

T.C.
KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI



ORMAN ENDÜSTRİSİ KABUKLARINDAN AKTİF KARBON
ELDESİNİN HİDROJEN DEPOLAMA KAPASİTESİNİN
BELİRLENMESİ

ECE ÇETİNGÜRBÜZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DOÇ. DR. AYDIN TÜRKYILMAZ

HAZİRAN - 2022

KASTAMONU

TEZ ONAYI

Ece ÇETİNGÜRBÜZ tarafından hazırlanan “ORMAN ENDÜSTRİSİ KABUKLARINDAN AKTİF KARBON ELDESİNİN HİDROJEN DEPOLAMA KAPASİTESİNİN BELİRLENMESİ” adlı tez çalışmasının savunma sınavı **22.06.2022** tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman	Doç. Dr. Aydın TÜRKYILMAZ Kastamonu Üniversitesi	
Jüri Üyesi	Prof. Dr. Savaş CANBULAT Kastamonu Üniversitesi	
Jüri Üyesi	Prof. Dr. Mehmet DOĞAN Balıkesir Üniversitesi	

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Enstitü Müdürü V.

Prof. Dr. İzzet ŞENER

.....

TAAHHÜTNAME

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu; ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını, bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini bildirir ve taahhüt ederim.

Ece ÇETİNGÜRBÜZ

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ORMAN ENDÜSTRİSİ KABUKLARINDAN AKTİF KARBON ELDESİNİN HİDROJEN DEPOLAMA KAPASİTESİNİN BELİRLENMESİ

ECE ÇETİNGÜRBÜZ

KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BLİM DALI
DANIŞMAN:DOÇ. DR. AYDIN TÜRKYILMAZ

Dünya nüfusundaki artış, şehirleşmenin ve sanayileşmenin çoğalması ile teknolojik gelişmeler enerjiye olan talebi hızla arttırmaktadır. Enerjiye olan bu talep beraberinde enerjinin depolanabilmesi ihtiyacını ortaya çıkarmıştır. Enerjinin depolanabilmesi amacıyla çeşitli ürünler ile farklı yöntemler çalışılmaktadır. Bu çalışmada hidrojen depolamak amacıyla Kastamonu İli'nin çeşitli bölgelerinden iki farklı ağaç türü (çam ve kayın) ham madde olarak kullanılmıştır. Nitrik asit ve Lityum hidroksit aktivasyon ajanları olarak kullanılmış ve farklı sıcaklıklarda aktif karbon elde edilerek yüzey alanları karşılaştırılmıştır. En çok yüzey alanına sahip türler arasında hidrojen depolama kapasiteleri kıyaslanmıştır. Çam ağacı kabukları ve kayın ağacı kabukları HNO_3 ve LiOH ile aktive edilerek kimyasal aktivasyon gerçekleştirilmiştir. Üretilen aktif karbonlar, fourier transform infrared-attenuated total reflectance spektroskopisi (FTIR-ATR), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Brunauer-Emmett-Teller (BET) kullanılarak karakterize edilmiştir. SEM ölçümlerinden laboratuvar ortamında üretilen aktif karbonların gözenekli bir yapıda oldukları, BET ölçümlerinden aktif karbonların farklı konsantrasyonlarla yüzey alanının fazlalaştığı ve FTIR-ATR ölçümlerinden de üretilen aktif karbonların karbon atomlarının bir araya gelmesi ile bir bütün oluşturdukları gözlemlenmiştir. Üretilen aktif karbon örneklerinin hidrojen depolama kapasiteleri 77 K ve 298 K 'da Hiden marka IMI PSI cihazı ile tayin edilmiştir. Ölçümler neticesinde kriyonejik sıcaklıklarda aktif karbonların hidrojen depolama kapasitelerinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. LiOH ile üretilen aktif karbonların her iki ağaç kabuğu türünde HNO_3 ile üretilen aktif karbonlardan daha yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip oldukları bulunmuştur.

ANAHTAR KELİMELE:Aktif karbon, Hidrojen depolama, Ağaç kabukları

Haziran 2022, 41 Sayfa

ABSTRACT

MSC THESIS

DETERMINATION OF HYDROGEN STORAGE CAPACITY OF ACTIVATED CARBON PRODUCTION FROM FOREST INDUSTRY SHELLS

ECE ÇETİNGÜRBÜZ

**KASTAMONU UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING
SUPERVISOR: ASSOC. PROF. DR. AYDIN TÜRKYILMAZ**

The increase in the world population, the increase in urbanization and industrialization and technological developments increase the demand for energy rapidly. This demand for energy has brought with it the need to store energy. In order to store energy, different methods are being studied with various products. In this study, two different tree species (pine and beech) from various regions of Kastamonu Province were used as raw materials to store hydrogen. Nitric acid and Lithium hydroxide were used as activating agents and their surface areas were compared by obtaining activated carbon at different temperatures. Hydrogen storage capacities were compared among the species with the most surface area. Chemical activation was carried out by activating pine bark and beech bark with HNO_3 and LiOH . Produced activated carbons were characterized using fourier transform infrared-attenuated total reflectance spectroscopy (FTIR-ATR), scanning electron microscope (SEM) and Brunauer-Emmett-Teller (BET). It has been observed from SEM measurements that the activated carbons produced in the laboratory have a porous structure, from the BET measurements the surface area of the activated carbons increased with different concentrations, and from the FTIR-ATR measurements, the activated carbons produced in the FTIR-ATR measurements formed a whole with the combination of carbon atoms. Hydrogen storage capacities of the produced activated carbon samples were determined at 77 K and 298 K with Hiden brand IMI PSI device. As a result of the measurements, it has been determined that the hydrogen storage capacity of activated carbons is higher at cryogenic temperatures. Activated carbons produced with LiOH were found to have higher hydrogen storage capacity than activated carbons produced with HNO_3 in both types of bark.

KEYWORDS: Activated carbon, Hydrogen storage, Tree barks

June 2022, 41 Page

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans öğrenimimin başından sonuna kadar engin bilgileri, çalışma azmi, anlayışı ile elinden gelen tüm imkanı sağlayan önerileri ile çalışmalarına yön veren Sayın Hocam Doç. Dr. Aydın TÜRKYILMAZ'a en içten dileklerim ile teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımı yaparken bilgileri ile destek veren, çalışmama ışık tutan Sayın Arş. Gör. Dr. Kaan İŞINKARALAR'a teşekkürlerimi sunarım.

Öğrenim hayatım boyunca daima yanımda olan, her türlü maddi manevi hiçbir desteği benden esirgemen ve haklarını asla ödeyemeyeceğim sevgili annem Nurten EMİROĞLU'na ve canım babam Ahmet EMİROĞLU'na sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Tanıdığım günden bugüne kadar hayatımın her anında daima yanımda olan, her işimde olduğu gibi tez çalışmam süresince de desteğini ve bilgilerini esirgemeyen sevgili eşim Çev. Müh. Emin İbrahim ÇETİNGÜRBÜZ' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Kızım Eliz' e

Ece ÇETİNGÜRBÜZ

Kastamonu, 2022

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEZ ONAYI	ii
TAAHHÜTNAME	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
TABLolar DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Çevre ve Enerji	2
1.2 Ağaç Türleri ve Yapıları.....	3
1.2.1 Çam Ağacı	3
1.2.2 Kayın Ağacı	4
1.3 Biyokütle ve Biyokütle Kaynakları	4
1.4 Aktif Karbonun Tarihçesi.....	5
1.4.1 Aktif Karbon	6
1.4.2 Aktif Karbonun Türleri	7
1.4.3 Aktif Karbon Üretimi.....	9
1.4.4 Aktif Karbonun Kullanımı	9
1.4.5 Aktif Karbonun Yüzey Alanı.....	10
1.5 Adsorpsiyon.....	10
1.5.1 Adsorpsiyon Türleri	11
1.5.2 Fiziksel Adsorpsiyon	11
1.5.3 Kimyasal Adsorpsiyon.....	11
1.6 Hidrojen.....	12
1.6.1 Hidrojen Depolama	12
1.6.2 Gaz Hidrojen Depolama	13
1.6.3 Sıvı Hidrojen Depolama	14
1.6.4 Katı Hidrojen Depolama	14
1.6.5 Hidrojen Depolama Kapasitesi	15
1.7 Literatür Özeti	16
2. MATERYAL VE METOT	18
2.1 Materyal.....	18
2.2 Metot	18
2.2.1 Aktif Karbon Sentezi	18
3. BULGULAR	20
3.1 Çam Ağacı Kabuğu ve Kayın Ağacı Kabuğu.....	20
3.1.1 BET Yüzey Alanı Tayini	20
3.1.2 SEM-EDX Analizi	22
3.1.3 FTIR-ATR Analizleri	25
3.1.4 Hidrojen Depolama.....	28
4. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	30
4.1 Bet Yüzey Alanı	30

4.2	FTIR-ATR Analizleri	30
4.3	SEM-EDX Analizleri	31
4.4	Çam ve Kayından HNO ₃ Aktivasyonu İle Elde Edilen Örneklerin Hidrojen Depolama Kapasiteleri	32
KAYNAKLAR		35
ÖZGEÇMİŞ.....		41



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1 Biyokütlenin bileşen yapısı.....	5
Şekil 1.2 Hidrojen depolama yöntemleri	15
Şekil 2.1 Kapalı reaktör görüntüsü.....	19
Şekil 3.1 Ham haldeki çam ağacı kabuğu FTIR-ATR spektrumu	25
Şekil 3.2 Çam ağacı kabuğunun 900°C’de HNO ₃ konsantrasyonunda elde edilen aktif karbonların FTIR-ATR spektrumu	25
Şekil 3.3 Çam ağacı kabuğunun 900°C’de LiOH konsantrasyonunda elde edilen aktif karbonların FTIR-ATR spektrumu	26
Şekil 3.4 Ham haldeki kayın ağacı FTIR-ATR spektrumları	26
Şekil 3.5 Kayın ağacı kabuğunun 900°C’de HNO ₃ konsantrasyonunda elde edilen aktif karbonların FTIR-ATR spektrumu	27
Şekil 3.6 Kayın ağacı kabuğunun 700°C’de LiOH konsantrasyonunda elde edilen aktif karbonların FTIR-ATR spektrumu	27
Şekil 3.7 Çam ve Kayın – HNO ₃ ve LiOH ile aktivasyonunlu aktif karbonlarının 77 K’deki hidrojen adsorpsiyon grafikleri	29
Şekil 3.8 Çam ve Kayın – HNO ₃ ve LiOH ile aktivasyonunlu aktif karbonlarının 298 K’deki hidrojen adsorpsiyon grafikleri	29

TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 3.1 Çam ağacı kabuğu ve kayın ağacı kabuğu ile farklı sıcaklık ve farklı HNO_3 konsantrasyonlarında optimize edilen aktif karbonların BET yüzey alanları	21
Tablo 3.2 Çam ağacı kabuğu ve kayın ağacı kabuğu ile farklı sıcaklık ve farklı LiOH konsantrasyonlarında optimize edilen aktif karbonların BET yüzey alanları	21
Tablo 3.3 Hidrojen depolama tayini öncesi BET yüzey alanları	22
Tablo 3.4 Ham haldeki çam ve kayın ağacı kabuğuna ait SEM görüntüsü, grafiği ve EDX % elementel analiz sonuçları	22
Tablo 3.5 Çam ağacı kabuğuna ait SEM görüntüsü, grafiği ve EDX % elementel analiz sonuçları.....	23
Tablo 3.6 Kayın ağacı kabuğuna ait SEM görüntüsü, grafiği ve EDX % elementel analiz sonuçları.....	24
Tablo 3.7 Hidrojen depolama kapasiteleri çalışma sonuçları	28

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

$^{\circ}\text{C}$	: Derece santigrat
K	: Kelvin
%	: Yüzde
mm	: Milimetre
Å	: Ångström
L	: Litre
mL	: Mililitre
g/L	: Gram/Litre
g/mL	: Gram/Mililitre
mg/L	: Miligram/Litre
mol/g	: Mol/Gram
atm	: Atmosfer basıncı
C	: Konsantrasyon
V	: Çözeltinin hacmi
cm³/g	: Santimetreküp/gram
µm	: Mikrometre
nm	: Nanometre
MPa	: Megapascal
Atm	: Atmosfer
m²/g	: Metrekare/gram
kcal/mol	: Kilokalori/mol

Kısaltmalar

M.Ö	: Milattan önce
M.S	: Milattan sonra
yy.	: Yüzyıl

1. GİRİŞ

İnsanların yaşamlarının her anında çevreye ihtiyaçları vardır ve çevre, insan ile etkileşim içinde olduğundan bu etkileşim sonucunda birbirlerinde farklı etkiler bırakırlar (Yılmaz ve Işınkaralar, 2021a). Yeryüzünde hızla gelişen sanayileşme ve endüstriyel ürün üretimleri beraberinde birçok olumsuz sonucu doğurmaktadır. Endüstri sektörünün çevreye vermiş olduğu zararlar bu olumsuz faktörlerin başında gelmektedir (Yıldız, 2017). Bu zararlar genellikle fabrika çıktıları olarak ele alınacak olursa; emisyon kaynakları havaya, sıvı atıklar kanallar vasıtasıyla akarsulara, katı atıklarda düzensiz depolandığından toprağa geçerek çevrede geri dönüşü olmayan hasarlar bırakmaktadır (Ahmida Saleh ve Işınkaralar, 2022). Bu hasarlar doğada ya kalıcı olmaktadır ya da doğada kaybolmaları yüz yıllar almaktadır. Sanayi atıkları ile baş etmenin ilk basamağı atığı kaynağında yok etmek, atık yok edilemiyorsa azaltılması, azaltılamıyorsa; atık oluşturan fabrikanın atıklarını geri kazanması, geri kazanılamıyorsa bertaraf etmesi, bertaraf edilemiyorsa tehlikesiz atık seviyesine kadar indirilmesi gerekmektedir (Yang, 2010).

Bilim adamları atıkların geri kazanımı ya da bertarafı ile ilgili pek çok çalışma yapmış ve araştırma yapmaya devam etmektedir. Bu çalışmaların ortak tarafı hem ekonomik olarak pahalı olması hem de insan gücü gerektirmesidir. Doğada geri dönüşü olmayan hasarlar bırakan bu atıklar üzerine geliştirilen birçok metot mevcuttur (Ramesh, 2015; Işınkaralar, 2022a). Atıkların çoğalması kirlilik ile beraberinde varolan kaynakların azalmasını getirmiştir. Bu sebepten dolayı hali hazırda varolan enerji kaynaklarından olan yenilenebilir enerji kaynaklarının depolanmasına ihtiyaç duyulmaktadır (Bayraktar vd., 2022). Depolanmasına ihtiyaç duyulan bir diğer enerji kaynağı da hidrojenidir. Hidrojenin depolanması için pek çok konu üzerinde çalışılmıştır. Depolama işlemi için aktif karbonlar tercih edilmektedir (Babel, 2008).

Doğada bulunan birçok madde için aktif karbon üretilmiştir. Bunlardan bazıları; kömür, fındık kabuğu, zeytin çekirdeği, mandalina kabuğu ve benzeridir. Aktif karbonların kömürden elde edilmesi maliyetli olduğundan alternatif aktif karbon kaynakları araştırılmaya devam edilmektedir. Alternatif aktif karbon kaynakları

sayesinde hem maliyet düşürülmekte hem de karbon içerikli atıklar ekonomiye kazandırılmaktadır (Türkyılmaz, 2011).

