


Aktif Karbon Üretiminde Yüksek Kükürtlü Kömürlerin Kullanılabilirliğinin Araştırılması

*¹Uğur Demir, ²Sezer Elbinsoy

¹Dumlupınar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, ugur.demir@dpu.edu.tr, 

²Dumlupınar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, sezer331@hotmail.com

Araştırma Makalesi

Geliş Tarihi: 13.12.2017

Kabul Tarihi: 28.09.2018

Öz

Aktif karbon, genellikle odun, kömür, Hindistan cevizi kabuğu gibi çeşitli zirai atıklardan üretilmektedir. Bu çalışmada, aktif karbon üretilmesi için hammadde olarak yüksek oranda kükürt içeren kömür kullanılmıştır. Aktif karbon üretiminde fiziksel aktivasyon yöntemi uygulanmış, bu yöntemde etkili olan aktivasyon sıcaklığı (350-950 °C), aktivasyon süresi (5-120 dakika), tane boyut (0,25-2 mm) gibi değişkenlerin etkileri araştırılmıştır. Aktif karbon üretiminde hammadde olarak kullanılan kömür numunesinin BET yüzey alanı 56 m²/gr iken en uygun çalışma şartlarında herhangi bir gaz girişinin olmadığı işlemde elde edilen aktif karbonun BET yüzey alanı 485 m²/gr ve inert bir gaz olan N₂ ile yapılan işlem ile elde edilen aktif karbonun BET yüzey alanı 510 m²/gr olarak ölçülmüştür. Ayrıca elde edilen aktif karbonun çözeltiden Cu²⁺ iyonlarını uzaklaştırma kabiliyetleri incelenmiştir. Her iki çalışma şartlarında çözeltideki Cu²⁺ iyonlarının yaklaşık %97'si uzaklaştırılabilmektedir. Yapılan bu çalışma ile çevresel sorun oluşturan yüksek oranda kükürt içeren kömürlerin yakıt dışı alanlarda kullanılabileceği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Aktif karbon, kömür, kükürt, fiziksel aktivasyon yöntemi

Investigation of the Usability of High Sulfur Coal in Activated Carbon Production

*¹Uğur Demir, ²Sezer Elbinsoy

¹ Dumlupınar University, Engineering Faculty, Department of Mining Engineering, ugur.demir@dpu.edu.tr

² Dumlupınar University, Engineering Faculty, Department of Mining Engineering, e-mail

Abstract

Activated carbon was especially produced from wood, lignite, organic agricultural wastes such as coconut shale. In this study, high sulfur contained coal was used as a precursor to production of activated carbon. In the activated carbon production, physical activation method was applied and several operation parameters such as activation temperature (350-950 °C), activation time (5-120 min.) and particle size of coal samples (0,25-2 mm) were investigated. High sulfur contained coal samples has 56 m²/gr BET surface area. Produced activated carbons at optimum conditions have 485 m²/gr and 510 m²/gr BET surface areas in any gas inherent media and N₂ gas media, respectively. Furthermore, abilities of removal of Cu²⁺ ions from solution of produced activated carbons were investigated. In both operation conditions, approximately 97% Cu²⁺ ions in solutions can be removed. As a result, it was determined that high sulfur coals caused environmental problems can be used in non-fuel areas.

Keywords: Activated carbon, coal, sulfur, physical activation method

1. GİRİŞ

Aktif karbon, yüksek oranda gözenekliliğe sahip bir materyaldir. Gözenekliliğin yüksek olması, absorpsiyon kapasitesinin de yüksek olmasına neden olduğundan, birçok

gazların ve sıvıların içerdikleri safsızlıkların uzaklaştırılmasında aktif karbonlar yaygın olarak kullanılmaktadır [1,2]. Aktif karbonlar içerdikleri gözeneklerin yarıçaplarına (boyutlarına) göre International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) tarafından

mikro gözenekler (<2 nm), mezo gözenekler (2-50 nm) ve makro gözenekler (>50 nm) olarak üç gruba ayrılmaktadır [3,4]. Aktif karbonlarda mikro gözenekler genellikle toplam yüzey alanının %95'ini oluşturmaktadır [5].

Aktif karbon, bol miktarda bulunan ve ucuz olan yüksek oranda karbon içeren malzemelerden üretilmektedir. Bu malzemelerin bazıları; ahşap, kömür, turba, hindistan cevizi kabuğu gibi çeşitli meyve ve zirai atıklardır [3-13]. Aktif karbonun üretildiği hammaddelerin özellikleri üretilen aktif karbonun kalite ve özellikleri üzerinde doğrudan etkisi olmaktadır [2,8,7,14]

