

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MAGNEZYUM ATIKLARINDAN HİDROJEN ÜRETİMİNİN İNCELENMESİ

ÇİSEM ÖZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. AYSEL KANTÜRK FİGEN**

İSTANBUL, 2017

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MAGNEZYUM ATIKLARINDAN HİDROJEN ÜRETİMİNİN İNCELENMESİ



**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. AYSEL KANTÜRK FİGEN**

İSTANBUL, 2017

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MAGNEZYUM ATIKLARDAN HİDROJEN ÜRETİMİNİN İNCELENMESİ

Çisem ÖZ tarafından hazırlanan tez çalışması 31.05.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Sema BAYKARA

Yıldız Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Korkut AÇIKALIN

Marmara Üniversitesi



Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nün 2016-07-01-YL05 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimin yönetimini üstlenen, her türlü desteğini esirgemeyerek öneri ve fikirleri ile çalışmalarına katkıda bulunan beni yönlendiren ve yüksek lisans süresince yardımları ile her zaman yanımda olan çok değerli hocam Doç. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN'e sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Sayın hocam Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN'e tez deneylerimin yapılması sırasında kullanıma sunduğu laboratuvar olanakları için teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım. Tez çalışmamı 2016-07-01-YL05 numaralı proje kapsamında destekleyen Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim.

Yüksek lisans deneysel çalışmalarım süresince her konuda gösterdiği desteği, anlayışı ve yardımları için Dr. Bilge COŞKUNER FİLİZ'e teşekkür ederim. Ayrıca deneysel çalışmalarımda yardımcı olan çalışma arkadaşım Didem AKDENİZ'e teşekkür ederim.

Hayatımın her anında hep destek olan, benden ilgi, destek ve anlayışlarını esirgemeyen, bu günlere gelmemde büyük emekleri olan sevgili babam Hasan ÖZ'e, annem Safiye ÖZ ve abim Olcay ÖZ'e sonsuz teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım.

Mayıs, 2017

Çisem ÖZ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	vii
KISALTMA LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
ABSTRACT.....	xiv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	5
1.1 Literatür Özeti.....	5
1.2 Tezin Amacı.....	6
1.3 Hipotez.....	6
BÖLÜM 2	
HİDROJEN ENERJİSİ VE MEVCUT DURUMU	8
2.1 Dünya ve Türkiye'deki Enerji Tüketimi	8
2.2 Hidrojen Üretim Yöntemleri	13
BÖLÜM 3	
MAGNEZYUM TEMELLİ HİDROJEN GAZI ÜRETİMİ	16
BÖLÜM 4	
MEKANİK ALAŞIMLANDIRMA TEKNİĞİ VE MAGNEZYUM MODİFİKASYONDAKİ UYGULAMALARI	26
4.1 Ham malzemeler.....	29
4.2 Öğütücü tipleri.....	29
4.2.1 SPEX tipi öğütücü.....	30
4.2.2 Planet tipi öğütücü	31
4.2.3 Attritör tipi öğütücü.....	31
4.3 Proses koşulları	32
4.3.1 Öğütme hızı ve zamanı	32

4.3.2	Öğütme kabının büyüklüğü ve çeşidi.....	33	
4.3.3	Bilya:katı oranı	34	
4.3.4	Öğütme atmosferi ve sıcaklığı	34	
4.3.5	Proses kontrol ajanı	35	
BÖLÜM 5			
DENEYSEL ÇALIŞMALAR			36
5.1	Hammaddeler, Modifikasyon Ajanları ve Aktivatörler	36	
5.2	Ekipmanlar	37	
5.2.1	Bilyalı öğütücü	37	
5.2.2	İnert atmosfer kabini	37	
5.2.3	pH ve iletken ölçer	38	
5.3	Enstrümantal Analiz Cihazları	38	
5.4	DeneySEL Yöntem.....	38	
5.4.1	Magnezyum Kaynaklarının Karakterizasyonu	39	
5.4.2	Magnezyum Kaynaklarının Mekanokimyasal Modifikasyonu	39	
5.4.3	Hidrojen Gazı Üretimi ve Hız Profillerinin Belirlenmesi.....	40	
BÖLÜM 6			
SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....			43
6.1	Magnezyum Hammaddelerin Karakterizasyon Sonuçları	43	
6.2	Magnezyum Kompozitlerin Karakterizasyon Sonuçları.....	46	
6.3	Granül ve Talaş Magnezyum Hammaddelerinin Hidrojen Gazı Üretiminin İncelenmesi	51	
6.3.1	Hidrojen gazı üretim hacmi ve verimi	51	
6.3.2	Hidrojen gazı üretim reaksiyonu hızı profilleri	54	
6.4	Granül Magnezyum Kompozitlerinden Hidrojen Gazı Üretiminin İncelenmesi.....	59	
6.4.1	Hidrojen gazı üretim reaksiyonu hızı profilleri.....	60	
6.5	Talaş Magnezyum Kompozitlerinden Hidrojen Gazı Üretiminin İncelenmesi	62	
6.5.1	Hidrojen gazı üretim reaksiyonu hızı profilleri.....	63	
BÖLÜM 7			
SONUÇ VE ÖNERİLER			67
KAYNAKLAR			70
ÖZGEÇMİŞ.....			72

SİMGE LİSTESİ

Al	Alüminyum
Å	Armstrong
Ar	Argon
Au	Altın
A	Alfa
Cu K α	Bakır K alfa tüpü
°C	Celsius derece
CH ₃ COOH	Sirke
C ₄ H ₈ O	Tetrahidrofuran
Cl	Klor
cm	Santimetre
dk	Dakika
E _a	Aktivasyon Enerjisi
γ	Gama
g	Gram
He	Helyum
H ₂	Hidrojen gazı
ΔH	Reaksiyon Entalpisi
kg	Kilogram
kV	Kilovolt
kj	Kilojoule
kW	Kilowatt
lt	Litre
m	Metre
M	Metal
mA	Mili amper
Mg	Magnezyum
MgH ₂	Magnezyum hidrür
mm	Mili metre
ml	Mili litre
ms	Mili saniye
MgF ₂	Magnezyum florür

MgO	Magnezyum oksit
Mg(OH) ₂	Magnezyum hidroksit
Mg-CoCl ₂	Magnezyum kobalt klorür
Mtep	Milyon ton eşdeğer petrol
NaCl	Sodyum klorür
NaF	Sodyum florür
NH ₄ Cl	Amonyum klorür
Ni	Nikel
NiCl ₂	Nikel klorür
N ₂	Azot
O ₂	Oksjen
pH	Power of Hydrogen
s	Saniye
θ	Teta açısı
THF	Tetrahidrofuran



KISALTMA LİSTESİ

ABD	Amerika Birleşik Devletleri
ağ.	Ağırlıkça
GSMH	Gayri Safi Milli Hasıla
MT	Metal Oksit
PDF	Powder Difrraction File
rpm	Revolutions per minute
SEM	Scanning Electron Microscope
SOEC	Solid Oxide Electrolysers Cells
XRD	X-Ray Difrraction Spectroscopy
XRF	X-Ray Flouresans Spectroscopy

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	2015 yılı Dünya’da birincil enerji tüketim oranları 9
Şekil 2.2	1990-2035 kaynak bazında Dünya enerji talebi 9
Şekil 2.3	2030 yılına kadar tahmini dünya enerji tüketimi..... 12
Şekil 2.4	Hidrojen üretim kaynakları ve metodları..... 14
Şekil 3.1	Farklı miktardaki CoCl_2 içeriğinin H_2 gazı üretim verimi üzerindeki etkisi..... 17
Şekil 3.2	Öğütme sonrası SEM görüntüleri 19
Şekil 3.3	MgH_2 ve MgH_2 -tuz tozlarının saf sudaki etkin yüzey alanları ile dönüşüm verimlilikleri arasındaki ilişki..... 19
Şekil 3.4	Magnezyum atıkları 20
Şekil 3.5	Deniz suyu ve % 20 ağırlıkta sitrik asit varlığında atıklardan üretilen H_2 hacmi 20
Şekil 3.6	$\text{Al-H}_2\text{O}$ reaksiyonu şematik gösterimi 21
Şekil 3.7	Hidroliz ürünlerinin XRD sonuçları..... 23
Şekil 3.8	Mg-2.7Ni alaşımı ve % 3.5 ağırlıkta NaCl ’den H_2 elde sonucunda alaşımın yüzey morfolojisi..... 24
Şekil 3.9	Hidrojenize edilmiş Mg_3La SEM görüntüsü 25
Şekil 4.1	Mekanik alaşımlandırılmış ürünlerin potansiyel uygulamaları..... 27
Şekil 4.2	Mekanik alaşımlandırmayı etkileyen faktörler 28
Şekil 4.3	SPEX tipi öğütücü ve ekipmanları 30
Şekil 4.4	Fritsch Pulverisette bilyalı öğütücü..... 31
Şekil 4.5	Attritör öğütücü 32
Şekil 5.1	Hammadde olarak kullanılan magnezyum kaynakları 36
Şekil 5.2	H_2 üretim düzeneği 41
Şekil 6.1	G-Mg ve T-Mg hammaddelerin XRD paternleri..... 43
Şekil 6.2	Magnezyum hammaddelerinin SEM görüntüleri 45
Şekil 6.3	Mg kompozitlerin XRD paternleri 50
Şekil 6.4	G-Mg kompozitlerinin SEM görüntüleri..... 50
Şekil 6.5	T-Mg kompozitlerinin SEM görüntüleri 51
Şekil 6.6	G-Mg hammaddesinden üretilen H_2 hacmi 52
Şekil 6.7	T-Mg hammaddesinden üretilen H_2 hacmi..... 53
Şekil 6.8	G-Mg hammaddesinden H_2 üretim hızı 55
Şekil 6.9	T-Mg hammaddesinden H_2 üretim hızı..... 56
Şekil 6.10	G-Mg kompozitlerinden üretilen H_2 hacmi 59
Şekil 6.11	G-Mg kompozitlerinden H_2 üretim hızı 61

Şekil 6.12 T-Mg kompozitlerinden üretilen H ₂ hacmi	63
Şekil 6.13 T-Mg kompozitlerinden H ₂ üretim hızı	64



ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Türkiye'nin yenilenebilir enerji kaynakları potansiyelleri.....	11
Çizelge 5.1 Mekanokimyasal modifikasyonda kullanılan ajanlar.....	37
Çizelge 5.2 Karakterizasyonda kullanılan enstrümantal analiz cihazları	38
Çizelge 5.3 Hazırlanan kompozitler ve mekanokimyasal modifikasyon işlemleri	40
Çizelge 5.4 Hidroliz çözeltilerin pH ve iletkenlik değerleri	41
Çizelge 6.1 Mg hammaddelerinin karakteristik pikleri ve kristalografi parametreleri.....	44
Çizelge 6.2 T-Mg ve G-Mg hammaddelerin elementel analiz sonuçları.....	46
Çizelge 6.3 Mg kompozitlerin karakteristik pikleri ve kristalografi parametreleri.....	48
Çizelge 6.4 Mg kompozitlerin elementel analiz sonuçları	49
Çizelge 6.5 Mg hammaddelerinin hız profili bölgeleri ve H ₂ gazı üretim hızı	58
Çizelge 6.6 G-Mg kompozitlerinin hız profili bölgeleri ve hidrojen gazı üretim hızı.....	62
Çizelge 6.7 T-Mg kompozitlerinin hız profili bölgeleri ve H ₂ gazı üreti hızı.....	65

MAGNEZYUM ATIKLARINDAN HİDROJEN ÜRETİMİNİN İNCELENMESİ

Çisem ÖZ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN

Yenilenebilir enerji teknolojilerinin geliştirilmesi, tükenen enerji kaynakları ve artan enerji talepleri sebebiyle önem kazanmaktadır. Son yıllarda yüksek potansiyele sahip enerji taşıyıcı olan hidrojen (H_2) sistemlerinin geliştirilmesi üzerine araştırmalar hız kazanmıştır. Metaller ve kompozit malzemelerden, özellikle düşük ağırlıklı metaller içerisinde magnezyum (Mg)'dan H_2 üretimi önemli konular arasında yer bulmaktadır.

Tez kapsamında, granül ve atık Mg hammaddelerine organik ve inorganik ajanlar katılarak mekanokimyasal modifikasyon uygulanmış, H_2 gazı üretimi incelenmiş ve hız profilleri oluşturulmuştur. Modifikasyon sonrası elde edilen Mg kompozitleri, aktivatör olarak kullanılan 2.5 M $NiCl_2$ ve farklı konsantrasyonlardaki sirke-asetik asit (% 0.8-4 ağırlık) çözeltileri ile H_2 üretimi üzerindeki etkileri incelenmek üzere hidroliz edilmişlerdir. Mekanokimyasal modifikasyon granül ve atık Mg hammaddelerinin yüzey özelliklerini iyileştirerek sirke-asetik asit hidroliz ortamındaki H_2 çıkış hızlarında sırasıyla 9 kat ve 2 kat artış sağlamıştır. Sonuç olarak, mekanokimyasal modifikasyona uğramış Mg bazlı malzemelerden biyobozunabilir, çevre dostu sirke-asetik asit ortamında H_2 üretiminin hidroliz kinetiği üzerinde olumlu etkisi bulunmaktadır.

Anahtar Kelimeler: H_2 üretimi, granül magnezyum, mekanokimyasal, atık magnezyum, hidroliz, sirke

**INVESTIGATION OF HYDROGEN PRODUCTION FROM MAGNESIUM
WASTES**

Çisem ÖZ

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Doç. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN

The development of renewable energy technologies is gaining importance due to the depletion of energy resources and rising energy demands. Research on the development of hydrogen systems, which are energy carriers with high potential has been accelerated in recent years. Hydrogen production from low-weight metals, especially from magnesium (Mg) among metals and composite materials, stands as the most important issues.

In the scope of the thesis, mechanochemical modification was applied by adding organic and inorganic agents to granular and waste Mg raw materials, hydrogen gas production was investigated and velocity profiles were established. Mg composites obtained after the modification were hydrolyzed with activators of 2.5 M NiCl₂ and vinegar-acetic acid (0.8-4 wt. %) at different concentrations to investigate their effects on H₂ production. The mechano-chemical modification improves the surface properties of granular and waste Mg raw materials increase the H₂ desorption rates, 9 times and 2 times respectively, in the vinegar-acetic acid hydrolysis medium. As a result, there is a positive effect of H₂ production from Mg based materials subjected to mechanochemical modification in environmentally friendly and biodegradable vinegar-acetic acid medium on the hydrolysis kinetics.

Key words: H₂ production, pure magnesium, mechanochemical, waste magnesium, hydrolysis, vinegar

1.1 Literatür Özeti

Günümüzde önemi artan enerji sektörü ve enerji verimliliği konusu, ülkelerin iç ve dış politikası ile beraber ekonomik faaliyetlerini de ciddi olarak etkilemektedir. Ekonomik gelişmeyi devam ettirebilmek için gerek duyulan enerji en çok kömürden ve hidrokarbon kökenli fosil yakıtlardan sağlanmaktadır. Fosil yakıtların gelecek 50-60 sene içerisinde tükeneceği tahmin edilip, enerji üretim süreçleri, taşınmalarının zorlukları ve tüketilmelerinin sonucunda çevreye olumsuz etkileri sebebiyle kullanımlarının en az seviyeye düşeceği bilinmektedir.

Yenilenebilir temiz bir enerji kaynağı olan hidrojen (H_2) enerjisinin yakıt pilleri, ulaşım sektörü, elektrik santralleri ve endüstriyel uygulamalarda kullanımının yaygınlaşarak geleceğin enerjisi olacağı kabul edilmektedir. H_2 'nin enerji kaynağı olarak kullanımının yaygınlaşması için verimli, güvenilir ve pratik depolama yönteminin geliştirilmesi gerekmektedir. Son zamanlarda H_2 üretimi ve depolanmasında kullanılacak lityum (Li), karbon (C), sodyum (Na), bor (B), magnezyum (Mg) ve alüminyum (Al) gibi hafif metallerin hidrürleri ve kompozitleri üzerinde çalışılmaktadır. Bunların içerisinde Mg ve kompozitleri düşük ağırlık ve düşük maliyeti ile ön plana çıkmaktadır. Mg en çok yararlanılan özelliği, ağırlığının az olması ve kompozitlere kattığı özellikleridir. Özellikle Al ilaveli Mg kompozitlerinin mekanik dirençleri oldukça fazladır.

Mekanokimyasal yöntem ile yüzeyi iyileştirilen Mg kaynaklı kompozitlerden hidroliz yöntemi ile H_2 enerjisi üretim tekniği çevre dostu bir yöntemdir. Yüzey özellikleri

geliştirilen kompozitlerin kullanımı ve etkin hidroliz ortamının sağlanması için uygun aktivatörlerin hidroliz ortamına ilave edilmesi durumunda H₂ eldesi hızlı ve verimi yüksek sistemler elde edilmektedir.

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasında, granül ve atık Mg hammaddeleri ile farklı ortamlarda gerçekleştirilen hidrolizler sonucunda H₂ üretimi incelenmiştir. Hammadde olarak granül ve atık Mg kullanılarak; uygulanan modifikasyonlar öncesinde yapısal olarak analiz edilmişlerdir. H₂ üretimi denemeleri öncesinde hammaddeler üzerinde mekanokimyasal modifikasyonlar ile yüzey özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Hidroliz veriminin arttırılması için hammaddeler, tetrahidrofuran (THF) organik çözücüsü ve sodyum klorür (NaCl) oksit kırıcı ajan ile beraber bilyalı öğütme işlemine tabi tutulmuşlardır. Hazırlanan modifiye kompozitler üzerinde farklı hidroliz ortamlarında hidroliz denemeleri gerçekleştirilmiş olup; H₂ verimi bakımından optimum kompozit miktarı ile etkileşen en uygun hidroliz ortamı aktivatörü belirlenmeye çalışılmıştır.

1.3 Hipotez

Tez çalışması kapsamında yapılan incelemeler sonucunda, organik ajan THF ve oksit kırıcı ajan % 10 ağırlıkta NaCl kullanılarak uygulanmış mekanokimyasal modifikasyon granül ve atık Mg hammaddeleri üzerinde yüzey özelliklerini iyileştirici bir etkiye sahip olmuştur. Hidroliz denemeleri, farklı konsantrasyonlardaki (% 0.8-4 ağırlıkta) sirke-asetik asit ve 2.5 M NiCl₂ ortamlarında gerçekleştirilmiş olup, sirke-asetik asit ortamının daha hızlı ve verimli hidroliz reaksiyonlarına olanak sağladığı belirlenmiştir.

Granül Mg hammaddesi ile yapılan hidrolizlerde, sirke-asetik asit aktivatörünün optimum konsantrasyon değeri % 2.4 ağırlıkta olarak tespit edilmiş olup, mekanokimyasal yöntem sonucu elde edilen granül Mg kompozitinden H₂ çıkış hızı 9 kat artış göstermiştir. Modifiye edilmiş atık Mg kompoziti, atık Mg hammaddesinden % 30'luk hız artışı ile reaksiyon göstermeye başlamıştır.

Mekanokimyasal modifikasyon sonrası, granül ve atık Mg'nin yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi sağlanmış ve hidroliz ortamına aktivatör ilavesi ile H₂ gazı üretimi hızı arttırılmıştır. Bununla beraber, biyobozunabilir aktivatör kullanımı ile H₂ üretimi için çevre dostu bir sistem oluşturulmuştur.



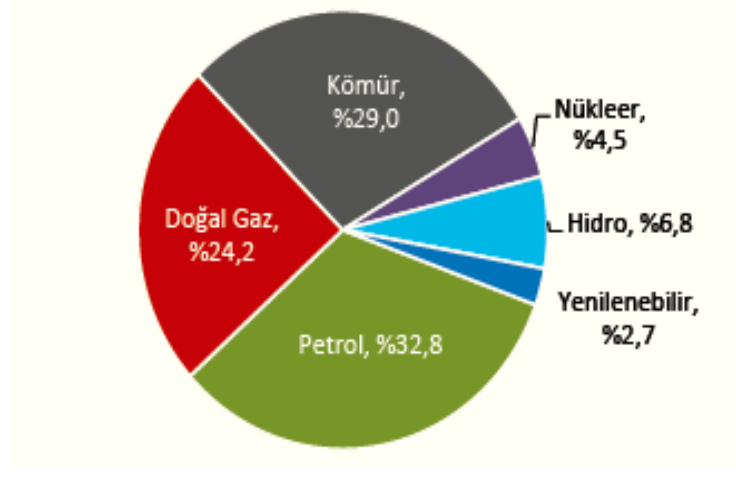
BÖLÜM 2

HİDROJEN ENERJİSİ VE MEVCUT DURUMU

Hidrojen, insan ve çevre sağlığı bakımından zararlı bir yan ürün oluşumuna neden olmayan bir enerji çeşididir. Kömür, doğal gaz gibi fosil kaynaklardan, sudan ve biyokütleden de üretilebilen hidrojen, temiz bir enerji kaynağı olmasının yanı sıra bir enerji taşıyıcısı olarak da düşünülmektedir. 20. yüzyılın enerji taşıyıcısı elektrik, 21. yüzyılın ise hidrojen olarak görülmektedir. Hidrojen enerjisi; uygun şartlarda kolayca üretilebilen, güvenilir bir şekilde taşınabilen, taşınması sırasında çok fazla enerji kaybının yaşanmadığı, ulaşım araçlarından ısıtma sistemlerine, endüstriden evlere kadar her alanda yararlanacağımız bir enerji sistemidir [1].

2.1 Dünya ve Türkiye'deki Enerji Tüketimi

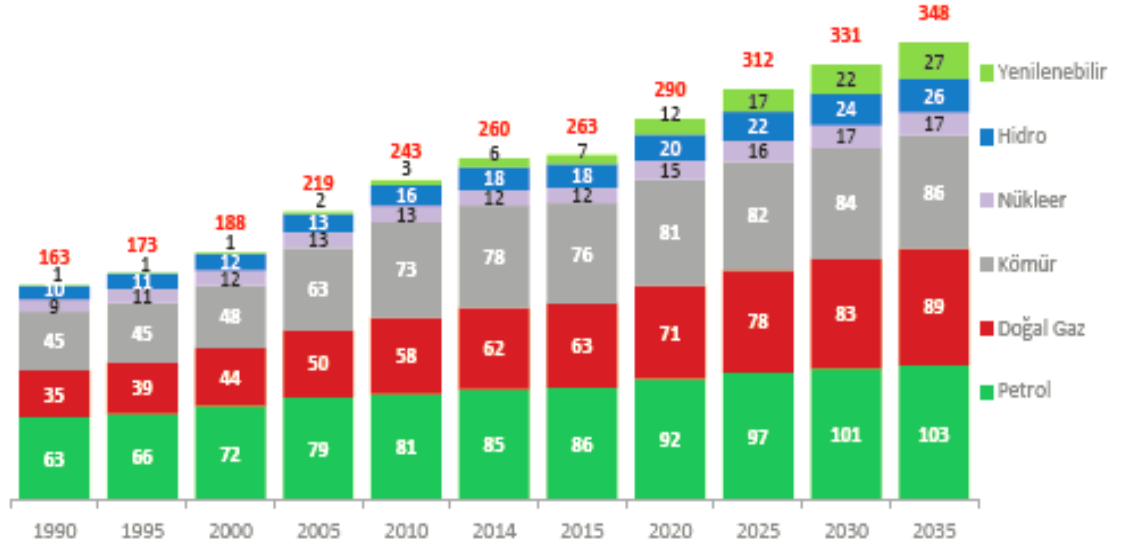
Dünya'daki enerji tüketimini karşılayan kaynakların yaklaşık olarak % 87'sini petrol, kömür ve doğal gaz gibi fosil yakıtlar oluşturmaktadır. 2015 yılı verilerine göre petrol ulaştırma sektöründeki kullanımı sonucunda en çok tüketilen enerji kaynağı olmaktadır. Şekil 2.1'de de görüldüğü gibi petrolün ardından elektrik üretimindeki kullanımları ile doğal gaz ve kömür gelmektedir. Kurumlar (Uluslararası Enerji Ajansı, ABD Enerji İdaresi vb.) tarafından yapılan araştırma sonuçlarına göre petrol ve doğal gazın gelecek dönemlerde de enerji tüketimini karşılayan kaynaklar arasında üst sıralarda yer alarak paylarını koruyacakları öngörülmektedir [2].



Şekil 2.1 2015 yılı Dünya’da birincil enerji tüketim oranları [2]

1990 yılından beri hızla artan enerji talebine karşılık tüketilen kaynakların oranlarının Şekil 2.2’de görülebileceği üzere petrol, doğal gaz ve kömür üzerinde yoğunlaştığının ve bu oranların 2035 yılına kadar öngörülen tahminleri gösterilmektedir. Enerji taleplerindeki artış doğrultusunda petrolün elektrik enerjisi kaynağı olarak kullanımının giderek azalacağı beklenmektedir [2].

milyon petrol eşdeğeri varil/ gün



Şekil 2.2 1990-2035 kaynak bazında Dünya enerji talebi [2]

Türkiye'nin enerji sarfiyatı ve ithalatı, giderek hızlı bir şekilde artmaktadır. Türkiye'de fosil kaynaklar; linyit, taşkömürü, asfaltit, bitümlü şistler, ham petrol, doğalgaz, uranyum ve toryum olarak sıralanmaktadır. Ayrıca hidrolik enerji, jeotermal enerji, güneş enerjisi, rüzgar enerjisi ve biyokütle enerjisi gibi yenilenebilir potansiyel kaynaklar bulunmaktadır [3].

