



**T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ENDÜSTRİYEL ATIK ISILARDAN
YÜKSEK SICAKLIKTA ELEKTROLİZ YÖNTEMİ İLE
HİDROJEN ÜRETİMİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ARZU COŞKUN AVCI

TEMMUZ 2014

DÜZCE

KABUL VE ONAY BELGESİ

Arzu COŞKUN AVCI tarafından hazırlanan Endüstriyel Atık Isılardan Yüksek Sıcaklıkta Elektroliz Yöntemi İle Hidrojen Üretiminin Araştırılması isimli lisansüstü tez çalışması, Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 30.06.2014 tarih ve 2014/597 sayılı kararı ile oluşturulan jüri tarafından Makine Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans olarak kabul edilmiştir.

Üye
Doç.Dr. Ethem TOKLU
Düzce Üniversitesi

Üye
Doç.Dr. Cenk ÇELİK
Kocaeli Üniversitesi

Üye
Yrd.Doç.Dr. Arif ÖZKAN
Düzce Üniversitesi

Tezin Savunulduğu Tarih : 15.07.2014

ONAY

Bu tez ile Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Arzu COŞKUN AVCI'nın Makine Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans derecesini almasını onamıştır.

Prof. Dr. Haldun MÜDERRİSOĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve etik kurallar içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını beyan ederim.

15 Temmuz 2014

Arzu COŞKUN AVCI

Sevgili Oğluma...

TEŞEKKÜR

Gerek hayatımda, gerek yüksek lisans öğrenimimde, gerek bu tez çalışmamda değerli fikir, tavsiye ve yardımlarını esirgemeyen, akademik ve kişisel birikimi ile beni yönlendiren, şahsıma hoşgörü ve sabır gösteren tez danışmanın, çok kıymetli hocam Doç.Dr. Ethem TOKLU' ya en içten dileklerle teşekkür ederim.

Çalışma yükümü tüm çalışmalarım boyunca sürekli paylaşan, yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen değerli eşim Halil İbrahim AVCI' ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Emeklerini ve desteklerini tüm yaşamımda hissettiğim ve daima hissedeceğim; anneme, babama, kardeşlerime ve yeğenime derin sevgi ve şükranlarımla...

Ve oğlum Said Furkan AVCI' ya ithaf ederim...

15 Temmuz 2014

Arzu COŞKUN AVCI

TEŞEKKÜR SAYFASI	I
İÇİNDEKİLER	II
ŞEKİL LİSTESİ.....	IV
ÇİZELGE LİSTESİ.....	VI
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	VII
ÖZET	1
ABSTRACT	2
EXTENDED ABSTRACT	3
1. GİRİŞ	6
1.1. ENERJİ KAYNAKLARI.....	6
1.2. HİDROJEN.....	9
1.2.1. Temel Özellikleri	9
<i>1.2.1.1. Atomik Yapısı</i>	<i>9</i>
<i>1.2.1.2. Diğer Yakıtlarla Bileşimi.....</i>	<i>10</i>
1.2.2. Fiziksel Özellikleri.....	11
1.2.3. Kimyasal Özellikleri.....	14
<i>1.2.3.1. Reaktivite.....</i>	<i>14</i>
<i>1.2.3.2. Enerji.....</i>	<i>15</i>
<i>1.2.3.3. Tutuşma.....</i>	<i>17</i>
<i>1.2.3.4. Hidrojen Kırılgenlığı.....</i>	<i>20</i>
1.3. ELEKTRONİZ TEKNOLOJİLERİ.....	21
1.3.1. Alkali Elektroliz.....	22
1.3.2. Proton Değişim Membran Elektroliz.....	25
1.3.3. Yüksek Sıcaklıkta Elektroliz.....	27
1.3.4. Elektroliz Teknolojilerinin Karşılaştırılması.....	32
1.4. ELEKTROLİZİN TEMEL İLKELERİ VE ANA BİLEŞENLERİ.....	35
1.4.1. Hücre Verimi ve Hücre Potansiyeli.....	35

1.4.1.1.Hücre Potansiyeli.....	35
1.4.1.2.Hücre Verimi.....	37
1.4.2. Elektrolizin Genel Termodinamiği.....	38
2. MATERYAL VE YÖNTEM	44
2.1. ATIK ISI KAYNAĞI.....	44
2.2. ISI DEĞİŞTİRİCİLERİ.....	48
2.2.1. Tasarım Kriterleri.....	48
2.2.2. Tasarım Süreci.....	48
2.2.3. Termal Analiz.....	50
2.3. YÜKSEK SICAKLIKTA ELEKTROLİZ	55
2.3.1. Termal Analiz.....	55
2.3.2. Katı Oksit Parametrelerinin Belirlenmesi.....	56
2.3.2.1. Alan Özgül Direnci (AÖD).....	56
2.3.2.2 Akım Yoğunluğu.....	57
2.3.2.3. Buhar Yararlanma Oranı (BYO).....	57
2.3.2.4. Buharın Giriş ve Hidrojenin Çıkış Molar Debisi.....	57
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	58
3.1. ISI DEĞİŞTİRİCİSİNİN TERMOHİDROLİK ANALİZİ.....	58
3.2. ELEKTROLİZÜNİTESİNİN ANALİZİ.....	61
3.2.1. Akım Yoğunluğu.....	61
3.2.2. Elektroliz Gerilimi.....	62
3.2.3. Üretilen Hidrojen Miktarı.....	64
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	67
5. KAYNAKLAR	69
ÖZGEÇMİŞ	74

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>	
Şekil 1.1.	Dünyada kullanılan enerji kaynaklarının dağılımı	8
Şekil 1.2.	Hidrojen molekülünün atomik yapısı	10
Şekil 1.3.	Bazı yakıtların kimyasal yapısı	11
Şekil 1.4.	Merkaptan ve tiyofenin kimyasal yapıları	12
Şekil 1.5.	Kimyasal enerji seviyeleri	14
Şekil 1.6.	Hidrojen alevi	19
Şekil 1.7.	Yakıt silindirinin yanması sonucu hidrojenin alev alması	20
Şekil 1.8.	Hidrojen kırılgenliğinin gösterimi	20
Şekil 1.9.	Alkali elektrolizin çalışma prensibi	24
Şekil 1.10.	Proton değişim membran elektrolizin çalışma prensibi	26
Şekil 1.11.	Kübik florit yapısı	28
Şekil 1.12.	Yüksek sıcaklıkta elektrolizin çalışma prensibi	30
Şekil 1.13.	KOEH' nin temel bileşenleri	30
Şekil 1.14.	AE, PEM için 353 K' de, YSE için 1123-1233 K' de polarizasyon eğrileri	33
Şekil 1.15.	Elektroliz hücresinde polarizasyon eğrisi	36
Şekil 1.16.	Hücre verimi	38
Şekil 1.17.	T_H ile T_L aralığında termal su ayrışımının şematik olarak gösterimi	39
Şekil 1.18.	Termal ayrışmanın teorik verimi	41
Şekil 1.19.	T sıcaklığında elektroliz işleminin şematik gösterimi	42
Şekil 1.20.	1 atm basınçta elektroliz için sıcaklığa bağlı enerji gereksinimi	47
Şekil 2.1.	Tasarlanan sistemin şematik diyagramı	47
Şekil 2.2.	Tasarlanan ısı değiştiricisinin genel görünüşü	50
Şekil 2.3.	Kanal demetlerinin ayrıntılı görüntüsü	50
Şekil 2.4.	Ters akışlı ısı değiştiricisinde sıcaklık dağılımı	54
Şekil 3.1.	Baca gazı çıkış sıcaklığına bağlı olarak transfer edilen ısının değişimi	59
Şekil 3.2.	Baca gazının ve buhar çıkış sıcaklığına göre buharın debisinin değişimi	60

Şekil 3.3	Şekil 3.2' nin ayrıntılı gösterimi	60
Şekil 3.4	Akım yoğunluğunun BYO' ya bağlı değişimi	62
Şekil 3.5	BYO değişiminin elektroliz gerilimine etkisi	63
Şekil 3.6	AÖD değişiminin elektroliz gerilimine etkisi	64
Şekil 3.7	BYO' nun üretilen hidrojen miktarının kütleli debisine etkisi	64
Şekil 3.8	BYO' nun üretilen hidrojen miktarının hacimsel debisine etkisi	65
Şekil 3.9	BYO=0.9 için AÖD' nin üretilen hidrojen miktarının hacimsel debisine etkisi	66
Şekil 3.10	BYO=0.5 için AÖD' nin üretilen hidrojen miktarının hacimsel debisine etkisi	66

ÇİZELGE LİSTESİ

		<u>Sayfa No</u>
Çizelge 1.1.	Hidrojen Metan ve Benzinin Buhar ve Sıvı Fazdaki Yoğunlukları	13
Çizelge 1.2.	Bazı Yakıtların Isıl Değerleri	16
Çizelge 1.3.	Bazı Yakıtların Enerji Yoğunlukları	17
Çizelge 1.4.	Bazı Yakıtların Patlama Noktaları	18
Çizelge 1.5.	Suyun Elektrolizinin Tarihsel Gelişimi	21
Çizelge 1.6.	Alkali Elektrolizin Genel Özellikleri	23
Çizelge 1.7.	PEM Elektrolizin Genel Özellikleri	27
Çizelge 1.9.	AE, PEM ve YSE' nin Ayrıntılı Karşılaştırılması	33
Çizelge 1.10.	AE, PEM ve KOEH' ın Karşılaştırılması	33

SİMGELER VE KISALTMALAR

Enom	Termonötral Gerilim (Volt)
G	Serbest Gibbs Enerjisi (kJ)
F	Faraday sabiti (96485 Coulomb/mol)
V	Entalpi Gerilimi (Volt)
E	Elektroliz Gerilimi (Volt)
i	Akım yoğunluğu (Amp/cm ²)
AÖD	Alan özgül direnci
BYO	Buhar yoğunlaşma oranı (%)
n	Elektroliz yığınlarının sayısı
N	Elektroliz hücresinin sayısı
A	Elektrolizörün alanı (m ²)
T	Sıcaklık (°C,K)
X	Mole derişimi
Z	Valans elektronlarının sayısı
Cp	Özgül Isı (J/molK)
R	İdeal gaz sabiti (82.0578 atm/kmolK)
LMTD	Logaritmik sıcaklık farkı (K)
k	Termal iletkenlik katsayısı (W/mK)
Dh	Hidrolik yarıçap(m)
Re	Reynolds Sayısı
Nu	Nusselt Sayısı

ÖZET

ENDÜSTRİYEL ATIK ISILARDAN YÜKSEK SICAKLIKTA ELEKTROLİZ YÖNTEMİ İLE HİDROJEN ÜRETİMİNİN ARAŞTIRILMASI

Arzu COŞKUN AVCI

Düzce Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Ethem TOKLU

Temmuz 2014, 74 sayfa

Enerji insanoğlunun temel girdilerinin karşılanmasında, ülkelerin sosyal ve ekonomik olarak kalkınmasında en önemli ihtiyaçlardan biridir. Sürekli olarak gelişen teknoloji ile birlikte yükselen ivmeyle enerji talebindeki artışı, çevre dostu olan ve sürdürülebilir olarak sağlayabilecek en ileri teknolojinin hidrojen enerji sistemi olduğu bilinmektedir. Bu tez, çizilen çözüm çemberi içerisinde atık ısının değerlendirilerek hidrojen üretimine yönelik etkin, verimli ve çok disiplinli bir çözüm paketi oluşturmayı amaçlamaktadır.

Tezin amacı doğrultusunda oluşturulacak çözüm paketi iki ana süreçten oluşmaktadır.

- İlk süreç atık ısının bir ısı değiştirici ile yakalanmasıdır. Bu süreçte tasarım limitlerimizi, akışkanın kabul edilebilir basınç kaybı ve transfer edilebilir toplam ısı miktarı belirlemiştir.
- İkinci süreç yüksek sıcaklıklı buhar elektrolizi ünitesi ile hidrojen üretimidir. İlk süreçte yakalanan ısı, bu elektroliz ünitesinin ısı desteğini sağlamıştır. Bu süreçte farklı opsiyonların analizi yapılmıştır.

Isı değiştiricisi tasarımında öncelikle gerekli literatür taraması yapılmıştır. Optimum değerlere sahip olan geometri baz alınarak parametrik analitik ısı transfer hesapları yapılmıştır. Ardından akışkanın maruz kalacağı basınç ve ısı kaybı değerleri, çevresel faktörler göz önüne alınarak limite edilmiştir. Daha sonra ısı değiştiricinin transfer etmesi gereken ısı miktarı göz önüne alınarak ikincil bir optimizasyon ve modelleme yapılmıştır. Yüksek sıcaklıklı buhar elektrolizi ünitesi tasarımında hidrojen üretim hızı ve verimini belirleyen temel faktörler olan elektroliz hücre ve yığın sayısı, hücre alanı gibi değerler önceki çalışmalar baz alınarak yapılan literatür taraması ile belirlenmiştir. Buharın akış debisini ve sıcaklığını belirleyen temel etken olan baca gazının çıkış sıcaklığının, termal elektrolizi etkileyen faktörlere bağlılığı, tasarlanan sistem için analiz edilmiştir.

Anahtar sözcükler: Atık ısı, elektroliz, enerji, hidrojen, ısı değiştirici, yüksek sıcaklıkta elektroliz.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF HYDROGEN PRODUCTION WITH THE METHOD OF HIGH TEMPERATURE ELECTROLYSIS USING INDUSTRIAL WASTE HEAT

Arzu COŞKUN AVCI
Duzce University
Graduate School of Natural and Applied Sciences,
Department of Mechanical Education
Master of Science Thesis
Supervisor: Assist. Prof. Dr. Ethem TOKLU
July 2014, 74 pages

Energy is one of the most important needs for fulfillment of humankind's main inputs, for social and economical development of the country. Along with the constantly developing technology the most advanced technology is known that hydrogen energy system which is environmental friendly and sustainable can be met the increasing energy requirements. This thesis aims to create an efficient, effective and multi-disciplinary solution package within the circle drawn to produce hydrogen evaluating the waste heat.

The solution package which will be created for the purpose of the thesis consists of two main processes:

- The first process is to catch the waste heat with a heat exchanger. In this process, design limits are determined by an acceptable pressure drop of fluid and the total amount of heat that can be transferred.
- The second process is to produce hydrogen using high-temperature steam electrolysis. Captured heat in the first process provides the heat of the electrolysis. In this process, the geometry of the electrode and material are focused on fundamental issues. In this process, the efficiency of the different options and economic analysis was performed.

Literature review was made for heat exchanger design. Parametric analytic heat transfer calculations based on geometry having optimal values were performed. Then pressure of the fluid and heat transfer losses are limited taking into account environmental factors. Number of electrolysis cell, the number of stacks and cell area which are the parameters that affect the high temperature electrolysis are determined on the basis of previous studies with a literature search. Steam temperature and steam flow rate that are calculated parametrically for the system.

Keywords: Energy, electrolysis, hydrogen, heat exchanger, high temperature electrolysis, waste heat.

EXTENDED ABSTRACT

INVESTIGATION OF HYDROGEN PRODUCTION WITH THE METHOD OF HIGH TEMPERATURE ELECTROLYSIS USING INDUSTRIAL WASTE HEAT

Arzu COŞKUN AVCI
Duzce University
Graduate School of Natural and Applied Sciences,
Department of Mechanical Education
Master of Science Thesis
Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ethem TOKLU
July 2014, 74 pages

1. INTRODUCTION:

The necessity for the highly efficient production of hydrogen increased as the hydrogen economy emerged as a promising answer for tomorrow's energy woes. The generation of hydrogen through electrolysis possessed several advantages, such as high efficiency, low pollutant emissions and flexible fueling strategies. This thesis aims to create an efficient, effective and multi-disciplinary solution package within the circle drawn to produce hydrogen evaluating the waste heat. The main goal of this research was to increase the efficiency of hydrogen production by operating the Solid Oxide Electrolysis Cell (SOEC) at an optimum combination of operating conditions. Theoretically, the efficiency of a solid oxide electrolysis cell improved with increased temperature as a result of reduction in the Gibbs free energy change. This thesis was investigated to recover the portion of the heat and to convert to useful work released into the atmosphere by flue gases. In this thesis, values that can vary according to the materials and manufacturability of hydrogen are analyzed.

2. MATERIAL AND METHODS:

The first stage of the solution package is recovered the heat energy which is contained in the flue gas by using a heat exchanger. At this point, heat exchangers are investigated that are available on market and heat exchanger which provides the package has been designed on. However, heat transfer capacity and pressure loss of heat exchangers which are available on market are not within acceptable limits for our solution package.

Therefore, it is decided to design a heat exchanger which is suitable for solution package. Thermohydraulic analyzes were performed in MATHCAD Prime 3.0 platform. This situation makes it adaptable solution package. Parameters that affect the operation of the solid oxide electrolysis cells are area specific resistance, steam utilization, electrolysis voltage, thermoneutral voltage, current density, number of electrolysis cell and number of stack. Number of electrolysis cell, the number of stacks and cell area are determined on the basis of previous studies with a literature search. Steam temperature and steam flow rate that are calculated parametrically on MATHCAD 3.0 platform are defined input values of electrolysis unit. Flue gas exit temperature which is the main factor for steam temperature and steam flow rate dependence on the factors affecting the thermal electrolysis are analyzed for the designed system.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS:

The first module of the package, is an extreme heat exchanger. All analyzes that are made on Mathcad Prime 3.0 Platform, show that each unit of heat exchanger system would be 1634 kW. Total flue gas flow is 68,810 m³/hr. Heat exchanger inlet flue gas temperature is 534 °C. Discharge temperature of the flue gas to the atmosphere takes values in a certain probability. Therefore, flue gas exit temperature from heat exchanger is defined 100 °C respectively. The second layer that transfer heat flux are fed with distilled water at 15 °C. Water must leave this layer in the form of dry steam at 250 °C. The second module of packages is hydrogen production by high temperature electrolysis method. Steam utilization is the measure of the steam utilized for the production of hydrogen. If the flue gas temperature decreases, the steam production increases. If the steam utilization increases, hydrogen production increases and so current density will be increase. Calculations show that electrolysis voltage is 1.44939 V and current density is 2.65 A/m² when the flue gas exit temperature is 100 °C, steam flow rate is 0.4977 kg/s and steam utilization is 0.9. In the solid oxide electrolysis cell of the mass of produced hydrogen depends on molar concentration of hydrogen and steam, mass of the inlet steam and the current density. When the flue gas temperature is low, the amount of produced hydrogen is maximum. If steam utilization is 0.9, a 18 kg/sa hydrogen generator is determined.

4. CONCLUSION AND OUTLOOK:

Hot flue gas which is released to the atmosphere from Düzce Cam A.Ş. plants's

chimneys causes internal heat pollution. This thesis was investigated to recovery the portion of the heat and to convert to useful work released into the atmosphere by flue gases. All data used in the analysis of waste heat are all Düzce Cam A.Ş. real data. Thesis for the design and analysis was performed parametrically. This situation makes it possible to have adapted well for other industrial facilities which produce waste heat. Düzce Cam A.Ş. uses pure hydrogen 80 m³/hr for producing glass and this hydrogen is purchased from a foreign company. In this thesis, values that can vary according to the materials and manufacturability of hydrogen are analyzed. The boundary condition that is determine the solution package's yield and economic value is temperature of the flue gas that is released to the atmosphere is shown by thermal analysis. This is to be expected, because the main energy input of all processes within the package is the difference in enthalpy between the gas terminals of the flue gas. In the solutions provided with the package have an electrolysis unit which is enough to supply the hydrogen needs and have the waste heat which is free of charge heat source. Thus each steam inlet temperature above ambient temperature results will constitute an economically meaningful. This thesis is significant in today's economy and also it is a preliminary work for for tomorrow's energy efficiency-oriented industry.

1.GİRİŞ

1.1. ENERJİ KAYNAKLARI

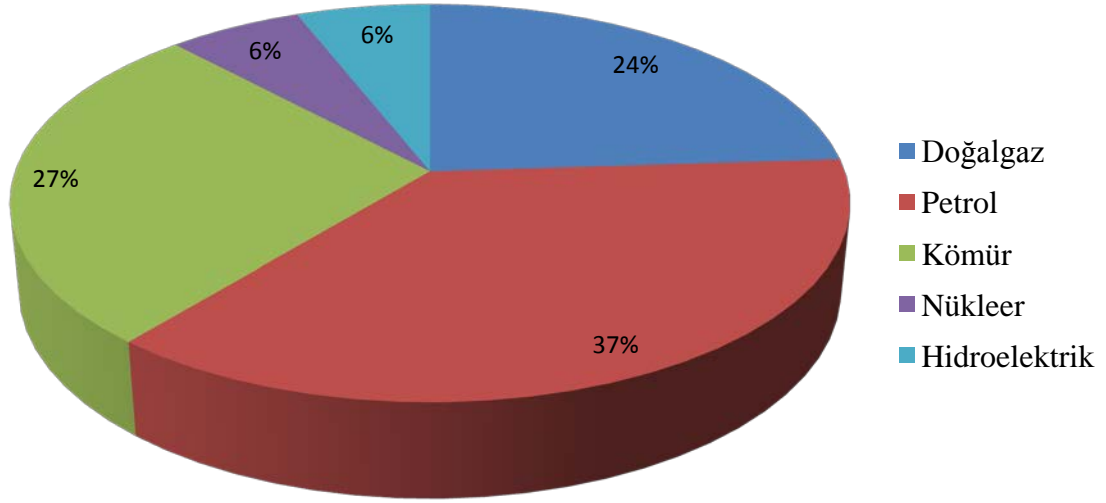
Teknoloji, insanoğlunun bilgiyi sanayideki işlemlerde sistematik olarak uygulamaya almak için tasarladığı rasyonel bir disiplindir. Teknolojinin gelişimi ile en gerekli şey enerjidir. Enerji insanoğlunun temel girdilerinin karşılanmasında, ülkelerin sosyal ve ekonomik olarak kalkınmasında en önemli ihtiyaçlardan biridir [1]. Toplumsal yaşamın merkezinde yer alan enerjiye yönelik ihtiyacın belirlenmesi, karşılanması, iletilmesi kısacası enerjide planlama bir zorunluluktur. İşte bu zorunluluğun sonucu olarak da tüm ülkeler, özellikle gelişmiş ülkeler, yaşam standartlarını arttırmak için enerji üretimlerini arttırmaya çalışmaktadır [2].

1700' lü yılların sonuna doğru, insanlar birincil enerji kaynağı olarak odun yerine kömür kullanmaya başlamışlardır. 19. Yüzyılın sonlarına doğru, petrol bir çok uygulamada kömürün yerini almıştır. 20. Yüzyılın ortalarına doğru ise doğalgaz birincil yakıt olarak kullanılmaya başlanmıştır [3,14]. Dünya enerji gereksiniminin büyük bölümünü fosil kaynaklıyakıtlardan karşılandığı Şekil 1.1' de gösterilmiştir [2]. Geleneksel fosil yakıtlara artan bağımlılık ve birincil enerji kaynaklarının azalması arasındaki büyüyen uçurum, küresel iklim değişikliği ve son yıllarda dünya çapında bilinen çevresel yıkım yeni ve temiz enerji kaynaklarının ihtiyacını gündeme getirmiştir [4]. Dünya Enerji Konseyinin tahminine göre 2050 yılına kadar global enerji tüketimi için %1,3 oranında büyüme beklenmektedir. Enerji tüketimindeki bu artış, uygun yenilenebilir enerjilerin artan payına rağmen yine de büyük çoğunlukla fosil yakıtlar tarafından karşılanmaktadır. Ancak hem fosil yakıtların artan enerji ihtiyacı karşısındaki yetersizliğe, hem CO₂ emisyonlarındaki artışa bağlı olarak, araştırmalar vazgeçilmez enerji kaynağı için uygun alternatifler arama yönünde gelişme göstermiştir [4].

Dünyanın temiz enerji seçimi doğrultusunda gelişmekte olan tüm teknolojiler hidrojen üzerinde yoğunlaşmıştır. Hidrojen evrenin kütlelerinin % 75' ini oluşturan ve evrende en çok bulunan elementtir [5,14]. Ancak elementel hidrojen dünyada oldukça az bulunur ve fosil yada yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilir [3,6,14].

Esnek, uygun maliyetli, güvenli, yerli olarak üretilebilen, ekonominin birçok sektöründe ve ülkenin her yerinde kullanılabilen hidrojen, aşağıda sıralandığı gibi çeşitli avantajlara sahip ideal ve umut verici ikincil enerji taşıyıcısıdır [1,7,15]:

- Hidrojen yenilenebilir enerji kaynakları da dahil olmak üzere herhangi bir enerji kaynağı kullanılarak üretilebilir.
- Hidrojen elektrik kullanılarak üretilebilir ve nispeten yüksek verimle elektriğe çevrilebilir. Hidrojenin güneş enerjisinden doğrudan üretim süreçleri de geliştirilmiştir.
- Fosil yakıtlar son kullanımda sadece bir süreç ile dönüştürülürken, hidrojen kullanılacak enerji şekline beş farklı süreç ile dönüştürülebilmektedir.
- Son kullanımda hidrojen kullanılacak enerji şekline dönüşürken en yüksek verime sahiptir. Hidrojen fosil yakıtlardan %39 daha verimlidir. Kısaca hidrojen birincil enerji kaynaklarını korur.
- Hidrojen gaz şeklinde (büyük ölçekli depolamada), sıvı şeklinde (hava ve uzay ulaşımında) veya metal hidrit şeklinde (araçlar ve diğer küçük ölçekli depolamada) depolanabilir.
- Hidrojen boru hatları veya tankerler ile büyük mesafelere taşınabilir ve elektrikten daha ekonomik ve verimlidir.
- Hidrojen diğer yakıtlardan farklı güvenlik ekipmanı ve prosedürü gerektirse de onlardan daha fazla tehlikeli değildir. Hidrojen güvenlik sıralamasında propan ve metanın (doğal gaz) arasındadır. Yangın tehlikesi ve zehirlilik dikkate alındığında hidrojen en güvenilir yakıttır. Hidrojen elektrikten veya güneş enerjisinden üretilirken, taşınırken veya depolanırken ve son kullanımda herhangi bir kirlenici üretmez veya çevreye zararlı herhangi bir etkisi yoktur. Hidrojenin yanması veya yakıt hücresinde tüketilmesi sonucu son ürün olarak sadece su üretilir. Yanma yüksek sıcaklıkta olursa havadaki azot ve oksijenden NO_x oluşabilir. Ancak bu sorun diğer yakıtlarla aynıdır ve kontrol edilebilir.
- Çevresel hasarlar ve yüksek kullanma verimi dikkate alındığında güneş enerjili hidrojen enerji sistemleri en düşük etkin maliyete sahiptir.



