

**ISI BORULU METAL HİDRÜR TANK TASARIMININ
HİDROJEN ŞARJ İŞLEMLERİNE ETKİSİNİN
DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ**

**2016
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ**

Gökan ÖZKUL

**ISI BORULU METAL HİDRÜR TANK TASARIMININ HİDROJEN ŞARJ
İŞLEMLERİNE ETKİSİNİN DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ**

Gökan ÖZKUL

**Karabük Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

**KARABÜK
Haziran 2016**

Gökan ÖZKUL tarafından hazırlanan "ISI BORULU METAL HİDRÜR TANK TASARIMININ HİDROJEN ŞARJ İŞLEMLERİNE ETKİSİNİN DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ" başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Muhammet KAYFECİ

Tez Danışmanı, Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı



Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir. 03/06/2016

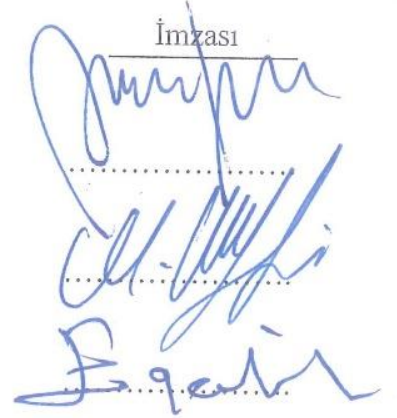
Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

Başkan : Prof.Dr. Fevzi BEDİR (GTÜ)

Üye : Doç.Dr. Muhammet KAYFECİ(KBÜ)

Üye : Yrd.Doç.Dr. Engin GEDİK(KBÜ)

İmzası



...../...../2016

KBÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Nevin AYTEMİZ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Gökan ÖZKUL



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ISI BORULU METAL HİDRÜR TANK TASARIMININ HİDROJEN ŞARJ İŞLEMLERİNE ETKİSİNİN DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ

Gökkan ÖZKUL

Karabük Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı:

Doç. Dr. Muhammet KAYFECİ

Haziran 2016, 74 sayfa

Enerji kaynaklarının azalması, enerji ihtiyacının ve enerji maliyetlerinin artması, sanayideki rekabetçi koşullar ve çevresel duyarlılık enerji kaynaklarını verimli kullanmayı gerektirmektedir. Bu kapsamda değerlendirilebilecek olan atıklar da çevre sorununun yanı sıra birçok durumda depolanma zorunluluğundan dolayı ilave maliyet getirmektedir. Bu tez çalışmasında, ısı boruları ile donatılmış bir metal hidrür tankı için yeni bir tasarım sunulmaktadır. Bu ısı boruları, metal tabanı boyunca borulamaya ihtiyaç duyulmaksızın hidrojen şarj ve deşarjı için ısı transferini artırmaktadır. Bu çalışma deneysel olarak, depolama ortamı olarak $\text{LaNi}_{4,75}\text{Al}_{0,25}$ kullanarak ve ısı borulu ve ısı borusuz tankları karşılaştırarak bir hidrojen depolama tankında ısı transferini iyileştirmek için ısı boruları kullanmasının etkisini göstermektedir. Sonuçlar, ısı borularının hem absorpsiyonda hem de desorpsiyonda (boşaltım)hidrojen depolama oranlarını artırabileceğini göstermektedir. Bu çalışmada LaNi-Al alaşımlarının ısı borulu soğutma sistemi ile ısı borusu kullanılmadan

tasarlanan reaktörlerin hidrojen depolama özellikleri deneysel ve teoriksel olarak incelenmiştir.

Anahtar Sözcükler : Hidrojen depolama, metal hidrür reaktör, $\text{LaNi}_{4.75}\text{Al}_{0.25}$ alaşımları, reaktör tasarımı, ısı borusu.

Bilim Kodu : 914.1.038



ABSTRACT

M. Sc. Thesis

HEAT PIPE METAL HYDRIDE HYDROGEN TANK DESIGN OF CHARGE EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF THE EFFECT OF OPERATIONS

Gökan ÖZKUL

Karabük University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Energy Systems Engineering

Thesis Advisor:

Assoc. Prof. Dr. Muhammet KAYFECİ

June 2016, 74 pages

The reduction in energy resources, the increase in energy requirement and energy costs, competitive conditions and environmental consciousness in the industry make the efficient use of energy resources necessary. Waste materials which can be included in this category cause additional cost considering environmental concerns and storage necessity. Therefore, This study presents a novel design for a metal hydride vessel equipped with heat pipes. These heat pipes enhance heat transfer for hydrogen charge and discharge without the need for tubing through the metal bed. This study experimentally demonstrates the effects of using heat pipes to enhance heat transfer in a hydrogen storage tank using $\text{LaNi}_{4,75}\text{Al}_{0,25}$ as the storage media and comparing tanks with and without heat pipes. Results show that heat pipes can enhance the hydrogen storage rates in both absorption and desorption. In this study, the new LaNi-Al hydrogen storage properties of reactor designed without the use of

heat pipe heat pipe cooling system of the alloy has been investigated experimentally and theoretically .

Key Words : Hydrogen storage, metal hydride reactor, $\text{LaNi}_{4.75}\text{Al}_{0.25}$ alloys, reactor design, heat pipe.

Science Code : 914.1.038



TEŞEKKÜR

Bu tez alıőmasının planlanmasında, araőtırılmasında, yürütölmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalıőmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren sayın danışmanım Doç. Dr. Muhammet KAYFECİ' ye, değerli hocalarım Doç. Dr. İlhan CEYLAN' a, Yrd. Doç. Dr. őafak ATAő' a, Yrd. Doç. Dr. Hüseyin ALTINKAYA' ya, erkeő Kaymakamı Sayın Cengiz ÜNSAL' a ayrıca her zaman manevi desteklerini hissettiğim annem őükran ÖZKUL' a, babam Mehmet ÖZKUL' a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
BÖLÜM 1.	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	4
LİTERATÜR ÇALIŞMASI.....	4
BÖLÜM 3.	13
HİDROJEN	13
3.1. TÜRKİYE’DE HİDROJEN ENERJİSİ	13
3.2. DÜNYADA HİDROJEN ENERJİSİ	15
3.3. HİDROJENİN TANIMI.....	21
3.3.1. Hidrojenin Tarihçesi	21
3.3.2. Hidrojenin Temel Özellikleri.....	22
3.3.3. Kimyasal Özellikleri.....	23
3.4. HİDROJENİN DEPOLANMASI.....	23
3.4.1. Depolama Çeşitleri	24
3.4.1.1. Yüksek Basıncılı Tanklarda Depolama.....	24
3.4.1.2. Sıvılaştırarak Depolama.....	25
3.4.1.3. Karbon Nano Tüplerde Depolama	26
3.4.1.4. Cam Mikro Kürelerde Depolama.....	27

	<u>Sayfa</u>
3.4.1.5. Bor Esaslı Depolama.....	27
3.4.1.6. Hidritlerde Depolama.....	29
3.5. METAL HİDRİTLERDE HİDROJEN DEPOLAMA	30
3.5.1. Metal Hidrürlerin Tarihçesi	30
3.5.2. Metal Hidrürlerin Genel Özellikleri	31
3.5.3. Metal Hidrürlerin Çeşitleri	32
3.5.4. Metal Hidrürlerde Hidrojen Depolamanın Fiziği	32
BÖLÜM 4.	34
MATERYAL VE METOD	34
4.1. MEKANİK ÖĞÜTME YÖNTEMİ.....	34
4.1.1. Gezegenel Öğütücü	36
4.1.2. Öğütme İşlemini Etkileyen Parametreler.....	37
4.1.2.1. Öğütücü Tipi	38
4.1.2.2. Öğütme Haznesi.....	39
4.1.2.3. Öğütme Hızı.....	39
4.1.2.4. Öğütme Süresi	39
4.1.2.5. Öğütme Bilyeleri	40
4.1.2.6. Bilye-Toz Kütle Oranı	40
4.1.2.7. Haznenin Doluluk Oranı.....	41
4.1.2.8. Öğütme Atmosferi	41
4.1.2.9. İşlem Kontrol Kimyasalı.....	42
4.1.2.10. Öğütme Sıcaklığı	43
4.2. SICAKLIK TARAYICI	44
4.3. HASSAS TERAZİ	44
4.4. HİDROJEN GAZI.....	45
4.5. VAKUM POMPASI.....	45
4.6. SERAMİK REZİSTANS	46
4.7. ISI BORUSU	47
BÖLÜM 5.	49
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	49

	<u>Sayfa</u>
5.1. MATERYAL.....	49
5.1.1. Metal Hidrür Reaktör.....	49
5.1.2. Deney Tesisatı	51
5.1.3. Deneyler.....	52
5.2. ARAŞTIRMA BULGULARI	53
5.2.1. Deneysel Çalışmalarda Elde Edilen Bulgular.....	53
BÖLÜM 6.	67
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	67
KAYNAKLAR	71
ÖZGEÇMİŞ	74

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Her bir tüp yerleşimi konfigürasyonu için, aksiyal z:0,5 ve t:50 s şartlarında sıcaklık profillerinin görünümü.....	9
Şekil 3.1. Bozcaada hidrojen, güneş ve rüzgar enerjisinin kullanımı	14
Şekil 3.2. 2050 yılı için ABD enerji üretimi öngörüsü	16
Şekil 3.3. Ev enerji sistemi.....	18
Şekil 3.4. Evsel birleşik enerji.....	18
Şekil 3.5. Gaz türbinli, yakıt hücreli kojenerasyon sistemi.....	20
Şekil 3.6. Hidrojen enerjisi uygulamaları.....	21
Şekil 3.7. Hidrojen depolama metotları.....	24
Şekil 3.8. Sıkıştırılmış hidrojen gazı depolama tankı.....	25
Şekil 3.9. Sıvı hidrojen depolama tankı	26
Şekil 3.10. Karbon nanotüpler.....	26
Şekil 3.11. Mikro cam kürelerde hidrojen depolama	27
Şekil 3.12. Sodyum bor hidrür esaslı hidrojen depolama.....	28
Şekil 3.13. Moleküllerin yüzeyde adsorpsiyonu	33
Şekil 3.14. Moleküllerin yüzeyden içeri girerek malzemenin atomların arasına yerleşmesi ve hidrür oluşumu	33
Şekil 4.1. Mekanik öğütme ile elde edilebilen malzeme türleri.....	34
Şekil 4.2. Mekanik öğütme işleminde bilye toz bilye çarpışması	35
Şekil 4.3. Mekanik öğütme işlemi esnasındaki toz boyutlarının değişimi.....	36
Şekil 4.4. Hazneli gezegensel öğütücü.....	37
Şekil 4.5. Destekleyici tabla ve haznelerin dönme yönleri ve bilyelerin öğütücüdeki hareketleri	37
Şekil 4.6. Bilye toz oranının öğütme süresine etkileri	41
Şekil 4.7. Sıcaklık tarayıcı.....	44
Şekil 4.8. Hassas terazi.....	45
Şekil 4.9. Vakum pompası	46
Şekil 4.10. Seramik rezistans	46
Şekil 4.11. Isı borusu.....	47

Sayfa

Şekil 5.1. Isı borulu ve ısı borusuz reaktörlerin kesit görünüşleri ve imal ölçüleri.	50
Şekil 5.2. Termokuplların metal hidrür reaktörler üzerine yerleşimi.....	51
Şekil 5.3. Deney tesisatı	52
Şekil 5.4. 2 bar basınçta reaktör uzunlukları boyunca zamana bağlı sıcaklık değişimleri.....	56
Şekil 5.5. 4 bar basınçta reaktör uzunlukları boyunca zamana bağlı sıcaklık değişimleri.....	57
Şekil 5.6. 6 bar basınçta reaktör uzunlukları boyunca zamana bağlı sıcaklık değişimleri.....	59
Şekil 5.7. 8 bar basınçta reaktör uzunlukları boyunca zamana bağlı sıcaklık değişimleri.....	60
Şekil 5.8. 9 bar basınçta reaktör uzunlukları boyunca zamana bağlı sıcaklık değişimleri.....	61
Şekil 5.9. Isı borusuz reaktörde 2, 4, 6, 8 ve 9 bar basınçlarda T ₂ noktasında zamana bağlı sıcaklık değişimleri	63
Şekil 5.10. Isı borulu reaktörde 2, 4, 6, 8 ve 9 bar basınçlarda T ₂ noktasında zamana bağlı sıcaklık değişimleri	64
Şekil 5.11. Isı borulu reaktörde 2, 4, 6, 8 ve 9 bar basınçlarda zamana bağlı sıcaklık değişimleri	65
Şekil 5.12. Isı borusuz ve ısı borulu reaktörlerde 2, 4, 6, 8 ve 9 bar basınçlarda depolanan hidrojen kütlesi	66

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1. Hidrojenin temel özellikleri	22
Çizelge 3.2. Hidrojenin fiziksel özellikleri	22
Çizelge 3.3. Hidrojenin atom özellikleri	23
Çizelge 3.4. Bazı metal hidrürlerin hidrojen depolama karakteristikleri	32
Çizelge 4.1. Farklı tiplerdeki öğütücülerin kapasiteleri	38
Çizelge 4.2. Mekanik öğütmede kullanılan işlem kontrol kimyasalı ve miktarı	42

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

La	: Lantanyum
Ni	: Nikel
Cr _{eş}	: krom eşdeğerliliği
Ni _{eş}	: nikel eşdeğerliliği
Ag	: gümüş
Al	: alüminyum
Mg	: magnezyum
Fe	: demir
CO ₂	: karbon dioksit
CO	: karbon monoksit
SO ₂	: kükürt dioksit
NO _x	: azot oksit

KISALTMALAR

HY-PROSTORE	: Hydrogen Technology Center Of Excellence (Hidrojen Teknolojileri Mükemmeliyet Merkezi)
UNIDO	: United Nations Industrial Development Organization (Birleşmiş Milletler Sınai Kalkınma Örgütü)
ICHET	: International Centre for Hydrogen Energy Technologies (Uluslararası Hidrojen Enerji Teknolojileri Merkezi)
DOE	: Department Of Energy (Amerikan Enerji Departmanı)
HES	: Hydroelectric Power Plant (Hidrojen Ev Enerji İstasyonu)
NASA	: National Aeronautics and Space Administration (Ulusal Havacılık ve Uzay Dairesi)
AB	: European Union (Avrupa Birliği)

ZES : Zero Emission Skoter (Sıfır Emisyonlu Skoter)

ODTÜ : Middle East Technical University (Orta Doğu Teknik Üniversitesi)



BÖLÜM 1

GİRİŞ

Ekonomik kalkınmanın temel öğelerinden biri olan enerji, insanlığın vazgeçilmez gereksinimlerinden biridir. Dünya nüfusu ve endüstriyel gelişmelere paralel olarak enerji gereksinimi giderek artmakta buna karşın fosil enerji kaynaklarının rezervleri hızla tükenmektedir. En son istatistiksel değerlendirmelere göre; dünya enerji ihtiyacının % 38,5' ini karşılayan petrolün 41 yıl, % 23,7'sini karşılayan doğal gazın 62 yıl, % 24,7'sini karşılayan kömürün ise 230 yıl rezerv kullanım süresi bulunmaktadır. 1900 yılında nüfusu 1,6 milyar, birincil enerji tüketimi yaklaşık 1000 Mtep olan dünyamızda 1997 yılında nüfus 6,5 milyara ulaşmış, birincil ticari enerji tüketimi 11700 Mtep düzeyine çıkmıştır. Böylece bir yüzyıl içinde dünyanın birincil enerji tüketimi 8 katın üzerinde artış göstermiştir [1].

Dünyada enerji talebinin karşılanmasında ana kaynakların fosil yakıtlar olması, fosil yakıtların yanma reaksiyonu ile değerlendirilmesi ve bu reaksiyonda karbondioksit (CO₂), karbon monoksit (CO), kükürt dioksit (SO₂) ve azot oksit (NO_x) gibi zararlı emisyonların ortaya çıkması, çok büyük çevre sorunları yol açmaktadır. Bugün dünyanın en önemli çevre sorunu olan küresel ısınmanın ana nedeni, artan CO₂ emisyonu ile atmosferin sera etkisinin güçlenmesidir. Birincil enerji kaynaklarının rezervlerinin kısıtlı olması, yakıt fiyat artışları, nüfus artışı, endüstrileşme, ulusal kaynaklarının değerlendirilmesi zorunluluğu, 21. Yüzyılın sosyo-ekonomik yapılanması, mevcut yakıtların çevre üzerindeki olumsuz etkileri (sera etkisi, küresel ısınma, iklim değişiklikleri, yağış anormallikleri, asit yağmurları, sağlık problemleri gibi), yeni enerji teknolojileri kapsamında, depolanabilir, yüksek kalorifik değeri taşınabilir bir enerji kaynağı olan hidrojen enerjisini ön plana çıkarmıştır. Hidrojen enerjisi önümüzdeki yüzyılın en önemli enerji kaynaklarından biri olarak kabul edilmektedir. Bu enerji, sudan elde edilebilmekte ve yüksek verimlilikle, çevre

üzerinde hiçbir olumsuz etki yaratmadan yararlı bir enerjiye dönüştürülebilmektedir [2].

Dünyanın enerji sorununu çözmek için kullanılacak hidrojen enerjisi ile milyarlarca yıl yetecek enerji devamlı olarak üretilebilecektir. Hidrojen gazı bir enerji olarak avantajlarından en önemlisi toksik etki içermeyen ve korozyona neden olmayan bir gaz oluşudur. Bu yüzden gerekli önlemler alındığında hidrojen enerjisinin kullanılması tehlikesiz ve çok basittir. Kirliliğe neden olmayan hidrojen yakıt olarak yakılması sonucunda atık olarak su buharı ortaya çıkmaktadır [3].

Atık madde olarak su buharı oluşması doğal çevreye zarar vermemesinin yanında, diğer enerji atıklarının verdiği zararların giderilmesine yardımcı olabilmekte ve teknolojinin birçok alanında hidrojen atıklarından etkin bir şekilde doğal geri dönüşümlü olarak yararlanılabilmektedir [2].

Bir enerji kaynağı olarak hidrojenin sahip olduğu en önemli özellik depolanabilir olmasıdır. Ancak bilinen en hafif gaz olması nedeniyle (yoğunluğu $0,0838 \text{ kg/m}^3$) depolanmasında bazı problemler ortaya çıkmaktadır. Geleceğin enerjisi olan hidrojenin günümüzde yaygın olarak kullanımı için depolanmasında verimli ve etkin yöntemlerin geliştirilmesi gerekir. Hidrojeni depolamada kullanılan birçok yöntem vardır. Hidrojen sıkıştırılarak gaz halinde ya da çok düşük sıcaklıklara soğutulup sıvılaştırılarak sıvı halde depolanabilmektedir. Fakat yapılan araştırmalar, en etkili depolama yönteminin katı olarak depolama olduğunu göstermiştir. Hidrojen, fiziksel olarak karbon nanotüplerde, kimyasal olarak da hidrürlerde katı halde depolanabilmektedir. Depolama yöntemleri içinde yüksek depolama kapasiteleri, uygun çalışma ortamları ve düşük basınçta çalışmaları için daha güvenli olmaları nedeniyle en etkili yöntemin hidrür şeklinde depolama olduğunu göstermiştir [4].

Metal hidrür olarak depolamada hidrojen metaller arası boşluklarda depolanmaktadır. Hidrür bileşikleri belli bir sıcaklıkta hidrojenle reaksiyona girerek hidrojeni absorbe eden, ısıtıldıklarında ise depoladıkları hidrojeni serbest bırakan bileşiklerdir. Hidrojen hidrür formunda yükseltilmiş sıcaklıklarda birçok geçiş metalleri ve alaşımlarıyla reaksiyona girer. Bu alaşımlardan elektropozitif olanlar, örneğin Sc, Yt,

lantanitler, aktinitler ve Ti, Va grubu elementler oldukça reaktif metal hidrürlerdir [5].

Yapılan bu çalışmanın amacı, daha yüksek kapasitede hidrojen depolayabilen, depoladığı bu hidrojenin daha uygun sıcaklıklarda serbest bırakabilen, hafif ve ekonomik olan yeni hidrür alaşımlarının araştırılmasıdır. Depolama metalleri ile ilgili araştırılan karakteristikler ise şarj/deşarj edilen hidrojen miktarı, metal hidrürün termal stabilitesi, şarj/deşarj kinetiği, termodinamik ve termofiziksel özellikler, kristal yapı ve segregasyon veya karbonizasyon gibi yüzey işlemleri olarak sıralanabilir. Özellikle reaksiyon hızını önemli ölçüde etkileyen parametrelerin basında alaşım özellikleri ve reaktör tasarımı gelmektedir. Bu tez çalışmasında, ısı boruları ile donatılmış bir metal hidrür tankı için yeni bir tasarım sunulmaktadır. Bu ısı boruları, metal tabanı boyunca borulamaya ihtiyaç duyulmaksızın hidrojen şarj vedeşarjı için ısı transferini artırmaktadır. Bu çalışma deneysel olarak, depolama ortamı olarak $\text{LaNi}_{4,75}\text{Al}_{0,25}$ kullanarak ve ısı borulu ve ısı borusuz tankları karşılaştırarak bir hidrojen depolama tankında ısı transferini iyileştirmek için ısı boruları kullanmasının etkisini göstermektedir.

BÖLÜM 2

LİTERATÜR ÇALIŞMASI

Yang vd. ‘metal hidrür reaktör tasarımı üzerine yaptıkları literatür çalışmalarında tasarım aşamasındaki ilerlemeleri incelemiş, optimal reaktör tasarımının birçok faktörle ilişkili olduğunu, özellikle metal hidrür sisteminin karakteristiklerinin ve uygulama gerekliliklerinin çok iyi bilinmesi gerektiğini belirtmiştir. Metal hidrür reaktörü, ısı ve kütle dönüşümünün kontrol edildiği paketlenmiş yatak tipi tanklardır. Birçok metal hidrür reaktör konfigürasyonu ve geometrisi dikkate alındığında 3 ana başlık altında toplanabilir [6].

Tüp Şeklinde Reaktör, Bu tip reaktörde, hidrojenin akışı için merkezi bir kanal bulunur. Metal hidrür malzemeleri bu kanal ve duvar arasındaki çevresel boşluk içinde paketlenir. Reaksiyon yatağının ısı dönüşümü de tüp duvarının dış yüzeyi üzerinden gerçekleşir. Bu tasarım yıllar içinde, farklı araştırmacılar tarafından geliştirilmiştir/ geliştirilmektedir. Tek tüp ünitesi için dış çap genellikle 30 mm’ in üzerindedir. Tüp uzunluğu da, kullanılacak metal hidrür malzemesi miktarlarına göre belirlenmektedir. Silindir yüksekliğinin çapına oranı, genellikle tek tüp üniteli reaktörler için, 10’ dan yüksektir. Genellikle dairesel kesitli tüpler kullanılmakla birlikte, kompakt tasarımlar için eliptik kesitli tüpler de tercih edilebilmektedir. Bu tür reaktörün üretimi kolaydır. Tüp üniteleri modüler olup bağımsız olarak çalışabilmektedir. Tek tüplü reaktörler, küçük ölçekli test çalışmaları için de uygun olmaktadır. **Disk Reaktörler,** Bu tip reaktörler şekil olarak düzdür. Yükseklik / çap oranı 1’ den küçüktür. Hidrojen, metal hidrür tabakasını kaplayan elek üzerinden aksiyal yönde akar. Isı dönüşümü de diğer taraftan sağlanır. Oldukça yüksek ısı transfer alanına ve ince yataklarda hızlı reaksiyon kinetiğine sahiptir. Ancak, tek disk sadece küçük miktarda metal hidrürü tutabilmektedir. Daha fazla disk üniteleri ile kapasite artışı sağlamak mümkün olabilmektedir. Bu problemi çözmek için, Wang vd. tarafından çevresel disk reaktör geliştirilmiştir. Bu tür reaktörde metal hidrür

çevresel disk ünitesinde paketlenir. Kütle transferi metal hidrür ile birlikte radyal yönde, ısı transferi de çevresel disk ünitelerinin dış yüzeylerinde meydana gelir. [7]

Tank veya oda tip reaktör, Bu tür reaktör, daha fazla metal hidrür malzemenin kullanılabilmesi için oldukça büyük silindirik veya odanın reaksiyon yatağı olarak kullanılmasını öngörmektedir. Çevresel dış filtre veya gömülü kanallar üzerinden hidrojen akışı sağlanır. Metal hidrür yatağının ısı dönüşümü tüp demetleri, ısı boruları ve spiral bobinler yardımıyla olmaktadır. Mikro kanal tekniği ile sınırlı bir hacim içinde yoğun ısı transferinin gerçekleştirilmesi mümkün olabilmektedir [8,9].

Çoklu mikro kanallarda zorlanmış akışkan ile üniform sıcaklık dağılımı ve reaksiyon performansı elde edilebilmektedir. Tank reaktör tasarımında en önemli parametre, tank kapasitesidir. Yatak boyutları arttıkça ısı ve kütle transfer elemanlarının sayısının ve yerleşiminin de çok dikkatli yapılması seçilmesi gerekir. Reaktör konfigürasyonunun seçiminde temel kural şöyledir: Tüp tipi reaktörler, ısı pompası ve kompresör sistemlerinde henüz yaygın olarak kullanılmamaktadır. Tank reaktörü, depolama ile ilgili sistemlerde yaygın tercih edilmektedir. Disk reaktörlerin kullanımı ise kinetik ölçümleri açısından sınırlı kullanıma sahiptir.

Chung vd. ‘Metal hidrür esaslı hidrojen tanklarında ısı borusu kullanımının şarj ve deşarj işlemlerine etkisinin incelendiği çalışmada, ısı tüplerinin kullanıldığı metal hidrür tankı tasarlanmış, ısı borusu yardımıyla hidrojen şarjı ve deşarjı sırasından oluşan ısı transferinin iyileştirilmesini incelemiştir. Metal hidrür malzemesi olarak LaNi_5 kullanılmıştır [10].

Bu çalışma için tasarlanan iki metal hidrür tankının boyutları ve geometrisi verilmiştir. Her bir tank 316 paslanmaz çelikten yapılmış olup, iç çap (44 mm), dış çap (50 mm) yükseklik (73 mm) değerleri aynıdır. Metal hidrür malzemesi depolama tankına konulmadan önce, 75 ve 100 mikrometre tane büyüklüğü aralığında olmasının sağlanması amacıyla 100 ve 200 mesh’lik eleklerden geçirilmiştir. Metal hidrür malzemeler, 2 saat boyunca oda sıcaklığında ve 40 atm’lik yüksek basınçta depolama tankına doldurulup boşaltılması gibi arka arkaya işlemlere tabii tutularak aktifleştirilmiştir. Hidrürleme testleri için rezervuar, önceden belirlenen basınç

seviyelerinde hidrojen ile doldurulmuş, depolama tankı su banyosu içinde belirli sıcaklıkta tutulmuş, daha sonra rezervuar ve depo tankı arasındaki vana açılarak denge şartları oluşturulmuştur. Paketleme fraksiyonu, iç kısımlardaki tüpler ve kanatlarla birlikte 1. tank için iç hacmin yaklaşık % 68'ine ulaşmıştır. Diğer taraftan iç tüp kısmında tüpler ve kanatlar içermeyen 2. tank için paketleme fraksiyonu, iç hacmin yaklaşık % 65'idir.