1.1 Çevre ve Enerji

Yerküre üzerinde bulunan tüm canlılar ile insanların birlikte etkileşim içinde bulundukları alana çevre denir. Dünya nüfusundaki artış, şehirleşmenin ve sanayileşmenin çoğalması ile teknolojik gelişmeler enerjiye olan talebi hızla arttırmaktadır (Yılmaz ve Işınkaralar, 2021b). Toplumun refah seviyesinin yükselmesinde önemli bir aracı olan enerji, iş yapabilme yeteneği olarak tanımlanmaktadır (Yılmaz, 2021).

Enerjinin çeşitli yöntemlerle bir türden başka bir türe dönüştürülmesi mümkündür. Kullanım durumuna göre, yenilenebilir ya da yenilenemez; dönüştürülebilir olma durumuna göre de birincil ya da ikincil enerji kaynakları olarak sınıflandırılmaktadır (Koç, 2015).

Yeryüzünde bulunan enerji kaynakları üç grupta incelenmektedir. Bunlar; nükleer enerji kaynakları, fosil yakıtlar (kömür, petrol, doğalgaz), yenilenebilir enerji kaynakları (güneş, dalga, jeotermal, biyokütle, rüzgar) dır (Geylan, 2016).

Dünyanın enerji ihtiyacının %88'i fosil yakıtlardan, geriye kalan %12'lik kısım ise nükleer ve yenilenebilir enerji kaynaklarından karşılanmaktadır. Ancak gelişmiş ülkeler yenilenebilir enerji kaynaklarının daha etkin kullanılmasını bilim dünyası aracılığı ile önermektedir (Mormillan ve Veziroğlu, 2002).

Yeryüzünde enerji kaynaklarına olan ihtiyaç gün geçtikçe artmaktadır. Halen gelişmekte olan ülkelerde nüfus artışı, sanayinin gelişmesi, yaşama standartlarının artması ve teknolojinin gelişmesine paralel olarak gelecek senelerde enerji talebi daha da fazla olacaktır (Dogan vd. 2020). Hali hazırda bulunan rezervlerin yakın gelecekte hızla tükenmiş olması ve fosil enerji kaynakların ciddi boyutta sorunlara yol açması sebebiyle yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgi artmıştır. Özellikle gelişmekte olan ülkelerde yenilenebilir enerji kaynakları olan güneş, jeotermal, hidrolik,

biyokütle, hidrojen, vb. enerji kaynaklarından öncelikle elektrik enerjisinin üretimi olmak üzere çeşitli yollarla fayda sağlanmaktadır (Yılmaz, 2012).

Enerji; ekonomik, sosyal ve çevresel olarak her açıdan doğal kalkınmanın her boyutuyla yakından alakalıdır. Çevre bazında oluşan sorunların temel sebebi enerjiye olan talebin sürekli artmakta olmasıdır. (Çoban ve Kılınç, 2006).

Alternatif olarak tercih edilen yakıt türlerinde olması gereken özelliklerden bazıları; kalori oranının yüksek yapıda olması, hafif malzemeden yapılmış olması, üretimi, taşınması ve bulunması kolay, ekonomik açıdan maliyetinin minimum seviyede olmasıdır (Kurtuluş vd., 2006)

Yanma ürünlerinde hidrojenin; sera etkisi, ozon tabakasında delik oluşumu, asit yağmurları, emisyon kirlilikleri gibi yan etkileri mevcut değildir. Hidrojen günümüzde diğer sistemlerle karşılaştırıldığında 21.yüzyılın sonunda fosil yakıt mekanizmalarının yerini alabilecek potansiyeldeki en önemli alternatif enerji taşıyıcısı olarak bilinmektedir (Kantürk, 2006).

1.2 Ağaç Türleri ve Yapıları

1.2.1 Çam Ağacı

Latince'deki adı pinust'tur. Toprağın türü farketmeksizin genel olarak bütün topraklarda yetişir ve birçok çeşidi bulunmaktadır (Ersin vd., 1994). Ülkemizde bulunan başlıca ağaç çeşitleri; sarıçam, karaçam ve kızılçam olarak sayılabilir. Bunlardan karaçam (çam) Türkiye 'nin tüm bölgelerinde görülebilmektedir. Karaçam sert bir yapıda olduğundan dayanıklıdır (URL-1). Çam odunlarının kullanımı genellikle; kağıt sanayi, kereste yapıları, mobilya üretimi alanlarıdır. Bunların yanı sıra kuvvetli ısı yaydığından ısınma amacıyla da kullanılır. Aynı zamanda çam odunlarından reçine elde edilir ve reçine de; boya, mum, yağlama yağları, vernik ve parfüm üretimine dahil edilmektedir (Ersin vd., 1994).

1.2.2 Kayın Ağacı

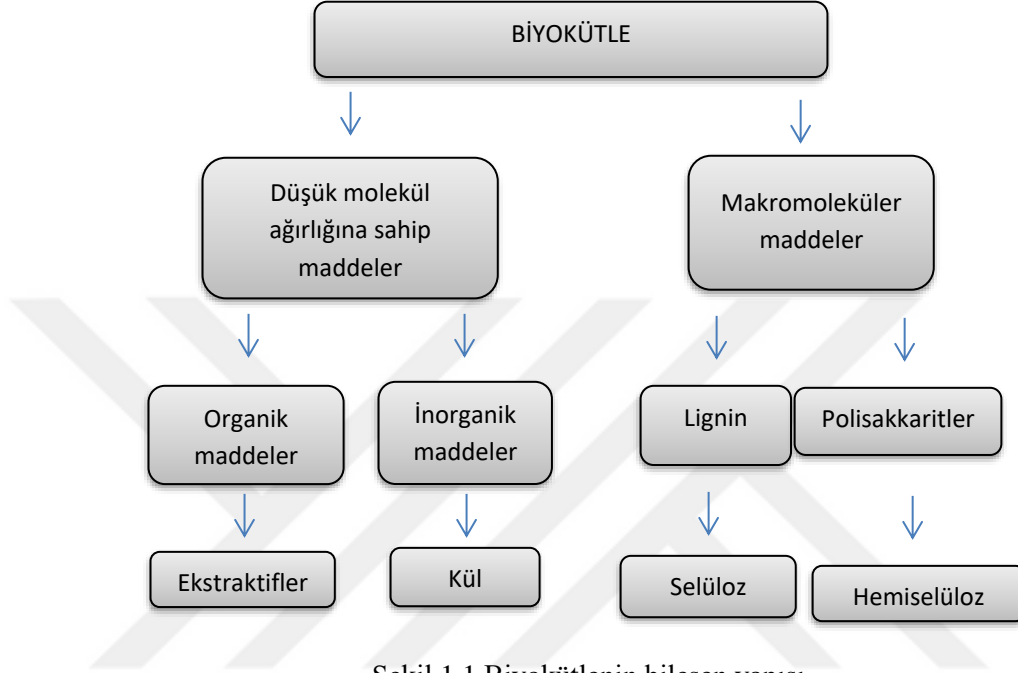
Latince'deki adı fagis'tir. Ülkemizde doğal olarak yetişmesi mümkün olan ağaç türüdür. Boy uzunluğu 40 metreye kadar ulaşabilir ve yapısı gereği çok fazla oksijen salınımı yapabilir. Soğuk hava koşullarına uygun bir tür olmamakla birlikte humuslu ve mineralleri topraklarda verimli bir büyüme gerçekleştirirler. Kullanım alanları genellikle mobilya ve parke üretimi ile yakacak olarak sıralanabilir (URL-1, 2017).

1.3 Biyokütle ve Biyokütle Kaynakları

Biyokütlenin ana bileşeni karbonhidrattır. Fosil olmayan, bitkilerden veya hayvanlardan elde edilir ve yenilenebilir. Biyokütle maddenin doğal yapısı olarak ifade edilebilir (Türe, 2001; Acaroğlu, 2008; Isinkaralar, 2022c). Biyokütle enerjisi, tüm bu doğal malzemelerden elde edilen bir enerjidir. Biyokütle yenilenebilir bir enerji türüdür. Bu nedenle kömür, doğalgaz, petrol ve türevleri gibi enerji kaynakları sıralamasında 4. basamaktadır. (Guo, 2002). Yaşantımızda fosil kaynakların çok çabuk azalması sonucu ile başka türlerde yenilenebilir enerji kaynaklarına gerek duyuluyor. Tüm bu sebeplerle biyokütle, yenilenebilir enerji kaynakları içerisinde en fazla araştırılabilme modeline uygundur (Hall, 1991). Biyokütle devamlılığı olan, yenilenebilir ve çevre dostu bir enerji kaynağıdır.

Biyokütle doğadaki karbon döngüsüne ait bir parça olarak kabul edilir. Biyokütle yapısında, asit yağmuru oluşumuna sebep olan kükürt dioksit üretecek kadar kükürt barındırmaz (Demirbaş, 2001). Biyokütle ihtiyacını karşılayan atıklar; sebze ile olan biyokütle kaynakları (patates, şeker pancarı, mısır, buğday, pirinç gibi şeker ve nişasta bitkileri; fasulye, ayçiçeği, soya fasulyesi, örneğin mercimek, bezelye gibi yağlı tohumlu mahsuller; keten, kenevir gibi lifli bitkiler), hayvansal biyokütle atıkları (hayvansal ürünlerin işlenmesi sırasında oluşan orman ürünleri atıkları, hayvan gübresi, mezbaha atıkları) biyokütle kaynaklarından (odun ve kereste atıkları) ve endüstriyel atıklardan biyokütle kaynakları ile (kanalizasyon atığı, evsel atık su, endüstriyel atık) ağaç kabuğu, çekirdek, sap, saman, dal, kök gibi sebze atıkları dahil sınıflandırılabilir (Boyluca, 2019; Isinkaralar, 2022d).

Biyokütle yapısında genellikle karbon (C), hidrojen (H), oksijen (O), azot (N) ve eser miktarda kükürt (S) bulunmaktadır. Biyokütlenin başlıca olarak içeriğinde polimerik karbonhidrotlar, aromatik polimerler ve az miktarda inorganik ve organik bileşikler yer almaktadır (Şekil 1.1) (Oasmaa, 2003)



Şekil 1.1 Biyokütlenin bileşen yapısı

1.4 Aktif Karbonun Tarihçesi

Aktif karbonun en eski tarihlerde bilinen kullanıcıları M.Ö. 3750’de Mısır ve Sümerler’dir. Odun ürünleri; bronz malzemeler üretmede, bakır, çinko ve kalay cevherinin indirgenmesinde kullanılmıştır. M.Ö. 450’de yakın zamanda bulunan Portekiz’e ait taşımacılık gemilerinin buluntularında, o dönemlerde kullanılan içme sularını, odun kalıntıları bulunan variller içerisinde muhafaza ettikleri ortaya çıktı. Bu depolama sistemi 18.yy’a kadar deniz yolculuğu yapanlarda suyun saklanabilmesi için uzun süre kullanıldı (Gündüzoğlu, 2008).

Aynı dönemlere ait Hint kaynaklarında içme sularının saf hale getirilmesinde; farklı kumlar ile odun artıkları kullanmışlardır (Hassler, 1963).

18.yy’da 1773’de Scheele tarafından spesifik absorban karbon tozları bildirdi. Scheele, farklı materyallerden ürettiği karbonlar içerisinde adsorbe edilen gazların

hacmini hesapladı. 1793’de Kehl, mide ülserinden uçabilen gazın kontrolünde odun kalıntılarının kullanımını inceledi ve hayvan kalıntılarından elde edilen karbonu çözeltilerde bulunan renk bileşenlerinin çözeltiden ayrıştırılmasında kullandı (Eberle, 2009).

19.yy’da 1805’te Gruillon şuruplarda bulunan renk bileşenlerinin ayrıştırılması için, arındırılmış odun kömürünü ilk defa şeker üretiminde kullandı. 1805-1808 ‘de Delessert odun artıklarını, şeker pancarı üretiminde renk bileşenlerinin ayrıştırılmasında kullandı. Bu Fransa’daki şeker pancarı fabrikalarının üretiminde doğrudan etki etti. 1808’de Avrupa’daki tüm şeker rafinerileri, rengin giderilmesinde odun artıkları kullandı.

20.yy’da 1911’de Avusturya’da Fanto Works tarafından, ilk olarak ticari amaçlı aktif karbon “Eponit” üretildi ve satışa sunuldu. Odun kalıntılarından eponit elde edilmesinde Von Ostrejko’nun önerlerinden faydalandı. Eponit, rafine şeker üretimi fabrikalarında rengin ayrıştırılması amacıyla kullanıldı. 1914-1918 ‘de 1.Dünya Savaşı esnasında, savaş bölgelerinde zehirleyici türdeki gazların kullanımı, gaz maskesi üretiminde kullanılan uygun adsorbanın karboların sentezi ile büyük ölçüde üretimine imkan sağladı.

Çinko klorür ile aktivasyonu yapılmış odun artıkları kullanılıp granüler haldeki aktif karbonlar elde edildi. Bu şekilde adsorplama durumları ile üretilen aktif karbonlar ilk ticari karbonlardı. Amerika Birleşik Devletleri’nde araştırmacılar gaz maskesi üretiminde kullanılan aktif karbonun Hindistan cevizinden elde edildiğinde daha verimli olduğunu bulmuşlardır (Yanhon vd. 2021).

1.4.1 Aktif Karbon

Aktif karbon içinde farklı çaplara sahip gözenekler bulunduran, yüzey alanı oldukça genişletilmiş, büyük kristal formda olan, adsorplama kapasitesi yüksek karbon zinciri olarak tanımlanmaktadır (Avcı, 2008; Aygün, 2002). Bir başka deyişle aktif karbonlar, içerisinde barındırdığı karbonların çeşitli karbonizasyon işlemleri ve aktive edici koşullarda gözenek hacmi ve yüzey alanı geliştirilen adsorbent maddedir (Özdemir, 2013; Turan Beyli vd., 2016; Alp vd., 2017).

Aktif karbonlar, linyit, kömür, odun, kemik, zeytin çekirdeği, kozalak, fındık kabuğu, Hindistan cevizi kabuğu, kayısı çekirdeği gibi organik atıklar ya da yağ ürünleri kullanılarak çeşitli karbonizasyon ve aktivasyon basamaklarından geçirilmesinin ardından elde edilir. Elmas ve grafit kristal bir yapıdayken; kömür ve türevleri amorf yapıdadırlar. Ana bileşeni karbon olan aktif karbonun içeriğinde %85-95 arasında karbon bulunur. Karbonun yanı sıra içeriklerinde hidrojen, azot, sülfür ve oksijen gibi çeşitli elementleri de içermektedir. Tipik bir aktif karbon içeriğinde %88 karbon, %0,5 hidrojen, %0,5 azot, %1 kükürt, %6-7 oksijen bulunmaktadır. Tipik aktif karbon türlerinin *ortalama 1.000 m²/g* yüzey alanı ve *ortalama 0,4 cm³/g* gözenek hacmi mevcuttur. (Bansal ve Goyal, 2005).

Aktif karbonların hazırlanması için çeşitli tarımsal ürünler kullanılmıştır. Tarımsal ürün kullanılımasının amacı ekonomik açıdan oldukça ucuz olmasıdır. Özellikle zirai materyallerden üretilen aktif karbonların yüzey alanları oldukça fazla olmaktadır bu sebeple daha çok tercih edilmektedir (Hayaskive vd., 2002).

