

T.C
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GAZİFİKASYON TESİSİ ODUN ATIĞI İLE SİVAS KANGAL LİNYİT
KÖMÜRÜNÜN KARAKTERİZASYONU VE BOYA ADSORPSİYONUNDA
KULLANIM OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI



RAMAZAN KIRMA

YÜKSEK LİSANS TEZİ
MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Haziran 2019

ONAY SAYFASI

Tezin Başlığı: Gazifikasyon Tesisi Odun Atığı İle Sivas Kangal Linyit Kömürünün Karakterizasyonu ve Boya Adsorpsiyonunda Kullanım Olanaklarının Araştırılması

Tezi Hazırlayan: Ramazan KIRMA

Sınav Tarihi: 14/06/2019

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Maden Mühendisliği Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jüri  yeleri

Tez Danışman: **Prof. Dr. Musa SARIKAYA**
İnönü Üniversitesi

Doç. Dr. Funda OKUŐLUK
İnönü Üniversitesi

Doç. Dr. Mehmet Deniz TURAN
Fırat Üniversitesi

Prof. Dr. Halil İbrahim ADIGÜZEL
Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

“Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Gazifikasyon Tesisi Odun Atığı İle Sivas Kangal Linyit Kömürünün Karakterizasyonu ve Boya Adsorpsiyonunda Kullanım Olanaklarının Araştırılması” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.”

Ramazan KIRMA



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Gazifikasyon Tesisi Odun Atığı İle Sivas Kangal Linyit Kömürünün
Karakterizasyonu ve Boya Adsorpsiyonunda Kullanım Olanaklarının Araştırılması

Ramazan KIRMA

İnönü Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

81 + XII sayfa

2019

Danışman: Prof. Dr. Musa SARIKAYA

Bu çalışmada Sivas-Kangal linyit kömürünün ve Gebze MDF ve Yonga Levha Gazifikasyon Tesisi ön çalışmalarında elde edilen odun atığının adsorban olarak kullanılmasının olanakları araştırılmıştır. Böylelikle hem atıkların değerlendirilmesi hem de daha ucuz ve kolay elde edilen malzemeler ile çevre kirliliğinin önlenmesi amaçlanmıştır.

-75 mikron boyutuna kırılıp öğütülen ve adsorban olarak kullanılan odun atığı ve kömür numunelerin yapı ve yüzey özellikleri XRD, SEM ve BET ile incelenmiştir. Kül, nem, uçucu madde ve sabit karbon içerikleri ile elementel analizleri yapılarak numuneler karakterize edilmeye çalışılmıştır. Deneylede boyar madde olarak metilen mavisi($C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot xH_2O$) kullanılmıştır.

Adsorpsiyon olanakların araştırılması için hazırlanmış örnekler ile pH, sıcaklık, zaman, karıştırma hızı ve derişim gibi parametreler kullanılarak metilen mavisinin (MM) adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Çalışma sonucunda linyit kömüründe pH 6.4'te %99.5'lik bir verim ve odun atığı ile yapılan deneylerinde ise pH 8.3'te % 99.7'lik verim elde edilmiştir.

ANAHTAR KELİMELEER: Gazifikasyon Odun Atığı, Linyit Kömürü, Metilen Mavisi, Adsorpsiyon

ABSTRACT

M.S. Thesis

Characterization and Investigation of Usage Possibilities in Paint Adsorption of
Sivas Kangal Lignite Coal and Wood Waste of Gasification Plant

Ramazan KIRMA

INONU University

Graduate School of Naturel and Applied Science

Department of Mining Engineering

81 + XII pages

2019

Supervisor: Prof. Dr. Musa SARIKAYA

In this study, the possibilities of the use of Sivas-Kangal lignite coal and wood waste obtained from the preliminary studies of Gebze MDF and Chipboard Gasification Plant as an adsorbent were investigated. In this way, it is aimed to evaluate the wastes and to prevent environmental pollution by the materials that are cheaper and easier to obtain.

The structure and surface properties of wood waste and charcoal samples which were crushed and grounded to -75 microns size and used as adsorbents were investigated by XRD, SEM and BET. Samples were tried to be characterized by ultimate (ash, moisture, volatile matter and constant carbon contents) and elemental analysis. In the experiments methylene blue ($C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot xH_2O$) was used as dyestuff.

Adsorption tests of methylene blue (MB) were performed by using parameters such as pH, temperature, time, mixing speed and concentration. Results showed that by using lignite coal a yield of 99.5% at pH 6.4 and by using wood waste a yield of 99.7% was obtained at pH 8.3.

KEYWORDS: Gasification Plant Wood Waste, Sivas Kangal Lignite Coal, Methylene Blue, Adsorption Isotherms

TEŞEKKÜR

Bu alıőmanın planlanmasında ve yürütülmesinde bana yön veren bilgilerinden yararlandığım danışman hocam Sayın Prof. Dr. Musa SARIKAYA 'ya ve Gümüşhane Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvar Müdürü Sayın Doç. Dr. Sevim Beyza ÖZTÜRK SARIKAYA 'ya,

Ayrıca her zaman yardımını ve desteğiyle yanımda olan eşim ve aileme

Teşekkür ederim

FYL-2018-990 No'lu proje kapsamında desteklerinden dolayı İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Kömür ve Oluşum Şekli.....	3
2.1.1. Kömürün Tanımlanması ve Sınıflandırması	4
2.1.2. Kömür Türleri	7
2.1.3. Kömürün Bünyesinde Bulunan Safsızlıklar.....	9
2.1.4. Kömürün Petrografik Yapısı.....	10
2.2. Gazifikasyon	12
2.2.1. Gazifikasyon Üretim Aşamaları	12
2.3. Adsorpsiyon	15
2.3.1. Adsorpsiyon Çeşitleri.....	16
2.3.2. Adsorpsiyon Termodinamiği	17
2.3.3. Adsorpsiyon Olayını Etkileyen Faktörler	18
2.3.4. Adsorbanlar ve Biyosorbanlar	20
2.3.5. Adsorpsiyon İzoterm Tipleri.....	21
2.3.6. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri.....	22
2.3.7. Adsorpsiyon Kinetiği	25
2.4. Benzer Konularla İlgili Yapılan Çalışmalar	26
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	29
3.1. Materyal	29
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Madde	29
3.1.2. Kullanılan Linyit Kömürü ve Odun Atıkları	29
3.1.3. Kullanılan Düzenek ve Aletler.....	29
3.2. Yöntem.....	30
3.2.1. Kırma, Öğütme ve Eleme İşlemleri	30
3.2.2. Kurutma, Kül Miktarı, Uçucu Madde Analiz İşlemleri.....	30
3.2.3. Adsorpsiyon Deneyleri	31
3.2.4. Kinetik ve Termodinamik Çalışmalar.....	32
4. ARAŞTIRMA BULGULAR	33
4.1. Numunelerin Yapı ve Yüze Analizleri	33
4.1.1. Numunelerin Kısa Analiz Sonuçları	33
4.1.2. Elementel Analiz Sonuçları ve pH Değeri.....	33
4.1.3. BET Analiz Sonuçları	34
4.1.4. XRD Analiz Sonuçları	34
4.1.5. SEM ve SEM-EDX Analiz Sonuçları.....	36
4.2. Adsorpsiyon Denge İzoterm Çalışmaları	40
4.2.1. Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerindeki Etkisi.....	40
4.2.2. Linyit Kömüründe Karıştırma Süresinin Adsorpsiyon Yüzdesine Etkisi	40

4.2.3.	Linyit Kömüründe Boya Derişim Miktarının Adsorpsiyon Yüzdesine Etkisi	45
4.2.4.	Odun Atığında Karıştırma Süresinin Adsorpsiyon Yüzdesine Etkisi....	53
4.2.5.	Odun Atığında Boya Derişim Miktarının Adsorpsiyon Yüzdesine Etkisi	58
4.2.6.	Linyit Kömürü ve Odun Atığın Langmuir İzotermi ve Freundlich İzoterm Göre Değerlendirilmesi	66
5.	SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	74
5.1.	Sonuçlar	74
5.2.	Öneriler	76
6.	KAYNAKLAR	77
	Özgeçmiş.....	81



SİMGELER ve KISALTMALAR

ASTM	Amerikan Test Malzeme Derneği
ISO	Uluslararası Standartlar Örgütü
MTA	Maden Tetkik ve Arama Müdürlüğü
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	X-Işınları Difraktometresi
UV	Ultraviyole ve Görünür Işık
MM	Metilen Mavisi
°C	Santigrat Derece
ΔH_0	Adsorpsiyon Entalpisi
ΔS_0	Adsorpsiyon Entropisi
ΔG_0	Adsorpsiyon Serbest Entalpisi
R	İdeal Gaz Sabiti
μ_a	Kimyasal Potansiyel
ppm	Milyonda Bir Birime Verilen İsim
μm	Mikron Metre

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Kömür Oluşumu [7].....	3
Şekil 2.2.	Reaktör içerisinde gazlaştırma aşamaları [31].....	13
Şekil 2.3.	Gazifikasyon işleminde biokütlenin termo-kimyasal davranışı[30]	13
Şekil 2.4.	Giles izoterm sınıflandırması [40].	22
Şekil 4.1.	Linyit Kömürü XRD Spektroskopi.....	35
Şekil 4.2.	Odun Atığı XRD Spektroskopi.....	35
Şekil 4.3.	Linyit kömürü SEM görüntüsü.....	36
Şekil 4.4.	Odun atığı SEM görüntüsü.....	36
Şekil 4.5.	Odun atığı SEM-EDX görüntüsü.....	37
Şekil 4.6.	Odun atığı SEM-EDX element çizelgesi.....	37
Şekil 4.7.	Linyit kömürü SEM-EDX görüntüsü.....	38
Şekil 4.8.	Linyit kömürü SEM-EDX element çizelgesi.....	39
Şekil 4.9.	20 ppm MM- linyit kömürünün zamana ve sıcaklığa bağlı olarak % adsorpsiyona etkisi.....	40
Şekil 4.10.	1 ppm MM- linyit kömürünün zamana bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi.....	41
Şekil 4.11.	2 ppm MM- linyit kömürünün zamana bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi.....	41
Şekil 4.12.	3 ppm MM- linyit kömürünün zamana bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi.....	42
Şekil 4.13.	4 ppm MM- linyit kömürünün zamana bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi.....	42
Şekil 4.14.	5 ppm MM- linyit kömürünün zamana bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi.....	43
Şekil 4.15.	10 ppm MM- linyit kömürünün zamana bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi.....	43
Şekil 4.16.	15 ppm MM- linyit kömürünün zamana bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi.....	44
Şekil 4.17.	20 ppm MM- linyit kömürünün zamana bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi.....	44
Şekil 4.18.	25 ppm MM- linyit kömürünün zamana bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi.....	45
Şekil 4.19.	1.dakikadaki derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi.....	46
Şekil 4.20.	3.dakikadaki derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi.....	46
Şekil 4.21.	5.dakikadaki derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi.....	47
Şekil 4.22.	7.dakikadaki derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi.....	47
Şekil 4.23.	10.dakikadaki derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi.....	48
Şekil 4.24.	15.dakikadaki derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi.....	48
Şekil 4.25.	20.dakikadaki derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi.....	49
Şekil 4.26.	30.dakikadaki derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi.....	49

Şekil 4.27.	45.dakikadaki derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi.....	50
Şekil 4.28.	60.dakikadaki derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi.....	50
Şekil 4.29.	75.dakikadaki derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi.....	51
Şekil 4.30.	90.dakikadaki derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi.....	51
Şekil 4.31.	120.dakikadaki derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi.....	52
Şekil 4.32.	150.dakikadaki derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi.....	52
Şekil 4.33.	180.dakikadaki derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi.....	53
Şekil 4.34.	1 ppm MM - odun atığının zamana bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi.....	53
Şekil 4.35.	2 ppm MM - odun atığının zamana bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi.....	54
Şekil 4.36.	3 ppm MM - odun atığının zamana bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi.....	54
Şekil 4.37.	4 ppm MM - odun atığının zamana bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi.....	55
Şekil 4.38.	5 ppm MM - odun atığının zamana bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi.....	55
Şekil 4.39.	10 ppm MM - odun atığın zamana bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi.....	56
Şekil 4.40.	15 ppm MM - odun atığının zamana bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi.....	56
Şekil 4.41.	20 ppm MM - odun atığın zamana bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi.....	57
Şekil 4.42.	25 ppm MM - odun atığının zamana bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi.....	57
Şekil 4.43.	1.dakikadaki derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi.....	58
Şekil 4.44.	3.dakikadaki derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi.....	59
Şekil 4.45.	5.dakikadaki derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi.....	59
Şekil 4.46.	7.dakikadaki derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi.....	60
Şekil 4.47.	10.dakikadaki derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi.....	60
Şekil 4.48.	15.dakikadaki derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi.....	61
Şekil 4.49.	20.dakikadaki derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi.....	61
Şekil 4.50.	30.dakikadaki derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi.....	62
Şekil 4.51.	45.dakikadaki derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi.....	62

Şekil 4.52.	60.dakikadaki derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi.....	63
Şekil 4.53.	75.dakikadaki derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi.....	63
Şekil 4.54.	90.dakikadaki derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi.....	64
Şekil 4.55.	120.dakikadaki derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi.....	64
Şekil 4.56.	150.dakikadaki derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi.....	65
Şekil 4.57.	180.dakikadaki derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi.....	65
Şekil 4.58.	10 ppm MM- 25 °C Langmuir İzotermi	66
Şekil 4.59.	10 ppm MM- 35 °C Langmuir İzotermi	67
Şekil 4.60.	10 ppm MM- 50 °C Langmuir İzotermi	67
Şekil 4.61.	10 ppm MM- 25 °C Freundlich İzotermi.....	68
Şekil 4.62.	10 ppm MM- 35 °C Freundlich İzotermi.....	68
Şekil 4.63.	10 ppm MM- 50 °C Freundlich İzotermi.....	69
Şekil 4.64.	3 ppm MM- 25 °C Langmuir İzotermi	70
Şekil 4.65.	3 ppm MM- 35 °C Langmuir İzotermi	70
Şekil 4.66.	3 ppm MM- 50 °C Langmuir İzotermi	71
Şekil 4.67.	3 ppm MM- 25 °C Freundlich İzotermi.....	72
Şekil 4.68.	3 ppm MM- 35 °C Freundlich İzotermi.....	72
Şekil 4.69.	3 ppm MM- 50 °C Freundlich İzotermi.....	73

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1-	Kömürün ASTM Sistemi ile Sınıflandırılması [15]	5
Çizelge 2.2-	Uluslararası Genel Kömür Sınıflandırılması [15]	6
Çizelge 2.3-	Genel Sınıflandırmada Yer Alan Kömürlerin Tanıtıcı Özellikleri	6
Çizelge 2.4-	Linyitle Turbayı Ayıran Ölçütler.....	7
Çizelge 2.5-	Değişik yakıtların C, H, O, miktarları (% kuru temel).....	11
Çizelge 2.6-	Langmuir Denklemi için RL değerleri [49].....	24
Çizelge 4.1-	Linyit Kömürü ve Odun Atığı Kısa Analiz Sonuçları.....	33
Çizelge 4.2-	Linyit Kömürü ve Odun Atığı Elementel Analiz Sonuçları.....	34
Çizelge 4.3-	Linyit Kömürü ve Odun Atığı BET Analiz Sonuçları.....	34
Çizelge 4.4-	Odun atığı SEM-EDX element % miktarı.....	38
Çizelge 4.5-	Linyit kömürü SEM-EDX element % miktarı.....	39



1.GİRİŞ

Çevre kirliliği günümüzde giderek önemli bir sorun haline gelmiştir. Endüstriyel boyarmadde atık suları kompleks boya karışımlarıyla birlikte kimyasallarda, asitlerden, bazlardan, tuzlardan ve ağır metallere meydana gelmektedir. Boyarmadde giderimi, bu çeşit atıkların artması ile birlikte temel sorunlardan biri olmaktadır. Genel olarak geleneksel arıtım metotları kullanılmakla birlikte arıtımda istenilen verim elde edilemez duruma gelmiştir. Bu sebeptendir ki organik ve inorganik matrislere adsorpsiyon, fotokataliz, kimyasal oksidasyon, mikrobiyolojik veya enzimatik ayrıştırma vb. gibi başka yöntemler geliştirilmiştir. Geleneksel metot kullananlar atık su arıtım tesislerinde, atık sulardan sentetik boyarmaddelerin giderimi ve özellikle suda reaktif boyaların varlığında daha da güç olmaktadır [1].

Boyarmadde atık suların temizlenmesinde, suyun çeşidine, su temizlendikten sonra kullanım amacına göre farklı metotlar kullanılmaktadır. Bunların bir kısmı aktif karbon adsorpsiyonu ve kimyasal koagülasyon gibi birçok işlem bir arada kullanılmasını gerektirmektedir. Bununla birlikte adsorpsiyon, renk gideriminin de etkin proseslerden biridir.

Günümüzde büyük oranlarda renkli atık su gideriminin de fiziksel ve kimyasal yöntemlerle gerçekleştirilmektedir. Ancak kimyasal yöntemin maliyeti yüksektir [2]. Adsorpsiyon, renkli atık suların gideriminde etkili bir yöntemdir. Aktif karbon, adsorpsiyon kapasitesi yüksek olup ve en çok kullanılan adsorplayıcıdır. Son zamanlarda aktif karbon maliyeti yüksek olduğundan, renkli atık su gideriminde maliyeti düşük linyit, uçucu kül, bentonit, biyogaz proses atığı, zirai atık, aktifleştirilmiş cüruf gibi maliyeti düşük olan adsorplayıcılar kullanılması ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır [3, 4].

Her ne kadar linyitlerden üretilen aktif karbon boya adsorpsiyonunun da yaygın olarak kullanılıyor ise de linyitlerin ve odun atıklarının direkt olarak metilen mavisi adsorpsiyonunun kullanımına literatürde bulunmamaktadır. Linyitlerin ve odun atıklarının diğer adsorbanlarla kıyaslandığında çok ucuz olmaları ve elde edilmeleri nedeni ile adsorban olarak kullanılabilirlikleri avantajlı olacaktır. Ayrıca linyitlerin direkt olarak kullanılan aktif karbon hazırlanması için gerekli olan piroliz işlemlerinden kaçınılmaz anlamına gelmektedir.

Bu çalışmada ham linyit ve gazifikasyon tesisi odun atığı kullanılarak atık sularda metilen mavisinin uzaklaştırılmasının olabirliği araştırılmıştır.



2.KURAMSAL TEMELLER

2.1. Kömür ve Oluşum Şekli

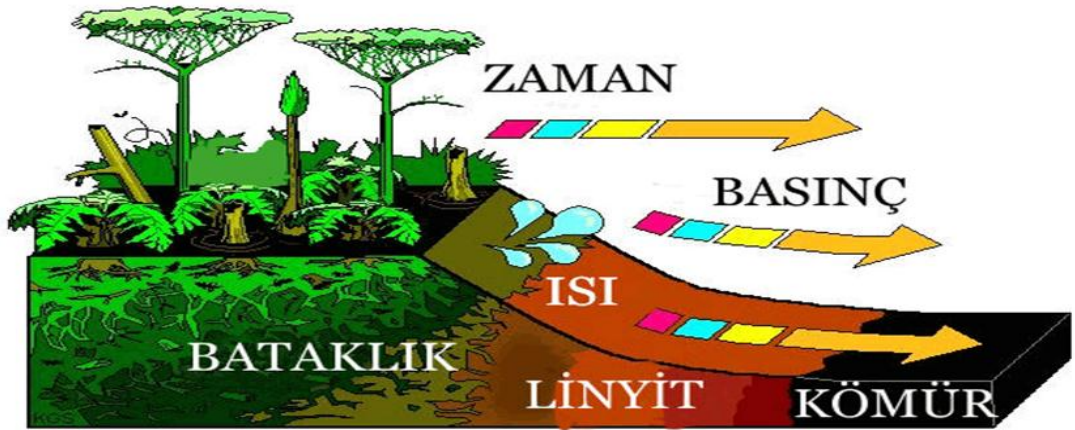
Kömür, sedimanter organik bir tortul kayadır. Ana elementleri; karbon, hidrojen, oksijen gibi bileşimlerden meydana gelir. Diğer kayalar arasında uzun bir süreç içerisinde yüksek sıcaklık ve basınç gibi etkenlere tabii kalmasından dolayı kömür oluşmuştur.

Kömürün oluşumun temel elementi karbondur. Bu sebeple kömür oluşumu karbonla bire bir ilgilidir [5].

Kömür, bataklık ortamların uygun olması için; nem ve sıcaklık iklimin varlığı, ortamda yeterli miktarda organik maddenin temini, bataklığın yani karter suyunun pH değeri yaklaşık olarak 4-5 arasında olması gerekmektedir. Karterin içine malzeme gelimi ile birlikte aşağı çökmesi, bataklığın süresine bağlı olarak örtünmesi ile birlikte şartların uygun olması ile birlikte bitki parçalarının çürüyerek parçalanması, karter suyu ile bir jel haline almasıyla birlikte organik malzemenin fiziksel ve kimyasal değişimlerine uğraması sonucu meydana gelmektedir.

Kömürleri meydana getiren bataklıkların oluştuğu ortamlar;

- Deltalar
- Göller
- Lagünler
- Akarsu taşma ovaları [6].



Şekil 2.1. Kömür Oluşumu [7]

Kömürlerde nem ve uçucu madde miktarların azalmasıyla birlikte çeşitli jeolojik faktörlerde kömürleşme derecelerinde etkin rol oynamaktadır. Bu faktörleri şöyle sıralanabilir;

- Yüksek sıcaklık ve basınç
- Süreç
- Yapısal bozunma
- Etrafındaki etkileşimli olduğu magmatik kayaların sıcaklığı
- Bitki parçalanması ve kömür birikim ortamı

Kömürleşme esnasında, kömürün organik maddesindeki ana kömür bileşenlerinin içeriği önemli ölçüde değişmektedir. Kömür özellikleri birikim tipi, etrafını saran sedimantasyon şartları ve turbadan kömür dönüştürülmesi için gerekli olan bitki malzemeleri önceden belirlenmektedir. Karbonizasyonun ilk sıra işlemi biyokimyasaldır. Torf, tahvil edilmiş olan bitki gövdelerinin daha az metamorfoz olan bir ürünüdür [8].

Mikroskobik incelemeler turba kahverengi ve hatta siyah kömürlerin karakteristik özelliklerini ortaya çıkarabilmektedir [9].

Turbalarda meydana gelen kimyasal değişiklikler esnasında nem oranı azalmakta, metan ve karbondioksit gazları çıkarak karbonca zenginleme olmaktadır [10, 11].

2.1.1. Kömürün Tanımlanması ve Sınıflandırması

Kömür, biyolojik ve jeolojik süreçlerle karakterize edilmiş, çeşitli organik ve inorganik bileşenlerin çeşitli oranlarını içeren lignoselüloz esaslı tortul bir kayadır [12]. Organik yapısı C, H, O ve azda olsa kükürt ve azottan oluşurken, inorganik bünyesinde ise nem ve mineral içermektedir [13].

Kömürün sınıflandırılması için birçok değişken kullanılabilir. Bu konuyla ilgilenen ülkeler ve kuruluşlar kömürü kendi koşullarına göre kategorilere ayırmışlardır. Genel olarak, kömürün sınıflandırılmasında sabit karbon, uçucu maddeler, ısı değerleri, hidrojen, nem ve kok gibi parametrelere dayanmaktadır. Amerikan Test Malzemeleri Derneği' de (ASTM) kendi sınıflandırılmasını yapmıştır. Kömürleşme derecesine göre yapılan bu sınıflandırma sistemi, yüksek kömürleşme derecesine uğramış kömürlerde kuru ve külsüz esasa göre sabit karbon ve uçucu madde yüzdeleri, düşük kömürleşme derecesine uğramış kömürlerde alt kalorifik değer, koklaşma ve havanın etkisi ile bozulma şartlarını göz önünde tutarak

yapılmıştır. Çizelge 2.1’de kömürün ASTM sistemi ile sınıflandırılması gösterilmiştir [14].

Çizelge 2.1- Kömürün ASTM Sistemi ile Sınıflandırılması [15]

Sınıf	Alt Sınıf	Külsüz Baza Göre Sabit Karbon(%)	Külsüz Baza Göre Uçucu Madde (%)	Isıl Değer (kcal/kg) (havada kuru)	Özellikleri
Linyit	Linyit A			4600	Koklaşmaz
	Linyit B			4600	
Alt Bitümlü Kömür	Alt Bitümlü A			6000-7200	Koklaşmaz
	Alt Bitümlü B			5200-6000	
	Alt Bitümlü C			4600-5200	
Bitümlü Kömür	Düşük Uçuculu	78	22		Koklaşır
	Orta Uçuculu	69	31		
	Yüksek Uçuculu A			7800	
	Yüksek Uçuculu B	69	31	7200-7800	
	Yüksek Uçuculu C			6000-7200	
Antrasit	Meta Andrasit	98	2		Koklaşmaz
	Antrasit	92	8		
	Semi Antrasit	89	14		

Uluslararası Standartlar Örgütü (ISO) tarafından da desteklenerek genel bir sınıflama yapılmıştır. Bu kategorilere göre; kalorifik değer, uçucu madde içeriği, sabit karbon miktarı, koklaşma ve kekleşme özellikleri esas alınarak sert ve kahverengi kömürler olarak iki ayrı kategori belirlenmiştir.

a) Sert kömürler; ıslak ve külsüz bazda 5.700 kcal/kg’ın üzerinde kalorifik değerlerdir. Uçucu madde içeriği, kalorifik değer ve koklaşma özelliklerine göre alt sınıflara ayrılırlar.

b) Kahverengi kömürler; ıslak ve külsüz bazda 5.700 kcal/kg'in altında kalorifik değerlerdedir. Toplam nem içeriği ve kalorifik değerlere göre alt sınıflara ayrılırlar.

Çizelge 2.2- Uluslararası Genel Kömür Sınıflandırılması [15]

A. SERT KÖMÜRLER	B. KAHVERENGİ KÖMÜRLER
1. KOKLAŞABİLİR KÖMÜRLER (Yüksek fırınlarda kullanıma uygun kok üretimine izin veren kalitede)	1. ALT BİTÜMLÜ KÖMÜRLER (4.165 – 5.700 KCal/Kg arasında kalorifik değerde olup topaklaşma özelliği göstermez)
2. KOKLAŞMAYAN KÖMÜRLER a) Bitümlü Kömürler b) Antrasit	2. LİNYİT (4.165 Kcal/Kg'ın altında kalorifik değerde olup topaklaşma özelliği göstermez)

Yüksek ranklı (kömürleşme derecesi yüksek) kömürlerde uçucu madde içeriği, düşük ranklı (kömürleşme derecesi düşük) kömürlerde ise kalorifik değerleri esas alınarak sınıflara ayrılmıştır. Çizelge 2.3 'te kömürlerin belirleyici özellikleri verilmiştir [5, 15].

Çizelge 2.3-Genel Sınıflandırmada Yer Alan Kömürlerin Tanıtıcı Özellikleri

Linyit	Alt Bitümlü Kömürler	Bitümlü Kömürler	Antrasit
Kahverengi	Siyah	Koyu siyah	Parlak siyah
Kırılgan, çabuk halinde ufalama	Oksidasyon veya kurutma sonucunda ince parçalar ve toz halinde ufalanma	Bloksu kırılma	Merceksi kırılma
Masif, odunsu veya üniform kilsli doku	Masif	Bantlı ve kompakt	Sert ve dayanıklı
Isıl değeri 4610 kcal/kg'in altında	Isıl değeri 4610- 6930 kcal/kg arasında	Isıl değeri 5390- 7700 kcal/kg arasında	Isıl değeri 7000 kcal/kg'in üzerinde
Uçucu madde miktarı ve nem içeriği yüksek	Uçucu madde ve nem içerikleri bitümlü kömürlerden daha yüksek	Uçucu madde miktarı ve nem içeriği düşük	Uçucu madde ve nem içerikleri düşük
Düşük sabit karbon içeriği	Sabit karbon içeriği bitümlü kömürlerden düşük	Sabit karbon içeriği yüksek	Sabit karbon içeriği yüksek

2.1.2. Kömür Türleri

Kömürlerle birlikte kil, silt, kum ve farklı miktarlarda mineraller de bulunmaktadır. Kömürlerin yapısında bulunan inorganik maddeler kömürün niteliğini direkt olarak olumsuz yönden etkilemektedir. Bir kömürün niteliği kullanıldığı yere göre farklılık gösterebilmektedir [16].

2.1.2.1. Turba

Sedimentasyon sonucu kömürleşmeye başlayan ilk kömür çeşididir. Turbanın sertliği az olup sarı, kahve ve siyah renkli olabilirler. Turbalarda odunumsu görünüm ve şekil görmek mümkündür [17]. Turbaların sahip oldukları özelliklere göre ilk zamanlarda bitki çeşitlerine oluşum şartlarına ve türlü bitki kısımlarının bozulma derecelerine bağlı olarak değişebilmektedir [14]. Turbaların birtakım önemli özelliklerini aşağıda sıralanmıştır. Buna göre:

- Turba, avuçlar arasına alınıp sıkıldığında su kaybeder.
- Turbaların yapısında en az %75 nem içermektedir.
- Turbalarda gözle görülür bir şekilde bitki artıklarında ayrışmamış ve şekil deformasyonuna uğramamış, görünümüne sahip olabiliyorlar.

Linyit ile turbalar arasındaki fark kesin bir çizgiyle belirlenmemiş olup birbirlerinden ayırt edebilmek için bazı kriterler kullanılmıştır. Bu kriterler aşağıdaki çizelgede belirtilmiştir [17].

Çizelge 2.4-Linyitle Turbayı Ayıran Ölçütler

ÖLÇÜT	TURBA	LİNYİT
Rutubet, %	>75	<75
Karbon, %	<60	>60
Serbest Selüloz	Var	Yok
Kesilebilirlik	Evet	Hayır

2.1.2.2. Linyit

Linyit kömürleri, turba ile taş kömür arasında büyük bir hat oluşturmaktadır. Kömürleşme oranına göre, bünyelerinde çeşitli miktarlarda nem bulundururlar. Yapısındaki nem oranı artıkça, kömürleşmenin yapı kimyası turbaya benzerlik göstermektedir.

Linyit kömürleri dış görünüş itibariyle yumuşak ve sert linyitler olarak ikiye ayrılırlar. Yumuşak linyitler yapısında yaklaşık olarak %35-75 oranında neme sahiptirler ve bu linyitler bütün olarak çok az sağlamlığa sahiptir.

Yumuşak linyitler üretildiği şekliyle depolanması halinde zamanla toz haline gelirler. Su ile temas ettirildiği takdirde büyük bir miktarda su alarak genleşmeye başlar ve sonra dağılırlar. Bu durum göz önüne alındığında üretildiği şekilde ev yakıtı olarak kullanılmasına elvermemektedir.

Sert linyitler, yumuşak linyit hattından başlayarak taş kömür sınırına kadar geniş bir bantta yayılan kömür çeşitleridir. Bu tür kömürlerde yumuşak linyitlere göre fiziksel parçalanma az olup daha sağlam bir yapıya sahiptirler. Bünyedeki nem miktarı azaldıkça taşıma ve depolanma sürecinde fazla tozlanma meydana gelmemektedir. Bu olayın tam aksine nem miktarı arttığı takdirde hem tozlanma miktarı artmakta hem de parça sağlamlığı azalmaktadır [17].

Linyitlerin alt ısıl değerleri düşüktür. MTA tarafından gerçekleştirilen 116 nokta çalışmasının sadece 26'sında alt ısıl değer miktarları 3000 Kcal/kg üzerinde olduğu tespit edilmiştir [19].

2.1.2.3. Taş kömürü

Taş kömürün bünyesindeki nem miktarı çok düşüktür (%1-2) ve içerdiği karbon miktarı oldukça yüksektir. Taş kömürleri, diğer kömür çeşitlerine göre kalorifik değerleri yüksek olup birçok kullanım alanına sahiptir [5].

2.1.2.4. Antrasit

Kömür türlerin arasında en eski olan türdür. Antrasit kendi aralarında üç gruba ayrılır. Bunlar; meta-antrasit, antrasit, yarı antrasit.

Meta-antrasit, bünyesinde %98 veya daha fazla oranda sabit karbon bulundurmaktadır. Yapısındaki uçucu madde miktarı %2 veya daha azdır. Antrasit ender olarak görülür ve yakıt olarak kullanılmamaktadır.

Antrasit, bünyesinde %92-98 arasında sabit karbon bulundurur ayrıca yapısında %2-8 arasında uçucu madde içerir. Siyah renkli ve parlak bir yapıya sahiptir. Kısa soluk mavimsi bir alevle yanar ve çevresine azda olsa bir koku yayar. Kalorifik değeri yarı-antrasit kömür kadar değildir.

Yarı-antrasit, yapısında yaklaşık %86-92 arasında sabit karbon içermektedir. Bünyedeki uçucu madde miktarı %8-14 arasında değişmektedir. Antrasit kömürle

hemen hemen aynı hususlara sahiptir. Yarı-antrasit kömürleri daha kırılğan bir özelliğe sahiplerdir. Uçucu madde miktarı fazla olması sebebiyle antrasit kömürlerden daha hızlı ve randımanlı bir şekilde yanarlar [19, 20].

2.1.2.5. Grafit

Grafit çok yumuşak, hafif kavisli ve ince yapraklıdır. Sertliği 1, yoğunluğu 2 g/cm³ rengi siyah ve gridir. Doğada; Kristaller, pullar ve amorf grafit kalıpları halinde mevcuttur, en iyi formu kristal grafit ve en yüksek kalitedir ve çok geniş uygulama alanları vardır [15].

2.1.3. Kömürün Bünyesinde Bulunan Safsızlıklar

Kömür ile birlikte bulunan ve aynı zamanda kömürün kullanımında veya kömürün yıkanmasında önemli bir yer tutan safsızlıklar üç grupta incelenir. Bunlar nem, kül ve kükürttür [15].

2.1.3.1. Nem

Kömür, bulunduğu nokta itibariyle kuru ve yağlı gözükmeye rağmen su ile doygundur. Nem, kömürün yüzeyinde olduğu gibi kömürün yapısındaki çatlak ve gözeneklerde de bulunabilir. Kömür çeşitleri göz önüne alındığında taşkömürlerde nem genellikle %10'un altındadır. Linyit kömürlerde ise kömür kalitesine göre nem oranı % 55'lere kadar ulaşabilmektedir [21].

