



KOH VE $ZnCl_2$ AKTİVASYONU İLE ÇANAKKALE-ÇAN LİNYİTİNDEN AKTİF KARBON ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF ACTIVATED CARBON FROM ÇANAKKALE-ÇAN LIGNITE BY KOH And $ZnCl_2$ ACTIVATION

Filiz KARACAN^{1*}, Süleyman KARACAN²

¹Sarayköy Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi, Türkiye Atom Enerjisi Kurumu, 06983, Ankara.

karacanf@yahoo.com

²Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Ankara Üniversitesi, 06100, Ankara.

karacan@eng.ankara.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 15.01.2012, Kabul Tarihi/Accepted: 30.05.2013

doi: 10.5505/pajes.2014.97269

*Yazışılan yazar/Corresponding author

Özet

Aktivasyon reaktifi olarak potasyum hidroksit (KOH) ve çinko klorür ($ZnCl_2$) kullanılarak Çanakkale-Çan linyitinden aktif karbon üretilmiştir. Hazırlanan aktif karbonların verim ve gözenek gelişimi üzerine karbonizasyon sıcaklığının ve reaktif türünün etkisi incelenmiştir. Elde edilen aktif karbonlar verim, BET yüzey alanı, gözenek hacimleri ile mikro ve mezo gözenek fraksiyonu açısından karakterize edilmiştir. Sonuçlar karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla verimin düştüğünü yüzey alanı ve gözenekliliğinin arttığını göstermiştir. En yüksek yüzey alanı KOH aktivasyonunda 900 °C, 1 h karbonizasyon süresinde 1092 m²/g olarak elde edilmiştir. Linyit örneğinin kimyasal madde ile emdirilmeden 900 °C'de karbonizasyonu sonucu elde edilen çarın yüzey alanı 157 m²/g bulunmuştur. Bu verilerden, yüksek yüzey alanı ve gözenekliliğe sahip aktif karbon üretimi için tek başına ısı işleminin yeterli olmadığı görülmüştür. Elde edilen aktif karbonlar ticari aktif karbonla karşılaştırılmıştır. KOH ve $ZnCl_2$ aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların yüzey alanı ve mikro gözenek fraksiyonunun ticari aktif karbondan daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Aktif karbon, Linyit, Kimyasal aktivasyon.

Abstract

Activated carbon was produced from Çanakkale-Çan lignite using potassium hydroxide (KOH) and zinc chloride ($ZnCl_2$) as activating agent. The influence of carbonization temperatures (500-900 °C) and different chemical reagents (KOH and $ZnCl_2$) on the pore development and the yield of the prepared activated carbon were investigated. The resultant activated carbons were characterized in terms of the yield, BET surface area, pore volumes, micropore and mesopore fraction. Results showed that increasing the carbonization temperature, the yield decreased, while surface area and micro-porosity increased. Maximum surface area was about 1092 m²/g at 900 °C with KOH activation and carbonization duration of 1 h. The surface area of char obtained from carbonization of lignite sample without impregnation by chemical reagent was 157 m²/g at 900 °C. From these data, it has been showed that in order to produce activated carbons with high surface area and porosity, thermal activation (without impregnation) itself is not sufficient. The prepared activated carbon was compared with commercial activated carbon. Surface area and micropore fraction of activated carbons obtained from both KOH and $ZnCl_2$ activation much larger than those of the commercial activated carbon.

Keywords: Activated carbon, Lignite, Chemical activation.

1 Giriş

Aktif karbon, kimyasal ya da fiziksel aktivasyon yöntemleri ile organik veya lignoselülozik hammaddelerden elde edilen geniş yüzey alanı ve yüksek gözenekliliğe sahip katı bir karbon kütesidir. Sıvı ve gaz faz proseslerinde adsorbantlar çok farklı uygulamalar için gerekli olan temel materyaldir [1, 2]. Adsorbantlar içerisinde aktif karbonların kullanımı zengin gözenek yapısı ve yüksek adsorpsiyon kapasitesinden dolayı endüstrinin birçok alanı için vazgeçilmezdir, özellikle adsorpsiyon proseslerinde, su filtrelerinde, gaz maskelerinde ve savunma sanayindeki kullanımından dolayı stratejik öneme sahiptir. Çevre kirliliği de her geçen gün daha da ciddi bir problem haline geldiğinden aktif karbona olan ihtiyaç artmaktadır [3, 4]. Bu amaçla kullanılacak olan aktif karbonun, yüksek adsorpsiyon kapasitesine, geniş yüzey alanı ve yüksek mikro-gözenek yapısına, yüksek mekanik dayanıklılığa ve granül yapıya sahip olması gereklidir. Aktif karbon sentez çalışmalarındaki temel amaç uygun hammadde, uygun aktifleştirme yöntemi, uygun aktifleyici kimyasal madde ve reaksiyon parametrelerinin seçimini yaparak kontrollü bir şekilde maksimum gözenek ve yüzey kimyası sağlamak ve ayrıca kimyasal ve termal aktivasyon kimyasını ve

mekanizmasını öğrenmektir. Dünyada ve Türkiye'de aktif karbon üretimine yönelik yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Ancak; bu çalışmaların büyük çoğunluğunda başlangıç maddesini hindistan cevizi kabuğu [5, 6], fındık kabuğu [7], zeytin çekirdeği [8], talaş [9], palmya kabuğu [3] ve kestane ağacı [10] gibi lignoselülozik materyaller oluşturmaktadır. Kömürden aktif karbon eldesi üzerine yapılan çalışmalar daha azdır. Aktif karbon üretim sürecinde gerek aktivasyon işleminin türü gerekse seçilen başlangıç maddesinin türü elde edilen aktif karbonun yüzey alanı, gözenek boyut ve dağılımının belirlenmesinde önemli rol oynar [6]. Karbon içeren malzemelerden aktif karbon üretimi işlemi olarak tanımlanan aktifleştirme işlemi fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki şekilde yapılır. Her iki yöntemde de başlangıç maddesinin bozunmasını içerir. Aktifleştirme sonucu, kullanılan malzeme, çok ince kristaller halinde ve çeşitli boyut ve şekildeki gözenekleri oluşmuş bir yapı haline gelir. Kimyasal aktivasyon sürecinin en önemli avantajı fiziksel aktivasyon sürecine göre daha düşük sıcaklıkta ve daha kısa sürede gerçekleşiyor olmasıdır. Ayrıca, daha yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonların üretiliyor olmasıdır [11-15]. Kullanılan kimyasal aktifleştiricilerin dehidrojenasyon özelliğinin uçucu madde oluşumunu

azaltması ve tar oluşumunu engellemesi sebebiyle fiziksel aktivasyona göre daha yüksek karbon verimine ulaşabilmektedir [16]. Bu nedenle, bu çalışmada bazik KOH ve asidik $ZnCl_2$ reaktifleri ile kimyasal aktivasyon yöntemi uygulanarak, linyitlerden aktif karbon üretimi amaçlanmıştır. Elde edilen aktif karbonun verim, yüzey alanı ve gözenek gelişimi üzerine kimyasal reaktifin türü ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir.