1998 yılında Türkiye'de yenilenebilir enerji kaynakları üretimi ve tüketimi, 11 Mtep ve toplam birincil enerji kaynakları talebinin % 15'i olarak gerçekleşmiştir. Kömür üretiminden sonra en yüksek üretime sahip yenilenebilir enerji kaynaklarının büyük bir kısmını biyokütle, geri kalan kısmını ise hidrolik enerji oluşturmaktadır. Yapılan araştırmalar sonucunda Türkiye'nin brüt hidrolik potansiyeli 430 milyar kWh/yıl, kullanılabilir hidrolik potansiyeli de 125 kWh/yıl olarak verilmektedir. Bitki ve hayvan artıkları, odun, tarımsal ürünler ve atıklardan oluşan biyokütle için ise brüt potansiyel 135-150 Mtep/yıl olarak hesaplanmaktadır [3].

Türkiye coğrafi konumu sebebiyle yılın yaklaşık % 30'unda güneş ışığı almaktadır ve rüzgar enerjisi potansiyeli açısından da zengin bir ülkedir. Türkiye'nin rüzgar enerjisi potansiyelinin 50 milyar kWh/yıl olduğu bilinmektedir. Kurulu durumda olan suyu ısıtmak için kullanılan güneş kolektörleri alanı ile en az 500 MW'lık ısı güç elde edilmektedir [3].

Türkiye'nin toplam yenilenebilir enerji kaynaklarının potansiyelleri Çizelge 2.1'de gösterilmiştir. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı tarafından yapılan tahminlere göre, yenilenebilir enerji kaynakları üretimlerinin artması ile beraber toplam enerji talebindeki payının azalması beklenmektedir [3].

1986 Chernobyl nükleer kazasından günümüze enerji tüketimine karşılık talebi karşılayabilmek üzere kaynağı nükleer enerji olarak değerlendirenler bir miktar azalmış durumdadır. Buna rağmen, dünya enerji tüketiminin % 6'sı ve dünya elektrik tüketiminin % 17'si nükleer güçten karşılanmaktadır. Nükleer kazalar konusundaki tehditler sonucunda ABD'de 1978 yılından beri tedbirli davranarak nükleer santral siparişi verilmemiştir. Bazı Avrupa ülkelerinin (Almanya, İsveç gibi) ise nükleer santrallerden daha az yararlanma yönünde çalışmalar başlatacakları belirtilmektedir [4].

Çizelge 2.1 Türkiye'nin yenilenebilir enerji kaynakları potansiyelleri [3]

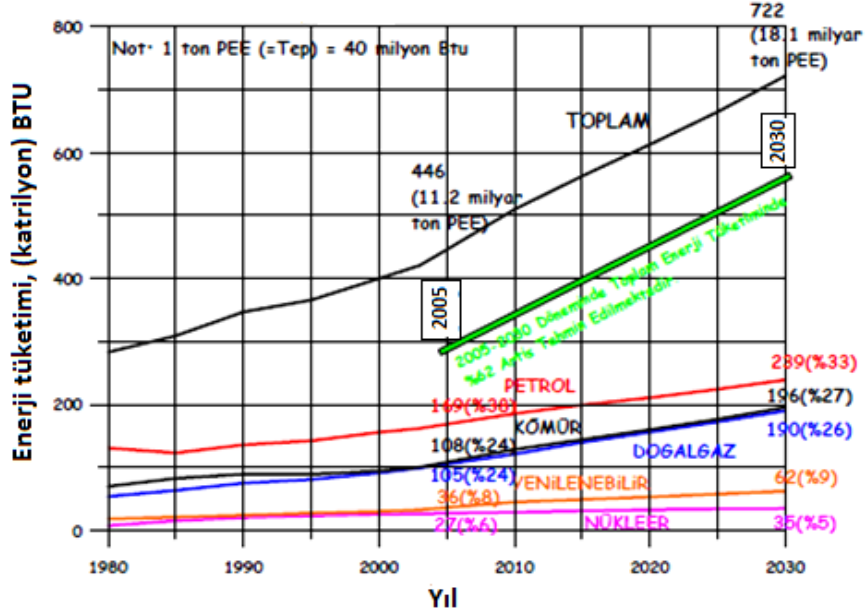
Kaynaklar	Brüt	Teknik	Ekonomik (Kullanılabilir)
Hidrolik Enerji (MW) (milyar kWh/yıl)	107500 430	53750 215	34862 124.5
Jeotermal Enerji Isı (MW) (Mtep/yıl) Elektrik (MW) (milyar kWh/yıl)	31.500 - 4500 -	7500 5.4 500 -	2843 1.8 350 1.4
Güneş Enerjisi Isı + Elektrik (MW) (milyar kWh/yıl) (Mtep/yıl)	111500 x 10 ³ 977000 80000	1400000 6105 500	116000 305 25
Rüzgar Enerjisi Elektrik (MW) (milyar kWh/yıl)	220000 400	55000 110	20000 50
Klasik Biomas Enerji Yakıt (Mtep/yıl)	30	10	7
Modern Biomas Enerji Yakıt (Mtep/yıl)	90	40	25

Dünya geneline bakıldığında, yenilenebilir enerji çeşidine ek olarak, nükleer gücün ve hidrojenin 2030 ve sonrasındaki yıllarda dünya enerji gereksiniminin gittikçe artan bir oranını karşılayacağı tahmin edilmektedir. Evrende en çok bulunan ve en hafif element olan H₂, fosil yakıtlar, yenilenebilir ve nükleer güç gibi bir çok birincil enerji kaynağından üretilmektedir ve çok sayıda kullanım alanı bulunmaktadır. Taşıtlarda güç üretimi sonucunda sadece suyu emisyon olarak veren kullanımıyla hidrojen, araçlardaki yakıt hücrelerinde depolanabilir [4].

Hidrojen doğrudan içten yanmalı motorlarda kullanılabilir ve katalitik yüzeyler için alevsiz yanmaya uygun bir yakıttır. Ancak hidrojen kullanımının gelişimi ve yaygınlaşması en çok yakıt pili uygulamalarında görülmektedir [1].

Dünya'da 2005-2030 yılları arasında toplam enerji tüketiminin yaklaşık % 62'lik bir artış göstereceği beklenmektedir (Şekil 2.3). Bu artış değeri Dünya enerji tüketiminde ortalama yıllık artış olarak % 2 'ye, elektrik üretiminde % 2.7'ye ve Gayri Safi Milli Hasıla

(GSMH) ortalama yıllık artış olarak % 3.8'e denk gelmektedir. Elektrik tüketiminde beklenen ortalama yıllık artış Çin için % 4.7'lik ve Hindistan için % 4.8'lik bir değer olacağı öngörülmektedir [4].



Şekil 2.3 2030 yılına kadar tahmini dünya enerji tüketimi [4]

Hidrojenin yakıt olarak kullanılmasına ilişkin düşünceler 1820 yıllarında başlamış fakat bu düşüncenin gerçekleşmesine yönelik çalışmaların başlatılması 150 yıl sonra gerçekleşmiştir. 1970'li yıllarda hidrojen enerji taşıyıcısı ve enerji sistemi olarak dikkat çekmemekteydi. Ancak, bazı devletler roketlerde yakıt olarak hidrojen kullanarak çeşitli çalışmalarını gizlice yürütmekteydiler. 1956 yılında yakıt olarak hidrojen kullanan ilk uçak denemesinin ABD tarafından yapıldığı bilinmektedir. Bununla beraber ABD Lockheed firması hidrojen ile çalışan kargo uçağı geliştirerek denemeler yapmaktaydı. Japonya'da hidrojenli uçaklar için geliştirmeler devam edilmekte olup, halen uzay araştırma roketlerinde hidrojen yakıtı kullanılmaktadır [5].

Son yıllarda hidrojenle çalışan değişik motorlar üretilmekte, otomobillere, otobüslere uygulanarak denemeler yapılmaktadır. Hidrojen yakıtı araçlara sıvılaştırılmış biçimde veya metalik hidrür biçiminde uygulanmaktadır [5].

2.2 Hidrojen Üretim Yöntemleri

Hidrojen kimya endüstrisinde amonyak ve metanol üretimi amacı ile sıkça kullanılmaktadır. Bununla birlikte yakın gelecekte temiz bir enerji olması sebebiyle önemli bir yakıt haline geleceği düşünülmektedir (Kalamaras ve Efstathiou [6]).

Hidrojen üretiminde kullanılan çeşitli kaynaklar ve teknolojiler mevcuttur; doğal gaz, kömür, benzin, metanol veya biyokütleden ısıyla; bakteriler ve alglerden fotosentezle; elektrik veya güneş ışığıyla suyu parçalayarak hidrojen üretilebilmektedir [7].

Hidrojen üretim metotları hammaddeye, elde edilmek istenen hidrojen miktarına ve saflık derecesine göre değişir. Şekil 2.4'de en sık kullanımı bulunan hidrojen üretim kaynakları ve metodları gösterilmektedir.

Hidrojen üretim kaynakları;

-Fosil yakıtlar (gazolin, hidrokarbonlar, petrol, kömür, doğal gaz, etanol, metanol ve hidrojen zengin gaz akımları),

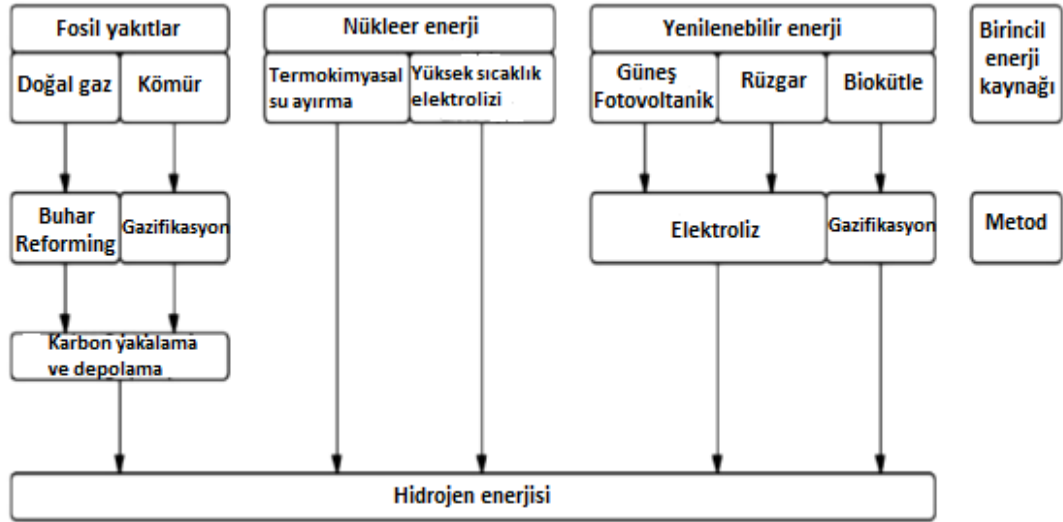
-Yenilenebilir kaynaklar (biyokütle, su, güneş, rüzgar) ve

-Nükleer enerji olarak sınıflandırılabilir.

Fosil yakıtlardan enerji üretimi günümüzde en yaygın ve düşük maliyetli hidrojen üretim yöntemidir. Buhar reforming yöntemiyle fosil yakıtlardan hidrojen üretimi en sık kullanılan yöntemdir. Bu yöntemde hammadde olarak genelde doğal gaz, hidrokarbonlar ve metanol kullanılmaktadır. İlk adımda hidrokarbonlar safsızlaştırılır ve karbon monoksit (CO) ve hidrojen üretilmektedir. Karbon monoksit ve su katalitik su-gaz değişimi reaksiyonu ile karbon dioksit (CO₂) hidrojene dönüşmektedir. Sonrasında H₂ gazı saflaştırılmaktadır (Kalamaras ve Efstathiou [6]).

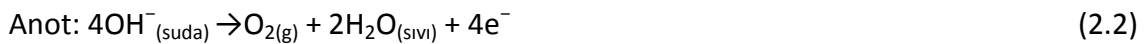
Hidrojen üretimi için ayrıca kömür gazlaştırma yöntemi vardır. Gazifikasyon işlemi kolaylıkla kükürtün giderilmesine imkan sağladığından avantajlı bulunmaktadır. Ortalama olarak 6 kg kömürden 3.785 lt benzine eşdeğer 1 kg hidrojen elde edilmektedir. Kömür dünyanın bilinen en zengin fosil yakıttır ve kömür yataklarına biçilen ömür tahmini 200 yıl kadar olsa da, bunun 400 yıla kadar çıkabileceği söylenmektedir. Katı ve kanalizasyon atıkları da hidrojen üretimi için hammadde olup, gazifikasyon işlemine bağlı olarak, sentez gazının hava veya oksijenle reformasyonu

sonucunda hidrojen vermektedir. Termokimyasal çevrimlerle sudan, fotokimyasal işlemler sonucunda organometalik bileşikler veya enzim su karışımından hidrojen üretilmektedir [8].



Şekil 2.4 Hidrojen üretim kaynakları ve metodları (Acar ve Dincer [9])

Yenilenebilir kaynaklardan suyun elektrolizi ile hidrojen üretim yöntemi 1890 yılından beri bilinen ve günümüzde Dünya çapında hidrojen üretiminin yaklaşık olarak % 4'lük kısmını oluşturan bir yöntemdir. Denklem 2.1 ve 2.2'de görüldüğü gibi su molekülünün 2 elektrolitten geçerek H₂ ve oksijene (O₂) ayrılması elektroliz yönteminin temelini oluşturmaktadır;



Nükleer enerjiden termokimyasal su ayırma yöntemi ile yüksek sıcaklıklarda nükleer reaktör içerisinde hidrojen üretimi gerçekleştirilmektedir (Acar ve Dincer [9]).

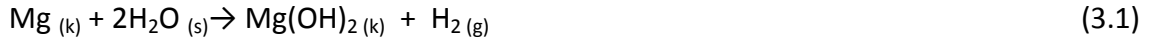
Yüksek-sıcaklık elektrolizi, yüksek-sıcaklık yakıt hücresi temeline dayanmaktadır. Genel uygulamalarda 700–1000°C'de çalışan katı oksit elektroliz hücreleri (SOEC) kullanılmaktadır. Bu sıcaklıklarda, yakıt hücresi reaksiyonları elektroliz reaksiyonlarına daha kolay çevrilebilmektedir. Fotovoltaik sistemler elektroliz hücreleri ile

birleştirilerek suyun elektrolizi güneş ışınları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu tip sistemler, hidrojenin sudan elektroliz maliyetini düşürmektedir (Kantürk ve Pişkin [10]).



MAGNEZYUM TEMELLİ HİDROJEN GAZI ÜRETİMİ

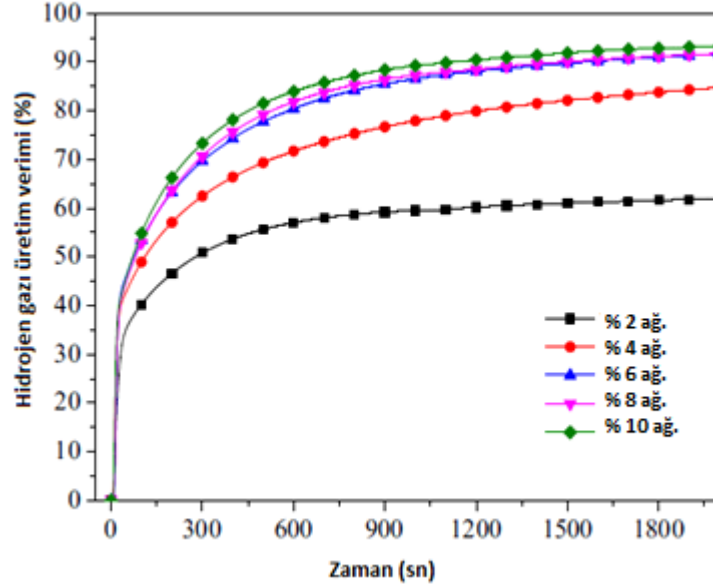
Hafif ağırlıklı aktif metallerin su ile olan hidroliz reaksiyonu, H₂ gazı üretiminde alternatif olarak kullanılmaktadır. Bu metaller arasından Mg, yüksek elektron yoğunluğu, yüksek oksidasyon potansiyeli ve yeryüzünde bol miktarda bulunması sebebiyle H₂ gazı üretimi için en uygun metallerden biri olmaktadır. Su ise yüksek H₂ içeriği sebebiyle en iyi H₂ kaynağı olarak görülmektedir. Su ve Mg arasındaki ekzotermik reaksiyon ($\Delta H = -354$ kJ/mol) ile H₂ gazı üretimi Eşitlik 3.1'de verildiği gibi gerçekleşmektedir (Sun vd. [11]):



H₂ gazı üretimi gerçekleşirken Mg yüzey üzerinde oksit tabakasının oluşumuna bağlı olarak, suyun metal yüzey içerisinden ilerlemesi zorlaşır ve reaksiyon hızı ve verimini olumsuz yönde etkilemektedir. Yapılan çalışmalar; özellikle mekanik alaşımlandırma metodunun metal yüzeylerin modifiye edilmesi ile H₂ depolama ve üretim özelliklerinin geliştirilebilir olduğunu göstermektedir. Bu amaçla Mg ve diğer metallerin, geçiş metalleri, metal olmayan bileşikler ve oksitlerin birleştirilmesiyle kompozitler hazırlanmış ve yüzey özelliklerinin değişimi incelenmiştir (Ivanov vd. [12]).

Sun Q. vd. (2015), su içerisindeki Mg-CoCl₂ kompozitinden H₂ üretimini incelemişlerdir. Mg'a farklı oranlarda (% 2, 4, 6, 8 ve 10 ağırlık) CoCl₂ ekleyerek bilyalı öğütme işlemini gerçekleştirmişlerdir. 1:10 katı:top kütle oranında paslanmaz çelik bilyalar (çap 5.1mm) kullanarak argon atmosferi altında 1 saat boyunca öğütme yapmışlardır. Hazırlanmış oldukları Mg-CoCl₂ kompozitlerinin hidroliz reaksiyonlarını saf su ile 250 ml'lik deney

tüpü içerisinde yapmışlardır. Kondenserdan geçen H₂ gazı içerisindeki su buharını, kurutucu ünitesinde gidermişlerdir. Her denemede 1 g Mg kullanılarak, 2 kez tekrar etmişlerdir. Farklı miktardaki CoCl₂ içeriğinin H₂ gazı üretim verimi üzerindeki etkisi Şekil 3.1’de verilmektedir. CoCl₂ içeriğinin artmasıyla H₂ gazı üretim verimi giderek artış göstermiştir fakat %6 ağı. CoCl₂ içeriğindeki kompozitine daha fazla miktarda CoCl₂ eklenmesiyle önemli bir değişim gözlemlenmemişlerdir.



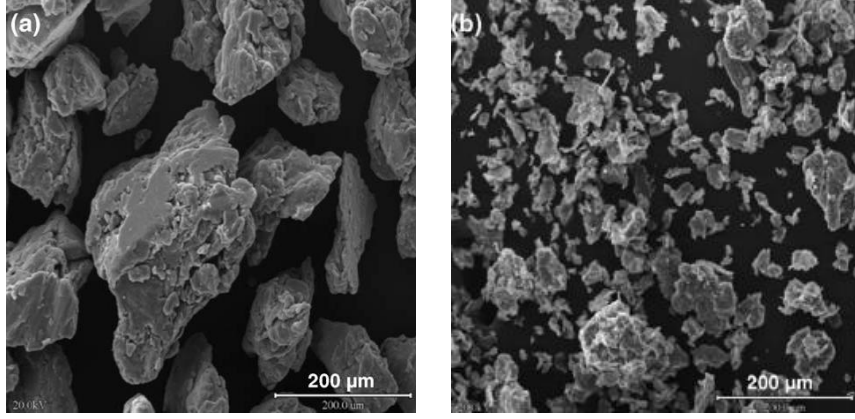
Şekil 3.1 Farklı miktardaki CoCl₂ içeriğinin H₂ gazı üretim verimi üzerindeki etkisi (Sun vd. [11]).

Cl⁻ iyonları başlangıç aşamasında metal hidroksit tabakası oluşumunu önleyerek, su iyonlarının metal yüzeyinden iç kısımlara geçişine olanak sağladığı ve bu durumun sonucunda Cl⁻ iyonlarının tepkimenin ilerlemesine yardımcı olduğu düşünülmektedir. Co elementi Mg elementine göre daha yüksek elektropozitif özelliğe sahip olup, H₂ gazı oluşumuna katkı sağlamaktadır. Su içeriğinin H₂ verimi üzerindeki etkisini incelemek için 1 g Mg kullanılarak, farklı oranlardaki su (30, 40, 50 ve 70 g.) miktarları ile denemeler yapılmıştır. Eklenen su miktarının artması ile Mg(OH)₂'nin çözünürlüğü arttığı belirlenmiş ve etkin H₂ gazı üretimi için en ideal oranın Mg:su 1:40 olduğu denemeler sonucunda tespit edilmiştir. Farklı reaksiyon sıcaklıklarının (30, 40 ve 50 °C) H₂ üretimine etkisini Mg-%6 ağı. CoCl₂ kompozitinde belirlenen en ideal Mg:su 1:40 oranında incelemişlerdir. Sıcaklığın artmasıyla reaksiyonun daha verimli gerçekleştiği ve

optimum reaksiyon sıcaklığı 50°C olarak belirlenmiştir. Moleküllerin aktivasyonu ve su içerisinde $Mg(OH)_2$ 'nin çözünürlüğünün artarak Cl^- iyonlarının olumlu etkisi için sıcaklığın önemli bir parametre olduğu sonucuna varılmıştır. Sonuç olarak bilyalı öğütme ile hazırlanan Mg-CoCl₂ kompozitinde H₂ veriminin CoCl₂ içeriğine, Mg:su oranına ve sıcaklığa göre önemli ölçüde değiştiği görülmüştür. En iyi sonuç Mg-%6 ağ. CoCl₂ kompozitinde, Mg:su 1:40 oranında ve 50° C'de gerçekleşmiş olup H₂ üretimi dakikada 558.6 ml/dk.g ve % 98.6 verimle gerçekleşmiştir (Sun vd. [11]).

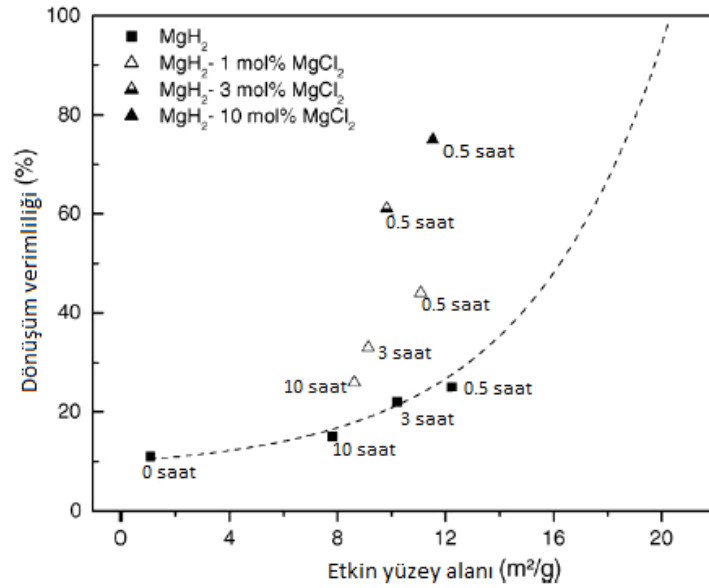
Grosjean ve Roue (2006), Mg ve MgH₂'nin saf su ve 1 M KCl içerisindeki H₂ üretimini gözlemlemişlerdir. Hidroliz reaksiyonunun dönüşümü ve kinetiğinin kontrolünde öğütme süresi (0.5, 3 ve 10 saat), tuz miktarı (%1 ,%3 ve %10 mol) ve tuz bileşikleri (KCl, NaCl, LiCl ve MgCl₂) gibi reaksiyon parametrelerini incelemişlerdir. Mg ve Mg-Ni kompozitlerinde yüksek enerjili öğütme uygulanması ve 1 M KCl çözeltisi varlığında daha etkin ve hızlı hidroliz gerçekleştirdiğini gözlemlemişlerdir. Buna karşın saf su ile öğütülmüş olan Mg ve Mg-Ni kompozitlerinin reaksiyonu, 1 M KCl ve saf su ile öğütülmüş olan MgH₂ ve MgH₂-Ni kompozitlerinden daha düşük verimlilik ve etkinlik göstermektedirler. En iyi hidroliz kinetiği ve verimi 30 dakika öğütülmüş Mg-% 10 Ni kompozitinde elde edilmiştir. Reaksiyon Cl^- varlığında 1 saat içerisinde tam olarak tamamlanmıştır. Bu durum, Mg ve Ni elementleri arasında oluşan mikro galvanik hücre oluşumuyla ilişkilendirilmektedir. Sonuç olarak; sulu ortam içerisinde Mg korozyonunun parametrelerinin hidroliz için önemli derecede etkili olduğu anlaşılmaktadır (Grosjean ve Roue [13]).

