

**SULU ORGANİK ÇÖZELTİLERİN ELEKTROKİMYASAL
YÖNTEMLE ARITILMASI**

Ebru ÖNDER

Doktora Tezi

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Temmuz-2006

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 040203**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Ebru Önder'in "Sulu Organik Çözeltilerin Elektrokimyasal Yöntemle Arıtılması" başlıklı Çevre Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Doktora Tezi 30.06.2006 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı

İmza

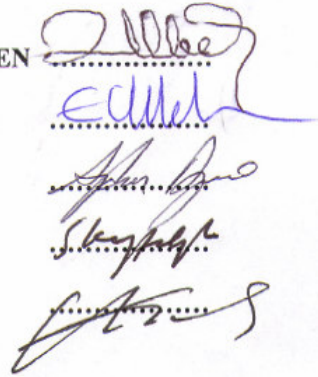
Üye (Tez Danışmanı) : Prof. Dr. ÜLKER BAKIR ÖĞÜTVEREN

Üye : Prof. Dr. M. Ercengiz YILDIRIM

Üye : Prof. Dr. Aydın DOĞAN

Üye : Doç. Dr. Süleyman KAYTAKOĞLU

Üye : Doç. Dr. A. SAVAŞ KOPARAL



Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

SULU ORGANİK ÇÖZELTİLERİN ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE ARITILMASI

Ebru ÖNDER

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ülker BAKIR ÖĞÜTVEREN
2006, 188 sayfa

Bu tezde, katot bölmesinde katı polimer elektrolitin kullanıldığı, laboratuvar ölçekli elektrokimyasal reaktörde organik bileşiklerin sulu çözeltilerde elektrokimyasal olarak yükseltgenmesi ve eş anlı hidrojen gazı üretimi gerçekleştirilmiştir.

Organik bileşik olarak okzalik asit, formik asit, asetik asit, benzoik asit ve maleik asit içeren çözeltilerin elektrokimyasal arıtımı sonucunda sadece formik asit ve okzalik asit ile sırasıyla % 95 ve % 97 KOİ giderimine ulaşılmıştır. Her iki sulu organik çözeltilerin laboratuvar sıcaklığında, pH'ının ayarlanması için kimyasal madde ve iletkenliklerinin artırılması için destek elektrolit ilavesi gerekmeksizin düşük enerji tüketimi ile arıtılabilirliği sağlanmıştır.

Organik bileşiklerin elektrokimyasal olarak etkin bir şekilde yükseltgenmesi sırasında, sabit akış hızında, % 98-100 akım verimi ve 5-10 kWsaat m⁻³'lük enerji tüketimi ile % 99,999 saflıkta hidrojen gazı üretilmiştir.

Laboratuvarda ayrı ayrı hazırlanan okzalik asit ve formik asit içeren model çözeltilerin 7 saatlik elektrokimyasal arıtımı sonucunda sırasıyla % 98 ve % 83 oranında giderim verimleri elde edilmiştir. H₂ gazı üretimi açısından hemen hemen % 100 akım verimine ulaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Organik Bileşik, Elektrokimyasal Yükseltgeme, Hidrojen üretimi, Okzalik Asit, Formik Asit

ABSTRACT

PhD Dissertation Thesis

TREATMENT OF AQUEOUS ORGANIC SOLUTIONS BY ELEKTROCHEMICAL METHOD

Ebru ÖNDER

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Environmental Engineering Program**

**Supervisor: Prof. Dr. Ülker BAKIR ÖĞÜTVEREN
2006, 188 pages**

In this thesis electrochemical oxidation of the aqueous organic solutions and hydrogen gas production simultaneously in a laboratory scale electrochemical reactor having a solid polymer electrolyte in the cathode section have been put into practice.

After electrochemical treatment of the solutions including oxalic acid, formic acid, acetic acid, benzoic acid and maleic acid as organic compounds, COD removal of 95 % and 97 %, respectively, have been achieved from the solutions including formic acid and oxalic acid by electrochemical treatment. Two solutions have been treated at ambient temperature without using any chemical substances to adjust pH and any supporting electrolyte to increase conductivity with low energy consumption values.

During the electrochemical oxidation of organic compounds effectively, hydrogen gas at a constant flow rate and a purity of 99.999 % have been produced with an energy consumption values of 5-10 kWh m⁻³ and a current efficiency of 98 %-100 %.

After 7 hours of electrochemical treatment of solutions including oxalic acid and formic acid, COD removal efficiency of 98 % and 83 % have been obtained, respectively. The production of hydrogen gas with a current efficiency of almost 100% has been achieved.

Keywords: Organic compound, Electrochemical Oxidation, Hydrogen Production
Oxalic Acid, Formic Acid

TEŞEKKÜR

“Sulu Organik Çözeltilerin Elektrokimyasal Yöntemle Arıtılması” başlıklı bu çalışma, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Çevre Teknolojileri Bilim Dalında Doktora Tezi olarak hazırlanmıştır.

Çalışmamın bu aşamaya gelmesinde yardım ve desteğini esirgemeyen, büyük emeklerinin olduğuna inandığım danışman hocam Sn. Prof. Dr. Ülker BAKIR ÖĞÜTVEREN’e, değerli bilgileri ve hayata bakış açısı ile yoluma ışık tutan, büyük emeklerinin olduğuna inandığım ve güvenine layık olmaya çalıştığım değerli hocam, Sn. Doç. Dr. A. Savaş KOPARAL’a teşekkürü bir borç bilirim.

İyon kromatografi ve HPLC analizleri sırasında büyük katkıları ile zamanımdan esirgemeyen değerli hocam, Sn. Doç. Dr. Yücel ŞAHİN’e ve Arş. Gör. Ayça ÖZCAN ile Y.L.Ö. Betül ERCAN’a,

Her zaman yanımda olduğuna inandığım 12 yıllık arkadaşım, dostum, Yrd. Doç.Dr. Serdar GÖNCÜ’ye, tüm desteğinden dolayı teşekkür ediyorum.

Onlarsız yapamayacağıma inandığım, can dostlarım, Arş. Gör. Aysun ÖZKAN’a, Emel ÇELİKEL’e, Kevser YILMAZLARDAN’a ve Hülya TUNA’ya, zaman zaman tatlı tatlı kızdırsa da yardımlarını benden esirgemeyen, arkadaşım, Yard.Doç.Dr. Yusuf YAVUZ’a,

Yanlarında huzur bulduğum, beni her zaman destekleyen değerli aileme sonsuz teşekkürler...

Ebru ÖNDER

Temmuz, 2006

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xxi
1. GİRİŞ	1
2. ORGANİK BİLEŞİKLER HAKKINDA GENEL BİLGİ	4
2.1. Okzalik Asit	5
2.2. Formik Asit	8
3. ORGANİK BİLEŞİKLERİN GELENEKSEL YÖNTEMLERLE ARITILMASI.....	12
3.1. Biyolojik Arıtım Yöntemleri.....	13
3.2. Fizikokimyasal Arıtım Yöntemleri	14
3.3. İleri Yükseltgeme Yöntemleri	14
3.4. Konuyla İlgili Önceden Yapılmış Çalışmalar	15
4. ORGANİK BİLEŞİKLERİN ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLERLE ARITILMASI.....	17
4.1. Elektrokimyasal Yükseltgeme	18
4.1.1. Doğrudan elektrokimyasal yükseltgeme	19
4.1.2. Dolaylı elektrokimyasal yükseltgeme	20
4.2. Konuyla İlgili Önceden Yapılmış Çalışmalar	21

5. HİDROJEN GAZININ GENEL ÖZELLİKLERİ VE ÜRETİMİ	29
5.1. Hidrojen Gazının Genel Özellikleri	29
5.2. Hidrojen Gazının Üretimi	34
5.2.1. Fosil yakıtlardan hidrojen üretimi	35
5.2.2. Isıl kimyasal yöntem ile hidrojen üretimi	35
5.2.3. Güneş-hidrojen sistemi ile hidrojen üretimi	36
5.2.4. Elektrokimyasal yöntemle hidrojen üretimi	37
5.3. Organik Bileşiklerin Elektrokimyasal Arıtımı Sırasında Hidrojen Gazı Üretimi	40
5.3.1. Konuyla İlgili Önceden Yapılmış Çalışmalar	41
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	45
6.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	48
6.2. Kullanılan Yardımcı Araçlar	48
6.3. Hesaplamalarda Kullanılan Eşitlikler	48
6.4. Deneysel Çalışma Sonuçları	50
6.5. Bulguların Tartışılması.....	50
6.5.1. Akım yoğunluğunun etkisi	51
6.5.2. Akış hızının etkisi	52
6.5.3. pH'ın etkisi.....	52
6.5.4. Destek elektrolit etkisi.....	53
6.5.5. Sıcaklığın etkisi.....	53
6.5.6. Elektrot malzemesinin etkisi	54
6.5.7. Organik madde türünün etkisi.....	56
6.5.8. Membran Malzemesinin etkisi.....	56
6.5.9. KOİ giderim hızı, TOK ve HPLC ve iyon kromatografi analizleri	56
7. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	176

KAYNAKLAR	178
EK-1 Örnek Hesaplamalar.....	184
EK-2 Hidrojen Gazı Analiz Sonucu	186
EK-3 HPLC ve İyon Kromatografisi Analiz Sonuçları	187

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Okzalik asitin fiziksel ve kimyasal özellikleri (http-2).....	5
2.2. Formik asitin kimyasal yapısı	8
4.1. PEM/Elektrot ara yüzeyi	23
4.2. Tek hücreli PEM reaktörü.....	23
5.1. Suyun katı polimer elektrolit ile elektrolizi (Choia ve ark. 2004)	41
6.1. Elektroliz sistemi.....	45
6.2. Elektrokimyasal arıtım düzeneği.....	46
6.3. Uygulanan farklı akım yoğunluğu değerleri için okzalik asit içeren çözeltilerin KOİ giderimi, enerji tüketimi ve akım veriminin zamanla değişimi (Akış hızı: 12 mL dk ⁻¹) a: 25 mA cm ⁻² b: 37,5 mA cm ⁻² ; c: 50 mA cm ⁻²	68
6.4. Okzalik asit içeren çözeltilerin KOİ derişimi, enerji tüketimi ve akım veriminin akım yoğunluğuna bağlı olarak zamanla değişimi (Akış hızı: 12 mL dk ⁻¹).....	69
6.5. Uygulanan farklı akım yoğunluğu değerleri için Okzalik asit içeren çözeltilerin KOİ giderimi, enerji tüketimi ve akım veriminin akım yoğunluğuna bağlı olarak zamanla değişimi (Akış hızı: 80 mL dk ⁻¹) a: 25 mA cm ⁻² b: 37,5 mA cm ⁻² ; c: 50 mA cm ⁻²	70
6.6. Okzalik asit içeren çözeltilerin KOİ giderimi, enerji tüketimi ve akım veriminin akım yoğunluğuna bağlı olarak zamanla değişimi (Akış hızı: 80 mL dk ⁻¹).....	71
6.7. Uygulanan farklı akım yoğunluğu değerleri için Okzalik asit içeren çözeltilerin KOİ giderimi, enerji tüketimi ve akım veriminin zamanla değişimi (Akış hızı: 150 mL dk ⁻¹) a: 25 mA cm ⁻² b: 37,5 mA cm ⁻² ; c: 50 mA cm ⁻²	72
6.7. Okzalik asit içeren çözeltilerin KOİ derişimi, enerji tüketimi ve akım veriminin akım yoğunluğuna bağlı olarak zamanla değişimi (Akış hızı: 150 mL dk ⁻¹).....	73

6.8. Uygulanan farklı akış hızları için Okzalik asit içeren çözeltinin KOİ giderimi, akım verimi ve enerji tüketiminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 25 mA cm ⁻²) a: 12 mL dk ⁻¹ b: 80 mL dk ⁻¹ ; c: 150 mL dk ⁻¹	74
6.10. Okzalik asit içeren çözeltinin KOİ derişimi, Enerji Tüketimi ve Akım Veriminin akış hızına bağlı olarak zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 25 mA cm ⁻²).....	75
6.11. Uygulanan farklı akış hızları için Okzalik asit içeren çözeltinin KOİ giderimi, akım verimi ve enerji tüketiminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 37,5 mA cm ⁻²) a: 12 mL dk ⁻¹ b: 80 mL dk ⁻¹ ; c: 150 mL dk ⁻¹)	76
6.12. Okzalik asit içeren çözeltinin KOİ derişimi, enerji tüketimi ve akım veriminin akış hızına bağlı olarak zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 37,5 mA cm ⁻²).....	77
6.13. Uygulanan farklı akış hızları için Okzalik asit içeren çözeltinin .KOİ giderimi, akım verimi ve enerji tüketiminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm ⁻²) a: 12 mL dk ⁻¹ b: 80 mL dk ⁻¹ ; c: 150 mL dk ⁻¹	78
6.14. Okzalik asit içeren çözeltinin KOİ derişimi, Enerji Tüketimi ve Akım Veriminin akış hızına bağlı olarak zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm ⁻²).....	79
6.15. Farklı pH değerleri için Okzalik asit içeren çözeltinin KOİ giderimi, enerji tüketimi ve akım veriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu : 50 mA cm ⁻² , akış hızı: 150 mL dk ⁻¹) a: pH 1,65 (orjinal) ; b: pH 2,5; c: pH 4.....	80
6.16. Okzalik asit içeren çözeltinin KOİ derişimi, Enerji Tüketimi ve Akım Veriminin pH'a bağlı olarak zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm ⁻² , akış hızı: 150 mL dk ⁻¹)	81
6.17. Farklı destek elektrolit derişimleri için okzalik asit içeren çözeltinin KOİ giderimi, enerji tüketimi ve akım veriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm ⁻² , akış hızı: 150 mL dk ⁻¹) a: Na ₂ SO ₄ 'süz; b: 0,2N Na ₂ SO ₄ ; c: 0,4N Na ₂ SO ₄	82

6.18. Okzalik asit içeren çözeltinin KOİ derişimi, Enerji Tüketimi ve Akım Veriminin destek elektrolit derişimine bağılı olarak zamanla değışimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm ⁻² , akış hızı: 150 mL dk ⁻¹)	83
6.19. Farklı sıcaklık değerleri için okzalik asit içeren çözeltinin KOİ giderimi, Enerji Tüketimi ve Akım Veriminin zamanla değışimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm ⁻² , akış hızı: 150 mL dk ⁻¹) a: Laboratuvar sıcaklığı; b: 5°C; c: 50°C	84
6.20. Okzalik asit içeren çözeltinin KOİ derişimi, Enerji Tüketimi ve Akım Veriminin sıcaklığa bağılı olarak zamanla değışimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm ⁻² , akış hızı: 150 mL dk ⁻¹)	85
6.21. Anot olarak İridyum Oksit/Titanyum ve platinin kullanılması ile okzalik asit içeren çözeltinin KOİ giderimi, enerji tüketimi ve akım veriminin zamanla değışimi (akım yoğunluğu: 50 mA cm ⁻² , akış hızı: 150 mL dk ⁻¹) a: İridyum Oksit/Titanyum b: Platin	86
6.22. Anot olarak Platin/karbon'un kullanılması ile okzalik asit içeren çözeltinin KOİ giderimi, Enerji Tüketimi ve Akım Veriminin zamanla değışimi (akım yoğunluğu: 25 mA cm ⁻² , akış hızı: 150 mL dk ⁻¹)	86
6.23. Anot olarak İridyum Oksit/Titanyum ve platinin kullanılması ile okzalik asit içeren çözeltinin KOİ derişimi, enerji tüketimi ve akım veriminin zamanla değışimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm ⁻² , akış hızı: 150 mL dk ⁻¹)	87
6.24. Farklı membran malzemeleri ile Okzalik asit içeren çözeltinin KOİ giderimi, akım verimi ve enerji tüketiminin zamanla değışimi (Akım yoğunluğu: 25 mAcm ⁻² , akış hızı: 150 mLdk ⁻¹) a: Nafyon 111 b: Nafyon 117	88
6.25.Okzalik asit içeren çözeltinin KOİ derişimi, enerji tüketimi ve akım veriminin membran melzemesine bağılı olarak zamanla değışimi (Akım yoğunluğu: 25 mAcm ⁻² , akış hızı: 150 mLdk ⁻¹)	89
6.26. Farklı membran malzemeleri ile Okzalik asit içeren çözeltinin KOİ giderimi, akım verimi ve enerji tüketiminin zamanla değışimi (Akım yoğunluğu: 37,5 mAcm ⁻² , akış hızı: 150 mLdk ⁻¹) a: Nafyon 111 b: Nafyon 117	90

6.27. Okzalik asit içeren çözeltinin KOİ derişimi, enerji tüketimi ve akım veriminin membran malzemesine bağı olarak zamanla değışimi (Akım yoğunluğu: 37,5 mAcm ⁻² , akış hızı: 150 mLdk ⁻¹)	91
6.28. Okzalik asit içeren model çözeltinin KOİ derişiminin ve pH'ının zamanla değışimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm ⁻² , akış hızı: 150 mL dk ⁻¹) ...	92
6.29. Okzalik asit içeren model çözeltinin akım verimi ve enerji tüketiminin zamanla değışimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm ⁻² , akış hızı: 150 mL dk ⁻¹)	92
6.30. Uygulanan farklı akım yoğunluğu değerleri için hidrojen gazı akış hızının ve okzalik asit içeren çözeltinin KOİ gideriminin zamanla değışimi (Akış hızı: 150 mL dk ⁻¹) a: 25 mA cm ⁻² ; b: 37,5 mA cm ⁻² ; c: 50 mA cm ⁻²	93
6.31. Uygulanan farklı akım yoğunluğu değerleri için hidrojen gazı üretimi ve okzalik asit içeren çözeltiden KOİ giderimi için enerji tüketiminin zamanla değışimi (Akış hızı: 150 mL dk ⁻¹) a: 25 mA cm ⁻² ; b: 37,5 mA cm ⁻² ; c: 50 mA cm ⁻²	94
6.32. Uygulanan farklı akım yoğunluğu değerleri için hidrojen gazı üretimi ve okzalik asit içeren çözeltiden KOİ giderimi için akım veriminin zamanla değışimi (Akış hızı: 150 mL dk ⁻¹) a: 25 mA cm ⁻² ; b: 37,5 mA cm ⁻² ; c: 50 mA cm ⁻²	95
6.33. Uygulanan farklı akış hızları için hidrojen gazının akış hızının ve okzalik asit içeren çözeltinin KOİ gideriminin zamanla değışimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm ⁻²) a: 12 mL dk ⁻¹ b: 80 mL dk ⁻¹ ; c: 150 mL dk ⁻¹	96
6.34. Uygulanan farklı akış hızları için hidrojen gazı üretimi ve okzalik asit içeren çözeltiden KOİ giderimi için enerji tüketiminin zamanla değışimi (Akım yoğunluğu: 50 mAcm ⁻²) a: 12 mL dk ⁻¹ b: 80 mL dk ⁻¹ ; c: 150 mL dk ⁻¹ .	97
6.35. Uygulanan farklı akış hızları için hidrojen gazı üretimi ve okzalik asit içeren çözeltiden KOİ giderimi için akım veriminin zamanla değışimi (Akım yoğunluğu: 50 mAcm ⁻²) a:12 mL dk ⁻¹ b: 80 mL dk ⁻¹ ;c: 150 mL dk ⁻¹	98

- 6.36. Farklı pH değerleri için hidrojen gazı akış hızının ve okzalik asit içeren çözeltinin KOİ gideriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1}) a: pH 1,65 (orjinal); b: pH 2,5; c: pH 4..99
- 6.37. Farklı pH değerleri için hidrojen gazı üretimi ve okzalik asit içeren çözeltiden KOİ giderimi için enerji tüketiminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} ; Akış hızı: 150 mL dk^{-1}) a: pH 1,65 (orjinal); b: pH 2,5; c: pH 4..... 100
- 6.38. Farklı pH değerleri için hidrojen gazı üretimi ve okzalik asit içeren çözeltiden KOİ giderimi için akım veriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1}) a: pH 1,65 (orjinal); b: pH 2,5; c: pH 4..... 101
- 6.39. Farklı destek elektrolit derişimleri için hidrojen gazının akış hızının ve okzalik asit içeren çözeltinin KOİ gideriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1}) a: Na_2SO_4 'süz; b: 0,2 N Na_2SO_4 ; c: 0,4 N Na_2SO_4 102
- 6.40. Farklı destek elektrolit derişimleri için hidrojen gazı üretimi ve okzalik asit içeren çözeltiden KOİ giderimi için enerji tüketiminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1}) a: Na_2SO_4 'süz; b: 0,2 N Na_2SO_4 ; c: 0,4 N Na_2SO_4 103
- 6.41. Farklı destek elektrolit derişimleri için hidrojen gazı üretimi ve okzalik asit içeren çözeltiden KOİ giderimi için akım veriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1}) a: Na_2SO_4 'süz; b: 0,2 N Na_2SO_4 ; c: 0,4 N Na_2SO_4 104
- 6.42. Farklı sıcaklık değerleri için hidrojen gazının akış hızının ve okzalik asit içeren çözeltinin KOİ gideriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1}) a: Lab. sıcaklığı; b: 5°C ; c: 50°C 105
- 6.43. Farklı sıcaklık değerleri için hidrojen gazı üretimi ve okzalik asit içeren çözeltiden KOİ giderimi için enerji tüketiminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1}) a: Lab. sıcaklığı; b: 5°C ; c: 50°C 106

6.44. Farklı sıcaklık değerleri için hidrojen gazı üretimi ve okzalik asit içeren çözeltiden KOİ giderimi için akım veriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1}) a: Laboratuvar sıcaklığı; b: 5°C ; c: 50°C	107
6.45. Anot olarak İridyum Oksit/Titanyum ve platinin kullanılması ile hidrojen gazı akış hızının ve okzalik asit içeren çözeltinin KOİ gideriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1}) a: İridyum oksit/Titanyum; b: Platin.....	108
6.46. Anot olarak İridyum Oksit/Titanyum ve platinin kullanılması ile hidrojen gazı üretimi ve okzalik asit içeren çözeltiden KOİ giderimi için enerji tüketiminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1}) a: İridyum oksit/Titanyum; b: Platin	109
6.47. Anot olarak İridyum Oksit/Titanyum ve platinin kullanılması ile hidrojen gazı üretimi ve okzalik asit içeren çözeltiden KOİ giderimi için akım veriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1}) a: İridyum oksit/Titanyum; b: Platin	110
6.48. Anot olarak Platin/karbon'un kullanılması ile hidrojen gazının akış hızının ve KOİ Gideriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 25 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1})	111
6.49. Anot olarak Platin/karbon'un kullanılması ile hidrojen gazı üretimi ve okzalik asit içeren çözelti için enerji tüketimi ve akım veriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 25 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1})	111
6.50. Nafyon 111 ile hidrojen gazı akış hızının ve okzalik asit içeren çözeltinin KOİ gideriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 25 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1})	112
6.51. Nafyon 111 ile hidrojen gazı üretimi ve okzalik asit içeren çözelti için enerji tüketimi ve akım veriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 25 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1})	112

6.52. Nafyon 111 ile hidrojen gazı akış hızının ve okzalik asit içeren çözeltinin KOİ gideriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: $37,5 \text{ mA cm}^{-2}$, akış hızı: 150 mL dk^{-1})	113
6.53. Nafyon 111 ile hidrojen gazı üretimi ve okzalik asit içeren çözelti için enerji tüketimi ve akım veriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: $37,5 \text{ mA cm}^{-2}$, akış hızı: 150 mL dk^{-1})	113
6.54. Okzalik asit içeren model çözeltinin elektrokimyasal arıtımı sırasında üretilen hidrojen gazının akış hızının ve KOİ gideriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1})	114
6.55. Hidrojen gazı üretimi ve okzalik asit içeren model çözelti için enerji tüketiminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1})	114
6.56. Hidrojen gazı üretimi ve okzalik asit içeren model çözelti için akım veriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1})	114
6.57. Uygulanan farklı akım yoğunluğu değerleri için formik asit içeren çözeltinin KOİ giderimi, enerji tüketimi ve akım veriminin zamanla değişimi (Akış hızı: 12 mL dk^{-1}) a: 25 mA cm^{-2} b: $37,5 \text{ mA cm}^{-2}$; c: 50 mA cm^{-2}	126
6.58. Formik asit içeren çözeltinin KOİ derişimi, enerji tüketimi ve akım veriminin akım yoğunluğuna bağlı olarak zamanla değişimi (Akış hızı: 12 mL dk^{-1}).....	127
6.59. Uygulanan farklı akım yoğunluğu değerleri için Formik asit içeren çözeltinin KOİ giderimi, enerji tüketimi ve akım veriminin akım yoğunluğuna bağlı olarak zamanla değişimi (Akış hızı: 80 mL dk^{-1}) a: 25 mA cm^{-2} b: $37,5 \text{ mA cm}^{-2}$; c: 50 mA cm^{-2}	128
6.60. Formik asit içeren çözeltinin KOİ giderimi, enerji tüketimi ve akım veriminin akım yoğunluğuna bağlı olarak zamanla değişimi (Akış hızı: 80 mL dk^{-1}).....	129

6.61. Uygulanan farklı akım yoğunluğu değerleri için formik asit içeren çözeltinin KOİ giderimi, enerji tüketimi ve akım veriminin zamanla değişimi (Akış hızı: 150 mL dk ⁻¹) a: 25 mA cm ⁻² b: 37,5 mA cm ⁻² ; c: 50 mA cm ⁻²	130
6.62. Formik asit içeren çözeltinin KOİ derişimi, enerji tüketimi ve akım veriminin akım yoğunluğuna bağlı olarak zamanla değişimi (Akış hızı: 150 mL dk ⁻¹).....	131
6.63. Uygulanan farklı akış hızları için formik asit içeren çözeltinin KOİ giderimi, akım verimi ve enerji tüketiminin zamanla değişimi (Akım yoğ.: 25 mA cm ⁻²) a: 12 mL dk ⁻¹ b: 80 mL dk ⁻¹ ; c: 150 mL dk ⁻¹	132
6.64. Formik asit içeren çözeltinin KOİ derişimi, enerji tüketimi ve akım veriminin akış hızına bağlı olarak zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 25 mA cm ⁻²)	133
6.65. Uygulanan farklı akış hızları için formik asit içeren çözeltinin KOİ giderimi, akım verimi ve enerji tüketiminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 37,5 mA cm ⁻²) a: 12 mL dk ⁻¹ b: 80 mL dk ⁻¹ ; c: 150 mL dk ⁻¹)	134
6.66. Formik asit içeren çözeltinin KOİ derişimi, enerji tüketimi ve akım veriminin akış hızına bağlı olarak zamanla değişimi (Akım yoğunluğu : 37,5 mA cm ⁻²)	135
6.67. Uygulanan farklı akış hızları için formik asit içeren çözeltinin KOİ giderimi, akım verimi ve enerji tüketiminin zamanla değişimi (Akım yoğ.: 50 mA cm ⁻²) a: 12 mL dk ⁻¹ b: 80 mL dk ⁻¹ ; c: 150 mL dk ⁻¹	136
6.68. Formik asit içeren çözeltinin KOİ derişimi, enerji tüketimi ve akım veriminin akış hızına bağlı olarak zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm ⁻²).....	137
6.69. Farklı pH değerleri için formik asit içeren çözeltinin KOİ giderimi, enerji tüketimi ve akım veriminin zamanla değişimi (Akım yoğ. : 50 mA cm ⁻² , akış hızı: 150 mL dk ⁻¹) a: pH 2,53 (orjinal) ; b: pH 4.....	138

6.70. Formik asit içeren çözeltinin KOİ derişimi, enerji tüketimi ve akım veriminin pH'a bağlı olarak zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm ⁻² , akış hızı: 150 mL dk ⁻¹)	139
6.71. Farklı destek elektrolit derişimleri için formik asit içeren çözeltinin KOİ giderimi, enerji tüketimi ve akım veriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm ⁻² , akış hızı: 150 mL dk ⁻¹) a: Na ₂ SO ₄ 'süz; b: 0,2N Na ₂ SO ₄ ; c: 0,4N Na ₂ SO ₄	140
6.72. Formik asit içeren çözeltinin KOİ derişimi, enerji tüketimi ve akım veriminin destek elektrolit derişimine bağlı olarak zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm ⁻² , akış hızı: 150 mL dk ⁻¹)	141
6.73. Farklı sıcaklık değerleri için formik asit içeren çözeltinin KOİ giderimi, enerji tüketimi ve akım veriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm ⁻² , akış hızı: 150 mL dk ⁻¹) a: Laboratuvar sıcaklığı; b: 5°C; c: 50°C	142
6.74. Formik asit içeren çözeltinin KOİ derişimi, enerji tüketimi ve akım veriminin sıcaklığa bağlı olarak zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm ⁻² , akış hızı: 150 mL dk ⁻¹)	143
6.75. Anot olarak İridyum Oksit/Titanyum ve platinin kullanılması ile formik asit içeren çözeltinin KOİ giderimi, enerji tüketimi ve akım veriminin zamanla değişimi a: İridyum Oksit/Titanyum b: Platin (akım yoğunluğu: 50 mA cm ⁻² , akış hızı: 150 mL dk ⁻¹)	144
6.76. Anot olarak Platin/karbon'un kullanılması ile formik asit içeren çözeltinin KOİ giderimi, enerji tüketimi ve akım veriminin zamanla değişimi (akım yoğunluğu: 25 mA cm ⁻² , akış hızı: 150 mL dk ⁻¹).....	144
6.77. Anot olarak İridyum Oksit/Titanyum ve platinin kullanılması ile formik asit içeren çözeltinin KOİ derişimi, enerji tüketimi ve akım veriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm ⁻² , akış hızı: 150 mL dk ⁻¹)	145

6.78. Formik asit içeren çözeltinin KOİ derişimi, enerji tüketimi ve akım veriminin membran malzemesine bağlı olarak zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 25 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1})	146
6.79. Farklı membran malzemeleri ile formik asit içeren çözeltinin KOİ giderimi, akım verimi ve enerji tüketiminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 25 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1}) a: Nafyon 111 b: Nafyon 117.....	147
6.80. Formik asit içeren çözeltinin KOİ derişimi, enerji tüketimi ve akım veriminin membran malzemesine bağlı olarak zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 25 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1})	148
6.81. Farklı membran malzemeleri ile formik asit içeren çözeltinin KOİ giderimi, akım verimi ve enerji tüketiminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: $37,5 \text{ mA cm}^{-2}$, akış hızı: 150 mL dk^{-1}) a: Nafyon 111 b: Nafyon 117	149
6.82. Formik asit içeren çözeltinin KOİ derişimi, enerji tüketimi ve akım veriminin membran malzemesine bağlı olarak zamanla değişimi (Akım yoğ.: $37,5 \text{ mA cm}^{-2}$, akış hızı: 150 mL dk^{-1})	150
6.83. Formik asit içeren model çözeltinin KOİ derişiminin ve pH'ının zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1}) ..	151
6.84. Formik asit içeren model çözeltinin akım verimi ve enerji tüketiminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1})	151
6.85. Uygulanan farklı akım yoğunluğu değerleri için hidrojen gazı akış hızının ve formik asit içeren çözeltinin KOİ gideriminin zamanla değişimi (Akış hızı: 150 mL dk^{-1}) a: 25 mA cm^{-2} ; b: $37,5 \text{ mA cm}^{-2}$; c: 50 mA cm^{-2}	152
6.86. Uygulanan farklı akım yoğunluğu değerleri için hidrojen gazı üretimi ve formik asit içeren çözeltiden KOİ giderimi için enerji tüketiminin zamanla değişimi (Akış hızı: 150 mL dk^{-1}) a: 25 mA cm^{-2} ; b: $37,5 \text{ mA cm}^{-2}$; c: 50 mA cm^{-2}	153

6.87. Uygulanan farklı akım yoğunluğu değerleri için hidrojen gazı üretimi ve formik asit içeren çözeltiden KOİ giderimi için akım veriminin zamanla değişimi (Akış hızı: 150 mL dk ⁻¹) a: 25 mA cm ⁻² ; b: 37,5 mA cm ⁻² ; c: 50 mA cm ⁻²	154
6.88. Uygulanan farklı akış hızları için hidrojen gazının akış hızının ve formik asit içeren çözeltinin KOİ gideriminin zamanla değişimi (Akım yoğ.: 50 mA cm ⁻²) a: 12 mL dk ⁻¹ b: 80 mL dk ⁻¹ ; c: 150 mL dk ⁻¹	155
6.89. Uygulanan farklı akış hızları için hidrojen gazı üretimi ve formik asit içeren çözeltiden KOİ giderimi için enerji tüketiminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm ⁻²) a: 12 mL dk ⁻¹ b: 80 mL dk ⁻¹ ; c: 150 mL dk ⁻¹	156
6.90. Uygulanan farklı akış hızları için hidrojen gazı üretimi ve formik asit içeren çözeltiden KOİ giderimi için akım veriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm ⁻²) a: 12 mL dk ⁻¹ b: 80 mL dk ⁻¹ ; c: 150 mL dk ⁻¹	157
6.91. Farklı pH değerleri için hidrojen gazı akış hızının ve formik asit içeren çözeltinin KOİ gideriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm ⁻² , akış hızı: 150 mL dk ⁻¹) a: pH 2,53; b: pH 4	158
6.92. Farklı pH değerleri için hidrojen gazı üretimi ve formik asit içeren çözeltiden KOİ giderimi için enerji tüketiminin zamanla değişimi (Akım yoğ.: 50 mA cm ⁻² ; Akış hızı: 150 mL dk ⁻¹) a: pH 2,53; b: pH 4	159
6.93. Farklı pH değerleri için hidrojen gazı üretimi ve formik asit içeren çözeltiden KOİ giderimi için akım veriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm ⁻² , akış hızı: 150 mL dk ⁻¹) a: pH 2,53; b: pH 4.....	160
6.94. Farklı destek elektrolit derişimleri için hidrojen gazının akış hızının ve formik asit içeren çözeltinin KOİ gideriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm ⁻² , akış hızı: 150 mL dk ⁻¹) a: Na ₂ SO ₄ 'süz; b: 0,2 N Na ₂ SO ₄ ; c: 0,4 N Na ₂ SO ₄	161

- 6.95. Farklı destek elektrolit derişimleri için hidrojen gazı üretimi ve formik asit içeren çözeltiden KOİ giderimi için enerji tüketiminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1})
a: Na_2SO_4 'süz; b: $0,2 \text{ N Na}_2\text{SO}_4$; c: $0,4 \text{ N Na}_2\text{SO}_4$ 162
- 6.96. Farklı destek elektrolit derişimleri için hidrojen gazı üretimi ve formik asit içeren çözeltiden KOİ giderimi için akım veriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1}) a: Na_2SO_4 'süz; b: $0,2 \text{ N Na}_2\text{SO}_4$; c: $0,4 \text{ N Na}_2\text{SO}_4$ 163
- 6.97. Farklı sıcaklık değerleri için hidrojen gazının akış hızının ve formik asit içeren çözeltinin KOİ gideriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1}) a: Laboratuvar sıcaklığı; b: 5°C ; c: 50°C 164
- 6.98. Farklı sıcaklık değerleri için hidrojen gazı üretimi ve formik asit içeren çözeltiden KOİ giderimi için enerji tüketiminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1}) a: Laboratuvar sıcaklığı; b: 5°C ; c: 50°C 165
- 6.99. Farklı sıcaklık değerleri için hidrojen gazı üretimi ve formik asit içeren çözeltiden KOİ giderimi için akım veriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1}) a: Laboratuvar sıcaklığı; b: 5°C ; c: 50°C 166
- 6.100. Anot olarak İridyum Oksit/Titanyum ve platinin kullanılması ile hidrojen gazı akış hızının ve formik asit içeren çözeltinin KOİ gideriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1})
a: İridyum oksit/Titanyum; b: Platin..... 167
- 6.101. Anot olarak İridyum Oksit/Titanyum ve platinin kullanılması ile hidrojen gazı üretimi ve formik asit içeren çözeltiden KOİ giderimi için enerji tüketiminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1}) a: İridyum oksit/Titanyum; b: Platin 168

6.102. Anot olarak İridyum Oksit/Titanyum ve platinin kullanılması ile hidrojen gazı üretimi ve formik asit içeren çözeltiden KOİ giderimi için akım veriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1}) a: İridyum oksit/Titanyum; b: Platin.....	169
6.103. Anot olarak Platin/karbon'un kullanılması ile hidrojen akış hızının ve formik asit içeren çözeltinin KOİ gideriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 25 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1})	170
6.104. Anot olarak Platin/karbon'un kullanılması ile hidrojen gazı üretimi ve formik asit içeren çözelti için enerji tüketimi ve akım veriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 25 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1}).....	170
6.105. Nafyon 111 ile hidrojen gazı akış hızının ve formik asit içeren çözeltinin KOİ Gideriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 25 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1}).....	171
6.106. Nafyon 111 ile hidrojen gazı üretimi ve formik asit içeren çözelti için enerji tüketimi ve akım veriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 25 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1}).....	171
6.107. Nafyon 111 ile hidrojen gazı akış hızının ve formik asit içeren çözeltinin KOİ Gideriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: $37,5 \text{ mA cm}^{-2}$, akış hızı: 150 mL dk^{-1}).....	172
6.108. Nafyon 111 ile hidrojen gazı akış hızının ve formik asit içeren çözeltinin KOİ Gideriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: $37,5 \text{ mA cm}^{-2}$, akış hızı: 150 mL dk^{-1}).....	172
6.109. Hidrojen gazının akış hızının ve formik asit içeren model çözelti için KOİ gideriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1})	173
6.110. Hidrojen gazı üretimi ve Formik asit içeren model çözelti için enerji tüketiminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1})	173

6.111. Hidrojen gazı üretimi ve formik asit içeren model çözelti için akım veriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1}).....	173
6.112. Organik maddelerin KOİ derişimlerinin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1}).....	174
6.113. Organik maddelerin KOİ giderim hızı (a: Okzalik asit; b: Formik asit) (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1})	174
6.114. Organik madde içeren çözeltilerin TOK ve KOİ derişimlerinin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1}) (a: Okzalik asit; b: Formik asit)	175

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. Okzalik asitin fiziksel ve kimyasal özellikleri (http-2).....	5
2.2. Formik asitin fiziksel ve kimyasal özellikleri (http-3).....	9
5.1. Hidrojenin yakıt olarak özellikleri (Sartoretti ve ark. 1998; Türe 2001)	30
5.2. Hidrojenin yakıt olarak bazı özelliklerinin benzin, metan gibi yakıtlarla karşılaştırılması (Sartoretti ve ark. 1998; Türe 2001)	31
5.3. Elektroliz yönteminin tarihi gelişimi (Kreuter ve Hoffman 1998)	38
6.1. Okzalik asit içeren çözeltinin farklı akım yoğunluklarında elektrokimyasal yükseltgenmesinin yapıldığı deney sonuçları (Akış hızı: 12 mL dk ⁻¹).....	58
6.2. Okzalik asit içeren çözeltinin farklı akım yoğunluklarında elektrokimyasal yükseltgenmesinin yapıldığı deney sonuçları (Akış hızı: 80 mL dk ⁻¹)	59
6.3. Okzalik asit içeren çözeltinin farklı akım yoğunluklarında elektrokimyasal yükseltgenmesinin yapıldığı deney sonuçları (Akış hızı: 150 mL dk ⁻¹)	60
6.4. Okzalik asit içeren çözeltinin farklı başlangıç pH değerlerinde elektrokimyasal yükseltgenmesinin yapıldığı deney sonuçları (Akım: 50 mA cm ⁻² , akış hızı: 150 mL dk ⁻¹).....	61
6.5. Okzalik asit içeren çözeltinin farklı destek elektrolit derişimlerinde elektrokimyasal yükseltgenmesinin yapıldığı deney sonuçları (Akım: 50 mA cm ⁻² , akış hızı: 150 mL dk ⁻¹)	62
6.6. Okzalik asit içeren çözeltinin farklı çözelti sıcaklıklarında elektrokimyasal yükseltgenmesinin yapıldığı deney sonuçları (Akım yoğunluğu: 50 mA cm ⁻² , akış hızı: 150 mL dk ⁻¹)	63
6.7. Okzalik asit içeren çözeltinin İridyum Oksit/ Titanyum ve platin elektrotlarla elektrokimyasal yükseltgenmesinin yapıldığı deney sonuçları (Akım yoğunluğu: 50 mA cm ⁻² , akış hızı: 150 mL dk ⁻¹)	64
6.8. Okzalik asit içeren çözeltinin Platin/karbon elektrotla elektrokimyasal yükseltgenmesinin yapıldığı deney sonuçları (Akım yoğunluğu: 25 mA cm ⁻² , akış hızı: 150 mL dk ⁻¹)	65

6.9. Okzalik asit içeren çözeltinin farklı membran malzemeleri ile elektrokimyasal yükseltgenmesinin yapıldığı deney sonuçları (Akım yoğunluğu: $37,5 \text{ mA cm}^{-2}$, akış hızı: 150 mL dk^{-1})	65
6.9. (Devam) Okzalik asit içeren çözeltinin farklı membran malzemeleri ile elektrokimyasal yükseltgenmesinin yapıldığı deney sonuçları (Akım yoğunluğu: 25 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1})	66
6.10. Okzalik asit içeren çözeltinin farklı membran malzemeleri ile elektrokimyasal yükseltgenmesinin yapıldığı deney sonuçları (Akım yoğunluğu: 25 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1})	66
6.10. (Devam) Okzalik asit içeren çözeltinin farklı membran malzemeleri ile elektrokimyasal yükseltgenmesinin yapıldığı deney sonuçları (Akım yoğunluğu: $37,5 \text{ mA cm}^{-2}$, akış hızı: 150 mL dk^{-1})	67
6.11. Okzalik asit içeren model çözeltinin elektrokimyasal yükseltgenmesinin yapıldığı deney sonuçları (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1}).....	67
6.12. Formik asit içeren çözeltinin farklı akım yoğunluklarında elektrokimyasal yükseltgenmesinin yapıldığı deney sonuçları (Akış hızı: 12 mL dk^{-1})	115
6.13. Formik asit içeren çözeltinin farklı akım yoğunluklarında elektrokimyasal yükseltgenmesinin yapıldığı deney sonuçları (Akış hızı: 80 mL dk^{-1}).....	116
6.14. Formik asit içeren çözeltinin farklı akım yoğunluklarında elektrokimyasal yükseltgenmesinin yapıldığı deney sonuçları (Akış hızı: 150 mL dk^{-1})	117
6.15. Formik asit içeren çözeltinin farklı başlangıç pH değerlerinde elektrokimyasal yükseltgenmesinin yapıldığı deney sonuçları (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1})	118
6.16. Formik asi içeren çözeltinin farklı destek elektrolit derişimlerinde elektrokimyasal yükseltgenmesinin yapıldığı deney sonuçları (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1})	119
6.17. Formik asit içeren çözeltinin farklı çözelti sıcaklıklarında elektrokimyasal yükseltgenmesinin yapıldığı deney sonuçları (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1}).....	120

6.18. Formik asit çözeltinin İridyum Oksit/ Titanyum ve platin elektrotlarla elektrokimyasal yükseltgenmesinin yapıldığı deney sonuçları (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1})	121
6.19. Formik asit çözeltinin Platin/karbon elektrotla elektrokimyasal yükseltgenmesinin yapıldığı deney sonuçları (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1})	122
6.20. Formik asit içeren çözeltinin farklı membran malzemeleri ile elektrokimyasal yükseltgenmesinin yapıldığı deney sonuçları (Akım yoğunluğu: 25 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1})	122
6.21 Formik asit içeren çözeltinin farklı membran malzemeleri ile elektrokimyasal yükseltgenmesinin yapıldığı deney sonuçları (Akım yoğunluğu: $37,5 \text{ mA cm}^{-2}$, akış hızı: 150 mL dk^{-1})	123
6.22. Formik asit içeren model çözeltinin elektrokimyasal yükseltgenmesinin yapıldığı deney sonuçları (Akım: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1})	124
6.23.Okzalik asit ve formik asit içeren çözeltinin KOİ ve TOK değerlerinin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1}) .	125

1. GİRİŞ

Geleneksel teknolojilerden kaynaklanan enerji üretimi, çevre kirliliğini, sera gazı etkilerini ve biyosferde gerçekleşen parçalanma sonucu açığa çıkan aşırı ısınma etkilerini de beraberinde getirmektedir. Bu sorunları çözmenin en güvenilir yolu yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanıldığı çevreyle uyumlu enerji sistemlerinin kullanılmasıdır (Temeev ve ark. 2005).

Elektroliz yöntemi sera gazları ve karbon dioksit (CO₂) gibi kirletici yan ürünler oluşturmaksızın güneş enerjisi, rüzgar enerjisi ve su enerjisi gibi çevresel açıdan temiz ve yenilenebilir enerji kaynakları kullanılarak yüksek saflıkta hidrojen üretilen tek yöntemdir (Navarro-Flores ve ark. 2005; Kato ve ark. 2005).

Arıtım aracı olarak elektronların kullanıldığı bir ileri arıtım yöntemi olan elektrokimyasal arıtım yöntemi, elektrik enerjisinin kimyasal enerjiye ve gerektiğinde yeniden elektrik enerjisine çevrilmesini olanaklı kılar. Okzalik asit ve formik asit gibi karboksilli asitleri içeren organik kirleticilerin gideriminde geniş ve etkin bir uygulama alanına sahiptir (Comninellis 1994; Chen 2004).

Okzalik asit pek çok organik kirleticinin tamamen parçalanmasında önemli bir ara ürün olduğu için organik kirletici olarak seçilmiştir. Tekstil veya metalurji gibi endüstrilerin atıksularında bulunan yaygın bir kirleticidir. Okzalik iyonu da zehirli bir bileşiktir ve yükseltgemeye karşı direnç gösterir (An ve ark. 2005).

Formik asit çeşitli bileşiklerin ultrasonik ortamda parçalanması sonucunda üretilen tehlikeli bir organik bileşiktir. Örneğin uzun zincirli alifatik asitler parçalandığında kirletici olarak formik asit ve diğer kısa zincirli asitler üretilmektedir. Atıksuyun biyolojik olarak arıtımı sırasında bu tür organik bileşiklerin yükseltgenmesi zordur ve alıcı ortama deşarj edilmeden önce arıtılmaları gerekir (Parag ve ark. 2003).

Asetik asit organik bileşiklerin yükseltgenmesi sırasında oluşan ara üründür (Kavitha ve Palanivelu 2005; Schumann ve Gründler 1998). Benzoik asit, gıda, ilaç, tekstil ve kozmetik gibi endüstrilerde yaygın olarak kullanılan karboksilli organik bileşiktir. Ayrıca otomobil egzosu ve sigara dumanında bulunan benzoik asit, evsel ve zeytin yağı fabrikası gibi endüstriyel atıksulardan alıcı ortama ulaşmaktadır (Cuadros-Orellana ve ark. 2006; Ayrancı ve Duman basımda; Miranda ve ark. 2001).

Maleik asit, fenolün arıtımı sırasında oluşan parçalanması en zor organik asitlerdir (Chollier ve ark. 1999; Mahamuni ve Pandit 2006). Maleik asit, asetik asit, formik asit ve okzalik asit, benzen bileşiklerinin katalitik yükseltgenmesi sırasında açığa çıkan ara ürünlerdir.

Suni gübreden, bitkisel yağlara ve roket yakıtlarına kadar çeşitli alanlarda kullanılmakta olan hidrojen, sentetik bir yakıt olup her türlü birincil enerji kaynağı yardımıyla üretilmektedir. Hidrojen üretiminde kullanılan birincil enerji kaynakları, kömür, doğal gaz gibi fosil yakıtlar, güneş, rüzgar, dalga enerjileri, jeotermal enerji, biyokütle ve suyun elektrolizidir. Fosil yakıtları sınırlı rezerve sahiptir ve bu tür yakıtların gerek birincil enerji kaynağı, gerekse hidrojen üretim kaynağı olarak kullanılması çok büyük çevre zararlarına yol açmaktadır. Bu nedenle, temiz enerji kaynakları ile hidrojenin sudan üretilmesi en doğru seçim olacaktır (Türe 2001).

Suyun elektrolizi ile hidrojen üretimi yaygın olarak kullanılan geleneksel bir yöntemdir. Ancak hidrojen gazı üretimi için 4,5-5 kWsaat m⁻³'lük yüksek enerji gereksiniminden dolayı bu yöntemin hidrojen üretim maliyeti oldukça yüksektir. Yöntemi yaygın hale getirmek için sıfır boşluklu hücre geometrisinin temel alındığı yeni membran ve elektrot malzemelerinin kullanımı ile çalışmalar sürmektedir (Stojic' ve ark. 2003).

Bu çalışmada ise organik bileşiklerin sulu çözeltilerinin katot bölmesinde katı polimer elektrolitin kullanıldığı bir hücrede elektrokimyasal olarak yükseltgenmesi ve eş anlı hidrojen gazı üretimi gerçekleştirilmiştir. Anotta organik madde CO₂ ve H₂O'ya yükseltgenmiş, katotta ise suyun indirgenmesi ile hidrojen gazı (H₂) üretilmiştir.

Anotta;



Katotta;



Toplam tepkime;



Çalışmalarda anot olarak iridyum oksit kaplı kafes tipi titanyum elektrot ve katot olarak platin katalizörlü karbon kumaş kullanılmıştır. Farklı elektrot malzemelerinin sistem verimine etkisini incelemek üzere anot olarak platin ve platin

katalizörlü karbon kumaş elektrotlarla da çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Ayrıca laboratuvarda ayrı ayrı hazırlanan okzalik asit ve formik asit içeren model çözeltilerin sistemin uygun şartlarında arıtılabilirliği incelenmiştir.

2. ORGANİK BİLEŞİKLER HAKKINDA GENEL BİLGİ

Nüfusun hızlı artışı ve endüstrileşme sonucunda üretilen atıksulardaki kirlilik doğanın özümleyebileceği miktarı aşmış ve alıcı ortamları kirlenme tehlikesi ile karşı karşıya bırakmıştır. Doğadaki ekolojik dengeyi olumsuz yönde etkileyebilecek ve suyun diğer faydalı kullanımlarını engelleyecek bu durumu önlemek için atıksuları uzaklaştırmadan önce tabi tutulacakları arıtma derecesi alıcı ortama bağlı olduğu kadar atıksuların özelliklerine de bağlıdır.

Atıksu içerisindeki organik bileşikler; bitki ve hayvan atıklarının doğal bozulması, endüstriyel, kentsel ve tarımsal kirlenme ve atıksu arıtımı sırasında doğal organik maddelerle halojenlerin tepkimeleri sonucu oluşur.

Biyolojik ve kimyasal arıtmaya karşı direnç gösteren ve mikroorganizmalar için zehirli olan organik maddeler ‘dayanıklı maddeler’ olarak adlandırılır. Bu bileşikler düşük derişimlerde tepkimeye girme özelliklerinden dolayı üretimde, kullanımda veya depolamada yaygın oranda bulunmaktadır (Rodgers 2000).

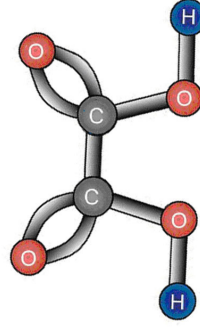
Okzalik asit ve formik asit gibi karboksilli asitler, bu tür bileşiklere örnek olarak verilebilir. Bu organik maddeler uzun zincirli alifatik asit ve aromatik bileşiklerin parçalanması sonucunda üretilmektedirler. Örneğin atıksuda bulunan benzen bileşiklerinin katalitik yükseltgenmesi sonucunda ara ürün olarak okzalik asit, formik asit ve diğer karboksilli asitler açığa çıkmaktadır (Chollier ve ark. 1999; Santos ve ark. 2002).

Bu tür organik bileşikler genellikle elektrik cihazlarında dielektrik akışkan ve yalıtkan olarak ve yağlama maddesi olarak kullanılırlar (Rodgers 2000).

20. yy’dan beri endüstriyel uygulamalarda üretildikler, kullanıldıkları ve büyük miktarda doğaya karışıp ekolojik dengeyi etkiledikleri için organik bileşiklerin arıtılması gerekmektedir. Organik bileşikleri içeren endüstriyel atıksuların arıtımında biyolojik arıtım, insinerasyon, geri kazanım, adsorpsiyon, ileri yükseltgeme yöntemleri ve kimyasal veya elektrokimyasal yükseltgeme kullanılmaktadır. Arıtım yönteminin seçimi ekonomisine, kontrol kolaylığına, güvenilirliğine ve arıtım verimine bağlıdır (Comninellis 1990).

2.1. Okzalik Asit

HOOC-COOH yapısı ile etandioik asit olarak bilinen iki karboksilli asittir ve iki karboksil grubu nedeniyle en güçlü organik asitlerden biridir. Kimyasal yapısı Şekil 2.1 'de verilmiştir.



Şekil 2.1. Okzalik asitin kimyasal yapısı

Okzalik asit suda, alkolde ve eterde çözünabilmektedir ve özellikleri Çizelge 2.1 'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Okzalik asitin fiziksel ve kimyasal özellikleri (http-2)

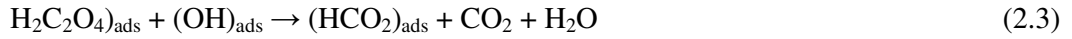
Kimyasal İsmi	Etandioik asit
Kimyasal formülü	$C_2H_2O_4$
Molekül ağırlığı, g/mol	90,03
CAS Liste numarası	144-6-27
İzin verilebilir maruziyet derişimi	3,85 ppm (1 mg/m ³)
pH	5,4-6,1
Suda çözünürlüğü (20°C' de), g/L	9,52
Yoğunluğu, g/cm ³	1,77
Kaynama noktası, °C	157
Erime noktası, °C	189,5
Asitlik (pK _a)	1,27 4,27
Dönüşüm faktörleri	1 ppm (v/v) = mgm ⁻³ *0,26 1 mgm ⁻³ = ppm (v/v)*3,85

Diğer karboksilli asitlere karşı, okzalik asit kolay yükseltgenebilir ve kalsiyum, demir, sodyum, magnezyum veya potasyum ile birleşerek az çözünen okzalat tuzunu oluşturur. Okzalat tuzu pek çok organik kirleticinin tamamen parçalanması sırasında oluşan önemli ara ürünlerden birisidir ve yükseltgenmeye karşı oldukça dirençlidir. Bununla birlikte bazı endüstriyel atıksularda da bulunmaktadır. Örneğin alumina sürecinde Bayer sıvısında bulunan önemli bir zehirli kirleticidir. Organik madde içeren atıksuların arıtımında, okzalik asit model organik kirletici olarak sıklıkla kullanılmaktadır (Xiong ve Karlsson 2002).

Okzalik Asitin Yükseltgenmesi

Okzalik asitin yükseltgenmesi 2 elektron alışverişine dayanan, pH'dan bağımsız tersinir bir tepkimedir ve tepkime sonunda CO₂ oluşur.

Okzalik asitin elektrokimyasal yükseltgenmesi, hidroksil radikalleri ile veya okzalik asit içeren çözeltiden elektroda 2 elektronun taşınması ile gerçekleştirilmektedir. Hidroksil radikallerinin elektrot üzerinde adsorplanması ile Okzalik asitin elektrokimyasal olarak CO₂ ve H₂O'ya dönüştüğü tepkime (Chollier ve ark. 1999).



şeklindedir.

Kaynakları

Okzalik asitin önemli miktarlarda bulunduğu yiyecekler (yüksekten düşüğe doğru): karabuğday, karambola, karabiber, maydanoz, haşhaş tohumu, raven, ıspanak, pazı, pancar, muz, kakao, çikolata, kuru yemiş, çilek, kiraz ve fasulyedir.

Genellikle kalsiyum ve potasyum tuzları olarak kuzukulağı ve raven gibi çoğu bitkide de bulunmaktadır. Ravenin yapraklarında ve kökünde tehlikeli olabilecek miktarda okzalik asit olduğu için yiyelebilir kısmı gövdesidir. Süt ile birlikte ravenli

tatlıının yenmesi durumunda ağızda kumlu bir tat bırakmasının nedeni kalsiyum okzalat şeklinde çökmesidir. Okzalik asitin seyreltik miktarı bile süt ve süt ürünleri endüstrisinde kazeinin çatlamasına neden olur (Othmer 1995; http-1; http-2; Bruice 2003).

Çay bitkisinin (*Camellia sinensis*) yaprakları diğer bitkilere göre yüksek miktarda okzalik asit içermektedir. Bu nedenle demlenen çayda az miktarda okzalik asit bulunmaktadır.

Üretimi

Okzalik asitin üretimi sırasında etilen, etilen glikol, propilen, lignin, melas, şeker, şeker kamışı, un, bitki atıkları, format, karbonat ve bikarbonat gibi ham maddelere bağlı olarak 6 yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemler;

- kostik soda ile talaşın eritilmesi
- olefin ve glikollerin yükseltgenmesi
- karbonat çözeltileri ve melaz ile radyasyon yöntemi
- fermentasyon veya karbohidratlar
- karbohidratların nitrik asit ile yükseltgenmesi
- formatların parçalanmasıdır (Gürü ve ark. 2001).

Kullanım Alanları

Okzalik asit ve okzalat, tekstil, deri tabaklama, petrol rafineri, kataliz, ilaç, boya, patlayıcı madde, saman ağartma, basım, mermer cilalama ve metal iyileştirme ve kumaş yıkama endüstrilerinde yaygın oranda kullanılmaktadır. Aynı zamanda mürekkep, toz uzaklaştırma, korozyon engelleme ve diş yapıştırma süreçlerinde de kullanılan çok önemli bir organik bileşendir. Fotoğrafçılık sektöründe, beyazlatma sürecinde, kimyasal analizlerde ve pas giderme yöntemlerinde de kullanılmaktadır (Othmer 1995; http-1; http-2; Bruice 2003).

İlaç sektöründe saflaştırma maddesi, metal işleme endüstrilerinde çöktürücü, tahta ve tekstil endüstrilerinde beyazlatıcı ve metal iyileştirmede toz uzaklaştırıcı olarak kullanılmaktadır.

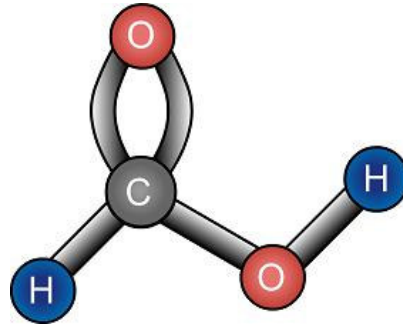
Zehirliliği

Bitkilerde fazla miktarda bulunan okzalik asit ve okzalat, zehirli ve korozyondur. Saf okzalik asidin LD50 değeri, yaklaşık 75 mg/kg insan ağırlığı (25 g/65 kg insan ağırlığı)'dır. Diğer toksinlerin vücutta parçalanması ile açığa çıkar. Örneğin etilen glikol okzalik asite parçalanır. Glikolik asit ve C vitamini kaynağı olan askorbik asidin tepkimeye girmesi ile okzalik asit oluşur.

Okzalik asit kalsiyum gibi metaller ile tepkimeye girerek okzalat kristallerini oluşturur. Okzalik asit kalsiyum ile birleşerek böbrek taşının temel bileşeni olan kalsiyum okzalat oluşturur (Bruice 2003; Othmer 1995; http-1; http-2;).

2.2. Formik Asit

Metanoik asit olarak da adlandırılan Formik asit, HCO_2H , keskin kokulu renksiz ve korozyon bir sıvıdır. Karboksilli asitlerin en düşük molekül ağırlığına ve en basit formülüne sahip olanıdır. Karıncaların bünyelerinde bulunan sıvının damıtılmasıyla üretilir ve arıların iğnelerinde bulunmaktadır. Kimyasal formülü Şekil 2.2'de verilmiştir (Bruice 2003; http3; Othmer 1994).



Şekil 2.2. Formik asidin kimyasal yapısı

Formik asit de diğer asitler gibi esterleri oluşturmak üzere birçok alkol ile tepkimeye girer, ısıtıldığında parçalanır ve kolayca yükseltgenir.

Çizelge 2.2. Formik asitin fiziksel ve kimyasal özellikleri (http-3)

Kimyasal İsmi	Metanoik asit
Diğer isimleri	Formik asit hidrojen karboksilli asit aminik asit
Molekül formülü	H-COOH
Molekül ağırlığı, g mol ⁻¹	46,03
Görünüm	Renksiz, dumanlı sıvı
CAS Liste numarası	64-18-6
İzin verilebilir maruziyet derişimi	5 ppm (9,4 mg m ⁻³)
Yoğunluğu ve fiziksel durumu	1,22 g cm ⁻³ , sıvı
Suda çözünürlüğü	Karışabilir
Erime noktası	8,4 °C (281,5 K)
Kaynama noktası	100,8 °C (373,9 K)
Asitlik (pK _a)	3,75
Molekül şekli	Düzlemsel
Parlama noktası	69 °C
Dönüşüm faktörleri	1 ppm (v/v) = mg m ⁻³ *0,26 1 mg m ⁻³ = ppm (v/v)*3,85

Formik asit çeşitli bileşiklerin ultrasonik ortamda parçalanması sonucunda üretilen tehlikeli bir organik bileşiktir. Örneğin uzun zincirli alifatik asitler parçalandığında kirletici olarak formik asit ve diğer kısa zincirli asitler üretilmektedir. Düşük molekül ağırlığına sahip bu tür organik bileşiklerin yükseltgenmesi zordur (Gogate ve ark. 2003) ve atıksudaki formik asit derişimi 500 ve 1000 ppm olarak belirlenmiştir (Gogate 2002).

Üretimi

Sodyum hidroksitin karbon monoksit ile ısıtılmasıyla formaldehit oluşur, formaldehit de sülfürik asit ile tepkimeye girerek formik aside yükseltgenir. Özellikle asetik asitin üretiminde yan ürün olarak ortaya çıkmaktadır. Ancak bu üretim yeterli miktarda formik asitin elde edilmesi için uygun değildir (http-3; Bruice 2003).

Metanol, karbon monoksit gibi güçlü bir baz ile birleştğinde metil format türevi formik asit açığa çıkarır ve metil formatın hidrolizi ile formik asit oluşur. Gerçekleşen tepkimeler aşağıda verilmiştir.



Endüstride bu tepkime sıvı fazda, 80°C'de ve 40 atm'de gerçekleşmektedir. Ancak metanolün doğrudan elektrolizinde aşırı miktarda su kullanımına ihtiyaç duyulmaktadır.

Ayrıca metil formatla amonyağın tepkimeye girmesi ile formamit üretilir ve formamit, sülfürik asit ile tepkimeye girerek formik asit üretilir. Gerçekleşen tepkimeler aşağıda verilmiştir (http-3; Bruice 2003).



Kullanım Alanları

Formik asit, çiftlik hayvanları için besin maddesi, yiyeceklerin bozulmasını engelleyici ve antibakteriyel madde olarak kullanılır. Bazı format esterler suni parfümlerdir ve sentetik organik kimyada hidrür iyonu kaynağı olarak kullanılır.

Araçlarda metanol veya etanolün benzin ile karışımının kullanılması sırasında açığa çıkan önemli bir yanma ürünüdür. Ayrıca Formik asit yakıt hücrelerinde kullanılan temel yakıtlardan birisidir.

Boyama ve cila, tekstil, deri tabaklama ve kağıt endüstrilerinde, dezenfektan, böcek ilacı, soğutucu maddelerin ve kauçuk üretiminde pıhtılaştırıcı olarak kullanılmaktadır.

Cep telefonu gibi elektronik uygulamalarda, enerji tüketiminin düşük olmasından dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır (http-3; Bruice 2003).

Güvenliği

Sıvı haldeki formik asit, derinin tahrişine, derişik buharı ise göz tahrişine neden olmaktadır. Teneffüs edildiğinde buharının karbon monoksit içermesinden dolayı nefes

alma sistemini tahriş etmektedir. Occupational Safety and Health Administration (OSHA) tarafından havada izin verilebilir maruziyet derişimi 5 ppm olarak belirlenmiştir.

Formik asit vücut tarafından kolayca absorbe edilerek tepkimeye girmektedir. Mutajenik ve kronik maruziyet sonunda karaciğer ve böbreklerde tahrişe ve alerjiye neden olma gibi kronik etkileri de vardır (http-3; Bruice 2003).

Yakıt olarak özellikleri

Kaynama noktası: -21°C E°: 1,350 Asaat g⁻¹: 3,57 Wsaat g⁻¹: 4820

3. ORGANİK BİLEŞİKLERİN GELENEKSEL YÖNTEMLERLE ARITILMASI

Alıcı ortama atılan organik kirleticilerin fazla olması, sadece ortamın ekolojik dengesini bozmakla kalmayıp, hoş olmayan kokulara ve canlı organizmaların yok olmasına neden olur. Bu nedenle, organik madde içeren atıksuların alıcı ortama deşarj edilmeden önce arıtılması gerekir.

Doğal dengeyi koruyabilmek ve bu tür kirleticilerin yaratacağı kirliliği önlemek için uygulanan birden fazla geleneksel arıtım yöntemi söz konusudur. Anaerobik ve aerobik yöntemler, klor ve ozon ile yükseltgeme, aktif karbon adsorpsiyonu, fotokimyasal süreçler ve fizikokimyasal yöntemler geleneksel yöntemlere örnek olarak verilebilir.

Günümüzde yaygın olarak kullanılan geleneksel yöntem ise anaerobik arıtmadır. Anaerobik arıtma, anaerobik mikroorganizmalar tarafından organik maddelerin önce hidroliz edilmesi, sonra asitleştirilerek metan ve karbondioksit haline dönüştürülmesi yoluyla katı ve sıvı atıklar için uygulanan arıtma sürecidir.

Bu yöntem, genellikle organik kirliliği yüksek olan atıksuların ve tarım alanında yaygın oranda kullanılan, biyolojik dengeyi tehlike altına sokan pestisitlerin ve herbisitlerin arıtılmasında kullanılmaktadır. Örneğin diyuron, tarımda toprak sterilize edici olarak kullanılan fenil üre herbisittir. Plastik ve boya endüstrisinde kullanılan 3, 4 dikloroanilin bu yöntemle arıtılan kirleticidir (Polcaro ve ark. 2004).

Dikloroanilin ve anilid gibi organik maddelerin arıtımı için Fe (II) tetrasülfonafitalosiyanyür katalizörünün ve yükseltgen hidrojen peroksit veya potasyum monopersülfatın kullanıldığı katalitik sistemler uygulanmaktadır (Polcaro ve ark. 2004).

Atrazin ve s-triazinesin gibi tehlikeli kimyasalların içme suyundan giderilmesi için ozonlama veya aktif karbon adsorpsiyonu yapılmaktadır. Fotokimyasal süreçlerle de doğal olarak parçalanarak organik kirleticiler uzaklaştırılmaktadır.

Flokülasyon, koagülasyon, filtrasyon, buharlaştırma havuzları, insinerasyon gibi pek çok fizikokimyasal yöntem söz konusudur. Ancak bu yöntemler hava kirliliği gibi ikincil sorunlara neden olmaktadır.

Ters osmoz veya ultrafiltrasyon gibi diğer ileri arıtım yöntemleri de düşük etkinlikte ve yüksek maliyette çalışma gibi dezavantajlara sahiptir (Israilides ve ark. 1997).

Biyoreaktör, biyofiltre, biyoperdeler, dengeleme tankları ve aktif çamur gibi teknik yöntemler ile doğal arıtım ve organizmaların kullanıldığı arıtımlar da söz konusudur (Rodgers 2000).

Yağ rafinerisi, kok, kimya, plastik ve gıda endüstrilerinin ürettiği yüksek miktarda organik madde içeren atıksuların arıtılmasında da geleneksel arıtım yöntemleri yeterli olmamaktadır. Bu yöntemlerde arıtım için uzun süreye ihtiyaç duyulması ve beraberinde maliyet artışını getirmesi nedeniyle ileri arıtım yöntemlerinin uygulanmasına gerek duyulmuştur (Chen 2004; Comninellis 1994).

3.1. Biyolojik Arıtım Yöntemleri

Biyolojik arıtım yöntemleri kolay işletilebildikleri, düşük maliyet ile yüksek verimde çalıştıkları için önemli bir süreçtir. Aktif çamur sistemleri, damlatmalı filtreler, havalandırılmalı lagünler, biyolojik arıtım yöntemlerine örnektir (Comninellis 1994).

Evsel atıksu arıtımının yanında toprak kirliliğinin uzaklaştırılması ve sızıntı sularının arıtımı gibi uygulamalarda da biyolojik arıtım yaygın olarak kullanılmaktadır (Rodgers 2000).

Biyolojik olarak parçalanması zor ürünler oluşturan pestisit, herbisit gibi tarımsal kirleticiler, bakteriyel parçalanmaya dayanıklı ağır metaller, zehirli bileşikler, okzalik asit ve formik asit gibi karboksilli asitleri içeren endüstriyel atıksular yüzey ve yer altı sularında birikmekte ve biyolojik olarak arıtımı mümkün olmamaktadır. (Sartoretti 2000).