Şekil 1.1.Dünyada kullanılan enerji kaynaklarının dağılımı.

Yenilenebilir enerji kaynakları kullanılarak üretilebilen hidrojen ile enerji güvenliği, hava kalitesi, sera gazı yönetimi alanlarında ciddi gelişme kaydedilecektir. Böyle bir sistemin, hidrojen üretimi, taşınması, kullanımı ve depolanması teknolojileri serisinin gelişimine ihtiyacı vardır [8,14]. Hidrojen elektrik üretiminde, araçlarda ve yakıt olarak ısınma amaçlı kullanılabilir [4]. Aynı zamanda amonyak yada metanol sentezi, demir cevherinin ve petrolün işlenmesi gibi bir çok kimyasal işlemde hammadde olarakda kullanılmaktadır [9,10,14]. Enerji tüketimindeki hızlı artış ile beraber büyük ölçekli hidrojen üretimi dikkat çekmektedir. Günümüzde, dünyadatemel olarak amonyak üretiminde ve sıvı yakıt dönüşümünde kullanılan yıllık hidrojen tüketim miktarı 50 milyon ton civarındadır. Geleceğin vizyonu sadece hidrojen kullanım teknolojilerine değil aynı zamanda da hidrojen üretim teknolojilerine de dayanmaktadır. Günümüzde hidrojenin %38' i buhar metan reforming ile, % 30' u kömürün gazlaştırılması ile, % 28' i petrol ile ve % 4' ü geleneksel elektroliz ile üretilmektedir [4]. Bunlardan yalnızca elektroliz ticari olarak temin edilebilmektedir [11]. Uzun dönem perpektifinden bakıldığında, buhar-metan reforming, hem fosil yakıtların tükenmesine hem de CO₂ oluşumuna neden olmaktadır. Geleneksel elektroliz, sağlam temellere oturmuş köklü bir teknolojidir. Elektroliz ile CO₂ emisyonu olmadan yüksek verimde hidrojen elde edilir. Ancak elektrolizin elektrik tüketmesi tatmin edici veriminin olmamasına ve maliyetinin yüksek olmasına neden olur [4].

1.2.HİDROJEN

1.2.1. Temel Özellikleri

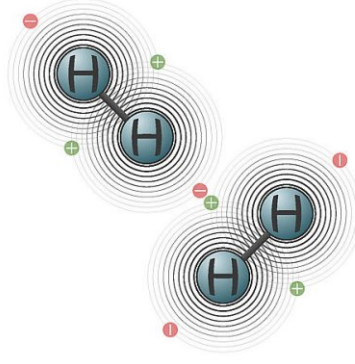
1.2.1.1.Atomik Yapısı

Yıldızlarda ve galaksilerdeki görünebilen maddenin % 75' ini oluşturan hidrojen, evrende en çok bulunan elementtir. Hidrojen doğadaki en basit elementtir. 1776 yılında Cavendish'in (1776) hidrojeni ayrı bir madde olarak tanımlamasından yıllarca önce 16. yüzyılda İsviçreli simyacı Paracelsus'un, asitlerin bazı metaller üzerindeki etkisini araştırması esnasında elde edilmiş, 1781 yılında Lavoisier tarafından adlandırılmıştır [12].

Bir hidrojen atomu, tıpkı güneş etrafında dönen tek bir gezegen gibi, bir yörüngede dönen tek elektrona ve yoğun merkezi bir çekirdeğe sahiptir. Hidrojen atomunda çekirdek bir proton içerir. Hidrojen atomunun kararlı izotopu olan döteryumun çekirdeğinde ise bir proton ve bir nötron bulunurken, radyoaktif olup sonunda helyumun bir izotopuna dönüşen diğer izotopu olan tridyum ise iki nötron ve bir protondan oluşan bir çekirdeğe sahiptir. Uzaydan gelen kozmik ışını akısı, atmosferde yol açtığı çekirdek tepkimeleriyle sürekli olarak dünyadaki tridyumu yenilerler. Tüm dünyada herhangi bir anda hemen hepsi okyanuslarda olmak üzere sadece 2 kg civarında doğal kaynaklı tridyum vardır.

Hidrojen atomunun kütesinin büyük bölümü çekirdektedir. Protonun kütesinin elektronun kütesinden yaklaşık 1800 kat fazla olması budurumu net bir şekilde açıklar ($m_p = 1.6726 \times 10^{-27}$ kg ve $m_e = 9.109 \times 10^{-31}$ kg). Atomun boyutunu tanımlayan elektron yörüngesinin yarıçapı ise çekirdeğin yarıçapından yaklaşık 100.000 kat daha büyüktür. Daha fazla sayıda elektron içeren ve daha ağır olan elementlere nazaran, hidrojen atomunun büyük ölçüde boş alandan oluştuğu açıktır.

Proton ve elektrondan oluşan hidrojen atomu elektriksel olarak nötrdür. Kimyasal olarak çekirdek etrafında dönen tek bir elektronun atomik düzenlemesi son derece reaktiftir. Bundan dolayı, hidrojen atomları doğal olarak molekül çiftleri halinde bulunur (H₂ formunda). Hidrojen çiftindeki her bir protonun ilişkili olduğu ve matematiksel olarak spin olarak tanımlanan bir alanı vardır.



Şekil 1.2. Hidrojen molekülünün atomik yapısı.

Protonları aynı spinli olan moleküller ortohidrojen, zıt spinli olan moleküller ise parahidrojen olarak adlandırılır. Oda sıcaklığındaki hidrojenin % 75' inden fazlası ortohidrojendir. Bu farklılık özellikle düşük sıcaklıklarda çok önemlidir. Çünkü ortohidrojen kararsız hale gelir ve ısı vererek daha kararlı olan parahidrojen formuna dönüşür. Bu ısı, sıvılaşma gibi özellikle düşük sıcaklıkta hidrojen işlemlerini komplike hale getirir [13].

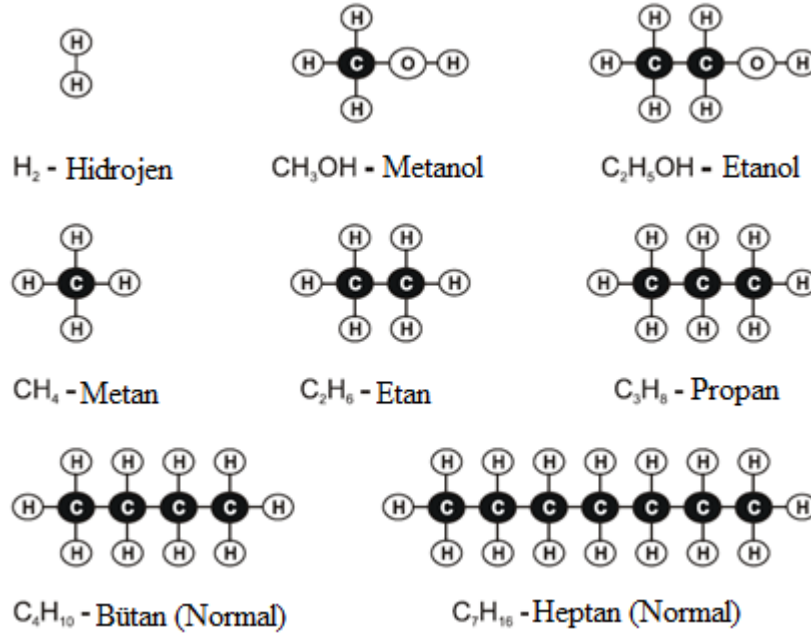
1.2.1.2. Diğer Yakıtlarla Bileşimi

Tüm hidrokarbon yakıtlar karbon ve hidrojen atomlarının moleküler kombinasyonudur. Karbon ve hidrojen atomlarının benzersiz geometride bir araya gelmesiyle oluşan binlerce hidrokarbon bileşiği vardır. Hidrokarbonların en basiti doğal gazın temel ögesi olan metandır. Doğalgazda metan dışında etan, propan, bütan ve pentanda bulunur. Metanın kimyasal formülasyonu CH_4 tür. Diğer yaygın hidrokarbonlar ise etan (C_2H_6), propan (C_3H_8) ve bütandır (C_4H_{10}).

Tüm hidrokarbonlar molekül başına beşten az sayıda karbon içermelerinden ve düşük moleküler ağırlıklarından dolayı hafif hidrokarbon olarak adlandırılırlar. Benzin başta heptan (C_7H_{16}) olmak üzere birçok hidrokarbonun biraraya gelmesiyle oluşan bir karışımdır. Asfalt, parafin ve mazotta bulunan benzin, dizel, gazyağı ve bileşenleri molekülleri başına içerdikleri yüksek karbon miktarı ve buna bağlı olarak büyük moleküler ağırlıkları ile ağır hidrokarbonlardır. En hafif hidrokarbonlar normal atmosferik basınçta ve atmosferde gaz formundadır. Hafif hidrokarbonlar bileşimlerinde 5-18 karbon bulundurulur ve atmosferik şartlarda sıvı formdadır ve viskoziteleri moleküler ağırlıkları ile orantılı olarak artar.

Alkol grubu içeren diğer kimyasal yakıtlar bir yada birkaç hidrokarbon grubu içerir.

Metanol (CH_3OH) ve etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) en bilinen alkol grubu içeren yakıtlardandır. Bunlar içten yanmalı motorlarda diğer hidrokarbonlarla karıştırılarak kullanılabilir [13].



Şekil 1.3. Bazı yakıtların kimyasal yapıları.

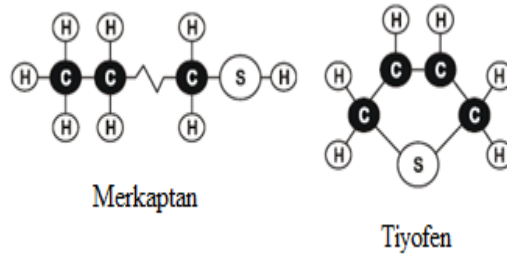
1.2.2.Fiziksel Özellikleri

Hidrojen, helyumdan sonra en düşük kaynama ve erime noktasına sahip olup kaynama noktası olan $-253\text{ }^\circ\text{C}$ ' nin altında sıvı ve erime noktası olan $-259\text{ }^\circ\text{C}$ ' nin altında katı formdadır. Bu sıcaklık değerlerinin çok düşük olduğu oldukça açıktır. $-73\text{ }^\circ\text{C}$ ' nin altındaki sıcaklıklar cryogenic sıcaklıktır ve bu sıcaklıkta sıvılar cryogenic sıvı olarak adlandırılır. Bir yakıtın kaynama noktası, yakıtın depo edilmesi için soğutulması ve sıvı halde de kullanılmasını tanımlayan sıcaklık değerini belirttiği için kritik parametredir. Sıvı yakıtlar gaz formda olan yakıtlara göre daha az yer işgal ederler, taşınması daha kolaydır. Bundan dolayı benzin, dizel, metan yada etanol gibi atmosferik koşullarda sıvı olan yakıtlar daha yaygın bir kullanıma sahiptir. Hidrojen ve metan gibi atmosferik koşullarda gaz olan yakıtlar ise kriyojenik sıvı yada basınçlı gaz olarak depolanması gerektiği için daha az bir kullanıma sahiptir.

Kaynama noktası $-44\text{ }^\circ\text{C}$ olan propan, atmosferik basınçta gaz halde olmasına rağmen ortalama basınçta sıvı formdadır. Hidrojenin kaynama noktası yaklaşık 13 bar basınçta

uygulanması ile en fazla -240°C ' ye kadar ulaşabilir ve bu noktadan sonra ek basıncın hiçbir olumlu etkisi yoktur. Hidrojen bir yakıt olarak kullanılacaksa yüksek basınçlı gaz yada cryogenik sıvı olarak depo edilmelidir.

Saf hidrojen kokusuz, rensiz ve tatsız bir gazdır. Bir sızıntıdan salınan hidrojen akımı gün ışığında görünmez. Merkaptan ve tiyofen gibi doğalgaza koku katkısı olarak kullanılan bileşikler içerdikleri zehir etkisi gösteren sülfür nedeniyle hidrojen yakıt hücresinde hidrojene koku vermek amacıyla kullanılamazlar. Fosil yakıtların reformasyonu ile hidrojen üretimi tipik olarak azot, karbondioksit, karbon monoksit ve diğer eser miktarda olan gazlarında hidrojene eşlik eder. Genel olarak bu gazların tümü kokusuz, renksiz ve tatsızdır [13].



Şekil 1.4. Merkaptan ve tiyofenin kimyasal yapıları.

Hidrojen zehirli olmayan bir gazdır, fakat havadaki oksijenin yerini alması sonucu basit bir boğucu gaz gibi davranabilir. Solunan hidrojen vücut içerisinde yanabilir bir karışım ortaya çıkmasına sebep olabilir. Solunan hidrojen bilinç kaybına ve boğulmaya neden olabilir.

Fosil yakıtların reformasyonu ile hidrojen üretimi tipik olarak azot, karbondioksit, karbon monoksit ve diğer eser miktarda olan gazlarında hidrojene eşlik eden bu gazlar, oksijenle yer değiştirerek boğucu bir gaz gibi davranabilirler. Ayrıca karbonmonoksit ciddi sağlık riskleri taşıyan tehlikeli bir gazdır.

Hidrojen en düşük atom ağırlığına sahip olmasından dolayı gerek gaz gerek sıvı fazlarında düşük yoğunluğa sahiptir. Gaz formundaki hidrojenin özgül hacmi ise 20°C ve 1atm basınç altında $11.9\text{ m}^3/\text{kg}$ ve sıvı hidrojenin özgül hacmi ise 1 atm basınç altında -253°C ' de $0.014\text{ m}^3/\text{kg}$ ' dir.

Çizelge 1.1. Hidrojen, Metan ve Benzinin Buhar ve Sıvı Fazdaki Yoğunlukları.

Materyal	Gaz Yoğunluğu (20 °C ve 1atm basınç altında)	Sıvı Yoğunluğu (Kaynama Noktasında ve 1atm basınç altında)
Hidrojen	0.08376 kg/m ³	70. kg/m ³
Metan	0.65 kg/m ³	422.8 kg/m ³
Benzin	4.4 kg/m ³	700 kg/m ³

Hidrojen sıvı formda depo edildiği zaman, hacminde meydana gelen bir artışa bağlı olarak genişerek atmosferik şartlara ulaşana dek buharlaşır. Hidrojenin genişleme oranı 1:848 olmasının anlamı, atmosferik şartlardaki gaz formdaki hidrojenin sıvı formdaki hidrojene göre 848 kat daha fazla yer kaplaması demektir. Hidrojen 3600 psig basınçta ve atmosfer sıcaklığında depo edildiği zaman, genişleme oranı 1:240 olarak bulunmuştur [13].

Bir sıvı olarak hidrojen yoğun değildir. 1 m³ suyun içerisinde 111 kg hidrojen varken, 1 m³ sıvı hidrojen ise 71 kg hidrojen barındırır. Suyun hidrojene göre daha sıkı bir moleküler yapısı vardır. Bu durum diğer sıvı yakıtlar ile de kıyas edilebilir. 1 m³ metan 100 kg, 1 m³ heptan ise 113 kg hidrojen barındırır. Hidrokarbonlar saf hidrojene göre daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmalarından dolayı kompakt hidrojen taşıyıcılarıdır. Taşıt yakıtı olarak kullanıldığı zaman uzun bir sürüş menzili için, hidrojenin düşük yoğunluğu daha büyük bir hacim gerekmektedir.

Hidrojen gazının molekülleri diğer gaz moleküllerinden daha küçüktür. Bundan dolayı hidrojen gazı havanın yada diğer birçok gazın geçemeyeceği bir çok malzeme üzerinden difüze olabilir. Sıvı hidrojen kaynama noktası kadar son derece düşük olduğu için, sıvı hidrojendeki sızıntılar çok hızlı bir şekilde buharlaşır. Hidrojen sızıntıları hava ile karıştığı zaman yangın riski oluşturabileceği için tehlikelidir. Küçük molekül boyutu sızıntı olasılığını artırır ve buda yüksek oranda difüzyona ve kaldırma gücüne neden olur. Bundan dolayı sızan hidrojen çok hızlı yükselir ve özellikle dışarıda seyreltik hale gelir. Bu durum lokalleşmiş tutuşma bölgesi meydana getirir ve bu bölge çok hızlı dağılır. Sıvı Hidrojen sızıntısı sonucu çok soğuk hidrojen buharlaştıktan sonra batmayan bir özelliğe sahip olur. Buna karşılık benzin ve dizelde sızıntılar yanlamasına yayılır ve yavaş yavaş buharlaşır. Propan gazı havadan daha yoğun olduğu için düşük alanlarda birikir ve yavaş

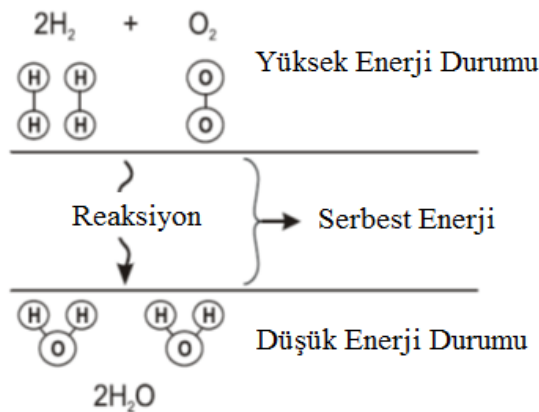
yavaş dağılır. Bu durum uzun süreli yangın ve patlama tehlikesi ile sonuçlanır. Metan havadan daha ağırdır ancak batmazlık seviyesi hidrojen ile yaklaşık aynıdır ve hidrojenden daha az hızlı yayılır [13].

1.2.3. Kimyasal Özellikleri

1.2.3.1 Reaktivite

Yüksek reaktivite tüm kimyasal yakıtların ortak karakteridir. Yakıt molekülleri havadaki oksijen ile bağ kurmaya başladıklarında bir kimyasal reaksiyon meydana gelir ve sonuçta reaksiyona giren moleküller, reaksiyona girmeyenlere kıyasla daha düşük bir enerji seviyesine indirgenirler. Kimyasal enerji seviyelerindeki değişim, bizim faydalı işe dönüştürebileceğimiz bir enerjinin açığa çıkmasıyla sonuçlanır. Bu durum, hem yanma reaksiyonlarında hem de elektrokimyasal reaksiyonlarda geçerlidir.

Bu kimyasal enerji, suyun yüksek bir irtifadan alçak bir irtifaya akması durumuna benzer şekilde açığa çıkar. Yüksek irtifadaki su potansiyel enerjiye sahiptir ve düşük irtifaya düşerken bu enerjisini kaybeder. Bahsedilen bu enerji, örneğin bir türbinin döndürülmesinde kullanılarak faydalı işe dönüştürülebilir [13].



Şekil 1.5. Kimyasal enerji seviyeleri.

Bu tür kimyasal reaksiyonlar, başlayabilmek için sıklıkla küçük bir miktar aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyarlar, fakat sonrasında açığa çıkan enerji dinamo etkisi göstererek reaksiyonu besler. Böylece, kıvılcım formundaki küçük bir aktivasyon enerjisi, hidrojen-oksijen karışımı ile bulunduğu anda, moleküller kuvvelice reaksiyon gösterir ve ciddi miktarda bir ısı, son ürün olan su ile birlikte açığa çıkar. Biz reaksiyonu bir alev yada

patlama olarak gözlemleriz. Açığa çıkan su da anında buharlaşarak aşırı ısınmış buhar formunda kaybolur. Bu su buharı, soğuyarak yoğunlaştığı takdirde görünür hale gelebilir. Uzay araçlarının kalkışı ardından oluşan bulutlar buna örnek teşkil eder.

Düşük enerji seviyesine ulaşıldığında, artık enerji harcanmıştır ve daha fazla iş üretilmez. Bu noktada iş üretmeye devam etmek istiyorsak ya daha da düşük bir enerji seviyesine kadar inebilmeli yada enerji girdisi sağlayacak harici bir kaynağı kullanarak yüksek enerji seviyesine tekrar çıkabilmeliyiz. Doğal buharlaşma, yoğunlaşma ve yağış döngüsü, güneş ve rüzgar enerjilerini kullanarak düşük enerji seviyesindeki suyu tekrar yüksek enerji seviyelerine ulaştırabilir. Alternatif olarak bir pompa suyu yüksek irtifaya ulaştırabilir fakat pompa bu esnada ciddi bir enerji tüketir [13].

Suyun hidrojen ve oksijene reformasyonu reaksiyonu tersinir bir reaksiyondur. Bundan dolayı, düşük enerji seviyesindeki suyun, hidrojenin yanması esnasında serbest kalan enerjiden biraz daha fazlasının ilavesiyle tekrar yüksek enerji seviyesindeki hidrojen ve oksijene dönüştürülmesi mümkündür. Bu durum, elektroliz ile hidrojen üretiminin ardındaki prensiptir. Hidrojen yanma sonucu açığa çıkan is oranını azalttığı için neredeyse ideal yakıttır denilebilir.

Hidrojen karbon yada sülfür içermez, dolayısıyla CO, CO₂ yada SO_x gazları oluşmaz. Hidrojen zayıf yanmaya imkan verir. Bu durum düşük yanma sıcaklığı ve dolayısıyla çok düşük oranda NO_x emisyonu ile sonuçlanır. Hidrojen zehirsizdir ve yanmamış hidrojen herhangi bir sağlık riski barındırmaz. Yakıt hücresinde hidrojen kullanıldığı zaman sıfır zararlı emisyon üretir (80 °C). Düşük çalışma sıcaklığından dolayı, azot oksitlenmeleri elimine edilir. İçeride yağ barındırmadığı için herhangi bir reaksiyon da olmaz [13].

1.2.3.2 Enerji

Alt ısı değer bir yanma tepkimesinde oluşan suyun buhar fazında olması durumunda açığa çıkan ısı enerjisidir. Üst ısı değer ise yanma tepkimesinde oluşan suyun sıvı fazda olması durumunda açığa çıkan ısı enerjisidir. Yani üst ısı değer buharlaşma ısısı dahil olmak üzere açığa çıkan toplam ısı enerjisidir. Bazı yakıtların alt ve üst ısı değerleri karşılaştırmalı olarak Çizelge 1.2.' de verilmiştir [13].

Çizelge 1.2. Bazı Yakıtların Isıl Değerleri.

Yakıt	Üst Isıl Değeri (kJ/kg)	Alt Isıl Değeri (kJ/kg)
Hidrojen	141.86	119.93
Metan	55.53	50.02
Propan	50.36	45.60
Benzin	47.50	44.50
Dizel	44.80	42.50
Metanol	19.96	18.05

Özellikle, hidrojenin reaksiyonu sırasında serbest kalan enerji, diğer benzin, dizel, metan yada propan gibi hidrokarbon yakıtların yanma ısılarının yaklaşık 2.5 katı kadardır. Bundan dolayı, aynı miktarda netice alabilmek için gerekli olan hidrojen kütlelerinin miktarı, diğer hidrokarbonların yaklaşık 1/3' ü kadardır. Hidrojenin yüksek enerji içeriği aynı zamanda patlama enerjisinin de diğer hidrokarbon yakıtların yaklaşık 2.5 katı olması anlamına gelmektedir. Hidrojen gazı patlamaları daha yıkıcıdır. Yangın süresi yanma enerjisiyle ters orantılı olma eğilimindedir. Böylece hidrojen yangınları diğer hidrokarbon yangınlarına göre daha hızlı azalır.

Enerji içeriği kütlece belli miktarda yakıtın enerji öiktarını ifade ederken, enerji yoğunluğu verilen hacim için enerji miktarını ifade eder. Enerji yoğunluğu, hidrojen atomlarının yakıt içinde ne kadar kompleks bir yapıda paketlenmiş olduklarının bir ölçüsüdür. Bu kompleks yapı arttıkça hidrojenin enerji yoğunluğu da artar. Aynı zamanda hidrokarbon yakıtlarının kompleks yapısı arttıkça, sahip oldukları karbon atomlarının sayısı da artacaktır. Bu durum bu yakıtları daha da yoğun hale getirir. Hidrojenin enerji yoğunluğu diğer hidrokarbonlara göre oldukça düşüktür [13].

Yakıtın enerji yoğunluğu, yakıtın sıvı yada gaz formunda depo edilmesine, gaz formunda depo edilirse, depo edildiği basıncına bağlıdır. Bu perpektiften bakılırsa;

- 500 L dizel tankı 400 kg yakıt içerir. Bunun eşdeğeri 252 atm' de depo edilen 8000 L' lik hidrojen gazıdır. Yani hidrojenin ağırlığının 150 kg olmasına rağmen hacimde 16 kat artış, yaklaşık 2.8'lik bir faktör ile yakıtın ağırlığının azalmasına karşılık gelmektedir.

- Aynı dizel tankı 2100 L sıvı hidrojenle doldurulabilmektedir. Bu durum hacimde 4.2 kat artış demektir.