2.1.3.2. Kül

Tüm kömürler inorganik maddeler içerir. Kömürün yakılmasından sonra yanıcı olmayan maddelerin oluşturduğu kalıntılara kül denir. Külün çoğunluk bir kısmı silisyum, alüminyum ve demir oksitlerden oluşur. Kömürlerde iki çeşit kül mevcuttur. Yapı külü ve dış kül (harici kül-üretim külü). Yapı külü, kömürü oluşturan bitkilerden gelen organik olmayan maddelerdir. Genellikle, kömürlerdeki toplam kül miktarı %2-3'ünü oluştururlar.

Dış kül, kömür yapısını oluşturan bitkilerin haricinde kalan ve kömüre karışan yabancı maddelerdir. Bu maddeler, kömüre, kömürleşme sırasında karışabileceği gibi kömürleşme tamamlandıktan sonrada kömür damarları içerisine kırıklar veya çatlaklar boyunca girebilirler. Bu tür safsızlıklar kil, şist, kumtaşı, kireçtaşı vs. olabilmektedir. Kömür yapısındaki mikroskobik parçalar olacağı gibi

damar ve/veya katmanlar halinde de bulunabilirler. Bu safsızlıklar, tüvenan kömüre, üretim sırasında tavan ve taban veya yan taşlarından da karışma ihtimali çıkmaktadır. Bunların tümüne dış kül veya harici kül denilmektedir. Yapı külü, kömürden yıkama yöntemiyle uzaklaştırılmaz iken dış kül, kömürden yıkama yöntemiyle uzaklaştırılabilir [21].

2.1.3.3. Kükürt

Tüm kömürler az oranlarda da olsa kükürt içerebilir. Kömürler de kükürt üç şekilde bulunabilir. Organik kükürt, inorganik kükürt ve sülfat kükürt. Bununla birlikte bazı kömürlerde elementel kükürt de görünmektedir.

Inorganik olmayan kükürt, kömürün organik malzemesinin bir parçası olmuştur. Bu nedenle, organik kükürt kömürden kimyasal yöntemlerle uzaklaştırılmaktadır. Sülfat kükürdü, kömür yapısındaki toplam kükürdün çok az kısmını oluşturmaktadır. Sülfat kükürdü Jips (CaSO_4) ve kömürün hava ile uzun zaman etkileşiminin sonucu olarak FeSO_4 olarak da görülebilir. Piritik kükürt, markasit ile pirit minerallerine bağlı olarak ortaya çıkmaktadır. Kömürdeki makroskobik pirit tanecikleri piritleşmiş bitki dokuları, damarlar, kürecikler, dissemine tanecikler veya mercekler halinde çeşitli şekil ve biçimlerde bulunabilirler. Piritik kükürt, ne şekilde olursa olsun flotasyon veya diğer zenginleştirme yöntemleri kullanılarak kömürden uzaklaştırılabilirler [21].

2.1.4. Kömürün Petrografik Yapısı

Kömür heterojen bir maddedir. Bünyesinde çeşitli mineraller bulundurabilmektedir. Bu kimyasal olmayan bileşenlerin belirlenmesi için düzenli ve periyodik çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır [19]. Kömürleri çeşitli sınıflara ve bileşenlerini analiz etmek için petrografik analizler yapılmıştır. Kömürün büyük moleküler konstrüksiyon iskeletini karbon oluşturmaktadır. Bu karbonlar doğrudan veya dolaylı olarak oksijen, hidrojen, kükürt ve azot atomlarına bağlıdır. Kömürün konstrüksiyonunda bulunan ana elementlerden karbon, hidrojen ve oksijenin kömürleşme derecesine göre değişimi Çizelge 2.5'te gösterilmiştir [23]. Kömürleşme miktarı arttıkça karbon oranının arttığı, oksijen oranının ise azaldığı ispatlanmıştır [24].

Çizelge 2.5-Değişik yakıtların C, H, O, miktarları (% kuru temel)

Yakıt Cinsi % Kuru Temel	C	H	O	H/C (Aromatik)
Odun	50	6,3	42,7	1,5
Turba	57	5,2	36,8	1,1
Linyit	65	4,0	30,0	0,7
Altbitümlü	79	5,5	14,0	0,8
Bitümlü	88	5,3	5,0	0,7
Antrasit	94	2,9	1,9	0,4

Kömür bünyesinde karbon hem alifatik hem de aromatik şekilde olabilmektedir. Bununla birlikte genellikle aromatik örgüsündedir. Oksijen ise organik işlevsel gruplarda aynı zamanda inorganik yapılarda da görülebilir. Bir diğer element ise kükürt olup organik ve inorganik gruplarda bulunabilmektedir. Organik olmayan kükürt genellikle pirit (FeS_2) yapısındadır. İnorganik şekilde olmayan kükürtler daha çok benzotiyofen, tiyofen ve bunların devamı biçiminde bulunurlar [25].

Kömür bünyesinde düşük bir orana sahip olan azot, az miktarda olduğundan analizinin yapılmasında oldukça zor olmaktadır. Kömür ekstraktlarının analizleri incelendiğinde kömürleşme derecesinin artmasıyla azot yüzdesinin azaldığı tespit edilmiştir. Bu sebepten dolayı amino (NH_2) formundaki azotun halkalı örgülerde heterosiklik hale dönüştüğü tespit edilmektedir [26].

2.1.4.1. Vitren

Vitren, katmanlarda birkaç milimetreden başlayan kalınlıkta olup ayrıca mercek şeklinde bulunabilirler. Cilalı ve parlak bir görünüme sahip olup heterojen olmayan bir yapıdadırlar [27].

2.1.4.2. Klaren

Klaren, ince hat şeklinde ve parlak bir biçimdedirler. Heterojen bir yapıda olup konkoidal kırılma söz konusu değildir [27].

2.1.4.3. Düren

Sert, kompakt ve mat kömüre verilen isimdir. Hem ince hem de kalın katmanlar şeklinde görülebilmektedir [27].

2.1.4.4. Füzen

Tel biçiminde olup gevrek olan kömür türleridir. Genellikle renkleri siyahımsı ve grimsi bir görünüme sahip olurlar. Füzen toz haline gelebildiği gibi eli de kirletmektedir [27].

2.2. Gazifikasyon

Küresel ısınma ve iklim değişikliği öngörü hesaplamaları, yenilenebilir enerjilerin kullanımını artırmak ve enerji verimliliğini en üst seviyeye çıkarmak ve böylece CO₂ sera gazı emisyonlarını en aza indirmeye çabalarını doğrulamaktadır. Güneş ve rüzgâr enerjisinin yanı sıra biyokütle ana yenilenebilir enerji kaynağı olarak kabul görülebilir. Güneş, rüzgâr ve biyokütle enerjileri arasında biyokütle enerjisi kontrol altında tutulabilen bir enerji türüdür [28].

Gazifikasyon teknolojisi, biyokütle ve odun atıklarını etkin bir verimlilikle değerlendirilmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Biyokütle ve odun atıklarının bilhassa düşük kalorili odunları sentez gaz üretilmesinde prosesler gelişmiş, verimli ve etkin bir biçimde daha yüksek kalorili hale getirilmesi gerekmektedir. Gazifikasyon çalışma düzeneği; kurutma, piroliz, oksidasyon ve indirgeme basamaklarından oluşmaktadır [29].

Gazifikasyon biyokütle tasarrufu için önemli bir teknolojidir. Ülke olarak her türlü biyokütleden gazifikasyon ile sentez gazı elde edilebilmektedir. Sentez gazı temel olarak hidrojen, karbon monoksit, karbon dioksit ve metan gazı taşımaktadır [28, 30].

2.2.1. Gazifikasyon Üretim Aşamaları

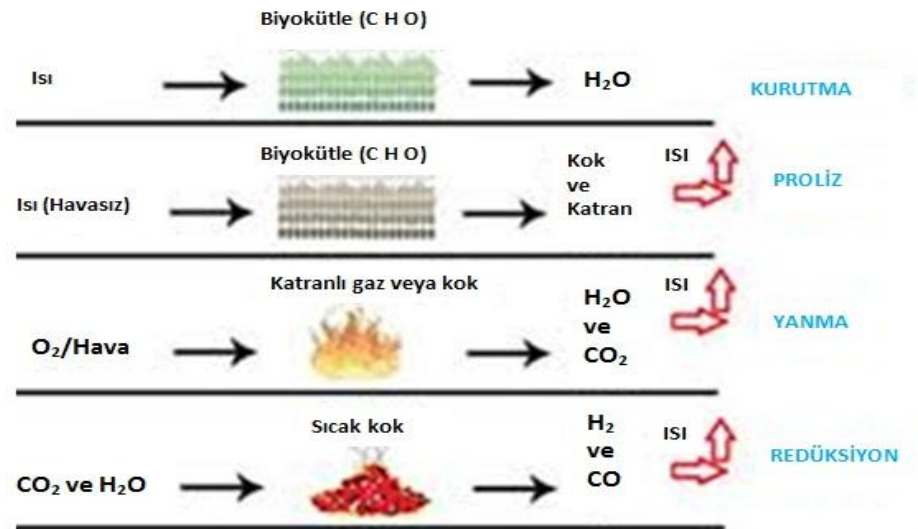
Gazlaştırma süreci beş temel işlem üzerine kuruludur. Bu işlemler; kurutma, yanma(Oksidasyon), proliz, karbonlaştırma ve indirgeme olarak adlandırılırlar ve Şekil 2.2'de olduğu gibidir. Bu işlemlerin hepsi, bir kibrit yaktığınızda gördüğünüz alevde doğal olarak bulunmaktadır. Gazifikasyon yönteminde termo-kimyasal dönüşüm aşamaları aşağıdaki şekilde gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Reaktör içerisinde gazlaştırma aşamaları [31]

2.2.1.1. Kurutma

Kurutma bölgesinde, gazlaştırma reaktöründe toplanan hammadde alt kısımlardan gelen yüksek ısı ile kurutulurken nemi uzaklaştırılmış olur. Biyokütle çoğunlukla %10-30 arasında neme sahiptir. Kömürde bu miktar daha düşüktür. Bu bölgedeki sıcaklık ortalama 100-200 °C arasında görülmektedir [29].



Şekil 2.3. Gazifikasyon işleminde biokütlenin termo-kimyasal davranışı[30]

2.2.1.2. Piroliz (Distilasyon)

İnorganik olmayan maddelerin oksijensiz bir ortamda ısıtılarak katı, sıvı ve gaz yapıtlarına çevirme işlemine piroliz denilmektedir. Oksijensiz yerlerde 500-600 °C kadar yapılan ısıtma sonucu, gaz bileşenleri, uçucu maddeler, mangal kömürü ve kül ortaya çıkmaktadır. Sıcaklık miktarı artırıldıkça gaz bileşenleri ve odun gazı ortaya çıkmaktadır. Bu uçucu gazlar CO, CO₂, H₂, CH₄ ve su buharıdır. Uçucu gazların ayrılması sonucuyla kömür ve katran meydana gelir [29].

Piroliz solvent, kimyasal malzeme ve katı yakıt üretiminde kullanılmaktadır. Eski piroliz yönteminde, biyokütle ağır bir biçimde tersinmez bir ısıl bozunmaya uğratılır. Ağır piroliz metodu atık kok, hızlı piroliz metodu ise sıvı elde etmek için kullanılır [31].

Kömür sıvılaştırılmasında kullanılan geleneksel metot olan piroliz metodu prensipte kok kömürü ve kok kömürü yan malzemelerini elde etmeye yarayan metotlara benzetilmektedir. Bu metot uçucu bileşenleri serbest bırakmak için öğütülen kömür toz halinde havasız bir ortam ile azot ve hidrojen atmosferinde sıcaklık etkisiyle parçalanmasını içermektedir. İşlemin temel malzemeleri; ayrıştırılan katran, gaz, buhar ve çardır. Gaz ve proses veya diğer sanayii aşamaları için ısı üretimini sağlamakta kullanılır. Katran çoğunlukla ham petrol ve diğer türevlerin üretimi için saflaştırılır [32].

2.2.1.3. Oksidasyon

Biokütlenin inorganik olmayan taneciklerinin kimyasal tepkimeler sonucu oksitlenerek ısı enerjisini açığa çıkartma işlemidir. Bu tepkimelerde ısının dışarıya saldığı ekzotermik reaksiyonlardır. Bunun yanı sıra karbondioksit ve su buharı oluşturmaktadır. Yanma sonucunda yanmayan organik inorganik minerallerin mevcut olduğu kül de ortaya çıkmaktadır. Ortamın sıcaklığı yaklaşık olarak 750-100 °C'dir [29].

2.2.1.4. Redüksiyon (Karbonlaştırma)

Yanmayan kömür karbonlaşma bölgesinde gazlaşmaya kadar aşağı tarafa doğru ilerlemeye devam eder. Elde edilen gaza sentez gazı denilir. Piroliz ortamında sağlanmış olan gazlar ile aynı içeriktedir. Katran miktarının azalmasıyla birlikte yanabilen gaz miktarı da artmıştır. Kömür ise komple gazlaştırılmıştır. Gaz-su buhar birleşme tepkimeleri 700 °C üzerinde oldukları zaman sıcaklıktan dolayı H₂

üretebilir. Ayrıca 850 °C den daha yüksek sıcaklıklar için katran iyi bir biçimde parçalanabilir [34].

Üretilen gaz yaklaşık olarak 300-400 °C arasında ise reaktör taban kısmında sistemden ayrılır. Eğer gazı iyi bir kalitede ise içten yanmalı motor uygulamalarında ve gazlı elektrik jeneratörlerinde kullanılabilir. Hammadde yakıt nem oranı %30'dan düşük olmalıdır [34, 35].

2.3. Adsorpsiyon

Katı maddelerin, kimyasal ve elektriksel özelliklerine göre gaz veya sıvı fazında ya da herhangi bir çözültide bulunan çözülmüş maddeler halinde iken o maddelere ait molekül, atom veya iyonları yüzeylerine çekerek bir veya birkaç molekül kalınlığında tabakalar halinde tutması olayına adsorpsiyon denir [36]. Adsorpsiyon olayında maddeleri yüzeyinde tutan faza adsorplayıcı veya adsorban, adsorpsiyona uğrayan maddeye ise adsorplanan veya adsorbat denir. Yüzeyde tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon denir. Aynı zamanda adsorpsiyon, akışkan gazda çözülmüş haldeki belirli bileşenlerin adsorban adı verilen maddelerin katı yüzeyinde toplanmasıdır. Adsorpsiyon, genellikle havada kirlenen havayı veya suyu arıtmak veya su kirlenici maddelerini aktif karbona adsorbe etmek için kullanılan bir yöntemdir.

Adsorpsiyon, özellikle hiç temizlenmemiş veya zor biyokimyasal işlemlere tabi tutulan kirlenicilerin işlem parametreleri için toksik ve biyolojik olarak parçalanması zor olan maddelerin uzaklaştırılmasında alternatif bir yöntem olarak kabul edilmiştir.

Bu yöntem, esasen sıvı evresi adsorpsiyonu, süspansiyon halindeki katılar, kokular, organik maddeler, ağır metal ve boyar madde gibi safsızlıklar gidermek için etkili bir metot olarak kabul görülmektedir [37].

Adsorpsiyon durumunda, maddeyi yüzeyde tutan faza adsorban veya adsorplayıcı, adsorbe edilen nesneye adsorplanan ya da adsorbat denir. Yüzeyin yüzeyine yapışan parçacıkların yüzeyden uzaklaşmasına desorpsiyon denir [37].

Adsorplayıcı ile adsorbat arasındaki sıcaklık durağan bir şekilde tutulursa enerjide durağan olduğundan gaz fazından adsorpsiyon prosesinde sadece basınca, çözültü adsorpsiyonun da ise sadece derişime bağlı şekilde değişir. Bu olayda adsorbe edilen nesne miktarının basınç veya derişimle değişimini veren grafiklere adsorpsiyon izotermi denir. Adsorplayıcı ile adsorbe edilen nesnenin yanında

basınçta dengede tutulursa adsorbe edilen nesne miktarı yalnızca sıcaklığa bağlı kalır. Bu durum adsorplanan nesne oranı sıcaklıkla değişimini gösteren çizelgelere adsorpsiyon izobar diye adlandırılmaktadır [40].

Adsorpsiyon metodun tercih edilmesinin en büyük sebebi ekonomik ve çevreci olmasıdır. Atık sularında bulunan kirletici safsızlıkların gideriminde etkin bir yöntemdir [39].

2.3.1. Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorpsiyon, etkileşim mekanizmasına ve moleküler formasyona göre iki bölüme ayrılır.

2.3.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon esnasında Wan der Waals çekim kuvveti o kadar etkilidir ki adsorbe edilmiş olan parçacıkları ile adsorbent yüzeyi arasında etkin bir kuvvet oluşur.

Fiziksel adsorpsiyonda katı-katı, sıvı-sıvı, sıvı-gaz, katı-sıvı, katı-gaz olmak üzere beş tür ara yüzey meydana gelmektedir. Bu oluşumların en kritikleri katı-gaz ve katı-sıvı ara yüzeyleridir.

Fiziksel kuvvetle yapışan parçacıklar, yüzey alanında belli bir noktaya bağlı kalmazlar, bu nedenle adsorbe edilen parçacıkların yüzeyde ayrışması oldukça kolaydır. Bu ayrışma sonucu, diğer bir parçacığın adsorbe edilmiş olan molekülle yer değişmesiyle meydana gelmektedir. Bu olay kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon arasındaki temel ayrımı açıklar [40].

2.3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan nesne ile adsorbent arasındaki işlevsel kategorilerin kimyasal etkileşimi ile oluşmaktadır. Fiziksel adsorpsiyona göre bağ kuvveti oldukça şiddetlidir. Etkileşim esnasında ortaya çıkan ısı, etkileşim ısısından daha büyüktür. Kimyasal bağ ile adsorbe edilmiş nesnelere (katı, sıvı, gaz) yüzeyden ayırmak oldukça zor bir işlemdir. Bu olay için büyük miktarlarda enerjiye ve yüksek sıcaklığa gereksinim duyulmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon, çoğu zaman tersinmez ve düşük gaz basınçlarında oluşur. Kimyasal bağ daha çok katı-sıvı, katı-gaz ikili modellerde görülen bir olgudur [40, 41].

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki ayrım ise aşağıda sıralanmış bir biçimde verilmiştir.

- Fiziksel adsorpsiyonda, adsorban ile adsorbent nesnelere arasında zayıf olan Wan der Waals bağı şiddetli bir biçimde etkili olup bu iki nesne arasında herhangi bir elektron alışverişi ya da elektron bölüşümü söz konusu olmamıştır. Kimyasal adsorpsiyonda ise adsorbent ile adsorban nesnelere arasında karşılıklı elektron paylaşımı ya da alış veriş söz konusu olup fiziksel bağlara göre daha etkin olan kimyasal adsorpsiyonu oluşturmaktadır.
- Fiziksel adsorplama işlevsel olarak tersinir, bununla birlikte parçacıkların adsorbent yüzeyinde ayrışmasıyla desorpsiyon oluşmaktadır. Kimyasal adsorplama da ise kimyasal olgular değişmediği zaman tersinmez bir reaksiyondan ibarettir.
- Fiziksel adsorplama da adsorbanın yüzeyinde parçacıklara belirli bir noktada sabit kalmayıp, adsorbat parçacıkları yüzeyin tümünde hareket edebilmektedirler. Bu biçimde katı durumundaki adsorbanların yüzey sahalarının ölçülmesi mümkün değildir. Fakat kimyasal adsorplamada ise adsorbat parçacıkları katı yüzeyinde etkileşime girdiklerinden bu noktalarda sabit kalarak kimyasal bağ oluşturmaktalar.
- Fiziksel adsorpsiyon durumunda, adsorpsiyonun ortaya saldıği adsorplama ısı 10 kcal/mol'ün altında iken kimyasal adsorpsiyonda bu değer 40 kcal/mol'den daha büyüktür.
- Fiziksel adsorpsiyon olayın gerçekleşmesi için ekstra bir enerji kaynağına ihtiyaç duyulmaz ancak kimyasal adsorpsiyonun gerçekleşmesi için fazladan enerjiye ihtiyaç duyulur.
- Fiziksel adsorplama da hızla artan sıcaklıkla birlikte adsorplama hızı düşer yani sıcaklıkla ters orantılıdır. Kimyasal adsorplama da ise sıcaklıkla birlikte adsorplama özelliği de artmaktadır. Bu olgu sıcaklıkla doğru orantılı olduğunu gösterir [36].

2.3.2. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon esnasında entropi, entalpi ve serbest entalpi değişimleriyle denge sabitini belirlemek için adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenmektedir. Bir katının üzerindeki gaz adsorpsiyon denge olayı;

katı + gaz adsorplanma faz biçimidir.

Durağan basınç ve durağan sıcaklık ile kurulan adsorpsiyon dengesi esnasında adsorplanmış fazın μ_a kimyasal potansiyeli;

$$\mu_a = \mu_0 + RT \ln [p/p_0] \quad 2.1$$

$$\ln [p/p_0] = [\mu_a - \mu_0] / RT = \Delta G_0 / RT \quad 2.2$$

$$\Delta G_0 = RT \ln [p/p_0] = -RT \ln K \quad 2.3$$

biçiminde olacaktır.

Adsorplanma esnasındaki standart entropi değişimi ΔS_0 değeri ve standart entalpi değişimi $(\Delta H_0)_{ads}$ değerleri Van't Hoff denklemi ile hesaplanabilmektedir.

2.3.3. Adsorpsiyon Olayını Etkileyen Faktörler

Adsorbentin yüzey alanı, tanecik boyutu, adsorpsiyonun işlem gördüğü sıcaklık, pH, adsorbentin çözünürlüğü, molekül büyüklüğü, karıştırma hızı gibi çeşitli parametreler adsorpsiyon olgusuna etki etmektedir [42].

2.3.3.1. Adsorbentin yüzey alanı

Adsorpsiyon bir yüzey olayı olduğundan adsorbentine özgün yüzey alanı, adsorpsiyon oranına etki etmektedir. Adsorpsiyonun toplam yüzeyinin adsorpsiyonda kullanılacak olan kısmına "özgün yüzey alanı" diye adlandırılmaktadır. Bazı hacimdeki katı adsorbentin, adsorpsiyon oranında, katı adsorbentin birim yüzey ağırlığı ile gözenekli olmasıyla birlikte doğru orantılıdır. Bu durumda adsorpsiyon olgusunda adsorbentin yüzey alanı büyüdükçe adsorplanan nesne oranı da birlikte artmaktadır [42].

2.3.3.2. Adsorbentin tane boyutu

Adsorplanma olayında, adsorbentin tane boyutu adsorpsiyon hızı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Adsorplama hızı, tane boyutu küçülmesiyle birlikte artmaktadır.

Çoğunlukla tane boyutu küçülmesiyle adsorpsiyon artmaktadır. Çünkü partikül boyutunun küçük olması yüzeyde oluşacak temas oranını artırmaktadır. Adsorbentin gözenek genişliğinin fazla olması adsorbat moleküllerin gözenek

noktalarına kolayca ilerlemesini sağlamakta ve adsorpsiyon olayı çok daha kolay olmaktadır [43].

2.3.3.3. Adsorbatın çözünürlüğü

Genel olarak, bir nesnenin adsorpsiyon oranıyla bu nesnenin adsorpsiyonun meydana geldiği ortam çözünürlüğü arasında ters orantı vardır. Adsorbatın çözünürlüğü ne kadar büyükse adsorbent çözelti arasındaki bağlanma o kadar şiddetli ve güçlü olur. Ancak adsorpsiyon oranı da o kadar küçük olabilmektedir. Bununla birlikte adsorpsiyon olayında adsorbantın çözünürlüğü adsorpsiyon dengesini kontrol altında tutar.

Atık sudaki bileşiklerin çoğu iyonik yapıda ve adsorpsiyon yüklü türleri için en düşük değer alırken buna karşılık olarak nötr türler için en yüksek değer alındığı bilinmektedir. [42].

2.3.3.4. Adsorbentın molekölü büyüklüğü

Adsorbent boyutu göz önüne alındığında mikro, mezo veya makro gözenekli konstrüksiyonlara sahip olabilmektedirler.

- Mikro gözenekler (yarıçapı 1 nm'den küçük olanlar),
- Mezo gözenekler (yarıçapı 1-25 nm olanlar),
- Makro gözenekler (yarıçapı 25 nm'den olanlar) [42].

Mikro poların adsorbent içerisinde gereğinden fazla alan kaplamakta, yüzey alanın da büyük olduğunu göstermektedir. Böylelikle küçük parçacıklar daha iyi bir biçimde adsorbe edilir. Ek olarak, büyük moleküllerin kütlelerine uygun olan adsorbanda çok miktarda makro porlar tutulması için uygundur. Büyük malzemelerin gözenek boyutunun, adsorbatın küçük gözeneklere hızlı geçişini sağladığı kabul edilmektedir [42].

2.3.3.5 Karıştırma hızı

Ortamın karıştırma hızına bağlı olarak gözenek difüzyonu ya da film difüzyonu ile kontrol altına alınabilmektedir. Karıştırma hızı düşük seviyelerde olduğunda parçacık etrafındaki sıvı film kalınlığı artmakta bu sebeple film difüzyon hızı adsorplamayı sınırlandırmaktadır.

2.3.3.6. Çözelti pH'ı

Adsorplanmaya etki eden en önemli etkenlerden biri pH'dır. Hidrojen(H^+) ve hidroksil(OH^-) iyonları kuvvetli bir biçimde adsorbe olduğundan, diğer iyonların adsorbe çözeltinin pH'ına da etki etmektedir.

Çözelti pH'ı adsorban ve Adsorbantın kimyasal bileşimine etki eden önemli faktörlerindedir. Çoğu zaman asidik pH'larda adsorban yüzeyin pozitif yükle yüklendiğinden yüzey negatif yüklü iyonları, yüksek pH'larda ise yüzey negatif yükle yüklendiğinden, pozitif yüklü iyonları için yüzey gerilim noktaları daha uygun hale gelmiş olur. Ayrıca adsorbat parçacıkların uygun olduğu pH değerlerinde adsorpsiyon verimliliği en üst seviyeye ulaşmaktadır. Bu sebeple adsorpsiyonda pH'ın belirlenmesi oldukça önemlidir [43].

Adsorpsiyon olayında katyonik iyonların farklı pH'larda adsorpsiyonu gerçekleşmekte iken anyonik iyonların adsorbe edilmesinde sadece düşük pH'larda gerçekleşir. Genellikle belirli organiklerin sulu çözeltilerdeki kirleticilerin adsorplama pH ile ters orantılı olarak arttığı görülmektedir [44].

2.3.4. Adsorbanlar ve Biyosorbanlar

2.3.4.1. Adsorbanlar

Adsorban, adsorpsiyon işlem esnasında nesnelere üzerinde tutunduğu katı yapı olarak adlandırılır. Adsorpsiyon prosedüründe en çok kullanılan adsorbentler; aktif karbon, aktif alümina, silikajel, çeşitli zeolitler, doğal veya etkileştirilmiş kil mineralleridir. Adsorbent seçimi yapılırken en çok özen gösterilen noktaların başında adsorplama miktarı göz önüne alınır.

Adsorbentlerin genel özellikleri reaktör yapısı ve tesis maliyet fiyatları göz önüne alınarak belirlenir. Adsorbent verimliliği artırmak için mikro gözenekli boyut yapıları sahip malzemelerden yararlanır. Adsorbentin, yüzey alanı artırıldığı takdirde adsorbentin verimlilik kapasitesi de artırılmış olur. Çoğunlukla adsorpsiyon hızını kontrol altında tutan, gözenek içine olan difüzyon basamağıdır [45].

2.3.4.2. Biyosorbanlar

Adsorpsiyon prosedüründe kullanılan adsorbent biyolojik kökenli ise biyosorbent olarak isimlendirilir. Biyosorbentlerin hazırlanması için çeşitli ön

hazırlık işlemlerine tabii tutulmaktadır. Biyosorbentler mikroorganizma, mikrobiyal yapılı malzemeler (aljinat, kitin-kitosan) ve tarımsal atıklardan meydana gelmektedir.

2.3.4.2.1. Mikrobiyal biyosorbanlar

Son zamanlarda türlü mayalamalar atığı mikroorganizmalar, aktif çamur prosedürlerinde elde edilen atık aktif çamur, denizlerde toplanan yosunlar, çeşitli boyar maddeler ve ağır metal maddelerin adsorplanmasında ucuz ve verimli olan adsorbentler olarak kullanıma olanak sağlamaktadır. Türlü enzimlerin yetiştirilmesinde kullanılan küf mantarları da pek çok boyar madde ve ağır metal adsorplanmasında kullanılmaktadır.

2.3.4.2.2. Tarımsal atık biyosorbanlar

Tarımsal atıklar, hayvansal ve bitkisel ürünlerin üretimi sonunda meydana gelen atıklardır. Ürünlerin işlenmesi sonucu meydana gelen ürünler coğrafya, beslenme özellikleri, geleneksel yapıları, iklim ve meslek gibi farklı ortamlardan etkilenmektedir.

2.3.5. Adsorpsiyon İzoterm Tipleri

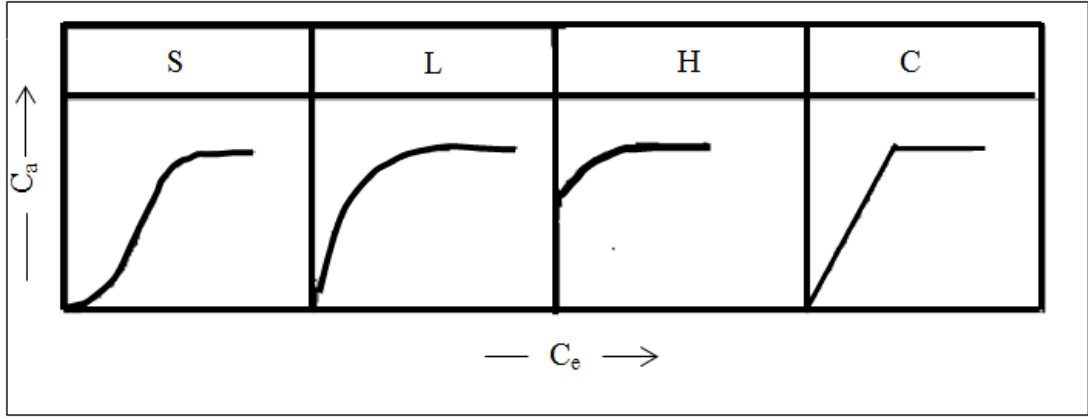
Giles, çeşitli adsorpsiyon izotermi gözden geçirmiş ve dört başlık altında toplamıştır. Bunlar S, L, H, C biçimleri olarak Şekil 2.4'e verilmiştir.

S- Tipi: Bu izoterm, apsis eksenine göre dışbükeydir ve adsorbe edilen katmanda ve tek işlevli adsorbanda güçlü bir moleküller arası etkileşim varlığında çözücünün adsorpsiyonu ile kuvvetli bir şekilde ortaya çıkar.

L-Tipi: Langmuir tipi, apsis eksenine yönünde izotermal ve içbükeydir. Bu, çözücünün sert rekabetine girmeden gerçekleşir. Bu tipte, ilk eğim, çözeltideki maddenin konsantrasyonu ile artmaz.

H- Tipi: Adsorbe edilmiş adsorbanlar çok seyreltik bir çözümde bile büyük ilgi çekmektedir. Başlangıç noktaları, özellikle kemisorpsiyon için adsorplayıcı ve adsorplanan ikilisi arasında büyük ilgisinden dolayı ordinat üzerinde bir noktadadır.

C- Tipi: Orijinden düz bir doğru biçiminden geçer. Bu olgu adsorbe edilecek nesnenin katı fazı ile çözücü fazı arasında dağılımı monotondur. Derişim ile adsorbe edilenin arasında monoton bir oran vardır [46].



Şekil 2.4. Giles izoterm sınıflandırması [40].

2.3.6. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri

Sabit sıcaklıkta adsorbe edilen nesne ile denge basıncı veya denge konsantrasyonu arasındaki ilişkiye adsorpsiyon izotermi denilmektedir.

Adsorpsiyon, bir denge reaksiyonuna benzer ve çözelti içindeki çözünen konsantrasyonu ile yüzeydeki çözünen konsantrasyonu arasındaki ilişki dinamik bir denge sağlanana kadar devam eder. Bu denge durumunda, çözünen maddenin katı ve sıvı fazı arasında belirli bir dağılım ilişkisi vardır. Dağılım miktarı adsorpsiyon prosesi esnasındaki denge durumun bir göstergesidir. Adsorpsiyonun sabitliğini belirlemek sebebiyle sabit sıcaklıktaki denge çözeltisinde kalan çözünen konsantrasyonuna karşın katı sorbentin birim ağırlığında adsorbe edilmiş olan konsantrasyonun miktarı grafiğe geçirilmektedir.

Adsorpsiyon izotermelerinin ve diğer adsorpsiyon verilerinin tahmini için birçok denklem hazırlanmıştır. Bu denklemlerin bir veya daha fazlası, adsorbanın özelliklerine bağlı olarak adsorpsiyon için uygundur.

Adsorpsiyon denklemleri doğrusallaştırmayla grafik edilecek şekle getirilir. Bu denklemler iki, üç ya da daha fazla bilinmeyenli olabilmektedir. İki bilinmeyenli denklemler, diyagramın eğim ve kesme noktalarını kullanarak adsorpsiyon sabitleri bulunur.

2.3.6.1. İki bilinmeyenli izotermeler

a) Langmuir izoterm modeli

Langmuir izotermi de ana prensip tek katmanlı adsorpsiyon olayının gerçekleşmesidir. Bütün adsorpsiyon sahalarında adsorbat parçacıklarına karşı eşit

oranda çekim uygular. Adsorbe edilmiş bir molekül parçacığının etrafındaki veya yanındaki bir başka molekül parçacığının herhangi bir çekimi olmaz. Bütün adsorpsiyon aynı mekanizma ile olmaktadır. Her adsorbe edilmiş olan bileşiklerin hepsinin aynı yapıda olduğu kabul edilmektedir.

