

KARADENİZ SUYUNDAN HİDROJEN ÜRETİMİ

Mehmet TÜRKARSLAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

EYLÜL 2013

ANKARA

Mehmet TÜRKARSLAN tarafından hazırlanan ‘KARADENİZ SUYUNDAN HİDROJEN ÜRETİMİ’ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Bekir Zühtü UYSAL

Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu alışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Nail YAřYERLİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Bekir Zühtü UYSAL

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Ömer KELEř

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Tez Savunma Tarihi : 04/ 09 / 2013

Bu tez ile G.. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof.Dr. řeref SAęİROęLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Mehmet TÜRKARSLAN

KARADENİZ SUYUNDAN HİDROJEN ÜRETİMİ
(Yüksek Lisans Tezi)

Mehmet TÜR KARSLAN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Eylül 2013

ÖZET

Karadeniz 436 400 km² yüzey alanına, 2 300 000 km² taban alanına ve 547 000 km³ su hacmine sahip olup suyunun %90'ı anaerobik koşullarda olan bir denizdir. En derin yeri 2206 m'dir. Bu denize kıyısı olan 6 ülke içinde en uzun kıyı şeridine sahip olan Türkiye'dir. Karadeniz'in dip sularında kirlilik sonucunda oluşan hidrojen sülfürün (H₂S) 4,587 milyar ton olduğu da bilinmektedir. Bu hidrojen sülfür'ün % 100 ayrıştırılması sonucunda 4,317 milyar ton kükürt ve 269,8 milyon ton hidrojen elde edilmesi mümkündür. Karadenizdeki bu hidrojen potansiyelinin enerji olarak değeri 3,78x10¹³ MJ (1,05x10¹³ kWh veya 9x10⁸ toe (eşdeğer petrol ton)) olarak ifade edilebilir. Dolayısıyla, Karadeniz'de bulunan H₂S'in enerji potansiyeli olarak önemi açıktır.

Yapılan deneysel çalışmalarda Karadeniz suyunun kompozisyonu laboratuarda sentetik olarak hazırlanmıştır. Çalışmalar, doğrudan hidrojen sülfürlü suyun elektrolizi yerine, bu işlemdeki sorunları en aza indirmek için, dolaylı elektroliz yöntemiyle ve 2 aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem, vanadyumun +4 ve +5 değerlikleri arasında dönüşümlü olarak kullanılmasına dayanır. İlk aşamada V(V)'in indirgenmesi ve hidrojen sülfür içindeki kükürtün çöktürülmesi, ikinci aşamada ise elektroliz ile V(IV)'ün yükseltgenmesi ve hidrojen üretimi başarılmıştır. Deneyler sonucunda birinci aşama için en uygun

koşulların 50°C’de gerçekleştiği ve %90 oranında kükürtün çöktürülebildiği görülmüştür. İkinci aşamada, elektroliz işlemi için en uygun sıcaklığın 40°C olduğu gözlemlenmiştir. Yapılan hesaplamalar ile, elde edilen hidrojen enerjisinin %34’ünün bu döngüsel işlem için harcandığı, geri kalan enerjinin yararlanılabilir enerji olarak değerlendirilebileceği anlaşılmıştır. Ayrıca, laboratuvardaki deneysel bulgulardan yararlanarak ve Chemcad programını kullanarak uygun bir proses geliştirme çalışması da yapılmıştır.

Bilim Kodu : 912.1.038
Anahtar Kelimeler : Hidrojen, Karadeniz, Hidrojen Sülfür, Enerji
Sayfa Adedi : 85
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Bekir Zühtü UYSAL

HYDROGEN PRODUCTION FROM BLACKSEA**(M.Sc. Thesis)****Mehmet TÜR KARSLAN****GAZİ UNIVERSITY****GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES****September 2013****ABSTRACT**

The Black Sea has 436 400 km² surface area, 2 300 000 km² floor area and 547 000 km³ water volume. 90% of The Black Sea's water is under anaerobic conditions. The deepest place is 2206 m. The sea has 6 countries' coast and Turkey has the longest shoreline. The amount of hydrogen sulfide formed as a result of the pollution in deep waters of the Black Sea is 4.587 billion tons. It is thus possible to obtain 4.317 billion tons of sulfur and 269.8 million tons of hydrogen with full utilization of this hydrogen sulfide. The value of the potential hydrogen energy in the Black Sea can be expressed as 3.78 MJ x10¹³ MJ (1.05x10¹³ kWh or 9x10⁸ toe (tons of petroleum equivalent)). Hence, the importance of the energy potential of H₂S in the Black Sea is clear.

The composition of the Black Sea water has been produced synthetically in the laboratory for experimental studies. Rather than direct electrolysis of hydrogen sulfide, an indirect and 2-stage electrolysis is employed to minimize problems in this process. This method is based on the alternating use of vanadium with +4 valence and with +5. Reduction of V (V) and precipitation of sulfur from hydrogen sulfide in the first stage and oxidation of V (IV) with electrolysis to produce hydrogen in the second stage were achieved. Experimental studies showed that 50°C was the optimum temperature with the precipitation 90% of sulphur in the first stage. The optimum temperature for the electrolysis stage

was determined as 40°C in the second stage. Calculations showed that 34% of the hydrogen's energy is to be spent for this cyclic process and the remaining energy can be considered as the energy that can be utilized. In addition, a process has been developed using the experimental findings and Chemcad program for possible industrial application.

Science Code	: 912.1.038
Keywords	: Hydrogen, Blacksea, Hydrogen Sulfide,Energy
Page Number	: 85
Supervisor	: Prof. Dr. Bekir Zühtü UYSAL

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren hocam Prof. Dr. Bekir Zühtü UYSAL'a, yine kıymetli tecrübelerinden faydalandığım hocalarım Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN ve Yrd. Doç. Dr. Ayşe Elif SANLI'ya,

Maddi ve manevi desteğini benden esirgemeyen, deneysel çalışmalarımda bana yardımcı olan değerli eşim Fatma Çetişli TÜR KARSLAN'a

Yüksek lisans çalışmamda benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, beni her konuda cesaretlendiren değerli kardeşim Merve TÜR KARSLAN'a, annem Melek TÜR KARSLAN'a ve babam Emin TÜR KARSLAN'a,

Bu çalışma için maddi destek sağlayan Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Birimi'ne teşekkürü borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xiii
RESİMLERİN LİSTESİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Hidrojen	3
2.2. Hidrojen Enerjisinin Önemi.....	5
2.3. Hidrojen Enerjisinin Kullanım Alanları	9
2.4. Hidrojen Enerjisi ve Türkiye	10
3. HİDROJEN SÜLFÜR.....	13
4. KARADENİZ SUYUNUN HİDROJEN KAYNAĞI OLARAK ÖNEMİ	15
5. HİDROJEN SÜLFÜRDEN HİDROJEN ÜRETİM YÖNTEMLERİ	19
5.1. Termal Yöntem	19
5.2. Fotokimyasal Yöntem.....	19
5.3. Plazma Yöntem.....	19
5.4. Temokimyasal Yöntem.....	19
5.5. Elektrokimyasal Yöntem	20

Sayfa

5.5.1.	Yüksek sıcaklıkta elektroliz yöntemi ile hidrojen eldesi	20
5.5.2.	Doğrudan elektroliz yöntemi ile hidrojen eldesi	21
5.5.3.	Dolaylı elektroliz yöntemi ile hidrojen eldesi	21
6.	SU VE HİDROJEN SÜLFÜR ELEKTROLİZİNİN KARŞILAŞTIRILMASI	25
7.	MATERYAL VE METOD.....	26
7.1.	Hidrojen Sülfür Sulu Çözeltisinin Elde Edilmesi	26
7.2.	Vanadyum(V) Çözeltisinin Elde Edilmesi	27
7.3.	Hidrojen Sülfür Sulu Çözeltisinde Kükürt Ayırma İşlemi	28
7.3.1.	Optimum VO_2^+ miktarının belirlenmesi	28
7.3.2.	Optimum sıcaklığın belirlenmesi.....	30
7.3.3.	Hidrojen sülfür sulu çözeltisinde kükürt ayırma işlemi reaksiyon kinetiğinin incelenmesi	30
7.4.	Elektroliz Çalışmaları	31
7.4.1.	Vanadyum (IV) çözeltisinin farklı elektrotlarla elektrolizi	31
7.4.2.	Elektroliz ile hidrojen üretimi.....	32
7.4.3.	Elektroliz ile hidrojen üretimi işleminin reaksiyon kinetiğinin incelenmesi	34
7.5.	Elde Edilen Hidrojenin Enerji Bakımından Değerlendirilmesi	36
7.6.	Endüstriyel Sistemin Simulasyon Programı İle Kuramsal Geliştirilmesi.....	37
8.	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	39
8.1.	Hidrojen Sülfür Sulu Çözeltisinde Kükürt Ayırma İşlemi	39
8.1.1.	Optimum VO_2^+ miktarının belirlenmesi	39
8.1.2.	Optimum sıcaklığın belirlenmesi.....	41

Sayfa

8.1.3. Hidrojen sülfür sulu çözeltisinde kükürt ayırma işlemi reaksiyon kinetiğinin incelenmesi	45
8.2. Elektroliz Çalışmaları	49
8.2.1. Farklı elektrotların vanadyum(IV) çözeltisi içinde elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi	49
8.2.2. Elektroliz ile hidrojen üretimi.....	56
8.2.3. Elektroliz ile hidrojen üretimi işleminin reaksiyon kinetiğinin incelenmesi	61
8.3. Elde Edilen Hidrojenin Enerji Bakımından Değerlendirilmesi	64
8.4. Endüstriyel Sistemin Simulasyon Programı İle Kuramsal Geliştirilmesi.....	67
9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	69
KAYNAKLAR	71
EKLER.....	74
ÖZGEÇMİŞ	85

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Hidrojenin temel özellikleri	3
Çizelge 2.2. Hidrojenin fiziksel özellikleri	4
Çizelge 2.3. Hidrojen ve diğer motor yakıtlarının karşılaştırmalı temel özellikleri....	6
Çizelge 8.1. Optimum VO_2^+ miktarının belirlenmesi deney sonuçları	39
Çizelge 8.2. Optimum sıcaklığın belirlenmesinde kullanılan çözelti miktarları.....	41
Çizelge 8.3. Optimum sıcaklığın belirlenmesi deney sonuçları.....	42
Çizelge 8.4. H_2S 'in 20°C 'de zamana karşı konsantrasyon değişimi.....	45
Çizelge 8.5. H_2S 'in 40°C 'de zamana karşı konsantrasyon değişimi.....	46
Çizelge 8.6. H_2S 'in 60°C 'de zamana karşı konsantrasyon değişimi.....	46
Çizelge 8.7. H_2S absorpsiyon reaksiyonunda hız sabiti – sıcaklık değerleri	47
Çizelge 8.8. 20°C 'de yapılan elektroliz deney sonuçları	57
Çizelge 8.9. 40°C 'de yapılan elektroliz deney sonuçları	57
Çizelge 8.10. 60°C 'de yapılan elektroliz deney sonuçları	57
Çizelge 8.11. 80°C 'de yapılan elektroliz deney sonuçları	58
Çizelge 8.12. H_2 'in 20°C 'de zamana karşı konsantrasyon değişimi.....	61
Çizelge 8.13. H_2 'in 40°C 'de zamana karşı konsantrasyon değişimi.....	61
Çizelge 8.14. H_2 'in 60°C 'de zamana karşı konsantrasyon değişimi.....	62
Çizelge 8.15. H_2 elektroliz reaksiyonunda hız sabiti – sıcaklık değerleri.....	63
Çizelge 8.16. Elektroliz sırasında tüketilen enerji sonuçları.....	65
Çizelge 8.17. 40°C 'de yapılan elektrolizde çıkan enerji miktarları	65
Çizelge 8.18. Simulasyon programında giriş akımının özellikleri.....	67

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 4.1. Karadeniz derinliklerindeki hidrojen sülfür ve oksijen miktarları.....	17
Şekil 5.1. H_2S 'in $(FeCl_3)$ sulu çözeltisi içinde elektrolizi akım şeması	23
Şekil 5.2. H_2S 'in $(VO_2)^+$ sulu çözeltisi içinde elektrolizi akım şeması	24
Şekil 8.1. Optimum VO_2^+ miktarının belirlenmesinde VO_2^+ ile pH değişimi	40
Şekil 8.2. Optimum VO_2^+ miktarının belirlenmesinde eklenen ve reaksiyona giren	40
Şekil 8.3. Optimum VO_2^+ miktarının belirlenmesinde eklenen VO_2^+ ile çöken katı	41
Şekil 8.4. Optimum sıcaklığın belirlenmesinde sıcaklık-pH ilişkisi.....	43
Şekil 8.5. Optimum sıcaklığın belirlenmesinde sıcaklık- VO_2^+ ilişkisi	44
Şekil 8.6. Optimum sıcaklığın belirlenmesinde sıcaklık-kükürt miktarı ilişkisi.....	44
Şekil 8.7. $20^\circ C$ de $H_2S - V(V)$ reaksiyonu için $\ln (C_{A0}/C_A)$ - zaman ilişkisi	46
Şekil 8.8. $40^\circ C$ de $H_2S - V(V)$ reaksiyonu için $\ln (C_{A0}/C_A)$ - zaman ilişkisi	47
Şekil 8.9. $60^\circ C$ de $H_2S - V(V)$ reaksiyonu için $\ln (C_{A0}/C_A)$ - zaman ilişkisi	47
Şekil 8.10. $H_2S - V(V)$ reaksiyonu için Arrhenius grafiği	48
Şekil 8.11. Pt elektrotun, Vanadyum(IV) çözeltisi ve Vanadyum(V) çözeltisi içinde.....	50
Şekil 8.12. Pt elektrotun Vanadyum(IV) çözeltisi içinde döngüsel voltametri.....	50
Şekil 8.13. Pt elektrotun Vanadyum(IV) çözeltisi içinde farklı sıcaklıklarda alınan.	51
Şekil 8.14. GC elektrotun, Vanadyum(IV) çözeltisi ve Vanadyum(V) çözeltisi.....	52
Şekil 8.15. GC elektrotun Vanadyum(IV) çözeltisi içinde döngüsel voltametri	52
Şekil 8.16. GC elektrotun Vanadyum(IV) çözeltisi içinde farklı sıcaklıklarda alınan.....	53
Şekil 8.17. Fe- H_2O sistemi için Pourbaix Diyagramı ($T=25^\circ C$).....	54
Şekil 8.18. Paslanmaz çelik elektrotun, Vanadyum(IV) çözeltisi ve Vanadyum(V).	55

Şekil	Sayfa
Şekil 8.19. Paslanmaz çelik elektrotun Vanadyum(IV) çözeltisi içinde döngüsel	55
Şekil 8.20. Paslanmaz çelik elektrotun Vanadyum(IV) çözeltisi içinde farklı	56
Şekil 8.21. Farklı sıcaklıklarda yapılan elektroliz deneyinde pH-zaman ilişkisi.....	58
Şekil 8.22. Farklı sıcaklıklarda yapılan elektroliz deneyinde VO_2^+ -zaman ilişkisi ...	59
Şekil 8.23. Farklı sıcaklıklarda yapılan elektroliz deneyinde akım-zaman ilişkisi....	60
Şekil 8.24. Farklı sıcaklıklarda yapılan elektroliz deneyinde H_2 -zaman ilişkisi.....	60
Şekil 8.25. 20°C de Hidrojenin elektroliz reaksiyonu için $\ln(C_A)$ - zaman ilişkisi	62
Şekil 8.26. 40°C de Hidrojenin elektroliz reaksiyonu için $\ln(C_A)$ – zaman ilişkisi ...	62
Şekil 8.27. 60°C de Hidrojenin elektroliz reaksiyonu için $\ln(C_A)$ – zaman ilişkisi ...	63
Şekil 8.28. H_2 elektroliz reaksiyonunda $\ln k - 1/T$ ilişkisi	63
Şekil 8.29. 40°C’de yapılan elektrolizde çıkan enerji – tüketilen enerji ilişkisi	66
Şekil 8.30. Karadeniz suyundan hidrojen üretimi Chemcad simülasyonu.....	68

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. Karadeniz’de hidrojen sülfür oluşumu.....	15
Resim 4.2. Karadeniz’de hidrojen sülfür dağılımı	16
Resim 7.1. H ₂ S gazının elde edilmesinin deney düzeneği	26
Resim 7.2. Vanadyum(V) elde edilmesine ait deney düzeneği	28
Resim 7.3. Kükürt ayırma işlemi deney düzeneği	29
Resim 7.4. Instek PSP-405 güç kaynağı	32
Resim 7.5. Elektroliz cam düzeneği.....	33
Resim 7.6. Paslanmaz çelik elektrot	34

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
C_A	Oluşan maddenin herhangi bir andaki derişimi
C_{A0}	Çözeltide kullanılan maddenin başlangıç derişimi
E_A	Aktivasyon Enerjisi
H_2	Hidrojen
H_2S	Hidrojen Sülfür
I	Amper
k	Hız sabiti
kWh	Kilowattsaat
R	Ohm
t	Zaman
T	Sıcaklık
V	Vanadyum
Kısaltmalar	Açıklama
DV	Döngüsel Voltametri
GC	Glassy Karbon
ICHET	Uluslararası Hidrojen Enerjisi Teknolojileri Merkezi
LNG	Sıvılaştırılmış Doğal Gaz
LPG	Sıvılaştırılmış Petrol Gazı
TÜBİTAK	Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu
UNIDO	Birleşmiş Milletler Endüstri Geliştirme Organizasyonu

1. GİRİŞ

Dünyada ve ülkemizde insan ömrüyle kıyaslanacak kadar azalan fosil yakıtlar, bilim adamların ve araştırmacıların çalışmalarını yeni enerji kaynakları bulmaya doğru yönlendirmiştir. Bu aşamada dünyanın her geçen gün artan enerji ihtiyacının giderilmesi için uygun görülen enerji kaynaklarının, sürdürülebilir olmasının yanı sıra, çevreye zarar vermemesi de büyük önem arz etmektedir.

Günümüzde bilim adamları, hidrojen enerji sisteminin mevcut teknolojiler içinde en ileri teknolojiye sahip olduğunu vurgulamaktadırlar. Hidrojen yakıt olarak kullanıldığında su açığa çıkardığı için, bu enerjinin değerlendirilmesi sırasında insan sağlığını etkileyecek ve aynı zamanda çevreyi zarar verecek herhangi bir katkısı yoktur. Hidrojen, fosil yakıtlardan olan doğalgaz ve kömürden elde edildiği gibi biyokütle ve sudan da üretilir. Bilim adamları hidrojeni, enerji kaynağı olması yanında, 21. yüzyılın enerji taşıyıcısı olarak düşünülmesi gerektiğini vurgulamaktadır. Hidrojen enerjide kullanılmasının birçok avantajı bulunmaktadır. Emniyetli ve kolayca istenilen yere taşınabilmesi, ve bu aktarma esnasında enerji kaybının düşük olması nedeniyle tercih sebebi olan temiz enerji yakıtıdır. Günümüzde yakıt olarak kullandığımız doğalgaz ve kömür gibi hidrojeni de, ısınmadan, ulaşım araçlarına, sanayide ve hatta evlerimizde bile yararlanacağımız enerji türüdür.

Türkiye hidrojen yakıtı üretiminde sahip olduğu doğal kaynaklarından dolayı avantajlı sayılabilecek durumdadır. Ülkemizde hidrojen üretiminde değerlendirilebilecek kaynaklar aşağıda verilmiştir [1].

- Hidrolik enerji
- Rüzgâr enerjisi
- Güneş enerjisi
- Jeotermal enerji
- Deniz-Dalga enerjisi

Bu kaynakların dışında hidrojen üretimi açısından Türkiye'nin diğer ülkelere nazaran büyük bir avantajı vardır. Karadeniz'in %90'ı anaerobiktir ve hidrojen sülfür içermektedir. Hidrojen sülfür, denizin tabanında kimyasal biçimde depolanmış olarak bulunmaktadır. Karadeniz'e komşu 6 ülke bulunmakta fakat, en uzun kıyı şeridinde Türkiye sahiptir [1].

Karadeniz'in tabanında bulunan hidrojen sülfürün %100 ayrıştırıldığı takdirde, $268,823 \times 10^6$ ton hidrojen elde edilebilecektir. Bu hidrojen potansiyelinin enerji olarak değeri $3,78 \times 10^{13}$ MJ veya $1,05 \times 10^{13}$ kWh veya 9×10^8 toe (eşdeğer petrol ton) olarak ifade edilebilir. Karadeniz uzun bir kıyı şeridinde sahip ve etrafında da komşu 6 ülke olmasına rağmen, bu enerji potansiyelinin eşit paylaşıldığı düşünüldüğünde her bir ülkenin payına $1,75 \times 10^{12}$ kWh enerji değeri düşmektedir. Bir evin yılda harcayacağı enerji miktarını 3600 kWh olduğunu kabul edecek olursak, Türkiye'nin yaklaşık olarak 32 yıllık enerji ihtiyacının karşılanacağı düşünülmektedir.

Çalışmalar, doğrudan hidrojen sülfürlü suyun elektrolizi yerine, bu işlemdeki sorunları en aza indirmek için, dolaylı elektroliz yöntemiyle ve 2 aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada V(V)'in indirgenmesi ve hidrojen sülfür içindeki kükürtün çöktürülmesi, ikinci aşamada ise elektroliz ile V(IV)'ün yükseltgenmesi ve hidrojen üretimi başarılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Hidrojen

Atom ağırlığı 1,00794 g/mol olan hidrojen, kokusuz, tatsız, renksiz ve saydam yapıya sahiptir. Hidrojen, doğada havadan 14 kat daha hafif olan bir gazdır. Bu yüzden atmosferdeki tüm moleküler çarpışma ve hafiflik etkileri ile atmosferin en dış tabakasına yükselir ve egzosfer olarak tanımlanan bu tabaka içerisinde cm^3 'te birkaç yüz atom kadar seyrek olarak bulunur. Serbest hidrojenin toplam atmosferdeki varlık oranı ise 1 ppm'den daha azdır [1].

