

## Eğirdir Yöresinde Bulunan Linyit Kömürlerine Fizikokimyasal İşlemler Uygulanarak Elde Edilen Adsorbent ile Boyar Madde Gideriminin Araştırılması

Saadet ACAR<sup>1</sup>, Mehmet KILIÇ\*<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup>Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 32000, Isparta, Türkiye

<sup>1</sup>(ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6685-4736>)

<sup>2</sup>(ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2613-2832>)

(Alınış / Received: 19.11.2018, Kabul / Accepted: 13.02.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 26.04.2019)

### Anahtar Kelimeler

Adsorpsiyon,  
Adsorbent,  
Kinetik,  
İzoterm,  
Termodinamik

**Özet:** Bu çalışmada metilen mavisi boyar maddesinin sulu çözeltilerden kolay bulunabilir, az maliyetli ve etkili malzemeler kullanılarak uzaklaştırılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla adsorbent olarak, Eğirdir yöresinde bulunan linyit kömürleri kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar ham kömür, ZnCl<sub>2</sub> ile muamele edilen kömür ve ZnCl<sub>2</sub>+sonik dalga ile muamele sonucu hazırlanan kömürlerle gerçekleştirilmiştir. Çalışmada adsorpsiyona; karıştırma hızının, pH değerlerinin, temas süresinin, adsorban dozlarının ve dozların sıcaklık ile değişiminin etkileri araştırılmıştır. Denge verileri Langmuir ve Freundlich izotermine uyarlanmıştır. Buna göre izoterm verilerinin Langmuir modeline daha fazla uygun olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin ise Pseudo II. derece reaksiyon kinetik modeline uygunluk gösterdiği saptanmıştır. Standart entalpi, entropi ve Gibbs serbest enerjisi değişimi gibi çeşitli termodinamik parametreler değerlendirilerek, adsorpsiyonunun uygulanabilir, kendiliğinden olan ve endotermik olduğu tespit edilmiştir. Adsorbent hazırlama işlemlerinde ZnCl<sub>2</sub> ve sonik dalganın etkili olduğu gözlemlenmiştir. Hazırlanan adsorbentler SEM görüntüleri, FTIR spektroskopisi ve BET yüzey alanı analizleri ile karakterize edilmiştir. Araştırmanın sonuçları hazırlanan adsorbent ile metilen mavisi boyar maddesinin giderimi için uygun bir adsorban olduğunu göstermiştir. Elde edilen sonuçlar daha önce yapılan benzer çalışmaların sonuçları ile karşılaştırılarak, adsorpsiyon araştırmalarına yönelik katkılarda bulunulmuştur.

## Investigation of Dye Removal With Adsorbent Obtained by Applying Physicochemical Processes to Lignite Coals in Eğirdir Region

### Keywords

Adsorption,  
Adsorbent,  
Kinetics,  
Isotherm,  
Thermodynamics

**Abstract:** In this study, the ability of methylene blue dyestuff to be removed from aqueous solutions by easy-to-find, low-cost and effective materials was investigated. For this purpose, lignite coals in Eğirdir region were used as adsorbent. Experimental work was carried out with raw charcoal, treated charcoal with ZnCl<sub>2</sub> and charcoal prepared with ZnCl<sub>2</sub>+sonic wave treatment. Adsorption in work; the effects of mixing speed, pH values, contact time, adsorbent doses and doses with temperature were investigated. The equilibrium data are adapted to Langmuir and Freundlich isotherms. Accordingly, it has been determined that isotherm data are more suitable for the Langmuir model. Adsorption kinetics were found to be consistent with the pseudo-II reaction kinetics model. By evaluating various thermodynamic parameters such as standard enthalpy, entropy and Gibbs free energy change, it has been found that adsorption is feasible, spontaneous and endothermic. It has been observed that ZnCl<sub>2</sub> and sonic wave are effective in adsorbent preparation processes. The prepared adsorbents were characterized by SEM images, FTIR spectroscopy and BET surface area analysis. The results of the study showed that the adsorbent prepared are suitable adsorbents for the removal of methylene blue dye material. The results obtained were compared with the results of previous studies and contributions were made for adsorption studies.

## 1. Giriş

Hızla gelişen sanayileşme ve yaşam biçimleri ile birlikte oluşan atıklar, zamanla büyük artışlar göstermiştir. Bu atıklardan kaynaklı çevre sorunları da küresel bir boyut kazanmıştır. Endüstriyel işlem sonucunda, çevre sağlığına önemli oranda zarar veren kirlilikler oluşmaktadır. Bu kirliliklerin en önemli kısmını boyar maddeler ve ağır metaller oluşturmaktadır. Bu tür kirlilikleri içeren atık sular tekrar doğal su ortamlarına verildiklerinde doğa üzerinde oluşturduğu etkiler önemli düzeyde olabilmektedir. Bu kapsamda atık suların oluşumu önlenemeyeceği için arıtma ve tekniğe uygun uzaklaştırma yöntemleriyle doğal kaynaklar üzerinde oluşan etkiler azaltılabilir.

Boyar maddelerin karşımıza çıktığı başta tekstil, boya, kağıt, kimya, baskı ve otomotiv endüstrileri dahil olmak üzere tüm endüstri ürünlerinde günümüzde yaygın olarak kullanıldığı bilinmektedir [1]. Bu nedenle boyar maddeler özellikle tekstil endüstrisinde detaylı bir şekilde mutlaka dikkate alınıp, incelenmesi gereken kirleticilerdir. Tekstil endüstrisi, ürünlerini renklendirmek için boyaları ve pigmentleri kullanır. Yılda 700.000 tondan fazla boya üretimi yapılmakta ve 100.000'den fazla ticari boya kullanılmaktadır. Bu sebeple gerek üretim gerekse kullanım sırasında geriye kalan boya miktarı göz önünde bulundurulduğunda renkli atık suların çevresel açıdan çok önemli olduğu gerçeğini ortaya koymaktadır [1]. Tekstil endüstrisinde direkt, reaktif, asit ve bazik boyalar gibi birçok boya tipi kullanılmaktadır. Bu boyaların çoğu, ekolojik sisteme toksik olduğu düşünülen ve karsinojenik özelliklere sahip oldukları için su hayatını olumsuz yönde etkilemektedirler [2, 3]. Boyalar kimyasal yapıları nedeniyle ışığa ve suya maruz kaldığında solmaya karşı direnme potansiyeline sahiptir. Tekstil endüstrisindeki çok çeşitli boyalar ve proses yardımcıları göz önüne alındığında, bu işlemler geleneksel atık su arıtma tesisinde yeterince işlenmeyen büyük kimyasal karmaşıklık ve çeşitlilikte atık su üretir [4]. Bu şekilde atık suya karışan boyar maddeler arıtılmadan alıcı ortamlara verildiklerinde; renk oluşturmada, estetik görünümü bozmakta ve suyun ışık geçirgenliğini azaltarak fotosentezi olumsuz yönde etkilemektedir. Bu nedenle son yıllarda tekstil boyar madde üreten endüstrilerden kaynaklanan renkli atık suların rengin uzaklaştırılması önemli bir ilgi alanı olmuştur [5]. Geleneksel olarak boyar madde giderimi için, hem biyolojik hem de kimyasal yöntemler kullanılmıştır. Ancak bu tekniklerin çoğu, boyaların biyolojik olarak parçalanmaması nedeniyle çok başarılı olmamışlardır [6]. Tüm bu metotlar; eksik bertaraf, yüksek reaktif ve zehirli çamurun enerji üretimi veya diğer atık ürünler, yüksek sermaye-işletme maliyetleri, hizmet yoğunluğu gerektirmesi gibi dezavantajlara sahiptir. Bu açıdan, adsorpsiyon konvansiyonel su arıtma tesislerine verimli ve uygun maliyetli bir alternatif

olarak ortaya çıkmıştır [7, 8]. Adsorpsiyon ayrıca zararlı maddelerin oluşumuna yol açmaz. Karbon bazlı materyaller kullanılarak adsorpsiyon, sudan renk ve organik maddenin giderilmesi için çok yaygın bir yöntemdir. Aktif karbon tercih edilen bir adsorban olmasına rağmen uygulaması, yüksek maliyeti nedeniyle sıklıkla kısıtlanır. Daha ucuz, geleneksel olmayan karbon bazlı malzemeler alternatif olarak incelenmiştir. Endüstrilerden ve tarımdan biyosorbant olarak kullanılan doğal materyaller ve atık malzemeler, ucuz adsorbanlar olarak kullanılmıştır [9]. Pek çok çalışma, organik maddelerin adsorpsiyonu nedeniyle aktif karbon üretmek için atık materyalleri işlemiştir [10, 11]. Biyokütle ve diğer atıklardan; zeytin çekirdekleri [12], bambu tozu, hindistan cevizi kabuğu, yer fıstığı kabuğu, pirinç kabuğu ve saman [13, 14], zeolit [15], mısır koçanı [16], zeytin tohumu atığı [17], şeftali çekirdekleri [18], ve badem kabuğu, ceviz kabuğu, fındık kabuğu ve kayısı çekirdekleri [19] gibi çok çeşitli karbonlar hazırlanmıştır. Ayrıca alternatif olarak, aktive edilmemiş kömürler ve benzer karbon bazlı materyaller, örneğin toz kömürler [20], bataklık bitkisi kökü [21], ve bataklık kömürü (turba) [22], adsorban olarak incelenmiştir. Düşük maliyetli karbon bazlı malzemenin, adsorban olarak kullanılmasının önemli bir faydası, hala bir yakıt olarak kullanılabilmesi ve böylece bertaraf sorunlarının üstesinden gelinebilmesidir [23]. Linyit kömürleri ve kahverengi kömürler adsorptif özellikleriyle iyi bilinmektedir. Sadece ağır metallerin değil, aynı zamanda organik kirleticilerin ve atık sudan gelen renklerin veya boyaların giderilmesi için de adsorban olarak linyit kullanımı çalışmaları olmuştur [21, 24, 25]. Türkiye'nin hemen hemen tüm bölgelerinde linyit rezervlerinin bulunması ve zengin linyit yataklarına sahip oluşu, linyit kömürlerinden elde edilebilecek adsorplayıcıların kolay temin edilebilir ve maliyetli olması açısından önemlidir. Birkaç çalışma linyiti adsorban olarak kullanmıştır [26, 27, 28].

Bu çalışmada seçilen boyar madde, endüstride yaygın olarak kullanılan ve uygun adsorplanma kapasitesine sahip metilen mavisi (MM) boyar maddesidir. Metilen mavisi katyonik boyar maddesi çoğunlukla pamuk, ipek ve ahşap boyaması için kullanılır. MM insan sağlığını; gözlerin yaralanmasına, solunum zorluğuna, aşırı terlemeye, zihinsel karışıklığa neden olabileceğinden rahatsız edebilir. Bu nedenle, bu tür boyaların suların uzaklaştırılması için ekonomik ve etkili yöntemler bulmak artan bir ilgi odağı olmuştur [29, 30]. Bu nedenle, bu çalışmada metilen mavisi adsorbat olarak seçilmiştir. Bununla birlikte, Eğirdir yöresine ait linyit kömürlerinin adsorpsiyon özelliklerini araştırmak için metilen mavisini bir model bileşik olarak kullanan pek rapor bulunmamaktadır.

Yapılan kaynak araştırmaları çerçevesinde gerçekleştirilen bu çalışmanın ana amacı, linyit

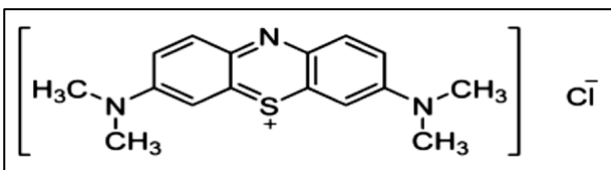
kömürlerine fizikokimyasal işlemler uygulanarak gözenekli katı elde etmek ve elde edilen adsorbent ile sentetik olarak hazırlanan renkli boya çözeltisinden boyar maddeyi adsorplama kapasitesini ortaya koymaktır. Çalışma kapsamında ilk olarak, ham olan linyit kömürlerine hiçbir muamele yapılmadan adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Daha sonra adsorplayıcı madde (liniyit)  $ZnCl_2$  (çinko klorür) ile kimyasal olarak muamele edilerek, gözenek yapısının artırılması ile adsorpsiyon kapasitesinin yükseltilmesi amaçlanmıştır. Sonrasında ultrasonik dalga ve linyit kömürleri birlikte kullanılarak, boyar madde giderimindeki etkileri belirlenmeye çalışılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında karıştırma hızı, pH, karıştırma süresi, adsorban dozu miktarı ve sıcaklık gibi çeşitli faktörlerin etkileri araştırılarak yorumlanmıştır. Ayrıca adsorpsiyon denge verileri Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine uygulanarak, adsorpsiyon termodinamiği ve adsorpsiyon kinetiği de incelenmiştir. Hazırlanan adsorbentlerin Fourier Transform Infrared Spektroskopisinde (FTIR) spektrumları alınarak, yapısal analizleri ve yüzey karakterizasyonu (BET) analizleri yaptırılmıştır. Aynı örneklerin Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) resimleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Boya çözeltisinin hazırlanması

Metilen mavisi ( $C_{16}H_{18}ClN_3S.H_2O$ ), bazık mavi bir boyar maddedir. CI sınıflandırma numarası 52015'dir. Metilen mavinin aromatik kısmı azot ve sülfür atomları içerir. Pelekani ve Snoeyink tarafından yapılan değerlendirmelere göre metilen mavisi moleküler özellikleri: molar kütle 319.85 g/mol, molar hacim 241.9  $cm^3/mol$ , genişlik 14.3 Å, derinlik 6.1 Å, kalınlık 4 Å ve moleküler çap 0.8 nm'dir. Metilen mavisi suda (4g/l), etanolde ve kloroformda kolay çözünen ve suyu kuvvetle tutma özelliği olan bir boyar maddedir [23, 31, 32]. Metilen mavisinin yapısı Şekil 1'de gösterilmiştir.

Katyonik bir boya olan metilen mavisi, toz kristallerden oluşur ve kokusuzdur. Deneysel çalışmalarda, stok boya çözeltisi 0,1 gr boya 1 L saf su içerisinde çözülerek hazırlanmıştır. Sonrasında içerisinde var olabilecek safsızlıkların uzaklaştırılması için filtre edilmiştir. Renk analizlerinin yapılabilmesi için kullanılan boyar maddenin etkin dalga boyu belirlenmiştir. Dalga boyu tarama işlemi sonunda 664 nm dalga boyu MM için tespit edilmiştir.



Şekil 1. Metilen mavisinin yapısı [23].

## 2.2. Numunelerin hazırlanması ve karakterizasyonu

### 2.2.1. Ham kömürün sorbent olarak hazırlanması

Desikatörde bekletilen kömür örneklerinden belli bir miktar alınarak, pH değeri HCl ile 1'e getirilen çözelti içerisinde 24 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir. Bu şekilde, düşük pH değerinde içinde bulunan safsızlıklar uzaklaştırılmıştır. Bundan sonraki aşamada kömürden asiti uzaklaştırmak için saf su ile yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Yıkama işlemine, yıkama suyunun pH değeri 5,5 civarına gelene kadar devam edilmiştir. Yıkama işleminden sonra linyit kömürler oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Kurutma işlemi tamamlandıktan sonra kömürler, belli boyuta kadar havanda tanecik çapı küçültülmüştür. Hammaddenin tanecik boyutunun, üretilen adsorbentin yüzey alanı ve gözenek hacmi gibi önemli özellikleri üzerine etkisi vardır. Ayrıca yapılan çalışmalarda homojenliğin sağlanması için mümkün olduğunca tane çaplarının sabit tutulması gereklidir. Bunun için öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Öğütme işleminde 355 mikron gözenek çapına sahip elek kullanılmıştır. Eleğin altına geçen malzeme adsorbent olarak kullanılmasının yanı sıra, sonraki aşamalarda elde edilen adsorbent hazırlamada da kullanılmıştır.

### 2.2.2. Çinko klorür ( $ZnCl_2$ ) ile muamele edilmiş sorbentin hazırlanması

Literatürde linyit kömürünün kimyasal olarak aktive edilmesinde çinko klorür oldukça sık kullanılmıştır. Çalışma kapsamında linyit kömürü çinko klorür ile muamele edilmiştir. Bunun için bir önceki aşamada hazırlanan kömürler %1'lik çinko klorür çözeltisi içine bırakılmıştır. Oda sıcaklığında 24 saat ara ara karıştırılarak bekletilmiştir. Bu süspansiyonun çinko klorür/liniyit kömür oranı 1:2'dir. Sonrasında kömür süspansiyondan ayrılmıştır. 105 °C'de 24 saat süreyle etüvde kurutulmuştur. Kurutulan linyit kömürleri belirli boyutlara kadar öğütülmüştür. Öğütme işlemi için 355 mikron gözenek çapına sahip elek kullanılmıştır. Bu şekilde eleğin altında kalan kısım deneysel çalışmalarda boyar madde giderimi için kullanılmıştır.

