

# ALÜMİNYUM KOROZYONUNUN SODYUM HİDROKSİT ÇÖZELTİSİNDE ARTTIRILMASI İLE HİDROJEN ÜRETİMİ

Sevim YOLCULAR KARAOĞLU\*

Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Ege Üniversitesi, İzmir, Türkiye

## ÖZET

Günümüzde fosil yakıtların tükenmekte olması ve çevre kirliliği yaratmaları nedeniyle hidrojen, fosil yakıtlara alternatif olarak gösterilmektedir. Bu çalışmada çevre ile dost ve ekonomik hidrojen üretim teknolojilerinden biri olan alüminyumun sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi ile reaksiyonu incelenmiştir. Bu proses alüminyum korozyonu esasına göre işlemektedir. Burada kullanılan alüminyum, NaOH ve su diğer hidrojen üretim prosesleri ile karşılaştırıldığında oldukça ucuz ham maddeler olarak karşımıza çıkmaktadır. Yapılan çalışmada NaOH konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığı arttıkça hidrojen üretim hızının da arttığı gözlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Alüminyum ile hidrojen üretimi, Alüminyum su reaksiyonu, hidrojen üretimi

## HYDROGEN PRODUCTION BY INCREASING ALUMINUM CORROSION IN SODIUM HYDROXIDE SOLUTION

### ABSTRACT

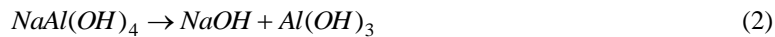
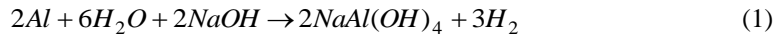
Nowadays, due to shortage in the supply of fossil fuels, and environmental pollution caused by the usage of those fuels, hydrogen is shown as an alternative to those fuels. In this study, the reaction of sodium hydroxide (NaOH) solution with aluminum, which is one of the environmentally friendly and economic hydrogen production technologies, was investigated. This process operates on the basis of aluminum corrosion. Aluminum, NaOH, and water used as raw materials herein are quite cheap compared to raw materials used in the other hydrogen production processes encountered. In this study, it was observed that hydrogen production rate was increased with increasing NaOH concentration and reaction temperature.

**Keywords:** Hydrogen production with aluminum, aluminum water reaction, hydrogen production

## 1. GİRİŞ

Fosil yakıtların kullanımı ile oluşan sera gazı emisyonu etkilerini azaltmak için hidrojenin kullanılabilmesi oldukça önemli bir gelişmedir. Son 30 yıl içinde hidrojen yakıt pillerinin taşıtlarda kullanımı oldukça aktif bir araştırma alanı olmuştur. Çeşitli otomobil firmaları prototiplerinde hidrojen kullanımına yönelik bu tür tasarımlara yer vermektedir. Hidrojen üretim yöntemleri oldukça çeşitlidir: fosil yakıtlardan hidrojen üretimi, doğal gazdan steam reforming yöntemi ile hidrojen üretimi, suyun elektrolizi ile hidrojen üretimi, kimyasal hidritlerden hidrojen üretimi gibi. NaOH çözeltisinde alüminyum korozyonu ile hidrojen üretimi, kimyasal hidrit hidrolizi ile hidrojen üretimine oranla daha ucuz ve ekonomik bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Alüminyumdan hidrojen üretimi ılımlı sıcaklık ve basınç şartlarında sağlanabilmektedir [1].

Alüminyumun NaOH çözeltisi ile reaksiyonu incelenmiştir [1, 2]:



\*Corresponding author / Sorumlu yazar. Tel.: +90 232 311 22 60; e-mail: [sevim.yolcular@gmail.com](mailto:sevim.yolcular@gmail.com)

NaOH, hidrojen üretim reaksiyonunda tüketilmekte (1) ve reaksiyon (2) ile tekrar ortaya çıkmaktadır. Bütün proses reaksiyon (3) ile özetlenebilir. Sonuç olarak sadece alüminyum ve NaOH tüketilmekte ve hidrojen üretilmektedir.

Alüminyum, Bayer Prosesi ve Hall-Heroult Prosesi ile Alüminyum hidroksitten tekrar üretilmektedir [1, 3]. Bu yöntemin en büyük zorluğu alüminyum yüzeyinin  $Al(OH)_3$  tabakası ile kaplanıp pasive edilmesidir. Bu pasivasyon, sıcaklık, NaOH konsantrasyonu ve kullanılan alüminyumun yapısı gibi parametrelerin kontrolü ile azaltılabilmektedir [1, 3, 4, 5, 6].

