

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

**FARKLI BİLEŞİMDEKİ METALLERİN FERRİSİYANÜR İYONUNUN
ELEKTROKİMYASAL İNDİRGENMESİNDE KATOT OLARAK
KULLANILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**İlhan ALTAY
(36173617001)**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sinan YAPICI
Eş Danışman: Doç. Dr. Nizamettin DEMİRKIRAN**

HAZİRAN 2020

İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

FARKLI BİLEŞİMDEKİ METALLERİN FERRİSİYANÜR İYONUNUN
ELEKTROKİMYASAL İNDİRGENMESİNDE KATOT OLARAK
KULLANILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN
PROF. DR. SİNAN YAPICI

HAZIRLAYAN
İLHAN ALTAY

Jürimiz tarafından 02/06/2020 tarihinde yapılan tez savunma sınavı sonucunda bu tez **oybirliği /oyçokluğu** ile başarılı bulunarak **Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı** Yüksek Lisans Tezi olarak kabul etmiştir.

Jüri Üyelerinin Unvanı Adı Soyadı

İmza

1. Prof. Dr. Sinan Yapıcı
2. Prof. Dr. A. Mehmet Yüceer
3. Dr. Öğr. Üyesi Özkan Aydın

.....
.....
.....

O N A Y

Bu tez, İnönü Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca yukarıdaki jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş ve Enstitü Yönetim Kurulu'nun .../.../20... tarih ve 20.../..... sayılı Kararıyla da uygun görülmüştür.

.....

Enstitüsü Müdürü

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, tezimin planlanmasından yazılmasına kadar her aşamada öneri, yardım ve desteğini esirgemeyen, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Sinan YAPICI'ya;

Deneyisel çalışmalarım esnasında benden desteğini esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Nizamettin DEMİRKIRAN'a,

Yüksek lisans eğitimim süresince bana yardımcı olan Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerine ve personeline,

Tezin uygulama aşamasında vermiş oldukları maddi ve manevi destekten dolayı, İnönü Üniversitesi BAP birimine,

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım süresince yardımlarını benden esirgemeyen arkadaşlarım Hüseyin KARAKURT, Emre YİĞİT ve İbrahim MERAL'e,

Eğitim hayatımda ve bugünlere gelmemde sonsuz emek ve desteği bulunan, annem Fikriye ALTAY'a, babam Osman ALTAY'a, tez çalışmam boyunca beni her zaman destekleyen eşim Nermin ALTAY'a ve kardeşlerime teşekkür ederim.

ONUR SÖZÜ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum “Farklı Bileşimdeki Metallerin Ferrisiyanür İyonunun Elektrokimyasal İndirgenmesinde Katot Olarak Kullanılabilirliğinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden olduğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

İlhan Altay



İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ	i
ONUR SÖZÜ	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
SEMBOLLER VE KISALTMALAR	viii
ÖZET	xi
ABSTRACT	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1 Elektrokimyasal Kütle Transferi	5
2.2 Elektrokimyasal Sınırlayıcı Difüzyon Akımı Tekniği.....	9
2.3 Elektrokimyasal Sınırlayıcı Difüzyon Akımı Tekniğinde Bazı Önemli Deneysel Parametreler ve Ön Hazırlıklar.....	14
2.4 Döner Disk Elektrodu (DDE)	20
2.4.1 Döner disk elektrodunda hız profili.....	24
2.4.2 Konvektif difüzyon eşitliğinin çözümü	29
2.4.3 DDE'nin deneysel uygulamalarında dikkat edilmesi gereken konular	32
2.5 Hidrodinamik Sistemler için Bazı Kullanışlı Boyutsuz Sayılar	34
2.6 Akışkanların Karıştırılması ve Karıştırma Donanımları	37
3. LİTERATÜR ÖZETİ.....	41
3.1 Elektrokimyasal Sınırlayıcı Difüzyon Akımında Deneysel Koşullar.....	41
3.2 Döner Disk Elektroduyla Kütle Transferi ve Difüzyon Katsayısı.....	42
3.3 Karıştırmalı Kaplarda Kütle Transferi.....	42
3.4 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı	47
4. MATERYAL VE YÖNTEM	48
4.1 Farklı Bileşimdeki Metal DDE'ler ile Sınırlayıcı Akım Çalışması.....	48
4.2 Nikel Disk Elektrodu ile Türbin Karıştırıcılı Kap Düzenğinde Kütle Transferinin İncelenmesi.....	51
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	54
5.1 Farklı Bileşimdeki Metal DDE'lerin Kullanılabilirliğinin İncelenmesi.....	54
5.2 Karıştırmalı Kaptaki Katı-Sıvı Kütle Transferinin İncelenmesi.....	59
5.3 Karıştırmalı Kaptaki Kütle Transferi Çalışması Verilerinin Boyutsuz Kütle Transfer Eşitlikleriyle Korele Edilmesi	80
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	95
KAYNAKLAR.....	97
ÖZGEÇMİŞ	101

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1 : Elektrot malzemelerinin kodları ve bileşimleri	50
Çizelge 5.1 : Elektrot ile türbin kanadı arasındaki mesafenin 1 mm olduğu durumda akım davranışları.....	70
Çizelge 5.2 : Elektrot ile türbin kanadı arasındaki mesafenin 5 mm olduğu durumda akım davranışları.....	70
Çizelge 5.3 : Elektrot ile türbin kanadı arasındaki mesafenin 10 mm olduğu durumda akım davranışları.....	70
Çizelge 5.4 : Gliserinsiz çözelti için her bir mesafe ve karıştırıcı hızına ait ortalama akım (I_{ort}) değerleri.	71
Çizelge 5.5 : %10 Gliserin içeren çözelti için her bir mesafe ve karıştırıcı hızına ait ortalama akım (I_{ort}) değerleri.	71
Çizelge 5.6 : %20 Gliserin içeren çözelti için her bir mesafe ve karıştırıcı hızına ait ortalama akım (I_{ort}) değerleri.	71
Çizelge 5.7 : %30 Gliserin içeren çözelti için her bir mesafe ve karıştırıcı hızına ait ortalama akım (I_{ort}) değerleri.	72
Çizelge 5.8 : %40 Gliserin içeren çözelti için her bir mesafe ve karıştırıcı hızına ait ortalama akım (I_{ort}) değerleri.	72
Çizelge 5.9 : %50 Gliserin içeren çözelti için her bir mesafe ve karıştırıcı hızına ait ortalama akım (I_{ort}) değerleri.	72
Çizelge 5.10 : Farklı çözeltilerde ve farklı dönüş hızlarında 10 mm mesafedeki kütle transfer katsayısına kıyasla kütle transfer katsayılarındaki artışın yüzde oranı.....	76
Çizelge 5.11 : Elektrolitik çözeltilere ait difüzyon katsayıları ve kinematik viskoziteler ..	80
Çizelge 5.12 : 1 mm mesafe için boyutsuz sayıların değerleri	81
Çizelge 5.13 : 5 mm mesafe için boyutsuz sayıların değerleri	82
Çizelge 5.14 : 10 mm mesafe için boyutsuz sayıların değerleri	83
Çizelge 5.15 : Kütle transfer verilerinin doğrudan korelasyonu ile istatistiksel hesaplamalardan elde edilen eşitlikler	84
Çizelge 5.16 : $Sc^{0.33}$ alındığında çözeltiler için istatistiksel hesaplamalardan elde edilen eşitlikler	85
Çizelge 5.17 : $Sc^{0.4}$ alındığında çözeltiler için istatistiksel hesaplamalardan elde edilen eşitlikler	86
Çizelge 5.18 : Karıştırmalı kaplarda bir kütle transfer yüzeyi ile akışkan arasında kütle transferiyle ilgili bazı çalışmaların korelasyonları.....	90

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 : Genel bir elektrot reaksiyonun izlediği yolun şematik gösterimi	4
Şekil 2.2 : Üç kütle transfer mekanizmasının şematik gösterimi.....	6
Şekil 2.3 : Elektrolit çözeltisindeki difüzyon tabakaları şematik gösterimi.....	7
Şekil 2.4 : Bir elektrokimyasal hücre için reaktan konsantrasyon profili	11
Şekil 2.5 : Katottaki Nernst difüzyon tabakasının karşılığı	12
Şekil 2.6 : Elektrokimyasal bir sistem için sınırlayıcı akım bölgesini de gösteren ideal bir akım-potansiyel grafiği.	14
Şekil 2.7 : Kritik akış hızı ve bundan küçük ve büyük değerler için akım-katot potansiyeli grafiği.....	15
Şekil 2.8 : Sınırlayıcı akımın sıcaklığa bağlılığı	16
Şekil 2.9 : Kritik akış hızının sıcaklıkla değişimi $Re_{cr}(32^{\circ}C) > Re_{cr}(25^{\circ}C)$	16
Şekil 2.10 : Kritik Reynolds sayısının sıcaklığa bağlılığı	18
Şekil 2.11 : (a) Parlatılmış ve aktive edilmiş elektrotla gerçekleştirilen bir deneye ve (b) pürüzlü yüzeye sahip elektrotla güneş ışığı altında yapılan bir deneye ait eğrileri gösteren akım yoğunluğu-potansiyel grafiği	20
Şekil 2.12 : DDE'nin temsili gösterimi.....	23
Şekil 2.13 : Üç farklı döner disk elektrodu	24
Şekil 2.14 : Döner disk elektrodu için silindirik koordinatlar.....	25
Şekil 2.15 : F , G ve H fonksiyonları ve bunların bir döner disk elektrodundan boyutsuz uzaklıkla değişimlerini gösteren grafik.....	27
Şekil 2.16 : y ve r 'nin fonksiyonu olarak normal (v_y) ve radyal (v_r) akışkan hızlarının dağılımlarını gösteren grafikler	27
Şekil 2.17 : Döner bir diskte (a) ortaya çıkan akış çizgilerinin (veya akışların) şematik gösterimi ve (b) yakınındaki sıvı hızlarının vektör gösterimi.....	28
Şekil 2.18 : Yarıçapı r , dönme merkezinden uzaklığı R olan döner disk elektrodu	35
Şekil 2.19 : Değişik tip türbin karıştırıcılar: (a) altı kanatlı düzgün tip, (b) 45° eğimli altı kanatlı.....	39
Şekil 2.20 : Standart diskli-altı kanatlı türbin karıştırıcının bulunduğu girdap kırıcı panelli tank için akış çizgileri, tasarım ve geometrik oranlar	40
Şekil 4.1 : DDE şeklinde tasarlanmış farklı metal bileşimlerine sahip elektrotlara ait görseller ve ölçüleri de gösteren şematik çizimi.....	49
Şekil 4.2 : Döner disk elektrodu deney düzeneğinin şematik gösterimi	50
Şekil 4.3 : Diskli-altı kanatlı türbin karıştırıcı (a) önden ve (b) alttan görünümüne ait görseller, (c) 2 mm nikel disk elektrodu görseli ve (d) 2 mm disk elektrodunun ölçülerini de içeren çizimi.....	52
Şekil 4.4 : Türbin karıştırıcılı kap deney düzeneğinin şematik gösterimi	53
Şekil 5.1 : SD-HSS kodlu döner disk elektrodu için akım-aşırı potansiyel grafiği	55
Şekil 5.2 : P-308 L kodlu döner disk elektrodu için akım-aşırı potansiyel grafiği	55
Şekil 5.3 : P-308 Mn kodlu döner disk elektrodu için akım-aşırı potansiyel grafiği	56
Şekil 5.4 : P-308 Mo kodlu döner disk elektrodu için akım-aşırı potansiyel grafiği	56
Şekil 5.5 : P-310 R kodlu döner disk elektrodu için akım-aşırı potansiyel grafiği.....	57
Şekil 5.6 : Pik-55 kodlu döner disk elektrodu için akım-aşırı potansiyel grafiği	57
Şekil 5.7 : Pik-65 kodlu döner disk elektrodu için akım-aşırı potansiyel grafiği	58
Şekil 5.8 : Pik-98 kodlu (nikel elektrot) döner disk elektrodu için akım-aşırı potansiyel grafiği.....	58
Şekil 5.9 : Gliserin içermeyen çözeltide nikel disk elektrot için akım-aşırı potansiyel grafiği.....	60

Şekil 5.10 : %10 gliserin içeren çözeltide nikel disk elektrot için akım-aşırı potansiyel grafiği.....	60
Şekil 5.11 : %20 gliserin içeren çözeltide nikel disk elektrot için akım-aşırı potansiyel grafiği.....	61
Şekil 5.12 : %30 gliserin içeren çözeltide nikel disk elektrot için akım-aşırı potansiyel grafiği.....	61
Şekil 5.13 : %40 gliserin içeren çözeltide nikel disk elektrot için akım-aşırı potansiyel grafiği.....	61
Şekil 5.14 : %50 gliserin içeren çözeltide nikel disk elektrot için akım-aşırı potansiyel grafiği.....	62
Şekil 5.15 : Gliserin içermeyen çözelti için elektrot karıştırıcı kanadından (a) 1 mm, (b) 5 mm ve (c)10 mm uzaklıkta olduğunda akım-zaman grafiği.....	63
Şekil 5.16 : %10 Gliserin içeren çözelti için elektrot karıştırıcı kanadından (a) 1 mm, (b) 5 mm ve (c)10 mm uzaklıkta olduğunda akım-zaman grafiği.....	64
Şekil 5.17 : %20 Gliserin içeren çözelti için elektrot karıştırıcı kanadından (a) 1 mm, (b) 5 mm ve (c)10 mm uzaklıkta olduğunda akım-zaman grafiği.....	65
Şekil 5.18 : %30 Gliserin içeren çözelti için elektrot karıştırıcı kanadından (a) 1 mm, (b) 5 mm ve (c)10 mm uzaklıkta olduğunda akım-zaman grafiği.....	66
Şekil 5.19 : %40 Gliserin içeren çözelti için elektrot karıştırıcı kanadından (a) 1 mm, (b) 5 mm ve (c)10 mm uzaklıkta olduğunda akım-zaman grafiği.....	67
Şekil 5.20 : %50 Gliserin içeren çözelti için elektrot karıştırıcı kanadından (a) 1 mm, (b) 5 mm ve (c)10 mm uzaklıkta olduğunda akım-zaman grafiği.....	68
Şekil 5.21 : Gliserin içermeyen çözelti için karıştırıcı hızlarına karşılık kütle transfer katsayısı değişimini her bir uzaklık için gösteren grafik	73
Şekil 5.22 : %10 Gliserin içeren çözelti için karıştırıcı hızlarına karşılık kütle transfer katsayısı değişimini her bir uzaklık için gösteren grafik	73
Şekil 5.23 : %20 Gliserin içeren çözelti için karıştırıcı hızlarına karşılık kütle transfer katsayısı değişimini her bir uzaklık için gösteren grafik	74
Şekil 5.24 : %30 Gliserin içeren çözelti için karıştırıcı hızlarına karşılık kütle transfer katsayısı değişimini her bir uzaklık için gösteren grafik	74
Şekil 5.25 : %40 Gliserin içeren çözelti için karıştırıcı hızlarına karşılık kütle transfer katsayısı değişimini her bir uzaklık için gösteren grafik	75
Şekil 5.26 : %50 Gliserin içeren çözelti için karıştırıcı hızlarına karşılık kütle transfer katsayısı değişimini her bir uzaklık için gösteren grafik	75
Şekil 5.27 : 50 rpm dönme hızında uzaklıkla kütle transfer katsayısının değişimini her bir çözelti için gösteren grafik.....	77
Şekil 5.28 : 100 rpm dönme hızında uzaklıkla kütle transfer katsayısının değişimini her bir çözelti için gösteren grafik.....	77
Şekil 5.29 : 150 rpm dönme hızında türbin kanat ucu ve elektrot arasındaki uzaklıkla kütle transfer katsayısının değişimini her bir çözelti için gösteren grafik.....	78
Şekil 5.30 : 200 rpm dönme hızında türbin kanat ucu ve elektrot arasındaki uzaklıkla kütle transfer katsayısının değişimini her bir çözelti için gösteren grafik.....	78
Şekil 5.31 : 250 rpm dönme hızında türbin kanat ucu ve elektrot arasındaki uzaklıkla kütle transfer katsayısının değişimini her bir çözelti için gösteren grafik.....	79
Şekil 5.32 : 300 rpm dönme hızında türbin kanat ucu ve elektrot arasındaki uzaklıkla kütle transfer katsayısının değişimini her bir çözelti için gösteren grafik.....	79
Şekil 5.33 : Karıştırmalı kapta geniş bir Sc sayısı aralığında disk elektrodu yüzeyine kütle transferi korelasyonu.....	86
Şekil 5.34 : Karıştırmalı kapta geniş bir Sc sayısı aralığında disk elektrodu yüzeyine kütle transferinin $Sc^{0.33}$ olarak alındığı durumda korelasyonu	87

Şekil 5.35 : Karıştırılmalı kapta geniş bir Sc sayısı aralığında disk elektrodu yüzeyine kütle transferinin $Sc^{0.4}$ olarak alındığı durumda korelasyonu.....	87
Şekil 5.36 : Üç farklı Re değerinde kütle transferi yüzeyi-karıştırıcı mesafesinin Sh sayısına etkisi (gliserin içermeyen çözelti).....	89
Şekil 5.37 : Log Sh-Log Re grafiği (1mm mesafe).....	89
Şekil 5.38 : Literatür ve mevcut çalışma korelasyonlarına göre elde edilen doğrulardan oluşan Log Sh-Log Re grafiği	92
Şekil 5.39 : Bir yüzeyle akışkan arasında kütle transferinde konsantrasyon sınır tabakası gelişimine bağlı olarak yerel kütle transfer katsayısındaki değişim	92
Şekil 5.40 : x_1 ve x_2 boyutundaki yüzeylerin yaklaşık temsili ortalama kütle transfer katsayısı değerleri	93
Şekil 5.41: Yerel bir elektrot üzerinde (a) sadece yerel elektrotta kütle transferi meydana geldiğinde gelişmekte olan sınır tabakası ve (b) tüm yüzeyde sürekli olarak kütle transferi meydana geldiğinde yüzey üzerinde gelişmekte olan sınır tabakası	93



SEMBOLLER VE KISALTMALAR

A	: Elektrot yüzey alanı
C_o	: Reaktan konsantrasyonu
C_{o_b}	: Reaktanın yığın konsantrasyonu
C_{o_s}	: Reaktanın elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu
D_o	: Difüzyon katsayısı
d_K	: Karıştırıcı çapı
d_T	: Tank çapı
E	: Potansiyel
e^-	: Elektron
F	: Faraday sabiti
f	: Yer çekimi etkileri
F	: Frekans
I	: Akım
I_L	: Sınırlayıcı akım
I_{ort}	: Ortalama akım değeri
$i_{c,o}$	: Konveksiyondan kaynaklı akım yoğunluğu
$i_{D,o}$	: Difüzyondan kaynaklı akım yoğunluğu
$i_{M,o}$	: İyon göçünden kaynaklı akım yoğunluğu
i_L	: Sınırlayıcı akım yoğunluğu
i_o	: Akım yoğunluğu
$J_{c,o}$	: Konveksiyondan kaynaklı akı
$J_{D,o}$	: Difüzyondan kaynaklı akı
$J_{M,o}$	: İyon göçünden (migrasyon) kaynaklı akı
J_o	: Akı
k_m	: Kütle transfer katsayısı
L	: Karakteristik uzunluk
n	: Elektron sayısı
O	: Yükseltgen (oksidan) tür
R	: İndirgen tür
$\bar{R}$	: Evrensel gaz sabiti
r	: Yarıçap vektörü
r_1	: Disk yarıçapı

T	: Sıcaklık
t	: Zaman
U_0	: Çözelti akışı sınırlayıcı hızı
u_0	: İyon hareketliliği
x	: Karıştırıcı kanadı ve kütle transfer yüzeyi arası mesafe
V	: Hız profili
v	: Akışkan hızı
v_{ch}	: Disk sınırındaki hız
v_0	: Elektrolit çözeltisi akış hızı
ν	: Kinematik viskozite
y	: Elektrot yüzeyine dik yön
y_h	: Hidrodinamik sınır tabaka kalınlığı
γ	: Frekans rejimini tanımlamakta kullanılan boyutsuz değişken
δ_N	: Nernst difüzyon tabakası kalınlığı
ε	: Dış merkezlilik faktörü
μ	: Birim vektör
ω	: Açısal hız
Φ	: Eksenel koordinat
ϕ	: Elektriksel alan
Au	: Altın
C	: Karbon
CCl₄	: Karbon tetraklorür
CdS	: Kadmiyum sülfür
Cr	: Krom
Cu	: Bakır
DDE	: Döner disk elektrodu
DHDE	: Döner halka disk elektrodu
Fe	: Demir
GaAs	: Galyum arsenit
Gc	: Camsı karbon
K₂CO₃	: Potasyum karbonat
K₃[Fe(CN)₆]	: Potasyum ferrisiyanür
K₄[Fe(CN)₆]	: Potasyum ferrosiyanür
$\mathcal{L}$	: Boyutsuz şekil faktörü
Mn	: Mangan

Mo	: Molibden
Ni	: Nikel
Pt	: Platin
Re	: Reynolds sayısı
rpm	: Dakikadaki dönüş sayısı
Sc	: Schmidt sayısı
Sh	: Sherwood sayısı
Si	: Silisyum
W	: Volfram
V	: Vanadyum
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	: Ferrisiyanür
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	: Ferrosiyanür

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

FARKLI BİLEŞİMDEKİ METALLERİN FERRİSİYANÜR İYONUNUN ELEKTROKİMYASAL İNDİRGENMESİNDE KATOT OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

İLHAN ALTAY

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

101+XII sayfa

2020

Danışman: Prof. Dr. Sinan Yapıcı

Bu çalışmada ilk aşamada farklı bileşimdeki metallerin, elektrokimyasal sınırlayıcı akım yönteminde en yaygın kullanılan sistem olan inert elektrolit (potasyum karbonat) destekli potasyum ferri-ferro siyanür sulu çözeltisinde 8 farklı bileşimde metal alaşımlarının elektrot olarak kullanılabilirliği, döner disk elektrodu tekniğiyle incelendi. Yapılan deneylerde bütün metallerin sınırlayıcı akım platosunu sağladıkları, ancak hepsinin geniş ve düzgün bir plato vermediği gözlemlendi. Metalin Ni oranı arttıkça daha düzgün ve geniş plato gözlemlendi ve oldukça düzgün ve geniş bir akım platosu ancak %99 Ni içeren elektrotla elde edildi.

Çalışmanın ikinci aşamasında Ni elektrot ve potasyum karbonat destekli potasyum ferri-ferro siyanür elektrolit sistemiyle elektrokimyasal sınırlayıcı akım yöntemi kullanılarak diskli-altı kanatlı türbin karıştırıcılı bir kapta, 2 mm çapındaki yerel bir dairesel Ni elektroda kütle transferi incelendi. Karıştırıcı dönme hızı (200-2000 rpm), Schmidt sayısı (1500-60000) ve kanat ucunun elektroda mesafesinin ($x/d_K = 0.022-0.222$) kütle transfer katsayısı üzerine etkileri incelendi. Geniş bir aralıkta Schmidt sayısı elde etmek amacıyla %0-50 aralığında gliserin içeren elektrolitik çözelti kullanıldı. Artan karıştırma hızının ve azalan türbin kanadı-elektrot mesafesi ve azalan Schmidt sayısının kütle transfer hızını artırdığı gözlemlendi. Türbin kanadı ile disk elektrodu arasındaki uzaklığın azalmasıyla Schmidt sayısına bağlı olarak kütle transferinde %2.6-%19.0 arasında bir artış elde edildi. İstatistiksel analiz sonucunda bütün deneysel verilerin $Sh = 8.517 Re^{0.473} Sc^{0.402} (x/d_K)^{-0.042}$ eşitliğiyle iyi bir şekilde uyum sağladığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Elektrokimya, kütle transferi, ferrisiyanür indirgenmesi, elektrokimyasal sınırlayıcı akım, katot malzemesi, döner disk elektrodu, karıştırılmalı kap

ABSTRACT

Master Thesis

USABILITY OF METALS WITH DIFFERENT COMPOSITION AS CATHODE FOR ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF FERRICYANIDE ION

İlhan Altay

Inonu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

101+XII pages

2020

Supervisor: Prof. Dr. Sinan Yapıcı

In this study, the usability of metal alloys in 8 different compositions as electrodes in the potassium ferri-ferrous cyanide aqueous solution supported with an inert electrolyte (potassium carbonate), which is the most widely used system in electrochemical limiting current method, was investigated with the rotating disc electrode technique. In the experiments, it was observed that all metals provided a limiting current plateau, but not all gave a wide and uniform plateau, except one with almost pure Ni. As the Ni ratio of the metal increased, a smoother and wider plateau was obtained, and with a electrode containing 99% Ni, a very smooth and wide current plateau was obtained.

In the second stage of the study, mass transfer to a circular local electrode with a diameter of 2 mm in a vessel container equipped with a six-blade turbine agitator was investigated using Ni electrode and potassium carbonate-supported-potassium ferri-ferro cyanide electrolyte system. The effects of the stirrer rotation speed (200-2000 rpm), Schmidt number (1500-60000) and the distance of the blade tip ($x/d_K = 0.022-0.222$) to the local electrode on the mass transfer coefficients were examined. The electrolytic solutions containing 0-50% glycerin was used to obtain a wide range of Schmidt numbers. It was observed that increasing rotating speed and decreasing turbine blade tip to electrode distance and decreasing Schmidt number increased the mass transfer rate. With the decrease in the distance between the turbine blade and the disc electrode, an increase in mass transfer between 2.6% and 19.0% was achieved depending upon Schmidt number. As a result of the statistical analysis, it was found that all the experimental data would be well correlated with the equation $Sh = 8.517 Re^{0.473} Sc^{0.402} (x/d_K)^{-0.042}$.

Keywords: Electrochemistry, mass transfer, reduction of ferricyanide, electrochemical limiting current, cathode material, rotating disk electrode, agitated vessel.

1. GİRİŞ

Kütle transferi, bir karışım içindeki bir bileşenin dengedeki bir değişimden dolayı aynı faz içinde veya fazdan faza geçişi olarak tanımlanabilir. Kütle transferi konusu mühendislik ve bilimin birçok alanıyla ilgilidir ancak özellikle kimyasal reaksiyonun genel hızını kontrol ettiği bir proseste, diğer alanlara göre daha büyük öneme sahiptir. Bu duruma heterojen katalitik reaksiyonlar iyi bir örnektir; çünkü bu tür reaksiyonlarda bileşenler, ardışık basamaklar şeklinde önce katalitik yüzeye taşınır ve ardından yüzeyde reaksiyon gerçekleşir. Hız sınırlayıcı basamağın bileşenin katalitik yüzeye taşınması (kütle transferi kontrolü) olduğu proseslerle sıklıkla karşılaşılır. Bu nedenle, reaktör büyüklüğü dolayısıyla ilgili yatırım ve benzeri konular kinetik süreçlerden ziyade kütle transfer süreçleriyle belirlenir. Dolayısıyla, kütle transferi kimya, biyokimya, metalurji ve çevre mühendisliği proseslerinde çok önemli bir konudur [1].

Kütle transferinin önemli olduğu alanlardan biri de elektrokimyasal proseslerdir. Çünkü elektrokimyasal reaksiyonlar, bir elektrokimyasal hücre içindeki bileşiklerin yükseltgenmesini ve indirgenmesini içeren heterojen kimyasal işlemlerdir. Bundan dolayı süreçleri anlamak için kimyasal olaylar ve taşınım olayları dikkate alınmalıdır. Herhangi bir elektrokimyasal prosesin oluşturulması fizibilite ve proses tasarım çalışmaları gerektirir. Bu ön çalışmalar normalde pilot ölçekli elektroliz hücrelerinde veya küçük ölçekte laboratuvar elektrokimyasal hücrelerinde gerçekleştirilir ve elektrokimyasal reaktörün tasarlanması için temel verileri sağlarlar. Laboratuvardan sanayiye başarılı bir şekilde ölçek büyütme, bu araştırmaların sonuçlarından elde edilen verilere ve prosesin sürekli değerlendirilmesine dayanır. Ön çalışmalar sırasında belirlenecek en önemli değerler çoğunlukla, akım verimliliği, sınırlayıcı akım ve kalma süresidir. Özellikle sınırlayıcı akım, temel ve büyük öneme sahip bir değer olmasından dolayı etkili bir şekilde tespiti ve maksimize edilmesi, bir elektrokimyasal işlemin başarısı için oldukça önemlidir. [1-3].

Elektrokimyasal reaksiyonlarda yerel ve ortalama kütle transferi hızlarını değerlendirmek için çeşitli yöntemler kullanılabilir ancak sınırlayıcı akım tekniğinin en iyi yöntemlerden biri olduğu bilinmektedir. Bu yöntem nispeten basit, hızlı ve ucuz olmasının

yanı sıra doğruluğu yüksek sonuçlar verir. Sınırlayıcı akım yöntemiyle kütle transfer ölçümleri, yerel ve ortalama taşınım hızlarının belirlenmesi için uygun ve doğru araçlar sağlar ve sıklıkla kullanılır. Ayrıca elektrokimyasal ölçümler, momentum, ısı ve kütle transferi arasındaki benzeşimlerin uygulanmasıyla, transfer işlemlerinin temel yönleri hakkında fikir verir ve taşınım hızı korelasyonu elde etmek için uygundur. Bunlar proses tasarım çalışmalarında oldukça kullanışlıdır [1, 4, 5].

Elektrokimyasal teknikler içerisinde elektrodun çözeltiye nazaran hareket ettiği birçok teknik mevcuttur. Reaktanların ve ürünlerin konvektif kütle transferini içeren yöntemler “hidrodinamik metotlar” olarak adlandırılırlar. Bu yöntemler diğerlerine kıyasla önemli avantajlara sahip olduğundan dolayı yapılan çalışmalarda sıklıkla kullanılırlar. Bunlar içinde pratik, yapımı ve kullanımı kolay, doğruluk ve hassasiyeti yüksek olması gibi avantajlarından ötürü en uygun olan ve yaygın olarak kullanılan sistem, döner disk elektrodudur [6].

Kütle transferi kontrolü, reaktör verimliliği ve proses maliyeti gibi konularda önemlidir. Bunun yanı sıra sanayide bir takım elektrokimyasal teknolojiler kütle transferi kontrollüdürler. Bu nedenle bu konudaki çalışmalar bu proseslerin mühendislik tasarımının yapılmasında oldukça önemlidir [7].

Bu çalışmada, kütle transferinin elektrokimyasal reaksiyon hızını kontrol etmesi temeline dayalı olan elektrokimyasal sınırlayıcı difüzyon akımı tekniği kullanılarak farklı bileşimdeki metallerin ferrisiyanür iyonunun indirgenmesinde katot olarak kullanılabilirliği döner disk elektrot sistemi kullanılarak araştırılmıştır. Mevcut elektrotlara alternatif olarak daha ucuz ve kolay ulaşılabilir katot malzemelerinin test edilmesi ve kullanılabilirliğinin belirlenmesi, yöntemin daha esnek ve ekonomik bir şekilde uygulanabilirliğine katkıda bulunacaktır. Çalışmanın amacı değişik bileşimlerdeki metallerin, bu elektrokimyasal sistemde katot olarak kullanılabilirliklerini test etmektir. Ayrıca karıştırılmalı kap düzeneğinde farklı Sc sayılarına sahip çözeltilerde karıştırıcıyla bir elektrot arasındaki mesafenin kütle transferine olan etkilerinin detaylı bir incelemesi yapılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

Elektrokimyasal proseslerin önemli kullanım alanlarının olması ve kullanım alanının gittikçe artması, bu proseslerle ilgili araştırma ve geliştirme çalışmalarının önemini daha da arttırmaktadır. Özellikle elektrokimyasal reaksiyonlar, bu proseslerin temelini oluşturduğundan dolayı reaksiyonlar üzerinde yapılan çalışmalar büyük öneme sahiptir. Bu nedenle reaksiyon mekanizmaları, reaksiyon hızları, akım gibi kavramlar ve bunların alt başlıkları konuyla ilgili kuramsal temelleri oluştururlar.

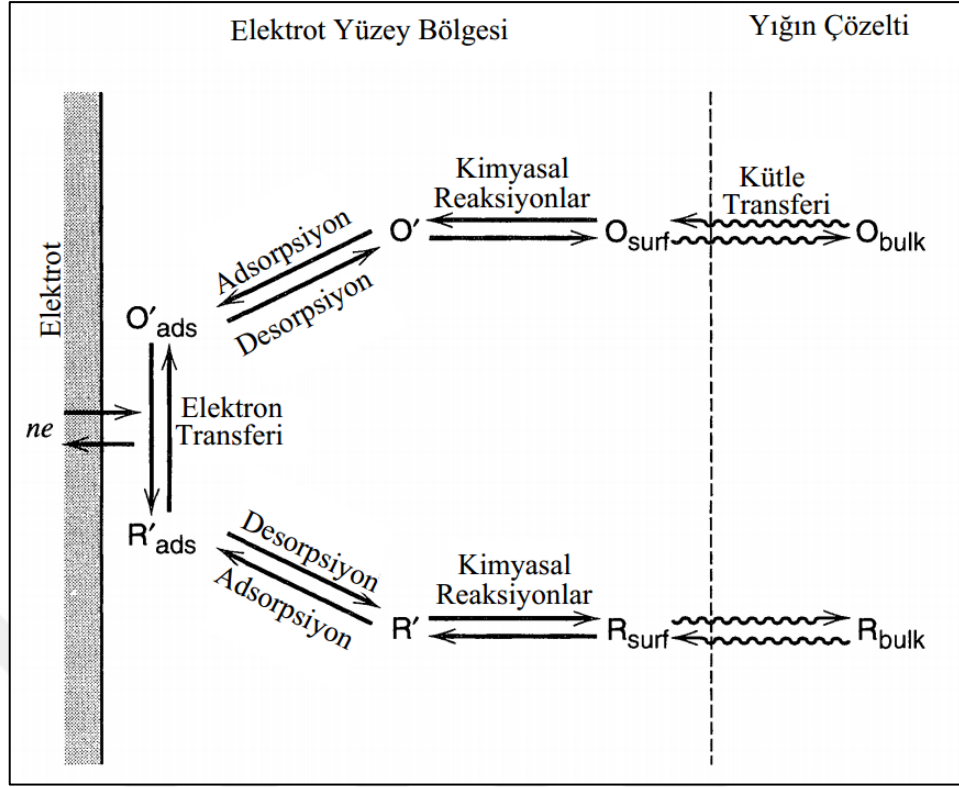
$O + ne^- \rightleftharpoons R$ şeklinde genel bir elektrot reaksiyonu dikkate alınırsa burada, çözünmüş oksitlenmiş türlerin (O), çözelti içinde, indirgenmiş bir forma (R) dönüşmesine neden olan, bir dizi aşamadan oluşan bir süreç gerçekleşir. Bu aşamalar ve reaksiyonlar Şekil 2.1’de de şematik olarak gösterilmiştir. Akım (veya elektrot reaksiyon hızı), genel olarak aşağıdaki süreçlerin hızlarına bağlıdır:

1. Kütle transferi (örneğin, O’nun yığın çözeltiden elektrot yüzeyine hareketi).
2. Elektrot yüzeyine elektron transferi.
3. Elektron transferinden önce veya sonra kimyasal reaksiyonlar.
4. Adsorpsiyon, desorpsiyon veya kristalizasyon gibi diğer yüzey olayları.

Bu süreçlerin bazıları için (örneğin, elektrot yüzeyinde elektron transferi veya adsorpsiyon) hız sabitleri potansiyele bağlıdır [6, 8].

Basit reaksiyonlar, yalnızca elektroaktif türlerin elektrot yüzeyine kütle transferini, arayüzeyde elektron transferini ve ürünün tekrar yığın çözeltiye transferini içerir.

Bir dizi elektron transferini ve protonasyonunu, dallanma mekanizmalarını, paralel yolları veya elektrot yüzeyinin modifikasyonlarını içeren daha karmaşık reaksiyon mekanizmaları oldukça yaygındır. Kararlı hal akım şartlarına ulaşıldığında, bir serideki tüm basamakların hızları aynıdır. Daha hızlı basamaklar, hız belirleyici basamaktaki yavaşlık nedeniyle maksimum hızlarına ulaşamazlar.



Şekil 2.1 : Genel bir elektrot reaksiyonunun izlediği yolun şematik gösterimi [6].

Reaksiyonun net hızı ve dolayısıyla ölçülen akım, reaktifin kütle transferi veya elektron transferinin hızı ile sınırlandırılabilir. Daha yavaş olan işlem, hız belirleyici adım olacaktır. Belirli bir reaksiyonun kütle transferi veya elektron transferi ile kontrol edilip edilmediği, genellikle ölçülmekte olan bileşimin tipi ve çeşitli deneysel koşullar (elektrot malzemesi, ortam, çalışma potansiyeli, kütle transfer yöntemi, zaman ölçeği vs.) tarafından belirlenir. Belirli bir sistem için, hız belirleme adımı, uygulanan aşırı potansiyel aralığına bağlı olabilir. Genel reaksiyon hızı, yalnızca elektroaktif türlerin yüzeye ulaşma hızıyla kontrol edildiğinde, akımın kütle transferi tarafından sınırlandırıldığı söylenir. Bu tür reaksiyonlara, termodinamik bağıntılara uyduklarından “Nernstian (tersinir) reaksiyon” denir. Uygulanan bazı önemli teknikler, akımın kütle transfer sınırlı olduğu koşullara dayanır. [6, 9].

Heterojen elektrokimyasal sistemlerde hız sınırlayıcı basamak genelde kimyasal reaksiyon (kinetik kontrol) veya bileşenlerin elektrot yüzeyine gelmesi (kütle transfer kontrollü) adımlarıdır. En çok karşılaşılan durum kütle transferi adımının yavaş olması ve böylece reaksiyonun kütle transferi tarafından sınırlandırılmasıdır. Bu durum elektrokimyasal prosesler ve sanayi uygulamalarında kütle transferi olaylarını en önemli alanlardan biri haline getirir [1].

2.1 Elektrokimyasal K t le Transferi

K t le transferi, başka bir deyişle çözültideki maddenin bir konumdan diğerine hareketi, iki konum arasında elektriksel potansiyeldeki veya kimyasal potansiyeldeki farklılıklardan veya çözültinin bir hacim elemanının hareketinden kaynaklanır [6].

Elektrokimyasal reaksiyonlarda katodik ve anodik işlemler genellikle katı yüzeyi ve yakınındaki çözülti fazı arasındaki arayüzey boyunca elektron transferini içeren farklı türdeki heterojen kimyasal reaksiyonlardan oluşur. Açıkçası, reaktanın ürüne sürekli dönüşümü, elektrot yüzeyine reaktan gelmesini ve ürünün uzaklaşmasını gerektirir. Özellikle, seyreltik çözülti ile ilgilenildi inde genellikle k t le transferi baskın olur.

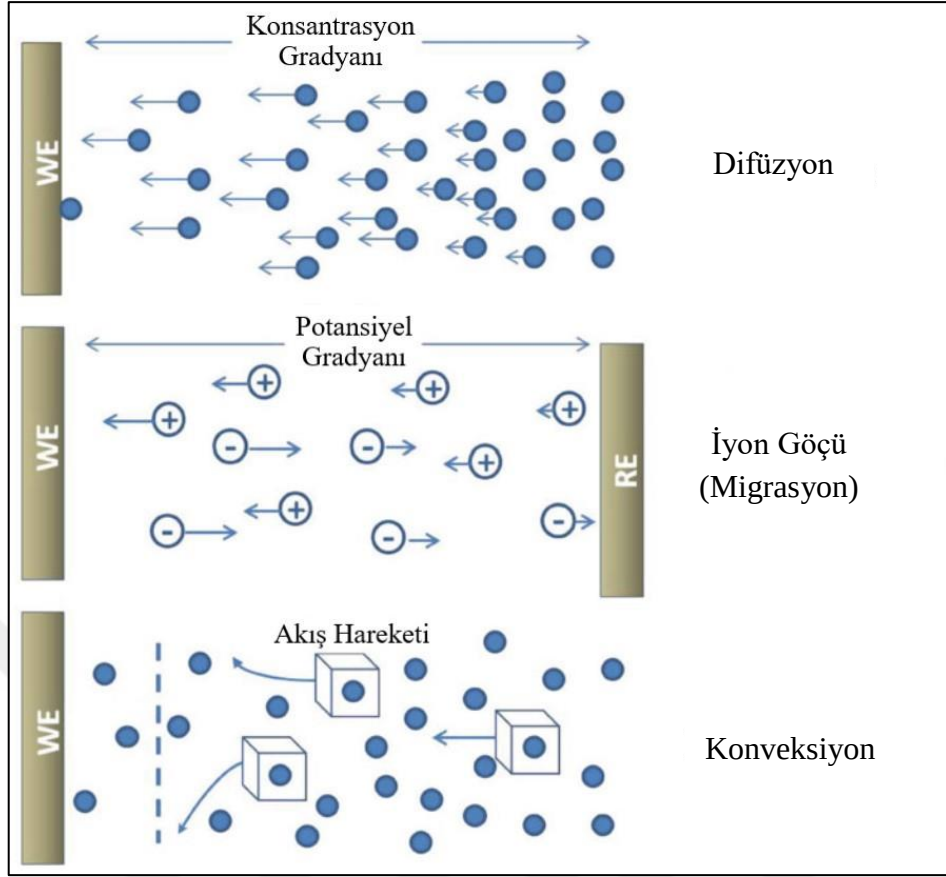
Bir iletkenindeki elektronlar yalnızca bir elektrik alanına tepki olarak akarken, bir elektrolit içindeki iyonlar için k t le transferinde farklı mekanizmalar rol oynar. Reaktan ve ürünün yüzeye gelmesi ve uzaklaşması  ekil 2.2'de gösterildiği gibi üç farklı sürecin katkısıyla olabilir ve elektrokimyada bu üç k t le transfer şekli oldukça önemlidir. Bunlar:

- 1- Bir konsantrasyon gradyanına bağlı olarak bir türün hareketi şeklinde tanımlanan difüzyon;
- 2- Hareketin dış mekanik enerjiden kaynaklandığı ( rne in, elektrot d n   ) konveksiyon;
- 3- Bir potansiyel gradyanı nedeniyle iyon göçü (yalnızca yüklü türler etkilenir).

Bundan dolayı bir iyonun net akışı g  , difüzyon ve taşınım terimlerinin toplamıdır. E  zamanlı olarak ne kadar k t le aktarımı yöntemi varsa, bunları tanımlayan eşitlikler o kadar karmaşık olur [10-12].

Şekil 2.2'de gösterildiği gibi difüzyon, konsantrasyon gradyanının etkisi altında türlerin yüksek konsantrasyon bölgelerinden düşük konsantrasyon bölgelerine kendiliğinden hareketidir. Kendiliğinden yürüyen difüzyonun amacı, elektrolit içerisinde konsantrasyon farkının en aza indirgenmesini sağlamaktır.

Basitle tirilmesi için,  ekil 2.3'de gösterildiği gibi, reaktan difüzyon yönü elektrot yüzeyine dik y n (y yönü) olarak seçilir. Ayrıca   z ltideki reaktanın yükseltgenmesiyle bir $C_O(y)$ konsantrasyonuna sahip olduğu varsayılır. Şekil 2.3, elektrolit   z ltisi içindeki elektrodun yakınında iki paralel düzlemi şematik olarak göstermektedir. Bu iki düzlemin her ikisi de elektrot yüzeyine paraleldir.



Şekil 2.2 : Üç kütle transfer mekanizmasının şematik gösterimi [13].

