

# Yeraltı Suyu İyonik Kirleticilerin Gideriminin Membran Kapasitif Deiyonizasyon Prosesi: Performans Parametrelerinin ve Optimum İşletme Şartlarının Tespiti

<sup>1</sup>Eyüp DEBIK \*<sup>1</sup>Halil İbrahim Uzun

<sup>1</sup>İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye

## Özet

Kapasitif deiyonizasyon prosesi düşük elektrik potansiyeli kullanılarak tuzlu sularda bulunan giderilmesi istenen iyonların karbon elektrotların yüzeyinde toplanması işlemidir. Bu çalışmada iyon seçici membranlar ile donatılmış kapasitif deiyonizasyon prosesi ile yeraltı sularında yaygın olarak bulunan iyonik kirleticilerin giderilmesi için anahtar performans parametrelerinin belirlenmesine ve optimum voltaj, akım, debi, işletme süresi gibi işletme şartları tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalara göre akım değerleri ve desorpsiyon süresi istenen giderim verimi ve su iletkenliğine göre değişmekle birlikte optimum potansiyel 1,5 V, debi 0,3 L/dk, adsorpsiyon süresi farklı akımlarda 24 dakika olarak tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalar özellikle acı su sınıfına giren yeraltı sularından iyonik kirleticilerin gideriminde kapasitif deiyonizasyon prosesinin oldukça başarılı ve diğer deiyonizasyon prosesleri ile karşılaştırıldığında ekonomik olduğunu göstermektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Yeraltı suyu, desorpsiyon, kapasitif deiyonizasyon, içme suyu arıtımı,

## Özet

Capacitive deionization process is the gathering of ions which are wanted to be removed and found on salty water on the surface of carbon electrodes using low electricity potential. In this work, key performance parameters are investigated for removal of ionic polluter found widespread in ground waters by capacitive deionization process equipped with ion exchange membrane. At the same time, management conditions like optimum voltage, current, flow, management time has been spotted. Studies show that current values and desorption time can vary depending on relief efficiency and water conductivity. Optimum potential is 1.5 V, flux is 0.3 L/min and absorption time has spotted 24 minutes on varying currents. Studies shows that capacitive deionization process is pretty successfull in removing ionic pollutants from ground waters and when it is compared with other deionization processes it shows that capacitive deionization is more economical.

**Anahtar Kelimeler:** Groundwater, desorption, capacitive deionization, water treatment

## 1. Giriş

Dünyada su kıtlığı sebebiyle içme ve kullanma sularına ulaşmada büyük sıkıntılar yaşanırken aynı zamanda Dünya Sağlık Örgütü (WHO) verilerine göre her gün ortalama 50.000 kişi farklı etkilerle kirlenmiş sular sebebiyle ortaya çıkan hastalıklarla mücadele etmektedir. Su kıtlığı dolayısı ile yaşanması muhtemel savaşlar ise uluslararası toplantılarda ciddi bir gündem maddesi olarak yer almaktadır. Günümüzde 1 milyardan daha fazla insan ihtiyacı olan suyu bulmakta zorlanırken 2,4 milyar insanın ise su kıtı sınıfında bulunan ülkelerde yaşadığı bilinmektedir.

\*Corresponding author: Address: Faculty of Civil Engineering, Department of Environmental Engineering Yıldız Technical University, 34220, Istanbul TURKEY. E-mail address: hiuzun@yildiz.edu.tr, Phone: +902123835373

Dünya üzerinde toplam suyun yaklaşık olarak 1386 milyon kilometreküp yani yaklaşık olarak %96'sını denizler, okyanuslar ve büyük göller oluşturmaktadır. Tatlı su kaynaklarının ise % 68'inden fazlası buz ve buzulların içinde, % 30'u ise yer altındadır. Yüksek bölgelerde yer alan buzul kütlelerinin dışında diğer kütlelerinde deniz ve okyanuslarla temas halinde olduğu görülmektedir. Yüzeysel tatlı su kaynakları, dünyadaki suyun yaklaşık % 1'inin oluşturmaktadır [1].

