

Farklı Çözeltiler ile Alüminyum Hidrolizinden Hidrojen Üretimi

İrem Akyıldız^{1*} , Sevim Yolcular Karaoğlu² 

¹Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Ege Üniversitesi, İzmir, Türkiye.

²Kimya Mühendisliği, Ege Üniversitesi, İzmir, Türkiye.

*iremakyildzz@gmail.com

Özet

Günümüzde enerji kaynağı olarak yaygın bir şekilde fosil yakıtlar kullanılmaktadır. Fosil yakıtların kullanımı sonucunda çevreye çok zararlı etkiler gözlenmektedir. Bu yüzden temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması doğamız için oldukça önemlidir. Hidrojen enerji kaynağı olarak kullanıldığında su gibi çevreyi kirletmeyen temiz yan ürünler ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle, temiz ve yenilenebilir enerji kaynağı kategorisinde yer almaktadır. Bu çalışmada, alüminyum tozlarının farklı çözeltiler ile hidrojen üretimi hidroliz yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, su, KOH, Mg(OH)₂ ve NaOH çözeltileri, 35-65°C sıcaklık aralığı, %0 ile %15 arası NaCl ilavesi, 5 ile 15 sa. arası alüminyum tozlarının öğütme süresi incelenmiştir. Öğütülmüş tozların mikroyapıları SEM ile karakterize edilmiştir. Deney sonuçlarına göre alkali çözelti konsantrasyonu, sıcaklık, NaCl ilave miktarı ve öğütme süresi arttıkça hidrojen üretim hızının arttığı gözlemlenmiştir. En iyi hidrojen üretimi, 65°C, %15 NaCl, 15 sa. öğütme süresi ve 1 M NaOH çözeltisinde görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Alüminyum ile hidrojen üretimi, Alkali çözeltiler, Alüminyum hidrolizi, Hidrojen üretim hızı, NaCl.

Hydrogen Production from Aluminium Hydrolysis with Different Solutions

Abstract

Today, fossil fuels are widely used as an energy source. As a result of the use of fossil fuels, very harmful effects on the environment are observed. Therefore, the use of clean and renewable energy sources is very important for our nature. When hydrogen is used as an energy source, clean by-products such as water don't pollute the environment. Therefore, it is in the category of clean and renewable energy source. In this study, hydrogen production of aluminium powders with different solutions was carried out by the hydrolysis method. In the study, water, KOH, Mg(OH)₂ and NaOH solutions, 35-65°C temperature range, 0% to 15% NaCl addition, 5 to 15 h aluminium powders milling time were investigated. The microstructures of the milled powders were characterized by SEM. According to the results of the experiments, it was observed that the hydrogen generation rate increased as the alkaline solution concentration, temperature, NaCl addition amount and milling time increased. The best hydrogen production was seen at 65°C, 15% NaCl, 15 h milling time and 1 M NaOH solution.

Keywords: Hydrogen production with aluminium, Alkaline solutions, Aluminium hydrolysis, Hydrogen production rate, NaCl.

1. GİRİŞ

Günümüzde fosil yakıtlar büyük ölçüde kullanım alanına sahiptir. Fosil yakıtların çevreye oldukça olumsuz etkileri bulunmaktadır. Fosil yakıtların kullanımı ile emisyonlar artarak hava kirliliği, asit yağmurları, iklim değişiklikleri gibi çevreyi oldukça tahrip edici etkilere neden olabilmektedir. Bu yüzden fosil yakıtlara alternatif olarak yenilenebilir enerji kaynakları geliştirilmektedir. Bu yenilenebilir enerji kaynağına hidrojen örnek gösterilebilmektedir. Hidrojen, yenilenebilir kaynaklardan üretildiğinde yenilenebilir ve temiz bir enerji kaynağı olduğu için oldukça önem arz etmektedir. Böylece temiz bir enerji kaynağı sağlanabilmektedir. Şimdilerde çok kullanılan fosil yakıtların yerine temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarının yer alması atmosfer için olumlu sonuçlanacaktır. Çevre dostu bir enerji kaynağı olan hidrojenin kullanımı ile gelecek nesillerin daha sağlıklı yaşamasına katkıda bulunulabilmektedir. Zararlı sera gazı emisyonları salan fosil yakıtların aksine, yakıt olarak hidrojen kullanıldığında doğaya sıfır emisyonlu ve yan ürün olarak sadece su çıkan temiz bir enerji kaynağı kullanılmış olmaktadır [1-3]. Alkali sulu çözeltilerle birlikte hidrojen üretimi çalışmaları yürütülebilmektedir [4].

Alüminyum doğada en çok bulunan üçüncü elementtir. Alüminyum hidrojen üretimi için kullanıldığında verimli sonuçlar elde edilebilmektedir. Alüminyumun korozyona direnci sebebiyle üzerinde oluşturduğu oksit film tabakası, hidrojen üretimini kesintiye uğratabilmektedir. Alüminyumun sadece su ile tepkimesinde bu oksit film oluşumu engellenemeyebilmektedir. Fakat su yanında alkali çözeltiler kullanıldığında oksit film tabakasını ortadan kaldırarak hidrojen üretimine devam edilebilmektedir [5]. Alüminyum tozlarından daha iyi hidrojen üretimi sağlanabilmektedir. Bunun nedeni alüminyumun tane boyutu azaldıkça yüzey alanı arttığı için korozyona maruz kalan aktif yüzey artmaktadır [2]. Böylece toz olmayan kaba taneli alüminyum ile karşılaştırıldığında toz olan alüminyumun hidrojen üretimi hızı artış göstermektedir.

Çalışmalar incelendiğinde hidrojen verimini etkileyen birçok parametrelerin olduğu sonucuna varılmaktadır. Bunlar; metalin başlangıç miktarı, metalin boyutu, metalin ön işlem süreçleri, reaktörde karıştırma miktarları, reaksiyon sıcaklıkları, alkali çözeltilerin konsantrasyonları ve cinsi gibi parametreler olmaktadır. KOH, NaOH ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ hidroksitlerinin hidrojen üretim verimi bir çalışmada incelenip kıyaslama yapıldığında NaOH alkali çözeltisinin alüminyumla daha hızlı tepkimeye girdiği bulunmuştur [3].

