



Determination of various properties of obtained activated carbon from high sulfur coal by chemical activation methods

Uğur Demir*^{ID}

Department of Mining Engineering, Dumlupınar University, Kütahya, 43100, Türkiye

Highlights:

- Evaluation of high sulfur subbituminous coal
- Chemical activation method with $ZnCl_2$
- Optimum operation parameter at 1/1 mixing ratio, 24 hour impregnation time and +2 mm particle size of coal

Keywords:

- High sulfur coal
- Activated carbon
- Chemical activation
- Surface area
- Adsorption capacity

Article Info:

Research Article

Received: 16.09.2020

Accepted: 11.02.2022

DOI:

10.17341/gazimmfd.795203

Acknowledgement:

This study was supported by Dumlupınar University Scientific Research Projects Coordinator (BAP No: 2013-1)

Correspondence:

Author: Uğur Demir
e-mail:
ugur.demir@dpu.edu.tr
phone: +90 274 443 4083

Graphical/Tabular Abstract

In this study, it is aimed to produce activated carbon as an alternative field of use of coals containing high sulfur, which causes significant environmental problems as a fuel. For this purpose, the chemical activation method was applied and $ZnCl_2$ was used as the chemical activation reagent. The summary of the results obtained from the experimental studies is given in Table A.

Table A. Determinated of verious technical properties of obtained activated carbon from high sulfur subbituminous coal by chemical activation method.

İmpreg. time (h)	Mixing ratio	Yield (%)	BET Surface area (m^2/g)	Vmicro (cm^3/g)	V total (cm^3/g)	Cu ²⁺ Adsorb.
6	1/1	54,1	680	0,374	0,386	98,8
12	1/1	59,3	695	0,380	0,404	98,2
24	1/1	62,9	733	0,410	0,460	99,2
48	1/1	60,1	738	0,397	0,466	99,2
72	1/1	52,3	741	0,371	0,471	98,0

Purpose:

The purpose of the study is to investigate the production of activated carbon from high sulfur subbituminous coal by chemical activation method; to determinate the effect of operation parameters, chemical/coal mixing ratio, impregnation time and particle size of coal; and to compare the obtained activated carbon and commercial used activated carbon.

Theory and Methods:

Production of activated carbon from high sulfur subbituminous coal by chemical activation method and effect of different operation parameters ($ZnCl_2$ /coal mixing ratio, impregnation time and particle size) at carbonization conditions (650°C temperature and 60 min resident time) were investigated. The relation between the obtained activated carbon characteristics such as BET surface area, pore volume and adsorption ratio and different operation parameters were analyzed.

Results:

Optimum production operation parameters, 1/1 $ZnCl_2$ / coal mixture ratio, 24 hours impregnation time and +2 mm particle size coal is treated at 650°C for 60 minutes under N_2 atmosphere, with 733 m^2/g BET surface area, micro and meso porosity activated carbon with a total pore volume of 0.460 cm^3/g was obtained. As a result of the adsorption tests of the obtained activated carbon, it was determined that 99.2% of the Cu^{2+} ions in the solution could be removed.

Conclusion:

Various technical properties (BET surface area, pore distribution, SEM, adsorption capability etc.) of the obtained activated carbon were determined. The properties of activated carbon obtained by the chemical activation method ($ZnCl_2$) and imported activated carbons, which are still used commercially, have been compared and it has been determined that they have similarities in important technical properties. The determined properties of the obtained activated carbon show that this material can be used in many sectors.



Kimyasal aktivasyon yöntemi ile kükürlü kömürlerden elde edilen aktif karbonun çeşitli özelliklerinin belirlenmesi

Uğur Demir*

Dumlupınar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, 43100 Merkez Kütahya, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Yüksek kükürt içerine yarı bitümlü kömürlerin değerlendirilmesi
- $ZnCl_2$ ile kimyasal aktivasyon
- Optimum çalışma koşulları: 1/1 karıştırma oranı, 24 saat emdirme süresi ve +2 mm tane boyutu

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 16.09.2020

Kabul: 11.02.2022

DOI:

10.17341/gazimmfd.795203

Anahtar Kelimeler:

Yüksek kükürlü kömür,
aktif karbon,
kimyasal aktivasyon,
yüzey alanı
adsorbsiyon kapasitesi

ÖZ

Aktif karbonlar özellikle gazlar ve sıvıların zararlı içeriklerinin uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Aktif karbonlar, ülkemiz için önemli ithalat kalemlerinden birini oluşturmaktadır. Aktif karbonların ucuz, kolay temin edilebilen ve bol miktardaki çeşitli organik kökenli hammaddelerden üretilmesi ülke ekonomisine önemli katkılar sağlayacağı öngörülmektedir. Bu çalışmada yüksek oranda kükürt içeren yarı bitümlü kömürlerin (Gediz-Kütahya) alternatif kullanım alanı olarak aktif karbon üretiminde değerlendirilmesi amaçlanmıştır. $ZnCl_2$ 'nin aktivasyon kimyasalı olarak kullanıldığı çalışmada, farklı çalışma parametrelerinin (kimyasal/kömür oranı, emdirme süresi ve tane boyutu) aktif karbon üretimine etkileri incelenmiştir. Elde edilen aktif karbonun BET yüzey alanı, gözenek dağılımı, verimi, SEM ile yüzey özelliği, adsorbsiyon kabiliyeti vs. gibi çeşitli özellikleri belirlenmeye çalışılmıştır. Elde edilen aktif karbonun, halen ticari olarak kullanılan ithal aktif karbonlar ile karşılaştırmaları yapılmış, özelliklerde önemli benzerliklerinin olduğu tespit edilmiştir. En uygun çalışma parametresi olan 1/1 $ZnCl_2$ /kömür karışım oranı, 24 saat emdirme süresi ve +2 mm tane boyutundaki kömür 650 °C sıcaklıkta 60 dakika N_2 atmosferi altında karbonizasyon işlemine tabi tutulması ile 733 m²/g yüzey özelliğine sahip, mikro ve mezo gözenekliliğin ön planda olduğu 0,460 cm³/g toplam gözenek hacmine sahip aktif karbon elde edilmiştir. Elde edilen aktif karbonun adsorbsiyon testleri sonucu çözeltide bulunan Cu^{2+} iyonlarının %99,2'sinin uzaklaştırılabildiği belirlenmiştir. Elde edilen aktif karbonun birçok sektörde kullanılabilceğini anlaşılmıştır.

