

FARKLI YAPIDAKİ ADSORBAN KÖMÜRLERE ORGANİK YÜZEY AKTİF MADDELERİN TUTUNMASININ İNCELENMESİ

Filiz AKTI^{a*}, İlkay ÜNAL^b

^a Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 06570, Maltepe, Ankara, TÜRKİYE

^b Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü (MTA), 06800, Ankara, TÜRKİYE

*filizakti@gazi.edu.tr

(Geliş/Received: 11.12.2012; Kabul/Accepted: 06.02.2014)

ÖZET

Noniyonik Igepal CA-630'un adsorpsiyonunda Zonguldak bitümlü kömürü ve Sivas Divriği Uluçayır (SDU) linyiti adsorplayıcı olarak seçilmiştir. Kinetik ve denge çalışmaları 3-50 ppm başlangıç derişiminde 24 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Düşük çalkalama hızında Igepal CA-630 adsorpsiyonu artmıştır. Sıcaklık artışı SDU linyitinde adsorplanan madde miktarının artmasına, Zonguldak bitümlü kömüründe ise azalmaya neden olmuştur. Kömürlerin adsorpsiyon kapasiteleri kömürlerin parçacık boyutunun azalmasıyla artmıştır. Zonguldak bitümlü kömürüne pH'ın etkisi, ortamın pH'ı 0,1 N H₂SO₄ ile 9,10'dan 3,08'e düşürülerek incelenmiştir. Zonguldak bitümlü kömürüne adsorplanan madde miktarı pH'ın azalmasıyla artmıştır. Yağ aglomerasyon tekniği ile minerali giderilmiş Zonguldak bitümlü kömürüne adsorplanan madde miktarı Zonguldak bitümlü kömürünününden daha az olmuştur. Adsorpsiyon verilerinin Freundlich izotermine daha fazla uyum gösterdiği ve termodinamik parametre sonuçlardan adsorpsiyonun ekzotermik ve kendiliğinden olduğu görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Kömür, linyit, adsorpsiyon, yüzey aktif madde

INVESTIGATION OF ADSORPTION ORGANIC SURFACTANTS ON THE DIFFERENT STUCTURE ADSORBENT COALS

ABSTRACT

Zonguldak bituminous coal and Sivas Divriği Uluçayır (SDU) lignite are chosen as adsorbent on the adsorption of nonionic Igepal CA-630. Kinetic and equilibrium studies were carried out at initial concentrations between 3-50 ppm for 24 hours. The amount of adsorbed Igepal CA-630 was increased at low shaking speed. While the increasing of temperature caused an increase in amount of adsorbed matter on SDU lignite it led to the decrease on Zonguldak bituminous coal. The adsorption capacities of coals were increased with decreasing the particle size of the coals. The effect of pH on Zonguldak bituminous coal was investigated by reducing the pH of medium from 9.10 to the 3.08 with 0.1N H₂SO₄. The amount of adsorbed matter on Zonguldak bituminous coal was increased with decreasing of pH. The amount of adsorbed matter on Zonguldak bituminous coal demineralized by the oil agglomeration technique was lower than that of Zonguldak bituminous coal. Adsorption data were in good agreement with Freundlich isotherm and adsorption was an exothermic and spontaneous process according to the results of thermodynamic parameters.

Keywords: Coal, lignite, adsorption, surfactant

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Yüzey aktif maddeler günlük hayatta sadece sabun ve deterjan olarak değil aynı zamanda metal işlemleri, mineral flotasyonu, emülsiyon polimerizasyonu, pestisitler vb. süreçlerde çoğunlukla kullanılmaktadır

[1-5]. Yüzey aktif maddelerin evsel ve endüstriyel olarak bu yaygın kullanımları önemli ölçüde su kirliliği ve çevresel problem oluşturmakla beraber köpük oluşturabildikleri için kanalizasyon işlemlerinde de önemli bir problemdir. Yapılan çalışmalarda yüzey aktif maddelerin çok düşük

değişimlerde (1-5mg/L) bile mikroorganizmaları öldürdüğü ve zarar verdiği görülmüştür [6]. Atık sularındaki yüzey aktif madde derişimi çevre mevzuatına göre 10 ppm ile sınırlandırılmıştır [7]. Yüzey aktif maddelerin uzaklaştırılmalarında pek çok yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden biyolojik bozunma, ozonlama ve özütleme çoğunlukla pahalı yöntemler olup, kimyasalların yoğun kullanımından dolayı ikincil bir kirlilik oluşturabilmektedir [1, 8]. Adsorpsiyon yüzey aktif maddelerin uzaklaştırılmalarında etkili ve ucuz bir yöntem olması nedeniyle çoğunlukla tercih edilmektedir. Aktif karbon, bu tip uygulamalarda tercih edilen adsorplayıcı olmasına rağmen oldukça pahalıdır. Kömür ve turba gibi karbon temelli malzemeler aktif karbona alternatif olarak son zamanlarda adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmaktadır [2, 4, 9-17]. Kömür bitki ve mineral maddelerin bozunma ürünlerinin heterojen bir karışımı olup, görünüm ve özellikleri fiziksel ve kimyasal değişimlerinin derecesine bağlı olarak değişmektedir. Kömürün inorganik kimyasal yapısı katı parçacıkların yüzey alanlarında olduğu gibi adsorpsiyon sürecinde göz önünde bulundurulmalıdır [13, 18, 19]. Yüzey aktif madde molekülünün yönlmesi ve zincir uzunluğu adsorpsiyon süreçlerinde oldukça önemlidir. Kömür yüzeyine yüzey aktif maddenin yönlmesi polar gruplarla kömürün polar olmayan grupları arasında veya kömür yüzeyindeki negatif yüklü merkezlere doğru yüzey aktif maddenin pozitif yüklü gruplarının yönlmesi ile gerçekleşir. Literatürde kömürlere ve linyite anyonik, katyonik ve noniyonik yüzey aktif maddelerin adsorpsiyonu incelenmiş ve adsorpsiyona

pH çalkalama hızı ve sıcaklığın etkileri incelenmiştir. Düşük pH, yüksek sıcaklık ve daha küçük parçacık boyutunda gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarının adsorplama miktarına olumlu etki yaptığı görülmüştür [10, 11, 14-16, 20-23].