Porciúncula et al., (2012), farklı boyuttaki alüminyum, farklı reaksiyon sıcaklıkları ve NaOH ve KOH alkali çözeltilerinin alüminyum hidrolizindeki etkisini incelediğinde tüm bu faktörlerin hidrojen üretim verimini değiştirdiğini ve NaOH alkali çözeltisinin hidrojen üretiminde daha hızlı ve verimli sonuç gösterdiği sonucuna varmıştır [6]. Aynı zamanda Irankhah & Salem (2018) NaOH alkali çözeltisinin konsantrasyon artışı ve reaksiyon sıcaklık miktarının artışıyla hidrojen veriminde artış olduğunu, Yang et al., (2019) NaOH alkali çözeltisini incelediğinde konsantrasyon artışıyla hidrojen veriminde artış olduğunu gözlemlemiştir [7,8]. Ma et al., (2012) daha küçük alüminyum parçacıklarının daha yüksek miktarda hidrojen ürettiğini bulmuştur [9]. Martínez et al., (2005) NaOH alkali çözeltisini incelediğinde konsantrasyon artışıyla hidrojen üretimi hacminin ilişkili olduğunu görmüştür [10]. Zhao et al., (2011) Al-Ca alaşımından bilyalı öğütme yöntemiyle hidrojen üretildiğinde, hidrojen üretiminin nispeten daha düşük olduğunu fakat NaCl katkısı yapıldığında hidrojen verimini arttırabileceğini belirtmiştir. Ayrıca hidrojen üretimini arttırmada etkili parametreler olarak Ca miktarının artması, bilyalı öğütme süresinin artması ve NaCl katkı oranının artması gösterilebilmektedir [11]. Phung et al., (2018) farklı tür sular ve farklı derişimlerde NaOH alkali çözeltisi ile farklı partikül boyutlarında alüminyumdan hidrojen üretimini incelemiştir. Çalışmalarında distile su, musluk suyu, deiyonize su ve ultra saf su kullanılmıştır. NaOH derişimi 0.2 M ile 1 M arasında, alüminyum partikül boyutu ise 45 µm ile 500 µm arasında değişiklik göstermiştir. Distile suyun kullanımının hidrojen üretim hızını arttırdığı görülmüştür. Buna ek olarak, NaOH derişimi arttıkça hidrojen üretiminin arttığı görülmüştür. NaOH derişiminin artmasıyla hidrojen üretiminin artmasının nedeni, alkali çözelti konsantrasyon değeri yükseldiği zaman alüminyum yüzeyinde oluşan pasif oksit filmini çözmek

için çözeltide hidroksit iyonunun artması gösterilebilmektedir. Alüminyum partikül boyutu küçüldüğünde, yüzey alanı arttığı için reaksiyona girecek alan artmakta ve hidrojen üretimi artış göstermektedir. Buna ek olarak daha küçük partikül boyutu, alüminyum yüzeyinde oluşan pasif oksit filmin çözünmesinin artışına katkıda bulunmaktadır. Tüm bu sebeplerden dolayı en yüksek hidrojen üretim değeri, 45 µm boyutundaki alüminyum, distile su ve 1 M NaOH alkali çözeltisinde görülmüştür [5]. Wang et al., (2011) hidrojen üretiminde tuz kullanımının alüminyum yüzeyini aktif hale getirdiğini ve dolayısıyla reaksiyonu hızlandırmaya katkıda bulunduğunu belirtmiştir [12]. Ayrıca çözeltideki tuz miktarı ne kadar fazla olursa reaksiyona girme süresi o kadar azalır dolayısıyla reaksiyonun hidrojen üretim verimine ulaşması hızlanır [5].

Bu çalışmanın amacı, alüminyum tozlarının su ve alkali çözeltilerle hidrolizi sağlanarak temiz bir enerji kaynağı olan hidrojen üretiminin gerçekleştirilmesidir. Toz halinde alüminyum ve uygun koşullarda alkali sulu çözeltiler kullanarak, verimli bir hidrojen üretiminin gerçekleştirebileceği ve hidrojenin temiz bir enerji kaynağı olarak daha yaygın kullanılabilmesinin gösterilmesi amaçlanmaktadır. Alüminyum bilyalı değirmen ile küçük taneli tozlara öğütüldüğünde yüzey alanı artmakta ve dolayısıyla alüminyumun hidrolizi için reaksiyona girecek alanda artış gerçekleşmektedir. Böylece hidrojen üretim verimi de artmaktadır. Ayrıca alkali çözeltiler kullanıldığında alüminyumun yüzeyinde oluşan pasif oksit tabakası çözünmekte, böylelikle hidrojen üretiminin devamlılığı sağlanarak hidrojen üretim verimi de artış göstermektedir. Çalışmada Al-NaCl tozlarının öğütülmesi, bilyalı değirmen kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Su, NaOH, KOH ve Mg(OH)₂ çözeltileri, 35-65°C sıcaklık aralığı, %0 ile %15 arası NaCl ilavesi, 5 ile 15 sa. arası alüminyum öğütme süresi incelenmiştir. Öğütülmüş tozların mikroyapıları SEM cihazı ile karakterize edilmiştir. Sıcaklık, NaCl ilavesi oranı, bilyalı öğütme süresi arttıkça hidrojen üretim hızında artış gözlemlenmiştir. En iyi hidrojen üretim değeri, 65°C, %15 NaCl, 15 sa. öğütme süresi ve 1 M NaOH çözeltisinde görülmüştür.

2. MALZEME VE YÖNTEM

Bu çalışma yüksek lisans tezi için yapılmış olup deneylerde Al (60 µm, Sigma Aldrich), NaCl (Merck, %98 saflıkta), NaOH (Sigma Aldrich), KOH (Sigma Aldrich), Mg(OH)₂ (Sigma Aldrich) kullanılmıştır. Alüminyum farklı oranlarda NaCl ilavesiyle bilyalı değirmende öğütülmüştür. Deneylerde 1 g öğütülmüş toz karışımı kullanılmıştır. Al-NaCl tozlarının öğütülmesi, bilya-toz oranı 20:1 oranında ve 200 rpm dönüş hızı ile bir QM-3SP4 planetary bilyalı değirmen kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Öğütme işlemi için paslanmaz çelik vialler ve 10 mm çapında bilyalar kullanılmıştır. Öğütme süreleri 5, 10 ve 15 saat olarak uygulanmıştır. NaCl ilaveleri %0 (ilave yok), %5, %10, %15 olmak üzere farklı oranlarda yapılmıştır.