Öğütme prosesi esnasında gerçekleşen aşınma korozyonu, Şekil 3.2'de de görüldüğü gibi yeni yüzeylerin oluşmasına ve yüzeyde düzensizliklere sebep olmaktadır. Bu sebeple 30 dk öğütme sonrası Mg numunesinin H₂ üretiminde önemli bir artış gözlemlenmektedir. Buna karşın su içerisinde öğütülen saf Mg'nin etkinliğinde bir değişim gözlenmemektedir. Bilyalı öğütme su içerisindeki Mg pasivasyonunu ortadan kaldırmaktadır. (Grosjean ve Roue [13]).



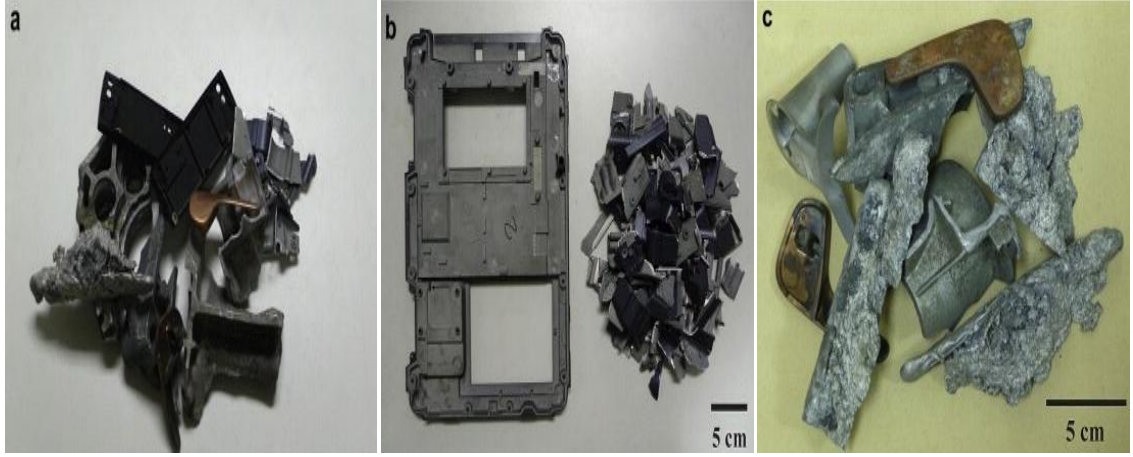
Şekil 3.2 Öğütme sonrası SEM görüntüleri (a) Mg toz (b) Mg-%10 KCl kompoziti 30 dakika öğütme sonucu (Grosjean ve Roue [13])

Şekil 3.3’de görülebileceği gibi saf su içerisindeki öğütülmüş Mg tozunun dönüşüm verimliliği ve etkin yüzey alanı arasında öğütlemeyle artan bir ilişki mevcut olduğu görülmektedir. Bununla beraber, yalıtkan ortam içerisinde (su) ve yalıtkan malzeme içersine Ni eklenmesi hidroliz reaksiyonunu etkilememektedir (Grosjean ve Roue [13]).



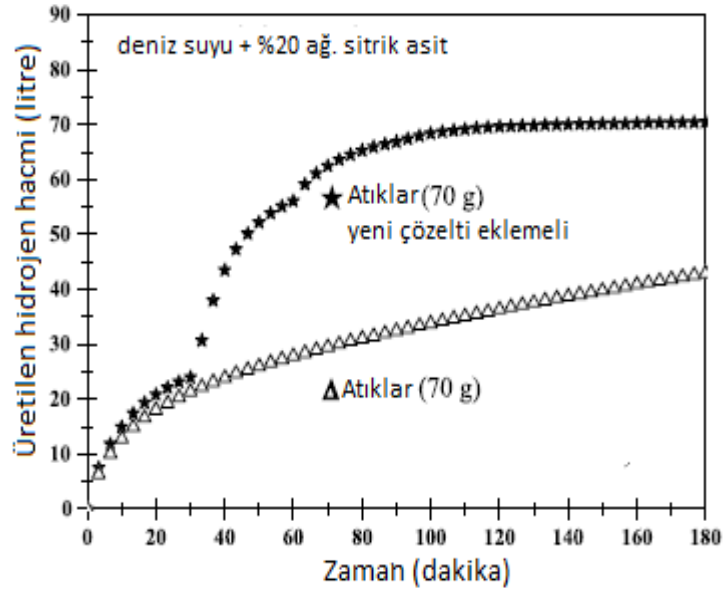
Şekil 3.3 MgH₂ ve MgH₂-tuz tozlarının saf sudaki etkin yüzey alanları ile dönüşüm verimlilikleri arasındaki ilişki (Grosjean ve Roue [13])

Uan vd. (2009), H₂ gazı elde etmek için yaptıkları çalışmada farklı yerlerden elde edilmiş Mg-Al alaşımı atıklarını kullanmışlardır (Şekil 3.4). Üretimi, deniz suyu ve sitrik asit eklenmiş deniz suyunda gerçekleştirmişlerdir (Uan vd. [14]).



Şekil 3.4 Magnezyum atıkları: (a) Mg dışı kutusu parçaları, (b) Masa üstü bilgisayar parçası, (c) Bakır kaplama sanayisi atığı (Uan vd. [14])

Sitrik asit çözeltisi ile Mg atıkları arasında oluşan H_2 üretimi reaksiyonunu hızlandırmak için metal içerikli bir katalizöre gerek olmadığı sonucuna varmışlardır. Sitrik asitin H_2 üretimini iyileştirdiğini ve üretilen H_2 'nin % 99 saflıkta olduğunu tespit etmişlerdir.

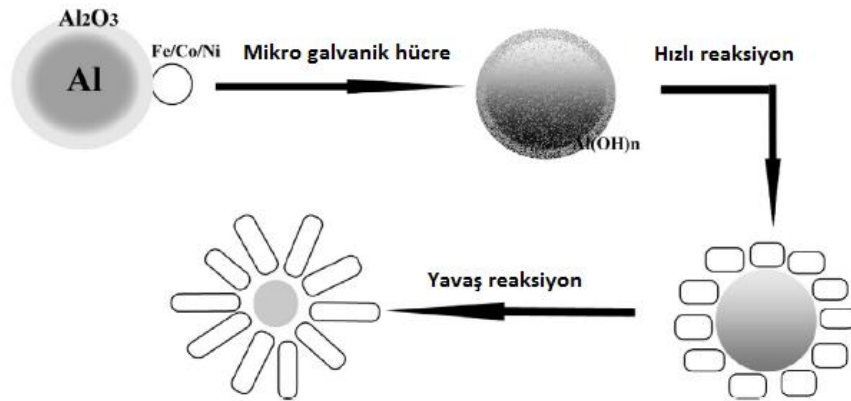


Şekil 3.5 Deniz suyu ve %20 ağ. sitrik asit varlığında atıklardan üretilen H_2 hacmi (Uan vd. [14])

Deniz suyuna % 20 ağ. sitrik asit çözeltisi eklenmesi durumunda, % 5 ağ. sitrik asit çözeltisi eklenmesine göre daha yüksek H_2 gazı çıkışı gözlemlenmiştir. Şekil 3.5'de görüldüğü gibi reaktöre 30. ve 60. dakikalarda eklenen yeni çözeltinin, taze çözelti eklenmemesi durumuna göre reaksiyonu oldukça hızlandırdığı belirlenmiştir. Reaktör

içine her 30 dk bir eklenen sitrik asit ilaveli deniz suyuna karşılık, 100 dakika içinde 70 lt H₂ gazı üretiminin gerçekleştiğini görmüşlerdir (Uan vd. [14]).

Liang vd. (2016), H₂ üretimi için kimyasal üreticisi fabrikadan alınan Al (%99 saf) kullanmışlardır. Kobalt (Co), demir (Fe) ve nikel (Ni) katkılarının etkisini incelemişlerdir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, sadece deiyonize su ve Al eklenerek yapılan denemelerden H₂ üretimi gerçekleştiğini gözlemlememişlerdir. Katkılardan özellikle Co eklenmesiyle Al-H₂O reaksiyonunun başladığı ve alümina tabakasının kırıldığını görmüşlerdir. Mikro galvanik hücrelerin oluşumu sonucu Al anot, eklenen Fe-Co-Ni katod olarak davranmaktadır. Al oksidasyona uğramış ve bazı bölgelerde Al(OH)₃ hidratı oluşumu tespit edilmiştir. Alümina oksit (Al₂O₃) tabakası hızlıca kırılarak Al-H₂O arasındaki tepkimeyle H₂ üretiminin başladığı gözlemlenmiştir. Şekil 3.6'da görüldüğü gibi Al(OH)_n hidratları oluşmuş ve çubuk şeklindeki Al(OH)₃'e dönüşmüşlerdir. Dönüşen bu hidratların kırılması ile Al'nin korozyon faaliyetleri için gerekli H₂O ve OH⁻ hareketinin gerçekleştiği ara boşluk ve fazlar oluşmaktadır. Co (0.2 g) eklenmesiyle 45 °C sıcaklıkta 4 ml/g.dk hızı ile yaklaşık olarak 1000 ml/g H₂ üretimi gözlemlemişlerdir (Liang vd. [15]).



Şekil 3.6 Al-H₂O reaksiyonu şematik gösterimi (Liang vd. [15])

MgH₂'nin hidroliz özelliklerini geliştirmek amacıyla nanoyapılar oluşturulması, hidroliz sulu çözelti ortamının iletkenliği değiştirilmesi ve bilyalı öğütücü içerisine metal hidrürler ve klorürler eklenmesi yüzey özellikleri iyileştirilmektedir (Huang vd. [16]).

Huang vd. (2015), deiyonize su içerisinde MgH₂ hidrolizi esnasında aktivasyon enerjisini 58.06 kJ/mol olarak belirlemişlerdir. Deneysel çalışmalara göre % 4.5 ağı. NH₄Cl çözeltisi

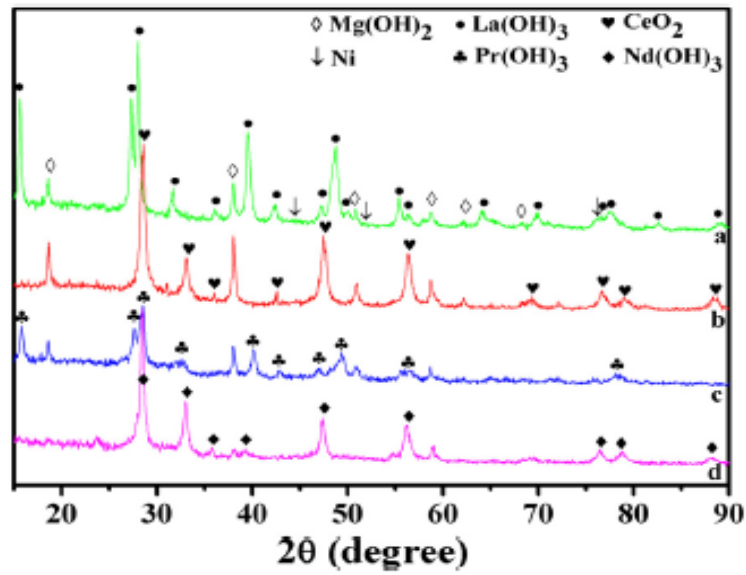
içerisinde MgH_2 'nin hidrolizi ile daha yüksek oranda H_2 üretimi olduğunu belirlemişlerdir. NH_4Cl eklenmesiyle $Mg(OH)_2$ yoğunluğu azaldığını ve hidroliz hızının artış gösterdiğini tespit etmişlerdir. MgH_2 'nin hidroliz aktivasyon enerjisi düşmüştür. Deiyonize su içerisinde MgH_2 'nin hidroliz aktivasyon enerjisi % 0.5 ağırlıkta NH_4Cl çözeltisi içinde 58.06 kJ/mol'dan 50.86 kJ/mol'e, % 4.5 ağırlıkta NH_4Cl çözeltisi içinde 30.37 kJ/mol'e düştüğü gözlemlenmiştir. En hızlı hidroliz sonuçlarının elde edildiği MgH_2 -% 4.5 ağırlıkta NH_4Cl sisteminde 60 °C'de 30 dk 1660 ml/g H_2 , 10 dk 1604 ml/g H_2 ve 5 dk 1310 ml/g H_2 üretildiği görülmüştür (Huang vd. [16]).

% 4.5 ağırlıkta NH_4Cl ile yapılan hidroliz sonucu H_2 dönüşümünü % 96, 30 dk içerisinde deiyonize su ile elde edilen H_2 dönüşümünü % 48 daha büyük oranda arttırmaktadır. Sonuçlar, MgH_2 hidrolizini hızlandırmak için NH_4Cl ilavesinin yeni bir metod olabileceğini desteklemektedir (Huang vd. [16]).

Grosjean vd. (2006) yaptıkları çalışmalarda, MgH_2 hidrolizinin verimliliği ve kinetiği nanokompozit MgH_2-X ($X=Ca, Li, LiAlH_4, CaH_2$) malzemelerin bilyalı öğütmeyle hazırlanması sonucu arttırılmaktadır. En iyi performansı 10 saat bilyalı öğütülmüş $MgH_2 + \% 20$ (mol) CaH_2 toz karışımından elde etmişlerdir. Böylece reaksiyon verimliliği 30 dakikalık hidroliz reaksiyonu sonucunda su çıkışı sonrasında % 80'e yaklaşmaktadır. CaH_2 hidrolizi parçacıklar üzerindeki pasif tabakayı kırmakta ve yeni oluşan MgH_2 yüzeyleri ve su arasındaki reaksiyonu iyileştirmektedir. Bilyalı öğütme sonucu nano yapı elde edilmektedir. Nano yapı, hidroliz reaksiyonunun hızlanması ve yüksek verimliliğe ulaşması için gerekli olmaktadır. Bu malzeme oldukça elverişli olmaktadır ancak yüksek reaktif CaH_2 içermesi öğütme süresini arttırmaktadır. Bu durum H_2 kaynağı malzemeleri için ekonomik ve güvenli olmamaktadır. Hidroliz reaksiyonu geri dönüşümsüz gerçekleştirildiğinden kullanılan kimyasal hidrürün ve geri çevrim maliyetinin düşük olması gerekmektedir (Grosjean vd. [17]).

Huang vd. (2014), yaptıkları çalışmada Ni'in, Mg_3RE hidrürlerinin hidroliz özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla kullanımını incelemişlerdir. $Mg_3RENi_{0.1}$ ($RE=La, Ce, Pr, Nd$) hidrürlerinin hidroliz performansını geliştiren iyi bir katalizör olduğunu belirlemişlerdir. En iyi hidroliz performansı H- $Mg_3CeNi_{0.1}$ ile ilk 1.5 dk içerisinde 276 ml/g.dk H_2 üretilmiş olup, toplam olarak 1088 ml/g H_2 gazı elde edildiğini görmüşlerdir. $Mg_3RENi_{0.1}$

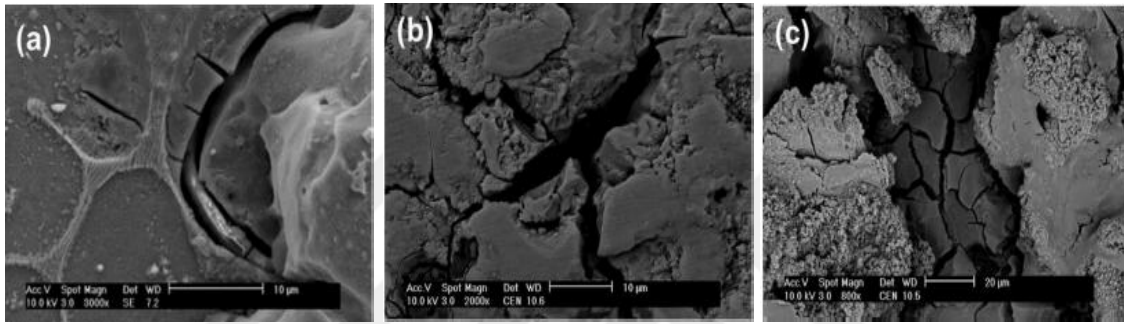
alaşımlarını endüksiyonlu eritme ile yüksek saflıkta Mg (%99.9), La (%99.9), Ce (%99.9), Pr (%99.9), Nd (%99.9) ve Ni (%99.9) kullanılarak hazırlamışlardır. Ar atmosferi altında top:katı 20:1 olacak şekilde bilyalı öğütme yapmışlardır. 0.2-0.3 g $Mg_3RENi_{0.1}$ numunelerini saf su ile oda sıcaklığında hidroliz etmişlerdir. H- $Mg_3CeNi_{0.1}$ hidrüründen ilk 10 dakika içerisinde 725 ml/g H_2 çıkışı görmüşlerdir. H- $Mg_3PrNi_{0.1}$ hidrolizi başlangıçta diğer numunelerden daha yavaştır fakat 13. dk H- $Mg_3CeNi_{0.1}$ numunesinden daha hızlı H_2 üretimi gözlemlemişlerdir. Toplam H_2 verimlerini sırasıyla, H- $Mg_3LaNi_{0.1}$, H- $Mg_3CeNi_{0.1}$, H- $Mg_3PrNi_{0.1}$ ve H- $Mg_3NdNi_{0.1}$, % 9.05 ağı., % 9.71 ağı., % 8.52 ağı. ve % 7.49 ağı. olarak hesaplamışlardır. Şekil 3.7’de gösterilen XRD sonuçlarına göre, H- $Mg_3CeNi_{0.1}$ hidrüründe diğer hidrürler gibi $Ce(OH)_3$ hidroksit oluşumu gerçekleşmemiştir. CeH_3 direk olarak su ile tepkimeye girerek CeO_2 oluşturmuş ve H_2 üretim verimini arttırdığını bulmuşlardır (Huang vd. [18]).



Şekil 3.7 Hidroliz ürünlerinin XRD sonuçları; (a) H- $Mg_3LaNi_{0.1}$, (b) H- $Mg_3CeNi_{0.1}$, (c) H- $Mg_3PrNi_{0.1}$ ve (d) H- $Mg_3NdNi_{0.1}$ (Huang vd. [18])

Oh vd. (2016), gerçekleştirdikleri çalışmada hazırladıkları Mg-Ni alaşımında Mg_2Ni ile Mg boşlukları arasındaki moleküller arası korozyon sebebiyle yaptıkları hidrolizin önemli bir derecede değiştiği sonucuna varmışlardır. Alaşımları, karbon kroze içerisinde uygun miktarlarda tartılan Mg ve Ni'nin karıştırılıp, 3 saat $650^\circ C$ sıcaklıkta eritilmesi sonucu hazırlamışlardır. Eriyik paslanmaz çelik kalıplara dökülmüştür. % 3.5 ağı. NaCl

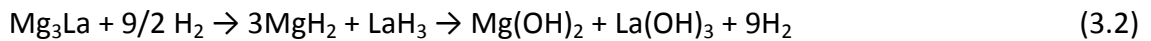
çözeltisi içerisinde farklı oranlarda Ni içeren alaşımlar ile H₂ üretimi gerçekleştirilmiştir. Alaşım içerisindeki Ni miktarı arttıkça H₂ üretim hızlarının da arttığını görmüldür. Saf Mg ile yapılan denemede 0.017 ml/g.dk olan hız, Mg-0.5 Ni alaşımında 0.89 ml/g.dk'ye çıkmıştır. Mg(OH)₂ tabakasının oluşumu ile alaşımlar üzerinde bölgesel kırılmalar yaşanmış ve bu bölgelerde noktasal korozyonlar görülmüştür. Şekil 3.8'de Mg-2.7 Ni alaşımı yüzeyinde meydana gelen Mg(OH)₂ tabakasının, bölgesel korozyonlara neden olarak oluşan çatlak ve boşluklara dikkat çekmektedirler. Zamanla artan bu yapıların Cl⁻ iyonlarının yardımı ile kırıldığını ve bu bölgelerde H₂ üretimi oluşumu görmüşlerdir (Oh vd. [19]).



Şekil 3.8 Mg-2.7Ni alaşımı ve %3.5 ağı. NaCl'den H₂ elde sonucunda alaşımın yüzey morfolojisi (a) 10 sn., (b) 1 dk., ve (c) 3dk. sonrasında (Oh vd. [19])

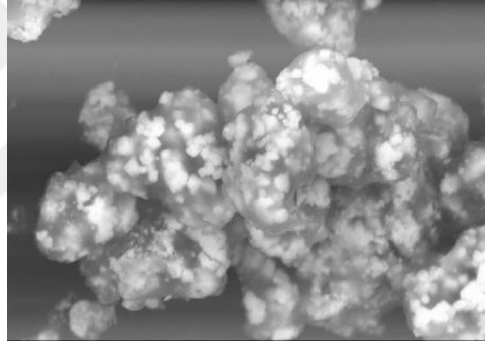
Mg-Ni alaşımlarındaki denemeler sonucunda, Mg-2.7Ni alaşımında saf Mg hidrolizinden 1300 kez daha hızlı (23.8 ml/g.dk) hidrojen üretim hızı meydana gelmiştir. Hidrojen enerjisini elektrik veya elektrokimyasal enerjiye dönüştüren polimer elektrolit membran yakıt hücrelerinde, 2 g Mg-2.7 Ni alaşımının hidrolizi ile 20 dk içerisinde 7.3 W üretildiğini tespit etmişlerdir (Oh vd. [19]).

Ouyang vd. (2010), hidroliz yöntemi ile H₂ üretimi için oda sıcaklığında saf su içerisinde Mg₃LaNi_{0.1} ve Mg₃LaNi_{0.1}Al_{0.1} hidrürlerinin davranışlarını araştırmışlardır. Yüksek saflıktaki Mg, Ni, La ve Al top:kati oranı 10:1 olacak şekilde 10 dakika süresince bilyalı öğütücüde öğütülüp, 298 K sıcaklığında 60 dk maksimum 5 mPa basınç altında hidrojenize işlemi ile hidrürler üretmişlerdir. Yapılan hidroliz denemeleri sonucunda ilk 5 dk içerisinde H-Mg₃La, H- Mg₃LaNi_{0.1} ve H-Mg₃LaNi_{0.1}Al_{0.1} hidrürlerinden sırasıyla 474 ml/g, 446 ml/g ve 600 ml/g H₂ çıkışı görülmüştür.



Ni ve Al elementlerinin hidroliz süresince hidrürleri çöktürerek 3.2 nolu denklemden görüleceği gibi oksitlenmeye neden oldukları sonucuna varılmıştır. Ni ve Al katkıları sayesinde yüzeylerarası reaksiyon oluşumu ile hidroliz mekanizması değişmektedir (Ouyang vd. [20]).

Ouyang vd. (2009), yaptıkları araştırmada 250 mg hidrojenize edilmiş Mg_3La ve La_2Mg_{17} numunelerinden 100 ml su içerisinde hidroliz ile H_2 üretimini incelemişlerdir. İndüksiyonla ergitme ile hazırlanan numunelerden Mg_3La 21 dk içerisinde daha hızlı hidroliz reaksiyonu gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Mg_3La hidrüründe ilk 20 dk içerisinde % 88 dönüşüm verimi ile H_2 üretim hızı 43.8 ml/g.dk bulunmuş olup, La_2Mg_{17} hidrüründe üretim hızını 40.1 ml/g.dk H_2 olarak hesaplamışlardır. Hidroliz sırasında oluşan LaH_3 fazının MgH_2 'nin korozyonunu büyük bir ölçüde etkileyerek H_2 gazının çıkışını hızlandırdığını belirlemişlerdir (Ouyang vd. [21]).



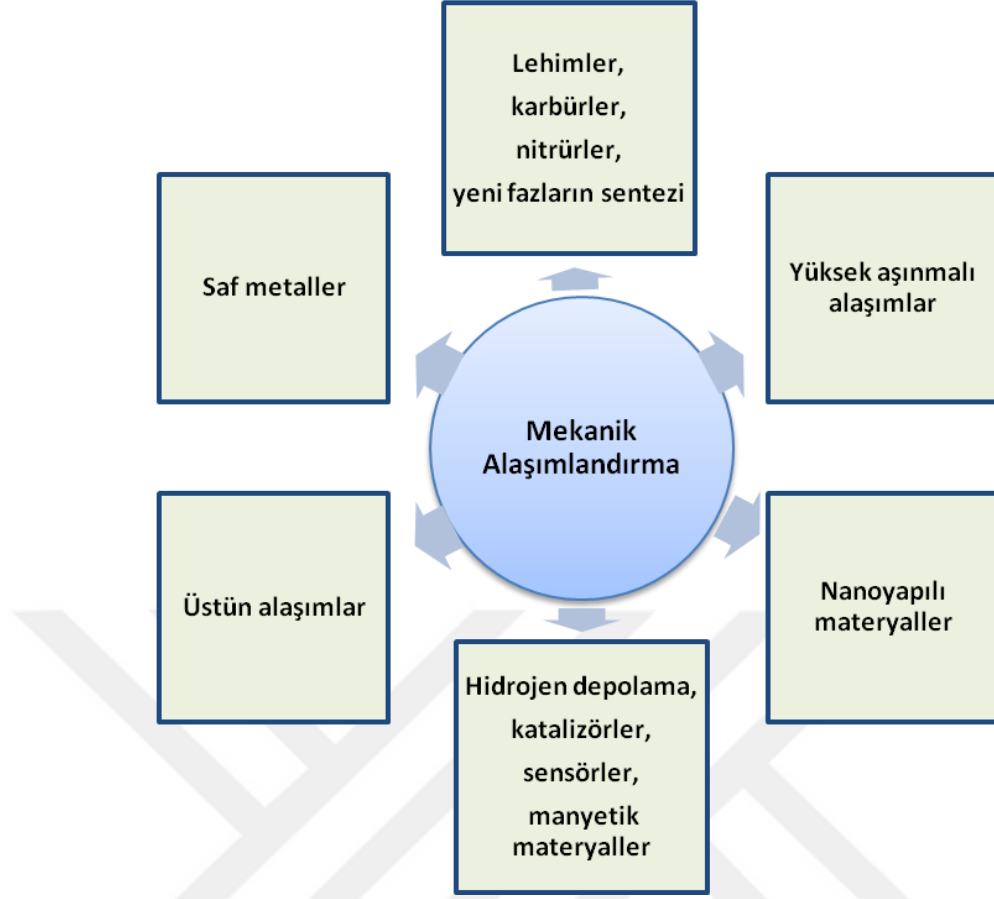
Şekil 3.9 Hidrojenize edilmiş Mg_3La SEM görüntüsü (Ouyang vd. [21])

Şekil 3.9'da H- Mg_3La SEM görüntüsünde, açık renkli bölgeler LaH_3 , koyu bölgeler MgH_2 yapısını göstermektedir. Geniş yüzey alanı bulunan MgH_2 , su içerisinde yüksek oranda reaksiyon vermektedir. Hidrojenerizasyon süresince LaH_3 'ün H_2 oluşumunun arttırılmasında önemli bir rol oynadığını söylemektedirler (Ouyang vd. [21]).