Aktif karbon üretim çalışmalarının ekonomisini etkileyen önemli parametrelerden bir tanesi başlangıç maddesinin maliyetidir. Ülkemiz 12 milyar ton linyit, 1,3 milyar ton taşkömürü olmak üzere zengin kömür rezervlerine sahiptir. Düşük ısıl değere sahip düşük ranklı linyitlerin hem ülke ekonomisine kazandırılması hem de düşük maliyetli adsorbentlerin üretiminde hammadde kaynağı olarak kullanımı doğru bir seçimdir [4]. Bu çalışmada, aktif karbon hammaddesi olarak düşük ranklı Çanakkale-Çan linyiti seçilmiştir. Elde edilecek aktif karbonun SO_2 , NO_x gibi çevre kirliliğine sebep olan baca gazı arıtmalarında ve/veya savunma sanayinde zehirli gazların adsorplanması gibi gaz fazı uygulamalarında kullanılması amaçlanarak mikro gözenekçe zengin aktif karbonların üretimi amaçlanmıştır. Uygun proses parametrelerinin belirlenmesi için bir seri deneyler yapılarak karbon verimi ve gözenek gelişimi üzerine karbonizasyon sıcaklığı ve kimyasal reaktif türünün etkisi incelenmiştir. Ayrıca kimyasal aktivasyonun yüzey alanı ve gözenek oluşumundaki etkisini belirlemek için orijinal kömür numunesi aynı koşullarda karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu şekilde elde edilmiş olan karbonize olmuş katı karbon kütlesi 'çar' olarak tanımlanmıştır.

2 Materyal ve Yöntem

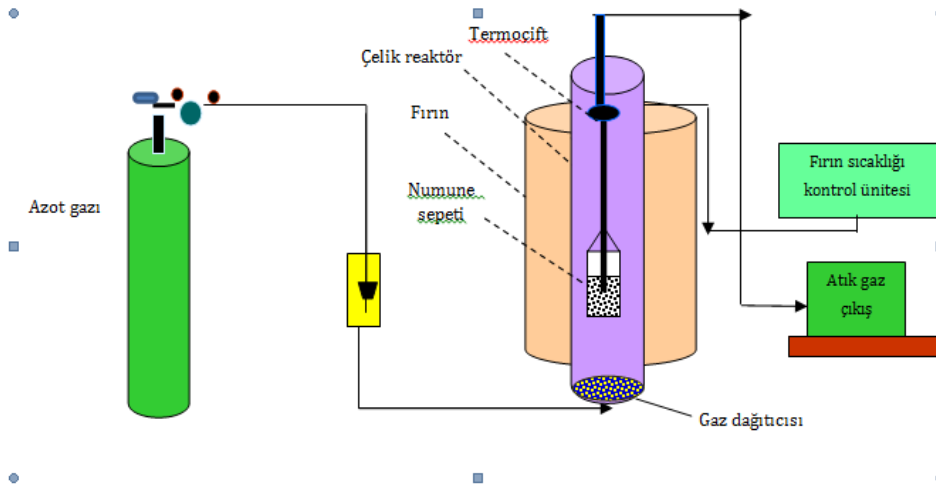
Aktif karbon üretmek amacıyla deneysel çalışmalarda Ege bölgesinden temin edilen Çanakkale-Çan linyiti başlangıç malzemesi olarak kullanılmıştır. Linyit örnekleri önce çekiçli kırıcıda kırılmış daha sonra içinde demir bilyeler bulunan seramik kavanozdan oluşan değirmende öğütülmüştür. Eleme işlemi için Endecotts marka ISO 3310-1 standartlarında paslanmaz çelik elekler kullanılarak linyit örneklerinin 0,5-2 mm partikül boyutu aralığındaki fraksiyonu hazırlanmıştır. Bu şekilde hazırlanmış linyit örnekleri laboratuvar şartlarında sabit tartıma gelene kadar kurutulduktan sonra ağzı kapaklı plastik kutularda deneylerde kullanılmak üzere saklanmıştır.

Örneklerin uçucu madde ve kül analizleri ASTM D 3175 ve 3174 standart metodları kullanılarak belirlenmiştir. C, H ve N içeriği LECO CHN-1000 elementel analiz cihazında, S içeriği Leco Endüksiyon Fırını yöntemi kullanılarak LECO SC-144 DR analiz cihazında ISO standartlarına göre belirlenmiştir. Oksijen içeriği farktan hesaplanmıştır. Aktivasyon reaktifi olarak KOH ve $ZnCl_2$ (Merck) kimyasal maddeleri kullanılmıştır. Karşılaştırma yapmak amacıyla Merck Millipore'dan '1021831000 Charcoal activated' (Merck Activated Carbon 2183) ürün numaralı ticari aktif karbon temin edilmiştir.

2.1 Aktif Karbonların Hazırlanması

Aktif karbon üretimi proseslerinde, farklı kimyasal reaktiflerin karbon kalitesi üzerine etkisi çeşitli araştırmacılar tarafından geniş bir şekilde çalışılmıştır [6, 8, 9, 14, 17-23]. Bu amaçla kullanılan kimyasal reaktiflerinin içerisinde özellikle $ZnCl_2$ aktif karbonun hazırlanması çalışmalarında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Aktif karbon prosesinde önemli etkiye sahip olan parametreler hakkında bilgi sahibi olmak belli uygulamalar için aktif karbonda aranan gözenek özelliklerinin gelişiminde oldukça önemlidir. $ZnCl_2$ ile kimyasal aktivasyon işlemi gözeneklilik gelişiminde ve karbon veriminin daha yüksek olmasında oldukça etkilidir [14]. Kimyasal reaktif olarak KOH in kullanılması durumunda 'süper aktif' olarak adlandırılan yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonlar üretilebilmektedir [24]. Bu tür aktif karbonlar özellikle gaz depolama ve karbon kapasitör olarak kullanılırlar [25]. Bu nedenle bu çalışmada $ZnCl_2$ ve KOH kimyasal reaktif olarak seçilmiştir.

Kömür örnekleri önce KOH ve $ZnCl_2$ ile impregnasyon (emdirme) işlemine tabi tutulmuşlardır. Deneylerde; impregnasyon (kimyasal madde/kömür) oranı 2.0 olacak şekilde kömür numuneleri hazırlanarak karbonizasyon sıcaklığının etkisi incelenmiştir. Emdirme işlemi için, 50 g reaktif belli miktardaki suda çözülmüş ve 25 g linyit numunesi bu çözeltiliye ilave edilerek 70 °C'de 3 h süreyle manyetik karıştırıcıla ısıtıcıda karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra kömür numunesi etüvde 105±5 °C'de 24 h süreyle kurutulmuştur. Bu şekilde kimyasal reaktifle impregne edilmiş kömür numuneleri karbonizasyon (aktivasyon) işlemine tabi tutulmuştur. Karbonizasyon prosesinin deneysel sistemi Şekil 1'de gösterilmiştir.



Şekil 1. Karbonizasyon deney sistemi.