Hidrojen üretimi cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Deney düzeneği Şekil 1'de gösterilmiştir. Deneyler için 35-65°C sıcaklık aralığı, saf su ve NaOH, KOH, Mg(OH)₂ çözeltileri kullanılmıştır. Reaktör içinde bulunan çözeltiler istenilen sıcaklığa geldiğinde alüminyum tozlarının ilavesi yapılarak hidrojen üretimine başlanmıştır. Cam reaktördeki tozlar, deney süresi boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Su dolu beher içerisine yerleştirilen ters çevrili büret ile üç boyunlu cam reaktör arasında plastik boru ile bağlantı kurulmuştur. Hidrojen gazı çıkışı ile birlikte bürettteki su miktarı yer değiştirmek suretiyle zamana bağlı değişiklik göstermiştir. Deneylerde hidrojen çıkışı 15 dakikalık süre boyunca gözlenmiş ve değerler kaydedilmiştir. Hidrojen üretim hızı, Al-NaCl toz karışımının gramı başına dakikada üretilen hidrojen hacmidir.



Şekil 1. Deney düzeneği

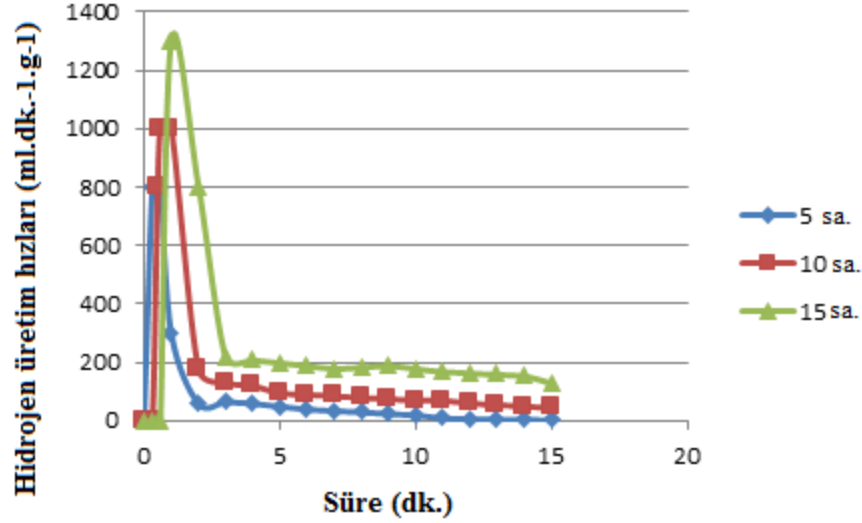
3. BULGULAR VE TARTIŞMA

DeneySEL çalışmalarında alüminyumun farklı öğütme süreleri ve öğütülme sırasında farklı oranlarda NaCl ilavesi, değişen sıcaklık aralığı, farklı çözelti tipleri gibi parametreler incelenmiştir. Al-NaCl tozlarının öğütülmesi, bilyalı değirmen kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Su, NaOH, KOH ve Mg(OH)₂ çözeltileri, 35-65°C sıcaklık aralığı, %0 ile %15 arası NaCl ilavesi, 5 ile 15 saat arası alüminyum öğütme süresi incelenmiştir. Öğütülmüş tozların SEM analizleri incelenmiştir. Tablo 1’de alüminyum ve %15 NaCl ilavesinin farklı öğütme sürelerinde, 65°C sıcaklık ve 1 M NaOH çözeltisi için zamana bağlı hidrojen üretim hızları görülmektedir.

Tablo 1. 5, 10 ve 15 saat öğütme süreleri için zamana bağlı hidrojen üretim hızları

Süre (dk.)	Hidrojen üretim hızı (ml.dk. ⁻¹ .g ⁻¹) (5 sa.)	Hidrojen üretim hızı (ml.dk. ⁻¹ .g ⁻¹) (10 sa.)	Hidrojen üretim hızı (ml.dk. ⁻¹ .g ⁻¹) (15 sa.)
0	0	0	0
0.3	800	0	0
0.5	800	800	0
0.6	800	1000	0
1	300	1000	1300
2	60	175	800
3	65	130	220
4	60	120	210
5	50	95	200
6	40	90	190
7	35	85	180
8	30	80	185
9	25	75	190
10	20	70	180
11	10	70	170
12	7	60	165
13	5	55	160
14	4	50	155
15	3	45	130

Şekil 2’de, Tablo 1’den alınan verilere göre çizilen grafik gösterilmektedir.



Şekil 2. 5, 10 ve 15 saat öğütme süreleri için hidrojen üretim hızları

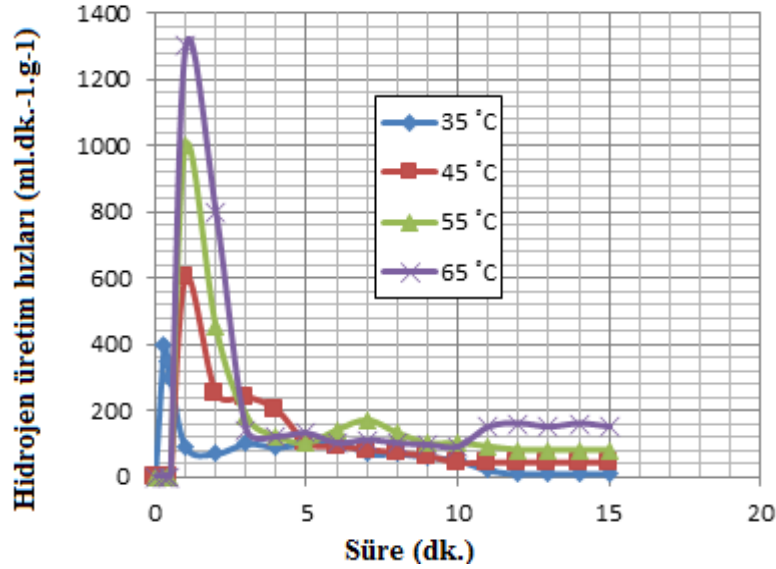
Deney koşulları, alüminyum ve %15 NaCl ilavesi, 65°C sıcaklık, 1 M NaOH çözeltisi ve 5 sa. ile 15 sa. aralığında öğütme süreleri olduğunda, Şekil 2’de görüldüğü gibi 15 saat öğütme süresinde en yüksek hidrojen üretim hızı görülmüştür. Hidrojen üretim hızları sırasıyla; 5 saat öğütme süresi için 800 ml.dk⁻¹.g⁻¹, 10 saat öğütme süresi için 1000 ml.dk⁻¹.g⁻¹, 15 saat öğütme süresi için ise 1300 ml.dk⁻¹.g⁻¹ olarak bulunmuştur. Öğütme süresi arttıkça hidrojen üretim hızı artış göstermiştir. Öğütme süresinin artması ile birlikte alüminyumun tane boyutu küçülmekte yüzey alanı artmaktadır ve dolayısıyla alüminyumun su ile tepkimeye girecek yüzeyi arttığı için hidrojen üretim hızı da artış göstermiştir.