Hidrojen, sıvı hale atmosfer basıncında -253°C 'ye soğutulduğunda gelmektedir. Sıvı hidrojenin yoğunluğu benzinin onda biri kadardır. Bilinen tüm yakıtlar içerisinde hidrojen, birim kütle başına en yüksek enerjiye sahiptir. Hidrojenin üst ısı değeri 140,9 MJ/kg, alt ısı değeri ise 120,7 MJ/kg'dır.

Suda çok az çözünen hidrojen, iyi bir iletkenidir. Sahip olduğu difüzyon özelliğinden dolayı delikli yada gözenekli çeperlerden kolayca geçer, bu yüzden çelik koruyucularda saklanır. Alkali metal olmamasına karşın alkali metaller grubunda bulunur. Hidrojenin en büyük özelliği indirgen oluşudur. Hidrojenin temel özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Hidrojenin temel özellikleri

Temel özellikleri	
Atom numarası	1
Element dizisi	Ametaller
Grup, periyot, blok	1, 1, s
Görünüm	Renksiz
Atom yükü	1,0079 g/mol

Hidrojen yapısında, trityum, döteryum ve protonyum gibi 3 adet izotopa sahiptir. Elementlerin içinde en basiti yapıya sahip olan standart bir hidrojen atomu, bir elektrondan ve bir proton oluşur. Hidrojen molekülü (H_2), parahidrojen ve ortohidrojen olarak 2 formdan oluşur. Her 2 durumda da kimyasal özellikleri aynıdır fakat fiziksel özellikleri yörünge farklılıklarından meydana gelen değişiklikler göstermektedirler. Hidrojen, oda sıcaklığında yaklaşık olarak %25 para-hidrojen ve %75 orto-hidrojenden oluşur.

Hidrojenin fiziksel özellikleri Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Hidrojenin fiziksel özellikleri [1]

Fiziksel Özellikleri	
Maddenin hali	Gaz
Yoğunluk	(0°C, 101,325 kPa) 0,00008988 g/cm ³
Sıvı haldeki yoğunluğu	2,27 g/cm ³
Ergime noktası	14,01 °K
	-259,14 °C
Kaynama noktası	20,28 °K
	-252,87 °C
Ergime ısısı	117 J/mol
Buharlaşma ısısı	904 J/mol
Isı kapasitesi	28,84 J/(mol·K)

Birincil enerji kaynaklarından olan fosil yakıtlar, biyokütle ve su gibi hidrojenle doğal yakıt değildir. Farklı hammaddelerden faydalanılarak elde edilen sentetik bir yakıttır. Elektroliz, buhar iyileştirme, radyoliz, termokimyasal, fotokimyasal gibi birçok hidrojen üretim teknolojileri bulunmaktadır [2].

2.2. Hidrojen Enerjisinin Önemi

Hidrojen, atom ağırlığı en az olan kimyasal elementtir. Sıvı hidrojenin birim kütlesinin ısı değeri 141,9 MJ/kg, birim hacminin ısı değeri ise 10,2 MJ/m³'tür. Sıvı hidrojen birim kütlesinin ısı değeri petrolden 3,2 kat daha fazla olup, doğal gazın 2,8 katı kadardır. Gaz hidrojenin birim kütlesinin ısı değeri sıvı hidrojenle aynıdır. Metal hidridlerin kütleli enerji içeriğı 2-10 MJ/kg, hacimsel enerji içeriğı ise 12,6-14,3 MJ/m³'tür. Metal hidritlerin, kütleli enerji içeriğı sıvı hidrojene göre çok küçük olup, hacimsel enerji içeriğı, gaz ve sıvı hidrojenin hacimsel ısı değerinden büyüktür.

Hidrojenle birlikte çeşitli motor yakıtlarının özellikleri Çizelge 2.3'te gösterilmiştir.

Çizelge 2.3. Hidrojen ve diğer motor yakıtlarının karşılaştırmalı temel özellikleri[3]

Yakıt	Kimyasal Formül	Isıl Değer (MJ/kg)	Isıl Değer (MJ/m ³)	Devindirme Faktörü (%)
Sıvı Yakıtlar				
Fuel-oil	C _{≤20} H _{≤42}	45,5	38,65	78
Benzin	C ₅₋₁₀ H ₁₂₋₂₂	47,4	34,85	76
Jet Yakıtı	C ₁₀₋₁₅ H ₂₂₋₃₂	46,5	35,30	75
LPG	C ₃₋₄ H ₈₋₁₀	48,8	24,40	62
LNG	~CH ₄	~50,0	~23,0	61
Metanol	CH ₃ OH	22,3	18,10	23
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	29,9	23,60	37
LH ₂	H ₂	141,9	10,10	100
Gaz Yakıtlar				
Doğal Gaz	~CH ₄	~50,0	0,040	75
GH ₂	H ₂	141,9	0,013	100

Günümüzde bir ülkedeki enerji çeşiti ve enerji kullanımı, toplum refahının ne düzeyde olduğunu göstermektedir. Yaşam standardı artıka, tükettikleri enerjide doğru orantı bulunmaktadır. Tüketilen enerjinin miktarı kadar, enerjinin nasıl elde edildiği de bir o kadar önemlidir. Günümüzde dünyadaki tüketilen enerjiler incelendiğinde, büyük bölümünü fosil kaynakların oluşturduğu gözlemlenmiştir. Ancak fosil kaynakların her geçen gün azalması, yenilenebilir enerji kaynaklarının ne kadar önemli olduğu gerçeğini ortaya çıkarmaktadır. Doğada en fazla bulunan atom olan hidrojenden elde edilecek enerji, gelecek yıllarda yenilenebilir enerjinin sınıfı içinde şüphesiz en üst sıraya alacaktır [3].

18. yüzyılda başlayan sanayi devrimi günümüzde de etkisini artırarak devam etmektedir. Dünya genelinde, sanayinin gelişmesiyle birlikte ekonomide gelişmiştir. Bu gelişme, beş ayrı dalgalanma biçiminde sürmüştür. İlk dalgalanma 1750-1825 yılları arasındadır ve bu dönemin en önemli enerji kaynağı kömürdür. 1825-1860 arasındaki gerçekleşen ikinci dalgalanmada, elektrik enerjisi ile birlikte ekonomi

ivme kazanmıştır. Üçüncü dalgalanma 1860-1910 yılları arasında gerçekleşmiş olup, elektrik enerjisinin yanı sıra yeni bir kaynak olan petrol ortaya çıkmıştır. 1910-1970 yılları arasındaki dördüncü dalgalanmada ise ekonomiyi büyüten yeni bir enerji kaynağı olan nükleer enerji kullanımı başlamıştır.

18. yüzyılda başlayan, 21. yüzyılda da devam eden dalgalanmayı etkileyen hidrojen yenilenebilir bir enerji türüdür. Hidrojen, verimi yüksek ve çevre dostu olan bir yakıttır. Enerji olarak hidrojen değerlendirildiğinde, diğer yakıtlara göre iki önemli avantajı ortaya çıkacaktır. Bunlardan ilki petrol ve kömür gibi fosil yakıtların kullanımının devam etmesi ile karbon dioksit emisyonu artacaktır ve nedenle küresel ısınmaya neden olacaktır. Bu durum hidrojen için geçerli değildir çünkü yanma sonucunda su buharı açığa çıkmaktadır. Diğer yakıtlara göre ikinci avantajı ise, petrol ve doğal gaz gibi yakıtların üretilebilir rezerv ömürlerinin azalması ve gelecek zaman içinde tükenme boyutuna ulaşacak olmasıdır.

İdeal bir enerji taşıyıcısı olan hidrojen çeşitli avantajlara sahiptir. Bunlar;

- Yenilenebilir enerji kaynaklarının yanı sıra, herhangi bir enerji kaynağı kullanılarak hidrojen elde edilebilir.
- Hidrojen elektrik kullanılarak üretilebilir ve nispeten yüksek verimle de elektriğe çevrilebilir. Bunun yanı sıra hidrojenin güneş enerjisi ile doğrudan üretim süreçleri de geliştirilmiştir.
- Son kullanımda hidrojen fosil yakıtlardan %39 daha verimlidir bu nedenle hidrojen birincil enerji kaynaklarını korur.
- Hidrojen, 3 farklı biçimde depolanabilir. İlki, büyük ölçekli depolamada gaz şeklinde, ikincisi hava ve uzay ulaşımında sıvı şeklinde ve son olarak da araçlar ve diğer küçük ölçekli depolamada metal hidrit şeklindedir.

- Hidrojen enerjisini taşımak, elektrik enerjisine göre daha verimli ve ekonomiktir. Sıvı ve gaz fazına göre, boru hatları ya da tankerler ile uzun mesafelere taşınabilir.
- Hidrojen diğer yakıtlarla yangın tehlikesi ve çevreye verdiği zarar karşılaştırıldığında en güvenilir yakıttır. Hidrojen diğer yakıtlara göre bir takım farklı güvenlik prosedürü gerektirmektedir. Hidrojen güvenlik sıralamasında propan ve metanın (doğal gaz) arasındadır.
- Hidrojenin enerji olarak kullanılması sonucunda son ürün olarak sadece su yada su buharı üretilir. Eğer yanma işlemi yüksek sıcaklıkta gerçekleşirse havadaki azot ve oksijenden dolayı NO_x oluşabilir. Bu sorun tüm yakıtlarda da bulunmaktadır ve gerekli önlemler ile kontrol edilebilmektedir.
- Solar hidrojen enerji sistemleri, çevresel zararlar ve yüksek kullanma verimi göze alındığında en düşük etkin maliyete sahiptir [4].

Hidrojenin dezavantajları ise aşağıda sıralanmıştır.

- Doğada son derece bol olan hidrojen gazı, enerji üretiminde kullanıldığında yan ürünlerin oluşmaması için yüksek saflıkta olması gerekir. Tüm proseslerde olduğu gibi hidrojen saflaştırma işlemi de maliyeti artıran en önemli süreçtir. Bundan dolayı, saf hidrojen üretiminin maliyeti, petrol ve doğalgaz ile karşılaştırıldığında yaklaşık 4 kat daha yüksektir. Aynı zamanda, hidrojen ile çalışan yakıt hücreleri petrol ve doğalgazda kullanılan içten yanmalı motorlara göre 10 kat daha pahalıdır.
- Hidrojen enerjisinin kullanımında bazı problemler yaşanmaktadır. Buna örnek olarak; hidrojenden enerji elde edilmesinde kullanılan yakıt pillerinin ve hidrojenin depolanabilmesi için kullanılan depolama tanklarının hacimce büyük olmasıdır. Büyük depolama tanklarının kullanılmasının sebebi;

kapladığı hacmin petrole oranla 4 kat daha fazla olmasıdır. Bu hacmi küçültmek için gaz halindeki hidrojen sıvı hale dönüştürülebilir. Bu dönüştürme yüksek basınç altında soğutma işlemiyle sağlanır. Fakat bu işlem, yüksek enerji ile yapılacağından dolayı maliyetleri arttırmaktadır.

- Üstte bahsedilen iki sorununla bağlantılı olarak ortaya çıkacak olan bir diğer dezavantaj ise yakıt olarak hidrojen kullanılacak araçlar için yakıt yani hidrojen temini sağlayacak istasyon bulma sıkıntısıdır. Bu tür bir istasyon için yatırım yapacak olan yatırımcı için de hidrojen yakıtı kullanan müşteri kitlesinin oluşmayacağı endişesi olacaktır. Bu tür problemlerin çözümü için ekonomik şartlara ve uzun bir sürece ihtiyaç vardır.
- Yakıt olarak petrol kullanan motor türü içten yanmalı motordur. Bu tipteki motorların yakıt hücresi ile çalışmasında bazı problemler söz konusudur. Bu yüzden geliştirilecek olan yeni motorların yakıt hücresi ile çalışabilen motorlar olmasına ihtiyaç vardır [4].

2.3. Hidrojen Enerjisinin Kullanım Alanları

Hidrojenin yakıt olarak yaşantımızda eskiden yer almaktadır. Örneğin; evlerde kullandığımız havagazı hidrojen ve karbondioksitten oluşmaktadır. Hidrojen, sanayide petrolün rafine edilmesinde, amonyak ve metanol üretiminde, metalürji ve gıda sektörlerinde, uzay mekiği roketlerinin yakıtında kullanılmaktadır.

Hidrojenin gerekli şartlar altında depolanması durumunda sıvı ve gaz halinde kullanmak mümkündür. Hidrojenin benzinden daha verimli yanmasından ve daha az kirliliğe sebep olmasından dolayı, otomobil üreticileri hidrojenle çalışan otomobiller geliştirmişlerdir. Sadece hidrojen kullanılan bir motorda ortaya çıkan su ve küçük miktarda azot oksittir.

Hidrojenin ateşleme hızı ve patlama sıcaklığı daha yüksek iken benzine göre ateşleme enerjisi daha düşüktür. Bunun yanısıra ateşleme sınırları daha geniş ve daha yüksek sıcaklıkta yanmaktadır.

Hidrojenin birim ağırlık başına enerji kapasitesi çok yüksek olduğu için hidrojenle çalışan hava taşıtları daha fazla yük taşıyabilirler ya da menzillerini önemli ölçüde arttırabilirler.

Hidrojenin elde edilebilmesi için geliştirilmiş olan yakıt pillerinin çalışma prensibinde, ilk önce elektroliz işlemi tersine çevrilir daha sonra oksijen ve hidrojen elektro-kimyasal yöntemle birleştirilir. Bu işlemlerin sonucu olarak da ortaya elektrik, su ve ısı meydana gelir.

Amerika'nın geliştirdiği uzay teknolojisinde, otobüs ve otomobilleri çalıştıran güçte yakıt pilleri geliştirilmiştir. Günümüzde de bu yakıt pillerinin geliştirilmesi için araştırmalar yapılmaya devam edilmektedir.

Hidrojenin doğrudan kullanılmasından çok özellikle enerjinin depolanması için kullanılabilir. Güneş, rüzgar gibi kısmi zamanlarda, hidroelektrik, jeotermal gibi sürekli enerji üretimi sağlayan işletmelerinin ürettikleri enerjinin tamamı veya bir kısmının depolanabilmesi için kullanılabilir [4].

2.4. Hidrojen Enerjisi ve Türkiye

Ülkemiz enerji gereksiniminin %85'ini, taşkömürü, linyit, petrol ve doğalgaz oluşturmaktadır. Bunun yanında enerjisinin %70'ini ithal kaynaklardan sağlamaktadır. Türkiye'nin genel enerji tüketimine bakıldığında %27 kömür, %38 petrol ve %23'ünü doğalgaz oluşturduğu görülmektedir. Geriye kalan %12 ise, hidrolik enerjinde bulunduğu yenilenebilir enerji kaynakları gelmektedir.

Türkiye'nin hidrojen üretimi konusunda diğer ülkelere nazaran birçok avantajı bulunmaktadır. Hidrojen üretimi için uygun kaynakların bolca bulunması bu avantajların içinde en önemli yeri tutmaktadır. Hidrojen geçiş sırasında karşılaşılabilecek

teknolojik ve ekonomik kısıtlamaların şunda altyapısı hazırlanarak çözümlmesi gerekir. Türkiye'nin enerjisinin büyük kısmını ithal etmesinin verdiği zarar geç anlaşılmış ve zamanında yapılması gereken araştırma geliştirme çalışmaları yapılmamıştır. İlk çalışmalar TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi ile başlamıştır. Bu konuda Uluslararası Enerji Ajansı programları kapsamında çalışılmak istenmiş ancak oluşturulan işbirliği 1996 yılında iptal edilmiştir. 20-22 Kasım 1996 tarihlerinde Viyana'da yapılan, 6. Birleşmiş Milletler (UNIDO) Endüstriyel Kalkınma Kurulu Toplantısı'nda, UNIDO desteği ile Uluslararası Hidrojen Enerjisi Teknolojileri Merkezi (ICHET) projesi kapsamında, İstanbul'da Hidrojen Enstitüsü kurulması kararı alınmıştır.

21 Ekim 2003 tarihinde Viyana'da, Birleşmiş Milletler Uluslararası Hidrojen Enerjisi Teknolojileri Merkezi'nin (ICHET) kurulmasına ilişkin anlaşma, Türkiye ile Birleşmiş Milletler Sınai Kalkınma Örgütü (UNIDO) arasında imzalanmıştır.

ICHET'in kurulma amaçları aşağıda verilmiştir.

- Hidrojen teknolojileri hakkında, gelişmiş ve gelişmekte olan ülkeler arasında bir köprü vazifesi görmek, hidrojen teknolojilerinin araştırılması ve geliştirilmesini sağlamak,
- Yapılan araştırma ve geliştirme faaliyetlerini yatırımcılara aktarmak ve hidrojen teknolojisinin hangi endüstrilerde uygulanabileceğini tespit etmek,
- Hidrojen teknolojisi uygulamalarında barışçıl ve aynı zamanda kalkınmaya yönelik işbirliğini geliştirmek,
- Araştırma ve geliştirme faaliyetlerinin hızlı ilerlemesi ve artırılması için gelişmiş ülkelerin bilim adamlarını ve uzmanlarının doğrudan katkılarını sağlamak,

- Gelişmekte olan ülkelerin araştırma ve geliştirme merkezlerini desteklemek ve hidrojen teknolojilerine yapılacak yatırımları teşvik etmek, olarak belirlenmiştir.

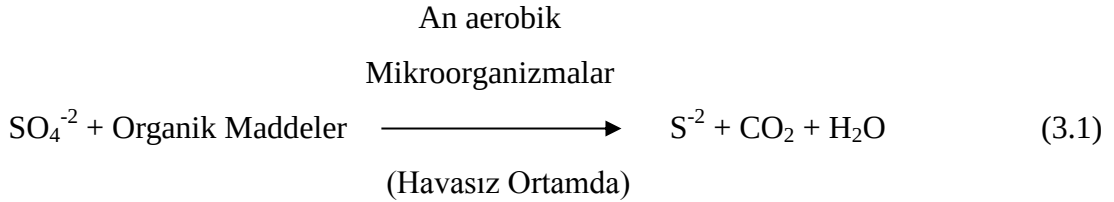
ICHET'in Türkiye'de kurulması Dünya'nın hidrojene ve ülkemize verdiği önemi ortaya koymaktadır. Bu sayede, Türkiye, hidrojen merkezi olarak önemli bir görevi üzerine almıştır.

Ülkemizde hidrojen üretiminde kullanılabilecek olan kaynaklar arasında, güneş enerjisi, deniz-dalga enerjisi, hidrolik enerji, jeotermal enerji, rüzgâr enerjisi bulunmaktadır. Bu kaynakların dışında hidrojen üretimi açısından Türkiye'nin diğer ülkelere nazaran büyük bir avantajı vardır. Karadeniz'in %90'ı anaerobiktir ve hidrojen sülfür içermektedir. Hidrojen sülfür, Karadenizin tabanında kimyasal biçimde depolanmış olarak bulunmaktadır. Karadeniz'e komşu 6 ülke bulunmakta fakat, en uzun kıyı şeridine Türkiye sahiptir [5].

3. HİDROJEN SÜLFÜR

Hidrojen sülfür, normal şartlar altında uçucu, çok zehirli, yanıcı ve renksiz bir gazdır. Hidrojen sülfür gazının, havalandırmanın yetersiz olduğu yerlerde ve çukurlarda birikmesinin nedeni, havadan %20 daha ağır olmasından kaynaklanmaktadır. Hidrojen sülfür ortamda %4,3-%46 arasında bulunduğunda patlamaya neden olur. 20°C sıcaklıkta bulunan saf sudaki, hidrojen sülfürün çözünürlüğü 2,7 litre H₂S/lt dir. Su sıcaklığının bir derece artışı ile hidrojen sülfürün sudaki çözünürlüğü %2,5 azalır.

Anaerobik koşullarda, suda bulunan sülfat (SO₄²⁻), sülfat indirgeyici bakteriler ile, oksijen kaynağı olarak sülfatta bulunan oksijenden faydalanarak sülfüre dönüşür. Hidrojen iyonu ile reaksiyona giren, sülfür iyonu hidrojen sülfür gazını meydana getirir. Bu reaksiyonlar sıcaklıkla doğru orantılı olarak gerçekleşir. Yaz aylarında sıcaklığın artmasıyla birlikte reaksiyonlar daha hızlı olarak gerçekleşir.



Çürük bir yumurtanın kokusuna sahip olan hidrojen sülfür, herkes tarafından algılanabilir. Fakat, koku alma hissine çok güvenmemek gerekir. Zira bu gaza uzun süre maruz kalındığında, koku alma duygusunu kısa sürede saf dışı bıraktığından, sahte bir güvenlik duygusuna neden olur. Kanal, çukur, hazne ve benzeri bölgelerde birikerek tehlike yaratır. Özellikle sakin havalarda kirliliğin olduğu yerlerde yoğun hidrojen sülfür gazı birikmesi olur.

Çizelge 3.1’de farklı ppm’lerde hidrojen sülfüre maruz kalan insanda oluşabilecek etkiler verilmiştir.

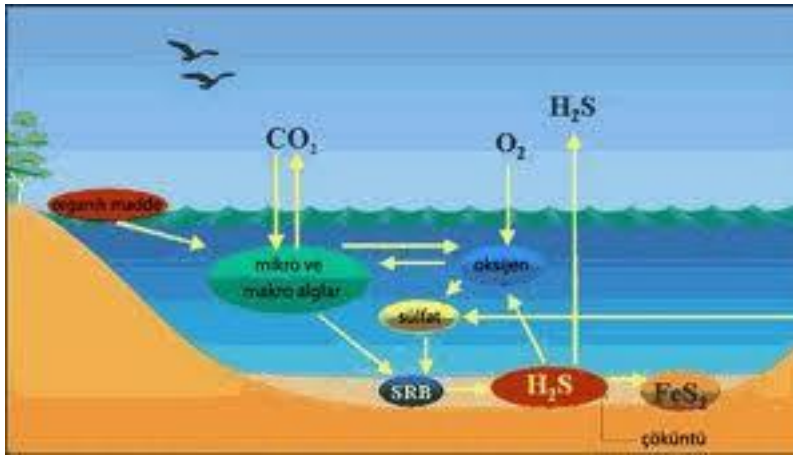
Çizelge 3.1. Hidrojen sülfür miktarının insan sağlığına etkisi

Konsantrasyon (ppm)	Etki
50-150	Belirgin göz tahrişi, boğazda tahriş
150-400	Belirgin göz tahrişi ve solunumda zorlanma
400-900	Bilinçsizlik ve baygınlık
900-2000 veya ≥ 2000	Şiddetli zehirlenme, 1 dakikadan kısa sürede ölüm

4. KARADENİZ SUYUNUN HİDROJEN KAYNAĞI OLARAK ÖNEMİ

Hidrojen Sülfür (H_2S), Karadeniz'in dip sularında aşırı kirlenme sonucunda meydana gelmiştir. Hidrojen sülfürün bulunduğu Karadeniz dip suları oksijen bakımından oldukça fakirdir. Hidrojen sülfür miktarı arttıkça oksijen miktarı azalmaktadır ve bu nedenle, hidrojen sülfürün bulunduğu bu kısımlarda canlı varlıklara rastlanmamaktadır. Hidrojen sülfürün en önemli özelliği ağır bir kokuya sahip olması ve yüksek miktarda toksit içermesidir. Çevreye verdiği zararları azaltmak için hidrojen sülfür bileşenlerine ayrılmalıdır. Ayrışma sonucu ortaya çıkan bileşenler gaz formdaki hidrojen ve kükürtdür [6].