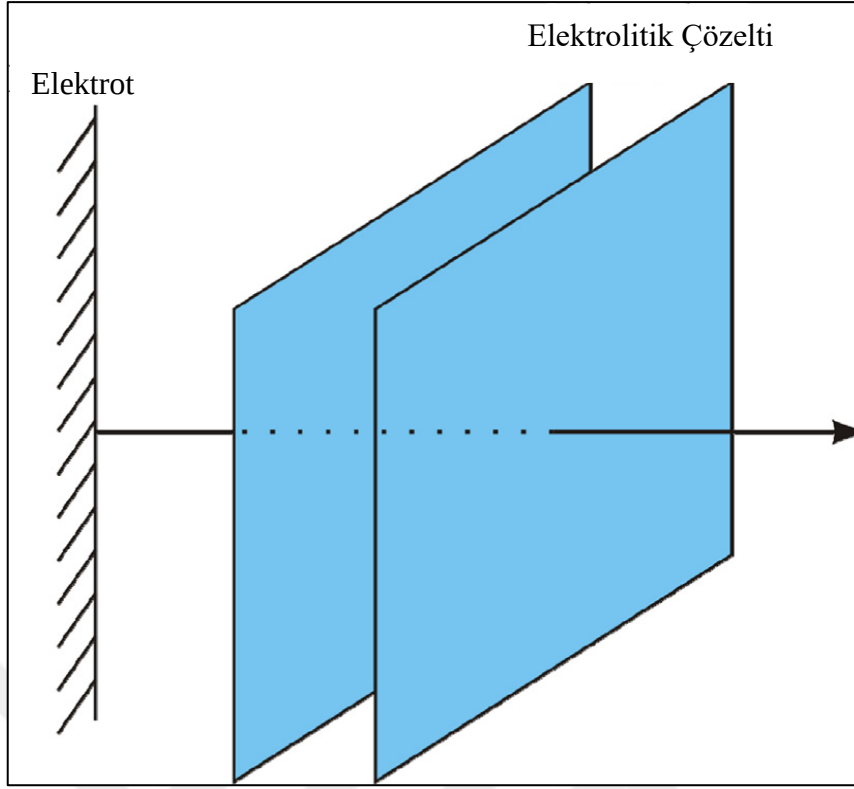
Birim yüzey alanında, birim zamanda transfer olan mol sayısı ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$) ($J_{D,O}$), yani akı “birinci Fick yasası” olarak da bilinen şu eşitlik ile ifade edilebilir:

$$J_{D,O} = -D_O \frac{dC_O(y)}{dy} \quad (2.1)$$

$O + ne^- \rightleftharpoons R$ reaksiyonuna göre oksidanın çözeltilerden elektrot yüzeyine doğru difüzyonuyla üretilen akım yoğunluğu ($i_{D,O}$, $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) şu şekilde ifade edilebilir:

$$i_{D,O} = -nFD_O \frac{dC_O(y)}{dy} \quad (2.2)$$

Migrasyon (iyon göçü), Şekil 2.2'de gösterildiği gibi yüklü iyonun elektrolit içindeki bir elektrik alan boyunca hareketidir. Bu nedenle, hareket yönünü hem elektriksel alanın yönleri hem de parçacığın yük durumu belirler. Pozitif yüklü parçacıklar elektriksel alanın yönü doğrultusunda hareket ederken, negatif yüklü parçacıklar elektriksel alanın yönünün tersine doğru göç ederler. Birim yüzey alanında birim zamanda geçen mol sayısı ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$), reaktan göç hızı ($J_{M,O}$) aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilir:



Şekil 2.3 : Elektrolit çözeltisindeki difüzyon tabakaları şematik gösterimi [14].

$$J_{M,O} = u_o C_o(y) \frac{\partial \phi(y)}{\partial y} \quad (2.3)$$

burada u_o oksidanın hareketliliği ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$), $\phi(y)$ çözelti içinde y mesafesindeki elektrik alanı ve $\frac{\partial \phi(y)}{\partial y}$ ise y mesafesindeki elektrik alan gradyanıdır. Bu göç ifadesi yalnızca yüklü iyon içindir; nötr bir molekül için $J_{M,O} = 0$ olduğuna dikkat edilmelidir. Yüklü yükseltgen tarafından veya çözeltiden elektrot yüzeyine doğru indirgeyici migrasyon tarafından üretilen akım yoğunluğu ($i_{M,O}$, $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) Eşitlik (2.3)'ten hareketle aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$i_{M,O} = nF J_{M,O} = nF |u_o| C_o(y) \frac{\partial \phi(y)}{\partial y} \quad (2.4)$$

Yüklü iyonun işaretine bağlı olarak, u_o ya pozitif ya da negatif değere sahip olabilir.

Konveksiyon ise Şekil 2.2'de gösterildiği gibi, yığın akışkan hareketiyle elektrot yakınındaki türlerin taşınmasıdır. Herhangi bir karıştırma, termal dalgalanma, yoğunluk gradyanı veya döndürme gibi elektrot hareketi, reaktanın elektrolit çözeltisi içinde konveksiyonuna neden olabilir. Bu nedenle, elektrot yüzeyinin yakınında reaktan transferiyle ilgilenirken konveksiyon dikkate alınmalıdır. Birim yüzey alanında birim

zamanda taşınan mol sayısı ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$), reaktanın konveksiyon hızı ($J_{C,o}$) aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$J_{C,o} = v_o(y)C(y) \quad (2.5)$$

burada $v_o(y)$, elektrolit çözeltisinin y yönündeki akış hızıdır ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$). Elektrot yüzeyi boyunca çözeltiden, çözelti hareketiyle üretilen akım yoğunluğu ($i_{C,o}$, $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$), Eşitlik (2.5)'e dayanarak Eşitlik (2.6) olarak ifade edilebilir:

$$i_{C,o} = nFJ_{C,o} = nFv_o(y)C(y) \quad (2.6)$$

Aslında, bu üç işlemle (difüzyon, migrasyon ve konveksiyon) reaktan transferi aynı anda y yönü boyunca gerçekleşir. Böylece, bir elektroda y yönünde tek boyutlu kütle transferi Eşitlik (2.1), Eşitlik (2.3) ve Eşitlik (2.5)'in toplam ifadesi şeklinde sunulan "Nernst-Planck eşitliği" ile şu şekilde yazılabilir:

$$J_o(y) = -D_o \frac{dC_o(y)}{dy} - \frac{nF}{RT} D_o C_o(y) \frac{\partial \phi(y)}{\partial y} + v_o(y)C(y) \quad (2.7)$$

Burada F Faraday sabitini, R evrensel gaz sabitini ve T sıcaklığı ifade etmektedir. Toplam oksidan transfer akımı yoğunluğu (i_o , $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$), Eşitlik (2.2), Eşitlik (2.4) ve Eşitlik (2.6) ile ifade edilen bu üç akım yoğunluğunun toplanmasıyla elde edilebilir:

$$\begin{aligned} i_o &= i_{D,o} + i_{M,o} + i_{C,o} = nF(J_{D,o} + J_{M,o} + J_{C,o}) \\ &= nF \left(-D_o \frac{dC_o(y)}{dy} + |u_o|C_o(y) \frac{\partial \phi(y)}{\partial y} + v_o(y)C(y) \right) \end{aligned} \quad (2.8)$$

Bir elektrolit çözeltisinde, elektrot yüzeyinin uzağındaki bölgede, baskın reaktan transferi konveksiyondur ($J_{C,o}$). Çünkü v_o 'nun değeri D_o ve u_o 'nun değerinden birkaç kat daha büyüktür. Bununla birlikte, elektrot yüzeyine çok yakın olan bölgede, v_o 'nun büyüklüğü hem D_o hem de u_o 'dan çok daha küçüktür; dolayısıyla akım yoğunlukları " $J_{D,o} + J_{M,o}$ " olmalıdır. Normal bir elektrokimyasal ölçümde, elektrolitin yüksek konsantrasyonları (örneğin >0.1 M) kullanıldığında çözelti iletkenliğinin artmasından dolayı, Eşitlik (2.4)'te elektrik alan gradyanı $\left(\frac{\partial \phi(y)}{\partial y}\right)$ çok küçük olur ve bundan dolayı baskın reaktan transfer işlemi difüzyondur ($J_{D,o}$). Ayrıca, $J_{M,o}$ yalnızca yüklü iyonlar için anlamlı olup nötr moleküller için bir anlam ifade etmez [14, 15].

Kimya mühendisliğinde kütle transfer katsayısının hem ara yüzey hem de yığın çözeltiye olan etkileri, reaktör verimliliği, reaktan/ürün kütle transferi ve malzeme

dayanımları gibi uygulamalarda kullanılır. Kütle transfer katsayısı bilgisi, akıştan etkilenen korozyon ve yüzey tamamlama işlemleri (örneğin metalik kaplamalar) gibi proseslerin başarılı bir şekilde modellenmesi için gerekli olabilir. Ayrıca birçok durumda uygulanabilecek ısı transferi ve kütle transferi arasında bir benzeşim vardır [3, 4].

Kütle transferi kontrollü elektrokimyasal teknoloji uygulamaları elektrosentez, atık su arıtımı ve metal geri kazanımı gibi alanları kapsar [7].

2.2 Elektrokimyasal Sınırlayıcı Difüzyon Akımı Tekniği

Elektrokimyasal teknikler, özellikle sınırlayıcı akım yöntemiyle kütle transfer ölçümleri, yerel ve ortalama transfer hızlarının belirlenmesi için uygun ve doğru araçlar sağlar. Momentum, ısı ve kütle transferi arasındaki benzeşimlerin uygulanmasıyla elektrokimyasal ölçümler, taşınımın temel unsurları hakkında fikir verir ve taşınım hızı korelasyonu elde etmek için uygun bir yöntem sağlar [4].

Sınırlayıcı akım, hemen hemen her zaman çözeltideki yüklü (iyonik) veya yüklü olmayan (moleküler) türlerin taşınmasının yavaşlığından kaynaklanır. Bu türler, elektrot reaksiyonunda veya bununla birleşik bir reaksiyonda tüketildikleri uygun elektrotlara doğru hareket eder. Çözünmüş bir türün çözeltiden elektrot yüzeyine beslenmesi hız sınırlayıcı bir faktör haline geldiğinde, sınırlayıcı akım olayları gözlenir [16].

Sınırlayıcı akım tekniği, kütle transfer kontrollü bir elektrokimyasal reaksiyonun mümkün olan en yüksek hızda yürütülmesi prensibine dayanır. Bu teknik ile sıvı ortamlarda kütle transferi, ısı transferi, momentum transferi, kayma gerilimi, akışkan hızı ve akışkan yönü, türbülent çalkantı gibi birçok ölçüm yapılabilmekte ve hatta yaklaşık yarım yüzyıldır edi yapısının incelenmesi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Sınırlayıcı akım, elektrokimyasal sistemlerde kütle transfer hızlarının karakterizasyonu için önemli bir parametredir. Bir elektrokimyasal sistem sınırlayıcı akım koşulları altında çalıştığında, reaksiyon maksimum hızda ilerlediğinden dolayı diğer elektrokimyasal sistemlerle karşılaştırmayı kolaylaştıran hidrodinamik özellikler karakterize edilebilir. Sınırlayıcı akım değerlerinden bazı redoks çiftleri için hesaplanan kütle transfer katsayıları, elektrokimyasal hücrelerin ve reaktörlerin kütle transferini karakterize etmek için sıklıkla kullanılır. Sınırlayıcı akım değeri, uygulanan potansiyel-akım grafiğindeki akım platosu ile anlaşılır [7, 17, 18].

Bu teknik en iyi bir katodik çökeltme reaksiyonu örneği göz önüne alınarak açıklanabilir.



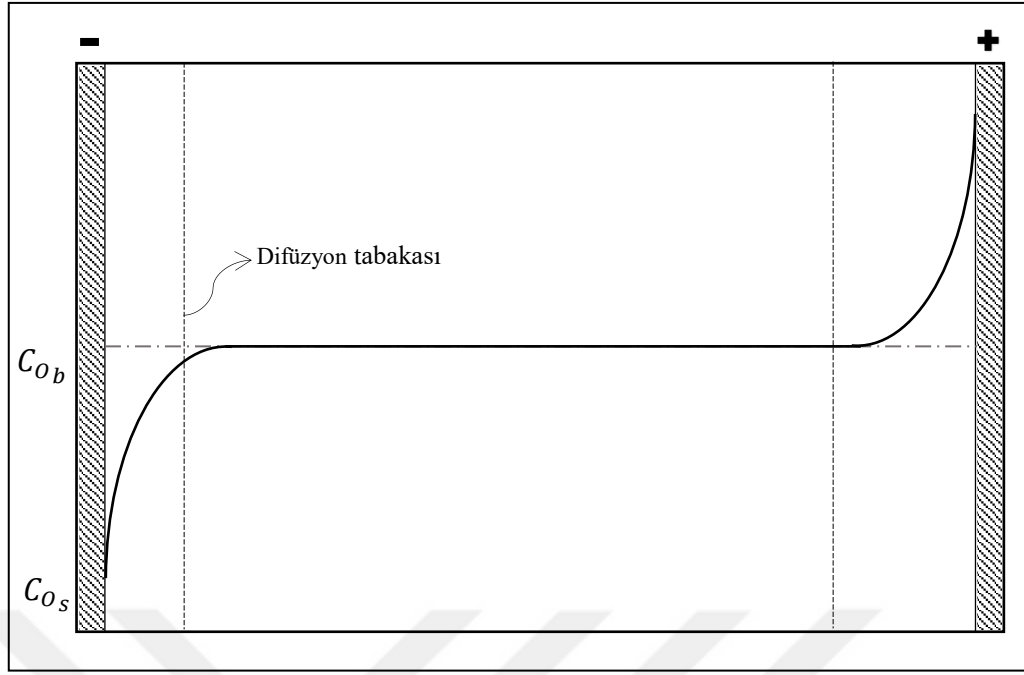
Aşırı potansiyel uygulandığında ve katot giderek negatif hale geldiğinde, pozitif iyonlar katot yüzeyinde meydana gelen yük transfer reaksiyonu tarafından tüketilir. Akım, yüksüz türler tarafından taşınmadığından dolayı iyonlar, kütle transferiyle beslendiklerinden daha hızlı tüketilmekte ve elektrodun yakınında reaksiyona giren türlerin tükendiği bir bölge oluşmaktadır. Bu bölge, Şekil 2.4'te şematik olarak gösterilmiş olup, “difüzyon sınır tabakası” veya “kütle transferi sınır tabakası” olarak adlandırılır. Difüzyon tabakası, önemli konsantrasyon değişikliklerinin meydana geldiği, elektrot yüzeyinin yakınındaki ince bölgedir. Zorlanmış konveksiyon sistemlerinde, bu ince difüzyon tabakası kütle transferine büyük bir direnç oluşturur.

Akışkan konveksiyonu elektrot yakınında yavaşlar ve maddenin hareketi temel olarak moleküler difüzyondan kaynaklanır (özellikle destek elektroliti kullanıldığında). Katot potansiyeli yeterince negatif ise, elektroaktif türler elektrot yüzeyine ulaşır ulaşmaz indirgenir. Bu noktada ulaşılan akım, sınırlayıcı akım olarak bilinir. Katot potansiyelinin daha da düşmesi yüzeyde metal iyonlarının tükenmesine yol açar. Bu noktada, iyonik türlerin Nernst sınır katmanından katot yüzeyine taşınması hız belirleyici adım olur; yani, katottaki metal indirgenme hızı kinetik kontrolden kütle transferi kontrolüne geçmiştir [19-21].

Pratikte Eşitlik (2.7)'deki konveksiyon terimi, film tabaka içinde elektrot yüzeyine dik net yığın akışı olmadığından, ihmal edilebilir. İyon göçü terimi ise, oldukça yüksek iletkenliğe sahip olan bir inert destek elektrolitin çözeltiye ilave edilip iletkenliği arttırıldığında ihmal edilebilir düzeye düşürülür. Bu kabuller ve koşullar altında, göç ve yığın hareket katkıları ihmal edilebilir. Ayrıca, elektrot yüzeyinin yakınında, türbülans girdap katkısı da ihmal edilebilir hale gelir ve geriye sadece konsantrasyon farkı katkısı kalır. Bu durumda yüzeye kütle transferini ifade eden (2.7) eşitliği düzenlenerek ve akım yoğunluğu şeklinde ifade edilerek şu şekilde yazılabilir:

$$J_O = -D_O \left(\frac{dC_O}{dy} \right)_{y=0} = \frac{i_O}{nF} \quad (2.10)$$

Şekil 2.5'de şematik olarak elektrot yüzeyi yakınındaki konsantrasyon gradyanı gösterilmekte ve Nernst difüzyon tabakası ifade edilmektedir.



Şekil 2.4 : Bir elektrokimyasal hücre için reaktan konsantrasyon profili.

Akım yoğunluğu, Eşitlik (2.10)'daki parabolik konsantrasyon gradyanının lineer bir fark ile değiştirildiği doğrusal bir konsantrasyon profiline eşdeğer Nernst tipi durgun difüzyon tabakası kalınlığıyla (δ_N) tanımlanabilir [19]:

$$i_o = -nFD_o \frac{dC_o}{dy} = -nFD_o \frac{(C_{O_b} - C_{O_s})}{\delta_N} \quad (2.11)$$

Sınırlayıcı akım koşullarında, reaksiyon hızı çok yüksek olduğundan elektrot yüzeyine gelen aktif bileşenler hemen tükenir. Yani pratik olarak elektrot yüzeyinde reaksiyon veren aktif türün konsantrasyonu sıfır ($C_{O_s} = 0$) olur. Böylece Eşitlik (2.11) tekrar düzenlenirse aşağıdaki ifade elde edilir:

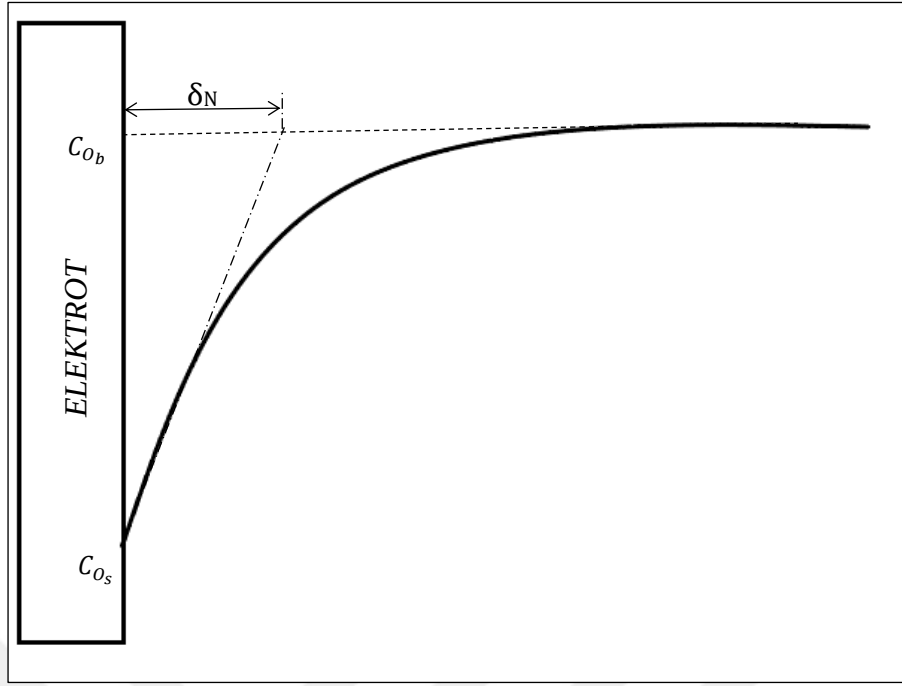
$$i_L = -nFD_o \frac{C_{O_b}}{\delta_N} \quad (2.12)$$

Ayrıca bir akışkan ile bir yüzey arasındaki konveksiyon kütle transferi Newton'un soğutma yasasına benzer şekilde ifade edilebilir:

$$J_o = k_m(C_{O_b} - C_{O_s}) \quad (2.13)$$

Sınırlayıcı akım koşulları altında, aktif iyonun yüzey konsantrasyonunun pratik olarak sıfır olduğu göz önünde bulundurulursa, Eşitlik (2.10) ve Eşitlik (2.13) birleştirilerek, aşağıdaki eşitlik de yazılabilir [17, 19]:

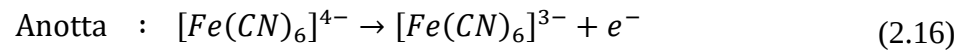
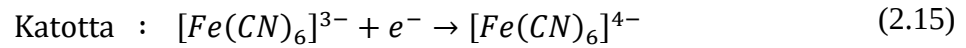
$$i_L = k_m C_{O_b} AnF \quad (2.14)$$



Şekil 2.5 : Katottaki Nernst difüzyon tabakasının karşılığı [19].

Elektrokimyasal bir sistemde gerçekleşen reaksiyonlar için elde edilecek akım-potansiyel eğrisinden sınırlayıcı akım koşulları tespit edilebilir. En popüler olan katodik indirgenme reaksiyonları, asitleştirilmiş bakır sülfat çözeltisinden bakır birikmesini ve ferrisiyanür iyonunun platin veya nikel elektrotları üzerinde ferrosiyanüre indirgenmesini içerir [4]. Genel olarak, kütle transferi ölçümünde kullanılan elektrolit, katodik reaktan olarak potasyum ferrisiyanür, anodik reaktan olarak potasyum ferrosiyanür ve bir ilave destekleyici elektrolit içeren sistemdir.

Bir ferri-ferro siyanür çifti düşünülürse ferrisiyanür iyonunun elektrokimyasal indirgenmesi katotta, ferrosiyanür iyonlarının yükseltgenmesi ise anotta gerçekleşir. Bu elektrokimyasal reaksiyonları şu şekilde ifade edilebilir [17, 18, 20]:



Böylesi bir elektrokimyasal sisteme ait akım-potansiyel eğrisi Şekil 2.6'da gösterilmektedir. Eğrinin üç bölgeye bölünebileceği görülebilir. Şekil 2.6'da birinci bölge olarak ifade edilen bölgede reaksiyon hızı aktif iyonların yüzeye transfer hızından düşük olduğundan, prosesin hızını yüzeyde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonun hızı kontrol eder (kinetik kontrol) ve uygulanan potansiyel arttıkça reaksiyon hızı arttığından dolayı sistemden geçen akım da artar.

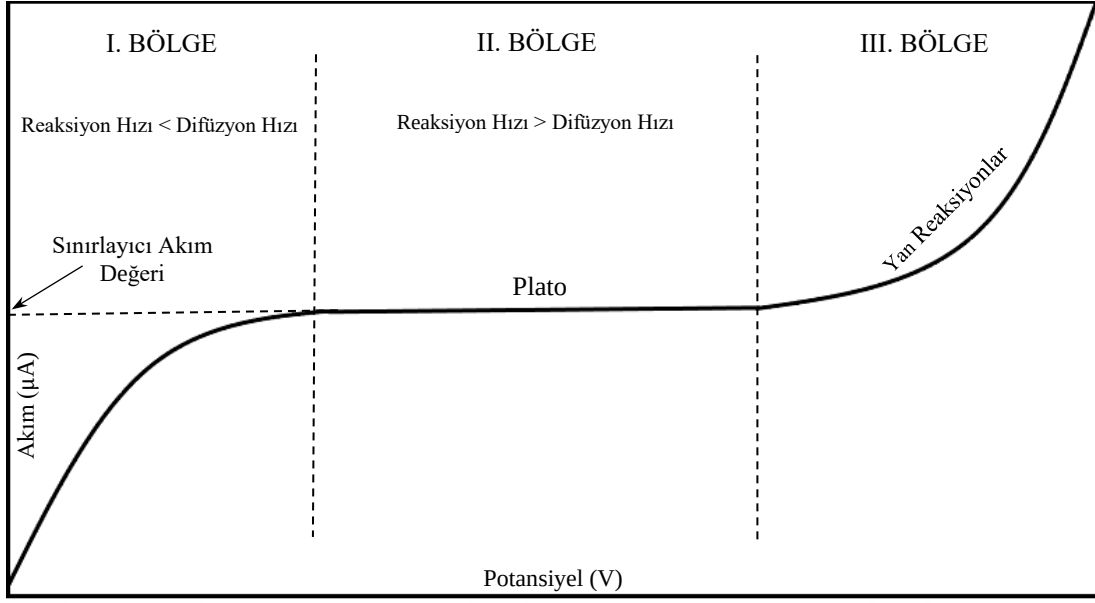
İkinci bölge olarak ifade edilen bölgeye gelindiğinde, artan potansiyelden ötürü elektrot üzerindeki reaksiyon hızı o kadar hızlıdır ki, yüzeydeki aktif iyonların konsantrasyonu sıfıra çok yakındır (pratik olarak sıfırdır) ve akımın büyüklüğü reaksiyona giren iyonların yüzeye gelme hızı (kütle transferi) tarafından belirlenir. Hidrodinamik şartlar değişmedikçe bu bölgede uygulanan potansiyelin arttırılması reaksiyon hızına etki etmez. Bu bölgede okunan sabit akım değerine “elektrokimyasal sınırlayıcı difüzyon akımı” denir.

Üçüncü bölgede ise akım değerinde, potansiyel artışıyla birlikte tekrar bir artış görülmektedir. Bu artış yan reaksiyonların gerçekleşmesinden kaynaklanır ve genellikle bu yan reaksiyon çözücü ayrışmasıdır. Bunlardan en önemlisi, gerilim yükseldiğinde akımın sabit kaldığı platodur. Elektrokimyasal sınırlayıcı akım tekniğinde, platonun yani ikinci bölgenin ortalarında bir potansiyel değerinde çalışılır.

Sınırlayıcı akım, reaktanın elektrot üzerine konvektif difüzyonu nedeniyle ortaya çıkar, platonun varlığı iyonların çalışma elektroduna taşınmasının maksimum bir hıza ulaştığını ve hız belirleyici basamak olduğunu belirtir. Kütle transferi ölçümlerinde sınırlayıcı akımın ölçümü, bir döner disk elektrodu (DDE) kullanılarak gerçekleştirilebilir [2, 5, 17].

Maksimum reaksiyon hızlarının ve kütle taşınım katsayılarının belirlenmesi için sınırlayıcı akımların deneysel olarak ölçülmesi, prensipte, diğer elektrokimyasal olmayan yöntemlerle benzer zorluklara sahiptir. Elektrokimyasal yöntemlerin en önemli avantajları, itici güçlerin (yani uygulanan potansiyellerin) kolayca kontrol edilebilmesi ve hıza karşılık gelen akımın kesin, hızlı ve kolay bir şekilde yerinde izlenebilmesi ve doğrudan kaydedilebilmesidir [1].

Sınırlayıcı akım tekniği taşınım olayı ölçümlerine uygulandığı zaman, sistem anodik veya katodik kontrollü yapılabilir. Sınırlayıcı akımlar genellikle katodik reaksiyonlarla (örneğin metal kaplama ile) ilişkilendirilir, ancak anodik reaksiyonlar hariç tutulamaz. Çözünmüş bir türün çözeltiden elektrot yüzeyine beslenmesi hız sınırlayıcı faktör haline geldiğinde, sınırlayıcı akım olayları gözlenir [16]. Ferri-ferro siyanür çifti kullanıldığında, katottaki indirgenme reaksiyonuna ait plato daha geniş ve düzgün olduğundan yani daha iyi akım-potansiyel davranışı sergilediğinden ötürü katodik kontrollü bir sistem tercih edilir. Bunu sağlamak için genellikle anot alanı katot alanında daha büyük olan bir hücre tasarlanır. İlave olarak prosesin katodik kontrollü olduğundan emin olmak için ferrosiyanür konsantrasyonu, ferrisiyanür konsantrasyonundan yüksek yapılır [18].



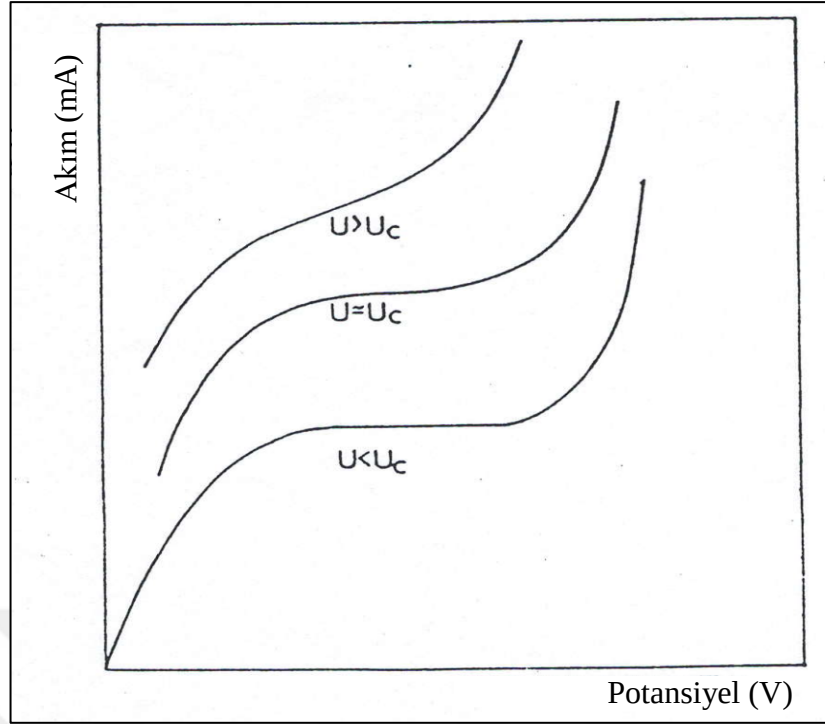
Şekil 2.6 : Elektrokimyasal bir sistem için sınırlayıcı akım bölgesini de gösteren ideal bir akım-potansiyel grafiği.

Karşılıklı hareket eden düzlemsel elektrotlar, hareketli yatak elektrotları ve döner disk elektrotları gibi hareketli elektrotlarla yüksek kütle transfer hızları elde edilebilir. Elektrot hareketi difüzyon tabakasının kalınlığını düşürerek daha yüksek sınırlayıcı akım yoğunluğunu mümkün kılar. Gözenekli, üç boyutlu elektrotlar kullanılarak birim hacim başına yüksek bir yüzey alanı elde edilebilir [21].

2.3 Elektrokimyasal Sınırlayıcı Difüzyon Akımı Tekniğinde Bazı Önemli Deneysel Parametreler ve Ön Hazırlıklar

Elektrokimyasal sınırlayıcı difüzyon akımı tekniğinin kullanıldığı deneysel çalışmalarda bazı parametreler ve ön hazırlıklar önem arz etmektedir. Bunlar hakkında detaylı bilgiye sahip olmak, deney öncesinde gerekli teorik ve pratik hazırlıkları gerçekleştirmek ve deney sırasında gerekli müdahaleleri yapmak, deneyin doğru gerçekleştirilmesi için büyük öneme sahiptir.

Sistem film tabakadan difüzyon kontrollü olduğundan, difüzyon tabakasını etkileyecek herhangi bir hidrodinamik değişim sınırlayıcı akım değerini de etkiler. Örneğin akış hızı artırıldığında iyonların transfer hızı, dolayısıyla da sınırlayıcı akım değeri artar. Farklı akış hızlarında yapılan sınırlayıcı akım ölçümleri Şekil 2.7’de verilmiştir. Akış hızının bu üst limiti, “kritik akış hızı” olarak adlandırılır. Bu akış değerinin üstünde elektrot yüzey derişimi sıfır olmaz dolayısıyla sınırlayıcı akım değeri gözlemlenemez.

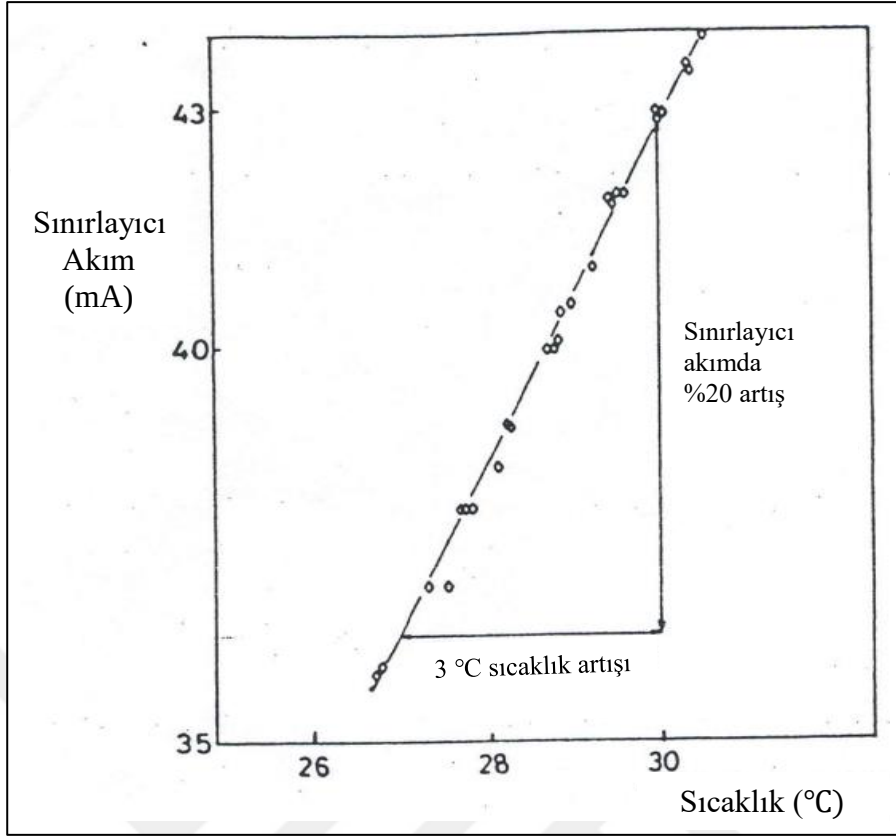


Şekil 2.7 : Kritik akış hızı ve bundan küçük ve büyük değerler için akım-katot potansiyeli grafiği [5].

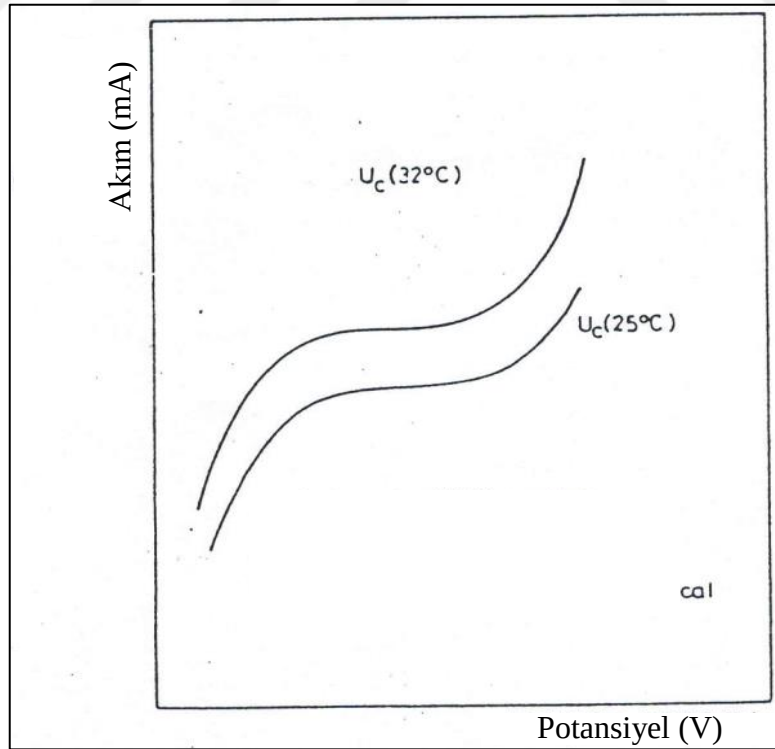
Sıcaklık etkisi deneysel çalışmalarda önemli bir yere sahiptir. Elektrokimyasal reaksiyon hızı ve difüzyon hızının farklı sıcaklık tepkileri ölçülerek kritik akış hızı ayarlanmalı ve titiz bir şekilde sıcaklık kontrolü sağlanmalıdır. Difüzyon katsayısının sıcaklıkla olan güçlü bağlantısı sıcaklığı önemli bir parametre haline getirmektedir.

Şekil 2.8 birkaç eşdeğer elektrotta eşit koşullarda farklı sıcaklıklarda kaydedilen sınırlayıcı akım değerlerini göstermektedir. Bu şekilden de görüldüğü gibi 3°C'lik bir sıcaklık artışı sınırlayıcı akımda %20 kadar bir değişime sebep olabilmektedir ve beklendiği gibi difüzyon kontrollü koşullarda sıcaklığa bağlılık doğrusaldır.

Difüzyon hızı, sıcaklığın doğrusal bir fonksiyonudur, oysa reaksiyon hızı sıcaklığın üstel bir fonksiyonudur. Bu fark, kritik akış hızında modifikasyona sebep olabilir, çünkü daha yüksek sıcaklıklarda, elektrokimyasal reaksiyon hızı, difüzyon yoluyla reaksiyon yüzeyine iyonların gelme hızında bir artışa neden olabilir. Bu, Şekil 2.9'da da gösterildiği gibi sıcaklık arttıkça kritik akış hızı değerinin artabileceği anlamına gelmektedir. Re'deki yani akış hızındaki daha fazla bir artış, her iki durumda da platonun ortadan kalkmasına neden olur, bu da yüksek sıcaklık için kritik akış hızının büyük ölçüde daha yüksek olduğu anlamına gelir.



Şekil 2.8 : Sınırlayıcı akımın sıcaklığa bağlılığı [5].



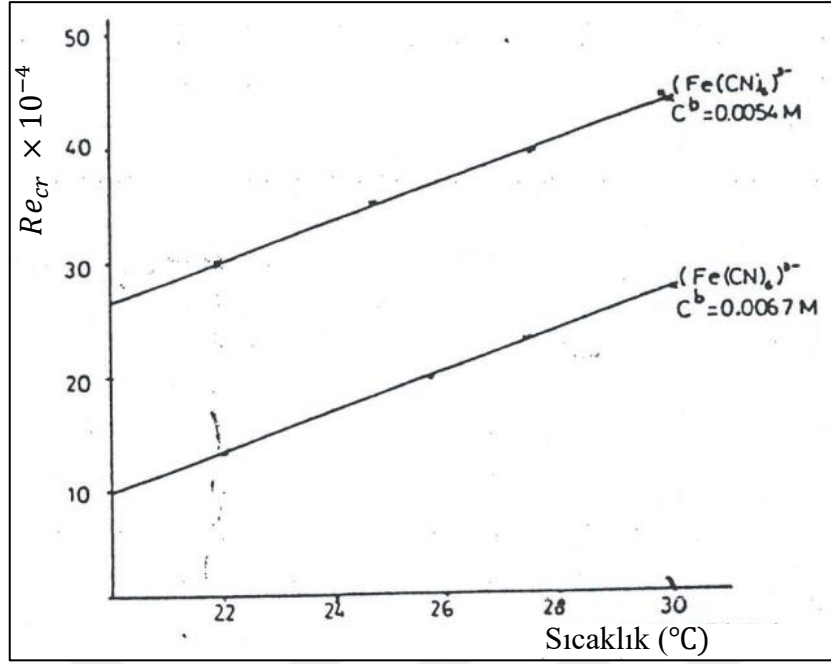
Şekil 2.9 : Kritik akış hızının sıcaklıkla değişimi $Re_{cr}(32^\circ\text{C}) > Re_{cr}(25^\circ\text{C})$ [5].

Kritik akış hızının değiştirilebileceği miktara ilişkin bir öngörü, Şekil 2.10'da gösterilen kritik akış hızının, yığın konsantrasyonu belli iki çözelti için sıcaklıkla değişimi grafiğinden elde edilebilir. Burada da görüleceği gibi sıcaklıktaki 10°C'lik bir artış Reynolds sayısında %40'tan fazla bir değişime neden olabilmektedir. Ayrıca Şekil 2.10, kritik akış hızını arttırmak için ferrisiyanür konsantrasyonunun azaltılmasının da kullanılabileceğini göstermektedir. Bununla birlikte, konsantrasyon ne kadar küçükse, akımların ölçülmesindeki hata o kadar büyüktür ve bu, konsantrasyonu akım kontrolünü sınırlandırmak için sıcaklıktan daha az uygun bir değişken yapar.

Elektrokimyasal yöntemi uygularken genel amaç, belirli bir akış durumu için elektrik alanın yokluğunda ısı veya kütle transfer hızlarının elde edilmesidir. İyon göçü teriminin bu süreçlerde paralellik göstermediği ve bu nedenle sınırlayıcı akıma katkısının ortadan kaldırılması gerektiği açıktır. Bu, çözeltiye fazla miktarda reaktif olmayan elektrolit ilave edilerek sağlanır. Bu ilave elektrolitin hem konsantrasyonu hem de elektriksel iletkenliği, reaksiyona giren türlerinkine kıyasla daha yüksektir; böylece keskin bir potansiyel gradyanının oluşması önlenir. Dolayısıyla indirgenmiş elektrik alanındaki göç ihmal edilebilir. Ek bir fayda da elektrotlar arasındaki elektriksel direncin azaltılmasıyla artan iletkenliktir.

Yapılan çalışmalarda, çözeltiye ilave edilen reaktif olmayan elektrolit (sodyum hidroksit gibi) konsantrasyon aralığı, kullanılan ferri-ferrosiyanür konsantrasyonlarına göre büyük bir aralıkta değişmektedir. Bu değişimin bir kısmı, çözeltinin fiziksel özelliklerini ve dolayısıyla Schmidt sayısını geniş bir aralıkta değiştirmek için hidroksit konsantrasyonunun kullanılmasıyla açıklanabilir; ancak migrasyonu toplam ölçülen akımın %1'ine veya daha azına düşürmek için hangi konsantrasyonların gerekli olduğuna dair niceliksel ifadeler neredeyse hiç yoktur. Bu genellikle, reaktif olmayan elektrolitin büyük bir fazlalığıdır ki ne çözeltinin diğer bileşenlerine göre ne kadar fazla bir miktar olduğu ne de herhangi belirli bir şekilde migrasyonu akımına bağlılığı belirtilmemiştir. Reaktif bir iyon (ferrisiyanür) için difüzyon ve migrasyonu içeren eşitlik (katyon ve anyonlar için eşitlikler benzerdir) daha önce de benzer bir şekilde ifade edildiği üzere şu şekildedir:

$$i_1 = FAn_1 \left(D_1 \frac{\partial C_1}{\partial y} + n_1 u_1 C_1 \frac{\partial \Phi}{\partial y} \right) \quad (2.17)$$



Şekil 2.10 : Kritik Reynolds sayısının sıcaklığa bağlılığı [5].

Reaktif olmayan iyonlar için (sodyum iyonları gibi) ise Eşitlik (2.18)'de verildiği gibidir.

$$i_2 = FAn_2 \left(D_2 \frac{\partial C_2}{\partial y} + n_2 u_2 C_2 \frac{\partial \Phi}{\partial y} \right) = 0 \quad (2.18)$$

Burada $u = DF/RT$ iyon hareketliliğidir ve Φ uygulanan potansiyeldir.

Şimdi elektronegatiflik varsayımıyla, siyanürden çok daha fazla NaOH varlığında, $C_2 \gg C_1$ olur ve katotta potansiyel sıfıra eşittir ($y = 0, \Phi = 0$). Eşitlik sistemini çözmek ve migrasyon akımını toplam akım ve konsantrasyonlar açısından ifade etmek mümkündür.

Yaklaşık çözüm ilk olarak Levich tarafından verilmiştir ve aşağıdaki gibi yazılabilir:

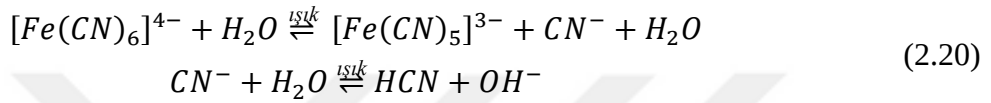
$$i_{mig} = \frac{1}{2} \frac{C_1^*}{C_{NaOH}^*} i_1 \quad (2.19)$$

Bunun anlamı, örneğin 0.01 M eşmolar ferrisiyanür ve ferrosiyanür çözeltisi kullanıldığında migrasyon akımını toplamın %1'ine indirmek için 0.5 M hidroksit kullanılması gerektiğidir. Bu hususlara dayanarak 0.005-0.01 M aralığında siyanür konsantrasyonu ve 0.5-1 M aralığında NaOH konsantrasyonu en uygun değerler olarak önerilebilir. Bu değerler literatürde bildirilenlerle karşılaştırıldığında uygulanan hidroksit konsantrasyonlarının neredeyse her zaman daha fazla olduğu görülmektedir. Mümkünse her iki elektrolit için de düşük konsantrasyonlar kullanılmalıdır çünkü konsantre çözeltilerdeki difüzyon teorisi ve taşınım katsayıları için türetilen eşitlik, seyreltik çözeltilerden farklıdır.