Bu çalışmada noniyonik yüzey aktif madde olan Igepal CA-630'un farklı yapıya sahip Zonguldak bitümlü kömürü ve Sivas Divriği Uluçayır (SDU) linyitine adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyona çalkalama hızı, parçacık boyutu, pH ve mineral madde içeriğinin etkileri incelenmiş ve termodinamik parametreler belirlenmiştir.

2. MATERYAL VE METOT (MATERIAL AND METHOD)

2.1. Materyal (Material)

Bu çalışmada Zonguldak ve Sivas Divriği Uluçayır kömür örnekleri adsorban olarak kullanılmıştır. Kömürler 5mm'den küçük parçacık boyutunda olacak şekilde kırıcıda kırılmış, daha sonra farklı parçacık boyutuna indirgemek amacıyla çubuklu değirmende öğütülmüştür. Öğütülmüş kömürler -250 µm elekten geçirilmiş ve tüm deneylerde kullanılmıştır. Kömürlerin kısa analizleri (Tablo 1) ASTM standartlarına (D 3172-89) göre belirlenmiştir. Kömür örneklerinin parçacık boyut dağılımları Malvern Mastersizer 2000 (Hydro 2000 MU) parçacık boyut analizörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kömürlerin parçacık boyut parametreleri ve parçacık boyut dağılımları Tablo 2 ve Şekil 1'de verilmiştir. Ayrıca çalışmada minerali giderilmiş Zonguldak Bitümlü

Tablo 1. Kömürlerin kısa analizleri, % küt. (Proximate analysis of the coal samples ,wt.%)

Kısa Analiz	Zonguldak bitümlü kömürü			SDU linyiti		
	hkt	kt	kkt	hkt	kt	kkt
	0,83	-	-	17,11	-	-
Kül	28,57	28,81	-	11,00	13,27	-
Uçucu madde	24,00	24,20	33,99	37,85	45,66	52,65
Sabit karbon	46,60	46,99	66,01	34,04	41,07	47,35

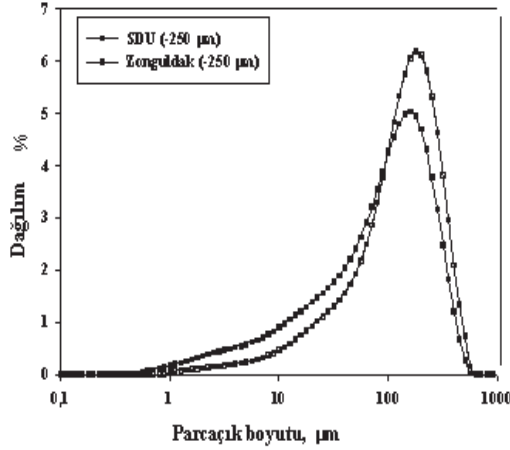
hkt: havada kurutulmuş kuru temel, kt: kuru temel, kkt: kuru külsüz temel

Tablo 2. Kömür örneklerinin parçacık boyut parametreleri ve spesifik yüzey alan değerleri (Particle size parameters and specific surface area values of the coal samples)

Kömür	Fraksiyon (µm)	d(0,1) (µm)	d(0,2) (µm)	d(0,5) (µm)	d(0,8) (µm)	d(0,9) (µm)	d(sauter) (µm)	SYA ^a , (m ² g ⁻¹)
Zonguldak (ki: 28,81)	-250	10,32	26,68	103,16	212,17	279,34	20,72	0,199
	-200	9,62	23,47	83,58	169,35	222,57	19,29	0,215
	-106	6,47	15,20	53,72	101,56	129,90	14,12	0,293
	-45	2,53	4,58	13,83	30,17	42,26	6,18	0,669
Zonguldak Aglomerat (ki: 25,45)		23,81	45,16	120,04	219,85	279,89	52,64	0,079
SDU) (ki: 13,27	-250	26,32	56,74	144,62	257,43	327,02	45,73	0,088
	-200	9,25	19,91	68,43	134,85	170,96	18,90	0,219
	-106	8,34	17,11	56,21	98,40	119,51	16,68	0,248

d(0,1), d(0,2), d(0,5), d(0,8) ve d(0,9) : %10, %20, %50, %80 ve %90 noktalarındaki parçacık çapları
d (sauter): sauter ortalama çapı, a: spesifik yüzey alanı, ki: kül içeriği (%)

kömürü de kullanılmıştır. Yaklaşık 100 g Zonguldak bitümlü kömürü %15 kerosen ile karıştırılmış ve yağ aglomerasyonu tekniği ile minerali giderilmiştir [24, 25]. Aglomeratlar kerosenin uzaklaştırılması için aseton (25 ml çözücü/g katı) ile yıkanmış ve 80±5°C vakum fırınında bir gece kurutulmuştur. Yüzey aktif madde olarak molekül formülü $(C_2H_4O)_n C_{14}H_{22}O$ olan Igepal-CA 630 (noniyonik polietoksietanol, Sigma) kullanılmıştır.



Şekil 1. 250µm altındaki SDU linyiti ve Zonguldak bitümlü kömürünün parçacık boyut dağılımı, (Particle size distribution of SDU lignite and Zonguldak bituminous coal below 250µm)

2.2. Adsorpsiyon Süreci (Process of Adsorption)

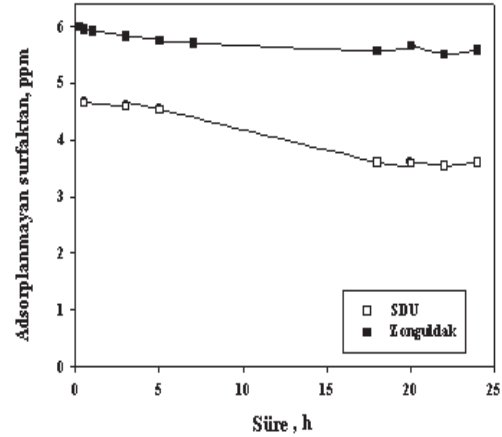
Adsorpsiyon çalışmalarında 3-50 ppm arasında değişen çözeltiler hazırlanmış ve deneylerde ağırlıkça % 1 kömür içeren kömür-sıvı karışımları 250 ml hacimli kapaklı şişelere konularak, 24 saat süre ile adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Karıştırma işlemi orbital çalkalayıcı kullanılarak (Selecta Abrera Unitronic Orbital Shaker) yapılmıştır. Adsorpsiyon sürecinin sonunda kömür-sıvı karışımı filtrasyon işlemine tabi tutulmuştur. İşlemden membran filtrelerden yararlanılmıştır. Filtre edilmiş süzüntüdeki adsorplanmadan kalan madde miktarını belirlemek için süzüntüler UV (Shimadzu 2401PC) spektrofotometresinde 195 nm dalga boyunda analiz edilmiştir. Her bir deney iki kez yapılmış ve deney ortalaması alınarak tutarlı sonuçlar kullanılmıştır.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