Alüminyum ve %15 NaCl ilavesi 15 sa. öğütme, 1 M NaOH ve 35-65°C sıcaklık aralığında yapılan deneyler incelendiğinde Tablo 2’deki hidrojen üretim hızları elde edilmiştir.

Tablo 2. 35-65°C sıcaklık aralığı için zamana bağlı hidrojen üretim hızları

Süre (dk.)	Hidrojen üretim hızı (ml.dk ⁻¹ .g ⁻¹) (35 °C)	Hidrojen üretim hızı (ml.dk ⁻¹ .g ⁻¹) (45 °C)	Hidrojen üretim hızı (ml.dk ⁻¹ .g ⁻¹) (55 °C)	Hidrojen üretim hızı (ml.dk ⁻¹ .g ⁻¹) (65 °C)
0	0	0	0	0
0.3	400	0	0	0
0.4	350	0	0	0
0.5	300	0	0	0
1	90	600	1000	1300
2	70	250	450	800
3	100	240	180	140
4	90	200	120	120
5	100	100	100	130
6	110	90	140	100
7	70	80	170	110
8	70	70	130	100
9	60	60	100	95
10	50	40	100	90
11	20	40	90	150
12	10	40	80	160
13	10	40	80	150
14	10	40	80	160
15	10	40	80	150

Şekil 3’de, Tablo 2’den alınan verilere göre çizilen grafik gösterilmektedir.



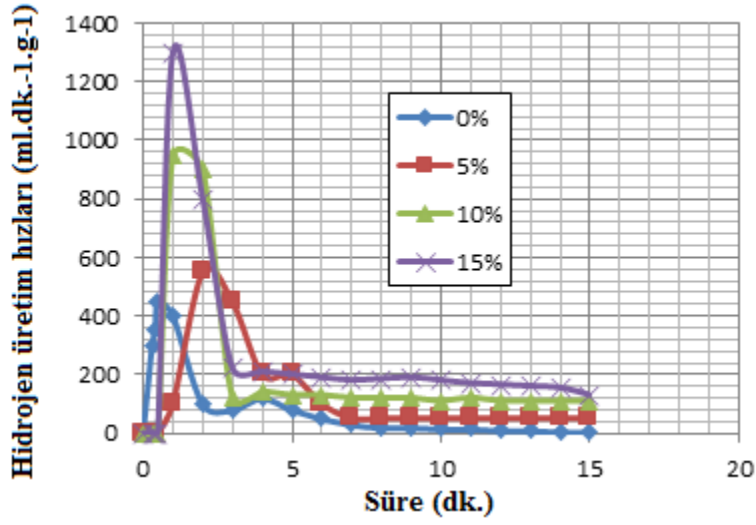
Şekil 3. 35-65°C sıcaklık aralığı için hidrojen üretim hızları

Alüminyum-%15 NaCl ilavesi, 15 sa. öğütme süresi, 1 M NaOH çözeltisi ve 35-65°C sıcaklık aralığını içeren deney koşullarına bakıldığında, Şekil 3’te görüldüğü gibi en yüksek hidrojen üretim hızı 65°C sıcaklığında 1300 ml.dk.⁻¹.g⁻¹ olarak bulunmuştur. Hidrojen üretim hızları sırasıyla; 35°C’de 400 ml.dk.⁻¹.g⁻¹, 45°C’de 600 ml.dk.⁻¹.g⁻¹, 55°C’de 1000 ml.dk.⁻¹.g⁻¹, 65°C’de 1300 ml.dk.⁻¹.g⁻¹ olarak bulunmuştur. Reaksiyon sıcaklığı arttıkça hidrojen üretim hızı artış göstermiştir. Alüminyum NaCl ilavesi olmadan ve %5, %10 ve %15 NaCl ilavesi, 15 sa. öğütme, 1 M NaOH, 65°C sıcaklığında yapılan deneyler incelendiğinde Tablo 3’teki hidrojen üretim hızları elde edilmiştir.

Tablo 3. %0, %5, %10 ve %15 NaCl ilavesinin zamana bağlı hidrojen üretim hızları

Süre (dk.)	Hidrojen üretim hızı (ml.dk. ⁻¹ .g ⁻¹) (%0)	Hidrojen üretim hızı (ml.dk. ⁻¹ .g ⁻¹) (%5)	Hidrojen üretim hızı (ml.dk. ⁻¹ .g ⁻¹) (%10)	Hidrojen üretim hızı (ml.dk. ⁻¹ .g ⁻¹) (%15)
0	0	0	0	0
0.3	300	0	0	0
0.4	350	0	0	0
0.5	450	0	0	0
1	400	100	950	1300
2	100	550	900	800
3	80	450	120	220
4	120	200	140	210
5	80	200	130	200
6	50	100	130	190
7	30	50	120	180
8	20	50	120	185
9	20	50	120	190
10	15	50	110	180
11	15	50	120	170
12	10	50	110	165
13	10	50	110	160
14	5	50	110	155
15	5	50	110	130

Şekil 4'te, Tablo 3'ten alınan verilere göre çizilen grafik gösterilmektedir.



