

Investigation of Various Parameters in Hydrogen Production by Electrolysis Method from Çan Lignite

Özgül YÖRÜK^{1,*}  Duygu UYSAL ZIRAMAN²  Özkan Murat DOĞAN³  Bekir Zühtü UYSAL⁴ 

^{1,2,3,4} Gazi University Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering and Clean Energy Research and Application Center (CERAC), Maltepe/ANKARA

Graphical/Tabular Abstract

Article Info:

Research article
 Received: 03/08/2019
 Revision 23/10/2019
 Accepted: 10/11/2019

Highlights

- Determination of optimum conditions for hydrogen production by electrolysis from Çanakkale/Çan lignite
- Effect of coal particle size, temperature, mixing speed, electrode material and addition of Fe^{+2} ion on current density

Keywords

Hydrogen
 Electrolysis
 Lignite

In this study, various parameters (coal particle size, temperature, mixing speed, electrode material and addition of Fe^{+2} ion) affecting hydrogen production by electrolysis of Çanakkale/Çan lignite-water slurries were investigated. Experiments were carried out in two electrode (anode/cathode) electrolysis cell, in acidic medium using 1 M H_2SO_4 as electrolyte at atmospheric pressure.

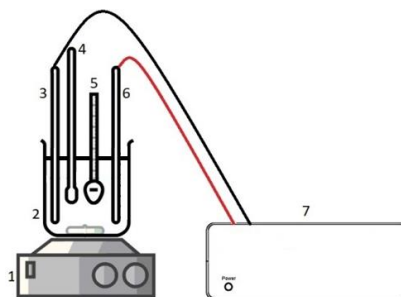


Figure A. Electrolysis system

Purpose: In this study, it is aimed to obtain an approximation of optimum hydrogen production conditions by examining the effects of various parameters such as coal particle size, electrode material, temperature, mixing speed and catalytic effective additives added to solution on hydrogen production by electrolysis of Çanakkale/Çan lignite.

Theory and Methods: By using coal in the electrolysis method, it is possible to reduce the cost resulting from high energy consumption and thus more economical production of high purity hydrogen. For this purpose, Çanakkale/Çan lignite was used in the experiments. In the experiments carried out in simple electrolysis cell, the effect of various parameters on current density was investigated by potentiostatic method. All examined parameters and their effects on current density are given in the paper.

Results: The results have shown that the highest hydrogen production efficiency for the electrolysis cell in which the experiments are carried out is achieved by using Zn/Zn electrode at high temperature, Fe^{+2}/Fe^{+3} doped medium, small particle size and high mixing speed. In addition to this, it is determined that Cu and Zn, which are more economical than expensive electrode materials such as Pt, can be used as electrode material.

Conclusion: The effects of various parameters (coal particle size, electrode material, solution temperature, solution mixing speed and catalytic additive added to the solution) on current density for hydrogen production by electrolysis of Çanakkale/Çan lignite are presented in this study. Depending on the determined parameters for hydrogen production, an approach has been obtained regarding optimum hydrogen production under the studied conditions.

In addition, due to the low calorific value of Çan lignite, which is a low-rank coal in terms of coalification process, its usage area is limited. With this conducted study, it is seen that utilization of low-rank coals in this type of applications can be achieved with very efficient results.



Çan Linyitinden Elektroliz Yöntemi ile Hidrojen Üretiminde Çeşitli Parametrelerin Etkisinin İncelenmesi

Özgü YÖRÜK^{1,*}, Duygu UYSAL ZIRAMAN², Özkan Murat DOĞAN³, Bekir Zühtü UYSAL⁴

^{1,2,3,4} Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü ve Temiz Enerji Araştırma ve Uygulama Merkezi (TEMENAR), 06570, Maltepe/ANKARA

Öz

Hidrojenin elektroliz yöntemi ile yüksek saflıkta elde edilebileceği kaynaklar arasında olan kömür, düşük maliyeti ve büyük arz nedeniyle cazip bir seçenektir. Bu çalışmada, Çanakkale/Çan linyiti-su bulamaçlarının elektrolizi ile hidrojen üretimine etki eden çeşitli parametreler (kömür partikül büyüklüğü, sıcaklık, karıştırma hızı, elektrot malzemesi ve Fe^{+2} iyonunun etkisi) incelenmiştir. Deneyler, iki elektrotlu (anot/katot) elektroliz hücresinde, elektrolit olarak 1 M H_2SO_4 kullanılarak asidik ortamda ve atmosferik basınçta gerçekleştirilmiştir. Atmosferik basınçta gerçekleştirilen deneylerde elektrot olarak bakır-bakır ve çinko-çinko elektrot kullanılmıştır. Sıcaklığın akım yoğunluğu üzerindeki etkisini belirleyebilmek için, oda sıcaklığından 80°C'ye kadar düzenli aralıklarla ölçümler yapılmıştır. Akım yoğunluğunun sıcaklıkla arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca, üç farklı partikül boyutunda (1,0-0,5 mm, 0,50-0,25 mm ve <0,25 mm) yapılan deneylerde, en yüksek akım yoğunluğu değerleri en küçük partikül boyutunda elde edilmiştir. Fe^{+2} iyonunun etkisi, kömür-su karışımına 0,1 M $FeSO_4$ ilave edilerek sağlanmıştır ve Fe^{+2} iyonu ilavesinin, akım yoğunluğunu 80°C ve 0,73 V'da yaklaşık %33 artırdığı görülmüştür. Karıştırma hızının iki katına çıkarılması ile de akım yoğunluğu 80°C ve 0,3 V'da %38 artmıştır.

Makale Bilgisi

Araştırma makalesi
Başvuru: 03/08/2019
Düzeltilme: 23/10/2019
Kabul: 10/11/2019

Anahtar Kelimeler

Hidrojen
Elektroliz
Linyit

Keywords

Hydrogen
Electrolysis
Lignite

Investigation of Various Parameters in Hydrogen Production by Electrolysis Method from Çan Lignite

Abstract

Coal, which is one of the sources where hydrogen can be obtained by electrolysis with high purity, is an attractive option due to its low cost and large supply. In this study, various parameters (coal particle size, temperature, mixing speed, electrode material and addition of Fe^{+2} ion) affecting hydrogen production by electrolysis of Çanakkale/Çan lignite-water slurries were investigated. Experiments were carried out in two electrode (anode/cathode) electrolysis cell, in acidic medium using 1 M H_2SO_4 as electrolyte at atmospheric pressure. In the experiments copper-copper and zinc-zinc electrodes were used as electrodes. In order to determine the effect of temperature on the current density, measurements were carried out at regular intervals from room temperature to 80°C. It was determined that current density increased with temperature. In the experiments carried out with three different particle sizes (1.0-0.5 mm, 0.50-0.25 mm and <0.25 mm), the highest current density values were obtained with the smallest particle size. The effect of Fe^{+2} ion was achieved by adding 0.1 M $FeSO_4$ to the coal-water slurry and it was observed that the addition of Fe^{+2} ions increased the current density by approximately 33% at 80°C and 0.73 V. Doubling the mixing speed increased the current density by 38% at 80°C and 0.3 V.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Depolanabilir, taşınabilir, yenilenebilir, temiz, ekonomik, güvenilir, yakıt olarak kullanılabilir nitelikte olan hidrojen, birincil enerji kaynaklarının tamamı ile elde edilebilmektedir. Başka enerjilere kolaylıkla dönüştürülebilmesi, hidrojeni geleceğin en önemli enerji taşıyıcısı ve dolayısıyla yakıtı konumuna getirmektedir [1].