Aktif karbon üretilirken birçok malzeme kullanılmıştır. Odun, kömür, linyit, Hindistan cevizi kabuğu, portakal kabuğu, ceviz kabuğu, fındık kabuğu, şeker kamışı, odun talaşları, kahve çekirdeği, kayısı çekirdeği, turba, petrol, kemik, kan, mısır sapı koçanı, pirinç kabuğu ve tahıl aktif karbon üretilen materyallerden bazılarıdır (Hassler, 1963).

Aktif karbonların üzerinde oluşan gözenek boyutları; gözeneklerin çapına, hacmine ve yüzey alanına göre sınıflandırılmaktadır. Gözenek çapı; $20\text{\AA}$ 'dan küçük olanlar mikro gözenek, $20\text{\AA}$ ile $500\text{\AA}$ arasında olanlar mezo gözenek, $500\text{\AA}$ 'dan büyük olanlar ise makro gözenek olarak gruplandırılmaktadır (Belen, 2019).

1.4.2 Aktif Karbonun Türleri

Atık su arıtma işlemleri için günümüzde kullanılmakta olan en iyi aktif karbonlar farklı türdeki kömürlerden ve doğal olarak bulunabilen malzemelerden elde edilmektedirler. Bu malzemelerden bazıları; turba, odun, kemik, farklı kabuklar ve çeşitli meyve çekirdekleridir. Aktif karbonlar kullanım yerine ve amacına göre değişiklik türlerde üretilmektedirler (Kızılduman, 2020).

Kullanıldığı yere ve kullanım amacına göre değişiklik gösteren aktif karbon türlerini dört şekilde inceleyebiliriz bunlar; toz aktif karbonlar, granüler biçimindeki aktif karbonlar, pelet yapıdaki aktif karbonlar, küresel biçimdeki aktif karbonlardır. Toz halindeki aktif karbonlar $100 \mu m$ 'den daha ufak tane boyutuna sahip olmakla beraber genellikle yarıçapı $15-5 \mu m$ 'dir (Yıldız, 2017). Bu tip aktif karbonlar kimyasal aktivasyon sonucunda elde edilir ve çoğunlukla atıksu arıtma tesislerinde atık sudaki kirliliklerin giderilmesi amacıyla olarak kullanılmaktadır. Diğer karbonlara göre kolay kullanımı olmasının nedeni çözeltiye eklenmesinin ardından 5-30 dakikalık karıştırmanın sonucunda filtrasyon yönetimi ile ayrılmaktadır. Toz haldeki aktif karbonlar tıp alanında ve renk giderimi işlemlerinde de kullanılmaktadır (Ramesh, 2015).

Granül biçimdeki aktif karbonlar toz aktif karbonla karşılaştırıldığında daha büyük tane boyutlarına ve daha ufak çapta yüzey alanına sahiptirler. Kullanım şekli, adsorbe edilecek olan gaz karbon yatağından geçirildiğinde parça boyutları küçük ise karbon yatağı boyunca basınçta düşüş gözlemlenir ve gaz, granül karbon parçacıklarını sürükler bu durumda parçacık boyutları kullanılan karbon yatağının yüksekliğine bağlı olarak seçilmektedir fakat yatağın yüksekliğinin fazla olması granüllerin parçacık büyüklüğünü artırır. Bu türdeki aktif karbonlar, gazların saflaştırma işleminde kullanılmak üzere aktive edilir.

Atık su arıtma tesislerinde de toz aktif karbon kadar olmasa da verimli sonuçlar alınmaktadır. Yani suların saflaştırılması işleminde kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra renk giderme ve akış sistemlerinin bileşenlerinin ayrılmasında da tercih edilmektedir (Belen, 2019; Yıldız, 2017)

Küresel biçimdeki aktif karbon elde edilirken ise petrol ve kömür türevleri gibi yüksek hidrokarbon yağı barındıran polimerler, reçineler veya etilen kullanılmaktadır. Katran, naftalin ve tetralin içinde eritilip küreler oluşturulur. Bu işlem ile gözenek yapısı oluşturulan küreler ağırlıkça %30 oksijen içermektedir. Diğer aktif karbonlara göre daha çok tercih edilmesinin sebebi yüzeye yapıştırılması ile kürenin dış çeperinin çok az bir kesri kullanılır. Kullanılabilir yüzey ve adsorpsiyon kapasitesinden

maksimum değerde yararlanılır. Bununla birlikte hava geçirirmliliği de yüksektir (Belen, 2019).

1.4.3 Aktif Karbon Üretimi

Geçmişte aktif karbonlar odun türevi ve lignin gibi malzemelerden üretilirdi. Teknolojinin ilerlemesi ve bunun yanı sıra gıda üretimi ve diğer üretim alanlarında atıkların çevreye ve çevreden de insan sağlığına zarar verdiği dikkate alarak bu atıklar hem çevreye verdiği zararları azaltmak hem de bitki materyallerinden aktif karbon üretimi harika bir önem kazanmıştır (Sethia ve Sayari, 2015). Bu amaçla atık ham bitki materyalleri aktif karbona dönüştürülür. Dönüştürme işleminde çeşitli aşamalardan geçerler, bu aşamalarda materyalin kullanımı amaçlanır (Geylan, 2019). Mevcut karbon iskeletini ve varsa ham maddenin yapısında ortaya çıkarmaktır. Karbon iskeletinden diğer karbon içermeyen yapıların çıkarılmasıdır. Bir diğeri bir sonraki adım, gözenekliliği arttırmaktır. Bu amaçlar için, hammadde ilk aktivasyon işlemine ve ardından karbonizasyon işlemine tabi tutulur. Aktivasyon bu süreçte, karbon iskeletini ortaya çıkarmak için yapı bozulur ve ardından gözeneklerin genişlemesi karbonizasyon ile gerçekleştirilir. Aktivasyon, fiziksel aktivasyon ve kimyasal aktivasyon olarak iki şekilde gerçekleştirilir. Fiziksel aktivasyon; karbonizasyon ve aktivasyon aşamaları ile gerçekleştirilir. Karbonizasyon ürünün içerisinde varolan nem ve uçucu maddenin inert ortamda giderilmesi ile gözeneklerin ortaya çıktığı işlemdir. Karbonizasyon işleminde oluşan yapının bozularak mevcuttaki gözeneklerin genişlemesinin sağlanmasına da aktivasyon denilir (Akyıldız, 2007).

1.4.4 Aktif Karbonun Kullanımı

Aktif karbonlar genellikle yüzde 5 ila 20 civarında üzerinde gereksiz maddeler bulunur. Kullanmaya başlamadan önce ilk olarak bu gereksiz maddelerden uzaklaştırılmalıdır bu uzaklaştırma işlemine kül oranının düşürülmesi denilmektedir. Aktif karbonun adsorban olarak kullanılması için kül oranının %0,1-0,2 oranına kadar düşürülmüş olması gerekir.

Kimyasal olarak aktive edici $ZnCl_2$, KOH , $NaOH$, HPO_4 gibi reaktifler aktif karbonlarda gözenek yapısı ve yüzey özelliklerinin geliştirilmesinde rol oynarlar.

Düşük aktivasyon sıcaklığında aktivasyon sağlamak için fosfor türleri kullanılabilir. Örneğin fosforik asit çok daha düşük aktivasyon sıcaklığında daha yüksek karbon verimi sağlar ve baskın olarak mezopoz olan yapıların üremesinde avantajlara sahiptir (Han, Wang vd., 2020).

1.4.5 Aktif Karbonun Yüzey Alanı

Aktif karbonların önemi, aktif karbonların üzerinde oluşan yüzey alanlarının kullanılabilmesidir. Çünkü diğer özellikler gibi, yüzey alanı da kömürün yanma davranışını ve reaktivitesini büyük ölçüde etkiler. 400°C 'nin üstündeki piroliz sıcaklıklarında yüksek yüzey alanında aktif karbonlar üretilir. Bununla birlikte, piroliz sıcaklığı çok yüksek ve hammaddeyi aktivasyon ajanı içinde uzun süre tutunması yüzey alanının düşmesine neden olur. (Yang ve Peng, 2010; Isinkaralar, 2022b). Piroliz sıcaklığının etkisi altında mikro gözenek yüzdesindeki artışa paralel olarak aktif karbonların adsorpsiyon özelliklerini belirlemek için mikro gözenekler, mezo gözenekler ve makro gözenekler kullanılmıştır (Türkyılmaz, 2011).

Aktif karbondaki makro gözeneklerin boyutu ve dağılımı önemlidir. Çünkü, mikro gözenekler iç yüzeyin önemli bir bölümünü oluşturur. Makro gözenekler ise mikro gözeneklere doğru adsorpsiyon için difüzyon için iletken olarak gereklidirler. Molekülün makro gözenekleri mezo gözeneklere girer ve onu iç bölgelere taşır. Mikro gözenekler adsorpsiyon için kullanılır (Türkyılmaz, 2011; Isinkaralar, 2022e). Literatüre bakıldığında aktif karbonların yüzey alanı ve gözenekleri aktivasyon sıcaklığı ve aktivasyon ajanının konsantrasyonu oluşumunda etkilidir (Isinkaralar vd., 2022a). Kullanılan aktivasyon ajanı miktarının artmasıyla gözenek hacminin arttığı ve yüzey alanının da aynı oranda arttığı bulunmuştur (Nowicki, 2015).

1.5 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon bir fazdaki iyon ya da moleküllerin başka bir faz yüzeyinde konsantre olduğu prostestir bir başka deyişle bir maddenin başka bir madde yüzeyinde tutunmasıdır. Moleküllerin çekme kuvvetlerine bağlı olarak başka bir yüzeyde birleşme durumuna adsorpsiyon, yüzeyde tutunan taneciklerin madde üzerinden ayrılmasına ise desorpsiyon denilir. Taneciklerin tutunduğu katı yüzeye adsorban, katı

yüzeye tutunan taneciklere yani adsorplan maddeye ise adsorbat adı verilmektedir (Doğan vd., 2009; Gülen, 2010; Türkyılmaz ve Işınkaralar, 2020).

1.5.1 Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon işleminde adsorban ve adsorbata bağlı olarak çekim türlerindeki farklılığa bağlı olarak literatürde üç farklı şekilde incelenmiştir. Bunlar; fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon ve iyonik adsorpsiyondur (Altenor, 2009).

1.5.2 Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon katı yüzey ile adsorplanan maddenin tanecikleri arasında oluşan zayıf çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen adsorpsiyon çeşididir. Bu adsorpsiyon türünde Van Der Waals kuvvetleri etkindir. Van Der Waals kuvvetleri adsorban ve adsorplayıcı yüzey arasındaki bağlantıyı sağlar. Düşük çekim kuvvetleri ile bağ kurulduğu için geri dönüşümlüdür yani tersinirdir. Yüzeyde adsorplanan madde belirli bir alana tutunmaz hareket halindedir.

Moleküller, madde yüzeyindeki kristal döngünün içine girmez ve çözünmez ancak maddenin yüzeyine tamamen yayılır. Fiziksel adsorpsiyon gerçekleştiğinde ortaya ısı çıkar ve bu çıkan ısı 10 kcal/mol veya daha azdır. Madde yüzeyinde birden çok tabaka oluşur ve aktivasyon enerjisi düşüktür (Ayar, 2001; Savcı, 2005).

1.5.3 Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon; adsorban ve adsorbat arasında Kimyasal olarak etkileşimde bulunmasından kaynaklanır. Kimyasal olarak gerçekleşen etkileşim, fiziksel etkileşimden daha kuvvetlidir. Fiziksel Adsorpsiyonun tersine yalnızca bir tabakalı adsorpsiyon oluşur. Böylelikle, düşük seviyede yalnızca fiziksel adsorpsiyon ile oluşan adsorbat yüksek sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyon gerçekleştirebilir (Yang vd. 2012; Işınkaralar, 2022).

1.6 Hidrojen

Hidrojeni, Paracelsus ilk defa 1520’de değerlendirdi. Element yapısının keşfedilmesi de 1766 yılında İngiliz fizikçi Henry Cavendish ile ortaya çıktı. Antoine-Laurent de Lavoiser, 1781’de yanma işleminden sonra su oluştuğundan Yunanca su anlamındaki ‘hidro’ ile oluşum anlamındaki ‘genes’ kelimelerinin bir araya getirilmesiyle ‘hidrojen’ adını verdi ve hidrojen gazının üretimi 1782’de Jacques Charles yapıldı (Geylan, 2016). Güneş ile diğeryıldızların termonükleer tepkime sonucu açığa çıkarmış olduğu ısının sebebi hidrojen olmakla beraber dünyanın da en önemli enerji kaynağıdır. Hidrojen doğada serbest olarak bulunmamaktadır ancak farklı bileşik yapılarında varolmaktadır. En yaygın bileşiğı ise sudur. Bu nedenle temel enerji kaynağı olarak değıl, bir enerji taşıma aracı olarak kullanılmaktadır. Yani hidrojenin aktarılabilmesi için öncelikle depolanma yapılması gerekmektedir (Akasaka, 2011).

Hidrojen yalnızca proton ve elektrondan oluşan basit bir yapıdadır. Dünyadaki atomların tamamına yakını ve bunun yanı sıra toplam kütlenin %75’ini oluşturmaktadır. Gaz halinin evrende az bulunmasına rağmen birçok element ile bileşik yapmaktadır (Karatepe vd. 2006).

Hidrojenin özellikleri; Yenilenebilir olması, farklı enerji kaynaklarına dönüşebilir, yanma sonucu çıkan atığın su olması, çevre dostu yakıt olması, içeriğinde karbon bulunmaması, ekonomik ve hafif olmasıdır. (Karatepe vd. 2006).

Bu özelliklerden kaynaklı hidrojen önümüzdeki yıllarda fosil yakıtların yerine geçebilecek en uygun enerji taşıyıcıdır. Hidrojenin doğal yakıt olmamasından kaynaklı birincil enerji kaynaklarından yararlanılarak doğal gaz, kömür ve türevleri, benzin ve türevleri metanol veya biyokütle kaynaklı ısı ile birlikte; bakteriler ve alglerden fotosentez ile; elektrik ve güneş ışığı ile suyu ayrıştırarak üretim sağlayan sentetik bir yakıttır (Mormillan ve Veziroğlu, 2002).

1.6.1 Hidrojen Depolama

Günümüzde kullanılan hidrojen depolama malzemeleri mekanik (fiziksel) ve kimyasal hidrojen depolama olarak iki grupta incelenmektedir. Bilim adamları hala yeni

hidrojen depolama malzemelerini araştırmaktadır. Bunun sebebi hidrojen depolama için şu anda kullanılan malzemeler ekonomik açıdan pahalı olduğundan kaynaklanmaktadır (Sethia ve Sayari, 2015).

Hidrojenin hem basınç hem de sıcaklık kullanılarak gaz ve sıvı formlarda mekanik olarak depolama türü iki grupta incelenmektedir; bunlardan biri sıkıştırılmış hidrojen depolama yöntemi diğeri ise hidrojen gazının basınca dayanıklı silindir tanklar içinde tutularak yüksek basınç altında depolanma yöntemidir. Hidrojen gazı fiziksel olarak en az 345 atm basınçta depolanabilir. Bu sebepten dolayı basınca dayanıklı kaplara ihtiyaç duyulmaktadır. Günümüzde hidrojen; alüminyum, çelik ve paslanmaz çelik gibi farklı yapılarıdaki malzemelerden üretilen yüksek basınca dayanıklı silindir tankların içinde 345 atm'den daha fazla basınçlarda da depolanabilirler (Mormillan ve Veziroğlu, 2002).