Şekil 4. %0, %5, %10, %15 NaCl ilavesi için hidrojen üretim hızları

Alüminyum NaCl ilavesi olmadan ve %5, %10 ve %15 NaCl ilavesi, 15 sa. öğütme, 1 M NaOH, 65°C sıcaklığında yapılan deney koşullarına bakıldığında, Şekil 4'te görüldüğü gibi en yüksek hidrojen üretim hızı %15 NaCl ilavesinde $1300 \text{ ml.dk.}^{-1}.\text{g}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Hidrojen üretim hızları sırasıyla; %0 NaCl ilavesiz için $450 \text{ ml.dk.}^{-1}.\text{g}^{-1}$, %5 NaCl ilavesinde $550 \text{ ml.dk.}^{-1}.\text{g}^{-1}$, %10 NaCl ilavesinde $950 \text{ ml.dk.}^{-1}.\text{g}^{-1}$, %15 NaCl ilavesinde $1300 \text{ ml.dk.}^{-1}.\text{g}^{-1}$ olarak bulunmuştur. NaCl ilavesi arttıkça hidrojen üretimi artış göstermiştir. NaCl alüminyum ile birlikte öğütüldüğünde kesici görev gördüğü ve tane boyutunu küçülttüğü için hidrojen üretimi hızına katkı sağlayabilmektedir. Ayrıca NaCl alüminyum yüzeyinin hava ile temasını keserek dolayısıyla pasif oksit tabaka oluşumunu yavaşlatarak hidrojen üretimi hızına katkı sağlayabilmektedir.

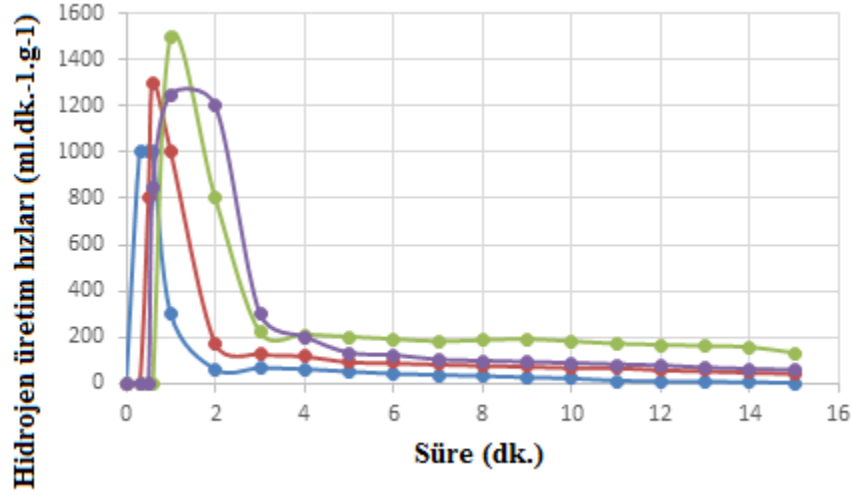
Alüminyum ve %15 NaCl ilavesi 15 sa. öğütme, 65°C sıcaklık, saf su ve KOH, NaOH ve $\text{Mg}(\text{OH})_2$ çözeltileri ile yapılan deneyler incelendiğinde Tablo 4'teki hidrojen üretim hızları elde edilmiştir.

Tablo 4. Saf su ve farklı çözelti tiplerinin zamana bağlı hidrojen üretim hızları

Süre(dk.)	Hidrojen üretim hızı (ml.dk. ⁻¹ .g ⁻¹) (saf su)	Hidrojen üretim hızı (ml.dk. ⁻¹ .g ⁻¹) (KOH)	Hidrojen üretim hızı (ml.dk. ⁻¹ .g ⁻¹) (NaOH)	Hidrojen üretim hızı (ml.dk. ⁻¹ .g ⁻¹) ($\text{Mg}(\text{OH})_2$)
0	0	0	0	0
0.3	1000	0	0	0
0.5	1000	800	0	0
0.6	1000	1300	0	850
1	300	1000	1500	1250
2	60	175	800	1200
3	65	130	220	300
4	60	120	210	200
5	50	95	200	130
6	40	90	190	120
7	35	85	180	100
8	30	80	185	95
9	25	75	190	90
10	20	70	180	85
11	10	70	170	80

12	7	60	165	75
13	5	55	160	65
14	4	50	155	60
15	0.3	45	130	55

Şekil 5'te, Tablo 4'ten alınan verilere göre çizilen grafik gösterilmektedir.



Şekil 5. Saf su ve KOH, NaOH, Mg(OH)₂ çözeltilerin hidrojen üretim hızları

Alüminyum-%15 NaCl ilavesi, 15 sa. öğütme, 65°C sıcaklık, her biri 1'er molar NaOH, KOH, Mg(OH)₂ çözeltileri ve saf su ile yapılan deney koşullarına bakıldığında, Şekil 5'te görüldüğü gibi en yüksek hidrojen üretim hızı NaOH çözeltisiyle yapılan deneyde görülmüştür. Saf suyla yapılan deneydeki hidrojen üretim hızı, alkali çözeltilerle yapılan deneye kıyasla düşük kalmıştır. Bunun nedeni hidroliz reaksiyonu sırasında zamanla alüminyum yüzeyinde pasif oksit tabakası oluşmaktadır. Bu da alüminyumun hidrolizini engelleyerek hidrojen üretimini kesintiye uğratmaktadır. Fakat alkali çözeltiler kullanarak alüminyumun yüzeyinde oluşan pasif oksit tabakanın çözünmesini sağlayarak reaksiyonun devamlılığı bir süre daha sağlanabilmektedir. Böylece hidrojen üretim hızını da olumlu yönde etkileyebilmektedir.

Alüminyum ve %15 NaCl ilavesi 15 sa. öğütme, 65°C sıcaklık, 0.1 M NaOH, 0.5 M NaOH ve 1 M NaOH ile yapılan deneyler incelendiğinde Tablo 5'teki hidrojen üretim hızları elde edilmiştir.

