

**T. C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DÜŞÜK KALİTELİ ELBİSTAN LİNYİTİNİN
BOYA GİDERİMİNDEKİ ETKİNLİĞİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Cem ÖZBEY

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Musa SARIKAYA

HAZİRAN 2022

**T. C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DÜŞÜK KALİTELİ ELBİSTAN LİNYİTİNİN
BOYA GİDERİMİNDEKİ ETKİNLİĞİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Cem ÖZBEY
(36193616006)**

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Musa SARIKAYA

HAZİRAN 2022

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının her aşamasında yardım, öneri, bilgi, tecrübe ve desteklerini esirgmeden beni her konuda yönlendiren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Musa SARIKAYA'ya,

Tez çalışmamda hem deney çalışmalarımda hem de hesaplamalarımda desteklerini esirgemeyen Sayın Dr. Ayşegül YÜCEL ve Sayın Dr. Selda SEZER'e

Tüm hayatım boyunca olduğu gibi desteklerini daima yanımda hissettiğim değerli aileme teşekkür ederim.



ONUR SÖZÜ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum “Düşük Kaliteli Elbistan Linyitinin Boya Giderimindeki Etkinliğinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığına ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Cem Özbey



İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ	i
ONUR SÖZÜ	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
ŞİMGERLER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ÖZET	vii
ABSTRACT	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	5
2.1 Kömür.....	5
2.2 Linyit	7
2.3 Adsorbsiyon.....	10
2.3.1 Adsorpsiyon tabakaları.....	12
2.3.2 Adsorpsiyon izotermi.....	13
2.3.3 Adsorpsiyon kinetiği	17
2.4 Boyar Maddeler	19
2.5 Mekanokimyasal Aktivasyon Yöntemi	22
2.6 Analiz Yöntemleri	24
2.6.1 Ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) absorpsiyon spektroskopisi	24
2.6.2 X-Işınları difraksiyonu (XRD)	25
2.6.3 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT – IR)	26
3. MATERYAL VE YÖNTEM	27
3.1. Materyal.....	27
3.2. Yöntem	28
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	30
5. SONUÇLAR.....	43
KAYNAKLAR	45
ÖZGEÇMİŞ	51

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1: Linyitin elementel analiz sonuçları.....	30
Çizelge 4.2: Malahit yeşili linyit, $MgCO_3$ /Linyit adsorpsiyon adsorban türü ve miktarı ..	39
Çizelge 4.3: Linyit: $MgCO_3$ 'ün malahit yeşili adsorpsiyonunun isotherm parametreleri.....	41
Çizelge 4.4: Linyit/ $MgCO_3$ 'ün malahit yeşili adsorpsiyonunun kinetik parametreleri.....	42

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1: Kömürün Oluşumu	6
Şekil 2.2: Dünyadaki linyit üretimi	8
Şekil 2.3: Türkiye'deki linyit üretimi.....	9
Şekil 2.4: Türkiye'deki linyit yatakları	10
Şekil 2.5: Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun şematik gösterimi.....	11
Şekil 2.6: Adsorpsiyon mekanizması şematik gösterimi	14
Şekil 2.7: Adsorpsiyon izotermi	16
Şekil 2.8: Malahit yeşili ve kimyasal yapısı.....	19
Şekil 2.9: Metilen mavisi ve kimyasal yapısı.....	20
Şekil 2.10: Kristal violet ve kimyasal yapısı.....	22
Şekil 2.11: UV-Vis cihazının çalışma prensibinin şematik gösterimi	25
Şekil 2.12: XRD cihazının çalışma prensibinin şematik gösterimi	26
Şekil 3.1: Tez çalışmasında kullanılan cihazlar	28
Şekil 4.1: Metilen mavisi boya giderim verimi (L: Linyit, M: $MgCO_3$)	31
Şekil 4.2: Kristal violet boya giderim verimi (L: Linyit, M: $MgCO_3$).....	32
Şekil 4.3: Malahit yeşili boya giderim verimi (L: Linyit, M: $MgCO_3$)	32
Şekil 4.4: Linyit, Linyit/ $MgCO_3$ adsorpsiyon öncesi ve 100 ppm malahit yeşili boya giderimi sonrası XRD desenleri (a: Linyit, b) Linyit: $MgCO_3$, c:30°C adsorpsiyon sonrası, d:40°C adsorpsiyon sonrası ve e:50°C adsorpsiyon sonrası)	33
Şekil 4.5: Linyit, Linyit: $MgCO_3$ adsorpsiyon öncesi SEM görüntüleri (a: Linyit, b) Linyit: $MgCO_3$ (1:6))	35
Şekil 4.6: 100 ppm malahit yeşili boya giderimi sonrası Linyit: $MgCO_3$ (1:6) SEM görüntüleri (a:30°C, b:40°C a ve c:50°C adsorpsiyon sonrası)	36
Şekil 4.7: Linyit, Linyit: $MgCO_3$ adsorpsiyon öncesi ve 100 ppm malahit yeşili boya giderimi sonrası FT-IR desenleri (a: Linyit, Linyit: $MgCO_3$ (1:6), c:30°C adsorpsiyon sonrası, d:40°C adsorpsiyon sonrası ve e:50°C adsorpsiyon sonrası)	37
Şekil 4.8: Linyit ve Linyit: $MgCO_3$ (1:6) adsorbent miktarının belirlenmesi (a: Linyit, b:30°C adsorpsiyon, c:40°C adsorpsiyon ve d:50°C adsorpsiyon).....	38
Şekil 4.9: Linyit ve Linyit: $MgCO_3$ (1:6) adsorbent veriminin belirlenmesi (a: Linyit, b:30°C adsorpsiyon, c:40°C adsorpsiyon ve d:50°C adsorpsiyon).....	38
Şekil 4.10: Sıcaklık ve zamana bağlı 100 ppm malahit yeşili adsorpsiyonu	40
Şekil 4.11: Malahit yeşili adsorpsiyonu izotermi a) Langmuir b) Freundlich.....	41
Şekil 4.12: Malahit yeşili adsorpsiyon kinetiği a) Yalancı Birinci Dereceden b) Yalancı İkinci Dereceden.....	42

SİMGERLER ve KISALTMALAR DİZİNİ

İBTAM	: İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi
ppm	: (parts per million) Milyonda bir
CO ₂	: Karbondioksit
cal	: Kalori
mg	: Milligram
L	: Litre
°C	: Santigrat
nm	: Nanometre
µm	: Mikrometre
XRD	: X-ışını difraktometrisi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
FT – IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopis



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

DÜŞÜK KALİTELİ ELBİSTAN LİNYİTİNİN BOYA GİDERİMİNDEKİ ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ

CEM ÖZBEY

İnönü Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

51+viii sayfa

2022

Danışman: Prof. Dr. Musa SARIKAYA

Gelişen teknoloji ve endüstrinin istenmeyen ve her geçen gün hızla artan çevresel sorunu atıklardır. Tekstil, kağıt ve deri endüstrisinde yeterince arıtma yapılmamasıyla deniz, göl ve nehir gibi ortamlara deşarj edilen boyar madde içeren atık suların kansorejen etkiye sahip olup çevresel ekosisteme zararı gün geçtikçe artmaktadır. Bu atık suların arıtımında birden fazla yöntem kullanılırken en yaygın olanı adsorpsiyon işlemidir. Bu nedenle kolay elde edilebilen, maliyeti düşük ve yüksek verime sahip adsorbanların araştırılması devam etmektedir. Tez kapsamında düşük kaliteli Elbistan linyitinin bu alanda kullanımını araştırmak amacıyla deneysel çalışmalar yapılmıştır. Linyitin adsorplama kapasitesinin belirlenmesinin ardından belirli oranlarda $MgCO_3$ ilave edilerek mekanokimyasal aktivasyon yapılmıştır. Adsorpsiyon amaçlı kullanılacak linyitin bu yöntemle aktivasyonu ilk defa denenmiş ve 3 farklı boya (malahit yeşili, kristal violet, metilen mavisi) kullanılarak aktive edilen linyitin boya giderim kapasitesi incelenmiştir. Adsorpsiyon mekanizması, malzemelerin temel karakterizasyon analizleri, izoterm ve kinetik çalışmalar sonucunda elde edilen veriler ile aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Linyit; Boya Giderimi; Adsorpsiyon; Mekanokimyasal Aktivasyon; Malahit Yeşili; Kristal Violet; Metilen Mavisi

ABSTRACT

Master Thesis

Investigation of the Effectiveness of Low Quality Elbistan Lignite in Dye Removal

Cem Özbey

Inonu University

Graduate School of Nature and Applied Sciences

Department of Mining Engineer

51+viii pages

2022

Supervisor: Prof. Dr. Musa Sarıkaya

Waste is an undesirable and rapidly increasing environmental problem of developing technology and industry. Due to insufficient treatment in the textile, paper and leather industries, wastewater containing dyestuffs discharged into environments such as seas, lakes and rivers has a carcinogenic effect and its damage to the environmental ecosystem is increasing day by day. While more than one method used in the treatment of these wastewaters, the most common is the adsorption process. For this reason, the search for easily obtainable, low cost and high efficiency adsorbents continues. Within the scope of the thesis, experimental studies were carried out to investigate the use of low quality Elbistan lignite in this field. After determining the adsorption capacity of lignite, mechanochemical activation was performed by adding $MgCO_3$ in certain proportions. Activation of lignite to be used for adsorption was tried for the first time with this method and the dye removal capacity of activated lignite using 3 different dyes (malachite green, crystal violet, methylene blue) was investigated. The adsorption mechanism has been tried to be clarified with the data obtained as a result of basic characterization analyses of materials, isotherm and kinetic studies.

Keywords: Lignite; Dye Removal; Adsorption; Mechanochemical Activation; Malachite Green; Crystal Violet; Methylene blue

1. GİRİŞ

Boyar maddelerin giderilmesi işleminde aktif karbonlar en fazla kullanılan maddelerdir. Fakat yüksek gözenek alanına sahip olan aktif karbonları elde etmek ekonomik açıdan yüksek maliyetlerinden dolayı düşük değerli ve atıl durumda olan malzemelerin boya giderilmesinde kullanımının araştırılması gittikçe artmaktadır.

İçerisinde boyar madde içeren evsel ve sanayi atık sularının doğrudan çevreye verilmesi, temiz yeraltı ve yer üstü sularının rengini değiştirebilir, böylece güneş ışınlarının suyun içerisine girmesini engelleyerek, suyun içerisinde olacak fotosentez olayını engelleyerek oksijen miktarını düşürmektedir. Su ortamında toksik yan ürünlerin artması yaşamı ciddi anlamda olumsuz etkilemekte ve sorunlar meydana getirmektedir (Eren, 2009). Ayrıca çevrenin iklim özelliğiyle dengede olan bitki örtüsünü ve yeryüzünde ekolojik dengede olan canlı türlerinin değişmesine de sebep olmaktadır.

Çevre kirliliğine neden olan bu atık sular fiziksel (iyon değişimi, membran filtrasyonu vb), kimyasal (flokülasyon ve koagülasyon, fotokimyasal ve elektrokimyasal oksidasyon vb.) ve biyolojik (aerobik ve anaerobik arıtım ile biyosorpsiyon vb.) yöntemler kullanılarak arıtılmaktadır (Özer, 2020). Endüstriyel atık suların içerisinde boya gibi kirleticilerin uzaklaştırılmasında en çok kullanılan yöntemlerden biri adsorpsiyondur. Adsorban malzemenin özelliklerinin iyileştirilmesi ile kirleticinin katı yüzeye fiziksel ya da kimyasal olarak bağlanması adsorpsiyon mekanizmasının temelini oluşturmaktadır. Zaman içerisinde adsorbe edilen kirletici miktar ile desorbe edilen miktar eşit olması durumunda adsorpsiyon mekanizması denge konsantrasyonuna gelmiş ve konsantrasyon miktarı sabitlenmiş olacaktır. Bu durum adsorpsiyon dengesi olarak adlandırılmaktadır. Adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılan matematiksel formül ile adsorpsiyon dengesi gösterilmektedir. Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri sıvı faz adsorpsiyon dengesini göstermek için kullanılan en yaygın adsorpsiyon modelleridir. Bu modeller dışında farklı adsorpsiyon modelleri de mevcuttur. Adsorpsiyon kinetiğinin açıklanmasında ise genellikle yalancı-birinci dereceden ve yalancı-ikinci dereceden kinetik modelleri kullanılmıştır.

Aktif karbon, atık su arıtımında uygulanan en belirgin adsorbandır. Bununla birlikte, aktivasyonu, yenilenmesi ve bakımı ile ilişkili yüksek maliyetler, kullanımını kısıtlayan önemli dezavantajlara sahiptir. Bu nedenledir ki düşük kaliteli bir kömür olan linyit, iyi bilinen adsorpsiyon özelliklerine sahip, ucuz ve kolayca temin edilebilen bir malzemedir. Sulu çözeltilerden boya giderimi için ham kahverengi kömürün kendisinin ve ondan üretilen sorbentlerin kullanımı ile ilgili çalışmalar literatürde mevcuttur. Bu konuyla ilgili yapılan çalışmalar sırasıyla sunulmuştur.

Mohan ve diğ (2002) düşük maliyetli adsorban kullanmak amacıyla termik santralin uçucu külünü boya giderimde kullanmışlardır. Her boyanın adsorpsiyonunun artan sıcaklıkla arttığını, bu da prosesin endotermik, yapılan çalışmanın Freundlich adsorpsiyon izotermine uygun ve kristal violet boyasında daha etkili olduğunu belirtmişlerdir.

Depci ve diğ., (2011) Tunçbilek – Kütahya bölgesine ait linyitten elde edilen aktif karbonun Rodamin – B boyasının giderim verimini araştırmışlardır. Çalışmanın Langmuir izotermine daha uygun olduğunu ve adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklığın artmasıyla arttığını belirtmişlerdir.

Yuliani ve diğ (2012), yoğun renk, organik madde ve fosfordan oluşan atık suya sahip bir kağıt fabrikası atık suyunun arıtılmasında linyiti kullanmış ve ticari aktif karbon ile kıyaslamışlardır. Çalışmada katyonik bir boya olan Basic Red 2 kullanmışlardır. Boya ve organik madde gideriminde aktif karbon ile kıyaslandığında daha düşük bir verim elde edildiğini bildirmişlerdir. Ancak fosforun adsorbesinde ise aktif karbona göre daha yüksek bir performans göstermiş olduğunu belirtmişlerdir.

Depci ve diğ., (2016) Gölbaşı linyitinden elde edilen aktif karbonun kristal violet boya giderim mekanizmasını açıklamaya çalışmışlardır. Moleküler dinamik simülasyonlar hazırlayarak kristal violet boya moleküllerinin aktif karbon yüzeyinde bulunan çatlaklara ve gözeneklere nüfuz etmeyi kolaylaştırdığını ve bu sonuçlarında deneysel verilerle desteklendiğini bildirmişlerdir.

Aydoğmuş ve diğ., (2016) Zilan – Van bölgesine ait kömürün flotasyon konsantresinden aktif karbon üretmişler ve çözeltilerden kristal violet boyasını çıkarmak amacıyla kullanmışlardır. Elde edilen aktif kömürün yüzey alanı artmış ve sıcaklığa bağlı olarak ise boya gideriminin yüksek olduğu bildirilmiştir.

Yuliani ve diğ (2017), kahverengi kömürün adsorpsiyon mekanizmasını anlamak amacıyla kahverengi kömür ve bundan üretilen aktif karbonu anyonik ve katyonik boya

gideriminde kullanmışlardır. Kömür bazlı aktif karbon, yüksek adsorpsiyon kapasiteleri ile hem katyonik hem de anyonik boyaları adsorbe etmede tutarlı performans göstermiştir. Ancak, kahverengi kömürün anyonik bir boya için adsorpsiyon kapasitesi, katyonik olandan önemli ölçüde daha düşük olduğunu belirtmişlerdir.

Kopaç ve Sulu (2019) Zonguldak-Kilimli yöresine ait kömürlerin aktifleştirilmesiyle elde edilen adsorban aktif karbonları Bazik Kırmızı 46 tekstil boyar maddesinin sulu çözeltide giderilmesinde kullanmışlardır. Yapılan çalışmada, kömürün KOH aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonun atık sulardan Bazik Kırmızı 46 tekstil boyasının adsorpsiyonla giderilmesinde etkin olarak kullanılabileceğini bildirmişlerdir.

Kırma ve diğ. (2020) yaptıkları çalışmada gazlaştırma tesisi odun atığı ve Sivas Kangal bölgesine ait linyit kömürünün boya gideriminde etkisini araştırmışlardır. Yapılan çalışmada sıcaklık artışı ile metilen mavisi boyasının gideriminde linyitin adsorpsiyon kapasitesinin arttığı belirtilmiştir.

He ve diğ., (2020) farklı sıcaklıklara piroliz ettikleri linyitin kongo kırmızısı, metil turuncu, ve B2RL mavisi boyalarının giderimindeki kapasitesini incelemişlerdir. 700°C'de 5 dakika boyunca yapılan piroliz işleminde Kongo kırmızısı (CR), metil turuncu (MO) ve doğrudan hızlı mavi B2RL (DB) boyasının %95'inden fazlasını giderebilmişlerdir. 900°C'de 5 dakika boyunca yapılan piroliz işleminde ise %99'undan fazlasının giderilebildiğini bildirmişlerdir.

Qi ve diğ., (2011) metilen mavisi boyasının gideriminde linyitin ve Hindistan cevizi kabuğundan elde edilen aktif karbonun kapasitesini karşılaştırmışlardır. Linyitin adsorpsiyon kapasitesinin hindistan cevizi kabuğu bazlı aktif karbondan daha yüksek olduğunu, ancak kömür bazlı aktif karbondan daha düşük olduğunu tespit etmişlerdir.

Hassani ve diğ., (2014) Aşkale Bölgesine ait linyitin, katyonik bir boya olarak metilen mavisinin kirli sudan uzaklaştırılması için ucuz ve etkili bir adsorban olduğunu ortaya koymuştur. Linyit tarafından boya gideriminin hızlı bir süreç olduğunu ve çözeltilerin yaklaşık 10 dakikada denge koşullarına ulaştığını, metilen mavisi için tek tabakalı doğal bir süreçte gerçekleştiğini Langmuir izotermi ile uyum gösterdiğini bildirmişlerdir.