Hidrojen metal hidrit olarak saklanırsa, hidrojen/dizel enerji dengesini korumak için dizel yakıtın her kilogramı 4.5 kg metal hidrit ile yerdeğiştirmelidir. Böylece 400 kg yakıt dolu olan 500 L' lik dizel tankı, aslında 1725 kg hibrit tankına dönüşmüş olur.

Çizelge 1.3. Bazı Yakıtların Enerji Yoğunlukları.

	Yakıt	Enerji Yoğunluğu (kJ/m³)
Hidrojen	1 atm, 15 °C, gaz fazında	10.050
	210 atm, 15 °C, gaz fazında	1.825.000
	703 atm, 15 °C, gaz fazında	4.500.000
	Sıvı fazda	8.494.000
Metan	1 atm, 15 °C, gaz fazında	32.560
	210 atm, 15 °C, gaz fazında	184.100
	Sıvı fazda	561.500
Propan	1 atm, 15 °C, gaz fazında	86.670
	Sıvı fazda	23.488.800
Benzin	Sıvı fazda	31.150.000
Dizel	Sıvı fazda	843.700
Metanol	Sıvı fazda	424.100

1.2.3.2 Tutuşma

Yanma yada patlama için temelde üç şey gereklidir: yakıt, oksijen ve ateşleme kaynağı. Yanıcı bir yakıt olan hidrojen, havanın hidrojen kabına girmesiyle yada kaptan havaya sızıntı olduğu zaman oksijen ile karışır. Ateşleme kaynakları kıvılcım, alev yada yüksek ısıdır [13].

Yakıtlar sadece gaz yada buhar fazında iken yanarlar. Hidrojen ve metan gibi yakıtlar atmosfer şartlarında gaz fazında bulunurken, benzin yada mazot gibi sıvı yakıtlar önce buhara dönüşür, sonra yakılırlar. Yakıtların ne kadar kolay buhara dönüşebildiklerini ifade eden karakteristik özellikleri parlama noktasıdır. Parlama noktası yakıtın yüzeyinde hava ile ateşlenebilir bir karışım oluşturabilmesi için gerekli buhar üretebileceği sıcaklık olarak tanımlanır. Parlama noktasında veya üzerinde bir sıcaklığa

sahip olan yakıtlarda buhar oluşur. Parlama noktası her zaman kaynama noktasından daha düşüktür. Atmosferik şartlarda gaz fazında olan hidrojen ve metan gibi yakıtların patlama noktaları ortam sıcaklığının altındadır. Atmosfer koşullarında sıvı fazda olan benzin, mazot gibi yakıtlar için patlama noktası alt tutuşma sıcaklığında görülür.

Çizelge 1.4. Bazı Yakıtların Patlama Noktaları.

Yakıt	Parlama Noktası
Hidrojen	< -253 °C, 20 K
Metan	< -188 °C, 85 K
Propan	< -104 °C, 169 K
Benzin	< -43 °C, 230 K
Metanol	< 11 °C, 284 K

Oksijen ve hidrojen moleküllerinin doğru oranlarda karışımları durumunda yanma reaksiyonu gerçekleşir. Eğer hidrojen oksijenden daha fazla ise, karışım zengin karışımdır ve oksijen tükenmiş olmasına rağmen yakıtın bir bölümü reaksiyona girmemiş olarak kalacaktır [13].

Hidrojen, metan, propan yada benzinden daha yüksek kendiliğinden yanma sıcaklığına sahip olsada, yanma enerjisi 0.02 mJ civarındadır ve bu değer kolay tutuşabildiğinin bir göstergesidir. Hidrojen düşük elektro ilekkenliğe sahiptir. Bu yüzden hidrojen gazının akışı veya karıştırılması elektrostatik yükleri oluşturabilir. Bu durum da kıvılcımlara neden olabilir. Bundn dolayı hidrojen taşıma ekipmanlarının tamamen topraklanmış olması gerekmektedir. Hidrojenin yanma hızı 2.65-3.25 m/s' dir. Bu değer metan ve benzinden daha yüksek bir değerdir. Bundan dolayı hidrojen çabuk yanar ve nispeten kısa ömürlüdür.

Su verme mesafesi yada su verme boşluğu içten yanmalı bir motorda kullanılan bir yakıtın yangın söndürme özelliklerini tarif eder. Hidrojenin su verme boşluğu 0.064 cm' dir ve benzin gibi diğer yakıtlardan yaklaşık olarak 3 kat daha fazladır. Bundan dolayı alevler önce silindir duvarında yer alırlar ve söndürülmesi benzin yangınlarına göre daha zordur. Bu küçük su verme mesafesi, hidrojen-hava karışımının emme valfine hidrokarbon-hava karışımından daha yakın olduğundan yangının geri gelme eğilimini artırır [13].

Hidrojen alevi çok solgun mavi renktedir ve kurum barındırmamasından dolayı neredeyse güneş ışığında görünmez. Alevin görünebilirliği hidrojen gazının içindeki nem ile yada ilave edilen katkı maddeleri (sülfür gibi) ile mümkün kılınmıştır. Hidrojenin alevleri karanlık yada uygun ışık altında rahatlıkla görülebilir. Hidrojen ateşi termal radyasyon yada ısı dalgaları aracılığıyla görülür. Birçok durumda hidrojen yangınındaki alevler, duman ve kurum üreten çevredeki maddeleri ateşleyebilir.



Şekil 1.6. Hidrojen alevi.

Hidrojen yangınları, sadece saf hidrojen yeterli konsantrasyonlarda hava ile karıştıran bir sızıntının bölgesinde mevcut olabilir. Türbülanslı sızıntıda, hava sızıntı çapının 5 katı olan kaçağın merkezine ulaşır ve hidrojen hava ile karışarak sızıntı çapının 500-1000 katına seyreltilir. Türbülanslı sızıntı açık havada olsaydı, tutuşma bölgesi sızıntı bölgesinin çok yakınında olurdu [13].

Birçok bakımdan hidrojen yangınları benzin yangınlarından daha güvenlidir. Hidrojen gazları daha hızlı yükselir ve yayılır. Bundan dolayı hidrojen yangınları dikey ve son derece lokalizedir. Hidrojen yakıtlı bir aracın hidrojen silindirlerinde kopmalar meydana geldiği zaman ateşlenirse, yanma arabadan oldukça uzak mesafede gerçekleşir.

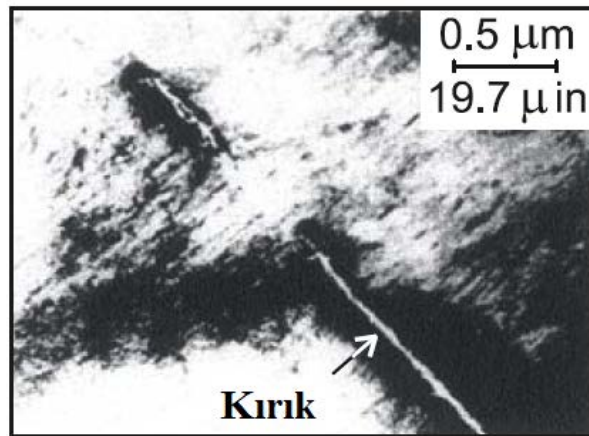
Hidrojen benzine göre daha kısa sürede daha fazla enerji ile yanar. Sıvı hidrojen depoları 3-6 cm/dk' da, sıvı metan depoları 0.3-1.2 cm/dk' da ve benzin depoları ise 0.2-0.9 cm/dk' da yanar.



Şekil 1.7. Yakıt silindirin yanması sonucu hidrojenin alev alması.

1.2.3.4. Hidrojenin Kırılğanlığı

Hidrojen ile temas halinde olan bir çok malzemede hidrojen kırılğanlığı denilen bir durum meydana gelir. Hidrojen kırılğanlığı metal yada metal olmayan bileşenlerde sızıntılara yada yıkıcı etkiler neden olur. Hidrojenin kırılğanlığa neden olan mekanizmalar tam olarak açıklanabilmiş değildir. Hidrojen konsantrasyonu, basıncı, sıcaklığı, saflık derecesi ile malzemenin stres düzeyi, stres oranı, metal bileşimi, metal çekme dayanımı, tane boyutu, ısıl işlem hikayesi ve mikrı yapısının kırılğanlığın oranını ve şiddetini etkilediği bilinmektedir. Hidrojen gazındaki nem oranı çatlakların oluşumunu hızlandırdığı için metal kırılğanlığa neden olur [13].



Şekil 1.8. Hidrojen kırılğanlığının gösterimi.

1.3. ELEKTROLİZ TEKNOLOJİLERİ

Elektroliz teknolojileri 373 K' nin altında Alkali ve Proton Değişimli Membran teknolojileri kullanılarak sıvı su ile yada 773 K' nin üzerinde Yüksek sıcaklıklı Elektrolizörler ile çalışılmıştır [16].

Tarihsel olarak elektrolizin düşük sıcaklık teknolojilerinden yüksek sıcaklık teknolojilerine geçişi Çizelge 1.5' de verilmiştir [16,17].

Çizelge 1.5. Suyun Elektrolizinin Tarihsel Gelişimi.

Yıl	Olay
1789	Suyun elektrolizinin Troostwik ve Deiman tarafından keşfedilmesi
1834	Elektroliz teriminin ilk kez Faraday tarafından kullanılması
1899	%15 Y ₂ O ₃ içerikli ZrO ₂ yüksek sıcaklıklı elektrolitin Nernst tarafından keşfedilmesi
1900	İlk endüstriyel alkali elektrolizin Schmidt tarafından üretilmesi
1902	Endüstriyel olarak kullanılan alkali elektrolizin sayısının 400' e ulaşması
1951	Lurgi tarafından yüksek basınçlı alkali elektrolizin üretilmesi
1962-1966	İlk proton değişim membran yakıt hücresinin Gemini-Apollo programı kapsamında geliştirilmesi
1967	İleri Alkali elektroliz dizaynı için "zero-gap" elektrot dizaynının Costa ve Grimes tarafından geliştirilmesi
1960	NASA çalışmalarında Katı Oksit Elektroliz Hücresinin geliştirilmesi
1987	İlk 100 kW' lık Proton değişim membran elektrolizörünün ABB tarafından geliştirilmesi
1970-1980	Dornier, Westinghouse ve Lurgi tarafından 1273 K' de çalışan borulu Katı Oksit Elektroliz Hücresinin geliştirilmesi
2000	1073 K' de çalışan düzlemsel Katı Oksit Elektroliz Hücresinin geliştirilmesi

1.3.1. Alkali Elektroliz

Elektroliz teknolojisi içerisinde en eski ve ticarileşmiş olan teknolojidir [16]. Elektroliz olayının keşfedilmesinden sonra alkaliz elektroliz, hidrojen üretimi için gelişmiş bir teknoloji haline gelmiştir [18]. Alkali elektroliz (AE) dünya çapında ticari düzeyde en genişletilmiş elektrolitik teknolojiyi oluşturmaktadır [19].

Elektroliz olayında kullanılacak çözeltideki elektrolit asit (pozitif hidrojen iyonlarına sahip) veya alkali (negatif hidroksil iyonlarına sahip) olabilir [20,21]. Çizelge 1.6' da Alkali elektrolizin genel özellikleri belirtilmiştir. Elektrolizörler tıpkı piller gibi, monopolar ve bipolar yapıda tasarlanır. Monopolar elektrolizörler, boşluklu ayırıcı yada diyafram ile ayrılan pozitif ve negatif elektrotları içerir. Elektrotlar paralel çiftler halinde bulunur ve tek bir elektrolit banyosu içerisinde batırılmış şekildedir [20].

Denklem 1.1' de görüldüğü gibi, katotta 2 su molekülü 1 molekül hidrojen ve 2 hidroksil iyonuna indirgenir. Hidrojen katot yüzeyinden gaz formunda uzaklaşır ve hidroksil iyonları ise katot ve anot arasında oluşan elektrik alanın etkisiyle boşluklu diyafram üzerinden anota doğru hareket eder ve burada Denklem 1.2' de görüldüğü gibi oksijene dönüşür. Oksijen ve hidrojenin her ikisinde sistemden gaz formunda uzaklaşırlar [20,22]. Bipolar elektrolizörler ise komşu hücreleri seri olarak birbirine bağlayan metal yapılar içerir [20].

Katot Reaksiyonu:



Anot Reaksiyonu:



Saf suyun içerisindeki, su moleküllerinin ayrışması sonucunda oluşan H^+ ve OH^- iyonları zayıf bir akımın taşıyıcılığını yapabilirler. Bu yüzden, saf suya elektrolit olarak, akım taşıyıcılığı yapacak bir iyon çiftinin katılması lazımdır. Bu iyonlardan artı yüklü olan 'katyon'ların indirgenme potansiyelinin hidrojen iyonunununkinden, eksi yüklü olan 'anyon'ların yükseltgenme potansiyelinin de hidroksid iyonunununkinden daha yüksek

olması gerekir. İndirgenme potansiyeli H^+ 'ya göre yüksek olan bazı katyonlar; Li^+ , Rb^+ , K^+ , Cs^+ , Ba^{+2} , Sr^{+2} , Na^+ , Mg^{+2} . En sık olarak kullanılan anyon ise, yükseltgenmesi çok zor olan SO_4^{-2} 'dir [20]. Asidik ve alkali çözelti konsantrasyonu seviyesi bu tür malzemelerin yüksek aşındırıcı davranışı nedeniyle pratikte sınırlıdır. %20 - 40' lık sodyumhidroksit yada potasyum hidroksit çözeltisi geniş bir kullanım alanına sahiptir. [23,24].

Çizelge 1.6. Alkali Elektrolizin Genel Özellikleri

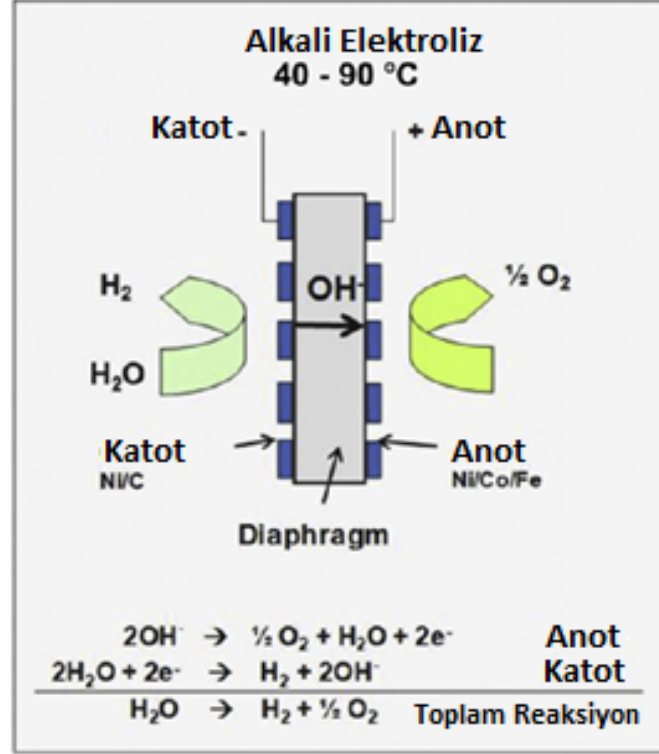
Sıcaklık ($^{\circ}C$)	60-80
Basınç (bar)	<30
Akım Yoğunluğu ($mAcm^{-2}$)	0.2-0.4
Gerilim (V)	1.8-2.4
Güç Yoğunluğu ($mW cm^{-2}$)	<1
Spesifik enerji tüketimi (sistem) ($kWhNm^{-3}$)	4.5-7.0
Hücre alanı (m^2)	>4
Hidrojen üretim oranı ($Nm^3 h^{-1}$)	760
Sistemin ömrü (yıl)	20-30
Degradasyon oranı (μVh^{-1})	<3

İki elektrot verim ve güvenlik amacıyla, ürün olarak oluşan gazları birbirinden ayrı tutma fonksiyonu olan diyafram ile ayrılır. Kullanılacak diyafram su molekülleri ve hidroksil iyonları için geçirgen olmalıdır [22].

Alkali elektrolizör yığınları kapasiteleri atmosferik basınçtan 3 MPa' a kadar ve 1 Nm^3h^{-1} ile 760 Nm^3h^{-1} arasında bir hidrojen üretim dağılıma sahiptir. Daha fazla hidrojen üretim oranı için çok sayıda yığın birleştirilebilir. Bu şekilde yapılmış en büyük yığın 33000 Nm^3h^{-1} kapasiteli ve 0.1 MPa basınçta hidrojen üretebilen bir üreteçtir [16,25].

Alkali elektroliz modülünün özgül güç tüketimi 4.1 - 4.5 $kWh_e Nm^{-3}$ civarındadır ve bu değer % 80- 85 verime tekabül eder. Tüm sistemin güç tüketimi yaklaşık 4.8 - 5.5 kWh_e

Nm^{-3} civarındadır ve bu değer % 65-75 arasında bir verimine tekabül eder. Aradaki % 10 civarında olan bu fark yardımcı bileşenlerin tüketiminden kaynaklanmaktadır. AE modülünün özgül güç tüketimi kurulumun boyutu ile kısmen orantılıdır. Başta sistem kontrol modülü olmak üzere yardımcı bileşenlerin baz tüketim değeri dikkate değerdir. Bundan doları büyük boyutlu sistemlerin daha iyi verim değerlerine ulaşmasına yol açar.



Şekil 1.9.Alkali elektrolizin çalışma prensibi.

Çoğu alkali elektroliz modülü maksimum gücün % 20 – 100' ü aralığında çalıştırılabilir. Maksimum gerilim 2V civarındadır ve bu gerilim değerindeki egzotermik işlemler aşırı ısı yönetim problemlerine sebep olurlar. H_2 ve O_2 gazlarının geri dönüşleri sonucu doğacak patlama riskini engellemek için gerekli minimum yük % 20 mertebesindedir [16,26]. Bu durum % 20 yük değerinin altında hücrenin tasfiye edilmesini ve kapatılmasını gerektirir. Aynı zamanda tavsiye edilen işlem aralığı maksimum güç değerinin %20' si ile % 100' ü arasındaki bölgedir. % 40'ın altındaki kısmi yükte çalışma üretilen hidrojenin saflığını etkiler ve sistem verimini nominal güçteki maksimum verim olan % 75' kıyasla % 60 seviyesine düşürür [16,25].

Düşük kısmi yükleme kapasitesi, kısıtlı akım yoğunluğu ve düşük çalışma basıncı alkali

elektrolizin temel üç sorunu olarak sıralanabilir. Kullanılan diyafram, ürün gazlarının çapraz geçişini tamamen engelleyemez. Bu sistemin hem verimini hem de güvenilirliğini de azaltır. Oksijen üretim oranı azaldığı ve hidrojen konsantrasyonu istenmeyen ve tehlikeli seviyelere (en düşük patlama sınırı $>4\% \text{ mol H}_2$) doğru şiddetle arttığı düşük yüklemelerde ($<40\%$) bu durum daha şiddetlidir. Diğer bir dezavantaj ise diyafram ve elektrolitten kaynaklanan yüksek omik kayıplara bağlı olarak elde edilebilen düşük akım yoğunluğudur. Sıvı elektrolite bağlı olarak sistem yüksek basınçta çalıştırılmaz. Ancak köklü ve ticarileşmiş bir teknolojiye sahip olan alkali elektroliz, düşük kurulum maliyetine sahip olup aynı zamanda bakım gerektirmeksizin görece uzun bir periyot boyunca stabil olarak çalışabilir [20].

1.3.2. Proton Değişim Membran Elektroliz

Katı polimer elektrolit konseptine dayalı ilk su elektrolizörü 1960' larda General Electric tarafından geliştirilinceye kadar yaygın olarak alkali elektrolizörler kullanıldı. Proton Değişim Membran (PEM) elektrolizörü, saf su ile beslenen ve alkali elektrolizde kullanılan alkaline elektrotlara göre daha güvenli olan iki elektrotlu bir elektrolizördür [16,27]. Elektrolitin proton iletkenliği sıcaklık arttıkça artar, ancak membranın bozulmaması için ortam basıncında sıcaklık 373 K ile sınırlıdır [16,28]. Kullanılan elektrotlar anot için genellikle titanyum, katot için grafitir. Elektrotlar platinyum yada iridyum/rytenyum katalizör ile kaplanır.

Denklem 1.4' de görüldüğü gibi, anotta oksijen ve proton (H^+ iyonları) üretilir, protonlar elektrik alanının etkisiyle elektrolit içinden göç ederler ve katotta hidrojene dönüşür (Denklem 1.3). Elektrotlar, gaz geçişini mümkün kılmak için geçirgen yapıdadır. Membran ise atmosferlerin ayrı olmasına olanak sağlar. Bu nedenle Şekil 1.10' da görüldüğü gibi oksijen anottan, hidrojen katottan dışarı akar.

Katot Reaksiyonu:

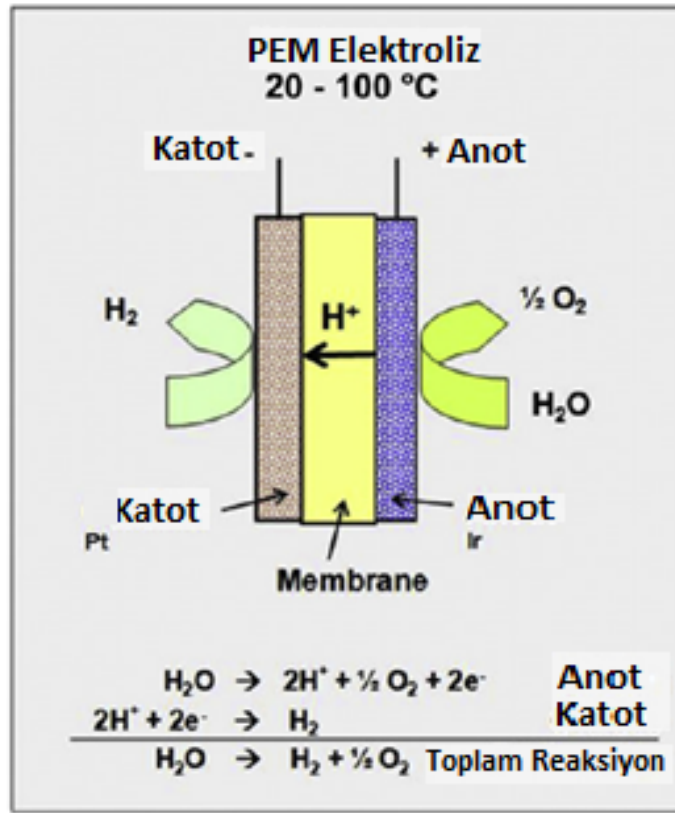


Anot Reaksiyonu:



Şekil 1.10' da PEM elektrolizin çalışma prensipleri belirtilmektedir. Polimer elektroliz membran (Nafion) yüksek proton iletkenliği ve düşük gaz geçirgenliği sağlayarak kompakt sistem sızayını ve yüksek basınçlı operasyonlarda iyi sonuç vermektedir. Küçük membran kalınlığı (~20-300 μm) katı polimer elektrolitin avantajlarından biridir.

PEM elektrolizörleri yüksek akım yoğunluğu kapasitesinde çalışabildikleri için işletme maliyeti düşüktür [20]. Ayrıca elektrokimyasal hücre içerisinde dolaşan korozif etkiye sahip bir elektrolitin olmaması sistemin alkali elektrolize göre daha güvenli olmasını sağlar [22]. Çizelge 1.7' de PEM Elektrolizin genel özellikleri belirtilmiştir [20].



Şekil 1.10. Proton değişim membran elektrolizin çalışma prensibi.

PEM Elektrolizör yığınlarının büyüklüğü $0.06 \text{ Nm}^3\text{h}^{-1}$ (0.3kW_e) ile $30 \text{ Nm}^3\text{h}^{-1}$ (150 kW_e) arasındadır. Üretilen hidrojenin ise basıncı atmosfer basıncından 3 Mpa ' a kadardır. Özgül güç tüketimi ise $3.9- 5.1 \text{ kWh}_e\text{Nm}^3$ 'tir. Sistem düzeyinde özgül güç tüketimi $6.0- 6.5 \text{ kWh}_e\text{Nm}^3$ 'tir. $10 \text{ Nm}^3\text{h}^{-1}$ den daha büyük üretimin olduğu sistemlerde ise özgül güç tüketimi $6 \text{ kWh}_e\text{Nm}^3$ ün altına inerek azalır [16,25].

Çizelge 1.7. PEM Elektrolizin Genel Özellikleri.

