

Soma Linyit Kömürü, Külü Azaltılmış Soma Linyit Kömürü ve Kömür Karışımlarından Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu

Tuğba Çelikel^{1*}

¹TUBITAK MAM Enerji Teknolojileri, Kocaeli, Türkiye

Makale Tarihçesi

Gönderim: 09.09.2022

Kabul: 27.12.2022

Yayın: 30.06.2023

Araştırma Makalesi

Öz – Aktif karbon, yüksek yüzey alanı ve yüksek adsorpsiyon özellikleri nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Aktif karbon üretimi için farklı birçok kaynak (kömür, fındık kabuğu, saman vb.) kullanılarak kimyasal veya fiziksel aktivasyon işlemleri uygulanmaktadır. Kullanılan her bir kaynağın aktivasyon kapasitesi farklıdır. Ülkemizde kömür kaynağı kullanılarak aktivasyon yapılması konusunda pek çok çalışma yapılmaktadır. Kömürle yapılan aktivasyon çalışmalarında kül içeriğinin düşük olmasının aktivasyon üzerine olumlu etkileri olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada tüvenan (ham) Soma-Manisa yöresi linyit kömürü, aynı kömürün işlem görmüş hali (kül içeriği azaltılmış) ve bunların belirli oranlarda karışımlarına kimyasal aktivasyon uygulanmış ve elde edilen yüzey alanı, sabit karbon ve adsorpsiyon kapasitesi sonuçları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Kül içeriğinin azaltılması işlemi organik solvent kullanılarak yapılmıştır. Tüvenan Soma kömürünün kül içeriğini azaltmak amacıyla hidroflorik asit (HF), hidroklorik asit (HCl) ve hidrojen peroksit (H₂O₂) kullanılarak ön işlem uygulanmasının etkileri de araştırılmıştır. Aktif karbon üretimi için ön işlem görmüş ve işlem görmemiş kömürlerin potasyum hidroksit tuzu (KOH) ile karışımları hazırlanarak kimyasal aktivasyon işlemi yapılmıştır. En yüksek yüzey alanı, HF ile ön işlem görmüş Soma kömürü KOH ile karıştırılarak azot ortamında yapılan aktivasyonu sonucu 2259.38 m²/g değerinde elde edilmiştir. Külü azaltılmış kömür ve Soma kömürünün 1:1 oranında yapılan karışımları ile de KOH kullanılarak azot ortamında yaklaşık 1600 m²/g değerinde yüzey alanı elde edilmiştir. Elde edilen aktif karbonlar ticari aktif karbonlar ile karşılaştırıldığında KOH ile yapılan aktivasyon ile yüzey alanının daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler – Aktif karbon, BET yüzey alanı, kimyasal aktivasyon, kömür

Production and Characterization of Activated Carbon from Soma Lignite Coal, Ash-Reduced Soma Lignite Coal and Coal Mixtures

¹TUBITAK MRC Energy Technologies, Kocaeli, Türkiye

Article History

Received: 09.09.2022

Accepted: 27.12.2022

Published: 30.06.2023

Research Article

Abstract – Activated carbon is widely used due to its high surface area and high adsorption properties. For the production of activated carbon, chemical or physical activation process is applied by using many different sources (coal, hazelnut shell, straw, etc.). The activation capacity of each source used is different. In our country, there are many studies on activation using coal source. In activation studies with coal, it has been determined that low ash content has positive effects on activation. In this study, chemical activation was applied to the raw Soma-Manisa lignite coal, the treated form of the same coal (with reduced ash content) and their mixtures at certain ratios, and the obtained surface area, fixed carbon and adsorption capacity results were given comparatively. The ash content reduction was done by using organic solvent. The effects of pre-treatment with hydrofluoric acid (HF), hydrochloric acid (HCl) and hydrogen peroxide (H₂O₂) were also investigated in order to reduce the ash content of the raw Soma coal. For the production of activated carbon, mixtures of pre-treated and untreated coals with potassium hydroxide salt (KOH) were prepared and chemical activation process was carried out. The highest surface area was obtained at the value of 2259.38 m²/g as a result of the activation of Soma coal, which was pretreated with HF, mixed with KOH and activated in the nitrogen environment. A surface area of approximately 1600 m²/g was obtained in nitrogen environment by using KOH with mixtures of ash-reduced coal and Soma coal in a 1:1 ratio. When the activated carbons obtained were compared with the commercial activated carbons, it was determined that the surface area was higher with the activation with KOH.

Keywords – Activated carbon, BET surface area, chemical activation, coal

¹ tugbaipeksac@gmail.com

*Sorumlu Yazar

1. Giriş

Aktif karbonlar mükemmel adsorpsiyon yetenekleri nedeniyle çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Aktif karbonlar yakıt, gaz depolama, gaz ayırma, süper kapasitör, atık su arıtma, koku kontrolü ve kataliz gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Chunlan, 2005; Jiang, 2008; Ennaciri, 2014). Aktif karbonların sahip olduğu yüksek adsorpsiyon kapasiteleri; spesifik yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek yapısına bağlıdır. Kullanım alanlarına göre granül veya toz halinde tercih edilebilmektedir (Wu, Tseng, & Hu, 2005). Aktif karbon direk kömürden üretilebildiği gibi hindistan cevizi kabuğu, kahve kabuğu, talaş, yağ-palmiye taşı, fındık kabuğu, badem kabuğu, mısır kabuğu, pirinç samanı gibi tarımsal veya endüstriyel atık maddelerden de üretilebilmektedir (Durie, 1979; Aygün, 2003; Yang, 2013; Sekirifa, 2013).

Ülkemizde kömürden aktif karbon üretilmesi konusunda çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Örneğin Zonguldak kömürüne HCl ve HF ile kül azaltma ön işlemleri uygulandıktan sonra H_3PO_4 kullanarak N_2+H_2O ortamında aktivasyon işlemi yapılmıştır (Toprak & Bozgeyik; 2018). Zonguldak Kozlu kömürüne HCl ve HF ile ön işlem uygulandıktan sonra KOH ile aktivasyon uygulanmış (Oğuz Erdoğan & Kopac; 2018) bir başka çalışmada linyit kömürü ile K_2CO_3 kullanılarak N_2 atmosferinde kimyasal aktivasyon işlemi uygulanmıştır (Karacan, Ozden & Karacan; 2007).