Hidrürleme-dehidrürleme prosesleri, büyük oranda sıcaklıkla ilişkilidir. Bu nedenle kanatlı ve kanatsız ısı tüpleri olan tankların absorpsiyon ve desorpsiyon performansları, şarj ve deşarj zamanları ve tank sıcaklık dağılımı dikkate alınarak karşılaştırılmıştır. Hidrürleme prosesi sırasında elde edilen veriler incelendiğinde, ısı boruları yardımıyla hidrojen absorpsiyonu için daha düşük denge basınçlarına ve daha hızlı hidrürleme hızlarına ulaşılabilirdiği görülmektedir. Dehidrürleme prosesi için verilen grafik incelendiğinde ise ısı borularına sahip depolama tankının, ısı borusu olmayan konfigürasyona göre, daha yüksek sıcaklıklara ulaştığı görülmektedir. Bunun sebebi olarak, hidrojen desorpsiyonunda denge basıncının, sıcaklıkla beraber yükselmesi gösterilebilir.

Çalışma sonuçları, hem absorpsiyon ve hem de desorpsiyon proseslerinde hidrojen depolama araçlarının iyileştirilmesi için, ısı tüplerinin kullanılmasının iyi bir yöntem olabileceğini göstermektedir. Bu durumda, 10 atm'lik hidrojen besleme basıncındaki absorpsiyon zamanının yarıdan daha fazla düşürüldüğü, 1 lt/dk'lık hidrojen akış hızındaki desorpsiyon zamanının ise % 44 arttığı gözlemlenmiştir. Isı tüplerinin kullanılmasının avantajları şu şekilde verilmektedir: Oldukça büyük kapasiteli tanklar dahil olmak üzere, ısı tüpleri kolaylıkla montaj/demontaj edilebilmektedir. Isı eşanjör tüplerinde sirküle eden su, sızıntı yapabilmektedir ve metal hidrür malzemesine karışabilmektedir. Bu tür hasarlar ve sorunlar, ısı tüplerinin kullanımı ile azaltılabilmektedir.

Kaplan, Y. 'Metal hidrür reaktörlerde tasarım arametrelerinin hidrojen şarjına etkisinin incelendiği çalışmada, farklı şarj basınçlarında metal hidrür reaktörlerinde ısı transfer mekanizmasının, şarj prosesi üzerindeki etkilerini incelemiştir. Bunun için 3 farklı reaktör tasarlanmıştır. 1. tasarım doğal

konveksiyonla soğutulan kapalı bir silindir, 2. tasarım etrafında ilave kanatçıkların konulduğu silindir ve 3. Tasarım ise etrafında suyun sirküle ettirilmesiyle soğutulan reaktördür [11].

Tüm reaktörler St 42 çelik malzemeden üretilmiştir. 1. ve 2. reaktörlerin taban çapı 20 mm, dış yüksekliği 122 mm ve kalınlığı 1mm olup, 2. reaktörde ısı mesafesinin iyileştirilmesi amacıyla konulan ilave kanatçıkların aralığı 4,5 mm, dış çapı 42 mm ve kalınlığı 1 mm'dir. 3. reaktörde su pompası yardımıyla soğutucu akışkan olarak su sirküle ettirilmektedir. Deneyler esnasında Reaktör-3 için suyun volumetrik akış hızı 100 ml/dak ile sabit tutulmuş, buna karşılık gelen Re sayısı olarak ortalama 25 hesaplanmıştır. Tüm basınç değerleri için laminer akışa karşılık gelen çalışmanın temel hedefi, her 3 reaktör için ısı transfer oranının, hidrürleme zamanı üzerindeki etkisini gözlemlemektir. Bu amaçla LaNi₅ malzemesi 500 rpm ile 890 rpm arasında değişen hızlarda 3 saat boyunca öğütülmüştür. Reaktör, yaklaşık 10⁻⁴ mm Hg düşük basınçta 2 saat boyunca 200 °C'ye ısıtılmış, daha sonra oda sıcaklığına soğutulmuş ve sonrasında 10 bar basınç altında reaktöre hidrojen şarj edilmiştir. Bu ısıtma-soğutma prosesi, LaNi₅ alaşımının aktivasyonu için 5 kez tekrarlanmıştır. Aktivasyon tamamlandıktan sonra deneysel çalışmaya geçilmiştir. Her 3 reaktör için 2 bar ve 5 bar hidrojen şarj basınçlarında z= 60 mm noktasındaki sıcaklık dağılım grafikleri verilmektedir. Grafiklerde de görüldüğü üzere en düşük sıcaklık artışı Reaktör-3'dedir. Ayrıca Reaktör-1, t=300 s' de maksimum sıcaklığa ulaşırken, Reaktör-3 için bu süre 200 s'dir. 5 bar şarj basıncında ortaya çıkan fark değerler, 3 bar' a kıyasla daha belirgindir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar şu şekilde raporlanmıştır:

Hidrojen absorpsiyonu reaksiyonunun ekzotermik doğası gereği, Reaktör-3'de şarj zamanı ve sıcaklık dağılımının lineerliği açısından en iyi sonuçları vermiştir. Daha fazla hidrojenin direkt teması nedeniyle reaktör için giriş kısmına yakın bölgelerde sıcaklık artışı daha yüksektir. Hidrojen şarj basıncını arttıktıkça, aynı zaman diliminde reaksiyon sayısındaki artış nedeniyle, tüm durumlar için nispeten daha yüksek sıcaklık profili elde edilmektedir. Hidrojen şarj basıncı arttıktıkça, reaktörün farklı noktalarındaki maksimum sıcaklık değerleri tüm durumlar için reaksiyon kinetiğinin iyileşmesi nedeniyle birbirlerine yakın değerler haline gelmektedir.

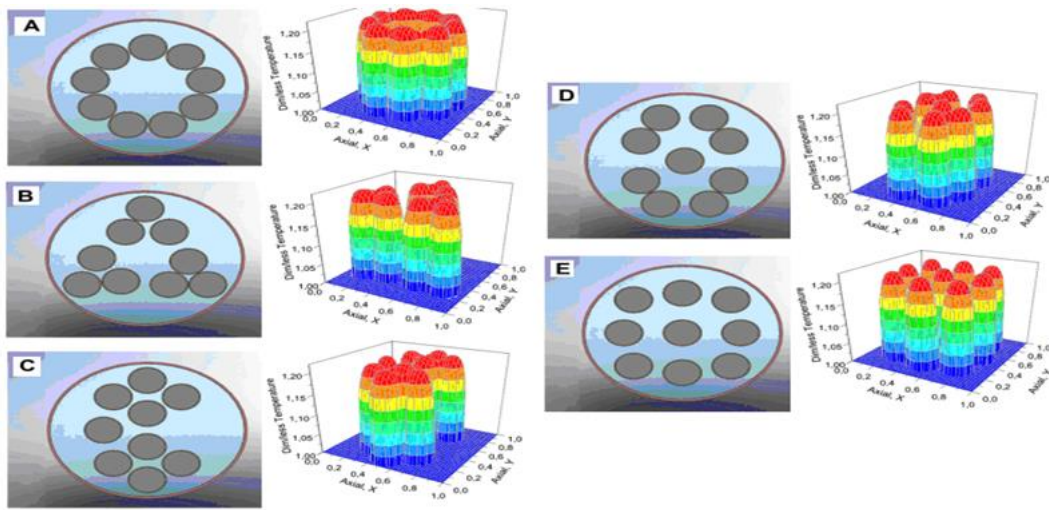
Krokos vd. Çok tüplü metal hidrür yataklarda hidrojen depolama verimliliğini inceledikleri çalışmalarında, metal hidrür reaktörlerinin optimal tasarımını incelemiştir. Tank, 25 km'lik bir mesafede yeterli miktarda hidrojen depolayacak şekilde tasarlanmış olup, bu model için detaylı, kartezyen matematiksel model geliştirilmiştir [12].

Bu çalışmada çoklu reaktör konfigürasyonuna sahip hidrojen depolama sistemi tanımlanmış ve detaylı 3D kartezyen matematiksel model geliştirilmiştir. Öncelikle soğutucu akışkan için sabit aksiyal hız belirlenmiş, modelleme denklemleri 3D kartezyen koordinatlarında sınır şartları tanımlanmıştır. Aynı miktar metal hidrür alaşımı ile birlikte farklı sayıdaki metal hidrür yataklarının etkileri incelenmiş, reaktör içinde farklı pozisyonlardaki metal hidrür tüpleri çalışılmıştır. 3D Kertezyen modelin geliştirilmesinde bazı zorluklar görülmüştür. Bunların içinde kartezyen düzlemin içinde silindir geometrisinin tanımlanmasındaki zorluk ve metal hidrür tüpleri ile soğutucu ortam arasındaki sınır yüzeylerinde ısı transferi gösterilebilir. 3D kertezyen model içinde geliştirilen metal hidrür reaktör, 5 bölgeye ayrılmıştır: Metal hidrür, soğutucu akışkan, çevre bölge, metal hidrür/ soğutucu akışkan sınır yüzeyleri ve çevre/soğutucu akışkan sınır yüzeyleri. Her farklı bölgede ısı kütle ve momentum denge denklemleri C++ dilinde oluşturulmuştur. İntegral, kısmi türev ve cebirsel denklemler ile nümerik çözüm algoritmaları tanımlanmıştır.

Metal hidrür reaktörünün depoları verimini etkileyen iki önemli faktör vardır: Reaktörde kullanılan ve tankın maksimum kapasitesini belirleyen metal hidrür malzemesi ve hidrojen depolama zamanını belirleyen ısı verim. Bu çalışmada 0,0138 $\text{kg}_{\text{hidrojen}}/\text{kg}_{\text{alaşım}}$ değeri ile maksimum teorik kapasiteye sahip LaNi_5 kullanılmıştır. Metal hidrür yatağında ekzotermik reaksiyon, sıcaklığı artırmaktadır. (LaNi_5 durumunda $\Delta H = -29.879 \text{ J/mol}$). Oluşan ısı, yatağın sınır yüzeylerine kondüksiyonla iletilir. Metal hidrür alaşımından sınır yüzeylere olan ısı transfer hızı, alaşımın ısıl iletkenliği ile tanımlanır (LaNi_5 için bu değer 0,66 W/mK). Soğutucu akışkan hızı 1 m/s'nin üzerine çıktığında ısı transfer oranında belirgin bir artış olmayacaktır, çünkü kondüksiyon sınırlayıcı faktör durumuna gelecektir. Soğutucu akışkan hızının artırılması, depolama zamanının azaltılmasında tamamen çare değildir. Eş merkezli olmayan metal hidrür reaktör geometrilerin incelenmesi için,

toplam depolama hacmi aynı kalmak üzere, tank hacmi 2, 3, 4, 5 ve 9 tüp olarak tasarlanmıştır. Metal hidrür miktarı, temel olarak aynı tutulmuştur. Tüm alternatifler için soğutucu akışkan hızı da 1 m/s olarak belirlenmiştir. Tüp sayısı arttıkça, tüm depolama zamanı eksponansiyel olarak düşmektedir. Örneğin, %99'luk hidrojen depolama yüzdesi için gerekli zaman, 1 tüp için 4789 s iken, 3 tüp olduğunda 2010 s' e kadar düşmektedir. Tüp sayısı daha da artırıldığında, örneğin 9 olduğunda, süre 1030 s' e kadar düşmektedir.

Reaktördeki metal hidrür tüplerinin pozisyonlanması da, diğer bir önemli faktör durumundadır. Bu nedenle, toplam 9 tüp' lük konfigürasyonda 5 farklı diziliş incelenmiştir. Hidrojen tüplerinin farklı pozisyonlanması, reaktör içindeki sıcaklık profilini önemli ölçüde etkilenmektedir. Bu nedenle en iyi depolama zamanı, E konfigürasyonunda elde edilmektedir. Bu konfigürasyonda reaktör boşluğu en etkin şekilde kullanılmaktadır (Şekil 2.1). Örneğin C dizilişinde üst ve alt bölgeler, metal hidrür reaktörleri ile çok kalabalık hale gelmektedir ve sonuçta çevredeki metal hidrür reaktörlerinde, hidrojenin absorpsiyonu sonrasında oluşan ısının uzaklaştırılması için birim zaman başına yeterli soğutucu akışkan olmamaktadır. Bu reaktörle birbirlerine dokunması durumunda, akışkan-reaktör geçiş bölgelerini de kaybediyor oluyoruz. Daha spesifik olmak için %99 hidrojen depolama kapasitesi için A dizilişinde süre 1030 s iken, E için bu değer 780 s olmaktadır.



Şekil 2.1. Her bir tüp yerleşimi konfigürasyonu için, aksiyal z:0,5 ve t:50 s şartlarında sıcaklık profillerinin görünümü [12].

Melnichuk vd. 'Optimized heat transfer fin design for a metal-hydride hydrogen storage container' [Melnichuk, 2009] çalışmasında, LaNi_5 malzemesinin kullanıldığı hidrojen depolama sisteminde, tankın kanat konfigürasyonlarının ısı transferine etkilerini nümerik olarak incelemiştir [13].

Hidrojeni gaz olarak depolamak için, düşük yoğunluk nedeniyle yüksek basınçlar gereklidir. Sıvı olarak depolamak için ise, düşük kaynama noktasından dolayı kriyojenik teknolojinin kullanılması gereklidir. Bu problemler yüksek depolama kapasitesi, çevrim kararlılığı ve emniyeti nedeniyle metal hidrürler kullanılarak aşılabilmektedir. Ancak hidrojen depolamada metal hidrürlerin kullanılması, ısı ve kütle transferi olaylarının, akışkanlar ve kimyasal reaksiyonların da önemle dikkate alınmasını gerektirmektedir. Birkaç şarj-deşarj çevrimi sonrasında metal hidrür malzemesi, mikrometrik toz haline gelmektedir. Bu halde ısı iletkenlik değeri de düşmektedir (yaklaşık 1 W/mK). Ekzotermik süreçteki sıcaklık artışı, denge basıncının yükselmesini beraberinde getirir. Diğer bir deyişle absorpsiyon oranı düşer. Diğer taraftan endotermik süreçte reaksiyon sıcaklığı düşer. Böylece denge basıncı azalır ve reaksiyon oranı düşer. LaNi_5 ve benzeri alaşımlar hızlı reaksiyon kinetiği gösterir. Isı transferi de sistemin dinamik performansının temel sınırlayıcısıdır. Bundan dolayı reaksiyon zamanını düşürmek için hidrür tankları, mutlak surette ısı transfer sistemi içermesi gerekir.

Hidrür tanklarının nümerik ve deneysel karakteristikleri konularında pek çok araştırma yapılmıştır/yapılmaktadır. Uchida vd. AB_2 ve AB_5 alaşımlarını 2 farklı tank konfigürasyonunda (plaka- kanatlı tip ve bölünmüş odalı tip, her tip için ısı eşanjör boru sistemli) deneyler gerçekleştirildi. Kanatlı tip sistemden alınan sonuçlardan, şarj oranının, hidrür malzemesinin karakteristiğinden daha çok, büyük oranda tankın ısı performansına bağlı olduğu görüldü [14].

Mosher vd. ısı iletimini iyileştirmek için açık hücreli alüminyum köpük kullanılarak NaAlH_4 ile depolama sistemi prototipi geliştirdi. Köpüğün ana dezavantajının, zayıf ısı iletkenlik özelliğine sahip olması olduğunu gördü. Bu çalışmada FEM ile kanatlı tip konteyner tasarımı simüle edilerek optimum ısı eşanjör karakteristikleri incelemiştir [15].

Matsaeviti vd. FEM ile LaNi_5 içeren depolama tankını simüle ederek 3 farklı durum analiz etti. Isı transferinin olmadığı, bakır partiküllerinin karıştırıldığı hidrür malzemesi ve bakır kanatlı plakalar kullanıldı. Plakaların kalınlık ve kanat arası aralıklarının değerlendirilmesi sonrasında 0,1 mm kanat kalınlığı için plakaların aralığı 5 mm içinde kalması gerektiğini göstermiştir [16].

Askrin vd. LaNi_5 depolama tankında hidrojenin ısı ve kütle transferi olayını incelemek için 2 boyutlu model geliştirmiş ve kontrol- hacim bazlı FEM yöntemi ile simüle etmiştir. Ancak bu ve benzeri çalışmalar dikkate alındığında kanat profili sistem optimizasyonunun tam olarak ve geniş kapsamlı haliyle henüz incelenmediği görülmüştür. Bu çalışmada FEM gradyan metodu ile silindirik LaNi_5 tankı için kanatlı ısı transfer sisteminin nümerik optimizasyonu analiz edildi. Bu amaçla kanatlarda, ısı iletkenliğinin yüksekliği nedeniyle alüminyum kullanıldı. Bu çalışma sonucunda; Alüminyum kanatlı LaNi_5 depolama tankı, farklı çaplarda ve farklı yayılım oranlarında çalışıldı. Kanat profillerinin başlangıç ve final hidrojen absorpsiyon aşamalarında daha iyi performans alındığı göstermişlerdir [17].

Freni vd. 'Metal hidrür esaslı hidrojen depolama tanklarında 3D dinamik simülasyon modelleme yaptıkları çalışmasında LaNi_5 metal hidrür alaşımının kullanıldığı bir metal hidrür depolama sistemi üzerinde 3D dinamik simülasyon ve nümerik analizler gerçekleştirmiştir. Geliştirilen model, ısı ve kütle dengesine dayanmaktadır. COMSOL yazılımı ile gerçekleştirilen simülasyon, konu ile ilişkili parametrelerin hidrojen şarj basıncı, geçirgenlik ve metal hidrür tankının ısı iletkenliği olduğu görülmektedir [18].

Hidrojen ekonomisinin geliştirilmesinde depolama, anahtar kelime durumundadır. Hidrojen depolama, araç gereklilikleri ile birlikte, güvenli ve verimli teknolojiyi gerektirir. AB_5 , özellikle LaNi_5 , yüksek hacimsel depolama, yoğunluk, 20-60 °C 1-10 bar yakıt hücreleri ile uyumlu basınç ve sıcaklık şartlarını sağlayan metal hidrür malzemesidir. Amerikan Enerji Departmanı (DOE), bu kapsamda bazı parametreler tanımlamaktadır. Bunların arasında özellikle 5 kg'lık bir hidrojen kütlesinin 10 dakikadan daha az bir sürede tankın dolum zamanı öne çıkmaktadır. Bu çalışmada,

soğutmalı ısıtma akışını sağlayan, paralel tüplere sahip ve LaNi_5 metal hidrür bazlı, 3 boyutlu hidrojen depolama tankı tasarımı simüle edilmiştir.

Temel kabuller şunlardır: Gaz sıcaklığı, yatak malzeme sıcaklığı ile aynıdır. Katı fazı, izotropik ve uniform poroziteye sahiptir. Gaz fazı, ideal gaz şartlarındadır. Denge gaz basıncı, Van't Hoff denklemi ile hesaplanmaktadır. Histeresiz ve diğer yan etkiler ihmal edilmektedir. Isıl ve fiziksel özellikler sabit kabul edilmektedir. Sistem adyabatiktir. Bu çalışma sonucunda; 8 atm giriş basıncını düşünelim. Soğutma suyunun giriş sıcaklığı sabit sıcaklıktadır. Tank, başlangıçta 20 °C sıcaklıkta ve 1,5 atm basınçta sabit olduğu kabul edilmektedir. Hidrür yatağının K geçirgenliği, bu şartlar altında $1.e^{-12} \text{ m}^2$ 'dir. Bu temel şart altındaki simülasyon sonuçlarına bakılarak aşağıdaki kabuller geliştirildi: Doyma zamanı (tüm hidrojen gazının doyması için gereken zaman) yaklaşık 1300 s'de maksimum sıcaklık yaklaşık 63 °C olarak ölçülmüştür.

BÖLÜM 3

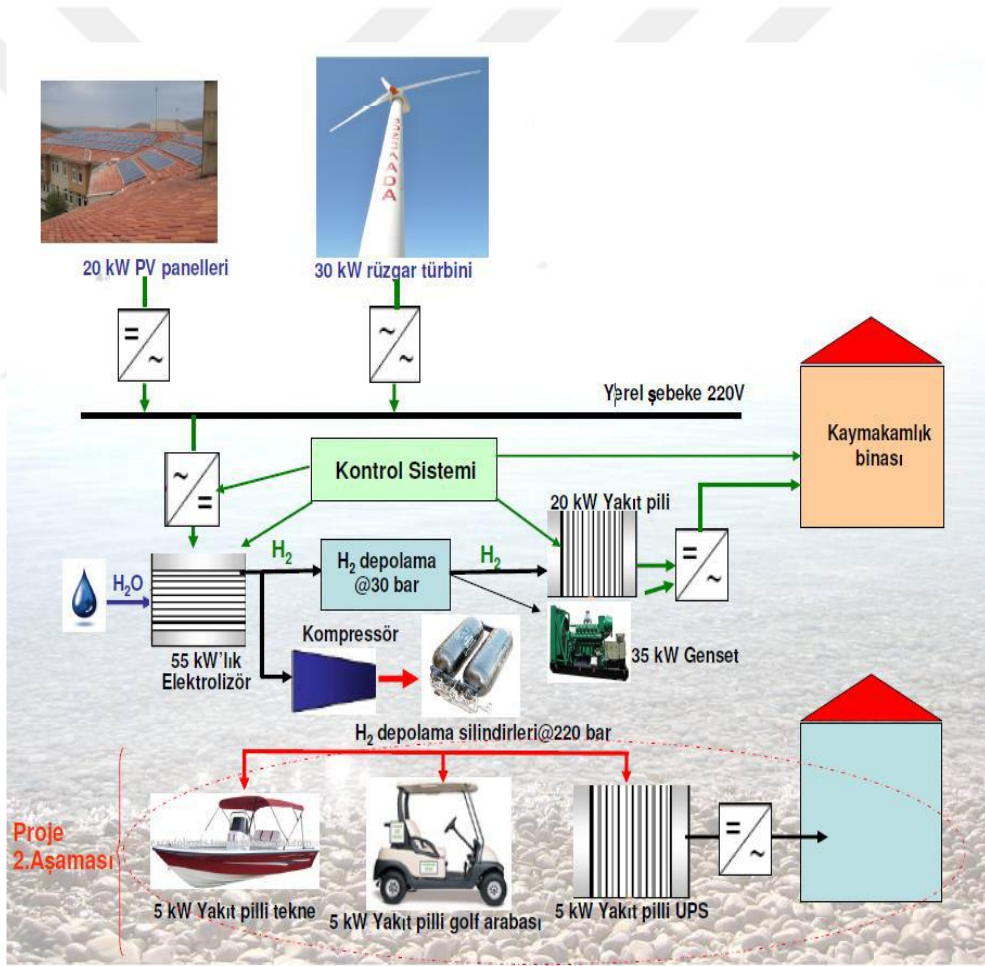
HİDROJEN

3.1. TÜRKİYE’DE HİDROJEN ENERJİSİ

Globalleşen Dünya’da fosil yakıt tüketiminin artması ve rezervlerin de doğru orantılı olarak azalması sebebiyle tüm ülkelerde olduğu gibi Türkiye de alternatif enerji arayışı içerisinde girmiştir. Yeni enerjinin ekonomikliği, uygulanabilirliği ve sürdürülebilirliği çok önemli olmakla birlikte, uzun araştırmalar yapılarak elde edilmektedir. Bu bağlamda alternatiflerden biri olan hidrojen enerjisinin anlaşılmasını sağlamak için Türkiye’de kurulan Marmara Enerji Enstitüsü’nün hazırladığı ve birçok kurum ve kuruluşun desteklediği Hy-Prostore “Hidrojen Teknolojileri Mükemmeliyet Merkezi” adlı proje 6. Çerçeve Programı kapsamında Avrupa Birliği projesi olarak desteklenmeye hak kazandı. 650000 Euro maliyetinde olan proje 2005-2008 yılları arasında olmak üzere 3 yıl süreyle araştırma altyapılarının yenilenmesi ve hidrojen üretimi (doğalgaz vb. yakıtlardan), saflaştırılması, depolanması ve hidrojen uygulamalarında bilginin yaygınlaştırılmasına yönelik seminer, kurs, uluslararası konferanslara katılım, danışma kurulu toplantıları, kısa laboratuvar ziyaretleri vb. aktiviteler gerçekleştirilmiştir.

Proje sayesinde oluşturulan mükemmeliyet merkezi sayesinde hidrojen üretimi saflaştırılması ve depolanması konularında teknolojik bilgi birikiminin oluşturulması, hidrojen-yakıt pili sistemleri entegrasyonu kabiliyetini kazandırılması, bu teknolojileri Türk sanayisinin (özel sektör/savunma, otomotiv vb.) ve girişimcilerin rekabet gücünü artırabilmek için imkân ve kabiliyetler doğrultusunda geliştirilmesi, pilot ve/veya sanayi ölçekli bir tesis kurulması için gerekli altyapının oluşturulması, Türkiye’de hidrojen teknolojileri ile ilgili bir çekim merkezini oluşturulması ve danışmanlık hizmetini sağlayan bir birimin var olması aşamalarından geçilmiştir.

Geleceğin enerji üretiminde büyük rol oynaması beklenen hidrojen enerjisinden elektrik üretimine ilk adım Kasım 2011’de Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı’nın desteğiyle, Birleşmiş Milletler Sınai Kalkınma Örgütü (UNIDO) Uluslararası Hidrojen Enerji Teknolojileri Merkezi’nce Bozcaada’da (ICHET) atılmıştır. Proje kapsamında zaten fotovoltaik enerji üretiminde tecrübesi bulunan bölgede, bu üretime alternatif olarak suyun hidrolizi yöntemiyle hidrojen enerjisi üretimine geçilmiştir. Üretilen hidrojen saatte 10 m³ olmakla beraber, 20 kW’lık kapasiteye sahip yakıt pillerinde üretilen elektrik enerjisi toplamda 55 kW’ı bulmaktadır. Proje Türkiye’nin hidrojen enerjisi üretiminde pilot uygulaması olarak görülmektedir. (Şekil 3.1)



Şekil 3.1. Bozcaada hidrojen, güneş ve rüzgâr enerjisi kullanımı.