Hidrojen bütün kimyasal yakıtlar içerisinde en fazla yanma değerine sahip olan elementtir. Bunun yanı sıra çevre dostu ve yenilenebilir bir enerji kaynağıdır. Tüm bu sebepler hidrojeni gelecekte ihtiyaç duyulan öncelikli yakıt kaynağı yapmaktadır (Sayhan, 2019).

Hidrojen günümüzde üç farklı fazda depolanabilmektedir.

1.6.2 Gaz Hidrojen Depolama

Günümüzde hidrojenin depolanmasında kullanılan en yaygın yüksek basınç gaz silindirleri en fazla 20 MPa basınca sahiptirler. Yeni ve hafif sistemlerin geliştirilmesiyle 80 MPa basınca kadar dayanacak sistemler üretilmiştir. Literatürde bu sistemlere cam mikro kapsüller denilmektedir.

Cam kapsüller içerisinde hidrojen depolama tekniğinin mobil uygulamalarda kullanıma uygun hale getirilmesi üç aşamalı prosestir. Bu prosesler yükleme, doldurma ve boşaltmadır. Öncelikli olarak boş cam mikro kapsüller 300-700 bar arasında bir yüksek basınçta ve 300°C yüksek sıcaklıkta yüksek basınca dayanıklı tankın içerisi hidrojen ile doldurulur. Ardından mikro kapsüller oda sıcaklığına kadar soğutulur ve daha düşük basınçlı bir tanka aktarılır ve en son olarak 200-300°C

sıcaklığa yükseltilerek mikro kapsüllerin içerisinde biriken hidrojenin açığa çıkması sağlanır (Isinkaralar vd., 2022b).

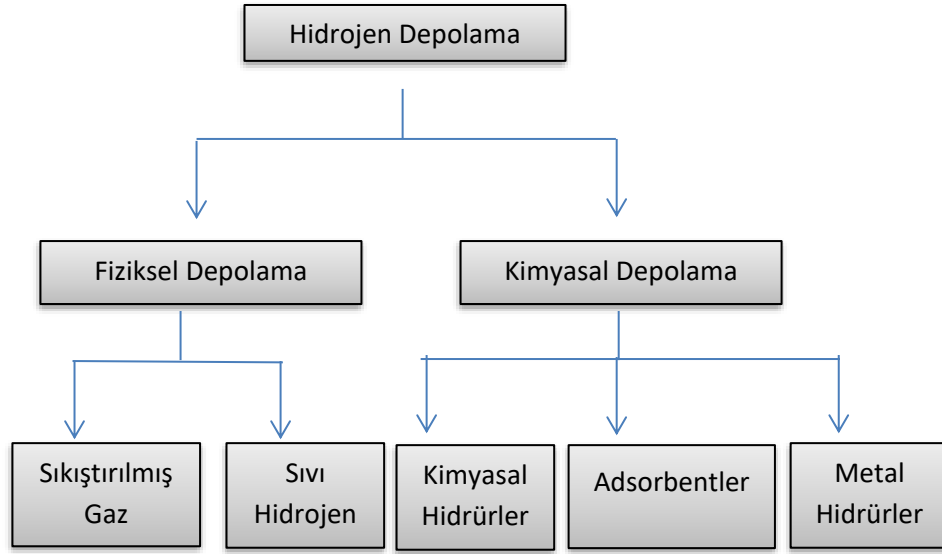
1.6.3 Sıvı Hidrojen Depolama

Hidrojenin yapısı gereği kritik sıcaklık seviyesinin düşük seviyede olmasından ve bu sistemlerde kritik sıcaklık seviyesinin üzerinde sıvı faz bulunmamasından kaynaklı hidrojen depolanabilir. Kapalı depolama tanklarında basınç yaklaşık 104 Bar'a kadar arttırılabilir. Sıvı hidrojen depolamada karşılaşılan zorluklardan bazıları verimli sıvılaştırma prosesi ve hidrojenin kaynamasını önleyen süper termal izolasyonun sağlanmasıdır (Yanhon vd. 2021).

1.6.4 Katı Hidrojen Depolama

Katı hidrojen depolama diğer sistemlere nazaran en verimli ve güvenilir yöntemdir. Yüzey alanı fazla olan malzemelerin, yüzeylerine hidrojenin tutulması katılarının cinsine göre bağlanma kuvvetlerine bağlı olarak değişkenlik gösterebilir (Yanhon vd. 2021).

Gaz moleküllerinin katı üzerindeki yük dağılımları düzensizdir ve aralarında Van Der Walls bağları oluştururlar. Bu etkileşim çekme ve itme terimi olarak iki ana grupta ele alınır. Aralarında zayıf bağların etkisiyle fiziksel adsorpsiyon düşük sıcaklıklarda gözlemlenebilir (Ergincan, 2009).



Şekil 1.2 Hidrojen depolama yöntemleri (Yang vd. 2010)

1.6.5 Hidrojen Depolama Kapasitesi

Aktif karbon, yüksek gözenek yapısına sahip bir malzemedir. Gözenek yapısının yüksek olması dolayısıyla hidrojen yapısının üzerindeki yüzey boşlukları fiziksel olarak Van Der Waals bağları ile birbirine kenetlenir (Guo ve Lua, 2009; Türkyılmaz, 2018). Yapısına adsorbe edilmiş hidrojeni selbest bırakır ve benzer etkilerle hidrojen tekrar tutulması sağlanır. Yapısına geri kazandırılan bu malzemelerin hidrojen depolama kapasitesi bu hidrojen değişimleri sayesinde belirlenir. Katı halde hidrojen depolamanın tespiti için kütleli hidrojen depolama ve hacimsel hidrojen depolama olarak literatürde iki temel yöntemi vardır (Boyluca, 2019; Isinkaralar, 2020).

Fazlaşan nüfus ve artan kentleşme ile doğrusal olarak dünyamızın enerjiye olan ihtiyacı da her geçen zaman artmaktadır ve zaman ilerledikçe de hızla artıyor. Dünyadaki enerji ihtiyaçlarının çoğu için fosil yakıtlar kullanıldığı için çok kısa sürede tükeneyeceği göz ardı edilmemelidir. Bu durum alternatif enerji kaynakları bulunması için bir çeşitli araştırma laboratuvarları, üniversiteler ve özel şirketler tarafından yapılan araştırmalarda en çok önerilen yakıt kaynağı hidrojen olmaktadır. Birim kütle başına en fazla hidrojen kimyasal enerjisi fazla olan bir yakıt olmasına rağmen en hafif maddedir. Hidrojen enerjisi nedeniyle hidrojen aktarılması ve saklanması ile ilgili sorunlar en önemli engeller olmaktadır. (Guo vd., 2002).

Günümüzde fosil yakıtların giderek azalması ve çevreye verdikleri zararlar nedeniyle alternatif yakıt olarak düşünülen hidrojenin; üretimi, depolanması, taşınması ve kullanımı önem kazanmıştır.

Bu çalışmada hidrojen depolamak amacıyla Kastamonu İli' nin çeşitli bölgelerinden iki farklı ağaç türü (çam ve kayın) ham madde olarak kullanılmıştır. Nitrik asit ve Lityum hidroksit aktivasyon ajanları olarak kullanılmış ve farklı sıcaklıklarda aktif karbon elde edilerek yüzey alanları karşılaştırılmıştır. En çok yüzey alanına sahip türler arasında hidrojen depolama kapasiteleri kıyaslanmıştır.

1.7 Literatür Özeti

Karbon içeriği yüksek olan farklı ham maddelerden aktif karbon üretimi, karakteristiğinin tespiti ve sulu çözeltilerden organik ve inorganik yapıdaki kirleticilerden arındırılmasını sağlamak amaçlı birçok literatür incelemesi mevcuttur. Bunlardan çalışmalardan bazılarına aşağıda yer verilmiştir:

Doğan vd. (2020), Aktif karbon üretmek üzere mandalina kabuğu tercih etmişlerdir. $ZnCl_2$ ve KOH aktivasyon ajanlarını kullanmışlardır. BET yüzey alanı tespiti, FTIR-ATR, SEM ve DTA/TG cihazları kullanılarak mandalina kabuğundan aktif karbon $ZnCl_2$ ile elde edilmesinde etkili bir kimyasal madde olduğu gözlemlenmiştir.

Erdem (2020), ham ürün olarak iğde çekirdeği ve hurma çekirdeğini KOH ile çeşitli sıcaklıklarda aktive ederek aktif karbon elde etmiştir. Elde edilen aktif karbonlara 12-tungstofosforik asit sezyum tuzu ilave ederek yüzey alanındaki değişiklikleri gözlemlemiş ve sonucunda buldukları yüksek yüzey alanlı aktif karbonları katalizör işleminde yan ürün olarak kullanılabileceğini saptamıştır.

Volperts vd. (2019), odun ve kağıt hamuru atıklarının termokimyasal aktivasyonu ile aktif karbon elde etmişlerdir. Yakıt hücresi çalışmalarında ürettikleri aktif karbonların kullanılabileceğini gözlemlemişlerdir.

Sethia ve Sayari (2015), yaptıkları çalışmada nitrojen içeren aktif karbonların hidrojen depolama kapasitesini incelemişlerdir. Mikro gözeneklerin arttıkça hidrojen depolama

seviyesinin de doğrusal olarak arttığı gözlemlenmiştir. Hidrojen depolama kapasitesi kriyojenik sıcaklıkta ağırlıkça %2,94 olarak bulunmuştur.

Schaefer vd. (2015), ham ürün olarak hidrokarbonları kullandılar. Aktivasyon ajanı olarak KOH kullanılarak 0,2M ile 1,6M arasında değişen konsantrasyonlarda 750°C’de karakterize edilerek aktif karbon ürettir. BET yüzey alanı tayini 270 ile 2.240 m²/g aralığında bulundu.

Yang vd. (2012), yaptıkları çalışmada kenevir sapından KOH aktivasyonu ile aktif karbon elde edip hidrojen depolama kapasitesini analiz etmişlerdir. Aktif karbonun yüzey alanı 3.241 m²/g olarak bulunmuştur. Kriyojenik sıcaklıkta hidrojen depolama kapasitesi ağırlıkça %3,28 bulunmuştur.

Hiroki vd. (2011), kahve çekirdeği atıklarından KOH aktivasyonu ile aktif karbon elde etti. Kahve çekirdeği atıklarının yüzey alanı 2.070 m²/g olarak bulundu. Hidrojen depolama kapasitesi 298K’de ağırlıkça %0,6; 77K’de ağırlıkça %4,0 olarak bulundu. Çalışmada yüzey alanı arttıkça hidrojen depolama kapasitenin arttığı saptanmıştır.

Bouchelta vd. (2008), ürettikleri hurma çekiğinden aktif karbonları SEM, XRD, FTIR ve BET ile karakterize etmişlerdir. 700°C’ de N₂ ile piroliz edilen işlemin 635 m²/g ile en verimli yüzey alanına sahip olduğunu bulmuşlardır.

Önal vd. (2006), Hammadde olarak tunçbilek linyit kullandılar ve aktivasyon ajanı olarak KOH kullandılar ve aktif karbon ürettir. Karakterizasyon işleminden sonra, malahit yeşilinin sulu çözeltiden uzaklaştırılma aktivitesi incelemişlerdir. %84,4 mikro gözenekli aktif karbonun BET yüzey alanını 1.000 m²/g olarak belirlendi ve ayrıca malahit yeşili üzerindeki adsorpsiyon performansını denge, kinetik ve termodinamik açısından araştırdılar.

2. MATERYAL VE METOT

2.1 Materyal

Bu çalışmada ham örnek olarak Kastamonu İli'nin çeşitli bölgelerinden iki farklı ağaç türü olan çam ağaç kabukları ve kayın ağaç kabukları kullanılmıştır. 1.800 devirde 2-3 dakika boyunca Waring marka 8011EB model blender ile farklı boyutlarda öğütülmüştür. Öğütülen çam ve kayın ağacı kabuklarının kimyasal aktivasyonu için HNO_3 ve LiOH kimyasalları kullanılmıştır. Kimyasal aktivasyon sonrasında etüvde 24 saat boyunca kurutma işlemi gerçekleştirilmiş ve ağaç kabukları Şekil 2.1'de gösterilen paslanmaz çelik reaktörde piroliz edilmiştir. Örneklerin pH ayarlaması için HCl ve NaOH kullanılmıştır. Elde edilen her örnek 3-4 defa saf su ile yıkayıp kurutulmuştur. Örneklerin BET ölçümleri Quantachrome marka, Nova Touch Lx4 model yüzey alanı ölçüm cihazında; SEM ölçümleri Fei marka, Quanta Feg 250 model taramalı elektron mikroskopunda yapılmıştır.

2.2 Metot

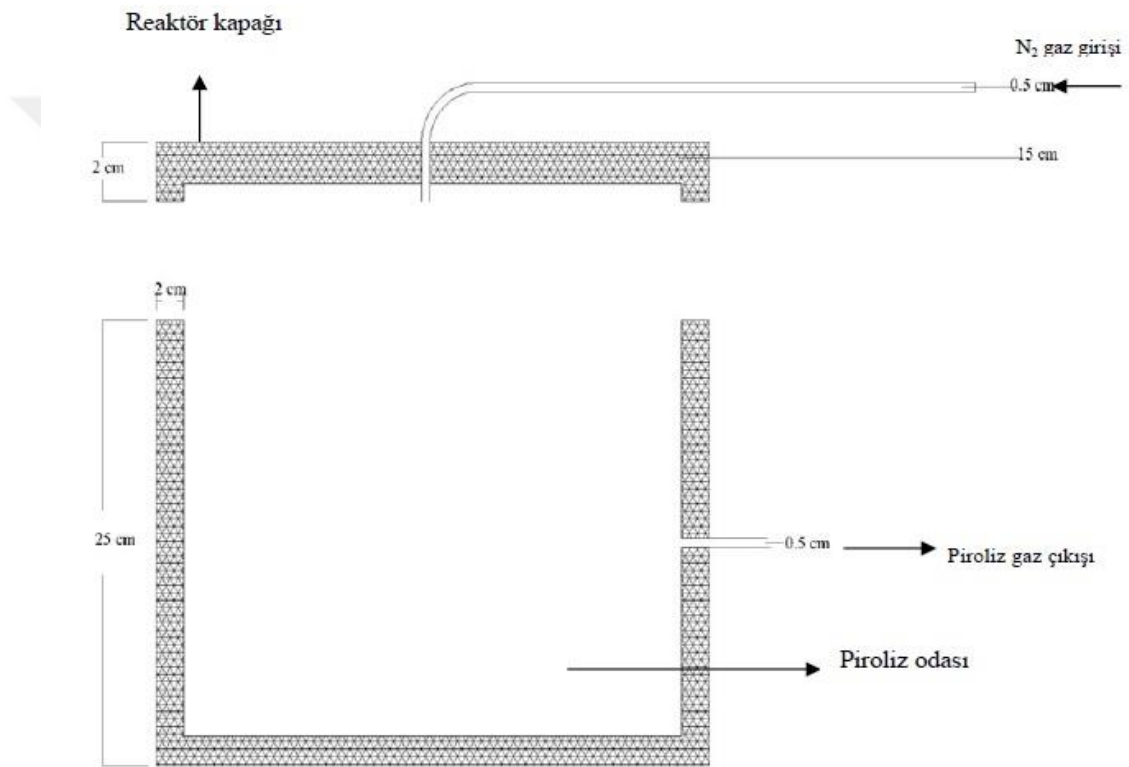
2.2.1 Aktif Karbon Sentezi

Laboratuvar çalışmalarında aktif karbon üretmek amacıyla ham madde olarak kullanılan çam ağacı kabukları ve kayın ağaç kabukları farklı boyutlarda öğütülmüştür. Öğütülen çam ve kayın ağacı kabuklarının kimyasal aktivasyonu için HNO_3 ve LiOH kullanılmıştır. Deney ortamında kullanılan bütün kimyasallar analitik saflıktadır.

