



**KARASU VE HÜMİK ASİTİN ELEKTROLİZİ YÖNTEMİ İLE HİDROJEN
ELDESİ**

Sırmanur GÜZELER

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TEMMUZ 2022

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Sırmanur GÜZELER

...../...../2022

KARASU VE HÜMİK ASİTİN ELEKTROLİZİ YÖNTEMİ İLE HİDROJEN ELDESİ
(Yüksek Lisans Tezi)

Sırmanur GÜZELER

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Temmuz 2022

ÖZET

Dünyada sanayileşmeye ve artan nüfusa bağlı olarak meydana gelen enerji ihtiyacının önemli bir kısmı fosil kaynaklardan karşılanmaktadır. Fosil kaynakların rezervlerinin sınırlı olması ve yakılması sonucu ortaya çıkan yanma ürünlerinin ciddi çevresel sorunlara neden olması sonucu son dönemlerde yenilenebilir enerji konusundaki çalışmalar önem kazanmıştır. Hidrojen, geleceğin enerji taşıyıcısı olarak kabul edilmekte, yenilenebilir olması ve düşük emisyon değeri nedeniyle tercih edilmektedir. Doğada saf halde bulunmayan hidrojen, suyun elektrolizi yöntemiyle veya fosil yakıtlardan çeşitli yöntemlerle (gazlaştırma, yeniden yapılandırma (reforming) vb.) elde edilebilmektedir. Hidrojen üretim yöntemlerinden biri olan suyun elektrolizi ile yüksek saflıkta hidrojen üretilebilmekte ancak işlem için yüksek miktarda enerji gerekmektedir. Hidrojenin daha az enerji kullanılarak üretilebilmesi için elektroliz yönteminde farklı kaynakların kullanılması önem kazanmıştır. Ek olarak elektrokatalitik aktivitesi yüksek elektrot malzemeleri ve elektrolit çözeltiler kullanılarak gereken enerji miktarı ve elektroliz maliyeti indirgenebilir. Bu çalışma kapsamında, karasu ve hümik asitin elektrolizi ile hidrojen üretimi amaçlanmıştır. Deneysel çalışmalarda elektrolit çözelti olarak sülfürik asit, hidroklorik asit, fosforik asit, oksalik asit ve asetik asit çözeltileri ile elektrot malzemesi olarak platin/paladyum, çinko/çinko ve bakır/bakır elektrot çiftleri kullanılmıştır. Demir iyonlarının elde edilen akım değerlerine olumlu etkisi bilindiğinden tüm deneylerde çözeltiye demir (II) çözeltisi eklenmiştir. Deneysel çalışmalar 25°C, 60 °C, 70°C ve 80°C sıcaklıklarda yürütülmüştür. Karasu ve hümik asitin elektrolizi yöntemi ile hidrojen üretiminde sıcaklık, elektrolit çözelti ve elektrot malzemesi parametrelerinin etkileri incelenmiş ve en iyi sonuçların 80 °C’de, sülfürik asit elektrolit çözeltisi ve çinko/çinko elektrot çifti ile elde edildiği görülmüştür.

Bilim Kodu : 91206
Anahtar Kelimeler : Hidrojen, karasu, hümik asit, elektroliz
Sayfa Adedi : 69
Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Duygu UYSAL

HYDROGEN PRODUCTION BY ELECTROLYSIS OF BLACK WATER AND HUMIC ACID

(M. Sc. Thesis)

Sirmanur GÜZELER

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

July 2022

ABSTRACT

A significant part of the energy need in the world due to industrialization and increasing population is met from fossil resources. Studies on renewable energy have gained importance in recent years as the reserves of fossil resources are limited and the combustion products resulting from their burning cause serious environmental problems. Hydrogen is accepted as the energy carrier of the future and is preferred due to its renewable nature and low emission value. Hydrogen, which is not found in pure form in nature, can be obtained by electrolysis of water or by various methods (gasification, reforming, etc.) from fossil fuels. High purity hydrogen can be produced by electrolysis of water, which is one of the hydrogen production methods, but a high amount of energy is required for the process. In order to produce hydrogen using less energy, the use of different sources in the electrolysis method has gained importance. In addition, the amount of energy required and the cost of electrolysis can be reduced by using electrode materials and electrolyte solutions with high electrocatalytic activity. In this study, it is aimed to produce hydrogen by electrolysis of black water and humic acid. In experimental studies, sulfuric acid, hydrochloric acid, phosphoric acid, oxalic acid and acetic acid solutions were used as electrolyte solutions, and platinum/palladium, zinc/zinc and copper/copper electrode pairs were used as electrode materials. Since the positive effect of iron ions on the obtained current values is known, iron (II) solution was added to the solution in all experiments. Experimental studies were carried out at 25°C, 60°C, 70°C and 80°C. The effects of temperature, electrolyte solution and electrode material parameters on hydrogen production by black water and humic acid electrolysis method were investigated and it was observed that the best results were obtained at 80 °C with sulfuric acid electrolyte solution and zinc/zinc electrode pair.

Science Code : 91206

Key Words : Hydrogen, black water, humic acid, electrolysis

Page Number : 69

Supervisor : Asst. Prof. Dr. Duygu UYSAL

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince bilgi ve görüşlerini esirgemeyen, deneysel çalışmalarım esnasında bana her konuda yardımcı olan ve desteğini esirgemeyen tez danışmanım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Duygu UYSAL hocama, bilgi ve deneyimleri ile bana yol gösteren değerli hocam Prof. Dr. Bekir Zühtü UYSAL'a, değerli bilgileri ile her zaman yardımcı olan, hoşgörüsünü ve güler yüzünü eksik etmeyen kıymetli hocam Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN'a, teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım esnasında yardımlarını esirgemeyen sevgili Temel İşlemler Laboratuvarı ve Hidrojen Araştırma Laboratuvarı çalışma arkadaşlarım Öğr. Gör. Özgü YÖRÜK ve Öğr. Gör. Merve GÖRDESEL YILDIZ'a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca hiçbir konuda desteklerini esirgemeyen ve her zaman yanımda olan annem Şehriman GÜZELER ve babam Hasan GÜZELER'e emekleri için en içten teşekkürlerimi sunarım. Maddi ve manevi her konuda yanımda olan, desteklerini her zaman hissettiğim sevgili kardeşlerim İrem DEMİR ve Elanur ÇUHADAR'a teşekkür ederim. Her durumda yanımda olup manevi desteği ile bana güç veren sevgili nişanlım Hasan MÜNÜS'e anlayış ve destekleri için teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xiii
RESİMLERİN LİSTESİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. HİDROJEN	3
2.1. Özellikleri.....	3
2.2. Hidrojen Tarihçesi.....	3
2.3. Kullanım Alanları.....	4
2.4. Üretim Yöntemleri	5
2.4.1. Fosil yakıtlardan hidrojen üretimi	7
2.4.2. Atık gaz akımlarından hidrojen kazanma.....	7
2.4.3. Yenilenebilir enerji kaynaklarından hidrojen üretimi	7
3. KARASU	9
4. HÜMİK ASİT.....	11
5. ELEKTROLİZ YÖNTEMİ.....	15
6. ELEKTROLİZ İLE HİDROJEN ÜRETİMİ KONUSUNDA YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	19
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	27
8. BULGULAR VE TARTIŞMA	31

	Sayfa
8.1. Karasu ile Yapılan Çalışmalar	31
8.2. Hümik Asit ile Yapılan Çalışmalar	45
9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	65
KAYNAKLAR	67
ÖZGEÇMİŞ	69

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Hidrojen üretim kaynakları ve metotları.....	6
Şekil 4.1. Turba, kahverengi kömür ve bitümlü kömürlerin oluşumu.....	11
Şekil 4.2. Hüyük asit yapı modeli.....	12
Şekil 4.3.Fulvik asit yapı modeli	13
Şekil 5.1. Elektrolitik hücre	16
Şekil 7.1. Elektrokimyasal testlerin gerçekleştirileceği elektroliz hücresinin şematik görseli (1/1': pH metre girişi, 2/2': elektrot girişi, 3/3': gaz çıkışı, 4/4': termometre girişi, 5: referans elektrot girişi.....	28
Şekil 7.2. Elektroliz deneyleri çalışma parametreleri	30
Şekil 8.1. Cu/Cu elektrot çifti ile H ₂ SO ₄ elektrolit çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi	31
Şekil 8.2. Pt/Pd elektrot çifti ile H ₂ SO ₄ elektrolit çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi	32
Şekil 8.3. Zn/Zn elektrot çifti ile H ₂ SO ₄ elektrolit çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi	32
Şekil 8.4. Cu/Cu elektrot çifti ile HCl elektrolit çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi.....	34
Şekil 8.5. Pt/Pd elektrot çifti ile HCl elektrolit çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi.....	34
Şekil 8.6. Zn/Zn elektrot çifti ile HCl elektrolit çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi.....	35
Şekil 8.7. Cu/Cu elektrot çifti ile CH ₃ COOH elektrolit çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi.....	36
Şekil 8.8. Pt/Pd elektrot çifti ile CH ₃ COOH elektrolit çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi.....	36
Şekil 8.9. Zn/Zn elektrot çifti ile CH ₃ COOH elektrolit çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi.....	37
Şekil 8.10. Cu/Cu elektrot çifti ile H ₃ PO ₄ elektrolit çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi	38
Şekil 8.11. Pt/Pd elektrot çifti ile H ₃ PO ₄ elektrolit çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi	39

Şekil	Sayfa
Şekil 8.12. Zn/Zn elektrot çifti ile H ₃ PO ₄ elektrolit çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi.....	39
Şekil 8.13. Cu/Cu elektrot çifti ile C ₂ H ₂ O ₄ elektrolit çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi.....	41
Şekil 8.14. Pt/Pd elektrot çifti ile C ₂ H ₂ O ₄ elektrolit çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi.....	41
Şekil 8.15. Zn/Zn elektrot çifti ile C ₂ H ₂ O ₄ elektrolit çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi.....	42
Şekil 8.16. Cu/Cu elektrot çifti ve farklı elektrolit çözeltiler kullanılarak 80 °C'de yapılan karasu deneylerinde elde edilen akım yoğunluğu değerlerinin karşılaştırılması	43
Şekil 8.17. Pt/Pd elektrot çifti ve farklı elektrolit çözeltiler kullanılarak 80 °C'de yapılan karasu deneylerinde elde edilen akım yoğunluğu değerlerinin karşılaştırılması	43
Şekil 8.18. Zn/Zn elektrot çifti ve farklı elektrolit çözeltiler kullanılarak 80 °C'de yapılan karasu deneylerinde elde edilen akım yoğunluğu değerlerinin karşılaştırılması	44
Şekil 8.19. Cu/Cu elektrot çiftleri ile H ₂ SO ₄ elektrolit çözeltisi ve FeSO ₄ çözeltisi eklenerek yapılan hümik asit deneylerinde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi	45
Şekil 8.20. Pt/Pd elektrot çiftleri ile H ₂ SO ₄ elektrolit çözeltisi ve FeSO ₄ çözeltisi eklenerek yapılan hümik asit deneylerinde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi	46
Şekil 8.21. Zn/Zn elektrot çiftleri ile H ₂ SO ₄ elektrolit çözeltisi ve FeSO ₄ çözeltisi eklenerek yapılan hümik asit deneylerinde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi	46
Şekil 8.22. Cu/Cu elektrot çiftleri ile HCl elektrolit çözeltisi ve FeSO ₄ çözeltisi eklenerek yapılan hümik asit deneylerinde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi	47
Şekil 8.23. Pt/Pd elektrot çiftleri ile HCl elektrolit çözeltisi ve FeSO ₄ çözeltisi eklenerek yapılan hümik asit deneylerinde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi	48
Şekil 8.24. Zn/Zn elektrot çiftleri ile HCl elektrolit çözeltisi ve FeSO ₄ çözeltisi eklenerek yapılan hümik asit deneylerinde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi	48
Şekil 8.25. Cu/Cu elektrot çiftleri ile CH ₃ COOH elektrolit çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi	49

Şekil	Sayfa
Şekil 8.26. Pt/Pd elektrot çiftleri ile CH_3COOH elektrolit çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi	50
Şekil 8.27. Zn/Zn elektrot çiftleri ile CH_3COOH elektrolit çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi	50
Şekil 8.28. Cu/Cu elektrot çiftleri ile H_3PO_4 elektrolit çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi	51
Şekil 8.29. Pt/Pd elektrot çiftleri ile H_3PO_4 elektrolit çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi	52
Şekil 8.30. Zn/Zn elektrot çiftleri ile H_3PO_4 elektrolit çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi	52
Şekil 8.31. Cu/Cu elektrot çiftleri ile $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ elektrolit çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi	53
Şekil 8.32. Pt/Pd elektrot çiftleri ile $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ elektrolit çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi	54
Şekil 8.33. Zn/Zn elektrot çiftleri ile $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ elektrolit çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi	54
Şekil 8.34. Cu/Cu elektrot çiftleri ve farklı elektrolit çözeltiler kullanılarak 80 °C'de yapılan hümkik asit deneylerinde elde edilen akım yoğunluğu değerlerinin karşılaştırılması	56
Şekil 8.35. Pt/Pd elektrot çiftleri ve farklı elektrolit çözeltiler kullanılarak 80 °C'de yapılan hümkik asit deneylerinde elde edilen akım yoğunluğu değerlerinin karşılaştırılması	56
Şekil 8.36. Zn/Zn elektrot çiftleri ve farklı elektrolit çözeltiler kullanılarak 80 °C'de yapılan hümkik asit deneylerinde elde edilen akım yoğunluğu değerlerinin karşılaştırılması	57
Şekil 8.37. Zn/Zn elektrot çifti ve H_2SO_4 elektrolit çözeltisi kullanılarak farklı sıcaklıklarda yapılan karasu deneylerinde elde edilen akım yoğunluğu değerlerinin karşılaştırılması.....	58
Şekil 8.38. Zn/Zn elektrot çifti ve H_2SO_4 elektrolit çözeltisi kullanılarak farklı sıcaklıklarda yapılan hümkik asit deneylerinde elde edilen akım yoğunluğu değerlerinin karşılaştırılması.....	59
Şekil 8.39. Karasu ile Zn/Zn elektrot çifti ve H_2SO_4 kullanılarak 80 °C'de yapılan deneyde katot bölmesi GC analiz sonucu	61
Şekil 8.40. Karasu ile Zn/Zn elektrot çifti ve H_2SO_4 kullanılarak 80 °C'de yapılan deneyde anot bölmesi GC analiz sonucu	61

Şekil	Sayfa
Şekil 8.41. Hümik asit ile Zn/Zn elektrot çifti ve H ₂ SO ₄ kullanılarak 80 °C’de yapılan deneyde katot bölmesi GC analiz sonucu	62
Şekil 8.42. Hümik asit ile Zn/Zn elektrot çifti ve H ₂ SO ₄ kullanılarak 80 °C’de yapılan deneyde anot bölmesi GC analiz sonucu	62

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Literatürde belirlenmiş olan karasu karakterizasyonları.....	10

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 7.1. Elektrokimyasal testlerin gerçekleştirildiği deney sistemi	30

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklamalar

Kw

Kilowat

μm

Mikrometre

m^2

Metrekare

rpm

Dakikada gerçekleştirilen devir

$^{\circ}\text{C}$

Celcius

V

Volt

mA

Miliamper

Kısaltmalar

Açıklamalar

PEM

Proton değişim membranı

MED

Membran elektrot düzeneği

KOİ

Kimyasal oksijen ihtiyacı

BOİ

Biyolojik oksijen ihtiyacı

FAs

Fulvik asitler

HAs

Hümik asitler

LDI-TOF MS

Laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry

LWS

Linyit su bulamacı

DLWS

Demineralize linyit-su bulamacı

TOC

Toplam organik karbon

1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun her geçen gün artması ve gelişen sanayi nedeniyle enerji ihtiyacı günden güne artmaktadır. Enerji ihtiyacının büyük bir kısmı fosil yakıtlardan karşılanmaktadır fakat fosil yakıt rezervlerinin sınırlı olması, pahalı olması ve çevreye verdiği zararlar göz önüne alındığında alternatif ve yenilenebilir enerji kaynaklarına duyulan ilgi artmıştır. Yenilenebilir enerji doğal süreçlerde var olan enerji akışından elde edilen enerji olarak da tabir edilen, güneş, rüzgâr, jeotermal, hidrolik ve biyokütle enerjisini kapsar [1]. Bu kaynaklar, fosil yakıtlara kıyasla çevre üzerine daha az olumsuz etki göstermelerine rağmen kullanımları daha sınırlıdır. Bunun başlıca nedeni ise teknolojilerinin yeterince gelişmemiş olmasıdır.

Bunun yanı sıra hem yenilenebilir olması ve düşük emisyon değerleri hem de insan ve çevre sağlığı açısından zararlı bir yan ürün oluşumuna sebebiyet vermemesi gibi nedenlerle hidrojen (H_2) enerjisine olan ilgi son yıllarda artmıştır. Aynı zamanda hidrojen bir enerji taşıyıcısıdır. Doğada saf halde bulunmayan hidrojen, günümüz yakıtlarına göre oldukça verimlidir. Kolayca üretilmesi, taşınabilmesi ve birçok alanda (ulaşım, ısıtma, sanayi) kullanılabilir olması gibi özellikler göz önüne alındığında hidrojen üretimi son yıllarda oldukça önem kazanan bir konudur. Çeşitli teknikler kullanılarak üretilmektedir. Bu yöntemlerden başlıcaları; gazlaştırılması, reformasyon (yeniden yapılandırma) ve elektroliz yöntemleridir [2].

Suyun elektrolizi ile hidrojen üretimi yaygın olarak kullanılan bir yöntem olmakla birlikte bu yöntem ile %100 saflıkta hidrojen üretilmektedir. Elektroliz yöntemi ile hidrojen üretiminde yüksek enerji tüketiminin önüne geçilmesi, düşük sıcaklıklarda ve atmosferik şartlarda çalışabilmesi amacıyla alternatif kaynaklar kullanılması önemlidir. Aynı zamanda kullanılan elektrot malzemesi ve elektrolit çözeltiler de hidrojen üretiminde verimliliği artırmak için büyük önem arz etmektedir.

Hidrojen üretiminde elektrot malzemeler üzerine yapılmış olan çalışmalarda, geçiş metallerine dayalı sülfür, selenid, fosfit ve karür formundaki bileşiklerin ve Pt, Ru, Pd gibi soy metallerin kullanımının uygun olduğu görülmüştür [2]. Ayrıca maliyetinin düşük ve hidrojen üretiminde aktivitesinin yüksek olduğu düşünülen demir, çinko, bakır gibi metaller de elektrot malzeme olarak kullanılmaktadır [3,4].

Elektroliz yöntemi ile hidrojen üretiminde elektrot malzeme seçimi kadar önem arz eden diğer bir parametre ise elektrolit çözelti seçimidir. Elektrolit çözelti asidik ortam veya bazik ortam olabilmektedir. Elektroliz yöntemi ile hidrojen üretimi konusunda yapılan çalışmalarda genellikle asidik çözeltiler kullanılmaktadır.

Bu çalışmada literatürde yapılan çalışmalardan farklı olarak karasu ve hümik asitin elektrolizi yöntemi ile hidrojen üretimi incelenmiştir. Çalışmada Pt/Pd, Cu/Cu ve Zn/Zn elektrot çiftleri kullanılmıştır. Yapılan literatür araştırmalarında demir iyonlarının olumlu etkisine rastlandığından tüm çalışmalarda 0,1 M demir çözeltisi elektrolit çözelti içerisine eklenmiştir [5].

Elektrolit çözelti olarak 1 M sülfürik asit, 1 M hidroklorik asit, 1 M oksalik asit, 1 M asetik asit ve 1 M fosforik asit hazırlanmıştır. Böylece kuvvetli asit ve zayıf asitlerin etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır.

2. HİDROJEN

2.1. Özellikleri

Periyodik cetvelde birinci element olan hidrojen H harfi ile gösterilir ve hidrojen atomu +1 değerliklidir. Atom kütlesi 1,008 olan hidrojenin 1 elektronu bulunmaktadır ve buna protyum denir. Hidrojenin iki izotopu daha vardır. Bunlar bir proton bir nötrondan oluşan deuterium ve bir proton iki nötrondan oluşan trityumdur. Hidrojen evrenin temel enerji kaynağıdır fakat yeryüzü atmosferinde saf hidrojen doğal olarak bulunmaz [6].

Hidrojen molekülü, iki hidrojen atomunun birleşmesinden oluşur. İki elektronunun da ortaklaşa kullanılmasıyla oluşan aradaki kimyasal bağın enerjisi çok yüksektir ve bu yüzden kararlı bir yapıya sahiptir. Hidrojen en hafif kimyasal elementtir ve son derece yanıcıdır ve diğer kimyasalların bulunduğu ortamlarda çok kolay reaksiyona girer. Normal şartlarda renksiz, kokusuz ve zehirli olmayan bir gazdır [6].

2.2. Hidrojen Tarihçesi

Hidrojenin element olarak keşfi 1766 yılında İngiliz fizikçi Henry Cavendish tarafından gerçekleştirilmiş olup, ilk hidrojen gazı 1782 de Jacques Charles tarafından üretilmiştir.

1788 yılında Antoine-Laurent de Lavoisier, bu elemente Yunanca su anlamına gelen ‘hidro’ ile oluşum anlamındaki ‘genes’ terimlerinin birleştirilmesiyle ‘hidrojen’ adını vermiştir [7].

1800 yılında İngiliz bilim insanları William Nicholson ve Sir Anthony Carlisle, suya elektrik akımı uygulandığında açığa hidrojen ve oksijen gazlarının çıktığını keşfetmişlerdir. Bu işlem daha sonraları “elektroliz” olarak adlandırılmıştır [7].

1839 yılında yakıt hücresinin, hidrojen ve oksijen gazlarını birleştirip su ve elektrik akımı açığa çıkardığı İsviçreli kimyager Christian Friedrich Schoenbein tarafından keşfedilmiştir.

1845 yılında İngiliz bilim insanı ve hâkim Sir William Grove, Schoenbein’in keşfini pratik ölçekte bir “gaz pili” yaratarak göstermiştir. Bu başarısından ötürü “Yakıt Pili”nin Babası” unvanını almıştır [7].

1920’lerde Alman mühendis Rudolf Erren, kamyonların, otobüslerin ve denizaltıların içten yanmalı motorlarını, hidrojen ya da hidrojen karışımlarını kullanacak şekilde değiştirmiştir. İngiliz bilim insanı ve Marksist yazar J.B.S. Haldane, yenilenebilir hidrojen fikrini ortaya

attığı “Science and the Future” isimli makalesinde, rüzgârlı havalarda fazla enerjinin, suyun hidrojene ve oksijene elektrolitik bozunması için kullanılacağı büyük enerji istasyonları olacağı fikrini ileri sürmüştür [7].

1959 yılında Cambridge Üniversitesi’nden Francis T. Bacon, ilk pratik hidrojen-hava yakıt pilini yapmıştır. Yakıt hücresi dizaynına “Bacon Cell” adını vermiştir. Aynı yıl, Harry Karl Ihrig, “Chalmers Manufacturing Company” için çalışan bir mühendis, ilk yakıt hücreli araç olan 20 beygir gücündeki traktörü göstermiştir [7].

1990 yılında dünyanın ilk güneş enerjili hidrojen üretimi, Güney Almanya’daki bir araştırma ve test tesisi olan Solar-Wasserstoff-Bayern’de faaliyete geçirilmiştir [7].

2.3. Kullanım Alanları

Hidrojen (H_2), geleceğin yakıtı olarak kabul edilmektedir. Hidrojen gazı çok yönlü kullanılabilirliği, yakıtın taşınması, enerji yoğunluğu, çevreye etkileri, efektif maliyet gibi alternatif enerji kaynaklarının genel özelliklerine tümü ile uyan tek enerji kaynağıdır [4].

Geçmişten günümüze kadar birçok alanda kullanılmıştır. En yaygın kullanım alanlarından biri rafinerilerde petrolün işlenmesi prosesleridir. Hidrojenin kullanım teknolojilerinden ilki yakıt pili teknolojisidir. Diğerleri ise doğrudan yanmalı motor teknolojisidir. Yakıt pili teknolojisi ısıtma, doğrudan elektrik üretici, taşıtlarda ve savunma sanayinde kullanılırken, doğrudan yanmalı motor teknolojisi sadece taşıtlarda kullanılmaktadır. Hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı ve kimyasal enerjinin elektrik enerjisine çevrildiği sistemler yakıt hücreleri diye adlandırılır [8].

Günümüzde hidrojen konusundaki çalışmaların önemli bir kısmı otomotiv sektörüne odaklanmıştır. Hidrojen içten yanmalı motorlarda yakıt olarak kullanılabilirlikte ancak hidrojenin gerçek anlamda üstünlüğü yakıt pillerinde ortaya çıkmaktadır [8].

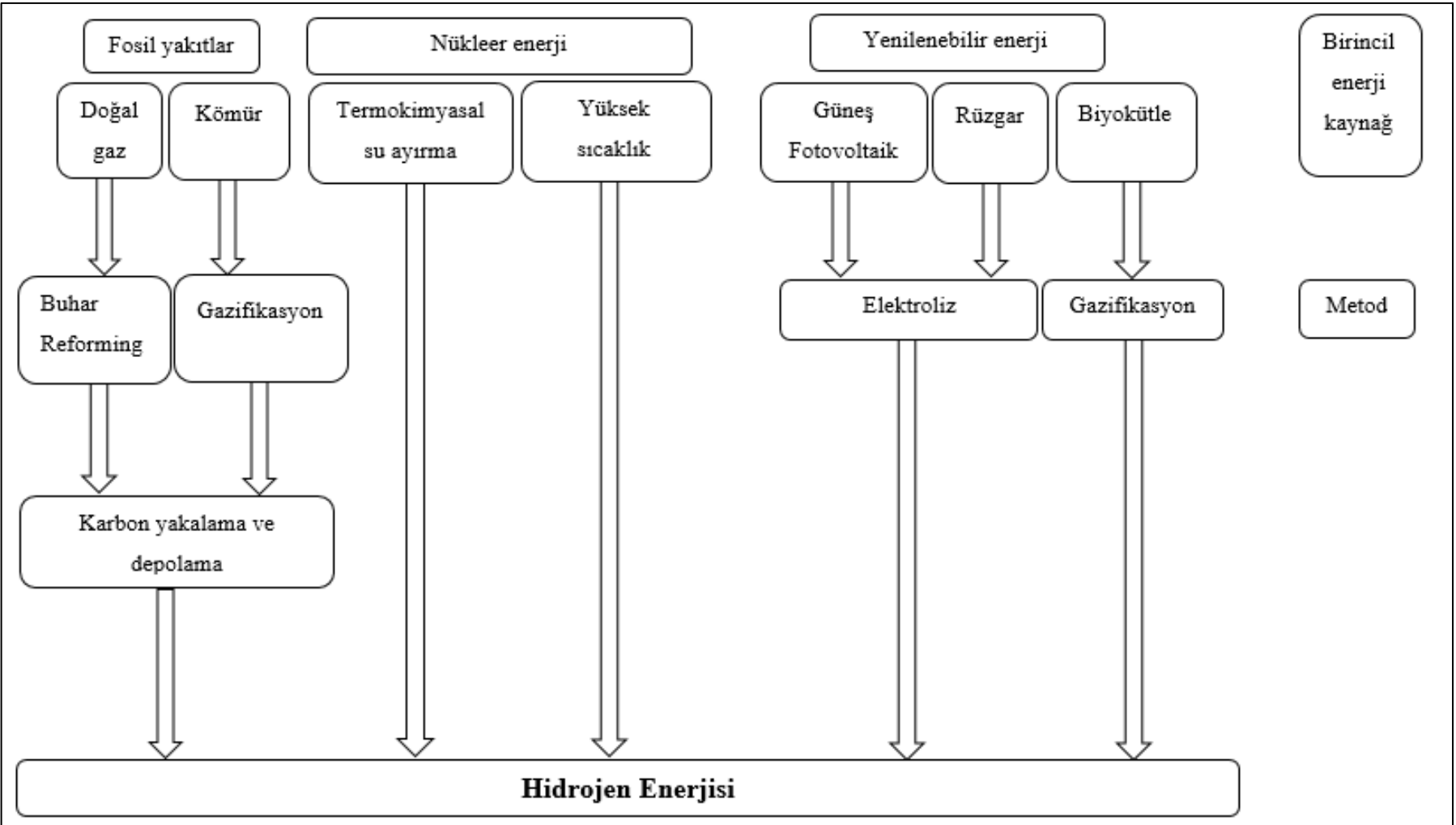
Yüksek elektrokimyasal reaktivitesi, yüksek teorik enerji yoğunluğu, sınırsız bulunabilirlik (su parçalanabildiği sürece), çevre için zararsız yanma ürünü olması (H_2O) gibi avantajlarından dolayı yakıt hücrelerinde yakıt olarak kullanılabilir. Proton değişim membranı (PEM) yakıt hücresi teknolojisinin hızla gelişmesiyle, H_2 'de depolanan kimyasal enerji, sıfır emisyon ve yüksek verim ile elektrokimyasal olarak elektrik enerjisine dönüştürülebilir. Ancak normal koşullar altında düşük yoğunluğu, depolama zorluğu ve patlama riski, yakıt hücrelerinde saf hidrojen kullanımının ana sakıncalarındandır [9].

2.4. Üretim Yöntemleri

Hidrojen doğada saf halde bulunmamakta, fosil maddelerde, su molekülünde, organik maddelerde ve kimyasal bileşiklerde bulunmaktadır. Günümüzde hidrojen başlıca amonyak üretiminde ve alternatif yakıt kaynaklarının üretiminde kullanılmaktadır. Dünyadaki hidrojen tüketimi göz önüne alındığında, yüksek miktarda hidrojen üretimi gerekmektedir. Hidrojen üretim yöntemleri çeşitlilik göstermekte olup elde edilme yöntemine göre saflık derecesi de değişim gösterir.

Hidrojen; doğal gaz, kömür, benzin, metanol veya biyokütleden ısıyla; bakteriler ve alglerden fotosentez ile elektrik veya güneş ışığıyla suyu parçalayarak üretilir [9].

Hidrojen üretiminin, %48'den fazlası metan olan doğalgazdan, %30'u rafineri ürünlerinden, %18'i kömürden ve kalan %4'ü de suyun elektroliziyle elde edilmektedir. Bunların dışında geliştirilmiş ve geliştirilmekte olan yeni hidrojen üretim prosesleri vardır [9].



Şekil 2.1. Hidrojen üretim kaynakları ve metotları [10].

2.4.1. Fosil yakıtlardan hidrojen üretimi

Günümüzde hidrojen üretimi büyük oranda fosil hammaddelerden (doğal gaz, kömür, petrol ürünleri) elde edilmektedir. Fosil yakıtlardan hidrojen üretimi için buhar reformasyonu, gazifikasyon, ototermal reformasyon, kısmi oksidasyon yöntemleri kullanılmaktadır [9].

2.4.2. Atık gaz akımlarından hidrojen kazanma

Rafineriler (buhar veya metanol reformasyon fabrikaları proses gazı gibi) ve kimyasal madde fabrikaları (amonyak veya metanol sentezi gibi) gibi işletmelerde hidrojen zengin atık gazlardaki hidrojeni arıtma yöntemi ile hidrojen kazanımı mümkündür. Atık gazlardan hidrojen kazanımı için absorpsiyon, adsorpsiyon, membran seperasyon gibi prosesler kullanılmaktadır [9].