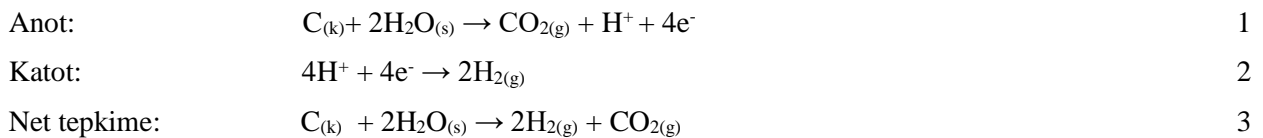
Hidrojen üretimi için çok çeşitli yöntemler olmasına rağmen, halen en yaygın kullanılan üretim yöntemleri doğalgazın yeniden yapılandırılması (reforming), gazlaştırma ve suyun elektrolizidir. Fakat bu yöntemlerle üretilen hidrojenin birim maliyetinin yüksek olması nedeni ile hidrojen halen ekonomik bir yakıt olamamaktadır. Yapılan araştırmalar, hidrojenin maliyet açısından diğer yakıtlarla kıyaslandığında yaklaşık üç kat daha pahalı olduğunu ve yaygın olarak kullanılabilmesinin hidrojen üretiminde maliyet düşürücü teknolojik gelişmelere bağlı olacağını göstermektedir [2]. Bu nedenle geleceğin alternatif yakıtı olarak düşünülen hidrojenin, ekonomik olarak üretimi için yenilikçi teknolojilerin araştırılmasının veya mevcut teknolojilere özgün bir yaklaşım getirerek geliştirilmesinin büyük bir önemi vardır.

Mevcut teknolojilerden suyun elektrolizi ile hidrojen üretimi yöntemi, gazlaştırma ve doğalgaz reforming ile karşılaştırıldığında daha temiz, daha yüksek saflıkta hidrojen elde edilebilmesi ve işletme koşullarının daha ılımlı olması gibi pek çok avantaja sahiptir [3,4]. Ancak yüksek enerji tüketimi, yöntemin en büyük dezavantajıdır [5]. Bu nedenle elektroliz yönteminde farklı kaynaklar kullanılarak yüksek enerji tüketiminden kaynaklanan maliyetin düşürülmesi ve böylelikle yüksek saflıkta hidrojenin daha ekonomik üretimi için yenilikçi ve özgün teknolojilerin geliştirilmesi ve araştırılması önem arz etmektedir.

Hidrojen üretim süreçlerinde saflaştırma maliyetleri de dahil olmak üzere kömürün elektroliz yöntemi ile tekrar yapılandırılmasıyla hidrojen eldesi, suya ve nükleere göre çok daha ucuzdur [6]. Ayrıca kömür rezervlerinin 150 yıldan fazla ömrü olduğu ve uzun vadede fiyat kararlılığı da dikkate alındığında hidrojen gazının ekonomik bir şekilde kömürden elde edilebileceği açıkça görülmektedir. Kömürden hidrojen üretiminde birçok yöntem olmakla birlikte en çok kullanılan yöntem gazlaştırma olup, çok yüksek çalışma sıcaklığı (yaklaşık 800°C) ve basıncı (1-100 atm), SO_x ve NO_x gibi zararlı kirleticilerin ortaya çıkması, ürün gazlarını ayırma ve saflaştırma ihtiyacının maliyeti artırması gibi bazı dezavantajlara sahiptir [7]. Elektrokimyasal yöntem kullanılması, bu gibi olumsuzlukları en aza indirmektedir.

Elektroliz yönteminde kaynak olarak kömür kullanılması, suyun elektrolizi ile hidrojen üretimine göre termodinamik açıdan da daha tercih edilebilir bir yöntemdir. Suyun elektrolizi için teorik olarak 1,23 V potansiyel gerekirken, kömür elektrolizi için teorik potansiyel 0,21 V'tur. Fakat yapılan deneysel çalışmalar incelendiğinde bu işlem için hücre potansiyelinin 0,75-1,00 V arasında değiştiği, yani teorik potansiyele göre daha yüksek potansiyelde gerçekleştiği, ama yine de suyun elektrolizine göre daha düşük potansiyel gerektirdiği gözlenmiştir [8]. Bu da hidrojen üretiminde daha az enerji gereksinimi ve birim maliyeti daha ekonomik hidrojen anlamına gelmektedir. Maliyeti düşürücü etkisinin yanı sıra suyun elektrolizinden daha yüksek verime sahip olduğu [9,10], demineralizasyon ve desülfürizasyon gibi kömürün saflaştırılmasına da etkisi olduğu bilinmektedir [11,12].

Kömür elektrolizinde temel olarak, kömür içerisindeki karbonun suyun oksijeni ile oksidasyonu, bu esnada suyun hidrojeninin kazanılması şeklinde elektrokimyasal bir süreç gerçekleşmektedir. Kömür-su karışımlarına 1 V'luk potansiyel uygulandığında anot ve katot bölgesinde redoks mekanizması aşağıdaki gibi olmaktadır [8,13].



İşlem sonucu katot bölgesinden hidrojen saf olarak elde edilebilmektedir. Anot bölgesinden ise karbon dioksit gazı çıkmaktadır. Bölmeleri birbirinden bir membran yardımı ile ayrılmış elektroliz hücreleriyle anot ve katot bölmelerinde oluşan gazlar birbirine karışmadan elde edilebilmektedir. Saf hidrojen elde etmenin yanı sıra, anot bölgesinden saf halde karbon dioksit de elde edilebilmesi yöntemin bir diğer avantajı olarak gösterilebilir. Aynı zamanda kömürleşme derecesine bakılmaksızın, düşük kömürleşme derecesine sahip kömürlerin de kullanılabilmesi bakımından oldukça uygun bir yöntemdir. Bu şekilde antrasit, taş kömürü gibi kömürlere kıyasla, ısı değeri nispeten düşük olduğu için çoğu uygulamada tercih edilmeyen linyit gibi genç kömürlerin verimli bir şekilde değerlendirilmesi mümkün olmaktadır. Bu bağlamda yapılan çalışmada düşük kömürleşme derecesine sahip Çanakkale/Çan bölgesinin linyitleri elektroliz deneyleri için seçilmiştir.