Ekonomik gelişmeler ve nüfus yoğunluklarında meydana gelen hızlı değişiklikler dolayısı ile su ihtiyacının artması, yağış rejimlerinde değişiklikler, su kaynaklarının kirlenmesi, doğal afetler su sıkıntısı çekilmesine sebep önemli faktörlerdir. Tüketilen suyun yaklaşık %70'inin tarımsal faaliyetler sonucunda kullanıldığı bilinmektedir. Ancak burada problem su kullanımından daha çok tarımda kullanılan kimyasalların etkileşime girerek yüzeysel sulara ve yeraltı sularına transferidir [2]. Tarımda kullanılan kimyasalların sularda iyonik kirlilik (nitrat, sülfat vb) oluşturmasının yanında yüzey sularının yeraltına sızması sırasında çözünmüş minerallerin derişimler önemli ölçüde artmaktadır. Çözünen iyonların muhtevası kayaç türüne göre değişmekte, sadece suyun nefasetinde (demir, mangan, kalsiyum, magnezyum vb) probleme neden olabilecek iyonların yanında düşük konsantrasyonlarda dahi ciddi sağlık tehdidi oluşturabilecek arsenik, bor, florür, siyanür gibi iyonlar da bulunabilmektedir [3].

Su temininde ve temin edilen suyun kalitesinde ki sıkıntılar tuzlu suların dünya ölçeğinde yoğunluğu ve içme sularında iyonik kirleticilerin ön plana çıkması dolayısı deiyonizasyon proseslerini akla gelmektedir. zinin çözümüne yönelik en kullanışlı araçlar olarak öne çıkmaktadır. Yüksek miktardaki tuzlu su varlığının kullanılabilir hale getirilmesi de ayrıca kaliteli su üretimi ve su kaynaklarının etkili kullanımı açısından önemli bir potansiyel sağlamaktadır [4].

Suyun insani amaçlı (insani amaçlı kullanma ve içme) kullanımının yanında endüstriyel amaçlı kullanımı da suyun içeriği açısından değerlendirildiğinde oldukça önemlidir. Su bulunan çözünmüş iyon miktarı, suyun kullanım alanını da yakından ilgilendirmektedir. İyonik içerik nükleer tesislerin türbin, boru yüzeyleri gibi alanlarında meydana gelen kalıntılar sistem kararlılığını etkilemekte, ilaç sanayiinde beklenmeyen reaksiyonlar gerçekleşebilmekte, yarı iletken üretim süreçleri gibi karmaşık proseslerde üretim verimliliği ve operasyon kararlılığını etkilemektedir [5, 6, 7].