Aktif karbon üretiminde yaygın olarak kullanılan hammaddelerden birisi kömürdür. Kömür, dünyadaki en önemli enerji kaynaklarından birisidir. Kömür rezervlerinin dünyanın birçok yerinde ve önemli miktarda bulunması, geçmişte olduğu gibi gelecekte de kömürün önemini koruyacağını göstermektedir. Düşük kaliteli kömürlerin çok büyük miktarlarda tüketildiği özellikle termik santrallerde, yanma reaksiyonu sonucu ortaya çıkan kükürt oksitler, azot oksitler, partikül maddeler ve hidrojen sülfidler gibi kirleticiler atmosfere salınmaktadır [15-18]. Atmosfere salınan bu kirleticiler, başta hava kirliliği, asit yağmurları ve sera etkisi gibi çok ciddi çevresel sorunlara neden olmaktadır. Çevresel sorun oluşturan kömürün, yakıt dışı kullanım alanlarının araştırılması, doğal kaynakların optimum oranda ekonomiye kazandırılması açısından büyük önem arz etmektedir. Düşük kaliteli kömürlerin ortak özelliği, içerdikleri yüksek oranda kükürt, azot, nem, kül ve düşük ısı değere sahip olmalarıdır. Bu çevresel sorunların ana sorumlularından biri kömürde bulunan kükürttür. Kükürt kömürde, organik ve inorganik formlarda olmak üzere iki şekilde bulunmaktadır. İnorganik kükürt genel olarak iki ana formda disülfidler (pirit ve markasit) ve sülfatlar (kalsiyum, demir ve baryum sülfat) şeklinde, organik kükürt ise kömürün organik yapısı (makriksi) ile doğrudan bağ yapmış şekilde bulunmaktadır [15-20]. İnorganik ve organik kükürdün toplamı kömürde toplam kükürt olarak ifade edilmektedir. Organik kükürt oranı toplam kükürt içerisinde %50 civarında bulunuyor ise kükürdün ekonomik yollarla kömürden uzaklaştırılması mümkün görülmemektedir.

Yüksek oranda karbon içeren hammaddeden aktif karbonun üretilmesi aşamasında kontrollü ısı işleminden yararlanılmaktadır. Hammaddeye uygulanan bu ısı işlemi, aktivasyon olarak tanımlanmakta ve iki aşamada gerçekleştirilmektedir. Birinci aşamada ısı işlemi (karbonizasyon) tabii tutulan hammadden, düzensiz karbon ve katran seçimli olarak uzaklaştırılmakta ve bunun sonucu olarak da kapalı gözenekler açılmaktadır. İkinci aşamada ise, tepkime sırasında aromatik sistem bozundurulmuş, mevcut gözeneklerin genişlemesi veya komşu gözenekler arasındaki duvarların yıkılması sonucunda, daha büyük gözeneklerin oluşması sağlanmaktadır [3,21]. Böylece makro ve mezo gözenekler artmakta, mikro gözenekler azalmaktadır [22]. Aktivasyon işleminde kullanılan hammaddeye ve aktivasyon süresine bağlı olarak mikro, mezo ve makro gözenek yapısı değişiklikler göstermektedir. Aktif karbonun en önemli

özelliği olan gözenekliliğin oluşması, karbonizasyonu takip eden aktivasyon işlemi ile sağlanmaktadır [23,24]. Aktif karbonun aktivasyonu fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki şekilde yapılmaktadır. Her iki yöntem de başlangıç maddesinin dekompozisyonunu içermektedir.

Kömürden aktif karbon üretilmesine yönelik yapılmış bazı çalışmalar aşağıda kısaca özetlenmiştir. Döngel [25] yapmış olduğu çalışmada 3 farklı Zonguldak taşkömürünü aktif karbon üretmek amacıyla kullanmıştır. Aktif karbon üretmek amacıyla önce karbonizasyon ardından fiziksel aktivasyon yöntemleri uygulanmıştır. 900 °C karbonizasyon sıcaklığı ve 900 °C aktivasyon sıcaklığında elde edilen aktif karbonların 760,82-950,27 mg/gr iyot numaralarına sahip ürünlerin elde edildiğini belirtmiştir. Kopaç ve Toprak [4] yine 2 farklı Zonguldak taşkömüründen fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemleri uygulanarak aktif karbon üretilmesine çalışmışlardır. Fiziksel aktivasyon yönteminde N₂ aktive edici olarak kullanılırken, KOH, NH₂Cl ve ZnCl₂ kimyasal aktivasyonda aktive edici kimyasal maddeler olarak kullanılmıştır. Fiziksel aktivasyon ile 52,62 m²/gr BET yüzey alanına sahip aktif karbon elde edilirken, kimyasal aktivasyon ile 830,5 m²/gr BET yüzey alanına sahip aktif karbonun üretildiği belirtilmiştir. Çuhadaroğlu ve Uygun [9] yine Zonguldak taşkömürlerinden aktif karbon üretilmesinde kimyasal aktivasyon yöntemini uygulamışlar, bu amaçla aktivasyon kimyasalları olarak Na₂CO₃, H₃PO₄, NaOH ve KOH kullanmışlardır.

Aktivasyon aşamasında farklı kimyasal oranları ve aktivasyon sıcaklıklarının etkileri incelenmiş, KOH ve NaOH ile aktivasyon sonucu elde edilen aktif karbonların diğer ürünlere göre daha yüksek yüzey alanlarına sahip olduklarını ifade etmişlerdir. Orbak [26] yapmış olduğu çalışmada Tunçbilek kömürlerini aktif karbon üretiminde hammadde olarak kullanmış ve aktivasyon için ise fiziksel aktivasyon yöntemini seçmiştir. Aktivasyon ortamı olarak CO₂ kullanmıştır. Elde edilen aktif karbonların önemli oranda yüzey alanına sahip olduğu belirtilmektedir. Elbinsoy [13] Kütahya-Gediz yöresi kömürlerinden aktif karbon üretmek amacıyla fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemleri uygulamış, fiziksel aktivasyon için CO₂ ve N₂ kullanırken, kimyasal aktivasyon için ZnCl₂ ve KOH kullanmıştır. Yapılan bu çalışma sonucu CO₂ ile fiziksel aktivasyon sonucu 618 m²/gr, ZnCl₂ ile 733 m²/gr BET yüzey alanlarına sahip aktif karbon üretildiğini belirtmiştir. Ahmadpour ve diğ. [27] bitümlü kömürden aktif karbon üretmek amacıyla fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemleri uygulamışlardır. Fiziksel aktivasyonda aktive edici olarak CO₂ gazı kullanılmış, kimyasal aktivasyonda ise KOH ve ZnCl₂ kullanılmıştır. Fiziksel aktivasyon sonucunda kömürden elde edilen aktif karbonun BET yüzey alanı 754 m²/gr iken fiziksel aktivasyon sonrası uygulanan kimyasal aktivasyon sonucunda BET yüzey alanının 1203 m²/gr'a yükseldiği belirtilmiştir. Solano ve diğ. [28] aktif karbon üretmek amacıyla hammadde olarak 4 farklı bitümlü kömür kullanmışlardır. Aktif karbon üretiminde CO₂ ve H₂O+N₂ karışımının kullanıldığı fiziksel aktivasyon