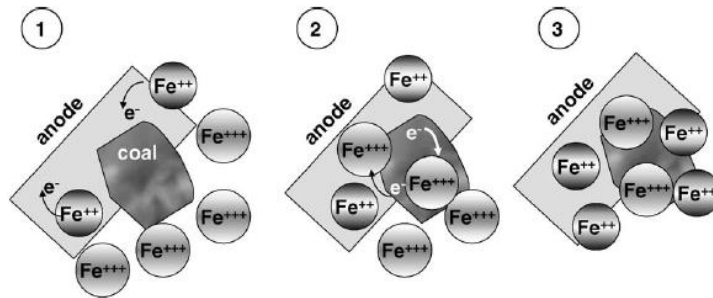
Karbon destekli elektroliz ile suyun elektrolizi arasında enerji gereksinimi bakımından kıyaslama yapılmış, karbon destekli elektrolizde gerekli enerjinin bir kısmının karbonun kimyasal enerjisinden karşılandığı

belirtmiştir. Suyun elektrolizi için gereken enerjinin yaklaşık %60'ının karbon kaynağından sağlanabileceği, böylelikle daha ekonomik hidrojen üretiminin mümkün olabileceği belirtilmiştir [14].

Halâ gelişmekte olan bir teknoloji olan kömür elektrolizi yöntemi ile ilgili yapılan çoğu çalışmada, katalitik aktivitesinin ve korozyon direncinin yüksek, ve uzun ömürlü olması bakımından katotta elektrot malzemesi olarak Pt kullanıldığı belirtilmektedir [8,15,16]. Pt'in yanı sıra Pt-Ir kullanıldığında yüksek akım yoğunluğu elde edilebildiği belirtilmiştir [17-19]. Ancak Pt gibi elektrot malzemelerinin dezavantajı diğer malzemelere oranla daha pahalı olmasıdır ve bu nedenle pahalı elektrotların kullanıldığı elektroliz ile hidrojen üretimi sistemlerinde maliyet probleminin önüne geçilememektedir. Pt yerine göreceli olarak daha ucuz Cu ve Zn gibi elektrot malzemelerin kullanımıyla olası maliyet probleminin de önüne geçilmesi mümkündür.

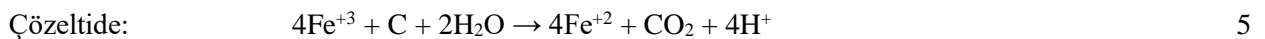
Kömür elektrolizi ile ilgili yapılan çalışmalarda elektrolit olarak çoğunlukla sülfürik asit (H_2SO_4) kullanılmıştır [8,16,20,21]. H_2SO_4 'in yanı sıra fosforik asitin (H_3PO_4) de elektrolit olarak kullanıldığı çalışmalar mevcut olmakla birlikte, H_3PO_4 'in H_2SO_4 'e göre performansının az olduğu belirtilmektedir [8]. Kömür elektrolizi yönteminde bir başka parametre olan kömür partikül boyutunun küçük olmasının elektroliz verimini artırıcı etkisi olduğu bilinmektedir [8]. Yüksek sıcaklıklarda çalışmanın ($80^\circ C$) kömür partiküllerinin elektrolizinde akım yoğunluğunu artırıcı etkisi olduğu belirtilmektedir [16].

Kömür elektrolizinde dikkat çeken bir parametre de reaksiyon üzerinde katalitik etkisi olan katkı maddelerinin kullanımıdır. Kömür elektrolizi düşük voltajda gerçekleşen bir süreç olduğu için, oksidasyon hızı düşük voltajdan dolayı azalmakta, bu durum gerçekleşmesi beklenen reaksiyonu yavaşlatmaktadır. Düşük voltajda oksidasyon hızını artırabilmek amacıyla çeşitli katalitik etkili katkı maddeleri ($Mn^{3+/2+}$, $Ce^{4+/3+}$, $Fe^{3+/2+}$, I^-/I , $V^{5+/3+}$) kullanılmaktadır [22]. Kullanılan katalitik etkili katkı maddeleri, kömür ve anot yüzeyi arasındaki iyonların taşınmasını sağlamaktadır. Anot yüzeyinde yükseltgenen katalitik etkili katkı maddesi, yükseltgenmiş haliyle ana reaksiyona katılarak oksidasyon hızını artırmaktadır. Yapılan çalışmalarda kömür elektrooksidasyonu için katalitik etki çoğunlukla Fe^{2+}/Fe^{3+} ve Ce^{4+}/Ce^{3+} iyonlarının çözeltiye eklenebilmesiyle sağlanmakta ve bu iyonların elektroliz hücresindeki ortalama akım yoğunluğunu önemli ölçüde artırdığı belirtilmektedir [17,18,23]. Patil ve çalışma grubu tarafından Fe^{2+}/Fe^{3+} iyonlarının varlığında kömür elektrolizinde gerçekleşen reaksiyon mekanizmasının şematik gösterimi Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Fe^{2+}/Fe^{3+} varlığında kömür elektrolizinde gerçekleşen reaksiyon mekanizmasının şematik gösterimi [17]

Fe^{2+}/Fe^{3+} iyonları çözeltiye eklendiğinde sırasıyla anotta Fe^{2+} iyonlarının yükseltgendiği, kömür yüzeyinde Fe^{3+} iyonlarının Fe^{2+} 'ye indirgendiği ve kömürün oksidasyonuna katıldığı belirtilmektedir. Gerçekleştiği düşünülen reaksiyonlar aşağıda belirtilmiştir.



Literatür incelendiğinde kömür elektrolizinin hidrojen üretiminde suyun elektrolizine ekonomik açıdan bir alternatif olarak 1980'lerden günümüze kadar araştırıldığı görülmektedir. Kömürün bolca bulunabilmesi ve kolay temin edilebilmesinin yanı sıra esasen yapısındaki karbon elementinin sahip olduğu kimyasal enerjinin ve elektriksel olarak sahip olduğu özelliklerinin, elektrokimyasal proseslerde önem arz ettiği söylenebilir. Yapılan çalışmalarda kömür-su karışımlarının elektrolizi ile hidrojen üretiminin mümkün olduğu görülebilmektedir. Fakat kömür-su karışımlarının elektrolizi ile ilgili çalışmaların genelinden de

anlaşılabileceği üzere hidrojen üretim sürecini etkileyen birçok parametre mevcuttur. Elektrot malzemesi, sıcaklık, pH, elektroliz ortamına eklenen katalitik etkili katkı maddelerinin etkisi, çözelti konsantrasyonu, yapılan çalışmalarda etkisi incelenen parametrelerden birkaçıdır. Parametrelerin fazla olması sebebiyle konu çok geniş kapsamlı olup hala araştırılması ve açığa çıkarılması gereken birçok eksiklik mevcuttur. Literatürde konuyla ilgili yapılan çalışmalarda çoğunlukla Pt, Pd gibi pahalı elektrot malzemelerinin kullanımına rastlanmıştır [8,15,16]. Yapılan araştırmalarda Cu ve Zn gibi nispeten daha ekonomik elektrot malzemelerinin kömür elektrolizinde kullanıldığı bir çalışma ile karşılaşılmamıştır. Bu bakımdan yapılan çalışmanın daha ekonomik elektrot malzemeleri ile kömür elektrolizinin gerçekleştirilebilmesi açısından literatürdeki benzer çalışmalardan farklı bir yönü vardır.

