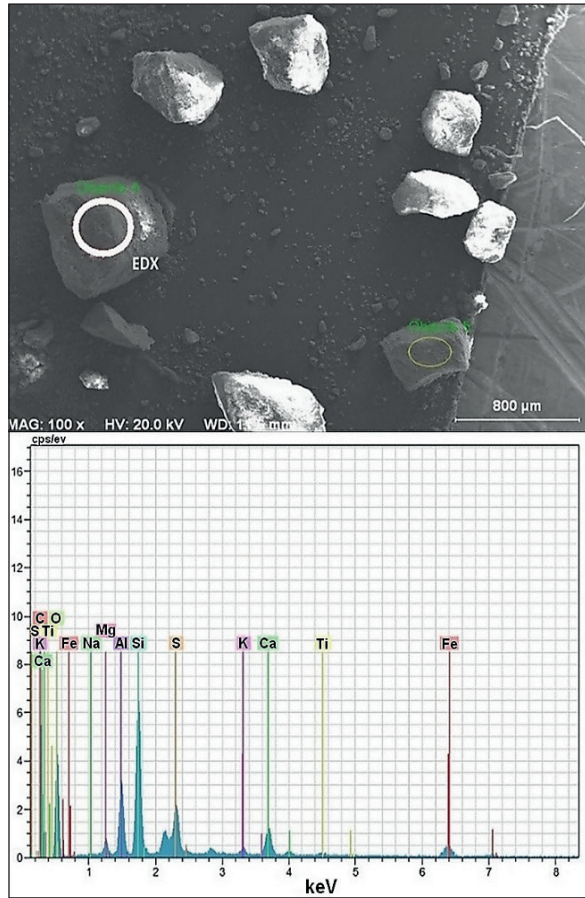
Sivas Kangal linyit kömürünün SEM-EDX görüntüsü Şekil 3'te verilmiştir. Görüntü incelendiğinde kömür yapısının yuvarlak olduğu daha belirgin bir biçimde görülmektedir. EDX analizi için seçilen bölgede on bir adet elemente rastlanmış olup element dağılımı %58,30 O, %28,78 C, %4,75 Si, %2,19 Al, %2,18 S, %1,99 Fe, %1,30 Ca, %0,31 Mg, %0,12 K, %0,08 Ti ve %0,01 Na olarak belirlenmiştir.

SEM-EDX görüntüsü incelendiğinde odun atığının keskin köşeleri daha belirgin bir biçimde görünmektedir (Şekil 4). Bununla birlikte seçilen bölgede yapılan EDX analizi sonucu üç adet elemente rastlanmıştır. Odun atığı için seçilen bölgedeki elementel dağılım %68.65 C, %30,98 O ve %0,36 Ca olarak belirlenmiştir.

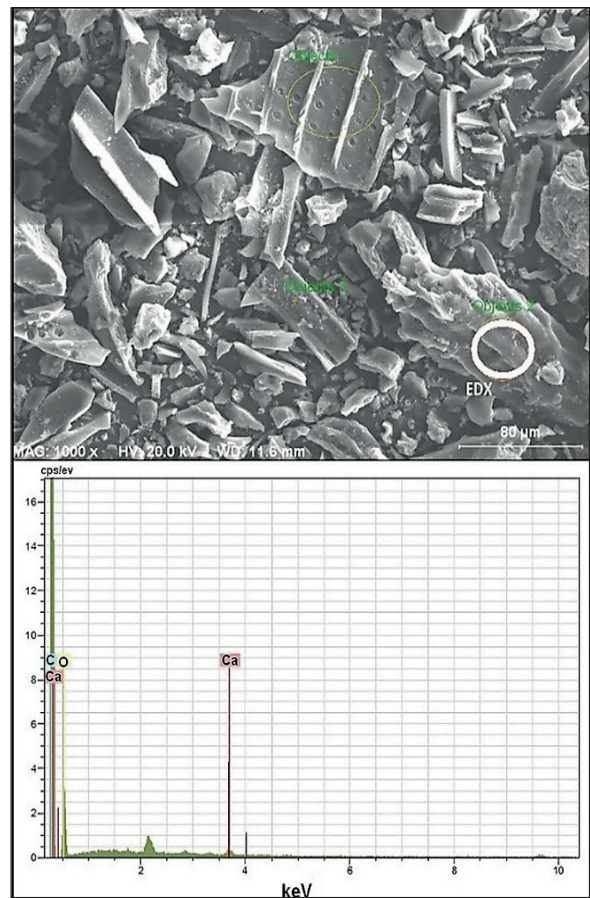
3. ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI

3.1. Linyit Kömürü ile Adsorpsiyon Çalışmaları

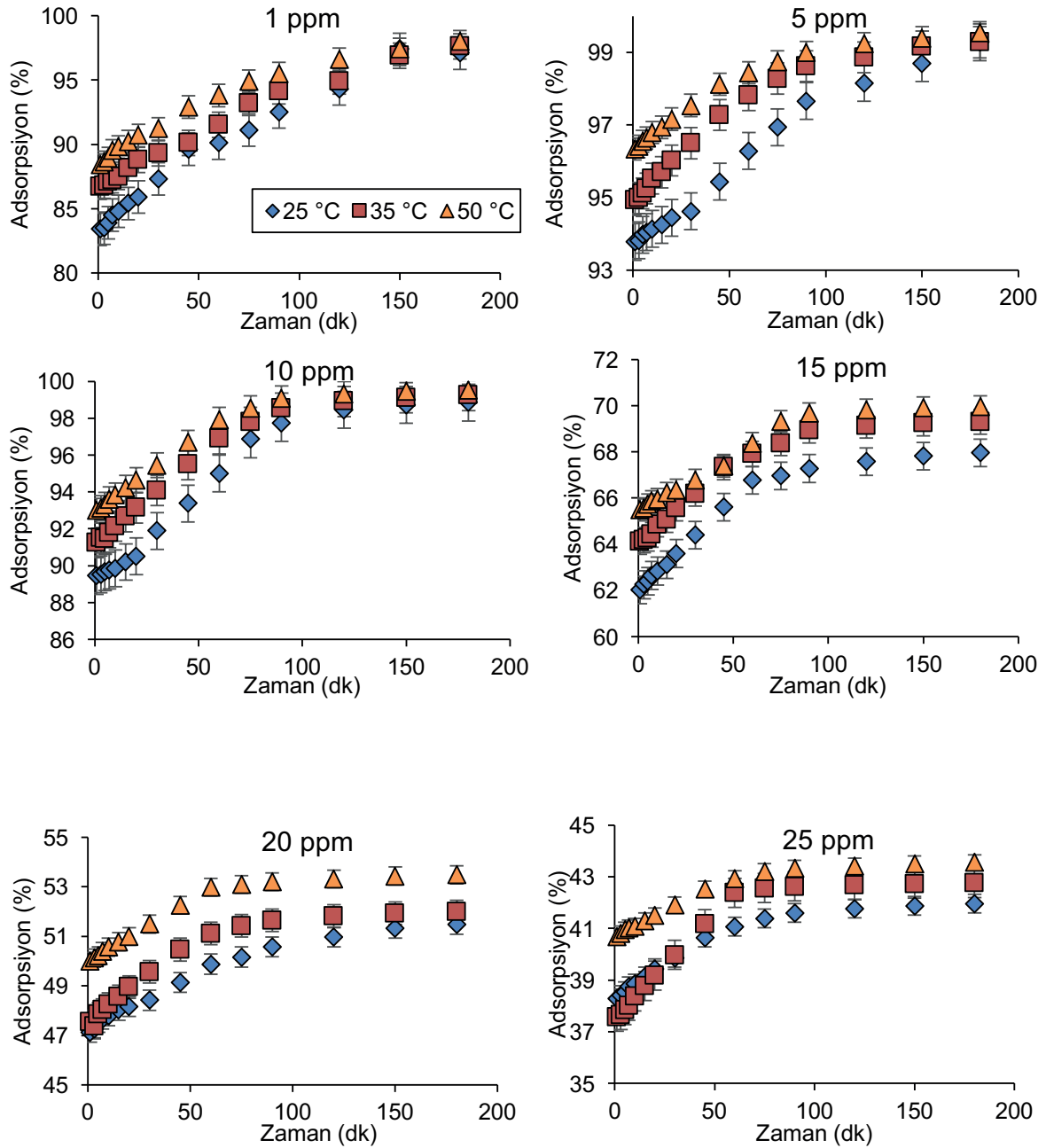
Farklı derişimlerdeki MM çözeltileri değişik sıcaklıklarda karıştırılarak (25°C, 35°C ve 50°C), değişik karıştırma süreleri sonunda linyit kömürü ile adsorpsiyonu incelenmiştir (Şekil 5). Sıcaklığın zamana bağlı olarak adsorpsiyon etkinliğini artırdığı görülmektedir. Ancak ekonomik olarak düşünülduğünde adsorpsiyon verimliliği bakımından 25°C'de adsorpsiyon yapılmasının daha uygun olabileceği sonucuna varılmıştır. 10 ppm'e kadar MM içeren çözeltilerde ilk dakikalardaki en düşük adsorpsiyon yüzdeleri %90 civarında olup en yüksek adsorpsiyon değerleri ortalama %98 düzeyindedir.