Determination of various properties of obtained activated carbon from high sulfur coal by chemical activation methods

H I G H L I G H T S

- Evaluation of high sulfur subbituminous coal
- Chemical activation method with $ZnCl_2$
- Optimum operation parameter at 1/1 mixing ratio, 24 hour impregnation time and +2 mm particle size of coal

Article Info

Research Article

Received: 16.09.2020

Accepted: 11.02.2022

DOI:

10.17341/gazimmfd.795203

Keywords:

High sulfur coal,
activated carbon,
chemical activation,
surface area,
adsorption capacity

ABSTRACT

Activated carbons are widely used especially in the removal of harmful contents of gases and liquids. Activated carbons constitute one of the important import items for our country. It is foreseen that the production of activated carbons from cheap, easily available and abundant raw materials of various organic origins will make significant contributions to the country's economy. In this study, it is aimed to evaluate semi-bituminous coals (Gediz-Kütahya) containing high sulfur as an alternative area of use in the production of activated carbon. In the study where $ZnCl_2$ was used as the activation chemical, the effects of different working parameters (chemical/coal ratio, impregnation time and grain size) on activated carbon production were investigated. Various properties such as BET surface area, pore distribution, SEM surface properties, adsorption capability etc. of the obtained activated carbon were determined. Comparisons of the obtained activated carbon with the imported activated carbons still used commercially were made, and it was determined that there were significant similarities in properties. Optimum production operating parameters, 1/1 $ZnCl_2$ /coal mixture ratio, 24 hours impregnation time and +2 mm particle size coal is treated at 650 °C for 60 minutes under N_2 atmosphere, with 733 m²/g BET surface area, micro and meso porosity activated carbon with a total pore volume of 0.460 cm³/g was obtained. As a result of the adsorption tests of the obtained activated carbon, it was determined that 99.2% of the Cu^{2+} ions in the solution could be removed. It has been understood that the obtained activated carbon can be used in many sectors.

1. Giriş (Introduction)

Aktif karbon, genel olarak oldukça yüksek yüzey alanına sahip, gözenekli, belirli bir kimyasal yapısı olmayan karbon bazlı bir malzemedir [1,2]. Özellikle sıvıların ve gazların içerdikleri zararlı ve toksik yapıların uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır [2-5]. Gözenekli bir malzemenin aktif karbon olarak tanımlanabilmesi için en az 400-1000 m²/g yüzey alanına sahip olması gerekmektedir [6]. IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) aktif karbonların içerdikleri gözenek yarıçaplarına göre mikrogözenek (<2 nm), mezo gözenek (2-50nm) ve makro gözenek (>50 nm) olarak üç gruba ayırmaktadır [7, 8]. Aktif karbonlar çeşitli organik kökenli hammaddelerden (bitki atıkları, kömür, petrokimya ürünleri vb.) elde edilebilmektedir [8-10]. Endüstriyel ölçekli aktif karbonların üretim maliyetleri oldukça yüksek olduğundan çeşitli organik kökenli hammaddelerden (Kömür, ahşap atıklar, bitkisel atıklar, hayvansal atıklar, endüstriyel atıklar, çeşitli kompozitler vs.) uygun maliyetli ve yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon üretilmesine yönelik çalışmalar hala devam etmektedir [11-14]. Aktif karbon üretimi iki yöntem uygulanarak yapılabilmektedir, bunlar fiziksel [8, 10] ve kimyasal aktivasyon [15-17] yöntemleridir. Fiziksel aktivasyon yöntemi, iki aşamada gerçekleştirilmektedir; karbonizasyon ve akabinde CO₂ veya su buharı ile yapılan aktivasyon işlemidir. Kimyasal aktivasyon yöntemi ise metal tuzları, asitler, bazlar, çeşitli polimerler, alkoller ve bunların karışımları gibi çeşitli aktivasyon kimyasallarının hammaddeye emdirilmesi ve akabinde fiziksel aktivasyon yöntemine kıyasla daha düşük sıcaklıklarda ısılı işlemden oluşmaktadır [10, 18]. Bu aktivasyon kimyasalları, dehidrasyon etkisi ile katran oluşumunu engelleyerek gözenek oluşumunun artmasına yardımcı olmaktadır [19]. Turba, linyit, taşkömürü gibi çeşitli karbon bazlı fosil yakıtlardan aktif karbon üretilmesine yönelik çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Kömür geçmişte olduğu gibi günümüzde de önemini koruyan önemli bir enerji hammaddesidir, hatta gelecekte de önemini koruyacağı ön görülmektedir [20]. Fosil enerji hammaddelerinin içerdikleri çeşitli kirlenmeler (SO_x, NO_x vs.) çevreye önemli zararlı etkilerinin olduğu bilinmekte, bu kaynakların tüketilme hızları yıllar içinde azaltılmasına yönelik çeşitli uluslararası yasal düzenlemeler yapılmakta ve hayata geçirilmektedir. Çevresel sorun oluşturan bu kaynakların yakıt dışında farklı kullanıma alanlarının belirlenmesi, milli servet olan bu kaynakların ekonomiye kazandırılması açısından büyük önem arz etmektedir.

Ucuzluğu ve kolay temin edilebilmesi nedeniyle kömür, aktif karbon üretilmesinde yaygın olarak tercih edilen önemli bir hammadDEDİR [2]. Kömürden aktif karbon üretilmesinin pek çok avantajları vardır [8]. Kömürün içerdığı piritik kükürt ve çeşitli mineral maddelerin, üretilen aktif karbonun hem spesifik yüzey alanı hem de gözenek boyutları üzerinde olumlu ve olumsuz etkilerinin olduğu çeşitli araştırmacılar tarafından ifade edilmektedir [21, 22]. Wang vd. [21] ve Zhang vd. [22] yapmış oldukları çalışmalarda kömürün bünyesinde bulunan demirli ve kalsiyumlu minerallerin gözeneklilik oluşumunda olumlu etkilerinin olduğu belirtilmektedir.

Ahmedpour [9] kömürden aktif karbon üretilmesine yönelik yaptığı çalışmada, kimyasal aktifleştirici olarak KOH ve ZnCl₂ kullanmıştır. 1/1 oranında kimyasal/kömür oranı, 500°C sıcaklık ve 1 saatlik işlem süresinde, en yüksek oranda yüzey alanını (810 m²/g) ZnCl₂ ile aktifleştirdiği kömürden elde etmiştir. Kopaç ve Toprak [8] Kilimli ve Armutcuk taşkömürlerinden fiziksel (N₂) ve kimyasal (KOH, NH₄Cl, ZnCl₂) aktivasyon yöntemleri ile aktif karbon üretilmesine yönelik yaptıkları çalışmada, 830,5 m²/g yüzey alanına sahip aktif karbon elde edilmiştir. Kopaç ve Sulu [23] Zonguldak taşkömürlerinden aktif karbon elde etmek için KOH kullanmış, 4/1 kimyasal/kömür oranında 800°C'de 2 saatlik aktivasyon işlemi sonrasında 1312 m²/g yüzey alanına sahip aktif karbon elde edildiğini bildirmişlerdir. Karacan ve