Aktif karbon üretiminde temel adımlar karbonizasyon aşaması ve aktivasyon aşamasıdır (Çetinkaya, Sakintuna, & Yürüm, 2003). Aktivasyon için fiziksel aktivasyon veya kimyasal aktivasyon olmak üzere iki farklı yöntem ile yapılabilmektedir (Yang, 2013; Sekirifa, 2013). Fiziksel aktivasyon yöntemi, karbonlu yapının karbonizasyonu ve ardından ortaya çıkan kömürün, karbon dioksit veya buhar gibi gazlar ile aktivasyonunu şeklinde uygulanmaktadır. Kimyasal aktivasyon yöntemi ise nispeten düşük bir sıcaklıkta ve $ZnCl_2$, KOH ve H_3PO_4 vb kimyasallar ile karbonizasyon şeklinde olup tek bir adımda aktivasyon işlemidir. Kimyasal aktivasyon uygulandığında daha yüksek performanslı aktif karbon geliştirilebildiği belirtilmektedir ve aktivasyon süresini, aktivasyon sıcaklığını ve mineral içeriğini azalttığı için bir avantaj olarak görülmektedir. Kimyasal aktivasyon işleminde hammadde, nispeten düşük sıcaklıklarda $ZnCl_2$, H_3PO_4 , KOH, NaOH, potasyum asetat gibi kimyasallarla karıştırılarak ısı ile tabii tutulur (Teng, 1998; Hsu, 2000; Chunlan, 2005; Cuhadaroglu, 2008; Jibril, 2014; Hidayat, 2016). Kok, kömür gibi karbonlu hammaddelerden KOH'nin kimyasal aktivasyonu ile üretilen aktif karbonun $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ üzerinde yüksek bir yüzey alanı (BET) sağladığı belirlenmiştir (Kawano, Kubota, & Onyango, 2008). Kömürün sahip olduğu inorganik içeriklerin çeşitli kimyasal işlemler ile azaltılması neticesinde kömürün kül miktarı azalmakta ve yüzey alanı artabilmektedir. Bu nedenle bazı çalışmalarda aktivasyon işlemi öncesinde inorganik içeriği azaltmaya yönelik kimyasal ön işlemler uygulanmıştır (Bodoev, 1998; Chingombe, 2005; Jiang, 2008;). Aktivasyon işlemi uygulanırken kullanılan atmosferik ortam da yüzey alanı özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Aktivasyon işlemi azot (N_2), karbondioksit (CO_2), su buharı (H_2O) gibi farklı atmosferik ortamlarda gerçekleştirilebilmektedir (Jin, 2014; Rashidi, 2014; Faramarzi, 2015).

Bu çalışmada tüvenan Soma kömürünün, organik solvent ile külü azaltılmış Soma kömürünün (ARS) ve 1:1 oranında karışımlarının çeşitli gaz ortamlarında aktivasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Tüvenan Soma kömürüne HF, HCl ve H_2O_2 olmak üzere üç farklı kimyasal ile ön işlem uygulanarak elde edilen numuneler de aynı gaz ortamlarında aktivasyon işlemine tabii tutulmuştur. Tüm bu numuneler, aynı zamanda KOH ile fiziksel karışımları hazırlanarak aynı gaz ortamlarında aktivasyon işlemine tabii tutulmuştur. Aktivasyon işlemi sonrasında elde edilen yüzey alanı, sabit karbon ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri karşılaştırmalı olarak incelenmiş ve açıklanmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

Çalışmada kullanılan tüvenan Soma linyit kömürüne ait analiz sonuçları Tablo 1'de verilmiştir. Tüvenan kömürün kül içeriğini azaltmak için Hidroflorik asit (HF), hidroklorik asit (HCl) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) ile ayrı ayrı ön işlem uygulanmıştır. Kullanılan HF \geq %40 Sigma-Aldrich marka, HCl %37 Merck marka, ve H_2O_2 ise %30 Merck markadır.

Tablo 1

Tüvenan (ham) soma linyit kömürü özellikleri.

Analiz	Sonuç (Orijinal Numunede)
Nem, %	10.47
Kül, %	13.72
Uçucu Madde, %	36.14
Sabit Karbon, %	39.67
Toplam Kükürt, %	1.04
Alt Isıl Değer, cal/g	5268
Üst Isıl Değer, cal/g	5533
SiO ₂ , %	44.9
Elementel Analiz (C)	56.44
Elementel Analiz (H)	4.63
Elementel Analiz (N)	2.12

2.1. Ön İşlem Uygulaması

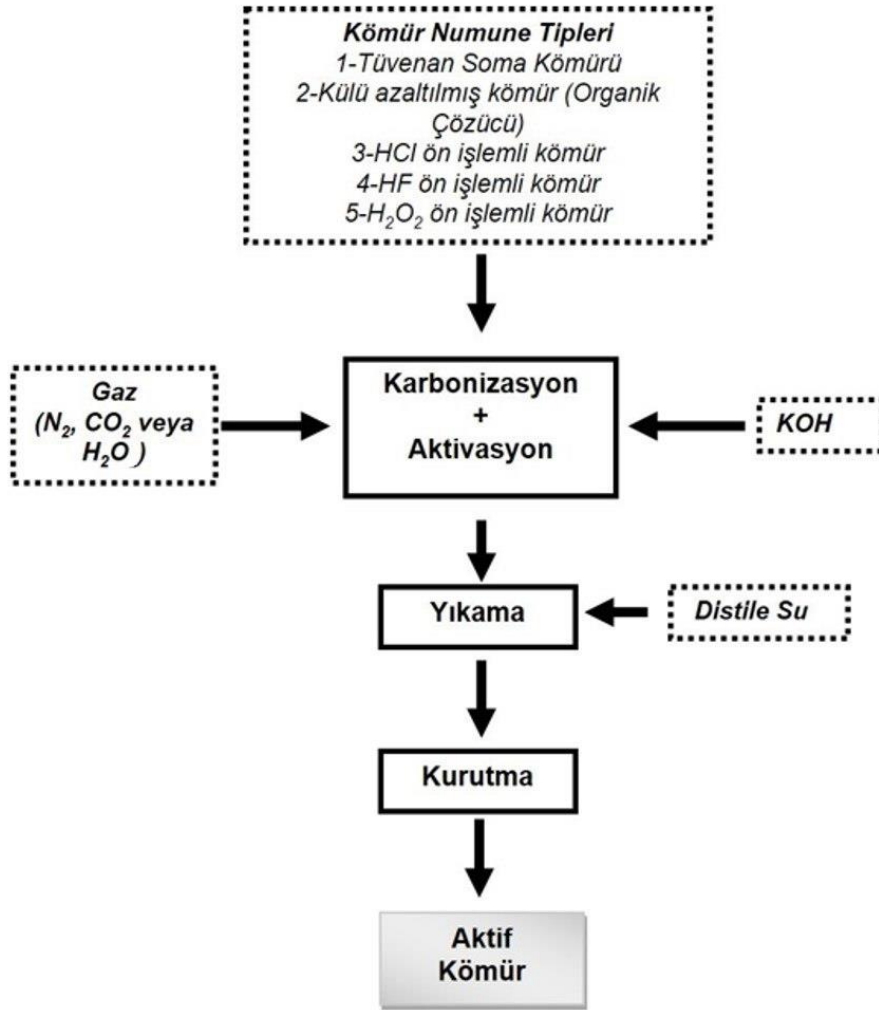
HCl ile ön işlemlerde 10g tüvenan Soma Kömürü 1M HCl ile 1 saat manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmış, ardından saf su ile pH değeri nötr olana kadar yıkanmış ve kurutulmuştur. HF ile ön işlem için ilk adımda 18g Soma kömürü 120 ml 5M HCl çözeltisi ile 1 saat karıştırılmış, ardından saf su ile yıkanmıştır. İkinci adımda 120 ml 22 M HF çözeltisi ile 1 saat boyunca karıştırıldıktan sonra saf su ile yıkanarak kurutulmuştur. H₂O₂ ile ön işlem gerçekleştirmek için % 20'lik H₂O₂ çözeltisi kullanılmıştır. Hazırlanan çözelti 1g kömüre 10 ml olacak şekilde eklenerek 3 saat boyunca 50°C sıcaklıkta manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Bu işlemler sonucunda 3 farklı kömür numunesi elde edilmiştir.