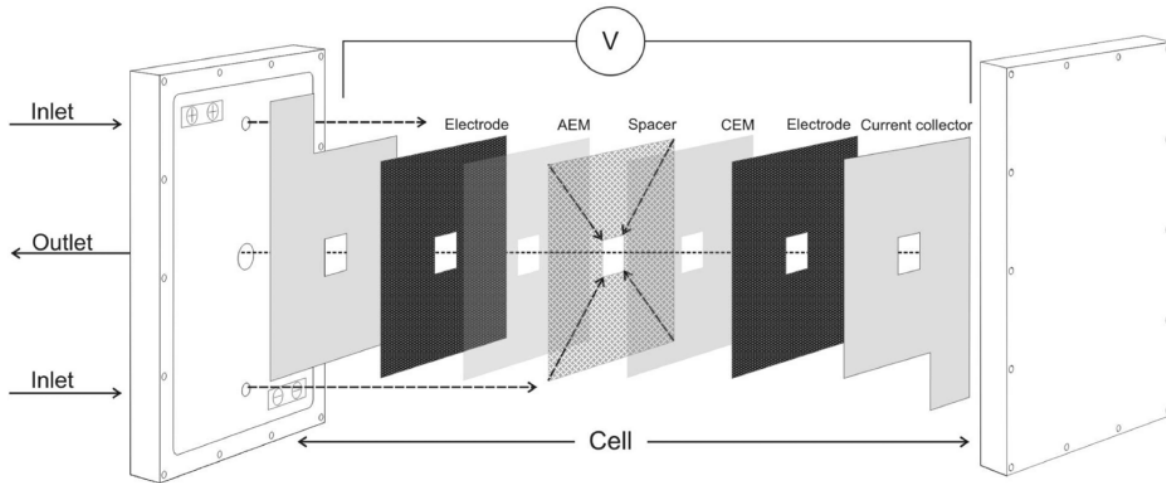
Suların deiyonize edilmeleri amacıyla bir çok teknik bulunmakta ve geliştirilmekte; yaygın olarak kullanılmaktadır. İyonların fiziksel ve kimyasal farklılıkları üzerine bina edilen iyon değiştirme, adsorpsiyon, ters ozmoz ve termal işlemler gibi klasik yöntemler bulunmaktadır. Bunlar yaygın olarak kullanılmalarına rağmen adsorbentlerin rejenerasyon adımları, reçine ihtiyaçları, membran maliyetleri sebebiyle pahalıdır. Elektrodializ ve distilasyon gibi uygulamalar ayrıca yeni teknolojiler olmalarının yanında yüksek enerji tüketimine gereksinim duymaktadırlar [8].

Kapasitif deiyonizasyon (CDI) prosesi; diğer sistemlerle karşılaştırıldığında çok daha düşük elektrik potansiyelinin ( $\leq 1,2$  V) aralarında su akışı olan iki paralel elektrot plakasına uygulanması sonucu suda bulunan iyonların zıt yüklü elektrotların yüzeyinde oluşan elektrik çift tabakanın içine adsorbe olması prensibine dayanarak çalışır [9]. Düşük potansiyel ifadesi elektrotlar arası gerilim ile de ilişkilidir. İyon seçici membran ile donatılmış, Membran Kapasitif Deiyonizasyon sisteminde potansiyel 2 V'a kadar çıkabilmektedir. Kurulum ve işletme maliyetlerinin düşüklüğü, kolay kullanımı gibi avantajları sebebiyle kapasitif deiyonizasyon prosesi yaygın kullanılan sistemlerin kurulmasının pratik olmadığı uzak bölgelerde kuvvetli bir alternatif olarak durmaktadır [10, 11].

Kapasitif Deiyonizasyon prosesi kavramsal olarak ele alındığında uygun kapasitenin belirlenmesi temel problematik olarak ele alınmaktadır. Elektrot yüzey alanı; potansiyel, akım, debi, sürekli artıma süresi, artılacak suyun iletkenliği gibi unsurlara bağlı olarak bir kapasite ortaya çıkmakta ve süreçte kapasiteye bağlı bir verim elde edilmektedir.

Bu çalışmanın amacı ifade edilen bilgiler doğrultusunda iyon seçici membran ile donatılmış MCDI kapasitesini etkileyen parametrelerin ve optimum işletme şartlarının tespitidir.

## 2. Materyal ve Metot



Şekil 1. Çalışmada kullanılan MCDI reaktörünün şematik gösterimi [12]

### 2.1. MCDI Reaktörü

Voltea marka MCDI reaktörünün şematik görünümü Şekil 1'de verilmiştir. görüldüğü gibi iki elektrot arasına yerleştirilmiş PVC'den imal edilmiş 24 hücre birimi bulunmaktadır. Her hücre bir akım dağıtımını sağlayan grafit (kalınlık  $\delta = 250\mu\text{m}$ ), porlu karbon elektrot ( $\delta_e = 362\mu\text{m}$ ), anyon ve katyon seçici membrandan (Neosepta AM-1 and Neosepta CM-1, Tokuyama Co., Japan,  $\delta \approx 130\mu\text{m}$ ) ve su akışının olduğu boşluğu sağlayan ayırıcıdan ( $\delta = 115\mu\text{m}$ ) oluşmaktadır. Anot ve katot