Resim 4.1'de Karadeniz'de hidrojen sülfürün oluşumu verilmiştir.

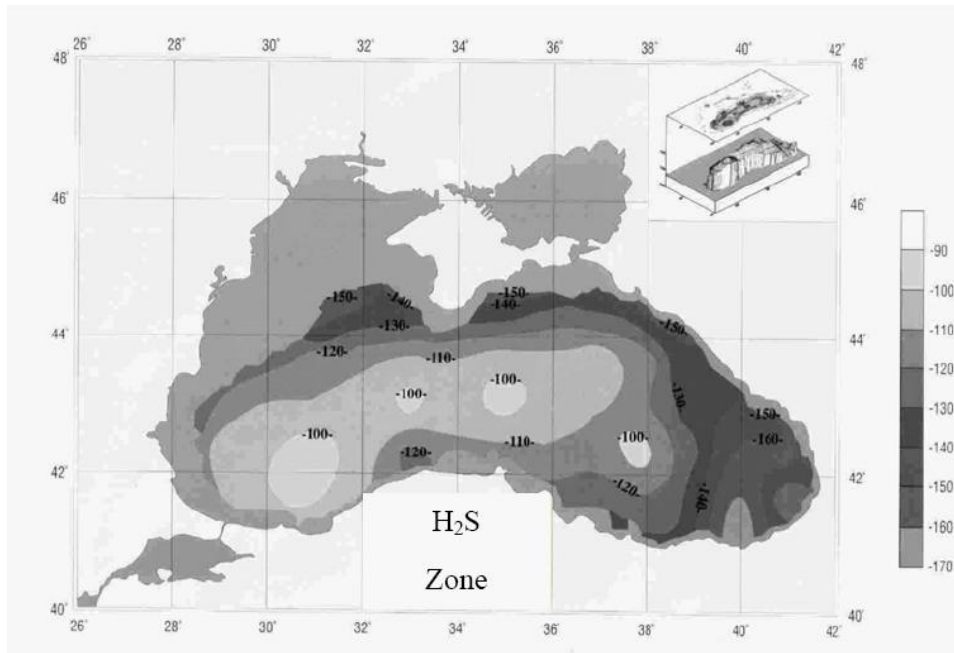


Resim 4.1. Karadeniz'de hidrojen sülfür oluşumu

Karadeniz; Bulgaristan, Gürcistan, Romanya, Rusya, Türkiye ve Ukrayna gibi ülkelerden gelen akarsularla beslenmektedir. Ayrıca Avrupa ve Asya'daki akarsu havzalarında bulunan toplam 21 ülkeden 2 300 000 km²'lik geniş bir bölgenin tüm kirlenme etkileri Karadeniz'e taşınmaktadır. Karadeniz, diğer denizlerden izole halinde, sadece Marmara Denizi vasıtasıyla Ege Denizine açılmaktadır. Su sirkülasyonunun olmaması Karadeniz'de yaklaşık 150 – 200 metre derinliğin altında oksijensiz bir tabakanın oluşmasına neden olmuştur. Ayrıca Karadeniz'de tuz miktarının diğer denizlere oranla daha az olması, boğazın alt kısmından Karadeniz'e

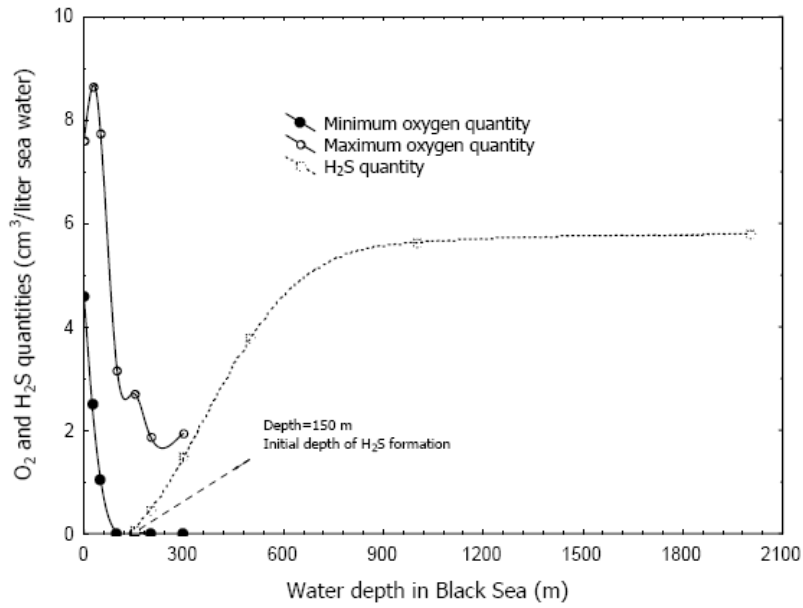
tuzlu su akışına neden olmaktadır. Bu durum Karadeniz’de yaşayan balıkların ve diğer deniz canlılarının ölmesine neden olmaktadır. Aşırı kirlilik neticesinde ve tuz yoğunluğu sebebiyle canlıların ölmesi sonucu meydana gelen birikimler sonucunda dip sularında H_2S konsantrasyonunun artmış olması muhtemeldir.

Karadeniz’in orta bölgelerinde su yüzeyinden yaklaşık 100 m derinliğe inildiğinde hidrojen sülfür tabakasına rastlanmaktadır. Kıyı kesimlerde ise H_2S ’e ulaşım derinliği minimum 170 m’dir. Karadeniz ortalarına kurulacak olan platformlar sayesinde H_2S ’in yüzeye çıkarılma maliyeti azaltılmış olacaktır. Zonguldak, Samsun, Sinop, Giresun açıklarında hidrojen sülfüre ulaşmak daha kolaydır [6]. Resim 4.2’de Karadeniz’de hidrojen sülfürün dağılımı verilmiştir.



Resim 4.2. Karadeniz’de hidrojen sülfür dağılımı [6]

Aerobik ve anaerobik ara yüzey Karadeniz de 140 m derinliği ve 250 m kıyı boyunca uzanan bölgedir. H_2S içeriği 1000 m’de 5,6 mL/L deniz suyundan, 2000 m’de 5,8 mL/L deniz suyuna çıkmaktadır. Şekil 4.1’de H_2S dağılımını göstermektedir.



Şekil 4.1. Karadeniz derinliklerindeki hidrojen sülfür ve oksijen miktarları [6]

Karadeniz'in diplerinden çıkarılacak olan hidrojen sülfür için bir ayrıştırma işlemi söz konusudur. Yapılacak olan bu ayrıştırma işlemi için de bir enerjiye ihtiyaç vardır. Karadeniz'deki kullanılabilecek olan rüzgar ve güneş yenilebilir enerji kaynakları ile gerekli olan enerji ihtiyacı karşılanabilir. Bu yüzden ortaya çıkan Karadeniz–Güneş–Rüzgâr Hidrojen Enerji Sistemi Projesi (KGRHES) önemli bir projedir.

KGRHES projesi için düşünülen yenilenebilir enerji kaynaklarında biri güneş enerjisidir. Karadeniz kıyılarında yıllık güneşlenme süresi 19 664 saat ve ortalama $10,32 \text{ MJm}^{-2} \text{ gün}^{-1}$ 'dür. Kıta sahanlığı genişliğine bağlı olarak bu değerler %20 kadar azalma göstermektedir.

Yaz aylarında güneşlenme süresi artmakta ve Temmuz ayındaki güneş ışıyım yoğunluğu yaklaşık $25,13 \text{ MJm}^{-2} \text{ gün}^{-1}$ 'dür. Proje için kullanılmayı düşünülen diğer enerji kaynağı ise rüzgar enerjisidir. Karadeniz'in kara kesimi yıllık ortalama 5 ms^{-1} değerinde rüzgar hızına sahiptir. Karadeniz kıyılarında Sinop ve çevresi yıllık ortalama $4,7 \text{ ms}^{-1}$ değerinde iyi rüzgar hızına sahiptir. Dolayısıyla bu aralık enerji üretim aralığının %72'sini kapsamaktadır. Gerek rüzgâr enerjisi ve gerekse güneş enerjisi için ölçülen bu değerler (KGRHES) projesi için uygundur. Karadeniz'den

10 000 ton sülfür üretilebileceğinden dolayı (KGHRES) gelecekte değerlendirilmelidir. Böyle bir proje Karadeniz Ekonomi İşbirliği kapsamında ele alınabilir [6].

Karadeniz bulundurduğu H_2S 'ten dolayı özel bir bölge durumundadır. Bu hidrojen sülfürün %100 parçalanması ile yaklaşık $268,823 \times 10^6$ ton hidrojen elde edilmesi mümkün olacaktır. Bu hidrojen potansiyelinin enerji olarak değeri $3,78 \times 10^{13}$ MJ veya $1,05 \times 10^{13}$ kWh veya 9×10^8 toe (eşdeğer petrol ton) olarak ifade edilebilir. Karadeniz etrafında komşu 6 ülke vardır. Bu potansiyelin eşit paylaşıldığı düşünülürse her bir ülke payına $1,75 \times 10^{12}$ kWh düşer. Bir evin tükettiği yıllık enerji yaklaşık 3600 kWh olduğunu kabul edilirse, ülkemizin yaklaşık olarak 32 yıllık enerji ihtiyacının karşılanabileceği düşünülmektedir. Günümüz koşullarında 1 kWh elektrik enerjisi kullanımı için 13\$ cent ödeneceği dikkate alınırsa, Karadeniz tabanında bulunan H_2S rezervine bağlı olarak elde edilecek olan hidrojenin ekonomik değerinin yapılan hesaplamalar sonucunda yaklaşık 228 milyar USD olduğu tahmin edilmektedir.

5. HİDROJEN SÜLFÜRDEN HİDROJEN ÜRETİM YÖNTEMLERİ

5.1. Termal Yöntem

Termal dekompozisyon H_2S 'den H_2 ve S üretimi için en doğrudan prosestir. Kızgın buhar sıcaklığı 1200 K'e çıktığında H_2S ayrılmaya başlar. Bu proses hiçbir yardımcı kimyasala ihtiyaç duymaz [7]. Dönüşüm oranını artırmak için katalizörler kullanılabilir [8].

5.2. Fotokimyasal Yöntem

Güneş ışığındaki ultraviyole ışınların absorplanacağı fotokatalizörler kullanılır. Bu katalizörler ile kimyasal reaksiyona enerji sağlanmış olur. Fakat bu yöntem ile hidrojen üretimi pahalı olduğundan pek kullanılmaz [9].

5.3. Plazma Yöntem

H_2 ve S'in ayrılması için mikrodalga plazma kimyası kullanılmaktadır. Bu proseste, plazma sıcaklığı 20000 K civarındadır. Ayrışma sonrası reaksiyonun geri dönmesinin en aza indirilmesi için siklonik ayırma uygulanır ve ürünler hızlıca ortamdan alınır. Bu yöntemde kükürt ayırımı daha verimlidir [10].

5.4. Temokimyasal Yöntem

H_2S üretiminde en yaygın kullanılan yöntemlerden birisi fosil yakıtların katalitik hidrodesülfürizasyonudur. Bu proseste H_2S 'den kükürt üretimi yapılmaktadır. Ancak çok uzun zamandır bu proses ile 900-1100 K sıcaklıklarda hidrojen üretilebileceği bilinmektedir. Katalizör tipi, etkisi ve parametreler prosesin ekonomisini belirler [11].

5.5. Elektrokimyasal Yöntem

Hidrojen sülfürün elektrolizi sıvı olarak düşük elektrik iletkenliği ve düşük çözünürlüğü nedeniyle zordur. Bu yöntemde suyun elektrolizi gibi iki elektrot arasına elektrik akımı verilerek hidrojen ve sülfürün elektroliz hücresi içerisinde ayrılması sağlanır.

Bu metod üç farklı teknik ile uygulanmaktadır;

1. Yüksek sıcaklık ile elektroliz
2. Doğrudan elektroliz
3. Dolaylı elektroliz

5.5.1. Yüksek sıcaklıkta elektroliz yöntemi ile hidrojen eldesi

Bu proses kömür gazı veya doğalgazdaki H_2S 'in uzaklaştırılması için geliştirilmiştir. Prosesin avantajı H_2S 'in doğrudan H_2 ve S 'e dönüşmesidir. Hidrojen proses akımı içerisinde devam ederken kükürt yoğunlaşır ve ürün olarak elde edilir. Bu yüzden, H_2S 'i ayıran atık gaz temizleme tesisi gerek kalmaz.

Sıcak prosesi gazı karbon, kobalt sülfür veya nikel sülfür katottan geçer ve aşağıdaki elektrokimyasal reaksiyon gerçekleşir [12].



Hidrojen katot etrafına birikirken, anot etrafında sülfür iyonları için aşağıdaki reaksiyon gerçekleşir [13].



5.5.2. Doğrudan elektroliz yöntemi ile hidrojen eldesi

Bu yöntemde, genellikle H_2S , NaOH içerisinde absorbe edilir ve 80°C 'de eşit molar konsantrasyonlu NaOH kullanılır. Eşit molar konsantrasyonlu çözelti optimum pH değerinde ayarlanır. Hidrojen sülfür bazikleştirilir ve sülfür iyonu oluşur [14].



Elektrokimyasal Reaksiyonlar;



Bu yöntemde kükürtün uzaklaştırılması zor olduğundan anot etrafında birikmesi sağlanır. Bunda dolayı, elektrotlar pasifize olur ve istenmeyen ikinci elektrokimyasal reaksiyonlar gibi sıkıntılar ortaya çıkarır. Bu amaçla anot ile katot arasında polisülfidlerin katot tarafına geçememesi için membran konulur [15].

5.5.3. Dolaylı elektroliz yöntemi ile hidrojen eldesi

İyod Çözeltileri ile H_2S 'ün elektrolizi;

Kalina ve Maas, 1985 yılında hidrojen sülfürden hidrojen ve kükürt elde etmek için iki benzer dolaylı elektrokimyasal prosesi karşılaştırmıştır. Prosesin birinde pH değeri 0-1 arasında olan I_3^- asit çözeltisi kullanılmış diğerinde ise pH değeri 13-14 arasında olan IO_3^- bazik çözeltisi kullanılmıştır.

Bu yöntem asidik ve bazik çözeltilerin iyod ile elektroliz işlemine dayanır.

İyodun, asit çözeltisi içerisinde elektrokimyasal oksidasyonu ile yüksek akım yoğunluğu ve akım verimliliğinde gerçekleşir. Triiyodun çözünmesi ile eş zamanlı

olarak hidrojen gazı oluşumu, saf olmayan ve nadiren yapışkan plastik yapıya sahip kükürt ürünleri oluşmasını sağlar [16].

Elektroliz Hücresindeki Reaksiyonlar:



Bazik Çözelti ile dolaylı elektroliz iyot çevrimi üzerine kurulmuştur [16]. Kuvvetli bazik çözeltilerde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar:



Bazik proses sistem malzemeleri, kükürt kalitesi ve imal edilebilir iyot kaybı açısından daha avantajlıdır. Fakat, asit çözeltisi ile yapılan elektrokimyasal proseste gerekli olan teorik voltaj 2,1 volt iken, bazik çözeltide 4,9 volttur. Bazik çözelti ile yapılan proseste hem yüksek voltaja ihtiyaç duyulur hem de ikincil reaksiyonlardan dolayı daha az elementel kükürt üretimi söz konusudur.

H₂S'in (FeCl₃) sulu çözeltisi içinde elektrolizi;

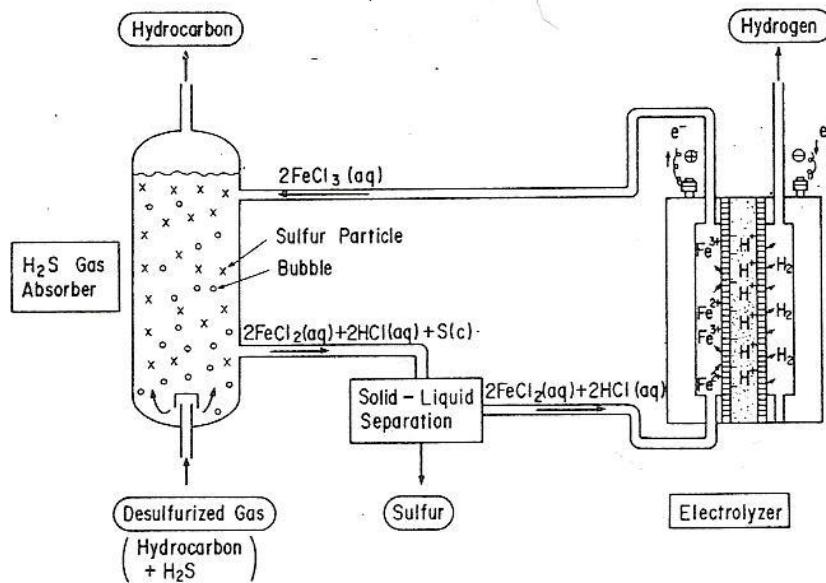
Olson ve ark., 1984 yılında hidrojen sülfürden hidrojen ve kükürt elde etmek için kimyasal reaksiyon basamağı içeren bir proses tanımlamıştır. Bu proseste kükürt elde etmek için demir şelatı hidrojen sülfür ile reaksiyona girer ve takibinde demir şelatını tekrar kazanmak aynı zamanda hidrojen elde etmek için elektrokimyasal reaksiyon basamağı gerçekleşir. Bu proses demir klorür sulu çözeltisi içerisinde hidrojen sülfürün absorpsiyonunu ve FeCl₂ sulu çözeltisi içerisinde elektrolizini içeren hibrit

bir prosestir. Proses, hidroklorik asit aşırı miktardaki kullanarak, güçlü asidik koşullar altında gerçekleştirilir [17].

Gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar:



Reaksiyonun Standart Gibbs Serbest enerji değişimi -27,6 kJ/mol'dür. Elektrokimyasal proseste gerekli olan teorik voltaj 0,77 voltur. Düşük sıcaklık ve akım yoğunluğunda H_2S 'ün absorpsiyonu gerçekleşmesine rağmen yapışkan kükürtü ayırmak bu proseste zordur [17].

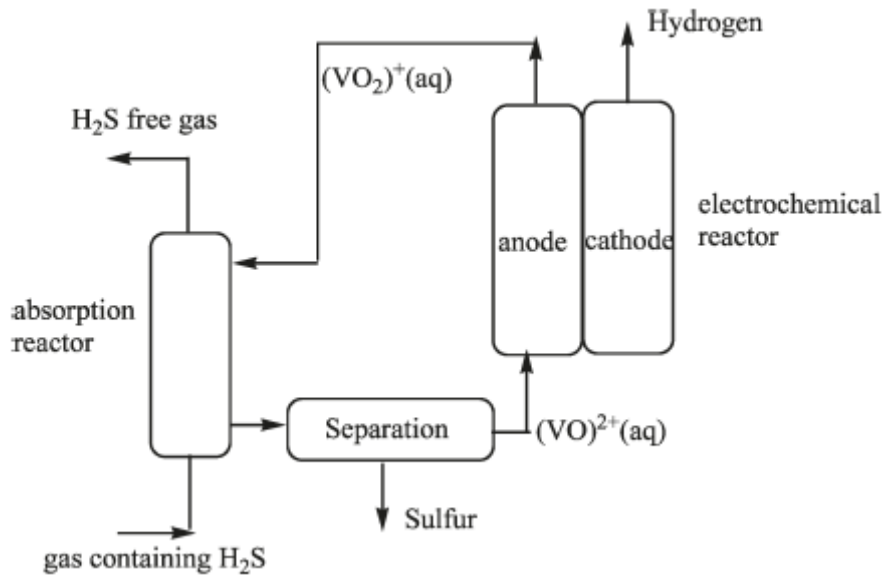


Şekil 5.1. H_2S 'in (FeCl_3) sulu çözeltisi içinde elektrolizi akım şeması

H₂S'in (VO₂)⁺ sulu çözeltisi içinde elektrolizi:

Huang ve ark., 2009 yılında hidrojen sülfürün absorpsiyonunu ve hidrojen ile kükürte dönüşümünü, dolaylı elektroliz yöntemi ile vanadyum dioksitin (VO₂)⁺ asidik sulu çözeltisiyle gerçekleştirmiştir. Absorpsiyon mekanizması ve elektrokimyasal prosesler bu çalışmada tartışılmıştır. Parametrik çalışmalar, absorpsiyon ve elektrokimyasal reaksiyonları işletim parametrelerinin etkilerini belirlemek için yapılmıştır [18].

Reaksiyonun Standart Gibbs Serbest enerji değişimi -163,86 kJ/mol'dür. Bu da, H₂S'ün reaksiyonun kendiliğinden tamamlandığı anlamına gelir. Elektrokimyasal proste gereklili olan teorik voltaj 1.0 volttan biraz fazladır.



Şekil 5.2. H₂S'in (VO₂)⁺ sulu çözeltisi içinde elektrolizi akım şeması

Kükürtün yapışkan ve reaktör duvarına yapışkan halde olması kükürtü kazanma açısından olumsuz durumdur. Uygun sıcaklık ile, kükürt partikülleri kolayca toplanır. Daha sonra büyük kükürt tanecikleri filtrasyon ile kolayca tutulabilir [18].