Ticari olarak mevcut alüminyum ve alaşımlarının kullanımı ile hidrojen üretimi oldukça ekonomik olabilmektedir. Alüminyum alaşımları ile hidrojen üretimi konusunda da çalışmalar yapılmaktadır [2, 7, 8, 9, 10, 11]. NaOH dışında diğer hidroksitlerin korozyon sağlama amacıyla kullanıldığı çalışmalar da olmuştur [1].

Bu çalışmanın amacı alüminyum kullanılarak NaOH çözeltisi ile hidrojen üretimidir. Burada ayrıca alüminyumun reaktivitesini arttırmak ve alüminyum pasivasyonunu önlemek için de çalışmalar yapılmıştır.

## 2. MATERYAL VE METOT

Deneyler üç boyunlu, alt kısmı yuvarlatılmış cam bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Deney düzeneği Şekil 1'de görülmektedir. Reaksiyon, reaktörde bulunan NaOH çözeltisine reaksiyon sıcaklığına ulaşıldığında alüminyum tozlarının eklenmesi ile başlatılmaktadır. Deneylerde ortalama tane boyutları 109  $\mu m$ , 77  $\mu m$  ve 33  $\mu m$  olan alüminyum tozları kullanılmıştır. Oda sıcaklığında su bulunan bir kap içerisine ters çevrilerek asılan 500 ml'lik cam bir ölçü kabı ile reaktörün bağlantısı 400 mm uzunluğunda 8 mm iç çapında bir boru yardımı ile yapılmıştır. Reaktörde oluşan hidrojen, borudan geçerken ve oda sıcaklığındaki suyun etkisi ile soğuyarak, ölçü kabı içinde toplanmakta ve hidrojen üretimi ölçülü kap yardımı ile zaman tutularak, kayıt edilebilmektedir. Bu deneylerde suyun yer değiştirme yöntemi kullanılarak, hidrojen üretim miktarı ölçülmüştür.

İlk deneyler, 35-75°C arasında ve 1-5 M NaOH çözeltisi kullanılarak yapılmıştır. Daha sonra, hazırlanan alüminyum tozlarını karşılaştırmak için reaksiyon sıcaklığı 75°C'de tutularak ve 5 M NaOH çözeltisi kullanılarak deneyler yapılmıştır. Bu sıcaklık ve çözelti oranlarında, hidrojen üretim miktarının arttığı gözlemlenmiştir. Hidrojen üretim miktarları (ml) ölçülmüş ve karşılaştırılmıştır.



Şekil 1. Deney düzeneği

## 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

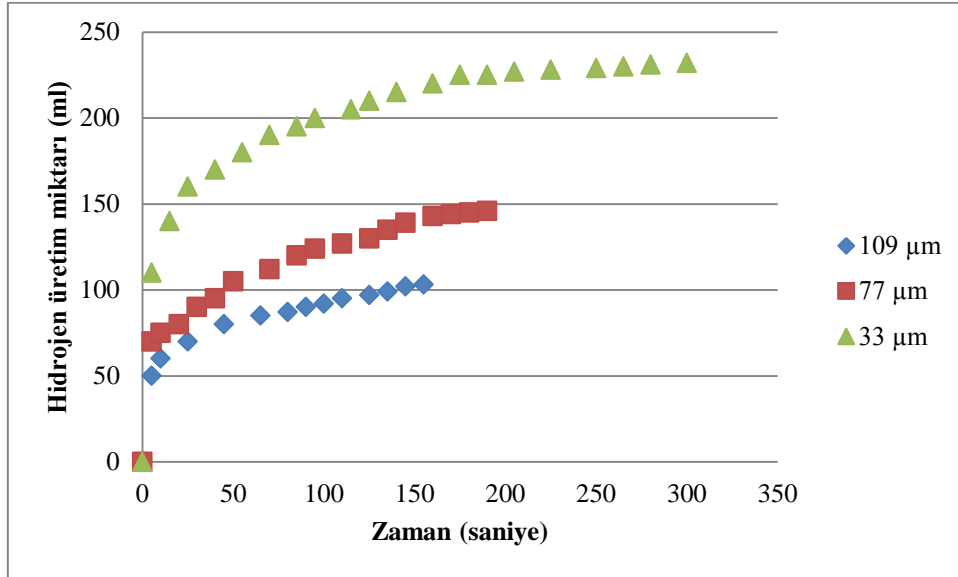
Alüminyum tozları ile hidrojen üretimine yönelik yapılan deneylerde, oda sıcaklığında saf su içerisinde 1 saatlik deney süresinde reaksiyon gerçekleşmemiştir. Alüminyum yüzeyindeki pasif oksit filmi nedeniyle, tek

başına suyla reaksiyona girmemiştir. Daha uzun deney sürelerinde ise reaksiyonun gerçekleştiği ve hidrojenin çıktığı gözlenmiştir.