elektrotlar kimyasal olarak aynıdır. Elektrot direnci  $1 (\pm 0.2) \Omega \cdot \text{cm}^2$ , toplam elektrot yüzey alanı  $2.7 \text{ m}^2$ 'dir. Anyon ve katyon seçici membranların dirençleri yaklaşık  $2 \Omega \text{cm}^2$  'dir ve seçici geçirgenlikleri %90'nın üzerindedir.

Membran Kapasitif Deiyonizasyon Cihazı (CapDI) üç aşamada otomatik veya manuel olarak çalıştırılabilmektedir. Bu aşamalar elektrot boşaltımı, ön hazırlık ve arıtma aşamalarıdır. Otomatik kullanım altında cihaz çalışmaya elektrotların boşaltılması (waste) işlemi ile başlamaktadır. Daha sonrasında reaktörde bulunan atığın tamamen bertaraf edilmesi ve elektrotlara yüklenen ters akımın arıtma aşamasına kademeli geçirilmesi için ön hazırlık (prepurifying) ve nihayetinde arıtma (pure) işlemleri yapılmaktadır.

Otomatik kullanımda cihazda arıtılacak olan suyun iletkenliği cihaz hesaplama ekranına girilmekte, seçilen arıtım süresi karşılığında sorpsiyon ve desorpsiyon için akımlar üretilmektedir. Bu hesaplama modeli giriş iletkenliği, istenen giderim verimi, debi, sorpsiyon ve desorpsiyon sürelerini girdi olarak kullanmaktadır.

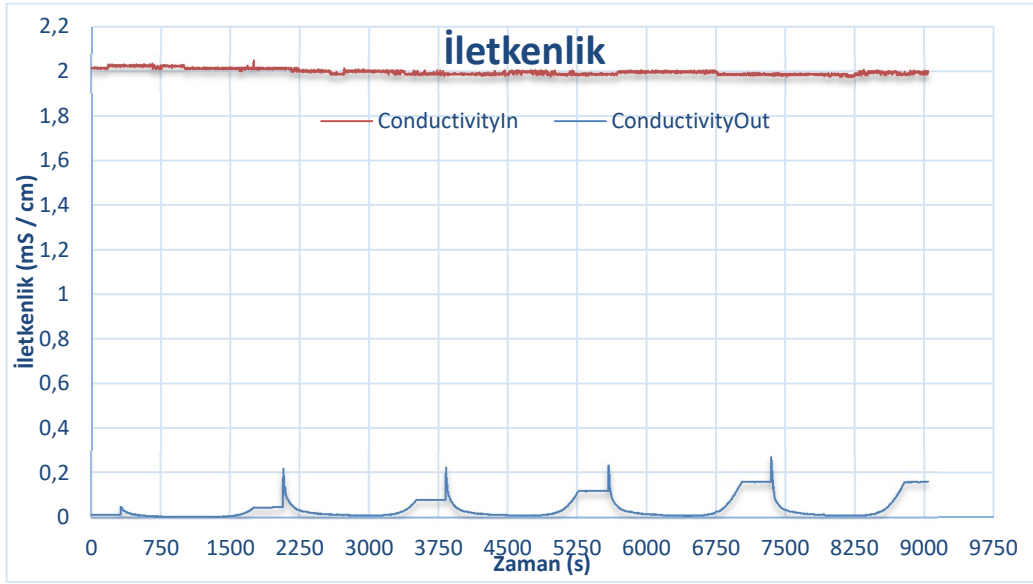
CDI cihazı  $0 - 2 \text{ V}$  potansiyel,  $0 - 60 \text{ A}$  akım ile çalışabilmektedir. Reaktör girişinde  $1 \text{ L}$  hacme sahip  $0,1 \mu\text{m}$  por çaplı filtrenin bulunduğu bir ön arıtım hücresi vardır.