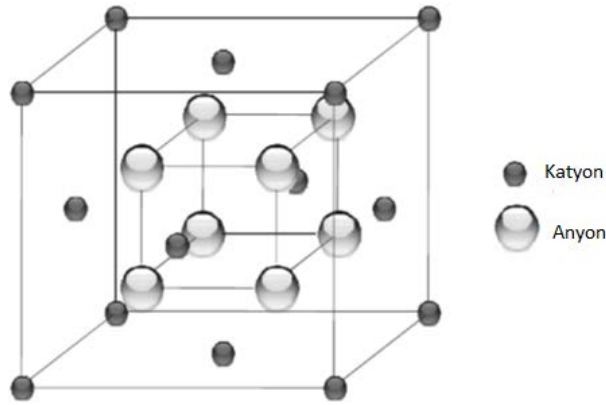
Sıcaklık (°C)	50-80
Basınç (bar)	<30
Akım Yoğunluğu (mAcm ⁻²)	0.6-2.0
Gerilim (V)	1.8-2.2
Güç Yoğunluğu (mW cm ⁻²)	<4.4
Spesifik enerji tüketimi (sistem) (kWhNm ⁻³)	4.5-7.5
Hücre alanı(m ²)	<0.03
Hidrojen üretim oranı (Nm ³ h ⁻¹)	<10
Sistemin ömrü (yıl)	10-20

1.3.3. Yüksek Sıcaklıkta Elektroliz

1980 yılında Donitz ve Erdle tarafından tüp şekilli elektrolitin kullanımında katı oksit elektrolizörden bahsedilmiştir. O zamandan beri, elektrik enerjisini kimyasal enerjiye çeviren ve yüksek verimle hidrojen üreten katı oksit elektrolizörlere büyük ilgi vardır. 2013 yılında genel olarak teknolojik çalışmalar 973-1073 K aralığında gelişme göstermiştir ve birçok araştırma projeleri kullanım ömrünü arttırmak için çalışma sıcaklığını 873 K' in altına düşürme hedefi doğrultusunda ilerlemiştir [16,29,30]. Hücre geriliminin bozulmasının bir ölçütü olan kullanım ömrü, şu anda sanayileşme için hala çok yüksek olup prototip geliştirmek için yeterlidir. Yüksek Sıcaklıkta Elektroliz İşlemi, 1980' lerde Hot Elly projesi kapsamında gerçekleştirilen çalışmada Dornier-System GmbH, Lurgi GmbH, Robert Bosch GmbH işbirliği ile ilk kez gerçekleştirilmiştir ve patenti alınmıştır [16,31]. Bu projede, 0,7Nm³/h kapasiteli tüp şeklinde Katı Oksit Yakıt Hücresi prototipi üretilmiş ve 500 saatten fazla 1273 K' de çalıştırılmıştır [16,32,33]. Elektrolizörün yüksek maliyeti ve kısa süreli endüstriyel uygulamaların eksikliği nedeniyle araştırma 1987 yılında sonlandırılmıştır.

Yüksek sıcaklıkta elektroliz (YSE), Katı Oksit Elektroliz Hücresi (KOEH) ile bütünleşmiştir. KOEH'te kullanılan elektrolit elektrotlar arasında iyon taşıyıcısı görevini görmektedir. Elektrolit katı formdadır ve hücre de boru yada düzlemsel gibi farklı geometrilere tasarlanabilir. Yüksek sıcaklıkta elektrolizde kullanılacak elektrolit

malzemesi yüksek sıcaklıklarda indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları için de kararlı olmalıdır. Ayrıca çalışma sıcaklığında yüksek iyonik iletkenlik ve düşük elektrik iletkenliği olmalıdır. İnce, dayanıklı ve gözeneksiz film şeklinde bir yapı olmalıdır. Günümüzde florit yapılı ZrO_2 ile stabilize edilmiş Y_2O_3 KOEH elektrolit malzemesi olarak en çok tercih edilmektedir. Aynı zamanda bu malzeme yüksek sıcaklıkta termal ve kimyasal olarak kararlı, yüksek indirgenme – yükseltgenme iletkenliği ve yüksek mekanik dayanıma sahiptir [14,34-37]. Şekil 1.11’ de görüldüğü gibi florit yapısı merkezinde anyonları, çevresinde katyonların bulunduğu yüzey merkezli bir kübik yapıdır [14,34].



Şekil 1.11. Kübik florit yapısı.

Yüksek sıcaklıklarda zirkonya (ZrO_2), Zr^{+4} ün Ca yada Y gibi iki yada üç değerlikli katyonlar ile yer değişmesi ile daha düşük sıcaklıklarda kararlı bir yapıda olabilen kübik florit yapıdadır. Zr^{+4} daha düşük değerlikli katyonla değiştirildiğinde, elektronötralliyeyi korumak için oksijen iyonlarının konsantrasyonu azalır. Bu durumda oksijen boşlukları ve dolayısıyla oksit-iyon iletkenliği meydana gelir. Yeterli takviye meddeleri kübik yapısını stabilize etmek için gerekmektedir. Zirkonyum kübik yapısının kararlı olması için yaklaşık % 8-9 mol Y_2O_3 gerekmektedir [14,31].

Yüksek sıcaklıkta elektrolizde anottada olması gereken en önemli özellikler:

- Elektronik iletkenlik
- Anodik reaksiyon için katalitik aktivite
- Elektrolit malzemesi ile uyumluluk

Platinyum gibi soy metaller anot malzemesi olarak kullanılabilir. Ancak yüksek maliyet

nedeniyle ticari üretimde çok tercih edilmezler. Bazı metal oksitler ise daha düşük fiyatlı olup gerekli özellikleri sağlarlar. Elektrolit olarak YSZ kullanıldığında katot olarak uygun performans gösteren Stronsiyum Katkılı Lantan Manganit (LSM), anot için de uygun bir malzemedir [14,38,39]. Saf LaMnO₃ ortorombik yada rombohedral yapıdadır [34]. La⁺³ Sa⁺² yada Ca⁺² gibi daha düşük değerlikli katyonlarla yer değiştirdiği zaman, Mn⁺⁴ miktarı ve buna bağlı olarak oksijen içeriği artar ve transformasyon sıcaklığı sonunda azalır. Yüksek sıcaklıklarda Sr katkılı LaMnO₃((La_{1-x}Sr_x)MnO₃) kübik perovskit yapı sergilemektedir. LaMnO₃ 700 °C’ de 10 Scm⁻¹ in üzerinde elektrik iletkenliğe sahiptir [34]. Elektrik iletkenliği Mn’ nin valans değişiminden kaynaklanmaktadır. Mn⁺⁴ içeriği LaMnO₃’ ün Sr⁺² gibi düşük değerlikli katyonların takviyesi ile artar. Bu da elektrik iletkenliğini azaltır.

Yüksek sıcaklıkta elektrolizde katot olarak kullanılacak malzeme suyu ayrıştırmak için katalitik aktiviteye sahip olmalıdır. Bunun yanı sıra katotun iyonik iletkenliği de gereklidir. Yüksek sıcaklıkta elektrolizde anottada olması gereken en önemli özellikler:

- Oksijen iyonlarının anot yüzeyine taşınması için iyonik iletkenlik
- Suyun ayrışması için katalitik aktivite
- Katotta üretilen elektronları devre dışına iletmek için elektrik iletkenliğidir.

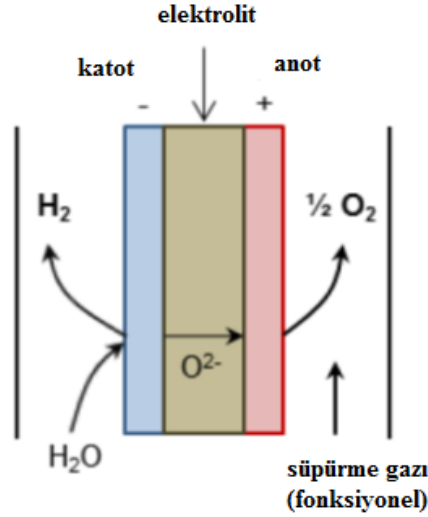
Hidrojen, indirgenmenin olduğu katotta ve oksijende yükseltgenmenin olduğu katotta üretilir. Sıvı su ile gerçekleştirilen düşük sıcaklıklı elektrolizin tersine, besleme su buharı ile olur. Şekil 1.12’ te YSE’ nin çalışma prensibi verilmiştir. Katotta, su molekülleri hidrojen molekülüne ve oksijen iyonuna (O⁻²) ayrışır (Denklem 1.5). Elektrik alanının etkisiyle O⁻² iyonları anota doğru göç eder ve burada Denklem 1.6’ da görüldüğü gibi yükseltgenerek saf oksijene (O₂) dönüşür. Bu oksijeni tahliye etmek için, hava yada buhar gibi süpürme gazı kullanılabilir [16,40].

Katot Reaksiyonu:



Anot Reaksiyonu:

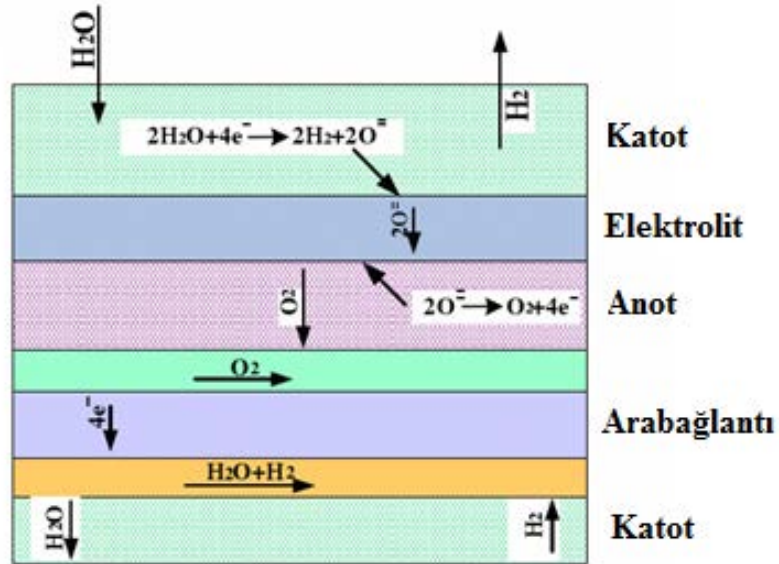




Şekil 1.12.Yüksek sıcaklıkta elektrolizin çalışma prensibi.

YSE' nin temel zorluklarını aşmak için güvenilir ve uygulanabilir bir sistem gerekmektedir. KOEH kullanarak gerçekleştirilen sıcak elektroliz yöntemi, dünyada kuvvetli bir şekilde gelişme göstermektedir.

KOEH Şekil 1.13' de görüldüğü gibi üç farklı katmandan oluşmuştur [4].



Şekil 1.13.KOEH' nin temel bileşenleri.

Orta katman gaz geçisine engel olan ve elekroyalıtkan bir malzemeden olup, oksit iyonlarının iletken elektrolit içerir. En alt katman anottur. En üstteki katman ise İtiryumla

stabilize edilmiş zirkonyum (yttria stabilised zirconia) (YSZ) ve nikel (Ni) kullanılarak yapılmış katottur. Elektrotlar elektronu ve oksit iyonlarını iyi iletmeli, ayrıca gaz molekülünün kolay geçebileceği ve gaz molekülü, oksijen iyonlarının ve elektronların karşılaşp reaksiyona girebileceği gözenekli bir yapıda olmalıdırlar. Ayrıca KOEH’da bağlantı ve kaplama mazlemeleri de kullanılmalıdır [4].

KOEH’ da; 750-950 °C aralığında indirgeme koşullarını sağlamak için buhar ve hidrojenden oluşan bir karışım yüksek sıcaklıklı katota gönderilir ve gözenekli katot üzerinden nüfuz eder. Katot ile elektrolit arasındaki arayüze ulaşır. Elektrolitte su molekülleri elektriksel olarak anottan taşınan iki elektron tarafından hidrojen ve oksijen iyonlarına ayrışır. Üretilen hidrojen katot katmanına geri düfuz eder. Simultane bir şekilde, oksijen iyonları anot katmanında oksijen moleküllerini yeniden oluşturmak için elektrokimyasal potansiyel tarafından elektrolitten çekilir.

Katot elektrolite bitişik nikel-zirkonya sermet katmanı ile saf nikeli içeren üst katmandan oluşmuştur. Ni-ZrO₂ katotunun kısmi oksitlenmiş nikel elementi, buharın elektrolitik kimyasal indirgenmesini iletmesinden önce azalmalıdır. Bunun yanı sıra, indirgenme ortamı saf nikel metalini koruma için operasyon boyunca ve kapatma süresinde de gereklidir.

Giren buhar – hidrojen karışımı hacimce %90 oranında buhar içerirken, çıkan karışım % 90 oranında H₂ içerir. Mevcut olan su-hidrojen gaz karışımı ya yoğunlaştırucudan geçer yada hidrojenin saflaştırılması için membran kullanılır [4].

KOEH’ in faraday verimi % 100’ dür. %115 nominal hücre verimi göz önüne alındığında, sistem veriminin nominal gerilimde ve buhar üretim yöntemine bağlı olarak (dış ısı kaynağı yada elektrik ile) % 95’ ten fazla olması beklenir [41]. Daha düşük gerilimin hücre bozulmasını engellemek için tercih edilmesine rağmen, maksimum teorik KOEH gerilimi 1.6 V civarındadır [41-42].

PEM ile kıyaslanırsa, pahalı soy metaller KOEH reaksiyonunda katalizör olarak gerekli değildir [41]. Ayrıca, yüksek çalışma sıcaklığı iç direnci azaltmak için olanak sağlar ve böylece daha yüksek güçte çalışmaya imkan verir. Araştırmalar hücre bozulmasını azaltmak ve 2015 yılında ilk endüstriyel projenin gerçekleştirilmesi için devam etmektedir [16,42].

Yakın zamanda yapılan çalışmalar YSE prosesinin uygulanabilirliğini ve yapılabilirliğini göstermiştir. Öncelikli olarak YSE' nin termodinamiği ve kinetiği, malzeme davranışları alanında güvenilir veriler kazanılması yönünde yoğun çaba sarfedilmelidir [4]. Seramik malzemelerin yüksek sıcaklık ve uzun dönem kullanımları ile ilgili problemlerin çözülmesi ile katı oksit elektrolizör teknolojisi hidrojenin gelecekteki seri üretimi için büyük bir potansiyele sahip olacağını göstermektedir [20].

YSE küçük ve büyük ölçekli uygulamalar için umut verici bir teknolojidir. Ayrıca, beklenen büyük çalışma aralığı YSE için mümkündür. Dahası, beklenen çalışma aralığının geniş olması durumu, sistem sıcaklığını kontrol etmek için uyarlanmış kontrol stratejilerinin geliştirilmesine imkan veren, yenilenebilir enerjinin depolanması işlemi için kullanımına olanak sağlar [16].

Yüksek sıcaklıkta katı oksit elektrolizin diğer hidrojen üretim yöntemlerine göre avantajları aşağıda verilmiştir [14,35]:

- Yüksek verimlidir.
- Karbon üretmez.
- Yüksek saflıkta hidrojen üretimi gerçekleştirilir.
- Küçük ölçekli ve duyarlıdır.
- Tüm komponentleri katı formda olup uzun ömürlüdür.
- Atık ısılarda, nükleer reaktörlerde ve jeotermal ısı ile kullanıma uygundur.

Dezavantajları ise şöyle sıralanabilir:

- Yüksek çalışma sıcaklığı vardır.
- Kırılgan seramik malzeme kullanılır.
- Elektrotların polarizasyonu yüksektir.

1.3.4. Elektroliz Teknolojilerinin Karşılaştırılması

YSE teknolojisi, yüksek sıcaklıkta daha uygun termodinamiği ve kinetiğinden dolayı geleneksel düşük sıcaklıklı elektroliz ile karşılaştırıldığında daha çekici bir potansiyele sahiptir.

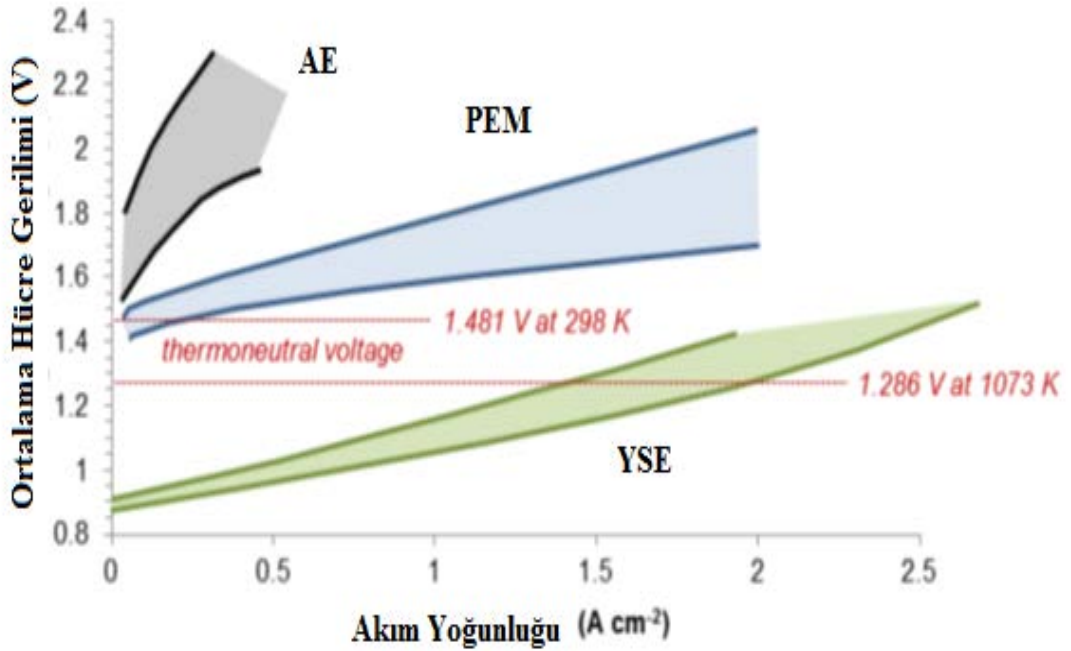
Termonötral yada nominal gerilimde reaksiyonun verimi artan sıcaklıkla artar. Ayrıca iç direnç yüksek sıcaklıklarda daha düşüktür. Bundan dolayı nominal gerilim yüksek sıcaklıkta yüksek hidrojen üretim oranına karşılık gelmektedir. Buna bağlı olarak, aşırı ısı kaybının verimi azaltmasına rağmen, düşük sıcaklıkta çalışan elektrolizörler

genellikle termonötral gerilimin üstünde çalışırlar.

Yüksek sıcaklıkta elektroliz hücreleri termonötral gerilime çok yakın bir değerde çalışırlar. Bu durum, çalışma aralığı daha yüksek bir verim demektir.

Şekil 1.14 farklı teknolojilerin polarizasyon eğrilerini göstermektedir. Düşük sıcaklıkta elektrolizde polarizasyon eğrisi düşük akım yoğunluğunda bile termonötral gerilimin üzerindedir. Yüksek sıcaklıkta elektrolizde ise polarizasyon eğrisi yüksek akım yoğunluklarında termonötral gerilimin altındadır.

Kullanım ömrü, hidrojen üretim kapasitesi ve maliyet gibi kriterler göz önünde bulundurulduğunda, YSE düşük sıcaklıkta elektroliz teknolojilerine göre daha çekici bir potansiyele sahiptir. Ayrıca YSE sisteminde buharın elektrikle üretildiği varsayımında bile sistemin elektrik tüketiminin daha düşük olduğu literatürde oldukça açıktır [20].



Şekil 1.14. AE, PEM için 353 K' de, YSE için 1123-1233 K' de polarizasyon eğrileri.

Ayrıca Çizelge 1.9' da görüldüğü gibi kullanım ömrü, hidrojen üretim kapasitesi ve maliyet gibi kriterler göz önünde bulundurulduğunda, YSE düşük sıcaklıkta elektroliz teknolojilerine göre daha çekici bir potansiyele sahiptir. Ayrıca YSE sisteminde buharın elektrikle üretildiği varsayımında bile sistemin elektrik tüketiminin daha düşük olduğu Çizelge 1.9' da oldukça açıktır [41].

Çizelge 1.9. AE, PEM ve YSE' nin Ayrıntılı Karşılaştırılmaları.

	AE	PEM	YSE
Sistem elektrik tüketimi (kWh _e Nm ³)	4.8-5.5	6-6.5	3.3*-3.7
Tüketim artışı (%/y)	2-4	2-4	8
Kapasite aralığı (Nm ³ h ⁻¹)	1-1.000+	1-30+	3
Hücre ömrü (h)	40.000	5.000	8.000
Sistem ömrü (yıl)	10+	3	1
Sistem maliyeti (€Nm ³ h ⁻¹)	3.000-8.500	15.000	4.000

*Buhar üretimi için elektrikli ısıtma olmadan

Çizelge 1.10. AE, PEM ve KOEH' in Karşılaştırılması.

	Alkali Elektroliz	PEM Elektroliz	SOEC Elektroliz
Avantajları	Köklü ve ticarileşmiş bir bir teknoloji	Yüksek akım yoğunluğu	% 100 ün üzerinde verim
	Soy metal katalizör gerekmez	Yüksek gerilim verimi	Soy metal katalizör gerekmez
	Uzun süreli stabilite	İyi kısmi yükleme kapasitesi	Yüksek basınç
	Düşük maliyet	Kompakt sistem dizaynı	Soy metal katalizörgerekmez
	Dezavantajları	Düşük akım yoğunluğu	Yüksek maliyet
Safsızlık derecesinde değişkenlik		Asidik korozif ortam	İri sistem dizaynı
Düşük kısmi yükleme kapasitesi		Düşük dayanıklılık	Güvenilir maliyet bilgisi bulunmamaktadır
Düşük çalışma basıncı		Henüz ticarileşmemiş teknoloji	Dayanık (kırılgan seramik)
Korozif sıvı elektrolit			

1.4. ELEKTROLİZİN TEMEL İLKELERİ VE ANA BİLEŞENLERİ

1.4.1. Hücre Verimi ve Hücre Potansiyeli

1.4.1.2. Hücre Potansiyeli

Termonötral gerilimi (nominal gerilim) reaksiyonun entalpi değişiminin, bir mol hidrojen başına üretilen elektron ile Faraday sabitinin çarpımına oranıdır. Reaksiyonun entalpi değişimi sıcaklığa bağlıdır (298 K' de 286 kJ mol⁻¹ ve 1073 K' de 248 kJ mol⁻¹). Denklem 1.7' de görüldüğü gibi, termonötral gerilim de artan sıcaklığa bağlı olarak azalır. (298 K' de 1.481 V ve 1073 K' de 1.286 V).

$$E_{\text{nom}} = \frac{\Delta H}{2F} \quad (1.7)$$

Reaksiyonun entalpi değişiminin elektrik ve termal bileşenleri vardır. Bundan dolayı reaksiyon reaksiyon termonötral gerilimin altındaki voltaj değerlerinde gerçekleşir. Denklem 1.8' de görüldüğü üzere, sadece elektrik bileşeni içeren gerilim değeri minimum gerilimdir ve Nernst Gerilimi diye adlandırılır. Reaksiyonun Gibbs Serbest Enerjisi sıcaklığa bağlıdır (298 K' de 237 kJ mol⁻¹ ve 1073 K' de 189 kJ mol⁻¹) ve Nernst Gerilimide artan sıcaklığa bağlı olarak azalır (298 K' de 1.23 V ve 1073 K' de 0.978 V).

$$E = \frac{\Delta G}{2F} \quad (1.8)$$

Tüm reaksiyon için yazılırsa;

$$E = \frac{\Delta G}{2F} - \frac{RT}{2F} \ln \left[\left(\frac{X_{\text{H}_2\text{O}}}{X_{\text{H}_2} \cdot X_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}} \right) \left(\frac{P}{P_{\text{std}}} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (1.9)$$

Ürünler ve reaktanların molar derişimlerine bağlı olarak verilen yukarıdaki denklem Nernst Denklemi olarak bilinir. Nernst Gerilimi E, aynı zamanda açık devre gerilimi olarak da adlandırılır ve açık devre koşullarında anot ile katot arasındaki gerilim farkına karşılık gelir. X_{O₂} oksijenin, X_{H₂} hidrojenin ve X_{H₂O} buharın molar derişimlerini ifade etmektedir. Denklemde R ideal gaz sabiti olup 8.314 JK⁻¹mol⁻¹, e karşılık gelmektedir. Basınç kPa, hacim L ve sıcaklık K cinsindedir [13].

Eğer sıcaklık 500°C–1500°C arasında ise yukarıdaki denklem aşağıdaki şekilde yazılır[14,46].

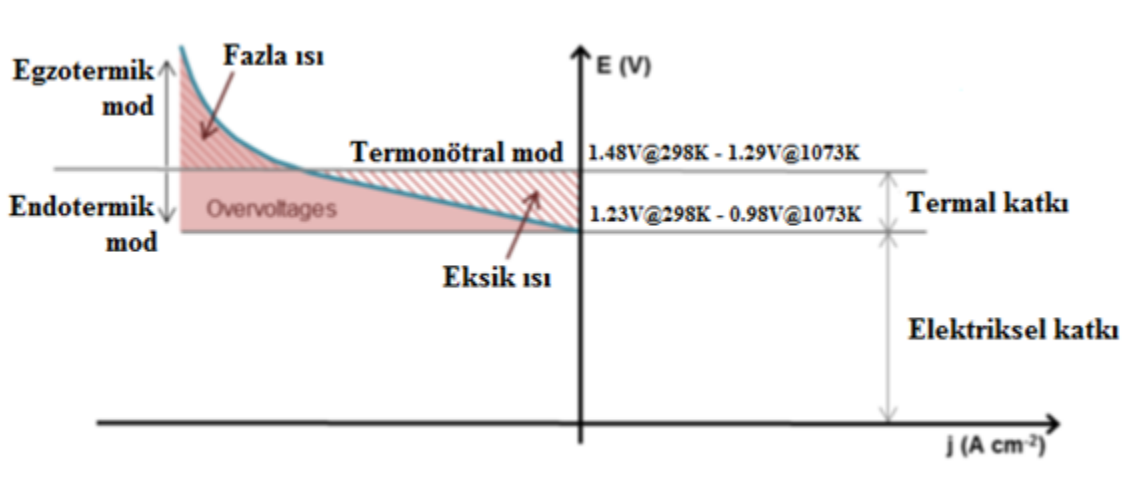
$$E = \frac{\Delta G^0}{2F} = 1.29 - 0.000292 \cdot (T - 273) \quad (1.10)$$

Elektroliz reaksiyonu elektroliz hücresinde gerçekleşir. Elektroliz hücresinde prosesin başlamasıyla beraber, elektrik akımı uygulanır ve birçok tersinmez kayıplar meydana gelir. Bu nedenle, gerçek gerilim Nernst Geriliminden yüksektir ve aradaki bu fark aşırı gerilimolarak adlandırılır.