Alüminyum oldukça reaktif bir metal olmakla birlikte korozyona karşı üstün bir koruma göstermektedir. Alüminyum ve alüminyum alaşımlarında yüksek korumaya sahip oksit filmi oluşmakta, bu film yapısı bozulduğunda tekrar kısa sürede yenilenmektedir. Oksit filminin kalitesi ve kompozisyonu reaksiyon sıcaklığı ve suyun içeriğine göre değişmektedir. Düşük sıcaklıklarda (80°C'ye kadar), bayerite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) ve pseudoboehmite ( $\text{AlOOH}$ ), yüksek sıcaklıklarda ise boehmite ( $\text{AlOOH}$ ) alüminyum yüzeyinde oluşmaktadır [12].

Alüminyum tozlarının 1-5 M NaOH çözeltileri kullanılarak yapılan deneylerde ise hidrojen üretimi gerçekleşmiştir. Bu deneylerde NaOH, alüminyum yüzeyindeki pasif oksit filmini kaldırarak reaksiyonun gerçekleşmesini sağlamıştır. Bu deneylerde hidrojen üretim miktarı NaOH konsantrasyonunun artışı ile orantılı olarak artmıştır.

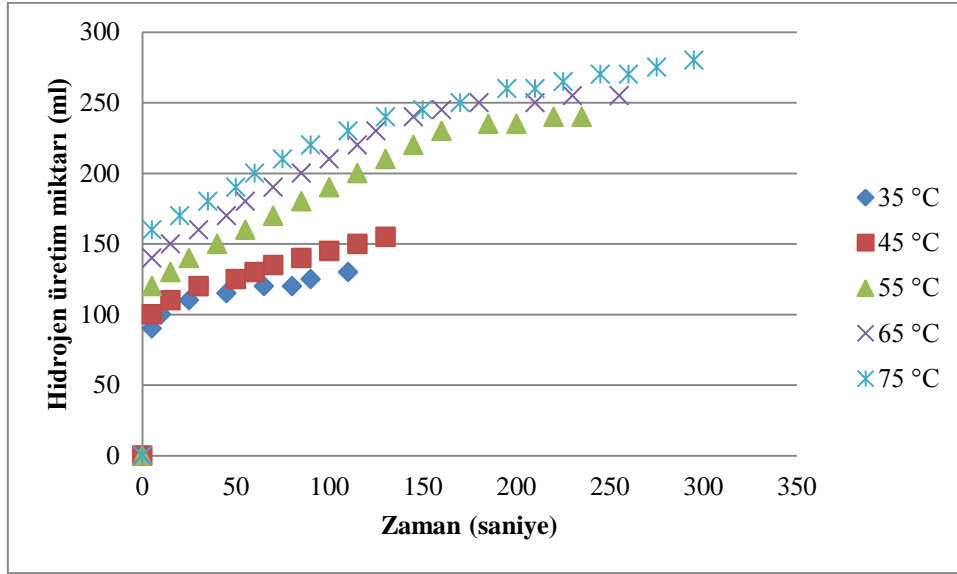
Pasif oksit filmlerinin saf suda reaksiyonun sürekliliğini önlemesi üzerine, oksit filminin parçalanıp tekrar oluşmaması için seçilen NaOH ortamında yapılan hidrojen üretimi denemeleri başarılı olmuştur. Farklı boyutlarda (109, 77 ve 33  $\mu\text{m}$ ) alüminyum tozlarının, 75 °C reaksiyon sıcaklığında, 5M NaOH çözeltisi içinde üretilen hidrojen miktarının zamana göre değişimi Şekil 2'de verilmiştir. Tozların tane boyutlarının küçülmesi ile hidrojen üretim miktarı ve hızının arttığı görülmektedir. 109  $\mu\text{m}$  tane boyutlu alüminyum tozunun hidrojen üretim miktarı ve hızı oldukça düşüktür. Ayrıca 109, 77 ve 33  $\mu\text{m}$  tane boyutlarında sırasıyla pasif oksit filmi oluşum hızı düşmektedir. Buna bağlı olarak pasif oksit filminin oluşumunun hızlı olduğu durumlarda, reaksiyon ve hidrojen çıkışı çok daha kısa sürede durmaktadır. Deneylere uzun süreli devam edildiğinde ise duraklayan reaksiyonun, oksit filminin kalkması ile tekrar devam ettiği görülmektedir. Tekrar oksit filmi oluştuğunda reaksiyon yine duraklamaktadır. Bu filmin oluşması ve ortadan kalkması ile reaksiyonun devam etmesi işlemi sırasıyla bu şekilde devam etmektedir. Bu çalışmada sunulan sayısal veriler belirli bir deney süresi baz alınarak özetlenmiştir. Belirli bir kütle için 109  $\mu\text{m}$  ve 77  $\mu\text{m}$  lik tozlardan daha fazla yüzey alanına sahip olan 33  $\mu\text{m}$  tane boyutlu tozlarda hidrojen üretim miktarının maksimum olduğu görülmüştür. Buradan da genel olarak tozların yüzey alanlarının artışının reaksiyona girecek olan yüzey alanı artışı anlamına geldiği ve hidrojen üretim miktarının da buna bağlı olarak arttığı yorumlanabilir. Ayrıca yüzey alanı geniş olduğu için oksit film tabakası oluşumu da daha yavaş gerçekleşmektedir.