3.1. Adsorpsiyon Kinetiği (Kinetic of Adsorption)

Adsorpsiyon kinetik çalışmaları 30 ppm başlangıç derişiminde, 50 U/dk çalkalama hızında 25°C'de farklı zaman aralıklarında gerçekleştirilmiştir. Deneylerde -250 µm parçacık boyutuna sahip kömür örnekleri kullanılmıştır. Kömürlere Igepal CA-630'un adsorplanma miktarı 18 saatten sonra azalmış ve 24 saatte dengeye ulaşmıştır. SDU linyiti, Zonguldak bitümlü kömüründen yaklaşık 1,5 kat daha fazla madde adsorplamıştır (Şekil 2). Kömürdeki

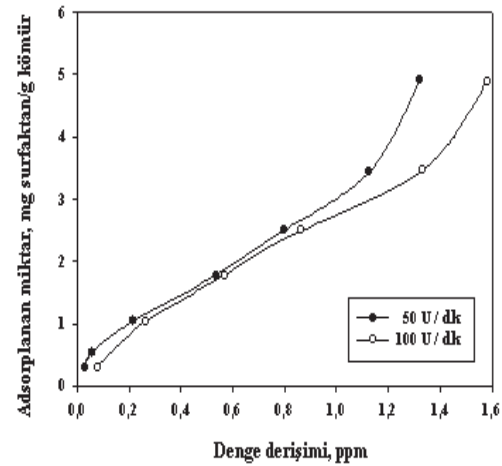
adsorpsiyon merkezleri kül içeriği ile direkt ilişkilidir. Kül miktarı artışı; bu merkezlerin az oluşuna neden olabilir veya kullanımını olumsuz yönde etkileyebilir. Zonguldak bitümlü kömürünün özgül yüzey alanı SDU linyitinden daha yüksek olmasına rağmen (Tablo 2) SDU linyitinin ortam pH'ının ve kül içeriğinin daha düşük olması adsorplanan madde miktarını olumlu yönde etkilemiştir [15, 26].



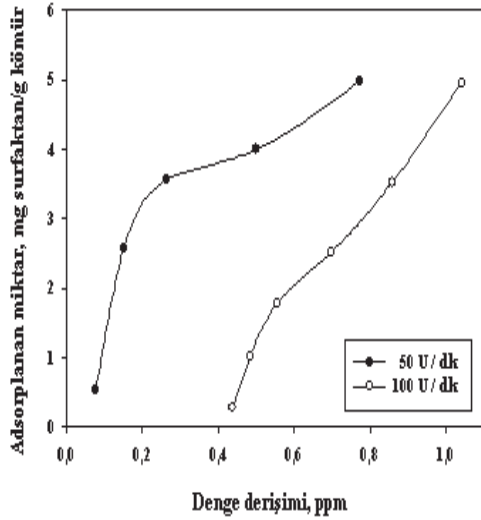
Şekil 2. Igepal CA-630'un adsorpsiyon kinetiği (Adsorption kinetics of the Igepal CA-630)

3.2. Yüzey Aktif Madde Adsorpsiyonuna Çalkalama Hızının Etkisi (Effect of Shaking Speed on Surfactant Adsorption)

Zonguldak bitümlü kömürü ve SDU linyitine Igepal CA-630'un adsorpsiyonuna çalkalama hızının etkisini belirlemek amacıyla adsorpsiyon deneyleri kinetik çalışmalara benzer olarak değişik çalkalama hızlarında (50 U/dk ve 100 U/dk) gerçekleştirilmiştir (Şekil 3, 4). Zonguldak bitümlü kömüründe düşük denge derişimi değerlerinde, çalkalama hızı adsorplanan madde miktarını belirgin bir şekilde etkilemezken, 0,8'in üzerindeki denge derişimlerinde yüksek çalkalama hızı adsorplanan madde miktarının daha fazla olmasına yol açmıştır (Şekil 3).



Şekil 3. Igepal CA-630'un Zonguldak bitümlü kömürüne adsorpsiyonuna çalkalama hızının etkisi (Effect of shaking speed on adsorption of Igepal CA-630 on Zonguldak bituminous coal)



Şekil 4. Igepal CA-630'un SDU linyitine adsorpsiyonuna çalkalama hızının etkisi (Effect of shaking speed on adsorption of Igepal CA-630 on SDU lignite)

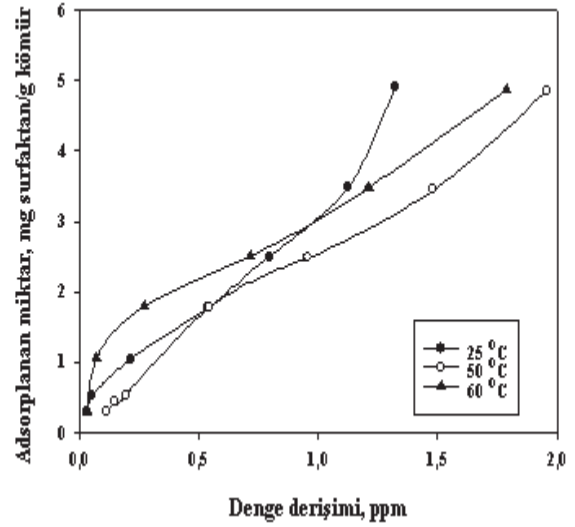
SDU linyiti düşük denge değerlerinde (0,4 ppm) düşük çalkalama hızında çok daha fazla madde adsorplanmış, yüksek denge derişimlerinde (0,8'den büyük) ise çalkalama hızının artmasıyla adsorlanan madde miktarı arasındaki fark azalmıştır (Şekil 4). Aynı şartlarda SDU linyiti Zonguldak bitümlü kömüründen daha fazla madde adsorplanmıştır.