MEKANİK ALAŞIMLANDIRMA TEKNİĞİ VE MAGNEZYUM MODİFİKASYONDAKİ UYGULAMALARI

Mekanik alaşımlandırma, bir toz işleme tekniğidir ve alaşım malzemelerinin sentezlenmesinde kullanılmaktadır. Proses; belirli zaman aralıklarında belirli bir atmosfer altında öğütme kabına konulan farklı büyüklükteki bilyalar ile öğütme şeklinde gerçekleşmektedir. Mekanik alaşımlandırmanın en büyük avantajı birbirine karışmayan elementlerin alaşımlandırılması ile yeni alaşımların sentezlenebilmesidir. Bununla beraber, mekanik alaşımlandırmada karşılaşılan en büyük problem, küçük boyutlu toz partiküllerin öğütme süresince toz artıklarının oluşumuna neden olması ve bu miktarın öğütme zamanı ile artmasıdır. Yüksek saflıkta metal kullanımı, yüksek saflıklı atmosfer, öğütülen materyal ile bilyanın aynı malzemeden yapılması ve kısa öğütme zamanı ile dezavantajlar ortadan kaldırılabilmektedir (Suryanarayana vd. [22]).

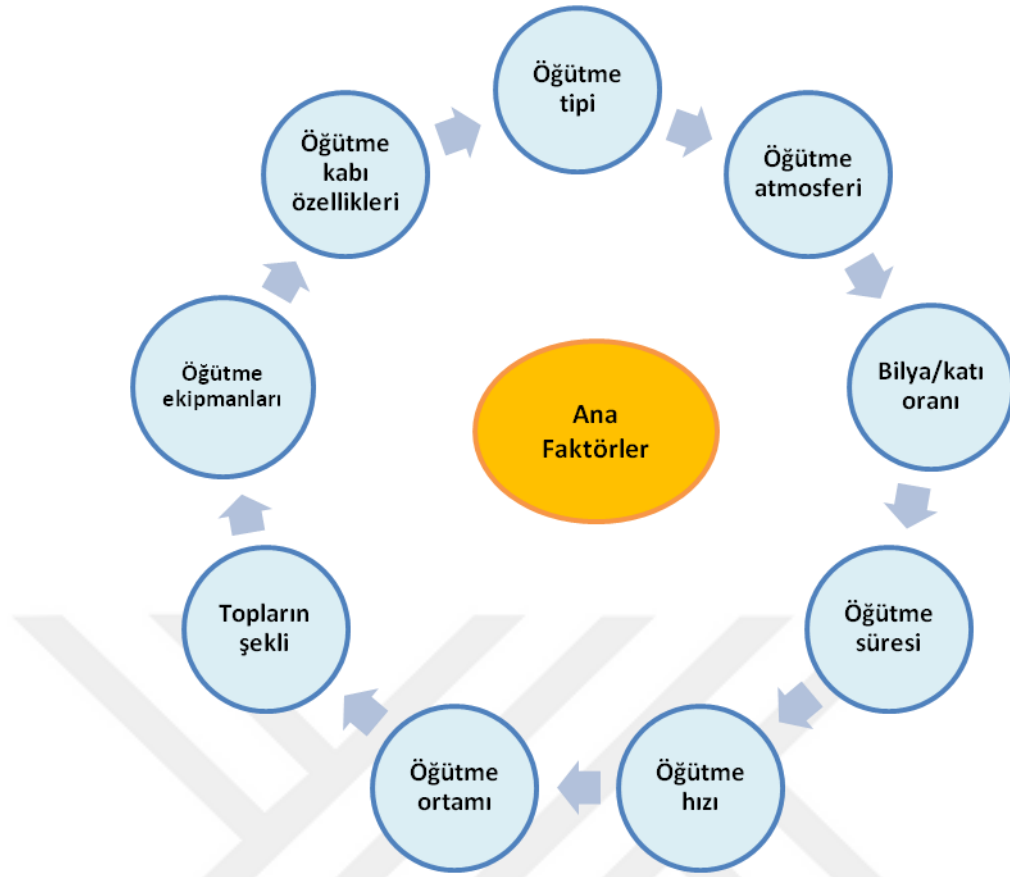
Bu yöntem, 1966 yılında endüstriyel olarak, havacılık alanında kullanılmak üzere nikel ve demir temelli oksit çözeltileriyle desteklenmiş alaşımların üretiminde uygulanmaya başlanmıştır ve bu teknik geniş bir kullanım alanı bulmaktadır. Hidrojen depolama, gaz absorplayıcı, gübreler, katalizörler, kozmetik malzemeler, inorganik pigmentler ve atıkların işlenmesi gibi alanlarda kullanılan alaşımlar üretilmektedir. Özellikle çok tanecikli alaşımlarda homojen yapının elde edilemediği malzemelerin üretiminde alternatif bir yöntem olarak kullanılmaktadır. Uygulama alanlarından başlıca kullanılanları Şekil 4.1'de belirtilmektedir (Suryanarayana vd. [22]).



Şekil 4.1 Mekanik alaşımlandırılmış ürünlerin potansiyel uygulamaları (Suryanarayana vd. [22])

Mekanik alaşımlandırma tekniğinin temelini, uygun miktarda öğütme kabına konulan karışımın bilyalar yardımı ile öğütme boyunca karışma işlemine devam etmeleri oluşturmaktadır. Bu karışım, her toz partikülünün aynı büyüklüğe geldiği kararlı hal sağlanana kadar istenen süre boyunca öğütülmektedir. Avantajlı ve kullanışlı bir yöntem olmasının yanında mekanik alaşımlandırma kompleks bir prosedir. Bu yüzden istenen fazın ve mikroyapının elde edilebilmesi için değişkenlerin sayısı optimum hale getirilmektedir. Bu yöntem malzeme özelliklerini etkileyen; ham malzeme özellikleri, öğütücü tipi ve proses koşulları gibi çok sayıda değişken içermektedir (Şekil 4.2) [22],[23].

Mekanik alaşımlandırma tekniği ile Mg inorganik tuzlar ile modifiye edilerek yüzey özellikleri geliştirilmektedir. Böylece, hidrürlenme reaksiyonları hızlandırılmakta ve malzemelerin H₂ depolama kapasitelerinin artması sağlanmaktadır (Ivanov vd. [12]).



Şekil 4.2 Mekanik alaşımlandırmayı etkileyen faktörler [23]

Metaller, özellikle de geçiş metalleri, H_2 adsorpsiyonunu ve MgH_2 'den ayrışmasını hızlandırıcı katalitik etki göstermektedir. Metal oksitler, katalitik aktivite etkisine sahip olmakta ve mekanik olarak alaşımlandırılan Mg'ye katalizörlerin eklenmesiyle malzemelerin aktivasyon sorunu ortadan kaldırılmaktadır. Ancak, eklenen katalizörün ek ağırlığı ve Mg yüzeyinde MgH_2 'nin çekirdeklenme hızından dolayı hidrür tabakasının daha erken oluşması sebebiyle, H_2 depolama kapasitesinde azalışlar meydana gelmektedir (Ivanov vd. [12]).

Ivanov vd. (2003), mekanik olarak alaşımlandırılmış Mg-tuz kompozitleri ile H_2 etkileşimini incelemişlerdir. Mg ve Mg-Ni alaşımlarına inorganik tuz ilave edilmesi durumunda (NaF , $NaCl$, MgF_2 , $CrCl_3$) H_2 depolanması ve salınımı üzerindeki etkisini araştırmışlardır. NaF , MgF_2 , $NaCl$ ve $CrCl_3$ inorganik tuzlarıyla mekanik olarak alaşımlandırılma, Mg partiküllerinin parçalanmasına ve numunelerin spesifik yüzeylerinin artmasına neden olduğunu belirlemişlerdir. MgF_2 'nin etkisinin diğer tuzlara göre daha az olduğu, $CrCl_3$ eklenmesiyle hazırlanmış numunelerde, başlangıç

reaksiyon hızlarının daha yüksek olduğu, NaCl'nin oksit tabakasını kırdığı ve MgH₂'nin çekirdeklenmesini kolaylaştırdığını tespit etmişlerdir (Ivanov vd. [12]).

Grosjean ve Roue (2006), araştırmalarında KCl, NaCl, LiCl ve MgCl₂ tuz bileşiklerine, Mg ve MgH₂'e %1 ,%3 ve %10 mol olmak üzere farklı oranlarda eklemiş ve 0.5, 3 ve 10 saat sürelerde mekanik alaşımlandırma yöntemini uygulamışlardır. Modifikasyonun, Mg tozlarının yüzey alanına, hidroliz reaksiyonunun verimine ve kinetiğine olan etkilerini incelemişlerdir. Sonuçlar, proses kontrol ajanı olarak eklenen tuzlar ile öğütülme yapılmasının Mg tozlarının yüzey alanını arttırdığını, tuz katkısının hidroliz sırasında oluşan Mg(OH)₂ tabakasını kırdığını ve böylece Mg/MgH₂ ve su arasındaki reaksiyonunun hızlandığını söylemektedirler (Grosjean vd. [13]).

4.1 Ham malzemeler

Ham malzemeler temel alaşımlar, saf metaller, alaşımlandırılmış tozlar veya ısıya dirençli bileşikler olabilmekte ve ticari olarak 1-200 µm aralığındaki partikül boyutuna sahip ham malzemeler kullanılmaktadır. Yeni alaşımlar üretmek için esnek, kırılğan yapıya sahip karışımlar öğütülmektedir. Metal tozları sıvılar ile öğütülmekte ve bu yaş öğütme olarak ifade edilmektedir. Yaş öğütme ince öğütülmüş ürünleri elde etmek için kuru öğütmeye göre daha uygun bir yöntemdir. Çözücü molekülleri yeni oluşan yüzey üzerinde adsorbe olmaktadır. Yaş durumda toz partiküllerin daha az topaklaşması nedeniyle amorfizasyon hızı yaş öğütme süresince daha hızlı olmaktadır (Suryanarayana vd. [22]).

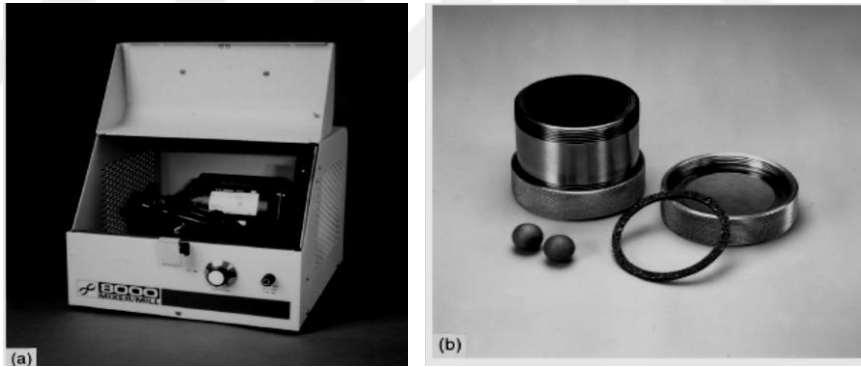
4.2 Öğütücü tipleri

Mekanik olarak alaşımlandırılmış kompozitleri üretmek için farklı türlerde öğütücü cihazları kullanılmaktadır. Bunlar kapasite, öğütme verimliliği ve ek düzenlemeler (ısıtma, soğutma vb. için) açısından farklılık göstermektedir. Günümüzde, SPEX, Attiritör ve Planet olmak üzere üç farklı tip öğütücü kullanılmaktadır. SPEX tipi karıştırıcılı öğütücü olup tek seferde yaklaşık 10 g toz öğütülebilmektedir. Tek seferde yaklaşık bir kaç kilo miktarında toz öğütmek için değirmeni olan Attiritör tipi öğütücü kullanılmaktadır ve planet tipi öğütücüde tek seferde birden fazla öğütme kabı

kullanılabilmektedir. Ticari öğütücüler daha büyük boyuttadırlar ve tek seferde birkaç yüz kilo öğütme yapabilmektedir. Ticari üretim için mekanik alaşımlanma bilyalı öğütücüde yaklaşık olarak 3000 lb (1250 kg) kapasitede gerçekleşmektedir. Öğütme zamanı, öğütme hızının artması ile azalmaktadır. SPEX tipi öğütücüde 20 dk öğütme, düşük hızlı öğütücülerde 20 saat öğütme ile eşdeğer olarak gerçekleşmektedir (Suryanarayana vd. [22]).

4.2.1 SPEX tipi öğütücü

Karıştırıcılı öğütücüler SPEX öğütücüleri gibi (Şekil 4.3 (a)), tek seferde yaklaşık 10-20 g toz öğütebilmektedir. Bu öğütücü tipi SPEX CertPrep, Metuchen, NJ. tarafından üretilmiştir. Öğütücünün temel parçaları öğütme bilyaları, numuneyi içeren bir kap ve güvenlik mandalıdır. Öğütme sırasında ileri geri salınım hareketleri meydana gelmektedir. Kabin her salınım hareketi ile bilyalar ve numune çarpışmaktadır. Genişlik yaklaşık olarak 5 cm, sıkıştırma hareketinin hızı 1200 rpm ve topların hızı yaklaşık olarak 5 m/s'dir. Bu öğütücüler, yüksek enerjiye sahip olmaktadır.

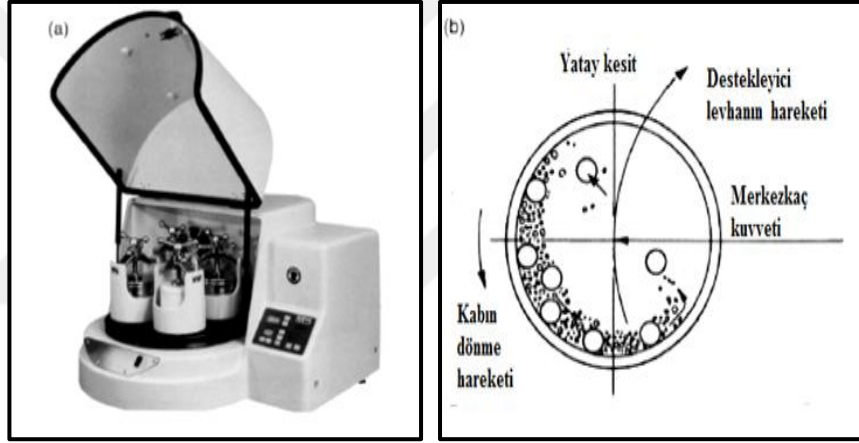


Şekil 4.3 SPEX tipi öğütücü ve ekipmanları: (a) SPEX öğütücü ve (b) Karbürden yapılmış kap, sızdırmaz salmastra ve öğütücü bilyalar (Suryanarayana vd. [22])

Öğütme prosesi verimini arttırmak için tozları aynı anda öğüten iki öğütücü kaba sahip olan model üzerinde çalışılmaktadır. Bu ekipman, öğütme süresince basınçlı soğutma yapabilmektedir. SPEX öğütücü için öğütücü kap malzemeleri sertleştirilmiş çelik, alüminyum, volfram karbür, zirkonya, paslanmaz çelik, silisyum nitrür, agat, plastik ve metakrilat olabilmektedir. Şekil 4.3 (b)'de karbürden yapılmış kap, sızdırmazlık sağlayan salmastra ve öğütücü içerisinde kullanılan bilyalar gösterilmektedir (Suryanarayana vd. [22]).

4.2.2 Planet tipi öğütücü

Planet tipi bilyalı öğütücü (Fritsch Pulverisette), tek seferde birkaç yüz gram tozu öğütebilmektedir (Şekil 4.4 (a)). Fritsch GmbH tarafından Almanya'da üretilmiştir. Kabin gezegen gibi yörüngesel hareketi nedeniyle bu şekilde isimlendirilmiştir. Dönen levha ve özel mekanizması kabın kendi etrafında dönmesine imkan sağlamakta ve kabın kendi eksenini etrafında dönmesi ile merkezkaç kuvveti oluşmaktadır. Merkezkaç kuvveti sırayla aynı ve ters yönlerde doğru gerçekleşmektedir. Bu öğütücüde, öğütme esnasında bilyalar öğütme kabının duvarlarına çarpmaktadır (Şekil 4.4 (b)). Öğütme kabı ve bilyalar için nitrür, alüminyum oksit, çelik, Cr-Ni çeliği ve poliamid gibi malzemeler kullanılmaktadır. Bu tip öğütücüde bilyaların hızı SPEX öğütücüsüne göre daha yüksek olmaktadır (Suryanarayana vd. [22]).

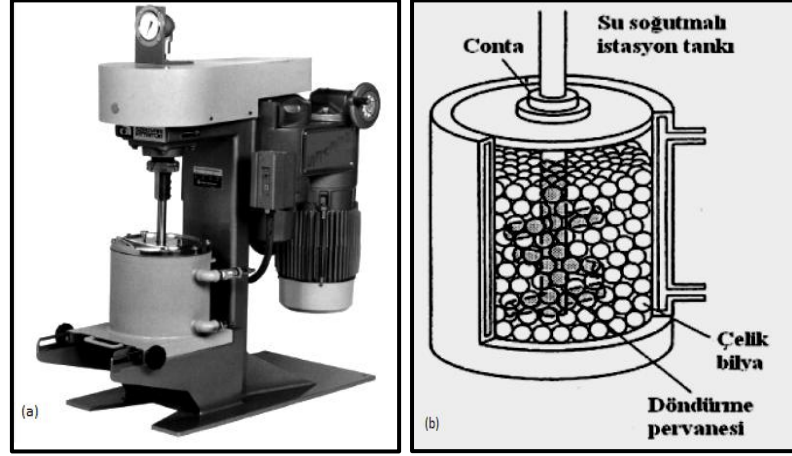


Şekil 4.4 Fritsch Pulverisette bilyalı öğütücü (a) Fritsch Pulverisette planet tipi bilyalı öğütücü (b) Öğütücü içindeki bilyaların hareketi (Suryanarayana vd. [22])

4.2.3 Attritör tipi öğütücü

Attritör tip bilyalı öğütücü, küçük bilyalar ile doldurulmuş döner silindir kaptan oluşmaktadır. Dönme hızı arttıkça öğütme hızı artmaktadır. Çelik bilyaların yerçekimi kuvvetini aşmasında merkezkaç kuvveti etkili olmaktadır. Bilyalar silindir duvarlarında dönemez hale geldiği zaman öğütme durmaktadır. Silindir kabın içinde çarklar bulunmakta ve güç motoru çarkları döndürmektedir. Attritör tek seferde yaklaşık olarak 40 kg toz öğütebilmektedir (Şekil 4.5 (a)). Öğütücü hızı (yaklaşık olarak 0.5 m/s), Fritsch ve SPEX öğütücüsüne göre daha düşük bir değere sahip olmaktadır. Öğütme kabı paslanmaz çelik, alüminyum, silisyum karbür, silisyum nitrür, zirkonya, kauçuk ve

poliüretan gibi malzemeler ile kaplanabilmektedir. Karışım kol yardımıyla mil ile karıştırılmaktadır ve dönme hızı yaklaşık olarak 250 rpm'dir (Şekil 4.5 (b)).



Şekil 4.5 Attritör öğütücü (a) Attritör (b) Attritörde dönme kolanlarının dizilimi (Suryanarayana vd. [22])

4.3 Proses koşulları

Öğütme hızı ve zamanı, öğütme kabının büyüklüğü ve malzemesi, bilya:katı oranı, bilyaların şekli, öğütme atmosferi ve sıcaklığı, proses kontrol ajanlarının miktarı ve cinsi mekanik alaşımlandırma sonucunda elde edilecek kompozitlerin karakteristik ve mikroyapı özelliklerini etkilemektedir.

4.3.1 Öğütme hızı ve zamanı

Dönme hızının artması ile bilyaların hareketi hızlanmakta ve yüksek enerjili daha hızlı bir öğütme hızına olanak sağlamaktadır. Öğütücü çeşidine bağlı olarak hız limiti değişmektedir. Kritik hızın üzerinde bir değere ulaşıldığı zaman bilyalar kabın duvarlarına doğru giderek dönemez hale gelmektedir. Bu yüzden yüksek çarpışma enerjisinin üretilmesi için maksimum hız, kritik hız değerinin altında bir değerde tutulmalıdır. En yüksek hız için diğer kısıtlayıcı neden sıcaklığın maksimum değere ulaşması olmaktadır. Bu durum, homojenleştirme ve alaşımlandırmayı arttırmak için difüzyonun gerekli olduğu durumlarda avantaj sağlamaktadır. Bazı durumlarda ise sıcaklık artışı, proses dönüşümünü hızlandırarak öğütme süresince yarı kararlı fazların ve aşırı doygun karışımların çözünmesine neden olmakta ve bu proses için dezavantaj

olmaktadır. Öğütme zamanı genellikle partiküllerin kararlı duruma ulaşma süresine göre belirlenmektedir. Bu süre kullanılan öğütücünün çeşidine, öğütme kabının kapasitesine, bilya:katı oranına ve öğütücünün sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir. Gerekli süreden daha fazla öğütülme yapıldığı zaman istenmeyen faz oluşumları ve oksitlenme gözlenmektedir (Suryanarayana vd. [22]).

4.3.2 Öğütme kabının büyüklüğü ve çeşidi

Öğütme araçlarının, kabın iç duvarlarına olan etkisi sebebiyle kabın hangi malzemeden yapıldığı önem taşımaktadır. Kullanılan bazı malzemeler öğütülecek malzemeye karışabilmektedir. Bu numunenin kirlenmesine neden olmakta ve kimyasal yapısını değiştirmektedir. Bu sebeple kabın iç tasarımı da öğütme için önemli bir etkidir. Düz uçlu ve yuvarlak uçlu SPEX öğütücü kapları kullanılmaktadır. Düz uçlu kabın yuvarlak uçlu kaba göre daha yüksek hıza sahip olduğu belirlenmiştir. Aynı işlem için düz uçlu kabın 9 saat karıştırma yapması yeterli olmasına rağmen yuvarlak uçlu kaptaki işlem 15 saat sürmektedir. Sertleştirilmiş çelik, sertleştirilmiş krom çeliği, tavllanmış çelik, paslanmaz çelik ve rulman çeliği öğütme araçları için en çok kullanılan malzemelerdir. Öğütme araçları, bilyaların katı üzerinde uygun kuvvet oluşturabilmesi için yeterli büyüklüğe sahip olmalıdır. Çünkü kap içindeki safsızlıkları önlemek için bazı durumlarda bu malzemelerin haricinde farklı malzemeler de kullanılmaktadır. Öğütme araçlarının boyutları öğütme verimliliğini etkilemekte ve geniş hacimli öğütme araçları kullanılması daha uygun olmaktadır. Yüksek miktardaki bilya ağırlığı partiküllerle daha fazla enerji etkileşimi sağlamaktadır. Örneğin, Ti-Al karışımını öğütmek için 15 mm çapında bilyalar kullanıldığı zaman karışımda titanyum içinde katı alüminyum çözültüsü oluşmaktadır. 20 ve 25 mm çapında bilyalar kullanıldığında ise karışımda sadece titanyum ve alüminyum fazları oluşmaktadır. Bazı durumlarda amorf fazlar oluşmamaktadır. Öğütme büyük çelik bilyalar ile yapıldığında sadece kararlı kristal yapılar oluşmaktadır. Araştırmalara göre farklı çaplardaki bilyaların kullanımı ile daha yüksek çarpışma enerjisi elde edilebilmektedir. Öğütme işleminin başlangıç aşamasında öğütülen tozlar öğütme araçlarının iç yüzeyini kaplamaktadır. Bu tabakanın kalınlığı heterojen yapılı ürünün oluşumunu önlemek için en aza indirilmelidir. Farklı boyutlardaki bilyaların oluşturduğu kuvvetler, bilya yüzeyinden tozların ayrılmasına yardımcı olmaktadır. Öğütme kabının

içinde bilyalar ve katı partiküllerin serbestçe hareket edebilmesi için yeterli boşluk bulunması gerekmektedir. Bilya ve katı miktarının fazla olduğu durumlarda bilyaların hareketi için yeterli boşluk sağlanamaz ise enerjinin etkisi azalmaktadır. Genellikle yaklaşık olarak kapta % 50 oranında boşluk bırakılmaktadır (Suryanarayana vd. [22]).

