

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI ELEKTROTLARIN KAPASİTİF
İYONSUZLAŞTIRMA PROSES VERİMİNE
ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

İŞİL ÇELİK
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. AHMET KARAGÜNDÜZ

GEBZE
2017

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**INVESTIGATION OF THE EFFECT OF
DIFFERENT ELECTRODES ON
CAPASITIVE DEIONIZATION PROCESS
EFFICIENCY**

İŞİL ÇELİK
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE**
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. AHMET KARAGÜNDÜZ

GEBZE

2017

GEBZE
TEKNİK ÜNİVERSİTESİ



YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 21/06/2017 tarih ve 2017/33 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 03/07/2017 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Işıl ÇELİK'in tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Ahmet KARAGÜNDÜZ

ÜYE

: Doç. Dr. Mehmet Salim ÖNCEL

ÜYE

: Doç. Dr. F. Olcay TOPAÇ ŞAĞBAN

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

Doç. Dr. Arif Çağdaş AYDINOĞLU
Gebze Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

Kapasitif iyonsuzlaştırma prosesi, enerji verimli bir iyon giderim prosesi olup son yıllarda özellikle tuz giderimi konusunda verimli, ekonomik ve yenilikçi bir proses olarak öne çıkmaktadır. Bu konuda yapılan çalışmalar temel olarak iyonların toplandığı elektrotların prosesin önemli bir parçası olduğunu ve bu konuda önemli gelişmelere ihtiyaç olduğunu göstermektedir. Kapasitif iyonsuzlaştırma temel olarak adsorpsiyon ve desorpsiyon süreçlerini içerir. Adsorpsiyon sürecinde, karşıt iyonlar elektrostatik güç altında voltaj uygulandığında elektrot üzerine depolanmakta ve çözelti içerisinde karşı tarafa taşınmakta böylece çözeltinin tuzu alınmaktadır. Desorpsiyon sürecinde ise voltaj ters çevrilerek adsorbe edilmiş iyonlar elektrottan geri püskürtülmekte ve su akışına dönmesi sağlanmaktadır. Bu işlem yapılarak elektrot üzerindeki iyonlar elektrotu yeniden oluşturmak için tamamen ayrıştırılmakta ve adsorpsiyon kapasitesi yenilenmektedir.

Kapasitif iyonsuzlaştırma prosesinde yüksek verim elde etmek birçok çalışma şartına bağlıdır. Bunlardan biride çalışmada kullanılan elektrot çeşitidir. Bu tez kapsamında kapasitif iyonsuzlaştırma ve membran kapasitif iyonsuzlaştırma proseslerinde kullanılabilecek yüksek verimli elektrotların üretilmesi amaçlanmıştır. Üretilen elektrotların farklı iyonların gideriminde kullanılması planlanmıştır. Temel olarak üç farklı elektrot tipi incelenmiştir. Birisi grafit folyo üzerine yerleştirilen aktif karbon diğeri yine grafit folyoya sabitlenmiş grafit ve son olaraksa tez kapsamında üretilen grafen oksit. Çalışmalar döngümlü voltametri deneylerinden alınan sonuçlar ışığında hem kapasitif iyonsuzlaştırma hücresi hem de membran kapasitif iyonsuzlaştırma hücresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar pH, iletkenlik ve elektrosorpsiyon gibi parametreler incelenerek karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Döngüsel Voltametri, Kapasitif İyonsuzlaştırma, Membran Kapasitif İyonsuzlaştırma.

SUMMARY

Capacitive deionization process (CDI), is an energy efficient ion removal process which is particularly efficient in the desalination in recent years, and is commonly used as an economical and innovative processes. Studies in this regard shows that basically the electrodes of the ion is collected an important part of process and needs for significant improvements in this respect. The CDI basically includes the adsorption process and the desorption process. In the adsorption process, the counter-ions in the solution migrate towards and are stored onto the electrodes under the electrostatic force when the cell voltage is applied, thus the solution is desalted. In the desorption process, the adsorbed ions are repelled from the electrodes and return into the flushing stream as the cell voltage is reversed. By doing so, the ions on the electrode can be desorbed completely in order to regenerate the electrode and restore its adsorption capacity.

Achieving high efficiency in the capacitive de-ionization process depends on many operating conditions. Some of these are the types of electrodes used in working. In this thesis, it is aimed to produce highly efficient electrodes which can be used in capacitive de-ionization and membrane capacitive de-ionization processes. It is planned to use the produced electrodes in the removal of different ions. Basically three different types of electrodes have been studied. Graphite, one of which is placed on a graphite foil, graphite fixed to graphite foil, and finally graphite oxide produced under the thesis. The results from the studies of alternating voltammetry experiments were performed using both the capacitive de-ionization cell and the membrane capacitive de-ionization cell in the light. The results were compared by examining parameters such as pH, conductivity and electrospection.

Key Words: Cyclic Voltammetry, Capacitive Deionization, Membrane Capacitive Deionization

TEŞEKKÜR

Öncelikle yüksek lisans eğitimim boyunca desteğini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyip bilgisiyle bu çalışmanın oluşmasının yolunu açan danışmanım Prof. Dr. Ahmet KARAGÜNDÜZ'e, 114Y107 No'lu Proje ile tezimi destekleyen TÜBİTAK'a, yardımlarından ve gösterdiği ilgiden dolayı hocam Doç. Dr. Banu ÇETİN'e

Bütün çalışmam boyunca yanımda olan, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan değerli ablalarım Dr. Hacer ŞAKAR ve Arş. Gör. Çiğdem BALÇIK CANBOLAT'a

Tez yazım sürecinde ve çalışmalarımda bana katlanan çalışma arkadaşlarım Yük. Müh. Çisel ŞENGİZER ve Arş. Gör. Zehra Betül ÖCAL SARIHAN'a

Son olarak beni bu günlere getiren maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyen her zaman arkamda duran annem, babam ve bir tanecik kardeşime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1.Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	2
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ	3
2.1. Mevcut İyonsuzlaştırma Teknolojileri	3
2.2. Kapasitif Özellik ve Çalışma Prensibi	4
2.3.Kapasitif Sistemler	8
2.3.1.Kapasitif İyonsuzlaştırma (Kİ)	8
2.3.2. Membran Kapasitif İyonsuzlaştırma (MKİ)	10
2.4.Potansiyostat	11
2.4.1.Dönüşümlü Voltametri (CV)	12
2.5.Kapasitif Sistemlerde Elektrot Malzemesi Seçimi	13
2.5.1.Aktif Karbon	15
2.5.2.Grafit	16
2.5.3.Grafen Oksit	17
3.MATERYAL METOD	19
3.1.Hücre Tasarımı	19
3.2.Grafen Oksit Üretimi	21
3.3. Elektrot Hazırlanması	24
3.4. Farklı Elektrotların Materyalleri	25
3.4.1. Aktif Karbon Kaplı Elektrot	25
3.4.2.Grafit Kaplı Elektrot	27

3.4.3. Grafen Oksit Kaplı Elektrot	28
3.5. Kapasitif İyonsuzlaştırma Prosesi	28
3.6. Membran Kapasitif İyonsuzlaştırma Prosesi	29
3.7. Proses Çalışma Prensipleri	31
3.8. Dönüşümlü Voltametri Deneylerinin Yapılması	32
3.9. Analitik Ölçümler	35
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	36
4.1. Dönüşümlü Voltametri Çalışmaları	36
4.2. Kapasitif İyonsuzlaştırma Çalışmaları	40
4.2.1. Farklı İyon Türlerinde Dönüşümlü Voltametri Çalışmaları	40
4.2.2. 10^{-2} M Konsantrasyona Sahip Çözeltilerin Karşılaştırılması	45
4.2.3. 2×10^{-2} M Konsantrasyona Sahip Çözeltilerin Karşılaştırılması	47
4.2.4. 4×10^{-2} M Konsantrasyona Sahip Çözeltilerin Karşılaştırılması	50
4.3. Membran Kapasitif İyonsuzlaştırma Çalışmaları	52
4.3.1. Farklı Konsantrasyonlardaki Çözeltilerin Dönüşümlü Voltametri Çalışmaları	52
4.3.2. Farklı Konsantrasyona Sahip Çözeltilerin Karşılaştırılması	56
4.3.3. Ortak İyona Sahip Farklı Çözeltilerin Karşılaştırılması	58
5. SONUÇ	61
KAYNAKLAR	63
ÖZGEÇMİŞ	66

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
F_E	: Net elektriksel kuvvet
Q	: İyon yükü
E	: Elektriksel alan
μ	: Viskozite
V_e	: Elektroforetik hız
cm	: Santimetre
dk	: Dakika
mg/L	: Miligram litre
g	: Gram
mm	: Milimetre
V	: Voltaj
CV	: Döngüsel Voltametri (Cyclic Voltammetry)
Kİ	: Kapasitif İyonsuzlaştırma
MKİ	: Membran Kapasitif İyonsuzlaştırma
SEM	: Taramalı elektron mikroskop (Scanning Electron Microscope)
XRD	: X ışını Difraksiyonu (X-Ray Diffraction)

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: a) kapasitif iyonşuzlaştırma, b) membran kapasitif iyonşuzlaştırma hücreleri.	5
2.2: İyon dağılımının görüldüğü elektriksel çift tabaka.	6
2.3: Kapasitif iyonşuzlaştırma.	9
2.4: Membran kapasitif iyonşuzlaştırma prosesi.	10
2.5: Elektrokimyasal potansiyostat sisteminin görünüşü.	12
2.6: Dönüşümlü voltametri deneylerinin gerçekleştiği proses.	13
2.7: Aktif Karbon.	16
2.8: Grafit yapısı ve toz hali.	17
2.9: Grafen oksit görünümü.	18
3.1: Kİ deney düzeneğinin şematik gösterimi.	19
3.2: MKİ deney düzeneklerinin şematik görünümü.	20
3.3: Çalışma düzeneğinin genel görünümü.	20
3.4: Grafen ve GO Yapısı.	21
3.5: Yoğun kahverengi karşıma 200 ml %5'lik H ₂ SO ₄ eklendikten sonraki hal.	22
3.6: 10 ml derişik H ₂ O ₂ (%35,5-36,5) eklendikten sonraki hal.	22
3.7: Üretilen parlak sarımsı renkteki karışımın çökelmeye bırakıldıktan sonraki hali.	23
3.8: Grafen oksit XRD görüntüsü.	23
3.9: Grafen oksit SEM görüntüsü.	24
3.10: Kullanıma hazır hale getirilmiş elektrot.	25
3.11: Aktif karbon XRD görüntüsü.	26
3.12: Aktif karbon SEM görüntüsü.	26
3.13: Grafitin XRD görüntüsü.	27
3.14: Grafitin SEM görüntüsü.	27
3.15: Kapasitif İyonşuzlaştırma hücresi.	28
3.16: Membran Kapasitif İyonşuzlaştırma hücresi.	30
3.17: Elektrokimyasal analizlerde kullanılan cihaz.	33
3.18: Döngüsel voltametri deneyleri için hazırlanan elektrotlar.	34

4.1:	0.1 M NH_4Cl çözeltisi içerisindeki döngüsel voltametri diyagramları.	36
4.2:	0.1 M NH_4Cl çözeltisi içerisindeki elektrotların kapasitans değerleri.	37
4.3:	0.1 M NaCl çözeltisi içerisindeki döngüsel voltametri diyagramları.	38
4.4:	0.1 M NaCl çözeltisi içerisindeki elektrotların kapasitans değerleri.	39
4.5:	10^{-2} M NH_4Cl çözeltisi içerisindeki döngüsel voltametri diyagramları.	41
4.6:	10^{-2} M NH_4Cl çözeltisi içerisindeki elektrotların kapasitans değerleri.	42
4.7:	10^{-2} M NH_4Cl çözeltisi içerisindeki elektrotların kapasitans değerleri.	42
4.8:	10^{-2} M NaCl çözeltisi içerisindeki elektrotların kapasitans değerleri.	43
4.9:	10^{-2} M CaCl_2 çözeltisi içerisindeki döngüsel voltametri diyagramları.	44
4.10:	10^{-2} M CaCl_2 çözeltisi içerisindeki elektrotların kapasitans değerleri.	45
4.11:	Farklı iyon türleri içeren çözeltilerin zamana bağlı pH ve iletkenlik değişim grafikleri, a) 10^{-2} M NH_4Cl , b) 10^{-2} M NH_4Cl + 10^{-2} M NaCl , c) 10^{-2} M NH_4Cl + 10^{-2} M CaCl_2 .	46
4.12:	Farklı iyon türleri içeren çözeltilerden alınan örneklerde yapılan zamana bağlı iyon değişimleri grafikleri, a) 10^{-2} M NH_4Cl , b) 10^{-2} M NH_4Cl + 10^{-2} M NaCl , c) 10^{-2} M NH_4Cl + 10^{-2} M CaCl_2 .	47
4.13:	Farklı iyon türleri içeren çözeltilerin zamana bağlı pH ve iletkenlik değişim grafikleri, a) 2×10^{-2} M NH_4Cl , b) 2×10^{-2} M NH_4Cl + 10^{-2} M NaCl , c) 2×10^{-2} M NH_4Cl + 10^{-2} M CaCl_2 .	48
4.14:	Farklı iyon türleri içeren çözeltilerden alınan örneklerde yapılan zamana bağlı iyon değişimleri grafikleri, a) 2×10^{-2} M NH_4Cl , b) 2×10^{-2} M NH_4Cl + 10^{-2} M NaCl c) 2×10^{-2} M NH_4Cl + 10^{-2} M CaCl_2 .	49
4.15:	Farklı iyon türleri içeren çözeltilerin zamana bağlı pH ve iletkenlik değişim grafikleri, a) 4×10^{-2} M NH_4Cl b) 4×10^{-2} M NH_4Cl + 10^{-2} M NaCl c) 4×10^{-2} M NH_4Cl + 10^{-2} M CaCl_2 .	50

4.16:	Farklı iyon türleri içeren çözeltilerden alınan örneklerde yapılan zamana bağlı iyon değişimleri grafikleri, a) 4×10^{-2} M NH_4Cl , b) 4×10^{-2} M $\text{NH}_4\text{Cl} + 10^{-2}$ M NaCl c) 4×10^{-2} M $\text{NH}_4\text{Cl} + 10^{-2}$ M CaCl_2 .	51
4.17:	300 mg/L NH_4Cl çözeltisi içerisindeki döngüsel voltametri diyagramları.	53
4.18:	300 mg/L NH_4Cl çözeltisi içerisindeki elektrotların kapasitans değerleri.	53
4.19:	600 mg/L NH_4Cl çözeltisi içerisindeki döngüsel voltametri diyagramları.	54
4.20:	600 mg/L NH_4Cl çözeltisi içerisindeki elektrotların kapasitans değerleri.	54
4.21:	1000 mg/L NH_4Cl çözeltisi içerisindeki döngüsel voltametri diyagramları.	55
4.22:	1000 mg/L NH_4Cl çözeltisi içerisindeki elektrotların kapasitans değerleri.	56
4.23:	Farklı iyon konsantrasyonları içeren çözeltilerin zamana bağlı pH ve iletkenlik değişim grafikleri, a) 300 mg/L NH_4Cl , b) 600 mg/L NH_4Cl , c) 1000 mg/L NH_4Cl .	57
4.24:	Farklı iyon konsantrasyonları içeren çözeltilerin zamana bağlı elektrosorpsiyon değişimi grafikleri, a) 300 mg/L NH_4Cl , b) 600 mg/L NH_4Cl , c) 1000 mg/L NH_4Cl .	58
4.25:	Farklı iyon türleri içeren çözeltilerin zamana bağlı pH ve iletkenlik değişim grafikleri, a) 600 mg/L $\text{NH}_4\text{Cl} + 100$ mg/L NaCl , b) 600 mg/L $\text{NH}_4\text{Cl} + 100$ mg/L CaCl_2 .	59
4.26:	Farklı iyon konsantrasyonları içeren çözeltilerin zamana bağlı elektrosorpsiyon değişimi grafikleri a) 600 mg/L $\text{NH}_4\text{Cl} + 100$ mg/L NaCl , b) 600 mg/L $\text{NH}_4\text{Cl} + 100$ mg/L CaCl_2 .	60

TABLÖLAR

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Farklı çalışmalardaki elektrotlar.	14
3.1: Hücrede kullanılan elektrotların aktif karbon miktarları.	29
3.2: Kullanılan membranların özellikleri.	31
3.3: Membranlı hücrede kullanılan elektrotların aktif karbon miktarları.	31
3.4: Döngüsel voltametri deneylerinde kullanılan elektrot ağırlıkları.	34

1. GİRİŞ

Dünyanın büyük kısmının suların oluştuğu ortadadır. Ancak bu suların çoğunluğu tuzlu sular ve çeşitli amaçlarla kullanıma elverişli değildir. Ayrıca temiz su ihtiyacı da yıllardır bilinen ve artarak devam eden insanlığın en büyük sorunlarından biridir. Değişik kaynaklardan çıkan suyun çeşitli yöntemler kullanılarak arıtılıp kullanıma hazır hale getirilmesinin yeterli gelmemesiyle birlikte büyük çoğunlukta bulunan deniz suyu ya da tuzlu sularında arıtılıp kullanılması su ihtiyacına bir çözüm olarak düşünülmüştür. Bu bağlamda tuzsuzlaştırma proseslerine yönelim başlamış ve önemi artmıştır.

Küresel anlamda oluşan su kıtlığı insanoğlunu enerji tüketen su çıkarma ve tuzsuzlaştırma gibi iyileştirme metotlarına yöneltmiştir. Tuzlu su ve deniz suyunun tuzdan arındırılması, gitgide artan küresel su ihtiyacına ve iklim değişikliğinden aynı zamanda endüstrilerin suyu tüketmesinden dolayı azalan doğal su kaynaklarına stratejik bir çözüm olmuştur. Güvenli, basit, düşük maliyetli, yüksek kapasiteli ve yenilenebilir tuzsuzlaştırma teknolojileri bilimin ve mühendislerin ana hedefi olmuştur.

Günümüzde ters ozmoz, membran tuzsuzlaştırma, elektrodializ, çok etkili damıtma ile tuzsuzlaştırma, çok kademeli flash tuzsuzlaştırma dünyanın dört bir yanındaki milyonlarca insan temiz su dağıtmak için hakim olan en iyi teknolojilerdir. Alternatif daha az enerji tüketen teknolojiler her zaman var olmuştur ancak maliyet ve tuzluluk sınırlarındaki eksiklikler nedeniyle hiçbir zaman endüstriyel olarak devreye sokulmamıştır, bu teknolojilerden biri kapasitif iyonsuzlaştırma diğeri ise membran kapasitif iyonsuzlaştırmadır.

Deniz suyu ve tuzlu suyun tuzdan arındırılması dünya çapında birçok ülke için suyun stratejik temini önemli hale gelmeye başlamıştır. Son on yıl süresince ters ozmoz, membran tuzsuzlaştırma, çok etkili damıtma ile tuzsuzlaştırma, çok kademeli flash tuzsuzlaştırma teknolojilerinin tuzdan arındırma maliyetinin düşürülmesi, akı ve seçicilik artması gibi teknolojik gelişmeler başlamıştır. Sonuç olarak bu teknolojilerinin diğer teknolojiler ile maliyet, verimlilik, ölçeklenebilirlik ve tuzluluk eksiklikleri nedeniyle rekabeti sona ermiştir ve dünya çapında büyük oranlarda kullanılan bir teknoloji haline gelmiştir. Dünya çapında kullanım yüzdesine bakıldığında kapasitif iyonsuzlaştırma henüz endüstriyel ölçekte kullanılmadığı için

yüzdeye girmiyor. Buda kapasitif iyonsuzlaştırmanın diğer iyi bilinen teknolojilerle rekabet etmesi ve uygulanabilir olması için önemli gelişmeler gerektirmektedir [1].

1.1. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Kapasitif iyonsuzlaştırma prosesi yeni, etkili, temiz ve düşük maliyetli bir yöntem olarak literatürde yer almaktadır. Proses yeni yeni tanınmakta ve geliştirilmektedir. Bu tez kapsamında mevcut prosesin verimini artırmak için en önemli parçası olan elektrotların geliştirilmesi ve çeşitlendirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç için çeşitli elektrotlar geliştirilmiş ve hatta yeni bir elektrot malzemesi üretilmiştir. Geliştirilen yeni elektrotların döngüsel voltametri deneyleri yapılarak akımı iletebilme kapasiteleri ölçülmüş ve bunun öncülüğünde proste kullanılacak en verimli elektrot seçilerek belirlenmiş deneyler yapılmıştır. Böylece mevcut kapasitif iyonsuzlaştırma proseslerinin verimini artıracak veriler elde edilerek tez tamamlanmıştır.

2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1. Mevcut İyonsuzlaştırma Teknolojileri

Kullanılan çeşitli sudan iyon yani tuz arındırma teknolojileri vardır ve her su kaynağının arıtılması için kendine özgü tasarım ve işletme zorlukları vardır. İyonsuzlaştırma prosesleri öncelikle kaynak suyunun toplam çözünmüş katı içeriğini azaltmak için kullanılır [2].

Küresel ölçekte kullanılmakta olan mevcut iyonsuzlaştırma teknolojileri termal, membran ve elektriksel işlemler şeklinde gruplandırılır. Termal iyonsuzlaştırma bugüne kadarki en eski ve ilk ticari olarak kullanılan yöntemdir. Bu işlemin genel mekanizması bir çözeltinin buharlaştırılmasıdır böylece katı bir yan ürün ve buharlaşmış bir sıvı oluşur, bu sıvıda yoğunlaştıktan sonra ürün saf olacaktır. Ancak bu proseste suyun yüksek buharlaşma enerjisi için sisteme yüksek düzeyde enerji girdisi olması gerekir. Bu dezavantaja rağmen yöntem yaygın olarak kullanılan ticari bir tuz arındırma tekniğidir ve dünyadaki tuzdan arındırılmış suyun büyük bir kısmı bu teknikle elde edilir [3].

Membran teknolojileri ilk olarak sadece iyonsuzlaştırma için kullanılmaktaydı. Su arıtımında kullanılan bu yöntem kirleticileri boyut ve iyon yükü gibi özelliklerine göre ayıran ince tabakalı malzemelerdir. Özellikle ters osmoz ve nanofiltrasyon küçük ölçekli arıtma teknolojisi olarak bilinir. Bu yöntemde yüksek yoğunluklu bir bölgeden yarı geçirgen zar yoluyla ozmotik basınç kuvvetini aşarak düşük konsantrasyonlu bölgeye geçmesi prensibine dayanır. Membran iyonsuzlaştırma tekniğinde sıvı, gaz fazında membran içinden süzülür tuz içeriği faz değişimine girmez böylece bloke edilmiş olur [4].

Çözeltilerden iyon ayırtmak için kullanılan bir başka yöntem ise elektrodializdir. Burada iyon seçici membranlar kullanılır. Sistem içerisinde anyonik ve katyonik geçirgen membranlar bulunur ve belli bir voltaj uygulanarak elektrik alan oluşturulur. Böylece iyonlar elektrik alan içerisinde membranlara doğru hareket eder ve su tuzdan arındırılmış olur.

2.2. Kapasitif Özellik ve Çalışma Prensibi

Klasik kapasitörler temel olarak iki iletken malzemenin yalıtkan bir ortamda ayrılması sonucunda oluşan elektrik enerjisini biriktirebilen araçlardır. Kapasitans aralıkları pikofarad-mikrofarad mertebesinde. Elektrokimyasal kapasitörler klasiklerden farklı olarak mikrorafad-milifarad aralığındadır. Süperkapasitörler elektrokimyasal kapasitörler arasında olup enerjiyi son derece hızlı depolamak ve iletme üzere tasarlanmıştır. Kapasitörün depolayarak daha sonra kullanılmak üzere yük kazanması, iki iletken malzemeye potansiyel fark uygulanarak sağlanır. Bu özelliğiyle de kapasitörler doğrultucular, frekans filtreleri gibi devrelerde kullanılmalarının yanında kısa süreli enerji depolamaya yardımcı olmaktadır. Kapasitörlerde oluşan depolama ve salınım süreçleri kullanılan elektrot malzemesinin faz değişimi aracılığıyla gerçekleştiğinden malzemenin kısıtlı ömrünün belli bir geri dönüşüm kapasitesine sahip olması gerekir. Enerjiyi biriktiren elektrotların stabilitesinin düşük maliyetli ve kirlilik yaratmayan bir malzeme olarak seçilmesi önemlidir. Bu yüzden de yüksek yüzey alanı ve gözenekli yapı gösteren elektrot malzemesi seçimi önemlidir [5].

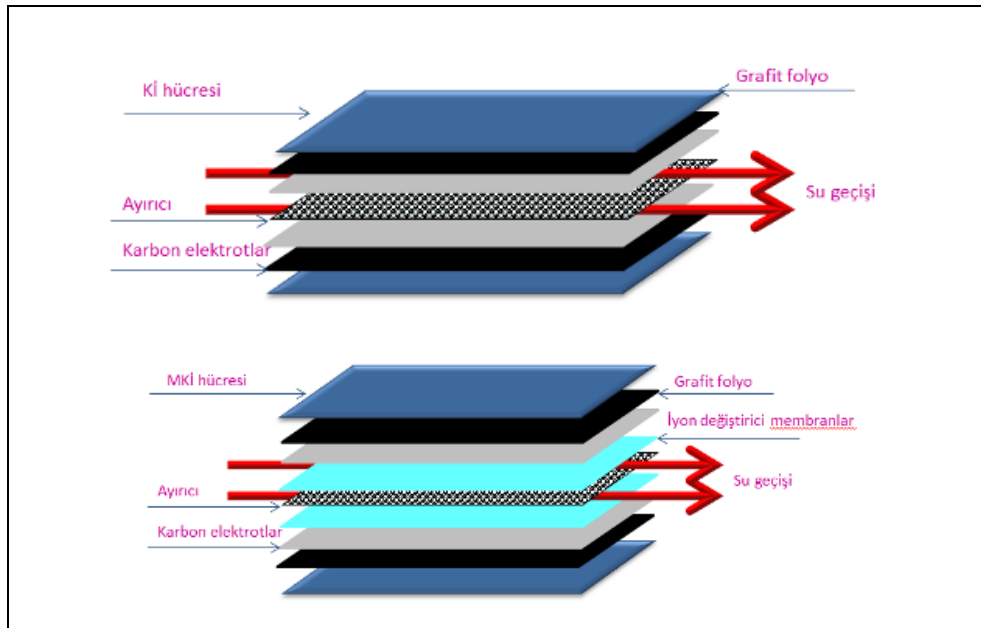
Yük depolanmasında yük transfer reaksiyonları ve çift tabaka oluşumu gibi iki temel süreç mevcuttur. Yarı kapasitif özellik gösteren kapasitörler yük transfer reaksiyonu oluşturanlardır. Yarı kapasitans belli bir potansiyel alanında oluşan ve katı elektrot yüzeyinde gerçekleşen tersinir ve hızlı reaksiyonlar olarak tanımlanırken çift tabaka kapasitansı, elektrolit yüzeyi yüklerinin ayrılması ve katı elektrot yüzeyinde oluşan reaksiyonlardır [6].

Elektrokimyasal kapasitörlerin çalışma prensibine benzer olarak su arıtımında ve iyonsuzlaştırmada kapasitif iyonsuzlaştırma teknolojisi kullanılmaktadır. Proses hücresinde birbirine paralel yerleştirilen porlu özellikteki karbon elektrotlara belirli bir akım uygulanır ve elektriksel alan oluşur bu sayede elektrot arasından geçen çözelti içerisindeki iyonlar sürücü kuvvet yardımıyla elektrot yüzeyine tutunmaya başlar. Katyonlar katoda anyonlar anoda tutulmaktadır. İyonların yüzeye tutunma işlemi elektrot üzerindeki aktif karbonun mikro gözeneklere yapışma ve elektriksel çift tabakadan kaynaklanır. İyonu adsorbe edebilme özelliğinin yüksek olması sebebiyle sistemde karbon yapıya sahip elektrotlar kullanılır. Proseste elektrot yüzeyleri arasına ayrıcalar yerleştirilerek sulu çözeltinin tüm yüzeye temas etmesini sağlar ve iki elektrodun birbirine temasını önlemektedir. Böylece potansiyel fark

uygulayarak iyonlar sulu çözeltilerden temizlenip temiz su kazanılmış olur. Bu durumda adsorpsiyon yapılmış olur.