Kimyasal madde ile emdirilmiş linyit numuneleri dikey tüp fırının içerisindeki paslanmaz çelik reaktörün (45 mm çap) merkezindeki gözenekli malzemeden yapılmış sepete yerleştirilerek 100 ml/dk N₂ akış hızı ve 5 °C/dk ısıtma hızında 500-900 °C sıcaklık aralığında karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Son karbonizasyon sıcaklığında 1 h tutulan örnekler daha sonra N₂ atmosferinde soğumaya bırakılmıştır. Gözeneklerin açılabilmesi için yüklenen kimyasal maddeler çardan yıkama işlemiyle uzaklaştırılmıştır. Bunu için, ardışık olarak önce 100 ml/g çar olacak şekilde 0.5 N HCl ile daha sonra sıcak damıtık su ile klorür tepkimesi vermeyinceye kadar yıkamıştır. Klorür testi AgNO₃ ile yapılmıştır. Yıkama örnekler 105±5 °C'de bir gece kurutulmuş ve tartımları alınmıştır. Aktif karbon üretim prosesinde izlenen adımlar Şekil 2'de şematik olarak gösterilmiştir. Kimyasal reaktifle emdirilmeyen ham linyit örnekleri yukarıda bahsedildiği şekilde 900 °C'de karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Karbonizasyon işleminden sonra elde edilen katı madde (Çar) ve kimyasal madde ile emdirilmiş linyit örneklerinin karbonizasyonu sonucu elde edilen Aktif Karbon (AK) karakterizasyon için muhafaza edilmiştir.

2.2 Aktif Karbonların Karakterizasyonu

Elde edilen aktif karbonlar, % verim, BET yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı açısından değerlendirilmiştir. Karbon verimleri (%) aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır.

$$\% \text{Karbon_verimi} = \frac{W_{AC}}{W_{liniyit}} \times 100 \quad (1)$$

Burada; W_{AC} ve $W_{liniyit}$ sırasıyla aktif karbon ve havada kuru temel üzerinden g linyit miktarını göstermektedir. Deneylerde kullanılan linyit ve aktif karbonun BET özgül yüzey alanları ve gözenek boyut dağılımları gaz adsorpsiyon tekniği ile 77 K'deki sıvı N₂ ile belirlenmiştir. Bunun için Quantachrome Nova 2200 serisi yüzey alanı ve gözenek boyut analiz cihazı kullanılmıştır. Elde edilen verilerden, her bir kömürün ve aktif karbonun azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi oluşturulmuştur. Numunelerin toplam yüzey alanları *the Brunauer-Emmett-Teller (BET)* metoduna [26] göre azot adsorpsiyon izoterm verileri ($P/P_0=0.35$) kullanılarak belirlenmiştir. Mikro gözenek hacimleri $P/P_0=0.2$ bağıl basınçta adsorplanan azot miktarından *Dubinina-Radushkevich (DR)* metoduna [26] göre hesaplanmıştır. $P/P_0=0.98$ bağıl basınçta azot adsorpsiyon verilerinden bulunan toplam gözenek hacminden mikro gözenek hacminin çıkarılmasıyla mezo gözenek hacmi saptanmıştır [12, 31]. Ham linyit örnekleri ve aktif karbonların yüzey yapısı ve gözenek gelişimi A Leo 435 VP Scanning Electron Mikroskopu (SEM) kullanılarak incelenmiştir.

3 Deneysel Sonuçlar ve Tartışma

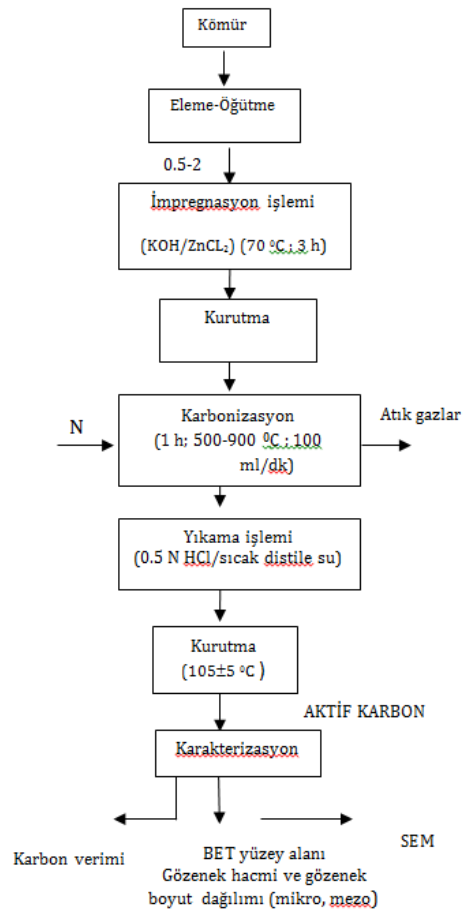
Türkiye zengin kömür rezervlerine sahiptir. Bu kömür yataklarımızın daha etkin ve verimli kullanımını artırmak için yeni ve etkin metodlar geliştirilerek ekonomiye katkıda bulunulmalıdır. Kömürlerin N₂ atmosferi altında kimyasal aktivasyonla karbonizasyonu bu açıdan umut vaat etmektedir. Elde edilen katı ürünün (aktif karbon) yüksek gözeneklilik ve yüzey alanına sahip olması adsorbent olarak sıvı veya gaz fazında çeşitli maddelerin adsorpsiyonu için kullanılabilirliğini sağlamaktadır. Çanakkale-Çan linyitinin kısa ve elementel analizleri Tablo 1'de verilmiştir. Gözenekli katıların büyük bir bölümünün iç yüzeyi dış yüzeyinden çok daha büyüktür. Burada iç yüzey teriminin, dış ortamla temasta olan açık

gözenek duvarları olduğu unutulmamalıdır. Özgül yüzey alanı, tanecik boyutu küçüldükçe hem dış yüzeyin hem de ufanma ile dış ortamla teması olmayan kapalı gözeneklerin dış ortama açılmasıyla artar. Yine gözenekler küçüldükçe duvar sayısı artacağından özgül yüzey alanı da artacaktır. Başka bir deyişle özgül yüzey alanının büyüklüğü, özgül gözenek hacminin büyüklüğünden çok, gözeneklerin büyüklüğüne bağlıdır. Gözeneklerin büyüklük dağılımına adsorplayıcının '*gözenek boyut dağılımı*' denir. Bir katının adsorplama gücü bu katının doğası yanında özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak değişmektedir. Bundan dolayı adsorplayıcı katıların gelişmiş bir gözenekliliğe sahip olması istenir.

Tablo 1: Çanakkale-Çan linyitinin özellikleri.

Kısa analiz (hkt), % ağ.	
Nem	13.01
Kül	3.24
Uçucu madde	36.20
Sabit karbon ^a	47.55
Elementel analiz (kkt), %ağ.	
C	72.63
H	4.87
N	1.85
S	1.22
O ^a	19.43

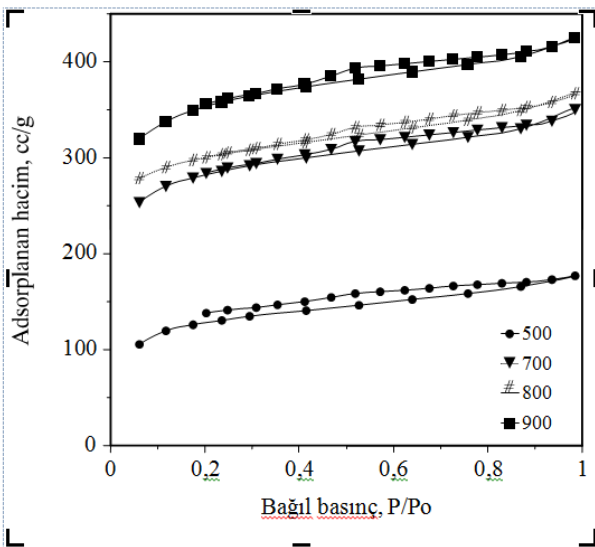
^a farktan, Ağ; Ağırlıkça, hkt; Havada kuru temel, kkt; Kuru külsüz temel.