### 2.2.3. Çinko klorür ( $ZnCl_2$ ) ile muamele edilen sorbente sonik dalga uygulanması

Çalışma kapsamında, adsorbentin yüzey alanına sonik dalganın etkisini belirlemek için çalışmalar yapılmıştır. Bunun için  $ZnCl_2$  çözeltisi içerisine 1:2 oranı sağlanacak şekilde kömür örnekleri eklenmiştir. Oluşan karışımın içerisine ultrason cihazının probu sokularak, 20 kHz frekans ve 750 W gücün %25'i kullanılarak 1 saat ara ile dört kez, 20 dakika sonik dalga verilmiştir. İşlemler tamamlandıktan sonra adsorbentler çözelti içerisinde belli bir süre bekletilmiştir. Bekleme işlemi

sonrasında, adsorbentler dikkatli bir şekilde süzülerek kurutma işlemine tabi tutulmuştur.

### 2.3. Deneysel çalışmalar

Boyar madde stok çözeltisini hazırlamak için 1 L saf su çözeltisi içerisinde 0,1 gr metilen mavisi çözülmüştür. Metilen mavisinin çözeltide tamamen çözünmesi için manyetik karıştırıcıda 300 rpm hızda belirli bir süre karıştırılmıştır. Daha sonra hazırlanan stok çözeltiden 1-2-3-4-5-6-7 mg/l boya konsantrasyonu olacak şekilde seyreltmeler yapılmıştır. Hazırlanan numuneler spektrofotometrede (Hach DR 5000) 664 nm dalga boyunda okunarak absorbans değerleri elde edilmiştir. Elde edilen absorbans değerlerinden konsantrasyon değerlerine geçebilmek için kalibrasyon eğrisi çizilmiştir. Kalibrasyon grafiği elde edildikten sonra, çeşitli yöntemlerle üretilen kömürlerle metilen mavisi boyasının adsorpsiyon performansını belirlemek için deneysel çalışmalara başlanılmıştır. Her adsorbent numunesi ile optimum karıştırma hızı, optimum pH, optimum denge süresi, optimum doz ve dozların farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmeye çalışılmıştır.

Optimum karıştırma hızı adsorpsiyon deneyleri için, başlangıç konsantrasyonu 100 mg/l olan boyar madde çözeltisinden 50 ml'lik viallere metilen mavisi çözeltileri doldurulmuştur. Optimum karıştırma hızı çalışmaları, boyar madde çözeltisinin kendi pH değeri ile gerçekleştirilmiştir (pH 6). Daha sonra 50 ml'lik viallerin her birinin içine 0,25 gr ham kömür örneği ilave edilmiştir. Örnekler, 20 °C sıcaklıkta ve karıştırma hızları her bir deney için 100, 150 ve 200 rpm'de orbital inkübatörde 2 saat karıştırılmıştır. Bu işlemden sonra numuneler filtre edilmiştir. Adsorbentler için optimum karıştırma hızı 150 rpm olarak belirlenmiştir. Optimum pH değeri adsorpsiyon deneyleri için, çözeltilerin pH değerleri pH-metre ile her bir deney için 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ve 11 olarak ayarlanmıştır. Numunelerin pH değerleri 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileri ile ayarlanmıştır. Daha sonra 50 ml'lik viallerin her birine 0,25 gr kömür örneği konulmuştur. Numuneler 20 °C'de ve karıştırma hızı 150 rpm'de sabit kalacak şekilde orbitalde inkübatörde 2 saat karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Ham kömür deneyleri için numuneler pH değeri 11'e ayarlanmıştır. ZnCl<sub>2</sub> ve sonik dalga ile gerçekleştiren adsorpsiyon deneylerinde ise yine aynı yöntemler uygulanmıştır. Optimum pH değeri olarak, her iki deney setinde numunelerin başlangıç pH değerleri seçilmiştir. Optimum temas süresi adsorpsiyon deneyleri için, boyar madde çözeltisinden 10 adet 50 ml'lik viallere metilen mavisi çözeltileri hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH değerleri pH-metre ile optimum pH olarak seçilen değere ayarlanmıştır. Daha sonra içine 0,25 gr adsorbent örnekleri konulmuştur. Numuneler 20 °C sıcaklık ve 150 rpm karıştırma hızında orbitalde inkübatörde karıştırılmıştır. Bu işlem sırasında 5, 10, 15, 30, 60,

90, 120, 240, 360 ve 720. dakikalarda numuneler alınmıştır. Filtreleme işlemi yapıldıktan sonra UV-Visible cihazı ile absorbans değerleri okunmuştur. Adsorbentler için optimum temas süresi 240 dk olarak belirlenmiştir. Adsorbent dozu adsorpsiyon deneyleri için, 50 ml'lik viallerin her birinin içine sırasıyla 0.005, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.5 gr adsorbent örneği konulmuştur. Örnekler, 20 °C sıcaklık ve karıştırma hızı 150 rpm'de orbital inkübatörde optimum temas süresinde karıştırılmıştır. Bu işlemden sonra numuneler fitreden geçirilmiştir. Dozların farklı sıcaklıklarda boya giderimine etkisinin araştırılması için, çözeltilerin pH değerleri, optimum pH olarak seçilen değere ayarlanmıştır. Daha sonra 50 ml'lik viallerin her birinin içine sırasıyla 0.005, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.5 gr kömür örneği konulmuştur. Örnekler, sıcaklık 20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C'de ve karıştırma hızı 150 rpm'de orbital inkübatörde optimum temas süresinde karıştırma işlemlerine tabi tutulmuştur. Bu işlemden sonra numuneler fitreden geçirilmiştir. ZnCl<sub>2</sub> ve sonik dalga ile elde edilen adsorbentler için de aynı işlemler gerçekleştirildi. Spektrofotometrede absorbans değerleri okunan deneysel bulguların daha iyi anlaşılması ve yorumlanmasının kolaylaşması açısından, adsorplama yüzdesi miktarları denklem (1) eşitliğiyle ve birim adsorban başına düşen metilen mavisi adsorplama kapasitesi değerleri ise denklem (2) eşitliği ile aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$\%Ad=(C_0-C_e)/C_0*100 \quad (1)$$

$$q_e=(C_0-C_e)v/w \quad (2)$$

Burada; q<sub>e</sub>, adsorbent tarafından adsorplanan boya miktarını (mg/g), C<sub>0</sub> ve C<sub>e</sub>, sırasıyla giriş ve denge boya konsantrasyonunu (mg/l), v, çözelti hacmini (ml), w, kullanılan adsorbentin kütlelerini (g) ifade eder [33].

## 3. Araştırma Bulguları ve Tartışma

### 3.1. Malzeme yüzeyi karakterizasyonu (BET analizi)

Adsorbentlerin en önemli fiziksel özelliği yüzey alanıdır. Adsorbentlerin yüzey alanı BET (Brunauer-Emmet-Teller) yöntemi ile belirlenir. BET, gazların katı malzemelerin yüzeylerine fiziksel adsorpsiyon karakteristiğini kullanarak yüzey alanı hakkında bilgi veren bir yöntemdir [34]. Çalışma kapsamında, ham kömür, ZnCl<sub>2</sub> ile muamele edilen kömür ve ZnCl<sub>2</sub>+Sonik dalga ile muamele edilmiş kömür örneklerinin yüzey karakterizasyonu için BET yüzey alanı ölçümleri yapılmıştır. Amaç, yapılan muamele işlemlerinin yüzey alanına olan etkisini belirlemektir. Yüzey alanı ölçümleri, Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (TUAM)'da yapılmıştır. BET yüzey alanı ölçümleri sonucunda elde edilen veriler Tablo 1'de gösterilmiştir. Tablo 1 incelendiğinde neredeyse tüm adsorbentler için

oldukça düşük yüzey alanları görülmektedir. Ham kömür yüzey alanı  $0,6187 \text{ m}^2/\text{g}$  olup, hazırlanan karbonlar içerisinde en düşük yüzey alanına sahiptir. Ham kömürün,  $\text{ZnCl}_2$  ile muamele edilmesi sonucu yüzey alanı  $0,6290 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak analiz edilmiş ve ham kömüre göre daha yüksek alana sahiptir. Ham kömürün,  $\text{ZnCl}_2$  ve sonik dalgaya maruz bırakılması sonucu ham kömüre göre yüzey alanında artış gözlemlenmiş, fakat  $\text{ZnCl}_2$  ile muamele sonucunda elde edilen yüzey alanına göre aşırı bir değişim gözlemlenmemiştir. Kömürlerin sonik dalga ile işlemlerinde yayılan ses dalgaları akustik bir enerji oluşturarak, sıcaklık ve basınçla oluşan kavitasyon kabarcıkları ile kavitasyon enerjisi ortama yayılır. Oluşan bu enerji sayesinde kömürün yüzey alanında artışlar ve por çaplarında da büyümeler gerçekleşir. Bu çalışmada, BET yüzey alanı ve kömür numunesinin toplam gözenek hacmi, linyit örneğinin ağırlıklı olarak mikro gözenekli olduğunu göstermektedir.  $\text{ZnCl}_2+700 \text{ }^\circ\text{C}$  yakma ile elde edilen kömürün yüzey alanı diğer tüm karbonlara göre daha yüksektir. Fakat Tablo 1'de ortalama gözenek boyutu kısmı incelendiğinde, hazırlanan bu adsorbentin ortalama gözenek boyutunun diğer adsorbentlere göre düşük olduğu görülmektedir. Dolayısıyla, boyar madde moleküllerinin tam olarak adsorbentin gözeneklerine nüfuz edemediği düşünülmüştür. Bu nedenle çalışmada, bu aktif kömür ile deneysel çalışmalar yapılmasına rağmen, yüksek verimler elde edilemediğinden adsorbent olarak kullanılmamıştır. Yine de bu adsorbentin SEM, FTIR ve BET analizleri yaptırılarak incelenmiştir.

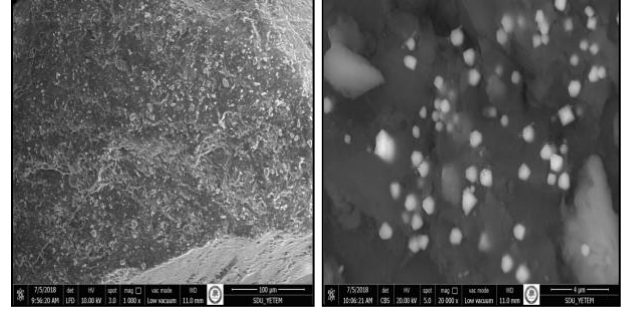
**Tablo 1.** Ham ve işlenmiş sorbentlerin fiziksel özellikleri

Sorbentler	Yüzey Alanı ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Gözenek Hacmi ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Gözenek Boyutu (nm)
Ham Kömür	0,6187	0,0012	8,18
$\text{ZnCl}_2$ ile Muamele	0,629	0,0023	15,01
$\text{ZnCl}_2$ +Sonik dalga	0,6229	0,0021	13,63
$\text{ZnCl}_2$ +Yakma+Yıkama	34,9814	0,0401	4,58

### 3.2. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) görüntüleri

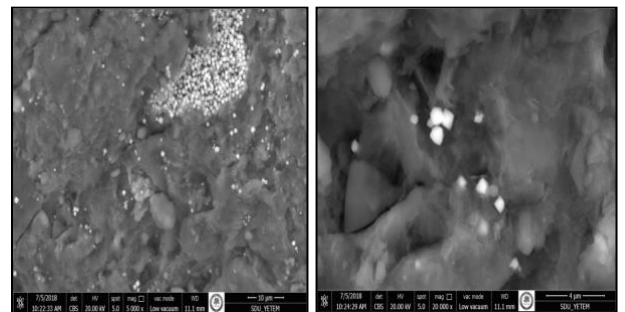
Eğirdir'den temin edilen linyit kömürlerinden, çeşitli aşamalarla hazırlanan adsorbentlerin yüzey dokularını ve gözenekliliğini incelemek için numunelerin Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) görüntüleri çekilmiştir. SEM analizleri, Isparta Süleyman Demirel Üniversitesi Yenilikçi Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezine (YETEM) yaptırılmıştır. Kullanılan yöntemlerin etkisini belirlemek için iki farklı büyütme oranına bağlı SEM resimleri yan yana gösterilmiştir. Bu amaçla elde edilen dört adsorbent malzemesinin SEM görüntüleri Şekil 2, Şekil 3, Şekil 4 ve Şekil 5'de gösterilmiştir. Ham kömür örnekleri sadece HCl asitte 24 saat bekletilip bol saf su ile yıkanarak, içerisindeki kirlilik ve safsızlık oluşturan maddelerin giderimi sağlanmıştır. Şekil 2'de herhangi bir işlem

uygulanmayan ham kömür örneklerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil incelendiğinde ham kömür yapısının oldukça düz, homojen ve yer yer hafif çatlakların ve yarıkların olduğu görülmektedir. Fakat ham kömürün SEM görüntülerinden gözenekli oluşumunun az olduğu açıktır. Bu yüzden yüzey alanı düşüktür. Gözenek oluşumunun az olmasına bağlı olarak ham kömürün gözeneklerine boya adsorpsiyonu zor ve uzun sürede gerçekleşmiştir.



**Şekil 2.** Ham kömür örneğinin  $\times 1000-20000$  büyütme oranında alınan SEM görüntüleri

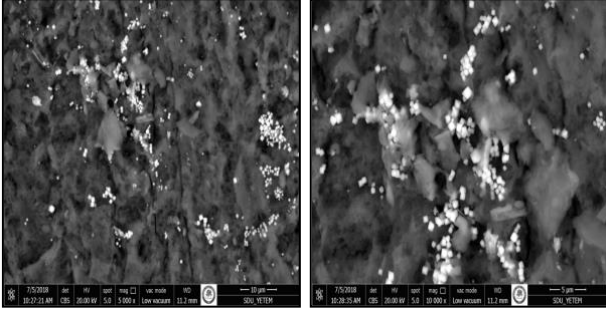
Şekil 3'de  $\text{ZnCl}_2$  ile muamele edilen kömür örneğinin  $\times 5000-20000$  büyütme oranında alınan SEM görüntüleri gösterilmiştir. SEM görüntülerinden görüldüğü üzere adsorbentin dış yüzeyi fazla sayıda boşluklardan oluşmuştur. Adsorbent yüzeyindeki boşlukların  $\text{ZnCl}_2$  ile doldurulduğu ve aktivasyon sırasında adsorbent yüzeyinde meydana gelen bu boşlukların oluşmasına neden olduğu düşünülmektedir. Ayrıca bu görüntülerde adsorbent yapısının biraz daha düzensiz ve pamuksu bir görünüm aldığı tespit edilmiştir. SEM analizleri ile elde edilen görünümünden adsorbent yüzeyinin fiziksel morfolojisi  $\text{ZnCl}_2$  aktivasyon sonucu ham kömür örneklerine göre, iyi bir gözenek gelişimine neden olduğunu göstermiştir.



**Şekil 3.**  $\text{ZnCl}_2$  ile muamele edilen kömür örneğinin  $\times 5000-20000$  büyütme oranında alınan SEM görüntüleri

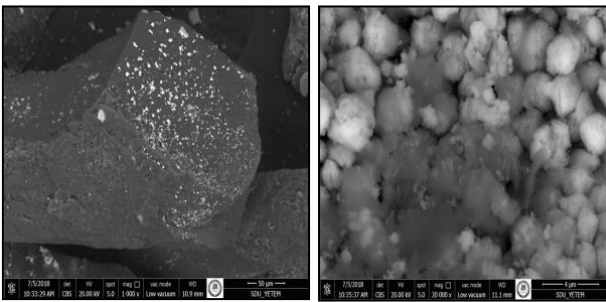
Şekil 4'de ham kömürün  $\text{ZnCl}_2$  çözeltisi içerisinde sonik dalga ile muamele edilerek elde edilen adsorbentin SEM görüntüsü mevcuttur. Resimlere bakıldığında farklı şekil ve boyutlarda gözenek oluşumu gerçekleşmiş olup, sonik dalga kavitasyonlarının oluşturduğu küçük porlar ve diğer adsorbentlerin SEM görüntülerine göre mevcut porlarda genişleme gözlenmiştir. Nispeten pürüzsüz ve hafif gözenek yapısına sahip olan ham kömüre göre, sonik dalganın etkisiyle oluşan geniş oyuklar ve

bazı çıkıntılar ile pürüzlü bir yüzey oluşumu gözlemlenmiştir. Bu boşluklar ve çıkıntılar, büyük boya moleküllerini barındırabilen boya adsorpsiyonu için önemlidir [35].