Zamanla elektrot yüzeyleri iyonla doygunluğa ulaştığında uygulanan akımın yönü terse çevrilerek veya potansiyel farka son verilerek elektrot yüzeyinde biriken iyonların yüzeyden ayrılması sağlanır. Burada da desorpsiyon yapılmış olur. Desorpsiyon sonucunda oluşan iyonlar ayırıcı üzerinde birikir, bazı proseslerde biriken iyonu sudan uzaklaştırmak için yüksek konsantrasyona sahip atıksu akımı yardımıyla sifonlama yapılır. Genellikle membran kapasitif iyon giderim sistemlerinde akım yönünü değiştirerek desorpsiyon yapılması desorpsiyon verimini artırır. Art arda gerçekleşen adsorpsiyon ve desorpsiyon süreçleri bir döngü oluşturmuş olur böylece döngü sayesinde iyonların sudan ayrılması sağlanmış olur [7].

Sisteme uygun seviyede elektrik akımının verilmesiyle oluşabilecek bir kimyasal reaksiyonda önlenmiş olur. Sistemin fazla ömürlü ve kolay işletilebilir olması için elektrotların başlangıç koşullarındaki iyon tutabilme kapasitesinde olması gerekmektedir. Desorpsiyon sonucunda oluşan akımın konsantrasyonu düşüktür ve iyon yoğunluğu konusunda zengindir. Sisteme düşük voltaj değerlerinin uygulanması sebebiyle enerji ihtiyacı az bir süreçtir [8]. Şekil 2.1 kapasitif iyonsuzlaştırma proseslerinin şematik gösterimini ortaya koymaktadır.

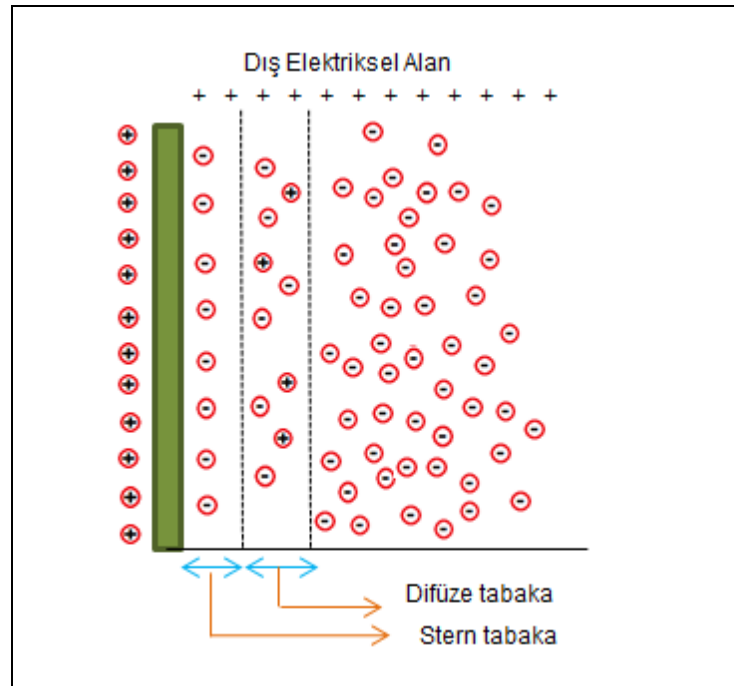


Şekil 2.1: a) kapasitif iyonsuzlaştırma, b) membran kapasitif iyonsuzlaştırma hücreleri.

İyon tutma ve geri kazanım prosesleri 4 mekanizmada açıklanmaktadır;

Difüzyon; iyonların yüksek konsantrasyonlu bölgeden düşük bölgeye doğru geçme eğilimidir. İyonların difüzyonu iyon kütlesi, hızı, partikülün oluşturduğu akım ve potansiyel fark gibi etkenlere bağlılık gösterir. Yüklerine göre iyonları ayırt eden membranlarda difüzyon yapıldığında başlangıçta pozitif ve negatif yüklüler rasgele ve hızla membrana hareket eder fakat seçiciliğine göre örneğin pozitif yüklüler geçerken negatif yüklüler kalır.

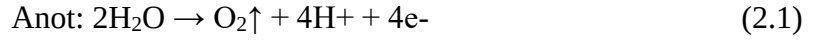
Elektriksel Çift Tabaka; hücrede iyon giderimi aktif karbon yüzeyinin porları ve çözelti arasında gerçekleşen Elektriksel Çift Tabaka yardımıyla gerçekleşir. Elektriksel Çift Tabaka oluşumu için elektrotlar arasında potansiyel fark uygulanması gerekmektedir. Şekil 2.2.'de denge durumunun anotta olduğu görülmektedir. Bu durum katot için de aynıdır.



Şekil 2.2: İyon dağılımının görüldüğü elektriksel çift tabaka.

Elektriksel çift tabaka difüze ve sabit tabaka olarak iki kısımda incelenir. Sabit tabakada yük bulunmazken difüze tabakada yüksek miktarda yüklü iyon bulunmaktadır [9]. Karbon elektrotların üzerinde iyonlaşabilen yükler azdır aslında yük voltajla birlikte elde edilmekte ve çift tabaka oluşumu başlamaktadır. Anyonlar anot yönünde katyonlar katot yönünde hareket ederek yük nötralizasyonunu sağlar. En sonunda dengeye ulaşılır ve yüklerin konsantrasyonları eşitlenir.

Elektrot reaksiyonları; sulu çözeltiye elektrik akımı verildiğinde elektrot yüzeyine değen su elektrolize olmaktadır. Anotta asit, katotta baz oluşur. Oluşan asidin katoda doğru ilerlemesinin sebebi difüzyon, adveksiyon ve elektriksel eğimdir. Elektrot reaksiyonları aşağıdaki gibidir;



Reaksiyonlarda H^+ ve OH^- oluşumu sebebiyle pH anotta düşüktür katotta ise yüksektir. OH^- iyonları difüzyon ve iyon göçü ile anoda ilerlerken H^+ iyonları difüzyon, iyon göçü ve hidrolik akımla birlikte katoda doğru ilerler.

Kİ prosesinde, elektrolize olan suda H^+ ve OH^- iyonları elektrotlara doğru hareket eder ve elektrotların adsorpsiyon bölgelerini doldurmaya başlarlar. Sonrasında da elektrotların adsorpsiyon verimi azalmaktadır. Bunun nedeni ise H^+ ve OH^- iyonlarının suyun içerisinde yer değiştirmelerinin diğer iyonlara kıyasla daha fazla olması ve elektrotlara daha hızlı ulaşmasıdır. Bunların yanında H^+ ve OH^- iyonlarının oluşumu suyun pH değerinde sık değişimlerine sebep olur. Bundan dolayı da elektroliz reaksiyonlarının oluşumuna imkan vermeyen voltaj değerlerinde sistem çalıştırılmaktadır. Elektrotlardaki potansiyel fark 1.2 – 1.4 V arasında olduğunda sistemin tuz giderim başarısı artmaktadır. Bu değerler arasında elektrotta bir reaksiyon meydana gelmemektedir [10].

İyon hareketi; homojen elektriksel alan içindeki zıt yüklü iyonlar birbirlerine doğru hızla hareket etmektedir. Elektriksel alan içinde iyonlara etki eden elektriksel kuvvetin denklemle ifadesi aşağıdaki gibidir:

$$F_E = Q \times E \quad (2.3)$$

Elektriksel kuvvet etkisiyle iyonlar hareket etmeye başlar ve akışkanın sürtünme kuvveti (F_H) tersi yönde etki ederek karşı karşıya kalır, bu kuvvet ise aşağıdaki gibi ifade edilir;

$$V_e = \frac{Q E}{6 \pi \mu a} \quad (2.4)$$

Elektroosmotik taşınım; filtrasyon sisteminde elektriksel alan altında gerçekleşen farklı bir süreç ise membrandan suyun diğer tarafa geçmesini kolaylaştıran elektroosmotik (EO) taşınımdır. İyonlarla birlikte iyonlara yapışmış su molekülleri de elektrotlara doğru hareket ederler. Eğer negatif yüklü bir membran katot yüzeyi gibi davranırsa katyonların hareketi bu yönde olup su akışı gerçekleşecektir.

Adsorpsiyon; elektrota doğru hareket eden iyonlar aktif karbon gözeneklerine adsorpsiyon ile bağlanmaktadır. Elektrot yüzeyi ile adsorplanan iyon arasında bir bağ oluşur. Bu bağ elektrostatik karakterli olabileceği gibi yüklü elektrot alanı ile dipol özellikteki moleküller arasında yük-dipol etkileşmesi de oluşturması mümkündür. Elektroaktif ürün veya maddelerin elektrot alanına adsorplanması elektrot reaksiyonunu etkiler. Elektrotaksiyonunda bulunmayan iyonların adsorplanması elektrot reaksiyonunu değiştirir ve değişik ürün oluşumuna yol açar. Bu nedenle de öngörülmeleyen elektrokimyasal bir sonuç olduğunda adsorpsiyon olayından olduğu söylenir.

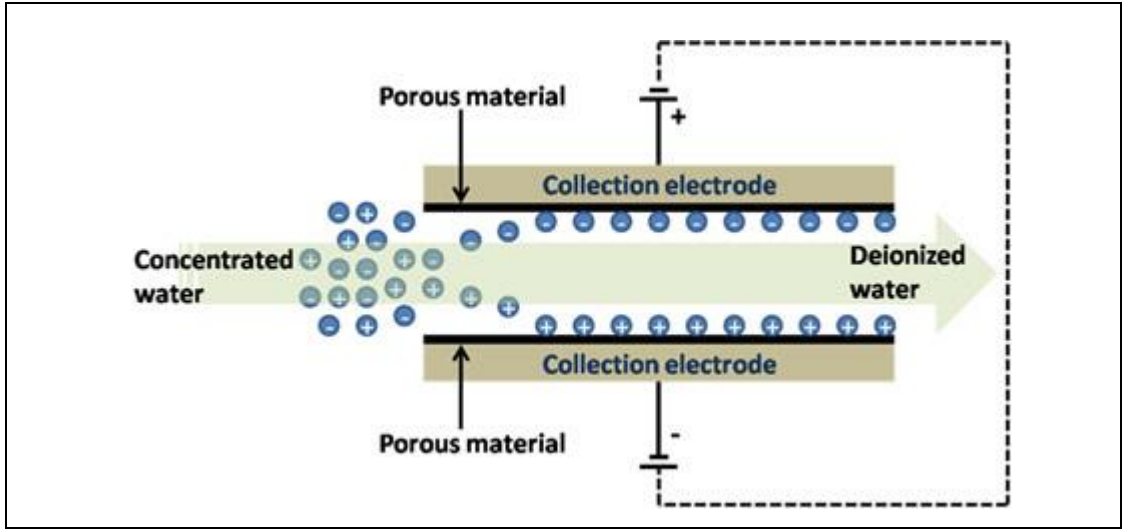
2.3. Kapasitif Sistemler

Suyun iyonsuzlaştırılması amacıyla iyonların fiziksel ve kimyasal farklılıkları üzerinden yola çıkılarak kullanılan iyon değiştirme, ters osmoz, adsorpsiyon ve termal işlemler gibi birçok yöntem bulunmaktadır. Bunların yanında elektrodializ ve distilasyon gibi yeni ve yüksek enerji gerektiren teknolojilerde bulunmaktadır [11]. Diğer sistemlerle karşılaştırıldığında kapasitif sistemler düşük elektrik potansiyelinin iki elektroda uygulanması sonucu aradan geçen sudaki iyonların karşıt yüklü elektrotların yüzeyine adsorbe olması prensibiyle çalışır [12].

2.3.1. Kapasitif İyonsuzlaştırma (Kİ)

Elektrokimyasal bir proses olan kapasitif iyonsuzlaştırma prosesi içilebilir düzeyde bir su elde etmeyi sağlarken aynı zamanda enerji verimliliği de sağlar [13]. 1950'lerde elektrik enerjisi aracılığıyla iyonların birbirinden ayrılabilceği fikri

ortaya çıkmıştır. 1960’larda ise kapasitif iyonsuzlaştırma prosesi kullanılarak su arıtımı fikri oluşmuştur. 1980’li yıllarda ise bu konu üzerine araştırmalar yoğunlaştırılmıştır. 1990’lı yılların sonlarına doğru da ilk endüstriyel kapasitif iyonsuzlaştırma hücresi üretilmiştir. Sonraki süreçte Lawrance Livermore Ulusal Laboratuvarlarda kapasitif iyonsuzlaştırma prosesi çeşitli endüstriyel, evsel, mineral ve medikal içerikli atıksular üzerinde denenmiştir. Ayrıca laboratuvarlarda CDT™ (Capacitive Deionization Technology™) şeklinde sistem patenti alınmıştır [14]. Şekil 2.3’te kapasitif iyonsuzlaştırma prosenin gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.3: Kapasitif iyonsuzlaştırma.

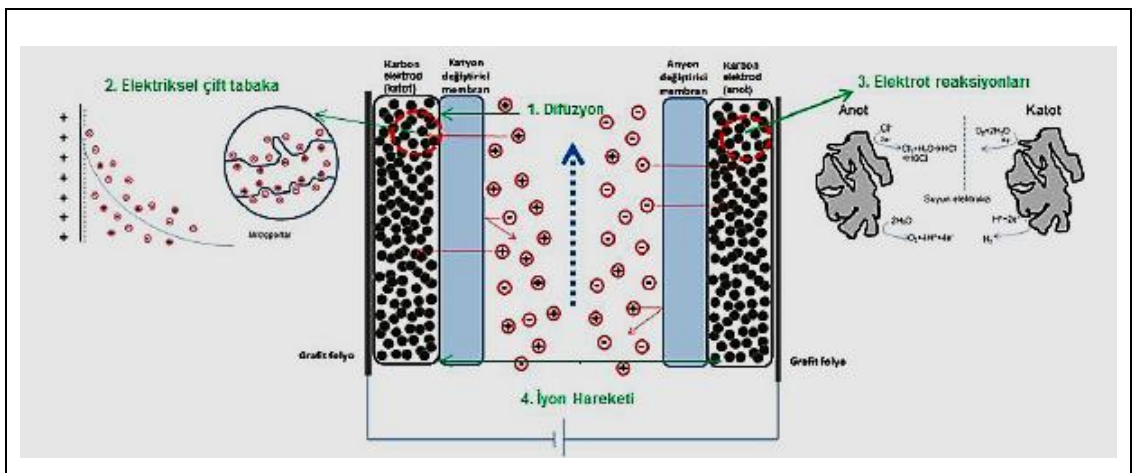
İyon gidermek için elektrodiyaliz, iyon değiştirme, ters osmoz gibi yöntemler de kullanılmaktadır. Elektrodiyaliz yönteminde kireç oluşumu ve organik kirlenme gibi sebeplerden dolayı ön arıtıma ihtiyaç duyulmasının yanı sıra enerji ihtiyacı da yüksektir. İyon değiştirme prosesinde yüksek tuzluluk içeren atıksular için kullanımında rejenerasyon zorluğu göstermektedir. Ters osmoz bir membran prosesi olup maliyet-etkinlik ilişkisine bakıldığında aralarındaki en uygunudur ancak fazla miktarda konsantre akım oluşturmaktadır bu da proses kullanımını tercihi düşündüren etkindir. Enerji tüketimi açısından kapasitif iyonsuzlaştırma prosesi elektrodiyalizden üç kat daha az tüketmekte, üretim maliyetleri açısından ise ters osmoz sistemlerinden üç kat daha düşüktür. [7] Bu avantajların yanı sıra kapasitif iyonsuzlaştırma prosesi esnasında tehlikeli bir yan ürün ya da atık oluşmadığı için çevre dostu teknoloji olarak görülmektedir [15].

Kapasitif iyonşuşılaştırma prosesinde elektrokimyasal reaksiyonlar ve adsorpsiyon beraber gerçekleşmektedir. Proseste yüzeyi gözenekli yapıdaki aktif karbonla kaplanmış elektrotlar kullanılmaktadır. Sisteme elektrik akımının verilmesinin ardından suda bulunan iyonların kutuplaşarak hareket etmesi ve elektrotlara adsorplanması şeklinde süreç işlemektedir.

Bir kapasitif iyonşuşılaştırma hücresi birbirine paralel yerleştirilen gözenekli yapıda elektrotlardan oluşmaktadır. Sisteme arıtılmak istenen su bir ayırıcı kanaldan geçerek elektrotlara ulaşmaktadır. Elektrotlar elektrik alan içinde pozitif (anot) ve negatif (katot) olarak yüklenirler. Gözenekli elektrot kullanılması sebebi ise elektrodializ hücrelerindeki elektrotlarla karşılaştırıldığında yüzey alanlarının daha geniş olmasıdır. Elektrik alan uygulamasının ardından katyonlar katoda anyonlar ise anota birikerek elektrot gözeneklerine taşınır. Bu süreç difüze tabaka nötrleninceye kadar sürer ve bu aşamadan sonra net iyon hareketi durur [16]. Bu süreç sonrasında rejenerasyon işlemi başlar, bu da ya ters akım uygulanarak ya da voltaj düşürülerek gerçekleştirilir.

2.3.2. Membran Kapasitif İyonşuşılaştırma (MKİ)

Membran kapasitif iyonşuşılaştırma prosesi kapasitif iyonşuşılaştırma hücresinin modifiye edilmiş halidir. Sistem performans ve verimini artırmak için kapasitif iyonşuşılaştırma hücresinin elektrotlarının önüne iyon değıştirici membran konulmaktadır. Şekil 2.4’de prosesin çalışma prensibi verilmektedir.



Şekil 2.4: Membran kapasitif iyonşuşılaştırma prosesi.

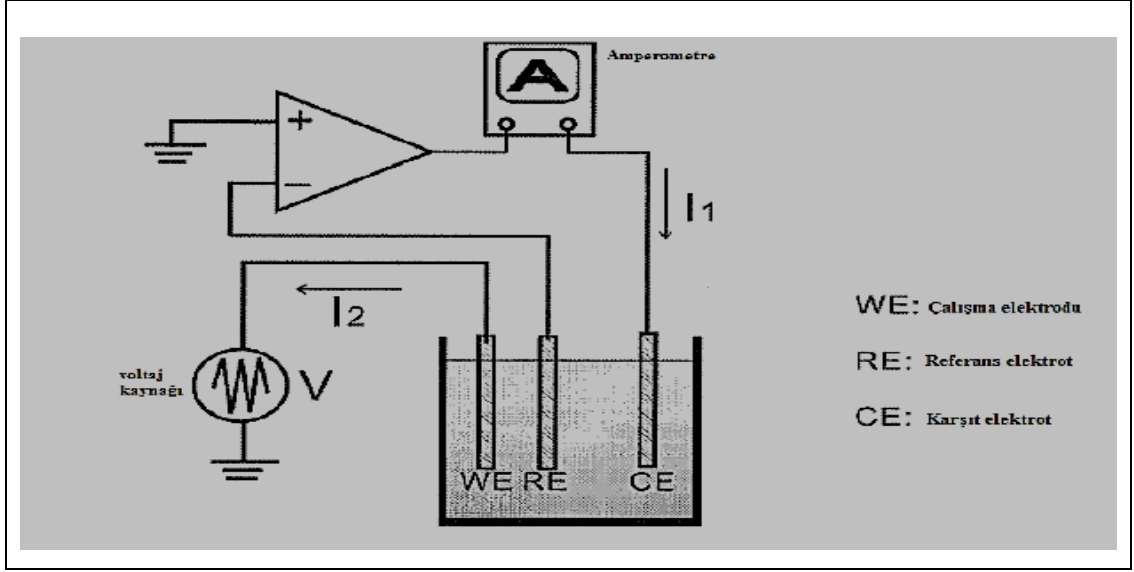
Hücreye konulan membranların kalınlığı 50-200 μm arasında değişmektedir. Sürdürülen çalışmaların ardından yük veriminin kapasitif iyonsuzlaştırma prosesine göre daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Giderilen tuz miktarının bulunan iyon yüküne oranı yük verimini vermektedir. Deneysel veriler sonucunda kapasitif iyonsuzlaştırma için yük verimi 0,8 iken membran kapasitif iyonsuzlaştırma için 0,9 olduğu bulunmuştur [15].

Klasik sitemlerden farklı olarak iyon değiştirici membran bulunması aynı yüklü iyonların elektrotta ulaşmasını engeller böylece karşıt yükler elektrotta daha kolay tutunur buda giderim verimini artırır. Çalışmalar sonucunda değişik iyonik güce sahip sulu çözeltilerde giderim veriminin elektrotta uygulanan akımla orantılı olduğu fark edilmiştir. 1.2 V akım uygulanarak 110 $\mu\text{S/cm}$ için %97 ye yakın giderim verimi elde edilmiştir. Fakat aynı şartlar altındaki kapasitif iyonsuzlaştırma hücresindeki verimin %60 civarında kaldığı görülmüştür. Ayrıca elektrotlara ters yönde uygulanan voltaj sayesinde rejenerasyonun iyi derecede sağlandığı görülmüştür.

Kim ve Choi 2009’da yaptıkları çalışmada membran kapasitif iyonsuzlaştırma prosesindeki iyon taşınım mekanizmalarını adsorpsiyon ve desorpsiyon sırasında araştırmıştır. Bu amaç için üretilen hücreler birlikte işletilmiştir. Membranlı hücrede elde edilen verim %32.8-55.9 aralığındadır. Yük verimleri ise kapasitif hücre için %35.5-43.1 aralığındayken membranlı hücrede %83.9-91.3’e kadar ulaşmıştır. Kapasitif iyonsuzlaştırma hücresinde iyonların belli bir bölümü karbon gözeneklerinde birikme yaparken membran kapasitif iyonsuzlaştırma prosesinde seçici iyon taşınımı olduğundan birikim olmamıştır [17].

2.4. Potansiyostat

Birden fazla elektrokimyasal ölçüm metodu vardır özünde bunların hepsi potansiyostata dayanır. Önceden belirlenmiş bir gerilimde biyosensöre uygulanan potansiyostata akımın cevabına bakılır bu da bir amperometrik ölçüm metodudur. Aşağıda tipik bir potansiyostat Şekil 2.5’te gösterilmiştir.



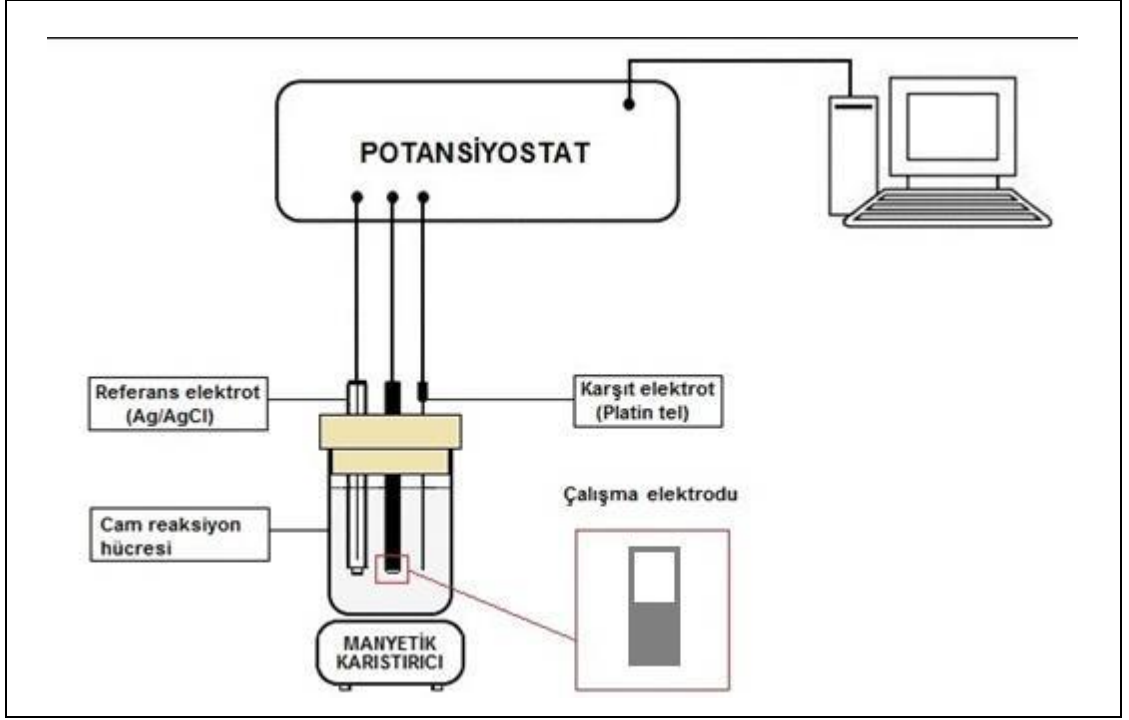
Şekil 2.5: Elektrokimyasal potansiyostat sisteminin görünüşü.

Elektrotlar yarı iletkenler ya da metallerden kurulmuş bağlantılardan oluşturulmuştur. Elektrik sistemi ile kimyasal reaksiyon arasındaki bağlantıyı elektrotlar sağlamaktadır. Elektrotlar işlevlerine göre referans elektrot, çalışma elektrodu ve karşı elektrot olarak gruplandırılır. Potansiyostat verilen gerilimle akımın cevabını ölçer. Referans ve çalışma elektrotları arasına bir gerilim uygulanır ve aralarındaki akım değerleri ölçülür [18].

2.4.1. Dönüşümlü Voltametri (CV)

Dönüşümlü Voltametrde asılı olarak duran bir civa elektrodu ya da farklı bir katı elektroda uygulanan potansiyel ölçülür ve hücreden düşük bir akım geçer bu nedenle sistem potansiyel kontrollü sabit bir elektrot voltametri tekniğidir. Elektrokimyasal teknikler içinde en sık kullanılan dönüşümlü voltametridir [19].

Dönüşümlü voltametrde potansiyel ileri yönde taranır ve sonra tersi yönde taranır böylece üçgensel dalga şeklinde uygulanmış olur. Elektrotlardaki elektroaktif türlerin yükseltgenme-indirgenme potansiyellerini ölçmek için voltagramların potansiyel aralığı belirlenir. Akıma karşı potansiyel grafiğindeki pik elektroaktif örnek ile elektrodun arasındaki elektronların akışını verir. Şekil 2.6'da dönüşümlü voltametri deneylerinin gerçekleştirildiği klasik bir potansiyostat prosesi gösterilmektedir.



Şekil 2.6: Dönüşümlü voltametri deneylerinin gerçekleştiği proses.

Dönüşümlü voltametrde zamana bağlı olarak yükselen potansiyel uygulanır ve istenilen gerilime ulaşınca verilen gerilimi zamanla yine doğrusal olacak şekilde düşürerek terse çevrilir. Kütle aktarımı yalnızca difüzyon sayesinde aktarılır. Bu nedenle pike benzer eğriler oluşur ve bu eğrilere de dönüşümlü voltamogram denilir [18].

2.5. Kapasitif Sistemlerde Elektrot Malzemesi Seçimi

Kapasitif sistemlerde sistemin adsorpsiyon kapasitesinin artırılması açısından elektrot seçimi bir hayli önemlidir. Son zamanlarda iletkenliği ve spesifik yüzey alanı yüksek elektrot hazırlama yöntemleri üzerine çalışmalar sürdürülmektedir (carboncloth, carbon aerogels, ordered mesoporous carbons, carbon nanotubes) [15]. Bu maddeler özellikle aktif karbon ve türevleri 2-10 nm arasında değişen por çaplarına sahip mikro ve mezo porların artan hacimde değişimine bağlı olarak 1000-2000 m²/g boyutlarına yaklaşan yüzey alanları mevcuttur.

Yüzey alanı yüksek yani gözenek büyüklüğü 4-9 nm olsa bile iyonların ulaşabileceği alanın en fazla 40 m²/g olduğu belirlenmiştir. Gözeneklerin küçüklük büyüklüklerinin yanında dağılımları da önemlidir. Bunun yanı sıra aerogel karbon

elektrodların boyut büyüklüklerinden dolayı yüksek değerlikli iyonları ayırmada sorun oluşturmuştur [20]. Tablo 2.1’de iyonsuzlaştırma prosesinde farklı elektrotların verimleri gösterilmiştir.

Tablo 2.1: Farklı çalışmalardaki elektrotlar.

Elektrod materyali	Elektrot Alanı (cm²)	Giriş NaCl konsantrasyonu (mg/L)	Uygulanan Voltaj Değeri (V)	Tuz Giderim Verimi (%)
Mezofor Karbon	110	1000	1.2	35
Aktif Karbon-TiO ₂	13	500	1.2	34
Carbon Xerogel	-	1500	1	20
Nano-Karbon Aerogel	128	1000	1.5	6.3
Aktif Karbon Fiber	31	1000	1.2	90

Aktif karbonla kaplı elektrotlarda kısıtlayıcı parametrelerden biri elektrot maddesinin hidrofobitesidir. Elektrot üretiminde çoğunlukla kullanılan polytetrafloroetilen (PTFE) tercih edilen karbon çeşidine bağlayıcı olarak işlev görür ve hidrofobik yapısı sayesinde elektroda da bu özelliği kazandırması ve elektrodun kararlılığını arttırması açısından önemlidir. Bazı denenmiş çalışmalarda elektrodun hidrofobite özelliğini arttırma amacıyla elektrot oluşturulurken yapılan karbon ve PTFE ‘ye ilaveten iyon değiştirici reçine konulduğunda performansın %35 oranında arttırıldığı görülmüştür [21].