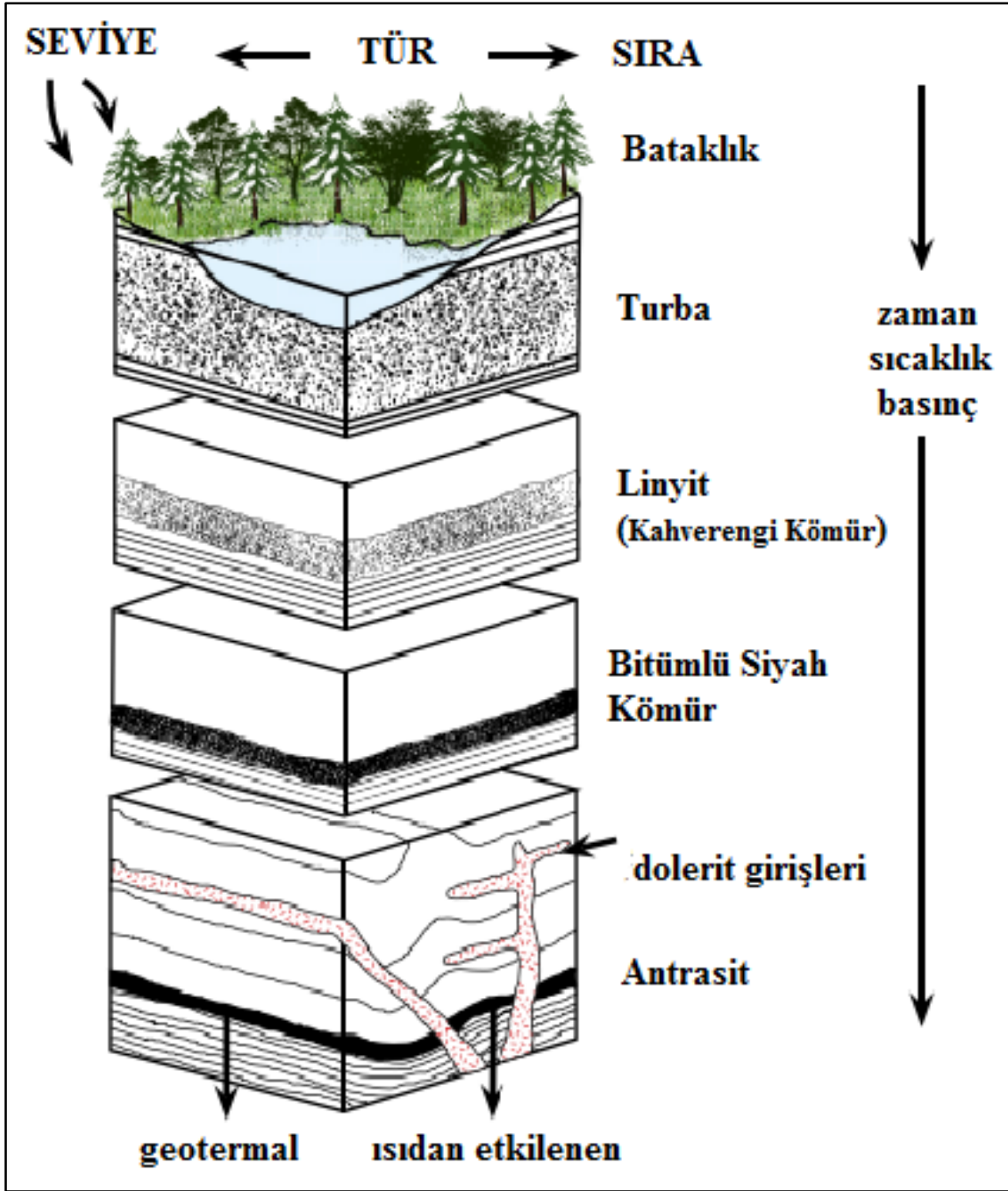
Kahverengi kömürün metal iyonları ve boyalar için yüksek adsorpsiyon kapasitelerinin, esas olarak kömür yüzeyindeki bazı oksijen içeren grupların katyon değişim mekanizmasından kaynaklandığı genel olarak kabul edilmektedir (Nghah ve diğ., 2008; Mohan ve diğ., 2002; Yuliani ve diğ. 2012).

Linyitlerin yüksek nem içerikleri ve düşük kalorifik değerde olmalarından dolayı termik santrallerin dışında farklı kullanım alanlarının araştırılması devam etmektedir. Bu çalışmada Afşin-Elbistan Linyit Havzası'ndan temin edilen linyitin boya gideriminde kullanılma potansiyeli araştırılmıştır. Ayrıca linyitin boya giderim verimini arttırmak amacıyla mekanokimyasal yöntem ile $MgCO_3$ kullanılarak yüzey özellikleri daha aktif hale getirilmiş ve üç farklı boya (malahit yeşili; kristal violet; metilen mavisi) türünde çalışma yapılmıştır. Çalışma sonunda linyitin ve $MgCO_3$ ilavesinin boya gideriminde etkisi açıklanmaya çalışılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER ve ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1 Kömür

Kömürler, bitkilerin yüksek basınç altında ve sıcaklığın etkisiyle bozuşup kimyasal ve fiziksel değişikliklere uğraması sonucu meydana gelmişlerdir. Kömür makromoleküler organik bileşikler, mineral madde, elementler, nem, gazlar ve hidrokarbonlardan meydana gelmiştir (Wagner, 2021). Kömür oluşumunda en önemli rolü bitki içeriği olan lignin ve selüloz oluşturmuştur (Çavuşoğlu, 2019). Kömür, esasen taşlaşmış bitki artıkları (fiteraller) ve singenetik ve/veya epigenetik minerallerden oluşan çeşitli organik ve inorganik bileşenlerden oluşur, öyle ki hiçbir iki kömür birbirine benzemez. Organik bileşim (kömür tipi), bitki tipi, besin mevcudiyeti, iklim koşulları, su tablası seviyesi, pH koşulları dahil olmak üzere turba bataklığındaki koşullara bağlıdır. Kömür derecesi, kömürdeki inorganik (mineral ve elemental) inklüzyonları ifade eder. Kömürleşme sırasında organik maddenin ulaştığı olgunluk derecesinin göstergesi olan kömür sıralaması, sıcaklık, gömme basıncı ve zamandan etkilenen bir ilerlemedir. Turba, kahverengi kömür, linyit, alt bitümlü kömür, bitümlü kömür (taş kömürü) ve antrasit, artan olgunluk derecesini gösteren kömür sıralamasına verilen terimlerdir. Linyit/kahverengi kömür birçok ülkede önemli bir enerji kaynağıdır, bitümlü kömür, küresel olarak baskın kömür türüdür ve öncelikle enerji üretimi ve metalurjik uygulamalar için kullanılır. Antrasit, metalurji endüstrisinde kullanım için çok aranır; aynı zamanda bir enerji kaynağı olarak da kullanılır (Wagner, 2021). Kömürün oluşumu Şekil 2.1.'de verilmiştir.



Şekil 2.1: Kömürün Oluşumu (Wagner, 2021).

Kömürdeki nem dışındaki tüm organik olmayan maddelere mineral madde denir. Turba, gözenekli yapısı nedeniyle yeraltı sularındaki mineraller ve elementler için bir filtre görevi görür. Askıda kalan mineraller, biriken bitki örtüsü veya iyon değişimi nedeniyle birikebilir. Turbada yaşayan organizmalar ayrıca sodyum, potasyum ve kalsiyum gibi elementlerin bitki dokularında fitolitler (kristal kütleler) oluşturarak birikmesini teşvik edebilir. Kömürleşme sırasında, kırıklar genellikle pirit, kalsit, kil veya dolaşımdaki yeraltı suyu veya hidrotermal sıvılar tarafından biriken diğer mineraller ve elementler tarafından

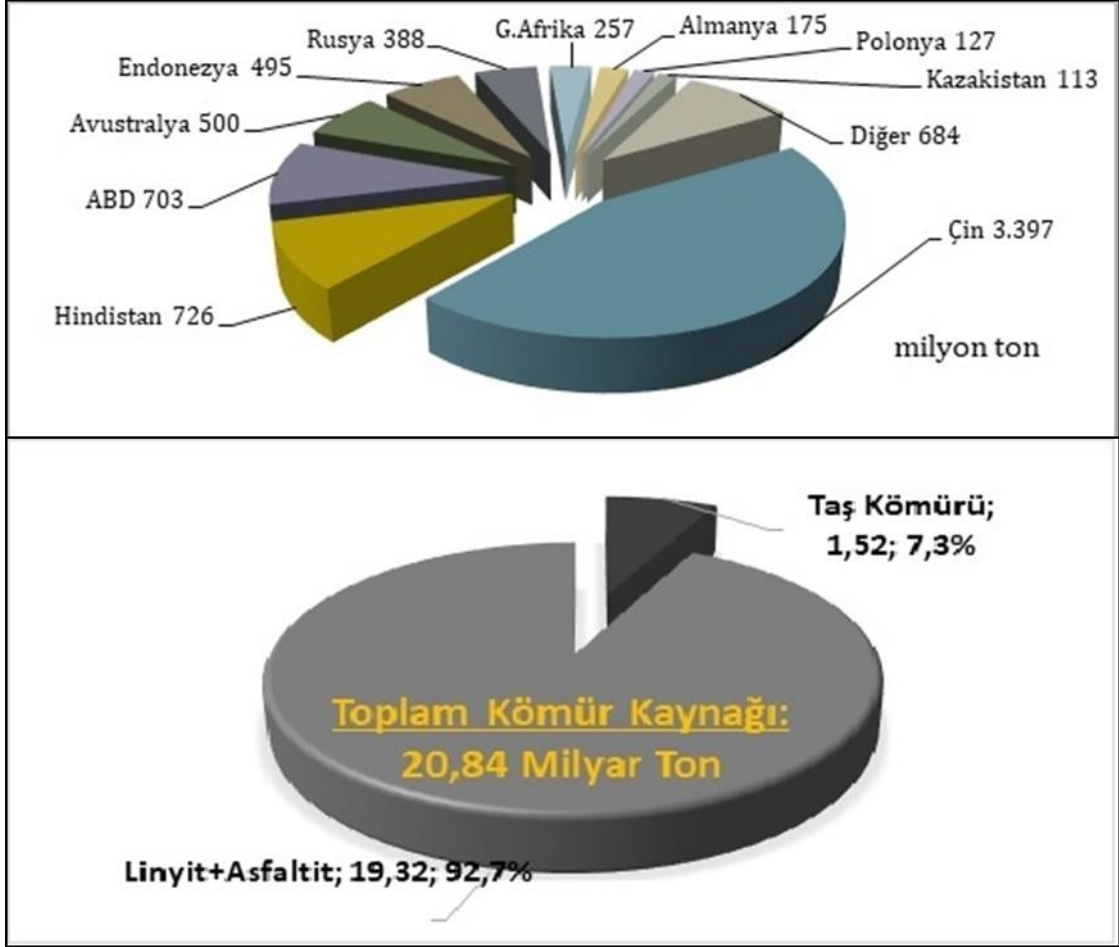
doldurulur. Linyit, organik bileşenlerle birleştirilmiş değişebilir iyonlar veya inorganik elementler olarak ortaya çıkan, bitümlü kömürden daha fazla çözünmüş tuz içermeye eğilimindedir. Kömürde yaygın olarak bulunan mineraller arasında kuvars, killer (kaolinit ve illit), pirit ve diğer sülfidler, karbonatlar (siderit, kalsit, dolomit), demir ve kalsiyum sülfatlar bulunur. İllit, denizden etkilenen katmanlarda ve tatlı su ortamlarında kaolinitte baskın olma eğilimindedir. Tipik olarak pirit açısından zengin (kükürt bakımından zengin) kömürler, deniz katmanlarının biriken bitki örtüsünü doğrudan kapladığı yerde oluşur. Deniz suyu, aşağıdaki turbaya nüfuz ederek çözünmüş sülfat iyonlarını ortaya çıkarır. Turbadaki bakteriyel etki nedeniyle sülfat iyonları piritte veya çeşitli diğer organik kükürt bileşiklerine dönüştürülür. Kömürleşme, artan basınç ve sıcaklık koşulları altında zamanla gerçekleşen metamorfizma sürecidir. Orijinal turba bataklığı bitki örtüsü, nem, uçucu madde ve buna bağlı karbon konsantrasyon kaybı ile kahverengi kömür, linyit, alt bitümlü kömür, bitümlü kömür (düşük, orta, yüksek dereceli), yarı antrasit, antrasit, meta-antrasite dönüşür (Wagner, 2021).

2.2 Linyit

Linyit kömürleri fiziksel özellikleri dikkate alındığında, kolayca ufalanabilen, mat görünümüne sahip kahverengi, yumuşak kömürler diye isimlendirilen düşük kalori değerlerine sahip kömürlerdir. Linyit kömürlerinin içeriği diğer kömür çeşitlerinde olduğu gibi oluşum gösterdiği yatağın inorganik ve organik özelliklerine göre farklılık göstermekle birlikte bu kömür çeşidi yüksek oksijen, nem ve yabancı madde içeriği bulundurmaktadır. Beraberinde enerji kapasitesini belirleyen hidrojen ve karbonca fakirdir. Linyit kömürlerinin yapılarında bulundurdıkları nem ve kül oranları yüksek olmakla birlikte ısı değeri (kalorifik değer) düşüktür (Erbilen ve Şahin, 2015).

Bu duruma karşın yer kabuğunda çokca bulunduğu için kaynaklı Amerika Birleşik Devletleri, Almanya gibi gelişmiş ülkeler başta olmak üzere sıklıkla kullanılan bir enerji hammaddesidir. Linyit kömürleri turba kömürlerinden sonra yakılarak enerji elde edilebilen kömür sınıfında ilk sırada yer almaktadır. Linyit kömürleri dünya da en fazla bulunan erken dönem kömür çeşididir. Jeolojik ve doğal yapısı nedeniyle birçok çeşit enerji kaynağına sahip olan ülkemizde linyit kömürü dışındaki diğer kömür çeşitleri ve diğer fosil rezervleri oldukça kısıtlıdır. Buna bağlı olarak Türkiye de toplam enerji üretimindeki miktarı ve payları da linyit kömüründen daha düşüktür (Ersin, 2006). 2017 yılında dünya kömür üretiminin

%45'ini (3.397,2 milyon ton) tek başına Çin gerçekleştirirken, ikinciliği Hindistan %10 (725,5 milyon ton) ile olmuştur. Sırasıyla ABD %9 (702,7 milyon ton) ve Avustralya ise %7 (499,5 milyon ton) oranındadır. Bu ülkeleri; Endonezya (494,7 milyon ton), Rusya Federasyonu (387,7 milyon ton) ve Güney Afrika Cumhuriyeti (256,8 milyon ton) ile Almanya (175,1 milyon ton) izlemektedir (Şekil 2.2). Bu sekiz ülkenin küresel kömür üretimi içindeki toplam payları yaklaşık %90 civarındadır.

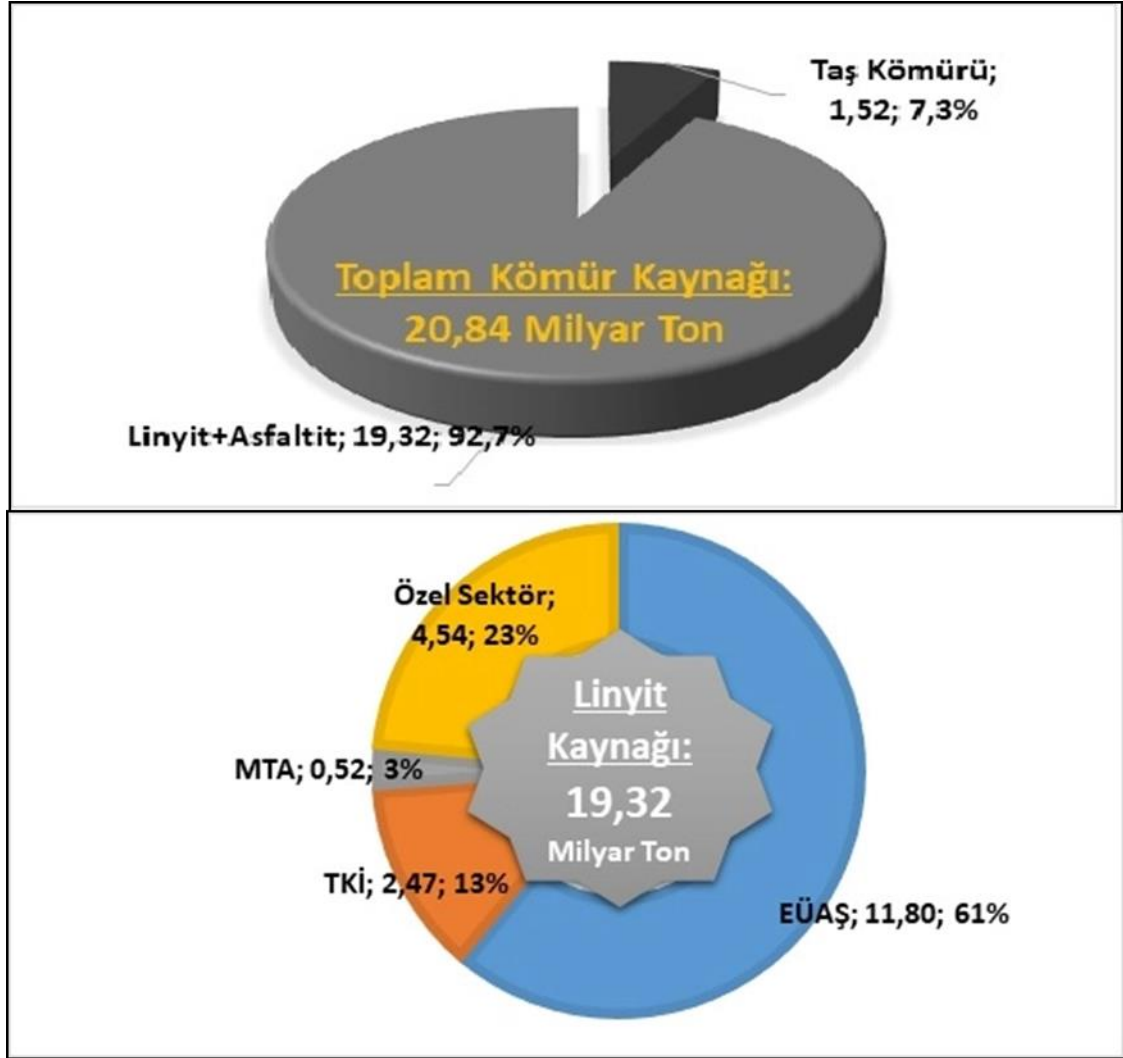


Şekil 2.2: Dünyadaki linyit üretimi

Ülkemiz kömür kaynağı ve üretim miktarları açısından linyitte dünya ölçeğinde orta düzeyde, taşkömüründe (antrasit) ise alt sıralarda yer alıyor olarak değerlendirilebilir. Ülkemizin en önemli taşkömürü kaynağı, Zonguldak ve civarındadır. MTA'nın raporlarına göre güncel veriler 736 milyon tonu görünür olmak üzere taşkömürü kaynağı yaklaşık 1,52 milyar ton'dur (TKİ, 2022).

Ülkemiz kömür kaynaklarının henüz üçte birinin etüt ve fizibilite çalışmaları tamamlandığı tahmin edildiği için çok az bir kısmı rezerv olarak değerlendirilebilmektedir.

Son yıllarda yürütülen arama ve rezerv geliştirme çalışmaları sonucunda ciddi bir kömür kaynağı artışı sağlanmıştır. Türkiye’de toplam kömür kaynağı yaklaşık olarak 20,84 milyar tondur (TKİ 2020). Toplam kömür kaynağımızın yaklaşık olarak 19,32 milyar tonu linyittir. Bunların sektörel dağılımı Şekil 2.3’ de verilmiştir.



Şekil 2.3: Türkiye’deki linyit üretimi (TKİ, 2022)

Ülkemiz toplam dünya kömür rezervinin yaklaşık % 2.1’ ini içermektedir ve linyit açısından önemli bir yere sahiptir. Linyitlerin %79’unun, 2500 kcal/kg ısı değeri altında olması daha çok termik santrallerde kullanımını ön plana çıkartmıştır. Son yıllarda gerçekleştirilen yaklaşık 70,000.000 ton civarındaki üretimin % 85’i termik santrallerde kullanılarak tüketilmektedir. Linyite dayalı termik santrallerimizin kurulu gücü 8.515 MW olup bu güç toplam kurulu gücümüzün % 23,6’una karşılık gelmektedir. Rezervleri belirlenen ve termik santral kurulabilecek özellikte olan linyit sahalarımız hızla devreye sokulması ve bilinenlere yeni ünitelerin ilavesi ile kurulu gücümüzün 20.000 MW daha

arttırılması ön görülmektedir (MTA, 2022). Türkiye’deki linyit yatakları Şekil 2.4’de verilmiştir.