Ayrıca literatürdeki çalışmalarda genellikle kömürleşme derecesi daha yüksek kömürlerle ve grafit gibi saf karbon içerikli malzemelerle çalışıldığı görülmektedir [19]. Ülkemizde mevcut kömürler ise genel olarak düşük ısı değere sahiptir. Dolayısıyla mevcut ulusal kömürlerimizin yakılarak kullanılması yerine katma değeri yüksek hidrojen eldesinde kullanılarak daha etkili ve değerli bir hale getirilmesi mümkün olmaktadır. Bu nedenle yapılan çalışmada elektroliz ile hidrojen üretimi için genç kömürlerimizden Çan linyiti seçilmiştir.

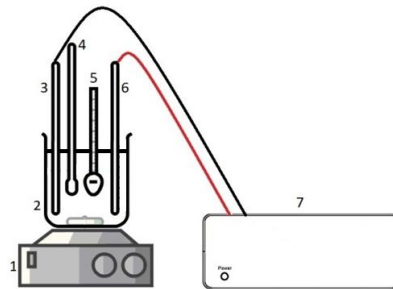
Çalışmada kullanılan Çan linyiti kömürleşme süreci açısından genç sayılan bir kömürdür ve çoğu endüstriyel uygulamada ısı değerinin düşüklüğünden dolayı tercih edilmemektedir. Yapılan çalışma ile Çan linyitinin hidrojen gibi değerli bir ürünün elde edilmesi amacıyla kullanılabilirliği görülmüştür. Çan linyitinin analizi [24] ve içerisindeki sabit karbon yüzdesi dikkate alınır elektroliz hücresinin %100 verimle çalıştığı varsayımı yapılarak basit bir stokiometrik hesap ile 1 kg Çan linyitinden teorik olarak 2,14 L H₂ üretilebilmektedir. Bahsedilen tüm noktalar göz önünde bulundurulduğunda, yapılan bu çalışma, çoğu endüstriyel uygulamada tercih edilmeyen Çan linyiti gibi düşük ısı değerli başka kömürlerin de elektroliz ile hidrojen üretiminde kullanılabilirliğini göstermesi açısından önem arz etmektedir.

Edinilen bilgiler ışığında bu çalışmada Çanakkale/Çan linyitinin elektrolizi ile hidrojen üretimine yönelik çeşitli parametrelerin (kömür partikül boyutu, elektrot malzemesi, çözelti sıcaklığı, çözelti karıştırma hızı ve çözeltiye eklenen katalitik etkili katkı maddesi) akım yoğunluğuna etkileri incelenerek, hidrojen üretimi için belirtilen parametrelere bağlı, çalışılan koşullardaki optimum hidrojen üretim şartlarıyla ilgili bir yaklaşım elde edilmiştir.

2. MATERYAL VE METOD (MATERIAL AND METHODS)

Deneyler, uçları güç kaynağına bağlanmış iki elektrotlu (anot/katot) 0,25 L'lik basit elektroliz hücresinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 2). Çalışmada kömür partikül boyutu (1,0-0,5 mm, 0,50-0,25 mm ve 0,25 mm), sıcaklık (20°C-80°C), karıştırma hızı (0, 240, 480 rpm), elektrot malzemesi (bakır/bakır (Cu/Cu) ve çinko/çinko (Zn/Zn)) ve Fe²⁺ (Fe²⁺/Fe³⁺) iyonunun etkisi incelenmiştir.

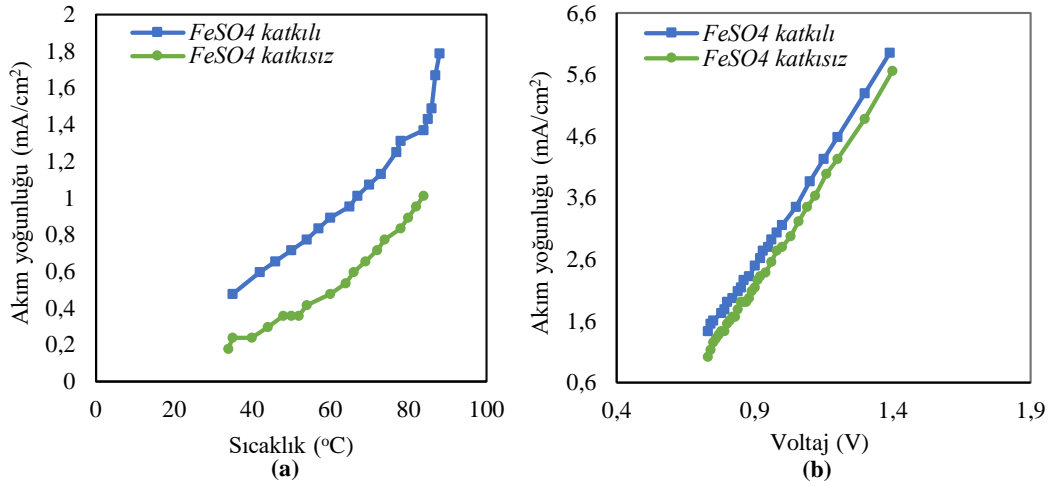
Her deneyde sabit 10 g Çan kömürü kullanılmıştır. Karıştırma hızı ve sıcaklık parametrelerinin incelenmesi amacıyla elektroliz hücresi ısıtıcı manyetik karıştırıcı (VELP Scientifica, ARE) üzerine yerleştirilmiştir. Tüm deneylerde asidik ortamda çalışılmış ve asit ortamı 1 M H₂SO₄ (Merck, %95-97 H₂SO₄) ile oluşturulmuştur. Elektrot malzemesinin akım yoğunluğuna etkisini belirleyebilmek için Cu/Cu ve Zn/Zn elektrotlar kullanılmış, her iki malzemede de elektrotlar arası mesafe 5 cm olarak sabit tutulmuştur. Elektrotların uçlarına bağlanan güç kaynağı (GW Instek, PSP-405) ile uygulanan voltaja karşı akım yoğunluğu ölçülmüştür.



Şekil 2. Deney sistemi (1:ısıtıcı manyetik karıştırıcı, 2: elektroliz hücresi, 3: katot elektrodu, 4:pH metre, 5:termometre, 6: anot elektrodu, 7:güç kaynağı)

3. BULGULAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Literatürden edinilen bilgiler ışığında kömür elektrolizinde Fe^{+2}/Fe^{+3} kullanımının akım yoğunluğuna etkisini belirleyebilmek amacıyla kömür-su karışımına 5 mL 0,1 M $FeSO_4$ (Chem Pure, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$) çözeltisi eklenmiştir. Anotta ve katotta Cu elektrot kullanılmış olup, aktif elektrot yüzey alanı $16,8 \text{ cm}^2$ 'dir. Kömür-su karışımlarına 0,73 V sabit voltaj uygulanmıştır. Sabit voltaj altında sıcaklık artışına bağlı elde edilen akım yoğunluğu değerlerinin değişimi (Şekil 3a) ve 80°C sabit sıcaklıkta voltaj artışına bağlı akım yoğunluğu değerlerinin değişimi (Şekil 3b), Fe^{+2}/Fe^{+3} katkılı sistemdeki verilerle birlikte gösterilmiştir.



