



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

**KATAFOREZ KAPLAMA PROSESİNDE OLUŞAN HİDROJEN
GAZININ PIŞIRME FIRININDA DEĞERLENDİRİLMESİNİN
İNCELENMESİ**

ALİ ÖZCAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. ETHEM TOKLU**

DÜZCE, 2019

T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KATAFOREZ KAPLAMA PROSESİNDE OLUŞAN HİDROJEN
GAZININ PİŞİRME FIRININDA DEĞERLENDİRİLMESİNİN
İNCELENMESİ

Ali ÖZCAN tarafından hazırlanan tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Ethem TOKLU

Düzce Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Ethem TOKLU

Düzce Üniversitesi

Doç Dr. Suat SARIDEMİR

Düzce Üniversitesi

Doç. Dr. Kemal ERMİŞ

Sakarya Üniversitesi

Tez Savunma Tarihi: 26/11/2019

BEYAN

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

26 Kasım 2019

Ali ÖZCAN

TEŐEKKÖR

Yüksek Lisans öğrenimimde ve bu tezin hazırlanmasında gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı çok değerli hocam Doç. Dr. Ethem TOKLU'ya en içten dileklerle teşekkür ederim.

Bu çalışma boyunca yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen sevgili Anneme, Babama ve çalışma arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

26 Kasım 2019

Ali ÖZCAN



İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMALAR.....	ix
SİMGELER	x
ÖZET	xi
ABSTRACT	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. KATAFOREZ.....	3
2.1. KATAFOREZ KAPLAMA TEKNOLOJİSİ	3
2.1.1. Kataforez Kaplamanın Avantajları.....	3
2.2. BOYA.....	3
2.3. ELEKTRO KAPLAMA TEORİSİ VE KAPLAMA MEKANİZMASI	4
2.4. FORMÜLASYON.....	7
2.5. KAPLAMA NASIL GERÇEKLEŞİR.....	8
2.5.1. Anodik ve Katodik Kaplama.....	12
2.5.2. Kaplama Süresi İle Akım İlişkisi	12
2.6. ÇEVRESEL ETKİLERİ	13
2.7. KULLANILDIĞI ALANLAR	13
2.8. ANOLİT SİRKÜLASYON SİSTEMİ	13
2.9. FIRINLAR.....	18
2.9.1. Kurutma Fırınları	18
2.9.1.1. Sürekli Fırınlr	19
2.9.1.2. Kutu (box) tipi fırınlar.....	19
2.9.1.3. Sundurma (Kanopi) tipi fırınlar.....	20
2.9.2. Pişirme Fırınları	20
3. HİDROJEN	24
3.1. HİDROJEN TARİHÇE.....	24
3.2. TEMEL ÖZELLİKLERİ.....	25
3.3. FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ	27
3.4. KİMYASAL ÖZELLİKLERİ	27
3.5. HİDROJEN ENERJİSİ	28
3.5.1. Hidrojen Enerjisinin Avantajları	29
3.5.2. Hidrojen Enerjisinin Gereksinimi	30
3.6. HİDROJENİN ELDE EDİLME YÖNTEMLERİ	31
3.6.1. Isıl Yöntemler	31
3.6.1.1. Kısmi Oksidasyon (KO)	31
3.6.1.2. Sıcaklık Özdenetimli Dönüşüm (SÖD)	33
3.6.1.3. Isıl Ayrışma (IO)	33
3.6.1.4. Termokimyasal Su Şoklaması (TKS)	34
3.6.1.5. Gazlaştırma.....	34
3.6.1.6. Piroliz.....	35

3.6.2. Elektroliz	35
3.6.3. Alkali Elektroliz	37
3.6.4. Elektrolizin Genel Termodinamiği	38
3.7. HİDROJEN ENERJİSİNİN EKONOMİSİ	42
4. KATAFOREZ PROSESİNDE AÇIĞA ÇIKAN HİDROJENİN KURUTMA FIRININDA KULLANILMASI	44
4.1. YAKIT OLARAK HİDROJEN	44
4.2. HİDROJEN VE DOĞALGAZIN KARŞILAŞTIRILMASI	45
4.3. HESAPLAMALAR	48
4.4. TÜRKİYE VE DÜNYA'DA KURULU KATAFOREZ ANOTLARININ HİDROJEN ÜRETİM KAPASİTESİ	51
4.5. EKONOMİK ETKİLERİ	52
4.6. ÇEVRESEL ETKİLERİ	52
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	53
6. KAYNAKLAR	54
ÖZGEÇMİŞ	55

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Kataforez tankında boyanın hareketi.	4
Şekil 2.2. Anodik elektro kaplama.	5
Şekil 2.3. Katodik elektro kaplama.	6
Şekil 2.4. Kataforez boya banyosundaki maddeler.	7
Şekil 2.5. Fenoksi katkılı boya filmi prensibi.	8
Şekil 2.6. Boya filmi kalınlığı ile uygulanan voltajın ilişkisi.	9
Şekil 2.7. Elektriksel köprü oluşturulurken karşılaşılan dirençler.	10
Şekil 2.8. Kaplama süresi ile akım geçişi ilişkisi.	12
Şekil 2.9. Anodik ve Katodik Reaksiyonlar.	14
Şekil 2.10. Anolit Sistemi.	15
Şekil 2.11. Anot detaylı parça gösterimi.	16
Şekil 2.12. Anot reaksiyonu.	17
Şekil 2.13. Konveksiyonlu indirekt ısıtmalı sürekli tip boya pişirme fırını a) Genel Görünüş Resmi b) Fırın Kesiti c) Isı Jenaratör Kesiti d) Fırın Kesiti.	21
Şekil 3.1. Periyodik cetvel.	25
Şekil 3.2. Hidrojen molekülünün atomik yapısı.	26
Şekil 3.3. Termal ayrışmanın teorik verimi.	40
Şekil 3.4. T sıcaklığında elektroliz işleminin şematik gösterimi.	41
Şekil 3.5. 1 atm basınçta elektroliz için sıcaklığa bağlı enerji gereksinimi.	42
Şekil 4.1. Hidrojenin fırında kullanılması şematik gösterim.	44
Şekil 4.2. Akıma Göre Hidrojenin Üretim Grafiği.	50
Şekil 4.3. Kaplama Süresince Akım – Zaman Grafiği.	51

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa No

Çizelge 2.1. Ampere göre gerekli akış.....	18
Çizelge 2.2. Elektrot kompozisyonu.....	18
Çizelge 3.1. Hidrojenin atomik özellikleri.....	26
Çizelge 3.2. Hidrojenin fiziksel özellikleri.	27
Çizelge 3.3. Fındık kabuğunun gazlaştırılması sonucu açığa çıkan gazlar ve hacimsel yüzdeleri.	31
Çizelge 3.4. Hidrojen üretim yöntemleri karşılaştırma tablosu.	32
Çizelge 3.5. Doğal Alkali Elektrolizin Genel Özellikleri.	38
Çizelge 4.1. Doğal Gaz ve Hidrojen Gazının Karşılaştırma Tablosu.	45
Çizelge 4.2. Emniyet faktörlerine göre yakıtların sıralanması.	46
Çizelge 4.3. Hidrojen Gazının Özellikleri.	47



KISALTMALAR

AED	Anodik elektro kaplama
CED	Katodik elektro kaplama
ED	Elektro kaplama
EDC	EDC elektrodunun diyaliz hücre gövdesine alındığı yer. Silinirik hücre EDCORE® membranı ve PVC kısımlarından oluşur. (Avrupa standartlarında-metrik sistemde-sıkı bir diyaliz hücresi oluşturması için bir araya getirilmiştir.)
KK	Kataforez kaplama
OEÜ	Orijinal Ekipman Üreticisi



SİMGELER

A	Amper
C	Columb
I	Akım
P	Güç (elektrik akımı için)
R	Direnç
V	Volt , Gerilim
Q	Birim zamanda kurutucu ile çevresi arasındaki ısı alışverişi
σ	Öz İletkenlik
Ω	Ohm
ρ	Rezistivite



ÖZET

KATAFOREZ KAPLAMA PROSESİNDE OLUŞAN HİDROJEN GAZININ PIŞİRME FIRININDA DEĞERLENDİRİLMESİNİN İNCELENMESİ

Ali ÖZCAN

Düzce Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Ethem TOKLU

Kasım 2019, 54 sayfa

Günümüzde küresel ısınma nedeniyle oluşan çevresel etkiler giderek artmaktadır. Bu tezin amacı kataforez prosesinde oluşan hidrojen gazının kurutma fırınında değerlendirilerek, daha az yakıt harcanması ve yanma sonucu ortaya çıkan kirletici gazların azaltılması amacıyla araştırma yapmaktır. Böylelikle işletmenin tasarruf edeceği yakıt miktarının hesaplanması, çevreye salınan emisyonun azaltılması ve olumlu çevresel etkilerin incelenmesidir. Dünya çapında kurulu 3000 den fazla boyahane bulunmaktadır ve küresel çapta konunun değerlendirilmesi yapılacaktır.

Anahtar sözcükler: Elektroliz, Hidrojen geri kazanımı, Kataforez, KTL, Pişirme fırını.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE EVALUATION OF HYDROGEN GAS IN CATAPHORESIS COATING PROCESS IN THE COOKING FURNACE

Ali ÖZCAN

Düzce University

Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Mechanical
Engineering

Master's Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ethem TOKLU

November 2019, 54 pages

Nowadays, environmental effects due to global warming are increasing. The aim of this thesis is to evaluate the hydrogen gas produced in the cataphoresis process in the drying furnace, to make less research and to reduce the pollutant gases caused by combustion. This is to calculate the amount of fuel that the enterprise will save, reduce the emission to the environment and examine the positive environmental impacts. There are more than 3000 paint shops installed around the world and the issue will be assessed globally.

Keywords: Cooking furnace, E-coating, Electrodialysis, Hydrogen recovery, KTL.

1. GİRİŞ

Günümüzde küresel ısınma nedeniyle oluşan çevresel etkiler giderek artmaktadır. Küresel ısınmanın etkileri doğayı ve Dünyadaki yaşamı daha çok tehdit etmektedir. Küresel ısınmaya sebep olan en büyük etkenlerden biri fosil yakıtların kullanılmasıdır. Fosil yakıtların kullanımını azaltmak küresel ısınmanın azaltılmasına yardımcı olmaktadır. Bu sebeple fosil yakıtların yerine alternatif olarak kullanılabilircek çevreci yakıt tipleri veya alternatif yöntemler Dünyayı korumak için fayda sağlamaktadır. Metallerin paslanmaya karşı korunmasında en etkili yöntemlerden biri olan ve yaygın olarak otomotiv, beyaz eşya, yedek parça sanayiinde kullanılan kataforez kaplama yöntemi elektrik akımı ile boya pigmentlerinin metale kaplanması yöntemi olarak bilinir. Kaplama esnasında metalden geçen akım sebebi ile kaplanan parçanın üzerinde hidrojen gazı açığa çıkar. Açığa çıkan hidrojen gazı kataforez proseslerinde havaya karışmakta ve havalandırmadan dışarı atılmaktadır. Bu tezde, kataforez prosesinde oluşan hidrojen gazının kurutma fırınında değerlendirilmesi üzerine çalışılmıştır.

Proseste ortaya çıkan hidrojenin gazının yeniden kullanılma metodu bu tez çalışmasında Şekil 4.1 ile gösterilmiştir. Ayrıca kazanılan hidrojen ve miktarı ve eşdeğer doğalgaz karşılığı Başlık 4.5 Ekonomik Etkileri kısmında paylaşılmıştır.

Yapılan çalışma sonucunda;

- Elde edilip pişirme fırınında yeniden değerlendirilen hidrojen gazının, pişirme fırınında daha az yakıt tüketimi
- Yanma sonucu ortaya çıkan kirletici gazların azalma miktarı
- İşletmenin tasarruf sağlayarak doğalgaz tüketimini azaltması ve tasarruf etmesi
- Elde edilen hidrojenin yanma fırında değerlendirilmesi ile tüm Dünya’da genel olarak kullanılan kataforez prosesinde petrol veya elektrikli fırınlarda enerjiden tasarruf sağlanmasının hesaplamaları

incelenmiştir.

Yapılan İngilizce ve Türkçe literatür taramalarında kataforez prosesinden hidrojen elde edilmesi ile ilgili yayın bulunamamıştır. Bu yönü ile de bu tez çalışması kataforez prosesinden hidrojen elde edilmesi ve değerlendirilmesi ile ilgili bugüne kadar yapılmış olan ilk çalışmadır. Kataforez boyahanelerinin arge çalışmalarına katkı sağlaması amaçlanmıştır.

Literatür taramasında; kataforez prosesi, hidrojen, doğalgaz, elektroliz konularındaki kaynaklardan faydalanılmıştır. Yararlanılan kaynaklar, kaynaklar kısmında paylaşılmıştır.



2. KATAFOREZ

2.1. KATAFOREZ KAPLAMA TEKNOLOJİSİ

Kataforez kaplama (KK), elektrik akımı geçirilen bir boya banyosuna daldırılan malzemenin yüzeyinde mikron seviyesinde bir kaplamanın gerçekleştiği, elektrokimya prensiplerine dayanan bir prosestir. Metal parçaların korozyon direncini maksimum seviyesine çıkarmak için uygulanır.

1960'lı yılların başında keşfedilen bu sistem 1975'den itibaren otomotiv alanında yaygın kullanıma sahip olmuştur. 1979-1989 yılları arasında gelişime devam eden uygulama günümüzde en güvenli korozyon koruma yöntemidir. KK'nın tuz testinde gösterdiği performansı diğer yöntemlerle kıyaslandığında üstün fark açıkça görülmektedir [1], [2].

KK teknolojisinin diğer boya sistemlerine göre avantajlarının olması teknolojinin bugün birçok alanda yaygınlaşmasına neden olmuştur.

2.1.1. Kataforez Kaplamanın Avantajları

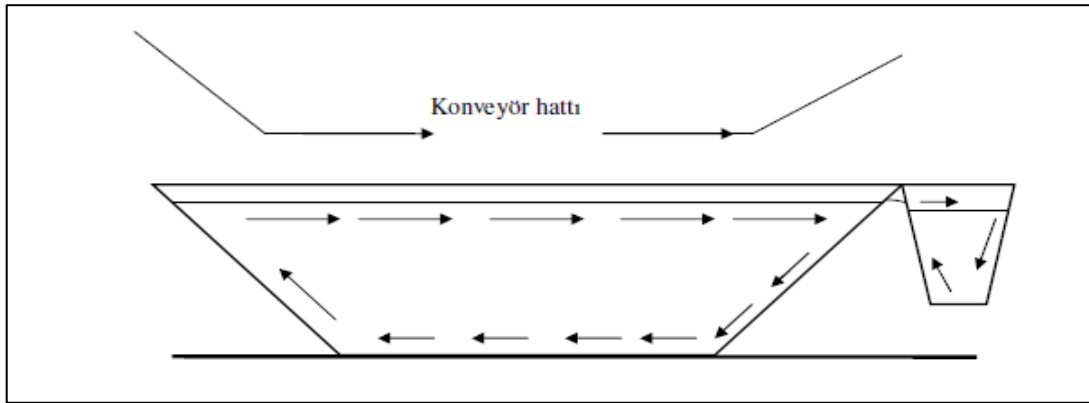
- Kompleks malzemelerin iç kısımlarının, kenar ve köşelerinin rahatlıkla kaplanabilmesi,
- Tüm yüzeylerde boya kalınlığının eşit olması,
- Su bazlı oluşundan dolayı havayı ve suyu kirletmemesi,
- Yangın tehlikesinin az oluşu,
- İnsan sağlığına zararının olmaması,
- Uygulama kolaylığı sistemin avantajlarından [3].

2.2. BOYA

Uygulama alanına göre hem astar hem de tek ve son kat olarak kullanılabilen, genellikle üretici firmalar tarafından siyah renkte üretilen boyadır. Özellikle dış ortamda yoğun olarak kullanılan, metal parçalardan üretilen ürünlerin karşılaştığı en önemli sorun paslanmadır. Bu durum; ürün ömrünü çok büyük ölçüde kısaltır. Bu boya ve boyama

yöntemi olumsuz etkiyi en aza indirmekte, hatta ekonomik ömür açısından bu sorunu ortadan kaldırmaktadır. Fakat uygulanan bu proses tek renk uygulamasında ekonomiktir. Toz boya ve yaş boya sistemleri ile karşılaştırıldığında ilk yatırım maliyeti yüksektir. Özel renk talebi durumunda maliyet arttığından kataforez boya astar olarak kullanılıp üzerine tercihe bağlı olarak yaş veya elektrostatik toz boya uygulanmaktadır [4].

Boya partiküllerinin banyoda asılı kalması, yabancı maddelerden arındırmak için banyonun filtre edilmesi ve kaplama prosesi ve pompalar yüzünden oluşan ısının yayılması için boya kataforez banyosunda devamlı olarak devir daim ettirilir. Boya tankında en uygun karıştırma biçimi yuvarlanma şeklindedir. Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Kataforez tankında boyanın hareketi.

Bu hareket tank yüzeyine ve zeminine yerleştirilen boya sirkülasyon tesisatı üzerindeki püskürtme memeleri ile sağlanır [1].

Kataforez boyalara ait PH değerleri 4,5 – 6 arasında olup oldukça aşındırıcıdır. Bu yüzden tesisatta paslanmaz ve PVC malzemeler kullanılır.

2.3. ELEKTRO KAPLAMA TEORİSİ VE KAPLAMA MEKANİZMASI

ED (Elektro kaplama), sıvı bir ortamda süspansiyon halindeki koloidal parçacıkların bir elektrik alanının (elektroforez) etkisi altında göç etmesi ve bir elektrot üzerine biriktirilmesidir.

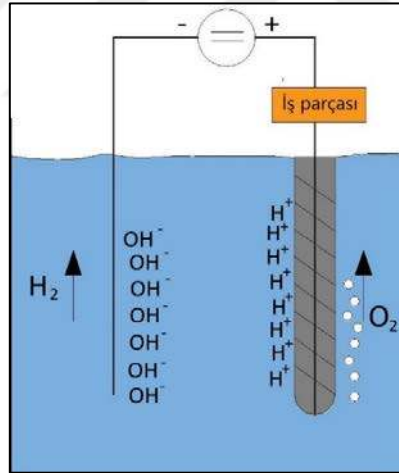
ED uygulamasının koşulları aşağıdaki aşağıda tanımlanmıştır.