Ayrıca fenolik bileşenler nedeniyle organik kirlilikler biyolojik arıtım yöntemleri ile tamamen uzaklaştırılamamaktadır. Arıtımın sonunda üretilen biyogazın ekonomik olmaması, depolanamayan biyogazın kullanımı ve atıkların yönetimi gibi sorunlar ortaya çıkmaktadır.

3.2. Fizikokimyasal Arıtım Yöntemleri

Organik bileşen içeren atıksuların arıtımında kullanılan fizikokimyasal yöntemler, aktif karbon ile adsorpsiyon ve özütlemelerdir. Bu yöntemlerde kirleticinin kimyasal yapısı değişmez; sorplayıcı veya çözücü üzerinde maddenin birikimi gerçekleşir. Genellikle granül aktif karbonun kullanıldığı bu yöntemde organik maddeyi adsorplayan aktif karbon alıcı ortama deşarj edilmektedir. Ayrıca büyük ölçekli sistemlerde sürekli olarak yenilenmesi gerektiği için pahalı bir yöntemdir (Rodgers 2000).

Diğer fizikokimyasal yöntem olan (yüksek sıcaklıkta) ısı arıtım yöntemi de organik bileşiklerin gideriminde kullanılmakta, ancak pahalı bir yöntem olduğu için tercih edilmemektedir (Al-Maznai ve Conway 2001).

Kimyasal yükseltgeme yaygın olarak kullanılan bir fizikokimyasal arıtım yöntemidir ve genellikle birincil organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemde toplam organik karbon (TOK)'un tamamen uzaklaştırılması çok zordur. Ozon ile arıtım, mor ötesi ışınma, UV/H₂O₂, UV/ozon, UV/TiO₂ ve H₂O₂'nin gama ışınması gibi ileri yükseltgeme yöntemleri, kimyasal yükseltgemeye örnek olarak verilebilir (Rodgers 2000).

İnsinerasyon (yakma) yöntemi diğer bir fizikokimyasal arıtım yöntemidir ve 1000 g/L'nin üzerinde derişime sahip atıksuların arıtımı sonunda ortaya çıkan atığın yakılmasını gerektirir. Organik kirleticilerin CO₂ ve H₂O'ya dönüşümünde yüksek enerjiye ihtiyaç duyulmasından dolayı oldukça pahalı bir yöntemdir. Bu yöntemin kullanılması ile atmosferde azot oksit derişimi artmakta ve klorlu bileşiklerin yanması sırasında açığa çıkan ısı çok yüksek ise düşük miktarlarda da olsa dioksin ve furanlar üretilmektedir. Diğer dezavantajları ise cihazları hareket ettirmede ve yanma sırasında oluşan yan ürünlerin giderimindeki zorluktur (Rodgers 2000).

3.3. İleri Yükseltgeme Yöntemleri

Biyolojik olarak parçalanmaya dayanıklı organik maddeler için kullanılan çeşitli yöntemler arasında ileri yükseltgeme yöntemleri, ürettikleri hidroksil radikalleri ile oldukça etkin bir yöntemdir. Bu yöntem, C-H bağına sahip organik bileşiklerin

yükseltgenmesinde veya doymamış bağların parçalanmasında kullanılmaktadır (Polcaro ve ark. 2000).

Fotoliz ve radyoliz gibi yöntemler de ileri yükseltgeme yöntemleridir (Sartoretti 2000). Bu yöntemde organik madde içeren atıksu, 15 kHz'den daha yüksek frekansta OH iyonları ile yükseltgenmektedir. Örneğin metilen klorür, tetrakloroetilen ve klorlu organik çözücüler 20 kHz frekansta, 0,1 kW L⁻¹'de ve 1 saat içinde ultrasonik ortamda tamamen parçalanmaktadır (Sartoretti 2000; Rodgers 2000).

Organik bileşenlerin gideriminde ileri yükseltgeme yöntemi olarak ozonun kullanımı, yüksek maliyeti ve enerji tüketiminden dolayı tercih edilmemektedir. Bu yöntemde biyolojik olarak parçalanması zor olan karboksilli asit, atrazin gibi halometan ve pestisitleri yükseltgemek için aşırı miktarda ozon kullanımına gerek duyulmaktadır (Sartoretti 2000).

İleri Yükseltgeme yönteminin dezavantajları, özellikle fotonların üretiminde ve kullanımında enerji etkinliğinin düşük olması, yüksek sıcaklık, basınç ve tehlikeli kimyasal maddelerin (O₃, H₂O₂) kullanılması, pahalı mor ötesi lambaların zamanla kirlenmesinden dolayı ışığın geçişini engellemesi ve değiştirilme ihtiyacının doğmasıdır (Rodgers 2000).

3.4. Konuyla İlgili Önceden Yapılmış Çalışmalar

Santos ve ark. (2005) tarafından yapılan çalışmada model kirletici olan fenolün katalitik ıslak yükseltgenmesi gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar sabit yatak reaktörde, 160°C sıcaklıkta ve 16 bar oksijen basıncında yapılmıştır. Fenolün parçalanması ve dönüşümü için yüksek katalitik aktiviteye sahip aktif karbonlar kullanılmıştır. Fenolün yükseltgenmesi sonucunda düşük miktarlarda ara ürünler gözlenmiştir. Bu ürünler hidrokinon, p-benzokinon, p-hidroksibenzoik asit, katesol ve maleik, asetik ve formik asit gibi katalitik yükseltgemeye karşı dayanıklı kısa zincirli (C₂-C₄) asitlerdir. Çalışmanın sonunda sıvı fazda sadece düşük derişimde okzalik asitin bulunduğu belirlenmiştir.

Ormad ve ark. (2006) tarafından yapılan çalışmada şarap endüstrisi atıksularının foto-Fenton tepkimesi ile homojen fazda arıtımı gerçekleştirilmiştir. Endüstrinin atıksu akış rejimi sürekli olarak değişmektedir ve bu tür atıksuların

biyolojik yöntemler ile giderimi oldukça zordur. Çalışma sırasında yükseltgeme sürecini ve süreci etkileyen değişkenleri belirlemek için deneysel tasarım uygulanmış ve organik maddenin giderimini etkileyen en önemli faktörlerin Fe^{3+} ve H_2O_2 derişimlerinin olduğu belirlenmiştir. Foto-Fenton süreci ile TOK'un % 95 oranında arıtımı sağlanmıştır. Yapılan istatistiksel çalışma sonucunda başlangıç organik madde derişimi ve tepkime süresinin etkisinin seçilen % 90 güvenilirlik düzeyi için ihmal edilebilir olduğu belirlenmiştir.

Diğer bir çalışmada tabakhane endüstrisi atıksularının respirometre ile birlikte kullanılan sıralı kesikli rektörde KOİ açısından arıtımı gerçekleştirilmiştir. Giriş atıksuyunda, KOİ, % 66-70'i kolay parçalanabilir, % 10-14'ü yavaş parçalanabilir ve % 17-21'i parçalanmayan organik maddeden oluşmuştur. Aerobik koşullarda 12 saatlik işletme döngüsü ile giderilen organik maddelerin KOİ derişimi sitokiyometrik olarak hesaplanan oksijen miktarına göre belirlenmiştir. Atıksuyun beslenmesi sırasında kütle denkliliğine bağlı olarak eş anlı nitratlaştırma-nitrat giderme süreçlerinin gerçekleştiği belirlenmiştir. Geleneksel aerobik sistemlere göre daha yüksek giderim değerleri elde edilmiştir. 12 saatlik döngü sonunda organik yükleme hızı $1,9-2,1 \text{ kg m}^{-3}$, KOİ giderim oranı % 80-82, toplam kjheldal azotu (TKN)'nun giderim oranı % 78-80 ve amonyak azotu (NH_3N)'nun giderim oranı % 83-99 olarak belirlenmiştir (Ganseh ve ark. 2005).

Formaldehit içeren atıksuyun alıcı ortama deşarj edilmeden önce uygun arıtım yöntemleri ile arıtılması gerekir. Bu tür atıksuların arıtımında düşük enerji tüketimi ve çamur üretimi ile anaerobik arıtım yaygın olarak kullanılmaktadır. Anaerobik arıtımın bir dezavantajı zehirli bileşiklerin de üretilmesidir. Oliveira ve ark. (2004) tarafından yapılan çalışmada ise yatay akışlı reaktörde formaldehitin parçalanması ve zehirliliğinin uzaklaştırılması için aerobik arıtım yöntemi uygulanmıştır. 26,2 ve 1158,6 mg HCHO/L başlangıç derişimine sahip formaldehit tanka beslenmiş ve KOİ giderimi sırasıyla % 99,7 ve % 92 olarak belirlenmiştir. Formaldehitin yükseltgenmesi sonucunda ara ürün olarak metanol ve formik asit ile birlikte 5 karbonlu uçucu yağ asitleri de üretilmiştir.

4. ORGANİK BİLEŞİKLERİN ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLERLE ARITILMASI

Elektrokimyasal arıtım yöntemleri 1960'dan beri uygulanmaktadır. Suyu arıtmak için elektriğin kullanılması ise ilk olarak İngiltere'de 1889 yılında önerilmiştir. 1904 yılında ise Elmore tarafından elektroliz uygulamasının patenti alınmıştır.

Su/atıksuyun elektrokimyasal arıtımı, büyük yatırım maliyetine sahip olması ve elektrik kullanımından dolayı dünya çapında uzun yıllar uygulama alanı bulamamıştır (Szpyrkowicz ve ark. 1994). Son yirmi yıl içinde ise içme suyu kalitesinin artırılmasına yönelik çalışmaların genişletilmesi, atıksuyun alıcı ortama deşarjı ile ilgili sıkı yasal uygulamaların getirilmesiyle biyolojik parçalanmaya dayanıklı organik maddelerin arıtılması için ileri arıtım yöntemlerinden biri olan elektrokimyasal yöntemler tekrar önem kazanmıştır (Chen 2004; Israilides ve ark. 1997).

Elektrokimyasal yükseltgeme ve indirgeme, elektro-Fenton süreci ve elektrokimyasal birikim, elektrokimyasal arıtım yöntemlerine örnek olarak verilebilir (Francesco ve Costamagna 2004).

Elektrokimyasal yöntemlerde kullanılan geniş yüzey alanına sahip anotta organik bileşenlerin elektrokimyasal olarak yükseltgenmesi, poröz veya kafes tipi katotta ise metal iyonlarının indirgenmesi, hidrojen gazının üretilmesi gibi tepkimeler gerçekleştirilir. Faraday tepkimesinin uygulanması ile çözeltide hipoklorit, hidrojen peroksit, persülfat veya ozon gibi yükseltgeyici maddeler üretilmektedir (Al-Maznai ve Conway 2001; Polcaro ve ark. 2000).

Organik bileşik içeren atıksuların arıtımında kullanılan elektrokimyasal arıtım yöntemlerinin geleneksel arıtım yöntemlerine göre çeşitli avantajları ve dezavantajları vardır (Kuramitz ve ark. 2004).

Elektrokimyasal Arıtımın Avantajları

- Çok çeşitli elektrot malzemesi ve elektroliz sistemi (iyonik, membranlı veya membransız, geri döngülü veya döngüsüz, iki veya üç boyutlu elektrotlara sahip) kullanılmaktadır (Panizza ve ark. 2001).

- Kontrol kolaylığına sahiptir. Az yer kaplayan iki kutuplu elektrokimyasal reaktörler ve geniş yüzey alanına sahip üç boyutlu elektrotlar kullanılmaktadır (Comninellis 1990; Kim ve ark. 2002).
- Genellikle düşük sıcaklıklarda çalışılır ve ilave kimyasal kullanımına gerek yoktur.
- Hidrojen peroksit, klor dioksit ve ozon gibi kimyasal maddelerin kullanılmamasından dolayı istenmeyen yan ürünlerin oluşması engellenmektedir (Al-Maznai ve Conway 2001).

Elektrokimyasal arıtımın Dezavantajları

- Bazı organik bileşiklerin elektrot yüzeyinde yükseltgenmesi sırasında birikimden dolayı elektrot yüzeyinin bozunması söz konusu olabilir.
- Yeterli iletkenliğe sahip olmayan atıksularda çözeltinin dirençten dolayı ısınması ile sistem verimi düşebilir. Bu durumda destek elektrolitin kullanılması gerekmektedir.
- Ekonomik nedenlerden dolayı endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmamaktadır (Rodgers 2000).
- Yapılan çalışmalar sonucunda elektrokimyasal arıtım ile bazı durumlarda zehirli yan ürünlerin üretilebildiği belirlenmiştir. Örneğin 4-klorofenolün yükseltgenmesi ile klorofenolden zehirli olan p-benzokinon üretilmektedir (Rodgers 2000).

4.1. Elektrokimyasal Yükseltgeme

Biyojik olarak parçalanması zor ya da olanaksız olan okzalik asit, formik asit, boyar madde ve fenol gibi organik bileşikler içeren atıksuya sahip endüstriler arasında tekstil, metal işleme, boya, tabakhane, süt, yağ, gıda, deri, elektrokaplama, ilaç, plastik ve petrol rafinerileri sayılabilir. (Chen 2004; Szpyrkowicz ve ark. 1994). Bu tür organik bileşiklerin yapısına (derişimi, türü, iyonik gücü) bağlı olarak; Fenton ve fotokimyasal yükseltgeme süreci gibi ileri yükseltgeme yöntemleri veya suyun hidrolizi ile üretilen hidroksil radikallerinin kullanıldığı doğrudan elektrokimyasal yükseltgeme yöntemi etkin bir şekilde kullanılmaktadır.

Atıksu yeterli iletkenliğe sahip ve organik yükü çok fazla değil ise (biyolojik tesisten çıkan atıksu gibi) uygun elektrot malzemesinin kullanılması ile elektrokimyasal yükseltgeme, ileri yükseltgeme yöntemlerinden daha etkin olabilir (Polcaro 2000; Comninellis 1994; Saracco ve ark. 2001; Francesco ve Costamagna 2004; Panizza ve ark. 2000; Saracco ve ark. 2000).

Organik bileşiklerin elektrokimyasal yükseltgenmesi sırasında kullanılan temel yükseltgeyici maddeler; hidroksil radikalleri, klorür iyonlarından üretilen hipoklorit iyonu (OCI⁻) ve hipokloröz asit (HOCl)'dir (Kim ve ark. 2002).

Elektrokimyasal yükseltgenme sırasında elektrot yüzeyinin aktivitesini kaybetmemesi için anotta eş anlı gerçekleşen oksijen oluşum tepkimesinin engellenmesi gerekir. Bu nedenle elektrot malzemesi olarak yüksek oksijen aşırı gerilimine sahip anot kullanılmalıdır.

Önceki çalışmalarda anot olarak grafit elektrot yaygın olarak kullanılmıştır. Grafitten daha pahalı olmalarına rağmen titanyum, IrO₂ (iridyum dioksit) kaplı Platin ve RuO₂ (rutenyum dioksit) gibi elektrotlar da etkili sonuçlar vermektedir. Anot olarak metal oksitli titanyum elektrot, yüksek performans, kararlılığa, düşük maliyete ve uzun kullanım ömrüne sahiptir ve yaygın olarak kullanılmaktadır (Rajkumar ve Palanivelu 2004). Katot olarak genellikle Pt/karbon, bakır, çelik ve demir kullanılmaktadır. (Chen 2004).

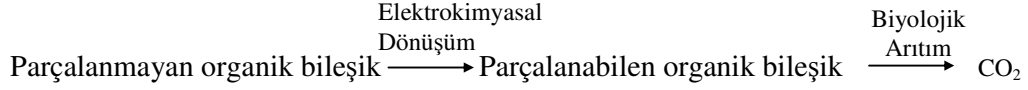
4.1.1. Doğrudan elektrokimyasal yükseltgeme

Elektrokimyasal yükseltgemedeki anot yüzeyinde adsorplanan organik bileşikler, elektronların yüzeye taşınması ile yükseltgenmektedir (Li-Choung Chiang et al, 1995). Bu yöntemde hidroksil radikalleri yaygın oranda kullanılmaktadır.

Organik bileşiklerin doğrudan yükseltgenmesi, elektrokimyasal dönüşüm ya da elektrokimyasal yanma şeklinde gerçekleşmektedir (Comninellis 1994; Grimm ve ark. 1998).

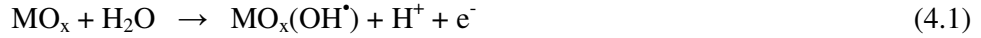
Elektrokimyasal dönüşümde parçalanması zor olan zehirli organik bileşiklerin, biyolojik olarak kolayca parçalanan organik bileşiklere dönüşümü gerçekleşmektedir. Ancak bu aşamadan sonra biyolojik arıtım gereksinimi vardır. Elektrot malzemesi,

kolay parçalanmayan aromatik bileşikler için yüksek, parçalanabilen alifatik bileşikler için düşük elektrokimyasal aktiviteye sahip olmalıdır (Comninellis 1994).

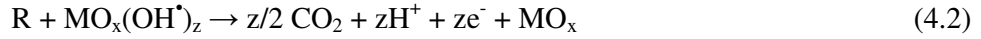


Elektrokimyasal yanmada ise organik bileşikler tamamen CO₂'e yükseltgenir ve daha ileri arıtım yönteminin uygulanmasına gerek yoktur (Grimm ve ark. 1998).

Organik bileşiklerin bir metal oksit anotta (MO_x) dönüşümü/yanması sırasında anoda asit çözeltisinde H₂O veya alkali çözeltide hidroksil iyonunun (OH⁻) deşarj edilmesiyle hidroksil radikalleri (OH[•]) üretilir. Gerçekleşen tepkime aşağıda verilmiştir (Chen 2004; Bock ve MacDougall 2000).



Oluşan OH radikalleri elektrot yüzeyinde adsorplanır ve (4.2) ile organik maddelerin parçalanmasını sağlar.



4.1.2. Dolaylı elektrokimyasal yükseltgeme

Bu yöntem özellikle seyreltik atıksularla çalışıldığında tercih edilir. Organik maddelerin dolaylı elektrokimyasal yükseltgenmesinde, yükseltgen madde elektrokimyasal olarak üretilir. Birçok endüstriyel atıksuyun bileşiminde bulunması nedeniyle yükseltgeyici madde olarak klorür kullanımı çok yaygındır (Szpyrkowicz ve ark. 2001). Örneğin sodyum klorür ilavesi ile anotta gerçekleşen elektrokimyasal yükseltgeme tepkimesi (4.3) ve (4.4)'de verilmiştir;



Katot tepkimesi ise



şeklinde. Oluşan klor gazının suda hidrolize uğraması sonucu ise hipoklorit iyonları oluşur ve çözeltide gerçekleşen tüm tepkime aşağıdaki şekildedir.





Ayrıca hidrojen peroksitin elektrokimyasal olarak üretilmesi ile organik bileşiklerin parçalanması mümkün olmaktadır. Atıksuya ilave edilen veya elektrokimyasal Fenton tepkimesi ile kendiliğinden üretilen Fe^{+2} tuzları ile de dolaylı elektrokimyasal yükseltgeme gerçekleştirilmektedir. Anilin içeren atıksular mor ötesi ışıma ile % 95 giderimle arıtılmaktadır. Bu yöntemde atıksuda üretilen oksijen atomları anilinin parçalanmasına yardımcı olmaktadır. Ozonun elektrokimyasal olarak üretilmesi ile de atıksuların arıtımı üzerine çalışmalar da yapılmaktadır.

Organik bileşiklerin doğrudan elektrokimyasal yükseltgenme hızı, organik bileşenlerin difüzyon hızına, anodun katalitik aktivitesine ve uygulanan akım yoğunluğuna bağlıdır. Dolaylı elektrokimyasal yükseltgeme hızı ise çözeltide oluşan ikincil yükseltgenlerin difüzyon hızına, sıcaklığa ve pH'a bağlıdır. Organik bileşikler ikincil yükseltgenlerle tamamen CO_2 'ye ve suya dönüştürülemediği için doğrudan elektrokimyasal yükseltgeme bazı durumlarda daha uygundur (Israilides ve ark. 1997).

4.2. Konuyla İlgili Önceden Yapılmış Çalışmalar

Son yıllarda biyolojik parçalanmaya dayanıklı organik maddelerin arıtılması için ileri arıtım yöntemlerinden biri olan elektrokimyasal arıtım yöntemlerinin kullanılması önem kazanmaya başlamıştır.

Comninellis ve Pulgarin (1991) tarafından yapılan çalışmada 10-120 mmol L⁻¹ arası başlangıç derişimlerinde fenol içeren atıksuların elektrokimyasal yükseltgenmesi için 35 cm² yüzey alanına sahip Pt silindir anot kullanılmıştır. 10-60 mA cm⁻² arası 4 ayrı akım yoğunluğunun denendiği çalışmalarda pH 3 ve 12,5'de sabit tutulmuştur. Yaklaşık 10 saatlik elektroliz süresi ile elde edilen elektrokimyasal çalışma sonuçları, Fenton ajanının ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$) kullanıldığı kimyasal yükseltgeme çalışması sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Destek elektrolit olarak sodyum sülfat (Na_2SO_4)'ün etkisi incelenmiş, elektroliz süresince fenolün parçalanması, CO_2 'nin ve tepkime ara ürünlerinin oluşumu (hidrokinon, kateşol, benzokinon, malik asit, fumarik asit, okzalik asit) gözlenmiştir. Alkali ve asidik ortamlarda ara ve son ürünlerin farklılık gösterdiği görülmüştür.

Alvarez-Gallegos ve Pletcher (1999) tarafından yapılan çalışmada ise camısı karbon katotta, Fe^{2+} varlığında oksijenin elektrokimyasal olarak indirgenmesi ile üretilen hidrojen peroksidin organik bileşikler için güçlü bir yükseltgen olduğu gösterilmiştir. Bu yöntemin zayıf asidik şartlarda güvenli ve verimli olduğu belirlenmiştir. Organik kirletici olarak okzalik asit, fenol, krezol, kateşol, hidrokinon, anilin ve bir azo boyası olan amanant kullanılmıştır. % 50'lik akım verimi değerlerinde KOİ'nin 50-500 ppm'den 10 ppm'e düşürülmesi sağlanmıştır.

Panizza ve ark. (2000) tarafından yapılan çalışmada iyon değişim reçinesinden geçirilen çok halkalı organik bileşikler içeren atıksuyun bölünmemiş hücrede doğrudan ve dolaylı arıtımı gerçekleştirilmiştir. Anot olarak Ti/Pt, Ti-Ru-Sn-SbO₂ ve karbon, karşı elektrot olarak platin tel kullanılmıştır. Dolaylı arıtım ile hipoklorit iyonunu üretmek için çeşitli derişimlerde sodyum klorür ilave edilmiştir. Anotta gerçekleşen yükseltgeme ile hipoklorit iyonlarının parçalanmasını önlemek için sıcaklık 30°C'de tutulmuş ve 50 mA cm⁻² lik akım yoğunluğu uygulanmıştır. Elektrokimyasal arıtım sırasında çeşitli sürelerde numune alınmış ve KOİ analizi gerçekleştirilmiştir.

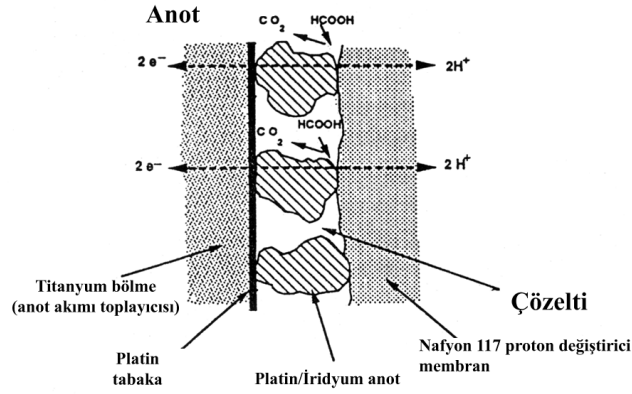
Atıksuyun doğrudan yükseltgendiği durumda anot malzemesinin KOİ giderimine ve akım verimine etkisi incelenmiş ve elde edilen sonuçlara göre Ti/Pt elektrot ile % 40'lık bir giderim elde edilmiştir. Benzokinon gibi parçalanması zor ve kararlı bileşiklerin anotta yükseltgenmeyi engelleyici bir tabaka oluşturarak KOİ giderimini, tepkime hızını ve akım verimini düşürdüğü gözlenmiştir.

5 gL⁻¹ lik sodyum klorür ilavesi ile dolaylı arıtımın KOİ giderimine etkisi incelenmiş ve klorür iyonlarının ilavesi ile üretilen hipoklorit iyonları organik maddenin giderim verimini arttırmıştır. Bunun nedeni hipoklorit iyonunun anot yüzeyinde herhangi bir tabaka oluşturmadan kirleticiyi yükseltgemesidir. Dolaylı arıtım ile, doğrudan arıtımda elde edilen giderim veriminden çok daha yüksek giderim verimi elde edilmiştir. Organik maddelerin klorür ile elektrolizi sırasında çözeltinin renginde de azalma söz konusu olmuştur.

Murphy ve ark. (1992) tarafından yapılan çalışmada 12 çeşit organik bileşikten hazırlanan çözeltinin doğrudan elektrokimyasal arıtımı sağlanmıştır. Sıvı elektrolitin kullanıldığı elektrokimyasal arıtım sırasında karşı elektrotta yan tepkimeler oluşmakta, hücre bileşenleri korozyona uğramakta, katalizörlerin aktiviteleri azalmakta, kısa süreli

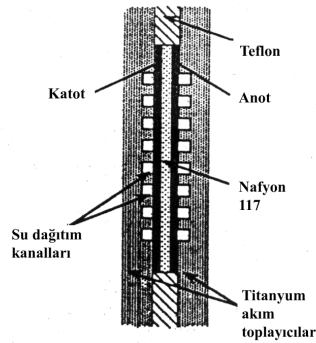
akım kesintileri oluşmakta ve düşük iletkenliği sahip çözeltiler için destek elektrolitin ilave edilmesi gerekmektedir.

Bu çalışmada sıvı elektrolitin yukarıda sayılan olumsuz özelliklerinden dolayı polimer elektrolit membran (PEM) (Nafyon 117) kullanılmıştır. Şekil 4.1’de hücrenin anot bölmesi için PEM/elektrot ara yüzeyi verilmiştir. Çözünen organik bileşikler elektrot üzerine taşınmakta ve PEM/elektrot ara yüzeyinde yükseltgenmektedir. Yükseltgenme tepkimeleriyle üretilen protonlar membran boyunca hidrojenin üretildiği katoda doğru taşınmaktadır.



Şekil 4.1. PEM/elektrot ara yüzeyi

Anot ve katot % 10 iridyumlu ince platindir ve PEM’in iki yüzeyine yerleştirilmiştir. Membran-elektrot çifti 9*9*1,6 cm³’lük hacme sahiptir ve titanyumdan yapılmış simetrik iki plaka arasına yerleştirilmiştir. Titanyum plakalar (akım toplayıcılar) elektrotlarla temas halindedir ve birbirine zıt yüklüdür. Şekil 4.2’de PEM hücresinin yapısı verilmiştir.



Şekil 4.2. Tek hücreli PEM reaktörü

Elektrokimyasal tepkime hızı elektrot geriliminin artmasıyla artmakta, bu da anodun organik maddeyi yükseltgeme gücünü arttırmaktadır. Hücre gerilimi PEM ve çözelti döngüsü arasında oluşan dirençten kaynaklanan omik düşüşe neden olur. Ohm kanununa göre ($V = R \cdot I$) elektrokimyasal tepkime hızı veya akım yoğunluğu arttığında hücre gerilimi ile ilişkili omik düşüş de doğrusal olarak artmaktadır. Akım yoğunluğunun artması ile organik maddenin giderim hızı da artmıştır.

Elektrokimyasal tepkime sırasında çözelti hacmi azaldığı için suda oksijenin üretimi gibi istenmeyen yan tepkimeler oluşmuş ve enerji tüketimi artmıştır. Bu durumun engellenmesi için PEM temelli yakıt hücreleri üzerine çalışmalar yapılmaktadır.

Rajkumar ve ark. (2001) tarafından yapılan çalışmada risorsinolün elektrokimyasal arıtımı gerçekleştirilmiştir. Risorsinol fenol reçinelerinin üretimi sırasında yaygın oranda açığa çıkan fenolün hidroksi bileşenidir. Kömür karbonizasyonunda veya kömür saflaştırma endüstrisinin atıksularında 1000 mg L^{-1} derişimin üstünde bulunmaktadır. Bu çalışmada risorsinolün kesikli sistemde ve 200 mL 'lik bölünmemiş hücrede klorür ile dolaylı arıtımı sağlanmıştır. Anot olarak $0,28 \text{ dm}^2$ 'lik alana sahip $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-IrO}_2$ ile kaplanmış titanyum kafes anot, katot olarak $0,5 \text{ dm}^2$ 'lik yüzey alanına sahip grafit elektrot kullanılmıştır. Anot ve katot 1 cm aralık ile yatay ve paralel olarak yerleştirilmiş ve 2 A 'lık akım ($7,14 \text{ A dm}^{-2}$ 'lik akım yoğunluğu) uygulanmıştır. Akım yoğunluğu $1,78 \text{ A dm}^{-2}$ 'den $7,14 \text{ A dm}^{-2}$ 'ye arttırıldığında % KOİ giderimi de artmıştır. Optimum akım yoğunluğu değeri $7,14 \text{ A dm}^{-2}$ olarak belirlenmiştir. Başlangıç derişimi 100 mg L^{-1} 'den 500 mg L^{-1} 'ye arttırıldığında giderim % 94,4'den % 61'e düşmüştür. Yüksek derişimlerde % KOİ giderimindeki azalma yükseltgeme yükündeki artıştan kaynaklanmıştır. Organik çözeltinin klorür iyonu ile dolaylı arıtımı sırasında % KOİ gideriminin uygulanan yük ve klorür derişimi ile doğrusal olarak arttığı belirlenmiştir. Klorür derişimi 500 mg L^{-1} 'den 2500 mg L^{-1} 'e arttırıldığında çözeltinin iletkenliği arttığı ve hücre gerilimi düştüğü için enerji tüketimi de hızla düşmüştür.

Polcaro ve ark. (2004) tarafından yapılan çalışmada sulu çözeltiden elektrokimyasal yöntemle diyuron ve dikloroanilinler uzaklaştırılmıştır. Çalışma sırasında bölünmemiş hücre kullanılmış ve çözelti döngüsü $7,8\text{-}29,7 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ 'lik akış

hızı ile sağlanmıştır. Sıcaklık 25°C’de tutulmuş ve 150-500 A m⁻² akım yoğunluğunda çalışılmıştır.

Anot olarak bor ile kaplı elmas elektrot, katot olarak paslanmaz çelik kullanılmıştır. Akım yoğunluğunun artması ile kirletici derişimi zamanla azalmıştır. Bu durum diyuronun parçalanmasının kütle aktarım kontrollü olduğunu göstermiştir. Elektrokimyasal yükseltgemenin sonunda diyuron ile birlikte tüm organik bileşikler sudan uzaklaştırılmış ve TOK giderimi zamanla artmıştır. Yapılan HPLC analizi ile herhangi bir ara ürün belirlenmemiştir.

3, 4 dikloroanilin ile yapılan çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bor kaplı elmas elektrotta Pt elektroda göre daha hızlı ve tamamen parçalanma gerçekleştirilmiştir. Dikloroanilinlerin doğrudan elektrokimyasal arıtımı sırasında yüksek çözünürlüğe sahip olmalarından dolayı başlangıç derişimleri arttırıldığında akım verimi artmıştır. Dikloroanilinler tamamen karboksilli aside yükseltgenmiş ve akım yoğunluğu arttığında kısmen ClO⁻ ve HClO iyonları üretilmiştir.

Israilides ve ark. (1997) tarafından yapılan çalışmada zeytin yağı üretiminden çıkan ve zehirli olan zeytinyağı atıksuyunun elektrokimyasal arıtımı gerçekleştirilmiştir. Elektroliz hücresinde katot olarak 20 cm çapında paslanmaz çelik silindir, anot olarak platin ile kaplanmış titanyum alaşım kullanılmıştır. Deneysel çalışma kesikli reaktörde gerçekleştirilmiş ve 10 saat sürmüştür. 10 saat’lik elektroliz sonunda ve 0,26 Acm⁻² akım yoğunluğunda KOİ % 93, uçucu askıda katı % 80,4 ve fenolik bileşenler % 99,4 oranında uzaklaştırılmıştır. Elektrot verimi 340 gsaatA m⁻² ve ortalama enerji tüketimi 12,3 kWsaat kg⁻¹ olarak belirlenmiştir. Zeytin yağlı atıksuyun tamamen arıtılması mümkün olmamıştır. Bununla birlikte 4,73 kWsaatkg⁻¹’lik enerji tüketiminde KOİ % 76 oranında ve fenoller % 93 oranında giderilmiş ve akım verimi 0,56 kg saat⁻¹A⁻¹m⁻² olarak belirlenmiştir.

Saracco ve ark. (2000) tarafından yapılan çalışmada kumarik asitin Pt/Ti elektrotta yükseltgenmesi gerçekleştirilmiştir. Kumarik asit yağlı atıksuların biyolojik parçalanmaya dayanıklı organik kirleticisidir. Uygulanan akımın, pH’ın, sıcaklığın, başlangıç derişiminin yükseltgemeye etkisini belirlemek için kesikli çalışmalar yapılmıştır. Çözeltilinin iletkenliğini arttırmak için 0,02 N Na₂SO₄ ilave edilmiştir. Kumarik asitin, doğrudan yükseltgenmesinin yanında H₂O₂ ile dolaylı yükseltgenmesi sonucunda daha kolay parçalanabilir aromatik olmayan ürünlere dönüştürülmesi

sağlanmıştır. Düşük miktarda oluşan Fe iyonları yükseltgenme tepkimesinin gerçekleşmesine yardımcı olmuştur. Yükseltgeme bir elektrodializ hücresinde gerçekleştirilmiştir. Anot olarak platinle kaplı titanyum, katot olarak paslanmaz çelik plaka kullanılmıştır. Elektrot yüzeyi 200 cm² 'lik alana sahiptir. Anot çözeltisi katot çözeltisinden membran ile ayrılmış ve her iki elektrottan 6 mm uzaklığa yerleştirilmiştir. Akım yoğunluğu 5-500 A m⁻² aralığında değişmiştir. Anolitin rezervuardan hücreye 10 L dk⁻¹'lik akışının sağlandığı kesikli sistemde yükseltgeme gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal yükseltgeme sırasında tepkime hızının akım yoğunluğuna bağlı olduğu ve deneyin başlangıcında Pt/Ti elektrotta toplam organik karbonun hızlı bir şekilde giderildiği belirlenmiştir. Bununla birlikte akım yoğunluğunun elektrokimyasal yükseltgemenin kinetiklerine olumlu bir etkisinin olmadığı, sadece H₂O₂ gibi kimyasal maddelerin üretimini arttırdığı belirlenmiştir. 40 ppm'den düşük derişimlerde birinci dereceden tepkime gerçekleşmiş, 400 ppm'den yüksek derişimlerde ise elektrot yüzeyinde OH⁻ radikalleri veya çözeltide H₂O₂ yükseltgen türleri oluşmuştur. Çözünmüş Fe⁺² iyonlarının elektrokimyasal yükseltgemeye etkisi de incelenmiş ve demir iyonlarının varlığında gerçekleşen Fenton tepkimesi ile kumarik asit çok hızlı parçalanmıştır.

Johnson ve Houk (2000) tarafından yapılan çalışmada 4-klorofenol ve benzokininon'un anotta parçalanması üzerine araştırmalar yapılmış ve ara ürün olarak karboksilli asitlerin üretildiği belirlenmiştir. Elektrot olarak PbO₂, SnO₂ ve Pt ile kaplı metal oksitler kullanılmıştır. Pt elektrot ile yapılan çalışma sonucunda anotta gerçekleşen tepkimelerin kararlı ürünü olan siyanürik asit de üretilmiştir. Siyanürik asitin parçalanması sırasında nitratin % 70'i geri kazanılmış ve bazı uçucu azot bileşiklerinin yükseltgenme sırasında kaybolduğu belirlenmiştir. İyon-exclusion kolon kromatografi ile yapılan analizler ile çözeltide malonik asit ve asetik asitin de olduğu belirlenmiştir.

Bejankiwar (2002) tarafından yapılan çalışmada sigara endüstrisi atıksularının demir elektrot kullanılarak elektrokimyasal arıtımı incelenmiştir. 5 saatlik elektroliz sonunda 3,5 A akımın uygulanması ile % 56 KOİ ve % 84 BOİ giderimi sağlanmıştır. Anot yüzey alanının artması ile elektroliz süresi ve uzaklaştırılan 1 kg KOİ başına enerji tüketiminde azalma görülmüştür. Kimyasal arıtmadan sonra elektrokimyasal arıtımın yapılması ile giderimin daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Vlyssides ve ark. (1997) tarafından yapılan çalışmada ise tabakhane atıksularının zehirliliği giderilmiş ve elektrokimyasal arıtımı gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada Ti/Pt anot ve paslanmaz çelik 304 katottan oluşan bir elektroliz sistemi kullanılmıştır. Güçlü yükseltgeme özelliğine sahip kimyasal bileşiklerin (klor, oksijen, OH⁻ radikalleri ve diğer yükseltgenler) üretilmesi ile organik ve inorganik kirleticiler (amonyak, sülfür ve krom) CO₂, NO_x ve SO₂'ye yükseltgenmiştir. Ayrıca krom, Cr₂(SO₄)₃ şeklinde çökmektedir. Çalışmalar kesikli sistemde laboratuvar ve pilot ölçekte yapılmıştır. 0,26 Acm⁻² akım yoğunluğunun uygulanması ile 5°C sıcaklıkta ve pH 9'da, 30 dk'lık ve 5 saatlik elektrolizden sonra sırası ile % 52 ve % 83'lük KOİ giderimi ve % 66 ve % 95'lik BOİ giderimi elde edilmiştir. Toplam askıda katı madde giderimi sırası ile % 8,6 ve % 26, toplam fenol giderimi % 95,6 ve % 99,4 olmuştur. Amonyak, sülfür ve çözünür krom iyonları % 100 oranında giderilmiştir. Bu aralıkta anot verimi 81 gsaatA m⁻² ve 1,9 gsaatA m⁻²'dir. Enerji tüketimi ise 4,8 kWsaat kg⁻¹ KOİ ve 200 kWsaat kg⁻¹ KOİ'dir. Tabakhane atıksularının elektrokimyasal yükseltgenmesinin ekonomik açıdan etkin olmadığı belirlenmiştir. Bununla birlikte atıksuda zehirliliğin önceden uzaklaştırılması ile özellikle KOİ ve zehirlilik (fenolik bileşenler) açısından giderim veriminin artacağı belirlenmiştir.

Comninellis (1990) tarafından yapılan çalışmada organik bileşiklerin elektrokimyasal yükseltgenmesi için elektrokimyasal yükseltgeme indisi (EYİ) ve yükseltgeme derecesini gösteren 'Elektrokimyasal Oksijen İhtiyacı' kavramları kullanılmıştır. Platin anotta benzen türevleri son ürün olan maleik asite yükseltgenmiştir. Fenollerin yükseltgenmesi sırasında EYİ değerleri sıcaklık ve akım yoğunluğundan bağımsız iken fenolün başlangıç derişimi, pH ve anot malzemesi ile ilişkilidir. Ti/SnO₂ anotta en yüksek EYİ değeri elde edilmiştir. Ti/IrO₂ anotta EYİ değerleri NaCl çözeltisinde artarken NaBr çözeltisinde azalmıştır. Fenolün elektrokimyasal arıtımı sırasında TOK, % 30 oranında azalmıştır.

Xiong ve Karlsson (2002) tarafından yapılan çalışmada okzalik asit içeren atıksu üç fazlı ve üç boyutlu elektrokimyasal reaktörde kimyasal oksijen ihtiyacı açısından arıtılmıştır. Uygulanan hücre gerilimi, hava akış hızı, elektroliz süresi ve çalışma süresinin giderim verimine etkisi incelenmiştir. Bununla birlikte 30 V'luk hücre geriliminde, 7,01 mL dk⁻¹'lik hava akış hızı ile, 60 dk içinde ve 50 çalışma

tekrarından sonra elektrokimyasal reaktöründe % 90'nın üzerinde KOİ giderimi gerçekleştirilmiştir.

Al-Enezi (1990) tarafından yapılan çalışmada ise akışkan yataklı reaktörde metanol, anotta formik aside yükseltgenmiş ve % 85 oranında giderim verimi elde edilmiştir. Anot olarak kurşun, katot olarak paslanmaz çelik kullanılmıştır. Elektrokimyasal hücre PVC geçirgen membran ile iki bölmeye ayrılmıştır. Anot bölgesinde 10 g L^{-1} Na_2SO_4 içeren $0,75\text{-}32 \text{ g L}^{-1}$ derişiminde alkol çözeltisi geri döngüye uğratılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda akış hızının giderim verimine etkisinin olmadığı, uygulanan akıma ve başlangıç derişimine bağlı olarak metanolün yükseltgenme tepkimesinin ikinci dereceden olduğu belirlenmiştir.

5. HİDROJEN GAZININ GENEL ÖZELLİKLERİ VE ÜRETİMİ

5.1. Hidrojen Gazının Genel Özellikleri

Doğadaki en basit atom yapısına sahip hidrojen, periyodik cetvelin en başında yer alır ve çekirdeğinde bir proton ve çevresinde yalnız bir elektron bulunur. Günümüzde kabul gören evrenin oluşumu kuramında da belirtildiği gibi, güneş ve diğer yıldızların termonükleer tepkimeyle verdiği ısınnın yakıtı olarak da evrenin temel enerji kaynağıdır. Evrende % 90 dan fazla hidrojen bulunmaktadır.

Normal sıcaklık ve basınç altında kokusuz ve renksiz olan hidrojen, oksijenle birleştiğinde yaşam için en önemli madde olan su elde edilmektedir. Hidrojen çok hafif bir gaz olup, yoğunluğu $0,089 \text{ g L}^{-1}$ 'dir ve havanın $1/14$ 'ü, doğal gazın $1/9$ 'u ve benzinin $1/10$ 'u kadardır. Atmosfer basıncında -253°C 'ye soğutulduğunda sıvı hale gelmektedir ve sıvı hidrojenin yoğunluğu $70,99 \text{ gL}^{-1}$ 'dir. Hidrojenin enerji yoğunluğu, doğal gazın $2,1 \text{ kg}$ ve benzinin $2,8 \text{ kg}$ katı ile $33,3 \text{ kWsaat g}^{-1}$ 'dir (http 4).

Gaz hidrojenin birim kütesinin ısı değeri sıvı hidrojenle aynı olup, doğal gazın $2,8$ katı kadarken, birim hacminin ısı değeri $0,013 \text{ MJ m}^{-3}$ ile doğal gazın % $32,5$ 'i olmaktadır (TÜSİAD, 1998).

Hidrojen, parlama (havadaki hacmi % $16-25$) özelliğine sahip olmasına rağmen derişimi 5 mg/L 'nin üzerine çıktığı zaman, ortamdaki varlığı, koku alma duygusu ile hissedilebilir (Vitse ve ark. 2005).

Hidrojen Yakıtının Özellikleri

Dünyada en fazla oranda bulunan hidrojen en temiz ve ideal yakıt olduğu için geleceğin yakıtı olarak düşünülmektedir (Navarro-Flores ve Omanovic 2005).

Bazı amonyak proseslerinde havadan azot tutmak için ve azot gübrelerinin üretiminde, katı ve sıvı yağların hidrojenlenmesinde, metanol üretiminde, alkilerin parçalanmasında, ham petrolden yakıt üretiminde, petrolün ayrılma süreçlerinde, kükürt gideriminde, kaynakçılıkta, hidroklorik asit üretiminde, roket yakıtında, atıkları metan ve etilene dönüştürmede ve en önemlisi, yakıt olarak hidrojen kullanılmaktadır.

Hidrojenin yakılması ile sadece su buharı çıkmakta; CO₂ ve CO (karbon monoksit) gazları üretilmemektedir. Hidrojenle çalışan içten yanmalı motorun yanma sırasında oluşan azot oksit (NO_x) emisyonu ise mevcut bir motordan 200 kat daha azdır. Benzin-hava karışımına % 5 hidrojen eklenince NO_x emisyonu % 30-40 oranında azalma göstermektedir. Bu da çevre açısından önemli bir kazançtır. Hidrojen yakıtının özellikleri Çizelge 5.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 5.1. Hidrojenin yakıt olarak özellikleri (Sartoretti ve ark. 1998; Türe 2001)

Kimyasal formül	H ₂
Yoğunluk (kgm ⁻³) (0°C, 1 atm)	0,084
Kaynama sıcaklığı (K)	20,28
Buharlaştırma ısısı (MJkg ⁻¹)	0,45
Yanma ısısı (MJkg ⁻¹)	120
Yanma ısısı (GJm ⁻³)	8,5
Isıl değer (MJkg ⁻¹)	120
Havayla tutuşma sınırı (%)	4-174
Havayda patlama sınırı (%)	18-59
Havada ateşlenme sınırı (% hacim)	4-75
Havada ateşlenme enerjisi (mJ)	0,02
Ateşlenme sıcaklığı (°C)	585
Havada alev sıcaklığı (°C)	2045
Alev hızı (m/s)	2,75
Hava içindeki difüzyonu (cm ² /s)	0,61
Söndürme mesafesi (cm)	0,06
Alev yayılması (%)	17-25

Bugün yakıt seçimindeki kriterler olarak motor yakıtı olma özelliği, dönüşebilirlik ya da çok yönlü kullanıma uygunluk, kullanım verimi, çevresel uygunluk, emniyet ve etkin maliyet açısından yapılan değerlendirmeler, hidrojen lehine sonuç vermektedir. Yakıtın dönüşebilirliği ya da çok yönlü kullanımı, yanma işlemi dışında, diğer enerji dönüşümlerine uygunluğunu gösterir.

Hidrojen alevli yanma özelliği ile içten yanmalı motorlarda, gaz türbinlerinde ve ocaklarda yakıt olarak kullanılabilir. Uçaklarda da bunun denemesi yapılmıştır. Hidrojenin doğrudan su buharına dönüşüm özelliğinin, buhar türbinlerine uygulanması ile endüstriyel buhar üretimi kolaylaşmaktadır. Katalitik yanma özelliğinden mutfak ocakları, su ısıtıcılar ve sobalara uygulanmasında yararlanılmaktadır. Hidrürleşme özelliği, güvenli hidrojen depolaması açısından önemlidir. Hidrojen, Carnot çevriminin sınırlayıcı etkisi altında kalmadan, yakıt hücrelerinde elektrokimyasal çevrimle doğrudan elektrik üretiminde de kullanılabilir. "Hidrojen yakıt hücresi", düşük sıcaklıklarda hidrojenin yükseltgenmesini doğrudan elektriğe katalizleyerek kimyasal enerjiyi kinetik enerjiye dönüştürmede iki kat verime sahiptir ve dolayısı ile büyük miktarlarda elektrik elde edilmesine imkân veren bir teknolojidir.

Hidrojen alevli yanmaya, katalitik yanmaya, buharın doğrudan üretimine, hidrürleşme ile kimyasal dönüşüme ve yakıt hücresi ile elektrik dönüşümüne uygun bir yakıt iken, fosil yakıtlar yalnızca alevli yanmaya uygundur. Hidrojenin yakıt olarak bazı özellikleri benzin, metan gibi yakıtlarla karşılaştırmalı olarak Çizelge 5.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 5.2. Hidrojenin yakıt olarak bazı özelliklerinin benzin, metan gibi yakıtlarla karşılaştırılması (Sartoretti ve ark. 1998; Türe 2001)

Özellik	Benzin	Metan	Hidrojen
Yoğunluk (kgm^{-3})	4,40	0,65	0,084
Hava içindeki difüzyonu (cm^2s^{-1})	0,05	0,16	0,61
Havada ateşlenme sınırı (% hacim)	1,0-7,6	5-315	4-75
Havada ateşlenme enerjisi (mJ)	0,24	0,29	0,02
Ateşlenme sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	228-471	540	585
Havada alev sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	2197	1875	2045
Alev yayılması (emisivitesi), (%)	34-42	25-33	17-25

Hidrojen enerjisinin en büyük dezavantajları, hidrojen gazının kullanılacak birime nakledilmesi, kullanım amacına göre yönlendirilmesi ve uygun şekilde depolanması aşamalarında yaşanan güçlüklerdir (Vitse ve ark. 2005).

Güvenlik

Hidrojen zehirli bir gaz değildir. Kullanımındaki tehlike, oksijen ve havayla karşılaştığında ileri derecede tutuşabilir olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, renksiz ve kokusuz oluşu ve çok soluk bir alevle yanması dolayısıyla varlığı kolayca fark edilemez (Kreuter ve Hoffman 1998).

Son derece hafif bir yakıt olan hidrojen ilk olarak hava taşıtlarında kullanılmaya başlanmıştır. Doğal gaz, petrol, kömür ve uranyum gibi nükleer yakıtların geniş çapta kullanımı nedeniyle ortaya çıkan kazalardan dolayı gelişen hidrojen teknolojisi, çok daha güvenlidir. “Hava gazı” olarak bilinen ve dünyanın bir çok büyük şehrinde yaygın olarak kullanılan gaz karışımı içinde % 50 hidrojen, % 30 metan ve % 7 oranında zehirli bir gaz olan karbon monoksit bulunmaktadır.

Bugün uçaklarda kullanılan yakıtın kaza ile yanmasından aşırı sıcaklık ve duman oluşmakta ve bunun sonucunda bir çok insan yaşamını yitirmektedir. Yakıt olarak hidrojenin kullanılması durumunda, yandığında havadaki oksijenle birleşerek su buharından başka bir gaz çıkmayan hidrojen alevi, aynı zamanda çok az ısı yayar. Bu nedenle doğrudan alevle temas edilmediğinde tehlike yoktur.

Yapılan çalışmalar sonucunda hava içinde alev alma sınırı, patlama enerjisi, alev sıcaklığı ve atık ürün gibi değişkenler göz önüne alındığında, fosil yakıtların güvenlik katsayılarının 0,5-0,8 arasında olmasına karşın, hidrojenin daha yüksek (1 dolayında) bir güvenlik katsayısı olduğu açıkça belirlenmiştir (TÜSİAD 1998).

Hidrojenin Taşınması

Hidrojen gazı, doğal gaz veya hava gazına benzer olarak borular aracılığı ile her yere kolaylıkla ve güvenli olarak taşınabilmektedir. Doğal gaz için kurulan yer altı boru dağıtım ağının ileride çok az bir değişiklik ile hidrojen için de kullanılması olanaklıdır. Boru hatları dışında hidrojen, basınçlı gaz olarak veya sıvılaştırılıp tüplere konularak tankerlerle taşınabilir. Çift çeperli, yalıtılmış, 25 m³ hacmindeki tanklara

konulan sıvılaştırmış hidrojen karayolu ile, yine benzer şekilde 130 m³ hacminde tanklara konulan sıvı hidrojen ise demiryolu ile taşınabilmektedir.

Hidrojen, gaz veya sıvı halde yukarıda belirtilen şekillerde taşınabildiği gibi, metal hidrürlerle emdirilerek, yani depolanmış şekilde de taşınabilir. Burada hidrojenle birlikte metal hidrürler de taşınacağı için, taşıma maliyeti daha yüksek olmaktadır (Batar ve ark. 2004).

Hidrojenin Depolanması

Hidrojenin belki de en önemli özelliği, depolanabilir olmasıdır. Günümüzde büyük miktarda enerji depolamak için uygun bir yöntem bulunmuş değildir. Eğer bugün hidroelektrik santrallerinde üretilen enerji depolanabilseydi, enerji sorunu bir ölçüde çözülebilirdi.

Enerjiyi dolaylı olarak iki şekilde depolamak mümkündür. Bunlardan birincisi güneş enerjisinin fotosentez yoluyla bitkilere depolanması, yani odun üretmek, ikincisi ise hidrojen elde etmektir. Her iki yöntemde de elde edilen ürünler yakılarak veya başka enerjiye çevrilerek enerji kaynağı olarak kullanılır.

Hidrojen gazını depolamanın belki de en ucuz yöntemi, doğal gaza benzer şekilde yer altında, tükenmiş petrol veya doğal gaz rezervuarlarında depolamaktır. Maliyeti biraz yüksek olan bir depolama şekli ise, maden ocaklarındaki mağaralarda saklamaktır (Türe 2001).

Orta veya küçük ölçekte depolamak için en çok kullanılan yöntem, sıvılaştırılmış hidrojenin yüksek basınç altında çelik tüpler içinde tutulmasıdır. Hidrojenin basınçlı tüplerde depolanabilmesinde tüplerin ağırlıktaki payı yüksek olmakta, gerekli emniyet ancak belirli bir düzeyde sağlanabilmektedir. Ayrıca bu uygulama, büyük miktarlar için oldukça pahalı bir yöntem olarak görülmektedir. Bir diğer pratik çözüm ise, sıvı hidrojeni düşük sıcaklıktaki tanklarda saklamaktır. Uzay programlarında, roket yakıtı olarak sürekli kullanılan sıvı hidrojen bu yöntemle depolanmaktadır (Türe 2001).

Son yıllarda hidrojenin hidrürler olarak katı tozlarda veya sıvılar içerisinde depolanması önem kazanmıştır (Batar ve ark. 2004). Hidrojenin çeşitli metal alaşımları üzerinde depolanması için gerekli koşullar aşağıda verilmiştir.

- Metal veya alaşım oldukça ucuz olmalı
- Birim hacim başına en çok hidrojen depolamalı
- Metal, hidrojenle kolayca tepkimeye girip hidrürler oluşabilmeli ve oda sıcaklığında kararlı olmalı
- Hidrojen gazı oldukça yüksek bir sıcaklıkta belirgin bir basınçta metalden ayrılabilmelidir.

Gelecek bir hidrür depolama sistemi olarak, yüksek enerji yoğunluğuna sahip bir enerji taşıyıcısı olan sodyum borhidrür (NaBH_4) kullanılacaktır. Bu madde, hidrojenini verecek şekilde kataliz edilir ve bu arada yeniden işlenebilecek bir borat bırakır (NaBO_2).

Hidrojen, alkol, hidrokarbon ve amonyak gibi kimyasal bileşiklerde de depolanabilir ve taşınabilir. Amonyak çok uygun bir hidrojen taşıyıcısıdır. Sıvı amonyak ile hidrojen depolanması, hidrojenin sıvılaştırılmasından % 50 daha yüksek spesifik enerji yoğunluğuna (kWsaatL^{-1}) sahiptir. Aynı zamanda amonyak ortam sıcaklığında (8 bar basınç altında) kolaylıkla yoğunlaştırılabilir (Vitse ve ark. 2005).

Oldukça güvenli olan hidrojen depolama tekniklerinden birisi de suyun elektrokimyasal ayrıştırılması sırasında hidrojenin karbon malzemelerinde sorpsiyonudur. Bu yöntem nikel metal hidrür (Ni/MH) akümülatörlerinde geniş bir uygulama alanı bulmuştur, ancak kullanımı sınırlıdır. Çünkü bu sistem ağır ve pahalı olup, dayanıklı olmayan çok bileşikli alaşım malzemelerine bağlı olan hidrojen absorbanlarını gerekli kılar. Bir yakıt hücresinde verimli ve ucuz bir absorban, hidrojen rezervuarı ya da katot malzemesi olarak da kullanılmaktadır. Bu nedenle en az $2 \text{ kg H}_2 \text{ m}^{-3}$ hidrojen sorpsiyon yeteneğine sahip bir malzemenin bulunması çok önemlidir.

5.2. Hidrojen Gazının Üretimi

Günümüzde suni gübreden, bitkisel yağlara ve roket yakıtlarına kadar çeşitli alanlarda kullanılmakta olan hidrojen, sentetik bir yakıt olup her türlü birincil enerji kaynağı yardımıyla üretilmektedir.

Hidrojen üretiminde kullanılan birincil enerji kaynakları, kömür, doğal gaz gibi fosil yakıtlar, güneş, rüzgar, dalga enerjileri, jeotermal enerji, biyokütle ve suyun elektrolizidir (TÜSİAD 1998).

Hidrojenin birincil enerji kaynakları ile üretiminde kullanılan başlıca yöntemler;

- buhar-metan üretim sistemi (SMR)
- doğal gazın katalitik bozunması
- ağır yağların kısmi yükseltgenmesi
- kömürün gazlaştırılması
- suyun elektrolizi
- suyun ısıl-kimyasal bozunması
- fotokimyasal, elektrokimyasal ve biyolojik süreçlerdir (Kato ve ark. 2005).

İlk dört süreç fosil yakıtlara dayalıdır. Ancak fosil yakıtlar sınırlı rezerve sahiptir ve bu yakıtların gerek birincil enerji kaynağı, gerekse hidrojen üretim kaynağı olarak kullanılması çok büyük çevre zararlarına yol açmaktadır. Bu nedenle, hidrojenin temiz enerji kaynakları ile sudan üretilmesi en doğru seçim olacaktır.

5.2.1. Fosil yakıtlardan hidrojen üretimi

Günümüzde sanayide kullanılan hidrojen büyük miktarlarda, doğal gaz, petrol ürünleri veya kömür gibi fosil yakıtlardan elde edilmektedir. En çok kullanılan yöntemler, doğal gazın katalitik buhar ile iyileştirilmesi, petrolün kısmi yükseltgenmesi, buhar ile demirin işlenmesi ve kömür gazlaştırılması şeklindedir. Kömür dünyanın en zengin fosil yakıtıdır ve kömürün gazlaştırılması işlemi kükürdün kolaylıkla elimine edilmesine olanak tanıdığından çekici bulunmaktadır. Ortalama olarak 6 kg kömürden 3,785 L benzine eşdeğer 1 kg hidrojen elde edilir. Bilinen kömür yataklarına biçilen ömür 200 yıl kadarsa da, bunun 400 yıla uzayabileceği söylenmektedir (TÜSİAD 1998)..

5.2.2 Isıl kimyasal yöntem ile hidrojen üretimi

Fosil veya nükleer yakıtlardan elde edilen birincil enerjilerin elektroliz yolu ile hidrojene dönüştürülmesinin verimi, bu yakıtlardan elde edilecek elektrik enerjisinin verimine bağlıdır. Elektrik üretim verimi, modern fosil yakıt santralleri için % 38 ve

nükleer tesisler için % 32 dolayındadır. Elektroliz hücresinin ticari olarak % 80 verimde çalıştığı düşünüldüğünde, fosil yakıtlardan elektroliz yoluyla hidrojen elde etmede toplam verim % 25-30 olmaktadır.

Elektrik üretimi sırasında oluşan ısı enerjisi, suyun ayrıştırılması için kullanıldığında, daha yüksek verim elde etmek olanaklıdır. Ancak, suyun ısı enerjisi ile ayrıştırılması için en az 2500°C'lik bir sıcaklık gerekmektedir. Burada, tek basamakta termo-kimyasal işlem yerine, birkaç basamaklı işlem ön görülmektedir. Bu alanda yapılan çalışmalar sonucu, çok basamaklı ısı kimyasal işlemlerde gerekli sıcaklık 950°C ye kadar indirilmiş, toplam verim ise % 50 olarak bulunmuştur (Türe 2001).

5.2.3. Güneş-hidrojen sistemi ile hidrojen üretimi

Güneş-Hidrojen sistemi son derece temiz ve güvenli bir enerji üretim yoludur. Güneş enerjisini, yani ışık fotonlarını kullanarak hidrojen elde etmek için fotokimyasal, yarı-iletken ve foto biyolojik sistemleri kullanmak gerekir (Anonim).

Fotokimyasal yöntem

Bu tür yapılarda ışık soğurucu yarı-iletken anot veya katot, ya da her ikisi birden elektrokimyasal hücrenin içinde yer alabilirler. Bu yöntem, suyu hidrojen ve oksijene ayırmak için, yüksek sıcaklık veya elektriğe gerek olmadan, doğrudan güneş enerjisinin mor ötesi bölgesini kullanmaktadır. Güneşten gelen mor ötesi ışınları, suyun doğrudan ayrıştırılması için yeterli enerjiye sahip olmakla birlikte, atmosferdeki ozon tabakası tarafından büyük miktarlarda tutulduklarından çok az bir kısmı dünyaya gelebilmektedir. Gerçekte tüm canlılar için oldukça zararlı olan mor ötesi ışınlarının, incelen ozon tabakasından daha fazla miktarda geçmesi, fotokimyasal yöntem için verimi artırıcı bir öge olarak görülse de, dünyamız için ciddi bir tehlike oluşturmaktadır. Fotokimyasal yöntem için bu ışınların güçlendirilmesi veya su tarafından soğurulmasının arttırılması gerekmektedir. Bunun için, güneş ışınımını yoğunlaştırıcı bir takım düzenekler ile, su içerisine bazı mineral ve metaller eklenerek UV etkisi arttırılmaktadır. Bu yöntem çok verimli olmamakla birlikte, her hangi bir

oyunar parça veya makine kullanımı gerektirmediğinden, diğerk yöntemlere göre daha ucuzdur (Adán ve ark. 2006).

Yarı-iletken (güneş pili) sistemler

Güneş pilleri, güneş enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren yarı iletken sistemlerdir. Bu sistemlerde güneş enerjisi ile hidrojen üretimi iki basamaklı olarak gerçekleştirilir. İlk basamakta, genelde silisyumdan yapılan güneş pili aracılığı ile doğrudan elektrik akımı elde edilir. Daha sonra bu akım, elektroliz hücresinin elektrotlarına verilerek suyun oksijen ve hidrojene ayrıştırılması gerçekleştirilir. Güneş pillerinin verimi, ortalama % 15, elektroliz hücresi verimi % 75 den büyüktür. Yarı iletken sistemler için ortalama verim % 10-12 arasındadır. Bu sistemler, düşük verimlerine karşın, hiçbir çevre etkisi olmadan sadece güneş enerjisi kullanıldığı için, son derece önem taşımaktadır (TÜSİAD 1998)

Foto biyolojik sistemler

Foto sentetik organizmalar, güneş enerjisini çok büyük miktarlarda depolayan bir enerji depolama sistemi oluşturmaktadır. Normal olarak, foto sentetik sistemler CO₂'yi karbonhidratlara indirger fakat doğrudan hidrojen vermez. Bugüne kadar H₂/O₂ üretebilen en verimli foto biyolojik sistemlerin, yeşil alg ve cyano-bakteria gibi algler olduğu belirlenmiştir. Yeşil alglerin havasız ortamda inkübasyonu sonucu hidrojen ürettiği saptanmış ve verim yaklaşık % 10'u bulmuştur (TÜSİAD 1998).

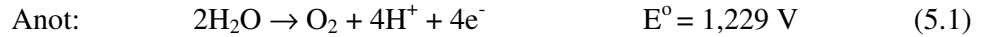
5.2.4. Elektrokimyasal yöntemle hidrojen üretimi

Elektroliz yöntemi, elektrik enerjisini kimyasal enerjiye ve gerektiğinde yeniden elektrik enerjisine çeviren bir elektrokimyasal yöntemdir. En basit hidrojen üretim yöntemidir ve hidrojen için önemli bir enerji depolama ortamı oluşturmamasından dolayı gelecek enerji sistemleri için önemli olacaktır. Elektroliz yönteminin tarihi gelişimi Çizelge 5.3'de verilmiştir.

Çizelge 5.3. Elektroliz yönteminin tarihi gelişimi (Kreuter ve Hoffman 1998)

Yıl	Olaylar
1800	Nichollson ve Carlisle suyun elektriksel şiddetini keşfetti.
1902	400 den fazla elektroliz sistemi işlemlerde kullanılıyor durumdaydı.
1939	İlk büyük elektroliz sistemi çalışmaya sokuldu. Kapasitesi 10000Nm ³ H/saat
1948	Zolansky / Lonza tarafından ilk basınçlı elektrolizör inşa edildi.
1966	ilk katı polimer elektrolit sistem (SPE) inşa edildi.
1972	Katı oksit su elektrolizi geliştirildi.
1978	İleri alkali sistemlere geçiş yapıldı.

Elektroliz yöntemi, asidik veya bazik bir sıvı içerisine yerleştirilmiş iki elektrot arasına elektrik akımının uygulanmasıyla gerçekleşir. Bu yöntem için düşük gerilimde yüksek akım şiddetine sahip doğru akım gerekmektedir. Doğru akım kaynağı bu elektrotlara bağlandığında akım iletken sıvı içinde, pozitif elektrottan negatif elektroda doğru akmaktadır. Bunun sonucu olarak su, katotta hidrojen ve anotta oksijene ayrılmaktadır. Gerçekleşen tepkimeler aşağıda verilmiştir (Choia ve ark. 2004).



Elektrolizin gerçekleşmesi için gereken teorik elektrik gerilimi 1,229 Volttur. Tepkimenin yavaş olması ve başka nedenlerle, elektroliz işleminde daha yüksek gerilimler kullanılır. Hidrojen üretim hızı, gerçek akım şiddeti ile orantılı olduğundan, yüksek akım yoğunlukları kullanılmaktadır. Bundan dolayı pratikte suyun ayrıştırılması için hücre başına uygulanan gerilim genelde 2 volt dolayındadır.

Elektroliz yöntemi, yakıt hücrelerinin çalışma prensibinin tersi yönünde işletilmektedir. Yakıt hücrelerinin teorisine yönelik çok fazla araştırma olmasına rağmen katı elektrolitin kullanıldığı bu tür sistemlerin kinetik ve polarizasyon bilgileri hakkında çok fazla araştırma yoktur. Son zamanlarda Onda ve ark. (16) gerilim ve akım arasındaki ilişki üzerine çalışma yapmış ve toplam hücre geriliminin, Nernst

gerilimi, dirençten kaynaklanan gerilim ile anot ve katot aşırı geriliminin toplamına eşit olduğunu belirlemiştir. Bunun yanında elektrolitin sıcaklığının ve hücrenin akım yoğunluğunun bir fonksiyonu olan anot ve katot aşırı gerilimleri için ampirik denklemler kullanılmıştır (Choia ve ark. 2004).

Elektroliz yönteminin yüksek enerji verimine ve spesifik üretim kapasitesine sahip olması, küçük ölçekli sistemlere uygulanabilmesi, geniş işlem aralığına sahip olması ve kesikli işlem ve aralıklı kontrol için uygunluk göstermesi gibi avantajları vardır. Diğer avantajları ise yüksek güvenilirliğe, yüksek işletme akım yoğunluğuna sahip olması, kolay kurulabilir olması ve bakımının kolay olmasıdır (Navarro ve Omanovic 2005; Takeyoshi 2005).

Elektroliz ile hidrojen üretiminde başlıca problem, yüksek enerji gereksinimi, yüksek üretim ve araştırma maliyetidir. Kuramsal olarak, her metreküp hidrojen için 2,8kWh saat elektrik enerjisi yeterli olmakla birlikte, pratikte kullanılan elektrik enerjisi miktarı bir metreküp hidrojen üretimi için 3,9-4,6 kWh saat arasında değişmektedir. Hidrojen üretim maliyetinin % 75'inden fazlası elektrik enerjisi kullanımından kaynaklanmaktadır. Elektroliz işleminin verimi % 70-80 dolayında olmaktadır (Kreuter ve Hoffman 1998; Kato ve ark. 2005). Son yıllarda bu alanda yapılan çalışmalar ve gelişen teknoloji sayesinde % 90 verim elde edilmiştir. Suyun elektrokimyasal bozunumunda termodinamik ve kinetik sınırlamalardan dolayı, elektroliz yönteminin üretim maliyetini azaltmak çok zordur.

Rüzgar ve güneş gibi kesikli olanlar da dahil, jeotermal ve hidrolik gibi temiz enerji kaynaklarından üretilen enerjinin kullanılması ile maliyet düşürülmektedir. Böylece üretilen hidrojen depolanır, istenen yere konteynırlarla veya boru hatlarıyla iletilir ve istendiği zaman kullanılır (Kato ve ark. 2005).