Hidrojen Enerjisi üretiminden daha çok depolanması anlamında bazı zorluklar bulunan bir enerji türüdür. Hidrojen kimyasal olarak metallerde, alaşımlarda ve ara

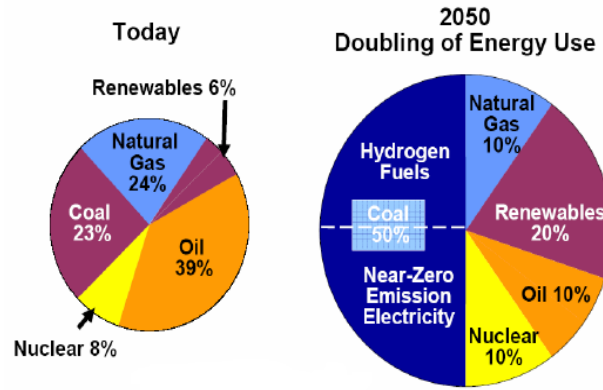
metallerde hidrür olarak depolanabilmektedir. Özellikle son yıllarda yüksek depolama kapasiteleri nedeniyle alüminyum ve bor içeren kompleks hidrürler üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bor bazlı sistemler esas olarak sodyum bor hidrürden (NaBH_4) oluşmaktadır. NaBH_4 , katı halde ağırlıkça %10,5 hidrojen içermektedir. Hidrojen üretimi ve depolanması alanında Sodyum bor hidrür (NaBH_4) çözeltileri sahip oldukları özellikler sayesinde önem verilmesi gereken kimyasal hidrürlerdir. Bazik NaBH_4 çözeltisinden uygun bir katalizör eşliğinde hidrojen gazı üretilmesiyle ilgili çalışmalar yapılmıştır. Magnezyum hidrürle ilgili ODTÜ Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde olumlu sonuçlar alınmış olup araştırmalara devam edilmektedir. Bu kapsamda atılan en büyük adım ise İstanbul Büyükşehir Belediyesi ve yine UNIDO- ICHET ortaklığı ile Türkiye'nin ilk hidrojen dolun tesisi Haliç'teki Feshane'nin otoparkında hizmete açılmıştır. Bu tesis de elektroliz yöntemiyle hidrojen üreten dolun tesisidir. Tesisin hem kara hem de deniz taşıtları tarafından dolun yapılabilecek bölümleri bulunurken, özellikle araç dolun bölümünde Hyundai firmasının ürettiği hidrojen enerjisine dayalı araçla test sürüşü denenmiştir. Hyundai yetkililerince araç 600 km'lik mesafeyi sadece 4,6 litrelik bir hidrojen yakıtına ihtiyaç duyarak gerçekleştirdiği öngörülmektedir.

Bütün bu önemli gelişmelere rağmen hidrojen yatırımlarının yaygınlaşabilmesi için biraz daha zamana ihtiyaç duyulduğu görülmektedir. Bu durum dokuzuncu beş yıllık kalkınma planında şu cümlelerle özetlenmiştir: “Artan petrol fiyatları ve petrol-doğalgazın çevre ile ilgili olumsuzlukları alternatif enerji kaynaklarına olan ilgiyi de artırmıştır. Gittikçe artan yatırımlara ve hızla gelişen teknolojiye rağmen alternatif kaynakların ticari olarak kullanılabilir hale gelmesi ve yaygınlaşması uzun yıllar alacaktır. Gaz hidratların kullanıma girmesi ve ticari olarak üretilmesi 2020'lerde, hidrojen enerjisinin istasyonlarda yaygın bir şekilde tüketiciye sunulması ise 2030'larda bekleniyor. Bu durumda uzunca yıllar petrol ve doğalgazın konumunu muhafaza etmesi kaçınılmaz görünüyor”.

3.2. DÜNYADA HİDROJEN ENERJİSİ

Hidrojen sisteminin gelişimi ile ilgili olarak gelişmiş ülkelerde kamu kuruluşlarının ve otomotiv şirketlerinin yoğun faaliyetleri vardır. Bu çalışmalar gittikçe daha çok

kaynak ayrılarak artmaktadır. ABD, AB ülkeleri ve Japonya'da üretim yapan otomobil ve otobüs firmalarının hemen hemen tümü yakıt pilli prototip modellerini geliştirmektedirler. Bugüne kadar, yakıt pillerini çeşitli yönleriyle inceleyen 200'den fazla araştırma NASA tarafından desteklenmiştir. Bugün, Apollo ve Space Shuttle görevlerinde güvenli olarak elektrik (ve su) sağlamış olmaları nedeniyle, yakıt pilleri uzaydaki rollerini ispatlamış bulunmaktadır. Bu başarılar, 1960'larda, yakıt pillerinin dünyanın enerji problemlerinin tümüne çözüm olabileceği tahminlerine yol açmış ve 1970'li yıllarda çalışmalara başlanmıştır, 2000'li yıllarda ülkelerin enerji politikalarında önemli yer tutmaya başlamıştır. ONSI Corp. adında bir Amerikan firması 200 kW enerji sağlayan fosforik asit tipi (PC25) yakıt pilinin pazarlamasını yapmaktadır. Ayrıca hidrojen yakıtlı içten yanmalı motorlu modeller de geliştirilmektedir. Bu prototipler araştırma amaçlı olup, oluşabilecek problemleri görmek ve gidermek içindir. Ayrıca Airbus ve NASA da hidrojen ile çalışacak gaz türbinli ve yakıt pilli yolcu uçağı geliştirmek için yoğun çalışmalar yapmaktadırlar. Amerika'nın Duffy Boats firması elektrikle çalışan ilk tekneyi üretmişlerdir. Her biri 1,5 kW gücünde 4 yakıt piliyle hareketlendirilmiş olan bu tekne yakın gelecekte, sahillerde, nehirlerde, kanal ve boğazlarda yani ulaşımın su üzerinde yapıldığı her yerde taksi görevini görecektir. ABD'nin yanı sıra Almanya ve Rusya yeni denizaltılar için hidrojen yakıt pilli uygulamalarına geçmişlerdir.



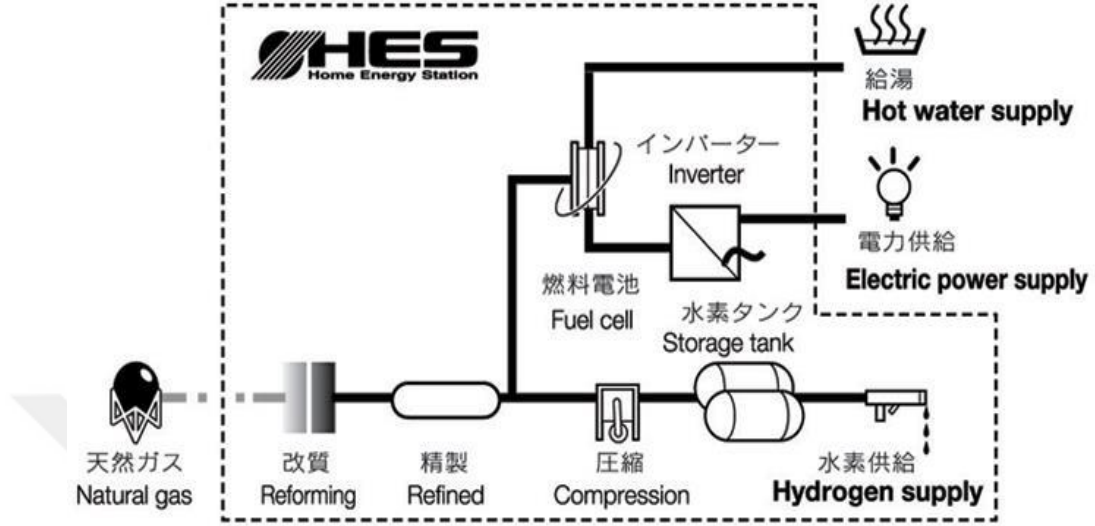
Şekil 3.2. 2050 Yılı için ABD'nin enerji üretimi öngörüsü.

Ford, Opel, Honda, Mazda, Nissan, Toyota ve Daimler-Chrysler yakıt pilli ilk modellerini 2003'den başlayarak çıkarmaya başlamışlardır. Yakıt pilli arabalardaki önemli bir sorun hidrojen deposudur. Hidrojen deposu hem büyük hem ağır

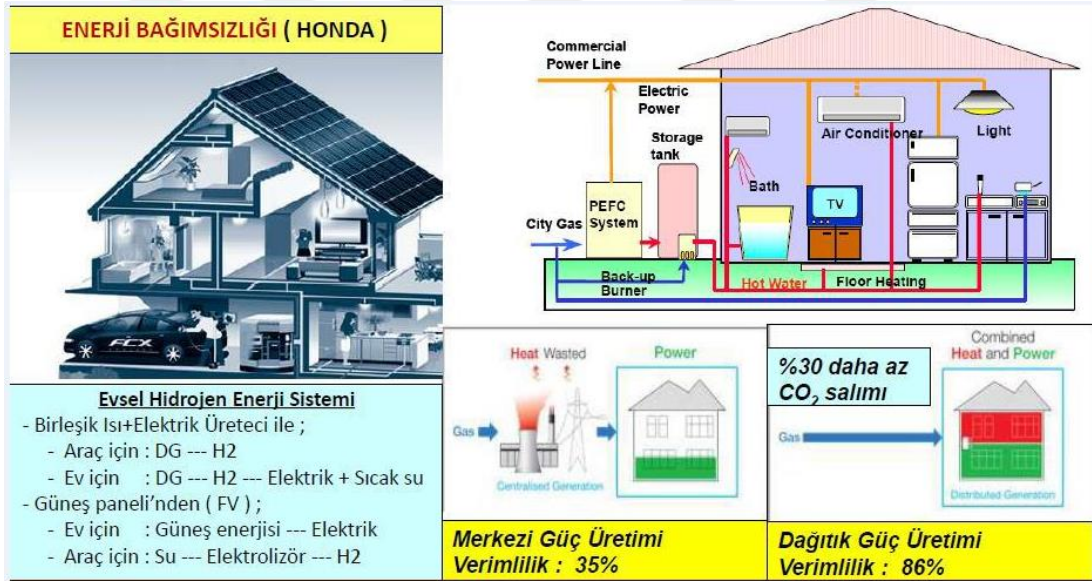
olmaktadır. Ayrıca yüksek basınçlı olduğundan kaza sırasında tehlike arz etmektedir. (Honda 2003 ve Ford 2004 hidrojen depolu, Daimler-Chrysler 2004 sıvı hidrojen depolu, Ford 2004 ve Toyota 2003 basınçlı hidrojen depolu olarak yapılmaktadır.) Bir alternatif, depo yerine hidrojeni bir sünger gibi emen metal hidrürler kullanılmasıdır (Toyota 2004). Alman Daimler Chrysler'ın ürettiği, yakıt pilini Ballard'dan sağladığı, NECAR4 (sıvı hidrojenle çalışır) ve metanol dönüştürücülü NECAR5, General Motors'un Opel, "Zafira" adı verilen ve 75 kW'lık Ballard "tescilli" yakıt pili taşıyan aracı, Ford tarafından üretilen "Think FC5"ler, Toyota'nın RAV-4 ve Fine-N'i, Nissan Renessa ve Mitsubishi, Daihatsu, Honda ve Mazda ortaklığı Demio FCEV, Renault'un 30 kW Nora cell kullanan Lagunası prototiplere birer örnektir. Mercedes-Chrysler firması, büyük şehirlerde çevre kirliliğini önlemek için, 30 adet hidrojen ile çalışan 70 kişilik toplu taşıma araçlarını 10 Avrupa başkentinde, her türlü iklim ve arazi şartlarında denemektedir. Bu araçlarda sistem elektrik motoru ile hareket eder, motor, piston, krank ve şanzıman yoktur. Hidrojen, yakıt pilinden çıkan atık ısı kullanılarak metal hidrürün ısıtılması ile metal hidrürden ayrılır. Ancak bunlar da ağırdır ve kapasiteleri az olmaktadır. Bir diğer seçenek hidrojenin arabanın üzerinde elde edilmesidir. Bunun için benzin ve metanol gibi yakıtlardan buharla reaksiyon yöntemi ile hidrojen elde eden sistemler geliştirilmiştir (Honda 2003, Nissan 2003, Mazda 2005, Toyota 2004, Opel 2004). Ancak bu sistemler çok yer kaplamaktadır.

Honda araştırma ve geliştirme bölümü doğal gazdan yakıt pilli araçlar için hidrojen üreten, elde edilen elektriğin ve sıcak suyun yine üretildiği evde kullanımını sağlayan "Hidrojen Ev Enerji İstasyonu" (HES) adlı proje başlatmıştır. Proje çerçevesinde California'da deneysel amaçlı kurulan evde çalışmalar hidrojen üretimi, depolanması ve yakıt olarak kullanılması gerçekleştirilecektir. Ev Enerji istasyonu, doğal gazları bir dönüştürücü yardımıyla hem yakıt hücresine hem de arıtım hücresine aktarır. Yakıt hücresindeki çevirici sayesinde evin ısı, sıcak su ve elektrik ihtiyacı karşılanır. Arıtım hücresindeki hidrojen sıkıştırılır ve tanka doldurulup depolanır. Kullanıcı depodaki hidrojen ile istediği zaman aracını doldurabilir. Elektrik şebekesinden elektriğini alan ve benzinli bir araç kullanan ortalama bir Amerikan evini örnek alırsak, Ev Enerji İstasyonu evin enerji tüketimini %50'ye varan oranlarda azaltabilir (Şekil 3.3). Uluslararası potansiyel yakıt pili pazarı (Sadece "sabit cihazlar " için)

2030 yılı için 45 milyar Euro olarak tahmin edilmektedir. Hedef fiyat, tüm sistem için kW başına 1000 Euro'dur (1000 Euro/kurulu kW).



Şekil 3.3. Ev enerji sistemi.



Şekil 3.4. Eysel birleşik enerji.

Petrol şirketlerinin enerji ortamı olarak hidrojene bakışları kuşku dolu olsa da son yıllarda bu bakış açısı değişmektedir. Bu şirketlerden Londra'da Royal Dutch Shell, Shell Hidrojen adını verdikleri şubelerine hidrojen konusunda araştırma yapmaları için 500 milyon dolar yatırım yapmıştır. BP'de benzer bir girişimde bulunmuştur.

Brezilya ve Güney Amerika'da en büyük hidro güç tesisi Haipu'dur. Burada elektrolitik hidrojen üretilir. Japonya'da WE-NET (World Energy Network) projesi ile Tokyo metropolitan bölgesinde hidrojen kullanımı ile oluşacak azot oksit emisyonundaki azalma potansiyeli araştırılmaktadır. WE-NET Programı Japonya'nın Uluslararası Ticaret ve Endüstri Bakanlığınca desteklenmektedir. Bu programda Japonya hidrojen enerji sisteminde ilerleme sağlamak üzere 2020 yılına kadar 4 milyar dolar harcamayı planlamaktadır. Gelecekte de Pasifik denizinin ekvator bölgesinde yapay bir adada solar radyasyon kullanarak deniz suyundan elektrolizle hidrojen üretmeyi planlamaktadırlar. Halen Japonya'da Tokyo Electric Company tarafından kurulan 11 MW'lık elektrik santrali Rokko adasının elektrik ve ısı ihtiyacını karşılamakla birlikte, kapasiteleri 50 ile 500 MW arasında değişen yüzlerce yakıt pilli tesis bulunmaktadır. Sadece Tokyo'da şehrin elektrik ihtiyacının 40.000 kW'lık bölümü hidrojen enerji sistemlerinden sağlanmaktadır. Japonya'da Tokyo Electric Company'nin yanı sıra Sanyo, Hitachi, Toshiba, Kawasaki, Fuji Electric, Kansai Electric, Amerika'da, Westinghouse, Institute of Gas Technology (IGT), Unocal, San Diego Gas and Electric, Avustralya'da Ceramic Fuell Cell Ltd, Avrupa'da Siemens KWU, Dornier System, Sulter Innotec, dünyada yakıt hücreli sistemleri kullanan ve gelişimi için çalışmalar yapan şirketlerden bazılarıdır.

Almanya da ise Neurenburg yakınlarında mini bir hidrojen enerji sisteminin kurulduğu bir program yürütülmektedir. Solar-Wasserstoff-Bayern burada solar hidrojen tesisi, depolama sistemi ve hidrojen kullanma sistemleri kurmuştur. Almanya ayrıca Suudi Arabistan ile ortak yürüttüğü Hysolar programı ile Suudi Arabistan'ın Riyad yakınında solar hidrojen üretim tesisi kurulması planlanmaktadır. Suudi Arabistan ayrıca solar hidrojeni sürekli ihraç etmeyi planlamaktadır. Diğer uluslararası başarılı program Avrupa ve Kanada arasındaki Euro-Quebec'tir. Bu programda nispeten ucuz olan hidro güçten üretilerek Kanada'dan Avrupa'ya ithal edilecek sıvı hidrojenin deniz aşırı taşınımı, depolanması ve kullanım alanları araştırılmaktadır. Siemens Kaliforniya'da 200 konutun elektrik ve ısı ihtiyacını karşılamak üzere 250 kW'lık gaz türbinli, yakıt hücreli bir kojenerasyon sistemi kurmuştur (Şekil 3.5). Avrupa merkezli Alstom, Asya merkezli Japon Ebara firmaları ile ortak çalışan Kanada'nın Ballard firması PEM tipi yakıt pili kullanan, 250 kW elektrik, 230 kW ısısal güce sahip jeneratörleri satışa sunmuştur.

İzlanda da ise hükümet, üniversiteler, taşıma şirketleri, fabrikalar ve çok uluslu araba ve petrol şirketleri şirketler birliği oluşturmuş ve 2030 yılına kadar İzlanda'nın tamamen hidrojen ekonomisine geçmesini planlamışlardır. Bunlardan başka INTA solar hidrojen tesisi (İspanya), SAPHYS küçük ölçekli fotovoltaik-hidrojen enerji sistemi (İtalya, Almanya, Norveç) ve PHOEBUS pilot tesisi (Almanya) gibi birçok proje yürütülmektedir. Ayrıca araçların %65'inin skoter (küçük motosiklet) olduğu Tayvan'da yakıt hücresel skoter kullanımı desteklenmekte ve ZES (sıfır emisyonlu skoter) Asya Pasifik Yakıt Pili Teknolojisi Ltd. ve Kwang-Yang Motor Co. İşbirliği ile üretilmektedir.



Şekil 3.5. Gaz türbinli, yakıt hücresel kojenerasyon sistemi.

Hidrojen enerjisi son yıllarda daha çok taşınabilir cihazlarda yakıt olarak kullanılmak üzere tasarlanmaya başlanmıştır. İlk olarak laptoplar için tasarlanan yakıt hücreleri günümüzde cep telefonlarının da yakıt ihtiyacını karşılayacak kadar minimize edilmiş durumdadır. Minyatür yakıt pilleri henüz prototip aşamasında olup birkaç yıl içerisinde satışa çıkmaları beklenmektedir. Günümüz nikel-kadmiyum pilleriyle en fazla 4-5 gün dayanan cep telefonu yakıt pilleri teknolojisinin piyasaya çıkmasıyla beraber 1 ay şarj edilmeden kullanılabilir hale gelebilmesi umulmaktadır. Ayrıca şu anda ortalama 3-4 saatlik batarya süreleri ile kullanılabilen laptoplar da 2-3 gün kesintisiz olarak hizmet sunabilecek duruma gelecektir. Cep telefonu ve laptoplar için düşünülen yakıt hücreleri tipleri metanol yakıt pilleri ile tasarlanmaktadır.



Şekil 3.6. Hidrojen enerjisi uygulamaları.

3.3. HİDROJENİN TANIMI

Evren’de en fazla ve en yaygın bulunan elementtir. Bütün gazların en hafifi olan hidrojen diğer elementlerle bileşikler oluşturmak üzere bazen patlamalı şekilde birleşir. Yeryüzünde esas olarak oksijen ile su şeklinde bileşik yapar, fakat canlı bitkiler, petrol, kömür gibi organik maddelerde de bulunur. Yeryüzünde okyanus, göl ve nehirlerde su formunda bol miktarda bulunur. Atmosfer’ de çok az bulunan bir gazdır. O kadar hafiftir ki, diğer gazlarla çarpıştığında büyük bir hız kazanır ve süratle atmosfer’ den dışarı fırlar. Atmosfer içerisinde serbest element olarak mevcuttur, fakat sadece hacimde 1 mbk’ den daha az miktarda bulunur. Hidrojen gazı, normal sıcaklık ve basınç altında kokusuz ve renksizdir. Yoğunluğu havanın 1/14’ü, doğal gazın 1/9’u kadardır. Sıvı hale geldiğinde, gaz halindeki hacminin sadece 1/700’ünü kaplar. Hidrojen, bünyesinde depolanmış enerjinin birim üretiminde en ucuz sentetik yakıttır. Karbondioksit üretmemektedir bu yüzden neredeyse tamamen temizdir veya bütün sentetik yakıtlar içinde en az kirletici olanıdır. Diğer enerji kaynakları ile karşılaştırıldığında, sahip olduğu özellikler nedeniyle geleceğin enerjisi olarak nitelendirilmektedir.

3.3.1. Hidrojenin Tarihçesi

Hidrojenin ilk defa 1500’lü yıllarda İsviçreli simyacı Paracelsus tarafından bulunmuş olduğu söylenmekle birlikte, havayla karışarak patlama şeklinde yandığı 1700 yıllarında Lemory tarafından gösterilmiştir. 1781 de ise Cevendish, hidrojenin havayla birleşerek yandığında atık ürünün su olduğunu deneyle saptamıştır.

Hidrojen, 1784 yılında su buharını kızdırılmış metal üzerinden geçirerek hidrojen ve oksijenine ayıran Antoine Laurent de Lavoisier tarafından isimlendirilmiştir [19].

Bu dönemlerde hidrojen, metallerin asit ile tepkimesi sonucu elde edilmekteydi. Fakat daha sonra, endüstri devriminin başlangıcı sayılan 19. Yüzyılın ilk yarısında kömür-su-gaz tepkimeleri, 20. yy. da ise elektroliz, başlıca hidrojen üretim şekli olmuştur [20].

3.3.2. Hidrojenin Temel Özellikleri

Hidrojenin temel, fiziksel ve atom özellikleri Çizelge 3.1, Çizelge 3.2 ve Çizelge 3.3 de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Hidrojenin temel özellikleri.

Atomik Sembolü	H
Atom Numarası	1
Atom Ağırlığı	1.00794 akb
Elektron Konfigürasyonu	1s1
Kimyasal Denklemi	H ₂

Çizelge 3.2. Hidrojenin fiziksel özellikleri.

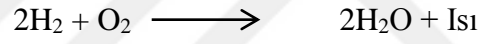
Özellikleri	Renksiz, kokusuz
Maddenin Hali	Gaz
Yoğunluk (0 °C de)	0,0899 kg/m ³
Erime Noktası	-259.14 °C (14,009 K)
Kaynama Noktası	-252.87 °C (20,280 K)
Özgül Isı	14,304 J/gK
Buharlaştırma Isısı	0,447(Mj/kg)
Tutuşma Sınırları	4,1 – 74 % hacim
Alev Hızı	2,91 (m/s)
Difüzyon Katsayısı	0,61 (m ² /s)

Çizelge 3.3. Hidrojenin atom özellikleri.

Kristal Yapısı	Kübik
Atom Yarıçapı	0,79 Å
Bağ Yarıçapı	0,32 Å
İyonlaşma Enerjisi	1312 kJ/mol

3.3.3. Kimyasal Özellikleri

Hidrojen gazı, oda sıcaklığında diğer kimyasallarla genellikle tepkimeye girmez. Çünkü hidrojen molekülündeki atomlar arası bağ çok kuvvetlidir. Dolayısıyla hidrojen molekülünü, diğer element ya da bileşiklerle tepkimeye girecek olan atomlara parçalamak için çok büyük bir enerji gereklidir. Hidrojen, havadaki oksijenle patlamalı bir şekilde yanar. Bu tepkime sonucunda atık ürün olarak su ve ısı elde edilir.



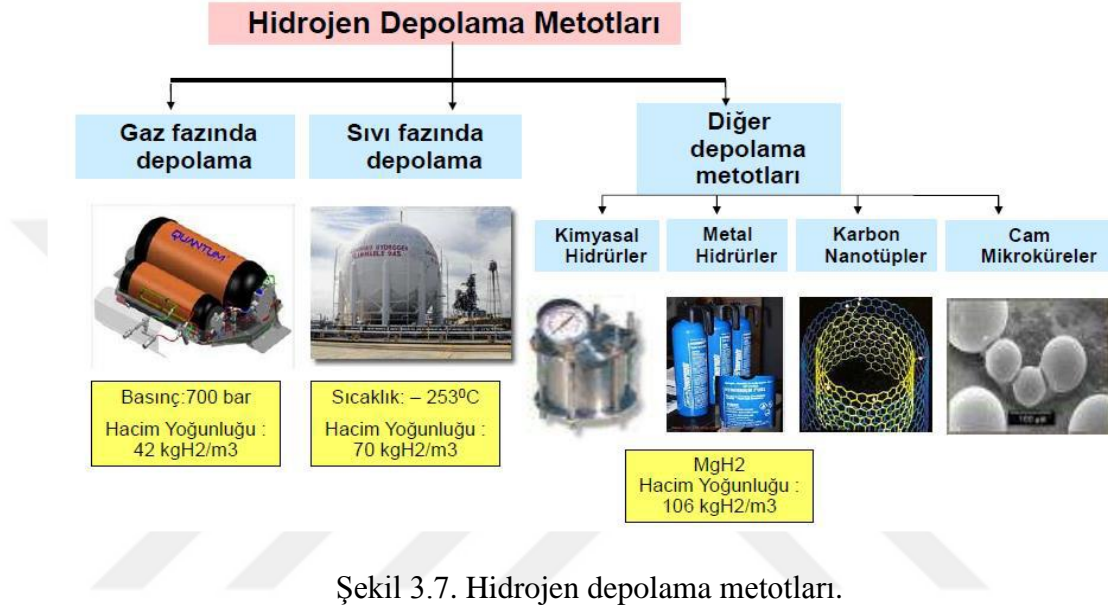
Hidrojen atomları sadece kendi aralarında değil, metanda (CH₄) ve suda olduğu gibi diğer elementlerle de kovalent bağ oluşturur. Ayrıca HCl örneğinde olduğu gibi iyonik bağlar da oluşturur. Hidrojenin oluşturduğu bir diğer bağ çeşidi de hidrojen bağıdır. Bu bağ, hidrojen ile O, N veya F elementlerinden biri arasında oluşur. Bu bağın enerjisi iyonik ve kovalent bağ enerjilerine göre zayıftır.

3.4. HİDROJENİN DEPOLANMASI

Hidrojenin belki de en önemli özelliği depolanabilir olmasıdır. Fakat hidrojen bilinen en hafif gaz olduğu için depolanması çok büyük bir problemdir. Depolama problemindeki yetersiz çözümler nedeniyle, özellikle araçlarda kullanımı yaygınlaşmamaktadır. Hidrojenin günümüzde gerek sabit gerekse taşınabilir uygulamalarda yaygın olarak kullanılabilmesi için öncelikle etkin ve güvenilir tarzda depolanabilmesi gereklidir. Taşınabilir uygulamalarda ilave olarak depolamada hafiflik önem kazanmaktadır.