Langmuir izotermi, katı bir yüzey üzerinde fiziksel veya kimyasal adsorpsiyon meydana gelip gelmediğini diğer izotermlere 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 [47].

Langmuir denklemi;

$$q_e = \frac{Q_o \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad 2.4$$

şeklindedir. Burada;

q_e = Denge de adsorplanan madde miktarı (mg/g).

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

b = Langmuir sabiti (L/mg).

C_e = Adsorbat denge konsantrasyonu (mg/L).

Denklem lineerleştirilirse;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot Q_o} + \frac{C_e}{Q_o} \quad 2.5$$

denklemi elde edilir. C_e değerine karşılık C_e/q_e değeri grafiğe geçirilerek b ve Q_o değerleri bulunur.

Özellikle, tek katmanlı adsorpsiyonların oluştuğunda homojen olmayan adsorpsiyon prosedürlerinde bu izoterm denklemi sabit durumuna göre net bir biçimde ifade edilemez. Langmuir denklemin uygulanmasında b değerine göre hesap edilen ve ayırma unsuru olarak bilinen RL denge değişkeni ortaya sunulmuştur.

Langmuir tipi adsorpsiyon denklemlerinde adsorpsiyonun makullüğünü bulmak için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti hesaplanmaktadır.

$$R_L = \frac{1}{1+b.C_0} \quad 2.6$$

Çizelge 2.6'da verilen Langmuir izotermine adsorpsiyon olayının gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini belirten R_L değer aralıkları gösterilmiştir. Adsorpsiyonun gerçekleşmesi için R_L değer aralığı 0-1 arasında olması gerekiyor aksi takdirde adsorpsiyon olayı gerçekleşmemektedir [47].

Çizelge 2.6- Langmuir Denklemi için R_L değerleri [49]

R_L Değerleri	İzoterm Tipi
$R_L > 1$	Elverişli Olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Geri Dönüşümlü

b) Freundlich izoterm modeli

Adsorbanın yüzey alanının heterojen olması ve adsorbe edilen moleküller arasında etkileşmelerin oluşması sebebiyle çoğu model sistemleri ideal değildir. Bu sebeple Langmuir izotermine sapmalar oluştuğu görülmektedir.

Freundlich izotermine, Langmuir izoterminden ayıran en önemli noktası, 1906 yılında bilimsel deney sonucunda ilk ampirik model olarak geliştirilen ve ideal olmayan proseslerdeki adsorpsiyonun olayını açıklamaya çalışmaktadır [48].

Freundlich izotermine göre adsorpsiyon olayı, tek katman örtmesi ile belirlenmemiş olup aynı zamanda adsorplayıcı yüzeyi adsorpsiyon sahaları ve enerjisi bakımından homojen olmayandır. Bu adsorbe edilen nesnenin konsantrasyonu artıkça adsorbe edilmiş miktar da artmaktadır. Freundlich izotermine adsorpsiyonu tümünün ampirik olarak veren, adsorplanan miktar ile konsantrasyon arasında üstel bir bağıntı noktasının olduğunu göstermektedir [50].

Freundlich izoterm denklemin eşitliği;

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad 2.7$$

şeklinde yazılır.

C_e denge konsantrasyonu (mg/L), q_e denge anındaki adsorbe edilen miktar (mg/g) ve K_f ile n sırasıyla adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon kuvveti ile ilgili Freundlich sabitleridir. K_f sabiti adsorplayıcının adsorplama kabiliyeti ile n sabiti ise adsorplananın adsorplanma yönelimiyle orantılı olan sabitleridir.

Denklemin lineer hali;

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad 2.8$$

biçimini alır.

$\log(C_e)$ - $\log(q_e)$ grafiğinin eğiminden $1/n$, y eksenini kesim noktası ile $\log K_F$ bulunur. $1/n$ homojen olmayan faktördür ve 0-1 arasında değerler alır. Yüzey alanı ne kadar homojen değilse $1/n$ değeri sıfıra o kadar yakın olmaktadır. K_F ve n faktörleri çoğunlukla sıcaklıkla ters orantılı olup ve bu faktörlerin değerlerinin büyük olması, adsorbanın adsorpsiyona yönelimli ve adsorplama kapasitesinin yüksek olduğunu göstermektedir.

2.3.7. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon temelde, akışkan fazdaki nesnelere adsorbent tarafınca adsorbe edilmesinde 4 ana şekil üzerine kurulmuştur. Bunlar aşağıda sırasıyla verilmiştir.

1. Gaz veya sıvı safhasından adsorpsiyon işleminde adsorbat, adsorbent çevresinde ince bir film katmanı oluşturacak biçimde yayılır. Akışkan biçimindeki fazın kıyaslaması halinde ise, meydana gelen bu film katmanının kalınlığı azalır ve bu sebeple karıştırma durum olgusunda bu evre çoğunlukla göz önüne alınmaz.
2. Adsorbat, film katmanına geldiğinde burada bulunan sabit bölgelerden geçerek gözenekli kısımlara doğru hareket etmektedir.
3. Adsorbat bu evreden sonra gözenek boşluklarından adsorpsiyonun oluşacağı yüzey alanına doğru ilerlemektedir.
4. Son evrede, adsorbentin gözenek yüzeyinde adsorbat tutunmaktadır.

Adsorpsiyonun hız şiddetini her zaman en yavaş evresi belirler. Adsorbentin kaldığı fazda ise karıştırmanın söz konusu olmadığı basamak yani en yavaş evresi kabul görülen 1. basamaktır. Adsorpsiyonun hızı bu evrede belirlenir. 2. ve 3. evrelerde adsorpsiyon işleminde etkin bir karıştırma yapılırsa bu evrelerde hız belirlenir. 2. safhada adsorpsiyon prosedürün ilk birkaç dakikasında oluşur ve 3. safhada ise adsorpsiyon işlemini uzun bir zaman oluşturduğundan adsorplama hızını

tam bu safhada belirlendiği söylenebilir. Son evrede adsorpsiyon hızı ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan bu safha belirleyici bir özelliği yoktur.

Mikro gözenekli cisimlerin adsorpsiyon kinetiği çeşitli durumlar içerir. Adsorbat, mikro gözeneklere nüfuz etmeden önce yüzey engellerinden kurtulup geçmelidir.

Bütün bu sebepler göz önüne alındığından, gözeneksiz ve mikro gözenekli cisimlerde gözenek iç kısımlarında difüzyon göz önüne alınmayabilir. Bu olguda adsorpsiyon kinetiği, dışarıya ileri hareket difüzyon ve parçacıkların adsorpsiyon-desorpsiyon işlem ilişkileriyle belirlenebilir. Adsorpsiyonun zamanla nasıl bir tutum sergilediğini belirlemek amacıyla adsorpsiyon kinetik modelleri oluşturulmuştur [50].

En çok kullanılan adsorpsiyon kinetik modellerinin bazıları aşağıda verilmiştir [51].

1. Yalancı birinci dereceden hız ,
2. Yalancı ikinci dereceden hız ,
3. Elovich ,
4. Bangham ,
5. Modifiye Freundlich,
6. Molekül içi difüzyon denklemleridir

2.4. Benzer Konularla İlgili Yapılan Çalışmalar

Boyar madde adsorpsiyonu üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Bu konuyla ilgili bazı çalışmaları aşağıda verilmiştir.

Soma-Tunçbilek Termik Santralinden temin edilen uçucu kül adsorpsiyonu ile boyar giderim çalışmasında reaktif boyar madde Chemactive D Black N olup bir tekstil firmasından temin edilmiştir. Başlangıç boyar derişimi 5 mg/L ile başlayıp 10 mg/L, 25 mg/L, 50 mg/L ve 100 mg/L şeklinde bir çalışma yapılmıştır. Yapılan çalışma sonucu ortamın doğal pH 5,4 iken en verimli % adsorpsiyonu 5 mg/L boya derişiminde % 100 verim elde edilmiştir [49].

Zeytin atığı kullanılarak adsorpsiyon metodu ile boyar madde olan metilen mavisi giderimi için yapılan çalışma sonucunda en verimli olan metilen mavisi için optimum doz miktar 175 mg zeytin atığı olarak bulunmuş bununla birlikte verim % 82 olarak hesaplanmıştır. Aynı zamanda optimum sıcaklık 25°C olarak belirlenmiş ve pH değeri 10 olduğunda verim %91'lere çıkmıştır. Termodinamik açıdan

incelendiğinde metilen mavisi için düşük derişimlerde adsorbe yeteneği durağan biçimde iken konsantrasyon miktarı artıkça bu özelliğini kaybetmiştir [52].

Aktif karbon bazlı düşük ranklı kömür ile sulu çözeltiler tehlikeli boya Rodamin B adsorpsiyon kinetiğin belirlenmesi amacıyla ile yapılan çalışmada adsorpsiyon kapasitesi $1,80-2,55 \cdot 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$ aralığında bulunmuştur. Sıcaklık artmasıyla birlikte sınır tabaka kalınlığının arttığı tespit edilmiştir. Diğer taraftan, çözeltilerin başlangıç pH'ları ayarlanmamış ve tampon çözeltisi kullanılmamıştır. Bu sebeple, adsorpsiyon deney çözeltileri doğal pH'larda gerçekleştirilmiştir. pH değerleri 5,0-7,0 aralığında iken maksimum adsorpsiyon değerleri elde edilmiştir. Denge verilerine göre Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir [53].

Sulu ortamdan odun tozları kullanılarak nitritin adsorpsiyon, çalışmasında kullanılan adsorplayıcılar çam, kavak, ceviz olup deneysel olarak 10 mg/L başlangıç nitrit konsantrasyon kullanılmıştır. Kullanılan adsorbanların denge zamanına geldiklerinde sırasıyla %56, %53, %54 verimlerle nitrit adsorplamışlardır [54].

Kivi kabuğu (ordu) kullanılarak sulu çözeltilerden tekstil boyar maddelerin adsorpsiyon için yapılan çalışmada kivi kabuğu adsorban, boyarmadde olarak metilen mavisi ve Rhodamin B kullanılmıştır. Metilen mavisine göre izoterm verileri göz önüne alındığında Langmuir izotermi, Freundlich izotermine kıyasla daha iyi adsorbe sağladığı gözlemlenmiştir. Metilen mavisi ile Rhodamin B boyar maddelerin için Freundlich izotermi "n" değerleri 1-10 arasında bulunmuş olup bu adsorpsiyonun elverişli olduğunu göstermiştir. Aksi takdirde "n" değeri 1'in altında bir değeri olsaydı adsorpsiyon elverişli olmadığı bir göstergesi olacaktır [55].

Van elma posasından hazırlanan aktif karbonda sulu çözeltiden kurşun ve çinko adsorpsiyonu çalışmasında elma posasının düşük maliyetli ve alternatif adsorban olarak düşünülmüştür. Adsorban miktarı 0.01-0.2 g ile metal iyonların başlangıç konsantrasyonu olarak 25-40 mg/L ile deneysel çalışmalar yapılmıştır. Çalışma sonucunda verim %43 olarak hesaplanmıştır [56].

Siyanürü sudan uzaklaştırmak için Gölbaş'ı linyitinden türetilen aktif karbon ve demir emdirilmiş aktif karbonun karşılaştırılması ile yapılan çalışmada ilk siyanür konsantrasyonu, pH, adsorban tipi ve partikül büyüklüğü gibi çeşitli deneysel parametrelerin etkileri 25°C'lik bir sıcaklıkta adsorpsiyon tekniği araştırılmıştır. Araştırma sonucunda elde edilen manyetik aktif karbonun verimi %19 olarak bulunmuştur. İzoterm tiplerine göre en iyi model Langmuir izoterm olarak

bulunmuştur. Deneysel sonuçların bütününde linyitle aktifleştirilen karbon ve demir emdirilmiş aktif karbon siyanürün sudan ve atık sularından uzaklaştırılması için uygun olduğu düşünülmüştür [57].

Kestane kabuklarından sentetik aktif karbon hazırlanması ve metilen mavisi gideriminde kullanılması, çalışmasında boyar maddenin başlangıç derişimi 2,5 ppm ve 8,5 ppm, sıcaklık değerleri ise 25°C, 55°C olarak seçilmiştir. Adsorban miktarı olarak ise 0.01 g kullanılmıştır. Deneysel işlem sonucunda maksimum adsorpsiyon boya giderimi sırayla 2,5 ppm de 25°C %96.25 ve 8,5 ppm 55°C'de %98.46 olarak hesaplanmıştır [58].

Kömür flotasyon konsantresinden hazırlanan aktif karbon üzerine kristal menekşe adsorpsiyonu çalışmasında başlangıç pH 5.8 olup ve adsorpsiyon dengeye gelme süresi 60. dakikadır. Adsorpsiyon hesaplamalarında kullanılan izotermeler içinde en uygun olan Langmuir izoterm olduğu tespit edilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda Langmuir izotermine göre verimin en yüksek olduğu değer 45°C'de %95.76 olduğu tespit edilmiştir [59].

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Madde

3.1.1.1. Metilen mavisi

Deneyleerde kullanılan Merck marka Metilen mavisinin (MM) kimyasal formülü $C_{16}H_{18}N_3S \cdot xH_2O$ molekül ağırlığı 319.85 g/mol'dür. Suda (4 g/L) ve suyu kuvvetle tutma özelliği olan koyu mavi renkte olan bir boyar maddedir. 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 yapma özelliğine sahiptir [50].

3.1.2. Kullanılan Linyit Kömürü ve Odun Atıkları

Deneyleerde Sivas Kangal linyit kömürü ve odun atığı olarak kurulum aşamasında olan Gebze MDF ve Yonga Levha Gazifikasyon tesisi çalışmasından elde edilen odun atıkları kullanılmıştır.

3.1.3. Kullanılan Düzenek ve Aletler

Numunelerin hazırlanması işleminde Gümüşhane Üniversitesi Merkezi Araştırma Uygulama ve Araştırma Merkezinde temin edilen çeneli kırıcı olarak Retsch marka BB200 model ve öğütücü olarak Retsch marka RS 200 modeli kullanılmıştır. Numunelerin elenmesinde paslanmaz çelik yapımlı 75µ(mikron) elekler kullanılmıştır. Numunelerin kurutulmasında WiseVen marka Won modeli sirkülasyonlu etüv kullanılmıştır. Yakma yani kül işleminde MTI marka KSL 1800X model kül fırını ve uçucu maddede ise MTI marka GSL 1800X silindir modeli kullanılmıştır.

İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezine ait olan; SEM analizleri LEO-EVO 40, SEM-EDX analizleri Bruker-125 eV, XRD analizinde Rigaku Geigerflex D/MaxB marka cihaz, elementel analiz işlemlerinde LECO

CHNS-932 model cihazı kullanılmıştır. Ayrıca BET analiz işleminde Micromeritics TriStar 3000 adlı 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, Instrument tipi analitik terazi kullanılmıştır. pH metre için WTW marka inolab7110 model ve iletkenlik için JENCO marka 3173 Conductivity Meter modeli kullanılmıştır. Adsorpsiyon işlemlerinde Agilent marka Cary 60 UV-VİS model ve VWR marka UV-3100PC model UV spektrofotometresi kullanılmıştır.

3.2.Yöntem

3.2.1. Kırma, Öğütme ve Eleme İşlemleri

Sivas Kangal Linyit kömürü ve odun atığı önce 1mm atına indirilecek şekilde kırma işlemi yapılmış, daha sonra 75 µm altına indirilecek biçimde öğütme işlemi uygulanmıştır. Bu işlem tamamlandıktan sonra 75 µm elekten elenmiştir.

3.2.2. Kurutma, Kül Miktarı, Uçucu Madde Analiz İşlemleri

Numunenin eleme işlemi tamamlandıktan sonra kaba nem, higroskopik nem, kül oranı ve uçucu madde miktarına bakılmıştır. Numunelerin söz konusu analizleri ASTM standartlarına göre aşağıda açıklandığı şekilde yapılmıştır. Kaba nem için numune yaklaşık olarak 20-25 °C' de(oda sıcaklığında) sabit tartıma gelinceye kadar bir gün bekletilmiştir. Havada kurutulmuş kömür veya odun atığı 105 °C' de 2,5 saat etüvde bekletilerek nem tayini yapılmıştır. Kül miktar tayini; boş bir porselen kroze yüksek sıcaklık fırınında yaklaşık olarak 600 °C bekletilip ve sonra fırından çıkarılarak desikatöre alınmıştır. Krozenin soğutma işleminden sonra tartım işlemi yapılmıştır. 1 gram kömür veya odun atığı alınarak soğutulmuş kroze eklenip ve tartım işlemi yapılmıştır. Daha sonra 750 °C'de kül fırınında bekletilmiştir. Daha sonra desikatörde alınmıştır. Soğutma işleminden sonra tartım işlemi yapılmıştır. Uçucu madde miktar tayini için krozenin kaba nemi alınarak ve yaklaşık 1 gram kömür veya odun atığı eklenerek krozenin üzeri kapatıldıktan sonra 950 °C fırında 7 dakika bekletilmiştir. Fırından çıkartılan kroze desikatörde soğutulur. Soğutma işleminden sonra tartım işlemi yapılmıştır. Numunelerin nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon yüzdeleri aşağıda verilen eşitlikler yardımıyla bulunmuştur.

$$Nem(\%) = \frac{a-b}{a} * 100 \quad 3.1$$

$$Kül(\%) = \frac{c}{a} * 100 \quad 3.2$$

$$Uçucu Madde(\%) = \frac{a-b}{a} * 100 \quad 3.3$$

$$Sabit Karbon(\%) = 100 - (Kül + Uçucu Madde) \quad 3.4$$

a= İlk numune ağırlığı

b= Son numune ağırlığı

c= Külün ağırlığı

3.2.3. Adsorpsiyon Deneyleri

Bu çalışmada Sivas Kangal linyit kömürü ve Gazifikasyon tesisi odun atığı numuneleri kullanılarak metilen mavisinin farklı derişim, sıcaklık ve sürelerdeki adsorpsiyon izotermi incelenmiştir.

1, 2, 3, 4, 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 Gazifikasyon 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 de UV spektrofotometresinde ölçölmüştür. UV spektrofotometresinde elde edilen değerler aşağıda belirtilen eşitlikler kullanılarak adsorpsiyon miktarları ölçölmüştür.

$$\%Ads = \frac{(C_o - C_t)}{C_o} * 100 \quad 3.5$$

C_o=Başlangıç çözeltili konsantrasyonu (mg/L)

C_t= t anındaki çözeltili konsantrasyonu (mg/L)

% Ads= Yüzde adsorplanan boya miktarı

Gram başına adsorplanan madde miktarı (adsorpsiyon kapasitesi) aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır;

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) * V}{W} \quad 3.6$$

q_e= Dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_o= Başlangıç çözeltili konsantrasyonu (mg/L)

C_e= Dengedeki çözeltili konsantrasyonu (mg/L)

V= Çözeltili hacmi (mL)

W= Adsorban miktarı (g)

3.2.4. Kinetik ve Termodinamik Çalışmalar

Tezin bu kısmında Sivas Kangal linyit kömürü ve Gazifikasyon odun atığı kullanılarak metilen mavisinin absorplanması kinetik ve termodinamik etkileri incelenmiştir. Yapılan denge derişim deneyleri doğrultusunda doğal ortam pH'sında yüzde adsorpsiyon miktarını tespit etmek için 1000 ml saf suya, sırasıyla 1 mg/L, 2 mg/L, 3 mg/L, 4 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L, 15 mg/L, 20 mg/L, 25 mg/L, metilen mavisi eklenmiştir.

Metilen mavisi çözeltilerine 0,1 gr Sivas Kangal linyit kömürü ve Gazifikasyon odun atığı ilave edilerek karıştırma hızı 300 devir/dakika olan ve manyetik karıştırıcıda 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 150, 180 dakika olarak belirlenen zaman aralıklarında 25°C, 35°C ve 50 °C sıcaklıklarında adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır.

4.ARAŞTIRMA BULGULAR

4.1. Numunelerin Yapı ve Yüzey Analizleri

Numunelerin kül, nem, uçucu madde miktarı ile elementel analiz sonuçları ve yapılan BET analiz sonuçları, XRD analiz sonuçları, SEM ve SEM EDX analiz sonuçları ile adsorpsiyon sonuçları alt başlık altında verilmektedir.

4.1.1. Numunelerin Kısa Analiz Sonuçları

Elde edilen numunelerin kısa analiz sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1- Linyit Kömürü ve Odun Atığı Kısa Analiz Sonuçları

	% 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 4.1 incelendiğinde Linyit kömürünün nem tayin oranı % 8.01 olduğu görülmektedir. Genel olarak nem oranı sert linyit oranından biraz daha düşüktür. Kül analiz işlemi 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.

4.1.2. Elementel Analiz Sonuçları ve pH Değeri

Numunelerin elementel analiz sonuçları Çizelge 4.2’te 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 oranı yüksek olduğu gözlemlenmektedir.

Çizelge 4.2- Linyit Kömürü ve Odun Atığı Elementel Analiz Sonuçları

	% 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

pH ve İletkenlik değerleri doğal ortam değerleri olup 1 ppm MM ile 25 ppm MM minimum ve maksimum değerler göz önünde bulundurularak hesaplanmıştır. Linyit kömürün 25°C, 35°C ve 50°C 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 'te minimum ve maksimum 18-30, 19-33, 20-36 olarak hesaplanmıştır. Odun atığın pH değerleri 25°C, 35°C ve 50°C minimum ve maksimum 8.2-9.0, 8.1-8.8, 8.0-8.8 olmakla birlikte iletkenlik değeri 25°C, 35°C ve 50°C minimum ve maksimum değerleri 42-64, 44-67, 47-70 arasında değerler bulunmuştur.

4.1.3. BET Analiz Sonuçları

Numunelerin BET analiz sonuçları Çizelge 4.3'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 4.3- Linyit Kömürü ve Odun Atığı BET Analiz Sonuçları

	Numune Ağırlığı	Yüzey Alanı	Mikro Gözenek Alanı
Linyit Kömürü	0.1 gr	0.49 m ² /gr	8.37 m ² /gr
Odun Atığı	0.1 gr	2.09 m ² /gr	34.41 m ² /gr

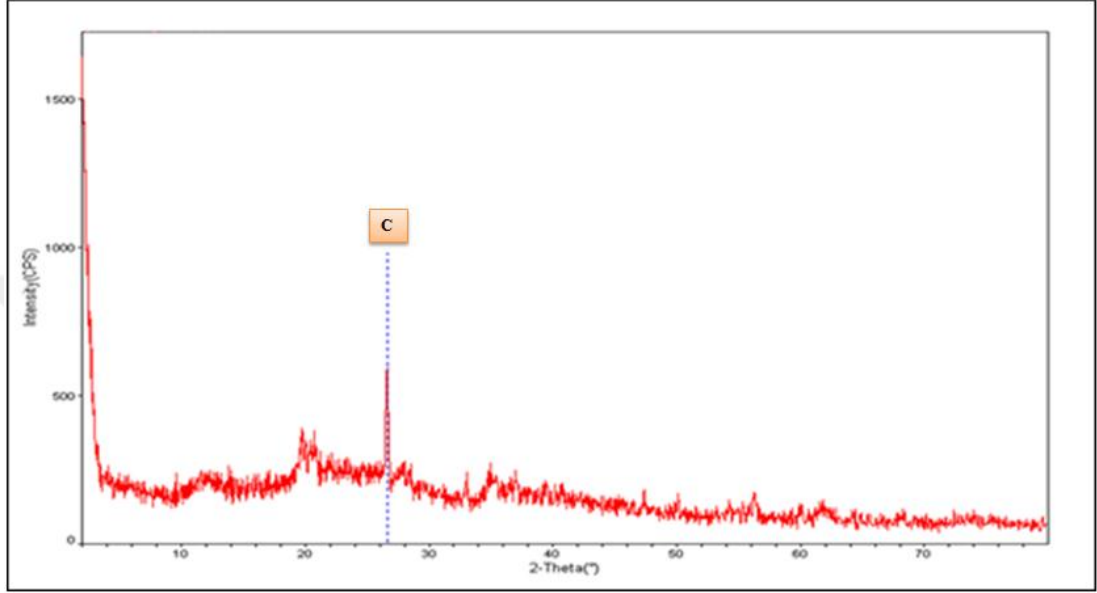
4.1.4. XRD Analiz Sonuçları

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 çözümlenmede kullanılan bir yöntemdir. Analiz sonuçları grafiksel olarak verilmektedir. Bu grafik üzerinden tüm kayaç kimyası yarı kantitatif olarak hesaplanabilmektedir. Ek olarak yapıdaki inorganik malzemelerin bileşimi hakkında önemli bilgiler elde edilmektedir.

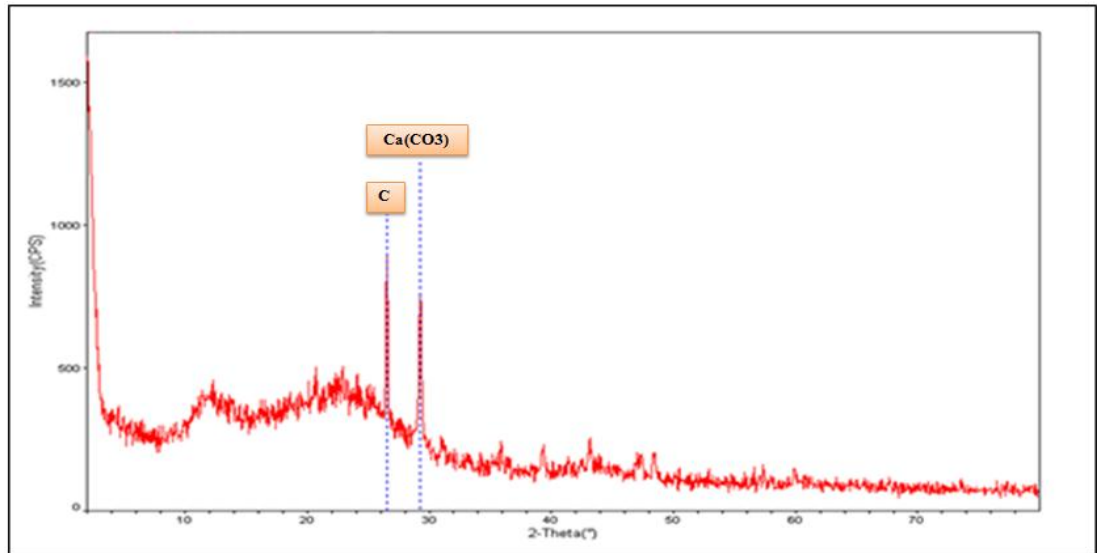
Odun atığı ve linyit kömürüne ait XRD difraktogramları Şekil 4.1. ve Şekil.4.2.'de gösterilmektedir. Şekiller incelendiğinde her iki malzemenin amorf bir

yapı sergilemediği görülmektedir. Adsorban maddelerin amorf yapıda olmaları adsorpsiyon çalışmalarında tercih edilen bir durumdur.

Yapı içerisinde kristal piklerine rastlanmaktadır. Bu da adsorpsiyon uygulamasında olumsuz sonuçlar ortaya çıkarttığı ve yapı içerisinde oluşan gözenekliliği azalttığı düşünülmektedir.



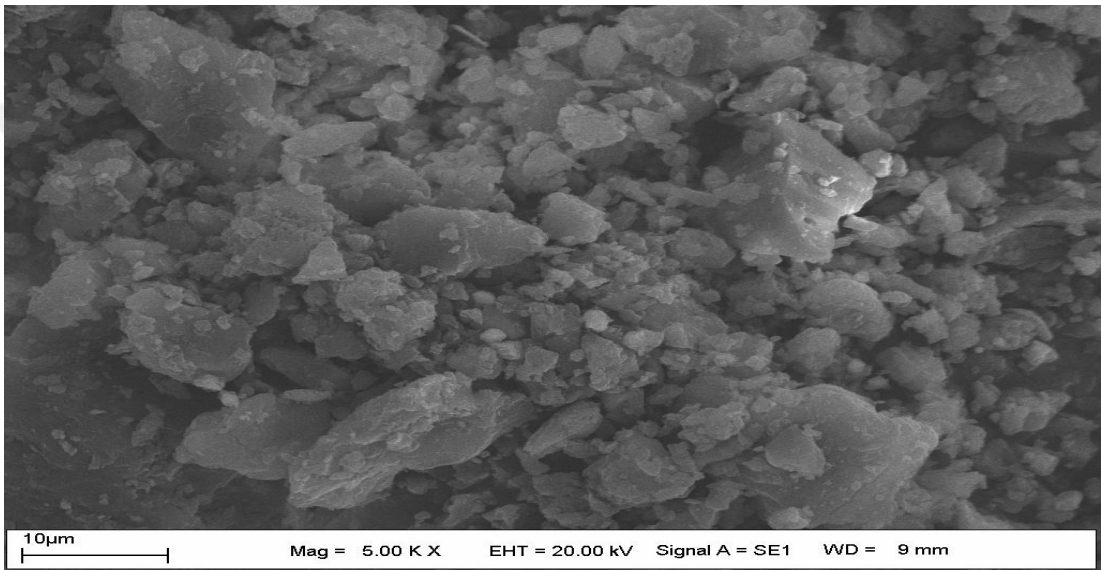
Şekil 4.1. Linyit Kömürü XRD Spektroskopi



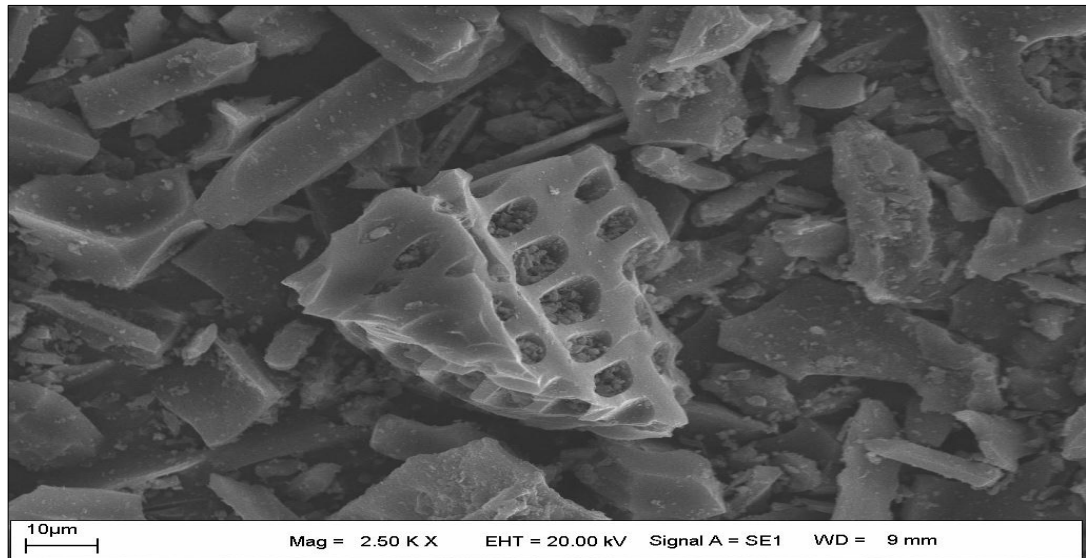
Şekil 4.2. Odun Atığı XRD Spektroskopi

4.1.5. SEM ve SEM-EDX Analiz Sonuçları

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

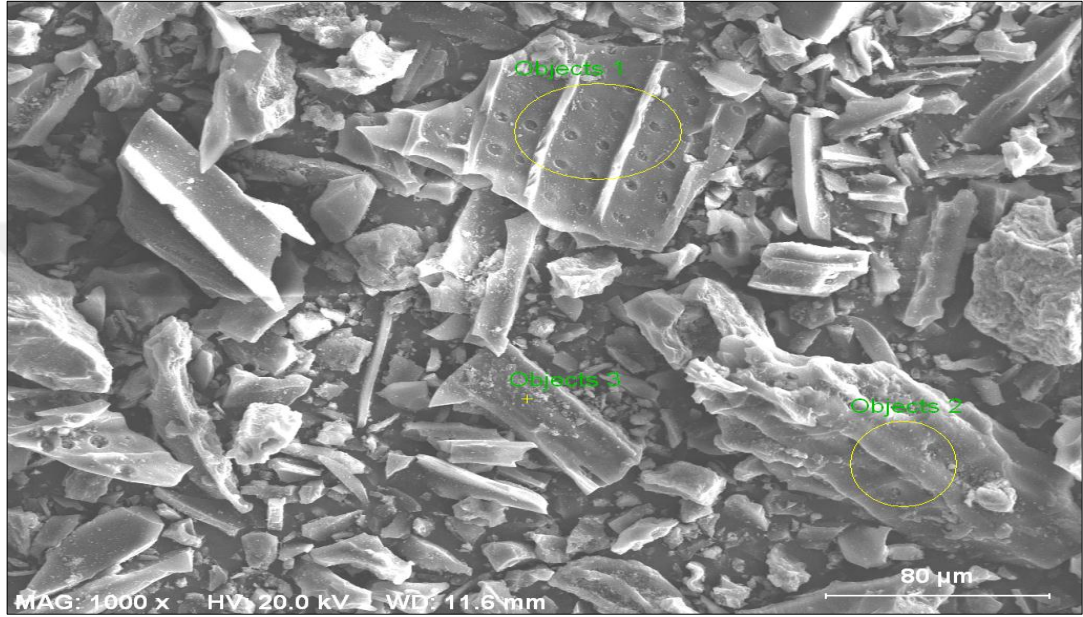


Şekil 4.3. Linyit kömürü SEM görüntüsü

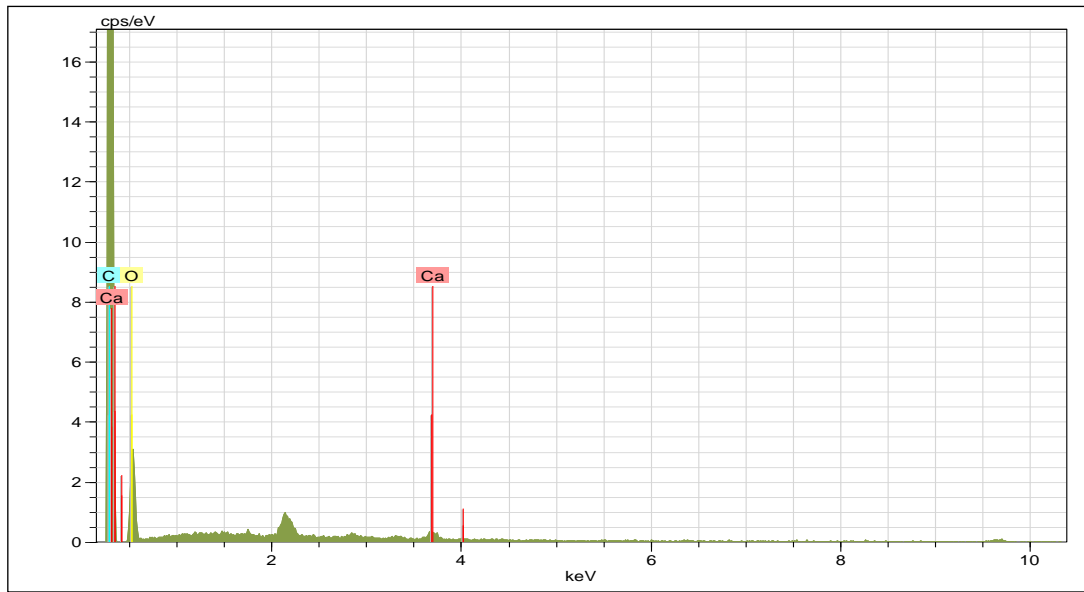


Şekil 4.4. Odun atığı SEM görüntüsü

SEM-EDX analiz sonuçlarına göre odun atığında üç adet obje seçilip bunların içerisinde en ideal olan objenin görüntüleri, elementel çizelgesi ve element % sırasıyla Şekil 4.6 ve Çizelge 4.4'e verilmiştir. SEM-EDX görüntüsü incelendiğinde odun atığının keskin köşeleri daha belirgin bir biçimde görünmektedir. Bununla birlikte seçilen obje2'de üç adet elemente rastlamıştır. Bu elementlerle ilgili % dağılımları Çizelge 4.4'e verilmiştir.