**Şekil 4.** ZnCl<sub>2</sub>+Sonic dalga ile muamele edilen kömür örneğinin  $\times 5000$ - $10000$  büyütme oranında alınan SEM görüntüleri

Şekil 5'de ZnCl<sub>2</sub>+700 °C yakma ile elde edilen kömür örneğinin  $\times 1000$ - $20000$  büyütme oranında alınan SEM görüntüleri gösterilmiştir. Hazırlanan bu malzeme ile adsorpsiyon çalışmaları denenmiş fakat yüksek miktarda boyar madde giderimi elde edilemediğinden dolayı, bu karbon ile deneysel çalışmalar gerçekleştirilmemiştir. Fakat yine de hazırlanan bu malzemenin SEM, FTIR ve BET analizleri yapılmış, elde edilen sonuçlar kaydedilmiştir. Resimler incelendiğinde karbon yüzeyinde pamuksu, düzensiz ve bozulmuş yapılar görülmektedir. Spesifik yakalama miktarlarında aşırı artış görülmemesinin sebebi olarak, karbonların yüzey alanlarında yeteri kadar artış elde edilememesi ve deneysel çalışmalarda tercih edilen boyar maddenin sorbentin sertliğinden ve gözenek boyutunun diğer adsorbentlere göre daha küçük olmasından dolayı, hazırlanan malzemelere tamamen nüfuz edilememesi olarak düşünülmüştür.



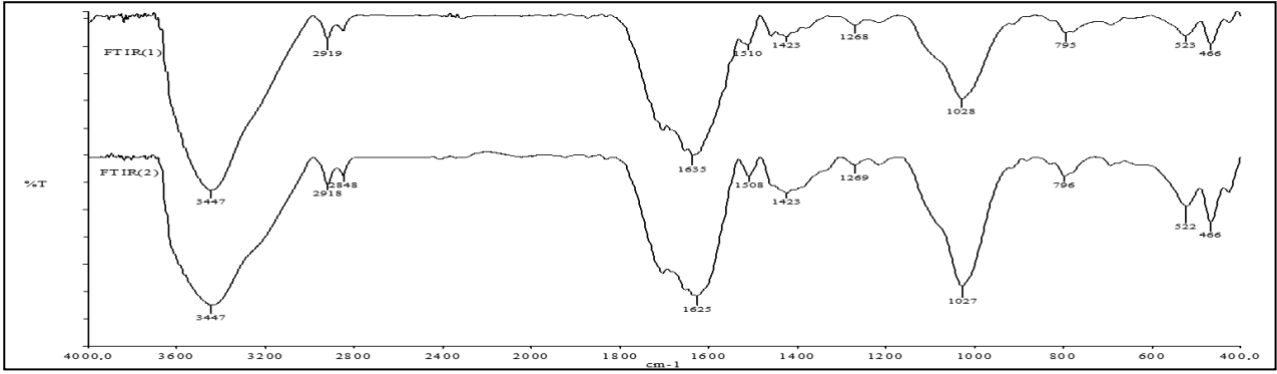
**Şekil 5.** ZnCl<sub>2</sub>+700 °C yakma ile elde edilen kömür örneğinin  $\times 1000$ - $20000$  büyütme oranında alınan SEM görüntüleri

### 3.3. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analizleri

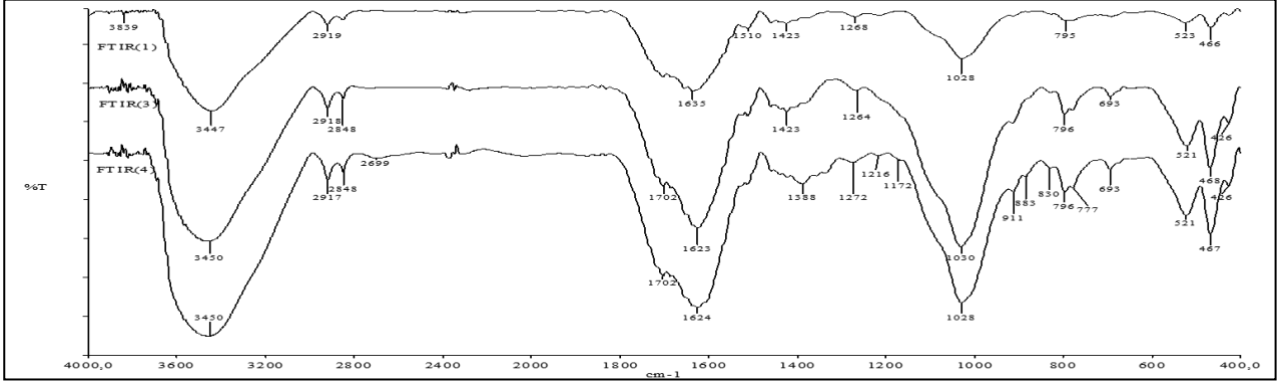
Bir moleküldeki bağlar, özellikle fonksiyonel grupların yapısı ve cinsi hakkında Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analizleri önemli bilgiler vermektedir. FTIR analizleri, malzemelerin bağlanma davranışını açıklar [36]. Çalışma kapsamında FTIR analizleri, Isparta Süleyman

Demirel Üniversitesi YETEM'de yapılmıştır. Çalışma kapsamında, normal sıcaklıkta metilen mavisi adsorpsiyonundan önce ve sonra linyit numunelerinin FTIR spektrumları verilmiştir. FTIR analizlerinin gerçekleştirilme amacı, hazırlanan adsorbentlerin yüzeyindeki fonksiyonel grupları ve boya tutmada etkin olan grupları belirlemektir. Ham kömür örneğinin, ham halde (FTIR 1) ve boya tutmuş halde (FTIR 2) spektrumları Şekil 6'da verilmiştir. Ham kömür (FTIR 1), ZnCl<sub>2</sub> ile muamele edilmiş kömür (FTIR 3) ve ZnCl<sub>2</sub> ile muamele edilmiş kömürün boya tutmuş halde (FTIR 4) spektrumları Şekil 7'da gösterilmiştir. Şekil 8'de ham kömür (FTIR 1), ZnCl<sub>2</sub> ile muamele edilmiş kömür (FTIR 3), ZnCl<sub>2</sub>+Sonic dalga ile muamele edilmiş kömürün ham halde (FTIR 5) ve boya tutmuş halde (FTIR 6) spektrumları sunulmuştur. Ham kömür (FTIR 1), ZnCl<sub>2</sub> ile muamele edilmiş kömür (FTIR 3), ZnCl<sub>2</sub>+Sonic dalga ile muamele edilmiş kömür (FTIR 5), ZnCl<sub>2</sub>+700 °C yakma ile elde edilen kömürün, ham halde (FTIR 7) ve boya tutmuş halde (FTIR 8) spektrumları Şekil 9'da verilmiştir. 3700-3000 cm<sup>-1</sup> hidroksil gruplarına [37], 3000-2700 cm<sup>-1</sup> alifatik hidrokarbon gruplarına [38, 39]; oksijen içeren fonksiyonel gruplara 1800-1000 cm<sup>-1</sup> [40] ve aromatik halka ile ilgili yer değiştirmelere 900-700 cm<sup>-1</sup> dayandırılır [41].

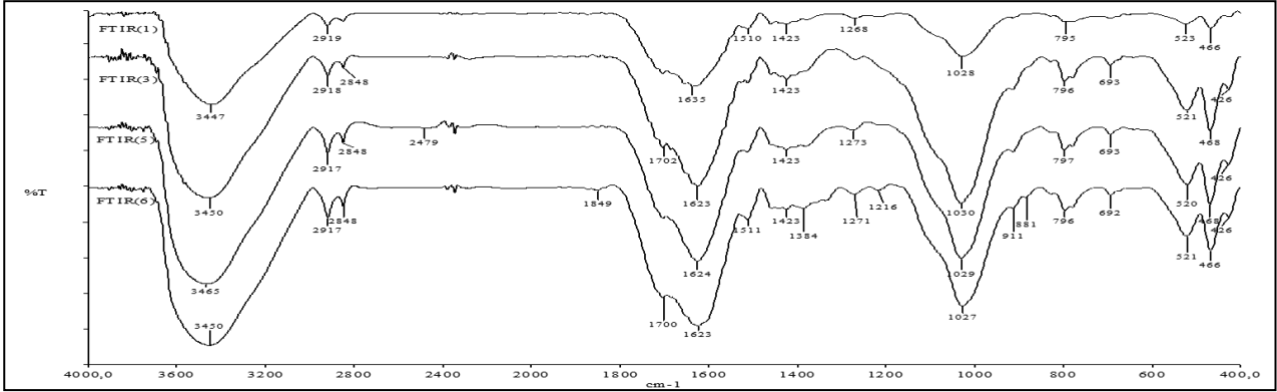
Spektrumlar 400 ile 4000 cm<sup>-1</sup> arasında bir çözünürlükte kaydedilmiştir. Tüm şekillerdeki spektrumların ilk kısımlarında küçük pikler görülmektedir. 3700-3000 cm<sup>-1</sup> gözlenen pikler -OH (hidroksil) gruplarını içermektedir. Bu durum genellikle kömür yapısında bulunan nemin varlığına bağlı olarak, linyitin kızılötesi spektrumunda serbest hidroksil grubu ve hidroksil bağı görülmesine neden olmaktadır. Fakat bunlar, linyitin moleküler yapısını oluşturmaya yardımcı olmaz ve analizin geri kalanı için göz ardı edilebilir [42]. Hidroksil içeren yapılar; fenoller, alkoller ve karboksilik yapılarıdır [43]. Kömürdeki oksijen içeren fonksiyonel gruplar arasında karboksil, hidroksil, kuinon, metoksil ve eter grupları bulunur [42]. Şekil 6, Şekil 7 ve 8'de hazırlanan adsorbentler için ham ve boya tutmuş halde (FTIR 1, FTIR 2, FTIR 3, FTIR 4, FTIR 5 ve FTIR 6) spektrumları gösterilmiştir. 3800 cm<sup>-1</sup> bandında görülen pikler C-H gerilimlerinden, 3700 cm<sup>-1</sup> bandında görülen pikler serbest -OH gruplarından kaynaklanmaktadır 3400 cm<sup>-1</sup> civarında gözlemlenen pikler fenolik O-H gerilme bandından ileri gelmektedir [44, 45, 46]. Hazırlanan ilk üç adsorbentte, boya tutma işlemlerinden sonra bu piklerde neredeyse değişiklikler gözlemlenmemiştir. 3000-2700 cm<sup>-1</sup> bant sayısının esas olarak metil ve metilene karşılık geldiği ifade edilebilir. Kömürün yapısını anlamada bu alan çok önemlidir. 3000-2700 cm<sup>-1</sup> dalga boyu aralığındaki karşılık gelen piklerin bileşimi neredeyse tamamen alifatik gelen piklerin halkalardaki metil ve metilen titreşimlerinden türetilmiştir [42]. 2900 cm<sup>-1</sup> civarında görülen pikler -CH<sub>3</sub>, =CH<sub>2</sub> ve -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> gibi alkil gruplara ait olabilir



Şekil 6. Ham kömür örneğinin ham halde (FTIR 1) ve boya tutmuş halde (FTIR 2) spektrumları



Şekil 7. Ham kömür (FTIR 1), ZnCl<sub>2</sub> ile muamele edilmiş kömür (FTIR 3) ve ZnCl<sub>2</sub> ile muamele edilmiş kömürün boya tutmuş halde (FTIR 4) spektrumları



Şekil 8. Ham kömür (FTIR 1), ZnCl<sub>2</sub> ile muamele edilmiş kömür (FTIR 3), ZnCl<sub>2</sub>+Sonic dalga ile muamele edilmiş kömürün ham halde (FTIR 5) ve boya tutmuş halde (FTIR 6) spektrumları

[44]. 2800 cm<sup>-1</sup> civarında görülen pikler C-H geriliminden kaynaklanmaktadır [45, 47]. Hazırlanan ilk üç adsorbentte, boya tutma işlemlerinden sonra bu piklerde neredeyse değişiklikler gözlemlenmemiştir.

1900-1700 cm<sup>-1</sup> bandında görülen pikler karboksilik asitlerin varlığından kaynaklanabilir [45]. Yaklaşık olarak 1600 cm<sup>-1</sup>'deki pikler araştırmacılar tarafından tam olarak açıklanmasada esas olarak aromatik C=C titreşimine aittir [36]. Hazırlanan ilk üç adsorbentte, boya tutma işlemlerinden sonra piklerdeki yoğunluklar hemen birbirine yakındır. 1800-1000 cm<sup>-1</sup> fenil eter üzerindeki C-O, en önemli yapıdır, bunu alifatik eter üzerindeki C-O ve son olarak da C=O yani O-C=O takip eder [42]. Genellikle yaygın olarak 1300-1000 cm<sup>-1</sup> arasındaki

bantlar, aromatik halkaların C-H bağlarının düzlemindeki açılma deformasyonuna karşılık gelir ve karboksilik asidin C-O bağının eksenel deformasyona (yaygın olarak 1320 ve 1210 cm<sup>-1</sup> arasında görülür) denk gelir. O-H açılma deformasyonu ve fenollerde C-O eksenel deformasyonu arasındaki etkileşime (genellikle 1260 ve 1180 cm<sup>-1</sup> arasında görünen) ve C-O-H açılmasına dayandırılmıştır. Karboksilik asidin deformasyonu (yaygın olarak 1440 ve 1395 cm<sup>-1</sup> arasında görülür [48]). Çalışmamızda, hazırlanan ilk üç adsorbent için yaklaşık 1400 cm<sup>-1</sup> civarlarındaki piklerde farklılıklar görülmekte ve karboksilik asit C-O-H düzlem içi eğilme veya metoksi ve metilen deformasyon (bozulma) titreşimine rastlanmaktadır. Aromatik hidrojenin toplam hidrojen atomuna oranı, aromatik hidrojen oranıdır ve temel yapısal birimlerin inşası için gereklidir. 900-700 cm<sup>-1</sup> bantları

ise, linyitin aromatik halkalarına karşılık gelmektedir [42]. Hazırlanan ilk üç adsorbentte, boya tutma işlemlerinden sonra piklerdeki yoğunluklar hemen hemen birbirine yakındır. Tablo 2'de Qi vd. (2011), yaptıkları araştırmadan alınan linyitlerin FTIR spektrumunda önemli absorpsiyon bantlarının kimlikleri sunulmuştur.