yönteminin uygulandığını belirtmişlerdir. CO₂ kullanılarak 1404 m²/gr BET yüzey alanına sahip aktif karbonun üretildiğine ifade etmektedirler. Jasienko ve Kedzior [29] yapmış oldukları çalışmada yüksek ranklı ve yüksek uçucu madde oranına sahip kömürleri kullanmışlardır. Fiziksel aktivasyon yönteminin tercih edildiği bu çalışmada aktive edici olarak buhar ve CO₂ kullanılmış elde edilen ürünlerin BET yüzey alanları oldukça yüksek seviyelerde olduğunu belirlenmiştir. Pis ve diğ. [7,22,30] yapılan bu seri çalışmalarda aktif karbon üretiminde farklı kalite, orijin ve tane boyutlarındaki kömürlerden yararlanılmışlardır. İlk çalışmada (1996) kömürün oksidasyonunun fiziksel bazı özellikler üzerindeki etkilerini incelemişler, ön oksidasyon işleminin yüzey alanı artışı ve gözenekliliğin olumlu yönde etkilendiğini ifade etmişlerdir. İkinci çalışmada (1997) oksidasyona tabi tutulan kömür numunelerinin karbonizasyonu amacıyla farklı sıcaklıklarda ısı işlem uygulamışlar ve elde edilen gözenekli malzemenin özelliklerini tespit etmişlerdir. Oksidasyon sonrası karbonizasyonun gözenek oluşumunu olumlu yönde etkilediğini tespit etmişlerdir. Son çalışmada (1998) ise oksidasyona uğramış, karbonizasyon işlemine tabi tutulmuş kömür numunelerini CO₂ gazı altında aktivasyon işlemine tabi tutmuşlar ve elde edilen ürünün karakterizasyonu üzerinde durmuşlardır.

Bu çalışmada yüksek oranda kükürt içeren Kütahya-Gediz yöresi kömürlerinden aktif karbon üretim parametrelerinden aktivasyon sıcaklığı, aktivasyon süresi ve tane boyutunun etkileri incelenmiş, en yüksek oranda BET yüzey alanı ve çözültüden Cu²⁺ iyonlarının uzaklaştırma oranının elde edildiği çalışma şartları belirlenmiştir.

2. MATERYAL VE METOD

Deneysel çalışmalarda kullanılan kömür numuneleri, Kütahya merkeze yaklaşık 90 km ve Gediz ilçe merkezine yaklaşık 25 km mesafedeki Gökler kasabasında faaliyet gösteren özel bir şirkete ait kömür ocağından alınmıştır. Temsili olarak alınan kömür numuneleri deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere boyut küçültme işlemine tabi tutulmuş, konileme-dörtleme yöntemi ile azaltma işlemi uygulanmış ve özelliklerinin değişmesinin engellenmesi amacıyla hava geçirmez kilitli poşetlerde depolanmıştır.

Gediz yöresi kömürleri üzerinde yapılan kısa analiz sonuçları Tablo 1’de, elementer analiz sonuçları ise Tablo 2’de verilmiştir. Tablo 1 ve 2 incelendiğinde yöre kömürlerinin %7,06 toplam kükürt içeriğine sahip olduğu, bu kükürdün ise yarıya yakınının (%2,89) organik kökenli olduğu görülmektedir. Ayrıca, yöre kömürlerinin yüksek oranda kül içermesine (%25,99) rağmen ısı değerinin (5607 kcal/kg) yüksek olduğu belirlenmiş (Tablo 1), bu hali ile yöre kömürlerinin yakıt olarak kullanımının önemli çevresel sorunlar oluşturacağı düşünülmektedir. Kükürt analizleri LECO marka SC 144 DR model Kükürt-Karbon cihazında, ısı değerler İka marka c7000 model kalorimetrede, kül analizleri ise Nüve marka MF120 model kül fırınında

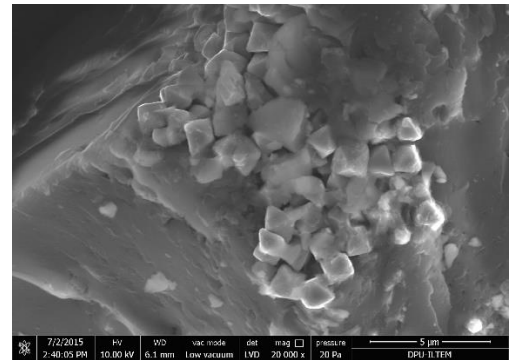
standartlara (ASTM D3174, ASTM D3177, ASTM D2015) uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 1’de Gediz yöresi kömürlerinin taramalı elektron mikroskop (SEM) ile 20000 kez büyütülmüş görüntüsü görülmektedir. Şekil 1’den de görüldüğü üzere yöre kömürleri çok ince boyutta pirit taneçikleri içermektedir. Piritin büyük bölümü kömür parçaları içinde kenetli halde, az miktarda kükürt serbest taneler halinde bulunduğu mineralojik analizlerde belirlenmiştir.