Günümüzde hidrojeni depolamak için kullanılan pek çok yöntem vardır. Bu bölümde, her birinin kendine göre avantajları ve dezavantajları olan bu yöntemler tanıtılacaktır.

3.4.1. Depolama Çeşitleri



3.4.1.1. Yüksek Basıncılı Tanklarda Depolama

En iyi bilinen depolama yöntemidir. Bu yöntemde hidrojen, oda sıcaklığında bulunan yüksek basınca dayanıklı tanklarda depolanmaktadır. Hidrojen günümüzde, 50 Litrelik silindirik basınçlı tanklarda depolanmaktadır. Tankların basıncı yaklaşık olarak 200-300 bar civarındadır. Fakat bazı tanklarda depolama basıncı 600-700 bar'a kadar çıkabilmektedir.

Sıkıştırılmış gaz depolamada ağırlıkça %1-7 hidrojen depolanmaktadır. Doldurma istasyonunda hidrojen gazının sıkıştırılması için yakıtın enerji içeriğinin %20'si kadarı harcanır [19].

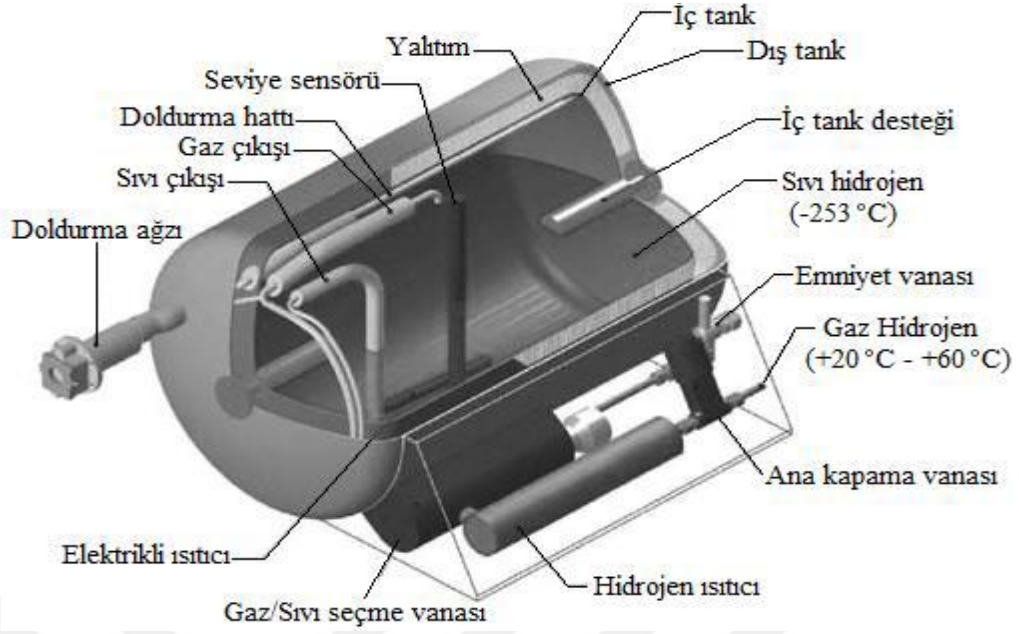
Bu yöntemin en büyük dezavantajı tankların yüksek basınçlı olmasıdır. Bu yüzden özellikle taşıtlarda kullanımı çok sakıncalıdır. Gaz olarak depolama, depolama ağırlığının önemli olmadığı sabit sistemlerde uygundur [20].



Şekil 3.8. Sıkıştırılmış hidrojen gazı depolama tankı (kompozit silindir) [21].

3.4.1.2. Sıvılaştırarak Depolama

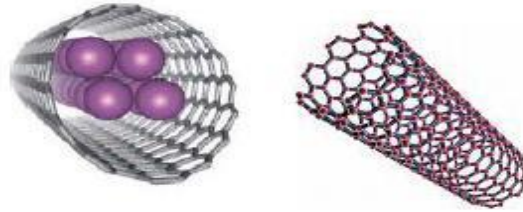
Bu yöntemde hidrojen atmosfer basıncında, 20K'de ($-253\text{ }^{\circ}\text{C}$) ısısal olarak iyi izole edilmiş tanklarda depolanmaktadır. Bu yöntem ile, tank ve izolasyon dahil, ağırlıkça %16 hidrojen depolanabilir. Yöntemin en büyük problemi hidrojenin sıvılaştırma işlemleridir. Çünkü hidrojen $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ (20K) gibi çok düşük bir sıcaklıkta sıvılaşmaktadır. Hidrojeni bu sıcaklığa kadar soğutarak sıvılaştırmak için çok yüksek bir enerjiye ihtiyaç vardır. Sıvı hidrojenin depoladığı enerjinin yaklaşık %30'u depolama sürecinde kullanılmaktadır. Hidrojen sıvılaştırıldıktan sonra ortaya çıkan diğer bir problem de hidrojeni bu sıcaklıkta tutabilmektir. Bunun içinde çok iyi bir izolasyon gerekmektedir. İzolasyonun iyi olması için kullanılması gereken malzemeler de yine tankın ağırlığını ve yöntemin maliyetini artırmaktadır Hidrojeni sıvı olarak depolama yönteminde, gaz sıkıştırmaya göre çok daha düşük basınçlarda çalışıldığı için sıvılaştırma yöntemi çok daha emniyetlidir [19].



Şekil 3.9. Sıvı hidrojen depolama tankı.

3.4.1.3. Karbon Nanotüplerde Depolama

Karbon nanotüpler, iki nanometre olan mikroskobik karbon tüplerinde, tüp yapısı içinde ve tüp üzerindeki mikroskopik gözeneklerde hidrojeni depolarlar.

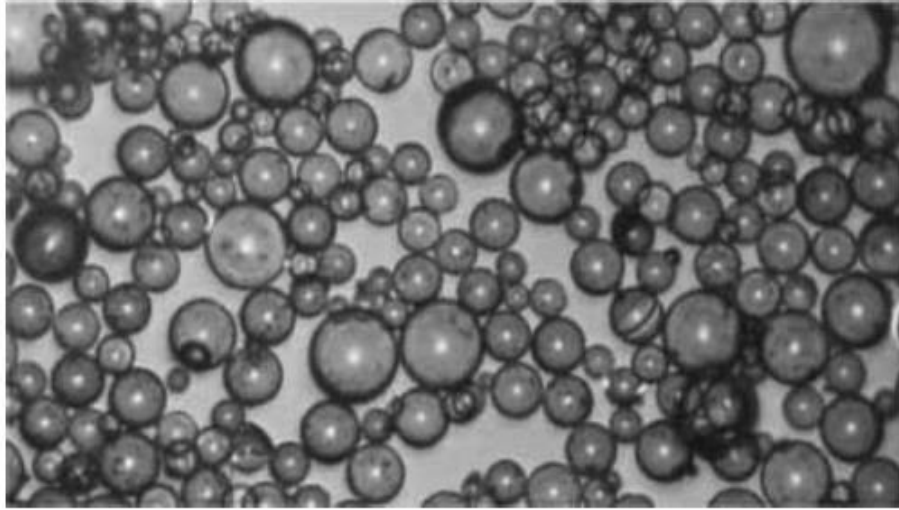


Şekil 3.10. Karbon nanotüpler.

Hidrojen, nanotüplere fiziksel olarak depolanmaktadır. Hidrojen tüp cidarlarının dışına H-C bağıyla veya tüpün içine H-H bağıyla bağlanarak depolanmaktadır. Yapılan çalışmalar nanotüplerde ağırlıkça %14 oranında hidrojen depolandığını göstermiştir. Nanotüplerin en büyük dezavantajı, üretim maliyetinin çok yüksek olmasıdır [22,23].

3.4.1.4. Cam Mikro Kürelerde Depolama

Bu yöntemle hidrojen depolamada küçük, içi boş, çapları 25 ile 500 µm arasında değişen ve duvar kalınlıkları ~1µm olan cam küreler kullanılmaktadır. Şekil 3.11 de gösterilen cam mikro küreler yüksek basınç ve 200–400 °C gibi yüksek sıcaklıklarda hidrojen gazı ile doldurulur. Yüksek sıcaklıkta cam duvarlar geçirgenleşir ve gaz mikro kürelerin içine dolar. Cam oda sıcaklığına soğutulduğunda, hidrojen kürelerin içine hapsolür. Hidrojen kullanılacağı zaman küreler tekrar ısıtılarak hidrojen gazının serbest bırakılması sağlanır. Cam kürelerin depolama kapasitesi 200–490 bar basınç altında %5–6 civarındadır [24].



Şekil 3.11. Mikro cam kürelerde hidrojen depolama [25].

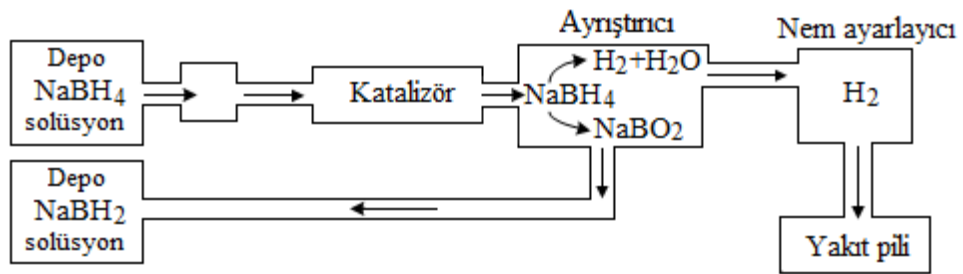
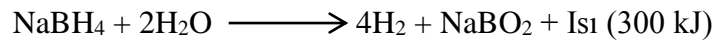
3.4.1.5. Bor Esaslı Depolama

Hidrojen depolama tekniklerinden biri de sodyum borhidür, boraksdehidrattan veya susuz borakstan üretilebilmektedir ve bu bileşikler Türkiye'de bol miktarda bulunan tinkal mineralinin işlenmesi ile elde edilmektedir. Sodyum bor hidrürün üretim maliyeti günümüzde oldukça yüksektir ve bu nedenle sodyum bor hidrürün hidrojen depolama yöntemi olarak ticarileşmesini bu aşamada engellemektedir. Ancak bazı araştırmacılar, önümüzdeki 5 yılda fiyatın \$1/kg' a hatta \$ 0.55/kg' a gerileyeceğini öne sürmektedirler.

Bor minerallerinden olan boraks sodyum bor hidrür sentezinde kullanılan bir bileşiktir. Bor mineralleri bünyelerinde değişik oranlarda bor oksit (B₂O₃) içeren mineraller olup, Türkiye'de yaygın olarak bulunanları tinkal, kolemanit ve üleksittir. Türkiye'nin bor rezervi toplam 851 milyon tondur ve Türkiye, dünya toplam bor rezervinin %72,2'sine sahiptir.

Türkiye, görünür ve mümkün olan bor rezervleri açısından dünyada birinci sırada olmasına rağmen üretimde birinci sırayı Amerika almaktadır. Türkiye'de üretilen bor ürünleri boraks dekahidrat, susuz boraks, boraks pentahidrat, sodyum perborat tetrahidrat, sodyum perborat monohidrat, borik asittir. Dünya bor ticaret hacmi 1.25 milyar dolar kabul edilirse, 230-240 milyon dolarlık bor ihracat gelirin sahip Türkiye'nin bor pazarından yeterince pay almadığı açıkça görülmektedir.

Son yıllarda hidrojen üretim yöntemleri içinde yeni gelişmekte olan, kimyasal hidrürlerden hidrojen eldesi yöntemi önem kazanmaktadır. Bu sistemin en büyük avantajı H₂'nin depolanmayıp ihtiyaç duyulduğunda üretilmesidir. Aday kimyasallar (NaBH₄, KBH₄, LiH, NaH vs.) arasında ağırlıkça %10,8 hidrojen içeren ve tepkime avantajlarından dolayı sodyum bor hidrür öne çıkmaktadır. Yanıcı veya patlayıcı olmayan, reaktörde birikmesi durumunda dahi bir patlama riski olmayan NaBH₄ çözeltisinin seçilmiş olan katalizörle hidrolizi H₂ gazı ve suda çözünen sodyum metaborat (NaBO₂) verir.



Şekil 3.12. Sodyum bor hidrür esaslı hidrojen depolama [26].

Ağırlık bazında tepkime çok verimlidir, çünkü yarısı NaBH_4 'ten ve yarısı sudan olmak üzere 4 mol H_2 açığa çıkar. Diğer bir deyişle, NaBH_4 kadar su da hidrojen için bir kaynaktır. Borohidrat çözeltisi hem H_2 taşıyıcısı hem de depolayıcısıdır. Kullanma anında hidrojen üretmek için, NaBH_4 çözeltisinin katalizörle temasını sağlamak yeterlidir. Böylece çabuk ve kontrol edilebilir H_2 üretimi sağlanır. Katalitik sistemlerde hidrolizle hidrojen üretimi doğrudan olarak katalizörün yüzey alanına bağlıdır. Bu yöntemin en büyük avantajı kontrollü olarak hızla ve normal sıcaklıklarda (0°C 'de bile) mekanik bir sıkıştırma olmadan, su, asit veya ısı eklenmesine gerek olmadan hidrojen üretilebilmesidir. Tepkimenin hızının artırılması için kullanılan katalizörün cinsi ve yapısı bu teknoloji üzerine yapılan çalışmaların odak noktasını oluşturmaktadır. Bu alanda en çok kullanılan katalizörler, metal hidrürler, kolloidal platin, aktif karbon, Raney nikel, florlu magnezyum temelli hidrürler, nikel ve kobalt boritlerdir. Yüksek pH'daki sodyum bor hidrür çözeltisi platin ve rutenyum gibi katalizörler varlığında yüksek oranda hidrojen üretilebilmektedir [27].

3.4.1.6. Hidritlerde Depolama

Hidrürler, bir tank içinde hidrojen gazının metal veya alaşımlarla bileşik oluşturmuş şekilde depolanmasıdır. Hidrürlere ısı verildiğinde hidrojen serbest kalmaktadır. Hidrür oluşturan metal veya alaşımlar, bir süngerin suyu absorplaması gibi hidrojeni absorbe eder. Bir başka deyişle hidrürler hidrojeni çok yoğun bir şekilde depolayabilirler. Daha düşük basınçlarda çalışmaları için (30-55 bar) diğer yöntemlerden daha güvenlidirler. Ayrıca daha küçük hacimde daha yüksek depolama miktarları ile dikkat çekmektedirler. Nitekim aynı miktar hidrojen depolamak için kullanılan depolar karşılaştırıldığında metal hidrürlerin üstünlüğü ortaya çıkmaktadır.

Hidrojeni daha iyi depolamak için çeşitli metal alaşımları üzerindeki çalışmalar günümüzde sürmekte olup, en iyi depolama için gerekli koşullar aşağıda verilmiştir. Buna göre iyi bir depo malzemesinin sahip olması gereken özellikler;

- Hidrojen depolama kapasitesi en az % 6 olmalı.
- Depoyu doldurma zamanı 5 dakikadan az olmalı.

- Çalışma sıcaklığı 80-100°C arasında olmalı.
- Tank hacmi kabul edilebilir boyutta olmalı.
- Metal veya alaşım oldukça ucuz olmalı
- Metal, hidrojenle kolayca tepkimeye girip hidrür oluşturabilmeli ve oda sıcaklığında kararlı olmalı.

Üzerinde yoğun çalışmalar yapılmakta olan hidrürler için en umut verici alaşımlar arasında, Lantan-Nikel (LaNi_5), Demir-Titanyum (FeTi) ve Magnezyum-Nikel (Mg_2Ni) metalleri sayılabilir. Bu çalışmalar için en yüksek hidrojen depolama miktarları için formüller (LaNi_3) H_6 , (FeTi) H_2 , ve (Mg_2Ni) H_4 şeklinde yazılabilir. Depolama amaçlı kullanılan hidrürler, “*Kimyasal Hidrürler*” ve “*Metal Hidrürler*” olmak üzere ikiye ayrılır [28].

Kimyasal hidrürler, hidrür formunda depolama, katı halde metallerde olabileceği gibi sodyum bor bileşiğinde olduğu gibi sıvı halde de olabilir. Bu depolama şeklinde hem hidrojeni depolamak hem de depolanan hidrojeni serbest bırakmak yani üretmek için kimyasal reaksiyonlar kullanılır. Hidrojen genellikle suyla girilen kimyasal tepkime yoluyla yani hidroliz yoluyla serbest kalır. Atık ürünler farklı bir yerde tekrar dönüştürüldüğü için işlem tersinir değildir. Son yıllarda yapılan araştırmalar, sodyum bor hidrürün yüksek hidrojen depolama kabiliyetinden dolayı bir hidrojen depolama ortamı olarak kullanılabileceğini ortaya koymuştur. Metal hidrürler, özellikle periyodik cetvelin B grubunda yer alan geçiş elementlerinin oluşturduğu hidrürlerdir. Kimyasal hidrürlerle kıyaslandığında özellikle tepkimelerin tersinir olmasından dolayı tercih edilmektedirler.

3.5. METAL HİDRİTLERDE HİDROJEN DEPOLAMA

3.5.1. Metal Hidrürlerin Tarihçesi

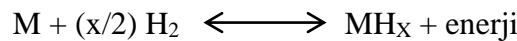
Metal hidrürlere olan ilgi 1970 yılında, LaNi_5 ve FeTi alaşımlarının hidrojen depoladığının keşfi ile başlamıştır. Bu dönemlerde ülkeler dünyanın artan enerji ihtiyacı ve petrol rezervlerindeki azalma yüzünden yeni kaynakların arayışı içerisindeydi. Bu arayış sırasında hidrojen enerjisinin alternatif bir yakıt olarak

kullanılacağına anlaşılması ile birlikte bu konu üzerine yapılan çalışmalar hız kazandı. Fakat yapılan çalışmalar hidrojen enerjisinin etkin ve verimli bir şekilde kullanılabilmesinin önündeki en büyük engelin hidrojenin depolanma problemi olduğunu gösterdi. Hidrojenin bilinen en hafif gaz olması, depolanmasını büyük bir probleme dönüştürmekteydi. Nitekim ilk petrol krizinin ardından 1975 yılında Amerika, Japonya ve Almanya'da pek çok araştırma programı başlatıldı. Bu programların esas konusu hidrojen depolama problemlerinin çözümü ile ilgiliydi LaNi₅ ve FeTi alaşımlarının kolay ve güvenli bir şekilde hidrojen depoladığının keşfi ile birlikte bu tür malzemelere olan ilgi giderek artmıştır.

Hidrürlerin hidrojen depolama ortamı olarak kullanışlı olması için bazı özelliklere sahip olması gereklidir. Günümüzde özellikle hidrürleşme reaksiyonunun kinetiği, malzemenin ağırlığı ve maliyeti en önemli konulardır. Bugüne kadar pek çok malzeme geliştirilmiştir fakat hiçbirisi bu özelliklerin hepsine birden sahip değildir. Hızlı bir şekilde hidrojen depolayıp, depoladığı hidrojeni yine hızlı bir şekilde serbest bırakabilen, yüksek miktarda hidrojen depolayabilen, hafif ve maliyeti uygun bir malzeme üretmek için çalışmalar halen devam etmektedir.

3.5.2. Metal Hidritlerin Genel Özellikleri

Bir element ya da alaşımın hidrojen ile girdiği tepkime sonucunda elde edilen bileşiğe hidrür denir. Metal hidrürler, uygun şartlarda soğurdukları hidrojeni, ısıtıldıklarında serbest bırakırlar. Hidrürleşme tepkimesi;



şeklinde yazılabilir. Görüldüğü gibi hidrürleşme egzotermik yani dışarıya ısıveren bir tepkimedir. Bu tepkime aynı zamanda tersinirdir. Bu yüzden hidrürler ısıtıldıklarında, depoladıkları hidrojeni serbest bırakırlar.

Metal hidrürler 30-55 bar gibi düşük basınçlarda çalışırlar. Bu yüzden güvenlidirler. Ayrıca depolama kapasiteleri daha yüksektir. Bu yüzden de hidrojen depolama yöntemleri arasında en umut vaat edici yöntemdir.

3.5.3. Metal Hidritlerin Çeşitleri

Metal hidrürler çalışma sıcaklıklarına göre Düşük sıcaklık hidrürleri ve Yüksek sıcaklık hidrürleri olmak üzere ikiye ayrılırlar. Düşük sıcaklık hidrürlerinin depolama kapasitesi ağırlıkça % 2'nin bile altındadır. $\text{LaNi}_5 \text{H}_{6,7}$ bu gruba örnek olarak verilebilir. Yüksek sıcaklık hidrürleri ise yüksek depolama kapasiteleri nedeniyle tercih edilmektedir. Yüksek sıcaklık hidrürleri içerisinde depolama kapasitesi en yüksek olan, saf magnezyumun oluşturduğu magnezyum hidrürü (MgH_2) ve teorik kapasitesi ağırlıkça % 7,6'dır. Çizelge 3.4' te değişik tipteki hidrürlerin genel özellikleri karşılaştırılmıştır.

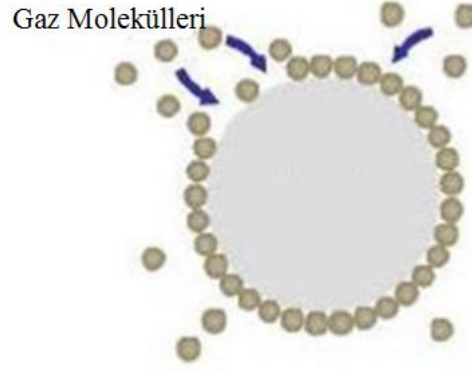
Çizelge 3.4. Bazı metal hidrürlerin hidrojen depolama karakteristikleri.

Alaşım	Hidrojen Depolama Kapasitesi (%)	Desorpsiyon Basıncı (Bar)	Desorpsiyon Sıcaklığı (°C)	Reaksiyon Isısı (kJ/mol)
MgH_2	7,6	1,0	290	-74,5
$\text{Fe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{TiH}_6$	5,5	1,0	80	-----
Mg_2NiH_4	3,6	1,0	250	-64,5
$\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{Mn}_{0,15}\text{V}_{0,2}\text{Cr}_{0,4}\text{H}_{3,2}$	2,1	9,0	20	-29,3
$\text{Ti}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}\text{V}_{0,45}\text{Fe}_{0,10}\text{Cr}_{0,05}\text{Mn}_{1,5}\text{H}_{3,4}$	2,1	10,0	24	
$\text{TiFeH}_{1,9}$	1,8	10,0	50	-23,0
$\text{TiFe}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}\text{H}_{1,9}$	1,8	5,0	40	
$\text{TiMn}_{1,5}\text{H}_{2,47}$	1,8	7,0	20	-28,5
$\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{Cr}_{0,8}\text{Mn}_{1,2}\text{H}_{3,6}$	1,8	5,0	20	-28,9
$\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{Mn}_{1,8}\text{Mo}_{0,2}\text{H}_{3,0}$	1,7		20	-7,0
$\text{MnNi}_{4,5}\text{Mn}_{0,5}\text{H}_{6,6}$	1,5		50	-4,2
$\text{LaNi}_5\text{H}_{6,7}$	1,4		50	-7,2

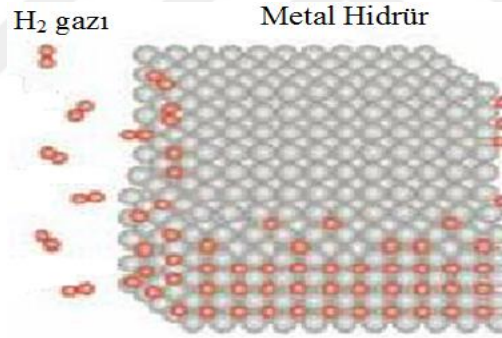
3.5.4. Metal Hidritlerde Hidrojen Depolamanın Fiziği

Hidrojen ile bir metal arasındaki tepkimeler iki adımda gerçekleşmektedir. Bunlar adsorpsiyon ve solüsyon aşamalarıdır. Adsorpsiyon aşamasında, metal yüzeyine yaklaşan moleküller öncelikle yüzeye tutunur daha sonra da parçalanarak hidrojen atomlarına dönüşürler. Solüsyon aşamasında ise bu atomlar metalin iç kısımlarına difüz ederek metal atomları arasındaki boşluklarda kimyasal bağ yaparak depolanırlar ve hidrür yapısını oluştururlar [29].

Bu bölümde öncelikle, hidrojen moleküllerinin katı bir yüzey üzerinde nasıl tutunduğu ve daha sonra bu moleküllerin katı içerisine girerek hidrür yapısını nasıl oluşturduğu anlatılmıştır. Bundan önce, konunun temelini oluşturan bazı tanımlar üzerinde durulacaktır.



Şekil 3.13. Moleküllerin yüzeyde adsorpsiyonu.



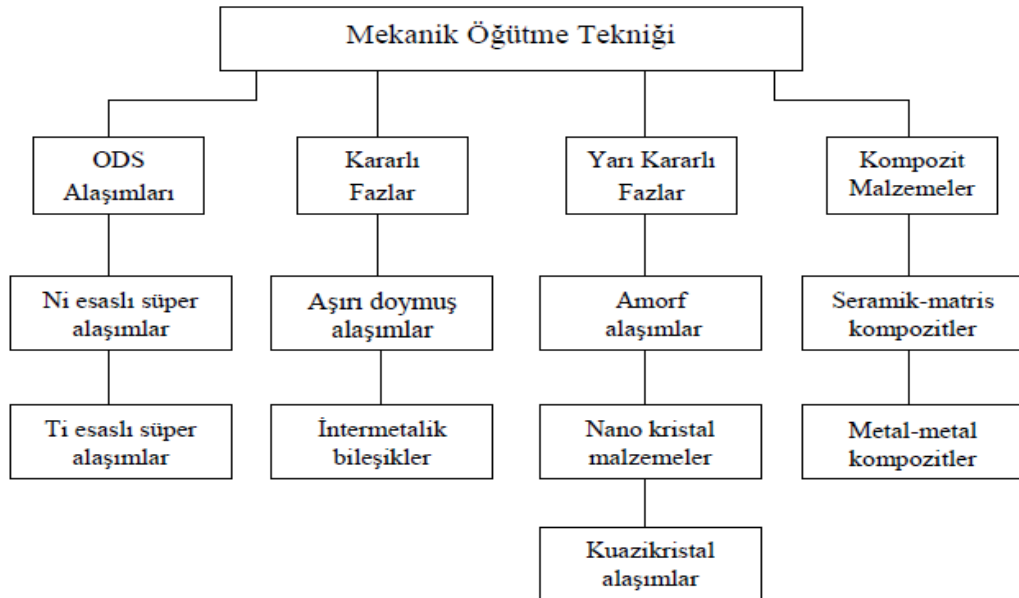
Şekil 3.14. Moleküllerin yüzeyden içeri girerek malzemenin atomları arasına yerleşmesi ve hidrür oluşumu.