**Tablo 2.** Linyitlerin FTIR spektrumunda önemli absorpsiyon bantlarının kimlikleri [28]

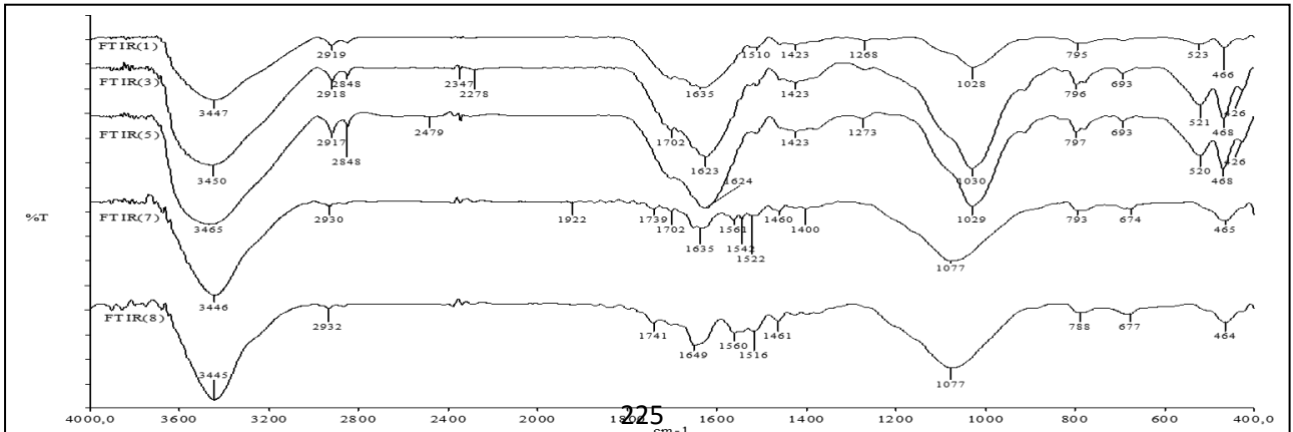
Bant merkezi (cm <sup>-1</sup> )	Tayin edilen durumlar
3600-3200	Fenolik O-H gerilmesi Karboksilik asit O-H gerilmesi
2920-2850	Metil ve metilen C-H gerilmesi
1700	Karboksilik asit C=O gerdirme Karbonil C=O gerdirme
1610	Aromatik C=C gerilmesi
1430	Karboksilik asit C-O-H düzlem içi eğilme veya metoksi ve metilen deformasyon (bozulma) titreşimi
1260	Karboksilik asit ve/veya fenol C-O gerilmesi
1300-1000	Fenol C-O gerilmesi

Şekil 9' da ZnCl<sub>2</sub>+700 °C yakma ile muamele edilmiş kömürün, ham halde (FTIR 7) ve boya tutmuş halde (FTIR 8) spektrumları da gösterilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde; ham kömür, ZnCl<sub>2</sub> ile muamele edilmiş kömür ve ZnCl<sub>2</sub>+Sonik dalga ile muamele edilmiş kömür örneklerinin spektrumlarından farklı olduğu görülmektedir. Yakma işleminden sonra, diğer adsorbentlere göre daha az pik yoğunlukları gözlemlenmiştir. ZnCl<sub>2</sub>+700 °C yakma ile muamele edilmiş kömürün, FTIR 7 ve boya tutmuş halde FTIR 8 spektrumları karşılaştırıldığında piklerde hemen hemen değişiklikler gözlemlenmemiştir. Bu adsorbent ile deneysel çalışmalar gerçekleştirilmesine rağmen, istenilen giderim verimleri elde edilemediği için bu çalışmada kullanılmamıştır. Fakat yine adsorbentin SEM, FTIR ve BET analizleri yaptırılmıştır. Hazırlanan kömür örneklerine adsorbe edilen metilen mavisi

spektrumları da tüm şekillerde gösterilmiştir. Gürses vd. çalışmalarında linyite adsorbe edilen metilen mavisi spektrumunda yeni bantlar gözlemlenmiştir. Metilen mavisini adsorbe eden linyit örnekleri için zayıf bantları 1416-1395 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlenmiş, bunun karboksilat anyonunun simetrik eksenel deformasyonuna bağlanabileceğini ifade etmişlerdir [49]. 1030 cm<sup>-1</sup> civarındaki bantlarda ortaya çıkan güçlü pikin, siloksan (Si-O-Si) bağının varlığının göstergesi olduğunu belirtmişlerdir. Si-O gerdirme bandının kayması ve azaltılmasındaki değişiklikler, boya molekülleri ve siloksan (Si-O) grubu arasında bir etkileşim olduğunu ve silikat minerallerinin metilen mavisi adsorpsiyonuna pozitif bir katkıda bulunduğunu göstermektedir. Sonuçlara göre, bantların frekanslarındaki ve yoğunluklarındaki değişimin, sadece metilen mavisi molekülleri ve kömür yüzeyi arasındaki etkileşimlerle değil, aynı zamanda boya yüklemesinin artmasıyla da ilişkili olduğunu ifade etmişlerdir [23].

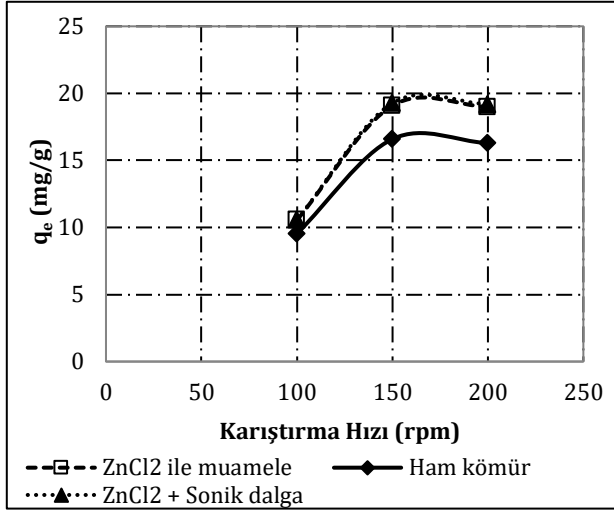
### 3.4. Karıştırıcı hızının ve pH değerinin adsorpsiyona etkisi

Metilen mavisinin, çalışmada hazırlanan adsorbentler yüzeyinde tutunmasına karıştırma hızının etkisini belirleme çalışmaları sonucunda elde edilen veriler Şekil 10'daki grafikte sunulmuştur. Bu şartlarda yapılan çalışma sonucunda, hız arttıkça adsorpsiyon veriminin arttığı gözlemlenmiştir. Optimum hıza ulaşıldıktan sonra da verimde artış gözlemlenmiştir. Optimum karıştırma hızından sonra ise, verimde az miktarda da olsa bir azalma gerçekleşmiştir. Şekil 10'den görüldüğü üzere hazırlanan kömürler ile metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesinde en etkin hız 150 rpm olarak belirlenmiştir. Hız parametresinin yüksek olduğu durumlarda adsorpsiyonun stabilitesi bozulacağı bilindiğinden, verimin giderek düşmeye başladığı görülmektedir. Çok düşük olduğunda ise adsorbent ile boyar madde tamamen temas edemeyeceğinden ve çökelmeye başlamasından dolayı verimin düşmesine sebep olabilir. Bu yüzden deneysel çalışmalarda karıştırma hızı, verimi etkileyen önemli parametrelerdendir [50].



**Şekil 9.** Ham kömür (FTIR 1), ZnCl<sub>2</sub> ile muamele edilmiş kömür (FTIR 3), ZnCl<sub>2</sub>+Sonik dalga ile muamele edilmiş kömür (FTIR 5), ZnCl<sub>2</sub>+700 °C yakma ile muamele edilmiş kömürün, ham halde (FTIR 7) ve boya tutmuş halde (FTIR 8) spektrumları

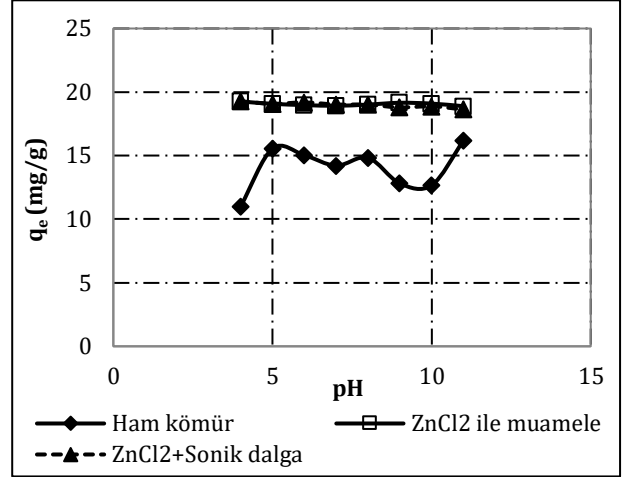




**Şekil 10.** Karıştırma hızlarının adsorpsiyon kapasitesine etkisi (adsorbent miktarı 0,25 g, boya konsantrasyonu 100 mg/l, sıcaklık 20 °C, temas süresi 120 dk, çözelti hacmi 50 ml, pH; çözeltinin başlangıç pH değeri)

pH değerlerinin adsorpsiyon üzerine etkisi oldukça önemli bir parametre olduğu için, MM adsorpsiyonunun pH üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Şekil 11'de sırasıyla, boya çözeltisinin pH değişikliği ile ham kömür, ZnCl<sub>2</sub> ile muamele edilen karbon ve ZnCl<sub>2</sub>+Sonik dalga yardımıyla hazırlanan sorbentlerin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi gösterilmiştir. Şekil 11'de görüldüğü üzere ham kömür ile yapılan deneyler sonucunda en yüksek spesifik yakalama değeri pH 11 değerinde gözlemlenirken, adsorplanmadan kalan madde miktarının en yüksek olduğu pH değeri 4 civarı olarak tespit edilmiştir. pH 4 değerinden pH 5 değerine kadar adsorbent boyayı yakalama yüzdesi artarken, pH 5'den sonra pH 7 civarına kadar yakalama yüzdesinde bir azalma gözlemlenmiştir. Daha sonra pH 7'den 8'e kadar hafif artış görülerek, 9 ve 10 pH değerlerine doğru tekrardan azalış olmuştur. Sonuç olarak ham kömür ile yapılan çalışmalarda pH değeri 11'de %80,83 giderim verimi elde edildiğinden pH değeri 11 olarak seçilmiştir. Boya adsorpsiyonu üzerindeki pH etkisi, linyit kömürü ve boya molekülleri arasındaki elektrostatik etkileşim ile açıklanabilir. Çözeltinin pH'ı arttıkça, elektrostatik etkileşim nedeniyle pozitif yüklü boya kationlarının adsorpsiyonunu engelleyen, protonların azalmasına bağlı negatif yüklü adsorban alanlarının sayısı artar. Asidik pH'ta metilen mavisinin düşük adsorpsiyon veriminin bir başka nedeni, adsorpsiyon bölgeleri için boya kationlarıyla rekabet eden aşırı proton iyonlarının varlığından kaynaklanabilir. Sonuçlar, şeker pancarı posası [51], greyfurt kabuğu [52] ve aktif karbon gibi farklı adsorban ile metilen mavisinin maksimum adsorpsiyonunun temel pH'ta belirlendiği önceki literatürlerle uyumludur. Ham kömür çalışmalarında pH değerlerindeki bu dalgalanmaların sebebi olarak, kömürün yüzey özellikleri ve moleküllerin adsorbent yüzeyine dağılımından kaynaklı olabileceği düşünülmüştür. Diğer iki adsorbent pH

değerlerinin stabil olması da, yapılan muamelelerin adsorbentini daha homojen hale getirmesi şeklinde yorumlanmıştır. ZnCl<sub>2</sub> ile muamele ve ZnCl<sub>2</sub>+Sonik dalga yardımıyla elde edilen kömür örnekleri ile yapılan çalışmalar sonucunda, ham kömür ile yapılan çalışmalardan daha yüksek giderim verimleri elde edildiği gözlemlenmiştir. Her iki adsorbent için pH 4 değerinden 11 değerine kadar adsorplanan metilen mavisinin miktarları yüksek ve giderim yüzdesinin birbirine yakın olmasından dolayı, bundan sonraki çalışmalara numunelerin kendi pH değerlerinde devam edilmiştir.

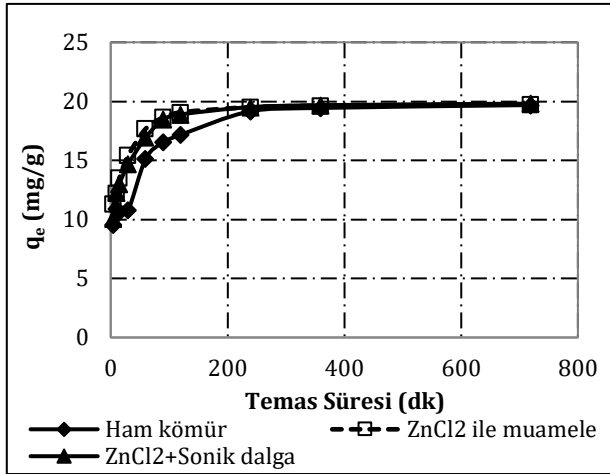


**Şekil 11.** Farklı pH değerlerinin adsorpsiyon kapasitesine etkisi (adsorbent miktarı 0,25 g, boya konsantrasyonu 100 mg/l, sıcaklık 20 °C, temas süresi 120 dk, çözelti hacmi 50 ml, karıştırma hızı 150 rpm)

### 3.5. Temas süresinin ve adsorplayıcı madde dozunun adsorpsiyona etkisi

Metilen mavisinin boyar maddesinin adsorplanma süresinin etkilerini belirlemek ve adsorplama kapasitesini anlamak için 720 dakika boyunca deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Sabit pH şartlarında MM boyar madde adsorpsiyon çalışması sonucunda, 720 dk temas süresi içerisinde değişen q<sub>t</sub> değerleri Şekil 12'de gösterilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, belirli konsantrasyondaki metilen mavisinin çözeltisinden adsorplanan boya miktarı, temas süresi arttıkça arttı ve 120 dk'dan sonrasında ise hafif artışlar olduğu görülmüştür. Bu nedenle optimum karıştırma süresi olarak 240 dk belirlenmiştir. Şekil 12'den görülebileceği gibi, adsorbent üzerine adsorbe edilen boya miktarı zamanla artar ve zaman içinde bir anda çözeltiden daha fazla giderilemeyen sabit bir değere ulaşır. Bu noktada, adsorbentten desorbe edilen boya miktarı, adsorbent üzerine adsorbe edilen boyanın miktarı ile dinamik bir denge durumundadır. Bu denge durumuna ulaşmak için gereken zaman denge süresi olarak adlandırılır ve denge süresinde adsorbe edilen boya miktarı, bu çalışma koşulları altında adsorbent maksimum adsorpsiyon kapasitesini yansıtır. Çalışmada ham kömür ile yapılan adsorpsiyon deneylerinde giderim verimi, hazırlanan diğer

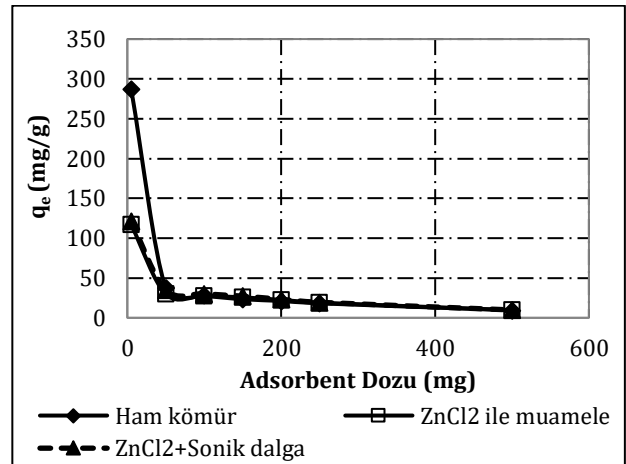
adsorbentler ile yapılan çalışmalarda giderim verimlerinden daha düşüktür. Bunun sebebi olarak sorbentün por çapı ile boya moleküllerinin büyüklüğü arasında bir uyumsuzluk olması şeklinde açıklanabilir. Boya molekülleri, sorbent yüzeyindeki porlardan daha büyüktür ve bu yüzden adsorpsiyon beklenen kadar yüksek olmamıştır. Senthilkumaar vd. çalışmasında, hint keneviri lifinden fosforik asit kullanarak aktif karbon elde etmiştir. Metilen mavisinin sulu çözeltiden uzaklaştırılması için, bu aktif karbon üzerine temas süresinin etkilerini araştırmıştır. Çalışmasının sonunda, çeşitli konsantrasyonlar için adsorpsiyon dengesini 250 dk olarak gözlemlemiştir. Boyaların adsorpsiyonu sırasında boya molekülleri sınır tabakasına ulaşır; daha sonra adsorban yüzeyine yayılmak zorundadırlar, son olarak adsorbanın gözenekli yapısına ulaşırlar. Bu durum, nispeten daha uzun bir temas süresi almaktadır. Sonuç olarak, kullanılan aktif karbonun por genişliği ve boya moleküllerinin büyüklüklerinin adsorpsiyon çalışmalarında önemli olduğunu vurgulamıştır [53]. Kısaca ham kömür,  $ZnCl_2$  ile muamele edilen ve  $ZnCl_2$ +Sonik dalga ile muamele edilmiş karbonlar, MM boyasını sulu solüsyondan adsorbe etmede etkili olduğu fakat dengeye yavaş yavaş ulaştığı açıktır.