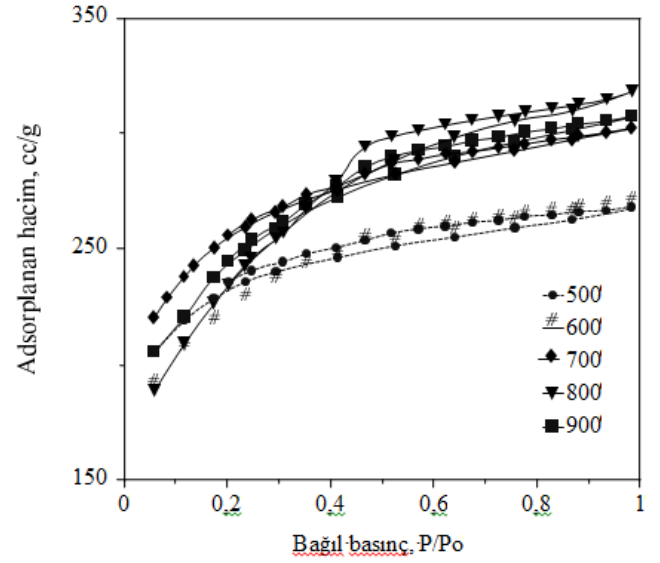
Şekil 2: Aktif karbon üretim.

Aktif karbon üretim çalışmalarında kimyasal reaktif olarak en çok KOH, K_2CO_3 , $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 gibi kimyasallar kullanılmaktadır [7, 9, 17, 23, 28, 29]. Bu nedenle bazik özellikteki KOH ve asidik özellikteki $ZnCl_2$ Çanakkale-Çan linyitinin aktivasyonunda kimyasal reaktif olarak seçilmiştir. Daha önce Çanakkale-Çan linyitinden K_2CO_3 aktivasyonu ile aktif karbon üretim prosesinin Response Surface Methodology (RSM) metodu ile optimum koşullarının yapıldığı çalışmamızda 2.05 impregnasyon oranı optimum değer olarak saptanmıştır [11]. Bu nedenle bu çalışmamızda impregnasyon oranı tüm deneylerde 2.0 olarak seçilmiştir. Impregnasyon oranı 2.0; karbonizasyon süresi 1 h olarak sabit tutularak 500-900 °C sıcaklık aralığında aktivasyon deneyleri yapılmıştır.

Kimyasal reaktifin gözenek oluşumundaki etkisini belirlemek için orijinal kömür numunesi KOH ve $ZnCl_2$ ile emdirilmeden aynı sıcaklık koşullarında karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemde sonra elde edilen katı karbon kütlesi 'çar' olarak adlandırılmıştır. Elde edilen aktif karbonların 77 K'deki N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 3 ve 4'de verilmiştir. Elde edilen izoterm eğrileri the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) sınıflandırmasına göre hem mikro ve hem de mezo gözenekleri içeren izoterm tipine (type 1-4)'e karşılık gelmektedir [29]. Mikro gözenekler sıvı azotla ($P_0 < 0.2$) dolunca mikro gözenekliliğe sahip olmayan yüzeyin adsorpsiyonu başlar. KOH aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların (AK-KOH) N_2 adsorpsiyon kapasitesi sıcaklığın artmasıyla artmıştır. En yüksek adsorpsiyon kapasitesine 900 °C'de ulaşılmıştır (Şekil 3). $ZnCl_2$ aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların (AK- $ZnCl_2$) N_2 adsorpsiyon kapasiteleri 500 ve 600 °C daha azken sıcaklığın 600 den 900 °C artması ile adsorplanan N_2 miktarı artmıştır. AK-KOH'nun mikro ve mezo gözenek bölgesinde adsorplanan N_2 miktarı AK- $ZnCl_2$ 'dekine göre daha yüksektir. Bu sonuçlar, AK'ların gözenek yapısının temel özelliklerini gösteren Tablo 2'de ispatlanmıştır. Tablo 2'deki veriler AK-KOH ve AK- $ZnCl_2$ için elde edilen adsorpsiyon izotermelerinin BET yüzey alanı, gözenek hacimleri ve gözenek dağılımı hesaplamalarında kullanılması ile oluşturulmuştur.



Şekil 3: KOH aktivasyonu ile Çanakkale-Çan linyitinden elde edilen aktif karbonun 77 K'de N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinin karbonizasyon sıcaklığı ile değişimi (impregnasyon oranı: 2.0, karbonizasyon süresi: 1 h).



Şekil 4: $ZnCl_2$ aktivasyonu ile Çanakkale-Çan linyitinden elde edilen aktif karbonun 77 K'de N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinin karbonizasyon sıcaklığı ile değişimi (impregnasyon oranı : 2.0, karbonizasyon süresi: 1 h).

Adsorpsiyon izotermelerinin de gösterdiği gibi AK-OH için BET yüzey alanı, gözenek (toplam, mikro ve mezo) hacimleri ve mikro gözeneklilik fraksiyonu sıcaklığın artması ile artmış, AK- $ZnCl_2$ için ise 500 °C'den 600 °C'e kadar artmış 700 °C'den sonra azalmış daha sonra sıcaklığın daha da artması ile bir miktar artmıştır. Elde edilen aktif karbonlar verim açısından değerlendirildiğinde AK- $ZnCl_2$ verim değeri AK-KOH'daki verim değerlerine göre daha yüksektir. Benzer durum Hsu ve Teng tarafından yapılan bitümlü kömürden $ZnCl_2$ ve KOH aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların verim değerlerinde de elde edilmiştir [17].

Ahmadpour ve Do, [14] tarafından yapılan çalışmada Avustralya kömüründen $ZnCl_2$ ve KOH aktivasyonu ile elde edilen aktif karbon verimlerinde aynı şekilde $ZnCl_2$ kullanıldığı durumda daha yüksek verim elde edilmiştir. Aktif karbon verimi üzerine sıcaklığın etkisi kimyasal madde tipine göre değişmekte olup sıcaklığın artması ile en fazla KOH kullanıldığı durumda verim değerleri azalmıştır. Aktivasyon sırasındaki tar oluşumundaki artış karbon verimindeki bu azalmaya sebep olmuştur. Nitekim sıcaklık artışı karbonun gazlaşması sonucu uçucu madde çıkışının hızlanmasına neden olur [17, 30, 31]. Böylece ağırlık kaybındaki bu artışın olması beklenen bir durumdur.