Karacan [24] Çan kömürlerinden aktif karbon üretilmesine yönelik yaptıkları çalışmada, bazik özellikteki KOH ve asidik özellikteki ZnCl₂ kullanmışlar, 2/1 kimyasal/kömür oranında 70°C'de 3 saatlik emdirme işlemi sonrasında 900°C'de aktivasyon işlemi yaparak yüksek oranda yüzey alanına sahip aktif karbon ürettiklerini belirtmişlerdir. Mahramanoğlu vd. [25] kömürden aktif karbon üretilmesini sağlamak amacıyla fiziksel aktivasyon yöntemini uygulamışlar, N₂ gazı altında 600°C, CO₂ gazı altında 900°C'de bir saatlik aktivasyon işlemi uygulamışlardır. Usmani vd. [26] yüksek oranda kükürt içeren Pakistan linyit kömürlerinden kimyasal aktivasyon yöntemi (ZnCl₂) ile aktif karbon üretme çalışması yapmışlar, 2/1 kimyasal/kömür oranından 650°C sıcaklık ve 1 saatlik aktivasyon işlemi sonrasında 942 m²/g yüzey alanına sahip ürün elde edildiğini ifade etmişlerdir. Zhang vd. [22] kömürden üretilen aktif karbonların yüzey özelliklerine, kömürde bulunan kükürdün etkilerini araştırılmış, farklı oranlardaki kükürt ilave edilen kömürden elde edilen aktif karbonların çeşitli özellikleri karşılaştırılmıştır. Çalışmada %2 kükürt oranına kadar özelliklerde pozitif etkiler elde edildiği ifade edilmiştir. Shokry vd. [27] düşük kaliteli Mısır kömürlerinin değerlendirilme olanaklarının araştırıldığı çalışmada, kimyasal aktivasyon reaktif olarak NaOH kullanmışlar ve 1/1 kimyasal/kömür oranında 500°C ve 90 dakikalık aktivasyon sürelerinde işlemler uygulamışlardır. Elde edilen aktif karbonun önemli özelliklere sahip olduğunu belirtmişlerdir. Wang vd. [21] kömürde bulunan mineral maddelerin üretilen aktif karbonun özellikleri üzerine olan etkilerini incelemiş, bu amaçla farklı mineral madde içeriğine sahip kömür numuneleri, 1,3-1,8 gr/cm³ yoğunluklu ortamlarda yüzdürme-batırma testi yapılarak, elde edilmişlerdir. Mineral madde miktarının aktif karbonların yüzey özellikleri üzerinde etkilerinin olduğu çalışmada ifade edilmiştir.

Bu çalışmada, yakıt olarak kullanılmasının önemli çevresel etkilere neden olacağı bilinen yüksek oranda kükürt içeren Kütahya-Gökler kömürlerinden, alternatif kullanım alanı olarak aktif karbon üretilmesi amaçlanmış, bu amaç için kimyasal aktivasyon yöntemi kullanılmıştır. Alt bitümlü kömür olarak tanımlanan yöre kömürleri, aktif karbon üretilmesine yönelik bir çalışmada hali hazırda kullanılmamıştır. Ayrıca aktif karbon elde edilmesinin yanında kömürde bulunan yüksek oranda piritik kükürt ve mineral maddelerin, üretilen aktif karbonun özellikleri üzerindeki etkileri belirlenmeye çalışılmıştır. Kimyasal aktivasyon işlem parametrelerinden ZnCl₂/kömür oranı, emdirme süresi ve kömür tane boyutunun aktif karbonun özellikleri üzerine etkileri incelenmiş, elde edilen ürünlerin çeşitli özellikleri (BET yüzey alanı, SEM yüzey özellik analizi, Gözenek hacmi, adsorbsiyon kabiliyeti vs.) belirlenerek, ticari olarak kullanılan aktif karbon özellikleri ile karşılaştırması yapılmıştır.

2. Materyal Metot (Material Method)

2.1. Malzemeler ve Hazırlama Teknikleri (Materials and Preparation Techniques)

Aktif karbon üretilirliğinin araştırıldığı kömür numuneleri Kütahya ilinin Gediz ilçesinin Gökler kasabasında faaliyet gösteren özel şirketten temin edilmiştir. Temsili olarak alınan yaklaşık 100 kg kömür numunesi, özelliklerinin belirlenmesi amacıyla önce boyut küçültme işlemine tabi tutulmuş, belirli boyut gruplarına ayrılmış ve deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere hava sızdırmaz poşetlerde depolanmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan kömür numunesine ait analizler MTA laboratuvarlarında ASTM standartlarına uygun olarak yapılmış ve sonuçlar Tablo 1 ve Tablo 2'de verilmiştir. Aktif karbon üretilmesinde hammadde olarak kullanılan kömür numunesinin BET yüzey alanı Micromeritics marka Asap 2020 model cihaz ile ölçülmüş ve 56 m²/g olduğu tespit edilmiştir. Yine kömür numunesinin yüzey özelliklerinin incelenmesi için Nova Nanosem

650 SEM cihazı ile 20000 kere büyütülmüş görüntüsü çekilmiş ve Şekil 1'de verilmiştir. Minerolojik ve petrografik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla Rigaku MiniFlex marka XRD cihazı ile analizler yapılmış, önemli oranda pirit ve melnikovitin varlığı tespit edilmiş, ayrıca kuvarın ve kalsitin olduğu tespit edilmiştir. İkincil olarak kaolin, illit dolomit, jips ve markasit bulunurken, az miktarda da kil mineralleri, feldispat ve opal olduğu belirlenmiştir. Ayrıca elde edilen aktif karbonun teknik özelliklerinin karşılaştırıldığı Hindistan cevizi kabuğundan üretilmiş olan Chemviron marka Goldcarb 207c (6X12US) ticari aktif karbonun BET yüzey alanının 1100 m²/g olduğu belirlenmiş, SEM görüntüsü Şekil 2'de verilmiştir.

2.1. Yöntem (Method)

Kömürden aktif karbon üretilmesine yönelik yapılan bu çalışmada kimyasal aktivasyon reaktifi olarak ZnCl₂ kullanılmıştır. Kimyasal/kömür oranı (1/4, 1/3, 1/2, 1/1, 2/1, 3/1, 4/1), emdirme süresi (6, 12, 24, 48, 72 saat) ve tane boyutunun (+4, -4+2, -2+1, -1+0.5, -0.5+0.25, +0.25 mm) aktif karbon eldesine olan etkileri incelenmiştir. Bu amaçla belirlenen tane boyutundaki 25 gram kömür numunesi, belirlenen miktardaki ZnCl₂ ile bir beher içerisinde bir araya getirilmiş, belirli oranda saf su ile kömür numunesinin tamamı çözelti içerisinde kalacak şekilde karıştırılmıştır. Belirlenen süre boyunca kimyasal/kömür karışımı oda sıcaklığında karıştırılarak emdirme işleminin gerçekleşmesi sağlanmıştır. Süre sonunda kömür numunesi kimyasal içerisinden süzülerek alınmış, saf su ile pH değeri 6-7 değerine ulaşıncaya kadar defalarca yıkanmış, elde edilen ürün etüvde 105°C'de kurutularak özelliklerinin belirlenmesine uygun hale

getirilmiştir. Emdirme işlemi sonrasında kömür numunesi 650°C sıcaklıkta 1 saat süreyle 50 mm çap ve 50 mm yüksekliğe sahip reaktör içerisinde karbonizasyon işleme tabi tutularak gözenek oluşumunun gerçekleşmesi sağlanmıştır. Reaktör içerisinde sabit miktarda N₂ gazı geçirilmiş, işlem sonunda oda sıcaklığına ulaşıncaya kadar reaktörde N₂ gazı altında soğutulmuştur. Meydana gelen kütle kaybını ve aktif karbon verimini belirlemek amacıyla hassas terazi kullanılarak tartımları alınmıştır. Ayrıca elde edilen aktif karbonun adsorpsiyon kabiliyetinin belirlenmesi amacıyla 0,5 ppm 50 ml Cu²⁺ içeren çözelti ile 0,05 g kimyasal aktivasyon ile üretilen aktif karbon beher içerisinde birleştirilmiş, oda sıcaklığında izotermal çalkalayıcı (Edmund Bühler KL-2) üzerinde dakikada 150 salımın ile karıştırılarak zamana bağlı olarak (10, 20, 30, 60, 90 ve 120 dakika) adsorblanan Cu²⁺ derişimi belirlenmeye çalışılmıştır. Belirlenen sürelerde karıştırılan çözelti ve aktif karbon, işlem sonrasında süzülmüş ve çözeltilde kalan Cu²⁺ miktarı atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) kullanılarak belirlenmiştir (Perkin Elmer AAnalyst 400). Adsorpsiyon oranı hesaplanırken aşağıdaki Eş. 1'den yararlanılmıştır. Burada C₁; ilk derişim (0,5 ppm), C₂; test sonrası çözelti derişimidir.