4.3.3 Bilya:katı oranı

Bilya:katı oranı, yük oranı olarak da adlandırılmaktadır. Bu oran 1:1 kadar düşük ve 220:1 kadar yüksek olabilmektedir. SPEX tipi gibi küçük kapasiteye sahip öğütücülerde genellikle 10:1 oranına göre işlem yapılmaktadır. Attritör gibi büyük kapasiteye sahip öğütücülerde 50:1 oranından 100:1 oranına kadar yüksek bilye:katı oranı uygulanmaktadır. Bilya:katı oranı öğütme zamanı üzerinde büyük bir etkiye sahip olmaktadır. Yüksek bilya:katı oranı daha kısa öğütme zamanı gerektirmektedir. Örneğin, amorf fazın oluşması için Ti-%33 ağ. Al karışımının öğütülmesi SPEX öğütücüsünde 10:1 katı oranında 7 saat, 50:1 katı oranında 2 saat sürede devam etmektedir. Bilya:katı oranının artmasıyla, çarpışma sayısı da artmaktadır ve toz partiküllere daha fazla enerji transferi gerçekleşmektedir. Bu durumda alaşımın daha hızlı olmaktadır (Suryanarayana vd. [22]).

4.3.4 Öğütme atmosferi ve sıcaklığı

Katı tozlarının öğütüldüğü kap Ar ve He gibi inert gazlar ile doldurulup boşaltılabilir. Yüksek saflıktaki Ar, oksidasyonu ve katı tozlardaki safsızlığı önlemektedir. N₂ atmosferi varlığında da oksidasyon önlenmektedir. Fakat bu durum titanyum gibi reaktiflerin varlığında uygun görülmemektedir. Öğütmenin gerçekleştirildiği kap için atmosfer kontrolü inert kabin (glove box) adlı haznede yapılmaktadır. Bu hazneye Ar gazı ile doldurma ve boşaltma işlemleri uygulanmaktadır. Farklı gazlar öğütme süresince belli amaçlar için kullanılmaktadır. Nitrür üretmek için N₂ ve amonyum, hidrür üretmek için H₂ kullanılmaktadır. Sonuç olarak atmosferdeki farklılıklar oluşan fazları etkilemektedir. Araştırmalarda öğütme kabının sıcaklığını düşürmek için sıvı N₂ daldırma ve sıcaklığı arttırmak için elektrikli ısıtıcı ile ısıtma işlemlerinin yapıldığı görülmüştür. Öğütme sıcaklığının değişen katı çözünürlükleri üzerindeki etkisi ve farklı sıcaklıklarda amorf ya

da nanokristal yapıların belirlenmesi için incelemeler yapılmaktadır. Nanokristal yapıların oluşumu süresince, malzeme geriliminin ortalaması daha düşüktür ve daha yüksek sıcaklıklarda öğütülen malzemeler daha geniş partikül boyutlarına sahip olmaktadır. Amorfizasyon hızı da daha yüksek sıcaklıklarda arttırılabilmektedir. Düşük öğütme sıcaklıklarında nanokristal yapıların oluşumu daha hızlı olmaktadır (Suryanarayana vd. [22]).

4.3.5 Proses kontrol ajanı

Proses kontrol ajanı, yüzey aktif madde ve kayganlaştırıcı olarak da tanımlanan, öğütme süresince kırılan katının tekrardan kaynaklanma etkisini azaltmak için toz karışımına eklenmektedir. Bu ajan katı, sıvı ya da gaz olabilir. Kontrol ajanı partikül yüzeyine tutunarak, toz partiküllerin birleşme işlemini azaltmakta ve katı materyalin yüzey gerilimini düşürmektedir. Stearik asit, hekzan, metanol ve etanol en önemli proses kontrol ajanlarıdır. Büyük oranlarda proses kontrol ajanı kullanılması durumunda partikül boyutu küçülmekte ve sıvı fazdaki proses kontrol ajanlarının katı fazdakilere göre partiküllerin homojen dağılımını daha kolay sağladığını göstermektedir. Proses kontrol ajanı seçimi, öğütülen katının yapısına ve istenilen saflığa bağlı olmaktadır. Öğütme süresince kullanılan proses kontrol ajanının miktarı elde edilen toz parçacıklarının boyutunu ve miktarını belirlemektedir. Proses kontrol ajanının miktarı; katı parçacıklarının birleşme özelliklerine, proses kontrol ajanının kimyasal ve termal kararlılığına, ve partikül miktarına bağlı olarak değişmektedir (Suryanarayana vd. [22]).

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Hammaddeler, Modifikasyon Ajanları ve Aktivatörler

Deneysel çalışmalarda, H_2 üretmek amacıyla granül (G-Mg) ve atık talaş (T-Mg) olmak üzere iki farklı Mg kaynağı hammadde olarak kullanılmıştır (Şekil 5.1). Granül magnezyumun (saflık % 99, Fe < % 0.05) parçacık boyutu 50-100 mesh aralığında olup Sigma-Aldrich firmasında temin edilmiştir. Atık talaş Mg altın fabrikası plastik kalıplama esnasında atık ürün olarak depolanmaktadır. Fabrikadan temin edilen atıklara hiçbir ön işlem uygulanmadan, vakum altında paketlenerek deneysel çalışmalar öncesi muhafaza edilmişlerdir.



(a)

(b)

Şekil 5.1 Hammadde olarak kullanılan magnezyum kaynakları (a) granül magnezyum, (b) atık talaş magnezyum

H₂ gazı üretim deneyleri öncesinde, hammaddelerin yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla organik (THF) ve inorganik ajanlar (NaCl) kullanılarak mekanokimyasal modifikasyon uygulanmıştır. Kompozitlerden, H₂ gazı üretim veriminin artırılması, hidroliz ortamının iletken ve korozif olması ile sağlanmıştır. Tez kapsamında, aktivatör olarak sirke-asetik asit ve nikel klorür (NiCl₂) kullanılmış ve hidroliz ortamı sulu çözeltilerine eklenmiştir. Kullanılan organik ve inorganik modifikasyon ajanları, aktivatörlerin özellikleri ve kullanım amaçları Çizelge 5.1’de verilmektedir.

Çizelge 5.1 Mekanokimyasal modifikasyonda kullanılan ajanlar

AJAN	TANIMI	ÖZELLİKLERİ	TEMİN YERİ
Sodyum klorür, NaCl	İnorganik ajan	% 99 saflık	Merck
Susuz Tetrahidrofuran, C ₄ H ₈ O	Organik ajan	% 99 saflık	Merck
Sirke, CH ₃ COOH	Aktivatör	% 4 ağı. asetik asit	Vatan marka üzüm sirkesi
Nikel klorür, NiCl ₂ .6H ₂ O	Aktivatör	% 99 saflık	Merck

5.2 Ekipmanlar

5.2.1 Bilyalı öğütücü

Mg numunelerinin tanecik boyutlarının küçültülmesi ve mekanokimyasal modifikasyon işlemleri için Planetary Mano Mill Pulvarisette-6 marka bilyalı öğütücüde gerçekleştirilmiştir. Kullanılan öğütücü tungsten karbür bilya ve öğütme havanı içermektedir. Kontrol paneli ekranından dönüş süresi ve hızı programlanabilmektedir.

5.2.2 İnert atmosfer kabini

Açık atmosferde gerçekleştirilen proseslerde metalik partiküller oksitlenmektedir. Bu sorunu önlemek için deney numuneleri inert atmosfer kabini içinde tartılıp, öğütme

havanına N₂ atmosferi altında eklenmektedir. Bu cihaz vakum motoru, N₂ gaz tüpü, ana işlemin yapıldığı büyük hazne, tartı ve kullanılacak ekipman girişinin yapıldığı küçük hazneden oluşmaktadır. Her iki haznede vakumlama işlemi yapılmaktadır ve N₂ gazı ile doldurulmaktadır.

5.2.3 pH ve iletken ölçer

H₂ üretimi için kullanılan çözeltilerde pH ve iletkenliğin belirlenmesi için pH metre ve iletkenlik ölçüm cihazı (WTW InoLab Ph meter ve InoLab Cond 7110) kullanılmıştır.

5.3 Enstrümantal Analiz Cihazları

Mg karakterizasyonu; X-Işınları Difraktometresi (XRD), X-Işınları Floresans Spektrometresi (XRF) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) enstrümantal analiz teknikleri kullanılarak incelenmiştir (Çizelge 5.2).

Çizelge 5.2 Karakterizasyonda kullanılan enstrümantal analiz cihazları

ANALİZ CİHAZI	MARKA / MODEL	ÖLÇÜLEN ÖZELLİK
XRD	Philips Panalytical X'Pert Pro	Kristal özellikler
XRF	Panalytical Minipal4	Elementel dağılım
SEM	ZEISS EVO LS10	Yüzey özellikleri

5.4 Deneysel Yöntem

Granül ve atık talaş Mg'den H₂ gazı üretiminin araştırıldığı tez kapsamında deneysel yöntemler dört ana başlık altında incelenmiştir:

- 1 -Magnezyum Kaynakları ve Kompozitlerin Karakterizasyonu
- 2- Magnezyum Kaynaklarının Mekanokimyasal Modifikasyonu
- 3- Magnezyum Kompozitlerin Karakterizasyonu
- 4- Hidrojen Gazı Üretimi ve Hız Profillerinin Belirlenmesi

5.4.1 Magnezyum Kaynaklarının ve Kompozitlerin Karakterizasyonu

Deneysel çalışmalarda hammadde olarak kullanılan granül Mg ve atık Mg talaşının yapısal özelliklerinin karakterizasyonu XRD, XRF ve SEM analiz teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Numunelerin elementel analizleri Minipal4 marka XRF cihazıyla belirlenmiştir. Analiz "Standartless Software" programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddelerin ve elde edilen ürünlerin kristal özellikleri, X ışınlarının 45 kV ve 40 mA değerlerinde CuK α tüpünde üretildiği Philips Panalytical X'Pert Pro XRD cihazıyla incelenmiştir. Analiz, 10-80° difraksiyon açısı aralığında, 0.01 2 θ ° adım ve 1.2 sn tarama zamanıyla gerçekleştirilmiştir. Modifikasyon öncesi ve sonrası yüzey morfolojisinde meydana gelen değişikliklerin belirlenebilmesi için SEM analizi gerçekleştirilmiştir. Numunelerin iletkenliklerinin artırılması için, karbon bant yardımıyla numune kabına sabitleştirilmiş numunelere 4nm Au kaplama yapılmıştır.

5.4.2 Magnezyum Kaynaklarının Mekanokimyasal Modifikasyonu

G-Mg ve T-Mg hammadde olarak kullanıldığı kompozitlerin hazırlanmasında, mekanokimyasal modifikasyon yöntemi uygulanmıştır. Hammaddelere organik ve inorganik ajanlar katılarak mekanik öğütme gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan kompozitler kullanılarak, sirke-asetik asit ve NiCl₂ çözeltileri varlığında H₂ gazı üretimi gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan kompozitler, kodlamaları ve uygulanan modifikasyon işlemleri ayrıntılı olarak Çizelge 5.3'de verilmektedir.

Mekanik öğütme, mekanik bilyalı öğütücüde G-Mg için bilya:top 10:1, T-Mg için 70:1 oranında gerçekleştirilmiştir. Öğütücü havanın doldurma ve boşaltma işlemlerinin tümü inert atmosfer kabiniinde gerçekleştirilerek numunelerin hava ile teması engellenmiş ve oksitlenmenin önüne geçilmiştir. THF organik ajanın kullanıldığı bilyalı öğütmelerde, sıvı:toz oranı 9:1 olacak şekilde ayarlanmış ve oksit kırıcı ajan NaCl ise % 10 (ağ.) olacak şekilde hammaddeye eklenmiştir. G-Mg ve T-Mg hammaddelerine uygulanan mekanokimyasal modifikasyonda tek farklı parametre öğütme süresidir. Öğütme süresi, hammaddenin granül ve atık talaş formunda olmasına göre ayarlanmıştır.

Çizelge 5.3 Hazırlanan kompozitler ve mekanokimyasal modifikasyon işlemleri

HAMMADDE	KOD	İŞLEMLER
G-Mg	G-Mg1	5 saat mekanik öğütme
	G-Mg2	THF ve NaCl varlığında 5 saat mekanik öğütme
T-Mg	T-Mg1	30 saat mekanik öğütme
	T-Mg2	THF ve NaCl varlığında 30 saat mekanik öğütme

5.4.3 Hidrojen Gazı Üretimi ve Hız Profillerinin Belirlenmesi

Granül ve atık talaş Mg hammaddelerine uygulanan mekanokimyasal modifikasyon sonrası elde edilen Mg kompozitlerinden H₂ gazı üretimi Eşitlik 5.1’de verilmekte olan eşitliğe göre gerçekleşmektedir. 1 mol Mg metalinin hidrolizi sonucunda 1 mol H₂ gazı üretilirken 1 mol Mg(OH)₂ yan ürün olarak oluşmaktadır.



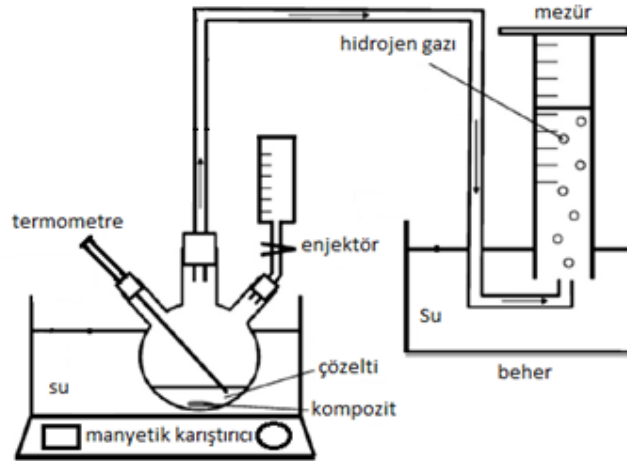
Kompozitlerden, H₂ gazı üretim veriminin artırılması, hidroliz ortamının iletken ve korozif olması ile sağlanmıştır.

Tez kapsamında, sirke-asetik asit aktivatör olarak kullanılmış ve hidroliz ortamı sulu çözeltilerine eklenmiştir. Önceden gerçekleştirilen çalışmalarda, NiCl₂ güçlü bir aktivatör olduğu belirlenmiştir [24]. Bu sebeple, karşılaştırma yapmak için 2.5 M NiCl₂ çözeltisi ile denemeler tekrarlanmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. Sirke-asetik asit aktivatörünü içeren çözeltiler % 4.0, 3.2, 2.4, 1.6, 0.8 ağırlık olacak şekilde hazırlanmış ve aktivatör miktarının H₂ gazı üretim profiline olan etkisi incelenmiştir. Çözeltilerin pH ve iletkenlik değerleri Çizelge 5.4 verilmektedir. Hidroliz çözeltilerinin hazırlanmasında saf su kullanılmıştır, pH ve iletkenlik değeri sırasıyla 6.8 ve 1.5 ms/cm olarak ölçülmüştür. Artan sirke-asetik asit çözelti konsantrasyonu sonucunda, ortamın asidik özelliği artış göstermiş olup iletkenlik değeri artmıştır. Asidite değeri daha düşük olan 2.5 M NiCl₂

çözeltisinde ise iletkenlik değeri sirke-asetik asit çözeltisinin konsantrasyonuna göre daha düşük olarak ölçülmüştür.

Çizelge 5.4 Hidroliz çözeltilerin pH ve iletkenlik değerleri

AKTİVATÖR	KONSANTRASYON, % ağı.	pH	İLETKENLİK, ms/cm
Sirke-asetik asit	4.0	2.62	2550
	3.2	2.65	2170
	2.4	2.68	1776
	1.6	2.73	1370
	0.8	2.80	848
NiCl ₂	2.5 M	4.08	151.40



Şekil 5.2 H₂ üretim düzeneği

H₂ gazı üretimi suyun yer değiştirme prensibini temel alan Şekil 5.2’de verilmekte olan sistem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sistem temel olarak, sıcaklık kontrollü sızdırmaz bir pyrex reaksiyon balonundan, H₂ gazının transfer borularından ve üretilen H₂ gazının

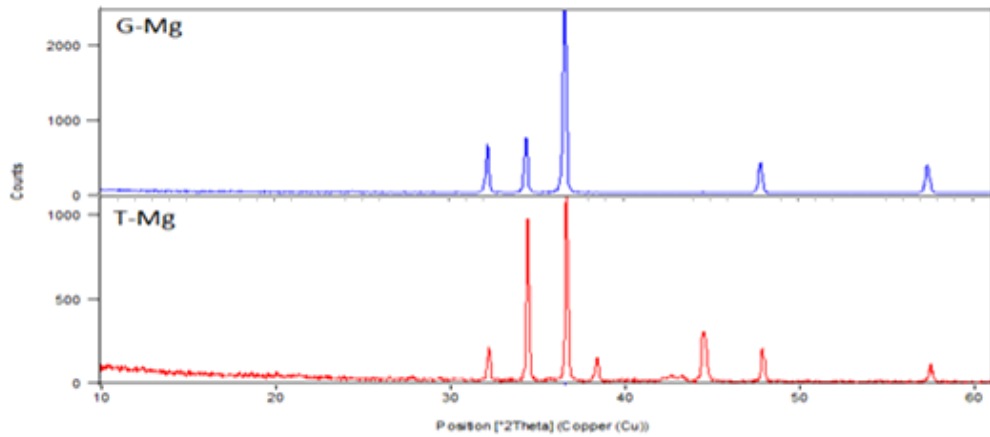
ölçümünün yapıldığı mezürden oluşmaktadır. Oda sıcaklığındaki hidroliz ortamı, reaksiyon boyunca manyetik balık ile 750 rpm hızında karıştırılmıştır. Öncelikle, balon kaba 0.01 g Mg kompozitleri konmuş, 5 ml hidroliz çözeltileri enjektör vasıtasıyla boşaltılmış ve reaksiyon başlatılmıştır. H₂ gazı, boru hattı ile mezüre ulaştığı anda su ile yer değiştirerek üretilen gazın hacmi, belirli sürelerde kronometre yardımıyla okunmuştur. H₂ gazı çıkışı tamamlanana kadar beklenmiş ve üretilen H₂ gazı hacmi zamana karşı grafiğe geçirilerek üretim hızı profilleri incelenmiştir. Üretim hızı profilleri, hidroliz tepkimelerinin değişen hızlarına göre farklı bölgelere ayrılarak ayrıntılı olarak belirlenmiştir.



SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1 Magnezyum Hammaddelerin Karakterizasyon Sonuçları

G-Mg ve T-Mg hammaddelerin kristal faz ve elementel analizleri sırasıyla XRD ve XRF teknikleri kullanılarak belirlenmiştir. G-Mg ve T-Mg ve numunelerine ait XRD paternleri Şekil 6.1'de verilmektedir.



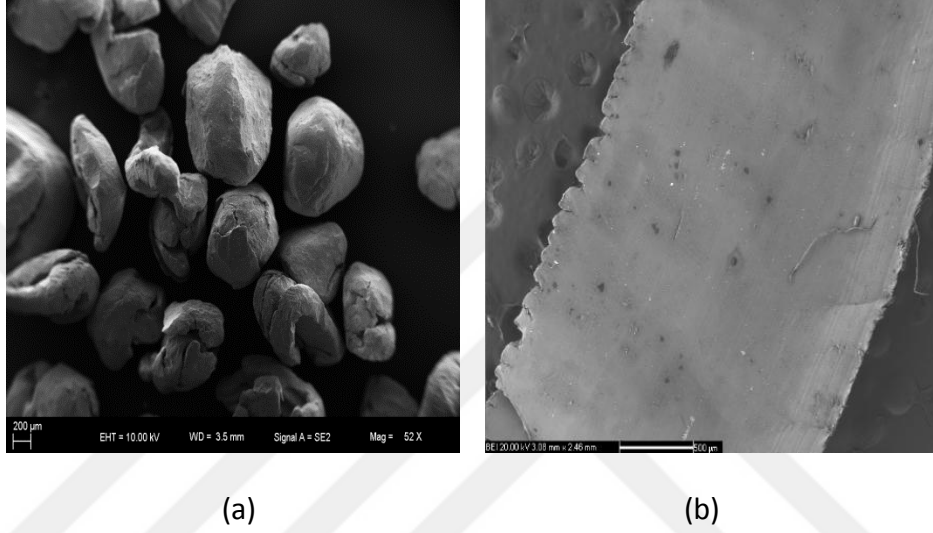
Şekil 6.1 G-Mg ve T-Mg hammaddelerin XRD paternleri

XRD analiz sonuçlarına göre kristal yapıdaki ana faz magnezyumdur. Kristal yapının, sırasıyla G-Mg ve T-Mg numuneleri için 01-089-5003 ve 00-035-0821 numaralı PDF kartları ile eşleştiği belirlenmiştir. Alüminyum (Al, 01-089-2769) ise T-Mg numunesinde ikincil faz olarak tespit edilmiştir. Numunelere ait karakteristik pikler ve kristalografik parametreler Çizelge 6.1'de verilmektedir.

Çizelge 6.1 Mg hammaddelerinin karakteristik pikleri ve kristalografik parametreleri

NUMUNE	FAZ	PDF NO	KARAKTERİSTİK PİKLER			KRİSTALOGRAFİK PARAMETRELER		
			2 θ ,° I, %	2 θ ,° I, %	2 θ ,° I, %	a Å	b Å	c Å
G-Mg	Mg	00-035-0821	36.620	34.399	32.194	3.2094	3.2094	5.2112
			100.00	36.00	25.00			
T-Mg	Mg	01-089-5003	36.620	34.400	32.186	3.2088	3.2088	5.2099
	Al	01-089-2769	38.471	44.719	65.094			
			100.00	45.40	22.90	4.0497	4.0497	4.0497

G-Mg ve T-Mg hammaddelerinin mikro yapısı SEM analizi yapılarak incelenmiştir. Şekil 6.2’de gösterilen SEM görüntüsünde hammadde farklılığı sebebiyle çok farklı mikro yapıların oluştuğu görülmüştür. T-Mg hammaddesinde bazı bölgelerde çatlak yüzeyler görülmüştür. G-Mg hammaddesinde daha büyük tanecik boyutları görülmekte ve her iki hammadde de homojen olmayan mikro yapı gözlemlenmiştir. Bu mikro yapıdaki yüzeylerde tepkimeye girebilecek alanın artırılarak hidrolizi hızlandırmak için fiziksel modifikasyon uygulanmasına karar verilmiştir.



Şekil 6.2 Magnezyum hammaddelerinin SEM görüntüleri: (a) G-Mg (52x), (b) T-Mg (39x)

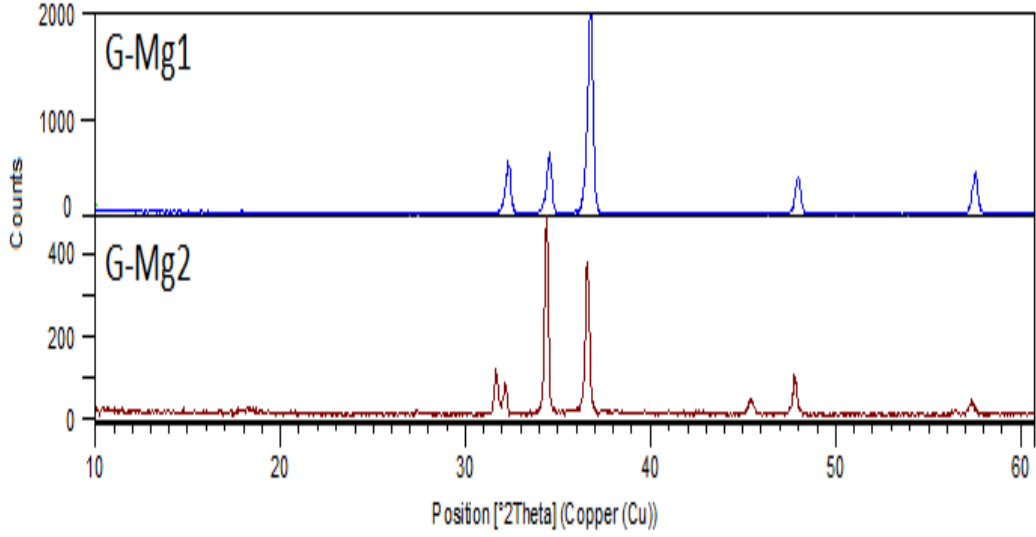
G-Mg ve T-Mg hammaddelerin majör ve minör elementel analiz sonuçları Çizelge 6.2’de listelenmiştir. XRF sonuçlarına göre T-Mg numunesi majör elementler olarak % 93.30 Mg ve % 3.66 Al içermektedir. Bununla beraber, G-Mg numunesi sertifikasında belirtildiği gibi % 99.56 saflıktadır. T-Mg numunesinde minör olarak; çinko (Zn), demir (Fe) ve mangan (Mn) elementleri daha yüksek oranda bulunurken, G-Mg numunesinde Fe ve Mn daha düşük oranlarda tespit edilmiştir. Her iki hammadde içerisinde de krom (Cr), kalsiyum (Ca), kükürt (S), bakır (Cu), kobalt (Co), nikel (Ni) elementlerinin minör miktarlarda bulunduğu sonucuna varılmıştır.