2.2. Aktivasyon İşlemi

Kömürün genel yapısındaki değişiklikler kademeli olduğundan aynı fırın içerisinde ara verilmeden iki aşamalı ısıtma uygulanmıştır. Her bir test koşulu aynı tutularak hazırlanan numuneler, 5°C/dk hızla 400 °C'ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 1 saat tutulmuştur. Daha sonra 5°C/dk hızla 850 °C'ye yükseltilmiş ve 2 saat süre ile sabit sıcaklıkta tutulmuştur. Tüm çalışmalarda kullanılan fırın, Protherm PTF 12/105/500 tüp fırındır. Gaz besleme özelliği sayesinde çeşitli atmosferik ortamlarda deneyler gerçekleştirilmiştir. Kömür, yüksek sıcaklıklarda havada kolayca tutuşabilen bir malzeme olduğundan, özelliklerini kaybetmeden yüzey alanını geliştirmek için çeşitli gaz ortamları (N₂, CO₂, su buharı) kullanılmıştır. Aktivasyon işlemi akış şeması Şekil 1'de verilmiştir.

Tüvenan kömür ve işlem görmüş (çeşitli yöntemlerle külü azaltılmış) kömür numuneleri ile yapılan çalışmalarda sadece gaz ortamında veya KOH ile karışımlar hazırlanarak gaz ortamında aktif karbon üretilmiştir. Ek olarak külü azaltılmış kömürün, tüvenan Soma kömürü ve ön işlem görmüş Soma kömürü ile 1:1 oranında fiziksel karışımları hazırlandıktan sonra KOH eklenerek gaz ortamında aktivasyon işlemleri yapılmıştır. Hazırlanan karışımlar oda sıcaklığında laboratuvar ortamında kömür/KOH oranı 1 olacak şekilde 1 gr kömür numunelerinden hazırlanarak fırına koyulduktan sonra kesintisiz karbonizasyon+aktivasyon işlemi yapılmıştır. Her bir kömür karışımı için kömür/KOH karışım oranı 1 olacak şekilde numuneler hazırlanmıştır. Aktif karbon üretimine dair adımların şematik çizimi Şekil 1'de verilmiştir.

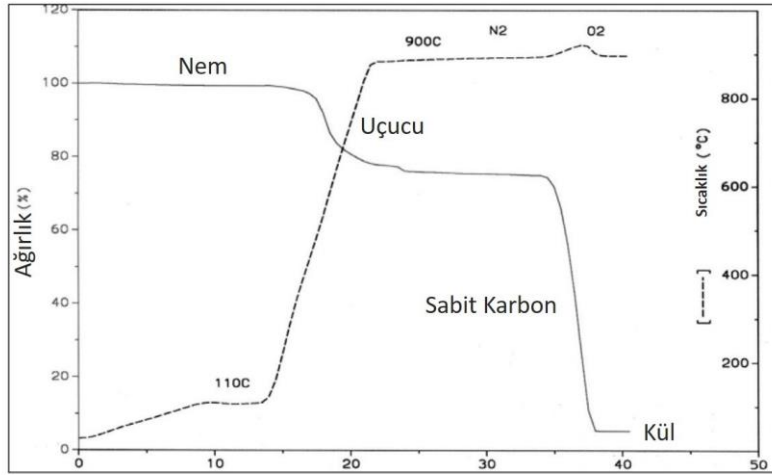
Kömürlerin yaklaşık sabit karbon değeri TGA (Analyzer Perkin Elmer with Pyris 1 model TGA enstrümanı) ve BET yüzey alanı (Quantachrome Instruments Quadrasorb SI Automated Surface Area & Pore Size Analyzer) ile karakterize edilmiştir.



Şekil 1. Aktif kömür üretimi şematik çizimi.