Aşırı gerilim joule ısınmasına sebep olur ve Denklem 1.11’ de de görüldüğü gibi, hücre bileşenlerinin ohmik dirençlerini ile elektrotların polarizasyon dirençlerini de içerir. Polarizasyon direnci, düşük akımdaki yük transfer direnci ve yüksek akımda gaz difüzyon direnci tarafından yönlendirilir.

$$E = E_N + R_{\text{hücre}} I + V_{\text{anot}} + V_{\text{katot}} \quad (1.11)$$

Aşırıgerilime bağlı olarak Joule ısınması akım ile orantılı olarak artar. Akım uygulandığı zaman, Nernst gerilimi reaksiyonun elektriksel talebini tamamlar. Joule ısınmasının reaksiyonun termal taleplerinin altında, üstünde ve reaksiyonun termal taleplerine eşit üç farklı durum oluşur. Şekil 1.15’ de görülmektedir.



Şekil 1.15. Elektroliz hücresinde polarizasyon eğrisi.

Endotermik modda, gerilim nominal gerilimden daha düşüktür. Dolayısıyla termal talepler Joule ısınması ile karşılanır. Termal taleplerin tamamı çevrenin termal enerjisi ile karşılanır. Termonötral mod, termal talebin Joule ısınmasına eşit olduğu noktada nominal gerilim değerine ulaşır. Ekzotermik modda, gerilim nominal gerilimden daha yüksektir. Dolayısıyla termal talepler fazla olan Joule ısınması ile karşılanır. Fazla ısı çevreye termal enerji olarak dağılır. Bu fazla ısı özellikle reaksiyon gazlarına etki eder. Bu durum sıcaklığın artmasına sebep olur [15].

1.4.1.3. Hücre Verimi

Hücre verimi, 298 K' de üretilen hidrojenin enerji yoğunluğunun elektroliz için harcanan güç değerine oranıdır. 298 K' deki enerji değeri, suyun parçalanması için gerekli reaksiyonun entalpi değişimine tekabül eder. Suyun parçalanma prosesi hidrojenin oksidasyonunu tersi bir prosestir. Bundan dolayı 298 K' da reaksiyonun entalpisi En yüksek ısınma değerine (EYID) eşittir. [15, 45].

Hücre verimi aynı zamanda akım verimi (Faradik verim) ile gerilim verimlerinin çarpımına eşittir. Akım verimi, n mol hidrojen üretmek için gerekli teorik akımın hücreye uygulanan gerçek akıma oranıdır. Gerçekte uygulanan gerçek akım teorik akımdan ikincil reaksiyonlara bağlı olarak daha büyük olmalıdır. Gerilim verimi ise 298 K' deki nominal verimin gerçek gerilime oranıdır [15].

$$\eta_{\text{hücre}} = \frac{\dot{n}\Delta_f H_{298K}}{P_{\text{hücre}}} = \frac{\dot{n}HHV}{EI} = \eta_{\text{faradik}} \cdot \eta_{\text{gerilim}} \quad (1.12)$$

$$\eta_{\text{faradik}} = \frac{I_{\text{teorik}}}{I} = \frac{2\dot{F}n}{I} \quad (1.13)$$

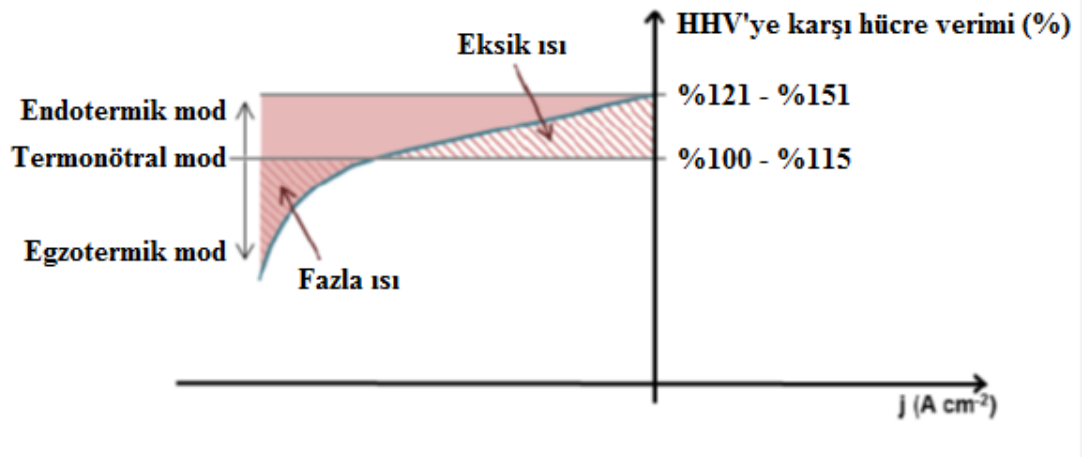
$$\eta_{\text{gerilim}} = \frac{E_{\text{nom}298K}}{E} = \frac{\Delta_r H_{298K}}{2FE} \quad (1.14)$$

Reaksiyonun entalpi değişimi 298 K' nin üzerinde azalır ve verim 298 K' de En Yüksek Isınma Değerine (EYID) dayanarak hesaplandığı için sıcaklığa bağlıdır. Termonötral voltajdaki nominal hücre verimi EYID' ye bağlı olarak 298 K' da % 100' den 1073 K' de % 115' e artar.

Hücre verimi aşırı yada yetersiz ısıyı düşünmeden uygulanan elektriksel güce bağlı

olduğu için hücre verimi düşük güçte artar. Hücre verimi Nernst Gerilim değerinde maksimum olur. EYID' ye bağlı olarak 298 K' de % 121' den 1073 K' de % 151' e artar.

Şekil 12' de görüldüğü gibi, negatif termal dengeden dolayı, endotermik mod verim hususunda daha avantajlıdır. Dolayısıyla belirlenen bir çalışma voltajı değerinde, verim ile hidrojen üretim oranı arasında bir bağıntı vardır [16,45].



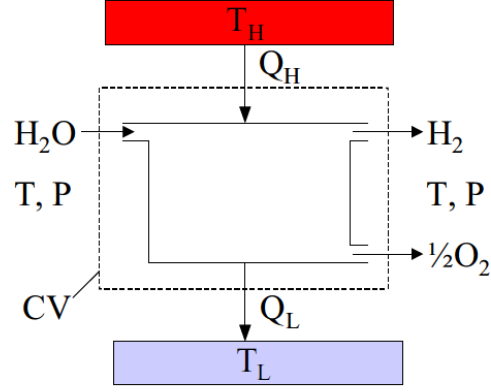
Şekil 1.16. Hücre verimi.

1.3.1. Elektrolizin Genel Termodinamiği

Temel termodinamik analizler, sıcaklıkta suyun parçalanmasında da sistemin tüm veriminin sıcaklığa bağlı fonksiyonunu hesaplamak için uygulanabilir.

Şekil 1.17' de görüldüğü gibi, herhangi bir büyük ölçekli suyun ayrışması işleminde nihai hammadde sıvı haldeki sudur ve su T sıcaklığında ve P basıncında kontrol hacmine girer. Saf hidrojen ve oksijen belli bir T sıcaklığında ve P basıncında sistemden dışarı çıkar. Yüksek ve düşük sıcaklıklardaki ısı depoları T_H ve T_L olarak şekilde görülmektedir.

Kontrol hacmindeki ve depolar arasındaki ısı transferi Şekil 1.17' de Q_H ve Q_L olarak belirtilmiştir [45].



Şekil 1.17. T_H ile T_L aralığında termal su ayrışımının şematik olarak gösterimi.

Bir kimyasal reaksiyon açısından, suyun ayrışması denklemi



şeklinde verilmiştir.

Termodinamiğin 1. ve 2. Kanunlarına göre;

$$Q_H - Q_L = \Delta H_R \quad (1.16)$$

$$\Delta S_R \geq \frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_L}{T_L} \quad (1.17)$$

Burada;

ΔH_R , reaksiyonun entalpisi ve ΔS_R reaksiyonun entropi değişimidir.

Sıcaklıkta suyun parçalanması işleminin verimi, reaksiyon ürünlerinin net entalpilerindeki artışın sisteme yüksek sıcaklıklı kaynaktan sisteme eklenen ısıya oranı ile belirlenir.

$$\eta_H = \frac{\Delta H_R}{Q_H} \quad (1.18)$$

Tersinir bir sistem için, verim denkleminde termodinamiğin 1. ve 2. Kanununu

kullanarak;

$$\eta_{H,max} = \frac{1-T_L/T_H}{1-T_L\Delta S_R/\Delta H_R} \quad (1.19)$$

bulunur. Şekil 1.17' de görülen suyun ayrışma işlemi, hidrojenin oksijen ile yanmasının tersidir. Bundan dolayı, suyun ayrışma işlemindeki reaksiyon entalpisi; hidrojenin ısınma değerine eşit olan yanma entalpisinin tersidir. Reaksiyonda suyun kontrol hacmine sıvı formda girdiği varsayımı varsayımı yapılırsa,

$$\Delta H_R = YID \quad (1.20)$$

olduğu görülür. Burada YID hidrojenin Yüksek Isınma Değeridir. T ve P' nin standart koşullarda olduğu ve $T_L = T_0$ varsayılırsa;

$$\Delta H_R - T_L\Delta S_R = -\Delta G_{f,H_2O}^0 \quad (1.21)$$

Burada ΔG ise suyun bileşenlerine ayrışması için gerekli minimum işe karşılık gelen Gibbs serbest enerjisidir. Verim denklemi yeniden yazılırsa;

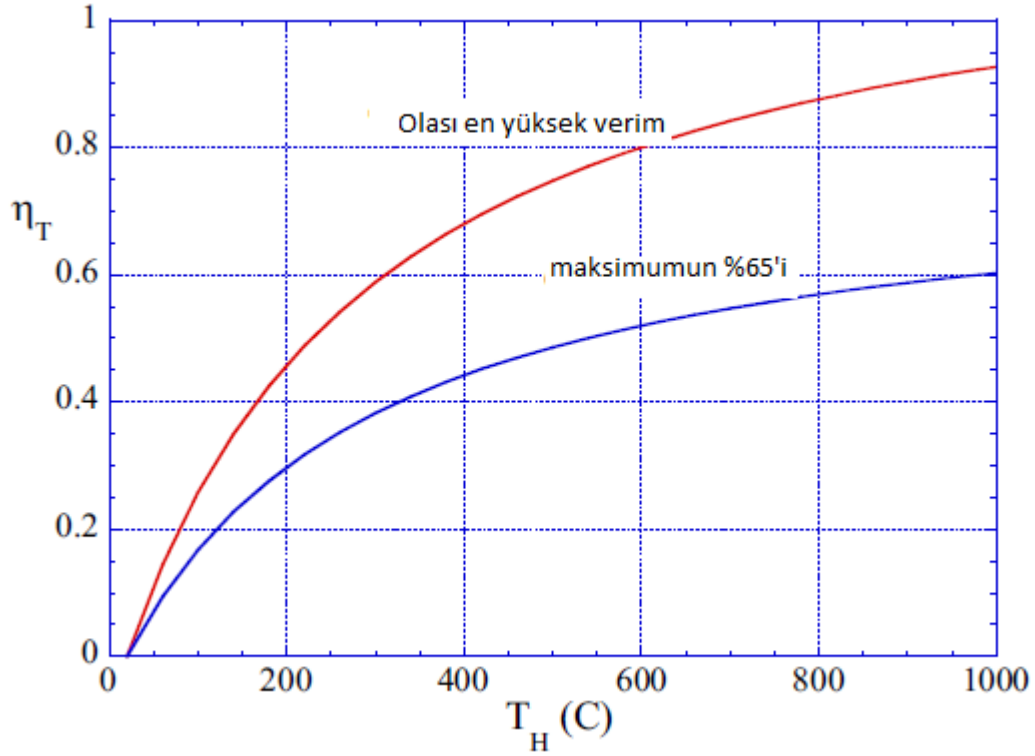
$$\eta_{H,max} = \left(1 - \frac{T_H}{T_L}\right) \left(\frac{YID}{-\Delta G_{f,H_2O}^0}\right) = \left(1 - \frac{T_H}{T_L}\right) \left(\frac{1}{0,83}\right) \quad (1.22)$$

Hidrojenin Yüksek Isınma Değeri ve suyun Gibbs Enerji değeri sabit değerler olduğu için, yukarıdaki denklemin sağ tarafı sabittir. 1.18 ve 1.22 numaralı denklemler karşılaştırılırsa yüksek sıcaklıkta sisteme eklenen ısı;

$$Q_H \geq \left(\frac{T_H}{T_H - T_L}\right) \Delta G_{f,H_2O}^0 \quad (1.23)$$

şeklinde verilir. Şekil 1.18' te $T_L = 20^\circ C$ için termal ayrışma verimi gösterilmiştir. Üstteki eğri, Denklem 1.22 ile açıklandığı gibi mümkün olan maksimum verimi göstermektedir. Alttaki eğri ise basit olarak % 65 verimi ifade etmektedir. % 65 değeri, modern güç çevrimlerini tam olarak anlatan Carnot verimidir. Bu şekilden çıkarılabilecek ilk sonuç suyun ayrışması ile verimli hidrojen üretimi için yüksek

sıcaklığın gerekliliğidir [45].



Şekil 1.18. Termal ayrışmanın teorik verimi.

Suyun elektrolizi endotermik ve spontane olmayan bir reaksiyondur. Kimyasal reaksiyon için toplam enerji ihtiyacı reaksiyonun standart entalpi değişimine karşılık gelir ve reaksiyonun elektrik bileşeni (Gibbs serbest enerjisi değişimi) ile termal bileşenin (reaksiyonun sıcaklık değeri ile çarpılan standart entropi değişimi) toplamıdır. [16]

Şekil 1.19' da gösterilen, izotermal bir elektroliz işlemi çevreleyen bir kontrol hacmini göz önüne alındığında, kontrol hacminin sınırlarında iş ve ısı etkileşimleri görülür. Bu işlem için birinci yasa şu sonucu verir:

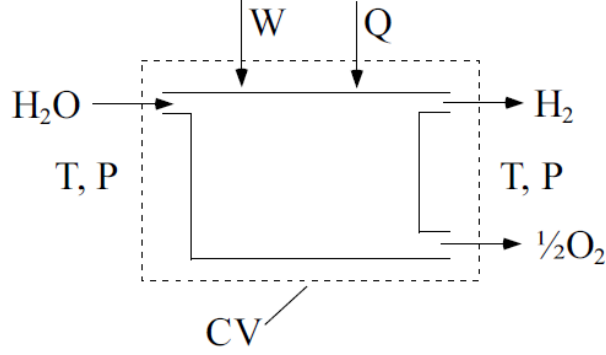
$$Q - W = \Delta H_R \quad (1.24)$$

Tersinir işlem için;

$$Q_{rev} = T\Delta S_R \quad (1.25)$$

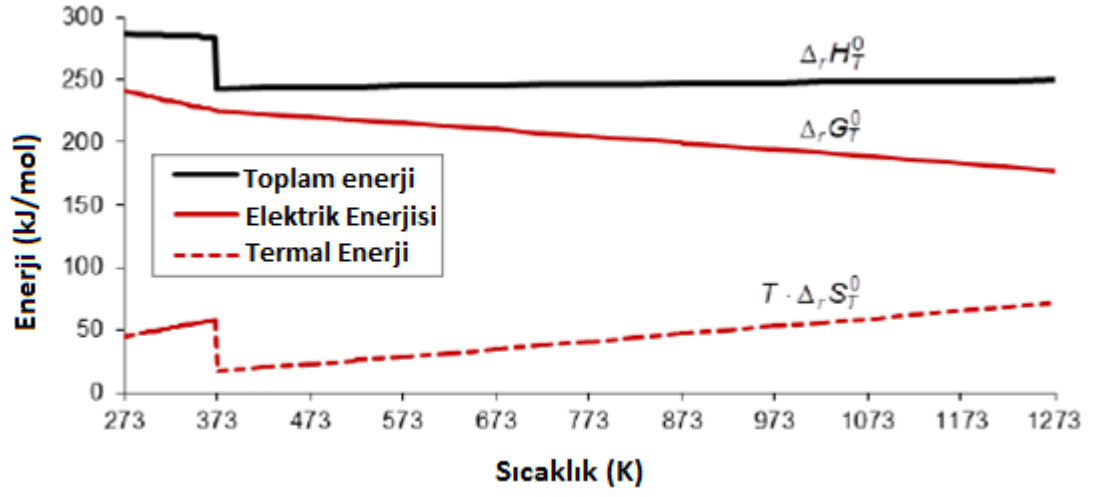
$$W_{\text{rev}} = \Delta H_R - T\Delta S_R = \Delta G_R \quad (1.26)$$

bulunur.



Şekil 1.19. T sıcaklığında elektroliz işleminin şematik gösterimi.

Denklem 1.19’da görünen termodinamik özellikler, H₂-H₂O sistemi için standart basınç altında 0°C’den 1000°C’ye kadar sıcaklığın fonksiyonu olarak Şekil 1.20’de çizilmiştir. Bu şekil, düşük sıcaklıktaki elektrolize yerine yüksek sıcaklıktaki elektrolizin tercih edilmesi için motivasyon oluşturmak amacıyla sıkça kullanılır. Bu şekilde, sıcaklığın yükselmesi ile, sıcaklık ile entropi değişiminin çarpımının değeri TΔS_R’nin arttığı ve reaksiyon sistemi için Gibbs serbest enerjisinin azaldığı görülmektedir. Bu nedenle, tersinir işlem için, elektriksel iş gereksinimi sıcaklık ile düşer ve böylece elektroliz için gereken toplam enerjinin daha büyük bir kesri ısı formunda temin edilebilir. Isı motoru tabanlı elektriksel iş söz konusu olduğunda termal verim tipik olarak %50 yada düşüktür. Sistemin iş gereksiniminin azalması, genel termalden hidrojene dönüşüm verimini artırmaktadır. Toplam enerji gereksinimi ΔH_R, sıcaklık ile çok küçük miktarda artmaktadır. Bu küçük miktar hidrojenin ısınma değerine çok yakındır. ΔG_R’nin ΔH_R’ye oranı, 100 °C’de % 93, 1000 °C’de ise % 70 civarındadır. Elektrolizörün yüksek sıcaklıktaki çalışması, reaksiyon kinetiği ve elektrolitin iletkenliği açısından da arzu edilen bir durumdur. Çünkü sıcaklığın artışı ile bu iki noktada da çarpıcı şekilde iyileşme görülür. Yüksek sıcaklıkta çalışmanın potansiyel dezavantajları arasında yüksek sıcaklıktaki işlem ısısının sınırlı bir ulaşılabilirliğe sahip olması ve korozyon gibi malzeme problemlerini sayabiliriz [45].



Şekil 1.20. 1 atm basınçta elektroliz için sıcaklığa bağlı enerji gereksinimi.

2.MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. ATIK ISI KAYNAĞI

Düzce Cam Sanayi ve Ticaret A.Ş. , Düzce ili, II. Organize Sanayi Bölgesi, 321 Ada, 1 Nolu Parsel ve 253.863 m² lik alan üzerinde, Okan Cam Şirketler Grubu tarafından kurulmuştur. İki ayrı üretim hattında toplam 1.450 ton/gün düzcam üretim kapasitesine sahip olan Düzce Cam, Türkiye' nin ikinci büyük cam sanayi tesisidir [50].

Düz Cam Fabrikası' nda yer alacak ana işletme ünitelerinde yapılan işlemler aşağıda ayrıntılı olarak anlatılmaktadır [50].

- Cam Kırığı Geri Dönüş Sistemi

Kesme hattından cam şeridi iki yanından kesilip kırıcılarda kırıldıktan sonra bant ve konveyör sistemi ile cam kırığı binasına taşınıp stok edilir. Daha sonra cam kırığı binasından sürekli olacak şekilde cam kırığı silosuna beslenir. Cam kırığı silosunda tartılan belli miktarlardaki (% 15 harman ağırlığı) cam kırığı harmana ilave edilerek, sistemde kullanılmak üzere fırın bunkerine beslenir.

- Harman Dairesi

Hammaddelerin belli oranda karıştırılıp cam üretimi için gerekli harmanın hazırlandığı bölümdür. Harman dairesinde hammaddeler stokholu ve silolarda emniyetli miktarlarda stoklanacak daha sonra günlük ihtiyaca bağlı olarak hammaddeler belli miktarlarda tartılarak mikserde gönderilir. Mikserde su ilave edilerek karıştırılır. Buradan konveyör ile Fırın Besleme bunkerine doğru taşınır. Konveyörde ilerler iken; üzerine harmanın %15' i kadar cam kırığı ilave edilir ve fırın besleme bunkerine boşaltılır.

- Ergitme Fırını

Ergitme fırını hammaddenin sıcaklık etkisiyle ergitildiği ve cam maddesine dönüştürüldüğü bölümdür. Ergitme fırınında sıcaklık; doğalgaz ya da motorinin yakma havasıyla yakılarak alevlerin oluşmasıyla elde edilmektedir. Alevden elde edilen ısı enerjisi radyasyon yolu ile hammaddenin ergitilip cam fazına dönüşmesini sağlamaktadır. Tamamı yüksek sıcaklık refrakterlerinden oluşan sistemdir. Fırın 4 ana bölümden oluşur:

- **Ergitme Bölümü:** Harmanın sıcaklık etkisi ile ergitilip cama dönüştüğü bölümdür. Rejeneratörlere port boynu sistemi ile dinlendirmeye ise boyun sistemi ile bağlıdır. Ergitme bölgesinde cam sıcaklığı maksimum noktada 1.580 °C civarında, harmanın beslendiği yerde 1.150 °C, dinlendirme bölgesine geçtiği yerde 1.250 °C' dir. Ergitme bölümü alevli ve alevsiz bölüm olarak 2 bölüme ayrılır. Alevli bölüm, alevlerin bulunduğu sıcaklıkların maksimum noktaya ulaştığı, sırasıyla harmanın daha sonra ergime aşamasında oluşan köpüğün ve daha sonra da camın görüldüğü bölümdür. Alevsiz bölüm, sıcaklıkların yavaş yavaş düşmeye başladığı aynı zamanda camın içindeki kimyasal tepkimeler sonucu oluşan gazların çıktığı (afinasyonun) bölümdür.
- **Boyun Bölgesi:** Boyun bölgesi camın dinlendirme bölümüne geçmeden önce sırasıyla baraj, mikser ve düz soğutucu ekipmanlarının yardımıyla belli oranda soğutulduğu ve aynı zamanda mikser yardımıyla homojenliğinin sağlandığı bölümdür.
- **Dinlendirme Bölgesi:** Camın sıcaklığının 1.250 °C' den 1.100 °C' ye kadar düşürüldüğü, dinlendirme sonunda şekillendirmeye hazır hale getirildiği bölümdür.
- **Rejeneratör Bölümü:** Alevli bölüm sınırları içerisinde, 6 adet fırının sağında 6 adet de solunda bulunan yapılardır. Fırında yanma sonucu oluşacak olan gazların dışarı atılması, bu esnada atılan gazların enerjilerinin rejeneratörler içerisinde bulunan tuğlalar vasıtasıyla alınması ve bir sonraki enversiyonda içinden geçecek olan yakma havasının da fırına beslenmeden önce bu enerjiden faydalanmasını sağlayan bir sistemdir.

- **Kalay Banyosu**

Camın kalınlık ve genişliğinin ayarlandığı bölümdür. Yapısı taban ve tavan olmak üzere iki kısma ayrılmıştır. Taban 10 mm. kalınlığında çelik içinde refrakter montajı yapılmış şekilli bir havuz olacak ve taban çelik konstrüksiyon üzerinde oturmuştur. İçerisinde yaklaşık 200 ton ergimiş kalay bulunur. Cam 1095 °C' de ergimiş kalay üzerine akarak, soğutma ruloları tarafından çekilir. Camın kalınlık ve genişliği bu sırada makinelerin yardımı ile ayarlanır. Cam kalay banyosunu 615 °C' de terk edip tavlama bölgesine girer. Roof kısmında ise 6 mm çelik içinde askılı şekilde bulunan tuğlalar bulunur. Roof çelik taşıma sistemine askılı sistem ile bağlıdır. Kalay banyosunda saatte 1.500 m³ azot

ve saatte 80 m³ hidrojen kullanılır.

- **Soğutma Bloğu**

Tavlama tüneli ısı izolasyonlu bölüm ve izolasyonsuz bölüm olmak üzere iki kısımdan oluşur. Cam bu bölümlerin içinden rulolar üzerinde geçer. Camın tavlama tüneline giriş sıcaklığı 600 °C çıkış sıcaklığı ise 60-70 °C civarındadır. Isı izolasyonsuz olan ilk bölüm dış etkilere kapalı bölümdür. Bu bölümde hava tüpleri içerisinden camın aktığı yöne doğru ve ters yöne doğru emilen hava yardımı ile cam istenilen sıcaklık profili ile kontrollü soğutulur. Bu bölümde cama kalıcı gerilimler kazandırılır. Bu gerilimler camın kesilmesi kalitesini ve ömrünü belirler. İkinci bölüm ise izolasyon olmayan bölümdür. Burada hava doğrudan cama üflenerek soğutma sağlanır. Soğutma Bloğu aşağıdaki birimlerden oluşur.

- Isı izolasyonlu bölge
- Isı izolasyonsuz bölge
- Rulolar
- Tahrik şaftı
- Emiş fanları
- Hava fanları
- Elektrik ve elektronik sistemlerdir.