Elektrokimyasal arıtım sırasında tüketilen enerjiyi en aza indirmek için uygulanan akım yoğunluğuna bağlı olarak toplam gerilim değerinin mümkün olduğu kadar küçük olması gerekir (Kreuter ve Hoffman 1998). İşletme gerilimini düşürmenin bir yolu ise hidrojen üretim tepkimesi ve oksijen üretim tepkimesi için daha düşük toplam gerilim sağlayacak aktif, etkin, kararlı ve ucuz elektrotların yüksek akım yoğunluklarında ($1-12 \text{ Acm}^{-2}$) kullanılmasıdır (Navarro ve Omanovic 2005). Elektrot malzemeleri;

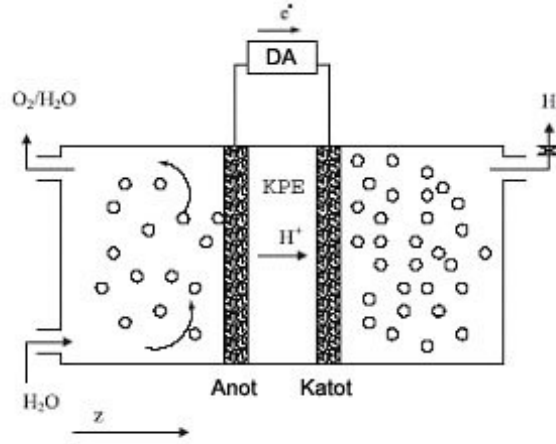
- Anotta oksijen üretimi için yüksek aşırı gerilime, ve katotta hidrojen üretimi için düşük aşırı gerilime sahip olmalı
- Anodik aşınmaya karşı direnç göstermeli
- Yüzeyde OH radikalleri gibi ara ürünler üretiliyor ise yüksek katalitik aktiviteye sahip olmalı
- Aktivitesinin bozunmasına karşı yüzeyi pürüzsüz olmalı
- Geniş yüzey alanına ve boyuta sahip olmalı ve
- Maliyeti düşük olmalıdır (Bunce ve ark. 1997).

IrO_2 , TiO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , Co_xO_2 ve RuO_2 gibi metal oksitler katotta hidrojen ve anotta oksijen oluşum tepkimeleri için düşük toplam hidrojen gerilimine ve aynı zamanda hem kesikli hem de sürekli koşullarda kararlı ve yüksek elektrokatalitik aktiviteye sahiptir.

Elektroliz yönteminde çözeltinin dirençten dolayı ısınması akım veriminin düşmesine neden olmaktadır. Geniş yüzey alanlı elektrotların kullanılması ve elektrotlar arasındaki mesafenin en aza indirilmesi ile omik düşüş ($I \cdot R$ düşüşü) en aza indirilebilir. Elektrolizin etkinliğini azaltan diğer bir sistem karşı elektrotta yan tepkimelerin oluşmasıdır. Bu durumu engellemek için katı polimer elektrolit ile bölünmüş elektroliz sistemi kullanılmaktadır (Bunce ve ark. 1997).

5.3. Organik Bileşiklerin Elektrokimyasal Arıtımı Sırasında Hidrojen Gazı Üretimi

Organik maddelerin sulu çözeltilerde elektrokimyasal olarak yükseltgenmesi, katot bölmesinde katı polimer elektrolitin kullanıldığı elektroliz sisteminde gerçekleştirilmektedir. Şekil 5.1’de suyun elektrolizi şematik olarak gösterilmiştir. Bu yöntemde anot ve katot bölmeleri, hidrojen iyonlarının anot bölmesinden katot bölmesine geçişini sağlamak üzere sadece hidrojen iyonlarını geçiren membranla ayrılmıştır.



Şekil 5.1. Suyun katı polimer elektrolit ile elektrolizi (Choia ve ark. 2004)

Anotta organik maddeler CO_2 ve H_2O 'ya yükseltgenmekte, katotta ise hidrojen iyonunun indirgenmesi ile H_2 gazı üretilmektedir.

Anotta;



Katotta;



Tüm tepkime aşağıdaki şekildedir.



Katot bölümünde katı polimer elektrolitin kullanıldığı elektroliz yönteminin kalbi membran-elektrot çiftidir ve sodyum sülfat gibi destek elektrolit kullanmaksızın organik kirleticilerin arıtımı gerçekleştirilmektedir (Choia ve ark. 2004; Simond ve Comninellis 1997).

5.3.1. Konuyla ilgili önceden yapılmış çalışmalar

Suyun elektrolizi ile hidrojen üretimi yaygın olarak kullanılan geleneksel bir yöntemdir. Ancak hidrojen gazı üretimi için 3,9-4,6 kWsaat m^{-3} 'lük yüksek enerji gereksiniminden dolayı bu yöntemin hidrojen üretim maliyeti oldukça yüksektir. Elektriğin ucuz olduğu ülkeler dışında, ekonomik açıdan bu yöntemin büyük ölçekli

sistemlerde kullanımını sınırlamaktadır. Yöntemi yaygın hale getirmek için sıfır boşluklu hücre geometrisinin, yeni membran ve elektrot malzemelerinin kullanımı ile çalışmalar sürmektedir (Stojic' ve ark. 2003).

Stojic' ve ark. (2003) tarafından yapılan çalışmada hidrojen üretimi sırasında tüketilen enerji miktarını en aza indirmek için iyonik aktivatörlerin kullanılabilirliği incelenmiştir. İyonik aktivatör olarak kobaltın etilendiamin kompleksleri ve kobalt etilendiamin molibdat kompleksleri kullanılmıştır. Çalışmanın sonucunda güçlü iyonik aktivatörler ile aktive olmamış elektrolit karşılaştırılmış ve güçlü iyonik aktivatörler ile üretilen hidrojenin birim kütlesi başına gerekli enerjinin % 10 oranında azaldığı belirlenmiştir.

Ghatak (basımda) tarafından yapılan çalışmada kağıt endüstrisi atıksuyu olan kara suyun elektrolizi gerçekleştirilmiş ve alkali su elektrolizi ile karşılaştırılmıştır. Bu yöntem ile hidrojenin enerji verimi % 84-97 olarak belirlenmiştir. Aynı koşullarda alkali su elektrolizi ile % 66'dan daha fazla enerji verimi elde edilememiştir. Kara suyun elektrolizi ile hidrojen üretimi sırasında 1,17V gerilim uygulanırken alkali sistemde 1,31V'tan daha düşük gerilim uygulanamamıştır. Anot bölmesinde, üretilen 1 mg hidrojen başına elde edilen 28-46 mg alkali lignin, yüksek kalorifik değeri ile sistemin verimini önemli derecede arttırmıştır.

Vitse ve ark (2005) tarafından yapılan çalışmada bir alkali amonyak elektroliz hücresinde hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir. Yüksek saflıkta ve düşük maliyete sahip hidrojen üretimi için amonyağın elektrokimyasal arıtılabilirliğinde oluşan zorluklar ve çözüm yolları üzerinde durulmuştur. Elektroliz hücresinin verimini arttırmak için anot ve katot olarak Pt kullanılmış, katalizör olarak Ru ve Ir gibi metaller düşük derişimde ilave edilmiştir. Elde edilen sonuçlar amonyak elektrolizinin düşük sıcaklıkta çalışılabilen, düşük maliyetli bir alternatif süreç olduğunu ve yüksek saflıkta hidrojen gazının elde edilebilirliğini göstermiştir.

Choia ve ark. (2004) tarafından yapılan çalışmada katı polimer elektrolitte suyun elektrolizi, polimer elektrolitte taşınım direnci ve elektrotlar için Butler-Volmer kinetiklerine dayanan basit bir yöntemle bağlı olarak analiz edilmiştir. Kullanılan model, elektroliz hücresinin gerilimi, akım yoğunluğu ve polimer elektrolitin iletkenliği arasındaki ilişki kurmaya olanak sağlamıştır. Anot ve katottaki aşırı gerilimler ve ohmik ısınma nedeniyle oluşan aşırı gerilim incelenmiş, deneysel

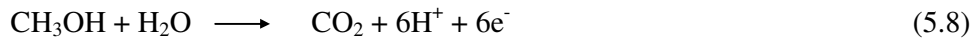
sonuçlarla uyumlu olduğu belirlenmiştir. Anotta oluşan aşırı gerilim, gerilim düşüşünün temel sebebi olsa da katottaki indirgeme tepkimelerinin daha hızlı gerçekleştiği gözlenmiştir.

Jeffries-Nakamura ve ark. (2002) tarafından gerçekleştirilen çalışmada bir elektroliz hücresinde sıvı metanolün elektrolizi ile hidrojen gazı üretimi sağlanmıştır. Metanolün CO₂ ve H₂O'ya elektrolizi için 0,4 V'luk gerilim uygulanmıştır. Bu gerilim suyun elektrolizi ile karşılaştırıldığında enerji tüketiminde % 70'den daha fazla azalmaya neden olmuştur.

Bu çalışmada iki adet katalizlenmiş elektrottan oluşan bir elektroliz hücresi kullanılmıştır. Elektrolit olarak katı polimer membran kullanılmıştır. Membranın sıvı asit veya alkali çözeltisine göre hücre bileşenlerinin korozyona uğramaması, katalizörlerin aktivitelerinde azalma olmaması ve kısa süreli akım kesintilerinin oluşmaması gibi avantajları vardır.

Güç kaynağı tarafından sağlanan elektrik enerjisi ile anotta ve katotta eş anlı olarak elektrokimyasal tepkimeler gerçekleştirilmiştir. Anotta metanolün elektrokimyasal olarak yükseltgenmesiyle hidrojen iyonu üretilmiş ve hidrojen iyonu da elektrotlarda oluşan gerilim farkı nedeniyle katoda taşınmıştır. Metanol kullanıldığında;

Anotta gerçekleşen tepkime;

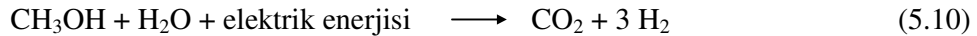


şeklindedir.

Katotta ise hidrojen iyonunun indirgenmesiyle hidrojen gazı üretilmiştir.



Metanolün yükseltgenmesi için gerçekleşen tüm tepkime aşağıdaki şekildedir;



Anotta üretilen CO₂ atmosfere salınmış, hidrojen gazı ise bir bölmede toplanmıştır.

Metanolün CO₂'ye yükseltgenmesi için anot olarak platin-rutenyum katalizör, katot olarak platin kullanılmıştır.

Teoride metanolün elektrolizi için 0,02 V'luk gerilim yeterlidir. Ancak bu çalışmada yaklaşık 0,3 V'luk gerilim verilmiştir. Bu gerilim değeri bile suyun 2 V'luk elektroliz geriliminden oldukça düşüktür.

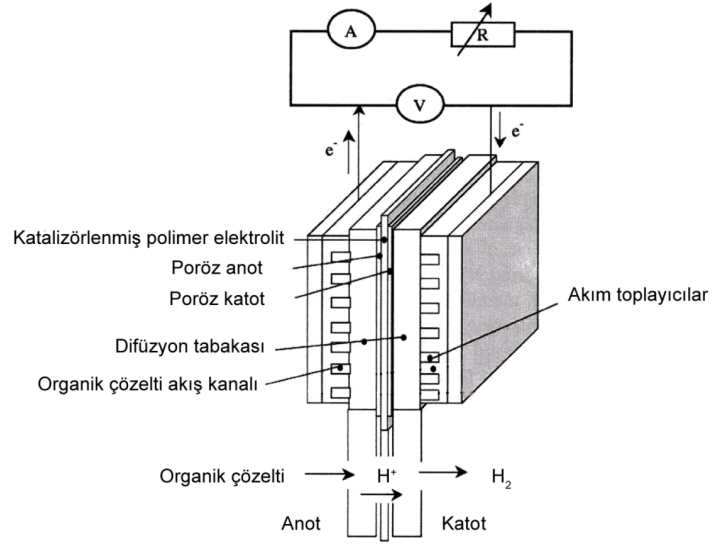
Bu tür çalışmalarda kullanılabilen diğer organik bileşikler dimetoksimetan (dimethoxymethane), trimetoksimetan (trimethoxymethane), trioksan (trioxane), formaldehit ve formik asittir (Jeffries-Nakamura ve ark. 2002).

Organik bileşiğin bölünmüş hücrede elektrokimyasal arıtımı için kullanılan membran önemli bir parametredir. Bu çalışmada kullanılan membran bir proton değişim membranı olan Nafyon'dur. Proton yürütücüsü olan membranın kalınlığı 0,05 mm ile 0,5 mm arasındadır ve iletkenliği 1 ohm cm⁻¹'den daha yüksektir. Membranın kararlı olması için işletme sıcaklığı 5°C-120°C arasında tutulmuştur.

Sulu çözeltideki metanol derişimi 0,1 M - 8 M arasında değişmiştir. Hücrenin çalışması sırasında 0,5-3 mol L⁻¹'lik metanol ve su karışımı anottan sürekli olarak geçirilmiş ve akış hızı 10-500 mL dk⁻¹ olarak belirlenmiştir. Su yerine metanolün kullanılmasından ve membran-elektrot etkileşiminin iyi olmasından dolayı yüksek giderim verimi elde edilmiştir. Çalışmada metanol giderimi ile eş anlı hidrojen gazı üretimi ve elektrik enerjisine dönüşümü de gerçekleştirilmiştir.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Sulu organik çözeltilerin elektrokimyasal arıtımı ve eş anlı hidrojen gazı üretimi üzerine yapılan çalışmalar sırasında elektrokimyasal reaktör, peristaltik pompa ve güç kaynağından oluşan bir düzenek kullanılmıştır. Elektrokimyasal reaktörün anot bölgesinde organik maddenin yükseltgenmesi, katot bölgesinde ise hidrojenin indirgenerek hidrojen gazının üretimi gerçekleştirilmiştir. Kullanılan elektroliz sistemi Şekil 6.1’de gösterilmiştir.

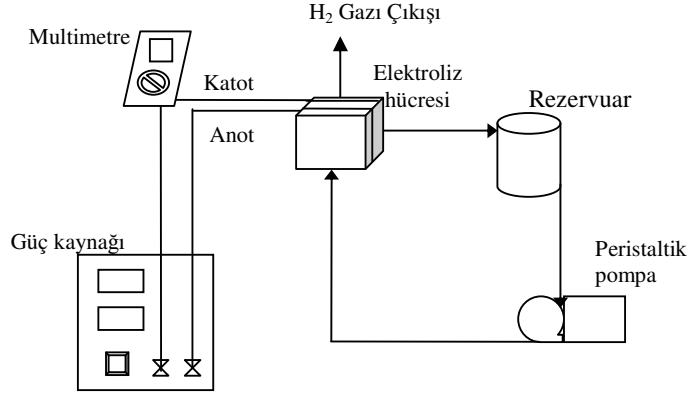


Şekil 6.1. Elektroliz sistemi

Elektrokimyasal reaktörün anot ve katot bölmeleri, sadece hidrojen iyonlarını geçiren bir polimer membran, Nafyon 117 (4*4 cm²) ile ayrılmıştır.

Anot olarak kafes tipi iridyum oksit kaplı titanyum oksit (16 cm²) ve katot olarak gaz difüzyon elektrodu olarak tasarlanmış platin katalizörlü karbon kumaş (16 cm²) kullanılmıştır. Elektrotların her biri membranın iki yüzeyine yerleştirilmiştir.

Organik madde içeren çözeltinin rezervuardan elektrokimyasal reaktörün anot bölgesine ve anot bölgesinden rezervuara döngüsü peristaltik pompa ile sağlanmıştır. Katotta ise hidrojen gazı çıkış hızı, gaz akış ölçer ile ölçülmüştür. Şekil 6.2’de elektrokimyasal arıtım düzeneğinin şekli verilmiştir.



Şekil 6.2. Elektrokimyasal arıtım düzeneği

Organik madde olarak asetik asit, benzoik asit, maleik asit, okzalik asit ve formik asit ile çalışılmış ve 500 mg/L KOİ'ye karşılık gelen çözeltileri hazırlanmıştır. Güç kaynağı tarafından sağlanan elektrik enerjisi ile anotta ve katotta eş anlı olarak elektrokimyasal tepkimeler gerçekleştirilmiştir. Organik maddelerden sadece okzalik asit ve formik asit için yüksek oranda KOİ giderimi gözlenmiş, diğerlerinde önemli KOİ giderimi olmadığı için sonuçlar bu çalışmada gösterilmemiştir.

Formik asitin ve okzalik asitin elektrokimyasal yükseltgenmesinin incelendiği çalışmada son ürün olarak CO₂ ve H₂O'ya yükseltgenme tepkimeleri 6.1-6.8'de verilmiştir.

Organik madde olarak okzalik asit kullanıldığında;

Anotta;



Katotta;



Okzalik asit yükseltgenmesi ile gerçekleşen tüm tepkime aşağıdaki şekildedir;



Organik madde olarak formik asit kullanıldığında ise;

Anotta;



Katotta;



Formik asitin yükseltgenmesi ile gerçekleşen tüm tepkime aşağıdaki şekildedir.



Çalışmalar kesikli ve geri döngülü olarak gerçekleştirilmiştir. Elektroliz sistemine, 0,4 A; 0,6A; ve 0,8 A (25 mA cm^{-2} ; $37,5 \text{ mA cm}^{-2}$; 50 mA cm^{-2}) akım değerleri uygulanmıştır. Deneysel çalışmalar süresince çalışma çözeltisinin pH'ı ve sıcaklığı düzenli olarak ölçülmüştür. Çözelti akış hızının organik maddenin KOİ giderimine etkisinin belirlenmesi için üç farklı çözelti akış hızında (10 mL dk^{-1} , 80 mL dk^{-1} ve 150 mL dk^{-1}) çalışılmıştır. Başlangıç pH'ının etkisini belirlemek amacıyla çözelti pH'ı (1,65), pH 2,5 ve pH 4 değerlerinde deneysel çalışmalar yapılmıştır. Destek elektrolitin etkisini belirlemek üzere sisteme 0,2 N ve 0,4 N Na_2SO_4 ilave edilmiştir. Sıcaklığın etkisini belirlemek amacıyla 5°C ; 50°C ve laboratuvar koşullarında deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Ayrıca elektrot malzemesinin elektroliz sisteminin verimine etkisini belirlemek üzere anot olarak Platin ve Platin katalizörlü karbon kumaş elektrotlarla da çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Organik maddelerin giderim hız sabitleri de hesaplanmıştır.

Organik madde içerikli atıksularda bulunan potasyum, fosfor, magnezyum, demir, sodyum gibi çeşitli iyonların etkisini belirlemek amacıyla ayrı ayrı laboratuvar ortamında hazırlanmış okzalik asit, formik asit ve bu tür iyonları içeren model çözeltilerin uygun sistem koşullarında elektrokimyasal arıtımı da gerçekleştirilmiştir. Model çözeltilerin hazırlanması sırasında 66 mg L^{-1} potasyum hidrojen fosfat (KH_2PO_4), 30 mg L^{-1} magnezyum sülfat ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 4 mg L^{-1} demir III klorür ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve 80 mg L^{-1} sodyum hidrojen karbonat (NaHCO_3) kullanılmıştır.

Anotta organik maddelerin yükseltgenmesi, KOİ (Kimyasal Oksijen İstemi) analizi ile belirlenmiş, akım verimi ve enerji tüketim değerleri hesaplanmıştır. Katotta ise pratikte sabit akış hızında hidrojen gazı üretilmiştir. Hidrojen gazı için akım verimi ve enerji tüketimi değerleri de hesaplanmıştır. Her iki organik madde için elektroliz sisteminin uygun koşullarında TOK, yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC) ve iyon kromatografisi analizleri de gerçekleştirilmiştir.

6.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneysel çalışmalarda katı okzalik asit ($C_2H_2O_4$, % 99,5 saflıkta, MERCK) ve sıvı formik asit (CH_2O_4 , % 98-100 saflıkta, MERCK) kullanılarak çözelti hazırlanmıştır. Destek elektrolitin etkisinin incelendiği çalışmalarda sodyum sülfat (Na_2SO_4 , MERCK), pH ayarlamalarında sodyum hidroksit ($NaOH$, MERCK) kullanılmıştır.

Okzalik asit ve formik asit içeren ve ayrı ayrı hazırlanan model çözeltiler için potasyum hidrojen fosfat (KH_2PO_4 , MERCK), magnezyum sülfat ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$, Merck), demir III klorür ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$, MERCK) ve sodyum hidrojen karbonat ($NaHCO_3$, MERCK) kullanılmıştır.

6.2. Kullanılan Yardımcı Araçlar

Deneysel çalışmalarda yardımcı araç olarak; Statron makro 3240.2 model güç kaynağı, Fluke marka 26-III True RMS model multimetre, Masterflex model 755-375 model peristaltik pompa, tartım işlemlerinde OHAUS marka Explorer Pro model analitik terazi, Orion 710 A model pH metre, İKA marka ısıtıcı, iletkenlik ölçümleri için HACH marka 44600 model iletkenlik cihazı kullanılmıştır. KOİ analizleri için HACH marka 45600 model KOİ reaktörü, TOK analizleri için Elementar marka Liqui TOC model TOK cihazı, Dionex marka İyon kromatografi cihazı ve Dionex Marka, AS11-HC model iyon kromatografi kolonu ve Agilent 1100 marka HPLC cihazı kullanılmıştır.

6.3. Hesaplamalarda Kullanılan Eşitlikler

Organik Madde için Yüzde Giderim

$$\text{Giderim, \%} = \frac{(C_o - C)}{C_o} * 100 \quad (6.9)$$

C_o : Organik maddenin başlangıç KOİ derişimi, $mg L^{-1}$

C: Organik maddenin çıkış KOİ derişimi, $mg L^{-1}$

Organik Madde için Enerji Tüketimi;

$$\text{Enerji Tüketimi, kWsaat g}^{-1} = \frac{V * I * t}{(C_o - C) V_{\text{çözeltili}}} \quad (6.10)$$

V: Gerilim, Volt

Organik Madde için Akım verimi;

$$\text{Akım Verimi, \%} = \frac{(C_t - C_{t+1}) * F * V_{\text{çözeltili}}}{I * t} \quad (6.11)$$

C_t: Organik maddenin t anındaki KOİ derişimi, mg L⁻¹

C_{t+1}: Organik maddenin t+1 anındaki KOİ derişimi, mg L⁻¹

F: Faraday sabiti, 96500 A s/eşdeğer kütle

V_{çözeltili}: çözeltili hacmi, mL

I: Uygulanan akım, A

t: Elektroliz süresi, s

H₂ Gazı Üretimi için Akım Verimi

İdeal Gaz denklemi;

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad (6.12)$$

P₁: Deney koşullarında basınç, atm

V₁: Deney koşullarında H₂ gazı hacmi, mL

T₁: Deney koşullarında sıcaklık, K

P₂: Standart koşullarda basınç, 1 atm

V₂: Standart koşullarda H₂ gazı hacmi, mL

T₂: Standart koşullarda sıcaklık, 273 K

Teorik olarak üretilmesi gereken H₂ gazı hacmi;

$$V, mL = \frac{I * t}{n * F} \quad (6.13)$$

n: elektron sayısı

Akım Verimi, % =

$$= \frac{\text{Deney koşullarında üretilen } H_2 \text{ gazının standart koşullarda hacmi}}{\text{Teorik olarak üretilmesi gereken } H_2 \text{ gazının standart koşullarda hacmi}}$$

H₂ Gazı Üretimi için Enerji Tüketimi

$$\text{Enerji Tüketimi, kW saat m}^{-3} = \frac{V * I * t}{V_{H_2}} \quad (6.14)$$

V_{H2} : Deney koşullarında üretilen H₂ gazı hacmi, mL

Eşitliklerle ilgili örnek hesaplamalar EK 1’de verilmiştir.

6.4. Deneysel Çalışma Sonuçları

Bu çalışmada katot bölmesinde katı polimer elektrolite sahip laboratuvar ölçekli elektroliz sisteminde 500 mg/L başlangıç KOİ’ye sahip okzalik asitin ve formik asitin elektrokimyasal yükseltgenmesi gerçekleştirilmiştir. Kesikli geri döngülü çalıştırılan elektroliz sisteminde akım yoğunluğu, akış hızı, pH, destek elektrolit derişimi, sıcaklık ve elektrot malzemesinin, membran malzemesi ve organik madde türünün KOİ giderimine ve eş anlı üretilen hidrojen gazının üretim verimine etkileri incelenmiştir. Gerçekleştirilen deneysel çalışma sonuçları Çizelge 6.1-6.23’de ve Şekil 6.3-6.114’de verilmiştir.

6.5. Bulguların Tartışılması

Laboratuvar ölçekli, katot bölmesinde katı polimer elektrolit içeren bir elektroliz sisteminde okzalik asitin ve formik asitin elektrokimyasal yükseltgenmesinin ve eş anlı hidrojen gazı üretiminin gerçekleştirildiği bu çalışmada akım yoğunluğunun, akış hızının, pH’ın, destek elektrolit derişiminin, sıcaklığın ve elektrot malzemesinin organik maddenin KOİ giderimine ve eş anlı üretilen hidrojen gazı üretim verimine etkileri incelenmiştir. Her iki organik madde için 150 mL dk⁻¹ akış hızı ve 50 mA cm⁻² akım yoğunluğu, sistem için uygun koşul olarak belirlenmiştir.

Laboratuvar sıcaklığında başlatılan çalışmalarda çözelti sıcaklığı ve pH'ı önemli derecede değişmemiştir. Elektrolizin başlarında okzalik asit içeren çözeltide pH'ın, 1,65'den 2,5'e, formik asit içeren çözeltide ise 2,53'ten 4'e yükseldiği belirlenmiştir.

Okzalik asit içeren çözelti ile 6 saatlik deneysel çalışma gerçekleştirilmiş ve analiz için saatte bir örnek alınmıştır. Formik asit içeren çözelti ile 2,5 saatlik deneysel çalışma yeterli olmuş ve 30 dk. aralıklarla örnek alınmıştır. Her iki çözeltinin elektrokimyasal arıtımı sonucunda deşarj limitlerinin altında KOİ değerlerine ulaşılmış, hidrojen gazı üretimi için sabit akış hızında % 99 verim sağlanmıştır.

6.5.1. Akım yoğunluğunun etkisi

Akım yoğunluğunun organik maddenin KOİ giderimine ve hidrojen gazı üretimine etkisini belirlemek üzere üç farklı akım yoğunluğunda çalışılmıştır. Elektrokimyasal yöntemlerden beklenildiği gibi akım yoğunluğunun artması ile organik maddenin gideriminde artış olmuştur.

Okzalik asit içeren çözelti ile 150 mL dk^{-1} akış hızında, 25 mA cm^{-2} 'lik akım yoğunluğunda ve 6 saatin sonunda % 85 KOİ giderimi elde edilirken, 50 mA cm^{-2} 'lik akım yoğunluğunda aynı miktarda KOİ giderimine 3 saatin sonunda ulaşılmıştır (Şekil 6.7). Formik asit içeren çözelti ile 2,5 saatin sonunda 25 mA cm^{-2} 'lik akım yoğunluğunda % 79, 50 mA cm^{-2} 'lik akım yoğunluğunda aynı miktarda KOİ giderimine 1,5 saatin sonunda ulaşılmıştır (Şekil 6.57).

Hidrojen gazı üretim hızı da akım yoğunluğuna bağlı olarak artmıştır (Şekil 6.30 ve 6. 85). Her iki çözelti için de 25 mA cm^{-2} , $37,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ve 50 mA cm^{-2} 'de hidrojen gazı üretim hızları , sırasıyla $3,2 \text{ mL dk}^{-1}$, 5 mL dk^{-1} ve 8 mL dk^{-1} olarak belirlenmiştir. 1 m^3 hidrojen gazı başına tüketilen enerji değerleri çok fazla değişmemiştir (Şekil 6.31 ve 6.86). Hidrojen gazının üretimi için akım veriminin, pratikte % 98-100 ile sabit kaldığı, organik maddenin giderimi için zamanla azaldığı belirlenmiştir (Şekil 6.32 ve 6.87).

6.5.2. Akış hızının etkisi

Organik madde içeren çözeltinin elektrokimyasal yükseltgenmesi ve eş anlı hidrojen gazının üretimi sırasında 12, 80 ve 150 mL dk⁻¹'lik akış hızlarında çalışılmış ve akış hızı arttıkça organik maddenin KOİ gideriminde artış gözlenmiştir (Şekil 6.14 ve 6.66). yüksek akış hızlarında giderim değerleri birbirine yakın olduğundan daha yüksek akış hızlarında çalışılmamıştır. Okzalik asit içeren çözelti ile 50 mA cm⁻²'lik akım yoğunluğunda ve 80 mL dk⁻¹'lik akış hızında, 6 saatlik elektrokimyasal arıtım sonunda giderim % 93, 150 mL dk⁻¹'da ise % 97 olarak belirlenmiştir. Formik asit içeren çözeltinin, 50 mA cm⁻²'lik akım yoğunluğunda ve 2,5 saatlik elektrokimyasal arıtımı sonunda, 80 mL dk⁻¹ ve 150 mL dk⁻¹ akış hızlarında KOİ giderim değerleri sırasıyla % 90 ve % 95 olarak gözlenmiştir.

Hidrojen üretimi açısından bakıldığında, organik maddelerin elektrokimyasal arıtımı sırasında akış hızı arttıkça hidrojen gazı akış hızı sabit kalmıştır (Şekil 6.33 ve 6.88). Her üç akış hızı için üretilen 1 m³ hidrojen gazı başına tüketilen enerji miktarları birbirine yakın çıkmıştır.

6.5.3. pH'm etkisi

Başlangıç pH'ının organik maddenin KOİ giderimine ve hidrojen gazının üretimine etkisini incelemek üzere okzalik asit içeren çözelti için pH 2,5; pH 4 ve orijinal pH (1,65) değerlerinde, formik asit içeren çözelti için pH 4 ve orijinal pH (2,53) değerlerinde çalışılmıştır.

Okzalik asit içeren çözeltinin pH'ının 2,5'e ve 4'e ayarlandığı durumda, her iki pH değeri için KOİ gideriminin % 98, enerji tüketimlerinin ise sırasıyla 0,472 kWsaat g⁻¹ ve 0,490 kWsaat g⁻¹ olduğu belirlenmiştir. Formik asit içeren çözeltinin pH'ının 4'e ayarlandığı durumda KOİ giderimi % 98 ve enerji tüketimi ise 0,224 kWsaat g⁻¹'dir.

Orijinal pH'a sahip çözelti ile yapılan elektrokimyasal arıtım sonucunda yaklaşık aynı oranda giderim verimine ulaşılmıştır. Ayrıca pH'ın ayarlandığı çözeltilerde enerji tüketimlerinin daha yüksek olduğu gözlenmiştir (Şekil 6.16 ve 6.70).

Hidrojen gazının üretimi sırasında enerji tüketiminde önemli bir değişiklik olmamıştır. Akım verimi ise pratikte % 100 olarak belirlenmiştir (Şekil 6.35 ve 6.93).

Hem organik maddenin elektrokimyasal arıtımı, hem de hidrojen gazının üretimi açısından herhangi bir kimyasal madde ilavesi ile pH'ın ayarlanmasına gerek kalmadan, çözeltinin daha düşük enerji tüketimi ile arıtılabileceği gözlenebilir.

6.5.4. Destek elektrolit etkisi

Destek elektrolit olarak 0,2 N ve 0,4 N sodyum sülfatın ilave edildiği çalışmalar sonucunda destek elektrolitin organik maddenin KOİ giderimine önemli bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir (Şekil 6.18 ve 6.72). Bununla birlikte destek elektrolitin ilave edilmesi ile enerji tüketimi biraz düşmüştür. Simond ve Comninellis (1997) tarafından da belirtildiği gibi katot bölmesinde katı polimer elektrolitin kullanıldığı elektroliz sisteminde sodyum sülfat kullanmaksızın yüksek miktarda organik madde giderimi gerçekleştirilebilmektedir.

Organik madde içeren çözeltinin destek elektrolit ile elektrokimyasal arıtımı sırasında pH değerleri zamanla düşmüştür. Holze ve ark. (1994) tarafından yapılan çalışmada da sodyum sülfat ilavesi ile sistemin pH'ının düştüğü bildirilmektedir.

Her iki organik madde için hidrojen gazının akış hızının 8 mL dk⁻¹ ile sodyum sülfatın ilave edilmediği durumda elde edilen akış hızı ile aynı olduğu belirlenmiştir (Şekil 6.39 ve 6.94). Enerji tüketim değerlerinin daha düşük, akım verimlerinin ise pratikte % 100 olduğu belirlenmiştir.

6.5.5. Sıcaklığın etkisi

Organik madde içeren çözeltinin elektrokimyasal arıtımında çözelti sıcaklığının etkisinin incelendiği çalışmalarda, 5°C, 50°C ve laboratuvar sıcaklığında (20°C) çalışılmıştır. Laboratuvar sıcaklığında ve 50°C'de yapılan çalışmalarda KOİ giderimi sırasıyla % 97 ve % 98,5°C gibi çok düşük sıcaklıkta ise % 93 olmuştur (Şekil 6.20 ve 6.74). Bununla birlikte yüksek sıcaklıklarda daha düşük enerji tüketim değerleri gözlenmiştir. Nagaia ve ark. (2005) tarafından yapılan çalışmadan da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Sıcaklığın artmasının çözeltide uygulanan gerilim değerinin düşmesine neden olduğu belirtilmiştir (Nagaia ve ark. 2005).

Uygulanan üç sıcaklık değerinde de hidrojen gazı akış hızının 8 mL dk⁻¹ ile aynı olduğu belirlenmiştir. Enerji tüketim değerlerinin birbirine yakın, akım verimlerinin ise pratikte % 100 olduğu belirlenmiştir (Şekil 6.42 ve 6.43, 6.97 ve 6.98).

Deneyisel çalışma sonuçlarına göre 50°C gibi yüksek sıcaklıkta ve laboratuvar sıcaklığında elde edilen KOİ giderimlerinin birbirine yakın olması, çözelti sıcaklığını arttırmak için de enerji gereksinmesi, çözeltinin laboratuvar sıcaklığında elektrokimyasal arıtımının daha uygun olduğunu göstermektedir.

6.5.6. Elektrot malzemesinin etkisi

Simond ve Comninellis (1997), oksijen üretimini en aza indirmek için yüksek oksijen aşırı gerilimine sahip anot ve yüksek hidrojen üretimine sahip bir katodun kullanılmasının gerektiğini belirtmiştir. Holze ve ark. (1994) bu amaç için kafes tipi titanyum elektrodun kullanımının uygun olduğunu belirtmiştir. Bu çalışmada da anot olarak iridyum oksit kaplı titanyum ve katot olarak platin katalizörlü karbon kumaş kullanılmıştır (Holze ve ark. 1994).

İridyum oksit kaplı titanyum elektrodun kullanıldığı çalışma sırasında yüksek oranda organik madde giderimi ve hidrojen gazı üretimi gerçekleştirilmiştir. Okzalik asit içeren çözelti için 6 saatlik deneyisel çalışma sonunda % 97 KOİ giderimine ulaşılmış ve 0,435 kWsaat g⁻¹'lık enerji tüketimi hesaplanmıştır (Şekil 6.21). Eş anlı üretilen hidrojen gazı akış hızı, pratikte % 100 akım verimi ile 8 mL dk⁻¹ olarak belirlenmiştir (6.45 ve 6.47). 1 m³ H₂ gazı üretimi için 7,333 kWsaat m⁻³'lük enerji tüketimi hesaplanmıştır.

Aynı elektrot malzemesi kullanılarak formik asit içeren çözelti için 2,5 saatlik deneyisel çalışma sonunda % 95 KOİ giderimine ulaşılmış ve 0,274 kWsaat g⁻¹'lık enerji tüketimi hesaplanmıştır (Şekil 6.75). Eş anlı üretilen hidrojen gazı akış hızı, pratikte % 100 akım verimi ile 8 mL'dk olarak belirlenmiştir (6.100). 1 m³ hidrojen gazı üretimi için 10,833 kWsaat m⁻³'lük enerji tüketilmiştir.

Anot olarak platinin kullanıldığı çalışmada okzalik asit içeren çözeltinin 6 saatlik elektrokimyasal arıtımı sonucunda % 73 KOİ giderimine ulaşılmıştır. Buna karşılık 0,620 kWsaat g⁻¹ enerji tüketimleri hesaplanmıştır (Şekil 6.21).

Formik asit içeren çözeltinin platin elektrot ile 2,5 saatlik elektrokimyasal arıtımı sonucunda KOİ giderimi, % 65 olarak belirlenmiştir (Şekil 6.75). Buna karşılık enerji tüketim, 0,30 kWsaat g^{-1} olarak hesaplanmıştır.

Anot olarak platin katalizörlü karbon kumaşın kullanıldığı çalışmada ise yüksek akım yoğunluklarında karbon kumaş elektrodun parçalanmasından dolayı her iki çözelti için 25 mA cm^{-2} 'lik düşük akım yoğunluğunda çalışılmıştır.

Okzalik asit içeren çözeltinin platin katalizörlü karbon kumaş ile 6 saatlik elektrokimyasal arıtımı sonucunda % 27 ile çok düşük KOİ giderimine ulaşılmıştır (Şekil 6.22). Buna karşılık 1,209 kWsaat g^{-1} enerji tüketimleri hesaplanmıştır.

Formik asit içeren çözeltinin platin katalizörlü karbon kumaş ile 2,5 saatlik elektrokimyasal arıtımı sonucunda KOİ giderimi % 24, enerji tüketimi olarak belirlenmiştir (Şekil 6.76). Buna karşılık enerji tüketimleri, sırasıyla 0,59 kWsaat g^{-1} olarak hesaplanmıştır.

Okzalik asit içeren çözeltinin elektrokimyasal arıtımı sırasında üretilen H_2 gazı akış hızı, iridyum oksit kaplı titanyum elektrot ve platin elektrot için 8 mL dk^{-1} olarak belirlenmiştir (Şekil 6.45). 1 m^3 Hidrojen gazı üretimi açısından iridyum oksit kaplı titanyum elektrot için 7,833 kWsaat m^{-3} , platin için 7,333 kWsaat m^{-3} tür.

Formik asit içeren çözeltinin elektrokimyasal arıtımı sırasında üretilen hidrojen gazı akış hızı, iridyum oksit kaplı titanyum elektrot ve platin elektrot için 8 mL dk^{-1} olarak gözlenmiştir (Şekil 6.100). 1 m^3 hidrojen gazı üretimi, iridyum oksit kaplı titanyum elektrot için 8,75 kWsaat m^{-3} , platin için 9,333 kWsaat m^{-3} hesaplanmıştır.

Platin katalizörlü karbon kumaş kullanıldığında, her iki organik madde için hidrojen gazı akış hızı, 3 mL dk^{-1} ile sabit kalmıştır (Şekil 6.48 ve 6.103). Okzalik asit içeren çözelti için enerji tüketimi, 15,11 kWsaat m^{-3} , formik asit içeren çözelti için 13,54 kWsaat m^{-3} ile çok yüksek olduğu gözlenmiştir.

Her iki organik madde için anot olarak iridyum oksit kaplı titanyum elektrot kullanıldığında yüksek KOİ giderim değerlerine ve düşük enerji tüketimlerine ulaşılmıştır. Hidrojen gazı üretimi açısından anot olarak özellikle platin katalizörlü karbon kullanıldığında enerji tüketimlerinin yüksek, giderim verimlerinin çok düşük olduğu gözlenmiştir.

6.5.7. Organik madde türünün etkisi

Okzalik asitin giderim hızının formik asitin giderim hızına göre daha düşük olduğu belirlenmiştir (Şekil 6.112).

pH'ın, destek elektrolitin, sıcaklığın ve elektrot malzemesinin organik maddenin KOİ giderimine etkisinin incelendiği çalışmalara göre; her iki organik maddenin KOİ giderim değerleri birbirine yakın çıkmıştır.

Hidrojen gazı akış hızı hemen hemen sabit kalmış ve akım verimi, % 100 olarak belirlenmiştir. 1 m³ Hidrojen gazı üretimi için formik asit içeren çözeltinin elektrokimyasal arıtımı sırasında daha fazla enerji tüketilmiştir.

6.5.8. Membran malzemesinin etkisi

DeneySEL çalışmalar sırasında membran malzemesinin etkisinin belirlenmesi amacı ile Nafyon 111 ve Nafyon 117 kullanılmıştır. Nafyon 111 membranın çok ince bir yapıya sahip olmasından dolayı 25 mA cm⁻² ve 37,5 mA cm⁻²'lik akım yoğunluklarında çalışılmıştır. Her iki membran ile KOİ giderimi açısından birbirine yakın değerler elde edilmiştir (Şekil 6.24 ve 6.79). Hidrojen gazı akış hızları çok fazla değişmemiş, enerji tüketim değerleri birbirine yakın çıkmıştır (Şekil 6.50, 6.51 ve Şekil 6.105, 6.106).

6.5.9. KOİ giderim hızı, TOK , HPLC ve iyon kromatografi analizleri

Her iki organik maddenin KOİ giderim hızının, birinci dereceden tepkime hızına uygun olduğu görülmüş ve k, hız sabiti aşağıdaki denklemlere göre hesaplanmıştır.

$$-\frac{dC}{dt} = k C \quad (6.15)$$

$$\ln C = \ln C_o - k t \quad (6.16)$$

Çalışma süresi, t'ye karşı lnC grafiğinde çizilen doğrunun eğimi, KOİ giderim hız sabiti (k) olacaktır. Yukarıdaki eşitliğin kullanılması ile okzalik asit içeren çözelti için k

değeri, $0,578 \text{ saat}^{-1}$ ve formik asit içeren çözelti için $1,104 \text{ saat}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır (Şekil 6.113).

Laboratuvarı da ayrı ayrı hazırlanan okzalik asit ve formik asit içeren model çözeltilerin 7 saatlik elektrokimyasal arıtım sonucunda sırasıyla % 98 ve % 83 KOİ giderim değerleri elde edilmiştir (Şekil 6.28 ve 6.83). Buna karşılık enerji tüketimleri, sırasıyla $0,547 \text{ kWsaat g}^{-1}$ ve $0,610 \text{ kWsaat g}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Hidrojen gazı üretimi açısından % 100 akım verimine, yaklaşık 8 kWsaat m^{-3} 'lük enerji tüketimi ile ulaşılmıştır (Şekil 6.55 ve 6.110). Sentez Kalite Kontrol Laboratuvarı'nda (İstanbul) 22.03.2006 tarihinde gerçekleştirilen hidrojen gazı saflık analizi sonucunda üretilen hidrojen gazının % 99,999 saflığa sahip olduğu belirlenmiştir. Analiz sonucu EK 2'de verilmiştir.

Ayrıca her iki organik madde için TOK analizleri gerçekleştirilmiş, Çizelge 6.23 ve Şekil 6.114'de gösterilmiştir. Sulu organik çözeltilerin elektrokimyasal arıtımı sonucunda ara ürün analizi de gerçekleştirilmiştir. Okzalik asit içeren çözelti için HPLC analiz sonuçları ve formik asit içeren çözelti için iyon kromatografisi analiz sonuçları EK 3'de verilmiştir. Her iki organik maddenin ara ürün oluşturmaksızın CO_2 ve H_2O 'ya yükseltgendiği gözlenmiştir.

Çizelge 6.1. Okzalik asit içeren çözeltinin farklı akım yoğunluklarında elektrokimyasal yükseltgenmesinin yapıldığı deney sonuçları (Akış hızı: 12 mL dk⁻¹)

Akım yoğunluğu (mA cm ⁻²)	Zaman (saat)	Gerilim (V)	pH	Sıcaklık (°C)	KOİ (mg L ⁻¹)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWsaat g ⁻¹)	H ₂ Gazı Akış Hızı (mL dk ⁻¹)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWsaat m ⁻³ H ₂)
25	0	0	1,65	20	500						
	1	2,7	1,73	20,5	421	16	6,62	0,137	3,2	98	5,625
	2	2,8	1,75	21	346	31	3,14	0,145	3,2	98	5,833
	3	2,9	1,84	21,5	289	42	1,59	0,165	3,2	98	6,042
	4	3	1,93	21,8	224	55	1,36	0,174	3,2	98	6,250
	5	3,2	2,05	22	183	63	0,69	0,202	3,2	98	6,667
	6	3,3	2,1	22,5	140	72	0,60	0,220	3,2	98	6,875
37,5	0	0	1,65	22	500						
	1	3	1,81	24	385	23	6,42	0,157	5	100	6,000
	2	3,1	1,92	24,5	291	42	2,62	0,178	5	100	6,200
	3	3,2	2	25	221	56	1,30	0,206	5	100	6,400
	4	3,5	2,17	25,5	170	66	0,71	0,255	5	100	7,000
	5	3,7	2,35	25,6	133	73	0,41	0,302	5	100	7,400
	6	3,8	2,48	25,8	105	79	0,26	0,346	5	100	7,600
50	0	0	1,65	22	500						
	1	3,2	1,83	24	354	29	6,11	0,175	8	100	5,333
	2	3,4	1,93	24,5	252	50	2,14	0,219	8	100	5,667
	3	3,6	1,98	25	187	63	0,91	0,276	8	100	6,000
	4	3,7	2,14	25,1	132	74	0,58	0,322	8	100	6,167
	5	4	2,32	25,5	103	79	0,24	0,403	8	100	6,667
	6	4,1	2,4	25,8	78	84	0,17	0,466	8	100	6,833

Çizelge 6.2. Okzalik asit içeren çözeltinin farklı akım yoğunluklarında elektrokimyasal yükseltgenmesinin yapıldığı deney sonuçları (Akış hızı: 80 mL dk⁻¹)

Akım yoğunluğu (mA cm ⁻²)	Zaman (saat)	Gerilim (V)	pH	Sıcaklık (°C)	KOİ (mg L ⁻¹)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWsaat g ⁻¹)	H ₂ Gazı Akış Hızı (mL dk ⁻¹)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWsaat m ⁻³ H ₂)
25	0	0	1,65	20,5	500						
	1	2,7	1,74	21	386	23	9,55	0,095	3,2	98	5,625
	2	2,8	1,93	21,2	302	40	3,52	0,113	3,2	98	5,833
	3	2,9	2,07	21,3	238	52	1,79	0,133	3,2	98	6,042
	4	3,2	2,31	21,5	180	64	1,21	0,160	3,2	98	6,667
	5	3,6	2,48	22	136	73	0,74	0,198	3,2	98	7,500
	6	3,7	2,68	22,5	111	78	0,35	0,228	3,2	98	7,708
	0	0	1,65	22	500						
37,5	1	3,2	1,65	22,5	358	28	7,93	0,135	5	100	6,400
	2	3,4	1,93	23	257	49	2,82	0,168	5	100	6,800
	3	3,7	2,08	23,1	187	63	1,30	0,213	5	100	7,400
	4	3,8	2,32	23,3	135	73	0,73	0,250	5	100	7,600
	5	3,9	2,46	23,5	91	82	0,49	0,286	5	100	7,800
	6	4	2,51	23,8	67	87	0,22	0,333	5	100	8,000
	0	0	1,65	24,5	500						
	1	3,3	1,65	27	333	33	6,99	0,158	8	100	5,500
50	2	3,5	1,86	28	231	54	2,14	0,208	8	100	5,833
	3	3,6	1,97	28,5	158	68	1,02	0,253	8	100	6,000
	4	3,8	2,13	28,7	107	79	0,53	0,309	8	100	6,333
	5	4,1	2,25	28,8	65	87	0,35	0,377	8	100	6,833
	6	4,2	2,52	29	37	93	0,20	0,435	8	100	7,000

Çizelge 6.3. Okzalik asit içeren çözeltinin farklı akım yoğunluklarında elektrokimyasal yükseltgenmesinin yapıldığı deney sonuçları (Akış hızı: 150 mL dk⁻¹)

Akım yoğunluğu (mA cm ⁻²)	Zaman (saat)	Gerilim (V)	pH	Sıcaklık (°C)	KOİ (mg L ⁻¹)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWsaat g ⁻¹)	H ₂ Akış Hızı (mL dk ⁻¹)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWsaat m ⁻³ H ₂)
25	0	0	1,65	20,5	500						
	1	3,1	1,87	21,5	359	28	11,81	0,088	3,2	98	6,458
	2	3,1	2,07	23	260	48	4,15	0,103	3,2	98	6,458
	3	3,2	2,13	23	188	62	2,01	0,123	3,2	98	6,667
	4	3,4	2,38	23	142	72	0,96	0,152	3,2	98	7,083
	5	3,6	2,42	23,5	105	79	0,62	0,182	3,2	98	7,500
	6	4	2,52	23,5	74	85	0,43	0,225	3,2	98	8,333
37,5	0	0	1,65	22,5	500						
	1	3,4	1,87	26	332	34	9,38	0,121	5	100	6,800
	2	3,6	1,96	26	227	55	2,93	0,158	5	100	7,200
	3	3,8	2,02	26	159	68	1,27	0,201	5	100	7,600
	4	4	2,24	26	111	78	0,67	0,247	5	100	8,000
	5	4,2	2,42	26	65	87	0,51	0,290	5	100	8,400
	6	4,3	2,53	26	38	92	0,25	0,335	5	100	8,600
50	0	0	1,65	18,5	500						
	1	3,7	1,97	21	309	38	8,00	0,155	8	100	6,167
	2	3,8	2,03	22	205	59	2,18	0,206	8	100	6,333
	3	4	2,19	23	137	73	0,95	0,264	8	100	6,667
	4	4,2	2,34	23,5	85	83	0,54	0,324	8	100	7,000
	5	4,3	2,36	24	43	91	0,35	0,376	8	100	7,167
	6	4,4	2,48	24	15	97	0,20	0,435	8	100	7,333

Çizelge 6.4. Okzalik asit içeren çözeltinin farklı başlangıç pH değerlerinde elektrokimyasal yükseltgenmesinin yapıldığı deney sonuçları (Akım yoğunluğu: 50 mA cm⁻², akış hızı: 150 mL dk⁻¹)

pH	Zaman (saat)	Gerilim (V)	pH	Sıcaklık (°C)	KOİ (mg L ⁻¹)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWsaat g ⁻¹)	H ₂ Gazı Akış Hızı (mL dk ⁻¹)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWsaat m ⁻³ H ₂)
1,65	0	0	1,65	18,5	500						
	1	3,7	1,97	21	309	38	8,00	0,155	8	100	6,167
	2	3,8	2,03	22	205	59	2,18	0,206	8	100	6,333
	3	4	2,19	23	137	73	0,95	0,264	8	100	6,667
	4	4,2	2,34	23,5	85	83	0,54	0,324	8	100	7,000
	5	4,2	2,36	24	43	91	0,35	0,368	8	100	7,000
	6	4,4	2,48	24	15	97	0,20	0,435	8	100	7,333
2,5	0	0	2,5	22	500						
	1	3,5	2,5	23,5	289	42	8,84	0,133	8	98	5,833
	2	4	2,23	24	191	62	2,05	0,207	8	98	6,667
	3	4,2	2,32	24,5	128	74	0,88	0,271	8	98	7,000
	4	4,4	2,53	25	75	85	0,55	0,331	8	98	7,333
	5	4,5	2,78	25,5	39	92	0,30	0,390	8	98	7,500
	6	4,8	3,02	27	12	98	0,19	0,472	8	98	8,000
4	0	0	4	22,5	500						
	1	3,6	1,9	25	242	52	10,80	0,112	8	100	6,000
	2	3,9	2,04	25,5	131	74	2,32	0,169	8	100	6,500
	3	4,2	2,49	26,5	62	88	0,96	0,230	8	100	7,000
	4	4,5	2,75	27	44	91	0,19	0,316	8	100	7,500
	5	4,8	3,1	27,5	31	94	0,11	0,409	8	100	8,000
	6	5	3,4	28	10	98	0,15	0,490	8	100	8,333

Çizelge 6.5. Okzalik asi içeren çözeltinin farklı destek elektrolit derişimlerinde elektrokimyasal yükseltgenmesinin yapıldığı deney sonuçları (Akım yoğunluğu: 50 mA cm⁻², akış hızı: 150 mL dk⁻¹)

Destek Elektrolit, N	Zaman (saat)	Gerilim (V)	pH	Sıcaklık (°C)	KOİ (mg L ⁻¹)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWsaat g ⁻¹)	H ₂ Gazı Akış Hızı (mL dk ⁻¹)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWsaat m ⁻³ H ₂)
Na ₂ SO ₄ 'süz	0	0	1,65	18,5	500						
	1	3,7	1,97	21	309	38	8,00	0,155	8	100	6,167
	2	3,8	2,03	22	205	59	2,18	0,206	8	100	6,333
	3	4	2,19	23	137	73	0,95	0,264	8	100	6,667
	4	4,2	2,34	23,5	85	83	0,54	0,324	8	100	7,000
	5	4,2	2,36	24	43	91	0,35	0,368	8	100	7,000
	6	4,4	2,48	24	15	97	0,20	0,435	8	100	7,333
0,2	0	0	1,65	22,0	500						
	1	3,1	1,36	23,5	315	37	7,75	0,134	8	100	5,167
	2	3,1	1,3	24,0	232	54	1,74	0,185	8	100	5,167
	3	3,1	1,26	24,5	168	66	0,89	0,224	8	100	5,167
	4	3,1	1,16	25,0	113	77	0,58	0,256	8	100	5,167
	5	3,1	1,23	25,5	85	83	0,23	0,299	8	100	5,167
	6	3,1	1,25	27,0	41	92	0,31	0,324	8	100	5,167
0,4	0	0	1,65	22,0	500						
	1	2,9	1,42	23,5	329	34	7,16	0,136	8	100	4,833
	2	3	1,29	24,0	264	47	1,36	0,203	8	100	5,000
	3	3	0,96	24,5	203	59	0,85	0,242	8	100	5,000
	4	3	0,9	24,5	150	70	0,55	0,274	8	100	5,000
	5	3	0,92	25,0	118	76	0,27	0,314	8	100	5,000
	6	3	1,02	25,0	81	84	0,26	0,344	8	100	5,000

Çizelge 6.6. Okzalik asit içeren çözeltinin farklı çözelti sıcaklıklarında elektrokimyasal yükseltgenmesinin yapıldığı deney sonuçları (Akım yoğunluğu: 50 mA cm⁻², akış hızı: 150 mL dk⁻¹)

Sıcaklık (°C)	Zaman (saat)	Gerilim (V)	pH	Sıcaklık (°C)	KOİ (mg L ⁻¹)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWsaat g ⁻¹)	H ₂ Gazı Akış Hızı (mL dk ⁻¹)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWsaat m ⁻³ H ₂)
Lab. sıcaklığı	0	0	1,65	18,5	500						
	1	3,7	1,97	21	309	38	8,00	0,155	8	100	6,167
	2	3,8	2,03	22	205	59	2,18	0,206	8	100	6,333
	3	4	2,19	23	137	73	0,95	0,264	8	100	6,667
	4	4,2	2,34	23,5	85	83	0,54	0,324	8	100	7,000
	5	4,2	2,36	24	43	91	0,35	0,368	8	100	7,000
	6	4,4	2,48	24	15	97	0,20	0,435	8	100	7,333
5	0	0	1,65	22	500						
	1	3,6	1,9	23,5	332	34	7,04	0,171	8	100	6,000
	2	3,8	2,09	24	225	55	2,24	0,221	8	100	6,333
	3	4	2,36	24,5	156	69	0,96	0,279	8	100	6,667
	4	4,2	2,44	24,5	107	79	0,51	0,342	8	100	7,000
	5	4,3	2,64	25	64	87	0,36	0,394	8	100	7,167
	6	4,4	2,82	25	35	93	0,20	0,454	8	100	7,333
50	0	0	1,65	22	500						
	1	3,3	1,57	23,5	226	55	11,47	0,096	8	100	5,500
	2	3,6	2,06	24	104	79	2,55	0,145	8	100	6,000
	3	3,8	2,11	24,5	54	89	0,70	0,204	8	100	6,333
	4	3,9	2,58	25	28	94	0,27	0,264	8	100	6,500
	5	3,9	2,97	25,5	20	96	0,07	0,325	8	100	6,500
	6	3,9	3,12	27	8	98	0,08	0,380	8	100	6,500

Çizelge 6.7. Okzalik asit çözeltisinin İridyum Oksit/ Titanyum ve platin elektrotlarla elektrokimyasal yükseltgenmesinin yapıldığı deney sonuçları (Akım yoğunluğu: 50 mA cm⁻², akış hızı: 150 mL dk⁻¹)

Elektrot Malzemesi	Zaman (saat)	Gerilim (V)	pH	Sıcaklık (°C)	KOI (mg L ⁻¹)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWsaat g ⁻¹)	H ₂ Çıkış Hızı (mL dk ⁻¹)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWsaat m ⁻³ H ₂)
İridyum Oksit/ Titanyum	0	0	1,86	18,5	500						
	1	3,7	1,97	21	309	38	8,00	0,155	8	100	6,167
	2	3,8	2,03	22	205	59	2,18	0,206	8	100	6,333
	3	4	2,19	23	137	73	0,95	0,264	8	100	6,667
	4	4,2	2,34	23,5	85	83	0,54	0,324	8	100	7,000
	5	4,2	2,36	24	43	91	0,35	0,368	8	100	7,000
	6	4,4	2,48	24	15	97	0,20	0,435	8	100	7,333
platin	0	0	1,71	20,5	500						
	1	4,1	1,68	23,0	410	18	3,77	0,364	8	100	6,833
	2	4,3	1,88	23,5	318	36	1,93	0,378	8	100	7,167
	3	4,3	1,97	24,0	264	47	0,75	0,437	8	100	7,167
	4	4,4	2,02	24,5	209	58	0,58	0,484	8	100	7,333
	5	4,7	2,1	25,0	159	68	0,42	0,551	8	100	7,833
	6	4,7	2,18	25,5	136	73	0,16	0,620	8	100	7,833

Çizelge 6.8. Okzalik asit çözeltinin Platin/karbon elektrotla elektrokimyasal yükseltgenmesinin yapıldığı deney sonuçları (Akım yoğunluğu: 25 mA cm⁻², akış hızı: 150 mL dk⁻¹)

Elektrot Malzemesi	Zaman (saat)	Gerilim (V)	pH	Sıcaklık (°C)	KOİ (mg L ⁻¹)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWsaat g ⁻¹)	H ₂ Gazı Akış Hızı (mL dk ⁻¹)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWsaat m ⁻³ H ₂)
Platin/karbon	0	0	1,65	21,0	500						
	1	6,7	1,7	21,5	453	9	3,94	0,570	3	98	14,889
	2	6,7	1,75	22,5	424	15	1,21	0,705	3	98	14,889
	3	6,7	1,75	23,0	412	18	0,34	0,914	3	98	14,889
	4	6,8	1,8	23,5	400	20	0,25	1,088	3	98	15,111
	5	6,8	1,8	23,6	388	22	0,20	1,214	3	98	15,111
	6	6,8	1,8	23,8	365	27	0,32	1,209	3	98	15,111

Çizelge 6.9. Okzalik asit içeren çözeltinin farklı membran malzemeleri ile elektrokimyasal yükseltgenmesinin yapıldığı deney sonuçları (Akım yoğunluğu: 37,5 mA cm⁻², akış hızı: 150 mL dk⁻¹)

Membran Malzemesi	Zaman (saat)	Gerilim (V)	pH	Sıcaklık (°C)	KOİ (mg L ⁻¹)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWsaat g ⁻¹)	H ₂ Akış Hızı (mL dk ⁻¹)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWsaat m ⁻³ H ₂)
Nafyon 117	0	0	1,65	20,5	500						
	1	3,1	1,87	21,5	359	28	11,81	0,088	3,2	98	6,458
	2	3,1	2,07	23	260	48	4,15	0,103	3,2	98	6,458
	3	3,2	2,13	23	188	62	2,01	0,123	3,2	98	6,667
	4	3,4	2,38	23	142	72	0,96	0,152	3,2	98	7,083
	5	3,6	2,42	23,5	105	79	0,62	0,182	3,2	98	7,500
	6	4	2,52	23,5	74	85	0,43	0,225	3,2	98	8,333

Çizelge 6.9. (Devam) Okzalik asit içeren çözeltinin farklı membran malzemeleri ile elektrokimyasal yükseltgenmesinin yapıldığı deney sonuçları (Akım yoğunluğu: 25 mA cm⁻², akış hızı: 150 mL dk⁻¹)

Membran Malzemesi	Zaman (saat)	Gerilim (V)	pH	Sıcaklık (°C)	KOİ (mg L ⁻¹)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWsaat g ⁻¹)	H ₂ Akış Hızı (mL dk ⁻¹)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWsaat m ⁻³ H ₂)
Nafyon 111	0	0	1,65	22,5	500						
	1	3,4	1,87	26	332	34	9,38	0,121	5	100	6,800
	2	3,6	1,96	26	227	55	2,93	0,158	5	100	7,200
	3	3,8	2,02	26	159	68	1,27	0,201	5	100	7,600
	4	4	2,24	26	111	78	0,67	0,247	5	100	8,000
	5	4,2	2,42	26	65	87	0,51	0,290	5	100	8,400
	6	4,3	2,53	26	38	92	0,25	0,335	5	100	8,600

Çizelge 6.10. Okzalik asit içeren çözeltinin farklı membran malzemeleri ile elektrokimyasal yükseltgenmesinin yapıldığı deney sonuçları (Akım yoğunluğu: 25 mA cm⁻², akış hızı: 150 mL dk⁻¹)

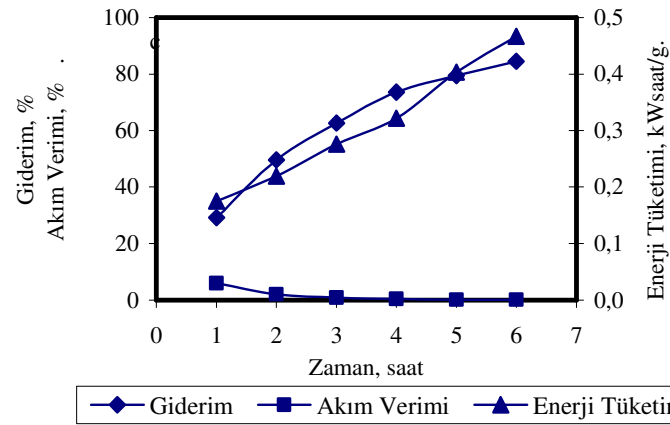
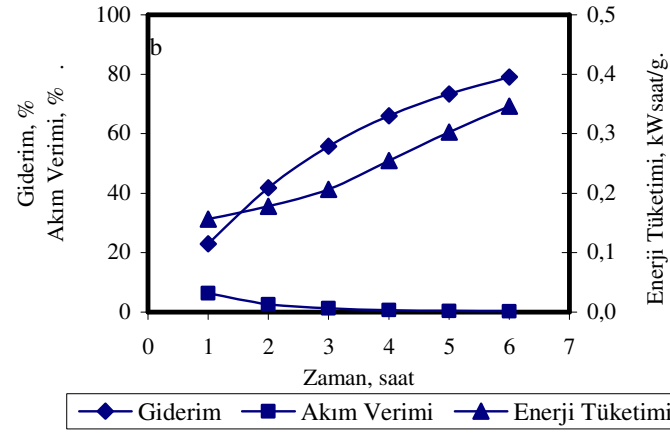
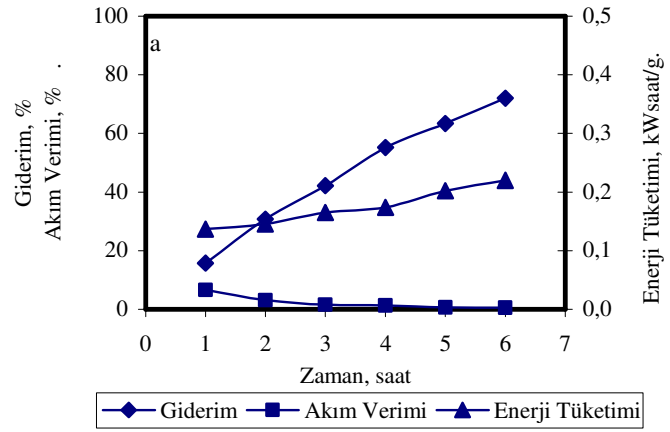
Membran Türü	Zaman (saat)	Gerilim (V)	pH	Sıcaklık (°C)	KOİ (mg L ⁻¹)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWsaat g ⁻¹)	H ₂ Akış Hızı (mL dk ⁻¹)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWsaat m ⁻³ H ₂)
	0	0	1,65	20,5	500						
	1	3,4	1,87	21,5	350	30	12,56	0,091	3,2	98	7,083
	2	3,5	2,07	23	255	49	3,98	0,114	3,2	98	7,292
Nafyon 111	3	3,6	2,13	23	180	64	2,09	0,135	3,2	98	7,500
	4	3,7	2,38	23	136	73	0,92	0,163	3,2	98	7,708
	5	3,8	2,42	23,5	98	80	0,64	0,189	3,2	98	7,917
	6	3,9	2,52	23,5	71	86	0,38	0,218	3,2	98	8,125
	6	3,9	2,52	23,5	71	86	0,38	0,218	3,2	98	8,125

Çizelge 6.10. (Devam) Okzalik asit içeren çözeltinin farklı membran malzemeleri ile elektrokimyasal yükseltgenmesinin yapıldığı deney sonuçları (Akım yoğunluğu: 37,5 mA cm⁻², akış hızı: 150 mL dk⁻¹)

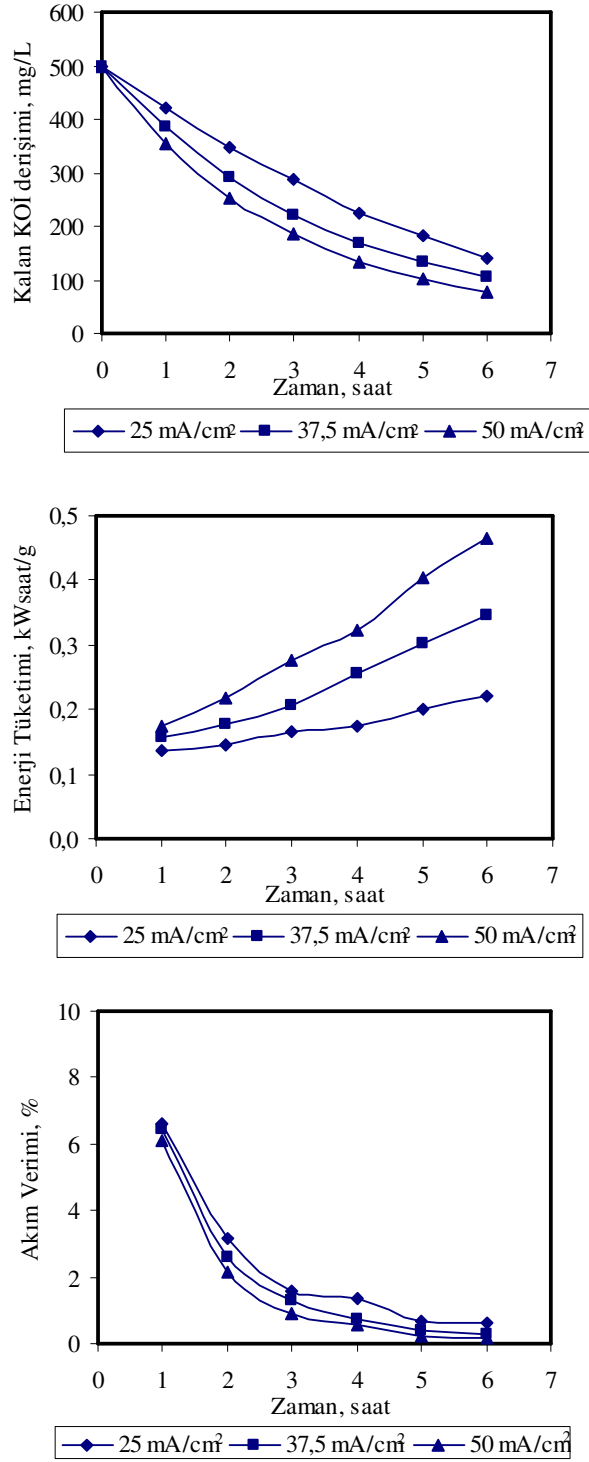
Membran Malzemesi	Zaman (saat)	Gerilim (V)	pH	Sıcaklık (°C)	KOİ (mg L ⁻¹)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWsaat g ⁻¹)	H ₂ Akış Hızı (mL dk ⁻¹)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWsaat m ⁻³ H ₂)
	0	0	1,65	19,5	500				0		
	1	3,1	1,95	20	359	28	11,81	0,088	3,2	98	6,458
	2	3,1	2,1	22	260	48	4,15	0,103	3,2	98	6,458
Nafyon 117	3	3,2	2,18	23	188	62	2,01	0,123	3,2	98	6,667
	4	3,4	2,45	23,5	142	72	0,96	0,152	3,2	98	7,083
	5	3,6	2,53	24	105	79	0,62	0,182	3,2	98	7,500
	6	4	2,6	24	74	85	0,43	0,225	3,2	98	8,333

Çizelge 6.11. Okzalik asit içeren model çözeltinin elektrokimyasal yükseltgenmesinin yapıldığı deney sonuçları (Akım yoğunluğu: 50 mA cm⁻², akış hızı: 150 mL dk⁻¹)