$$\%Adsop. = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100 \quad (1)$$

3. Sonuçlar ve Tartışmalar (Results and Discussions)

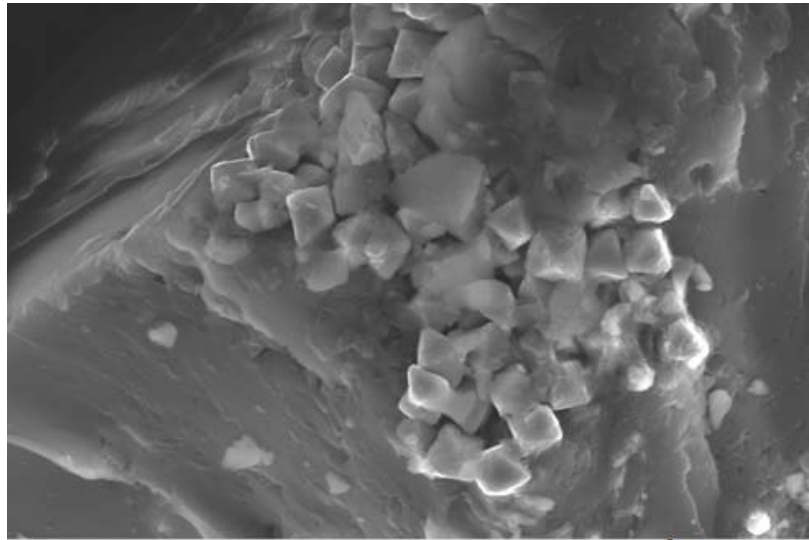
Kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretilmesinde önemli parametrelerden biri olan kimyasal/kömür oranının etkisini

Tablo 1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kömür numunesinin kısa analizi
(Short analysis of coal sample used in experimental studies)

	Nem (%)	Kül (%)	Uçucu Madde (%)	Sabit Karbon (%)	Alt Isıl Değer (Kcal/kg)
Ham kömür	3,3	25,99	32,81	37,90	5607

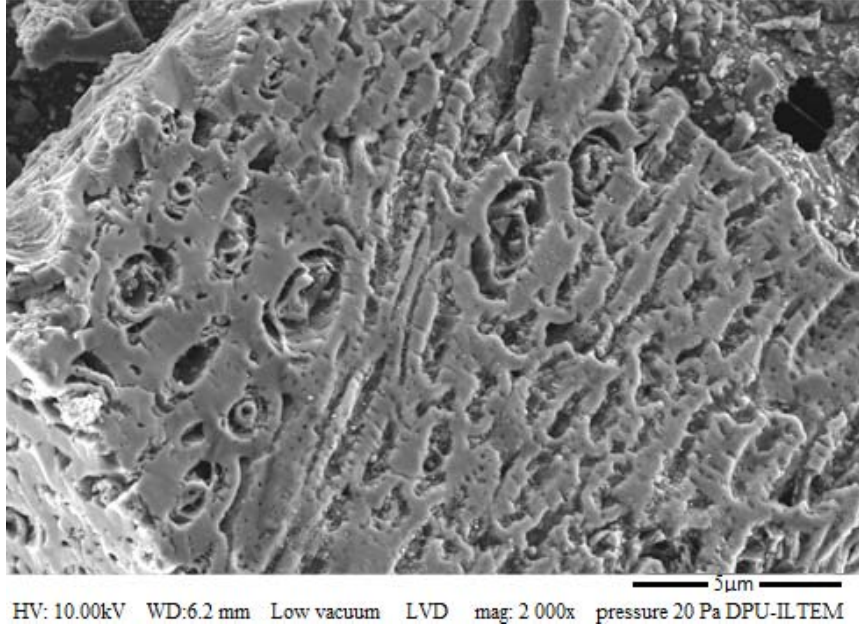
Tablo 2. Deneysel çalışmalarda kullanılan kömür numunesinin elementer analizi
(Elemental analysis of coal sample used in experimental studies)

	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	S _{toplam} (%)	S _{organik} (%)	S _{piritik} (%)	S _{sülfat} (%)
Ham kömür	78,41	5,12	1,16	7,8	7,06	2,89	3,55	0,62



HV: 10.00kV WD:6.1 mm Low vacuum LVD mag: 20 000x pressure 20 Pa DPU-ILTEM

Şekil 1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kömür numunesinin SEM görüntüsü (20000 kere büyütülmüş),
(SEM Picture of coal sample used in experimental studies (20000x magnified))



Şekil 2. Ticari aktif karbon SEM görüntüsü (2000 kere büyütülmüş) (SEM Picture of commercial activated carbon (2000x magnified))

belirlemek amacıyla 1/4, 1/3, 1/2, 1/1, 2/1, 3/1 ve 4/1 oranlarında ve 6, 12, 24, 48 ve 72 saat emdirme sürelerinde deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen aktif karbonların verimleri, BET yüzey alanları, gözenek dağılımları ve çözüldüden adsorblanan Cu^{2+} iyonlarının yüzdeleri Tablo 3'de verilmiştir. ZnCl_2 aktif karbon üretiminde yaygın olarak kullanılan aktivasyon kimyasallarından biridir. ZnCl_2 kömür bünyesinde bulunan karbonlu yapı üzerinde önemli etkileşimler meydana getirmekte, gözenek gelişimini olumlu yönde etkilemektedir. Buna ilave olarak daha yüksek aktif karbon veriminin elde edilmesine neden olmaktadır [24]. Kimyasal aktivasyon yönteminde kullanılan ZnCl_2 , aktivasyon işlemi sırasında kömür bünyesi içerisine girmekte, derinlemesine nüfuz etmektedir, kimyasal/kömür oranı ve emdirme süresine bağlı olarak aktivasyon kimyasalının bünyeye nüfuzu değişik oranlarda gerçekleşmektedir. Kimyasal madde miktarı ve emdirme süresi artışı, belli bir seviyeye (1/1 ve 24 saat) kadar aktif karbon verimi, yüzey alanı ve gözenek hacmi gibi çeşitli özelliklerde pozitif yönde etki ederken, bu seviyeden sonra oluşan gözeneklerde deformasyonlar oluşmaya başlamakta ve bu nedenle bazı özelliklerde önemli oranda azalmalar meydana gelmektedir. Tablo 3 incelendiğinde, artan kimyasal/kömür oranı ve emdirme sürelerine bağlı olarak elde edilen aktif karbonların hem BET yüzey alanlarında (514-741 m^2/gr) hem de gözenek hacimlerinde (0,311-0,503 cm^3/gr) belirgin artışların meydana geldiği görülmektedir. Ayrıca elde edilen aktif karbonların Cu^{+2} iyonu adsorblama oranlarında (%80,1-%99,2) da belirgin artışların olduğu görülmektedir. 24 saatlik emdirme süresine kadar devam eden pozitif etki, bu süreden daha uzun emdirme sürelerinde durum tersine dönmeye başlamaktadır. Hem BET yüzey alanlarında hem de gözenek hacimlerinde sert bir düşüş meydana gelmese bile belirgin bir azalmanın olduğu tespit edilmiştir. Benzer şekilde aktif karbon verimi ve adsorbsiyon kabiliyetinde de kısmi azalmalar belirlenmiştir. Kimyasal/kömür oranı artışı, kömürün organik yapısı üzerinde önemli değişimlerin meydana gelmesine neden olurken, artan oran 1/1 oranına kadar oluşmuş olan mikro gözeneklerin kademeli olarak deformasyona uğramasına neden olduğu belirlenmiştir. Artan kimyasal/kömür oranı mikro gözeneklerin birleşerek mezo ve makro gözeneklere dönüşmesine neden olurken, aynı zamanda elde edilen aktif karbonların adsorbsiyon kabiliyetlerinde de kademeli azalmaların olduğu tespit edilmiştir.