2.4.3. Yenilenebilir enerji kaynaklarından hidrojen üretimi

Yenilenebilir enerji kaynaklarından hidrojen üretiminde suyun elektrolizi, fotoelektroliz, suyun termal parçalanması, biyokütle gazlaşması gibi prosesler kullanılmaktadır. 1950'lerde en çok kullanılan yöntem suyun elektrolizi yöntemi iken, günümüzde dünya hidrojen üretiminin %20'si bu yöntem ile gerçekleştirilmektedir. Aynı zamanda hidrojen üretiminde en temel ve en basit yöntem olarak değerlendirilmektedir. Suyun elektrolizi yönteminde anottan oksijen, katottan hidrojen çıkmaktadır ve bu yöntem ile en saf hidrojen elde edilebilmektedir [9].

3. KARASU

Dünya’da çevre kirliliği sanayi devriminden bu yana hızla artarken, tarımsal kaynaklı çevre kirliliğinin, ekosistemdeki olumsuz değişimlerden endüstriyel kaynaklı kirliliğe göre daha az sorumlu olduğu kanısı yaygınlaşmıştır. Bunun nedeni tarımsal kaynaklı kirliliğin daha uzun sürede ortaya çıkması ya da etkilerinin tolere edilebilir olmasıdır. Böylece endüstriyel kirlenmenin etkilerine karşı önlemler alınıp, çevresel standartlar konularak, endüstriyel kirlilik kontrol edilirken, tarımsal kaynaklı çevre kirliliği daha az önemslenmesinden dolayı hızlı bir şekilde artmıştır [11].

Zeytinin yağa işlenme sürecinde de geçmişten günümüze çeşitli zeytinyağı teknolojilerinden yararlanılmaktadır. Zeytinden yağ eldesi için kullanılan zeytinyağı teknolojisi bir yandan başka teknolojilere hammadde sağlamakta iken bir yandan da karasu gibi yan ürünler üretmektedir [11].

Zeytinden yağ elde edilme sürecinde hiçbir kimyasal katkı sağlanmamasına rağmen açığa çıkan karasu, bünyesinde oldukça yüksek seviyelerde organik madde, askıda katı madde, yağ ve gres barındıran bir artıktır. Bu nedenle karasu, direkt çevreye (toprak, göl, akarsu vb.) deşarj edildiği takdirde çok yüksek organik kirliliğe neden olarak çevresel kirliliğe sebep olmaktadır. Bu nedenle karasu, zeytin ve zeytinyağı üretimi gerçekleştiren tüm Akdeniz ülkelerinde olduğu gibi ülkemizde de çevresel açıdan önemli bir sorun olarak kabul edilmektedir [11].

Ülkemiz, dünya zeytinyağı üretiminin %4,8’ini karşılamasıyla üretim potansiyeli açısından önemli bir konuma sahip olsa da üretim sonucu açığa çıkan karasuyun çevresel anlamda faydalı bir hale dönüştürülemiyor olması çevre kirliliği anlamında bir çıkmaza sebebiyet vermektedir. Gerçekleşen zeytinyağı üretim miktarı ülkemiz adına ne denli öneme sahip olduğunu ortaya koysa da üretim sonucu açığa çıkan karasu sebebiyle tarıma dayalı sanayi kirliliğine büyük bir örnek teşkil etmektedir. Bu sorun, dünyanın önemli zeytin üreticisi ülkelerinde zeytin üretiminin büyük bir oranda kooperatifler tarafından gerçekleştirilmesi sebebiyle farklı yöntemlerle çözümlenmiştir. Ülkemizde zeytin işletmeciliğindeki yapısal sorunların çözümlenememiş olması zeytinyağı üretimi sonrasında açığa çıkan karasuyun deşarjı çevre için ciddi bir sorun olmaya devam etmektedir [11].

Karasu koyu mor-koyu kahverenginden siyaha kadar yoğun rengi, güçlü zeytinyağı kokusu, yüksek organik kirliliği, asidik pH'ı, yüksek elektrik iletkenliği, yüksek fenol içeriği ve yüksek katı madde içeriği ile karakterize edilir. İçerdiği yüksek organik kirliliği, 35-110 g/L arasında değişen biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) ve 40-220 g/L arasında değişen kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ile tanımlanmaktadır. Ayrıca zeytin karasuyunun içerdiği toplam organik karbon miktarı 25-45 g/L arasında, pH'ı 4-6 arasında ve içerdiği fenolik bileşenlerin derişimi 0,5-24 g/L arasında değişmektedir [12].

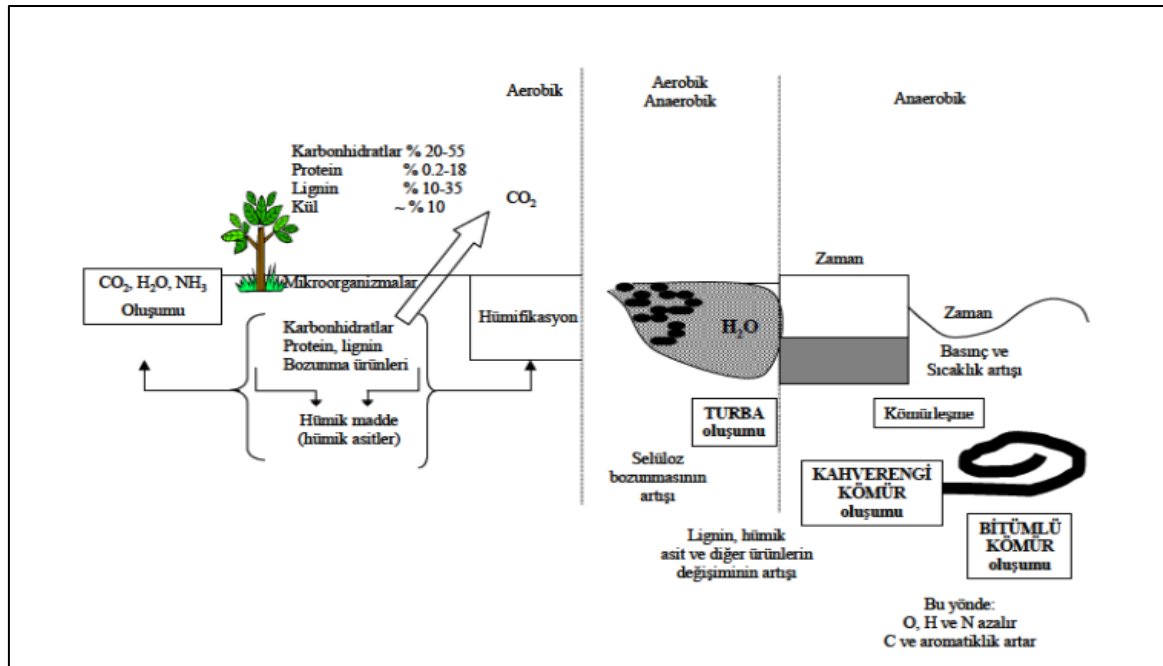
Zeytin karasuyu fenolik içeriği ve içerdiği uzun zincirli yağ asitleri nedeni ile yüksek düzeyde fitotoksik ve antimikrobiyal etkilere sahiptir. Buna karşın, zeytin karasuyunda bulunan şekerler, lipidler, proteinler, mineral elementler ve fenoller bu atığı bu bileşenlerin ekstraksiyonu ve saflaştırılması üzerinden veya fermentatif ürünler üretimi üzerinden yenilenebilir bir kaynak yapmaktadır. Yapıda bulunan lipidler, zeytin karasuyunu lipolitik mikroorganizmalar için iyi bir çoğalma ortamına dönüştürür. Zeytin karasuyunun zor bileşiminde çoğalabilen mikroorganizmalar lipid yanı sıra enzim, biyoçözünür polimer, biyogaz ve biyohidrojen gibi değerli maddeler üretebilmektedirler [12].

Çizelge 3.1. Literatürde belirlenmiş olan karasu karakterizasyonları [13].

Parametre	Ahmadi ve diğerleri, 2005	Kesitoğlu ve diğerleri, 2005	Bettazi ve diğerleri, 2006	Eren Gül L., 2012	Oz A., Uzun, 2013
pH	5,38	4,7	4,4-4,8	4,71	5,14
KOI, g/l	167-181	186	262-301	33,13	40,51
AKM, g/l	36-39	65	-	16,75	12,59
Fenol, g/l	-	9,7	9,6-10,6	1,7	5,06
Yağ-Gres, g/l	-	35	-	5,69	-
Top. -N, g/l	0,08	0,67	-	-	0,22
Top. -P, mg/l	5,2	0,18	-	-	0,24

4. HÜMİK ASİT

Hümik asitler kısmen veya tamamı ile çürümüş bitki veya hayvan artıklarının oluşturduğu siyah veya koyu kahve renkli maddelerdir. Vauquelin (1797) kömürlerdeki organik maddeyi bir kimyasal yapı olarak tanımlamıştır [14]. Vauquelin, yapısında potasyum karbonat (K_2CO_3) olduğuna inandığı bu maddenin kurduğunda siyah ve katı olduğunu kanıtlamış, daha sonra Thomsan sebze kökenli olarak tanımladığı organik maddeyi “Ulmin” olarak isimlendirmiştir [14]. Doppler, Aussee yakınlarında turba yataklarının çevresinde, bataklık üstünde iki metre kalınlığında, pelte şeklinde bir tabaka keşfetmiş ve bu maddenin ağırlığının dörtte üçünü kuruyup, kaybederek parlak bir şekil aldığını fark edip, bu durumuyla bu maddenin suda, alkolde ve eterde çözünmediğini ispatlamıştır [14]. Bu buluştan dolayı, maddeye “Dopplerite” adı verilmiştir [14]. Sonradan yapılan incelemelerde dopplerite ve hümik asit arasında kimyasal olarak birçok benzerlik olduğu ortaya çıkmıştır [14]. 1841’de Von Liebig bu maddeye “Humus”, alkalide çözünen kısımlarına da “Hümik Asit” adını vermiştir [14]. Literatürde hümik bileşenlerin bütün kömürlerin en önemli kısmını teşkil etmekte olduğu ve ayrıca bitkisel ve odunsal kısımların ya da ağaçların kimyasal değişimi sonucu meydana geldikleri vurgulanmaktadır. Liebig humusu şöyle tarif etmiştir: “alkali ortamda kolayca çözünebilen, fakat suda çözünmeyen, alkalilerin veya asitlerin reaksiyonu ile bitkilerin bozulması boyunca üretilen kahve renkli bir madde” [14].

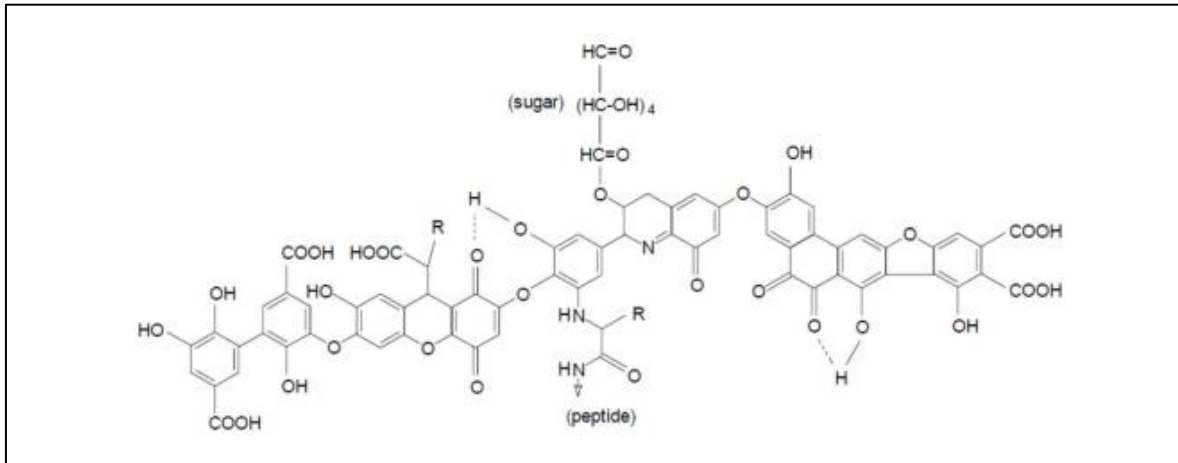


Şekil 4.1. Turba, kahverengi kömür ve bitümlü kömürlerin oluşumu [14].

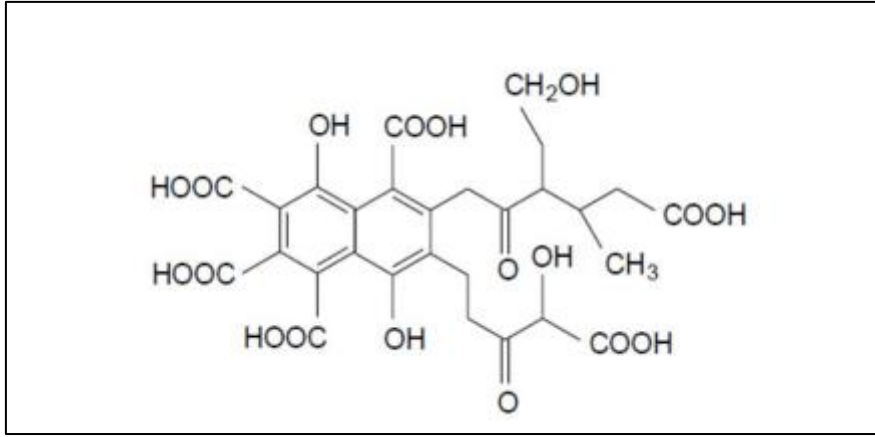
Toprak, linyit, turba kömürü, kanalizasyon suları, kaynak suları ve çökeltilerinde bulunan organik maddelerin çoğunu hümitik maddeler temsil eder. Hümitik maddeler farklı ortamlarda çözünürlüklerine göre gruplara ayrılırlar. Fulvik asitler (FAs), hümitik asitler (HAs) ve humin. Humin çözünmez artığı ifade etmektedir. Hümitik asitler ve fulvik asitler alkali ortamda çözünen humus yapılarını temsil ederler. Hümitik asit genellikle koyu kahverengi siyah renkli, kolloidal bir madde olup hidrofilik özellik gösterir ve asitlidir. Nemli haldeyken hümitik asitin tadı acı ve asitlidir [14].

LDI-TOF MS (Laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry) vasıtasıyla elde edilen hümitik asitlerin kütle spektrumunda düşük değerlerden yükseğe doğru düşük moleküler ağırlıklı bileşiklerin varlığı belirlenmiştir. Bunun nedeni hümitik asit elde etmede kullanılan değişik hammadde, farklı özütleme ve farklı moleküler ağırlığı ölçme yöntemlerin kaynaklanmaktadır. Hümitik asitin kristal yapıda olmadığı düşünülse de kurutmadan sonra hümitik asitin parçacıklarının çoğunun şekil olarak şeker kristalleri gibi rombik şeklinde olduğu raporlanmıştır [14].

Hümitik asit ve fulvik asitin yapı modelleri Şekil 4.2’de ve Şekil 4.3’de görülmektedir.



Şekil 4.2. Hümitik asit yapı modeli [14].



Şekil 4.3. Fulvik asit yapı modeli [14].

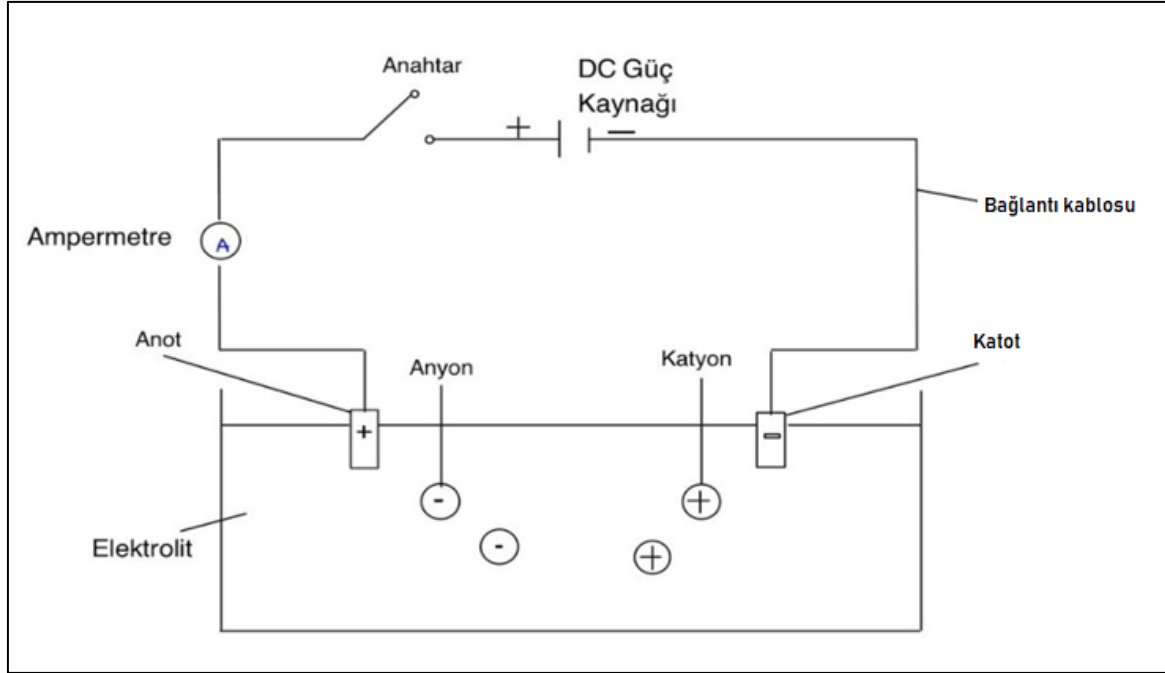
Hümik maddelerin element analizinde yapılarında en fazla C, H, O, N ve S olduğu saptanmıştır. Hümik asitlerin bileşiminde bu elementlerin bulunma oranları; karbon (C) %53,8– 58,7, oksijen (O) %32,7-38,3, hidrojen (H) %3,2-6,2, azot (N) %0,8-5,5 ve kükürt (S) ise %0,1- 1,5 düzeyleri arasında değiştiği belirtilmiştir. Hümik asitin yapısındaki fonksiyonel grupların dağılımı ise CO₂H: 3,6, fenolik OH: 3,9, alkolik OH: 2,6, C=O: 2,9, OCH₃: 0,6 mEq/g olarak raporlanmıştır [14].

Karbon destekli elektroliz yönteminde en çok tercih edilen kömürün yapısı ile hümik asitin yapısı benzerlik göstermektedir. Kömürlerde kömürleşme derecesine bağlı olarak bileşiminde bulunan elementlerin oranları değişiklik göstermesine karşın bu oranlar hümik asit bileşiminde bulunan elementlerin oranları ile yakındır. Hümik asit yapısında tıpkı kömür gibi yüksek oranda hidrojen bulunmamasına karşın, yüksek oranda karbon içermektedir. Bu nedenle karbon destekli elektroliz yönteminde alternatif bir malzeme olarak kömür yerine hümik asit kullanılabileceği düşünülmüştür.

5. ELEKTROLİZ YÖNTEMİ

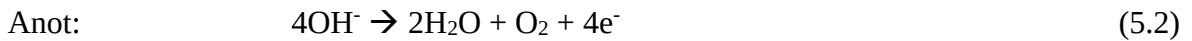
Bir elektrolit içine iki elektrot daldırılıp, bu hücreye dıştan bir akım uygulayarak elektrotlarda kimyasal reaksiyonlar meydana getirilmesi olayına elektroliz denir. 1800 yılında Alessandro Volta elektrik pilini keşfetmiş, daha sonra iki İngiliz kimyager, William Nicholson ve Sir Anthony Carlisle, bir üreteç olarak volta pili kullanarak ilk elektrolizi (suyun elektrolizini) gerçekleştirmişlerdir [15]. 1805 yılında Groothuss tarafından elektrolitin kimyasal ayrışma gücüyle elektrik üreten bir çözelti olduğu teorisi ortaya atılmıştır [15]. 1820 yılında elektroliz ile sudan hidrojen elde edildi. Elektroliz prensibi ilk kez Michael Faraday tarafından formüle edilmiş, 1833 yılında Faraday, anot, katot, elektrot, elektrolit ve elektroliz kavramlarını türetmiş ve elektroliz boyunca meydana gelen kimyasal değişim miktarının devreden geçen elektrik miktarıyla orantılı olduğunu keşfetmiştir [15].

Elektrolizin meydana gelmesi için, hücreye anot ve katot denge potansiyellerinin toplamından daha büyük potansiyelde bir dış akımın uygulanması gerekir. Katotta yürüyecek olan indirgenme reaksiyonları için elektrona ihtiyaç vardır. Bu elektronlar dış akım kaynağından sağlanır. Elektroliz hücresinde de akım yönü katottan anota doğrudur. Bir elektroliz hücresi ve bir pil arasında elektrokimyasal olaylar açısından bir fark yoktur. Aradaki fark pillerde anot ve katot reaksiyonlarının kendiliğinden yürümesidir. Elektroliz hücresinde dışardan uygulanan akım ile anot ve katot potansiyelleri denge potansiyellerinden daha yüksek bir değere çıkarılarak kimyasal reaksiyonların oluşması zorlanır. Asit, baz ve tuzlar sıvı halde ya da çözeltileri elektrik akımını iletirler. Elektrik akımını ileten bu sıvılara elektrolit denir. Elektrolit maddelerden, elektrik akımı geçirilirse bunların çözeltilerinde bulunan katyonlar indirgenerek katot elektrotunda, anyonlar yükseltgenerek anot elektrotunda toplanırlar. Elektroliz kabında birden fazla cins katyon varsa bu katyonlardan ilk önce en kolay indirgenebilen, yani indirgenme potansiyeli en büyük olan indirgenir. Daha sonra sırası ile indirgenme devam eder. Kaptan birden fazla cins anyon varsa, anotta ilk önce en kolay yükseltgenebilen yani yükseltgenme potansiyeli en büyük olan anyonlar toplanır. Şekil 5'te bir elektrolitik hücre gösterilmiştir [15].

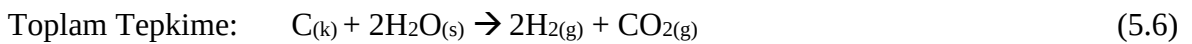
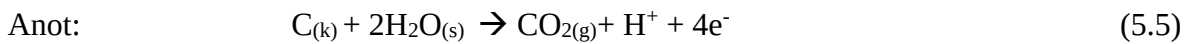


Şekil 5.1. Elektrolitik hücre

Elektroliz hücresinde elektrotlar ve elektrolit çözelti bulunur. Doğru akım kaynağı sistem içerisinde bulunan elektrotlara bağlanır. Elektrolit çözelti vasıtasıyla anottan (pozitif elektrot) katotta (negatif elektrot) akım aktarılarak hidrojen ve oksijen ayrışır. Katottan hidrojen, anottan oksijen çıkmaktadır. Suyun elektrolizinde elektrokimyasal reaksiyon mekanizması aşağıdaki şekildedir.



Suyun elektrolizi yönteminde teorik olacak 1,23 V potansiyel gerekmektedir. Literatürde kömürün elektrolizi yönteminde teorik olarak daha düşük potansiyel gerektiği bilinmektedir. Kömürün elektrolizi yönteminde anot ve katotta gerçekleşen reaksiyon mekanizması aşağıdaki şekilde gerçekleşmektedir.



Kömürün elektrolizi gibi karbon destekli elektroliz yönteminde gereken enerji miktarının suyun elektrolizi yöntemine göre daha az olduğu bilinmektedir. Karbon destekli elektrolizde enerji gereksiniminin bir miktarı karbonun kimyasal enerjisi tarafından karşılanmaktadır. Elektroliz yönteminde karbon içerikli maddelerin kullanılması enerji gereksiniminin indirgenmesinde katkı sağlamaktadır. Bu nedenle bu çalışmada karbon içeriği bakımından kömür ile benzerlik gösteren hümkik asit ve karasu kullanılması uygun bulunmuştur.

6. ELEKTROLİZ İLE HİDROJEN ÜRETİMİ KONUSUNDA YAPILAN ÇALIŞMALAR

Bu bölümde elektroliz yöntemi ile hidrojen üretimi konusunun incelendiği bazı literatür çalışmalarına yer verilmiştir.

Giddey ve ark. tarafından yapılan çalışmada karbon tarafından desteklenen tek basamaklı su elektroliz işleminin yüksek hidrojen üretim oranlarına ulaşma yöntemleri tartışılmıştır. Bu çalışmada geleneksel elektroliz ile karşılaştırıldığında, karbon destekli elektroliz ile hidrojen üretiminin enerji tasarrufunu doğrulamak için, polimer elektrolit membran (PEM) bazlı hücre kullanılmıştır. İridyum kaplamalı Pt püskürtülen titanyum ağından anot, proton iletken elektrolit olarak Nafion N115 membranı ve katot olarak bir karbon kağıdına yerleştirilen ağırlıkça %20 Pt/C katalizörü kullanılmıştır. Membran elektrot düzeneği (MED), 130 °C'de titanyum ağ anot ve karbon kâğıt katodu arasındaki zar preslenerek hazırlanmıştır. MED daha sonra iki titanyum ara bağlantı plakası ile birleştirilmiştir. Karbon bulamacı, ağırlıkça %15'lik bir karbon yükü elde etmek için Vulcan XC-72 karbon tozunun 1 M H₂SO₄ çözeltisi içinde karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Hücre elektroliz modunda anot haznesinde bir peristaltik pompa ile çalıştırılmıştır. Hücrenin voltaj eşdeğer (VeI) özellikleri, oda sıcaklığında (20 °C) ve 50 °C'de elde edilmiştir. VeI karakteristikleri de 1 M H₂SO₄ çözeltisi (karbonsuz) ile alınmıştır. Mevcut ölçümlere ek olarak, katot tarafındaki hidrojen oluşum hızı da (kabarcıklar/dak) sürekli olarak izlenmiştir. Bir polimer membran elektrolitik hücresinde gerçekleştirilen hidrojen üretim sürecinde akım yoğunluğunun düşük olduğu görülmüştür (1,0-1,4 V ve 50 °C'de 12-15 mA/cm²). Bununla birlikte, hidrojen üretimi bu yöntem ile yüksek sıcaklık reaktörü yerine, düşük maliyetli ve düşük sıcaklıkta bir reaktör ile gerçekleştirilebildiğini raporlamışlardır [16].

Hasenov ve ark. tarafından yapılan çalışmada kömürün elektrolizi yöntemi ile hidrojen üretiminde farklı parametrelerin hidrojen verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada farklı parametrelerin (asit derişimi, hücre potansiyeli, sıcaklık, kömür tipleri ve membranın geometrik alanı gibi) kömürün elektrolizi ve hidrojen oluşumu üzerindeki etkilerinin araştırılması amaçlanmıştır. Çalışmada Tunçbilek, Çayırhan ve Pittsburg kömürleri kullanılmıştır. Voltametrik deneyler, elektrokimyasal analiz cihazı kullanılarak yapılmıştır. Platin bobinli çalışma elektrotu ve Ag/AgCl referans elektrotu kullanılmıştır. Kullanılan potansiyel tarama hızı 5 mVs⁻¹'dir. Tüm voltametrik deneyler, kullanımdan hemen önce

çalkalanan çözeltilerde gerçekleştirilmiş, ancak deney esnasında karıştırma işlemi yapılmamıştır. Elektroliz deneylerinde, elektrokimyasal analiz cihazı kullanılmıştır. Üretilen gaz miktarını ölçmek için sistem tamamen kapatılmıştır. Elektrolitik hücre içinde anot ve katot odaları bir membran ile ayrılmıştır. Membranın dairesel geometrik alanı $0,6 \text{ cm}^2$ dir. Bazı deneylerde, membran alanının elektroliz üzerindeki etkisini gözlemlemek için $2,6 \text{ cm}^2$ 'lik dairesel geometrik alan kullanılmıştır. Deneyler, iki bölmeli bir hücrede sulu çözeltinin sabit bir şekilde karıştırılmasıyla farklı sıcaklıklarda (40°C , 80°C ve 100°C) ve farklı hücre potansiyellerinde ($1,0 \text{ V}$, $1,5 \text{ V}$ ve $2,0 \text{ V}$) gerçekleştirilmiştir. Anot ve katot bölmelerinde Pt elektrotları kullanılmıştır. Elektrotların geometrik alanı 1 cm^2 dir ve anot bölgesindeki kömür sulu çözeltisinin konsantrasyonu, toplam 100 ml çözelti hacmi ile $0,12 \text{ g ml}^{-1}$ dir. Tüm deneylerde, demir iyonları kullanılmıştır. Elektroliz, kömür çözeltisi Fe (II) / Fe (III) iyonları ile (> 12 saat) karıştırıldıktan sonra başlatılmıştır. Tüm deneyler, aynı anda 480 dakikalık bir sürede gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçlarına göre, asit konsantrasyonunun $5,0 \text{ M}$ 'ye kadar artışı, akım yoğunluğunda ve hidrojen oluşumunda bir artışa neden olmuştur bununla birlikte, asit konsantrasyonda daha fazla artış olduğunda ($> 7,0 \text{ M}$), daha düşük akım yoğunluğu ve hidrojen oluşumu gözlenmiştir. Hücre potansiyeli yükseltildiğinde, demir iyonlarının varlığında hidrojen oluşumu artmıştır. Demir iyonlarının yokluğunda ise hücre potansiyelinde artış olması durumunda, hidrojen oluşumunda önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Hidrojen oluşumu ve akım yoğunluğunun, sıcaklık 40°C 'den 100°C 'ye yükseldiğinde arttığı gözlenmiştir. 100°C ve $2,0 \text{ V}$ hücre potansiyelinde gerçekleştirilen elektrolizde hidrojen oluşumu ve akım yoğunluğunda önemli bir artış gözlenmiştir. Elektrolizi etkileyen bir başka faktör de kömürden sulu faza geçen organiklerdir. Bu organiklerin membran yüzeyinde tutunup tıkanmalara neden olabileceği düşünülmüştür. Diğer yandan, membran geometrik alanının artmasının, hidrojen oluşumunda olumlu etkisi olduğu düşünülmektedir. Ama sıcaklık arttığında membran yüzeyinde bozulmalar olduğu ayrıca daha yüksek sıcaklıkta çalışmak için uygun bir elektrolite ihtiyaç olduğu raporlanmıştır. Son olarak, FTIR sonuçları göz önünde bulundurulduğunda yüksek sıcaklık ve hücre potansiyeli ile gerçekleştirilen elektrolizden sonra kömür yapısında önemli değişikliklerin (oksidasyon) meydana geldiği görülmüştür. Elektrolizin tamamlanmasının ardından asit konsantrasyonu, hücre potansiyeli, sıcaklık, kömür tipleri ve membranın geometrik alanı gibi faktörlerin hepsinin hidrojen üretimini etkilediği görülmüştür [17].