BÖLÜM 4

MATERYAL VE METOD

4.1. MEKANİK ÖĞÜTME YÖNTEMİ

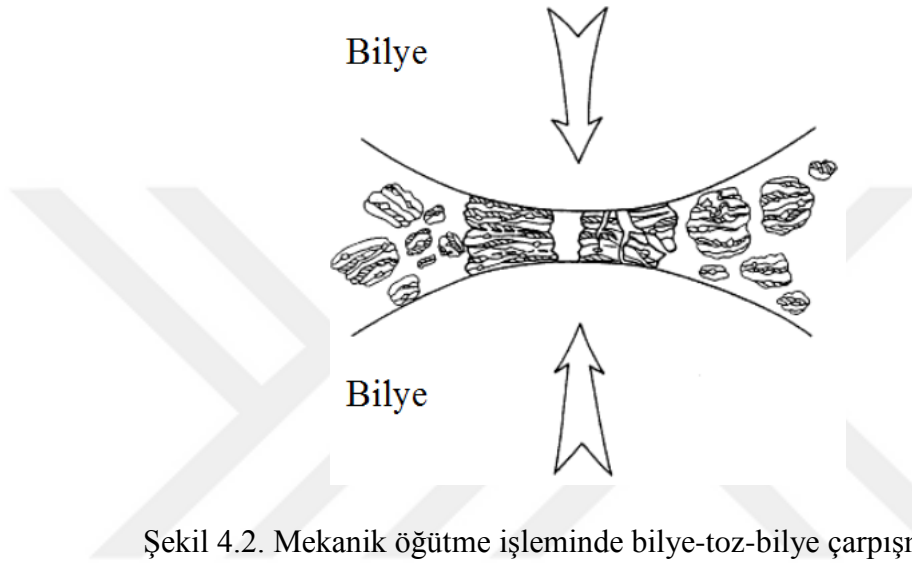
Mekanik öğütme, toz karışımlarından homojen malzeme elde etmeye yarayan bir toz işleme tekniğidir. John Benjamin ve meslektaşları bu tekniği 1960 yılların sonlarında geliştirmişlerdir. Bu teknik, gaz türbini uygulamaları için Nikel esaslı süper alaşımlar elde etmek istenirken yapılan uzun çalışmaların sonucu olarak ortaya çıkmıştır. Öğütücü bilyeler içeren yüksek enerjili öğütücü ile kontrollü, hassas ve homojen yapılı tozlar üretilebilmektedir. Mekanik öğütücüde üretilen malzemelerde bilinen döküm veya katı yolla elde edilen metotlarda ortaya çıkan problemler oluşmamaktadır. Diğer metotlarla üretimi zor veya imkansız olan, çok karmaşık ve oksitlerle güçlendirilmiş alaşımlar üretilebilmektedir. Şekil 4.1’ de mekanik öğütme ile elde edilecek malzemeler gösterilmiştir [30].



Şekil 4.1. Mekanik öğütme ile elde edilebilen malzeme türleri [38].

Mekanik öğütme farklı tozların birlikte öğütülmesini, başlangıçta yapısı farklı olan bu tozlarla homojen toz parçacıkları elde etmek ve malzemeler arasında tepkimelere oluşturmak için kullanılır [32].

Mekanik öğütme toz parçacıklarının kaynaklanma, kırılma ve yeniden kaynaklanmasını sağlayan bir katı hal toz işleme tekniğidir (Şekil 4.2).

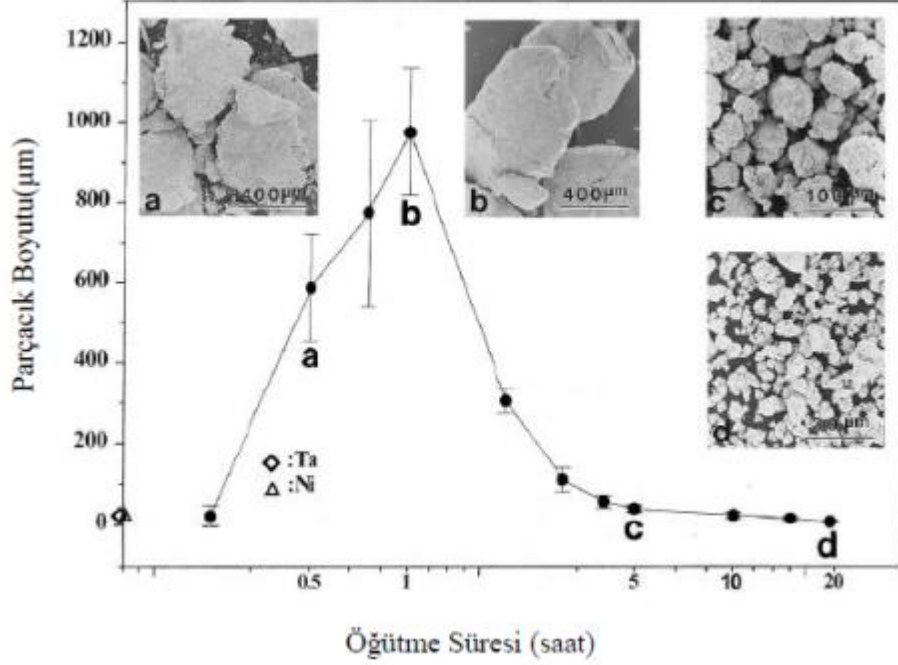


Şekil 4.2. Mekanik öğütme işleminde bilye-toz-bilye çarpışması [30].

Bu işlem hazne içerisine öğütücü bilyelerin ve ezilecek olan tozların uygun miktarlarda yerleştirilmesi ile başlar. Bu işlem öğütülen her toz parçacığının kararlı hale ulaşmasına kadar sürer. Mekanik öğütme esnasında toz parçacıkları yassılaştır, soğuk kaynaklanır, kırılır ve tekrar kaynaklanır. Bu çarpma etkisiyle toz parçacıkları plastik deformasyona uğrarlar. Bunun sonucunda oluşan yeni yüzeyler birbirleriyle kaynaklanır ve tanecik boyutunun artmasına neden olurlar. Bu işlem sonucunda toz parçacıkları başlangıçtaki boyutlarından üç kat daha büyümüş hale gelirler. Bunun nedeni kırılan parçacıkların yüzeylerinin çok reaktif olmasından ve yüzey enerjilerini azaltmak için topaklanmak istemelerinden kaynaklanmaktadır [32].

Soğuk kaynaklanma aşamasından sonra mekanik alaşımlanan/öğütülen toz malzemelerde deformasyon meydana gelmektedir. Soğuk deformasyona uğrayan toz malzeme bir süre sonra oluşan maksimum pekleşme sonucunda son aşama olan kırılmalar meydana gelmekte ve buna bağlı olarak da toz boyutunda küçülmeler

görülmektedir (Şekil 4.3). Devam eden deformasyon ile birlikte parçacıklar tekrar kırılmaya başlar ve boyutları küçülür [30,33].



Şekil 4.3. Mekanik öğütme işlemi esnasındaki toz boyutlarının değişimi [30].

4.1.1. Gezegenel Öğütücü

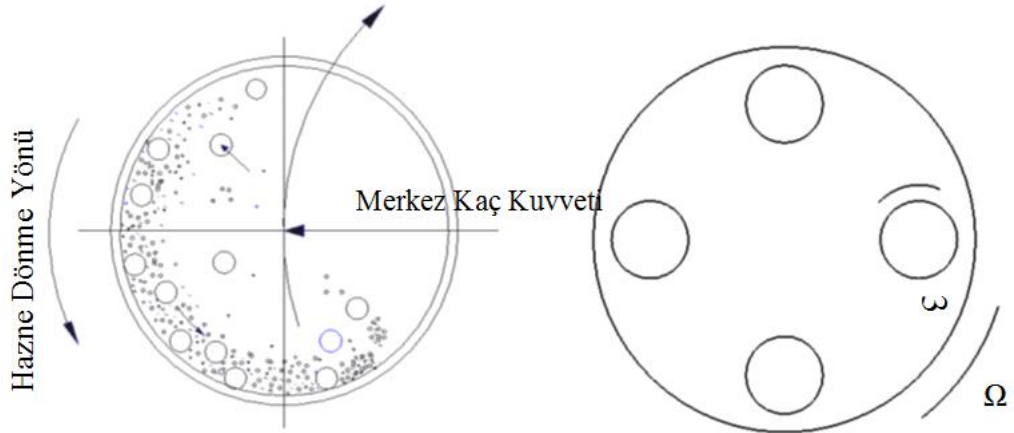
Bir diğer popüler mekanik öğütücü de birkaç yüz gram tozu bir defada öğütebilen gezegenel öğütücülerdir (Şekil 4.4). Gezegenel öğütücü, ismini gezegene benzer şekilde hareket eden haznesinde almıştır. Bu hazneler dönen destekleyici tepsi üzerindedir ve özel bir mekanizma ile kendi eksenleri etrafında dönebilmektedirler. Hazne ve destekleyici tabla birbirlerine ters yönde hareket ederken merkez kaç kuvveti ters yönde oluşmaktadır (Şekil 4.5). Kendi eksenini etrafında dönen haznenin oluşturduğu merkez kaç kuvveti, öğütücü bilyelerin haznenin iç duvarına çarpmasına neden olurken, dönen destekleyici tabla sayesinde hazne içerisindeki malzemenin sürtünme ve çarpma etkisi ile öğütülmesi sağlanır.

Bu tip öğütücülerin ilk versiyonlarında hazne ve destekleyici tabla hızı farklı olarak ayarlanamazken modern versiyonlarında bu ayar mümkün kılınmıştır. Ayrıca tek öğütücüde 2 veya 4 hazne kullanılabilir hale gelmiştir. Öğütücü hazne ve bilyeleri

akik, silikon nitrit, zirkonya, krom çelik, Cr-Ni çeliği, tungsten karbürden yapılabilmektedir [30].



Şekil 4.4. Hazneli gezegensel öğütücü [30].



Şekil 4.5. a) Destekleyici tabla ve haznelerin dönme yönleri, b) Bilyelerin öğütücüdeki hareketleri.

4.1.2. Öğütme İşlemini Etkileyen Parametreler

Mekanik alaşımlama, istenen faz ve mikro yapının elde edilebilmesi için çeşitli parametreler üzerinde optimizasyon yapılmasını gerektiren karmaşık bir işlemdir. Öğütülen tozların yapısını belirleyen önemli parametreler şunlardır;

- Öğütücü tipi

- Öğütme haznesi
- Öğütme hızı
- Öğütme süresi
- Öğütme bilyelerinin boyutu, tipi ve boyut dağılımı (farklı boyutlarda bilyeler kullanılabilir)
- Bilye-toz oranı
- Havanın(haznenin) doluluk oranı
- Öğütme atmosferi
- İşlem kontrol kimyasalı
- Öğütücünün sıcaklığı

Tüm bu işlem parametreleri birbirinden tamamen bağımsız değildir. Örneğin; optimum öğütme süresi, öğütücü tipine, öğütme bilyelerinin boyutuna, öğütme sıcaklığına ve bilye-toz oranına bağlıdır [30].

4.1.2.1. Öğütücü Tipi

Mekanik öğütme işleminde farklı tipte öğütücüler kullanılmaktadır. Bunlar kapasite, işlem hızı, öğütme sıcaklığını değiştirerek işlem kontrol kabiliyetleri ve tozların kirlenme miktarını azaltabilme özellikleri bakımından birbirinden ayrılırlar. Çizelge 4.1' de öğütücülerin kapasiteleri gösterilmektedir. Öğütülecek toz çeşidine, toz miktarına ve elde edilmek istenen toz bileşimine göre öğütücü seçilir. Gezege ve atritor öğütücüler büyük miktarlarda toz üretmek için kullanılırlar.

Çizelge 4.1. Farklı tiplerdeki öğütücülerin kapasiteleri [38].

Öğütücü tipi	Numune kapasitesi
Karıştırıcı Öğütücü	2x20 g kadar
Gezege Öğütücü	4x250 g kadar
Atritor	0,5-100 kg kadar
Uni-ball öğütücü	4x2000 g kadar

4.1.2.2. Öğütme Haznesi

Haznenin yapımı için kullanılan malzeme önemlidir. Çünkü haznenin iç duvarlarına bilyeler çarptığı zaman haznedeki toz parçacıkları kopabilmektedir. Bu durum tozların kirlenmesine ve bileşiminin değişmesine neden olmaktadır. Hazne malzemesi olarak sertleştirilmiş çelik, takım çeliği, sertleştirilmiş krom çeliği, temperlenmiş çelik, paslanmaz çelik, WC-Co en yaygın kullanılan malzemelerdir. Bakır, titanyum, sert porselen, safir, akik, zirkonya gibi özel malzemeler de kullanılabilir. Haznenin geometrik şekli, özellikle içyapısı önemlidir. Spex çalkalayıcı öğütücülerde tabanı ve üst yüzeyi bombeli ve düz olan hazneler kullanılmaktadır. Tabanı ve üst yüzeyi bombeli olan hazne ile 15 saatte elde edilen bileşim, tabanı ve üst yüzeyi düz olan haznede 9 saatte elde edilmektedir [30].

4.1.2.3. Öğütme Hızı

Öğütme hızını artırmak tozlara daha fazla enerji verir. Ama öğütücünün tasarımına bağlı olarak bu hızında bir limiti vardır. Örneğin geleneksel bilyeli öğütücülerde kritik hızın üzerine çıkıldığı zaman, bilyelerde hızlı hareket edeceklerinden bilyeler haznenin iç duvarından aşağıya doğru düşmezler ve tozlarda bir çarpma etkisi yapmazlar. Bu yüzden maksimum hız, bilyeler aşağıya düşebilsin ve maksimum çarpma enerjisi üretebilsin diye bu kritik değerden düşük olmalıdır. Yüksek hızlar da çalışmanın diğer önemli bir sorunu da haznenin sıcaklığının yüksek değerlere ulaşmasıdır. Homojen alaşımlar elde edilmek istendiği durumlarda bu avantaj olabilir ancak aşırı doymuş katı çözeltilerin ve yarı kararlı fazların ayrışmasına neden olabileceği için bu bir dezavantajdır. Ayrıca meydana gelen yüksek sıcaklık, tozları kirlenmeye ve öğütücü hazne yüzeyine yapışmasına neden olabilmektedir [38].

4.1.2.4. Öğütme Süresi

Öğütme süresi kırılma ve soğuk kaynaklanma arasında bir denge kurulana kadar olmalıdır. Gerekli olan süre öğütücü tipi, şiddeti, bilye-toz oranı ve işlemin sıcaklığına göre değişir. Uygulanması gereken süre yukarıdaki parametrelere göre seçilmelidir. Ancak sürenin artmasıyla kirlenme seviyesinin ve istenmeyen fazların

oluşabileceği göz önünde bulundurulmalıdır. Bunun için tozlar sadece gerektiği kadar öğütülmelidir [30].

4.1.2.5. Öğütme Bilyeleri

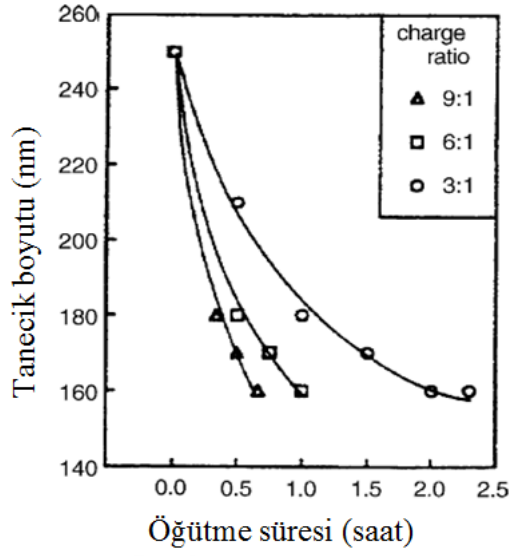
Öğütme bilyeleri malzemesi olarak sertleştirilmiş çelik, takım çeliği, sertleştirilmiş krom çeliği, paslanmaz çelik, WC-Co en çok kullanılan malzemelerdir. Bilyelerin, toz üzerinde yeteri kadar çarpma gücü oluşturabilmesi için yoğunluğunun fazla olması gerekir. Hazneler için kullanılan bakır, titanyum, niobyum, zirkonya, akik, safir, silikon nitrit ve Cu-Be gibi özel malzemeler öğütücü bilye malzemesi olarak da kullanılabilir. Eğer mümkünse çapraz kirlenmeden kaçınmak için haznenin ve bilyelerin aynı malzemeden olması düşünülmelidir.

Genel olarak, büyük boyutlu bilyeler tozların üzerine daha fazla çarpma enerjisi bırakacakları için daha çok tercih edilirler. Elde edilen tozların yapısı bilye boyutuna bağlıdır. Örneğin öğütülecek Ti-Al karışımı için 15 mm çapında bilyeler içeren bir sistemde öğütüldüğü zaman titanyum içerisinde katı alüminyum çözültüsü oluşurken, 20 ve 30mm çapında bilyeler kullanıldığında karışımda titanyum ve alüminyum fazları oluşmaktadır [34].

4.1.2.6. Bilye-Toz Kütle Oranı

Bilye-toz oranı da öğütme işleminde önemli bir parametredir. Bazı araştırmacılar tarafından bu oran 1:1 den 220:1'e kadar seçilmiştir. Genel olarak Spex çalkalayıcı gibi düşük kapasiteli öğütücü kullanılmak istenirse 10: 1 oranı en yaygın kullanılan orandır. Fakat atritor gibi büyük kapasiteli öğütücüler seçilirse bu oran 50: 1 hatta 100: 1 e kadar çıkabilir [35].

Bilye-toz oranı, istenen fazı elde etmek için gereken süreyi önemli oranda etkilemektedir. Bu oranı artırmak, öğütme için gerekli süreyi azaltmaktadır. Şekil 4.6' da farklı bilye toz oranlarının öğütme süresine etkileri görülebilir. Örneğin Spex çalkalayıcı öğütücüde Ti-at%Al toz karışımında amorf fazın oluşması 10: 1 oranında 7 saat sürerken, 50: 1 oranında 2 saat ve 100:1 oranında 1 saat sürmektedir [30].



Şekil 4.6. Bilye-toz oranının öğütme süresine etkileri [32].

4.1.2.7. Haznenin Doluluk Oranı

Toz parçacıkları arasındaki alaşımlama, üzerlerine etkiyen çarpma kuvvetleri tarafından gerçekleştiği için, havan içerisinde tozların ve bilyelerin rahatça hareket etmeleri için yeterince boşluk olmalıdır. Bu nedenle haznenin bilye-toz karışımıyla ne kadar doldurulduğu önemlidir. Eğer toz ve bilyelerin miktarı azsa üretimde az olur. Diğer taraftan bu miktar fazla ise bilyeler rahatça hareket edemeyeceği için çarpma etkisi düşük olurken verim azalmaktadır. Bundan dolayı hazne çok doldurulmamalı, genellikle %50'si boş bırakılmalıdır [30].

4.1.2.8. Öğütme Atmosferi

Öğütme atmosferinin en büyük etkisi tozların kirlenmesi üzerinedir. Bunun için haznenin içi başka maddelerle reaksiyona girmeyen argon veya helyum gibi asal gazlarla doldurulur. Atmosfer çeşidi üretilen toz taneciklerinin en son fazını etkilemektedir. Örneğin; Cr-Fe tozları farklı ortamlarda işlendiği zaman üretilen tozların yapısı değişiktir. Argon ortamında amorf faz oluşmazken, azot atmosferinde işlendiği zaman tozlar tamamen amorf olur.

4.1.2.9. İşlem Kontrol Kimyasalı

Toz parçacıkları, öğütme esnasında ağır plastik deformasyona uğradıkları için birbirlerine soğuk kaynaklanırlar. Zaten gerçek alaşımlama ancak tozlar da dengeli soğuk kaynaklanma ve kırılma olduğu zaman gerçekleşmektedir. Bunu da gerçekleştirmek oldukça zordur. Çünkü öğütülürken özellikle sünek tozlar hazneye ve öğütücü bilyelere yapışmaktadırlar. Bu yapışmalardan dolayı elde edilen toz miktarı çok azalmaktadır. İşte işlem kontrol kimyasalı, öğütme esnasında parçacıklar arasındaki soğuk kaynaklanmayı azaltırken parçacıkların hazneye ve öğütücü bilyelere yapışmasını da engellemektedir. Ayrıca parçacıkların bir araya gelerek topaklanmalarını da önlemektedir. Bu kimyasal maddeler katı, sıvı veya gaz olabilmektedir (Çizelge 4.2).

Çizelge 4.2. Mekanik öğütmede kullanılan işlem kontrol kimyasalları ve miktarları [30].

İşlem Kontrol Kimyasalı	Kimyasal Bileşimi	Miktarı
Benzen	C ₆ H ₆	-
C wax	H ₃₅ C ₁₇ CONHC ₂ H ₄ NHCOC ₁₇ H ₃₅	% 1,5
Didodesil dimetil amonyum asetat	C ₂₈ H ₅₉ NO ₂	-
Diheksadesil dimetil amonyum asetat	C ₃₆ H ₇₅ NO ₅	-
Dodecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃	-
Etanol	C ₂ H ₅ OH	% 4
Etil asetat	CH ₃ CO ₂ C ₂ H ₅	-
Etilenbisditeramit Nopcawax-22 DSP	C ₂ H-2(C ₁₈ H ₃₆ ON)	% 2
Grafit	C	% 0,5
Heptan	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	% 0,5
Hegzan	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	-
Lityum-1,2-bis-dodisilaykoloksi	-	-
Metanol	CH ₃ OH	% 1 , % 3 , % 4
Oktan	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	% 1
Parafin	-	-
Polietilen glikol	H(OCH ₂ CH ₂) ₁₁ OH	-
Sodyum klorid	NaCl	% 2
Sodyum 1,2-bis(dodisil karbonil) etan-	-	-
Stearik asit	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	% 1
Tetrahidrofuran	-	-
Toluen	C ₆ H ₅ CH ₃	5ml

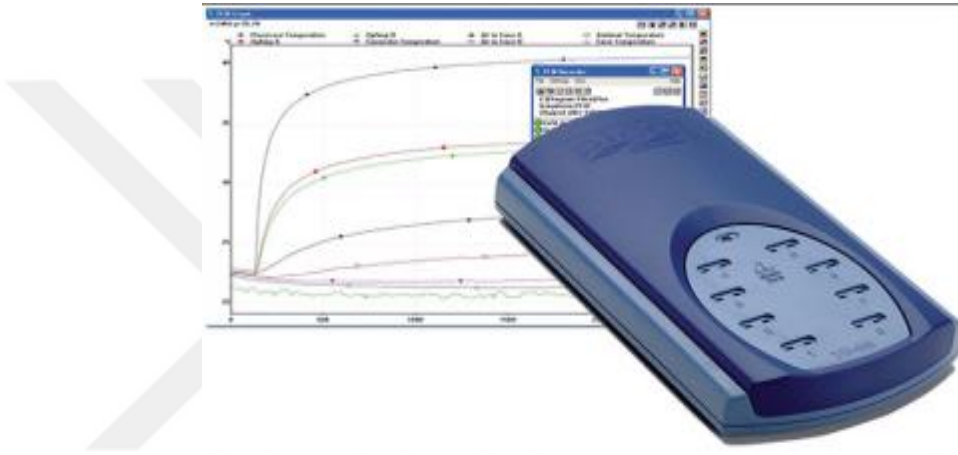
4.1.2.10. Öğütme Sıcaklığı

Elde edilen malzemenin mikro yapısını etkileyen önemli bir parametredir. Çünkü sıcaklık değişimi üretilen alaşımda meydana gelen intermetalik, nanoyapı veya amorf fazların oluşumunu etkilemektedir. Mekanik öğütmede metal toz parçacıkların öğütülmesi esnasında yüksek difüzyon hızıyla beraber ortaya çıkan sıcaklık artışının fazla olması, üretilen alaşımın yeniden kristalize olmasına neden olmakta ve kararlı intermetalik fazlar oluşturmaktadır. Sıcaklıktaki artış az ise yeniden kristallenme söz konusu olmayacağından amorf veya nanokristal yapıların oluşumu mümkündür. Metal toz taneciklerindeki bu sıcaklık artışının önemli iki sebebi vardır. Bunlardan biri, öğütücü bilyelerin hareketinden dolayı oluşan kinetik enerji diğeri ise öğütme esnasında gerçekleşen ekzotermik reaksiyonlardır. Bunlara ek olarak öğütme haznesinin yapıldığı malzeme de sıcaklık artışına sebep olabilmektedir. Bu sorun cihaz belirli bir süre çalıştırılıp belirli bir süre dinlenmeye bırakılarak azaltılabilmektedir [31].

Amorf, nanokristal, kuazi kristal ve aşırı doymuş katı kompozitler üretilmektedir. Bu teknikle oksitlenme ile sertleştirme (Oxide Dispersion Strengthening, ODS) malzemeleri olarak bilinen ve türbin paletlerini üretmek için geliştirilen malzemeler üretilmektedir. Mekaniksel öğütme tekniği ile diğer tekniklerle üretilmesi zor ve/veya olanaksız olan alaşımlar üretilmektedir. Birbirinden farklı erime sıcaklıklarına sahip elementler ile intermetalik fazlar oluşturulabilmektedir. Nanokristal malzemelerin üretilmesinde elverişli bir tekniktir. İstenilen reaksiyonları oluşturmada ve hızlandırmaktadır. Bu teknikle elde edilen tozların yapısı tamamen homojen olarak elde edilebilir. Çok geniş aralıkta malzeme kombinasyonu ile malzemeler elde edilebilmektedir. Bir defada oldukça fazla toz üretilmektedir. Malzemelerin ve alaşımların üretim maliyetlerini azaltarak doğrudan üretilmelerini sağlamaktadır. Performans/birim fiyat dikkate alındığında ekonomik malzeme üretimi mümkündür [31].

4.2. SICAKLIK TARAYICI

Sıcaklık tarayıcı farklı noktalardan aynı anda sıcaklık kaydı yapmak için kullanılmıştır. Şekil 4.7' de verilen sıcaklık tarayıcı aynı anda 8 farklı noktadan sıcaklık verisi alabilmekte ve aldığı veriyi bir USB kablosu ile veri kaydedici bilgisayara aktarabilmektedir. Yapılan deneylerde ekzotermik reaksiyon sonucu oluşan sıcaklık değişimi reaktörlerin $T_1=0,5$ cm, $T_2=1,5$ cm ve $T_3=3$ cm noktalarına yerleştirilmiş 4 adet K tipi termokupl kullanılarak 4000 s boyunca kaydedilmiştir.