Kurutulup öğütülen 50'şer gramlık çam ağacı kabuğu ve kayın ağacı kabuğu örnekleri 0,5 M; 1 M; 3 M ve 5 M'lık HNO_3 ve LiOH çözeltilerinin 100 mL'si ile ıslatılarak 24 saat boyunca oda sıcaklığında bekletilmiştir. Daha sonra aktivasyon ajanı ile ıslatılmış örnekler 110°C etüvde 24 saat kurutulmuştur. 24 saatin sonunda etüvden alınan kurutulmuş örnekler derişimin optimizasyonu için Şekil 2.1'de ki paslanmaz çelik kapalı reaktör kabında 900°C 'de 10 psi'lik sabit N_2 azot akışı altında 2 saat piroliz edilip yine 10 psi'lik sabit N_2 azot akışında soğumaya bırakılmıştır.

Soğuyan örnekler reaktörden çıkarılarak HNO_3 ve LiOH 'un aşırısının nötralize edilmesi amacıyla 1 M 'lık NaOH çözeltisi ile aşırı klorür iyonlarının giderilmesi için de $0,5\text{ M}$ 'lık HCl çözeltileri ile yıkanmışlardır.

Daha sonra oda sıcaklığındaki saf su ile 3 defa yıkanarak etüvde 110°C 'de 24 saat kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Kurutma işleminin ardından BET yüzey alanı ölçümleri yapılmıştır. Yüzey alanı en yüksek çıkan örnek üzerinde aynı işlemler farklı sıcaklıklar için optimize edilmiştir.



Şekil 2.1 Kapalı reaktör görüntüsü (Türkyılmaz, 2011)

3. BULGULAR

Çalışmanın bu bölümünde ham ürün olan çam ağacı kabukları ve kayın ağacı kabuklarının kimyasal koşullarda aktive edilerek aktif karbon elde edilmesi ile bu aktif karbonların hidrojen depolama kapasitesine ait deneysel sonuçlar yer almaktadır.

3.1 Çam Ağacı Kabuğu ve Kayın Ağacı Kabuğu

Aktif karbon elde etme işleminde farklı boyutlarda öğütülmüş olan çam ağacı kabuğu ve kayın ağacı kabuğu örneklerinin yüzey alanlarına BET yüzey alanı tayin cihazı ile bakılmıştır. Deney yapılacak örneklerin morfolojik yapısı SEM-EDX, yapı karakteristiği ise FTIR-ATR cihazları kullanılarak belirlenmiştir. Ham örneklerin karakterize aşamaları aşağıda verilmiştir.

3.1.1 BET Yüzey Alanı Tayini

Çam ağacı kabuğu ve kayın ağacı kabuğunun ham haldeyken yüzey alanı ölçümleri sırasıyla; $2m^2/g$ ve $3m^2/g$ olarak bulunmuştur.

Farklı boyutlardaki çam ağacı kabukları ve kayın ağacı kabuklarının yüzey alanlarının belirlenmesi için BET yüzey alanı tayini uygulanmıştır. HNO_3 ve $LiOH$ BET yüzey alanı tayinine ait sonuçlar Tablo 3.1 ve Tablo 3.2’de verilmiştir. İlk olarak $900\text{ }^{\circ}C$ ’de $0,5M$; $1M$; $3M$ ve $5M$ ’da tayin edilen örneklerden yüzey alanı en çok çıkan iki örnek üzerinde konsantrasyon sabit tutulup sıcaklık değiştirilerek çalışılmıştır.

Tablo 3.1 Çam ağacı kabuğu ve kayın ağacı kabuğu ile farklı sıcaklık ve farklı HNO₃ konsantrasyonlarında optimize edilen aktif karbonların BET yüzey alanları

Örnek	Sıcaklık	Konsantrasyon	Yüzey Alanı
Çam	900	0,5	76,194
		1	119,148
		3	56,180
		5	223,817
Kayın	900	0,5	141,211
		1	56,180
		3	236,846
		5	268,992
Çam	800	5	216,159
	700		201,075
	600		162,048
	500		0,129
Kayın	800	5	232,471
	700		110,580
	600		6,607
	500		0,758

Tablo 3.2 Çam ağacı kabuğu ve kayın ağacı kabuğu ile farklı sıcaklık ve farklı LiOH konsantrasyonlarında optimize edilen aktif karbonların BET yüzey alanları

Örnek	Sıcaklık	Konsantrasyon	Yüzey Alanı
Çam	900	0,5	49,48
		1	23,49
		3	47,71
		5	351,45
Kayın	900	0,5	106,49
		1	73,97
		3	49,53
		5	281,48
Çam	800	5	234,36
	700		200,82
	600		29,71
	500		16,78
Kayın	800	5	242,72
	700		317,57
	600		42,74
	500		12,27

Tablo 3.1 ve Tablo 3.2’de en yüksek yüzey alanına sahip çam ağacı kabuğu ve kayın ağacı kabuğu örnekleri hidrojen depolama işlemine tabii tutulmak amacıyla ve BET yüzey alanı tayini yapılmış ve Tablo 3.3 oluşturulmuştur.

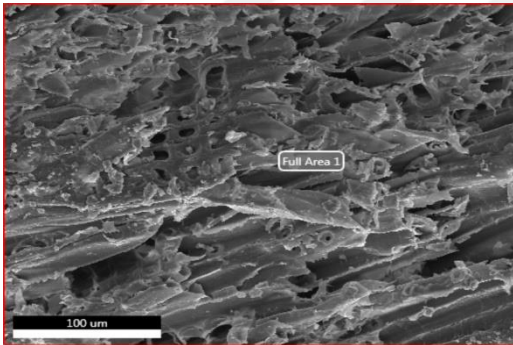
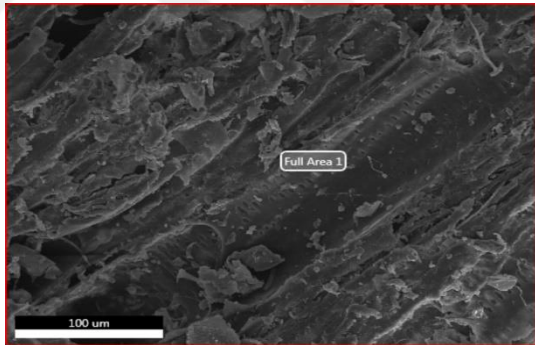
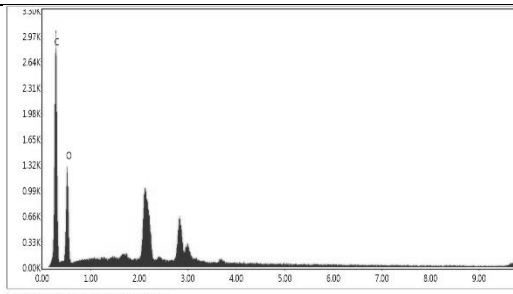
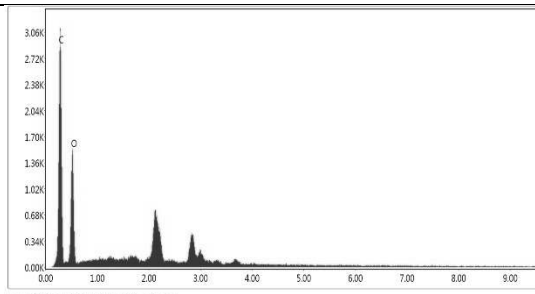
Tablo 3.3 Hidrojen depolama tayini öncesi BET yüzey alanları

Örnek	Aktivasyon Ajanı	Konsantrasyon(M)	Sıcaklık(°C)	Yüzey Alanı(m ² /g)
Kayın	HNO ₃	5	900	353,04
Çam	HNO ₃	5	900	221,25
Kayın	LiOH	5	700	541,42
Çam	LiOH	5	900	135,30

3.1.2 SEM-EDX Analizi

Çeşitli boyutlarda öğütülmüş olan çam ağacı kabuğu ve kayın ağacı kabuğu örneklerine ait 50 μm 'da kaydedilen SEM görüntüleri, SEM taramalı elektron mikroskobu grafikleri ve EDX 'ten elde edilen % elementel içerikler Tablo 3.4, Tablo 3.5 ve Tablo 3.6'da görülmektedir. Aktif karbonların yapıları ve % elementel içerik durumları x-Ray spektroskopisi (EDX dedektörü) ile incelenmiştir.

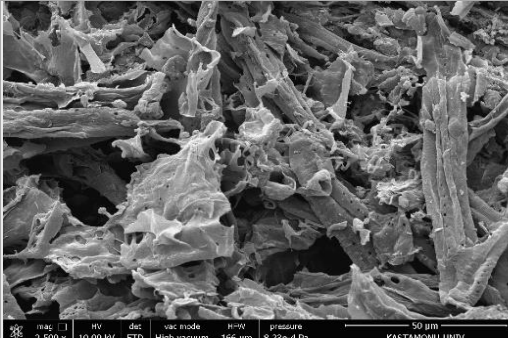
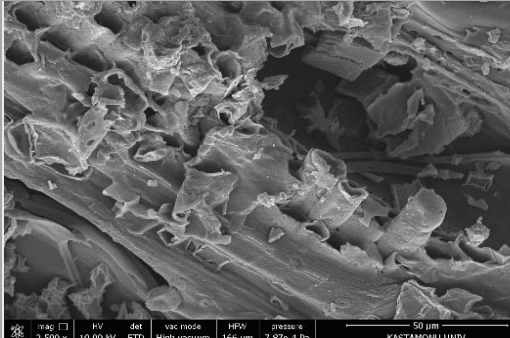
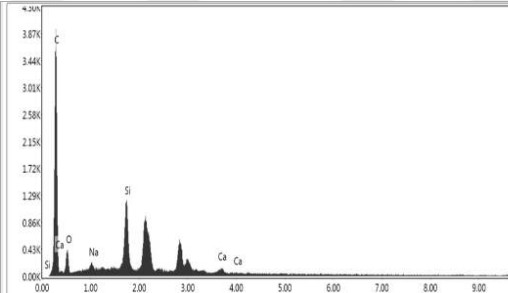
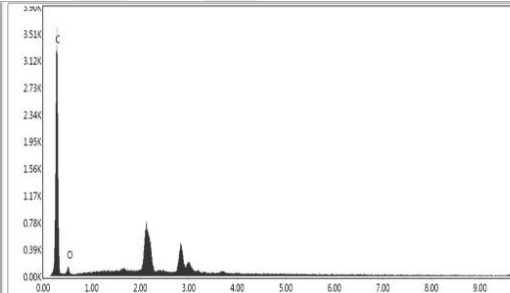
Tablo 3.4 Ham haldeki çam ve kayın ağacı kabuğuna ait SEM görüntüsü, grafiği ve EDX % elementel analiz sonuçları

HAM ÇAM			HAM KAYIN		
					
					
Element	Weight %	Atomic %	Element	Weight %	Atomic %
C K	60,11	64,23	C K	57,41	64,23
O K	39,89	33,26	O K	42,59	35,77

Tablo 3.5 Çam ağacı kabuğuna ait SEM görüntüsü, grafiği ve EDX % elementel analiz sonuçları

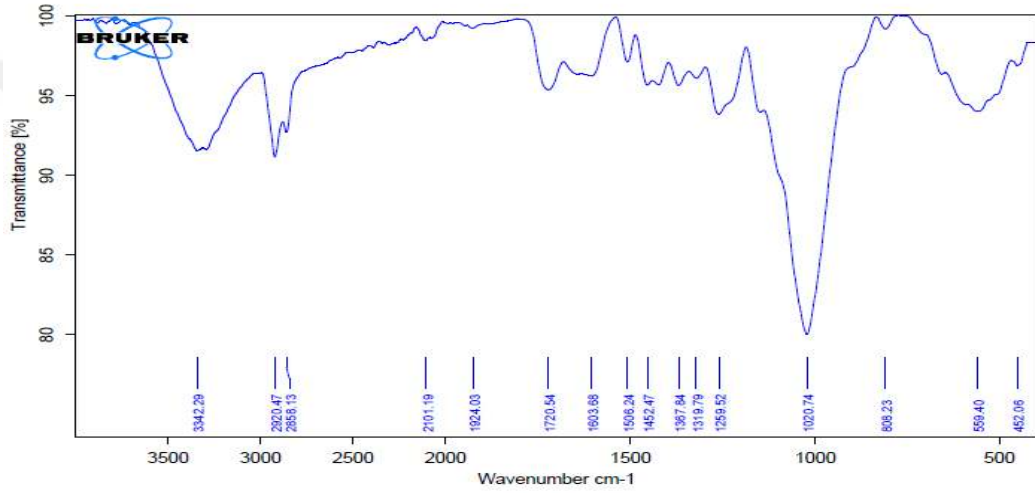
ÇAM																				
LiOH	HNO ₃																			
<table> <tr> <th>Element</th><th>Weight %</th><th>Atomic %</th></tr> <tr> <td>C K</td><td>92,82</td><td>94,52</td></tr> <tr> <td>O K</td><td>7,18</td><td>5,48</td></tr> </table>	Element	Weight %	Atomic %	C K	92,82	94,52	O K	7,18	5,48	<table> <tr> <th>Element</th><th>Weight %</th><th>Atomic %</th></tr> <tr> <td>C K</td><td>92,73</td><td>94,44</td></tr> <tr> <td>O K</td><td>7,27</td><td>5,56</td></tr> </table>		Element	Weight %	Atomic %	C K	92,73	94,44	O K	7,27	5,56
Element	Weight %	Atomic %																		
C K	92,82	94,52																		
O K	7,18	5,48																		
Element	Weight %	Atomic %																		
C K	92,73	94,44																		
O K	7,27	5,56																		

Tablo 3.6 Kayın ağacı kabuğuna ait SEM görüntüsü, grafiği ve EDX % elementel analiz sonuçları