- Boyanın kendisi koloidal bir elektrolit veya koloidal bir elektrolitle sabitleştirilmiş bir dispersiyonu olmalıdır.

- Kaplamanın gerçekleşmesi için metal malzeme elektrotlardan birini oluştururken daldırma tankı diğer elektrotu oluşturur.
- Kaplanacak malzeme doğru akım verilerek 1–3 dakika daldırma tankında bekler ve bu süre içinde bir dizi elektrokimyasal tepkime sonucu malzeme kaplanır.
- Daldırma banyosundan çıkarılan malzeme üzerine mekanik olarak yerleşmiş çok ince, gevşek boya tabakası yıkanarak temizlenir.
- Belirli bir ön buharlaşma süresinden sonra malzeme pişirme fırınında kurutulur.

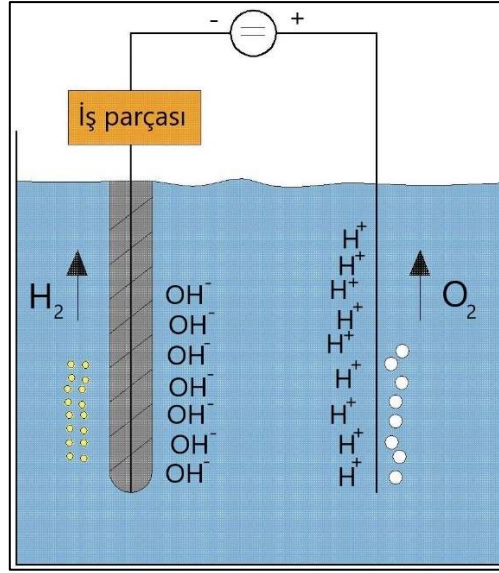
Genel olarak tanımlanan bu sistemin iki farklı uygulaması vardır. Kaplanacak malzemenin devreye anot olarak bağlanması ile oluşan sürece "anaferez", elde edilen kaplamaya "anoforetik elektro kaplama" veya "anodik elektro kaplama" (AED) denir. Kaplanacak malzeme elektrik devresinin katodu konumundaysa, oluşan sürece "kataforez", elde edilen kaplamaya ise "kataforetik elektro kaplama" veya "katodik elektro kaplama" (CED) denir.

- Anodik ED: Kaplanacak parça anottur. Reçine ise katyon verir. Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Anodik elektro kaplama.

- Katodik ED: Kaplanacak parça katottur. Reçine anyon verir. Şekil 2.3’te gösterilmiştir.

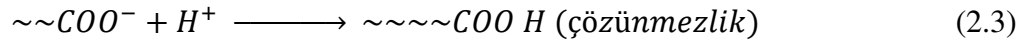
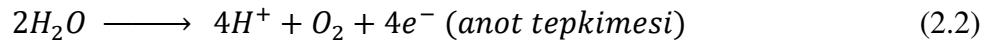
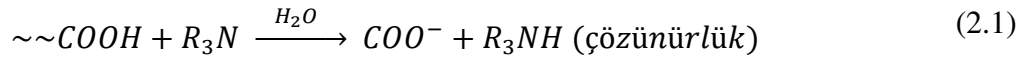


Şekil 2.3. Katodik elektro kaplama.

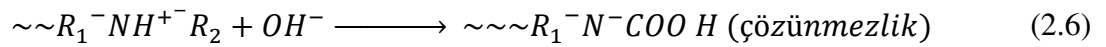
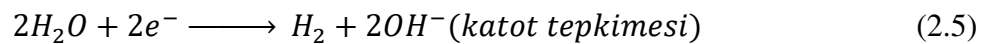
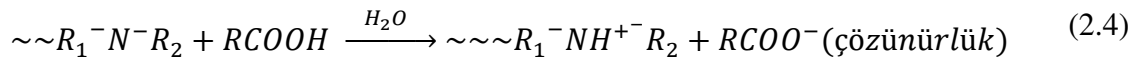
ED süresince bir dizi elektrokimyasal tepkime yer alır. Bunlar;

- Reçinenin çözünürlüğünün (solubilization) sağlanması ve iyonlaşması,
- Suyun elektrolizi,
- Reçine çözünmezliğinin (insolubilization) sağlanmasıdır.

Anodik ED’de bu tepkime dizisi:

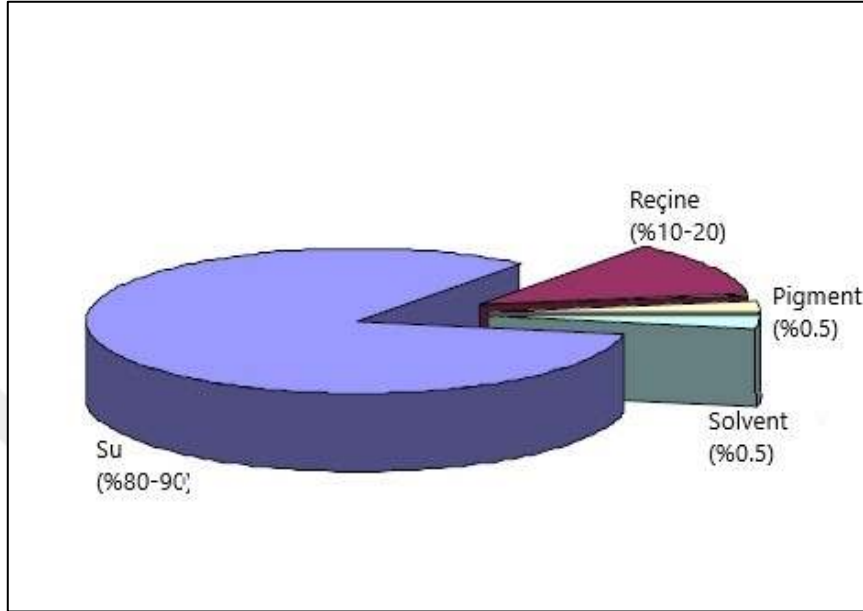


Katodik ED’de ise bu tepkime dizisi: [1], [2], [5]



2.4. FORMÜLASYON

ED sistemlerinde kullanılan ürünlerin formülasyonları diğer boyaların genel yapısından çok farklı değildir. Kataforez astarı oluşturan kimyasal maddeler 3 grupta toplanabilir. Şekil 2.4 Kataforez boya banyosundaki maddeleri göstermektedir.



Şekil 2.4. Kataforez boya banyosundaki maddeler.

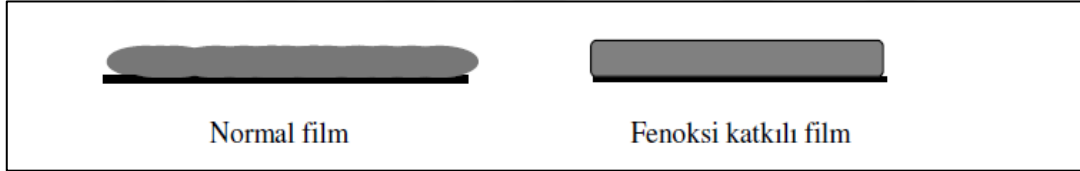
- Reçine (%10–20)
- Pigmentler (%0–5)
- Solventler (çözücüler) ve katkı maddeleri (%0–5)

Reçine, boyadan beklenen korozyon dayanımı, UV dayanıklılığı gibi özellikleri sağlayan, boya filminin bel kemiğidir. Boya üreticileri, bu kimyasallardan, ürüne beklenen özellikleri (kalite, maliyet, çevre etkileri) sağlayabilmesi için çeşitli düzenlemeler oluşturularak, belirli derecelerde katkıda bulunur. Bunlar genellikle akrilik, epoksi veya her ikisini içerir. Epoksi polimerleri korozyon ve kimyasal dirençleri ile, akrilik polimerleri ise UV dirençleri ve renk kontrolleri ile bilinirler. Bunların kombinasyonu da belirtilen niteliklerin kombinasyonunu sunar. Bileşim diğer boya benzeri malzemelerden çok farklı olmasa da ED sistemlerinde kullanılan ürünlerin reçinesi diğerlerinden çok farklıdır. Bu reçineler iyonize edilebilir reçinelerdir. Pigment pastalar, özel reçineler, renk veren pigmentler, dolgular ve su-solvent karışımında hazırlanırlar. Renk pigmentleri boya filmine renk, parlaklık ve korozyon direnci sağlarlar. Dolgu maddeleri, boyanın dolum

gücünü artırır ve içerdiği çeşitli bileşikler sayesinde kaplama reaksiyonunu hızlandırır. Dolguların önemli özelliklerinden bir diğeri, kataforez sistemi elemanlarına (borular, vanalar, vb.) pasivasyon özelliği sağlayıp korozyona karşı korurlar. Kataforez boyalarda hem organik hem de inorganik tip pigmentler kullanılabilir. Kullanılan ana pigmentler TiO_2 ve karbon siyahıdır. Dolgular, çeşitli silikat bileşikleri ve çeşitli inorganik malzemelerdir. Silikat bileşikleri, yüzeye pürüzsüz bir görünüm verir.

Kataforez sistemi, çözücü olarak saf su, bütül glikol ve fenoksipropanol içerir. Bathabütül glikol pigmenti pastadan, fenoksi ise reçineden gelir. Ek olarak, buharlaşma ve reaksiyonların bir sonucu olarak kaybolan çözücü ve su, besleme yoluyla banyoya verilir.

Solventlerin kataforez banyo içinde oldukça düşük miktarda bulunmalarına karşın çok önemli görevleri vardır. Bütül glikol boyanın iyi nüfuz etmesini ve yüksek film vermesini sağlar. Aynı zamanda pigment pasta ile reçinenin sulu bir ortamda karışmasına yardımcı olur. Fenoksi ise bünyesinde özel bir reçine, su ve bütül glikol bulunduran özel bir solvent/katkı maddesidir. Fenoksinin su içinde çözünürlüğü bütül glikol kadar kuvvetli değildir. Fenoksi film yapısının içine girerek reaksiyon verir ve pürüzsüz film görünümünü sağlayarak yüzey yayılmasını sağlar. Şekil 2.5’de gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Fenoksi katkılı boya filmi prensibi.

Sudaki çözünürlüğü düşük olması nedeniyle, fenoksi banyoya temiz bir UF tankından veya reçine/emülsiyon pompasından çok yavaş bir şekilde sokulur.

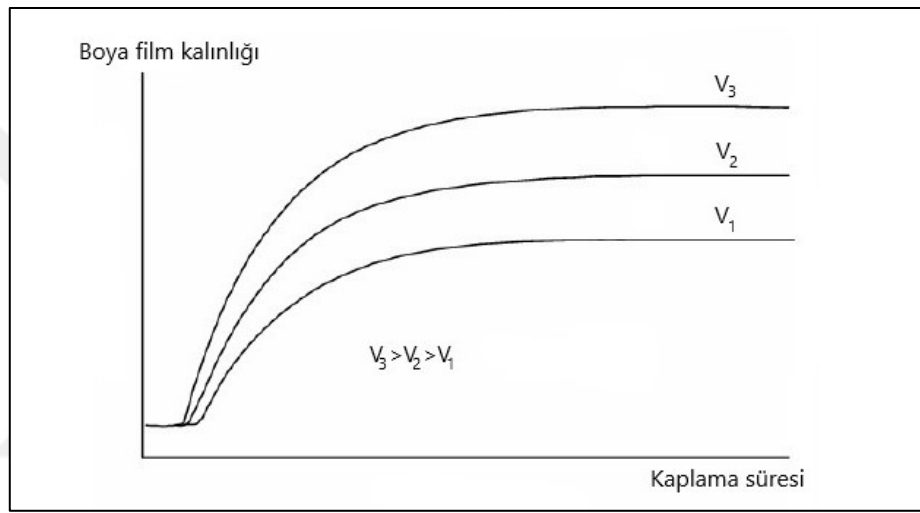
Elektro kaplama banyosunun ana bileşeni deiyonize su olup, banyonun %80-90’ını kapsar. Deiyonize su, reçineler, pigmentler ve solventler için taşıyıcı görevi görür.

2.5. KAPLAMA NASIL GERÇEKLEŞİR

Elektro kaplamanın temeli, birbirlerini çeken karşıtlar ilkesidir. Boya, malzemenin elektro kaplama banyosuna daldırılması ve malzeme ile elektrotlar arasındaki banyoya elektrik akımı uygulanmasıyla uygulanır. Bu sistemde doğru akım kullanılır. Gerilim uygulandığında, malzeme ve çalışma elektrotları, biri pozitif yani anot diğeri ise negatif

yani katot olan zıt kutuplara sahip olacaktır. Gerçekleşen kaplama malzemeyi elektriksel olarak izole ettiğinden işlemi yavaşlatır. Sistem böylece kendini sınırlamış olmaktadır. Boya iyonlaştığı zaman önce karşı elektroda yakın kısımlara hücum ederek kaplama sağlanır. Kaplanıp, elektriksel olarak izole olan bu kısımlardan sonra boya, daha girintili kısımlara doğru harekete geçmeye zorlanır ve açık metal kısımları tamamen kapsayacak biçimde kaplanır. Daha fazla kaplama uygulanamayacak şekilde yüklenen tüm bölgeler tamamen homojen bir şekilde kaplanmış olur.

Malzemeye uygulanan gerilim miktarı, parça üstünde oluşan boya filmi kalınlığı için birincil kontrol değeridir. Şekil 2.6’da gösterilmiştir.



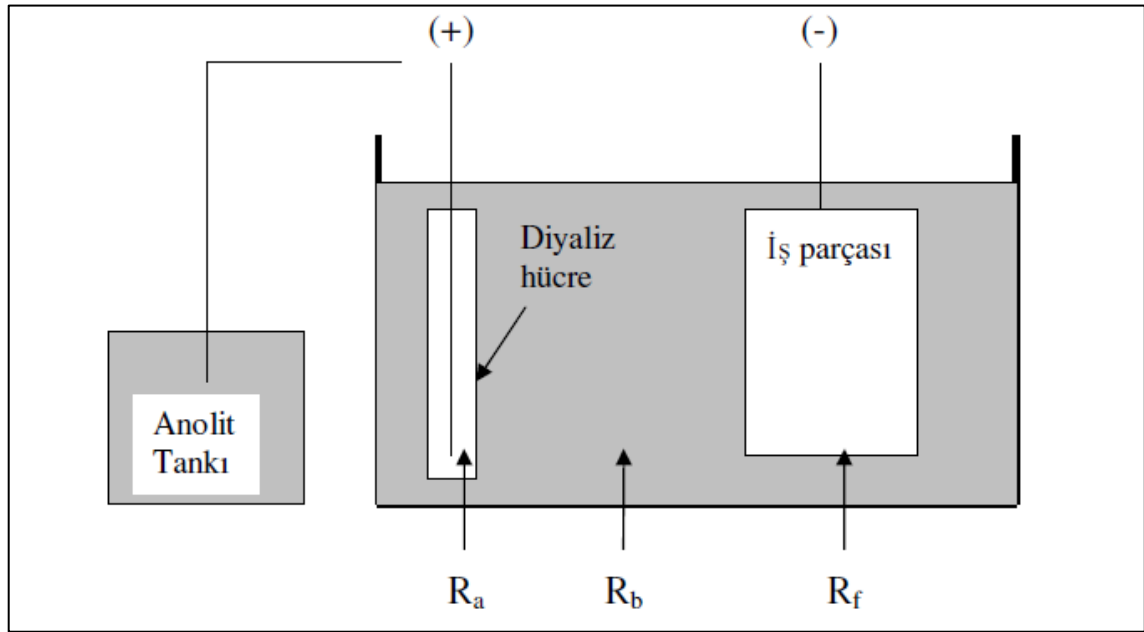
Şekil 2.6. Boya filmi kalınlığı ile uygulanan voltajın ilişkisi.

Boya uygulandığında, kaplanmış film tabakası yalıtkan veya direnç görevi görür. Ohm kanununun kapsadığı alanlarda, elektrik direnci arttıkça elektrik akımı düşecektir. Sistemin bu kendi kendini sınırlayan özelliği, uygulamanın aynı kalınlıktaki karmaşık şekilli malzemeleri kaplamasını sağlar.

Kaplama kalınlığını artırmak için uygulanan doğru akımın sürekli yükseltilmesi doğru bir yol değildir. Uygulanan yüksek akım Hidrojen (H_2) çıkışına ve aşırı ısınmaya neden olur. Bu yüzden kaplamada yırtılmalar ve hatalar olur. Bu kritik noktaya yırtılma voltajı 'Rupture voltage' denir. KK sürecinde oluşan temel reaksiyonlardan başka yan yan reaksiyonlarda vardır. Bunlardan biri özellikle AED'lerde metalin elektrokimyasal çözünmesidir. Bahsedilen yan reaksiyon sonucu $Fe_2O_3H_2O$ oluşur. Bu bileşik tipik kırmızı renkli demir oksit (pas) olup sarı lekelenmelere neden olur. Korozyon dayanımı

performansını sınırlayan bu sorun önemlidir. Bu nedenle lekelenmelerin katodik elektro kaplamada çok az olması katodik elektro kaplamaya geçişin nedenlerinden biridir.

KK'da gerçekleşen kimyasal reaksiyonların, güç kaynağı ile sağlanan elektriksel alan tarafından gerçekleştiğini ifade etmiştik. Anot ile katot arasında elektriksel köprü kurulurken karşılaşılan üç direnç vardır. Bunlar R_a (anolit direnci), R_b (boya direnci) ve metal yüzeye kaplama yapıldığı anda ortaya çıkan R_f (film direnci) olarak sıralanır. Şekil 2.7'de gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Elektriksel köprü oluşturulurken karşılaşılan dirençler.