**Şekil 12.** Temas sürelerinin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi (adsorbent miktarı 0,25 g, boya konsantrasyonu 100 mg/l, sıcaklık 20 °C, çözelti hacmi 50 ml, karıştırma hızı 150 rpm, ham kömür pH: 11,  $ZnCl_2$  ve  $ZnCl_2$ +Sonik dalga ile muamele pH: çözeltinin başlangıç pH değeri)

Atıksu arıtma işlemlerinde ekonomik olarak uygun olan minimum adsorban dozunu belirlemek için birçok çalışma, hem anyonik hem de katyonik boyaların giderilmesinde çeşitli sorbent dozlarının etkinliğini araştırmıştır. Hazırlanan adsorbent numunelerinin MM denge adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi Şekil 13'de sunulmuştur. Sonuçlara bakıldığında, genel olarak adsorplayıcı maddeler gibi hazırlanan üç kömür örneği için de düşük dozlarda daha az adsorplama verimi (%) gözlemlenmiştir. Şekil 13'de görüldüğü üzere, adsorban miktarı arttıkça  $q_e$  değerinin azaldığı görülmektedir. Artan adsorbent dozu ile adsorbentün gramı başına adsorplanan boya madde miktarının  $q_e$  azalması

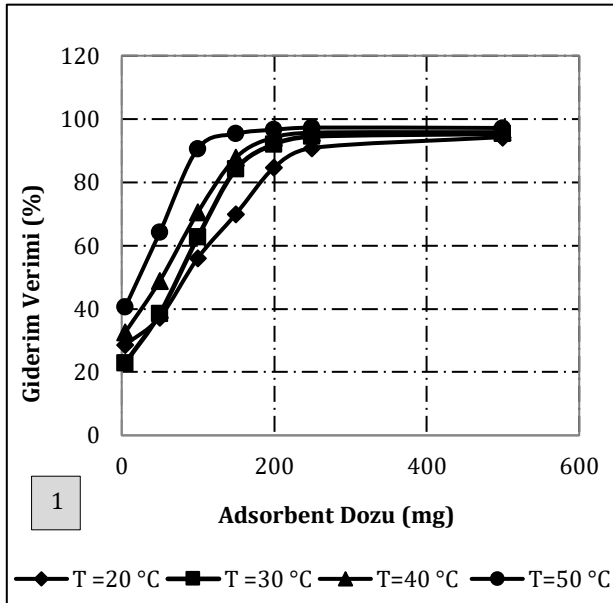
birim adsorpsiyon ile açıklanabilir. Çünkü adsorpsiyon dozu arttıkça aslında adsorplanan boya madde miktarı artmakta fakat adsorbentün birimi başına hesaplandığı zaman  $q_e$  değeri yani birim adsorpsiyon daha az çıkmaktadır. Bunun yanı sıra, adsorban miktarı arttıkça adsorpsiyon değerindeki azalma, süreç içerisinde adsorban yüzeyindeki aktif yerlerin boya madde iyonları tarafından doyurulmadan kalmasına bağlı olabileceği de bilinmektedir [54, 55]. Bunun sebebi, Vadivelan ve Kumar'ın yaptıkları çalışmada açıkladıkları üzere, belirli bir miktar adsorbanın ancak belirli bir miktar boyayı adsorbe edebilmesidir [56]. Deneysel çalışmalar sabit boya konsantrasyonunda gerçekleştirilmiştir. Adsorban miktarının artışıyla birlikte ortamdaki adsorban miktarına oranla boya madde konsantrasyonunda azalmalar olmuştur. Bu durumda adsorbent madde daha az boya madde iyonları ile temas ederek, adsorbantaki aktif yerler doyurulmadan kalmasına sebep olabilir. Boya moleküllerini adsorplayan madde dozu arttıkça adsorbentlerin giderim veriminde ise (%) artış gözlemlenmiştir. Çünkü adsorplayıcı miktarı arttıkça adsorpsiyona uygun olan yerler artmış ve buna bağlı olarak da adsorpsiyon giderim verimi yüzdesinde artış görüldüğü tespit edilmiştir. Ancak kullanılan adsorplayıcı madde dozunu daha fazla arttırmak adsorpsiyon veriminde çok büyük artışlar göstermeyeceği düşünülmüştür. Bu durumda da adsorpsiyon verimindeki artışın azalamaya başladığı nokta optimum doz olarak kabul edilebileceği belirlenmiştir. Bu bulgular genel olarak beklenen sonuçlardır. Kısaca ham kömür,  $ZnCl_2$  ile muamele ve  $ZnCl_2$ +Sonik dalga ile muamele edilmiş karbonlar, MM boyasını sulu solüsyondan adsorbe etmede etkili olduğu fakat, kullanılan doz miktarlarının incelenen bazı literatür çalışmalarından fazla olduğu açıktır. Bu durumda, kömür örneklerinin yüzey alanlarının ve por çaplarının tam olarak geniş olmadığı fakat, yine de adsorpsiyon proseslerinde boya giderim çalışmaları için kullanılabilirliği düşünülmektedir.



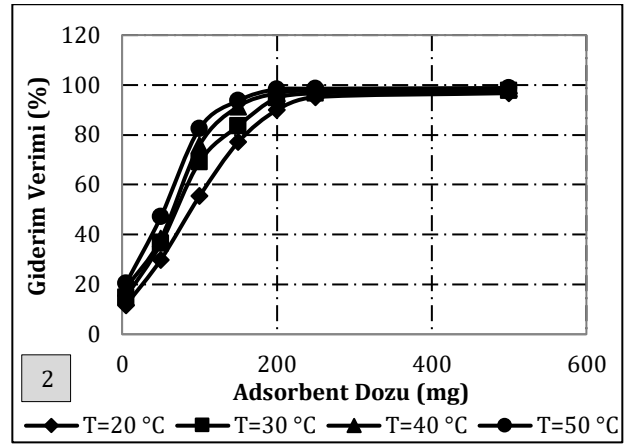
**Şekil 13.** Adsorbent dozlarının adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi (boya konsantrasyonu 100 mg/l, sıcaklık 20 °C, çözelti hacmi 50 ml, karıştırma hızı 150 rpm, temas süresi 240 dk, ham kömür pH: 11,  $ZnCl_2$  ve  $ZnCl_2$ +Sonik dalga ile muamele pH: çözeltinin başlangıç pH değeri)

### 3.6. Dozların farklı sıcaklıklarda adsorpsiyona etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarında, herhangi bir adsorpsiyon işleminin gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini belirlemek için enerji ve entropi değerleri dikkate alınmalıdır [57]. Çalışmada, adsorbentün birim kütlesi başına adsorplanan MM miktarına sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla, önceki deneylerden elde edilen optimum şartlar altında ve farklı dozlarda 20-30-40-50 °C sıcaklıklarda deneysel çalışmalar yapılmıştır. Şekil 14 ve Şekil 15 incelendiğinde, ham kömür ve ZnCl<sub>2</sub> ile muamele edilen kömür ile yapılan deneysel çalışmalarda artan doz miktarı ve sıcaklık artışıyla birlikte adsorpsiyon veriminde artışlar gözlemlenmiştir. 250 mg doz miktarına kadar giderim verimi sürekli arttığı, bu seviyeden sonra da sabit bir şekilde devam ettiği tespit edilmiştir. Sıcaklığa dair yapılan deneylerin sonuçları bize adsorpsiyon değişimlerinin yanında adsorpsiyon izotermelerini ve adsorpsiyonun enerjisinin yani adsorpsiyonun endotermik (ısı alan) ya da ekzotermik (ısı veren) bir reaksiyon olup olmadığını bilgisini verir. Grafiğe göre sıcaklık artışı ile adsorbe olmuş boyar madde miktarının artması, prosesin endotermik olduğunu göstermektedir. Bu sıcaklık artışı, boyar madde moleküllerinin kinetik enerjisinin ve yüzey aktivitesinin artması nedeniyle olabilir. Benzer çalışmalar literatürde mevcuttur. Ayrıca çeşitli adsorbentler üzerinde MM'nin adsorpsiyonu için benzer endotermik prosesler Guyava yaprakları [58] ve kaolinit [59] için belirlenmiştir. Bu çalışmada da üç farklı şekilde hazırlanan adsorbentlerde, sıcaklık artışı ile birlikte adsorpsiyon verimi düzenli bir şekilde artış göstermiştir.

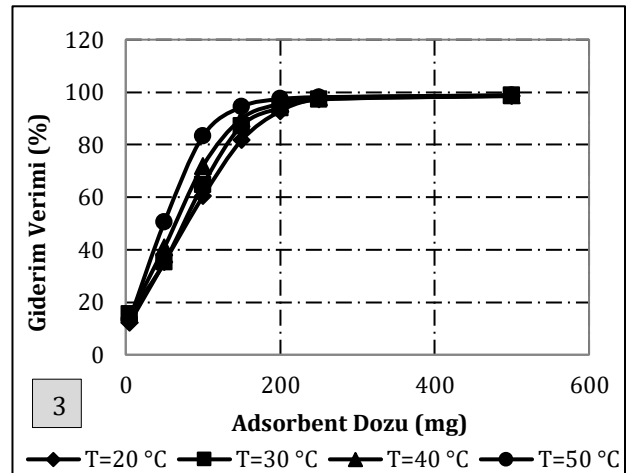


**Şekil 14.** Metilen mavisi için 20-30-40-50 °C sıcaklıklarına karşı verim grafiği (Ham kömür) (boya konsantrasyonu 100 mg/l, çözelti hacmi 50 ml, karıştırma hızı 150 rpm, temas süresi 240 dk, ham kömür pH: 11, ZnCl<sub>2</sub> ile muamele ve ZnCl<sub>2</sub>+Sonik dalga pH: çözeltinin başlangıç pH değeri)



**Şekil 15.** Metilen mavisi için 20-30-40-50 °C sıcaklıklarına karşı verim grafiği (ZnCl<sub>2</sub> ile muamele edilen kömür) (boya konsantrasyonu 100 mg/l, çözelti hacmi 50 ml, karıştırma hızı 150 rpm, temas süresi 240 dk, ham kömür pH: 11, ZnCl<sub>2</sub> ile muamele ve ZnCl<sub>2</sub>+Sonik dalga pH: çözeltinin başlangıç pH değeri)

Sonik dalga yardımıyla hazırlanan adsorbent ile yapılan sıcaklık çalışmalarından gözlemlenen giderim verimleri Şekil 16'da verilmiştir. Literatürde de belirtildiği gibi sıcaklığın etkisi dimer türlerin monomer türlerine dönüşüm hızını da etkilemektedir. Sıcaklığın artmasıyla çözeltideki dimerik türler daha fazla monomerik türlere dönüştüğü için adsorbat MM tanecik boyutunda bir azalma meydana gelir ve böylelikle adsorbe edilebilecek türlerin sayısında bir artış olduğundan dolayı adsorpsiyon sıcaklığın artmasıyla artar şeklinde açıklanabilir [60]. Sıcaklık, adsorpsiyon prosesinde iki ana etkiye sahiptir. Sıcaklığın artırılması, çözeltinin viskozitesindeki azalmadan dolayı, adsorbat moleküllerinin, dış sınır tabakası boyunca ve adsorban partikülün iç gözeneklerinde yayılma oranını arttırdığı bilinmektedir. Ayrıca, değişen sıcaklık, belirli bir adsorbat için adsorbanın denge kapasitesini değiştirecektir [61, 62].



**Şekil 16.** Metilen mavisi için 20-30-40-50 °C sıcaklıklarına karşı verim grafiği (ZnCl<sub>2</sub>+Sonik dalga ile muamele edilen kömür) (boya konsantrasyonu 100 mg/l, çözelti hacmi 50 ml, karıştırma hızı 150 rpm, temas süresi 240 dk, ham kömür pH: 11, ZnCl<sub>2</sub> ile muamele ve ZnCl<sub>2</sub>+Sonik dalga pH: çözeltinin başlangıç pH değeri)

### 3.7. Kinetik çalışmalar

Adsorbentin davranışını anlamak ve adsorpsiyon sürecinin kontrol mekanizmasını incelemek ve ayrıca deneysel verileri test etmek için çeşitli kinetik modeller mevcuttur. Bu modeller; pseudo birinci derece, yalancı ikinci derece, parçacık içi difüzyon modeli ve Elovich modelleri gibi çeşitli modeller kullanılmıştır. Pseudo I derece kinetik model, adsorpsiyon oranının, adsorban üzerindeki aktif adsorpsiyon alanlarının sayısı ile doğru orantılı olduğunu varsayar. Pseudo II. derece kinetik model, adsorpsiyon sürecinin hız belirleyici adımını ve adsorbat ile adsorban arasındaki bağların yapısını tarif etmektedir [63]. Buna göre, Pseudo birinci dereceden kinetik model denklem 3'deki gibi ifade edilmektedir [64].

$$dq_t/dt = k_1 (q_e - q_t) \quad (3)$$

Burada  $q_e$  ve  $q_t$ , denge sırasında veya herhangi bir zamanda adsorbe edilen boya miktarını (mg/g),  $t$  (dakika), ve  $k_1$  ise, Pseudo birinci mertebeden sorpsiyonun denge ( $1/dk$ ) sabitini ifade eder. Sınır koşulları uygulanarak, integral alınır, denklem aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (k_1/2.303) * t \quad (4)$$

Birinci dereceden kinetik modelin uygulanabilirliği,  $\log(q_e - q_t)$ 'ya karşı  $t$  grafiğinin bir doğru vermesi ile mümkündür. Bu doğrunun eğiminden  $q_e$  ve  $y$ -ksenini kesim noktasından  $k_1$  sabitleri hesaplanabilir. Birçok durumda, birinci derecen bir denklem olan Lagergren, tüm temas süresine uymaz ve genellikle adsorpsiyon işlemlerinin ilk aşaması boyunca uygulanabilir [65]. Pseudo ikinci dereceden kinetik denklemi ise şu şekilde verilir.

$$dq_t/dt = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

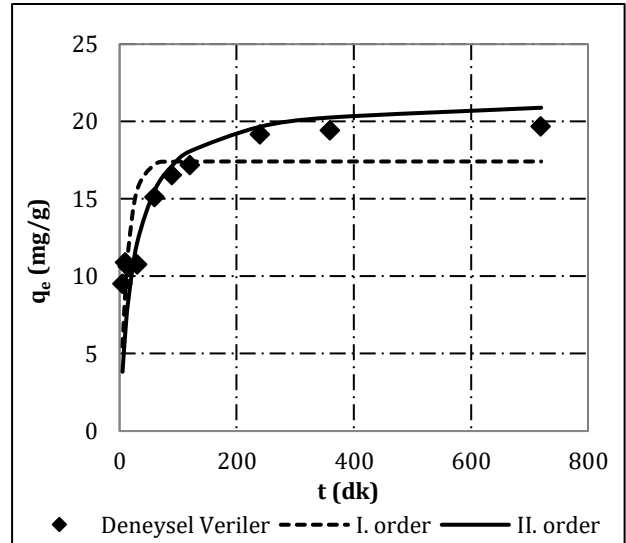
Burada  $k_2$  ikinci dereceden denge sabitini (g/mg.min),  $q_e$  ve  $q_t$ , dengedeki ve herhangi bir zamanda adsorbe edilen boya miktarını (mg/g) temsil eder. Tekrar sınır koşulları uygulanıp integral alınır, denklem 6'daki gibi ifade edilir.

$$t/q_t = 1/k_2 * q_e^2 + (1/q_e) * t \quad (6)$$

Buradan,  $t/q_t$ 'ya karşı  $t$  doğrusunun eğiminden  $q_e$  ve  $y$ -ksenini kesim noktasından  $k_2$  sabitlerini bulabiliriz. Bu model ise, birinci kinetik modelin aksine, tüm adsorpsiyon aralığı üzerindeki davranışı tahmin etme olasılığı daha yüksektir [65].