Şekil 3. Linyit kömürü SEM-EDX görüntüsü ve element pikleri



Şekil 4. Odun atığı SEM-EDX görüntüsü ve element pikleri



Şekil 5. Değişen konsantrasyonlardaki MM'nin linyit kömürü ile adsorpsiyonu

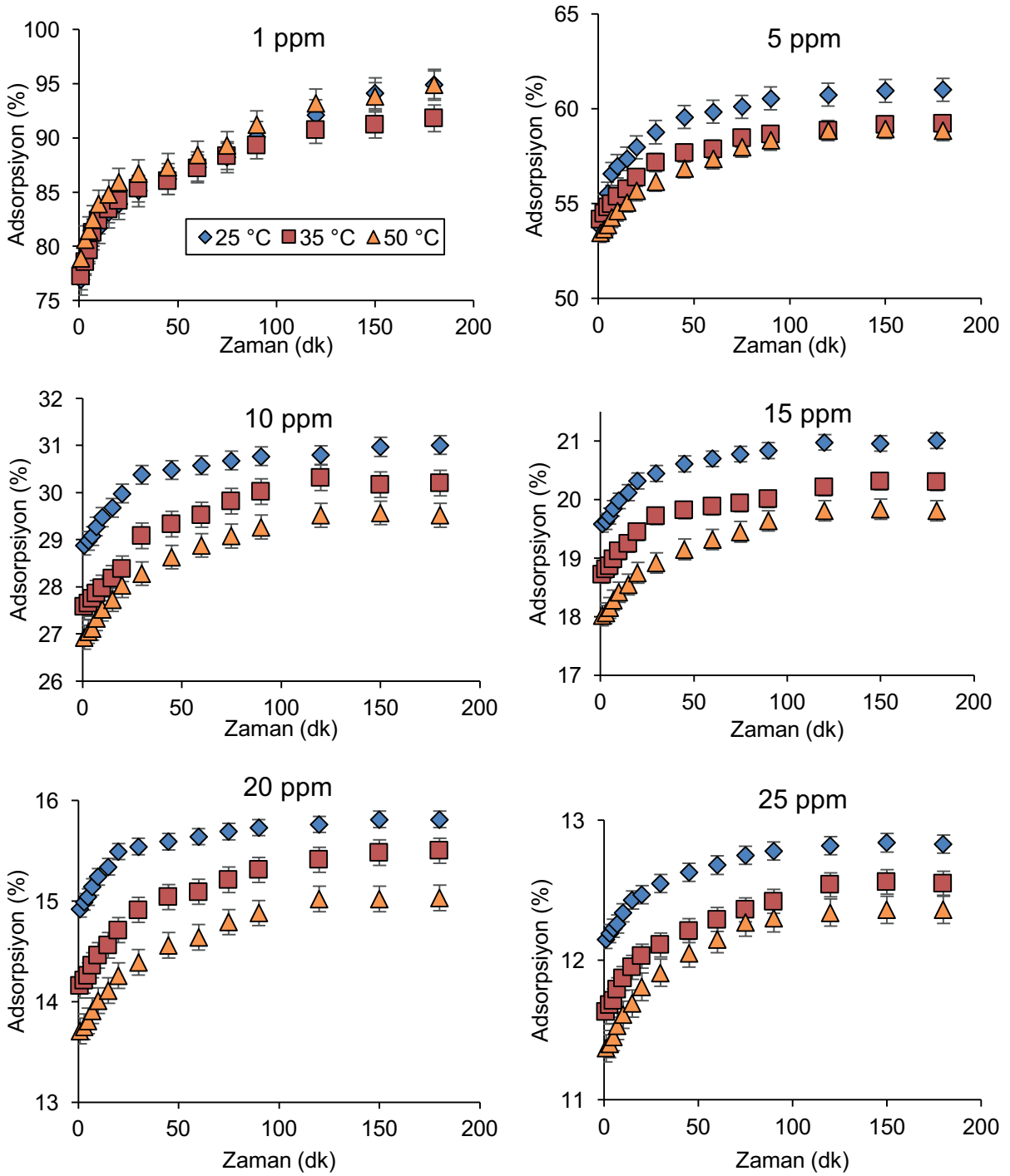
Sıcaklık diyagramları ilk dakikalardan son dakikalara kadar birbirleriyle paralel hareket etmiştir. Dengeye gelme profili incelendiğinde altmışıncı dakikadan sonra yavaş yavaş dengeye ulaşıldığı görülmektedir. MM derişim miktarları arttıkça adsorplanma yüzdeleri düşmektedir. Düşük derişimlerde %98'e ulaşan adsorpsiyon yüzdeleri gözlemlenirken, MM derişimleri arttıkça ancak %38'lere kadar düşen adsorpsiyon yüzdeleri gözlemlenmiştir.

3.2. Odun Atığı ile Adsorpsiyon Çalışmaları

Sivas Kangal linyitinde olduğu gibi Gebze MDF ve Yonga Levha Gazlaştırma tesisi ön çalışmasından alınan odun atığı ile de MM'nin farklı derişimlerinde adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Deneylerde dengeye ulaşma zamanı yaklaşık 20 dakika olmuştur. Artan MM derişimi sonucunda adsorplama verimi keskin şekilde düşmektedir. 25 ppm MM konsantrasyonunda

odun kömürü MM'nin ancak %10-13 kadarını giderebilmiştir. Sıcaklık artışı sonucunda linyit kömürünün aksine adsorpsiyon verimi düşmektedir (Şekil 6).

BET analiz sonuçları değerlendirildiğinde odun atığının linyit kömürüne göre daha iyi adsorbe etme özelliği olması gerekirken tam aksine linyit kömürünün adsorbe etme yeteneğinin daha fazla olduğu görülmektedir. Boyarmaddenin bulunduğu