Tablo 2'de ham linyitin BET yüzey alanı $27.8 \text{ m}^2/\text{g}$ iken kimyasal madde ile aktivasyon yapılmadan orijinal linyitin 900 °C 'de karbonizasyonu sonucu elde edilen çar'ın BET yüzey alanının $157 \text{ m}^2/\text{g}$ değerine çıktığı görülmüştür. Ham linyitin mikro gözenek fraksiyonunun % 28.9, mezo gözenek fraksiyonunun % 71.1 değerinde olduğu görülmektedir. Bu değerler çarda mikro gözenek fraksiyonu için % 79.4 değerine yükselmiş, mezo gözenek fraksiyonu için ise % 20.6 değerine düşmüştür. Hiçbir işlem görmeden önce mezo gözenekçe zenginken ısı işleme tabi tutulduktan sonra mikro gözeneklilikçe zenginleşmiştir. Mikro gözenekliliğin artmasına paralel yüzey alanı da $27.8 \text{ m}^2/\text{g}$ değerinden $157 \text{ m}^2/\text{g}$ değerine yükselmiştir.

Aktif karbonlar, yüksek oranda mikro gözenek içeren maddelerdir. Çok fazla gözeneklilik, aktif karbona istisnai adsorptif özellikler sağlayan geniş yüzey alanını oluşturur [32]. Nitekim elde edilen sonuçlardan da linyitin çar'a dönüşmesinden sonra mikro gözenekliliği artmış bu durumda yüzey alanının artmasına neden olduğu görülmüştür. Sıvı faz uygulamalarının çoğu yüksek moleküler ağırlıktaki maddelerin (örneğin; renkli yapılar ya da hüyük maddeler) adsorpsiyonunu içerir. Mikro gözenek sisteminin büyük bir kısmı, boyutlarından dolayı bu türlerin çoğunu kabul etmez. Bunun için, fazla miktarda mezo gözenekli

karbonlar gerekir ve yüksek miktarda toplam yüzey alanına sahip (mikro gözenekli) karbonlar kullanılmaz [33]. İdeal olarak, karbon, adsorplanacak molekülün boyutundan biraz daha büyük boyutta olan çok fazla sayıda gözeneklere sahip olmalıdır. Bu çalışmada gaz faz uygulamaları için mikro gözenekçe zengin karbon adsorban üretilmesi hedeflendiğinden KOH ve ZnCl₂ gibi kimyasal reaktiflerle aktive edilerek mikro gözenekçe zengin yüksek yüzey alanlı aktif karbon eldesine çalışılmıştır. Nitekim Tablo 2'den görüldüğü gibi kimyasal reaktifler mikro gözenekliliğın artmasında etkili olmuştur.

Tablo 2: Farklı karbonizasyon sıcaklıklarında KOH ve ZnCl₂ aktivasyonu ile Çanakkale-Çan linyitinden elde edilen aktif karbonların, ticari aktif karbon, ham linyit ve çarın özellikleri.

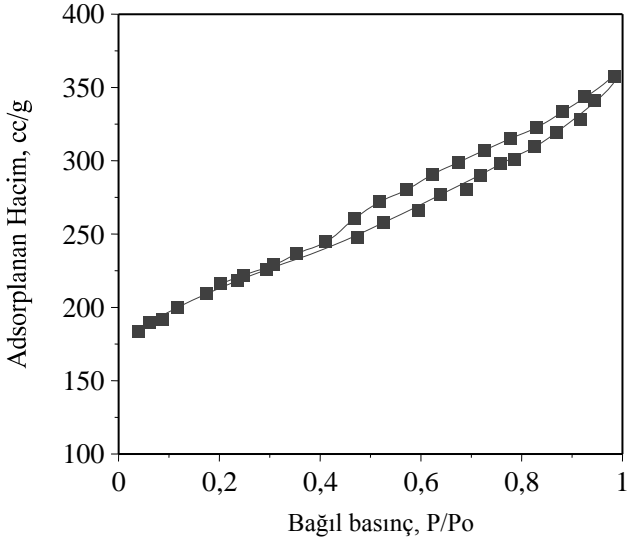
Numune	Veri m, %	BET yüzey alanı (m ² /g)	Mikro gözenek hacmi (cc/g) ^a	Mezo gözenek hacmi (cc/g) ^b	Toplam gözenek hacmi (cc/g) ^c	Mikro gözenek fraksiyonu, %	Mezo gözenek fraksiyonu, %
Linyit	-----	27.8	0.014	0.034	0,048	28.9	71.1
Çar : 900 °C	55.3	157	0.081	0.021	0.102	79.4	20.6
Ticari AK	-----	677	0.351	0.198	0.549	63.9	36.1
KOH : 500 °C	38.0	412	0.217	0.055	0.272	79.7	20.3
600 °C	37.2	620	0.305	0.066	0.371	82.3	17.7
700 °C	42.0	895	0.471	0.083	0.554	85.1	14.9
800 °C	35.2	899	0.472	0.086	0.558	84.5	15.5
900 °C	34.6	1092	0.571	0.082	0.653	87.5	12.5
ZnCl ₂ : 500 °C	62.1	724	0.380	0.031	0.411	92.4	7.6
600 °C	61.0	808	0.420	0.044	0.464	90.5	9.5
700 °C	54.1	723	0.375	0.043	0.418	89.7	10.3
800 °C	51.5	736	0.405	0.044	0.449	90.1	9.9
900 °C	45.2	750	0.396	0.057	0.452	87.5	12.5

İmpregnasyon oranı : 2.0, Karbonizasyon süresi: 1 h, ^a 2 nm'de, ^b (toplam hacim-mikro gözenek hacmi), ^c P/Po=0.98'de.

İdeal yapıdaki bir aktif karbonunda gözenekler 0.2-1.0 cc/g civarındadır. Yüzey alanı ise 400-1000 m²/g aralığında olmakla birlikte özel amaçlı üretimlerde bu değer aşılabilmektedir [34]. Gözenek boyutları ise 0.3 ile binlerce nanometre aralığında değişiklik göstermektedir. Piyasadaki ticari aktif karbonlar ile bu çalışmada üretilen aktif karbonların özelliklerini karşılaştırmak için ticari aktif karbonun 77 K'de azot adsorpsiyon kapasitesi ölçülmüştür. Elde edilen adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 5'de görülmektedir. Bu verilerden hesaplanan BET yüzey alanı, gözenek hacimleri ve gözenek dağılımları sonuçları Tablo 2'de verilmiştir. Ticari aktif karbonun izoterm eğrisi bu çalışmada üretilen aktif karbonların izoterm eğrilerinden farklı olduğu görülmüştür. Bunun nedeni ticari aktif karbonun mikro gözenekliliği bizim ürettiğimiz aktif karbonlara göre daha düşük olmasındandır. Tablo 2'den de bu durum görülmektedir. Yüzey alanı ticari aktif karbon için 677 m²/g iken bizim ürettiğimiz AK-KOH için 1092 m²/g, AK-ZnCl₂ için ise 808 m²/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon amacıyla kullanılacak aktif karbonun dikkat çekici özelliği yüzey alanıdır. Yüzey alanının büyüklüğü, adsorplamayı gerçekleştirecek gözenek hacminin de fazla olması anlamına