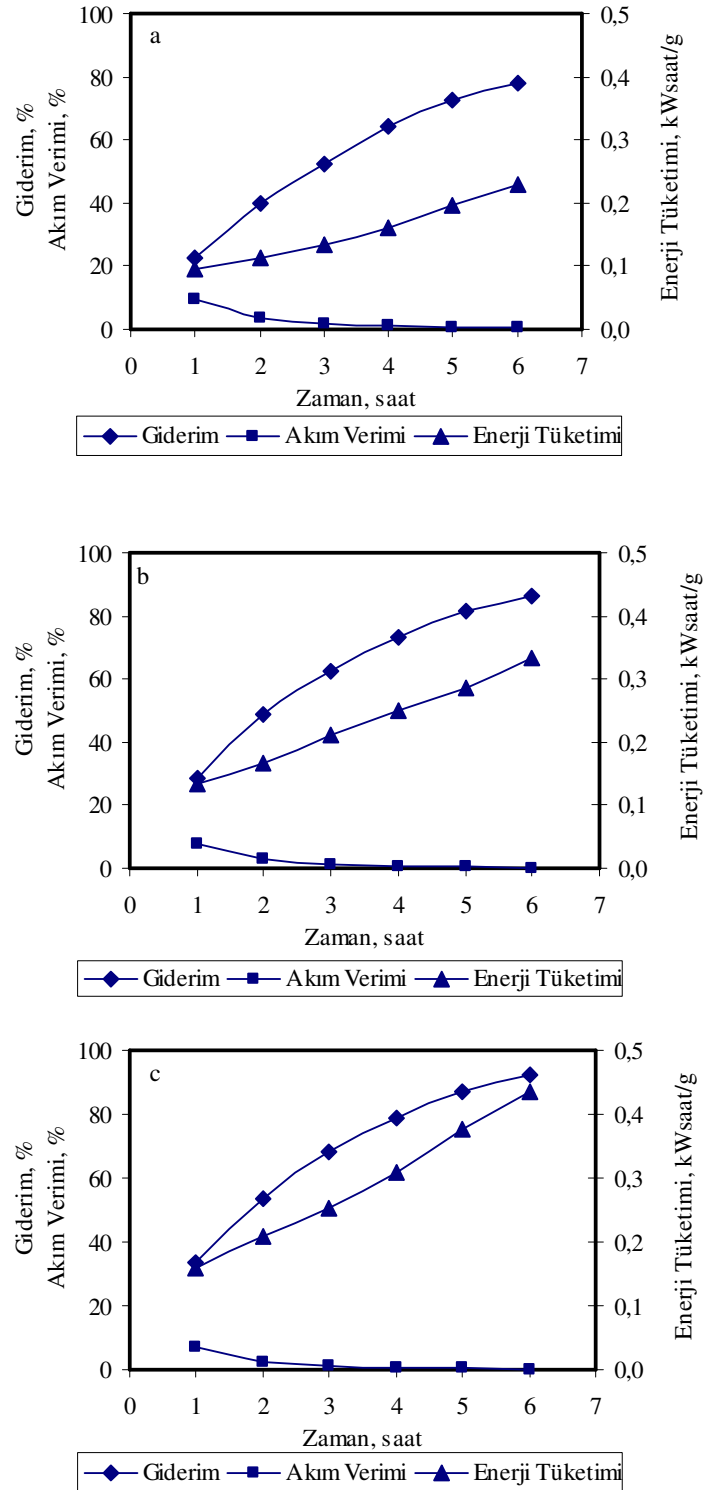
Zaman (saat)	Gerilim (V)	pH	Sıcaklık (°C)	KOİ (mg L ⁻¹)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWsaat g ⁻¹)	H ₂ Gazı Akış Hızı (mL dk ⁻¹)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWsaat m ⁻³ H ₂)
0	0	1,48	21	500						
1	4,7	1,65	23,9	335	33	6,91	0,228	8	100	7,833
2	4,7	1,67	24	254	49	1,70	0,306	8	100	7,833
3	4,7	1,77	24,2	199	60	0,77	0,375	8	100	7,833
4	4,8	1,8	24,2	163	67	0,38	0,456	8	100	8,000
5	4,8	1,9	24,3	118	76	0,38	0,503	8	100	8,000
6	4,8	1,95	24,3	68	86	0,35	0,533	8	100	8,000
7	4,8	2,39	24,3	9	98	0,35	0,547	8	100	8,000



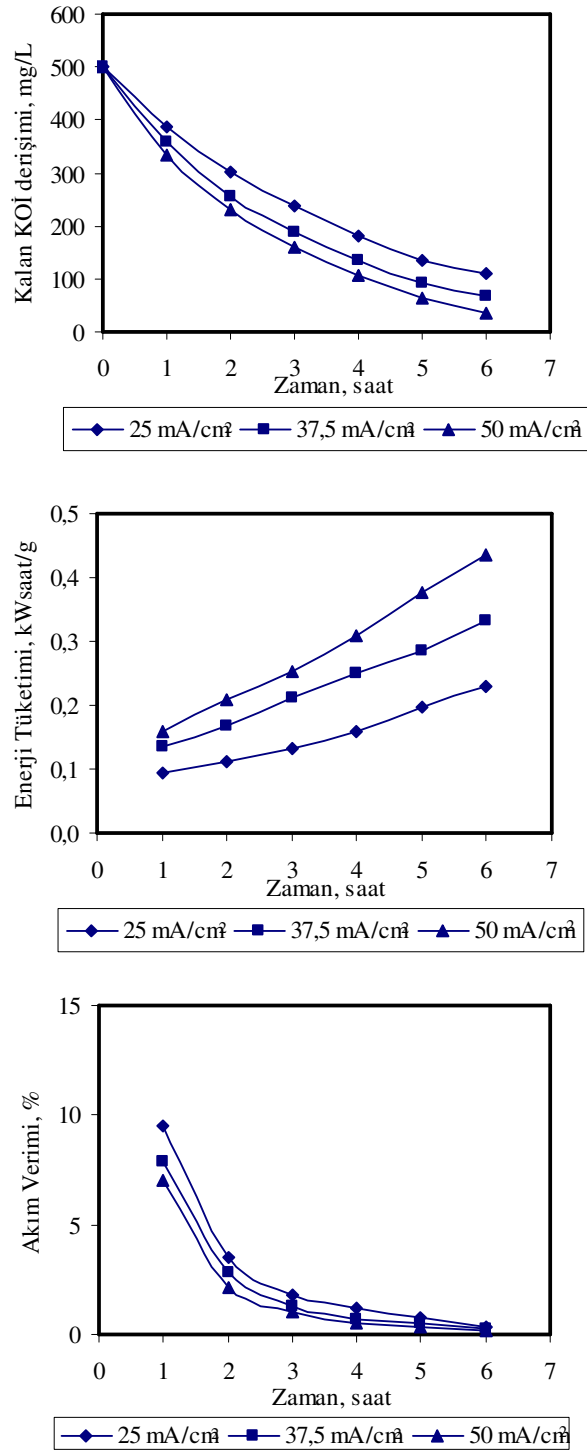
Şekil 6.3. Uygulanan farklı akım yoğunluğu değerleri için okzalik asit içeren çözeltinin KOİ giderimi, enerji tüketimi ve akım veriminin zamanla değişimi (Akış hızı: 12 mL dk⁻¹) a: 25 mA cm⁻² b: 37,5 mA cm⁻²; c: 50 mA cm²



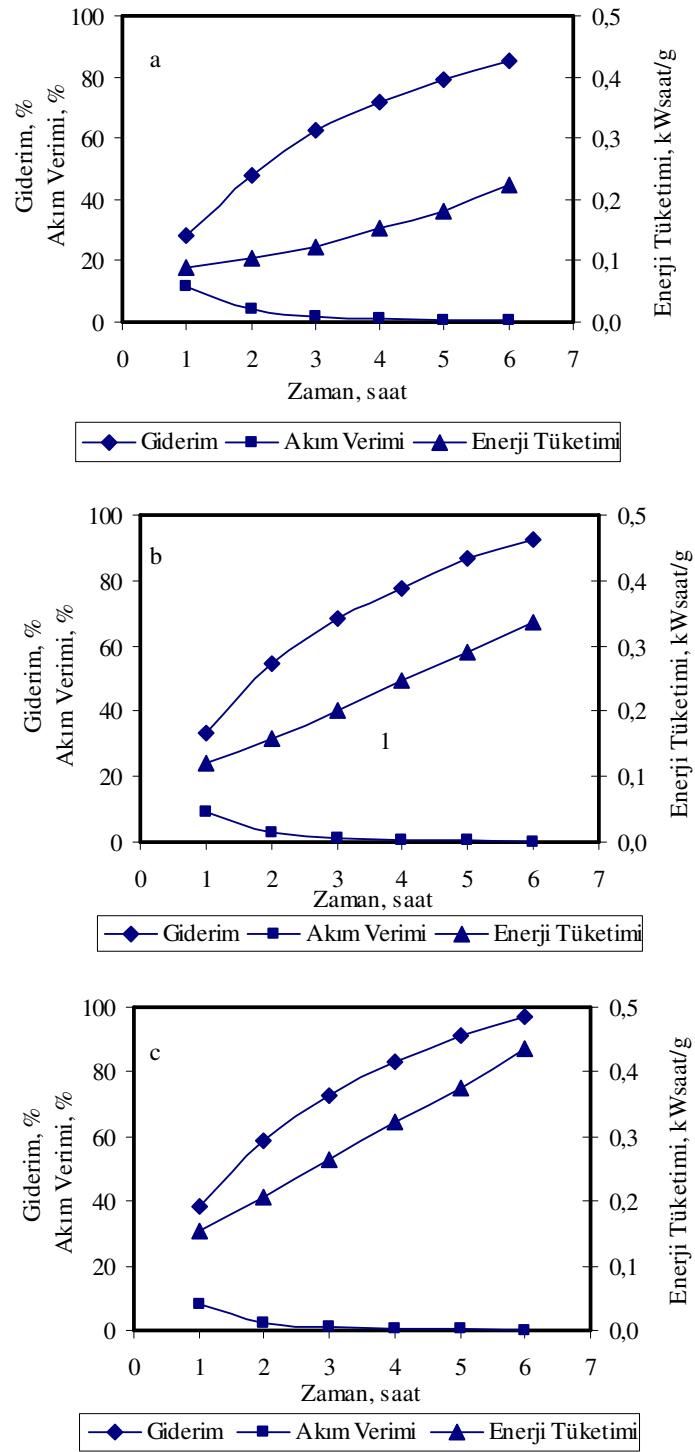
Şekil 6.4. Okzalik asit içeren çözeltinin KOİ derişimi, enerji tüketimi ve akım veriminin akım yoğunluğuna bağlı olarak zamanla değişimi (Akış hızı: 12 mL dk⁻¹)



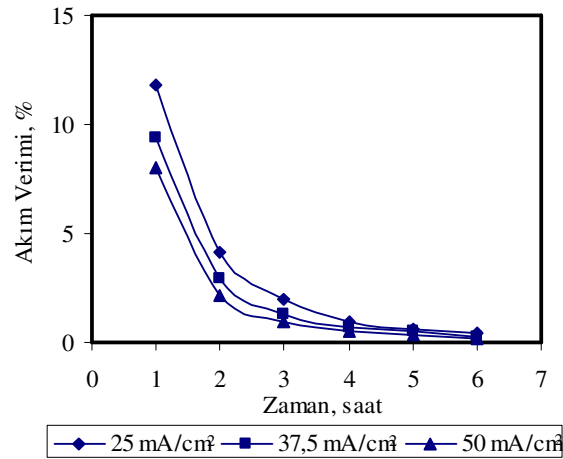
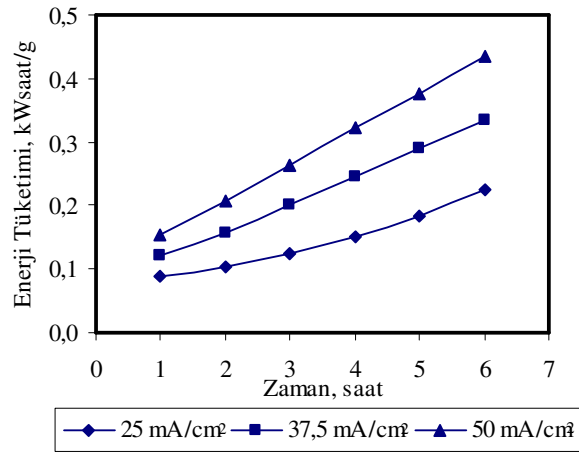
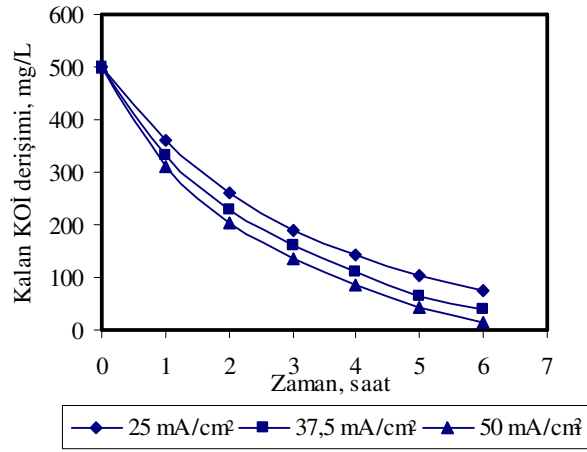
Şekil 6.5. Uygulanan farklı akım yoğunluğu değerleri için Okzalik asit içeren çözeltinin KOİ giderimi, enerji tüketimi ve akım veriminin akım yoğunluğuna bağlı olarak zamanla değişimi (Akış hızı: 80 mL dk⁻¹) a: 25 mA cm⁻² b: 37,5 mA cm⁻²; c: 50 mA cm⁻²



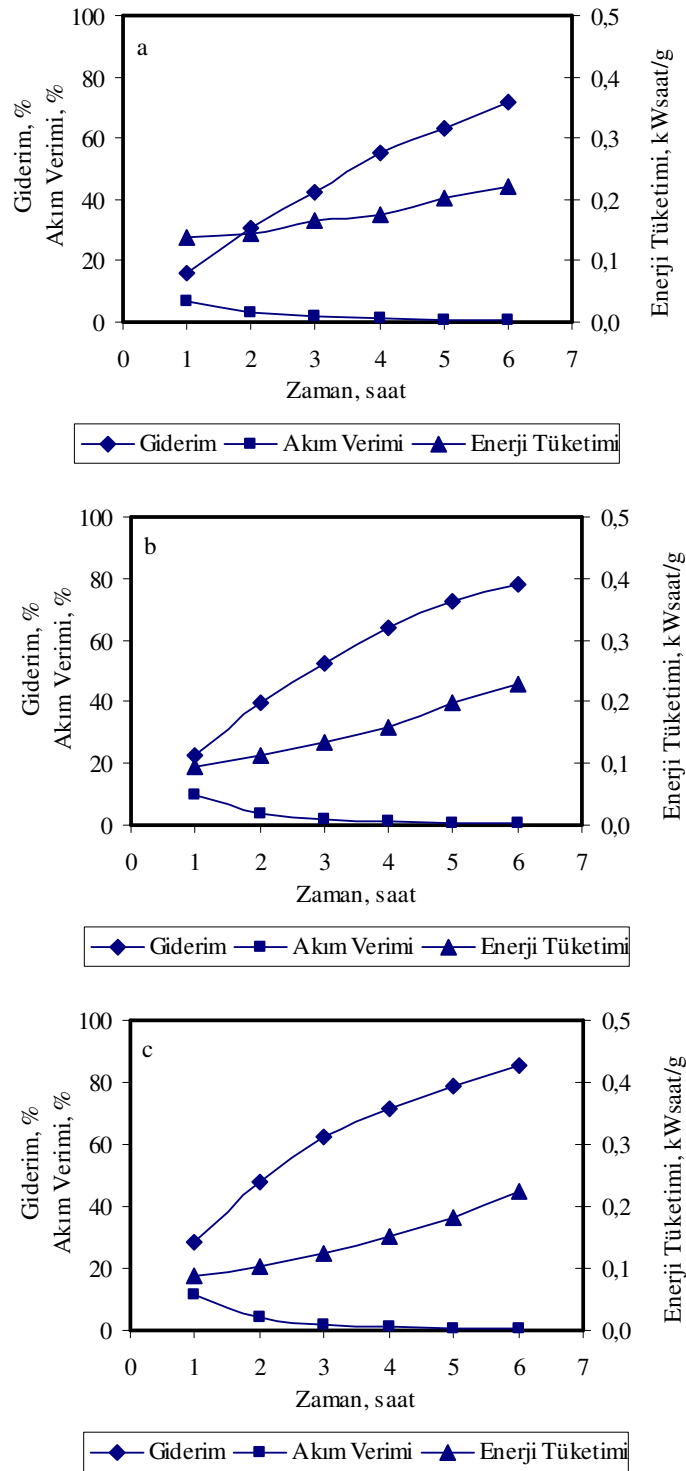
Şekil 6.6. Okzalik asit içeren çözeltinin KOİ giderimi, enerji tüketimi ve akım veriminin akım yoğunluğuna bağlı olarak zamanla değişimi (Akış hızı: 80 mL dk⁻¹)



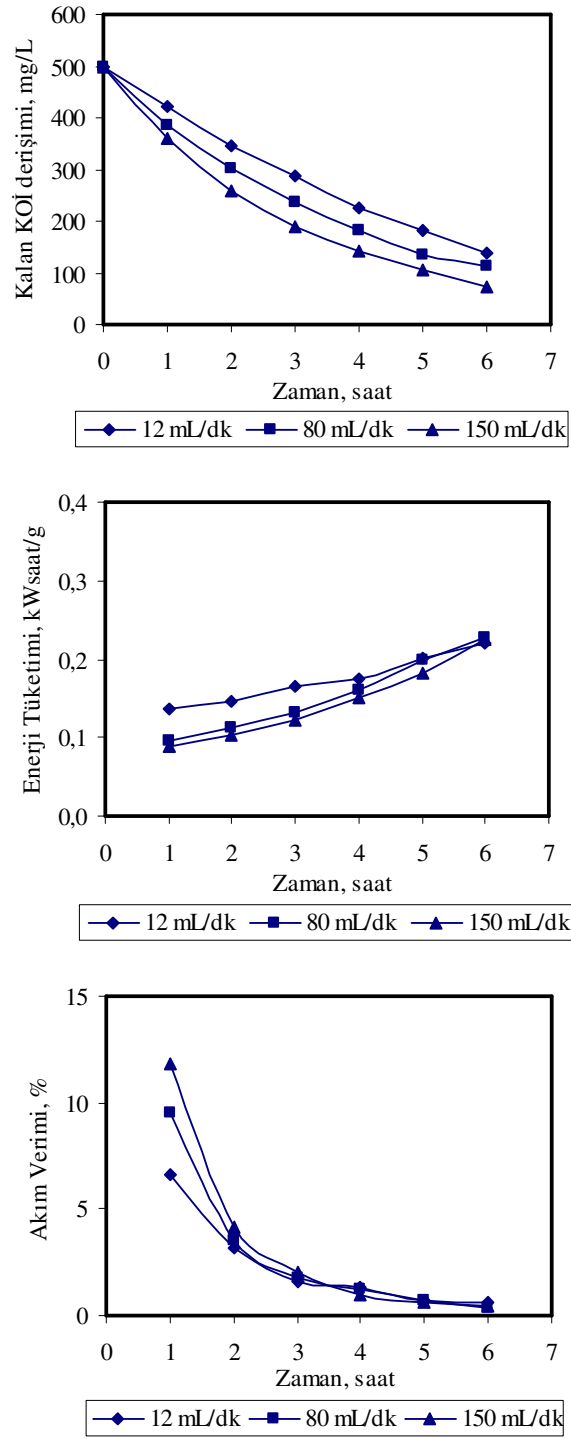
Şekil 6.7. Uygulanan farklı akım yoğunluğu değerleri için Okzalik asit içeren çözeltinin KOİ giderimi, enerji tüketimi ve akım veriminin zamanla değişimi (Akış hızı: 150 mL dk⁻¹) a: 25 mA cm⁻² b: 37,5 mA cm⁻²; c: 50 mA cm⁻²



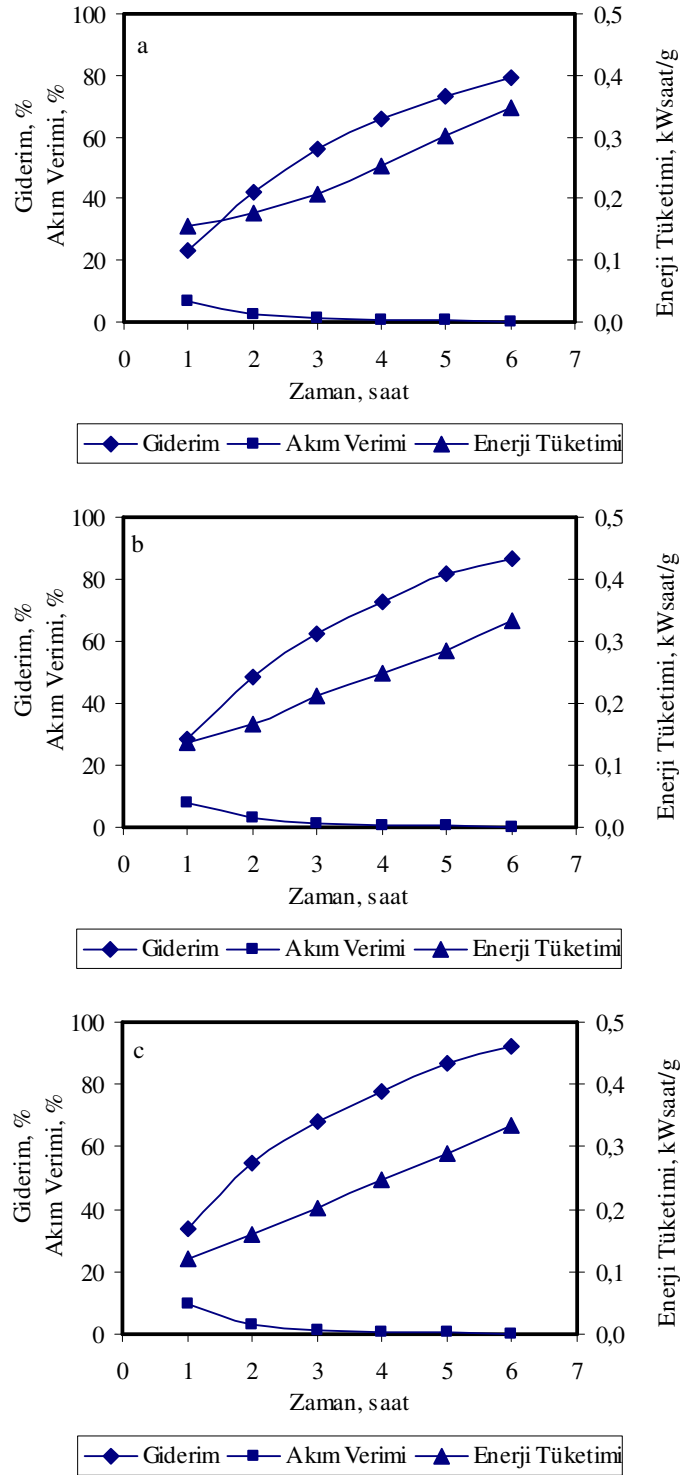
Şekil 6.8. Okzalik asit içeren çözeltinin KOİ derişimi, enerji tüketimi ve akım veriminin akım yoğunluğuna bağlı olarak zamanla değışimi (Akış hızı: 150 mL dk⁻¹)



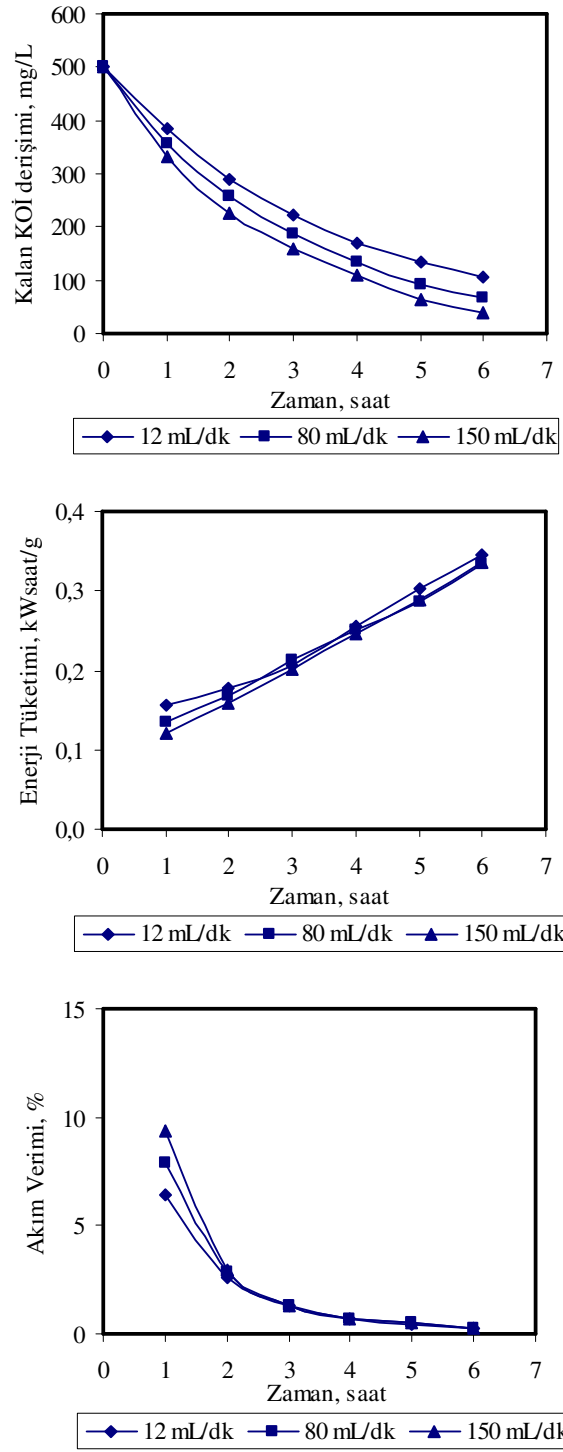
Şekil 6.9. Uygulanan farklı akış hızları için Okzalik asit içeren çözeltinin KOİ giderimi, akım verimi ve enerji tüketiminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 25 mA cm⁻²): a: 12 mL dk⁻¹; b: 80 mL dk⁻¹; c: 150 mL dk⁻¹



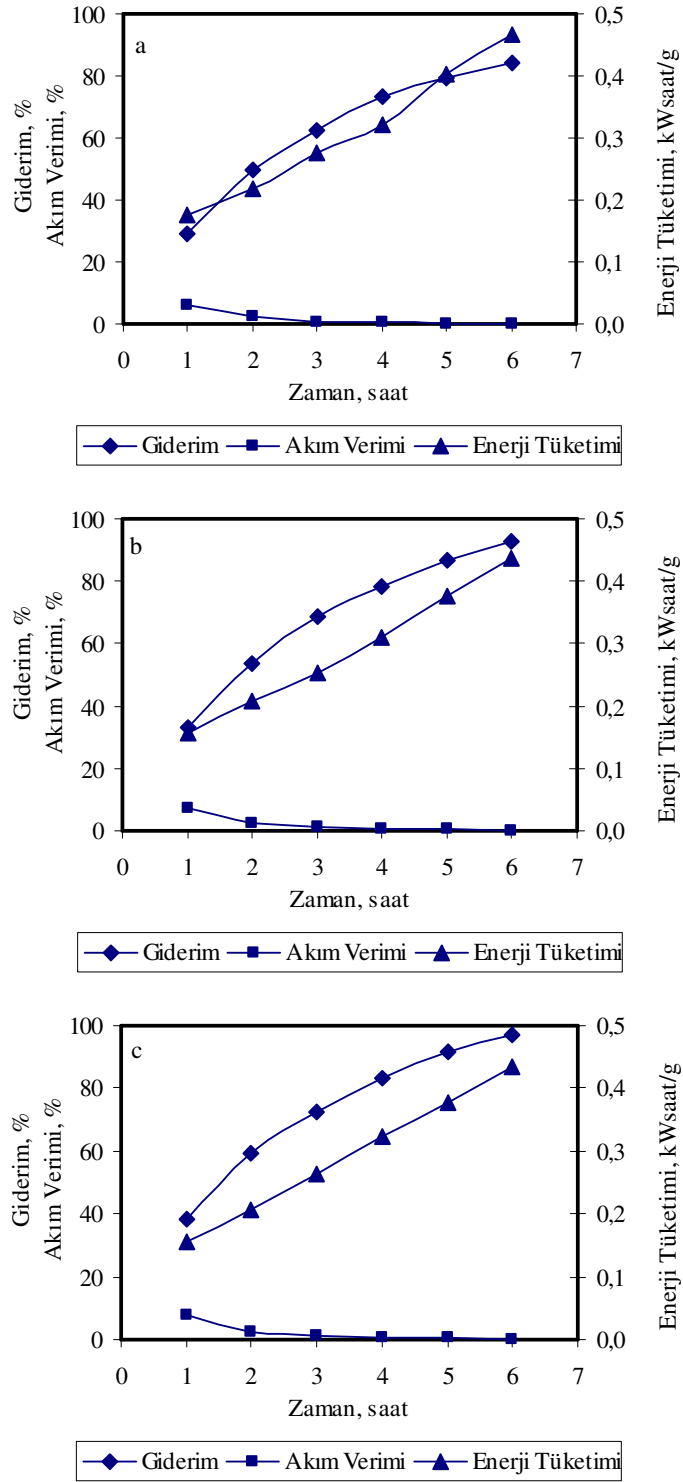
Şekil 6.10. Okzalik asit içeren çözeltinin KOİ derişimi, Enerji Tüketimi ve Akım Veriminin akış hızına bağlı olarak zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 25 mA cm⁻²)



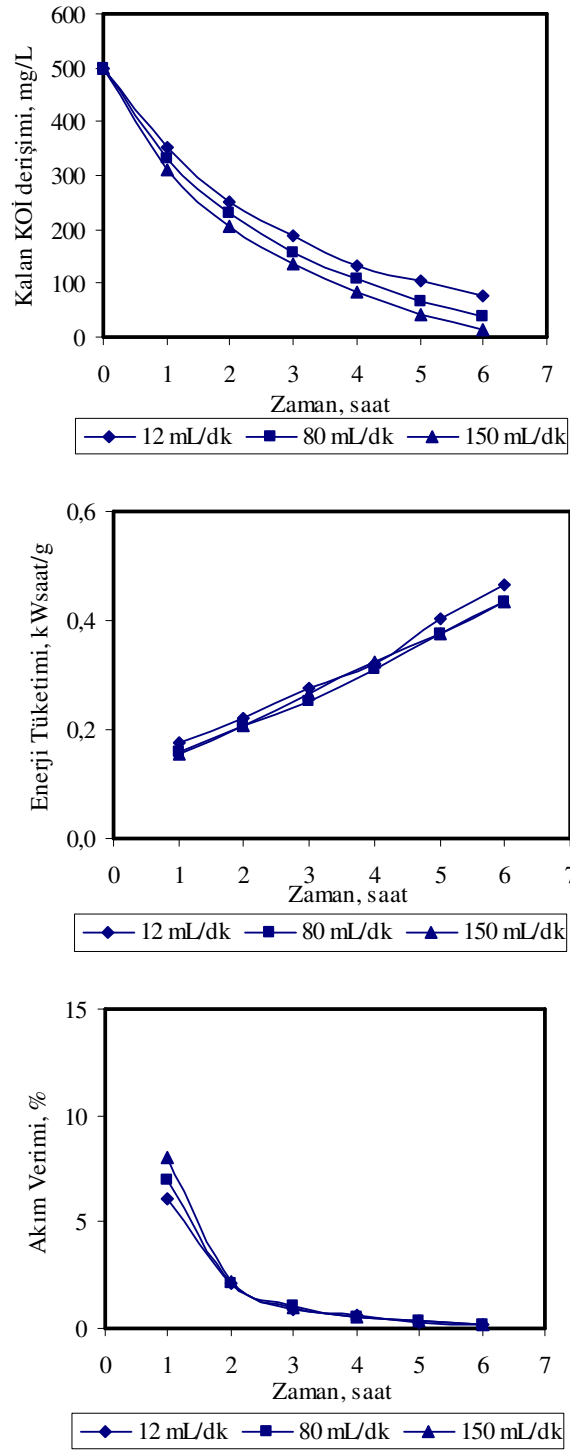
Şekil 6.11. Uygulanan farklı akış hızları için Okzalik asit içeren çözeltinin KOİ giderimi, akım verimi ve enerji tüketiminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: $37,5 \text{ mA cm}^{-2}$) a: 12 mL dk^{-1} b: 80 mL dk^{-1} ; c: 150 mL dk^{-1}



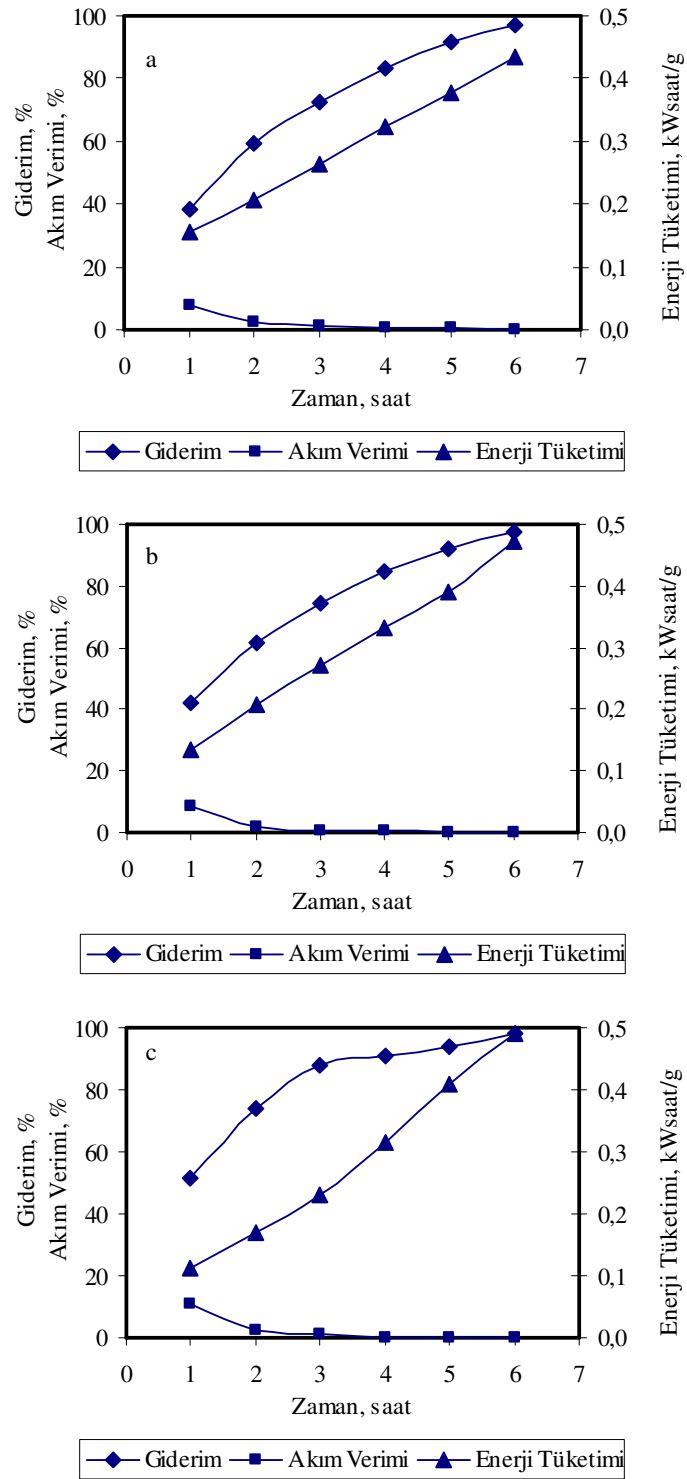
Şekil 6.12. Okzalik asit içeren çözeltinin KOİ derişimi, enerji tüketimi ve akım veriminin akış hızına bağlı olarak zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: $37,5 \text{ mA cm}^{-2}$)



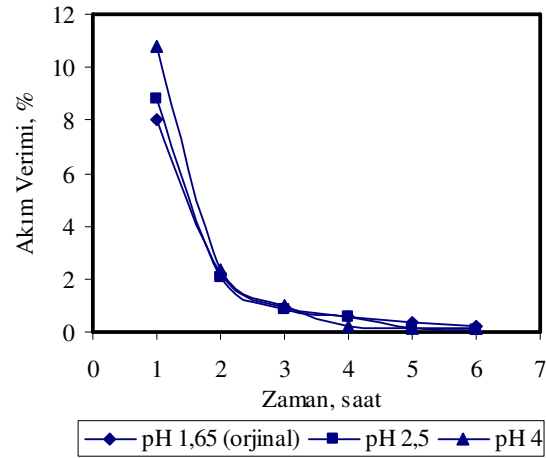
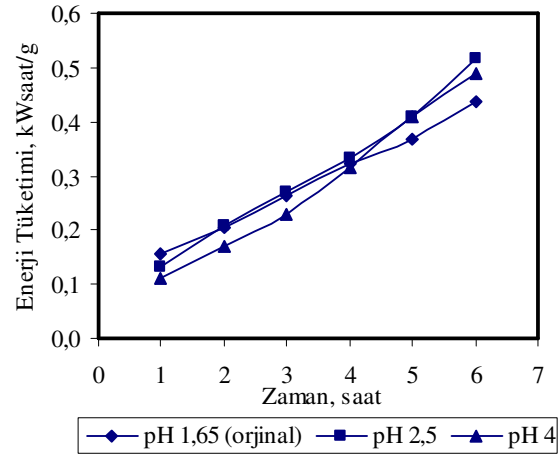
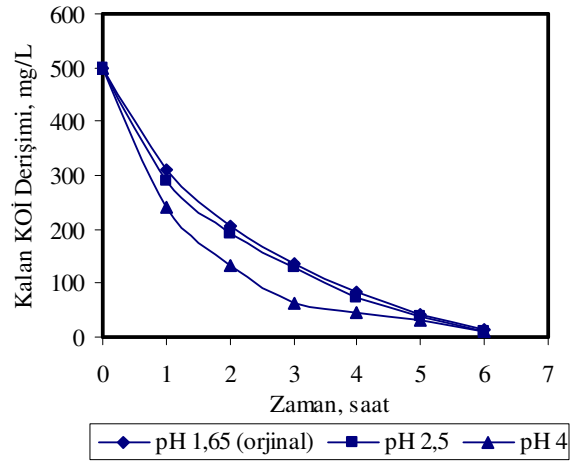
Şekil 6.13. Uygulanan farklı akış hızları için Okzalik asit içeren çözeltinin KOİ giderimi, akım verimi ve enerji tüketiminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2}) a: 12 mL dk^{-1} b: 80 mL dk^{-1} ; c: 150 mL dk^{-1}



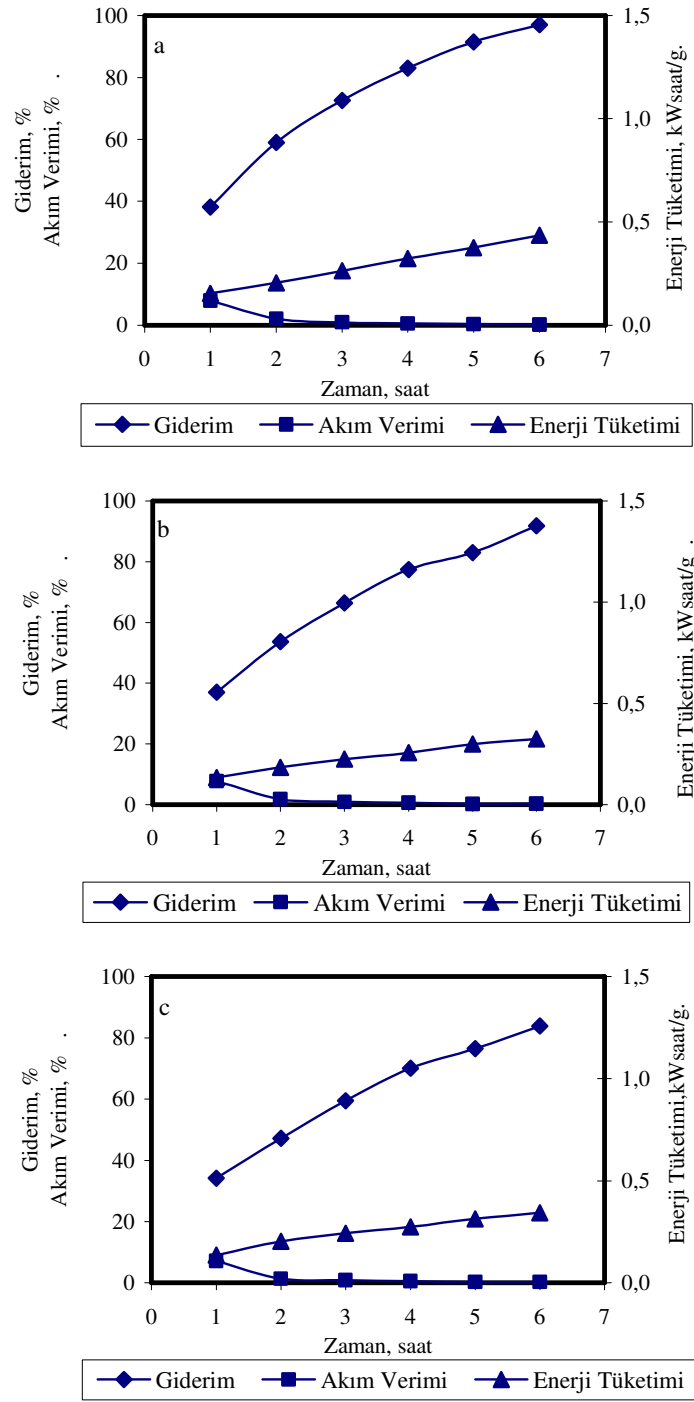
Şekil 6.14. Okzalik asit içeren çözeltinin KOİ derişimi, Enerji Tüketimi ve Akım Veriminin akış hızına bağlı olarak zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2})



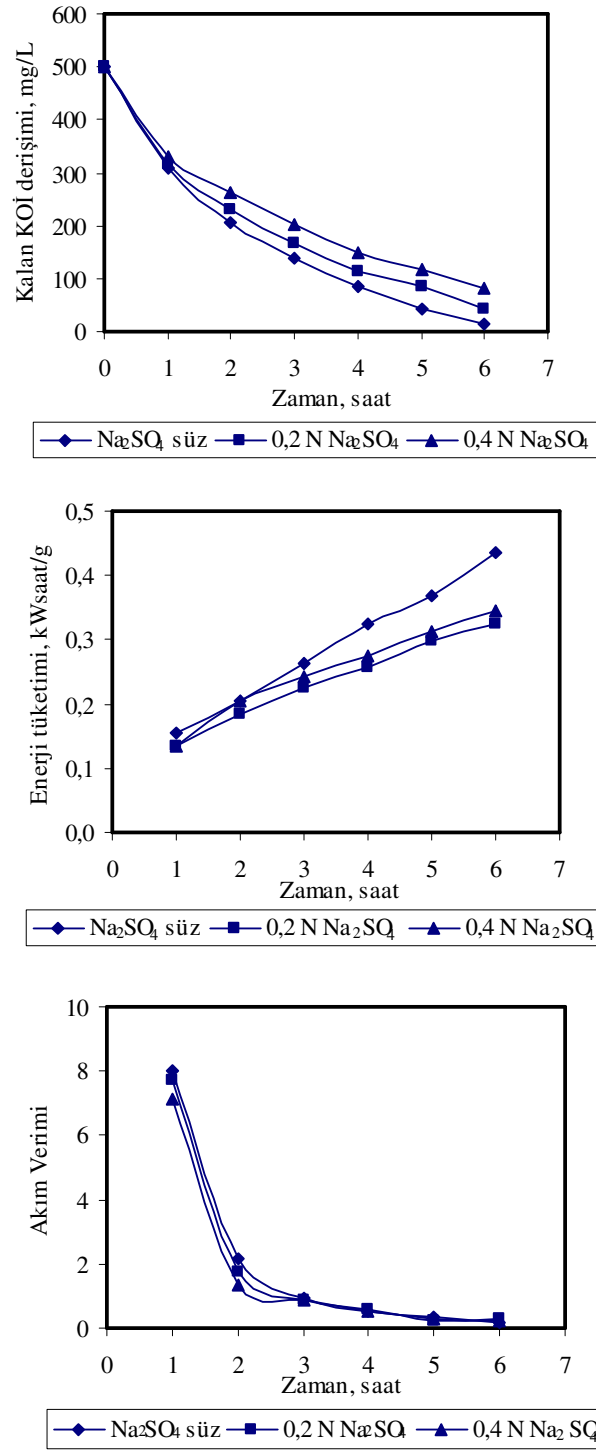
Şekil 6.15. Farklı pH değerleri için Okzalik asit içeren çözeltinin KOİ giderimi, enerji tüketimi ve akım veriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu : 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1}) a: pH 1,65 (orjinal) ; b: pH 2,5; c: pH 4



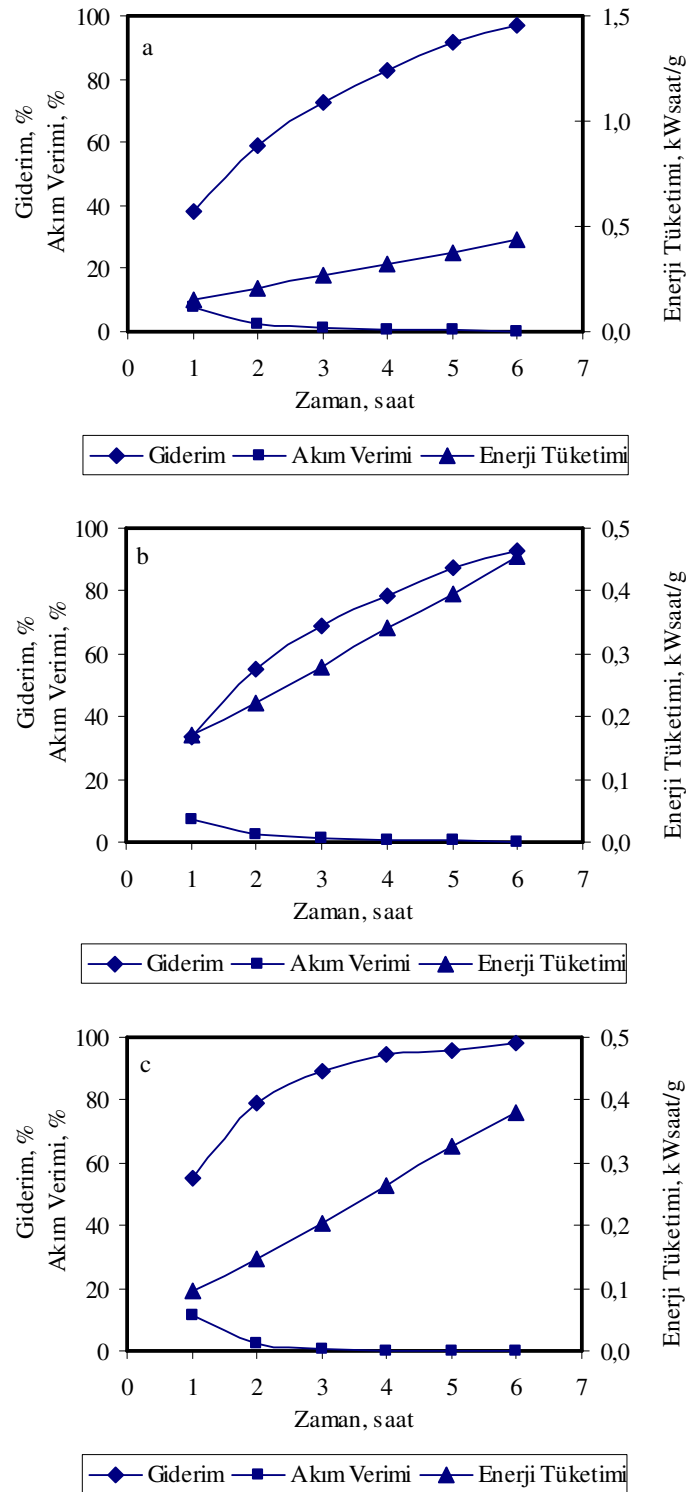
Şekil 6.16. Okzalik asit içeren çözeltinin KOİ derişimi, Enerji Tüketimi ve Akım Veriminin pH'a bağlı olarak zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1})



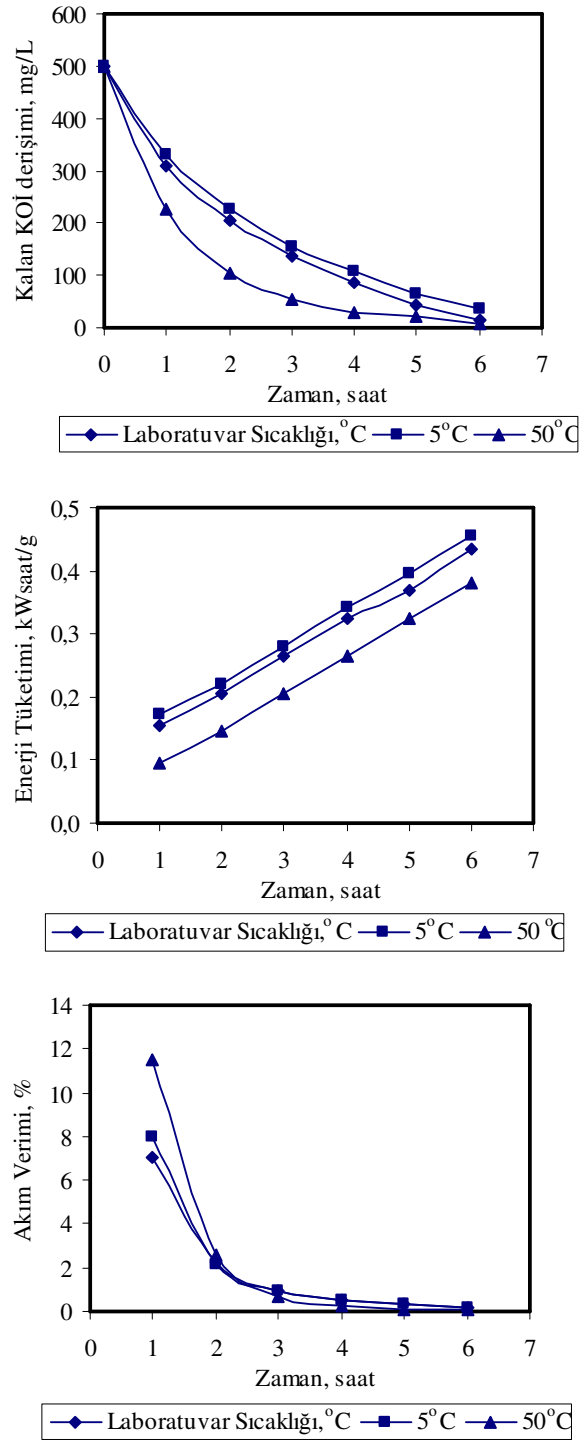
Şekil 6.17. Farklı destek elektrolit derişimleri için okzalik asit içeren çözeltinin KOİ giderimi, enerji tüketimi ve akım veriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1}) a: Na_2SO_4 'süz; b: 0,2N Na_2SO_4 ; c: 0,4N Na_2SO_4



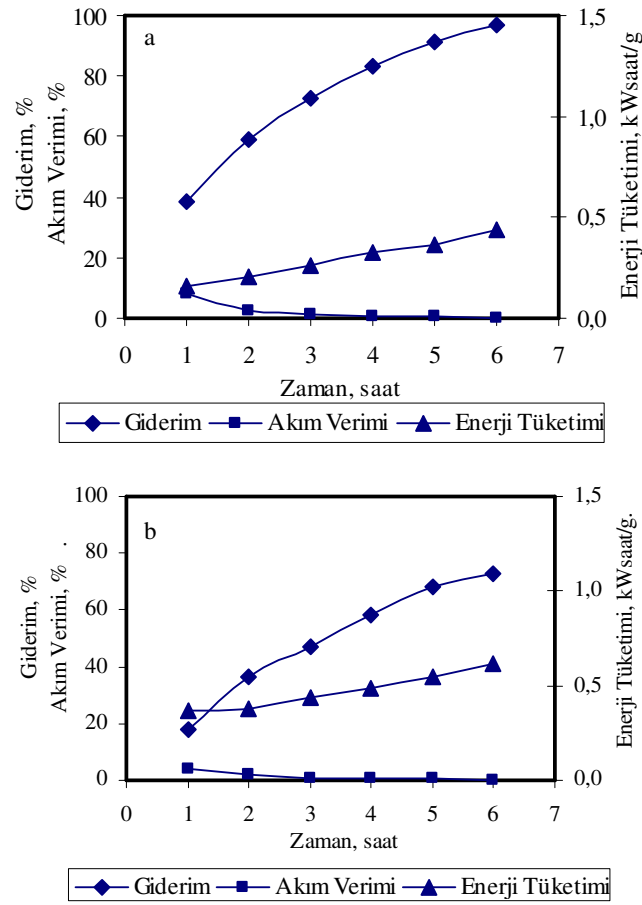
Şekil 6.18. Okzalik asit içeren çözeltinin KOİ derişimi, Enerji Tüketimi ve Akım Veriminin destek elektrolit derişimine bağlı olarak zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm⁻², akış hızı: 150 mL dk⁻¹)



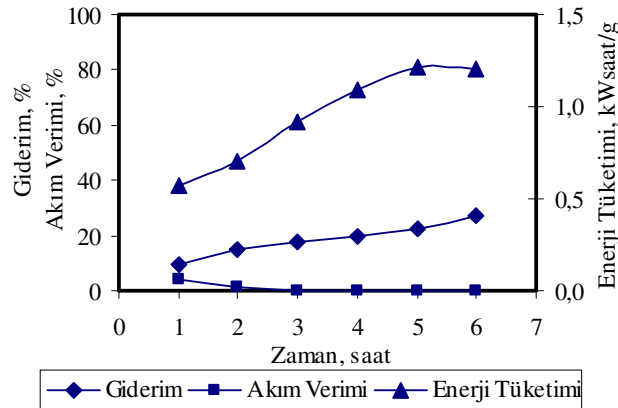
Şekil 6.19. Farklı sıcaklık değerleri için okzalik asit içeren çözeltinin KOİ giderimi, Enerji Tüketimi ve Akım Veriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1})
a: Laboratuvar sıcaklığı; b: 5°C; c: 50°C



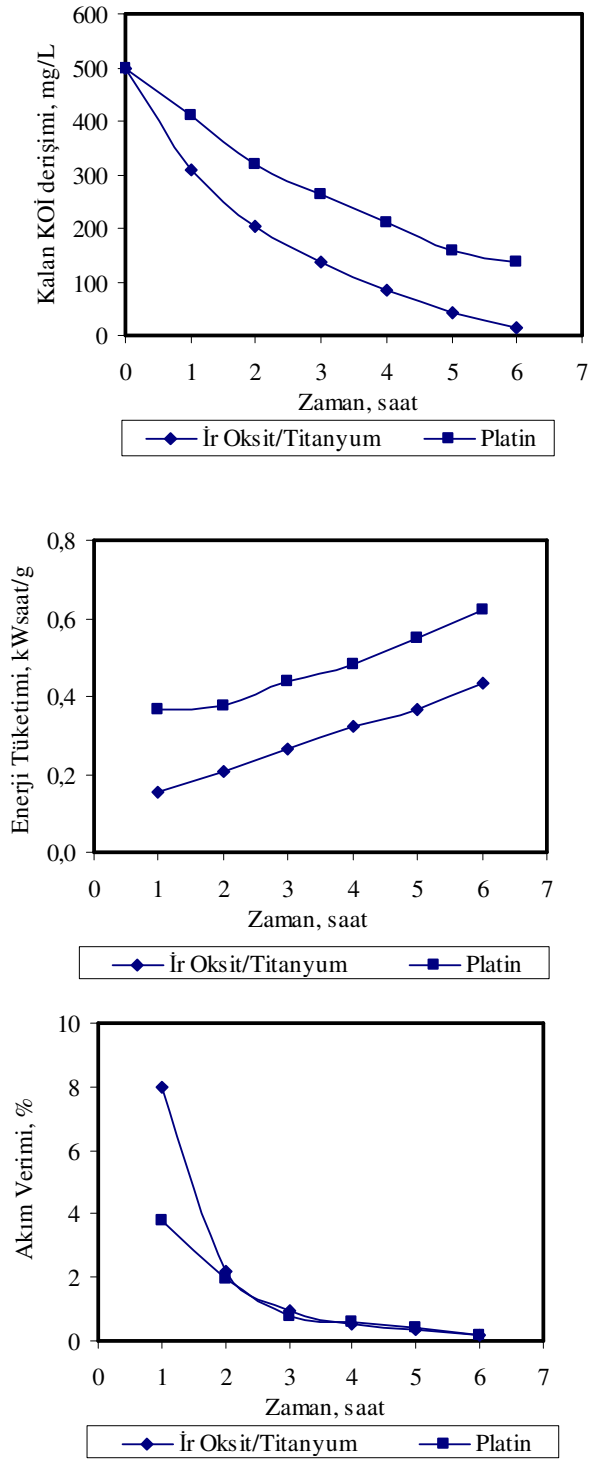
Şekil 6.20. Okzalik asit içeren çözeltinin KOİ derişimi, Enerji Tüketimi ve Akım Veriminin sıcaklığa bağlı olarak zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1})



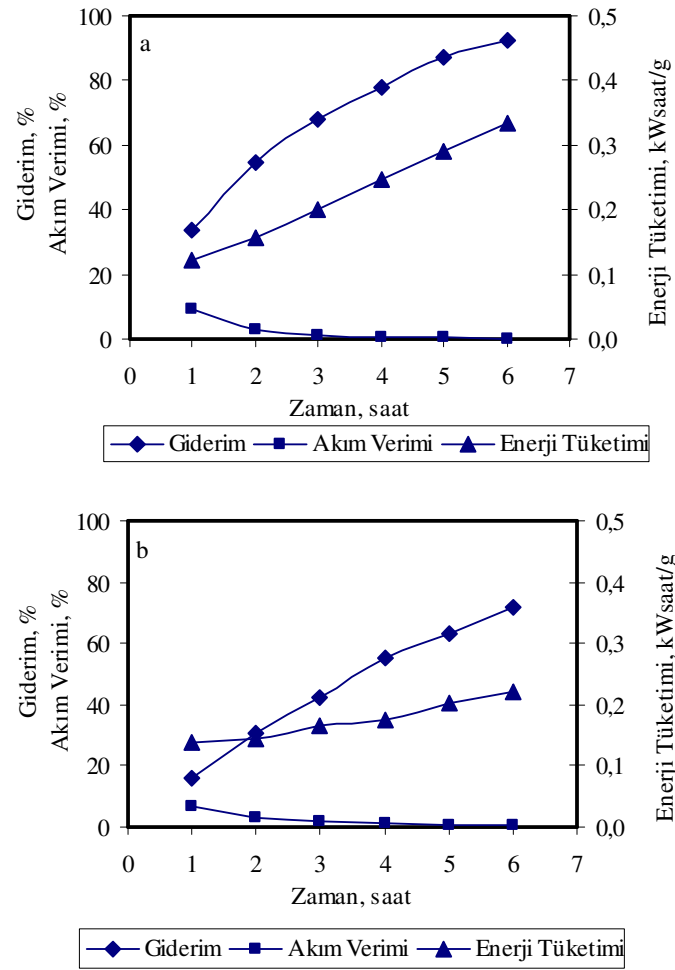
Şekil 6.21. Anot olarak İridyum Oksit/Titanyum ve platinin kullanılması ile okzalik asit içeren çözeltinin KOİ giderimi, Enerji Tüketimi ve Akım Veriminin zamanla değişimi (akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1}) a: İridyum Oksit/Titanyum b: Platin



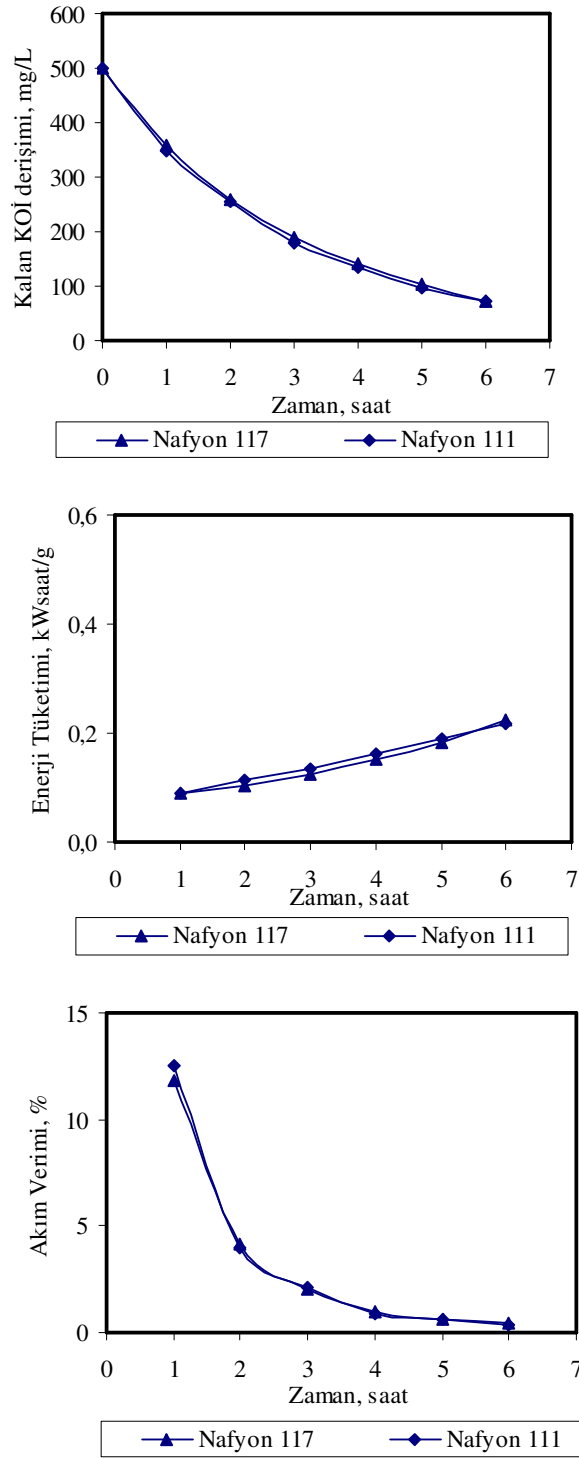
Şekil 6.22. Anot olarak Platin/karbon'un kullanılması ile okzalik asit içeren çözeltinin KOİ giderimi, Enerji Tüketimi ve Akım Veriminin zamanla değişimi (akım yoğunluğu: 25 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1})



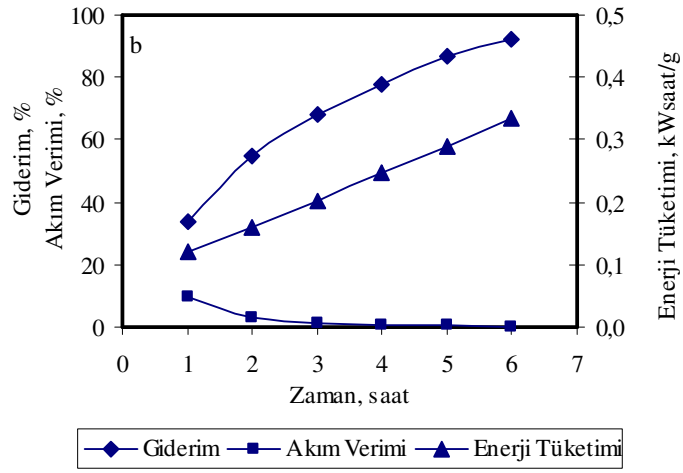
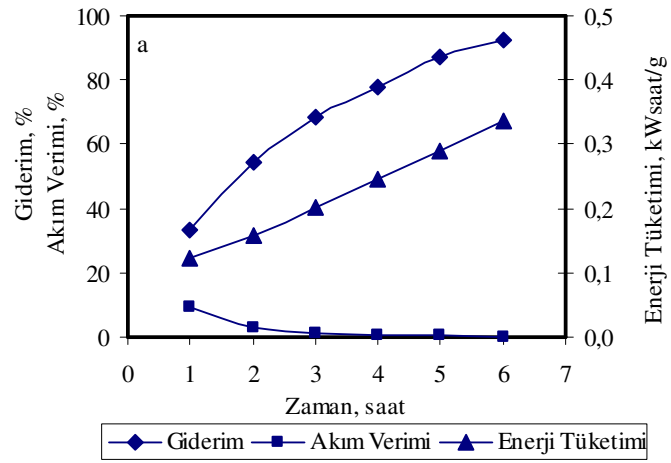
Şekil 6.23. Anot olarak İridyum Oksit/Titanyum ve platinin kullanılması ile okzalik asit içeren çözeltinin KOİ derişimi, Enerji Tüketimi ve Akım Veriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1})



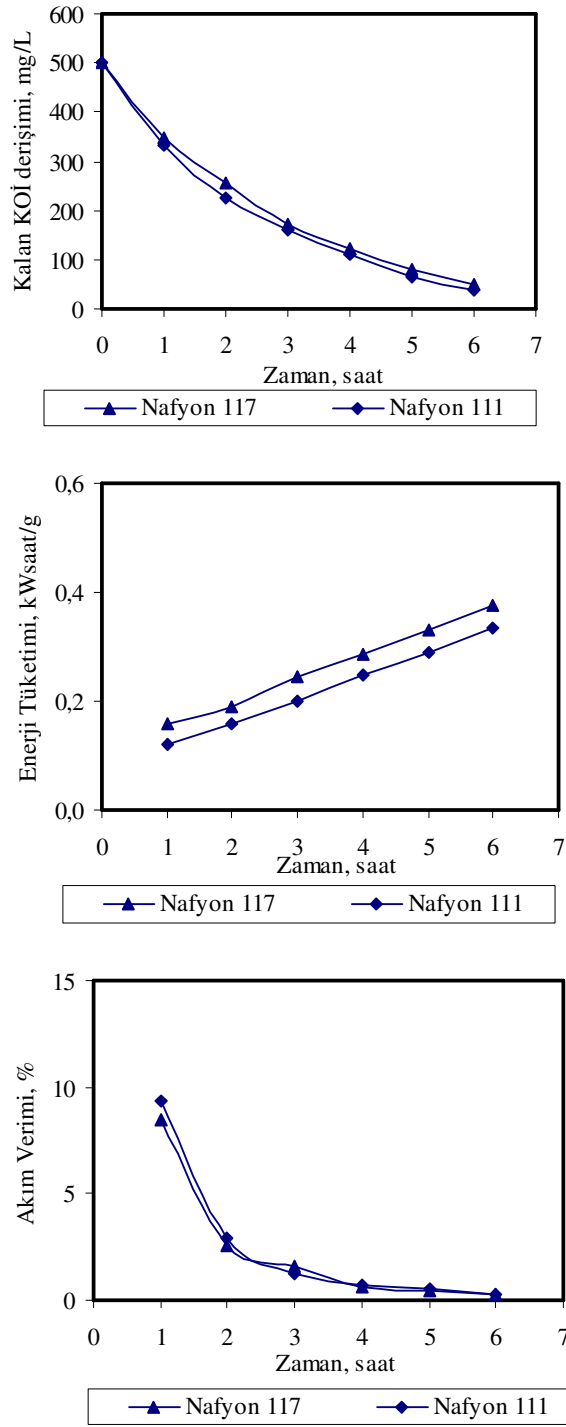
Şekil 6.24. Farklı membran malzemeleri ile Okzalik asit içeren çözeltinin KOİ giderimi, akım verimi ve enerji tüketiminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 25 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1}) a: Nafyon 111 b: Nafyon 117



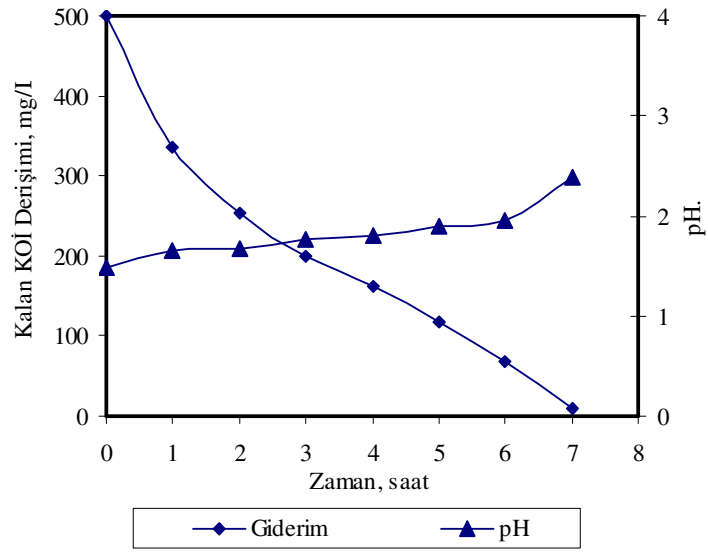
Şekil 6.25. Okzalik asit içeren çözeltinin KOİ derişimi, Enerji Tüketimi ve Akım Veriminin membran malzemesine bağlı olarak zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 25 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1})