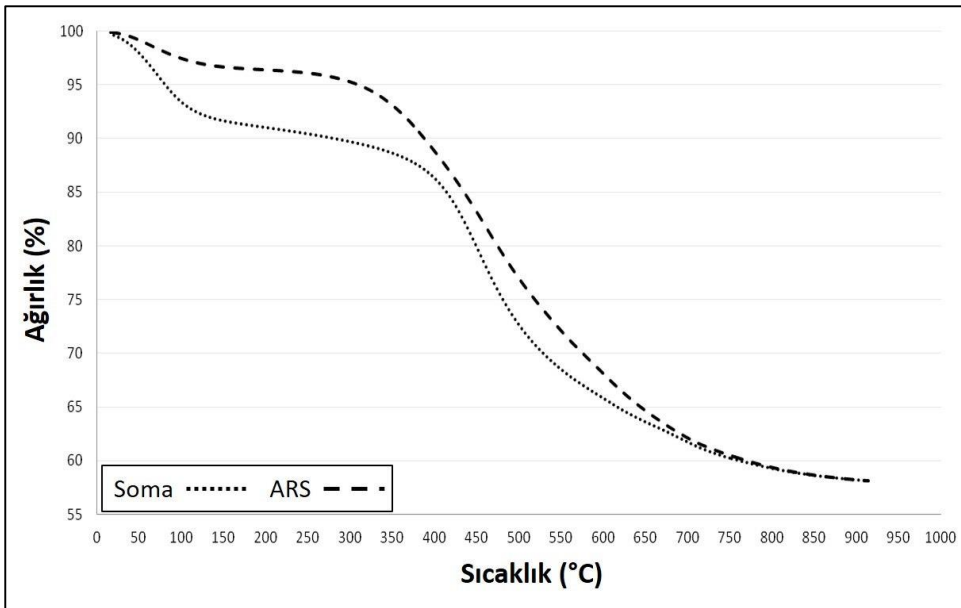
3. Bulgular ve Tartışma

Tüvenan Soma kömürü, külü azaltılmış kömür ve ön işlem görmüş kömürlere her bir gaz ortamında (N₂, CO₂ ve su buharı) aktivasyon işlemi uygulanmıştır. Her numune aynı gaz ortamlarında KOH ile karıştırılarak aktivasyon işlemleri yapılmış ve tüm numunelere ait sonuçlar karşılaştırılmıştır. Aktivasyon sonrası değişimler yüzey alanı ve TGA analizi kullanılarak belirlenen sabit karbon değeri ile açıklanmıştır. Kömürün nem, kül, sabit karbon ve uçucu maddenin belirlenmesi için ASTM standart yöntemlerinin yanı sıra yaklaşık bir analiz için TGA grafiği üzerinden hesaplama yöntemi de kullanılmaktadır. Şekil 2, bir kömür numunesinin nem, kül, uçucu bileşen ve sabit karbon analizini gerçekleştirmek için TGA'nın nasıl kullanılabileceğini göstermektedir (Li, 2005).



Şekil 2. TGA grafiği ile yaklaşık sabit karbon analizi gösterimi (Li, 2005).

Şekil 3'te aktivasyon işlemi uygulanmamış olan tüvenan Soma kömürü ve organik solvent ile külü azaltılmış olan Soma kömürüne ait TGA grafiği verilmiştir. Soma kömürü, külü azaltılmış kömür, ön işlem görmüş kömürlerin TGA grafiklerinden hesaplanan yaklaşık sabit karbon değerleri ve yüzey alanları Tablo 2'de verilmiştir. Çalışmada tüvenan Soma kömürünün sabit karbon değeri yaş yöntem ile %39.67 olarak belirlenmiş, yaklaşık TGA analizi ile ise %58.24 olarak belirlenmiştir. Yöntemler arasında %18.57 fark oluşmaktadır. Yaklaşık yöntem ile elde edilen sonuçta sapma oranı beklenen değerlerden yüksektir. Ancak numuneler arasında karşılaştırma yapmak amacıyla her bir numuneye aynı koşullarda TGA ölçümü yapıldığından, sapma oranı kabul edilerek TGA sonuçları üzerinden çalışma değerlendirilmiştir. Numunelerin sabit karbon değerleri birbirine çok yakındır. TGA ölçümleri sonucunda kömürün kül miktarını azaltmak amacıyla uygulanan ön işlemlerin sabit karbon değerini değişmediği görülmektedir. Bu aşamada uygulanan ön işlemlerin kül oranını azaltmayı sağlamadığı söylenebilir. Soma kömürü, HF önışlemlili ve HCl önışlemlili kömürlerin hesaplanabilir bir yüzey alanı yoktur. Külü azaltılmış kömürün yüzey alanı $2.55 \text{ m}^2/\text{g}$, H_2O_2 önışlemlili Soma kömürünün ise $2.37 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüştür.



Şekil 3. Soma ve kül azaltılmış kömürün TGA analizi grafikleri.

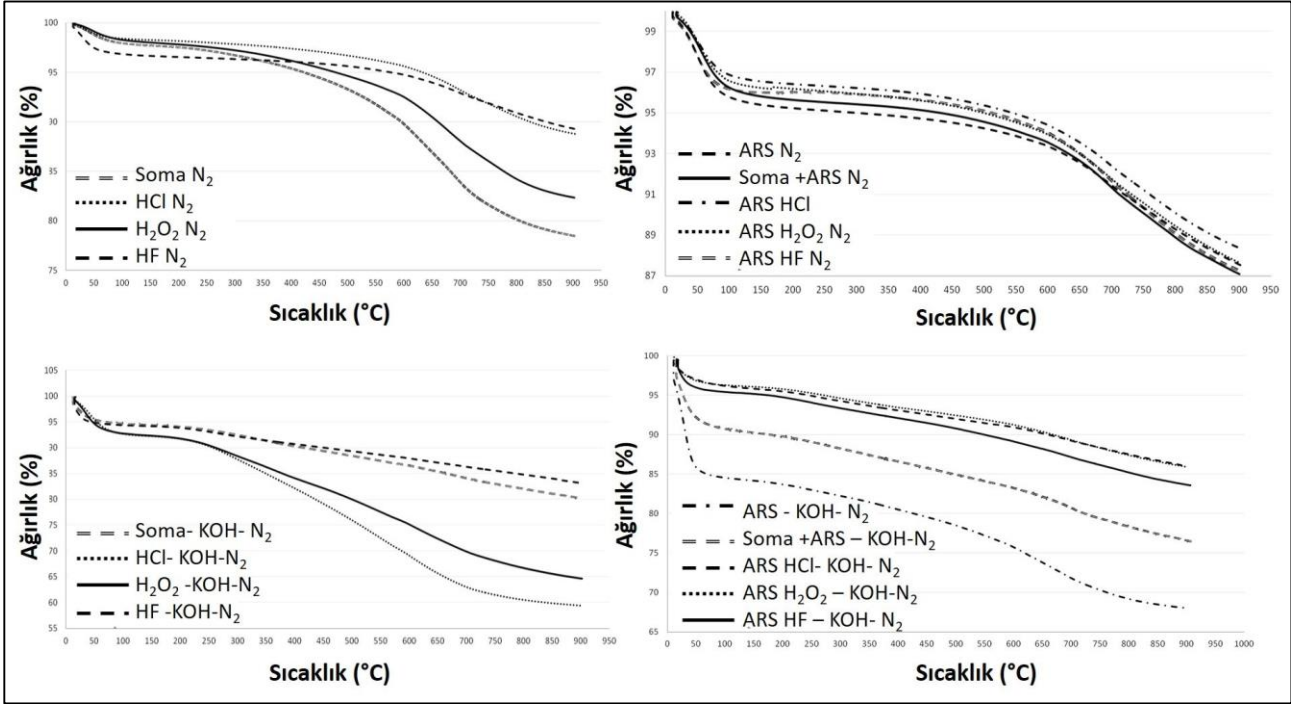
Tablo 2

Numune kodları, yüzey alanı ve sabit karbon sonuçları.