Tablo 1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kömür numunesinin kısa analiz sonuçları

| Kısa analiz | (%) |
|----------------|--------------|
| Nem | 3,3 |
| Kül | 25,99 |
| Uçucu madde | 32,81 |
| Sabit Karbon | 37,90 |
| Alt Isıl Değer | 5607 kcal/kg |

Tablo 2. Deneysel çalışmalarda kullanılan kömür numunesinin elementer analiz sonuçları

| Elementer Analiz | (%) |
|-------------------|-------|
| Karbon | 78,41 |
| Hidrojen | 5,12 |
| Azot | 1,61 |
| Oksijen (farktan) | 7,8 |
| Toplam Kükürt | 7,06 |
| Organik Kükürt | 2,89 |
| Piritik Kükürt | 3,55 |
| Sülfat Kükürdü | 0,62 |



Şekil 1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kömür numunesinin SEM görüntüsü (20000 kez büyütülmüş)

Deneysel çalışmalarda kullanılan temsili kömür numunesi çeneli kırıcıda iki kademe olarak kırıldıktan sonra +2, -2+1, -1+0.5, -0.5+0.25 ve -0.25 mm boyut gruplarına ayrılmıştır. Tane boyutuna bağlı olarak kül ve kükürtte meydana gelen değişim Tablo 3’de verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi tane boyutu küçüldükçe kül oranında belirgin bir artış meydana gelirken, kükürt oranlarından belirgin bir değişim görülmemektedir.

Tablo 3. Tane boyut dağılımı ve kükürt içeriği

| Tane Boyutu (mm) | Kül (%) | Kükürt (%) |
|------------------|---------|------------|
| +2 | 21,16 | 6,87 |
| -2+1 | 22,44 | 6,84 |
| -1+0.5 | 31,07 | 6,73 |
| 0.5+0.25 | 32,50 | 6,70 |
| -0.25 | 33,47 | 7,12 |
| Besleme | 24,99 | 7,06 |

Yüksek oranda kükürt içeren Gediz yöresi kömürlerinden aktif karbon üretmek amacıyla fiziksel aktivasyon yöntemi uygulanmıştır. Aktivasyon aşamasında Nüve MF120 marka kül fırını ve 7,5 cm çap ve 8 cm yüksekliğinde özel imalat kapaklı silindirik reaksiyon kabı (retort) kullanılmıştır.

Fiziksel aktivasyon testleri iki farklı şekilde uygulanmıştır. Birincisi herhangi bir gaz girişinin olmadığı ortamda aktivasyon işlemi, ikincisi ise inert bir gaz N₂'nin kontrollü olarak ortama verildiği aktivasyon işlemidir. Gaz girişinin olmadığı ve N₂ gazının kontrollü olarak verildiği deneylerin gerçekleştirildiği düzenek Şekil 2 ve 3'de verilmiştir.

Deneyel çalışmalarda 20 gr temsili kömür numunesi silindirik reaksiyon kabına konulmuş, önceden belirlenen sıcaklık ve sürelerde aktivasyon işlemine maruz bırakılmıştır. Aktivasyon işleminden sonra kül fırınından çıkarılan retort oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Soğuyan numune retorttan alındıktan sonra tartılmış, halkalı değirmende kısa bir süre ufalanmış kükürt ve kül analizleri yapılmıştır.

Elde edilen ürünlerin absorpsiyon kabiliyetinin belirlenmesi amacıyla içerisinde 0,5 ppm Cu²⁺ bulunan çözelti ile absorpsiyon testleri gerçekleştirilmiş, çözülden en yüksek oranda Cu²⁺ iyonu uzaklaştırılan ürünlerin BET yüzey alanları Micromeritics marka Asap 2020 model cihaz ile ölçülmüştür.

Absorpsiyon testleri, elde edilen aktive edilmiş kömür numunelerinin çözülden uzaklaştırıldığı Cu²⁺ iyonu miktarının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. 0,5 ppm Cu²⁺ içeren 50 ml çözelti içerisine 0,05 gr aktif karbon ilave edilmiş ve farklı sürelerde (10, 20, 30, 60, 90 ve 120 dak.) izotermal çalkalayıcı kullanılarak karıştırılmış, işlem sonrasında aktif karbon ile çözelti filtre kâğıdı kullanılarak birbirinden ayrılmıştır. Çözeltide kalan Cu²⁺ miktarının belirlenmesi amacıyla Perkin Elmer AAnalyst 400 model Atomik Absorpsiyon Spektrometresi kullanılmıştır. Test sonucu Cu²⁺ uzaklaştırma oranı (%R) aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$R(\%) = \frac{C1-C2}{C1} \times 100$$

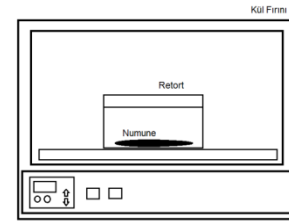
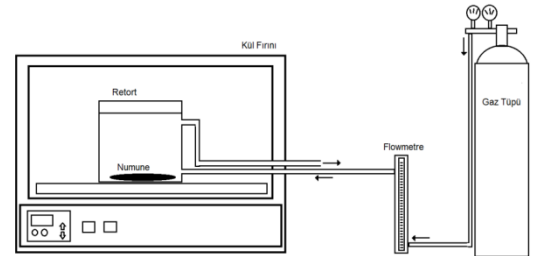
Burada; C1: ilk çözelti konsantrasyonu (ppm), C2: absorpsiyon sonrası çözelti konsantrasyonu (ppm).