Gong ve ark. yaptıkları çalışmada doğal mineral maddelerin linyit su bulamacının (lignite water slurry-LWS) elektrolizindeki etkilerinin belirlenmesi için, H_2SO_4 sisteminde linyit ve demineralize linyit elektrolizlerini gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada LWS ve DLWS (demineralize linyit-su bulamacı) elektrolizi için hücre voltajı ve akımındaki zaman değişiklikleri incelenmiştir. Ayrıca, hem ham ve demineralize linyitin elektroliz sonrası yüzey yapısı ve reaktivitesi hem de LWS elektrolizi sırasındaki doğal mineral maddelerinin rollerini belirlemek için karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Numune 0,074 mm'ye öğütülmüş bir tür Çin linyitidir. Kimyasal demineralizasyon işlemi şu şekilde yapılmıştır: 20 g kömür numunesi 150 mL 6 N HCl ile karıştırılmış ve daha sonra bulamaç 24 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Süzildükten sonra, numune 24 saat boyunca 150 mL HF (%40) ile yıkanmış ve tekrar süzülmüştür. Daha sonra, hiçbir klorür iyonu kalmayınca kadar deiyonize su ile yıkanmış ve 105 °C'de vakumlu bir fırında 12 saat boyunca kurutulmuştur. Elektroliz sisteminde; anot ve katot bölmeleri Nafion 115 membran ile ayrılmış ve sırasıyla 300 mL H_2SO_4 (1,5 mol/L) ile doldurulmuştur. Anot bölmesine 4,5 g kömür numunesi eklenmiş ve karıştırma işlemi yapılmıştır. Anot ve katot plakası sırasıyla PbAg ve bakırdır. Her iki elektrot alanı da $3 \times 3 \text{ cm}^2$ 'dir ve elektrotlar arası mesafesi 7 cm'dir. Elektroliz işlemi sabit voltajda ve 30 °C'de gerçekleştirilmiştir. Uygun akımı elde etmek için, bazı deneylerde sabit hücre gerilimi, bir miktar oksijen gazı salınımı ve elektrot korozyonuna rağmen, 3,0 V'dan fazladır. Elektrolizden sonra, elektrolit süzülmüş, deiyonize su ile yıkanmış ve daha sonra 12 saat 105°C'de kurutulmuştur. Elektrolizden sonra linyitin yüzey yapısı Spectrum GX FTIR (American PerkinElmer Co.) ile analiz edilmiştir. Linyitin morfolojisini ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) (JEO JSM 6700F) ile belirlemişlerdir. Kömür numuneleri fırına yerleştirilmiş ve 90 dakika içinde oda sıcaklığından 500 °C'ye ısıtılmıştır. Daha sonra mineral maddelerin uçucu hale gelmesinden önce $CaSO_3$ oluşumu önlenmiştir. Bundan sonra, sıcaklık 820 °C'ye yükseltilmiş ve yaklaşık 60 dakika tutulmuştur. Son olarak, asitlerle çözülmüştür. Kül numunelerinin metal iyon konsantrasyonları "indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi" (ICP Perkin Elmer Optima 5300DV) ile analiz edilmiştir. Elektroliz sonrası katı ürünlerin piroliz reaktivitesi TGA ile incelenmiştir. Elektrolizden sonra demineralize linyit ile karşılaştırıldığında, ham linyitin parçacık yüzeyinin daha yumuşak ve daha az gözenekli olduğu görülmüştür. Linyitin piroliz reaktivitesinin azaldığı, demineralize linyitin piroliz reaktivitesinin ise arttığı görülmüştür. Sonuçlar, doğal mineral maddelerin LWS elektrolizinde çok etkili olduğunu göstermiştir. Mineral maddelerin hücre voltajı üzerindeki etkilerinin, kömür parçacıkları üzerindeki

yüzey fonksiyonel gruplarınkinden çok daha güçlü olduğu görülmüştür. Verilen akım için, DLWS elektrolizinin hücre voltajı, LWS elektrolizinin hücre voltajından daha yüksek olduğu, buna karşılık, hücre voltajı sabitlendiğinde, DLWS elektrolizinin akımı, LWS'den daha düşük değerler gösterdiği bildirilmiştir. Kömürdeki mineral maddeler, yüzeyde film oluşturmuş ve metal iyonları olarak elektrolite geçiş yapmıştır, bu şekilde elektroliz reaksiyonuna dahil olmuştur. LWS elektrolizinin hücre voltajının, elektrolite giren metal iyonları tarafından azaltıldığı sonucu bildirilmiştir [3].

Patil ve ark. tarafından yapılan çalışmada farklı metal elektrotların kömürün elektro-oksidadasyonuna etkisi incelenmiştir. Elektrot olarak Pt, Pt-Rh, Pt-Ru, Pt-Ir ve Pt kaplamalı Ti folyo test edilmiştir. Çalışmada kömürün elektro-oksidadasyonunu daha iyi anlamak için kömürün elektrolizi grafitin elektrolizi ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca demirin, kömürün ve grafitin elektrolizine etkisini incelemek amaçlanmıştır. Farklı elektrot malzemesi folyoları (Pt, Pt-Ru, Pt-Ir ve Pt-Rh) sırasıyla 2,1, 3,78, 2,8 ve 2,61 cm² alanlı dikdörtgenler şeklinde kesilmiştir. Kesilen folyolar, dikdörtgen şeklindeki folyonun kenarlarından birinin ortasına uygun uzunlukta bir bakır tel ile lehimlenmiştir. Lehimli kısım ve bakır tel uzunluğunun çoğu, yüksek sıcaklıklarda (120 °C) ve test edildiği kömür-su bulamacına karşı dirençli olan bir polimer (PTFE) boya ile kaplanmıştır. Bu kaplama iki kez yapılmıştır ve 200 °C'de bir fırında 15-20 dakika ısıtılmış ve sonunda havayla kurutulmuştur. Polarizasyon deneyleri, farklı çalışma elektrotları ile 1 M sülfürik asit ve 0,12 g mL Pittsburg kömür içeren tek bölmeli bir cam hücrede yapılmıştır. Deneyden önce kömür, oksijene maruz kalmasını önlemek için argon altında tutulmuştur. Kullanılan kömürün partikül büyüklüğü 74 ila 105 μm arasında değişmektedir. Kömür bulamacı, kömür tozunun, elektrolit görevi gören 1 M sülfürik asit çözeltisi ile karıştırılmasıyla elde edilmiştir. Karşı elektrot, Pt'ye kıyasla karbon monoksit zehirlenmesine karşı çok daha dirençli olan PtRu'dan yapılmıştır. Tüm deneylerde sıcaklık (40 ° C), kömür konsantrasyonu (0,12 g mL⁻¹), partikül büyüklüğü (74– 105 μm) ve çark hızı (400 rpm) sabit tutulmuştur. Kömür bulamacının homojenliğini korumak için karıştırma işlemi yapılmıştır. Hücre yerleştirildikten sonra, farklı voltajlarda (0,2, 0,4, 0,6, 0,8 ve 1 V) deneyler yapılmış ve akım değerleri kaydedilmiştir. Testler, her bir elektrot ile 100 dakikada gerçekleştirilmiştir (her bir hücre potansiyeli 20 dakika süreyle tutulmuştur). İlk olarak, sonuçları kömür bulamaçlarıyla karşılaştırmak için sadece 1 M H₂SO₄ ile bir temel deney gerçekleştirilmiştir. Her bir hücre voltajında gerçekleştirilen deney sonuçları, tüm elektrotlar için üretilen mevcut akım yoğunluklarının düşük olduğunu göstermiştir

(0,13-2,33). Yeniden üretilebilirliği değerlendirmek için deneyler en az üç kez gerçekleştirilmiştir. Standart sapmalar, her bir denemede önemli bir hata olduğunu göstermiştir. Bu farklılıkların; kömür bulamacının heterojen yapısı, çarkın elektrot yüzeyinin yakınında dönmesi nedeniyle oluşan türbülans, kömür parçacık büyüklüğünün aralığı (74-105 μm), zaman geçtikçe çözeltinin buharlaşmaması ve kömür partiküllerinin elektrot yüzeyine çarpmaması gibi nedenlerle olabileceği bildirilmiştir. Kömür ve grafit elektrolizinin karşılaştırılması için potansiyostatik koşullar altında farklı hücre potansiyellerinde (0,2, 0,4, 0,6, 0,8 ve 1,0 V) Pt-Ir (80:20) elektrot kullanılarak saf grafit ile deneyler yapılmıştır. Partikül büyüklüğü, grafit bulamacı konsantrasyonu ve sıcaklığı dahil olmak üzere tüm deneysel koşullar aynı tutulmuştur. Akım yoğunluğunun, kömürde grafitten daha yüksek olduğu görülmüştür. Sadece karbonun değil, aynı zamanda kömürdeki diğer metalik bileşenlerin, kimyasal grupların kömür elektro oksidasyon reaksiyonunu katalize ettiği raporlanmış. Ir içeriğinin kömürün elektro oksidasyonu üzerine etkisini incelemek için de bazı deneyler yapılmıştır. Deneyler, sisteme 80 mM Fe^{3+} eklenmesi haricinde aynı koşullarda gerçekleştirilmiştir. Sonuçlarda iridyum içeriğinin %20'den %40'a yükseltilmesi ile elektrotun performansının arttığı belirtilmiş. Mevcut yoğunlukların, 0,2-1,0 V'lık bir potansiyel için 10-12 mA cm^{-2} olduğu raporlanmıştır. Yapılan deneyler sonucunda hem demir (III) hem de demir (II)'nin kömürün elektro oksidasyonunu etkilediği raporlanmış. $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ içeren kömür deneylerinde CO_2 ve H_2 üretimi için en yüksek verimliliğin elde edildiği belirtilmiştir. Bu çalışmanın sonuçları, hidrojenin, 22 Whg^{-1} H_2 enerji tüketimi ile, 0,8 V'da kömürün elektrolizinden üretilebileceğini göstermiştir. Bu enerjinin, ticari bir su elektrolizöründe tüketilen enerjiden %46 daha düşük olduğunu belirtmişlerdir. Elektrot bileşimi, demir konsantrasyonu, sıcaklık, kömür partikül büyüklüğü ve kömür konsantrasyonu gibi değişkenlerin optimizasyonu ile daha düşük enerji ile hidrojen üretilebileceği raporlanmıştır [18].

Yu ve Botte tarafından yapılan çalışmada karbon çubuklar üzerinde desteklenen yeni bir bimetalik Pt-Fe elektrotunun hazırlanması ve elektrotun kömürün elektrolizi ile hidrojen eldesinde etkinliğinin incelenmesi amaçlanmıştır. Elektrotların aktivitesi, sabit akım deneyleri sırasında polarizasyon süresine dayanarak incelenmiştir. Kömürün asidik ortamda elektroliz deneyleri için indirgeme yoluyla karbon fiber destekli yeni bir bimetalik Pt-Fe elektrokatalitik elektrot hazırlanmıştır. Elektrokimyasal ölçümler, katalizöre Fe ilavesinin saf Pt katalizörüyle karşılaştırıldığında kömür elektro-oksidasyon reaksiyonunun aktivitesini artırabildiğini raporlamışlardır [19].

Hasenov ve ark. kömürün elektrolizi yöntemi ile hidrojen gazı üretiminde CO₂ ve H₂ oluşumu arasındaki ilişkiyi incelemişlerdir. Bu çalışmanın amacı, kömür bulamaçlarının elektrolizi yoluyla hidrojen gazı üretmek ve hidrojen (H₂) ile karbon dioksit (CO₂) oluşumu arasındaki ilişkiyi araştırmaktır. Kömür bulamaçlarının elektrolizini, H₂ ve CO₂ ilişkisini incelemek için 40 °C ve 1,0 V hücre potansiyelinde değerlendirmişlerdir. Kömür bulamacı Fe (II)/Fe (III) iyonları ile karıştırıldıktan ve gece boyunca (> 12 saat) karıştırıldıktan sonra elektroliz işlemi yapılmış ve anot bölmesinde CO₂ gazı gözlenmediğini raporlamışlardır. Toplam organik karbon (TOC) analiz sonuçlarına göre, elektrolizden sonra, birkaç organik bileşiğin çözeltiye dönüştürüldüğünü ve bu organik bileşiklerin CO₂'ye dönüşmediğini belirtmişlerdir. GC analizi sonucunda ise, katotta toplanan H₂'nin saf olduğunu raporlamışlardır [17].

Jin ve Botte Kömür elektrolizi ile hidrojen üretiminin ara sıcaklıklarda değerlendirilmesi üzerine çalışmışlardır. Kömür elektrolizi ile hidrojen üretimini, ara sıcaklıklarda (40-108 °C) değerlendirmişlerdir. Konsantre elektrolitle (4 M H₂SO₄) galvanostatik deneyler yapmak üzere bir kömür elektrolitik hücre (CEC) tasarlamış ve deneyler bu hücrede yapılmıştır. 100 °C'nin üzerindeki çalışma sıcaklıklarının kömürün elektro-oksidasyon kinetiğini, kömür dönüşümünü ve CO₂/kömür Faradaik verimliliğini önemli ölçüde artırdığı raporlanmıştır. 108 °C'de CO₂/kömür Faradaik verimi ve kömür dönüşümleri sırasıyla 57,29 ve %3,21 olarak gözlemlenmiştir. Kömür elektrolizinin orta sıcaklıklarda uygulanabilirliğini test etmek için galvanostatik deneyler yapılmıştır. Elektrolit olarak konsantre sülfürik asit (4 M) kullanılmıştır ve hücrenin çalışma akımını arttırmak üzere kristal FeSO₄ · 7H₂O ve Fe₂(SO₄)₃ · xH₂O anodik çözeltiye ilave edilmiştir. Anodik çözelti için Pittsburgh No. 8 kömürü (partikül büyüklüğü 74-105 μ m) kullanılmıştır. Anodik ve katodik çözeltilerin hacmi 300 mL'dir. Demirin kömürün elektro-oksidasyonu üzerindeki etkisini incelemek ve kömür dönüşümünün etkinliğini belirlemek için iki farklı anodik çözelti (boş ve kömür / demir solüsyonları) ile deneyler yapılmışlardır. Boş deney, 100 mM Fe (II) / 100 mM Fe (III) ve elektrolit çözeltisi ile yapılmıştır ve bu deney, kömür elektro-oksidasyonunun Faradaik etkinliğini belirlemek için referans olarak kullanılmıştır. Kömür / demir deneylerinde, kömür konsantrasyonu, 100 mM Fe (II) / 100 mM Fe (III) ile birlikte, 0,02 g mL⁻¹'de tutulmuştur. Galvanostatik deneyler, 0,1 A'de yapılmış; su elektrolizinden kaçınmak amacıyla hücre voltajı 1,2 V'a ulaştığında deneylerin durdurulduğunu belirtmişlerdir. Galvanostatik deneyleri, kömür/demir bulamaç çözeltisi ve boş çözeltiyle ayrı ayrı 80 ° C'de

gerçekleştirmişlerdir. Kömür/demir için deney süresi 33,118 s iken, boş çözelti için test süresinin 27,372 s olduğu raporlanmıştır. Sonuçlarda, artan sıcaklığın CO₂/kömür elektro-oksidasyonu Faradaik verimliliğini 40 °C'de %2,12 iken 108° C'de %57,29' çıktığını raporlamışlardır. Kömür dönüşümünün 40°C'de %0,02 iken 108 °C'de %3.21'e yükseldiğini belirtmişlerdir [20].

Yu ve ark. Kömür elektro-oksidasyonu için HCl elektrolitinin ve sıvı katalizör olarak K₃Fe(CN)₆'nın mekanizmasının ve katalitik etkisinin incelenmesi üzerine çalışmışlardır. Çalışmada K₃Fe(CN)₆ ile bağlanan Ti destekli anot nano-IrO₂ katalizörünün, HCl ve H₂SO₄ elektrolitleri ile ayrı ayrı hidrojen üretiminde kömür elektroliz etmek için kullanıldığı belirtilmiştir. Çalışmada klorür iyonu sülfat iyonu ile karşılaştırılmış ve kömür elektro-oksidasyonu üzerinde pozitif etki gösterdiği görülmüştür. Kömür oksidasyonu üzerindeki K₃Fe(CN)₆ katalitik mekanizmasını, doğrudan analiz ve dolaylı ZnCl₂ titrasyon deneyinden sistematik olarak incelenmişlerdir. Pt katotundaki hidrojen üretiminin, mevcut verimin %98'e ulaştığını ve gaz analizinde katot gazının oldukça saf hidrojen olduğunu raporlamışlardır [21].

Okada ve ark. kömür elektrolizini incelemişlerdir. Antrasit ve linyit bulamaçlarında 4,15 M H₂SO₄'te kullanmışlardır. H₂ ve CO₂'yi ölçmek için gaz kromatografisi, çözünmüş Fe'yi ölçmek için absorpsiyon spektroskopisi kullanmışlardır. Hidrojenin, 0,6 V'dan daha negatif olan hücre potansiyellerinde olduğunu belirtmişlerdir. Sınırlayıcı akım yoğunluğunun başlangıçta 80 °C de 5-10 mA / cm² civarında olduğu, bununla birlikte, kömür çözelti içerisinde filtre edildiğinde mevcut yoğunluğun aynı kaldığı raporlanmıştır. Atomik absorpsiyon spektrumları çözeltide çözünmüş demiri göstermiştir. Kömür çözelti içinde yeterince yıkandığında, düşük potansiyelde hidrojen oluşumu için sınırlayıcı akımın yaklaşık 0,1 mA/cm²'ye düştüğü belirtilmiştir. Hidrojen oluşumunun, faradaik verimde %100'e yakın olduğu raporlanmıştır. Anot gazlarının ise mevcut verimde sadece ~%10'nun olduğu belirtilmiştir. Saf karbon ile elde edilen sonuçların tamamen farklı olduğu, sınır akımının düşük fakat anot gazlarının %80 CO₂'e yaklaştığı belirtilmiştir [22].

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada karasu ve hümik asitin elektrolizi yöntemi ile hidrojen eldesi konusunda çeşitli parametrelerin etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Deneyler karasu ve hümik asit için ayrı ayrı gerçekleştirilmiş, her iki numune için de aynı parametreler ile deneysel çalışmalar yapılmıştır. Hümik asit kömür ile benzer yapı göstermesi sebebiyle kömür-su elektrolizi yöntemine bir alternatif olması sebebiyle çalışma için seçilmiştir. Karasu ise bertarafı zor ve yüksek çevresel kirlilik yüküne sahip bir atıktır. Hidrojen eldesinde atık maddelerin değerlendirilmesi ve karasu içeriğinin çalışma için uygun olması nedeniyle bu çalışma için karasu seçilmiştir.

Deneysel çalışmalarda kullanılan karasu Zeytincilik Araştırma Enstitüsü (İzmir) tarafından temin edilmiştir. Karasu numuneleri üretim prosesindeki farklılıklar nedeniyle içerik ve görünüm bakımından farklılık gösterebilmektedir. Karasu numunelerine içerik analizi yapılabilmesi amacıyla kurutma işlemi yapılmıştır. Kurutma işleminde öncelikle karasu numuneleri karıştırma işlemi yapılarak ısıtıcıda uzun süre su uçurma işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra etüvde bir gece bekletilmiş ve kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Kuru karasu numuneleri analiz edilmesine karşın içeriğindeki organik madde oranları net bir şekilde elde edilememiştir. Hümik asit ise Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu tarafından temin edilmiştir. Hümik asit yapı modeli ve bileşiminde bulunan element oranları Başlık 4'te sunulmuştur.

Deney parametreleri yapılan literatür araştırmaları doğrultusunda belirlenmiştir. Literatürde karasu ve hümik asitin elektrolizi yöntemi ile hidrojen üretimine dair bir çalışma bulunmadığı için kömürün elektrolizi ile yapılan çalışmalar referans alınmıştır.

Yüksek sıcaklıklarda harcanan enerji miktarının fazla olması nedeniyle, deneylerin görece düşük sıcaklıklarda yapılmasına karar verilmiştir. Bu bağlamda dört farklı sıcaklıkta (oda sıcaklığı, 60 °C, 70 °C ve 80 °C) deneyler yapılmıştır.

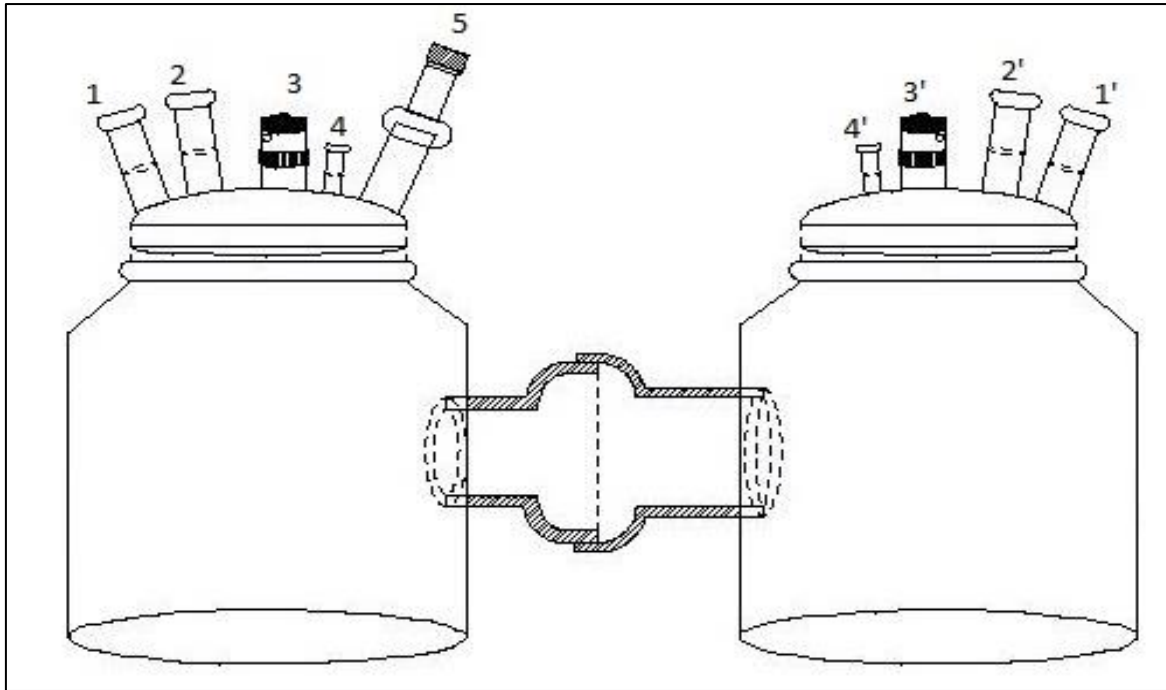
Elektrolit seçiminin hidrojen üretim verimliliğini etkilediği bilinmektedir. Literatürde yapılan çalışmalar, H_2SO_4 ve HCl gibi kuvvetli asitlerin çalışmada olumlu sonuçlar verdiğini göstermektedir [16, 21, 22]. Bu çalışmada ise kuvvetli asitlerin ve zayıf asitlerin etkisinin

incelenmesi ve karşılaştırılabilmesi için beş farklı elektrolit çözelti (H_2SO_4 , HCl , CH_3COOH , H_3PO_4 ve $C_2H_2O_4$) ile deneyler gerçekleştirilmiştir.

Deneysel süreçte üç farklı elektrot çiftinin etkisi de incelenmiştir. Deneylerde Pt/Pd, Cu/Cu ve Zn/Zn elektrot çiftleri kullanılmıştır.

Yapılan literatür çalışmaları Fe (II) ve Fe (III) iyonlarının olumlu etkisini kanıtlar şeklinde olduğu için tüm deneysel çalışmalarda çözeltiye $FeSO_4$ çözeltisi eklenmiştir ve deneyler 0-2,0 V aralığında yapılmıştır [17].

Deneysel çalışmalarda kullanılan elektroliz hücresi şematik gösterimi aşağıda gösterildiği gibidir.



Şekil 7.1. Elektrokimyasal testlerin gerçekleştirileceği elektroliz hücresinin şematik görseli (1/1': pH metre girişi, 2/2': elektrot girişi, 3/3': gaz çıkışı, 4/4': termometre girişi, 5: referans elektrot girişi)

Karasu ve hümik asit için ayrı ayrı gerçekleştirilen deneylerde çözeltiye öncelikle hazırlanan 1 M'lık elektrolit çözeltiler (H_2SO_4 , HCl , CH_3COOH , H_3PO_4 ve $C_2H_2O_4$) eklenmiştir. Daha sonra hazırlanan 0,1 M $FeSO_4$ çözeltisi eklenerek karıştırma işlemi yapılmaya başlamıştır. Karasu ve hümik asit deneyleri sabit 240 rpm karıştırma hızında yapılmıştır.

Karıştırma işlemi ile deney süresinde çözeltilerdeki homojenliğin sağlanması ve kütle aktarım direncinin azaltılması amaçlanmıştır. Karıştırma hızı arttıkça kütle aktarım dirençleri azaltılarak elde edilecek olan akım yoğunluğu değerlerinde artış sağlanabilir.

Deney sisteminde ısıtma ve karıştırma işlemi Velp ARE marka alüminyum ısıtıcılı manyetik karıştırıcı yardımı ile yapılmıştır. Sisteme yerleştirilen termometre yardımı ile sıcaklık değerleri ölçülmüştür.

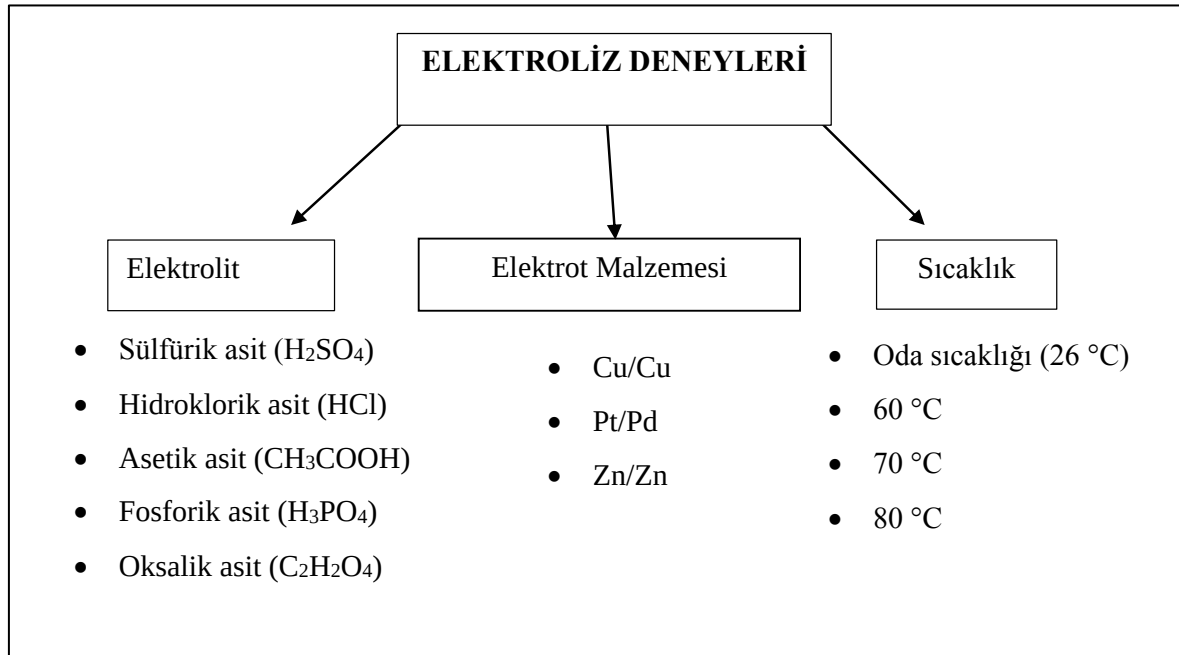
Elektrotlar aşağıdaki resimde görüldüğü şekilde sisteme yerleştirilmiştir. Deney sisteminde GW Instek Bench marka power supply kullanılmıştır.

Suyun elektrolizi teorik olarak 1,23 V'da gerçekleşirken, sistemde meydana gelen iç dirençler sebebiyle pratikte yaklaşık 2,0 V'da gerçekleşmektedir. 2,0 V'dan yüksek voltajlarda çözelti içerisinde bulunan suyun da elektrolizinin gerçekleşebileceği ve bu durumun sonuçlarımızı etkileyebileceği düşünülmüştür. Aynı zamanda amacımız daha düşük güç ve enerji harcayarak yüksek verim elde etmek olduğu için bu çalışmada maksimum çalışma voltajı 2,0 V olarak belirlenmiştir. Deneyler oda sıcaklığında başlatılmıştır. Oda sıcaklığında 0 V'tan başlayarak 2,0 V'a kadar mA değerleri ölçülerek kayıt edilmiştir.

Daha sonra Velp ARE Alüminyum Isıtıcı yardımı ile sistemde ısıtma işlemi yapılmıştır. Sıcaklık 60 °C'ye ulaştığında ısıtma işlemi durdurulmuş ve 0-2,0 V aralığında mA değerleri ölçülmüştür. Aynı işlemler 70 °C ve 80 °C sıcaklıklarda da tekrarlanmıştır. Karıştırma işlemine deney süresince devam edilmiştir. Deneysel çalışma parametreleri Şekil 7'de gösterilmiştir.