Numune Adı	Numune Kodu	Yüzey Alanı (m ² /g)	Sabit Karbon (%)
Soma kömürü	Soma	0.0	58.24
Külü azaltılmış Soma kömürü	ARS	2.55	58.26
HCl ile ön işlem uygulanmış Soma Kömürü	Soma-HCl	0.0	59.41
H ₂ O ₂ ile ön işlem uygulanmış Soma Kömürü	Soma-H ₂ O ₂	2.37	59.09
HF ile ön işlem uygulanmış Soma Kömürü	Soma-HF	0.0	57.03

Şekil 4'de N₂ gazı ve KOH-N₂ ortamlarında aktifleştirilmiş kömür örneklerinin tümüne ait TGA grafikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. TGA grafiklerinden hesaplanan sabit karbon değerleri ve yüzey alanı sonuçları Tablo 3'te verilmiştir. N₂ gazı ortamında yapılan aktivasyon işlemleri sonucunda Soma kömürünün sabit karbon değeri %58.24'ten %78.51'e yükselmiş ve yüzey alanı 2.5 m²/g olarak ölçülmüştür. H₂O₂ ile ön işleme tabi tutulan Soma kömürünün sabit karbon değeri aynı aktivasyon koşullarında %59.09'dan %82.36'ya, yüzey alanı ise 0 m²/g'den 13.26 m²/g'ye; HCl önişlemlili Soma kömürünün sabit karbon değeri %59.41'den %88.84'e, yüzey alanı 132.42 m²/g'ye, HF önişlemlili Soma kömürünün sabit karbon değeri %57.03'ten %89.33'e ve yüzey alanı 231.67 m²/g değerine yükselmiştir.

Soma kömürüne uygulanan bu aktivasyon işlemi, aynı şartlarda külü azaltılmış kömür ve kömür karışımlarına N₂ ortamında uygulanarak elde edilen değerler karşılaştırılmıştır. Şekil 4a'daki TGA grafikleri incelendiğinde N₂ ortamındaki aktivasyon işlemlerinde her bir numunenin sabit karbon değerindeki artış birbirine çok yakın olmuş ve %87-88 mertebesine yükselmiştir. Yüzey alanları; külü azaltılmış kömür + HCl önişlemlili Soma kömür karışımı için 146.71 m²/g, külü azaltılmış kömür + H₂O₂ önişlemlili kömür karışımı için 234.28 m²/g, külü azaltılmış kömür + HF önişlemlili kömür karışımı için 253.06 m²/g, külü azaltılmış + Soma kömür karışımı için 255.14 m²/g, ve sadece külü azaltılmış kömür için 273.01 m²/g olarak ölçülmüştür. Aktivasyon işlemi sonrası elde edilen yüzey alanları başlangıçtaki kömür yüzey alanlarına göre yüksek olmakla beraber aktif karbonun sahip olması beklenen yüzey alan değerine göre düşük kalmıştır. Ticari ürünler ile karşılaştırıldığında Sigma Aldrich marka, aktif karbon yüzey alanı yaklaşık 800-1500 m²/g olarak belirtmektedir ([URL-1](#)). Bir çalışmada ticari aktif kömürlerin yüzey alanı değerlerinin 1000-3500 m²/g arasında değiştiği belirtilmiştir (Cheng; 2013).



Şekil 4. a) N_2 ortamında aktivasyon, b) KOH ile N_2 ortamında aktivasyon sonucu TGA analiz grafikleri.

Kawano, çalışmasında belirttiği gibi KOH ile aktivasyon işlemlerindeki yüksek verim nedeniyle, bu çalışmada KOH kullanılarak aktivasyon işlemleri de yapılarak sonuçlar karşılaştırılmıştır. KOH ile aktivasyon işlemi, KOH ile kömür arasındaki fonksiyonel gruplar arasında reaksiyon oluşmaktadır. Orta sıcaklığa çıkıldığında KOH veya KOH'un ayrışan bileşenleri (K_2CO_3 ve K_2O) ile Soma linyit kömürün karbon atomları arasındaki reaksiyonlarla çok sayıda mikro gözenek oluşmakta ve büyümeye başlamaktadır. Yüksek sıcaklığa çıkıldığında, K_2CO_3/K_2O ile mikro gözenekli iskelet karbon atomları arasındaki reaksiyonlarla mikro gözeneklilik, mezo gözenekli veya hatta makro gözenekli olarak genişlemekte ve yüzey alanı artışı gerçekleşmektedir (Xing; 2014).

KOH ile yapılan aktivasyon işlemlerinde de gaz ortamları ve fırın prosesi aynı koşullar altında uygulanmıştır. Şekil 4b'de verilen TGA grafiklerine göre Soma kömürü ile karıştırılmış KOH numunesinin sabit karbon değeri %80.27 ve yüzey alanı $1921.43 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dir. HF önışlemlili KOH karışımının sabit karbon değeri ise %83.19 ve yüzey alanı $2259.38 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dir. H_2O_2 önışlemlili KOH karışımının sabit karbon değeri %64.71 ve yüzey alanı $969.59 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dir. HCl önışlemlili KOH karışımının sabit karbon değeri %59.42 ve yüzey alanı $101.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dir. Külü azaltılmış kömürün KOH karışımına N_2 ortamında aktivasyon işlemi uygulandığında sabit karbon değeri ise %68.05 ve yüzey alanı $695.23 \text{ m}^2/\text{g}$ olmuştur. Tüvenan Soma kömürü ve külü azaltılmış kömürlerin 1:1 oranında karışımları ile Soma kömürü kullanımını azaltarak yüksek yüzey alanı elde edilmesi hedeflenmiştir. Buna göre H_2O_2 önışlemlili kömür + külü azaltılmış kömürün KOH karışımının aktivasyonu sonucunda yüzey alanı $794.72 \text{ m}^2/\text{g}$ ve sabit karbon değeri %85.93 olmuştur. HF ön işlemlili Soma+ külü azaltılmış karışımın yüzey alanı $1644.62 \text{ m}^2/\text{g}$ ve sabit karbon değeri 83.66'dır. HCl ön işlemlili Soma+ külü azaltılmış karışımın yüzey alanı $1680.30 \text{ m}^2/\text{g}$ ve sabit karbon değeri 86.03'tür. Soma kömürü + kül azaltılmış karışımın yüzey alanı ise $1083.23 \text{ m}^2/\text{g}$, sabit karbon değeri ise %76.57'dir. Soma kömürünün kullanımının yarıya indirilerek külü azaltılmış kömür ile karışımının hazırlanması neticesinde de yüksek yüzey alanına ve sabit karbon değerine sahip aktif karbon çeşitleri elde edilebilmiştir.