Tercih edilen elektrotların kalınlığı 100-500 µm aralığında, yüzey alanlarıysa 5x5 cm²-10x10 cm² aralığında değişmektedir. Elektronlar arasındaki su geçişini sağlayan açık kanallar bulunmaktadır ve bu kanalların kalınlığı en az 1mm olmaktadır. Su geçişini sağlamak için farklı bir tercih ise kanal ayırıcı olup bu halde kalınlık 100-300 µm arasında değer almaktadır. Standart bir işletimde iyon difüzyonunun oluşacağı zaman aralığı kısıtlayıcı olmaktadır. Farklı türlü işletim ise tel yapıda elektrotlar kullanılarak uygulanmaktadır. Bu tarzda sistem kesikli çalışabilmekte ve sonuç çıkış akımının temiz su ve konsantre olarak değiştirilmesinden çıkan olumsuzluklar yok olmaktadır. Batık haldeki elektrotların rejenerasyonu başlarken farklı bir hücreye alınarak elektrottan iyonların

temizlenmesi sağlanır böylelikle konsantre akımla temiz su birbirinden tamamen ayrılmış olur [22].

Gözenekli yapıdaki karbon elektrotların zamanla sudaki iyonların adsorpsiyonu sonucu gözeneklerinde tıkanmalar oluşabilir. Bu tarz sıkıntılar bazı çalışmalarda iyon değiştirici membran kullanılarak çözülmektedir. Elektronlarda kireç oluşumu ve zamanla kirlenme sonucu tıkanıklıklar konusunda çalışma yürütülmüştür. Sisteme inorganik tuz olarak NaCl, MgCl₂, CaCl₂ ve FeCl₃, organik madde olarak humik asitlerin sodyum tuzu verilmiş ve elektrotların tıkanma ve kirlenme potansiyelleri ölçülmüştür. Çözünmüş organik kısmın tıkanmalardaki asıl etken olduğu görülmüştür. Böylece organik maddelerin gözenekli yapıları tıkararak elektrosorpsiyon verimini etkilediği görülmüştür. Ca⁺² ve Mg⁺² gibi iyonların sistem verimini etkilemediği görülmüştür. Bu iyonlarla karşılaştırıldığında demirin tıkanma probleminde daha etkili olduğu görülmüştür. Asidik ya da alkali çözeltiler kullanılarak tıkanma problemi engellenebilmektedir. Elektrot üzerinde biriken kirliliğin alkali bir çözelti yardımıyla azaltıldığı görülmüştür. Yaklaşık 30saatlik bir işletme performansının ardından bile Ca⁺² ve Mg⁺² iyonlarının sisteme olumsuz etkisinin olmadığı görülmüştür. Rejenerasyon sırasında ise bu iyonlar sistemi kolaylıkla terk etmektedir. Demir ise diğer inorganik tuzlarla etkileşim halindedir ve elektrot yüzeyinde çökme ve tıkanma eğilimindedir. Elektrot üzerinde biriken inorganik tuzlar asidik bir çözelti yardımıyla hücreden uzaklaştırılabilmektedir [7].

Bu tez kapsamında elektrot malzemesi olarak aktif karbon ve grafen oksit kullanılmıştır. Aşağıda bu iki maddenin literatür taraması özetlenmiştir.

2.5.1. Aktif Karbon

Gelişmiş gözenek hacmi ve geniş gözenek iç yüzey alanına sahip karbon maddelerine verilen genel isim aktif karbondur. Karbonun bazı işlemler görerek aktif hale getirilmesiyle oluşur. Aktif karbonun tercih edilmesindeki önemli parametreleri; yüzey kimyası, yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımıdır. Üretiminde kullanılabilecek birçok organik madde grubu mevcuttur. Karbon yapıda olabilecek maddeler; bitkisel kökenli olarak odun, hindistan cevizi kabuğu, tarımsal atıklar, meyve çekirdekleri gibi, mineral kökenli olarak linyit, kömür, turba, petrol koku gibi ve polimerik madde olarak eskimiş lastikler, plastikler örnek verilebilir. Aktif

karbonların özellikleri kullanılan ham madde ve üretim şekline göre değişiklik göstermektedir [23].

Aktif karbonlar gözenek genişliklerine göre farklı isimlendirilmektedir.

- Mikrogözenekler: $< 2\text{nm}$
- Mezogözenekler: $2 - 50\text{ nm}$
- Makrogözenekler: $> 50\text{ nm}$

Mikrogözenekler en geniş yüzey alanına sahip dolayısıyla da adsorpsiyon süreçlerinde en etkili verime sahip aktif karbon türleridir.

Aktif karbonun absorban olarak kullanılmasının temel iki nedeni vardır. Bunlar; çekici bir yüzeye sahiptir yani belirli maddeleri daha iyi çekebilmektedir ve yüksek miktarda maddeyi tutabilmek için geniş yüzey alanına sahiptir.

Aktif karbonlar değişik şekillerde üretilirler. Bunlar Şekil 2.7’de gösterildiği gibi; toz halindeki, granüle şekilde ve pelet halindeki aktif karbonlardır. Karbonun kimyasal olarak aktivasyonu sonucu toz halindeki aktif karbon oluşur ve bunlar en çok kullanılan çeşittir. Gaz aktivasyonu sonucu oluşan granüle ve pelet yapıdaki aktif karbonlar daha çok gazların safsızlaştırılmasında kullanılırlar [24].



Şekil 2.7: Aktif Karbon.

2.5.2. Grafit

Grafit, kömür ve elmasla aynı grupta olup farklı özelliklere sahiptir. Karbon grubunda olmalarına rağmen grafitin sertliği, rengi ve diğer özellikleri farklılık göstermektedir. Grafit saf karbon bileşiminden oluşmaktadır. Şekil olarak hexagonal kristal şeklindedir. Şekil 2.8’de görüntüsü verilmiştir. Karbon atomlarının kovalent

bağlar yapmasıyla oluşmuş düzlemin Van der Waals bağları aracılığıyla bağlanmasından elde edilir. Isıya oldukça dayanıklı olan grafit, 3500 °C sıcaklıkla birlikte yanmaya başlar ve 4500 °C'ye gelindiğinde buharlaşır. Normal sıcaklıklarda yapıları bozulmaz aynı zamanda tuz, asit, baza karşı direnç göstermektedirler [25].



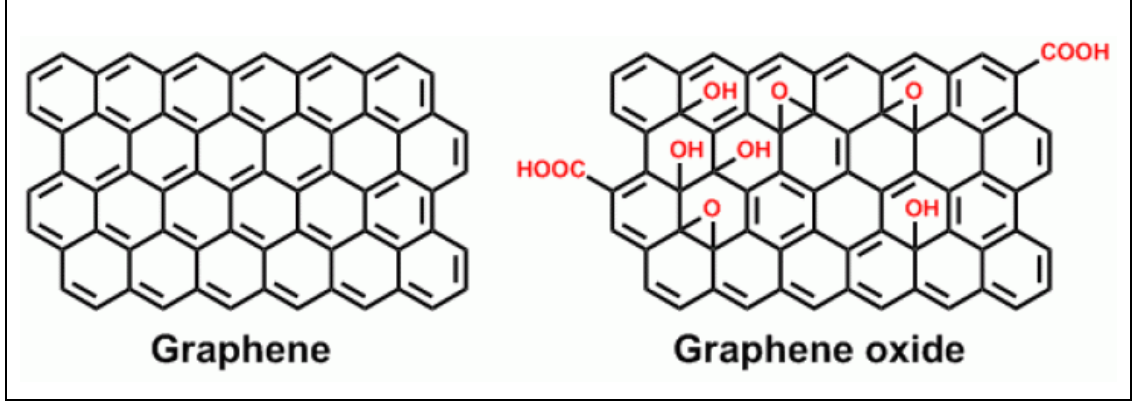
Şekil 2.8: Grafit yapısı ve toz hali.

Grafit yalnız başına kullanılabilirken farklı maddelerle karıştırılıp değişik şekiller verilerek oldukça geniş bir alanda kullanım göstermektedir. Kullanım amaçlarına göre grafit, refrakterlik; tuğlalar, soba boyaları, potalar, fırınlar, elektrotlar vs. iletkenlik; motor ve jeneratör parçaları, pil tozları, fren astarları, basım, ısı değiştiriciler vs. karbon vericilik; karbon yükseltici, nükleer moderatörler yağlayıcılık; lastikler, kurşun kalemler, piston halkaları vs. gibi birçok alanda geniş kullanıma sahiptir [26].

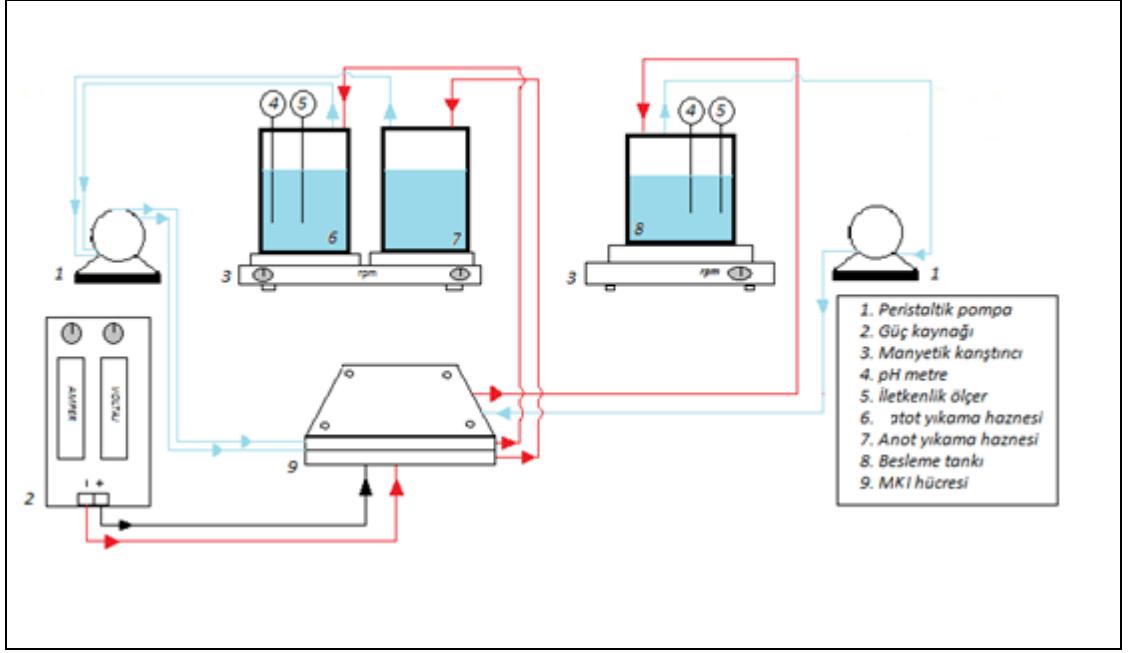
2.5.3. Grafen Oksit

Grafen oksit, grafit tabakalarının oksitlenmesiyle ayrı ayrı katmanlar olmuş halidir. Grafen oksitte karbon-oksijen oranı üçten küçük genelde de ikiye yakın şekilde fonksiyonel gruplardan oluşur. En yaygın ve yüksek miktarda üretim sağlayan yöntemlerden biri grafitten kimyasal süreçler ile üretilen grafen oksitin farklı yöntemler kullanılarak indirgenmesidir. Yaygın kullanılan bu yöntemin iki önemli avantajı bulunmaktadır bunlar; ucuz hammadde kullanılarak etkin üretim ve

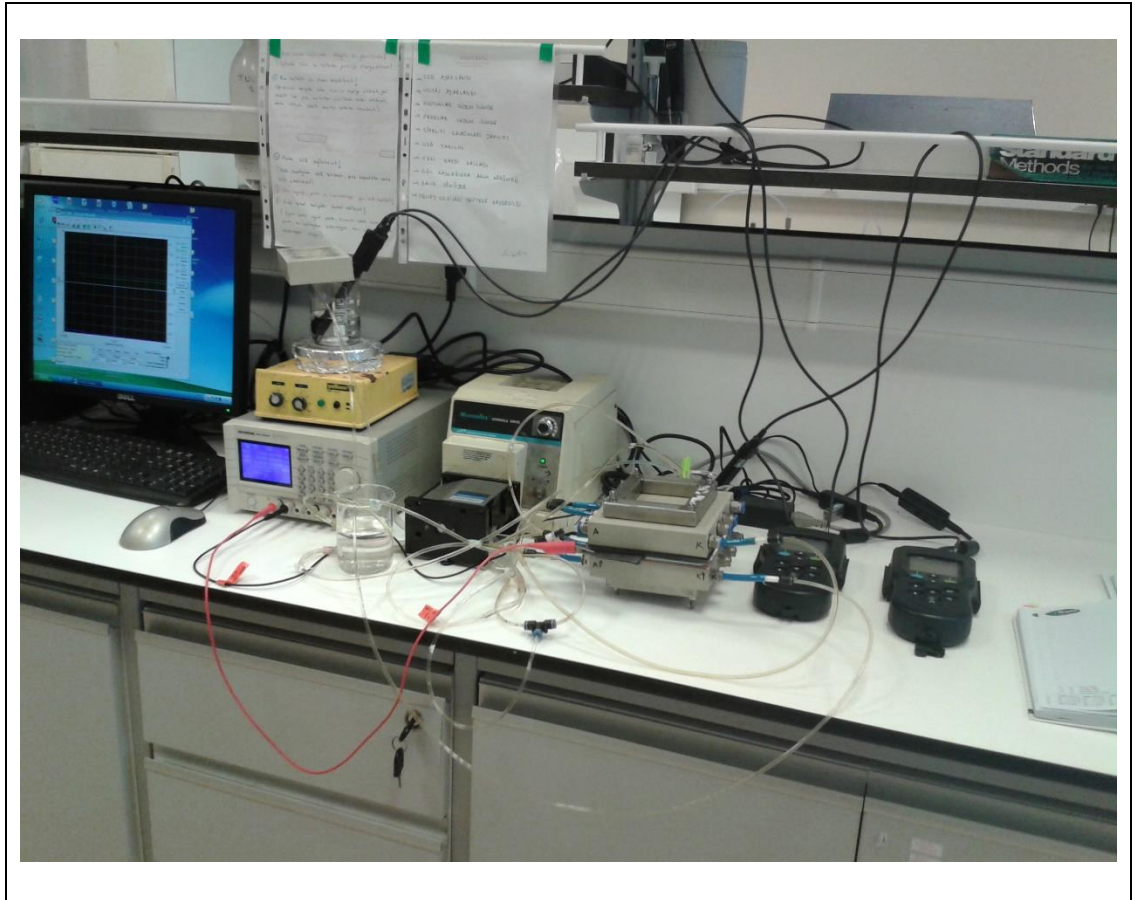
hidrofilik yapıda olması sebebiyle stabil çözeltilerde kullanılabilmesidir [27]. Şekil 2.9'da grafen oksit maddesinin yapısı verilmiştir.



Şekil 2.9: Grafen oksit görünümü.



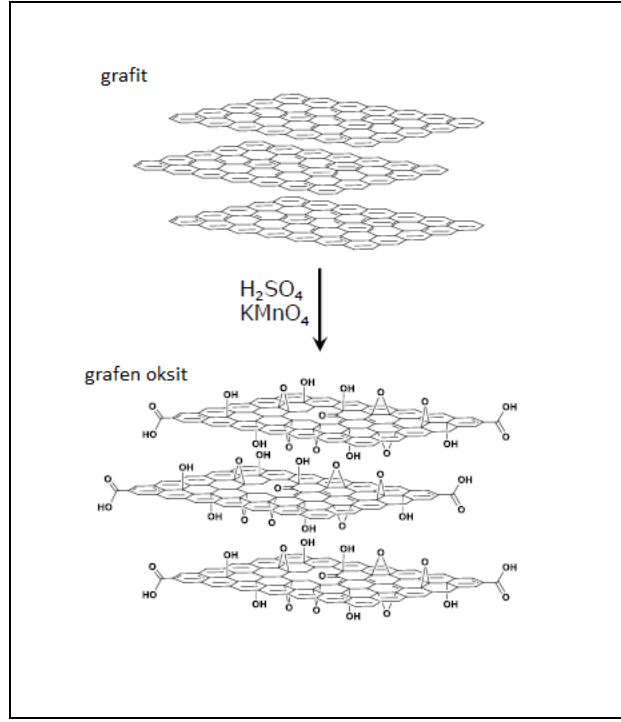
Şekil 3.2: MKİ deney düzeneklerinin şematik görünümü.



Şekil 3.3: Çalışma düzeneğinin genel görünümü.

3.2. Grafen Oksit Üretimi

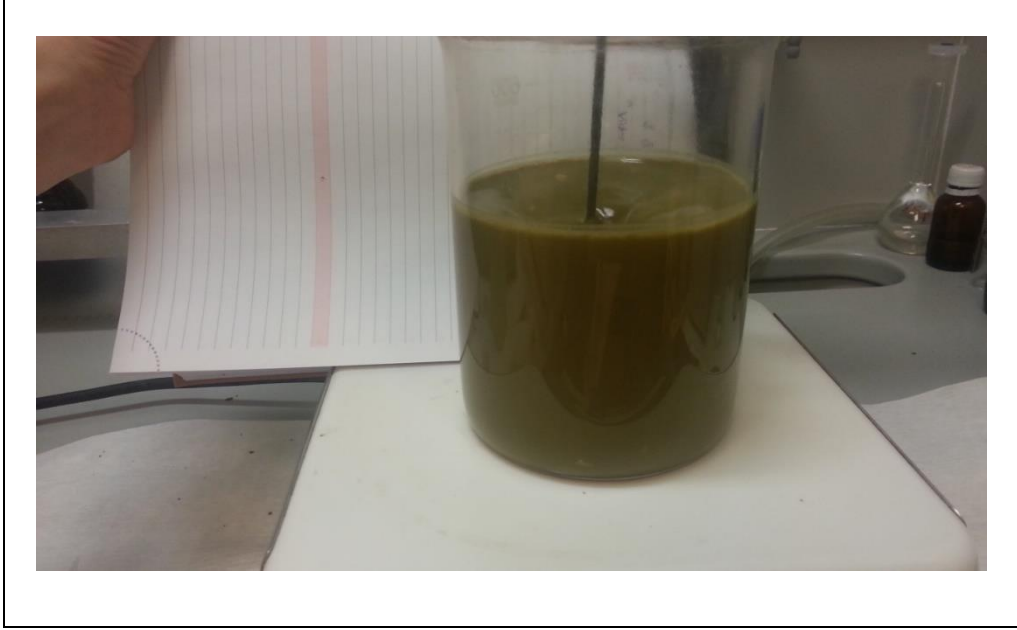
Grafen oksit (GO) eldesi modifiye Hummers yöntemi kullanılarak sağlanmıştır [28]. Şekil 3.4’de grafit yapısının zamanla grafen oksite dönüşüm aşamaları gösterilmektedir.



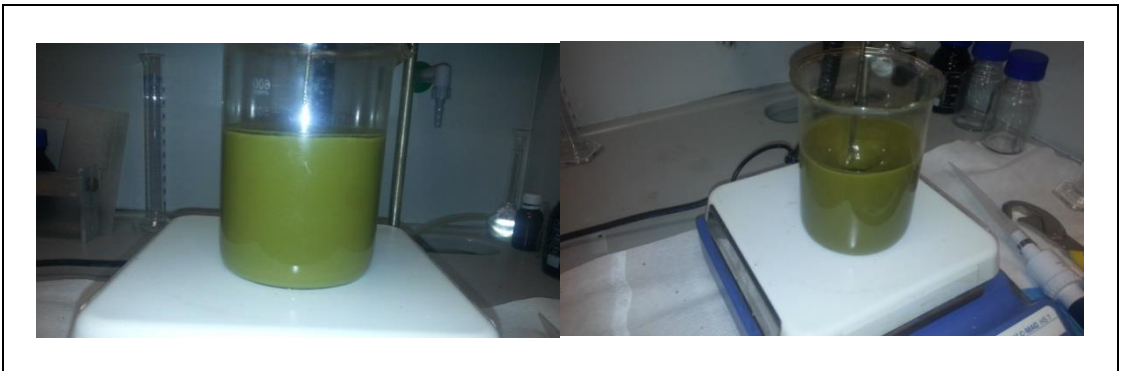
Şekil 3.4: Grafen ve GO Yapısı.

Grafen oksit üretmek için 5 gr toz grafit, 3,75 gr NaNO₃ ve 169 ml H₂SO₄ (derişik, %95-98) bir behere eklenerek 30 dakika boyunca yavaşça karışması sağlanmıştır. Sonrasında bu karışıma 23 gr KMnO₄ eklenerek, 2 saat boyunca 10 C°’de reaksiyonun devam etmesi sağlanmıştır. Bu esnada sıcaklığın 10 C°’de tutulması oldukça önemli olduğundan KMnO₄ çözeltiye yavaş yavaş ilave edilmiştir, eğer hızlı eklenirse sıcaklık çok kısa sürede 90 C° civarına kadar yükselmekte ve işlem başarısız olabilmektedir, sıcaklığın sabit tutulması buz banyosuyla sağlanmıştır. Oluşturulan karışımın 5 gün boyunca karışması sağlanmış ve 5. günde kahverengi (çamur renginde) oldukça yoğun kıvamlı bir hal almıştır. Yoğun kıvam elde edilen bu karışıma 200 ml %5’lik H₂SO₄ dikkatli bir şekilde sıcaklık 70-90 C°’yi aşmayacak şekilde eklenmiş ve 2 saat boyunca karışması sağlanmıştır. 2 saatin ardından karışıma 10 ml derişik H₂O₂ (%35,5-36,5) ilave edip kahverengi olan

karışım rengi parlak yeşilimsi-sarı bir renge dönüşmesi gözlemlenmiştir. Üretilen karışım 2 saat karıştıktan sonra çökmeye bırakılmıştır. Safsızlaştırmayı sağlamak için 3 kez %3'lük H_2SO_4 ve %0,5lik H_2O_2 karışım yapıp bu karışım ile yıkayıp santrifüj edilmiştir. Sonrasında nötral Ph'a ulaşabilmek için saf su ile yıkama işlemi tekrarlanmıştır. Sonuçta elde edilen GO etüvde 60 C°'de kurutulup kullanıma hazır olmuştur. Şekil 3.5, Şekil 3.6, Şekil 3.7 'te grafen oksit yapımı esnasında oluşan renk değişimleri Şekil 3.8 ve Şekil 3.9'da ise elde edilen grafen oksit maddesinin XRD ve SEM sonuçları verilmektedir.



Şekil 3.5: Yoğun kahverengi karışıma 200 ml %5'lik H_2SO_4 eklendikten sonraki hal.

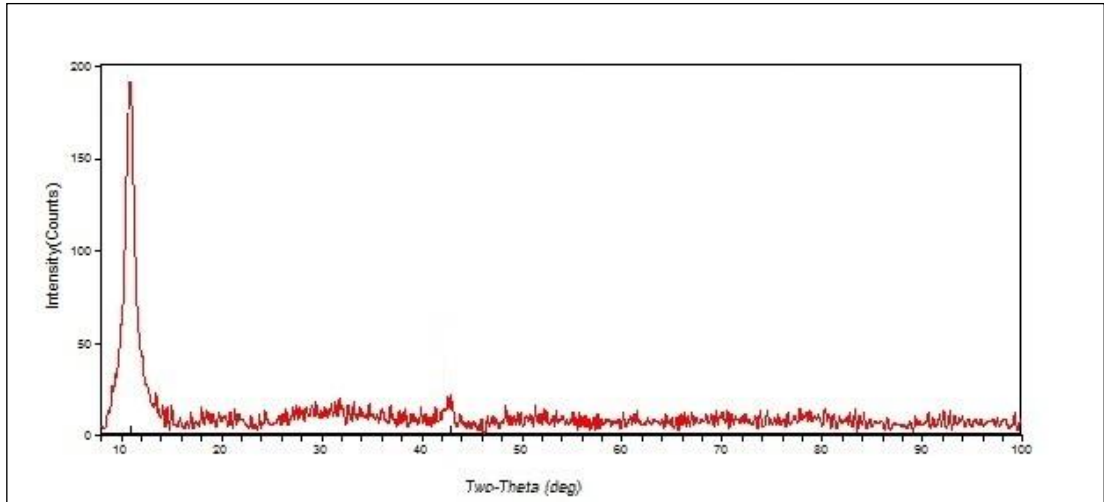


Şekil 3.6: 10 ml derişik H_2O_2 (%35,5-36,5) eklendikten sonraki hal.

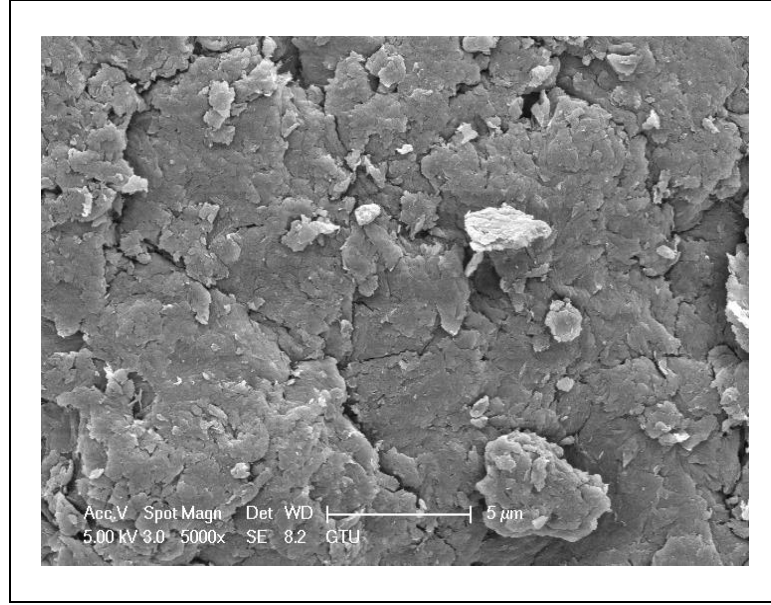


Şekil 3.7: Üretilen parlak sarımsı renkteki karışımın çökelmeye bırakıldıktan sonraki hali.

Literatürde incelendiğinde verilen XRD verileri two-theta (deg) pik değerlerinin grafit için 26 ve grafen oksit için 10 civarlarında olduğu fark edilmiştir [29]. Şekil 3.8 bakıldığında elde edilen XRD verilerinin literatürdekiyle benzer özellik gösterdiği fark edilmiştir.



Şekil 3.8: Grafen oksit XRD görüntüsü.



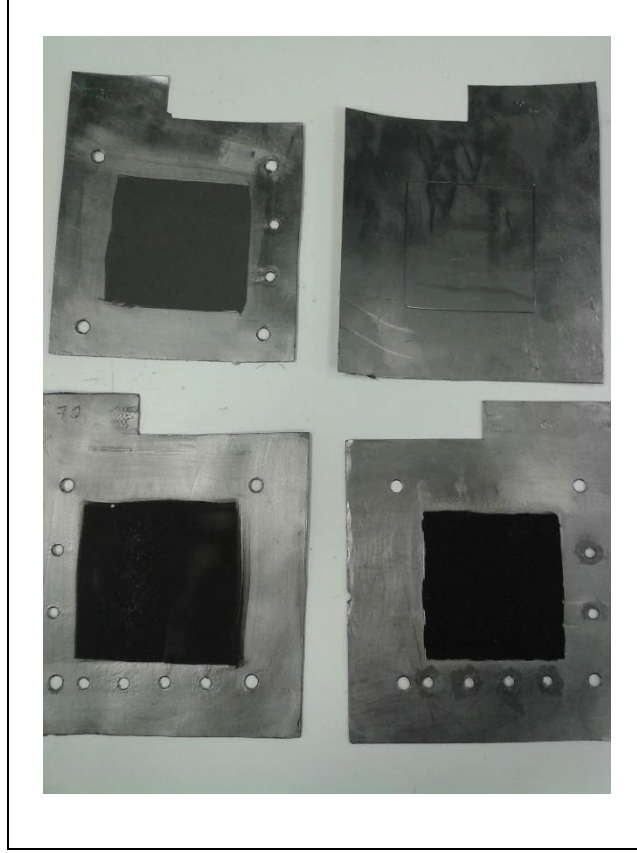
Şekil 3.9: Grafen oksit SEM görüntüsü.