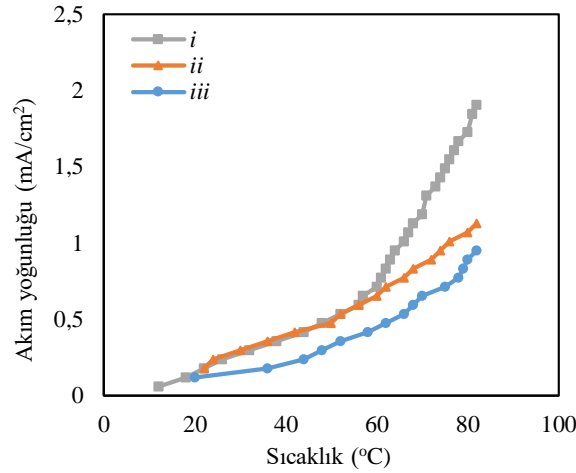
Şekil 3. (a) $FeSO_4$ katkılı/katkısız kömür-su karışımlarının 0,73 V'da sıcaklık artışına bağlı akım değerlerinin değişimi, (b) $FeSO_4$ katkılı/katkısız karışımın 80°C 'de voltaj artışına bağlı akım değerlerinin değişimi

Yapılan deneylerde kömür-su karışımının elektrolizinde Fe^{+2}/Fe^{+3} iyon eklentisinin akım yoğunluğunu artırıcı yönde etkisi olduğu açıktır. 0,73 V sabit voltajda 80°C 'de Fe^{+2}/Fe^{+3} katkısı ile akım yoğunluğu %33 artmıştır. Bu anlamda elde edilen sonuçlar literatür ile uyum göstermektedir [18].

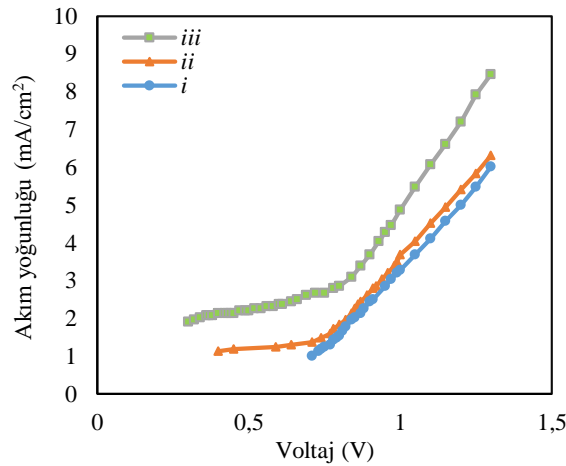
Çalışmada incelenen diğer parametreler (kömür partikül büyüklüğü, sıcaklık, karıştırma hızı, elektrot malzemesi) için Fe^{+2}/Fe^{+3} iyonunun akım yoğunluğuna pozitif etkisi kanıtlandığından diğer parametre deneyleri kömür-su karışımına $FeSO_4$ katkısı ile yürütülmüştür.

Kömür partikül boyutunun akım yoğunluğuna etkisini belirleyebilmek amacıyla üç farklı boyutta (1,0-0,5 mm, 0,50-0,25 mm, <0,25 mm) kömür parçacıkları kullanılmıştır. Anot ve katot elektrot malzemesi olarak Cu kullanılan deneyler, kömür elektrolizinde akım yoğunluğuna pozitif etkisi olduğu bilinen katalitik etkili $FeSO_4$ katkısı eklenerek yürütülmüştür. Deneylerde, harcanan enerjiyi minimumda tutabilmek için akım elde edilebilen en düşük potansiyelde çalışılmıştır. Farklı partikül boyutları için akım elde edilebilen potansiyel değeri değişmektedir. Partikül boyutu arttıkça uygulanması gereken potansiyel değerinin de arttığı görülmüştür. 1,0-0,5 mm partikül boyutu için 0,7 V, 0,50-0,25 mm partikül boyutu için 0,4 V, <0,25 mm partikül boyutu için 0,3 V sabit voltajda çalışılmıştır. Üç farklı partikül boyutunda sabit voltaj altında sıcaklık artışına bağlı elde edilen akım yoğunluğu değerlerinin değişimi Şekil 4'te, 80°C sabit sıcaklıkta voltaj artışına bağlı akım yoğunluğu değerlerinin değişimi ise Şekil 5'te gösterilmektedir.

Şekil 4'ten görülebileceği gibi amaç, partikül boyutunun sabit voltajda sıcaklık artışına bağlı akım yoğunluğuna etkisini eğilim olarak incelemek olmuştur. Yüksek voltajlar ekonomik açıdan tercih edilmediği için her bir partikül boyutu için akım elde edilebilen en düşük voltajda çalışılmıştır (Şekil 4). Partikül boyutu küçüldükçe daha düşük voltajda akım elde edilebilmektedir ve bu durum literatürle uyumludur [8]. Örneğin; 1,0-0,5 mm partikül boyutu için akım elde edilebilen voltaj 0,7 V iken, 0,50-0,25 mm partikül boyutu için akım elde edilebilen voltaj 0,4 V olmaktadır. Bu nedenle her bir partikül boyutu için çalışılan voltajlar da farklı olmuştur.



Şekil 4. Farklı partikül boyutlarına göre sabit voltajda sıcaklık artışına bağlı akım değerlerinin değişimi, (i) Partikül boyutu: 1,0-0,5 mm, 0,7 V, (ii) Partikül boyutu: 0,50-0,25 mm, 0,4 V, (iii) Partikül boyutu: <0,25 mm, 0,3 V