6. SU VE HİDROJEN SÜLFÜR ELEKTROLİZİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

Hem H₂O'da hem de H₂S'de hidrojen bulunmaktadır. Bu iki bileşikten de hidrojen elde edilebilir. Dünya üzerinde H₂S'den hidrojen elde etmek için yapılan araştırmalar sürmektedir. Hidrojeni elde etmek için kullanılan mevcut tekniklerin maliyetli olduğu açıktır. Örneğin; suyun elektrolizi yoluyla aşağıdaki reaksiyon kapsamında hidrojeni sudan ayıştırmak için gerekli enerji hidrojen - oksijen bağ enerjisi ile orantılıdır.



Buradan da anlaşılacağı gibi hidrojenin elektroliz yoluyla sudan ayrıştırılması için uzun bir süreç ve aynı zamanda yüksek bir enerji gerekmektedir. Bununla birlikte H-S bağının parçalanması için gereken enerji suyun elektrolizine göre daha düşüktür. H₂S'den aşağıdaki endotermik reaksiyon yoluyla suya göre daha az bir enerji ile hidrojen üretmek mümkündür.



Normal şartlar altında (N.Ş.A.) suyun elektrolizi için gerekli enerji miktarı 237,1 kJ/mol iken H₂S'in N.Ş.A'da elektrolizi için gerekli enerji miktarı 73,28 kJ/mol'dür. Görüldüğü gibi hidrojen sülfür'den hidrojen eldesi suya göre 3,235 kat daha kârlıdır. Bununla birlikte bir mol hidrojen üretimi için, yenilenebilir enerji kaynaklarını kullanarak elde edilen elektrik enerjisinde 0,066 KWh'lık kısmının kullanılması gerekmektedir. H₂S'den 1 mol enerji üretimi için harcanacak enerji 0,0203 KWh olmaktadır.

H₂S'den elde edilen hidrojen enerjisi H₂O'dan elde edilen enerjiye göre daha kârlıdır. Bununla birlikte H₂S'den enerji eldesinde ek ürün olarak kükürt (S) açığa çıkmaktadır. Açığa çıkan bu kükürt endüstriyel alanda kullanılabilir.

7. MATERYAL VE METOD

7.1. Hidrojen Sülfür Sulu Çözeltisinin Elde Edilmesi

Hidrojen sülfürün sulu çözeltisini hazırlama işlemi 2 aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. Bu aşamalar:

1. Hidrojen sülfür gazının elde edilmesi
2. Hidrojen sülfür gazının suya absorplanması

Hidrojen sülfür gazının elde edilmesi ve gazın suya absorplanmasına ait deney düzeneği fotoğrafı Resim 7.1’de verilmiştir.



Resim 7.1. H₂S gazının elde edilmesinin deney düzeneği

Deneysel çalışmalarda, 500 ml kapasiteli kip cihazı kullanılmıştır. Kip cihazının ara bölmesine yerleştirilen teknik saflıktaki 40 gr demir sülfür katısına yavaş yavaş

%5'lik HCl çözeltisi eklenmiştir. Demir sülfür katısının tamamı HCl çözeltisi ile kaplanınca, asit çözeltisinin ilavesi durdurulmuştur.

Gerçekleşen kimyasal reaksiyon aşağıdaki gibidir:



1 litre kapasiteli gaz yıkama şişesine deiyonize su doldurularak kip cihazının gaz vanası açılmıştır. Gaz yıkama şişesinde absorplanamayan gaz 2. yıkama şişesine aktarılmıştır. Bu sayede elde edilen H₂S'den maksimum faydalanma sağlanmıştır.

Elde edilen çözeltideki H₂S miktarı, Vanadyum(V) ile reaksiyonunda çöken kükürt miktarından tayin edilmiştir.

7.2. Vanadyum(V) Çözeltisinin Elde Edilmesi

Vanadyum bileşiklerinin temin edilebilirliği ve endüstriyel anlamda kullanımı araştırıldığında, vanadyum pentoksit bileşiğinin deneylerde kullanılmasının uygun olduğuna karar verilmiştir. Bu nedenle deneysel çalışmalarda, $\geq 98\%$ (Aldrich) Vanadyum Pentoksit numunesi kullanılmıştır.

Vanadyum çözeltilerinin elde edilmesi deneylerinde pH ölçümleri için, Oakton marka Ion 6 model pH metre cihazı ile ısıtma ve karıştırma işlemleri için Velp marka ARE model manyetik karıştırıcılı ısıtıcı plaka kullanılmıştır.

Deneysel çalışmada, 0,1 mol V₂O₅ katısı ile 1 M H₂SO₄ çözeltisi manyetik karıştırıcıda 2 saat karıştırılmıştır. Bu karıştırma işlemi sırasında ısıtma açılmış ve çözeltinin kaynaması sağlanmıştır. Geri soğutucu kullanılarak buharın kaçması engellenmiş, reaksiyon sonucu oluşan gazlar uzaklaştırılmıştır.

Gerçekleşen kimyasal reaksiyon;



Bu deney sistemine ait fotoğraf Resim 7.2’de verilmiştir.



Resim 7.2. Vanadyum(V) elde edilmesine ait deney düzeneği

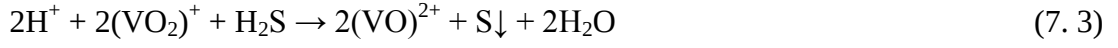
7.3. Hidrojen Sülfür Sulu Çözeltisinde Kükürt Ayırma İşlemi

7.3.1. Optimum VO_2^+ miktarının belirlenmesi

Literatürde (Huang ve ark.), VO_2^+ ile hidrojen sülfür içinde bulunan kükürtü çöktürme işleminin yaklaşık 50°C ’de 90% oranında başarıldığı gözlemlenmiştir. Bundan dolayı deneylere 50°C ’de sıcaklıkta başlanmıştır.

Deneysel çalışmada, 4 farklı çözelti hazırlanmıştır. H_2S sulu çözeltisi/ VO_2^+ çözeltisi oranı 1, 25, 2,5, 5 ve 10 olarak hazırlanan çözeltiler 50°C sıcaklığa getirilerek yaklaşık 45 dakika karıştırılmıştır. Bu işlemler sonucunda çöken kükürt, filtre kağıdından süzülerek toplanmıştır. Deney öncesi darası alınan filtre kağıtları yaklaşık 50°C ’de 3 saat kurutulmuş ve tartımları alınmıştır.

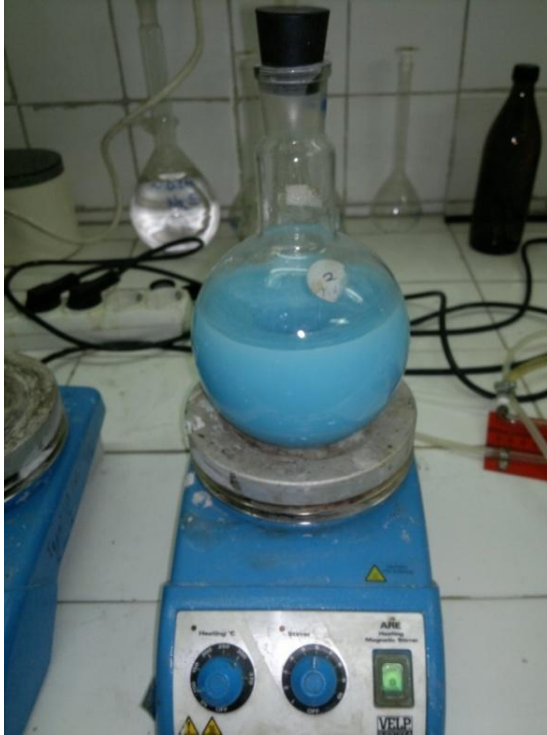
Gerçekleşen kimyasal reaksiyon;



Süzme işleminden sonra mavi renkli çözelti olan vanadyum(IV) elde edilmiştir.

Herbir çözeltinin pH, VO_2^+ ve çöken katı miktarları tayin edilmiştir. Reaksiyona giren VO_2^+ miktarı, 0,2 M KMnO_4 titrasyonu ile tayin edilmiştir. Titrasyon için TITREX marka digital büret cihazı kullanılmıştır.

Kükürt ayırma işlemine ait fotoğraf Resim 7.3'te verilmiştir.



Resim 7.3. Kükürt ayırma işlemi deney düzeneği

7.3.2. Optimum sıcaklığın belirlenmesi

Bir önceki kısımda açıklanan çalışmada optimum H_2S sulu çözeltisi/ VO_2^+ çözeltisi oranı 5 olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada bu oran kullanılarak 833 ml H_2S sulu çözeltisi içine, 167 ml VO_2^+ çözeltisi eklenmiştir.

Toplamı 1 litre olan çözelti, 4 adet hazırlanmıştır. Sırayla 20, 40, 60 ve 80°C ısıtma sıcaklığına getirilerek, yaklaşık 45 dakika boyunca karıştırılmıştır. İşlem sonunda manyetik karıştırıcı kapatılarak, çözelti soğumaya bırakılmıştır.

Öncesinde darası alınan filtre kağıtları, laboratuvar hunisine yerleştirilmiştir. Çözeltiler teker teker süzülerek, filtre kağıdında kalan katı 50°C'de yaklaşık 3 saat süreyle bekletilerek kurutulmuştur. Kurutulduktan sonra tartılarak işlem sırasında çöken kükürt miktarı tayin edilmiştir. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, 80°C'de %90 oranında kükürt kazanımı olduğu gözlemlenmiştir.

7.3.3. Hidrojen sülfür sulu çözeltisinde kükürt ayırma işlemi reaksiyon kinetiğinin incelenmesi

Bu çalışmada gerçekleşen reaksiyon aşağıda verilmiştir.



Hidrojen sülfürün 20, 40 ve 60°C'lerdeki, 0-45 dakika arasında değişen sürelerde, VO_2^+ ortamında yapılan absorpsiyon reaksiyonu kinetikleri incelenmiştir. Bu işlemin, 1. dereceden reaksiyon ile olduğu öngörülmektedir [18].

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A \quad (7.5)$$

$$-dC_A/C_A = kdt \quad (7.6)$$

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = kt \quad (7.7)$$

C_{A0} = Çözeltide kullanılan hidrojen sülfürün başlangıç derişimi

C_A = Hidrojen sülfürün herhangi bir andaki derişimi

t = Zaman (dakika)

k = Hız sabiti (dak^{-1})

Absorpsiyon reaksiyonları sonucunda elde edilen birinci merteye hız sabitleri ile Arrhenius denklemi kullanılarak aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

$$k = k_0 e^{-\frac{E_A}{RT}} \text{ (Arrhenius Eşitliği)} \quad (7.8)$$

ve doğrusallaştırılmış denklem,

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{RT} \text{ (Arrhenius Eşitliği)} \quad (7.9)$$

k = Hız sabiti (dak^{-1})

E_A = Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)

k_0 = Frekans faktörü (dak^{-1})

T = Tepkime sıcaklığı (K)

7.4. Elektroliz Çalışmaları

7.4.1. Vanadyum (IV) çözeltisinin farklı elektrotlarla elektrolizi

Bu çalışmada asıl amaç olan $V(\text{IV})$ çözeltisinin $V(\text{V})$ 'ya yükseltgenmesinin gerçekleştirilmesidir. Bu amaçla Pt, Glassy Carbon (GC) ve Paslanmaz Çelik (PÇ) katalizörlerin Vanadyum(IV) çözeltisi içindeki elektrokimyasal davranışları belirlenmiştir.

Deneylerde Pt ve GC elektrot Bass Marka elektrotlar olarak kullanılmıştır. Yüzey alanları $0,268 \text{ cm}^2$ 'dir. Paslanmaz çelik ise gauze elektrot olarak $1 \times 1 \text{ cm}^2$ levhadan hazırlanmıştır. Elektrotlar kullanılmadan önce yüzeyleri parlatma ile temizlenmiştir.

Tayinlerde kullanılan dönüşümlü voltametri deneyleri, Gamry marka Referans 3000 potantiyostat/galvanostat/ZRA (Gamry Instruments, Warminster,USA) cihazında gerçekleştirilmiştir.

7.4.2. Elektroliz ile hidrojen üretimi

Elektroliz ile hidrojen üretimi deneyinde güç kaynağı olarak Instek PSP-405 kullanılmıştır. Bu cihazın fotoğrafı Resim 7.4'te verilmiştir.



Resim 7.4. Instek PSP-405 güç kaynağı

Bu işlemde çöken kükürtün alınmasıyla kalan çözelti elektroliz cam düzeneğine alınmıştır. Bu düzeneğin resmi Resim 7.5'te verilmiştir.



Resim 7.5. Elektroliz cam düzeneği

Elektroliz işlemi sırasında, pH ölçümleri için, Oakton marka Ion 6 model pH metre cihazı ile ısıtma ve karıştırma işlemleri için Velp marka ARE model manyetik karıştırıcılı ısıtıcı plaka kullanılmıştır. Çözelti sıcaklığının kontrol altında tutulması için 120°C'ye kadar ölçüm yapabilen termometre çözelti içine daldırılmıştır.

Elektroliz çalışmaları 1,5 volt ve 1 Amper değerlerinde sınırlandırılmıştır. Fakat maksimum 123 mA akım değerine ulaşılmıştır.

Elektroliz deneylerinde 2 cm² yüzey alanına sahip paslanmaz çelik elektrotlar kullanılmıştır. Bu elektrotlara ait fotoğraf Resim 7.6'da verilmiştir.

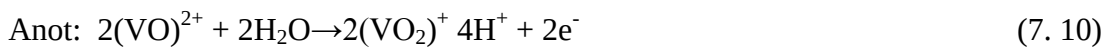


Resim 7.6. Paslanmaz çelik elektrot

Deneysel çalışmalar 20, 40, 60, 80°C’de ve 150 dakika boyunca sürdürülmüştür. Elektroliz sırasında, her 30 dakikada çözeltiden numune alınarak VO_2^+ miktarı ve pH ölçümü yapılmıştır. Aynı zamanda hidrojen gazının miktarını tayin etmek için sabun köpüğü akış ölçer kullanılmıştır. Bu işlem sürekli takip edilerek her 30 dakikada çıkan ortalama hidrojen gazı miktarı gözlemlenmiştir.

7.4.3. Elektroliz ile hidrojen üretimi işleminin reaksiyon kinetiğinin incelenmesi

Bu çalışmada anot ve katotda gerçekleşen reaksiyon aşağıda verilmiştir.



Hidrojenin 20, 40 ve 60°C'lerdeki, 0-90 dakika arasında değişen sürelerde elektroliz reaksiyonu kinetikleri incelenmiştir. Bu işlemin, 1. dereceden reaksiyon ile olduğu öngörülmektedir [18].

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A \quad (7.12)$$

$$-dC_A/C_A = kdt \quad (7.13)$$

$$-\ln C_A = kt \quad (7.14)$$

C_A = Oluşan hidrojenin herhangi bir andaki derişimi

t = Zaman (dakika)

k = Hız sabiti (dak^{-1})

Elektroliz reaksiyonları sonucunda elde edilen birinci mertebe hız sabitleri ile Arrhenius denklemi kullanılarak aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

$$k = k_o e^{\frac{E_A}{RT}} \text{ (Arrhenius Eşitliğı)} \quad (7.15)$$

ve doğrusallaştırılmış denklem,

$$\ln k = \ln k_o - \frac{E_A}{RT} \text{ (Arrhenius Eşitliğı)} \quad (7.16)$$

k = Hız sabiti (dak^{-1})

E_A = Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)

k_o = Frekans faktörü (dak^{-1})

T = Tepkime sıcaklığı (K)

7.5. Elde Edilen Hidrojenin Enerji Bakımından Değerlendirilmesi

Bu çalışmada, oluşan hidrojen gazının enerji karşılığı ile elektroliz boyunca harcanan enerji kıyaslanmıştır. Kullanılan veriler, 40°C’ de ve 90 dakika boyunca süren elektroliz çalışmasına aittir.

Elektroliz sırasında harcanan enerjiyi tespit etmek için aşağıdaki yöntem izlenmiştir.

Bir V (Volt) gerilimi R (Ohm) büyüklüğündeki bir dirence uygulanırsa, direnç üzerinden geçen I (Amper) akımı, Ohm kanununa göre;

$$I = \frac{V}{R} \quad (7.17)$$

olur.

Doğru akım direnç devrelerinde elektriksel güç, Joule Yasası kullanılarak hesaplanır:

$$P = V.I = I^2.R = \frac{V^2}{R} \quad (7.18)$$

$$\text{Elektrik Enerjisi} = \text{Elektriksel Güç} \times \text{Zaman} = P \cdot t$$

Bu şekilde elektroliz sırasında harcanan enerji bulunmuştur.

Deney sırasında hidrojen gazının akış hızı sürekli gözlemlenmiştir. Hacimsel akış hızından, normal şartlar altındaki hacimsel akış hızına ideal gaz yasası kanunu uygulanarak geçilmiştir. Normal şartlar altındaki hacimsel akış hızı, hidrojenin alt ısı değeri ile çarpılarak hidrojen gazı ile elde edilebilecek enerji değeri bulunmuştur. Sonuçlar kıyaslanarak elde edilen sonuçlar tartışılmıştır.

7.6. Endüstriyel Sistemin Simulasyon Programı İle Kuramsal Geliştirilmesi

Geliştirilen yöntem için CHEMCAD programı ile simülasyon çalışmaları yapılmıştır. Simülasyon programında, Karadeniz Dip Suyununun saatte sisteme aktarılacak suyun miktarı elde edilen hidrojenin teorik enerjisine göre belirlenmiştir. Bu çalışmada 1 MW teorik enerji elde edilebilecek sistem üzerine çalışılmıştır.

Simülasyon programında kullanılan yöntem ile ilgili bilgiler aşağıda verilmiştir.

- Literatür incelenerek, Karadeniz suyunun 1500 m derinlikteki kompozisyonunu giriş koşullarını oluşturmuştur.
- Boru hattıyla yüzeye alınan deniz suyu, ısı değiştiriciden geçerek ani buharlaştırma ünitesine alınmıştır. Burada su uzaklaştırarak hidrojen sülfürün ayrılması sağlanmıştır. Burada amaç deniz suyundan gelen safsızlıkları arındırmaktadır.
- Absorpsiyon ünitesi öncesinde hidrojen sülfür, kompresorden geçirilerek basınç ayarlaması yapılmıştır.
- Elde edilen hidrojen sülfür gazı absorpsiyon ünitesinde sudan geçirilecektir. Minimum su ile absorbe edilmesi amaçlanmıştır.
- Elde edilen hidrojen sülfürün sulu çözeltisi, deney sisteminde olduğu gibi VO_2^+ ile reaksiyona girerek, kükürt çöktürülecektir. Bu sırada VO_2^+ , VO^{2+} ya indirgenecektir.
- Kükürtü ayrılan çözelti, elektroliz ünitesine alınarak hidrojen üretimi gerçekleştirilecektir. Elektroliz reaksiyonunda VO^{2+} 'i, VO_2^+ ya yükseltgenecektir.

- Hidrojen, yakıt hücresine gönderilerek enerji elde edilecektir. Kalan VO_2^+ çözeltisi, suyu uzaklaştırmak ve dolayısıyla konsantrasyonunu arttırma amacıyla ani buharlaştırma ünitesine alınacaktır. Konsantrasyonu artan VO_2^+ çözeltisi tekrar sisteme verilecektir.
- VO_2^+ 'i konsantrasyonunu arttırma işlemi sırasında çıkan su buharı, hidrojen sülfürün suya absorplanması işleminde kullanılması amacıyla tekrar kullanılmıştır.

Geliştirilen yöntem simülasyon programında uygulanarak, endüstriyel sistem için birçok veri elde edilmiştir.

8. BULGULAR VE TARTIŞMA

8.1. Hidrojen Sülfür Sulu Çözeltisinde Kükürt Ayırma İşlemi

8.1.1. Optimum VO_2^+ miktarının belirlenmesi

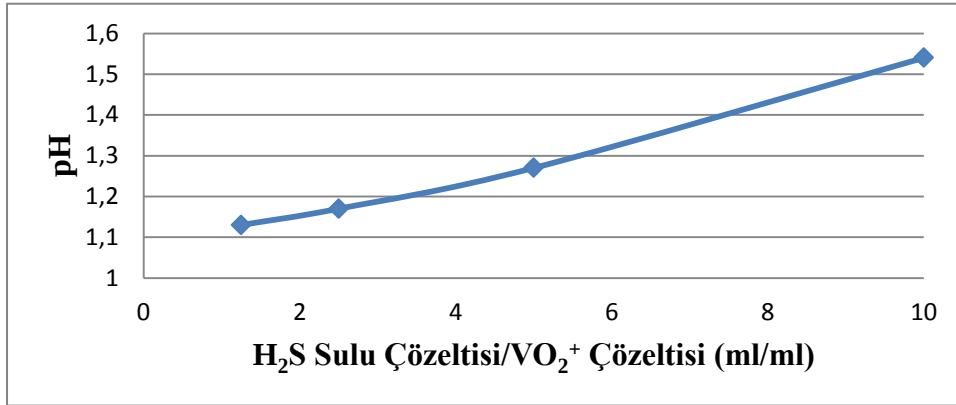
Yapılan deneysel çalışmaların ilk aşaması 50°C sıcaklıkta çalışılmış, daha sonraki aşamada bu sıcaklığın doğruluğu test edilmiştir.

H_2S sulu çözeltisinin miktarı sabit tutularak, VO_2^+ miktarı değiştirilmiştir. Herbir çözeltinin pH, VO_2^+ ve çöken katı miktarları Çizelge 8.1’de verilmiştir.