Çizelge 6.2 G-Mg ve T-Mg hammaddelerin elementel analiz sonuçları

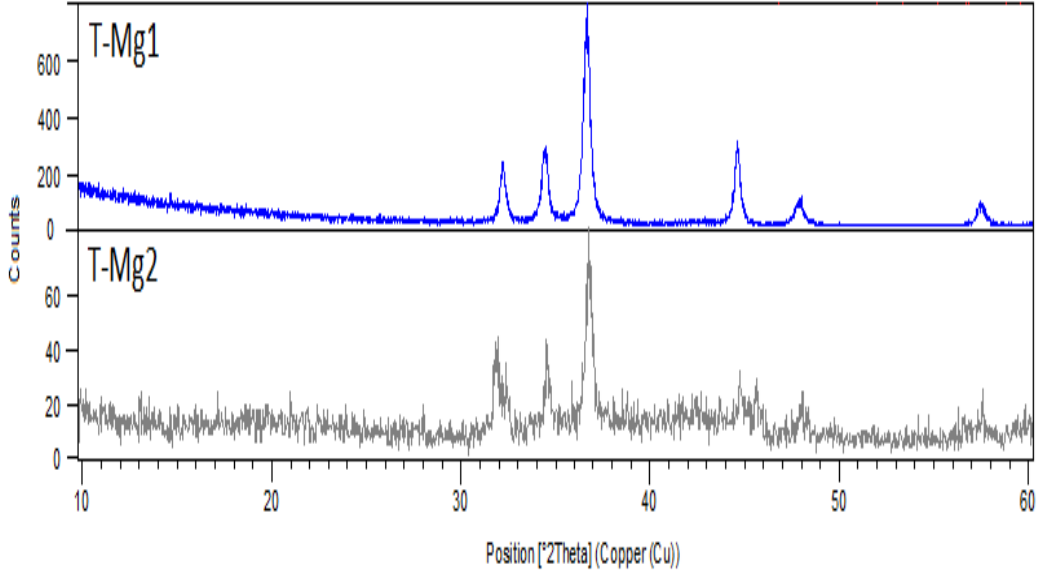
Element, (%)	G-Mg	T-Mg
MAJÖR ELEMENTLER		
Mg	99.56	93.30
Al	-	3.66
MİNÖR ELEMENTLER		
Fe	0.14	0.93
Mn	0.06	0.90
Zn	-	0.87
Cr, Ca, S, Cu, Co, Ni	< 0.15	

6.2 Magnezyum Kompozitlerin Karakterizasyon Sonuçları

G-Mg ve T-Mg hammaddelerine mekanokimyasal modifikasyon işlemleri uygulanmış ve H₂ gazı üretimi için hazır hale getirilmiş dört adet kompozit elde edilmiştir (Çizelge 5.3). Modifikasyon sonrası kristal faz, yüzey özellikleri ve elementel dağılım değişimlerinin tespiti için XRD, XRF ve SEM analizleri tekrar gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.3'de G-Mg ve T-Mg kompozitlerine ait XRD paternleri verilmektedir. G-Mg₂ kompoziti analizlerine göre NaCl fazının ortaya çıkması sonucu, XRD paternindeki piklerde bir miktar değişime sebep olmuştur. T-Mg₂ kompozitinde de modifikasyon sebebiyle oluşan yeni fazlar sonucu XRD piklerinde az miktarda değişimler meydana gelmiştir.



(a)



(b)

Şekil 6.3 Mg kompozitlerin XRD paternleri: (a) G-Mg1, G-Mg2; (b) T-Mg1, T-Mg2

G-Mg ve T-Mg kompozit numunelerine ait XRD analizi sonucu karakteristik pikler ve kristalografik parametreler Çizelge 6.3'de verilmektedir. İncelemeler sonucunda, aynı hammaddeden elde edilen kompozitlerde kristal yapıların farklılık gösterdiği görülmüştür. G-Mg numunesinde yapılan modifikasyon sonucu elde edilen G-Mg1 ve G-Mg2 kompozitlerinde Mg fazı değişmemiştir. T-Mg numunesinde ise modifikasyon sonucu Mg fazı değişmiş olup, 03-065-7752 pdf nolu $Fe_{19}Ni$ fazı gözlemlenmiştir.

Çizelge 6.3 Mg kompozitlerin karakteristik pikleri ve kristalografik parametreleri

Numune	Faz	PDF No	Karakteristik Pikler			Kristalografik Parametreler		
			2 θ ,° I, %	2 θ ,° I, %	2 θ ,° I, %	A Å	B Å	C Å
G-Mg1	Mg	00-035-0821	36.62 100	34.399 36	32.194 25	3.2094	3.2094	5.2112
G-Mg2	Mg	00-035-0821	36.62 100	34.399 36	32.194 25	3.2094	3.2094	5.2112
	NaCl	00-001-0994	31.82 100	45.547 90	56.403 15	5.6280	5.6280	5.6280
T-Mg1	Mg	01-089-4894	63.067 14.3	34.397 27.3	32.180 25.2	3.2094	3.2094	5.2103
	Fe ₁₉ Ni	03-065-7752	44.639 100	64.970 11.3	82.262 17.7	2.8685	2.8685	2.8685
T-Mg2	Mg	01-089-5003	36.62 100	34.40 27	32.186 24.9	3.2088	3.2088	5.2099

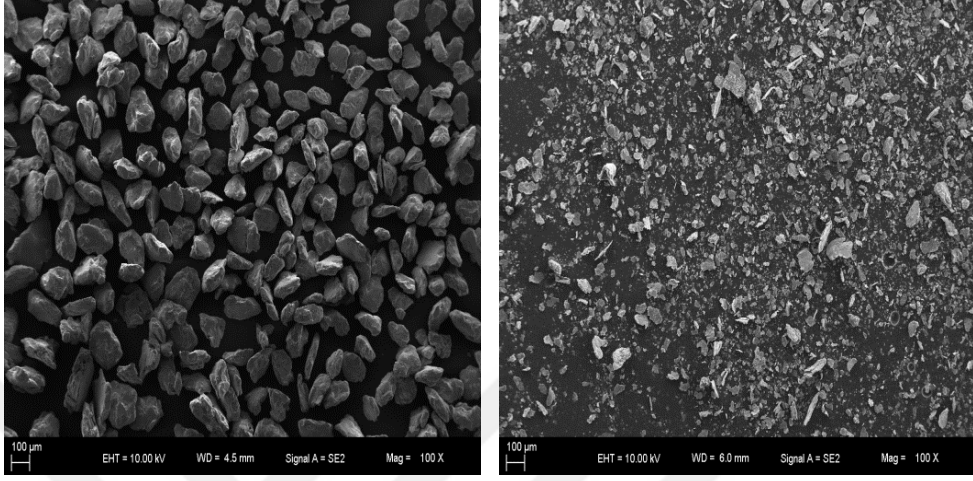
G-Mg ve T-Mg kompozitleri için majör ve minör elementel analiz sonuçları Çizelge 6.4'de listelenmiştir. T-Mg kompozitlerinde gözlemlenen major elementlerden olan Mg, G-Mg kompozitlerinin içerdiği Mg oranından daha düşük miktardadır.

Çizelge 6.4 Mg kompozitlerin elementel analiz sonuçları

Element (%)	G-Mg1	G-Mg2	TMg1	TMg2
MAJÖR ELEMETLER				
Mg	99.7	58.5	85.0	42.0
Na	-	26.0	-	38.0
Cl	-	15.6	-	10.6
Fe	-	-	9.20	4.78
MİNÖR ELEMENTLER				
Fe	0.110	0.069	-	-
Al	-	-	0.46	1.0
Mn	0.055	0.035	1.95	0.657
Zn	-	-	2.72	0.651
Ca, V, Cr, Co, Ni, Cu, W	< 0.30			

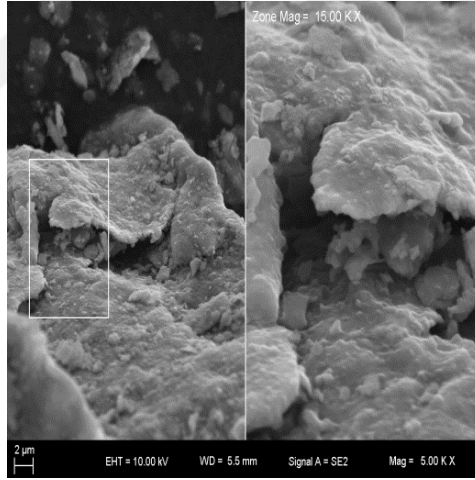
Mekanik yöntem ile elde edilen G-Mg1 kompozitinin ve mekanokimyasal yöntem uygulanmış G-Mg2 kompozitinin mikro yapısını gösteren SEM analizi sonuçları Şekil 6.4'de verilmiştir. Uygulanan mekanokimyasal yöntem sonucu organik ve inorganik ajanların etkisi ile G-Mg2 kompozitinin daha küçük yapılara ayrılarak, hidroliz reaksiyonu için etkileşime geçebilecek yüzey alanının genişlediği görülmüştür. SEM görüntülerinde mekanokimyasal uygulama sonucu yüzeyde çatlakların oluştuğu ve bu çatlak bölgelerin H₂ üretim verimi üzerinde korozyonu hızlandırarak olumlu bir etki yaratacağı düşünülmüştür. Buna karşın, G-Mg1 kompozitine uygulanan fiziksel modifikasyon sonucu parçalanmalar ile yüzey alanı arttırılmış fakat öğütülmüş

taneciklerin birbirlerine yapışmasını önleyici bir ajan bulunmadığı için homojen olmayan bir mikro yapı elde edilmiştir (Şekil 6.4 (a)). Yapışan bu yüzeyler yüzey alanında azalmalara neden olup hidroliz reaksiyon verimi üzerinde olumsuz etkiler yaratabilmektedir.



(a)

(b)

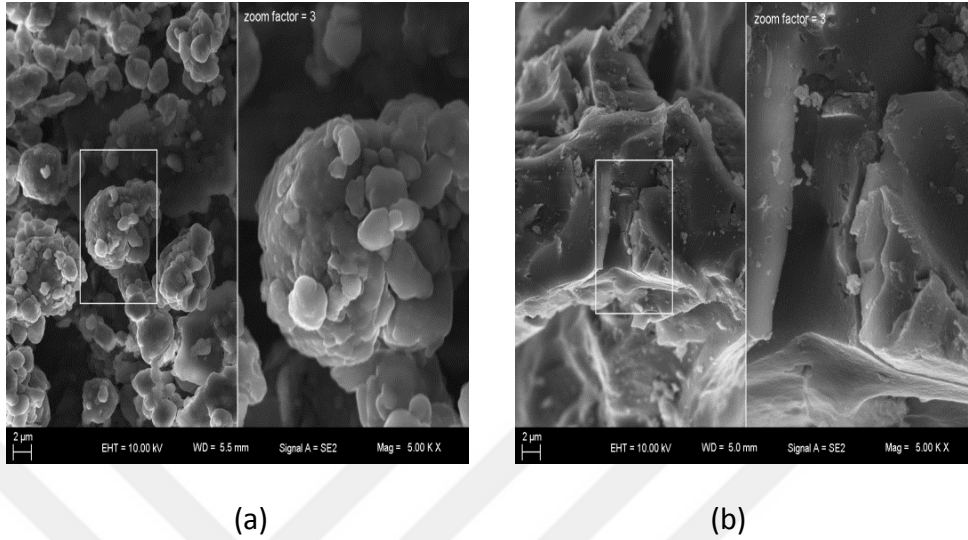


(c)

Şekil 6.4 G-Mg kompozitlerinin SEM görüntüleri: (a) G-Mg-1 (100x), (b) G-Mg-2 (100x),
(c) G-Mg2 (5000/15000x)

T-Mg kompozitlerine uygulanan modifikasyon sonucunda mikro yapıdaki değişimler Şekil 6.5'de verilmekte olan SEM görüntüleri ile kıyaslanmıştır. Fiziksel modifikasyon uygulanamış T-Mg1 kompozitinde daha sıkı bir yapı oluşmuş olup, bunun sonucu hidroliz ortamı ile etkileşimde bulunabilecek yüzey alanı azalmıştır. Fiziksel ve kimyasal

modifikasyon uygulanmış T-Mg₂ kompozitinde ise yüzeyde çok sayıda çatlak oluşmuş ve yüzey etkileşimine fırsat sağlayıp H₂ üretimini hızlandıracak bir yapı oluşturulmuştur. Ayrıca eklenen ajanlar ile taneciklerin birbirlerine yapışması önlenmiştir.



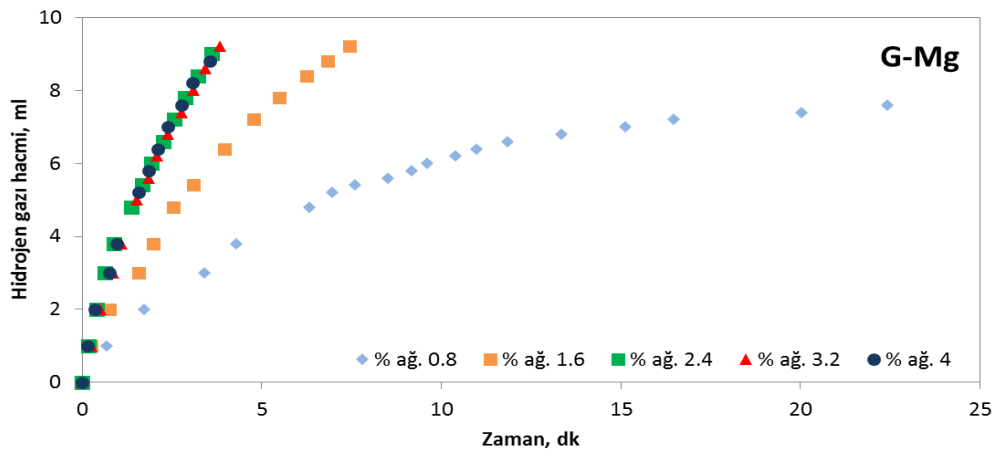
Şekil 6.5 T-Mg kompozitlerinin SEM görüntüleri: (a) T-Mg1 (5000/15000x), (b) T-Mg2 (5000/15000x)

6.3 Granül ve Talaş Magnezyum Hammaddelerinin Hidrojen Gazı Üretiminin İncelenmesi

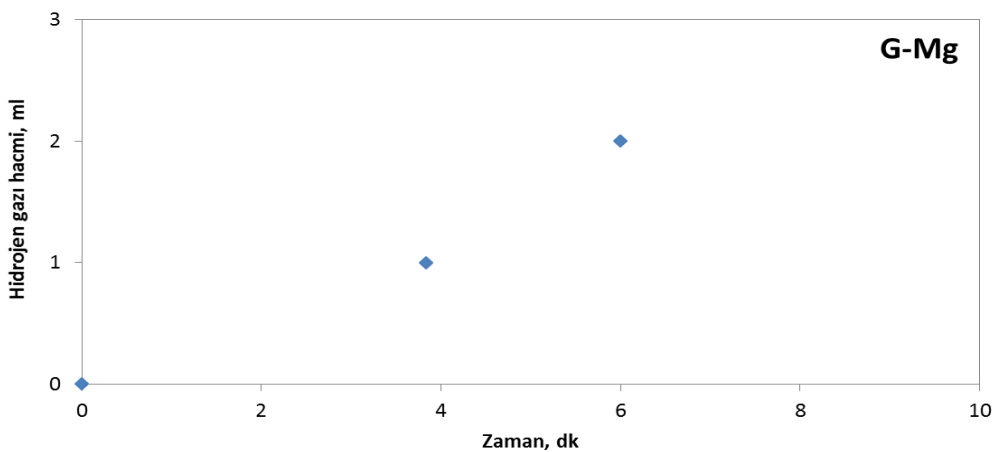
6.3.1 Hidrojen gazı üretim hacmi ve verimi

G-Mg hammaddesinin H₂ gazı üretim profilleri, sirke-asetik asit ve 2.5 M NiCl₂'nin aktivatör olarak kullanıldığı hidroliz çözeltilerinde incelenmiştir. Şekil 6.6 (a)'da G-Mg hammaddesinden farklı konsantrasyonlarda sirke-asetik asit varlığında zamana karşı üretilen volumetrik H₂ gazı miktarları verilmiştir. % 0.8 sirke-asetik asit içeren hidroliz çözeltisinde, G-Mg hammaddesinden 7.6 ml H₂ gazı üretilmiş ve 22 dk sonunda H₂ üretimi sonlanmıştır. Çözelti içindeki aktivatör miktarı iki katına çıkarıldığında, elde edilen H₂ gazı hacmi % 28 artmış ve reaksiyon süresi 9 dk'ya kadar düşmüştür. Reaksiyon süresindeki azalma, hidroliz çözeltisinin iletkenlik değerinin ve H⁺ iyonlarının taşınım hızının artması sonucu Eşitlik 5.1'de verilmekte olan hidroliz reaksiyonun daha hızlı gerçekleşmesi ile mümkün olmuştur. Bununla beraber, % 2.4, 3.2 ve 4.0 ağırlık konsantrasyonlarda sirke-asetik asit varlığında elde edilen H₂ gazı hacmi ve reaksiyon

süresi aynı olup, aktivatör miktarının artırılması, H₂ gazı üretim profilinde değişikliğe neden olmamıştır. G-Mg kompozitlerinden H₂ gazı üretimi deneysel çalışmalarına % 2.4 ağırlık sirke-asetik asit aktivatörünü içeren hidroliz çözeltisi ile devam edilmesine karar verilmiştir. Aktivatör değişiminin H₂ gazı üretimine etkisini incelemek amacıyla 2.5 M NiCl₂ ortamında hidroliz denemeleri yapılmıştır. Şekil 6.6 (b)'de G-Mg hammaddesinin 2.5 M NiCl₂ ortamında zamana karşı üretilen volumetrik H₂ gazı miktarları verilmiştir. 2.5 M NiCl₂ çözeltisinde, G-Mg hammaddesinden 6 dk sonunda 2 ml H₂ gazı üretimi gözlemlenmiştir. G-Mg hammaddesi ile yapılan hidroliz deneylerinde aktivatörün 2.5 M NiCl₂ olması durumunda elde edilen H₂ gazı miktarının çok daha düşük olduğu görülmüştür.

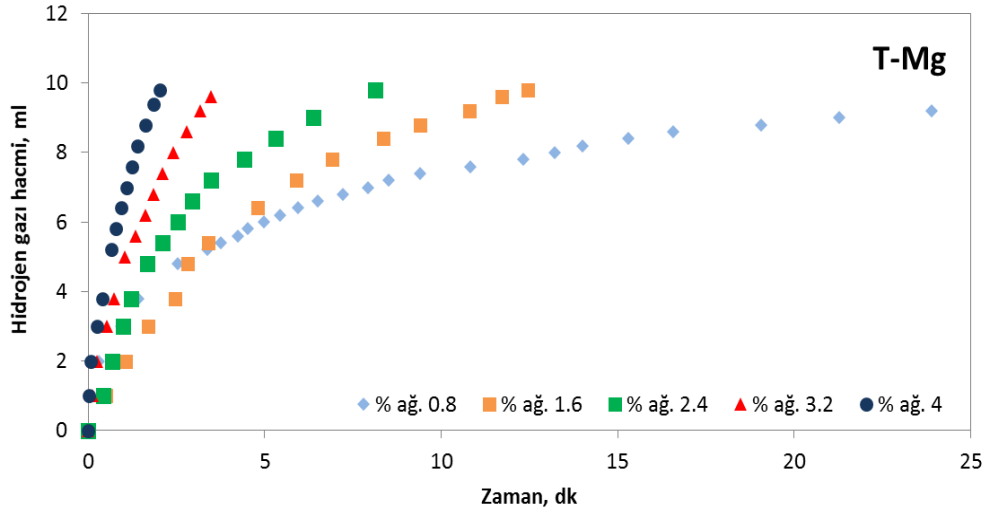


(a)

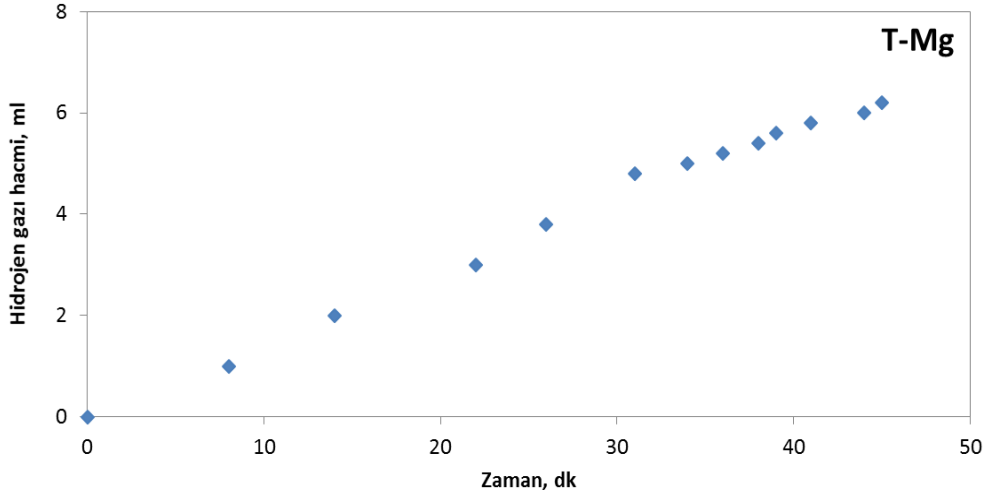


(b)

Şekil 6.6 G-Mg hammaddesinden üretilen H₂ hacmi (a) farklı sirke-asetik asit konsantrasyonları; (b) 2.5 M NiCl₂



(a)



(b)

Şekil 6.7 T-Mg hammaddesinden üretilen H₂ hacmi (a) farklı sirke-asetik asit konsantrasyonları; (b) 2.5 M NiCl₂

T-Mg hammaddesinin de H₂ gazı üretim profilleri, sirke-asetik asit ve 2.5 M NiCl₂'nin aktivatör olarak kullanıldığı hidroliz denemeleri ile incelenmiştir. Şekil 6.7'de T-Mg hammaddesinden sirke-asetik asit ortamında zamana karşı üretilen volumetrik H₂ gazı miktarları verilmiştir. T-Mg hammaddesinden % 0.8 sirke-asetik asit içeren hidroliz çözeltisi ile 9.8 ml H₂ gazı üretilmiş ve 30 dk sonunda H₂ üretimi sonlanmıştır. Çözelti içindeki aktivatör miktarı üç katına çıkarıldığında, aynı miktardaki H₂ gazı hacmi eldesi için reaksiyon süresi 8 dk'ya kadar düşmüştür. Aktivatör miktarı beş katına

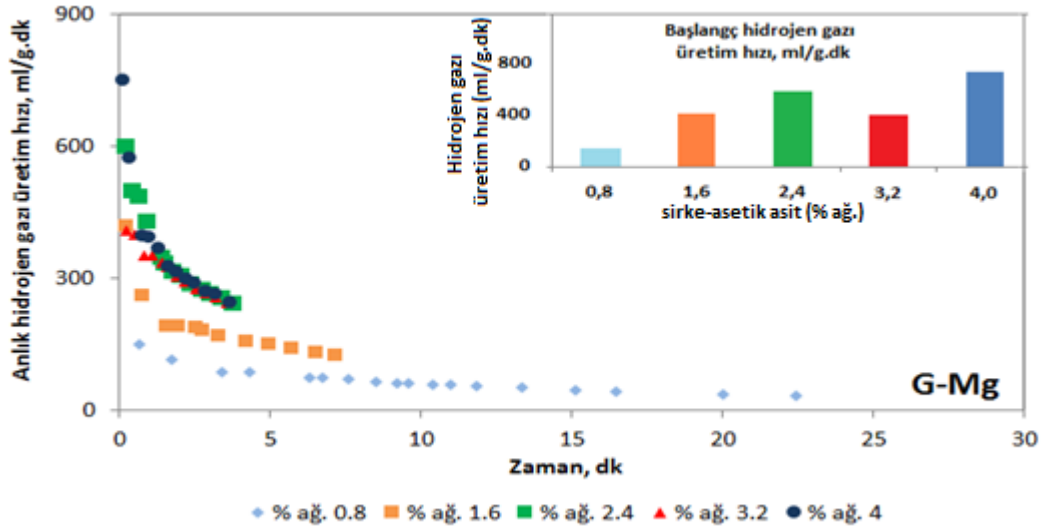
çıkarıldığında ise reaksiyon çok hızlı gerçekleşerek 2 dk içerisinde tamamlanmıştır. Aktivatör miktarının artmasıyla hidroliz reaksiyonlarının daha hızlı gerçekleştiği görülmüş olduğundan hidroliz denemelerine % 4 ağ. sirke-asetik asit aktivatörünü içeren hidroliz çözeltisi ile devam edilmesine karar verilmiştir. T-Mg hammaddesi ile yapılmış hidrolizde, aktivatörün NiCl_2 olarak değişimiyle reaksiyon süresi % 4 ağ. sirke-asetik asit aktivatörü ile gerçekleştirilen hidrolize göre 21.5 kat daha uzun bir süre içerisinde tamamlanmış ve 6.2 ml H_2 gazı üretilmiştir (Şekil 6.7 (b)).