Şekil 4.7. Sıcaklık tarayıcı.

4.3. HASSAS TERAZİ

Deneylede zaman göre depolanan hidrojen miktarının belirlenmesi amacıyla şekil 4.8' de gösterilen hassas terazi kullanılmıştır. Terazi maksimum 3100 g ağırlık tartabilmekte, hassasiyeti 0,01 g, doğrusallık $\pm 0,02$ g, stabilizasyon süresi 2 s ve 10 – 30 °C sıcaklık aralığında hassas ölçüm yapabilmektedir. Terazi bir RS-232 bağlantısı ile bilgisayara bağlanabilmekte ve hassas olarak veriler alınabilmektedir.



Şekil 4.8. Hassas terazi.

4.4. HİDROJEN GAZI

Hidrojen 1500'lü yıllarda keşfedilmiş, 1700'lü yıllarda yanabilme özelliğinin farkına varılmış, evrenin en basit ve en çok bulunan elementi olup, renksiz, kokusuz, havadan 14,4 kez daha hafif ve tamamen zehirsiz bir gazdır. Atomik sembolü H olan hidrojenin atom ağırlığı 1,00797 g/mol atom sayısı 1 olup en basit ve en hafif elementtir. Hidrojen doğada en çok bulunan element olmasına rağmen, hafifliği sebebi ile atmosfere yükselip orada serbest kaldığından, yeryüzünde serbest halde çok az bulunur. Atmosferin çok küçük bir bileşenidir ve yeryüzünde yaklaşık 0,5 ppm bolluktadır ve 2500 km'nin üzerindeki atmosferin hemen hemen tamamı hidrojendir. Güneş ve diğer yıldızların termonükleer tepkimeyle vermiş olduğu ısının yakıtı hidrojen olup, evrenin temel enerji kaynağıdır. Evrenin tamamındaki atomların %90'ı ve evren kütesinin %75'i hidrojendir.

4.5. VAKUM POMPASI

Reaktörlerde hidrür tozlarının aktivasyonu için reaktörün yaklaşık 220 °C ye kadar ısıtılıp vakum yapılması gerekir. Fırın içerisinde ısıtılan reaktörden çıkan nem ve hava vakum yapılarak atmosfere atılmıştır. Bu işlem aktivasyonun tam olarak gerçekleşebilmesi için deneylerden önce 8 bar basınç altında sekiz defa tekrar edilmiştir. Hidrojen şarjından sonra reaktör tekrar seramik rezistans içerisine yerleştirilerek Şekil 4.9'da gösterilen vakum pompasıyla vakumlama işlemi yapılmıştır. Aktivasyon işleminin sonunda reaktör hidrojen depolayabilme

yeteneğine sahip olmaktadır. Aktivasyon işleminden sonra her bir deneyin sonunda depolanan hidrojen boşaltılmasında da yine vakum pompası kullanılmıştır.



Şekil 4.9. Vakum pompası.

4.6. SERAMİK REZİSTANS

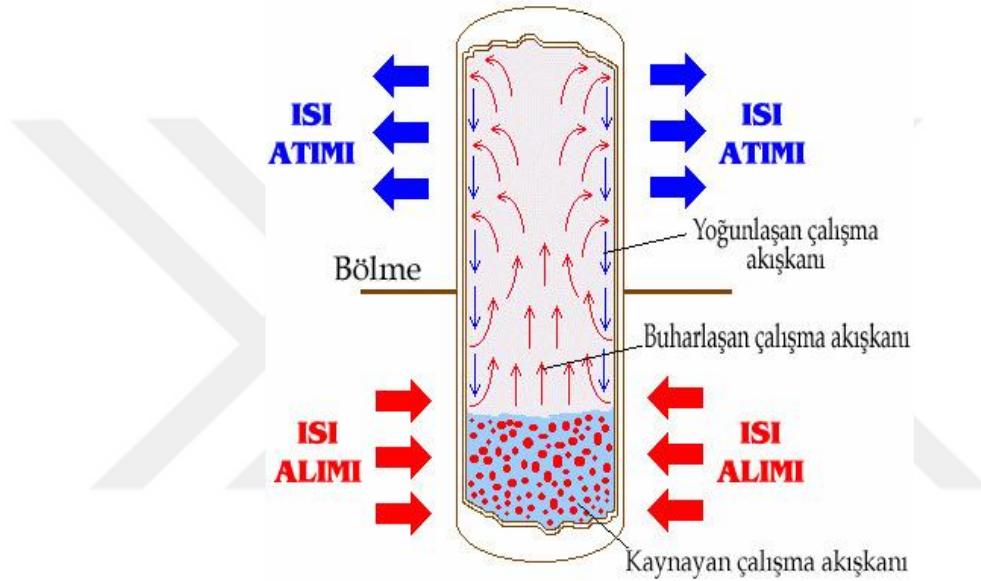
Reaktörlerde hidrojen şarjından önce aktivasyon işleminin gerçekleşmesi için reaktör içerisinde tamamen nemden ve havadan arındırılması gerekmektedir. Hidrür reaktörlerini aktive etmek için öncelikle Şekil 4.10'da gösterilen seramik rezistans içerisinde 200-250 °C Sıcaklığa kadar ısıtılarak 20 dakika boyunca vakum yapılmıştır.



Şekil 4.10. Seramik rezistans.

4.7. ISI BORUSU

Isı borusu, ısıyı bir noktadan diğer bir noktaya hızlı bir biçimde iletebilen basit bir cihazdır. Bu cihazlar genellikle süper ısı iletkenleri olarak bahsedilir. En geniş anlamıyla havası alınmış, içinde az miktarda çalışma sıvısı bulunan, iki ucu kapatılmış bir borudan oluşur. Boru içine konulmuş olan az miktardaki çalışma sıvısı uygun bir fitil yardımıyla hareket ettirilerek ısı alış verisini sağlar.



Şekil 4.11. Isı borusu.

Isı borusu içerisine konulacak akışkan miktarı önemlidir. Haznede gereğinden az miktarda akışkan varsa, evaporatörde uygulanan ısı ile akışkanın tamamı buharlaşıp kondansere gönderilecek ve kondanserden yoğunlaşarak dönen akışkan evaporatördeki buharlaşmayı karşılayamadığı için evaporatör bölgesi kuruyacaktır. Gereğinden bir miktar fazla konulması durumunda ısı borusunun çalışmasında olumsuz bir etkisi olmamaktadır. Isı borusundaki akışkan miktarı doğrudan evaporatör ve kondanserdeki ısı geçişi ile ilişkilidir. Isı borusu içerisine şarj edilecek akışkan miktarı çeşitli limitler nedeniyle önemli olmaktadır. Literatüre göre toplam hacmin % 15-22'si oranında veya evaporatör hacminin % 40-50'si oranında akışkan koyulabileceği bildirilmiştir [36].

Çalışmamızda soğutucu akışkan olarak etanol kullanıldı. Isı borusu 8 mm dış çapında, 0,5 mm kalınlığında ve 45 cm uzunluğunda bakır borudan imal edildi. 45 cm boyunda düz bakır boru kesildi alt kısmı 0,5 mm bakır levha ile kapatıldı. Üst tarafına ise soğutucu akışkan etanol koyulduktan sonra ısı borusunun içerisinde bulunan havayı dışarı atmak için kılcal boru kaynatıldı. Daha sonra hava dışarı atılarak kılcal borunun ucu kaynatıldı. Isı borusunda kaçak olmadığı teyit edildi.



BÖLÜM 5

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

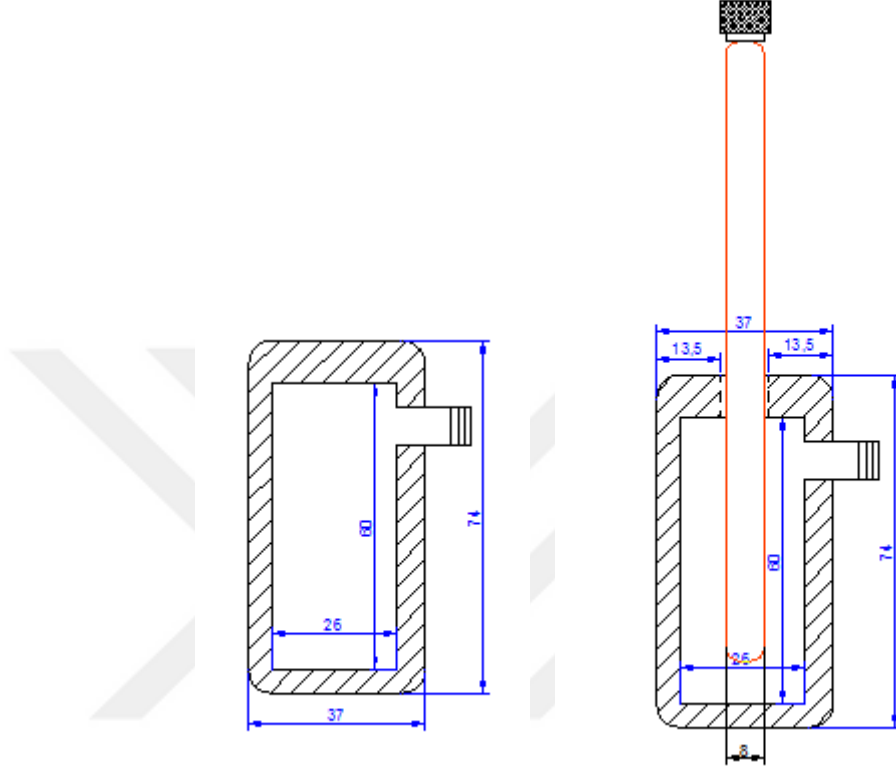
Yapılan bu çalışmada hidrojen şarj/deşarj işlemlerine etki eden proses parametrelerinden; hidrojen basıncı, debisi ve metal hidrür reaktör geometrisinin, reaktör ile çevre arasındaki ısı transferine ve hidrojen depolama özellikleri üzerindeki etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Diğer yandan kullanılan malzeme ve çalışma şartları gibi parametrelerinde depolanan hidrojen kütlelerine etkisi deneysel olarak araştırılacaktır. Yapılan literatür araştırmasında $\text{LaNi}_{4.75}\text{Al}_{0.25}$ alaşımlarına Al ilavesi alarımın ısı iletim katsayısını ve gözenekliliğini arttırdığı, bunun sonucu olarak ekzotermik reaksiyonları hızlandırdığı için yapılan çalışmada hidrür alaşımı olarak $\text{LaNi}_{4.75}\text{Al}_{0.25}$ alaşımı tercih edilmiştir. Ayrıca deneylerde şarj basıncı 2, 4, 6, 8 ve 9 bar basınçlara ayarlanarak ısı borusuz reaktör ve ısı borulu reaktörlerin hidrojen şarj basıncı reaksiyonlarına ve depolanan hidrojen kütlelerine etkisi ortaya konacaktır.

5.1. MATERYAL

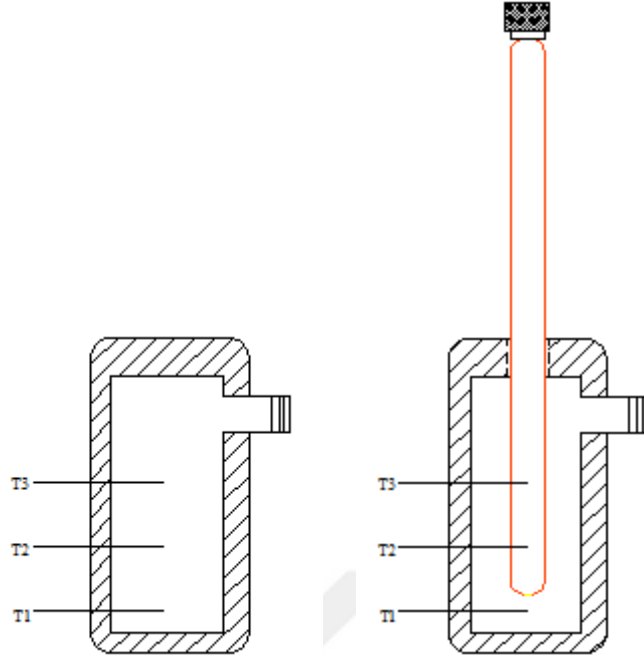
5.1.1. Metal Hidrür Reaktör

Reaktör geometrisinin ve ısı borulu reaktörün hidrojen şarj/deşarj proseslerine etkisini belirlemek amacıyla Şekil 5.1’de gösterildiği gibi ısı borusuz reaktör ve ısı borulu reaktör olarak adlandırılan iki farklı reaktör dizayn ve imal edilmiştir. Her iki reaktörde St 42 çelikten imal edilmiştir. Isı borusuz olarak dizayn edilen reaktör, 26 mm iç çapında, 74 mm dış uzunluğunda ve 5 mm et kalınlığındadır. Isı borulu reaktör ise, ısı borusuz reaktör ile aynı boyutlara sahiptir. Fakat reaktör içerisinde oluşan reaksiyon ısısını daha hızlı uzaklaştırmak için 8 mm çapında 450 mm uzunluğunda, 1 mm et kalınlığında ısı borusu yerleştirilmiştir (Bkz. Şekil 5.1). Her

iki reaktörde hidrojen şarjından sonra hidrür alaşımlarının hacimleri artacağı için yaklaşık %70 oranında 90 g ağırlığında $\text{LaNi}_{4.75}\text{Al}_{0.25}$ malzeme ile doldurulmuştur.



Şekil 5.1. Isı borusuz ve ısı borulu reaktörlerin kesit görünüşleri ve imal ölçüleri.

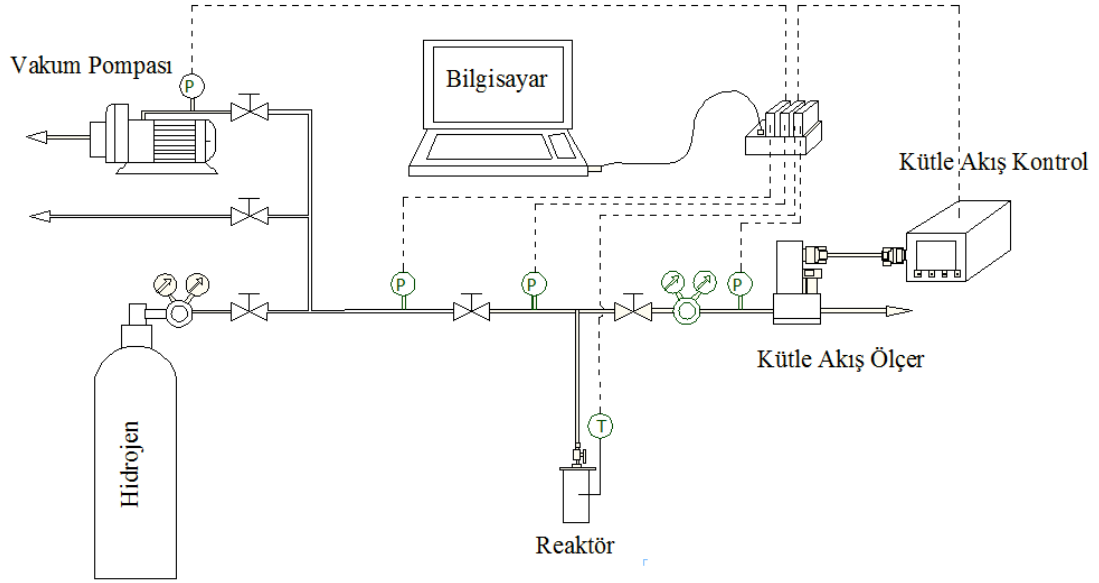


Şekil 5.2. Termokupulların metal hidrür reaktörler üzerine yerleşimi.

Metal hidrür reaktörlerde sıcaklık dağılımını belirlemek amacıyla reaktörlerin farklı noktalarına termokupullar yerleştirilmiştir. Termokupullar reaktör merkezinden z ekseni boyunca $T_1=5$, $T_2=20$, ve $T_3=35$ mm noktalarına yerleştirilmiştir ve reaktör üzerinde yerleştirildiği noktalar Şekil 5.2 de gösterilmiştir.

5.1.2. Deney Tesisatı

Metal hidrür reaktörlerde tasarımın, reaksiyon hızının, depolanan hidrojen miktarının ve $\text{LaNi}_{4.75}\text{Al}_{0.25}$ alaşımlarının hidrojen absorpsiyon özelliklerinin belirlenmesi için oluşturulan deney düzeneği Şekil 5.3'te gösterilmiştir. Düzenek bir reaktör, ince partikül üretmek için çelik bilyeli mekanik öğütücü, deneylerden önce reaktör içerisindeki nem ve havayı boşaltmak için bir vakum pompası, reaktör içerisinde kalan nemi ve havayı buharlaştırmak için seramik rezistans, manometreler, termokupullar, veri toplama sistemi, hidrojen basıncını ayarlamak için regülatör, % 99.999 saflıkta hidrojen içeren bir tank bulunmaktadır.



Şekil 5.3. Deney tesisatı.

5.1.3. Deneyleler

Deneysel çalışmalarda öncelikle Isı borusuz reaktör ve Isı borulu reaktör olmak üzere iki adet reaktör tasarlanmış ve imal edilmiştir. Ardından deney tesisatı oluşturulmuştur. Bu aşamadan sonra deneysel çalışmalara geçilmiştir. Deneysel çalışmalarda aşağıdaki prosedürler göz önüne alınmıştır; Deneylelerde önce içerisine 1/10 oranında çelik bilye yerleştirilmiş 60 mm çapında ve 80 mm yüksekliğindeki mekanik öğütücüde 30 dakika süreyle öğütülen $\text{LaNi}_{4,75}\text{Al}_{0,25}$ malzeme hidrür reaktöre doldurulmuştur. Öğütücü hızı 400 d/d olarak ayarlanmıştır [11].

Her bir reaktöre 90 g ağırlığında, reaktör hacminin %70 oranında alaşım doldurulmuştur. Bu miktar her iki reaktörde de muhafaza edilmiştir. Reaktör düşük basınç altında ($\sim 10^{-4}$ mmHg) vakum pompasına bağlanarak seramik rezistans içerisine yerleştirilmiştir. Yaklaşık 200-250 °C ye ısıtılan Reaktör 20 dakika boyunca vakumlanmıştır. Bu işlemden sonra aktivasyon işlemini gerçekleştirebilmek için hidrojen tesisatına bağlanan reaktör literatür [11] incelenerek 9 bar hidrojen basıncı altında şarj edilmiştir. Bu işlemler her iki reaktör için tam olarak aktivasyon işleminin gerçekleşmesi için 8 defa tekrar edilmiştir. Aktivasyon işlemi tam olarak gerçekleştikten sonra deneysel işlemlere geçilmiş, öncelikle Isı borusuz reaktör ile deneylelere başlanmıştır. Reaktör üzerine 3 adet termokupl z ekseni boyunca 5, 20, ve

35 mm konumlarına yerleştirilmiştir. Hızlı bağlantı parçasıyla tesisata bağlanan reaktör hassas terazi üzerine yerleştirilmiştir. Sıcaklık tarayıcı cihaz ve hassas terazi veri kaydedici kablolarla bilgisayara bağlanmıştır. Hidrojen şarj basıncı bir basınç regülâtörü yardımıyla 2, 4, 6, 8 ve 9 bar gibi farklı basınçlara ayarlanmıştır. Deneylede literatüre göre yaklaşık olarak 4000 s sürede reaktör sıcaklıkları oda şartlarına düştüğü için yapılan deneylede de deney süresi 4000 s olarak belirlenmiştir. Deneysel çalışmalarda şarj basıncı 9 bar olarak ayarlanmış ve 4000 s boyunca sıcaklık değişimi ve kütle değişimi kaydedilmiştir. Deney sonunda Reaktör 200-250°C ye ısıtılarak depolanan hidrojen tamamen boşaltılmıştır. Daha sonra basınç 2, 4, 6 ve 8 bar olarak değiştirilerek deneylede devam edilmiştir. Isı borusuz reaktörde bütün basınç değerlerinde deneylede gerçekleştirildikten sonra Isı borulu reaktör deneylede geçilmiştir. Isı borulu reaktörde öncelikle aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiş ve ardından 2, 4, 6, 8 ve 9 bar basınçlarda Isı borusuz reaktörde olduğu gibi aynı şartlar altında aynı sürelerde deneylede tekrarlanmıştır.

5.2. ARAŞTIRMA BULGULARI

5.2.1. Deneysel Çalışmalardan Elde Edilen Bulgular

Bu çalışmada Isı borusuz reaktör ve Isı borulu reaktör olmak üzere iki farklı reaktör imal edilmiş ve her iki reaktöre aynı sürelerde öğütülmüş, aynı tane boyutlarında 90 g $\text{LaNi}_{4,75}\text{Al}_{0,25}$ metal hidrür tozu doldurulmuştur. Yapılan deneylede $\text{LaNi}_{4,75}\text{Al}_{0,25}$ alaşımlarına Al ilavesinin hidrür reaksiyonlarına, depolama hızına, sıcaklık profiline, depolama kinetiklerine etkisi ve ayrıca hidrür reaktör tasarımının bu parametreler üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Deneylede hidrojen şarj basıncı 2, 4, 6, 8 ve 9 bar olarak değiştirilerek her basınç değeri için 4000 s boyunca işlem sürdürülmüş ve bu basınç değerlerinde reaktörlerin z-ekseni boyunca 5, 20 ve 35 mm noktalarına bağlanan termokupllar vasıtasıyla zamana bağlı sıcaklık ve kütle değişimleri ölçülmüştür. Reaktörlerde yüksek şarj basınçlarında ölçülen sıcaklık değerleri, düşük şarj basınçlarında ölçülen sıcaklık değerlerinden daha yüksek değerlere çıkmıştır. Bunun sebebi şarj basıncındaki artışın reaksiyon hızını artırıcı yönde etki etmesidir.

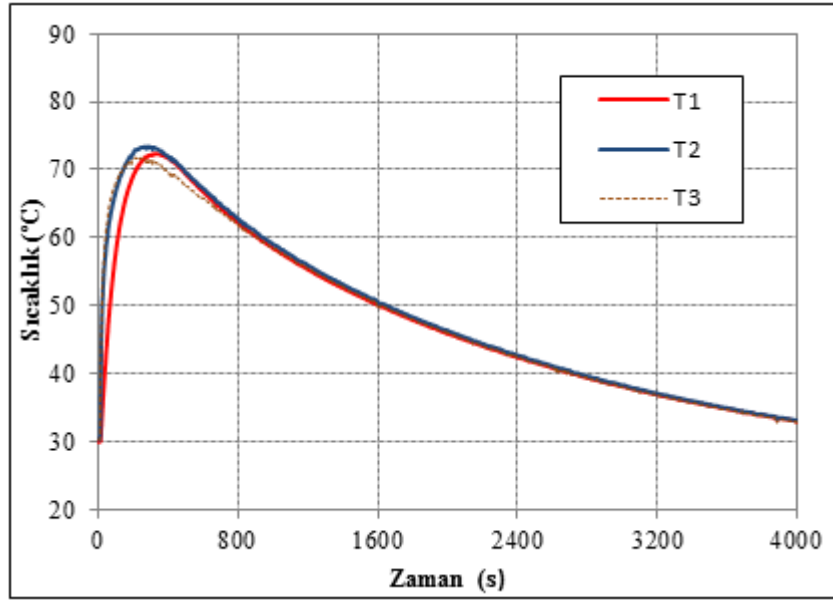
Dolayısıyla yüksek şarj basınçlarında ekzotermik reaksiyon daha hızlı olmakta, şarj basıncı azaldıkça reaksiyon hızı da azalmaktadır. Reaksiyon sonucunda oluşan ısının merkezde daha yüksek olduğu, merkezden cidara doğru gelindikçe azaldığı görülmektedir. Ayrıca z-ekseni boyunca mesafe arttıkça sıcaklığın arttığı, maksimum sıcaklık eğrilerinin ise T_2 noktasında olduğu görülmektedir. Buna ilaveten reaktör uzunluğu boyunca farklı konumlar için maksimum sıcaklığa ulaşma süreleri de farklıdır. Reaktörün girişe yakın bölümü hidrojenle daha önce karşılaştığı için, reaktörün alt bölümüne göre burada maksimum sıcaklığa daha önce ulaşılmıştır.

Giriş bölgesine yaklaştıkça hidrojen absorpsiyonu tamamlanırken, z-ekseni boyunca gidildikçe hidrojenle daha fazla kontak kurma şansı artmaktadır. Böylece reaktör tabanına doğru sıcaklık zamanla artarak maksimum değerlere ulaşmıştır. Ayrıca hidrojen absorpsiyon reaksiyonunun doğasında olan, ekzotermik reaksiyonla ısı üretiminden dolayı oluşan sıcaklık artışı sonucu reaktör girişine doğru reaksiyon sayısında düşmeler meydana gelmektedir.

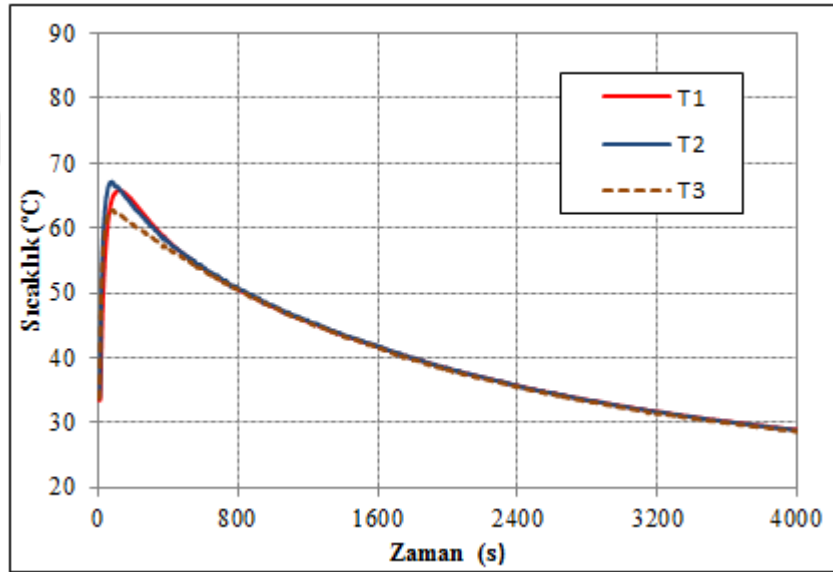
Bunların yanında reaktörlerde depolanan hidrojen miktarının zamana göre değişimini belirlemek için yapılan deneylerde ise hidrojen şarj basıncının ve reaktör tasarımının depolanan hidrojen miktarını etkilediği belirlenmiştir. Bu amaçla reaktörlere 2, 4, 6, 8 ve 9 bar şarj basınçlarda hidrojen şarjı yapılmış ve depolanan hidrojen miktarı zamana bağlı olarak ölçülmüştür. Reaktörlerde hidrojen şarj basıncı arttıkça depolanan hidrojen miktarı da artmıştır. Ayrıca Isı borulu reaktörde ısı transferinin hızlı gerçekleşmesi sonucu depolanan hidrojen miktarı Isı borusuz reaktöre göre daha fazla olmuştur. Hidrojen depolama hızı, ilk 300 s sürede hızlı ekzotermik reaksiyonlar sonucu çok hızlı artarken daha sonra reaksiyonların yavaşlamaya başlamasıyla düşmüştür.