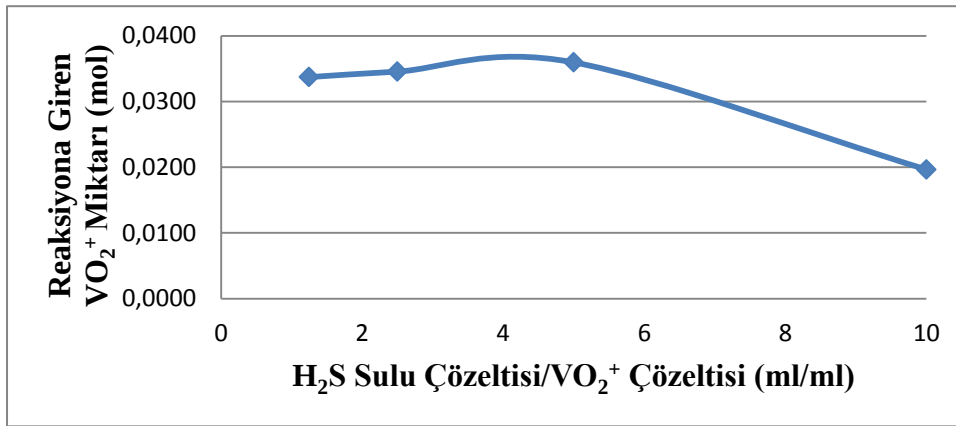
Çizelge 8.1. Optimum VO_2^+ miktarının belirlenmesi deney sonuçları

T ($^\circ\text{C}$)	50	50	50	50
H_2S Sulu Çözeltisi/ VO_2^+ Çözeltisi (ml/ml)	1,25	2,5	5	10
pH	1,13	1,17	1,27	1,54
Eklenen KMnO_4 Miktarı (ml)	337,15	345,5	359,5	196,5
VO_2^+ Miktarı(mol)	0,0337	0,0346	0,0360	0,0197
Kükürt Miktarı (g)	2,117	1,659	0,740	0,335

Şekil 8.1’de çözelti içinde VO_2^+ miktarı arttıkça ortam asidik olduğundan pH miktarıda doğrusal olarak artmaktadır.

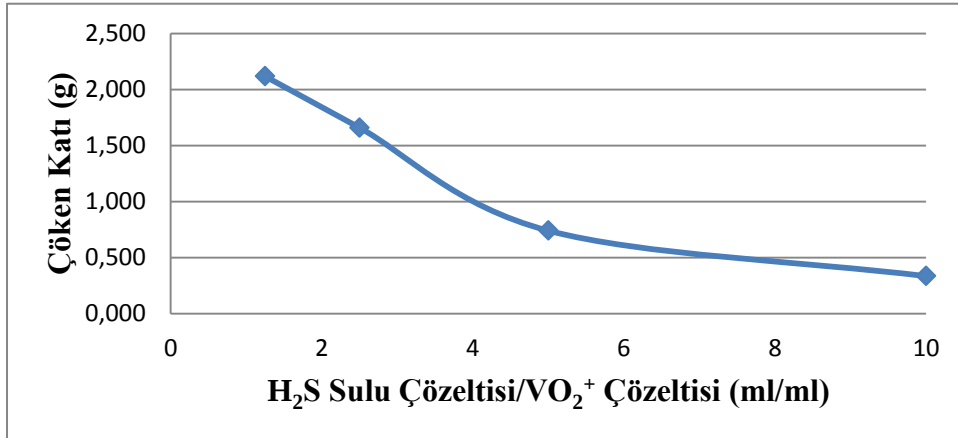


Şekil 8.1. Optimum VO₂⁺ miktarının belirlenmesinde VO₂⁺ ile pH değişimi



Şekil 8.2. Optimum VO₂⁺ miktarının belirlenmesinde eklenen ve reaksiyona giren VO₂⁺ değişimi

Şekil 8.2’de ise H₂S/VO₂⁺ oranı 5 ve 10 olduğu zamanlarda, reaksiyona giren VO₂⁺ miktarı artmış, fakat oran 2,5 ve 1,25 olduğunda reaksiyona giren VO₂⁺ miktarı düşmüştür. Bu durum, reaksiyona girebileceği miktardan fazla VO₂⁺ eklendiğinde bir miktar katı VO₂⁺’nin kükürtle beraber çökmesinden kaynaklanmaktadır. Çöken VO₂⁺, kükürtle beraber filtre kağıdında kaldığından, titrasyonda VO₂⁺ miktarı düşük çıkmaktadır.



Şekil 8.3. Optimum VO₂⁺ miktarının belirlenmesinde eklenen VO₂⁺ ile çöken katı miktarı değişimi

Şekil 8.3'te verilen reaksiyon sonrası çöken miktarların değişimi incelendiğinde, eklenen VO₂⁺ ile oran 10 ve 5'e kadar kükürt çökmekte, 2,5 ve 1,25'te ise VO₂⁺'nin bir kısmı çöktüğünden çöken katıda ani bir değişiklik olmuştur.

8.1.2. Optimum sıcaklığın belirlenmesi

Bir önceki deneyi takip eden bu çalışmada, H₂S/VO₂⁺ oranı 5 alınarak toplam hacmi 1 litre olan çözelti hazırlanmıştır. Çizelge 8.2'de bu çözeltilerin miktarı verilmiştir. H₂S sulu çözeltisinin pH değeri 4,24, VO₂⁺ çözeltisinin ise 1,27'dir.

Çizelge 8.2. Optimum sıcaklığın belirlenmesinde kullanılan çözelti miktarları

Eklenen H ₂ S Sulu Çözeltisi (ml)	833
Eklenen VO ₂ ⁺ Çözeltisi (ml)	167
Toplam Miktar (ml)	1000

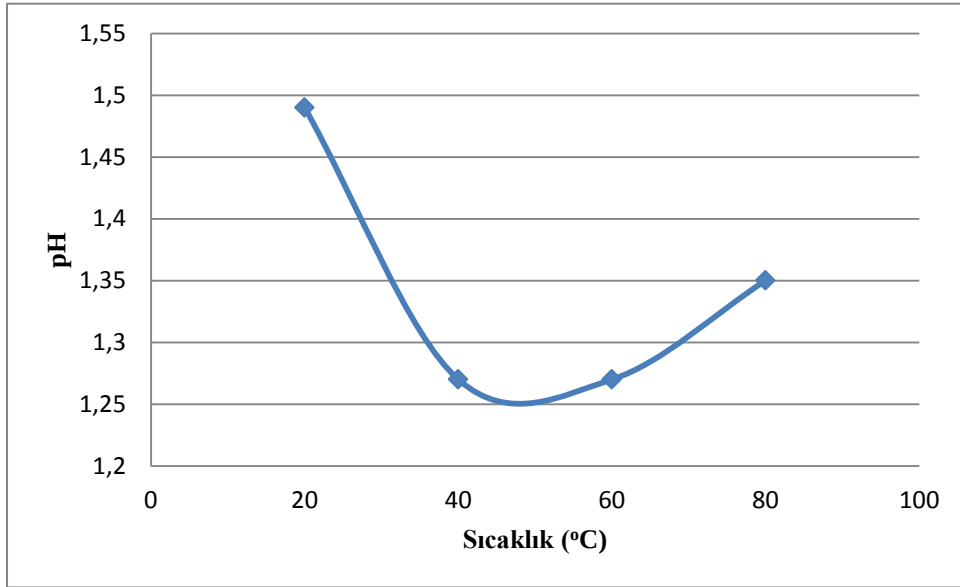
Çözelti ise 0,2 M KMnO₄ ile titre edilerek, reaksiyona giren VO₂⁺ miktarı tayin edilmiştir.

Literatürde, dikkate alınarak hidrojen sülfür konsantrasyonu belirlenirken, 80°C sıcaklıkta yapılan çalışmada 90% kükürt kazanımı olduğu kabul edilmiştir [18]. Buradan yola çıkılarak, diğer sıcaklıklarda da harcanan H₂S konsantrasyonu tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 8.3'te verilmiştir

Çizelge 8.3. Optimum sıcaklığın belirlenmesi deney sonuçları

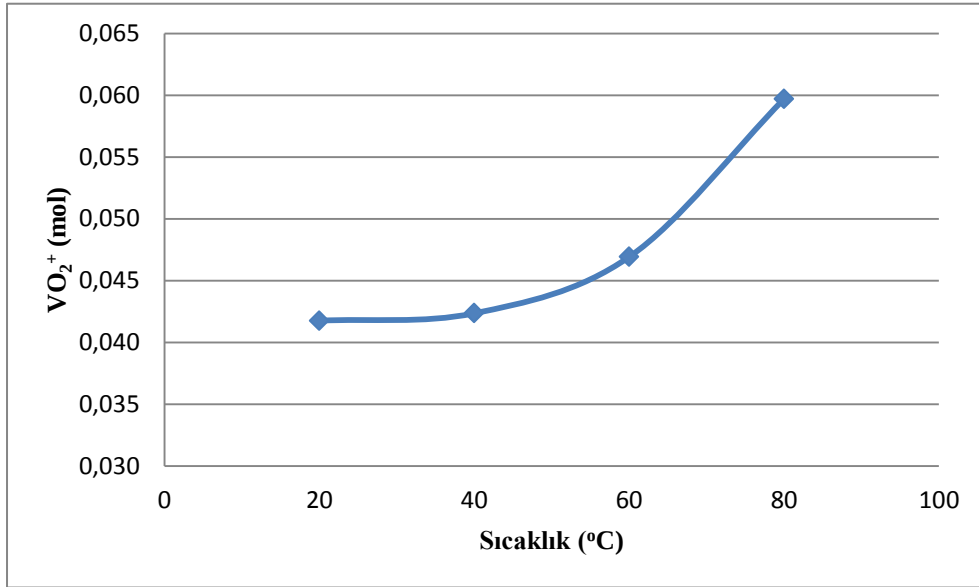
T (°C)	20	40	60	80
pH	1,49	1,27	1,27	1,35
Eklenen KMnO₄ Miktarı (ml)	417,6	423,6	469,2	597
VO₂⁺ Miktarı (mol)	0,0418	0,0424	0,0469	0,0597
Kükürt Miktarı (g)	0,658	0,712	0,744	0,75
Harcanan H₂S (mol/L)	0,0205	0,0222	0,0232	0,0234
VO₂⁺/H₂S (mol/mol)	1,02	0,95	1,01	1,28

Elde edilen sonuçların karşılaştırmalı grafikleri Şekil 8.4, 8.5, ve 8.6 'da verilmiştir.



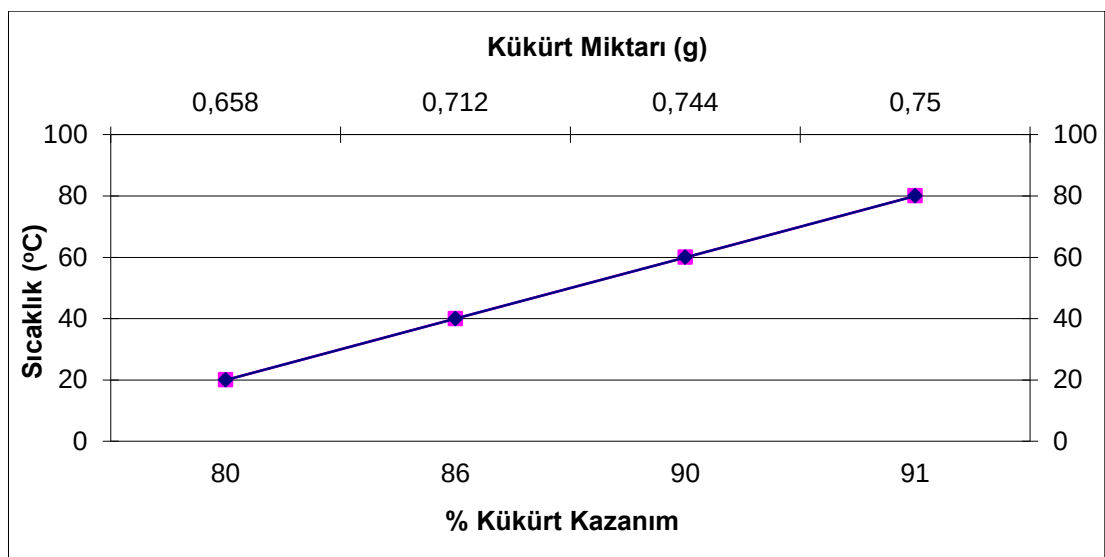
Şekil 8.4. Optimum sıcaklığın belirlenmesinde sıcaklık-pH ilişkisi

Sıcaklığa göre pH değişimi grafiğine bakıldığında, pH değerinin 20°C’de en yüksek değerde olduğu gözlemlenmiştir. Bunun nedeni ise reaksiyona girmeyen H₂S miktarından kaynaklandığı düşünülmektedir. 40 ve 60°C’de değerler aynı çıkarken, 80°C’de tekrar yükselmiştir. 80°C’de sıcaklığın etkisi ile hidrojen iyonlarının gaz halinde uzaklaşması ile pH’ın artmaya başladığı gözlemlenmiştir. pH değerlerine bakıldığında uygun sıcaklık aralığının 40-60°C’de olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 8.5. Optimum sıcaklığın belirlenmesinde sıcaklık-VO₂⁺ ilişkisi

Şekil 8.5'e bakıldığında sıcaklıkla VO₂⁺ miktarının arttığı gözlemlenmiştir. 60°C'e sıcaklığa kadar VO₂⁺ miktarında çok büyük değişiklik olmazken, 80°C'de yapılan çalışmaya bakıldığında VO₂⁺ miktarında ciddi bir artış söz konusudur. Bunun nedeninin 80°C'de yapılan çalışmada bir miktar buharlaşmanın olması ve çözeltinin konsantrasyonun artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 8.6. Optimum sıcaklığın belirlenmesinde sıcaklık-kükürt miktarı ilişkisi

Şekil 8.6’da verilen % kükürt kazanım grafiği, sıcaklığın artmasıyla çöken kükürt miktarının arttığını fakat 60-80°C arasında çok fazla değişiklik olmadığını göstermektedir.

8.1.3. Hidrojen sülfür sulu çözeltisinde kükürt ayırma işlemi reaksiyon kinetiğinin incelenmesi

Çizelge 8.4, 8.5, 8.6’da H₂S’in farklı sıcaklık ve zamanlarda yapılan absorpsiyon reaksiyonlarında elde edilen konsantrasyonları verilmiştir. Genel olarak bakıldığında sıcaklık arttıkça hidrojen sülfür konsantrasyonunun azaldığı görülmektedir.

Şekil 8.7, 8.8, 8.9’da hidrojen sülfürün 20, 40 ve 60°C’de gerçekleştirilen absorpsiyon reaksiyonları için $\ln \frac{C_{A0}}{C_A}$ - zaman(dak) grafikleri görülmektedir. Bu sonuçlar incelendiğinde, absorpsiyon reaksiyon kinetiklerinin 1. derece hız denkleminde uygun olduğu belirlenmiştir. Bu şekillerden yararlanılarak hesaplanan hız parametreleri(k) Çizelge 8.7’de verilmiştir. Arrhenius eşitliğinden ve bu k değerlerinden yararlanılarak hidrojen sülfürün absorpsiyonu için gerekli aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

Çizelge 8.4. H₂S’in 20°C’de zamana karşı konsantrasyon değişimi

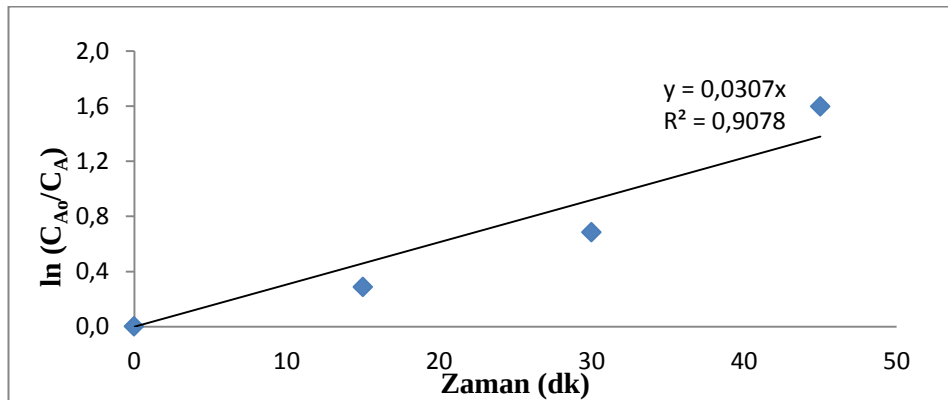
T (°C)	T (K)	t (dk)	H ₂ S, C _{A0} (mol/L)	H ₂ S, C _A (mol/L)	ln(C _{A0} /C _A)
20	293,15	0	0,026	0,026	0
		15	0,026	0,019	0,285
		30	0,026	0,013	0,683
		45	0,026	0,005	1,597

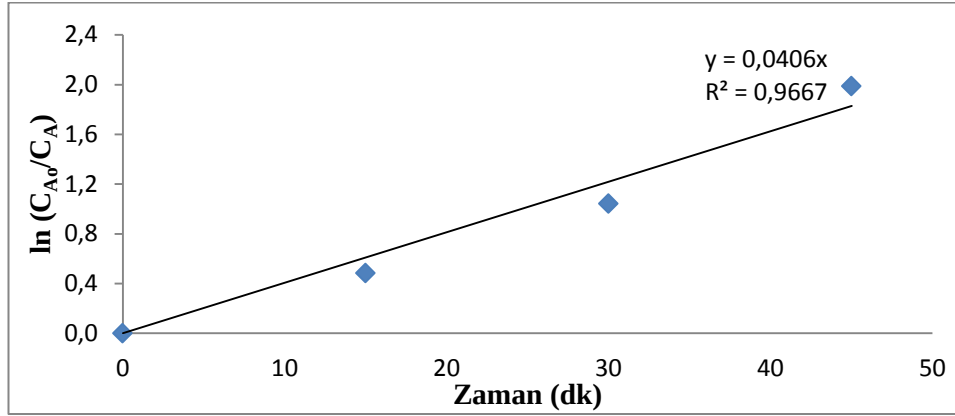
Çizelge 8.5. H₂S'in 40°C'de zamana karşı konsantrasyon değişimi

T (°C)	T (K)	t (dk)	H ₂ S, C _{A0} (mol/L)	H ₂ S, C _A (mol/L)	ln(C _{A0} /C _A)
40	313,15	0	0,026	0,026	0
		15	0,026	0,016	0,483
		30	0,026	0,009	1,042
		45	0,026	0,004	1,988

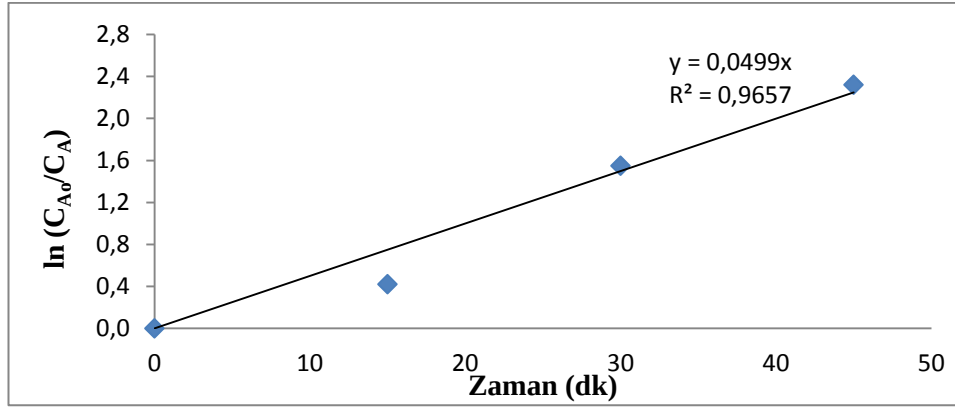
Çizelge 8.6. H₂S'in 60°C'de zamana karşı konsantrasyon değişimi

T (°C)	T (K)	t (dk)	H ₂ S, C _{A0} (mol/L)	H ₂ S, C _A (mol/L)	ln(C _{A0} /C _A)
60	333,15	0	0,026	0,026	0
		15	0,026	0,017	0,422
		30	0,026	0,005	1,550
		45	0,026	0,003	2,321

Şekil 8.7. 20°C de H₂S – V(V) reaksiyonu için ln (C_{A0}/C_A) - zaman ilişkisi



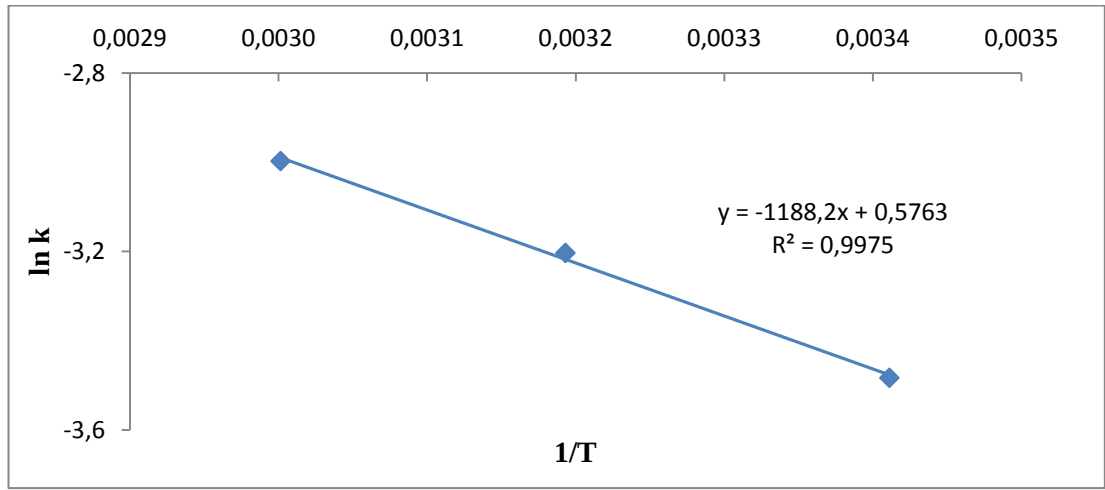
Şekil 8.8. $40^\circ C$ de H_2S – $V(V)$ reaksiyonu için $\ln(C_{A0}/C_A)$ - zaman ilişkisi



Şekil 8.9. $60^\circ C$ de H_2S – $V(V)$ reaksiyonu için $\ln(C_{A0}/C_A)$ - zaman ilişkisi

Çizelge 8.7. H_2S absorpsiyon reaksiyonunda hız sabiti – sıcaklık değerleri

T ($^\circ C$)	T (K)	k (dak-1)	ln k	(1/T)
20	293,15	0,0307	-3,48	0,0034
40	313,15	0,0406	-3,20	0,0032
60	333,15	0,0499	-3,00	0,0030



Şekil 8.10. H₂S – V(V) reaksiyonu için Arrhenius grafiği

Şekil 8.10’da verilen doğrunun denklemi $y = -1188,2x + 0,5763$ ’tür.

$$\ln k_0 = 0,5763$$

$$k_0 = 1,7794 \text{ dak}^{-1}$$

Doğrunun Eğimi: -1188,2

$$\frac{E_A}{RT} = 1188,2$$

$$R = 8,3145 \text{ J/(mol.K)}$$

$$E_A = 9,88 \text{ kJ/mol}$$

Böylece bundan sonra istenilen sıcaklık için kinetik reaksiyon sabiti hesaplanabilir. Aktivasyon enerjisinin düşük olması, reaksiyonun kolayca gerçekleştiğini göstermektedir.