Şekil 6. Değişen konsantrasyonlardaki MM'nin odun atığı ile adsorpsiyonu

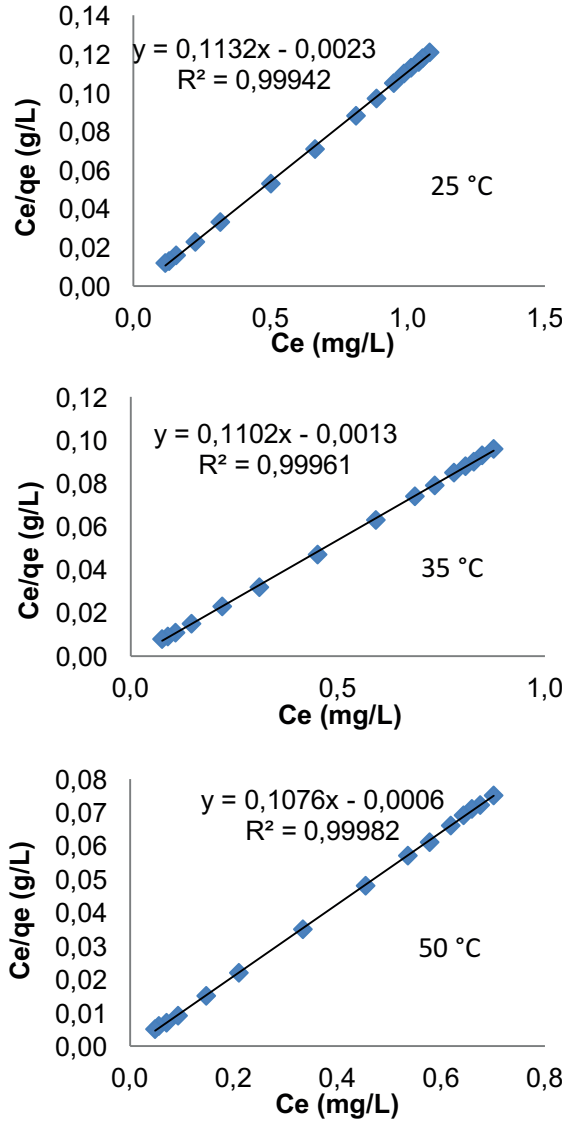
sulu ortamın yoğunluğu da göz önüne alındığında linyit kömürü odun atığından daha fazla bir yoğunluğa sahiptir.

Adsorpsiyon olayı gerçekleşirken en yüksek verim linyit kömüründen alınmıştır. Bu durumun odun atığının yoğunluk farkından ve hidrofobik yapısından olabileceği düşünülmektedir. Odun atığı hafif olmasından ötürü suyun yüzeyinde kalmakta ve adsorbe edilen boyar madde ile tam karışmamaktadır. Ayrıca SEM görüntülerinin incelenmesiyle odun atığının keskin köşelere ve yassı levha yapısına sahip olduğu buna karşın linyit kömürünün oval bir yapıda olduğu görülmüştür. Bu durumun da adsorpsiyon verimini etkileyebileceği düşünülmektedir.