Formülize edersek;

$$V = I \times R \text{ (Ohm Kanunu)} \quad (2.7)$$

Sistemin toplam direnci;

$$R = R_a + R_b + R_f \quad (2.8)$$

Ohm kanununa uygularsak;

$$V = I \times (R_a + R_b + R_f) \quad (2.9)$$

Burada V daima sabittir. R_a ve R_b dirençleri de sabit olarak kabul edilir. R_f değeri, yüzey üzerine kaplanmış filmin direnci olduğundan, film kalınlığı sıfır mikrondan istenen kalınlığa gelene kadar yükselir ve sonra stabilize olur. Akım değeri (I), R_f değeri

sabitlenene kadar sabit kalmaz. Yüzey kaplaması başlar başlamaz, mevcut değer en yüksek konumuna ulaşır ve R_f değeri sıfırdır. Ardından akım değeri (I) azalır ve R_f artar. Akımdaki bu değişiklik sadece kataforez sistemlerindeki daldırma banyolarında gözlenebilir. Diğer hareketli sistemlerde, gövdeler birbiri ardına geldiğinden, mevcut değişimi daldırma sistemlerinde olduğu gibi net görmek mümkün değildir.

Sekil 2.6'da gösterilen akım-zaman grafiğinde eğrinin altında kalan alan film kalınlığını gösterir. Formülize edersek;

$$Q = k \int I \cdot dt \quad (2.10)$$

$$Q = k \int \frac{V}{(R_a + R_b + R_f)} dt \quad (2.11)$$

R_b boyanın direncidir ve anot-katot arasındaki uzaklığa, anot yüzeyinin alanına ve banyonun iletkenliğine bağlı olarak değişir

$$R_b = \rho \times \frac{L}{A} \quad (2.12)$$

Yukarıdaki formülde;

ρ : Rezistivite (Ohm. Cm)

L : Anot-katot uzaklığı (cm)

A : Anot yüzey alanı (cm^2) ifade edilmekte olup, film kalınlığı formülünde yerine koyarsak;

$$Q = k \int \frac{V}{(\rho \cdot (L/A) + R_a + R_f)} \cdot dt \quad (2.13)$$

Bu formülde k sabit bir sayıdır. Rezistivite ile iletkenlik ters orantılıdır. Buna göre, film kalınlığının arttırılması için voltajın ve anot yüzey alanının arttırılması, anot-katot arasındaki mesafenin azaltılması veya rezistivitenin düşürülmesi gerekmektedir. Voltaj haricindeki bu değişkenleri mevcut durumda kurulmuş olan sistemlerde değiştirmek pek olası değildir. Yukarıdaki formül film kalınlığı ve boya tüketimi için elektriksel değişkenlerin etkilerini anlamak için faydalıdır. Bununla birlikte tüm bu parametreler standart değerlerde olduğu halde görülebilen bu film kalınlığı düşmelerini, sistem içinde toplam direnci arttıran herhangi bir etkenin veya bozulmanın olduğunu açıklamak içinde önemlidir [1].

2.5.1. Anodik ve Katodik Kaplama

ED, kaplamanın nerede gerçekleştiğini belirtmek için, anodik veya katodik (anaferez veya kataferez) olarak ikiye ayrılır. 1960’larda ilk uygulaması yapılan elektro kaplama türü anodik sistemdi. Katodik sistemler daha sonra geliştirildi ve endüstrideki kullanımları 1970’lerde başladı.

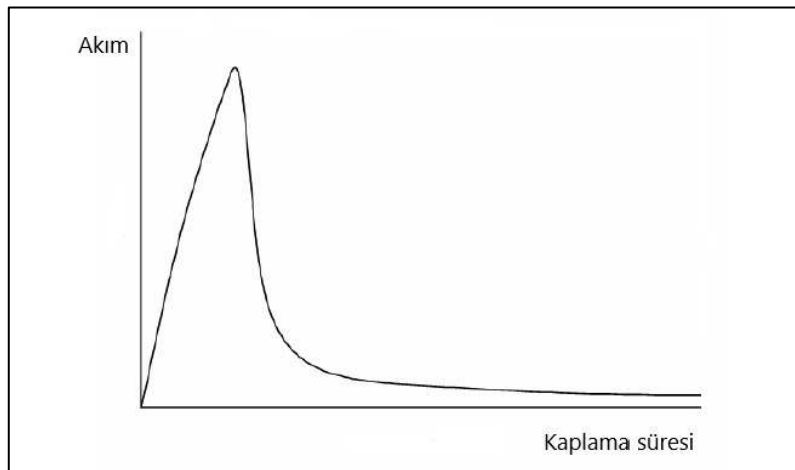
Anodik elektro kaplama, pozitif yüklü metal parçacıkları kaplamak için negatif yüklü boya parçacıklarının kullanılmasıı içerir. Anodik elektro kaplama yüksek renk ve parlaklık kontrolüne sahip olması açısından ekonomik bir sistemdir. Fakat yukarıda anlatıldığı gibi, malzemenin metal iyonlarının kaplama sırasında çözünmesine neden olur ve bu iyonlar kaplanmış boya filminde tutulur. Buda nemden etkilenererek bu kaplamanın korozyon direncini kısıtlar.

Katodik kaplamada, pozitif yüklü boya parçacıkları negatif yüklü malzemeye çekilir ve kaplanmış film tabakasında daha az demir içerir. Böylece, anodik kaplamaya kıyasla daha yüksek bir korozyon direnci sağlar.

Katodik sistemler özellikle yüksek korozyon direncinin gerektiği uygulamalarda istenmektedir. Bu kaplamaların son 30 yılda özellikle otomotiv ve beyaz eşya sektöründe pazara hakim olması, bu kaplamalara olan ilginin ispatıdır [1].

2.5.2. Kaplama Süresi İle Akım İlişkisi

Kaplanan boyanın miktarı mg/coulomb olarak tanımlanır. Kaplamanın süresi, kaplama direnci, akım geçişini durduracak kalınlığa ulaşıncaya kadar sürer. şekil 2.8’de gösterilmiştir.



şekil 2.8. Kaplama süresi ile akım geçişi ilişkisi.

2.6. ÇEVRESEL ETKİLERİ

Kataforez kaplama sistemi diğer kaplama sistemleriyle kıyaslandığında çevreye verdiği olumsuz etkisi çok azdır. Sistem su bazlıdır ve kapalı devre durulama yapıldığından boya kullanım verimini %95'e yükselterek atık su miktarında önemli düşüşler sağlar.

Kataforez sistemde kullanılan boyalar, ağır metaller ve çok düşük düzeyde organik solvent içerecek şekilde formülize edilmektedir.

Yine diğer sistemlerle karşılaştırdığımızda çalışanlar tehlikeli maddelere daha az maruz kalmaktadır ve yangın tehlikesi çok daha azdır [6].

2.7. KULLANILDIĞI ALANLAR

- Otomotiv
- Raylı sistemler
- Bağlantı parça elemanları
- Panel radyatör ve radyötör
- Otomatik janti
- İş makineleri parçaları
- Beyaz eşya ıslak zemin parçaları [7]

2.8. ANOLİT SİRKÜLASYON SİSTEMİ

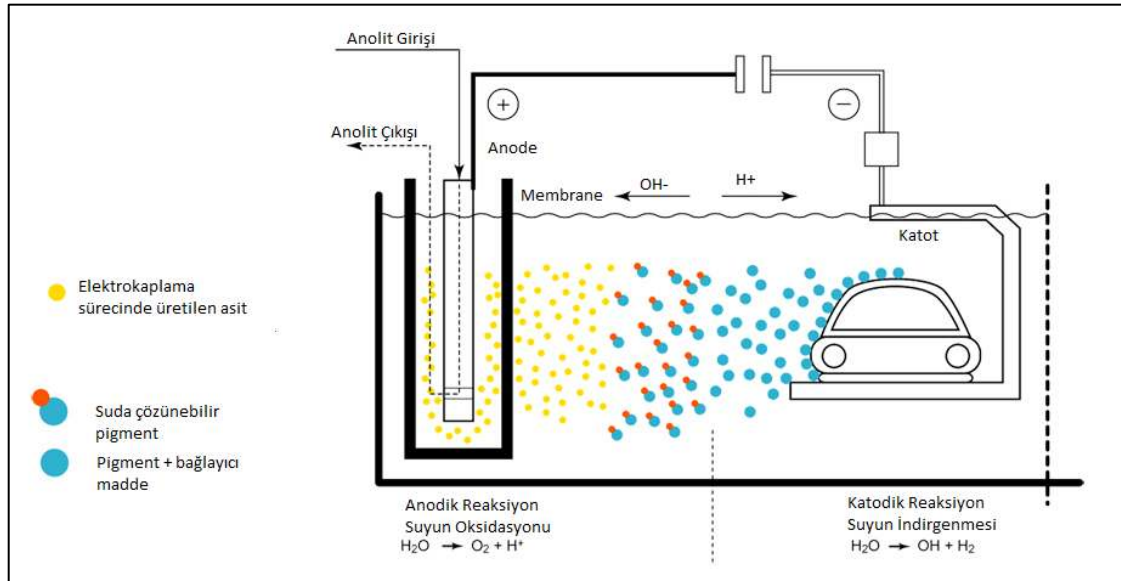
Elektrolit sıvı, deiyonize su ve çözücülerden oluşur. Bu sıvı anolit tankından anot membran hücrelerine bir pompa ile pompalanır. Kataforez boyanın bileşeninde, boya katı maddeleri ile suyun karışımı için çözücü maddeler kullanılmaktadır. Kaplama işlemi sırasında bu çözücüler boyadan ayrılır ve kaplamaya dahil olmaz. Normal kabul edilen sınırın üstünde çözücünün banyoda birikmesi, tersi bir tepkimeye neden olur. Yani kaplama işlemi sırasında fazla miktarda çözücü boyayı malzeme üzerinden mekanik olarak çıkarmaya çalışır. Buna çözüm olarak, banyodaki boya ve çözücü miktarının dengede kalmasını sağlamak için çözücünün fazlası anolit sistemi tarafından banyodan uzaklaştırılır. Anolit, hücre içindeki iyon seçici membran çözücünün banyodan anolit sıvısına geçmesine izin verir. Tanka geri dönen çözeltinin iletkenliği, iletkenliği artıran

çözücülerin eklenmiş olması nedeniyle otomatik olarak ölçülür. İletkenlik değeri yüksek ayar noktasına ulaştığında (yaklaşık 1000–1500 μ S), otomatik olarak tank içindeki sıvı boşaltılır ve yine otomatik olarak anolit tankının deiyonize su besleme vanası açılarak tank yeniden doldurulur. Böylece tankın iletkenliği, tanktaki çözücü miktarının sağlıklı bir şekilde kontrol edilmesi görevini yerine getirmesi için düşük iletkenliğe sahip olan deiyonize su (5-20 °C) ile azaltılır.

Anolit membranlar, minimum et kalınlığı 3 mm olan AISI316L kalitesinde paslanmaz çelik boru malzemeli anot hücre metallerini içerir. Bunlar banyodaki karşı elektrotlar gibi hareket eder ve tankın içine giren malzemenin yüzey alanına göre belirli bir oranda yerleştirilir. Bu oran anot / katot oranı olarak adlandırılır ve genel olarak 1/4 ile 1/12 arasındadır. Üretim kapasitelerine göre bu metallerin kalınlığı azaldığında, yüzeyinde korozyon ve çözünme meydana geldiğinde derhal yenisiyle değiştirilmelidir. Anolit sistem;

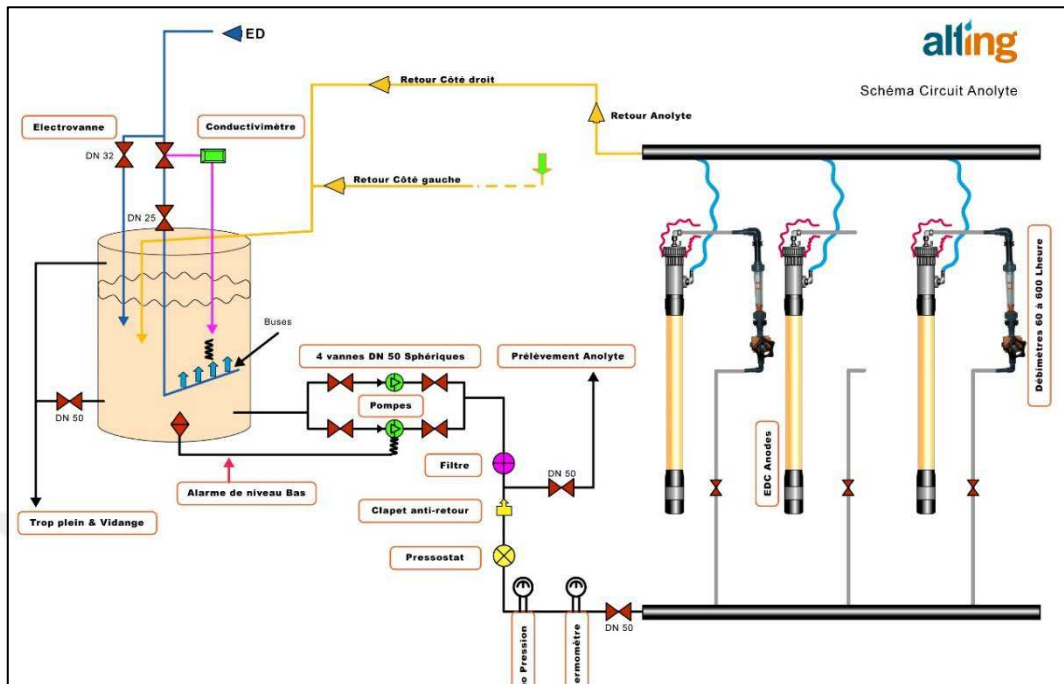
- Asitli anyonların kataforez banyosundan uzaklaştırılmasını düzenler.
- Banyo içindeki karşı elektrot görevini üstlenir.
- Elektrotların yıkanmasını ve soğutulmasını sağlar [1].

Anodik ve katodik reaksiyonlar Şekil 2.9’da gösterilmiştir.



Şekil 2.9. Anodik ve Katodik Reaksiyonlar.

Anolit sistemi şematik olarak Şekil 2.10’da gösterilmiştir.



Şekil 2.10. Anolit Sistemi.

Çizelge 2.1’de Ampere göre gerekli anolit akışı aşağıdaki tabloda gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Ampere göre gerekli akış.

Uzunluk ED-Core	Elektrot Aktif Yüzey Alanı	Anotta Ölçülen Akım Değeri	Geçirgenlik $A/m^2/h$	En Düşük Anolit Akışı $2L/h$	Optimum Anolit Akışı $5L/h$
1,00 <i>m</i>	0,153 m^2	15 A	98 $A/m^2/h$	200 L/h	490 L/h
1,20 <i>m</i>	0,184 m^2	15 A	82 $A/m^2/h$	160 L/h	408 L/h
1,40 <i>m</i>	0,214 m^2	15 A	70 $A/m^2/h$	140 L/h	350 L/h
1,60 <i>m</i>	0,245 m^2	15 A	61 $A/m^2/h$	120 L/h	306 L/h
1,80 <i>m</i>	0,275 m^2	15 A	54 $A/m^2/h$	110 L/h	272 L/h
2,00 <i>m</i>	0,306 m^2	45 A	147 $A/m^2/h$	290 L/h	735 L/h
2,20 <i>m</i>	0,337 m^2	30 A	89 $A/m^2/h$	180 L/h	446 L/h
2,40 <i>m</i>	0,367 m^2	30 A	82 $A/m^2/h$	160 L/h	408 L/h
2,60 <i>m</i>	0,398 m^2	30 A	75 $A/m^2/h$	150 L/h	377 L/h
2,80 <i>m</i>	0,428 m^2	30 A	70 $A/m^2/h$	140 L/h	350 L/h
3,00 <i>m</i>	0,459 m^2	30 A	65 $A/m^2/h$	130 L/h	327 L/h

Çizelge 2.2. Elektrot kompozisyonu.

Elektrot Kompozisyonu								
Kimyasal İçerik (ağırlık %)								
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	
0,012	0,39	1,59	0,028	0,009	16,86	11,28	2,04	
0,009	0,38	1,67	0,028	0,009	16,74	11,28	2,04	
Co	Cu	N						
0,14	0,27	0,072						
0,15	0,28	0,060						

Çizelge 2.2’de olması gereken elektrot kompozisyonu paylaşılmıştır.

2.9. FIRINLAR

2.9.1. Kurutma Fırınları

Boyanacak yüzeylerin boyama işlemlerinden önce kuru olması gerektiğinden, boyanacak yüzeyin yüzey hazırlama işleminin son kısmı kurutma fırınlarından oluşur. Temelde, ısıtılmış havanın parçalara üflenmesiyle kurutma işlemi sağlanır.

Boya işlemlerinde kullanılan fırınların ısıtılmasında yüksek enerjiye ihtiyaç duyulması durumunda jeneratörü, kaynar su veya buhar ile karşılanan batarya, ısı ihtiyacının düşük olması durumunda ise elektrikli ısıtıcı rezistanslar tercih edilir. Fırının faydalı hacminden ayrılan farklı bir bölümde bulunan ısıtıcı ünitesinde hava ısıtılır ve santrifüjlü fanlar aracılığı ile fırının faydalı hacminden uzanan kanallara basılır. Ayarlanabilir amortisörler ile kanallarda ısıtılan bu hava parçalara üflenerek mekanik ve ısı kurutma işlemi yapılır. Fırınlar genellikle 100 mm. kalınlığında camyünü içeren sandviç tip panellerden oluşur. Fırınlar taşıma sistemine göre gruplandırılır. Bunlar;

- Sürekli Fırınlar
- Kutu (box) tipi fırınlar
- Sundurma (canopy) tipi fırınlar şeklinde sıralanabilir.

2.9.1.1. *Sürekli Fırınlar*

Bu fırınların kullanım alanları Havai konveyör sistemleridir. Fırın içerisinden sürekli parça geçişi vardır. Sürekli parça geçişinin olduğu bu fırın çeşitinde fırının giriş ve çıkışlarına kapı konulamaz. Kapıya sahip olmamak bu tip fırınlarda ısı kaybını doğurur. Fakat hava perdesi sistemi ile ısı kaybını önlemek amaçlanmıştır. Fırının giriş ve çıkışına konulan merkezkaç vantilatörler hava perdesi sisteminde bir hava dolaşımı yapar ve fırın içindeki sıcak havanın dışarıya kaçması önler. Bu yöntem ile ısı kaybı minimuma indirilmiş olurken, fırından geçiş yapmakta olan parça genişliği 100 mm. ve altında olduğu durumlarda, kayıp olan ısı ihmal edilecek kadar düşük kaldığı için hava perdesine gerek duyulmadığı uygulamalar da vardır.