Her iki aktivasyon testlerinde incelenen deney değişkenleri Tablo 4'de verilmiştir.

Tablo 4. Deneysel çalışmalarda kullanılan değişkenler ve değerleri

| Değişken | Değerler |
|---------------------------|------------------------------------|
| Aktivasyon sıcaklığı (°C) | 350, 450, 500, 650, 750, 850, 950 |
| Aktivasyon süresi (dak) | 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120 |
| Tane boyutu (mm) | +2, -2+1, -1+0.5, -0.5+0.25, -0.25 |

Elde edilen aktif karbonların BET yüzey analizi ve absorpsiyon kabiliyetleri ticari olarak kullanılan Hindistan cevizi kabuğundan üretilmiş olan Chemviron marka Goldcarb 207c aktif karbon ile karşılaştırılmıştır. Ticari aktif karbon 1100 m²/gr BET yüzey alanına sahiptir ve çözeltide bulunan Cu²⁺ iyonlarının neredeyse tamamını ilk birkaç dakikalık absorpsiyon test süresi içerisinde uzaklaştırabilmektedir.

**Şekil 2.** Herhangi bir gaz girişinin olmadığı (gazsız) aktivasyon deney düzeniği**Şekil 3.** N₂ gazının kontrollü olarak verildiği aktivasyon deney düzeniği

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

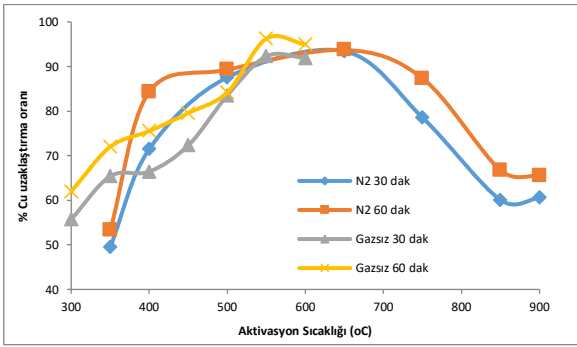
3.1. Aktivasyon Sıcaklığının etkisi

Aktif karbon üretimindeki en önemli çalışma parametrelerinden biri olan aktivasyon sıcaklığının etkilerini belirlemek amacıyla 350-950°C sıcaklıklarda, hem gazsız hem de N₂ gazı altında deneyler yapılmıştır. Elde edilen aktif karbonların çözülden Cu²⁺ absorpsiyon testleri yapılmış (30-60 dakikalık testler) elde edilen sonuçlar Şekil 4'de verilmiştir. Sıcaklık artışı ile birlikte yüksek oranda kükürt içeren kömür matriksi kademeli olarak yumuşamaya ve plastik bir yapıya dönüşmektedir.

Kömür bünyesinde bulunan çeşitli uçucu yapılar (N₂, CO, CO₂, CH₄ vs.) yumuşamanın etkisi ile bünyeyi terk etmeye başlamakta ve uzaklaşan uçucular geride gözenekli bir yapının oluşmasını sağlamaktadır [13]. Şekil 4'de görüldüğü üzere artan sıcaklığa bağlı olarak gazsız ortamda 500 °C'ye,

N_2 kullanılan ortamda $650^\circ C$ 'ye kadar çözültiden uzaklaştırılan yani absorblanan Cu^{2+} miktarı artmaktadır. Absorbsiyon kabiliyetinin artması gözenekliliğinde sürekli olarak arttığını göstermektedir. Bu sıcaklıktan sonra ise absorblanan Cu^{2+} miktarı yani gözenek oluşumu önce durmakta, devam eden sıcaklık ile birlikte oluşan mikro gözenekler deformasyona uğrayarak mezo ve makro gözeneklere dönüşerek yüzey alanında ve absorblanan Cu^{2+} iyonu miktarında önemli oranda azalmalar meydana gelmektedir.

Gazsız ortamda meydana gelen gözenekli yapı ile N_2 gazı altında meydana gelen gözenekli yapılar karşılaştırıldığında inert bir gaz olan N_2 ile daha yüksek Cu^{2+} uzaklaştırma oranı (%93,73 ve %93,00) elde edildiği belirlenmiştir. İnert özellikteki N_2 gazı aktivasyon işlemi sırasında kömür ile herhangi bir reaksiyona girmediği için çok az miktarda CO ve CO_2 çıkışı söz konusu olmaktadır.