Giriş ve çıkış iletkenlikleri, sıcaklık gibi değerler CDI cihazı üzerinde ölçülebilmektedir.

### **3. Sonuçlar ve Tartışma**

#### **3.1 Döngü Sayısı Tespiti**

Cihaza dair kapasite ilk olarak elektrot materyaline ve yüzey alanına bağlıdır. İkinci olarak devreye temas süresi (debi), potansiyel ve akım girmektedir. Söz konusu unsurlara bağlı olarak elektrotların bir doygunluk sınırı oluşmaktadır. Elektrot değerleri sabit olmak üzere akım ve potansiyel değiştirilebilmesi dolayısı ile sabit sürekli arıtım süresinin belirlenmesi mümkün olmaktadır. Su geri kazanım oranının yüksek tutulabilmesi amacıyla çalışmalar en uygun minimum debi  $0,3 \text{ L/dk}$  (reactor hacmi) olarak sabit tutulmuştur. Konsantrasyonun ve arıtılmış suyun kendilerine ait döngü adımlarında aynı boşlukta toplanmaları sebebiyle kendi adımlarında reaktörün tamamen boşaltılması arıtma verimliliği için önemlidir. Reaktör hacminin  $0,3 \text{ L}$  olduğu göz önünde bulundurulursa  $60$  saniyelik bir ön hazırlık aşamasında konsantrasyonun akım reactor boşluğundan bertaraf edilebilecektir. Su iletkenliği değişse bile uygulanan potansiyel ve özellikle akımda değişiklik yapılabilmesi dolayısı ile arıtma süresinde değişiklik yapılması gerekmemektedir. Desorpsiyon esnasında su geri kazanım oranının artırılması amacı ile elektrotlara maksimum çalışma akımı olan  $60 \text{ A}$  verilmiştir.  $2000 \text{ mS/cm}$  NaCl çözeltisi kullanılarak sürdürülen çalışmalarda cihazın  $1500$  saniye arıtım ( $60$  saniye hazırlık aşaması dahil) ve bu iletkenliğe karşılık hesaplama ekranında  $60 \text{ A}$  ile desorpsiyon için gerekli üretilen  $250$  saniyelik süre atık aşamasında kullanılmıştır.



Şekil 2. Döngü sayısına göre değişiklikler

1.5 V potansiyel, 0.3L/dk debi, %95 verim isteği, 1440 saniye sorpsiyon, 60 saniye ön hazırlık ve 250 saniye desorpsiyon değerleri sabit tutulmak üzere 5 döngü çalışma yapılmıştır.