Genel olarak yüksek çalkalama hızında her iki kömürde adsorplanan madde miktarı azalmış, ancak azalma SDU linyitinde daha fazla olmuştur. Deneylerde -250 µm parçacık boyutuna sahip kömür örnekleri kullanılmıştır. Zonguldak kömürünün parçacık çaplarının düşük olması (Tablo 2) adsorplanan moleküllerin parçacıkların etrafına adsorplanmalarının zorlaşmasına ve kütle transfer sınırlanmasının oluşmasına neden olmuştur. Yüksek ve düşük çalkalama hızlarında, düşük denge derişimlerinde adsorplanan madde miktarında çok fazla değişimin olmadığı ancak yüksek denge derişimi değerlerinde yüksek çalkalama hızının etkin olduğu görülmektedir. SDU linyitinin daha büyük parçacık çaplarına sahip olması dolayısıyla kütle transfer sınırlanmasının daha az olduğu ve çalkalama hızının adsorplanan madde miktarı üzerine etkisinin az olduğu görülmektedir.

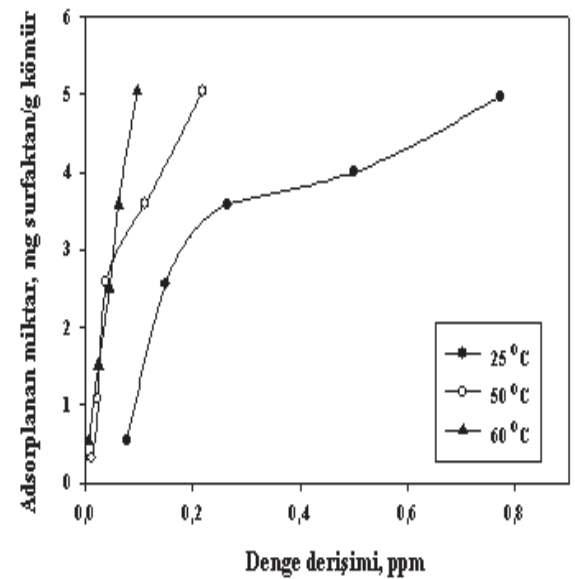
3.3. Yüze Aktif Madde Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi (Effect of Temperature on Surfactant Adsorption)

Igepal CA-630'un adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi farklı sıcaklıklarda (25°C, 50°C ve 60°C) 3-50 ppm başlangıç derişiminde ve 50 U/dk çalkalama hızında gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon miktarının sıcaklık ile değişimi Zonguldak bitümlü kömürü için Şekil 5'te ve SDU linyiti için Şekil 6'da verilmektedir. Zonguldak bitümlü kömürü için 25°C'de gerçekleştirilen çalışmada çözelti denge derişimi ile adsorblanan madde miktarında gözlenen doğrusal davranış yüksek

denge derişim değerlerinde ani artma eğilimi göstermiştir. 50°C'de adsorplanan madde miktarı düşük çözelti derişiminde aynı kalırken artan çözelti denge derişimi ile 25°C verisinden gittikçe uzaklaşan daha düşük değerlerin elde edildiği görülmüştür. 10°C'lik sıcaklık artışı adsorplanan madde miktarında 0,7 mg/g artış ile 50°C ile aynı davranışı sergilemiştir (Şekil 5). SDU linyiti için en düşük adsorplama kapasitesi düşük sıcaklıkta gerçekleşmiştir. Sıcaklığın 50°C ve 60°C'ye çıkarılmasıyla her iki sıcaklıkta düşük denge derişimlerinde başlangıçta aynı izoterm davranışı sergileyerek adsorplanan madde miktarları aynı olmuş daha sonra azda olsa bir artış gözlenmiştir. Sıcaklığın artması SDU linyitine adsorplanan madde miktarını arttırmıştır (Şekil 6).



Şekil 5. Igepal CA-630'un Zonguldak bitümlü kömürüne adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (Effect of temperature of on adsorption of Igepal CA-630 on Zonguldak bituminous coal)



Şekil 6. Igepal CA-630'un SDU linyitine adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (Effect of temperature on adsorption of Igepal CA-630 on SDU lignite)

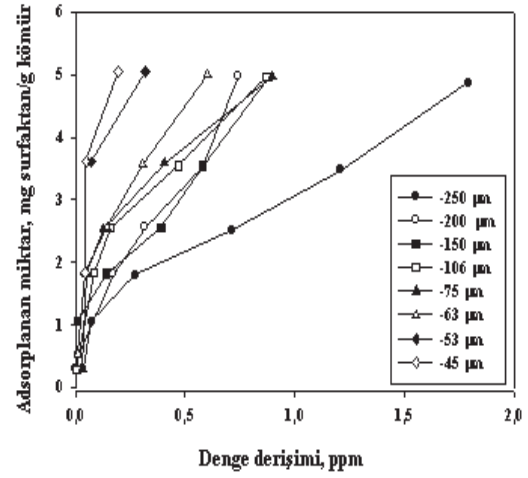
Farklı adsorplayıcılar ve yüzey aktif maddelerle yapılan literatür çalışmalarında sıcaklık artışının adsorplanan madde miktarı üzerinde olumlu etki yaptığı görülmüştür [6, 11, 21, 26]. Kömürlere yüzey aktif maddenin adsorpsiyon mekanizması esasen kömür yüzeyi ve yüzey aktif madde molekülü arasındaki etkileşim ile ilişkilidir. Sıcaklık artışı hem noniyonik yüzey aktif maddenin molekül zincirini daha çözünür hale getirerek moleküllerin daha aktif olmasını sağlamış ve moleküllerin kinetik enerjilerinin artmasına neden olarak gözeneklere daha kolay difüzyonunu dolayısıyla adsorplanan yüzey aktif madde miktarının artmasına neden olmuştur [11, 21, 27, 28]. SDU linyiti ve Zonguldak bitümlü kömürünün farklı çalkalama hızında ve sıcaklığında adsorpladıkları madde miktarı 50 ppm başlangıç derişiminde sırasıyla Tablo 3 ve 4’de verilmiştir.