Gereksiz yüksek NaOH konsantrasyonlarından kaçınmanın bir başka nedeni, Schmidt sayısının artan NaOH konsantrasyonu ile hızlı bir şekilde artmasıdır. Daha yüksek Sc, konsantrasyon sınır tabakasının daha ince olması anlamına gelir ve bu küçülme yüzeydeki çıkıntı ve pürüzlülüklerin transfer işlemi üzerinde etkili hale gelmesine neden olur [5].

Potasyum hidroksit veya potasyum klorür sıklıkla kullanılan elektrolitlerdir ancak son zamanlarda yapılan bazı çalışmalar potasyum karbonatın uzun süre daha istikrarlı sınırlayıcı akım sağladığını göstermiştir [2].

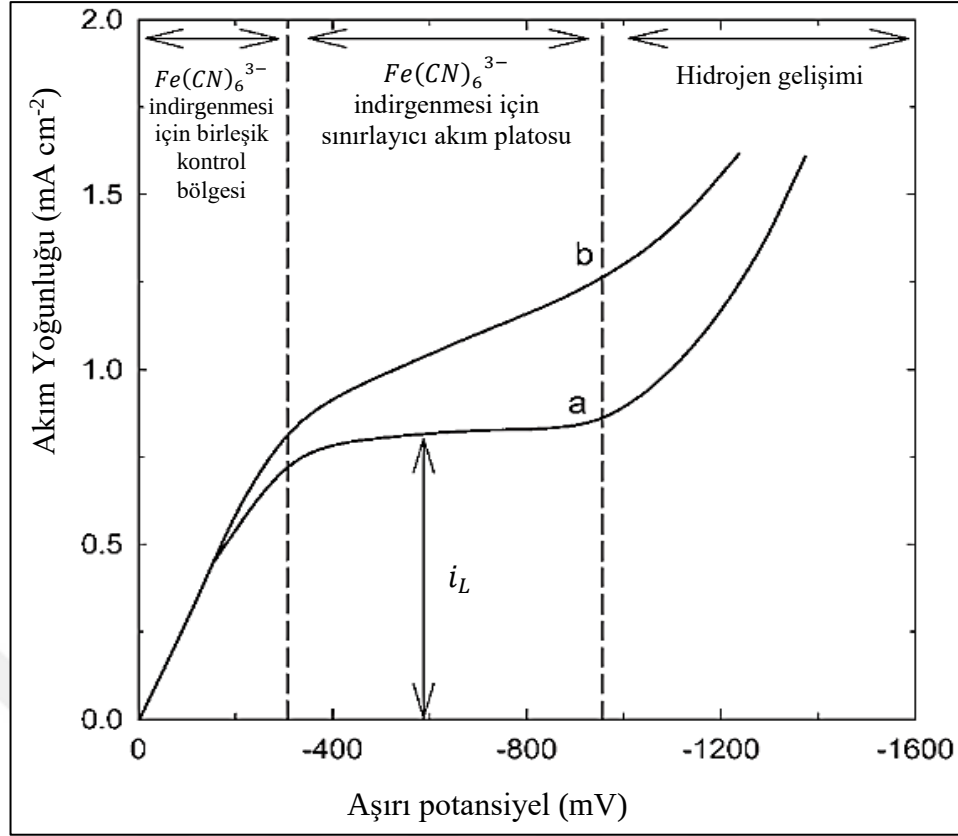
Ferrisiyanür ve daha da önemlisi ferrosiyanürün fotokimyasal bozunması hidrojen siyanür ve hidroksit iyonlarının açığa çıkmasıyla sonuçlanır. Bu değişim şu şekilde olur:



HCN çözelti için kirlетici ve elektrot yüzeyi açısından zehirleyici özelliğe sahiptir. Bu nedenle deney düzeneği ve malzemeleri herhangi bir yerden ışığa maruz kalmayacak şekilde opak malzemeye kaplanmalıdır. Çoğu çalışmada güneş ışığından kaçınılmıştır ancak bu etkiyi kantitatif olarak değerlendirmeye ihtiyaç vardır.

Havaya maruz kalmanın çözelti ve elektrotlar üzerine etkisi karmaşıktır ve birçok belirsizlik vardır. Oksijen, tespit edilen en önemli unsurdur ancak hidrojen sülfür de çözeltinin alkalinitesinden dolayı absorplanabileceği gibi diğer bir potansiyel elektrot zehridir. Oksijenin varlığı, elektrotlar üzerinde oksit filmlere veya ferrosiyanürün oksidasyonuna yol açabilir. Diğer daha az hava bileşenleri alkali çözeltide, çözelti kirlетici ve elektrot zehirleri şeklinde çözünebilir. Örneğin, hidrojen sülfürün elektrot tarafından absorplanarak elektrodu “pasif” hale getirdiği düşünülmektedir.

Deneye başlanmadan önce elektrot yüzeyleri zımpara ile parlatılmalı ve CCl₄ gibi bir yağ giderici madde ile yıkanmalıdır. Bunun uygulanması sınırlayıcı akım değerine ait sağlıklı bir okuma yapmak için önemlidir. Şekil 2.11’deki akım yoğunluğu-aşırı potansiyel grafiğinde parlatılmış ve aktive edilmiş elektrotla yapılan bir deneye (a) ve pürüzlü yüzeye sahip elektrotla güneş ışığında yapılan bir deneye (b) ait iki eğri gösterilmiştir. Burada elektrot yüzeyinin parlatılması, temizlenmesi ve aktive edilmesiyle elde edilen platonun oldukça geniş ve düzgün olduğu; güneş ışığına maruz kalan pürüzlü yüzeye sahip elektrotta ise akım platosunun neredeyse gözlemlenemez olduğu açıkça görülmekte ve böylece elektrot yüzeyinin durumunun sınırlayıcı akım üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 2.11 : (a) Parlatılmış ve aktive edilmiş elektrotla gerçekleştirilen bir deneye ve (b) pürüzlü yüzeye sahip elektrotla güneş ışığı altında yapılan bir deneye ait eğrileri gösteren akım yoğunluğu-potansiyel grafiği [2].

Deneye başlamadan önce yapılması gerekenlerden biri de elektrot yüzeyinin aktifleştirilmesidir. Bunun için elektrodun çözeltide 10 dakika boyunca 10 mA akıma maruz kalması yeterli olacaktır. Bu işlem deneyin gerçekleştirileceği yeni hazırlanmış çözeltide veya deney çözeltisinden farklı olarak hazırlanmış bir çözeltide gerçekleştirilebilir [2, 5].

Özellikle döner disk elektrodu ve benzeri elektrotların kullanıldığı sistemlerde hidrodinamik şartların titizlikle ayarlanması büyük öneme sahiptir.

2.4 Döner Disk Elektrodu (DDE)

Kararlı hal hidrodinamik voltametri, bir elektroaktif türün bir sulu elektrolitten bir katı yüzey elektroduna veya bir katı yüzey elektrodundan olan kütle transferi hızını ölçmek için iyi bilinen bir tekniktir. Aşağıdaki deney düzenekleriyle türlerin arayüzeye akışını hesaplamak veya matematiksel olarak tanımlamak (modellemek) mümkün olmuştur:

- Döner elektrotlar
- Duvar boru ve duvar jeti elektrot
- Boru akışı

- Türbülanslı boru akışı
- Kanal elektrotları.

Zorlanmış sirkülasyonla birleştirilmiş gaz gelişimi gibi diğer zorlanmış kütle aktarım biçimleri, şimdiye kadar matematiksel modeller kullanılarak yeterince tanımlanmamıştır.

Zorlanmış konveksiyon, yüksek hızlı kararlı hal kütle transferinin hızlıca kurulması, geniş kapsamlı kütle transfer katsayıları üzerinde kolay ve tekrarlanabilir kontrollü konveksiyon, deneylerin yürütülmesinin kolay olması gibi çeşitli avantajlara sahiptir. Ancak birçok durumda çözelti akış hızı profillerinin (dönme hızı, viskozite ve yoğunlukların fonksiyonu olarak) belirlenmesi ve elektrokimyasal problemin belirlenmesini gerektirmesi, elektrotların ve hücrelerin yapımının kolay olmaması gibi dezavantajları da vardır. Ancak DDE, benzer özelliklere sahip diğer aparat ve sistemlerle karşılaştırıldığında nispeten daha avantajlıdır. Bu özellikler, DDE ve döner halka disk elektrodunun (DHDE) kinetik ve kütle transfer özelliklerinin ölçülmesinde sıkça kullanılmasını sağlar [2, 12, 22, 23].

Döner disk elektrodu (DDE), difüzyon tabakası kalınlığını sınırlamak için kullanılan klasik hidrodinamik elektroanalitik bir tekniktir. DDE, elektrot yüzeyi üzerinde konvektif difüzyon sınır tabakası kalınlığının düzgün ve düzenli bir şeklini oluşturabilir ve akım yoğunluğunun düzgün bir dağılımını sağlayabilir [12, 14].

Döner disk elektrodu, türlerin kütle transferinin neredeyse tamamen konveksiyona bağlı olduğu, tam olarak tanımlanan bir çözelti akış deseni oluşturan bir alettir. DDE, elektrot sisteminde hidrodinamik çalışma elektrodu olarak kullanılmakta olup hidrodinamik eşitliklerin ve konvektif difüzyon eşitliğinin kararlı hal için hassas bir şekilde çözüldüğü birkaç konvektif elektrot sisteminden biridir. Elektrot işlemlerini ve kütle transferini incelemek için bir araç olarak yaygın şekilde kullanılmıştır. Çünkü hız ve konsantrasyon profilleri teorik olarak tahmin edilebilir ve ayrıca güçlü zorlanmış konveksiyon, doğal konveksiyonun etkilerini ortadan kaldırır. Bu alanda iki ana çalışma kolu oluşmuştur:

1. Sınırlayıcı akım yoğunluğu ile kütle transfer işlemlerini incelemek veya konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak difüzyon katsayısını elde etmek.
2. Elektrot kinetiğini ve reaksiyonun kinetik parametrelerini konsantrasyonların fonksiyonu olarak elde etmek amacıyla polarizasyon eğrisini elde etmek ve değerlendirmek [6, 24].

DDE, bir yalıtım malzemesinin içine yerleştirilmiş parlatılmış bir disk şeklinde tasarlanmış bir elektrot malzemesinden ibarettir. Elektrot bir motora bağlıdır ve elektrot yüzeyine dik bir eksenle belirli bir frekansta döndürülür. Elektrot döndüğü zaman, çözelti

yıgın çözeltilerden yüzeye doğru gelecek ve daha sonra disk yüzeyine paralel yönde akacaktır. Bu dönme hareketi çok iyi tanımlanmış bir çözelti akış deseninin oluşmasını sağlar. Bu hareketin bir sonucu olarak, diske bitişik bir katmanda bulunan sıvıyı disk merkezinden kenarlara doğru iten radyal bir hız geliştirir. Dolayısıyla sıvı sürekli olarak normal bir akışla yüzeye gelir. Bu nedenle DDE, yıgın çözeltilerden sürekli yeni çözelti çeken bir pompa olarak görülebilir. Örneğin, çubuk eksenine dik olarak cam boru içine yerleştirilerek sızdırmaz hale getirilmiş ve sızdırmaz uçlu pürüzsüz yüzeye sahip bir platin tel yaygın olarak kullanılan bir formdur. Döner disk elektrodu Şekil 2.12’de şematik olarak gösterilmektedir. DDE’de genellikle yalıtım malzemesi olarak teflon ve epoksi reçine kullanılmakla beraber diğer plastik malzemeler de tercih edilmektedir [6, 9, 11, 14].

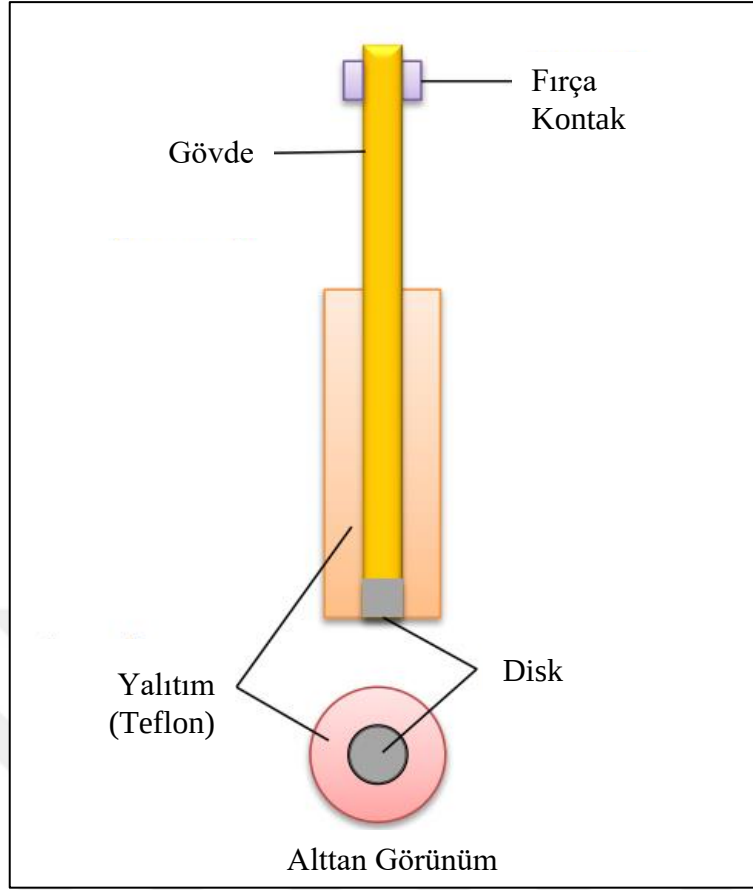
DDE'nin ana özelliği, elektrot yüzeyinin herhangi bir noktasında elektrokimyasal aktif türler için eşit olarak erişilebilir olmasıdır. Başka bir deyişle, elektrot yüzeyi üzerindeki herhangi bir nokta için Nernst difüzyon tabakasının aynı olduğu anlamına gelir. Nernst difüzyon tabakası modeline göre, elektrolit iki bölgeye ayrılabilir:

1. Elektrodun yüzeyine δ kalınlığına kadar olan kısım birinci bölge olup, burada tamamen durgun bir tabaka olduğu ve dolayısıyla difüzyonun kütle transferinin tek şekli olduğu varsayılır.
2. İlk bölgenin dışındaki kısım ise güçlü bir konveksiyonun meydana geldiği ikinci bir bölgedir ve bu bölgede tüm türlerin konsantrasyonları sabittir [11, 25].

DDE, herhangi bir çalışma elektrodu gibi, genellikle camsı karbon (GC), grafit karbon, Pt veya Au gibi soy metallerden yapılabilir. Bunun dışında Ni, Cu, Fe, Si, CdS, GaAs gibi maddeler de kullanılmıştır. Prensip olarak, özel ihtiyaçlar için herhangi bir iletken malzeme elektrot olarak kullanılabilir.

Kaliteli bir DDE üretmek için, disk kenarında elektrolit sızıntısının önlenmesine dolayısıyla tam bir yalıtım mantosu oluşturulmasına ve tam bir disk şeklinin sağlanmasına özel dikkat gösterilmesi gerekir. Aslında, birkaç çeşit DDE ticari olarak temin edilebilir [14].

Üç elektrot türü (GC, Pt, Au), elektrokimyasal ölçümlerde en yaygın kullanılan DDE'lerdir. Şekil 2.13 ticari olarak mevcut olan üç farklı döner disk elektrodunu göstermektedir [14].

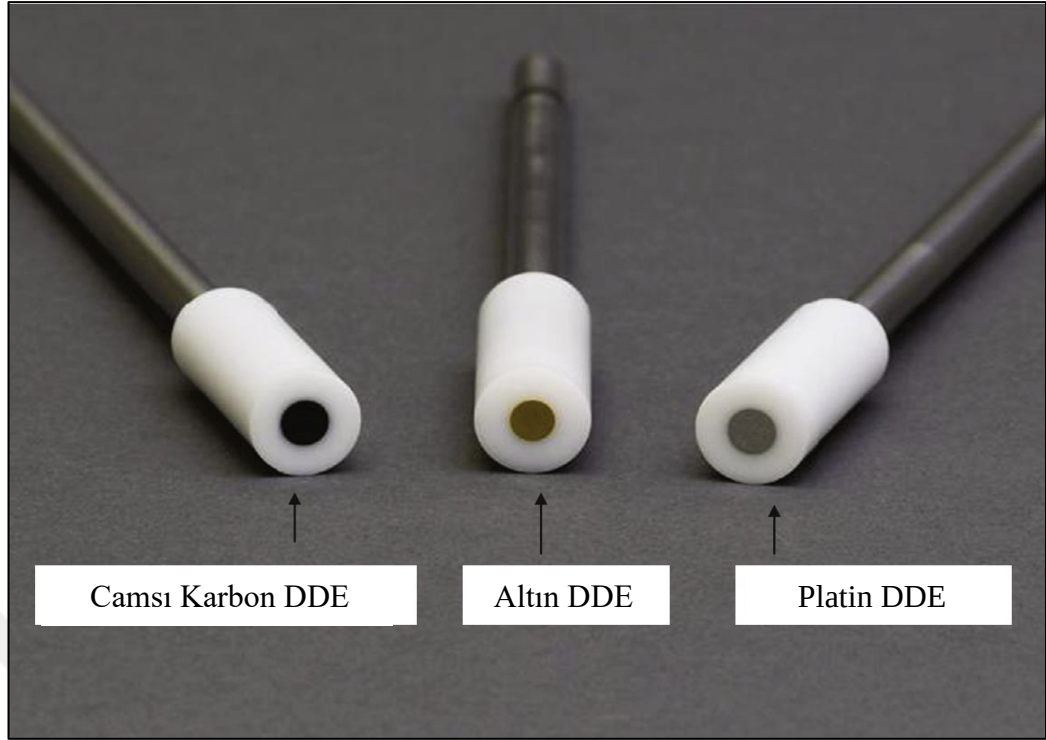


Şekil 2.12 : DDE'nin temsili gösterimi.

Bard ve Faulkner'e göre [6] literatür, yalıtım mantosunun şeklinin kritik olduğunu ve diskin tam ortalı hizalanmasının önemli olduğunu öne sürmesine rağmen, bu faktörler genellikle, türbülans ve girdap oluşumunun meydana gelebileceği yüksek dönme hızları dışında pratikte sıkıntı oluşturmaz.

Elektrot malzemesi ile yalıtım arasına çözelti sızıntısının olmaması çok önemlidir. Çubuk belli bir frekansta (f : saniye başına devir) döndürülmek üzere bir motora direkt olarak bir kilitleme tertibatıyla, esnek bir döner şaft vasıtasıyla veya kasnak düzeneğiyle bağlanabilir. Dönüş hızı için daha kullanışlı bir tanım olarak açısal hız ($\omega = 2\pi f, s^{-1}$) kullanılabilir.

Elektroda elektrik bağlantısı bir fırça kontak vasıtasıyla veya benzeri bir yöntemle yapılır; DDE'deki akımda gözlenen parazit seviyesi bu temasa bağlıdır. Karbon-gümüş (Graphalloy) malzemeleri sıklıkla kullanılmaktadır. Bunun dışında elektrik bağlantısı için farklı yöntemlerde kullanılabilir [6].



Şekil 2.13 : Üç farklı döner disk elektrodu [14].

2.4.1 Döner disk elektrodunda hız profili

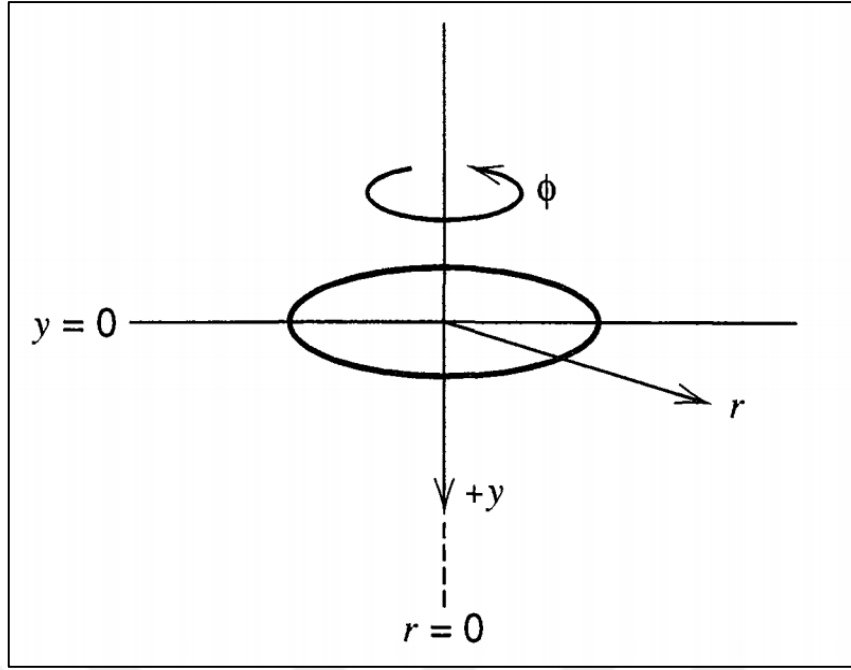
Döner disk elektrotlarının durumu ve teorisi matematiksel olarak 1950’lerde Benjamin Levich tarafından [10] geliştirilmiştir. Bu teori, diskteki difüzyon sınır tabakasının laminar olduğu sürece uygulanabilir [25].

Hız profili ($\mathbf{V}$), döner diskin yakınındaki bir akışkan için kararlı halde hidrodinamik eşitliklerin çözümü von Karman ve Cochran tarafından yapılmıştır. Daha öncede belirtildiği gibi dönen disk, yüzeyindeki sıvıyı dönüşüyle birlikte sürükler ve merkezkaç kuvveti nedeniyle çözeltiyi merkezden radyal yönde dışa doğru yönlendirir. Sistemin simetrisine uygun olarak hidrodinamik eşitlikler silindirik koordinatlar y , r ve ϕ ’de (Şekil 2.14) yazılır. Silindirik koordinatlar için,

$$\mathbf{V} = \mu_1 \mathbf{v}_r + \mu_2 \mathbf{v}_y + \mu_3 \mathbf{v}_\phi \quad (2.21)$$

$$\nabla = \mu_1 (\partial/\partial r) + \mu_2 (\partial/\partial y) + \mu_3 (\partial/\partial \phi) \quad (2.22)$$

Burada μ_1 , μ_2 ve μ_3 belirli bir noktada r , y ve ϕ ’nin pozitif değişimleri yönündeki birim vektörlerdir. Bu vektörler noktanın konumuna bağlı olan yönlerle sahiptir ve divergence ve Laplacian ifadeleri oldukça karmaşık formlara sahip olurlar.



Şekil 2.14 : Döner disk elektrodu için silindirik koordinatlar [6].

Şöyle ki,

$$\nabla \cdot \mathbf{V} = \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} (v_r r^2) + \frac{\partial}{\partial y} (v_y r^2) + \frac{\partial}{\partial \phi} v_\phi \right] \quad (2.23)$$

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(r \frac{\partial}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right] \quad (2.24)$$

Yerçekimi etkileri olmadığı ($\mathbf{f} = 0$) ve disk sınırında özel akış etkisi bulunmadığı varsayılır. Disk yüzeyinde ($y = 0$), $v_r = 0$, $v_y = 0$ ve $v_\phi = \omega r$. Yığın çözeltide ($y \rightarrow 0$), $v_r = 0$, $v_\phi = 0$ ve $v_y = -U_0$. Böylece, diskten uzakta, r ve ϕ yönlerinde hiç akış yoktur; fakat çözelti, problemin çözümü ile belirlenen U_0 sınırlayıcı hızıyla diske doğru akar [6].

Hesaplamalarda, deneyin gerçekleştirildiği hücrenin duvarlarının neden olduğu konveksiyon etkisinin bulunmadığı veya elektrot gövdesinin sonlu boyutlarından vb. kaynaklanan ve genel olarak kenar etkileri olarak bilinen etkiler olmadığı varsayımı yapılır.

Von Karman ve Cochran tarafından yapılan işlem, boyutsuz γ değişkenine dayanan sonsuz seriler şeklinde hızların değerlerini vermiştir.

$$\gamma = \left(\frac{\omega}{\nu} \right)^{1/2} y \quad (2.25)$$

y 'nin küçük değerleri için ($\gamma \ll 1$) sonuçlar,

$$v_r = r\omega F(\gamma) = r\omega \left(a\gamma - \frac{\gamma^2}{2} - \frac{1}{3}b\gamma^3 + \dots \right) \quad (2.26)$$

$$v_\phi = r\omega G(\gamma) = r\omega \left(1 + b\gamma + \frac{1}{3}a\gamma^3 + \dots \right) \quad (2.27)$$

$$v_y = (\omega \nu)^{1/2} H(\gamma) = (\omega \nu)^{1/2} \left(-a\gamma^2 + \frac{\gamma^3}{3} + \frac{b\gamma^4}{6} + \dots \right) \quad (2.28)$$

Burada $a = 0.51023$ ve $b = -0.6159$. Elektrottan daha uzak mesafelerdeki ($\gamma \gg 1$) hızlar için uygun eşitlikler Levich tarafından verilmiştir. Şekil 2.15, F , G ve H fonksiyonlarının diskten uzaktaki değişimleri ve Şekil 2.17(a) buna karşılık gelen akış çizgilerini göstermektedir [6, 26].

Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan döner disk elektrodu için önemli hızlar v_r ve v_y 'dir (Şekil 2.16). Döner disk yüzeyinin yakınlığında, $y \rightarrow 0$ (veya $\gamma \rightarrow 0$), bu hızlar şu şekilde verilir [14]:

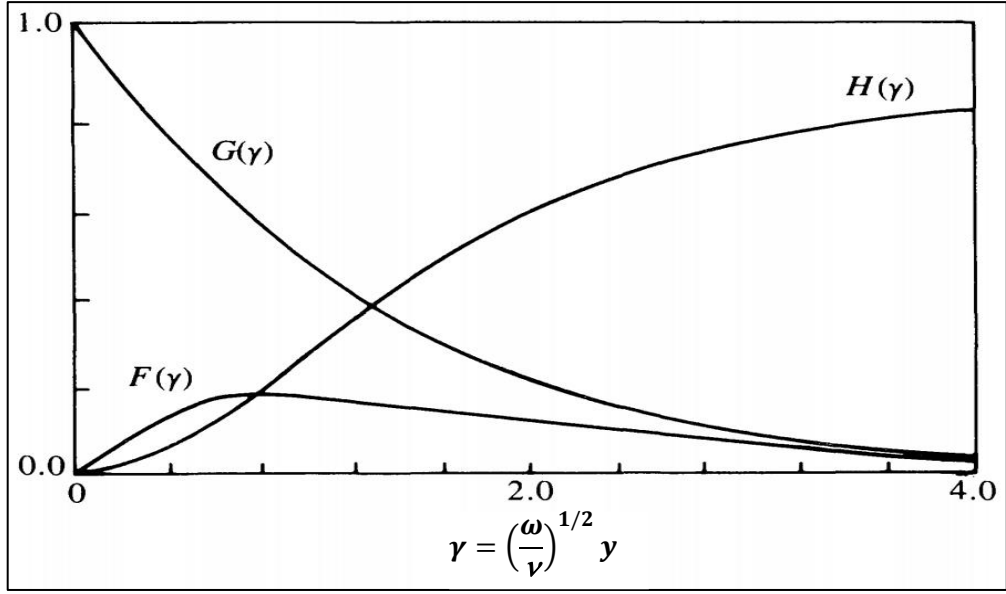
$$v_y = (\omega \nu)^{1/2} (-a\gamma^2) = -0.51\omega^{1.5} \nu^{-0.5} y^2 \quad (2.29)$$

$$v_r = r\omega(a\gamma) = 0.51\omega^{1.5} \nu^{-0.5} r y \quad (2.30)$$

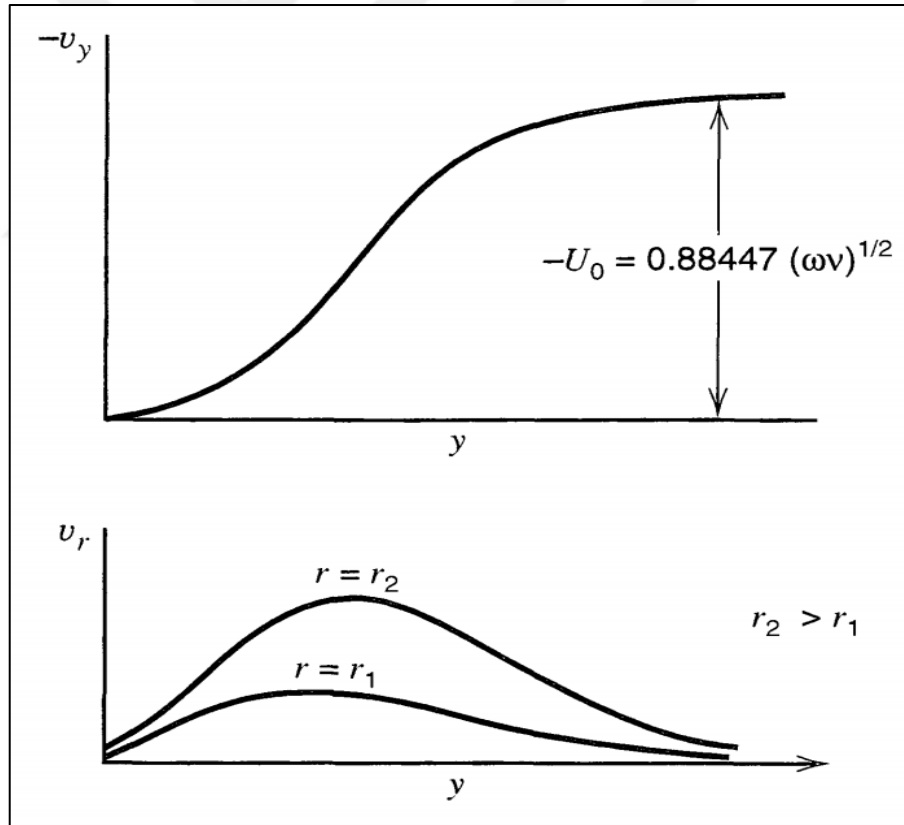
Akış hızlarının bir vektör temsili Şekil 2.17'de gösterilmiştir. y yönündeki sınırlayıcı hız, U_0 , şu şekilde ifade edilebilir:

$$U_0 = \lim_{y \rightarrow \infty} v_y = -0.88447(\omega \nu)^{1/2} \quad (2.31)$$

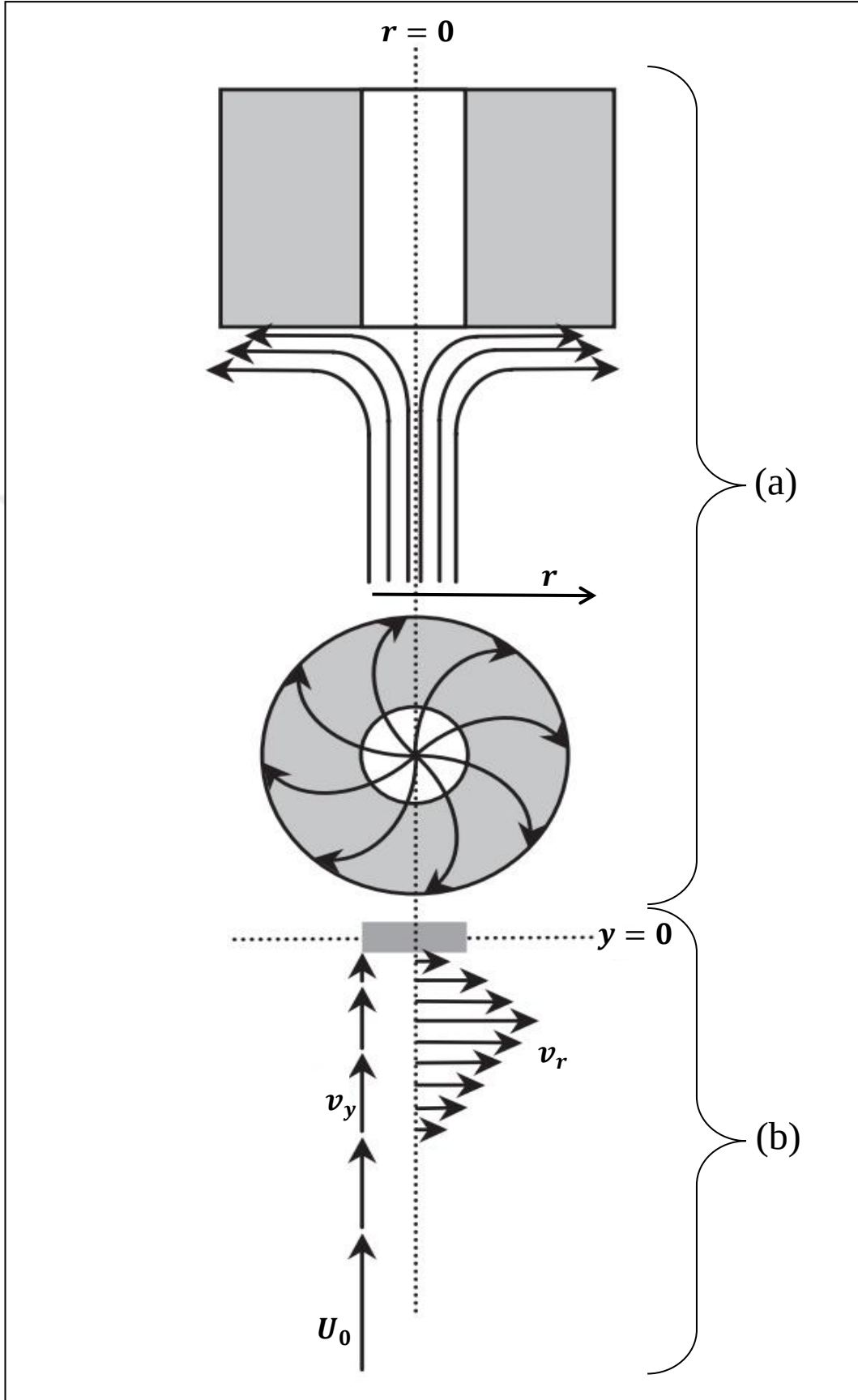
$\gamma = (\omega \nu)^{0.5} y = 3.6' da$, $v_y \approx 0.8U_0$ 'dır. İlgili mesafe ($y_h = 3.6(\omega \nu)^{0.5}$) "hidrodinamik (veya bazen momentum veya Prandtl) sınır tabaka kalınlığı" olarak adlandırılır ve yaklaşık olarak döner disk tarafından sürüklenen sıvı tabakasının kalınlığını temsil eder. Örneğin, su için $\left(\nu \approx 0.01 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right)$, $\omega = 100$ ve 10000 s^{-1} için y_h sırasıyla 0.036 ve $3.6 \times 10^{-3} \text{ cm}$ 'dir [6].



Şekil 2.15 : F , G ve H fonksiyonları ve bunların bir döner disk elektrodundan boyutsuz uzaklıkla değişimlerini gösteren grafik [26].



Şekil 2.16 : y ve r 'nin fonksiyonu olarak normal (v_y) ve radyal (v_r) akışkan hızlarının dağılımlarını gösteren grafikler [6].



Şekil 2.17 : Döner bir diskte (a) ortaya çıkan akış çizgilerinin (veya akışların) şematik gösterimi ve (b) yakınındaki sıvı hızlarının vektör gösterimi [12].

2.4.2 Konvektif difüzyon eşitliğinin çözümü

Hız profili belirlendikten sonra, döner disk elektrodu için uygun koordinatlarda ve uygun sınır koşullarında yazılan konvektif difüzyon eşitliği çözülebilir. Kararlı hal sınırlayıcı akım şartlarında, ω değeri sabit olduğunda ve sabit bir hız profiline ulaşıldığında, sınırlayıcı akım bölgesinde [*yani*, $C_o(y = 0) \approx 0$ 'da] potansiyel bir adım, konveksiyon yokluğunda gözlemlenene benzer bir akım geçişine neden olacaktır. Bununla birlikte, düzlemsel bir elektrotta karıştırılmayan bir çözeltide ortaya çıkan sıfıra doğru azalan geçişin tersine, DDE'deki akım kararlı hal değerine ulaşmaktadır. Sınırlayıcı akımda, elektrodun yakınındaki konsantrasyonlar artık zamanın fonksiyonu değildir ($\partial C_o / \partial t = 0$) ve silindirik koordinatlar cinsinden kararlı hal konvektif difüzyon eşitliği şu şekle indirgenerek yazılabilir:

$$\begin{aligned} v_r \left(\frac{\partial C_o}{\partial r} \right) + \frac{v_\phi}{r} \left(\frac{\partial C_o}{\partial \phi} \right) + v_y \left(\frac{\partial C_o}{\partial y} \right) \\ = D_o \left[\frac{\partial^2 C_o}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_o}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_o}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2 C_o}{\partial \phi^2} \right) \right] \end{aligned} \quad (2.32)$$

Sınırlayıcı akım koşulları için $y = 0$ 'da $C_o = 0$ ve $\lim_{y \rightarrow \infty} C_o = C_{o_b}$. Simetri sebebiyle C_o , ϕ 'nin fonksiyonu değildir; böylece $\frac{\partial C_o}{\partial \phi} = \left(\frac{\partial^2 C_o}{\partial \phi^2} \right) = 0$ olur. Ayrıca v_y , r 'ye bağlı değildir (bkz. Eşitlik 2.28) ve $y = 0$ 'da $(\partial C_o / \partial r) = 0$. Böylece, disk elektrodunun yüzü boyunca, yani $0 \leq r \leq r_1$ 'de (burada, r_1 disk yarıçapını gösterir) tüm y değerleri için $(\partial C_o / \partial r) = 0$. Tüm bu değerlendirmeler doğrultusunda Eşitlik (2.32)'de gerekli sadeleştirmeler yapıldığında,

$$v_y \left(\frac{\partial C_o}{\partial y} \right) = D_o \frac{\partial^2 C_o}{\partial y^2} \quad (2.33)$$

veya v_y 'nin Eşitlik (2.29)'daki karşılığı burada yerine yazıldığında,

$$\frac{\partial^2 C_o}{\partial y^2} = \frac{-y^2}{B} \frac{\partial C_o}{\partial y} \quad (2.34)$$

elde edilir. Burada, $B = D_o \omega^{-1.5} \nu^{0.5} / 0.51$ 'dir. Bu eşitlik integrasyonla doğrudan çözülebilir. Bu kolay bir işlem olup, $X = \partial C_o / \partial y$ denilirse $\partial X / \partial y = \partial^2 C_o / \partial y^2$ olur. $y = 0$ 'da $X = X_0 = (\partial C_o / \partial y)_{y=0}$. Böylece (2.34) eşitliği şu şekilde çözümlenir:

$$\frac{\partial X}{\partial y} = \left(\frac{-y^2}{B} \right) X \quad (2.35)$$

$$\int_{x_0}^x \left(\frac{dX}{X} \right) = \left(\frac{-1}{B} \right) \int_0^y y^2 dy \quad (2.36)$$

$$\frac{X}{X_0} = \exp \left(\frac{-y^3}{3B} \right) \quad (2.37)$$

$$\frac{\partial C_o}{\partial y} = \left(\frac{\partial C_o}{\partial y} \right)_{y=0} \exp \left(\frac{-y^3}{3B} \right) \quad (2.38)$$

Bir kez daha integre edilebilir:

$$\int_0^{C_{ob}} dC_o = \left(\frac{\partial C_o}{\partial y} \right)_{y=0} \int_0^\infty \exp \left(\frac{-y^3}{3B} \right) dy \quad (2.39)$$

Sınırlar $C_o(y=0) = 0$ ile bir konsantrasyon profili için ayarlandığı yerde bu sınırlayıcı akım koşulları içindir. Sağ taraftaki tanımlı integral $z = y^3/3B$ dönüşümü yapılarak çözülür ve $(3B)^{1/3} \Gamma(4/3)$ veya $0.8934(3B)^{1/3}$ bulunur. Böylece,

$$C_{ob} = \left(\frac{\partial C_o}{\partial y} \right)_{y=0} 0.8934 \left(\frac{3D_o \omega^{-3/2} \nu^{1/2}}{0.51} \right)^{1/3} \quad (2.40)$$

Elektrot yüzeyindeki akı, akımı tanımlar. Şöyle ki,

$$I = nFAD_o \left(\frac{\partial C_o}{\partial y} \right)_{y=0} \quad (2.41)$$

Sınırlayıcı akım koşullarında ($i = i_L$), (2.40) ve (2.41) eşitliklerinden yararlanılarak “Levich eşitliği” elde edilir [6, 14, 26].

$$I_L = 0.62nFAD_o^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} C_{ob} \quad (2.42)$$

Bu eşitlikte elektrot dönme hızı (ω) “rad·s⁻¹” birimine sahiptir. Elektrot dönme hızı birimi olarak “rpm” ve “Hz” kullanılması durumunda Levich eşitlikleri sırasıyla şu şekilde olacaktır:

$$I_L = 0.201nFAD_o^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C_{ob} \quad (2.43)$$

$$I_L = 1.554nFAD_o^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C_{ob} \quad (2.44)$$

Görüldüğü gibi Levich eşitliği kullanılarak reaktanın elektrokimyasal olarak aktif türlerinin yığın konsantrasyonu biliniyorsa, DDE üzerindeki sınırlayıcı akım yoğunluğu teorik olarak hesaplanabilir.

Levich eşitliği DDE'deki tamamen kütle transferi sınırlı durum için geçerlidir ve I_L 'nin C_{O_b} ve $\omega^{1/2}$ ile orantılı olduğunu ifade eder. " $I_L/\omega^{1/2}C_{O_b}$ " şeklinde bir Levich sabiti tanımı yapılabilir ki bu difüzyon akım sabitinin DDE analogu, voltametri de akım fonksiyonu veya kronoamperometri de geçiş süresi sabitidir.

Klasik olarak sınırlayıcı akıma, düşük tarama hızında ($1-10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) doğrusal bir tarama voltammogramı kaydedilerek ulaşılır. Bu tür kütle transfer koşulları altında, akım-potansiyel eğrisi, kararlı hal koşulları altında küresel bir mikro elektrot ile bulunana benzer bir sigmoidal eğridir. Dolayısıyla, eğrinin şeklini analiz etmek için aynı kriterler geçerlidir. Bir dizi kararlı hal kütle transfer katsayısı elde etmek için farklı yarıçaplı mikro elektrotlar gerekir ancak, DDE sadece birkaç dönme hızına ihtiyaç duyar. Bu nedenle, klasik DDE deneyi, dönme hızları için düşük bir tarama hızında doğrusal tarama voltammogramlarının kaydedilmesinden oluşur. Levich eşitliği, sınırlayıcı akımın dönüş hızının kareköküne karşı bir grafiğinin, elektron sayısı, elektrodun geometrik alanı, difüzyon katsayısı, yığın konsantrasyonu ve çözeltinin kinematik viskozitesi ile belirlenen bir eğimle başlangıç noktasından geçen düz bir çizgi olması gerektiğini öngörür [6, 12, 25].