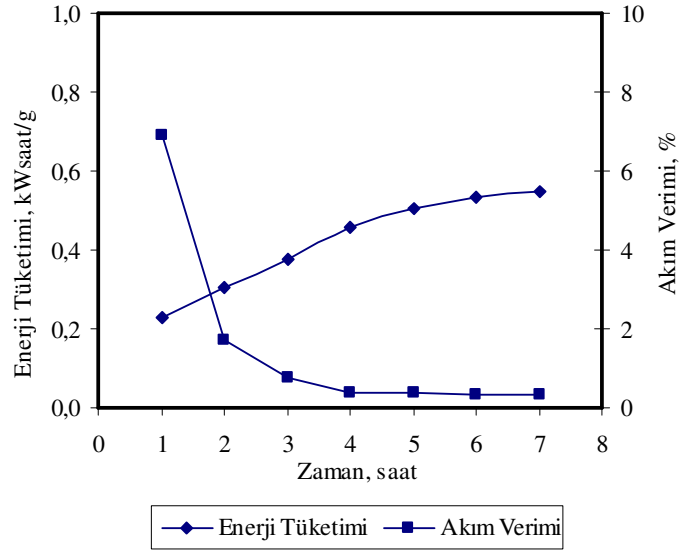
Şekil 6.26. Farklı membran malzemeleri ile Okzalik asit içeren çözeltinin KOİ giderimi, akım verimi ve enerji tüketiminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: $37,5 \text{ mA cm}^{-2}$, akış hızı: 150 mL dk^{-1})
a: Nafyon 111 b: Nafyon 117



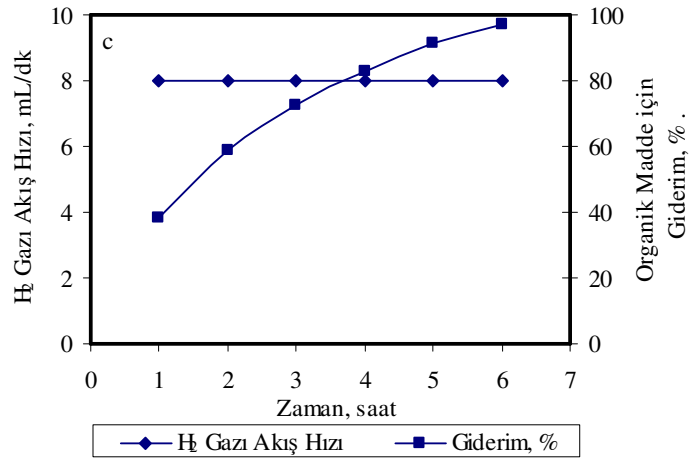
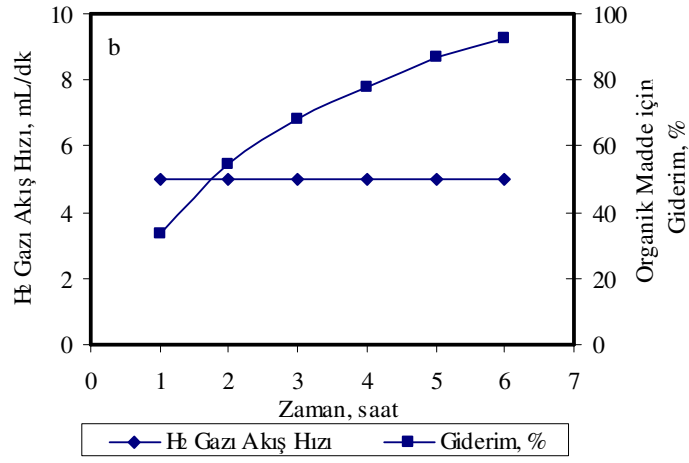
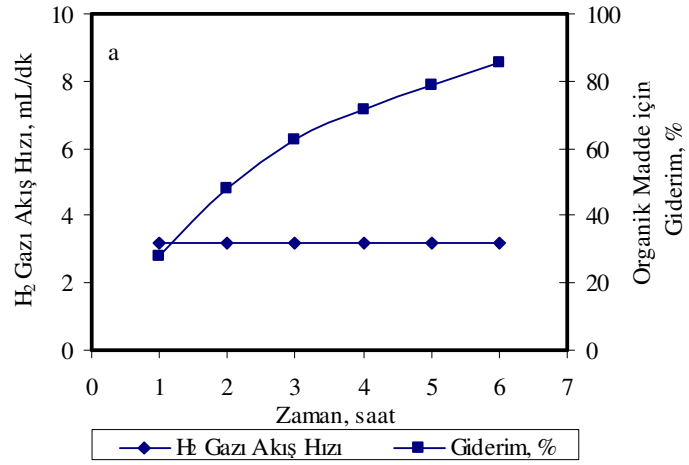
Şekil 6.27. Okzalik asit içeren çözeltinin KOİ derişimi, Enerji Tüketimi ve Akım Veriminin membran malzemesine bağlı olarak zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: $37,5 \text{ mA cm}^{-2}$, akış hızı: 150 mL dk^{-1})



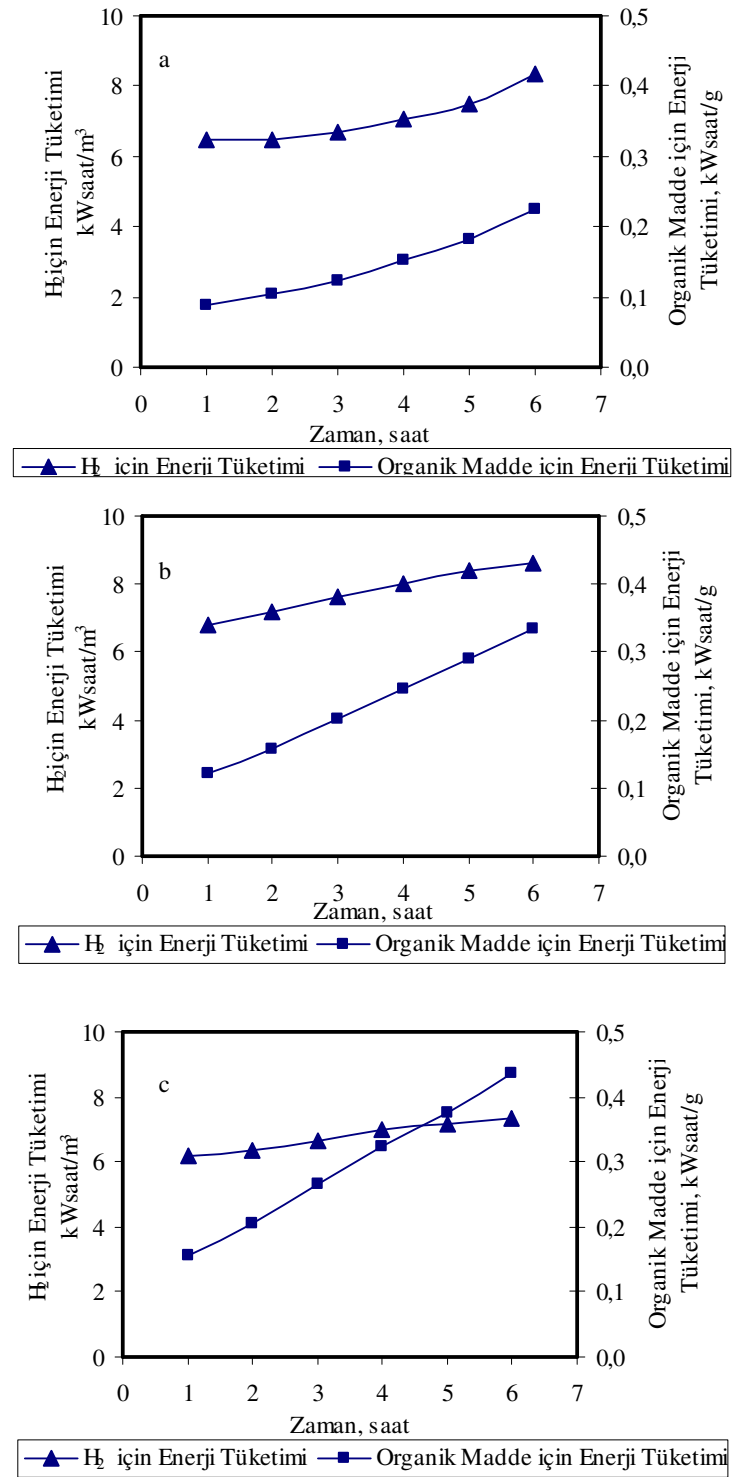
Şekil 6.28. Okzalik asit içeren model çözeltinin KOİ derişiminin ve pH'nın zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1})



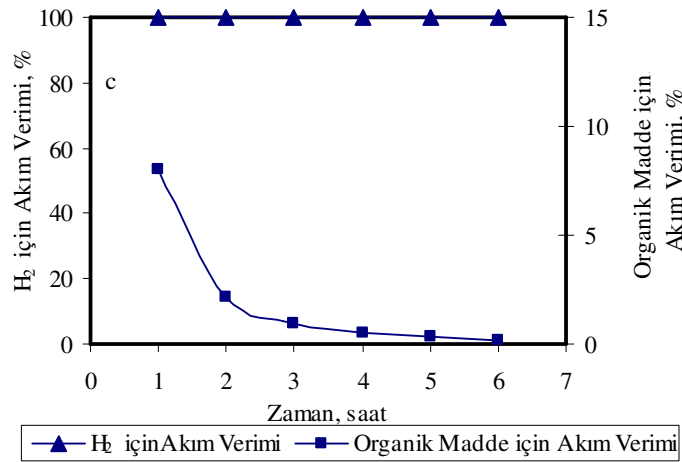
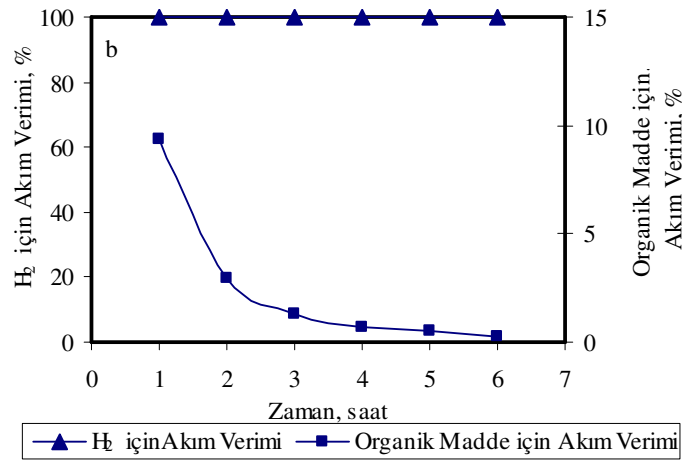
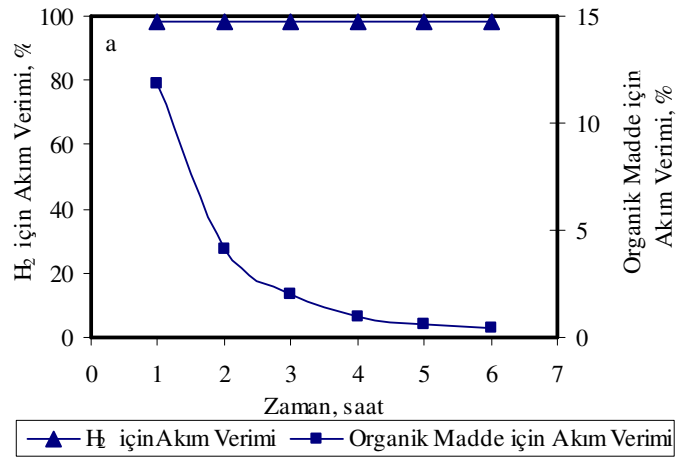
Şekil 6.29. Okzalik asit içeren model çözeltinin akım verimi ve enerji tüketiminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1})



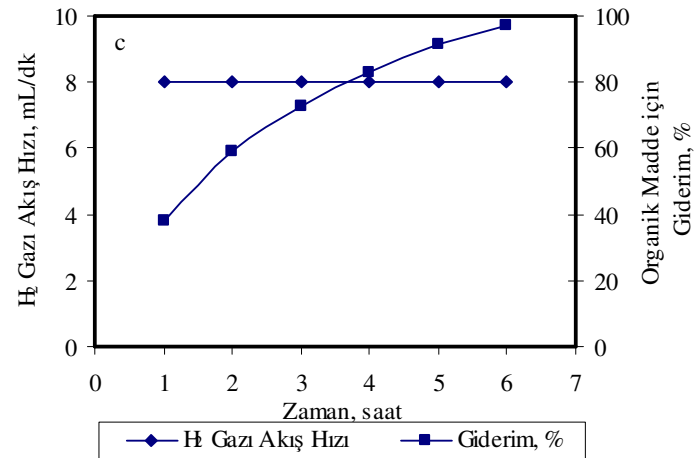
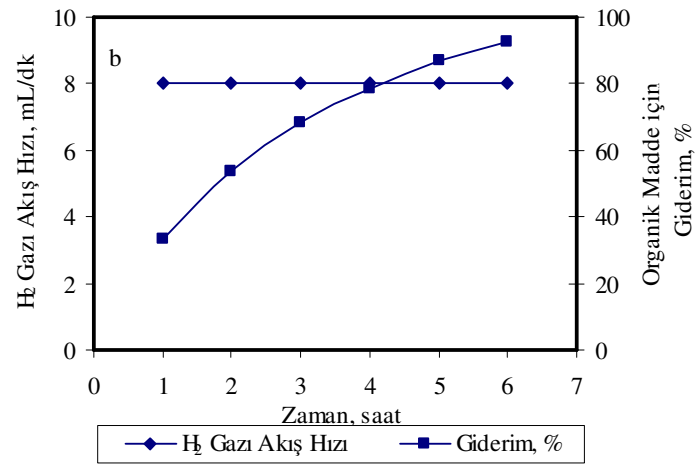
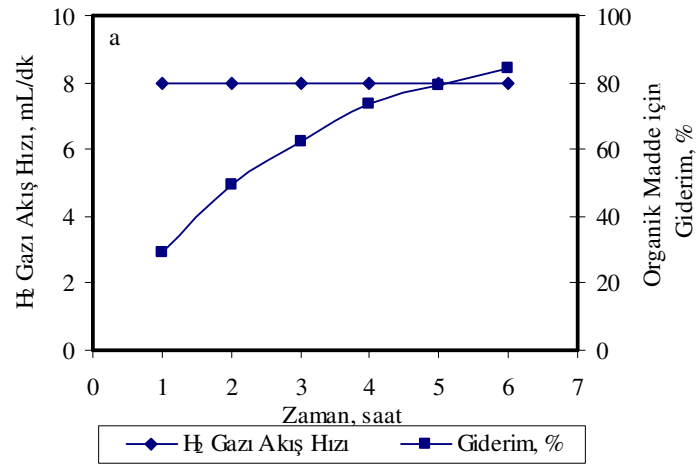
Şekil 6.30. Uygulanan farklı akım yoğunluğu değerleri için hidrojen gazı akış hızının ve okzalik asit içeren çözeltinin KOİ gideriminin zamanla değişimi (Akış hızı: 150 mL dk⁻¹) a: 25 mA cm⁻²; b: 37,5 mA cm⁻²; c: 50 mA cm⁻²



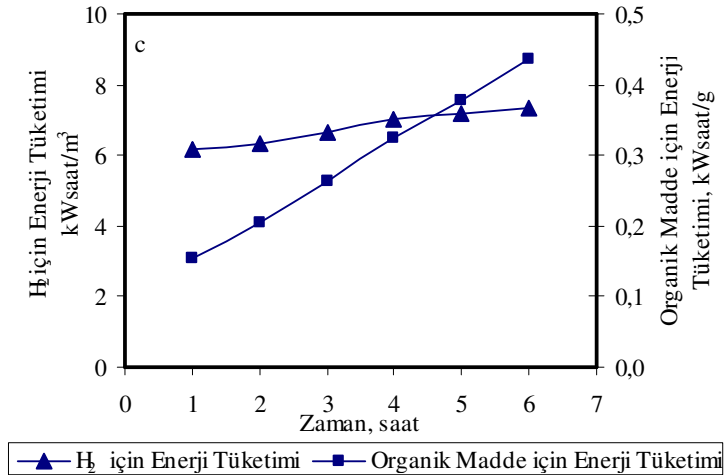
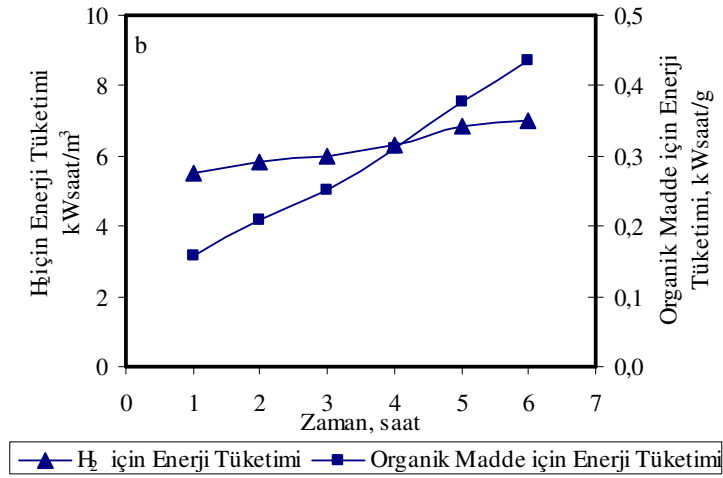
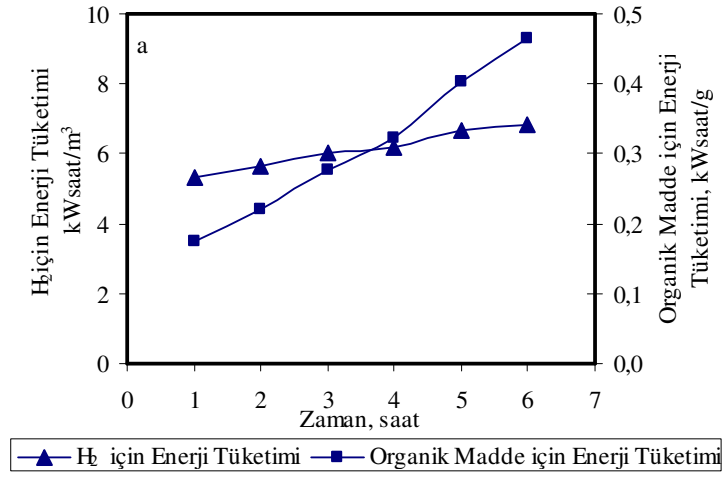
Şekil 6.31. Uygulanan farklı akım yoğunluğu değerleri için hidrojen gazı üretimi ve okzalik asit içeren çözeltiden KOİ giderimi için enerji tüketiminin zamanla değişimi (Akış hızı: 150 mL dk⁻¹)
a: 25 mA cm⁻²; b: 37,5 mA cm⁻²; c: 50 mA cm⁻²



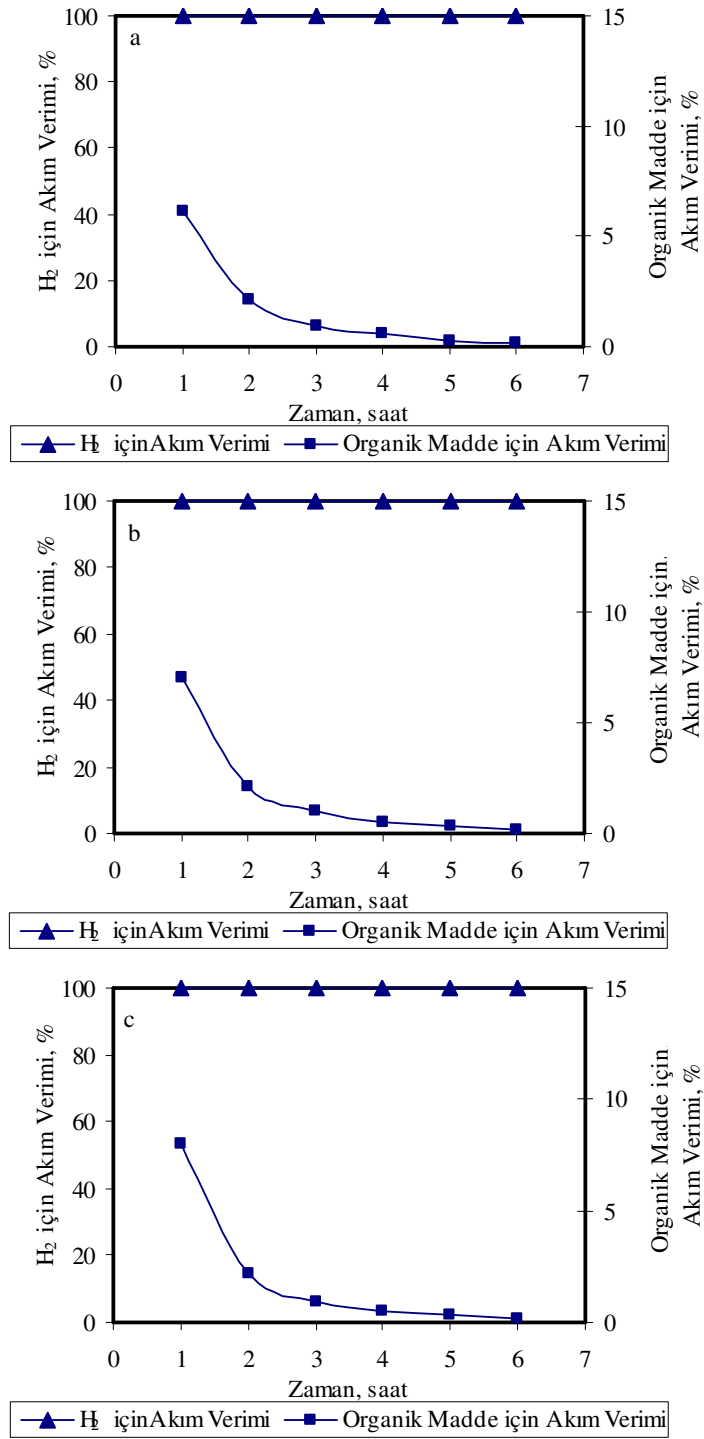
Şekil 6.32. Uygulanan farklı akım yoğunluğu değerleri için hidrojen gazı üretimi ve okzalik asit içeren çözeltiden KOİ giderimi için akım veriminin zamanla değişimi (Akış hızı: 150 mL dk⁻¹) a: 25 mA cm⁻²; b: 37,5 mA cm⁻²; c: 50 mA cm⁻²



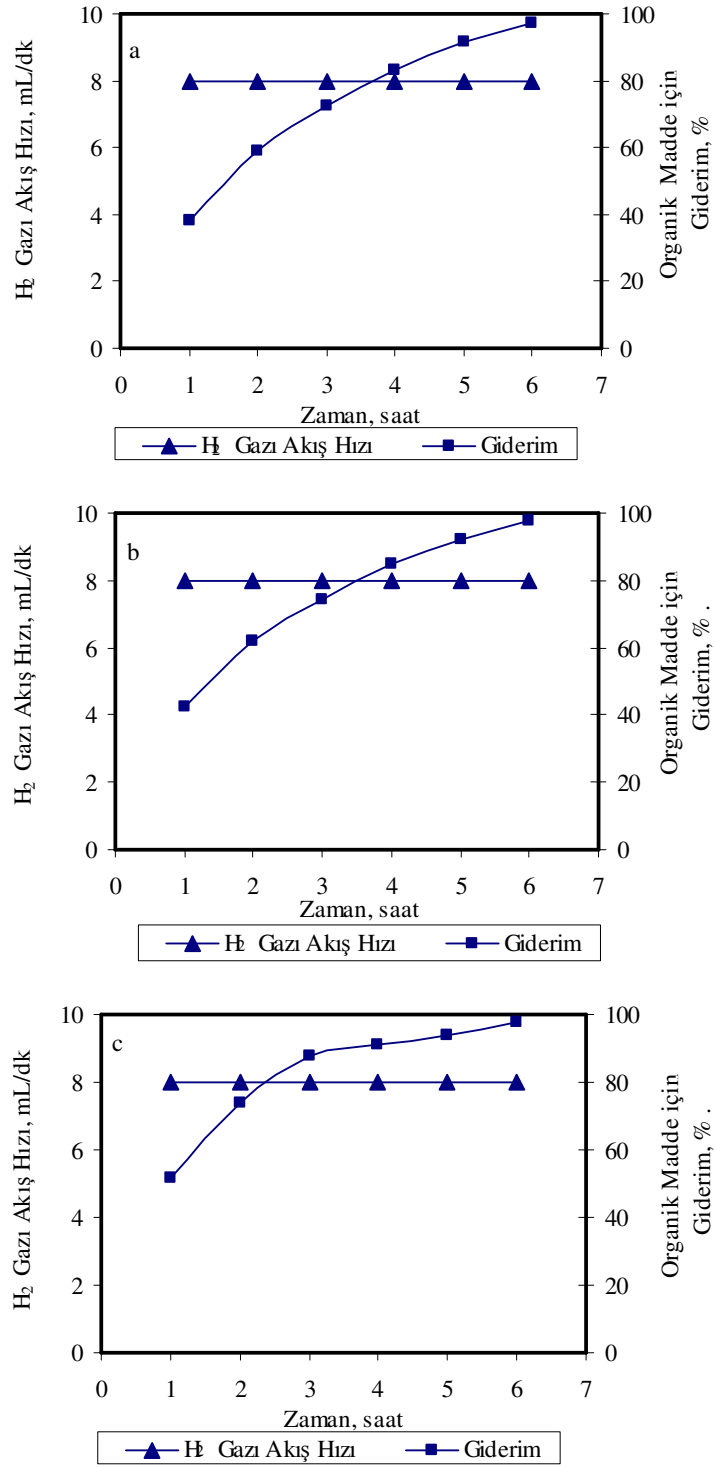
Şekil 6.33. Uygulanan farklı akış hızları için hidrojen gazının akış hızının ve okzalik asit içeren çözeltinin KOİ gideriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm⁻²) a: 12 mL dk⁻¹ b: 80 mL dk⁻¹; c: 150 mL dk⁻¹



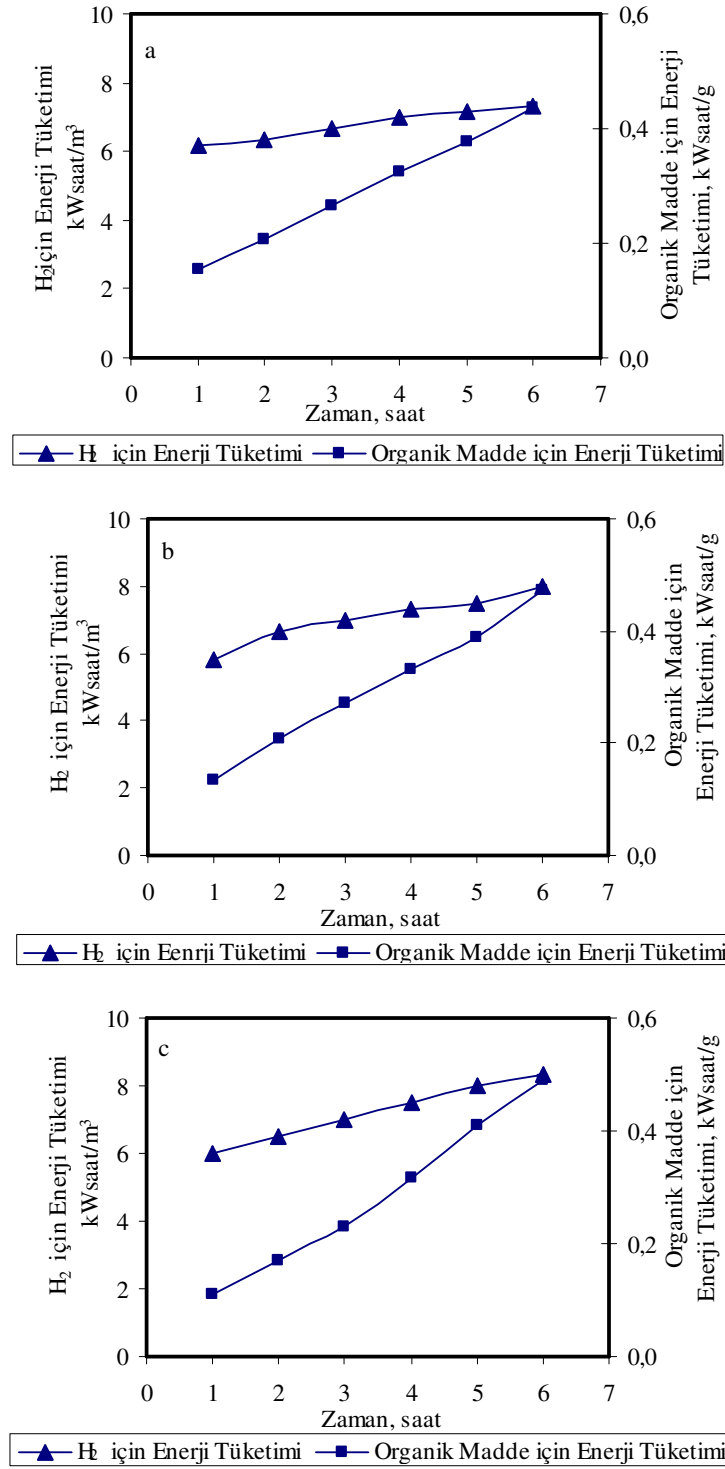
Şekil 6.34. Uygulanan farklı akış hızları için hidrojen gazı üretimi ve okzalik asit içeren çözeltiden KOİ giderimi için enerji tüketiminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mAcm⁻²) a: 12 mL dk⁻¹ b: 80 mL dk⁻¹; c: 150 mL dk⁻¹



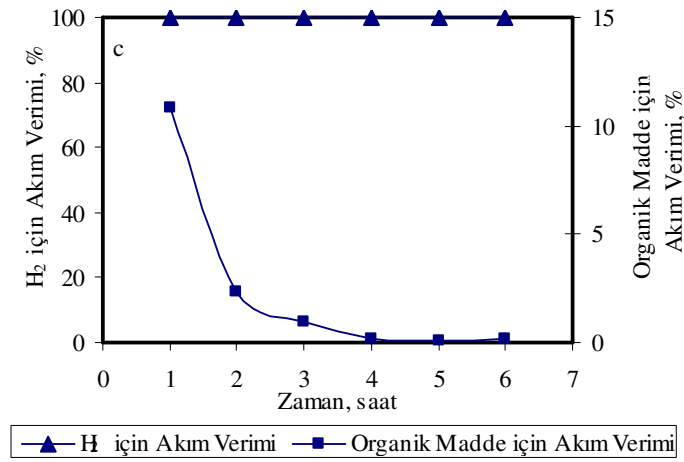
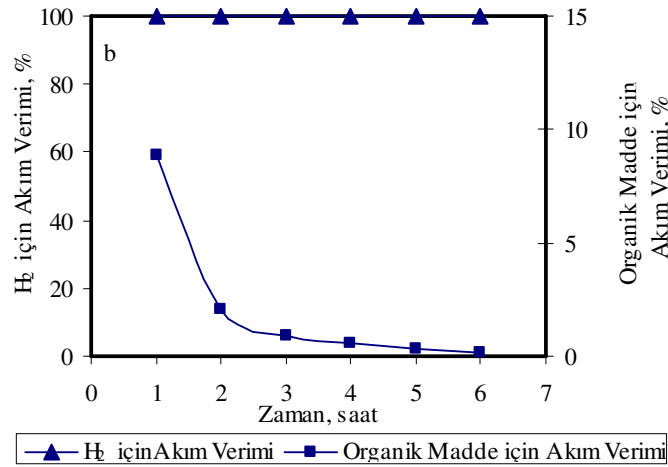
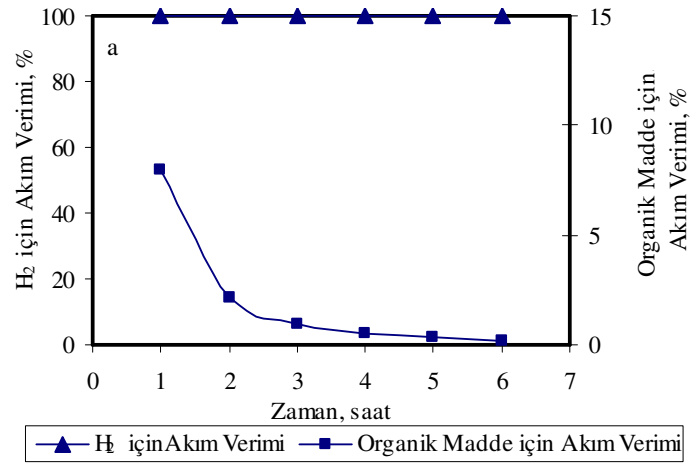
Şekil 6.35. Uygulanan farklı akış hızları için hidrojen gazı üretimi ve okzalik asit içeren çözeltiden KOİ giderimi için akım veriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mAcm⁻²) a: 12 mL dk⁻¹ b: 80 mL dk⁻¹; c: 150 mL dk⁻¹



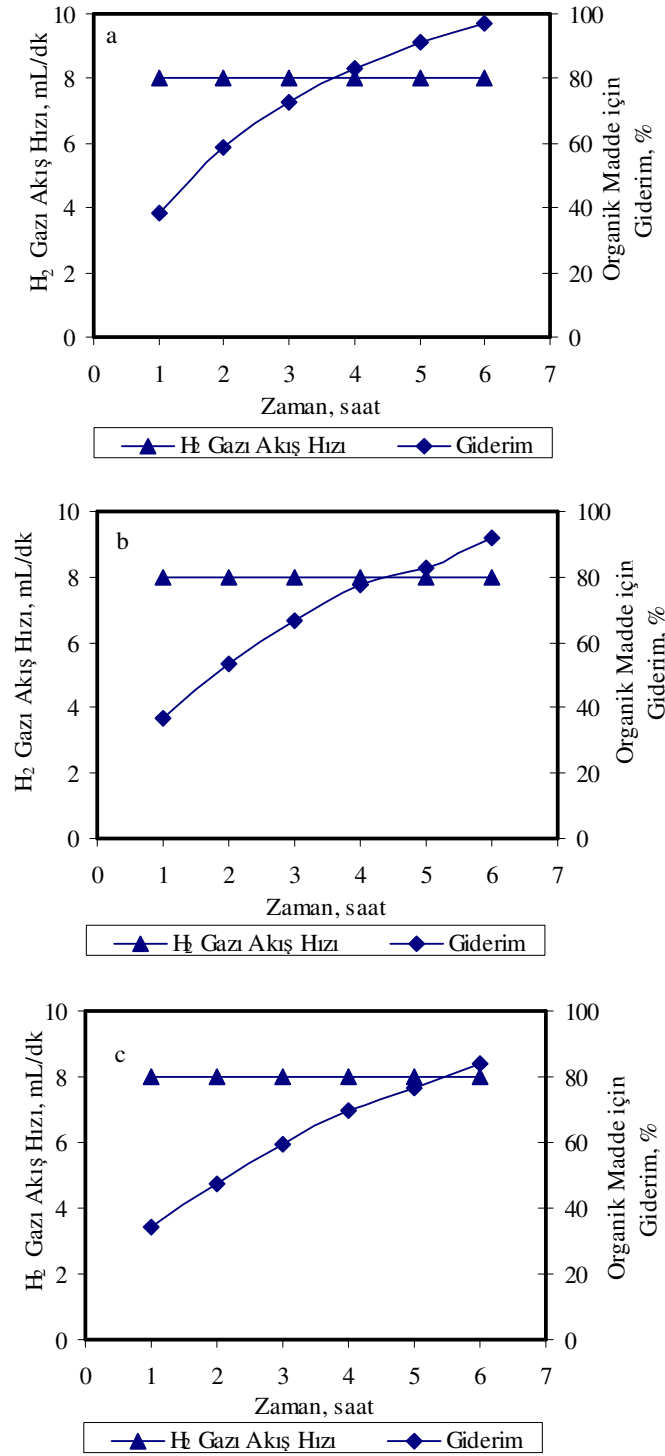
Şekil 6.36. Farklı pH değerleri için hidrojen gazı akış hızının ve okzalik asit içeren çözeltinin KOİ gideriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1}) a: pH 1,65 (orjinal); b: pH 2,5; c: pH 4



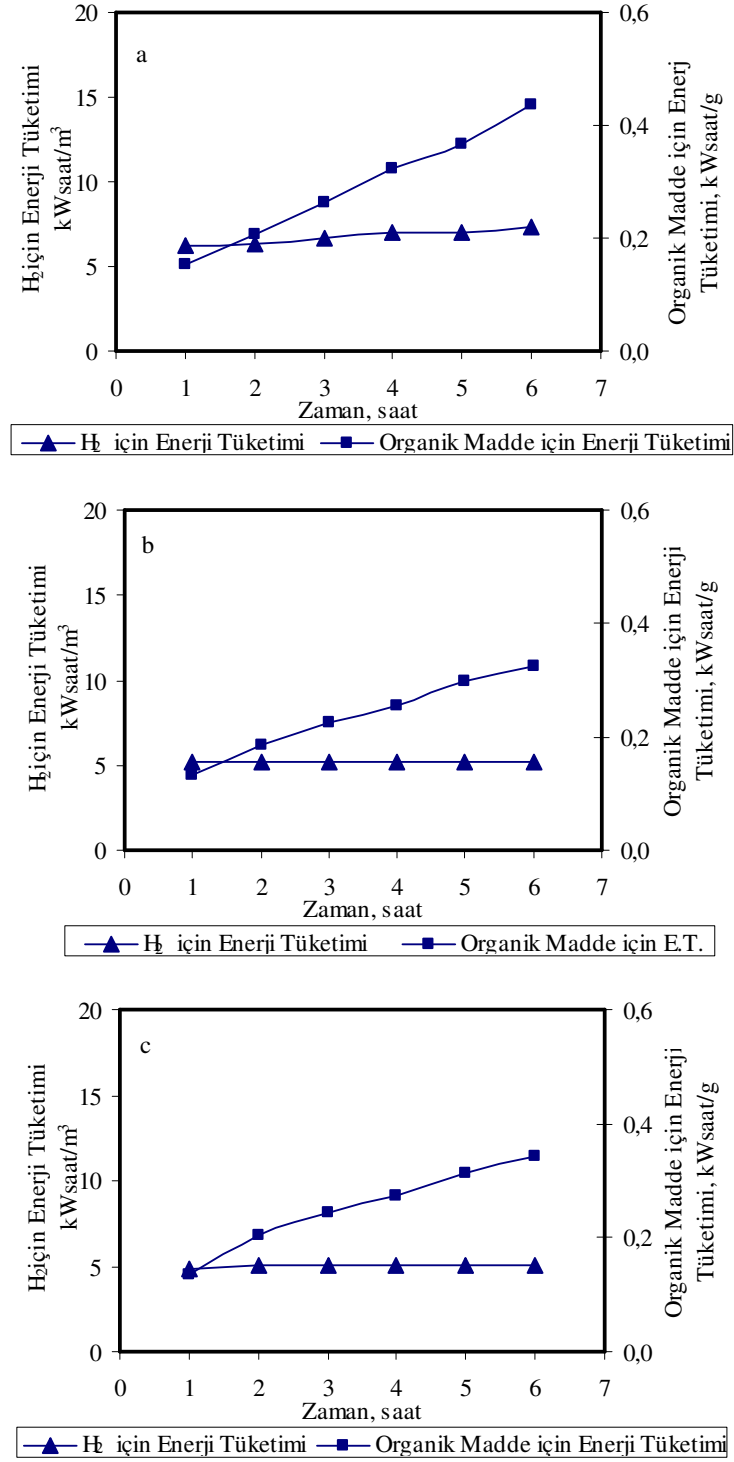
Şekil 6.37. Farklı pH değerleri için hidrojen gazı üretimi ve okzalik asit içeren çözeltiden KOİ giderimi için enerji tüketiminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm⁻²; Akış hızı: 150 mL dk⁻¹) a: pH 1,65 (orjinal); b: pH 2,5; c: pH 4



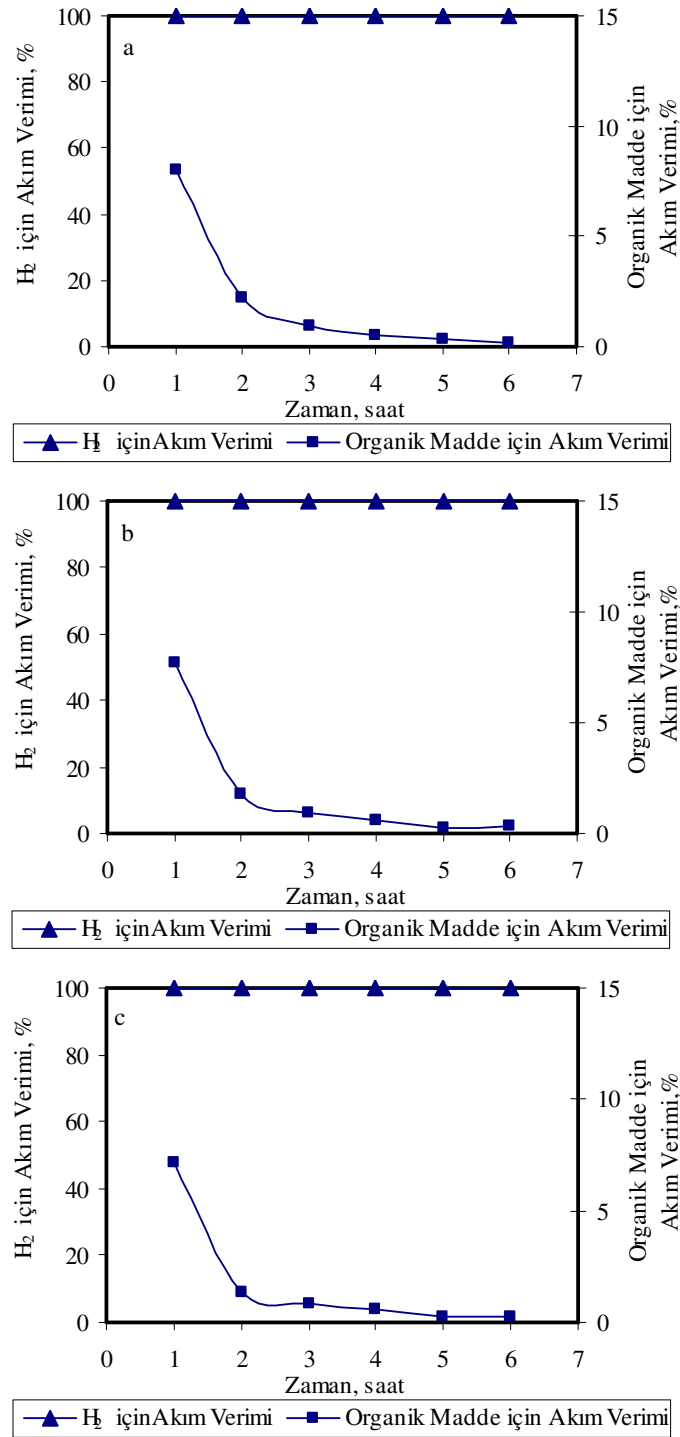
Şekil 6.38. Farklı pH değerleri için hidrojen gazı üretimi ve okzalik asit içeren çözeltiden KOİ giderimi için akım veriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm⁻², akış hızı: 150 mL dk⁻¹)
¹⁾ a: pH 1,65 (orjinal); b: pH 2,5; c: pH 4



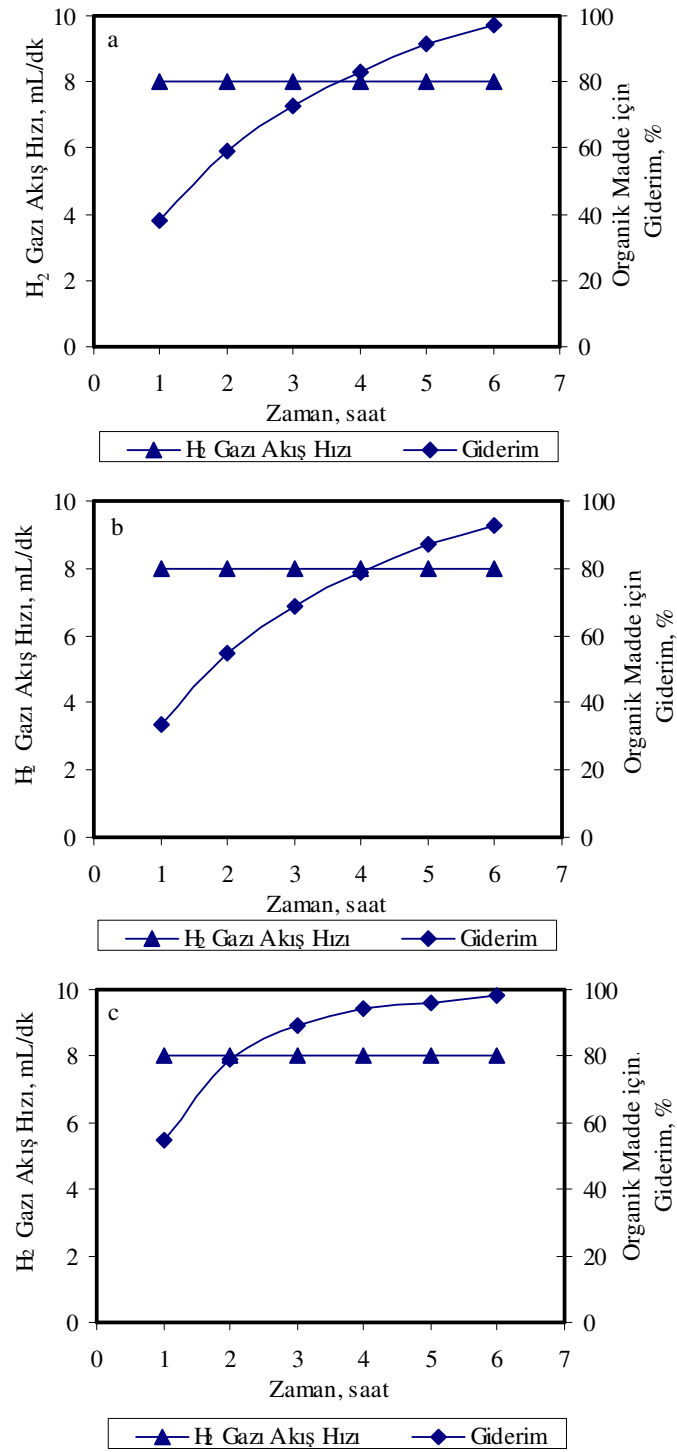
Şekil 6.39. Farklı destek elektrolit derişimleri için hidrojen gazının akış hızının ve okzalik asit içeren çözeltinin KOİ gideriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm⁻², akış hızı: 150 mL dk⁻¹) a: Na₂SO₄'süz; b: 0,2 N Na₂SO₄; c: 0,4 N Na₂SO₄



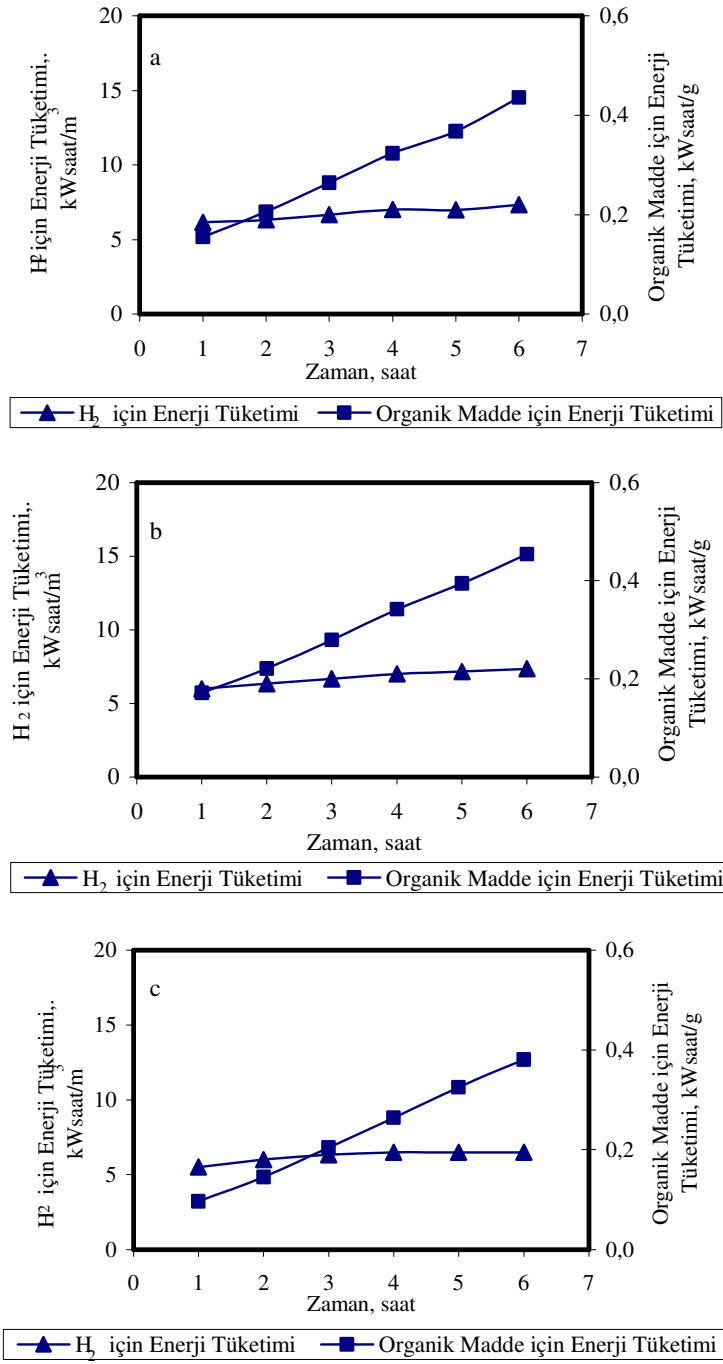
Şekil 6.40. Farklı destek elektrolit derişimleri için hidrojen gazı üretimi ve okzalik asit içeren çözeltiden KOİ giderimi için enerji tüketiminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm⁻², akış hızı: 150 mL dk⁻¹) a: Na₂SO₄'süz; b: 0,2 N Na₂SO₄; c: 0,4 N Na₂SO₄



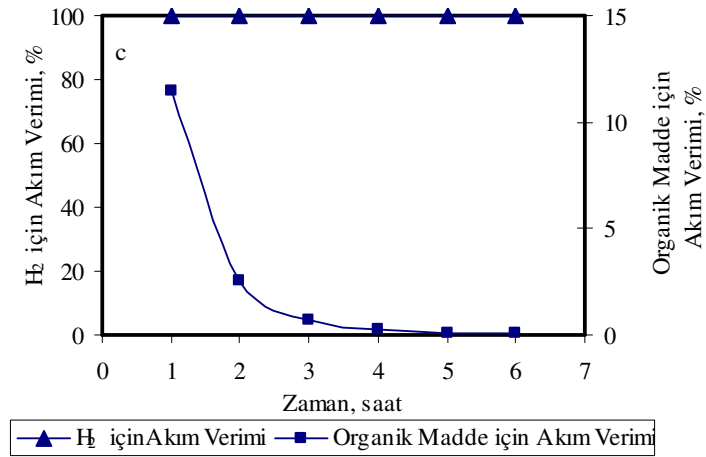
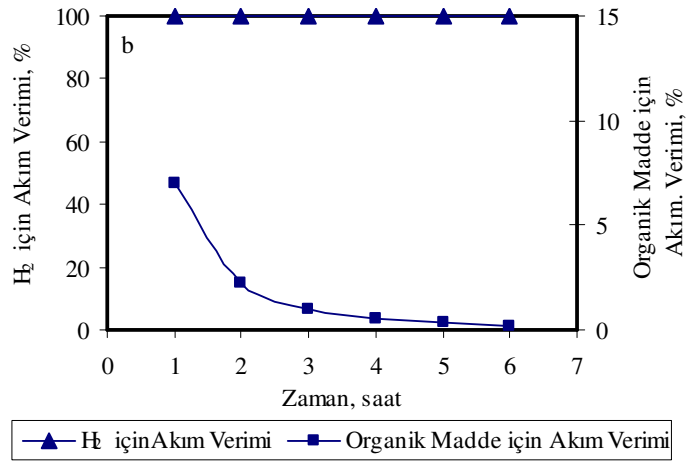
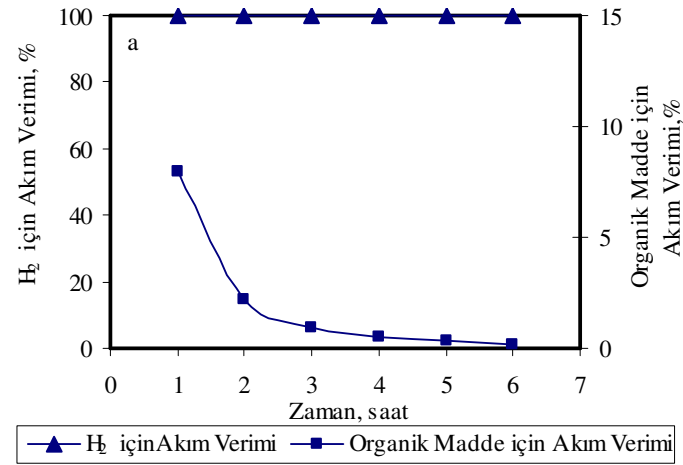
Şekil 6.41. Farklı destek elektrolit derişimleri için hidrojen gazı üretimi ve okzalik asit içeren çözeltiden KOİ giderimi için akım veriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm⁻², akış hızı: 150 mL dk⁻¹) a: Na₂SO₄'süz; b: 0,2 N Na₂SO₄; c: 0,4 N Na₂SO₄



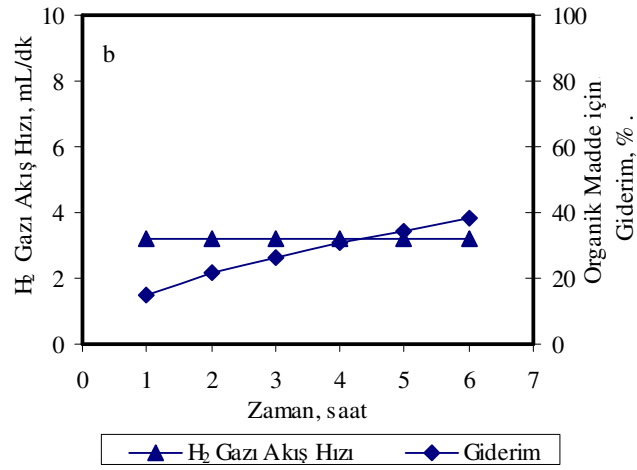
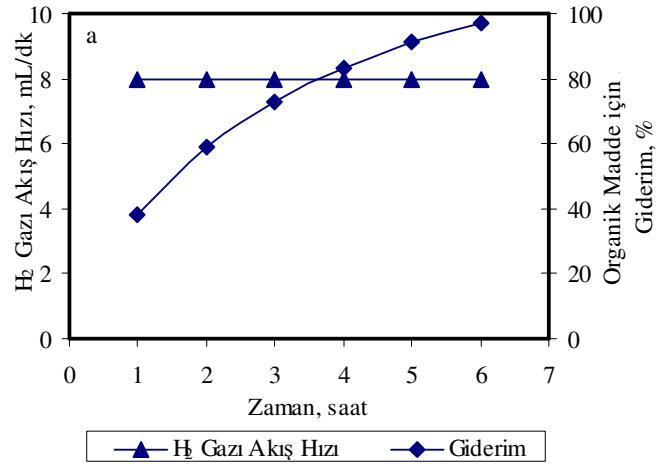
Şekil 6.42. Farklı sıcaklık değerleri için hidrojen gazının akış hızının ve okzalik asit içeren çözeltinin KOİ gideriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1})
a: Laboratuvar sıcaklığı; b: 5°C ; c: 50°C



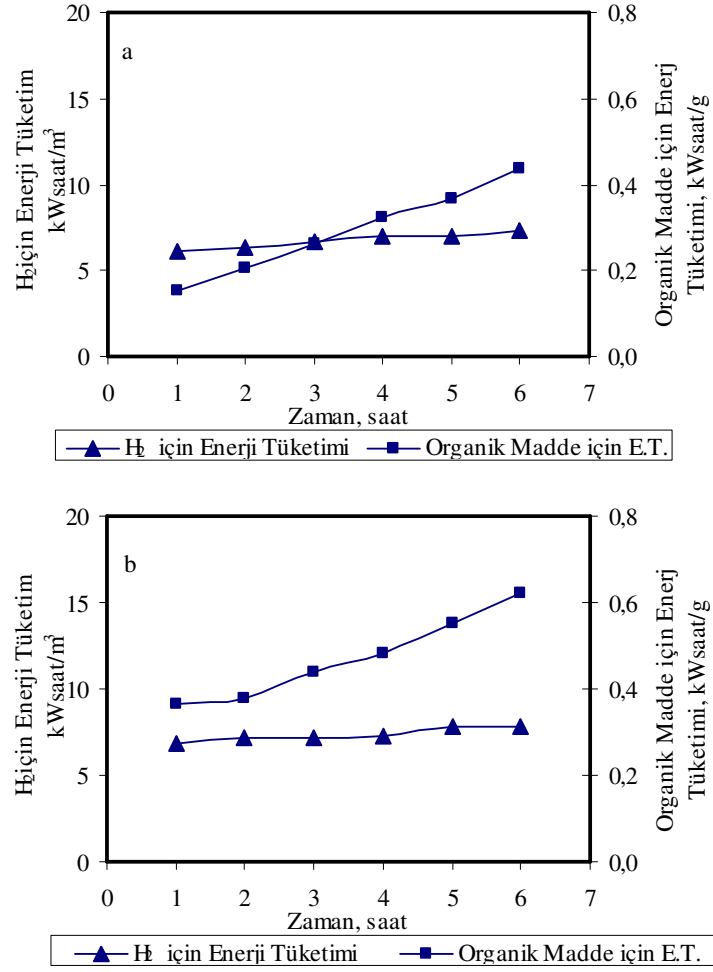
Şekil 6.43. Farklı sıcaklık değerleri için hidrojen gazı üretimi ve okzalik asit içeren çözeltiden KOİ giderimi için enerji tüketiminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm⁻², akış hızı: 150 mL dk⁻¹)
¹) a: Laboratuvar sıcaklığı; b: 5°C; c: 50°C



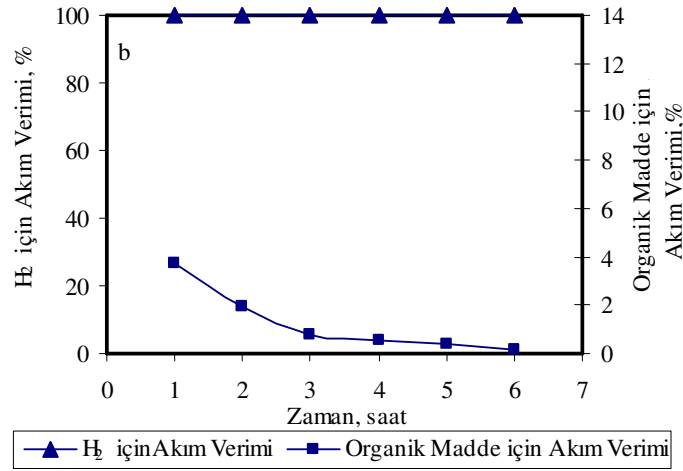
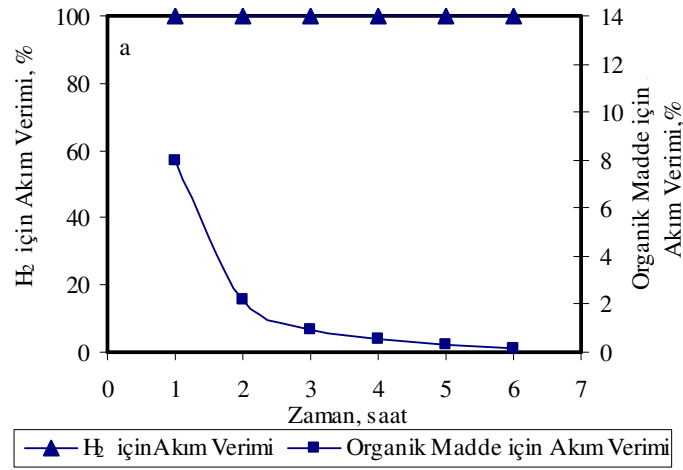
Şekil 6.44. Farklı sıcaklık değerleri için hidrojen gazı üretimi ve okzalik asit içeren çözeltiden KOİ giderimi için akım veriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1}) a: Laboratuvar sıcaklığı; b: 5°C ; c: 50°C



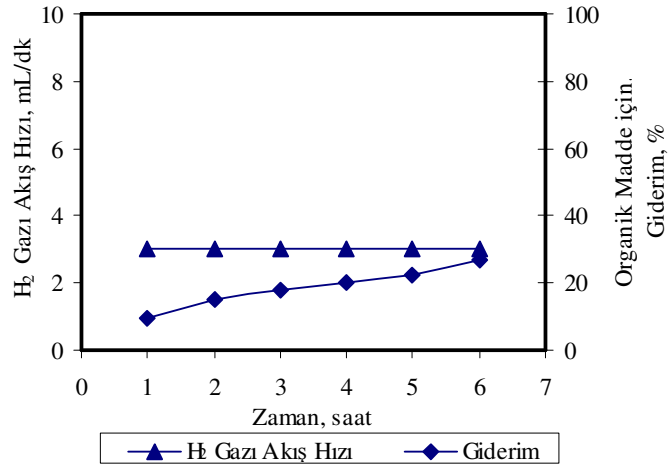
Şekil 6.45. Anot olarak İridyum Oksit/Titanyum ve platinin kullanılması ile hidrojen gazı akış hızının ve okzalik asit içeren çözeltinin KOİ Gideriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1}) a: İridyum oksit/Titanyum; b: Platin



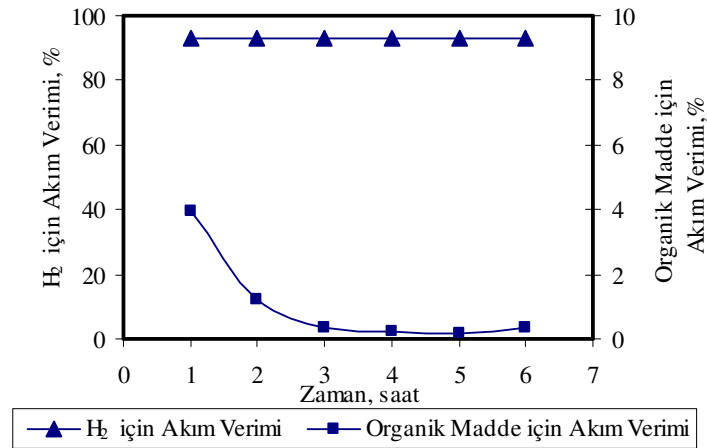
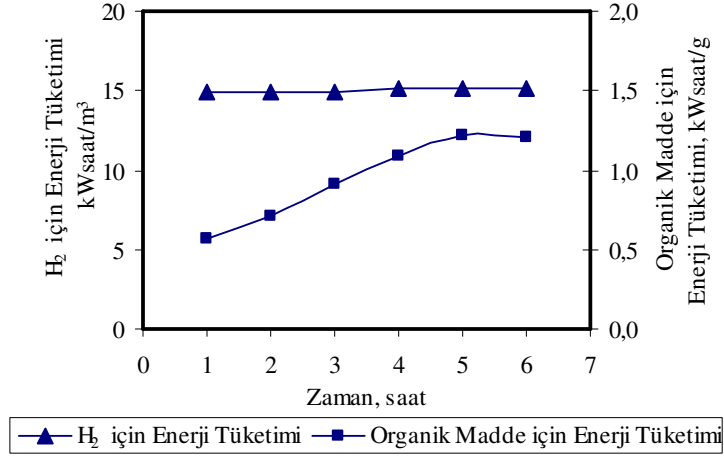
Şekil 6.46. Anot olarak İridyum Oksit/Titanyum ve platinin kullanılması ile hidrojen gazı üretimi ve okzalik asit içeren çözeltiden KOİ giderimi için enerji tüketiminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1}) a: İridyum oksit/Titanyum; b: Platin



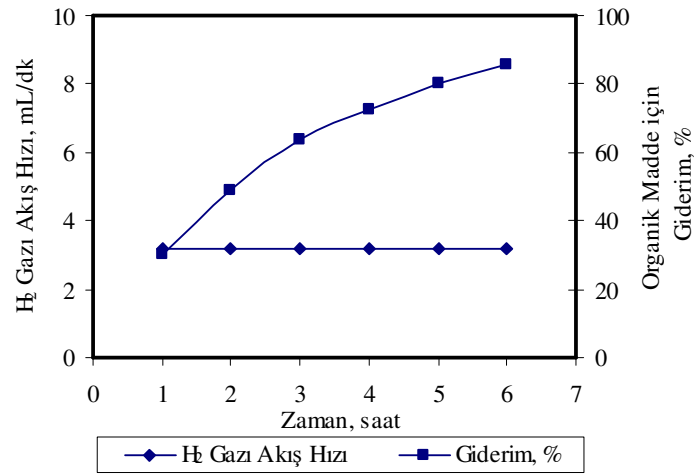
Şekil 6.47. Anot olarak İridyum Oksit/Titanyum ve platinin kullanılması ile hidrojen gazı üretimi ve okzalik asit içeren çözeltiden KOİ giderimi için akım veriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1}) a: İridyum oksit/Titanyum; b: Platin



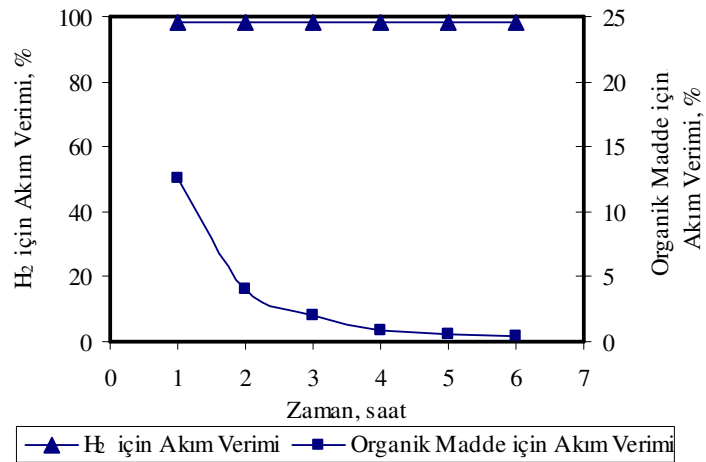
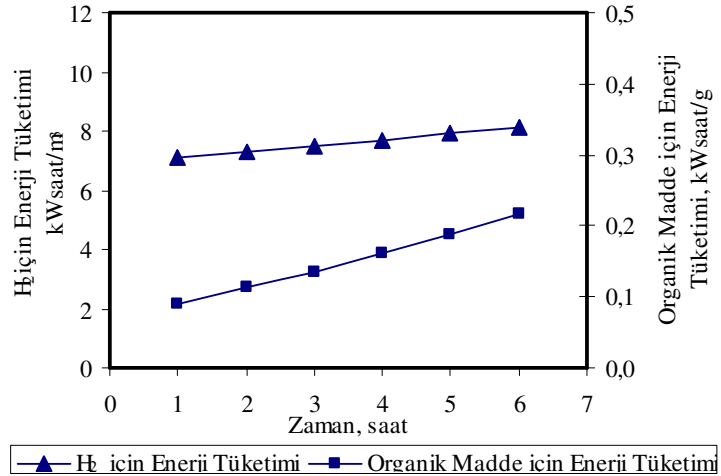
Şekil 6.48. Anot olarak Platin/karbon'un kullanılması ile hidrojen gazının akış hızının ve KOİ Gideriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 25 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1})