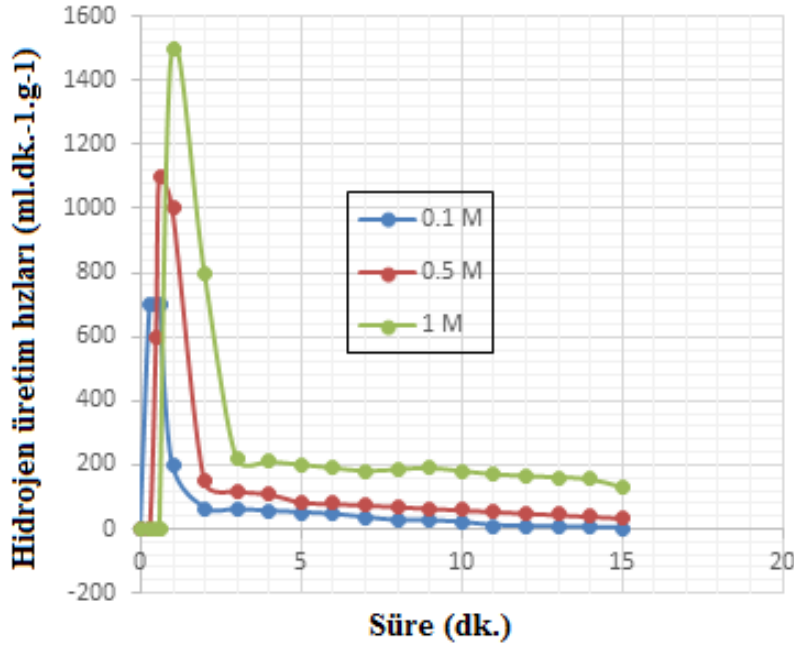
Tablo 5. 0.1 M, 0.5 M ve 1 M NaOH için zamana bağlı hidrojen üretim hızları

Süre(dk.)	Hidrojen üretim hızı (ml.dk. ⁻¹ .g ⁻¹) (0.1 M NaOH)	Hidrojen üretim hızı (ml.dk. ⁻¹ .g ⁻¹) (0.5 M NaOH)	Hidrojen üretim hızı (ml.dk. ⁻¹ .g ⁻¹) (1 M NaOH)
0	0	0	0
0.3	700	0	0
0.5	700	600	0
0.6	700	1100	0
1	200	1000	1500
2	65	150	800
3	60	120	220
4	55	110	210
5	50	85	200
6	45	80	190
7	35	75	180
8	25	70	185
9	25	65	190

10	20	60	180
11	10	55	170
12	7	50	165
13	5	45	160
14	4	40	155
15	2	35	130

Şekil 6'da, Tablo 5'den alınan verilere göre çizilen grafik gösterilmektedir.

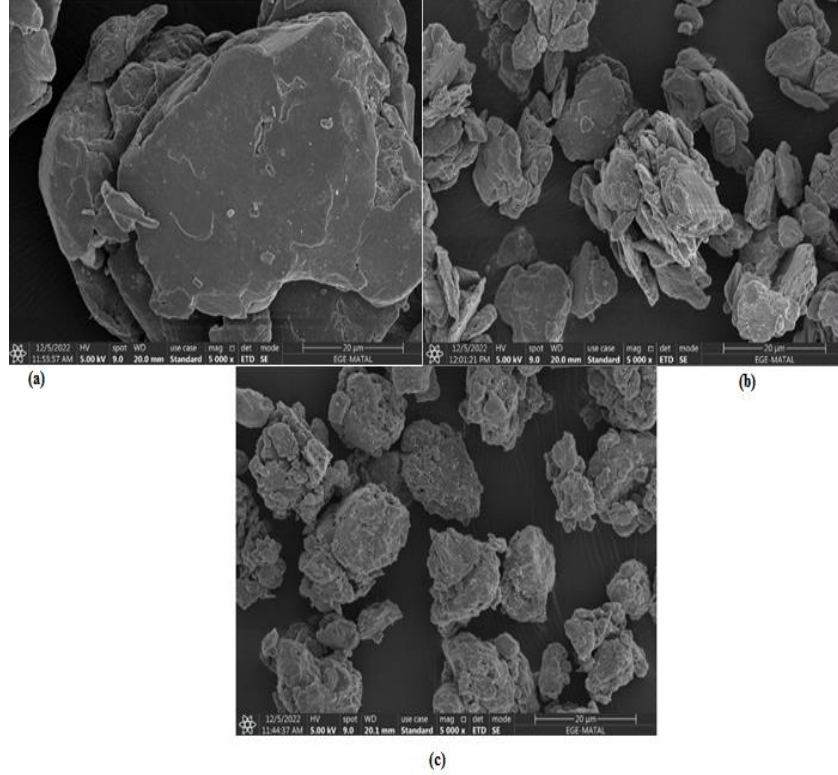
Alüminyum ve %15 NaCl ilavesi 15 sa. öğütme, 65°C sıcaklık, 0.1 M NaOH, 0.5 M NaOH ve 1 M NaOH ile yapılan deney koşullarına bakıldığında, Şekil 6'da görüldüğü gibi en yüksek NaOH konsantrasyonunda yani 1 M NaOH çözeltisiyle yapılan deneyde maksimum hidrojen üretim hızına ulaşılmıştır. NaOH konsantrasyonu arttıkça hidrojen üretim hızı artış göstermiştir. NaOH gibi alkali çözeltilerin konsantrasyonu arttığında alüminyum yüzeyinde oluşan pasif oksit tabakanın çözünme miktarı da artacağı için hidrojen üretim hızı da artış gösterebilmektedir. Fakat NaOH aşındırıcı olduğu için, yüksek konsantrasyonlarda kullanıldığında hidrojen üretim hızı artış gösterse bile pek tercih edilmemektedir.