Şekil 4. Aktivasyon sıcaklığının Cu^{2+} uzaklaştırmaya olan etkisi

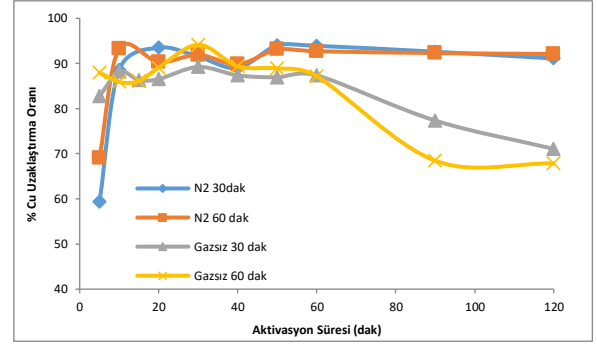
3.2. Aktivasyon süresinin etkisi

Gazsız ortamda $550^\circ C$, N_2 gazı ile yapılan deneylerde $650^\circ C$ 'de en yüksek oranda Cu^{2+} iyonunun uzaklaştırıldığı tespit edildikten sonra aktivasyon süresinin etkisinin belirlenmesi amacıyla 5-120 dakika arasında aktivasyon deneyleri yapılmış ve elde edilen aktif karbon ile yapılan 30 ve 60 dakikalık absorpsiyon test sonuçları Şekil 5'de verilmiştir. Sıcaklık artışı ile birlikte artan gözeneklilik kömür numunesinin aktivasyon işleminde kalma süresi ile birlikte çeşitli değişimlerin meydana gelmesine neden olmaktadır.

Gazsız ortamda ilk 20 dakikalık sürede, N_2 gazı altında ise ilk 30 dakikalık işlem süresine kadar uzaklaştırılan Cu^{2+} iyonu miktarında ve gözeneklilikte sürekli olarak bir artış meydana gelirken, bu sürelerden sonra yeni gözeneklerin oluşmadığı, artan süreye bağlı olarak uzaklaştırılan Cu^{2+} 'de bir miktar azalmanın olduğu bile gözlenmektedir. Aktivasyon süresindeki artış, oluşan gözenekli yapının deformasyonuna neden olmaktadır.

Bu durumda çözültiden uzaklaştırılan Cu^{2+} iyonu miktarında önemli miktarlarda azalmalara sebebiyet vermektedir. Bu sonuçlar göz önünde tutulduğunda gazsız ortamda 20 dakikalık aktivasyon süresinde çözültiden Cu^{2+} 'nin %95,3'ü, N_2 gazı

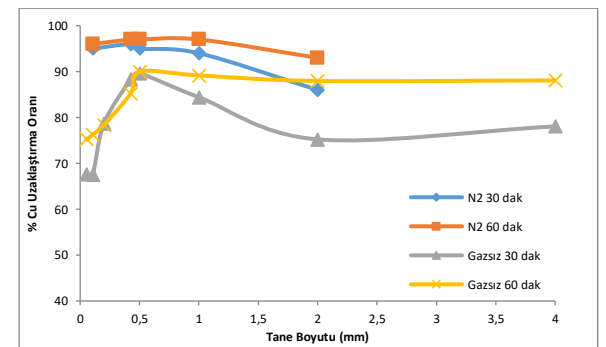
altında ise 30 dakikalık aktivasyon süresinde ise çözültiden Cu^{2+} 'nin %96,3'nün uzaklaştırılabildiği belirlenmiştir.



Şekil 5. Aktivasyon süresinin Cu^{2+} uzaklaştırmaya olan etkisi

3.3. Tane boyutunun etkisi

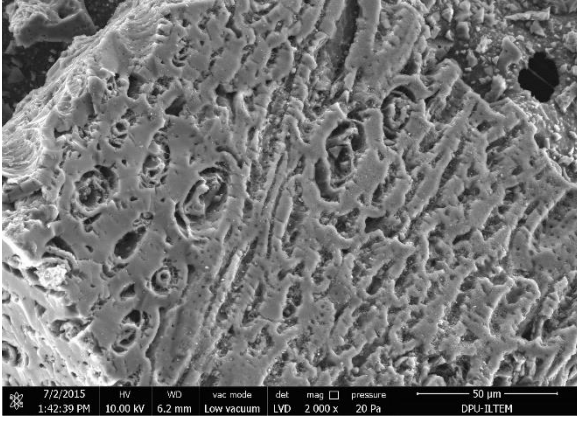
Aktivasyon sıcaklığı ve süresinin aktif karbon üretilmesine olan etkileri belirlendikten sonra aktivasyon işleminde kullanılan kömür numunelerinin tane boyutunun etkilerinin belirlenmesi amacıyla farklı tane boyutlarında (+4, -4+2, -2+1, -1+0.5, -0.5+0.25 ve -0.25 mm) gruplandırılan kömür numuneleri belirlenen şartlarda aktivasyon işlemine tabi tutulmuş ve elde edilen sonuçlar Şekil 6'da verilmiştir. Şekil 6 incelendiğinde tane boyutu küçüldükçe N_2 gazı altında yapılan deneylerden elde edilen ürünler ile uzaklaştırılan Cu^{2+} miktarında az da olsa bir artış olduğu, gazsız ortamda elde edilen ürünlerde ise -0,5 mm tane boyutuna kadar artışın meydana geldiği daha küçük tane boyutlarında belirgin bir azalmanın olduğu görülmektedir. Bu durum tane boyutu küçüldükçe ısıl işlemin tüm tanecikler ile daha etkin bir şekilde etkileşime girdiği, yumuşama ve uçucuları bünyeyi terk etmesi ile oluşan gözenekliliğin daha yüksek oranda olduğu belirlenmiştir. Tane boyutu daha da küçüldüğünde aktivasyon süresi deneylerinde olduğu gibi gözeneklilikte ve uzaklaştırılan Cu^{2+} miktarında belirgin değişimler (azalmalar) olmaya başlamaktadır. Gazsız ortamda -0,5+0,25 mm en uygun tane boyutu olarak belirlenirken N_2 gazı altında -1+0,5 mm tane boyut aralığı en uygun boyut olarak belirlenmiştir.