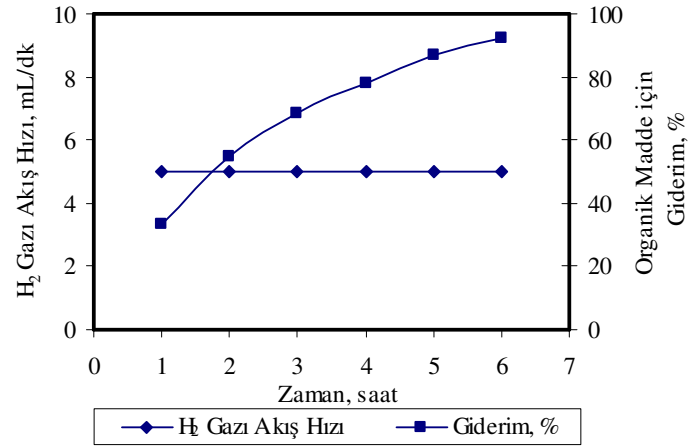
Şekil 6.49. Anot olarak Platin/karbon'un kullanılması ile hidrojen gazı üretimi ve okzalik asit içeren çözelti için enerji tüketimi ve akım veriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 25 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1})



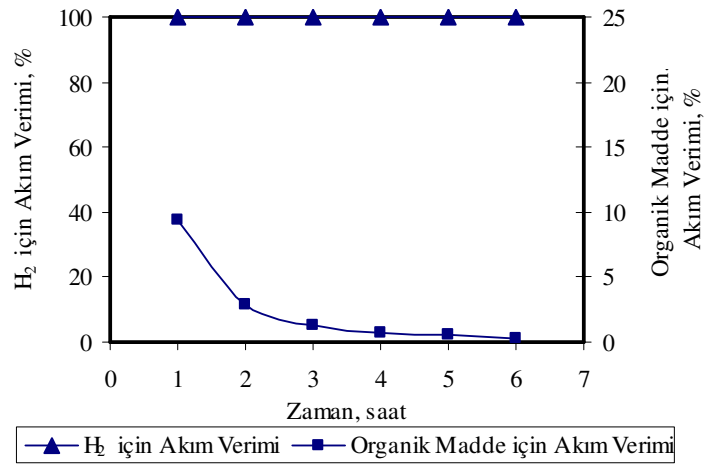
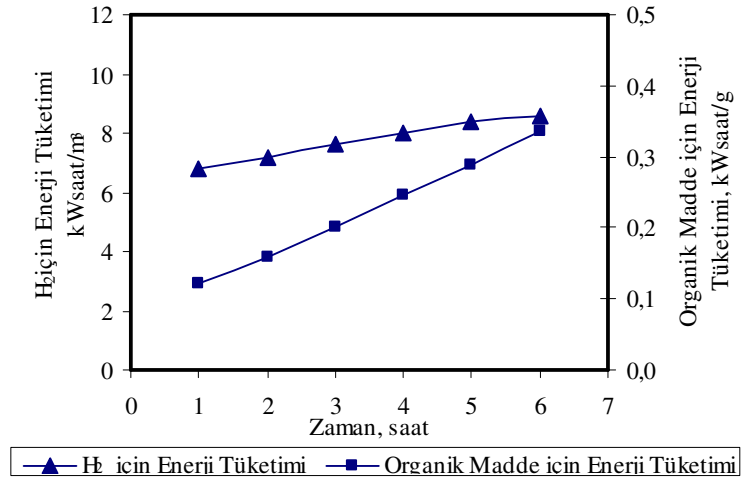
Şekil 6.50. Nafyon 111 ile hidrojen gazı akış hızının ve okzalik asit içeren çözeltinin KOİ gideriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 25 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1})



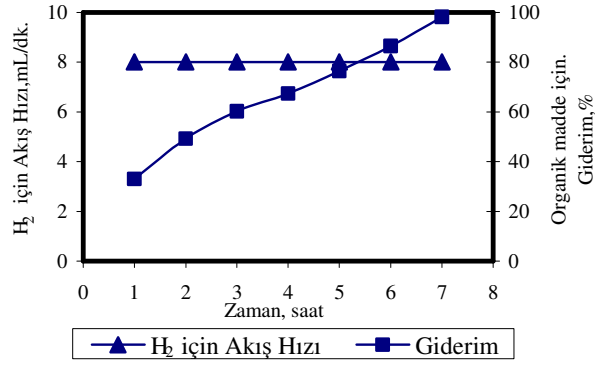
Şekil 6.51. Nafyon 111 ile hidrojen gazı üretimi ve okzalik asit içeren çözelti için enerji tüketimi ve akım veriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 25 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1})



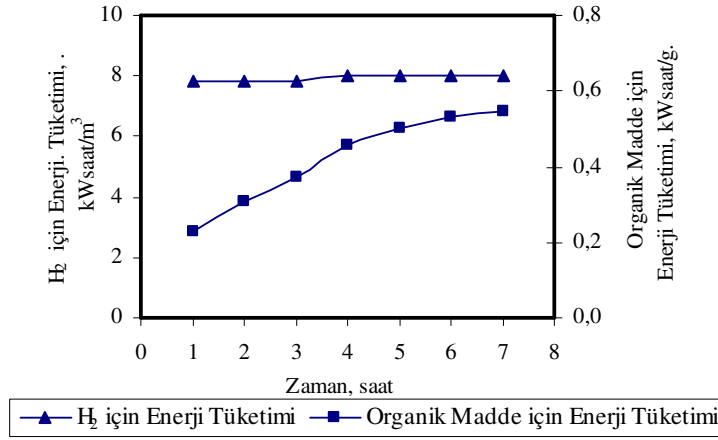
Şekil 6.52. Nafyon 111 ile hidrojen gazı akış hızının ve okzalik asit içeren çözeltinin KOİ gideriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: $37,5 \text{ mA cm}^{-2}$, akış hızı: 150 mL dk^{-1})



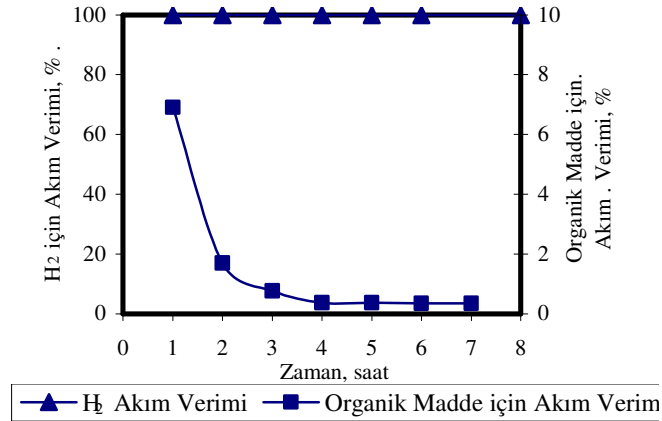
Şekil 6.53. Nafyon 111 ile hidrojen gazı üretimi ve okzalik asit içeren çözelti için enerji tüketimi ve akım veriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: $37,5 \text{ mA cm}^{-2}$, akış hızı: 150 mL dk^{-1})



Şekil 6.54. Okzalik asit içeren model çözeltinin elektrokimyasal arıtımı sırasında üretilen hidrojen gazının akış hızının ve KOİ gideriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1})



Şekil 6.55. Hidrojen gazı üretimi ve okzalik asit içeren model çözelti için enerji tüketiminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1})



Şekil 6.56. Hidrojen gazı üretimi ve okzalik asit içeren model çözelti için akım veriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1})

Çizelge 6.12. Formik asit içeren çözeltinin farklı akım yoğunluklarında elektrokimyasal yükseltgenmesinin yapıldığı deney sonuçları (Akış hızı: 12 mL dk⁻¹)

Akım yoğunluğu (mA cm ⁻²)	Zaman (saat)	Gerilim (V)	pH	Sıcaklık (°C)	KOİ (mg L ⁻¹)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWsaat g ⁻¹)	H ₂ Akış Hızı (mL dk ⁻¹)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWsaat m ⁻³ H ₂)
25	0,0	0,0	2,52	19,5	500					0	
	0,5	4,0	2,68	19,6	442	12	9,72	0,138	3,2	98	8,333
	1,0	4,1	2,75	19,7	389	22	4,44	0,148	3,2	98	8,542
	1,5	4,1	2,80	19,8	340	32	2,74	0,154	3,2	98	8,542
	2,0	4,2	2,81	20,0	306	39	1,42	0,173	3,2	98	8,750
	2,5	4,2	2,84	20,2	264	47	1,41	0,178	3,2	98	8,750
37,5	0,0	0,0	2,53	22,0	500						
	0,5	4,5	2,61	22,2	392	22	12,06	0,125	5	100	9,000
	1,0	4,6	2,69	23,0	320	36	4,02	0,153	5	100	9,200
	1,5	4,8	2,78	23,1	250	50	2,61	0,173	5	100	9,600
	2,0	5,0	2,81	23,2	193	61	1,59	0,195	5	100	10,000
	2,5	5,3	2,92	23,5	141	72	1,16	0,221	5	100	10,600
50	0,0	0,0	2,52	20,6	500						
	0,5	5,2	2,60	23,6	360	28	11,73	0,149	8	100	8,667
	1,0	5,4	2,63	24,1	269	46	3,81	0,187	8	100	9,000
	1,5	5,6	2,69	24,2	182	64	2,43	0,211	8	100	9,333
	2,0	5,8	2,75	24,3	123	75	1,24	0,246	8	100	9,667
	2,5	5,9	2,83	24,5	79	84	0,74	0,280	8	100	9,833

Çizelge 6.13. Formik asit içeren çözeltinin farklı akım yoğunluklarında elektrokimyasal yükseltgenmesinin yapıldığı deney sonuçları (Akış hızı: 80 mL dk⁻¹)

Akım yoğunluğu (mA cm ⁻²)	Zaman (saat)	Gerilim (V)	pH	Sıcaklık (°C)	KOİ (mg L ⁻¹)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWsaat g ⁻¹)	H ₂ Akış Hızı (mL dk ⁻¹)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWsaat m ⁻³ H ₂)
25	0	0	2,52	20,5	500						
	0,5	3,8	2,75	21	410	18	15,08	0,0844	3,2	98	7,9167
	1	3,9	2,88	21,5	332	34	6,53	0,0929	3,2	98	8,1250
	1,5	4	2,91	22	260	48	4,02	0,1000	3,2	98	8,3333
	2	4,1	3,01	22,5	200	60	2,51	0,1093	3,2	98	8,5417
	2,5	4,2	3,03	23	148	70	1,74	0,1193	3,2	98	8,7500
37,5	0	0	2,53	20,7	500						
	0,5	4,4	2,73	22,9	362	28	15,41	0,0957	5	100	8,8000
	1	4,5	2,9	23,4	283	43	4,41	0,1244	5	100	9,0000
	1,5	4,6	2,98	23,7	210	58	2,72	0,1428	5	100	9,2000
	2	4,8	3,05	23,3	147	71	1,76	0,1632	5	100	9,6000
	2,5	5	3,08	23,5	95	81	1,16	0,1852	5	100	10,0000
50	0	0	2,52	21,3	500						
	0,5	5,4	2,72	24,2	329	34	14,32	0,1263	8	100	9,0000
	1	5,5	2,85	24,5	226	55	4,31	0,1606	8	100	9,1667
	1,5	5,7	2,92	25,1	157	69	1,93	0,1994	8	100	9,5000
	2	6	3,01	25,1	102	80	1,15	0,2412	8	100	10,0000
	2,5	6,3	3,03	25,3	52	90	0,84	0,2813	8	100	10,5000

Çizelge 6.14. Formik asit içeren çözeltinin farklı akım yoğunluklarında elektrokimyasal yükseltgenmesinin yapıldığı deney sonuçları (Akış hızı: 150 mL dk⁻¹)

Akım yoğunluğu (mA cm ⁻²)	Zaman (saat)	Gerilim (V)	pH	Sıcaklık (°C)	KOİ (mg L ⁻¹)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWsaat g ⁻¹)	H ₂ Akış Hızı (mL dk ⁻¹)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWsaat m ⁻³ H ₂)
25	0	0	2,53	19,5	500						
	0,5	3,9	2,87	20,5	370	26	21,78	0,0600	3,2	98	8,1250
	1	4	3,22	21,5	295	41	6,28	0,0780	3,2	98	8,3333
	1,5	4,1	3,63	22,5	220	56	4,19	0,0879	3,2	98	8,5417
	2	4,1	4,08	23	158	69	2,62	0,0958	3,2	98	8,5417
	2,5	4,2	4,28	23,5	103	79	1,83	0,1058	3,2	98	8,7500
37,5	0	0	2,53	21,5	500						
	0,5	5	2,79	22	325	35	19,54	0,0857	5	100	10,0000
	1	5	3,08	22,5	243	51	4,58	0,1167	5	100	10,0000
	1,5	5,2	3,55	23	172	66	2,64	0,1427	5	100	10,4000
	2	5,4	4,11	23	110	78	1,73	0,1662	5	100	10,8000
	2,5	5,5	4,2	23,5	59	88	1,14	0,1871	5	100	11,0000
50	0	0	2,52	22	500						
	0,5	5,8	2,81	23	277	45	18,68	0,1040	8	100	9,6667
	1	6,1	3,14	23	184	63	3,89	0,1544	8	100	10,1667
	1,5	6,4	3,52	23,5	125	75	1,65	0,2048	8	100	10,6667
	2	6,5	4	23,5	74	85	1,07	0,2441	8	100	10,8333
	2,5	6,5	4,31	23,5	25	95	0,82	0,2737	8	100	10,8333

Çizelge 6.15. Formik asit içeren çözeltinin farklı başlangıç pH değerlerinde elektrokimyasal yükseltgenmesinin yapıldığı deney sonuçları (Akım yoğunluğu: 50 mA cm⁻², akış hızı: 150 mL dk⁻¹)

pH	Zaman (saat)	Gerilim (V)	pH	Sıcaklık (°C)	KOİ (mg L ⁻¹)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWsaat g ⁻¹)	H ₂ Akış Hızı (mL dk ⁻¹)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWsaat m ⁻³ H ₂)
2,53	0	0	2,52	22	500						
	0,5	5,8	2,81	23	277	45	18,68	0,1040	8	100	9,667
	1	6,1	3,14	23	184	63	3,89	0,1544	8	100	10,167
	1,5	6,4	3,52	23,5	125	75	1,65	0,2048	8	100	10,667
	2	6,5	4	23,5	74	85	1,07	0,2441	8	100	10,833
	2,5	6,5	4,31	23,5	25	95	0,82	0,2737	8	100	10,833
4	0,0	0,0	2,53	23	500						
	0,5	4,7	2,69	26	242	52	21,61	0,073	8	100	7,833
	1,0	5,0	3,07	26,6	148	70	3,94	0,114	8	100	8,333
	1,5	5,2	3,12	26,7	87	83	1,70	0,151	8	100	8,667
	2,0	5,5	3,31	26,8	48	90	0,82	0,195	8	100	9,167
	2,5	5,5	3,38	26,8	10	98	0,64	0,224	8	100	9,167

Çizelge 6.16. Formik asi içeren çözeltinin farklı destek elektrolit derişimlerinde elektrokimyasal yükseltgenmesinin yapıldığı deney sonuçları (Akım yoğunluğu: 50 mA cm⁻², akış hızı: 150 mL dk⁻¹)

Destek Elektrolit Derişimi, N	Zaman (saat)	Gerilim (V)	pH	Sıcaklık (°C)	KOl (mg L ⁻¹)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWsaat g ⁻¹)	H ₂ Akış Hızı (mL dk ⁻¹)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWsaat m ⁻³ H ₂)
Na ₂ SO ₄ 'süz	0	0	2,52	22	500						
	0,5	5,8	2,81	23	277	45	18,68	0,104	8	100	9,667
	1	6,1	3,14	23	184	63	3,89	0,154	8	100	10,167
	1,5	6,4	3,52	23,5	125	75	1,65	0,205	8	100	10,667
	2	6,5	4	23,5	74	85	1,07	0,244	8	100	10,833
	2,5	6,5	4,31	23,5	25	95	0,82	0,274	8	100	10,833
0,2	0,0	0	3,47	19,7	500						
	0,5	3,4	1,92	21,2	359	28	11,81	0,096	8	100	5,667
	1,0	3,5	1,55	21,4	270	46	3,73	0,122	8	100	5,833
	1,5	3,5	1,15	22,0	213	57	1,59	0,146	8	100	5,833
	2,0	3,5	1,13	22,0	173	65	0,84	0,171	8	100	5,833
	2,5	3,5	1,10	22,0	129	74	0,74	0,189	8	100	5,833
0,4	0	0	2,79	19,8	500						
	0,5	3,4	2,45	22,4	321	36	14,99	0,076	8	100	5,667
	1	3,4	2,12	23,2	235	53	3,60	0,103	8	100	5,667
	1,5	3,4	1,18	23,1	178	64	1,59	0,127	8	100	5,667
	2	3,4	1	23,1	125	75	1,11	0,145	8	100	5,667
	2,5	3,4	0,88	23,4	77	85	0,80	0,161	8	100	5,667

Çizelge 6.17. Formik asit içeren çözeltinin farklı çözelti sıcaklıklarında elektrokimyasal yükseltgenmesinin yapıldığı deney sonuçları (Akım yoğunluğu: 50 mA cm⁻², akış hızı: 150 mL dk⁻¹)

Sıcaklık, °C	Zaman (saat)	Gerilim (V)	pH	KOİ (mg L ⁻¹)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWsaat g ⁻¹)	H ₂ Akış Hızı (mL dk ⁻¹)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWsaat m ⁻³ H ₂)
Lab. sıcaklığı	0,0	0	2,52	500						
	0,5	6	2,81	277	45	18,68	0,104	8	100	9,667
	1,0	6	3,14	184	63	3,89	0,154	8	100	10,167
	1,5	6	3,52	125	75	1,65	0,205	8	100	10,667
	2,0	7	4	74	85	1,07	0,244	8	100	10,833
	2,5	7	4,31	25	95	0,82	0,274	8	100	10,833
5	0	0	2,5	500						
	0,5	5,7	2,69	371	26	10,80	0,177	8	100	9,500
	1	5,8	2,77	276	45	3,98	0,207	8	100	9,667
	1,5	6	2,89	218	56	1,62	0,255	8	100	10,000
	2	6,1	3,15	161	68	1,19	0,288	8	100	10,167
	2,5	6,3	3,18	113	77	0,80	0,326	8	100	10,500
50	0	0	2,52	500						
	0,5	4,2	2,62	325	35	14,66	0,096	8	100	7,000
	1	4,2	2,76	227	55	4,10	0,123	8	100	7,000
	1,5	4,5	2,85	173	65	1,51	0,165	8	100	7,500
	2	4,7	2,91	105	79	1,42	0,190	8	100	7,833
	2,5	4,9	3,03	73	85	0,54	0,230	8	100	8,167

Çizelge 6.18. Formik asit çözeltinin İridyum Oksit/ Titanyum ve platin elektrotlarla elektrokimyasal yükseltgenmesinin yapıldığı deney sonuçları (Akım yoğunluğu: 50 mA cm⁻², akış hızı: 150 mL dk⁻¹)

Elektrot Malzemesi	Zaman (saat)	Gerilim (V)	pH	Sıcaklık (°C)	KOİ (mg L ⁻¹)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWsaat g ⁻¹)	H ₂ Akış Hızı (mL dk ⁻¹)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWsaat m ⁻³ H ₂)
İridyum Oksit/ Titanyum	0	0	2,52	22	500						
	0,5	5,8	2,81	23	277	45	18,68	0,104	8	100	9,667
	1	6,1	3,14	23	184	63	3,89	0,154	8	100	10,167
	1,5	6,4	3,52	23,5	125	75	1,65	0,205	8	100	10,667
	2	6,5	4	23,5	74	85	1,07	0,244	8	100	10,833
	2,5	6,5	4,31	23,5	25	95	0,82	0,274	8	100	10,833
Platin	0	0	2,53	22,9	500						
	0,5	5,1	2,56	23,2	391	22	9,13	0,187	8	100	8,500
	1	5,2	2,69	23,3	339	32	2,18	0,258	8	100	8,667
	1,5	5,4	2,73	23,6	278	44	1,70	0,292	8	100	9,000
	2	5,6	2,76	23,6	235	53	0,90	0,338	8	100	9,333
	2,5	5,6	2,85	23,6	177	65	0,97	0,347	8	100	9,333

Çizelge 6.19. Formik asit çözeltinin Platin/karbon elektrotla elektrokimyasal yükseltgenmesinin yapıldığı deney sonuçları (Akım yoğunluğu: 25 mA cm⁻², akış hızı: 150 mL dk⁻¹)

Elektrot Materyali Türü	Zaman (saat)	Gerilim (V)	pH	Sıcaklık (°C)	KOİ (mg L ⁻¹)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWsaat g ⁻¹)	H ₂ Akış Hızı (mL dk ⁻¹)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWsaat m ⁻³ H ₂)
Platin/karbon	0	0	2,56	20,8	500						
	0,5	3,9	2,73	21,5	473	5	4,52	0,289	3,2	93	8,125
	1	4,2	2,84	23,6	454	9	1,59	0,365	3,2	93	8,750
	1,5	5,2	2,95	24,3	435	13	1,06	0,480	3,2	93	10,833
	2	6,5	2,98	24,5	407	19	1,17	0,559	3,2	93	13,542
	2,5	7,2	3,01	24,9	378	24	0,97	0,590	3,2	93	15,000

Çizelge 6.20. Formik asit içeren çözeltinin farklı membran malzemeleri ile elektrokimyasal yükseltgenmesinin yapıldığı deney sonuçları (Akım yoğunluğu: 25 mA cm⁻², akış hızı: 150 mL dk⁻¹)

Membran Malzemesi	Zaman (saat)	Gerilim (V)	pH	Sıcaklık (°C)	KOİ (mg L ⁻¹)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWsaat g ⁻¹)	H ₂ Akış Hızı (mL dk ⁻¹)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWsaat m ⁻³ H ₂)
Nafyon 117	0	0	2,53	19,5	500						
	0,5	3,9	2,87	20,5	370	26	21,78	0,0600	3,2	98	8,1250
	1	4	3,22	21,5	295	41	6,28	0,0780	3,2	98	8,3333
	1,5	4,1	3,63	22,5	220	56	4,19	0,0879	3,2	98	8,5417
	2	4,1	4,08	23	158	69	2,62	0,0958	3,2	98	8,5417
	2,5	4,2	4,28	23,5	103	79	1,83	0,1058	3,2	98	8,7500
Nafyon 111	0	0	2,53	21,5	500						
	0,5	5	2,79	22	325	35	19,54	0,0857	5	100	10,0000
	1	5	3,08	22,5	243	51	4,58	0,1167	5	100	10,0000
	1,5	5,2	3,55	23	172	66	2,64	0,1427	5	100	10,4000
	2	5,4	4,11	23	110	78	1,73	0,1662	5	100	10,8000
	2,5	5,5	4,2	23,5	59	88	1,14	0,1871	5	100	11,0000

Çizelge 6.21. Formik asit içeren çözeltinin farklı membran malzemeleri ile elektrokimyasal yükseltgenmesinin yapıldığı deney sonuçları (Akım yoğunluğu: 37,5 mA cm⁻², akış hızı: 150 mL dk⁻¹)

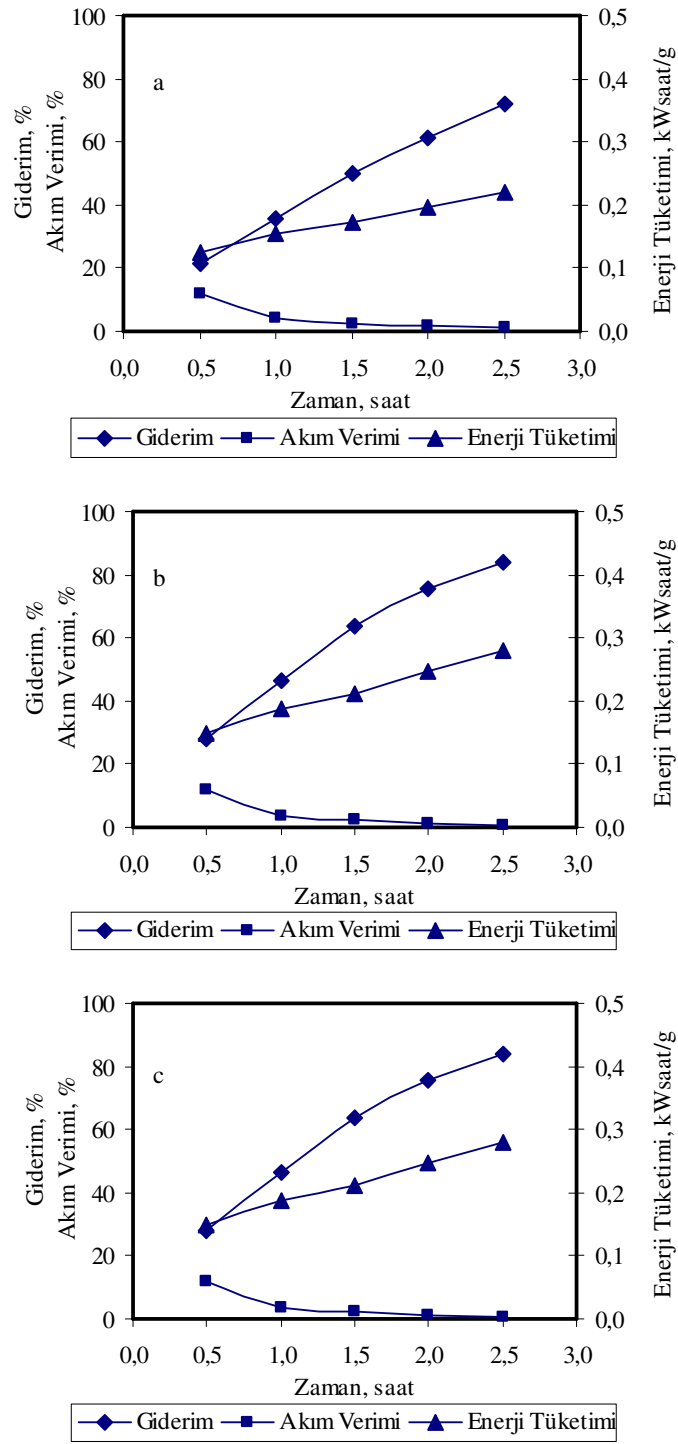
Membran Malzemesi	Zaman (saat)	Gerilim (V)	pH	Sıcaklık (°C)	KOİ (mg L ⁻¹)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWsaat g ⁻¹)	H ₂ Akış Hızı (mL dk ⁻¹)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWsaat m ⁻³ H ₂)
	0,0	0,0	2,53	21,5	500						
	0,5	5,0	2,79	22,0	325	35	19,54	0,086	5	100	10,000
Nafyon 117	1,0	5,0	3,08	22,5	243	51	4,58	0,117	5	100	10,000
	1,5	5,2	3,55	23,0	172	66	2,64	0,143	5	100	10,400
	2,0	5,4	4,11	23,0	110	78	1,73	0,166	5	100	10,800
	2,5	5,5	4,20	23,5	59	88	1,14	0,187	5	100	11,000
	0,0	4,8	2,55	21,0	500						
	0,5	4,9	2,85	21,5	300	40	22,33	0,074	5	100	9,800
	1,0	5,0	3,01	22,0	218	56	4,58	0,106	5	100	10,000
Nafyon 111	1,5	5,1	3,72	22,5	152	70	2,46	0,132	5	100	10,200
	2,0	5,3	4,20	23,0	85	83	1,87	0,153	5	100	10,600
	2,5	5,4	4,40	23,5	50	90	0,78	0,180	5	100	10,800

Çizelge 6.22. Formik asit içeren model çözeltinin elektrokimyasal yükseltgenmesinin yapıldığı deney sonuçları (Akım yoğunluğu: 50 mA cm⁻², akış hızı: 150 mL dk⁻¹)

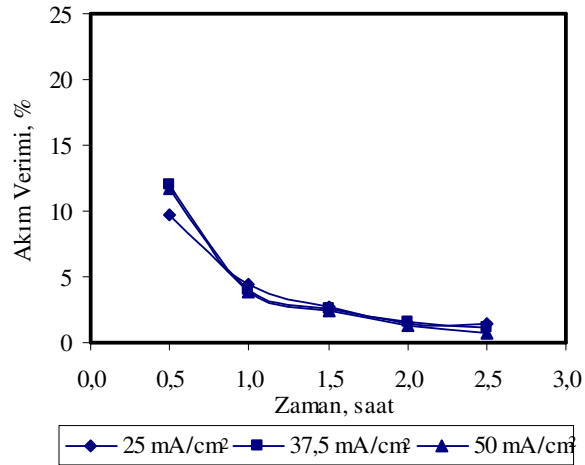
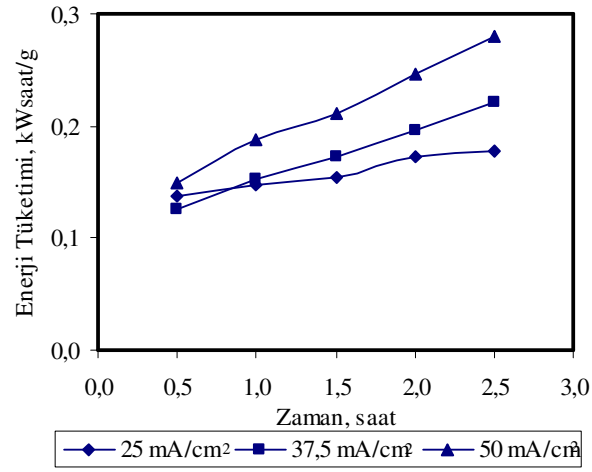
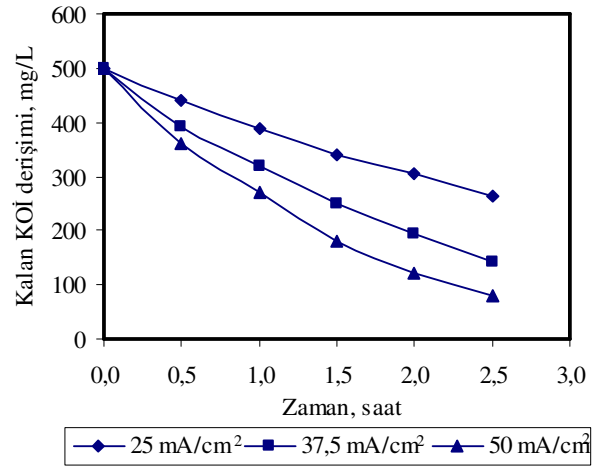
Zaman (saat)	Gerilim (V)	pH	Sıcaklık (°C)	KOİ (mg L ⁻¹)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWsaat g ⁻¹)	H ₂ Akış Hızı (mL dk ⁻¹)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kWsaat m ⁻³ H ₂)
0	0	2,5	21	500						
1	4,3	2,54	23,4	377	25	5,15	0,280	8	100	7,167
2	4,3	2,54	23,5	318	36	1,24	0,378	8	100	7,167
3	4,3	2,54	23,6	239	52	1,10	0,395	8	100	7,167
4	4,4	2,55	23,7	174	65	0,68	0,432	8	100	7,333
5	4,4	2,59	23,8	152	70	0,18	0,506	8	100	7,333
6	4,5	2,63	23,9	145	71	0,05	0,608	8	100	7,500
7	4,5	2,65	24	87	83	0,35	0,610	8	100	7,500

Çizelge 6.23. Okzalik asit içeren çözeltinin ve formik asit içeren çözeltinin KOİ ve TOK değerlerinin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm⁻², akış hızı: 150 mL dk⁻¹)

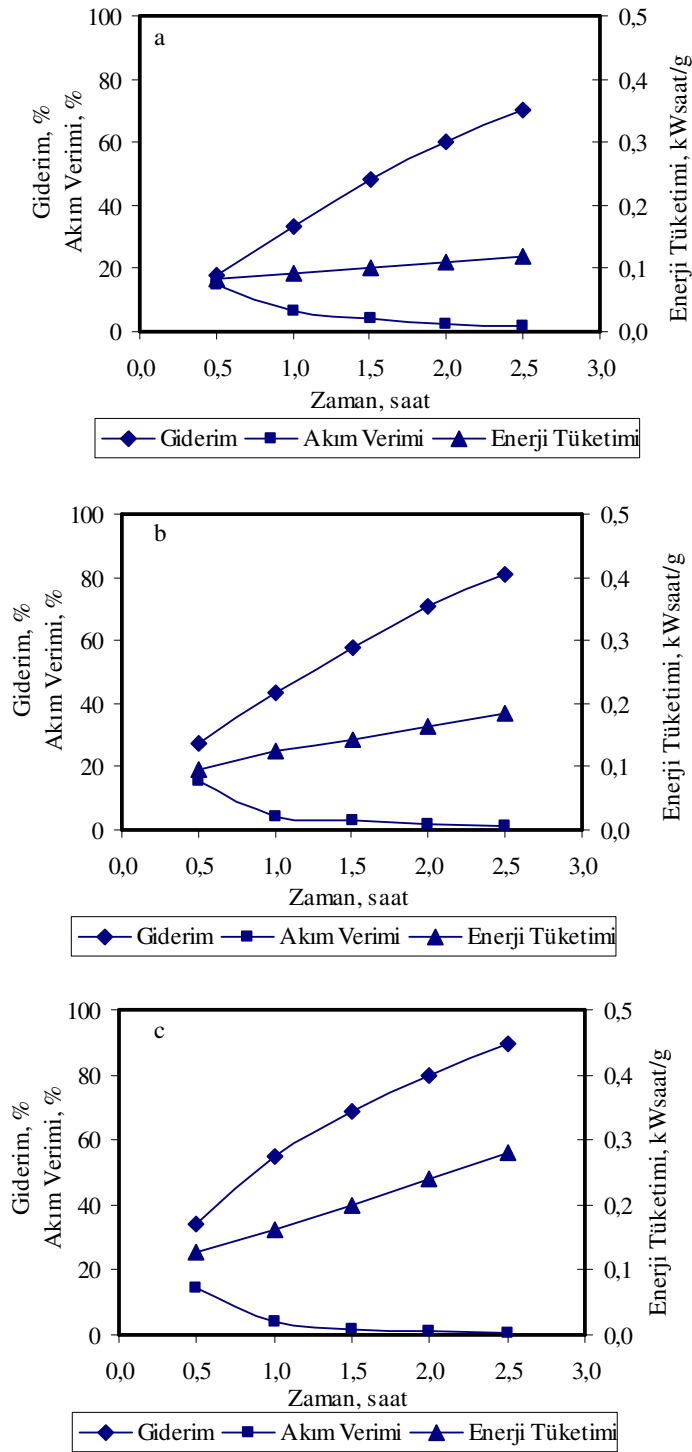
Organik Madde Türü	Zaman (saat)	KOİ (mg L ⁻¹)	TOC (mg L ⁻¹)
	0	500	790
	1	359	469
	2	260	341
Okzalik Asit	3	188	255
	4	142	143
	5	105	104
	6	74	73
	0	500	399
	0,5	277	281
Formik Asit	1	184	1933
	1,5	125	147
	2	74	91
	2,5	25	71



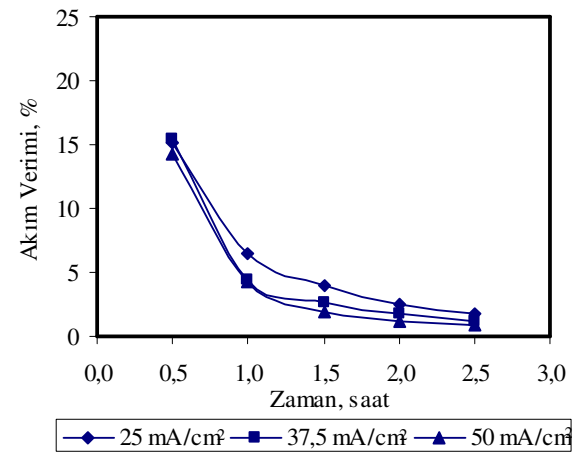
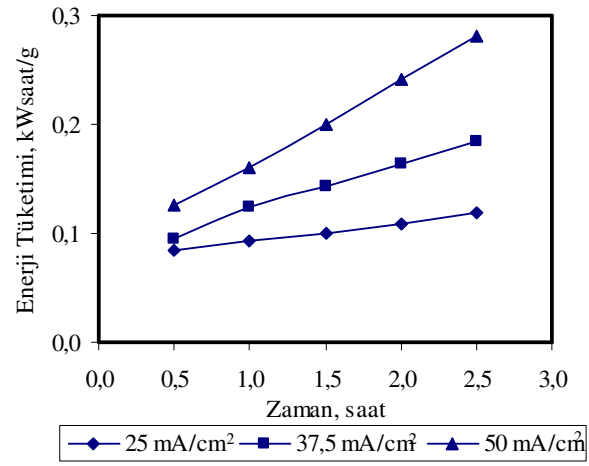
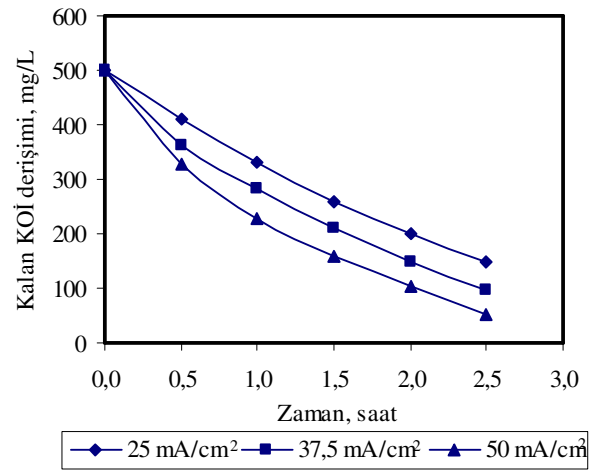
Şekil 6.57. Uygulanan farklı akım yoğunluğu değerleri için formik asit içeren çözeltinin KOİ giderimi, enerji tüketimi ve akım veriminin zamanla değişimi (Akış hızı: 12 mL dk⁻¹)
a: 25 mA cm⁻² b: 37,5 mA cm⁻²; c: 50 mA cm⁻²



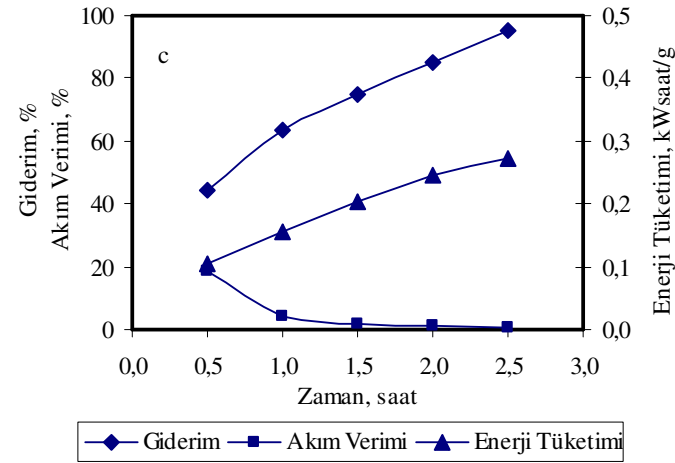
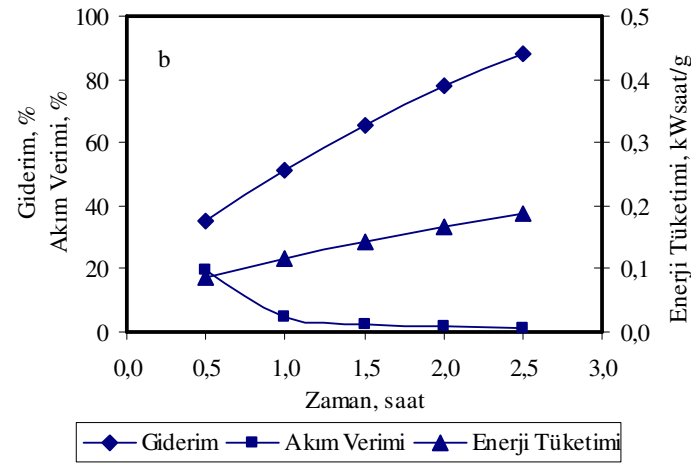
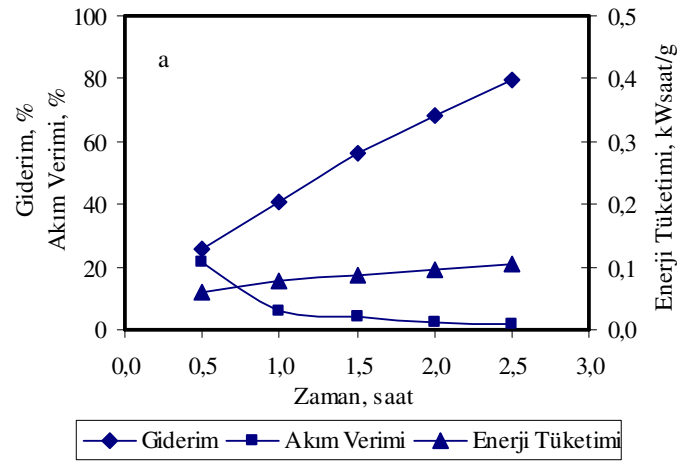
Şekil 6.58. Formik asit içeren çözeltinin KOİ derişimi, enerji tüketimi ve akım veriminin akım yoğunluğuna bağlı olarak zamanla değışimi (Akış hızı: 12 mL dk⁻¹)



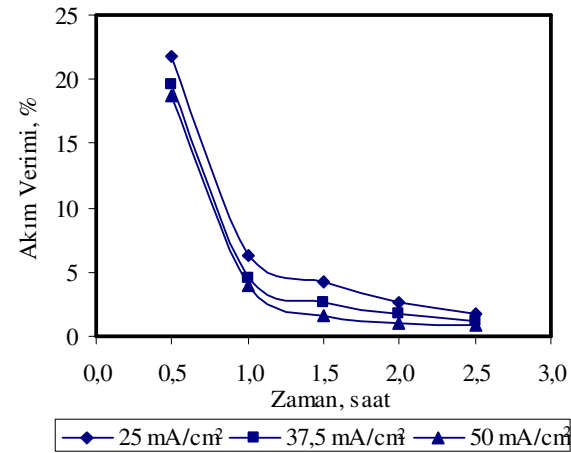
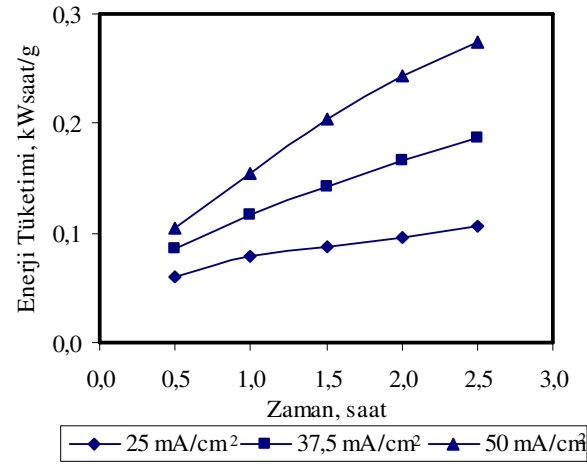
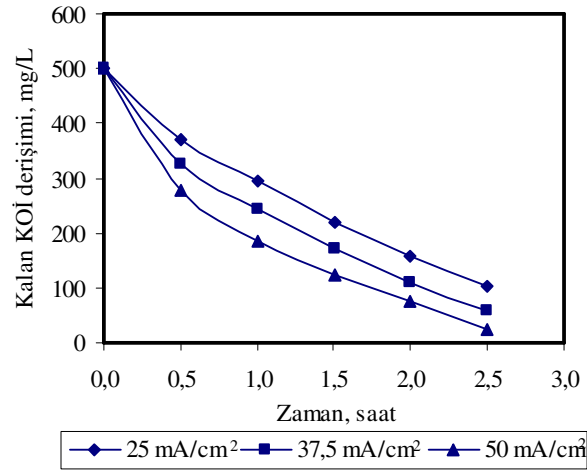
Şekil 6.59. Uygulanan farklı akım yoğunluğu değerleri için formik asit içeren çözeltinin KOİ giderimi, enerji tüketimi ve akım veriminin akım yoğunluğuna bağlı olarak zamanla değişimi (Akış hızı: 80 mL dk⁻¹) a: 25 mA cm⁻² b: 37,5 mA cm⁻²; c: 50 mA cm⁻²



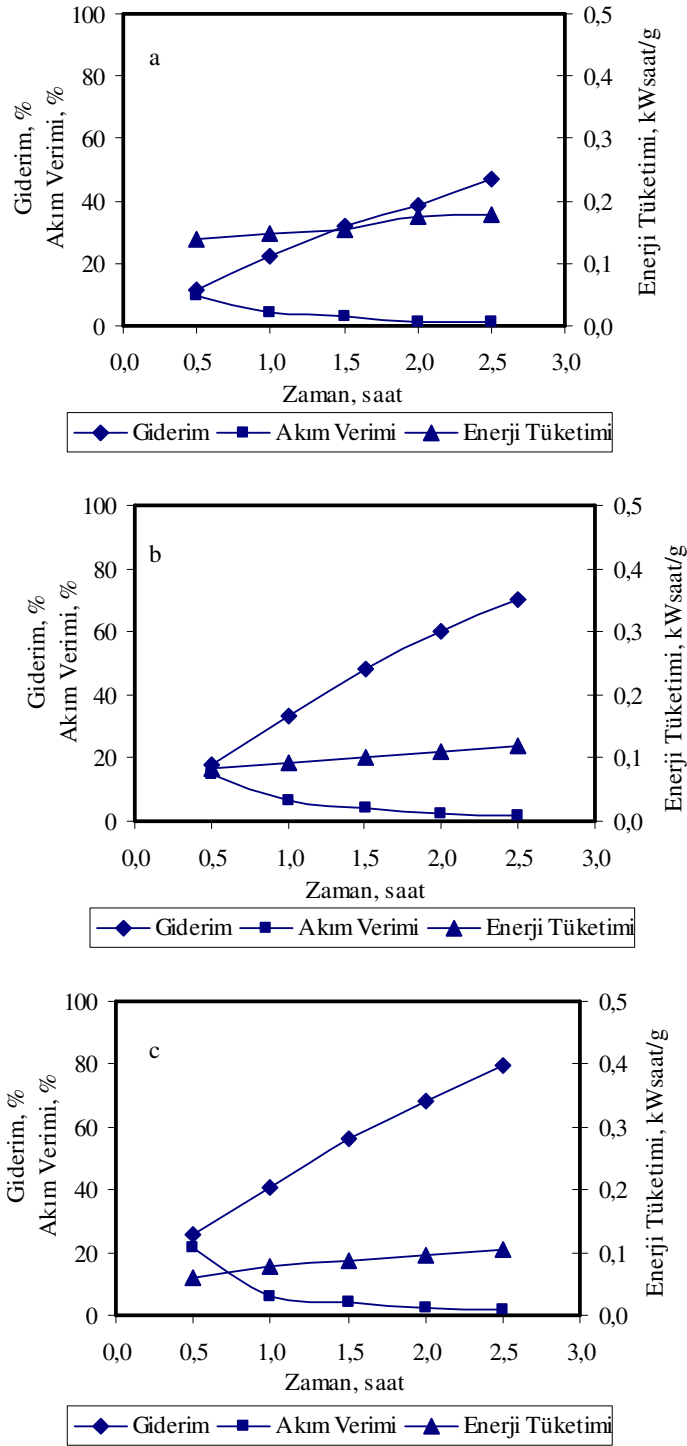
Şekil 6.60. Formik asit içeren çözeltinin KOİ giderimi, enerji tüketimi ve akım veriminin akım yoğunluğuna bağlı olarak zamanla değişimi (Akış hızı: 80 mL dk⁻¹)



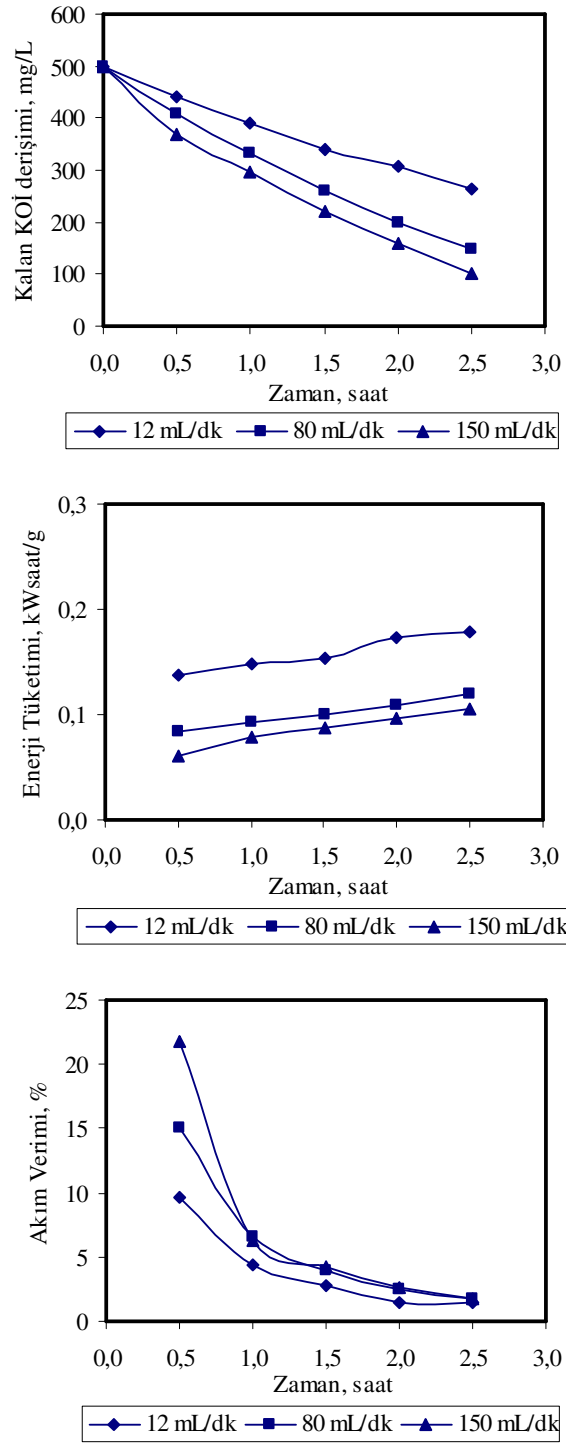
Şekil 6.61. Uygulanan farklı akım yoğunluğu değerleri için formik asit içeren çözeltinin KOİ giderimi, enerji tüketimi ve akım veriminin zamanla değişimi (Akış hızı: 150 mL dk⁻¹)
a: 25 mA cm⁻² b: 37,5 mA cm⁻²; c: 50 mA cm⁻²



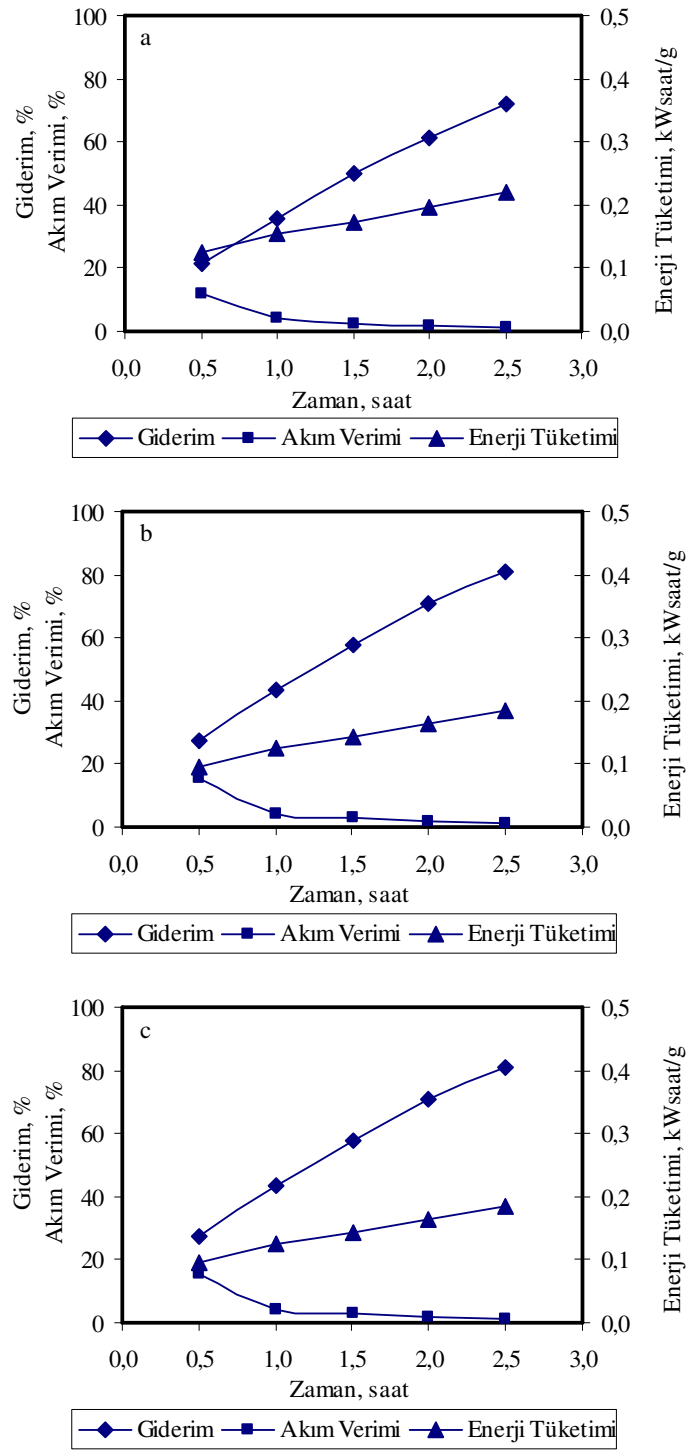
Şekil 6.62. Formik asit içeren çözeltinin KOİ derişimi, enerji tüketimi ve akım veriminin akım yoğunluğuna bağlı olarak zamanla değışimi (Akış hızı: 150 mL dk⁻¹)



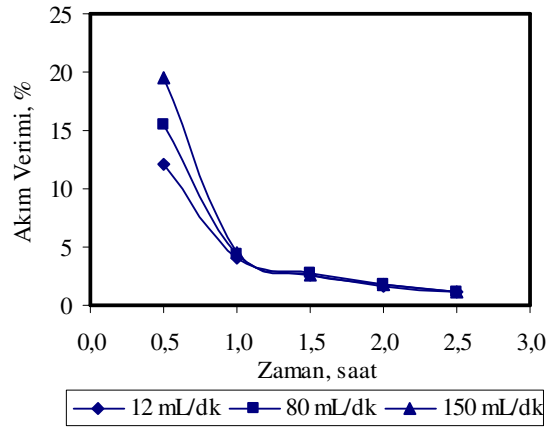
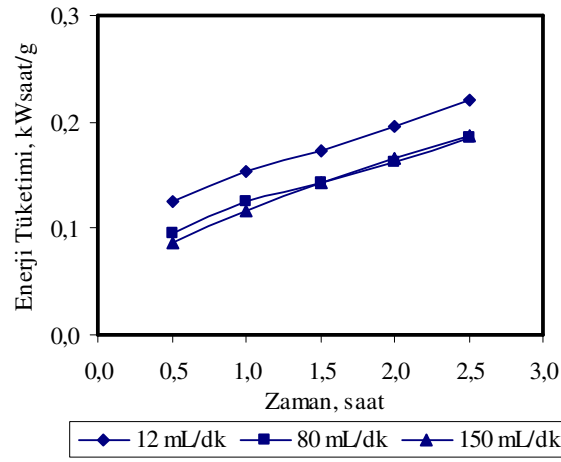
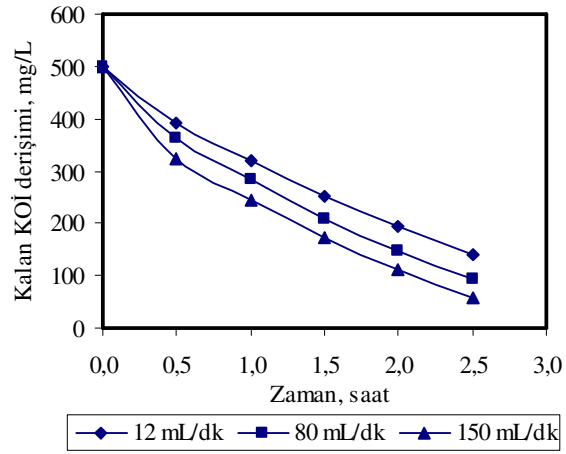
Şekil 6.63. Uygulanan farklı akış hızları için Formik asit içeren çözeltinin KOİ giderimi, akım verimi ve enerji tüketiminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 25 mA cm⁻²) a: 12 mL dk⁻¹ b: 80 mL dk⁻¹; c: 150 mL dk⁻¹



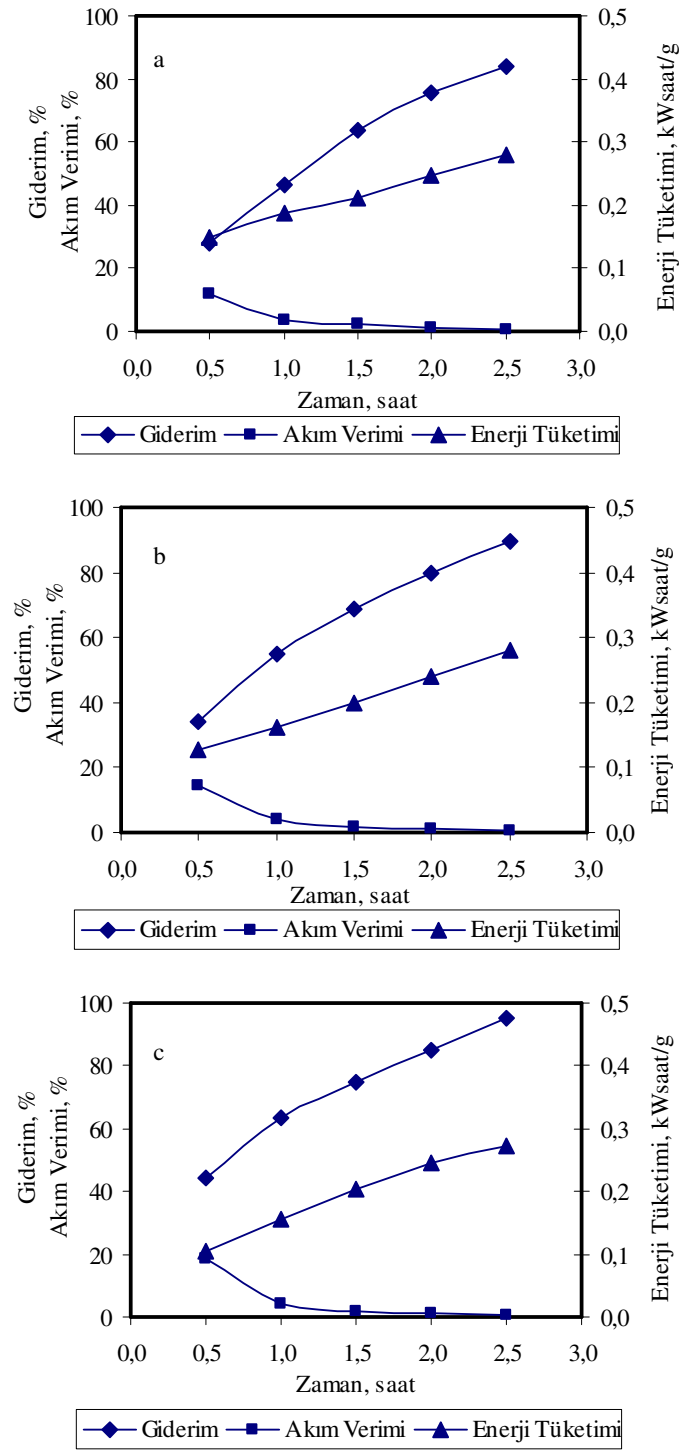
Şekil 6.64. Formik asit içeren çözeltinin KOİ derişimi, enerji tüketimi ve akım veriminin akış hızına bağlı olarak zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 25 mA cm⁻²)



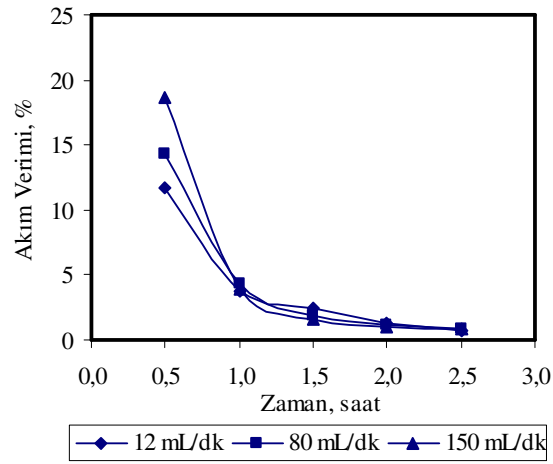
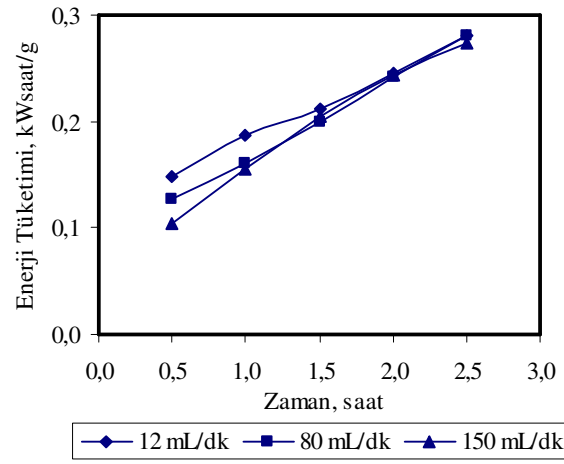
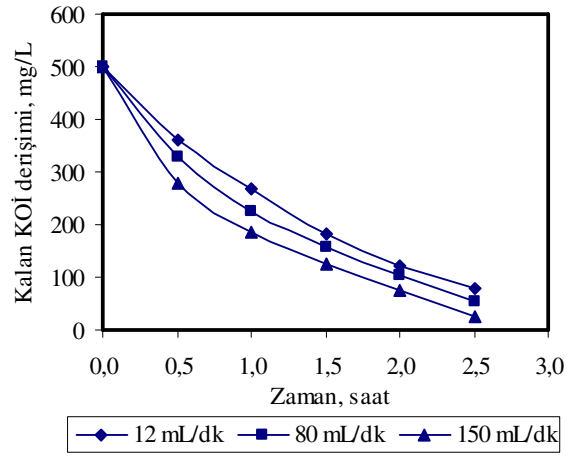
Şekil 6.65. Uygulanan farklı akış hızları için formik asit içeren çözeltinin KOİ giderimi, akım verimi ve enerji tüketiminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: $37,5 \text{ mA cm}^{-2}$) a: 12 mL dk^{-1} b: 80 mL dk^{-1} ; c: 150 mL dk^{-1}



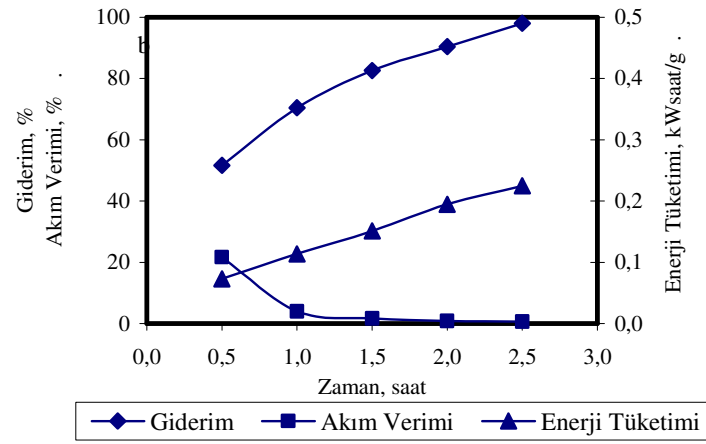
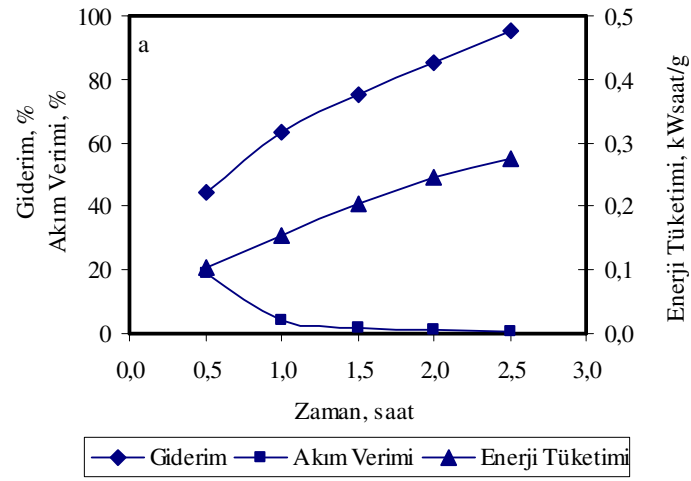
Şekil 6.66. Formik asit içeren çözeltinin KOİ derişimi, enerji tüketimi ve akım veriminin akış hızına bağlı olarak zamanla değişimi (Akım yoğunluğu 37,5 mA cm⁻²)



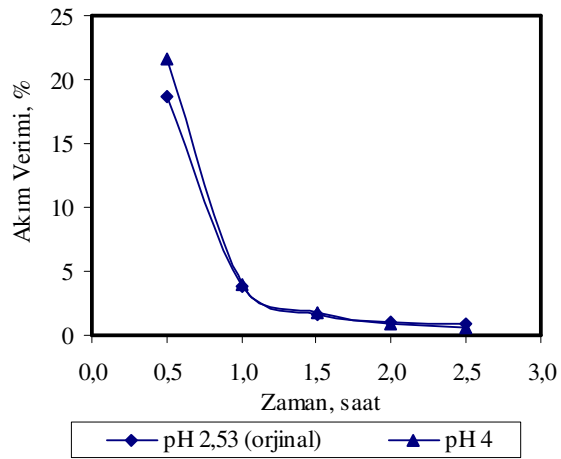
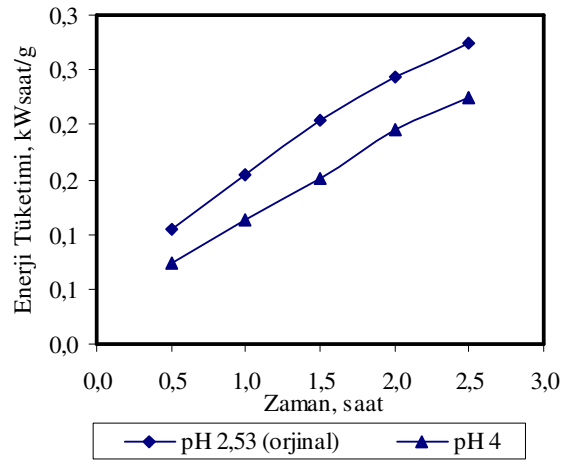
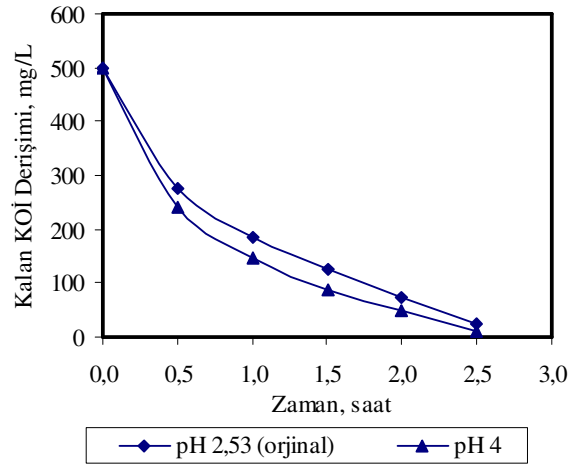
Şekil 6.67. Uygulanan farklı akış hızları için Formik asit içeren çözeltinin KOİ giderimi, akım verimi ve enerji tüketiminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2}) a: 12 mL dk^{-1} b: 80 mL dk^{-1} ; c: 150 mL dk^{-1}