Diğer yandan LaNi_5 alaşımlarına Al ilavesinin absorpsiyon hızı, aktivasyon özellikleri, kinetik özellikleri ve termodinamik özelliklerini geliştirdiği gözlenmiştir. $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ alaşımlarında x değeri 0,25, 0,50, 0,75 ve 1 olabilmektedir. Ancak bu değerlerin çok fazla artması reaksiyon hızını yavaşlattığı bu nedenle çalışmada kullanılan $x=0,25$ değerinin optimum değer olduğu literatür çalışmalarından da anlaşılmaktadır.

Isı borusuz reaktör ve Isı borulu reaktöre 2 bar basınçta 4000 s boyunca hidrojen şarj edilmiş ve deneylerde reaktörün $T_1=5$, $T_2=20$ ve $T_3= 35$ mm konumlarında zamana göre sıcaklık değişimleri Şekil 5.4 a ve b'de verilmiştir. Buna göre reaktör merkezinden tabana doğru gidildikçe maksimum sıcaklığa ulaşma süresi artmaktadır. Bunun nedeni de ekzotermik reaksiyonun reaktör girişinde başlamasıdır. Reaktörün bütün konumlarında maksimum sıcaklığa yaklaşık 200 s süre içerisinde ulaşılmıştır. Bu sürede reaksiyon hızlı şekilde gerçekleşmekte ve sıcaklık maksimum değere ulaşmaktadır. Sıcaklık maksimum değere ulaştıktan sonra reaksiyonların azalmaya başlamasıyla, sıcaklık azalmaya ve 4000 s sürenin sonunda yaklaşık oda sıcaklıklarına düşmüştür. Isı borusuz reaktörde maksimum sıcaklık T_3 konumunda 244 s sürede $71,76$ °C olarak ölçülmüştür. T_2 noktasında maksimum sıcaklık 277 s sürede $73,41$ °C ve T_1 noktasında 332 s sürede $72,34$ °C olarak ölçülmüştür. Isı borulu reaktörde ise maksimum sıcaklık T_3 konumunda 88 s sürede $62,76$ °C olarak ölçülmüştür. Bunun yanında T_2 noktasında maksimum sıcaklık 78 s sürede $67,12$ °C ve T_1 noktasında 122 s sürede $65,83$ °C olarak ölçülmüştür.

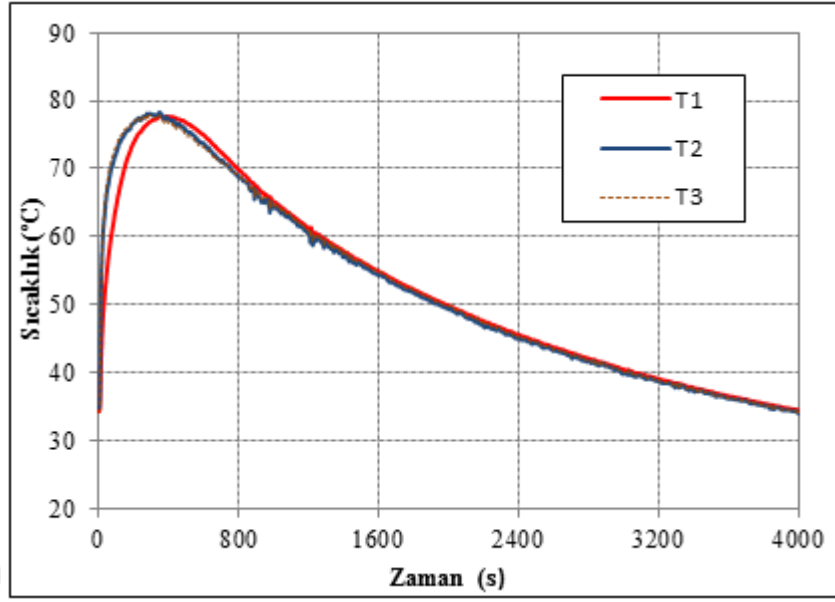


a) 2 bar basınçta ısı borusuz reaktör

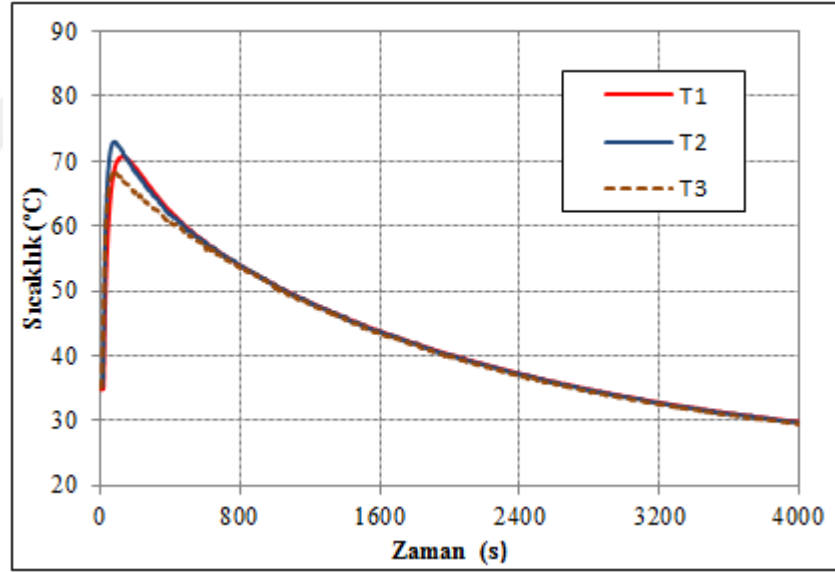


b) 2 bar basınçta ısı borulu reaktör

Şekil 5.4. 2 bar basınçta reaktör uzunlukları boyunca zamana bağlı sıcaklık değişimleri, a) Isı borusuz reaktör ve b) Isı borulu reaktör.



a) 4 bar basınçta ısı borusuz reaktör



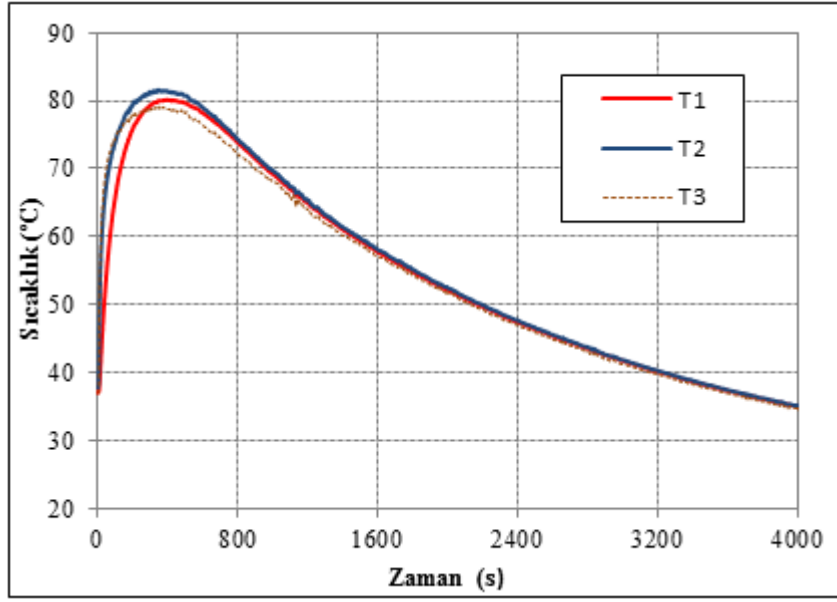
b) 4 bar basınçta ısı borulu reaktör

Şekil 5.5. 4 bar basınçta reaktör uzunlukları boyunca zamana bağlı sıcaklık değişimleri, a) Isı borusuz reaktör ve b) Isı borulu reaktör.

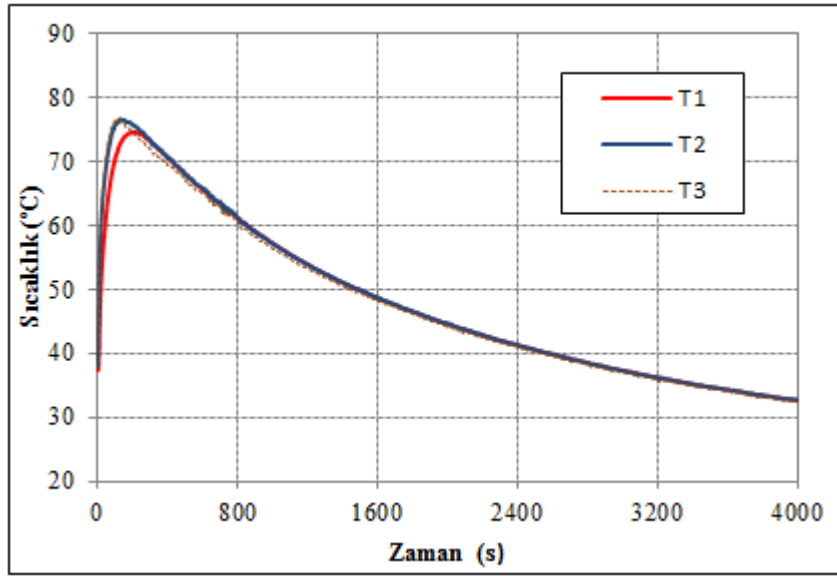
Isı borusuz reaktör ve Isı borulu reaktöre 4 bar basınçta 4000 s boyunca hidrojen şarj edilmiş ve deneylerde reaktörlerin $T_1=5$, $T_2=20$ ve $T_3=35$ mm konumlarında zamana göre sıcaklık değişimleri Şekil 5.5 a ve b’de verilmiştir. Reaktör merkezinden tabana doğru gidildikçe maksimum sıcaklığa ulaşma süresi artmakta, reaktörün bütün

konumlarında 300 s'de maksimum ulaşılmıştır. Bu sürede reaksiyon hızlı şekilde gerçekleşmekte ve sıcaklık maksimum değere ulaşmaktadır. Sıcaklık maksimum değere ulaştıktan sonra reaksiyonların azalmaya başlamasıyla sıcaklıkta azalmaya ve 4000 s sonunda yaklaşık oda sıcaklıklarına düşmüştür. Reaktörlerde maksimum sıcaklıklar 2 bar şarj basınçtakine göre daha yüksek değerlere çıkmıştır. Isı borusuz reaktörde maksimum sıcaklık T_2 noktasında 276 s sürede 78,13 °C olarak ölçülmüştür. T_3 noktasında maksimum sıcaklık 276 s sürede 77,91 °C, T_1 noktasında 388 s sürede 77,71 °C olarak ölçülmüştür. Isı borulu reaktörde ise maksimum sıcaklık T_2 noktasında 84 s sürede 72,97 °C olarak ölçülmüştür. Bunun yanında T_3 noktasında maksimum sıcaklık 87 s sürede 68,28 °C ve T_1 noktasında 123 s sürede 70,69 °C olarak ölçülmüştür.

Isı borusuz reaktör ve Isı borulu reaktöre 6 bar basınçta 4000 s boyunca hidrojen şarj edilmiş ve deneylerde reaktörün $T_1=5$, $T_2=20$ ve $T_3=35$ mm konumlarında zamana göre sıcaklık değişimleri Şekil 5.6. a ve b'de verilmiştir. Buna göre reaktör merkezinden tabana doğru gidildikçe maksimum sıcaklığa ulaşma süresi artmaktadır. Reaktörün bütün konumlarında maksimum sıcaklığa yaklaşık 300 s süre içerisinde ulaşılmıştır. Bu sürede reaksiyon hızlı şekilde gerçekleşmekte ve sıcaklık maksimum değere ulaşmaktadır. Sıcaklık maksimum değere ulaştıktan sonra reaksiyonların azalmaya başlamasıyla sıcaklık azalmaya ve 4000 s'nin sonunda yaklaşık oda sıcaklıklarına düşmüştür. Reaktörlerde maksimum sıcaklıklar 4 bar basınca göre daha yüksek değerlere çıkarken; Isı borusuz reaktörde maksimum sıcaklık T_2 noktasında 357 s sürede 81,52 °C olarak ölçülmüştür. T_3 noktasında maksimum sıcaklık 346 s sürede 79,09 °C, T_1 noktasında 393 s sürede 80,16 °C olarak ölçülmüştür. Isı borulu reaktörde ise maksimum sıcaklık T_3 noktasında 129 s sürede 76,69 °C olarak ölçülmüştür. Bunun yanında T_2 noktasında maksimum sıcaklık 129 s sürede 76,64 °C ve T_1 noktasında 200 s sürede 74,57 °C olarak ölçülmüştür.

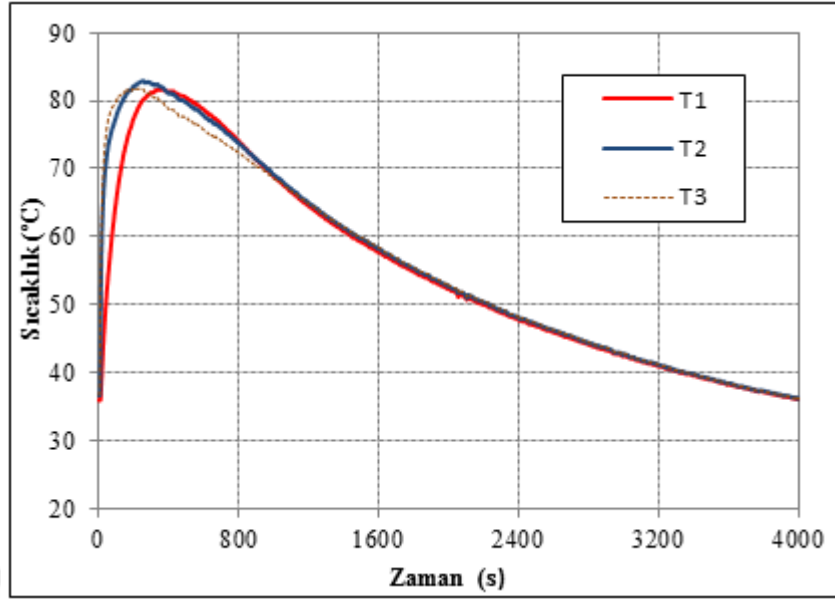


a) 6 bar basınçta ısı borusuz reaktör

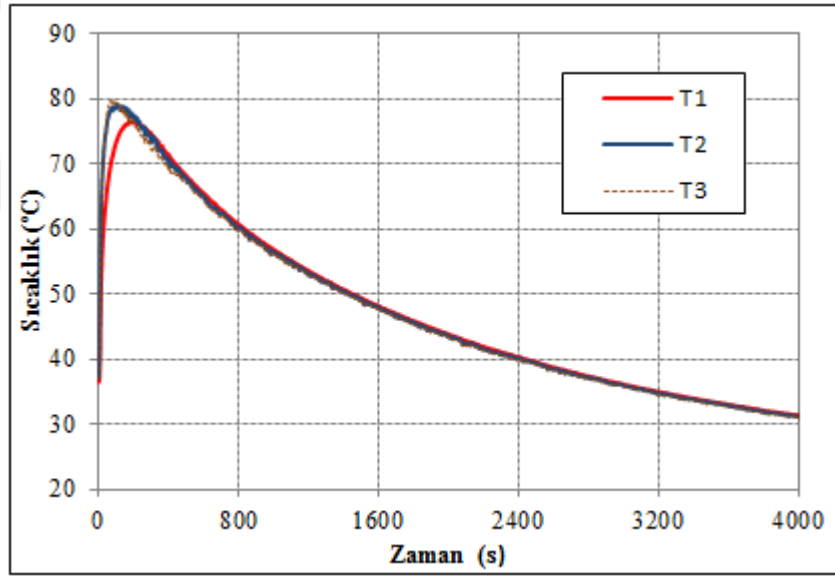


b) 6 bar basınçta ısı borulu reaktör

Şekil 5.6. 6 bar basınçta reaktör uzunlukları boyunca zamana bağlı sıcaklık değişimleri, a) Isı borusuz reaktör ve b) Isı borulu reaktör.



a) 8 bar basınçta ısı borusuz reaktör

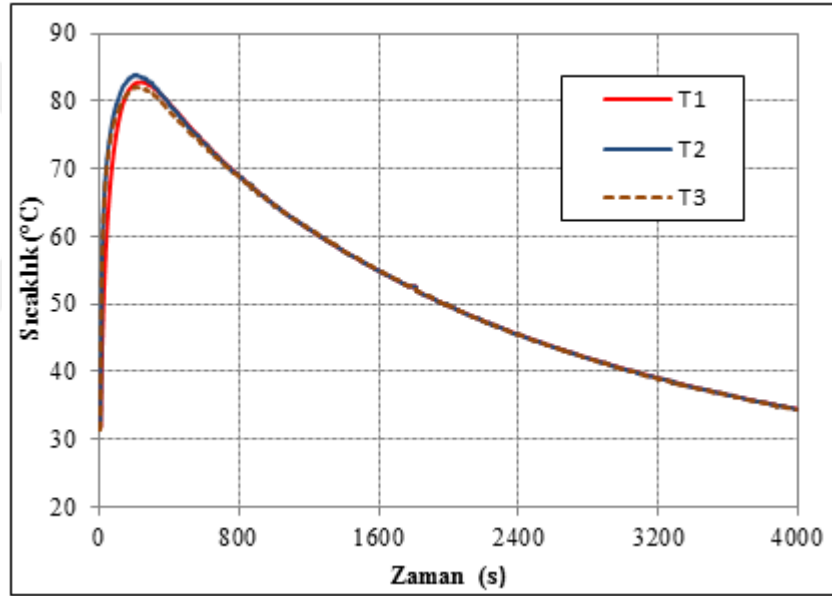


b) 8 bar basınçta ısı borulu reaktör

Şekil 5.7. 8 bar basınçta reaktör uzunlukları boyunca zamana bağlı sıcaklık değişimleri, a) Isı borusuz reaktör ve b) Isı borulu reaktör.

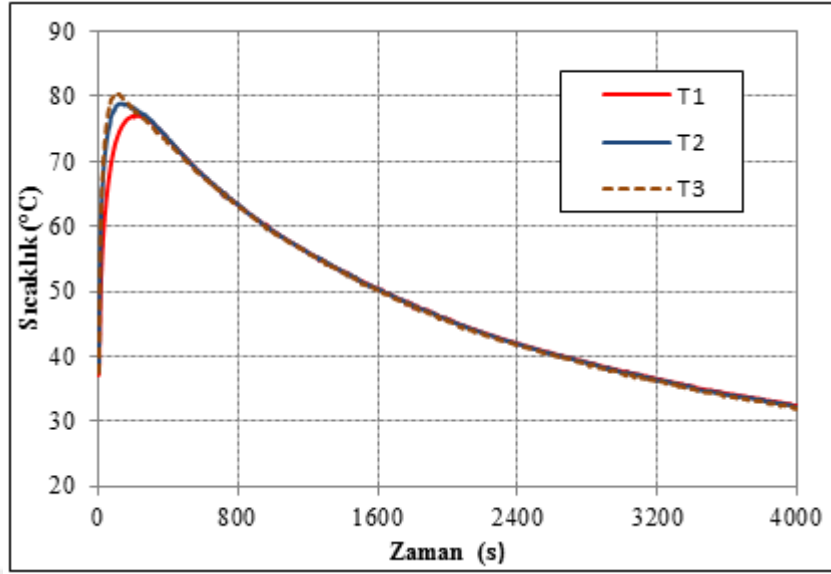
Isı borusuz reaktör ve ısı borulu reaktöre 8 bar basınçta 4000 s boyunca hidrojen şarj edilmiş ve deneylerde reaktörün $T_1=5$, $T_2=20$ ve $T_3=35$ mm konumlarında zamana göre sıcaklık değişimleri Şekil 5.7. a ve b'de verilmiştir. Buna göre reaktör merkezinden tabana doğru gidildikçe maksimum sıcaklığa ulaşma süresi artmaktadır. Reaktörün bütün konumlarında maksimum sıcaklığa yaklaşık 300 s süre içerisinde

ulaşmıştır. Bu sürede reaksiyon hızlı şekilde gerçekleşmekte ve sıcaklık maksimum değere ulaşmaktadır. Sıcaklık maksimum değere ulaştıktan sonra reaksiyonların azalmaya başlamasıyla sıcaklık azalmaya ve 4000 s'nin sonunda yaklaşık oda sıcaklıklarına düşmüştür. Reaktörlerde maksimum sıcaklıklar 6 bar basınca göre daha yüksek değerlere çıkmıştır. Isı borusuz reaktörde maksimum sıcaklık T₂ noktasında 254 s sürede 82,95 °C olarak ölçülmüştür. T₃ noktasında maksimum sıcaklık 243 s sürede 81,77 °C, T₁ noktasında 362 s sürede 81,72 °C olarak ölçülmüştür. Isı borulu reaktörde ise maksimum sıcaklık T₃ noktasında 75 s sürede 79,91 °C olarak ölçülmüştür. Bunun yanında T₂ noktasında maksimum sıcaklık 101 s sürede 79 °C ve T₁ noktasında 174 s sürede 76,54 °C olarak ölçülmüştür.



a) 9 bar basınçta Isı borusuz reaktör

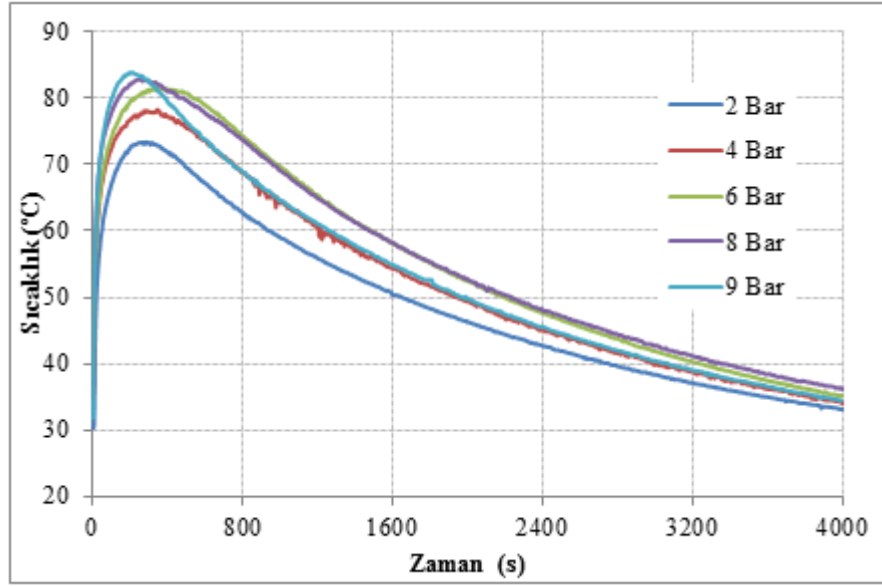
Şekil 5.8. 9 bar basınçta reaktör uzunlukları boyunca zamana bağlı sıcaklık değişimleri, a) Isı borusuz reaktör ve b) Isı borulu reaktör.



b) 9 bar basınçta ısı borulu reaktör

Şekil 5.8. (devam ediyor).

Isı borusuz reaktör ve ısı borulu reaktöre 9 bar basınçta 4000 s boyunca hidrojen şarj edilmiş ve deneylerde reaktörün $T_1=5$, $T_2=20$ ve $T_3=35$ mm konumlarında zamana göre sıcaklık değişimleri Şekil 5.8. a ve b’de verilmiştir. Buna göre reaktör merkezinden tabana doğru gidildikçe maksimum sıcaklığa ulaşma süresi artmaktadır. Reaktörün bütün konumlarında maksimum sıcaklığa yaklaşık 300 s süre içerisinde ulaşılmıştır. Bu sürede reaksiyon hızlı şekilde gerçekleşmekte ve sıcaklık maksimum değere ulaşmaktadır. Sıcaklık maksimum değere ulaştıktan sonra reaksiyonların azalmaya başlamasıyla sıcaklık azalmaya ve 4000 s’nin sonunda yaklaşık oda sıcaklıklarına düşmüştür. Reaktörlerde maksimum sıcaklıklar 8 bar basınca göre daha yüksek değerlere çıkmıştır. Isı borusuz reaktörde maksimum sıcaklık T_2 noktasında 200 s sürede 83,89 °C olarak ölçülmüştür. T_3 noktasında maksimum sıcaklık 217 s sürede 82,11 °C, T_1 noktasında 239 s sürede 82,8 °C olarak ölçülmüştür. Isı borulu reaktörde ise maksimum sıcaklık T_3 noktasında 105 s sürede 80,45 °C olarak ölçülmüştür. Bunun yanında T_2 noktasında maksimum sıcaklık 158 s sürede 78,83 °C ve T_1 noktasında 218 s sürede 77,07 °C olarak ölçülmüştür.

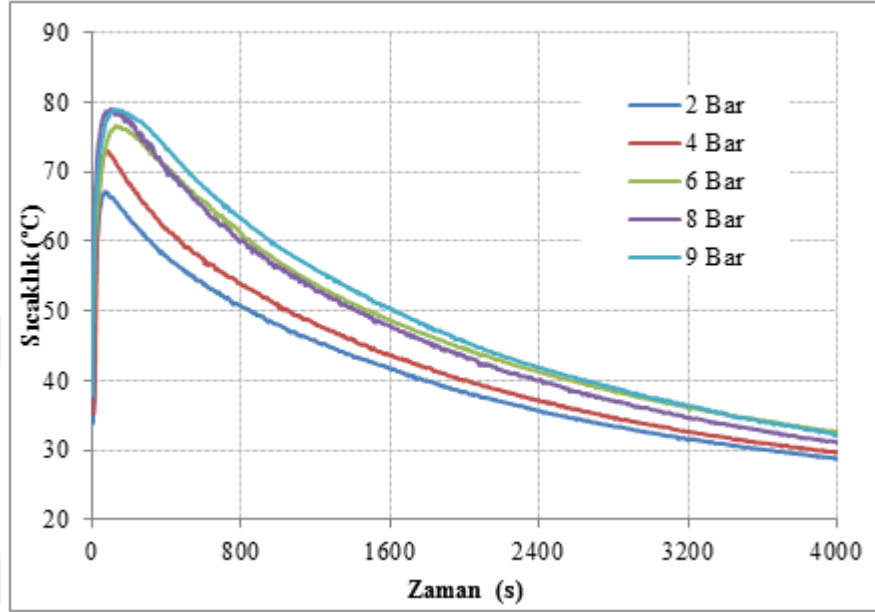


Şekil 5.9. Isı borusuz reaktörde 2, 4, 6, 8 ve 9 bar basınçlarda ve T₂ noktasında zamana bağlı sıcaklık değişimleri.