Sürekli fırınlar çeşitinin bir diğer modeli de drying – blowing fırınıdır. Kurutulacak olan parça yüzeylerinin düz ve basit olduğu durumlarda bu model kullanılır. Giriş ve çıkışta hava perdesinin bulunmaması ve yüksek hızlı geçiş gibi özellikleriyle diğer fırınlardan ayrılır. Üfleme tipindeki farklılıktan dolayı fırının tek geçişli olması gerekmektedir.

2.9.1.2. *Kutu (box) tipi fırınlar*

Bu tip fırınlar arabalı veya raylı sistemlerde kullanılırlar ve üfleme biçimine göre farklılık gösterir. Sürekli fırınların kurulamadığı, kurutulacak ürünün girintili ve farklı ebatlara sahip olduğu ya da düşük üretim kapasiteli tesislerde tercih edilirler.

2.9.1.3. *Sundurma (Kanopi) tipi fırınlar*

Hava perdesinin kullanılmadığı bu fırın çeşitinde fırın bir platform üzerine kurulur. Fırının girişinden hemen önce konveyör yükselmeye başlar ve oluşturulan kapalı alanda fırın yüksekliğine ulaşır. Isı transferi önleme plakaları ile fırın havasının kaçması etkin bir şekilde önlenmiş olur. Üfleme kanallarının fırın girişine çok yakın yerleştirilmemesi bu anlamda önemlidir [1].

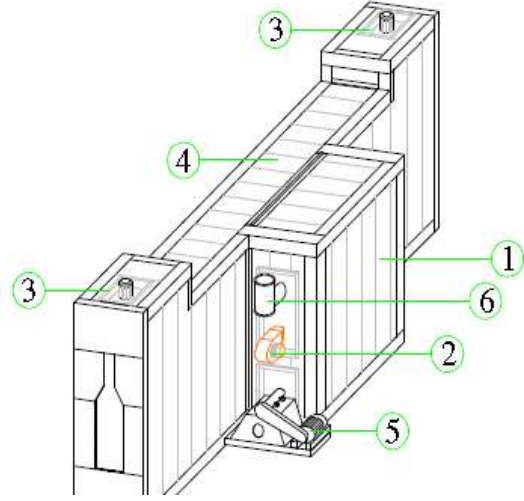
2.9.2. **Piştirme Fırınları**

Kataforez kaplama sisteminin son adımı kaplamanın pişirilmesidir. Piştirme fırını, malzemenin kütlesini ve kaplanmış malzemeyi belirli sıcaklığa yükseltmeye ve öngörülen bir süre boyunca bu sıcaklıkta tutmaya yarar. Bu öngörülen sıcaklık ve zaman birleşimi kaplanmış malzemenin pişmesini sağlar. Piştirme fırını, malzemeye ve prosese maksimum enerji verimliliği ile ısı transferi sağlayacak şekilde tasarlanmalıdır. Fırın ısıtma seçenekleri, yüksek hızlı konveksiyon veya kızılötesi ısıtma şeklinde olabilir.

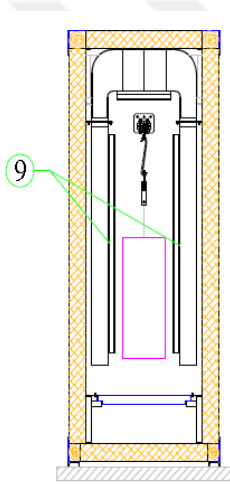
Konveksiyonlu fırınlar, konveksiyonla ısı transferini kullanmaktadır. Enerji kaynağı olarak da, gaz, elektrik ya da buhar kullanılmaktadır. Termal enerjinin endirekt transfer şeklidir ve ısıtılan taşıyıcının sirkülasyonu ile gerçekleşir. Bu taşıyıcı genellikle havadır. Konveksiyonlu piştirme fırınları en tercih edilen kullanılan modeldir. Hava hızı ve türbülans ne kadar yüksek olursa ısı transferi de bir o kadar fazla olur.

Fırında ısıtılan havanın sıcaklığı, boya firmasının belirttiği malzemenin pişme sıcaklığına göre belirlenir ve pişme sıcaklığından biraz yüksektir. (Yaklaşık 10–20°C) Uygulamalarda genellikle boyaya bağlı olmakla birlikte fırın hava sıcaklığı 180–200°C arasındadır. Isı transfer katsayısı (2.500–10.000 Kcal/saat.m² °C) kızılötesi fırınlara kıyasla daha düşük olsa bile üniform ısı ve sıcaklık dağılımında çok daha öndedir.

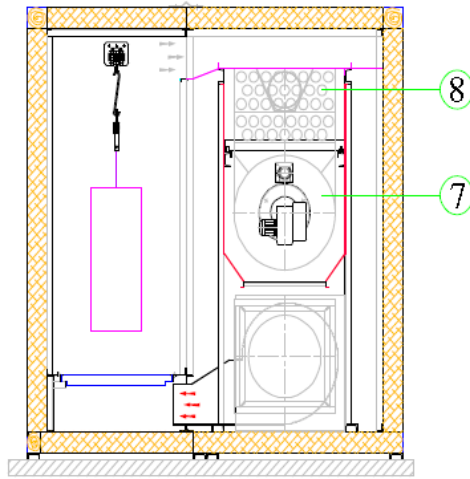
- 1- Isı Jenaratör Hücresi
- 2- Brülör
- 3- Hava Perdesi
- 4- Fırın Gövdesi
- 5- Sirkülasyon Fanı (Vantilatör)
- 6- Brülör Egzost Bacası
- 7- Cehennemlik
- 8- Duman Boruları
- 9- Hava Perdesi Kanalları
- 10- Hava Perdesi Fanı
- 11- Üfleme Kanalları



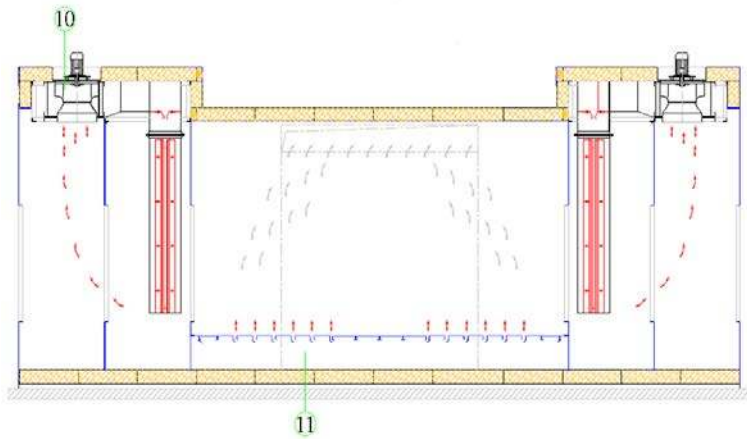
a)



b)



c)



d)

Şekil 2.13. Konveksiyonlu indirekt ısıtmalı sürekli tip boya pişirme fırını a) Genel Görünüş Resmi b) Fırın Kesiti c) Isı Jenaratör Kesiti d) Fırın Kesiti.

Konveksiyonlu endirekt ısıtmalı sürekli tip boya pişirme fırını Şekil 2.13’de gösterilmiştir.

Fırın duvarları pişirme sürecinin gerçekleştiği ortamı sağlamaktadır ve taşıyıcı karkas, izolasyon panelleri ve malzeme giriş-çıkış açıklıkları/hava perdesi bölümlerinden oluşur. Taşıyıcı çerçeve, hem fırının gövdesini hem de malzeme taşıyıcı sistemini destekleyecek şekilde tasarlanmalı ve fırını termal genleşmelerde çalıştırmak için bağlantılarda oluklu delikler açılmalıdır. Isıyı korumak için, sistem uygun yalıtım malzemesi ile oluşturulan paneller kullanılarak kapatılmalıdır. Bu paneller, 50-80 kg / m³ yoğunluklu 150 mm kalınlıktaki elyaf malzemeyi 700-800 mm genişliğindeki iki sac levha arasına yerleştirerek oluşturulur. Ek yerleri, montaj kolaylığı sağlamak ve ısı köprüsünü en aza indirmek için kanallar oluşturmak üzere kilitlenecek şekilde düzenlenmiştir. Fırının köşeleri için, serbest yalıtım malzemesi kullanılarak ısı yalıtımı en aza indirilir ve dış karkas adı verilen levha panellerle kaplanır. Bunlar ısı kayıplarını telafi etmek için yeterli değildir ve tüm eklemler, ısıya dayanıklı, sızdırmaz bir conta kullanılarak mastisleştirilir. Fırın gövdesinin içine ve dışına bırakılan açıklıklar içinse, fırına giren ve çıkan malzeme için, fırının bir platform üzerinde olması durumunda, tabandan girdi-çıkış oluşturularak doğal bir izolasyon ortamı oluşturulabilir. Bu uygulama çok etkilidir. Fırın açıklıkları fırının yanlarında ise, ısı dağılımını önlemek için mekanik olarak işletilen hava perdeleri oluşturulmalıdır. Hava perdelerinde bağımsız fan grubu kullanılabilir, ayrıca fırın sirkülasyon havası kullanılmalı ve fırın açıklıklarına basılmalıdır. Ayrıca, ısı kaybını en aza indirmek için, fırın ortamı fırın havasından çıkan hava ile negatif basınç yapılması gerekir. Direkt veya endirekt ısıtma sistemleri, ısıtma ünitesi olarak kullanılabilir. Kullanılan boya ve kaplama malzemesine bağlı olarak tercih edilirler. Doğrudan ısıtma daha verimli olmasına rağmen, yanmış gazlar malzeme ile temas eder. Bu istenmezse dolaylı ısıtıcılar kullanılır. Isıtıcı, fırını ısıtmak ve ısıtılmış havayı dağıtmak için gereken enerjiyi sağlar. Isıtıcıyı boyutlandırmak için (malzemeyi istenen sıcaklığa çıkarmak ve muhafaza etmek için) fırına verilmesi gerekli ısı kayıplarını hesaplarken aşağıdaki hususlar dikkate alınır ve ısıtıcı ve brülör kapasitesi de buna göre belirlenir.

- Fırın duvar panellerinden radyasyonla ısı kaybı
- Malzemenin aldığı ısı
- Konveyör ve askıların aldığı ısı
- Hava perdesinden ve açıklıklardan kaybedilen ısı
- Fırına alınan taze havaya verilmesi gereken ısı

Fırınlarda çalışma sırasında sürekli bir miktar hava boşaltılmalıdır. Fırın havasının egzoz edilmesi öncelikle güvenli bir ortam yaratmak içindir. Böylece hem hava perdelerinin sağlıklı çalışabilmesi için negatif basınçlı bir ortam yaratılmış olup, hem de pişme ile açığa çıkan uçucu organik bileşikler ve diğer ürünler fırından uzaklaştırılmış olur.

Kaplama havuzlarının üzerinden alınan hava emisyon kaynağı olarak dış ortama verilmektedir. Kurutma fırını bacası da emisyon kaynağı olacaktır. Faaliyet süresince, çevreye olumsuz etkiye sebep olabilecek gaz atık ya da emisyonların olması halinde, ilgili yönetmelikler esas alınarak, emisyon arıtımı konusunda gerekli önlemler ve tedbirler alınacak, çevreye olumsuz etkisi kaldırılacaktır.

03.07.2009 tarih ve 27277 sayılı Resmi Gazete’de yayımlanarak yürürlüğe giren “Sanayi Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği” içeriği aşağıda paylaşılmıştır.

Tesis etki alanında Ek-2 de verilen hava kalitesi sınır değerlerinin aşılmaması sağlanacaktır. Tesiste oluşan emisyonlarla ilgili gerekli emisyon ölçümleri 03 Temmuz 2009 tarihli, 27277 sayılı (20 Aralık 2014 tarihli 29211 sayılı revize) “Sanayi Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği” gereğince akredite olmuş firma tarafından yaptırılacaktır. Tesis 03.07.2009 tarih ve 27277 sayılı Resmi Gazete’de yayımlanarak yürürlüğe giren “Sanayi Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği” kapsamında yakıt yönünden izne tabi tesislerden değildir.

3. HİDROJEN

3.1. HİDROJEN TARİHÇE

Hidrojen 1500'lerde keşfedilmiştir. Yanabilme özelliğinin ise 1700'lü yıllarda farkına varılabildiği. Evrenin en basit ve en çok bulunan elementidir. Renksiz, kokusuz ve havadan 14,4 kat daha hafif olan hidrojen tamamen zehirsiz bir gazdır.

Hidrojen gazı yapay olarak ilk kez güçlü asitlerle metaller karıştırılarak T. Von Hohenheim tarafından elde edilmiştir. Fakat bu kimyasal tepkime sonucu elde ettiği bu yanıcı gazın yeni bir element olduğunu fark edememiştir.

Hidrojenin ikinci keşfi 1671 yılında Robert Boyle tarafından demir çubuk ve seyreltik asit çözeltilerinin reaksiyonu sonucu üretilerek olmuştur.

1766'da Henry Cavendish, metal asidi reaksiyonu ile elde edilen hidrojenin havada yandığını ve yandığında su salıdığını fark etti. Cavendish, cıva ve asitlerle yaptığı deneyler sırasında hidrojenle tanışmıştır. Başlangıçta hidrojenin cıvanın bileşenlerinden biri olduğunu, cıvanın asitle reaksiyona girmesi sonucu ortaya çıktığını düşünmüş olmasına rağmen hidrojenin çoğu önemli özelliğini gerçekçi bir biçimde ortaya çıkarmıştır.

1783'te Antoine Lavoiser, yandığı zaman su açığa çıkaran bu gaza hidrojen adını vermiştir [8].

1839'da William Rober Grove elektrik enerjisini üretmek için hidrojenden bir yakıt pilini icat etti. Bu keşif, hidrojen gazı ihtiyacını daha da arttırdı. 1820'lerde; Hidrojenin yenilenebilir enerji kaynağı olarak kullanılması ortaya atıldı ve yakıt olarak kullanılması fikri uygulanmaya çalışıldı.

1800'lerin başından 1900'lerin ortasına kadar Amerika ve Avrupa'da, şehir gazı olarak bilinen kömürden elde edilen bir ürün gazı kullanıldı. Bu şehir gazının %50' sinin hidrojen %3-6 karbondioksit ve bir miktar metan gazı içerdiği tespit edilmiştir. Bu şehir gazı insanlığa ışık ve ısı getirdiğinden önemli bir yakıt olarak kabul edilir. Daha sonra doğal gaz yatakları keşfedildi ve geniş alanlarda kullanıldı. 1911'de kimyager Carl Bosh, hidrojen ve azot gazlarından gübre üretimine öncülük etti. Ancak hidrojenin yenilenebilir bir enerji kaynağı olduğu fikri yaklaşık 150 yıl kadar gerektiği önemi göremedi ve ancak

düşüncede kaldı. 1970’lerde hidrojene enerji taşıyıcısı olarak bakılmaya başlandı ve ciddi bir şekilde hidrojen ile ilgili tartışmalar ivme kazandı. 1974 yılında hidrojenin öneminin dünyaya ilk defa ciddi olarak duyulması Miami Üniversitesi Temiz Enerji Enstitüsü’nde enstitü müdürü Türk bilim adamı T.Nejat Veziroğlu’nun başkanlığında düzenlenen "THEME (Hidrojen Ekonomisi Miami Enerji Konferansı)", çağdaş boyutta hidrojen enerjisi kullanımı için bir başlangıç noktası oluşturmuştur. Hidrojen enerji sistemine ek olarak enerji ve çevre konularının tartışıldığı bu uluslararası forumda Uluslararası Hidrojen Enerjisi Birliği (IHEA) kurulmasına karar verildi. Bu çalışmalar, hidrojen enerjisinin kullanımına başlangıç oluşturması açısından önem taşımaktadır [9].

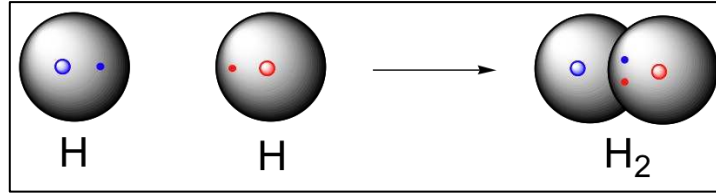
3.2. TEMEL ÖZELLİKLERİ

Hidrojen, kimyasal sembolü “**H**”, atom sayısı 1 olan ametaldir. Şekil 3.1’de periyodik cetvel gösterilmiştir. Standart sıcaklık ve basınç altında renksiz, kokusuz, metalik olmayan, tatsız, oldukça yanıcıdır [10].

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Şekil 3.1. Periyodik cetvel.

Proton ve elektronlardan oluşan hidrojen atomu elektriksel olarak nötrdür. Çekirdek etrafında kimyasal olarak dönen tek bir elektronun atomik düzenlemesi oldukça reaktiftir. Bu yüzden doğada H_2 olarak bulunan bir diatomik gazdır. Şekil 3.2’de Hidrojen molekülünün atomik yapısı gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Hidrojen molekülünün atomik yapısı.

Temel enerji kaynağı hidrojen olup, güneş ve yıldızların termonükleer tepkiye göstermiş olduğu ısınn yakıtı da hidrojen elementidir. Evrende %90'dan fazla hidrojen bulunur. 1.00794 g/mol'lük atomik kütlesi ile tüm elementler arasında en hafif elementtir. Elementler içinde en hafifi olmasına karşın tüm yakıtlar içinde birim kütle başına en yüksek enerjiye sahiptir. Sıvı hidrojenin hacmi gaz halindeki hacminin sadece 1/700'ü kadardır. 1 kg hidrojen 2,1 kg doğalgaz veya 2,8 kg petrolün sahip olduğu enerjiye sahiptir.