Kimyasal aktivasyon reaktifi olarak kullanılan ZnCl_2 , önemli bir dehidrasyon kimyasalıdır. Bu çalışmada yarı bitümlü Gediz-Gökler kömürü ile ZnCl_2 'nin kimyasal etkileşimi, kömürün karbonlu yapısının dehidrasyonuna neden olmaktadır. ZnCl_2 'nin kömüre nüfuz etmesi (emdirilmesi) sırasında ilk olarak selülozik malzemeler ve karbonizasyon ürünleri dehidrasyona uğramakta, ardından kömürün karbon iskeleti aromatikleşmekte ve çar oluşumuna neden olmaktadır. Daha sonra da bünyeye iyice girmiş olan ZnCl_2 gözenekli yapıların oluşmasını sağlamaktadır. Oluşan bu gözeneklilik, emdirme işlemi sonucu kömür bünyesinde kalan kimyasaldan kaynaklanmaktadır [9, 15]. ZnCl_2 /kömür karışım oranının 1/1'in üzerine çıkması ve 24 saatten uzun emdirme süreleri, karbonizasyon işlemi öncesinde ZnCl_2 'nin kömürün bünyesine iyice yerleşmesine ve önemli bir kısmının kimyasal aktivasyon sonrası yıkama gerçekleştirilse bile bünyede kalmasına neden olmaktadır. Kömür bünyesinde kalan bu kimyasal madde kömürün organik yapısında çeşitli deformasyonlara, bozulmalara neden olmakta, bunun sonucu olarak da mikro gözeneklerin genişlemesi ile birlikte mezo ve makro gözeneklerin oranının artmasına neden olduğu belirlenmiştir.

ZnCl_2 düşük ergime sıcaklığına (283°C) sahip olduğundan, kimyasal aktivasyon sırasında kömür bünyesindeki boşluklara kolayca nüfuz edebilmektedir [2]. Aktivasyon işlemi sonrası uygulanan karbonizasyon sıcaklığının artışı ZnCl_2 'nin buharlaşarak ortamdaki uzaklaşmasına neden olmakta, bu sırada kömür bünyesindeki hidrojen ile tepkimeye girerek uçucu özellik kazandırmaktadır. Bünyeyi terk eden uçucuları etkisi ile geriye oldukça gözenekli bir yapının (aktif karbon) kaldığı bilinmektedir.

Kimyasal aktivasyon ve devamında yapılan karbonizasyon işlemi sonrasında, karbonlu yapıda önemli oranda gözenek oluşmakta, oluşan bu gözenekli yapı bünyeden uzaklaşan uçucuların uzaklaşmasından sonra kalan boşluklar olduğu bilinmektedir. Deneysel çalışmalarda kullanılan kömür numunesi %32,81 oranında uçucu madde içerdiğine sahiptir, yapılan aktivasyon işlemi sonrasında elde edilen aktif karbonların gözenekliliğinde önemli etkileri olduğu ön görülmekte, pek çok yapılmış çalışmada uçucu maddenin pozitif yönde etkisinin olduğu ifade edilmektedir. ZnCl_2 600°C sıcaklık civarında dehidrasyon reaktifi olarak çalışmakta ve kömürün karbon

Tablo 3. Farklı kimyasal/kömür oranı ve emdirme süresinde elde edilen aktif karbonları çeşitli özellikleri
(Verious properties of obtained activated carbon in different chemical/coal ratio and impregnation time)

Emdirme süresi (saat)	Karışım oranı (%)	Verim (%)	BET yüzey alanı (m ² /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{toplam} (cm ³ /g)	Cu ²⁺ Adsorb. (%)
6	1/4	52,4	514	0,298	0,311	80,1
	1/3	53,1	588	0,301	0,348	86,2
	1/2	53,6	620	0,314	0,356	90,7
	1/1	54,1	680	0,374	0,386	98,8
	2/1	54,5	688	0,377	0,388	97,2
	3/1	54,9	694	0,381	0,394	98,3
	4/1	54,4	691	0,388	0,404	92,5
12	1/4	58,3	545	0,359	0,378	82,4
	1/3	57,9	593	0,366	0,384	88,4
	1/2	58,8	657	0,374	0,391	91,9
	1/1	59,3	695	0,380	0,404	98,2
	2/1	58,6	689	0,388	0,422	98,8
	3/1	58,9	690	0,391	0,459	96,2
	4/1	59,0	699	0,397	0,467	90,9
24	1/4	58,4	573	0,307	0,336	89,1
	1/3	61,1	612	0,357	0,366	90,6
	1/2	61,8	678	0,388	0,419	95,5
	1/1	62,9	733	0,410	0,460	99,2
	2/1	62,7	735	0,424	0,463	99,0
	3/1	62,9	730	0,473	0,491	98,1
	4/1	63,1	721	0,493	0,503	92,8
48	1/4	57,6	570	0,387	0,419	81,6
	1/3	58,3	619	0,379	0,429	94,6
	1/2	58,9	681	0,376	0,437	98,3
	1/1	60,1	738	0,397	0,466	99,2
	2/1	59,9	726	0,381	0,469	98,1
	3/1	60,8	710	0,399	0,477	91,3
	4/1	59,3	709	0,401	0,486	80,3
72	1/4	51,9	567	0,314	0,437	79,7
	1/3	51,8	627	0,341	0,444	88,1
	1/2	52,1	694	0,366	0,459	95,8
	1/1	52,3	741	0,371	0,471	98,0
	2/1	53,2	733	0,369	0,477	98,1
	3/1	52,8	720	0,361	0,486	88,6
	4/1	52,7	711	0,377	0,493	71,3
Ticari AC			1100	0,681	0,740	99,4
Ham Kömür			56			

yapısının aromatikleşmesine yardımcı olmaktadır. Bu durum kimyasal aktivasyon sonrası karbonizasyon işlemi sırasında katran oluşumunu engellemekte ve elde edilen aktif karbon verimi artmaktadır, diğer aktivasyon kimyasalları (KOH, NaOH vs.) ile kıyaslandığında daha yüksek aktif karbon verimlerinin elde edildiği görülmektedir. 1/1 kimyasal/kömür oranı ve 24 saatlik emdirme süresi sonunda uygulanan karbonizasyon işlemi ile %62,9 verimle aktif karbon elde edilebilmiş, hem kimyasal/kömür oranı hem de emdirme süresinde devam eden artışlar, aktif karbon verimlerinin de kademeli olarak azalmasına neden olduğu tespit edilmiştir (Tablo 3).