Tablo 3

Numune kodları, yüzey alanı ve sabit karbon sonuçları.

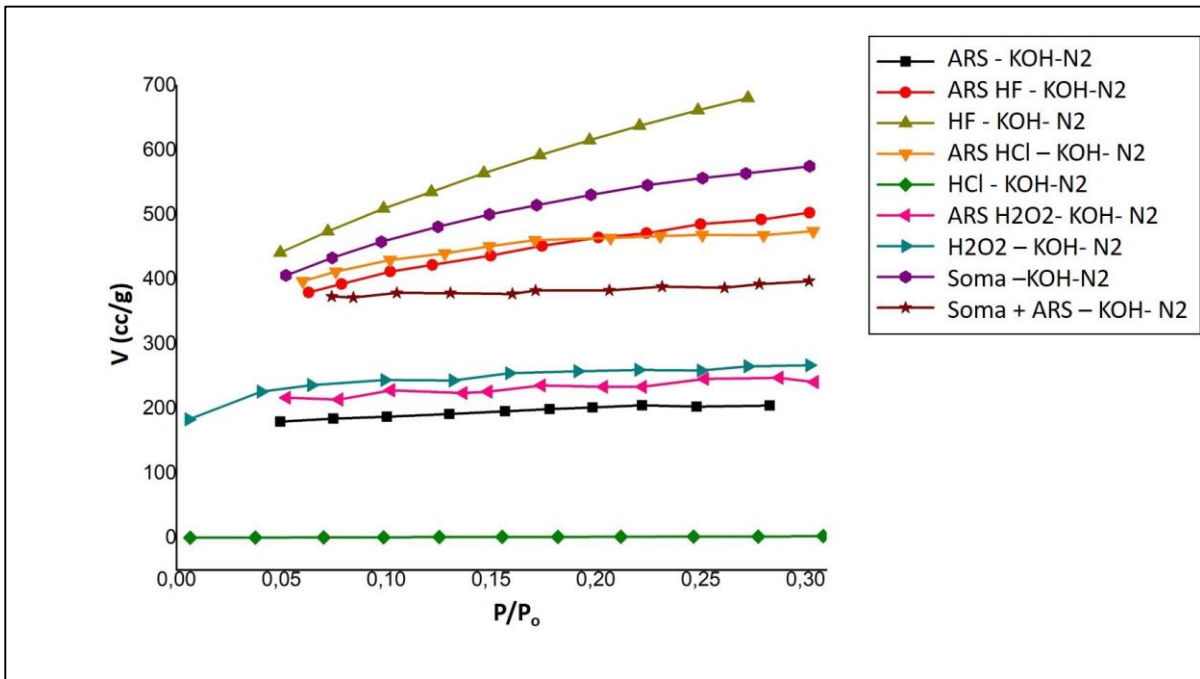
Numune Adı	Numune Kodu	Yüzey Alanı (m ² /g)	Sabit Karbon (%)
N ₂ ortamında Soma kömür aktivasyonu	Soma – N ₂	2.50	78.51
N ₂ ortamında HCl önişlemlı Soma kömürü aktivasyonu	HCl – N ₂	132.42	88,84
N ₂ ortamında H ₂ O ₂ önişlemlı Soma kömürü aktivasyonu	H ₂ O ₂ – N ₂	13.26	82.36
N ₂ ortamında HF önişlemlı Soma kömürü aktivasyonu	HF – N ₂	231.17	89.33
N ₂ ortamında külü azaltılmış Soma kömürü aktivasyonu	ARS – N ₂	273.01	87.54
N ₂ ortamında Soma + külü azaltılmış Soma kömürü aktivasyonu	Soma + ARS – N ₂	255.14	87.09
N ₂ ortamında HCl önişlemlı Soma + külü azaltılmış Soma kömür karışım aktivasyonu	ARS HCl – N ₂	146.71	88.36
N ₂ ortamında H ₂ O ₂ önişlemlı Soma + külü azaltılmış Soma kömür karışım aktivasyonu	ARS H ₂ O ₂ – N ₂	234.28	87.66
N ₂ ortamında HF önişlemlı Soma + külü azaltılmış Soma kömür karışım aktivasyonu	ARS HF – N ₂	253.06	87.25
N₂ + KOH Aktivasyonu			
N ₂ + KOH ortamında Soma kömürü aktivasyonu	Soma – KOH – N ₂	1921.43	80.27
N ₂ + KOH ortamında HCl önişlemlı Soma kömürü aktivasyonu	HCl – KOH – N ₂	101.0	59.42
N ₂ + KOH ortamında H ₂ O ₂ önişlemlı Soma kömürü aktivasyonu	H ₂ O ₂ – KOH – N ₂	969.59	64.71
N ₂ + KOH ortamında HF önişlemlı Soma kömürü aktivasyonu	HF – KOH – N ₂	2259.38	83.19
N ₂ + KOH ortamında külü azaltılmış Soma kömürü aktivasyonu	ARS – KOH – N ₂	695.23	68.05
N ₂ + KOH ortamında Soma + külü azaltılmış Soma kömür karışım aktivasyonu	Soma + ARS – KOH – N ₂	1083.23	76.57
N ₂ + KOH ortamında HCl önişlemlı Soma + külü azaltılmış Soma kömürü aktivasyonu	ARS HCl – KOH – N ₂	1680.30	86.03
N ₂ + KOH ortamında H ₂ O ₂ önişlemlı Soma + külü azaltılmış Soma kömürü aktivasyonu	ARS H ₂ O ₂ – KOH – N ₂	794.72	85.93
N ₂ + KOH ortamında HF önişlemlı Soma + külü azaltılmış Soma kömürü aktivasyonu	ARS HF – KOH – N ₂	1644.62	83.66