Şekil 4.5. Odun atığı SEM-EDX görüntüsü

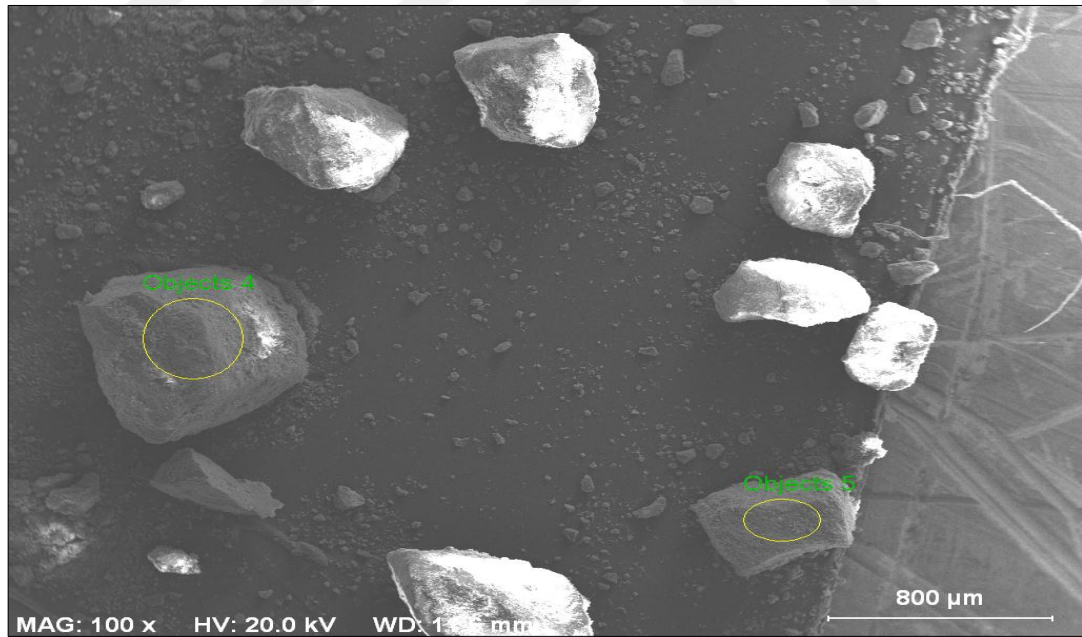


Şekil 4.6. Odun atığı SEM-EDX element çizelgesi

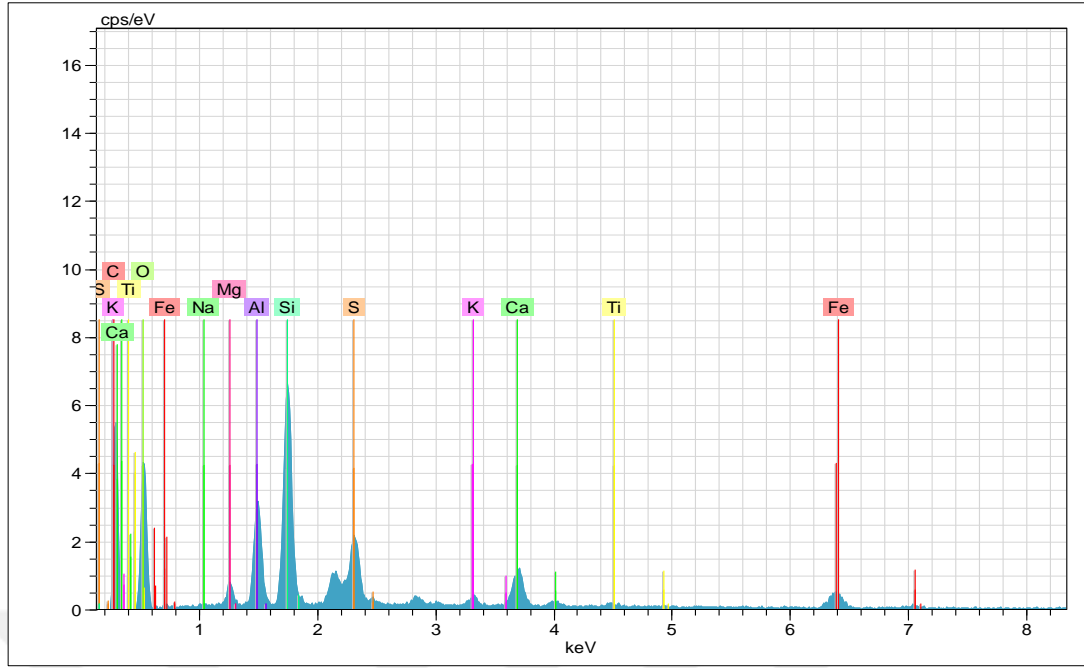
Çizelge 4.4- Odun atığı SEM-EDX element % miktarı

Spectrum: Objects 2						
El	AN	Series	unn. C	norm. C	Atom. C	Error
			[wt.-%]	[wt.-%]	[at.-%]	[%]
C	6	K-series	68.65	68.65	74.60	21.4
Ca	20	K-series	0.36	0.36	0.12	0.0
O	8	K-series	30.98	30.98	25.28	10.3
Total:			100.00	100.00	100.00	

Sivas-Kangal linyit kömürünün SEM-EDX görüntüsü Şekil 4.7'de verilmiştir. Görüntü incelendiğinde kömür yapısının yuvarlak olduğu daha belirgin bir biçimde görülmektedir. Seçilen obje4'de on bir adet elemente rastlanmış olup element Çizelgesi Şekil 4.8'de ve element % miktarı Çizelge 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.7. Linyit kömürü SEM-EDX görüntüsü



Şekil 4.8. Linyit kömürü SEM-EDX element çizelgesi

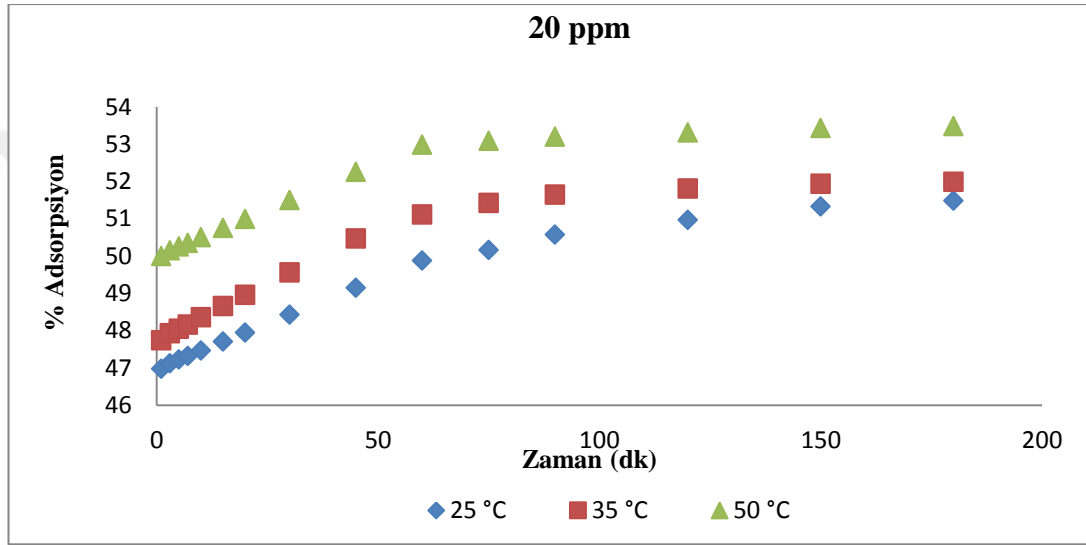
Çizelge 4.5- Linyit kömürü SEM-EDX element % miktarı

Spectrum: Objects 4						
El	AN	Series	unn. C [wt.-%]	norm. C [wt.-%]	Atom. C [at.-%]	Error [%]
C	6	K-series	28.78	28.78	37.19	11.1
Si	14	K-series	4.75	4.75	2.62	0.2
Al	13	K-series	2.19	2.19	1.26	0.1
S	16	K-series	2.18	2.18	1.05	0.1
Fe	26	K-series	1.99	1.99	0.55	0.1
Ca	20	K-series	1.30	1.30	0.50	0.1
Mg	12	K-series	0.31	0.31	0.19	0.1
K	19	K-series	0.12	0.12	0.05	0.0
Ti	22	K-series	0.08	0.08	0.03	0.0
Na	11	K-series	0.01	0.01	0.00	0.0
O	8	K-series	58.30	58.30	56.55	68.5
Total:			100.00	100.00	100.00	

4.2. Adsorpsiyon Denge İzoterm Çalışmaları

4.2.1. Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerindeki Etkisi

Bu çalışmada farklı derişimlerdeki MM çözeltileri değişik sıcaklıklarda karıştırılarak (25 °C, 35 °C ve 50°C) ve sıcaklığın boya adsorpsiyonu üzerindeki etkisi incelenmiştir. Sıcaklık ile adsorpsiyon yüzdesi arasındaki dağılımı gösteren linyit kömürünün 20 ppm'lik MM çözeltilisinin 664 nm UV spektrofotometre çalışması Şekil 4.9' da gösterilmektedir.

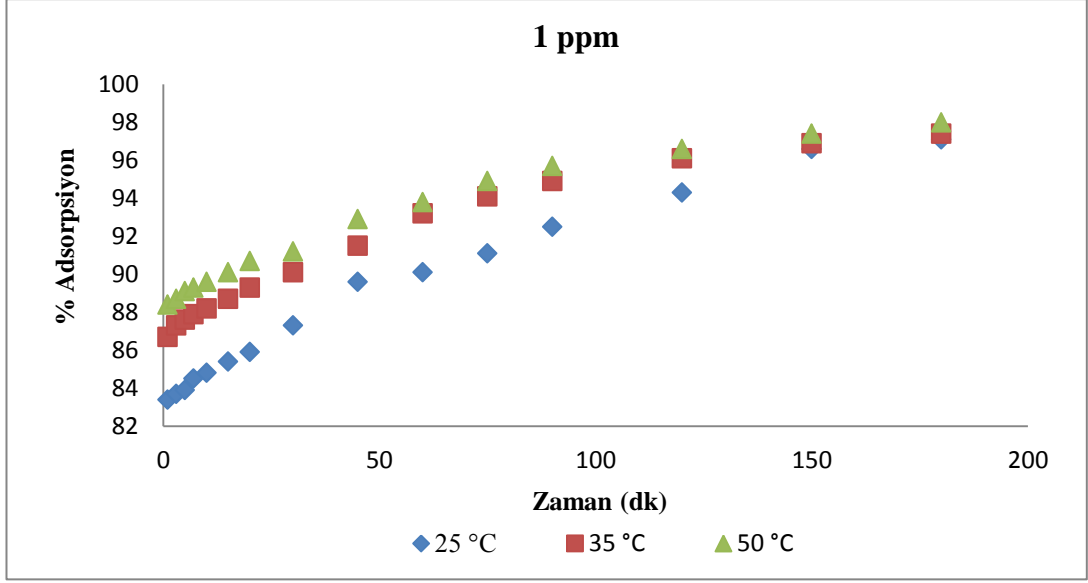


Şekil 4.9. 20 ppm MM- linyit kömürünün zamana ve sıcaklığa bağlı olarak % adsorpsiyona etkisi

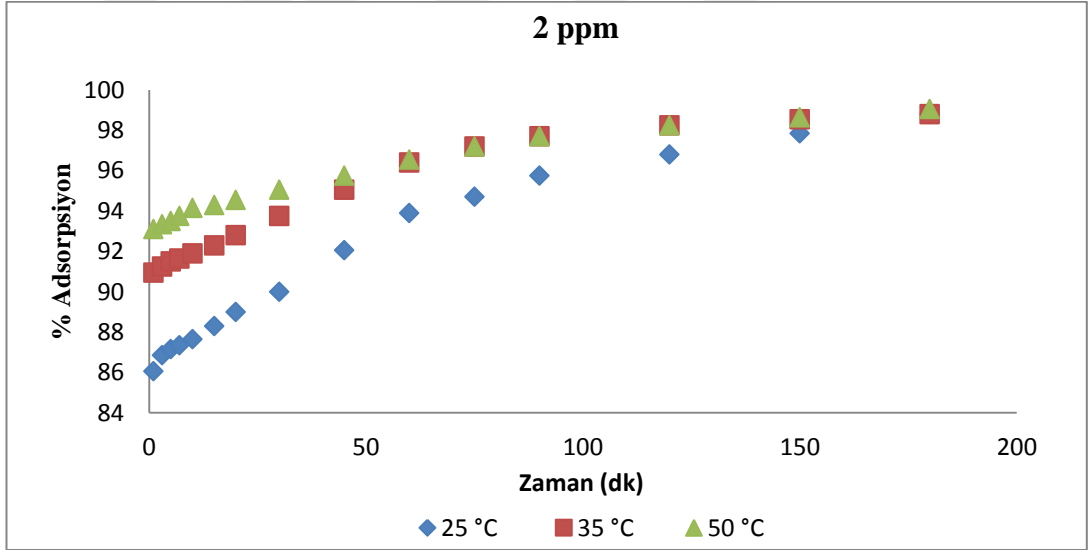
Yukardaki Şekil 4.9 incelendiğinde sıcaklığın zamana bağlı olarak etkinliğinin arttığı görülmektedir. Adsorpsiyon sıcaklığı 25°C'den 50°C'e çıktığı zaman verimliliğin giderek arttığı ancak ekonomik olarak düşünöldüğünde adsorpsiyon verimliliğinin 25°C'de yapılmasının daha uygun olabileceği sonucuna varılmıştır.

4.2.2. Linyit Kömüründe Karıştırma Süresinin Adsorpsiyon Yüzdesine Etkisi

Değişik derişimlerdeki metilen mavisinin (1ppm, 2ppm, 3ppm, 4ppm, 5ppm, 10ppm, 15ppm, 20ppm, 25ppm) linyit kömürü üzerinde zamana bağlı olarak adsorplanma yüzdeleri sırasıyla Şekil 4.10, 4.10, 4.12, 4.13, 4.14, 4.15, 4.16, 4.17, 4.18 'de verilmiştir. Deneylerde adsorban miktarı olarak 0,1 gr linyit kömürü kullanılmıştır.

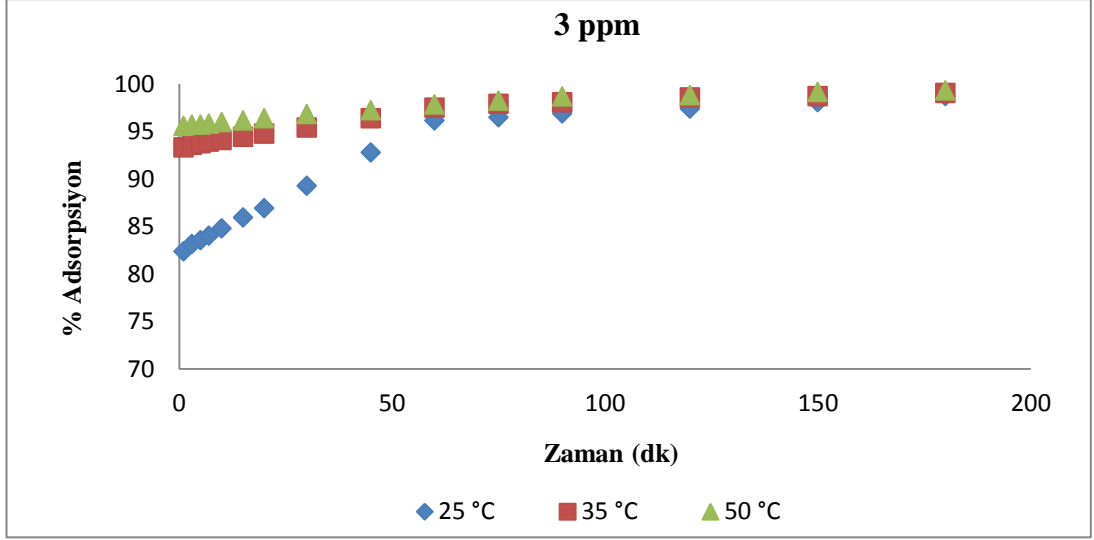


Şekil 4.10. 1 ppm MM- linyit kömürünün zamana bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi



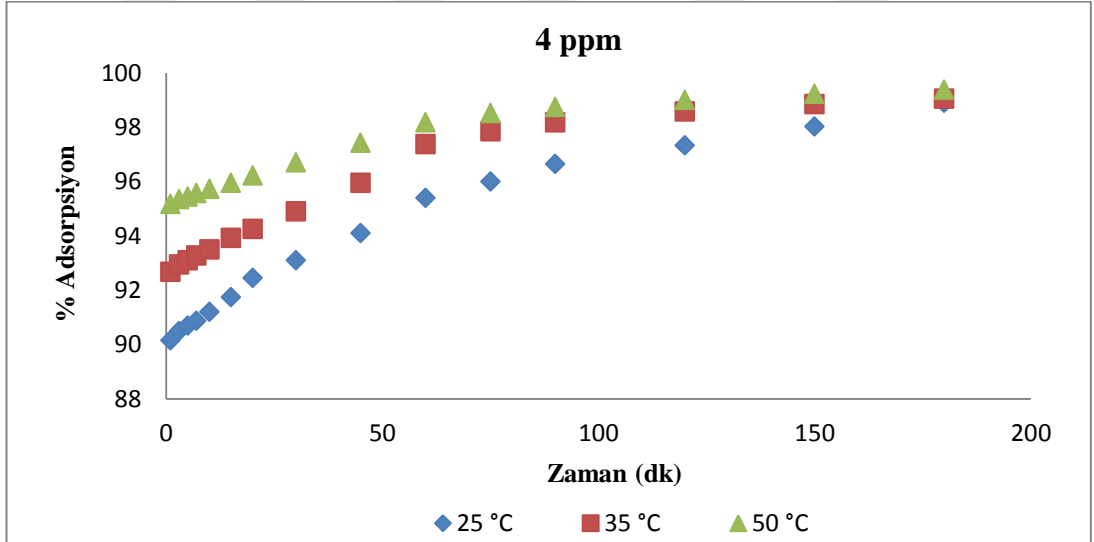
Şekil 4.11. 2 ppm MM- linyit kömürünün zamana bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi

1 ppm MM- linyit kömürün zamana bağlı olarak % adsorpsiyona değişimi incelendiğinde (Şekil 4.10) adsorplanmanın yaklaşık ilk doksan dakika boyunca dengeye ulaştığı ve doksanıncı dakikadan sonra dengede devam ettiği görülmektedir. Şekil.4.11'de özellikle 50°C sıcaklıkta başlangıç adsorpsiyonu ile dengeye gelme adsorpsiyonu arasında değişim yaklaşık olarak yüzde 5'lerde olup adsorbe kabiliyetinin daha fazla olduğu görülmektedir. 2 ppm metilen mavisi ile yapılan deneyde (Şekil.4.11) yaklaşık olarak yetmiş beşinci dakikadan sonra dengeye gelmeye başladığı gözlenmektedir.



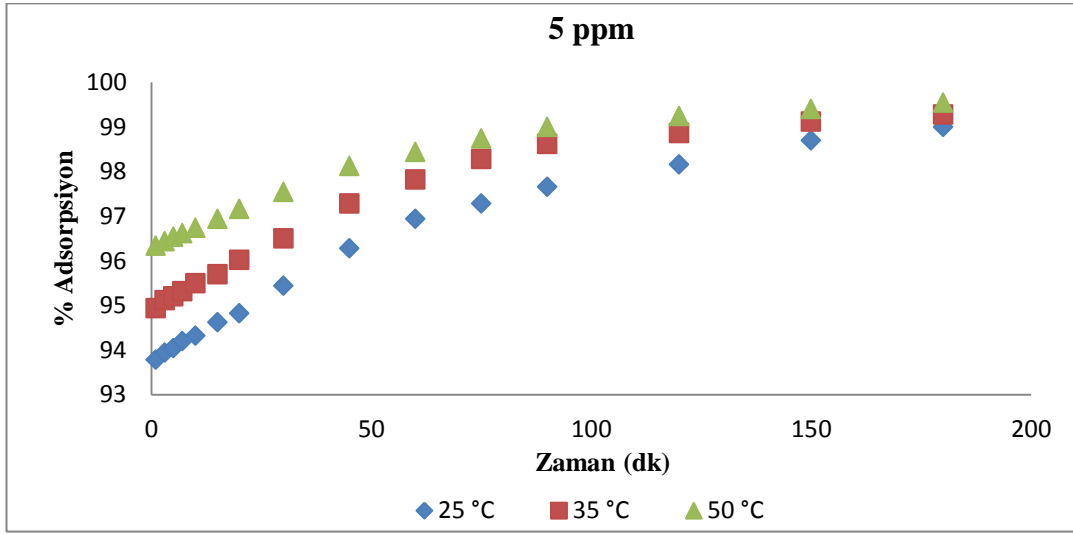
Şekil 4.12. 3 ppm MM- linyit kömürünün zamana bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi

Şekil 4.12 incelendiğinde 25°C sıcaklık ile 35°C ve 50°C arasında ciddi bir anlamda dengeye gelmede farklılıklar ortaya çıkmıştır. 25 °C dengeye de yaklaşık olarak altmışıncı dakika gelirken buna karşılık 35°C ve 50°C sıcaklıklar otuzuncu dakikadan sonra dengeye gelmeye başlanmıştır.



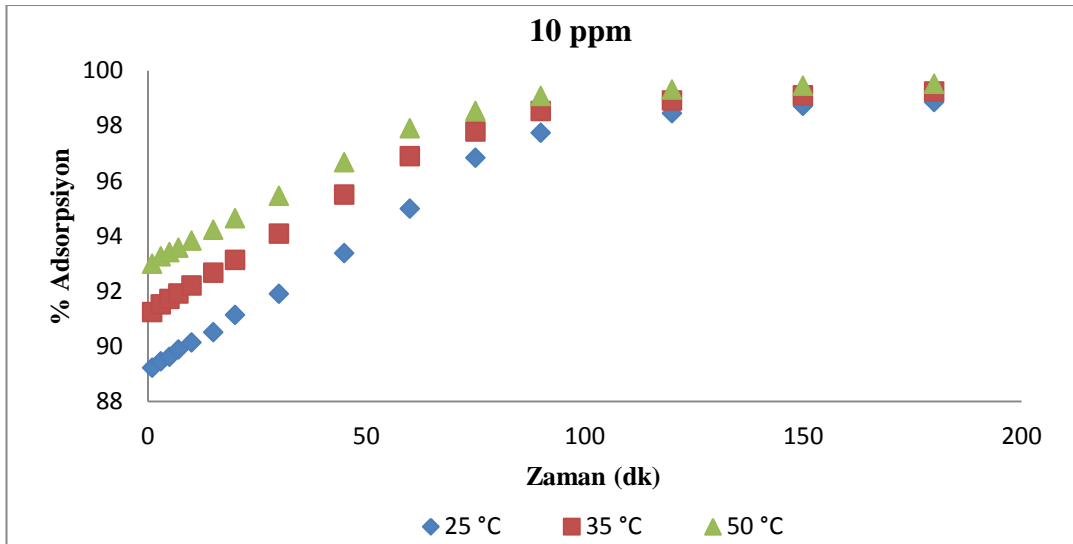
Şekil 4.13. 4 ppm MM- linyit kömürünün zamana bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi

4 ppm MM- linyit kömürünün zamana bağlı olarak % adsorpsiyon değişim oranları Şekil 4.13 verilmiştir. 25°C, 35°C ve 50°C sıcaklıklarda adsorpsiyonun birbirlerine paralel hareket ettiği gözlemlenmiştir. Her üç sıcaklıkta doyum zamanları yaklaşık olarak yetmiş beşinci ve doksanıncı dakikalar arasında olup daha uzun sürelerde karıştırmanın etkisinin olmadığı görülmüştür.



Şekil 4.14. 5 ppm MM- linyit kömürünün zamana bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi

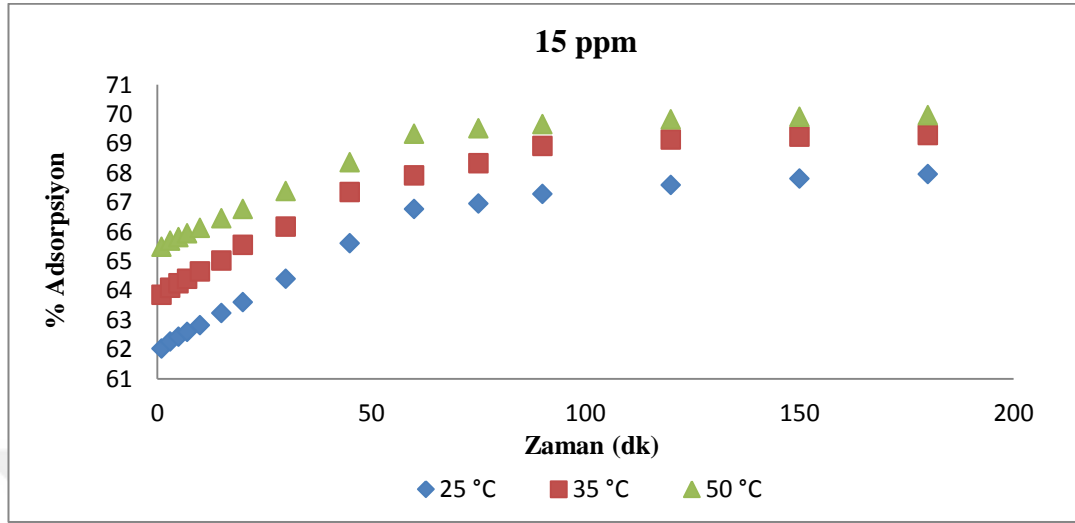
Şekil 4.14'deki adsorpsiyon yüzdeleri göz önüne alındığında ilk dakikalardaki en düşük adsorpsiyon yüzdeleri % 93 ile % 96 arasında olup en yüksek adsorpsiyon değerleri ortalama % 98 düzeyindedir. Sıcaklık diyagramları ilk dakikalardan son dakikalara kadar birbirleriyle paralel hareket etmiştir. Dengeye gelme profili incelendiğinde ilk altmışıncı dakikadan sonra yavaş yavaş dengeye ulaşılmıştır.



Şekil 4.15. 10 ppm MM- linyit kömürünün zamana bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi

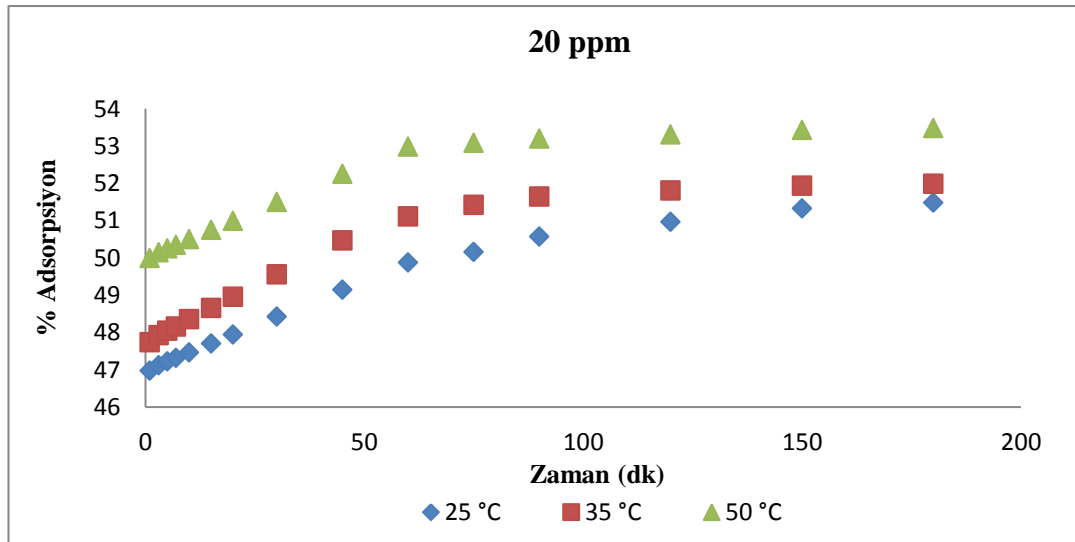
10 ppm MM- linyit kömürünün zamana bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi Şekil 4.15'te verilmiştir. Buna göre 25°C, 35°C ve 50°C sıcaklıklardaki % adsorpsiyonun zamana bağlı olarak doğru orantılı olarak arttığı ve adsorbe etme

özelliği yaklaşık olarak doksanıncı dakikadan sonra denge noktasına ulaştığı görülmektedir.



Şekil 4.16. 15 ppm MM- linyit kömürünün zamana bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi

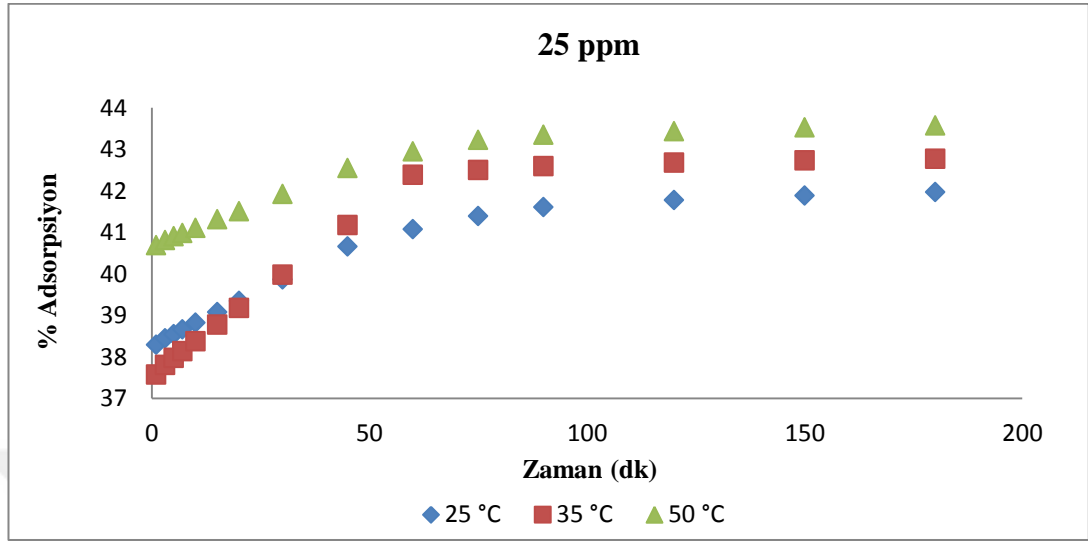
Şekil 4.16'daki adsorpsiyon yüzdesinde ciddi bir düşüş olduğu gözlenmektedir. Adsorpsiyonun dengeye ulaşma dakikaları ortalama olarak yetmiş beşinci dakikadır. Sonraki dakikalarda önemli bir değişim meydana gelmemiştir.



Şekil 4.17. 20 ppm MM- linyit kömürünün zamana bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi

20 ppm'deki zaman-%adsorpsiyon değişimi Şekil 4.17'de verilmiş olup % adsorpsiyonun zamana bağlı olarak orantılı bir şekilde arttığı görülmektedir. Her üç sıcaklık değerleri göz önünde tutulduğunda 50°C de en üst düzeyde boyar maddenin

tutunduğu gözlemlenmiştir. Ortalama dengeye ulaşma zamanı altmışıncı dakika olmuştur.