Ayrıca deneysel çalışmalarda kullanılan kömür numunesi önemli oranda piritik kükürt içermektedir (%3,55), kimyasal aktivasyon sonrası oluşan gözenekliliğe, piritik kükürdün olumsuz yönde etki ettiği tahmin edilmektedir. Pirit, bilindiği gibi 400°C civarında kademeli olarak oksitlenmekte ve 600°C'de bütünüyle deformasyona uğramaktadır [22]. Zhang vd. [22] tarafından yapılan çalışmada, kömür içerisindeki demir bazlı yapıların bulunması, belli bir seviyeye kadar aktif karbonlarda gözenek oluşumuna olumlu yönde etki ettiklerini belirlemişlerdir. %2'den daha düşük seviyelerdeki pirit,

gözenek oluşumuna pozitif yönde etki ederken, artan pirit miktarı gözenek oluşumunu engellediğini ortaya koymaktadır. Bu çalışmada kullanılan kömür numunesi %3,55 oranında piritik kükürt içermektedir. Kimyasal aktivasyon sonrası uygulanan karbonizasyon işlemi sırasında, kömür bünyesinde bulunan piritler, kısmi parçalanmaya uğramakta, bir araya gelerek kümeleşmekte, akabinde oluşan gözenekleri bloke edilerek, gözenek hacimlerinin de önemli oranda azalmasına neden olduğu öngörülmektedir. Bu nedenler kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonlar arzu edilen yüzey alanı ve gözenek hacmine ulaşamamış, bu durumun Zhang vd. [22] tarafından belirtilen durum ile uyumlu olduğu görülmüştür. Belirli orandaki piritik kükürt, kömürden elde edilen aktif karbonun fizikokimyasal yapısında düzenleyici etkiler ortaya koymakta olduğu Zhang vd. [22] tarafından ifade edilmektedir.

Emdirme işlemi sonrasında uygulanan karbonizasyon işlemi, dehidrasyon reaksiyonunun gelişmesini kolaylaştırmakta, işlemin ilk aşamalarından başlayarak kömürün spesifik dehidrasyon reaksiyonunun gelişmesine neden olmaktadır. Bünyeden uzaklaşan uçucu maddeleri ve dehidrasyon kimyasallarının etkisi ile gözenek

gelişimi artmaktadır. Tablo 3’den de görüldüğü gibi artan $ZnCl_2$ oranı, oluşan yüzey oranında ve gözenek hacminde olumlu etkiler göstermesine rağmen elde edilen aktif karbon miktarında yani verimde belirgin azalmalara neden olmaktadır. Bu durum dikkate alınarak 1/1 kimyasal/kömür oranı devam eden deneylerde kullanılmak üzere tercih edilmiştir. Elde edilen bu sonuç Ahmedpour [9] tarafından yapılan çalışmada elde edilen sonuçlar ile uyum içerisindedir. Elde edilecek olan aktif karbon verimi ile BET yüzey alanı arasındaki ilişki dikkate alındığında ve kullanılan kimyasal miktarının daha düşük seviyelerde olması, aktif karbon üretim maliyetlerinin belirli oranlarda aşağı çekilmesine de yardımcı olacaktır.

En uygun kimyasal/kömür oranı (1/1) ve emdirme süresinin (24 saat) belirlenmesinden sonra en uygun kömür tane boyutunun aktif karbon üretimine etkilerinin belirlenmesi amacıyla +2, -2+1, -1+0.5, -0.5+0.25 ve -0,25 mm tane boyutlarındaki kömür numuneleri ile deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen aktif karbonun verimi, BET yüzey alanı, gözenek dağılımı ve Cu^{2+} adsorbsiyon oranları Tablo 4’de verilmiştir.

Tablo 4 incelendiğinde, tane boyutundaki değişime bağlı olarak BET yüzey alanı, gözenek hacmi ve Cu^{2+} adsorbsiyon oranlarında çok düşük seviyelerde değişimlerin meydana geldiği görülmektedir. +2 mm tane boyutunda tüm özelliklerde en yüksek değerler elde edilmiş olmasına rağmen, tane boyutundaki azalma, özellikler üzerinden oldukça düşük seviyelerde azalmaların meydana gelmesine neden olmuştur. BET yüzey alanı, gözenek hacmi ve Cu^{2+} adsorbsiyon oranlarındaki değerlerin birbirlerine çok yakın olması, +2 mm tane boyutundaki kömür numunelerinin kullanılmasının uygun olacağına karar verilmiştir. Çeşitli çalışmalarda tane boyutu küçüldükçe kimyasal ile kömür arasında olan etkileşimin arttığı, buna bağlı olarak da elde edilen aktif karbonların hem yüzey alanı hem de mikro gözenek hacminde önemli artışların olduğu ifade edilmektedir. İri boyuttaki kömür numunelerinin toplam yüzey alanlarının düşük olması nedeniyle kimyasal ile olan etkileşiminin düşük seviyelerde olacağı bunun da elde edilen aktif karbonun yüzey özelliklerinin daha düşük seviyelerde kalacağını belirtmektedirler. Fakat kimyasal aktivasyon reaktif olarak kullanılan $ZnCl_2$ ’nin düşük sıcaklıklarda ergimesi ve çok ince, kılcal boşluklara rahatça nüfuz etmesi, iri boyutlardaki kömürlerden de oldukça yüksek gözenekliliğe sahip aktif karbonların elde edilmesine olanak sağladığı görülmektedir.

Kömürden aktif karbon üretilmesine yönelik yapılmış pek çok çalışmada, üretilen aktif karbonların yüzey alanlarının büyük olabildiğini sağlamak amacıyla, aktivasyon öncesinde çeşitli kül yapıcı mineral maddelerin uzaklaştırılmasına yönelik işlemler (fiziksel, kimyasal veya fizikokimyasal) gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla çoğunlukla HCl, HNO_3 , HF gibi asidik kimyasallar kullanılmaktadır. Bu kimyasallar ile gerçekleştirilen ön işlem ile kömür numunelerinin kül oranları çok düşük seviyelere kadar indirilebilmektedir. Bu çalışmada kullanılan kömür numunelerine kül oranını düşürmek amacıyla herhangi bir ön işlem uygulanmamıştır, bu nedenle kimyasal aktivasyon sonucu elde edilen aktif karbonların spesifik BET yüzey alanları sınırlı seviyelerde kalmıştır. Bu kimyasal ön işlemler aktif karbon üretilmesinde genelde pozitif yönde etki etmektedir, fakat yapılmış bazı çalışmalarda kömür bünyesinden uzaklaştırılan çeşitli yapıların gözeneklilik oluşumunu olumsuz etkiledikleri belirtilmektedir.