3.4. Yüzey Aktif Madde Adsorpsiyonuna Parçacık Boyutunun Etkisi (Effect of Particle Size on Surfactant Adsorption)

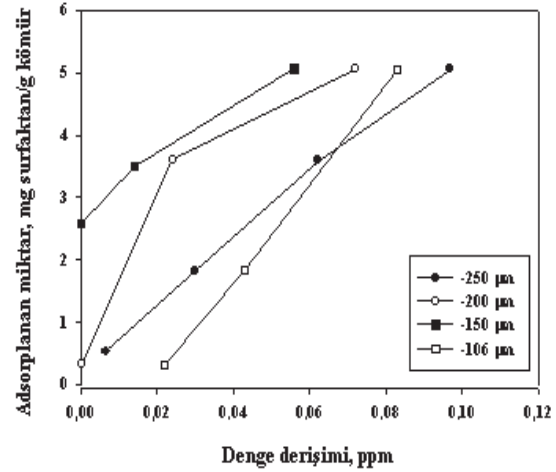
Adsorpsiyona parçacık boyutunun etkisini incelemek amacıyla adsorpsiyon deneyleri 3-50 ppm arasında değişen başlangıç derişimlerinde, 60°C sabit sıcaklık ve 50 U/dk çalkalama hızında gerçekleştirilmiştir. Zonguldak bitümlü kömürü ve SDU linyiti ile değişik parçacık boyutlarında adsorplanan madde miktarlarındaki değişim Şekil 7 ve Şekil 8’de verilmektedir.

Bütün fraksiyonlar için besleme (-250 µm) aynı olduğundan her bir fraksiyonun kül içeriği aynıdır. Örneğin, -45 µm fraksiyona sahip örnek -250 µm parçacık boyutuna sahip beslemeden tekrar öğütülerek elde edilmiştir ve bütün örnekler -45 µm boyutlu elekten geçirilmiştir. Diğer fraksiyonlarda aynı yöntemle elde edilmiştir. SDU linyitinin ve Zonguldak bitümlü kömürünün parçacık boyutunun azalmasıyla kömürlere adsorplanan madde miktarı artmıştır. Kömürlerin parçacık boyut parametreleri incelendiğinde (Tablo 2) parçacık boyutunun azalmasıyla kömürlerin dış yüzey alanlarının da

kullanımı sağlanmakla birlikte, kütle transfer sınırlamaları azaldığı için adsorplanan madde miktarı artmıştır [10, 29, 30].



Şekil 7. Igepal CA-630’un Zonguldak bitümlü kömürüne adsorpsiyonuna parçacık boyutunun etkisi (Effect of particle size on adsorption of Igepal CA-630 on Zonguldak bituminous coal)



Şekil 8. Igepal CA-630’un SDU linyitine adsorpsiyonuna parçacık boyutunun etkisi (Effect of particle size on adsorption of Igepal CA-630 on SDU lignite)

Tablo 3. Igepal CA-630’un kömürlere 25°C’deki adsorpsiyon verileri (Adsorption data of Igepal CA-630 on coal at 25°C)

Çalkalama hızı	50 U/dakika		100 U/dakika		50 U/dakika		100 U/dakika	
	Başlangıç derişimi (ppm)	Denge derişimi (ppm)	Başlangıç derişimi (ppm)	Denge derişimi (ppm)	Başlangıç derişimi (ppm)	Denge derişimi (ppm)	Başlangıç derişimi (ppm)	Denge derişimi (ppm)
Zonguldak	50,50	50,50	1,32	1,58	4,92	4,89		
SDU	50,55	50,62	0,77	1,04	4,98	4,96		

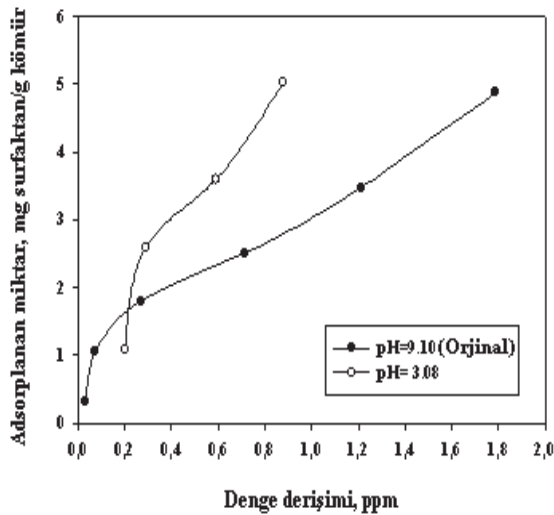
Tablo 4. Igepal CA-630’un kömürlere 50 U/dakika’daki adsorpsiyon verileri (Adsorption data of Igepal CA-630 on adsorbents at 50 U/min)

Sıcaklık	25°C			50°C			60°C		
	Başlangıç derişimi (ppm)	Denge derişimi (ppm)	Adsorplanan miktar (mg yüzey aktif madde/g kömür)	Başlangıç derişimi (ppm)	Denge derişimi (ppm)	Adsorplanan miktar (mg yüzey aktif madde/g kömür)	Başlangıç derişimi (ppm)	Denge derişimi (ppm)	Adsorplanan miktar (mg yüzey aktif madde/g kömür)
Zonguldak	50,50	50,54	50,54	1,32	1,96	1,79	4,92	4,86	4,87
SDU	50,55	50,62	50,62	0,73	0,22	0,10	4,98	5,04	5,05

3.5. Yüzey Aktif Madde Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi (Effect of pH on Surfactant Adsorption)

Yüzey aktif maddelerin kömüre adsorpsiyonunda, düşük pH değerlerinde yapılan çalışmaların adsorplanan madde miktarını artırdığı görülmüştür. Noniyonik yüzey aktif maddelerin kömürlere adsorpsiyonunda asidik ve nötral çözeltilerin daha etkili olduğu, bazik ortamda kömürün hidrofobikliğin azalması ve yüzey aktif maddelerin arayüze yönelmelerinin güçleştiği belirtilmiştir. Anyonik, katyonik ve non iyonik yüzey aktif maddelerin kömür yüzeyine tutunmalarını açıklayan adsorpsiyon modelleri literatürde yer almaktadır. Adsorpsiyon modellerinde katyonik yüzey aktif madde moleküllerinin nötral ya da negatif merkezlerde, anyonik yüzey aktif madde moleküllerinin nötral ya da pozitif merkezlerde ve noniyonik yüzey aktif madde moleküllerinin ise herhangi bir aktif merkeze adsorplanabildikleri belirtilmiştir [11, 14, 22, 31].