Çalışma kapsamında ilk olarak, temas süresi ve adsorpsiyon arasındaki değişim verileri kullanılarak, adsorpsiyon kinetiği belirlenmeye çalışılmıştır. Adsorpsiyonu tanımlamak için Pseudo-birinci mertebeye ve Pseudo-ikinci mertebeden modeller yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu amaçla ham

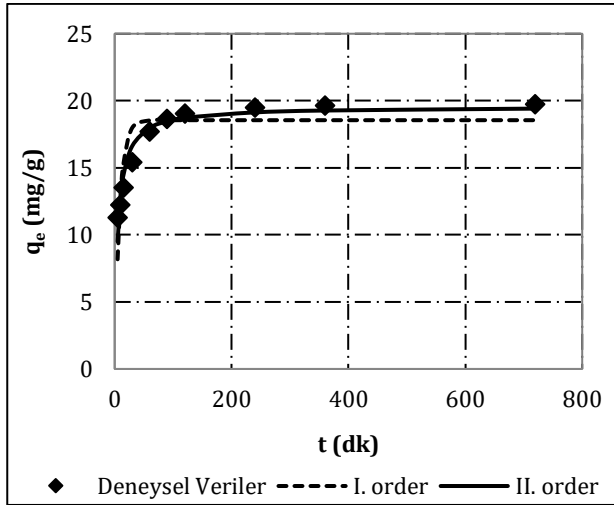
kömür ile elde edilen veriler non-lineer regresyon analizi ile çözülerek, Pseudo I. ve II. derece kinetik modellerinin belirlenen parametreler ile uyumlulukları incelenmiştir. Ham kömür için Pseudo I. ve II. derece kinetik verileri için çizilen grafik Şekil 17'de gösterilmiştir. Kinetik formüllerin sabitleri Tablo 3'de sunulmuştur. Tablo 3 incelendiğinde adsorpsiyon kinetiğinin II. derece kinetik denkleminin uyum sağladığı görülmektedir. Oluşturulan grafiklerin  $R^2$  değerlerine bakıldığında Pseudo I. derece kinetik eşitliğinin  $R^2$  değeri 0,657 olarak görülürken, Pseudo II. derece kinetik eşitliğinin  $R^2$  değeri 0,916 olarak elde edilmiştir. Pseudo I. ve II. derece kinetik modellerinden elde edilen  $q_e$  değerinin, deneysel  $q_e$  değeriyle uyumluluğu incelendiğinde, Pseudo II. derece kinetik modelinin daha iyi uyum sağladığı görülmektedir. Bu uyumluluğu ifade eden  $R^2$  değeri ise belirli konsantrasyon değerinde Pseudo II. derece kinetik modelinde daha yüksektir. Gürses vd. çalışmasında, metilen mavisi adsorpsiyon işlemlerinin linyit üzerine etkilerini araştırmak için, adsorpsiyon kinetiklerini pseudo-birinci mertebeye Lagergren denklemi, pseudo-ikinci mertebeden bir hız denklemi ve partikül içi difüzyon modeli gibi birkaç modeli kullanarak analiz etmişlerdir. Partikül içi difüzyon modeli kinetiği iyi temsil etmemiştir; yani regresyon katsayısı, yalancı ikinci mertebeden kinetik model kullanılarak elde edilen değerlerden daha düşük olduğu gözlemlenmiştir [23].



Şekil 17. Metilen mavisi konsantrasyonunun ham kömür adsorpsiyon Pseudo I. ve II. derece kinetiğine etkisi (adsorbent miktarı 0.25 g, sıcaklık 20 °C, pH 11, karıştırma hızı 150 rpm)

Bu çalışma kapsamında ikinci olarak,  $ZnCl_2$  ile muamele edilen kömürden elde edilen veriler non-lineer regresyon analizi ile çözümlenmiştir. Pseudo I. ve II. derece kinetik modelleri kullanılarak belirlenen parametreler ile uyumlulukları incelenmiştir. Pseudo I. ve II. derece kinetik verileri için çizilen grafik Şekil 18'de gösterilmiştir. Non-lineer regresyon analizi ile elde edilen kinetik formüllerin sabitleri Tablo 3'de

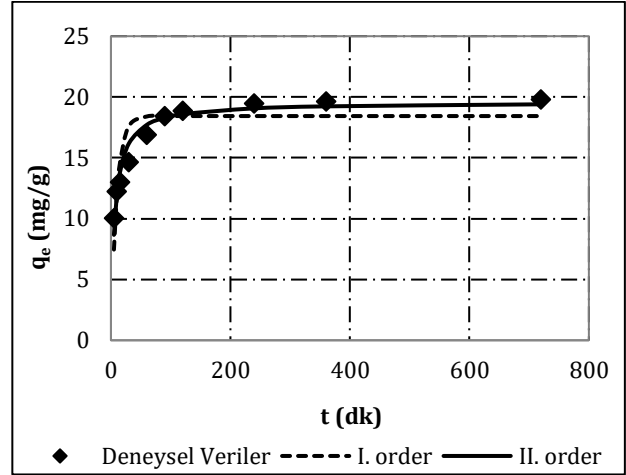
verilmiştir. Tablo 3’de görüldüğü gibi,  $ZnCl_2$  ile muamele edilen kömürle yapılan çalışmalar sonucunda belirli konsantrasyon değerinde adsorbentın deneysel olarak elde edilen en yüksek  $q_e$  değeri 19,741 mg/g’dır. Pseudo I. ve II. derece kinetik modelleri uygulanarak elde edilen  $q_e$  değerinin deneysel  $q_e$  değeriyle uyumluluğu çizelgeden incelendiğinde, Pseudo II. derece kinetik modelin, daha uyumlu olduğu görülmektedir. Ayrıca deneysel ve model  $q_e$  değerinin uyumluluğunu ifade eden  $R^2$  değerleri, her konsantrasyon değerinde Pseudo II. derece kinetik modeli için daha yüksek değerdedir. Pseudo I. derece kinetik denklemi bütün temas zamanına değil, ilk 20-30 dakikalık sürece uygunluk gösterir. Fakat Pseudo II. derece kinetik denklemi temas süresinin tümü için uygulanabilir.



**Şekil 18.** Metilen mavisi konsantrasyonunun  $ZnCl_2$  ile muamele edilen kömür adsorpsiyon Pseudo I. ve II. derece kinetiğine etkisi (adsorbent miktarı 0.25 g, sıcaklık 20 °C, karıştırma hızı 150 rpm, pH: çözeltinin başlangıç pH değeri)

Çalışma kapsamında üçüncü olarak,  $ZnCl_2$ +Sonik dalga ile muamele edilen kömürden elde edilen veriler non-linear regrasyon analizi ile çözümlenmiştir. Pseudo I. ve II. derece kinetik modelleri kullanılarak belirlenen parametreler ile uyumlulukları incelenmiştir. Pseudo I. ve II. derece kinetik verileri için çizilen grafik Şekil 19’da, kinetik formüllerin sabitleri ise Tablo 3’de verilmiştir. Tablo 3’e bakıldığında, adsorpsiyon kinetiğinin pseudo II. derece kinetik denkleminin uyum sağladığı görülmektedir. Çizilen grafiklerin  $R^2$  değerleri incelendiğinde pseudo I. derece kinetik eşitliğinin  $R^2$  değeri 0,813 elde edilirken, pseudo II. derece kinetik

eşitliğinin  $R^2$  değeri 0,95 olarak tespit edilmiştir. Aynı zamanda deneysel olarak elde edilen  $q_e$  değerleri karşılaştırıldığında pseudo II. derece kinetik denklemi, pseudo I. derece kinetik denkleminin daha yakın sonuç tahmin etmiştir. Deneysel olarak elde edilen  $q_e$  19,805 mg/g, pseudo I. derece kinetik denkleminin tahmin ettiği  $q_e$  değeri 18,436 mg/g iken, pseudo II. derece kinetik denklem kullanılarak hesap edilen  $q_e$  değeri ise 19,569 mg/g olarak elde edilmiştir. Benzer olaylar, sedir talaşı ve ezilmiş tuğla [66], kil [6], ve Balkaya linyiti [26] üzerinde metilen mavisi adsorpsiyonu için gözlenmiştir.



**Şekil 19.** Metilen mavisi konsantrasyonunun  $ZnCl_2$ +Sonik dalga ile muamele edilen kömür adsorpsiyon Pseudo I. ve II. derece kinetiğine etkisi (adsorbent miktarı 0.25 g, sıcaklık 20 °C, karıştırma hızı 150 rpm, pH: çözeltinin başlangıç pH değeri)

### 3.8. İzoterm çalışmaları

Bir adsorpsiyon izotermi, bir maddenin sucul ortamlardan sabit bir sıcaklık ve pH’ta katı bir yüzeye tutulmasını (veya salınımını) yöneten olguyu tanımlayan bir eğridir [67, 68]. Çalışma kapsamında ilk olarak, adsorbent dozu ve temas süresi değişiminin ham kömür numuneleri için adsorpsiyon kapasitelerine etkilerinin belirlendiği deneysel veriler, non-linear regrasyon analizi ile çözümlenerek Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmıştır. İzoterm sabitleri hesaplanmıştır. Deneysel çalışmalar, başlangıç konsantrasyonu olarak 100 mg/l üzerinden yapılmıştır. Ham kömürün adsorpsiyon kapasitesine, adsorbent dozu, sabit sıcaklık ve temas süresinde etkilerinin belirlendiği deneysel veriler, non-linear regrasyon analizi ile çözümlenmiştir. Langmuir ve Freundlich

**Tablo 3.** Hazırlanan sorbentler için boya adsorpsiyonunun Non-linear regrasyon analizi ile belirlenen Pseudo I. derece ve Pseudo II. derece kinetik sabitleri ( $k_1$ ;  $dk^{-1}$  ve  $k_2$ ;  $g\ mg^{-1}\ dk^{-1}$ ,  $q_e$ ;  $mg/g$ )

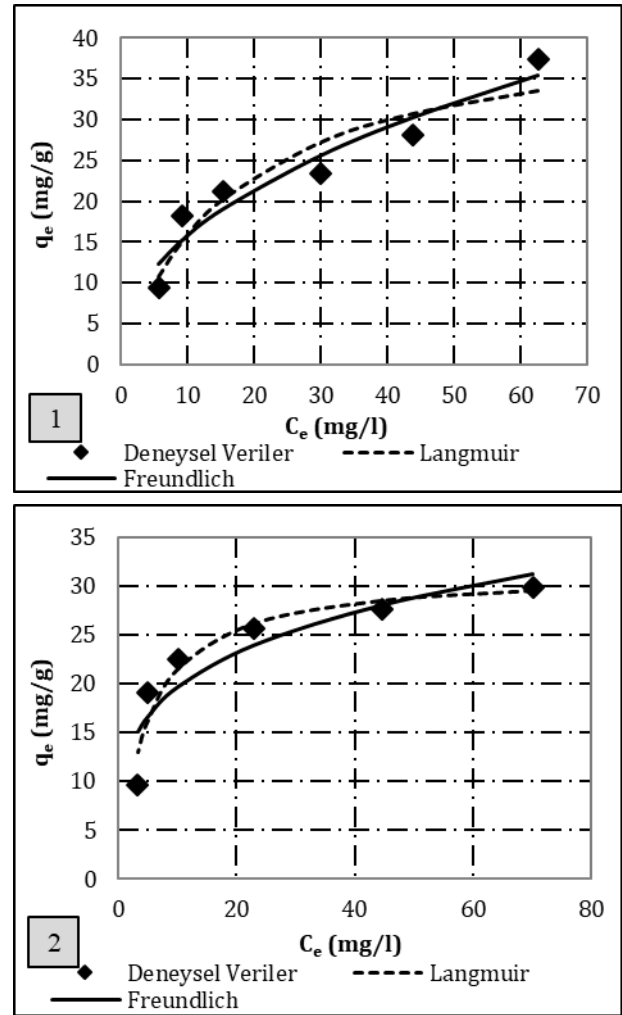
Sorbentler	Deneysel $q_e$	Pseudo I. derece kinetik sabitleri			Pseudo II. derece kinetik sabitleri		
		$k_1$	$q_e$	$R^2$	$k_2$	$q_e$	$R^2$
Ham kömür	19,683	0,075	17,417	0,657	0,002	21,563	0,916
$ZnCl_2$ ile muamele	19,741	0,116	18,552	0,786	0,010	19,557	0,936
$ZnCl_2$ +Sonik dalga ile muamele	19,805	0,104	18,436	0,813	0,008	19,569	0,950

modellerine uygulanmasıyla belirlenen  $q_e$  değerleriyle oluşturulan grafikler Şekil 20'de, non-lineer regreasyon analiziyle belirlenen Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri ise Tablo 4'de görülmektedir. Tablo 4 incelendiğinde,  $R^2$  değeri Freundlich izotermine daha yüksek bir değerdedir. Fakat Langmuir izoterm modelinin  $R^2$  değeri, Freundlich izotermine  $R^2$  değerine çok yakındır. Ancak Freundlich izotermine elde edilen  $R^2$  değerinin 0,92'ye çok yakın olmasından dolayı adsorpsiyon denge durumu Freundlich izotermi ile açıklanabilir.  $n$  değerinin 1 ile 10 arasında olması izoterm uygun olduğunu ifade etmektedir [69]. Tabloya göre,  $n$  değeri  $1 < n < 10$  olma koşulunu sağlamaktadır. Sonuç olarak, ham kömür ile yapılan deneysel çalışmalarda kısmen karbon yüzeyinin heterojenliğe daha yakın olduğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla Freundlich modeli, adsorpsiyonun, aktif adsorpsiyon bölgelerinin düzensiz dağılımı ile heterojen bir yüzey üzerinde meydana geldiğini varsayar [70, 71]. Farklı enerjilere sahip aktif adsorpsiyon sahaları ve adsorbent yüzeyinde bir çok tabakanın oluşumu ile ideal olmayan bir adsorpsiyon sürecini tanımlar [72].

Çalışma kapsamında ikinci olarak,  $ZnCl_2$  ile muamele edilen kömür ile deneysel çalışmalar sonunda elde edilen verilerin non-lineer regreasyon analizi ile çözümlenmesi sonucu izoterm sabitleri hesaplanmıştır. Adsorpsiyon işleminin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uyumluluğunu belirleyen grafikler Şekil 20'de verilmiştir. Bu adsorpsiyon prosesi için doğrusal olmayan yöntemle elde edilen izoterm denklemlerin sabit parametreleri ve tüm uygulanan izoterm için korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) Tablo 4'de özetlenmiştir. Tablo 4'den görüldüğü üzere  $R^2$  değeri Langmuir izoterm modelinde, Freundlich izoterm modeline göre daha yüksek değerde çıkmıştır. Dolayısıyla  $ZnCl_2$  ile muamele edilen kömür ile belirlenen adsorpsiyon dengesi Langmuir izotermiyle açıklanabilir. Langmuir izoterm, belirli sayıda adsorpsiyon alanı ile homojen yüzey üzerinde tek tabaka adsorpsiyonunu kabul eder [73]. Langmuir denkleminin bu deneysel çalışmada kullanılan karbon yüzeyindeki metilen mavisi adsorpsiyon sürecini temsil ettiği ve aynı zamanda, boya adsorpsiyonunun ağırlıklı olarak güçlü etkileşimler (elektrostatik ve hidrojen bağı) yoluyla meydana geldiğini gösterir [23].

**Tablo 4.** Hazırlanan sorbentler için boya adsorpsiyonunun Non-lineer regreasyon analiziyle belirlenen Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri ( $q_m$ ; mg/g,  $q_e$ ; mg/g,  $K_L$ ; l/mg,  $K_f$ ; mg/g)

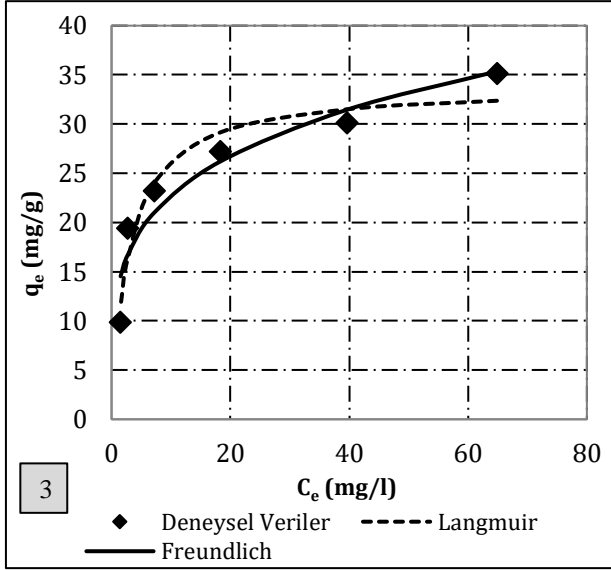
Sorbentler	Deneysel $q_e$	Langmuir İzotermi			$R_L$	Freundlich İzotermi		
		$q_m$	$K_L$	$R^2$		$K_f$	$n$	$R^2$
Ham kömür	37,35	42,683	0,058	0,888	0,146	5,66	2,257	0,919
$ZnCl_2$ ile muamele	29,873	31,413	0,216	0,921	0,044	11,414	4,225	0,822
$ZnCl_2$ +Sonik dalga ile muamele	35,136	33,837	0,34	0,934	0,029	13,16	4,222	0,907



**Şekil 20.** Metilen mavisi adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izoterm grafikleri 1) Ham kömür 2)  $ZnCl_2$  ile muamele edilen kömür (adsorbent miktarı 0,25 g, sıcaklık  $20^\circ C$ , karıştırma hızı 150 rpm, ham kömür pH: 11,  $ZnCl_2$  ile muamele edilen kömür pH: çözeltinin başlangıç değeri)

Çalışma kapsamında üçüncü olarak,  $ZnCl_2$ +Sonik dalga ile muamele edilen kömür ile deneysel çalışmalar sonucunda, elde edilen veriler non-lineer regreasyon analizi ile çözümlenmiştir. Bu deney setindeki veriler ile izoterm sabitleri ve adsorpsiyon işleminin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uyumluluğunu belirleyen grafikler Şekil 21'de sunulmuştur. Oluşturulan grafik ve yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen izoterm sabitleri ve  $R^2$  değerleri Tablo 4'de verilmiştir. Adsorpsiyon izoterm verileri Langmuir izotermine iyi bir şekilde

yerleşmiştir. Langmuir izoterminin  $R^2$  değeri, Freundlich İzoterminin  $R^2$  değerinden daha yüksek olduğu çizelge ve grafiklerden açıktır. Bu durumda adsorpsiyonun adsorbantdaki spesifik homojen alanlarda gerçekleştiği ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin tek katmanlı bir adsorpsiyondan oluştuğu anlaşılmaktadır. Ayrıca Langmuir izoterminin  $R_L$  değerleri 0 ile 1 arasındadır.  $0 < R_L < 1$  ise Langmuir izoterminin uygun olduğu anlamına gelir. Benzer gözlemler, MM'nin hint keneviri lifi [53], zeytin çekirdeği atık kalıntısı [17] ve mısır koçanı [16]'dan hazırlanan aktif karbonlar üzerine adsorpsiyonu ile bildirilmiştir.