Soma kömürü ve önişlem görmüş kömürlere KOH ile N₂ ortamında aktivasyon işlemlı yapıldığında ticari ürünlere yakın ve daha yüksek olan yüzey alanları elde edilebildiği görülmüştür. Benzer şekilde Karacan, K₂CO₃ kullanarak linyit kömürde asit ile ön işlem uyguladıktan sonra kimyasal aktivasyon gerçekleştirdiği çalışmada en yüksek yüzey alanı değerini 900°C sıcaklıkta 1009 m²/g olarak elde etmiştir. Erdoğan, bitümlü kömür ile yaptığı kimyasal aktivasyon çalışmasında, kül içeriğini azaltmak için HCl ile işlem uyguladıktan

sonra, HF ile işlem uygulamıştır. Elde ettiği kömürlere 800°C KOH ile aktivasyon yaptığında N₂ ortamında en yüksek 1904 m²/g yüzey alanına ulaştığını bildirmiştir. Toprak, bitümlü kömüre, HCl ve HF ile ön işlem sonrası H₃PO₄ kullanarak N₂+H₂O ortamında 800°C'de kimyasal aktivasyon çalışması yapmış ve 1175 m²/g yüzey alanı elde etmiştir. Karacan, Çanakkale-Çan linyitine KOH ve ZnCl₂ aktivasyonu uygulayarak en yüksek sırasıyla 1092 m²/g ve 808 m²/g yüzey alanları elde etmiştir. Bu çalışmada ise HF ön işlemi uygulanan Soma kömürü aktivasyonunda en yüksek 2259.38 m²/g yüzey alanı elde edilmiştir.

Şekil 5'te verilen adsorpsiyon izotermelerinde KOH ile N₂ ortamında aktivasyon yapılan numunelere ait sonuçlar karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Elde edilen yüzey alanları ile N₂ adsorpsiyon kapasitesinin uyumlu olduğu görülmektedir. Düşük adsorplama kapasitesine sahip olan HCl -KOH- N₂ numunesinde yüzey alanı 101.0 m²/g iken, en yüksek adsorplama kapasitesine sahip HF- KOH- N₂ numunesinde 2259.38 m²/g'dır. Soma kömürüne HCl ve H₂O₂ ile ön işlem yapılması ve külü azaltılmış kömür ile karıştırılması adsorpsiyon kapasitesi ve yüzey alanı üzerinde daha az oranda etkili olmuştur. HF ve HCl ön işlemlili kömürün külü azaltılmış kömür ile karıştırılması yaklaşık 1600 seviyelerinde bazı ticari ürünlerden yüksek yüzey alanı getirmiştir. Tüvenan Soma kömürüne direk aktivasyon ile yüksek değer elde edilirken (1921 m²/g), HF ile ön işlem uygulandığında Soma kömürü aktivasyonunda çalışmanın maksimum değerine ulaşılmıştır.

Literatürde mikro gözenekler sıvı azotla (P₀<0.2) dolduktan sonra mikro gözenekliliğe sahip olmayan yüzeyin adsorpsiyonunun başladığı belirtilmektedir (Karacan; 2014). N₂ Adsorpsiyon hacmi incelendiğinde külü azaltılmış kömür, Soma + ARS, H₂O₂ +ARS, H₂O₂ ön işlem ve HCl ön işlemlili kömürlerin gözenek hacminde artış olmadığı, fakat Soma kömürü ve HF ön işlemlili kömür, ARS+ HF ön işlemlili kömürlerde gözenek hacminde artış olduğu görülmektedir.



Şekil 5. KOH ile N₂ ortamında aktivasyon sonucu adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinin numuneye göre değişimi (V- adsorplanan hacim, P/P₀ - bağıl basınç).

Tüm karbon türlerine CO₂ ve su buharı ortamlarında KOH ile fiziksel karışım yapılarak aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. CO₂ ortamında aktivasyon işlemlerinde yaklaşık olarak 200 m²/g yüzey alanı elde edilmiştir. Su buharı aktivasyon çalışmalarında ise yaklaşık 610 m²/g değeri elde edilmiştir. N₂ ortamında yapılan aktivasyon işlemlerinde CO₂ ve su buharı ortamlarından daha yüksek yüzey alanları elde edilebilmektedir. N₂ ortamı ve KOH fiziksel karışımlara ek olarak kömüre kimyasal ön işlem uygulandığında en verimli sonuçların alınabildiği görülmektedir.

4. Sonuçlar

Bu çalışmada tüvenan linyit Soma kömürü, organik solvent ile külü azaltılmış Soma kömürü ve kül miktarını azaltmak amacıyla çeşitli ön işlemler uygulanmış kömürler ve bunların karışımlarına farklı ortamlarda aktivasyon işlemleri uygulanmış ve sonuçları incelenmiştir. Bu çalışmada ticari değerlere yakın ve daha yüksek yüzey alanı değerleri elde edilebilmiştir. KOH karışımı ile azot ortamında yapılan aktivasyonda Soma kömürünün yüzey alanı değeri 2.55 m²/g'den 1921.43 m²/g'ye yükseltilmiştir. Soma kömürüne HF ön işlemi uygulandığında yüzey alanı bu çalışmada elde edilen en yüksek yüzey alanı olan 2259.38 m²/g mertebesine çıkmıştır. Organik solvent ile külü azaltılmış kömürün ise azot ortamında ve KOH ilavesiyle yüzey alanı 695.23 m²/g olmuştur. Soma kömürünün kullanım miktarını azaltmak ve külü azaltılmış kömürü daha fazla kullanarak yüksek yüzey alanı elde etmek amacıyla 1:1 oranında karışım ile aktivasyon yapıldığında kömürlerin yüzey alanları 1644.62 – 1680.30 m²/g'a kadar artırılabilmiştir. Her bir kömür numunesinin yüzey alanı sonucu adsorpsiyon izotermi ile uyumlu olmuştur. En yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip kömür numunesinin yüzey alanının en yüksek değerde olduğu tespit edilmiştir. Sabit karbon değeri uyumludur ve yüzey alanı yüksek numunelerde sabit karbon oranı yüksek çıkmıştır. Kül oranını azaltmak amacıyla uygulanan ön işlemlerin, ilk aşamada sabit karbon değerinde artış sağlamadığından kül oranını değiştirmedeği düşünülmektedir. Ancak uygulanan ön işlemlerin, sonraki aktivasyon aşaması neticesinde sabit karbon ve yüzey alanında artışta etkili olduğu söylenebilir. Sıcaklık, N₂ gaz ortamı ve KOH ile oluşan reaksiyon sonrası sabit karbon değerlerindeki artış, kül oranında azalma olduğunu göstermektedir. Kül oranı azaltılmış kömür, hem çevreye daha az zararlı olması hem de kullanım alanlarının geliştirilip yaygınlaştırılması açısından gelecek vadetmektedir.

Yazar Katkıları

Tuğba Çelikel: Tüm çalışmayı ve makale yazımını yapmıştır.