Şekil 6. 0.1 M, 0.5 M ve 1 M NaOH için hidrojen üretim hızları

Çeşitli çalışmalar incelendiğinde; Katsoufis et al., (2020), Al-6061 alaşımı, 20°C sıcaklık ve 5 M KOH çözeltisi ile yaptığı deneylerde 66.7 ml.dk.⁻¹ değerine ulaşan yüksek seviyelerde hidrojen üretimi elde etmiştir [2]. Irankhah et al., (2018), yaptığı çalışmada Al-NaCl ilavesi, %0.5'den %2'ye yükseldiğinde 40 sa. öğütme süresi için Al-su reaksiyonundan hidrojen üretimi 42 ml.dk.⁻¹ g⁻¹ değerinden 1140 ml.dk.⁻¹ g⁻¹ değerine yükselmiştir. Al-ağırlıkça %2 NaCl ilavesinde 65-80°C sıcaklık aralığında Al-su reaksiyonundan hidrojen üretimi 96.5 ml.dk.⁻¹ g⁻¹ değerinden 235 ml.dk.⁻¹ g⁻¹ değerine yükselmiştir [7]. Soler et al., (2007), 0.1 g Al folyo kullanarak çeşitli sıcaklık değerleri ve NaOH, KOH çözeltileriyle yapılan deneyler incelendiğinde en iyi hidrojen üretim değeri 348 Kelvin 5 M NaOH çözeltisiyle 3.23 dm³ H₂ dk.⁻¹ g⁻¹ Al olarak bulunmuştur. Ayrıca aynı sıcaklık ve konsantrasyonda yapılan deneyler incelendiğinde NaOH alkali çözeltisi, KOH alkali çözeltisinden bir miktar yüksek oranda hidrojen üretimi gösterdiği gözlemlenmiştir [13]. Tüm çalışmalar incelendiğinde yapılan deneylerde, değişen parametreler ve uygulanan farklı deney koşulları ile üretilen hidrojen miktarının değişiklik gösterebileceği sonucuna varılabilmektedir. NaOH çözeltisiyle yapılan deneyde hidrojen üretim miktarının artışı bu çalışmada da benzer şekilde görülmüştür.

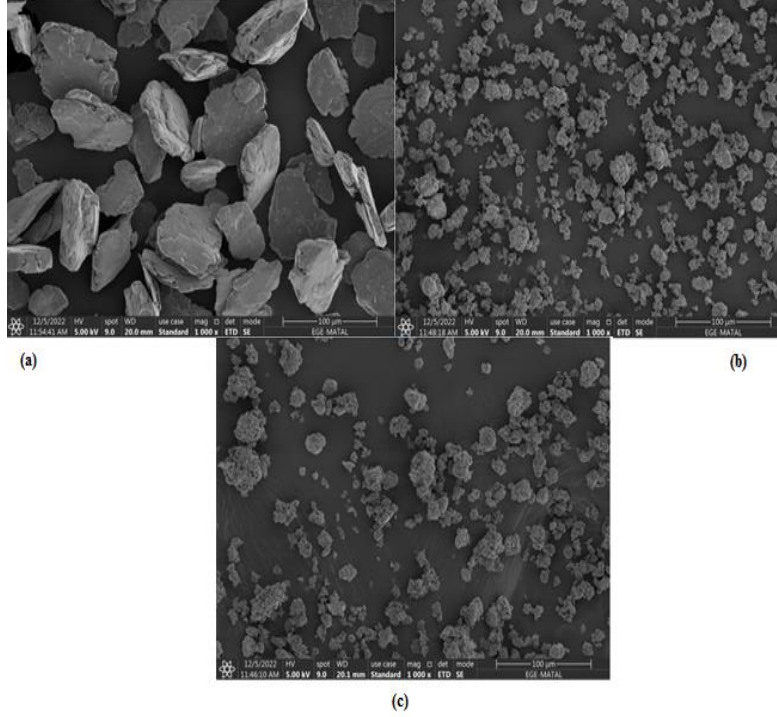
Öğütme süresinin ve NaCl ilavelerinin mikroyapı ve tane boyutuna etkilerini daha iyi anlamak amacıyla Al-NaCl tozları, Thermo Scientific Apreo S SEM (Scanning Electron Microscope) cihazı ile karakterize edilmiştir. Şekil 7’de 15 sa. öğütme süresi ve farklı oranlarda NaCl ilaveleri için 5000 x büyütme ile SEM mikroyapı görüntüleri incelenmiştir.



Şekil 7. Farklı NaCl oranlarında 15 sa. öğütme süresi için SEM analizi görüntüleri: sırasıyla (a) Al-%5 NaCl ilavesi, (b) Al-%10 NaCl ilavesi (c) Al-%15 NaCl ilavesi

Şekil 7’de görüldüğü gibi NaCl ilavesi yüzdesi arttıkça öğütme etkileri daha iyi görülmüştür. 20 µm ölçek skalasında tane boyutlarının düştüğü görülmektedir. Al-%15 NaCl tozunda 20 µm ölçekte öğütme etkileri daha iyi görülmüş yaklaşık 2-3 µm civarına gelmiştir. Tuz yüzdesinin artmasıyla tozlar daha da küçülmüş ve daha fazla girinti çıkıntı oluşmuştur. Böylece hidroliz için reaksiyona girecek daha fazla yüzey alanı sağlamıştır. Bu da hidrojen üretimi için olumlu etki yaratmaktadır.

Şekil 8’de Al ve %15 NaCl ilavesi, 5, 10 ve 15 sa. öğütme süresi için 1000 x büyütme ile SEM mikroyapı görüntüleri incelenmiştir. Şekil 8’de görüldüğü gibi NaCl ilavesi aynı olduğunda öğütme sürelerinin etkisi incelenmiştir. 100 µm ölçek skalasında tane boyutlarının düştüğü görülmektedir. 15 sa. öğütme için 100 µm ölçekte öğütme etkileri daha iyi görülmüş yaklaşık 2-3 µm civarına gelmiştir. Öğütme süresi arttıkça daha küçük toz parçacıkları oluşmakta ve daha fazla reaksiyon yüzeyi oluşmaktadır. Bunun sonucunda da daha yüksek hidrojen üretim hızı oluşmaktadır. Öğütme süresi arttıkça hidrojen üretim hızı artmaktadır.