Resim 7.1. Elektrokimyasal testlerin gerçekleştirildiği deney sistemi



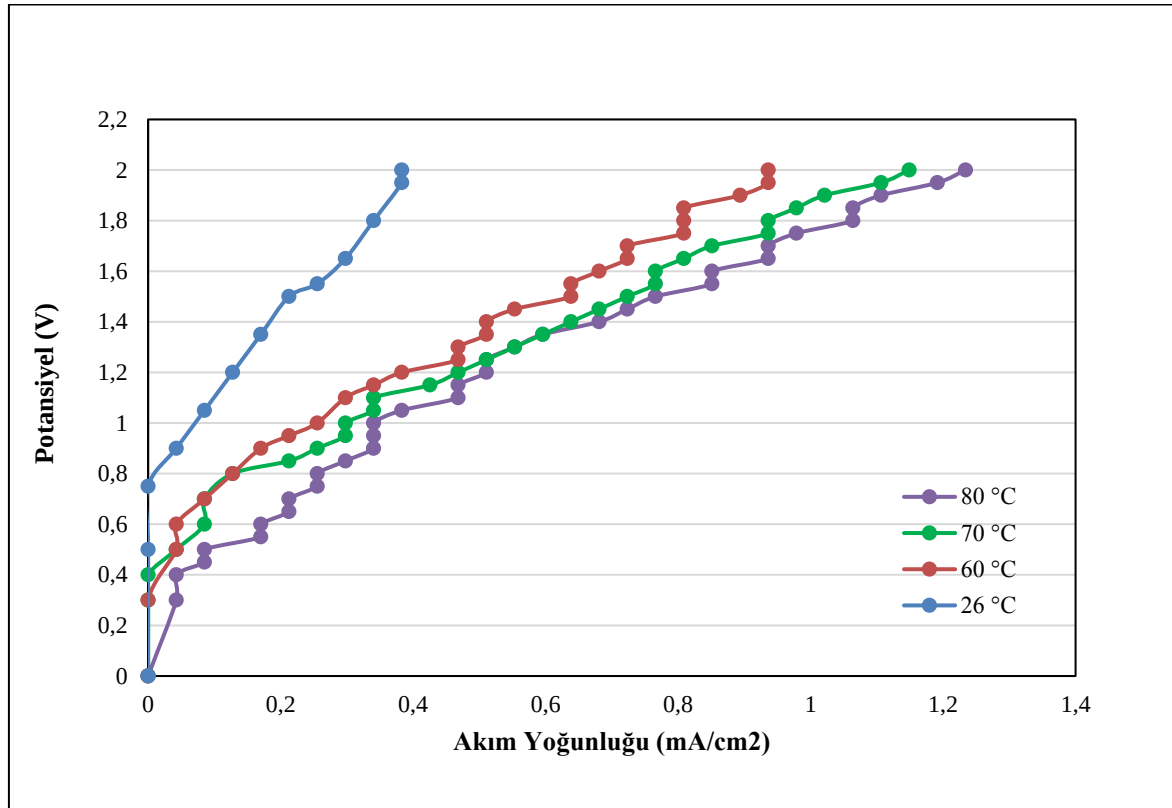
Şekil 7.2. Elektroliz deneyleri çalışma parametreleri

8. BULGULAR VE TARTIŞMA

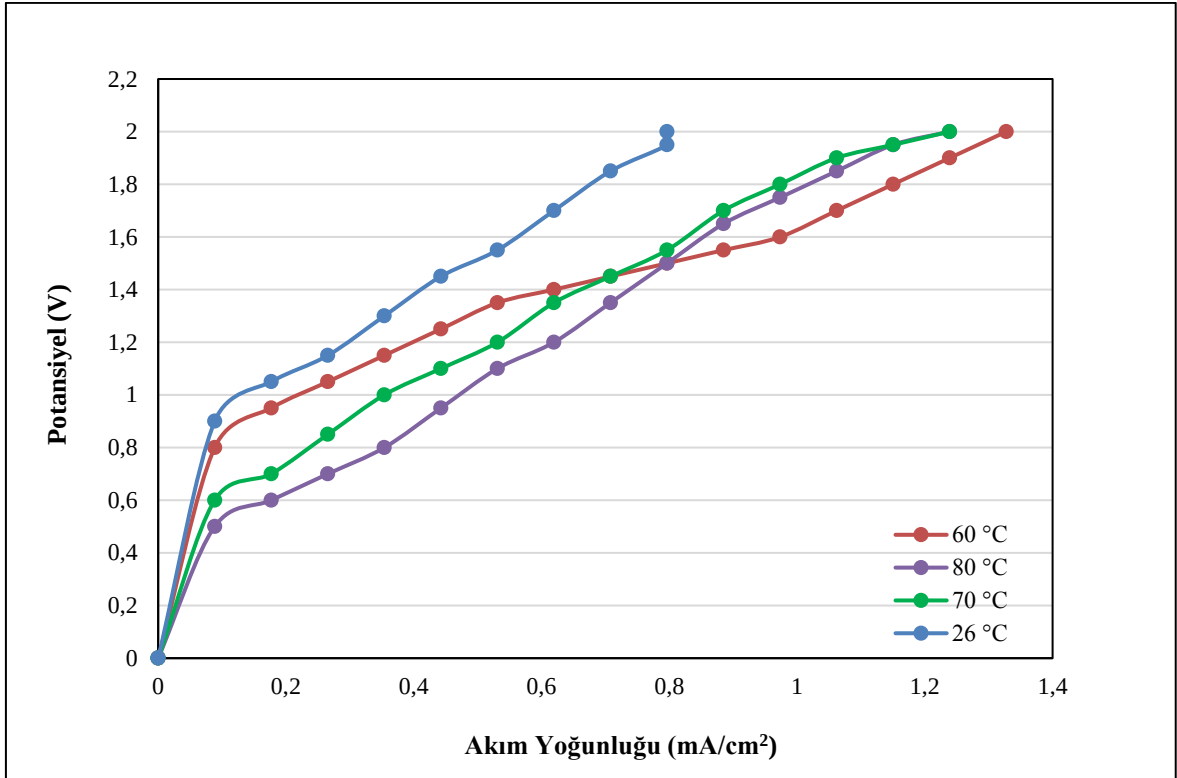
8.1. Karasu ile Yapılan Çalışmalar

Elektroliz hücresinde 1500 mL karasu ile yapılan elektroliz deneylerinde karasuya 1 M 60 mL H_2SO_4 ve 0,1 M 30 mL $FeSO_4$ eklenmiştir. Deney süresince 240 rpm sabit karıştırma hızında karıştırma işlemi yapılmıştır. Üç farklı elektrot çifti (Cu/Cu, Pt/Pd ve Zn/Zn) ile dört farklı sıcaklıkta (26 °C, 60 °C, 70 °C ve 80 °C) yapılan deney sonuçları aşağıda sunulmuştur.

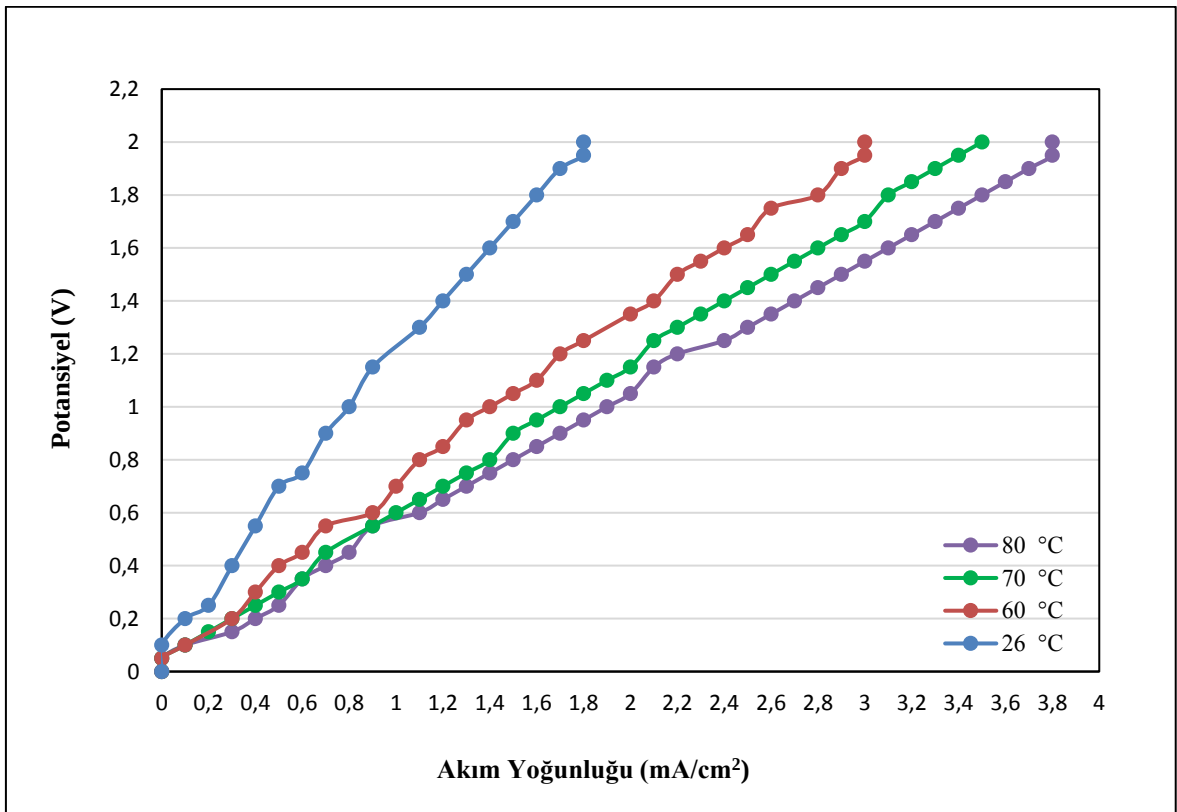
Farklı sıcaklıklarda, üç farklı elektrot çifti ile yapılan deneyler sonucunda en yüksek akım yoğunluğu değerleri Şekil 8.3’de görüldüğü üzere Zn/Zn elektrot çifti ile 80 °C’de elde edilmiştir. Cu/Cu elektrot çifti ile yapılan deneylerde en yüksek akım yoğunluğu değerleri 80°C’de elde edilmiş ve deneysel sonuçlar Şekil 8.1’de sunulmuştur. Pt/Pd elektrot çifti ile yapılan deneylerde ise en yüksek akım yoğunluğu değerleri 60 °C’de gözlenmiş deney verileri Şekil 8.2’de sunulmuştur.



Şekil 8.1. Cu/Cu elektrot çifti ile H_2SO_4 elektrolit çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi



Şekil 8.2. Pt/Pd elektrot çifti ile H₂SO₄ elektrolit çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi

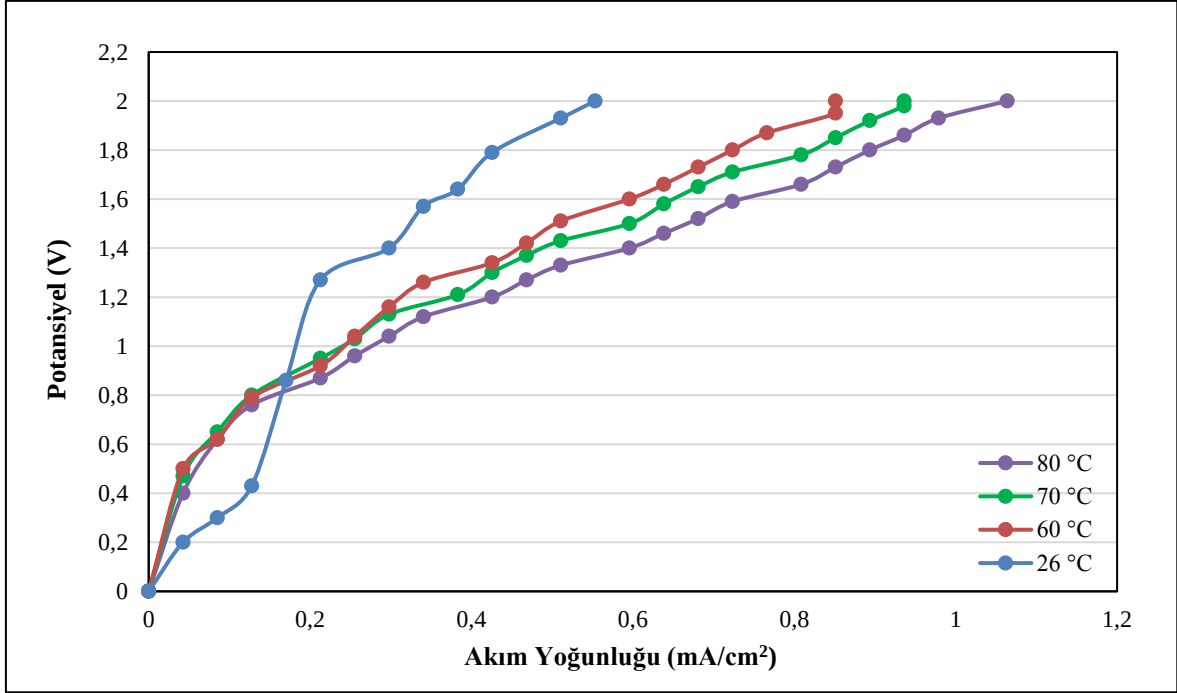


Şekil 8.3. Zn/Zn elektrot çifti ile H₂SO₄ elektrolit çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi

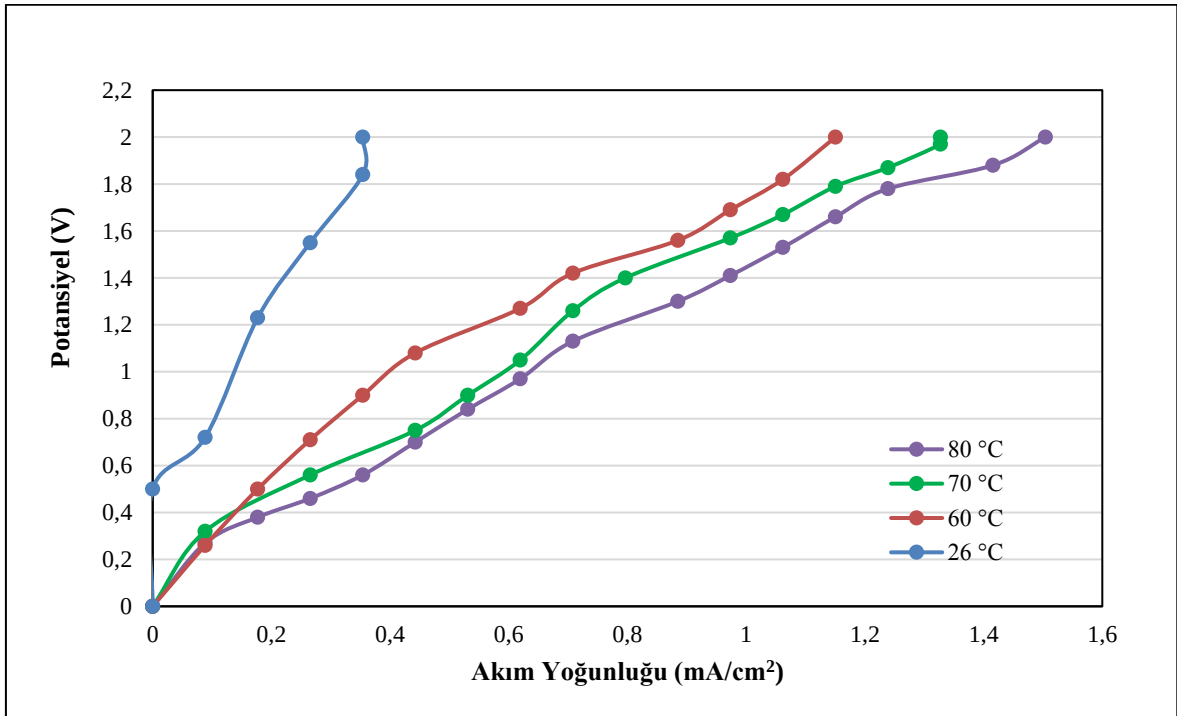
Deney sonuçları değerlendirildiğinde Cu/Cu ve Zn/Zn elektrot çifti ile elde edilen sonuçlar literatür ile benzerlik göstermektedir [17]. Sıcaklık ve voltaj artışına bağlı olarak elde edilen akım yoğunluğu değerlerinde artış görülmüştür. Fakat Pt/Pd elektrot çifti ile yapılan çalışma sonucunda optimum çalışma koşullarının 60 °C ve 1,4-2,0 V aralığı olduğu görülmektedir. Düşük sıcaklıklarda çalışmak avantaj sağlamaktadır fakat Pt/Pd elektrot malzemelerinin çalışmada kullanılan Cu/Cu ve Zn/Zn elektrot malzemelerine göre maliyetinin yüksek olması ise dezavantajdır. Ayrıca 60 °C ve 1,4-2,0 V aralığındaki deneysel sonuçlar karşılaştırıldığında yine en yüksek verimin Zn/Zn elektrot çifti ile elde edildiği görülmüştür. Cu/Cu elektrot çifti ile 60 °C ve 1,4-2,0 V aralığındaki deneysel sonuçlar Pt/Pd elektrot çifti ile elde edilen sonuçlar ile benzerlik göstermektedir. Düşük enerji maliyeti ile yüksek verim elde etmek amacıyla 1,0 V’da gerçekleştirilen deneysel çalışma sonuçları karşılaştırıldığında ise yine en yüksek akım yoğunluğu değerlerinin tüm sıcaklık değerleri için Zn/Zn elektrot çifti ile elde edildiği Şekil 8.3’de sunulmuştur.

Elektroliz hücresinde yapılan elektroliz deneylerinde 1500 mL karasuya 1 M 60 mL HCl ve 0,1 M 30 mL FeSO₄ eklenmiştir. Deneyde Cu/Cu, Pt/Pd ve Zn/Zn elektrot çiftleri kullanılmıştır. Deney süresince sabit karıştırma hızında karıştırma işlemi yapılmıştır. Dört farklı sıcaklıkta (26 °C, 60 °C, 70 °C ve 80 °C) yapılan deney sonuçları aşağıda sunulmuştur.

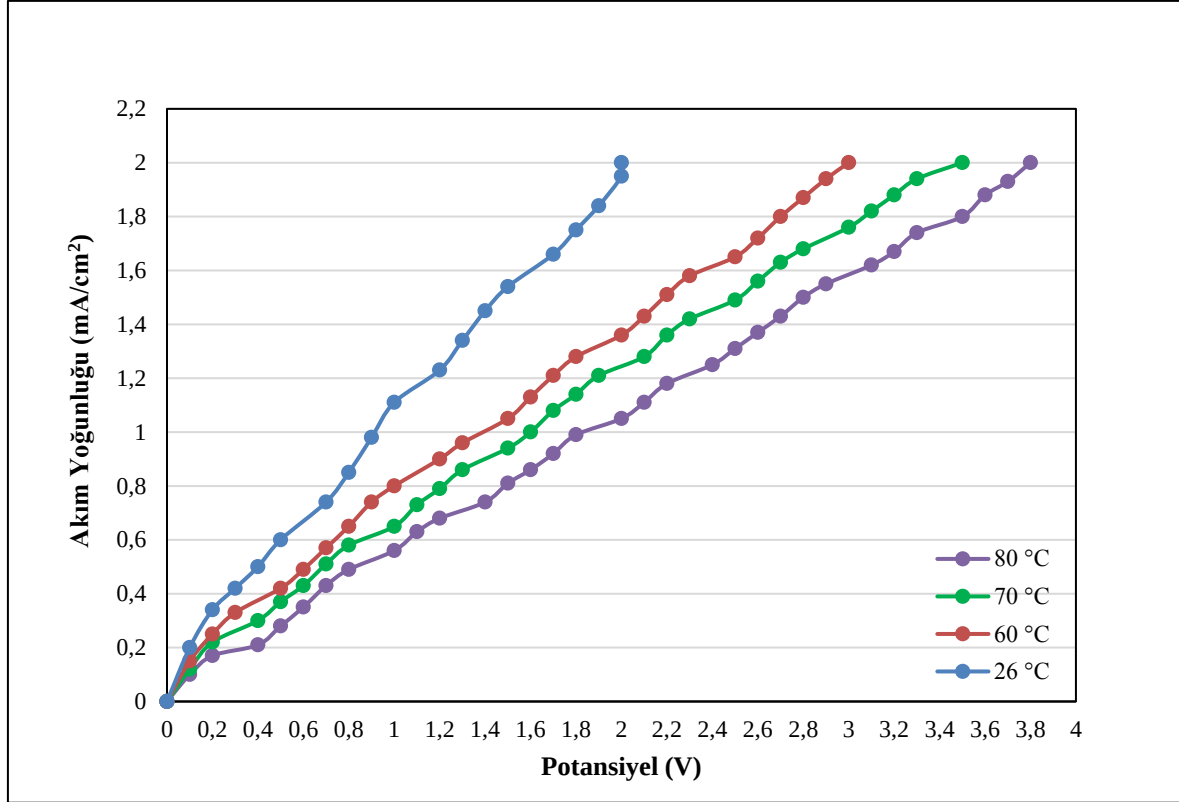
Farklı sıcaklıklarda, üç farklı elektrot çifti ile yapılan deneyler sonucunda voltaj artışına bağlı olarak elde edilen akım yoğunluğu değerlerinde artış olduğu görülmektedir. Üç farklı elektrot çiftinde de en yüksek akım yoğunluğu değerleri 80 °C’de yapılan deneylerde elde edilmiş, veriler Şekil 8.4, Şekil 8.5 ve Şekil 8.6’da sunulmuştur. Elektrot çiftleri karşılaştırıldığında en yüksek değerler Zn/Zn elektrot çifti ile elde edilmiştir.



Şekil 8.4. Cu/Cu elektrot çifti ile HCl elektrolit çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi



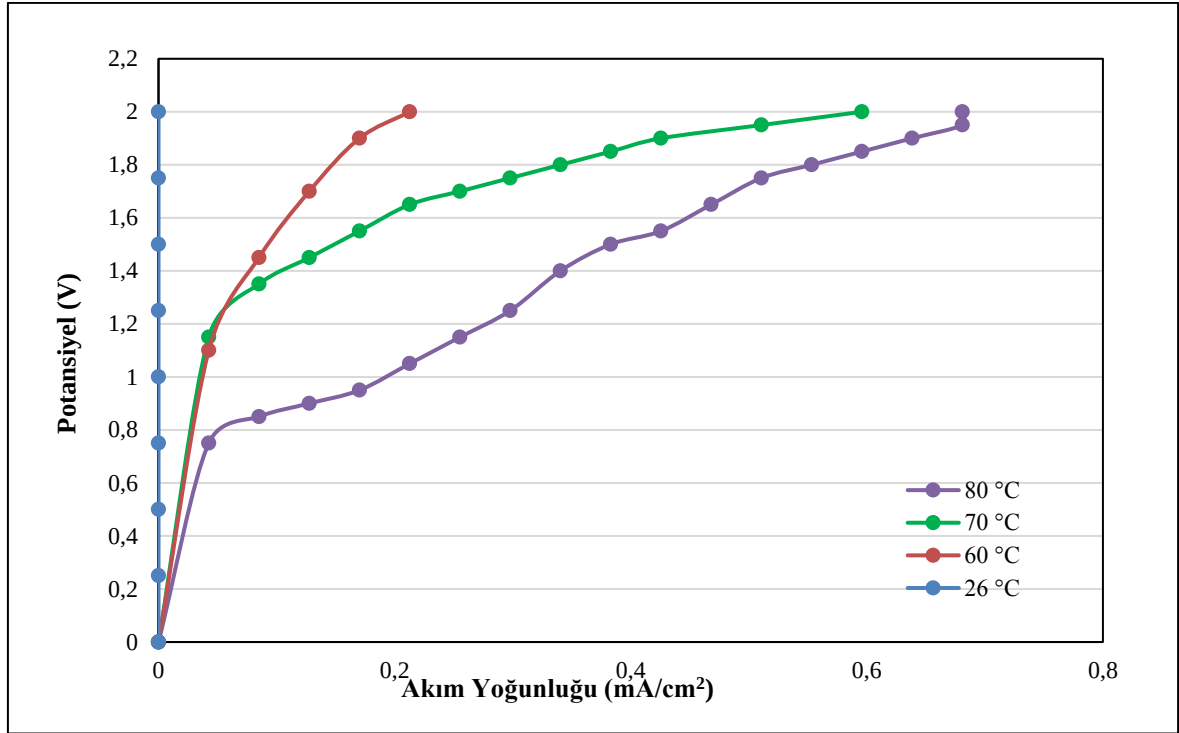
Şekil 8.5. Pt/Pd elektrot çifti ile HCl elektrolit çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi



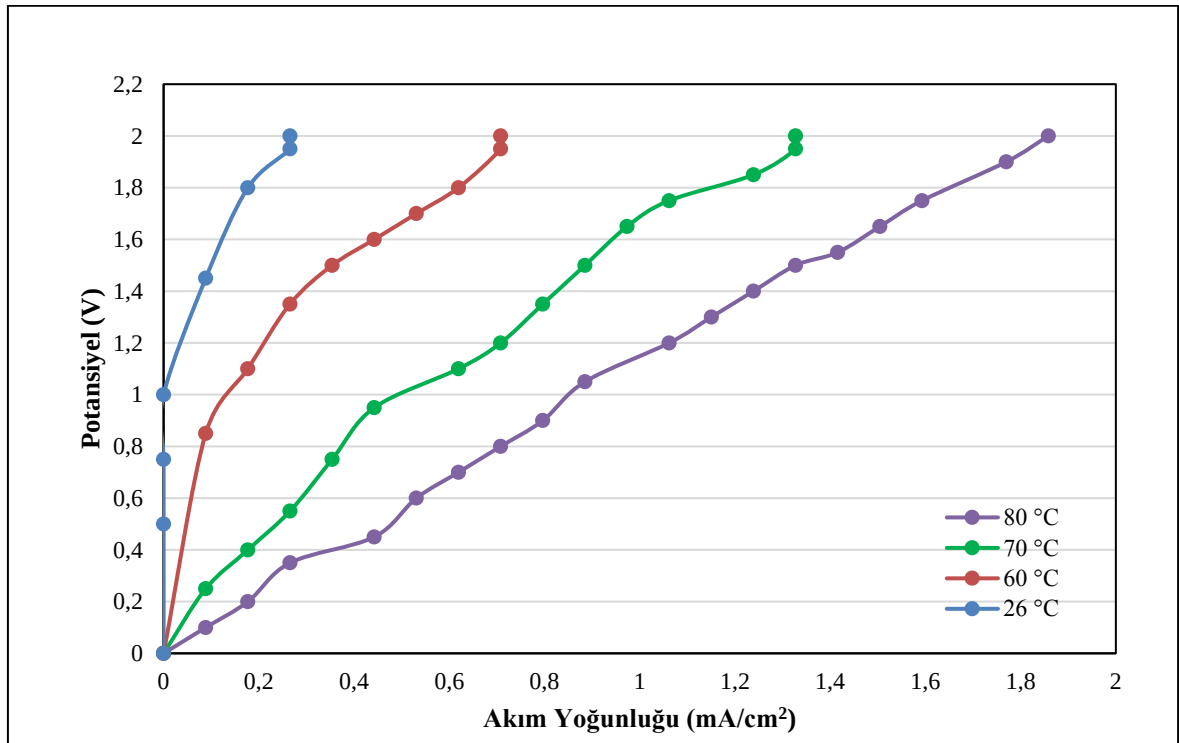
Şekil 8.6. Zn/Zn elektrot çifti ile HCl elektrolit çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi

Karasu ile yapılan HCl deneylerinde en yüksek akım yoğunluğu değerleri Zn/Zn elektrot çifti ile elde edilirken Cu/Cu elektrot çifti ve Pt/Pd elektrot çifti ile elde edilen akım yoğunluğu değerleri benzerlik göstermektedir. Pt/Pd elektrot daha yüksek maliyetli olması çalışma için tercih edilebilirliği azaltmaktadır. Sıcaklık ve voltaj değerindeki artışa bağlı olarak elde edilen akım yoğunluğu değerlerinin artması literatür ile uyumludur [17]. HCl elektrolit çözeltisi kullanılarak yapılan çalışmalarda en uygun elektrot çiftinin Zn/Zn elektrot çifti olduğu görülmüş ve Şekil 8.6'da sunulmuştur.

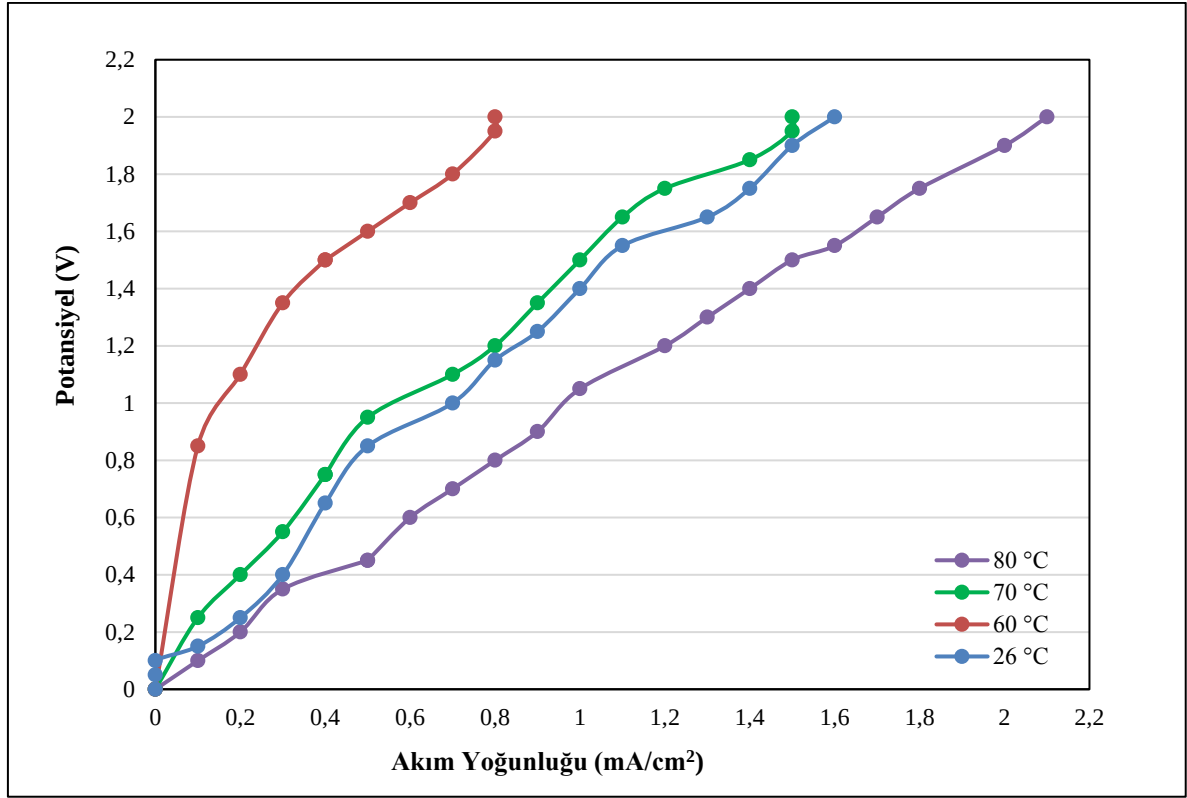
Elektroliz hücresinde yapılan elektroliz deneylerinin tümünde 1500 mL karasuya 1 M 60 mL asetik asit ve 0,1 M 30 mL FeSO₄ eklenmiştir. Deneyler üç farklı elektrot çifti (Cu/Cu, Pt/Pd ve Zn/Zn) ile dört farklı sıcaklıkta (26 °C, 60 °C, 70 °C ve 80 °C) yapılmıştır. Deney süresince sabit karıştırma hızında (240 rpm) karıştırma işlemi yapılmıştır. Çalışma sonucu elde edilen deney sonuçları aşağıda Şekil 8.7, Şekil 8.8 ve Şekil 8.9'da sunulmuştur.