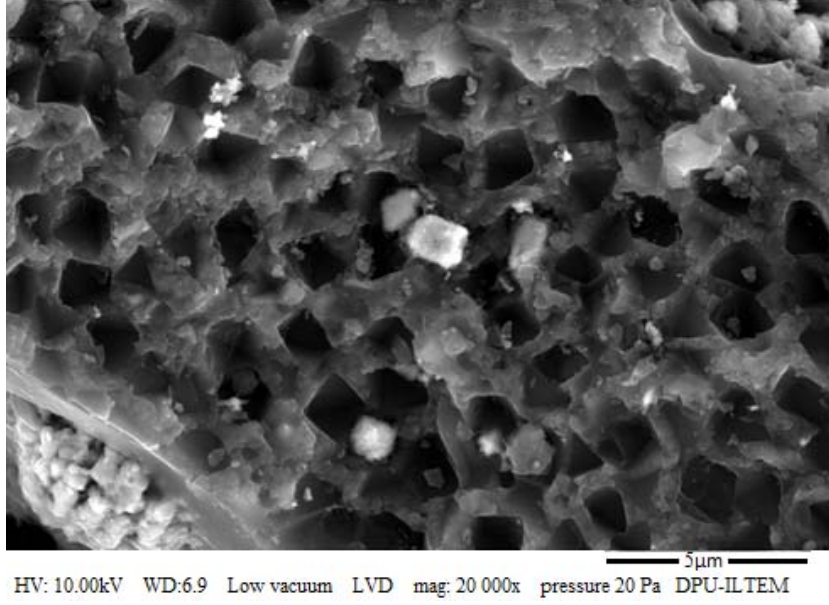
Kimyasal/kömür oranı 1/1, emdirme süresi 24 saat ve +2 mm tane boyutundaki kömür numunesi ile yapılan kimyasal aktivasyon işlemi sonrasında $650^\circ C$ sıcaklık ve N_2 atmosferi altında 60 dakikalık karbonizasyon işlemi sonrasında elde edilen aktif karbon ile piyasada ticari olarak kullanılan aktif karbonun özellikleri aşağıda Tablo 5’de verilmiştir. Tablo 5 incelendiğinde, bu çalışmada elde edilen aktif karbonun çeşitli sektörlerde kullanılabilir nitelikte olduğunu görülmektedir. Ticari aktif karbonun oldukça yüksek BET yüzey alanına ($1100 \text{ m}^2/\text{g}$) sahiptir, bunun yanında çözüldüden Cu^{2+} iyonlarını uzaklaştırma oranı %99,4 seviyelerindedir. Bu çalışmada elde edilen aktif karbonun çözüldüden Cu^{2+} iyonlarını uzaklaştırma oranı %99,2 seviyelerinde yani oldukça yakın bir değerdedir. Yapılan adsorbsiyon kabiliyetinin belirlenmesi testlerinde ticari aktif karbon ile bu çalışmada elde edilen aktif karbon arasındaki belirgin en büyük fark, adsorblama sürelerinde görülmüştür. Ticari aktif karbon adsorbsiyon testlerinin ilk 1-5 dakikasında çözüldüden Cu^{2+} iyonlarını uzaklaştırma oranı %99,4 seviyelerine ulaşırken, elde edilen aktif karbonun çözüldüden Cu^{2+} iyonlarını uzaklaştırma oranı 60 dakikalık süre sonrasında %99,2 seviyelerine ulaşabilmektedir. Elde edilen aktif karbonun SEM görüntüleri Şekil 3 ve 4’de verilmiştir. Şekil 3 ve 4 incelendiğinde elde edilen aktif karbonun yüzeyinin oldukça gözenekli ve kırık/çatlak içerdiği görülmektedir, kömür bünyesinde bulunan piritik kükürtlerin kimyasal aktivasyon sonrasında yerlerinden çıktıkları ve çıktıkları yerlerde önemli oranda gözenek oluşturduğu, ayrıca yeni oluşan kırık ve çatlaklar toplam yüzey alanının önemli oranda artmasına neden olduğu görülmektedir.

Tablo 4. Farklı tane boyutlarındaki kömürlerden elde edilen aktif karbonların belirlenen çeşitli özellikleri
(Various properties of obtained activated carbon from different particle size of coal)

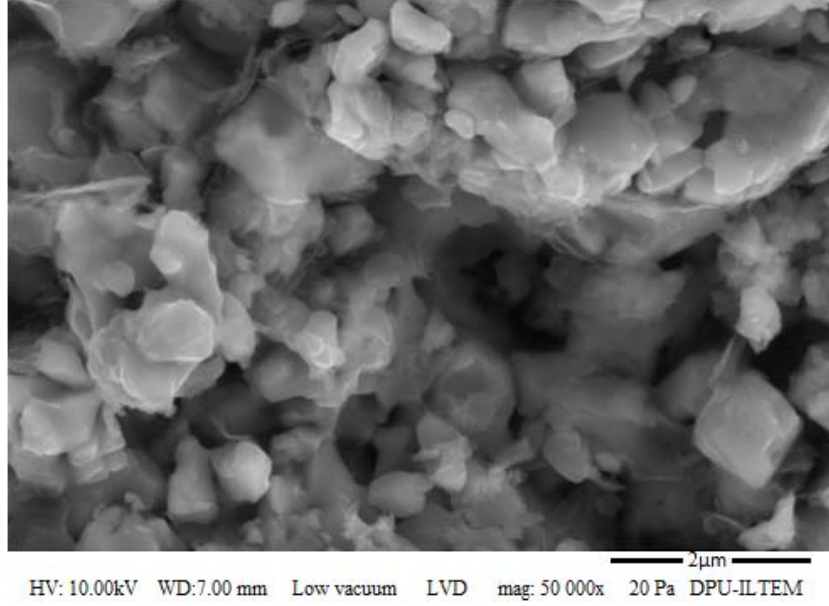
Tane boyutu (mm)	Verim (%)	BET yüzey alanı (m^2/g)	V_{micro} (cm^3/g)	V_{toplam} (cm^3/g)	Cu^{2+} Adsorb.
+2	62,9	733	0,410	0,460	99,2
-2+1	60,2	720	0,391	0,433	98,1
-1+0.5	58,9	708	0,396	0,421	97,0
-0.5+0,25	58,7	711	0,399	0,409	97,5
-0,25	59,9	727	0,401	0,411	98,0

Tablo 5. Kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbon ile ticari olarak kullanılan aktif karbonun özelliklerinin karşılaştırılması
(Comparison of the properties of activated carbon obtained by chemical activation and commercially used activated carbon)

	BET Yüzey alanı (m^2/g)	V_{micro} (cm^3/g)	V_{toplam} (cm^3/g)	Cu^{2+} Adsorb.
Elde edilen Aktif Karbon	733	0,410	0,460	99,2
Ticari Aktif Karbon	1100	0,681	0,740	99,4



Şekil 3. Belirlenen en uygun çalışma koşullarında elde edilen aktif karbonların SEM görüntüleri (SEM pictures of obtained activated carbons under optimum operating conditions)



Şekil 4. Belirlenen en uygun çalışma koşullarında elde edilen aktif karbonların SEM görüntüleri (SEM pictures of obtained activated carbons under optimum operating conditions)

4. Sonuçlar (Conclusions)

Bünyesinde yüksek oranda kükürt (%7,06 S) ve mineral madde (%25,99 kül) bulunduran Gediz-Gökler yöresi kömürlerinin, aktif karbon üretiminde kullanılabilirliğinin araştırıldığı bu çalışmada, öncelikli olarak aktif karbon üretiminde etkili olan çalışma parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Çalışmanın diğer kısmında ise elde edilen aktif karbonların çeşitli özellikleri (aktif karbon verimi, BET yüzey alanı, gözenek hacmi ve adsorbsiyon kabiliyeti), ticari olarak kullanılan aktif karbonun (Chemviron Goldcarb 207c) özellikleri ile karşılaştırılmıştır.