Şekil 8. Al ve %15 NaCl ilavesi için SEM analizi görüntüleri: sırasıyla (a) 5 saat, (b) 10 saat, (c) 15 saat öğütme süreleri için

4. SONUÇ

Alüminyum aktif bir metal olduğu için alüminyumun kullanımı ile hidrojen üretimi sağlanabilmektedir. Al tozlarının bilyalı değirmende öğütülmesi ile Al daha küçük tozlara dönüşmekte ve böylece Al yüzeyinde oluşan çatlaklar, girinti ve çıkıntılar ile yeni yüzeyler oluşmaktadır. Bu yüzeyler daha fazla reaksiyona girecek yüzey alanı anlamına gelmekte ve hidrojen üretim hızı artmaktadır. Fakat alüminyumun hidrolizi yöntemiyle hidrojen üretiminde sorunlarla karşılaşılabilir. Bu sorun alüminyum yüzeyinde oluşan pasif oksit tabaka olmaktadır. Bu tabaka alüminyumun hidrolizini bir süre sonra kesintiye uğratmaktadır. Bu durumu engellemek için alkali çözeltilerin kullanımı sağlanabilmektedir. Saf suyun yanında alkali çözeltilerin kullanımı, alüminyum yüzeyinde oluşan pasif oksit tabakanın çözünmesini sağlayarak hidrojen üretiminin devamlılığını sağlamaktadır. Böylece hidrojen üretimi verimini arttırmaktadır. Alkali çözeltilerin konsantrasyonu ile birlikte reaksiyon sıcaklığının artışı da alüminyum yüzeyinde oluşan pasif oksit tabakanın oluşumunu yavaşlatarak hidrojen üretimini arttırmaktadır. Fakat alüminyum yüzeyinde pasif oksit tabakanın oluşumunu ne kadar geciktirsek de bir süre sonra oluşması kaçınılmaz olduğu için hidrojen üretimi duracaktır. Amaç, bu pasif oksit tabakanın oluşmasını mümkün olduğunca geciktirerek hidrojen üretiminin devamlılığını sağlayıp, hidrojen üretimi verimini arttırmaktır. Alüminyum ile birlikte NaCl kullanıldığında bilyalı öğütme sırasında katı sert tuz parçacıkları kesici görev alarak Al parçacıklarının küçülmesini sağlayabilmektedir, böylece Al daha küçük tozlara dönüşmekte ve hidroliz için daha fazla yüzey alanı oluşturarak hidrojen üretimini olumlu etkilemektedir. Ayrıca alüminyumun su ile hidrolizinden önce ve öğütme işlemi sırasında, tuz tabakası alüminyumun hava ile temasından koruyan inhibitör tabaka olarak görev yapabilmektedir. Böylece Al yüzeyinde pasif oksit tabakanın oluşmasını yavaşlatarak hidrojen üretimini olumlu etkilemektedir. Hidroliz reaksiyonunda NaCl'ün su ve alkali çözelti içinde çözünmesi de hidrojen üretim hızının artmasını sağlamaktadır. Tüm bu sebeplerden dolayı alüminyum tuz oranı arttıkça hidrojen üretimi artış göstermiştir. Sonuçlara bakıldığında en iyi hidrojen üretimi, Al ve %15 NaCl, 15 sa. öğütme süresi, 65°C sıcaklık, ve 1 M NaOH çözeltisiyle yapılan deneyde görülmüştür. Çevresel açıdan hiçbir zararlı etkisi olmayan bu tür çalışmaların artması ve geliştirilmesi ile hidrojen enerjisinin birçok alanda kullanımı sağlanabilecektir.

5. TEŞEKKÜR BÖLÜMÜ

Bu çalışma, yüksek lisans tezi için yapılmış olup Ege Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından mali olarak desteklenmiştir. (Proje no: 24190)

REFERANSLAR

- [1] Bolt, A., Dincer, I., & Agelin-Chaab, M., 2020, Experimental study of hydrogen production process with aluminum and water. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(28), 14232-14244.
- [2] Katsoufis, P., Doukas, E., Politis, C., Avgouropoulos, G., & Lianos, P., 2020, Enhanced rate of hydrogen production by corrosion of commercial aluminum. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(18), 10729-10734.
- [3] Wang, H. Z., Leung, D. Y., Leung, M. K. H., & Ni, M., 2009, A review on hydrogen production using aluminum and aluminum alloys. *Renewable and sustainable energy reviews*, 13(4), 845-853.
- [4] Ambaryan, G. N., Vlaskin, M. S., Dudoladov, A. O., Meshkov, E. A., Zhuk, A. Z., & Shkolnikov, E. I., 2016, Hydrogen generation by oxidation of coarse aluminum in low content alkali aqueous solution under intensive mixing. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(39), 17216-17224.
- [5] Phung, K. K., Sethupathi, S., & Piao, C. S., 2018, Production of H₂ from aluminium/water reaction and its potential for CO₂ methanation. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 140, No. 1, p. 012020). IOP Publishing.
- [6] Porciúncula, C. B., Marcilio, N. R., Tessaro, I. C., & Gerchmann, M., 2012, Production of hydrogen in the reaction between aluminum and water in the presence of NaOH and KOH. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 29, 337-348.
- [7] Irankhah, A., Fattahi, S. M. S., & Salem, M., 2018, Hydrogen generation using activated aluminum/water reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(33), 15739-15748.
- [8] Yang, H., Zhang, H., Peng, R., Zhang, S., Huang, X., & Zhao, Z., 2019, Highly efficient hydrolysis of magnetic milled powder from waste aluminum (Al) cans with low-concentrated alkaline solution for hydrogen generation. *International Journal of Energy Research*, 43(9), 4797-4806.
- [9] Ma, G.-L.; Dai, H.-B.; Zhuang, D.-W.; Xia, H.-J.; Wang, P., 2012, Controlled hydrogen generation by reaction of aluminum/sodium hydroxide/sodium stannate solid mixture with water. *Int. J. Hydrogen Energy*, 37 (7), 5811–5816.
- [10] Martínez, S. S.; Benítez, W. L.; Gallegos, A. A. Á.; Sebastian, P. J., 2005, Recycling of aluminum to produce green energy. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 88 (2), 237–243.
- [11] Zhao Z, Chen X, Hao M., 2011, Hydrogen generation by splitting water with Al–Ca alloy, *Energy*, 36 (5), 2782-2787.
- [12] Wang, H. W., Chung, H. W., Teng, H. T., & Cao, G., 2011, Generation of hydrogen from aluminum and water—effect of metal oxide nanocrystals and water quality. *International journal of hydrogen energy*, 36(23), 15136-15144.
- [13] Soler, L., Macanás, J., Munoz, M., & Casado, J., 2007, Aluminum and aluminum alloys as sources of hydrogen for fuel cell applications. *Journal of power sources*, 169(1), 144-149.