Şekil 8.7. Cu/Cu elektrot çifti ile CH₃COOH elektrolit çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi



Şekil 8.8. Pt/Pd elektrot çifti ile CH₃COOH elektrolit çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi

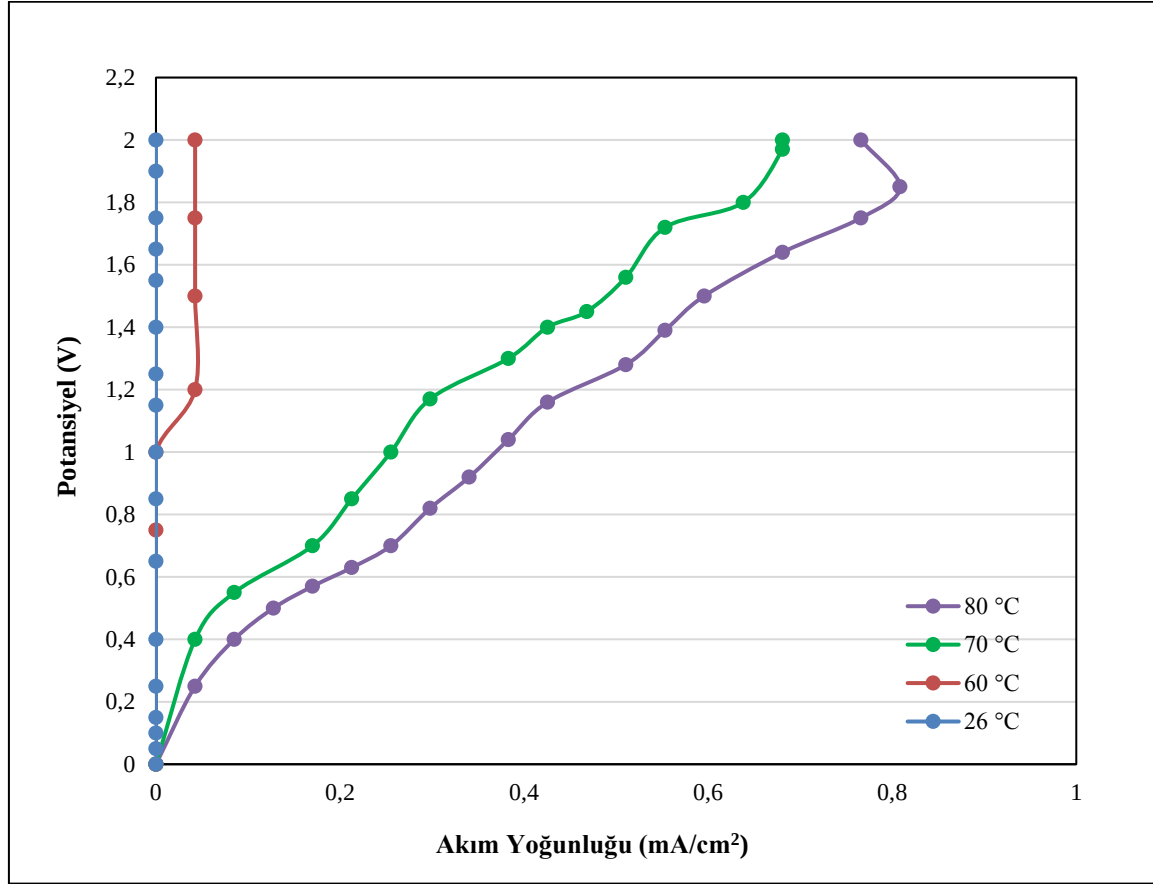


Şekil 8.9. Zn/Zn elektrot çifti ile CH₃COOH elektrolit çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi

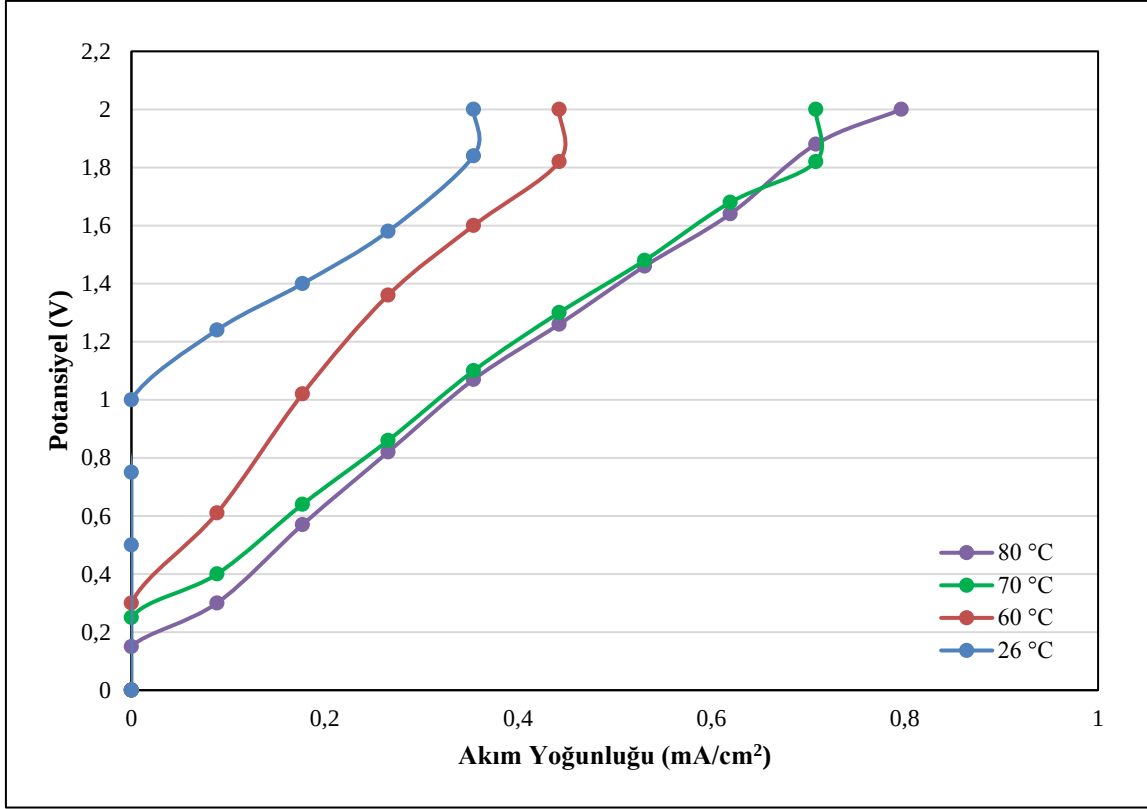
Deney sonuçları karşılaştırıldığında üç farklı elektrot çiftinde de en yüksek akım yoğunluğu değerleri 80 °C'de yapılan deneylerde elde edilmiştir. Aynı sıcaklıkta farklı elektrot çiftleri ile yapılan deney sonuçları göz önüne alındığında en yüksek akım yoğunluğu değerleri Zn/Zn elektrot çifti ile elde edilmiştir. CH₃COOH elektrolit çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde Cu/Cu elektrot çifti ile elde edilen akım yoğunluğu değerleri diğer elektrot çiftlerine göre oldukça düşüktür. Bu nedenle Cu/Cu elektrot çiftinin bu sistem için uygun olmadığı düşünülmektedir. Pt/Pd ve Zn/Zn elektrot çifti ile elde edilen sonuçlar (Şekil 15 ve Şekil 8.9) benzerlik göstermektedir. Zn/Zn elektrot çiftinin maliyetinin daha düşük olması nedeniyle bu çalışma için tercih nedeni olabileceği düşünülmektedir. En uygun çalışma sıcaklığı ise Şekil 8.9'da sunulan sonuçlar değerlendirildiğinde 80 °C olarak belirlenmiştir.

DeneySEL çalışmalarda elektroliz hücresinde 1500 mL karasuya 1 M 60 mL H₃PO₄ ve 0,1 M 30 mL FeSO₄ eklenmiştir. Deneyler üç farklı elektrot çifti (Cu/Cu, Pt/Pd ve Zn/Zn) ile dört farklı sıcaklıkta (26 °C, 60 °C, 70 °C ve 80 °C) yapılmıştır. Deney süresince sabit karıştırma hızında (240 rpm) karıştırma işlemi yapılmıştır. Cu/Cu elektrot çifti ile yapılan çalışmada 26 °C'de akım yoğunluğu değeri elde edilememiş, en yüksek akım yoğunluğu değerleri ise 80

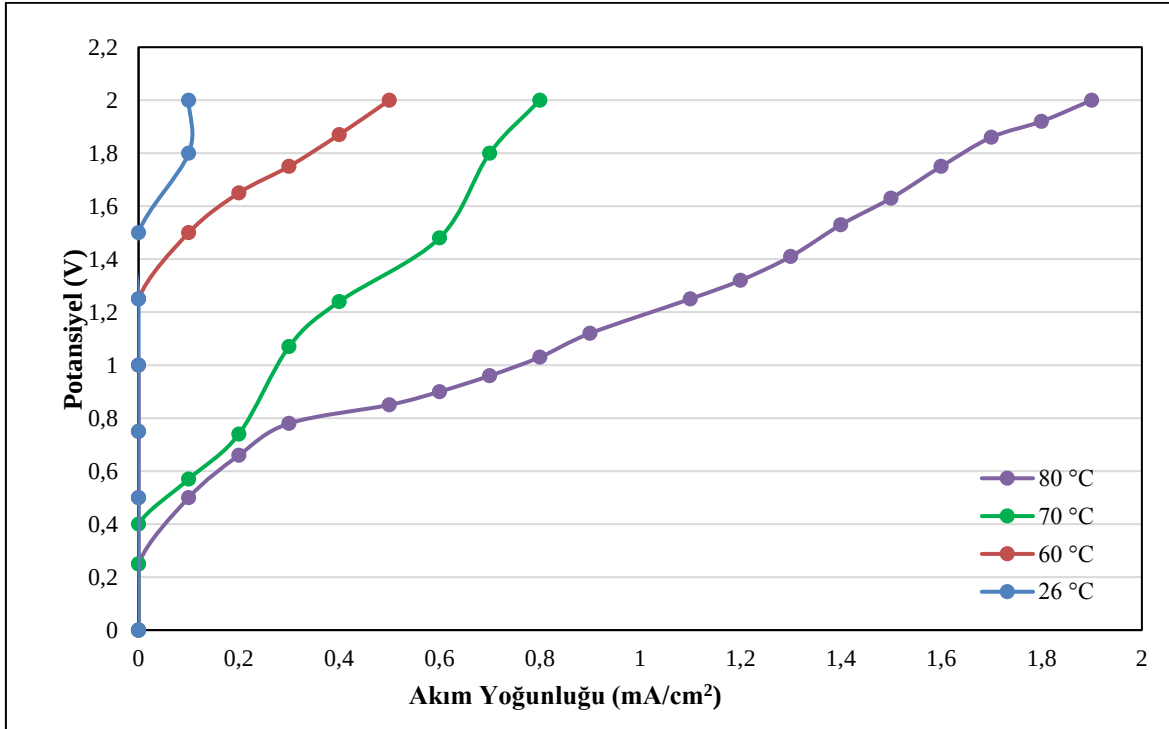
°C’de elde edilmiştir (Şekil 8.10). Pt/Pd elektrot çifti ile 26 °C’de yapılan deneylerde ilk akım yoğunluğu değeri 1 V’da elde edilirken Zn/Zn elektrot çifti ile yapılan deneylerde ise ilk akım yoğunluğu değeri 1,5 V’da gözlenmiştir (Şekil 8.11 ve Şekil 8.12).



Şekil 8.10. Cu/Cu elektrot çifti ile H₃PO₄ elektrolit çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi



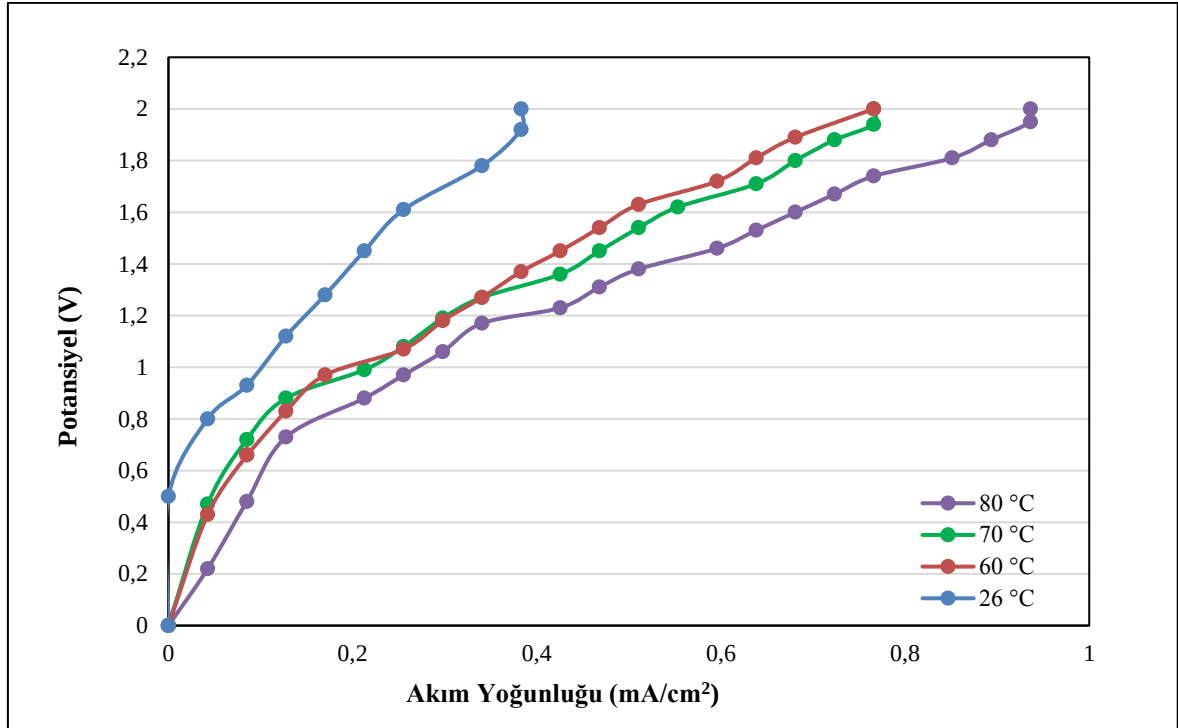
Şekil 8.11. Pt/Pd elektrot çifti ile H₃PO₄ elektrolit çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi



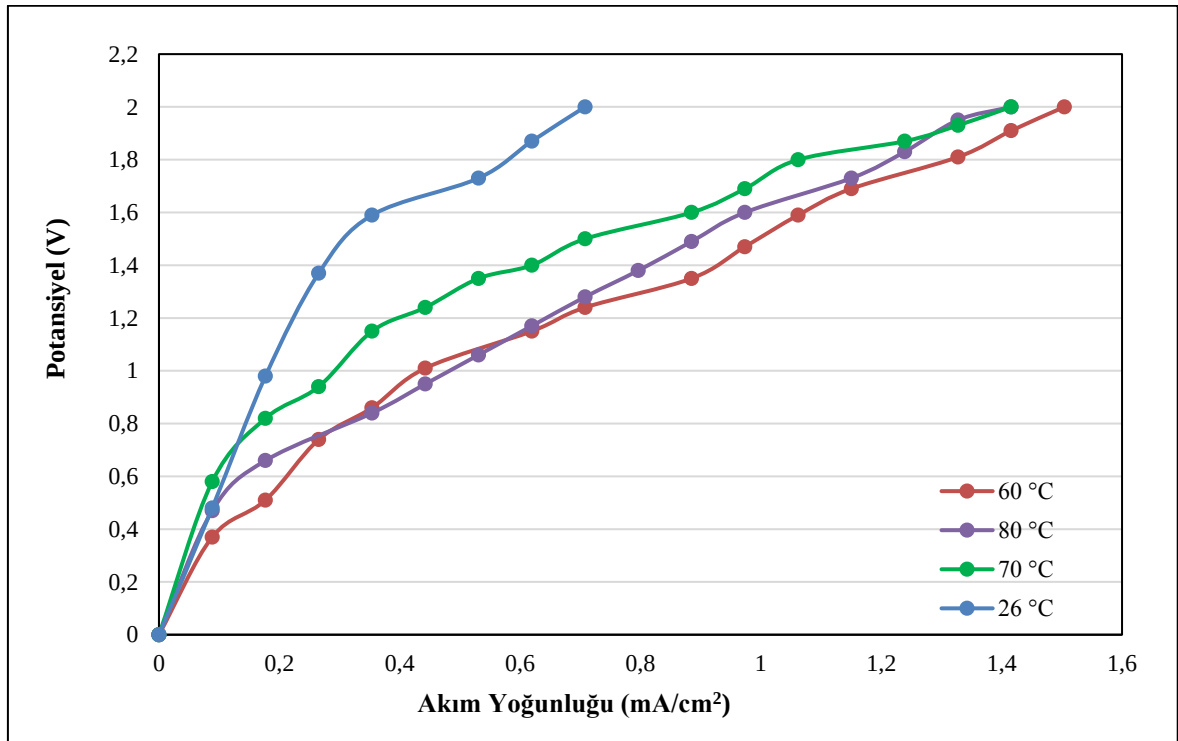
Şekil 8.12. Zn/Zn elektrot çifti ile H₃PO₄ elektrolit çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi

Deney sonuçları karşılaştırıldığında sıcaklık artışına bağlı olarak elde edilen akım yoğunluğu değerlerinde artış olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar literatür ile uyum göstermektedir [17]. Farklı elektrot çiftleri ve farklı sıcaklıklarda yapılan deney sonuçları karşılaştırıldığında en yüksek akım yoğunluğu değerleri Şekil 19'da görüleceği üzere Zn/Zn elektrot çifti ile 80 °C'de elde edilmiştir. H₃PO₄ elektrolit çözeltisi ile yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar oda sıcaklığı (25 °C) ve 60 °C'de çalışmanın uygun olmadığını göstermiştir. Minimum çalışma sıcaklığı 70 °C olmalıdır ki bu sıcaklık değerinde üç elektrot çifti ile de yüksek akım yoğunluğu değerleri elde edilemediği Şekil 17, Şekil 18 ve Şekil 19'da görülmektedir. 80 °C sıcaklıkta Cu/Cu ve Pt/Pd elektrot çiftleri ile (Şekil 17 ve Şekil 18) yine yüksek akım yoğunluğu değerleri elde edilememiştir. İki elektrot çiftinin de H₃PO₄ elektrolit çözeltisi ile yapılan deneysel çalışmalar için uygun olmadığı görülmüştür. Zn/Zn elektrot çifti için ise optimum çalışma koşullarının 80 °C ve 1,0-2,0 V aralığı olduğu Şekil 8.12'de raporlanmıştır.

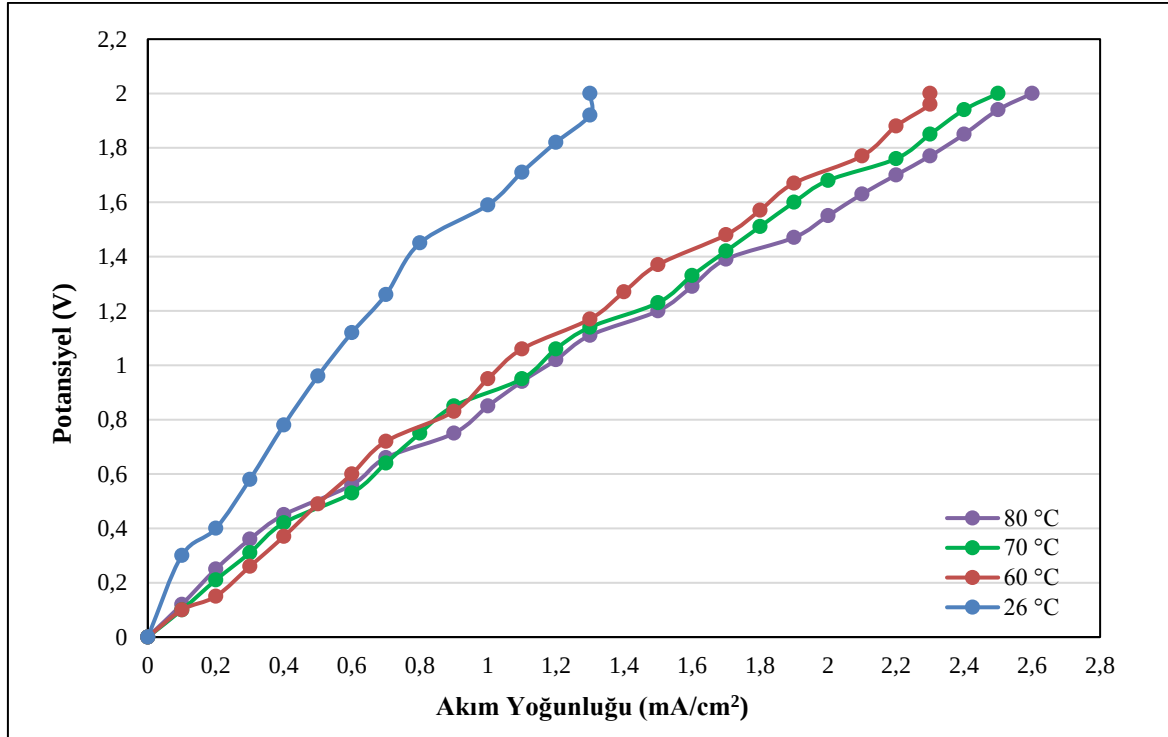
Deneysel çalışmada elektroliz hücresinde 1500 mL karasuya 1 M 60 mL oksalik asit ve 0,1 M 30 mL FeSO₄ eklenmiştir. Deneyler üç farklı elektrot çifti (Cu/Cu, Pt/Pd ve Zn/Zn) ile dört farklı sıcaklıkta (26 °C, 60 °C, 70 °C ve 80 °C) yapılmıştır. Deney süresince sabit karıştırma hızında (240 rpm) karıştırma işlemi yapılmıştır. Deney sonuçları aşağıda aşağıda Şekil 8.13, Şekil 8.14 ve Şekil 8.15'de sunulmuştur. En yüksek akım yoğunluğu değerleri Zn/Zn elektrot çifti ile elde edilmiştir.



Şekil 8.13. Cu/Cu elektrot çifti ile C₂H₂O₄ elektrolit çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi



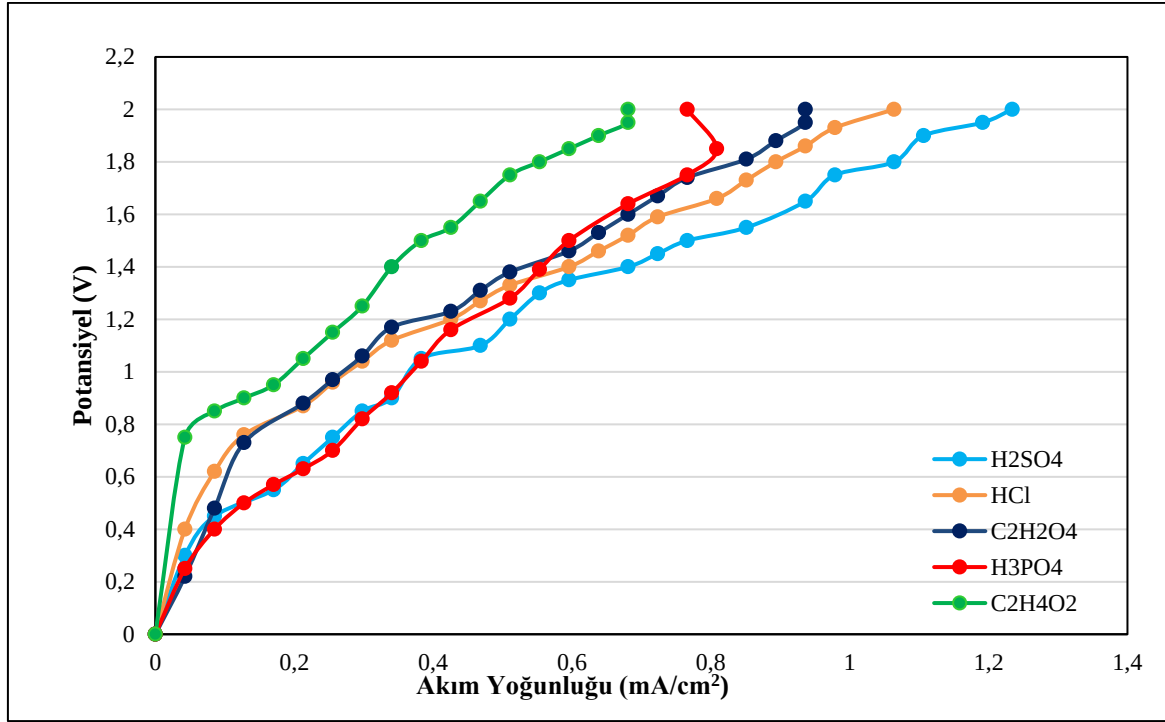
Şekil 8.14. Pt/Pd elektrot çifti ile C₂H₂O₄ elektrolit çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi



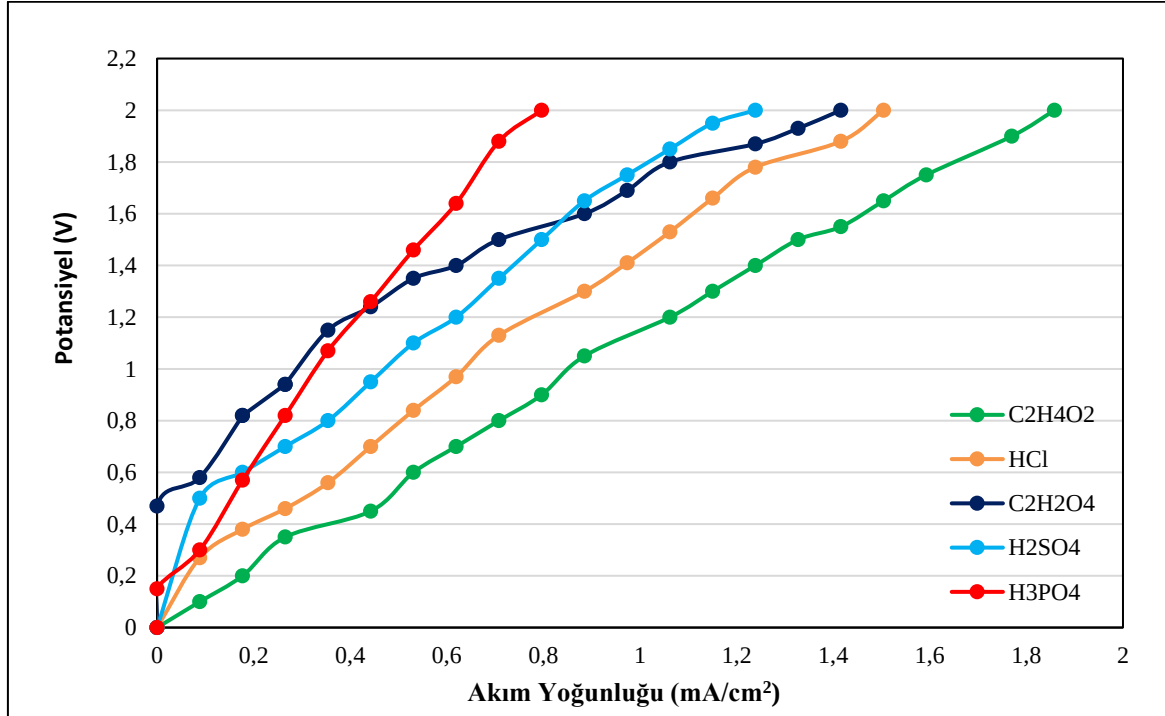
Şekil 8.15. Zn/Zn elektrot çifti ile C₂H₂O₄ elektrolit çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi

C₂H₂O₄ elektrolit çözeltisi kullanılarak yapılan deneysel çalışmaların sonuçları değerlendirildiğinde en yüksek akım yoğunluğu değerleri Zn/Zn elektrot çifti ile elde edilmiştir. Artan voltaj değerine bağlı olarak elde edilen akım yoğunluğu değerlerinde artış gözlenmesi literatür bilgileri ile uyumludur. Şekil 20, Şekil 21 ve Şekil 22’de elde edilen sonuçlar sunulmuştur. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde en uygun çalışma elektrotunun Zn/Zn elektrot çifti olduğu görülmektedir. Zn/Zn elektrot çifti ile yapılan sıcaklık deneyleri değerlendirildiğinde (Şekil 22) 60 °C, 70 °C ve 80 °C’de elde edilen akım yoğunluğu değerlerinin benzerlik gösterdiği görülmektedir. Bu nedenle çalışma sıcaklığının 60 °C olarak belirlenebileceği sonucuna varılmıştır.

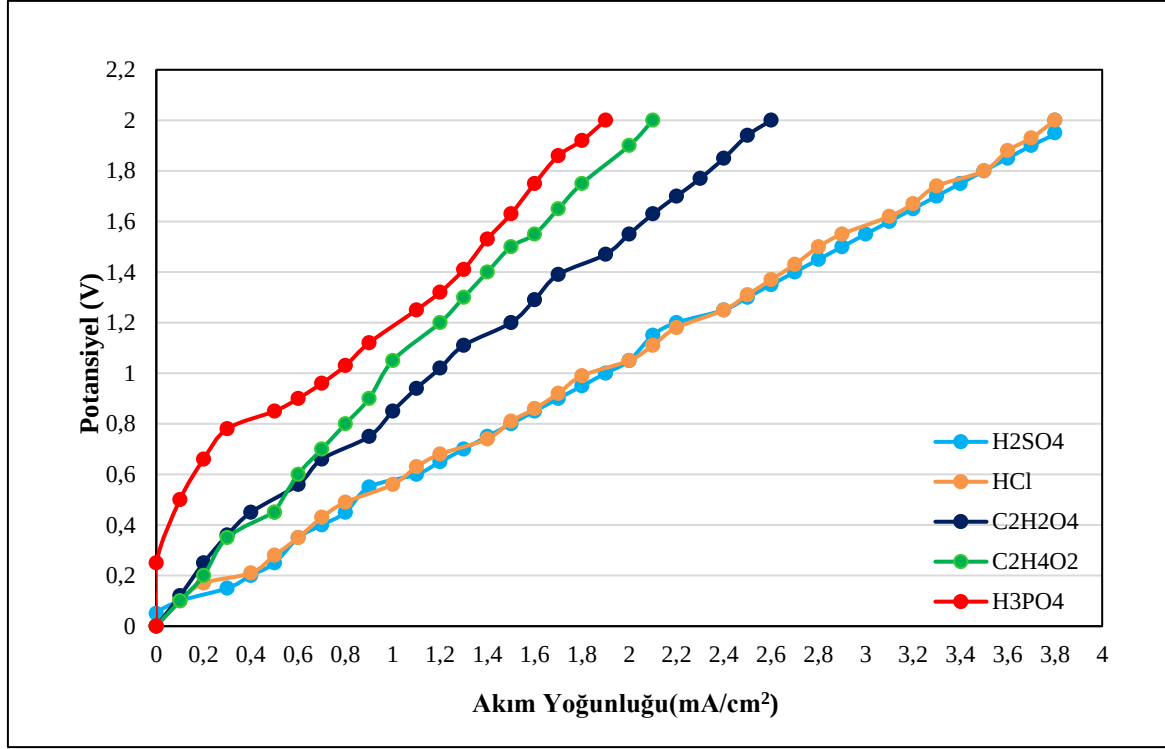
Kullanılan elektrot çiftleri ve elektrolit çözeltilerin de akım yoğunluğuna etkisi bilinmektedir. Bu nedenle 5 farklı elektrolit çözelti ve üç farklı elektrot çifti ile 80 °C’de yapılan deney sonuçları Şekil 8.16, Şekil 8.17 ve Şekil 8.18’de karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Tüm deneysel çalışmalarda en iyi sonuçlar Zn/Zn elektrot çifti ile elde edilmiştir.



Şekil 8.16. Cu/Cu elektrot çifti ve farklı elektrolit çözeltiler kullanılarak 80 °C’de yapılan karasu deneylerinde elde edilen akım yoğunluğu değerlerinin karşılaştırılması



Şekil 8.17. Pt/Pd elektrot çifti ve farklı elektrolit çözeltiler kullanılarak 80 °C’de yapılan karasu deneylerinde elde edilen akım yoğunluğu değerlerinin karşılaştırılması



Şekil 8.18. Zn/Zn elektrot çifti ve farklı elektrolit çözeltiler kullanılarak 80 °C’de yapılan karasu deneylerinde elde edilen akım yoğunluğu değerlerinin karşılaştırılması

Sıcaklık Etkisi

Yapılan çalışmalarda dört farklı sıcaklıkta (26 °C, 60 °C, 70 °C ve 80 °C) çalışılmış ve sıcaklığın elde edilen akım yoğunluğu değerlerine etkisi incelenmiştir. Karasu ile yapılan tüm deney sonuçları değerlendirildiğinde sıcaklık artışının elde edilen akım yoğunluğu değerlerine olumlu bir etkisi olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar literatürde verilen bilgilerle uyumludur [17]. Deneysel çalışma sonuçları göz önüne alındığında çalışmanın 80 °C’de yapılabileceği sonucuna varılmıştır.