gelmektedir. Bu gözeneklilik aktif karbonun etkili kullanımının gereğidir. Nitekim kimyasal aktivasyon metodu ile üretimi yapılan aktif karbonların gaz faz uygulamalarında etkin bir şekilde kullanılacak özelliklere sahip (mikro gözenekçe zengin, yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmi) aktif karbonlar Çanakkale-Çan linyitinden üretimi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlardan KOH aktivasyonunda ZnCl₂ aktivasyonuna göre daha yüksek yüzey alanı, mikro gözeneklilik ve toplam gözenek hacmine ulaşılmıştır. Sıcaklığın etkisi de birbirinden farklı olmuştur. KOH da sıcaklığın artmasıyla sürekli bir şekilde yüzey alanı, toplam gözenek hacimleri ve mikro gözenek fraksiyonu artmıştır. ZnCl₂ de ise 600 °C'de bir maksimumdan geçtikten sonra azalmış sıcaklığın daha da artmasıyla bir miktar tekrar artmıştır. KOH aktivasyonunda yüzey alanı 412 m²/g'dan 1092 m²/g değerine ulaşılmıştır. ZnCl₂ aktivasyonunda ise 724 m²/g'den 808 m²/g değerine ulaşılmıştır. Ancak KOH varlığında en yüksek yüzey alanına 900 °C'de ulaşılırken ZnCl₂ de daha düşük sıcaklıkta (600 °C) ulaşılmıştır. Hayashi v.d., [7] tarafından ZnCl₂, H₃PO₄ ve K₂CO₃, Na₂CO₃ gibi bazı alkali metal bileşikleri ile ligninin kimyasal aktivasyonu aktif karbon üretimi çalışmalarında ZnCl₂ ün 600 °C sıcaklığının altındaki

sıcaklıkta dehidrasyon reaktifi olarak etki ettiği ve karbon yapının aromatikleşmesini desteklediği, tar oluşumunu ise engellediğini ifade etmişlerdir. Bizim elde ettiğimiz sonuçlar bu bulgularla uyumludur. Benzer sonuçlara Hsu ve Teng, [17] tarafından Avustralya bitümlü kömüründen ZnCl₂ ve KOH aktivasyonu ile aktif karbon üretimi çalışmalarında da ulaşılmıştır.

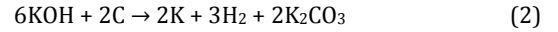


Şekil 5: Ticari aktif karbonun 77 K de N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.

Tablo 2'den görüldüğü gibi kimyasal aktivasyon sonucu elde edilen aktif karbonların yüzey alanının çarıkından önemli derecede yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durum KOH ve ZnCl₂ kimyasallarının etkin birer aktivasyon reaktifleri olduğunu göstermektedir. Sonuçlardan alkali metal bileşiği KOH ile asidik özellikteki ZnCl₂ reaktifi kullanıldığında davranışlar farklıdır. Alkali metal bileşikleri yüksek sıcaklıklarda etkili iken ZnCl₂ daha düşük sıcaklıklarda etkili aktivasyon reaktifi olarak davrandığı saptanmıştır. Bu durum, alkali metal bileşiklerinin aktivasyon mekanizmasının ZnCl₂' ünkünden farklı olması ile açıklanabilir. Nitekim, karbonizasyon sırasında bu reaktiflerin gözeneklilik gelişiminde farklı etkilere sahip oldukları belirtilmektedir [7, 17, 34]. ZnCl₂ asidik, KOH ise güçlü bazik özelliktedir. Asidik özellikteki reaktifler kömürdeki oksijenli fonksiyonel gruplar ile kolayca tepkimeye girerek dehidrojenasyon ve dehidrasyon reaksiyonlarında katalizör etkisi göstererek karbon iskeletinin aromatikleşmesine ve gözenek oluşumuna neden olur [35-38]. Nitekim Tablo 2'den de görüldüğü gibi karbon iskeletinin aromatikleşmesine bağlı olarak karbon verimi KOH aktivasyonundakine göre daha yüksektir. Literatürde, kömürlere göre daha yüksek oksijen içeriğine sahip lignoselülozik materyallerin genellikle ZnCl₂ ve H₃PO₄ ile aktivasyonu tercih edilmektedir. Depçi, [39] tarafından yapılan bir çalışmada, siyanür uzaklaştırılmasında kullanılması amacıyla Gölbaşı-Adıyaman linyitinin ZnCl₂ ile 500 °C ve 1 h aktivasyonu sonucu elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanı 921 m²/g olarak elde edilmiştir. Bizim çalışmamız kapsamında kullanılan Çan linyiti'ninki ise 808 m²/g olarak bulunmuştur. Gölbaşı linyit ile Çanakkale-Çan linyitinin elementel bileşimi incelendiğinde Gölbaşı linyitinin oksijen içeriğinin Çan linyitinin oksijen içeriğinden daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu sonuç, asidik özellikteki ZnCl₂

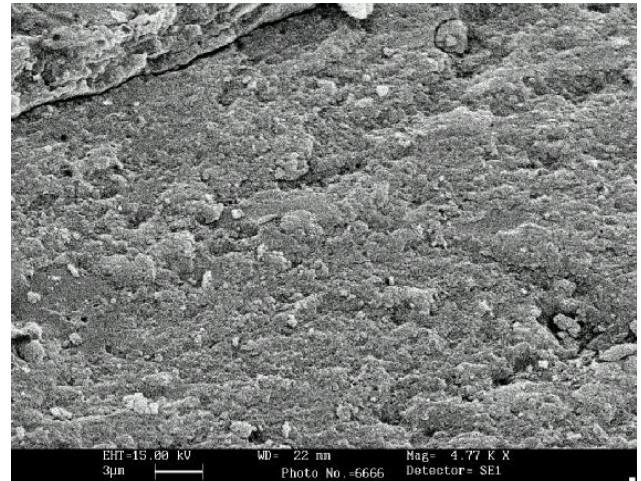
reaktifinin oksijen içeriği yüksek materyallerde daha iyi gözenek gelişimine neden olduğunu göstermektedir.

KOH ile aktivasyon prosesinde; bazik özellikteki bu reaktifler karbon atomlarıyla tepkimeye girerek dehidrojenasyon ve oksidasyon reaksiyonlarında katalizör etkisi göstererek tar oluşumunu engeller ve gözenek gelişimine neden olur [14, 40]. Bu nedenle; KOH ve K₂CO₃ aktivasyonu ile yüksek gözenekliliğe sahip aktif karbon eldesinde yüksek karbon içeriğine sahip kömürlerin uygun bir hammadde olduğu belirtilmektedir. Nitekim, buradan elde edilen sonuçlar da bu bulguyu doğrulamıştır. Ayrıca, Hsu ve Teng, [17] BW kömürünü ön oksidasyon işlemine tabi tutarak KOH aktivasyonu ile elde ettikleri aktif karbon örneklerinde yüzey alanı ve gözenekliliğin azaldığını saptamışlardır. Araştırmacılar, kimyasal reaktif maddelerin aktivasyon işlemi yüzey alanı ve gözenek gelişiminde nasıl bir rol oynadığı konusunu uzun zamandır açıklama çabası içerisindeyler [3, 14, 17, 29, 41]. KOH ile aktivasyonu prosesinde gözenekliliğin gelişimi gazlaştırma reaksiyonu ile ilişkili olup karbonizasyon esnasında KOH'in metalik potasyuma indirgenmesi varsayılır. KOH ile karbon yapısı arasında aşağıdaki tepkime gerçekleşmektedir [29, 42, 43].



Aktivasyon sıcaklığı potasyumun kaynama noktası olan 800 °C'e ulaştığında potasyum karbon tabakası içerisine difüze olarak aktif karbonun gözeneklerinin oluşmasına neden olur [29]. Buna bağlı olarak karbonun adsorpsiyon kapasitesi artar. Nitekim Şekil 3'den sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin yükseldiği görülmektedir.