DDE ile difüzyon katsayılarının belirlenmesinde, değişik dönme hızlarında ($\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ cinsinden) ve I_L karşı $\omega^{-1/2}$ grafiğini çizmek yaygın olarak kullanılır. (2.45) eşitliği ile elde edilen doğrunun eğimi D_O 'yu belirlemek için kullanılabilir.

$$D_O = \left(\frac{\text{eğim}}{0.62nFAC_{O_b} \nu^{-1/6}} \right)^{3/2} \quad (2.45)$$

Difüzyon katsayılarını belirlemek için DDE kullanıldığında iki ek deneysel faktör önemlidir. İlk olarak, Levich eşitliği diskin dönüş ekseninde ortalandığını varsayar. DDE'nin yapısındaki herhangi bir ideal durumdan sapma (dönüş ekseninden sapma), ölçülen akımda bir artışa neden olacak ve bu nedenle difüzyon katsayısının yüksek tahminine yol açacaktır. İkincisi, özellikle çok düşük dönme hızlarında ve/veya çok küçük elektrotlarda kenar etkileri gibi bazı etkiler mevcut olabilir. Bu etkiler I_L 'ye karşı $\omega^{1/2}$ grafiğindeki doğrusal olmayan değerler olarak görülecektir ve bu nedenle bu doğrusal olmayan değerlerin meydana geldiği dönüş hızları difüzyon katsayısının belirlenmesi için kullanılmamalıdır. Örneğin, çok düşük

dönüş hızlarında (0-100 rpm), doğal konveksiyonun katkısı nedeniyle hafif bir yukarı doğru bükülme gözlemlenebilir [9, 12].

Basit kararlı hal difüzyon eşitliği, elde edilen Levich eşitliği ile benzerlik göstermektedir. Şöyle ki,

$$i_L = nFAk_m C_{O_b} = nFA \left(\frac{D_O}{\delta_O} \right) C_{O_b} \quad (2.46)$$

O halde DDE için laminar akış koşullarında (genellikle ~4000 rpm'ye kadar) konvektif difüzyon tabakasının kalınlığı aşağıdaki eşitlikle tanımlanabilir,

$$k_m = \frac{D_O}{\delta_O} = 0.62 D_O^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} \quad (2.47)$$

$$\delta_O = 0.62 D_O^{1/3} \omega^{-1/2} \nu^{1/6} \quad (2.48)$$

Bu eşitlikte açısal dönme hızı 'rad·s⁻¹' birimindedir. Konvektif difüzyon tabakasının bu kalınlığının elektrot yüzeyindeki konumun bir fonksiyonu olmadığı ve bu nedenle tüm DDE yüzeyindeki akım yoğunluğunun eşit olarak dağıldığı görülebilir. Artan elektrot açısal hızı ile sınır tabaka kalınlığının azaldığı anlaşılmakta ve genellikle 100-4000 rpm dönüş hızları 5–50 µm aralığında δ_O değerlerine karşılık gelir [6, 9, 14, 27].

Sadece kararlı hal göz önüne alındığından, konsantrasyon profilleri doğrusaldır. Dolayısıyla bu model, yüzeye akıların ve dolayısıyla akım yoğunluğunun yüzey konsantrasyonunu belirleyen elektrot potansiyeline, yığın konsantrasyonlarına ve Nernst difüzyon tabakasını kontrol eden dönme hızına bağlı olduğunu öngörür [3].

Difüzyon tabakası modeli kavramları ve sonuçları çoğunlukla DDE problemlerinde kullanılabilir ve gerektiğinde δ_O 'nın uygun değeri son eşitlikleri vermek üzere yerine konulabilir.

Levich eşitliği birçok maksat için yeterli olmakla birlikte, hız ifadesinde daha fazla terim kullanan türevlere dayalı geliştirilmiş formlar da mevcuttur [6].

2.4.3 DDE'nin deneysel uygulamalarında dikkat edilmesi gereken konular

Sınırlayıcı akım tekniği için gerçekleştirilen deneylerde önemli deneysel koşullar, deney parametreleri hakkında dikkat edilmesi gerekenler ve deney öncesi uygulanması gereken önemli prosedürlerden bir önceki bölümde bahsedilmişti. Yine DDE'nin deneysel

uygulanmasında da sınırlayıcı akım deneylerinde olduğu gibi dikkat edilmesi gereken bazı konular vardır. Bu konulara bu başlık altında değinilecektir.

DDE teorisi elektrolit çözeltisinin konveksiyon mekanizmasına dayanmaktadır. Dolayısıyla döner disk elektrodu için en önemli parametrelerden biri dönüş hızıdır. DDE için türetilen eşitlikler çok küçük ve çok büyük ω değerlerinde uygulanamaz. ω küçük olduğunda, hidrodinamik sınır tabaka kalınlığı [$y_h = 3(\nu/\omega)^{0.5}$] büyür ve disk yarıçapına (r_1) yaklaştığında, Levich eşitliğini elde etmek için kullanılan varsayımlar artık geçerli olmaz. Böylece, ω için alt limit $r_1 > 3(\nu/\omega)^{0.5}$ yani,

$$\omega > 10 \frac{\nu}{r_1^2} \quad (2.49)$$

koşulundan elde edilir. Örneğin, $\nu = 0.01 \text{ cm}^2/\text{s}$ ve $r_1 = 0.1 \text{ cm}$ için ω 10 s^{-1} 'den büyük olmalıdır. Başka bir problem de düşük ω değerinde DDE'de kaydedilen akım-potansiyel eğrilerinde meydana gelir. Türev, elektrot yüzeyinde bir kararlı hal konsantrasyonu varsayımı içerir (yani, $\partial C_o/\partial t = 0$). Elektrot potansiyelinin taranma hızı (V/s), kararlı hal konsantrasyonlarının elde edilebilmesi için ω 'ya göre küçük olmalıdır. Belli bir ω için eğer tarama hızı çok büyük ise akım-potansiyel eğrilerinde beklenen şekil gözlemlenemeyecek, elde edilen veriler düzgün olmayacaktır.

DDE teorisi, türbülent akıştan ziyade laminar akışın konvektif difüzyon kinetiğine dayanmaktadır. Dolayısıyla büyük dönme hızı değerlerinde, laminar akış türbülent akışa dönüşür ve yine Levich eşitliği geçersiz hale gelir. ω için üst sınır, türbülent akış başlangıcı tarafından belirlenir. Bu Reynolds sayısı (Re) ile olur. Türbülent akış başlangıcı, DDE'de kritik bir Reynolds sayısı (Re_{cr}) olan 2×10^5 'den büyüktür. Bu sistemde, disk sınırındaki hız (v_{ch}), ωr_1 'dir ve karakteristik uzunluk (L), r_1 'in kendisidir. Böylece Re değeri,

$$Re = \frac{v_{ch}L}{\nu} = \frac{\omega r_1^2}{\nu} \quad (2.50)$$

Böylece türbülent olmayan akış koşulu $\omega < 2 \times 10^5 \nu/r_1^2$ 'dir. Varsayılan r_1 ve ν değerleri için ω , $2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ değerinden küçük olmalıdır. Türbülansa geçiş, DDE şaftında küçük bükülmeler veya merkezden sapmalar olduğunda, hücre duvarları elektrot yüzeyine çok yakın olduğunda, diskin yüzeyi mükemmel şekilde parlatılmadığında çok daha düşük değerlerde gerçekleşebilir. Ayrıca, çok yüksek dönme hızlarında, aşırı sıçrama veya elektrot etrafında girdap olabilir. Örneğin, $\nu = 0.009 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ve $r_1 = 0.15 \text{ cm}$ olan bir çözelti için, Levich eşitliği teorik olarak $\omega = 4-40000 \text{ s}^{-1}$ veya 40-400000 rpm aralığında uygulanabilir.

Bununla birlikte, pratikte maksimum dönüş hızları sıklıkla 10000 rpm veya $\omega \approx 1000 \text{ s}^{-1}$ 'dir. Böylece, ω ve f değerleri çoğu DDE çalışmalarında $10 \text{ s}^{-1} < \omega < 1000 \text{ s}^{-1}$ veya $100 \text{ rpm} < f < 10000 \text{ rpm}$ aralığında sınırlandırılmıştır.

Çalışma elektrodunun yüksek bir dönme hızında döndüğü DDE elektrokimyasal hücresi için, elektrolit çözeltisi içindeki türbülent akışı önlemek için, elektrolit kabının ortasında bulunan DDE'nin silindir tip olması gerekir. Ek olarak, aynı amaç için, elektrolit çözeltisinin hacmi de yeterince büyük olmalıdır. Çalışma elektrodu yüzeyi ile referans elektrodun ucu arasındaki iR düşüşünü azaltmak için, uç elektrot yüzeyine mümkün olduğunca yakın, ancak elektrot dönerken çözelti akışını engellemeden yerleştirilmelidir [6, 12, 14].

DDE için geliştirilen teori diskin tam olarak dönme ekseninin merkezinde olduğu varsayımına dayanır. Eğer disk dönme ekseninin dışında ise gözlemlenen akımlar daha büyük olacaktır. Bunun nedeni diskin sürekli daha geniş bir çözelti alanına girmesi ve radyal difüzyondan kaynaklı ek bir kütle transfer katkısı kazanmasıdır. Bu durum için teori geliştirilmiştir ve sınırlayıcı akım yoğunluğu (i_L) aşağıdaki eşitlikle verilir.

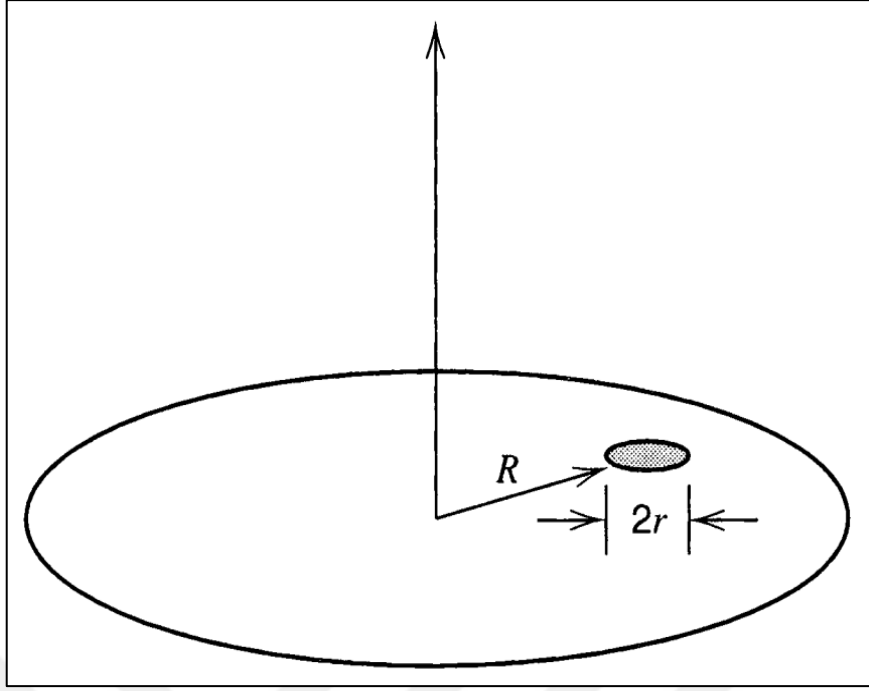
$$i_L = 1.027(I_L/A)\varepsilon^{1/3} \quad (2.51)$$

Burada, ε dış merkezlilik faktörüdür ($\varepsilon = R/r$) ve Şekil 2.18'de gösterildiği gibidir.

Standart DDE teorisinde, diskin kenarlarındaki akıma bir radyal difüzyon katkısının ihmal edilmesi de varsayımlardan biridir. Eğer disk yarıçapı yeterince büyük ise, bunun difüzyonu basit doğrusal difüzyon olarak kabul edilebileceği doğrudur. Disk elektrodunun yarıçapı ultramikroelektrot şekline dönüştüğünde bu geçerli bir varsayım olmaz. Döner mikrodiskde farklı eşitlikler kullanılmaktadır [6].

2.5 Hidrodinamik Sistemler için Bazı Kullanışlı Boyutsuz Sayılar

Kütle transfer işlemlerini modellemek için, boyut analizi yaygın olarak kullanılır. Genellikle, kütle transfer katsayıları boyutsuz gruplarla ilgilidir. Çeşitli akışkanlar, değişik hız ve geometrilerde hesaplanan kütle transfer katsayısı değerleri için deneysel veriler, boyutsuz sayılar kullanılarak ilişkilendirilebilir. Bir elektrokimyasal hücrede gerçekleşen kütle transfer işlemlerinin tanımlanması uygulaması için Sherwood sayısı (Sh), Reynolds sayısı (Re) ve Schmidt sayısı (Sc) olmak üzere üç boyutsuz gruptan yararlanılır.



Şekil 2.18 : Yarıçapı r , dönme merkezinden uzaklığı R olan döner disk elektrodu [6].

Bu boyutsuz gruplar, difüzyonla kütle transfer katsayısı D_o ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), eşdeğer çapı (karakteristik uzunluk) L (m), akışkan karakteristik hızı v ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) ve akışkanın kinematik viskozitesi ν ($\text{m}^2 \cdot \text{s}$) ile ilgilidirler. Bu boyutsuz sayıların eşitlikleri şu şekildedir:

$$\text{Sh} = \frac{k_m L}{D_o} \quad (2.52)$$

$$\text{Re} = \frac{vL}{\nu} \quad (2.53)$$

$$\text{Sc} = \frac{\nu}{D_o} \quad (2.54)$$

Ayrıca bunlara ek olarak, hücrenin geometrisinin etkisi $\mathcal{L}$ şekil faktörü (boyutsuz) ile birlikte verilebilir [1, 4, 28].

Bir boru veya kanaldan iç akış için karakteristik uzunluk borunun çapı veya kanalın hidrolik yarıçapıdır. Elektrokimyasal bir hücreden akış genellikle dikdörtgen bir kanaldan akış olarak temsil edilir. Düz bir plaka veya silindir üzerinden akış gibi harici akış için karakteristik uzunluk, plakanın uzunluğu veya silindirin çapıdır [23].

Kütle transferine karşılık gelen Sh sayısı, taşınan türlerin karakteristik uzunluğu ve difüzivitesi açısından tanımlanan boyutsuz bir kütle transfer katsayısı olup yüzeye kütle transferinin etkinliğini temsil eder. Sh sayısı, konvektif kütle transferi ve difüzyon kütle

transferi kuvvetlerinin oranı şeklinde olup hidrodinamik sınır tabaka kalınlığıyla kütle transfer sınır tabaka kalınlığı arasındaki fiziksel ilişkiyi ortaya koyan bir eşitliktir. Sc sayısı, yine kütle konveksiyonuna karşılık gelen bir boyutsuz sayı olmakla birlikte Eşitlik (2.54)'ten de anlaşılacağı gibi hız ve konsantrasyon sınır tabakalarında momentum ve kütle difüzyonunun oransal büyüklüklerini temsil eder. Re sayısı ise atalet kuvvetleri ve viskoz kuvvetlerinin oranı olup akışın türüne ilişkin bilgi verir. Re'nin belirli bir kritik değerinin (Re_{cr}) altında akış laminardır; Re_{cr} değerine yakın değerler bir geçiş rejimi söz konusudur ve büyük olan değerlerde ise akış türbülenttir [23, 26, 28-30].

Zorlanmış taşınımın boyutsal analizi Sherwood sayısının Reynolds ve Schmidt sayılarının bir fonksiyonu olduğunu göstermektedir.

$$Sh = f(Re, Sc) \quad (2.55)$$

Ne yazık ki, boyutsal analiz Eşitlik (2.55)'in fonksiyonel formu için herhangi bir yardım sağlamaz. Analitik çözümlerin mümkün olduğu ısı ve kütle transferinden birkaç vaka vardır, ancak çoğunlukla elektrokimyasal sistemlerle ilgili olan korelasyonlar ampiriktir. Sistemin kütle denkliği için analitik bir çözüm vermek amacıyla boyutsuz sayılar şu ilişkiye göre ifade edilebilir:

$$Sh = aRe^b Sc^c \mathcal{L}^d \quad (2.56)$$

Burada a, b, c ve d sabitler olup bu parametrelerin değerleri diferansiyel eşitlik sistemlerinin analitik çözümünü yeniden düzenleyerek elde edilebilir veya deneysel olarak belirlenebilir.

Bazı yazarlar, belirli ve temsili sistemler için elde edilen eşitlikleri incelemiş ve yayınlamışlardır. Örneğin farklı yazarlar, bir akış kanalında düz bir plakaya ait akış çizgilerini modellemek amacıyla laminar ve türbülent koşullar için sırasıyla şu eşitlik formlarını önermiştir [1, 23]:

$$Sh = aRe^{1/3} Sc^{1/3} \mathcal{L}^{1/3} \quad \begin{matrix} 58 < Re < 2000 \text{ ve} \\ 2850 < Sc < 5140 \text{ için} \end{matrix} \quad (2.57)$$

$$Sh = aRe^{2/3} Sc^{1/3} \mathcal{L}^{1/4} \quad \begin{matrix} 2000 < Re < 20000 \text{ ve} \\ 2850 < Sc < 5140 \text{ için} \end{matrix} \quad (2.58)$$

Sh sayısını tanımlayan eşitlik ile Eşitlik (2.13) birleştirildiğinde şu eşitlik elde edilir:

$$J_o = k_m(C_{o_b} - C_{o_s}) = Sh \frac{D_o}{L} (C_{o_b} - C_{o_s}) \quad (2.59)$$

Sınırlayıcı akım koşulları altında çalışıldığı durumda ise eşitlik şu hali alır:

$$i_L = \frac{FAnShD_oC_{ob}}{L} \quad (2.60)$$

Bu eşitlik şu şekilde de ifade edilebilir:

$$Sh = \frac{i_L L}{nFAD_oC_{ob}} \quad (2.61)$$

Bu eşitlik, Sherwood sayısının (Sh) elektrokimyasal sistemlerde sınırlayıcı akım cinsinden ifade edilmiştir [4, 23].

2.6 Akışkanların Karıştırılması ve Karıştırma Donanımları

Karıştırma veya çalkalama, “istenen işlem sonucunu elde etmek için homojen olmama oranının azaltılması” olarak tanımlanmaktadır ve sistemlerin homojenliğini geliştirmek için önemli ve yaygın bir süreçtir. Karıştırma, malzemeler bir kap içerisinde bir bölgeden diğerine taşındığında meydana gelir. Sistemlerin homojenliği, konsantrasyon, viskozite, sıcaklık, renk, fazlar ve sıcaklık gibi özelliklerin bir değişimi olarak açıklanabilir.

Kimya ile ilgili endüstride birçok proseste akışkanların karıştırılması veya çalkalanması işlemleri mevcuttur. Bu işlemlerin birçok amacı olabilir. Bunlardan bazılarını şu şekilde sıralayabiliriz:

- Karışabilir sıvıları birbirine karıştırma.
- Katıların sıvılar içinde çözündürülmesi.
- Bir gazın bir sıvı içerisinde dağılmasının sağlanması.
- Katı partiküllerin sıvı ortamında dağılımını sağlanması.
- Çözelti ile katı yüzey arasındaki ısı transferinin ve/veya kütle transferinin artırılması.

İyi bir karıştırma oluşturmak, ısı veya kütle transferini iyileştirmek veya istenen ürünü istenen kalitede elde etmekle olabilir. Yetersiz karıştırma, işlem performansının, ürün kalitesinin ve ürün özelliklerinin bozulmasına neden olur ve bu da işlemin verimsiz olması nedeniyle üretim maliyetinde bir artışa neden olur. İyi bir karıştırma, sistemde aşırı karıştırma yapılması anlamına gelmez; aksine, uygun bir karıştırma ayarı, karıştırma amaçlarına, sistemin özelliklerine ve istenen ürünün gereksinimlerine göre belirlenir. Karıştırma derecesinin belirlenmesi, seçicilik, fiziksel özellikler, ayırma ve karıştırma yoğunluğu ve karıştırma süresi ile ürün dayanıklılığı gibi işlemin davranışlarına bağlıdır. Kimyasal, biyokimyasal, petrokimyasal üretim prosesleri, polimer ve boya prosesleri, gıda

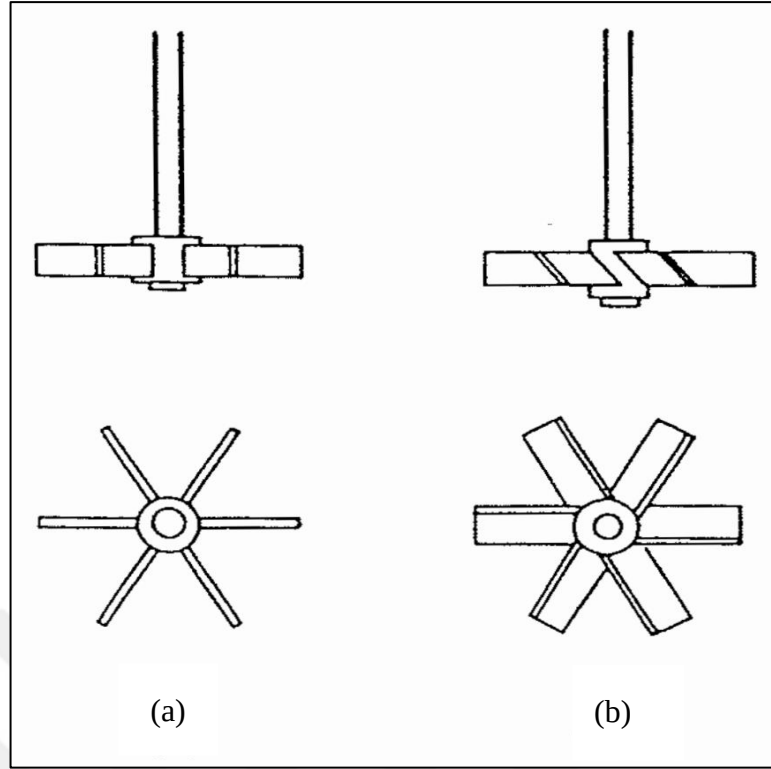
ve mineral prosesleri ve çevre rafineri sistemleri vb. dâhil olmak üzere neredeyse tüm endüstriyel sistemlerde karıştırma işlemi, laboratuvar uygulamalarından yüksek kapasiteli üretim tesislerine kadar tüm ölçeklerde önemli bir role sahiptir. Karıştırmalı sıvı üniteleri, çok çeşitli uygulamalarla karıştırma işlemlerinde en sık karşılaşılan sistemlerdir. Karıştırılmış sıvılardaki karıştırma etkinliği, sistemin özelliklerine bağlı olarak minimum karıştırma hızı, güç tüketimi, sirkülasyon süresi, damla boyutu dağılımı, kopma ve birleşme, karıştırma süresi, arayüzey alanı ve faz evrimi gibi bazı parametrelerin gözlenmesi ve ölçülmesi ile belirlenebilir [17, 28, 31].

Sıvıların karıştırıldığı kaplar genelde silindirik olup atmosfere kapalı veya açık şekilde olabilirler. Sıvıların karıştırılması için kullanılan karıştırıcılar genellikle bir mile monte edilir ve bir elektrik motoru bağlantısıyla döndürülür. Karıştırma işlemi için çok farklı tiplerde donanımlar mevcuttur. Bunlardan bazıları şu şekilde sıralanabilir:

- Üç kanatlı pervane karıştırıcı
- Paletli karıştırıcılar
- Türbin karıştırıcılar
- Helisel bant karıştırıcılar

Üç kanatlı pervane karıştırıcılar, 400-1750 rpm dönme hızları aralığında düşük viskoziteye sahip sıvılar için kullanıma uygundur. Paletli karıştırıcılar, düşük hızlarda (20-200 rpm) kullanılırlar, iki veya dört kanatlı düz paletler çoğunlukla kullanılan tipleridir. Boya, nişasta, kozmetik vb. sektörlerde paletli karıştırıcılar tercih edilir. Helisel bant karıştırıcılar yüksek viskoziteye sahip çözeltilerin karıştırılmasında kullanılmakta olup düşük dönme hızlarında yani laminar akış koşullarında çalışırlar.

Türbin karıştırıcılar, palet karıştırıcıların çok kanatlı tiplerine benzemekle beraber nispeten daha kısa kanatlara sahiptir. Yüksek devirlerde çalıştırılırlar ve geniş bir viskozite aralığında kullanıma uygundurlar. Genel olarak kullanılan türbinler dört kanatlı veya altı kanatlı olmakla birlikte bu kanatlar düzgün kanat veya eğimli kanat (örneğin, 45° eğimli) şeklinde olabilirler. Bunların birer örneği Şekil 2.19’da gösterilmiştir. Şekil 2.20’de ise diskli düzgün altı kanatlı bir türbin tipi karıştırıcı gösterilmekte olup bunun oluşturduğu radyal akış gösterilmiştir. Sağladığı radyal akıştan ötürü bu tip türbin karıştırıcılar tam pervanenin altından verilecek bir gaz ile iyi bir gaz dağılımı sağlama amacıyla kullanıma gayet uygundur. Katıların sıvı içerisinde askıda kalmasını sağlamak için eksenel ve radyal akışın bir bileşimini sunan eğimli-kanatlı tip türbin karıştırıcıyı kullanmak uygundur.

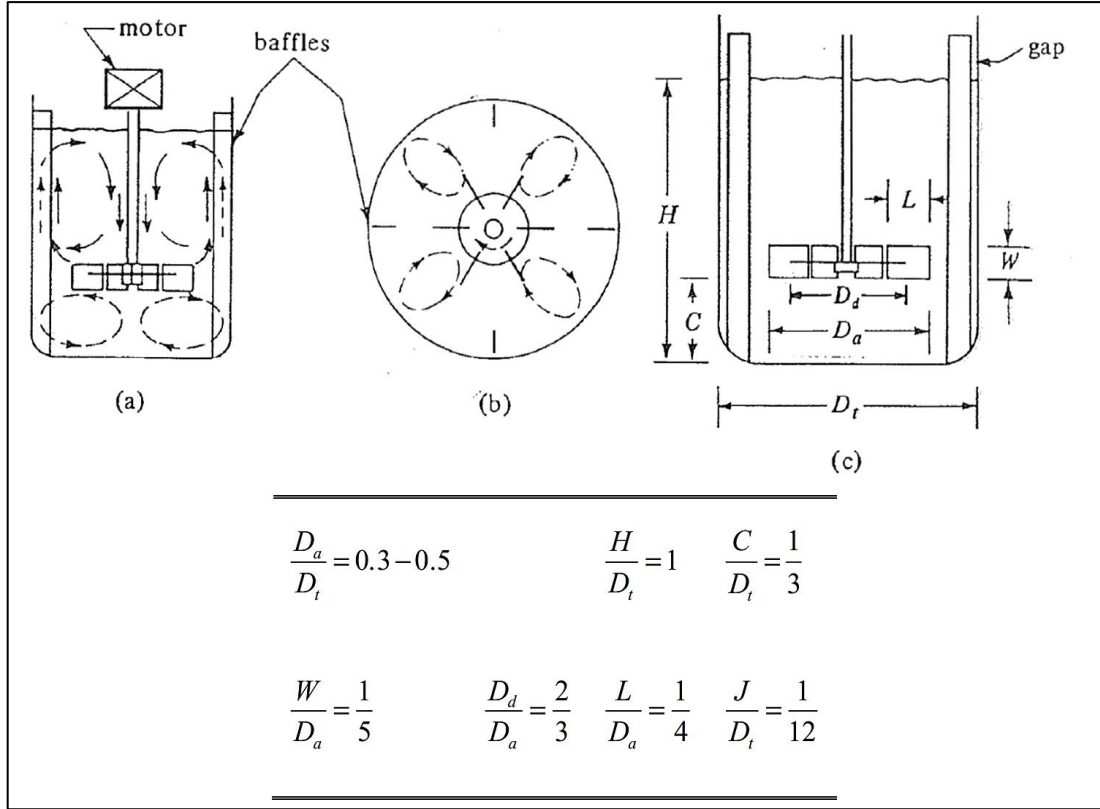


Şekil 2.19 : Değişik tip türbin karıştırıcılar: (a) altı kanatlı düzgün tip, (b) 45° eğimli altı kanatlı [28].

Şekil 2.20’de gösterilen düzgün altı kanatlı türbin karıştırıcı kimya proses endüstrilerinde en çok kullanılan karıştırıcı tipidir. Standart tasarım olarak dikkate alınan bu karıştırma tertibatı için geometrik oranlar yine Şekil 2.20’de gösterilmiştir. Çoğu kullanımlarda dört adet dalga kırıcı mevcuttur. Bunlar ile duvar arasındaki aralık, sıvının buralara bitişik durgun bölgeler ortaya çıkarmadığından emin olmak içindir [28].

Karıştırmalı kaplar, sıvı-katı reaksiyonlar gibi difüzyon kontrollü işlemleri yürütmek için reaktörler olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tür reaktörlerin tasarımı ve işletimi için karıştırmalı kapların kütle transferi davranışının bilinmesi esastır [32]. Karıştırma ekipmanı tasarımcılarının karşı karşıya kaldığı sorunlardan biri, küçük bir üniteden büyük bir üniteye geçişte en tatmin edici düzenlemenin çıkarılmasıdır; bu nedenle bir karıştırıcı tipi ve tasarımı seçimi süreci öncelikle deneyim tarafından idare edilir.

Genel olarak, karıştırılacak sıvıların viskozitesi arttıkça pervaneden türbine ve daha sonra karıştırıcı kanat, bir çapa tipi karıştırıcı ve daha sonra sarmal şerit tipi karıştırıcı ve son olarak bir vida tipi karıştırıcıya geçmek geleneksel yaklaşımdır.



Şekil 2.20 : Standart diskli-altı kanatlı türbin karıştırıcının bulunduğu girdap kırıcı panelli tank için akış çizgileri, tasarım ve geometrik oranlar [17].

Karıştırma işleminin etkinliği, güç gereksinimleri ve karıştırma süresi, kapta hakim olan akış şekillerinden etkilenir. Akış modeli, karıştırıcı tipi ve geometrisindeki değişikliklerle değiştirilebilir. Örneğin, türbin kanatları dikey açılysa, daha güçlü bir eksenel akış bileşeni üretilir. Eksenel akış türbinleri, pervaneden çıkan yaklaşık 45°'lik bir akış sağlar ve bu nedenle kanatların merkez bölgesindeki çarkın içine geri dönen bir devridaim modeline sahiptir. Diğer yandan, radyal akışlı pervane için, akış pervaneden radyal ve teğet olarak hareket eder; akım dışarı doğru kap duvarına gider ardından yukarı veya aşağı doğru hareket eder. Ayrıca, pervane merkezi olarak monte edilmişse ve tankta herhangi bir panel yoksa, daha hafif sıvının girdap oluşturma ve karışma derecesinin azalma eğilimi vardır. Özellikle düşük viskoziteli sistemlerde karıştırma işlemine olumsuz etki eden kaba girdap oluşumunu önlemek için, paneller genellikle kabın duvarlarına takılır. Bunlar genellikle tank çapının onda biri kadar ince şeritler şeklinde dört eşit aralıklı paneldir. Bununla birlikte, paneller genellikle yüksek viskoziteli sıvılar için gerekli değildir. Çünkü viskoz kesme, eksenel dönme hareketini sonlandırmak için yeterince büyüktür ve sürecin güç tüketimini artırma eğilimindedir [33].

3. LİTERATÜR ÖZETİ

Konuyla ilgi yapılan çalışmalar elektrokimyasal sınırlayıcı difüzyon akımı, döner disk elektrotla difüzyon katsayısı ölçümü ve karıştırılmalı tanklarda kütle transferi olmak üzere üç alt başlık halinde gözden geçirilecektir.

3.1 Elektrokimyasal Sınırlayıcı Difüzyon Akımında Deneysel Koşullar

Berger ve Ziai [5], elektrokimyasal difüzyon akımı ölçümlerinde deneysel koşullarının optimizasyonu ile ilgili bir çalışma yapmıştır. Çalışmalarında ferri-ferrosiyanür çiftinin kullanıldığı ölçümlerde karşılaşılan sorunları üç ana başlık altında ele aldılar. Birincisi farklı sıcaklıklarda reaksiyon ve difüzyon hızlarının ölçümünde kritik akış hızının belirlenmesi, ikincisi iyon göçü katkısının etkisinin ihmal edilebilir bir düzeye indirgenmesi için gerekli inert elektrolit derişiminin tespiti. Üçüncüsü ise fotokimyasal bozunma ve gazların absorpsiyonundan dolayı elektrotların ve elektrolitik çözeltinin olumsuz etkilenmesinin önüne geçmek için alınması gereken önlemlerdir. Ayrıca, ölçümlerden önce fiziksel ve kimyasal temizlik, elektrot aktivasyonu ve ön koşullandırmanın önemini göstermişlerdir.

Szanto ve arkadaşları [2], sınırlayıcı akım ölçümlerinde nikel elektrodunda ferrisiyanür indirgenmesini kullanan sistemlerde deneysel koşulların ölçüm üzerine etkilerini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada ölçümlerden önce elektrot yüzeyinin mekanik olarak temizlenmesinin, katot yüzeyinde hidrojen oluşturacak seviyede aşırı potansiyel uygulayarak elektrot yüzeyi aktivasyonunun önemini göstermişler ve elektrolitik aktivasyon için 10 dk boyunca $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ akım uygulanmasını önermişlerdir. Ayrıca her deneyden önce elektrolitlerin taze olarak hazırlanmasını önermişler ve fotokimyasal bozunmanın önlenmesi için mümkün olduğu kadar çalışma sisteminin ve elektrolitlerin gün ışığından korunması gerektiğini ifade etmişlerdir.

3.2 Döner Disk Elektroduyla Kütle Transferi ve Difüzyon Katsayısı

Shimizu ve Osteryoung [34], gümüş döner disk elektrot kullanarak sodyum siyanür, sodyum tiyosiyanat, sodyum selenit, sodyum selenosiyandır içeren çözeltilerde, söz konusu çeşitli elektrolitlerin anyonlarının ayrı ayrı difüzyon katsayılarını ölçmüştür.

Şara ve arkadaşları [35], döner bir diske çarpan sıvı jet sisteminde, K_2CO_3 inert elektrolitle desteklenmiş ferri-ferrosiyandır elektrolitik sistemini kullanarak, elektrokimyasal difüzyon akımı yöntemiyle kütle transfer ölçümleri yapmışlardır. 3.4×10^4 - 1.2×10^5 açışal Reynolds sayısı ve 1.7×10^4 - 5.3×10^4 jet Reynolds sayısı aralığında ve farklı jet çıkışı, döner disk mesafelerinde ölçümler yapmıştır. Artan jet Reynolds sayısı ve azalan mesafeyle kütle transfer katsayısının arttığını kaydetmişlerdir.

Eroğlu ve arkadaşları [18], yüksek Schmidt sayılarında K_2CO_3 inert elektrolitle desteklenmiş ferri-ferrosiyandır elektrolitik sisteminde ferrisiyandırın difüzyon katsayılarını ölçmüşlerdir. Bunun için döner disk sisteminde elektrokimyasal sınırlayıcı akım yöntemini kullanmışlardır. Ağırlıkça %0-50 aralığında gliserin içeren elektrolitlerde, çeşitli sıcaklıklarda, 1060-145000 Schmidt sayısı aralığında difüzyon katsayısı değerlerinin yanı sıra, yoğunluk ve viskozite değerlerini ölçerek, bu özelliklerin sıcaklıkla değişimini veren ampirik ifadeler türetmişlerdir.

Şara ve arkadaşları [36], asılı CuO nanotaneciklerinin, döner disk elektroda kütle transferi üzerine etkisini incelemişlerdir. 100-1000 rpm dönme hızı aralığında ağırlıkça %0.39-1.94 tanecik içeren K_2CO_3 inert elektrolitiyle desteklenmiş potasyum ferri-ferrosiyandır çözeltisi kullanarak, elektrokimyasal sınırlayıcı akım yöntemiyle yapılan kütle transferi ölçümleri neticesinde, artan nanotanecik içeriği ve azalan dönme hızıyla tanecik etkisinin daha belirgin olduğunu ve yüksek nanotanecik oranında ve düşük dönme hızlarında kütle transferinde %50'ye varan artışlar elde ettiklerini kaydetmişlerdir.

3.3 Karıştırmalı Kaplarda Kütle Transferi

Askew ve Beckmann [37], düzgün tabanlı, girdap kırıcı kanatlı karıştırmalı bir kapta 90 ve 45 derece türbin ve gemi pervaneli karıştırıcılar kullanarak duvarda yerel ısı ve kütle transferini deneysel olarak incelemiştir. Kütle transfer çalışmasında benzoik asidin çözünmesini kullanmışlardır. 200-175000 Reynolds sayısı ve 5-2000 Schmidt sayısı aralığında yaptıkları çalışmada 90 ve 45 derece türbin ve gemi pervaneli karıştırıcılar için deneysel verileri sırasıyla aşağıdaki eşitliklerle korele etmişlerdir:

$$Sh = 3.58Re^{0.54}Sc^{0.3} \quad (3.1)$$

$$Sh = 2.08Re^{0.571}Sc^{0.3} \quad (3.2)$$

$$Sh = 0.385Re^{0.701}Sc^{0.3} \quad (3.3)$$

Mizushina ve arkadaşları [38], palet karıştırıcı bir karıştırılmalı kabın duvarında elektrokimyasal sınırlayıcı akım yöntemiyle, sülfürik asit bakır sülfat elektrolitik çözeltisi kullanarak momentum ve kütle aktarımını incelemişlerdir. Sonuçları momentum, ısı ve kütle transferi arasında benzeşim açısından incelemişlerdir. Deneysel sonuçları bu aktarımlar arasında bir benzerlik olduğunu göstermiştir. Kütle transferi terimlerinde sonuçları aşağıdaki eşitlikle vermişlerdir:

$$Sh = 0.15Re^{0.67}Sc^{0.33} \quad (3.4)$$

El-Shazly ve arkadaşları [32], dikdörtgen karıştırılmalı bir kapta çözelti ile duvar yüzeyi arasında kütle transferini, ferrisiyanürün katodik indirgenme reaksiyonlu elektrokimyasal sınırlayıcı akım yöntemini kullanarak ölçmüşlerdir. Çalışmalarında 45 derece eğimli kanatlara sahip olan bir karıştırıcıyla 200-900 rpm dönme hızlarında çalışmışlardır. Ayrıca sürtünme azaltıcı çözünür polimer ilavesinin etkisini de incelemişlerdir. Polimer içermeyen çözeltiyle yaptıkları deneysel ölçüm sonuçlarının aşağıdaki eşitliğe uyduğunu ve polimer ilavesinin kütle transfer katsayısında %5-%39 azalmaya sebep olduğunu ifade etmişlerdir.

$$Sh = 1.925Re^{0.5}Sc^{0.33} \quad (3.5)$$

Sedahmed ve arkadaşları [39], dikdörtgen bir karıştırılmalı kap içinde 4 kanatlı 45 derece eğimli türbin karıştırıcı kullanarak, fosforik asit çözeltisinde bakır levhaların parlatılmasını elektrokimyasal sınırlayıcı akım yöntemiyle incelemişlerdir. Çalışma parametreleri olarak dönme hızı (200-1600 rpm), bakır levha yüksekliği (2-10 cm) ve fosforik asit konsantrasyonunu (8-12 M) seçmişlerdir. Yaptıkları ölçüm verilerinin aşağıdaki eşitlikle korele edilebileceğini kaydetmişlerdir. ($81000 < Sc < 360000$, $533 < Re < 7115$, $0.1 < L/D_e < 1$):

$$Sh = 2.5Re^{0.44}Sc^{0.33} \left(\frac{L}{D_e} \right)^{-0.24} \quad (3.6)$$

Burada L bakır levhanın yüksekliği, D_e tankın eşdeğer çapıdır.

El-Shazly ve arkadaşları [40], düz ve konik tabanlı karıştırılmalı kapların tabanının difüzyon kontrollü korozyonunu, asidik dikromat tekniğiyle bakırın difüzyon kontrollü çözünmesini kullanarak incelemişlerdir. Çalışılan parametreler karıştırıcı dönme hızı, konik

tabanın eğimi, çözeltinin fiziksel özellikleri ve sürüklenme azaltıcı polimer varlığıdır. Çalışmada 45° eğimli dört kanatlı türbin çark kullanılmış olup difüzyon kontrollü korozyonun hızı düz ve konik tabanlı karıştırmalı kaplar için sırasıyla aşağıdaki eşitliklerle ifade edilebileceğini bulmuşlardır:

$$Sh = 0.586Re^{0.658}Sc^{0.33} \quad (3.7)$$

$$Sh = 0.204Re^{0.7}Sc^{0.33}\left(\frac{L}{r}\right)^{-0.33} \quad (3.8)$$

Burada L , konik tabanın ucu ile yatay tabanı arasındaki mesafe; r , kabın yarıçapı. Sürüklenme azaltıcı polimerin, yalnızca düz tabanlı kapta korozyonu önleyebildiği konik tabanlı kapta korozyon hızına çok az bir etkisinin olduğu bulunmuştur.

Sedahmed ve arkadaşları [41], dikdörtgen karıştırmalı bir kabın tabanı ile çözelti arasındaki kütle transfer hızlarını, asidik bakır sülfat çözeltisinden bakırın katodik çöktürülmesinin sınırlayıcı akımını ölçerek incelemişlerdir. Çalışmanın parametreleri 45° eğimli kanatlı türbin çarkının dönme hızı, çözeltinin fiziksel özellikleri, kap taban alanının eşdeğer çapı (D_e), çark ile kap tabanı arasındaki mesafe (L) ve çözeltide sürüklenme azaltıcı polimerin (Polyox WSR-301) bulunmasıdır. Veriler, polimer içermeyen çözelti için $1817 < Sc < 1943$, $1650 < Re < 15000$, $2.2 < D_e/L < 9.1$ aralığında,

$$Sh = 1.188Sc^{0.33}Re^{0.5}\left(\frac{D_e}{L}\right)^{0.32} \quad (3.9)$$

eşitliğiyle korele edilmiştir. Polyox ilavesinin polimer konsantrasyonu ve Re 'ye bağlı olarak kütle transfer katsayısını %24.2-%56.6 aralığında düşürdüğü tespit etmişlerdir.

Kato ve arkadaşları [42], karıştırmalı bir kap içindeki silindirik girdap kırıcılarda kütle transfer katsayısını, 1 N KOH + 0.2 N $K_4Fe(CN)_6$ + 0.01 N $K_3Fe(CN)_6$ sulu çözeltisi kullanarak elektrokimyasal sınırlayıcı akım yöntemiyle ölçmüşlerdir. Karıştırmak için Raşton tip karıştırıcının kullanıldığı sistemde silindirik girdap kırıcılarda kütle transferinin, birim hacim başına güç tüketimine bağlı olarak kap duvarındakinden 3-5 kat daha büyük olduğunu bulmuşlardır. Silindirlerdeki ortalama kütle transfer katsayısının, silindir çapının azalmasıyla arttığı tespit edilmiştir. Silindirlerin sayısı, silindirler ile ve kap duvarı arasındaki aralık, silindirlerin ve pervanenin konumunun, çalışılan koşullarda silindirlere ortalama kütle transfer katsayısını etkilemediğini bulmuşlardır. Ortalama kütle transfer katsayısı deneysel sonuçlarının aşağıdaki eşitlikle korele edilebileceğini ifade etmişlerdir:

$$Sh = 1.155 \left(\frac{\varepsilon B_w^4}{\nu^3} \right) Sc^{0.33} \left(\frac{D}{d} \right)^{0.32} \left(\frac{b}{d} \right)^{0.09} \quad (3.10)$$

Burada ε , türbülent enerji kayıp hızı; ν ; akışkanın kinematik viskozitesi; B_w , silindirik girdap kırıcının çapı; D , kabın çapı; d , karıştırıcı çapı; b , karıştırıcı yüksekliğidir.

El Shazly [33], karıştırmalı kaplarda girdap kırıcı panellerin difüzyon kontrollü korozyonunu, asidik dikromat çözeltisinde bakırın difüzyon kontrollü çözünmesini kullanarak incelemiştir. Çalışmasında dört kanatlı bir radyal akış türbini kullanıldı. İncelenen değişkenler olarak panel genişliği, karıştırıcı dönme hızı ve çözeltinin fiziksel özellikleri seçilmiştir. Panel genişliği arttıkça difüzyon kontrollü korozyonun kütle transfer katsayısının azaldığı ve panellerin duvar ve karıştırıcıdan az korozyona maruz kaldığı bulunmuştur. $7500 < Re < 60000$, $960 < Sc < 1365$ ve $0.133 < L/R < 0.333$ deneysel koşulları için panellerden çözeltiye kütle akısını aşağıdaki korelasyonla ifade edilebileceğini göstermiştir:

$$Sh = 0.336 Re^{0.67} Sc^{0.33} \left(\frac{L}{R} \right)^{-0.42} \quad (3.11)$$

Burada L , panelin genişliği, R ise kabın yarıçapıdır.