Şekil 2.4: Türkiye’deki linyit yatakları (MTA, 2022)

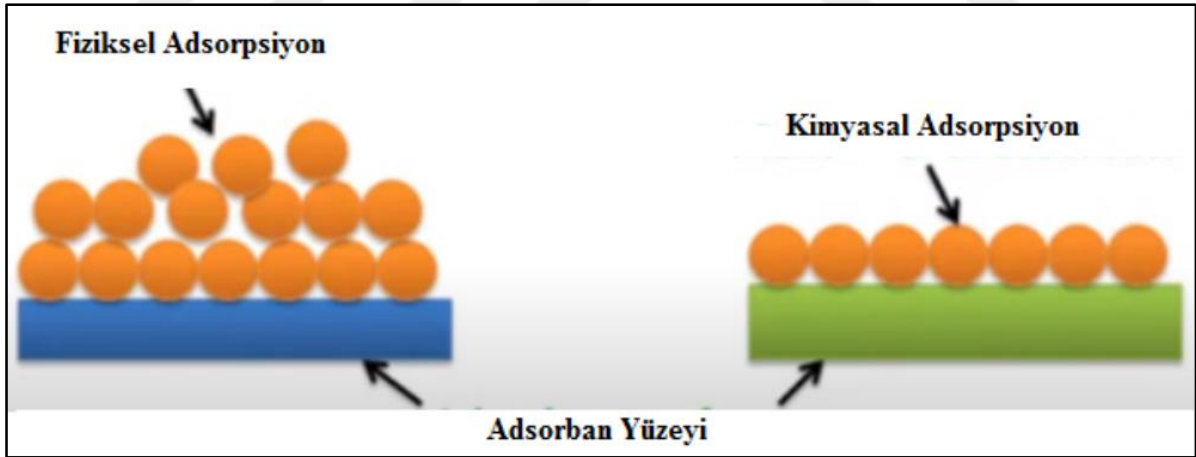
Yaklaşık 3,6 milyar tonluk linyit rezervi bulunan Doğu Anadolu Bölgesi’nde, 3,3 milyar tonluk kısmı Afşin-Elbistan linyit yatağında bulunmaktadır. Türkiye’nin sahip olduğu bilinen toplam linyit kaynaklarının yarından fazlası ise, Batı Anadolu Bölgesinde bulunmaktadır. Verimin ölçüsü olan ısı değeri bakımından Ege Bölgesi’ndeki linyitler diğer linyit yataklarından önde gelirken, linyit miktarları bakımından Doğu Anadolu Bölgesi başı çekmektedir. Sahip olduğu linyit rezervlerinin ve sahip olduğu ısı değeri düşük olması ile linyitlerin yüksek nem ve kül miktarı bakımından Güney Doğu Anadolu Bölgesi, en verimsiz bölgemizdir. Linyit rezervleri bakımından Karadeniz Bölgesi ve Akdeniz Bölgesi verimsiz bölgelerimizdir. Ülkemizin sahip olduğu linyitler kimyasal özellikler bakımından düşük kalitede olan linyit kömürleridir. %19’dan fazla nem ve kül içeren bu linyitler, %1’den fazla kükürt (S) içermektedir (Hirano ve diğ., 1999; Shi, ve diğ., 1999; Begon ve diğ., 1999; Zhan ve diğ., 1999; Matuschek ve diğ., 1999).

2.3 Adsorbsiyon

Molekül veya iyonların adsorban yüzeyinde bulunan boşluklara kimyasal veya fiziksel olarak tutunup yığılması işlemine adsorpsiyon adı verilmektedir. Adsorbanlar, kil, biyokütle, kağıt vb. maddelerden olabilmektedir. Adsorban yüzeyindeki boşluklara birikip adsorplanan molekül ya da iyonlara da adsorbat adı verilmektedir (Choy ve diğ., 1999).

Adsorpsiyon, adsorban yüzeyi ile adsorbat moleküllerinin birbiri ile etkileşimi sonucu ortaya çıkmaktadır. Adsorbat molekülleri, adsorban merkezine çeken kuvvetlerle adsorban dışına çeken kuvvetlerin etkisindedir ve adsorplanan maddeyi merkeze çeken kuvvetler daha fazla olduğu için adsorban yüzeyi gittikçe adsorbat tarafından küçültülerek yüzeydeki çekim kuvveti azalmaktadır. Bu durumun sonucu olarak adsorban yüzeyiyle temasta olan adsorbat molekülleri tam olarak tutunmamaktadır. Adsorbat moleküllerinin adsorban üzerindeki boşluklara fiziksel veya kimyasal kuvvetlerle tutunarak birikmesiyle adsorpsiyon işlemi meydana gelmiş olacaktır. Adsorpsiyon işlemi adsorban yüzeyindeki boşlukların boyar madde molekülleriyle tamamen dolmasına kadar sürmektedir. Adsorpsiyon işlemi için dışarıdan herhangi bir enerjiye ihtiyaç olmayıp kendiliğinden meydana gelmektedir (Özer, 2020).

Adsorban malzeme ile adsorbat arasında oluşan çekim kuvvetine göre fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki tür adsorpsiyon vardır (Şekil 2.5). Adsorpsiyon işlemi esnasında adsorpsiyon ısısı 10 kcal/mol ve adsorpsiyon hızlı bir şekilde dengeye ulaşıyorsa fiziksel adsorpsiyondur. Kimyasal adsorpsiyon sürecinde ise adsorpsiyon ısısı 40 – 200 kcal/mol arasında olmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon tersinir olabilirken kimyasal adsorpsiyon tersinir değildir (Özer, 2020).



Şekil 2.5: Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun şematik gösterimi

Adsorpsiyon işlemine etki eden faktörlerin başında adsorban malzemesinin yapısal özellikleri gelmektedir. Malzemenin yüzey alanı ve yapısal özellikleri adsorpsiyon olayını etkilemektedir. Malzemenin parçacık boyutu küçüldükçe ve gözenekli yapısı çoğaldıkça adsorpsiyon artmaktadır. Malzemenin asidik, nötr ya da bazik olması yüzeye bağlanan madde miktarını etkilemektedir. Ayrıca çözünürlüğünün düşük olması adsorpsiyon miktarını arttırmaktadır. Sabit çözelti konsantrasyonlarında malzeme (adsorban) miktarı

adsorpsiyonu etkilemektedir. Bu faktörlerin yanında çözelti pH'sı ve sıcaklıkta önemlidir. Çözelti pH'sı malzeminin yüzey yükünü değiştirebileceği ve yüzeye tutunmayı etkileyeceği için adsorpsiyonu etkilemektedir. Bu nedenle malzeme yapısına göre çözelti pH'sı değiştirilerek adsorpsiyon mekanizması değiştirilebilir. Bir diğer parametre olan sıcaklık ise sıcaklık artışı ile adsorpsiyon kapasitesi artıyorsa işlem endotermiktir, tersi durumda ise işlem ekzotermiktir (Cesur, 2019).

Adsorpsiyonun genellikle kullanım alanı içme suyu ve atık suların arıtma prosesindedir. Burada kullanılma amaçlarının bazıları;

- İstenilmeyen tat ve kokuların uzaklaştırılması
- Toksik bileşenlerin uzaklaştırılması
- Deterjan kalıntılarının uzaklaştırılması
- Endüstriyel atık sularda bulunan kalıcı organik maddelerin kabul edilebilir sınır düzeye getirilmesinde
- Klor ihtiyacının azaltılması

2.3.1 Adsorpsiyon tabakaları

Sıvı sistemlerinde meydana gelen adsorpsiyon işlemi hakkında yeterince bilgi, bulunmamaktadır. Yüzeyde basit moleküllerin olduğu ortaya çıkarıldığında çeşitli yorumlar yapılmış ve doğal adsorpsiyon tabaka hakkında bilgiler elde edilmeye başlanmıştır. Ne yazık ki endüstriyel uygulamalarda kataliz ve sonrasındaki olaylar incelendiğinde adsorpsiyon hakkında yeni bilgilere ulaşılmamıştır. Adsorpsiyonda tabaka kalınlığı X ışınları yardımı ile yeterli bir şekilde belirlenememiştir. Optiksel ve manyetik çalışmalar bu özellikleri az da olsa tanımlamaktadır.

Adsorpsiyon olayı fiziksel olarak meydana geliyorsa daha çok ürünlerin yer değişimi söz konusu olmaktadır. Bu sebeple adsorbe edilen sıvı film ve bunun sıvı hacmi özellikleri arasındaki farklılıklar tamamı ile sıvı faz arasında bulunan farklılıklardan ve katı-gaz faz etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır.

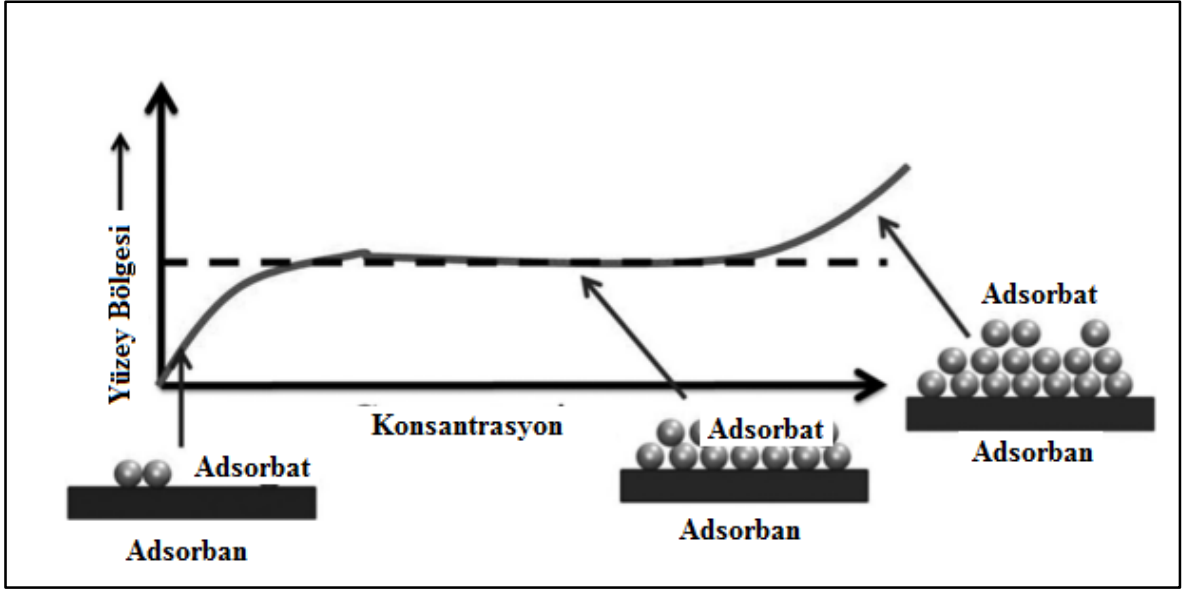
Adsorbe edilen moleküller yapılan çeşitli ölçümler sonucu bulunabilirler. Spesifik ısıda yapılan ölçümlerde adsorpsiyon sırasında önceden alınan tedbirlerin sıcaklık değişimi ile belirli değerlere doğru değişim gösterdiği saptanmıştır.

Adsorplanmış tabakalar ile ilgili araştırmalar genellikle söz konusu tabakaların muhtemel kalınlığı ile ilgilidir. Potansiyel teori, adsorplanmış moleküllerin katı yüzeyinde düşük atmosferlerde gerçekleştiğini göstermektedir. Langmuir'e göre basit tabakalarda katı yüzeyinde adsorpsiyon kuvveti etkindir. Tek tabaka formu oluşur ikinci tabakada moleküller hızlı bir şekilde buhar haline gelir. İkinci tabakadaki moleküllerde birinci tabakaya göre azalmalar olur. Üçüncü bir tabakaya geçiş gözlenmez.

Diğer teorilerde multitalakalarda gelişmeler gözlenmektedir. Multimoleküler teori, Branuer-Emmett-Teller (BET) tarafından 1938 ve Branuer-Deming tarafından 1940'larda önerilmiştir. Bu teonin açıkladığı sadece ilk adsorpsiyon tabakası yüzeyinde kuvvetli bir hareketlenme olduğu ve adsorpsiyon boyunca tabakadan tabakaya azaldığıdır. Çözeltilerden adsorpsiyonda sık sık tartışılan bir konu sadece eriyen maddelerin adsorbe olduğudur. Fakat çözücünde hissedilebilir bir şekilde adsorbe olduğu bilinmektedir. Sıvı yoğunluğunun konsantrasyonunda, çözücü ve çözünenin adsorpsiyonu farklılıklar gösterir.

2.3.2 Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon mekanizması kısaca, adsorban malzeme üzerindeki aktif bölgelere hızlı bir şekilde adsorbatın yayılması ve tutunması ile gerçekleşmektedir. İlerleyen aşamada adsorpsiyon hızı düşme eğilimi gösterirken son aşamada dengeye ulaşmış olacaktır (Şekil 2.6). Denge halindeki ortamın sayısal verilerini grafik halinde açıklamasını adsorpsiyon izotermi ile yapılmaktadır. En yaygın kullanılan adsorpsiyon izotermi Langmuir ve Freundlich izotermidir.



Şekil 2.6: Adsorpsiyon mekanizması şematik gösterimi (Singh ve Verma; 2018)

Gaz-katı dengesi için, adsorpsiyon izotermi için yapılan ilk sistematik sınıflandırma 1940'da Brunauer, Deming, Denning ve Teller tarafından ortaya atılmıştır. Bu izotermi oluşumunu etkileyen bazı faktörler vardır. Bunlar;

- Adsorban türü
- Adsorplanan türü
- Katı ve gaz yüzeylerde bulunan moleküllerin aralarındaki etkileşimidir.

En fazla buhar fazından adsorpsiyon işlemleri için bazı özellikleri tespit etmek amacıyla düzenlenen bu izotermi bir kısmı, çözeltiden adsorpsiyon içinde geçerli olmaktadır. Şekil üzerinde belirtilen p/p_0 bağıl denge basıncını, c/c_0 ise bağıl denge derişimini ifade etmektedir. Buradaki p_0 doymuş buhar basıncını, c_0 ise doymuş çözeltinin derişimini ifade etmektedir. Bu izoterm tiplerini (Şekil 2.7) şu şekilde açıklayabiliriz;

Tip I. Bu izoterm sayesinde mikrogözenekli yapıya sahip katıların, kimyasal olarak adsorpsiyonu ifade edilmektedir. Düşük basınçlarda ($< 0.1p/p_0$) mikrogözeneklerin tutulması olayıdır. Adsorpsiyon $\sim 0.5 p/p_0$ 'da tamamlanmaya başlamaktadır.

Tip II. Bu izoterm ile gözenek şekilleri birbirinden farklı olan veya gözenekli yapıya sahip olmayan, katılardaki fiziksel adsorpsiyon tanımlanmaktadır. Tip II izotermi

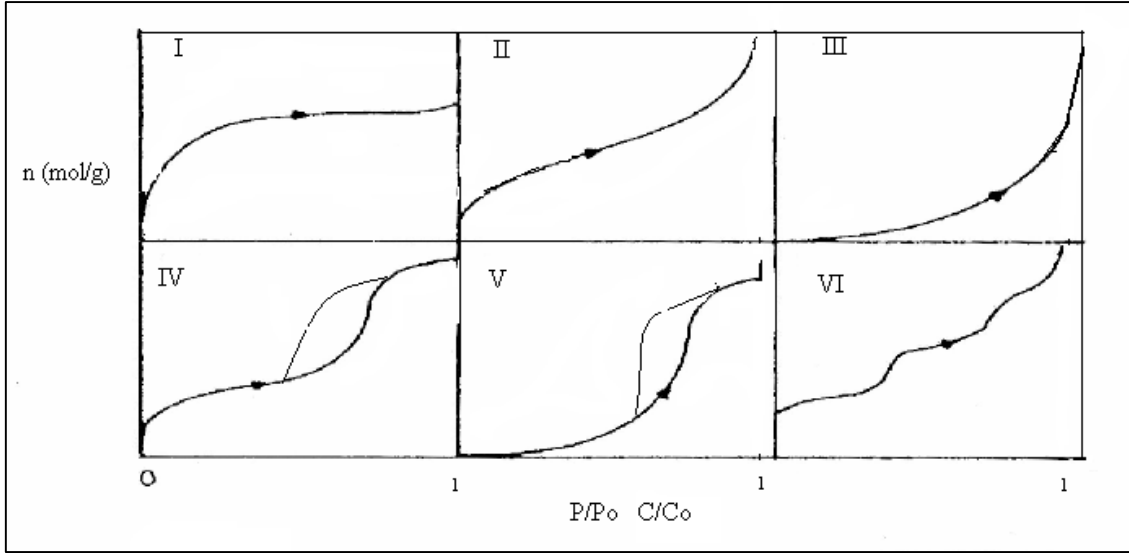
mikrogözeneklilik ve mezogözenekliliğin farklı oranlarda birlikte bulunduğu karbonlarda gözlenmektedir.

Tip III. Birinci katmanda oluşan adsorpsiyon sıcaklığı yoğunlaşma sıcaklığından daha yüksek olan ve kılcal bölgelerde yoğunlaşmanın fazla oluşu ile adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Adsorpsiyon gücü fazla az olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu izoterm şekline uymaktadır.

Tip IV. Birinci katmanda meydana gelen adsorpsiyon sıcaklığı oluşan yoğunlaşma sıcaklığından daha yüksek olan ve kılcal yoğunlaşmanın fazla olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Grafiği analiz ettiğimiz zaman adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerizisi denir. O halde genişliği az olan ağızlardan dolan gözeneklerin genişliği yüksek ağızlardan boşalması için açıklanır. Çoğunlukla mezo ve mikro gözenekleri kapsayan katılardaki adsorpsiyon izotermi “Tip IV”e uymaktadır.

Tip V. Birinci katmanda meydana gelen adsorpsiyon sıcaklığının yoğunlaşma sıcaklığından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın fazla olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzetilmektedir. Adsorpsiyon kuvveti düşük olan mikro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

Tip VI. Basamaklı olan bu izoterm şekli ender görülmektedir. Mikrogözeneklerin yanısıra değişik boyutlarda mezogözenek grupları barındıran katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.



Şekil 2.7: Adsorpsiyon izotermi

Langmuir izotermi, fiziksel adsorpsiyonun en basit modellerinden biridir. Bu model, tek tabaka kapsamını, yüzey ile adsorbat arasındaki sabit bağlanma enerjisini ve adsorbe edilen moleküller arasında etkileşim olmadığını varsayar (Singh ve Verma, 2018). Langmuir izotermi şu şekilde ifade edilir:

$$q_e = \frac{K_L * q_{\max} C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.1)$$

C_e : sıvı fazdaki adsorpsiyon maddesinin denge konsantrasyon (mg/L)

q_e : adsorban yüzeyinde adsorbe edilen miktar (mg /g adsorbent)

$q_{\max}$: maksimum adsorpsiyon kapasitesi(mg/g adsorbent)

K_L : Langmuir izotermi sabiti (L /mg)

Zaman içerisinde Langmuir izoterm modeli geliştirmek amacıyla çeşitli varsayımlar yapılmıştır. Bunlardan biri adsorpsiyon enerjisi, yüzey homojenliği adsorpsiyonun tüm bölgelerde sabit olmasıdır. Bir diğeri adsorpsiyonun yüzeydeki belirli alanlarda oluşması ve diğeri ise adsorpsiyon enerjisinin tüm bölgelerde aynı olması ile birlikte her aktif adsorpsiyon bölgesinde sadece bir adsorbat molekülünün bulunmasıdır. Langmuir izoterm modelinin lineerleştirilmiş hali eşitlik 2.2. de verilmiştir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{K_L q_{max}} \quad (2.2)$$

C_e/q_e 'ye karşı C_e grafiğe geçirildiğinde elde edilen grafikten q_{max} ve K_L bulunur. Ayrıca Langmuir izoterm sabiti kullanılarak giderim prosesinin adsorpsiyon tipi tespit edilebilir. Bunun için R_L ayırma faktörü belirlenmelidir.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2.3)$$

Ayrırma faktörünün değerleri izoterm tipleri hakkında bilgi vermekte olup, bunlar tersinmez ($R_L=0$), uygun, olumlu ($0 < R_L < 1$), uygun olmayan ($R_L > 1$) ve lineer ($R_L=1$) şeklindedir.

Adsorpsiyon birden fazla tabakadan oluşuyorsa bunu açıklayan izoterm Freundlich izotermidir. Prosesin tipi n parametresi ile belirlenir. $n=1$ ise, süreç doğrusaldır, $n>1$ olduğunda kimyasal, $n<1$ olduğunda ise fizikseldir (Gündüz ve Bayrak, 2017). Freundlich denklemi;

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.4)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.5)$$

n : adsorpsiyon yoğunluğu

K_F : izoterm sabiti

$\log q_e$ ile $\log C_e$ ye göre, $1/n$ 'lık bir eğim ve $\log K_F$ 'nin kesişmesiyle düz bir çizgi elde edilir. n 'nin değeri 1 ile 10 arasında olduğunda olumlu bir adsorpsiyon gerçekleşir. $1/n < 1$ ise adsorbat molekülü ile adsorbent arasındaki güçlü etkileşim manasına gelir (Putro ve diğ., 2017).