Hidrojen atomunun kütlesinin çoğu çekirdektedir. Protonun kütlesinin, elektronunkinden yaklaşık 1800 kat daha yüksek olması, bunu açıklamaktadır ($m_p = 1,6726 \times 10^{-27}$ kg ve $m_e = 9,109 \times 10^{-31}$ kg). Atomun boyutunu tanımlayan elektron yörüngesinin yarıçapı ise çekirdek yarıçapından yaklaşık 100.000 kat daha büyüktür [10], [11], [8].

Hidrojenin atomik özellikleri Çizelge 3.1'de paylaşılmıştır.

Çizelge 3.1. Hidrojenin atomik özellikleri.

Kristal yapısı	Kübik
Yükseltgenme seviyeleri	1
Elektronegatifliği	2,20 Pauling ölçeği
İyonlaşma enerjisi	1312,0 kJ/mol
Atom yarıçapı	25 pm
Atom yarıçapı (hes.)	53 pm
Kovalent yarıçapı	37,3 pm

3.3. FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

Saf hidrojen kokusuz, renksiz ve tatsız bir gazdır. Bir sızıntıdan yayılan hidrojen gazı gün ışığında görünmez. Hidrojen toksik olmayan bir gazdır, ancak havadaki oksijenin yerine geçerek basit bir boğucu gaz gibi davranabilir. Solunan hidrojen, vücut içinde yanıcı bir karışımın oluşmasına, bilinç kaybına ve boğulmaya neden olabilir.

Helyum elementinden sonra sıvılaşması en güç gaz hidrojendir. Ayrıca yoğunluğu 0,09 kg/m³'tür. Bu da onu yoğunluğu en düşük olan gaz yapar. Çizelge 3.2'de Hidrojenin fiziksel özellikleri verilmiştir [8].

Çizelge 3.2. Hidrojenin fiziksel özellikleri.

Maddenin hali	Gaz
Yoğunluk	(0°C, 101,325 kPa) 0,00008988 g/cm ³
Sıvı halindeki yoğunluğu	2,267 g/cm ³
Ergime noktası	-252,77°C
Kaynama noktası	-252,87°C
Ergime ısısı	0,117 kJ/mol
Buharlaşma ısısı	0,904 kJ/mol
Isı kapasitesi	28,836 J/(mol.K)

3.4. KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

Hidrojen, 1A grubunda yer almaktadır. Buna karşın metal değil, ametaldir. Hidrojen atomu, elektrik yüklü bir proton içeren bir çekirdekten ve çekirdek etrafında dolaşan negatif bir elektrik yüklü elektrondan oluşur. Bununla birlikte, 5000 hidrojen atomundan birinin çekirdeğinde bir nötron da vardır. Bu durumdaki hidrojen atomu "döteryum" olarak adlandırılır. Döteryum adı verilen bu önemli izotopun zenginleştirilmesinden elde edilenin oksijen ile kombinasyonuna "ağır su" denir. Ağır su, uranyumun parçalanması

sırasında yayılan nötronları yavaşlatmak için nükleer reaktörlerde bir ılımlayıcı olarak kullanılır. Evrende çok daha az bulunan bir başka hidrojen izotopu ise çekirdeğinde iki nötron bulunan trityum adı verilen hidrojenidir. Radyoaktif olan trityum, hidrojen bombası yapmak için kullanılmaktadır [9].

Hidrojen kimyasal olarak periyodik cetveldeki 1. ve 7. grup elementlerine benzemektedir. Metallerle oluşturulan bileşiklerinde, hidrojen atomu eksi yüklü bir hidrür iyonu oluşturmak için ikinci bir elektron alır. Ametallerle yaptığı bileşiklerinde ise elektronunu paylaşarak, metan, amonyak, su, hidrojen klorür gibi moleküller oluşturur. Bu moleküller arasındaki bağ kovalent bağ olup bazı durumlarda bu bağ kolayca kırılır. Bunun sonucunda ortaya pozitif yüklü hidrojen iyonu ve başlangıçtaki molekülün geri kalan kısmındaki negatif yüklü iyon açığa çıkar.

Özellikle çoğu sulu çözeltideki asitlerin özellikleri hidrojen iyonun varlığından kaynaklanır.

Hidrojen, flor ile aşırı düşük sıcaklıklarda şiddetli reaksiyona girerken, diğer elementlerin çoğu ile ısı yardımıyla veya bir katalizörle reaksiyona girer.

Hidrojenin oksijenle yanması, yaklaşık 2600 °C sıcaklık üretir. Hidrojen moleküllerinin bir elektrik arkı veya akkor tungsten teli ile ayrılması sonucunda oluşan hidrojen atomlarının yeniden birleştirilmesiyle ise 3400 °C üzerinde bir sıcaklık elde edilir.

Hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı, ısı ve patlama enerjisi gerektiren tüm temiz ve kullanımı kolay enerji sistemlerinde, atmosfere atılan ürün sadece su ve / veya su buharıdır. Hidrojen, petrol yakıtlarından %33 daha verimlidir. Hidrojenden enerji üretimi sırasında, su buharı dışında çevreyi kirleten, sera etkisini artıran gaz ve zararlı kimyasalların üretimi yoktur [10].

3.5. HİDROJEN ENERJİSİ

Enerji son kullanıcıya yakıt ya da elektrik olarak sunulmaktadır. İkincil enerji olan elektrik birçok avantajı sağlamasına rağmen yeterli değildir. Çünkü teknoloji yakıtı gerektirecek şekilde gelişmiştir. Genel enerji tüketiminin %60'ı ısı şeklinde gerçekleşmektedir. İkincil enerjiler, birincil enerjilerin fiziksel durum değişimini sağlayan dönüşümler ile elde edilir ve bunlara enerji taşıyıcısı adı verilir. 20.yüzyılda en

önemli enerji taşıyıcısı elektrik olmuştur. 21. yüzyılda ise adından söz ettirecek bir diğer enerji taşıyıcısı hidrojenidir.

Hidrojen yüksek verimli bir yakıttır. Çevre dostudur. Teknolojik gelişmeler, çevre etkisi gibi nedenlerden dolayı maliyetini diğer yakıtlardan düşük duruma gelmiştir.

Hidrojen enerjisinin kullanılması artık bir gereklilik haline gelmiştir. Çünkü günümüzde petrol ve doğal gaz gibi akışkan hidrokarbonların bilinen üretilebilir rezerv ömürleri insan ömrü ile kıyaslanabilecek boyuta düşmüş olup fosil yakıtların ise yanma emisyonu karbon dioksitin artmasından kaynaklanan, global ısınmaya neden olmaktadır.

3.5.1. Hidrojen Enerjisinin Avantajları

İdeal bir enerji yakıtının sağlaması gereken avantajlı özellikleri hidrojen sağlamaktadır. Bu avantajlar; [13]

- Kolay ve güvenli bir şekilde her yere taşınabilir olması,
- Taşıma sırasında enerji kaybının çok az olması,
- Depolanabilmesi,
- Her yerde kullanılabilmesi,
- Temiz olması,
- Tükenmez olması,
- Farklı biçimlerde kullanılabilmesi,
- Birim kütle başına düşen kalori değerinin yüksek olması,
- Güvenli olması,
- Isı, elektrik veya mekanik enerjiye kolay bir şekilde dönüştürülebilmesi,
- Çevreye zarar vermemesi,
- Çok hafif olması,
- Karbon içermemesi,
- Çok yüksek verimle enerji üretebilmesi, şeklinde sıralanabilir.

3.5.2. Hidrojen Enerjisinin Gereksinimi

Fosil yakıtların son yıllarda dünya üzerindeki yıkıcı etkilerini arttırdığı bir gerçektir. Küresel ısınma, iklim değişikliği ve deniz seviyesinin artması en önemli yıkıcı etkileri olarak kabul edilir. Bu tür olumsuzluklar yalnızca belirli yerlerde yaşayan varlıkları değil tüm dünyayı etkilemektedir [9].

Dünya nüfusunun artışıyla birlikte enerji talebindeki çok hızlı artış, fosil kökenli yakıtların başlıca enerji kaynağı olmaya devam etmesini imkânsız kılmaktadır. 1920'lerde fosil yakıt kullanımının %80'i kömürden sağlanırdı. Fakat geçen milenyum sonlarında fosil yakıt kullanımının %45'i petrol, %25'i doğal gaz ve %30'u kömürden sağlanmıştır. Nüfus ve teknoloji bu hızda gelişirse fosil kökenli yakıtlar insanlığın ihtiyaçlarını karşılamada yetersiz kalacaktır. Çünkü petrol yataklarına 40 yıl, doğal gaz yataklarına 60 yıl ve kömür yataklarına ise 250 yıldan daha fazla ömür biçilememektedir.

Bu durumda hidrojen gibi yenilebilir enerji kaynaklarına uygun teknolojilerin geliştirilmesi ve bu kaynakların kullanıma sunulması gerekmektedir.

Fosil yakıtların çevresel etkileri kullanım sırasında ortaya çıkmaktadır. Ortaya çıkan COX, SOX, NOX, CH gibi zehirli gazlar atmosfere salınmakta ve bunların yanında hava kirliliğine neden olan is ve tozda atılmaktadır. Bu durumda, atmosferde kontrolsüz bir şekilde gelişen bu zararlı maddeler solunabilir havada bir azalmaya neden olur. Karbondioksit, fosil yakıtların yanma emisyonları içerisinde yer alan başlıca sera gazıdır. Bilinçsiz bir şekilde serbest bırakılan ve atılan zararlı gazlar atmosferde ısı tuzağı oluşturmaktadır. Bu yüzden güneşten gelen enerjinin büyük bir kısmı daha dünyaya ulaşmadan atmosferde emilir. Ayrıca, küresel bir ısınma tehdidi fosil yakıtların kullanımıyla yaklaşmaktadır. İnsanlık için en büyük çevresel problem, atmosferdeki CO₂'nin bir ısı tuzağı oluşturması ve etkisinin artan konsantrasyonla birlikte artmasıdır. Çok hassas ve istikrarlı bir dengede olması gereken dünya ortalama sıcaklığının 1860'tan bu yana 0,7 derece arttığı tespit edilmiştir. İlk bakışta önemsiz görünen bu sıcaklık artışı Dünyadaki yaşamı tersine çevirebilecek kadar fazladır. Her 1 derecelik artış, kuzey ve güney yarım kürede iklim kuşaklarına 160 km'lik yer değiştirebilmekte, 5 derecelik artış ise kutuplardaki buz erimeleri sonucu, denizlerin 1 m'den daha fazla yükselmesine, pek çok yerin sular altında kalmasına, tarımsal kuraklığa ve erozyona neden olabilmektedir.

Bu nedenle, fosil yakıtların bu yan etkileri uygun çözümler bularak önlenmeli veya azaltılmalıdır.

Fosil kökenli yakıt rezervlerinin azalmaya başlaması, ülkelerin bir miktar enerji uğruna verdikleri mücadeleleri küçümsemeyecek boyutlara ulaştırmıştır. Bununla birlikte geleceklerini garanti altına almaya çalışan ülkeler dikkatlerini fosil yakıt rezervlerine sahip ülkelere yöneltmişlerdir. Çeşitli bahaneler sunularak bu rezervlere sahip olmaya çalışılmakta, terörist kaynakları ve eylemleri arttırılmakta, din ve kültür çatışmaları yaratılmaktadır.

Bu sorunlardan kaçınmak için, hidrojen enerjisine kademeli geçiş hızlandırılmalı ve tüm ülkeler teknolojik alanlarda hidrojen enerjisinin kullanımı ve geliştirilmesi konusundaki yatırımlarını arttırmalıdır.

3.6. HİDROJENİN ELDE EDİLME YÖNTEMLERİ

3.6.1. Isıl Yöntemler

3.6.1.1. Kısmi Oksidasyon (KO)

Bu işlemde, başlangıç hidrokarbonunun O_2 ile katalitik olmayan kısmi yanması, kapalı bir yanma odasında su buharı varlığında sağlanır. Alev sıcaklığı 1300-15000C arasındadır. Reaksiyon hidrojen ve karbon monoksitin yanı sıra az miktarda CO_2 , CH_4 ve benzerlerini içeren ham sentez gazı üretir. Ek olarak, kısmi oksidasyon adımından önce kükürt giderme gerekli değildir. Ek olarak, kısmi oksidasyon adımından önce kükürt giderme gerekli değildir. Bu nedenle, bu işlem büyük bir esnekliğe sahiptir. Buna karşılık, bu işlem %95.99 saflıkta O_2 kullandığından, temin etmesi zordur. Metanın kısmi oksidasyonu aşağıdaki reaksiyonla gerçekleşir. Reaksiyon katalitik değildir, toplam reaksiyon ısı üretir ve işlem yaklaşık 1100-1500 ° C'de gerçekleşir.

Çizelge 3.3. Fındık kabuğunun gazlaştırılması sonucu açığa çıkan gazlar ve hacimsel yüzdeleri.

Bileşim	H_2	O_2	N_2	CH_4	CO	CO_2	C_2H_2	C_2H_6
Hacim (%)	13,13	0,93	53,33	2,18	20,66	9,52	0,15	0,11

Çizelge 3.4. Hidrojen üretim yöntemleri karşılaştırma tablosu.

Yöntemler	Prosesler	Kaynaklar	Gerekli Enerji
Isıl	Kısmi Oksidasyon	Hidrokarbonlar	Su buharı
Isıl	Sıcaklık Özdenetimli Dönüşüm (SÖD)	Hidrokarbonlar	Su buharı
Isıl	Isıl Ayırışma (IA)	Doğalgaz	Isı
Isıl	Termokimyasal Su Şoklaması (TKS)	Su	Isı
Isıl	Gazlaştırma	Kömür-Biyokütle	Isı + Su Buharı
Isıl	Proliz	Kömür	Isı
Elektro Kimyasal	Elektroliz	Su	Elektrik

Reaksiyon aşamaları;



+ _____

Toplam reaksiyon;

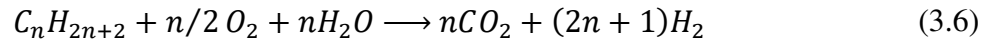
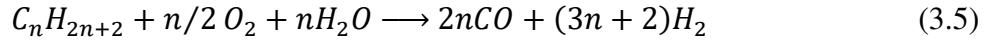


Birinci reaksiyonda üretilen ısı, ikinci ve üçüncü reaksiyonların gerçekleşebilmesi için yeterlidir. Toplam reaksiyon bir ekzotermik reaksiyondur. Isı geri kazanımı sağlanabilir. Başlangıç maddesindeki C/H oranı ve katılan su buharı miktarı ürün gazın bileşimini

etkiler. Basıncın bileşim üzerinde önemli bir etkisi olmamakla birlikte, süreç 20 - 40 atm arasında yürütülür [10].

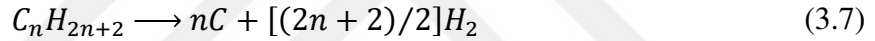
3.6.1.2. Sıcaklık Özdenetimli Dönüşüm (SÖD)

Bu süreç , Su ve oksijenin karışımı ile hidrokarbonların parçalanması şeklinde tanımlanır. Reaksiyon aşağıdaki modeller ile ifade edildiği gibi ürün olarak CO, CO₂, ve H₂ çıkmaktadır.



3.6.1.3. Isıl Ayrışma (IO)

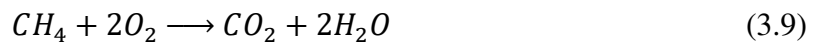
Asıl amacı element halinde C türevleri üretmek olan bu yöntemde Hidrojen yan ürün olarak oluşmaktadır. Oluşan hidrojen oldukça saftır. Yüksek verimlilikte katı fazda C üretimi ve yine aynı yüksek verimlilikte saf H₂ yan ürünü oluşumu gözlemlenir.



Ateşe dayanıklı tuğlalarla kaplanmış önceden ısıtılmış bir fırından doğal gazın geçirilerek, doğal gazın 1100 - 1650 ° C'de karbon karası ve hidrojene ayrılması işlemine Karbon siyahı yöntemi denir.



Yanma odasındaki doğal gazın yeterli olmayan miktardaki hava ile kontrollü yakılması işlemine ise Kanal siyahı yöntemi denir. Yanma işlemi esnasında çıkan parlak alevler kanal siyahı yönteminin kullanıldığı çelik kanalların alt kısımlarına temas ederek C tanecikleri salınımı yapar, ve yanma ürünlerinin 1000 °C sıcaklığı 500 °C'ye düşer. Ve tüm bu süreçte yan ürün olarak saflığı yüksek hidrojen elde edilir [10]. Metan için kanal siyahı yöntemindeki reaksiyon basamakları aşağıdaki gibidir.



Isıl Ayrışma yöntemi ile ilgili deneysel çalışmalar sürmekte ve reaksiyon sıcaklığını azaltabilmek hedeflenmektedir.

3.6.1.4. Termokimyasal Su Şoklaması (TKS)

Termokimyasal su şoklaması gelişme aşamasında olan bir prosestir. Yüksek sıcaklıkta , 500°C - 2000°C , seri kimyasal reaksiyonlar sonucu hidrojen üretilen bu proseste, yüksek sıcaklık nükleer enerji (1000°C'e kadar) veya güneş enerjisi kollektörlerinden (2000 °C'e kadar) elde edilebilir. Yüksek ölçekli projelerde, çinko oksit çevrimini gibi, termokimyasal su şoklaması ile hidrojen üretimi yöntemi kullanılır. Bu proseste toz halde bulunan Çinko oksit 1900°C'de çinko ve oksijen gazına ayrıştırılır ve soğutularak Çinkonun ayrılması sağlanır. Ayrılan Çinko su ile reaksiyona girerek hidrojen gazı ve katı çinko oksit elde edilirken Hidrojen ayrıştırılarak saflaştırılabilir. Reaksiyon aşağıdaki gibi gösterilebilir.