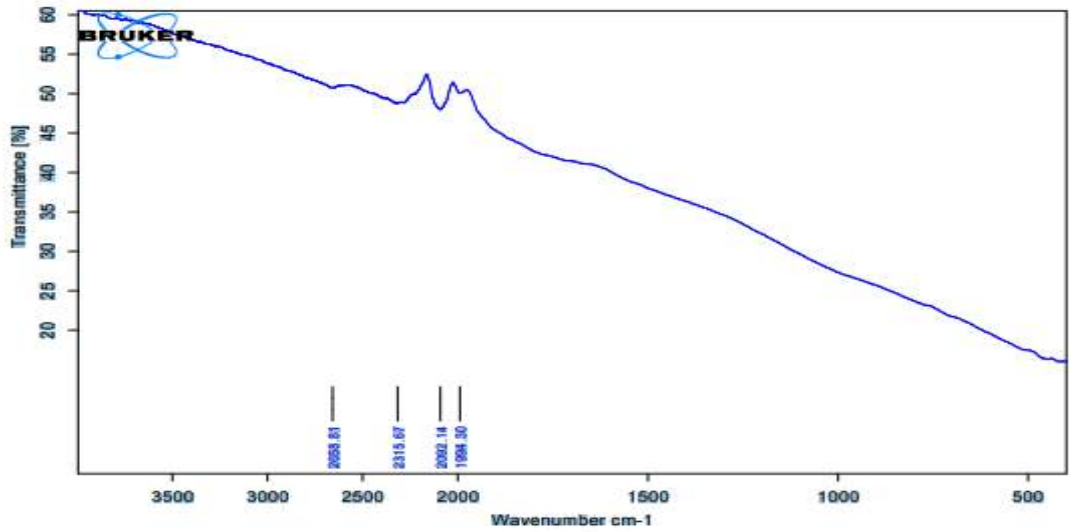
KAYIN					
LiOH			HNO ₃		
					
					
Element	Weight %	Atomic %	Element	Weight %	Atomic %
C K	77,15	84,83	C K	93,13	94,75
O K	12,92	10,67	O K	6,87	5,25
NaK	0,59	0,34			
SiK	7,77	3,65			
CaK	1,57	0,52			

3.1.3 FTIR-ATR Analizleri

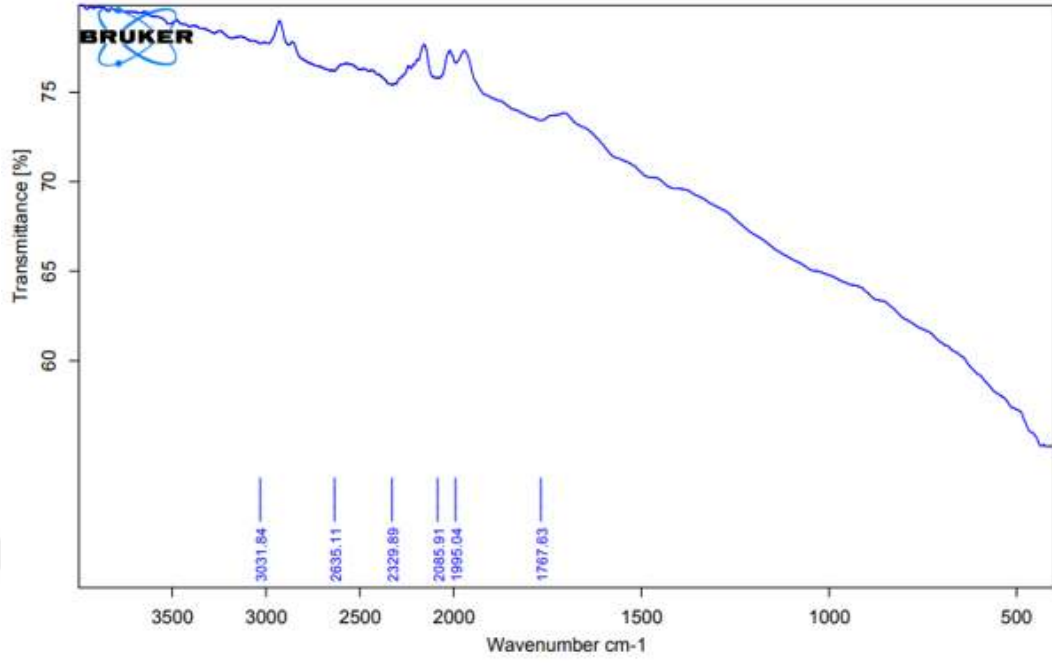
Çam ve kayın kabuğundan elde edilen örneklerin FTIR-ATR spektrumları aşağıdaki şekillerde (Şekil 3.1, Şekil 3.2, Şekil 3.3, Şekil 3.4, Şekil 3.5 ve Şekil 3.6) verilmektedir. Şekilden görüldüğü ham haldeki ve elde edilen aktif karbonların FTIR-ATR grafiklerinde önemli değişikliklerin meydana geldiği görülmektedir. Spektrumlar incelendiğinde yüksek sıcaklıklarda ham örneğin yapısında bulunan fonksiyonel grupların sıcaklık artışıyla yapıdan uzaklaşmıştır.



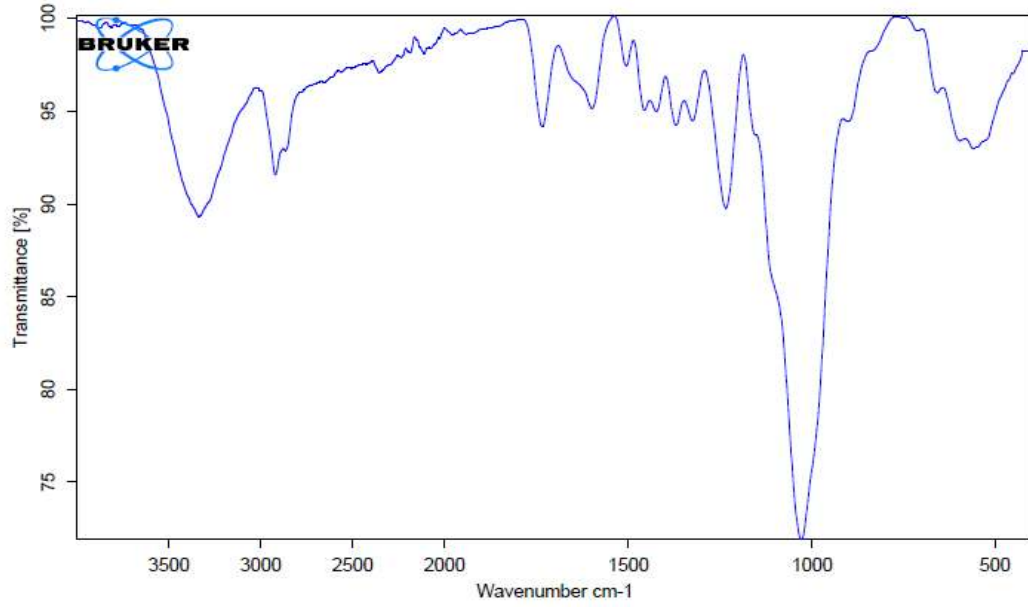
Şekil 3.1 Ham haldeki çam ağacı kabuğu FTIR-ATR spektrumu



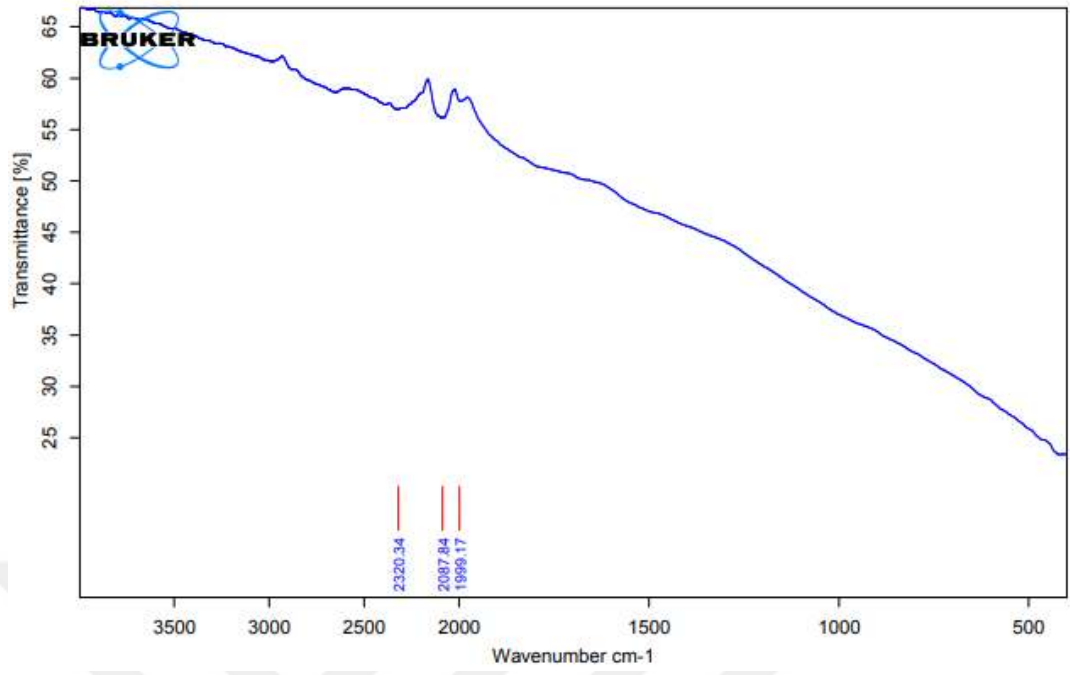
Şekil 3.2 Çam ağacı kabuğunun 900°C'de HNO₃ konsantrasyonunda elde edilen aktif karbonların FTIR-ATR spektrumu



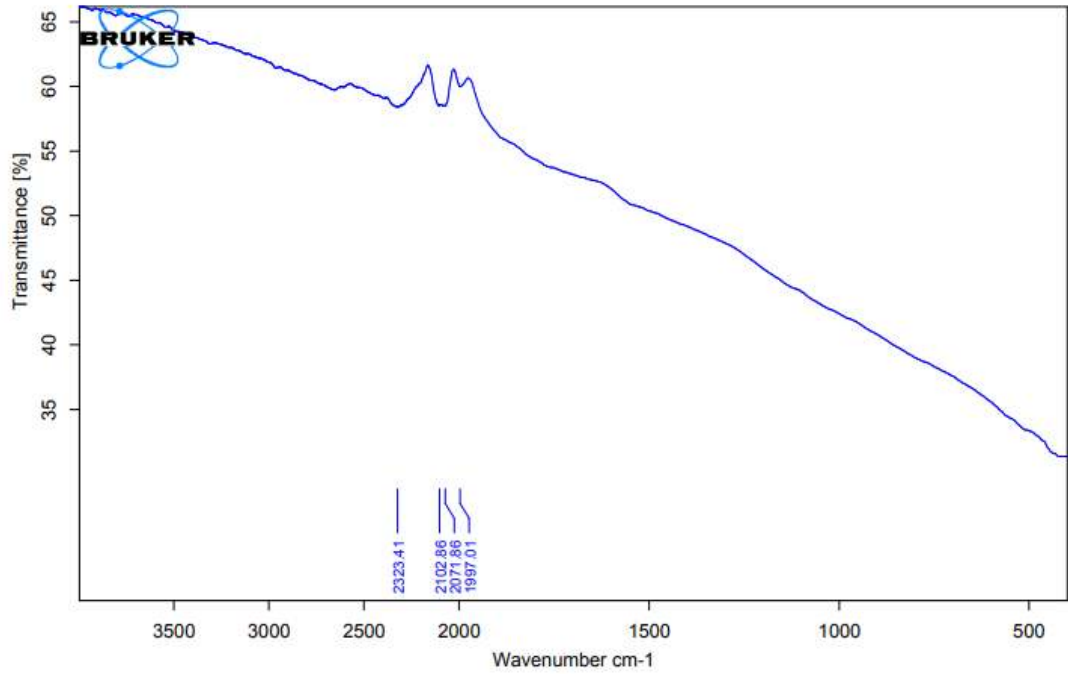
Şekil 3.3 Çam ağacı kabuğunun 900°C'de LiOH konsantrasyonunda elde edilen aktif karbonların FTIR-ATR spektrumu



Şekil 3.4 Ham haldeki kayın ağacı FTIR-ATR spektrumları



Şekil 3.5 Kayın ağacı kabuğunun 900°C’de HNO₃ konsantrasyonunda elde edilen aktif karbonların FTIR-ATR spektrumu



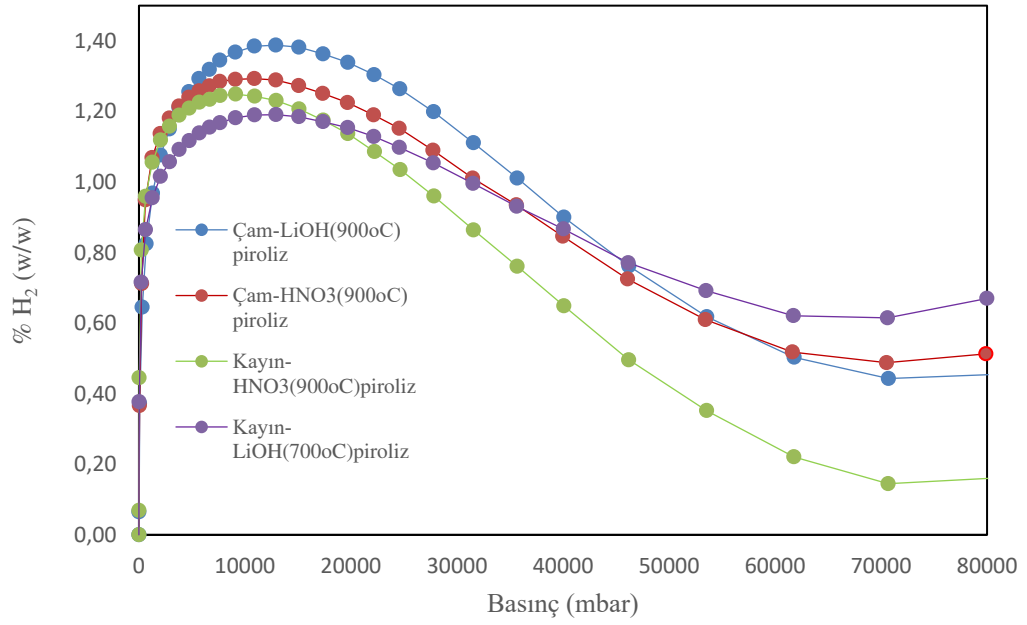
Şekil 3.6 Kayın ağacı kabuğunun 700°C’de LiOH konsantrasyonunda elde edilen aktif karbonların FTIR-ATR spektrumu

3.1.4 Hidrojen Depolama

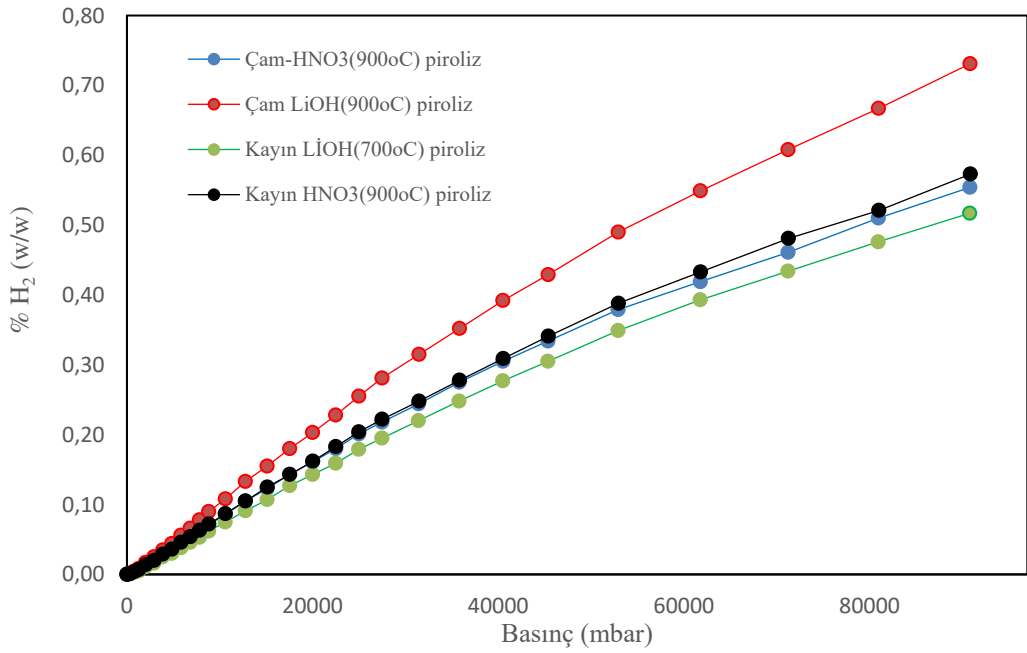
Çalışmanın bu kısmında ham ürün olan çam ağacı kabukları ve kayın ağacı kabuklarının kimyasal koşullarda aktive edilerek aktif karbon elde edilmesi ile bu aktif karbonların hidrojen depolama kapasitesine ait deneysel sonuçlarının farklı çalışmalar sonucunda kriyonejik sıcaklıklarda bulunan hidrojen depolama kapasiteleri sonuçları ile karşılaştırması yer almaktadır.