Elektrot ve Elektrolit Çözelti Etkisi

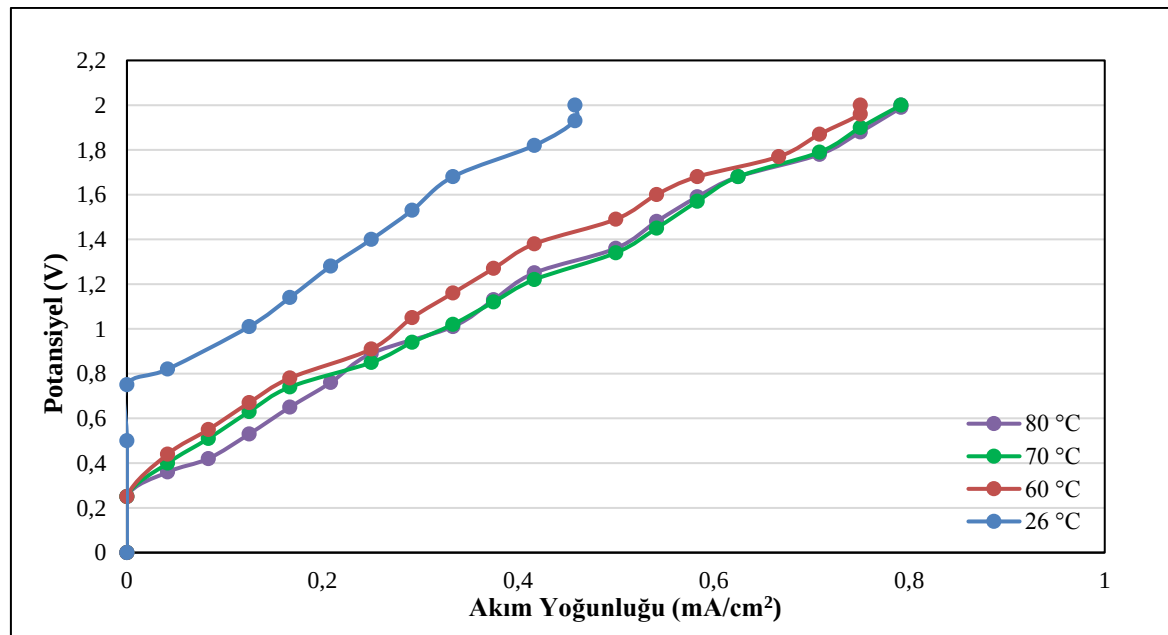
Karşılaştırma sonucunda en düşük akım yoğunluğu değerlerinin Zn/Zn ve Pt/Pd elektrot çiftinde H₃PO₄ elektrolit çözeltisi ile yapılan deneylerde, Cu/Cu elektrot çiftinde ise C₂H₄O₂ elektrolit çözeltisi ile yapılan deneylerde elde edildiği görülmüştür. Bu sonuçlar literatür ile uyumludur. Zayıf asitler kuvvetli asitlere kıyasla daha düşük ayrışma sabitine (K_a) sahiptir. Bu nedenle elektrolit çözelti olarak zayıf asitler kullanıldığında elde edilen akım yoğunluğu değerlerinin kuvvetli asitlere göre daha düşük olması beklenmektedir [23].

Zn/Zn ve Cu/Cu elektrot çiftleri kullanılarak yapılan deneylerde en yüksek akım yoğunluğu değerleri H_2SO_4 elektrolit çözeltisi ile elde edilmiştir. Elektrolit çözelti olarak kuvvetli asitler kullanıldığında elde edilen akım yoğunluğu değerlerinin daha yüksek olması beklenmektedir. Pd/Pt elektrot çifti ile yapılan deneylerde en yüksek akım yoğunluğu değerleri $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ elektrolit çözeltisi ile elde edilmiştir. Bu sonuçlar literatür ile uyum göstermemektedir [23].

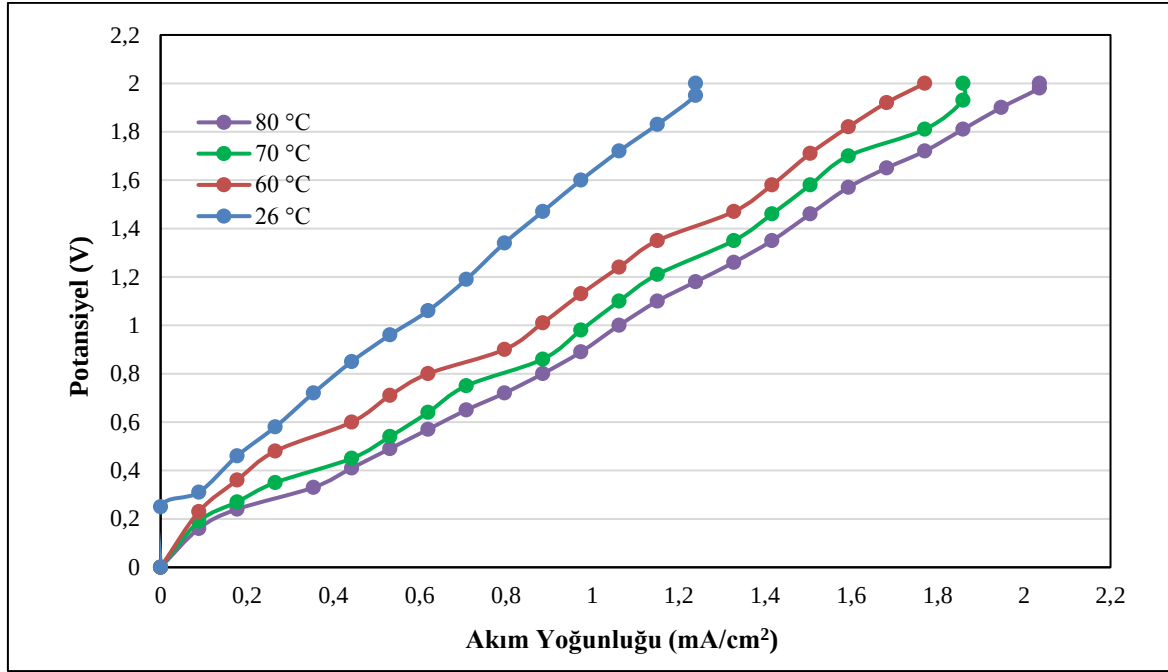
Karasu deneylerinde en yüksek akım yoğunluğu değerleri Zn/Zn elektrot çifti ile H_2SO_4 elektrolit çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde elde edilmiştir.

8.2. Hümkik Asit ile Yapılan Çalışmalar

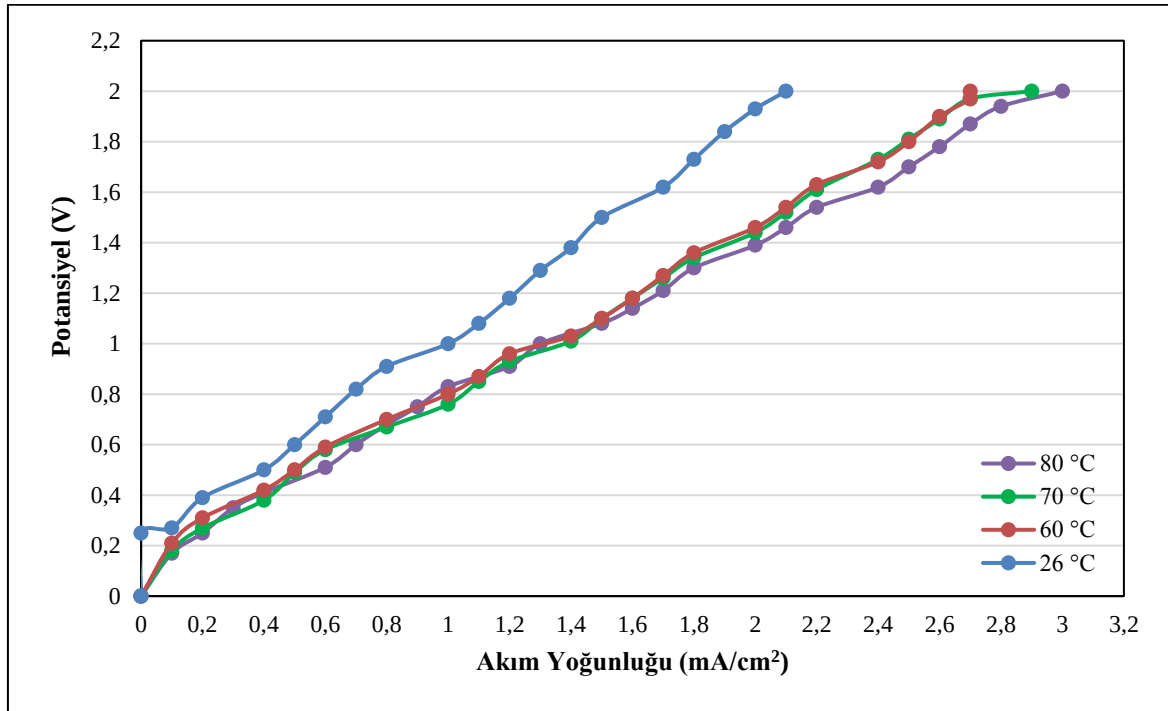
Elektroliz hücresinde yapılan deneysel çalışmada 100 mL hümkik asit kullanılmış ve saf su kullanılarak 1500 mL'ye tamamlanmıştır. Hümkik asit- saf su karışımına 60 mL 1 M H_2SO_4 ve 30 mL 0,1 M FeSO_4 eklenmiştir. Deney süresince 240 rpm sabit karıştırma hızında karıştırma işlemi yapılmıştır. Cu/Cu, Zn/Zn ve Pt/Pd elektrot çiftleri ile dört farklı sıcaklıkta (26 °C, 60 °C, 70 °C ve 80 °C) yapılan deney sonuçları aşağıda Şekil 8.19, Şekil 8.20 ve Şekil 8.21'de sunulmuştur.



Şekil 8.19. Cu/Cu elektrot çiftleri ile H_2SO_4 elektrolit çözeltisi ve FeSO_4 çözeltisi eklenerek yapılan hümkik asit deneylerinde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi



Şekil 8.20. Pt/Pd elektrot çiftleri ile H₂SO₄ elektrolit çözeltisi ve FeSO₄ çözeltisi eklenerek yapılan hümkik asit deneylerinde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi

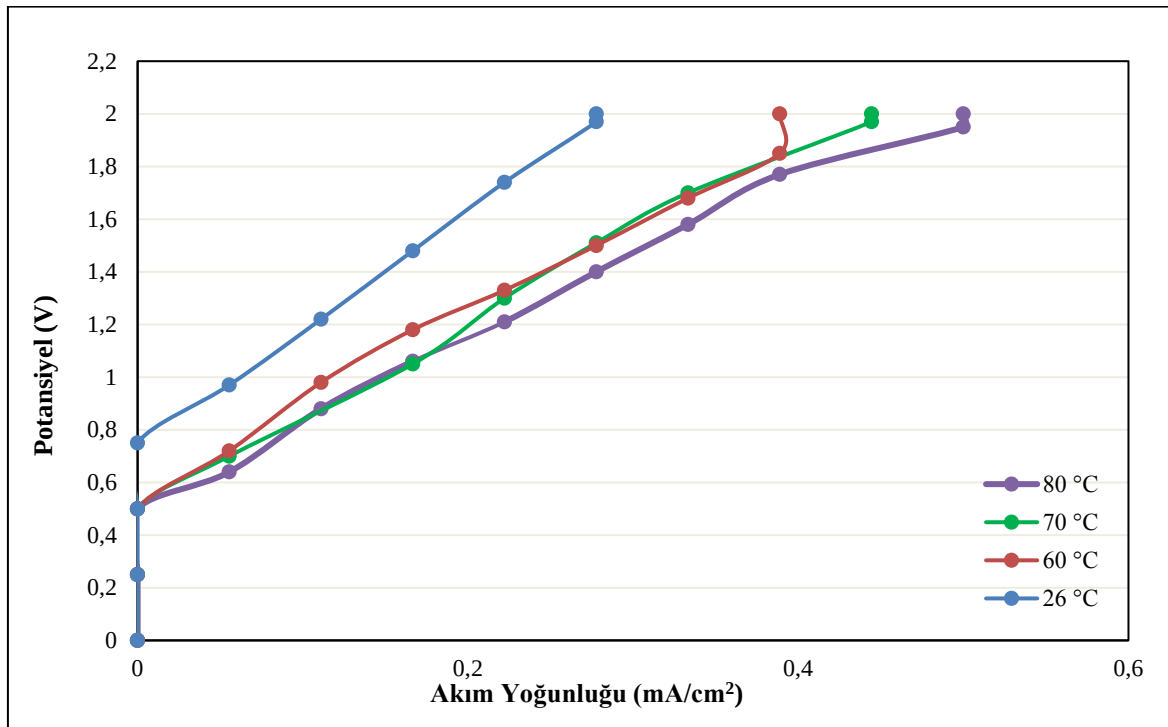


Şekil 8.21. Zn/Zn elektrot çiftleri ile H₂SO₄ elektrolit çözeltisi ve FeSO₄ çözeltisi eklenerek yapılan hümkik asit deneylerinde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi

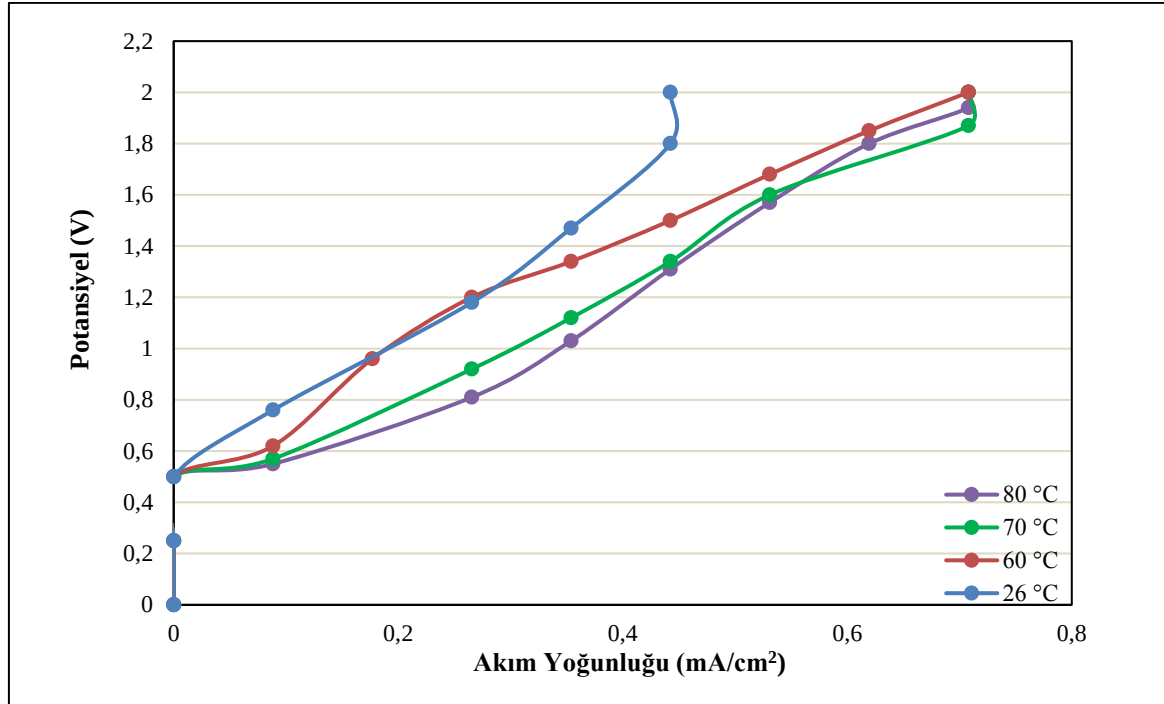
H₂SO₄ elektrolit çözeltisi ve FeSO₄ çözeltisi kullanılarak Cu/Cu, Zn/Zn ve Pt/Pd elektrot çiftleri ile yapılan deneylerde akım yoğunluğu değerleri karşılaştırıldığında Zn/Zn elektrot

çifti ile daha yüksek akım yoğunluğu değerleri elde edildiği görülmüştür. En düşük akım yoğunluğu değerleri Cu/Cu elektrot çifti ile elde edilmiştir (Şekil 26). Zn/Zn elektrot çifti ile yapılan deneysel çalışmalarda sıcaklık etkisi incelendiğinde 60 °C, 70 °C ve 80 °C’de elde edilen akım yoğunluğu değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Bu nedenle çalışmanın 60 °C sıcaklıkta gerçekleştirilebileceği sonucuna varılmıştır.

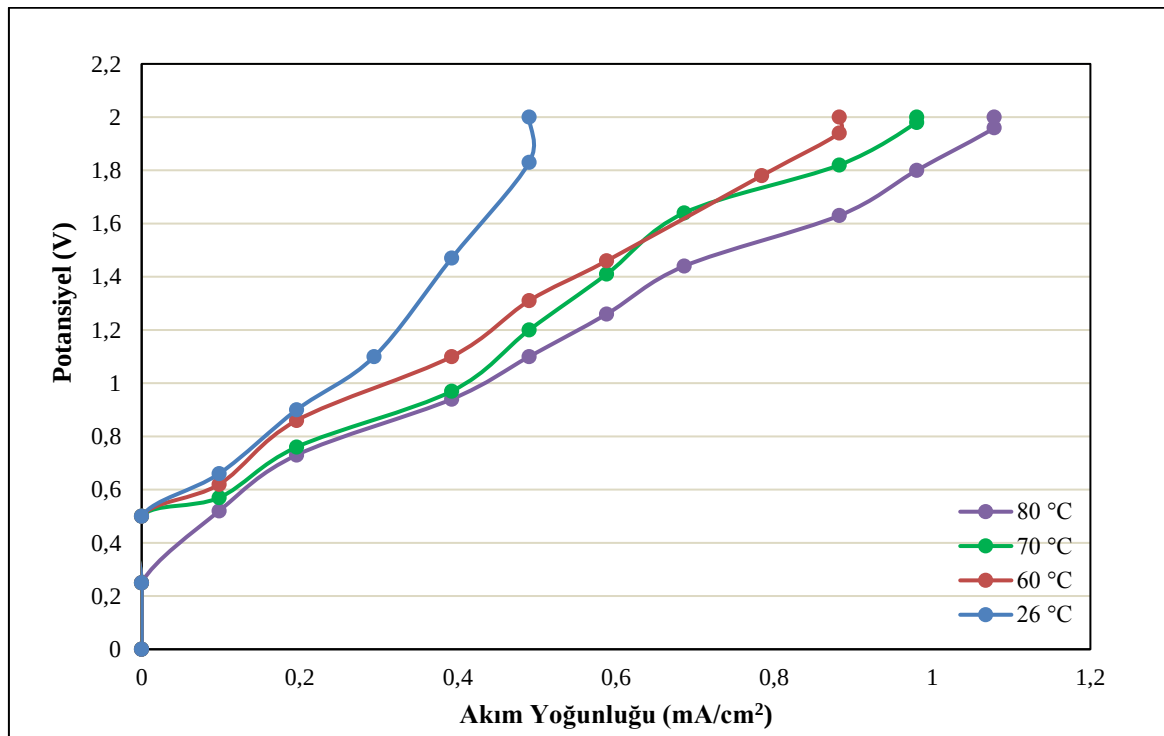
Elektroliz hücresinde yapılan deneysel çalışmada 100 mL hümik asit, saf su kullanılarak 1500 mL’ye tamamlanmıştır. Hümik asit- saf su karışımına 60 mL 1 M HCl ve ve 30 mL FeSO₄ eklenmiştir. Cu/Cu, Zn/Zn ve Pt/Pd elektrot çiftleri ile dört farklı sıcaklıkta yapılan deney sonuçları aşağıda sunulmuştur.



Şekil 8.22. Cu/Cu elektrot çiftleri ile HCl elektrolit çözeltisi ve FeSO₄ çözeltisi eklenerek yapılan hümik asit deneylerinde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi



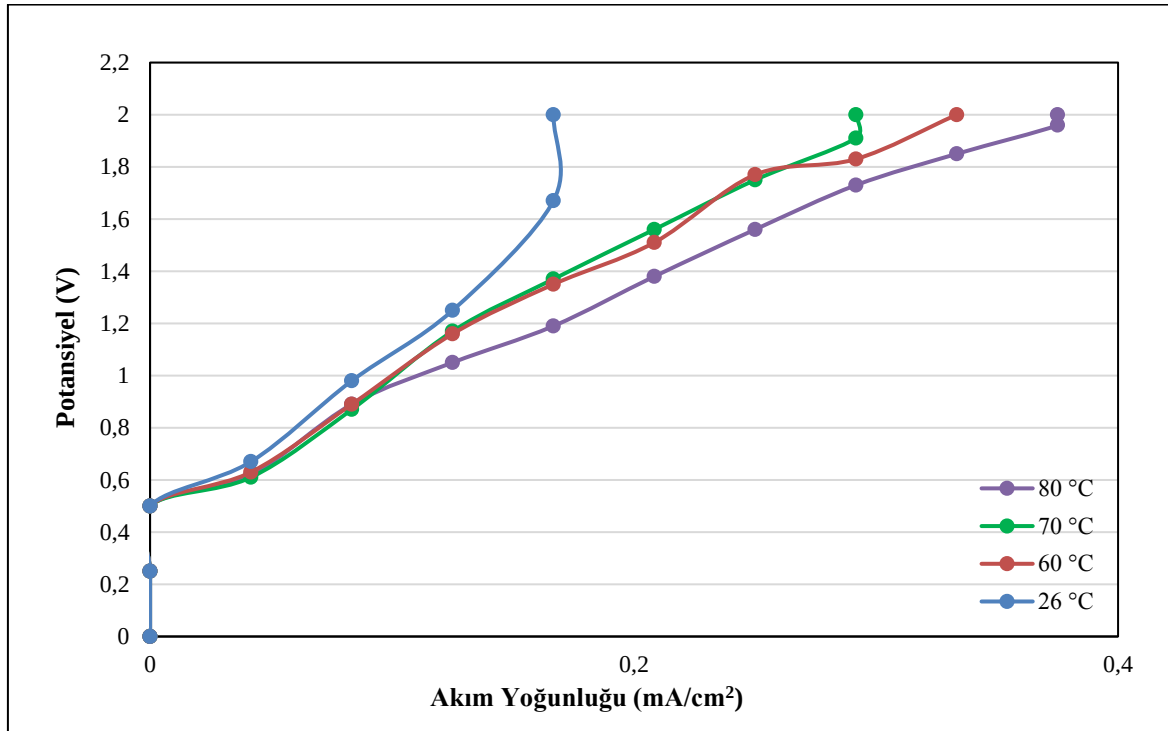
Şekil 8.23. Pt/Pd elektrot çiftleri ile HCl elektrolit çözeltisi ve FeSO₄ çözeltisi eklenerek yapılan hümkik asit deneylerinde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi



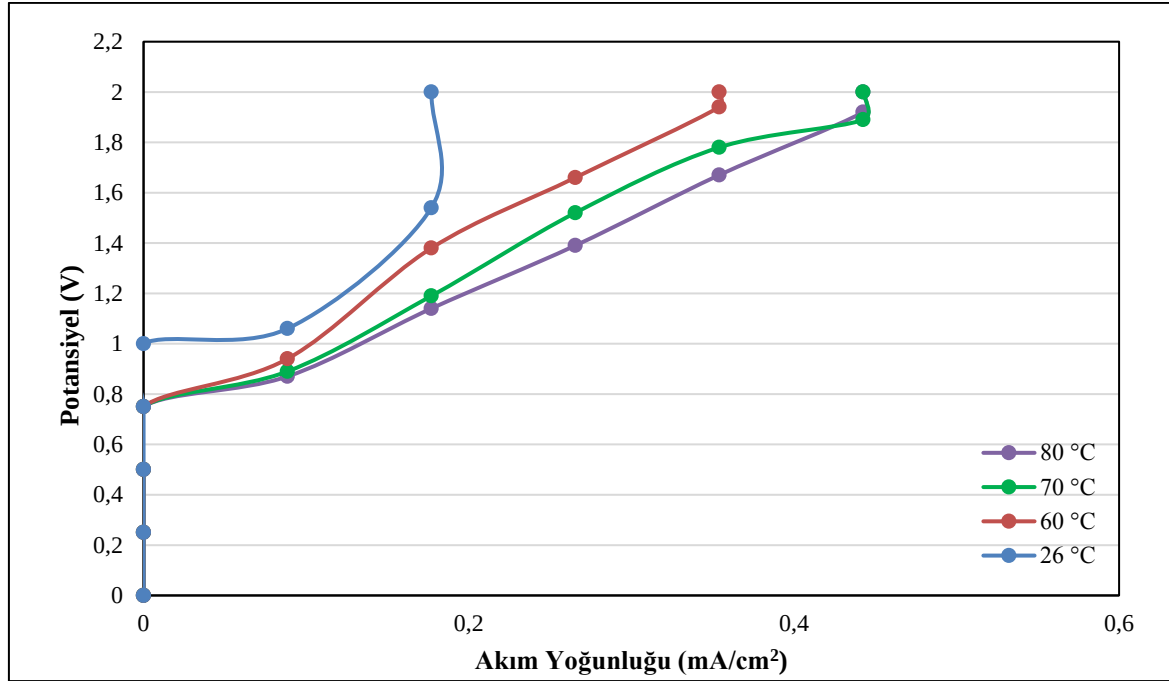
Şekil 8.24. Zn/Zn elektrot çiftleri ile HCl elektrolit çözeltisi ve FeSO₄ çözeltisi eklenerek yapılan hümkik asit deneylerinde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi

Cu/Cu ve Zn/Zn elektrot çiftleri ile yapılan deneylerde en yüksek akım yoğunluğu değerleri 80 °C’de elde edilmiştir (Şekil 8.22 ve Şekil 8.24). Pt/Pd elektrot çifti ile yapılan deneyde ise 60, 70 ve 80 °C’de hemen hemen aynı akım yoğunluğu değerleri elde edilmiştir (Şekil 8.23). Elektrot çiftleri ile farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerin sonuçları karşılaştırıldığında Zn/Zn elektrot çifti ile daha yüksek akım yoğunluğu değerleri elde edildiği görülmüştür.

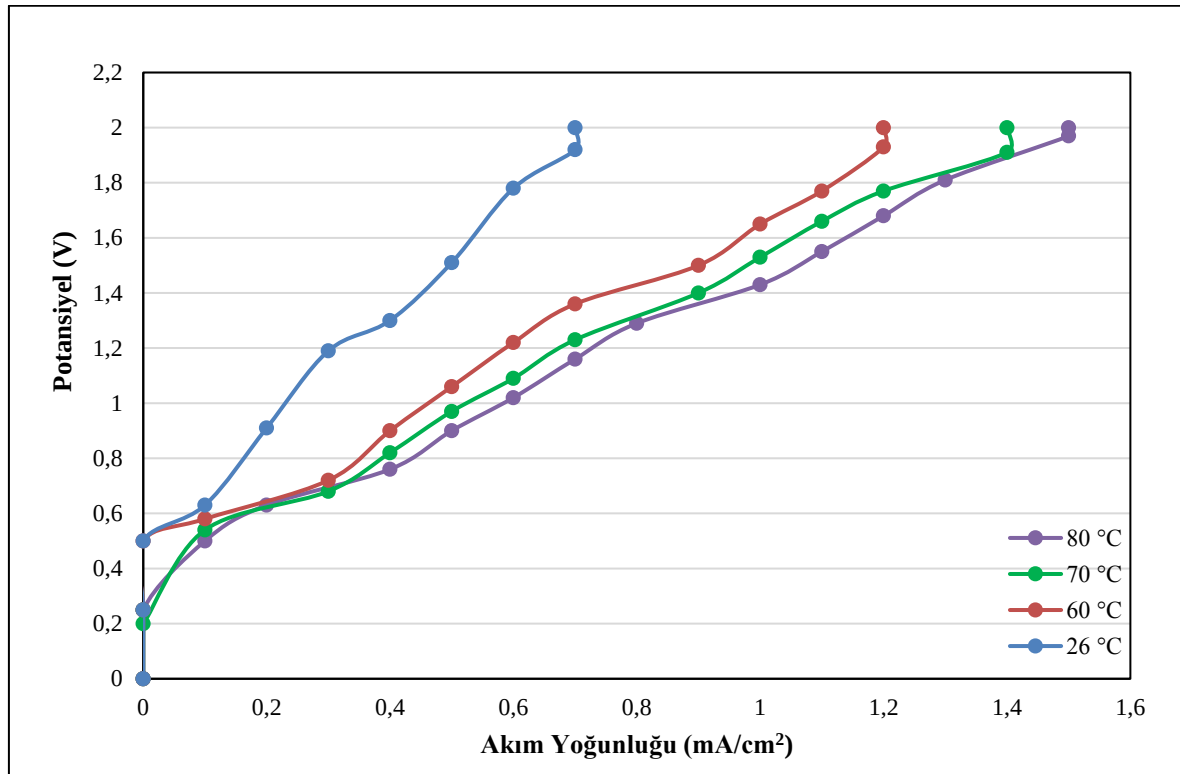
Elektroliz hücresinde yapılan deneysel çalışmada 100 mL hümik asit üzerine saf su eklenerek 1500 mL’ye tamamlanmıştır. Hümik asit- saf su karışımına 60 mL 1 M asetik asit ve 30 mL FeSO₄ eklenmiştir. Cu/Cu, Zn/Zn ve Pt/Pd elektrot çiftleri ile dört farklı sıcaklıkta (26 °C, 60 °C, 70 °C ve 80 °C) yapılan deney sonuçları aşağıda sunulmuştur.