Çalışmada Zonguldak bitümlü kömürünün ortam pH'ı 0,1N H₂SO₄ çözeltisi ile 9,10'dan 3,08'e düşürülmüştür ve deneyler 3-50 ppm arasında, 60°C sıcaklık ve 50 U/dk çalkalama hızında gerçekleştirilmiştir. SDU linyitinin ortam pH (3,05)'inin zaten düşük olmasından dolayı daha fazla düşürülmemiş ve pH'ın etkisi incelenmemiştir. pH'ın düşürülmesiyle Zonguldak bitümlü kömürüne adsorplanan madde miktarı artmıştır (Şekil 9).

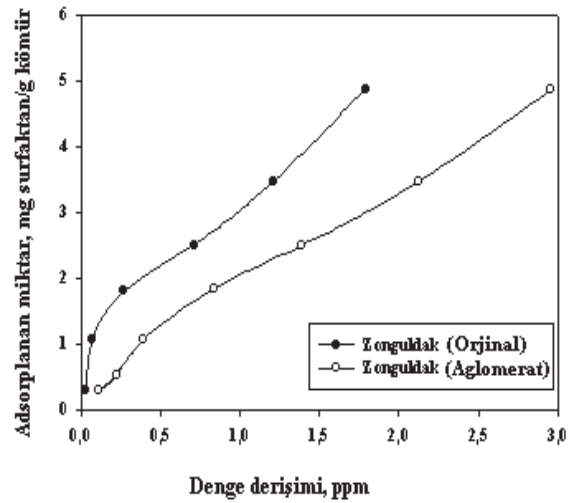


Şekil 9. Igepal CA-630'un Zonguldak bitümlü kömürüne adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (Effect of pH on adsorption of Igepal CA-630 on Zonguldak bituminous coal)

3.6. Minerali Giderilmiş Zonguldak Bitümlü Kömürüne Yüzey Aktif Madde Adsorpsiyonu (Adsorption of surfactant on Demineralized Zonguldak Bituminous Coal)

Yüzey aktif madde adsorpsiyonuna mineral madde içeriğini etkisini belirlemek amacıyla Zonguldak

bitümlü kömürünün mineral madde içeriği yağ aglomerasyon tekniği kullanılarak giderilmiştir. Yağ aglomerasyonu ham kömürden mineral maddeleri uzaklaştırmada kullanılan yöntemlerden biridir. Yağ aglomerasyon tekniğinde ince öğütülmüş kömür-su karışımına bağlayıcı olarak karışmayan bir yağ eklenerek yüksek hızda etkileştirilerek kül yapıcı maddelerden uzaklaştırılması sağlanır [24, 32]. Yağ aglomerasyonu tekniği kullanılarak minerali giderilen Zonguldak bitümlü kömürü (kül içeriği; % 25,45) ile orijinal Zonguldak bitümlü kömürüne (-250 µm) adsorplanan Igepal CA-630'un miktarını belirleyebilmek için deneyler, 3-50 ppm arasında değişen başlangıç derişimlerinde, 60°C sıcaklık ve 50 U/dk çalkalama hızında gerçekleştirilmiştir (Şekil 10).



Şekil 10. Igepal CA-630'un orijinal Zonguldak bitümlü kömürüne ve minerali giderilmiş Zonguldak bitümlü kömürüne adsorpsiyonu (Adsorption of Igepal CA-630 on original Zonguldak bituminous coal and demineralized Zonguldak bituminous coal)

Minerali giderilmiş Zonguldak kömürünün Igepal CA-630'u adsorplama miktarı orijinal Zonguldak bitümlü kömüründen daha düşük olmuştur. Minerali giderilmiş kömürde, özellikle kömür içerisinde bulunan kül içerikli kısmın uzaklaştırılması kömürlerin gözenek kanalları/boşluklarında değişime neden olarak yüzey alanının azalmasına (Tablo 2) ve adsorplanan madde miktarında azalmaya neden olmuştur [10, 13, 14].

3.7. Adsorpsiyon İzotermeleri ve Termodinamik Parametreler (Isotherms of Adsorption and Thermodynamic Parameters)

Kömürlerle yüzey aktif madde arasındaki adsorpsiyon durumunu belirlemek için Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermelerinden yararlanılmıştır.

Freundlich adsorpsiyon izoterm eşitliği:

$$\log q = 1/n \cdot \log C + \log K_f \quad (1)$$

Langmuir adsorpsiyon izoterm eşitliği:

$$C_e/q_e = C_e/Q_0 + 1/Q_0 * b \quad (2)$$

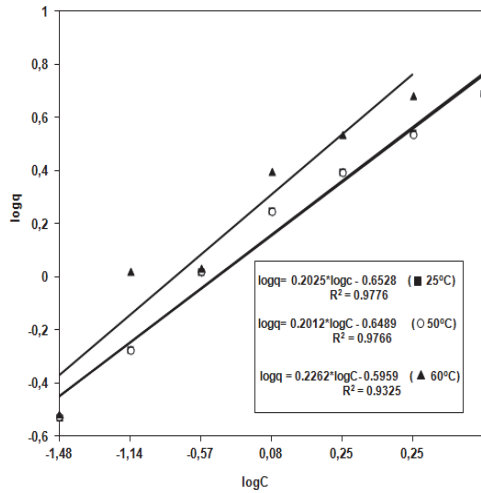
burada n Freundlich sabiti, K_f adsorpsiyon katsayısını, C_e denge derişimini, q_e dengedeki adsorplanan madde miktarını, Q_0 ve b Langmuir sabitlerini göstermektedir.

Adsorpsiyon süreci için kullanılan Gibbs serbest enerjisi (ΔG^0):

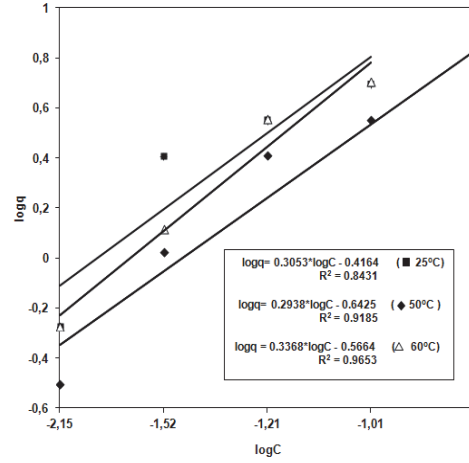
$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (3)$$

burada R ideal gaz sabiti, T sıcaklık (K) ve K_c farklı derişimlerdeki denge sabitleri göstermektedir [13].