Aktif karbon üretilmesinde etkili olan parametrelerinin incelendiği ilk kısımda, en yüksek oranda aktif karbon verimi, spesifik yüzey alanı

(BET), gözenek hacmi ve adsorbsiyon oranının elde edildiği, çalışma parametreleri olan 1/1 kimyasal/kömür oranı, 24 saat emdirmeye süresi ve +2 mm tane boyutu belirlenmiştir. Bu şartlar altında elde edilen aktif karbonun %62,9 verim ile, 733 m²/g BET yüzey alanına, 0,460 cm³/g gözenek hacmine sahip olduğu ve çözelti içerisindeki Cu⁺² iyonlarının %99,2'sini uzaklaştırabildiği tespit edilmiştir. Altın üretim tesislerinde, çözeltilerden altının kazanılmasında kullanılan ticari aktif karbon 1100 m²/g BET yüzey alanına, 0,684 cm³/g gözenek hacmine ve çözeltideki Cu⁺²'nin %99,4'ü adsorblama kabiliyetine sahiptir. Bu özellikler ile karşılaştırıldığında kömürden elde edilen aktif karbon, dikkate değer niteliklere sahiptir.

Kömürden aktif karbon üretiminde dikkate alınan çeşitli özelliklerin daha üst seviyelere ulaştırılması amacıyla kömürde bulunan piritik

kükürt ve mineral maddelerin çeşitli kimyasal yöntemler ile uzaklaştırılabilir. Bu işlem sonrasında oldukça düşük kül ve kükürt içeriğine sahip kömür elde edilebilir ve akabinde yapılacak aktivasyon işlemi ile çok daha yüksek spesifik yüzey alanına ve gözenek hacmine sahip aktif karbonlar elde edilebilir.

Teşekkür (Acknowledgement)

Bu çalışma Dumlupınar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (BAP Proje No: 2013/1) tarafından desteklenmiştir.

Kaynaklar (References)

- Wilson J., Activated carbon from coal, *Fuel*, 60, 823-831, 1981.
- Hsu L., Teng H., Influence of different chemical reagents on the preparation of activated carbons from bituminous coal, *Fuel Processing Technology*, 64, 155–166, 2000.
- Karaca S., Gürses A., Bayrak R., Investigation of applicability of the various adsorption models of methylene blue adsorption onto lignite water interface, *Energy Conversion and Management*, 46, 33-46, 2005.
- Ahmed M., Application of agricultural based activated carbon by microwave and conventional activations for basic dye adsorption review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 89-99, 2016.
- Demiral İ., Şamdan C., A., Preparation and characterisation of activated carbon from pumpkin seed shell using H₃PO₄, *Anadolu University Journal of Science and Technology A- Applied Sciences and Engineering*, 17 (1), 125–138, 2016.
- Küçükgül E., Y., Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi, *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 3, 41-56, 2004.
- Hu Z., Srinivasan M.P., Ni Y., Novel activation process for preparing highly microporous and mesoporous activated carbons, *Carbon*, 39, 877–886, 2001.
- Kopac T., Toprak A., Preparation of activated carbons from Zonguldak region coal by physical and chemical activation for hydrogen sorption, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 5005-5014, 2007.
- Ahmadpour A., Do D., The preparation of activated carbon from coal by chemical and physical activation, *Carbon* 34 (4), 471-479, 1996.
- Erdoğan F.O., Kopac T., Investigation of acetone adsorption characteristics of activated carbons obtained from Zonguldak-Karadon coal at room temperature, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 35 (4), 2211-2224, 2020.
- İnal İ.I.G., Gökçe Y., Yağmur E., Aktaş Z., Investigation of supercapacitor performance of the biomass based activated carbon modified with nitric acid, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 35 (3), 1243-1255, 2020.
- Cerit A., Using polyaniline/walnut Shell waste composites for removal of methylene blue from wastewater, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 36 (4), 1801-1815, 2021.
- Bağ Ö., Tekin K., Production and characterization of hydrothermal carbon from waste lignocellulosic biomass, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 35 (2), 1063-1076, 2020.
- Öden K.M., Investigation of the success of physical and chemically modified process waste in heavy metal removal from synthetic wastewater, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 35 (1), 39-49, 2020.
- Demiral İ., Demiral H., Surface characterization of activated carbons obtained from olive bagasse by chemical activation, *Surface and Interface Analysis*, 40, 1347-1350, 2010.
- Ould-Idriss A., Stitou M., Cuerda-Correa E.M., Fernández-González C., Macías-García A., Alexandre-Franco M.F., Gómez-Serrano V., Preparation of activated carbons from olive-tree wood revisited. II. Physical activation with air, *Fuel Processing Technology*, 92, 266–270, 2011.
- Rhashidi N., A., Yusup S., Ahmad M., M., Mohamed N., M., Hameed B., H., Activated carbon from the renewable agricultural residues using single step physical activation a preliminary analysis, *APCBEE Procedia*, 3, 84–92, 2012.
- Demir U., Elbinsoy S., Aktif Karbon üretiminde yüksek kükürtlü kömürlerin kullanılabilirliğinin araştırılması, *Academic Platform Journal of Engineering and Science*, 7 (1), 45-51, 2019.
- Jawad A., H., Ismail K., Mohd Ishak M., A., Wilson L., D., Conversion of Malaysian low-rank coal to mesoporous activated carbon: structure characterization and adsorption properties, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 39, 1716-1727, 2019.
- Demir U., Kömürden inorganik kükürt ve kül uzaklaştırmada Knelson konsantratör çalışma parametrelerinin etkisi, *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 41, 35-47, 2018.
- Wang Y., Yang H., Jin L., Li Y., Hu H., Ding H., Bai X., Effect of mineral in coal on preparation of activated carbon for methane decomposition to hydrogen, *Fuel*, 258, 116-138, 2019.
- Zhang H., Niu J., Yin X., Guo Y., Cheng F., Role of inherent pyrite in coal on physicochemical structure of activated carbon and adsorption capacity, *Fuel*, 262, 116-127, 2020.
- Kopac T., Sulu E., Comparison of the adsorption behavior of Basic Red 46 textile dye on various activated carbons obtained from Zonguldak coal, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 34 (3), 1227-1240, 2019.
- Karacan F., Karacan K., KOH ve ZnCl₂ aktivasyonu ile Çanakkale-Çan linyitinden aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 20 (1), 1-8, 2014.
- Mahramanlioğlu, M., Kızılcıklı İ., Çınarlı A., Bazik boyar maddelerin ağaçlı kömürlerinden elde edilen aktif karbon üzerinde adsorpsiyonu, *Selçuk Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 21 (3-4), 2006.
- Usmani, T., Ahmed, T., Ahmed, S., Yousufzai, A., Preparation and characterization of activated carbon from a low rank coal, *Carbon*, 34 (1), 77-82, 1996.
- Shokry H., Elkady M., Hamad H., Nano activated carbon from industrial mine coal as adsorbents for removal of dye from simulated textile wastewater: operational parameters and mechanism study, *Journal of Material Research and Technology*, 8 (5), 4477-4488, 2019.