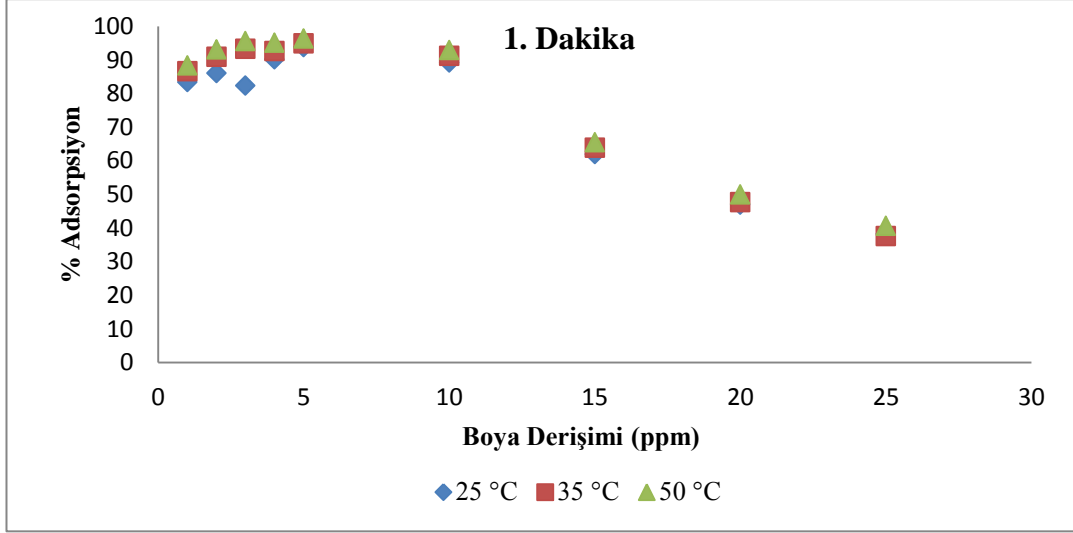
Şekil 4.18. 25 ppm MM- linyit kömürünün zamana bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi

Şekil 4.18'deki ilk dakikalarda en düşük adsorpsiyon 35°C de gerçekleşmiştir. Daha sonra hızlı bir biçimde %37,5 olan tutunma altmışıncı dakikada %42 civarlarına taşınmıştır. Ortalama dengeye gelme zamanı altmışıncı dakika olmakla birlikte sonraki zaman diliminde ciddi bir denge değişimi olmamıştır.

Metilen mavisi derişim miktarları arttıkça adsorplanma yüzdeleri düşmektedir. Düşük derişimlerde %98'e ulaşan adsorpsiyon yüzdeleri gözlemlenirken, metilen mavi derişimleri arttıkça ancak %38'ler düzeyinde bir adsorpsiyon yüzdesi gözlemlenmiştir.

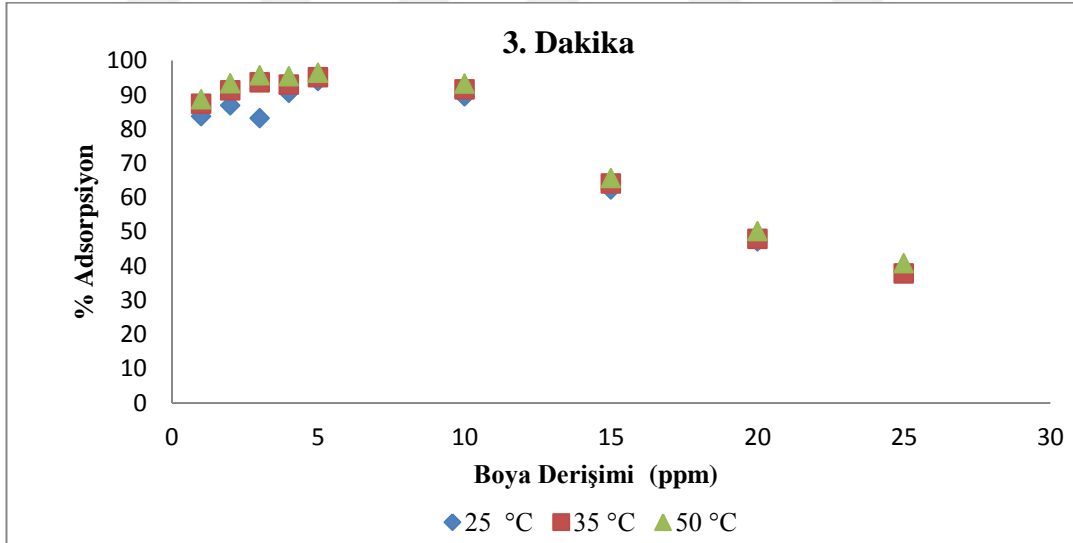
4.2.3. Linyit Kömüründe Boya Derişim Miktarının Adsorpsiyon Yüzdesine Etkisi

Farklı derişimlerdeki metilen mavisinin değişik zamanlarda (1dk, 3dk, 5dk, 7dk, 10dk, 15dk, 20dk, 30dk, 45dk, 60dk, 75dk, 90dk, 120dk, 150dk, 180dk) linyit kömürü üzerinde adsorplanma yüzdeleri Şekil 4.19-4.33 arasında verilmiştir.



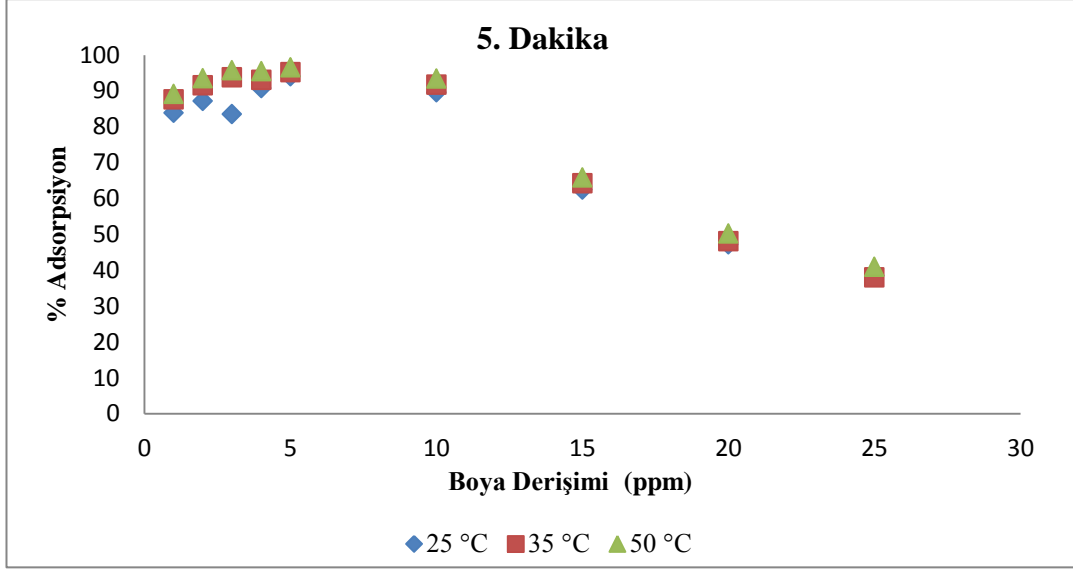
Şekil 4.19. 1.dakikadaki derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi

Şekil 4.19 incelendiğinde derişim miktarı artıkça % adsorpsiyon miktarı düşmüştür. 35 °C ve 50 °C de 1 ppm, 2 ppm, 3 ppm, 4 ppm ve 5 ppm metilen mavisinde % adsorpsiyon miktarı artarken 10 ppm, 15 ppm, 20 ppm ve 25 ppm % adsorpsiyon miktarında azalmalar meydana gelmiştir.



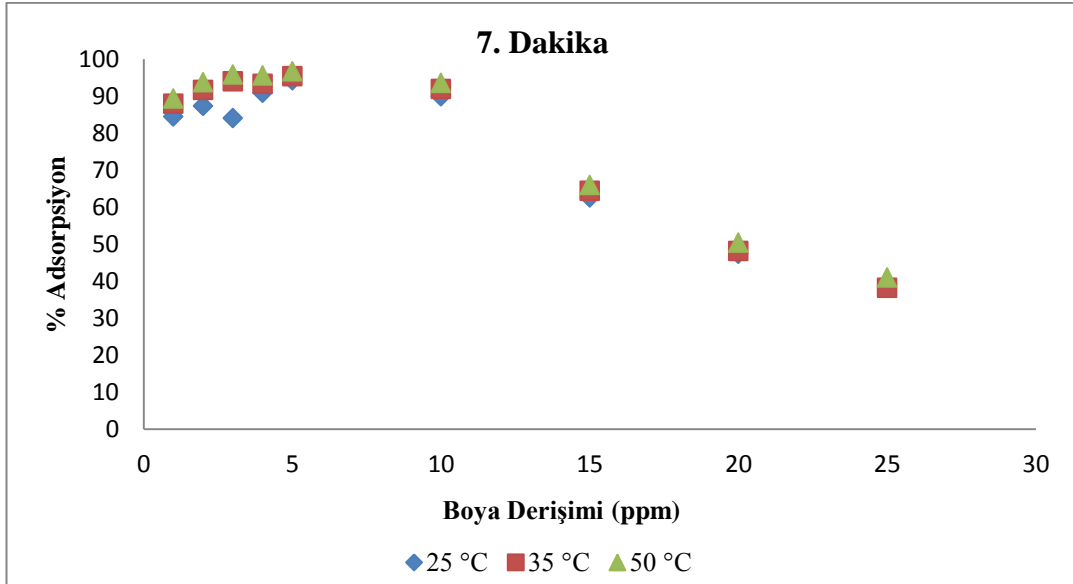
Şekil 4.20. 3.dakikadaki derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi

Şekil 4.20'deki 3'üncü dakikadaki derişim miktarına bağlı olarak % adsorpsiyonda değişimler meydana gelmiştir. İlk derişimlerde % adsorpsiyonu % 88 'ler de olup derişim miktarı 25 ppm'e çıkartıldığında adsorpsiyon değerinin % 38'lere düştüğü gözlemlenmiştir. Boya derişim miktarı ne kadar az olursa o adsorpsiyon yüzdesi o kadar artmıştır.



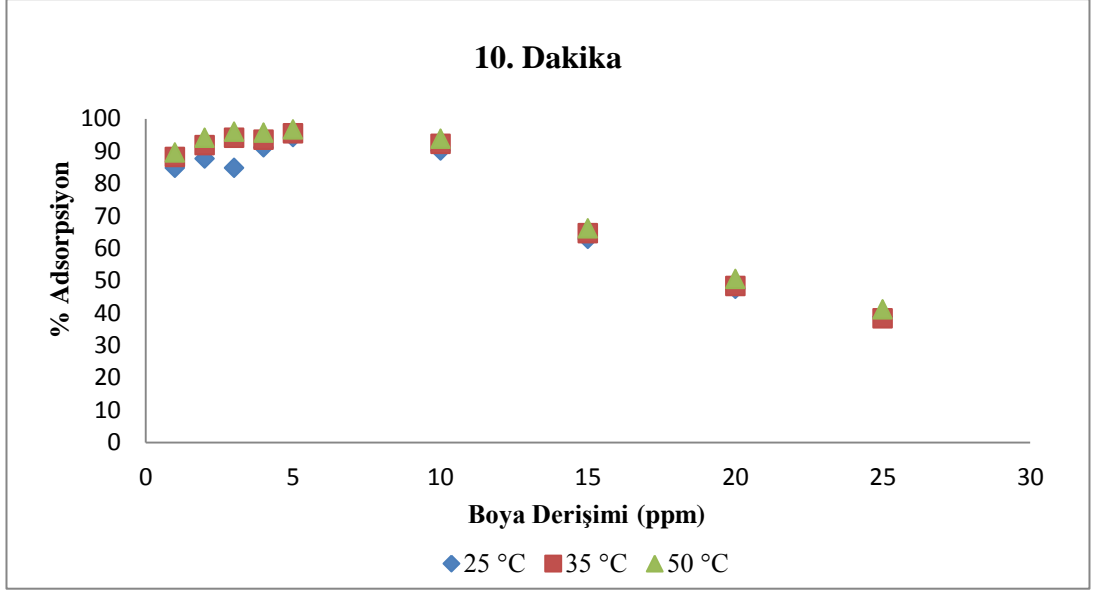
Şekil 4.21. 5.dakikadaki derişim miktarlarına bağı olarak % adsorpsiyon değişimi

5. dakikadaki boyanın derişim/% adsorpsiyon oranları Şekil 4.21 verilmiştir. 25 °C ilk derişimlerde bir dalgalanma olduğu gözlemlenmiştir. Buna karşın 35 °C ve 50 °C de ilk derişimlerinde belirgin bir şekilde % adsorpsiyon oranının arttığı ve sonradan azaldığı görülmektedir. Üç sıcaklığın % adsorpsiyon miktarının en sert düşüşü 10 mg/L sonra olmuştur.



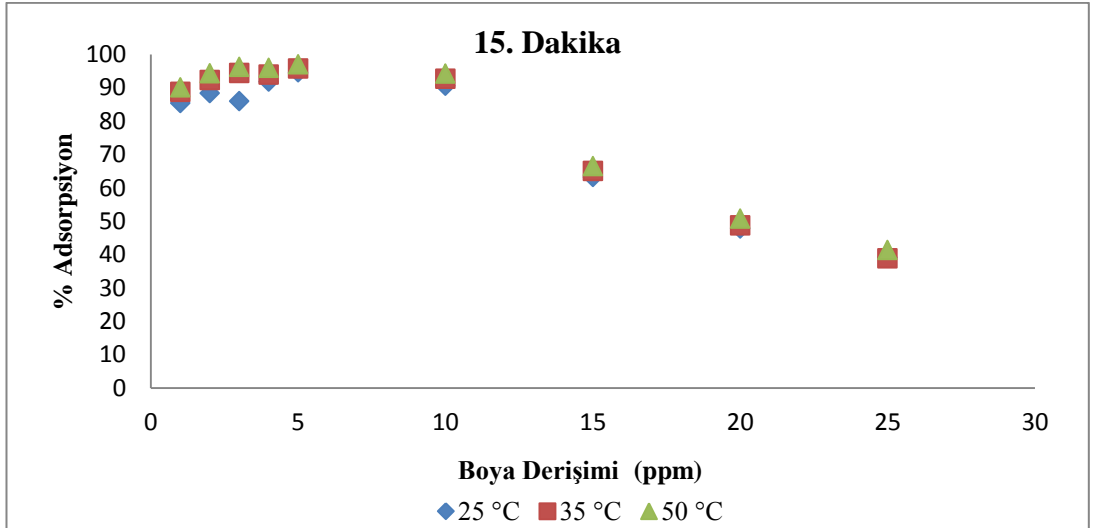
Şekil 4.22. 7.dakikadaki derişim miktarlarına bağı olarak % adsorpsiyon değişimi

7. dakikadaki derişim miktarlarına bağı olarak % adsorpsiyon değişimi göz önüne alındığında üç sıcaklığın zamana bağı olarak % adsorpsiyon miktarlarının Şekil 4.19'a göre arttığı gözlemlenmiştir.



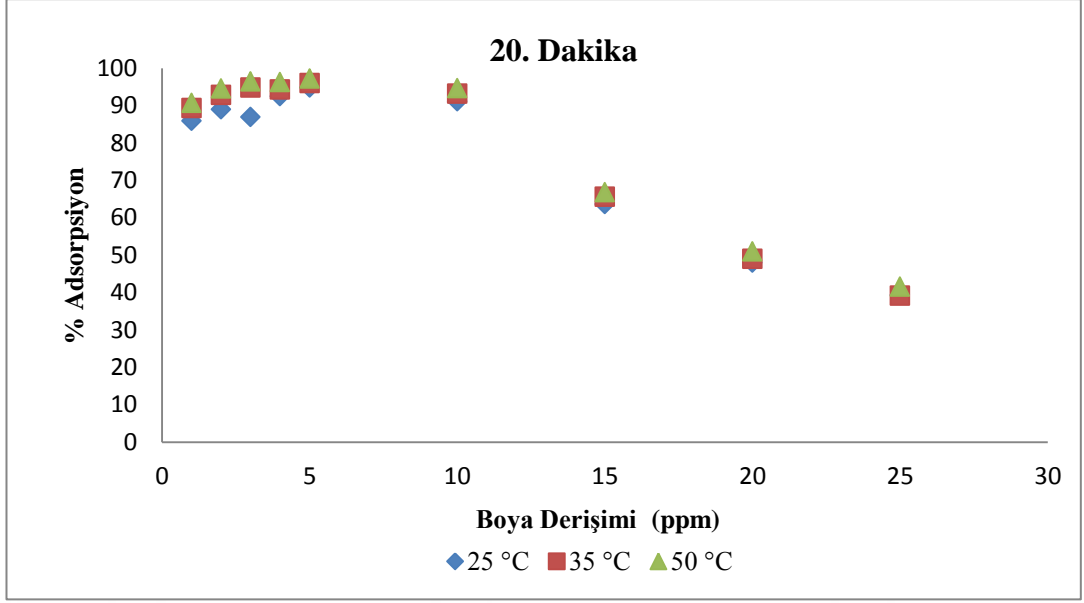
Şekil 4.23. 10.dakikadaki derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi

10. dakikadaki derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi Şekil 4.23 verilmiştir. 25°C'de 3 ppm metilen mavisi derişiminde % adsorpsiyonunda bir düşme olduğu daha sonra 4 ppm ve 5 ppm'lik metilen mavi derişiminde % adsorpsiyonda artış olduğu gözlemlenmiştir. 25 °C sıcaklıkta 10 ppm derişiminden sonra % adsorpsiyon miktarının %41'lere kadar gerilediği görülmüştür.



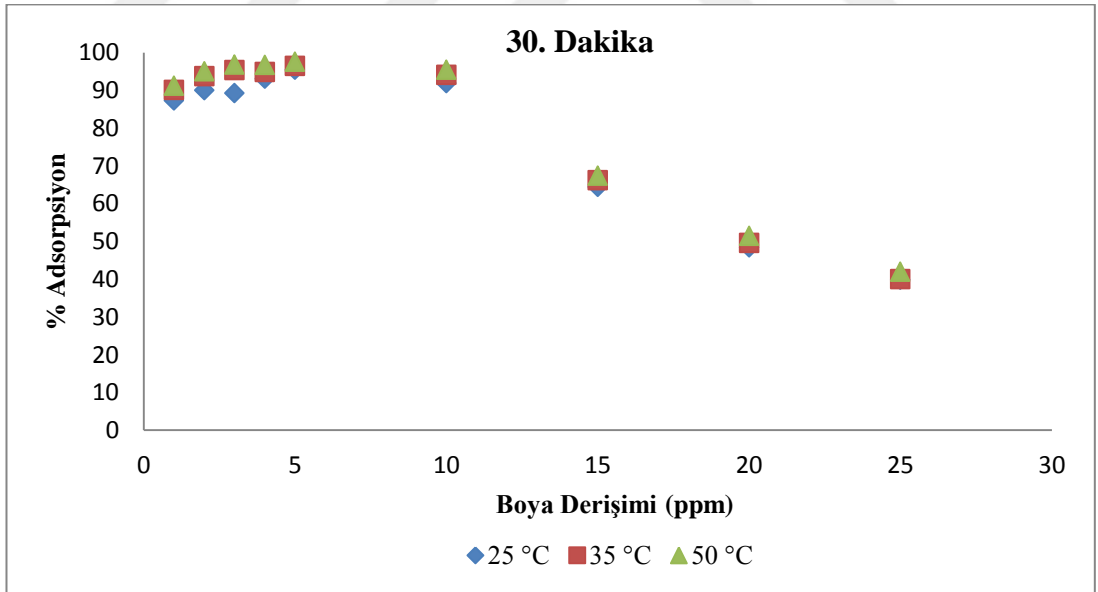
Şekil 4.24. 15.dakikadaki derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi

15. dakikadaki boya derişim-% adsorpsiyon değişim oranları Şekil 4.24 incelenmiştir. İlk beş metilen mavisi derişimlerinde 15'inci dakika itibariyle % adsorpsiyon miktarlarının en yüksek seviye ulaştığı görülmüştür.



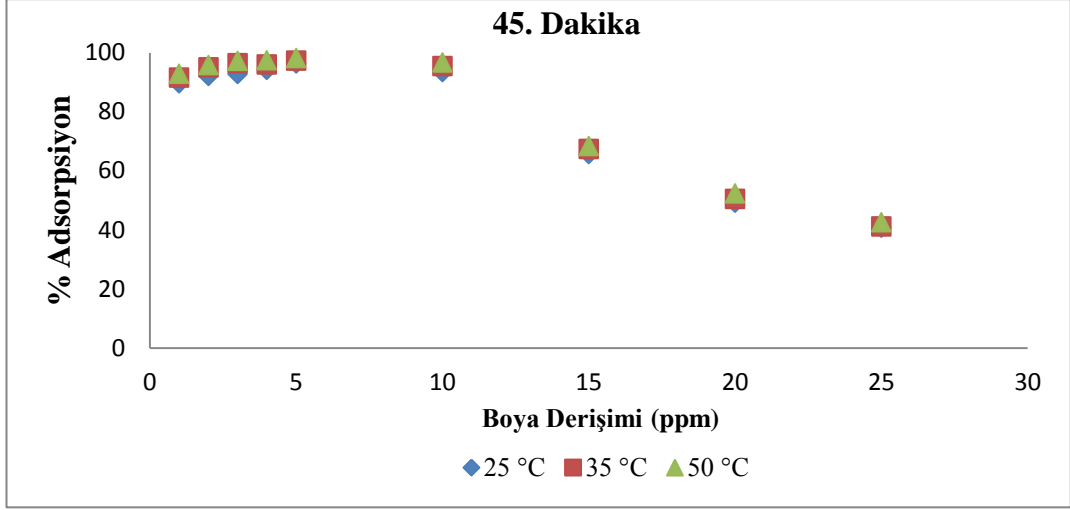
Şekil 4.25. 20.dakikadaki derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi

Şekil 4.25'deki metilen mavisi derişimi % adsorpsiyonunda en yüksek verimliliği 50 °C sıcaklıkta alındığı tespit edilmiştir. Buna karşı en dūřuk % adsorpsiyon verimliliği 25 °C sıcaklıkta elde edilmiştir.



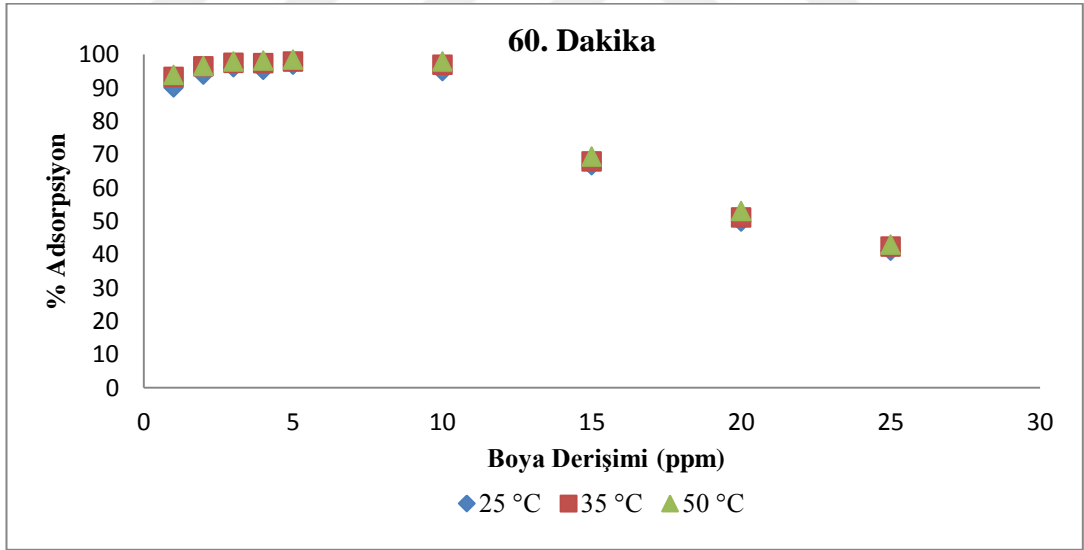
Şekil 4.26. 30.dakikadaki derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi

Şekil 4.26 incelendiğinde en yüksek sıcaklık olan 50 °C'de adsorpsiyon % 91,2 ile başlayıp tepe noktası olan % 97,54 ulaştıktan sonra metilen mavi derişimi arttıķça % adsorpsiyonda dūřmeler meydana gelmiş ve en son % 41,93'e kadar inmiştir.



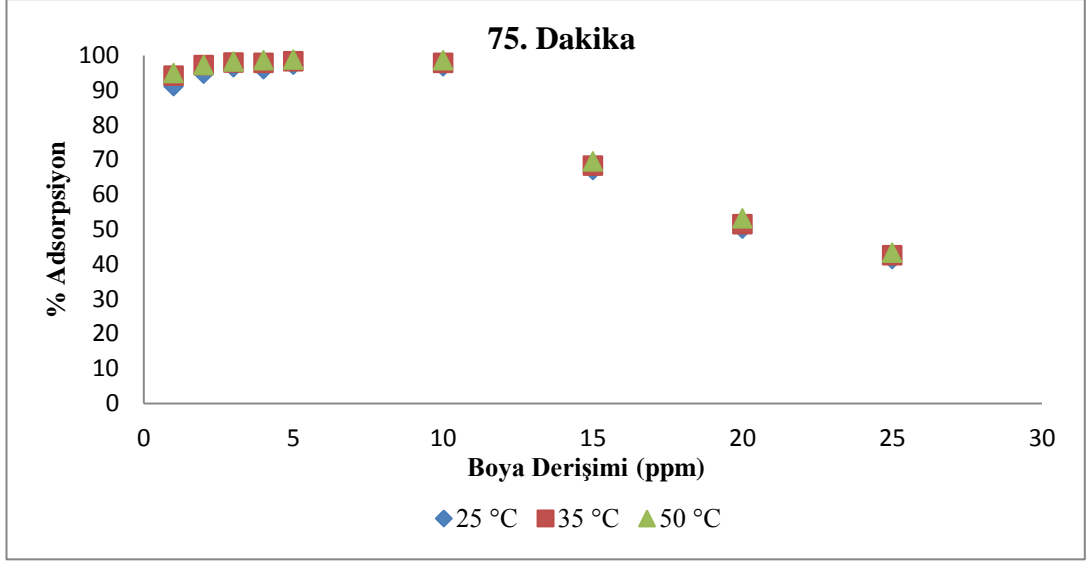
Şekil 4.27. 45.dakikadaki derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi

45. dakikadaki derişim dağılımını göz önüne alındığında (Şekil 4.27) 1 ppm, 2 ppm, 3 ppm, 4 ppm ve 5 ppm % adsorpsiyonunda artış olduğu ve sonraki derişimlerde (10 ppm, 15 ppm, 20 ppm ve 25 ppm) önemli bir % adsorpsiyon artışı meydana gelmediği gözlemlenmiştir.



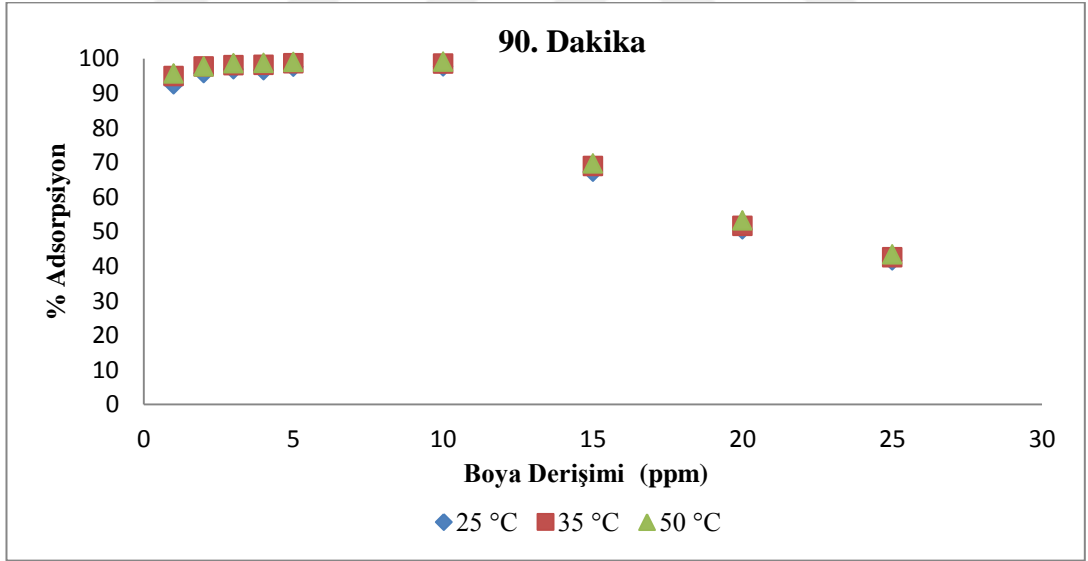
Şekil 4.28. 60.dakikadaki derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi

60.dakikaki derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi Şekil 4.28 verilmiştir. 25 °C sıcaklığın 1. dakikadaki 3 ppm metilen mavi derişimindeki % adsorpsiyon düşüklüğü 60'uncu dakika itibariyle diğer derişimlere yakın bir değer aldığı tespit edilmiştir.



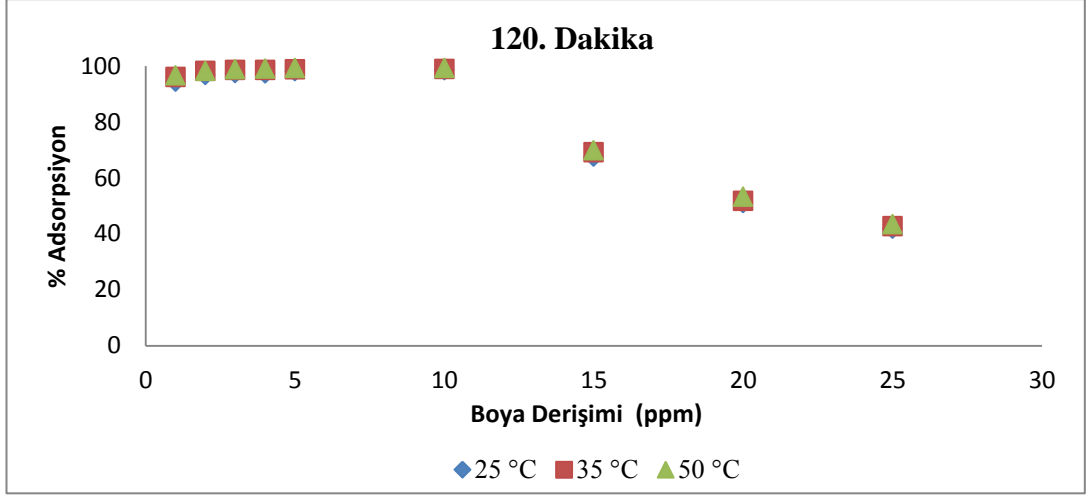
Şekil 4.29. 75.dakikadaki derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi

75.dakika itibariyle derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyonu Şekil 4.29 verilmiş olup ilk beş derişim miktarlarının % adsorpsiyonu hemen hemen aynı seviyelere ulaşmıştır.



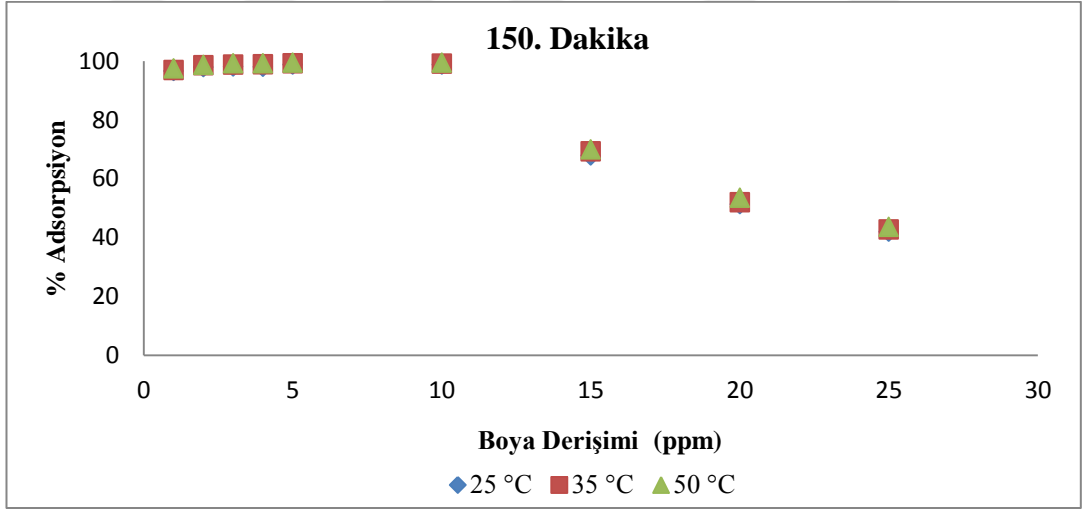
Şekil 4.30. 90.dakikadaki derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi

Şekil 4.30'daki en iyi verim 50 °C sıcaklıkta alınmıştır. 50 °C sıcaklığın derişim bazında başlangıç adsorpsiyon oranı % 95,7 olup adsorpsiyonun en yüksek verim noktası % 99,07 olmuştur. Derişim miktarının en yüksek değeri olan 25 ppm metilen mavisi derişimine ulaştığında adsorpsiyon oranı % 43,35 kadar inmiştir.



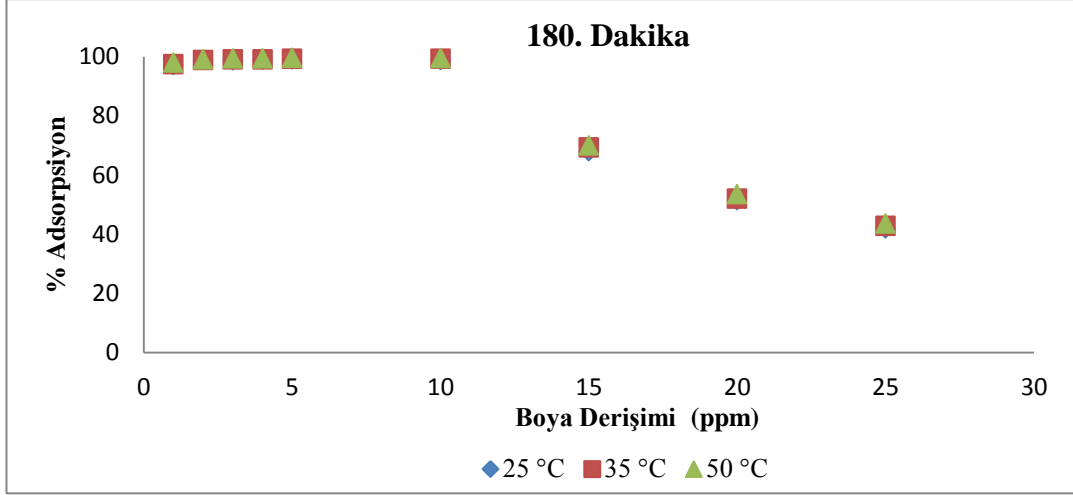
Şekil 4.31. 120.dakikadaki derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi

120.dakikadaki derişim miktarları Şekil 4.31 verilmiştir. Her üç sıcaklığın metilen mavisi derişiminin adsorpsiyon oranları ilk başlangıç değeri % 96 olmakla birlikte 10 ppm derişimine gelindiğinde adsorpsiyon değerinin % 99'lara çıktığı tespit edilmiştir. Üç sıcaklığın 15 ppm, 20 ppm ve 25 ppm metilen mavi derişim değerleri sırasıyla % 69.83, % 53.31 ve % 43.43'tür.