Şekil 2. Ortalama tane boyutları 33, 77 ve 109  $\mu\text{m}$  olan alüminyum tozları ile 75°C reaksiyon sıcaklığında, 5 M NaOH çözeltisi içinde hidrojen üretim miktarları

Reaksiyon sıcaklığı ve NaOH çözelti konsantrasyonu reaksiyonu etkilemektedir. Alüminyum tozları ile yapılan deneylerde, NaOH çözelti konsantrasyonu ve deney sıcaklığı arttıkça hidrojen üretim hızı ve miktarı da artmaktadır. Daha yüksek NaOH konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığında yapılan çalışmalar alüminyum tozları üzerinde pasif oksit filmi oluşumunu geciktirerek reaksiyonun daha uzun süre devam etmesini ve hidrojen

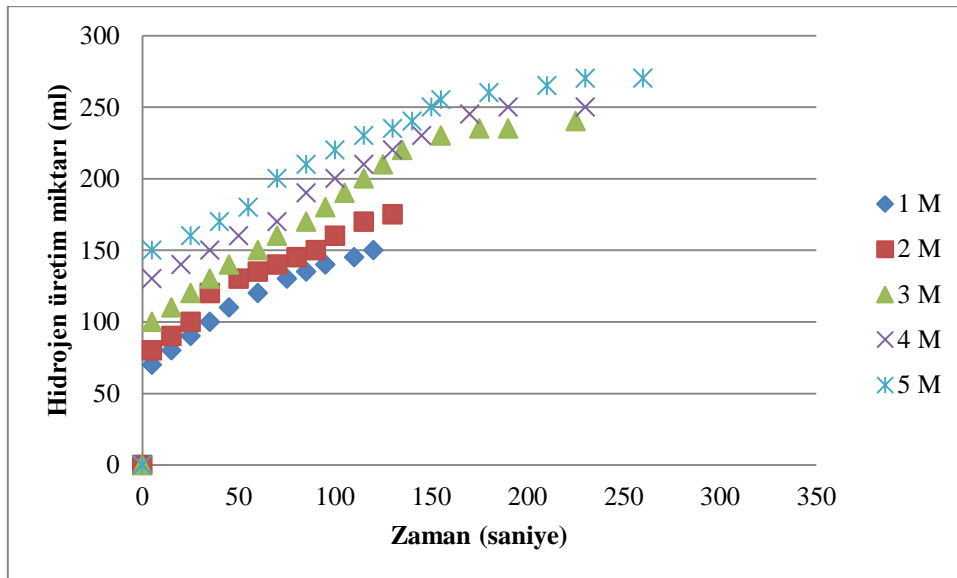
üretimini de artmasını sağlamaktadır. Bu çalışmada en yüksek hidrojen üretimi 33 µm tane boyutlu alüminyum tozu, 75°C sıcaklık ve 5 M NaOH çözeltisi kullanılarak sağlanmıştır (Şekil 3 ve 4).