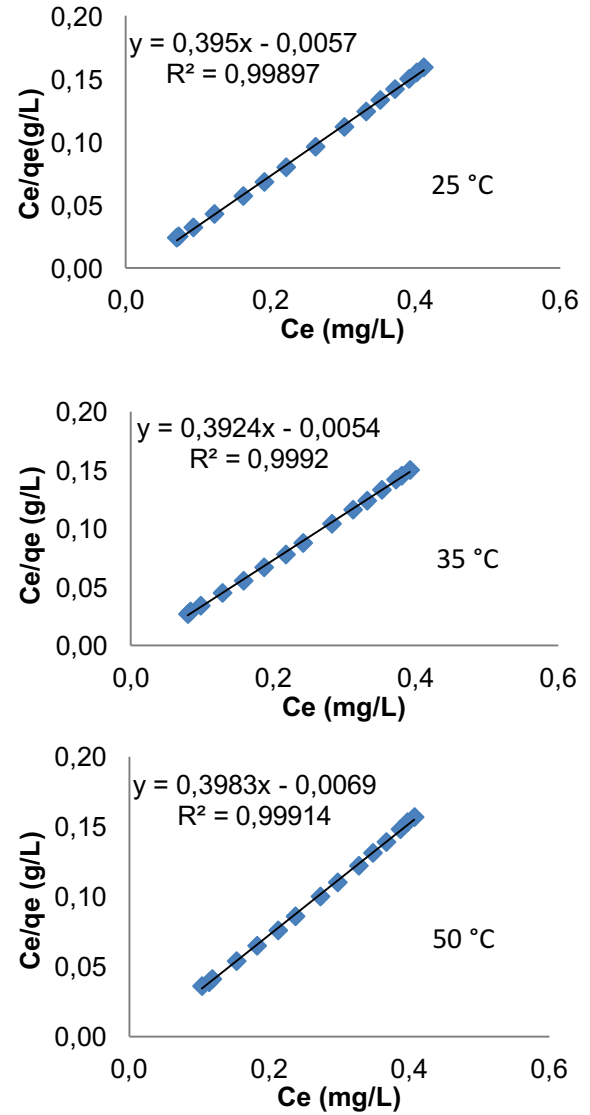
3.3. Langmuir İzotermi

Adsorpsiyon değerleri göz önüne alındığında linyit kömürü için 10 ppm ve odun atığı için ise 3 ppm MM konsantrasyonlarının adsorpsiyon için ideal derişimler olduğu belirlenmiştir. Bu konsantrasyonlarda değişik sıcaklıklar için Langmuir izotermi oluşturulmuştur (Şekil 7 ve Şekil 8).

Linyit kömürü için 25°C'de $q_0 = 8,84$ mg/g, 35°C'de $q_0 = 9,07$ mg/g ve 50°C'de $q_0 = 9,29$ mg/g olarak hesaplanmıştır. Üç sıcaklığın RL değeri 0 olarak bulunmuştur. Bu durumda linyit kömürünün Langmuir izotermine göre "Geri Dönüşümlü" olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 7. 10 ppm MM konsantrasyonunda linyit kömürü için Langmuir izotermi



Şekil 8. 3 ppm MM konsantrasyonunda odun atığı için Langmuir izotermi

Odun atığında 25°C'de $q_0 = 2,53$ mg/g, 35°C'de $q_0 = 2,55$ mg/g ve 50°C'de $q_0 = 2,51$ mg/g olarak bulunmuştur. Üç sıcaklığın RL değeri 0 olup odun atığı Langmuir izotermine göre "Geri Dönüşümlü" olarak belirlenmiştir.

SONUÇLAR

Çalışma kapsamında Sivas Kangal linyit kömürü ile Gebze MDF ve Yonga Levha Gazlaştırma tesisi çalışmalarından alınan odun atığı kullanılarak MM adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Adsorban olarak kullanılan malzemelerin BET, XRD, SEM, SEM-EDX, pH, elementel ve kısa analizleri yapılarak karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Sonrasında yapılan adsorpsiyon testleri sonucunda aşağıdaki çıkarımlarda bulunulmuştur:

I. MM adsorpsiyonu için dengeye gelme süresi optimum verimlilikler göz önüne alınarak belirlenmiştir. Linyit kömüründe bu süre 90 dakika olup aynı şekilde odun atığında bu süre 120 dakika olmuştur.

II. Adsorpsiyon çalışmalarında üç sıcaklıkta deneyler gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık bazında en verimli sonuçlar linyit kömüründe 50°C ve odun atığında 25°C'de elde edilmiştir. Linyit kömürünün sıcaklık artışı ile MM adsorbe etme yeteneği artarken odun atığı ise sıcaklık ile MM adsorbe etme yeteneğini kaybetmiştir.

III. Yapılan çalışmada MM derişiminin adsorpsiyon üzerinde önemli derecede etkili olduğu anlaşılmıştır. MM derişim miktarının artmasıyla adsorpsiyon verimi düşmüştür.

IV. Adsorban olarak kullanılan linyit kömürü ve odun atığı ile yapılan deneysel çalışmalarda sırasıyla 10 ppm ve 3 ppm MM derişimlerinde en yüksek adsorpsiyon yüzdeleri elde edilmiştir. Odun atığının hidrofobik yapısı ve düşük yoğunluğundan ötürü linyit kömüründen daha kötü performans gösterdiği görülmüştür.