2.3.3 Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon olayında bir diğer önemli durum adsorpsiyon kinetiğidir. Adsorpsiyon kinetiği prosesin modelini, adsorpsiyon hızını ve adsorbent/adsorbat arasındaki etkileşimin nasıl (fiziksel/kimyasal) olduğuna dair bilgi sağlar. En yaygın kullanılan kinetik modelleri

yalancı birinci dereceden kinetik model ve yalancı ikinci dereceden kinetik modellerdir. Kinetik adsorpsiyon çalışmalarında adsorbe edilen konsantrasyon miktarı zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilir (Elmorsi ve diğ., 2014).

- Yalancı birinci dereceden kinetik model

Bu model adsorban ve absorbent ara yüzeyinin kinetiğini aydınlatmak için Lagergren (1898) tarafından önerilmiştir.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (2.6)$$

q_e : denge anında adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),

q_t : herhangi bir anda adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),

k_1 : hız sabiti (dk^{-1})

t : temas süresi

Hız sabiti k_1 , $\log(q_e - q_t)$ 'nin t 'ye karşı çizilen grafiğin eğiminden hesaplanır. Teorik q_e değeri ise grafiğin kesişim noktasından hesaplanır

- Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli

Yalancı ikinci dereceden kinetik model Blanchard ve ark. (1984) tarafından önerilmiş, Ho (1995) tarafından ise lineer format haline getirilmiştir. Denklemler sırasıyla;

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.7)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (2.8)$$

q_e : denge anında adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),

q_t : herhangi bir anda adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),

k_2 : hız sabitidir ($g/(mg.dk)$).

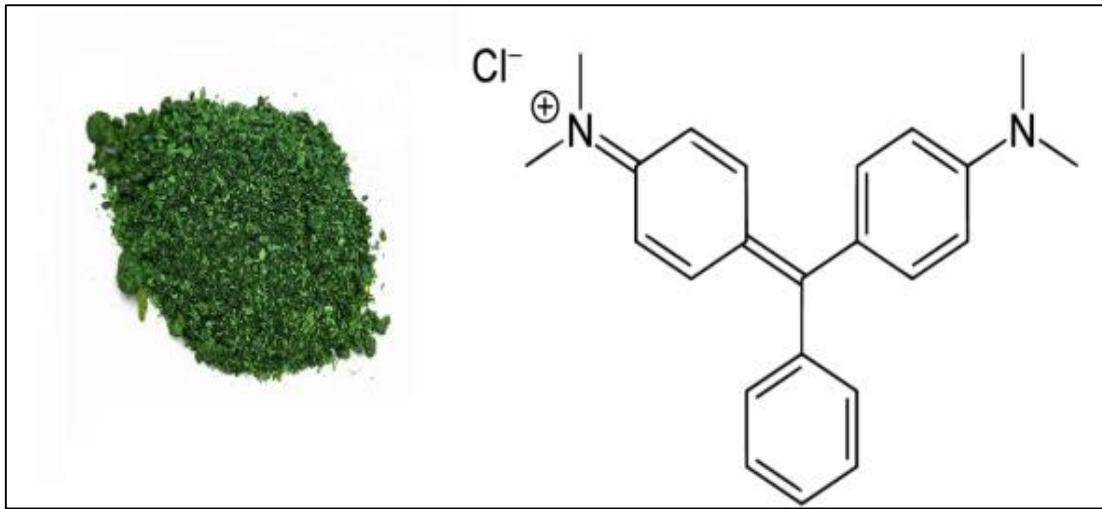
Hız sabiti k_2 ve teorik q_e değerleri sırasıyla t/q_t 'nin t 'ye karşı çizilen grafiğinin kesişim ve eğiminden hesaplanır.

2.4 Boyar Maddeler

Boya, çeşitli malzeme yüzeylerine, süslenme, korunma ve aydınlatma yapma amacıyla sürülerek, sert ve ince bir tabaka oluşturan, ana maddeleri organik, metalik veya plastik esaslı pigment, bağlayıcı ve incelticilerden oluşan renkli bir sıvıdır (Yüce, 2019). Bir tekstil malzemesinin kalıcı olarak renklendirilmesine boyama, renklendiren maddelere ise boyar madde denir (Cesur, 2019). Boyar maddeler genel olarak suda çözünabilen ve suda çözünemeyen olmak üzere ikiye ayrılır. Örneğin malahit yeşili (MG), yeşil kristal toz olarak görünen ve trifenilmetan kategorisine ait suda çözünür katyonik boyadır (Raval ve diğ., 2016).

- **Malahit Yeşili**

Malahit yeşili (veya anilin yeşili, elmas yeşili B, Victoria yeşili B) boyamada kullanılan kimyasal formülü $C_{23}H_{25}N_2$ olan zehirli bir kimyasal maddedir. Suda çözündüğü zaman, parazit önleyici, deniz canlıları için antiseptik mantar ve bakteriyel enfeksiyonlar için önleyici özellik gösterir. Bakteriyolojide boyar madde olarak kullanılır. Malahit yeşili (Şekil 2.8) malahit minerali içermez, renk benzerliğinden dolayı aynı isim ile ifade edilmektedir.



Şekil 2.8: Malahit yeşili ve kimyasal yapısı

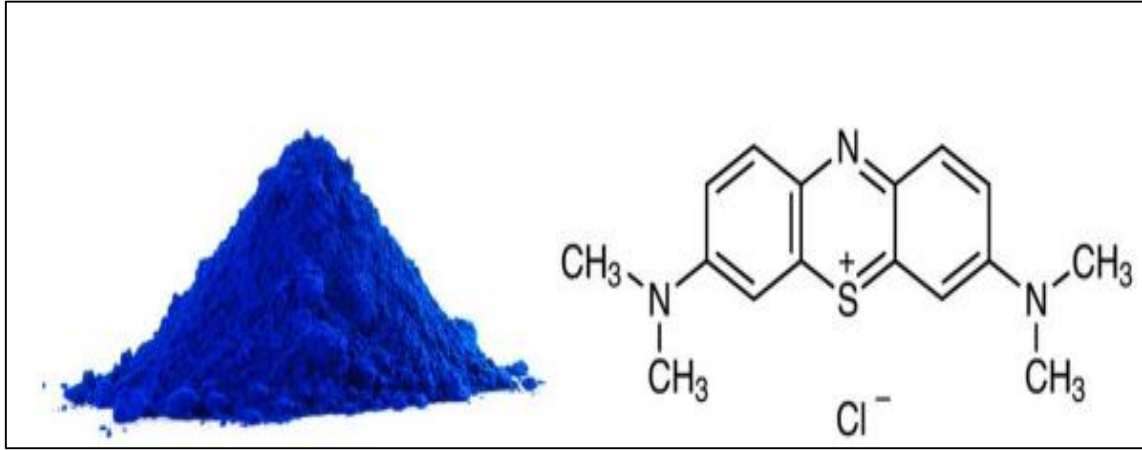
- **Metilen Mavisi**

Metilen mavisi (methylene blue) bilim dünyasında sıklıkla kullanılan bir boyar madde ve aynı zamanda bir ilaçtır. Kimyasal formülü $C_{16}H_{18}ClN_3S$ 'tir. Akvaryumda çeşitli hastalıkların tedavisinde kullanıldığından, piyasada genellikle solüsyonlar şeklinde bulunur.

Fakat kendisi koyu yeşil kristal veya toz formunda solüsyonları ise koyu mavi renklidir. Hafif bir kokusu vardır. Metilen mavisi (Şekil 2.9) sentetik bir boyar maddedir. Sıklıkla kullanılan bu boya antidepresan, antioksidan, antimalaryal ve kardiyoprotektif özellikleri bulunur. Nükleik asitler gibi negatif yüklü hücre bileşenlerini boyararak hücre görüntüsünde kontrast oluşturur. Böylelikle özellikle mikroskop altında şeffaf görünen ve hücre bileşenlerini birbirinden ayırt etmek kolaylaşır.

Oksidasyon redükte edici bir ajan olması sebebiyle, tıp dünyasında methemoglobinemi (oksijen bağlama kapasitesi düşük bir hemoglobin formu olan methemoglobin oluşması durumu) tedavisinde kullanılır. Daha önceki dönemlerde özellikle Afrika'da malarya (sıtma) tedavisinde kullanılmış, fakat chloroquine (CQ)'dan sonra piyasadaki yerini bu yeni ilaçlara bırakmıştır. Ayrıca Tau proteini birikmesini inhibe edici özelliğinden ötürü Alzheimer tedavisinde bir potansiyel olarak da görülmektedir.

Metilen mavisi birçok hayvan doku hücresiyle birlikte bakteri ve özellikle kan doku kültürü örneklerini boyamada kullanılmaktadır. Asidik hücre parçaları olan çekirdek gibi bölgeleri maviye boyar ve Eosin Y boyası ile birlikte güzel bir kontrast oluşturur. Laboratuvar amaçları için genellikle %0.5 ile %1.5 arası konsantrasyonlarda bulunur.



Şekil 2.9: Metilen mavisi ve kimyasal yapısı

- **Kristal Viyole**

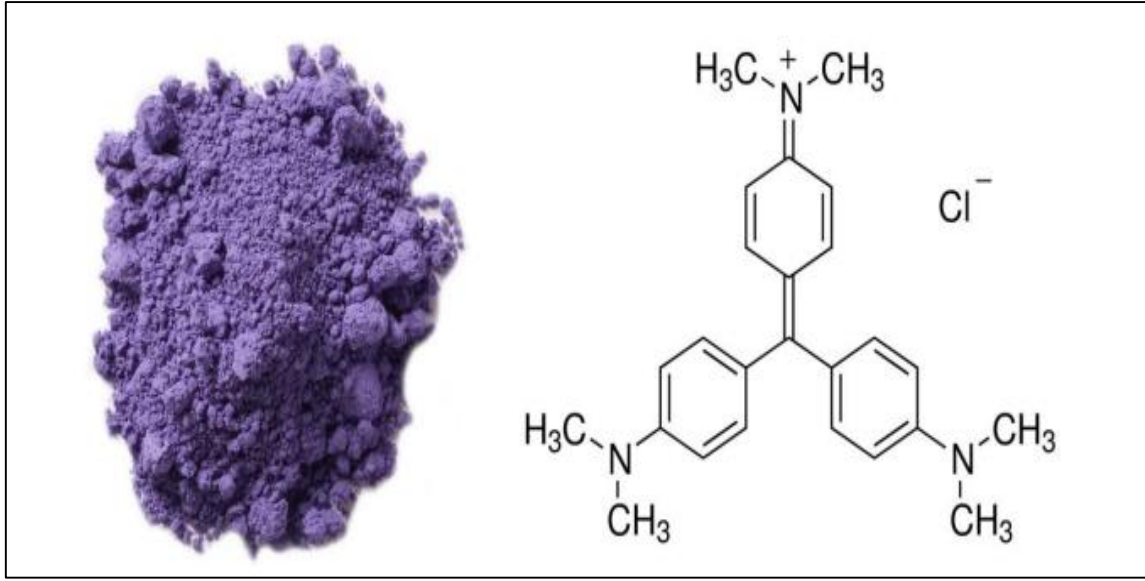
Kristal viyole (Şekil 2.10) boyar madde, renksiz ve saydam olan bakteri kültürlerini mikroskop altında daha rahat görmek için kullanılan formülü $C_{25}N_3H_{30}C$ kimyasal bir boyadır. Doğru boyama yöntemi uygulandığı zaman Gram negatif bakteriler pembe renkte görülmektedir. Gram boyama tekniği, Danimarkalı bilim adamı Gram tarafından

geliştirilmiştir ve bakterileri, hücre duvarlarının fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre Gram pozitif ve Gram negatif olmak üzere. iki farklı gruba ayırmak için kullanılan bir yöntemdir

Mikroorganizmalar çok küçük ve renksiz oldukları için bunları mikroskop altında incelenmek çok güçtür. Daha net görüntü alabilmek ve doğru bilgiler elde etmek amacı ile boyanması gerekmektedir. Mikroorganizmaların mikroskobik şekilleri, büyüklükleri, dizilişleri, hücre yapıları ve çeşitli boyalara karşı davranış şekilleri (Gram pozitif/negatif ya da aside dirençli bakteriler gibi) ancak boyanarak tespit edilmektedir.

Balık çiftliklerinde balıkları ve balık yumurtalarını, bakteriler, mantarlar, virusler ve birçok parazitten korumak için sular dezenfekte edilmektedir. Bu dezenfeksiyon işleminde daha önceleri malahit yeşili kullanılıyordu. Ancak yasal düzenlemeler ile bu kimyasal bileşiğin yasaklanması ile etkili bir dezenfektan olan kristal viyole fungusit kullanılmaktadır. Bu bileşik çiftlik balıklarına belli bir konsantrasyonda ve belli bir süre uygulanmaktadır. Mikroskobik inceleme amacı ile önce şüpheli kültürlerden veya hastalığa neden olan maddelerden preparatlar hazırlanarak alınan örneğe ve olası etkene bağlı olarak farklı boyama yöntemleri uygulanmaktadır.

Laboratuvarlarda, kimyasal testler kapsamında su ürünlerinde, kristal viyole boyar madde analizleri yapılmakta ve bu analizlerde genel olarak LC MS/MS yöntemine başvurulmaktadır. Tam açıklaması sıvı kromatografisi-kütle spektrometresi olan bu yöntem, kütle spektrometresinin kütle analiz yetenekleri ile sıvı kromatografisinin fiziksel ayırma özelliklerini bir araya getirildiği bir kimyasal analitik yöntemidir.



Şekil 2.10: Kristal violet ve kimyasal yapısı

2.5 Mekanokimyasal Aktivasyon Yöntemi

Yeterli gözenek oluşturamamak, solvent/kimyasal tüketiminin fazla olması, karmaşık prosedürlerin varlığı, çevresel tehlike oluşturma potansiyelleri ve enerji yoğun sistemlerden dolayı farklı aktivasyon yöntemlerinin araştırılması devam etmektedir (Li ve diğ. 2019; Tan ve diğ., 2016; Patel ve diğ., 2019; Foong ve diğ., 2020).

Kömürlerin aktivasyonunda özellikle yüzey alanlarını iyileştirmek (Lyu ve di., 2017), parçacık boyutlarının düşürmek (Naghdi ve diğ., 2017), adsorpsiyon ve katalitik verimliliğin artırılması (Wang ve diğ., 2018) amacıyla bilyalı öğütücü yardımıyla mekanokimyasal yöntemler kullanılmıştır.

Mekanokimyasal yöntem, bir öğütme ortamı ve öğütülecek toz malzemeden meydana gelmektedir (Lin ve diğ., 2017). Hareketli bilyaların hareketi esnasında üretilen kinetik enerji toz parçacıkları üzerine uygulanır ve böylece moleküller arasındaki bağ kırılır, parçacık boyutu küçülür. Malzemelerin kafes yapısının kırılmasına yol açan, öğütme nedeniyle kütle ve enerji transferi ve mekanik stres oluşumu yoluyla çeşitli ilerlemeler meydana gelir (Boldyreva, 2013; Kumar ve diğ., 2020). Kristal deformasyonu, daha yüksek kusur yoğunluğu ve malzemelerde artan sıcaklık ile ilişkilidir. Üretilen enerjiler, bağların kırılmasını ve radikallerin üretimini çeşitli şekillerde ağırlaştırabilir (Užarević ve diğ., 2015). Gezegensel bilyalı öğütücü hem kesme hemde darbe kuvvetlerinin bir arada olduğu bir değirmen ortamıdır. Gezegensel bilyalı öğütücünün havan dönme yönü, farklı hızlarda çalışma imkanı ile yüksek dinamik enerjiler üreterek sürtünme ve darbe kuvvetlerini de

beraberinde getirir (Dash ve diğ., 2016). Çok fazlı reaksiyonlar için, mekanokimyasal süreç, arayüzlerdeki teması kolaylaştırır, böylece reaksiyonları teşvik eder ve ürünleri uzaklaştırır. Mekanik kimyasal süreç, reaktiflerin erimesini ve süblimleşmesini indükleyebilir (Boldyreva,2013), çünkü termal bozunma belirli bileşiklerin erime noktasında meydana gelir (Urakaev, 2010). İstenen heteroatomları kömür yüzeylerine sokarak, kimyasal ve fiziksel modifikasyonlar çeşitli işlevselliklerin miktarını artırabilir, morfolojiyi iyileştirebilir ve kömürün yapısal stabilitesini artırabilir (Yang ve diğ., 2019). Yeni oluşan fonksiyonel gruplar, bilyalı öğütme işlemi sırasında kristal deformasyonu, daha yüksek kusur yoğunluğu ve yüksek sıcaklık ile ilişkili üretilen enerjiler nedeniyle malzemelerin kırık kimyasal bağından türetilir (Ortiz-Medina ve diğ., 2019). Bilyalı öğütmenin çeşitli operasyonel faktörleri, bilyalı öğütülmüş biyokömürün özelliklerini değiştirebilir. Örneğin, Peterson ve ark. (2013) bilyalı öğütme işlemi için ortam-biyokömür kütle oranı ve çözücü özelliklerinin elde edilen biyokömürün yüzey alanıyla orantılı olduğunu tanımlamıştır. Ultra ince biyokömür, sulu çözelti içinde yüksek dağılım sınırlaması göstermediği ve uygulamadan sonra adsorban geri kazanımına izin verdiği söylenmektedir. Bilyalı öğütme parametrelerinin optimizasyonu, bilyalı öğütülmüş biyokömürün işlevselliğini ve performansını özelleştirmek için büyük önem taşımaktadır. Parametreler, öğütme odasını sürmek için kullanılan tozu, kuru veya yaş öğütmeyi, öğütme hızını, bilya boyutu dağılımını, reaksiyon süresini ve öğütme sıcaklığını içerir. Kuru öğütme ve ıslak öğütme, biochar bilyalı öğütmenin iki farklı yöntemidir. Kuru bilyalı öğütme, filtrelenmesi zor malzemeler için genellikle daha iyidir (Zhu ve diğ., 2015). Talaş biyokömürünün ıslak ve kuru mekanik bilyalı öğütülmesi üzerine karşılaştırmalı bir çalışma, biyokömürün su ile bilyalı öğütülmesinin, aynı işlem süresi için (12 saat) kuru bilyalı öğütmeye göre daha küçük ve daha dağınık partiküllerin yanı sıra daha çeşitli fonksiyonel gruplara yol açtığını göstermiştir (Yuan ve diğ., 2019). Yaş öğütme ortamında ise kullanılan çözücüler genellikle etanol, hekzan ve heptan gibi organik çözücülerdir (Peterson ve diğ., 2012).