Tablo 1. Sorpsiyon ve Desorpsiyon Başlangıç İletkenlik Değerleri

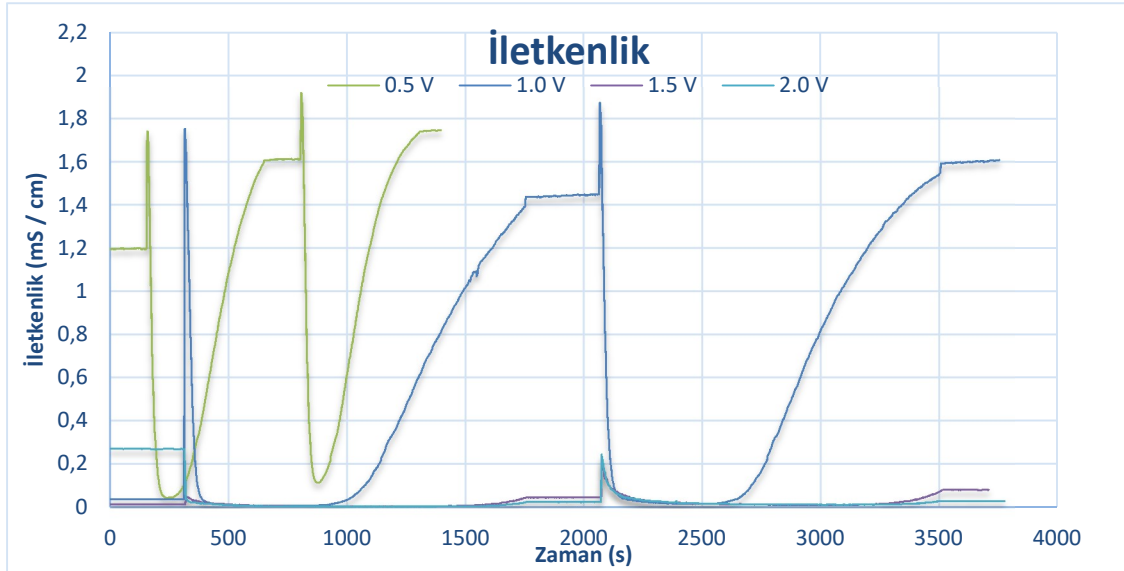
Döngü Bilgisi	Desorpsiyon Sonrası Başlangıç Değeri mS/cm	Sorpsiyon aşamasında Ulaşılan Max Değer mS/cm
1.Tur	0.014	0.044
2.Tur	0.216	0.078
3.Tur	0.222	0.118
4.Tur	0.231	0.158
5.Tur	0.267	0.155

Elektrotların kapasitelerin çalışma sonuna doğru yükselmesi büyük ölçüde desorpsiyon sonunda reaktörün temizlenememesi ve ön hazırlık aşamasının yetersiz gelmesi nedeniyledir. 3. Tur ve sonrasında desorpsiyon sonrası temizlik aşamasında nispeten aynı verimin sağlandığı söylenebilir. Zaten sorpsiyon aşaması sonunda çıkış suyu iletkenlikleri de buna bağlı olarak yükselme trendlerini yitirmişlerdir.

### 3.2. Potansiyel Tespiti

CDI cihazında üretilen akımlar için en uygun potansiyelin bulunması amacıyla 2 döngü ile 0.5, 1.0, 1.5 ve 2.0 V ile çalışmalar yapılmıştır. 1.0, 1.5 ve 2.0 V için desorpsiyon aşamasında maksimum akım 60 A, ön hazırlık ve arıtım aşamaları için Tablo 2’de görünen farklı akımlar, debi 0.3L/dak,

giderim verimi %95’de sabit tutulmuştur. Bu değerler için desorpsiyon 250 s, arıtım 1440 s. ve ön hazırlık aşaması 60 s. şeklinde sabitlenmiştir. 0,5V için elektrot kapasitesi hızlı tükeneceği için durum tespiti amacıyla aynı akımlarda desorpsiyon süresi 90 saniye, ön hazır 60 ve arıtım 500 saniye süreyle yapılmıştır.