3.3. Elektrot Hazırlanması

Kapasitif ve membran kapasitif hücrelerin ikisinde de verilen elektrik akımını iletmek ve adsorpsiyon-desorpsiyon süreçlerinin gerçekleşmesi için aktif karbonla kaplı tabakaya sahip bir çift elektrot bulunmaktadır. Hücrenin en önemli ekipmanı elektrot tasarımıdır.

Hücreye uygun boyutlarda hazırlanan elektrotlarda 0.5mm kalınlığına sahip grafit folyo materyali kullanılmıştır. Hücrenin şekline uygun halde boyutlandırıldıktan sonra grafit folyo elektrodun üzerine aktif karbon bağlama işlemine geçilmiştir. Aktif karbonun elektrot yüzeyine tutunması için hazırlanmış karışımda bağlayıcı özellikte Polyvinylidene flüoride (PVDF), eklenen polimerin çözünmesi içinde solvent olarak dimethylacetamide (DMAc) kullanılmıştır. Bağlayıcı polimer solvent içerisinde bir gece karışarak çözülmüştür. Sonrasında uygun miktarda aktif karbon karışım içerisine eklenerek 24 saat boyunca tekrar karışmaya bırakılmıştır. Hazırlanan karışımdaki solvent, aktif karbon ve bağlayıcı oranı 5:1:0.1 olarak belirlenmiştir. Hazır hale gelen aktif karbonlu karışım belli miktarda alınarak bir aparat (casting knife) yardımıyla elektrot yüzeyine eşit miktarda ve eşit kalınlıkta sürülmüştür. Bu aşamadan sonra aktif karbon porlarında kalan solventi uçurmak için elektrot 120°C’de 2 saat boyunca etüvde kurumaya

bırakılmıştır. Etüvden alınan elektrotlar hücrede kullanılmak üzere hazır hale gelmiştir. Şekil 3.10’da elektrot yapım aşamaları gösterilmiştir.



Şekil 3.10: Kullanıma hazır hale getirilmiş elektrot.

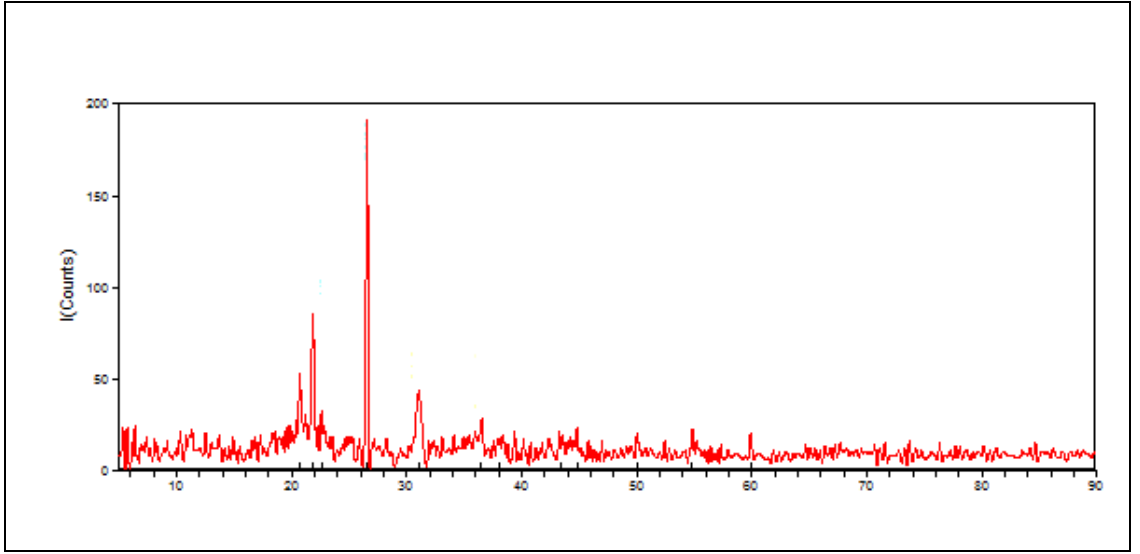
3.4. Farklı Elektrotların Materyalleri

Çalışmada aktif karbon, grafit ve grafen oksit malzemeleri kullanılarak farklı elektrotlar hazırlanmış ve bu elektrotların performansları ölçülmüş, karşılaştırılmıştır. Bu amaçla her kaplama malzemesinin SEM ve XRD görüntüleri çekilmiştir. Ardından uygun ölçülerde elektrot malzemeleri hazırlanarak elektrotların döngüsel voltametri analizleri yapılmış ve sonuçlar doğrultusunda kapasitansları hesap edilmiştir.

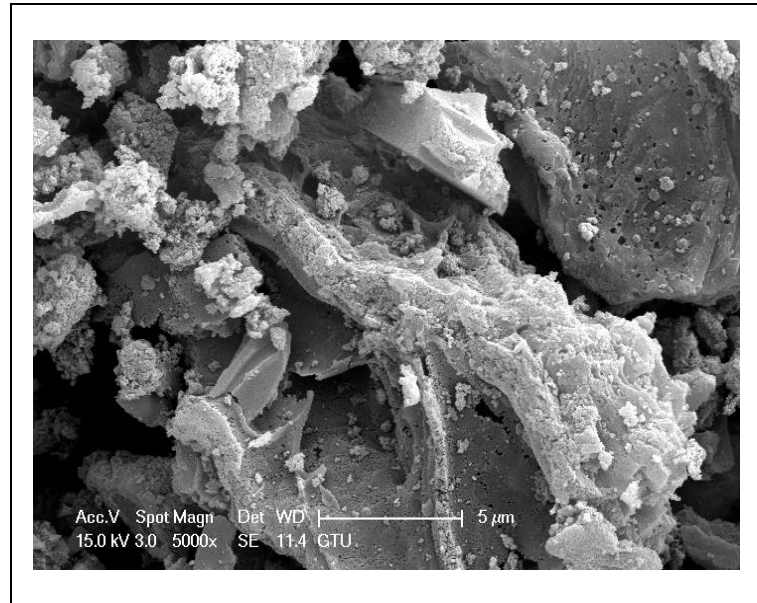
3.4.1. Aktif Karbon Kaplı Elektrot

Elektrot yapımında iletken alt malzeme olarak kalınlığı 0.5 mm olan grafit folyo malzeme kullanılmıştır. Grafit folyo elektrotlar hücreye ve döngüsel voltametri

hücrelerine uygun boyutlarda kesilip yüzeylerine aktif karbon sürülmesi aşamasına geçilmiştir. Aktif karbonu sabitlemek için bağlayıcı olarak Polivinil Florür, bağlayıcının çözünmesi içinde solvent olarak Dimetilasetamid kullanılmıştır. Uygun oranlarda hazırlanan karışım eşit miktarda alınarak kalama aparatı aracılığıyla folyo üzerine bağlanmıştır. Kalan solventin alınması için etüvde bekletilmiştir ve kullanıma hazır hale gelmiştir. Şekil 3.11’de aktif karbonun SEM görüntüsü ve 3.12’de XRD görüntüsü mevcuttur.



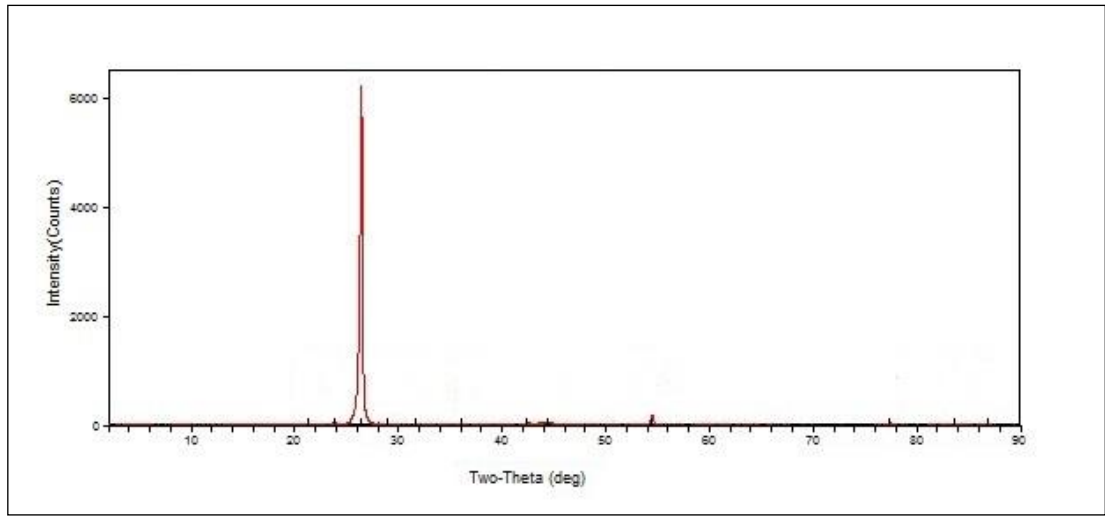
Şekil 3.11: Aktif karbon XRD görüntüsü.



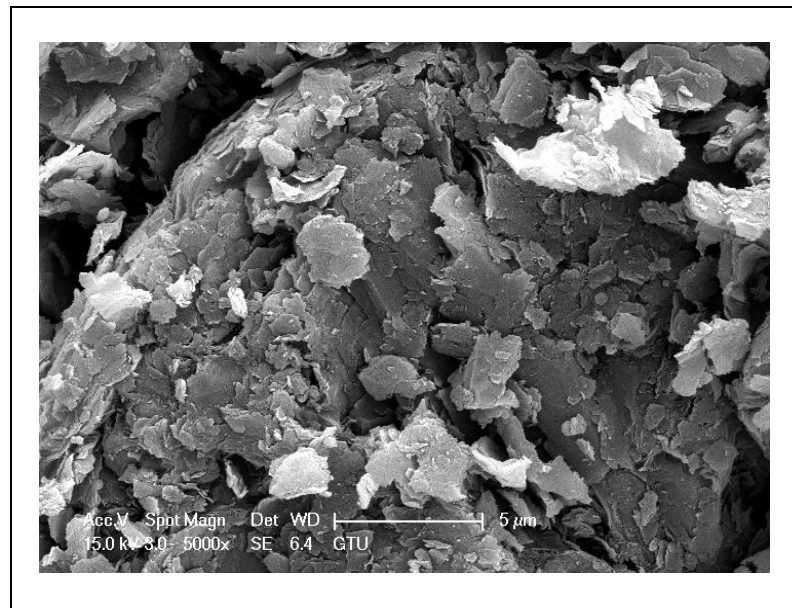
Şekil 3.12: Aktif karbon SEM görüntüsü.

3.4.2. Grafit Kaplı Elektrot

Temin edilen grafitin elektrot olarak hazırlanması aktif karbonun hazırlanışıyla benzerlik göstermektedir, tek fark olarak solvent miktarı burada daha az kullanılmıştır. Hazırlanan grafit elektrot üzerine sabitlenerek kullanıma hazır hale gelmiştir. Şekil 3.13’de grafitin XRD görüntüsü ve 3.14’de SEM görüntüsü verilmiştir.



Şekil 3.13: Grafitin XRD görüntüsü.



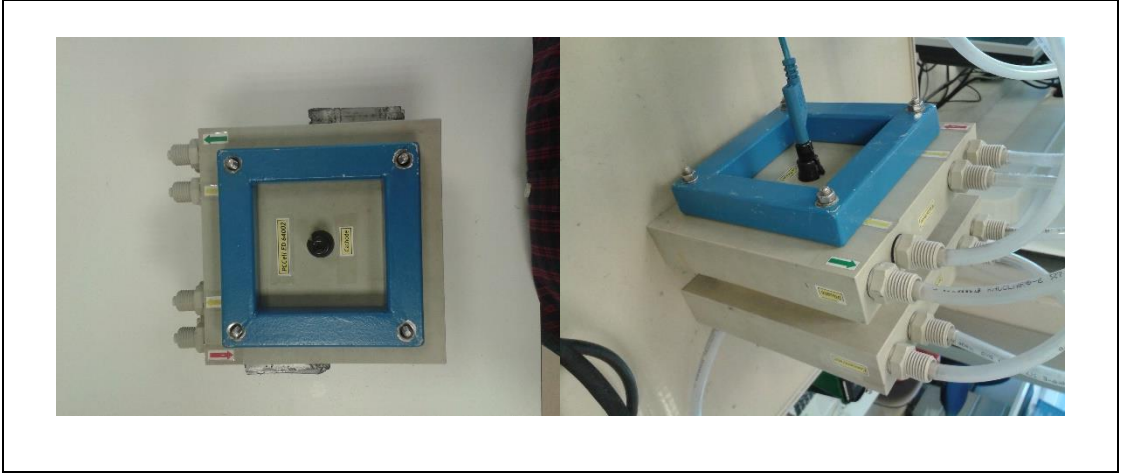
Şekil 3.14: Grafitin SEM görüntüsü.

3.4.3. Grafen Oksit Kaplı Elektrot

Grafen Oksit bölüm 3.2’de anlatıldığı üzere modifiye Hummers yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Elde edilen grafen oksit aynen aktif karbon ve grafit uygulanan aşamalardaki gibi kaplama malzemesi olarak hazır hale getirilmiştir. Fakat grafen oksiti bağlamak için kullanılan daha fazla miktarda Polivinil Florür eklenmiştir.

3.5. Kapasitif İyonsuzlaştırma Prosesi

Proseste kullanılan hücre elektrotlar, suyun yönünü belirleyen ayırıcılar ve geçişini sağlayan contalardan oluşmaktadır. Hücrede 7 katman bulunmakta ve her bir katman üst üste konulmuş bir çift elektrot, bir ayırıcı ve bir çift conta olarak 5 parçadan oluşmaktadır. Toplamda bir kapasitif hücrede 14 tane elektrot, 6 tane ayırıcı ve 14 tane conta bulunmaktadır. Her bir elektrot arası mesafe 1 mm’dir ve her bir katman 3 mm’dir. Şekil 3.15’te kapasitif hücre görseli verilmektedir.



Şekil 3.15: Kapasitif İyonsuzlaştırma Hücresi.

Hücre içerisindeki elektrotlar üzerinde bulunan aktif karbon miktarları da Tablo 3.1’de gösterilmektedir. Tablodan da anlaşılacağı gibi hücre içerisinde 7 tane anot 7 tane de katot elektrot bulunmakta ve uygulanan akıma göre pozitif ve negatif kutuplar değişim gösterebilmektedir. Hücrede deney gerçekleştirilirken öncelikle 7çift elektrotun birine pozitif diğer 7 çift elektrota ise negatif kutup bağlanmıştır böylece iyonlar yüklerine göre pozitif ve negatif kutuplara doğru hareket etmiş ve

iyonsuzlaştırma gerçekleşmiştir. Ardından elektrot yüzeyinde yüklerin geri bırakılması yani desorpsiyon işlemi için tam tersi yöne bağlanmış kutuplar değiştirilmiştir. Hedef iyonlardan pozitif yüklü olanlar negatif yüklü (katot) elektrota tutunma gösterecektir. Elektrot malzemeleri yüksek alanına sahip olduklarından dolayı farklı elektrotlarda alanları ve ağırlıkları farklılık gösterebilmektedir. Kurulan hücrede toplam 7 çift elektrotun üzerinde toplamda 10.65 g aktif karbon vardır.

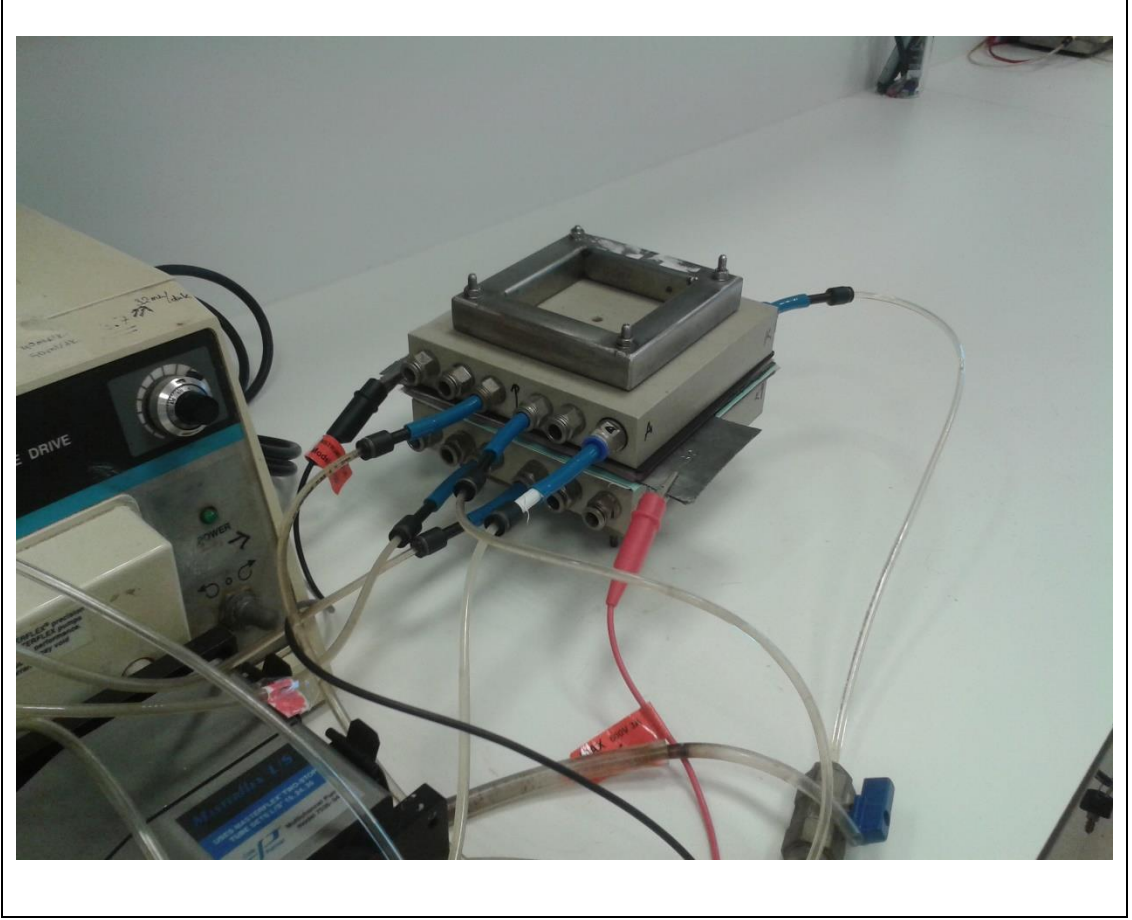
Tablo 3.1: Hücrede kullanılan elektrotların aktif karbon miktarları.

	AC miktarı (g) - Anot	AC miktarı (g) - Katot
1. çift	0,862	0,8659
2. çift	0,6703	0,6669
3. çift	0,7039	0,7019
4. çift	0,7739	0,6314
5. çift	0,8386	0,6565
6. çift	0,768	0,8446
7. çift	0,8256	0,8478
Toplam	5,4423	5,215

3.6. Membran Kapasitif İyonsuzlaştırma Prosesi

Bu tez kapsamında membranlı kapasitif hücre kullanılmaktadır. Kapasitif iyonsuzlaştırma prosesiyle benzer olup tek fark iyon değiştirici membranların ilave edilmesidir. Kapasitif sistemler tek kattan oluşabileceği gibi birden fazla kattan da oluşabilir. Çok katlı sistemlerde elektrot ve membran sayısı ile paralel olarak veriminde artacağı düşünülmektedir. Her bir katmanda bir çift elektrot, biri anyon biri katyon değiştirici olan bir çift iyon değiştirici membran, membran ile elektrot arasına su akışının eşit olabilmesi için ayırıcı ve tüm tabakalar arasına contalar yerleştirilmiştir. Membranlar elektrot malzemelerinin hemen ön tarafında bulunmaktadır. Tercih edilen membranlar 0.5 mm kalınlığındadır. Membranlı sistemlerde elektrot önüne yerleştirilen membranlar ile birlikte kalınlık 2mm olmaktadır böylece her bir hücrenin yani katın kalınlığı kapasitif sistemlerde 3mm iken membranlı sistemlerde 4mm olmaktadır. Tek katlı bir hücrenin içerisinde 1 anot, 1 katot yani 2 tane elektrot, 1 anyon değiştirici 1 katyon değiştirici yani 2 membran bulunmaktadır, çoklu katlı hücrelerde bu sayı hücre kat sayısına göre iki

katına çıkmaktadır. Membran kapasitif iyonsuzlaştırma hücresi Şekil 3.16’da verilmektedir.



Şekil 3.16: Membran kapasitif iyonsuzlaştırma hücresi.

Hücrede anot elektrodun önüne anyon değiştirici membran, katot elektrodun önüne katyon değiştirici membran konulduğundan kapasitif hücredeki gibi elektrot kutupları değişkenlik göstermez. Membranlı hücrede elektrot ve iyon değiştirici membranların arasında su geçişinin var olması için bir kanala ihtiyaç vardır. Bu kanaldan geçen suyun belirli bir iletkenliği olması gerekir. Hücrede tasarlanan özel kanallar sayesinde 3 ayrı su geçişi aynı zamanda sağlanmaktadır. Bu kanallar; anot ile anyon değiştirici membran arasından geçen anot akımı, katot ile katyon değiştirici membran arasından geçen katot akımı ve ana besleme kanalıdır. Bu ayrı 3 kanal hücre içerisinde birbirine karışmadan ayrı yerlerden geçip sürekli bir döngü halindedir. Katmanlar arasına yerleştirilen ayırıcı ve contalar yardımıyla suyun hücre içerisinde geçtiği yollar belirlidir. Şekil 3.1’de kanal giriş ve çıkışlarının dıştan görüntüsü verilmektedir.

Çalışmalarda İonsep MC anyon değiştirici ve katyon değiştirici membran çifti kullanılmıştır. Tablo 3.2’de kullanılan membranların bazı özellikleri verilmiştir. Ayrıca membranlı hücrede kullanılan elektrotlar üzerindeki aktif karbon miktarları da Tablo 3.3’de verilmiştir.

Tablo 3.2: Kullanılan membranların özellikleri.

Model	Kalınlık (mm)	İyon Değiştirme Kapasitesi (mol/kg)	Basınca Dayanıklılık (Mpa)	Su Geçirgenlik Zamanı (Min)	Difüzyon Katsayısı ($\times 10^{-3}$ mmol NaCl/(cm ² *h*mol/L))	İyonik Seçicilik (%)	Yüzey Elektrik Direnci (Ω *cm ²)
IONSEP MC Anyonik	0.42	2.4	0.6	30	4.7	91	6~10
IONSEP MC Katyonik	0.42	2.2	0.6	75	4.3	90	8~10

Tablo 3.3: Membranlı hücrede kullanılan elektrotların aktif karbon miktarları.

	AC miktarı (g) - Anot	AC miktarı (g) - Katot
1. çift	0,475	0,497
2. çift	0,511	0,421

3.7. Proses Çalışma Prensibi

Kapasitif iyonsuzlaştırma ve membranlı hücreler sürekli bir akış halinde ve döngülü olarak çalıştırılmıştır. Bu döngüler adsorpsiyon ve desorpsiyon olarak birbirini takip etmektedir. Yani geri devirli bir sistem gibi düşünecek olursak beslediğimiz su hücre içerisinden geçip artılıyor ardından tekrar proses içerisine veriliyor böylece elektrotlar üzerine tutulan iyonlarda tekrar verilip denge başa dönmüş oluyor. Sistem çalıştırılıyor ardından denge şartları sağlansın diye art arda adsorpsiyon ve desorpsiyon süreçleri devam eder. Deneylere başlanmadan önce elektrotlar üzerinde herhangi bir iyon kalıntısı olmaması için saf su kullanılıp dakika boyunca hücre çalıştırılıp yıkanmış ardından yeni yapılacak deneyin suyun içinden bir süre geçirilerek hücrenin alışması sağlanmıştır. Deney başlatıldıktan sonra iletkenlik değişimi takip edilmiş ve zamanla iletkenlik sabitlendiği noktada adsorpsiyon ya da desorpsiyon süreci tamamlanmıştır. Birkaç ön deneme

alışmasının ardından elektrotların 30 dakikalık adsorpsiyon süreci sonunda iyonların tutunup doygunluğa ulaştığı ve sonrasında desorpsiyon sürecine geçildiğinde de aynı şekilde 30 dakika süre sonunda iyonlar besleme akımına geri verilerek döngülerin tamamlandığı görölmüştür. Bunun üzerine de yapılan deneylerde süreler 30 dakika olarak belirlenmiştir. Dolayısıyla da bir döngünün süresi 1 saat devam etmektedir.

Sistemin optimize edilmesi için işletme parametreleri farklı konsantrasyon, debi ve farklı voltaj gibi değerler denenip belirlenmiştir. Hücrenin performansını belirlemek adına sentetik olarak hazırlanan tuzlu sular kullanılmıştır. Çözelti için kullanılan NH_4Cl Merck markadır. Sistemi besleme hacmi 100ml olarak belirlenmiştir. Çözelti sisteme verilen çözelti Yellowline MSH B marka tipli karıştırıcı yardımıyla karıştırılmış ve Coleparmer, Masterflex marka pompa aracılığıyla beslenmiştir.

Proseste 10, 20, 30 ml/dk olan 3 farklı debi denenerek suyun sistemdeki akış hızının performansa etkisi belirlenmeye çalışılmıştır. Ayrıca sisteme farklı voltaj değerleri verilerek akımın sistem performansı üzerindeki etkide incelenmiştir. Son olarak da sisteme 100, 300, 600, 1000 gibi farklı konsantrasyonda çözeltiler beslenerek besleme konsantrasyonunun performans üzerindeki etkileri de incelenmiştir.

3.8. Dönüşümlü Voltametri Deneylerinin Yapılması

Bu tezin asıl amacı olarak kapasitif ve membran kapasitif iyonsuzlaştırma hücrelerinde kullanılabilecek farklı elektrotların bulunmasıdır. Bu doğrultuda yaygın olarak kullanılan aktif karbon elektrotun yanında grafit ve tez kapsamında üretilen grafen oksit elektrotlar farklı protokollerle hazırlanıp performansları değerlendirilmiştir. Bu amaç için bahsedilen bu üç elektrotun döngüsel voltametri deneyleri değişik çözeltiler içinde yapılmış ve kapasitans değerleri tek tek hesaplanmıştır.

Elektrokimyasal analizlerin gerçekleştirilmesi için CH Instruments 842B model Potansiyostat/Elektrokimyasal Analizör ve üçlü elektrot sistemi kullanılmıştır. Referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot, karşıt elektrot olarak Platin tel ve çalışma elektrotu olarak grafit üzerine kaplanmış aktif karbon, grafit ve grafen oksit elektrot kullanılmıştır. Kare dalga voltametrisi ve döngüsel voltametri ölçümleri 3lü elektrot

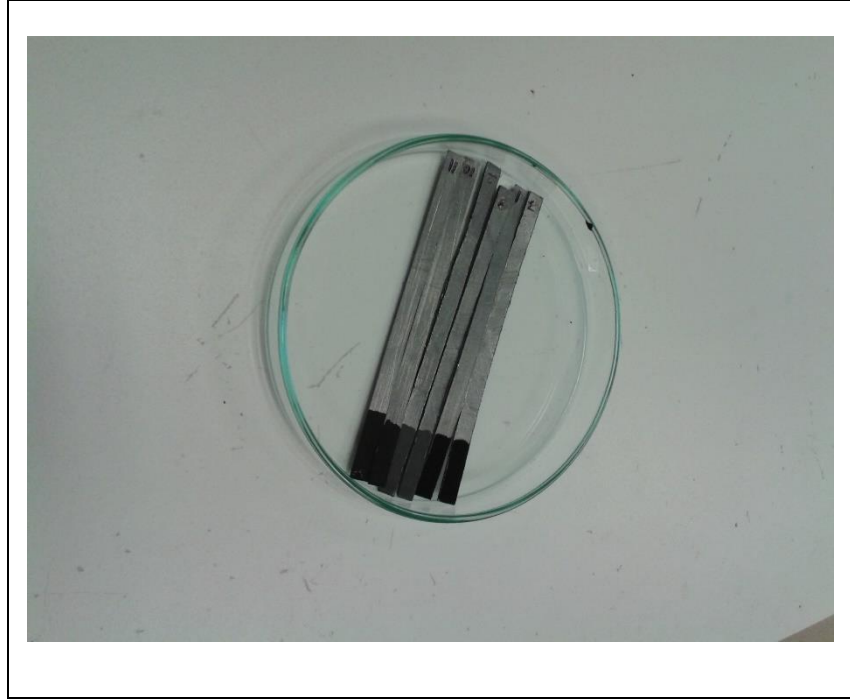
sistemi kullanılarak kesikli şekilde gerçekleştirilmiştir. Ölçümler için ilk olarak literatürde bulunan yaklaşık 10ml 0.1 M NH_4Cl ve 0.1 M NaCl çözeltileri kullanılmıştır. Ölçümler için literatürden araştırıldığı üzere -0.4 / +0.6 potansiyel aralığı ve 0.01 V/sn , 0.02 V/sn , 0.05 V/sn ve 0.1 V/sn tarama hızları belirlenmiş ve deneyler gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.17’de kullanılan cihaz gösterilmiştir.