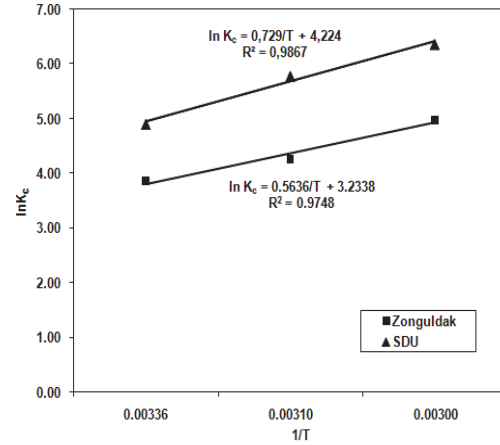
Langmuir izoterm modeli adsorpsiyon verilerinin tamamı için kararlı olmadığı için adsorpsiyon izotermi Freundlich izoterm modeline göre elde edilmiş ve her iki kömür için Şekil 11 ve Şekil 12'de verilmiştir. ΔG^0 'nin hesaplanmasında Şekil 13'den yararlanılmıştır. Freundlich izoterm modelinden elde edilen parametreler Tablo 5'de verilmiştir.



Şekil 11. Zonguldak bitümlü kömürüne 50U/dk, 25 °C, 50 °C ve 60°C'deki Igepal CA-630 adsorpsiyonu için Freundlich izotermi (Freundlich isotherms for Igepal CA-630 adsorption on Zonguldak bituminous coal at 50U/min, 25 °C, 50 °C ve 60°C)



Şekil 12. SDU linyitine 50U/dk, 25 °C, 50 °C ve 60°C'deki Igepal CA-630 adsorpsiyonu için Freundlich izotermi (Freundlich isotherms for Igepal CA-630 adsorption on SDU lignite at 50U/min, 25 °C, 50 °C ve 60°C)



Şekil 13. Kömürlere Igepal CA-630'un adsorpsiyon denge sabiti üzerine sıcaklığın etkisi (The influence of temperature on the equilibrium constant of Igepal CA-630 adsorption on coals)

Tablo 5'de verilen sonuçlar Igepal CA-630'un kömürlere olan adsorpsiyon mekanizmasının birbirinden farklı olduğunu göstermiştir. K_f

Tablo 5. Zonguldak bitümlü kömürü ve SDU linyiti için termodinamik ve Freundlich adsorpsiyon izoterm parametreleri (Thermodynamic and Freundlich adsorption isotherms for Zonguldak bituminous coal and SDU lignite)

Kömür	Başlangıç derişimi (ppm)	T(C°)	K_f	n	R^2	ΔG^0 (kJmol ⁻¹)	ΔH^0 (kJmol ⁻¹)	ΔS^0 (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)
Zonguldak	10,6	25	0,22	4,95	0,98	-9,54		
		50	0,22	4,98	0,98	-11,43	-4,68	26,88
		60	0,25	4,93	0,93	-13,78		
SDU	36,0	25	0,38	3,33	0,84	-12,15		
		50	0,23	3,45	0,92	-15,52	-6,06	35,12
		60	0,27	2,94	0,96	-17,61		

adsorpsiyon kapasitesinin, 1/n yüzey heterojenliğinin bir göstergesidir. 1/n değerinin sifıra yakın olması yüzeyin heterojen olduğunun göstermektedir [9]. Termodinamik denge sabiti diğer termodinamik parametrelerin hesaplanmasında kullanılmıştır (Tablo 5). Adsorpsiyon süreci için Gibbs serbest enerjisi eşitlik (3) kullanılarak 25, 50 ve 60°C’de hesaplanmıştır. Zonguldak bitümlü kömürü ve SDU linyiti için ΔG^0 değeri negatiftir ve adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir [3]. ΔH^0 ’deki negatif değişim adsorpsiyon sürecinin ekzotermik olarak yürüdüğünü, ΔS^0 ’deki pozitif değişim ise kömürler ve yüzey aktif madde arasındaki yapısal bazı değişimlerle katı/sıvı arayüzeyinde düzensizliğin arttığını göstermektedir [33].

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Zonguldak bitümlü kömürü ve SDU linyiti İgepal CA-630 adsorpsiyonu için uygun adsorplayıcılar olmuşlardır. Yüzey aktif madde adsorpsiyonu Zonguldak kömürü ve SDU linyiti için farklı olmuştur. Bu sonuç her iki kömürün kimyasal yapılarının ve yüzey alanlarının farklılığından kaynaklanmıştır. Kömürlere adsorplanan madde miktarı düşük çalkalama hızında daha yüksek olmuştur. Ortamın hidrodinamik koşulları yüzey aktif madde adsorpsiyonunu etkilememiştir. Yüzey aktif maddenin Zonguldak kömürüne adsorplanmasında sıcaklığın artışı, adsorplanan miktarda düzgün bir artma ve azalmaya neden olmamıştır. SDU linyitinde ise sıcaklık artışı ile yüzey aktif maddenin adsorplanma miktarı artmıştır. Kömürlerin farklı sıcaklıklarda belirlenen K_f değerleride SDU linyitinin Zonguldak bitümlü kömüründen daha fazla madde adsorpladığını göstermektedir. Zonguldak bitümlü kömürünün pH’ı 9,10’dan 3,08’e düşürülmesiyle adsorplanan yüzey aktif madde miktarında artma olmuştur. Adsorpsiyonun ortamın pH’ından etkilendiği belirlenmiş ve adsorplanan molekülün yönlendirilmesine neden olmuştur. Zonguldak bitümlü kömürü ve SDU linyitinin parçacık boyutunun küçülmesiyle kömürlerin dış yüzey alanlarının da kullanımı sağlanmakla birlikte, kütle transfer sınırlamalarının azalması adsorplanan yüzey aktif madde miktarında artışa neden olmuştur. Orijinal Zonguldak bitümlü kömürü, minerali giderilmiş Zonguldak bitümlü kömüründen daha fazla madde adsorplanmıştır. Termodinamik parametreler kömürlere İgepal CA-630’un adsorpsiyonun ekzotermik ($\Delta H_{ads} < 0$) ve kendiliğinden ($\Delta G_{ads} < 0$) olduğunu göstermiştir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Wu S, H., Pendleton, P., “Adsorption of anionic surfactant by activated carbon: effect of surface chemistry, ionic strength, and hydrophobicity”, **Journal of Colloids Interface Science**, 243, 306–315, 2001.