V. Testler sonucunda optimum koşullarda 1 L çözeltide 1 g linyit kömürü adsorbanın 0,1 g MM ve 1 g odun atığı adsorbanın ise 0,03 g MM adsorbe edebileceği belirlenmiştir.

VI. Mevcut çalışmada linyit kömürü ve odun atığı malzemelere sadece boyut küçültme işlemi uygulanarak bu numuneler kullanılmıştır. Literatürde kömür ve biyokütle (nar kabuğu, kayısı çekirdeği, dışkılar vb.) kullanılarak aktif karbon üretildiği ve bu aktif karbon malzemelerin adsorpsiyon işlemlerinde kullanıldığı görülmektedir

(Kayman, 2009; Gündüz ve Bayrak, 2017; Tsai vd., 2019). Uçuculuğu alınmış veya aktifleştirilmiş kömür ve biyokütelerin yüzey alanları ve karbon oranları daha yüksek olduğundan maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin doğal malzemelere kıyasla daha yüksek olacağı açıktır. Bu çalışmada ulaşılan adsorpsiyon kapasitelerinin aktif karbonlu çalışmalara kıyasla düşük olması doğal malzemelerin kullanılmasından dolayıdır. Deneyler çözeltinin doğal pH'ında yapılmıştır. Değişik pH değerlerinde deney yapılarak adsorpsiyon verimi artırılabilir.

VII. Atıkların değerlendirilmesi açısından ve çevresel sorunlar göz önüne alındığında ham linyit kömürünün ve odun atığının diğer adsorbanlarla kıyaslandığında daha ucuz olmaları ve kolayca elde edilmeleri nedeni ile adsorban olarak tercihen kullanılabileceği ortaya konulmuştur.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir (Proje kodu: FYL-2018-990).

REFERANSLAR

Abak, H., 2008. Sulu Çözeltilerden Metilen Mavisinin Fındık Kabuğu Yüzeyine Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Kinetiği. Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 81 s.

ASTM D7582-15, 2015, Standard Test Methods for Proximate Analysis of Coal and Coke by Macro Thermogravimetric Analysis. ASTM International, West Conshohocken, PA, www.astm.org.

Bayar, S., 2018. Metilen Mavisinin Doğal Kil Üzerine Adsorpsiyonu. Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 8 (2), 264-272.

Depci, T., Onal, Y., Erdogan, S., Canan, A. B., 2011. Adsorption and Kinetics of Hazardous Dye Rhodamine-B from Aqueous Solutions with Activated Carbon-Based Low-Rank Coal. Fresenius Environmental Bulletin, 20 (2), 303-309.

Gülensoy, H., Mahramanlioğlu, M., 1998. Doğal ve Aktifleştirilmiş Kömürler Kullanarak Triklorasetik Asidin (Tca) Sulu Çözeltilerinden Uzaklaştırılması. Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 4 (1-2), 585-588.

Gündoğdu, A., 2010. Fabrika Çay Atıklarından Aktif Karbon Üretimi, Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi. Karadeniz Teknik

- Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 198 s.
- Gündüz, F., Bayrak, B., 2017. Biosorption of Malachite Green from an Aqueous Solution Using Pomegranate Peel: Equilibrium Modelling, Kinetic and Thermodynamic Studies. *Journal of Molecular Liquids*, 243, 790-798.
- Han, R., Wang, Y., Sun, Q., Wang, L., Song, J., He, X., Dou, C., 2010. Malachite Green Adsorption onto Natural Zeolite and Reuse by Microwave Irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 175, 1056–1061.
- Hernández-Cocoletzi, H., Salinas, R.A., Águila-Almanza E., 2020. Natural Hydroxyapatite from Fishbone Waste for the Rapid Adsorption of Heavy Metals of Aqueous Effluent. *Environmental Technology & Innovation*, doi: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101109>.
- Ho, Y. S., McKay, G., 1998. Sorption of Dye from Aqueous Solution by Peat. *Chemical Engineering Journal*, 70 (2), 115-124.
- Kaur, B., Gupta, R. K., Bhunia, H., 2019. Chemically Activated Nanoporous Carbon Adsorbents From Waste Plastic for CO₂ Capture: Breakthrough Adsorption Study. *Microporous and Mesoporous Materials*, 282, 146-158.
- Kayman, E., 2009. Sulu Çözeltilerdeki Kurşun İyonlarının Kestane Kabuğu ve Kayısı Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbonlar ile Adsorpsiyonu. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 77 s.
- Kocaer, F. O., Alkan, U., 2002. Boyarmadde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7, 47-55.
- Korkmaz, A. A., Dağdeviren, Ç., Özdemir, Ç. S., 2014. Elbistan Uçucu Kül Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Uygulamaları. *Türkiye 19. Kömür Kongresi Bildirileri Kitabı*, Zonguldak, 303-308.
- Langmuir, I., 1916. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. Part I. Solids. *Journal of the American Chemical Society*, 38 (11), 2221-2295.
- Mahramanlioğlu, M., Arkan, B., 2002. Kömürden Elde Edilen Adsorbent ile Boyarmadde Uzaklaştırılması. *Türkiye 13. Kömür Kongresi Bildirileri Kitabı*, Zonguldak, 29-31.
- Mahramanlioğlu, M., Kızılcıklı, İ., Çınarlı, A., Özgen, Ö., 2002. Removal of Astrozon Red from Aqueous Solutions by the Adsorbents Produced from Lignite Coal. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 8 (1), 53-60.
- Murathan, A., Koçyiğit, H., 2013. Sulu Çözeltilerden Kadmiyum İyonlarının Dolgulu Yataklarda At Kestanesi ve Meşe Palamudu Kullanılarak Giderilmesi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 28 (2), 303-306.
- Santos, S. C., Vilar, V. J., Boaventura, R. A., 2008. Waste Metal Hydroxide Sludge As Adsorbent for a Reactive Dye. *Journal of Hazardous Materials*, 153 (3), 999-1008.
- Sriram, G., Kigga, M., Uthappa, U. T., Rego, R. M., Thendral, V., Kumeria, T., Jung, H. Y., Kurkuri, M. D., 2020. Naturally Available Diatomite and Their Surface Modification for the Removal of Hazardous Dye and Metal Ions: A Review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 282, 102198, 1-30.
- Şener, S., 2008. Use of Solid Wastes of the Soda Ash Plant as an Adsorbent for the Removal of Anionic Dyes: Equilibrium and Kinetic Studies. *Chemical Engineering Journal*, 138 (3), 207-214.
- Tahir, S., Rauf, N., 2006. Removal of a Cationic Dye From Aqueous Solutions by Adsorption onto Bentonite Clay. *Chemosphere*, 63, 1842–1848.
- Toumi, K. H., Benguerba, Y., Erto, A., Dotto, G. L., Khalfaoui, M., Tiar, C., Nacef, S., Amrane, A., 2018. Molecular Modeling of Cationic Dyes Adsorption on Agricultural Algerian Olive Cake Waste. *Journal of Molecular Liquids*, 264, 127-133.
- Tsai, W. T., Huang, P. C., Lin, Y. Q., 2019. Reusing Cow Manure for the Production of Activated Carbon Using Potassium Hydroxide (KOH) Activation Process and Its Liquid-Phase Adsorption Performance. *Processes*, 7, 737, 1-12.
- Türker, P., Erdoğan, B., Katnaş, F., Yeğınobalı, A., 2009. Türkiye'deki Uçucu Küllerin Sınıflandırılması ve Özellikleri. *Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği, Fersa Matbaacılık*, 112 s.
- Türkyılmaz, A., 2018. Sulu Çözeltilerden Nano Kil (Halosit) Yüzeyine Metilen Mavisi Adsorpsiyonu ve Kinetiği. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 20 (2), 413-424.