Çıkar Çatışması

Yazarlar çıkar çatışması bildirmemişlerdir.

Kaynaklar

- Aygün, A, Yenisoy-Karakaş, S, Duman, I. 2003. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Microporous and Mesoporous Materials*; 66: 189-195. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2003.08.028>
- Bodoev, NV, Gruber, R, et. al. (1998). A novel process for preparation active carbon from sapropelitic coals. *Fuel*; 77 (6): 473-478. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(97\)00273-1](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(97)00273-1)
- Cheng, C, Zhu, J, Yang, X, Qiu, L, Wang, Y, Li, D. (2013). Dynamic electrosorption analysis: a viable liquid-phase characterization method for porous carbon?, *Journal of Materials Chemistry A*, 1: 9332-9340.
- Chingombe, P, Saha, B, Wakeman, RJ. (2005). Surface modification and characterization of a coal-based activated carbon. *Carbon*; 43: 3132-3143. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.06.021>
- Chunlan, L, Shaoping, X, Yixiong, G, Shuqin, L, Changhou, L. (2005). Effect of pre-carbonization of petroleum cokes on chemical activation process with KOH. *Carbon*; 43:2295-2301. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.04.009>
- Cuhadaroglu, D, Uygun OA. 2008. Production and characterization of activated carbon from a bituminous coal by chemical activation. *African Journal of Biotechnology*; 7 (20): 3703-3710.
- Çetinkaya, S, Sakintuna, B, Yürüm, Y. (2003). Formation of crystal structures during activated carbon production from Turkish Elbistan lignite. *Fuel Chemistry Division Preprints*; 48 (1): 67-69.
- Durie, RA, Schafer, HNS. 1979. The production of active carbon from brown coal in high yields. *Fuel*; 58: 472-476. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(79\)90090-5](https://doi.org/10.1016/0016-2361(79)90090-5)
- Ennaciri, K, Baçaoui, A, Sergent, M, Yaacoubi, A. (2014). Application of fractional factorial and Doehlert designs for optimizing the preparation of activated carbons from Argan shells. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*; 139: 48-57. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2014.09.006>
- Faramarzi, AH, Kaghazchi, T, Ebrahim, HA, Ebrahimi, AA. (2015). A mathematical model for prediction of pore size distribution development during activated carbon preparation. *Chemical Engineering Communications*; 202: 131-143. <https://doi.org/10.1080/00986445.2013.830609>

- Hidayat, A, Sutrisno, B. (2016). Comparison on pore development of activated carbon produced by chemical and physical activation from palm empty fruit bunch. *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*, 162, 012008. doi:10.1088/1757-899X/162/1/012008
- Hsu, LY, Teng, H. (2000). Influence of different chemical reagents on the preparation of activated carbons from bituminous coal. *Fuel Processing Technology*, 64 (1-3), 155-166. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(00\)00071-0](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(00)00071-0)
- Jiang, B, Zhang, Y, Zhou, J, Zhang, K, Chen, S. (2008). Effects of chemical modification of petroleum cokes on the properties of the resulting activated carbon. *Fuel*; 87: 1844-1848. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.11.010>
- Jibril, M, Shawal, NN, Abbas, AZM, Dadum, HU, Musa, AM. (2014). Comparison on the characteristics of bio-based porous carbons by physical and novel chemical activation, *Applied Mechanics and Materials*; 554: 22-26. doi:10.4028/www.scientific.net/AMM.554.22
- Jin, Z, Zhao, G. (2014). Porosity evolution of activated carbon fiber prepared from liquefied wood. Part I: Water steam activation at 650 to 800 C. *Bioresources*; 9(2): 2237-2247.
- Karacan, F, Ozden, U, Karacan, S. (2007). Optimization of manufacturing conditions for activated carbon from Turkish lignite by chemical activation using response surface methodology, *Applied Thermal Engineering*, 27: 1212-1218. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2006.02.046>
- Karacan, F, Karacan, S. (2014). KOH ve ZnCl₂ aktivasyonu ile çanakkale-çan linyitinden aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 20 (1): 1-8. doi: 10.5505/pajes.2014.97269
- Kawano, T, Kubota, M, Onyango, MS, Watanabe, F, Matsuda, H. (2008). Preparation of activated carbon from petroleum coke by KOH chemical activation for adsorption heat pump. *Applied Thermal Engineering*; 28: 865-871. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2007.07.009>
- Li, S, Whitely, N, Xu, W, Pan, W. (2005). Characterization of Coal by Thermal Analysis Methods. *Engineering*, 111-120.
- Oğuz Erdoğan, F, Kopac, T. (2018). Highly Effective Activated Carbons from Turkish–Kozlu Bituminous Coal by Physical and KOH Activation and Sorption Studies with Organic Vapors, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 20180071. <https://doi.org/10.1515/ijcre-2018-0071>
- Rashidi, NA, Yusup, S, Borhan, A, Loong, LH. (2014). Experimental and modelling studies of carbon dioxide adsorption by porous biomass derived activated carbon. *Clean Techn Environ Policy*; 16: 1353-1361. 10.1007/s10098-014-0788-6
- Sekirifa, ML, Mahammed, MH, et. al. (2013). Preparation and characterization of an activated carbon from a date stones variety by physical activation with carbon dioxide. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*; 99: 155-160. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.10.007>
- Teng, H, Yeh, TS, Hsu, LY. (1998). Preparation of activated carbon from bituminous coal with phosphoric acid activation. *Carbon*; 36 (9): 1387-1395. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00127-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00127-4)
- Toprak, A, Bozgeyik, K. (2018). Examination of the effects of activated carbon produced from coal using single-step H₃PO₄/N₂+H₂O vapor activation on the adsorption of bovine serum albumin at different temperatures and pH values. *JOTCSA*; 5 (1): 219-236. <http://dx.doi.org/10.18596/jotcsa.341336>
- URL-1: <https://www.sigmaaldrich.com/TR/en/product/mm/102184>, (E.T. 10.11.2022).
- Wu, FC, Tseng, RL, Hu, CC. (2005). Comparisons of pore properties and adsorption performance of KOH-activated and steam-activated carbons. *Microporous and Mesoporous Materials*; 80: 95-106. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.12.005>
- Xing, B, Chen, L, Zhang, C et al. (2014). Activation mechanism of lignite-based activated carbon prepared by KOH activation. *Journal of China University of Mining and Technology* 43(6):1038-1045.
- Yang, C. (2013). Preparation of activated carbon from coke powder by KOH activation. *Advanced Materials Research*; 616-618: 1894-1897. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.616-618.1894>