2. Karaca, S., Gürses, A. and Bayrak, R., “Effect of some pre-treatments on the adsorption of methylene blue by Balkaya lignite”, **Energy Conversion and Management**, 45, 1693-1704, 2004.
3. Aksu, A., Murathan, A., Koçyiğit, H., “Adsorption of reactive blue 221 on pumice stone and kinetic study”, **Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University**, 26, 4, 807-812, 2011.
4. Mirmo hamadsadeghi, S., Kaghazchi, T., Soleimani, M., Asasian, N., “An efficient method for clay modification and its application for phenol removal from wastewater”, **Applied Clay Science**, 59–60, 8–12, 2012.
5. Sabah, E., Turan, M., Celik, M. S., “Adsorption mechanism of cationic surfactants onto acid- and heat-activated sepiolites”, **Water Research**, 36 (16), 3957-3964, 2002.
6. Zhang, M., L, X.P., Shi, B., “Adsorption of surfactants on chromium leather waste”, **Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists**, 90, 1, 2005.
7. Su kirliliği kontrolü yönetmeliği, Resmi Gazete Sayısı: 26786, 2008.
8. Rozzi, A., Antonelli, M., Angeretti, C., “Removal by an Adsorbent Resin of Non-Ionic Surfactants Used in Tannery Processes”, **Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists**, 84, 266-270, 2000.
9. Ying, Q., Andrew, H.F.A., Alan, C.L., Gil, G., “Characterisation of lignite as an industrial adsorbent”, **Fuel**, 90, 1567–1574, 2011.
10. Yavuz, R., Küçükbayrak, S., “An investigation of some factors affecting the dispersant adsorption of lignite”, **Powder Technology**, 119, 89-94, 2001.
11. Karatepe, N., “Adsorption of a non-ionic dispersant on lignite particle surface”, **Energy Conversion and Management**, 44, 1275–1284, 2003.
12. Polat, H., Molva, M., Polat, M., “Capacity and mechanism of phenol adsorption on lignite”, **Int. Journal of Mineral. Process**, 79, 264- 273, 2006.
13. Gode, F., Pehlivan, E., “Adsorption of Cr(III) ions by Turkish brown coals”, **Fuel Processing Technology**, 86, 875–884, 2005.
14. Yavuz, R., Küçükbayrak, S., “Adsorption of an anionic dispersant on lignite”. **Energy Conversion and Management**, 42, 2129-2137, 2001.
15. Aktaş, Z., “Adsorption of Non-ionic Surface Active Agent on Fine Coal and Lignite”, **Turk Journal of Chem.**, 25, 311-321, 2001.
16. Aktaş, Z., Woodburn, E.T., “The adsorption behaviour of nonionic reagents on two low rank British coals” **Minerals Engineering**, 7(9), 1115-1126, 1994.

17. Paritosh, D. P., Anjali, P., Manas, B., “Adsorption of anionic surfactant by a low- cost adsorbent”, **Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, 37 (5), 925-938, 2002.
18. Gürses, A., Bayrakçeken, S., Gülaboğlu M.Ş., “Adsorption of o-cresol from aqueous solution on coal”, **Colloid Surface**, 64, 7-13, 1992.
19. Azmi, A.S., Yusup S., Muhamad, S., “The influence of temperature on adsorption capacity of Malaysian coal”, **Chemical Engineering Process**, 45, 392-396, 2006.
20. Tarasevich, Y.I., “Porous structure and adsorption properties of natural porous coal”, **Colloids and Surfaces A**, 176, 267-272, 2001.
21. Mishra, S.K., Panda, D., “Studies on the adsorption of Brij-35 and CTAB at the coal–water interface”, **Journal of Colloid and Interface Science**, 283, 294–299, 2005.
22. Mishra, S.K., Kanungo S.B., Rajeev, “Adsorption of sodium dodecyl benzenesulfonate onto coal”, **Journal of Colloid and Interface Science**, 267, 42–48, 2003.
23. Gürü, M., Venedik, D., Murathan, A., “Removal of trivalent chromium from water using low-cost natural diatomite”, **Journal of Hazardous Materials**, 160, 318-323, 2008.
24. Ünal, İ., Aktaş, Z., “Effect of Various Bridging Liquids on Coal Fines Agglomeration Performance”, **Fuel Processing Technology**, 69, 141-155, 2001.
25. Ünal, İ., Erşan, M.G., “Oil agglomeration of a lignite treated with microwave energy: Effect of particle size and bridging oil”, **Fuel Processing Technology**, 87, 71-76, 2005.
26. Mohan, S.V., Rao, N.C., Karthikeyan, J., “Adsorptive removal of direct azo dye from aqueous phase onto coal based sorbents: a kinetic and mechanistic study”, **Journal of Hazardous Materials B**, 90, 189-204, 2002.
27. Marsalek, R., Pospisil, J., Taraba, B., “The influence of temperature on the adsorption of CTAB on coals” **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, 383, 80–85, 2011.
28. Paria, S., Khilar, K.C., “A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid–water interface”, **Advances in Colloid and Interface Science**, 110 (3), 75-95, 2004.
29. Imran, A., Mohd., A., Tabrez, A. Khan., “Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater”, **Journal of Environmental Management**, 113, 170-183, 2012.
30. Wu, X., Wu, D., Fua, R., “Studies on the adsorption of reactive brilliant red X-3B dye on organic and carbon aerogels” **Journal of Hazardous Materials**, 147(3) 1028-36 , 2007.
31. Lin, S.Y., Chen, W., Cheng, M.T., Li, Q., “Investigation of factors that affect cationic surfactant loading on activated carbon and perchlorate adsorption”, **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, 434, 236-242, 2013.
32. Garcia, A. B., Tarazona, M. R. M., Vega, J. M. G., Wheelock, T. D., “On the role of oil wetting in the cleaning of high rank coals by agglomeration”, **Fuel**, 77, 387-392, 1998.
33. Wajima, T., Sugawara, K., “Adsorption behaviors of mercury from aqueous solution using sulfur-impregnated adsorbent developed from coal”, **Fuel Processing Technology**, 92, 1322–1327, 2011.