Abdel-Aziz [43], asidik dikromat çözeltisinde bakırın difüzyon kontrollü olarak çözünmesi, girdap önleyicilerin bulunmadığı karıştırmalı bir kaba daldırılmış sarmal kangalların dış yüzeyinde kütle transferini incelemiştir. Çalışma parametreleri olarak karıştırıcı dönme hızı, karıştırıcı geometrisi, kangal halkaları arası uzaklık ve çözeltinin fiziksel özellikleri alınmıştır. Boyutsuz grup terimlerinde korele edilen verilerin 90° ve 45° dört kanatlı türbin karıştırıcılar için sırasıyla:

$$Sh = 0.023 Re^{0.59} Sc^{0.33} \left(\frac{d_c}{S} \right)^{0.49} \quad (3.12)$$

$$Sh = 0.13 Re^{0.51} Sc^{0.33} \quad (3.13)$$

şeklindeki eşitliklere uyduğunu belirlemiştir. Burada d_c , kangal çapı; S , kangal halkaları arası mesafedir. Bu eşitlikler $4705 < Re < 52750$, $1104 < Sc < 1506$, $8.75 < (d_c/S) < 17.5$ aralığı için elde edilmiş olup düz tabanlı ve girdap kırıcı panelsiz silindirik kap içindir.

Sedahmed ve arkadaşları [44], bir dizi dikey tüp türbülans artırıcı ile kaplanmış bir karıştırmalı tank reaktörünün duvarında kütle transfer hızları, asitleştirilmiş dikromat tekniğinde bakırın çözünmesi kullanılarak çalışmışlardır. Çalışmada çözeltinin fiziksel özellikleri, çark geometrisi, çark dönme hızı, silindir çapı, dikey silindirler arası mesafe ve

sürüklenme azaltıcı polimerin etkisi incelenmiştir. Yapılan ölçümler, reaktör duvarında dikey silindirlerin mevcudiyeti, silindirsiz duvara kıyasla hacimsel kütle aktarım katsayısını %12.5-%214.5 arasında değişen bir miktarda arttırdığını göstermiştir. Polyox WSR-301 sürüklenme azaltıcı polimerin varlığı, polimer konsantrasyonuna ve pervane dönme hızına bağlı olarak kütle aktarım hızını %3.5-%32.26 arasında bir miktarda azalttığı gözlenmiştir. Tüm veriler boyutsuz kütle transfer eşitlikleri ile korele edilmiş ve 90° dört kanatlı türbin çark ve 45° eğimli dört kanatlı türbin çark için aşağıdaki ifadeleri elde etmişlerdir:

$$Sh = 0.223Re^{0.69}Sc^{0.33} \left(\frac{S}{d} \right)^{0.27} \quad (3.14)$$

$$Sh = 0.295Re^{0.64}Sc^{0.33} \left(\frac{S}{d} \right)^{0.25} \quad (3.15)$$

Bu ifadeler $1075 < Sc < 1506$, $1838 < Re < 16672$, $2.95 < S/d < 11$ şartlarında geçerlidir. Burada S , silindir merkezleri arasındaki yayın uzunluğu; d , türbülans artırıcı silindirlerin çapıdır.

Atef ve arkadaşları [45], NaOH ile desteklenmiş ferri-ferrosiyanür çözeltisi kullanarak elektrokimyasal sınırlayıcı akım yöntemiyle kare şeklinde karıştırılmalı bir kabın tabanına dizilmiş yatay nikel kaplı bakır silindirlere kütle transfer hızlarını incelemişlerdir. Kütle transfer verileri 90° dört kanatlı türbin ve 45° eğimli dört kanatlı türbin için $1330 < Sc < 2310$, $6537 < Re < 23590$, $0.04 < S/T < 0.15$ aralıkları için sırasıyla,

$$Sh = 0.2Re^{0.52}Sc^{0.33} \left(\frac{S}{T} \right)^{0.4} \quad (3.16)$$

$$Sh = 0.05Re^{0.6}Sc^{0.33} \left(\frac{S}{T} \right)^{0.42} \quad (3.17)$$

eşitlikleriyle korele edilmiştir. Burada S , silindirler arası uzaklık ve T , tank eşdeğer çapıdır.

Soliman ve arkadaşları [46], silindirik karıştırılmalı bir tank reaktöründe kıvrımlı tüp şeklinde bir girdap kırıcı paneldeki kütle transfer hızlarını asidik dikromat çözeltisinde bakırın difüzyon kontrollü çözünmesiyle ölçmüşlerdir. Çalışmada çark dönme hızı, çark geometrisi, çözeltinin fiziksel özellikleri, kıvrım arası mesafe ve kıvrımlı tüp panelinin çapının kütle transferi üzerine etkisi incelenmiştir. Kütle transferi verilerini, $960 < Sc < 1364$, $8251 < Re < 66010$ aralıklarında radyal akışlı (90° türbin) ve eksenel akışlı (45° türbin) çarklar için sırasıyla aşağıdaki boyutsuz kütle transfer eşitlikleriyle ifade etmişlerdir:

$$Sh = 0.0062Re^{0.71}Sc^{0.5} \quad (3.18)$$

$$Sh = 0.0153Re^{0.6}Sc^{0.5} \quad (3.19)$$

3.4 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

Sıvı ortamlarda taşınım olayları transfer hızları ölçümlerinde yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biri olan elektrokimyasal sınırlayıcı akım tekniğidir. En fazla tercih edilen elektrokimyasal çift olan ferri-ferrosiyenür sistemidir. Elektrot malzemesi olarak altın ve platin gibi metaller pahalı olduklarından dolayı genellikle tercih edilen katot malzemesi nikeldir. Bu malzemelere alternatif olarak daha ucuz ve kolay ulaşılabilir başka katot malzemelerinin test edilmesi ve kullanılabilirliğinin belirlenmesi, yöntemin daha esnek ve ekonomik bir şekilde uygulanabilirliğine katkıda bulunacaktır. Dolayısıyla bu çalışmada, farklı bileşimdeki metallerin döner disk olarak tasarlandıktan sonra sınırlayıcı akım tekniği uygulanarak katot olarak kullanılabilirliğinin incelenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca bu çalışmada yine elektrokimyasal sınırlayıcı akım tekniğine dayalı olarak, karıştırmalı bir kapta diskli-altı kanatlı türbin karıştırıcı kullanılarak bir disk elektroduna çözeltinin kütle transfer hızının karakteristik davranışı incelenmiştir. Karıştırıcı kanadının disk yüzeyine olan uzaklığının geniş bir Schmidt sayısı aralığında kütle transfer hızı üzerine etkisinin incelenmesi ve deney sonuçlarının korele edilmesi amaçlanmıştır.

Yapılan literatür araştırmasında daha önce farklı metallerle (Ni, Pt, Cu, Au vb.) döner disk çalışmalarının yapıldığı ancak farklı metal bileşimine sahip elektrotların döner disk elektrotları olarak tasarlanması ve kullanılabilirliğine ilişkin bir çalışmanın yapılmadığı görülmüştür. Benzer şekilde, literatürde karıştırmalı kaplarda katı-sıvı kütle transferi çalışmaları mevcut olmasına rağmen karıştırmalı bir kapta karıştırıcı kanadının transfer yüzeyine olan mesafesinin kütle transferi üzerine etkisine ve bunun geniş bir Sc sayısı aralığında incelenmesine dair herhangi bir akışkan-kütle transfer yüzeyi kütle transferi çalışmasına rastlanmamıştır. Bu sebeplerden ötürü bu çalışma, literatürde bir boşluğu dolduracak özgün bir niteliğe sahiptir.

4. MATERYAL VE YÖNTEM

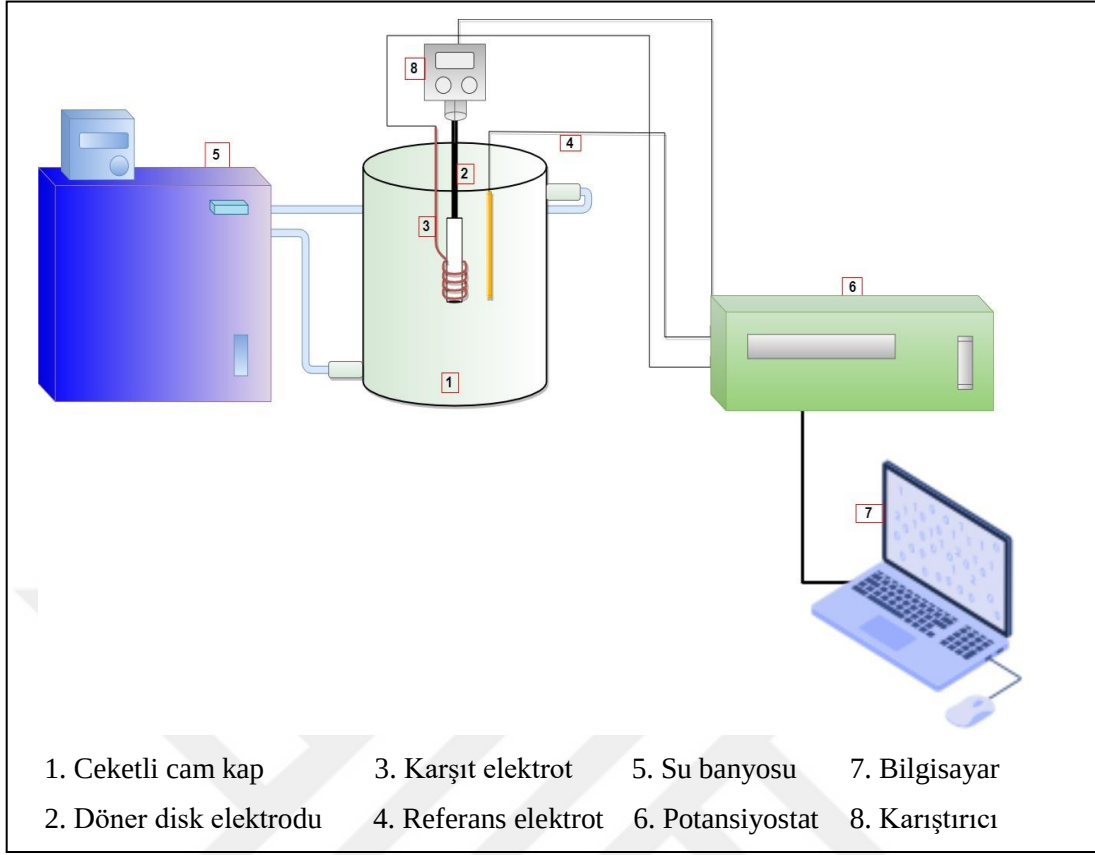
4.1 Farklı Bileşimdeki Metal DDE'ler ile Sınırlayıcı Akım Çalışması

Çalışmanın bu bölümünde farklı metal bileşimlerine sahip döner disk elektrotlarının ferrisiyanürün indirgenmesinde katot olarak kullanılabilirliğini incelenmesi amaçlanmıştır.

Deneyde çalışma elektrodu olarak 3.25 mm çapında Askaynak firmasından temin edilen sekiz adet farklı metal bileşimine sahip elektrot, döner disk elektrodu şeklinde tasarlanarak kullanıldı. Bu sekiz adet elektrodun kodları ve bileşimleri Çizelge 4.1'de gösterildiği gibidir. Döner disk elektrotlarının hazırlanmasında yalıtım mantosu için epoksi reçine kullanıldı. İç çapı 12 mm olan plastik kalıba tam ortada olacak şekilde elektrot yerleştirildi ve epoksi reçineyle sertleştiricisi uygun oranda bir kap içerisinde homojen hale gelinceye kadar karıştırılarak kalıp içerisine döküldü. Epoksi reçine tamamen sertleştikten sonra kalıp söküldü ve daha sonra disk yüzeyinin pürüzsüz ve düzgün olması için torna makinesinde disk kısmı düzeltildi, ardından farklı boyutlarda (kabadan en inceye doğru) zımpara kâğıtları ile yüzeyi parlatıldı. Bu işlem sekiz elektrot için de aynı şekilde tekrarlandı. Bunun yanı sıra karşıt elektrot olarak her bir çalışma elektrodu için aynı bileşimde 3.25 mm çap ve 140 mm boya sahip elektrot spiral şekli verilerek kullanıldı ve referans elektrot olarak ise platin disk elektrot kullanıldı. Deneyler, ceketli cam kaptaki 0-2100 rpm dönme hızı sağlayabilen dijital kontrollü mekanik karıştırıcı (IKA RW20) kullanılarak gerçekleştirildi ve sıcaklığın sabit tutulması amacıyla soğutmalı sirkülasyonlu su banyosu (Labo P300-D22) kullanıldı. Çözelti için yüksek saflıkta potasyum ferri-ferrosiyanür kimyasalları, saf su ve destekleyici elektrolit potasyum karbonat kullanıldı. Ölçümler Gamry Interface 5000E Potentiostat/Galvanostat/ZRA Cihazı ve bilgisayar kullanılarak kaydedildi. Deneylerde 0.005 M $[K_3(FeCN)_6]$, 0.02 M $[K_4(FeCN)_6]$ ve 0.5 M K_2CO_3 içeren sulu çözelti kullanıldı.



Şekil 4.1 : DDE şeklinde tasarlanmış farklı metal bileşimlerine sahip elektrotlara ait görseller ve ölçüleri de gösteren şematik çizimi.



Şekil 4.2 : Döner disk elektrodu deney düzeneğinin şematik gösterimi.

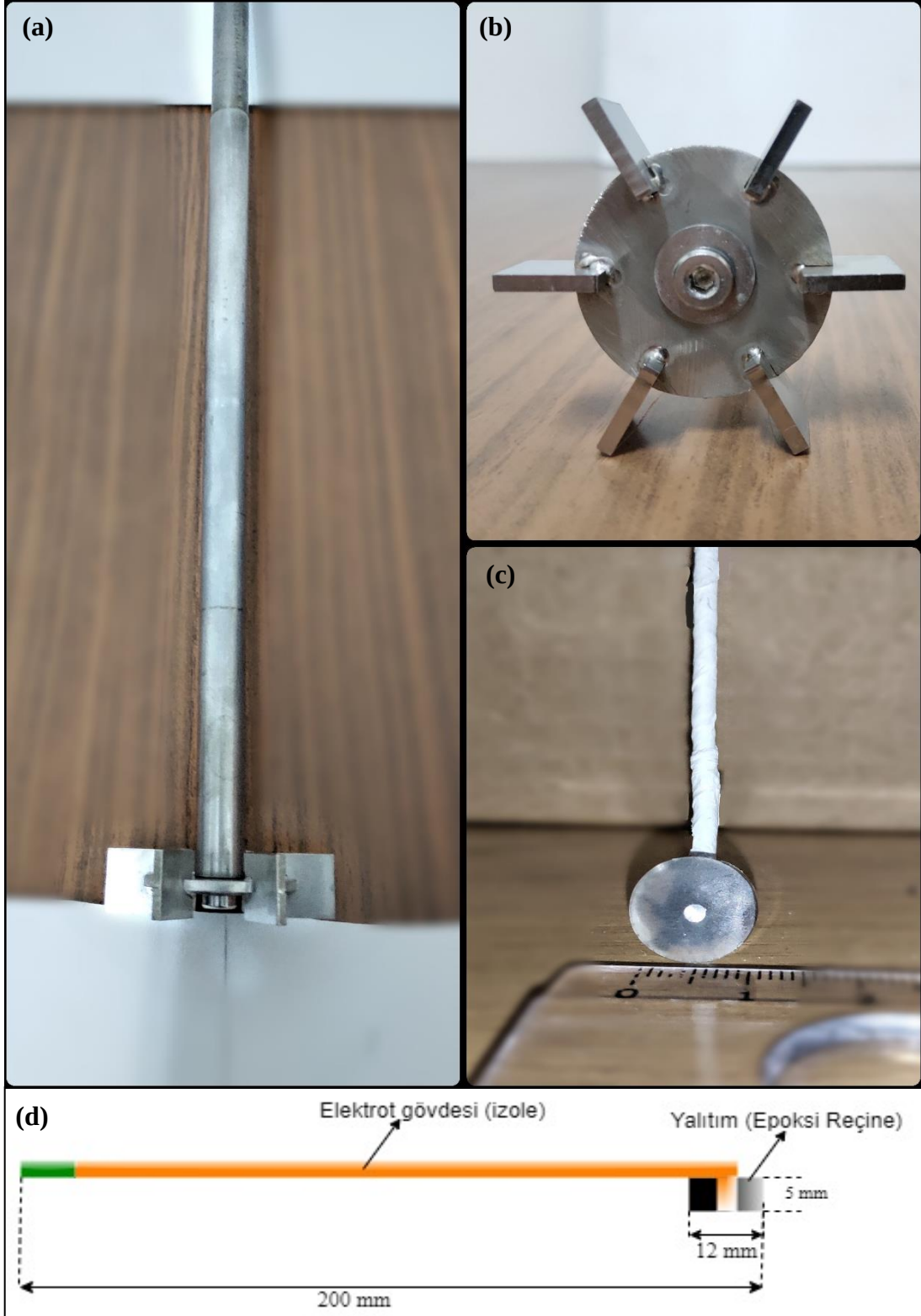
Çizelge 4.1 : Elektrot malzemelerinin kodları ve bileşimleri [47].

Elektrot Kodu	Kimyasal Bileşimi (Ağırlıkça %)								
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Fe	Cu	Mo	Diğer
P-308 L	0.03	0.80	0.70	19.00	10.00	69.47	-	-	-
P-308 Mn	0.10	0.50	6.00	18.00	9.00	66.40	-	-	-
P-308 Mo	0.05	0.35	2.50	19.00	10.00	65.60	-	2.50	-
P-310 R	0.10	0.60	1.70	26.00	21.00	50.60	-	-	-
Pik-55	1.00	-	-	-	56.00	43.00	-	-	-
Pik-65	0.50	0.40	1.00	-	65.10	3.00	30.00	-	-
Pik-98	1.00	-	-	-	99.00	-	-	-	-
SD-HSS	0.90	1.20	1.30	4.50	-	81.30	-	7.50	W: 1.8 V: 1.5

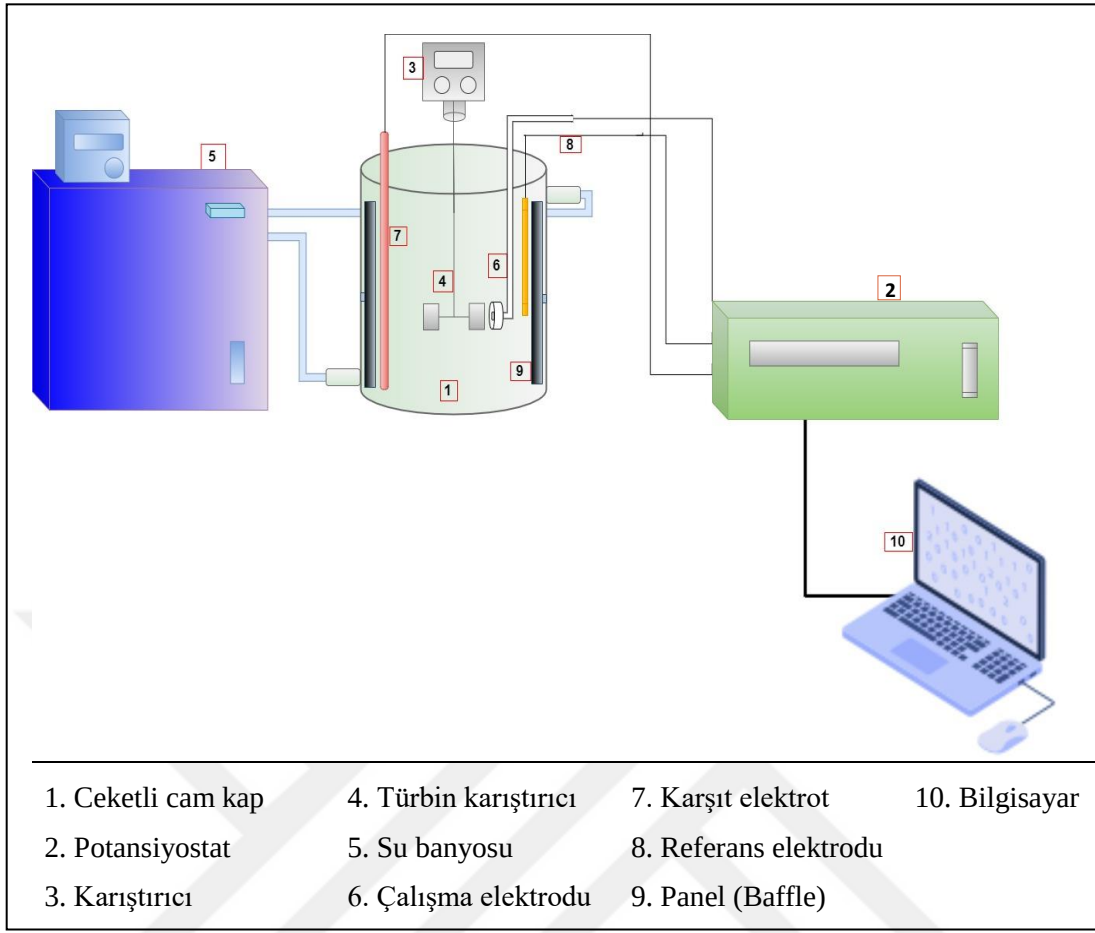
4.2 Nikel Disk Elektrodu ile Türbin Karıştırıcılı Kap Düzenğinde Kütle Transferinin İncelenmesi

Bu bölümde çalışma kapsamında yapılan deneylerde diskli-altı kanatlı türbin karıştırıcı kullanılarak farklı dönme hızı, farklı mesafeler ve farklı gliserin bileşimlerine sahip çözeltilerde sınırlayıcı difüzyon akımı tekniğiyle bir nikel disk elektroduna kütle transferinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu deneylerde 45 mm çapında diskli-altı kanatlı standart türbin karıştırıcı kullanıldı. Çalışma elektrodu olarak 2 mm çapa sahip nikel disk elektrot, karşıt elektrot olarak 3.25 mm çap ve 140 mm boya sahip nikel elektrot ve referans elektrot olarak 2 mm çapında platin disk elektrot kullanıldı. Çalışma elektrodu ve diskli-altı kanatlı türbin karıştırıcıya ait görseller Şekil 4.3'te gösterilmiştir. Deneyler, 9 mm genişliğinde dört adet girdap kırıcı panel yerleştirilmiş 95 mm iç çapında ceketli cam kapta, sıcaklığın sabit tutulması amacıyla soğutmalı sirkülasyonlu su banyosu (Labo P300-D22) ve 0-2100 rpm aralığında dönme hızı sağlayabilen mekanik karıştırıcı (IKA RW20) kullanılarak gerçekleştirildi. Çözeltiler için yüksek saflıkta potasyum ferri-ferrosiyanyür kimyasalları, farmasötik saflıkta gliserin, saf su, ve destekleyici elektrolit olarak yüksek saflıkta potasyum karbonat kullanıldı. Ölçümler Gamry Interface 5000E Potentiostat/Galvanostat/ZRA Cihazı ve bilgisayar kullanılarak kaydedildi.

Diskli-altı kanatlı türbin karıştırıcılı ve girdap kırıcı panelli ceketli cam kap içerisindeki çözeltiye disk elektrodu (çalışma elektrodu), karşıt elektrot ve referans elektrot yerleştirildi ve potansiyostata bağlantıları yapıldı. Çalışma elektrodu ve referans elektrot birbirine yakın olacak şekilde, karşıt elektrot ise referans elektrodun karşısına gelecek şekilde yerleştirildi. Çalışma elektrodu kanat ucuna farklı mesafelerde (1, 5 ve 10 mm) yerleştirilerek farklı hızlarda (50, 100, 150, 200, 250 ve 300 rpm), 25 °C sabit sıcaklıkta kronoamperometri tekniği kullanılarak ölçümler alındı. Bu deneylerde 0.005 M $[K_3(FeCN)_6]$, 0.02 M $[K_4(FeCN)_6]$ ve 0.5 M K_2CO_3 içerecek şekilde ağırlıkça %0, %10, %20, %30, %40 ve %50 gliserin içeren sulu çözeltiler hazırlandı ve kullanıldı. Deney düzeneği Şekil 4.4'te şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.3 : Diskli-altı kanatlı türbin karıştırıcı (a) önden ve (b) alttan görünümüne ait görseller, (c) 2 mm nikel disk elektrodu görseli ve (d) 2 mm disk elektrodunun ölçülerini de içeren çizimi.



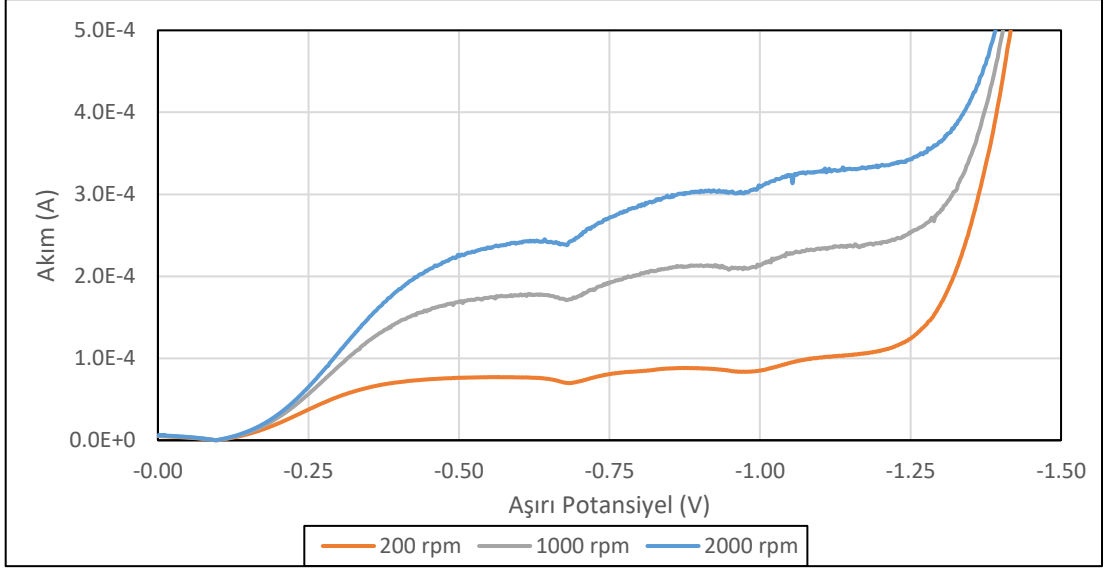
Şekil 4.4 : Türbin karıştırıcılı kap deney düzeneğinin şematik gösterimi.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

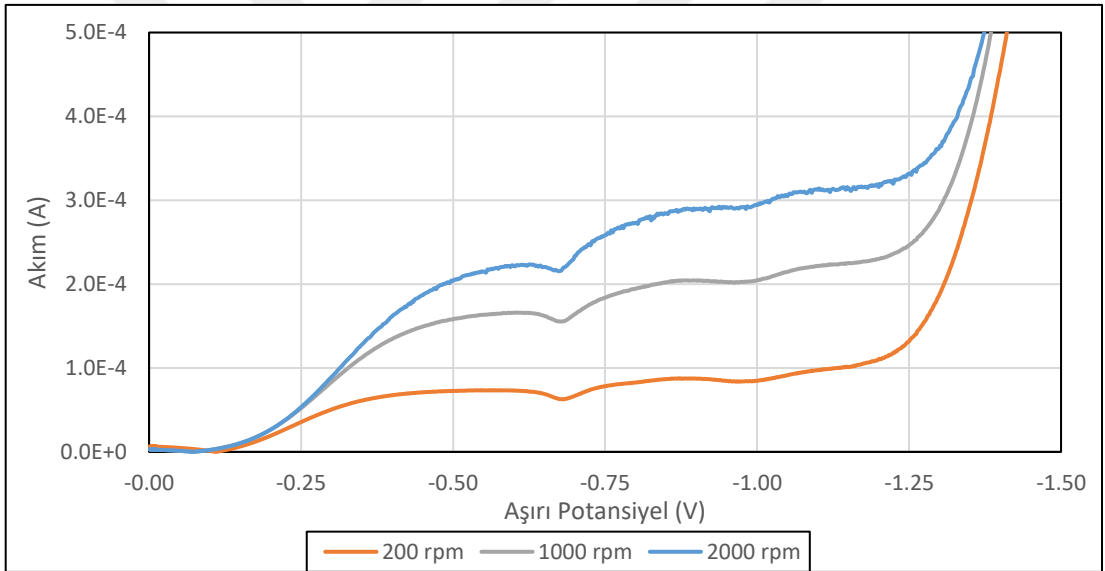
5.1 Farklı Bileşimdeki Metal DDE'lerin Kullanılabilirliğinin İncelenmesi

Bu ilk seri deneylerde farklı metal bileşimlerine sahip elektrotların akım-aşırı potansiyel davranışlarının incelenmesiyle, elektrokimyasal sınırlayıcı akım yönteminde elektrot olarak kullanabilecek derecede düzgün ve geniş bir plato bölgesi verip vermeyeceğinin belirlenmesi amaçlandı. Döner disk şeklinde tasarlanan çalışma elektrotları kullanılarak, doğrusal tarama voltametrisi tekniğiyle yapılan deneylerde 200 rpm, 1000 rpm ve 2000 rpm hızlarında, -1.5 V ile 0.01 V aralığında aşırı potansiyel uygulanarak ölçümler alındı. Farklı metal bileşimindeki elektrotlarla yapılan deneylerden elde edilen akım-potansiyel grafikleri Şekil 5.1-5.8'de verilmektedir. Bu şekillerdeki akım-aşırı potansiyel eğrilerinin davranışındaki benzerliklere göre alaşım elektrotları üç farklı grupta incelendi: birinci grupta SD-HSS ile P-308 L, ikinci grupta P-308 Mn, P-308 Mo ve P-310 R, Ni ağırlıklı grup diye nitelendirilebilecek son grupta ise Pik-55, Pik-65 ve Pik-98 yer almaktadır.

İlk grupta, SD-HSS kodlu elektroda ait Şekil 5.1 ve P-308-L kodlu elektroda ait Şekil 5.2 incelendiğinde elde edilen grafiklerde akım değerlerinin ve akım davranışlarının birbirine benzediği görülmektedir. SD-HSS ve P-308 L kodlu elektrotların içerikleri (Çizelge 4.1) incelendiğinde SD-HSS kodlu elektrodun büyük oranda Fe'den oluştuğu, içerik açısından P-308 L'den farklı olarak %7.5 oranında Mo ve bir miktar W ve V içermekte olup Ni içeriğinin ise sıfır olduğu görülür. Elektrotların Si, Mn içerikleri düşük olup birbirine yakındır. P308-L ise %19 Cr (SD-HSS'in yaklaşık 4 katı) ve %10 Ni içeriği ile ön plana çıksa da bu orandaki metaller elektrodun elektrokimyasal aktivitesi üzerinde belirgin bir fark oluşturmamışlardır. SD-HSS'deki %7.5 Mo, bu elektrodun davranışında diğer elektroda göre bir farklılık yaratmamıştır. Akım davranışlarının birbirine benzer oluşunun sebebi, her iki elektrodun da yüksek oranda demir içermesi ve diğer elementlerin mevcut oranlarıyla elektrot davranışını fazla etkilememesiyle açıklanabilir.

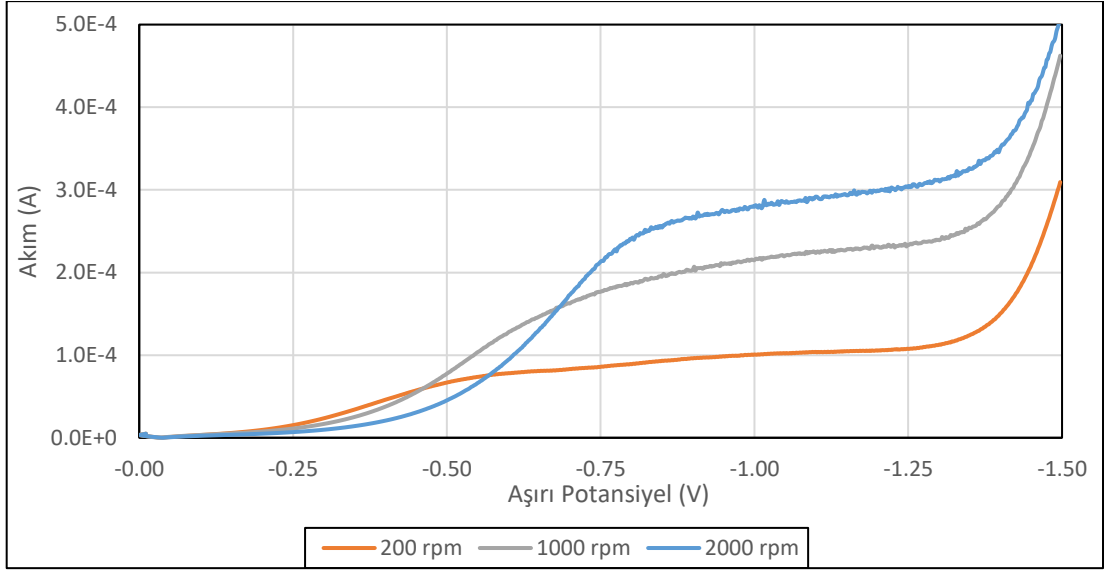


Şekil 5.1 : SD-HSS kodlu döner disk elektrodu için akım-aşırı potansiyel grafiği.

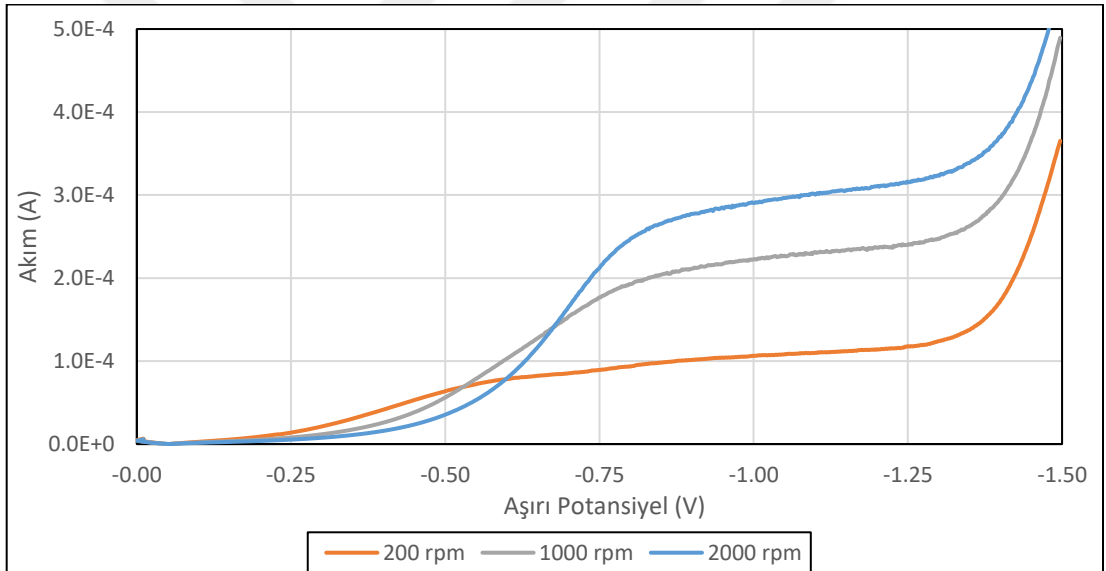


Şekil 5.2 : P-308 L kodlu döner disk elektrodu için akım-aşırı potansiyel grafiği.

Elde edilen plato çok düzgün olmayıp, plato bölgesinde artırılan voltajla birlikte akım değerinde tedrici olarak artan bir akım gözlenmektedir. Azalan dönme hızıyla plato bölgesinde akımdaki bu artış kısmen azalsa ve daha düzgün ve geniş bir plato bölgesi elde edilse de, plato çok düzgün olmayıp, sınırlayıcı akım koşullarının tam olarak sağlanamadığını göstermektedir. Her iki elektrot için de plato voltaj aralığı dönme hızına bağlı olarak yaklaşık olarak 0.8 – 0.9 V arasında değişmektedir.

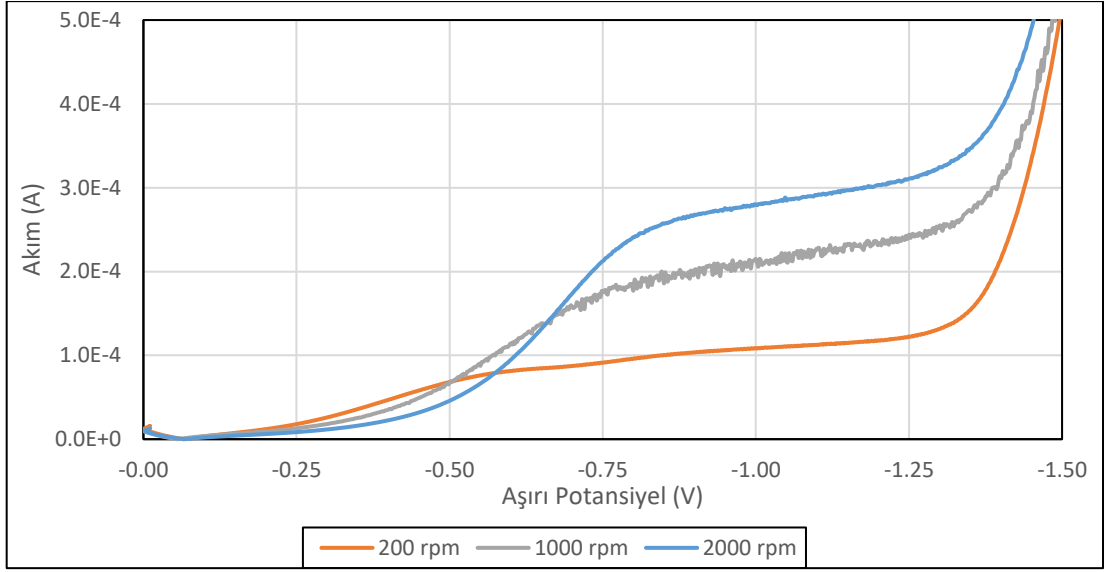


Şekil 5.3 : P-308 Mn kodlu döner disk elektrodu için akım-aşırı potansiyel grafiği.



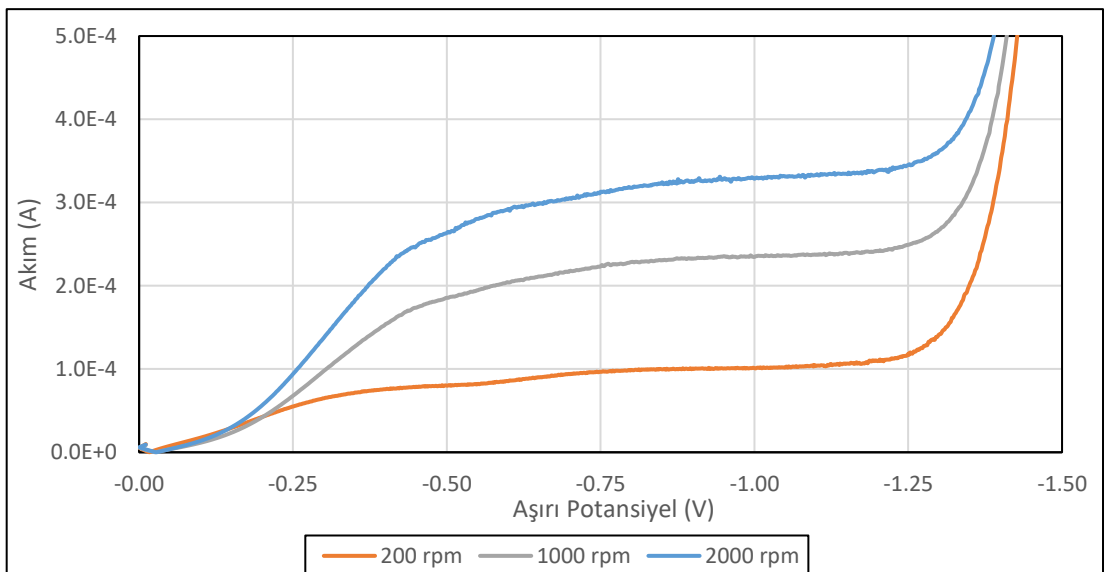
Şekil 5.4 : P-308 Mo kodlu döner disk elektrodu için akım-aşırı potansiyel grafiği.

İkinci grupta, sırasıyla P-308 Mn, P-308 Mo ve P310 R kodlu metallere ait olan Şekil 5.3, Şekil 5.4 ve Şekil 5.5'teki akım-voltaj eğrileri incelendiğinde davranışların birbirine çok benzediği görülmektedir. Bu gruptaki metal alaşımları için plato daha düzgün olup, plato bölgesinde akım artan voltajla birlikte artsa da, bu artış SD-HSS ve P-308 L kadar değildir. Bu gruptaki her üç alaşım için de diskin dönme hızındaki değişimin sınırlayıcı akım platosunun genişliğine etki ettiği açıkça görülmektedir. Dönme hızı azaldıkça platonun genişliği artmakta ve dönme hızına bağlı olarak yaklaşık olarak 0.55-0.9 V aralığında değişmekte olup bir önceki gruptaki iki alaşımla hemen hemen aynı genişliktedir.

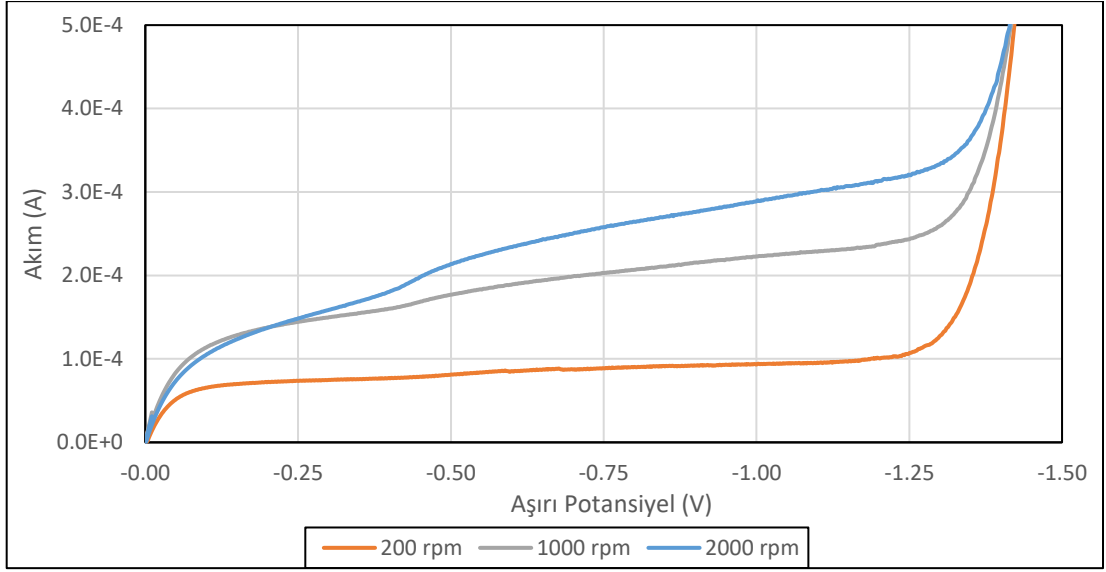


Şekil 5.5 : P-310 R kodlu döner disk elektrodu için akım-aşırı potansiyel grafiği.