Şekil 3.17: Elektrokimyasal analizlerde kullanılan cihaz.

Ölçümlerin gerçekleştirilmesi için kullanılan elektrotlarda iletken malzeme olarak yine 0.5mm kalınlığında grafit folyo kullanılmıştır. Ölçüm ortamına boyutların uygun olması amacıyla grafit folyo iletken malzemesi 1 cm genişliğinde şerit şeklinde kesilmiş ve ardından kullanılacak maddenin bağlanması işlemine geçilmiştir. Sırasıyla aktif karbon, grafit ve grafen oksitin folyo üzerine sabitlenmesi

için kapasitif prosesteki elektrot yapımına benzer bir süreç gerçekleştirilmiştir. Solvent olarak Dimetilasetamid ve bağlayıcı olarak Polivinil Florür 0.1:5 oranında 24 saat boyunca karıştırılmış ve ardından kullanılarak malzeme karışım üzerine eklenerek 24 saat daha karıştırılması sağlanmış ve hazır hale getirilmiştir. Ardından ince şeritler halindeki elektrot yüzeyine aktif karbon, grafit ve grafen oksit kaplama aparatı yardımıyla eşit şekilde dağıtılarak sürülmüştür. Daha sonra karışım içerisinde bulunan solventin uçması için 120°C’de 2 saat boyunca etüvde bekletilmiş ve Şekil 3.18’de gösterildiği üzere kullanıma hazır hale getirilmiştir, Tablo 3.4’te de elektrotlar üzerinde kalan maddelerin ağırlıkları verilmektedir. Bu süreç kapasitif hücredeki büyük elektrota yapılan işlemlerle benzerlik göstermektedir tek farkı elektrot boyutlarıdır.



Şekil 3.18: Döngüsel voltametri deneyleri için hazırlanan elektrotlar.

Tablo 3.4: Döngüsel voltametri deneylerinde kullanılan elektrot ağırlıkları.

	Elektrot ağırlıkları (gr)
Aktif karbon	0,0069
Grafit	0,0071
Grafen oksit	0,0033

Elektrotlar hazırlandıktan sonra elektrokimyasal analizin yapıldığı cihazın küçük hücresine referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot, karşıt elektrot olarak Platin tel ve deneyde kullanılacak elektrot yerleştirilir. Deneyde kullanılacak çözelti hücre içerisine eklenir ve bir karıştırıcı aracılığıyla çözelti deney boyunca karıştırılır. Ölçüm hücresi hazırlanıp elektrotlar yerleştirildikten sonra sırasıyla 0.01 V/sn, 0.02 V/sn, 0.05 V/sn ve 0.1 V/sn tarama hızlarında ve -0.4/+0.6 V potansiyel aralığında elektrotların elektrokimyasal davranışları gözlemlenmiştir. Sırasıyla aktif karbon, grafit ve grafen oksit elektrotlarda deneyler gerçekleştirilmiş ve dengeye ulaşılması için deneyler birden fazla döngüde yapıp en uygun olanı seçilmiştir. Elde edilen sonuçlarla veriler excel dosyasına işlenerek kullanılan her bir elektrot için tarama hızının akım değerine karşı grafiği çizilmiştir. Ayrıca elde edilen veriler eşliğinde voltamogram ölçümlerinin alanları kullanılıp kapasitans değeri aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır;

$$C = \int \frac{IdE}{2mV(E_2 - E_1)} \quad (3.1)$$

Buradaki C; kapasitans (F/g), m; elektrot yüzeyine dökülen maddenin ağırlığı (g), I; akım (A), V; elektrota uygulanan voltaj değeri (V), E_2-E_1 potansiyel farkı göstermektedir.

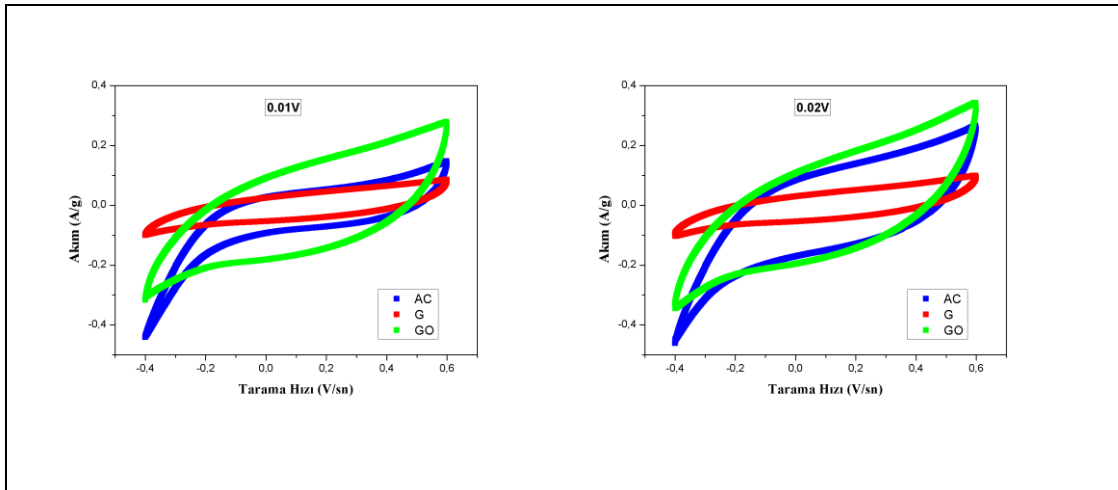
3.9. Analitik Ölçümler

Ca^{+2} , Na^{+} ve Cl^{-} iyonlarının konsantrasyonları Perkin Elmer Atomic Absorption Spectrophotometer (AAC 1100) cihazıyla, NH_4^{+} iyonu Hach Lange ISENH4181 amonyum probuyla ve iletkenlik ile pH ölçümleri aynı markanın PHC101 probuyla incelenmiştir.

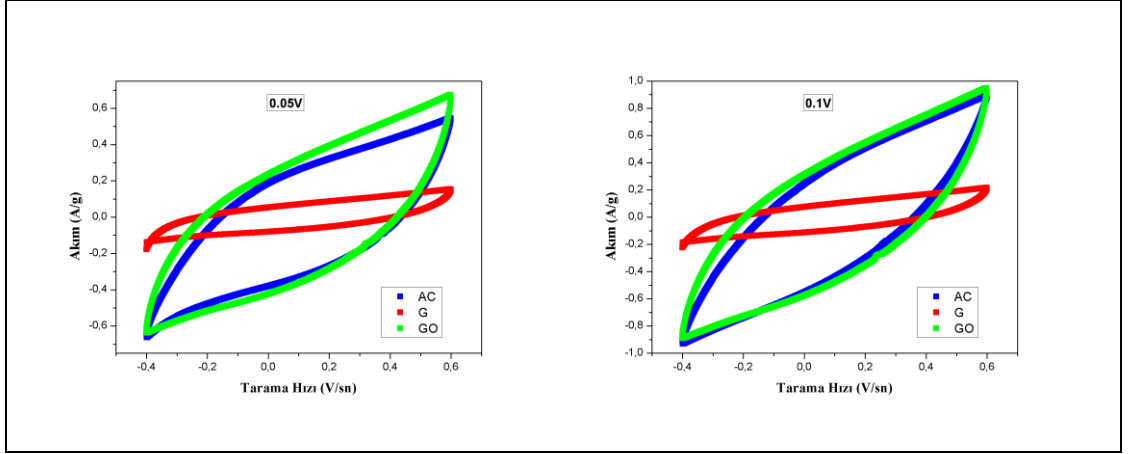
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Dönüşümlü Voltametri Çalışmaları

Bu tez çalışması kapsamında farklı çözeltiler içerisinde döngüsel voltametri deneyleri yapılmış ve kapasitif iyonsuzlaştırma, membran kapasitif iyonsuzlaştırma proseslerinde kullanılacak en uygun elektrot ve çözelti belirlenmiştir. Literatürde yapılan araştırmaların ardından 0.1 M NH_4Cl çözeltisi hazırlanıp ölçüm yapılacak hücreye konulmuş daha sonra hücrenin içerisine kullanılacak elektrotlar sırayla yerleştirilerek farklı tarama hızları ve -0.4/+0.6 potansiyel aralığında elektrotların davranışları elektrokimyasal olarak incelenmiştir. Grafit folyo üzerine kaplanan aktif karbon, grafit ve grafen oksit maddelerine aynı voltaj değerleri uygulanmış ve karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlarda çizilen grafiklerin verildiği Şekil 4.1 incelendiğinde 0.01 V değeri verilen elektrotlardan aktif karbon ve grafit verilen voltaja karşı gram başına oluşan akım değerinin oldukça yakın çıktığı grafen oksitin ise daha fazla alan kapladığı gözlemlenmiştir. 0.02 V değerinde tarama alanları biraz daha artmış fakat akım değerleri bir önceki ölçümlerle benzerlik göstermiştir.

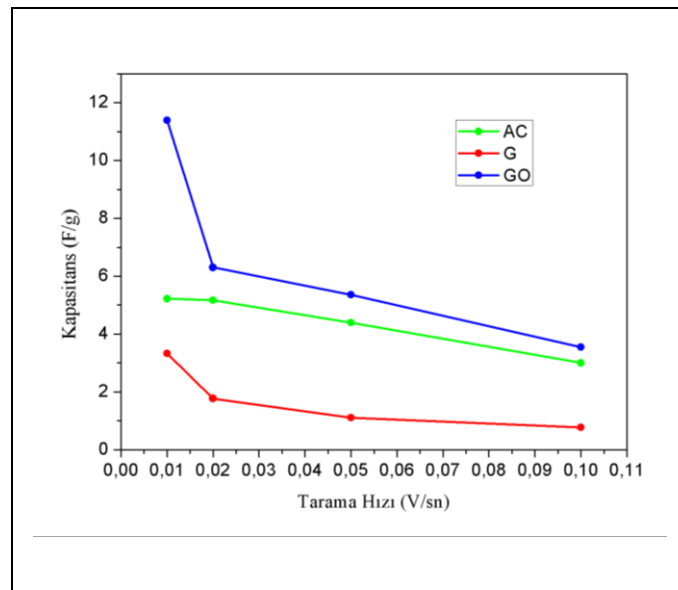


Şekil 4.1: 0.1 M NH_4Cl çözeltisi içerisindeki döngüsel voltametri diyagramları.



Şekil 4.1: Devam.

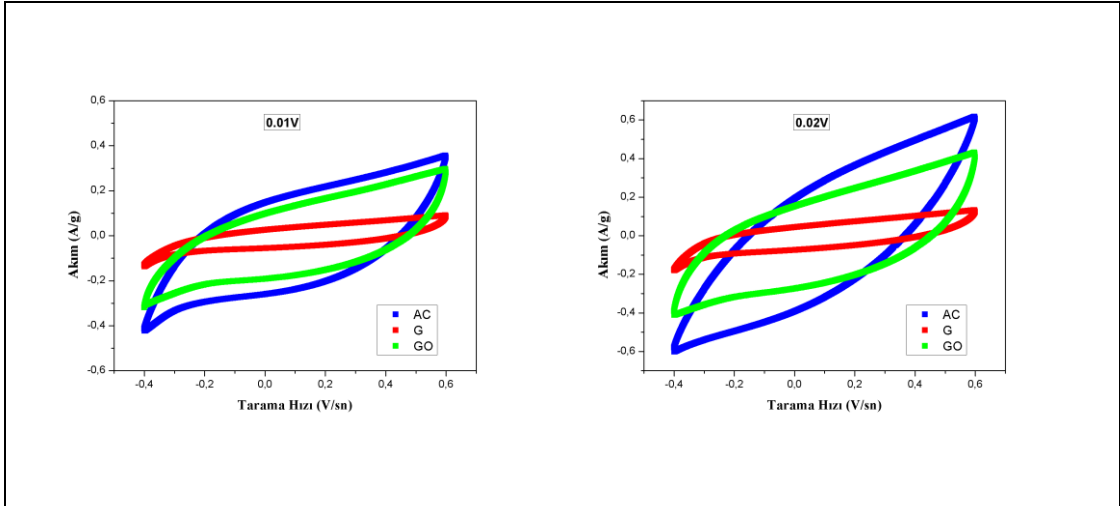
Voltaj değerleri yükseldikçe aktif karbon ve grafen oksit elektrotlar benzer akım sonuçları vermeye başlamıştır. Grafit elektrota bakıldığında ise çok büyük farklılıklar görülmemiştir. Pozitif taramalarda ve farklı voltaj değerlerinde grafen oksit elektrodun oldukça fazla akım değerlerini oluşturduğu görülmüş buradan da elektrot yüzeyine daha fazla iyonun tutunabileceği sonucu çıkartılmıştır. Aynı şekilde aktif karbon kaplı elektrotunda grafen oksit elektrotla benzerlikler gösterdiği fark edilmiş buradan da kullanılabilecek iki verimli elektrodun aktif karbon ve grafen oksit elektrot olduğu sonucuna yaklaşılmıştır. Oluşturulan diyagramların ardından alanlar hesaplanarak her bir elektrotun kapasitans değerleri ölçülmüştür. Şekil 4.2’de 0.1 M NH_4Cl çözeltisi içerisindeki elektrotların kapasitans değerleri hesaplanıp verilmiştir.



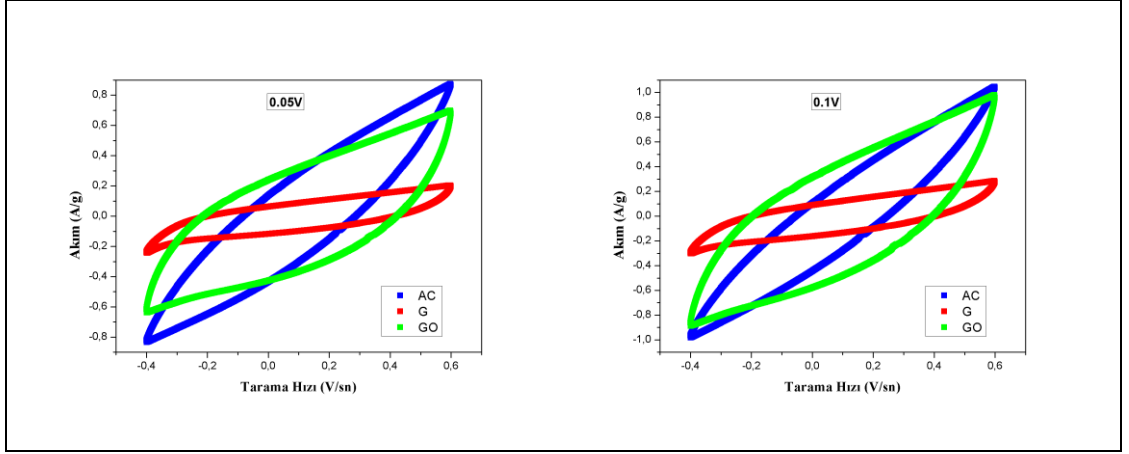
Şekil 4.2: 0,1 M NH_4Cl çözeltisi içerisindeki elektrotların kapasitans değerleri.

Bölüm 3.8’de verilen kapasitans hesaplama formülünden yola çıkılarak her bir elektrotun voltamogram ölçüm alanı kullanılıp spesifik kapasitans değerleri hesaplanmıştır. Her bir kapasitans değerine karşılık gelen voltaj değerinin verildiği bir grafik çizilmiş ve böylece elektrot verimlerini karşılaştırmak daha kolay olmuştur. Şekil 4.2’e bakıldığında çeşitli tarama hızlarında grafen oksit elektrodun elektrik yükünü depolama özelliği, aynı tarama hızları verilen diğer elektrotlara göre daha fazla olduğu fark edilmiştir. Voltaj değerleri arttıkça tüm elektrotların kapasitans değerleri azalma eğilimi göstermiştir. Voltaj değerlerinin artmasıyla birlikte aktif karbon ve grafen oksit elektrot yakın özellikler göstermeye başlamıştır.

Yine literatürden yola çıkılarak ve çözelti içerisindeki iyonların karşılaştırılabilmesi için benzer bir deney seti de 0.1 M NaCl çözeltisi içinde yapılmıştır. Aynı şekilde 3 farklı elektrotun 4 farklı tarama hızında ve -0.4/+0.6 potansiyel aralığındaki elektrokimyasal sonuçları incelenmiştir. Şekil 4.3 incelendiğinde 0.01 V değerinde NH_4Cl çözeltisinden farklı olarak aktif karbon ve grafen oksit elektrotlar hemen hemen aynı değerleri göstermiştir. Voltaj değerlerinin artmasıyla birlikte voltamogram ölçüm alanları artarken akım değerlerinde büyük farklılıklar gözlemlenmemiştir. Grafit elektrotta yine çok büyük farklılıklar gözlemlenmemiştir.

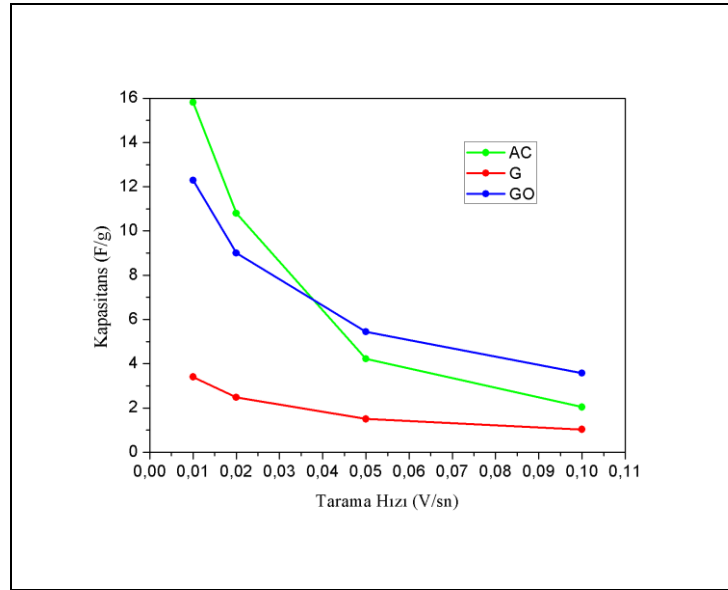


Şekil 4.3: 0.1 M NaCl çözeltisi içerisindeki döngüsel voltametri diyagramları.



Şekil 4.3: Devam.

NaCl çözeltisi içindeki elektrotlar içinde kapasitans değerleri hesaplanmış ve Şekil 4.4'te verilmiştir. Burada NH_4Cl çözeltisine kıyas yapıldığında aktif karbon elektrot daha verimli bulunmuştur. Tarama hızları değişimine bağlı olarak kapasitans değerleri çok yüksek değişimler göstermemiştir. Literatürde de olduğu gibi voltaj değeri arttıkça kapasitans değeri azalma göstermiştir.



Şekil 4.4: 0.1 M NaCl çözeltisi içerisindeki elektrotların kapasitans değerleri.

Çözeltiler karşılaştırıldığında grafit elektrotun değişik çözeltilerde benzer ve az değişim, aynı zamanda da düşük kapasitans değeri gösterdiği görülmüştür. Grafen oksit elektrodun farklı voltaj değerlerinde değişik ve aralarında farklar olan kapasitans değerleri verdiği gözlemlenmiştir. Aktif karbon elektrot ise çözelti

türünün farklılaşmasıyla birlikte depoladığı elektrik yükünün farklılaştığı anlaşılmış bunun sebebi ise ortamda bulunan iyonların türlerinden etkilenmiş olabileceğine bağlanmıştır.

4.2. Kapasitif İyonsuzlaştırma Çalışmaları

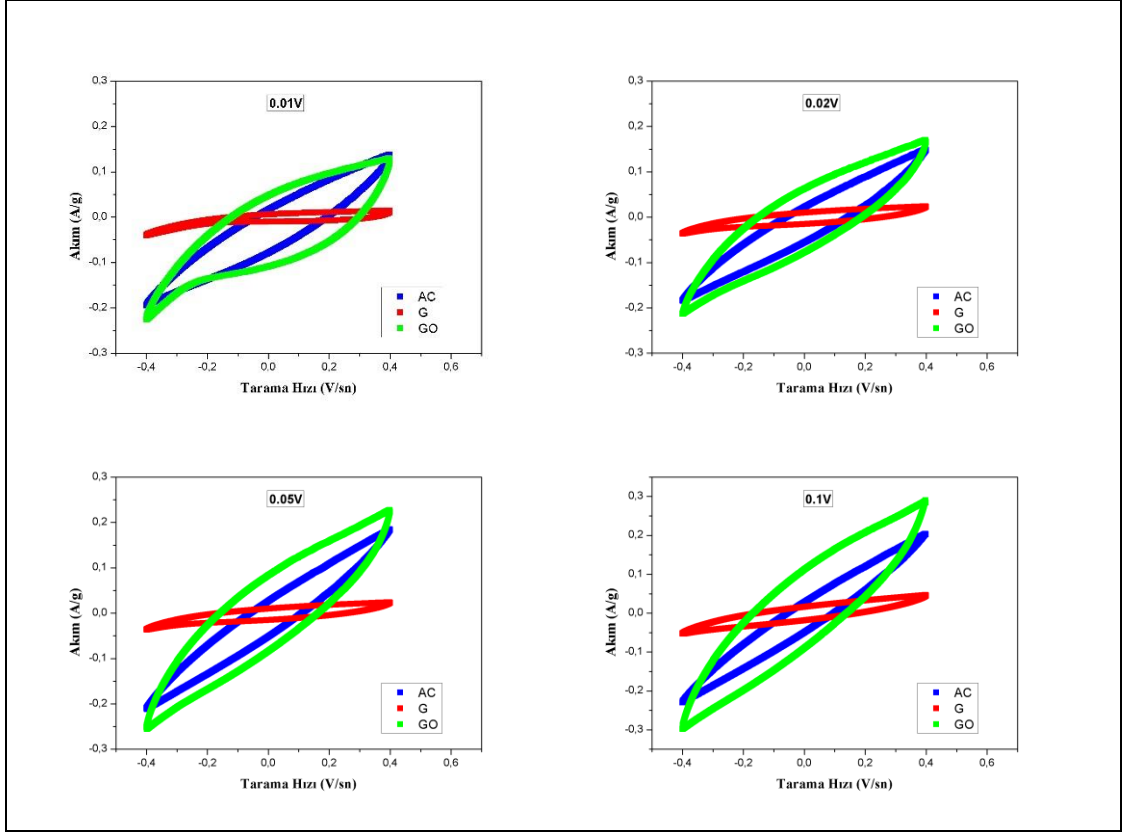
Bölüm 3.5'te anlatıldığı üzere Kapasitif İyonsuzlaştırma hücresi kurulmuş ve öncesinde döngüsel voltametri deneyleri yapılan farklı konsantrasyona sahip çözeltiler hücreye verilerek çeşitli deneyler gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneyler öncelikle döngüsel voltametri sonuçlarına göre karşılaştırılmış ardından kapasitif hücre içerisinde gerçekleştirilen deneylerde çeşitli parametreler açısından karşılaştırılmış.

4.2.1. Farklı İyon Türlerinde Dönüşümlü Voltametri Çalışmaları

Literatür incelendiğinde yapılacak çalışmaların özelliklerine bağlı olarak dönüşümlü voltametri ölçümlerinde kullanılan; çözelti türleri, çözelti konsantrasyonları, tarama hızlarının büyüklükleri, potansiyel aralığının genişliğinde farklılıklar gözlemlenmiştir. Bu nedenle bu tez çalışması için öncelikle genelde literatürde denenmiş deneyler yapılmış ve kapasitif sistemi çalıştırmaya uygun çözelti konsantrasyonu belirlenerek birde belirlenmiş bu yeni konsantrasyon eşliğinde döngüsel voltametri deneyleri yapılmıştır.

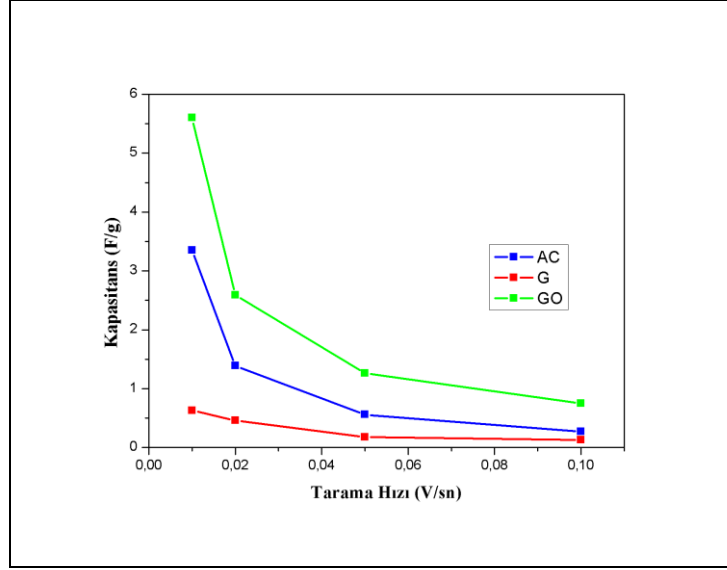
Öncelikle literatürde araştırılardan daha düşük konsantrasyon olan 10^{-2} M NH_4Cl çözeltisi hazırlanmış ve 3 farklı tür elektrot çözelti içerisine daldırılıp potansiyel aralığı -0,4/+0,4 olan ve farklı tarama hızlarında elektrokimyasal davranışların incelendiği deneyler gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.5 incelendiğinde tarama hızındaki voltaj değeri arttıkça oluşan voltamogram alanının her bir elektrot türü için arttığı gözlemlenmiştir. Fakat daha yüksek çözelti olan 0.1 M NH_4Cl çözeltisindeki gibi alanlarda büyük değişimler gözlenmemiştir. Grafit elektrotun diğer deneylerde de olduğu gibi fazla bir verim ve değişiklik göstermediği anlaşılmıştır.



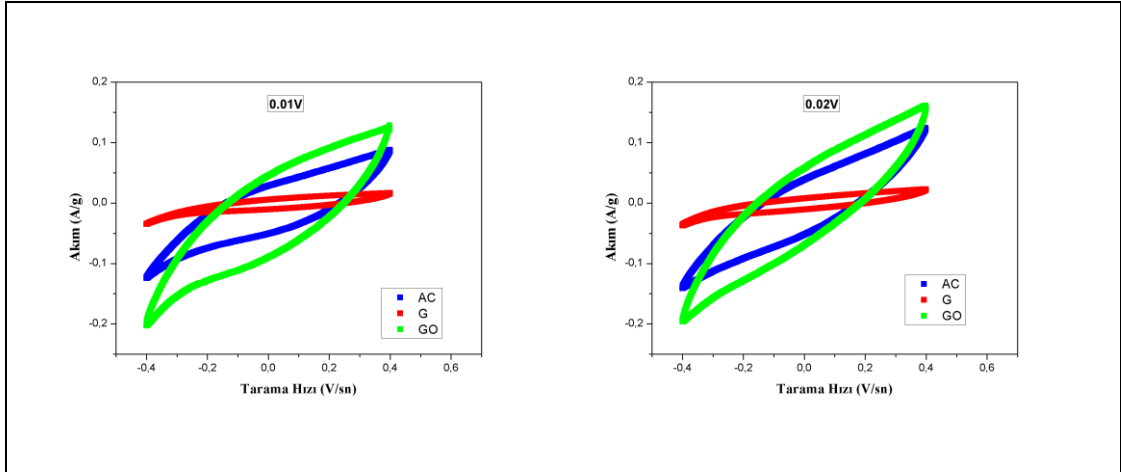
Şekil 4.5: 10^{-2} M NH_4Cl çözeltisi içerisindeki döngüsel voltametri diyagramları.

Elde edilen voltamogram alanlarının verileriyle her bir elektrotun kapasitans değeri ölçülmüş ve denk gelen tarama hızına karşı Şekil 4.6’da görüldüğü üzere grafiği çizilmiştir. Grafiğe bakıldığında grafit elektrotun elektrik yükünü depolama özelliğinin diğerlerine göre oldukça düşük olduğu gözlemlenmiş. Grafen oksit elektrodun verimliliğinin yüksek olduğu fakat yüksek voltajlara gelindiğinde ise aktif karbon elektrotla benzerlik gösterdiği gözlemlenmiştir.