8.2. Elektroliz Çalışmaları

8.2.1. Farklı elektrotların vanadyum(IV) çözeltisi içinde elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi

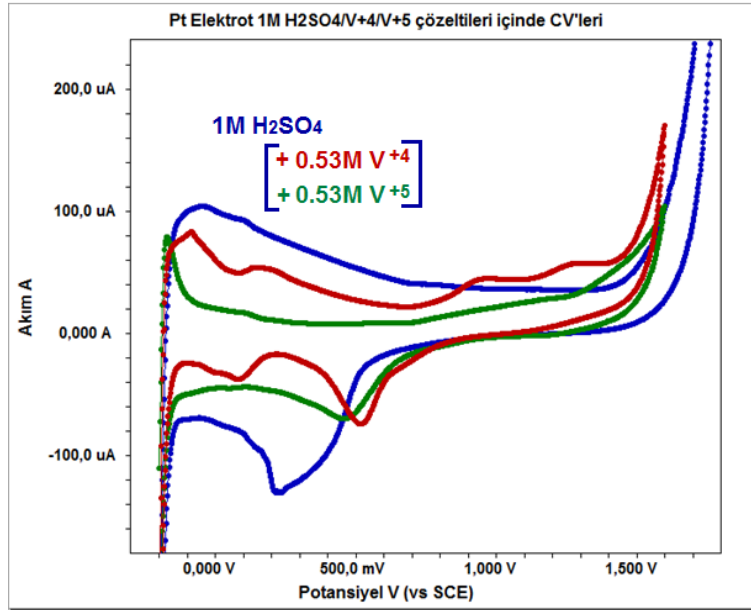
Platin elektrotun Vanadyum(IV) çözeltisi içinde elektrokimyasal davranışı

Pt elektrot (Bass), 1M H₂SO₄ (mavi hat), 1M H₂SO₄+ 0.53M Vanadyum(V) (yeşil hat) ve 1M H₂SO₄ + 0,53M Vanadyum(IV) çözeltileri içinde alınan Döngüsel Voltametrileri (DV) Şekil 8.11’de verilmiştir. Şekil 8.12’de Vanadyum(IV) çözeltisinin yükseltgenme basamakları ve elektroliz potansiyeli net olarak gösterilmektedir. Her iki şekil incelendiği görülmektedir ki; 1M H₂SO₄ içinde Pt elektrot yüzeyinde elektroliz prosesi meydana gelmemektedir. Vanadyum(IV) (kırmızı hat) çözeltisi içinde beklendiği gibi 0,9 V civarında Vanadyum(IV)/Vanadyum(V) redoks reaksiyonu gerçekleşmektedir. Bu pik vanadyum(V) çözeltisi (yeşil hat) içinde gözlenmemektedir. Yine H₂SO₄ çözeltisinde elektroliz potansiyelinde pik gözlenmezken, Vanadyum(V) çözeltisi içinde küçük bir pik akımı elde edilmekte, Vanadyum(IV) çözeltisi içinde elektroliz potansiyeli gözlenmekte ve Pt elektrot ile yüksek akım değerlerine ulaşılabilmektedir.

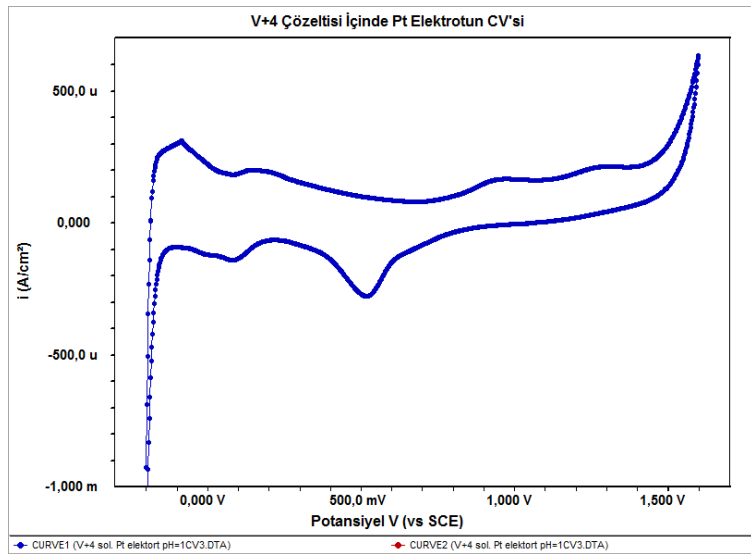
Pt elektrot ile 1M H₂SO₄ + 0,53 M Vanadyum(IV) çözeltisi için;

Elektroliz potansiyeli: 1,3 V

Elektroliz akım yoğunluğu: 214 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$



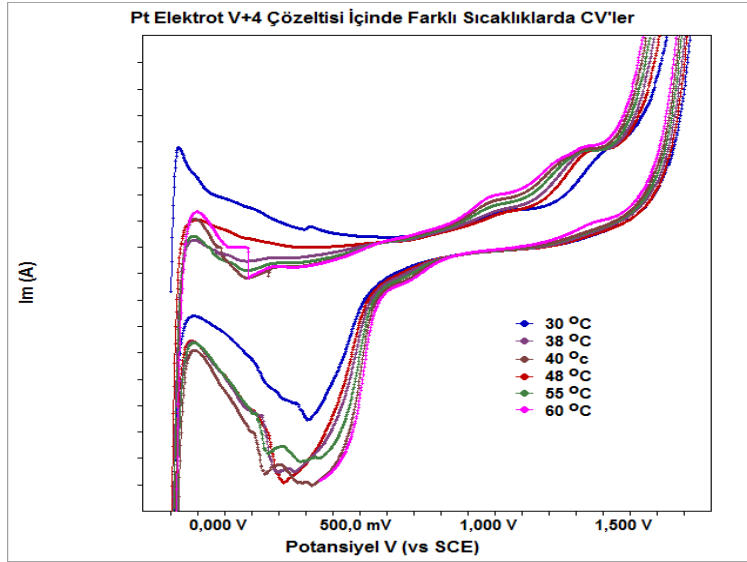
Şekil 8.11. Pt elektrotun, Vanadyum(IV) çözeltisi ve Vanadyum(V) çözeltisi içinde döngüsel voltametri grafiği



Şekil 8.12. Pt elektrotun Vanadyum(IV) çözeltisi içinde döngüsel voltametri grafiğinin detaylı olarak gösterilmesi

Platin elektrot ile 1M H_2SO_4 + Vanadyum(IV) çözeltisi içinde farklı sıcaklıklarda alınan DV'leri Şekil 8.13'te verilmiştir. Şekil'de sıcaklık arttıkça 1,4 V'daki pik akımlarından elektroliz miktarında bir değişme olmadığı görülmektedir. Bununla

beraber Vanadyum(IV)/Vanadyum(V) redox çiftinin akım yoğunluğundaki artış, sıcaklık arttıkça yükseltgenme hızının arttığını göstermektedir.



Şekil 8.13. Pt elektrotun Vanadyum(IV) çözeltisi içinde farklı sıcaklıklarda alınan döngüsel voltametri grafiği

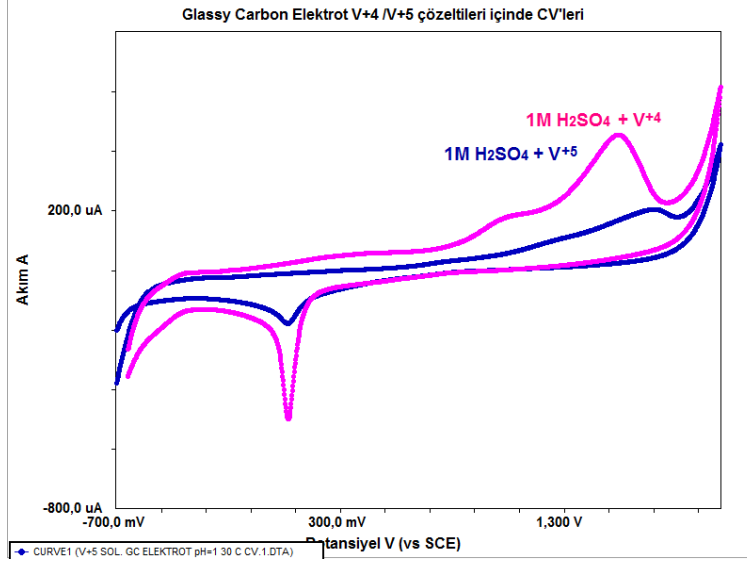
Glassy karbon elektrotun Vanadyum(IV) çözeltisi içinde elektrokimyasal davranışı

Diğer bir elektrot olarak GC elektrotun asidik Vanadyum(IV) çözeltisi içinde elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. GC elektrotun 1M H_2SO_4 + Vanadyum(IV) ve çözeltileri içinde döngüsel voltametri grafikleri görülmektedir. Vanadyum(IV) çözeltisi içinde 1 V'da Vanadyum(V)'e yükseltgenmektedir. 1,5 V ise elektroliz potansiyelidir. Bu pik Vanadyum(V) içeren çözeltide gözlenmemektedir. Ayrıca Vanadyum(IV) içeren çözeltinin elektroliz potansiyeli daha negatif bir değerdir. Pik akımı ise Vanadyum(V) için 205 μA iken, Vanadyum(IV) için 455 μA değere ulaşmıştır.

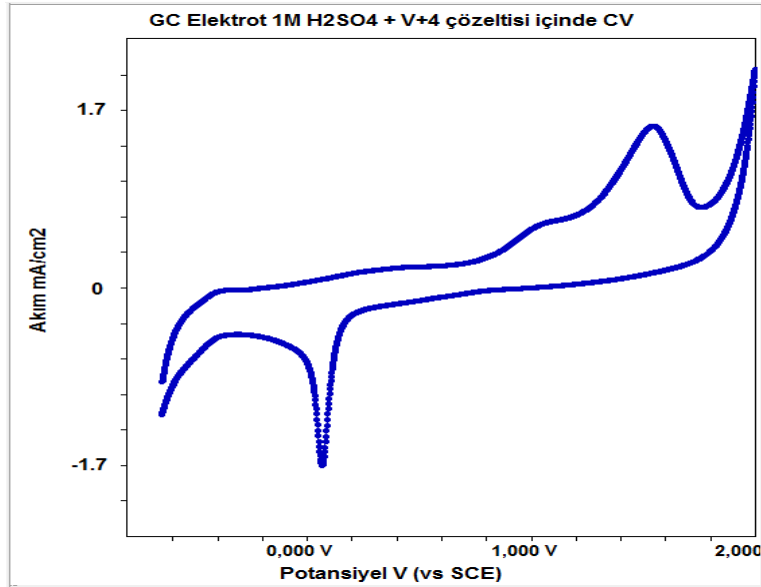
Şekil 8.15'ten GC elektrot ile sistemin elektroliz parametreleri aşağıdaki gibi verilebilir:

Elektroliz potansiyeli: 1,5 V

Elektroliz akımı: $1,7 \text{ mA/cm}^2$ GC elektrot



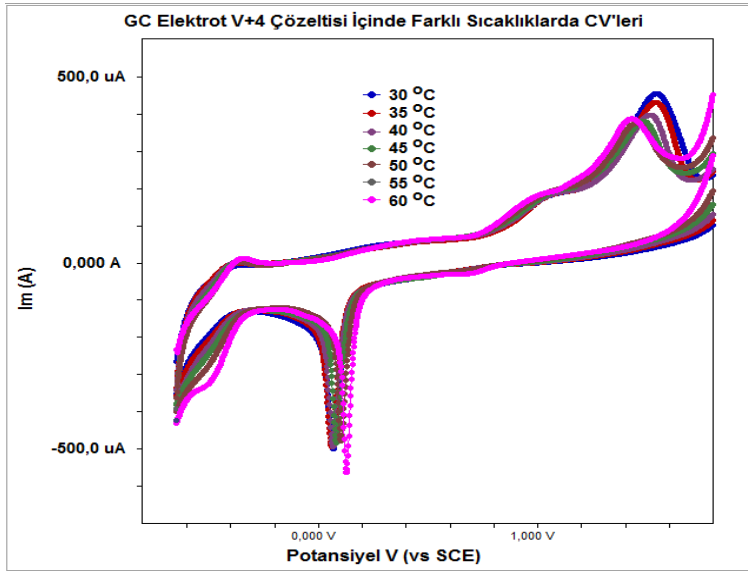
Şekil 8.14. GC elektrotun, Vanadyum(IV) çözeltisi ve Vanadyum(V) çözeltisi döngüsel voltametri grafiği



Şekil 8.15. GC elektrotun Vanadyum(IV) çözeltisi içinde döngüsel voltametri grafiğinin detaylı olarak gösterilmesi

GC elektrot ile farklı sıcaklıklarda alınan döngüsel voltametri grafiği Şekil 8.16'da görülmektedir. 30°C 'den 60°C 'e kadar yükselen sıcaklıklarda $1,5 \text{ V}$ elektroliz

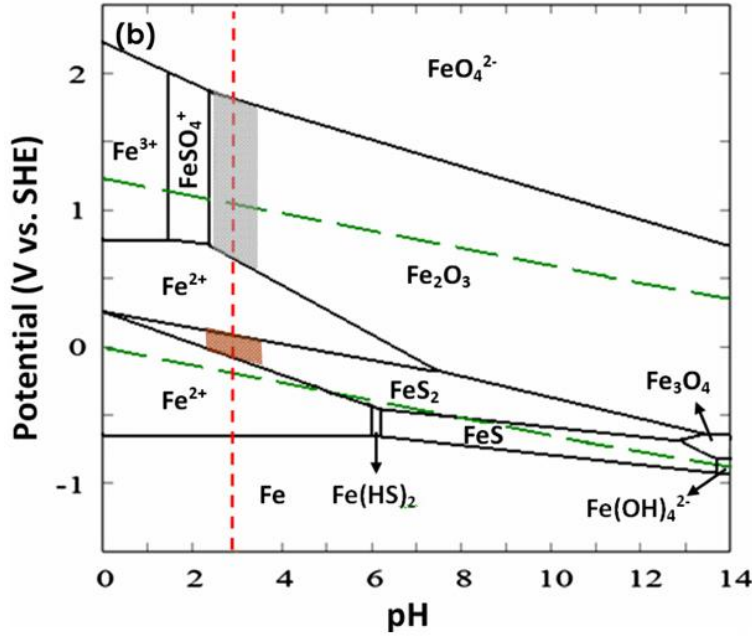
potansiyelinde pik akımlarının düştüğü görülmektedir. en yüksek pik akım şiddeti 30°C'deki sıcaklıkta yapılan çalışmada elde edilmiştir. GC elektrot ile yüksek sıcaklıklarda çalışılması elektroliz verimini düşürmektedir.



Şekil 8.16. GC elektrotun Vanadyum(IV) çözeltisi içinde farklı sıcaklıklarda alınan döngüsel voltametri grafiği

Paslanmaz çelik elektrotun Vanadyum(IV) çözeltisi içinde elektrokimyasal davranışı

Elektrokimyasal hücrede elektroliz için Pt yerine paslanmaz çelik kullanılması paslanmaz çeliğin düşük maliyetinden dolayı tercih edilmektedir. Paslanmaz çeliğin Pourbaix diyagramı Şekil 4'te verilmiştir. $\text{pH} < 3$ için -0,75 V/0,75 V aralığında (vs SHE) Fe^{+2} olarak, 0,75 V'dan yüksek potansiyellerde ise Fe^{+3} olarak çözünmektedir. Bu çalışmadaki ortam şartları $\text{pH} < 3$ olduğu için elektrotun çözelti içinde Fe^{+3} olarak çözünmesi beklenmektedir. $\text{pH} > 3$ şartlarında ise elektroliz potansiyelinde paslanmaz çelik elektrot çözünmeden çalışılabileceği görülmektedir Pourbaix diyagramında görülmektedir.



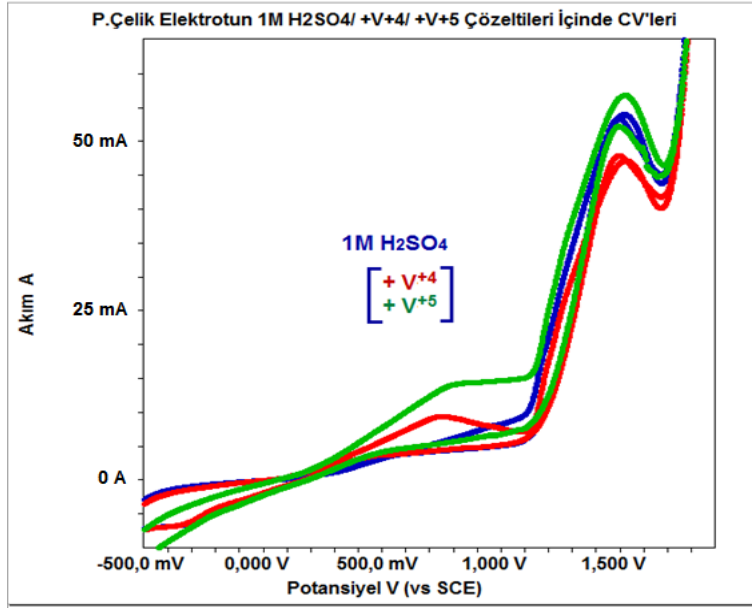
Şekil 8.17. Fe-H₂O sistemi için Pourbaix Diyagramı (T=25°C)

Çalışma şartlarında paslanmaz çeliğin elektrokimyasal davranışı aşağıda incelenmiştir. Şekil 8.18’de 1M H₂SO₄ içinde (mavi hat), + Vanadyum(IV) çözeltisi içinde (kırmızı hat) ve + Vanadyum(V) çözeltisi içinde (yeşil hat) DV’leri verilmiştir. Her üç çözelti içinde de 1,5 V’da (vs SCE) elektroliz gerçekleştiği görülmektedir. Vanadyum(IV)/Vanadyum(V) redox çiftine ait pik yine 0,9 V’da görülmektedir. Paslanmaz çelik elektrot 1,5 V’da beklendiği gibi Fe⁺³e çözünmektedir. Anodik taramadaki yükseltgenme piki elektrolizin gerçekleştiğini gösterirken, sistemin geri taramada verdiği yükseltgenme piki Fe⁺³e yükseltgenmenin (çözünmenin) gerçekleştiğini göstermektedir.

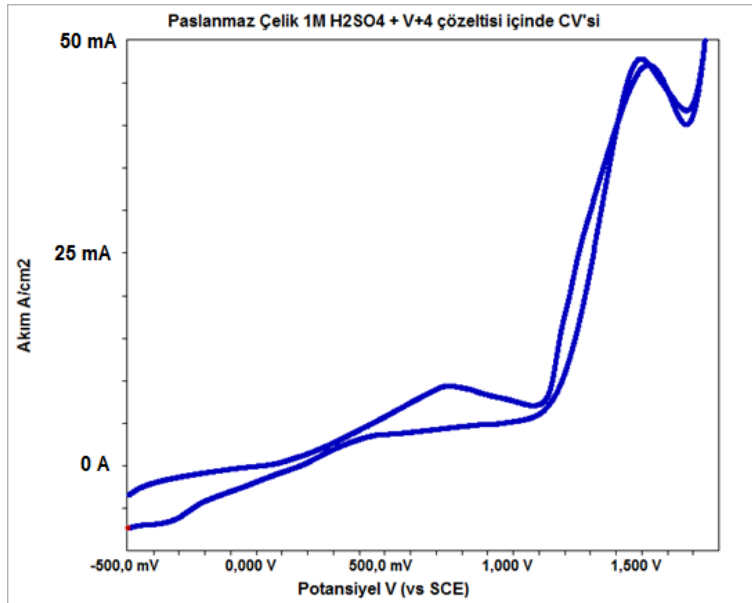
Bu çalışma şartlarında elektroliz parametreleri;

Elektroliz potansiyeli: 1,5 V

Elektroliz akım yoğunluğu: 47 mA/cm² paslanmaz çelik elektrot



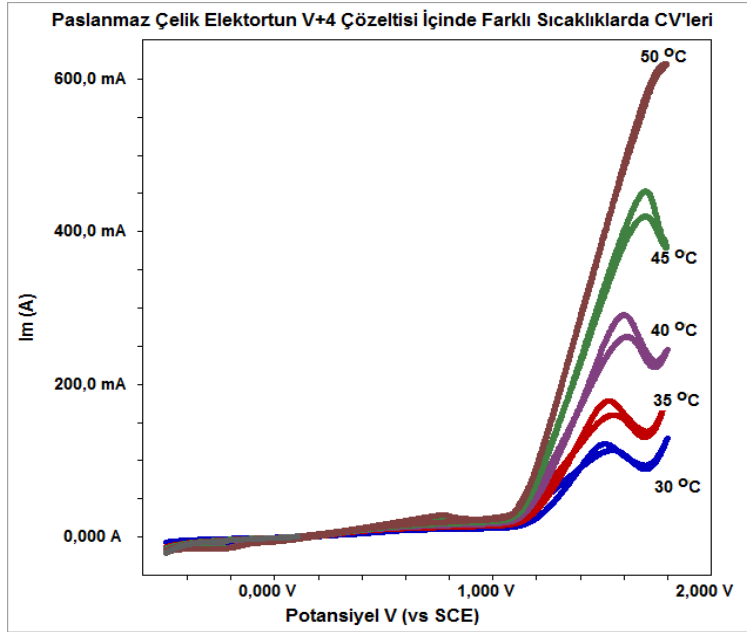
Şekil 8.18. Paslanmaz çelik elektrotun, Vanadyum(IV) çözeltisi ve Vanadyum(V) çözeltisi döngüsel voltametri grafiği



Şekil 8.19. Paslanmaz çelik elektrotun Vanadyum(IV) çözeltisi içinde döngüsel voltametri grafiğinin detaylı olarak gösterilmesi

Farklı sıcaklıklarda paslanmaz çelik elektrot ile 1M H_2SO_4 + Vanadyum(IV) çözeltisi içinde farklı sıcaklıklarda alınan döngüsel voltametri grafiği verilmiştir.