Şekil 3. Farklı voltaj değerlerinde giderim verimi değişimi

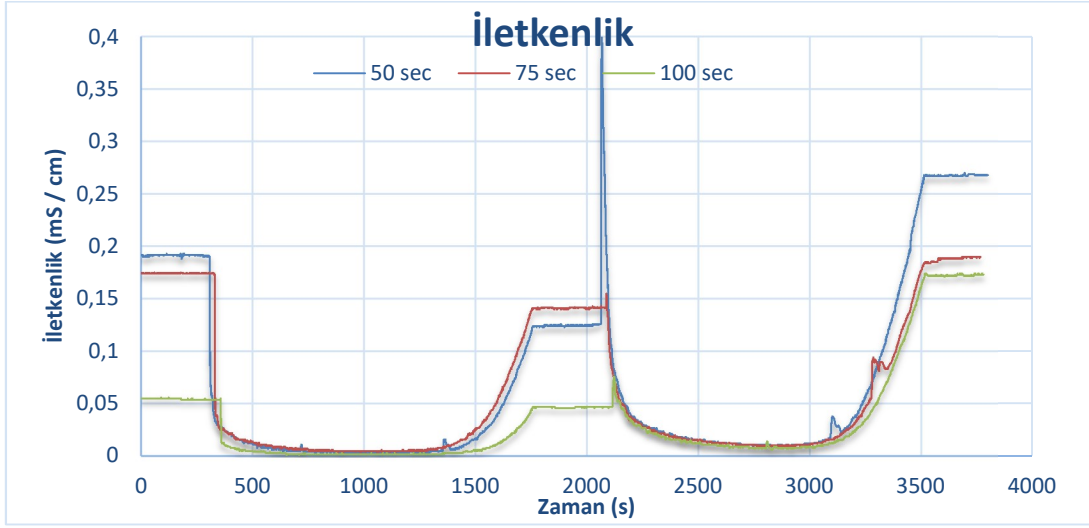
Sonuçlara göre 1.5 V ve 2.0V ile yapılan çalışmalarda verimin daha yüksek olduğu (%99) ancak 1.5 V ile yapılan çalışmanın daha ekonomik olacağı görülmektedir. Yaklaşık 2.0 mS/cm iletkenlik değerinde çıkış suyunun ortalama 0.1mS/cm olması istenecektir. Ancak CDI cihazının anlık performansının da mühim olduğu kabul edilirse işletme süresince ortalamadan bağımsız olarak çıkış iletkenliğinin 0.1 mS/cm altında kalması uygun olacaktır. 1.5 V ile sürdürülen çalışmada 1. Döngüde 0.044 mS/cm, ikinci döngüde 0.08 mS/cm iletkenlik değerine ulaştığı görülmektedir.

Tablo 2. Farklı voltaj değerlerine göre parametrelerde değişim

Döngü Bilgisi	0,5 V	1.0 V	1.5 V	2.0 V	
Ortalama Giderim:	55%	74%	99%	99%	
Ortalama Akım (pure):	4.51	6.36	7.53	9.33	A
Ortalama Akım (waste):	14.62	23.31	29.87	33.29	A
Su Akışı Direnci (pure)	5.80	4.94	5.69	5.47	L / min / bar
Su Akışı Direnci (waste)	5.26	4.89	5.91	6.46	L / min / bar
Ortalama Voltaj (pure)	0.46	0.98	1.53	1.84	V
Ortalama Voltaj (waste)	-0.46	-0.85	-1.09	-1.36	V
Su Kazanım Oranı	67.0%	75.2%	72.8%	72.7%	
Giriş Suyu EC	1.987	1.980	2.009	2.000	mS/cm

### 3.3. Optimum Ön Artım /Elektrot Hazırlık Süresi Tespiti

Ön hazırlık süresi toplam sorpsiyon süresi içinde kabul edilmektedir. Bu evrede desorpsiyonda uygulanan negatif yönlü 1.5 V, pozitif yöne geçirilirken sağlanan debi ile reaktörde bulunan konsantrere hem uzaklaştırılır hem de son 20 saniyelik kısımda artık pozitif şarj olmuş elektrotlar sorpsiyona başlayarak ortamı hazırlarlar. Bu aşamada üretilen su atık kısmına pompalandığı için sürenin uzun olması su kazanım oranını düşürmektedir.



Şekil 4. Ön hazırlık süresine göre verim değişimi

Tablo 3. Farklı ön hazırlık değerlerine göre parametrelerde değişim

Döngü Bilgisi	50 sec	60 sec	75 sec	100 sec	
Ortalama Giderim:	98%	99%	98%	99%	
Ortalama Akım (pure):	7.98	7.53	8.01	7.93	A
Ortalama Akım (waste):	30.41	29.87	31.06	29.08	A
Beklenen Akım:	8.77	9.24	8.61	8.74	A
Akım verimliliği:	110%	123%	107%	110%	
Su Akışı Direnci (pure)	5.90	5.69	5.90	5.32	L / min / bar
Su Akışı Direnci (waste)	6.34	5.91	6.91	7.87	L / min / bar
Ortalama Voltaj (pure)	1.50	1.53	1.52	1.53	V
Ortalama Voltaj (waste)	-1.04	-1.09	-1.06	-1.09	V
Su Kazanım Oranı	74.8%	72.8%	72.1%	67.9%	
Giriş Suyu EC	1.999	2.009	1.989	1.995	mS/cm