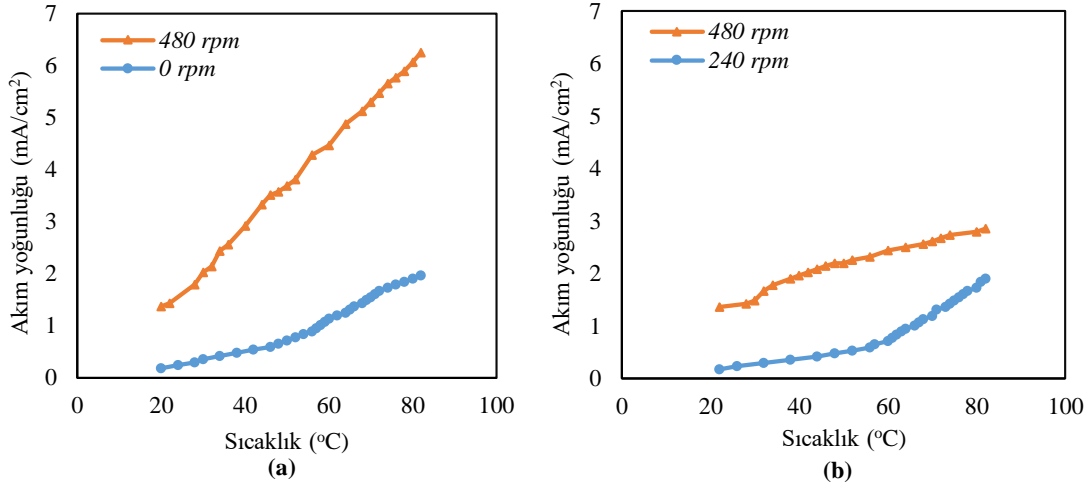
Şekil 5. Farklı partikül boyutlarına göre 80°C sabit sıcaklıkta voltaj artışına bağlı akım yoğunluğu değerlerinin değişimi, (i) Partikül boyutu: 1,0-0,5 mm, (ii) Partikül boyutu: 0,50-0,25 mm, (iii) Partikül boyutu: <0,25 mm

Kömür partikül boyutunun küçük olmasının elektroliz verimini artırıcı etkisi olduğu bilinmektedir [8]. Yapılan deneyler de küçük partikül boyutunun akım yoğunluğunu artırıcı etkisi olduğunu gösterir niteliktedir. Partikül boyutunun küçülmesi ile daha geniş bir yüzey alanı elde edilmesi ve hücrede oluşan dirençlerin azalmasına bağlı olarak akım yoğunluğunun artış göstermiştir.

Karıştırmanın ve karıştırma hızının kömür elektrolizinde akım yoğunluğuna etkisini belirlemek amacıyla kömür-su karışımı hiç karıştırmanın olmadığı, 240 ve 480 rpm karıştırma hızlarında elektroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Anot ve katotta 16,8 cm² aktif yüzey alanlı Cu elektrot kullanılmış ve katkı maddesi olarak FeSO₄ eklenmiştir. Partikül boyutu ile ilgili yapılan deney sonuçlarına dayanarak karıştırma hızının etkisi <0,25 mm partikül boyutundaki kömür parçacıkları ile yürütülmüştür. Sabit voltaj altında farklı karıştırma hızlarında sıcaklık artışına bağlı elde edilen akım yoğunluğu değerlerinin değişimi Şekil 6'da verilmiştir.

Karıştırma hızının artması ile elde edilen akım yoğunluğu değerlerinin arttığı bilinmektedir. Hiç karıştırmanın olmadığı durumda akım elde edilebilen en düşük voltaj değeri, karıştırma yapıldığındaki voltaj değerine göre daha yüksek olmaktadır. İşlemlerde kullanılan elektrik enerjisini minimumda tutabilmek adına mümkün olan en düşük voltajda çalışılmak istenmiştir. Karıştırma etkisinin belirlenmesi amacıyla 0 ve 480 rpm hızları kendi aralarında, karıştırma hızının etkisinin belirlenmesi amacıyla ise 240 ve 480 rpm hızları ayrıca kendi aralarında değerlendirilmiştir. Şekil 6a'da karıştırma etkisinin belirlenmesi

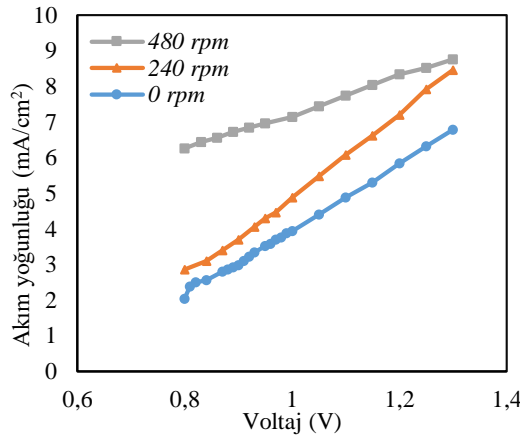
amacıyla 0 ve 480 rpm hızlarında akım değerleri ölçülerek hesaplanan akım yoğunluğu değerleri görülmektedir. Şekil 6b’de ise karıştırma hızının etkisinin belirlenmesi amacıyla 240 ve 480 rpm hızlarında yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar verilmiştir.



Şekil 6. Sabit voltaj altında farklı karıştırma hızlarında sıcaklık artışına bağlı akım yoğunluğu değerlerinin değişimi, (a)0 rpm-480 rpm, 0,8 V, (b)240-480 rpm, 0,3 V

Kömür partikülleri su ile homojen bir karışım oluşturmadığından karıştırma yapılmadığında hücrede kütle aktarım direnci meydana gelmektedir [25]. Karıştırma sağlanması ile hücrede meydana gelen bu dirençler olabildiğince azaltılmaktadır. Şekil 6a söz konusu durumu destekler nitelikte bir sonuçtur. Karıştırma hızının artmasıyla ise dirençler minimize edilebilir ve hızın artmasıyla direnç azaldığı için akım yoğunluğu artmıştır (Şekil 6b). Ancak 480 rpm üzerinde hücrede girdap oluşumu gözlemlendiğinden daha yüksek karıştırma hızları tercih edilmemiştir.

80°C sabit sıcaklıkta voltaj artışına bağlı akım yoğunluğu değerlerinin değişimi ise Şekil 7’de gösterilmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere, karıştırma hızının artmasıyla elde edilen akım yoğunluğu değerleri de artış göstermiştir. Bu durum, elektroliz hücresindeki kömür-su karışımının karıştırma hızının artmasıyla kütle aktarım direncinde meydana gelen azalmadan dolayı, kömür partikülleri ile anot yüzeyi arasındaki etkileşimin artmasının bir sonucudur. Bu etkileşimin artması ise karıştırma hızına bağlı olarak akım yoğunluğunun artmasıyla sonuçlanmaktadır [25].