Şekil 8.20’de sıcaklıkla hem elektroliz miktarı hem de elektrotun çözünme hızının arttığı görülmektedir.



Şekil 8.20. Paslanmaz çelik elektrotun Vanadyum(IV) çözeltisi içinde farklı sıcaklıklarda alınan döngüsel voltametri grafiği

Elde edilen sonuçlar, elektroliz işleminin Paslanmaz Çelik Elektrot ile de yapılabileceği göstermiştir. Endüstriyel sistem için bize bilgi verecek bu çalışmada, maliyetininde düşük olması sebebiyle paslanmaz çelik elektrotun kullanılmasına karar verilmiştir.

8.2.2. Elektroliz ile hidrojen üretimi

Kükürt çöktürme işleminden sonra filtre kağıdında süzülen çözelti elektroliz cam düzeneğine alınmıştır. Toplam hacmi 1 litre olan bu çözeltiden 4 adet hazırlanmıştır. Çözeltiler 20, 40, 60 ve 80°C'e sıcaklığa getirilerek elektroliz işlemi başlatılmıştır.

Elektroliz deneyleri sonunda elde edilen sonuçlar Çizelge 8.8, 8.9, 8.10 ve 8.11’de verilmiştir.

Çizelge 8.8. 20°C’de yapılan elektroliz deney sonuçları

T= 20 °C	Zaman (dk)	pH	VO₂⁺ Miktarı(mol)	Akım (mA)	H₂ (ml/s)	H₂ (Nm³/s)
	0	1,57	0,034	117	0	0
	30	1,46	0,037	115	5,95E-03	1,30E-08
	60	1,45	0,041	107	8,41E-03	1,83E-08
	90	1,43	0,043	104	9,26E-03	2,02E-08
	120	1,48	0,045	76	1,92E-03	4,17E-09
	150	1,48	0,047	72	8,33E-04	1,82E-09

Çizelge 8.9. 40°C’de yapılan elektroliz deney sonuçları

T= 40 °C	Zaman (dk)	pH	VO₂⁺ Miktarı(mol)	Akım (mA)	H₂ (ml/s)	H₂ (Nm³/s)
	0	1,54	0,034	123	0	0
	30	1,43	0,039	122	1,39E-02	3,23E-08
	60	1,46	0,041	110	2,22E-02	5,17E-08
	90	1,40	0,043	106	2,38E-02	5,54E-08
	120	1,42	0,045	103	1,33E-02	3,10E-08
	150	1,43	0,047	102	3,17E-03	7,37E-09

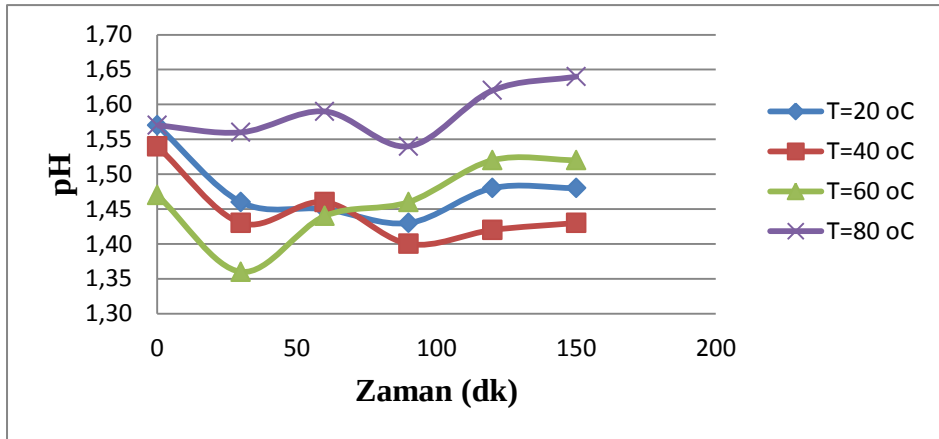
Çizelge 8.10. 60°C’de yapılan elektroliz deney sonuçları

T= 60 °C	Zaman (dk)	pH	VO₂⁺ Miktarı(mol)	Akım (mA)	H₂ (ml/s)	H₂ (Nm³/s)
	0	1,47	0,034	122	0	0
	30	1,36	0,038	121	1,08E-06	2,95E-08
	60	1,44	0,042	119	1,37E-06	3,75E-08
	90	1,46	0,046	114	1,26E-06	3,44E-08
	120	1,55	0,050	100	6,86E-07	1,88E-08
	150	1,55	0,054	56	4,19E-07	1,15E-08

Çizelge 8.11. 80°C’de yapılan elektroliz deney sonuçları

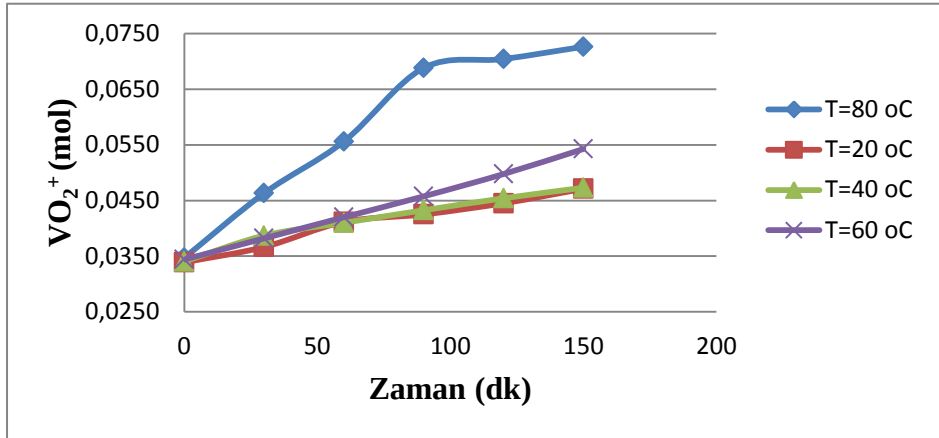
T=80 °C	Zaman (dk)	pH	VO ₂ ⁺ Miktarı(mol)	Akım (mA)	H ₂ (ml/s)	H ₂ (Nm ³ /s)
	0	1,57	0,035	62	0	0
	30	1,56	0,046	57	3,13E-07	9,06E-09
	60	1,59	0,056	43	6,48E-07	1,88E-08
	90	1,54	0,069	38	5,87E-07	1,70E-08
	120	1,62	0,070	28	1,01E-07	2,92E-09
	150	1,64	0,073	20	2,25E-08	6,53E-10

Çıkan sonuçlara göre, farklı sıcaklıklarda elde edilen pH, VO₂⁺, akım ve oluşan hidrojen gazı miktarları ait grafikler çizilmiş ve Şekil 8.21, 8.22, 8.23 ve 8.24’te verilmiştir.



Şekil 8.21. Farklı sıcaklıklarda yapılan elektroliz deneyinde pH-zaman ilişkisi

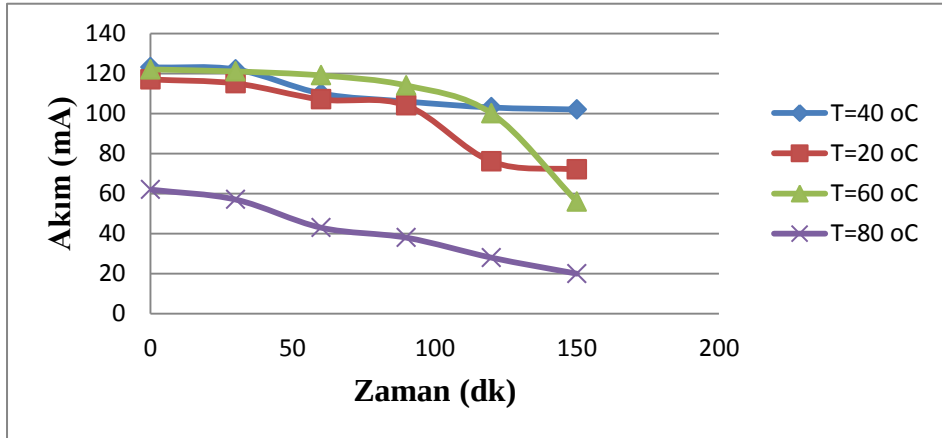
Şekil 8.21’e bakıldığında, 60 ve 80°C’lerde pH değeri başlangıç değerinin üstüne çıkarken, diğer sıcaklıklarda bu gözlemlenmemiştir. Bu sıcaklıklarda bir miktar buharlaşma ile hidrojen iyonlarının uzaklaşmış olabileceğinden pH değerinde yükselme meydana gelmiştir. Elektrolizin yaklaşık 90 dakikalık bölümünden sonra, tüm sıcaklıkların pH değerlerinde artış meydana gelmiştir. Bu, katotta gerçekleşen reaksiyonun büyük ölçüde tamamlanmasından kaynaklanmaktadır.



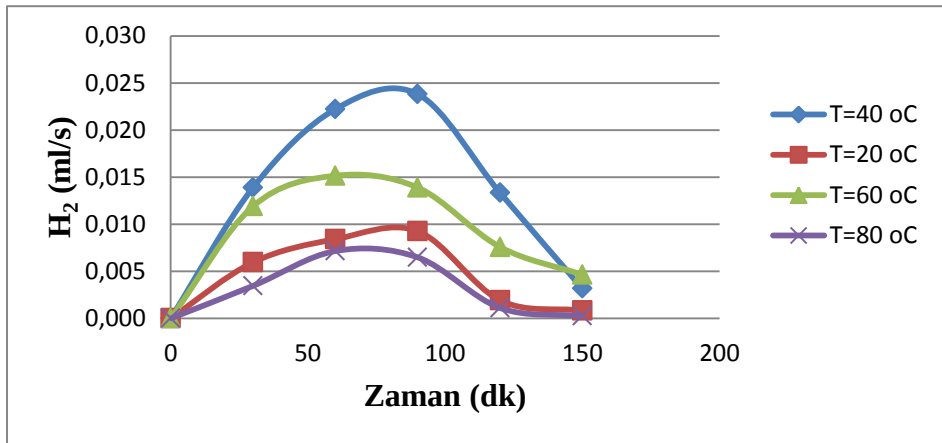
Şekil 8.22. Farklı sıcaklıklarda yapılan elektroliz deneyinde VO_2^+ -zaman ilişkisi

Şekil 8.22’de, reaksiyon sonucu oluşan VO_2^+ miktarının zamanla değişimi görülmektedir. 20, 40 ve 60°C’de değerler birbirine yakın çıkmıştır. 80°C’de ise ani bir artış söz konusudur. Sıcaklığın yüksek olmasından dolayı, çözeltide buharlaşma meydana gelmiştir. buharlaşma ile VO_2^+ konsantrasyonu artmış ve bu sonuçlara yansımıştır.

20, 40 ve 60°C’de başlangıç akım değeri yaklaşık 120 mA’dır. Fakat 80°C’de bu değer düşerek yaklaşık 50 mA’de deneye başlanmıştır. Akım değerinin düşmesi elektroliz işleminin 80°C’de uygun olmadığını göstermektedir. Bu değerlere ait grafik Şekil 8.23’te verilmiştir.



Şekil 8.23. Farklı sıcaklıklarda yapılan elektroliz deneyinde akım-zaman ilişkisi



Şekil 8.24. Farklı sıcaklıklarda yapılan elektroliz deneyinde H₂-zaman ilişkisi

Şekil 8.24'te oluşan hidrojen gazı miktarlarına bakıldığında, en uygun sıcaklığın 40°C'e olduğu gözlemlenmiştir. Daha sonra 60 ve 20°C'e gelmektedir. 80°C'de yapılan işlem, oluşan hidrojen gazı miktarı açısından değerlendirildiğinde diğer ölçümlerde olduğu gibi olumsuz sonuç vermiştir. Sıcaklıkların hepsinde 90 dakikalık zaman diliminden sonra oluşan hidrojen gazı miktarında önemli düşme meydana gelmiştir. Bunun nedeni, elektrotlar zamanla kükürt ile pasifize olmasıdır. Oluşan hidrojen gazı miktarının düşmesiyle birlikte, elektroliz sırasında harcanacak elektrik enerjisi de dikkate alındığında, optimum elektroliz süresi 90 dakika olarak belirlenmiştir.

8.2.3. Elektroliz ile hidrojen üretimi işleminin reaksiyon kinetiğinin incelenmesi

Çizelge 8.12, 8.13 ve 8.14'te H_2 'in farklı sıcaklık ve zamanlarda yapılan elektroliz reaksiyonlarında elde edilen konsantrasyonları verilmiştir.

Şekil 8.25, 8.26 ve 8.27'de hidrojenin 20, 40 ve 60°C'de gerçekleştirilen elektroliz reaksiyonları için $\ln C_A$ - zaman(dak) grafikleri görülmektedir. Bu şekillerden yararlanılarak hesaplanan hız parametreleri(k) Çizelge 8.12'de verilmiştir. arrhenius eşitliğinden ve bu k değerlerinden yararlanılarak elektroliz reaksiyonu için gerekli aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

Çizelge 8.12. H_2 'in 20°C'de zamana karşı konsantrasyon değişimi

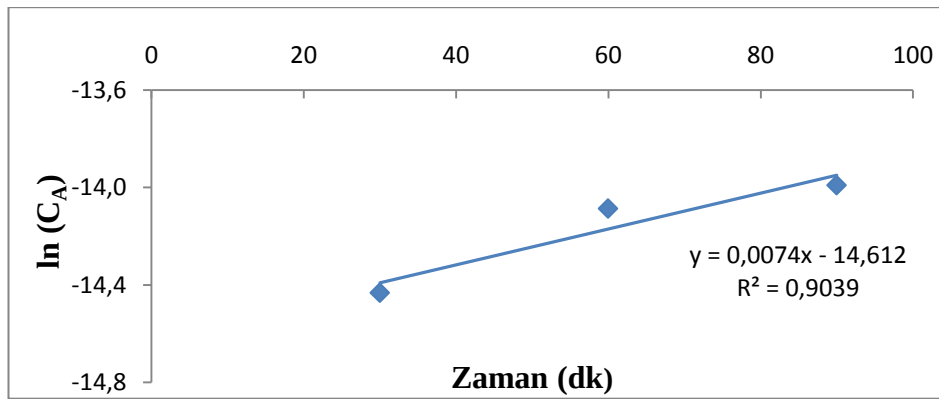
T (°C)	T (K)	t (dk)	H_2, C_A (mol/L)	$\ln(C_A)$
20	333,15	0	0	-
		30	5,39E-07	-14,43
		60	7,62E-07	-14,09
		90	8,39E-07	-13,99

Çizelge 8.13. H_2 'in 40°C'de zamana karşı konsantrasyon değişimi

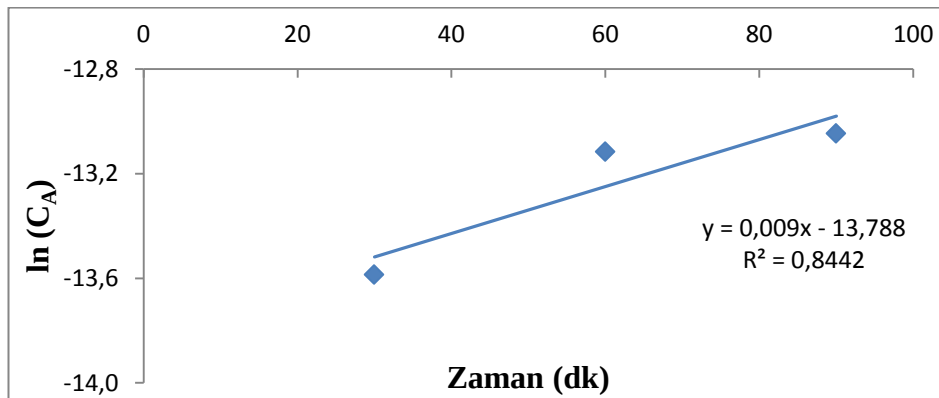
T (°C)	T (K)	t (dk)	H_2, C_A (mol/L)	$\ln(C_A)$
40	293,15	0	0	-
		30	1,26E-06	-13,59
		60	2,01E-06	-13,12
		90	2,16E-06	-13,05

Çizelge 8.14. H_2 'in $60^\circ C$ 'de zamana karşı konsantrasyon değişimi

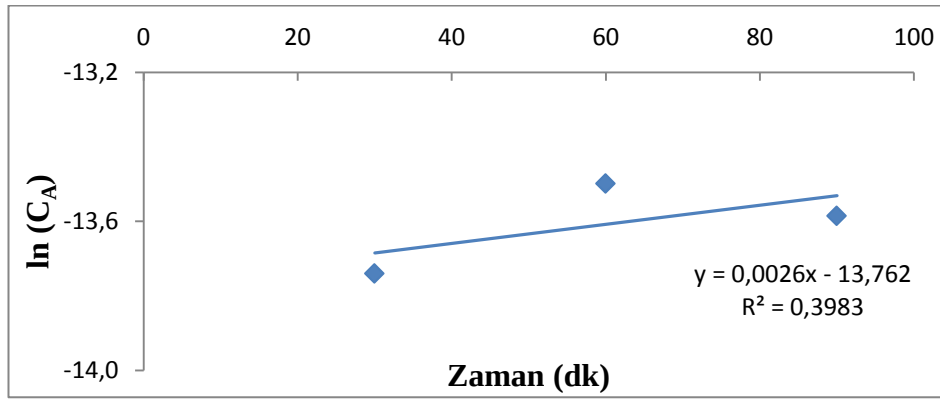
T ($^\circ C$)	T (K)	t (dk)	H_2, C_A (mol/L)	$\ln(C_A)$
60	313,15	0	0	-
		30	1,08E-06	-13,74
		60	1,37E-06	-13,50
		90	1,26E-06	-13,59



Şekil 8.25. $20^\circ C$ de Hidrojenin elektroliz reaksiyonu için $\ln(C_A)$ - zaman ilişkisi



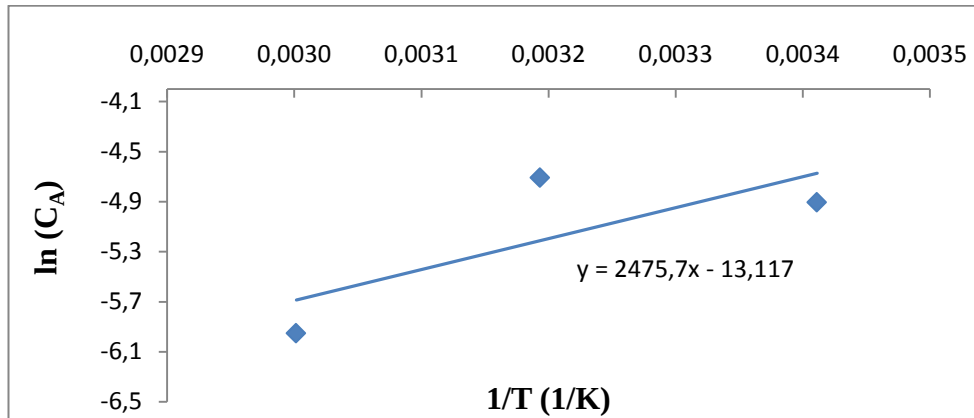
Şekil 8.26. $40^\circ C$ de Hidrojenin elektroliz reaksiyonu için $\ln(C_A)$ – zaman ilişkisi



Şekil 8.27. 60°C de Hidrojenin elektroliz reaksiyonu için $\ln(C_A)$ – zaman ilişkisi

Çizelge 8.15. H_2 elektroliz reaksiyonunda hız sabiti – sıcaklık değerleri

T (°C)	T (K)	k (dak ⁻¹)	ln k	(1/T)
20	293,15	0,0074	-4,91	0,0034
40	313,15	0,0090	-4,71	0,0032
60	333,15	0,0026	-5,95	0,0030



Şekil 8.28. H_2 elektroliz reaksiyonunda $\ln k$ - $1/T$ ilişkisi

Şekil 8.28’de deneysel veri noktalarına bakıldığında, deneysel hata payı içinde verilerin saçılması önemli gözükmesine rağmen, literatürde elektroliz reaksiyonu kinetiklerinin 1. derece hız denkleminde uygun olduğu belirtildiğinden, burada da

doğrusal bir ilişki olduğu kabul edilmiştir. Buna göre Şekil 8.28’de verilen doğrunun denklemi $y = 2475,7x - 13,117$ olarak belirlenmiştir. Bu ifade esas alınarak;

$$\ln k_0 = 13,117$$

$$k_0 = 497325,48 \text{ dak}^{-1}$$

$$\text{Doğrunun Eğimi: } -2475,7$$

$$\frac{E_A}{RT} = 2475,7$$

$$R = 8,3145 \text{ J/(mol.K)}$$

$$E_A = 20,58 \text{ kJ/mol}$$

Sonuçlar irdelendiğinde, aktivasyon enerji değerinin yüksek olması, reaksiyonun yavaş olacağını göstermektedir. Reaksiyon hızını artırmak için yüksek sıcaklıkta çalışılabilir. Ancak, istenmeyen ikincil reaksiyonların meydana gelmesi nedeniyle yüksek sıcaklıkta yapılan elektroliz çalışmaları tavsiye edilmemektedir [18].

8.3. Elde Edilen Hidrojenin Enerji Bakımından Değerlendirilmesi

Elektroliz çalışmalarında, elde edilen hidrojen miktarları karşılaştırıldığında optimum çalışma sıcaklığının 40°C ve sürenin ise 90 dakika olduğu anlaşılmıştır. Bu şartlar altında elde edilen veriler ile bir takım hesaplamalar yapılmıştır.

$$\text{Uygulanan Volt Değeri} = 1,5 \text{ Volt}$$

$$\text{Ortalama Geçen Akım Değeri} = 115 \text{ mA}$$

$$\text{Elektroliz Süresi} = 90 \text{ dakika}$$

Mevcut volt ve akım değeri ile direnç hesaplandığında;

$$R = 13,04 \text{ ohm bulunur.}$$

$$P = I^2 \cdot R = (115/1000)^2 \cdot 13,04$$

$$P = I^2 \cdot R = (115/1000)^2 \cdot 13,04 \text{ bulunur.}$$

Elektrik Enerjisi = Elektriksel Güç x Zaman = $P \cdot t$

Elektrik Enerjisi = $(0,1725/1000)\text{kW} \cdot (90.60)\text{s}$

Elektrik Enerjisi = 0,9315 kJ olarak bulunmuştur.