Tablo 3.7 Hidrojen depolama kapasiteleri çalışma sonuçları

Ham Örnek	Aktivasyon Ajanı	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	H2 Depolama Kapasitesi (wt%)	Kaynak
Demirhindi Tohumu	KOH	1.785	4,73	Heo ve Park, 2015
Kültür Mantarı	KOH	2.137	4,7	Ramesh vd., 2015
Palmiye Kabuğu	LiOH	1.350	6,5	Wang vd., 2014
Mısır Koçanı	KOH	3.708	5,8	González-Navarro vd., 2014
Lignin	H2SO4	1.946	1,89	Liu vd. 2014
Pirinç Kabuğu	KOH	2.682	2,85	Babel ve Jurewicz, 2008
Kayın Ağacı Kabuğu	HNO ₃	268,99	1,22	Bu çalışma
Kayın Ağacı Kabuğu	LiOH	317,57	1,20	Bu çalışma
Çam Ağacı Kabuğu	HNO ₃	223,82	1,30	Bu çalışma
Çam Ağacı Kabuğu	LiOH	351,45	1,39	Bu çalışma



Şekil 3.7 Çam ve Kayın – HNO₃ ve LiOH ile aktivasyonunlu aktif karbonlarının 77 K'deki hidrojen adsorpsiyon grafikleri



Şekil 3.8 Çam ve Kayın – HNO₃ ve LiOH ile aktivasyonunlu aktif karbonlarının 298 K'deki hidrojen adsorpsiyon grafikleri

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

4.1 Bet Yüzey Alanı

Ham örneklerin ve aktif karbonların yüzey morfolojisi hem sulu çözeltilerden kirlilik giderimi hem de hidrojen depolama için oldukça önemlidir ve burada en önemli nokta ise yüzeydeki mikro gözenek hacminin büyüklüğüdür. Ham ve aktif karbonlara ait BET yüzey alanları Tablo 3.1 ve 3.2’de verilmiştir. Elde edilen BET yüzey alanı sonuçlarına göre; çam kabuğunun LiOH ile 900°C ’de pirolizinden elde edilen aktif karbon en yüksek yüzey alanına sahiptir. Literatür incelendiğinde asidik ortamda gerçekleşen aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların yüzey alanları büyük çıkmaktadır. Ancak yüzey alanının büyüklüğü sadece aktivasyon ajanına bağlı değildir. Aynı zamanda ham örneğin yapısı da oldukça önemlidir. Bizim çalışmamızda asit aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların yüzey alanları 76 ile $268\text{ m}^2/\text{g}$ arasında gerçekleşmiştir. Aktif karbonun yüzey alanının büyümesine katkı sağlayan diğer parametre ise aktivasyon ajanının derişimidir. Örneklerimiz incelendiğinde aktivasyon ajanının konsantrasyonu arttıkça yüzey alanında da büyümenin gerçekleştiği görülmektedir. Ham örneklerden çam kabuğu ile kayın kabuğunu kıyasladığımızda aynı aktivasyon ajanı değerlendirildiğinde çam kabuğu ile yaptığımız aktif karbonlar kayın kabuğuna göre nispeten daha fazla yüzey alanı sağlamışlardır. Burada da ham materyalin lignoselülozik yapısı ve karbon içeriğinin yüksek olmasının katkısı oldukça yüksektir.

4.2 FTIR-ATR Analizleri

FTIR-ATR spektroskopisi ile ham ve aktif karbonların yüzeyde bulunan fonksiyonel grupları ve bu yüzey fonksiyonel gruplarının titreşim dalga boyu aralıkları ortaya konmaktadır. Ham ve aktive aktif karbon örneklerinin FTIR-ATR spektrumları Şekil 3.1; 3.2; 3.3; 3.4; 3.5 ve 3.6’da verilmiştir. Ham örneklerin FTIR-ATR spektrumunda ki 3300 cm^{-1} civarında, molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlı O-H gerilme titreşimi bandıdır. 2.920 cm^{-1} ’deki band, tersiyer C-H asimetrik ve simetrik gerilme titreşimi bandına; 1.733 cm^{-1} ’deki pik, karbonil gruplarının C=O titreşim bandına;

2.000 cm^{-1} civarındaki pikler C-N ve C-O gerilme titreşimi bandlarına ve 1.020 cm^{-1} 'deki şiddetli pik, alifatik >CH-OH gruplarına ait piktir. Yine 1200 cm^{-1} civarında C-O piki yapıda mevcuttur. Çam ve kayın kabuğunda 900 $^{\circ}C$ 'de HNO₃ ve 700 $^{\circ}C$ 'de LiOH ile aktivasyonundan sentezlenen aktif karbonların FTIR-ATR spektrumunda, piklerinin büyük bir çoğunluğunun kaybolduğu gözükmemektedir. Çam kabuğunda bulunan 1.700 cm^{-1} 'deki karbonil piki, aktivasyon ajanı ve sıcaklığın etkisiyle aktif karbon yapısında kaybolmuştur., aromatik (C=C) titreşim piki 1.560 cm^{-1} 'de görülmektedir. Sıcaklığın çok yükselmesi ham örneklerdeki fonksiyonel grupların, CO₂ ve CO'a halinde yapıdan uymasına ve elde edilen aktif karbonun yapısında elementel karbonların kalmasına sağlamıştır. Ve böylece fonksiyonel grupların yüksek sıcaklıklarda CO ve CO₂'de dönüşerek yapıdan ayrılmasının aktif karbonun yüzey pH'sının da azalması ve sonuçta da aktif karbonun daha bazik etki göstermesini sağlamaktadır. Bu çalışmada FTIR-ATR spektrumundan aktif karbonun yapısında genelde elementel karbonun kaldığı belirlenmiştir. Çünkü, elementel analiz sonuçlarından diğer elementlerin miktarının azaldığı görülmektedir. Antep fıstığı kabuğunun KOH aktivasyonu ile sentezlenen aktif karbonların kimyasal ve yapısal özellikleri üzerine sıcaklığın etkisini için yapılan çalışmada benzer olarak artan sıcaklıkla beraber yapıdaki fonksiyonel gruplara ait piklerin kaybolduğu ifade edilmiştir.

4.3 SEM-EDX Analizleri

SEM görüntüleri, örneklerin yüzey morfolojisi hakkında önemli bilgiler vermektedir. Ham çam ve ham kayın kabuğuna uygulanan aktivasyon sonucunda yüzeyde meydana gelen değişimler, oluşan gözenekler SEM resimlerinde görülmektedir.

Tablo 3.5'te çam ağacına HNO₃ ve LiOH ile aktivasyonu ait SEM-EDX sonuçları görülmektedir. Resimler incelendiğinde ham örneğe göre gözeneklerde oldukça önemli artışların gerçekleştiği, asit aktivasyonun literatürdeki gibi gözenekleri LiOH'e göre daha fazla açtığı görülmektedir. Bu sonuçlar BET analizleri ile de desteklenmektedir. Elementel analiz sonuçlarına göre ise, karbon miktarları her iki aktivasyon ajanında %92 civarında oluşmuştur.

Kayın kabuğu sonuçlarına baktığımızda çam kabuğu ile kıyasladığımızda gözenekler daha az çıkmış olarak görülmekte aynı zamanda karbon içerikleri ise HNO_3 aktivasyonlu örnekte %93 civarında LiOH aktivasyonlu örnekte ise %77 civarında karbon yapıda mevcuttur. Çalışmamızın amacı olan hidrojen depolama da çam kabuğunun LiOH aktivasyonlu örneği en fazla hidrojen depolayan örneğimiz olması aslında bizim de beklediğimiz gibi hidrojen depolamada literatürdekine aksi olarak yüzey gözenekliğinden ziyade yapıda kalan Li'den kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Li'un atom numarasının 4'ün altında olmasından dolayı elementel analizde Li'un analizi yapılamadığından buradaki Elementel sonuçlarında onu görememekteyiz. Ancak hidrojen depolama sonuçlarımız bunu desteklemektedir.

4.4 Çam ve Kayından HNO_3 Aktivasyonu İle Elde Edilen Örneklerin Hidrojen Depolama Kapasiteleri

Çam ağacı kabuğu ve kayın ağacı kabuğu örneklerinden HNO_3 ile LiOH aktivasyonu sonucunda elde edilen aktif karbonların, 77 K sıcaklığında hidrojen depolama kapasiteleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.7'de grafik edilmiştir. Yaklaşık 12 bar basınçta %1,39(w/w) çam talaşının LiOH ile 900°C'de aktivasyonundan elde edilen aktif karbon ile en yüksek hidrojen adsorpsiyonu gerçekleştiği görülmektedir.

Çeşitli biyokütlelerden elde edilen aktif karbonlarda yüzey alanı ve mikro gözenek hacmi artışıyla hem sulu çözeltilerden kirlilik adsorpsiyonu hem de hidrojen adsorpsiyonun arttığı bilinmektedir. Yüksek yüzey alanı, porozitesi ve düşük yoğunluklarından dolayı karbon temelli materyaller hidrojen adsorpsiyonunda önemli hale gelmiştir (Rapee, 2021). Dolayısıyla aktif karbonun yüzey alanının artışı hidrojen depolama da önemli noktalardan bir tanesidir. Kriyojenik sıcaklığa ait grafiğe baktığımızda çam ağacı kabuğunun LiOH ile aktivasyonundan elde edilen aktif karbonun hidrojen depolama miktarının BET yüzey alanından ziyade aktivasyonu gerçekleştirdiğimiz LiOH ile daha bağlantılı olduğu gözlemlenmiştir. Burada yaklaşık olarak 12 bar basınçta en yüksek hidrojen depolama miktarı %1,39 olarak gerçekleşmiştir. Artan basınç ile hidrojen adsorpsiyonu artış göstermiştir. 77 K sıcaklıktaki depolanan hidrojen miktarlarının çok daha yüksek olduğu çalışmalarda görülmektedir. (Wang, 2014).

Bu sebeple çalışmaların yüksek sıcaklıklardan ziyade kriyojenik sıcaklık gibi düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi daha avantajlıdır. Kriyojenik sıcaklıkta diğer örneklerle baktığımızda; çam ağacı kabuğu örneğinin HNO_3 ile aktivasyonu ile elde edilen aktif karbon kayın ağacı kabuğu ile elde edilen aktif karbonlardan daha fazla adsorpsiyon sağlamıştır. Yine grafik incelendiğinde kayın ağacı kabuğu örneğinde HNO_3 ile 900°C 'de aktive edilen örnek, LiOH ile 700°C 'de elde edilen örnekten daha fazla hidrojen adsorbe etmiştir. Bu da yüksek sıcaklığın etkisi olarak gözlenmiştir. Literatüre baktığımızda genellikle asit aktivasyonlu örneklerde aktivasyon için kullanılan asit karbon iskeletinin ortaya çıkmasını kolaylaştırarak daha yüksek yüzey alanlı ve daha fazla sayıda porun oluşmasını destekleyerek hidrojen adsorpsiyonunu kolaylaştırmaktadır. Bizim örneklerimizde de HNO_3 aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonlar nispeten benzer sonuçlar ortaya koymuştur. Genellikle hidrojen depolamada metaller kullanılmaktadır. Bunun sebebi de karbon temelli materyaller ile hidrojen arasında oda sıcaklığı koşullarında zayıf fiziksel etkileşimden dolayıdır (Guo vd. 2020). Ayrıca; metalik alaşımların yoğunluğunun fazla olması, hidrojenin absorpsiyonun da ve desorpsiyonun da göreceli olarak yüksek enerjiye gereksinimi olmasını gerektirir (Jang vd. 2020).

Oda sıcaklığında yapılan hidrojen depolama sonuçları Şekil 3.8'de verildiği gibi, yine kriyojenik sıcaklıkta olduğu gibi çam ağacı kabuğu (LiOH)'in 900°C 'de pirolizinden elde edilen aktif karbonların hidrojen depolama kapasitesi yaklaşık 90 bar da $\%0,73(\text{w/w})$ ile en yüksek adsorpsiyon değerli elde edilmiştir. En düşük değer ise kayın ağacı kabuğu (LiOH) 700°C 'de pirolizinden elde edilen örnek ile 90 bar 'da $\%0,51 (\text{w/w})$ olarak bulunmuştur. Buradan da görüldüğü gibi aynı aktivasyon ajanının (LiOH) kullanılmasında hidrojen adsorpsiyonundaki fark, sıcaklığın yükselmesinden kaynaklanmaktadır. Yine literatürde bahsedildiği gibi sıcaklığın yükselmesi aktif karbonun porlarını açarak hidrojen adsorpsiyonu için ekstra gözenek açılmasını sağlayarak adsorplanan hidrojen miktarını arttırmaktadır. Literatürle kıyasladığımız da benzer yüzey alanına sahip örneklerden beklenen hidrojen depolama kapasiteleri nispeten düşük beklenmektedir. Çünkü daha önce de belirttiğimiz gibi hidrojen adsorpsiyonunda yüzey alanı büyüklüğü en önemli faktördür. Bizim çalışmamızda LiOH yüzey alanındaki eksikliği büyük ölçüde kapatarak çalışmamızın amacına uygun olarak hidrojen depolama da oldukça başarılı sonuçlar ortaya koymuştur.

Bu da bize LiOH ile aktivasyonun yapılmasın diğer aktivasyon ajanlarındaki gibi hidrojen depolama da sadece yüzey alanını büyötmeye çalışmaya gerek olmadığını, bunun yanında hidrojenin tutunabileceği metallerin aktivasyon işleminde kullanılmasıyla hidrojen depolamanın sağlanabileceğini göstermiştir.