- **Kesme Hattı**

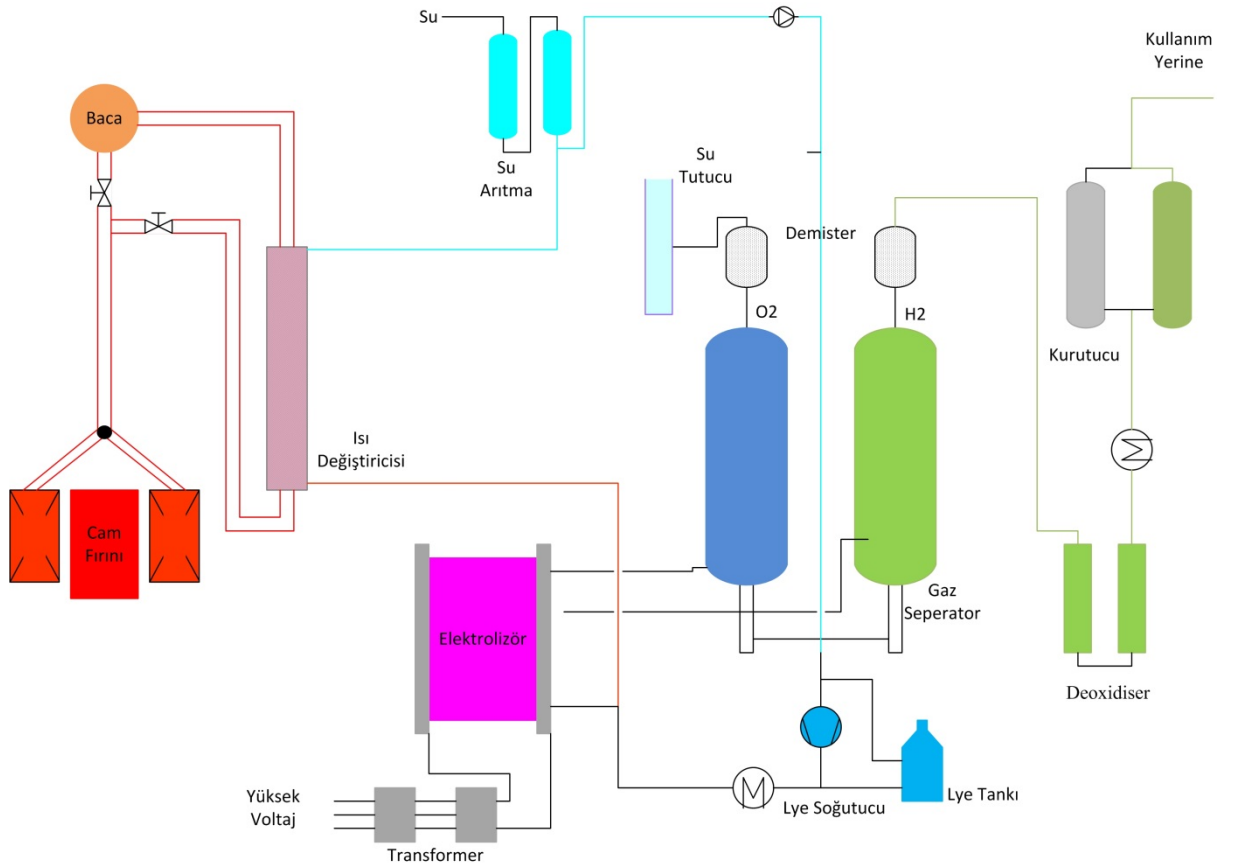
Kesme hattı, soğutmada 60 °C' de çıkan cam şeridinin kenarlarındaki toproll makine izleri ve deformasyonların kesilip atıldığı siparişe uygun ebatlarda kesilip ambara gönderildiği bölümdür.

Ana kesme hattı, aşağıdaki birimlerden oluşmaktadır:

- Acil Kırıcı
- Yıkama Makinası
- Kalınlık Gerilim ve Kalite Hata Dedektörü
- Kesim Öncesi Kamera
- Y Kesim Köprüleri
- X Kesim Köprüleri
- X Koparma Konveyörü
- Yan Koparma Konveyörü
- Split Koparma Konveyörü

- FSP7 Kamera
- 2.Kırıcı
- Tozlama
- Jumbo Ebat Toplama Stakerleri
- Makine Ebat Toplama Stakerleri
- Transport İşine Yarayan Özel Tasarımlı Forklift'ler.

Düzce Cam A.Ş. tesislerinin bacasından atmosfere salınmakta olan sıcak baca gazları bölgede ısı kirliliğine neden olmaktadır. Bu tez temelde, tesis tarafından salınan söz konusu baca gazları ile atmosfere salınan ısının bir bölümünün geri kazanılmasını ve faydalı işe dönüştürülmesini amaçlamaktadır. Analizler yapılırken atık ısıya ait kullanılan tüm veriler, Düzce Cam A.Ş.'nin reel verileridir. Ayrıca tez bünyesindeki tasarım ve analiz aşamaları parametrik olarak irdelenmiştir. Bu durum tez ile yapılandırılmış olan çözüm paketinin Düzce Cam A.Ş. tesisleri dışındaki atık ısı üreten diğer sanayi tesislerine de uyarlanabilmesini mümkün kılmıştır.



Şekil 2.1. Tasarlanan Sistemin Şematik Diyagramı.

2.2. ISI DEĞİŞTİRİCİSİ

Çözüm paketinin ilk aşaması baca gazının içerdiği ısı enerjisinin bir ısı değiştiricisi kullanılarak geri kazanılmasıdır. Bu noktada piyasada bulunan ısı değiştiriciler araştırılmış ve paketin amacına uygun bir ısı değiştirici temin edilmeye çalışılmıştır. Ancak hali hazırda piyasada bulunan ısı değiştiricilerin ısı transfer kapasiteleri ve sebep oldukları basınç kaybı değerleri paketimizin kabul edilebilir sınırları dahilinde olmadığı anlaşılmıştır. Bundan dolayı çözüm paketinin amaçlarına uygun bir ısı değiştirici tasarlanmasına karar verilmiştir.

2.2.1. Tasarım Kriterleri

1. Çözüm paketi uygulandığı tesisin hali hazırdaki termohidrolik dengesini minimum düzeyde etkilemeyi amaçlamaktadır. Tasarımdaki en önemli kriter, ısı değiştiricinin minimum basınç kaybına sebep olacak bir şekilde tasarlanmasıdır.
2. Gazlar, sahip oldukları entalpiyi kaybetme yönünde sıvı ve katılara göre daha isteksizdirler. Ayrıca bir yüzey üzerinde akan bir gazın oluşturacağı sınır tabakası oldukça yüksek bir ısı dirence sahip olacaktır. Bu faktörler göz önüne alındığında tasarlanacak ısı değiştiricinin ekstrem bir yüzey alanına sahip olması gerekmektedir.
3. Çözüm paketi özellikle hali hazırda çalışmakta olan tesisleri de hedeflediği için, gereksinim duyacağı toplam alan ve hacim minimum düzeyde olmalıdır. Bu durumda kompakt tasarım gerekli olmaktadır.
4. Isı transferinin, ısı değiştiricisi boyunca yayılması ve yumuşak bir dağılım göstermesi tercih edilmektedir. Bu durum ters akışlı ısı değiştiricisi tasarımı ön plana çıkarmaktadır.
5. Çözüm paketinin değişken baca gazı debilerine adapte edilebilmesi, modüler bir yapıya sahip olmasına bağlıdır. Bundan dolayı belirlenecek baca gazı debisine uygun bir ısı değiştirici modülü tasarlanarak kurulum yapılacak ve tesisin debisine bağlı olarak n adet ısı değiştiricisi ünitesi paralel bir şekilde tesise entegre edilmesini gerekli kılmaktadır.

2.2.2. Tasarım Süreci

İlk tasarım kriteri minimum basınç kaybına sebep olacak bir ısı değiştirici tasarlanmasını belirtmektedir. Basınç düşüşünü doğuran iki ana unsur vardır. Bunlar

sürtünme ve form faktörüdür. Sürtünme faktörünün minimize edilmesi amacıyla akışkan ile temas edecek tüm yüzeylerin mümkün olduğunca pürüzsüz hale getirilmesi gerekmektedir. Yüksek bir debiye sahip olacak olan ısı değiştirici için form faktörü sürtünmeye göre daha baskındır. Bundan dolayı akışkanın ısı değiştiricisi boyunca düz bir hatta ilerlemesi ve içinden geçtiği kanalın kesit alanının sabit kalması gerekmektedir. Tüm bu gerekçeler doğrultusunda, ısı değiştiricisinin gaz akışının gerçekleşeceği bölümün, birbirine paralel çok sayıda sabit kesit alanına sahip kanaldan oluşmasına karar verilmiştir.

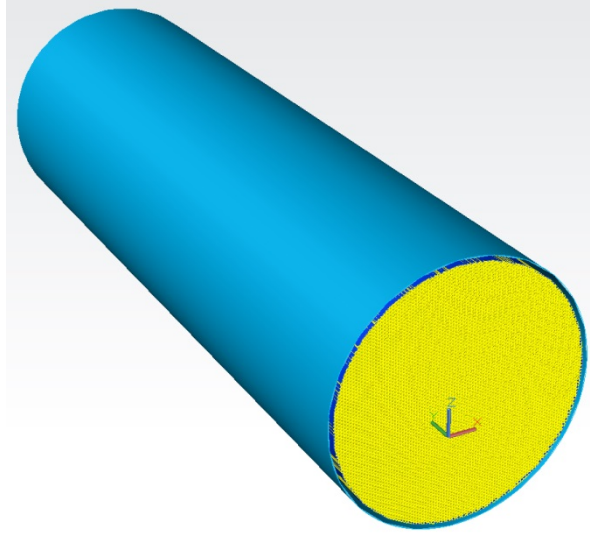
İkinci ve üçüncü tasarım kriterleri gaz akışının gerçekleşeceği söz konusu kanalların toplam yüzey alanının artırılması amacıyla küçük bir çapa sahip olmalarını ve kompakt bir tasarım elde edilmesi amacıyla da birbirlerine mümkün olduğunca yakın olmalarını gerektirmektedir.

Kanalları oluşturan duvarların ısıl dirençlerinin, toplam ağırlıklarının ve maliyetinin minimize edilmesi amacıyla ince cidarlı ortak çeper yaklaşımı benimsenmiştir. Bu doğrultuda çeşitli geometriler analiz edilmiş ve optimum geometrinin altıgen petek yapısı olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

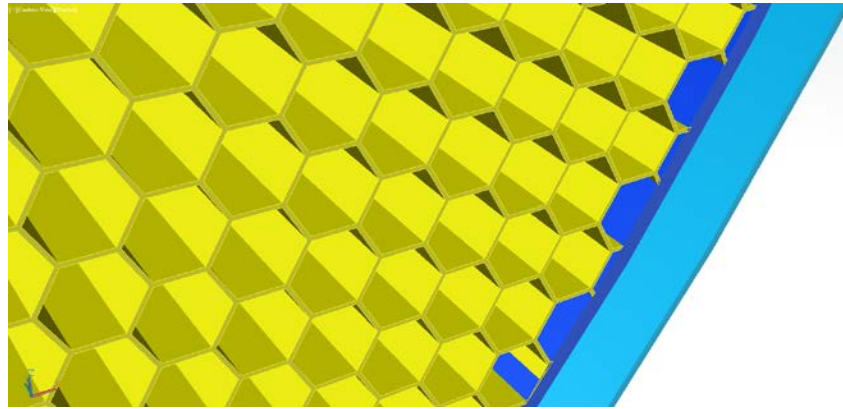
Bu gerekçeler doğrultusunda ısı değiştiricisinin tasarım süreci, son tasarım kriterinin de göz önüne alınmasıyla ortak eksenli ve ters akışlı bir yapı ile neticelenmiştir. Isı değiştiricisinin iç katmanında bir yöne doğru sıcak baca gazı, dış katmanında ise diğer yöne doğru soğuk destile su akacaktır.

İç katman, 0.2 mm kalınlığa sahip bakırdan yapılmış petek şekilde bir kesit alanına sahip olan kanal demeti ile doludur. Petek yapısı içerisindeki altıgen kanalların bir kenarının uzunluğu 2 mm olarak belirlenmiştir. Bu değer hem yüzey alanını yeterince yüksek bir değere taşıyacak hem de kanal duvarları üzerinde oluşacak sınır tabakaların birbirinin üzeri binmesine engel olacak optimum bir değerdir.

Isı değiştiricisinin iç katmanının çapının 300 mm olmasına karar verilmiştir. Bu çap değeri hem söz konusu tesis hem de çözüm paketinin uygulanması olası diğer sanayi tesisleri için ısı değiştiricisi ünitesi başına makül bir debi değeri sunacaktır. Sonuç olarak, bu tasarımda her bir ısı değiştirici ünitesi 6061 tane kanal içerecektir.



Şekil 2.2. Tasarlanan ısı değiştiricisinin genel görünüşü.



Şekil 2.3. Kanal demetlerinin ayrıntılı grntş.

Isı değiştiricisinin dış katmanı 310 mm çapa sahip olacaktır. Bu değer ikinci bir katman içerisinden akacak olan su debisi için makul bir kesit alanı sunacaktır. Bu katmandaki akışın faz değişimine uğraması amaçlanmaktadır. Bundan dolayı yüksek enerji yoğunluğuna sahip elektronik komponentlerin soğutulmasında kullanılan kompakt ısı değiştirici ünitelerinin temelindeki, akışkanın bir bakır yumağı içerisinden geçirilmesi prensibi kullanılmıştır.

2.2.3. Termal Analiz

Analizler MATHCAD Prime 3.0 platformunda yapılmıştır. Bu durum çözüm paketinin uyarlanabilir kılınmıştır.

Genişletilmiş yüzeyli bir ısı eşanjöründe ısı transferi miktarını arttırmak amacıyla birincil ısı transfer yüzeyi üzerine kanatlar ve eklentileri olan cihazlar kompakt ısı değiştircileridir. Gaz tarafındaki ısı transferi katsayısı sıvı tarafındaki ısı transferi katsayısından küçük olduğundan gaz tarafındaki ısı transferi miktarını arttırmak için gaz tarafında kanatlı ısı transferi yüzeyleri kullanılır. Kanatlar genellikle sıvı ile gaz veya gaz ile gaz akışkanların olduğu ısı eşanjörlerinde kullanılır [51]. Kompakt ısı değiştircileri küçük bir hacimde bulunan iki akışkan arasında yüksek ölçüde ısı transferinin gerçekleşmesine imkan sağlarlar ve ısı değiştircilerin ağırlık ve hacminde katı sınırlamaları olan uygulamalarda yaygın bir şekilde kullanılırlar [52].

Isı transferi yüzey alanının ısı transferinin hacmine oranı *alan yoğunluğu* olarak adlandırılmaktadır ve β ile gösterilir. Bir ısı değiştircisi için $\beta > 700 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ise kompakt ısı değiştircisi olarak sınıflandırılır.

Isı değiştircisinin tasarımının veya performansının belirlenebilmesi için, ısı değiştircisindeki toplam ısı geçişi ile akışkanın giriş ve çıkış sıcaklıkları, toplam ısı geçiş katsayısı ve ısı geçişi toplam yüzey alanı arasında bağıntı bulunur. Burada sıcak ve soğuk akışkanlar arasında toplam enerji dengesinin yazılması ile iki bağıntı elde edilir. Sıcak ve soğuk akışkanlar arasındaki toplam ısı geçişi q ise ve ısı değiştirciden evre ortamına bir ısı kaybının olmadığı varsayımı yapılırsa her bir diferansiyel eleman için enerji dengesi ayrı ayrı yazılırsa;

$$dq = -\dot{m}_h c_{p,h} dT_h \equiv -C_h dT_h \quad (2.1)$$

$$dq = -\dot{m}_c c_{p,c} dT_c \equiv -C_c dT_c \quad (2.2)$$

bağıntılarını verir. C_h ve C_c , sırasıyla sıcak ve soğuk akışkanların ısı kapasite debilerini göstermektedir. Burada i ve o giriş ve çıkış koşullarını, h ve c ise sıcak ve soğuk akışkan indislerini belirtmektedir. Tasarımda, soğuk akışkan olan su faz değiştireceği için bu bağıntı kullanılmıştır. Ancak sıcak akışkan olan baca gazında bir faz değişimi yoktur. Özgül ısının sabit kaldığı kabul ile;

$$q = \dot{m}_h c_{p,h} (T_{h,i} - T_{h,o}) \quad (2.3)$$

Hesaplarda hata payının minimumda kalması için özgül ısının sıcaklığa bağlı fonksiyonu tespit edilmiş ve bu değerler alınmıştır.

Newtonun soğuma yasasındaki ısı taşınım katsayısı h yerine toplam ısı geçiş katsayısı U yazılarak bulunabilir. Bu durumda dA yüzey alanından geçen ısı;

$$dq = U \Delta T dA \quad (2.4)$$

şeklinde yazmak gerekir $\Delta T = T_h - T_c$, sıcak ve soğuk akışkan arasındaki yerel sıcaklık farkıdır.

Herhangi bir ısı değiştiricisi çözümlenmesinin en temel ve çoğunlukla en belirsiz bölümü, toplam ısı geçiş katsayısının bulunmasıdır. Normal çalışma sırasında, akışkan içindeki yabancı maddeler, paslanmalar veya akışkan ile cidar arasındaki diğer başka reaksiyonlar nedeniyle, yüzeylerde çoğunlukla bir kirlenme olur. Yüzey üzerinde biriken bu film veya tabaka, akışkanlar arasındaki ısı geçişi direncini çok artırır. Bu etki, R_f kirlilik faktörü olarak adlandırılan ek bir ısı direnci tanımı ile göz önüne alınabilir. Bu faktörün değeri, çalışma sıcaklığına, akışkan hızına ve ısı değiştiricisinin işletmede kaldığı süreye bağlıdır. Diğer taraftan, çoğu zaman bir akışkana veya her iki akışkana ait yüzeylere eklenen kanatların, yüzey alanını arttırdıkları için ısı taşınımında ısı direnci azalttıkları bilinmektedir. Bu nedenle, kanat ve yüzey kirliliği etkileri göz önüne alındığında, toplam ısı geçiş katsayısı,

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{U_c A_c} = \frac{1}{U_h A_h} = \frac{1}{(\eta_0 h A)_c} + \frac{R_{f,c}}{(\eta_0 h A)_c} + R_w + \frac{1}{(\eta_0 h A)_h} + \frac{R_{f,h}}{(\eta_0 h A)_h} \quad (2.5)$$

biçiminde yazılabilir. η_0 değeri, kanatlı yüzeylerin toplam yüzey etkinliği olarak adlandırılır.

$$d(\Delta T) = dT_h - dT_c \quad (2.6)$$

$$d(\Delta T) = -dq \left(\frac{1}{c_h} + \frac{1}{c_c} \right) \quad (2.7)$$

yazılabilir. dA yüzey alanından geçen ısı akısı miktarı, elde edilen bu son eşitliğe

taşınıp, ısıdeğiştiricisi boyunca integrali alınırsa,

$$\int_1^2 \frac{d(\Delta T)}{\Delta T} = -U \left(\frac{1}{C_h} + \frac{1}{C_c} \right) \int_1^2 dA \quad (2.8)$$

$$\ln \left(\frac{\Delta T_2}{\Delta T_1} \right) = -UA \left(\frac{1}{C_h} + \frac{1}{C_c} \right) \quad (2.9)$$

elde edilir. Buradan,

$$\ln \left(\frac{\Delta T_2}{\Delta T_1} \right) = -UA \left(\frac{T_{h,i} - T_{h,o}}{q} + \frac{T_{c,o} - T_{c,i}}{q} \right) \quad (2.10)$$

Paralele akışlı ısı değiştiricisi için $\Delta T_1 = T_{h,i} - T_{c,i}$ ve $\Delta T_2 = T_{h,o} - T_{c,o}$ tanımları kullanılırsa,

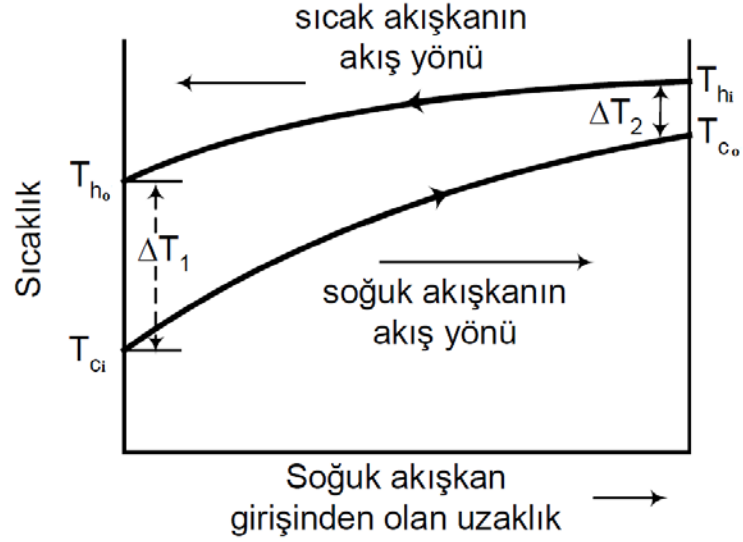
$$q = \frac{UA(\Delta T_2 - \Delta T_1)}{\ln \left(\frac{\Delta T_2}{\Delta T_1} \right)} \quad (2.11)$$

sonucuna ulaşılır. Bu durumda,

$$\Delta T_{lm} = \frac{\Delta T_2 - \Delta T_1}{\ln(\Delta T_2 / \Delta T_1)} = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln(\Delta T_1 / \Delta T_2)} \quad (2.12)$$

biçiminde tanımlanır.

Isı değiştiricisi analizinde iki yöntem kullanılır. Logaritmik ortalama sıcaklık farkı (LMTD) metodu bir ısı değiştiricisinin bütün giriş ve çıkış sıcaklıklarının bilinmesi dahilinde boyutunun belirlenmesinde en uygun yöntemdir. Bir diğer yöntem olan Etkin-NTU yöntemi ise sıcak ve soğuk akışların çıkış sıcaklıklarının önceden bilinmesi durumunda kullanılabilecek bir yöntemdir. Yapılan çalışmada eldeki veriler doğrultusunda LMTD yöntemi ile analizler yapılmıştır. LMTD yönteminde ısı transfer akımı denklem 2.11 yardımıyla hesaplanabilir. Ters akışlı bir ısı değiştiricisi içerisindeki sıcak ve soğuk akışkanların sağılımları Şekil 2.4' deki gibidir.



Şekil 2.4. Ters akışlı bir ısı değiştiricisinde sıcaklık dağılımı.

Ters akışlı bir ısı değiştiricisinde iç akış incelendiğinde akışın laminar veya türbülanslı olduğunun bilinmesi, ayrıca giriş bölgesi uzunluğunun bilinmesi önemlidir. Dairesel borularda Reynolds sayısı;

$$Re = \frac{\rho U_m D}{\mu} \quad (2.13)$$

olarak tanımlanır. Burada U_m boru kesiti boyunca ortalama akışkan hızı, D ise boru çapıdır. Türbülansın başladığı kritik Reynolds sayısı $Re \sim 2300$ olarak alınır. Ancak tam türbülanslı koşulları elde etmek için $Re > 10000$ koşulu sağlanmalıdır. Dairesel olmayan borularda ise dairesel boru sonuçları ile uyumluluk arz eden eşdeğer bir çap tanımı yapılır. Hidrolik çap olarak adlandırılan bu çap;

$$D_h = \frac{4A_c}{P} \quad (2.14)$$

biçiminde tanımlanır. Burada A_c akış kesit alanı ve P ise ıslak çevredir. Reynolds ve Nusselt parametrelerinin hesaplanmasında bu çap kullanılmaktadır.

Türbülanslı akış koşullarının incelenmesi bu tezdeki çözüm paketinin bir parçasıdır. Literatürde türbülanslı koşulların incelenmesinde deneysel bağıntıların incelenmesine büyük önem verilmiştir. Yaygın olarak kullanılan Petukov' a ait olan bağıntı;

$$Nu = \frac{\left(\frac{f}{8}\right) Re_D Pr}{1.07 + 12.7 \left(\frac{f}{8}\right)^{1/2} (Pr^{3/4} - 1)} \quad (2.15)$$

şeklindedir. Bu bağıntı $0.5 < Pr < 2000$ ve $10^4 < Re < 5 \times 10^6$ değerleri için geçerli bir bağıntıdır. Burada f sürtünme faktörü olup, Moody diagramından yada $Re > 20000$ koşuluna göre aşağıdaki gibidir:

$$f = (0.790 \ln Re_D - 1.64)^{-2} \quad (2.16)$$

Dikkat edilecek bir noktada gerek sıcak gerek soğuk akışkan için yapılan analizlerdeki tüm verilerin ortalama sıcaklık değerinde hesaplanması gerektiğidir.

2.3. YÜKSEK SICAKLIKTAKİ ELEKTROLİZ

2.3.1. Termal Analiz

Uygun elektrolit içeren bir elektroliz hücresi içerisinde bulunan elektrotlara potansiyel uygulanması durumunda, elektrotlarda oluşan reaksiyonlar Denklem 1.1 ve 1.2’de verilmiştir. T sıcaklığı ve p basıncında olan elektroliz ünitesinin hidrojen üretimi için gerekli iki gerilim olan entalpi ve elektroliz gerilimleri sırasıyla Denklem 2.17 ve 2.18’te verilmiştir [53-55]:

$$V_{T,p}(\text{volt}) = \frac{\Delta H(T,p)}{nF} \quad (2.17)$$

$$E_{T,p}(\text{volt}) = \frac{\Delta G(T,p)}{nF} \quad (2.18)$$

Burada, F : Faraday Sabiti ve G : Gibbs Enerjisidir. olarak tanımlanmıştır. Buradaki yaklaşım entalpinin ve Gibbs enerjisinin bileşiğinin ilk ve son özelliklerine bağlıdır [53,56]. $\Delta H(T,P)$ sıcaklığında ve P basıncında toplam entalpi değişimi olarak tanımlanırsa;

$$\Delta H(T,P) - \Delta H(25^\circ\text{C}, 1\text{atm}) = [\Delta H(T,P) - \Delta H(T, 1\text{atm})] - [\Delta H(25^\circ\text{C}, 1\text{atm}) - \Delta H(T, 1\text{atm})] \quad (2.19)$$

elde edilir.