Şekil 3. Ortalama tane boyutu 33 µm olan alüminyum tozları ile 35-75°C reaksiyon sıcaklıklarında, 5 M NaOH çözeltisi içinde hidrojen üretim miktarları

Alüminyum tozları ile hidrojen üretimi sonucunda yan ürün olarak açığa çıkan oksit ya da hidroksitlerin çevreye herhangi bir zararı yoktur. Yan ürünlerin geri kazanımları mümkündür. Endüstride örneğin Alüminyum üretiminde, suyun arıtılmasında, kâğıt üretiminde, yangın önleyici olarak ya da Halle Heroult prosesi ile metalik alüminyum üretiminde geri kazanılabilmektedir [2, 3].

Güvenli, çevre ile dost, ekonomik ve yüksek hidrojen üretim miktar ve hızlarında olan bu yöntem gelecekte birçok uygulamada tercih edilebilecektir.



Şekil 4. Ortalama tane boyutu 33 µm olan alüminyum tozları ile 75°C reaksiyon sıcaklığında, 1-5 M NaOH çözeltisi içinde hidrojen üretim miktarları

#### 4. SONUÇ

Alüminyumun yüksek aktivitesi, su ile reaksiyona girerek hidrojen üretebilmesini sağlamaktadır. Fakat metal yüzey pasivasyonu en önemli sorunlardan biridir. Uygun boyutlu alüminyum tozlarının kullanımı, NaOH gibi alkali çözeltilerin kullanımı ve uygun reaksiyon sıcaklıklarının seçilmesi ile bu sorun çözülebilmektedir. Devam eden araştırma ve gelişmelerle alüminyum ve alüminyum alaşımlarının hidrojen üretiminde kullanımı önem kazanacaktır.

#### KAYNAKLAR

- [1] SOLER, L., MACANAS, J., MUNOZ, M., CASADO, J., “Aluminum and Aluminum Alloys as Sources of Hydrogen for Fuel Cell Applications”, *Journal of Power Sources*, 169, 144-149, 2007.
- [2] WANG, H.Z., LEUNG, D.Y.C., LEUNG, M.K.H., NI, M., “A Review on Hydrogen Production using Aluminum and Aluminum Alloys”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, 845-853, 2009.
- [3] KOROSH, M., BABAK, A., “Enhancement of Hydrogen Generation Rate in Reaction of Aluminum with Water”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 5227-5232, 2010.
- [4] RAZAVI-TOUSI, S.S., SZPUNAR, J.A., “Effect of Structural Evolution of Aluminum Powder during Ball Milling on Hydrogen Generation in Aluminum-Water Reaction”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 795-806, 2013.
- [5] MA, G.L., DAI, H.B., ZHUANG, D.W., XIA, H.J., WANG, P., “Controlled Hydrogen Generation by Reaction of Aluminum/Sodium Hydroxide/Sodium Stannate Solid Mixture with Water”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 5811-5816, 2012.
- [6] SKROVAN, J., ALFANTAZI, A., TROCZYNSKI, T., “Hydrogen Generation by Accelerating Aluminum Corrosion in Water with Alumina”, *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 55, 325-330, 2011.
- [7] FAN, M.Q., XU, F., SUN, L.X., “Studies on Hydrogen Generation Characteristics of Hydrolysis of the Ball Milling Al-Based Materials in Pure Water”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 2809-2815, 2007.
- [8] WANG, W., CHEN, D.M., YANG, K., “Investigation on Microstructure and Hydrogen Generation Performance of Al-Rich Alloys”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 12011-12019, 2010.
- [9] KIM, M.J., EOM, K.S., KWON, J.Y., CHO, E.A., KWON, H.S., “On-board Hydrogen Production by Hydrolysis from Designed Al-Cu Alloys and the Application of this Technology to Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells”, *Journal of Power Sources*, 217, 345-350, 2012.
- [10] TIWARI, A., KESHAV, A., SONI, A.B., “Hydrogen Generation through Aluminum, Aluminum Alloys in Aqueous Solution”, *International Journal of Chem. Tech. Research*, 5, 1062-1067, 2013.
- [11] FAN, M.Q., SUN, L.X., XU, F., “Feasibility Study of Hydrogen Generation from the Milled Al-Based Materials for Micro Fuel Cell Applications”, *Energy Fuels*, 23, 4562-4566, 2009.
- [12] CZECH, E.B., Hydrogen generation from Aluminum-Water Systems, University of British Columbia, Faculty of Graduate Studies, Materials Engineering, Master of Science Thesis, Canada, 2006.