KAYNAKLAR

- Ahmida Saleh, E. A. & Işınkaralar, Ö. (2022). Analysis of trace elements accumulation in some landscape plants as an indicator of pollution in an urban environment: Case of Ankara. *Kastamonu University Journal of Engineering and Sciences*, 8 (1), 1-5. <https://doi.org/10.55385/kastamonujes.1088697>
- Akasaka, H., Takahata, T., Toda, I., Ono, H., Ohshio, S., Himeno, S., Kokubu, T. & Saitoh, H., (2010). Hydrogen storage ability of porous carbon material fabricated from coffee bean wastes. 36(580-585).
- Akyıldız, H. (2007). H₃PO₄ Aktivasyonu ile zeytin çekirdeğinden aktif karbon üretimi. Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Aldaş K. & Mat D. M., (2001). Metal-Hidrid Yataklarda Hidrojen Depolanmasının Sayısal Analizi. *Niğde Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*. Niğde.
- Alp, Z. G., Turkyılmaz, A., Kızılduman, B. K., Dogan, S., Alkan, M., Dogan, M., & Turhan, Y. (2017). The adsorption of methyl violet on activated carbon from aqueous solutions. *Fresenius Environmental Bulletin*, 26(5), 3668-3675.
- Altenor, S., Carene, B., Emmanuel, E. & Lambert, J., ‘‘Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation’’, *Journal of Hazardous Materials*, 165, (2009) 1029.
- Ayar, N., (2001), Bitümlü Üzerinde Pestisitlerin (MCPA, 2,4-D) Adsorpsiyonu, Doktora Tezi, *İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*. İstanbul.
- Babeł, K. & Jurewicz, K. (2008). KOH activated lignin based nanostructured carbon exhibiting high hydrogen electrosorption. *Carbon N.Y.* 46(1948–1956).
- Bansal, R.C. & Goyal, M. (2005). Activated carbon adsorption, CRC Press Taylor & Francis, London.
- Bayraktar, E. P., Isinkaralar, O., & Isinkaralar, K. (2022). Usability of several species for monitoring and reducing the heavy metal pollution threatening the public health in urban environment of Ankara. *World Journal of Advanced Research and Reviews* 14(03), 276–283. <https://doi.org/10.30574/wjarr.2022.14.3.0553>
- Belen, S. M. (2019). Çay atığı ve kahve telvesiyle aktif karbon üretimi, üretilen adsorbentin ağır metal adsorpsiyonu proseslerinde incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. *Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*. Sivas.
- Bouchelta, C., Medjram, M. S., Bertrand, O., & Bellat, J.-P. (2008). Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (82), 70-77.

- Boyluca, M. (2019). Yer fıstığı kabuğundan hazırlanan karbon türevi malzemelerin hidrojen depolama kapasitelerinin belirlenmesi. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. Balıkesir.
- Chih-Huang, W. & Yi-Fong, P. (2006). Adsorption characteristics of methylene blue from aqueous solution by sludge as. *Colloids and Surfaces*, 274(154–162).
- Çoban, O. & Kılınç, N.Ş. (2016). Enerji kullanımının çevresel etkilerinin incelenmesi. *Marmara Coğrafya Dergisi*, 33(5897606), 2147-7825. İstanbul-ISSN:1303-2429.
- Doğan, M., Türkyılmaz, A., Alkan, M., & Demirbaş, Ö. (2009). Adsorption of copper (II) ions onto sepiolite and electrokinetic properties. *Desalination*, 238(1-3), 257-270.
- Dogan, M., Sabaz, P., Bicil, Z., Kizilduman, B.K. & Turhan, Y. (2020). Activated carbon synthesis from tangerine peel and its use in hydrogen storage, Balıkesir.
- Eberle U., Felderhoff M. & Schüth F., (2009). Hidrojen Depolamasında Kimyasal ve Fiziksel Çözümler, *Chemistry-Methods, Angewandte Chemie Uluslararası Sürümü*, 48(36).
- Erdem, E. İ., (2020). Biyokütleden aktif karbon üretimi ve aktif karbonun katalizör destek maddesi olarak kullanılması. Yüksek Lisans Tezi, *Eskişehir Teknik Üniversitesi*. Eskişehir.
- Ergincan, O. (2009). Yüksek basınçlı alüminyum cidarlı kompozit hidrojen depolama tanklarının hesaplamalı gerilme ve gerinme analizleri ve hidrojen depolama verimlilikleri. Yüksek Lisans Tezi. *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü*. Gebze.
- Ersin, Y. & Münir, Ö., (1994). Süs Bitkileri (Ağaçlar ve Çalılar). *Eskişehir Anadolu Üniversitesi Yayınları*, (5-6).
- Geylan, F.M. (2016). Zeytin Yaprığından nano-aktif karbon üretimi ve bazı fiziksel özelliklerinin belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. Balıkesir.
- González-Navarro, M.F., Giraldo, L. & Moreno-Piraján, J.C. (2014). Preparation and characterization of activated carbon for hydrogen storage from waste African oil-palm by microwave-induced LiOH basic activation. *J Anal Appl Pyrolysis*. 107(82–86)
- Guo, J. & Lua, A.C. (2002). Textural and chemical chemical reagents on the prepared from palm Shell by potassium hydroxide impregnation at different stages. *J Colloid Interface Sci.*, 254(227-233).
- Gündüzoğlu, G. (2008). Şeker Pancarı Küspesinden Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. *Eskişehir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. Eskişehir.

- Hassler, J.W. (1963). Activated carbon, Chemical Publishing Company, New York, p.171.
- Hayaski, J., Horikowa, I., Takeda, Muroyama, K. & Ani, N. F. (2002). Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with K₂CO₃. 40(2381-2389).
- Henning, K.D. & Degel, J., (1990), Activated Carbon for Solvent Recovery.
- Heo, Y-J. & Park, S-J. (2015). Synthesis of activated carbon derived from rice husks for improving hydrogen storage capacity. *J Ind Eng Chem* 31(330–334).
- Isinkaralar, K. (2020). Removal of Formaldehyde and BTEX in Indoor Air Using Activated Carbon Produced from Horse Chestnut (*Aesculus Hippocastanum* L.) Shell. Ph.D. Thesis Hacettepe University Institute of Science Department of Environmental Engineering. Ankara, Turkey
- Isinkaralar, K. (2022a). Atmospheric deposition of Pb and Cd in the *Cedrus atlantica* for environmental biomonitoring. *Landscape Ecol Eng* 18, 341–350. <https://doi.org/10.1007/s11355-022-00503-z>
- Isinkaralar, K. (2022b). High-efficiency removal of benzene vapor using activated carbon from *Althaea officinalis* L. biomass as a lignocellulosic precursor. *Environ Sci Pollut Res*. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-20579-2>
- Isinkaralar, K. (2022c). Temporal variability of trace metal evidence in *Cupressus arizonica*, *Platanus orientalis*, and *Robinia pseudoacacia* as pollution-resistant species at an industrial site. *Water Air Soil Pollut* 233, 250. <https://doi.org/10.1007/s11270-022-05743-1>
- Isinkaralar, K. (2022d). The large-scale period of atmospheric trace metal deposition to urban landscape trees as a biomonitor. *Biomass Conv. Biorefin.* <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02796-4>
- Isinkaralar, K. (2022e). Theoretical removal study of gas BTEX onto activated carbon produced from *Digitalis purpurea* L. biomass. *Biomass Conv. Biorefin.* <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02558-2>
- Isinkaralar, K., Gullu, G., Turkyilmaz, A. (2022a). Experimental study of formaldehyde and BTEX adsorption onto activated carbon from lignocellulosic biomass. *Biomass Conv. Biorefin.* <https://doi.org/10.1007/s13399-021-02287-y>
- Isinkaralar, K., Gullu, G., Turkyilmaz, A., Dogan, M., Turhan, O. (2022b). Activated carbon production from horse chestnut shells for hydrogen storage. *International Journal of Global Warming*, 26(4), 361-373. <https://doi.org/10.1504/IJGW.2022.122430>
- Isinkaralar, K. (2022). Performance of gas-phase toluene by adsorption onto activated carbon prepared from *Robinia pseudoacacia* L. as lignocellulosic material. *Sakarya University Journal of Science*, 26(2), 410-420. <https://doi.org/10.16984/saufenbilder.1051342>

- Jale, G. (2010). Kestane kabuklarından sentetik aktif karbon hazırlaması ve metilen mavisi gideriminde kullanılması. Yüksek Lisans Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul.
- Jang, H.S., Mun, J., Hong, W.G., Lee, S.M., Jeon, J.W., Lee, C.Y., Kim, H.J. & Kim, B.Y., (2020). The performance of green carbon as a backbone for hydrogen storage materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(10516-10522).
- Kantürk, A. (2006). Borakstan sodyum borhidrür üretimi ve üretimi etkileyen parametrelerin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi*. İstanbul.
- Karatepe, N., Özyoğuran, A. & Yavuz, R. (2006). Karbon yapıları malzemelerin hidrojen depolanmasında kullanımı. Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi, Türkiye 10. Enerji Kongresi, 407-416.
- Kızılduman, K. B., (2020). Activated carbon synthesis from tangerine peel and its use in hydrogen storage. 93(2176-2185).
- Koç, E. & Kaya, K. (2015). Enerji kaynakları yenilenebilir enerji durumu, 50(668), 36-47.
- Kurtuluş, G., Tabakoğlu, F.Ö. & Türe, İ.E., (2006). Türkiye’de hidrojen enerjisi çalışmaları ve unido-ıchet. Türkiye 10. Enerji Kongresi, 459-466.
- Liu, X., Zhang, C., Geng, Z. & Cai, M. (2014). High-pressure hydrogen storage and optimizing fabrication of corncob-derived activated carbon. *Microporous Mesoporous Mater.* 194(60–65).
- Lua, A.C. & Yang, T., (2004). ‘Effect of activation temperature on the textural and chemical properties of potassium hydroxide activated carbon prepared from pistachio-nut shell’, *Journal of Colloid and Interface Science*, 274594.
- Mormillan, M. & Veziroğlu, T.N. (2002). Current status of energy. renewable and sustainable energy reviews, 6, 141-149.
- Mormillan, M., Veziroğlu, T.N., (2002). Current status of hydrogen energy reviews, 6(141-179).
- Nowicki, P., Kazmierczak, J., Pietrzak, R. (2015). Comparison of physicochemical and sorption properties of activated carbons prepared by physical and chemical activation of cherry stones. *Powder Technology*, 269, 312.
- Oasmaa, A., Kuoppa, E., & Solantausta, Y. (2003) Fast pyrolysis of forestry residue. 2. Physicochemical composition of product liquid. *Energy&Fuels*, 433-443.
- Özdemir, I. (2013). Şarap enstitüsü artığı üzüm saplarından aktif karbon eldesi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. Elazığ.

- Qiaoning, H., Jing, W., Bernard A., Goodman, J. & Liu X.Z. (2020), High adsorption of methylene blue by activated carbon prepared from phosphoric acid treated eucalyptus residue, *Powder Tecnology*, 366 (239-242).
- Ramesh, T., Rajalakshmi, N. & Dhathathreyan, K.S. (2015). Activated carbons derived from tamarind seeds for hydrogen storage. *J Energy Storage*. 4 (89–95).
- Rapee, U., (2021). Ni-doped activated carbon nanofibers for storing hydrogen at ambient temperature: Experiments and computations *Fuel*.
- Savcı, S., (2005), Basic Blue 41 Boyar Maddesinin Canlı ve İnaktif Sucul Bitki *Myriophyllum Spicatum* Tarafından Adsorplanabilirliğinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. *Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*. Adana.
- Sayhan, S. (2019). Investigation Of Hydrogen Storage Capabilities And Related Properties Of Various Nano-Materials By Using Computational Chemisi Try Methods. *Department Of Chemistry Physical Third Cycle Prgramme Ege University*. İzmir.
- Schaefer, S., Fierro, V., Izquierdo, M.T. & Celzard, A., (2015). Assessment of hydrogen storage in activated carbons produced from hydrothermally treated organic materials. 41(12146-12156).
- Sethia, G. & Sayari, A., (2015). Activated carbon with optimum pore size distribution for hydrogen storage. 99(289-394).
- Turan Beyli, P., Doğan, M., Alkan, M., Türkyılmaz, A., Turhan, Y., Demirbaş, Ö., & Namli, H. (2016). Characterization, adsorption, and electrokinetic properties of modified sepiolite. *Desalination and Water Treatment*, 57(41), 19248-19261.
- Türkyılmaz, A. (2011). Bazı bitkisel atıklardan aktif karbon eldesi ve yüzey özellikleri. Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Balıkesir.
- Türkyılmaz, A. (2018). Sulu çözeltilerden nano kil (halosit) yüzeyine metilen mavisi adsorpsiyonu ve kinetiği. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 20(2), 413-424. DOI: 10.25092/baunfbed.468681
- Türkyılmaz, A., Işınkaralar, K. (2020). Sulu çözeltilerden aktif karbon üzerine adsorpsiyon ile antibiyotiklerin (tetrasiklin ve penisilin g) giderimi. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 8(3), 943-951. <https://doi.org/10.21923/jesd.762953>
- URL-1, Ülkemizde Yetişen Asli Ağaç Türleri, <https://www.tohumdernegi.org/agac-turleri/> . Erişim Tarihi; 01/05/2022
- Volperts, A., Plavniece, A., Dobeles, G., Zhurinsk, A., Kruusenberg, I., Kaare, K. & Norkus, E. (2019). Biomass based activated carbons for fuel cells. *Renewable Energy*(141), 40-45.
- Wang, D., Geng, Z., Zhang, C., Zhou, X., & Liu, X. (2014). Effects of thermal activation conditions on the microstructure regulation of corncob-derived

- activated carbon for hydrogen storage. *Journal of energy chemistry*, 23(5), 601-608).
- Wang, J., Senkovska, I., Kaskel, S. & Liu, Q. (2014). Chemically activated fungi-based porous carbons for hydrogen storage. *Carbon N Y*. 75(372–380).
- Yang J., Sudik, A., Wolverton, C. & Siegel, D.J. (2010). High capacity hydrogen storage materials: attributes for automotive applications and techniques for materials discovery, *Chemical Society Reviews*, 39(656-675).
- Yang, K., Peng, J., Srinivasakannan, C., Zhang, L., Xia, H. & Duan, X. (2010). Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating. *Bioresource Technology*, 101, 6163.
- Yang, R., Liu, G., Li, M., Zhang J., & Hao, X., (2012). Preparation and N₂, CO₂ and H₂ adsorption of super activated carbon derived from biomass source hemp (*Cannabis sativa* L.) stem. 158(108-116).
- Yanhong W., Kaidong, Y., Shuanshi, F., Xuemei, L., Chi Y., Shenglong, W., & Song L. (2021). Hidrojen Depolama Malzemesi Olarak Zeolit-Buz'a Moleküler Bakış, *Energy*. 217(119406).
- Yıldız, M. (2017). Portakal kabuklarından kimyasal aktivasyonla aktif karbon eldesi karakterizasyonu ve kurşunun adsorpsiyonunda kullanılması. Yüksek Lisans Tezi. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*. Van.
- Yılmaz, D., Işınkaralar, Ö. (2021a). How Can Natural Environment Scoring Tool (Nest) be Adapted for Urban Parks?. *Kastamonu University Journal of Engineering and Sciences*, 7(2), 127-139. <https://dergipark.org.tr/en/pub/kastamonujes/issue/66389/1013821>
- Yılmaz, D., Işınkaralar, Ö. (2021b). Climate Action Plans Under Climate-Resilient Urban Policies. *Kastamonu University Journal of Engineering and Sciences*, 7(2), 140-147. <https://dergipark.org.tr/en/pub/kastamonujes/issue/66389/1014599>
- Yılmaz, M. (2021). Türkiye'nin enerji potansiyeli ve yenilenebilir enerji kaynaklarının elektrik enerjisi üretimi açısından önemi. 4(2), 33-34.