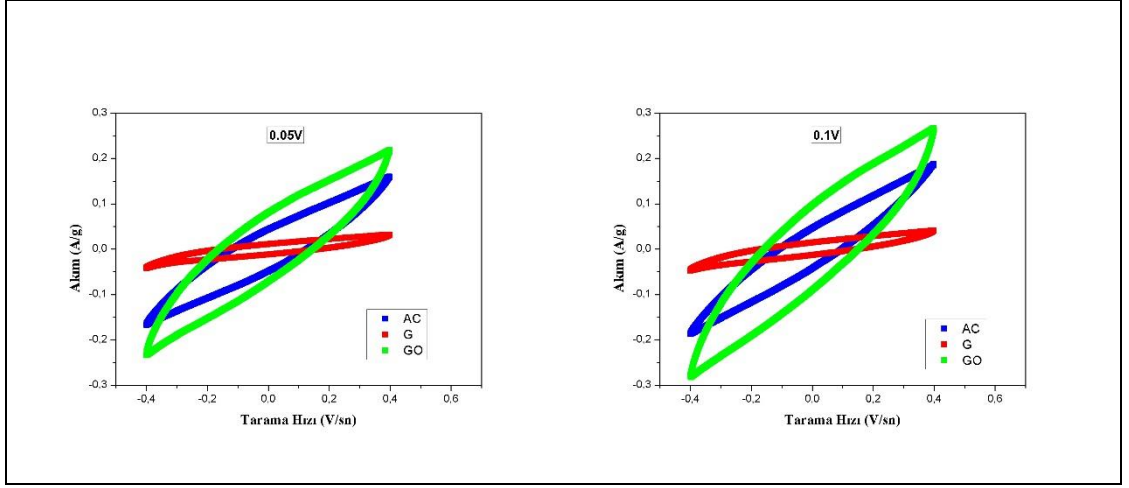


Şekil 4.6: 10^{-2} M NH_4Cl çözeltisi içerisindeki elektrotların kapasitans değerleri.

Benzer şekilde kapasitif hücrede kullanılması planlanan 10^{-2} M NaCl çözeltisi hazırlanarak aynı şekilde 3 farklı elektrot ve 4 farklı tarama hızından $-0,4/+0,4$ potansiyel aralığına sahip deneyler gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.7 incelendiğinde voltaj değeri arttıkça voltamogram alanları artmıştır. Aynı şekilde grafit elektrotta değişim gözlenmezken grafen oksit ve aktif karbonda artış gözlenmiştir.

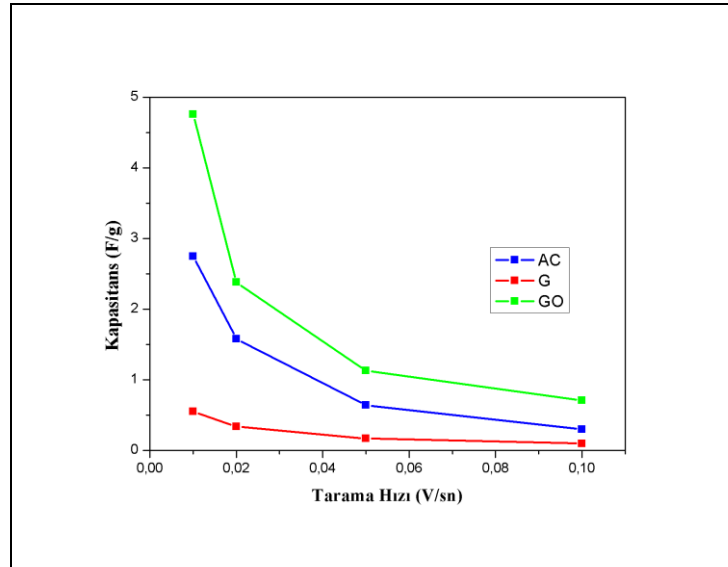


Şekil 4.7: 10^{-2} M NaCl çözeltisi içerisindeki döngüsel voltametri diyagramları.



Şekil 4.7: Devam.

10^{-2} M NH_4Cl çözeltisiyle karşılaştıracak olursak yüksek voltajda kapasitans değeri aynı şekilde azalış göstermiştir fakat hesaplanan kapasitans yani elektrik yükünü depolama değerleri Şekil 4.8'e bakılıp karşılaştırıldığında NH_4Cl çözeltisinde daha yüksek performans göstermektedir.

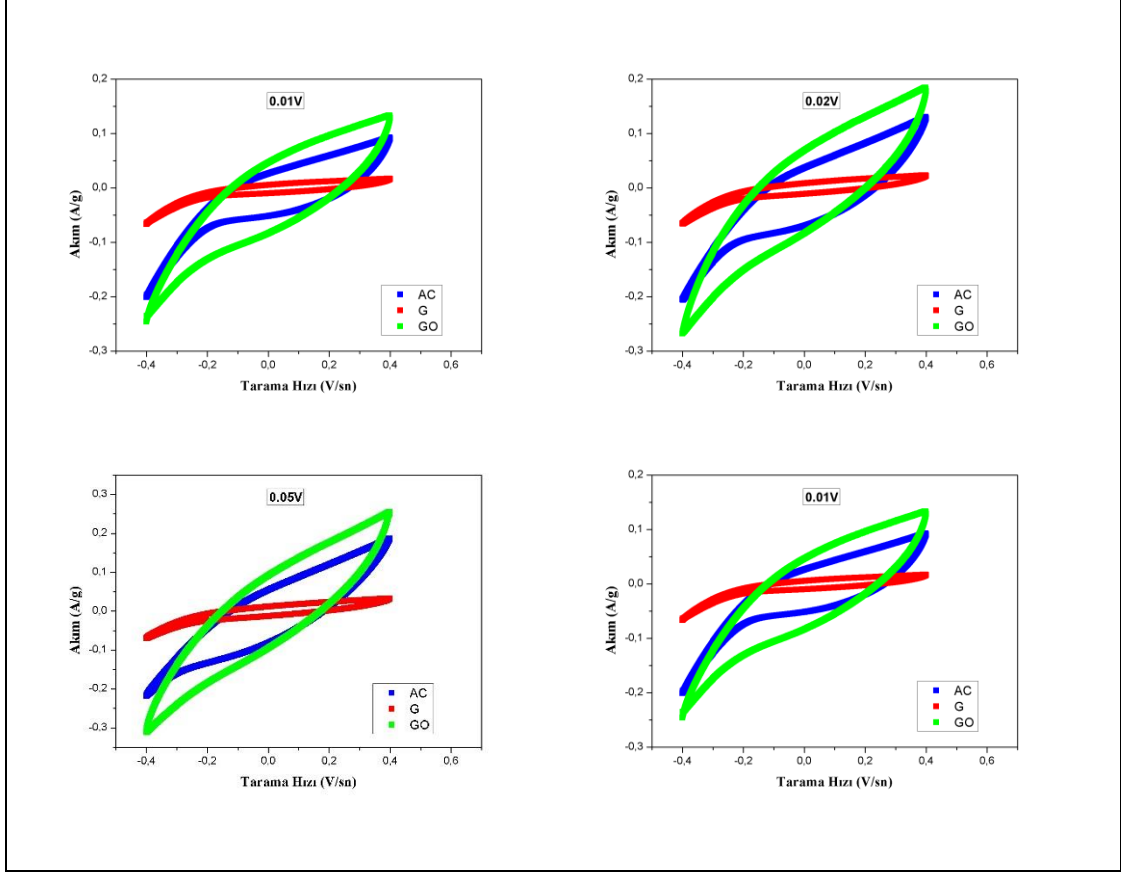


Şekil 4.8: 10^{-2} M NaCl çözeltisi içerisindeki elektrotların kapasitans değerleri

Son olarak kapasitif hücrede kullanacağımız bir başka çözelti olan 10^{-2} M CaCl_2 hazırlanmış ve çözeltilerde olduğu gibi döngüsel voltametri deneyleri gerçekleştirilip voltamogram alanları çizilmiştir.

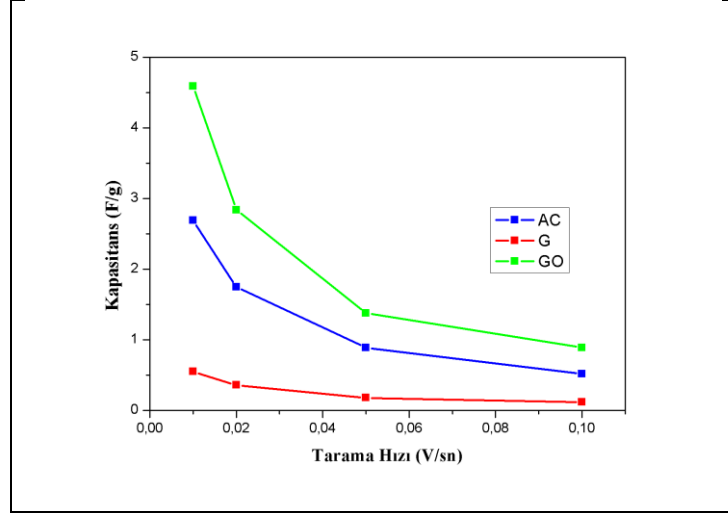
Şekil 4.9 incelendiğinde diğer çözeltilerle karşılaştırıldığında 10^{-2} M CaCl_2 çözeltisinin de çok benzer voltamogram alanları oluşturduğu görülmüştür. Grafit

elektrotta farklılıklar görülmezken aktif karbon elektrot voltaj değeri arttıkça voltamogram alanımı arttırmış grafen oksit ise en iyi elektrik yükü depolama yeteneği gösterdiği gözlenmiştir.



Şekil 4.9: 10^{-2} M CaCl_2 çözeltisi içerisindeki döngüsel voltametri diyagramları.

Son olarak 10^{-2} M CaCl_2 çözeltisinin içerisinde gerçekleşen deneylerden elde edilen voltamogramlarla kapasitans değerleri hesaplanmış ve Şekil 4.10'da gösterilmiştir. NaCl çözeltisiyle oldukça benzerlik gösterdiği tespit edilmiş buna karşılık NH_4Cl çözeltisinde düşük olduğu görülmüştür.



Şekil 4.10: 10^{-2} M CaCl_2 çözeltisi içerisindeki elektrotların kapasitans değerleri.

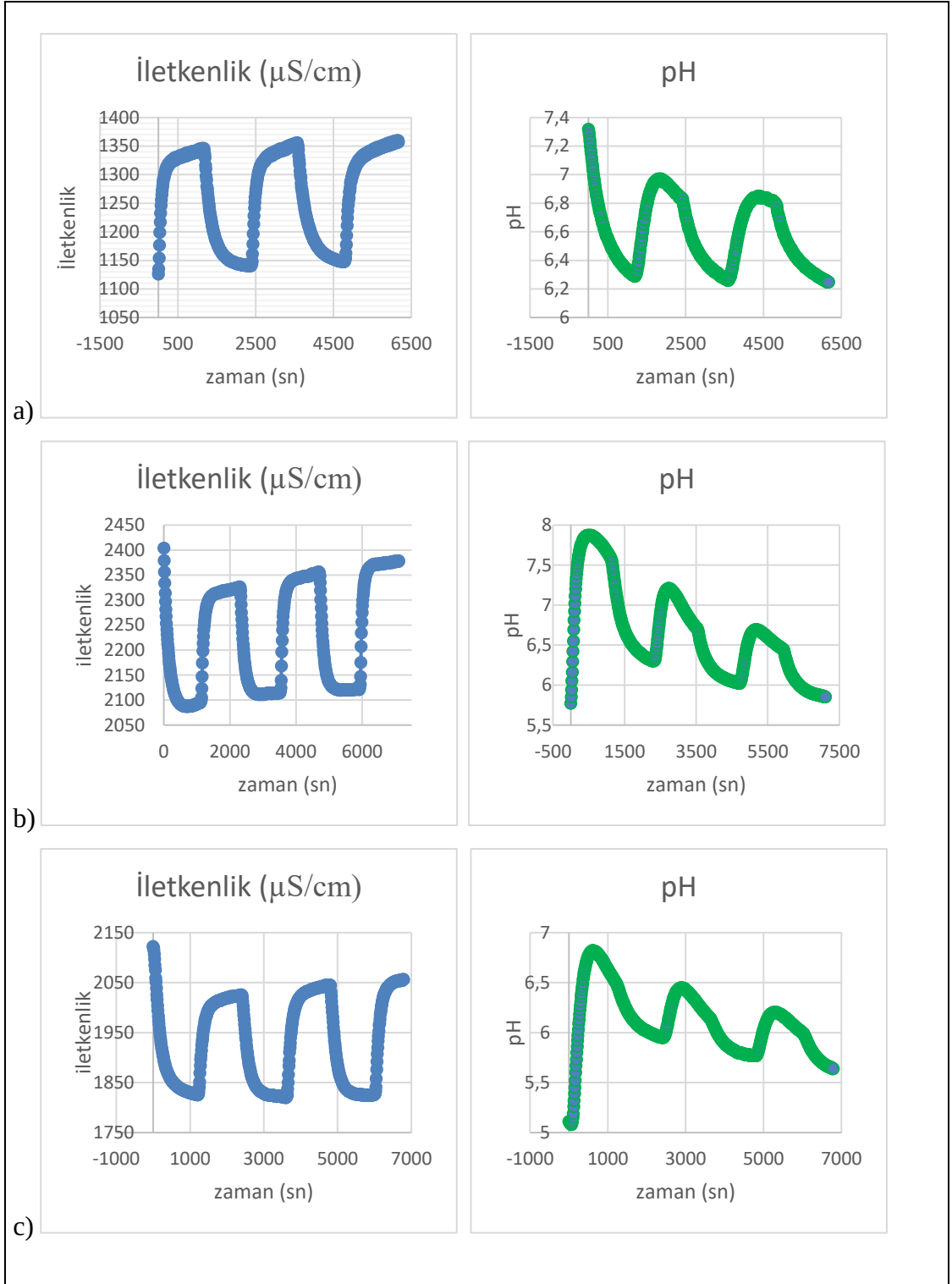
4.2.2. 10^{-2} M Konsantrasyona Sahip Çözeltilerin Karşılaştırılması

Çalışmanın bu kısmına gelindiğinde kapasitif iyonsuzlaştırma prosesi için yapılan döngüsel voltametri deneylerin yola çıkılıp farklı konsantrasyonlardaki farklı iyonların hücre performansı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Voltamogram sonuçları incelendiğinde tüm çözeltilerde benzer özellik gösteren ve elektrota uygulamasının daha kolay ve kullanışlı olduğu aktif karbon maddesi kullanılmıştır.

Sisteme yüksek voltaj değerlerinde suyun hidrolize olup iyonlarına ayrılması ve bu iyonların çözelti içerisindeki iyonlara ek yük getirmesiyle birlikte sistem performansının olumsuz etkilenmesi göz önünde bulundurularak sabit ve düşük voltaj olan 1 V değerinde enerji uygulanmış ve karşılık gelen akım değerleri gözlemlenmiştir. Hücreye besleme debisi olarak tüm deneylerde 20 mL/dk kullanılmış ve 200 ml sistem besleme hacmi uygulanmıştır. Çeşitli ön deneylerin yapılmasının ardında ise adsorpsiyon desorpsiyon süreçlerinin 20'şer dakikada dengeye ulaştığı gözlemlenip bu süreler deney süreleri olarak belirlenmiştir. Hücrenin performansını değerlendirmek adına her bir adsorpsiyon desorpsiyon süreci 3 kez tekrarlanmış ve tüm parametreler bunlara göre kıyaslanmıştır.

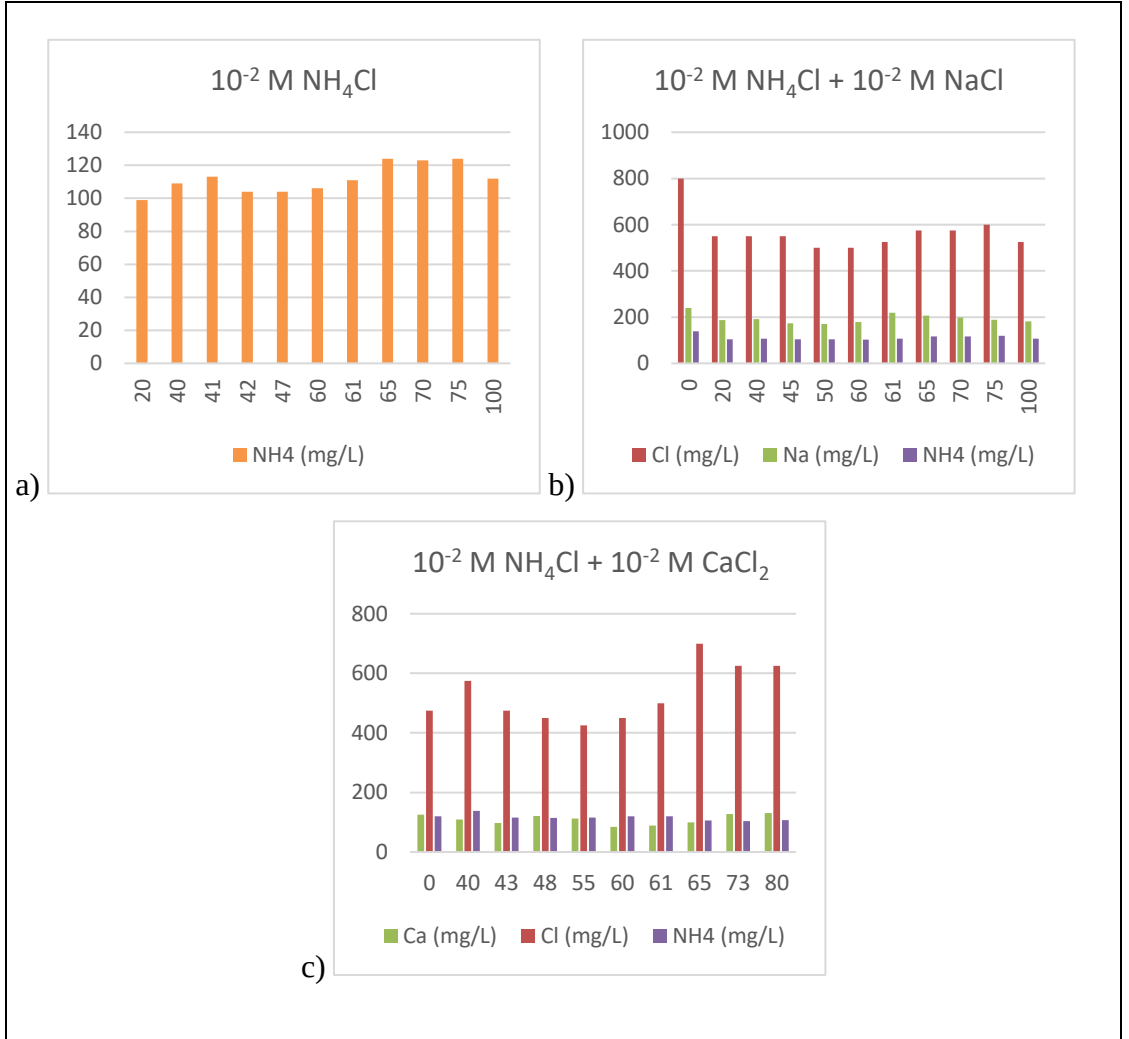
Hücrede deneylerin başlamasıyla birlikte iyonlar hızla aktif karbon porlarına adsorplandığı zaman geçtikçe de doygunluğa ulaştığı gözlemlenmiştir. Şekil 4.11 incelendiğinde a çözeltisinde iletkenlik değişim başlangıç ve sonuç arasında 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ fark oluşurken b ve c çözeltilerinde 300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ fark oluşmuştur. pH ise a

çözeltisinde yaklaşık 1.2 birim değişirken, b çözeltisinde 2 birim, c çözeltisinde ise 1.4 birimlik değişim gözlemlenmiştir.



Şekil 4.11: Farklı iyon türleri içeren çözeltilerin zamana bağlı pH ve iletkenlik değişim grafikleri, a) 10^{-2} M NH_4Cl , b) 10^{-2} M NH_4Cl + 10^{-2} M NaCl , c) 10^{-2} M NH_4Cl + 10^{-2} M CaCl_2 .

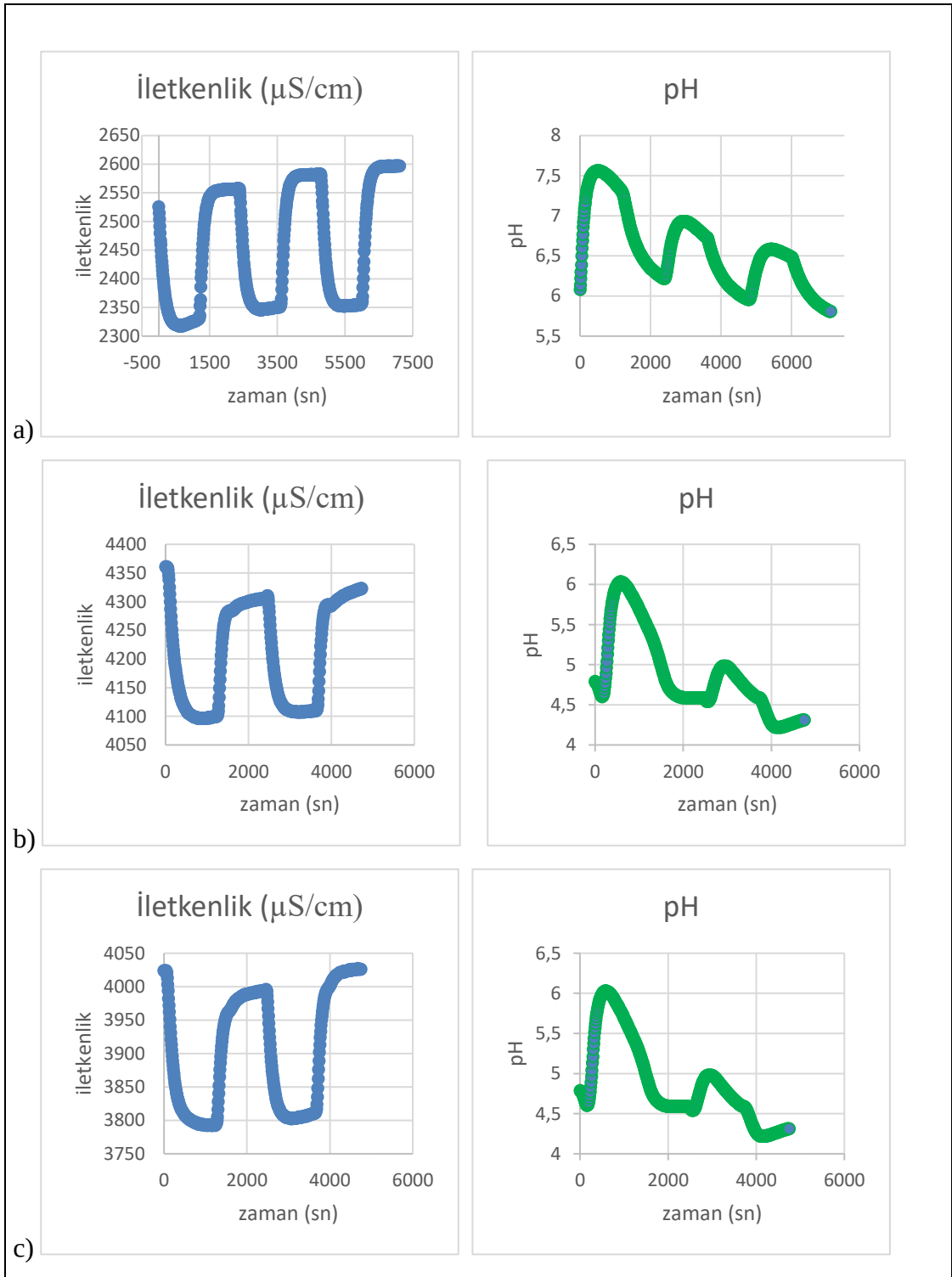
Şekil 4.12’de görüldüğü üzere adsorpsiyon ve desorpsiyon süreçlerinin sonlarında alınan numunelerde iyonların konsantrasyonları ölçülmüş ve grafiklendirilmiştir. A çözeltisinde NH_4^+ iyon konsantrasyonu başlangıçta 125 mg/L’de iken 100 mg/L’ye kadar düşmüştür, b çözeltisinde NH_4^+ 37 mg/L Na^+ 70 mg/L Cl^- ise 300 mg/L’lik değişim göstermiş, c çözeltisinde NH_4^+ 16 mg/L Ca^{+2} 40 mg/L Cl^- ise 200 mg/L düşmüştür.



Şekil 4.12: Farklı iyon türleri içeren çözeltilerden alınan örneklerde yapılan zamana bağlı iyon değişimleri grafikleri, a) 10⁻² M NH₄Cl, b) 10⁻² M NH₄Cl + 10⁻² M NaCl, c) 10⁻² M NH₄Cl + 10⁻² M CaCl₂.

4.2.3. 2x10⁻² M Konsantrasyona Sahip Çözeltilerin Karşılaştırılması

NH₄Cl konsantrasyonu artırılarak yeni deneyler gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.13’te karşılaştırılmalı yapılan deneylerin sonuçları verilmiştir.

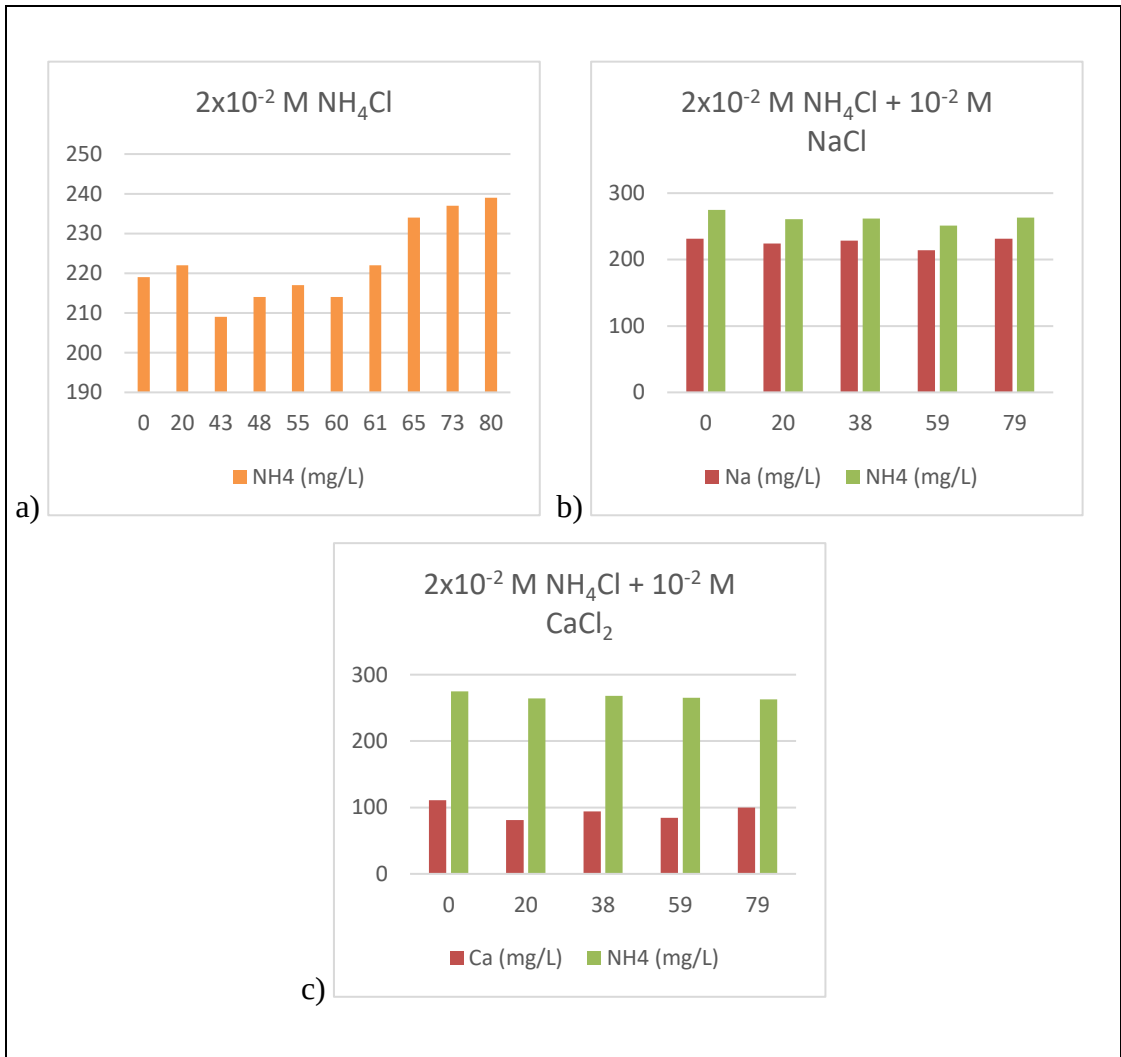


Şekil 4.13: Farklı iyon türleri içeren çözeltilerin zamana bağlı pH ve iletkenlik değişim grafikleri, a) 2×10^{-2} M NH_4Cl , b) 2×10^{-2} M NH_4Cl + 10^{-2} M NaCl , c) 2×10^{-2} M NH_4Cl + 10^{-2} M CaCl_2 .