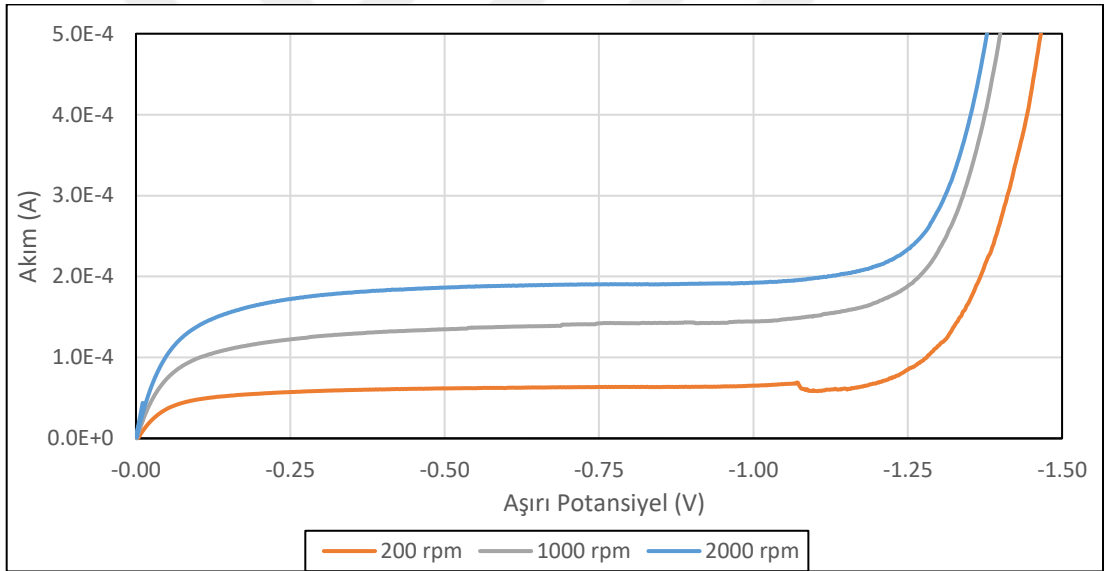
Bu elektrotların bileşimleri incelendiğinde P-308 Mn ile P-310 R elektrotları Mo, Fe, Cr ve Ni içerikleri olarak birbirine çok yakın olduğu, en bariz farklılığın ise P-308 Mn'de Mn içeriğinin P-308 Mo'ya göre %2.5 yerine %6 olduğu ve P-308 Mo'da ise Mo oranı %2.5 iken P-308 Mn'de hiç Mo olmadığı görülmektedir. P-310 R'de ise Fe oranı diğerlerine göre yaklaşık %15 daha az olup Ni oranı diğerlerinin yaklaşık iki katı ve Cr oranı ise yaklaşık %8 daha fazladır. Bu elektrotların benzer akım davranışı sergilemelerinin sebebi, her üçünün de yüksek oranda ve birbirine yakın Fe içeriğine sahip olması, bunun yanı sıra Cr, Ni, Mn ve Mo içerikleri her üç elektrotta farklılık gösterse de mevcut oranlarda bu farklılığın metallerin elektrokimyasal davranışına ciddi şekilde etki etmemesi şeklinde açıklanabilir.



Şekil 5.6 : Pik-55 kodlu döner disk elektrodu için akım-aşırı potansiyel grafiği.



Şekil 5.7 : Pik-65 kodlu döner disk elektrodu için akım-aşırı potansiyel grafiği.



Şekil 5.8 : Pik-98 kodlu (nikel elektrot) döner disk elektrodu için akım-aşırı potansiyel grafiği.

Ni temelli alaşımlardan %56 oranında Ni içeren ve kalanı da neredeyse tamamen Fe olan Pik-55 kodlu elektrodun Şekil 5.6'da gösterilen akım-potansiyel eğrisi incelendiğinde akım davranışının Şekil 5.3-5.5 verilen eğrilere benzer, ancak biraz daha geniş ve düzgün bir sınırlayıcı akım platosuna sahip olduğu görülmektedir. Pik-55 diğer üç elektroda kıyasla yüksek oranda Ni içeriğine sahip olup (yaklaşık 3-6 katı kadar) Ni dışında sadece Fe ve az miktarda da C içermektedir. Dolayısıyla Ni içeriğinin yüksek olmasının geniş ve düzgün bir plato oluşumuna katkı sağladığı düşünülebilir. Önceki elektrotlara benzer şekilde plato genişliği dönme hızı arttıkça daralmakta ve 0.8-1.0 V aralığında bir plato vermektedir.

Ancak yine dönme hızı arttıkça plato bölgesindeki akım dikkate değer derecede artmakta olup halen sabit bir akım değeri elde edilememektedir.

Yaklaşık %65 oranında Ni, %30 oranında Cu ve %3 oranında Fe içeren Pik-65 elektrodunun Pik-55 elektrodundan yaklaşık %9 daha fazla Ni içermektedir. Pik-65 elektrodunun sınırlayıcı akım platosu tüm dönme hızları için yaklaşık aynı olup önceki elektrotlara göre daha geniş bir değere, yaklaşık 1.18 V genişliğe sahiptir. Ancak bu elektrot için de yüksek dönme hızlarında plato bölgesinde kaydedilen akım ciddi şekilde değişmekte ancak en düşük dönme hızında yaklaşık sabit denebilecek bir plato vermektedir.

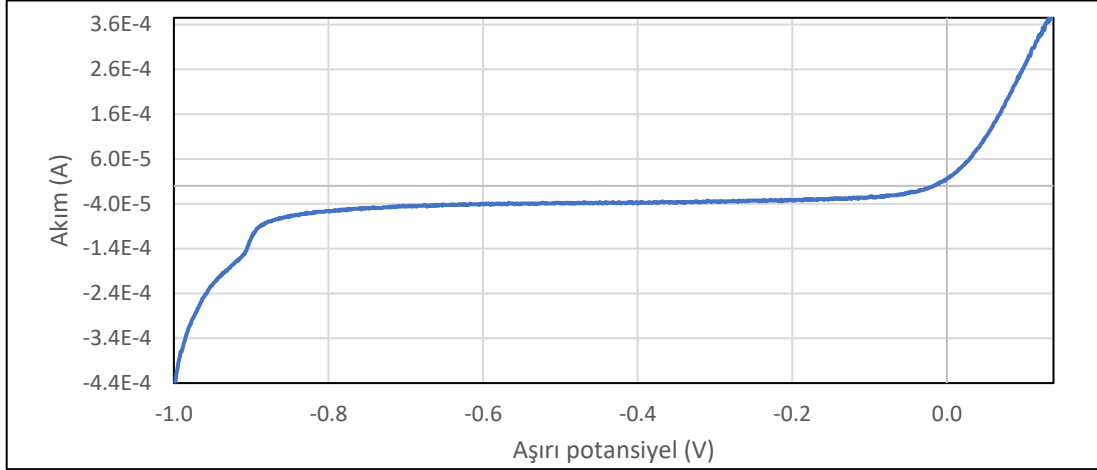
%99 Ni içeren Pik-98 elektrodu, bütün dönme hızlarında diğer elektrotlara kıyasla en geniş ve en düzgün platoyu vermekte olup, plato bütün dönme hızları için yaklaşık 1.20 V genişliğindedir. Ayrıca plato bölgesinde akım neredeyse sabit olup artan voltajla yüksek dönme hızlarında bir miktar artış gözlense de, neredeyse sabit bir akım değeri elde edilebilmektedir.

Tüm grafikler birlikte incelendiğinde ve kıyaslandığında elektrokimyasal sınırlayıcı akım platosu en düzgün ve en geniş olanın %99 Ni içeren elektrot (Pik-98) olduğu görülmektedir. Pik-98'e kıyasla farklı metal bileşimindeki diğer elektrotlarla elde edilen akım-potansiyel eğrilerindeki platoların nispeten dar olduğu, ama daha önemlisi plato bölgesinde özellikle dönme hızı arttıkça sabit bir akım vermekten uzak oldukları tespit edildi. Bu durum, Ni haricinde diğer metallerin yeterli elektroaktivite sağlamadıklarından yüzeydeki elektrokimyasal reaksiyonun yeterince hızlı yürümemesine ve arayüzeyde aktif iyon derişiminin sıfır olmamasına atfedilebilir. Sonuç olarak test edilen alaşımlarda Ni haricinde diğer metallerin farklı oranlarda mevcudiyetinin, elektroaktivite üzerinde olumlu bir etkiye sahip olmadıkları, sınırlayıcı difüzyon akım şartlarını tam olarak sağlamadıkları dolayısıyla bir avantaja sahip olmadıkları belirlenmiştir. Elektrokimyasal sınırlayıcı difüzyon akım yönteminde Ni haricindeki farklı metallerden oluşan diğer elektrotlar, yüksek akış hızlarında uygun olmayıp ancak kütle transfer hızının çok küçük olduğu düşük akış hızlarında kullanılabilirler.

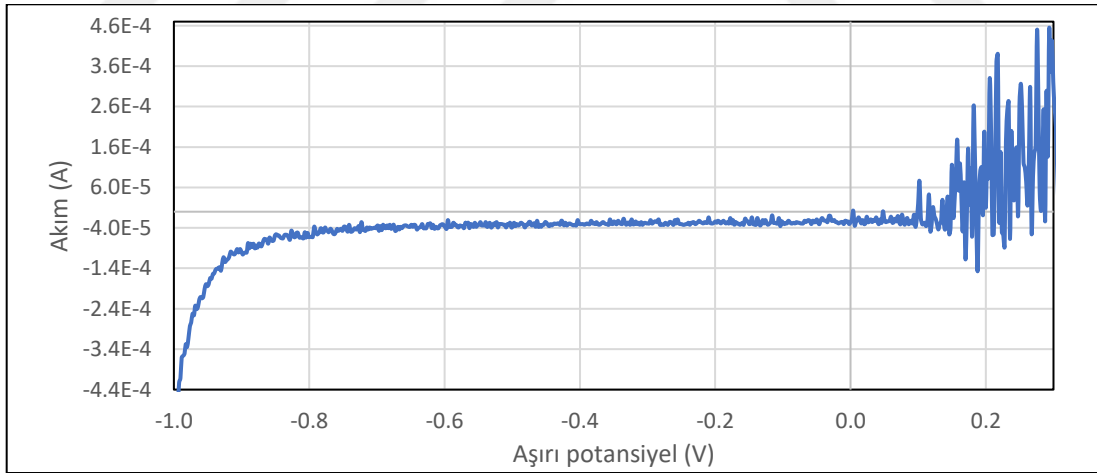
5.2 Karıştırmalı Kaptaki Katı-Sıvı Kütle Transferinin İncelenmesi

Diskli-altı kanatlı türbin karıştırıcılı girdap kırıcı panelli ceketli cam kaptaki yapılan deneylerde nikel elektrot kullanılmıştır. Her bir çözelti (ağırlıkça %0, %10, %20, %30, %40 ve %50 gliserin içeren) için ve türbin kanat ucuyla elektrot arasındaki uzaklık (1 mm, 5 mm

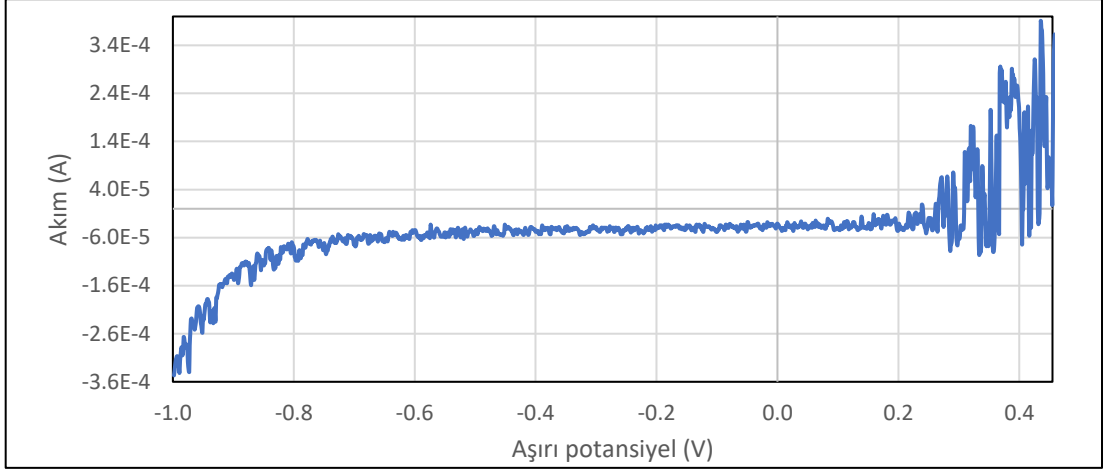
ve 10 mm) için farklı karıştırma hızlarında (50, 100, 150, 200, 250 ve 300 rpm) deneyler yapılmıştır. Ancak bunun öncesinde doğrusal tarama voltametrisi tekniği kullanılarak çalışılacak hızların ortalama bir değeri olan 200 rpm dönme hızında, elektrot ve kanat arasındaki mesafenin 1 mm olduğu durumda, elektrokimyasal sınırlayıcı akım bölgesinde uygulanacak potansiyel değerinin tespit edilmesi amacıyla ölçümler yapıldı. Bu ölçümlerden elde edilen verilerle oluşturulan grafikler Şekil 5.9-5.14’te verilmektedir.



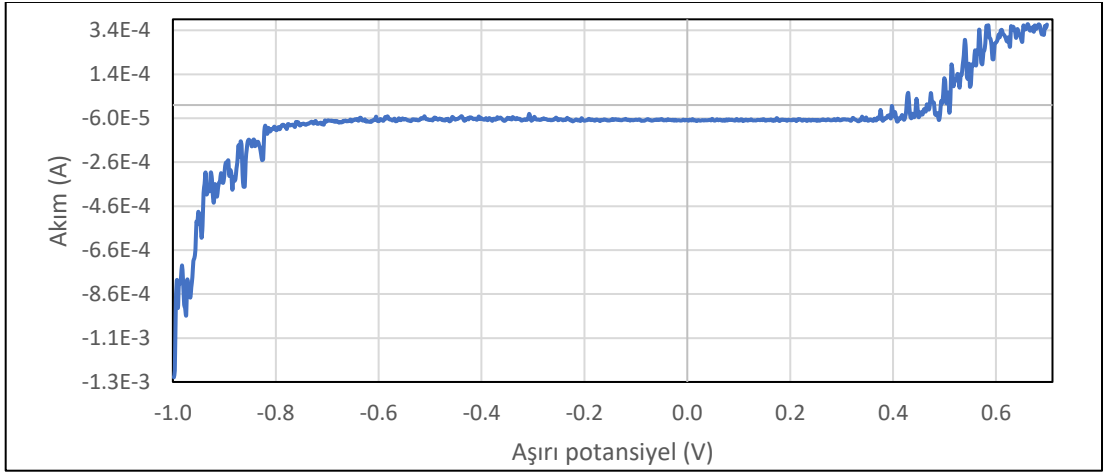
Şekil 5.9 : Gliserin içermeyen çözeltide nikel disk elektrot için akım-aşırı potansiyel grafiği.



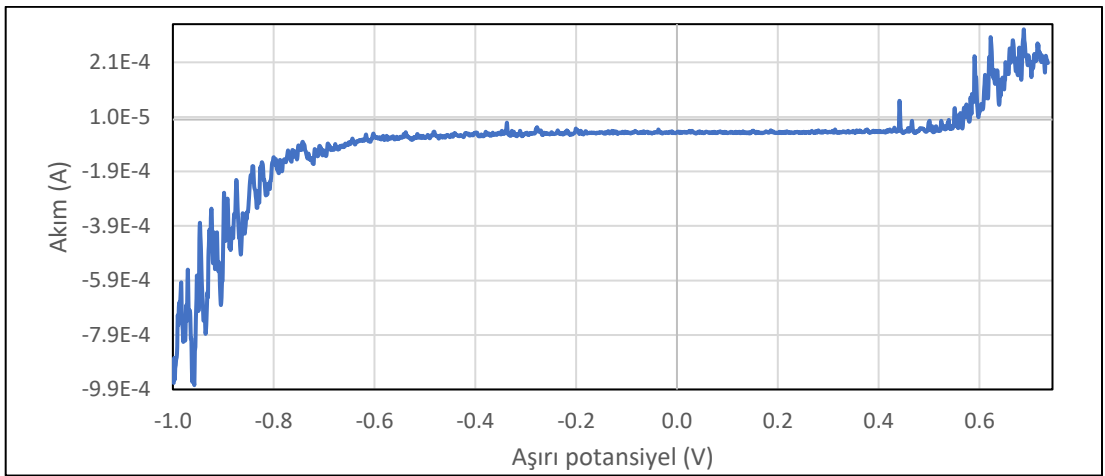
Şekil 5.10 : %10 gliserin içeren çözeltide nikel disk elektrot için akım-aşırı potansiyel grafiği.



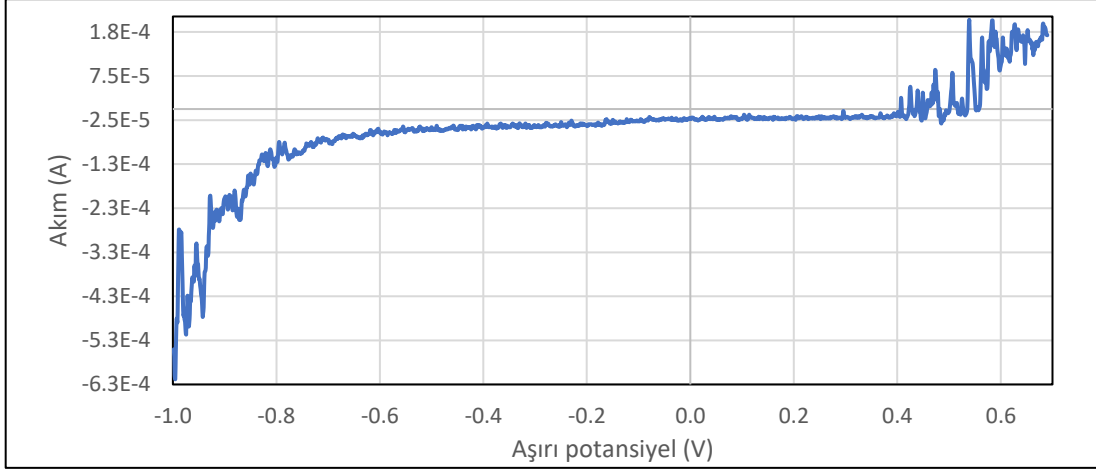
Şekil 5.11 : %20 gliserin içeren çözeltide nikel disk elektrot için akım-aşırı potansiyel grafiği.



Şekil 5.12 : %30 gliserin içeren çözeltide nikel disk elektrot için akım-aşırı potansiyel grafiği.



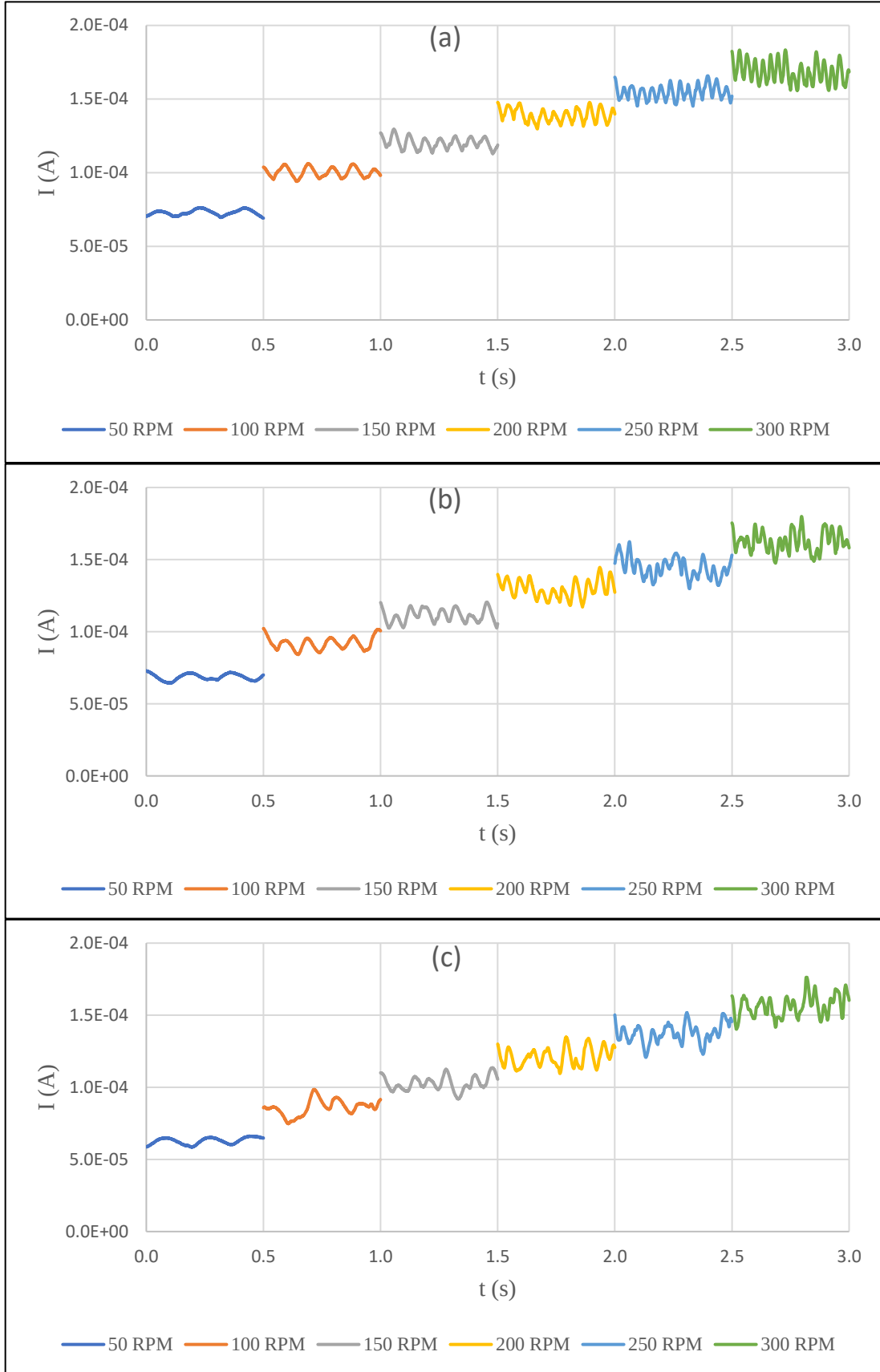
Şekil 5.13 : %40 gliserin içeren çözeltide nikel disk elektrot için akım-aşırı potansiyel grafiği.



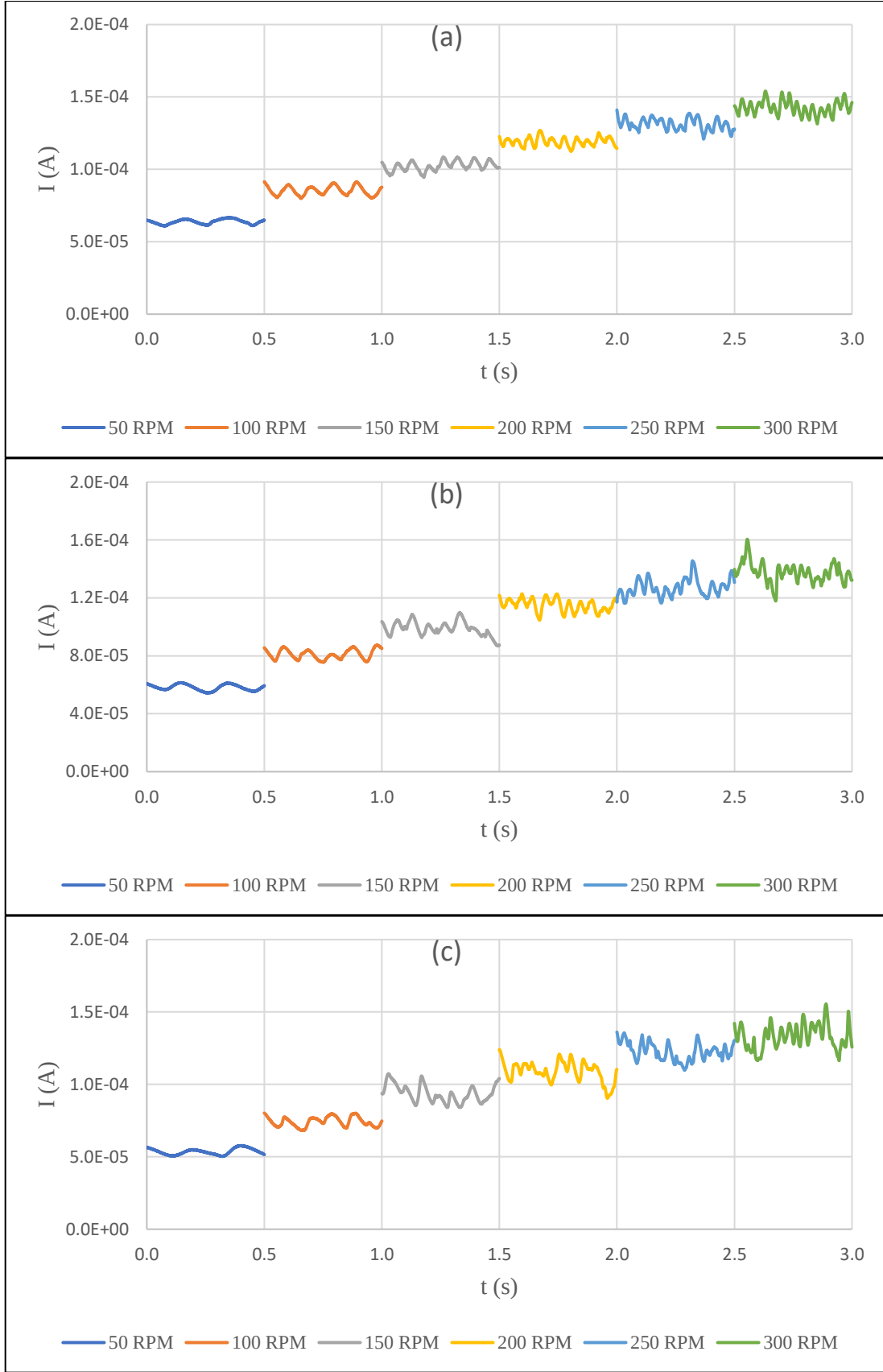
Şekil 5.14 : %50 gliserin içeren çözeltide nikel disk elektrot için akım-aşırı potansiyel grafiği.

Elde edilen bu akım-aşırı potansiyel grafikleri incelendiğinde, tüm çözelti türleri için oldukça düzgün ve geniş bir sınırlayıcı akım platosu elde edildiği ve plato genişliklerinin çözeltinin gliserin oranına bağlı olarak değiştiği, artan gliserin oranıyla plato genişliğinin arttığı ve 0.9 ile 1.2 V arasında değiştiği görülmektedir. Bu akım-potansiyel eğrileri, sınırlayıcı difüzyon akımı için bütün çözeltilerde -0.2 V aşırı potansiyel değerinin uygulanabileceğini göstermektedir.

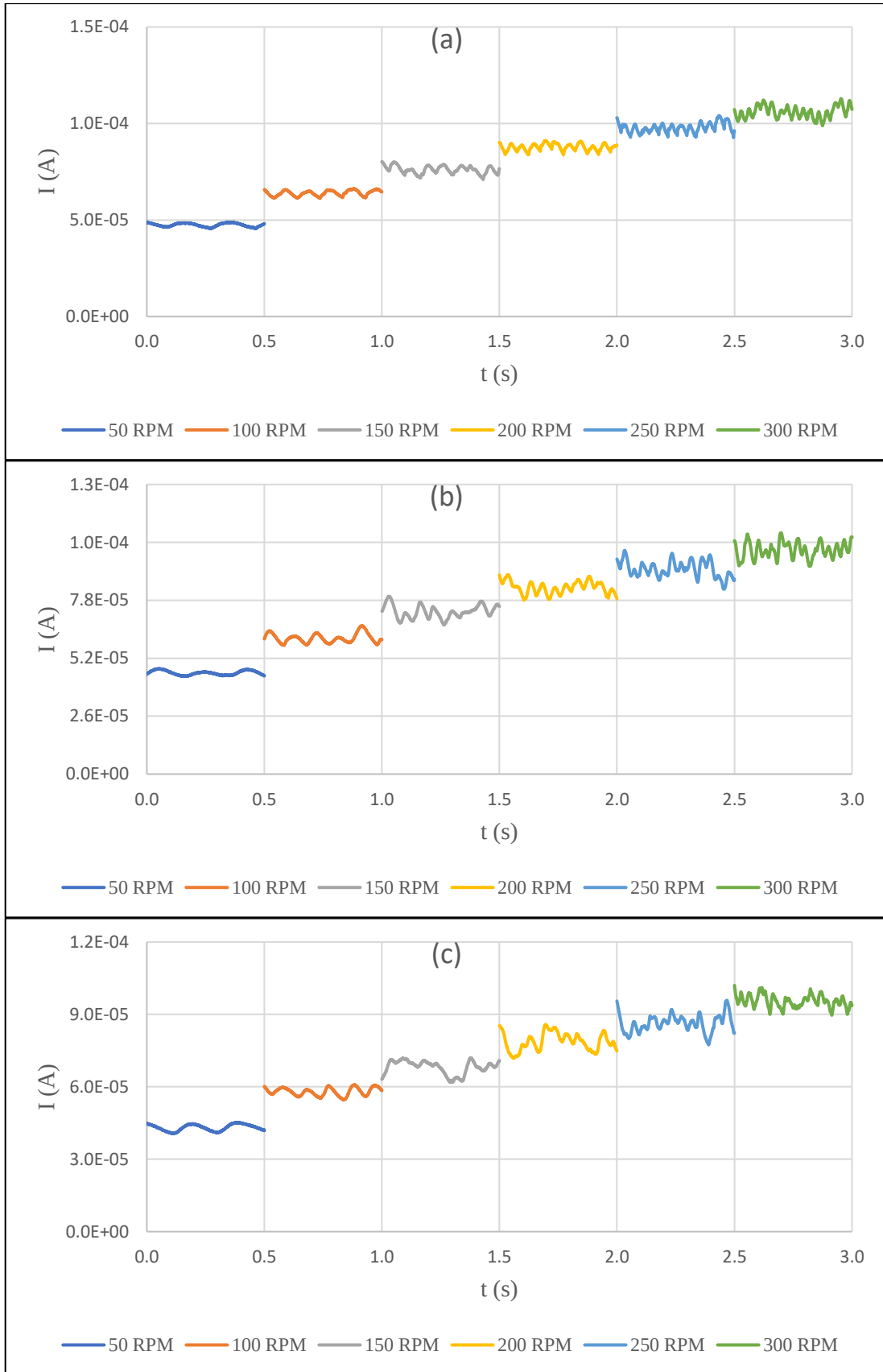
Karıştırmalı kap deneylerinde 2 mm çapındaki lokal bir çalışma elektroduyla yapılan deneylerde her bir çözelti için -0.2 V sabit aşırı potansiyel değerinde kronoamperometri tekniği kullanılarak elde edilen akım-zaman grafikleri, 0.5 saniyelik bir zaman dilimi için Şekil 5.15- 5.20'de verilmektedir. Akım, devreden akan bir büyüklük olup işareti bir yön göstergesi olduğundan, bundan sonraki çizelgelerde, Şekillerde ve hesaplamalarda mutlak değeri kullanılacaktır.



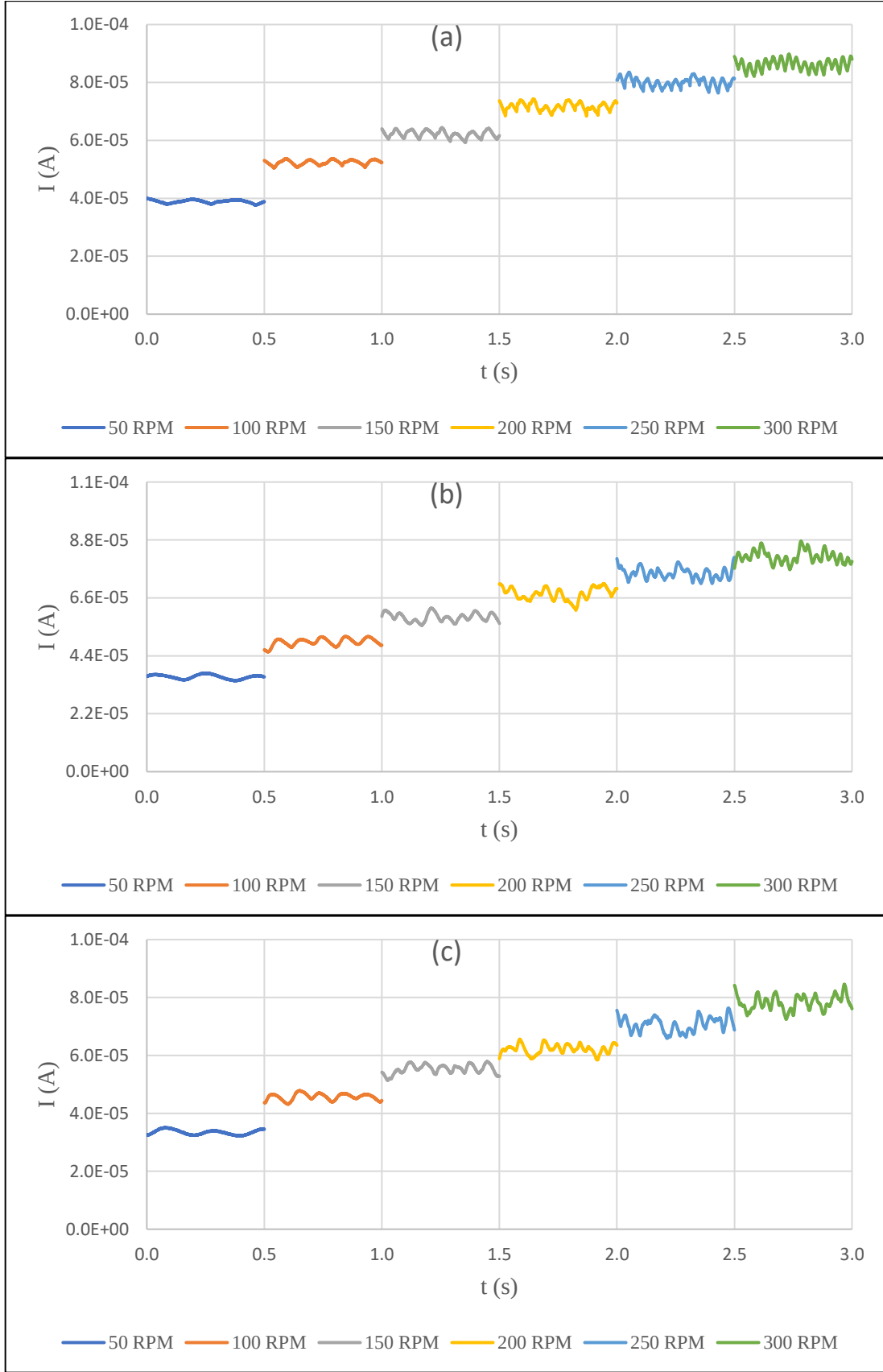
Şekil 5.15 : Gliserin içermeyen çözelti için elektrot karıştırıcı kanadından (a) 1 mm, (b) 5 mm ve (c) 10 mm uzaklıkta olduğunda akım-zaman grafiği.



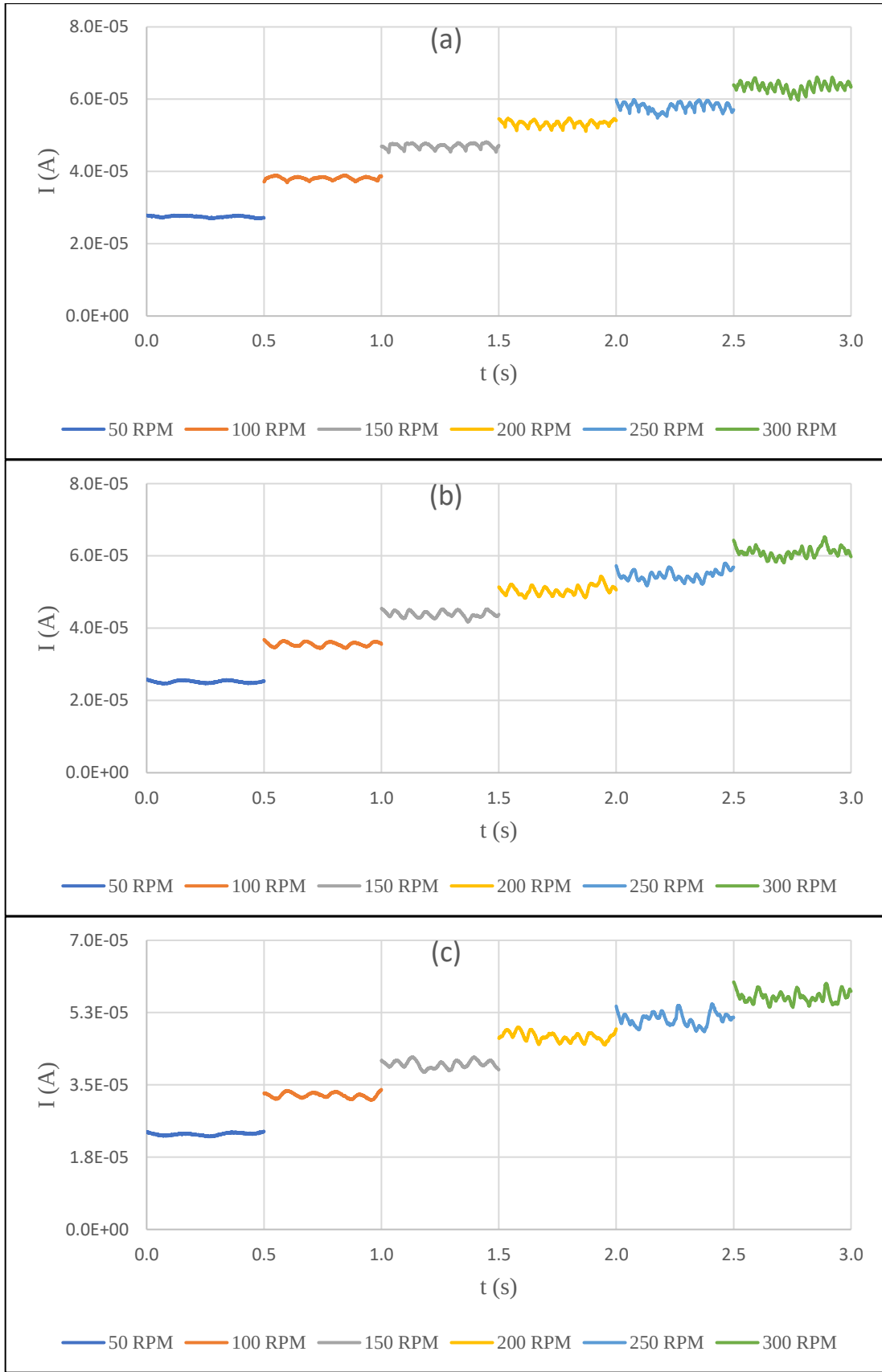
Şekil 5.16 : %10 Gliserin içeren çözelti için elektrot karıştırıcı kanadından (a) 1 mm, (b) 5 mm ve (c) 10 mm uzaklıkta olduğunda akım-zaman grafiği.



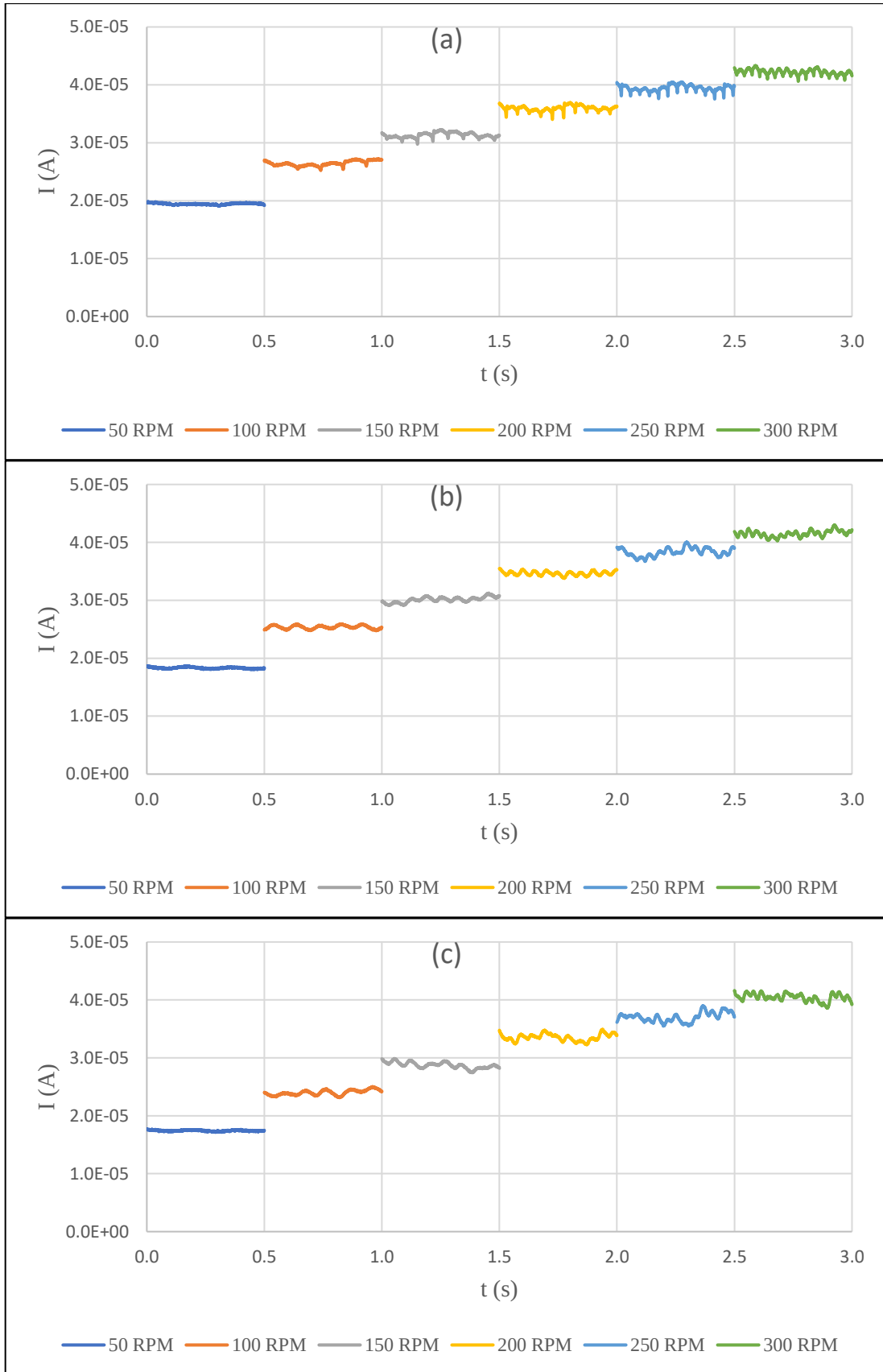
Şekil 5.17 : %20 Gliserin içeren çözelti için elektrot karıştırıcı kanadından (a) 1 mm, (b) 5 mm ve (c) 10 mm uzaklıkta olduğunda akım-zaman grafiği.



Şekil 5.18 : %30 Gliserin içeren çözelti için elektrot karıştırıcı kanadından (a) 1 mm, (b) 5 mm ve (c) 10 mm uzaklıkta olduğunda akım-zaman grafiği.



Şekil 5.19 : %40 Gliserin içeren çözelti için elektrot karıştırıcı kanadından (a) 1 mm, (b) 5 mm ve (c) 10 mm uzaklıkta olduğunda akım-zaman grafiği.



Şekil 5.20 : %50 Gliserin içeren çözelti için elektrot karıştırıcı kanadından (a) 1 mm, (b) 5 mm ve (c) 10 mm uzaklıkta olduğunda akım-zaman grafiği.

Akım-zaman grafikleri incelendiğinde, kayıtların kanat geçişini pikler halinde gösterdiğini, elektrot ile türbin kanat ucu arasındaki yakın mesafelerde alınan ölçümlerde, kanadın geçişinin daha belirgin ve düzenli olduğu görülmektedir. Türbin kanadı ile elektrot arasındaki mesafe arttıkça, kayıtların nispeten daha düzensiz bir hal almakta ancak yine de kanadın geçiş etkisi gözlemlenebilmektedir.