Isı borusuz reaktörde T₂ konumunda farklı hidrojen şarj basınçlarda 2, 4, 6, 8 ve 9 bar 4000 s boyunca zamana bağlı sıcaklığın değişimi Şekil 5.9' da verilmiştir. Bu konumda her bir basınç değerinde yaklaşık 300 s sürede maksimum sıcaklığa ulaşılmış daha sonra reaksiyon sayısı azalmaya ve sıcaklıkta reaksiyonlara bağlı olarak düşmeye başlamış 4000 s sonunda oda sıcaklıklarına gelmiştir. Maksimum sıcaklık 9 bar basınçta gerçekleşmiş ve basınç düştükçe maksimum sıcaklıkta düşmüştür. Bunların yanında aynı şartlarda ısı borulu reaktöre göre buradaki sıcaklıklar daha yüksek değerlere çıkmıştır. Ayrıca basınç yükseldikçe ekzotermik reaksiyon sayısının artmasıyla depolanan hidrojen miktarı da artmıştır. Isı borusuz reaktörde T₂ konumunda; 2, 4, 6, 8 ve 9 bar basınçlarda maksimum sıcaklıklara erişim süreleri 292, 291, 347, 256, 210 s ve bu sürelerde gerçekleşen maksimum sıcaklıklar sırasıyla 73,42, 78,12, 81,63, 82,94 ve 83,93 °C olarak ölçülmüştür.

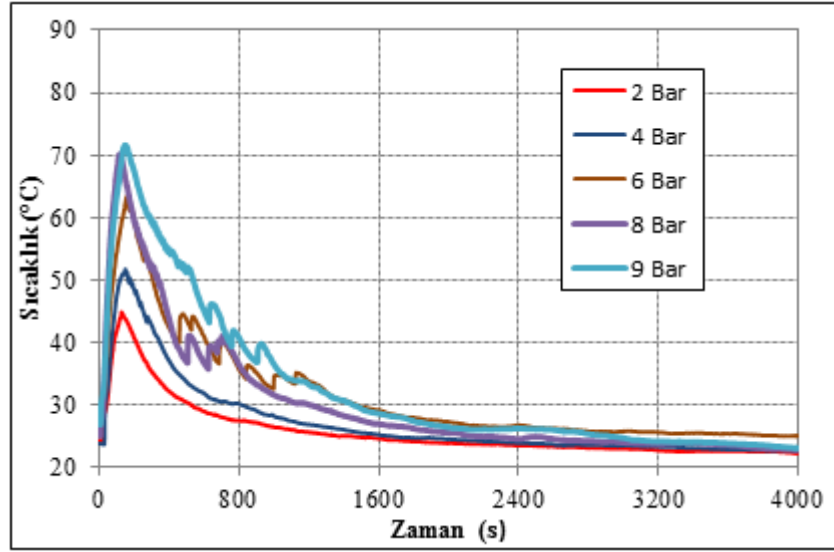
Isı borulu reaktörde T₂ konumunda farklı hidrojen şarj basınçlarda 2, 4, 6, 8 ve 9 bar 4000 s boyunca zamana bağlı sıcaklığın değişimi Şekil 5.10'da verilmiştir. Bu konumda her bir basınç değerinde yaklaşık 300 s sürede maksimum sıcaklığa ulaşılmış daha sonra reaksiyon sayısı azalmaya ve sıcaklıkta reaksiyonlara bağlı olarak düşmeye başlamış 4000 s sonunda oda sıcaklıklarına gelmiştir. Maksimum sıcaklık 9 bar basınçta gerçekleşmiş ve basınç düştükçe maksimum sıcaklıkta

düşmüştür. Ayrıca basınç yükseldikçe ekzotermik reaksiyon sayısının artmasıyla depolanan hidrojen miktarı da artmıştır. Isı borulu reaktörde T_2 konumunda; 2, 4, 6, 8 ve 9 bar basınçlarda maksimum sıcaklıklara erişim süreleri 79, 83, 129, 101, 137 s ve bu sürelerde gerçekleşen maksimum sıcaklıklar sırasıyla 67,17, 72,98, 76,64, 79 ve 78,92 °C olarak ölçülmüştür.



Şekil 5.10. Isı borulu reaktörde 2, 4, 6, 8 ve 9 bar basınçlarda ve T_2 noktasında zamana bağlı sıcaklık değişimleri.

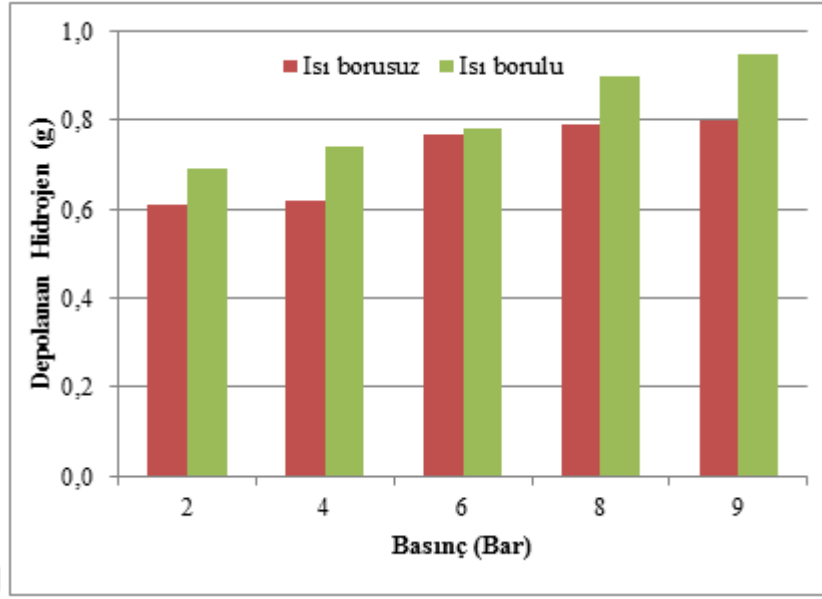
Depolanan hidrojen miktarının belirlenmesi amacıyla yapılan deneylerde Isı borulu reaktörde şarj basıncı 2, 4, 6, 8 ve 9 bar olarak değiştirilmiştir. Bu konumda her bir basınç değerinde yaklaşık 146 s sürede maksimum sıcaklığa ulaşılmış daha sonra reaksiyon sayısı azalmaya ve sıcaklıkta reaksiyonlara bağlı olarak düşmeye başlamış 4000 s sonunda oda sıcaklıklarına gelmiştir. Isı borulu reaktörde 2, 4, 6, 8 ve 9 bar basınçlarda maksimum sıcaklıklara erişim süreleri 128, 148, 156, 116, 146 s ve bu sürelerde gerçekleşen maksimum sıcaklıklar sırasıyla 44,84, 51,64, 63,35, 70,19 ve 71,63 °C olarak ölçülmüştür. Şekil 5.11' de Isı borulu reaktörde 2, 4, 6, 8 ve 9 bar basınçlarda zamana bağlı sıcaklık değişimleri verilmiştir.



Şekil 5.11. Isı borusunun 2, 4, 6, 8 ve 9 bar basınçlarda zamana bağlı sıcaklık değişimleri.

Isı borusuz reaktörde şarj basıncı 2, 4, 6, 8 ve 9 bar olarak değiştirilmiştir. Bu basınçlarda depolanan hidrojen miktarı sırasıyla 0,61, 0,62, 0,77, 0,79 ve 0,80 g olarak gerçekleşmiştir. Hidrojen şarj basıncıyla orantılı olarak ekzotermik reaksiyon hızlandığından dolayı depolanan hidrojen miktarı da artmıştır.

Depolanan hidrojen miktarının belirlenmesi amacıyla yapılan deneylerde Isı borulu reaktörde şarj basıncı 2, 4, 6, 8 ve 9 bar olarak değiştirilmiştir. Bu basınçlarda depolanan hidrojen miktarı sırasıyla 0,69, 0,74, 0,78, 0,90 ve 0,95 g olarak gerçekleşmiştir. Isı borusuz ve ısı borulu reaktörlerde 2, 4, 6, 8 ve 9 bar basınçlarda depolanan hidrojen kütlesi Şekil 5.12' de verilmiştir. Hidrojen şarj basıncıyla orantılı olarak ekzotermik reaksiyon hızlandığından dolayı depolanan hidrojen miktarı da artmıştır. Hidrür oluşumu soğutulan reaktörün soğutulan kısımlarında daha hızlı gerçekleşmektedir. Bu nedenle ısı borulu olarak imal edilen reaktörde depolanan hidrojen miktarı ısı borusuz reaktöre göre daha yüksek değerlere çıkmıştır.



Şekil 5.12. Isı borusuz ve ısı borulu reaktörlerde 2, 4, 6, 8 ve 9 bar basınçlarda depolanan hidrojen kütlesinin değişimi.

BÖLÜM 6

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, aynı iç hacmine sahip iki farklı reaktör tasarlanmış ve imal edilmiştir. Isı borusuz reaktör ve Isı borulu reaktör olarak imal edilerek ısı borusunun reaktör içerisindeki ısı transferine ve reaksiyon kinetiklerine etkisi incelenmiştir. Ayrıca LaNi_5 alaşımlarına Al ilavesinin reaksiyon hızına, aktivasyon özelliklerine ve reaksiyon kinetiklerine etkisi belirlenmiştir. Reaktörlerde sıcaklık değişim profillerini görmek amacıyla 2 ve 9 bar arasında farklı hidrojen şarj basınçları altında, reaktörlerin farklı konumlarından sıcaklık ölçümleri yapılmıştır. Bunun yanında hidrojen şarj basıncının ve reaktör tasarımının depolanan hidrojen miktarına etkisini belirlemek için her iki reaktörle 2, 4, 6, 8 ve 9 bar basınçlarda farklı noktalardan sıcaklık ve depolanan hidrojen kütlesi ölçümleri yapılmıştır.

Yapılan bu çalışmalardan şu sonuçlar elde edilmiştir; $\text{LaNi}_{4.75}\text{Al}_{0.25}$ alaşımlarında aktivasyon hızı, depolama hızı ve miktarını arttırmak için 30 dakika boyunca öğütme işlemi yapılmıştır. Böylece alaşım tane boyutları küçültülerek yüzey alanının, dolayısıyla depolanan hidrojen miktarının artırılması sağlanmıştır.

$\text{LaNi}_{4.75}\text{Al}_{0.25}$ alaşımları kullanılması LaNi_5 alaşımlarına göre reaksiyon hızında önemli artışlar sağlanmıştır. Ayrıca reaksiyon kinetiklerinde ve termodinamik özelliklerinde önemli gelişmeler sağlanmıştır. Bu nedenle reaktörlerin her bir basınç değerinde 4000 s sürede şarj edilmesi sağlanmıştır.

Reaktörlere hidrojen şarjı esnasında ilk 300 s sürede, bütün basınç değerlerinde ekzotermik reaksiyon sonucu sıcaklık hızlı bir şekilde yükselmiştir. Reaktörlerde oluşan maksimum sıcaklık değerleri hidrojen şarj basıncına ve ısı borusuz reaktör ve ısı borulu reaktör olması durumlarına bağlı olarak değişmekle beraber basınç arttıkça maksimum sıcaklık değerlerinin de arttığı görülmüştür. Ayrıca ısı borulu reaktör

olmasından dolayı ısı hızlı şekilde reaktörden uzaklaştırılmış ve bu nedenle sıcaklık değerleri ısı borusuz reaktöre göre daha düşük değerlere ulaşmıştır.

Reaktörlere hidrojen şarjında, metal hidrür alaşımlarıyla hidrojen öncelikle reaktör girişlerine yakın bölgelerle temas ettiğinden dolayı, ilk önce bu bölgede sıcaklık artışı maksimum değerlere ulaşmıştır. Reaktör z-ekseni boyunca gidildikçe maksimum sıcaklıklara ulaşma süreleri de artmaktadır. Reaktörün alt kısımlarında reaksiyon devam ederken reaktör girişinde reaksiyonlar azalmaya başlamıştır. Sıcaklık değerleri yaklaşık olarak 300 s sürede bütün noktalarda maksimum değere ulaştıktan sonra 4000 s sonunda oda sıcaklıklarına düşmektedir.

Isı borusuz reaktörde maksimum sıcaklık T₃ konumunda 244 s sürede 71,76 °C olarak ölçülmüştür. T₂ noktasında maksimum sıcaklık 277 s sürede 73,41 °C, ve T₁ noktasında 332 s sürede 72,34 °C olarak ölçülmüştür. Isı borulu reaktörde ise maksimum sıcaklık T₃ konumunda 88 s sürede 62,76 °C olarak ölçülmüştür. Bunun yanında T₂ noktasında maksimum sıcaklık 78 s sürede 67,12 °C ve T₁ noktasında 122 s sürede 65,83 °C olarak ölçülmüştür.

Isı borusuz reaktörde maksimum sıcaklık T₂ noktasında 276 s sürede 78,13 °C olarak ölçülmüştür. T₃ noktasında maksimum sıcaklık 276 s sürede 77,91 °C, T₁ noktasında 388 s sürede 77,71 °C olarak ölçülmüştür. Isı borulu reaktörde ise maksimum sıcaklık T₂ noktasında 84 s sürede 72,97 °C olarak ölçülmüştür. Bunun yanında T₃ noktasında maksimum sıcaklık 87 s sürede 68,28 °C ve T₁ noktasında 123 s sürede 70,69 °C olarak ölçülmüştür.

Isı borusuz reaktörde maksimum sıcaklık T₂ noktasında 357 s sürede 81,52 °C olarak ölçülmüştür. T₃ noktasında maksimum sıcaklık 346 s sürede 79,09 °C, T₁ noktasında 393 s sürede 80,16 °C olarak ölçülmüştür. Isı borulu reaktörde ise maksimum sıcaklık T₃ noktasında 129 s sürede 76,69 °C olarak ölçülmüştür. Bunun yanında T₂ noktasında maksimum sıcaklık 129 s sürede 76,64 °C ve T₁ noktasında 200 s sürede 74,57 °C olarak ölçülmüştür.

Isı borusuz reaktörde maksimum sıcaklık T_2 noktasında 254 s sürede $82,95\text{ }^\circ\text{C}$ olarak ölçülmüştür. T_3 noktasında maksimum sıcaklık 243 s sürede $81,77\text{ }^\circ\text{C}$, T_1 noktasında 362 s sürede $81,72\text{ }^\circ\text{C}$ olarak ölçülmüştür. Isı borulu reaktörde ise maksimum sıcaklık T_3 noktasında 75 s sürede $79,91\text{ }^\circ\text{C}$ olarak ölçülmüştür. Bunun yanında T_2 noktasında maksimum sıcaklık 101 s sürede $79\text{ }^\circ\text{C}$ ve T_1 noktasında 174 s sürede $76,54\text{ }^\circ\text{C}$ olarak ölçülmüştür.

Isı borusuz reaktörde maksimum sıcaklık T_2 noktasında 200 s sürede $83,89\text{ }^\circ\text{C}$ olarak ölçülmüştür. T_3 noktasında maksimum sıcaklık 217 s sürede $82,11\text{ }^\circ\text{C}$, T_1 noktasında 239 s sürede $82,8\text{ }^\circ\text{C}$ olarak ölçülmüştür. Isı borulu reaktörde ise maksimum sıcaklık T_3 noktasında 105 s sürede $80,45\text{ }^\circ\text{C}$ olarak ölçülmüştür. Bunun yanında T_2 noktasında maksimum sıcaklık 158 s sürede $78,83\text{ }^\circ\text{C}$ ve T_1 noktasında 218 s sürede $77,07\text{ }^\circ\text{C}$ olarak ölçülmüştür.

Isı borusuz reaktörde şarj basıncı 2, 4, 6, 8 ve 9 bar olarak değiştirilmiştir. Bu basınçlarda depolanan hidrojen miktarı sırasıyla 0,61, 0,62, 0,77, 0,79 ve 0,80 g olarak gerçekleşmiştir. Hidrojen şarj basıncıyla orantılı olarak ekzotermik reaksiyon hızlandığından dolayı depolanan hidrojen miktarı da artmıştır.

Depolanan hidrojen miktarının belirlenmesi amacıyla yapılan deneylerde Isı borulu reaktörde şarj basıncı 2, 4, 6, 8 ve 9 bar olarak değiştirilmiştir. Bu basınçlarda depolanan hidrojen miktarı sırasıyla 0,69, 0,74, 0,78, 0,90 ve 0,95 g olarak gerçekleşmiştir. Hidrojen şarj basıncıyla orantılı olarak ekzotermik reaksiyon hızlandığından dolayı depolanan hidrojen miktarı da artmıştır. Hidrür oluşumu soğutulan reaktörün soğutulan kısımlarında daha hızlı gerçekleşmektedir. Bu nedenle ısı borulu olarak imal edilen reaktörde depolanan hidrojen miktarı ısı borusuz reaktöre göre daha yüksek değerlere çıkmıştır.

Sonuç olarak bu çalışmada ısı boruları ile donatılmış metal hidrür bir tankın pilot tasarımı yapılmıştır. Isı boruları kullanılarak hidrojen depolama verimliliğinin iyileştiğini göstermek amacıyla depolama ortamı olarak LaNi_5 kullanılmıştır. Ayrıca ısı borulu ve ısı borusuz tanklar arasında mukayeseler sunulmuştur. Sonuçlar, ısı boruları kullanmanın hem absorpsiyon hem desorpsiyonda hidrojen depolama

oranlarını iyileştirmek için iyi bir yol olduğunu göstermektedir. Literatürde ısı transferini iyileştirmede en yaygın kullanılan yöntemlerden birinin doğrudan tankın içindeki ısı eşanjörü boruları konumlandırmak olduğu anlatılmıştır. Bununla kıyaslandığında ısı boruları kullanmak aşağıdaki avantajlara sahiptir:

Isı boruları pratik uygulamalar için çok sayıda tankın olduğu yerlerde kolayca montaj ve demontaj yapılabilir. Her tankın soğutma / ısıtma akışkan boruları bağlanması sıkıcı bir görev olabilir. Buna karşın Isı boruları kolayca tanklar dışında sıvı boru sistemi ile monte edilebilir. Depolama taklarıyla bağlantı sadece ısı boruları üzerinde yapılmaktadır. Eşanjör borularındaki su sızıntı yapabilir veya bozulabilir. Isı boruları kullanılarak bu tür zararların meydana gelme ihtimali azaltılır.

KAYNAKLAR

1. İnternet: International Energy Agency, “International Energy Agency”, <http://www.iea.org> (2015).
2. Altan, M. ve Yörükoğulları, E., “Hidrojen zeolit sisteminin enerji teknolojisindeki önemi. dünya enerji konseyi Türk Milli Komitesi”, *Türkiye 7. Enerji Kongresi* (1997).
3. Pottier, J., and Bailleux, C., “Hydrogen: A gas of the past”, *Present and Future A Drama In 3 Acts. Hydrogen Energy Progress*, 1: 197-216 (1986).
4. Barkhordarian, G., Klassen, T., and Bormann, R., “Catalytic mechanisms of transition metal oxides on hydrogen sorption reaction of magnesium”. *Journal of Physical Chemistry, B*, 110 (22): 110-120 (2006)
5. Zuttel, A., “Materials for hydrogen storage”, *Materials Today*, 24-33 (2003).
6. Yang, F. S., Wang, G. X., Zhang, Z. X., Meng, X. Y., and Rudolph, V., “Design of the metal hydride reactors – A review on the key technical issues”. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35: 3832–3840 (2010).
7. Wang, Y. Q., Yang, F. S., Zhang, Z. X., Feng, X., Guo, Q. F., “Design and process simulation of metal hydride reactors”, *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 40: 831–5 (2006).
8. Dehouche, Z., Peretti, H. A., Yoo, Y., and Belkacemi, K., “Goyette J.Catalyzed light hydride nano-materials embedded in a micro-channels hydrogen storage container”, *Recent Patents on Nanotechnology*; 3: 116–34 (2009).
9. Meng, X. Y., Yang, F. S., Wang, Y. Q., Deng, J. Q., and Zhang, Z. X., “Design and process simulation of a micro-channel chemical heat pump reactor”. *In: Proceedings of Chinese Chemical Engineering Machinery Conference*, Shanghai, China; Jul., 18–22 (2008).
10. Chung, C. A., Yang, S. W., Yang, C. Y., Hsu, C. W., and Chiu, P. Y., “Experimental study on the hydrogen charge and discharge rates of metal hydride tanks using heat pipes to enhance heat transfer”, *Applied Energy*, 103: 581–587 (2013).
11. Kaplan, Y., “Effect of design parameters on enhancement of hydrogen charging in metal hydride reactors”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 2288–2294 (2009).

12. Krokos, C. A., Nikolic, D., Kikkinides, E. S., Georgiadis, M. C., and Stubos, A. K., "Modeling and optimization of multi-tubular metal hydride beds for efficient hydrogen storage", *International Journal of Hydrogen Energy*, 34: 9128–9140 (2009).
13. Melnichuk, M., Silin, N., and Peretti, H. A., "Optimized heat transfer fin design for a metal-hydride hydrogen storage container", *International Journal of Hydrogen Energy*, 34: 3417 – 3424 (2009).
14. Uchida, H., Oyakawa, K., and Watanabe, S., "Development of a metal hydride tank for quick charge". *In: Proceedings 14th World Hydrogen Energy Conference*, Montreal, Canada (2002).
15. Mosher, D. A., Arsenault, M. S., Tang, X., and Anton, D. L., "Design, fabrication and testing of NaAlH₄ based hydrogen storage systems", *J Alloys Comp*, 446–447: 707–12 (2007).
16. Matsevity, Y. M., Solovey, V. V., Chernaya, N. A., and Podgorny, A. N., "Development and creation of an effective design of a metal-hydride hydrogen accumulator". *In: Proceedings World Hydrogen Technologies Convention*, Montecatini Terme, Italy (2007).
17. Askri, F., Jemni, A., Ben Nasrallah, S., "Dynamic behavior of metal-hydrogen reactor during hydriding process", *Int J Hydrogen Energy*, 29: 635–47 (2004).
18. Freni, A. and Cipiti, F., "3D dynamic simulation of a metal hydride-based hydrogen storage tank", *The Proceedings of the COMSOL Conference*, Hannover (2008).
19. Tezcan Ün, Ü., "Hidrojen enerjisi: Depolanması, güvenliği, çevresel etkisi ve dünyadaki durumu", *Mühendis ve Makina*, 44 (25), Ekim (2003).
20. Aydemir, S., "Enerji kaynağı olarak hidrojen üretim yöntemlerinin incelenmesi", *Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Yüksek Lisans Tezi, 129 (1998).
21. Sirosh, N., "Hydrogen composite tank program", *Proceedings of the U.S. DOE Hydrogen Program Review*, NREL/CP–610–32405 (2002).
22. Lee, S., and Lee, Y., "Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes", *Applied Physics Letters*, 76 (20): 2877-2899 (2002).
23. Bae, D., Choi, Y. C., Choi, Y. G., Frauenheim, T., Kim, N., Lee, S., Lee, Y., Nahm, K., Park, K., Park, Y., and Yu, S., "Hydrogen absorption and storage in carbon nanotubes", *Synthetic Metals*, 113: 209-216 (2000).
24. Kaya, E. , "Hidrojen enerjisi ve yakıt hücreleri", Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü, Dumlupınar Üniversitesi* (2002).

25. Teitel, R., "Hydrogen storage in glass microspheres". *Brookhaven National Laboratories. Report BNL*, 51439 (1981).
26. Güvendiren, M., Ünalın, H. E., ve Öztürk, T., "Hidrojen depolama amacıyla magnezyum tozlarının öğütülmesinde katkı maddelerinin etkisi", *Toz Metalürjisi Konferansı* (2002).
27. Çakanyıldırım, Ç., and Gürü, M., "Production of NaBH₄ and hydrogen release with catalyst", *Renewable Energy*, 34 (11): 2362–2365 (2009).
28. Büyükdere, A., "Hidrojen enerjisi üretiminde depolanmasında kullanımında yeni teknolojilerin araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, *Mustafa Kemal Üniversitesi, Makina Mühendisliği Anabilim Dalı*, (2003).
29. Hurd, D. T. , "An Introduction to the Chemistry of the Metal Hydrides", *John Wiley and Sons, Inc.*, NY (1952).
30. Suryanarayana, C., "Mechanical alloying and milling", *Progress in Material Science*, 46 (1-2): 1-184 (2001).
31. Avar, B., "Cu-Fe kuazikristal alaşımların mekaniksel öğütme (mechanical alloying), normal katılaştırma (conventional solidification) ve hızlı katılaştırma (rapid solidification) ile üretilmesi ve özelliklerinin incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kahramanmaraş, 25-47 (2007).
32. Janot, R., and Guerard, D., "Ball-milling in liquid media: Applications to the preparation of anodic material for lithium-ion batteries", *Progress in Material Science*, 50 (1): 1-92 (2005).
33. Özyürek, D., Özbilen, S., ve Çetinkaya, C., "Toz metalürjisi yöntemleriyle üretilen titanyum bazlı malzemelerin atriör tipi değirmenlerde öğütülebilme kabiliyetlerinin incelenmesi", *Teknoloji*, 7 (4) : 629-636 (2004).
34. Watanabe, R., Hashimoto, H., Park, Y-H., Pease III, L. F., and Sansoucy, R. J., "Advances in powder metalurgy", *Metal Powder Industries Fedaration*, 6 : 119-30 (1991).
35. Kis-Varga, M., and Beke, D. L., "Phase transitions in Cu-Sb systems induced by ball milling", *Materials Science Forum*, 225-227: 465-70 (1996).
36. Özsoy A., "Isıtma sistemlerinde ısı geri kazanımında ısı borularının uygulanabilirliği, ekserji ve ekonomik analizi". *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü Doktora Tezi*, 109, Isparta (2006).

ÖZGEÇMİŞ

Gökan ÖZKUL 1986 tarihinde Karabük’te doğdu. 2003 yılında Karabük Demir Çelik Lisesi (Türkçe-Matematik) bölümünü bitirdi. 2005-2007 yıllarında Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Karabük Meslek Yüksekokulu İklimlendirme ve Soğutma bölümünü tamamladı. 2009-2012 yıllarında Karabük Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Makine Eğitimi Bölümü Tesisat Öğretmenliği programından bölüm birincisi ve okul üçüncüsü olarak mezun olduktan sonra 2014 yılında İstanbul Arnavutköy Polis Meslek Eğitim Merkezinden mezun olup; Çankırı İli Çerkeş İlçesinde Polis Memuru olarak göreve başladı. Halen Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans programını sürdürmektedir.

ADRES BİLGİLERİ

Adres : Yeni Mahalle Bağlar Sitesi B Blok K: 3, D: 6
Safranbolu / KARABÜK

Tel : (506) 464 26 93

E-posta : gozkul78@hotmail.com