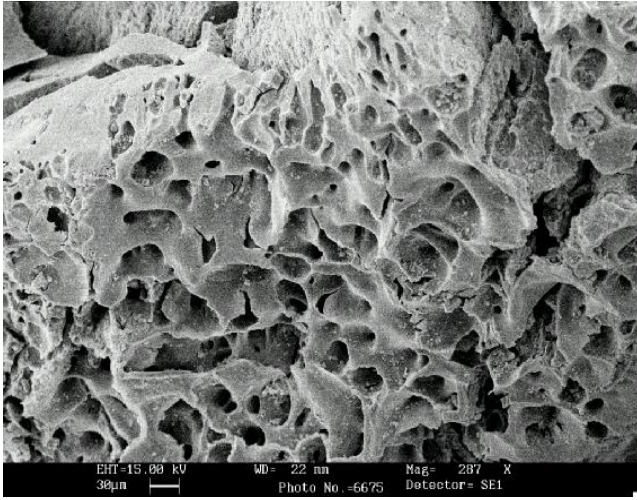
Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ile mikroskopik incelemeler ham Çanakkale-Çan linyiti ile bunun ZnCl₂ aktivasyonu sonucu elde edilen aktif karbon örneğinde yapılmıştır. Ham linyitin 4470 büyütmedeki (magnification) mikro yapısına ait görünüm Şekil 6'da verilmiştir.



Şekil 6: Ham Çanakkale-Çan linyitinin mikroyapısına ait bir görünüm (x 4770).

Buradan ham kömür yapısının oldukça düz, homojen ve yer yer çatlakların ve yarıkların olduğu görülmektedir. Ham Çanakkale-Çan linyitinin Tablo 2'den 27 m²/g yüzey alanına sahip olduğu bilinmektedir. Yüzeydeki bu çatlak ve yarıklardan dolayı bu yüzey alanı değerine sahiptir. ZnCl₂ aktivasyonu ile 700 °C karbonizasyon sıcaklığında, 2.0 impregnasyon oranı ve 1 h karbonizasyon süresinde elde edilen aktif karbonun 287 büyütmedeki (magnification) mikro yapısına ait görüntümler Şekil 7'de verilmiştir.

Mikro grafiklerden AK-ZnCl₂ aktif karbonunun dış yüzeyinin çok sayıda boşluklardan oluştuğu görülmektedir. Yüzeydeki boşlukların, daha önceden kimyasal reaktif tarafından doldurulduğu ve karbonizasyon sırasında kimyasal maddenin buharlaşmasıyla aktif karbonun yüzeyinde görülen bu boşlukların oluşmasına neden olduğu düşünülmektedir [17, 29, 31]. SEM tekniği ile elde edilen görüntülerden aktif karbonun yüzeyinin fiziksel morfolojisi ZnCl₂ aktivasyon sonucu oldukça iyi bir gözenek gelişimine neden olduğunu göstermiştir. Nitekim, gözenek boyut dağılımı sonuçlarından da aktivasyon sonucu gözenek gelişiminin gerçekleştiği saptanmıştır. SEM görüntüleri ile de bunu görsel olarak görmekteyiz.



Şekil 7: Çanakkale-Çan linyitinden ZnCl₂ aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonun mikroyapısına ait bir görünüm sıcaklık: 700 °C, impregnasyon oranı: 2.0) (x 287).

4 Sonuçlar

En yüksek yüzey alanı ve gözenek gelişimine KOH aktivasyonu sonucu elde edilen aktif karbonda 900 °C'de % 35,6 verimle 1092 m²/g olarak ulaşılırken ZnCl₂ aktivasyonu sonucu elde edilen aktif karbon için 600 °C'de % 61 verimle 808 m²/g olarak gerçekleşmiştir. KOH aktivasyonunda sıcaklığın artmasıyla karbon verimleri düşerken BET yüzey alanı, toplam gözenek hacmi ve mikro gözenek fraksiyonu artmış, ZnCl₂ aktivasyonunda ise sıcaklığın artmasıyla verim düşmüş, BET yüzey alanı, ve gözenek hacimleri (mikro, mezo, toplam) 600 °C'e kadar artmış daha sonra azalmış sıcaklığın daha artmasıyla bir miktar tekrar artış göstermiştir. Karbon yapının gazlaşması ve oksidasyonundan dolayı KOH aktivasyonunda verim değerleri, ZnCl₂ aktivasyonundakine göre daha düşük olarak gerçekleşmiştir. KOH ve ZnCl₂ kimyasal reaktiflerinin yüzey alanı ve gözenek gelişimi üzerine olan etkileri farklıdır. ZnCl₂ ile daha düşük sıcaklıklarda en yüksek yüzey alanı ve gözenekliliğe ulaşılırken KOH da daha yüksek sıcaklıklarda ulaşılmaktadır. Ayrıca KOH'un ZnCl₂'a göre mikro gözenekliliğin oluşmasına daha çok katkıda bulunduğu görülmüştür. KOH ve ZnCl₂ aktivasyonu sonucu elde edilen aktif karbonların özellikleri Merck 2183 kodlu ticari aktif karbonun özellikleri ile karşılaştırıldığında her iki tip aktivasyon sonucu elde edilen aktif karbonlarda daha yüksek yüzey alanı ve mikro gözenekliliğe ulaşılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) çalışmaları, ham kömür yüzeyinin oldukça düz, homojen ve yer yer çatlak ve yarıklardan oluştuğunu gösterirken ZnCl₂ aktivasyonu ile elde

edilen aktif karbonun dış yüzeyinin çok miktarda boşluklardan oluştuğunu göstermiştir. Bu çalışma, Çanakkale-Çan linyitinden KOH kullanılarak kimyasal aktivasyon metodu ile gaz fazı uygulamalarına yönelik yüksek yüzey alanı ve mikro gözenekliliğe sahip aktif karbonların üretilebilirliğini göstermiştir.

5 Teşekkür

Bu çalışmayı destekleyen Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Maden Analizleri ve Teknolojisi (MAT) Dairesi Başkanlığına (Proje No: 2004.16T2) teşekkür ederiz.