Pik sayısından doğrudan dönme hızının hesaplanması mümkündür. Bu düşük dönme hızlarında çok bariz bir şekilde görülmekte, hatta yüksek dönme hızlarında bile gözlemlenebilmektedir. Örneğin, Şekil 5.17(b)'de 250 rpm için 12.5 pik vardır ve türbinin altı kanatlı olduğu, kayıt süresinin de 0.5 saniye olduğu dikkate alınırsa: $[(12.5/0.5) \times 60]/6 = 250$ elde edilir. Yine bir başka örnek olarak, Şekil 5.20(b)'de 300 rpm için 15 pik sayılabilmektedir; yani, $[(15/0.5) \times 60]/6 = 300$ rpm sonucuna ulaşılır.

Çizelge 5.1-5.3'te sırasıyla 1 mm, 5 mm ve 10 mm mesafelerde farklı dönme hızları ve farklı çözeltiler için akım davranışları kıyaslanmıştır. Aynı dönme hızlarında, sabit bir mesafe için gliserin konsantrasyonu arttıkça sinüzoidal davranışın genliğinin azaldığı görülmektedir. Belirli bir çözelti için de dönme hızı arttıkça genlik artmaktadır. Bu davranış, çözeltinin viskozitesine ve dönme hızına bağlı olarak Reynolds sayısındaki değişimle açıklanabilir. Ayrıca yakın mesafelerde kanadın geçişinin daha belirgin olması da yine bu üç çizelgenin birlikte incelenmesi ve kıyaslanmasıyla net bir şekilde görülmektedir.

Belirli bir çözelti için elektrodun dönme hızı arttıkça artan akım değeri, yani kütle transferi artan konveksiyon etkisinden dolayı artmaktadır. Sabit dönme hızında belirli bir çözelti için türbin kanadı ucu ile elektrot arasındaki mesafe arttıkça akım değeri azalmaktadır. Belirli bir dönme hızı ve kanat ucu ile elektrot arası mesafede gliserin konsantrasyonu arttıkça akım değeri, yani kütle transfer hızı azalmaktadır. Bu davranışın sebebi, artan gliserin yüzdesiyle viskozitenin artması, dolayısıyla Reynolds sayısının azalmasıdır.

Çizelge 5.1 : Elektrot ile türbin kanadı arasındaki mesafenin 1 mm olduğu durumda akım davranışları.

Dönme Hızı (rpm)	Gliserin Konsantrasyonu (Ağırlıkça %)					
	%0	%10	%20	%30	%40	%50
50						
100						
150						
200						
250						
300						

Çizelge 5.2 : Elektrot ile türbin kanadı arasındaki mesafenin 5 mm olduğu durumda akım davranışları.

Dönme Hızı (rpm)	Gliserin Konsantrasyonu (Ağırlıkça %)					
	%0	%10	%20	%30	%40	%50
50						
100						
150						
200						
250						
300						

Çizelge 5.3 : Elektrot ile türbin kanadı arasındaki mesafenin 10 mm olduğu durumda akım davranışları.

Dönme Hızı (rpm)	Gliserin Konsantrasyonu (Ağırlıkça %)					
	%0	%10	%20	%30	%40	%50
50						
100						
150						
200						
250						
300						

Tüm çözeltiler için farklı karıştırma hızlarında ve farklı mesafelerde elde edilen akım değerleri için hesaplanan ortalama akım değerleri (I_{ort}) Çizelge 5.4- 5.9 her bir çözelti için ayrı ayrı verilmiştir. Bu çizelgelerdeki ortalama akım değerleri, kanat ucu-elektrot mesafenin azalmasıyla, dönme hızının artmasıyla ve gliserin yüzdesinin azalmasıyla akım değerlerinin arttığını bariz bir şekilde göstermektedir.

Çizelge 5.4 : Gliserinsiz çözelti için her bir mesafe ve karıştırıcı hızına ait ortalama akım (I_{ort}) değerleri.

Dönüş Hızı (rpm)	1mm Mesafe	5 mm Mesafe	10 mm Mesafe
	I_{ort} (A)	I_{ort} (A)	I_{ort} (A)
50	7.292E-5	6.853E-5	6.293E-5
100	1.003E-4	9.193E-5	8.599E-5
150	1.201E-4	1.112E-4	1.029E-4
200	1.391E-4	1.298E-4	1.210E-4
250	1.546E-4	1.443E-4	1.374E-4
300	1.683E-4	1.624E-4	1.564E-4

Çizelge 5.5 : %10 Gliserin içeren çözelti için her bir mesafe ve karıştırıcı hızına ait ortalama akım (I_{ort}) değerleri.

Dönüş Hızı (rpm)	1mm Mesafe	5 mm Mesafe	10 mm Mesafe
	I_{ort} (A)	I_{ort} (A)	I_{ort} (A)
50	6.381E-5	5.813E-5	5.360E-5
100	8.531E-5	8.111E-5	7.421E-5
150	1.024E-4	9.887E-5	9.362E-5
200	1.192E-4	1.150E-4	1.089E-4
250	1.312E-4	1.272E-4	1.226E-4
300	1.426E-4	1.374E-4	1.330E-4

Çizelge 5.6 : %20 Gliserin içeren çözelti için her bir mesafe ve karıştırıcı hızına ait ortalama akım (I_{ort}) değerleri.

Dönüş Hızı (rpm)	1mm Mesafe	5 mm Mesafe	10 mm Mesafe
	I_{ort} (A)	I_{ort} (A)	I_{ort} (A)
50	4.743E-5	4.545E-5	4.310E-5
100	6.393E-5	6.105E-5	5.799E-5
150	7.607E-5	7.287E-5	6.813E-5
200	8.772E-5	8.374E-5	7.870E-5
250	9.778E-5	9.198E-5	8.629E-5
300	1.060E-4	1.005E-4	9.545E-5

Çizelge 5.7 : %30 Gliserin içeren çözelti için her bir mesafe ve karıştırıcı hızına ait ortalama akım (I_{ort}) değerleri.

Dönüş Hızı (rpm)	1mm Mesafe	5 mm Mesafe	10 mm Mesafe
	I_{ort} (A)	I_{ort} (A)	I_{ort} (A)
50	3.888E-5	3.602E-5	3.347E-5
100	5.240E-5	4.927E-5	4.571E-5
150	6.220E-5	5.868E-5	5.528E-5
200	7.168E-5	6.758E-5	6.216E-5
250	8.001E-5	7.533E-5	7.068E-5
300	8.609E-5	8.167E-5	7.827E-5

Çizelge 5.8 : %40 Gliserin içeren çözelti için her bir mesafe ve karıştırıcı hızına ait ortalama akım (I_{ort}) değerleri.

Dönüş Hızı (rpm)	1mm Mesafe	5 mm Mesafe	10 mm Mesafe
	I_{ort} (A)	I_{ort} (A)	I_{ort} (A)
50	2.749E-5	2.516E-5	2.307E-5
100	3.814E-5	3.556E-5	3.247E-5
150	4.707E-5	4.388E-5	4.001E-5
200	5.330E-5	5.052E-5	4.668E-5
250	5.790E-5	5.459E-5	5.093E-5
300	6.345E-5	6.101E-5	5.632E-5

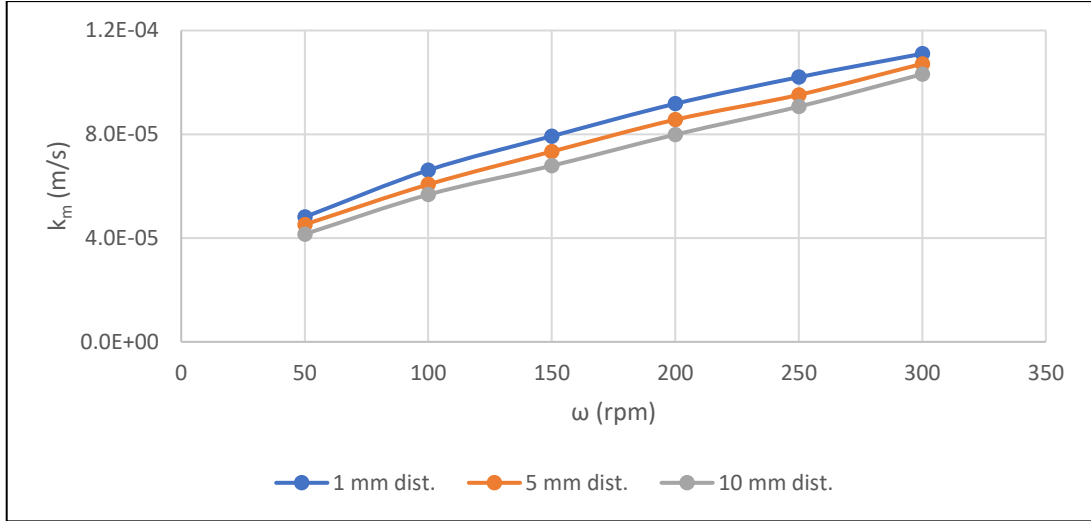
Çizelge 5.9 : %50 Gliserin içeren çözelti için her bir mesafe ve karıştırıcı hızına ait ortalama akım (I_{ort}) değerleri.

Dönüş Hızı (rpm)	1mm Mesafe	5 mm Mesafe	10 mm Mesafe
	I_{ort} (A)	I_{ort} (A)	I_{ort} (A)
50	1.946E-5	1.832E-5	1.742E-5
100	2.645E-5	2.538E-5	2.401E-5
150	3.132E-5	3.012E-5	2.873E-5
200	3.595E-5	3.466E-5	3.354E-5
250	3.943E-5	3.832E-5	3.705E-5
300	4.222E-5	4.150E-5	4.044E-5

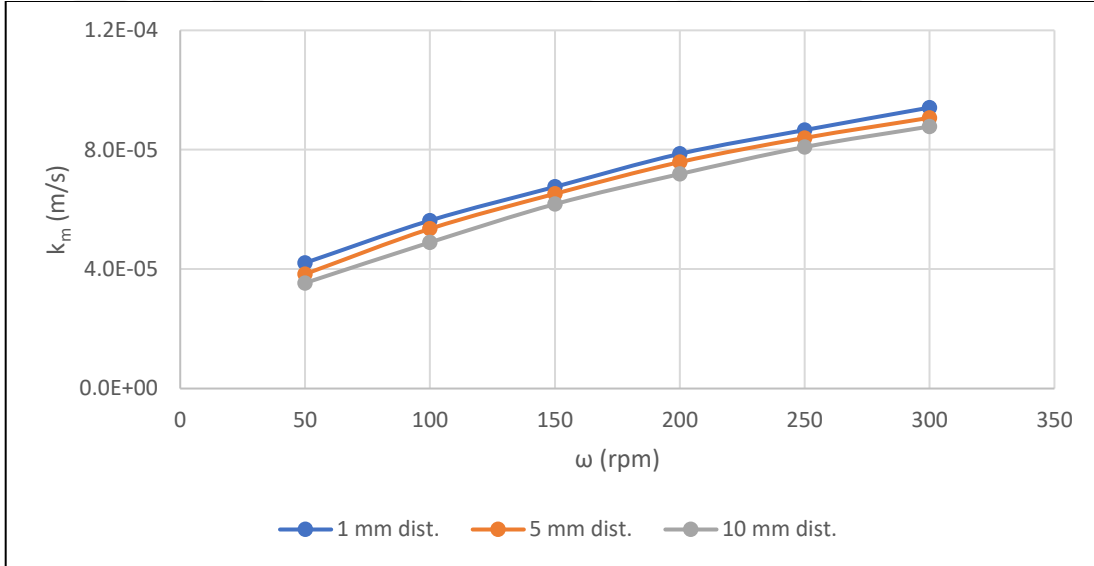
Çizelgelerde gösterilen ortalama akım değerleri kullanılarak kütle transfer katsayıları Eşitlik (2.14)'ten yararlanılarak hesaplanabilir:

$$k_m = I_{ort}/nFAC_{O_b} \quad (5.1)$$

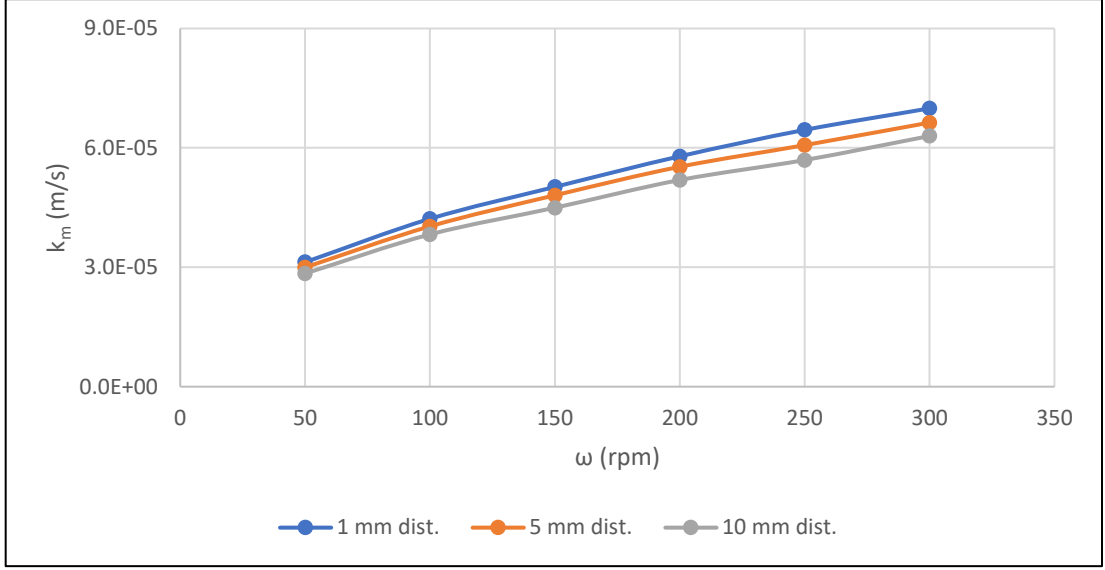
Eşitlik (5.1)'den hesaplanan kütle transfer katsayıları kullanılarak, her bir çözeltide elektrot ile türbin kanadı arası mesafe için oluşturulan karıştırma hızının değişmesiyle kütle transfer katsayısının nasıl değiştiğini gösteren grafikler Şekil 5.21-5.26'da verilmektedir.



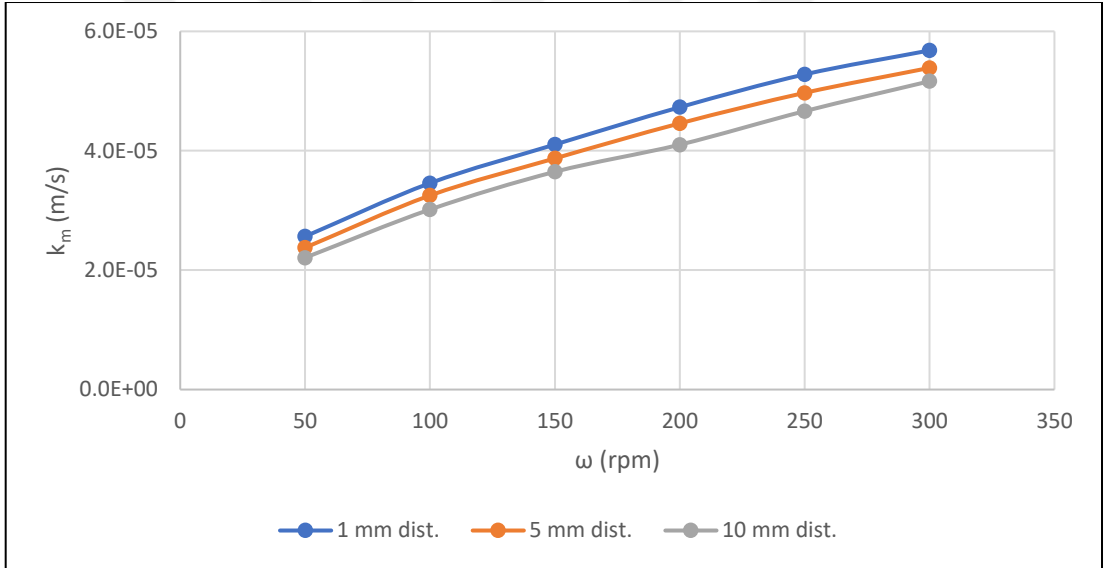
Şekil 5.21 : Gliserin içermeyen çözelti için karıştırıcı hızlarına karşılık kütle transfer katsayısı değişimini her bir uzaklık için gösteren grafik.



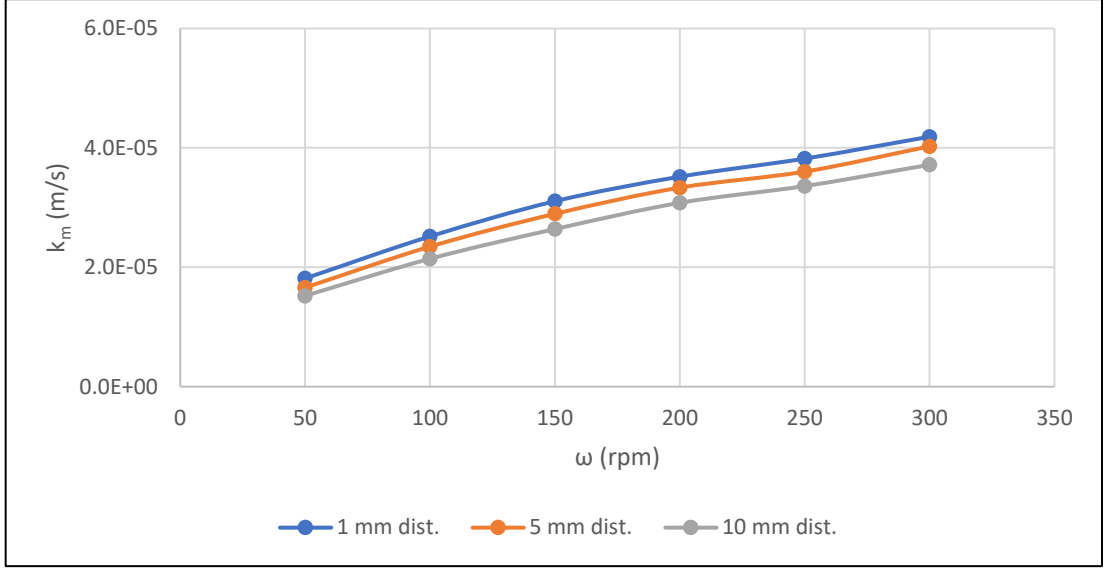
Şekil 5.22 : %10 Gliserin içeren çözelti için karıştırıcı hızlarına karşılık kütle transfer katsayısı değişimini her bir uzaklık için gösteren grafik.



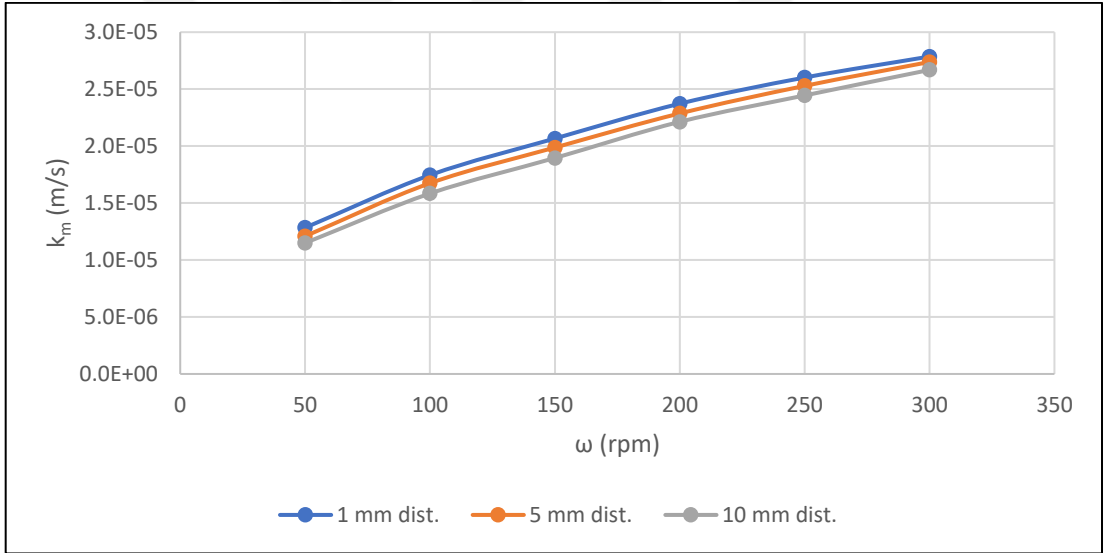
Şekil 5.23 : %20 Gliserin içeren çözelti için karıştırıcı hızlarına karşılık kütle transfer katsayısı değişimini her bir uzaklık için gösteren grafik.



Şekil 5.24 : %30 Gliserin içeren çözelti için karıştırıcı hızlarına karşılık kütle transfer katsayısı değişimini her bir uzaklık için gösteren grafik.



Şekil 5.25 : %40 Gliserin içeren çözelti için karıştırıcı hızlarına karşılık kütle transfer katsayısı değişimini her bir uzaklık için gösteren grafik.



Şekil 5.26 : %50 Gliserin içeren çözelti için karıştırıcı hızlarına karşılık kütle transfer katsayısı değişimini her bir uzaklık için gösteren grafik.

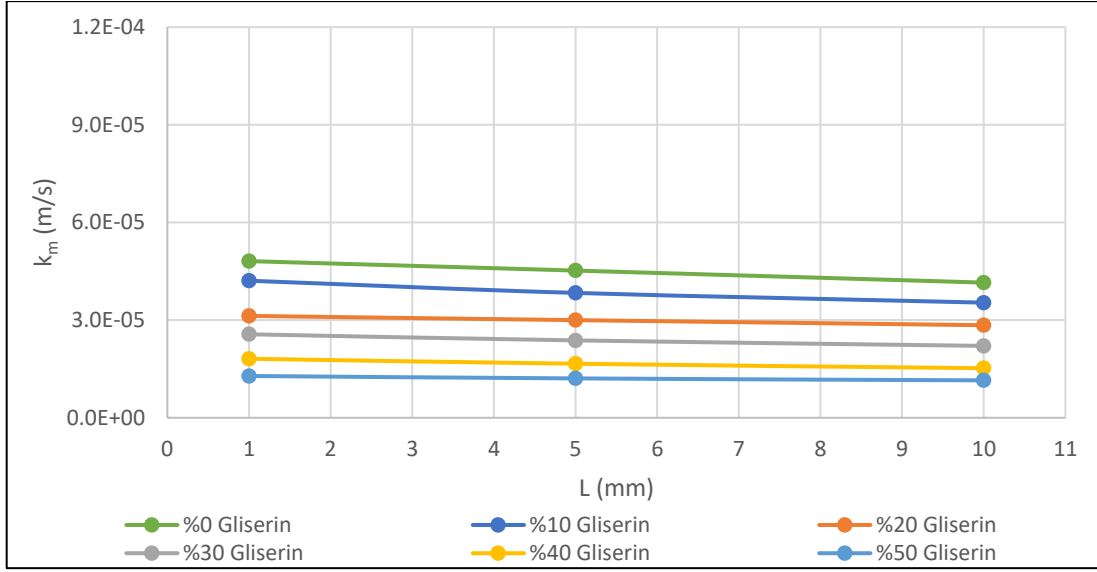
Bu grafiklerde herhangi bir çözelti için kütle transfer katsayısının elektrot ile türbin kanat ucu arasındaki mesafenin artışıyla azaldığı, herhangi bir mesafe için ise dönme hızının artışı ile kütle transfer katsayısının arttığı görülmektedir. Ayrıca gliserin yüzdesi arttıkça genel olarak kütle transfer katsayısı azalmaktadır. 10 mm mesafe referans alınarak, kanat ucu ile elektrot arasındaki mesafenin azalmasıyla belirli bir çözelti için kütle transfer katsayılarının her bir dönme hızında ne kadar arttığı Çizelge 5.10'da yüzde olarak gösterilmiştir.

Çizelge 5.10 : Farklı çözeltilerde ve farklı dönüş hızlarında 10 mm mesafedeki kütle transfer katsayısına kıyasla kütle transfer katsayılarındaki artışın yüzde oranı.

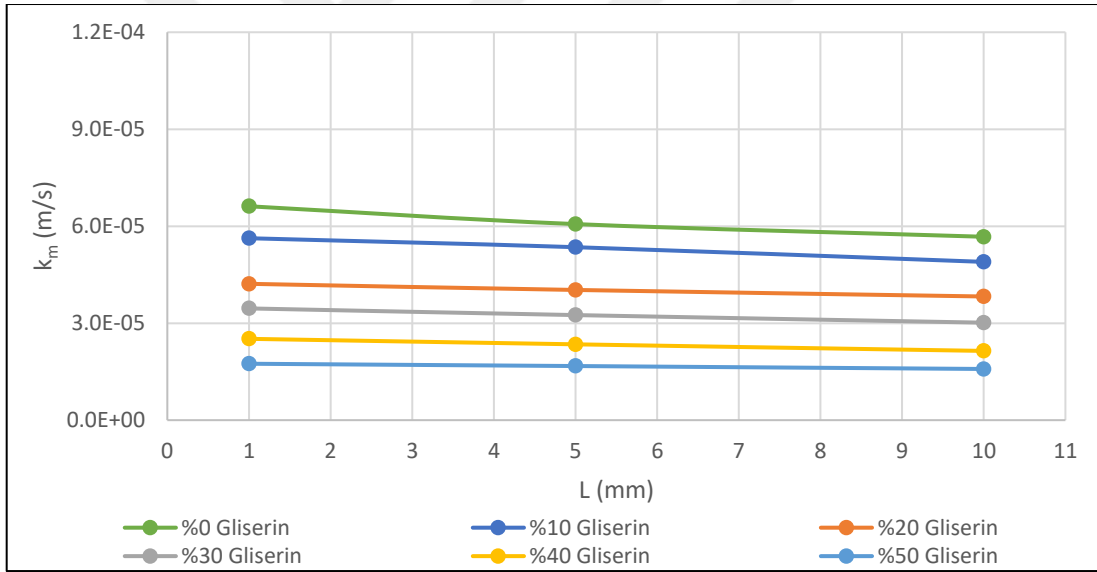
			10 mm mesafeye göre % artış					
			50 rpm	100 rpm	150 rpm	200 rpm	250 rpm	300 rpm
Gliserin Konsantrasyonu (Ağırlıkça %)	%0	1 mm	15.88	16.63	16.78	14.90	12.52	7.64
		5 mm	8.91	6.91	8.07	7.22	5.00	3.88
	%10	1 mm	19.06	14.96	9.36	9.42	7.02	7.23
		5 mm	8.45	9.29	5.60	5.58	3.77	3.33
	%20	1 mm	10.05	10.24	11.64	11.46	13.31	11.03
		5 mm	5.47	5.28	6.96	6.40	6.59	5.34
	%30	1 mm	16.14	14.63	12.50	15.30	13.20	10.00
		5 mm	7.61	7.79	6.14	8.71	6.58	4.34
	%40	1 mm	19.12	17.45	17.65	14.20	13.70	12.66
		5 mm	9.04	9.50	9.67	8.24	7.20	8.33
	%50	1 mm	11.66	10.18	9.02	7.19	6.42	4.40
		5 mm	5.17	5.71	4.84	3.33	3.43	2.62

Bu çizelgeye göre dönen kanadın kütle transfer yüzeyine mesafesindeki değişimle çözeltinin Sc sayısına bağlı olarak kütle transferinde %2.6-%19 arasında bir artış olduğu görülmektedir. Kütle transferindeki bu artış oranının düşük dönme hızlarında daha belirgindir ve dönme hızındaki artışla azalmaktadır. Ancak gliserin oranına göre düzenli bir davranış kaydedilemediği görülmektedir.

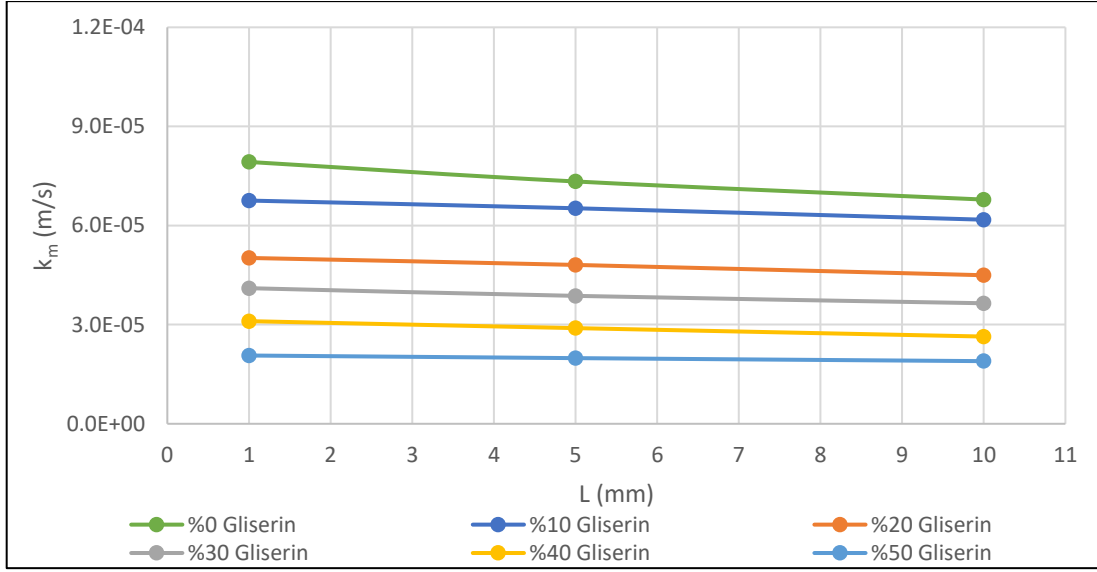
Ortalama akım değerlerinin, elektrot ile türbin kanat ucu arasındaki mesafeye bağlı olarak tüm çözeltiler için nasıl değiştiği her bir karıştırıcı hızı için ayrı ayrı Şekil 5.27-5.32’de gösterilmektedir.



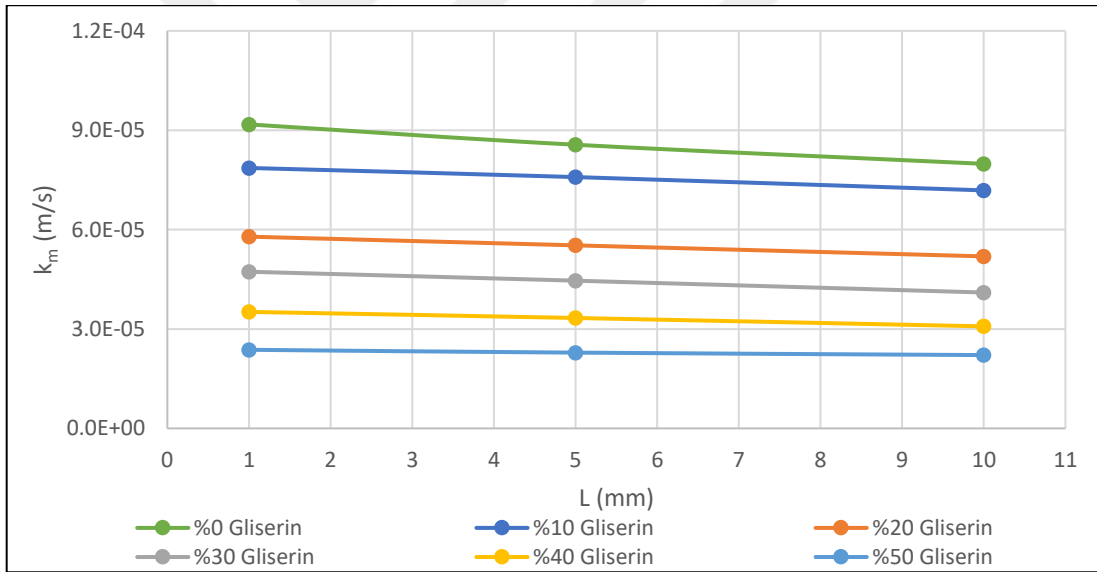
Şekil 5.27 : 50 rpm dönme hızında uzaklıkla kütle transfer katsayısının değişimini her bir çözelti için gösteren grafik.



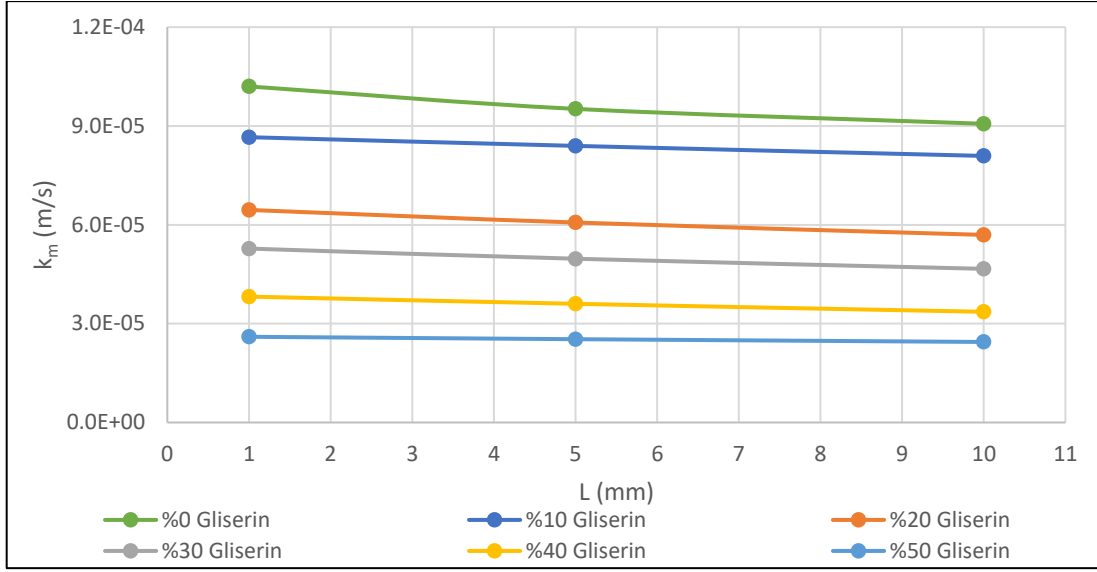
Şekil 5.28 : 100 rpm dönme hızında uzaklıkla kütle transfer katsayısının değişimini her bir çözelti için gösteren grafik.



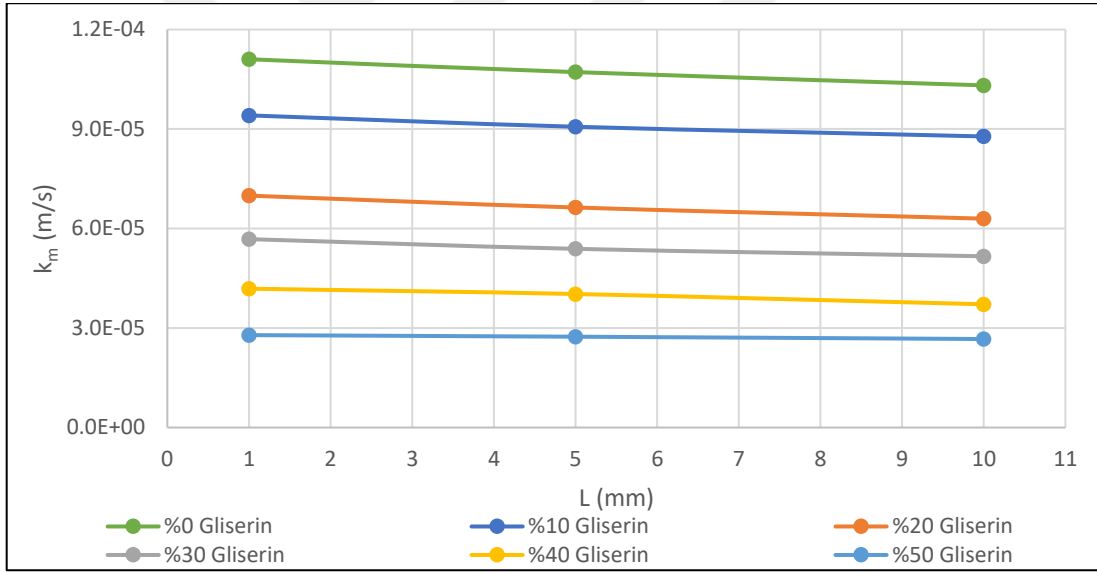
Şekil 5.29 : 150 rpm dönme hızında türbin kanat ucu ve elektrot arasındaki uzaklıkla kütle transfer katsayısının değişimini her bir çözelti için gösteren grafik.



Şekil 5.30 : 200 rpm dönme hızında türbin kanat ucu ve elektrot arasındaki uzaklıkla kütle transfer katsayısının değişimini her bir çözelti için gösteren grafik.



Şekil 5.31 : 250 rpm dönme hızında türbin kanat ucu ve elektrot arasındaki uzaklıkla kütle transfer katsayısının değişimini her bir çözelti için gösteren grafik.



Şekil 5.32 : 300 rpm dönme hızında türbin kanat ucu ve elektrot arasındaki uzaklıkla kütle transfer katsayısının değişimini her bir çözelti için gösteren grafik.

Sabit dönme hızında mesafeyle kütle transfer katsayısı değişiminin tüm çözeltiler için gösterildiği bu grafiklerde, kütle transfer katsayısının mesafenin artışıyla ve çözeltideki gliserin oranının artmasıyla azaldığı görülmektedir.

5.3 Karıştırılmalı Kaptaki Kütle Transferi Çalışması Verilerinin Boyutsuz Kütle Transfer Eşitlikleriyle Korele Edilmesi

Karıştırılmalı kap deneylerinde kullanılan elektrolitik çözeltiler için difüzyon katsayıları ve kinematik viskoziteler Çizelge 5.11’de gösterildiği gibidir. Daha önce verilmiş olan boyutsuz kütle transfer eşitliklerinin (Eşitlik 2.52-Eşitlik 2.54) mevcut çalışma için düzenlenmiş halleri aşağıda gösterildiği gibidir.

$$Sh = \frac{k_m d_T}{D_o} \quad (5.1)$$

$$Re = \frac{d_K^2 \omega}{\nu} \quad (5.2)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D_o} \quad (5.3)$$

Bu kütle transferi çalışması için ampirik bir ifade elde etmeye yönelik olarak boyutsuz sayılar şu ilişkiye göre ifade edilebilir:

$$Sh = a Re^b Sc^c \left(\frac{x}{d_K} \right)^d \quad (5.4)$$

Çizelge 5.11 : Elektrolitik çözeltilere ait difüzyon katsayıları ve kinematik viskoziteler [18].

Gliserin (Ağırlıkça %)	$\nu \cdot 10^6 \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$D_o \cdot 10^{10} \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
%0	1.073	7.281
%10	1.368	5.733
%20	1.796	4.118
%30	2.566	3.173
%40	3.762	1.619
%50	6.308	1.027

Yapılan hesaplamalar sonucu elde edilen Re, Sc, Sh ve (x/d_K) sayılarının değerleri Çizelge 5.12-5.14’te tablolar halinde verilmiştir.

Çizelge 5.12 : 1 mm mesafe için boyutsuz sayıların değerleri.

Çözelti	Dönme Hızı	Sh	Re	Sc	x/d_K
%0 Gliserin	50 rpm	6343.904	1572.693	1473.699	0.022
	100 rpm	8724.734	3145.387		
	150 rpm	10449.811	4718.080		
	200 rpm	12099.330	6290.774		
	250 rpm	13448.926	7863.467		
	300 rpm	14641.690	9436.160		
%10 Gliserin	50 rpm	7050.614	1233.553	2386.185	
	100 rpm	9425.446	2467.105		
	150 rpm	11312.311	3700.658		
	200 rpm	13165.209	4934.211		
	250 rpm	14499.930	6167.763		
	300 rpm	15759.805	7401.316		
%20 Gliserin	50 rpm	7295.041	939.588	4361.340	
	100 rpm	9833.117	1879.176		
	150 rpm	11700.590	2818.764		
	200 rpm	13493.571	3758.352		
	250 rpm	15040.209	4697.940		
	300 rpm	16301.056	5637.528		
%30 Gliserin	50 rpm	7760.547	657.638	8086.984	
	100 rpm	10459.516	1315.277		
	150 rpm	12416.151	1972.915		
	200 rpm	14308.311	2630.553		
	250 rpm	15971.497	3288.192		
	300 rpm	17185.785	3945.830		
%40 Gliserin	50 rpm	10753.505	448.565	23236.566	
	100 rpm	14922.329	897.129		
	150 rpm	18417.483	1345.694		
	200 rpm	20854.856	1794.258		
	250 rpm	22653.452	2242.823		
	300 rpm	24824.453	2691.388		
%50 Gliserin	50 rpm	11999.549	267.517	61421.616	
	100 rpm	16314.230	535.035		
	150 rpm	19315.816	802.552		
	200 rpm	22175.303	1070.070		
	250 rpm	24318.705	1337.587		
	300 rpm	26040.567	1605.105		

Çizelge 5.13 : 5 mm mesafe için boyutsuz sayıların değerleri.

Çözelti	Dönme Hızı	Sh	Re	Sc	x/d_K
%0 Gliserin	50 rpm	5962.200	1572.693	1473.699	0.111
	100 rpm	7997.909	3145.387		
	150 rpm	9670.033	4718.080		
	200 rpm	11290.340	6290.774		
	250 rpm	12550.414	7863.467		
	300 rpm	14129.656	9436.160		
%10 Gliserin	50 rpm	6422.377	1233.553	2386.185	
	100 rpm	8961.016	2467.105		
	150 rpm	10923.678	3700.658		
	200 rpm	12702.944	4934.211		
	250 rpm	14058.967	6167.763		
	300 rpm	15186.205	7401.316		
%20 Gliserin	50 rpm	6991.623	939.588	4361.340	
	100 rpm	9390.690	1879.176		
	150 rpm	11209.301	2818.764		
	200 rpm	12880.564	3758.352		
	250 rpm	14147.970	4697.940		
	300 rpm	15466.063	5637.528		
%30 Gliserin	50 rpm	7190.830	657.638	8086.984	
	100 rpm	9835.308	1315.277		
	150 rpm	11713.743	1972.915		
	200 rpm	13490.285	2630.553		
	250 rpm	15037.301	3288.192		
	300 rpm	16302.612	3945.830		
%40 Gliserin	50 rpm	9843.391	448.565	23236.566	
	100 rpm	13912.925	897.129		
	150 rpm	17168.150	1345.694		
	200 rpm	19766.406	1794.258		
	250 rpm	21359.161	2242.823		
	300 rpm	23870.903	2691.388		
%50 Gliserin	50 rpm	11301.649	267.517	61421.616	
	100 rpm	15651.708	535.035		
	150 rpm	18576.632	802.552		
	200 rpm	21375.493	1070.070		
	250 rpm	23634.666	1337.587		
	300 rpm	25597.474	1605.105		

Çizelge 5.14 : 10 mm mesafe için boyutsuz sayıların değerleri.