Şekil 8.25. Cu/Cu elektrot çiftleri ile CH₃COOH elektrolit çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi



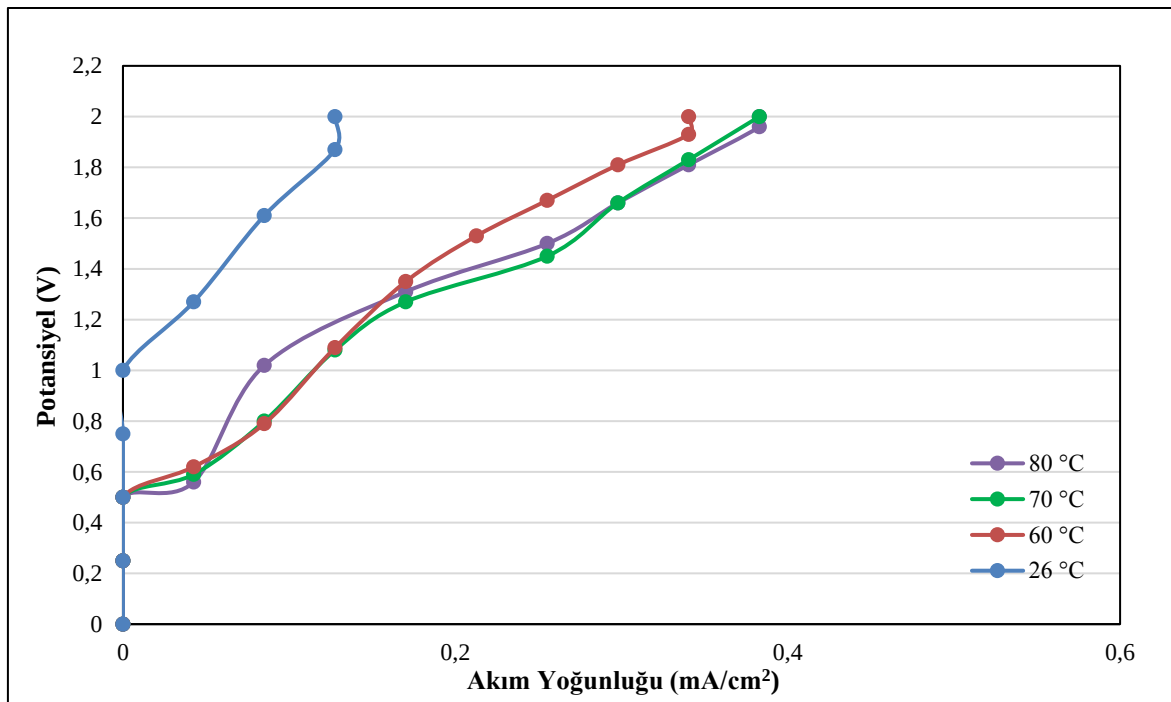
Şekil 8.26. Pt/Pd elektrot çiftleri ile CH₃COOH elektrolit çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi



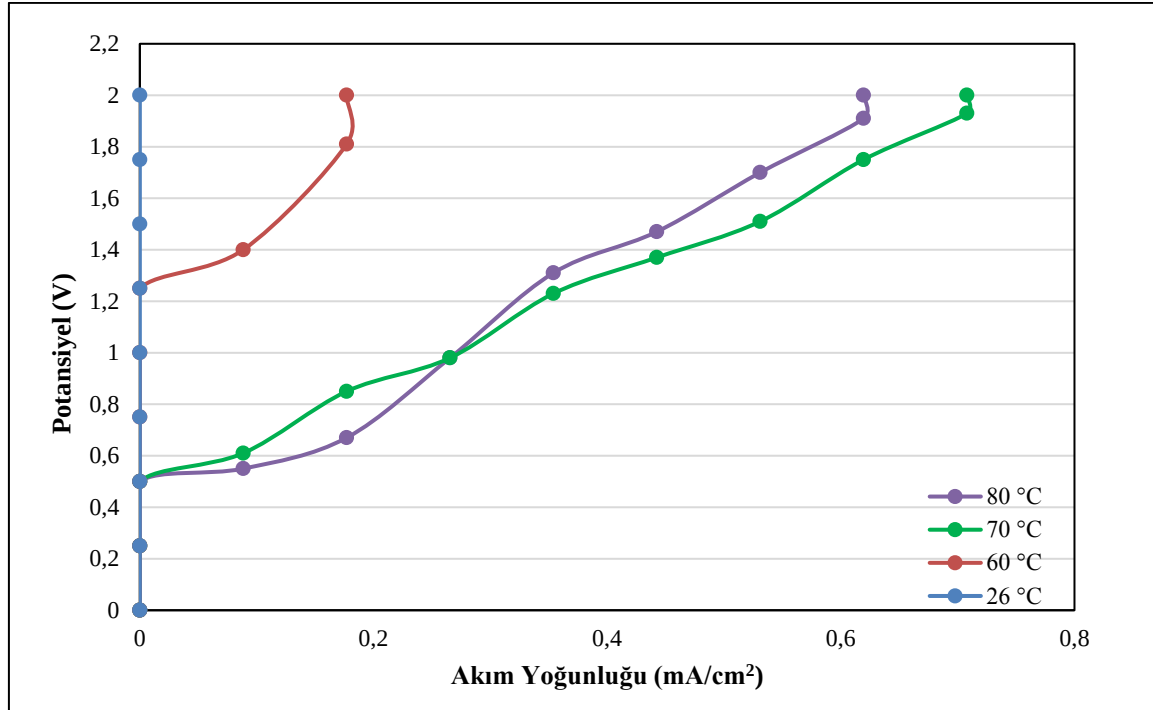
Şekil 8.27. Zn/Zn elektrot çiftleri ile CH₃COOH elektrolit çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi

CH_3COOH elektrolit çözeltisi ile Cu/Cu, Zn/Zn ve Pt/Pd elektrot çiftleri kullanılarak yapılan deneylerde sıcaklık artışının olumlu etkisi gözlenmiş, veriler Şekil 32, Şekil 33 ve Şekil 34'te sunulmuştur. Elektrot çiftleri ile farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerin sonuçları karşılaştırıldığında en yüksek akım yoğunluğu değerleri Zn/Zn elektrot çifti ile elde edilmiştir (Şekil 8.27). Zn/Zn elektrot çifti ile yapılan sıcaklık deneylerinde 70 °C ve 80 °C'de yakın sonuçlar elde edildiği için çalışma sıcaklığının 70 °C olarak belirlenebileceği sonucuna varılmıştır.

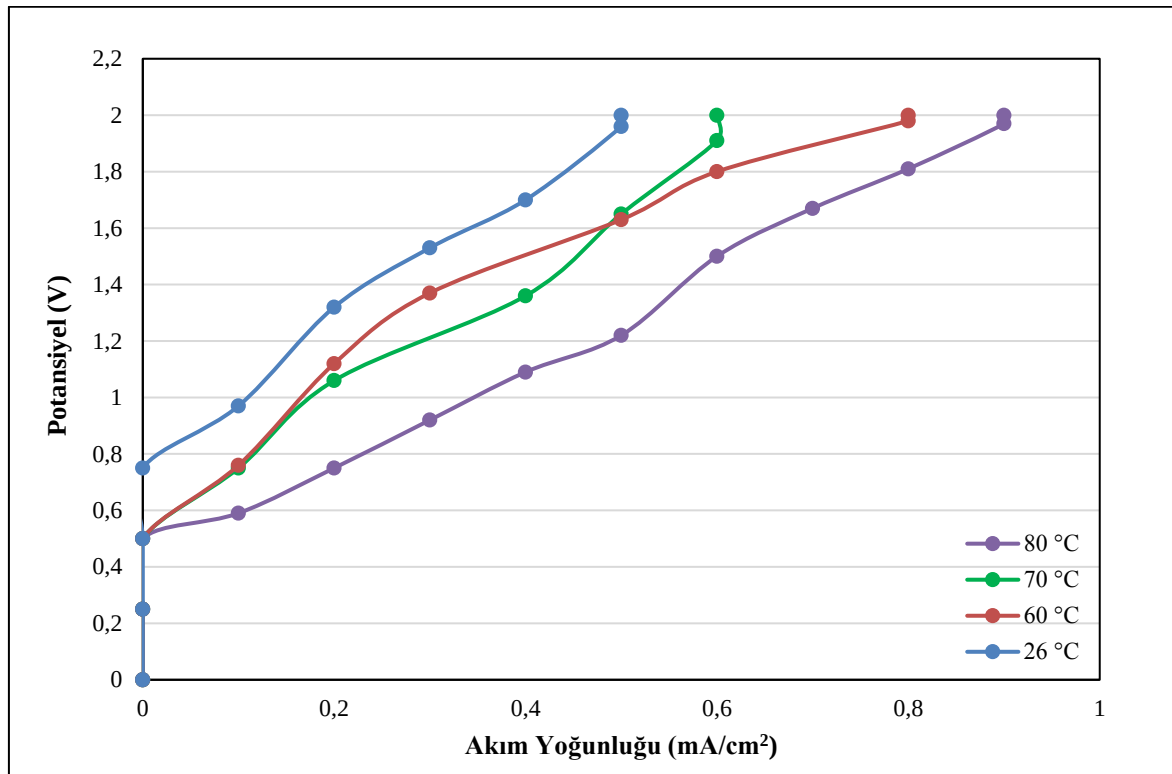
1500 mL hümik asit-saf su karışımına 60 mL 1 M fosforik asit elektrolit çözeltisi ve 30 mL 0,1 M FeSO_4 çözeltisi eklenmiştir. Deneyler 240 rpm sabit karıştırma hızında, dört farklı sıcaklık (26 °C, 60 °C, 70 °C ve 80 °C) ve Cu/Cu, Zn/Zn, Pt/Pd elektrot çiftleri ile yapılmıştır. Deney sonuçları aşağıda Şekil 8.28, Şekil 8.29 ve Şekil 8.30'de sunulmuştur.



Şekil 8.28. Cu/Cu elektrot çiftleri ile H_3PO_4 elektrolit çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi



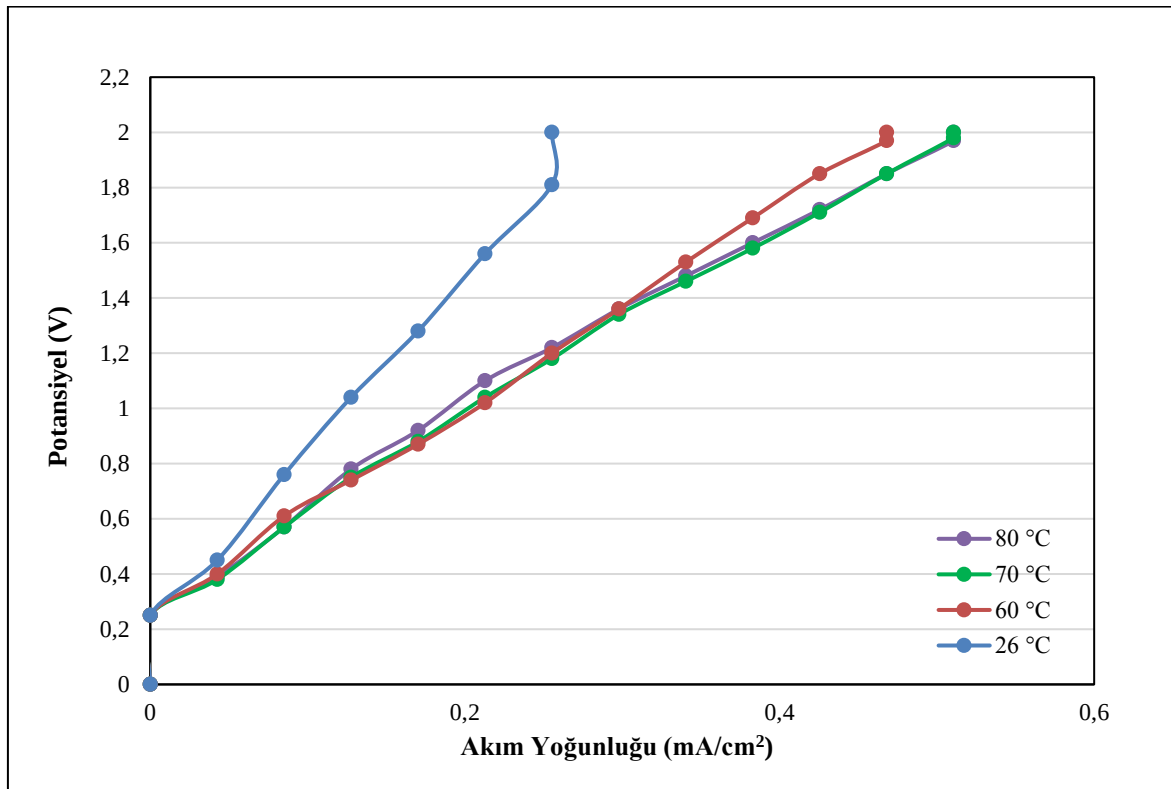
Şekil 8.29. Pt/Pd elektrot çiftleri ile H₃PO₄ elektrolit çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi



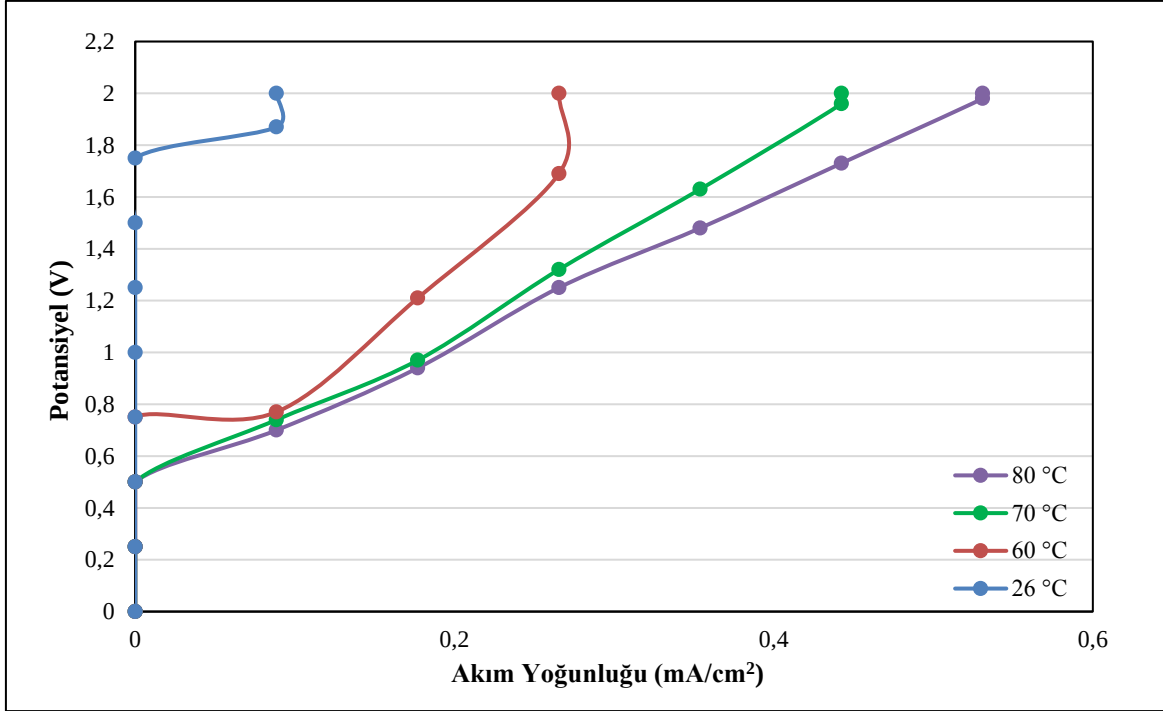
Şekil 8.30. Zn/Zn elektrot çiftleri ile H₃PO₄ elektrolit çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi

Cu/Cu, Zn/Zn ve Pt/Pd elektrot çiftleri ile H_3PO_4 elektrolit çözeltisi ve $FeSO_4$ çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde sıcaklık artışı ile akım yoğunluğu değerlerinde artış gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar literatür ile uyum göstermektedir [17]. Yapılan deney sonuçları karşılaştırıldığında en yüksek akım yoğunluğu değerleri Zn/Zn elektrot çifti ile en düşük akım yoğunluğu değerleri ise Cu/Cu elektrot çifti ile elde edilmiştir. H_3PO_4 elektrolit çözeltisi ile yapılan çalışma için en uygun elektrot çiftinin Zn/Zn elektrot çifti olduğu raporlanmıştır (Şekil 8.30).

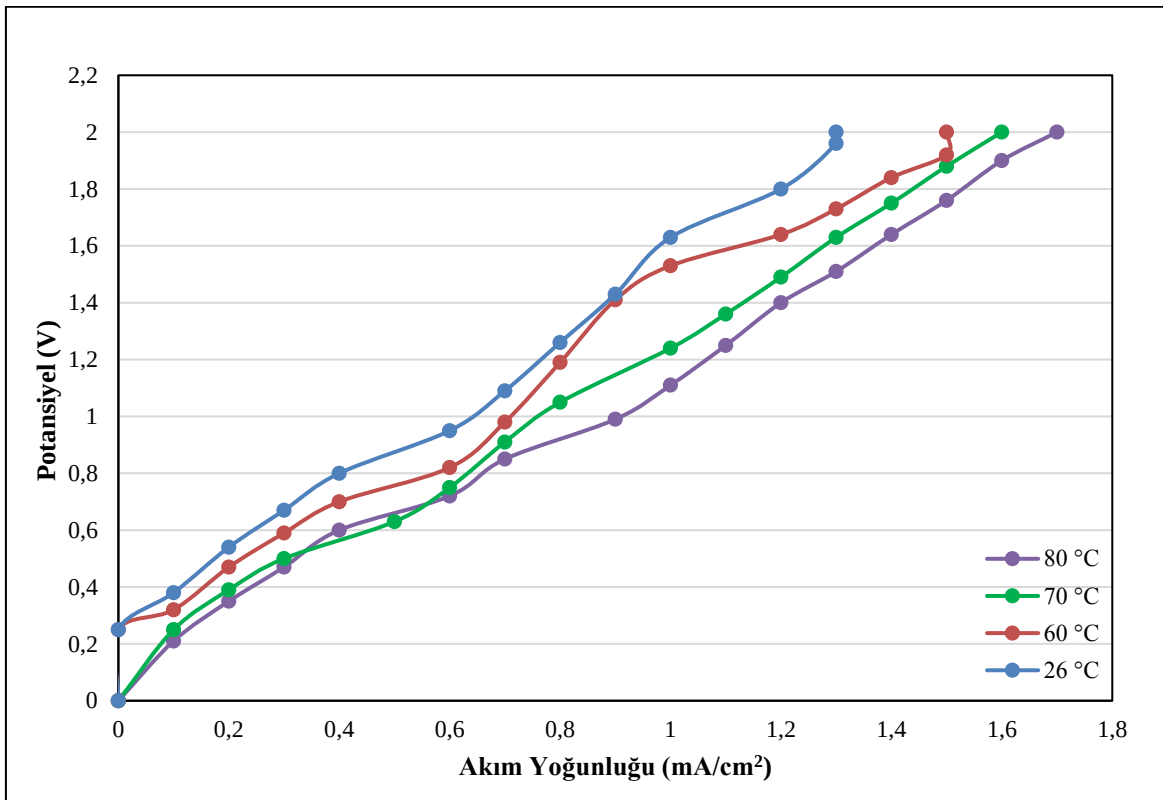
Deneysel çalışmada 100 mL hümik asit saf su kullanılarak 1500 mL'ye tamamlanmıştır ve karışıma 60 mL 1M $C_2H_2O_4$ elektrolit çözeltisi ile 30 mL 0,1 M $FeSO_4$ çözeltisi eklenmiştir. Deney süresince 240 rpm'de karıştırma işlemi yapılmıştır. Cu/Cu, Zn/Zn ve Pt/Pd elektrot çiftleri ile dört farklı sıcaklıkta (26 °C, 60 °C, 70 °C ve 80 °C) yapılan deney sonuçları aşağıda sunulmuştur.



Şekil 8.31. Cu/Cu elektrot çiftleri ile $C_2H_2O_4$ elektrolit çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi



Şekil 8.32. Pt/Pd elektrot çiftleri ile C₂H₂O₄ elektrolit çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi



Şekil 8.33. Zn/Zn elektrot çiftleri ile C₂H₂O₄ elektrolit çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde sıcaklık ve voltajın akım yoğunluğuna etkisi

Cu/Cu, Zn/Zn ve Pt/Pd elektrot çiftleri ile yapılan deneylerde (Şekil 8.31, Şekil 8.32 ve Şekil 8.33) en yüksek akım yoğunluğu değerleri 80 °C’de elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar literatür bilgileri ile uyum göstermektedir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda Zn/Zn elektrot çifti ile en yüksek akım yoğunluğu değerleri elde edilmiştir (Şekil 8.33).

Sıcaklık Etkisi

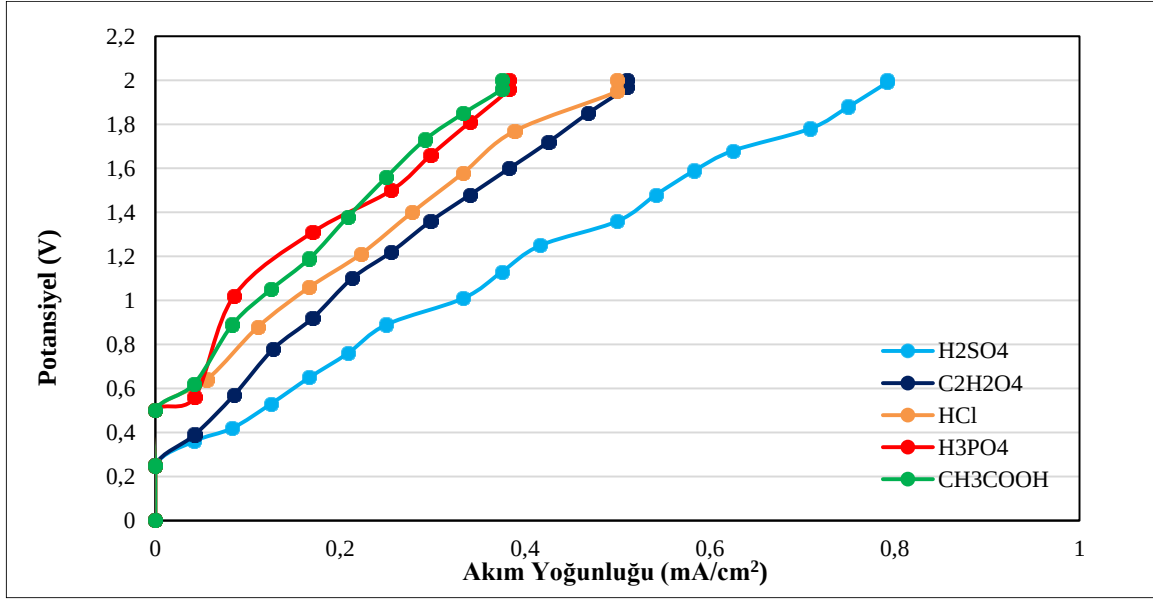
Literatür çalışmaları ve daha önce karasu ile yapılan deneysel çalışmalar sonucunda sıcaklık arttıkça akım yoğunluğu değerlerinin arttığı bilinmektedir. Hümk asit ile yapılan deneylerde de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Cu/Cu, Zn/Zn ve Pt/Pd elektrot çiftleri ile yapılan deneylerde en yüksek akım yoğunluğu değerleri 80 °C’de elde edilmiştir. Elde edilen deneysel veriler literatür ile uyumludur [17]. Sonuçlar değerlendirildiğinde çalışmanın 80 °C’de yapılabileceği sonucuna varılmıştır.

Elektrot Malzemesi Etkisi

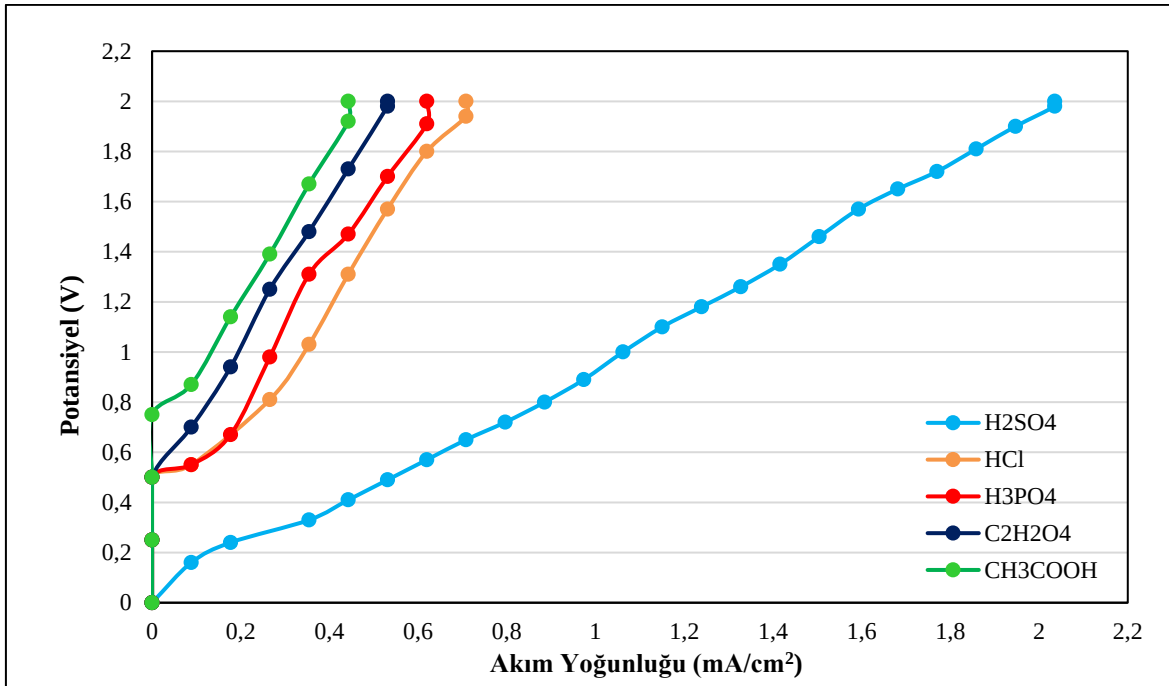
Farklı elektrot çiftleri ile farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerin sonuçları karşılaştırıldığında Zn/Zn elektrot çifti ile daha yüksek akım yoğunluğu değerleri elde edildiği görülmüştür.

Elektrolit Etkisi

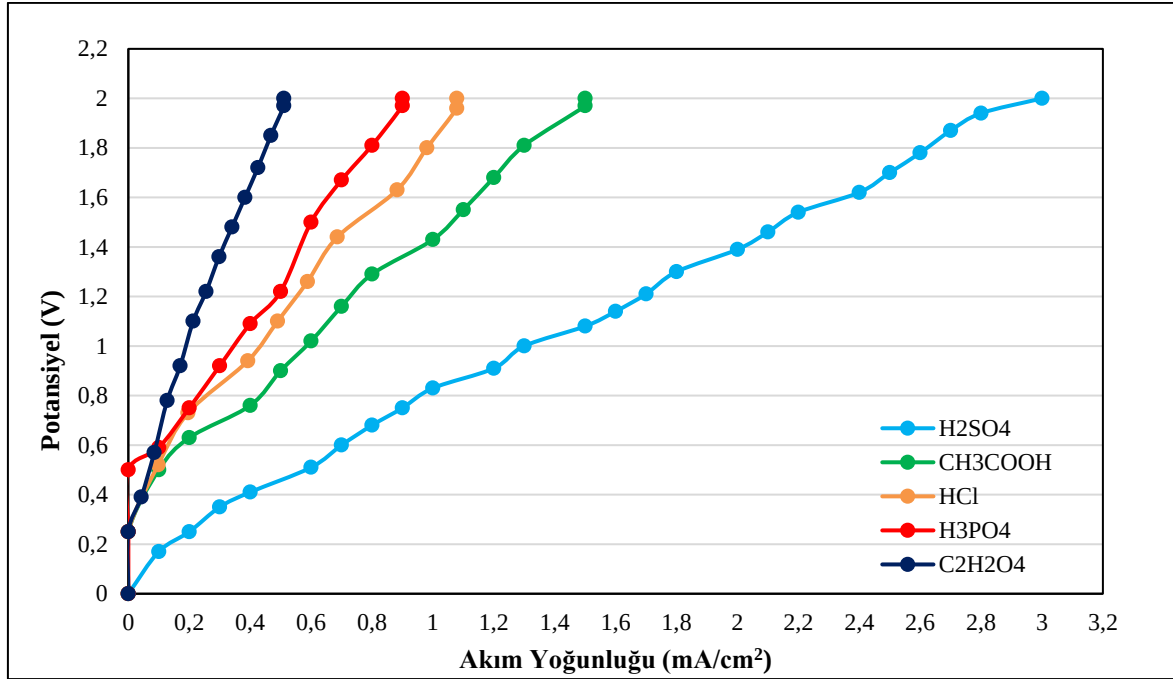
Yapılan deneysel çalışmalarda beş farklı elektrolit çözelti kullanılmıştır. Farklı elektrolit çözeltiler ile Cu/Cu, Pt/Pd ve Zn/Zn elektrot çiftleri kullanılarak 80 °C’de yapılan deney sonuçları aşağıda Şekil 8.34, Şekil 8.35 ve Şekil 8.36’da sunulmuştur.



Şekil 8.34. Cu/Cu elektrot çiftleri ve farklı elektrolit çözeltiler kullanılarak 80 °C'de yapılan hümkik asit deneylerinde elde edilen akım yoğunluğu değerlerinin karşılaştırılması



Şekil 8.35. Pt/Pd elektrot çiftleri ve farklı elektrolit çözeltiler kullanılarak 80 °C'de yapılan hümkik asit deneylerinde elde edilen akım yoğunluğu değerlerinin karşılaştırılması



Şekil 8.36. Zn/Zn elektrot çiftleri ve farklı elektrolit çözeltileri kullanılarak 80 °C’de yapılan hümkik asit deneylerinde elde edilen akım yoğunluğu değerlerinin karşılaştırılması

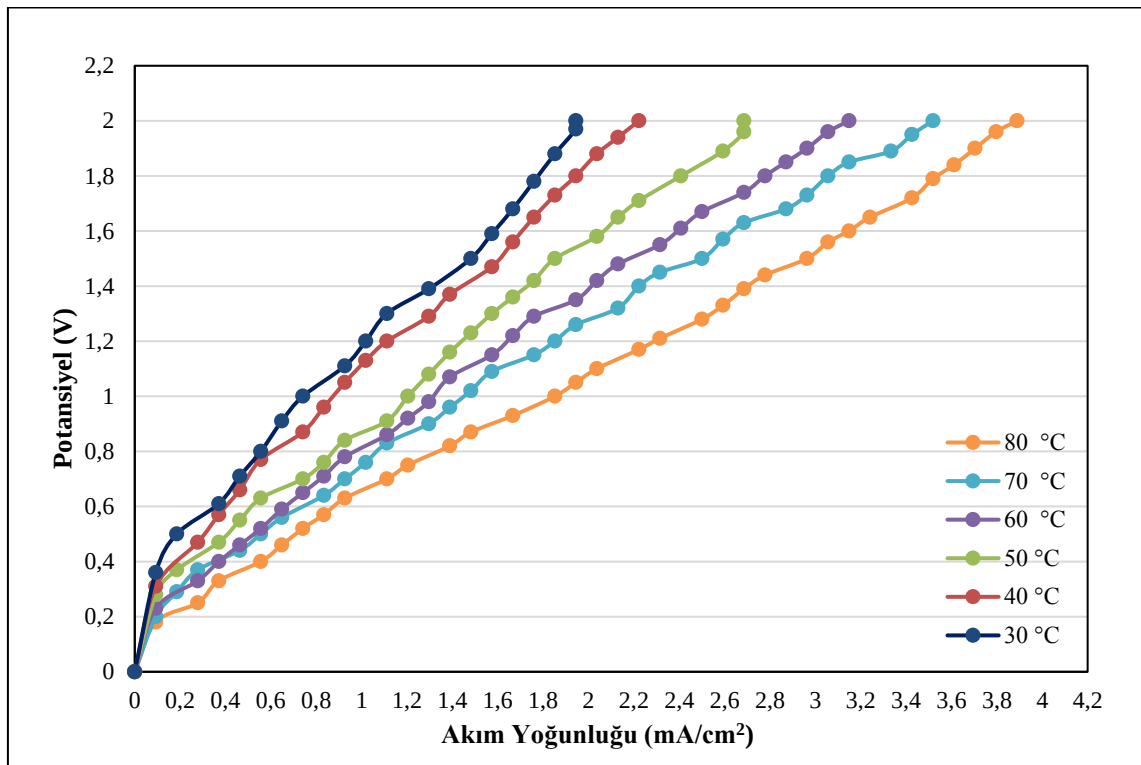
Deneysel çalışmalarda kullanılan elektrolit çözeltilerde asitlerin ayrışma sabitlerinin

$$K_{a,HCl} > K_{a,H_2SO_4} > K_{a,C_2H_2O_4} > K_{a,H_3PO_4} > K_{a,CH_3COOH}$$

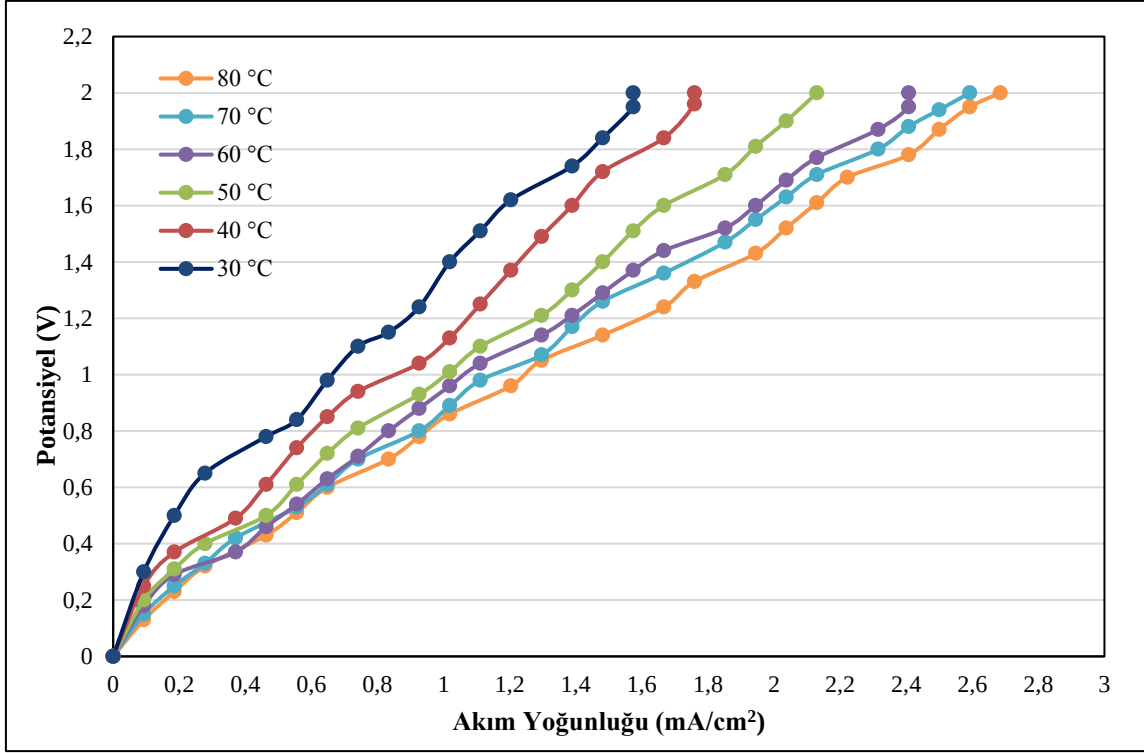
şeklinde dir.