Entalpi Gerilimi;

$$V(T,1\text{atm})=1.4850-1.490.10^{-4}(T-273.15)-9.84.10^{-8}(T-273.15)^2 \quad (2.20)$$

Gibss Serbest Enerjisi;

$$E(T,1\text{atm})=1.5184 -1.5421.10^{-9}-9.523.10^{-5}T\ln T+9.84.10^{-8}T^2 \quad (2.21)$$

şeklinde ifade edimiştir [53].

2.3.2.Katı Oksit Parametrelerinin Belirlenmesi

Katı oksit elektroliz hücresinin çalışmasını etkileyen parametreler şunlardır:

- Alana Özgü Direnç
- Buhar Yararlanma Oranı
- Elektroliz Gerilimi
- Termonötral Gerilim
- Akım Yoğunluğu
- Elektroliz Hücresi ve Yığın Sayısı

Yapılan parametrik modellemede elektroliz hücre ve yığın sayısı, hücre alanı gibi değerler, önceki çalışmalar baz alınarak yapılan literatür taraması ile belirlenmiştir [4,57]. Isı değiştiricisinin termal analizi ile parametrik olarak MATHCAD Prime 3.0 platformunda hesaplanan buharın akış debisi ve sıcaklığı, elektroliz ünitesinin giriş değerlerini belirlemiştir. Buharın akış debisini ve sıcaklığını belirleyen temel etken olan baca gazının çıkış sıcaklığının, termal elektrolizi etkileyen faktörlere bağlılığı, tasarlanan sistem için analiz edilmiştir.

2.3.2.1 Alan Özgü Direnci (AÖD)

AÖD, elektrolitin alanına bağlı olan bir dirençtir. AÖD, elektromotiv kuvvet ile açık hücre gerilimi değerinin farkının akım yoğunluğuna oranıdır [58]. Birimi ohm/cm^2 dir. Alana özgü direncin iki bileşeni omik direnç ve elektrot polarizasyon direncini içerir. Omik direnç elektrot malzemesi ve elektrolite bağlıdır. Elektrot polarizasyon direnci ise gaz difüzyon direncini, gaz dönüşümünü ve elektrot yüzeyinde elektrokimyasak

işlemlerden dolayı oluşan direnci içerir.

$$AÖD = \frac{E - E_{ocv}}{i} \quad (2.22)$$

2.3.2.2 Akım Yoğunluğu

Akım yoğunluğu elektrokimyasal reaksiyon oranının bir ölçütüdür. Akımın alana oranı ile tespit edilir. Faraday sabiti ve reaksiyon oranı ile doğru orantılıdır. Birimi Amper/cm², dir.

$$i = zrF \quad (2.23)$$

2.3.2.3 Buhar Yararlanma Oranı (BYO)

Buhar yararlanma oranı, elektroliz ünitesine giren buharın ne kadarının hidrojen üretiminde kullanıldığının bir ölçütüdür. Yüzde ile ifade edilen, boyutsuz bir kavramdır.

$$BYO = \frac{H_2O_{giriş} - H_2O_{çıkış}}{H_2O_{giriş}} \quad (2.23)$$

2.3.2.4 Buharın Giriş ve Hidrojenin Çıkış Molar Debisi

Buharın sisteme giriş debisi, buhar yararlanma oranı ve akımın bir fonksiyonudur.

$$\dot{N}_{H_2O, giriş} = \frac{n.N.I}{z.F.BYO} \quad (2.23)$$

Burada n elektroliz hücresi sayısı ve N ise yığın sayısıdır. Hidrojenin çıkış molar debisi ise hidrojen ve buharın molar derişimlerine ($X_{H_2} = 0,115339$ ve $X_{H_2O} = 0,883496$), buharın giriş molar debisine ve akıma bağlı olup, Denklem 2.24 ile ifade edilir:

$$\dot{N}_{H_2, çıkış} = \dot{N}_{H_2O, giriş} \cdot \frac{X_{H_2}}{X_{H_2O}} + \frac{n.N.I}{z.F} \quad (2.24)$$

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Özgün bir fikre dayalı ve reel kaideler üzerine kurulmuş olan bu çalışmada, bölgesel kirliliğe neden olan sıcak baca gazlarının geri kazanımı ve hidrojen üretiminin üzerine araştırmalar yapılmış. Analizlerde atık ısı bileşenleri olarak Düzce Cam A.Ş.'nin baca gazı değerleri baz alınmıştır. Tasarım ve analiz aşamaları parametrik olarak gerçekleştirilmiş olan bu çalışma, ekonomik perspektiften anlamlı, uygulanabilir, uyarlanabilir ve esnek bir çözüm paketi sunmuştur.

3.1. ISI DEĞİŞTİRİCİSİNİN TERMOHİDROLİK ANALİZİ

Paketin ilk modülü ekstrem bir ısı değiştiricisidir. MathCad Prime 3.0 Platformunda yapılan hesaplar, ısı değiştirici sistemin her ünitesinin 1634 kW gücünde olacağını ortaya koymaktadır.

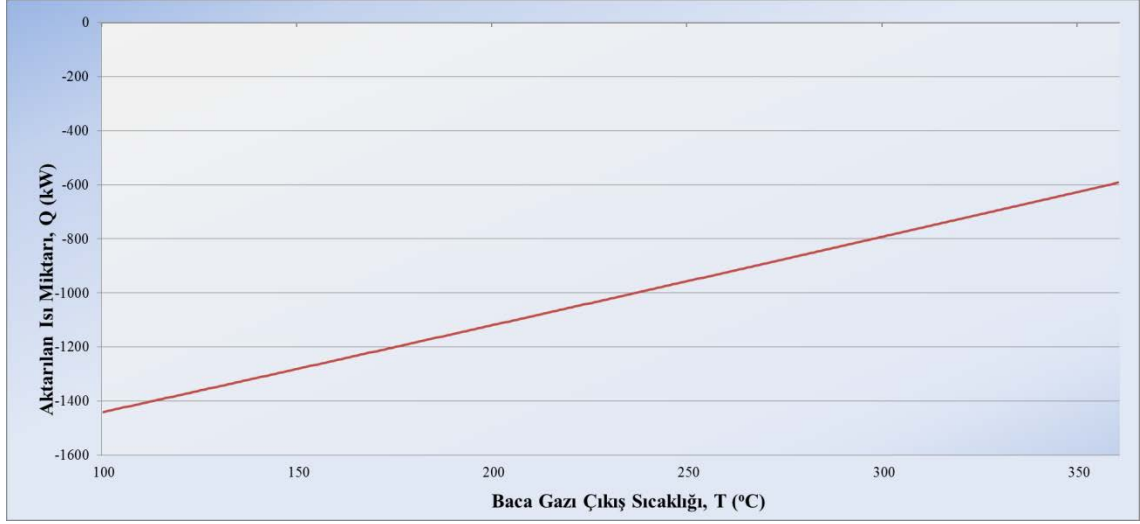
Söz konusu hesaplar yapılırken göz önüne alınan sınır koşulları, kabuller ve hesap detayları şöyledir:

Toplam baca gazı debisi 68.810 m³/saat'dir. Bu gaz debisi herbiri 17.200 m³/saat debiye sahip olan paralel 4 adet ısı değiştirici ünitesine eşit olarak bölünmektedir. Isı değiştirici ünitelerinin gaz akış katmanının kesit alanı göz önüne alındığında, ünite içerisinden geçmekte olan gaz moleküllerinin ortalama hızının 345.6 m/s olacağı görülmektedir.

Baca gazının ısı değiştiricisine giriş sıcaklığı 534°C'dir. Baca gazının atmosfere deşarj sıcaklığı ise farklı kısıtlamalar içerisinde belli olasılıkta değerler alır. Gazın göreceli olarak yüksek sıcaklıkta atmosfere deşarj edilmesi çözüm paketinin veriminin ve ekonomik açıdan anlamının azalmasına neden olacaktır. Ayrıca çözüm paketinin çevresel açıdan sunmuş olduğu, tesisin sebep olduğu toplam ısı kirliliğinin azaltılması yönündeki avantajlar da ortadan kalkacaktır. Atık gazın sahip olduğu entalpinin aşırı sömürülmesi durumunda ise, gaz molekülleri kalan entalpileri ile atmosferde kabul edilebilir minimum irtifaya kadar yükselemeyecek ve çevresel açıdan daha büyük bir problem doğuracaktır. Bu gerekçeler, baca gazının ısı değiştiricisinden çıkış sıcaklığının 100°C olarak belirlenmesine yol açmıştır.

Bu veriler ışığında, baca gazının 534°C'den 100°C'ye soğurken saniyede kaybedeceği toplam ısı miktarı MATHCAD Prime 3.0 platformunda hesaplanmış ve baca gazının

çıkış sıcaklığına bağlı olarak lineer değişimi Şekil 3.1’ de görülmektedir.



Şekil 3.1.Baca gazının çıkış sıcaklığına bağlı olarak transfer edilen ısının değişimi.

Öz ısının sıcaklığa bağlılığı Denklem 3.1’ te belirtildiği gibi polinomial bir fonksiyonla belirtilmiştir.

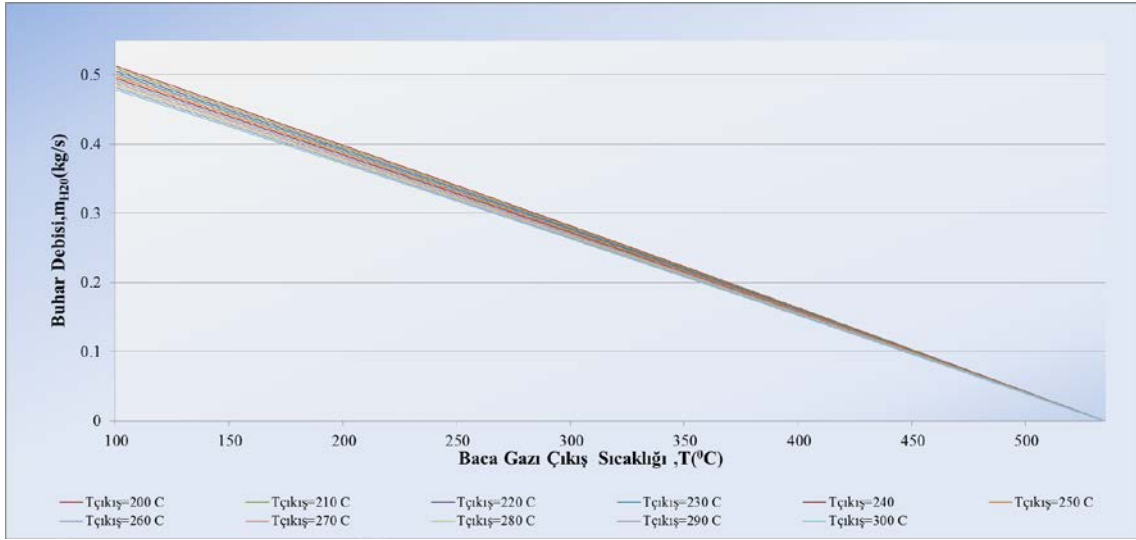
$$C(T)=-2.28*10^{-11} \cdot T^3 + 2.66*10^{-8} \cdot T^2 + 5.99*10^{-5} \cdot T+0.249233 \text{ kcal/kg.K} \quad (3.1)$$

Bu fonksiyonunda, sıcaklığın yüksek mertebeli terimleri çok küçük ağırlık katsayılarına sahip oldukları için, yukarıdaki grafik lineere çok yakın bir karakter sergilemektedir. Isı transfer hesaplamalarındaki integrasyon, ısı değiştirici sistemin her ünitesinin, çözüm paketine 1634 kW değerinde güç girişi sağlayacağını ortaya koymaktadır.

Söz konusu ısı akısının transfer edileceği ikinci katman, 15°C’deki destile su ile beslenecektir. Suyun, bu katmanı 250°C’de ve kuru buhar formunda terk etmesi gerekmektedir. Bu gerekliliğin kaynağı, bu katmanı terkeden suyun buharın sıcak elektroliz ünitesini besleyecek olması ve sıcak elektroliz reaksiyonunun veriminin, besleme noktasındaki entalpiye kuvvetlice bağlı olmasıdır. 1634 kW’lık güç girişinin, katmanın içerisindeki entalpi değişimine oranı 0.5614 kg/s debiye sahip bir buhar kütle debisi belirlenebilmesini sağlar.

Isı değiştiricisinin sunacağı kuru buharın debisi, suyun ve baca gazının giriş sıcaklıkları sabit olacağı için, çıkış sıcaklıklarına bağlıdır. Kuru buhar debisinin, gaz çıkış

sıcaklığını 100°C - 534°C aralığındaki ve buhar çıkış sıcaklığının 200°C - 300°C aralığındaki değerlerine bağlı değişimi Şekil 3.2 ve Şekil 3.3’ de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Baca gazının ve buhar çıkış sıcaklığına göre çıkış sıcaklığına göre buharın debisinin değişimi.



Şekil 3.3. Şekil 3.2'nin ayrıntılı gösterimi.

Grafikte de açıkça görüldüğü üzere kuru buhar debisi, buhar çıkış sıcaklığına göre baca gazı çıkış sıcaklığına daha kuvvetli bir şekilde bağlıdır.

Isı değiştiricisi ünitelerinin, gaz akış katmanındaki ekstrem yüzey alanı yoğunluğu, su

akış katmanındaki elektronik sanayisinin vazgeçilmezi olan rastgele dağılımlı bakır sarmal teknolojisini kullanıyor olması ve parametrik tasarımı, 1634 kW'lık gücün transferinoktasında herhangi bir darboğaz olmadığı garanti etmektedir. Çözüm paketinin, bu denli kritik bir hususta çok güçlü olması, temel motivasyonun, söz konusu güç girişinin en etkin şekilde faydaya dönüştürülmesi noktasına kaydırılmasına imkan sağlamaktadır. Isı değiştiricisi ünitelerinin sıradışı yapısı, bilinen analitik ısı transferi çözümlerinin doğrudan sonuca götürmesini engellemektedir. Tezin bu noktadaki çözüm önerisi, analitik yöntemler ile minimal tabanı belirlemek ve gerekli güç değeri ile bu taban arasındaki oranın, sayısal yöntemlerle kestirilebilecek olan değerini bir düzeltme faktörü olarak önermektedir. Yukarıda belirtilen yaklaşımın gereği olarak, eş eksenli çift katmanlı ve katmanları içerisinde herhangi bir yapısal eleman bulunmayan bir değiştiricisi, tez kapsamında tasarlanan asıl ısı değiştiricisinin çalışma şartlarında maruz kalacağı sınır koşulları altında analiz edilmiştir.

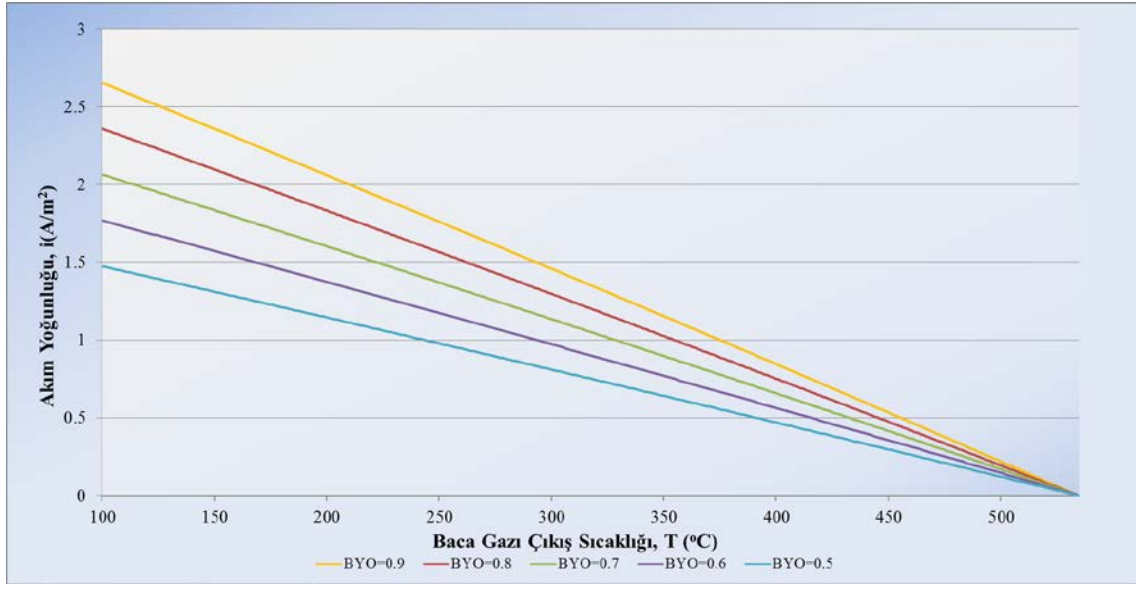
3.2. ELEKTROLİZ ÜNİTESİNİN ANALİZİ

Paketin ikinci modülü yüksek sıcaklıkta elektroliz yöntemi ile hidrojen gazı üretimidir. Isı değiştiricisinin termal analizi ile parametrik olarak MATHCAD Prime 3.0 platformunda hesaplanan buharın akış debisi ve sıcaklığı, elektroliz ünitesinin giriş değerlerini belirlemiştir. Geçmiş çalışmalar baz alınarak yapılan literatür taramasında belirlenmiş olan sıcak elektroliz ünitesinin hücre sayısı, yüzey alanı ve yığın sayısı gibi değerler bu çalışmada baz alınmıştır. Analizlerdeki veriler, katı oksit elektroliz hücresinin çalışmasını etkileyen parametreler olan AÖD ve BYO parametrelerinin değişine göre incelenmiştir. Yapılan çalışmalar, buharın akış debisini ve sıcaklığını belirleyen temel etken olan baca gazının çıkış sıcaklığının, termal elektrolizi etkileyen faktörlere bağlılığı, tasarlanan sistem için analiz edilmiştir.

3.2.1. Akım Yoğunluğu

Elektroliz ünitesinin akım yoğunluğunun elektroliz ünitesine giren buharın miktarı ve buhar faydalanma oranına doğru orantılı olarak bağlılığı Denklem 2.23' te açıkça gösterilmiştir. Buharın kullanım oranı elektroliz sistemine giren sıcak buharın ne kadarlık bir kısmının elektroliz reaksiyonunda kullanıldığının bir göstergesidir. Hesaplamalarda BYO değeri 0.5 – 0.9 değer arasına alınarak akım yoğunluğunun baca gazı çıkış sıcaklığına bağlı değişimi Şekil 3.4' te gösterilmiştir. Değişimin lineer olması

beklenen bir durumdur. Baca gazı sıcaklığının minimum olduğu noktada üretilen buhar miktarı fazla olacaktır. Buhar faydalanma oranı ne kadar yüksek ise o kadar hidrojen üretimi olacaktır ve buna bağlı olarak akım yoğunluğu da artacaktır. Hesaplamalar 100°C baca gazı çıkış sıcaklığında üretilen 0,4977 kg/s debili buhar ile BYO' nun 0.9 olması durumunda akım yoğunluğunun 2.65 A/m² olacağını göstermiştir.



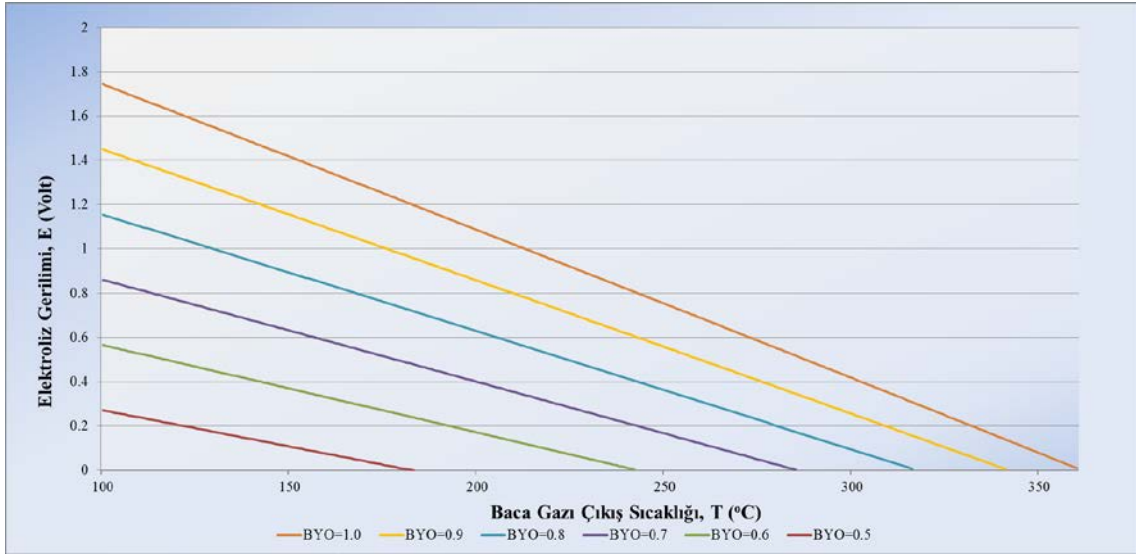
Şekil 3.4. Akım Yoğunluğunun BYO' ya bağlı olarak değişimi.

3.2.2. Elektroliz Gerilimi

Uygun elektrolit içeren bir elektroliz hücresi içerisinde bulunan elektrotlara potansiyel uygulanması durumunda, elektroliz ünitesinin hidrojen üretimi için gerekli iki gerilim olan elektroliz gerilimleri sırasıyla Denklem 2.18' te verilmiştir. Elektroliz geriliminin hidrojen oksijen ve su buharının molar derişimlerine, buhar debisine, buharın elektroliz ünitesine giriş sıcaklığına ve BYO ile AÖD parametrelerine bağlılığı Denklem 1.19, ve Denklem 2.22' de belirtilmiştir.

Hesaplamalarda BYO değeri 0.5 – 0.9 değer arasına alınarak akım yoğunluğunun baca gazı çıkış sıcaklığına bağlı değişimi Şekil 3.5' te gösterilmiştir. Katı oksit elektroliz hücresinde elektrik yükleri negatif yüklü oksijen iyonları formunda elektrolit ortamı içerisinde hareket ederler. Elektrolitin oksijen iyonlarının hareketine göstermiş olduğu direnç olan AÖD ise Şekil 3.5' te 1 kabul edilmiştir. Burada değişimin lineer olması beklenen bir durumdur. Buhar faydalanma oranı ne kadar yüksek ise o kadar hidrojen

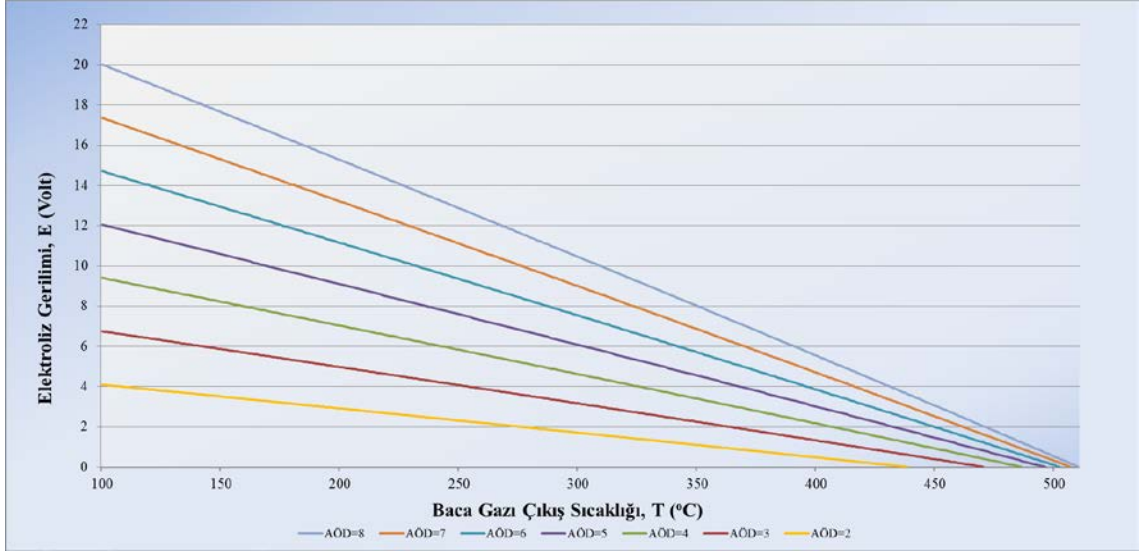
üretimi olacaktır ve buna bağlı olarak akım yoğunluğu ve elektroliz gerilimi de artacaktır. Baca gazı çıkış sıcaklığı artmasına bağlı olarak daha az buhar üretilir. Bu durumda akım yoğunluğuna bağlı olarak elektroliz gerilimi azalır. Hesaplamalar 100°C baca gazı çıkış sıcaklığında üretilen 0,4977 kg/s debili buhar ile BYO' nun 0.9 olması durumunda akım yoğunluğunun 1.44939 V olacağını göstermiştir.



Şekil 3.5. BYO değişiminin elektroliz gerilimine etkisi.

Elektroliz geriliminin analizinde katı oksit elektroliz hücresindeki elektrolitin oksijen iyonlarının hareketine göstermiş olduğu direnç olan AÖD' nin değişimi ise Şekil 3.6 ile gösterilmiştir. Burada BYO değeri 0.9 kabul edilmiştir. Artan AÖD miktarına göre elektroliz gerilimindeki artış çok daha fazladır. BYO değerinin 0.9 ve AÖD değerinin ise 1 kabul edildiği durum Şekil 3.5' te gösterilmiştir.