Yapılan hesaplarda elde edilen sonuçlar Çizelge 8.16’da verilmiştir.

Çizelge 8.16. Elektroliz sırasında tüketilen enerji sonuçları

Elektroliz Süresi, saat	1,5
Elektroliz Süres, saniye	5400
Akım , mA	115
Direnç, ohm	13,04
Güç, W	0,1725
Toplam enerji, kJ	0,9315

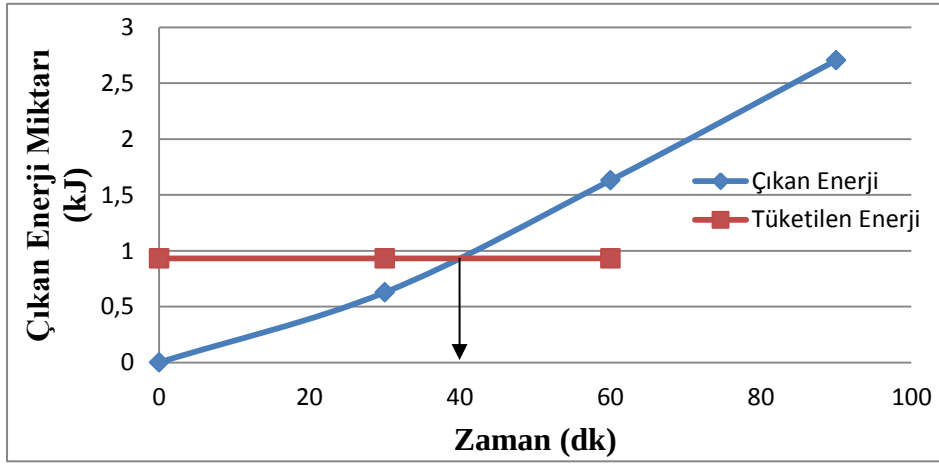
Çıkan enerjinin hesaplamasında, hidrojen alt ısı değeri 119,93 MJ/kg olarak alınmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 8.17’de verilmiştir.

Çizelge 8.17. 40°C’de yapılan elektrolizde çıkan enerji miktarları

	Zaman (dk)	pH	VO ₂ ⁺ Miktarı (mol)	Akım (mA)	H ₂ (ml/s)	H ₂ (Nm ³ /s)	Çıkan Enerji Miktarı (kJ)
T= 40 °C	0	1,54	0,034	123	0	0	0
	30	1,43	0,039	122	0,014	3,23E-08	0,627
	60	1,46	0,041	110	0,022	5,17E-08	1,631
	90	1,40	0,043	106	0,024	5,54E-08	2,706

Şekil 8.29’da, 90 dakika boyunca süren elektroliz işleminde elektroliz sırasında harcanan enerji ve hidrojen ile elde edilecek enerji karşılaştırılmıştır. Çizelge 8.16’da verilen elektroliz sırasında harcanacak toplam enerji miktarı 0,9315 kJ’dür. Elektroliz boyunca elde edilecek enerji ise 2,706 kJ’dür. Değerler 2 açıdan değerlendirilmiştir:

1. 90 dakika boyunca elektroliz sırasında harcanan toplam enerji, yaklaşık 40 dakikalık hidrojen üretiminde karşılanmaktadır.
2. Elde edilen enerjinin 34,4%'ü elektroliz için harcanmaktadır.



Şekil 8.29. 40°C’de yapılan elektrolizde çıkan enerji – tüketilen enerji ilişkisi

8.4. Endüstriyel Sistemin Simulasyon Programı İle Kuramsal Geliştirilmesi

Geliştirilen yöntem için CHEMCAD programı ile simülasyon çalışmaları yapılmıştır. Simülasyon programında, Karadeniz Dip Suyunun kapasitesi saatte 540 ton olarak belirlenmiştir. Çizelge 8.18’de giriş suyunun içeriği verilmiştir.

Çizelge 8.18. Simulasyon programında giriş akımının özellikleri

Akım No	1
Akım Adı	Deniz Suyu
Sıcaklık (°C)	5
Toplam kmol/saat	29 190,17
Toplam kg/saat	540 000
Akış Hızı (kg/saat)	
Su	520 776
Hidrojen Sülfür	4,53
CaCl ₂	626,53
NaCl	13 248,85
Na ₂ SO ₄	2160,43
KCl	375,38
MgCl ₂	2808,56

9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Karadeniz suyunda hidrojen üretimi amacıyla yapılan çalışmada aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

- Hidrojen sülfür gazı FeS katısından üretilmiş ve başarı ile suya absorplanmıştır.
- Hazırlanan çözeltinin H₂S konsantrasyonu, farklı VO₂⁺ konsantrasyonlarında çöken kükürt miktarı ile bulunmuştur.
- Kükürt çöktürme işlemi, Vanadyum(V) çözeltisi ile 50°C’de %90 oranında başarılmıştır. Elde edilen kükürt filtre kağıdında kolayca ayrıldığı gözlemlenmiştir.
- Katısı alınan çözeltiye elektroliz işlemi uygulanmıştır. Farklı sıcaklıklarda yapılan bu işlemde, hidrojen gazı çıkışı ve akım değerleri gözlemlenmiştir. Hidrojen gazı çıkışı ve akım değerleri dikkate alınarak yapılan değerlendirmede, elektroliz sıcaklığının en uygun 40°C olduğu gözlemlenmiştir.
- Yapılan deneysel çalışmaların kinetik parametreleri incelenmiştir. Kükürt çöktürme reaksiyonunun aktivasyon enerjisi 8,99 kJ/mol olarak bulunmuştur. Aktivasyon enerjisinin düşük olması, reaksiyonun kolayca gerçekleştiğini göstermektedir.
- Elektroliz reaksiyonunun ise 20,58 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu değer literatür ile karşılaştırılmış ve literatür değerine çok yakın olduğu belirlenmiştir. Aktivasyon enerji değerinin yüksek olması, reaksiyonun yavaş olacağını göstermektedir. Reaksiyon hızını artırmak için yüksek sıcaklıkta çalışılabilir. Ancak, istenmeyen ikincil reaksiyonların meydana gelmesi

nedeniyle yüksek sıcaklıkta yapılan elektroliz çalışmaları tavsiye edilmemektedir.

- Farklı sıcaklıklarda yapılan elektroliz çalışmalarında 90 dakikanın sonrasında hidrojen üretiminin düşmeye başladığı gözlemlenmiştir. Bunun nedeni, az miktarda bulunan kükürt nedeniyle, elektrotların pasifize olmasından kaynaklanmaktadır. Hidrojen sülfürün %90 oranında oksidasyonuna rağmen, elektroliz hücresine taşınan kükürtün varlığı elektrotlar için önemli sorun teşkil etmektedir. Bu sorunu ortadan kaldırmak için, elektroliz işlemi öncesinde, çözeltiyi absorpsiyon ünitesinden iki defa geçirmek faydalı olabilir.
- Yapılan hesaplamalar ile, elde edilen hidrojen enerjisinin %34'ünün bu döngüsel işlem için harcandığı, geri kalan enerjinin yararlanılabilir enerji olarak değerlendirilebileceği anlaşılmıştır.
- Chemcad programını kullanarak uygun bir proses geliştirme çalışması da yapılmıştır. Bu çalışma ile prosesin girdileri değiştirilerek,
- Bu çalışmanın devamında, gerçek Karadeniz suyu numunesi ile çalışmaların tekrarlanması önerilebilir.

KAYNAKLAR

1. Ata, A., “21. Yüzyılın Enerjisi Hidrojen Enerji Sistemi”, **24. Enerji Verimliliği Konferansı**, 299-320 (2005).
2. İnternet : Türk Sanayicileri ve İş Adamları Derneği (TÜSİAD) “21. Yüzyıla Girerken Türkiye’nin Enerji Stratejisinin Değerlendirilmesi” <http://www.tusiad.org.tr/rsc/shared/file/21yy.pdf> (2013).
3. Özşabuncuoğlu, İ. H., Uğur, A. A., “Doğal Kaynaklar, Ekonomi, Yönetim ve Politika”, **İmaj Kitapevi Yayını**, Ankara, 213-214 (2005).
4. Barın, A., “Dünyada ve Türkiye’de hidrojen enerjisi önemi ve uygulamaları”, **Ulusal Toplu Ulaşım Sempozyumu ve Sergisi**, İstanbul, 26-32 (2011).
5. Midilli, A., Ay, M., Kale, A., Veziroğlu, T.N., “Karadeniz Dip Sularının Hidrojen Enerjisi Potansiyeli”, V. **Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu Bildiriler Kitabı**, İstanbul, Cilt 2:711-731 (2004).
6. Ültanır, M. Ö., “Hidrojen enerjisi ve türkiye’de hidrojene geçiş sorunları”, **Türkiye 6. Enerji Kongresi Teknik Oturum Bildirileri-1, Dünya Enerji Konseyi Türk Millî Komitesi**, İzmir, 549-563 (1995).
7. Raymond, E. D., “Make hydrogen from hydrogen sulfide”, **Hydrocarbon Processing**, 139-142 (1975).
8. Dihü, R., Bingue, J. P., Saveliev, A. V., Fridman, A. A., and Kennedy, L. A. “Production of Hydrogen by Superadiabatic Decomposition of Hydrogen Sulfide”, **14th World Hydrogen Energy Conference**, Montreal, Canada, 9–14 (2002).
9. Plummer, M. A., “Sulphur and hydrogen from H₂S”, **Hydro-Carbon Processing**, 38-40 (1987).
10. Momirlan, M., Veziroğlu, T.N., “Current Status of Hydrogen Energy”, **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 6, 141-179 (2002).
11. Edlund, D.J., Pledger, W. A., “Thermolysis of hydrogen sulphide in a metal membrane reactor”, **J. Membrane Science**, 77(2-3): 255-263 (1993).
12. Weaver, D., Winnick, J., “Electrochemical Removal of ‘H₂S’”, **J. Electrochem. Soc.**, 134: 2451-2458 (1987).
13. Alexander, S., Winnick, J., “Electrochemical Separation of Hydrogen Sulfide From Natural Gas”, **Sep. Sci. Techno.**, 25: 2057-2072 (1990).

14. Mao, Z., Anani, A., White, R. E., "Srinivason, S. and Appleby, A. J.", **J. Electrochem. Soc.**, 138: 1299 (1991).
15. Dandapani, B., Scharifker, B. R., Bockris, J. O'M., "Electrolysis of Hydrogen Sulphide in Aqueous Alkaline Solutions", **Proc. Electrochem.**, 86(13): 228-237 (1986).
16. Kalina, D. W., Maas, E. T., Jr., "Int. J. Hydrogen Energy", 10(3): 157-163, (1985).
17. Mizuta, S., Kondo, W., Fuji, K., Iida, H., Isshiki, S., Noguchi, H., Kikuchi, T., Sue, H., Sakai, K., "Hydrogen production from hydrogen sulfide by the Fe-Cl hybrid process", **Ind. Eng. Chem. Res.**, 30 (7): 1601-1608 (1991).
18. Huang, H., Yu, Y., Chung, K., "Recovery of hydrogen and sulfur by indirect electrolysis of hydrogen sulfide", **Energy & Fuels**, 23: 4420-4425 (2009).
19. İnternet : Universal Industrial Gases "Interesting Facts and Information About Hydrogen (H₂)"
<http://www.uigi.com/hydrogen.html> (2011).
20. Midilli, A., Ay, M., Kale, A., Veziröğlu, T. N., "Hydrogen Energy Potential of Black Sea Deep Water Based On H₂S and Importance for the Region", **IHEC 2005**, Türkiye, (2005).
21. Leung, N. M., Sumathy, M. K. H., Leung, K., "Potential of Renewable Hydrogen Production for Energy Supply in Hon Kong", **International Journal of Hydrogen Energy**, 31: 1401-1412 (2006).
22. İnternet : Teknoport "Hidrojen Ekonomisi"
<http://www.teknoport.com.tr/2007/09/10/hidrojen-ekonomisi> (2011).
23. Lymberopoulos, N., "UNIDO-ICHET Support in Relation to Hydrogen Energy Perspectives in the Developing World", **Hydrogen on Islands Conference**, 22-25 (2008).
24. Petrov, K., "The Black Sea and Hydrogen Energy", **Int J Hydrogen Energy**, 16 (12): 805-808 (1991).
25. Vursel, F., Plak, L., "In: M. Venugopalan (Ed.) Reactions Under Plasma Conditions", **Wiley Interscience**, New York, 2: 299 (1971).
26. Anani, A. A., Mao, Z., White, R. E., Srinivason, S., Appleby, A. J., "Electrochemical Production of Hydrogen and Sulfur by Low Temperature Decomposition of Hydrogen Sulfide in an Aqueous Alkaline Solution", **J. Electrochem. Soc.**, 137: 2703 (1990).

27. Haklıdır, M., Tut, F. S., Kapkın, O. Ş., “Possibilities Of Production And Storage Of Hydrogen In The Black Sea”, **WHEC**, France, 13-16 (2006).

EKLER

EK-1. Chemcad Simulasyon Sonuçları

Çizelge 1.1. Chemcad 1 numaralı ekipman verileri

Equip. No.	1
Name	
Method	2
Pipe diameter m	0.2349
Pipe Length m	1520.0000
Roughness factor m	4.5720e-005
Elevation Change m	1500.0000
Sizing option	1
Pressure drop bar	145.0262
Reynolds # vap	7958.3003
Reynolds # liq	522141.2188
Fric factr vap	0.0333
Fric factr liq	0.0154
Avg density kg/m3	1001.0693
Calc. Velocity m/sec	3.4567
Min. velocity m/sec	1.1626
DP friction bar	11.4879
DP elevation bar	133.5384
Flow regime	3.0000
Output press. bar	0.9738
DP/100ft- psi	3.3411
Gas Flow kg/h	13249.3057
Liquid Flow kg/h	526751.0000
Gas Density kg/m3	834.5253
Liquid Density kg/m3	1006.1196
Gas Viscosity (kg/m-sec)	0.0025
Liq Viscosity (kg/m-sec)	0.0015
Surface Tension N/m	0.0755
Total ELength m	1520.0000
Iteration mass rate (kg/h)	540000.0000
Friction fac. model	1
Incl. expansion fac.	1
Pipe wall cond W/m-K	51.2818
Pipe incli- degree	80.6952

EK-1. (Devam) Chemcad Simulasyon Sonuçları

Çizelge 1.2. Chemcad 2 numaralı ekipman verileri

Equip. No.	2
Name	
1st Stream T Out C	48.0000
Calc Ht Duty MJ/h	119762.0000
LMTD Corr Factor	1.0000
1st Stream Pout bar	0.9738

Çizelge 1.3. Chemcad 3 numaralı ekipman verileri

Equip. No.	3
Name	Flash Vap.
K values:	
Water	1.009
Hydrogen Sulfid	18327.328
CaCl ₂	1.458E-020
NaCl	6.170E-013
Na ₂ SO ₄	1.396E-020
KCl	5.000E-013
MgCl ₂	1.396E-020
Hydrogen	3.279E+006
Sulfur	1.000E-010
Vanadium(V)	1.396E-020
Vanadium(IV)	1.396E-020
H ⁺	1.396E-020

EK-1. (Devam) Chemcad Simulasyon Sonuçları

Çizelge 1.4. Chemcad 4 numaralı ekipman verileri

Equip. No.	4
Name	
Pressure out bar	0.1000

Çizelge 1.5. Chemcad 5 numaralı ekipman verileri

Equip. No.	5
Name	
Pressure drop bar	0.0030
Cake form angle deg	120.0000
Drum speed- RPM	0.1000
Particle size- micron	10.0000
Sphericity	0.7500
Cake porosity	0.4500
Shape constant	4.1670

EK-1. (Devam) Chemcad Simulasyon Sonuçları

Çizelge 1.6. Chemcad 6 numaralı ekipman verileri

Equip. No.	6
Name	H2S Abs.
No. of stages	10
1st feed stage	1
2nd feed stage	10
Condenser type	1
Reboiler mode	7
Reboiler spec.	0.9990
Reboiler comp i	2
Est. T top C	15.8585
Est. T bottom C	26.9696
Top pressure bar	1.0000
Calc rebr duty MJ/h	5278.6089
Initial flag	1
Damping factor	1.0000
Calc Reflux mole (kmol/h)	1110.3335
Tray Efficiency Profile	2
Calc Reflux mass kg/h	20004.9688
Optimization flag	1
Calc. tolerance	0.0013

Çizelge 1.7. Chemcad 7 numaralı ekipman verileri

Equip. No.	7
Name	
Split based on	3
Output stream #2	20000.0000

EK-1. (Devam) Chemcad Simulasyon Sonuçları

Çizelge 1.8. Chemcad 8 numaralı ekipman verileri

Equip. No.	8
Name	
Output Pressure bar	1.0000

Çizelge 1.9. Chemcad 9 numaralı ekipman verileri

Equip. No.	9
Name	S Çöktürme
Thermal mode	2
Reaction Phase	1
Temperature C	50.0000
Heat duty MJ/h	-3106.6355
Overall Heat of Rxn (MJ/h)	-60.3482

Çizelge 1.10. Chemcad 10 numaralı ekipman verileri

Equip. No.	10
Name	Elektroliz
Thermal mode	2
Temperature C	40.0000
Heat duty MJ/h	-1105.6101
Key Component	11
Frac. Conversion	1.0000
Calc H of Reac. (kJ/kmol)	-342963.9375
Hrxn phase	1
Stoichiometrics:	
Water	2.000
Hydrogen	2.000
Vanadium(V)	2.000
Vanadium(IV)	-2.000
H+	2.000

EK-1. (Devam) Chemcad Simulasyon Sonuçları

Çizelge 1.11. Chemcad 11 numaralı ekipman verileri

Equip. No.	11
Name	
Pressure out bar	1.5000
Type of Compressor	1
Efficiency	0.9000
Actual power MJ/h	1317.2002
Cp/Cv	1.3304
Theoretical power (MJ/h)	1185.4802
Ideal Cp/Cv	1.3165
Calc Pout bar	1.5000
Calc. mass flowrate (kg/h)	2114

Çizelge 1.12. Chemcad 12 numaralı ekipman verileri

Equip. No.	12
Name	
1st Stream T Out C	105.0000
Calc Ht Duty MJ/h	50850.8203
LMTD Corr Factor	1.0000
1st Stream Pout bar	0.9970

Çizelge 1.13. Chemcad 13 numaralı ekipman verileri

Equip. No.	13
Name	
Output Pressure bar	1.0000

EK-1. (Devam) Chemcad Simulasyon Sonuçları

Çizelge 1.14. Chemcad 14 numaralı ekipman verileri

Equip. No.	14
Name	
K values:	
Water	30.770
Hydrogen Sulfid	59.580
CaCl ₂	1.000E-020
NaCl	1.157E-009
Na ₂ SO ₄	1.000E-020
KCl	2.499E-010
MgCl ₂	1.000E-020
Hydrogen	1602.645
Sulfur	1.000E-010
Vanadium(V)	1.000E-020
Vanadium(IV)	1.000E-020
H ⁺	1.000E-020

Çizelge 1.15. Chemcad 15 numaralı ekipman verileri

Equip. No.	15
Name	
1st Stream T Out C	70.0000
Calc Ht Duty MJ/h	-6.6676
LMTD Corr Factor	1.0000
1st Stream Pout bar	0.9970

EK-1. (Devam) Chemcad Simulasyon Sonuçları

Çizelge 1.16. Chemcad 16 numaralı ekipman verileri

Equip. No.	16
Name	
1st Stream T Out C	20.0000
Calc Ht Duty MJ/h	-52528.6367
LMTD Corr Factor	1.0000
1st Stream Pout bar	1.0000

Çizelge 1.17. Chemcad 17 numaralı ekipman verileri

Equip. No.	17
Name	
Output pressure bar	1.3000
Efficiency	0.9000
Calculated power MJ/h	0.6686
Calculated Pout bar	1.3000
Head m	3.0658
Vol. flow rate m3/h	20.0432
Mass flow rate kg/h	20000.0000

EK-1. (Devam) Chemcad Simulasyon Sonuçları

Çizelge 1.18. Chemcad 18 numaralı ekipman verileri

Equip. No.	18
Name	Yakıt Hücres
Thermal mode	2
Temperature C	40.0000
Heat duty MJ/h	-1.0129
Key Component	8
Frac. Conversion	1.0000
Stoichiometrics:	
Hydrogen	-1.000

Çizelge 1.19. Chemcad 19 numaralı ekipman verileri

Equip. No.	19
Name	
1st Stream T Out C	111.0000
Calc Ht Duty MJ/h	-5383.1924
LMTD Corr Factor	1.0000
1st Stream Pout bar	1.5000

EK-1. (Devam) Chemcad Simulasyon Sonuçları

Çizelge 1.20. Chemcad 20 numaralı ekipman verileri

Equip. No.	20
Name	
K values:	
Water	0.987
Hydrogen Sulfid	1422.219
CaCl ₂	7.804E-019
NaCl	1.439E-009
Na ₂ SO ₄	1.000E-020
KCl	1.133E-009
MgCl ₂	1.000E-020
Hydrogen	33585.934
Sulfur	1.000E-010
Vanadium(V)	1.000E-020
Vanadium(IV)	1.000E-020
H ⁺	1.000E-020

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : TÜRKHARSLAN, Mehmet
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 30.11.1984 Denizli
 Medeni Hali : Evli
 Telefon : 0 (533) 657 23 69
 e-mail : mehmetturkarstan@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Lisans	Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü	2009
Lise	Denizli Hasan Tekin Ada Lisesi	2003

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
Eylül 2013- Devam	ReNOE ENERJİ	AR-GE Mühendisi
Mart 2012-Ağustos 2013	METANOKS ELEKTRİK ÜRETİM A.Ş.	AR-GE Mühendisi
Haziran 2010-Şubat 2012	TEKNOPROM	AR-GE Mühendisi

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Sinemaya gitmek, masa tenisi oynamak, güncel olayları takip etmek.