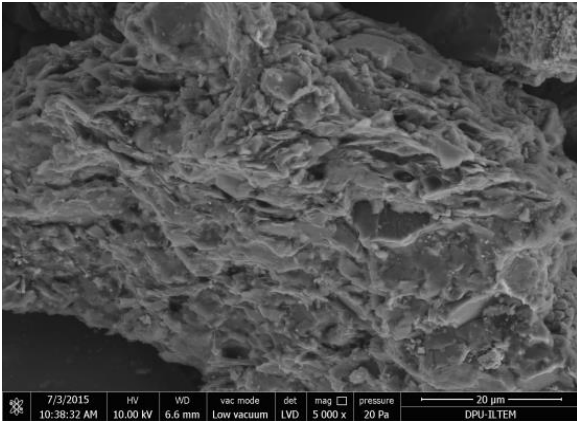
Şekil 6. Tane boyutunun Cu^{2+} uzaklaştırmaya olan etkisi

En uygun çalışma şartlarında elde edilen aktif karbon ile ticari olarak kullanılan aktif karbonun SEM görüntüleri Şekil 7 ve 8'de verilmiştir. Görüldüğü üzere ticari aktif karbon

oldukça gözenekli bir yapıya sahiptir, bu durum çözelti içerisindeki iyonların çok hızlı bir şekilde absorblanmasına neden olmaktadır. Gediz yöresi kömürlerinden üretilen aktif karbonun SEM görüntüleri incelendiğinde, gözeneklerden ziyade büyük oranda kırık ve çatlaklı yapıların olduğu, az da olsa gözeneklerin oluşmuş olduğu görülmektedir. Kırık ve çatlakların fazlalığı BET yüzey alanının önemli oranda artmasına neden olmaktadır. Tablo 5’de aktivasyon sonrası elde edilen aktif karbonlar ile ticari aktif karbonun özellikleri verilmiştir. N₂ gazı altında yapılan aktivasyon sonrası elde edilen aktif karbonun özelliklerinin az da olsa iyi olduğu görülmektedir.



Şekil 7. Ticari aktif karbon SEM görüntüsü (x2000)



Şekil 8. Üretilen aktif karbon (N₂) SEM görüntüsü (x5000)

Tablo 5. Optimum koşullarda elde edilen ürünlerin özellikleri

| Ürünler | BET Yüzey alanı (m ² /gr) | Gözenek çapı (nm) | Gözenek hacmi (cm ³ /gr) |
|--------------------------------|--------------------------------------|-------------------|-------------------------------------|
| Aktif karbon (gazsız) | 485 | 2,27 | 0,24 |
| Aktif Karbon (N ₂) | 510 | 2,31 | 0,25 |
| Ticari Aktif karbon | 1100 | 2,65 | 0,74 |

4. SONUÇLAR

Tüm elde edilen sonuçlar birlikte ele alındığında yüksek oranda kükürt içeren Gediz yöresi kömürleri aktif karbon üretiminde kullanılabilir bir özellik taşıdığı görülmektedir.

Gazsız ortamda gerçekleştirilen aktivasyon deneylerinde en yüksek oranda Cu²⁺ uzaklaştırma oranı (%96,7) 550°C aktivasyon sıcaklığı, 20 dakika aktivasyon süresi ve -0,5+0,25 mm tane boyutunda elde edilirken, N₂ gazı altında yapılan aktivasyon deneylerinde ise (%97 uzaklaştırma oranı) 650 °C aktivasyon sıcaklığı, 30 dakika aktivasyon süresi ve -1+0,5 mm tane boyutunda elde edilmiştir. Ayrıca gazsız ortam ve N₂ gazı altında yapılan deneylerden elde edilen ürünlerin BET yüzey alanları sırası ile 485 m²/gr ve 510 m²/gr olarak belirlenmiştir. Sonuçlar her iki durumda birbirlerine oldukça yakındır. Elde edilen sonuçlar ticari olarak kullanılan aktif karbon ile karşılaştırıldığında belirgin farklılıklar olduğu görülmektedir. Ticari aktif karbon ile çözelti içerisinde Cu²⁺ iyonu uzaklaştırma oranı ilk dakikalardan itibaren artarak çok kısa bir sürede neredeyse tamamını uzaklaştırabilmekte (%99,8) ve 1100 m²/gr BET yüzey alanına sahip olmaktadır. Bu sonuçlar yüksek oranda kükürt içeren kömürlerin yakıt dışı kullanım alanlarında değerlendirilebileceğini, elde edilen ürünlerin ise çeşitli sektörlerde kullanılabilir nitelikte olduğu belirlenmiştir. Daha ayrıntılı çalışmalar ile daha etkili ürünlerin elde edilebileceği anlaşılmıştır.

Teşekkür

Bu çalışma, Dumlupınar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı (DPÜ BAP 2013/1) tarafından desteklenmiştir.