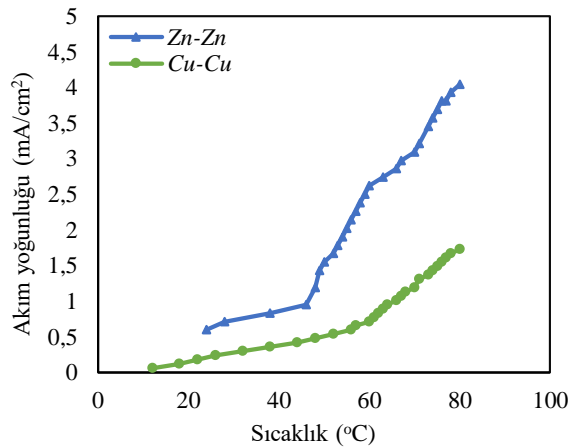


Şekil 7. Farklı karıştırma hızlarına göre 80°C sabit sıcaklıkta voltaj artışına bağlı akım yoğunluğu değerlerinin değişimi

Şekil 7’den görülebileceği gibi 0 rpm ve 240 rpm karıştırma hızlarında 80°C sabit sıcaklıkta voltaj artışına bağlı akım yoğunluğu değerlerinin artışı 480 rpm’e göre daha yüksek bir eğilim göstermektedir. Ancak çalışmanın amacına uygun olarak kullanılan enerjiyi minimumda tutabilmek adına mümkün olan en düşük

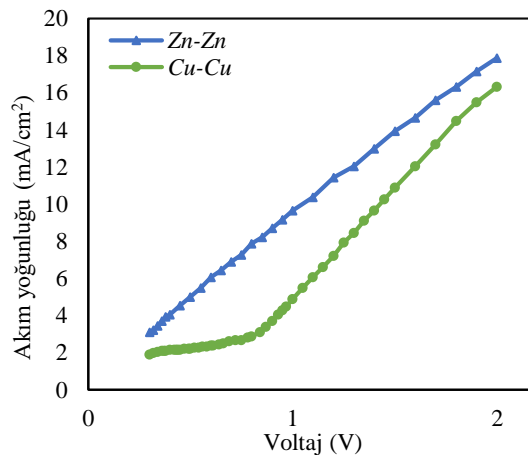
voltajda çalışmak tercih edilmelidir. Yapılan işlem suyun elektrolizi ile kıyaslandığında; suyun elektrolizinde teorik voltaj olan 1,23 V değerinin aşılması, enerji verimliliği açısından istenen bir durum değildir. Bu bağlamda Şekil 7 incelendiğinde, 0 ve 240 rpm karıştırma hızlarındaki akım yoğunluğu eğrileri, voltaj artışına bağlı daha dik bir eğilim gösterse de, 1,23 V altındaki voltaj değerlerinde 480 rpm karıştırma hızında elde edilen değerlerin enerji verimliliği bakımından daha uygun olduğu görülmektedir.

Anot ve katotta Cu elektrot kullanılarak gerçekleştirilen fiziksel parametre deneylerinde (Fe^{+2}/Fe^{+3} katkısı, partikül boyutu, karıştırma hızı) en yüksek akım yoğunluğu değerleri Fe^{+2}/Fe^{+3} lü ortamda, <0,25 mm partikül boyutunda ve 480 rpm karıştırma hızında elde edilmiştir. Bu şartlarda elektrolizde akım yoğunluğuna elektrot malzemesinin etkisinin belirlenebilmesi için Cu/Cu yerine aynı koşullarda Zn/Zn elektrot kullanılarak deneyler yapılmıştır. Cu ve Zn elektrodun elektroliz performanslarını karşılaştırabilmek adına Cu elektrot ile yapılan deneylerdeki tüm parametreler sabit tutulmuştur (çözelti miktarı, elektrolit miktarı, $FeSO_4$ katkısının miktarı, elektrotlar arası mesafe). Anotta ve katotta kullanılan Zn elektrodun aktif elektrot yüzey alanı $8,4 \text{ cm}^2$ 'dir. Cu elektrotlu sistem ile verileri karşılaştırabilmek adına Zn elektrot için de <0,25 mm partikül boyutlu kömür-su karışımlarına 0,3 V sabit voltaj uygulanmıştır. Her iki elektrot malzemesi için 0,3 V sabit voltaj altında sıcaklık artışına bağlı elde edilen akım yoğunluğu değerlerinin değişimi Şekil 8'de ve 80°C sabit sıcaklıkta voltaj artışına bağlı akım yoğunluğu değerlerinin değişimi ise Şekil 9'da karşılaştırmalı olarak verilmektedir.



Şekil 8. 480 rpm karıştırma ortamında 0,3 V sabit voltaj altında sıcaklık artışına bağlı akım değerlerinin elektrot malzemesine göre değişimi

Sıcaklığın artması ile Cu elektrot kullanılan deneylerde olduğu gibi Zn elektrotlu deney sisteminde de akım yoğunluğu değerleri artmaktadır. Karşılaştırma yapıldığında, Zn elektrot kullanıldığında Cu elektroda göre 80°C sabit sıcaklıkta akım yoğunluğu değerleri 2,3 katına çıkmaktadır.



Şekil 9. 480 rpm karıştırma ortamında 80°C 'de voltaj artışına bağlı akım yoğunluğu değerlerinin elektrot malzemesine göre değişimi

Her iki elektrotta da voltaj artışına bağlı akım yoğunluğunun artmasıyla birlikte, Zn elektrot kullanıldığında, örneğin 1 V için akım yoğunluğu değerleri Cu elektroda göre 2 kat daha fazladır (1 V için; Cu elektrotta 4,88 mA/cm², Zn elektrotta 9,64 mA/cm²).

Yapılan çalışma bir ön çalışma olduğu için kömürün içerisindeki diğer organik ve özellikle inorganik bileşenlerin olası etkileri dikkate alınmamıştır. Ancak karbonlu bileşiklerin haricinde kullanılacak kömürün yapısında bulunan diğer bileşiklerden kaynaklı farklı ürünler de oluşabilir. Voltaj değişikliğine bağlı olarak gerçekleşebilecek reaksiyonlar aşağıda verilmiştir:



Gerçekleşebilecek reaksiyonların Gibbs serbest enerjileri sırasıyla kJ/mol cinsinden; 99,74, 173,88, 525,54 ve 561,03 olup, teorik hücre potansiyelleri V cinsinden; 0,52, 0,45, 1,36 ve 1,45'dir. Anot bölgesinde voltaj değişikliğine bağlı olarak reaksiyonlarda belirtilen ürün gazlarının çıkma olasılığı vardır. Ancak Eşitlik 8 ve 9 ile gösterilen reaksiyonların gerçekleşebileceği yüksek voltaj değerlerine çıkılması tercih edilmediğinden bu reaksiyonlarda belirtilen ürün gazlarının çıkması olası değildir. Bu çalışmanın sonraki aşamalarında anot bölgesinden çıkan gazların analizleri yapılarak bu öngörülerin ne kadar gerçekleştiği ayrıca incelenecektir.