6.3.2 Hidrojen gazı üretim reaksiyonu hızı profilleri

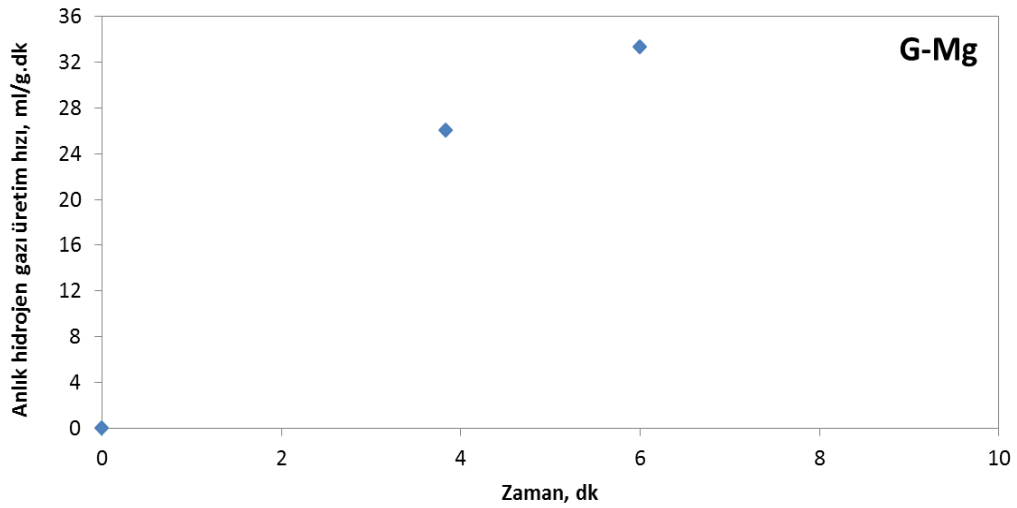
G-Mg hammaddesinin H_2 gazı üretim hızı sonuçları, farklı konsantrasyonlardaki sirke-asetik asit ve 2.5 M NiCl_2 'nin aktivatör olarak kullanıldığı hidroliz çözeltilerinde incelenmiştir. Şekil 6.8'de G-Mg hammaddesinin farklı oranlarda sirke-asetik asit içeren ortamlardaki zamana karşı H_2 üretim hızları ml/g.dk cinsinden hesaplanmıştır. 4 dk sonunda, % 2.4 ağ., % 3.2 ağ. ve % 4.0 ağ. sirke-asetik asit aktivatörü ile hidroliz sonucundan sırasıyla 245, 240 ve 241 ml/g.dk hızlarında H_2 gazı üretimi görülmüştür.

Sirke-asetik asit aktivatörü kullanılarak yapılan G-Mg hammaddesinin başlangıç reaksiyon hızları % 4.0 ağ. sirke-asetik asit ortamında 750 ml/g.dk ve % 2.4 ağ. sirke-asetik ortamında ise 600 ml/g.dk olarak hesaplanmıştır. Hem başlangıç hızları hem de reaksiyon gerçekleşme hızlarına baktığımızda % 2.4 ağ. sirke-asetik kullanımı ile daha az miktarda aktivatör madde eklenmesiyle daha iyi sonuçlar alındığı görülmüştür.

Şekil 6.8 (b)'de G-Mg hammaddesinin 2.5 M NiCl_2 ortamında zamana karşı H_2 üretim hızları ml/g.dk cinsinden verilmiş olup, reaksiyon 33 ml/g.dk değerindeki hız ile sonlanmış olup, gaz çıkış hızı sirke-asetik asit aktivatör maddesine göre oldukça yavaş gerçekleşmiştir.



(a)



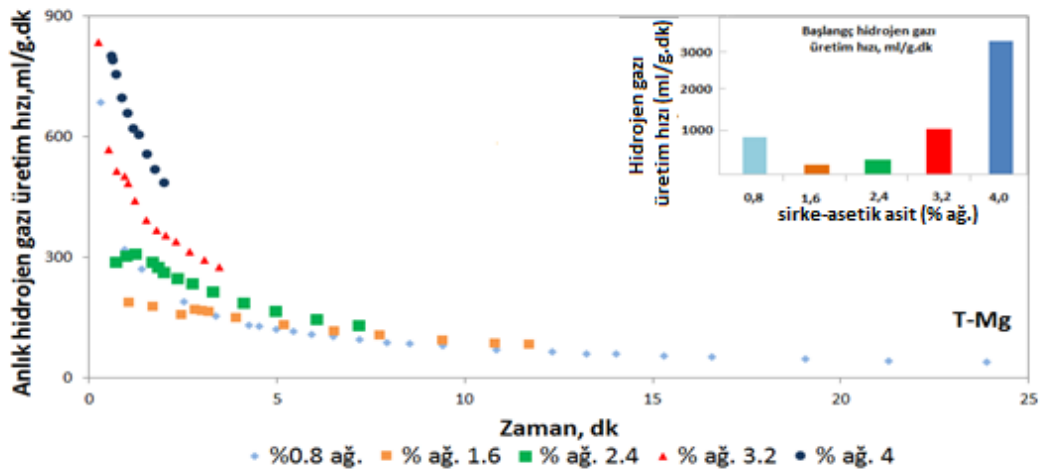
(b)

Şekil 6.8 G-Mg hammaddesinden H₂ üretim hızı (a) farklı sirke-asetik asit konsantrasyonları; (b) 2.5 M NiCl₂

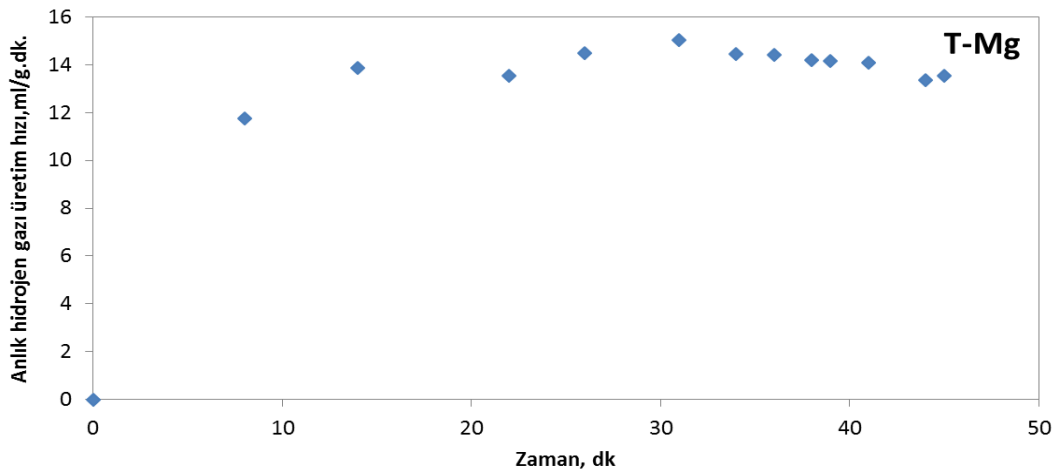
T-Mg hammaddesinin H₂ gazı üretim hızları, sirke-asetik asit ve 2.5 M NiCl₂'nin aktivatör olarak kullanıldığı hidroliz denemeleri ile incelenmiştir. Şekil 6.9'da T-Mg hammaddesinin farklı konsantrasyonlardaki sirke-asetik asit içeren ortamlardaki zamana karşı hidrojen üretim hızları ml/g.dk cinsinden verilmiş olup en hızlı ve en verimli hidroliz tepkimesi % 4.0 ağı. sirke-asetik asit aktivatörünün kullanıldığı denemelerde elde edildiği görülmüştür. Sirke-asetik asit aktivötürünün % 0.8 ağı. olarak

kullanılması sonucu 685 ml/g.dk bir hızla başlayan hidroliz reaksiyonu, % 4.0 ağırlık sirke-asetik kullanımı ile hızı 3.5 katına çıkarmıştır.

Şekil 6.9 (b)'de görüldüğü gibi hız ve verim açısından T-Mg hammaddesi ile yapılan hidroliz denemelerinde de G-Mg hammaddesi gibi aynı sonuca ulaşıldığı, T-Mg hammaddesinin 2.5 M NiCl₂ aktivatörü ile hidrolizi sonucu sirke-asetik asit aktivatöründen çok daha yavaş 13.5 ml/g.dk'lık bir hız değeri ile gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Hidroliz ortamında 2.5 M NiCl₂ kullanımı ile % 4.0 ağırlık sirke-asetik asite göre reaksiyonun 50 kat daha yavaş bir hızla ilerlediği hesaplanmıştır.



(a)



(b)

Şekil 6.9 T-Mg hammaddesinden H₂ üretim hızı (a) farklı sirke-asetik asit konsantrasyonları; (b) 2.5 M NiCl₂

G-Mg ve T-Mg hammaddeleri ile yapılan hidroliz denemelerinin sonuçları Çizelge 6.5'de özetlenmiştir. G-Mg ve T-Mg hammaddelerinde, hidroliz ortamı aktivatör maddelerinin değişiminin H₂ gazı üretimi üzerindeki etkisini incelemek için yapılan denemeler sonucunda elde edilen verilerden hesaplamalar yapılmıştır. Hidroliz sonuçları incelendiğinde, G-Mg ve T-Mg hammaddelerinin 3 farklı profilde H₂ üretimi gerçekleştirdikleri belirlenmiştir. Hız profillerine göre G-Mg hammaddesi en hızlı % 2.4 ağırlık sirke-asetik asit ortamında 1. bölge ve 2. bölge hız profillerinde sırasıyla 370 ml/g.dk ve 190 ml/g.dk hızlarla H₂ üretimi gerçekleştirmiştir. Hidroliz ortamının % 0.8 ağırlık ve % 1.6 ağırlık sirke-asetik asit olması durumunda 1. bölge hız profillerine göre 60 ml/g.dk ve 158 ml/g.dk'lik hız ile H₂ açığa çıkarken, 2. bölge hız profiline göre 29 ml/g.dk ve 109 ml/g.dk hızlarında hidroliz reaksiyonları devam etmiştir. Sirke-asetik asit konsantrasyonu arttırıldığında 1. bölge hız profillerinde sırasıyla % 4.0 ağırlık ve % 3.2 ağırlık konsantrasyonlarında 314 ml/g.dk ve 317 ml/g.dk hız değerlerinde H₂ üretimi olup, % 2.4 ağırlık sirke-asetik asit ortamında gerçekleşen hidrolizlere göre daha yavaş olduğu gözlemlenmiştir. Hidroliz ortamının 2.5 M NiCl₂ olarak değiştirilmesi durumunda ise 31.23 ml/g.dk'lik çok yavaş bir hızda 6 dk içerisinde biten bir hidroliz reaksiyonu görülmüştür.

T-Mg hammaddesi ile yapılan incelemeler sonucunda, sirke-asetik asit ortamının konsantrasyonu arttıkça hidroliz reaksiyonun hızlandığı belirlenmiştir. 3 bölge hız profillerine göre en hızlı reaksiyon % 4.0 ağırlık sirke-asetik asit ortamında büyük bir farkla daha hızlı şekilde gerçekleşmiş olup, özellikle 1. ve 2. bölgede sırasıyla 569 ml/g.dk ve 430 ml/g.dk H₂ üretimi ile tamamlanmıştır. 2.5 M NiCl₂ aktivatörü ile yapılan denemeler sonucunda, yavaş ilerleyen hidroliz reaksiyonu 45 dakika süresince devam etmiştir.

G-Mg ve T-Mg hammaddelerini karşılaştırdığımızda sirke-asetik asit ortamında en hızlı ve verimli H₂ üretimi T-Mg hammaddesi ile % 4.0 ağırlık sirke-asetik asit aktivatörü varlığında olmuştur. 2.5 M NiCl₂ ortamında ise G-Mg hammaddesinin 1. bölgedeki hızı (31.23 ml/g.dk) T-Mg hammaddesi ile gerçekleştirilen tepkime hızına (13 ml/g.dk) göre daha yüksek olmasına rağmen, T-Mg ile H₂ üretimi daha uzun süre (45 dk) devam etmiştir ve daha fazla miktarda (6.2 ml) H₂ eldesi ile sonlanmıştır.

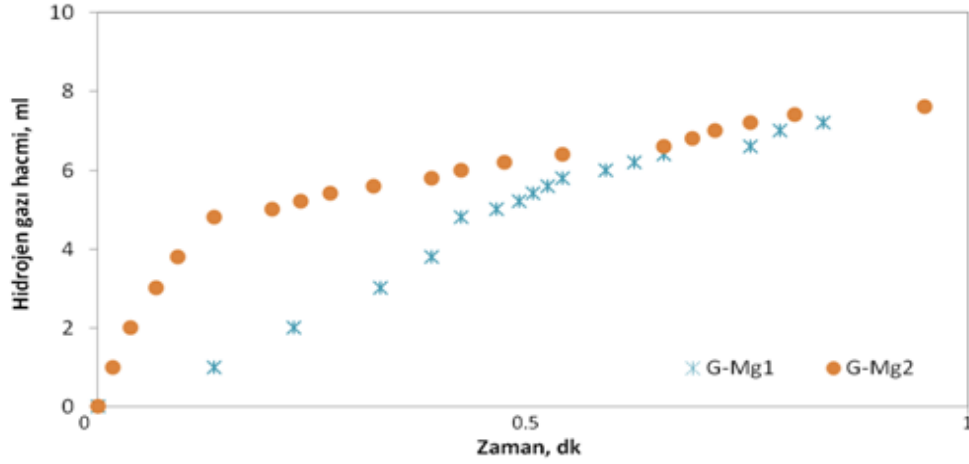
T-Mg hammaddesi, G-Mg hammaddesine göre daha verimli H₂ üretimi reaksiyonları sağlamış olup, bu sonuçlar; hidroliz ortamlarındaki aktivatörlerin gösterdikleri pH ve iletkenlik değerlerine bağlı asidiklik ve H⁺ iyonlarının taşınım hızlarından, hammaddelerin farklı oranlarda farklı elementel dağılımlardan meydana gelmiştir.

Çizelge 6.5 Mg hammaddelerinin hız profili bölgeleri ve H₂ üretim hızı

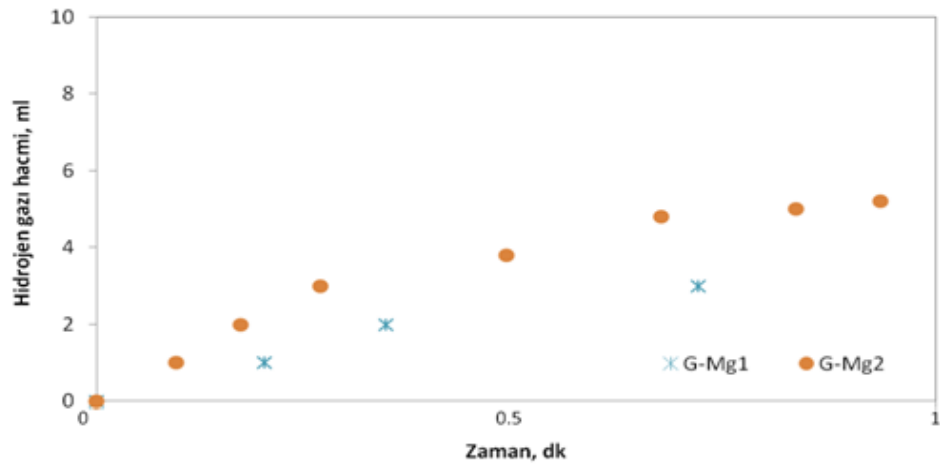
HİDROLİZ ORTAMI	G-Mg					
	1. BÖLGE		2. BÖLGE		3. BÖLGE	
Sirke-asetik asit, %	Sınırları, dk	Hız, ml/g.dk	Sınırları, dk	Hız, ml/g.dk	Sınırları, dk	Hız, ml/g.dk
0.8	1.72-6.97	60	6.97-11.83	29	11.83-22.42	13
1.6	0.8-2.50	158	2.5-5	109	5-7.4	73
2.4	0.4-0.88	370	0.88-3.75	190	-	-
3.2	0.24-1.43	317	1.43-3.83	184	-	-
4.0	0.13-1.31	314	1.31-3.82	181	-	-
2.5 M NiCl ₂	0-6	31.23	-	-	-	-
HİDROLİZ ORTAMI	T-Mg					
	1. BÖLGE		2. BÖLGE		3. BÖLGE	
Sirke-asetik asit, %	Sınırları, dk	Hız, ml/g.dk	Sınırları, dk	Hız, ml/g.dk	Sınırları, dk	Hız, ml/g.dk
0.8	0.94-3.08	92	3.08-8.53	40	8.53-30.78	11
1.6	0.51-2.45	145	2.45-5.21	80	5.21-12.46	41
2.4	0.42-1.67	307	1.67-3.27	141	3.27-8.13	59
3.2	0.24-0.96	387	0.96-1.85	211	1.85-3.71	163
4.0	0.08-0.04	569	0.04-1.40	430	1.40-2.02	259
2.5 M NiCl ₂	0-26	13	26-45	10.12	-	-

6.4 Granül Magnezyum Kompozitlerinden Hidrojen Gazı Üretiminin İncelenmesi

Hammaddelerin yüzey özelliklerini geliştirmek için NaCl ve THF modifikasyon ajanları eklenerek bilyalı öğütme işlemi ile hazırlanan kompozitlerde H₂ gazı üretim profilleri incelenmiştir. Şekil 6.10'da G-Mg kompozitlerinin daha önceki deneylerde belirlenmiş olan optimum konsantrasyon % 2.4 ağ. sirke-asetik asit içeren hidroliz ortamındaki zamana karşı üretilen volumetrik H₂ gazı miktarları verilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 6.10 G-Mg kompozitlerinden üretilen H₂ hacmi (a) sirke-asetik asit (% 2.4 ağ.) ; (b) 2.5 M NiCl₂

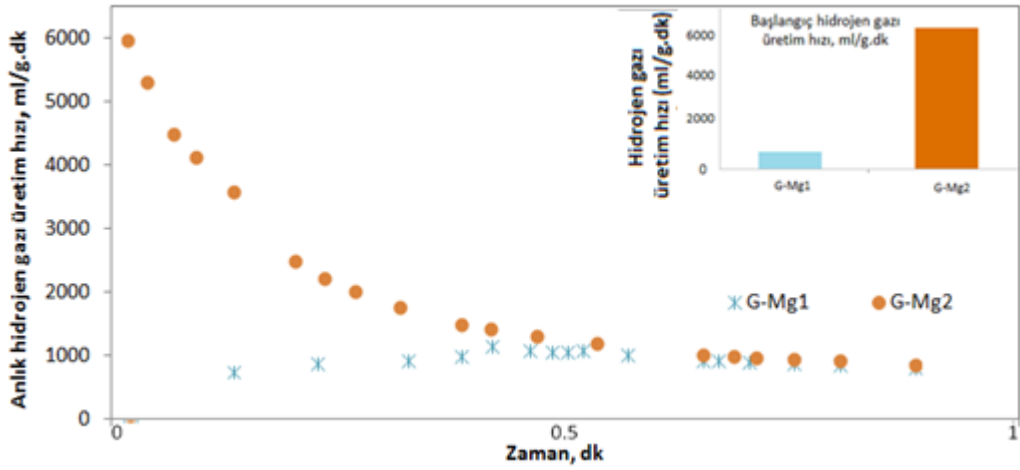
Reaksiyon başlangıcında G-Mg2 kompozitinden çok hızlı bir H₂ gazı çıkışı gözlemlenmiş olup, 0.5 dk içerisinde 6.4 ml H₂ gazı çıkışı ölçülmüştür. Bu hızlı gaz çıkışının nedeni; mekanokimyasal modifikasyon sonucu kompozitin yüzeyinde oluşan çatlak bölgelerin, hidroliz ortamı içerisindeki sirke-asetik asit ile etkileşime geçebilecek daha geniş yüzey alanlarını oluşturup, reaksiyonunun başlamasını hızlandırmıştır.

Şekil 6.10 (b)'de G-Mg kompozitlerinin 2.5 M NiCl₂ aktivatörü ile yapılan hidroliz sonuçları zamana karşı üretilen volumetrik H₂ gazı miktarları olarak gösterilmiştir. 2.5 M NiCl₂ aktivatörü ile yapılan denemelerde G-Mg kompozitlerinden G-Mg2 ile gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonlarından organik ve inorganik ajanların etkisiyle daha iyi sonuç elde edilmiştir. G-Mg2 kompozitinden üretimi sağlanan H₂ gazı miktarı G-Mg hammaddesinden üretilene göre % 61.5 daha fazla olduğu tespit edilmiştir. G-Mg1 kompozitinin 2.5 M NiCl₂ ile daha yavaş reaksiyona girdiği görülmüş olup, G-Mg2 kompozitinden elde edilen H₂ miktarından % 27 daha az olduğu belirlenmiştir.

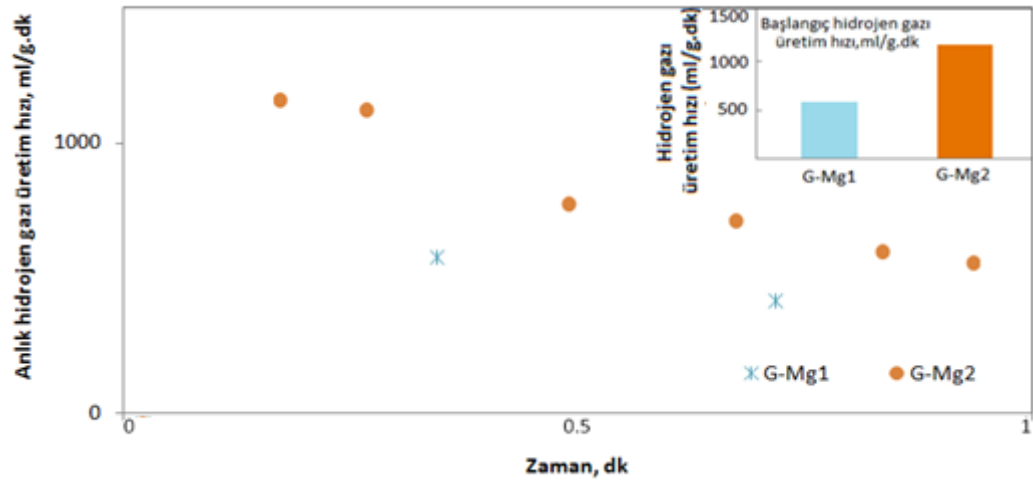
6.4.1 Hidrojen gazı üretim reaksiyonu hızı profilleri

Şekil 6.11'de G-Mg kompozitlerinin farklı oranlarda sirke-asetik asit ve 2.5 M NiCl₂ çözeltisi içeren ortamlardaki zamana karşı H₂ üretim hızları ml/g.dk cinsinden hesaplanıp grafiklere aktarılmıştır. Sirke-asetik asit aktivatörü ile yapılan hidrolizlerde, G-Mg1 kompoziti ile yapılan denemede başlangıç hızı 750 ml/g.dk olarak gözlemlenirken, G-Mg2 kompozitinde reaksiyonun 8 kat daha hızlı bir hızla başladığı belirlenmiştir (Şekil 6.11 (a)). Başlangıç hızları arasındaki bu farkın uygulanan mekanokimyasal modifikasyondan kaynaklandığı düşünülmektedir. Aynı durum 2.5 M NiCl₂ ortamında yapılmış olan hidroliz için de geçerli olup, G-Mg2 kompoziti H₂ üretimi için 2 kat daha hızlı bir şekilde reaksiyon vermiştir (Şekil 6.11 (b)).

G-Mg kompozitleri ile yapılan hidroliz denemelerinin sonuçları Çizelge 6.6'da özetlenmiştir. 3 farklı profilde hesaplanan reaksiyon hızlarına göre, G-Mg2 kompoziti % 2.4 ağırlık sirke-asetik asit ortamında 1. bölgede 3681.9 ml/g.dk hız ile reaksiyonunu gerçekleştirmiş, 2. bölgede 9 kat daha yavaş bir hızla hidrolize devam etmiştir. Aynı süre içerisinde hidroiz reaksiyonunu tamamlayan G-Mg1 kompozitinde ise 1. bölge hız profilinde G-Mg2'ye göre 3.34 kat daha yavaş H₂ gazı üretimi gerçekleşmiştir.