6 Kaynaklar

- [1] Bansal, R.C., Donnet, J.B. Stoeckli H.F., Active carbon, New York: Marcel Dekker, 1988.
- [2] Lozano-Castello, D., Lillo-Rodenas, M. A., Cazorla-Amoros, D., Linares-Solano, A. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite I. Activation by KOH, Carbon (39), 741-749, 2001.
- [3] Adinata, D., Daud, M.A., Aroua, M.K., Preparation and characterization of activated carbon from palm shell by chemical activation with K₂CO₃, Bioresour Technol., (98), 145-149, 2007.
- [4] Chattopadhyaya, G., Macdonald D.G., Bakhshi, N.N., Mohammadzadeh, J.S.S., Dalai, A.K. Preparation and characterization of chars and activated carbons from Saskatchewan lignite, Fuel Processing Technology (87), 997-1006, 2006.
- [5] Kirubakaran, C.J., Krishnaiah, Seshadri, S.K., Experimental study of the production of activated carbon from coconut shells in fluidized bed reactor, Ind. Eng. Chem. Res (27), 2411-2416, 1991.
- [6] Mozammela, H.M., Masahiroa, O., Bhattacharya S.C., Activated charcoal from coconut shell using ZnCl₂ activation, Biomass Bioenergy (22), 397-400, 2002.
- [7] Hayashi, J., Horikawa, T., Takeda, I., Muroyama, K., Ani, FN., Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with K₂CO₃. Carbon, (40), 2381-6, 2002.
- [8] Yavuz, R., Akyildiz, H., Karatepe, N. Çetinkaya, E., Influence of preparation conditions on porous structures of olive stone activated by H₃PO₄, Fuel Processing Technology, 91 (1), 2010.
- [9] Zhang, H., Yan, Y., Yang, L., Preparation of activated carbon from sawdust by zinc chloride activation, Adsorption, (16), 161-166, 2010.
- [10] Gomez-Serrano, V., Cuerda-Correa, E.M., Fernandez-Gonzalez, M.C., Alexandre-Franco, M.F., Macias-Garcia, Preparation of activated carbons from chestnut wood by phosphoric acid-chemical activation. Study of microporosity and fractal dimension. Mater. Lett. (59), 846-853, 2005.
- [11] Karacan F., Özden Ü., Karacan S., Optimization Manufacturing Conditions for Activated Carbon from Turkish Lignite by Chemical Activation using Response Surface Methodology. Applied Thermal Engineering, (27), 1212-1218, 2007.
- [12] Hayashi, J., Kazehaya, A., Muroyama, K., Watkinson, A.P., Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation. Carbon (38), 1873-8, 2000.
- [13] Yalçın, N., Sevinç, V., Studies of the surface area and porosity of activated carbons prepared from rice husk, Carbon, (38), 1943-45, 2000.

- [14] Ahmadpour, A., Do, D.D., The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation, *Carbon*, (35), 1723-1732, 1997.
- [15] Guo, Y., Yu, K., Wang, Z., Xu, H., Effects of activation conditions on preparation of porous carbon from rice husk, *Carbon* (41), 1645-87, 2003.
- [16] Rodriguez-Reinoso F., Molina-Sabio M., *Carbon*, 30 (7), 1111-8, 1992.
- [17] Hsu, L. Y., Teng, H. Influence of different chemical reagents on the preparation of activated carbon from bituminous coal. *Fuel Process. Technol.* (64), 155-166, 2000.
- [18] Guo, J., Lua, A.C., Textural and chemical characterizations of adsorbent prepared from palm shell by potassium hydroxide impregnation at different stages. *J Colloid Interface Sci.*, (254), 227-33, 2002.
- [19] Mohanty, K., Jha, M., Meikap, B.C., Biswas, M.N., Removal of malachite green (VI) from dilute aqueous solutions by activated carbon developed from Terminalia arjuna nuts activated with zinc chloride. *Chemical Engineering Science* 60, 3049-3059, 2005.
- [20] Mohanty, K., Das, D., Biswas, M.N., Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from Tectona grandis sawdust by ZnCl₂ activation. *Chemical Engineering Journal* 115, 121-131, 2005.
- [21] Çuhadaroglu, D., Uygun, O. A., Production and characterization of activated carbon from a bituminous coal by chemical activation, *African Journal of Biotechnology*. 7 (20); 3703, 2008.
- [22] Gong, G-Z., Xie Q., Zheng, Y-F., Ye S-F, Chen, Y-F., Regulation of pore size distribution in coal-based activated carbon. *New Carbon Materials*, 24 (2): 141-146, 2009.
- [23] Kubota, M., Hata, A., Matsuda, H., Preparation of activated carbon from phenolic resin by KOH chemical activation under microwave heating, *Carbon* (47), 2805-2811, 2009.
- [24] Rouquerol, F., Rouquerol, I., Sing, K., *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, London, 404, 1999.
- [25] Stavropoulos, G.G., Precursor materials suitability for super activated carbons production. *Fuel Processing Technology* 86, 1165- 1173, 2005.
- [26] Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., Adsorption of gases in multimolecular layers, *J Am Chem Soc*, (60), 309, 1938.
- [27] Dubinin, M.M., Radushkevich, L.V., Equation of the characteristic curve of activated charcoal, *Proc Acad Sci, Phys Chem Sec, USSR* (55), 331-3, 1947.
- [28] Tseng, R., Tseng, S., Pore structure and adsorption performance of the KOH activated carbons prepared from corncob. *J Colloid Interface Sci.*, (287), 428-37, 2005.
- [29] Deng, H., Li, G., Yang, H., Tang, J., Tang, J., Preparation of activated carbons from cotton stalk by microwave assisted KOH and K₂CO₃ activation. *Chemical Engineering Journal* (163), 373-381, 2010.
- [30] Ahmadpour, A., Do, D. D., The preparation of active carbon from coal by chemical and physical activation. *Carbon* 34 (4); 471., 1996.
- [31] Teng, H., Yeh, T.S.. Preparation of activated carbons from bituminous coal with zinc chloride activation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37, 58-65, 1998.
- [32] Küçükgül, E. Y., Ticari Aktif Karbon Üretimi ve Özelliklerinin Belirlenmesi, *Dokuz Eylül Üni. Müh. Fak., Fen ve Mühendislik Dergisi*, 6, 41-56, 2004.
- [33] Weber, J. Jr., Canale, R. P., *Physicochemical Processes for Water Quality Control*, 1972. USA <http://www.activated-carbon.com/carbon.html>
- [34] Jagtoyen, M., Derbyshire, F., Some considerations origins of porosity in carbons from chemically activated wood, *Carbon*, (32), 1185-1192, 1993.
- [35] Caturla, F., Molina-Sabio, M., Rodriguez-Reinoso, F., Preparation of activated carbon by chemical activation with ZnCl₂, *Carbon*, (29), 999-1007, 1991.
- [36] Jagtoyen, M., Thwaites, M., Stencil, J., McEnaney, B., Derbyshire, F., Adsorbent carbon synthesis from coals by phosphoric acid activation, *Carbon* (30), 1089-1096, 1992.
- [37] Ibarra, J.V. Moliner, R. Palacios, J.M., Catalytic Effects of Zinc Chloride in the Pyrolysis of Spanish High Sulphur Coals, *Fuel* (70), 727-732, 1991.
- [38] Benaddi, H., Legras, D., Rouzaud, J.N., Beguin, F., Influence of the atmosphere in the chemical activation of wood by phosphoric acid, *Carbon*, (36), 306-309, 1998.
- [39] Depçi, T., Comparison of activated carbon and iron impregnated activated carbon derived from Golbasi lignite to remove cyanide from water. *Chemical Engineering Journal* (181-182), 467- 478, 2012.
- [40] Yamashita, Y., Ouchi, K., Influence of alkali on the carbonization process: I. Carbonization of 3,5-dimethylphenol-formaldehyde resin with NaOH, *Carbon*, (20), 41-45, 1982.
- [41] McKee, D.W., Mechanisms of the alkali metal catalyzed gasification of carbon, *Fuel* (62), 170-175, 1983.
- [42] Marsh, H., Rodriguez-Reinoso, F., *Activated Carbon*, Elsevier, pp. 322-365, (Chapter 6), 2006.
- [43] Lillo-Ródenas, M.A., Juan-Juan, J., Cazorla-Amoros, D., Linares-Solano, A. About reactions occurring during chemical activation with hydroxides, *Carbon*, (42), 1371-1375, 2004.