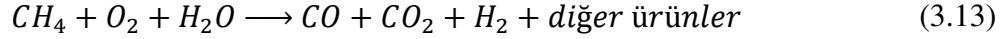


3.6.1.5. Gazlaştırma

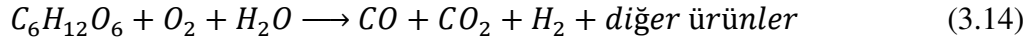
Yaklaşık 500 °C sıcaklıkta organik maddelerin gazlaştırılmasıyla; karbon, gazlar (kalorifik değeri 20 MJ/m³'e kadar çıkabilir) ve katran elde edilir. Şayet sıcaklığın 1000°C'a kadar çıkması durumunda karbon da su buharıyla tepkimeye girerek CO ve H₂ üretilir.

Gazifikasyon işleminde kömür ve biyokütle gibi karbon içerikli ham maddeler sınırlı miktarda oksijen varlığında Hidrojen üretimi gerçekleşir. Bu işlemde, hammaddede ki değişken oksijen oranına bağlı olarak ilave oksijen girdisi gerekemeyebilir ve en önemli kriterlerden biri biyokütlenin nem oranının %30'u geçmemesidir çünkü nem oranı artması gazın kalorifik değeri düşürecektir. Ayrıca oluşan ürünlerden yanabilir gaz olan CO miktarı hacimsel olarak düşerken CO₂ miktarı da artmaktadır.

Isı, basınç, kontrollü oksijen ve buhar varlığında kömürün; hidrojen, karbonmonoksit, karbondioksit ve diğer bileşenlere ayrışması sağlanır. Oluşan karbonmonoksit su ile reaksiyona girerek daha fazla hidrojen ve karbondioksit üretir. Reaksiyon aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Bahsi geçen bu yöntem ile karbondioksit sentetik gazlara oranla daha kolay ayrıştırılabilir. Basitleştirilmiş biyokütle reaksiyonu ise aşağıdaki gibidir. Sistem kömür ile aynıdır.



3.6.1.6. Piroliz

Yüksek sıcaklık ve oksijensiz ortamda organik maddelerin termal parçalanma sürecine piroliz adı verilir. En temelinde kurutulmuş her türlü organik atıkların (odun parçaları, hayvansal atıklar, kurutulmuş kanalizasyon çamuru, zirai atıklar, hastane ve şehir atıkları gibi) temiz ve yanabilir gazlara dönüştürme yöntemine dayanmaktadır.

Organik maddelerin oksijensiz ortamda 500-600 °C'a kadar ısıtılmasıyla; gaz bileşenleri, uçucu yoğuşabilir maddeler, mangal kömürü ve kül açığa çıkarken daha yüksek sıcaklığa çıkılması durumunda ise gaz bileşenleri ve odun gazı çıkışı gözlemlenir.

Piroliz sürecinde karmaşık organik moleküllerin 400-600 °C sıcaklık bölgesinde termal kırılmaya uğradığı ortamda yanabilir, yanamaz gazlar, katran ve zift açığa çıkar. Örnek olarak; fındık kabuğunun gazlaştırılması sonucu açığa çıkan gazlar Çizelge 3.3'de verilmiştir. Bu gazlardan karbon monoksit, hidrojen ve metan yanıcı özellikli gazlardır ve oluşan gaz bileşiminin toplam kalorifik değeri ise 5,40 MJ/Nm³ olarak bulunmuştur.

3.6.2. Elektroliz

Teorik olarak, metreküp hidrojen başına 2,8 kW-saat elektrik enerjisi yeterlidir ancak yukarıda belirtilen nedenlerden dolayı pratikte kullanılan elektrik miktarı bir metreküp hidrojen üretimi için 3,9-4,6 kW-saat arasındadır. Bu değerlere göre elektroliz işleminin verimi %70 dolayındadır ve son yıllarda bu alanda yapılan çalışmalar ve gelişen teknoloji sayesinde verim %90'a çıkmıştır [14].

Elektroliz, elektrik enerjisi yardımı ile bir sıvı içerisinde çözünmüş olan bileşiklerin ayrıştırması işlemidir. Hidrojen üretimi için uygulanan yöntemlerinden biri de elektrolizdir. Bu yöntem ile su bileşenleri olan hidrojen ve oksijene ayrılabilir ve reaksiyon elektroliz olarak adlandırılır. Elektroliz boyutsal olarak küçük olduğundan küçük ölçekli hidrojen üretimlerinde kullanılabilir.

Elektroliz için normal sıcaklık ve basınç altında 1,23 V yeterlidir.

Son yıllarda yapılan çalışmalarda, gelişen teknolojinin yardımı ile verimi %70 lerden %90 lara çıkarılmıştır.

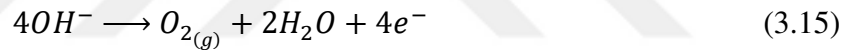
Sulu çözelti içindekiler sülektroliz tankının içindeki sulu çözelti sülfirik asit veya çamaşır sodasıdır (Na_2CO_3)

Suyun elektroliz işleminde katotta (-) hidrojen toplanırken anotta (+) ise oksijen gazı toplanır ve açığa çıkan hidrojen gazı hacimsel olarak oksijen gazının iki katı olur.

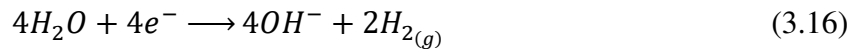
Hacimsel olarak üretilen gazların oranı 2:1 olduğundan, elektroliz devresinden yaklaşık olarak 1 C'luk yükün geçmesi halinde $0,12 \text{ cm}^3$ hidrojen, $0,06 \text{ cm}^3$ oksijen gazı açığa çıkacaktır.

Elektrolizin verimini artırmak için bazı değişiklikler yapılabilir. Örneğin verilen bir akım değeri için ayrışma voltajını düşürerek verim artırılabilir. Bu da elektrot yüzey seçiminin tercihi ile doğru orantılıdır. Pratikte nikel kaplı çelik elektrotlar yaygın olarak kullanılanlardır ve verim bu elektrot seçimi ile verim artırılabilir. Elektrot yapıları, malzemeleri ve elektrot yerleştirme yüzeyleri üzerinde çalışmalar devam etmektedir.

Anot ve katottaki reaksiyonlar aşağıda gösterildiği gibidir.



Katot reaksiyonu



Toplam reaksiyon



Bu yöntem çok verimli olmamasına karşın, hareketli parçaların veya makinelerin kullanılmasını gerektirmediğinden, diğer yöntemlere kıyasla daha ucuzdur. Işık soğurucu yarı-iletken özelliğe sahip anot ve katot, farklı veya aynı elektro kimyasal hücrenin içinde yer alabilirler. Hidrojen üretim yöntemleri, genel proses bilgilerine bağlı olarak Çizelge 3.4. Hidrojen üretim yöntemleri karşılaştırma tablosunda karşılaştırılmıştır [14], [8].

3.6.3. Alkali Elektroliz

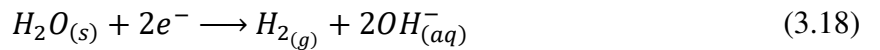
Elektrolizde kullanılan metaller. Elektroliz düzeneği görseli. Parça isimleri: Anot, Katot. Kaç amperde kaç birim Hidrojen ve oksijenin ayrıştığını. 1 amperde ayrışan hidrojenin yakıldığı sağladığı kalori miktarı ve karşılık gelen doğalgaz miktarı. Hidrojenin yakılırken kaç kaç oranda hava ile karıştırıldığı kollektörde delik açarken buradan alacağı havaya göre delik büyüklüğü ayarlanabilir.

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

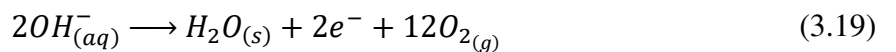
Elektroliz olayında kullanılacak çözeltideki elektrolit asit (pozitif hidrojen iyonlarına sahip) veya alkali (negatif hidroksil iyonlarına sahip) olabilir. Çizelge 3.5'te alkali elektrolizin genel özellikleri belirtilmiştir. Elektrolizörler tıpkı piller gibi, monopolar ve bipolar yapıda tasarlanır. Monopolar elektrolizörler, boşluklu ayırıcı ya da diyafram ile ayrılan pozitif ve negatif elektrotları içerir. Elektrotlar paralel çiftler halinde bulunur ve tek bir elektrolit banyosu içerisine batırılmış şekildedir.

Denklem (3.18)'de görüldüğü gibi, katotta 2 su molekülü 1 molekül hidrojen ve 2 hidroksil iyonuna indirgenir. Hidrojen katot yüzeyinden gaz formunda uzaklaşır ve hidroksil iyonları ise katot ve anot arasında oluşan elektrik alanın etkisiyle boşluklu diyafram üzerinden anota doğru hareket eder ve burada Denklem (3.19)'da görüldüğü gibi oksijene dönüşür. Oksijen ve hidrojenin her ikisi de sistemden gaz formunda uzaklaşırlar. Bipolar elektrolizörler ise komşu hücreleri seri olarak birbirine bağlayan metal yapraklar içerir.

Katot Reaksiyonu:



Anot Reaksiyonu:



Saf suyun içerisindeki, su moleküllerinin ayrışması sonucunda oluşan H^+ ve OH^- iyonları zayıf bir akımın taşıyıcılığını yapabilirler. Bu yüzden, saf suya elektrolit olarak, akım

taşıyıcılığı yapacak bir iyon çiftinin katılması lazımdır. Bu iyonlardan artı yüklü olan ‘katyon’ların indirgenme potansiyelinin hidrojen iyonunununkinden, eksi yüklü olan ‘anyon’ların yükseltgenme potansiyelinin de hidroksid iyonunununkinden daha yüksek 23 olması gerekir. İndirgenme potansiyeli H^+ ’ya göre yüksek olan bazı katyonlar; Li^+ , Rb^+ , K^+ , Cs^+ , Ba^{+2} , Sr^{+2} , Na^+ , Mg^{+2} . En sık olarak kullanılan anyon ise, yükseltgenmesi çok zor olan SO_2 ’dir . Asidik ve alkali çözelti konsantrasyonu seviyesi bu tür malzemelerin yüksek aşındırıcı davranışı nedeniyle pratikte sınırlıdır. %20 - 40’lık sodyumhidroksit yada potasyum hidroksit çözeltisi geniş bir kullanım alanına sahiptir.

Çizelge 3.5. Doğal Alkali Elektrolizin Genel Özellikleri.

Sıcaklık (°C)	60-80
Basınç (bar)	<30
Akım Yoğunluğu (mAcm-2)	0,2-0,4
Gerilim (V)	1,8-2,4
Güç Yoğunluğu (mW cm-2)	<1
Spesifik enerji tüketimi (sistem) (kWhNm-3)	4,5-7,0
Hücre alanı (m2)	>4
Hidrojen üretim oranı (Nm3 h-1)	760
Sistemin ömrü (yıl)	20-30
Degradasyon oranı (µVh-1)	<3

Çizelge 3.5’te doğal alkali elektolizin genel özellikleri paylaşılmıştır.

3.6.4. Elektrolizin Genel Termodinamiği

Temel termodinamik analizler, sıcaklıkta suyun parçalanmasında da sistemin tüm veriminin sıcaklığa bağlı fonksiyonunu hesaplamak için uygulanabilir [8].

Herhangi bir büyük ölçekli suyun ayrışması işleminde nihai ham madde sıvı haldeki sudur ve su T sıcaklığında ve P basıncında kontrol hacmine girer. Saf hidrojen ve oksijen belli bir T sıcaklığında ve P basıncında sistemden dışarı çıkar. Yüksek ve düşük sıcaklıklardaki ısı depoları TH ve TL olarak şekilde görülmektedir.

Kontrol hacmindeki ve depolar arasındaki ısı transferi QH ve QL olarak belirtilmiştir.

TH ile TL aralığında termal su ayrışmasının şematik olarak gösterimi.

Bir kimyasal reaksiyon açısından, suyun ayrışması denklemi



şeklinde verilmiştir.

Termodinamiğin 1. ve 2. Kanunlarına göre;

$$Q_H - Q_L = \Delta H_R \quad (3.21)$$

$$\Delta S_R \geq Q_H T_H - Q_L T_L \quad (3.22)$$

Burada;

ΔH_R , reaksiyonun entalpisi ve ΔS_R reaksiyonun entropi değişimidir.

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

$$\eta_H = \frac{\Delta H_R}{Q_H} \quad (3.23)$$

Tersinir bir sistem için, verim denkleminde termodinamiğin 1. ve 2. Kanununu 40 kullanarak;

$$\eta_{H,max} = 1 - \frac{T_L}{T_H} - \frac{T_L \Delta S_R}{\Delta H_R} \quad (3.24)$$

bulunur. Şekil 3.3'de görülen suyun ayrışma işlemi, hidrojenin oksijen ile yanmasının tersidir. Bundan dolayı, suyun ayrışma işlemindeki reaksiyon entalpisi; hidrojenin ısınma değerine eşit olan yanma entalpisinin tersidir. Reaksiyonda suyun kontrol hacmine sıvı formda girdiği varsayımı varsayımı yapılırsa,

$$\Delta H_R = YID \quad (3.25)$$

olduğu görülür. Burada YID hidrojenin Yüksek Isınma Değeridir. T ve P'nin standart koşullarda olduğu ve

$$T_L = T_0 \quad (3.26)$$

varsayılırsa;

$$\Delta H_R - T_L \Delta S_R = -\Delta G_{f,H_2O}^0 \quad (3.27)$$

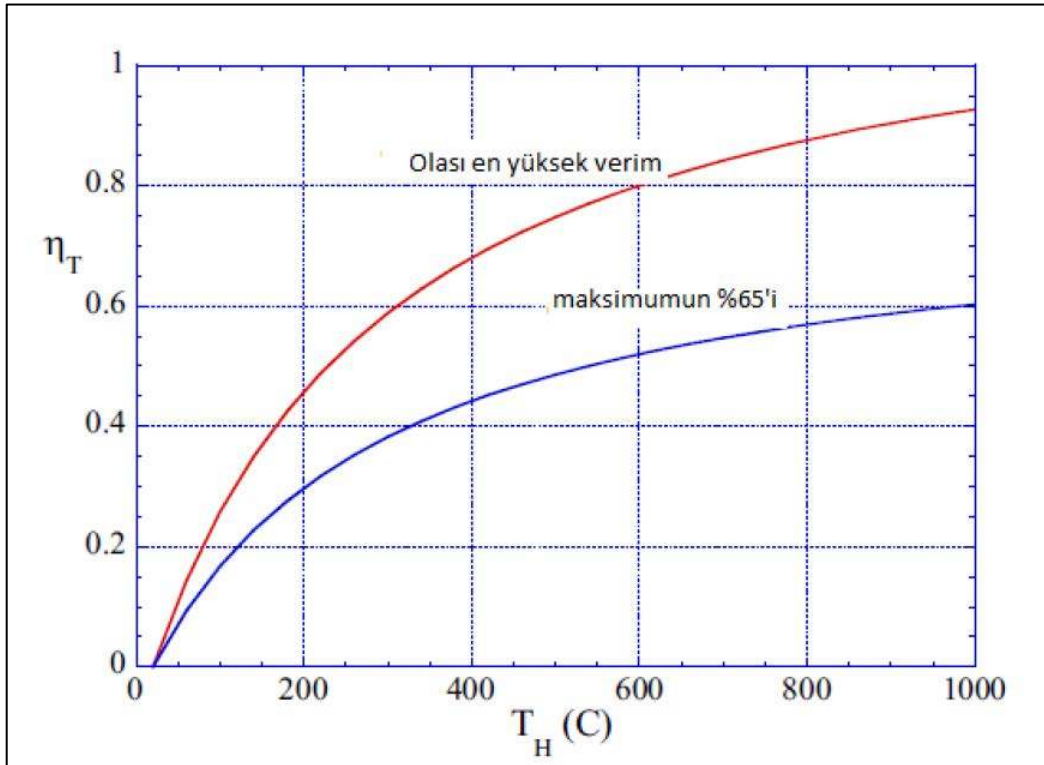
Burada ΔG ise suyun bileşenlerine ayrışması için gerekli minimum işe karşılık gelen Gibbs serbest enerjisidir. Verim denklemi yeniden yazılırsa;

$$\eta_{H,max} = \left(1 - \frac{T_H}{T_L}\right) \left(\frac{YID}{-\Delta G_{f,H2O}^0}\right) = \left(1 - \frac{T_H}{T_L}\right) \left(\frac{1}{0,83}\right) \quad (3.28)$$

Hidrojenin Yüksek Isınma Değeri ve suyun Gibbs Enerji değeri sabit değerler olduğu için, yukarıdaki denklemin sağ tarafı sabittir. (3.27) ve (3.28) numaralı denklemler karşılaştırılırsa yüksek sıcaklıkta sisteme eklenen ısı;

$$Q_H \geq \left(\frac{T_H}{T_H - T_L}\right) \Delta G_{f,H2O}^0 \quad (3.29)$$

şeklinde verilir. Şekil 3.3'te $T_L = 20^\circ\text{C}$ için termal ayrışma verimi gösterilmiştir. Alttaki eğri, Denklem (3.29) ile açıklandığı gibi mümkün olan maksimum verimi göstermektedir. Altaki eğri ise basit olarak % 65 verimi ifade etmektedir. % 65 değeri, modern güç çevrimlerini tam olarak anlatan Carnot verimidir. Bu şekilden çıkarılabilecek ilk sonuç suyun ayrışması ile verimli hidrojen üretimi için yüksek 41 sıcaklığın gerekliliğidir.



Şekil 3.3. Termal ayrışmanın teorik verimi.