Şekil 4.13 incelendiğinde a çözeltisinde iletkenlik 300 $\mu\text{S/cm}$ 'lik fark oluştururken, b çözeltisinde 250 $\mu\text{S/cm}$, c çözeltisinde ise 200 $\mu\text{S/cm}$ 'lik fark

oluşturduğu gözlemlenmiştir. Aynı şekilde pH değerleri incelendiğinde a çözeltisinde 1.8 birimlik fark, b çözeltisinde 2.4, c çözeltisinde ise 2 birimlik fark oluşmuştur.

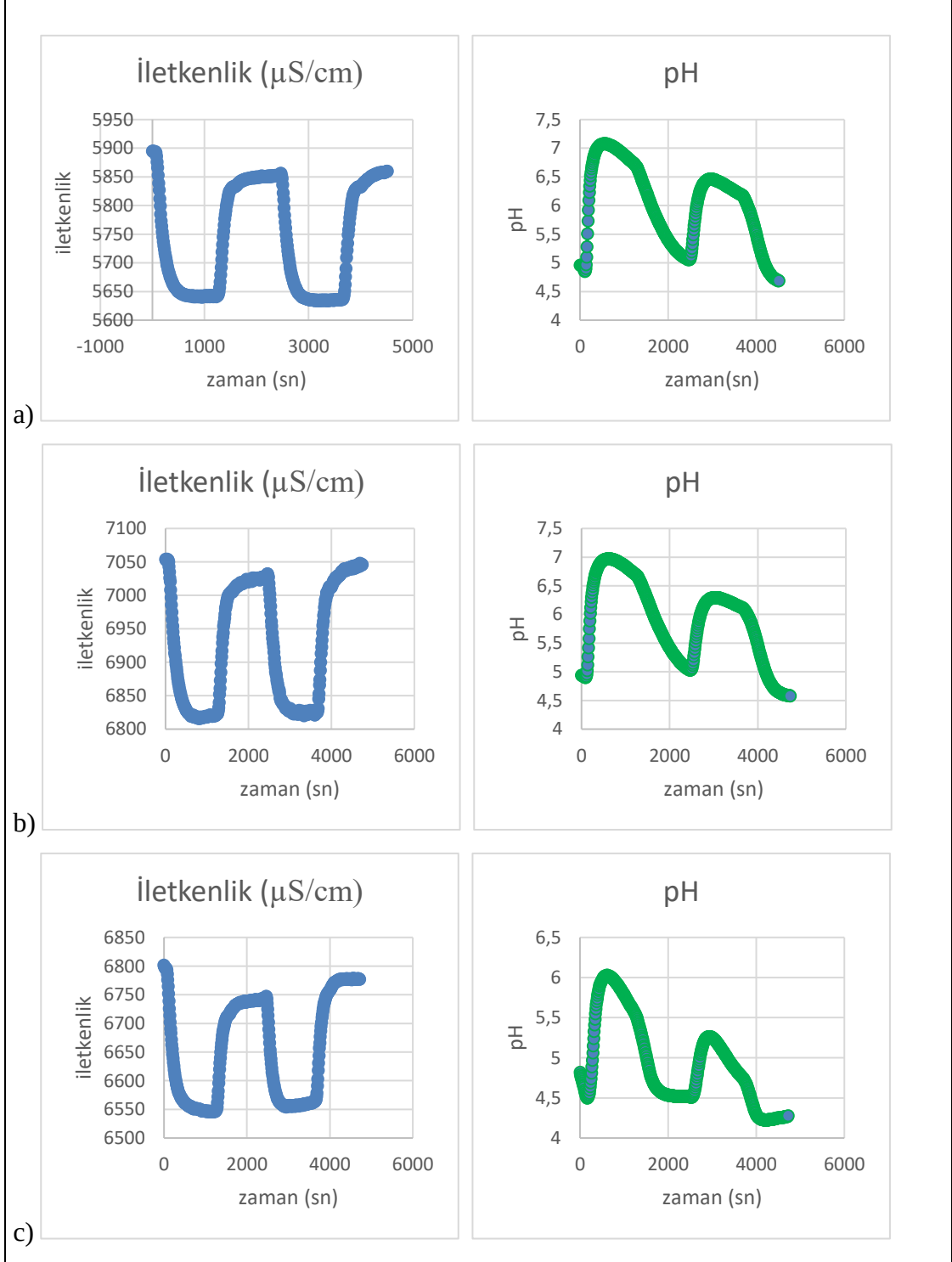
Şekil 4.14'e bakıldığında NH_4^+ konsantrasyonları a çözeltisinde 30 mg/L azalırken b çözeltisinde 24 mg/L c çözeltisinde ise 12 mg/L azalma göstermiştir. Na^+ konsantrasyonu 18 mg/L azalırken Ca^{+2} konsantrasyonu 31 mg/L'lik azalma gerçekleştirmiştir. Gözlemlenen iyon miktarları arttıkça NH_4^+ iyonunu tutabilme kapasitesi azalmıştır. Aynı konsantrasyon oranlarına sahip çözeltilerde ise iyon türüne bağlı olarak değişen adsorplama özelliği dikkati çekmiştir.



Şekil 4.14: Farklı iyon türleri içeren çözeltilerden alınan örneklerde yapılan zamana bağlı iyon değişimleri grafikleri, a) 2x10⁻² M NH₄Cl, b) 2x10⁻² M NH₄Cl + 10⁻² M NaCl, c) 2x10⁻² M NH₄Cl + 10⁻² M CaCl₂.

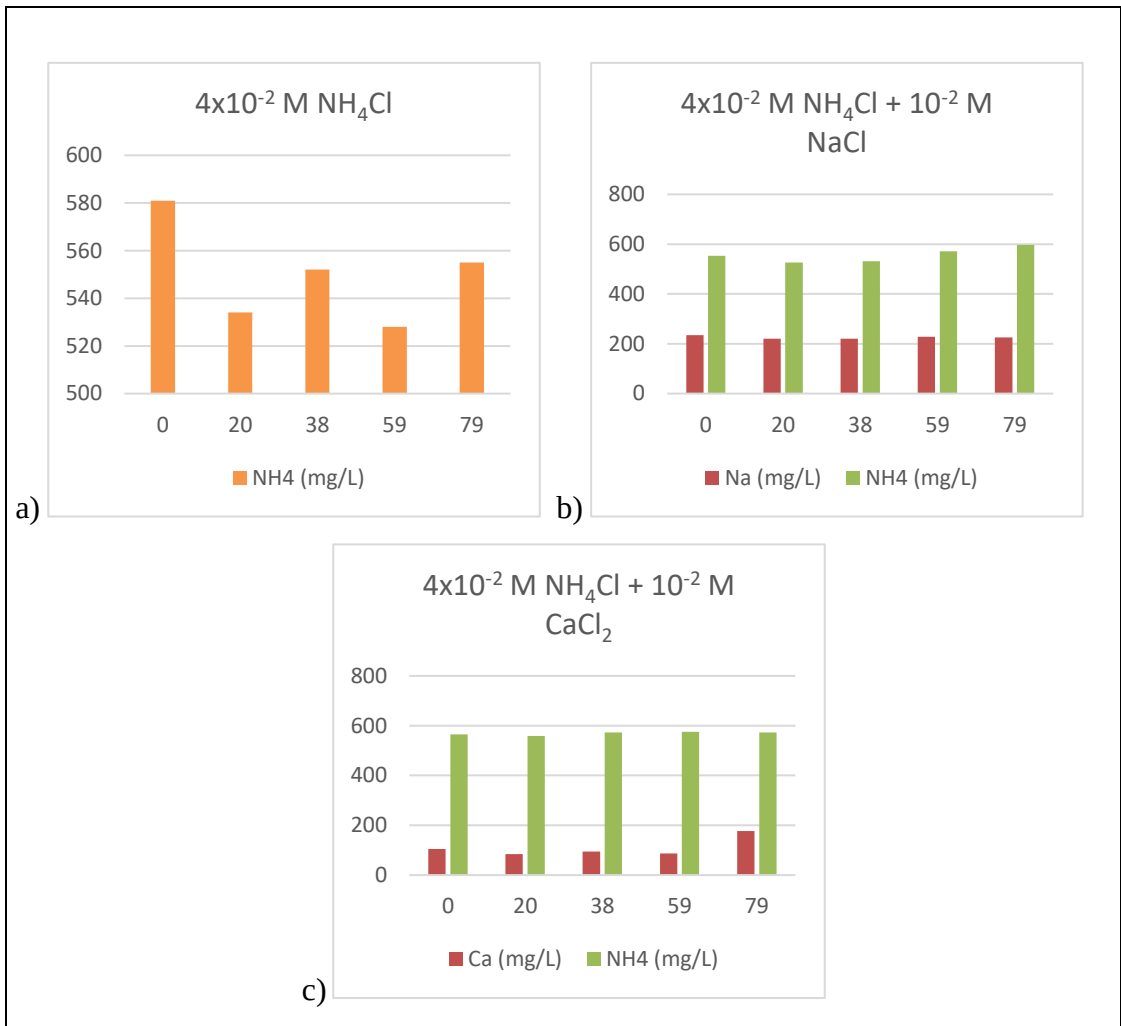
4.2.4. 4×10^{-2} M Konsantrasyona Sahip Çözeltilerin Karşılaştırılması

Şekil 4.15'te değişik konsantrasyona sahip çözeltiler karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.15: Farklı iyon türleri içeren çözeltilerin zamana bağlı pH ve iletkenlik değişim grafikleri, a) 4×10^{-2} M NH_4Cl , b) 4×10^{-2} M NH_4Cl + 10^{-2} M NaCl , c) 4×10^{-2} M NH_4Cl + 10^{-2} M CaCl_2 .

NH_4Cl konsantrasyonu artırıldığında deney sonuçlarına bakıldığında daha belirgin ve stabil değişiklikler gözlenmiştir. Şekil 4.15 incelendiğinde a çözeltisindeki pH değişimi 2.6 birim, b çözeltisinde 2.5 birim ve c çözeltisinde ise 2 birim değişiklik göstermiştir. İletkenlik değerleri ise a çözeltisinde $350 \mu\text{S}/\text{cm}$, b çözeltisinde $300 \mu\text{S}/\text{cm}$ ve c çözeltisinde $250 \mu\text{S}/\text{cm}$ 'lik değişim göstermiştir. NH_4Cl konsantrasyonu artırılıp iyon yükü fazla olan iyonlarda ilave edildiğinde performansta azalma olduğu fark edilmiştir. Şekil 4.16 incelendiğinde farklı türdeki iyonların varlığı arttıkça NH_4^+ iyonunun adsorpsiyonu azalmış fakat diğer iyonlarda yüksek miktarda adsorpsiyon göstermiştir.



Şekil 4.16: Farklı iyon türleri içeren çözeltilerden alınan örneklerde yapılan zamana bağlı iyon değişimleri grafikleri, a) $4 \times 10^{-2} \text{ M } \text{NH}_4\text{Cl}$, b) $4 \times 10^{-2} \text{ M } \text{NH}_4\text{Cl} + 10^{-2} \text{ M } \text{NaCl}$, c) $4 \times 10^{-2} \text{ M } \text{NH}_4\text{Cl} + 10^{-2} \text{ M } \text{CaCl}_2$.

Şekil incelenirse a çözeltisinde NH_4^+ iyonu 47 mg/L azalma göstermiş, b çözeltisinde NH_4^+ 45 mg/L azalma gösterirken Na^+ iyonu 14 mg/L azalma ve son

olarak c çözeltisinde NH_4^+ 15 mg/L azalma Ca^{+2} 90 mg/L azalma göstermiştir. Bu demek oluyor ki elektrodun bir tutma kapasitesi vardır fakat öncelik verdiği iyonla göre iyonlar arasındaki tutunma farkı değişiklik gösterebilir.

4.3. Membran Kapasitif İyonsuzlaştırma Çalışmaları

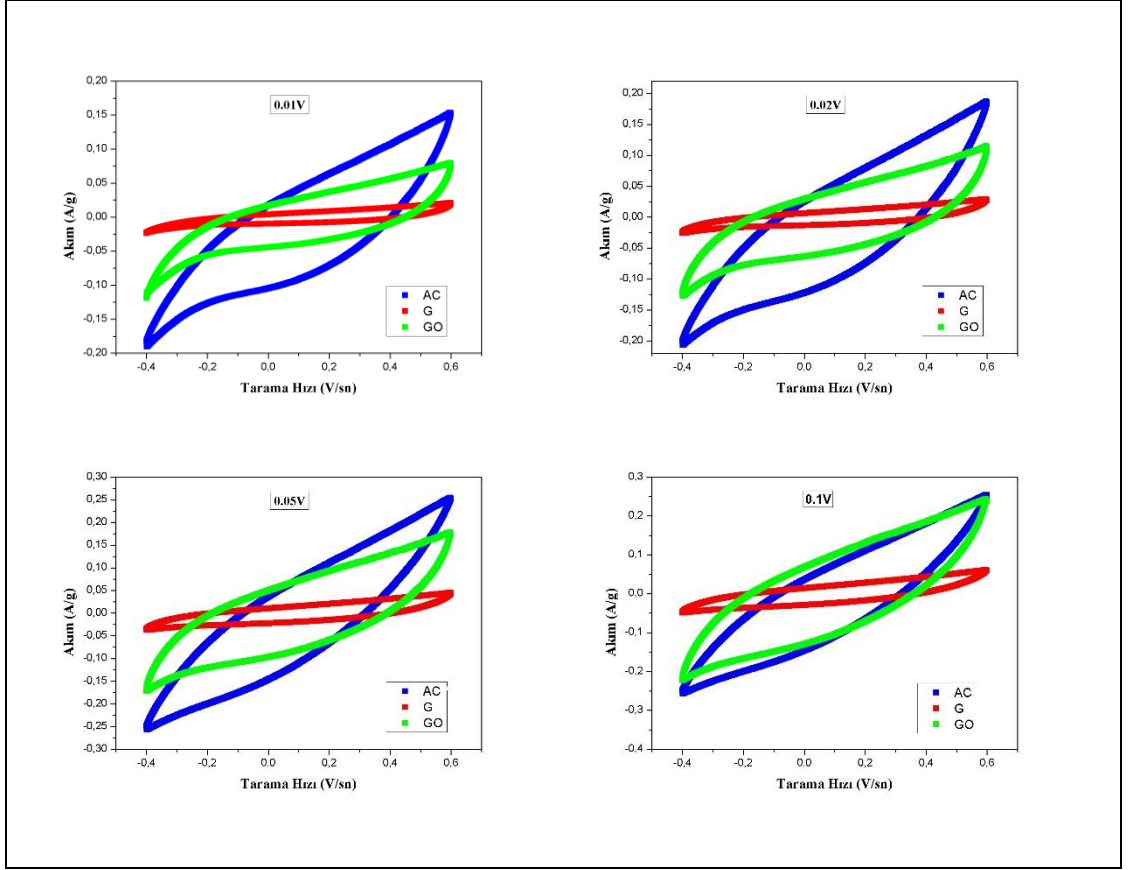
Tez çalışması esnasında membran kapasitif iyonsuzlaştırma hücrelerinde 300 mg/L, 600 mg/L ve 1000 mg/L konsantrasyonlarına sahip çözeltilerin kullanılması uygun görüldüğü için bu konsantrasyonlara sahip çözeltilerde döngüsel voltametri deneyleri tekrarlanmış ve ardından aynı konsantrasyonlara sahip çözeltilerde membranlı hücre içerisinde deneyler gerçekleştirilmiştir.

4.3.1. Farklı Konsantrasyonlardaki Çözeltilerin Dönüşümlü Voltametri Çalışmaları

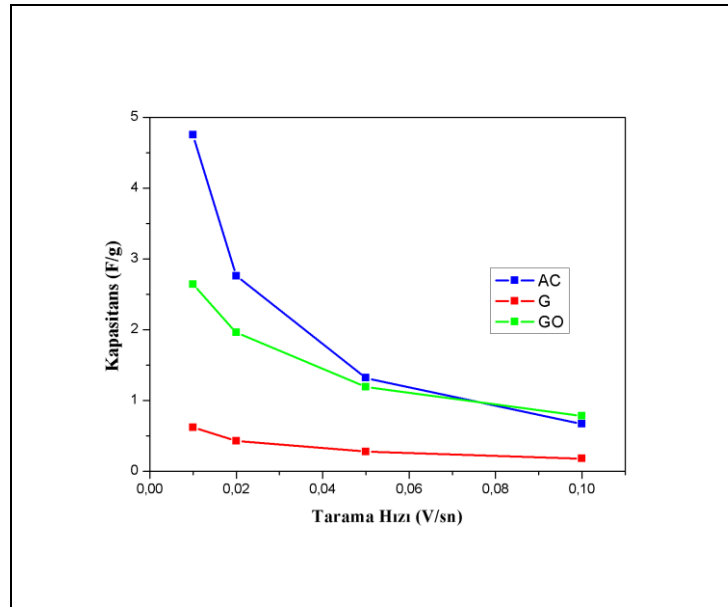
Çalışmanın bu kısmında 300 mg/L, 600 mg/L ve 1000 mg/L NH_4Cl çözeltisi hazırlanmış ve aynı şekilde ölçüm ortamında 3 farklı elektrot 4 farklı tarama hızı eşliğinde yeni belirlenmiş olan -0.4/+0.4 potansiyel aralığında yeni deneyler gerçekleştirilmiştir.

Öncelikle 300 mg/L çözelti içerisinde ölçümler gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.17 incelendiğinde grafit elektrotun tarama hızı değerlerinin artmasıyla birlikte bile voltamogram alanlarında çok fazla bir değişim gözlenmemiştir. Grafen oksit elektrotun tarama hızının artışına bağlı olarak voltamogram alanında değişimler gözle görülecek kadar olmuştur. En fazla fark ise aktif karbon elektrotta gözlenmiştir. Voltaj değeri arttıkça aktif karbon elektrotun oluşturduğu voltamogram alanı artmıştır.

Voltamogram alanlarından yola çıkarak hesaplanan kapasitans değerlerine şekil 4.18’de bakıldığında aktif karbonun elektrik yükünü depolama özelliğinin diğer elektrotlara göre yüksek olduğu tespit edilmiştir.



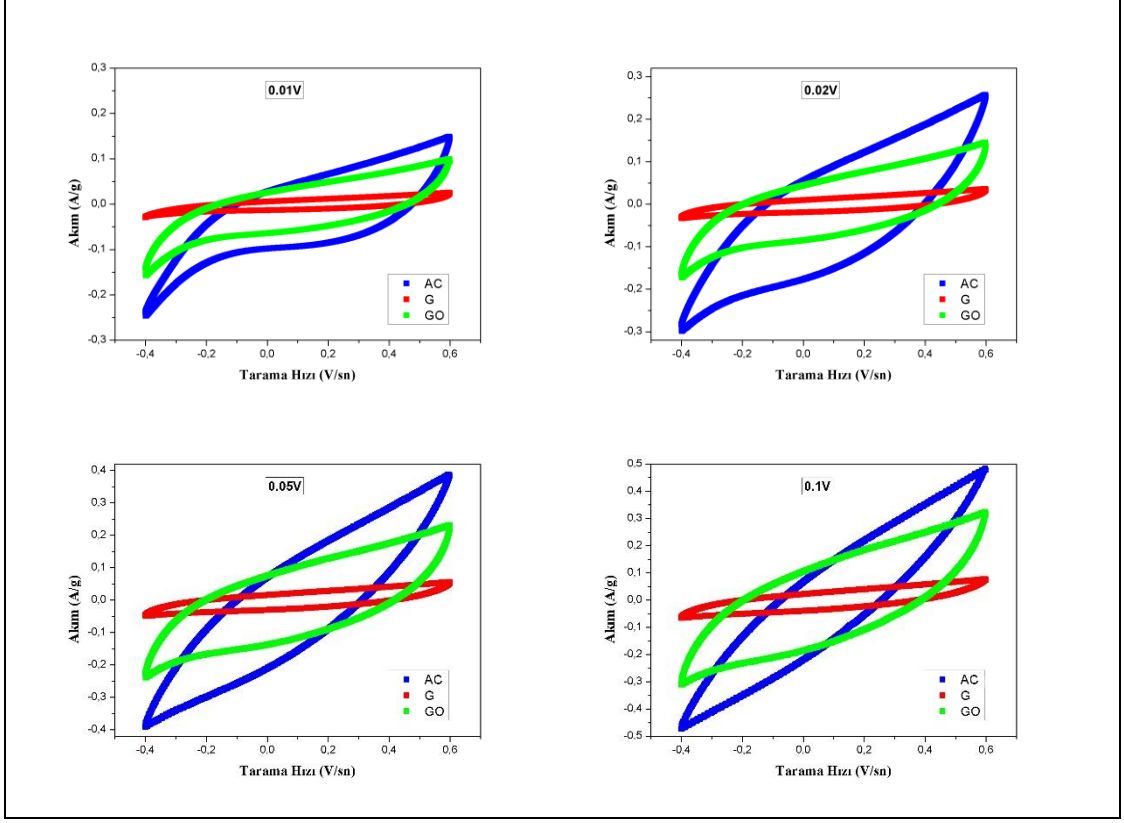
Şekil 4.17: 300 mg/L NH_4Cl çözeltisi içerisindeki döngüsel voltametri diyagramları.



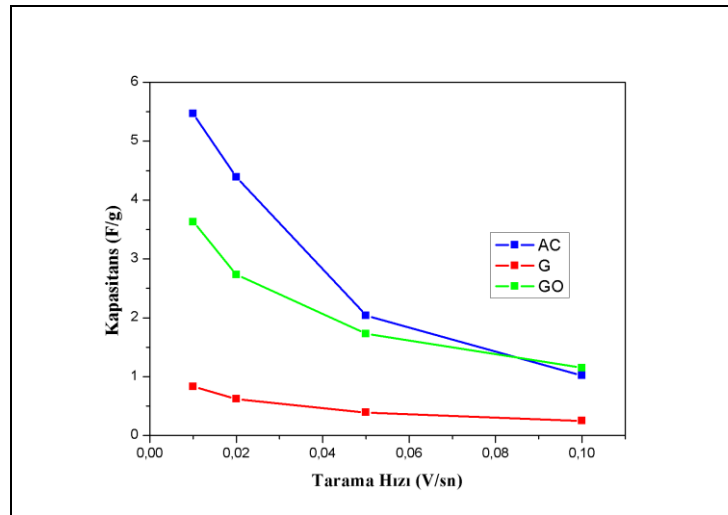
Şekil 4.18: 300 mg/L NH_4Cl çözeltisi içerisindeki elektrotların kapasitans değerleri.

Diğer bir çalışma çözeltisi olan 600 mg/L NH_4Cl içinde aynı şekilde elektrotların elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Şekil 4.19 incelenirse tüm

deneylerde olduğu gibi tarama hızının artmasıyla birlikte voltamogram alanları artış göstermiştir. Şekil 4.20'ye bakıldığında aktif karbon elektrodun kapasitans değerinin diğerlerine göre yüksek olduğu görülmektedir.



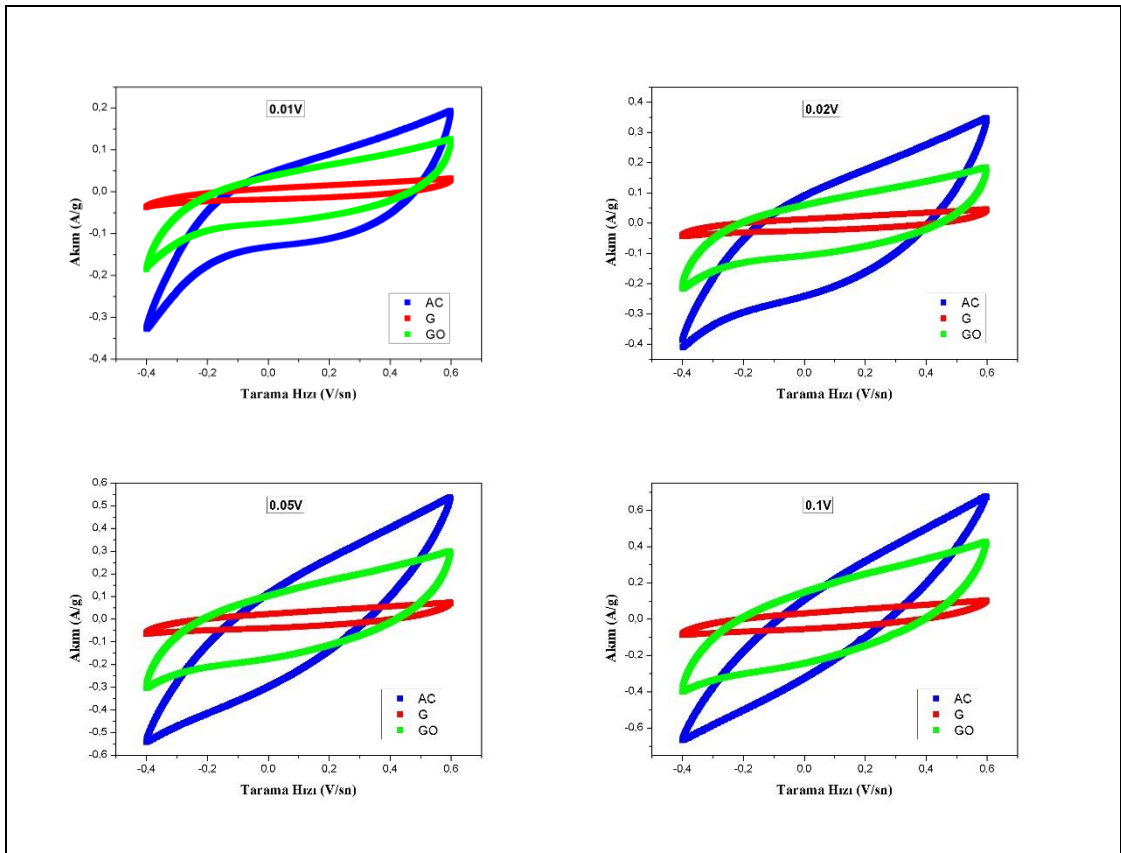
Şekil 4.19: 600 mg/L NH_4Cl çözeltisi içerisindeki döngüsel voltametri diyagramları.



Şekil 4.20: 600 mg/L NH_4Cl çözeltisi içerisindeki elektrotların kapasitans değerleri.

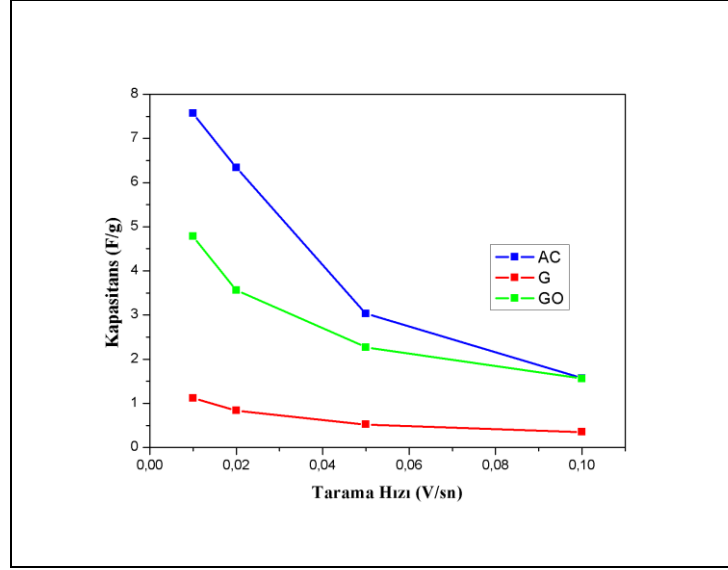
Aynı zamanda 300 mg/L'lik çözelti içerisinde gerçekleştirilen deneylerle karşılaştırıldığında 600 mg/L'lik çözeltide yani konsantrasyonu yüksek çözeltide elektrotların verdiği kapasitans performansı artmıştır.

Son olarak 1000 mg/L'lik NH_4Cl çözeltisi hazırlanmış ve bu çözelti içerisinde de döngüsel voltametri deneyleri yapılmıştır. Tüm deneylerde olduğu gibi Şekil 4.21 incelendiğinde tarama hızı arttıkça voltamogram alanları artmış grafit elektrotta değişiklik gözlenmemiştir. Tüm bu deneylerin asıl amacı kapasitans değerlerinin hesaplanarak elektrotların performanslarının belirlenmesidir.