Şekil 4.32. 150.dakikadaki derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi

Şekil 4.32'deki üç sıcaklık bazında ilk altı derişim değerlerine göre adsorpsiyonun ortalama değerleri % 99'dur. Boya derişiminin artmasıyla birlikte % adsorpsiyon değerleri düşmektedir.

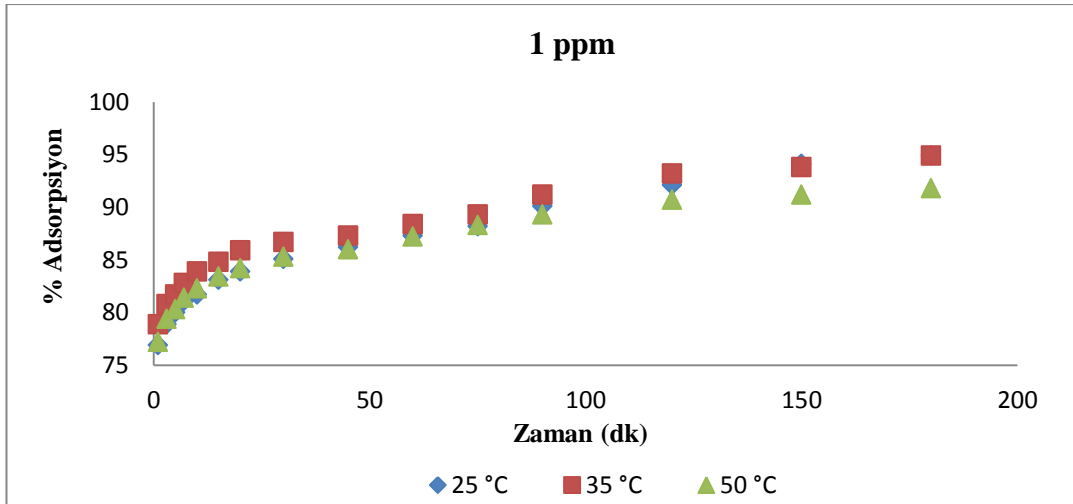


Şekil 4.33. 180.dakikadaki derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi

Derişim-% adsorpsiyon değerlerin 180'inci dakika itibariyle Şekil 4.33'te incelendiğinde adsorpsiyonun dengeye ulaşmış ve üç sıcaklık bazında önemli bir oranda yüzde adsorpsiyon değişimi meydana gelmediği görülmektedir.

4.2.4. Odun Atığında Karıştırma Süresinin Adsorpsiyon Yüzdesine Etkisi

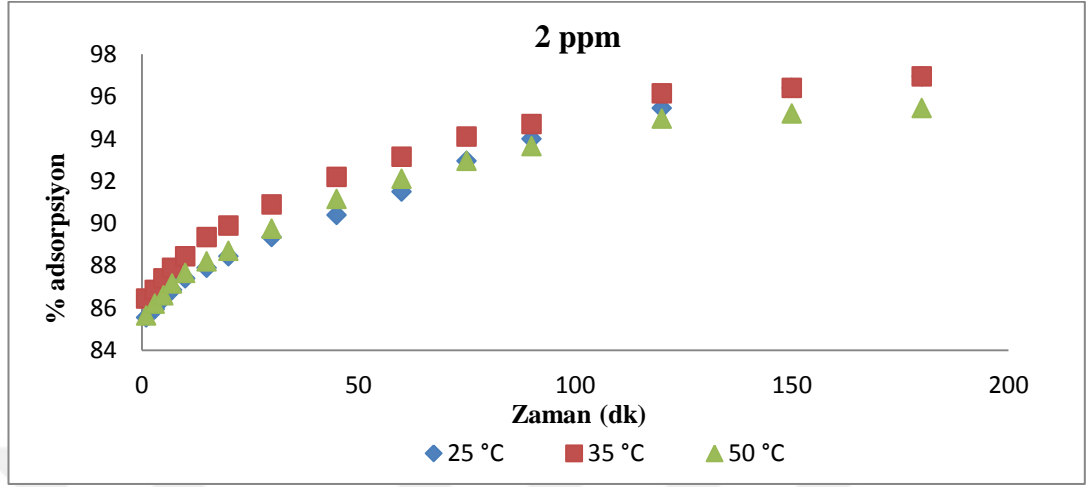
Sivas Kangal linyitinde olduğu gibi Gebze MDF ve Yonga Levha Gazifikasyon tesisi ön çalışmasından alınan odun atığı ile de metilen mavisinin farklı derişimlerde adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Deneylerde 0.1 gr odun atığı kullanılmış olup ve adsorpsiyon yüzdeleri Şekil 4.34-4.42 arasında verilmiştir.



Şekil 4.34. 1 ppm MM - odun atığının zamana bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi

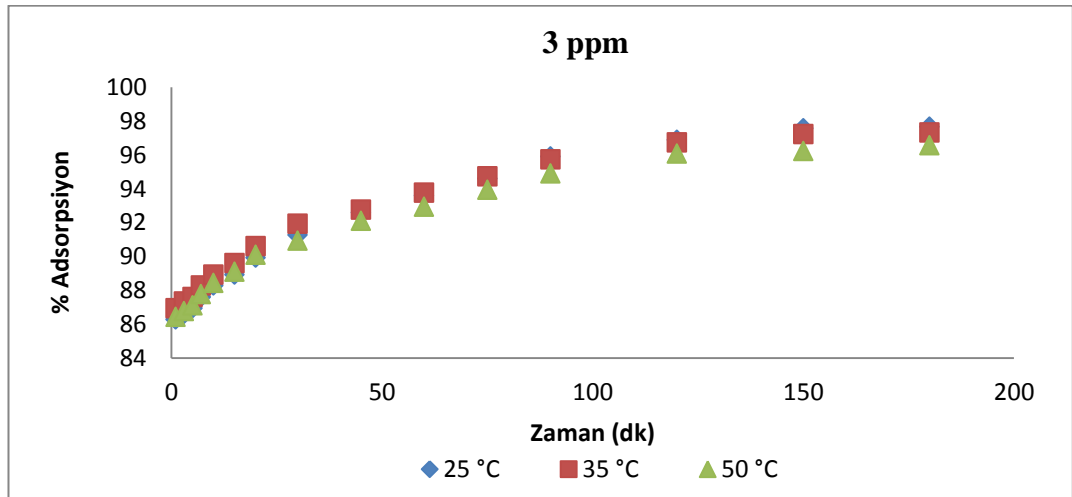
Şekil 4.34'deki sıcaklık deneylerinin yaklaşık dengeye ulaştığı zaman dilimi 20. dakika olup buna karşın 180. dakikaya kadar 50°C büyük bir değişim olmamış

25°C ve 30°C ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında az da olsa değişim meydana gelmiştir.



Şekil 4.35. 2 ppm MM - odun atığının zamana bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi

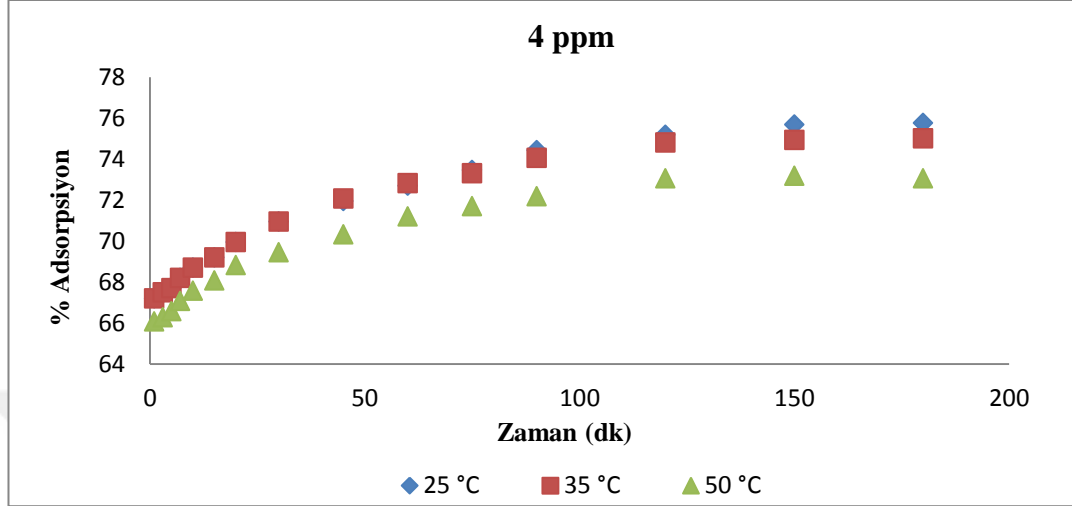
Odun atığının 2 ppm'deki zamana bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi Şekil 4.35 verilmiştir. Adsorpsiyonun zamana bağlı olarak doğru orantılı olarak arttığı ve her üç sıcaklık deneylerinde dengeye 120. dakikada ulaştığı görülmüştür. Üç sıcaklık deneyinde en yüksek verim 35°C elde edilmiştir. İlk dakikalardaki % adsorpsiyonun, adsorbe etme değeri % 85 civarlarında iken yüzsekseninci dakikasında bu değer ortalama % 96'ya ulaşmıştır.



Şekil 4.36. 3 ppm MM - odun atığının zamana bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi

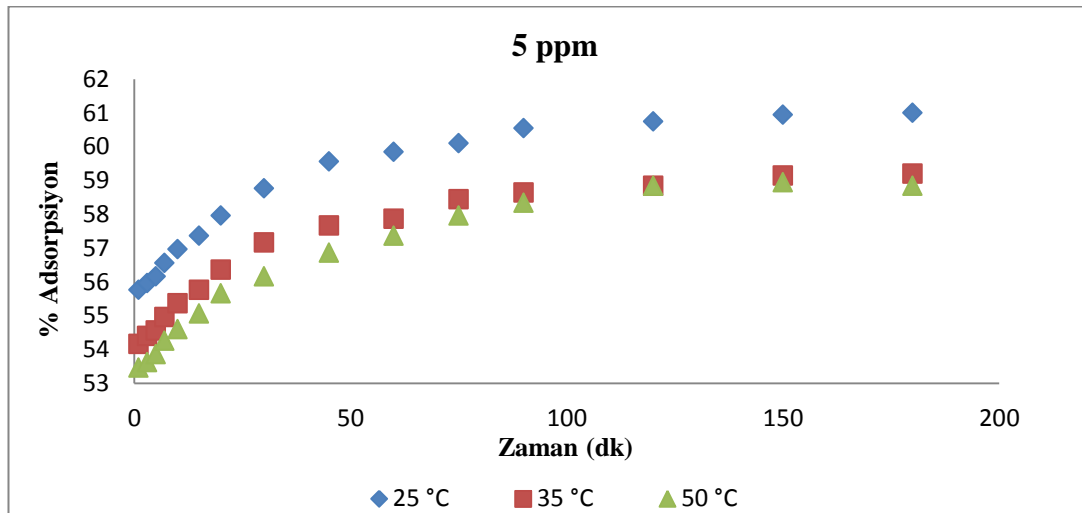
3 ppm MM ile yapılan adsorpsiyon çalışmasında her üç sıcaklık değerinde yüzde adsorpsiyon ortalaması % 86 oranlarında olmaktadır (Şekil 4.22). Dengeye

ulaştığında yüzde adsorbe oranı % 96 civarlarında olmakla birlikte yüzsekseninci dakikaya ulaştığında bu değer % 97 oranına ulaşmaktadır. Başlangıç süresiyle bitiş süreleri arasında yaklaşık % 11 gibi değer farkı bulunmaktadır.



Şekil 4.37. 4 ppm MM - odun atığının zamana bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi

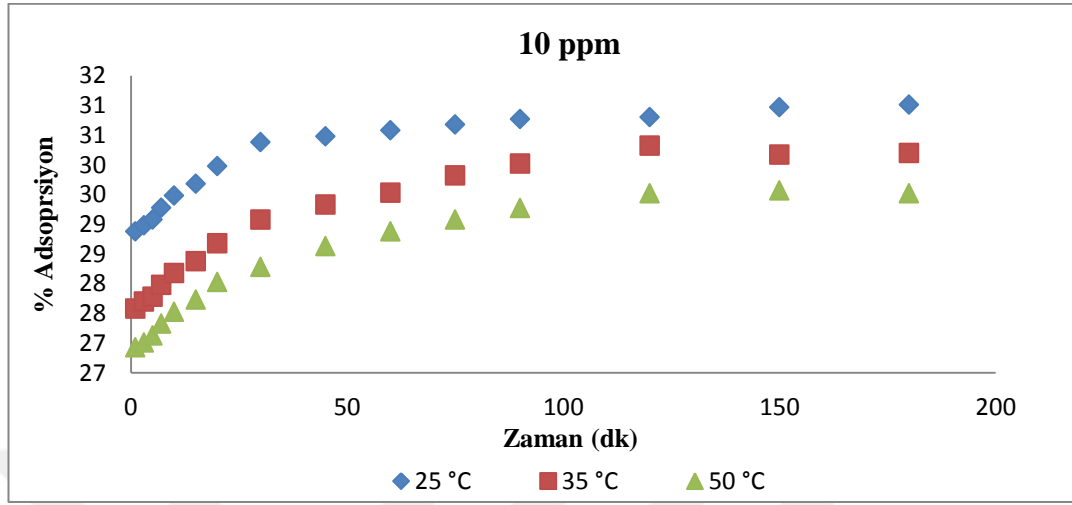
Şekil 4.37'deki en düşük adsorbe etme oranı 50°C sıcaklık deneyinde gerçekleşmiştir. Her üç sıcaklık değerinde dengeye gelme zamanları doksanıncı dakika olup sonraki süre zarfında önemli bir değişim olmamıştır. En verimli değer 35°C elde edilmiştir.



Şekil 4.38. 5 ppm MM - odun atığının zamana bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi

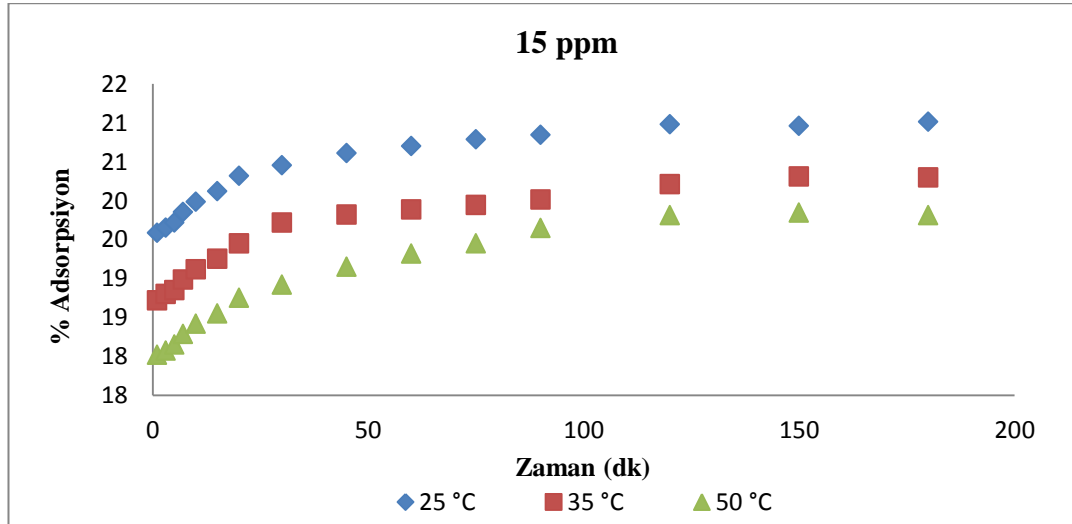
5 ppm MM-odun atığının zamana bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi Şekil 4.38 gösterilmiştir. Üç sıcaklık arasındaki ortalama fark % 2 oranlarındadır. Adsorbe

etme yüzdesinde düşüşler olduğu gözlemlenmiştir. En düşük adsorbe etme sıcaklığı 50°C de iken buna karşılık en yüksek adsorbe etme sıcaklığı 25°C gerçekleşmiştir.



Şekil 4.39. 10 ppm MM - odun atığının zamana bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi

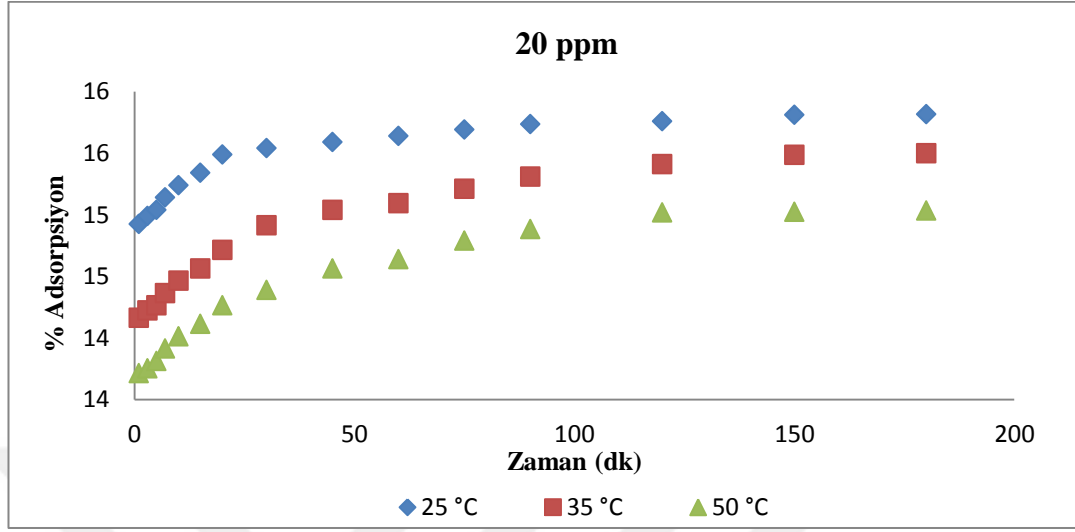
Şekil 4.39 bakıldığında dengeye ulaşma zamanı 25°C deki deney için otuzuncu dakikada ulaşılırken, 35°C ve 50°C deneylerinde yaklaşık doksanıncı dakikada dengeye ulaşılmıştır. Her üç sıcaklık deneyinde metilen mavisi adsorpsiyonu yüzdesi azalmıştır.



Şekil 4.40. 15 ppm MM - odun atığının zamana bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi

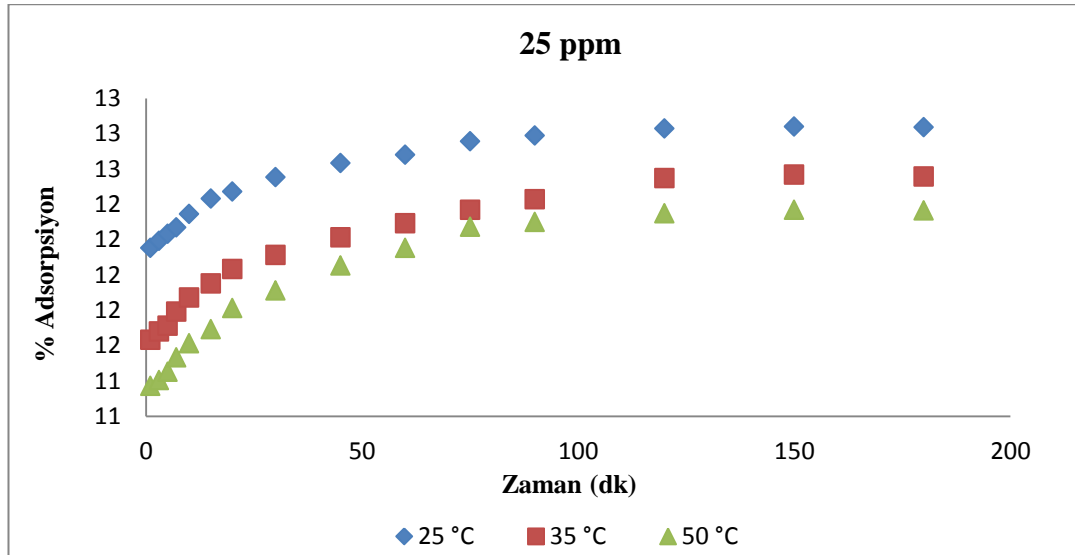
15 ppm MM adsorpsiyon-zaman diyagram hesaplamaları ele alındığında ilk dakikalardaki her üç sıcaklık deneyinde de adsorplama ortalaması %18'lerdedir (Şekil 4.40). Dengeye otuz dakika gibi bir kısa sürede ulaşılmıştır. Adsorpsiyonun ilk

dakikası ile son dakikası arasında yaklaşık % 1,5 gibi bir değer farkı olduğu şekilden görülmektedir.



Şekil 4.41. 20 ppm MM - odun atığının zamana bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi

Şekil 4.41 incelendiğinde dengeye otuz dakikalık gibi kısa bir sürede gelmiştir. En yüksek adsorpsiyon 25°C'lik deney de gerçekleşmiştir. Buna rağmen 25°C sıcaklık deneyinde ilk dakika adsorpsiyonu % 14,9 iken son dakika adsorpsiyonu % 15,8 olmuştur.



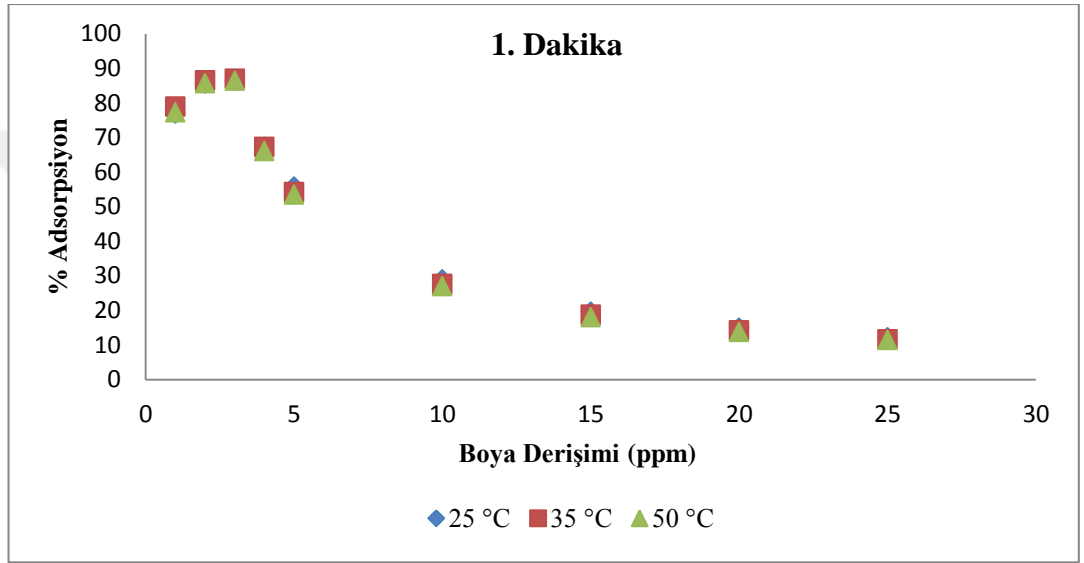
Şekil 4.42. 25 ppm MM - odun atığının zamana bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi

Şekil 4.42 değerleri göz önünde tutulduğunda en yüksek yüzde adsorpsiyon 25°C gerçekleşmiştir. En düşük adsorpsiyon yüzdesi 50°C deneyinde elde edilmiştir.

25°C ve 50°C sıcaklık deneylerinin en yüksek adsorpsiyon yüzdesi yüz yirminci dakikada meydana gelmiş ve sonraki dakikalarda adsorpsiyon yüzdesinde düşüş gözlenmiştir.

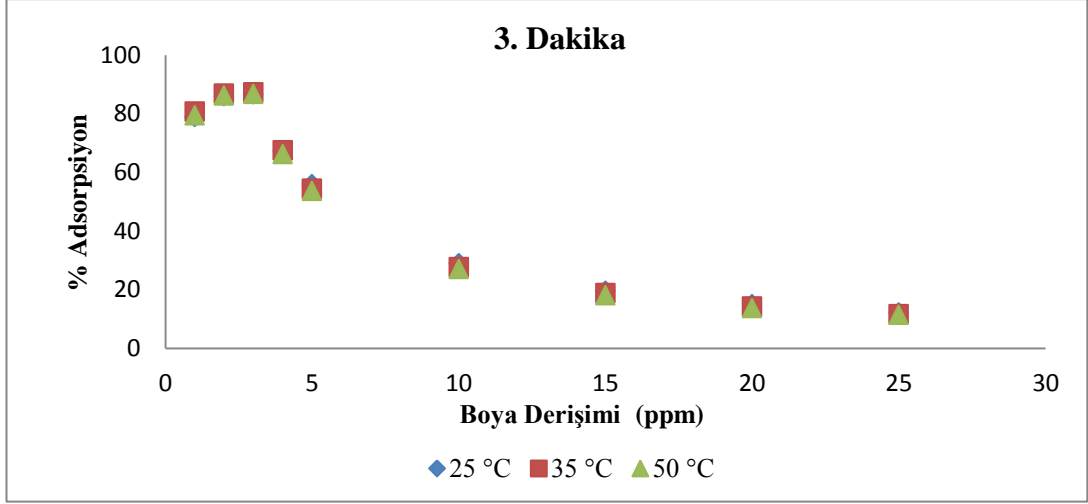
4.2.5. Odun Atığında Boya Derişim Miktarının Adsorpsiyon Yüzdesine Etkisi

Metilen mavisi derişim miktarının zamana bağı olarak odun atığı üzerinde adsorplanma yüzdeleri Şekil 4.43-4.57 arasında verilmiştir



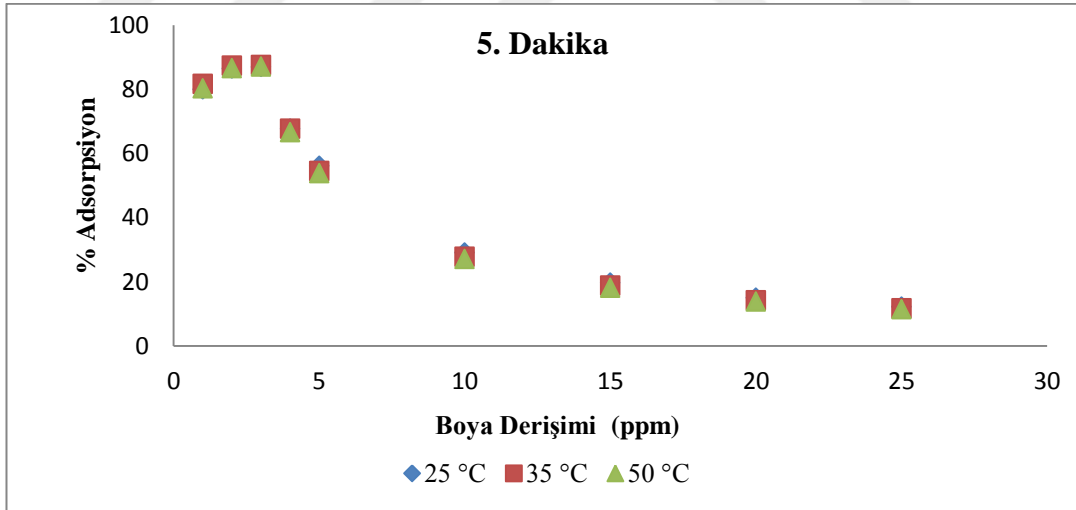
Şekil 4.43. 1.dakikadaki derişim miktarlarına bağı olarak % adsorpsiyon değişimi

1. dakikadaki derişim miktarına bağı olarak % adsorpsiyon değişimi Şekil 4.43'te verilmiştir. 1 ppm, 2 ppm ve 3 ppm metilen mavi derişimi % adsorpsiyon değerleri yüksek gözlemlenirken buna karşın 4 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 15 ppm, 20 ppm ve 25 ppm metilen mavi derişimlerinde % adsorpsiyon oranlarında düşüşler meydana gelmiştir.



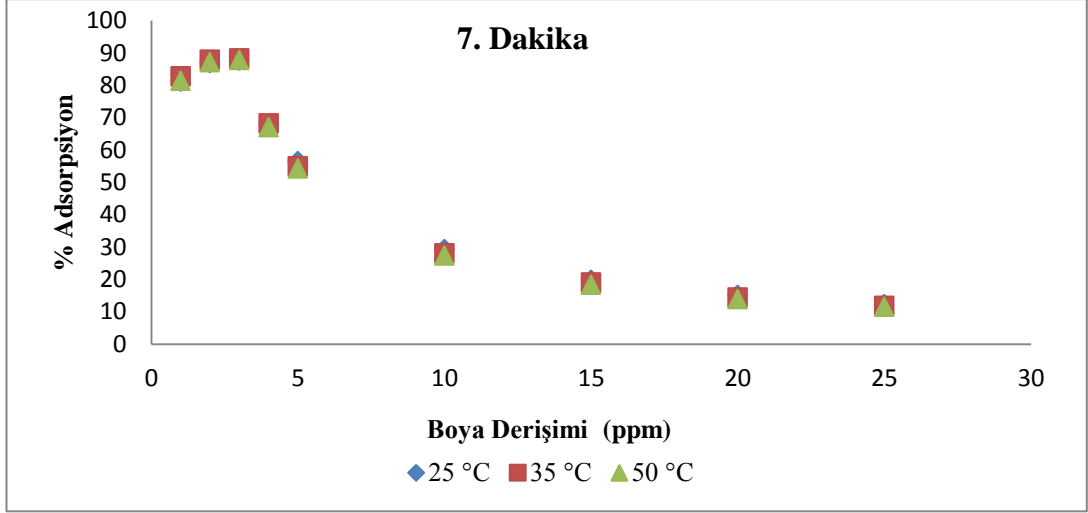
Şekil 4.44. 3.dakikadaki derişim miktarlarına bağı olarak % adsorpsiyon değişimi

Şekil 4.44 incelendiğinde en yüksek verimliliğin 35 °C de alındığı tespit edilmiştir. Başlangıç derişimi olan 1 ppm adsorpsiyon değeri % 80,8'dir. En yüksek verimlilik 3 ppm metilen mavi derişiminde elde edilmiş olup % adsorpsiyon değeri % 87,3 olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon değerinin en düşük olduğu derişim 25 ppm metilen mavisi olup adsorpsiyon değeri % 11,7'dir.



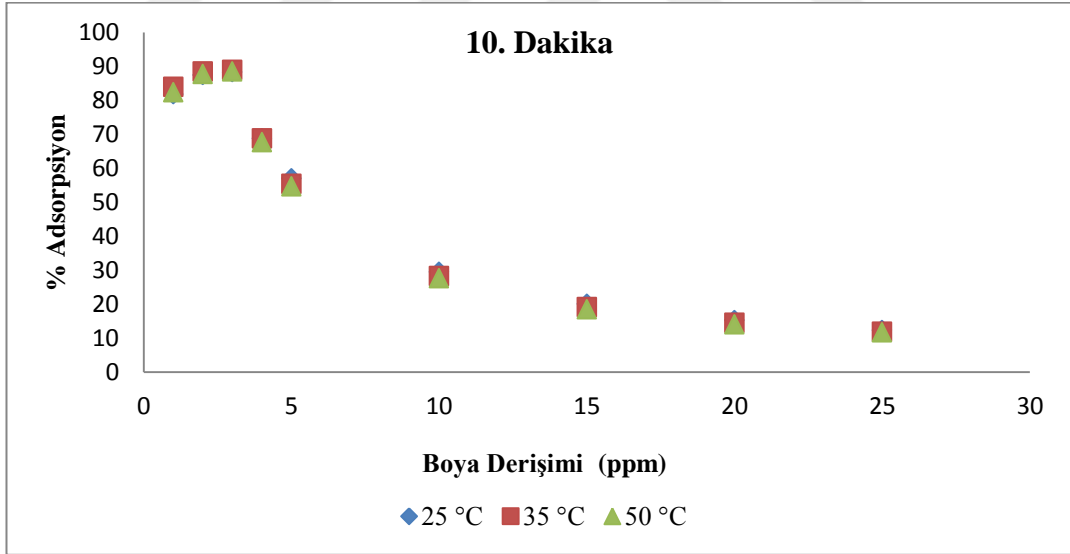
Şekil 4.45. 5.dakikadaki derişim miktarlarına bağı olarak % adsorpsiyon değişimi

Şekil 4.45 göz önüne alındığında üç sıcaklığın ilk derişim olan 1 ppm'deki % adsorpsiyon değer ortalaması % 81 olup son derişim olan 25 ppm'de ise yüzde adsorpsiyon değeri % 11 düzeyindedir.



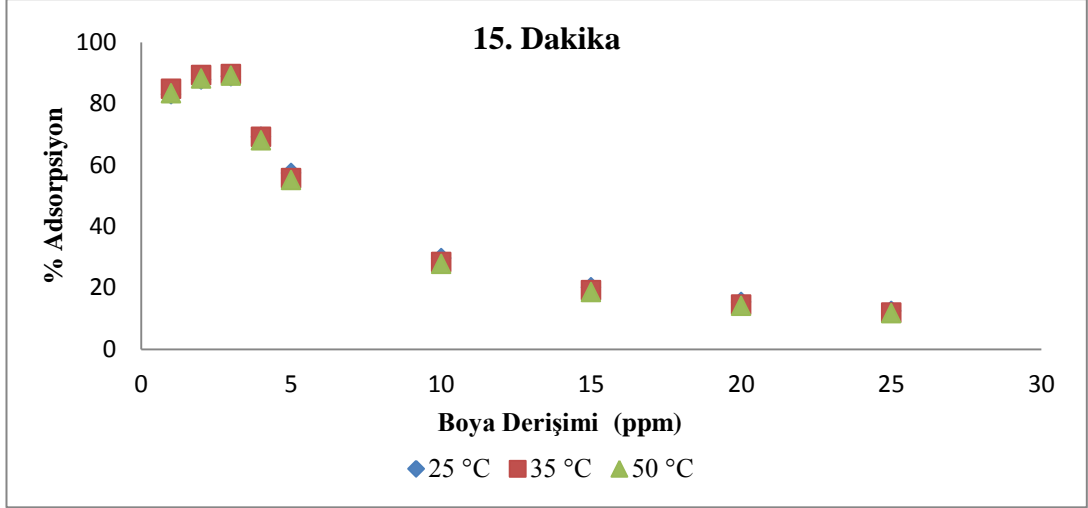
Şekil 4.46. 7.dakikadaki derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi

7. dakika itibariyle derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi Şekil 4.46'da verilmiştir. Derişimin artışı ile birlikte % adsorpsiyon değerlerinde düşmeler meydana geldiği gözlemlenmiştir. Bütün derişimler içinde en yüksek % adsorpsiyon değerinin 3 ppm derişiminde alındığı tespit edilmiştir.