### Değerlendirme

MCDI cihazı ile yürütülen çalışmalar cihazın kavramsal olarak ifade edildiği gibi akım, potansiyel, debi, elektrot materyali gibi unsurlara bağlı olarak oluşan bir kapasiteye göre işlediğini, bu kapasitenin dolması ile artık arıtımın gerçekleşmediğini göstermiştir. Bu kapasite dahilinde düşük

potansiyel ve akım değerlerinde %99 oranında arıtımın gerçekleşebileceği görülmektedir. Ancak sürekli işletme şartlarında cihaz tarafından üretilen akımın artan her döngüde nisbeten yetersiz kaldığı ve cihaz modelinde iyileştirme yapılarak bu duruma uygun müdahalelerin otomasyona tarafından yapımının sağlanması gerekmektedir. Optimum işletme şartlarının sabit NaCl çözeltisi kullanılarak tespiti tüm çalışmalar için ciddi bir fikir verecektir. Ancak yeraltı suyu şartlarında bir çok farklı anyon ve katyon devreye girmektedir. Kapasitif deiyonizasyon ile alkalı yapılan çalışmalarda iyonların elektrotlar tarafından tercihli olarak kabul edildiği de bilinmektedir. Dolayısı ile optimizasyon çalışmalarında örnek yeraltı suyu veya yeraltı sularına bağlı ortalama bir sentetik yeraltı suyu seti ile çalışılması doğru olacaktır.

## Kaynaklar

- [1] Service RF. Desalination freshens up. Science 2006; 313:1088–90.
- [2] Ulusal Güvenli Su Üretim Kongresi, Açılış konuşması, İzmir Büyükşehir Belediyesi, 2009
- [3] Ulu, F. İçme Sularından Alüminyum Elektrotlar Kullanılarak Elektrokoagülasyon ile Arsenik Giderimi, Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Y. Lisans Tezi, 2010; 1
- [4] Can M, Etemoğlu AB, Avcı A. Deniz suyundan tatlı su eldesinin teknik ve ekonomik analizi. Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi 2002; 7:1
- [5] Matsuo T, Nishi T. Activated carbon filter treatment of laundry waste water in nuclear power plants and filter recovery by heating in vacuum. Carbon 2000;38:709–14.
- [6] Bondoux G, Jandik P, Jones WR. New approach to the analysis of low levels of anions in water. J Chromatogr 1992;602:79–88.
- [7] Vanatta LE, Coleman DE, Slingsby RW. Low-level calibration study for a new ion chromatographic column to determine borate in deionized water. J Chromatogr A 1999;850:107–17.
- [8] Spiegel EF, Thompson PM, Helden DJ, Doan HV, Gaspar DJ, Zapanalidou H. Investigation of an electrodeionization system for the removal of low concentrations of ammonium ions. Desalination 1999;123:85–92.
- [9] Pekala RW, Farmer JC, Alviso CT, Tran TD, Mayer ST, Miller D. Carbon aerogels for electrochemical application. J. Non-Cryst. Solids 1998;225:74.
- [10] Nie C, Pan L, Liu Y, Li H, Chen T, Lu T, Sun T. Electrophoretic deposition of carbon nanotubes–polyacrylic acid composite film electrode for capacitive deionization. Electrochimica Acta 2012;66:106–109.
- [11] Welgemoed TJ, Schutte CF. Capacitive deionization technology: an alternative desalination solution. Desalination 2005;183:327–40.