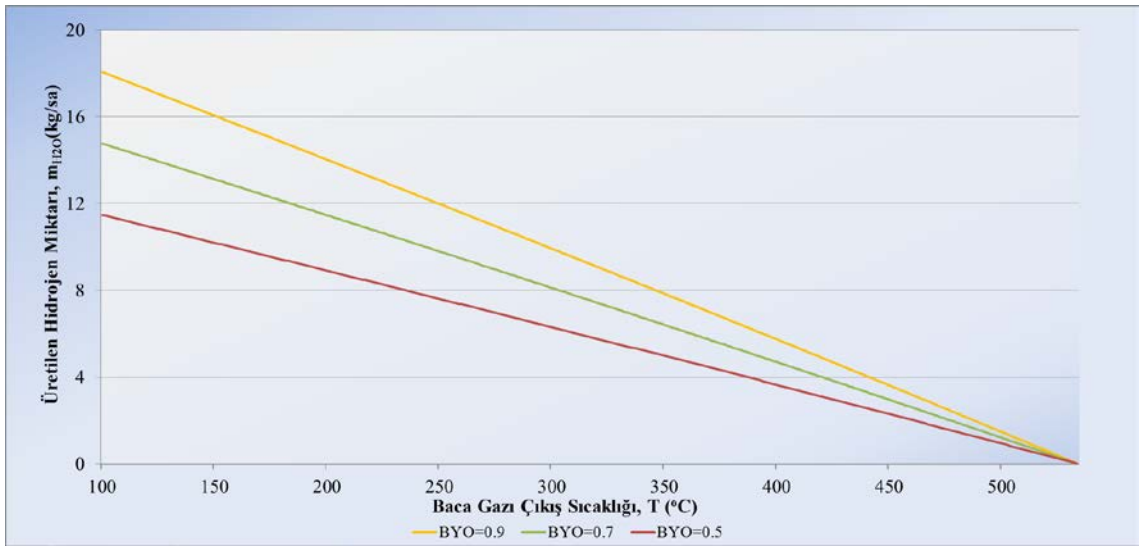
AÖD değerinin 8 olması durumunda elektroliz gerilimi 1.44 V' a göre yaklaşık 14 kat artmıştır. Bir katı oksit elektroliz hücresinde elektrolitin bir toz filtresine benzer şekilde çalıştığı varsayımı yapılırsa, toz filtresini zamanla hava akımına göstermiş olduğu direncin artması gibi, elektrolitin AÖD' sinin de zamanla artması beklenmektedir. Reel analizlerde AÖD değerinin elektrolit malzemesinin vadetmiş olduğu AÖR değerinden daha yüksek bir değer alınarak hesapların yapılması daha makul olacaktır.



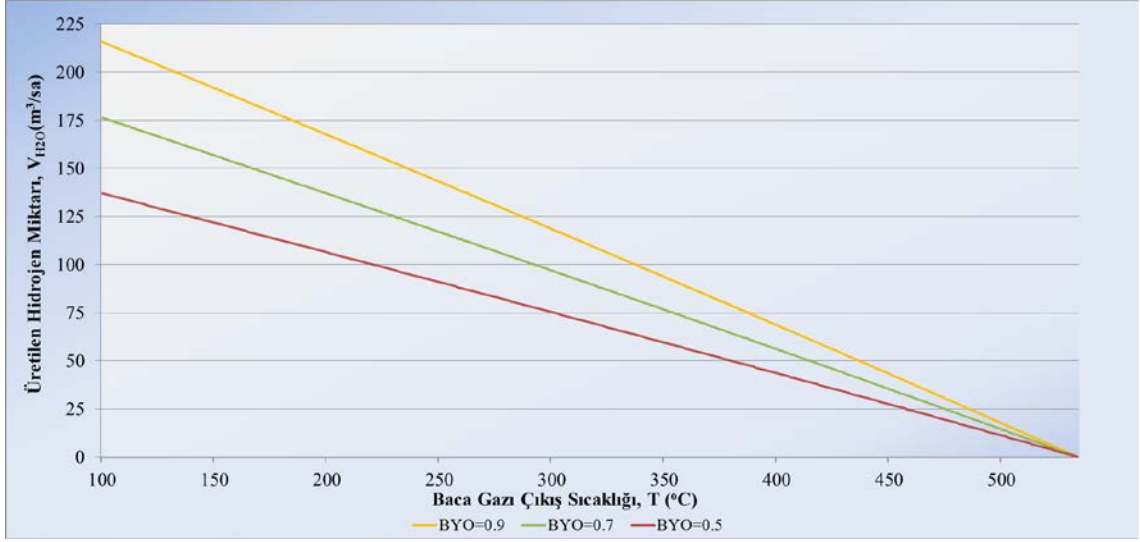
Şekil 3.6. AÖD değişiminin elektroliz gerilimine etkisi.

3.2.3. Üretilen Hidrojen Miktarı

Katı oksit elektroliz hücresinde üretilen hidrojenin kütesinin hidrojen ve buharın molar derişimlerine, buharın elektroliz ünitesine giriş kütesine ve akım yoğunluğu bağılı olup, Denklem 2.24 ile ifade edilmiştir. Baca gazı sıcaklığının minimum olduğu noktada üretilen hidrojen miktarı maksimum değer alır. BYO değerinin 0,9 olması durumunda 18 kg/sa kapasiteli bir hidrojen üretici mümkün olduğu Şekil 3.7' de gösterilmiştir. Ayrıca Şekil 3.8' de üretilen hidrojen miktarının kapasitesi hacimsel değerler ile verilmiştir.



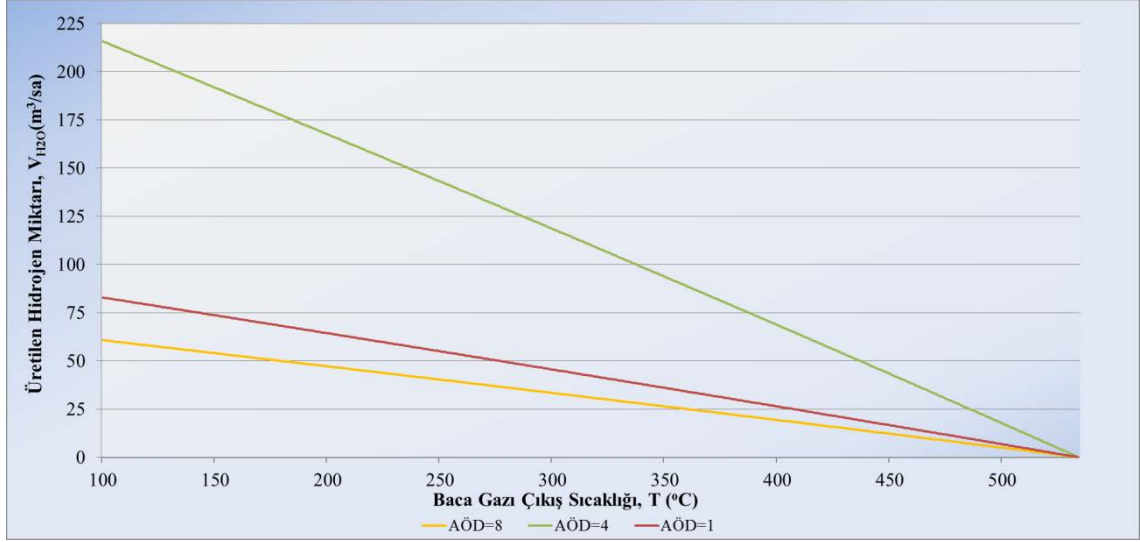
Şekil 3.7. BYO'nun üretilen hidrojen miktarının kütesel debisine etkisi.



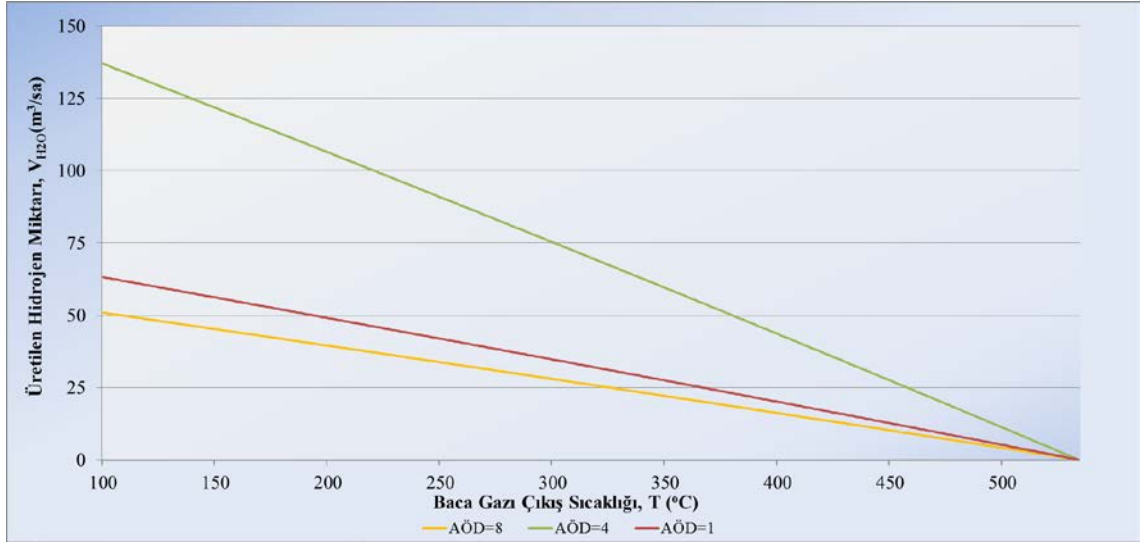
Şekil 3.8. BYO' nun üretilen hidrojen miktarının hacimsel debisine etkisi.

Elektroliz geriliminin analizinde katı oksit elektroliz hücresindeki elektrolitin oksijen iyonlarının hareketine göstermiş olduğu direnç olan AÖD' nin değişimine bağlı olarak üretilen hidrojen miktarı ise iki farklı BYO değeri için Şekil 3.9 ve Şekil 3.10 ile gösterilmiştir. Burada BYO değeri 0.9 ve 0.5 kabul edilerek hesaplamalar yapılmıştır.

AÖD değeri arttıkça üretilen hidrojen miktarındaki azalma her iki şekilde de oldukça açıktır. Düşük AÖD değerinde (AÖD = 1) BYO' nun etkisi oldukça fazladır. BYO miktarı 0.9 yerine 0.5 değerini aldığı zaman, üretilen hidrojen miktarının yaklaşık % 40 oranında azaldığı gözlenmiştir. AÖD değerinin 4 olduğu durumda ise bu azalma yaklaşık % 25 seviyelerindedir. Düşük AÖD değerlerinde ise BYO miktarının azalmasına bağlı olarak hidrojen üretim kapasitesinde sadece % 10 oranında bir azalma söz konusudur. Bu durum reel analizlerde AÖD değerinin elektrolit malzemesinin vadetmiş olduğu AÖD değerinden daha yüksek bir değer alınarak hesapların yapılmasının gerekliliğini göstermektedir.



Şekil 3.9. BYO=0.9 için AÖD' nin üretilen hidrojen miktarının hacimsel debisine etkisi.



Şekil 3.10. BYO=0.5 için AÖD' nin üretilen hidrojen miktarının hacimsel debisine etkisi.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Düzce Cam A.Ş. tesislerinin bacasından atmosfere salınmakta olan sıcak baca gazları bölgede ısı kirliliğine neden olmaktadır. Bu tez ile tesis tarafından salınan söz konusu baca gazları kullanılarak atmosfere salınan ısının bir bölümünün geri kazanılması ve faydalı işe dönüştürülmesi incelenmiştir.

Analizlerde atık ısıya ait kullanılan tüm veriler, Düzce Cam A.Ş.'nin reel verileridir. Tez bünyesindeki tasarım ve analiz aşamaları parametrik olarak gerçekleştirilmiştir. Bu durum tez ile yapılandırılmış olan ve Düzce Cam A.Ş. tesisi için uygulanabilecek bu çözüm paketinin, tesisin dışında atık ısı üreten diğer sanayi tesislerine de uyarlanabilmesini mümkün kılmıştır.

Düzce Cam A.Ş., cam işletme aşamalarında saatte 80 m³ saf hidrojen kullanmaktadır. Bu hidrojen yabancı sermayeli bir firmadan satın alarak temin etmektedir. Bu tez ile malzeme özelliklerine göre değişim gösterebilecek değerler analiz edilerek, tesisin imalat aşamasında kullanılan hidrojenin üretilebilirliği analiz edilmiştir.

Tez bünyesindeki termal analizler, çözüm paketimizin verimini ve ekonomik değerini belirleyecek olan sınır koşulunun, baca gazının atmosfere deşarj sıcaklığı olduğunu ortaya koymuştur. Bu beklenen bir durumdur, çünkü paket dahilindeki tüm proseslerin ana enerji girdisi, baca gazının, ısı değiştiricisinin gaz terminalleri arasındaki entalpi farkıdır. Birim zamanda üretilen hidrejen miktarı ile baca gazı deşarj sıcaklığı arasındaki yüksek değerlikli ilişki, çözüm paketi içerisinde herhangi bir ekstremum nokta olmadığını göstermektedir. Isı değiştiricisi ünitelerinin sıradışı yapısı, bilinen analitik ısı transferi çözümlerinin doğrudan sonuca götürmesini engellemektedir. Tezin bu noktadaki çözüm önerisi, analitik yöntemler ile minimal tabanı belirlemek ve gerekli güç değeri ile bu taban arasındaki oranın, sayısal yöntemlerle kestirilebilecek olan değerini bir düzeltme faktörü olarak önermektedir.

Tez dahilinde tasarlanmış olan ısı değiştiricisi, tezin nihai hedefinin ötesinde değerlendirilebilecek bir potansiyele sahiptir. Isı değiştiricisinin tasarımı, basınç kaybı hususunda daha yüksek toleransa sahip bir tesiste kullanıldığı takdirde, gaz giriş terminaline bir tel filtre eklenerek modifiye edilebilir. Böyle bir tel filtre hem gaz içerisinde bulunması olası yabancı maddeleri tutacak, hem de gaz akış kanallarındaki

türbülans başlangıç sınırını öne çekecektir. Sonuçta basınç kaybında bir artış ve buna bağlı olarak ısı transferinde bir iyileşme elde edilmiş olacaktır. Bu tez, ekonomik olarak anlamlı, uygulanabilir, uyarlanabilir bir esnek çözüm paketi sunmuştur.

Sıcak elektrolizin ekonomik bir çözüm paketi olarak sunulmasında, termal faktör ekonomiyi belirlemektedir. Bundan dolayı yapılan tüm çalışmalar 500°C üzerindeki buhar giriş sıcaklığı için yapılmıştır. Ancak bu çalışmada üretilen çözüm paketi ile sunulan tesiste hem ısı kaynağını ücretsiz olarak sağlayacak olan atık ısı, cam üretim tesisinin elektroliz ünitesini ihtiyacını karşılayacak bir elektroliz ünitesi bulunmaktadır. Dolayısıyla ortam sıcaklığı üzerindeki her buhar giriş sıcaklığı ekonomik olarak anlamlı bir sonuç oluşturacaktır.

Isı değiştiricisinde yakalanan enerjinin, yüksek sıcaklıklı elektroliz prosesi girdisi olarak değerlendirilmesi, çözüm paketinin zaman ilerledikçe yaşlanmasını değil gençleşmesini sağlayacaktır. Yüksek sıcaklıklı elektroliz teknolojisi alanında kaydedilecek ilerlemeler, elektroliz reaktörünün maliyetini düşürerek kurulabilirliğini artıracaktır. Bu tez, günümüz ekonomisinde anlamlı olmakla birlikte, yarının enerji verimliliği odaklı sanayisi için de öncül bir çalışmadır.

5. KAYNAKLAR

- [1] Koşar M., Benzinli motorlarda hidrojen kullanımının performans ve emisyonlara etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, (2007).
- [2] İşcanlı Y., Nikel bakır çöktürülmüş karbon keçe elektrotta hidrojen gazı çıkışının araştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, Çukurova Üniversitesi, (2010).
- [3] Dell R.M., Rand D.A.J, *Hydrogen Energy: Challenges and Prospects*, Cambridge Royal Society of Chemistry, (2008).
- [4] Eccleston K.L., Solid oxide steam electrolysis for high temperature hydrogen production, *Ph.D. Thesis*, University of St.Andrews, Scotland-United States, (2006).
- [5] Utgikar V., Thiesen T., Life cycle assessment of high temperature electrolysis for hydrogen production via nuclear energy, *International Journal of Hydrogen Energy*, 31 (2006) 939-944.
- [6] Dell R.M., Rand D.A.J, *Clean Energy*, Cambridge Royal Society of Chemistry, (2004).
- [7] Veziroğlu T.N., Barbir F., Solar-hydrogen energy system: the choice of the future, *Environmental Conservation*, 30 (1991) 304-312.
- [8] Committee on Alternatives and Strategies for Future Hydrogen Production and Use National Research Council National Academy of Engineering., *The Hydrogen Economy Opportunities, Costs, Barriers and R&D Needs*, The National Academies Press, Washington, D.C, (2004).
- [9] Momirlan M., Veziroğlu T.N., Current status of hydrogen energy, *Renewable Sustainable Energy Reviews*., 6 (2002) 141-179.
- [10] Anonim, http://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen_storage, (Erişim Tarihi: 15 Temmuz 2014).
- [11] Laguna M.A., Bercero, Recent advantages in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: *Journal of Power Sources*, 203 (2012) 4-16.
- [12] Richards J.W., Modern theories of electrolysis, *Journal of the Franklin Institute*, 141 (1896) 192-218.
- [13] *Hydrogen Fuel Cell Engines and Related Technologies – Module 1:Hydrogen Properties*, College of Desert, (2001).
- [14] Yang X., Cathode development for solid oxide electrolysis cells for high temperature hydrogen production, *Ph.D. Thesis*, University of St.Andrews, Saint

- Andrews - United Kingdom, (2009).
- [15] Laoun B., Thermodynamics aspect of high pressure hydrogen production by water electrolysis, *Revue des Energies Renouvelables*, 10 (3) (2007) 435-444.
- [16] Petipas F., Design and control of high temperature electrolyser systems fed with renewable energies, *Ph.D. Thesis*, Paris Institute of Technology, Paris-Fransa, (2013).
- [17] Fu Q., *Role of Electrolysis in Regenerative Syngas and Synfuel Production*, Nova Science, (2011).
- [18] Trasatti S., Water electrolysis: who first?, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 90 (1) (1999) 476.
- [19] Ursua A., Gandia LM., Sanchis P., Hydrogen production from water electrolysis: current status and future trends, *IEEE Journals & Magazines*, 100 (2) (2012) 410-426.
- [20] Carmo M., Fritz D.L., Mergel J., Stolten D., A comprehensive review on PEM water electrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (2013) 4901-4934.
- [21] Cassedy E.S., *Prospects for Sustainable Energy: A Critical Assessment*, Cambridge University Press, (2000).
- [22] Zoulias E., Varkaraki E., Lymberopoulos N., A review on water electrolysis, *TCJST*, 4(2) (2004) 41-71.
- [23] Ohta T., *Energy Carriers and Conversion Systems - Vol I: Alkaline Water Electrolysis*, Encyclopedia of Life Support Systems, (2008).
- [24] Mazloomi K., Sulaiman N., Moayedi H., Electrical efficiency of electrolytic hydrogen production, *International Journal of Electrochemical Science*, 7 (2012) 3314-3326.
- [25] Smolinka T., Günther M., Garcke J., *Stand Und Entwicklungspotenzial Der Wasserelectrolyse Zur Herstellung Von Wasserstoff Aus Regenerativen Energien*, NOW GmbH, (2011).
- [26] Stolten D., Krieg D., *Alkaline Electrolysis - Introduction and Overview. In Hydrogen and Fuel Cells - Fundamentals, Technologies and Applications*, Wiley, (2010).
- [27] Marangio F., Pagani M., Santarelli M., Cali M., Concept of high pressure PEM electrolyser prototype, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 7807-7815.
- [28] Millet T., Dragoe S., Grigoriev S., Fataev V., Etievant C., GenHyPEM: A research

- program on PEM water electrolysis supported by the European Commission, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 4974-4782.
- [29] Tietz F., Buchkremer HP., Stoever D., Components manufacturing for solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 152-153 (2002) 373-381.
- [30] Smorygo O., Mikutski V., Marukovich A., Vialiuha Y., Ilyushchanka A., Mezentseva N., Alikina G., Vostrikov Z., Fedorova Y., Pelipenko V., Bunina R., Sadykov V., Structured catalyst support and catalysts for methane indirect internal steam reforming in the intermediate temperature SOFC, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 9505-9514.
- [31] Doenitz W., Erdle E., Streicher R., *High temperature electrochemical technology for hydrogen production and power generation. In electrochemical hydrogen technologies: electrochemical production and combustion of hydrogen*, Elsevier, (1990).
- [32] Doenitz W., Streicher R. Concepts and design for scaling up high temperature water vapour electrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, 7 (1982) 321-330.
- [33] Quandt KH., Streicher R. Concepts and design of 3.5 MW pilot plant for high temperature electrolysis of water vapour, *International Journal of Hydrogen Energy*, 11 (1986) 309-315.
- [34] Singhal S.C., Kendall K., *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells (Fundamentals)*, Elsevier, (2003).
- [35] U.S. Department of Energy, *Fuel Cell Handbook (Seventh Edition)*, EG&EG Technical Services Inc., (2004).
- [36] Srinivasan S., *Fuel Cells – From Fundamentals to Applications*, Springer Science & Business Media LLC, (2006).
- [37] Goodenough JB., Oxide-ion electrolytes, *Journal of Material and Science*, 33 (2003) 91-128.
- [38] Juhl M., Primdahl S., Manon C., Mogensen M., Performance/structure correlation for composite SOFC cathodes, *Journal of Power Sources*, 61 (1996) 173.
- [39] Jiang SP., Development of lanthantum strontium manganite perovskite cathode material of solid oxide fuel cells : a review, *Journal of Material and Science*, 43 (2008) 6799-6833.
- [40] Brien J.,Stoots CM., Hawkes GL.,*Comparison of a one dimensional model of a high temperature solid oxide electrolysis stack with CFD and experimental results*

- ASME,(2005).
- [41] Richter A., Pedersen CF., Mogensen M., Jensen SH, *R&D and Commercialization Roadmap for SOEC Electrolysis*, ForskEL2010 Enginet.dk, (2011).
- [42] Jensen SH., Larsen PH., Mogensen M., Hydrogen and synthetic fuel production from renewable energy sources, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 3253-3257.
- [43] Mogensen MB., Jacobsen T., Electromotive potential distribution and electronic leak currents in working YSZ Based SOECs, *ECS Transactions*, 25 (2009) 1315-1320.
- [44] Birsse A., Schefold J., High temperature electrolysis at EIFER main achievement at cell and stack level, *Energy Procedia*, 29 (2012) 53-63.
- [45] Brien J., Thermodynamic considerations for thermal water splitting processes and high temperature electrolysis, *Proceedings of the IMCECE 2008*, (2008) 1-13.
- [46] Perfiliev M. V., Problems of high-temperature electrolysis of water, *International Journal of Hydrogen Energy*, 19 (1994) 227.
- [47] Signal S., Kendall K., *Solid oxide fuel cells*, Elsevier, (2003).
- [48] Momma A.,Kato T., Kaga Y.,Nagata S., Polarization Behavior of High Temperature solid Oxide Electrolysis Cells (SOEC) , *Journal of the Ceramic Society of Japan.*, 105 ,(1997), 369-373.
- [49] Eguchi K.,Hatagishi T., Arai H., Power generation and steam electrolysis characteristics of an electrochemical cell with a zirconia - or ceria – based electrolyte, *Solid State Ionic.*, 86-88 (2), (1996), 1245-1249.
- [50] Anonim, <http://www.okancam.com.tr> (Erişim Tarihi: 15 Temmuz 2014)
- [51] Incropera F.P., DeWitt D., *Isı ve Kütle geçişinin Temelleri*, Literatür, (2004).
- [52] Cengel Y., Ghajar A., *Heat and Mass Transfer – Fundamenrals and Applications* , McGrawHill, (2011).
- [53] Laoun B., Serir L., A graphical user interface for the prediction of power for high pressure hydrogen by high pressure water electrolysis, *International Conference on Renewable Energies and Power Quality (ICREQ'07)*, Sevilla-İspanya, (2007).
- [54] Rodney L., Bowen T., Thermodynamics of aqueous water electrolysis, *Electrochemical Soc.*, 127 (1980) 1954-1962.
- [55] Kazuo O., Kyakuno T., Hattori K., Ito K., Prediction of production power for high pressure hydrogen by high pressure water electrolysis, *Journal of Power Sources*, 132 (2004) 64-70.

- [56] Smith J. M., Van Ness H.C., *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, McGraw - Hill Book Company, (1985).
- [57] Gopalan S., Efficient Production of Hydrogen Through Recuperative Solid Oxide Electrolysis, *Ph.D. Thesis*, Howard University, Washington-United States, (2008).
- [58] Brien O., James E., Stoots C.M., Herring S.J, Hartvigsen J., Performance of planar high temperature electrolysis stack for hydrogen production from nuclear energy, *Nuclear Technology*., 158 (2007) 118-131.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : COŞKUN AVCI, Arzu
Uyruğu :T.C.
Doğum tarihi ve yeri :12.01.1981, Samsun
Telefon :0 507 338 59 15
E-posta :arzucoskun@duzce.edu.tr

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek Lisans	Düzce Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü <i>Makine Mühendisliği</i>	-
Lisans	Hacettepe Üniversitesi-Mühendislik Fakültesi <i>Nükleer Enerji Mühendisliği</i>	2009
Lise	Neşet Yalçın Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi <i>Fen Bilimleri</i>	1998

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2011-	Düzce Üniversitesi	Bilgisayar İşletmeni

Yabancı Dil

İngilizce (YDS : 57)

Yayımlar

1.