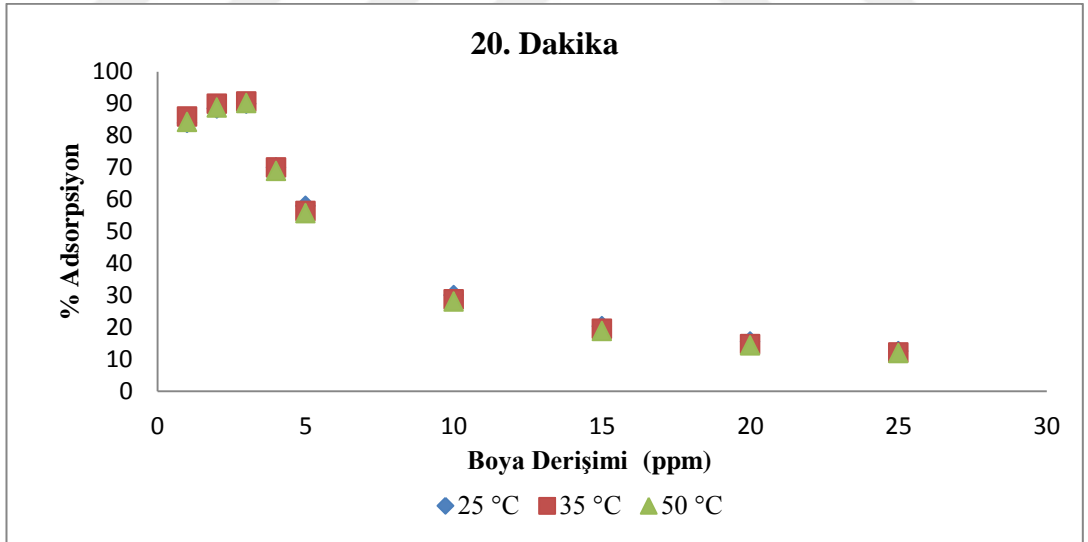
Şekil 4.47. 10.dakikadaki derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi

Şekil 4.47'ye bakıldığında ilk üç derişimin % adsorpsiyon değerleri % 82 üzerinde olup sonraki derişimlerde 4 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 15 ppm, 20 ppm ve 25 ppm % adsorpsiyon değerleri sırasıyla % 67, % 54, % 27, % 18, % 14 ve % 11'lerde olduğu görülmektedir.



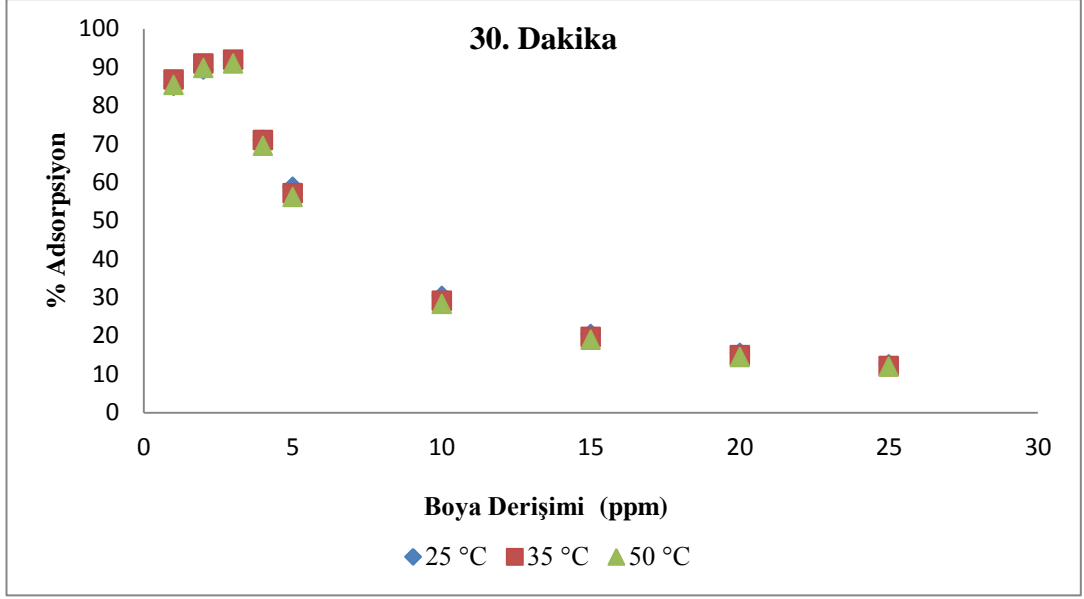
Şekil 4.48. 15.dakikadaki derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi

Şekil 4.48'deki % adsorpsiyonun sıcaklığa paralel bir şekilde artmadığı tespit edilmiştir. En düşük % adsorpsiyon verimliliği 25 °C sıcaklıkta alınırken buna karşın en yüksek % adsorpsiyon verimliliği 35 °C sıcaklıkta alındığı tespit edilmiştir. 50°C sıcaklığın % adsorpsiyon değerlerine bakıldığında 25 °C ile 35 °C sıcaklık adsorpsiyon değerleri aldığı görülmüştür.



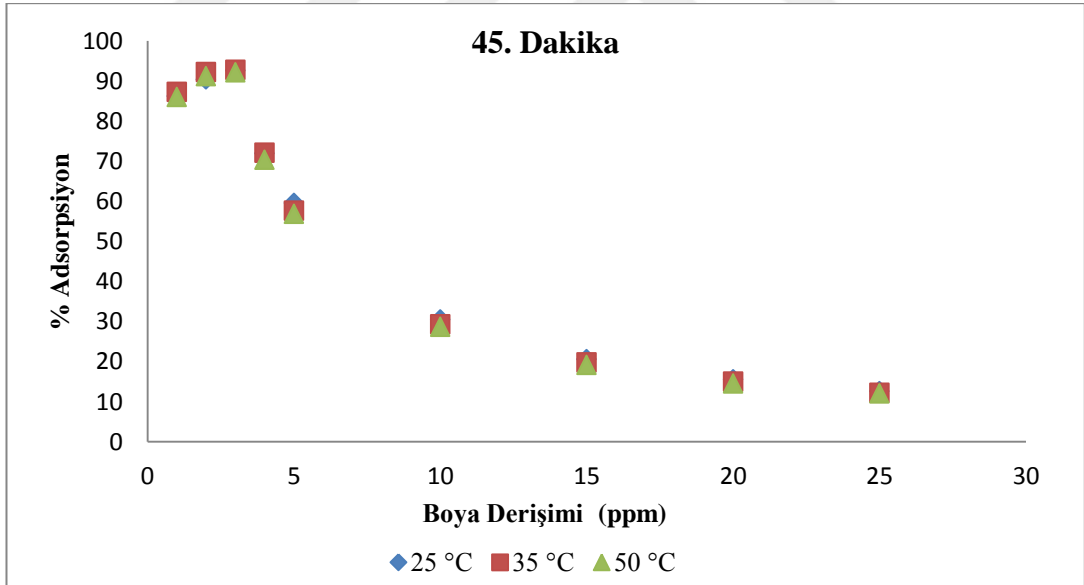
Şekil 4.49. 20.dakikadaki derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi

20. dakikadaki derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi incelendiğinde % adsorpsiyon miktarının arttığı tespit edilmiştir. Bu deney sonucunda derişim-% adsorpsiyon değerlerinde halen dengeye ulaşılmadığı görülmüştür.



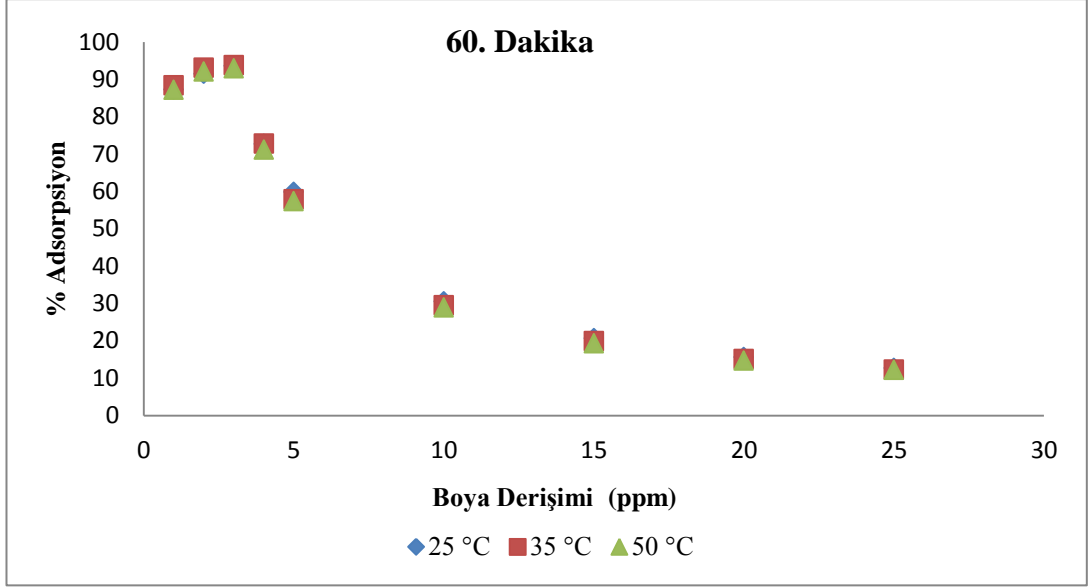
Şekil 4.50. 30.dakikadaki derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi

Şekil 4.50 sonuçlara göre her üç sıcaklığın % adsorpsiyonunun en yüksek olduğu derişim 3 ppm'dir..



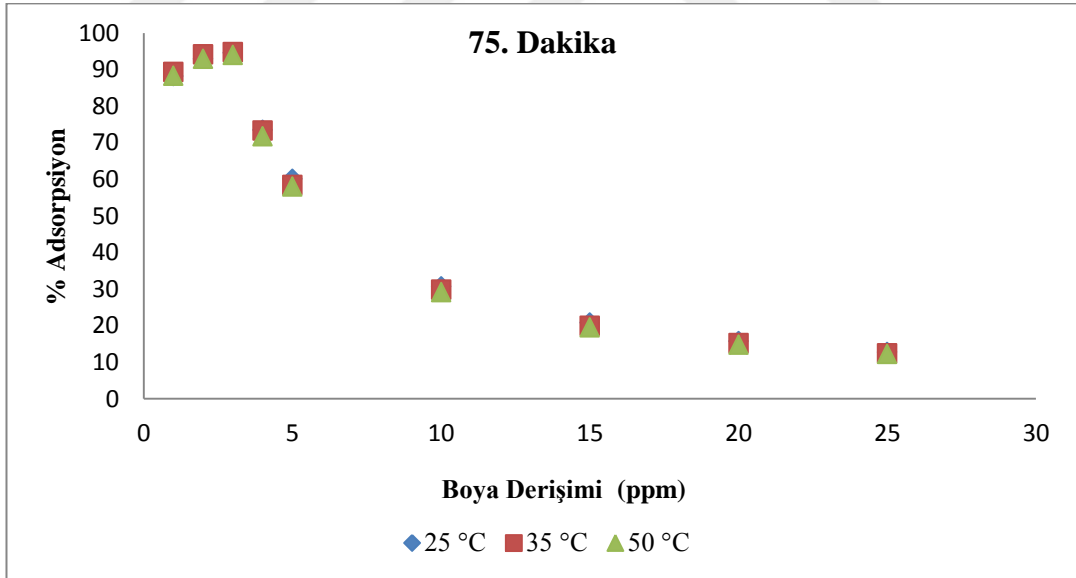
Şekil 4.51. 45.dakikadaki derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi

45. dakikadaki derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi Şekil 4.51'de verilmiştir. Her üç sıcaklık için 45'inci dakika itibariyle % adsorpsiyon verimliliği bakımından maksimum seviye ulaşıldığı görülmüştür.



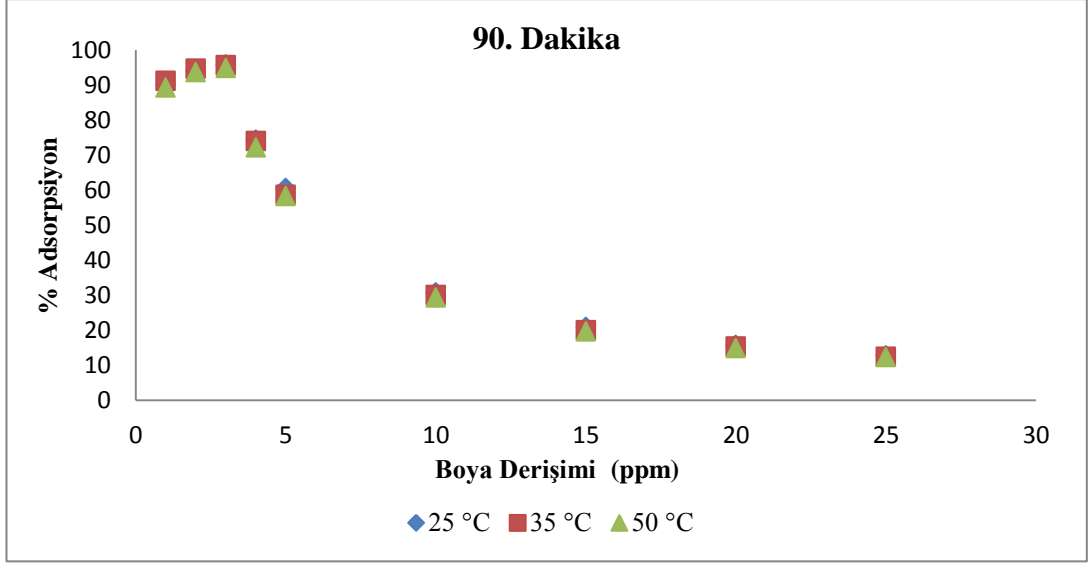
Şekil 4.52. 60.dakikadaki derişim miktarlarına bağı olarak % adsorpsiyon değişimi

60. dakikadaki derişim miktarlarına bağı olarak % adsorpsiyon değişimi (Şekil 4.52) incelendiğinde % adsorpsiyon verimliliği artmış olup en yüksek % adsorpsiyon verimliliği 3 ppm metilen mavisi boya derişiminde geręekleşmiştir.



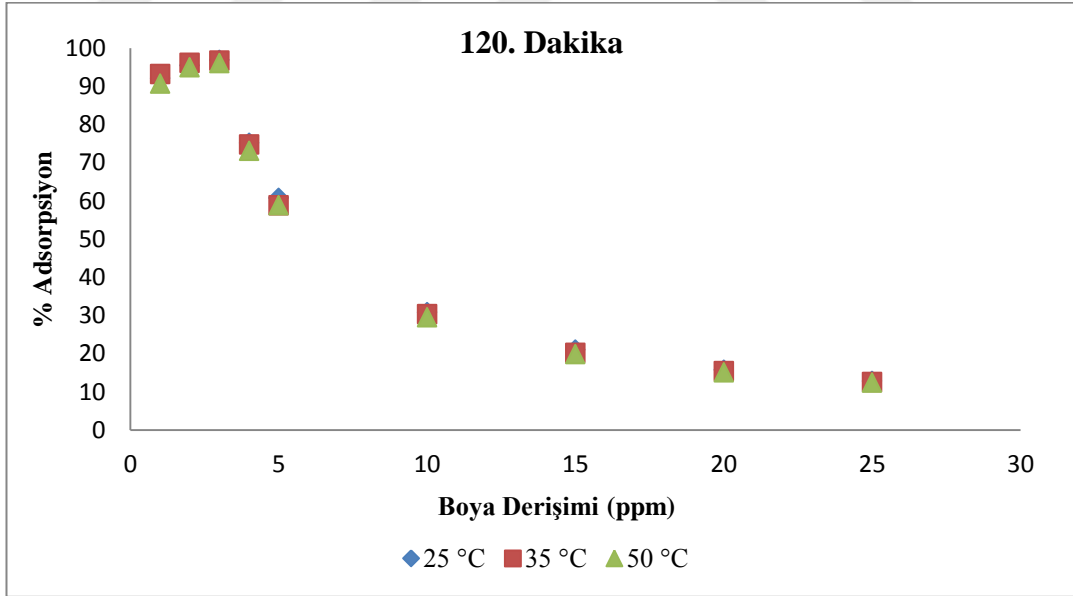
Şekil 4.53. 75.dakikadaki derişim miktarlarına bağı olarak % adsorpsiyon değişimi

Şekil 4.53 göz önüne alındığında 3 ppm metilen mavi derişiminden sonra diyagram dış bükey şeklini almıştır. 25 ppm'deki boya derişiminin her üç sıcaklık değerindeki % adsorpsiyon oran ortalaması % 12.73 olarak bulunmuştur.



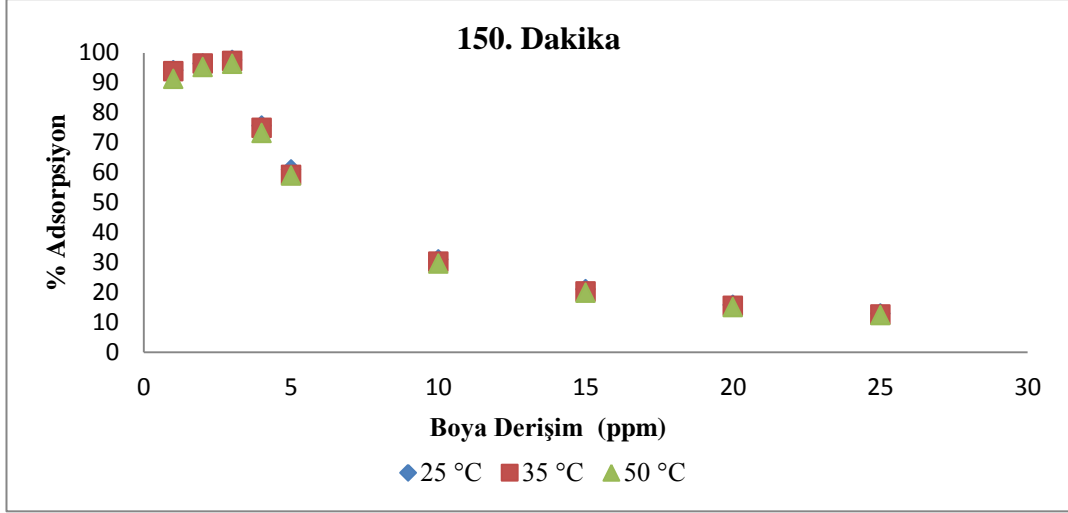
Şekil 4.54. 90.dakikadaki derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi

90. dakikadaki derişim-% adsorpsiyon grafiği Şekil 4.54 verilmiştir. İlk üç derişim miktarlarının % adsorpsiyon oranlarına bakıldığında 25 °C ve 35°C sıcaklıklarda artış olurken 50°C % adsorpsiyon değerinde düşmeler meydana gelmiştir.



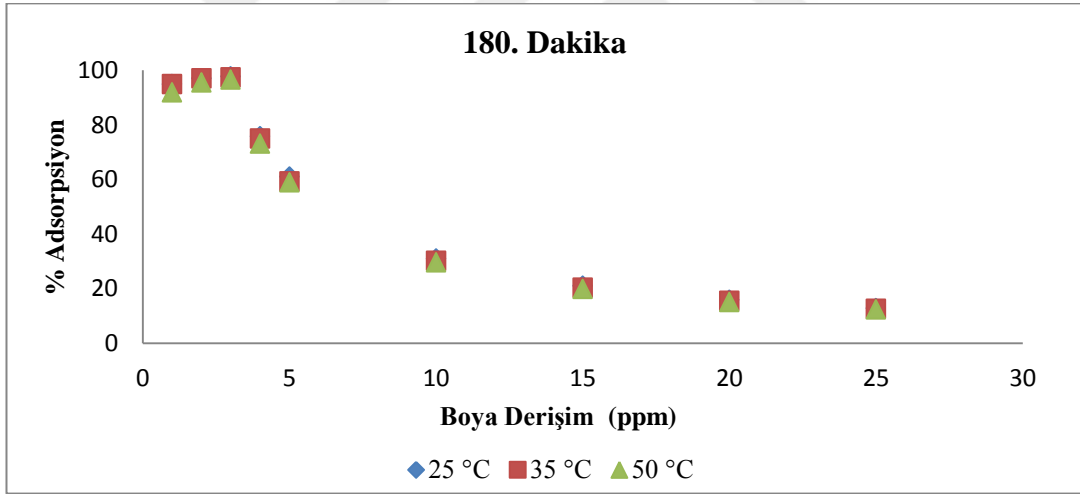
Şekil 4.55. 120.dakikadaki derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi

Şekil 4.55 incelendiğinde 120'nci dakika itibariyle derişim miktarına bağlı olarak % adsorpsiyon değerlerinde başlangıçta bir artış olmuştur. Sonra ki derişimlerde % adsorpsiyonunda önemli bir hareketlilik olmamıştır.



Şekil 4.56. 150.dakikadaki derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi

Şekil 4.56'ya bakıldığında derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon miktarlarında önemli bir değişim olmamıştır. Şekilden de görüleceği üzere her üç sıcaklık için 150'nci dakikada da dengede devam etmektedir.



Şekil 4.57. 180.dakikadaki derişim miktarlarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi

Boya derişim-% adsorpsiyon grafiği Şekil 4.57'de verilmiştir. Derişim miktarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişim oranı maksimum seviyeye ulaştığı ve sonraki sürelerde % adsorpsiyon oranında artış olmadığı tespit edilmiştir.

BET analiz sonuçları incelendiğinde 0.1 gr ağırlığındaki linyit kömürün yüzey alanı $0.49 \text{ m}^2/\text{gr}$, mikro gözenek alanı $8.37 \text{ m}^2/\text{gr}$ 'dir. 0.1 gr ağırlığındaki odun atığının yüzey alan ve mikro gözenek alanları sırasıyla $2.09 \text{ m}^2/\text{gr}$ ve $34.41 \text{ m}^2/\text{gr}$ 'dir. BET analiz sonuçları değerlendirildiğinde odun atığının linyit kömürüne göre daha iyi adsorbe etme özelliği olması gerekirken tam aksine linyit kömürünün adsorbe

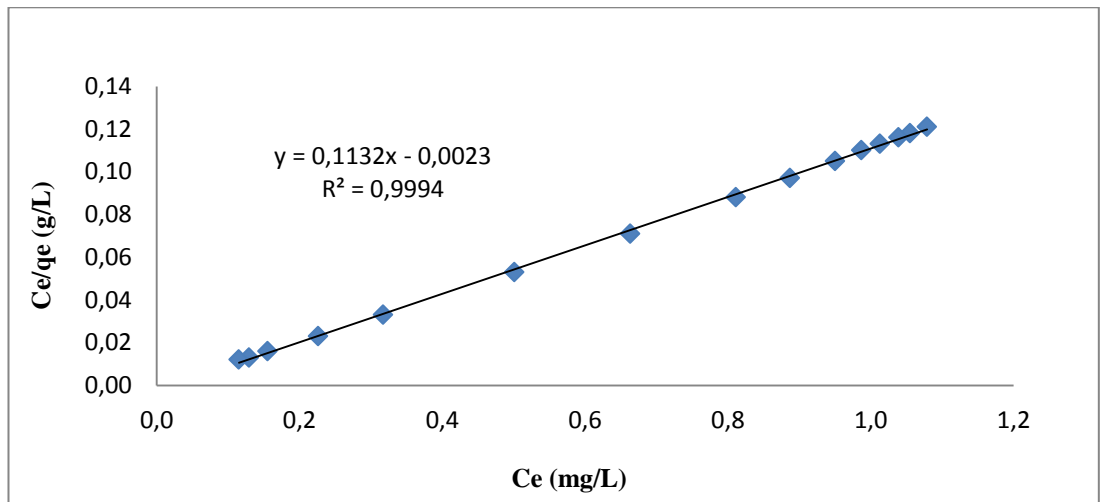
etme yeteneğinin daha fazla olduğu görülmektedir. Boyar maddenin bulunduğu sulu ortamın yoğunluğu göz önüne alındığında linyit kömürü odun atığından daha fazla bir yoğunluğa sahiptir. Adsorpsiyon olayı gerçekleşirken en yüksek verim linyit kömüründen alınmıştır. Bunun sebebi yoğunluk farkından olabileceği ve odun atığının hafif olmasından ötürü suyun yüzeyinde kalması ve adsorbe edilen boyar madde ile tam karışamamasından olabileceği varsayılmaktadır. Ayrıca SEM görüntülerinin incelenmesiyle odun atığının keskin köşelere ve yassı levha yapısına sahip olduğu buna karşın linyit kömürünün oval bir yapıda olduğu görülmektedir. Bu durumun da adsorpsiyon verimini etkilediği düşünülmektedir.

4.2.6. Linyit Kömürü ve Odun Atığın Langmuir İzotermi ve Freundlich İzoterm Göre Değerlendirilmesi

4.2.6.1. Linyit kömürün en verimli olan % adsorpsiyon diyagramı

Şekil 4.15 ele alındığında linyit kömürünün Langmuir ve Freundlich izoterm tiplerine göre en verimli diyagramlar olduğunu göstermektedir. Şekillerin sıcaklık bazındaki deneylerinin Langmuir ve Freundlich izoterm tipleri göre değerlendirilmesi yapılmıştır.

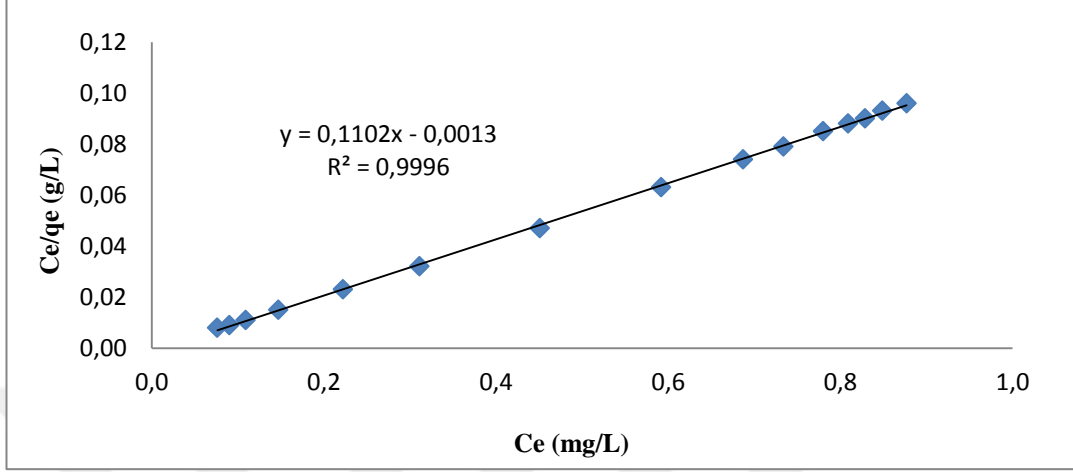
4.2.6.1.1. Linyit kömürün en verimli olan % adsorpsiyonun langmuir izotermine göre değerlendirilmesi



Şekil 4.58. 10 ppm MM- 25 °C Langmuir İzotermi

$$\begin{aligned}
 Q_0 &= 8,83 \\
 b &= -49,22 \\
 R_L &= 0,00
 \end{aligned}$$

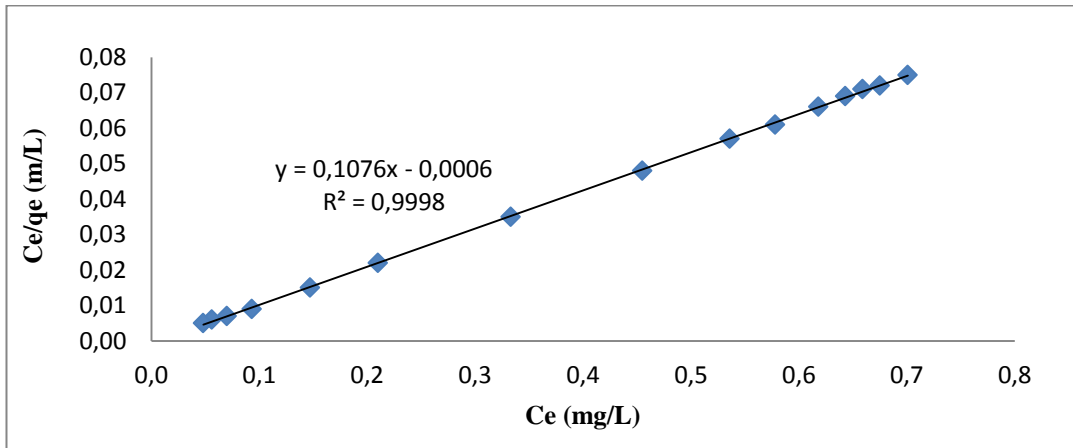
Şekil 4.58 incelendiğinde 10 ppm MM- 25 °C'deki linyit kömürünün Langmuir İzotermine göre hesaplandığında R_L değeri "0" olarak hesaplanmıştır. Langmuir izoterm tipide "geri dönüşümlü" olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.59. 10 ppm MM- 35 °C Langmuir İzotermi

$$\begin{aligned} Q_0 &= 9,07 \\ b &= -84,77 \\ R_L &= 0,00 \end{aligned}$$

10 ppm MM- 35 °C Langmuir İzotermine göre (Şekil 4.59) R_L değeri "0" ve Langmuir izoterm tipi "geri dönüşümlü" olduğu göstermektedir.

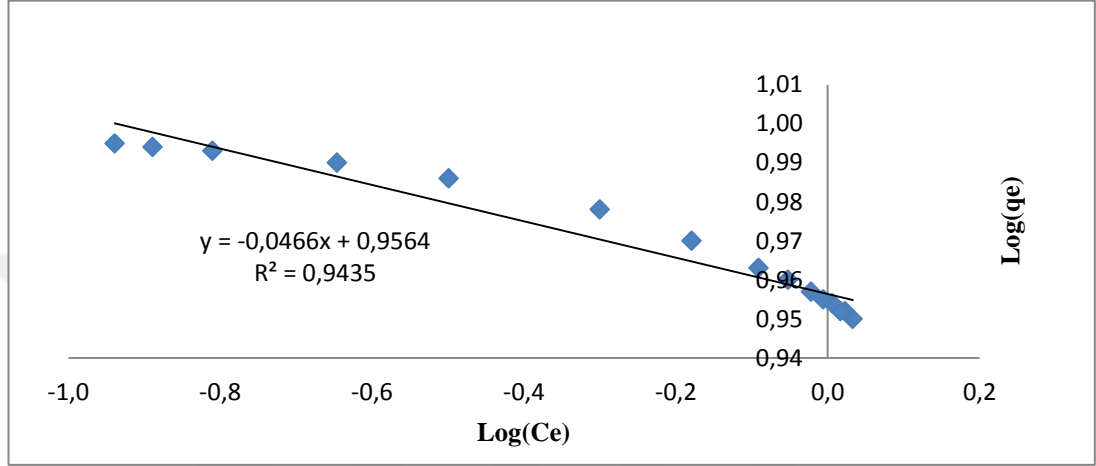


Şekil 4.60. 10 ppm MM- 50 °C Langmuir İzotermi

$$\begin{aligned} Q_0 &= 9,29 \\ b &= -179,33 \\ R_L &= 0,00 \end{aligned}$$

Şekil 4.60 incelendiğinde 10 ppm MM- 50 °C Langmuir İzotermine göre R_L değeri “0” olarak hesaplanmıştır. Langmuir izoterm tipi “geri dönüşümlü” olduğu bulunmuştur.