(a)



(b)

Şekil 6.11 G-Mg kompozitlerinden H₂ üretim hızı (a) sirke-asetik asit (% 2.4 ağı.);
(b) 2.5 M NiCl₂

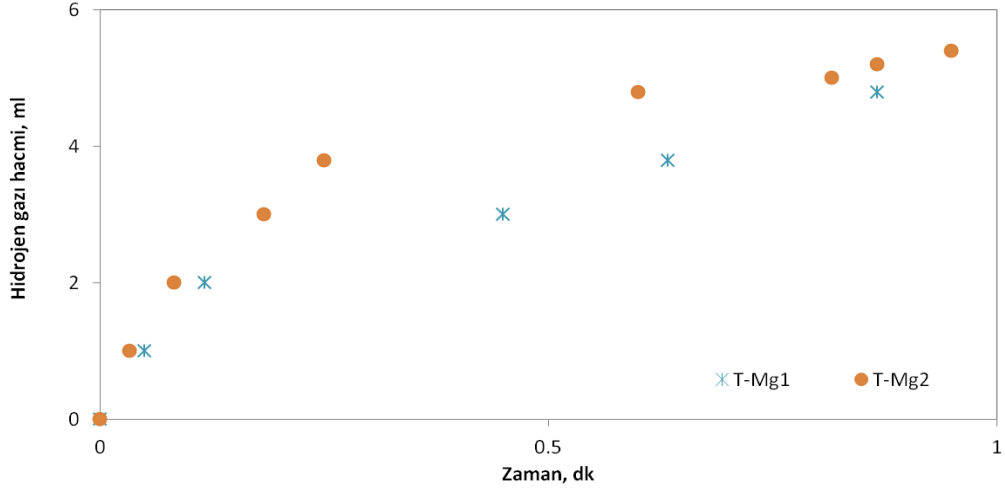
Kompozitlerden G-Mg2 2.5 M NiCl₂ aktivatörü ile etkileşiminde daha verimli bir hidroliz reaksiyonu gerçekleştirmiştir. 1. bölge hız profilleri sonuçlarına bakıldığında, G-Mg2 kompoziti H₂ gazı üretimini G-Mg1'e göre 4.3 kat daha hızlı bir şekilde devam ettirmiştir. G-Mg2 kompozitinin hidroliz aktivatörleri ile daha iyi sonuç vermesi mekanokimyasal modifikasyon sonucunda yüzey özelliklerinin değişimiyle sağlanmıştır. Sirke-asetik asit aktivatörünün ise 2.5 M NiCl₂'e göre daha etkili olması düşük pH değeri sebebiyle oluşan asidik ortamın korozyonu artırarak H₂ gaz çıkışını önemli derecede hızlandırması sonucu gerçekleşmiştir.

Çizelge 6.6 G-Mg kompozitlerinin hız profili bölgeleri ve H₂ üretim hızı

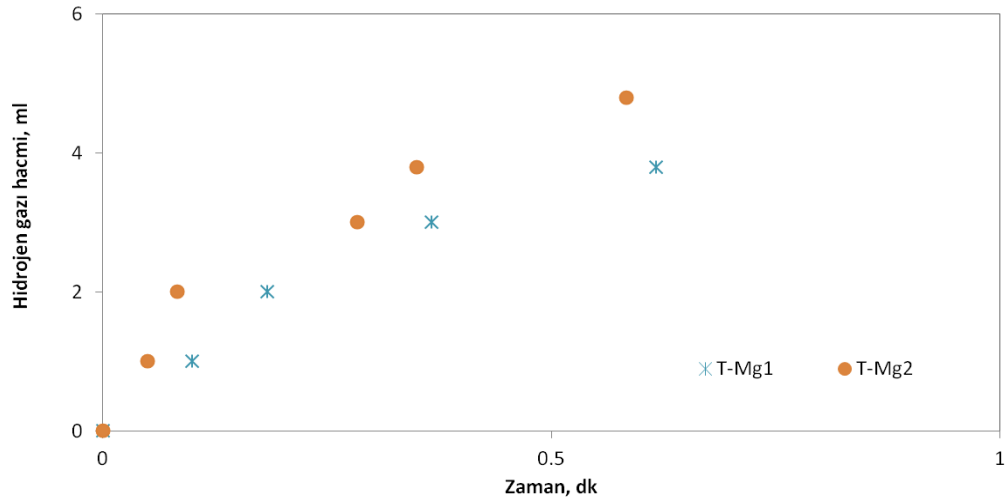
HİDROLİZ ORTAMI: Sirke-asetik asit, % 2.4 ađ.						
KOMPOZİT	1. BÖLGE		2. BÖLGE		3. BÖLGE	
	Sınırları, dk	Hız, ml/g.dk	Sınırları, dk	Hız, ml/g.dk	Sınırları, dk	Hız, ml/g.dk
G-Mg1	0.13 – 0.38	1099.6	0.38 – 0.57	718	0.57-0.88	482.05
G-Mg2	0.02 – 0.09	3681.9	0.09 – 0.53	413.55	0.53-0.88	428
HİDROLİZ ORTAMI: NiCl₂, 2.5 M						
KOMPOZİT	1. BÖLGE		2. BÖLGE		3. BÖLGE	
	Sınırları, dk	Hız, ml/g.dk	Sınırları, dk	Hız, ml/g.dk	Sınırları, dk	Hız, ml/g.dk
G-Mg1	0.2-1.18	266	-	-	-	-
G-Mg2	0.09-0.27	1157.7	0.27-0.93	340.7	-	-

6.5 Talaş Magnezyum Kompozitlerinden Hidrojen Gazı Üretiminin İncelenmesi

Şekil 6.12'de T-Mg kompozitlerinin daha önceki deneylerde optimum olarak belirlenmiş % 4 ađ. sirke-asetik asit ve 2.5 M NiCl₂ içeren hidroliz ortamlarındaki zamana karşı üretilen volumetrik H₂ gazı miktarları verilmiştir. T-Mg2 kompozitinde 6.2 ml H₂ gaz çıkışı gözlenmiş olup, aynı süre içerisinde T-Mg1 kompozitinden % 22.5 daha az miktarda H₂ gaz çıkışı görülmüştür (Şekil 6.12 (a)). 2.5 M NiCl₂ aktivatörü varlığında T-Mg2 kompozitinin hidrolizi 2 kat daha hızlı gerçekleşmiş ve aynı miktarda H₂ gaz çıkışı olmuştur (Şekil 6.12 (b)).



(a)



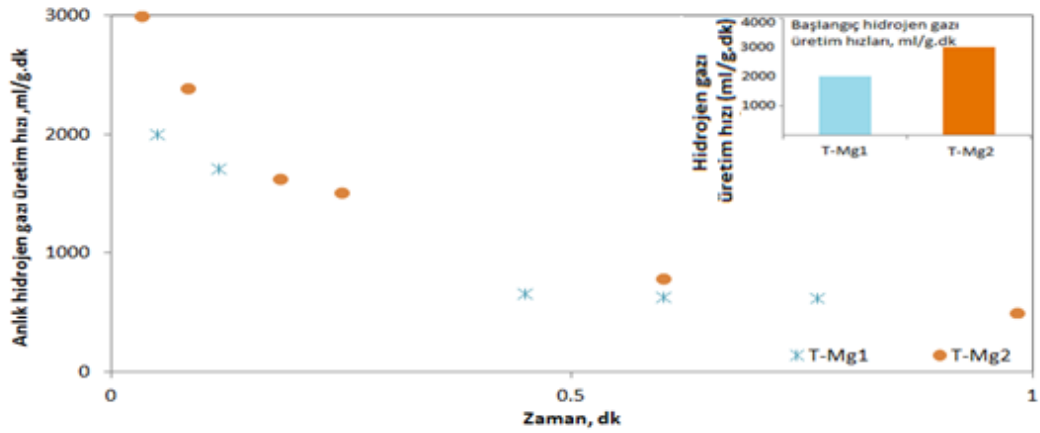
(b)

Şekil 6.12 T-Mg kompozitlerinden üretilen H₂ hacmi (a) sirke-asetik asit (% 4 ađ.); (b) 2.5 M NiCl₂

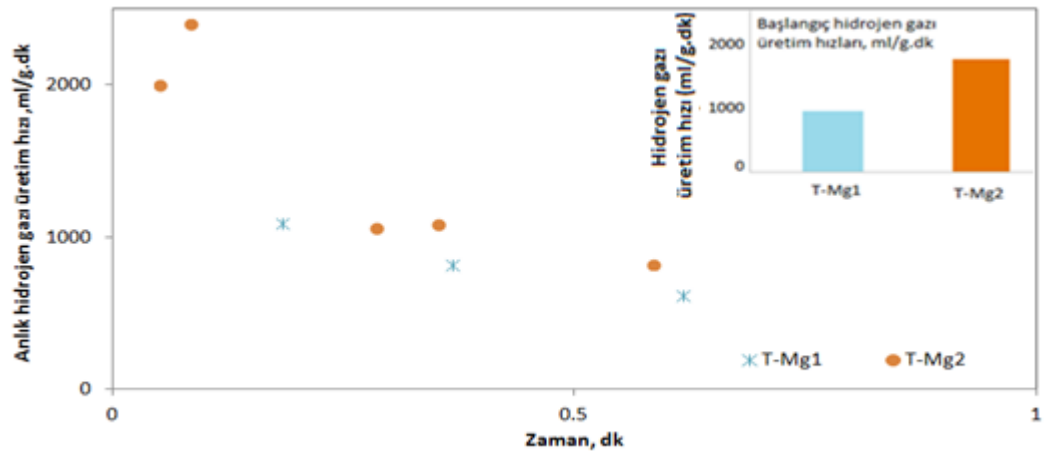
6.5.1 Hidrojen gazı üretim reaksiyonu hızı profilleri

Şekil 6.13'de T-Mg kompozitlerinin % 4 ađ. sirke-asetik asit ve 2.5 M NiCl₂ çözeltisi içeren ortamlardaki zamana karşı hidrojen üretim hızları ml/g.dk cinsinden hesaplanıp grafiklerde gösterilmiştir. T-Mg2 kompoziti % 4 ađ. sirke-asetik asit ortamında, T-Mg1'e göre 1.5 kat daha hızlı bir hidroliz reaksiyonu göstermeye başlamıştır. 1 dk sonunda, % 4 ađ. sirke-asetik asit aktivatörü ile hidroliz reaksiyonları sonucunda T-Mg1 ve T-Mg2

kompozitlerinden sırasıyla 364.04 ml/g.dk ve 531.43 ml/g.dk hızlarında H₂ gazı üretimi gerçekleşmiştir (Şekil 6.13 (a)).



(a)



(b)

Şekil 6.13 T-Mg kompozitlerinden H₂ üretim hızı (a) sirke-asetik asit (% 4 ağırlık) ;
(b) 2.5 M NiCl₂

Aktivatörün 2.5 M NiCl₂ olarak değiştirilmesi ile başlangıç reaksiyonu T-Mg2 kompozitinde T-Mg1 kompozitine göre 2 kat daha hızlı bir şekilde başlamıştır. Aynı miktarda H₂ gazı üretimi için T-Mg2 kompozitinde uygulanan modifikasyon sayesinde hidroliz reaksiyon süresi yarıya indirilmiştir (Şekil 6.13 (b)).

T-Mg kompozitleri ile yapılan hidroliz denemeleri reaksiyon sonuçlarının belirlenen 3 farklı hız profilindeki hız hesaplamaları Çizelge 6.7'de özetlenmiştir. Reaksiyon

profillerinde değişim 3 farklı bölgede incelenmiştir. Gözlemlenen hidroliz reaksiyonları sonuçlarına göre T-Mg2 kompoziti sirke-asetik aside karşılık daha reaktif davranarak, T-Mg1 kompoziti % 31.5 daha yavaş bir hız ile reaksiyon göstermiştir. Bu sonuç, organik ve inorganik ajanlar eklenerek yapılan mekanokimyasal uygulamanın daha etkin bir şekilde hidroliz reaksiyon verimini hızlandırdığını desteklemiştir. 3 bölge hız profiline göre T-Mg1 kompoziti 1. bölgede 435 ml/g.dk bir hız gösterirken, T-Mg2 kompoziti 3 kat daha hızlı bir reaksiyon göstermiştir.

Çizelge 6.7 T-Mg kompozitlerinin hız profili bölgeleri ve H₂ üretim hızı

HİDROLİZ ORTAMI: Sirke-asetik asit, % 4 aę.						
KOMPOZİT	1. BÖLGE		2. BÖLGE		3. BÖLGE	
	Sınırları, dk	Hız, ml/g.dk	Sınırları, dk	Hız, ml/g.dk	Sınırları, dk	Hız, ml/g.dk
T-Mg1	0.05-0.45	435	0.45-1.00	319	-	-
T-Mg2	0.03-0.18	1285	0.18-0.81	285	0.81-1.16	359
HİDROLİZ ORTAMI: NiCl₂, 2.5 M						
KOMPOZİT	1. BÖLGE		2. BÖLGE		3. BÖLGE	
	Sınırları, dk	Hız, ml/g.dk	Sınırları, dk	Hız, ml/g.dk	Sınırları, dk	Hız, ml/g.dk
T-Mg1	0.1-0.36	716.42	0.36-1.01	274	-	-
T-Mg2	0.05-0.08	3000	0.08-0.58	569.93	-	-

2.5 M NiCl₂ varlığında yapılan H₂ üretimi denemelerinde 1. hız bölgesinde T-Mg2 kompoziti 4 kat daha hızlı reaksiyon göstermiş ve kısa bir süre içerisinde reaksiyonunu

tamamlamıştır. Yapılan denemelerde hem hidroliz ortamının hem de mekanokimyasal uygulama öncesi eklenen ajanlara bağı olarak farklı sonuçlar elde edilmiştir.



SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında geleceğin enerji kaynağı olarak görülen hidrojen enerjisi için hidroliz yöntemiyle H₂ gazı eldesi amacıyla Mg kaynaklı kompozitler, organik ve inorganik ajanlar ve aktivatörler kullanılarak denemeler yapılmıştır.

H₂ gazı üretimi için yapılan hidroliz denemeleri öncesinde kullanılacak kompozit malzemeler üzerinde yüzey özelliklerini iyileştirme amacıyla bilyalı öğütme yöntemi uygulanarak mekanokimyasal modifikasyon yapılmıştır. Sıvı organik ajan (THF) kullanılarak bilyalı öğütme esnasında metal yüzeyi aşınarak çatlaklar oluşturulmuş ve çatlaklarda oluşabilecek oksit tabakalarını kırıcı ajan (NaCl) kullanılmıştır. Oksit kırıcı ajan sayesinde yüzey alanı genişletilerek etkileşim artırılmıştır. Bu yöntem ile hidroliz esnasında korozif bir ortam oluşturulması amaçlanmıştır. Tez kapsamında hidroliz ortamının daha iletken olmasını sağlamak için sulu çözeltiye farklı konsantrasyonlarda (% 0.8-4 ağı.) sirke-asetik asit ve 2.5 M NiCl₂ aktivatör olarak eklenmiştir.

Hammaddelere göre bilyalı öğütme işleminde granül ve atık talaş magnezyum için sırasıyla 5 saat ve 30 saat öğütme işlemi uygulanmıştır.

Yapılan analizler sonucunda;

-XRD diyagramları incelendiğinde hammaddelerdeki ve kompozitlerdeki ana fazın Mg olduğu görülmektedir. T-Mg hammaddesinde ikincil faz olarak Al olduğu belirlenmiştir.

-Talaş Mg hammaddesi XRF sonuçlarına göre Mg ve Al ana elementlerinin homojen olarak dağılmadığı tespit edilmiştir.

-Granül Mg numunesi (% 99.56 saf Mg) talaş Mg numunesine (%93.30 saf Mg) göre daha yüksek miktarda Mg elementi içermektedir.

-Granül Mg hammaddesi ile yapılan hidrolizlerde % 2.4, 3.2 ve 4.0 ağ. sirke-asetik asit konsantrasyonlarında elde edilen H₂ gazı hacmi ve reaksiyon süresi aynı olup, deneysel çalışmalarda % 2.4 ağ. sirke-asetik asit aktivatörünü içeren hidroliz çözeltisinin en yüksek aktivasyonu sağladığı belirlenmiştir.

-2.5 M NiCl₂ çözeltisinde, G-Mg hammaddesinden 6 dk sonunda 2 ml hidrojen gazı üretimi gözlemlenmiştir ve bu miktarın sirke-asetik asit çözeltisi ile yapılan deneme sonuçlarından daha verimsiz olduğu görülmüştür.

-T-Mg hammaddesinde sirke-asetik asit aktivatörü konsantrasyonunun artmasıyla hidroliz reaksiyonlarının daha hızlı gerçekleştiği görülmüş olduğundan hidroliz denemelerine % 4 ağ. sirke-asetik asit aktivatörü ile devam edilmesine karar verilmiştir.

-T-Mg hammaddesi ile yapılan denemelerde aktivatörün 2.5 M NiCl₂ olarak değişimiyle % 4 ağ. sirke-asetik asit aktivatörü ile gerçekleştirilen hidrolize göre 21.5 kat daha uzun bir sürede reaksiyon tamamlanmış olup, 6.2 ml H₂ gazı üretilmiştir.

-Sirke-asetik asit aktivatörü ile yapılan hidrolizlerde, G-Mg1 kompozitinden hidroliz reaksiyonu başlangıç hızı 750 ml/g.dk olarak gözlemlenirken, G-Mg2 kompozitinde reaksiyonun 8 kat daha hızlı bir hızla başladığı belirlenmiştir.

-2.5 M NiCl₂ aktivatörü ile yapılan denemelerde G-Mg kompozitlerinden G-Mg2 ile gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonlarından organik ve inorganik ajanların etkisiyle daha iyi sonuç elde edilmiştir. G-Mg2 kompozitinden elde edilen H₂ gazı miktarı G-Mg hammaddesinden üretilene göre % 61.5 daha fazla olduğu belirlenmiştir.

-Tüm granül Mg ile yapılan hidrolizler değerlendirildiğinde sirke-asetik asit aktivatörünün çok daha etkili olduğu görülmüştür. En verimli hidroliz sonucu ise G-Mg2 kompozitinin % 2.4 ağ. asetik asit/sirke aktivatörü ile hidrolizinden elde edilmiştir.

-Sirke-asetik asit ortamında T-Mg2 kompoziti, T-Mg1 kompozitinden 1.5 kat daha hızlı bir hidroliz reaksiyonu başlangıç hızına ulaşmıştır. 1 dk içerisinde tamamlanan

hidrolizlerde T-Mg1 ve T-Mg2 kompozitlerinden sırasıyla 364.04 ml/g.dk ve 531.43 ml/g.dk hızlarında H₂ gazı üretimi gerçekleşmiştir.

-2.5 M NiCl₂ aktivatörü ile yapılan denemelerde ise T-Mg2 kompoziti ile yapılan hidroliz T-Mg1 kompozitine göre 2 kat daha hızlı bir şekilde başlamıştır. Aynı miktarda H₂ gazı üretimi için T-Mg2 kompozitinde uygulanan modifikasyon sayesinde hidroliz reaksiyon süresi yarıya indirilmiştir.

-Tüm atık Mg ile yapılan hidroliz sonuçlarına bakıldığında sirke-asetik asit aktivatörünün daha verimli sonuçlar verdiği görülmüştür. T-Mg2 kompoziti ile yapılan hidroliz denemelerinde verimli ve hızlı gerçekleşen reaksiyonlar elde edilmiştir.

Sonuç olarak, hidroliz ortamına sirke-asetik asit aktivatörünün eklenmesinin 2.5 M NiCl₂ göre daha etkin olduğu belirlenmiş ve bunun sonucu olarak daha verimli H₂ üretim sistemi elde edilmiştir. Mekanokimyasal modifikasyoun yanı sıra organik çözücü ve oksit kırıcı ajan kullanımı da yüzey özelliklerini iyileştirerek hidroliz tepkimesini hızlandırmıştır. Mekanokimyasal modifikasyonda yüzey özellikleri iyileştirilmesi amacıyla, THF organik ajanı kullanımı ile mekanik öğütme esnasında metal yüzeyi aşındırarak mikro çatlakların oluşmasının sağlanması; NaCl organik ajanının kullanımı ile oluşan bu yeni çatlakların oksitlenmesinin engellenmesi ve yüzeyde bulunan önceden oluşmuş oksit tabakasının kırılması sağlanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] T.C Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, Hidrojen Enerjisi, www.eie.gov.tr/teknoloji, 2 Ocak 2017.
- [2] Ham petrol ve doğalgaz sektör raporu, Türkiye Petrolleri Strateji Geliştirme Daire Başkanlığı, www.enerji.gov.tr, 25 Kasım 2016.
- [3] Atılğan, İ., (2000). "Türkiye'nin Enerji Potansiyeline Bakış", G.Ü. Müh. Mim. Fak. Dergisi, 15:31-47.
- [4] İstanbul Teknik Üniversitesi, (2007). Türkiye'de Enerji ve Geleceği, İstanbul.
- [5] Özbilge, M.K., (2015), Hidrojen Enerjisi Kullanımı ve Önemi, www.academia.edu/hidrojen_enerjisi.
- [6] Kalamaras, C. M. ve Efstathiou A. M., (2013). "Hydrogen Production Technologies: Current State and Future Developments", Conference Papers in Energy, 30 March 2013, Cyprus.
- [7] Hidrojen Enerjisi, www.bayar.edu.tr/besergil/hidrojen, 10 Nisan 2017.
- [8] Hidrojen Üretimi, www.wikipedia.com.tr/hidrojen_uretimi, 2 Şubat 2017.
- [9] Acar, C. ve Dincer, İ., (2014). "Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources", International Journal of Hydrogen Energy, 39:1-12.
- [10] Kantürk, A. ve Pişkin, S., (1999). "Alternatif Enerji Taşıyıcısı: Hidrojen ve Yıldız Teknik Üniversitesinde Gerçekleştirilen Çalışmalar", Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
- [11] Sun Q., Zou M., Guo X., Yang R., Huang H. ve Huang P., (2015). "A study of hydrogen generation by reaction of an activated Mg-CoCl₂ (magnesium-cobalt chloride) composite with pure water for portable applications", Energy, 79:310-314.
- [12] Ivanov, E., Konstanchuk, I., Bokhonov, B. ve Boldyrev, V., (2003). "Hydrogen interaction with mechanically alloyed magnesium-salt composite materials", Journal of Alloys and Compounds, 359:320-325
- [13] Grosjean, M. H. ve Roue, L., (2006). "Hydrolysis of Mg-salt and MgH₂-salt Mixtures prepared by ball milling for hydrogen production", Journal of Alloys and Compounds, 416:296-302.

- [14] Uan J., Yu S., Lin M., Chen L. ve Lin H., (2009). "Evolution of hydrogen from magnesium alloy scraps in citric acid-added seawater without catalyst", *International Journal of Hydrogen Energy*, 34:6137-6142.
- [15] Liang J., Gao L.J., Miao N.N., Chai Y.J., Wang N. ve Song X.Q., (2016). "Hydrogen generation by reaction of Al-M (M=Fe,Co,Ni) with water", *Energy*, 113:282-287
- [16] Huang M., Ouyang L., Wang H., Liu J. ve Zhu M., (2015). "Hydrogen generation by hydrolysis of MgH₂ and enhanced kinetics performance of ammonium chloride introducing", *International Journal of Hydrogen Energy*, 40:6145-6150
- [17] Grosjean, M. H., Zidoune, M., Roue, L. ve Huot, J.-Y., (2006). "Hydrogen Production via hydrolysis reaction from ball-milled Mg-based materials", *International Journal of Hydrogen Energy*, 31:109-119.
- [18] Huang, J.M, Ouyang, L.Z., Wen, Y.J, Wang, H., Liu, J.W., Chen, Z.L. ve Zhu, M., (2014). "Improved hydrolysis properties of Mg₃RE hydrides alloyed with Ni", *International Journal of Hydrogen Energy*, 39:6813-6818.
- [19] Oh S., Kim M., Eom K., Kyung J., Kim D., Cho E. ve Kwon H., (2016). "Design of MgNi alloys for fast hydrogen generation from seawater and their application in polymer electrolyte membrane fuel cells", *International Journal of Hydrogen Energy*, 41:5296-5303.
- [20] Ouyang, L.Z., Wen, Y., Xu, Y., Yang, X.S., Sun, L.X. ve Zhu, M., (2010). "The effect of Ni and Al addition on hydrogen generation of Mg₃La hydrides via hydrolysis", *International Journal of Hydrogen Energy*, 35:8161-8165
- [21] Ouyang L.Z., Xu Y.J., Dong H.W., Sun L.X. ve Zhu M., (2009). "Production of hydrogen via hydrolysis of hydrides in Mg-La system", *International Journal of Hydrogen Energy*, 34:9671-9676.
- [22] Suryanarayana, C., Ivanov, E. ve Boldyrev, V.V., (2001). "The science and technology of mechanical alloying", *Materials Science and Engineering: A*, 304-306: 151-158.
- [23] El Eskandarany, M., *Mechanical Alloying Nanotechnology*, *Materials Science and Powder Metallurgy* (Secon Edition), Kuwait Institute for Scientific Research, Kuwait, 2015.
- [24] Kantürk Figen, A. ve Coşkuner Filiz, B., (2015). "Hydrogen production by the hydrolysis of milled waste magnesium scraps in nickel chloride solutions and nickel chloride added in Marmara Sea and Aegean Sea Water", *International Journal of Hydrogen Energy*, 40:16169-16177.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Çisem ÖZ
Doğum Tarihi ve Yeri : 24.11.1991, İstanbul
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : Cisem.Oz@bshg.com
: cisemozz@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2014
Lise	Fen	Kemal Hasoğlu Lisesi	2009

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2015	BSH Ev Aletleri Sanayi ve Ticaret A.Ş.	Kalite Mühendisi
2014	Ünka Endüstri Mühendislik Ve Makina San. Tic. Ltd. Şti	Proje Mühendisi



YAYINLARI

Makale

1. Çisem Öz, Bilge Coşkuner Filiz, Aysel Kantürk Figen, (2017), “The effect of vinegar-acetic acid solution on the hydrogen generation performance of mechanochemically modified Magnesium (Mg) granules”, International Journal of Hydrogen Energy, 127:328-334

Bildiri

1. Çisem Öz, Bilge Coşkuner Filiz, Aysel Kantürk Figen, 22-26 August 2016, Poster Presentation: International Congress on Fundamental and Applied Sciences, “Investigation of hydrogen production in presence of nickel ions from magnesium waste”, İstanbul