4. SONUÇ (CONCLUSION)

Hidrojen üretiminde yüksek saflık açısından en uygun yöntem olan elektrolizde kaynak olarak kömür kullanımı ile, yöntemdeki maliyet ve yüksek enerji gereksinimi problemi aşılabilmektedir. Çünkü elektroliz işlemi için gereken enerjinin %60'ı karbon kaynağından yani kömürden sağlanabilmektedir [14]. Kömür elektrolizinde işlemi etkileyen birçok parametre bulunmaktadır. Yapılan çalışmada sıcaklık, Fe⁺²/Fe⁺³ iyonunun katkısı, kömür partikül boyutu, karıştırma hızı ve elektrot malzemesi parametrelerinin elektroliz işleminden elde edilen akım yoğunluğuna etkileri incelenmiştir. Çan kömürünün elektrolizi için farklı parametreler ile, akım yoğunluğuna bağlı hidrojen üretimine yönelik literatüre uygun bir yaklaşım ile, çalışmalar yürütülmüştür. Akım yoğunluğunun hidrojen üretimi ile doğrudan bağlantılı olduğu düşünülürse, bahsedilen elektroliz hücresi için en yüksek hidrojen üretim verimine Zn/Zn elektrot kullanıldığında, yüksek sıcaklıkta, Fe⁺²/Fe⁺³ katkılı ortamda, küçük partikül boyutunda ve yüksek karıştırma hızında ulaşılmaktadır. Elde edilen sonuçlar literatürde benzer çalışmalarla uyumluluk göstermektedir [8,16]. Bununla beraber, literatürde yapılan çalışmalarda kullanılan Pt gibi pahalı elektrot malzemelerine kıyasla daha ekonomik olan Cu ve Zn'nun elektrot malzemesi olarak kullanılabilmesi görülmüştür. Ayrıca, kömürleşme süreci açısından genç sayılan bir kömür olan Çan linyiti ısı değeri nispeten düşük bir kömürdür ve bu sebeple kullanım alanı kısıtlıdır. Yapılan çalışmada olduğu gibi, genç kömürlerin bu tip uygulamalarda değerlendirilmesiyle oldukça verimli sonuçlar elde edilebilmektedir. Farklı kömür tipleri, farklı elektrot malzemeleri, farklı elektrolit ortamlarında daha fazla çalışma yapılarak elde edilen sonuçlar geliştirilebilir ve düşük maliyetli hidrojen üretimi konusuna büyük katkılar sağlanabilir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENTS)

Bu çalışma Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (Proje No: 06/2019-03) tarafından desteklenmiştir. Katkılarından dolayı Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkürlerimizi sunarız.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Peavey, M.A. (2002). *Fuel From Water: Energy Independence With Hydrogen* (10th Edition). Merit Products Inc., 10.
- [2] Momirlan M., Veziroğlu T.N. Current Status of Hydrogen Energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6 (141-179), (2002).
- [3] Santos, D. M. F., Sequeira, C. A. C. Hydrogen production by alkaline water electrolysis. *Quimica Nova*, 36 (8) (1176-1193), (2013).
- [4] Manabe, A., Kashiwase, M., Hashimoto, T., Hayashida, T., Kato, A., Hirao, K., Shimomura, I., Nagashima, I. Basic study of alkaline water electrolysis. *Electrochimica Acta*, 100 (249-256), (2013).
- [5] Zeng K, Zhang D.K. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36 (307-326), (2010).
- [6] Massood, R., Stiegel, G. J. Hydrogen from coal gasification: an economical pathway to a sustainable energy future. *International Journal of Coal Geology*, 65 (173-190), (2005).
- [7] Steinberg, M., Cheng, H.C. Modern and prospective technologies for hydrogen production from fossil fuels, in T. N. Veziroğlu and A. N. Protsenko (eds.). *Hydrogen Energy Progress VII*, 2 (699-740), (1988).
- [8] Coughlin, R. W., Farooque, M. Consideration of electrodes and electrolytes for electrochemical gasification of coal by anodic-oxidation. *Journal of Applied Electrochemistry*, 10 (729-740), (1980).
- [9] Coughlin, R.W., Farooque, M. Hydrogen production from coal, water and electrons. *Nature*, 279 (301-303), (1979).
- [10] Farooque, M, Coughlin, R.W. Anodic coal reaction lowers energy consumption of metal electrowinning. *Nature*, 280 (666-668), (1979).
- [11] Gong, X.Z., Wang, M.Y., Wang, Z., Guo, Z.C. Desulfurization of electrolyzed coal water slurry in HCl system with ionic liquids addition. *Fuel Process Technology*, 99 (6-12), (2012).
- [12] Lam, V., Li, G.C., Song, C.J., Chen, J.W., Fairbridge, C., Hui, R., Zhang, J.J. A review of electrochemical desulfurization technologies for fossil fuels. *Fuel Process Technology*, 98 (30-38), (2012).
- [13] Jin X, Botte, G.G. Feasibility of hydrogen production from coal electrolysis at intermediate temperatures. *Journal of Power Sources*, 171 (826-834), (2007).
- [14] Giddey, S., Kulkarni, A., Badwal, S.P.S. Low emission hydrogen generation through carbon assisted electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (70-74), (2015).
- [15] Becker, M. R., De Souza, M. O., De Souza, R. F., Fiegenbaum, F., Martini, E. M. A. Electrocatalytic activities of cathode electrodes for water electrolysis using tetra-alkyl ammonium-sulfonic acid ionic liquid as electrolyte. *Journal of Power Sources*, 280 (12-17), (2015).
- [16] Abreu, Y.D., Patil, P., Marquez, A.I., Botte, G.G. Characterization of electrooxidized Pittsburgh no.8 coal. *Fuel*, 12 (1-12), (2006).
- [17] Patil, P., Abreu, Y.D., Botte, G.G. Electrooxidation of coal slurries on different electrode materials. *Journal of Power Sources*, 158 (368-377), (2006).

- [18] Hesanova, A., Kınık, H. Titanyum ve karbon keçe üzerine platin ve platin/iridyum kaplama elektrodlarının kömür-su karışımlarının elektrolizindeki etkinliklerinin kıyaslanması. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü e-dergi, 22 (1) (44-53), (2010).
- [19] Botte, G.G., Sahte, N. Assessment of coal and graphite electrolysis on carbon fiber electrodes. Journal of Power Sources, 161 (1) (513-523), (2006).
- [20] Hesanova, A., İçten, O., Meryemoğlu, B. Electrolysis of coal slurries to produce hydrogen gas: Effects of different factors on hydrogen yield. International Journal of Hydrogen Energy, 36 (12249-12258), (2011).
- [21] Gong, X., Guo, Z., Wanga, M., Wanga, Z. Roles of inherent mineral matters for lignite water slurry electrolysis in H₂SO₄ system. Energy Conversion and Management, 75 (431-437), (2013).
- [22] Aboushabana, M. R. (2012). Electrolysis of Coal and Carbon Slurry Suspensions, Doctor of Philosophy Thesis, The University of Texas at Arlington, Texas, USA,7.
- [23] Bockris, J. O., Later, D. W., Murphy, O. J. Products found in the anodic oxidation of coal. International Journal of Hydrogen Energy, 10 (453-474), (1985).
- [24] Gülen, J., Toprak, S., Pişkin, S. Batı Türkiye Kömürlerine Ait Bazı Karakteristik Özellikler, Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi, 2 (1) (27-33), (2012).
- [25] Santos, D.M.F., Sljuki, B., Sequeira, C.A.C., Maccio, D., Saccone, A., Figueiredo, J.L. Electrocatalytic approach for the efficiency increase of electrolytic hydrogen production: Proof-of-concept using platinum-dysprosium alloys. Energy, 50 (486-492), (2013).