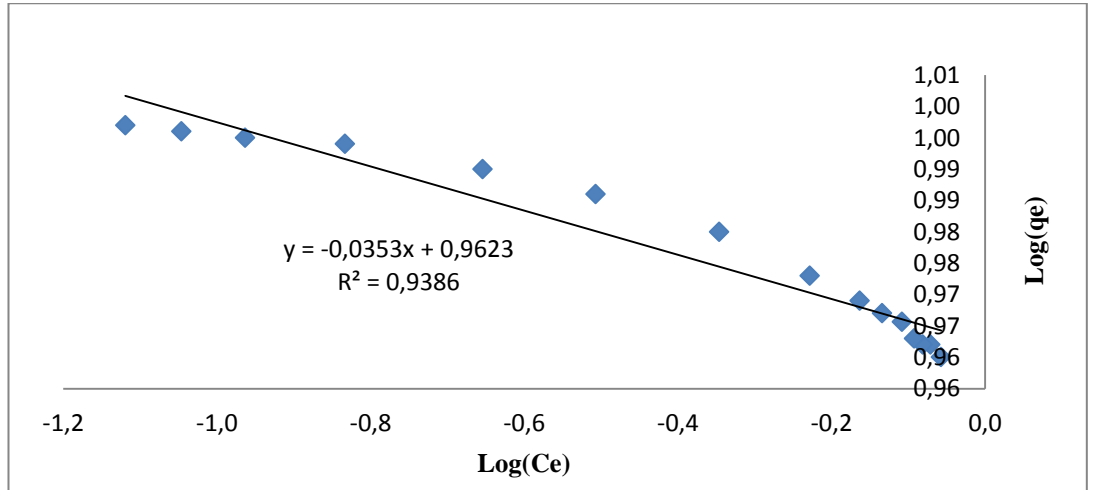
4.2.6.1.2.Linyit kömürün en verimli olan % adsorpsiyonun freundlich izotermine göre değerlendirilmesi



Şekil 4.61. 10 ppm MM- 25 °C Freundlich İzotermi

$$n = -21,46$$

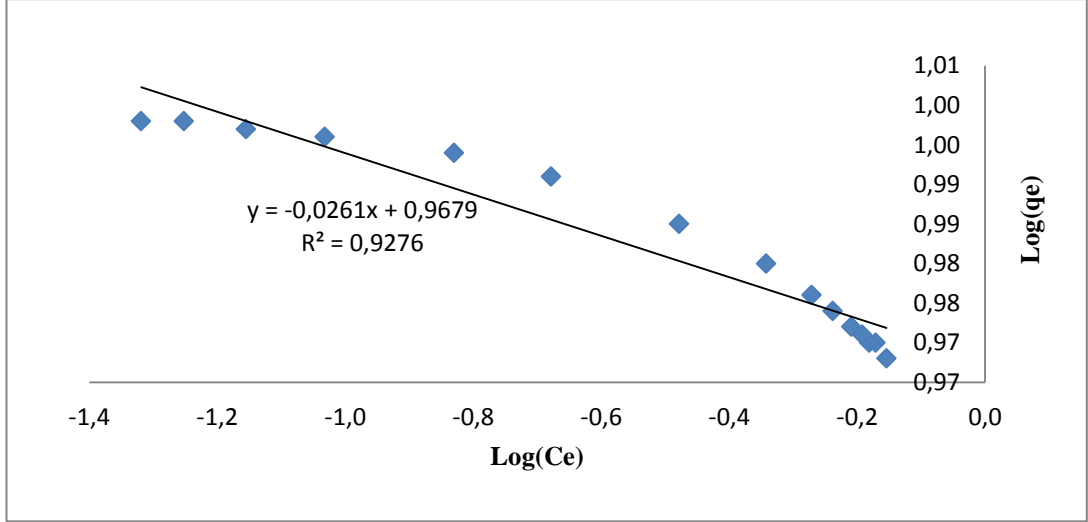
$$K_f = 2,60$$



Şekil 4.62. 10 ppm MM- 35 °C Freundlich İzotermi

$$n = -28,33$$

$$K_f = 2,62$$



Şekil 4.63. 10 ppm MM- 50 °C Freundlich İzotermin

$$n = -38,31$$

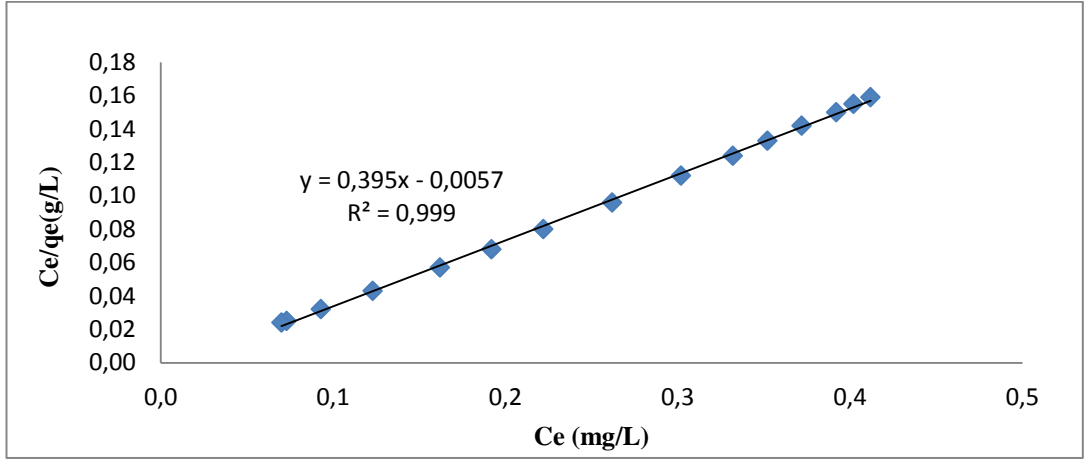
$$K_f = 2,63$$

Freundlich izoterminine göre Şekil 4.61, Şekil 4.62 ve Şekil 4.63 incelenmiştir. Bu inceleme sonucunda şekilleri değerlendirmek için Freundlich izotermin sabiti olan “n” değeri 1-10 arasında olmak zorundadır. Üç sıcaklığın “n” değeri 1’in altında olduğu tespit edilmiştir. Bu durumda adsorpsiyona elverişli olmadığı bir göstergesidir. 1/n değerlendirilmesi yapıldığında değeri "0" yakın olduğu hesaplanmıştır. Freundlich izoterminine göre yüzey alanın yeteri miktarda homojen olmadığı görülmüştür. K_f değerinin sıfırdan uzaklaştığı görülmektedir. Bu durumda Freundlich izoterm tipine göre K_f değeri ne kadar yüksek ise adsorbanın gözenek boyutlarının büyüklüğünü göstermektedir.

4.2.6.2. Odun atığının en verimli olan % adsorpsiyonu diyagramı

Şekil 4.36 incelendiğinde odun atığı ile yapılan adsorpsiyon deneylerinde Langmuir ve Freundlich izoterm tiplerine göre en verimli diyagramlar olduğu görülmektedir. Şekillerin sıcaklık bazındaki deneylerinin Langmuir ve Freundlich izoterm tipleri değerlendirilmesi aşağıda yapılmıştır.

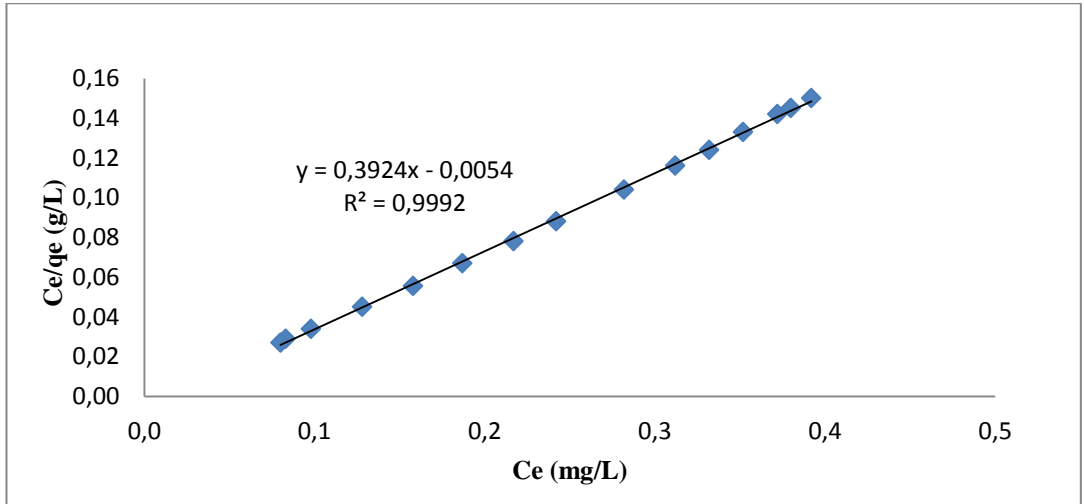
4.2.6.2.1. Odun atığının en verimli olan % adsorpsiyon langmuir izotermi değerlendirilmesi



Şekil 4.64. 3 ppm MM- 25 °C Langmuir İzotermi

$$\begin{aligned} Q_0 &= 2,53 \\ b &= -69,30 \\ R_L &= 0,00 \end{aligned}$$

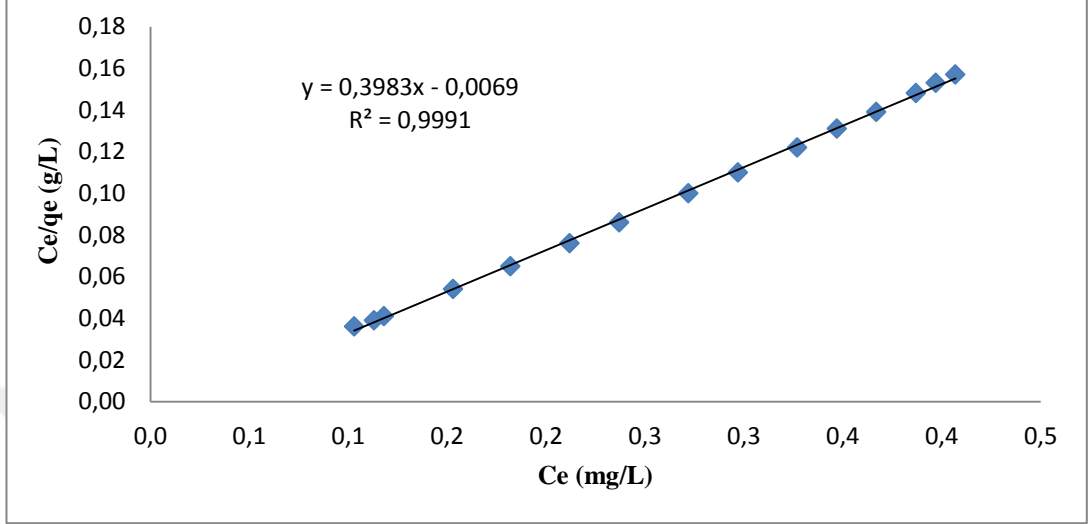
3 ppm MM- 25 °C Langmuir İzotermi (Şekil 4.64) verilmiştir. Odun atığın Langmuir izotermine göre R_L değeri “0” olarak hesaplanmıştır. Buna göre 3 ppm MM boya derişim deneyi Langmuir izotermine tipine göre “geri dönüşümlü”dür.



Şekil 4.65. 3 ppm MM- 35 °C Langmuir İzotermi

$$\begin{aligned} Q_0 &= 2,55 \\ b &= -72,67 \\ R_L &= 0,00 \end{aligned}$$

Şekil 4.65 incelendiğinde 3 ppm MM- 35 °C Langmuir İzotermine göre hesaplandığında R_L değeri “0” olup ve bu durumda izoterm tipi “geri dönüşümlü” olduğu tespit edilmiştir.

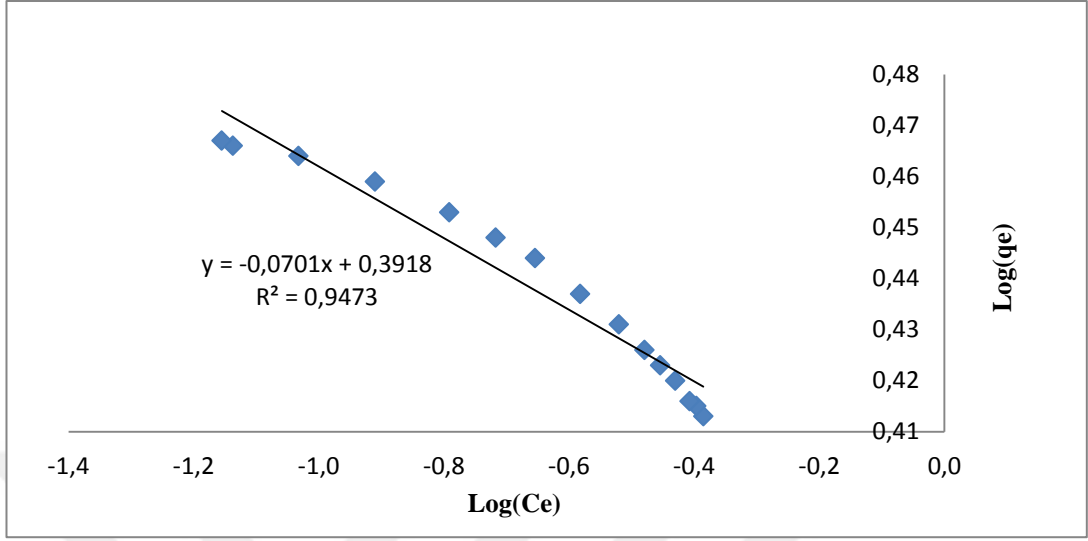


Şekil 4.66. 3 ppm MM- 50 °C Langmuir İzotermi

$$\begin{aligned} Q_0 &= 2,51 \\ b &= -57,72 \\ R_L &= -0,01 \end{aligned}$$

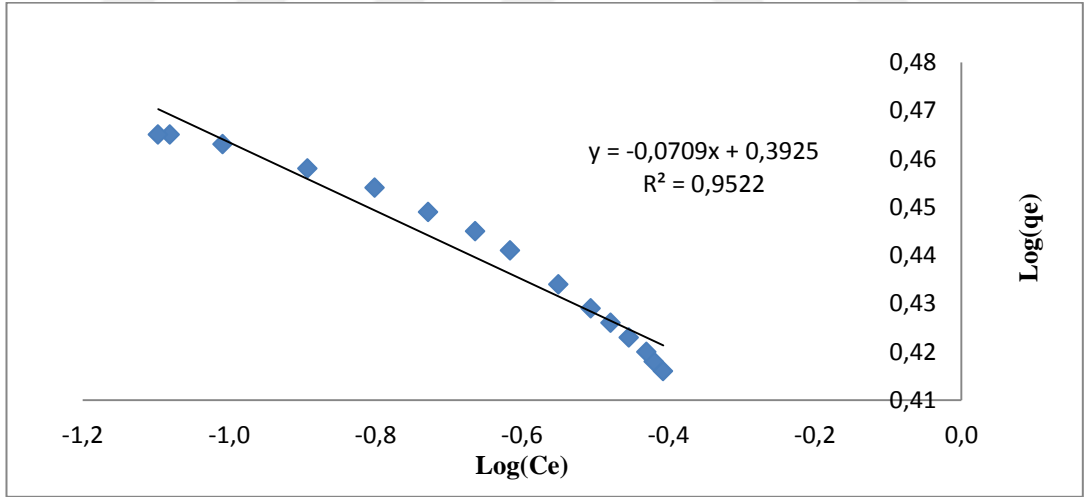
Şekil 4.66 incelendiğinde 3 ppm MM- 50 °C Langmuir İzotermi R_L değeri “0” yakın olarak hesaplanmıştır. Sonuç itibariyle Langmuir izotermi tipi “geri dönüşümlü” olduğu düşünülmüştür.

4.2.6.2.2. Odun atığının en verimli olan % adsorpsiyon freundlich izoterm göre değerlendirilmesi



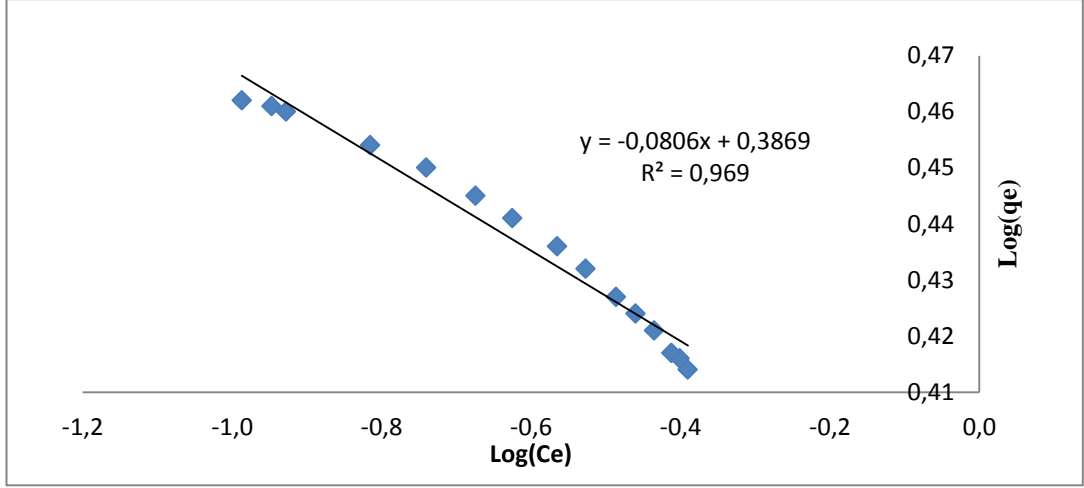
Şekil 4.67. 3 ppm MM- 25 °C Freundlich İzotermi

$$n = -14,27$$
$$K_f = 1,48$$



Şekil 4.68. 3 ppm MM- 35 °C Freundlich İzotermi

$$n = -14,10$$
$$K_f = 1,48$$



Şekil 4.69. 3 ppm MM- 50 °C Freundlich İzotermi

$$n = -12,41$$

$$K_f = 1,47$$

Freundlich izotermine göre Şekil 4.67, Şekil 4.68 ve Şekil 4.69 incelenmiştir. Freundlich izotermine göre değerlendirmek için “n” değeri 1-10 arasında olmak zorundadır. Üç şekil diyagramının “n” değeri 1’in altında olduğu tespit edilmiştir. Bu durum adsorpsiyona elverişli olmadığı bir göstergesidir. 1/n değerlendirilmesi yapıldığında değeri "0" yakın olduğu hesaplanmıştır. Freundlich izotermine göre yüzey alanın yeteri miktarda homojen olmadığı görülmüştür. Kf değerinin sıfırdan uzaklaştığı görülmektedir. Bu durumda Freundlich izoterm tipine göre Kf değeri ne kadar yüksek ise adsorbanın gözenek boyutlarının o kadar büyük olduğunu göstermektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Tez kapsamında Sivas Kangal Linyit Kömürü ve Gebze MDF ve Yonga Levha Gazifikasyon tesisi çalışmalarından alınan odun atığı ile metilen mavisini adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen örneklerin BET, XRD, SEM, SEM-EDX, pH, elementel ve kısa analizleri yapılmıştır. Sivas Kangal Linyit Kömürü ve Gebze MDF ve Yonga Levha Gazifikasyon tesisinde odun atığı ile metilen mavisinin adsorplama kapasiteleri incelenerek denge çalışmaları, Langmuir izoterm ve Freundlich izotermine göre hesaplamalar elde edilmiştir.

1. Yapılan deneysel çalışma sonucunda MM için dengeye gelme süresi optimum verimlilikleri göz önüne alınarak belirlenmiştir. Linyit kömüründe bu süre 90. dakika olup aynı şekilde odun atığında bu süre 120. dakika olmuştur. Ayrıca deney başlangıç süresiyle deney bitişi süresi arasındaki süre boyunca pH metre sulu çözeltinin doğal ortamı içinde olup herhangi bir müdahalede bulunulmamıştır ve ölçüm verileri kayıt altına alınmıştır.
2. Adsorpsiyon çalışmalarında üç sıcaklık ile deneyler yapılmıştır. Bunlar 25°C, 35°C ve 50°C'dir. Sıcaklık bazında en verimli sonuçlar linyit kömüründe 50°C ve buna karşın odun atığında 25°C sıcaklığında elde edilmiştir.
3. Linyit kömürünün sıcaklık artışı ile boyarmadde olan metilen mavisini adsorbe etme yeteneği artarken odun atığı ise sıcaklık ile boyarmadde adsorbe etme yeteneğini kaybetmiştir.
4. Yapılan çalışmada metilen mavisini derişiminin adsorpsiyon üzerinde önemli derece de etkili olduğu anlaşılmaktadır. Boyarmadde derişiminin adsorpsiyon üzerindeki etkisini belirlemek için 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20 ve 25 ppm MM boya derişimi kullanılmıştır. Başlangıçta metilen mavisinin derişim miktarın artmasıyla birlikte adsorbanların adsorbe etme yeteneği artmış, ancak daha sonra ki MM derişim miktarının artırılmasıyla birlikte önemli bir adsorpsiyon artışı görülmemiştir.
5. Adsorban olarak kullanılan linyit kömürü ve odun atığı ile yapılan deneysel çalışmalarında sırasıyla 10 ppm ve 3 ppm metilen mavisini derişiminin en yüksek adsorpsiyon yüzdeleri elde edilmiştir.
6. Adsorpsiyon çalışmasında linyit kömürü sıcaklık bazındaki verimlilikleri sırasıyla 25°C'de % 97.74, 35°C'de % 98.53 ve 50°C'de % 99.07 olmuştur.

Ayrıca miktar bazında ise 25°C'de 9.774 mg/g, 35°C'de 9.853 mg/g ve 50°C'de ise 9.907 mg/g metilen mavisini adsorbe etmiştir.

7. Odun atığı adsorpsiyon sıcaklık bazındaki verimlilikleri sırasıyla 25°C'de % 96.90, 35°C'de % 96.73 ve 50°C'de % 96.07 olmakla birlikte miktar bazında 25°C'de 2.907 mg/g, 35°C'de 2.902 mg/g ve 50°C'de 2.882 mg/g olarak hesaplanmıştır.
8. Her iki adsorbanın sabit karbon miktarları göz önüne alındığında odun atığının karbon oranının linyit kömüründen fazla olduğu gözlemlenmiştir. BET analiz sonuçları incelendiğinde 0.1 gr ağırlığındaki linyit kömürün yüzey alanı 0.49 m²/gr, mikro gözenek alanı 8.37 m²/gr ve aynı ağırlıktaki odun atığın yüzey alanı ve mikro gözenek alanları sırasıyla 2.09 m²/gr ve 34.41 m²/gr olarak bulunmuştur.
9. Her iki adsorbanın Langmuir izoterm modeline göre sıcaklık bazında değerlendirilmesi sonucunda linyit kömürü için 25°C'de Q₀=8.83 mg/g, 35°C'de Q₀=9.07 mg/g ve 50°C'de Q₀= 9.29 mg/g olarak hesaplanmıştır. Üç sıcaklığın RL değeri "0.00" olarak bulunmuştur. Bu durumda linyit kömürünün Langmuir izotermine göre "Geri Dönüşümlü" olduğu tespit edilmiştir. Odun atığında 25°C'de Q₀= 2.53 mg/g, 35°C'de Q₀= 2.55 mg/g ve 50 °C'de Q₀= 2.51.mg/g olarak bulunmuştur. Üç sıcaklığın RL değeri sıfır olup Langmuir izotermine göre "geri dönüşümlü" olduğu belirlenmiştir.
10. Sivas Kangal linyit kömürü ve Gebze MDF ve Yonga Levha Gazifikasyon tesisi odun atığının Langmuir izoterm ve Freundlich izoterm değerlendirilmeleri yapılmış ve her iki adsorban için en iyi verimliliğe Langmuir izoterm ile ulaşılmıştır.
11. Adsorbanların Freundlich izoterm hesaplamalarına göre odun atığın linyit kömürün göre adsorbe etme yeteneği yoktur. Çünkü Freundlich izotermine göre en önemli değeri "n" değeri olup bu değerde 1-10 arasında olması gerekmektedir. Sonuç olarak her iki adsorbanın Freundlich izotermine göre değerlendirilemez oldukları söylenebilir.
12. Langmuir izotermine göre Sivas Kangal linyit kömürü Gebze MDF ve Yonga Levha Gazifikasyon odun atığına göre daha iyi adsorbe etmiş ve ham linyit kömürünün adsorban olarak kullanılabileceği gözlemlenmiştir.

5.2. Öneriler

1. Yapılan deneysel çalışmalarda optimum koşullarda 1 kg linyit kömürünün 0.1 kg/L metilen mavisi ve 1 kg odun atığının ise 0,03 kg/L metilen mavisi adsorbe ettiği görülmüştür. Deneyle çözeltinin doğal pH'sında yapılmıştır. Değişik pH değerlerinde deney yapılarak adsorpsiyon verimi arttırılabilir.
2. Yapılan çalışmada her iki adsorbanın tane boyutu 75 µm altına indirilmiştir. Adsorbanların yüzey alanlarını arttırmak için tane boyutu daha ince fraksiyonlara indirilebilir. Bu durumda boya derişim miktarı arttırılabilir.
3. Atıkların değerlendirilmesi açısından ve çevresel sorunlar göz önüne alındığında ham linyit kömürünün ve odun atığının diğer adsorbanlarla kıyaslandığında daha ucuz oldukları ve kolayca elde edilmeleri nedeni ile adsorban olarak tercihen kullanılabilir.

6.KAYNAKLAR

- [1] S.C. Santos, V.J. Vilar, R.A. Boaventura, *Waste metal hydroxide sludge as adsorbent for a reactive dye*. **Journal of Hazardous Materials**, 153:3 (2008) 999-1008.
- [2] F.O. Kocaer, U. Alkan, *Boyarmadde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri*. **Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi**, 7 (2002) 47-55.
- [3] S. Şener, *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 (2008) 207-214.
- [4] M. Mahramanlioğlu, B. Arkan, *Kömürden Elde Edilen Adsorbent İle Boyarmadde Uzaklaştırılması. Türkiye 13 Kömür Kongresi Bildirileri Kitabı*, Zonguldak, 2002, 29-31.
- [5] M. Kemal, G. Önal, G. Ateşok, *Linyit kömürü değerlendirilmesi ve kullanımında kömür özelliklerinin etkileri. Kömür Teknolojisi ve Kullanımı Semineri*, Y.M.G.V, İstanbul, (1991), pp.270-282.
- [6] Anonymous. (2008). <http://www.cli.gov.tr/komurnedir.htm> (on-line access on 20 Dec, 2018).
- [7] Anonymous. (2017). <https://serifeozer.wordpress.com/2017/06/05/endustride-ve-canlilarda-enerji-2/> (on-line access on 20 Feb, 2019).
- [8] R. Stefanko, *Coal Mining Technology Theory and Practice*. New York, 1983.
- [9] A.D. Alexeev, *Physics of coal and mining processes*. CRC Press., New York, 2016, p.20-283.
- [10] H.H. Schobert, *The geochemistry of coal*, **Journal of Chemical Education**, 66:3 (1989) 242-290.
- [11] B.G. Miller, *In Coal Energy Systems*, California, 2005, 29-61.
- [12] Davut Uzun, *Linyit özellikleri, piroliz ve yakma koşullarının kükürtlü bileşiklerin davranışına etkisi*. Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi Türkiye, 2002.
- [13] İlkey ÇİT, *Polimerlerin Kömür Pirolizine Etkisinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, 2007.
- [14] G. Ateşok, *Kömür Hazırlama*, Kurtiş Matbaası, İstanbul, 1986.
- [15] DPT, *Madencilik özel ihtisas komisyon raporu enerji maddeler alt komisyonu kömür çalışma grubu*, Ankara, 2001.
- [16] D.L. Klass, *Biomass For Renewable Energy, Fuels, And Chemicals*, London, 1998, 29-50
- [17] M. Kemal, V. Arslan, *Kömür Teknolojisi*, İzmir, 2010, 19-33
- [18] S.Ü. Erbilin, G. Şahin, *Enerji coğrafyası kapsamında Türkiye’de linyit*, **Doğu Coğrafya Dergisi**, 20:33 (2015) 135-160.
- [19] I. Özpeker, *Kömür oluşumu petrografisi ve sınıflandırılması*, **Bilimsel Madencilik Dergisi**, 56:3 (2017) 98-108.
- [20] J.G. Speight, *Environmental Analysis And Technology For The Refining Industry*, U.S.A, 2005, 283-301.
- [21] Musa Sarıkaya, *Desulphurisation of Erzurum-Aşkale lignite by flotation*, M.Sc. Thesis, METU, Ankara University, 1983.
- [22] J.A. Harrison, H.W. Jackman, J.A. Simon, *Predicting Coke Stability From Petrographic Analysis Of Illinois Coals*, California University, 2008.
- [23] J. Gibson, *Coal And Modern Coal Processing*, Newyork, 1979, Chapter 3.

- [24] Fırat Özen, *Kömür ve atık pamuk yağının birlikte pirolizi ile elde edilen sıvı yakıtın dizel motorlarda kullanılabilirliği*, Yüksek Lisans Tezi, Batman Üniversitesi, Türkiye, 2014.
- [25] Uğur Hayta, *Linyit – bitümlü şist karışımlarının pirolizi*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, 2010.
- [26] J.G. Speight, *The Chemistry And Technology Of Coal*. CRC press, 2012, 22-39.
- [27] O. Bayat, *Tunçbilek kömür yıkama tesisi ara ürününün jameson hücrelerinde flotasyonu*, **Bilimsel Madencilik Dergisi**, 47:1 (2008) 27-34.
- [28] T.B. Reed, A. Das, *Handbook Of Biomass Downdraft Gasifier Engine Systems*, 1988 84-97.
- [29] C. Demirtaş, M. Danışmaz, *Gazifikasyon yöntemiyle sentez gazı üretimi ve gaz yakma sistemlerinde kullanımı*, **International Journal of Nuclear and Radiation Science and Technology**, 1:2 (2016) 14-19.
- [30] K. Jaojaruek, S. Jarunthammachote, M.K.B. Gratuito, H. Wongsuwan, S. Homhual, *Experimental study of wood downdraft gasification for an improved producer gas quality through an innovative two-stage air and premixed air/gas supply approach*, **Journal of Bioresource Technology**, 102:7 (2011) 4834-4840.
- [31] S. Yaman, *Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks*, **Energy conversion and management**, 45:5 (2004) 651-671.
- [32] C.R. Ward, *Analysis and significance of mineral matter in coal seams*, **International Journal of Coal Geology**, 50:(1-4) (2002) 135-168.
- [33] G. Blázquez, M.A. Martín-Lara, E. Dionisio-Ruiz, G. Tenorio, M. Calero, *Copper biosorption by pine cone shell and thermal decomposition study of the exhausted biosorbent*. **Industrial and engineering chemistry**, 18:5 (2012) 1741-1750.
- [34] F. F. Department, *The State Of Food And Agriculture*, Rome, Italy 2008, 2-120
- [35] P. McKendry, *Energy production from biomass (part 3): gasification Technologies*, **Bioresource technology**, 83:1 (2002) 55-63
- [36] T.O. Salmi, J.P. Mikkola, J.P. Warna, *Chemical Reaction Engineering And Reactor Technology*, CRC Press., Boca Raton, 2010, 18-74
- [37] Y.C. Wong, Y.S. Szeto, W. Cheung, G. McKay, *Adsorption of acid dyes on chitosan—equilibrium isotherm analyses*. **Process Biochemistry**, 39:6 (2004) 695-704.
- [38] A.E. Kucherova, I.N. Shubin, T.V. Pas'ko, *Perspective sorbents based on zeolite modified with nanostructures for the purification of aqueous media from organic impurities*, **Nanotechnologies in Russia**, 13:5-6 (2018) 327-330
- [39] Z. Aksu, D. Akpınar, *Competitive biosorption of phenol and chromium (VI) from binary mixtures onto dried anaerobic activated sludge*, **Biochemical Engineering Journal**, 7:3 (2001) 183-193.
- [40] J. Wiley, I.Sons, R.E. Kirk and D.E. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4. Edition, New York, 2001, 213-547
- [41] J. Goodwin, *Current Bibliography In The History Of Technology*, Vol. 14(2), The Johns Hopkins University Press, Washington, 1973, 175-286.
- [42] Oğuzhan Koçer, *Zeytin posası (pirina) üzerine malaşit yeşili'nin sulu çözeltiden adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Kilis Üniversitesi, Türkiye, 2013.

- [43] S.X. Wang, L. He, H.Q. Hu, J. Wang, *Effect of temperature on the Pb (II) removal from single aqueous solutions by a locally natural mordenite: Equilibrium and kinetic modeling*, **Separation Science and Technology**, 43:4 (2008) 908-922.
- [44] A. Türkyılmaz, *Sulu çözümlerden nano kil (halosit) yüzeyine metilen mavisi adsorpsiyonu ve kinetiği*, **Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi**, 20:2 (2018) 413-424.
- [45] S.J.T. Pollard, G.D. Fowler, C.J. Sollars, R. Perry, R. *Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment: a review*, **Science Of The Total Environment**, 116:1-2 (1992) 31-52.
- [46] C.H. Giles, D. Smith, A.A. Huitson, *General treatment and classification of the solute adsorption isotherm*, **Journal of colloid and interface science**, 47:3 (1974) 755-765.
- [47] I. Langmuir, *The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids*. **Journal of the American chemical society**, 38:11 (1916) 2221-2295.
- [48] H.M.F. Freundlich, *Over the Adsorption in Solution*, **The Journal of Physical Chemistry**, 57 (1906) 385-471.
- [49] Z. EREN, F.N. Acar, *Uçucu kül adsorpsiyonu ile reaktif boya giderimi*, **Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi**, 10:2 (2004) 253-258.
- [50] Y.S. Ho, G. McKay, *Sorption of dye from aqueous solution by peat*, **Chemical engineering journal**, 70:2 (1998) 115-124.
- [51] Fatih Kılıç, *Tarımsal atık ile adsorpsiyonda optimum koşulların belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Türkiye, 2014.
- [52] Hatice Bozkan, *The removal of azo dyes by using olive waste (pomace) and adsorption method*, Ms Thesis, Selçuk University, Turkey 2012.
- [53] T. Depci, Y.Onal, S. Erdogan, A.B. Canan, *Adsorption and kinetics of hazardous dye Rhodamine-b from aqueous solutions with activated carbon-based low-rank coal*, **Fresenius Environmental Bulletin**, 20:2 (2011) 303-309.
- [54] F.N. Acar, E. Malkoç, E. *Sulu Ortamdan Odun Tozları Kullanılarak Nitritin Adsorpsiyonu*. **Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi**, 8:3 (2011) 381-385.
- [55] Adem Yağız, *Kivi Kabuğu Kullanılarak Sulu Çözümlerden Tekstil Boyarmaddelerin Adsorpsiyonu*, Master's thesis, Ordu University, Turkey, 2016
- [56] T. Depci, A.R. Kul, Y. Önal, *Competitive adsorption of lead and zinc from aqueous solution on activated carbon prepared from Van apple pulp: Study in single-and multi-solute systems*, **Chemical Engineering Journal**, 200 (2012) 224-236.
- [57] T. Depci, *Comparison of activated carbon and iron impregnated activated carbon derived from Gölbaşı lignite to remove cyanide from water.*, **Chemical Engineering Journal**, 181 (2012) 467-478.
- [58] Mehmet İskeçeli, *Kestane kabuklarından sentetik aktif karbon hazırlaması ve metilen mavisi gideriminde kullanılması*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Türkiye, 2010.
- [59] R. Aydogmus, T. Depci, M. Sarikaya, A.R. Kul, Y. Onal, *Adsorption of crystal violet on activated carbon prepared from coal flotation concentrate*, In



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ramazan KIRMA

Doğum Yeri ve Tarihi: Malatya-1987

Adres :Gümüşhane Üniversitesi Merkezi Araştırma Lab.
Merkez/GÜMÜŞHNAE

E-Posta : kirma_ramazan@malatya.com

Lisans : (2011-2014) İstanbul Üniversitesi Maden Mühendisliği