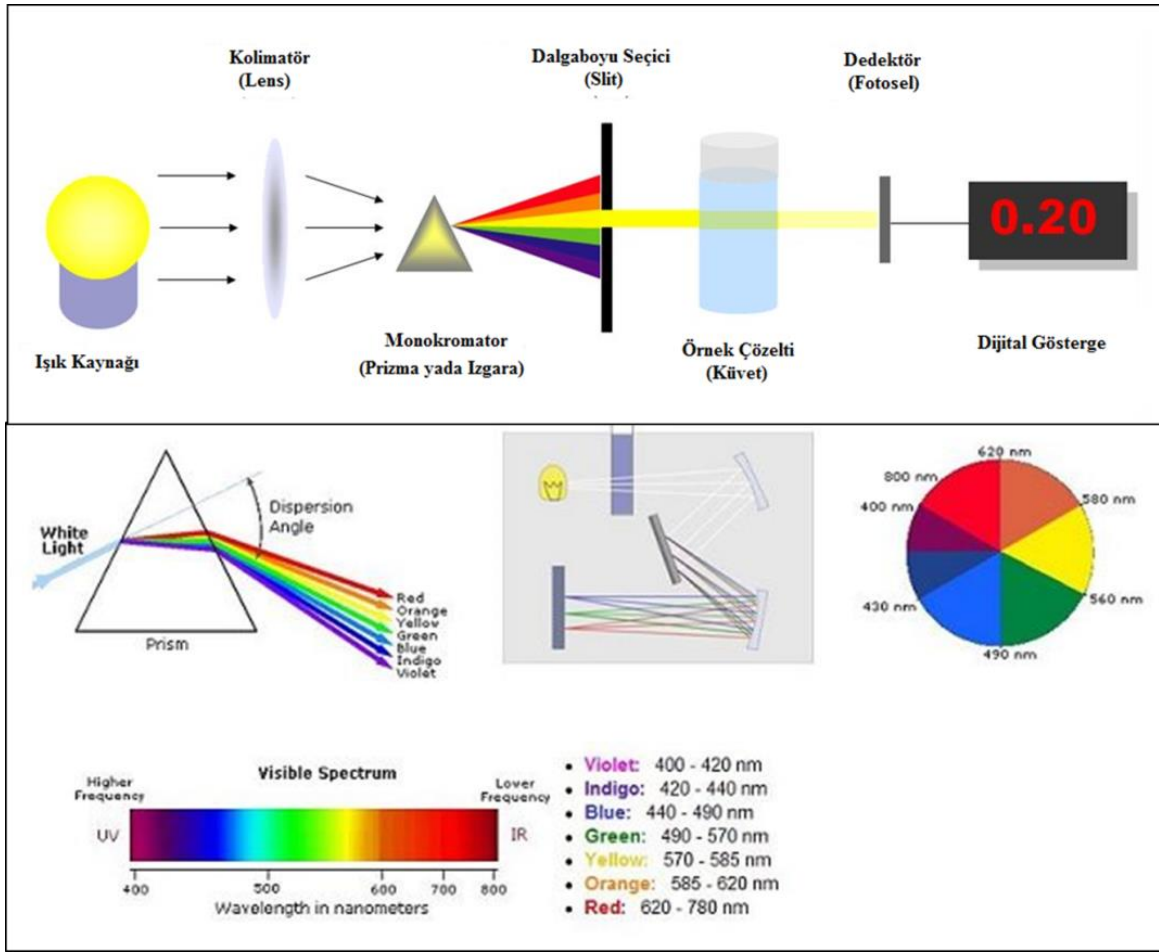
MgO içeren bir başka bilyalı öğütülmüş Hikori kömürü, metilen mavisinin %87.5 oranında uzaklaştırılmasını sağlamış ve MgO yüklemesi olmayan kömüre kıyasla yaklaşık %61.5-108.8 daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi göstermiş olduğu beyan edilmiştir. Bilyalı öğütme, MgO – kömür kompozitini küçültülmüş parçacık boyutlarına ve genişlemiş yüzey alanlarına ve ayrıca yeni oluşturulan gözeneklere ve çatlaklara sahip hale getirmiş olabileceği öne sürülmüştür. (Zheng ve diğ., 2020).

Dong ve diğ., (2021) düşük kalitedeki kömürü yüksek kaliteli gözenekli karbon malzemesine dönüştürmek amacıyla $MgCO_3$ ilaveli mekanokimyasal aktivasyon yaparak süper kapasitör malzeme elde etmeye çalışmıştır. $MgCO_3$ 'ten gelen yüksek enerjili CO_2 püskürtme etkisi öncünün içinde ani bir patlamaya yol açmaktadır. Aktivasyon aşamasında, öncünün yapısı gevşemekte ve kusurları artıran ve heteroatomları birleştirmek için bir gözenek yapısı oluşturan çok sayıda taze aktif bölge oluşturulmaktadır. Reaksiyonun aktivasyon enerjisi azaldığı, bu da aktivasyon aşamasında gözenek oluşumunu ve heteroatomları birleştirmeyi desteklediği belirtilmektedir. Ayrıca, $MgCO_3$ 'ün ($MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2\uparrow$) yerel bir yüksek sıcaklık ve yüksek basınç altında gazdan arındırılması, yüksek enerjili bilyalı öğütme ile gerçekleştiği söylenmektedir. Büyük miktarda yüksek enerjili püskürtme gazı (CO_2) öncü içinde ani bir patlamaya neden olarak kimyasal bağ kırmakta ve bol miktarda gevşek gözenekler oluşturmaktadır.

2.6 Analiz Yöntemleri

2.6.1 Ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) absorpsiyon spektroskopisi

Birçok temel bilimler ve mühendislik uygulamalarında kantitatif analizin en kullanışlı yöntemlerinden biri spektrofotometre yöntemidir. Madde renginin yoğunluğunu, madde miktarını veya konsantrasyonunun bulunmasında kullanılan cihazlar spektrofotometre cihazlarıdır. Bu cihazlardan bir ultraviyole – visible spektrometre (mor ötesi görünür bölge spektrometresi) dir. Ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) absorpsiyon spektroskopisi Lambert – Beer kanuna göre çalışmaktadır. Bir çözelti içinden geçen ışık miktarı, ışığın çözelti içinde aldığı yol ve çözelti konsantrasyonu ile logaritmik olarak ters orantılı ve adsorplanan ışık miktarı ile doğru orantılıdır. Bir UV-Vis cihazının çalışma prensibi Şekil 2.11’de şematik olarak verilmiştir. İnsan gözünün beyaz olarak tanımladığı güneş ışığı veya bir tungsten lambadan saçılan ışık farklı dalga boylarındaki ışık enerjisidir. 380 – 750 nm dalga boyunda ışık enerjisine insan gözü cevap verebilmektedir. Şekil 2.11’de farklı renklere ait dalga boyları verilmektedir. Örneğin yeşil renge ait dalga boyu 490 – 570 nm arasındadır (Biyomedikal Cihazlarda Kalibrasyon, 2022).

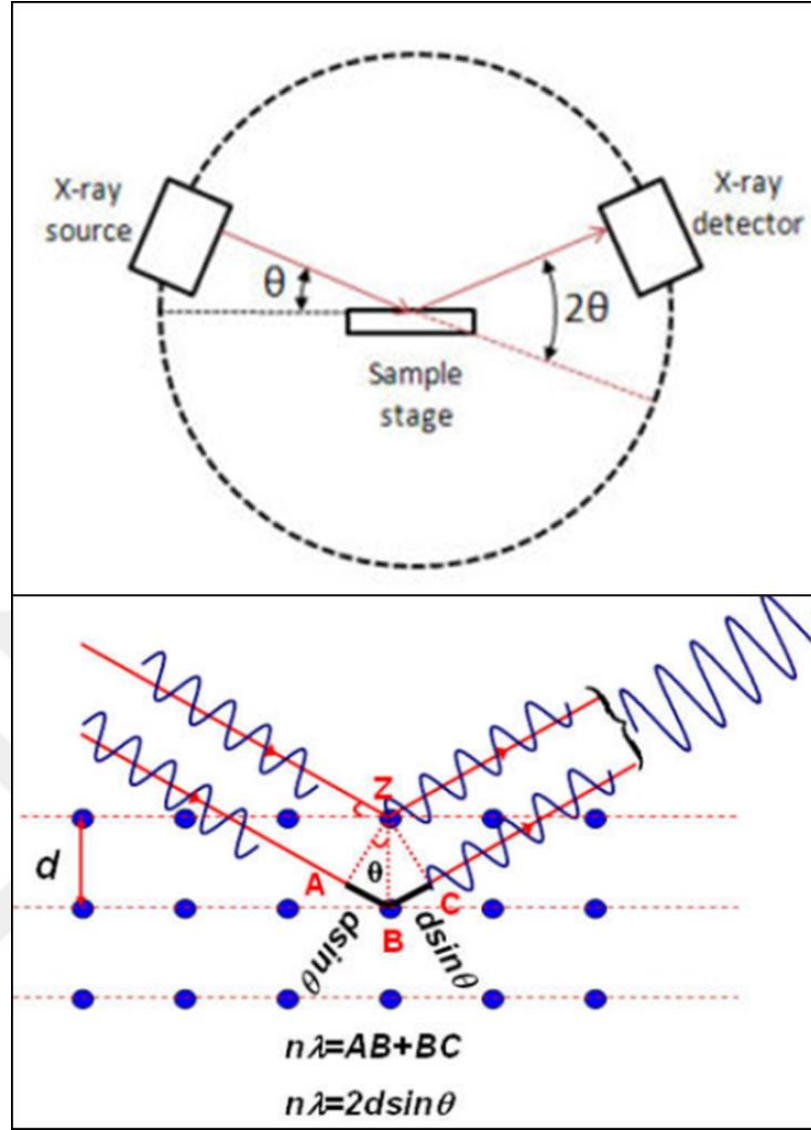


Şekil 2.11: UV-Vis cihazının çalışma presibinin şematik gösterimi

2.6.2 X-Işınları difraksiyonu (XRD)

X-ışını kırınımı (XRD), araştırma ve endüstride yaygın olarak kullanılan güçlü bir araçtır. XRD genellikle malzemelerdeki kristal fazların kalitatif ve kantitatif analizleri için iyi bilinirken, kırınım modellerinin dikkatli bir analizinden veya belirli XRD ayarları kullanılarak katı karakterizasyonu, kristalit boyutu ve şekli, kristal fazları gibi çok daha fazla bilgi elde edilebilir.

XRD analizi Bragg yasasına göre yapılmaktadır. W. L. Bragg tarafından geliştirilen teori, X-ışınları kırınım teorileri içinde en yaygın olarak kullanılanıdır. Aralarında 'd' kadar mesafe bulunan kristal düzlemlerinden saçılan ' λ ' dalga boylu X-ışınları, ' θ ' açısını oluştururlar. Deneysel parametre olan 2θ değeri ise saçılan ve geldiği doğrultusunda devam eden X-ışınları demeti arasındaki açıdır. Birbirine paralel bütün kristal düzlemler arasındaki mesafe 'd' kadardır (ODTÜ, 2022). XRD cihazına ait ve Bragg yasasına ait şematik görünüm Şekil 2.12'de verilmiştir.



Şekil 2.12: XRD cihazının çalışma presibinin şematik gösterimi

2.6.3 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT – IR)

Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), ham verileri gerçek spektruma çevirmek için matematiksel süreci (Fourier dönüşümü) kullanmaktadır. FT-IR yöntemi, bir numunenin iletim veya absorpsiyonunun kızılötesi spektrumunu elde etmek için kullanılır. FTIR, numunedeki organik ve inorganik bileşiklerin varlığını tanımlar. $600\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ kızılötesi absorpsiyon frekans aralığına bağlı olarak, numunede hakim olan spesifik moleküler gruplar, spektroskopinin otomatik yazılımındaki spektrum verileri aracılığıyla belirlenmektedir. (Shameer ve Nishath, 2019).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Afşin-Elbistan Linyit Havzası'ndan temin edilen ve tez çalışmasında kullanılan linyit numunesinin labortuvarda konileme-dörtleme işlemleri ile miktarı azaltılmış ve -74 mikron (200mesh) tanecik boyutuna öğütülen temsili numuneden karelej yöntemi ile örnek alınarak aşağıda bahsedilen cihazlar ile karakterizasyonları yapılmış ve adsorban olarak kullanılmıştır.

Deney çalışmalarında kullanılan $MgCO_3$ Sigma firmasından temin edilmiştir.

Mekanokimyasal aktivasyon çalışmalarında Retsch marka PM 100 model gezegensel bilyalı öğütücü kullanılmıştır. Öğütücü ekipmanları olarak agat hazne ve agat bilyalar kullanılmıştır.

Fırın çalışmalarında Protherm marka PFL 160/5 model fırın kullanılmıştır.

UV – Vis ölçümleri Agilent marka Cary 60 model UV – Vis spektrometre cihazı ile yapılmıştır.

Ayrıca XRD analizi Rigaku marka Miniflex 600 model XRD cihazı ile yapılmıştır.

FT – IR analizi İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi (İBTAM) ait Perkin Elmer marka spektrometre ile yapılmıştır. Aynı araştırma merkezine ait EVO 40 (LEO) marka cihaz ile de SEM analizi yapılmıştır.

Tüm cihazlara ait görüntüler Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1: Tez çalışmasında kullanılan cihazlar

3.2. Yöntem

Tez kapsamında yapılan çalışmada adsorbent malzemesi olarak tercih edilen düşük kalitedeki linyitin boya giderimindeki etkinliği incelenmiştir. İlk olarak linyitin boya giderimindeki rolünü etkinleştirmek amacıyla $MgCO_3$ ilave edilerek mekanokimyasal aktivasyon yapılmıştır. Bu amaçla $MgCO_3$, linyitin kütsel olarak 3, 6 ve 9 katı ilave edilerek Retsch marka PM 100 model bilyalı öğütücü yardımıyla karıştırılmıştır. Karıştırılan malzemeler hava ortamında $850^{\circ}C$ 'de 2 saat boyunca kalsine edilmiştir. Fırından çıkarılan malzeme 1M asetik asit çözeltisi ve saf su ile pH değeri 7 oluncaya kadar yıkandıktan sonra etüvde $105^{\circ}C$ 'de 12 saat süre boyunca kurutulmuştur.

Daha sonra başlangıç boya türünün (malahit yeşili, kristal violet ve metilen mavisi) ve minimum adsorban miktarının belirlenmesi amacıyla işlem görmemiş ana malzeme linyit ve $MgCO_3$ ile 1:3, 1:6 ve 1:9 oranında karıştırılan linyit örnekleri başlangıç boya derişimi 100 ppm olarak hazırlanan 100 ml'lik farklı boya çözeltilerine her birinden 0,25, 0,5 ve 1 g ilave edilerek 24 saat boyunca 400 rpm karıştırma hızında karıştırılmıştır. Belirlenen sürelerde örnekler alınarak $0,45\ \mu m$ gözenek çaplı PTFE (politetrafloroetilen) şırınga ucu

filtreden geçirilmiş ve tek kullanımlık küvetlere alınarak Agilant marka Cary 60 model UV-Vis spektrofotometre cihazı ile 586 nm, 615 nm ve 664 nm dalga boylarında sırasıyla kristal violet, malahit yeşili ve metilen mavisi için ölçümler yapılmıştır. Adsorpsiyon verimleri aşağıdaki formülle hesaplanmıştır .(Qu ve diğ, 2019)

$$\text{Verim (\%)} = [(C_0 - C_e)/C_0] \times 100 \quad (3.1)$$

C_e ; denge anındaki adsorplanan boyar madde derişimi (mg/L),

C_0 ; başlangı boyar madde derişimi (mg/L)

olarak tanımlanmıştır. Alınan ölçümler doğrultusunda başlangıç boya türüne göre minimum adsorban miktarı belirlenmiştir.

En kısa sürede en yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaşmak amacıyla boya derişimi sabit tutularak boya- adsorban madde arasındaki temas süresinin (1 dk, 3 dk, 5 dk, 7 dk, 10 dk, 15 dk, 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk, 120 dk, 150 dk, 180 dk) etkisi incelenmiştir.

Son olarak adsorban malzemesinin üç farklı sıcaklıktaki (25°C, 40 ve 50) boya adsorpsiyon kapasitesi incelenmiştir.

Elde edilen sonuçlar ile adsorpsiyon hızı ve mekanizması hakkında bilgi sağlamak amacıyla adsorpsiyon kinetik çalışmaları yapılmıştır. Kinetik çalışmalarında en fazla inceleme yapılan yalancı birinci dereceden kinetik ve yalancı ikinci dereceden kinetik modelleri kullanılmıştır. Adsorbanın yüzey özellikleri, adsorpsiyon davranışı ve adsorpsiyon sistemlerinin tasarımı hakkında bilgi sahibi olmak amacıyla da denge adsorpsiyon izotermi detaylı olarak incelenmiş ve deneysel denge veriler Langmuir ile Freundlich modellerine uyarlanarak yorumlanmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

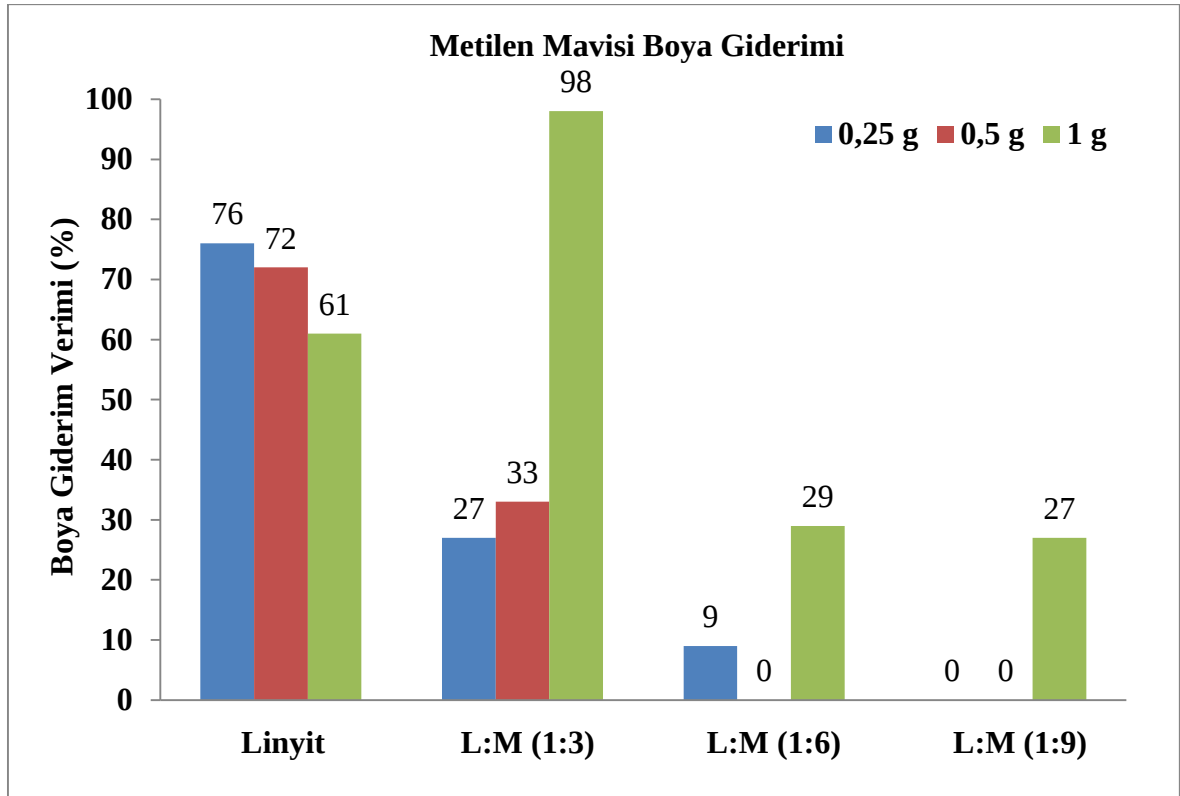
Tez çalışmasında adsorban olarak kullanılan Elbistan linyitinin havada kuru bazda gerçekleştirilen elementel analiz sonuçları Çizelge 4.1 de verilmiştir

Çizelge 4.1: Linyitin elementel analiz sonuçları

İçerik	%
C (Karbon)	%17,50
H (Hidrojen)	%2,38
N (Azot)	%0,21
S (Kükürt)	%2,54

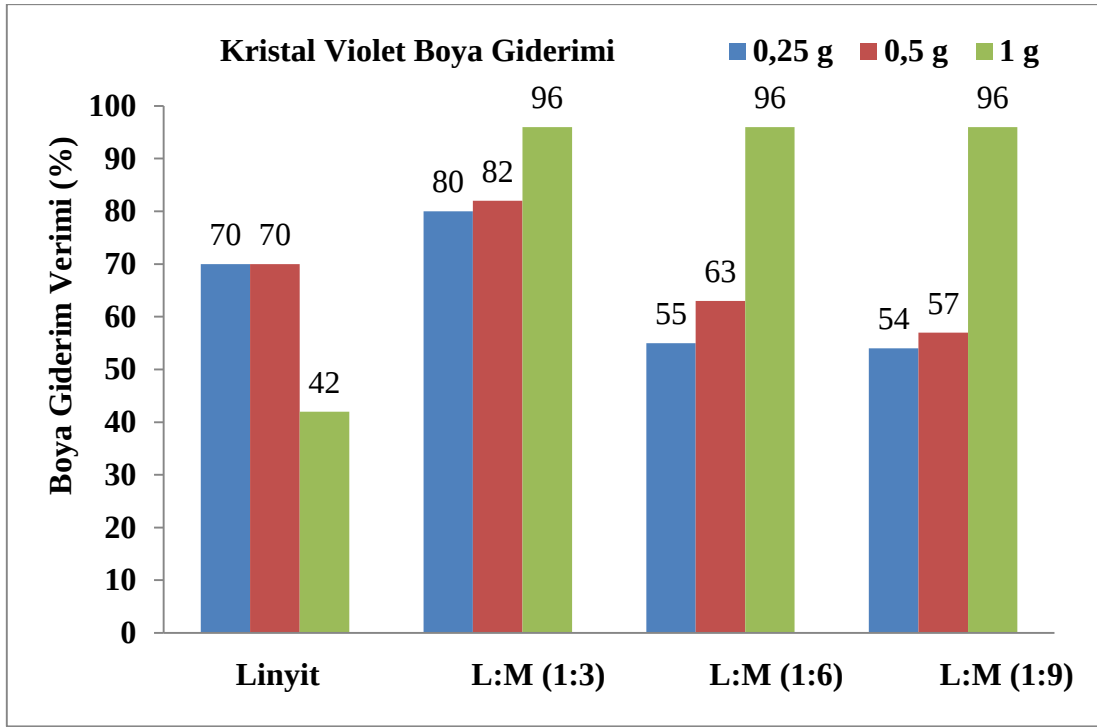
Linyit ve mekanokimyasal aktivasyona maruz bırakılmış linyitin 3 farklı boya (malahit yeşili, kristal violet ve metilen mavisi) ile adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. En az miktarda en yüksek boya giderimine sahip olan numune ile en yüksek giderimin sağlandığı boya türü ile çalışmalar devam etmiştir. Linyitin boya giderimi işlemi (adsorpsiyon) öncesi ve sonrası karakterizasyonu karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası yapısal karakterizasyonları belirlemek amacıyla sırasıyla XRD, SEM ve FT – IR analizleri yapılmış ve şekil 4.4, şekil 4.5, şekil 4.6 ve 4.7’de verilmiştir.