KAYNAKÇA

- [1]. S. Karaca, A. Gürses, R. Bayrak, “Investigation of applicability of the various adsorption models of methylene blue adsorption onto lignite water interface” Energy Conversion and Management, vol:46, 33-46, 2005
- [2]. M. Ahmed, “Application of agricultural based activated carbon by microwave and conventional activations for basic dye adsorption review” Journal of Environmental Chemical Engineering, vol: 4, 89-99, 2016
- [3]. Z. Hu, M.P. Srinivasan, Y. Ni, “Novel activation process for preparing highly microporous and mesoporous activated carbons” Carbon 39, 877–886, 2001
- [4]. T. Kopac, and A. Toprak, “Preparation of activated carbons from Zonguldak region coal by physical and chemical activation for hydrogen sorption” International Journal of Hydrogen Energy, vol: 32, 5005-5014, 2007
- [5]. B. Akashi, and W. O’Brain, “The preparation of activated carbon from a bituminous coal” International Journal Of Energy Research, Vol. 20, pp913-922, 1996
- [6]. T. Usmani, T. Ahmed, S. Ahmed, A. Yousufzai, “Preparation and characterization of activated carbon from a low rank coal” Carbon Vol. 34, No. 1, pp. 77-82, 1995
- [7]. J.J. Pis, , A.C. Teresa, M. Mahamud, B.A. Fuertes, B.J. Parra, A.J. Pajares, R.C. Bansal, “Preparation of active carbon from coal Part I. Oxidation of coal” Fuel Processing Technology, vol 47, pp119-138,1996
- [8]. Ç. Şentorun-Shalaby, M. Astarhoğlu, L. Artok, Ç. Sarıcı, “Preparation and characterization of activated carbons by

one-step steam pyrolysis/activation from apricot Stones” *Microporous and Mesoporous Materials* 88, 126–134, 2006

[9]. D. Çuhadaroğlu, O.A. Uygun, “Production and characterization of activated carbon from a bituminous coal by chemical activation” *African Journal of Biotechnology* Vol. 7 (20), pp. 3703-3710

[10]. İ. Demiral, H. Demiral, “Surface characterization of activated carbons obtained from olive bagasse by chemical activation” *Surface and Interface Analysis*, vol. 40, 1347-1350, 2010

[11]. Y. Qi, A. Hoadly, A.L. Chaffee, G. Garnier, “Characterization of lignite as an industrial adsorbent” *Fuel*, vol: 90, 1567-1574, 2011

[12]. A. Gürses, A. Hassani, M. Kıranşan, Ö. Acıslı, S. Karaca, “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 10–21, 2014

[13]. S. Elbinsoy, “Yüksek kükürt içeren Kütahya-Gediz yöresi kömürlerinden aktif karbon üretilmesi ve özelliklerinin belirlenmesi” *Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kütahya, 2016*

[14]. J. Wilson, “Activated carbon from coal”, *Fuel*, vol:60, pp823-831, 1981

[15]. E. Jorjani, B. Rezai, M. Vossoughi, M. Osanloo, M. Abdollahi “Oxidation pretreatment for enhancing desulfurization of coal with sodium butoxide” *Minerals Engineering*, vol: 17, 545-552, 2004a

[16]. E. Jorjani, B. Rezai, M. Vossouhgi, M. Osanloo, “Desulfurization of Tabas coal with microwave irradiation/peroxyacetic acid washing at 25, 55 and 85 °C” *Fuel*, vol: 83, 943-949, 2004b

[17]. E. Jorjani, J. Yperman, R. Carleer, B. Rezai ”Reductive pyrolysis study of sulfur compounds in different Tabas coal samples (Iran)” *Fuel* 85, pp 114–120, 2006

[18]. U. Demir, “Characterization and Desulfurization Possibilities of High Sulfur Gediz-Turkey Coal” *Journal of Environmental Science and Engineering A*, vol:6, Number 1, pp 31-38, 2017

[19]. U. Demir, A. Aydın, ”Desulfurization of high sulfur

coal by Electron Transfer Method” *XV. Mineral Processing Symposium, IMPS 2016, , Istanbul, Turkey, 2016*

[20]. S.K. Kawatra, , ve T.C. Eisele, “Coal desulfurization, high-efficiency preparation methods”, Printed by Edwards Brothers, Ann Arbor, Taylor & Francis Inc. 349p. 2001

[21]. L.Y. Hsu, H. Teng, “Influence of different chemical reagent on the preparation of activated carbons from bituminous coal” *Fuel Processing Technology* 64, 155–166, 2009

[22]. J. J.Pis, M. Mahamud, A.J. Pajares, B.J. Parra, R.C. Bansal, “Preparation of active carbon from coal Part III. Activation of char” *Fuel Processing Technology*, vol 57, pp149-161, 1998

[23]. K., S., E. Gergove, “Effects of activation method the pore structure of activated carbons from apricot stone” *Carbon* vol.34, 879-888, 1996

[24]. T. Bondosz, “Effects of pore structure and surface chemistry of virgin activated carbons on removal of hydrogen sulfide” *Carbon*, vol:37, 483-491, 1999

[25]. B. Döngel, “Zonguldak kömürlerinden aktif karbon üretimi” *Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enst. Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak, 1997*

[26]. İ. Orbak, “Tunçbilek linyitlerinden kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi” *İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enst. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 2002*

[27]. A. Ahmadpour, D. Do, “The preparation of activated carbon from coal by chemical and physical activation” *Carbon* Vol. 34, No. 4, pp. 471-479. 1996

[28]. A.L. Solano, I.M. Gullon, C.S.M. Lecea, B.S. Talovera, “Activated Carbons from Bituminous Coal: Effect of Mineral Matter Content”. *Fuel*, 79: 635-643. 2000.

[29]. M. Jasienko, K. Kedzior, “Comparision of moleculer sieve properties in microporous chars from low rank bituminous coal activated by steam and carbon dioxide” *Carbon*, Vol:43, 944, 2005

[30]. J.J. Pis, M. Mahamud, B.J. Parra, A.J. Pajares, R.C. Bansal, “Preparation of active carbon from coal Part II. Carbonisation of oxidised coal” *Fuel Processing Technology*, vol 48, pp249-260, 1997