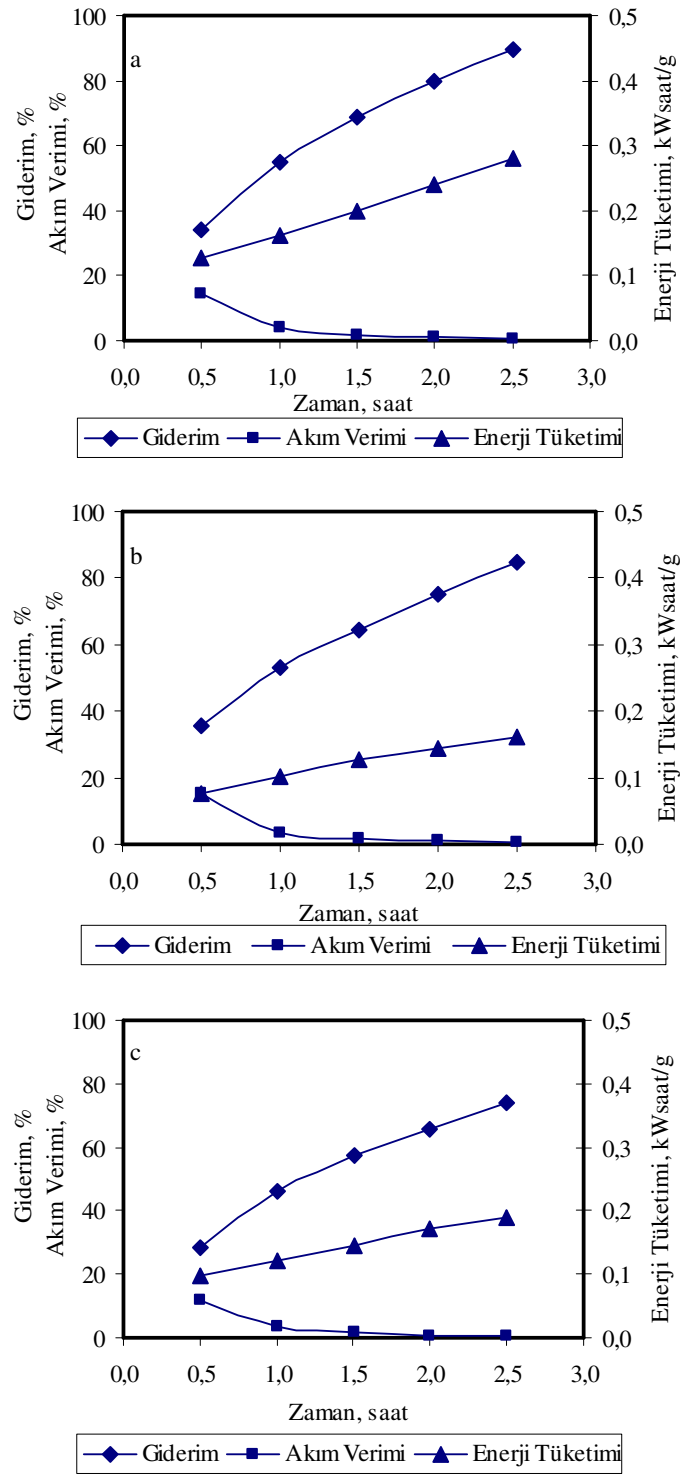
Şekil 6.68. Formik asit içeren çözeltinin KOİ derişimi, enerji tüketimi ve akım veriminin akış hızına bağlı olarak zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm⁻²)



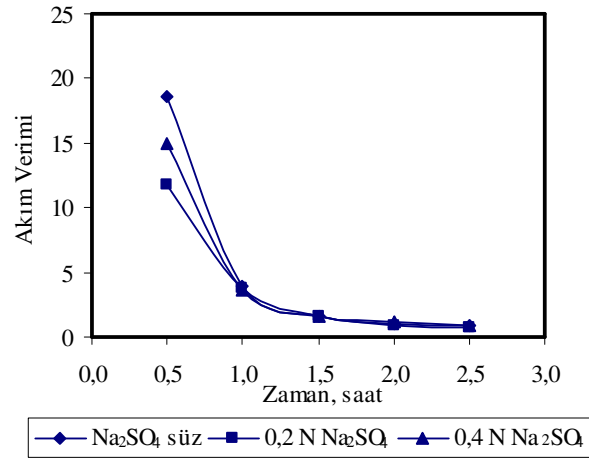
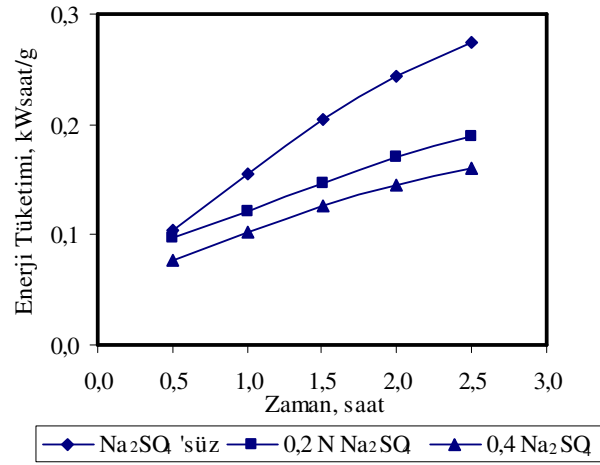
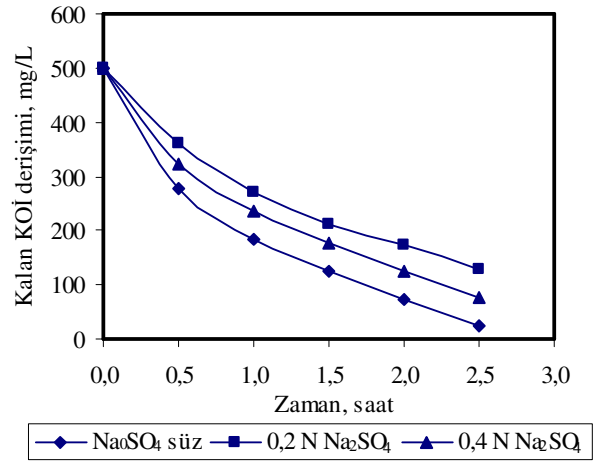
Şekil 6.69. Farklı pH değerleri için formik asit içeren çözeltinin KOİ giderimi, enerji tüketimi ve akım veriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1}) a: pH 2,53 (orjinal); b: pH 4



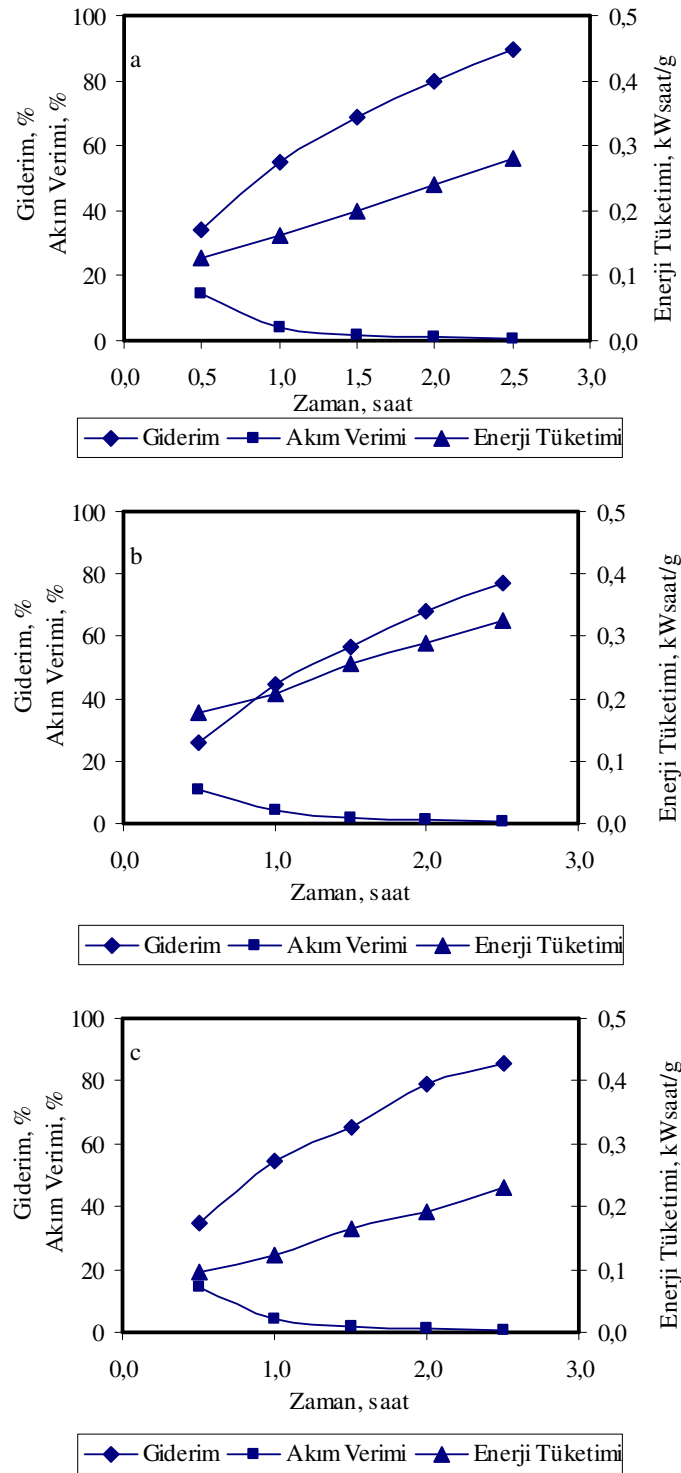
Şekil 6.70. Formik asit içeren çözeltinin KOİ derişimi, enerji tüketimi ve akım veriminin pH'a bağlı olarak zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} ; akış hızı: 150 mL dk^{-1})



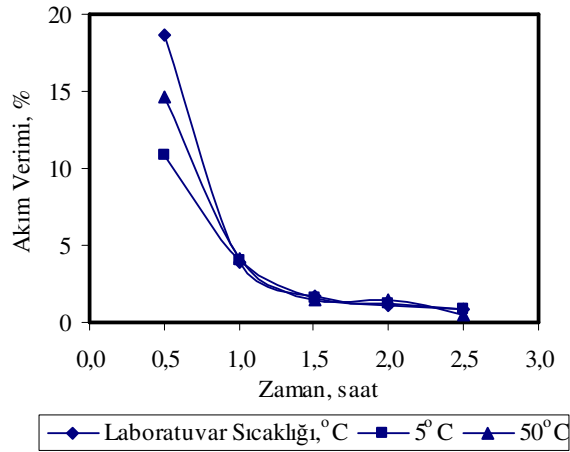
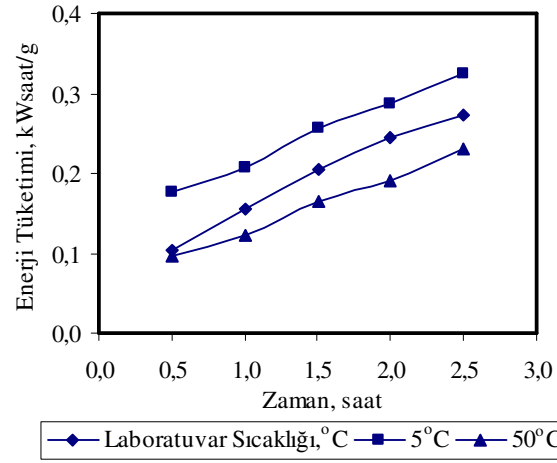
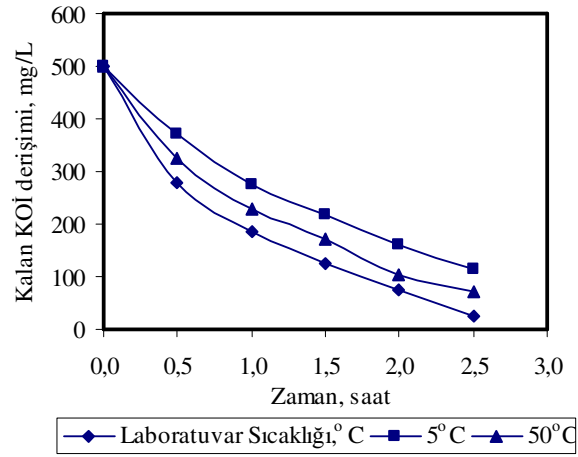
Şekil 6.71. Farklı destek elektrolit derişimleri için formik asit içeren çözeltinin KOİ giderimi, enerji tüketimi ve akım veriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} ; akış hızı: 150 mL dk^{-1}) a: Na_2SO_4 'süz; b: 0,2N Na_2SO_4 ; c: 0,4N Na_2SO_4



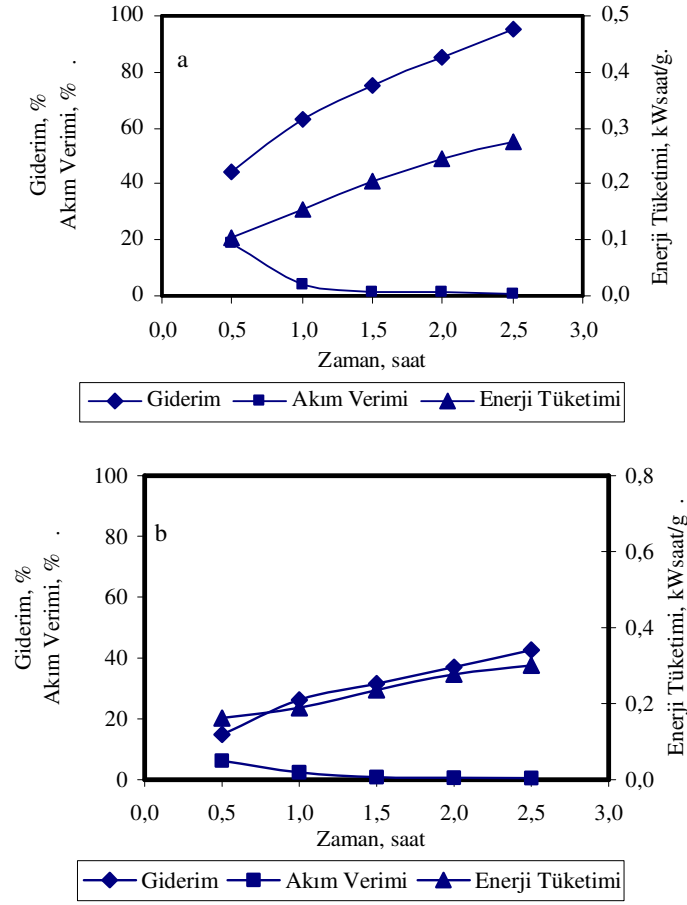
Şekil 6.72. Formik asit içeren çözeltinin KOİ derişimi, enerji tüketimi ve akım veriminin destek elektrolit derişimine bağılı olarak zamanla değışimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} ; akış hızı: 150 mL dk^{-1})



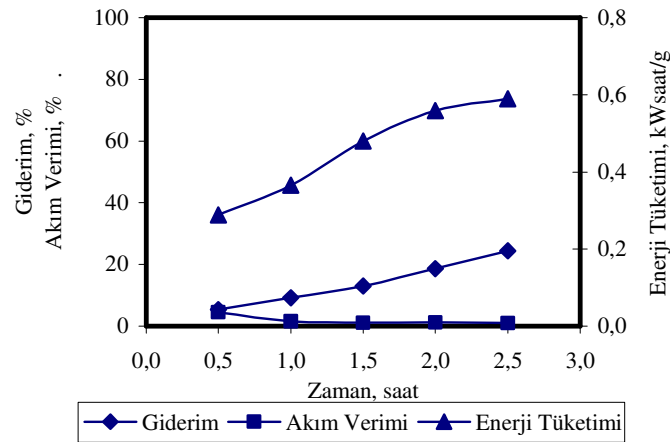
Şekil 6.73. Farklı sıcaklık değerleri için formik asit içeren çözeltinin KOİ giderimi, enerji tüketimi ve akım veriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} ; akış hızı: 150 mL dk^{-1}) a: Laboratuvar sıcaklığı; b: 5°C ; c: 50°C



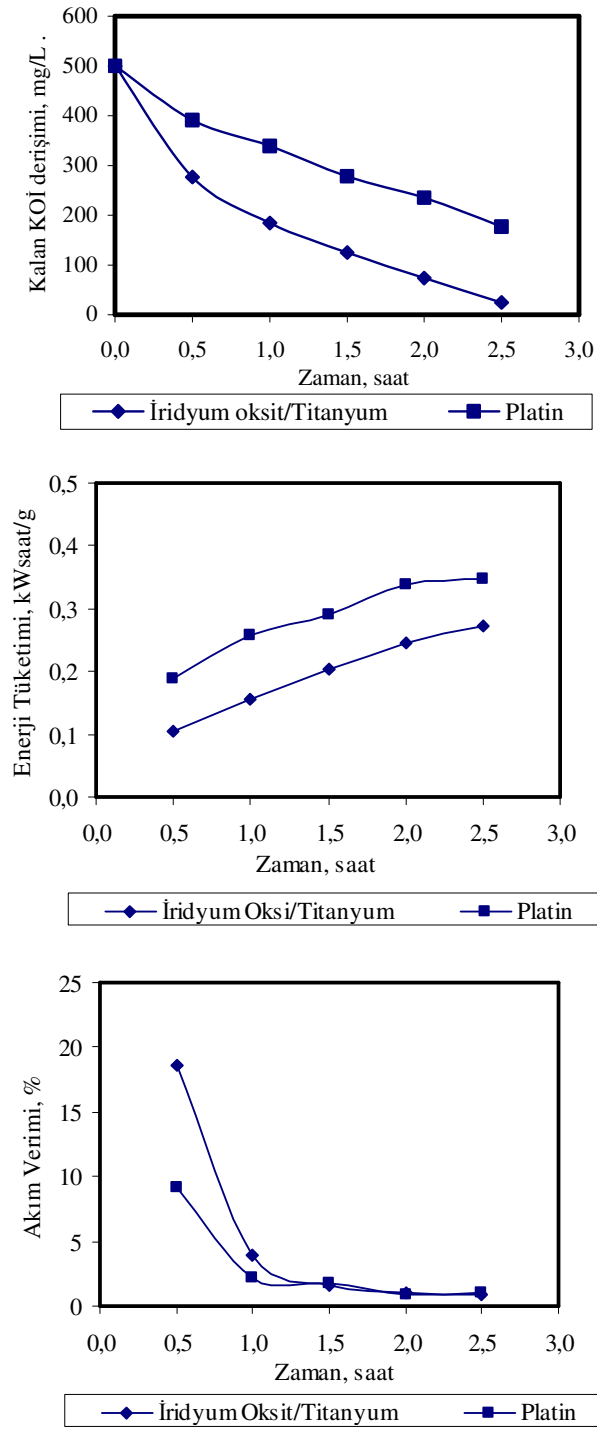
Şekil 6.74. Formik asit içeren çözeltinin KOİ derişimi, enerji tüketimi ve akım veriminin sıcaklığa bağlı olarak zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm⁻² ; akış hızı: 150 mL dk⁻¹)



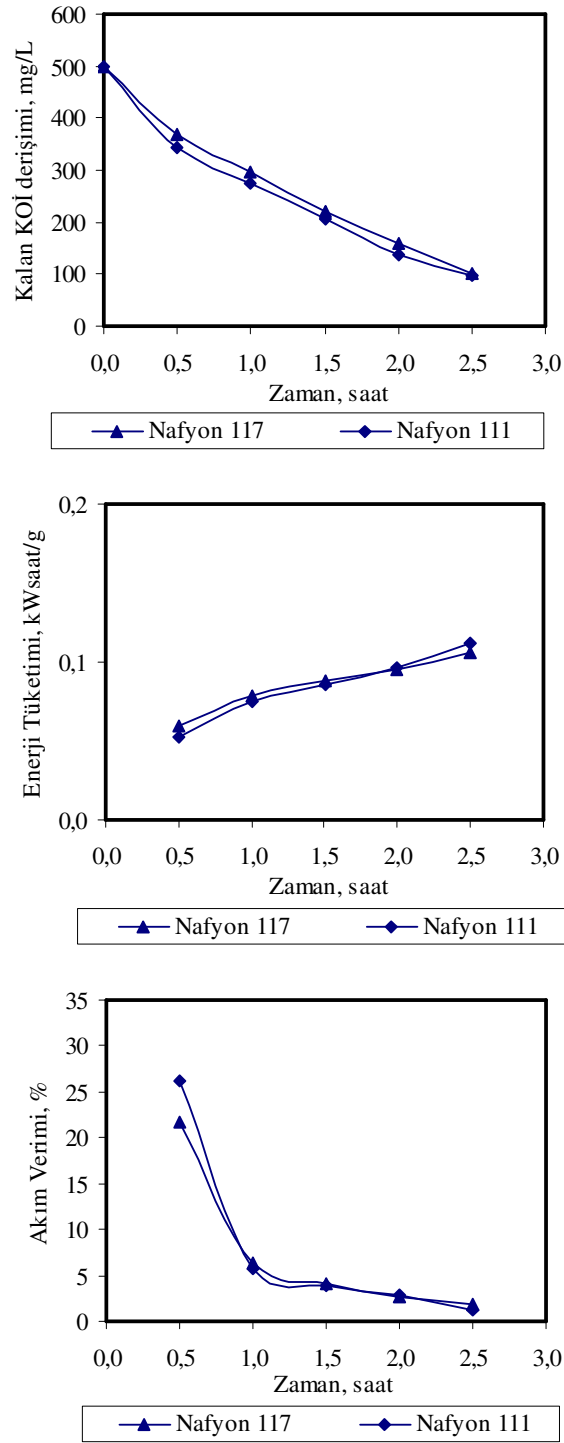
Şekil 6.75. Anot olarak İridyum Oksit/Titanyum ve platinin kullanılması ile formik asit içeren çözeltinin KOİ giderimi, enerji tüketimi ve akım veriminin zamanla değişimi a: İridyum Oksit/Titanyum b: Platin (akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1})



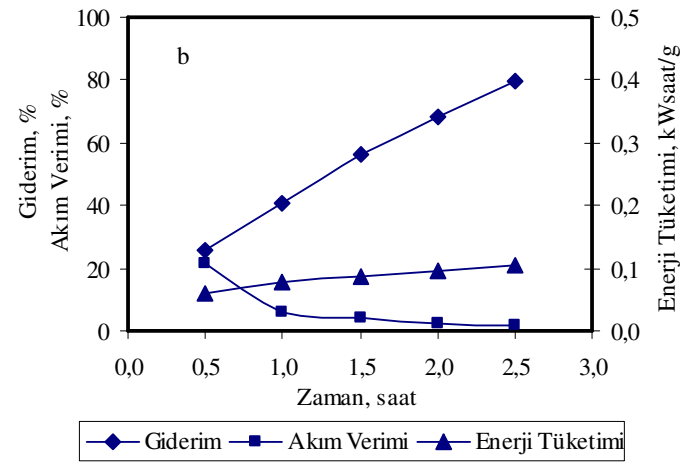
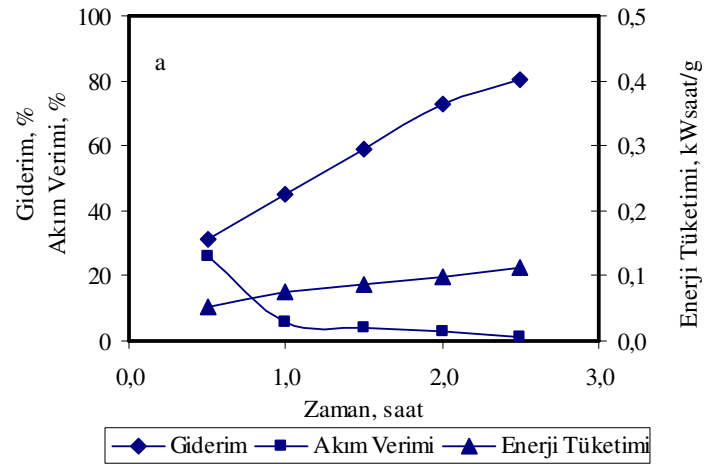
Şekil 6.76. Anot olarak Platin/karbon kullanılması ile formik asit içeren çözeltinin KOİ giderimi, enerji tüketimi ve akım veriminin zamanla değişimi (akım yoğunluğu: 25 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1})



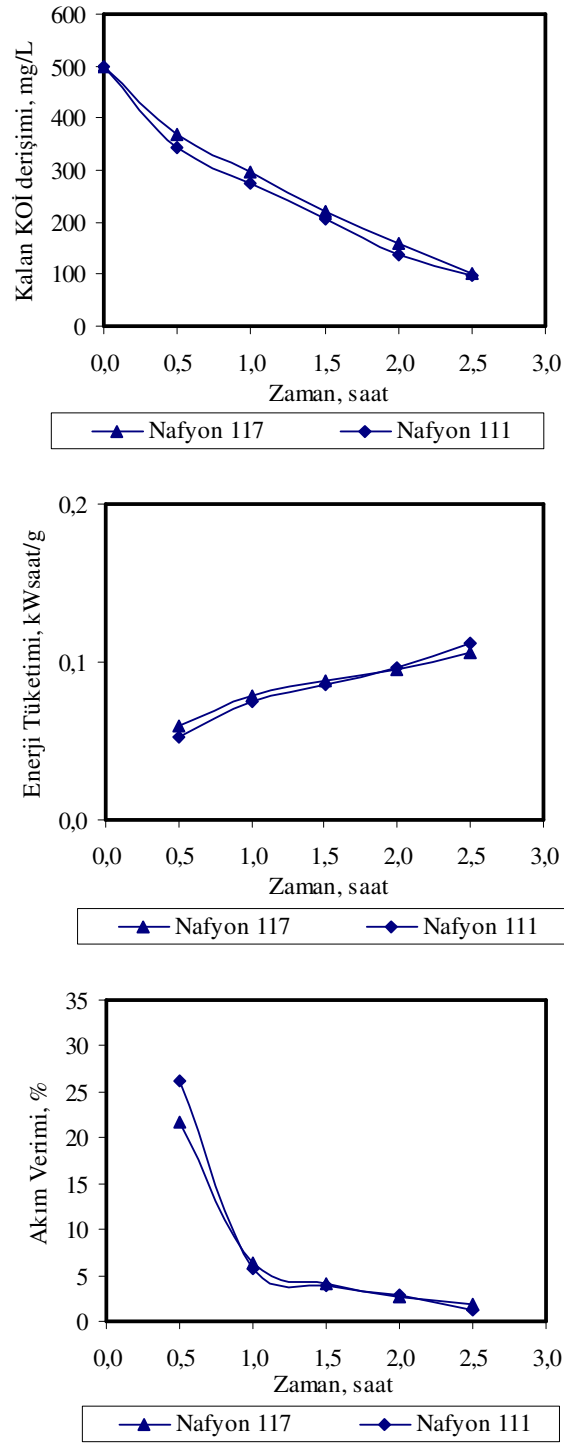
Şekil 6.77. Anot olarak İridyum Oksit/Titanyum ve platinin kullanılması ile formik asit içeren çözeltinin KOİ derişimi, enerji tüketimi ve akım veriminin zamanla değişimi (akım yoğunluğu: 50 mA cm⁻², akış hızı: 150 mL dk⁻¹)



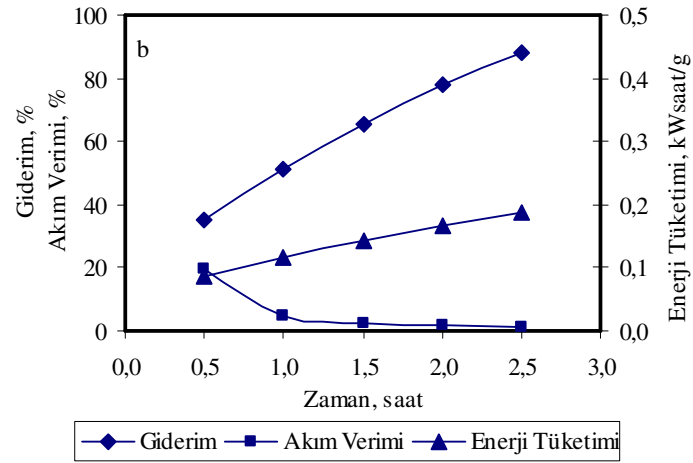
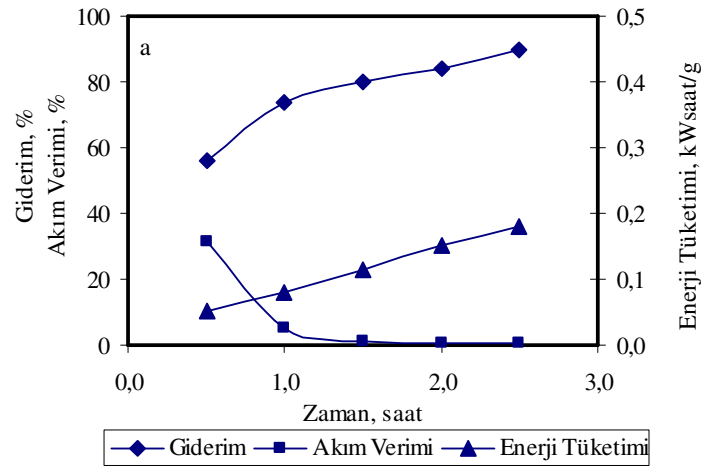
Şekil 6.78. Formik asit içeren çözeltinin KOİ derişimi, enerji tüketimi ve akım veriminin membran malzemesine bağlı olarak zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 25 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1})



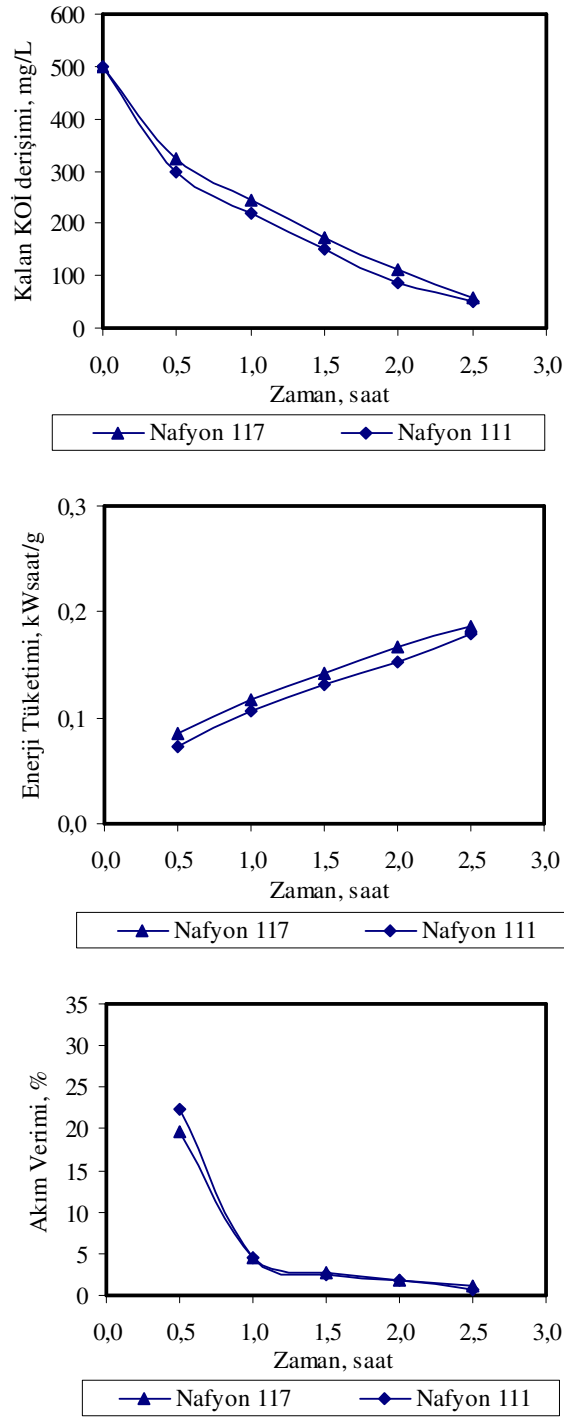
Şekil 6.79. Farklı membran malzemeleri ile formik asit içeren çözeltinin KOİ giderimi, akım verimi ve enerji tüketiminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 25 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1}) a: Nafyon 111 b: Nafyon 117



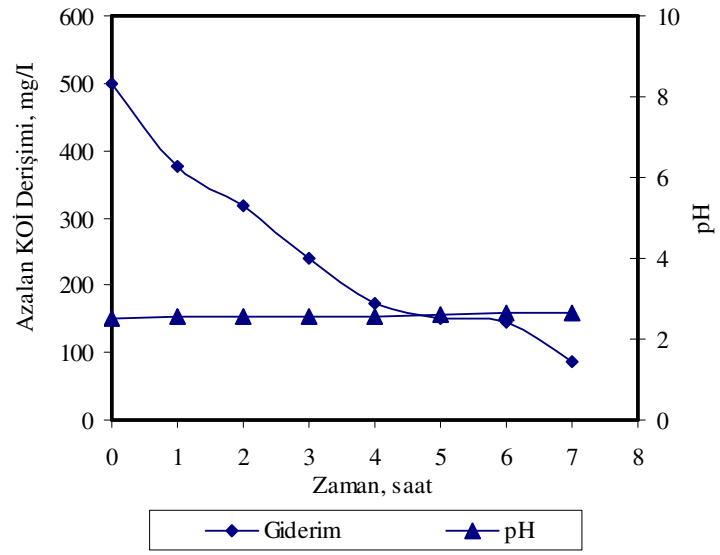
Şekil 6.80. Formik asit içeren çözeltinin KOİ derişimi, enerji tüketimi ve akım veriminin membran malzemesine bağlı olarak zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 25 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1})



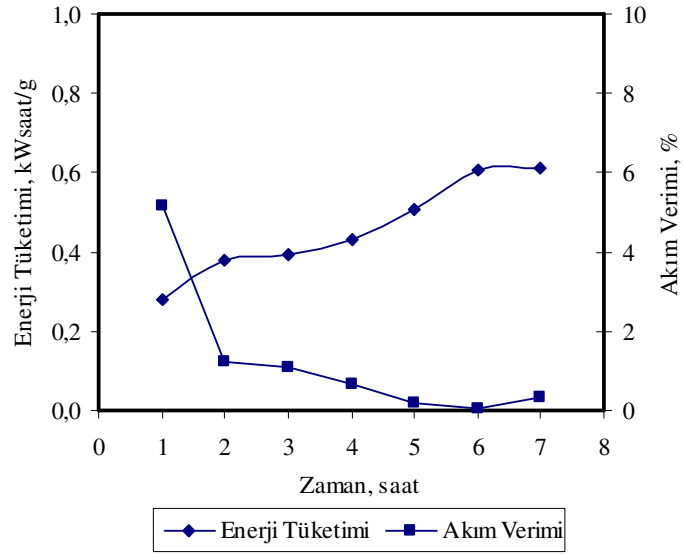
Şekil 6.81. Farklı membran malzemeleri ile formik asit içeren çözeltinin KOİ giderimi, akım verimi ve enerji tüketiminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: $37,5 \text{ mA cm}^{-2}$, akış hızı: 150 mL dk^{-1})
a: Nafyon 111 b: Nafyon 117



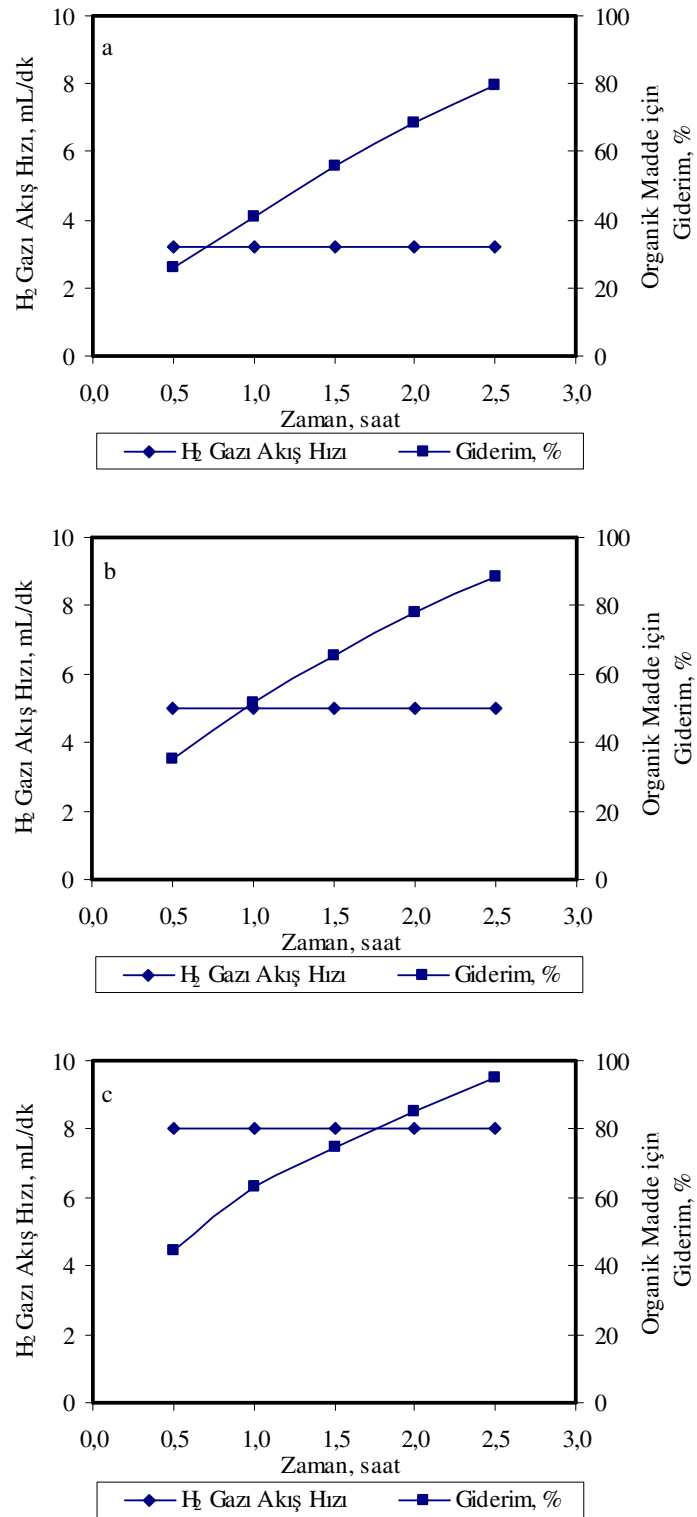
Şekil 6.82. Formik asit içeren çözeltinin KOİ derişimi, enerji tüketimi ve akım veriminin membran malzemesine bağlı olarak zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: $37,5 \text{ mA cm}^{-2}$, akış hızı: 150 mL dk^{-1})



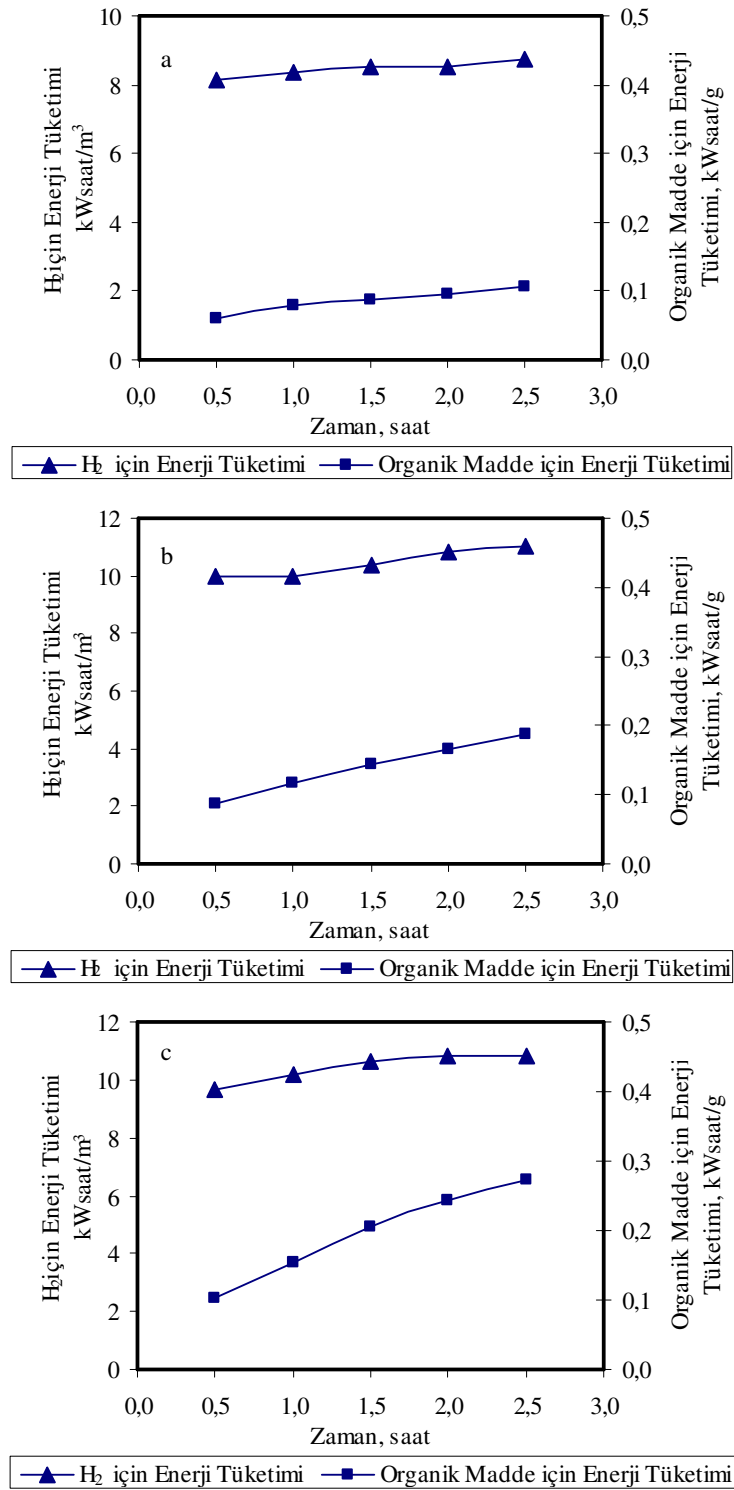
Şekil 6.83. Formik asit içeren model çözeltinin KOİ derişiminin ve pH'sının zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} ; akış hızı: 150 mL dk^{-1})



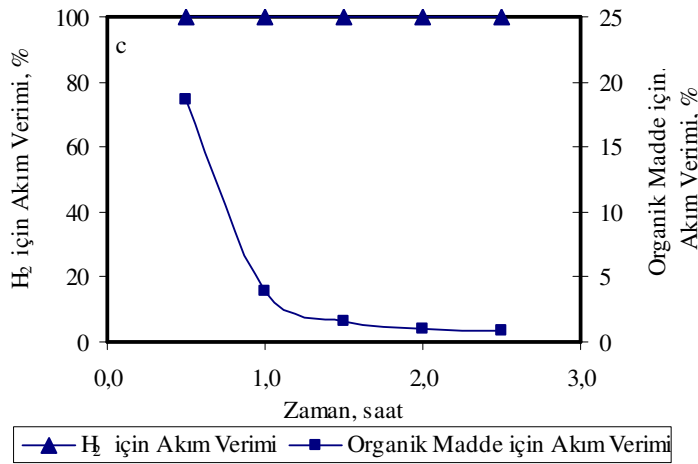
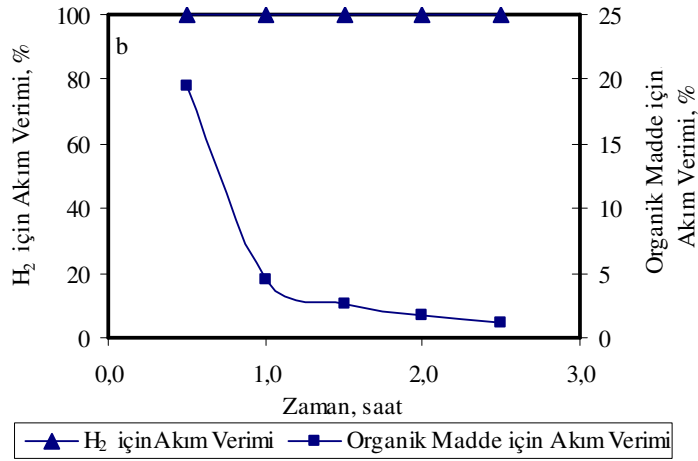
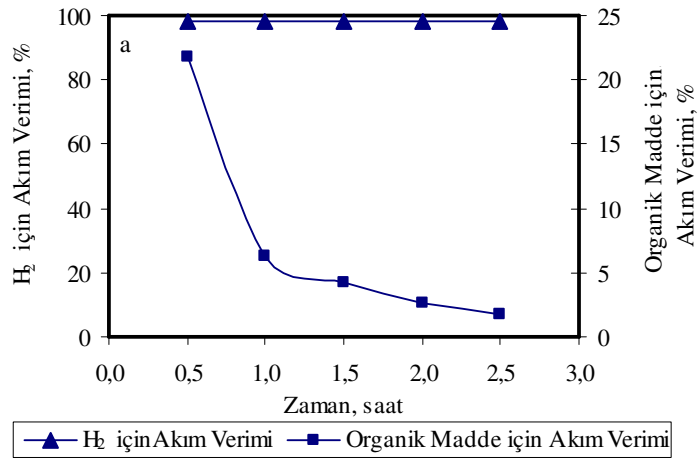
Şekil 6.84. Formik asit içeren model çözeltinin enerji tüketimi ve akım veriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} ; akış hızı: 150 mL dk^{-1})



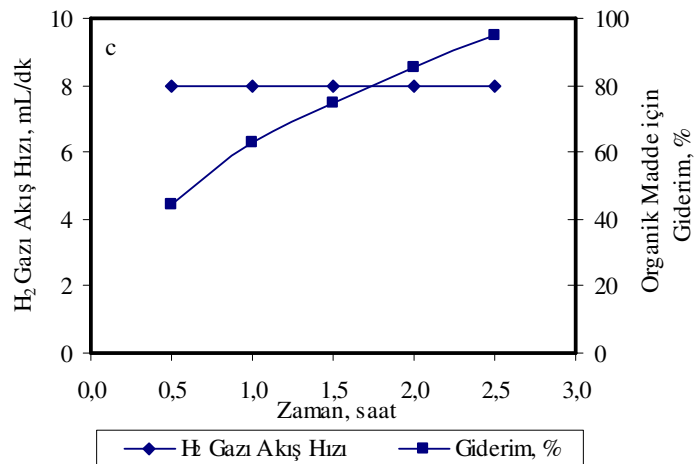
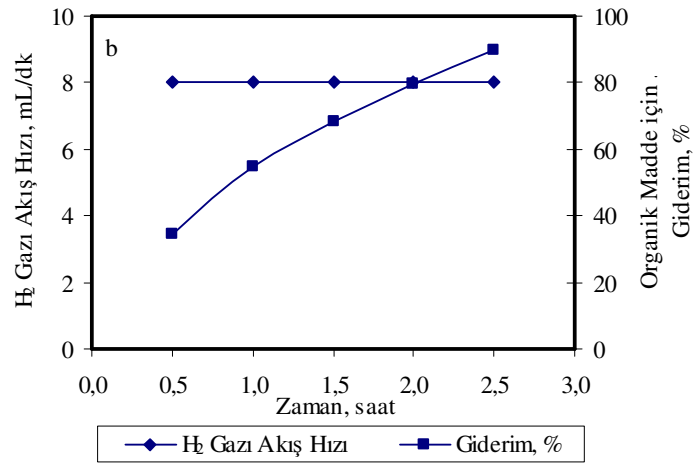
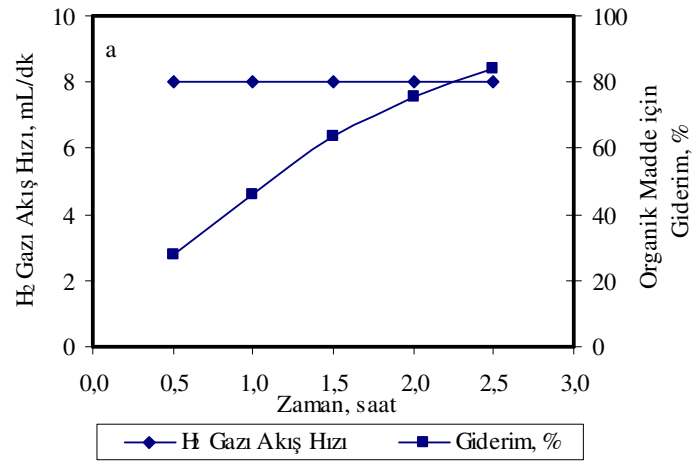
Şekil 6.85. Uygulanan farklı akım yoğunluğu değerleri için hidrojen gazı akış hızının ve formik asit içeren çözeltinin KOİ gideriminin zamanla değişimi (Akış hızı: 150 mL dk⁻¹) a: 25 mA cm⁻²; b: 37,5 mA cm⁻²; c: 50 mA cm⁻².



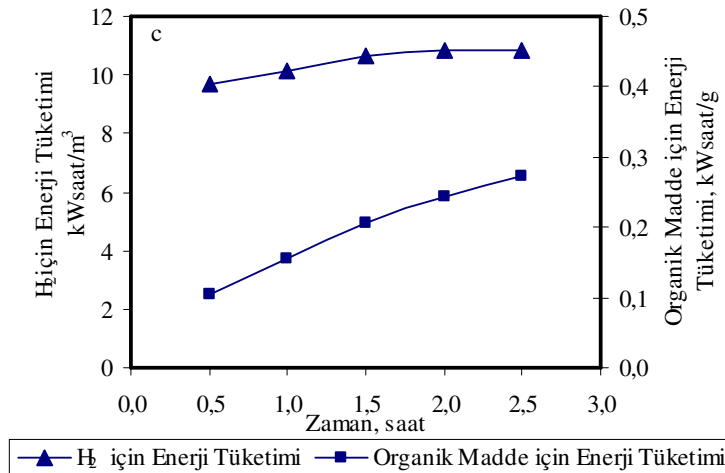
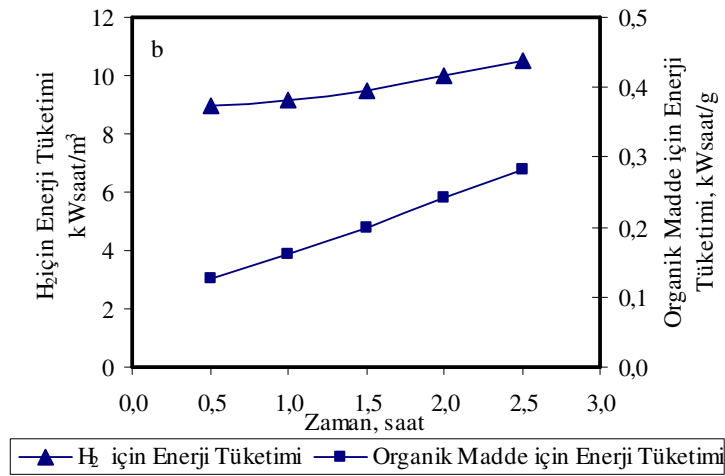
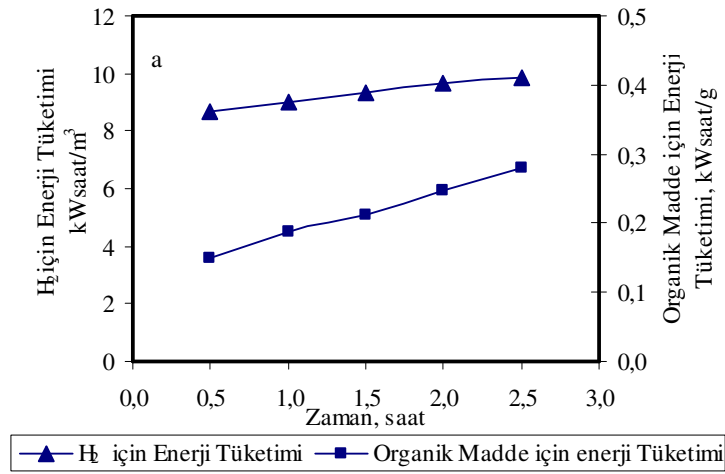
Şekil 6.86. Uygulanan farklı akım yoğunluğu değerleri için hidrojen gazı üretimi ve formik asit içeren çözeltiden KOİ giderimi için enerji tüketiminin zamanla değişimi (Akış hızı: 150 mL dk⁻¹) a: 25 mA cm⁻²; b: 37,5 mA cm⁻²; c: 50 mA cm⁻²



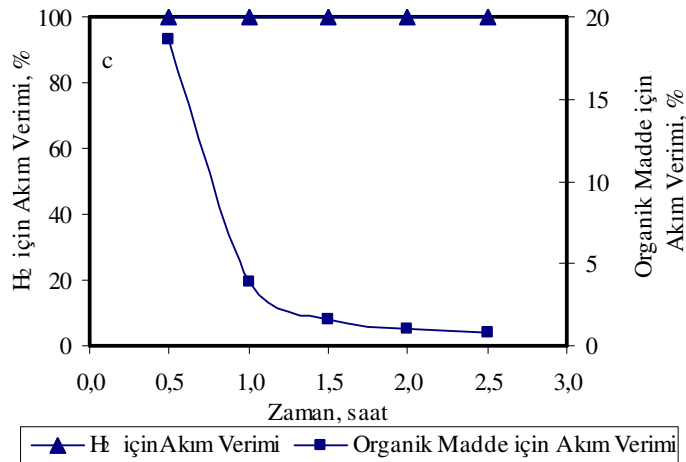
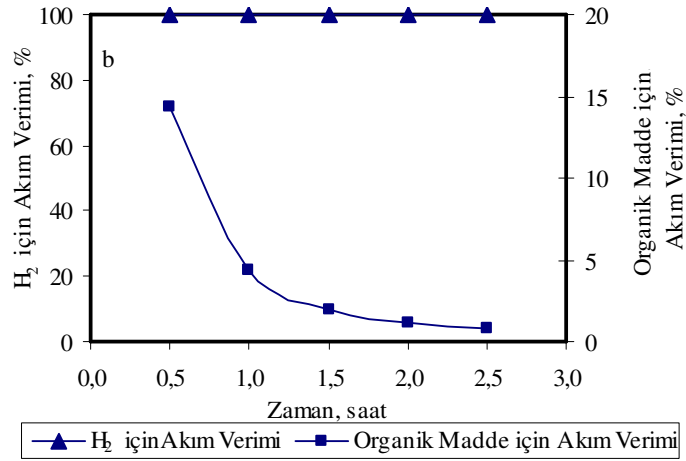
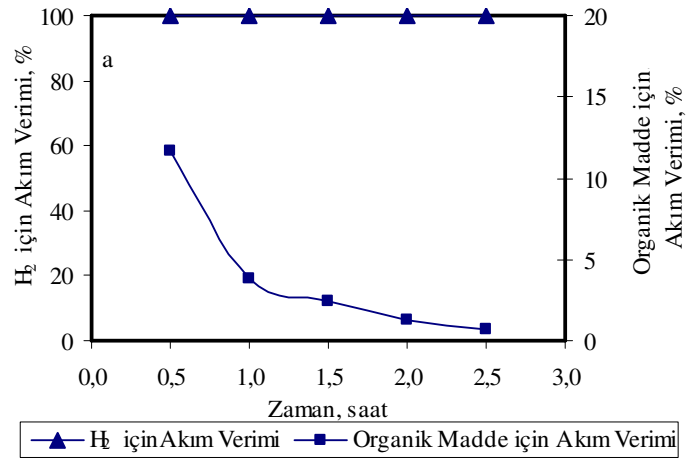
Şekil 6.87. Uygulanan farklı akım yoğunluğu değerleri için hidrojen gazı üretimi ve formik asit içeren çözeltiden KOİ giderimi için akım veriminin zamanla değişimi (Akış hızı: 150 mL dk⁻¹) a: 25 mA cm⁻²; b: 37,5 mA cm⁻²; c: 50 mA cm⁻²



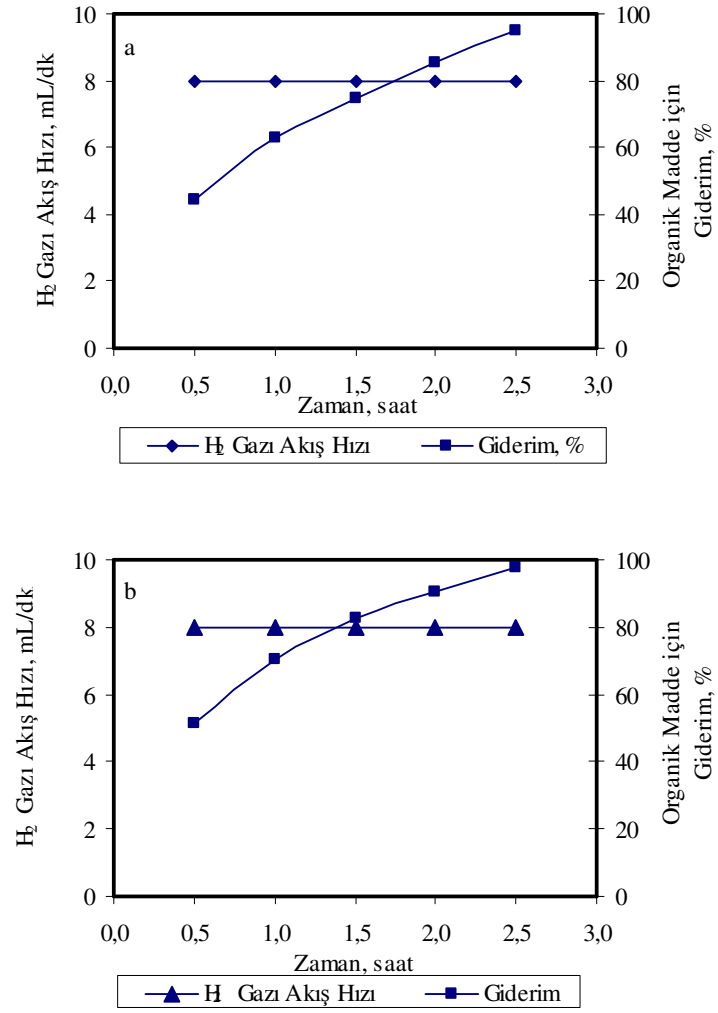
Şekil 6.88. Uygulanan farklı akış hızları için hidrojen gazının akış hızının ve formik asit içeren çözeltinin KOİ gideriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm⁻²) a: 12 mL dk⁻¹ b: 80 mL dk⁻¹; c: 150 mL dk⁻¹



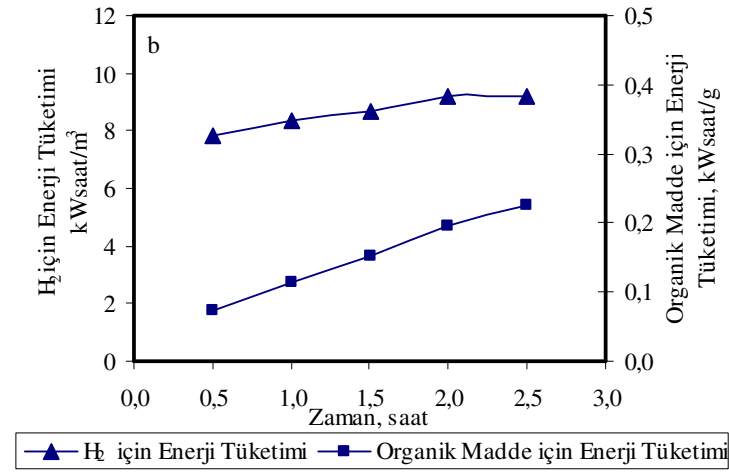
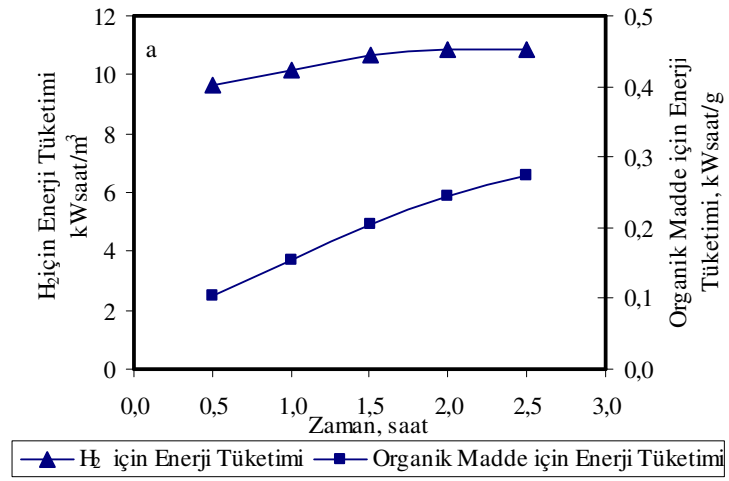
Şekil 6.89. Uygulanan farklı akış hızları için hidrojen gazı üretimi ve formik asit içeren çözeltiden KOİ giderimi için enerji tüketiminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm⁻²) a: 12 mL dk⁻¹ b: 80 mL dk⁻¹; c: 150 mL dk⁻¹



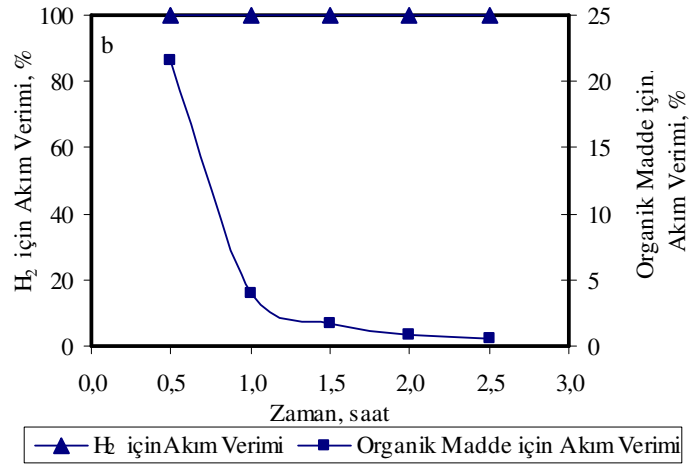
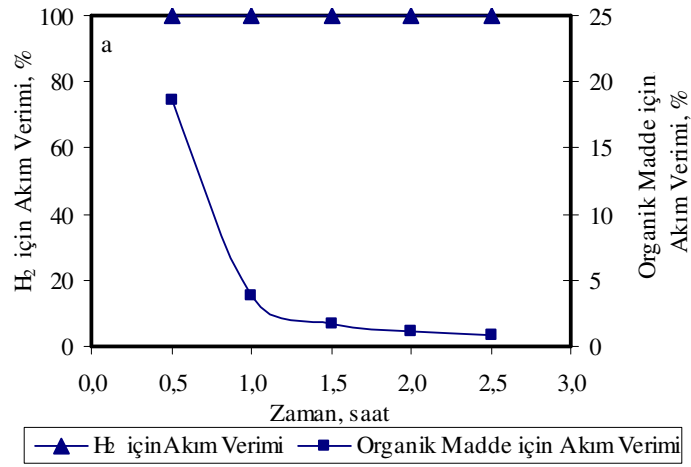
Şekil 6.90. Uygulanan farklı akış hızları için hidrojen gazı üretimi ve formik asit içeren çözeltiden KOİ giderimi için akım veriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm⁻²) a: 12 mL dk⁻¹ b: 80 mL dk⁻¹; c: 150 mL dk⁻¹



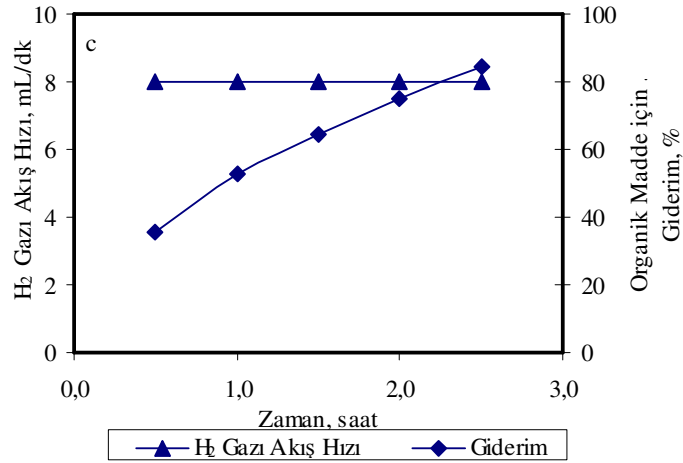
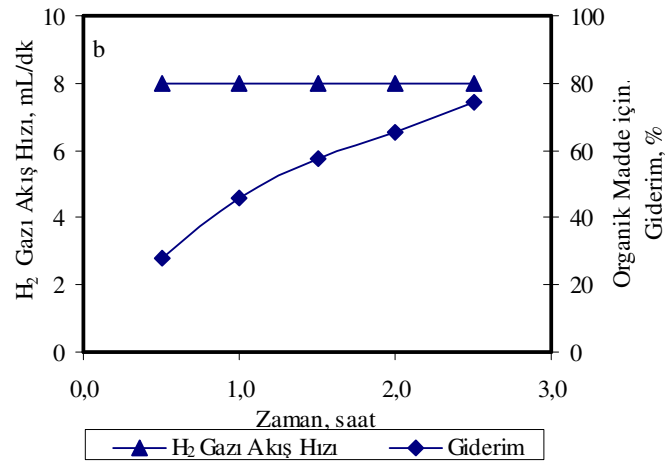
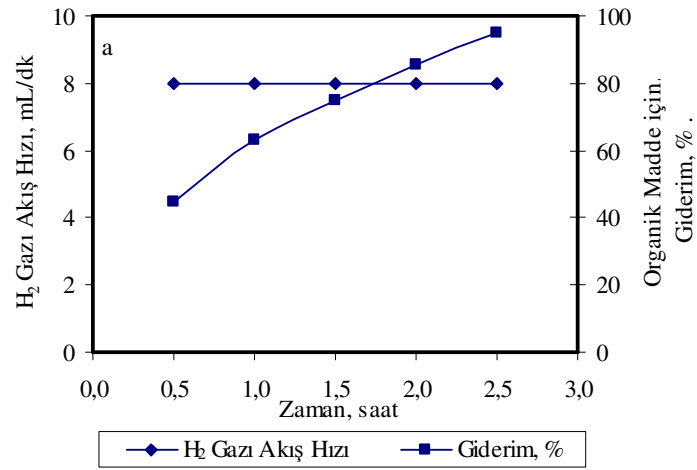
Şekil 6.91. Farklı pH değerleri için hidrojen gazı akış hızının ve formik asit içeren çözeltinin KOİ gideriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1}) a: pH 2,53 (orjinal); b: pH 4



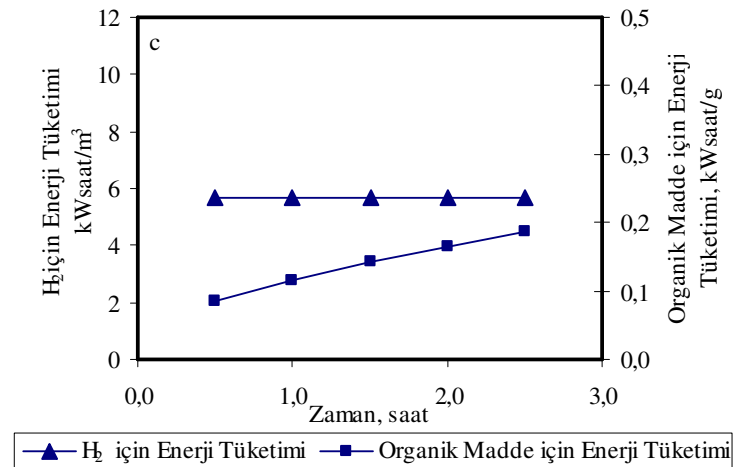
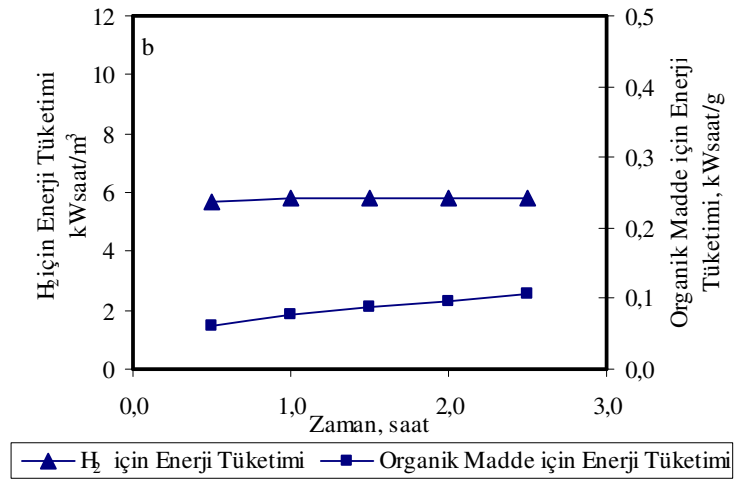
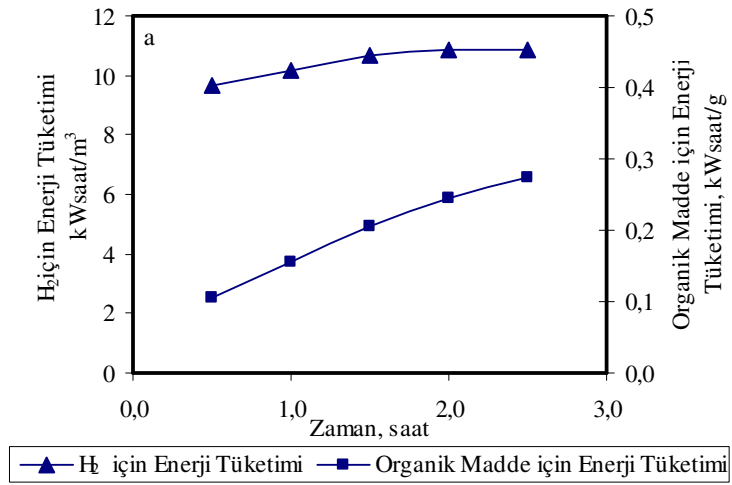
Şekil 6.92. Farklı pH değerleri için hidrojen gazı üretimi ve formik asit içeren çözeltiden KOİ giderimi için enerji tüketiminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm⁻², akış hızı: 150 mL dk⁻¹) a: pH 2,53 (orjinal); b: pH 4