Metilen mavisi boyasının giderim grafiği Şekil 4.1’de verilmiştir. Şekil incelendiğinde Linyit/MgCO₃ (1:3) adsorban malzemesinden 1 g alınarak oda sıcaklığında yapılan 24 saatlik denge çalışması sonucunda %98’lik boya giderim ile en yüksek verimin elde edildiği görülmektedir. Linyit/MgCO₃ (1:6) 0,5 g adsorban malzemesi ile Linyit/MgCO₃ (1:9) 0,25 ve 0,5 g adsorban malzemesinin kullanıldığı deneylerde ise hiçbir adsorplamanın olmadığı görülmüştür.



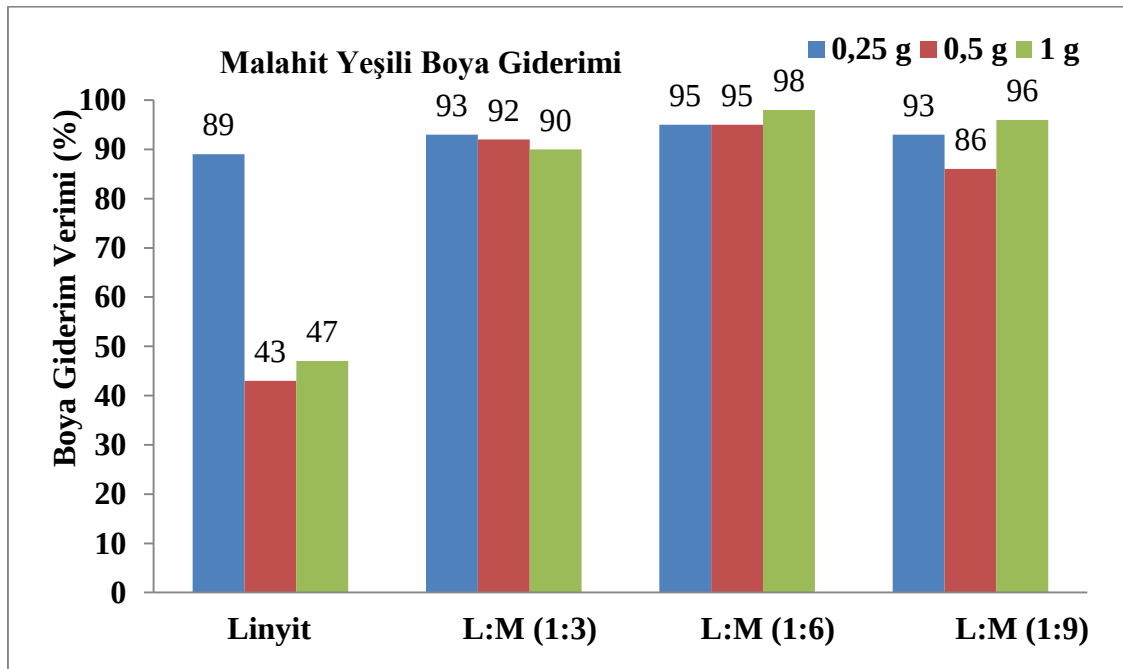
Şekil 4.1: Metilen mavisi boya giderim verimi (L: Linyit, M: $MgCO_3$)

Kristal violet boyası ile yapılan 24 saatlik denge çalışması ile ilgili veriler Şekil 4.2’de verilmiştir. 0,25 g adsorban miktarında en yüksek boya giderimi Linyit: $MgCO_3$ (1:3) oranında %80 verim ile elde edilmiştir. Aynı şekilde 0,5 g adsorban malzemesinin boya giderimindeki verimi incelendiğinde %82 ile aynı orandaki aktive edilmiş linyit vermiştir. En yüksek adsorban miktarı olan 1 g ile yapılan çalışmada ise ham linyit ile yalnızca %42 boya giderim verimi elde edilirken diğer tüm karışım oranlarında %96 boya giderim verimine ulaşıldığı görülmüştür.



Şekil 4.2: Kristal violet boya giderim verimi (L: Linyit, M: $MgCO_3$)

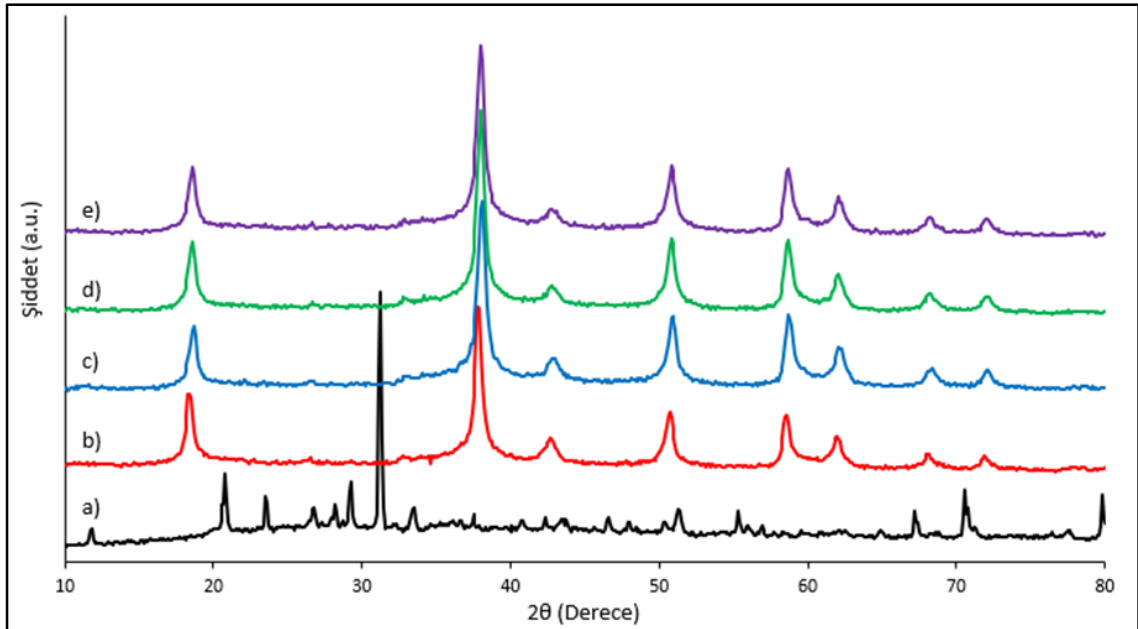
Malahit yeşili boya giderimi ile ilgili yapılan çalışmalar Şekil 4.3’de verilmiştir. Bu boya türünde ham linyitin boya giderimi 0,25 g’da %89 iken adsorban miktarı arttıkça bu verim düşmüştür. Şekil incelendiğinde diğer karışım oranlarında ise boya giderimlerinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 4.3: Malahit yeşili boya giderim verimi (L: Linyit, M: $MgCO_3$)

Metilen mavisinde en düşük adsorban malzemesinde (0,25 g) ham linyitin en yüksek boya gideriminin %76 olduğu görülmüştür. Kristal violet boyasında ise aynı miktardaki malzeme ile (0,25) Linyit/MgCO₃ (1:3) oranında %80 boya giderim verimi elde edilmiştir. Malahit yeşili boyasının gideriminde ise en yüksek boya giderimi %95 ile Linyit/MgCO₃ (1:6) oranında elde edilmiştir. En düşük adsorban malzemesi ile en yüksek boya giderimi amaçlandığından ve üç tür boyanın karşılaştırmasından çıkan sonuçlara bakılarak çalışmaya malahit yeşili boyası ile devam edilmesine karar verilmiştir.

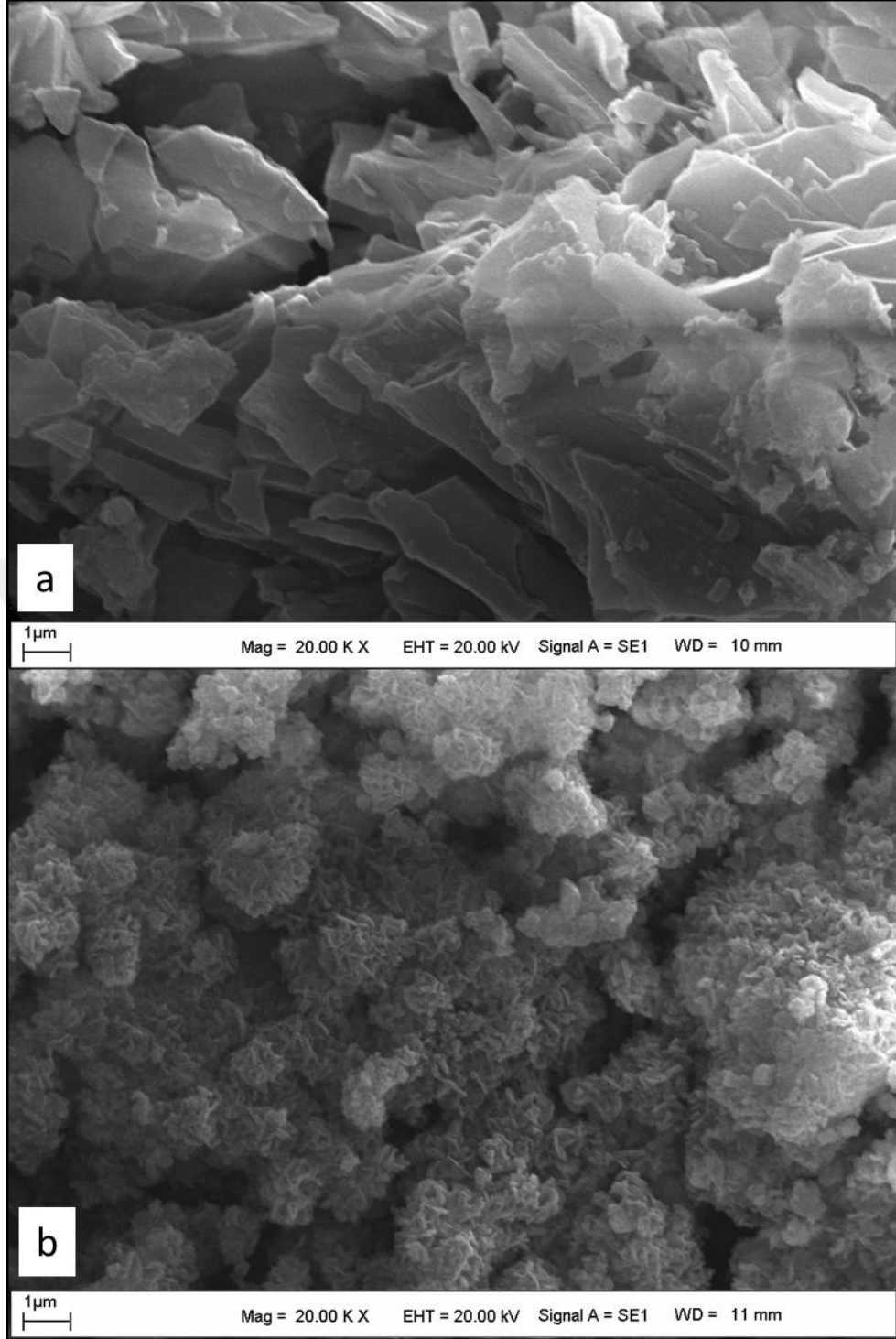
Linyitin XRD grafiğinde (Şekil 4.4) piklerin CaSO₄.2H₂O (PDF No: 00-021-0816) ait olduğu görülmüştür. Mekanik öğütme sırasında MgCO₃ ile aktivasyon yapılmıştır. Kalsinasyon ve asit ile yıkamadan sonra elde edilen linyitte yapısal değişiklik görülmüştür. Yapı Mg(OH)₂ (PDF No: 00-044-1482) ve MgO (PDF No: 01-074-1225) dönüşmüştür. Üç farklı sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon sonucunda da hiçbir yapısal değişiklik olmadığı görülmüştür. Korkmaz (2017) aynı bölgede yaptığı çalışmada, XRD analizinde Elbistan linyitininin yapısında kuvars (SiO₂), kalsit (CaCO₃), jips (CaSO₄.2H₂O), pirit (FeS₂) ve çimentolaşmış kil minerallerine ait pikler olduğunu tespit etmiştir. Bu tez çalışmasında kullanılan Elbistan linyitine ait XRD pikleri ile karşılaştırıldığında 10° , 20° ve 30° civarlarında CaSO₄.2H₂O ait pikler ile örtüştüğü görülmüştür.



Şekil 4.4: Linyit, Linyit/MgCO₃ adsorpsiyon öncesi ve 100 ppm malahit yeşili boya giderimi sonrası XRD desenleri (a: Linyit, b) Linyit:MgCO₃, c:30°C adsorpsiyon sonrası, d:40°C adsorpsiyon sonrası ve e:50°C adsorpsiyon sonrası)

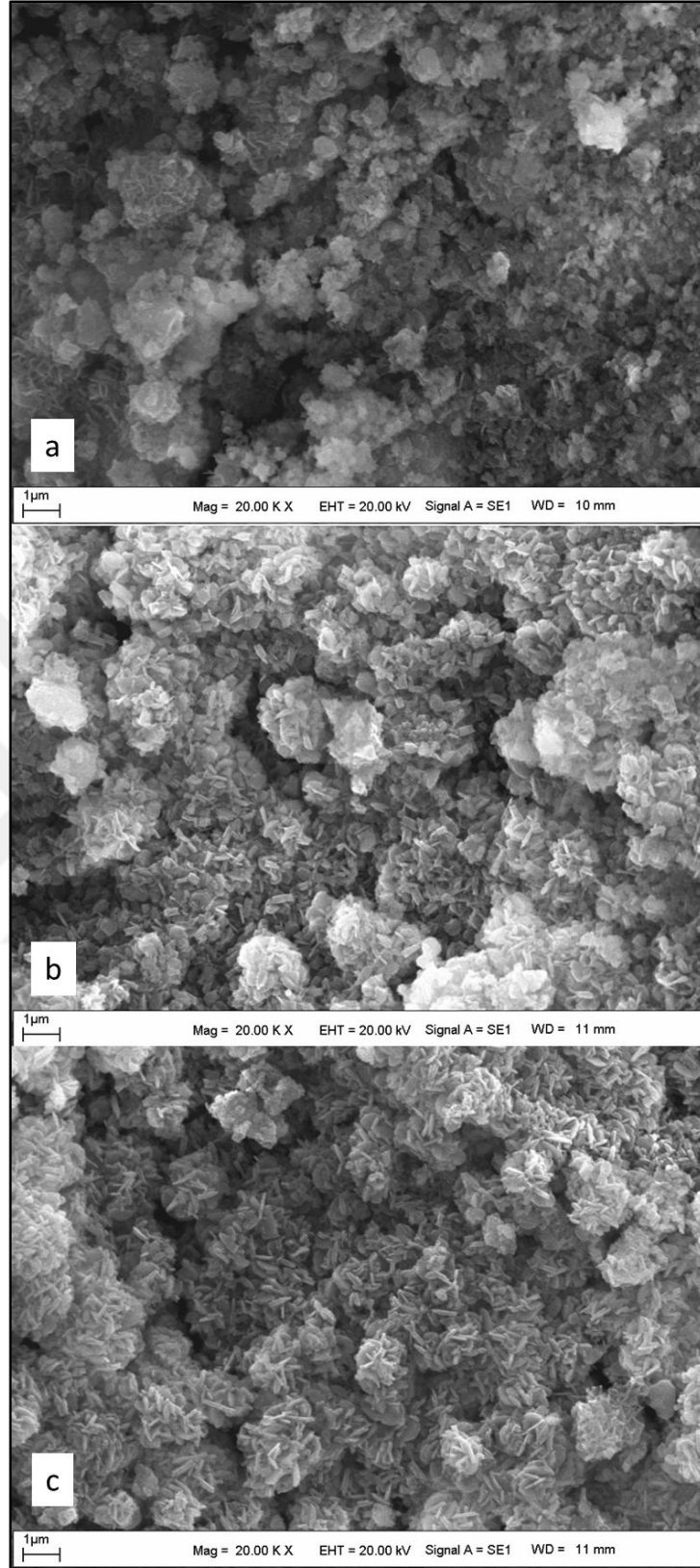
Şekil 4.5’de Linyit ve Linyit:MgCO₃ (1:6) ait SEM görüntüleri (20 KX, 20 kV) verilmiştir. Şekil 4.5.(a) linyite ait olup dağınık yapıda CaSO₄.2H₂O yapıları görülmektedir. Şekil 4.5.(b) ise Linyit:MgCO₃ (1:6) verilmiştir. Burada Mg(OH)₂ yapıların çubuklar halinde birleştiği yer yer aglomerasyonların olduğu görülmektedir. Ayrıca yapı içerisinde bazı noktalarda MgO yapılarına da rastlanmaktadır.





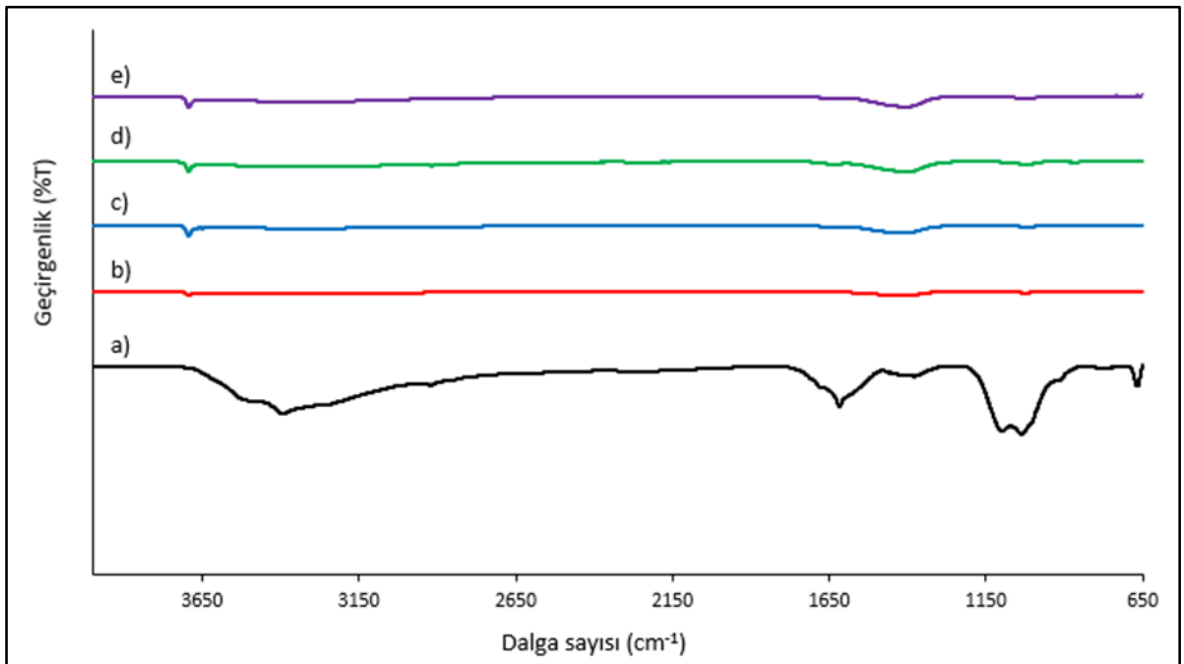
Şekil 4.5: Linyit, Linyit:MgCO₃ adsorpsiyon öncesi SEM görüntüleri (a: Linyit, b) Linyit:MgCO₃ (1:6))

Şekil 4.6'de ise adsorpsiyon sonrası elde edilen SEM görüntüleri verilmiştir. Genel yapının bozulmadığı ancak bazı bölgelerde çubuk olarak görülen şekillerin üzerinde bazı birikimler olduğu görülmüştür. Bunun boya adsorpsiyonundan kaynaklandığı ön görülmektedir.