**Şekil 21.** ZnCl<sub>2</sub>+Sonik dalga ile muamele edilen kömür boya adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izotermleri (adsorbent miktarı 0.25 g, sıcaklık 20 °C, karıştırma hızı 150 rpm, ZnCl<sub>2</sub> ile muamele edilen kömür pH: çözeltinin başlangıç değeri)

### 3.9. Termodinamik çalışmalar

Adsorpsiyon kapasitesi katı-sıvı ara yüzünün sıcaklığına bağlıdır. Çözeltinin viskozitesinin azaltılması nedeniyle sıcaklığın artırılmasının, adsorbat moleküllerin, dış sınır tabakası boyunca ve adsorbant partikülünün iç gözenekleri boyunca yayılma oranını arttırdığı iyi bilinmektedir. Ayrıca, adsorbantın denge kapasitesi sıcaklık değişimlerine bağlıdır [74, 75]. Reaksiyonlar, belirli bir sıcaklıkta kendiliğinden meydana gelirse  $\Delta G^\circ$ , negatif bir değerdedir [76]. Entropinin pozitif değerleri ( $\Delta S^\circ$ ), adsorpsiyon sırasında arayüzdeki bozukluğun arttığını gösterir. Termodinamik parametreler, izoterm sabiti gibi sabit değerler kullanılarak belirlenir [77]. Eğer  $\Delta H^\circ$  pozitif ise, tepkime doğada endotermiktir [78]. Adsorpsiyon prosesinin Standart Gibbs Serbest Enerjisi ( $\Delta G^\circ$ ), Standart Entalpisi ( $\Delta H^\circ$ ) ve Standart Entropisi ( $\Delta S^\circ$ ) farklı sıcaklıklardaki veriler yardımıyla aşağıdaki denklemler kullanılarak elde edilebilmektedir [79].

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (3)$$

$$\ln K_c = (\Delta S^\circ/R) - (\Delta H^\circ/RT) \quad (4)$$

$$K_c = q_e/C_e \quad (5)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (6)$$

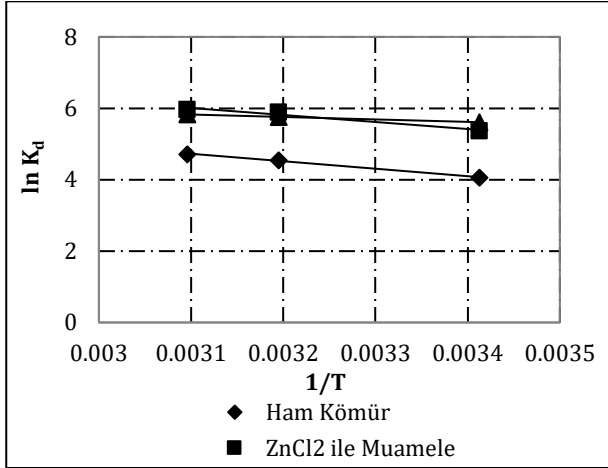
Termodinamik hesaplamalar sonucu elde edilen değerler Tablo 5'de verilmiştir. Tablo 5 incelendiğinde, negatif  $\Delta G^\circ$  ve pozitif  $\Delta H^\circ$  değerlerinin doğada linyit üzerine MM adsorpsiyonunun uygulanabilir, kendiliğinden olan ve endotermik olduğuna işaret etmektedir. Bunun yanı sıra hazırlanan adsorbent üzerine yüksek bir MM tercihiyle adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir. Ayrıca,  $\Delta S^\circ$ 'nin çok düşük ve neredeyse sıfıra yakın olan değerleri, adsorpsiyon prosesi sırasında linyitin iç yapısında önemli bir değişiklik olmadığını göstermektedir. Ayrıca, adsorpsiyonun adsorbant yüzeyden ziyade arayüzlerde gerçekleştiğini gösterir [80].

**Tablo 5.** Farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreler

	Sıcaklık k	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)
Ham kömür	293	-13,037		
	313	-13,928	0,04451	0,00396
	323	-14,373		
ZnCl <sub>2</sub> ile muamele	293	-14,793		
	313	-15,803	0,05050	0,00411
	323	-16,308		
ZnCl <sub>2</sub> +Sonik dalga ile muamele	293	-28,249		
	313	-30,178	0,09645	0,01213
	323	-31,142		

Entropi değişikliğinin düşük değerleri  $\Delta S^\circ$ , boya emilimi sırasında katı/sıvı arayüzünde azalmış bir bozukluğu belirtir. Sıcaklık arttıkça, boya iyonlarının hareketliliği, iyonların katı fazdan sıvı faza kaçmasına neden olur. Bu nedenle, adsorbe edilen boyaların miktarı azalır, oysa  $\Delta G^\circ$ 'in negatif değerleri, tüm sıcaklıklarda ve farklı boyalarda adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden ve uygulanabilir yapısını göstermiştir [23]. Fiziksel tutunma için serbest enerjideki değişim -20 ve 0 kJ/mol arasındadır, fakat kimyasal tutunma -80, -400 kJ/mol aralığındadır [81]. Bu çalışmada elde edilen  $\Delta G^\circ$  değerlerinin çoğu, -20 ve 0 kJ/mol aralıkları içerisinde ve bu durum, fiziksel sorpsiyonun dominant mekanizma olduğunu göstermektedir. Spontan ve endotermik adsorpsiyon da ağaç yosunu [82], ve buğday kabuğu [54] ile bazik boyalar sistemi için rapor edilmiştir. Sonuç olarak, linyit/boya çözeltisi sisteminden elde edilen adsorpsiyon sonuçlarının, benzer adsorbantların ve adsorbantların kullanıldığı adsorpsiyon işlemlerine ışık tutacağı söylenebilir. Hazırlanan karbonlar üzerine MM boyası adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri Eşitlik 3, 4, 5, ve 6'ya göre

hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar ile Şekil 22'de görüldüğü üzere,  $\ln K_d$  değerlerine karşı  $1/T$  grafiği çizilmiştir.



Şekil 22. Adsorpsiyon denge sabitinin sıcaklıkla değişimi

#### 4. Sonuç

Bu çalışmanın amacı, sentetik olarak hazırlanan boyar madde çözeltisinden ve renk içeren tekstil atıksularından boyar madde giderimi için ham kömür,  $ZnCl_2$  ile muamele edilmiş kömür ve  $ZnCl_2$ +Sonik dalga ile muamele edilen kömür numunelerinin kolay temin edilebilir bir adsorbent olarak adsorpsiyon kapasitelerinin araştırılmasıdır. Linyit kömürlerinden, fizikokimyasal işlemlerle elde edilen adsorbentler katyonik bir boyar madde olan metilen mavisi boyasının giderimi için kullanılarak, daha etkili bir boya giderim yöntemi geliştirmek için ortam koşulları optimize edilmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda üç kömür örneği için optimum karıştırma hızı 150 rpm olarak tespit edilmiştir. Hazırlanan tüm adsorbentler için en yüksek giderim verimleri sırasıyla, %82-%95,4-%96,36 olarak elde edilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda ham kömürün pH 11 değerinde,  $ZnCl_2$  ile muamele edilen ve  $ZnCl_2$ +Sonik dalga ile muamele edilen kömür numunelerinin ise çözeltinin başlangıç pH değerinde maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaştıkları gözlemlenmiştir. Adsorbentler için en yüksek giderim verimleri sırasıyla, %81-%96,29-%96,36 olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında optimum temas sürelerinin belirlenebilmesi için yapılan deneyler sonucunda, her üç numunenin de neredeyse ilk 90 dk temas süresi içinde adsorpsiyon veriminin %80'nin üzerine ulaştığı ve 240 dk temas süresi sonunda dengeye ulaştıkları görülmüştür. Bu süre sonunda adsorpsiyon kapasitelerindeki değişimin çok az olduğu sonucuna varılmıştır. Optimum adsorbent dozunun belirlenmesi için yapılan çalışmalarda her üç numune için, artan adsorpsiyon dozu ile adsorpsiyon veriminin (%) arttığı fakat, adsorban miktarı arttıkça  $q_e$  değerinin azaldığı görülmüştür. Bunun sebebi, artan adsorbent dozu ile adsorbent birim gramı başına hesapladığı adsorplanan boyar

madde miktarının az olması ve adsorban yüzeyindeki aktif yerlerin boyar madde iyonları tarafından doyurulmadan kalmış olması şeklinde yorumlanmıştır. Adsorpsiyon kinetiğini etkileyen basamakların bulunması amacıyla, Pseudo-birinci mertebeye kinetik model ve Pseudo-ikinci mertebeden model incelenmiştir. En uyumlu model hesaplanan korelasyon katsayılarının incelenmesiyle belirlenmiştir. Yapılan üç deney seti için (Ham kömür,  $ZnCl_2$  ile muamele edilen kömür ve  $ZnCl_2$ +Sonik dalga ile muamele edilen kömür) sisteme en iyi uyum sağlayan modelin Pseudo-ikinci derece kinetik modeli olduğu saptanmıştır. Freundlich ve Langmuir izoterminden hesaplanan parametrelerden ve korelasyon katsayılarından ( $R^2$ ), metilen mavisi boyar maddesinin hazırlanan ham kömür üzerindeki adsorpsiyon deney sonuçlarının, adsorbent yüzeyinin heterojenliğe daha yakın olduğunu ifade eden Freundlich izotermine kısmen uyduğu görülmüştür.  $ZnCl_2$  ile muamele edilen ve  $ZnCl_2$ +Sonik dalga ile muamele edilen kömürler ile yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, belirli sayıda adsorpsiyon alanı ile homojen yüzey üzerinde tek tabaka adsorpsiyonunu kabul eden Langmuir izoterm modeline uyduğu gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon termodinamiğinin incelenmesi sonucu elde edilen negatif  $\Delta G^\circ$  ve pozitif  $\Delta H^\circ$  değerlerinin, hazırlanan kömürler üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun uygulanabilir, kendiliğinden olan ve endotermik olduğuna işaret etmektedir. Entropi ( $\Delta S^\circ$ ) değişikliğinin çok düşük değerlere yakın olması, boya emilimi sırasında katı/sıvı arayüzünde azalmış bir bozukluğu belirtir. Çalışma kapsamında, elde edilen adsorbentlerin SEM, FTIR ve BET yüzey alanları analizleri yaptırılmıştır. SEM görüntüleri, ham kömür örneklerinin yapısının oldukça düz, homojen ve yer yer hafif çatlakların ve yarıkların olduğunu,  $ZnCl_2$  ile muamele edilen örneklerde adsorbent yüzeyinde meydana gelen boşlukların oluşmasına neden olduğu ve sorbent yapısının biraz daha düzensiz ve pamuksu bir görünüm aldığı tespit edilmiştir.  $ZnCl_2$  çözeltisi içerisinde sonik dalga ile muamele edilerek elde edilen adsorbent SEM görüntüsünde ise farklı şekil ve boyutlarda gözenek oluşumu gerçekleşmiş olup, mevcut porlarda genişleme gözlemlenmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde her üç adsorbent için gözenek yapılarının farklı oldukları, FTIR spektrumları incelendiğinde de fonksiyonel grupların şiddetlerinin farklı olması BET gözenek yapısının değişken olmasına katkıda bulunmuştur. BET değerleri  $ZnCl_2$  ile muamele> $ZnCl_2$ +Sonik dalga>Ham kömür olarak elde edilmiştir. Adsorbent yüzeyinin de belirli bir gözenekliliğe sahip olduğu açıktır. Çalışmadan elde edilen sonuçlar incelendiğinde, kömürlerden elde edilen adsorbent endüstriye olarak kullanılabilirliği, sorbent eldesi için kolaylıkla bulunabilir nitelikte olması ve yüksek adsorpsiyon giderim yüzdeleri göz önüne alındığında, metilen mavisi gibi bazik boyar maddelerin gideriminde elde edilen adsorbentlerin kullanılabilirliği gözlemlenmiştir. Yapılan



çalışmaların, bilimsel literatürde bu konudaki bilgileri destekleyeceği ve bundan sonra yapılacak çalışmalara temel oluşturacağı inancındayız.

### Teşekkür

Çalışmamı, 5090-YL1-17 nolu proje ile maddi olarak destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığına (SDÜ-BAP) teşekkür ederim.

### Kaynakça

- [1] Kapdan, İ., Kargı, F., 2000. Atıksulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Adsorpsiyonlu Biyolojik Arıtım ile Giderimi. *Turkish Journal of Engineering & Environmental Sciences*, 24(2000), 161-169.
- [2] Dai, M., 1994. The Effect of Zeta Potential of Activated Carbon on The Adsorption of Dyes from Aqueous Solution: I. The Adsorption of Cationic Dyes: Methyl Green And Methyl Violet. *Journal of Colloid and Interface Science*, 164(1994), 223-228.
- [3] Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P., 2001. Remediation on Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies with a Proposed Alteration. *Bioresource Technology*, 77(2001), 247-255.
- [4] Vandevivere, P.C., Bianchi, R., Verstraete, W., 1998. Treatment And Reuse of Wastewater from Textile Wet-Processing Industry: Review of Emerging Technologies. *Journal of Chemical Technology Biotechnology*, 72(1998), 289-302.
- [5] Kocaer F.O. ve Alkan U., 2002. Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri. *Uludağ Üniversitesi, Mühendislik-Minarlık Fakültesi Dergisi*, 7(2002), 47-55.
- [6] Gürses, A., Karaca, S., Doğar, Ç., Bayrak, R., Açıkıldız, M., Yalçın, M., 2004. Determination of Adsorptive Properties of Clay/Water System: Methylene Blue Sorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 269(2004), 310-314.
- [7] Saha, P., Chowdhury, S., Gupta, S., Kumar, I., 2010. Insight into Adsorption Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics of Malachite Green onto Clayey Soil of Indian Origin. *Chemical Engineering Journal*, 165(2010), 874-882.
- [8] Chowdhury, S., Mishra, R., Saha, P., Kushwaha, P., 2011. Adsorption Thermodynamics, Kinetics and Isothermic Heat of Adsorption of Malachite Green onto Chemically Modified Rice Husk. *Desalination*, 265(2011), 159-168.
- [9] Crini, G., 2006. Non-Conventional Low-Cost Adsorbents for Dye Removal: A Review. *Bioresource Technology*, 97(2006), 1061-1085.
- [10] Singh, T.S., 2006. Investigations on Reduction of Colour from Pulp and Paper Mill Effluent by Activated Coconut Jute Carbon. *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*, 55(2006), 57-63.
- [11] Gupta, V.K., Mittal, A., Jain, R., Mathur, M., Sikarwar, S., 2006. Adsorption of Safranin-T from Wastewater Using Waste Materials- Activated Carbon and Activated Rice Husks. *Journal of Colloid and Interface Science*, 303(2006), 80-86.
- [12] Alaya, M.N., Hourieh, M.A., Youssef, A.M., El-Sejarah, F., 1999. Adsorption Properties of Activated Carbons Prepared from Olive Stones by Chemical and Physical Activation. *Adsorption Science Technology*, 18(1999), 27-42.
- [13] Kannan, N., Sundaram, M.M., 2001. Kinetics And Mechanism of Removal of Methylene Blue by Adsorption on Various Carbons-A Comparative Study. *Dyes Pigments*, 51(2001), 25-40.
- [14] Hameed, B.H., Din, A.T.M., Ahmad, A.L., 2007. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, 141(2007), 819-825.
- [15] Yan, C., Wang, C., Yao, J., Zhang, L., Liu, X., 2009. Adsorption of Methylene Blue on Mesoporous Carbons Prepared Using Acid and Alkaline-Treated Zeolite X as The Template. *Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 333(2009), 115-119.
- [16] Tseng, R.L., Tseng, S.K., Wu, F.C., 2006. Preparation of High Surface Area Carbons from Corncob Using KOH Combined with CO<sub>2</sub> Gasification for The Adsorption of Dyes and Phenols from Water. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 279(2006), 69-78.
- [17] Stavropoulos, G.G., Zabaniotou, A.A., 2005. Production and Characterization of Activated Carbons from Olive-Seed Waste Residue. *Microporous and Mesoporous Materials*, 82(2005), 79-85.
- [18] Attia, A.A., Girgis, B.S., Fathy, N.A., 2008. Removal of Methylene Blue by Carbons Derived from Peach Stones by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Activation: Batch and Column Studies. *Dyes and Pigments*, 76(2008), 282-289.
- [19] Aygün, A., Yenisoay-Karakaş, S., Duman, I., 2003. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 66(2003), 189-195.
- [20] Suhas, Carrott, P.J.M., Ribeiro Carrott, M.M.L., 2007. Lignin-from Natural Adsorbent to Activated Carbon: A Review. *Bioresource Technology*, 98(2007), 2301-2312.