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

Şekil 3.4'te gösterilen, izotermal bir elektroliz işlemini çevreleyen bir kontrol hacmini göz önüne alındığında, kontrol hacminin sınırlarında iş ve ısı etkileşimleri görülür. Bu işlem için birinci yasa şu sonucu verir:

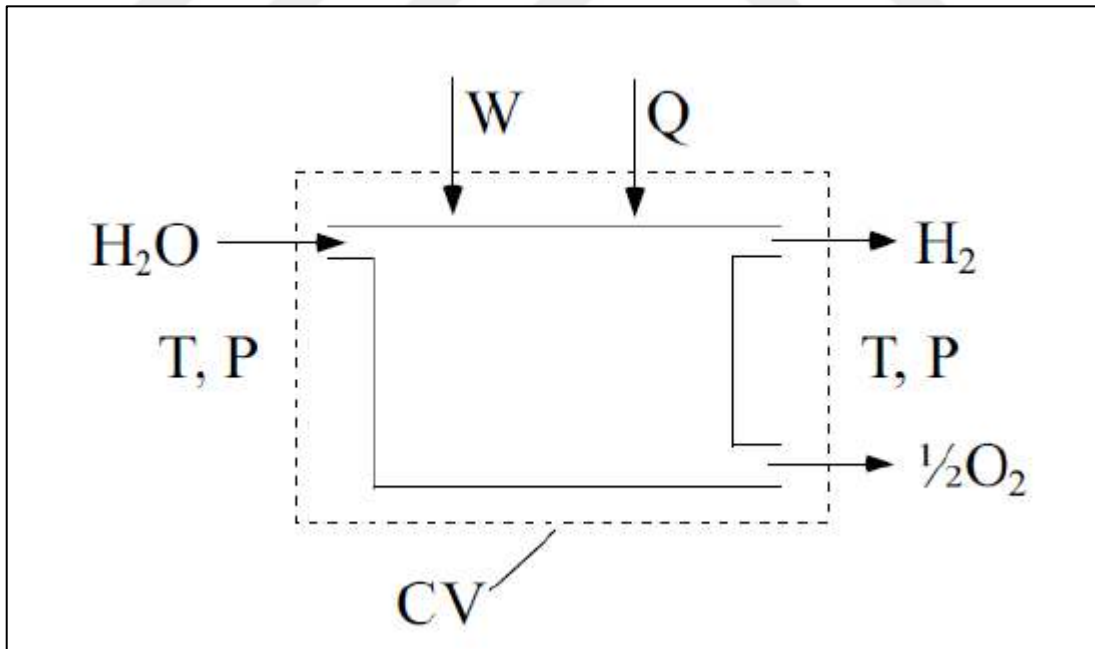
$$Q - W = \Delta H_R \quad (3.30)$$

Tersinir işlem için;

$$Q_{rev} = T\Delta S_R \quad (3.31)$$

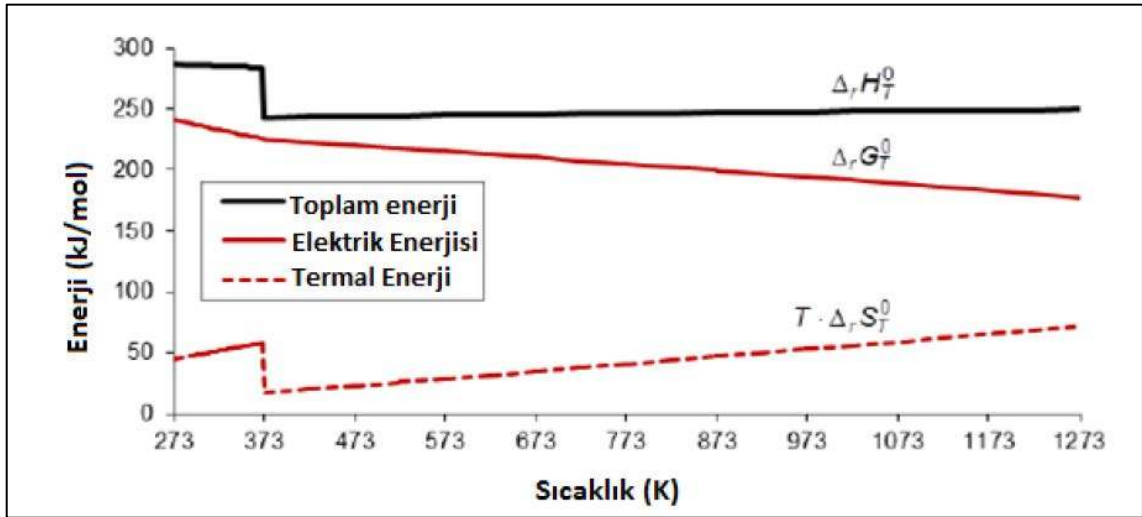
$$W_{rev} = \Delta H_R - T\Delta S_R = \Delta G_R \quad (3.32)$$

bulunur.



Şekil 3.4. T sıcaklığında elektroliz işleminin şematik gösterimi.

Denklem (3.23)'te görünen termodinamik özellikler, H_2 - H_2O sistemi için standart basınç altında $0^\circ C$ 'den $1000^\circ C$ 'ye kadar sıcaklığın fonksiyonu olarak Şekil 3.5'te çizilmiştir. Bu şekil, düşük sııcaktaki elektrolize yerine yüksek sıcaklıktaki elektrolizin tercih edilmesi için motivasyon oluşturmak amacıyla sıkça kullanılır. Bu şekilde, sıcaklığın yükselmesi ile, sıcaklık ile entropi değişiminin çarpımının değeri $T\Delta S_R$ 'nin arttığı ve reaksiyon sistemi için Gibbs serbest enerjisinin azaldığı görülmektedir. Bu nedenle, tersinir işlem için, elektriksel iş gereksinimi sıcaklık ile düşer ve böylece elektroliz için gereken toplam enerjinin daha büyük bir kesri ısı formunda temin edilebilir. Isı motoru tabanlı elektriksel iş söz konusu olduğunda termal verim tipik olarak %50 yada düşüktür. Sistemin iş gereksiniminin azalması, genel termalden hidrojene dönüşüm verimini artırmaktadır. Toplam enerji gereksinimi ΔH_R , sıcaklık ile çok küçük miktarda artmaktadır. Bu küçük miktar hidrojenin ısınma değerine çok yakındır. ΔG_R 'nin ΔH_R 'ye oranı, $100^\circ C$ 'de % 93, $1000^\circ C$ 'de ise % 70 civarındadır. Elektrolizörün yüksek sıcaklıktaki çalışması, reaksiyon kinetiği ve elektrolitin iletkenliği açısından da arzu edilen bir durumdur. Çünkü sıcaklığın artışı ile bu iki noktada da çarpıcı şekilde iyileşme görülür. Yüksek sıcaklıkta çalışmanın potansiyel dezavantajları arasında yüksek sıcaklıktaki işlem ısısının sınırlı bir ulaşılabilirliğe sahip olması ve korozyon gibi malzeme problemlerini sayabiliriz.



Şekil 3.5. 1 atm basınçta elektroliz için sıcaklığa bağlı enerji gereksinimi.

3.7. HİDROJEN ENERJİSİNİN EKONOMİSİ

Hidrojen diğer yakıtlardan daha pahalıdır. Ancak, eğer maliyet teknolojik gelişmelerle birlikte azalır, hidrojen piyasada uzun vadede önemli bir rol oynayacaktır. Hidrojenin

fosil yakıt, ısı ve elektrik kullanılarak elde edildiği yöntemlerde petrol veya kömürün fiyatının artması hidrojen fiyatını da yukarı çekecektir.

Hidrojen ekonomisinin gerçek bir değerlendirilmesi kirlilik önleme/ortadan kaldırma ve kirleticilerin etki maliyetleri olan dış maliyetler dikkate alınarak yapılabilir.

Fosil yakıtlardan kaynaklanan kirleticilerin iklim değişikliği üzerindeki etkisinin maliyeti ölçülmez ve sayısal olarak hesaplanamaz. Hidrojen enerjisi, gözlemlenemeyen iklim değişikliği maliyetine bakılmaksızın, harici maliyetler dahil edildiğinde, hidrokarbon enerjisinin maliyetinden 2,9 kat daha yüksektir.

Enerji üretim sistemlerinin ekonomik karşılaştırılması yapılırken sistemin yaşam döngüsü boyunca ihtiyaç duyduğu birincil enerji miktarı dikkate alınmaktadır. Buna göre hidrojen enerjisinin ekonomisi de hidrojenin elde ediliş sürecinde kullanılan birincil enerji miktarına bağlıdır.

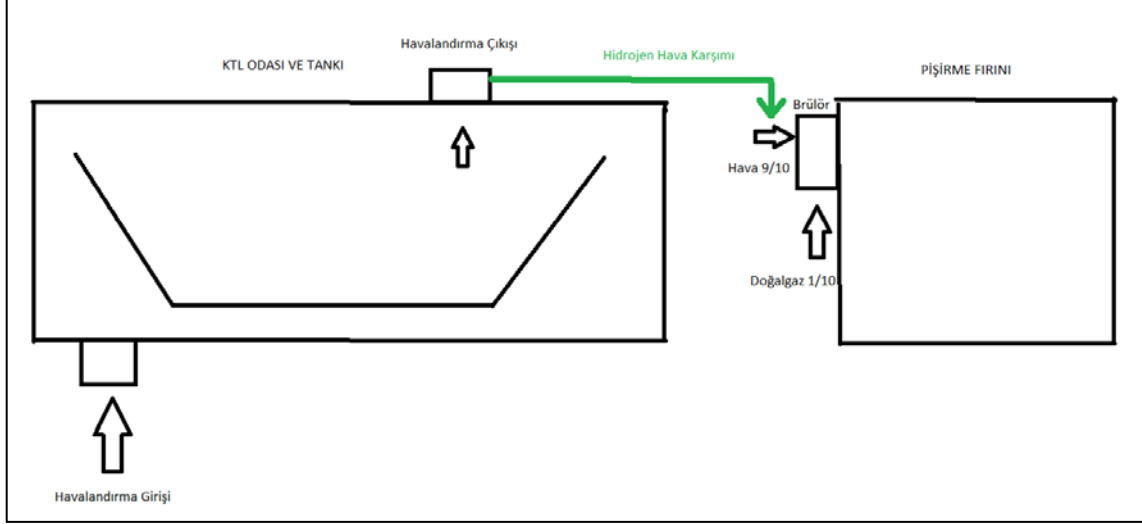
Yeterli kapasite elde edilirse, hidrojen üretimi için finansal olarak en uygun işlem kimyasal atık hidrojen ve enerji için en iyi işlemse biyokütlenin gazlaştırılması olacaktır. Fakat bu yöntemde toprağın sulanması ve hasat gibi enerji tüketimi gerektirir.

Direkt nükleer güç elde etmek yerine nükleer güçten hidrojen üretilirse, hidrojenin üretimi ve dağıtımı gibi ekstra maliyetler hidrojenin maliyetini nükleer güç maliyetinin iki katına çıkarır.

Enerji, yenilenebilir kaynaktan sağlandığında en kullanışlı sistem hidrogüçle birleştirilmiş suyun elektrolizidir. Böylece elde edilen sistem en düşük birincil enerji ihtiyacına ve elde edilen her kWh enerji için en düşük maliyete sahip olur. İkinci en iyi metot rüzgar gücü ile birleştirilmiş suyun elektrolizidir. Birincil enerji talebi buhar iyileştirmeden daha da düşüktür. Teçhizatın üretimi için yüksek birincil enerji talebi ve oldukça yüksek yatırım maliyetinden dolayı fotovoltaik ile birleştirilmiş suyun elektroliz maliyeti yüksektir ve üretim yerine bağlı olarak farklı sonuçlar verir. Ancak PV-hidrojen sistemi için ayrıca maliyet analizleri yapılmıştır. Mümkün olan her yerde uygulanabilen gaz hidrojen, hem enerji, hem de maliyet açısından en iyisidir.

Hidrojenin sıvılaştırılması enerji yoğun bir süreç olduğundan, sıvı hidrojen kara ve hava trafiği gibi sadece mutlaka sıvı hidrojenin kullanılması gereken alanlarda uygulanmalıdır.

4. KATAFOREZ PROSESİNDE AÇIĞA ÇIKAN HİDROJENİN KURUTMA FIRININDA KULLANILMASI



Şekil 4.1. Hidrojenin fırında kullanılması şematik gösterim.

Açığa çıkan hidrojenin fırında kullanılması için gerekli şematik gösterim Şekil 4.1’de gösterilmiştir. Daha önce belirtilmiş olan reaksiyonlarla, kaplanan parça üzerinde açığa çıkan hidrojen gazı, boya tankının yüzeyinden havaya karışır. Boya tankında havalandırma sistemi bulunur. Ortama temiz hava giriş yapar ve havalandırma çıkışından tahliye edilerek hava sirkülasyonu sağlanır. Temiz hava ile karışan hidrojen gazı, havalandırma çıkışından dışarıya atılmak yerine, pişirme fırını brülörünün hava besleme kısmına bağlanabilir. Hava kısmından girecek hidrojen, yanma kalorisini artıracığından, doğalgaz beslemesi hidrojenin sağlayacağı kalori kadar azaltılabilir.

4.1. YAKIT OLARAK HİDROJEN

Günümüzde yakıt seçim kriterleri; motor yakıt verimliliği, geri dönüştürebilirlik veya çok yönlü kullanım, kullanım verimliliği, çevresel uyumluluk, güvenlik ve etkin maliyet şeklinde sınıflandırılabilir ve tüm bu kriterler Hidrojenin lehine sonuç vermektedir. Yakıtın geri dönüşebilirliği veya çok yönlü kullanımı, yanma işlemi dışındaki, diğer enerji dönüşümleri için de uygunluğunu gösterir. Fosil yakıtlar yalnızca alevli yanmaya uygun iken, Hidrojen alevli yanmaya, katalitik yanmaya, doğrudan buhar üretimine,

hidridleşme ile kimyasal dönüşüme ve yakıt hücresi ile elektrik dönüşümüne uygun bir yakıttır.

Yakıt olarak kullanılan Hidrojenin özelliklerinden biri olan alevli yanma özelliği ile içten yanmalı motorlarda, gaz türbinlerinde ve ocaklarda kullanılabilir. Hidrojenin bir diğer özelliği olan direkt buhara dönüşüm özelliği, buhar türbinlerinde kullanımına olanak sağlamaktadır. Endüstriyel buhar üretimi Hidrojenin bu özelliği sayesinde kolaylaşmaktadır. Katalitik yanma özelliğiyle hidrojen, mutfak ocakları, su ısıtıcıları ve soba uygulamalarında kullanılırken, hidridleşme özelliği, güvenli hidrojen depolaması açısından önemlidir. Son olarak yakıt pillerinde, Carnot çevriminin etkisi altında kalmadan, doğrudan elektrik üretiminde de kullanılabilir.

Bir yakıtın motor yakıtı olabilmesi, sadece ısıl değerine bağlı değildir. Aynı zamanda devindirme-tahrik etme faktörü (motivity) önem arz etmektedir. Bu faktör yakıtın kütlesine ve bu kütleye karşılık hacmine bağlıdır ve ısıl değeri en yüksek yakıtla analitik olarak karşılaştırılması neticesinde hesaplanır.

4.2. HİDROJEN VE DOĞALGAZIN KARŞILAŞTIRILMASI

Çizelge 4.1. Doğal Gaz ve Hidrojen Gazının Karşılaştırma Tablosu.

Gaz Yakıtlar	BirimKütle Enerjisi (MJ/kg)	Birim Hacim Enerjisi (MJ/m ³)	Motovity Faktörü (Tahrik etme)
Gaz Hidrojen	141,9	0,013	1,00
Doğalgaz	50,0	0,040	0,75

Çizelge 4.1’de hidrojen de dahil olmak üzere bazı çeşitli yakıtlarının özellikleri gösterilmiştir. Hidrojen, periyodik tablonun en başında yer alan en hafif kimyasal elementtir. Sıvı hidrojenin birim kütlesinin ısıl değeri ve birim hacminin ısıl değeri petrol ile kıyaslandığında, Sıvı hidrojenin birim kütlesinin ısıl değeri 141,9 MJ/kg olup, petrolden 3,2 kat daha fazla iken , sıvı hidrojenin birim hacminin ısıl değeri ise 10,2 MJ/m³ tür ve petrolün % 28’i kadardır. Gaz hidrojenin birim kütlesinin ısıl değeri ve birim

hacminin ısı değeri doğal gaz ile kıyaslandığında ise, gaz hidrojenin birim kütlesinin ısı değeri sıvı hidrojenle aynı olup, doğal gazın 2,8 katı kadarken, birim hacminin ısı değeri 0,013 MJ/m³ ile doğal gazın % 32,5'i olmaktadır. Metal hidridlerin kütle ve hacimsel enerjisi ve hidrojenin enerjileri kıyaslandığında da, metal hidridlerin kütle enerji içeriği 2-10 MJ/kg ile sıvı hidrojene göre çok küçükken, hidridlerin hacimsel enerji içeriği 12,6-14,3 MJ/m³ ile gaz ve sıvı hidrojenden büyüktür.

Çizelge 4.2. Emniyet faktörlerine göre yakıtların sıralanması.

Karakteristikler	Benzin	Metan	Hidrojen
Yakıt Zehirliliği	3	2	1
Yanma Ürünlerinin Zehirliliği (CO, NO _x , SO _x , HC, PM)	3	2	1
Yoğunluk	3	2	1
Difüzyon Katsayısı	3	2	1
Özgül Isı	3	2	1
Ateşleme Sınırı	1	2	3
Ateşleme Enerjisi	2	1	3
Ateşleme Sıcaklığı	3	2	1
Alev Sıcaklığı	3	1	2
Patlama Enerjisi	3	2	1
Alev Emmissivitesi	3	2	1
Toplam Puan	30	20	16
Emniyet Faktörü	0,53	0,80	1,00

(*) 1 en emniyetli, 2 daha az emniyetli, 3 en az emniyetli

Çizelge 4.2’de emniyet faktörlerine göre yakıtların sıralanması tablosu sağlanmıştır.

Çizelge 4.3. Hidrojen Gazının Özellikleri.

Özellikler	Hidrojen
Formül	H ₂
C/H Oranı	0
Mol Ağırlığı (g/mol)	2,02
Özgül Kütle:	
Sıvı (kg/kütle)	0,07
Gaz (kg/kütle)	0,84.10 ⁻⁴
Isıl Değer:	
Alt (MJ/kg)	119,93
Üst (MJ/kg)	141,86
Stokiyometrik Karışım İçin:	
Hava/Yakıt (kütlesel) (kJ/kg)	34,32
Hava/Yakıt (hacimsel) (kJ/kg)	2,38
Buharlaştırma Isısı (MJ/kg)	0,447
Tutuşma Sınırları:	
Hacim %'si	4,1-74
Laminar Alev Hızı (m/s)	2,91
Adyabatik Alev Sıcaklığı (°C)	2110
Difüzyon Katsayısı (m ² /s)	0,61
Kaynama Noktası (°C)	-252,35
Donma Noktası (°C)	-259
Kendi Kendine Tutuşma (°C)	574-591

Çizelge 4.3'te Hidrojen Gazının Özellikleri paylaşılmıştır.