Ayrışma sabitlerinin değerleri göz önüne alındığında en yüksek akım yoğunluğu değerlerinin HCl elektrolit çözeltisi ile yapılan deneylerde en düşük akım yoğunluğu değerlerinin ise CH₃COOH elektrolit çözeltisi ile yapılan deneylerde elde edilmesi beklenmektedir. Fakat yapılan deneysel çalışmaların sonucunda üç farklı elektrot çiftinde de elde edilen en yüksek akım yoğunluğu değerlerinin H₂SO₄ elektrolit çözeltisi ile elde edildiği görülmüştür. Bu durumda elde edilen sonuçlar literatür bilgisi ile uyumlu değildir [23]. En düşük akım yoğunluğu değerleri için ise Cu/Cu ve Pt/Pd elektrot çifti ile yapılan deneysel çalışma sonuçları literatür ile uyum gösterirken, Zn/Zn elektrot çifti ile yapılan çalışma sonuçları yine literatür uyum göstermemektedir.

Çalışmada amacımız minimum enerji ile maksimum akım yoğunluğu değerlerini elde etmek olduğu için çalışmaların daha düşük sıcaklıklarda tekrarlanması kararlaştırılmıştır. Bu doğrultuda hem karasu ile hem de hümik asit ile 30 °C, 40 °C ve 50 °C’ de deneyler yapılmıştır. Bu deneyler daha önce yapılan çalışmalar göz önüne alınarak en yüksek değerlerin elde edildiği Zn/Zn elektrot çifti ile gerçekleştirilmiştir. Elektrolit çözelti olarak yine en yüksek akım yoğunluğu değerlerinin elde edildiği 1 M H₂SO₄ elektrolit çözeltisi kullanılmıştır ve çözeltiye 0,1 M FeSO₄ çözeltisi eklenmiştir. Deneysel veriler grafikler halinde Şekil 8.37 ve Şekil 8.38’de sunulmuştur.



Şekil 8.37. Zn/Zn elektrot çifti ve H₂SO₄ elektrolit çözeltisi kullanılarak farklı sıcaklıklarda yapılan karasu deneylerinde elde edilen akım yoğunluğu değerlerinin karşılaştırılması



Şekil 8.38. Zn/Zn elektrot çifti ve H₂SO₄ elektrolit çözeltisi kullanılarak farklı sıcaklıklarda yapılan hümkik asit deneylerinde elde edilen akım yoğunluğu değerlerinin karşılaştırılması

Karasu ve hümkik asit ile Zn/Zn elektrot çifti ve H₂SO₄ elektrolit çözeltisi kullanılarak farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerin sonuçları yukarıda grafik halinde karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Sıcaklık arttıkça elde edilen akım yoğunluğu değerlerinde hem karasu deneylerinde hem de hümkik asit deneylerinde artış olduğu gözlenmiştir. Literatürde yapılan çalışmalar göz önüne alındığında yüksek sıcaklıklarda daha yüksek akım yoğunluğu değerleri elde edildiği bilinmektedir. Karasu ve hümkik asit deneylerinde elde edilen sonuçlar da literatür bilgisi ile uyumludur. 30 °C ve 2 V'da elde edilen akım yoğunluğu değeri yaklaşık 1,5 mA/cm²'dir. Aynı akım yoğunluğu değeri 80 °C'de yaklaşık 1,1 V'da elde edilebilmektedir. Bu da sisteme verilen enerji miktarının daha az olduğu anlamına gelmektedir. Amacımız daha az enerji ve güç harcayarak yüksek verim elde etmek olduğu için deneylerin 80 °C'de gerçekleştirilmesinin daha uygun olduğu düşünülmektedir. Aynı şekilde 0-2 V aralığında; en yüksek akım yoğunluğu değerleri 2 V'da elde edilmiştir ve bu sonuçlar literatür bilgisi ile uyumludur.

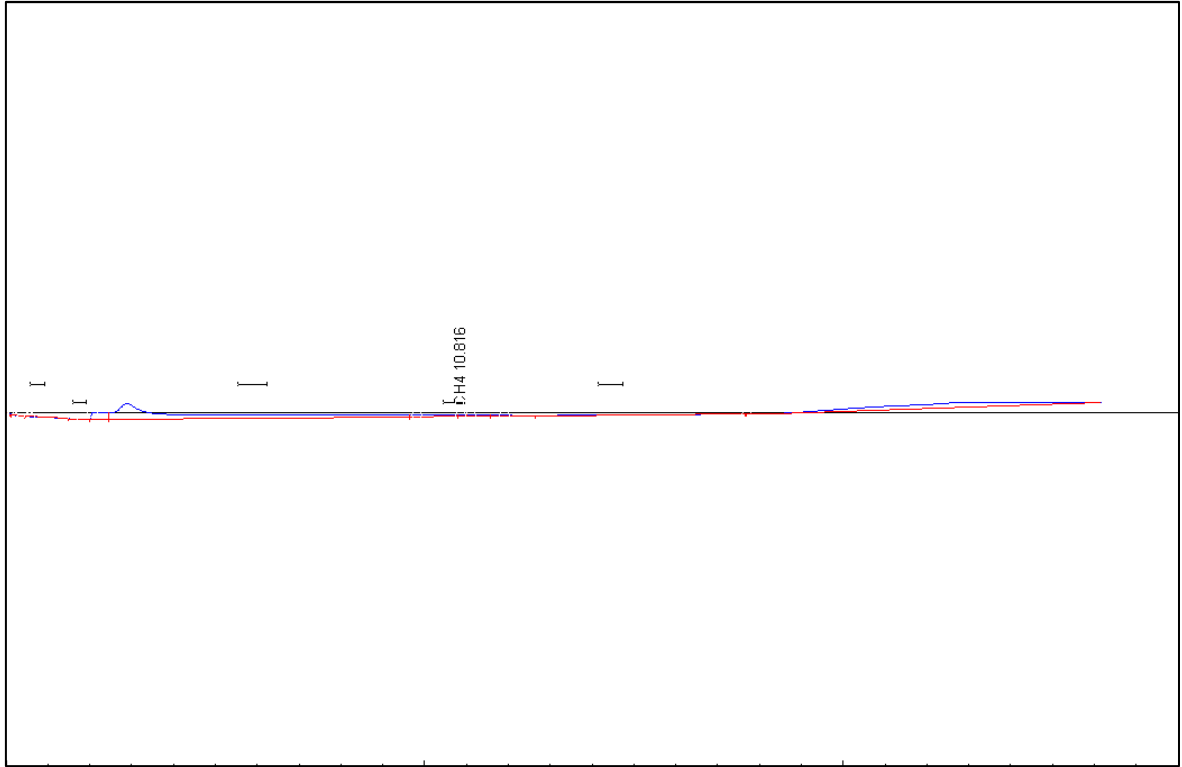
Karasu deneylerinde optimum çalışma koşullarının H₂SO₄ elektrolit çözeltisi kullanılarak 80 °C ve 2 V olduğu Şekil 44'te sunulmuştur. Hümkik asit ile yapılan deneysel çalışmalarda

ise 2 V’da 70 °C ve 80 °C’de elde edilen akım yoğunluğu değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmüştür. Bu nedenle çalışma sıcaklığının 70 °C olarak belirlenebileceği sonucuna varılmıştır. Hümik asit deneylerinde optimum çalışma koşullarının H₂SO₄ elektrolit çözeltisi kullanılarak 70 °C ve 2 V olduğu Şekil 45’te sunulmuştur.

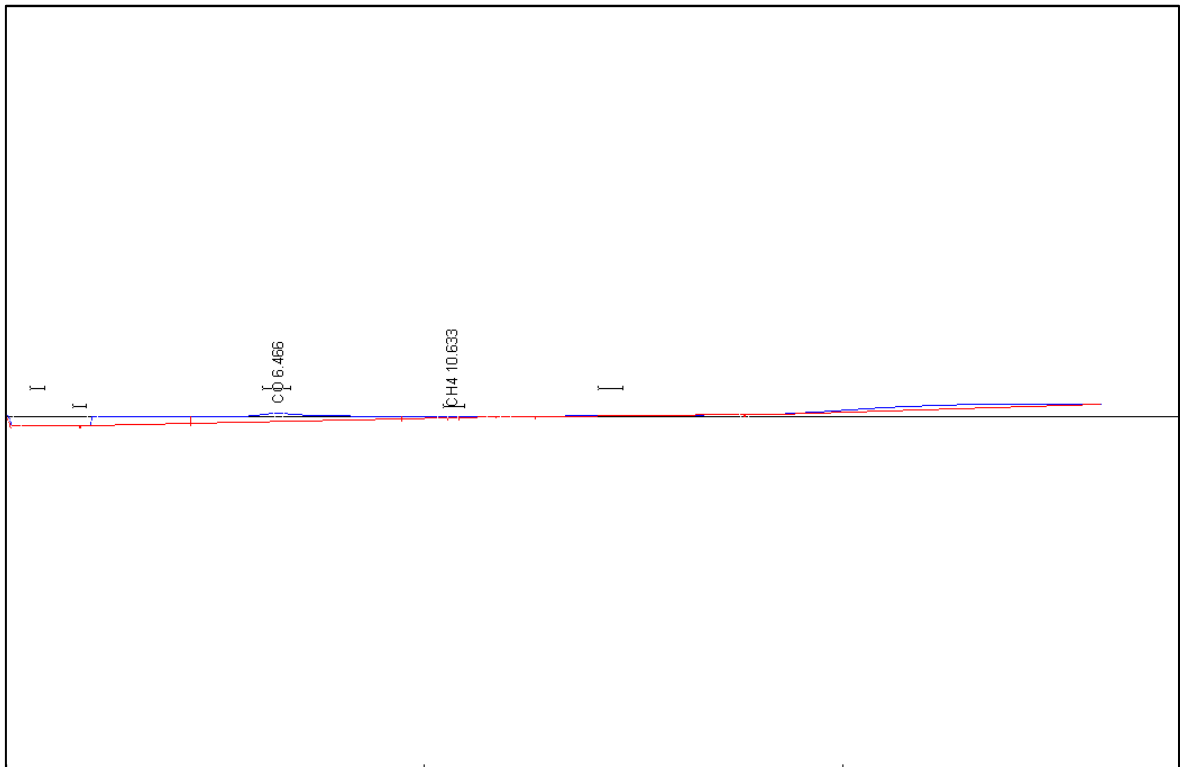
Hümik asit ve karasu çalışmaları karşılaştırıldığında karasu ile yapılan çalışmalarda hümik asit ile yapılan çalışmalara kıyasla daha yüksek akım yoğunluğu değerleri elde edildiği görülmüştür. Hümik asit içeriğinin kömür ile benzerlik göstermesi ve elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde karbon destekli elektroliz yönteminde bir alternatif olacağı sonucuna varılmıştır. Karasunun zeytinyağı üretim prosesinde çıkan bir atık olması, bertarafının güçlüğü ve çevreye direk salınımının mümkün olmaması gibi durumlar göz önüne alındığında hidrojen üretimi konusunda değerlendirilmesinin uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Çalışmada incelenen parametrelere ait tüm sonuçlar voltaja karşı elde edilen akım yoğunluğu (mA/cm²) değerleri olarak sunulmuş ve değerlendirilmiştir. Elde edilen akım yoğunluğu değerlerinin yüksek olması sistemde daha fazla elektron akışı olduğu anlamına geldiğinden akım yoğunluğu değerlerinde meydana gelen artışın hidrojen eldesinde etkili olacağı düşünülmüştür.

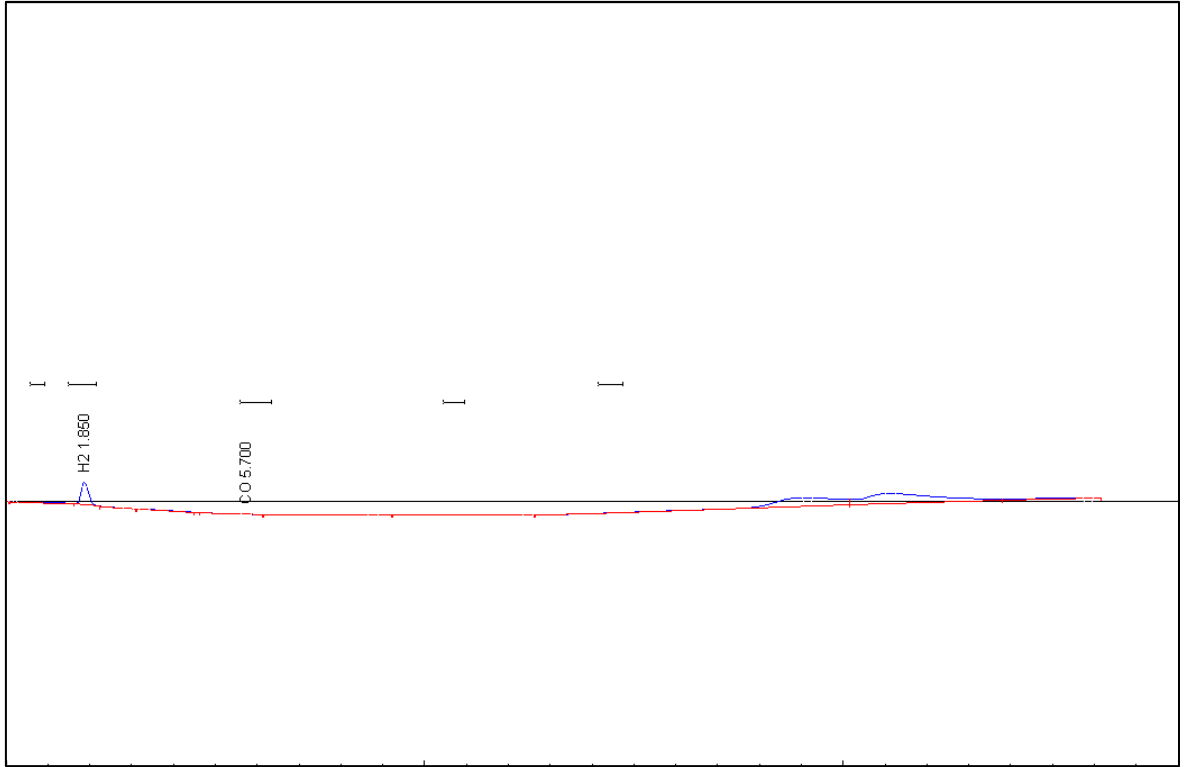
Karasu ve hümik asit ile Zn/Zn elektrot çifti ve H₂SO₄ elektrolit çözeltisi kullanılarak, 80 °C’de gerçekleştirilen deneyler için GC analizi yapılmıştır. GC sistemi taşıyıcı gaz, kolon, enjeksiyon ünitesi, dedektör ve bilgisayar kısımlarından oluşmaktadır. Taşıyıcı gaz kolona sabit basınç ve hızda gönderilir ve ayırma işlemi kolonda gerçekleşir. Sistemde taşıyıcı gaz olarak argon kullanılmıştır. Gaz numuneleri enjektör yardımı ile enjeksiyon ünitesine yüklenmiştir. Gaz numuneleri kolona taşınarak dağılıma uğramış ve dedektöre ulaşma sürelerine göre kromatogramda ayrı pikler oluşturmuşlardır. Analiz sonucu elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur.



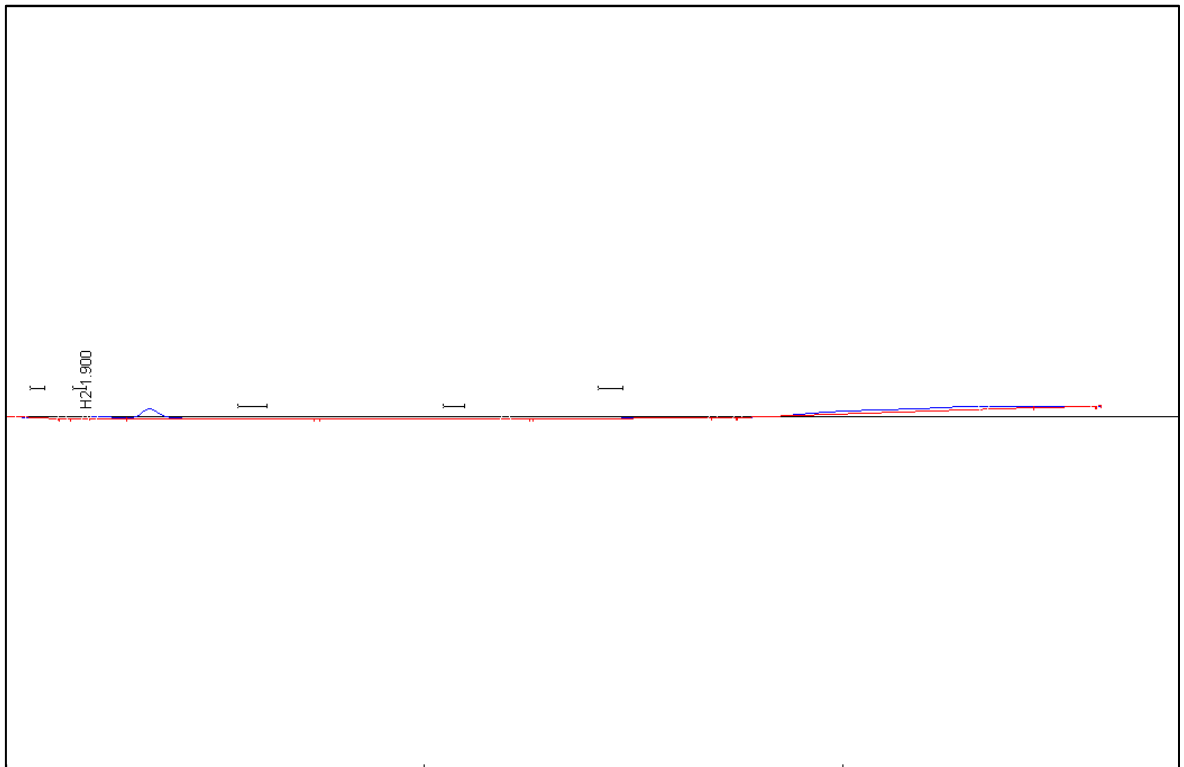
Şekil 8.39. Karasu ile Zn/Zn elektrot çifti ve H_2SO_4 kullanılarak $80\text{ }^{\circ}C$ 'de yapılan deneyde katot bölmesi GC analiz sonucu



Şekil 8.40. Karasu ile Zn/Zn elektrot çifti ve H_2SO_4 kullanılarak $80\text{ }^{\circ}C$ 'de yapılan deneyde anot bölmesi GC analiz sonucu



Şekil 8.41. Hümik asit ile Zn/Zn elektrot çifti ve H₂SO₄ kullanılarak 80 °C’de yapılan deneyde katot bölmesi GC analiz sonucu



Şekil 8.42. Hümik asit ile Zn/Zn elektrot çifti ve H₂SO₄ kullanılarak 80 °C’de yapılan deneyde anot bölmesi GC analiz sonucu

Elde edilen akım yoğunluğu değerleri göz önüne alındığında karasu ile yapılan deneylerde hidrojen gazı elde edilmesi beklenmektedir. Fakat analiz sonucunda karasu ile yapılan deneyde H₂ gazına ait pik gözlemlenmemiştir. Hümik asit deneylerinde ise hem katot hem anot bölmesinde H₂ gazına ait pik gözlemlenmiştir. Hem anot hem katot bölmesinde H₂ gazı gözlenmesinin sebebinin membranlı sistem kullanılmamasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Hümik asitin karbon destekli elektroliz yönteminde kullanılabileceği ve membranlı sistem kullanılmasının elde edilen hidrojen gazı miktarına olumlu katkısı olacağı düşünülmüştür.

9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Karasu ve hümik asitin elektrolizi ile hidrojen üretimine farklı parametrelerin etkisinin incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonrasında aşağıdaki sonuçlara varılmıştır.

- Karasu ile yapılan deneysel çalışmalarda üç farklı elektrot çifti kullanıldığında H_2SO_4 ortamında en yüksek akım yoğunluğu değerleri $80^\circ C$ 'de yapılan deneylerde gözlenmiştir. Elektrot çiftleri karşılaştırıldığında en yüksek değerler Zn/Zn elektrot çifti ile elde edilmiştir.
- Karasu ile yapılan elektroliz deneylerinde ortamda HCl elektrolit çözeltisi kullanıldığında en uygun elektrot çiftinin Zn/Zn elektrot çifti olduğu görülmüştür.
- Karasu kullanıldığında ortamda CH_3COOH elektrolit çözeltisi olarak bulunduğu Pt/Pd ve Zn/Zn elektrot çifti ile elde edilen sonuçlar benzerlik göstermesine rağmen, Zn/Zn elektrot çiftinin maliyetinin daha düşük olması nedeniyle tercih edilmesi uygundur. Ayrıca bu çalışmada en uygun çalışma sıcaklığının ise $80^\circ C$ olduğu görülmüştür. Ortamda H_3PO_4 kullanıldığında da aynı sonuçlar elde edilmiştir.
- Karasu ile $C_2H_2O_4$ elektrolit çözeltisi kullanılarak yapılan deneysel çalışmalarda yüksek akım yoğunluğu değerleri Pt/Pd elektrot çifti ile $60^\circ C$ sıcaklıkta elde edilmiştir.
- Hümik asit ile H_2SO_4 elektrolit çözeltisi ve $FeSO_4$ katkı maddesi ile yapılan deneylerde Zn/Zn elektrot çifti ile $80^\circ C$ sıcaklıkta daha yüksek akım yoğunluğu değerleri elde edildiği görülmüştür.
- Hümik asit ile CH_3COOH elektrolit çözeltisi kullanıldığında Cu/Cu, Zn/Zn ve Pt/Pd elektrot çiftleri kullanılarak yapılan deneylerde sıcaklık artışının olumlu etkisi gözlenmiştir.
- Hümik asit kullanılarak yapılan deneylerde üç farklı elektrot çiftinde de elde edilen en yüksek akım yoğunluğu değerlerinin H_2SO_4 elektrolit çözeltisi ile elde edildiği görülmüştür.
- Karasu ve hümik asit ile Zn/Zn elektrot çifti ve H_2SO_4 elektrolit çözeltisi kullanılarak farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerde sıcaklık arttıkça elde edilen akım yoğunluğu değerlerinde hem karasu deneylerinde hem de hümik asit deneylerinde artış olduğu gözlenmiştir.
- Hem karasu hem hümik asit ile yapılan deneysel çalışmalarda elektrot malzemesinin etkisi incelenmiştir. Hem aynı sıcaklık ve voltaj değerlerinde elde edilen akım

yoğunluğu değerlerinin karşılaştırması sonucu hem de maliyet bakımından ucuz olması sebebiyle Zn/Zn elektrot çiftinin çalışma için uygun olduğu görülmüştür. Fakat asidik ortamlarda hidrojen oluşum reaksiyonlarında metal korozyonu önemli bir etkidir. Çinko elektrotların maliyet açısından daha uygun olmasına karşın platin elektrotların korozyon direncinin yüksek olması sebebiyle, uzun süreli sistemlerde platin elektrotların çalışma için uygunluğu değerlendirilmelidir.

- Yapılan deneysel çalışmalarda sıcaklığın etkisi de incelenmiştir. Sonuçlar sıcaklık arttıkça sistemde elde edilen akım yoğunluğu değerlerinde artış olduğunu göstermektedir. Zn/Zn elektrot çifti ve H₂SO₄ elektrolit çözeltisi kullanılarak farklı sıcaklıklarda yapılan karasu deneylerinde 1 mA/cm² akım yoğunluğu değeri 0,9 V'da elde edilirken daha düşük sıcaklıklarda voltaj değeri artmaktadır. Bu durum ise sisteme verilen enerji miktarının artmasına sebep olmaktadır.
- Sıcaklık arttıkça sistemde aşırı gerilimin azalması, sıcaklıkla beraber reaksiyonun hızının artması ve kutuplaşma süresinin artmasını sağlanmaktadır. Bu etkiler nedeniyle farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerde sıcaklık artışına bağlı olarak akım yoğunluğu değerlerinde artış elde edilmiştir.
- Elektrotlar arası mesafe tüm deneysel çalışmalarda sabit tutulmuştur. Fakat elektroliz yöntemi elektrot çiftleri arasındaki mesafe çözelti içerisinde meydana gelen dirençler üzerinde etkili olduğundan önemli bir parametredir. Bu nedenle daha sonra yapılacak olan çalışmalarda elektrot çiftleri arasındaki mesafenin elde edilen akım yoğunluğu değerleri üzerine etkisi araştırılabilir.
- Literatürde yapılan çalışmalar değerlendirildiğinde, hidrojen üretimine yönelik atık olabilecek farklı çözeltilerin kullanımının mümkün olduğu söylenebilir. Bu amaçla etilen glikol ve peynir altı suyu gibi bazı çözeltilerin kullanımının araştırılmasının uygun olacağı ifade edilebilir.

KAYNAKLAR

1. İnternet: T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı (2020) Web: www.enerji.gov.tr, adresinden erişilmiştir. Erişim Tarihi: 06.05.2022.
2. Eftekhari, A. (2017). Electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(16), 11053-11077.
3. Gong, X., Wang, M., Wang, Z. and Guo, Z. (2013). Roles of inherent mineral matters for lignite water slurry electrolysis in H₂SO₄ system. *Energy Conversion and Management*, 75, 431-437.
4. Kardaş, G., Solmaz, R., Yazıcı, B. ve Erbil, M. (2010). Elektroliz yöntemiyle hidrojen gazı eldesi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 1(1), 2-5.
5. Hesenov, A., Kınık, H., Puli, G., Gözmen, B., Irmak, S. and Erbatur, O. (2011). Electrolysis of coal slurries to produce hydrogen gas: Relationship between CO₂ and H₂ formation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(9), 5361-5368.
6. Ödemiş, Ö. (2016). *Sodyum bor hidrürden hidrojen üretimi için yeni yöntemlerle uygun katalizörleri üretimi ve geliştirilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü., Bitlis.
7. Yünkül, F. (2011). *Yeni bir elektrot hazırlayarak alternatif akımla suyun elektrolizi*. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
8. Tutar, F. ve Eren, M. (2011). Geleceğin enerjisi: Hidrojen ekonomisi ve Türkiye, *Uluslararası İktisadi ve İdari İncelemeler Dergisi*, 6, 1-8.
9. İnternet: Beşergil, B. (2020). *Hidrojen*. Web: <http://besergil.cbu.edu.tr/hidrojen.pdf>, adresinden erişilmiştir. Erişim Tarihi: 06.05.2022.
10. Öz, Ç. (2017). *Magnezyum atıklarından hidrojen üretiminin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
11. Yıldırım, R. (2014). *Aydın ilinde karasu sorunu ve zeytinyağı işletmelerinin çözüme yönelik tercihlerinin değerlendirilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tarım Ekonomisi Anabilim Dalı, Aydın.
12. Karakaya, A. ve Değirmenbaşı, D. (2015). Zeytin karasuyundan katma değer yaratacak biyomoleküller üretimi, *Ankara Üniversitesi Eğitim Bilimleri Fakültesi Dergisi*, 1(1), 1-4.
13. Can Yarımtepe, C., Ayman Öz, N. ve Erdem, S. (2015). Zeytin karasuyunun arıtım yöntemleri. *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 1(1), 81-109.
14. Ay, F. (2015). Hümik asit ve hümik asit kaynaklarının jeolojik ve ekonomik önemi. *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Fakültesi Fen Bilimleri Dergisi*, 36(1), 1-24.

15. Köseoğlu, E. (2013). *Suyun elektrolizinden hidrojen gazı üretimi için yeni bir yöntem geliştirilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
16. Giddey, S., Kulkarni, A. and Badwal, S.P.S. (2015). Low emission hydrogen generation through carbon assisted electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(1), 70-74.
17. Arif Hesenov, B.M. (2011). Electrolysis of coal slurries to produce hydrogen gas: Effects of different factors on hydrogen yield. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 12249-12258.
18. Patil, P., De Abreu, Y. and Botte, G.G. (2006). Electrooxidation of coal slurries on different electrode materials. *Journal of Power Sources*, 158(1), 368-377.
19. Yu, P. and Botte, G.G. (2015). Bimetallic platinum–iron electrocatalyst supported on carbon fibers for coal electrolysis. *Journal of Power Sources*, 274, 165-169.
20. Jin, X. and Botte, G.G. (2007). Feasibility of hydrogen production from coal electrolysis at intermediate temperatures. *Journal of Power Sources*, 171(2), 826-834.
21. Yu, T., Lv, S., Zhou, W., Cao, W., Fan, C. Q. and Yin, R. (2012). Catalytic effect of K₃Fe(CN)₆ on hydrogen production from coal electro-oxidation. *Electrochimica Acta*, 83, 485-489.
22. Okada, G., Guruswamy, V. and Bockris, J. M. (1981). On the electrolysis of coal slurries. *Journal of the Electrochemical Society*, 128(10), 2097.



GAZİ GELECEKTİR...