- [21] Hu, Z., Chen, H., Ji, F., Yuan, S., 2010. Removal of Congo Red from Aqueous Solution by Cattail Root. *Journal of Hazardous Materials*, 173(2010), 292-297.
- [22] Ho, Y.S., McKay, G., 1998. Sorption of Dye from Aqueous Solution by Peat. *Chemical Engineering Journal*, 70(1998), 115-124.
- [23] Gürses, A., Hassani, A., Kıranşan, M., Açışlı, Ö., Karaca, S., 2014. Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution Using by Untreated Lignite as Potential Low-Cost Adsorbent: Kinetic, Thermodynamic and Equilibrium Approach. *Journal of Water Process Engineering*, 2(2014), 10-21.
- [24] Venkata Mohan, S., Chandrasekhar Rao, N., 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(2002), 189-204.
- [25] Rath, A.K.A., Puranik, S.A., 2002. Chemical Industry Wastewater Treatment Using Adsorption. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 61(2002), 53-60.
- [26] Karaca, S., Gürses, A., Bayrak, R., 2004. Effect Of Some Pre-Treatments On The Adsorption Of Methylene Blue By Balkaya Lignite. *Energy Conversion and Management*, 45(2004), 1693-1704.
- [27] Karaca, S., Gürses, A., Bayrak, R., 2005. Investigation of Applicability of The Various Adsorption Models of Methylene Blue Adsorption onto Lignite/Water Interface. *Energy Conversion And Management*, 46(2005), 33-46.
- [28] Qi, Y., Hoadley, A.F.A., Chaffee, A.L., Garnier, G., 2011. Characterisation of Lignite as an Industrial Adsorbent. *Fuel*, 90(2011), 1567-1574.
- [29] Cengiz, S., Cavas, L., 2008. Removal of Methylene Blue by Invasive Marine Seaweed: *Caulerpa Racemosa* Var. *Cylindracea*. *Bioresource Technology*, 99(2008), 2357-2363.
- [30] Fernandes, A.N., Almeida, C.A.P., Debacher, N.A., Sierra, M.M.D.S., 2010. Isotherm and Thermodynamic Data of Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution onto Peat. *Journal Of Molecular Structure*, 982(2010), 62-65.
- [31] Pelekani, C., Snoeyink, V.L., 2000. Competitive Adsorption Between Atrazine and Methylene Blue on Activated Carbon: The Importance of Pore Size Distribution. *Carbon*, 38(2000), 1423-1436.
- [32] Mouni, L., Belkhir, L., Bollinger, J.C., Bouzaza, A., Assadi, A., Tirri, A., Dahmoune, F., Madani, K., Remini, H., 2018. Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Adsorption on Kaolin: Kinetic and Equilibrium Studies. *Applied Clay Science*, 153(2018), 38-45.
- [33] Wang L., Zhang, J., Zhao, R., Li, C., Li, Y., Zhang, C., 2010. Adsorption of Basic Dyes on Activated Carbon Prepared from *Polygonum Orientale* Linn: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies. *Desalination*, 254(2010), 68-74.
- [34] Şencan, A., 2011. Fındık Kabuğu ve Fındık Kabuğundan Farklı Yöntemlerle Elde Edilen Aktif Karbonun Kurşun (II) Sorpsiyon Potansiyelinin Belirlenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 140s, Isparta.
- [35] Cardoso, N.F., Lima, E.C., Royer, B., Bach, M.V., Dotto, G.L., Pinto, L.A.A. Calvete, T., 2012. Comparison of *Spirulina Platensis* microalgae and Commercial Activated Carbon as Adsorbents for The Removal of Reactive Red 120 Dye from Aqueous Effluents. *Journal of Hazardous Materials*, 241-242, 146-153.
- [36] Sarıcı, Ç., 2001. Bazı Türk Linyitlerinden Aktif Karbon Hazırlanabilirliğinin İncelenmesi. İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 92s, Malatya.
- [37] Wang, N., Zhu, S., Yang, Y., Wu, P., Zhang, H., 2010. Oxygen-Containing Function Groups Affected to Waterproof of Thermal Upgraded Lignite Briquettes. *Coal Sci. Technol.*, 38(2010), 125-128.
- [38] Machnikowska, H., Krzton, A., Machnikowski, J., 2002. The Characterization of Coal Macerals by Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopy. *Fuel*, 81(2002), 245-252.
- [39] Qi, X., Wang, D., Xin, H., Qi, G., 2014. An in Situ Testing Method or Analyzing The Changes of Active Groups in Coal Oxidation at Low Temperatures. *Spectrosc. Lett.*, 47(2014), 495-503.
- [40] Meng, F., Yu, J., Tahmasebi, A., Han, Y., Zhao, H., Lucas, J., Wall, T., 2014. Characteristics of Chars from Low-Temperature Pyrolysis of Lignite. *Energy Fuel*, 28(2014), 275-284.
- [41] Xiao, J., Chen, S., 1998. Changes of Infrared Absorption Wave Number of Aromatic-Ring C=C Bond of Vitrinite and Their Significance. *Sci. Bull.*, 43(1998), 1048-1050.
- [42] Meng, X., Gao, M., Chu, R., Miao, Z., Wu, G., Bai, L., Liu, P., Yan, Y., Zhang, P., 2017. Construction Of A Macromolecular Structural Model Of Chinese Lignite And Analysis Of Its Low-Temperature Oxidation Behavior. *Chinese Journal Of Chemical Engineering*, 25(2017), 1314-1321.
- [43] Puziy, A.M., Poddubnaya, O.I., Martinez-Alonso, A., Suarez-Garcia, F., Tascon, J.M.D., 2005. Surface Chemistry of Phosphorus-Containing

- Carbons of Lignocellulosic Origin. *Carbon*, 43(2005), 2857-2868.
- [44] Chunlan, L., Shaoping, X., Yixiong, G., Shuqin, L., Changhou, L., 2005. Effect of Pre-carbonization of Petroleum Cokes on Chemical Activation Process with KOH. *Carbon*, 43(2005), 2295-2301.
- [45] Shen, W., Li, Z., Liu, Y., 2008. Surface Chemical Functional Groups Modification of Porous Carbon. *Recent Patents on Chemical Engineering*, 1(2008), 27-40.
- [46] Tan, I.A.W., Ahmad, A.L., Hameed, B.H., 2008. Preparation of Activated Carbon from Coconut Husk: Optimization Study on Removal of 2,4,6-trichlorophenol Using Response Surface Methodology. *Journal of Hazardous Materials*, 153(2008), 709-717.
- [47] Hameed, B.H., Mahmoud, D.K., Ahmad, A.L., 2008. Sorption Equilibrium and Kinetics of Basic Dye from Aqueous Solution Using Banana Stalk Waste. *Journal of Hazardous Materials*, 158(2008), 499-506.
- [48] Silverstein, R.M., Webster, F.X., Kiemle, D., 2005. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 7th ed., John Wiley & Sons, New York.
- [49] Vargas, A.M.M., Cazetta, A.L., Kunita, M.H., Silva, T.L., Almeida, V.C., 2011. Adsorption of Methylene Blue on Activated Carbon Produced from Flamboyant Pods (*Delonix Regia*): Study of Adsorption Isotherms and Kinetic Models. *Chem. Eng. J.*, 168(2011), 722-730.
- [50] Bozkan, H., 2012. Azo Boyalarının Zeytin Atığı (Pirina) Kullanılarak Adsorpsiyon Metodu ile Giderimi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 56s, Konya.
- [51] Vučurović, V.M., Razmovski, R.N., Tekić, M.N., 2012. Methylene Blue (Cationic Dye) Adsorption onto Sugar Beet Pulp: Equilibrium Isotherm and Kinetic Studies. *Journal of The Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43(2012), 108-111.
- [52] Hameed, B.H., Mahmoud, D.K., Ahmad, A.L., 2008. Sorption of Basic Dye from Aqueous Solution by Pomelo (*Citrus Grandis*) Peel in A Batch System. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 316(2008), 78-84.
- [53] Senthilkumaar, S., Varadarajan, P.R., Porkodi K., Subbhuraam, C.V., 2005. Adsorption of Methylene Blue onto Jute Fiber Carbon: Kinetics and Equilibrium Studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 284(2005), 78-82.
- [54] Bulut, Y., Aydın, H., 2005. A Kinetics and Thermodynamics Study of Methylene Blue Adsorption on Wheat Shells. *Desalination*, 194(2005), 259-267.
- [55] Ofomaja, A.E., Ho, Y.S., 2007. Equilibrium Sorption of Anionic Dye from Aqueous Solution by Palm Kernel Fibre as Sorbent. *Dyes and Pigments*, 74(2007), 60-66.
- [56] Vadivelan, V. and Kumar, K.V., 2005. Equilibrium, Kinetics, Mechanism, and Process Design for The Sorption of Methylene Blue onto Rice Husk. *J. Colloid Interf. Sci.*, 286(2005), 90-100.
- [57] Chen, D., Chen, J., Luan, X., Ji, H., Xia, Z., 2011. Characterization of Anion-Cationic Surfactants Modified Montmorillonite and Its Application for The Removal of Methyl Orange. *Chem. Eng. J.*, 171(2011), 1150-1158.
- [58] Singh, D.K., Srivastava, B., 1999. Removal of Basic Dyes from Aqueous Solutions by Chemically Treated Psidium Guyava Leaves. *Indian J. Environ. Healt*, 41(1999), 333.
- [59] Ghosh, D., Bhattacharyya, K.G., 2002. Adsorption of Methylene Blue on Kaolinite. *Appl Clay Sci.*, 20(2002), 295.
- [60] Ghasemi, J., Asadpour, S., 2007. Thermodynamics Study of Thadsorption Process of Methylene Blue on Activated Carbon at Different Ionic Strengths. *Journal Chemical Thermodynamics*, 39(2007), 967-971.
- [61] Al-Qodah, Z., 2000. Adsorption of Dyes Using Shale Oil Ash. *Water Research*, 34(2000), 4295-4303.
- [62] Doğan, M., Alkan, M., Türkyılmaz, A., Özdemir, Y., 2004. Kinetics and Mechanism of Removal of Methylene Blue by Adsorption onto Perlite. *Journal of Hazardous Materials*, B109(2004), 141-148.
- [63] Badawi, M.A., Negm, N.A., Abou Kana, M.T.H., Hefni, H.H., Abdel Moneem, M.M., 2017. Adsorption of Aluminum and Lead from Wastewater by Chitosan-Tannic Acid Modified Biopolymers: Isotherms, Kinetics, Thermodynamics and Process Mechanism. *Int. J. Biol. Macromol.*, 99(2017), 465-476.
- [64] Lagergren, S., (1898). About The Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24(1898), 1-39.
- [65] Ho, Y.S., Mckay, G., 1999. Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes. *Process Biochemistry*, 34(1999), 451-465.
- [66] Hamdaoui, O., 2006. Batch Study of Liquid-Phase Adsorption of Methylene Blue Using Cedar Sawdust and Crushed Brick. *J. Hazard. Mater.*, 135(2006), 264-273.
- [67] Allen, S.J., Mckay, G., Porter, J.F., 2004. Adsorption Isotherm Models for Basic Dye Adsorption by Peat in Single and Binary

- Component Systems. *J. Colloid Interface Sci.*, 280(2004), 322-333.
- [68] Limousin, G., Gaudet, J.P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthes, V., Krimissa, M., 2007. Sorption Isotherms: A Review on Physical Bases, Modeling and Measurement. *Appl. Geochem.*, 22(2007), 249-275.
- [69] Baskaralingam, P., Pulikesi, M., Elango, D., Ramamurthi, V., Sivanesan, S., 2006. Adsorption of Acid Dye onto Organobentonite. *Journal of Hazardous Materials B*, 128(2006), 138-144.
- [70] Al-Zboon, K., Al-Harashsheh, M.S., Hani, F.B., 2011. Fly Ash-Based Geopolymer for Pb Removal from Aqueous Solution. *J. Hazard. Mater.*, 188(2011), 414-421.
- [71] Liu, M., Hou, L.-A., Xi, B., Zhao, Y., Xia, X., 2013. Synthesis, Characterization, and Mercury Adsorption Properties of Hybrid Mesoporous Aluminosilicate Sieve Prepared with Fly Ash. *Appl. Surf. Sci.*, 273(2013), 706-716.
- [72] Lee, N., Khalid, H.R., Lee, H., 2017. Adsorption Characteristics of Cesium onto Mesoporous Geopolymers Containing Nano-Crystalline Zeolites. *Microporous Mesoporous Mater.*, 242(2017), 238-244.
- [73] Singh, N.B., Nagpal, G., Agrawal, S., Rachna, 2018. Water Purification by Using Adsorbents: A Review. *Environmental Technology & Innovation*, 11(2018), 187-240.
- [74] Ahmad, A., Rafatullah, M., Sulaiman, O., Ibrahim, M.H., Hashim, R., 2009. Scavenging Behaviour of Meranti Sawdust in The Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution. *Journal of Hazardous Materials*, 170(2009), 357-365.
- [75] Errais, E., Duplay, J., Darragi, F., M'Rabet, I., Aubert, A., Huber, F., Morvan, G., 2011. Efficient Anionic Dye Adsorption on Natural Untreated Clay: Kinetic Study and Thermodynamic Parameters. *Desalination*, 275(2011), 74-81.
- [76] Hong, S., Wen, C., He, J., Gan, F., Ho, Y.S., 2009. Adsorption Thermodynamics of Methylene Blue Onto Bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 167(2009), 630-633.
- [77] Siyal, A.A., Shamsuddin, M.R., Khan, M.I., Rabat, N.E., Zulfigar, M., Man, Z., Siame, J., Azizli, K.A., 2018. A Review on Geopolymers as Emerging Materials for The Adsorption of Heavy Metals and Dyes. *Journal of Environmental Management*, 224(2018), 327-339.
- [78] Teng, H., Hsieh, C., 1998. Influence of Surface Characteristics on Liquid-Phase Adsorption of Phenol by Activated Carbons Prepared From Bituminous Coal. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37(1998), 3618-3624
- [79] Rahchamani, J., Mousavi H.Z., Behzad M., 2011. Adsorption of Methyl Violet from Aqueous Solution by Polyacrylamide as an Adsorbent: Isotherm and Kinetic Studies. *Desalination*, 267(2011), 256-260.
- [80] Gurses, A., Yalcin, M., Sozbilir, M., Doğar, C., 2003. The Investigation of Adsorption Thermodynamics and Mechanism of A Cationic Surfactant, CTAB, Onto Powdered Active Carbon. *Fuel Processing Technology*, 81(2003), 57-66.
- [81] Mahmoodi, N.M., Arami, M., Bahrami, H., Khorramfar, S., 2010. Novel Biosorbent (Canola Hull): Surface Characterization and Dye Removal Ability at Different Cationic Dye Concentrations. *Desalination*, 264(2010), 134-142.
- [82] Ho, Y.S., Chiang, T.H., Hsueh, Y.M., 2005. Removal of Basic Dye from Aqueous Solution Using Tree Fern as A Biosorbent. *Process Biochem.*, 40(2005), 119-124.