Şekil 4.21: 1000 mg/L NH_4Cl çözeltisi içerisindeki döngüsel voltametri diyagramları.

Son olarak Şekil 4.22'de görüldüğü üzere yüksek konsantrasyonlarda iyon içeren çözeltiler içerisinde yapılan deneylerin kapasitans performansları da aynı şekilde yüksek bulunmuştur. Bu bilgiler ışında kapasitif hücrelerde kullanılacak çözeltilerin konsantrasyonlarına karar verilmiştir.



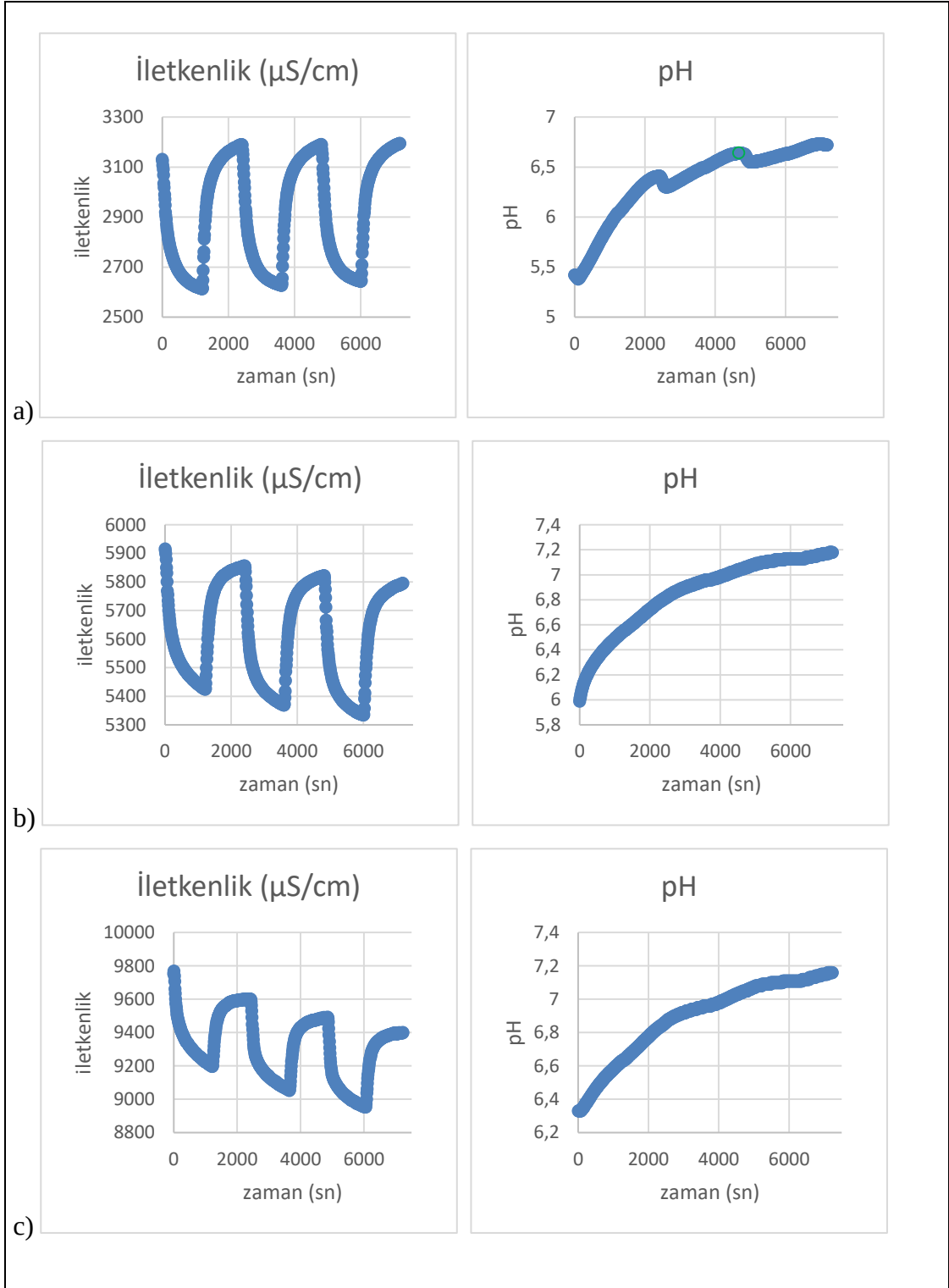
Şekil 4.22: 1000 mg/L NH_4Cl çözeltisi içerisindeki elektrotların kapasitans değerleri.

4.3.2. Farklı Konsantrasyona Sahip Çözeltilerin Karşılaştırılması

Tezin bu aşamasında membran kapasitif iyonşuzlaştırma prosesinin çalıştırılması için döngüsel voltametri çalışmalarından elde edilen sonuçlarla birlikte farklı konsantrasyonlara sahip NH_4Cl çözeltilerinin hücre içindeki performansları incelenmiştir. Bölüm 4.3.1’de tartışıldığı üzere kapasitans değerlerinden yola çıkılarak aktif karbon elektrot kullanılmıştır.

Kapasitif hücrede olduğu gibi 1 V değerinde çalışılmıştır. Hücreye besleme debisi olarak 20 ml/dk seçilmiş besleme hacmi olaraksa 100 ml seçilmiştir. Yine kapasitif hücrede olduğu gibi 20’şer dakika adsorpsiyon desorpsiyon süreleri belirlenmiş ve stabil bir veri tablosu elde edebilmek için her bir deneyde adsorpsiyon-desorpsiyon çiftleri 3 döngü halinde gerçekleştirilmiştir.

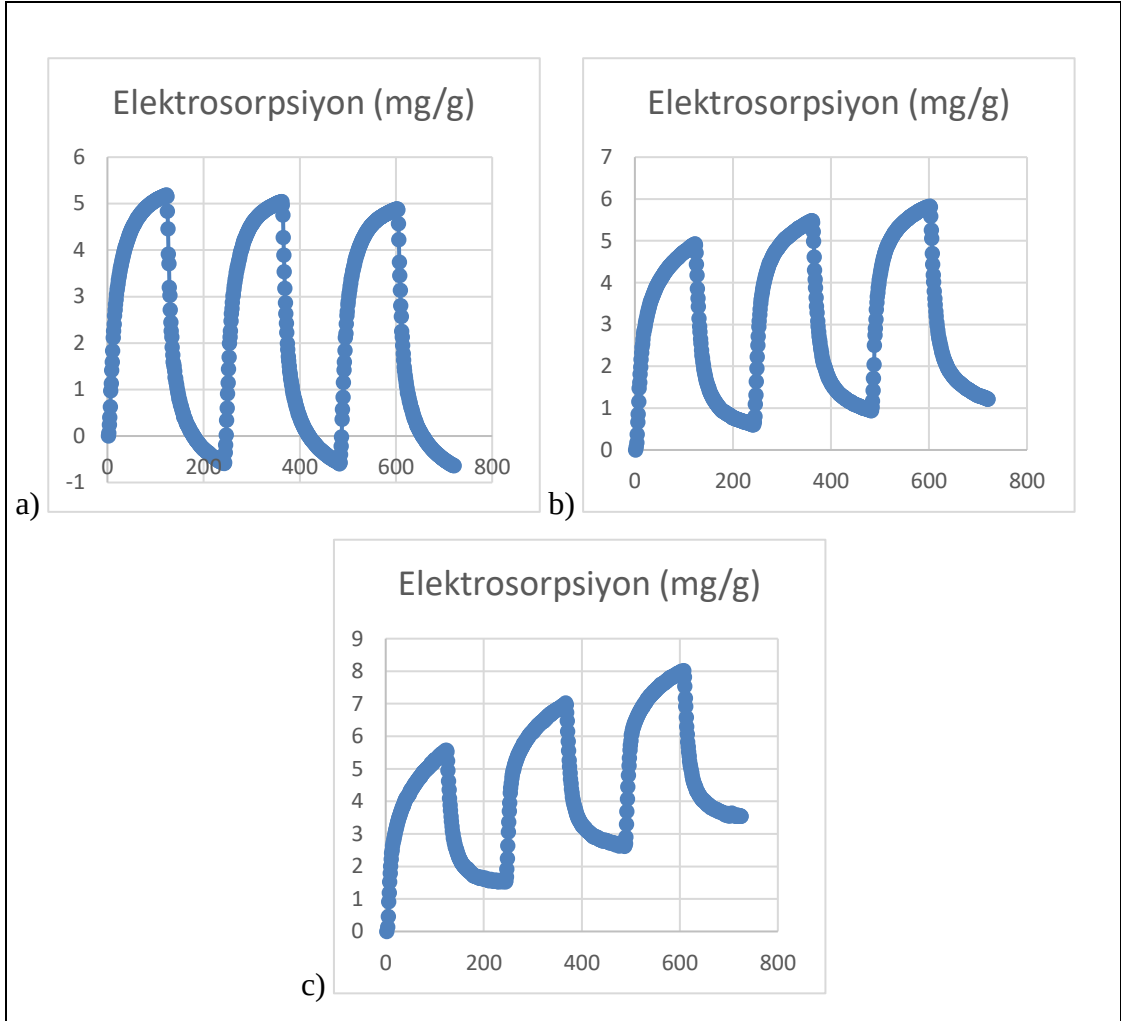
Şekil 4.23 incelendiğinde çözelti konsantrasyonu arttıkça iletkenlik parametresindeki değişimde artmaktadır. 300 mg/L’lik çözeltide iletkenlik toplam değişimi 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$ iken b çözeltisinde 650 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ve c çözeltisinde 800 $\mu\text{S}/\text{cm}$ olduğu görülmüştür. pH değerlerindeki değişim ise konsantrasyon değeri arttıkça azalma göstermiştir.



Şekil 4.23: Farklı iyon konsantrasyonları içeren çözeltilerin zamana bağlı pH ve iletkenlik değişim grafikleri, a) 300 mg/L NH₄Cl, b) 600 mg/L NH₄Cl, c) 1000 mg/L NH₄Cl.

Membran kapasitif iyonsuzlaştırma prosesi kapasitif prosesle karşılaştırıldığında içerisinde bulunan membranların yardımıyla daha yüksek

performans göstereceği bilinmektedir. Bu fark iletkenlik değişiminde de açıkça görölmüşür. Aynı zamanda iletkenlik değerlerinden yola çıkılarak yapılan hesaplamalar sonucu elde edilen elektrosorpsiyon değerleri Şekil 4.24'te göröldüğü üzere konsantrasyonla birlikte artmaktadır. Buradan çıkarılacak sonuç yüksek konsantrasyona sahip çözeltilerle ile membran kapasitif proseslerde gerçekleştirilen deneylerde daha iyi sonuçlar elde edilebilmektedir.



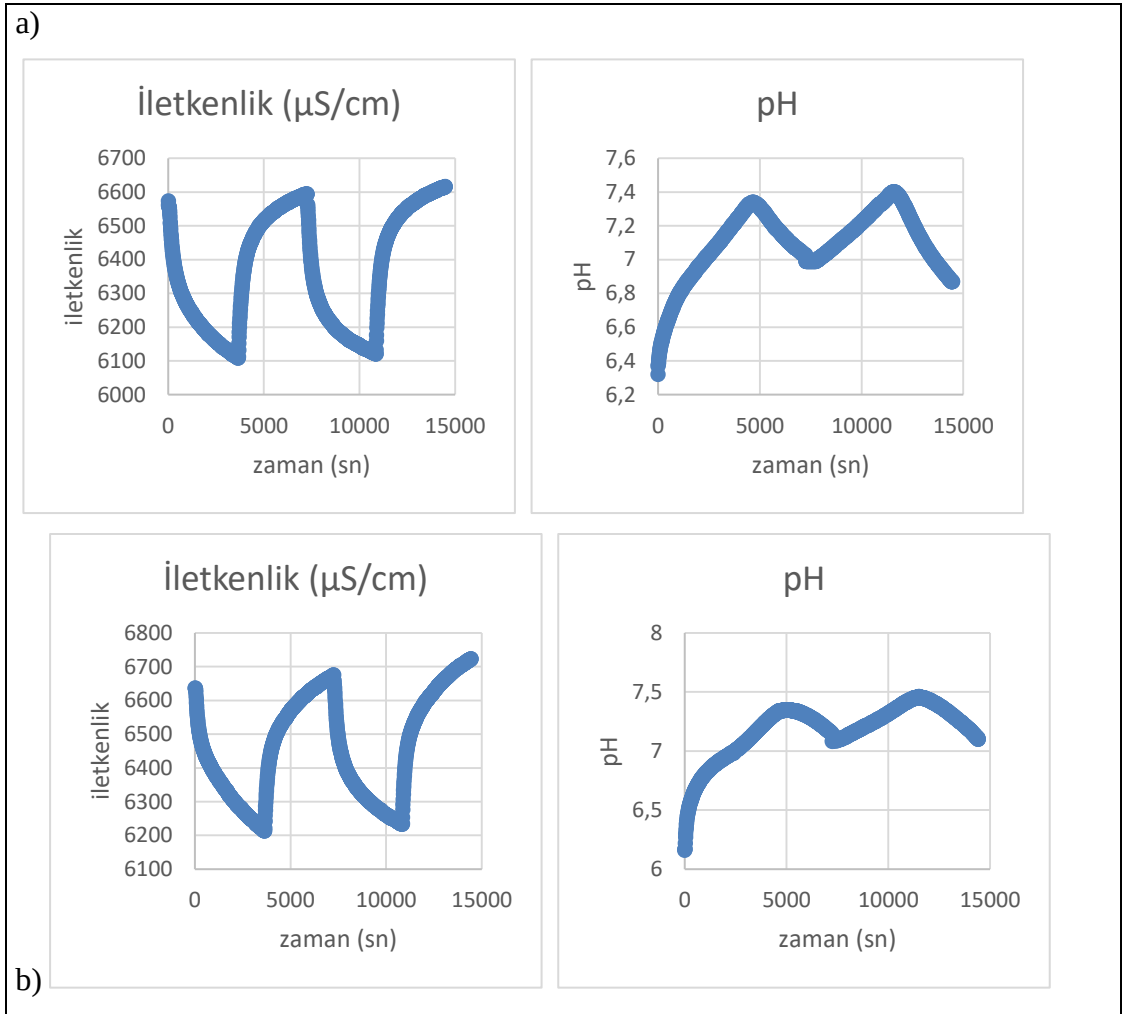
Şekil 4.24: Farklı iyon konsantrasyonları içeren çözeltilerin zamana bağlı elektrosorpsiyon değişimi grafikleri, a) 300 mg/L NH₄Cl, b) 600 mg/L NH₄Cl, c) 1000 mg/L NH₄Cl.

4.3.3. Ortak İyona Sahip Farklı Çözeltilerin Karşılaştırılması

Çalışmanın bu kısmında 600 mg/L NH₄Cl çözeltisi içerisine iki farklı iyon daha eklenerek membran kapasitif hücredeki performansları incelenmiştir. Bölüm

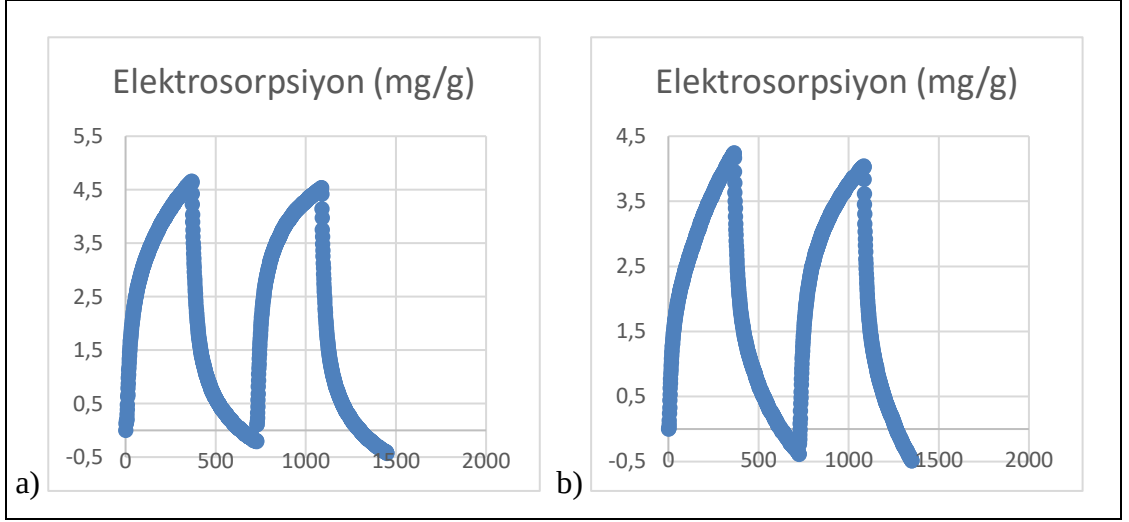
4.3.2’de NH_4Cl çözeltisinin farklı konsantrasyonları karşılaştırılırken bu bölümde seçilen 600 mg/L NH_4Cl çözeltisine ilave olarak 100 mg/L NaCl ve CaCl_2 tuzları eklenerek verecekleri performanslar incelenmiştir.

Bölüm 4.3.2’deki 600 mg/L NH_4Cl çözeltisiyle yapılan deneye baktığımızda iletkenlik değişimi 650 $\mu\text{S}/\text{cm}$ olurken Şekil 4.25’te verildiği üzere 600 mg/L NH_4Cl çözeltisine ek tuzlar ilave edildiğinde iletkenlik değişimi daha az olmuştur. pH değişimleri ise eklenen iki tuzda da hemen hemen aynıdır.



Şekil 4.25: Farklı iyon türleri içeren çözeltilerin zamana bağlı pH ve iletkenlik değişim grafikleri, a) 600 mg/L NH_4Cl + 100 mg/L NaCl , b) 600 mg/L NH_4Cl + 100 mg/L CaCl_2 .

Şekil 4.26 incelendiğinde elektrosorpsiyon değerlerinin hemen benzer değerler gösterdiği gözlemlenmiştir.



Şekil 4.26: Farklı iyon türleri içeren çözeltilerin zamana bağlı elektrosorpsiyon değişimi grafikleri a) 600 mg/L NH₄Cl + 100 mg/L NaCl, b) 600 mg/L NH₄Cl + 100 mg/L CaCl₂.

5. SONUÇ

Gerçekleştirilen bu tez çalışmasında kapasitif ve membran kapasitif iyonsuzlaştırma proseslerinde kullanılan elektrotların çeşitlendirilmesiyle sistem üzerindeki etkilerin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaç için literatürde kullanılanların dışına çıkılmış ve yeni bir madde olan grafen oksit üretilmiştir. Üretilen grafen oksit, satın alınan grafit ve aktif karbon maddeleri elektrot üzerine iletken madde olarak kaplanmış ardından verimleri karşılaştırılmıştır. Karşılaştırılmanın yapılabilmesi adına öncelikle her bir elektrotun döngüsel voltametri ölçümleri yapılmış oradan çeşitli çözeltiler içinde kıyaslamasıyla işe başlanmıştır. Ardından kapasitif ve membran kapasitif hücrelerinde en uygun elektrot ve en uygun çözelti ile çeşitli deneyler gerçekleştirilmiş ve bu deneylerin ışığında aşağıdaki gibi sonuçlara varılmıştır;

Yapılan dönüşümlü voltametri çalışmalarının sonucunda tüm deneylerde görülmüştür ki grafit elektrotun iyon taşıma kapasitesi hem aktif karbon elektrot hem de grafen oksit elektrota göre çok düşüktür. Bu yüzden kapasitif ve membran kapasitif iyonsuzlaştırma proseslerinde kullanılması uygun bulunmamıştır.

Aktif karbon elektrot ile grafen oksit elektrot benzer kapasitans değerleri göstermekle birlikte; 10^{-2} M gibi düşük konsantrasyonlara sahip çözeltilerde grafen oksit elektrotun daha yüksek kapasitans gösterdiği görülürken 1000 mg/L gibi konsantrasyonlardaki çözeltilerde aktif karbon elektrot daha yüksek kapasitans değeri göstermektedir. Böylece yüksek konsantrasyona sahip çözeltilerde kapasitans veriminin daha yüksek olacağı sonucuna varılmıştır.

Farklı iyon türleriyle gerçekleştirilen döngüsel voltametri çalışmalarında kapasitans değerlerinde farklılıklar fark edilmiştir. 0.1 M konsantrasyonunda gerçekleştirilen deneylerde NaCl çözeltisine ait farklı tarama hızlarına karşılık gelen kapasitans değerlerinin hepsi NH_4Cl çözeltisinininkinden daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Buna karşılık 10^{-2} M konsantrasyonlarındaki deneylerde NH_4Cl çözeltisinde oluşan kapasitans değerleri diğer çözeltiler olan NaCl ve CaCl_2 'ye göre fazlalık göstermiştir.

Tüm sonuçlar değerlendirilip aktif karbon elektrot seçimi yapıp kapasitif ve membran kapasitif iyonsuzlaştırma hücreleri kurulmuş ve farklı deneyler gerçekleştirilmiştir. Kapasitif iyonsuzlaştırma hücresinde yapılan deneylerde farklı konsantrasyonlardaki çözeltiler kullanılmış ve NH_4Cl çözeltisindeki iyonların

giderimi açısından konsantrasyon miktarı arttıkça iyonları adsorbe etme özelliği de artmıştır.

Yine kapasitif hücrede gerçekleştirilen deneylerde NH_4Cl tuzuna ilave olarak NaCl ve CaCl_2 tuzları eklenerek deneyler gerçekleştirilmiştir. NH_4^+ iyonlarında adsorplama sağlanırken Na^+ ve Ca^{+2} iyonlarında da giderim sağlanmış fakat miktarda farklılıklar gözlemlenmiştir buda iyonların mobil olması ve bu özelliklerinin değişkenlik göstermesine bağlanmıştır.

Membran kapasitif hücrede gerçekleştirilen farklı konsantrasyonlara sahip NH_4Cl çözeltisinde konsantrasyon miktarı arttıkça elektrosorpsiyon miktarının da arttığı görülmüştür.

Membran kapasitif hücrede 600 mg/L NH_4Cl çözeltisine ek olarak NaCl ve CaCl_2 tuzları eklenerek yapılan deneylerde kapasitans değerinin sadece 600 mg/L NH_4Cl çözeltisi ile yapılan deneye göre biraz düştüğü görülmüş ve NaCl ilave tuzu içeren çözeltinin biraz daha yüksek elektrosorpsiyon değerine sahip olduğu bulunmuştur.

Sonuç olarak tez kapsamında yapılan tüm deneylerden yola çıkılarak aktif karbon elektrodun kapasitif ve membran kapasitif sistemler için uygun olduğu grafen oksit elektrotun ise geliştirildiği takdirde biraz daha yüksek verim eldesi sağlayabileceği bulunmuştur.

KAYNAKLAR

- [1] AlMarzooqi A.F., AlGhaferi A.A., Saadat I., Hilal N., (2014), “Application of capacitive deionisation in water desalination: a review”, *Desalination*, 342, 3-15.
- [2] Welgemoed J.T., (2005), “Capacitive Deionization TechnologyTM: Development and Evaluation of an Industrial Prototype System”, PhD Thesis, University of Pretoria.
- [3] Demirer N.O., (2013), “Two Different Perspectives on Capacitive Deionization Process: Performance Optimization and Flow Visualization”, Master Thesis, The University of Texas.
- [4] Lizano A., (2015), “Development and Application of Capacitive Deionization System”, PhD Thesis, Ritsumeikan University.
- [5] Carbo A.D., (2010), “Electrochemistry of porous materials”, 1st Edition, CRC press Taylor and Francis Group.
- [6] Zhao R., (2013), “Theory and Operation of Capacitive Deionization Systems”, PhD Thesis, Wageningen University.
- [7] Mossad M., Zou L., (2012), “Study of fouling and scaling in capacitive deionisation by using dissolved organic and inorganic salts”, *Journal of Hazardous Materials*, 244–245, 387–393.
- [8] Huyskens C., Helsen J., Groot W.J., Haan A.B., (2013), “Membrane capacitive deionization for biomass hydrolysate desalination” *Separation and Purification Technology*, 118, 33-39.
- [9] Desloover J., Woldeyohannis A.A., Verstraete W., Boon N., Rabaey K., (2012), “Electrochemical resource recovery from digestate to prevent ammonia toxicity during anaerobic digestion”, *Environmental Science and Technology*, 46, 12209-12216.
- [10] Hou C.H., Huang C.Y., Hu C.Y., (2013), “Application of capacitive deionization technology to the removal of sodium chloride from aqueous solutions”, *Environmental Science and Technology*, 10, 753-760.
- [11] Spiegel E.F., Thompson P.M., Helden D.J., Doan H.V., Gaspar D.J., Zanolidou H., (1999), “Investigation of an electrodeionization system for the removal of low concentrations of ammonium ions”, *Desalination*, 123, 85-92.
- [12] Pekala R.W., Farmer J.C., Alviso C.T., Train T.D., Mayer S.T., Miler D., (1998), “Carbon aerogels for electrochemical application”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225, 74.

- [13] Andersan M.A., Cuderob A.L., Palmab J., (2010), "Capacitive deionization as an electrochemical means of saving energy and delivering clean water. comparison to present desalination practices: will it compete?", *Electrochimica Acta*, 55, 3845-3856.
- [14] Broseus R., Cigana J., Barbeau B., Daines-Martinez C., Suty H., (2009), "Removal of total dissolved solids, nitrates and ammonium ions from drinking water using charge-barrier capacitive deionisation", *Desalination*, 249, 217-2233.
- [15] Li H., Zou L., (2011), "Ion-exchange membrane capacitive deionization: a new strategy for brakish water desalination", *Desalination*, 275, 62-66.
- [16] Jande Y.A.C., Kim W.S., (2013), "Predicting the lowest effluent concentration in capacitive deionization", *Seperation and Purification Technology*, 115, 224-230.
- [17] Kim J.S., Choi J.H., (2010), "Fabrication and characterizaiton of a carbon electrode coated with cation-exchange polymer fort he membrane capacitive deionization applications", *Journal of Membrane Science*, 355, 85-90.
- [18] Batır G., (2009), "3-[(2,5-Dimetil-4-Brom)Fenil] Tiyofenin Elektrokimyasal Polimerizastonu, Karakterizasyonu ve Glikoz Biyosensörü Olarak Geliştirilmesi" Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi.
- [19] Göver T., (2011), "6-(Ferrosenil) Hegzantiyol'ün Altın Elektrot Yüzeyindeki Elektrokimyasal Etkisinin ve Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi.
- [20] Gabelich C.J., Tran T.D., Suffet I.H., (2002), "Electrosorption of inorganic salts from aqueous solution using carbon aerogels", *Environmental Science and Technology*, 36, 3010-3019.
- [21] Kim Y.J., Choi J.H., (2010), "Enhanced desalination efficiency in capacitive deionization with an ion-selective membrane" *Seperation and Purification Technology*, 71, 70-75.
- [22] Porada S., Zhao R., Van der Wal A., Presser V., Biesheuvel P.M., (2013), "Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization", *Progress in Materials Science*, 58, 1388-1442.
- [23] İnal I.İ., (2016), "Biyokütle Temelli Aktif Karbonların Elektrokimyasal Çift Tabaka Kapasitörlerde Elektrot Malzemesi Olarak Kullanımı", Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi.
- [24] Web, (2017) "<http://www.kimyaevi.org/TR/Genel/Default.aspx?F610F8892433CFFA6AA849816B2EF4376734BED947CDE>" , (Erişim Tarihi: 28/05/2017)
- [25] Yerkel G., (1978), "Grafıt Yataklarının Jeolojisi Madenciliği ve Dünya Üretimi", Clausthal Teknik Üniversitesi.

- [26] Kaya Ö., (2006), “Grafit Zenginleştirme Yöntemleri ve Zenginleştirmeye Etki Eden Parametrelerin Araştırılması”, Doktora Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi.
- [27] Bedeloğlu A., Taş M., (2016), “Grafen ve grafen üretim yöntemleri”, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 16, 544-554.
- [28] Wimalasiri Y., Mossaf M., Zou L., (2015), “Thermodynamics and kinetics of adsorption of ammonium ions by graphene laminate electrodes in capacitive deionization”, Desalination, 357, 178-188.
- [29] Zhao G., Li J., Ren X., Chen C., Wang X., (2011), “Few-layered graphene oxide nanosheets as superior for heavy metal ion pollution management”, Environmental Science and Technology, 45, 10454-10462.

ÖZGEÇMİŞ

Işıl Çelik 1990 yılında İstanbul’da doğdu. 2009 yılında başladığı Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü lisans eğitimini 2013 yılında tamamladı. 2015 yılında yüksek lisans eğitimine Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında başladı.