4.3. HESAPLAMALAR

Faraday Yasası ile elektroliz denklemi

$$m = \frac{M_A}{e} \times \frac{Q}{96500} \quad (4.1)$$

m = Toplanan madde miktarı (g)

I = Akım şiddeti (amper)

t = Zaman (saniye)

Ma = Mol kütlesi (g/mol) (Elementin kütlesi)

e = Etki (tesir) değeri (Alınan veya verilen elektron sayısı) [12], [13]

Elektroliz hesaplamalarında genellikle 1 mol elektron yükü üzerinden işlem yapılır.

Avogadro sayısı, $6,02 \times 10^{23}$ idi. Öyleyse $6,02 \times 10^{23}$ adet elektron 1 moldür.

1 mol elektronun yükleri toplamı 1 Faraday olarak kabul edilmiştir.

1 adet elektron yükü $1,6 \times 10^{-19}$ C dur. Bu kısaltılmış miktardır.

Gerçekte 1 adet elektron yükü $1,602208 \times 10^{-19}$ C dur.

Avogadro sayısı da gerçekte $6,022 \cdot 10^{23}$ tür.

Hesaplamalarda kolaylık açısından virgülden sonra 2 basamak kullanılmaktadır. Hem Avogadro sayısının hem de Coulomb sabitinin virgülden sonrası 15 basamaktan fazladır.

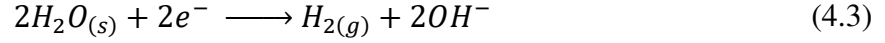
1 mol elektron yükü

$$6,022 \times 10^{23} \times 1,6022 \times 10^{-19} = 96485 \text{ C} \quad (4.2)$$

olur.

1 mol elektron yükü hesaplamalarda kolaylık olması açısından 96500 C olarak kabul edilmektedir.

Elektroliz devresinden 1 faradaylık akım ($96500 \text{ Columb} = 1 \text{ mol elektron yükü}$) geçtiğinde elektrotlarda 1 eşdeğer gram madde açığa çıkar.



Hidrojen atom ağırlığı = 1,00794(7) g/mol (H₂ için 2 ile çarpılır)

$$m = \frac{M_A}{e} \times \frac{Q}{96500} = \frac{2,01588 \text{ gr/mol}}{2 \text{ mol}} \times \frac{1 \text{ Cb}}{96500 \text{ Cb}} = 1,0445 \times 10^{-5} \quad (4.4)$$

1 Coloumb yük geçtiğinde ayrılan Hidrojen kütlesi

$$m = 1,0445 \times 10^{-5} \text{ gr} \quad (4.5)$$

1 Coloumb yük geçtiğinde oluşan Hidrojen hacmi hesabı

$$d = \frac{m}{V} \quad (4.6)$$

Hidrojen özgül ağırlığı: 0,00008988 g/cm³

$$V = \frac{m}{d} \quad (4.7)$$

$$V = \frac{1,0445 \times 10^{-5} \text{ g}}{0,00008988 \text{ g/cm}^3} \quad (4.8)$$

1 Coloumb yük geçtiğinde oluşan Hidrojen hacmi :

$$V = 0,1162 \text{ cm}^3 \quad (4.9)$$

1 m² iş parçasını 20 mikron kaplamak için gerekli Columb Hesabı:

$$Q = I \times t \quad (4.10)$$

Q : Elektrik yük miktarı

I : Akım şiddeti(Amper)

t : zaman(saniye)

1m² iş parçasını 20 mikron kaplamak için ortalama süre 180 sn ve ortalama akım değeri 6,92 Amper'dir.

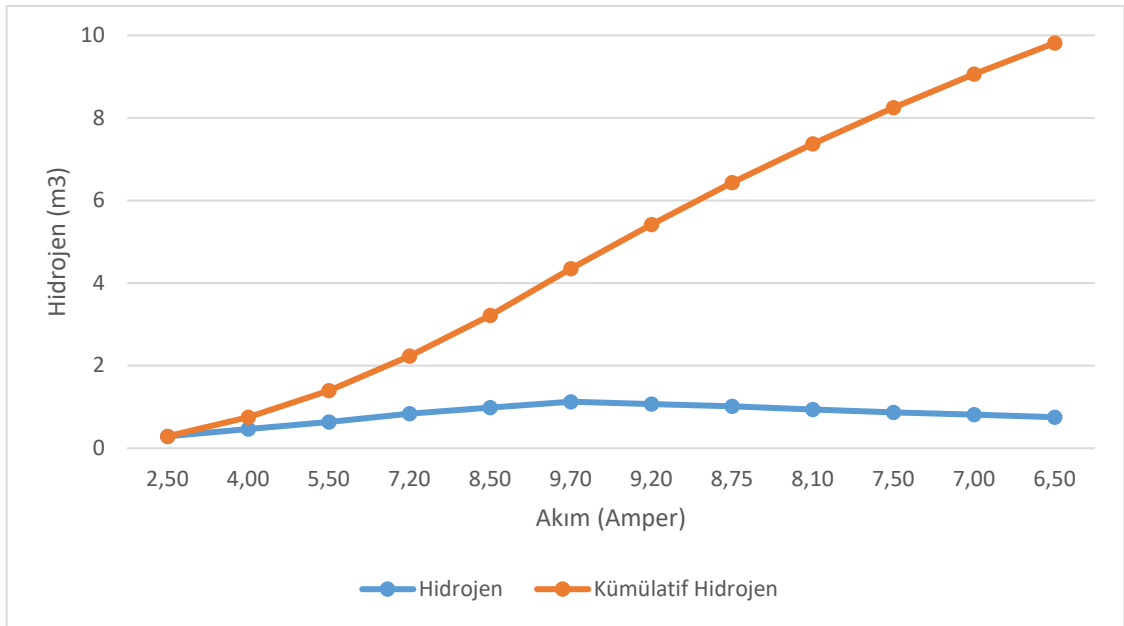
$$Q = I \times t = 6,92 \text{ Amper} \times 180 \text{ sn} = 1245,6 \text{ Columb} \quad (4.11)$$

1 m² iş parçasını 20 mikron kaplamak için oluşan Hidrojen Hesabı:

$$\frac{1 \text{ Cb}}{1245,6 \text{ Cb}} = \frac{0,1162 \text{ cm}^3}{X} \quad (4.12)$$

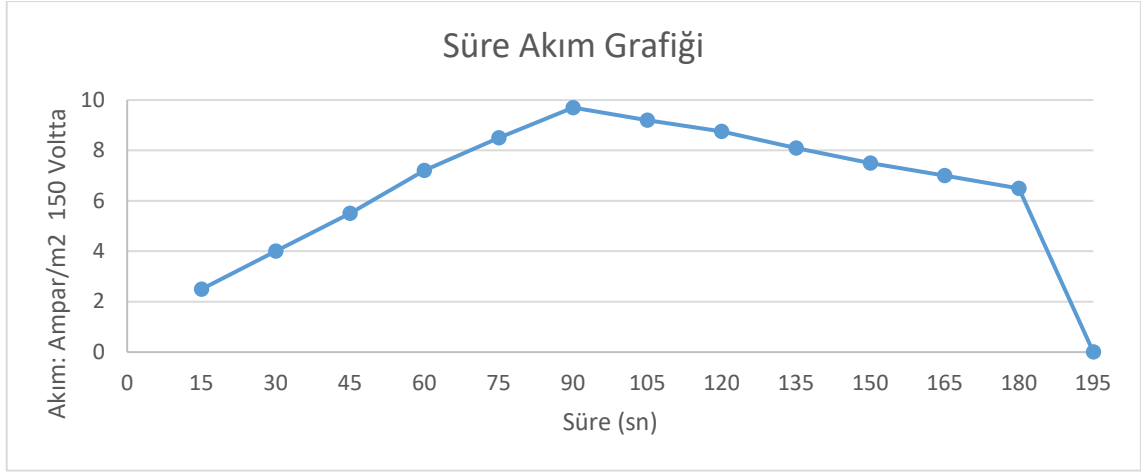
$$X = 144,73872 \text{ cm}^3 = 0,00014473872 \text{ m}^3 \quad (4.13)$$

Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'te akım-hidrojen ve akım-zaman ilişkisi elde edilen verilere göre aşağıda paylaşılmıştır.



Şekil 4.2. Akıma Göre Hidrojenin Üretim Grafiği.

Kaplama süresi boyunca redresörden çekilen akım ile orantılı olarak hidrojen gazı açığa çıkmaktadır. Açığa çıkan hidrojen gazı anlık verilen akım karşılığında mavi grafik çizgisi ile belirtilmiştir. Turuncu çizgide kaplama süresi boyunca oluşan hidrojenin kümülatif olarak belirtilmiştir.



Şekil 4.3. Kaplama Süresince Akım – Zaman Grafiği.

Kaplama süresi, istenilen film kalınlığı gerçekleşene kadar devam eder. Kaplanacak parçanın tamamı kaplandığında güç kaynağından çekilen akım azalır. Şekil 4.3'te kaplama başlangıcından sonuna kadar çekilen akım gösterilmiştir.

4.4. TÜRKİYE VE DÜNYA'DA KURULU KATAFOREZ ANOTLARININ HİDROJEN ÜRETİM KAPASİTESİ

Türkiye'de kurulu anot alanı: 2.576 m^2

1 m^2 anot, kendi alanının 8 kat büyüklüğünde parça kaplayabilir. Bir kaplama 3 dk sürmektedir. Boyahananın ortalama yılda 250 gün ve 24 saat çalıştığı farz edilerek, 1 m^2 anot yılda:

$$\frac{(250 \text{ gün} \times 24 \text{ saat} \times 60 \text{ dakika})}{3 \text{ dakika}} \times 8 \times 2.576 \text{ m}^2 = 2.472.960,000 \text{ m}^2 \quad (4.14)$$

1 m^2 iş parçasını 20 mikron kaplamak için oluşan Hidrojen Miktarı:

$$X = 0,00014473872 \text{ m}^3 \quad (4.15)$$

Türkiye'deki anotların bir yılda üreteceği hidrojen miktarı:

$$2.472.960.000 \times 0,00014473872 \text{ m}^3 = 357.933,06 \text{ m}^3/\text{yıl}$$

Dünya'da kurulu anot alanı: 17.173 m^2

Dünya'daki anotların bir yılda üreteceği hidrojen miktarı:

$$16.486.080 \times 0,00014473872 \text{ m}^3 = 2.386.174,11 \text{ m}^3 / \text{yıl}$$

4.5. EKONOMİK ETKİLERİ

Hidrojen birim kütle enerjisinde doğalgaz ile karşılaştırıldığında 2,8 kat daha fazla enerjiye sahiptir. Ancak hidrojen birim hacimde doğalgazın %32,5 ısı enerjisine eşittir.

Isıl değer olarak 1 m³ hidrojen 0,325 m³ doğalgaza karşılık gelir.

1 m² kataforez kaplanmış metalin fırında pişirilmesi için 0,39 m² doğalgaz harcanmaktadır.

Türkiye’de bir yılda üretilecek 357.933,06 m³ Hidrojen gazı 116.328,24 m³ doğalgaza tekabül etmektedir. 1 m³ doğalgaz: 1,903092 TL (KDV dahil). Yılda tasarruf edilecek doğalgaz parasal karşılığı: 221.383,34 TL’dir.

Pratikte kullanılan elektrik enerjisi miktarı bir metreküp hidrojen üretimi için ortalama 4,2 KWh’tır. Hidrojen üreten bir sistem baz alındığında 357.933,06 m³ için 1.503,31 MWh elektrik tasarrufu sağlanabilir.

4.6. ÇEVRESEL ETKİLERİ

Son yıllarda dünya nüfusunun kontrolsüz bir şekilde artması, sanayileşme ve doğal kaynaklara talep gibi kentleşme faktörleri hızla artmıştır. Başka bir deyişle, günlük yaşamlarını sürdürebilmek için insanların her faaliyetinde enerjiye ihtiyaç duyulur ve enerjiye olan talep yıllar içinde katlanarak artmıştır. Bugün, enerji iki ana kaynaktan, fosil yakıtlardan ve yenilenebilir kaynaklardan geliyor. Küresel enerji talebinin %87’si petrol, kömür ve doğal gaz gibi fosil yakıtlardan geliyor. Fosil yakıtların yoğun ve bilinçsiz kullanımı çevre kirliliği, küresel ısınma, sera gazı ve iklim değişikliği gibi birçok soruna neden oldu. Karbon emisyonu bunlardan biridir.

Elde edilecek hidrojen, doğalgaz yerine kullanıldığında emisyonuz yanma gerçekleşeceğinden yılda 116.328,24 m³ doğalgaz emisyonu doğaya salınmayacaktır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çevresel regülasyonlar ve yeşil üretim her geçen gün önem kazanmaktadır. Firmalar, tüketicilere ürünlerini atıksız veya çevreye zarar vermeden üretim yaptıklarını vurgulayarak sunmaktadır. Endüstriyel firmalar sıfır atık prensibine dayalı ilerlemektedir. Sıfır atık hedefleyen bir boyahane, hedefi doğrultusunda anotlardan elde edeceği hidrojen enerjisini temiz enerji olarak kullanabilir. Havaya salınmayan her bir gram emisyon değerli olduğundan KTL tankı havalandırma sistemi pişirme fırınının brülörünün hava besleme tarafına beslenerek bu işlem sağlanabilir.

Hesaplamalar doğrultusunda boya tankından elde edilen hidrojenin kurutma fırınında kullanılması Türkiye’de yılda 357.933,06 m³, Dünya’da 2.386.174,11 m³ hidrojen üretimi sağlayabilir.

Akım arttıkça anlık hidrojen üretim miktarı da artmaktadır.

Artan akımla birlikte reaksiyona giren enerji arttığından, açığa çıkan hidrojen miktarı artmaktadır. Elde edilen hidrojen miktarı kümülatif olarak turuncu ile belirtilmiştir. Hidrojen, turuncu çizgide birikerek (kümülatif) olduğundan, grafik yukarı yönlü ilerlemektedir. Mavi çizgi anlık hidrojen miktarını ifade etmektedir. Anlık verilen akım karşılığında elde edilen hidrojen miktarı gösterilmiştir. Bu sebeple kısmen doğrusal bir grafik mevcuttur.

Şekil 4.3’te kaplama başlangıcı ve bitişi arasında redresörden çekilen akım-zaman grafiği sağlanmıştır. Kaplama sonunda metal yüzeyi tamamen boya ile kaplandığından ve akım metale boya sebebi ulaşamadığı için anot katot devresi tamamlanmadığından, akım değeri kaplama sonunda sıfıra inmektedir. En yüksek akım kaplama ortasında gerçekleşmektedir.

6. KAYNAKLAR

- [1] T. Özçanak, “Kataforez kaplama öncesinde yüzey hazırlama, kurutma ve kaplama proseslerinin incelenmesi,” Yüksek lisans tezi, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2008.
- [2] Boyes. (2019, 29 Mayıs). *Kataforez kaplama-boytes*. [Online] Erişim: <http://www.boytes.com/kataforez-boya-sistemi/>.
- [3] Foresi. (2019, 11 Haziran). *Electro deposition paint*. [Online] Erişim: <http://www.foresi.it/>
- [4] Boyes. (2019, 6 Haziran). *Kataforez boya sistemi*. [Online] Erişim: <http://www.boytes.com/kataforez-boya-sistemi>.
- [5] Macengineer. (2019, 8 Mayıs). *Kataforez kaplama nedir*. [Online] Erişim: <http://machineengineer.blogspot.com/2018/11/kataforez-kaplama-nedir.html>.
- [6] Boysis. (2019, 24 Nisan). *Kataforez sistemleri-boysis*. [Online] Erişim: <http://www.boysis.com/TRakt2.html>.
- [7] Günka. (2019, 23 Nisan). *Kataforez-gunka*. [Online] Erişim: <http://www.gunkamakina.com.tr/portfolio/kataforez/>.
- [8] A. C. Avcı, “Endüstriyel atık ısılardan yüksek sıcaklıkta elektroliz yöntemi ile hidrojen üretiminin araştırılması,” Yüksek lisans tezi, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Düzce Üniversitesi, Düzce, Türkiye, 2014.
- [9] B. Şenaktaş, “Hidrojen enerjisi, üretimi ve uygulamaları,” Yüksek lisans tezi, Mühendisliği Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, Türkiye, 2005.
- [10] Enerji Portalı. (2019, 1 Ocak) *Hidrojen nedir, nerelerde kullanılır?*. Erişim: <http://www.enerjiportali.com/hidrojen-nedir-nerelerde-kullanilir/>.
- [11] Youthforhub. (2019, 14 Haziran) *youthforhub*. [Online] Erişim: www.youthforhub.com.
- [12] Termodinamik. (2019, 14 Haziran). *Hidrojen gazı elde etme yöntemleri*. [Online] Erişim: <https://www.termodinamik.info/hidrojen-gazi-elde-etme-yontemleri-2>.
- [13] Sanatbilgi. (2019, 5 Haziran). *Elektrolizde Yük ve Kütle*. [Online] Erişim: <http://www.sanatsalbilgi.com/DOKUMANLAR/24/elektrolizde-yuk-ve-kutle-712.html>.
- [14] Sanatbilgi. (2019, 5 Haziran). *Elektroliz*. [Online] Erişim: <http://www.sanatsalbilgi.com/DOKUMANLAR/24/elektroliz-702.html>.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ali Özcan
Doğum Tarihi ve Yeri : 10.10.1989 – AKÇAKOCA
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : aliozcan@windowslive.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Makine Müh.	Düzce Üniversitesi	2019
Lisans	Makine Müh.	Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi	2012
Lise	YDA Lise	Ağırlıklı Akçakoca Barbaros Anadolu Lisesi	2007

İŞ DENEYİMİ

Yıl	Yer	Görev
2013	Akafor Membran Sistemleri	İş Geliştirme Direktörü