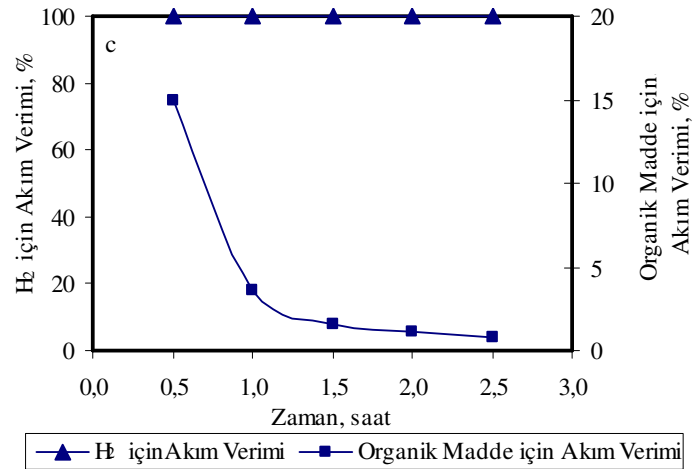
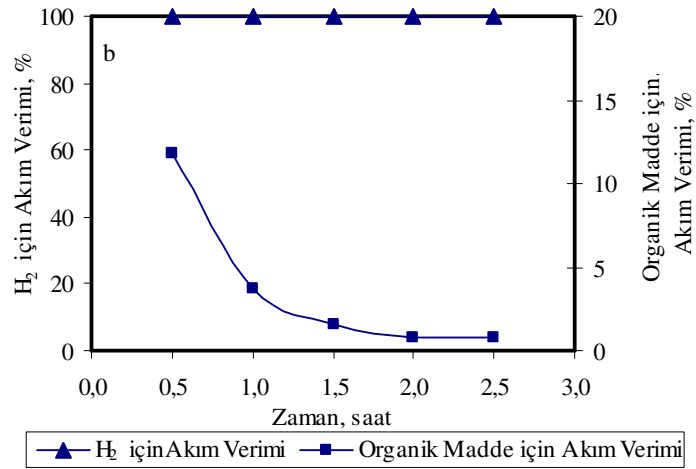
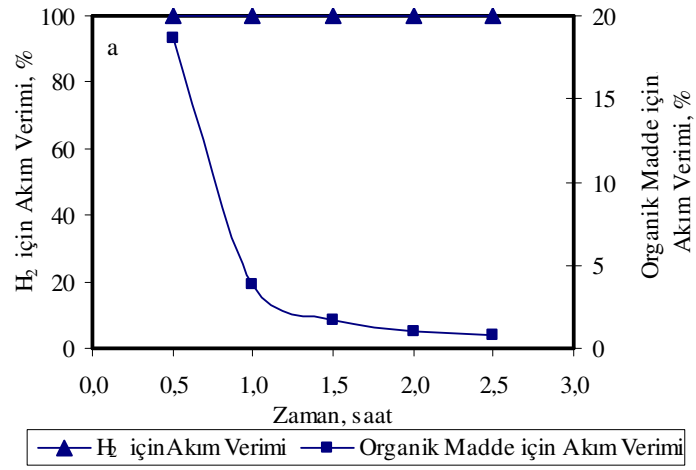
Şekil 6.93. Farklı pH değerleri için hidrojen gazı üretimi ve formik asit içeren çözeltiden KOİ giderimi için akım veriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm⁻², akış hızı: 150 mL dk⁻¹) a: pH 2,53 (orjinal); b: pH 4



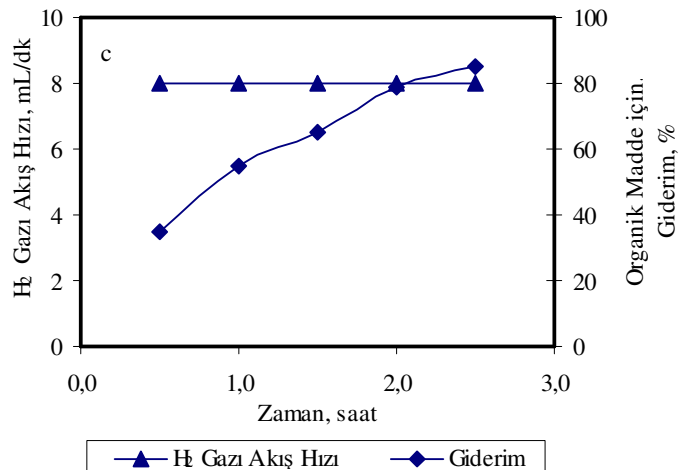
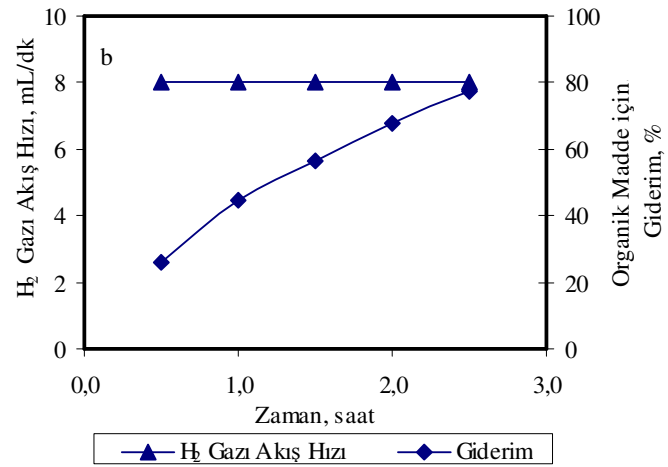
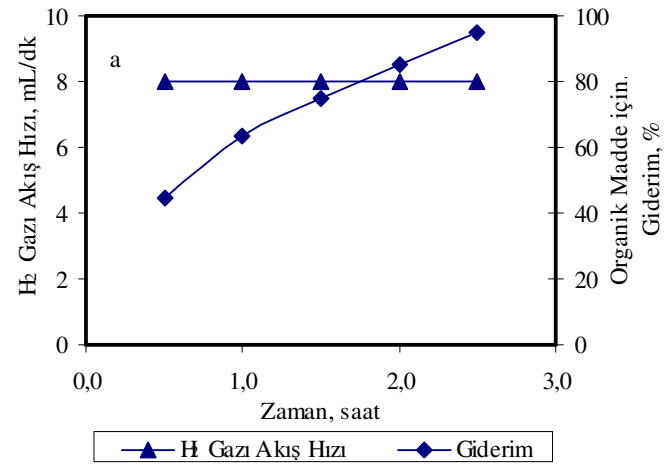
Şekil 6.94. Farklı destek elektrolit derişimleri için hidrojen gazının akış hızının ve formik asit içeren çözeltinin KOİ gideriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm⁻², akış hızı: 150 mL dk⁻¹) a: Na₂SO₄'süz; b: 0,2 N Na₂SO₄; c: 0,4 N Na₂SO₄



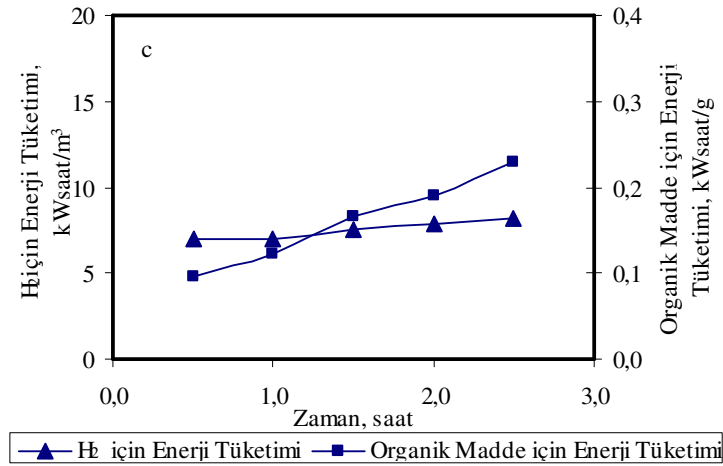
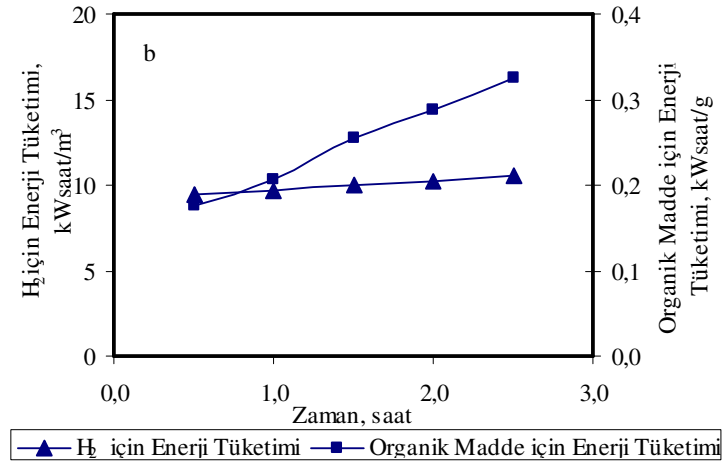
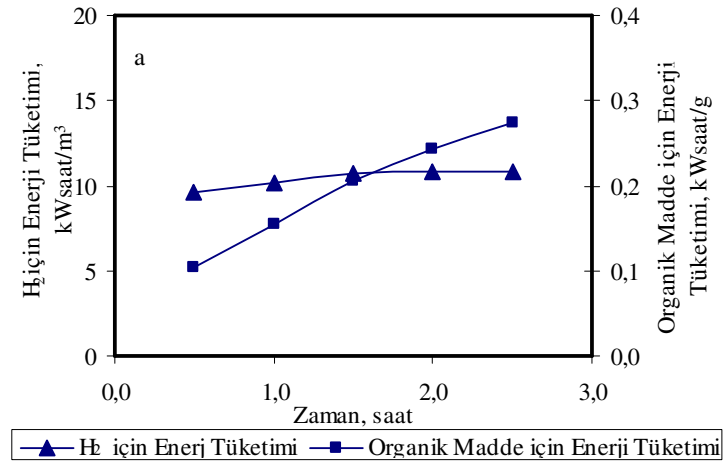
Şekil 6.95. Farklı destek elektrolit derişimleri için hidrojen gazı üretimi ve formik asit içeren çözeltiden KOİ giderimi için enerji tüketiminin zamanla değışimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm⁻², akış hızı: 150 mL dk⁻¹) a: Na₂SO₄'süz; b: 0,2 N Na₂SO₄; c: 0,4 N Na₂SO₄



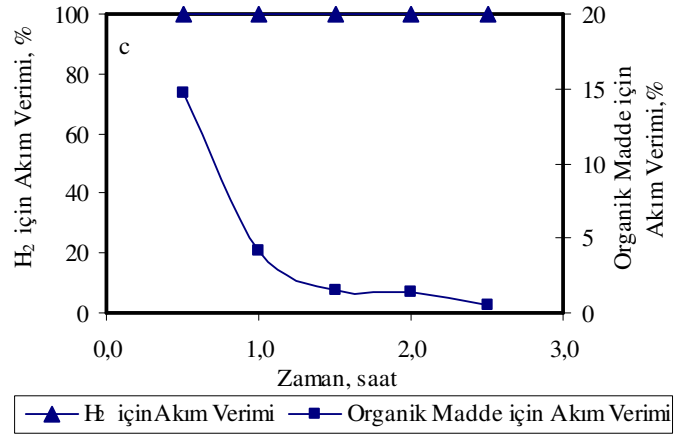
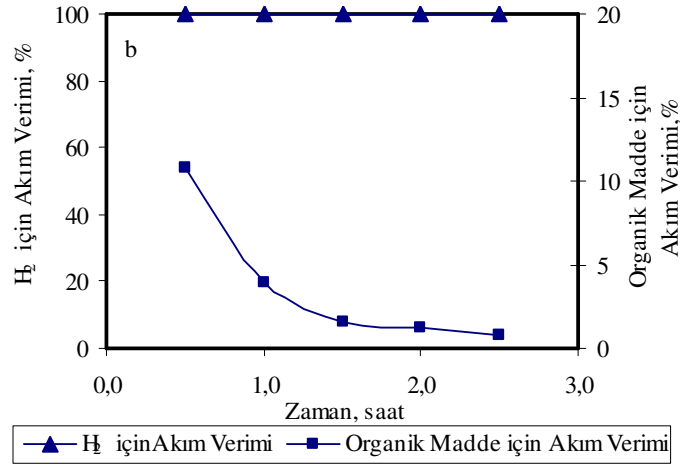
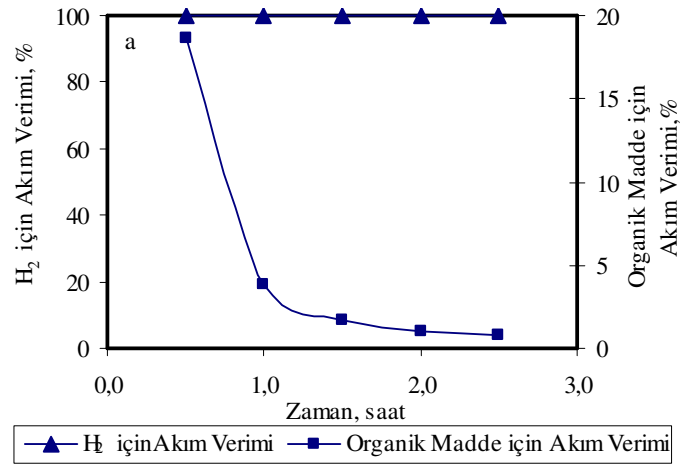
Şekil 6.96. Farklı destek elektrolit derişimleri için hidrojen gazı üretimi ve formik asit içeren çözeltiden KOİ giderimi için akım veriminin zamanla değışimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1}) a: Na_2SO_4 'süz; b: 0,2 N Na_2SO_4 ; c: 0,4 N Na_2SO_4



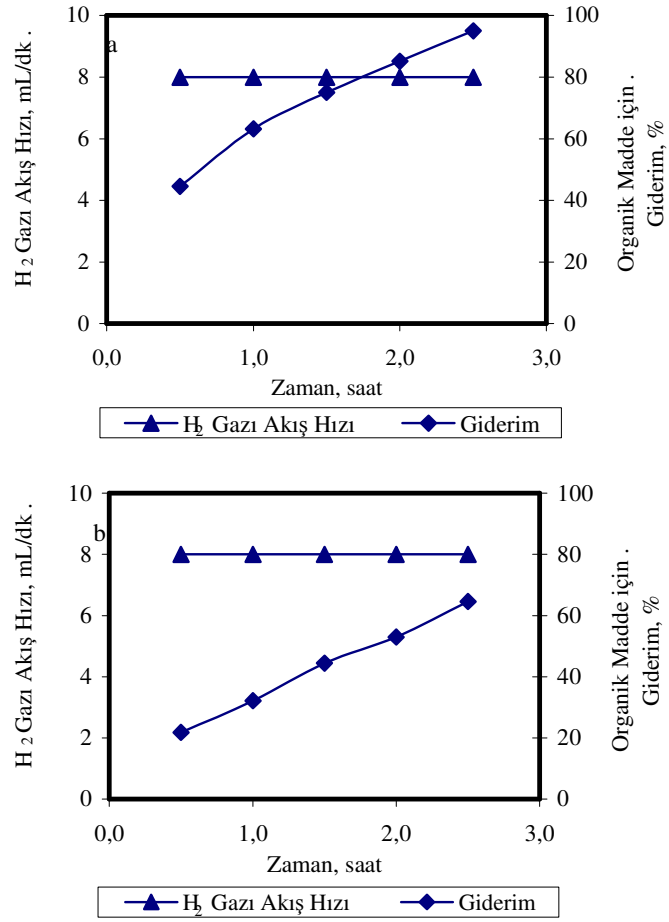
Şekil 6.97. Farklı sıcaklık değerleri için hidrojen gazı akış hızının ve formik asit içeren çözeltinin KOİ gideriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm⁻², akış hızı: 150 mL dk⁻¹) a: Laboratuvar sıcaklığı; b: 5°C; c: 50°C



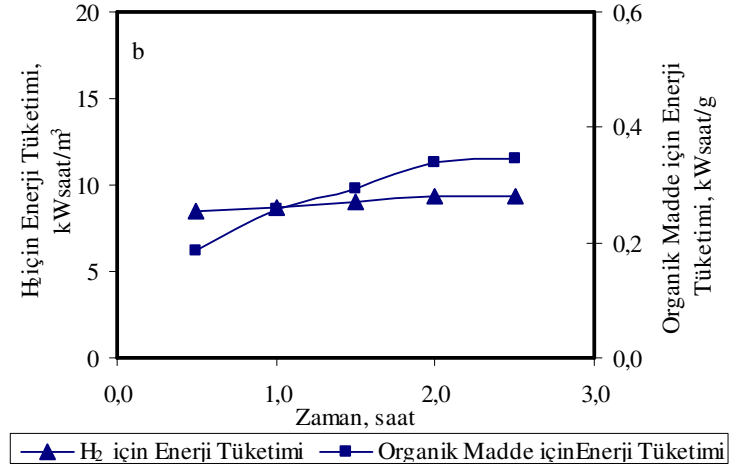
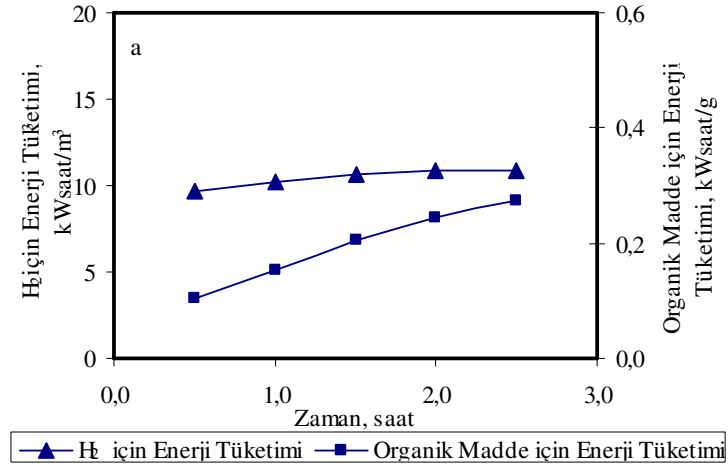
Şekil 6.98. Farklı sıcaklık değerleri için hidrojen gazı üretimi ve formik asit içeren çözeltiden KOİ giderimi için enerji tüketiminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm⁻², akış hızı: 150 mL dk⁻¹) a: Laboratuvar sıcaklığı; b: 5°C; c: 50°C



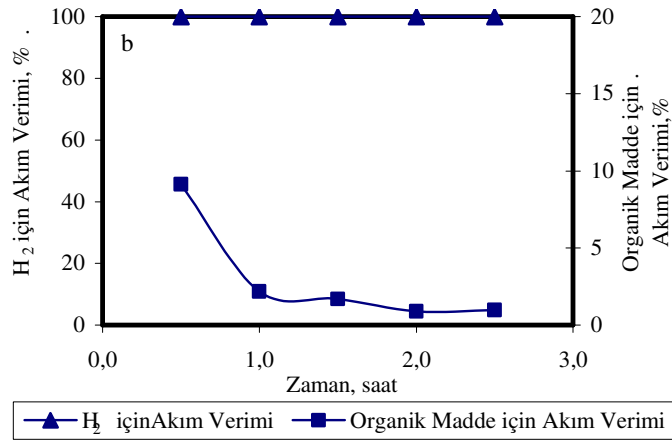
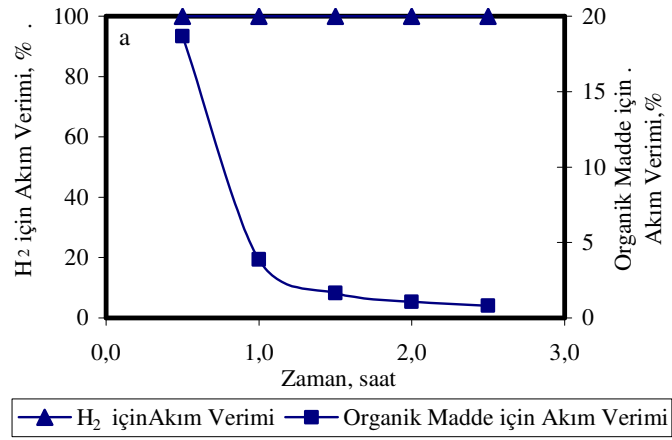
Şekil 6.99. Farklı sıcaklık değerleri için hidrojen gazı üretimi ve formik asit içeren çözeltiden KOİ giderimi için akım veriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1}) a: Laboratuvar sıcaklığı; b: 5°C ; c: 50°C



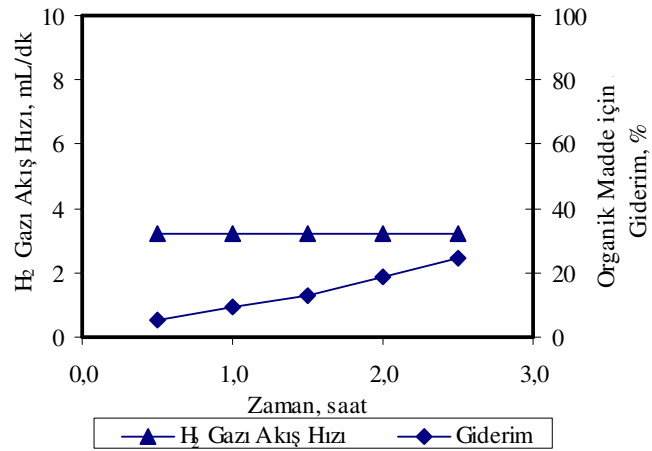
Şekil 6.100. Anot olarak İridyum Oksit/Titanyum ve platinin kullanılması ile hidrojen gazı akış hızının ve formik asit içeren çözeltinin KOİ Gideriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm⁻², akış hızı: 150 mL dk⁻¹) a: İridyum Oksit/Titanyum; b: Platin



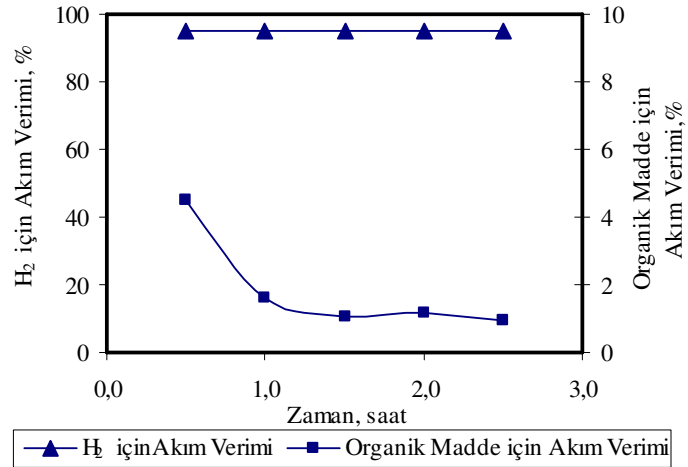
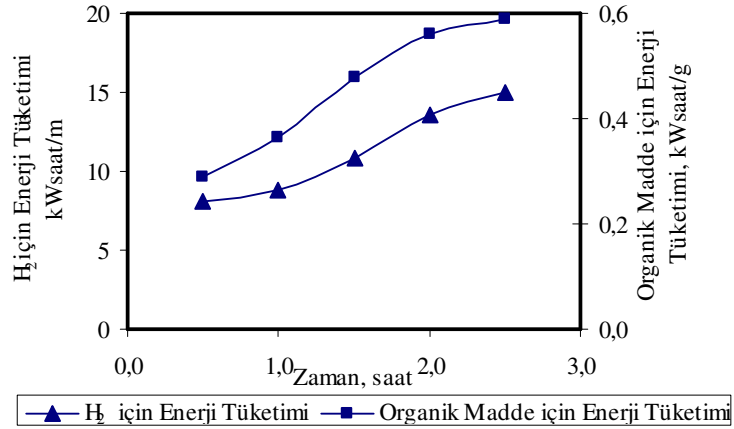
Şekil 6.101. Anot olarak İridyum Oksit/Titanyum ve platinin kullanılması ile hidrojen gazı üretimi ve formik asit içeren çözeltiden KOİ giderimi için enerji tüketiminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm⁻², akış hızı: 150 mL dk⁻¹) a: İridyum Oksit/Titanyum; b: Platin



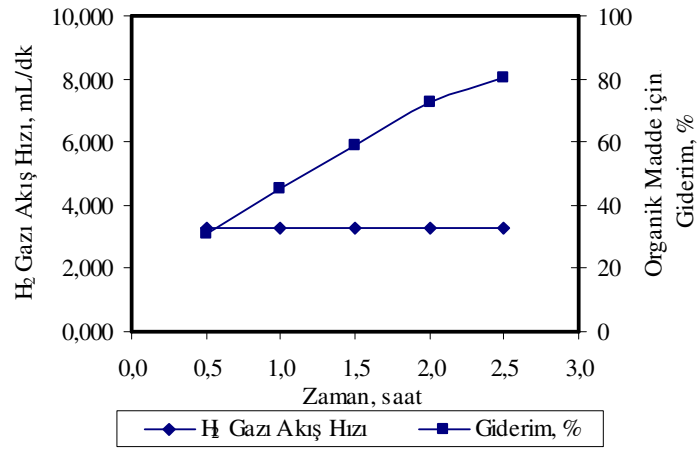
Şekil 6.102. Anot olarak İridyum Oksit/Titanyum ve platinin kullanılması ile hidrojen gazı üretimi ve formik asit içeren çözeltiden KOİ giderimi için akım veriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm⁻², akış hızı: 150 mL dk⁻¹) a: İridyum Oksit/Titanyum; b: Platin



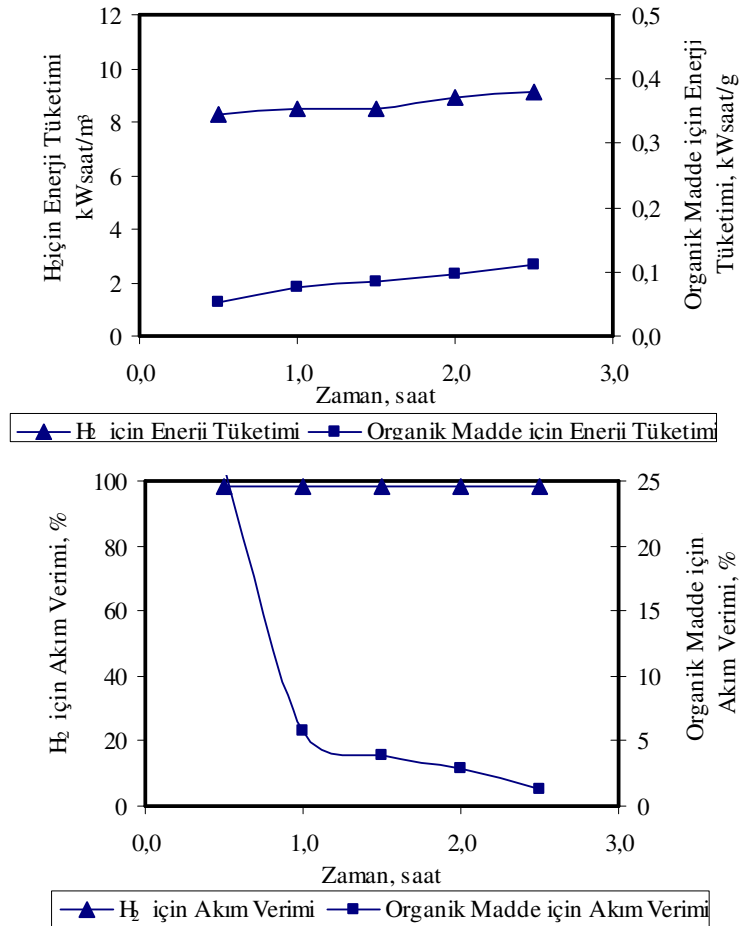
Şekil 6.103. Anot olarak Platin/karbon'un kullanılması ile hidrojen akış hızının ve formik asit çözeltisinin KOİ gideriminin zamanla değişimi (Akım yoğun.: 25 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1})



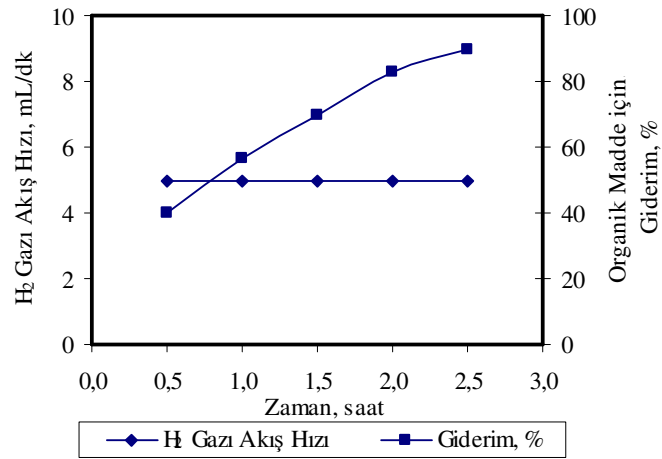
Şekil 6.104. Anot olarak Platin/karbon'un kullanılması ile hidrojen gazı üretimi ve formik asit içeren çözelti için enerji tüketimi ve akım veriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 25 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1})



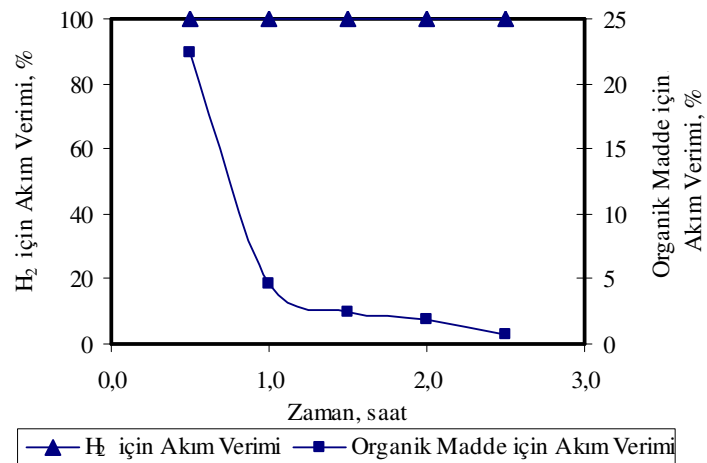
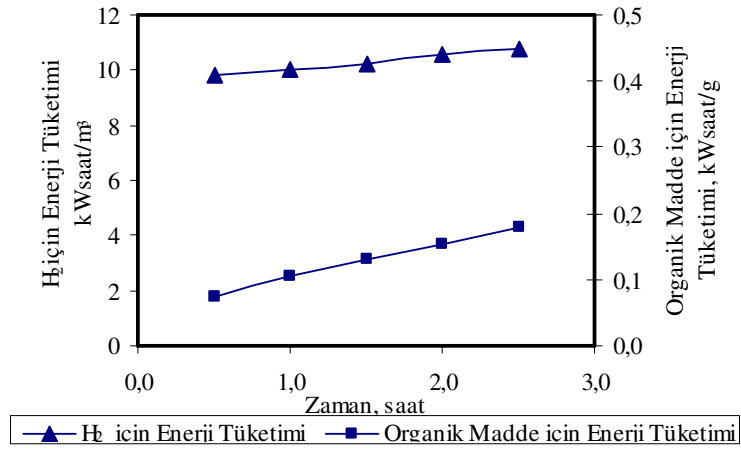
Şekil 6.105. Nafyon 111 ile hidrojen gazı akış hızının ve formik asit içeren çözeltinin KOİ Gideriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 25 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1})



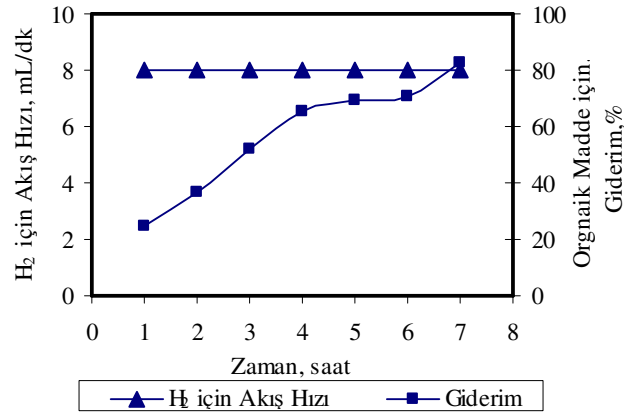
Şekil 6.106. Nafyon 111 ile hidrojen gazı üretimi ve formik asit içeren çözelti için enerji tüketimi ve akım veriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 25 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1})



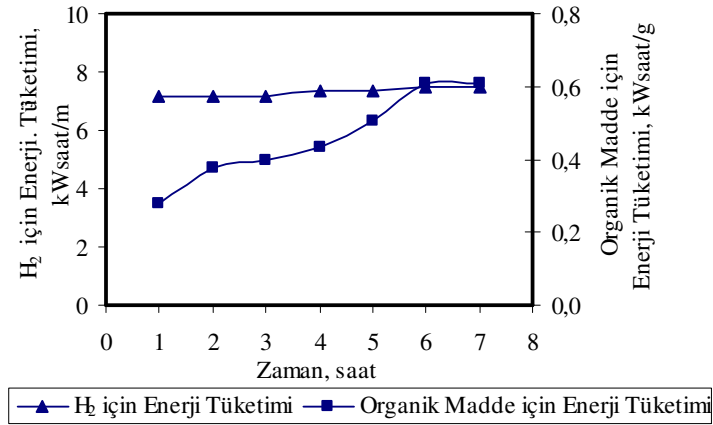
Şekil 6.107. Nafyon 111 ile hidrojen gazı akış hızının ve formik asit içeren çözeltinin KOİ Gideriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: $37,5 \text{ mA cm}^{-2}$, akış hızı: 150 mL dk^{-1})



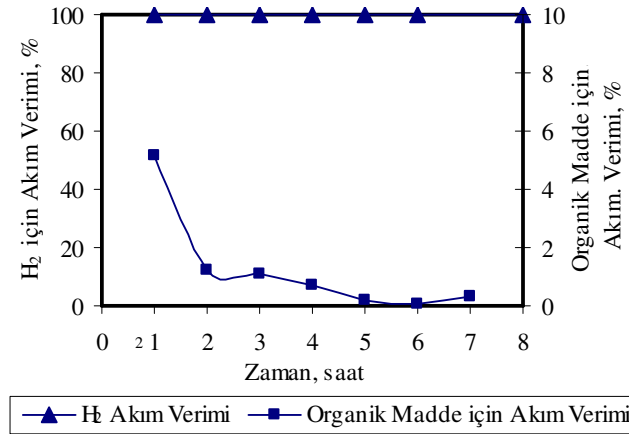
Şekil 6.108. Nafyon 111 ile hidrojen gazı akış hızının ve formik asit içeren çözeltinin KOİ Gideriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: $37,5 \text{ mA cm}^{-2}$, akış hızı: 150 mL dk^{-1})



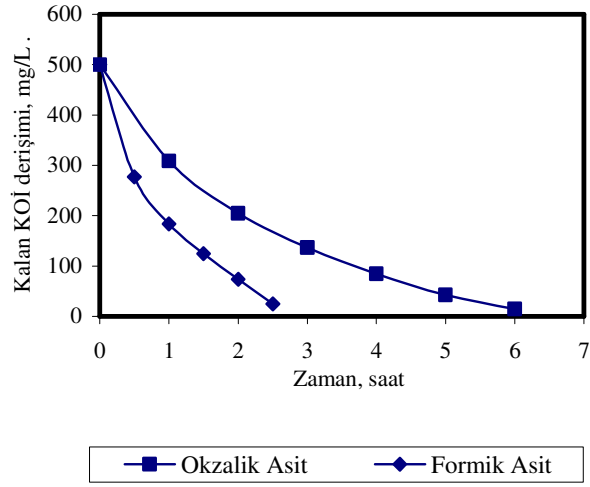
Şekil 6.109. Hidrojen gazının akış hızının ve formik asit içeren model çözelti için KOİ gideriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1})



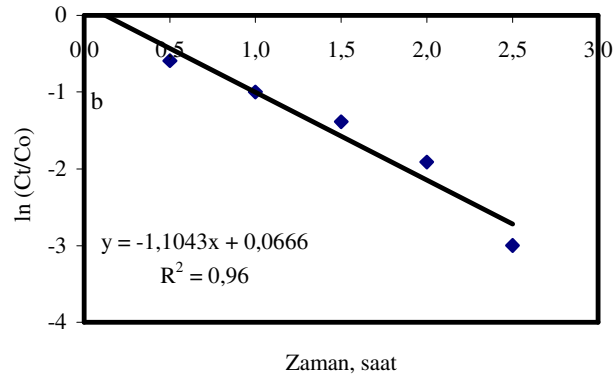
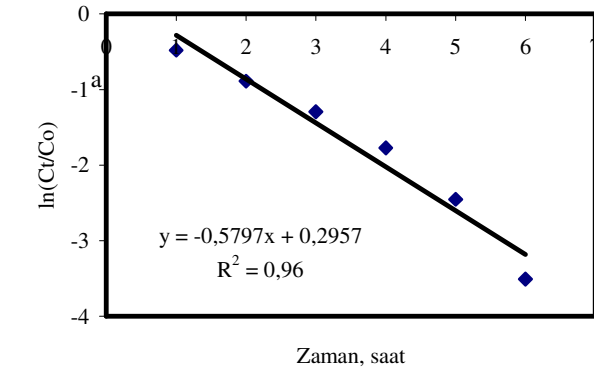
Şekil 6.110. Hidrojen gazı üretimi ve formik asit içeren model çözelti için enerji tüketiminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1})



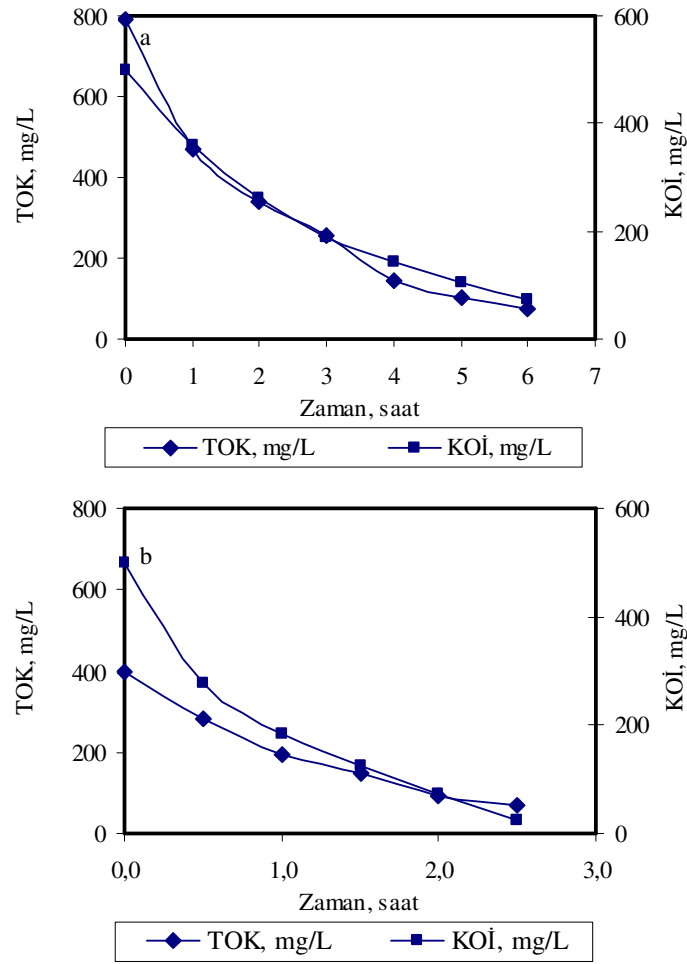
Şekil 6.111. Hidrojen gazı üretimi ve formik asit içeren model çözelti için akım veriminin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1})



Şekil 6.112. Organik maddelerin KOİ derişimlerinin zamanla değişimi (akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1})



Şekil 6.113. Organik maddelerin KOİ giderim hızı (a: Okzalik asit; b: Formik asit) (akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1})



Şekil 6.114. Organik madde içeren çözeltilerin TOK ve KOİ derişimlerinin zamanla değişimi (Akım yoğunluğu: 50 mA cm^{-2} , akış hızı: 150 mL dk^{-1}) (a: Okzalik asit; b: Formik asit)

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada katot bölgesinde katı polimer elektrolitin kullanıldığı, laboratuvar ölçekli elektrokimyasal reaktörde organik bileşiklerin sulu çözeltilerde elektrokimyasal olarak yükseltgenmesi ve eş anlı hidrojen gazı üretimi gerçekleştirilmiştir.

Organik bileşik olarak okzalik asit ve formik asitin kullanıldığı çözeltinin elektrokimyasal yükseltgenmesi sırasında anot olarak iridyum oksit kaplı titanyum kullanılmıştır. Okzalik asit içeren çözeltinin elektrokimyasal arıtımı sonucunda % 97, formik asit içeren çözeltinin elektrokimyasal arıtımı sonucunda % 95 KOİ giderimine, % 99'luk akım verimine sahip hidrojen gazı üretimi ile ulaşılmıştır.

Yapılan ara ürün analizleri sonucunda sulu organik çözeltilerin ara ürün oluşturmaksızın CO₂ ve H₂O'ya yükseltgendiği gözlenmiştir.

Her iki organik bileşik, kimyasal madde ilavesi ile pH'nın ayarlanmasına gerek kalmadan, laboratuvar sıcaklığında ve destek elektrolit ilave etmeksizin düşük enerji tüketimi ile arıtılabilmektedir.

Elektrot malzemesi olarak platin ve platin katalizörlü karbon kumaşın kullanıldığı çalışmalar da gerçekleştirilmiştir. Ancak iridyum oksit kaplı titanyum elektrot kullanıldığında düşük enerji tüketimi ile yüksek KOİ giderimlerine ulaşılmıştır.

Çalışmalar süresince % 98-100 akım verimi ile sabit akış hızında ve % 99,999 saflıkta hidrojen gazı üretilmiştir. Organik bileşiklerin elektrokimyasal olarak etkin bir şekilde yükseltgenmesi sırasında üretilen hidrojen gazı için okzalik asit durumunda 5-8 kWsaat m⁻³, formik asit durumunda 8-10 kWsaat m⁻³'lük enerji tüketimi gözlenmiştir.

Laboratuvarda ayrı ayrı hazırlanan formik asit ve okzalik asit içeren model çözeltilerin 7 saatlik elektrokimyasal arıtımı sonucunda sırasıyla % 83 ve % 98 KOİ giderim değerleri elde edilmiştir. Hidrojen gazı üretimi açısından hemen hemen % 100 akım verimine ulaşılmıştır.

Üretilen hidrojen gazı literatürde belirtilen depolama yöntemlerine göre depolanarak yakıt hücrelerinde kullanılabileceği gibi hidrojen ihtiyacı olan diğer süreçlerde de kullanılabilir. Üretilen hidrojen gazının doğrudan kullanılabilmesi için hidrojen üretim basıncının artırılabilmesi sistemler üzerinde çalışılması gerekmektedir.

Organik bileşiklerin elektrokimyasal olarak arıtılması sırasında yüksek KOİ giderimi gözlenmekle birlikte KOİ derişimi açısından deşarj limitlerine ulaşılması için uzun süre arıtıma devam edilmesi, akım veriminde düşüşe ve enerji tüketiminde artışa neden olmaktadır.

Çalışmanın amacı, organik kirleticilerin elektrokimyasal olarak uzaklaştırılması yanında, katotta hali hazırda açığa çıkan hidrojenin enerji üretiminde kullanılabilme olasılığını belirlemektir. Bu nedenle, temel amaç hidrojen üretimi olmadığı için, burada organik madde uzaklaştırmak için gerekli olan enerji tüketimi temel olarak alınmalıdır.

KAYNAKLAR

- Adán, C., Coronado, J.M., Bellod, R., Soria, J. ve Yamaoka, H. (2006), “Photochemical and photocatalytic degradation of salicylic acid with hydrogen peroxide over $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ fibres”, *Applied Catalysis A: General*, **303**, 199-206.
- Al-Enezi, G.A. (1990), “Anodic Oxidation of Methanol in a Circulating Flow Batch Reactor”, *Journal of Environmental Science and Health*, **A25**, 67-79.
- Al-Maznai, H. ve Conway, B.E. (2001), “Auto-inhibition effects in anodic oxidation of phenols for electrochemical waste-water purification”, *Journal of the Serbian Chemical Society*, **66**, 765–784.
- Alvarez-Gallegos A. ve Pletcher, D. (1999), “The Removal of Low Level Organics Via Hydrogen Peroxide Formed in a Reticulated Vitreous Carbon Cathode cell. Part 2: The Removal of Phenols and Related compounds from Aqueous Effluents”, *Electrochimica Acta*, **44**, 1999.
- An T., Li G., Zhu X., Fu J., Sheng G. ve Kun Z. (2005), “Photoelectrocatalytic Degradation Of Oxalic Acid In Aqueous Phase With A Novel Three-Dimensional Elctrode-Hollow Quartz Tube Photoelectrocatalytic Reactor”, *Applied Catalysis A: General*, **279**, 247-256.
- Anonim (2002), “Solar cell development”, *Photovoltaics Bulletin*, **2002**, 7.
- Batar, T., Kahraman, B., Erdoğan, N., Kaya, E. ve Özel, M. (2004), “Hidrojen ve Alternatif Enerji Kaynağı Sodyum Borhidrür”, *Yerbilimleri dergisi*, no: 44-45, 245-254.
- Bejankiwar, R.S. (2002), “Electrochemical Treatment of Cigarette Industry Wastewater: Feasibility Study”, *Water Research*, **36**, 4386-4390.
- Bruice, P.Y., “Organic Chemistry”, Prentice Hall, New Jersey, A.B.D., 2003.
- Bunce, N.J., Merica, S.G. ve Lipkowski, J. (1997), “Prospects of the Use Of Electrochemical Methods For The Destruction Of Aromatic Organochlorine Wastes”, *Chemosphere*, **35**, 2719-2726.
- Chen G. (2004), “Electrochemical Technologies in Wastewater Treatment”, *Separation and Purification Technology*, **38**, 1-141.

- Choia, P., Bessarabov, D.G. ve Datta, R. (2004), "A simple model for solid polymer electrolyte (SPE) water electrolysis", *Solid State Ionics*, **175**, 535–539.
- Chollier, M.J., Epron, F., Lamy-Pitara, E. ve Barbier, J. (1999), "Catalytic Oxidation Of Maleic and Oxalic Acids Under Potential Control Of Platinum Catalysis", *Catalysis Today*, **48**, 29-1300.
- Comninellis, Ch. (1990), "Electrochemical Treatment Of Waste Water Containing Organic Pollutants", *Proceedings-The Electrochemical Society*, **90**, 7-187.
- Comninellis ve Pulgarin (1991), "Anodic oxidation Of Phenol For Waste Water Treatment", *Journal of Applied Electrochemistry*, **21**, 1991.
- Comninellis, C. (1994), "Electrocatalysis In The Electrochemical Conversion/Combustion Of Organic Pollutants For Waste Water Treatment", *Electrochimica Acta*, **39**, 1857-1862.
- Francesco, M.De ve Costamagna, P. (2004), "On The design Of Electrochemical Reactors For The Treatment Of Polluted Water", *Journal Of Cleaner Production*, **12**, 159-163.
- Ganesh, R., Balaji, G. ve Ramanujam, R.A. (2005), "Biodegradation of tannery wastewater using sequencing batch reactor—Respirometric assessment", *Bioresource Technology*, basımda.
- Ghatak, H.R., "Electrolysis of black liquor for hydrogen production: Some initial findings", *International Journal of Hydrogen Energy*, basımda.
- Grimm J., Bessarabov D., Maier W., Storck S. ve Sanderson R.D. (1998) Sol-Gel Film-Preparation of Novel Electrodes for the Electrocatalytic Oxidation of Organic Pollutants in Water, *Desalination*, **115**, 295-302.
- Gogate, P.R. (2002), "Cavitation: an auxiliary technique in wastewater treatment schemes", *Advances in Environmental Research*, **6**, 335-358.
- Gogate P.R., Mujumdar S. ve Pandit A.B. (2003), "Sonochemical reactors for waste water treatment: comparison using formic acid degradation as a model reaction", *Advances in Environmental Research*, **7**, 28-3299.
- Gürü, M., Bilgesü, A.Y. ve Pamuk, V. (2001), "Production of oxalic acid from sugar beet molasses by formed nitrogen oxides", *Bioresource Technology*, **77**, 8-186.

Holze, S., Jörissen, J., Fischer, C. ve Kalvelage, H. (1994), “Hydrogen Consuming Anodes for Energy Saving In Sodium Sulphate Electrolysis”, *Chemical and Engineering & Technology*, **17**, 38-2389.

Http-1, Oxalic Acid.

<http://www.answers.com/oxalic%20acid/>

Http-2, Oxalic Acid Dihydrate.

<http://www.chemicaland21.com/arokorhi/industrialchem/organic/OXALIC%20ACID.htm>

Http-3, Formic Acid.

<http://www.answers.com/formic%20acid>

Http-4, Hydrogen and Fuel Cell Information System.

<http://www.hydrogen.org/index-e.html>

http-5, TEDAŞ.

http://www.tedas.gov.tr/17,Tarifeler_Index.html

Israilides, C.J., Vlyssides, A.G., Mourafeti, V.N. ve Karvouni, G. (1997), “Olive Oil Wastewater Treatment With The Use of an Electrolysis system”, *Bioresource Technology*, **61**, 16-3170.

Jeffries-Nakamura, B., Narayanan, S.R., Valdez, T.I. ve Chun, W, *Making Hydrogen by electrolysis of methanol*, A.B.D. Patent, No: NPO-19948, 2002.

Johnson, D.C., Feng, J.ve Houk, L.L. (2000), “Direct Electrochemical Degradation of Organic Wastes in Aqueous Media”, *Electrochimica Acta*, **46**, 3-23330.

Kato, T., Kubota, M., Kobayashi, N. ve Suzuoki, Y. (2005), “Effective utilization of by-product oxygen from electrolysis hydrogen production”, *Energy*, **30**, 2580–2595.

Kim, T.-H., Park, C., Lee, J., Shin, E.-B. ve Kim, S. (2002), “Pilot Scale Treatment of Textile Wastewater by Combined Process (Fluidized Biofilm Process-Chemical coagulation-Electrochemical Oxidation)”, *Water Research*, **36**, 3979-3988.

Kreuter, W. ve Hoffman, H. (1998), “Electrolysis: The Important Energy Transformer In a World Of Sustainable Energy”, **3**, 66-1666.

- Kuramitz, H., Matsushita, M. ve Tanaka, S. (2004), "Electrochemical removal of Bisphenol A Based On The Anodic Polymerization Using A Column Type Carbon Fiber Electrode", *Water Research*, **38**, 233-12338.
- Murphy, O.J., Hitchens, G.D., Kaba, L. ve Verostko, C.E. (1992), "Direct Electrochemical Oxidation of Organics for Wastewater Treatment", *Water Research*, **26**, 44-3451.
- Navarro-Flores, E. ve Omanovic, S. (2005), "Hydrogen evolution on nickel incorporated in three-dimensional conducting polymer layers", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **242**, 182–194.
- Nazer, D.W., Al-Sa'ed R.M. ve Siebel, M.A. (2006), "Reducing the environmental impact of the unhairing/liming process in the leather tanning industry", *Journal of Cleaner Production*, **14**, 65-74.
- Oliveira, S.V.W.B., Moraes, E.M., Adorno, M.A.T., Varesche, M.B.A., Foresti, E. Ve Zaiat, M. (2004), "Formaldehyde degradation in an anaerobic packed-bed bioreactor", *Water Research*, **38**, 1685–1694.
- Ormad, M.P., Mosteo, R., Ibarz C. ve Ovelleiro J.L. (2006) "Multivariate approach to the photo-Fenton process applied to the degradation of winery wastewaters", *Applied Catalysis B: Environmental*, **66**, 59–64.
- Othmer, K., *Encyclopedia of Chemical Technology, Flavor Characterization to Fuel Cells (Encyclopedia of Chemical Technology)*, Wiley-Interscience, New Jersey, A.B.D., 1994.
- Othmer, K., *Encyclopedia of Chemical Technology, Nickel and Nickel Alloys to Paint and Pigment Dispersing (Encyclopedia of Chemical Technology)*, Wiley-Interscience, New Jersey, A.B.D., 1995.
- Panizza, M., Boca, C. ve Cerisola, G. (2000), "Electrochemical Treatment of Wastewater Containing Polyaromatic Organic Pollutants", *Water Research*, **34**, 260-12605.
- Panizza, M., Michaud, P.A., Cerisola, G. ve Comninellis, Ch. (2001), "Electrochemical Treatment of Wastewaters Containing Organic Pollutants on Boron-Doped Diamond Electrodes: Prediction of Specific Energy Consumption and Required Electrode Area", *Electrochemistry Communications*, **3**, 336-339.

- Polcaro, A.M., Palmas, S., Renoldi, F. ve Mascia, M. (2000), “Three-dimensional electrodes for the electrochemical combustion of organic pollutants”, *Electrochimica Acta*, **46**, 389–394.
- Polcaro, A.M., Mascia, M., Palmas, S. ve Vacca, A. (2004), “Electrochemical Degradation of Diuron and Dichloroaniline at BDD Electrode”, *Electrochimica Acta*, **49**, 649-656.
- Rajkumar, D., Palanivelu, K. ve Mohan, N. (2001), “Electrochemical oxidation of resorcinol for wastewater using Ti/TiO₂RuO₂IrO₂ electrode”, *Journal of Environmental Science and Technology*, **A36**, 1997-2010.
- Rajkumar, D. ve Palanivelu, K. (2004), “Electrochemical Treatment Of Industrial Wastewater”, *J. Of. Hazardous Materials*, **B113**, -123129.
- Rodgers, J.D., *Electrochemical Treatment of Recalcitrant Waste: A Study of Chlorophenols and Nitroaromatic Compounds*, PhD Thesis, Faculty of Graduate Studies, Doktora of Philosophy, University of Guelph, The Faculty of Graduate Studies, A.B.D., 2000.
- San, F. G. B., Özdemir, S. S., Örs, Nuran, Kalafatoğlu, E. ve Bahar, T., *Hidrojen yakıt pilleri: otomotiv endüstrisindeki Uygulamalar ve geleceği raporu*, TÜBİTAK, Marmara Araştırma Merkezi Malzeme ve Kimya Teknolojileri Araştırma Enstitüsü Raporu, .No: KM 367, Ankara, 2001.
- Santos, A., Yustos, P., Quintanilla, A., Rodr´ıguez, S., Garc´ıa-Ochoa, F. (2002), “Route of the catalytic oxidation of phenol in aqueous phase”, *Applied Catalysis B: Environmental*, **39**, 97–113.
- Saracco, G., Solarino, L., Aigotti, R., Specchia, V. ve Maja, M. (2000), “Electrochemical oxidation of organic pollutants at low electrolyte concentrations”, *Electrochimia Acta*, **46**, 37-3380.
- Saracco, G., Solarino, L., Specchia, V. ve Maja, M. (2001), “Electrolytic Abatement Of Biorefractory Organics By Combining Bulk And Electrode Oxidation Processes”, *Chemical Engineering Science*, **56**, 157-11578.
- Sartoretti, C.J., Ulmann, M., Augustynski, J. ve Linkous, C.A., *Photoproduction of Hydrogen in Non Oxygen-Evolving Systems*. The International Energy Agency’s Hydrogen Programme, Annex 10, A.B.D. , 1998.

- Simond, O. ve Comninellis, Ch. (1997), “Anodic Oxidation of Organics on Ti/IrO₂ anodes Using Nafion as Electrolyte”, *Electrochimica Acta*, **42**, 20-132018.
- Stojic', D.Lj., Marc'eta, M.P., Sovilj, S.P. ve Miljanic', S.S. (2003), “Hydrogen generation from water electrolysis—possibilities of energy saving”, *Journal of Power Sources*, **118**, 315–319.
- Szpyrkowicz, L., Naumczyk, J. ve Zilio-Grandi, F. (1994) “Application Of Electrochemical Processes For Tannery Wastewater Treatment”, *Toxicological and Environmental Chemistry*, **44**, 189-202.
- Szpyrkowicz, L., Juzzolino, C. ve Kaul, S.N. (2001), “A Comparative Study on Oxidation of Disperse Dyes by Electrochemical Process, Ozone, hypochlorite and Fenton Reagent”, *Water Research*, **35**, 2129-2136.
- Temeev, A.A., Belokopytov, V.P. ve Sergey, A. (2005), “An integrated system of the floating wave energy, converter and electrolytic hydrogen producer”, *Renewable Energy*, xx, 1–15.
- Turan, S., Bucklow, I.A. ve Wallach, E.R. (1999), “Capacitor discharge joining of oxide ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 124-21249.
- Türe, E., “Hidrojen Enerjisi”, *Temiz Enerji Vakfi*, M.E.B., -123, 2001.
- TÜSİAD (1998), 21. Yüzyıla Girerken Türkiye'nin enerji Stratejisinin Değerlendirilmesi.
<http://www.tusiad.org/turkish/rapor/enerji/pdf/sec16.pdf>
- Vitse, F., Cooper, M. ve Botte, G.G. (2005), “On The Use Of Ammonia Electrolysis For Hydrogen Production”, *Journal of Power Sources*, **142**, 18-26.
- Vlyssides, A.G. ve Israilides, C.J. (1997), “Detoxification of Tannery Waste Liquors with an Electrolysis System”, *Environmental Pollution*, **-12**, 147-15.
- Xiong Y. ve Karlsson H. (2002), “An Experimental Investigation Of Chemical Oxygen Demand Removal From The Wastewater Containing Oxalic Acid Using Three-Phase Dimensional Electrode Reactor”, *Advances In Environmental Research*, **7**, 139-145.

EK-1 Örnek Hesaplamalar

Örnek hesaplamalarda organik madde için Çizelge 6.3'de yer alan deneysel çalışma sonuçlarının verileri kullanılmıştır. 500 mg L⁻¹ okzalik asit içeren 100 mL çözeltinin, 25 mA cm⁻² akım yoğunluğunda ve 150 mL dk⁻¹ akış hızında elektroliz sisteminden geçirilmesi durumunda 6 saatin sonunda organik madde için yüzde giderim, enerji tüketimi, akım verimi, KOİ giderim hızı ve hidrojen gazı üretimi için enerji tüketimi ve akım verimi değerleri aşağıda hesaplanmıştır.

Organik Madde için Yüzde Giderim

Yüzde giderim (6.9) yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Giderim} = \frac{(500 - 74)}{500} * 100 = \% 85$$

Organik Madde için Enerji Tüketimi

Enerji tüketimi (6.10) yardımıyla hesaplanmıştır.

Enerji Tüketimi, kWsaat g⁻¹ =

$$\frac{4V * 0,4 A * 6 \text{ saat}}{(500 \text{ mg L}^{-1} - 74 \text{ mg L}^{-1}) * 100 \text{ mL}} * \frac{1 \text{ kW}}{1000 \text{ W}} * \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} * \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 0,225 \text{ kWsaat g}^{-1}$$

Organik Madde için Akım verimi

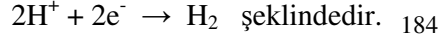
Akım verimi (6.11) yardımıyla hesaplanmıştır.

Akım Verimi, % =

$$\frac{(105 \text{ mg L}^{-1} - 74 \text{ mg L}^{-1}) * (96500 \text{ A.s.eşdeğer kütle}^{-1}) * 100 \text{ mL} * (1 \text{ L} / 1000 \text{ mL})}{0,4 A * 6 \text{ saat} * (3600 \text{ s} / \text{ saat})} * \frac{1 \text{ eşdeğer kütle}}{4 \text{ mol } e^{-}} * \frac{1 \text{ g}}{32 \text{ g } O_2} * \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}}$$
$$= 0,0043 = \% 0,43$$

Hidrojen Gazı Üretimi için Akım Verimi

Katotta hidrojen gazının üretildiği tepkime;



Deneysel çalışma sırasında üretilen hidrojen gazı hacmi (0,91 atm, 20°C);

$$V_1 = (3,2 \text{ mL dk}^{-1})(1 \text{ saat})(60 \text{ dk saat}^{-1}) = 192 \text{ mL}$$

Standart koşullarda üretilen hidrojen gazı hacmi (1 atm, 0°C);

$$\frac{(0,91 \text{ atm})(192 \text{ mL})}{293 \text{ K}} = \frac{(1 \text{ atm})(V_2)}{273 \text{ K}} \quad V_2 = 163 \text{ mL}$$

Teoride;

$$V_{H_2} = \frac{(0,4 \text{ A})(1 \text{ saat})}{96500 \text{ A.s.eşdeğer kütle}^{-1}} * \frac{22,4 \text{ L (eşdeğer kütle}^{-1})}{2} * \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ saat}} * \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 167 \text{ mL}$$

$$\text{Akım Verimi} = \frac{163 \text{ mL}}{167 \text{ mL}} = 0,98 = \% 98$$

Hidrojen Gazı Üretimi için Enerji Tüketimi

Enerji tüketimi (6.14) yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Enerji Tüketimi} = \frac{(0,4 \text{ A})(1 \text{ saat})(4 \text{ V})}{(3,2 \frac{\text{mL}}{\text{dk}} * 6 \text{ saat} * \frac{60 \text{ dk}}{1 \text{ saat}})} * \frac{1 \text{ kW}}{1000 \text{ W}} * \frac{10^6 \text{ mL}}{1 \text{ m}^3} = 8,333 \text{ kWsaat m}^{-3}$$

EK-2 Hidrojen Gazı Analiz Sonucu

SENTEZ

KALİTE KONTROL LABORATUARI



Rapor No: 200600553

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

İki Eylül kampüsü
Çevre Sorunları Uygulama ve Araştırma Merkezi
ESKİŞEHİR

27.03.2006

Sn.Ebru ÖNDER,
22.03.2006 tarihinde, laboratuvarımıza göndermiş olduğunuz bir adet "Gaz" örneğinde talep edilen Hidrojen gazı analizi, ASTM metotlarına göre HP marka, Kapiler GC cihazında, TCD dedektör ve 50 m x 0.53 mm fused silica PLOT kolon kullanılarak yapılmış olup % 97.46 H₂ saptanmıştır. Ölçümler sonunda, Hava hariç % 99.999 Hidrojene karşılık gelmektedir.

Ölçümler, TSE ve İngiliz QM (Quality Management) den akredite laboratuvarımızda APHA, ASTM, EPA, FAO, AOAC, UMA, USP, BSI gibi uluslar arası metotlara tam uyumlu olarak, literatürde belirtilen kalite ve hassasiyetteki cihaz, malzeme ve ekipmanlar ile yapılmaktadır. Laboratuvarımızın Tarım Bakanlığından kuruluş ve faaliyet izni bulunmakta olup TSE tarafından ISO 17025'e göre denetlenmektedir..

Saygılarımızla,


Dr.Reha DURO
Kimya Yük.Müh.
Genel Müdür

Lütfen WEB sayfamızı ziyaret ediniz:

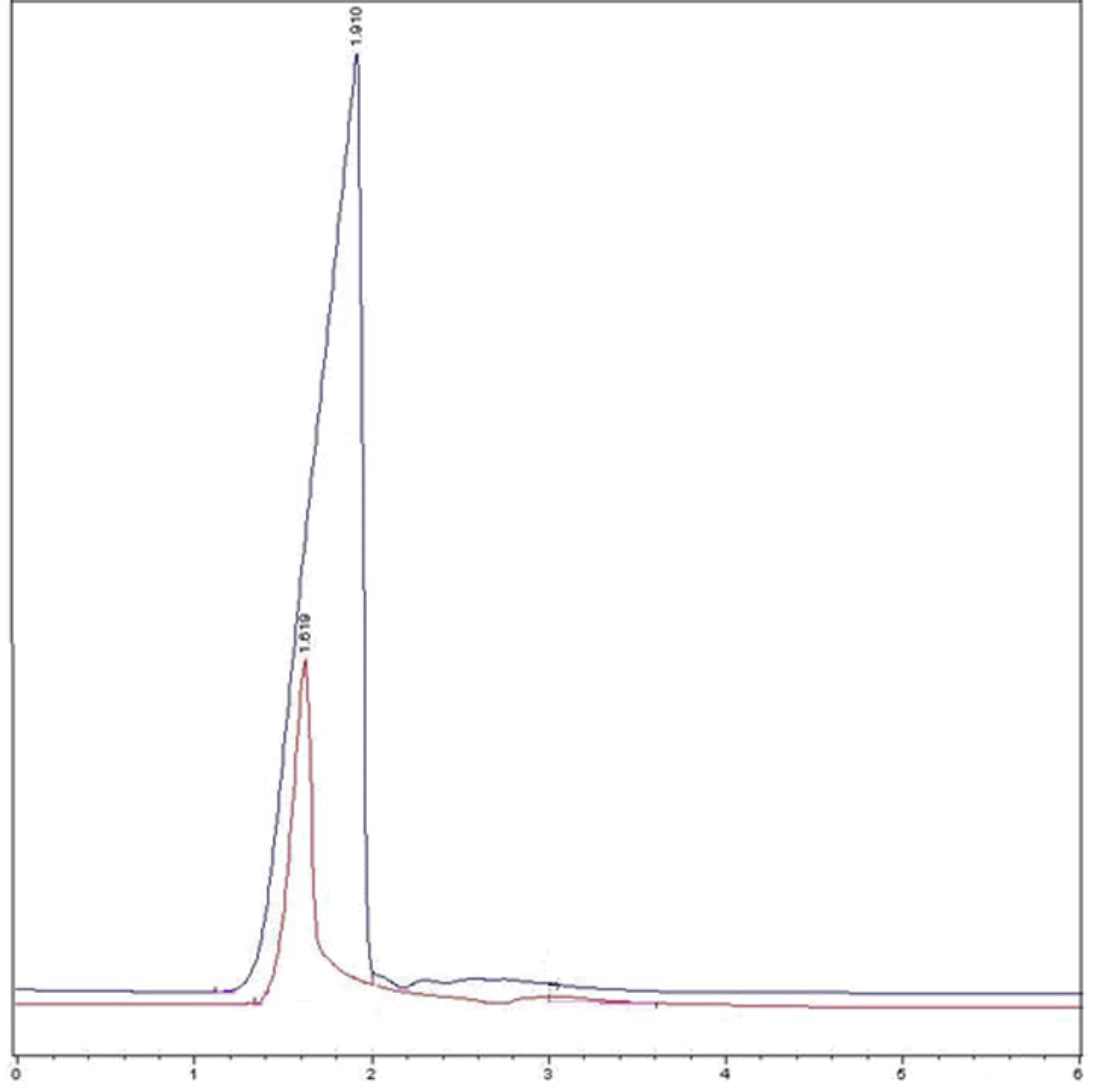
www.sentezgroup.com

Kuruluşumuzun onayı olmadan raporlarımızın çoğaltılması, yayımlanması resmi yada özel kişi veya kuruluşlara verilmesi yasaktır.

SENTEZ KALİTE KONTROL LABORATUARI
Abide-i Hürriyet Cad. Geçit Sok. No: 12 Hacıosmanbaşı İş Hanı 80270 Şişli/İstanbul
Tel/Fax : (0212) 231 42 82 Tel : (0212) 296 67 95 - 96 Fax : (0212) 296 67 99
E mail : sentez@turk.net Web : www.sentezgroup.com.tr Web : www.sentezmuhendislik.com.tr

EK-3 HPLC ve İyon Kromatografisi Analiz Sonuçları

Okzalik Asit İçeren Çözeltinin HPLC Analiz Sonucu



Formik Asit İçeren Çözeltinin İyon Kromatografisi Analiz Sonucu