Şekil 4.6: 100 ppm malahit yeşili boya giderimi sonrası Linyit:MgCO₃ (1:6) SEM görüntüleri (a:30°C, b:40°C a ve c:50°C adsorpsiyon sonrası)

Linyit'in adsorpsiyon öncesi, $MgCO_3$ ile mekanokimyasal aktivasyonundan sonra 100 ppm malahit yeşili adsorpsiyon öncesi ve sonrası FT-IR ile yapılan analizi Şekil 4.7'de verilmiştir. Linyit yapısındaki selülozik ve kuvars yapıları $MgCO_3$ ile mekanokimyasal aktivasyon ve $850^\circ C$ kalsinasyon ile giderilmiştir. Aktivasyon sonrasında yapıda MgO olduğu ve 3690 cm^{-1} civarında bu piklerin geldiği görülmüştür. Yapıda adsorpsiyon sonrası malahit yeşilinden kaynaklı 1385 cm^{-1} de $C=O$ piklerinin arttığı görülmüştür. Buda Linyit: $MgCO_3$ 'ün yapısında malahit yeşilinin olduğunu göstermektedir. 1150 cm^{-1} civarında gelen piklerin Si-O-Al/Fe/Mg vb. gerilmeleri, 650 cm^{-1} pikleri C-H aromatik bileşenlerine ait yapıların olabileceğini göstermektedir (Silverstein ve diğ., 1981).

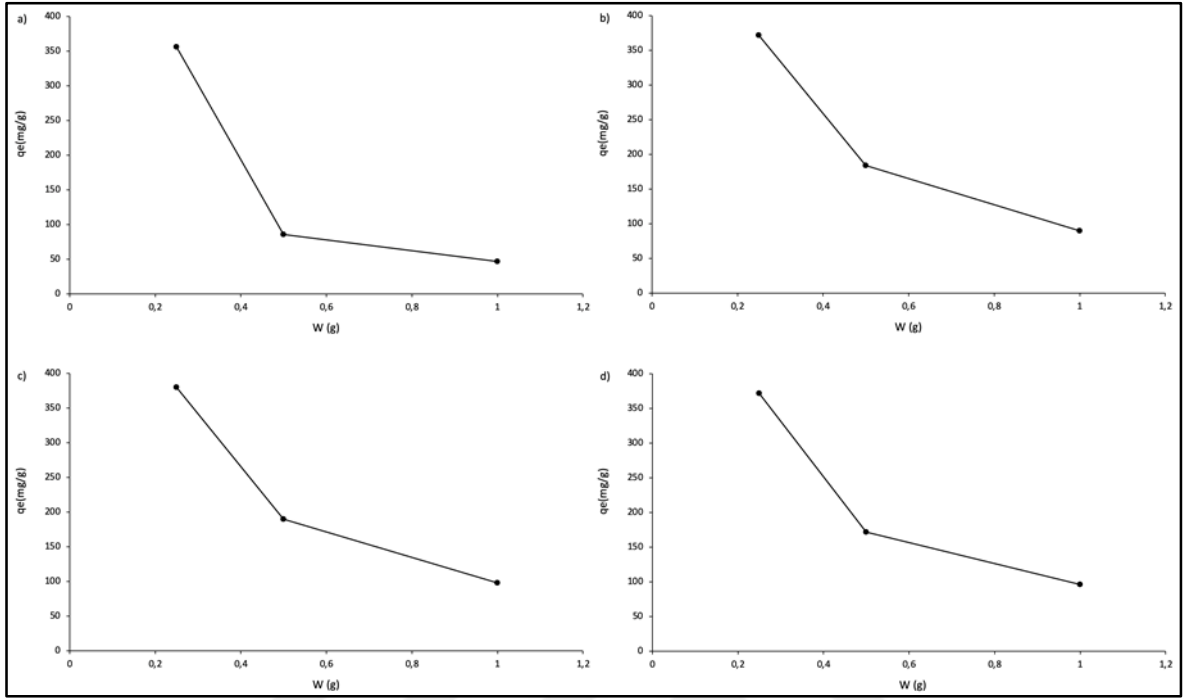


Şekil 4.7: Linyit, Linyit: $MgCO_3$ adsorpsiyon öncesi ve 100 ppm malahit yeşili boya giderimi sonrası FT-IR desenleri (a: Linyit, Linyit: $MgCO_3$ (1:6), c: $30^\circ C$ adsorpsiyon sonrası, d: $40^\circ C$ adsorpsiyon sonrası ve e: $50^\circ C$ adsorpsiyon sonrası)

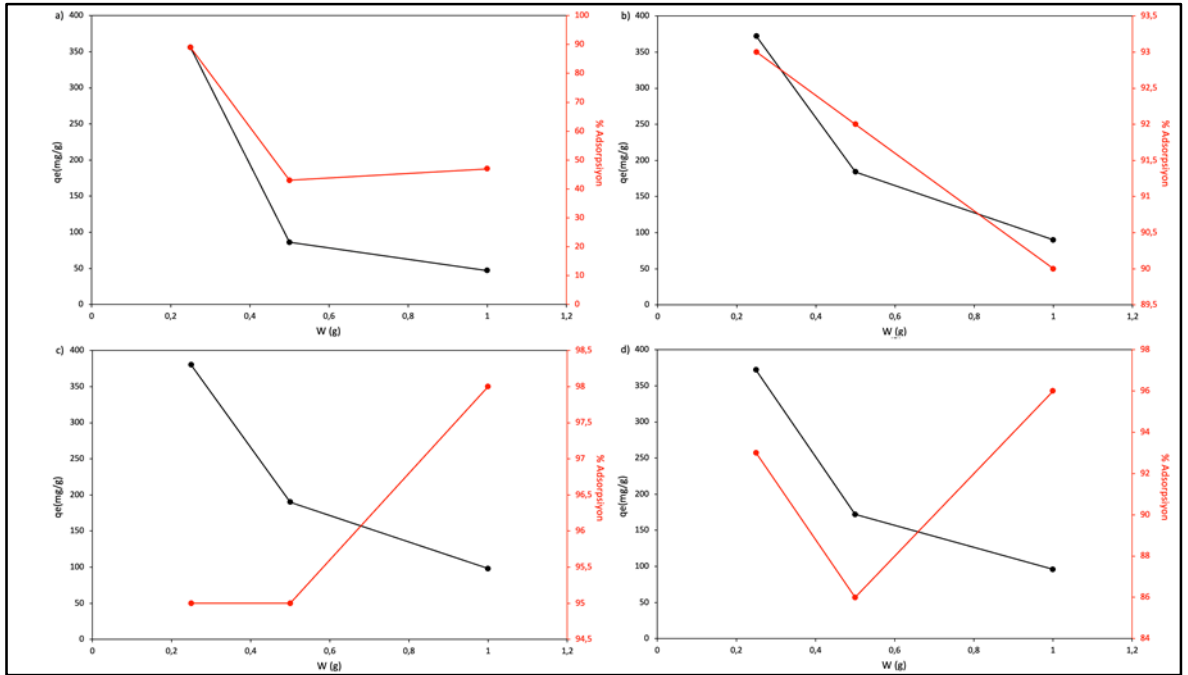
Linyit, farklı oranlarda (Linyit: $MgCO_3$) linyitin $MgCO_3$ aktivasyonu ile malahit yeşili boya giderimindeki konsantrasyon ve adsorbent miktarlarını belirleme çalışmaları Şekil 4.8, Şekil 4.9 ve Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Adsorban madde olarak linyit, Linyit: $MgCO_3$ (1:3), Linyit: $MgCO_3$ (1:6) ve Linyit: $MgCO_3$ (1:9) 180 dakika süresince adsorbent miktarı 0,1, 0,5 ve 1 g alınarak 100 ppm'lilik malahit yeşili boya konsantrasyonunda çalışılmıştır. Hem adsorban miktarı hem de

adsorpsiyon verimine bakıldığında en yüksek giderimin Linyit:MgCO₃ (1:6) oranında elde edildiği görülmüştür.



Şekil 4.8: Linyit ve Linyit:MgCO₃ (1:6) adsorbent miktarının belirlenmesi (a: Linyit, b:30°C adsorpsiyon, c:40°C adsorpsiyon ve d:50°C adsorpsiyon)

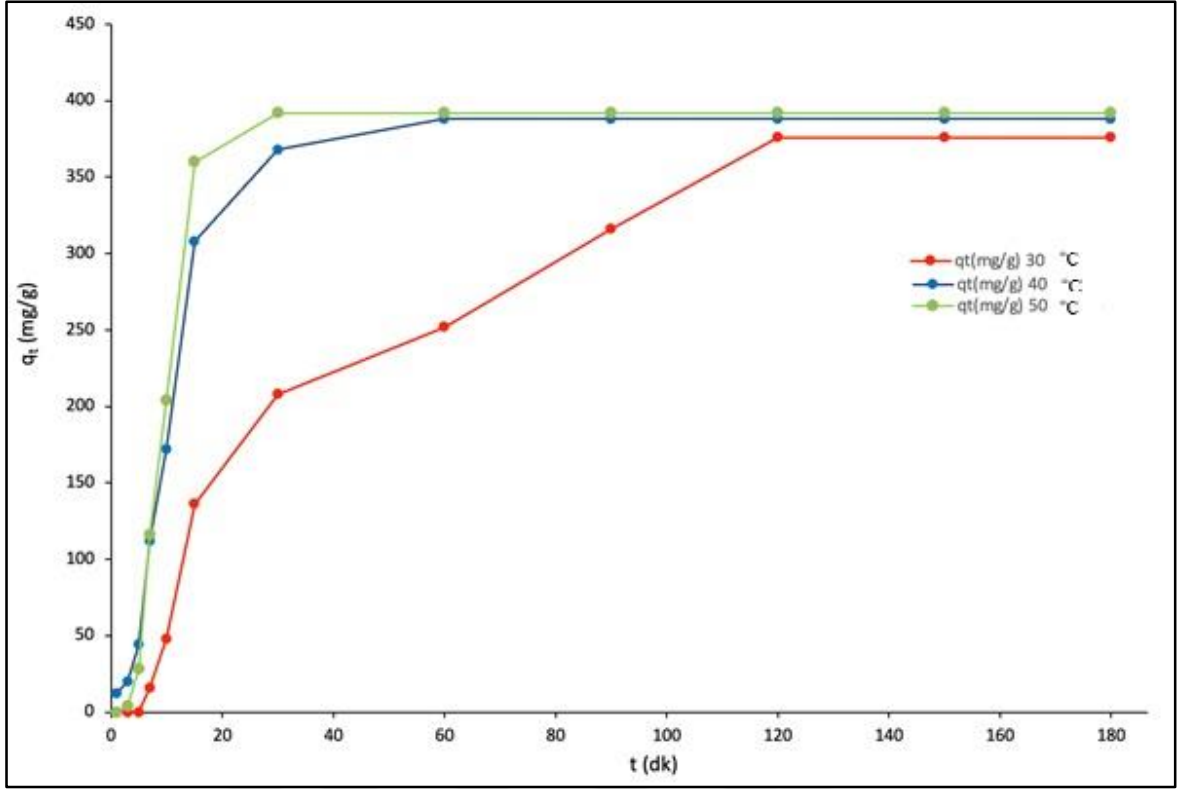


Şekil 4.9: Linyit ve Linyit:MgCO₃ (1:6) adsorbsiyon veriminin belirlenmesi (a: Linyit, b:30°C adsorpsiyon, c:40°C adsorpsiyon ve d:50°C adsorpsiyon)

Çizelge 4.2: Malahit yeşili linyit, MgCO₃/Linyit adsorpsiyon adsorban türü ve miktarı

No:	Adsorban Türü	Adsorban Miktarı (g)	Verim (%)
1	Linyit	0,25	89
2	Linyit	0,50	43
3	Linyit	1,0	47
4	Linyit: MgCO ₃ (1:3)	0,25	93
5	Linyit: MgCO ₃ (1:3)	0,50	92
6	Linyit: MgCO ₃ (1:3)	1,0	90
7	Linyit: MgCO ₃ (1:6)	0,25	95
8	Linyit: MgCO ₃ (1:6)	0,50	95
9	Linyit: MgCO ₃ (1:6)	1,0	98
10	Linyit: MgCO ₃ (1:9)	0,25	93
11	Linyit: MgCO ₃ (1:9)	0,50	86
12	Linyit: MgCO ₃ (1:9)	1,0	96

180 dakika adsorpsiyon süresince 100 ppm’lik malahit yeşili adsorpsiyonun sıcaklığa bağlı (30°C, 40°C ve 50°C) değişimi Şekil 4.10’da verilmiştir. 40°C ve 50°C sıcaklıklarda 60 dakika da adsorpsiyon tamamlanırken, 30°C ‘de ise 120 dakikada maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır.

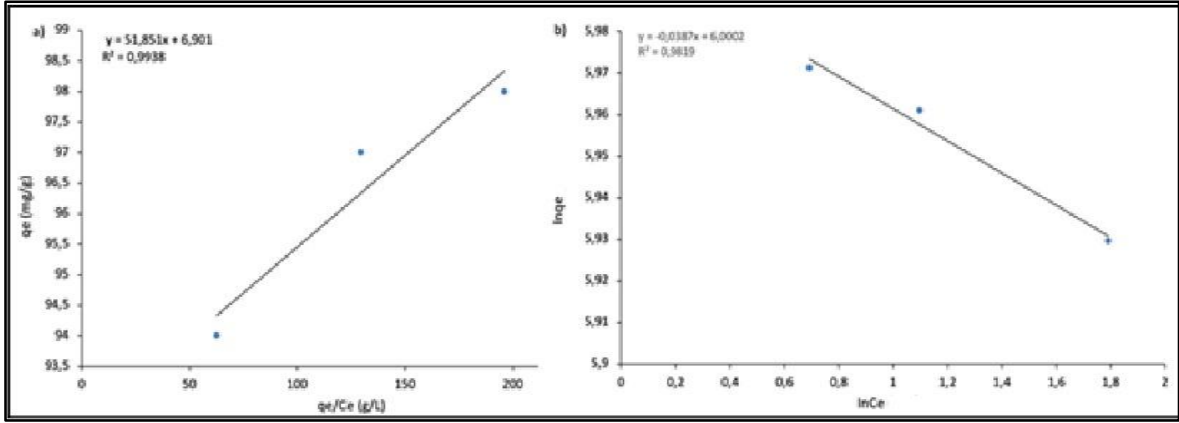


Şekil 4.10: Sıcaklık ve zamana bağlı 100 ppm malahit yeşili adsorpsiyonu

Linyit:MgCO₃ (1:6)'e ait olan 100 ppm malahit yeşili adsorpsiyonunun Langmuir izotermi ve Freundlich izotermi Şekil 4.11'de verilerek Çizelge 4.3'de hesaplamaları sunulmuştur.

Langmuir izotermine göre 100 ppm'lik malahit yeşili adsorpsiyonunun q_e 'nin q_e/C_e 'ye karşı grafiğe geçirilmesi sonucunda Langmuir sabiti $b=0,0193$ L/mg, adsorpsiyon kapasitesi ise $q_m=6,901$ mg/g olarak izoterm grafiğinden hesaplanmıştır. R_L boyutsuz ayırma faktörüne göre 0,3445 olması tek tabakalı adsorpsiyonun gerçekleştiğini ve korelasyon katsayısının 0,99 hesaplanması Langmuir izotermine uygun olduğunu göstermektedir. Langmuir izotermine göre ise R_L değeri ile fiziksel adsorpsiyona yatkın olduğu söylenilebilir.

Freundlich izotermine göre ise 100 ppm'lik malahit yeşili adsorpsiyonunun $\ln q_e$ 'nin $\ln C_e$ 'ye karşı grafiği sonucunda korelasyon katsayısının 0,98 olduğu ve bu değer Langmuir izotermine göre daha düşük olduğu görülmüştür. Freundlich denkleminde n değeri -25,839 ve Linyit:MgCO₃ (1:6) adsorbanının adsorpsiyon kapasitesi ise 403,509 mg/g olarak hesaplanmıştır.

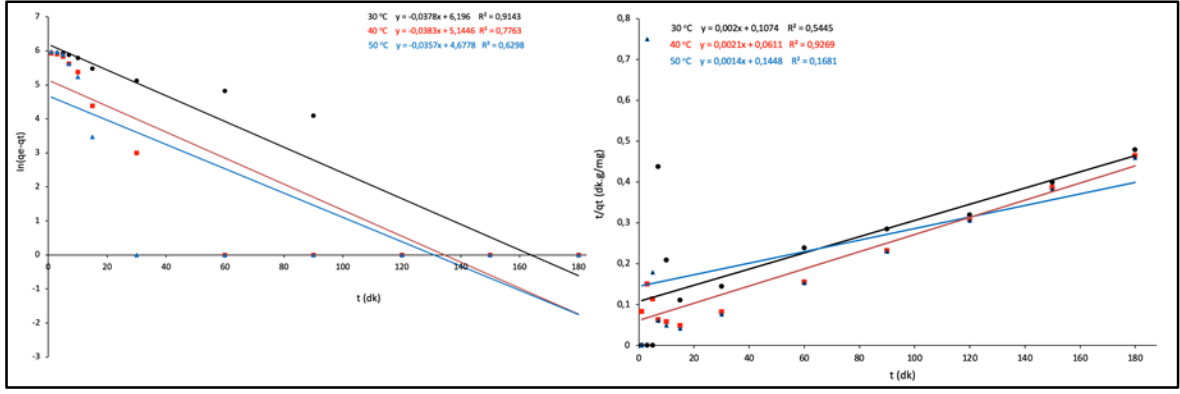


Şekil 4.11: Malahit yeşili adsorpsiyonu izotermi a) Langmuir b) Freundlich

Çizelge 4.3: Linyit:MgCO₃'ün malahit yeşili adsorpsiyonunun isotherm parametreleri

Langmuir		Freundlich	
Parametre	Sonuç	Parametre	Sonuç
q_m (mg/g)	6,901	n (g/L)	-25,839
K_L (L/mg)	0,0193	K_F (mg/g)	403,509
R_L	0,3415	R^2	0,98
R^2	0,99		

Linyit/MgCO₃'ün malahit yeşili adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik ve yalancı ikinci dereceden kinetik çalışmaları Şekil 4.12 de çizilerek Çizelge 5.3'de verilmiştir. Yalancı birinci dereceden kinetik modelinde korelasyon katsayısı 0,63-0,91 aralığında görülmektedir. Şekil incelendiğinde sıcaklıkla birim başına düşen malahit yeşili miktarının azaldığı görülmektedir. Yalancı ikinci dereceden kinetik modelinde 0,17-0,93 düşük korelasyon ile birim başına düşen malahit yeşil miktarının 476-714 aralığında olduğu görülmektedir. Linyit:MgCO₃ (1:6) malahit yeşili adsorpsiyonunda yalancı birinci dereceden adsorpsiyona daha uygun olduğu görülmektedir.



Şekil 4.12: Malahit yeşili adsorpsiyon kinetiği a) Yalancı Birinci Dereceden b) Yalancı İkinci Dereceden

Çizelge 4.4: Linyit/MgCO₃'ün malahit yeşili adsorpsiyonunun kinetik parametreleri

Kinetik Model	Konsantrasyon (mg/L)	Parametre	Sıcaklık (°C)		
			30	40	50
Yalancı Birinci Dereceden Kinetik	100	q_e (mg/g)	490,782	171,503	107,533
	100	k_1 (1/min)	0,0378	0,0383	0,0357
	100	R^2	0,91	0,78	0,63
	100				
Yalancı İkinci Dereceden Kinetik	100	q_e (mg/g)	500	476,19	714,28
	100	k_2 ($\times 10^{-5}$) (g/mg.min)	3,72	7,22	1,35
	100	h (mg/g.min)	9,31	16,37	6,91
	100	R^2	0,55	0,93	0,17
	100				

5. SONUÇLAR

Dünyadaki en büyük sorunlardan biri çevresel sorunlardır. Bu konu ile ilgili çalışmalarda en yaygın kullanılan yöntem adsorpsiyon yöntemidir. Bu yöntemde de aktif karbon gibi yüksek maliyetlerle üretilen adsorban malzemeler yerine farklı sektörlere ait ekonomik olmayan malzemelerin ya da atıkların boya giderimi gibi konularda kullanımının araştırılması devam etmektedir.

Bu tez çalışmasında da üç farklı boya gideriminde düşük kalitedeki Elbistan linyitin kullanılabilirliği araştırılmıştır. Ham linyitin boya giderim verimi metilen mavisinde %76 olurken kristal violet boyada %70 giderim verimi elde edilmiştir. Malahit yeşilinde ise %89 verim ile en yüksek boya giderimine ulaşılmıştır.

1:3 Linyit/MgCO₃ karışım oranında yapılan boya giderim verimleri incelendiğinde boya gideriminde en yüksek verimin metilen mavisi ile (%98) 1 g, kristal violet boyasında %96 verimi ile 1 g ve malahit yeşili boyasında ise %93 giderim verimi ile 0,25 g adsorban malzemesi kullanımında gerçekleştiği görülmüştür.

1:6 Linyit/MgCO₃ karışım oranında yapılan boya giderim verimleri incelendiğinde boya gideriminde en yüksek verim metilen mavisi ile (%29) 1 g, kristal violet boyasında %96 verim ile 1 g ve malahit yeşili boyasında ise %98 verim ile 1 g adsorban malzemesi kullanımında elde edilmiştir.

1:9 Linyit/MgCO₃ karışım oranında yapılan boya giderim verimleri incelendiğinde ise boya gideriminde en yüksek verimin metilen mavisi ile (%27) 1 g, kristal violet boyasında %96 ile 1 g ve malahit yeşili boyasında ise %96 verim ile 1 g adsorban malzemesi kullanımında olduğu görülmüştür.

Çalışmada en düşük adsorban malzemesi miktarından en yüksek boya giderim veriminin elde edilmesi amaçlanmış ve 0,25 g adsorban malzemesinin en yüksek oranda malahit yeşilini giderdiği tesbit edilmiştir. Bu nedenle çalışmalara malahit yeşilinin giderimi Linyit/MgCO₃ (1:6) oranında 0,25 g adsorban malzemesi kullanılarak devam edilmiştir.

30°C’de yapılan çalışmada adsorpsiyonun dengeye gelmesi 120 dakikayı bulurken 40 ve 50°C’lerde 60 dakikada dengeye gelmiştir. İlk 20 dakika içinde en yüksek boya gideriminin sıcaklığın artmasıyla arttığı görülmüştür.

Langmuir izotermine göre R_L boyutsuz ayırma faktörünün 0,3445 olması tek tabakalı adsorpsiyonun, buradan da fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiği söylenebilir.

Yalancı birinci dereceden kinetik modelinde sıcaklıkla birim başına düşen malahit yeşili miktarının azaldığı görülmektedir. En yüksek birim adsorban başına düşen boya miktarı 30°C’de 490,782 mg’dır. Sıcaklık artışıyla bu miktarın düştüğü görülmüştür. Yalancı ikinci dereceden kinetik modelinde birim başına düşen malahit yeşil miktarı yine 30°C’de 500 mg ile yüksek değere ulaşılmış ancak sıcaklığın artışı ile bu miktarın da düştüğü görülmüştür. Birim başına düşen boya miktarları ve R^2 değerleri incelendiğinde yapılan çalışmanın yalancı birinci dereceden kinetik modeline uygun olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak ham ve aktive edilmiş düşük kaliteli Elbistan Linyitinin endüstriyel bir sorun olan boyar madde gideriminde ucuz ve kolay elde edilebilir potansiyel bir adsorban olabileceği ön görülmüştür.

KAYNAKLAR

- Aksoğan Korkmaz, A.** (2017). Zenginleştirme yöntemlerinin değişik linyitlerin piroliz ürün verimleri üzerine etkisi (Doktora Tezi), İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya
- Aydogmus, R., Depci, T., Sarikaya, M., Kul, A. R., and Onal, Y.** (2016). Adsorption of crystal violet on activated carbon prepared from coal flotation concentrate. In IOP Conference Series: Earth and Environmental Science (Vol. 44, No. 5, p. 052022). IOP Publishing.
- Boldyreva E.,** (2013), Mechanochemistry of inorganic and organic systems: what is similar, what is different, Chem. Soc. Rev., 42 pp. 7719-7738
- Boldyreva, E.** (2013), Mechanochemistry of inorganic and organic systems: what is similar, what is different, Chem. Soc. Rev., 42 pp. 7719-7738
- Cesur, Esma Nur** (2019). Çevre dostu ve düşük maliyetli adsorbent kullanılarak atıksulardan boya giderimi (Master's thesis, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- Choy KKH, Mckay G, and Porter JF** (1999) Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon. Resources. Conservation and Recycling 27(1-2): 57-71
- Çavuşoğlu, B.** (2019). Linyit ve su yosunu (ALG) birlikte sıvılaştırılması (Yüksek Lisans Tezi), İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya
- Dash, P. Dash, T. Rout, T.K. Sahu, A.K. Biswal, S.K. and Mishra B.K.,** (2016), Preparation of graphene oxide by dry planetary ball milling process from natural graphite, RSC Adv., 6 pp. 12657-12668
- Depci, T., Önal, Y., Erdoğan, S., and Akmil, C. B.** (2011). Adsorption and kinetics of hazardous dye Rhodamine-b from aqueous solutions with activated carbon-based low-rank coal. Fresenius Environmental Bulletin, 20(2), 303-309.
- Depci, T., Sarikaya, M., Prsbrey, K. A., and Yucel, A.** (2016). Computational Chemistry Approach to Interpret the Crystal Violet Adsorption on Golbasi Lignite Activated Carbon. In IOP Conference Series: Earth and Environmental Science (Vol. 44, No. 5, p. 052026). IOP Publishing.
- Dong, D., Zhang, Y., Xiao, Y., Wang, T., Wang, J., and Gao, W.** (2021). Mechanochemistry coupled with MgCO₃ one-step activation to prepare coal-based hierarchical porous carbon for supercapacitors. Journal of Power Sources, 503, 230049

- Elmorsi, T.M., Mohamed, Z.H., Shopak, W., and Ismaiel, A.M.** (2014). Kinetic and Equilibrium Isotherms Studies of Adsorption of Pb(II) from Water onto Natural Adsorbent. *Journal of Environmental Protection*, 5, 1667-1681
- Erbilen, S. Ü., ve Şahin, G.** (2015). Enerji Coğrafyası Kapsamında Türkiye’de Linyit. *Doğu Coğrafya Dergisi*, 20(33), 135-160
- Eren, Z.** (2009) İleri Oksidasyon Prosesleri İle Tekstil Boyar Maddelerinin ve Tekstil Atıksularının Arıtılması. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Erzurum
- Foong, S.Y. Liew, R.K. Yang, Y., Cheng, Y.W. Yek, P.N.Y., Mahari W.A.W., Lee, X.Y. Han, C.S. Vo, D.N., Le, Q.V. Aghbashlo, M. Tabatabaei, M., Sonne, C. Peng, W. and Lam S.S.** (2020), Valorization of biomass waste to engineered activated biochar by T microwave pyrolysis: Progress, challenges, and future directions *Chemical Engineering Journal*, 389 Article 124401
- G. Matuschek and A.A. Kettrup,** (1999) Thermal analysis/mass spectrometry as a tool for studying environmental pollution by coal gasification, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51:1-2 223-237.
- Gündüz, F., and Bayrak, B.** (2017). Biosorption of malachite green from an aqueous solution using pomegranate peel: Equilibrium modelling, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids*, 243, 790-798
- Hassani, A., Vafaei, F., Karaca, S., and Khataee, A. R.** (2014). Adsorption of a cationic dye from aqueous solution using Turkish lignite: kinetic, isotherm, thermodynamic studies and neural network modeling. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 2615-2624
- He, Q., Wang, G., Chen, Z., Miao, Z., Wan, K., and Huang, S.** (2020). Adsorption of anionic azo dyes using lignite coke by one-step short-time pyrolysis. *Fuel*, 267, 117140
- İnternet Erişimi MTA** (2022) : <https://www.mta.gov.tr/v3.0/arastirmalar/komur-arama-arastirmalari> Erişim Tarihi: 22.03.2022).
- İnternet Erişimi TKİ** (2020): <https://www.tki.gov.tr/enerji-ve-komur> Erişim Tarihi: 22.03.2022
- İnternet Erişimi:**
<http://meslek.eba.gov.tr/moduller/Biyomedikal%20Cihazlarda%20Kalibrasyon.pdf>
Erişim Tarihi: 22.03.2022

- İnternet Erişimi:** <https://merlab.metu.edu.tr/tr/system/files/Belgeler/TanitimBrosurleri/XRDL.pdf>, Erişim Tarihi: 22.03.2022
- İnternet Erişimi:** Yüce, O., “Boya Nedir? Boyayı Teşkil Eden Bileşimler” (27.05.2019)
<https://docplayer.biz.tr/6541157-Boya-nedir-boyayi-teskil-eden-bilesimler.html>
(Erişim Tarihi: 01.06.2022)
- K. Hirano, M. Kouzu, T. Okada, M. Kobayashi, N. Ikenaga and T. Suzuki, (1999)**
Catalytic activity of iron compounds for coal liquefaction, *Fuel*, 78:15 1867-1873.Y.
- Kırma, R., Sarıkaya, M., Soner, T. O. P., Uçkun, Ş., and Timür, İ. (2020).** Gazlaştırma Tesisleri Odun Atığı Ve Sivas Kangal Linyit Kömürünün Boya Adsorpsiyonunda Kullanım Olanaklarının Araştırılması. *Bilimsel Madencilik Dergisi*, 59(4), 235-245.
- Kopaç, T., and Sulu, E. (2019).** Comparison of the adsorption behavior of Basic Red 46 textile dye on various activated carbons obtained from Zonguldak coal. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 34(3), 1227-1240.
- Kumar, M., Xiong, X., Wan, Z., Sun, Y., Tsang, D. C., Gupta, J., and Ok, Y. S. (2020).** Ball milling as a mechanochemical technology for fabrication of novel biochar nanomaterials. *Bioresource technology*, 312, 123613
- Li, R. Deng H., Zhang, X, Wang, J.J., Awasthi, M.K., Wang,Q. Xiao R., Zhou B., Du, J. and Zhang Z. (2019),** High-efficiency removal of Pb (II) and humate by a CeO₂-MoS₂ hybrid magnetic biochar *Bioresour. Technol.*, 273 pp. 335-340
- Lin, X. Liang, Y. Lu Z., Lou, H. Zhang X., Liu, S. Zheng, B. Liu, R. Fu, R. and Wu D., (2017),** Mechanochemistry: a green, activation-free and top-down strategy to high-surface-area carbon materials *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 5 pp. 8535-8540
- Lyu, H. Gao, B. He, F. Ding, C. Tang, J. and Crittenden, J.C. (2017),** Ball-milled carbon nanomaterials for energy and environmental applications *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 5 pp. 9568-9585
- M. Ersin (2006),** Türkiye'de linyit kömürlerinin enerji kaynağı olarak önemi, (Doktora Tezi), İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Mohan, D., Singh, K. P., Singh, G., and Kumar, K. (2002).** Removal of dyes from wastewater using flyash, a low-cost adsorbent. *Industrial & engineering chemistry research*, 41(15), 3688-3695.
- Mohan, S. V., Rao, N. C., and Karthikeyan, J. (2002).** Adsorptive removal of direct azo dye from aqueous phase onto coal based sorbents: a kinetic and mechanistic study. *Journal of hazardous materials*, 90(2), 189-204.

- Naghdi, M. Taheran, M. Brar, S.K. Rouissi T., Verma, M. Surampalli R.Y., Valero J.R.** (2017), A green method for production of nanobiochar by ball milling-optimization and characterization J. Clean. Prod., 164 pp. 1394-1405
- Ngah, W. W., and Hanafiah, M. M.** (2008). Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review. Bioresource technology, 99(10), 3935-3948.
- Ortiz-Medina, J. Wang, Z. Cruz-Silva R., Morelos-Gomez A., Wang, F. Yao X., M. Terrones, and M. Endo,** (2019), Defect engineering and surface functionalization of nanocarbons for metal-free catalysis, Adv Mater., 31 p. 1805717
- Özer, Asiye** (2020). Sarı Alıç Tohumlarından Manyetik Aktif Karbon Üretimi Ve Katyonik Boya Adsorpsiyonu Performansının İncelenmesi Yüksek Lisans Tezi
- Patel, M. Kumar, R. Kishor, K. Mlsna, T., Pittman C.U. and Mohan, Jr, D.** (2019), Pharmaceuticals of emerging concern in aquatic systems: Chemistry, occurrence, effects, and removal methods Chem. Rev., 119 pp. 3510-3673,
- Peterson, S.C. Jackson,M.A. Kim, S. and Palmquist,D.E.** (2012), Increasing biochar surface area: optimization of ball milling parameters, Powder Technol., 228 pp. 115-120
- Peterson,S.C. Appell M., Jackson,M.A. and Boateng, A.A.** (2013), Comparing corn stover and switchgrass biochar: characterization and sorption properties, Agric. Sci., 5 p. 1
- Putro, J.N., Kurniawan, A., İsmadji, S., and Ju, Y.,** (2017), “Nanocellulose based biosorbents for wastewater treatment: Study of isotherm, kinetic, thermodynamic and reusability”, Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 8, 134-149
- Qi, Y., Hoadley, A.F.A., C and haffee, A.L.,** (2011) Garnier, Characterisation of lignite as an industrial adsorbent, Fuel, 90 (4), pp. 1567-1574
- Qu, W., Yuan, T., Yin, G., Xu, S., Zang, Q. and Su, H.** (2019). Effect of Properties of Activated Carbon on Malachite Green Adsorption. 249, 45-53. Shandong, China: Shandong Provincial Key Lab of Chemical Engineering and Process, Yantai University.
- Raval NP, Shah PU, and Shah NK** (2016) Nanoparticles loaded biopolymer as effective adsorbent for adsorptive removal of malachite green from aqueous solution. Water Conserv Sci Eng 1:69–81

- Shameer, P. M., & Nishath, and P. M.** (2019). Exploration and enhancement on fuel stability of biodiesel: A step forward in the track of global commercialization. In *Advanced biofuels* (pp. 181-213). Woodhead Publishing
- Shi, E.C. Orr, L. Shao, E. and Eyring, M.** (1999) Pyrite removal from Illinois #6 coal by CrCl₂ reduction and effect of pyrite on the coprocessing of Illinois #6 coal with waste automotive oil, *Fuel Processing Technology*, 59:2-3 79-94.
- Silverstein, R.M., Bassler, G.C. and Morrill, T.C.** (1981) *Spectroscopic Identification of Organic Compounds*. Wiley, New York.
- Singh, J. K., and Verma, N.** (Eds.). (2018). *Aqueous Phase Adsorption: Theory, Simulations and Experiments*. CRC Press.
- Tan, X.F., Liu, Y.G. Gu, Y.L. Xu, Y. Zeng, G.M. Hu X.J., Liu,S.B. Wang X., Liu S.M, and Li J.** (2016), Biochar-based nano-composites for the decontamination of wastewater: A review *Bioresour. Technol.*, 212 pp. 318-333
- Urakaev, F. K.,** (2010). Mechanism and kinetics of mechanochemical processes, *High-Energy Ball Milling Mechanochemical Processing of Nanopowders*, pp. 9–44
- Užarević, K., Halasz, I., and Frišćić, T.,** (2015). Real-time and in situ monitoring of mechanochemical reactions: A new playground for all chemists. *J. Phys. Chem. Lett.*, 6, 4129-4140
- V. Begon, S. B. Warrington, A. Megaritis, E. L. Charsley and R. Kandiyoti,** (1999) Composition of carbonaceous deposits and catalyst deactivation in the early stages of the hydrocracking of a coal extract, *Fuel*, 78:6 681-688.
- Wagner, N. J.** (2021). *Geology of Coal*, *Encyclopedia of Geology* (Second Edition), I Editors-in-Chief David Alderton and Scott A. Elias ISBN 978-0-08-102909-1, Pages 745-761
- Wang, B. Gao,B. Wan Y.** (2018), Entrapment of ball-milled biochar in Ca-alginate beads for the removal of aqueous Cd (II) *J Ind Eng Chem.*, 61 pp. 161-168
- Yang, X. Wan, Y. Zheng,Y. He, F. Yu Z., Huang J., Wang,H. Ok,Y.S. Jiang,Y. and Gao B.,** (2019), Surface functional groups of carbon-based adsorbents and their roles in the removal of heavy metals from aqueous solutions: a critical review,*Chem. Eng. J.*, 366 pp. 608-621
- Yuan,Y. Zhang, N. and Hu,X.** Effects of wet and dry ball milling on the physicochemical properties of sawdust derived-biochar, *Instrum Sci. Technol.* (2019), pp. 1-14

- Yuliani, G., Garnier, G., and Chaffee, A. L.** (2017). Utilization of raw and dried Victorian brown coal in the adsorption of model dyes from solution. *Journal of Water Process Engineering*, 15, 43-48.
- Yuliani, G., Qi, Y., Hoadley, A. F., Chaffee, A. L., and Garnier, G.** (2012). Lignite clean up of magnesium bisulphite pulp mill effluent as a proxy for aqueous discharge from a ligno-cellulosic biorefinery. *Biomass and Bioenergy*, 36, 411-418.
- Zhan, X, and Givens,. E.N.** (1999) Liquefaction catalysis of Wyodak coal impregnated with water soluble iron and molybdenum precursors, *Catalysis Today*, 50:1 141-148.
- Zheng Y., Wan Y., Chen, J. Chen, H. and Gao B.,** (2020), MgO modified biochar produced through ball milling: A dual-functional adsorbent for removal of different contaminants, *Chemosphere*, 243 Article 125344
- Zhu, D., Pan, J., Lu, L., and Holmes, R. J.,** (2015), Iron ore pelletization, *Iron Ore, Mineralogy, Processing and Environmental Sustainability*, pp. 435-473

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Cem Özbey

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2016, İnönü Üniversitesi,Mühendislik Fakültesi,Maden Mühendisliği Bölümü
- **Yüksek Lisans** : , İnönü Üniversitesi, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı,

MESLEKİ DENEYİM:

- 03.2017-06.2017 Batı Maden Daimi Nezaretçi
- 06.2017-02.2018 Hanlı Madencilik Daimi Nezarççi
- 02.2018-05.2018 A.Turan Yol Yapı İnş Saha Sorumlusu
- 05.2018-02.2020 Kolin İnşaat Turz. Vardiya Mühendisi
- 10.2020-03.2021 Güngör Tarım İnşaat Daimi Nezaretçi Şantiye Şefi
- 03.2021-11.2021 Anadolu Patlayıcı Maddeler Pazarlama ve TAP
- 28.02.2022-Devam Etmekte Denson Madencilik ETİ KROM Yer Altı İşletmeleri Teknik Eleman