Çözelti	Dönme Hızı	Sh	Re	Sc	x/d_K
%0 Gliserin	50 rpm	5474.596	1572.693	1473.699	0.222
	100 rpm	7480.958	3145.387		
	150 rpm	8948.204	4718.080		
	200 rpm	10530.322	6290.774		
	250 rpm	11953.003	7863.467		
	300 rpm	13601.853	9436.160		
%10 Gliserin	50 rpm	5922.089	1233.553	2386.185	
	100 rpm	8199.241	2467.105		
	150 rpm	10344.066	3700.658		
	200 rpm	12031.480	4934.211		
	250 rpm	13548.210	6167.763		
	300 rpm	14697.187	7401.316		
%20 Gliserin	50 rpm	6628.997	939.588	4361.340	
	100 rpm	8919.756	1879.176		
	150 rpm	10480.302	2818.764		
	200 rpm	12105.803	3758.352		
	250 rpm	13273.609	4697.940		
	300 rpm	14681.402	5637.528		
%30 Gliserin	50 rpm	6682.135	657.638	8086.984	
	100 rpm	9124.210	1315.277		
	150 rpm	11036.307	1972.915		
	200 rpm	12409.489	2630.553		
	250 rpm	14108.883	3288.192		
	300 rpm	15623.987	3945.830		
%40 Gliserin	50 rpm	9027.714	448.565	23236.566	
	100 rpm	12705.328	897.129		
	150 rpm	15654.370	1345.694		
	200 rpm	18261.715	1794.258		
	250 rpm	19924.452	2242.823		
	300 rpm	22035.508	2691.388		
%50 Gliserin	50 rpm	10746.361	267.517	61421.616	
	100 rpm	14806.251	535.035		
	150 rpm	17718.321	802.552		
	200 rpm	20687.463	1070.070		
	250 rpm	22850.842	1337.587		
	300 rpm	24943.888	1605.105		

Hesaplanan kütle transferi verileri, (2.56) eşitliği kullanılarak her bir gliserin yüzdesine göre ayrı ayrı ve ayrıca bütün verilerin korele edilmesiyle a, b, c ve d katsayıları tespit edilmiş olup elde edilen sonuçlar korelasyon katsayılarıyla birlikte Çizelge 5.15’de gösterilmiştir. Ayrıca genel korelasyon, hataların karelerinin bağıl ortalama kök değeri (relative root mean squares of errors) yüzde olarak aşağıdaki eşitlikle hesaplanmış ve elde edilen değer tabloda verilmiştir:

$$\epsilon = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{(Sh_i^{hes} - Sh_i^{den})^2}{(Sh_i^{hes})^2} \right]^{1/2} \times 100 \quad (5.5)$$

Burada N, değerlerin sayısını; Sh_i^{hes} korelasyondan hesaplanan Sh sayısını ve Sh_i^{den} deney sonuçlarından elde edilen Sh sayısını ifade etmektedir. Korelasyon katsayısı değerleri her bir çözeltiye ait bireysel korelasyon eşitlikleri için 0.997-0.999 arasında değişmektedir. Bu değerler türetilen korelasyon eşitliklerinin deneysel verileri çok iyi temsil ettiğini gösterir. Genel korelasyon aşağıdaki gibi olup;

$$Sh = 8.517Re^{0.473}Sc^{0.402}(x/d_K)^{-0.042} \quad (5.6)$$

bu genel korelasyon eşitliğinin korelasyon katsayısı 0.991’dir. Ayrıca genel korelasyon için hataların karelerinin bağıl ortalama karekök değeri %4.77 olup, korelasyon eşitliğinin bu sapma ile verileri hesaplayabileceğini göstermektedir.

Çizelge 5.15 : Kütle transfer verilerinin doğrudan korelasyonuyla istatistiksel hesaplamalardan elde edilen eşitlikler.

Gliserin (Ağırlıkça %)	Korelasyon	Korelasyon Katsayısı (R)
%0	$Sh = 1.81Re^{0.494}Sc^{0.59}(x/d_K)^{-0.049}$	0.997
%10	$Sh = 0.653Re^{0.485}Sc^{0.727}(x/d_K)^{-0.035}$	0.998
%20	$Sh = 2.184Re^{0.45}Sc^{0.58}(x/d_K)^{-0.044}$	0.998
%30	$Sh = 1.947Re^{0.463}Sc^{0.565}(x/d_K)^{-0.049}$	0.998
%40	$Sh = 2.652Re^{0.479}Sc^{0.515}(x/d_K)^{-0.054}$	0.997
%50	$Sh = 2.838Re^{0.453}Sc^{0.516}(x/d_K)^{-0.028}$	0.999
Tüm verilerin birlikte hesaplanması: $Sh = 8.517Re^{0.473}Sc^{0.402}(x/d_K)^{-0.042}$		0.991

Literatürde bu tür korelasyonlarda Sc sayısının üssü genel olarak 0.33 olarak alınır. Bu yaklaşım, momentum sınır tabaka kalınlığının kütle sınır tabaka kalınlığına oranının Sc

sayısının 0.33 kuvvetiyle orantılı olmasından dolayıdır [48]. Bunun için Sc sayısının üssü 0.33 alınarak korelasyon ifadeleri yeniden türetilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.16’da verilmektedir. Çizelgeden de görüldüğü gibi bu durumda çözeltilere ait korelasyon katsayısı değerleri 0.997 ile 0.999 arasında değişmekte olup bu ham verilerin doğrudan korelasyonuyla elde edilen ifadelerle aynı aralıktadır. Elde edilen genel korelasyonun ifadesi aşağıdaki gibi olup;

$$Sh = 32.452Re^{0.383}Sc^{0.33}(x/d_K)^{-0.042} \quad (5.7)$$

bu eşitliğin korelasyon katsayısı 0.977’ye düşmüş ve hataların karelerinin bağıl ortalama karekök değeri %8.24’e çıkmıştır. Dolayısıyla bu korelasyonun sonuçları, Eşitlik (5.6) ile verilen korelasyona göre daha yüksek hata oranına sahiptir.

Çizelge 5.16 : $Sc^{0.33}$ alındığında çözeltiler için istatistiksel hesaplamalardan elde edilen eşitlikler.

Gliserin (Ağırlıkça %)	Korelasyon	Korelasyon Katsayısı (R)
%0	$Sh = 11.73Re^{0.494}Sc^{0.33}(x/d_K)^{-0.049}$	0.997
%10	$Sh = 13.93Re^{0.485}Sc^{0.33}(x/d_K)^{-0.035}$	0.998
%20	$Sh = 17.233Re^{0.45}Sc^{0.33}(x/d_K)^{-0.044}$	0.998
%30	$Sh = 15.58Re^{0.463}Sc^{0.33}(x/d_K)^{-0.049}$	0.998
%40	$Sh = 16.416Re^{0.479}Sc^{0.33}(x/d_K)^{-0.054}$	0.997
%50	$Sh = 21.35Re^{0.453}Sc^{0.33}(x/d_K)^{-0.028}$	0.999
Tüm verilerin birlikte hesaplanması: $Sh = 32.452Re^{0.383}Sc^{0.33}(x/d_K)^{-0.042}$		0.977

Sc sayısının üssü orijinal genel korelasyonda 0.402 olup 0.4’e çok yakın olduğundan, bu değer 0.4’de sabitlendiğinde elde edilen korelasyonlar ve regresyon katsayıları Çizelge 5.17’de verilmektedir. Bu durumda çözeltiler gliserin oranına göre türetilen korelasyonların regresyon katsayısı değerleri oldukça yüksek olup yine 0.997-0.999 aralığındadır. Elde edilen genel korelasyonun ifadesi aşağıdaki gibi olup;

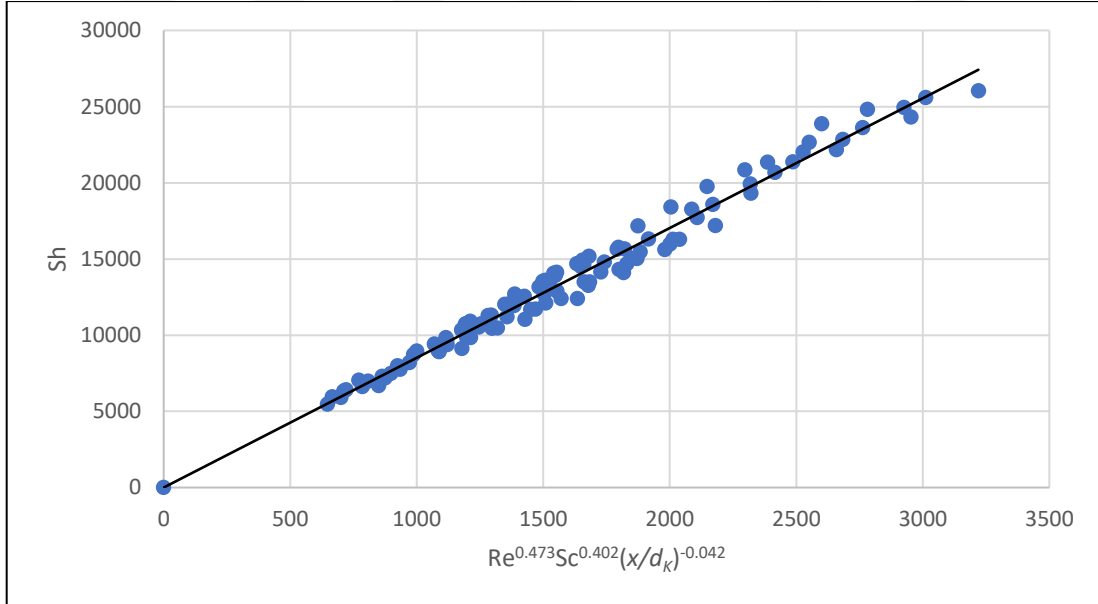
$$Sh = 8.839Re^{0.47}Sc^{0.4}(x/d_K)^{-0.042} \quad (5.7)$$

bu eşitliğin tüm verileri kapsayan genel korelasyon katsayısı ise 0.991 olup orijinal korelasyon ile aynıdır. Ayrıca hataların karelerinin bağıl ortalama karekök değeri de orijinal korelasyona çok yakın olup %4.76’dır.

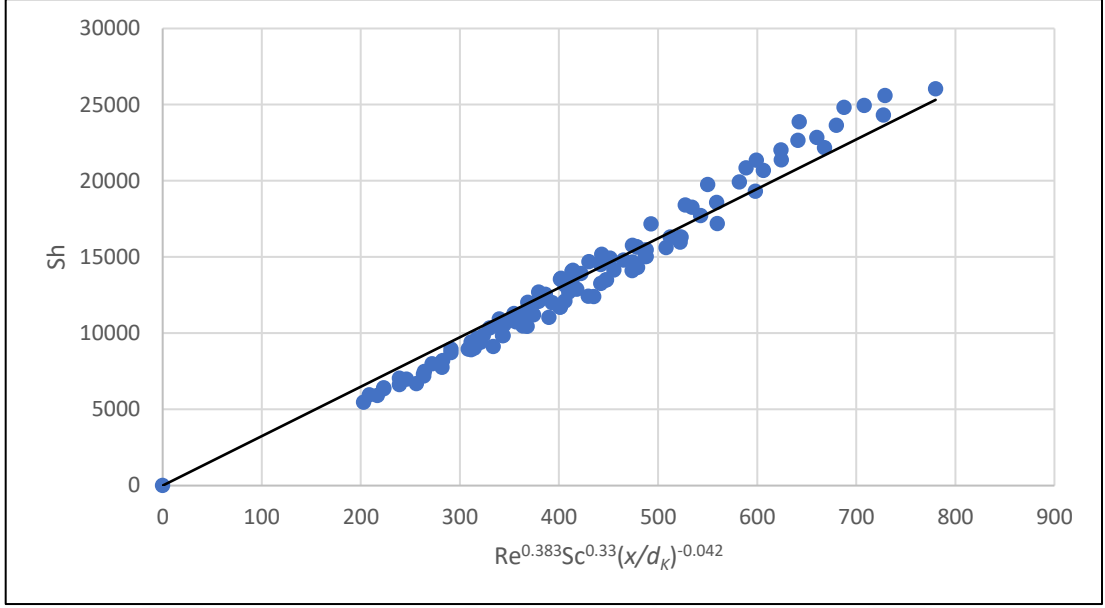
Çizelge 5.17 : $Sc^{0.4}$ alındığında çözeltiler için istatistiksel hesaplamalardan elde edilen eşitlikler.

Gliserin (Ağırlıkça %)	Korelasyon	Korelasyon Katsayısı (R)
%0	$Sh = 7.212Re^{0.494}Sc^{0.4}(x/d_K)^{-0.049}$	0.997
%10	$Sh = 8.294Re^{0.485}Sc^{0.4}(x/d_K)^{-0.035}$	0.998
%20	$Sh = 9.857Re^{0.45}Sc^{0.4}(x/d_K)^{-0.044}$	0.998
%30	$Sh = 8.552Re^{0.463}Sc^{0.4}(x/d_K)^{-0.049}$	0.998
%40	$Sh = 8.398Re^{0.479}Sc^{0.4}(x/d_K)^{-0.054}$	0.997
%50	$Sh = 10.237Re^{0.453}Sc^{0.4}(x/d_K)^{-0.028}$	0.999
Tüm verilerin birlikte hesaplanması: $Sh = 8.839Re^{0.47}Sc^{0.4}(x/d_K)^{-0.042}$		0.991

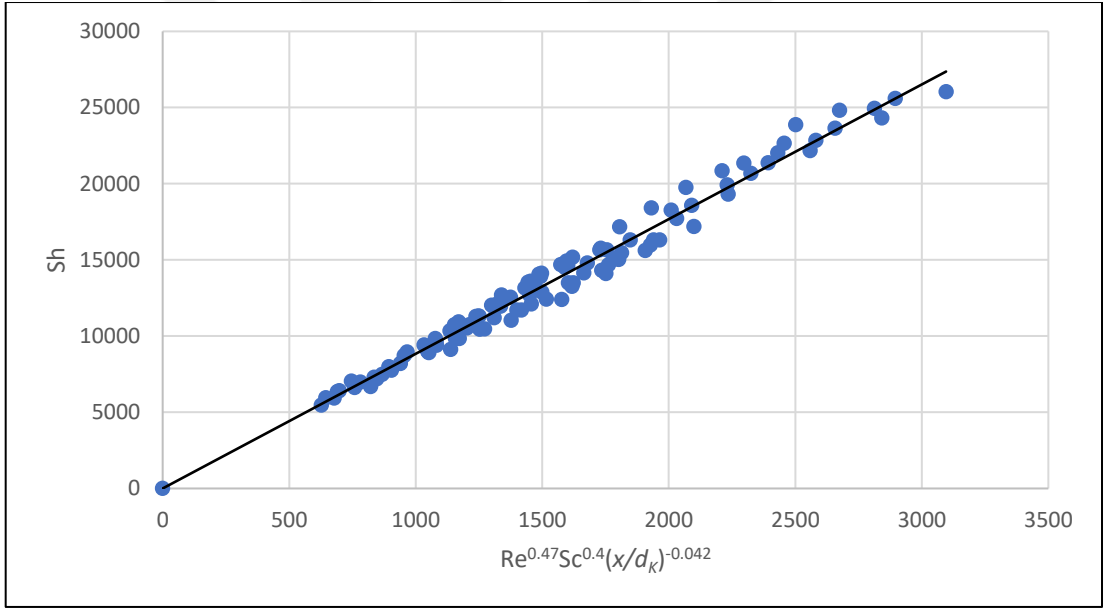
Bütün bu korelasyonların çalışma koşulları olan $267 < Re < 9440$, $1470 < Sc < 61420$ ve $0.020 < x/d_K < 0.23$ aralığında geçerli olduğuna dikkat edilmelidir. Bu çizelgelerdeki tüm verilerin birlikte hesaplanmasıyla elde edilen eşitliklere göre kütle transferi korelasyon grafikleri Şekil 5.33-Şekil 5.35’de gösterilmiştir.



Şekil 5.33 : Karıştırılmalı kapta geniş bir Sc sayısı aralığında disk elektrodu yüzeyine kütle transferi korelasyonu.



Şekil 5.34 : Karıştırmalı kapta geniş bir Sc sayısı aralığında disk elektrodu yüzeyine kütle transferinin $Sc^{0.33}$ olarak alındığı durumda korelasyonu.



Şekil 5.35 : Karıştırmalı kapta geniş bir Sc sayısı aralığında disk elektrodu yüzeyine kütle transferinin $Sc^{0.4}$ olarak alındığı durumda korelasyonu.

Korelasyon sonuçlarını gösteren çizelgeler incelendiğinde ve elde edilen grafikler kıyaslandığında, Sc 'nin üssünün doğrudan istatistiksel hesaplamalardan elde edildiği eşitlik ve Sc 'nin üssünün 0.4 alınarak yapılan istatistiksel hesaplamalardan elde edilen eşitliğin en uygun dağılımı verdiği görülmektedir.

Korelasyonun sadeliği açısından, Reynolds sayısının üssü 0.473 yerine en yakın yuvarlama değeri 0.5, Sc sayısının 0.402 yerine 0.4 ve (x/d_k) 'nin ise -0.042 yerine -0.04 yapılırsa elde edilen korelasyon eşitliği aşağıdaki şekilde olup,

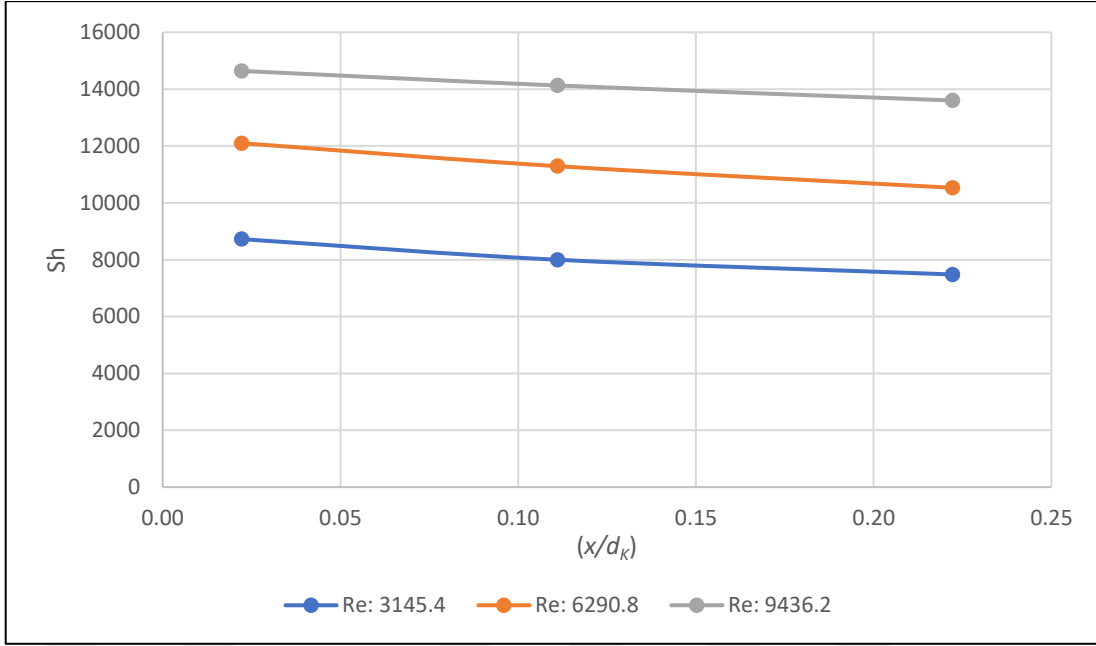
$$Sh = 7.178Re^{0.5}Sc^{0.4}(x/d_k)^{-0.042} \quad (5.8)$$

regresyon katsayısı 0.988, hataların karelerinin bağıl ortalama karekök değeri de %5.31'dir. Orijinal değerlerin doğrudan kullanılmasıyla elde edilen korelasyonun hata oranının %4.77 olduğu dikkate alınırsa, %0.54 fazla bir sapmayla bu korelasyon da kütle transfer katsayısını hesaplamak için kullanılabilir.

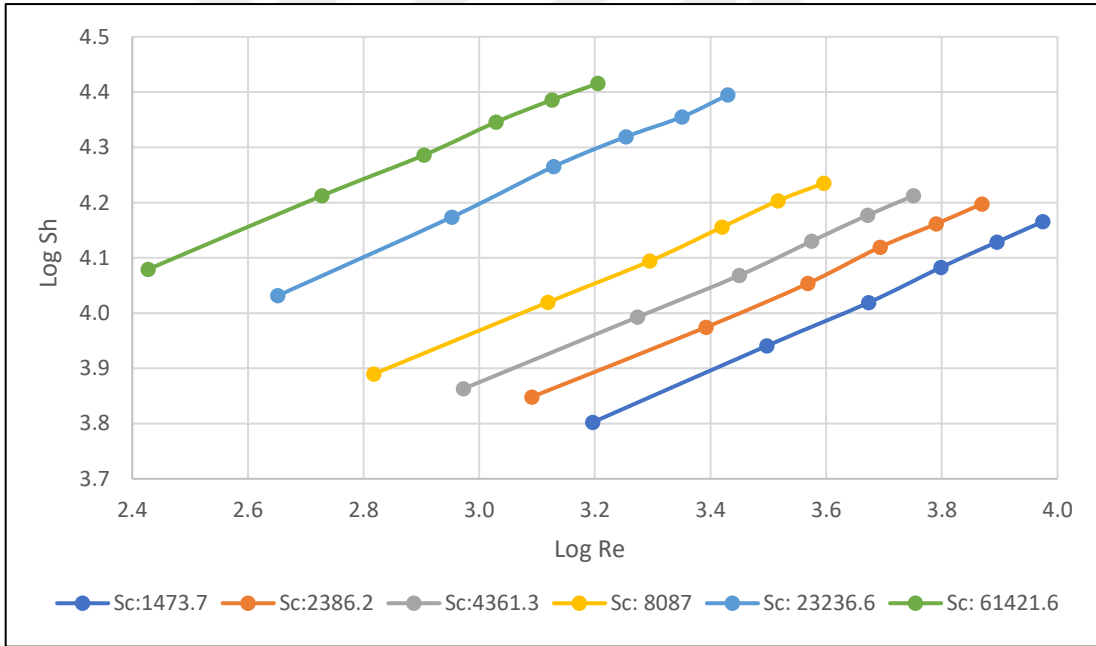
Şekil 5.36'da üç farklı Re değeri kullanılarak kütle transfer yüzeyi ile karıştırıcı kanadı arasındaki mesafenin kütle transferine etkisinin incelenmesi amacıyla gliserin içermeyen çözelti için $Sh-(x/d_k)$ grafiği gösterilmiştir. Buna göre Re sayısı arttıkça Sh sayısında bir artış görülmekte, bunun yanı sıra aynı Re sayısı değerinde kanat ucu ile elektrot arasındaki mesafe arttıkça Sh sayısı azalmaktadır.

Şekil 5.37, Re sayısının farklı Sc sayısı değerlerinde Sh sayısı üzerine etkisini incelemek amacıyla 1 mm mesafe için Log Sh- Log Re grafiğini göstermektedir. Buna göre belirli bir Re'de, Sc'nin değeri arttıkça Sh sayısı da artmaktadır. Bu davranış momentum sınır tabaka kalınlığının, kütle sınır tabakasına oranının Sc sayısı ile orantılı, yani $(\delta_h/\delta_c) \propto Sc^{1/n}$ olmasıyla açıklanabilir. Bu oranın yaklaşık olarak $(\delta_h/\delta_c) \approx Sc^{0.33}$ olduğu kabul edilirse [48], Sc sayısı 1500 için $\delta_c \approx 11.2\delta_h$ olurken 60000 için, $\delta_c \approx 37.7\delta_h$ olup yaklaşık 3.5 katıdır. Yani Sc sayısı arttıkça kütle transfer sınır tabaka kalınlığı, hidrodinamik sınır tabaka kalınlığına göre çok daha ince olur. Bu da belirli bir Reynolds sayısında Sc sayısı arttıkça kütle transferinin artışına sebep olur.

Literatürde, bu çalışmaya benzer olarak karıştırılmalı kaplarda bir kütle transfer yüzeyi ile akışkan arasında kütle transferini içeren çalışmalara ait korelasyonlar, geçerli olduğu aralıklar ve sistem geometrileri hakkında bilgiler Çizelge 5.18'de bir arada gösterilmiştir.



Şekil 5.36 : Üç farklı Re değerinde kütle transferi yüzeyi-karıştırıcı mesafesinin Sh sayısına etkisi (gliserin içermeyen çözelti).



Şekil 5.37 : Log Sh-Log Re grafiği (1mm mesafe).

Çizelge 5.18 : Karıştırmalı kaplarda bir kütle transfer yüzeyi ile akışkan arasında kütle transferiyle ilgili bazı çalışmaların korelasyonları.

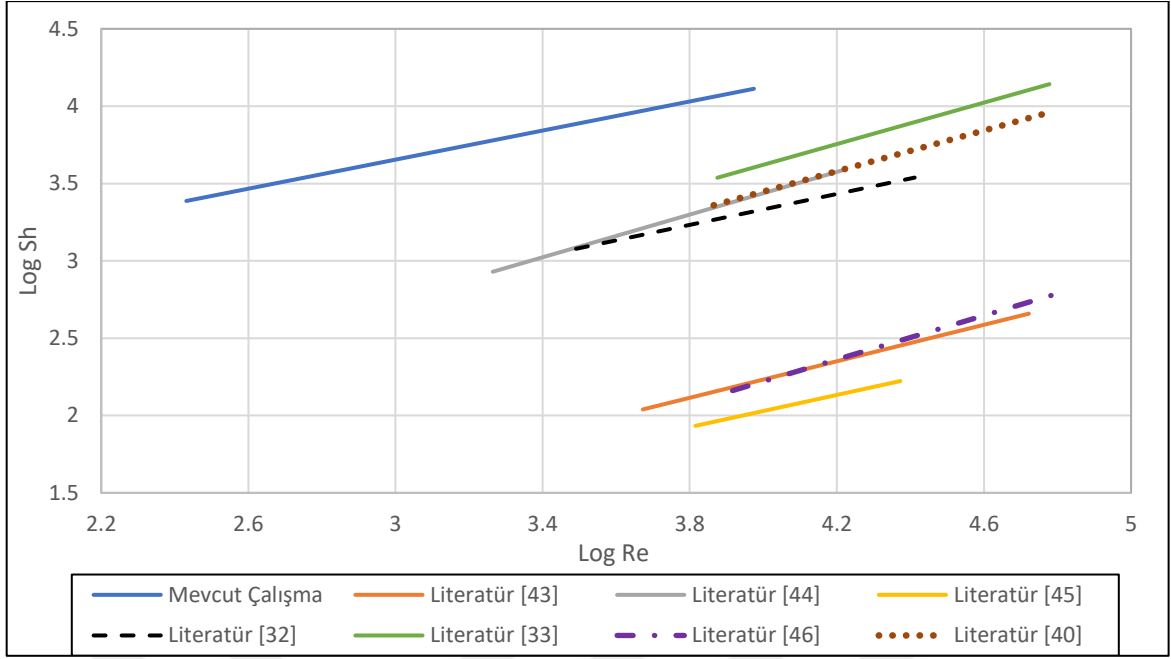
Koşullar	Korelasyon	Geçerlilik Aralığı	Kaynak
- 45° Eğimli dört kanatlı türbin karıştırıcı - Kap duvarında kütle transferi - Dikdörtgen kap	$Sh = 1.925Re^{0.5}Sc^{0.33}$	3096<Re<25800, 1577<Sc<3590	[32]
- 90° Dört kanatlı türbin karıştırıcı Panellerin difüzyon kontrollü korozyonu Silindirik kap	$Sh = 0.336Re^{0.67}Sc^{0.33} \left(\frac{L}{R}\right)^{-0.42}$ (L: panel genişliği, R: kap yarıçapı)	7500<Re<60000 960<Sc<1365 0.133<L/R<0.333	[33]
45° Eğimli dört kanatlı türbin karıştırıcı Kap tabanının difüzyon kontrollü korozyonu Silindirik kap	$Sh = 0.586Re^{0.658}Sc^{0.33}$	7330<Re<61300, 850<Sc<1322	[40]
90° Dört kanatlı türbin karıştırıcı Sarmal kangalların dış yüzeyinde kütle transferi Panelsiz silindirik kap	$Sh = 0.023Re^{0.59}Sc^{0.33} \left(\frac{d_c}{S}\right)^{0.49}$ (d _c : kangal çapı, S: kangal halkaları arası uzaklık)	4705<Re<52750 1104<Sc<1506 8.75<(d _c /S)<17.5	[43]
90° Dört kanatlı türbin karıştırıcı Kap duvarında bir dizi dikey tüp türbülans artırıcı Silindirik Kap	$Sh = 0.223Re^{0.69}Sc^{0.33} \left(\frac{S}{d}\right)^{0.27}$ (S: Silindirler arası telin mesafesi, d: türbülans destekleyici silindir çapı)	1838<Re<16672 1075<Sc<1506 2.95<S/d<11	[44]
90° Dört kanatlı türbin karıştırıcı Tabana dizili nikel kaplı bakır silindirlerde kütle transferi Kare kap	$Sh = 0.2Re^{0.52}Sc^{0.33} \left(\frac{S}{T}\right)^{0.4}$ (S: Silindirler arası uzaklık, T: Tank eşdeğer çapı)	6537<Re<23590 1330<Sc<2310 0.04<S/T<0.15	[45]

Çizelge 5.18 (devam): Karıştırmalı kaplarda bir kütle transfer yüzeyi ile akışkan arasında kütle transferiyle ilgili bazı çalışmaların korelasyonları.

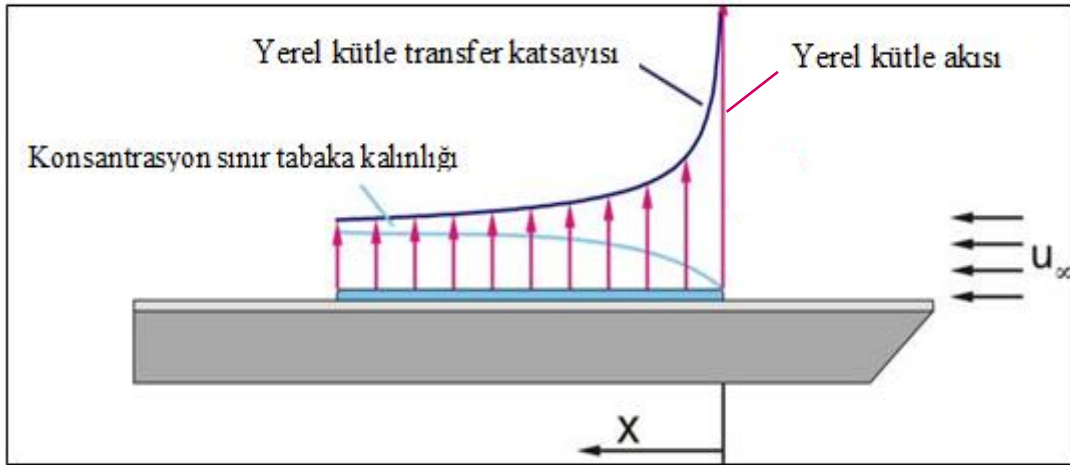
Koşullar	Korelasyon	Geçerlilik Aralığı	Kaynak
90° Dört kanatlı türbin karıştırıcı Kıvrımlı tüp şeklindeki panellerde kütle transferi Silindirik kap	$Sh = 0.0062Re^{0.71}Sc^{0.5}$	8251<Re<66010, 960<Sc<1364	[46]
90° Diskli-altı kanatlı türbin karıştırıcı Disk elektrodunda kütle transferi Silindirik kap	$Sh = 8.84Re^{0.47}Sc^{0.4}(x/R_K)^{-0.042}$	267<Re<9437 1473<Sc<61422 0.02<x/R _K <0.23	Mevcut Çalışma

Çizelge 5.18’de Re sayısı aralığı geniş olan, üst sınırı 50000 ile 66000 arasında olan korelasyonlarda Re sayısını üsleri 0.59 ile 0.71 arasında değiştirken, Reynolds sayısının yaklaşık 25000’in altında olan korelasyonlarda ise Re sayısının üssü 0.47 ile 0.52 arasında değişmektedir. Reynolds sayısı azaldıkça, üs değeri yaklaşık 0.5 civarındadır. Bu da bu çalışmada yapılan ölçümlerin makul olduğunu göstermektedir. Şekil 5.38, Log Sh-Log Re grafiği şeklinde, Çizelge 5.18’de verilen korelasyonlar kullanılarak oluşturulan doğruları topluca göstermektedir.

Şekil 5.38 incelendiğinde [43], [45] ve [46] numaralı çalışmalara ait doğruların birbirine yakın oldukları, ayrıca [32], [33], [40] ve [44] numaralı çalışmalara ait doğrularında diğerlerinden daha büyük değerlere sahip olmakla birlikte birbirlerine yakın oldukları görülmektedir. Bunun nedeni, bu çalışmaların kendi içinde birbirine benzer düzeneklere sahip olmaları olabilir. Ancak bu çalışmada elde edilen korelasyon oldukça yüksek değerler vermektedir. Bu durum Şekil 5.39 ile açıklanabilir. Bu şekil kütle transfer yüzeyinin boyutuna göre, sınır tabakasının gelişimini ve buna bağlı olarak kütle transfer katsayısındaki değişimi göstermektedir. İlk kısımlarda konsantrasyon sınır tabakası henüz gelişmeye başlamışken, yani çok ince iken kütle transfer katsayısı çok yüksektir, sınır tabaka kalınlığı gelişip kalınlaştıkça kütle transfer katsayısı azalmakta, tabaka geliştiğinde sabit kalmaktadır.

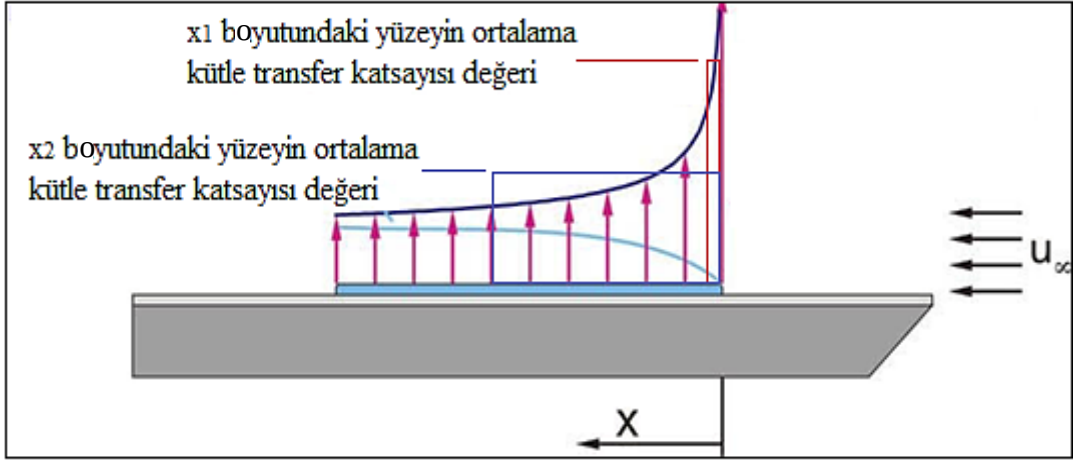


Şekil 5.38 : Literatür ve mevcut çalışma korelasyonlarına göre elde edilen doğrulardan oluşan Log Sh-Log Re grafiği.

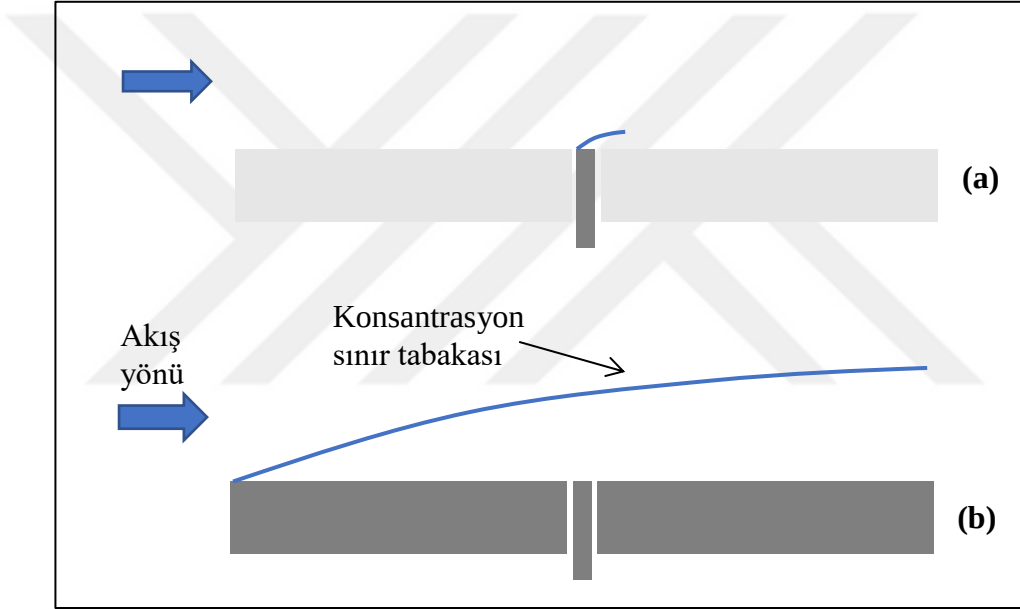


Şekil 5.39 : Bir yüzeyle akışkan arasında kütle transferinde konsantrasyon sınır tabakası gelişimine bağlı olarak yerel kütle transfer katsayısındaki değişim [49].

Şekil 5.40 küçük x_1 boyutlu bir yüzey ile daha büyük x_2 boyutlu bir yüzeyin ortalama kütle transfer katsayısı değerlerini yaklaşık olarak temsilen göstermektedir. Görüldüğü gibi boyut arttıkça hız sınır tabakası gelişmesinden dolayı ortalama kütle transfer katsayısı değeri azalmaktadır. Mevcut çalışmada kütle transfer yüzeyi olarak her ne kadar 2 mm çapında bir elektrot kullanılsa ve bu yerel kütle transfer katsayısı olarak nitelendirilse de, aslında bu gerçek sonsuz küçük yerel bir değeri temsil etmeyip 2 mm çapındaki bir yüzeydeki ortalama kütle transfer katsayısıdır. Dolayısıyla mevcut çalışmada kütle transfer katsayısı değerlerinin, kütle transfer yüzeyi oldukça geniş olan diğer çalışmalara göre büyük olması makuldür.



Şekil 5.40 : x_1 ve x_2 boyutundaki yüzeylerin yaklaşık temsili ortalama kütle transfer katsayısı değerleri .



Şekil 5.41: Yerel bir elektrot üzerinde (a) sadece yerel elektrotta kütle transferi meydana geldiğinde gelişmekte olan sınır tabakası ve (b) tüm yüzeyde sürekli olarak kütle transferi meydana geldiğinde yüzey üzerinde gelişmekte olan sınır tabakası.

Şekil 5.41’de temsilen gösterildiği gibi, üstünde sürekli olarak gelişen bir sınır tabaka olmayan bu 2 mm çaplı elektroda ait korelasyonun aynı geometrideki gelişen bir konsantrasyon sınır tabakası içindeki elektrottan farkı, yalnızca Reynolds sayısının önündeki çarpan katsayısı olup, diğer boyutsuz grupların üsleri her iki korelasyonda da aynı olur. Yani hidrodinamik değişimler karşısındaki genel davranışları paralellik arz eder. Bu durumu destekler mahiyette, Storck ve Coeuret [50], küçük bir elektrotta yerel kütle transferinde, duvarda gelişmekte olan bir konsantrasyon sınır tabakası olmadığı durum ve gelişmekte olan bir konsantrasyon sınır tabakası olduğu durum arasında $k = ak'$ şeklinde doğrusal bir ilişki olduğunu bulmuşlardır. Burada k' bir sınır tabaka olmadığında yerel kütle transfer katsayısı

ve k sınır tabaka içinde yerel kütle transfer katsayısıdır. Buna göre bu çalışmada elde ettiğimiz korelasyonun a katsayısı hariç diğer tüm ifadelerinin gelişmekte olan bir sınır tabakadaki nokta elektrot için de geçerli olduğu söylenebilir.



6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada döner disk elektrodu sisteminde sınırlayıcı difüzyon akımı tekniği kullanılmıştır. Ferrisiyanür iyonlarının indirgenmesinde farklı metal bileşimine sahip elektrotların kullanılabilirlikleri incelenmiştir. Ayrıca karıştırmalı bir kaptaki sınırlayıcı difüzyon akımı tekniği kullanılarak Reynolds sayısının, geniş bir aralıkta Schmidt sayısının ve türbin kanat ucu ile disk elektrodu arasındaki mesafenin akışkan ile yerel bir elektrot arasındaki kütle transferi üzerine etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Sonuç olarak test edilen alaşımlarda %99 Ni içeren metal haricinde diğer metallerin farklı oranlarda mevcudiyetinin, elektroaktivite üzerinde olumlu bir etkiye sahip olmadığı, sınırlayıcı difüzyon akım şartlarını tam olarak sağlamadıkları belirlenmiştir.

Farklı metal bileşimine sahip elektrotlarda sınırlayıcı akım platosu gözlemlenmiş ancak yeterince uzun ve düzgün bir plato elde edilememiştir. Nikel oranı fazla olan elektrotlar daha etkili sonuç vermiştir. Farklı metal bileşimine sahip elektrotların yüksek akış hızlarında uygun olmadığı nikel, altın gibi elektrotlara alternatif olamayacağı ve ancak kütle transfer hızının çok küçük olduğu düşük akış hızlarında kullanılabilecekleri belirlenmiştir.

Karıştırmalı kaptaki yapılan çalışmada disk yüzeyinde kütle transferi $267 < Re < 9437$, $1473 < Sc < 61422$ ve $0.02 < x/d_K < 0.23$ aralıklarında incelenmiştir. Elde edilen sonuçların istatistiksel analizi yapılarak şu ampirik eşitlik elde edilmiştir:

$$Sh = 8.517 Re^{0.473} Sc^{0.402} (x/d_K)^{-0.042}$$

Eşitlik için korelasyon katsayısı (R) 0.991, hata değeri ise %4.77 olarak tespit edilmiştir. Literatürde bu çalışmaya benzer olan çalışmalarla yapılan kıyaslamada kütle transfer yüzeyinin literatürde geniş olmasına rağmen bu çalışmada küçük bir elektrot kullanılmasından ötürü daha yüksek Sh sayısı aralığında bir doğru elde edilmiştir.

Çalışma sonuçları aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Belirli bir çözelti ve aynı türbin kanadı ucu-disk elektrodu mesafesi için dönme hızı arttıkça (Re sayısı arttıkça), kütle transfer katsayısı artmaktadır.

- Belirli bir çözelti ve sabit dönme hızı için türbin kanadı ucu-disk elektrodu arasındaki mesafe arttıkça, kütle transfer katsayısı azalmaktadır.
- Sabit dönme hızında ve belirli bir türbin kanadı ucu-disk elektrodu mesafesi için çözeltideki gliserin yüzdesi arttıkça (Sc sayısı arttıkça), kütle transfer katsayısı azalmaktadır. Ancak dönme hızı Reynolds sayısı ile ifade edildiğinde sabit Reynolds sayısında Sc sayısı arttıkça Sh sayısı artmaktadır. Bunun nedeni ise çözeltilerdeki gliserin yüzdesi arttıkça difüzyon katsayısındaki azalma ve kinematik viskozitedeki artıştır.
- Disk elektrodundaki kütle transferi ölçümlerinde, türbin kanadının etkisi akım-zaman grafiklerinde net bir şekilde görülmektedir. Bu etki elektrodun türbin kanadına daha yakın olduğu durumda daha net gözlemlenmektedir. Ayrıca gliserin konsantrasyonundaki artışın genliği azaltmaktadır.
- Dönen kanadın kütle transfer yüzeyine mesafesindeki değişimle çözeltinin Sc sayısına bağlı olarak kütle transferinde %2.6-%19 arasında bir artış olmaktadır.

Bu çalışmanın devamında, farklı karıştırıcı tipleri, farklı sıcaklıklar, değişik geometriler, gliserinden farklı bir kimyasal ve kap içerisinde farklı konumlar gibi parametrelerle kütle transferi incelenerek bunların etkisi gözlemlenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Cañizares, P., García-Gómez, J., Fernández de Marcos, I., Rodrigo, M. A. & Lobato, J.** (2006). Measurement of mass-transfer coefficients by an electrochemical technique, *Journal of Chemical Education*, 83 (8), 1204-1207.
- [2] **Szanto, D. A., Cleghorn, S., Ponce-de-Leon, C. & Walsh, F. C.** (2008). The limiting current for reduction of ferricyanide ion at nickel: the importance of experimental conditions, *AIChE Journal*, 54 (3), 802-810.
- [3] **Pletcher, D. & Walsh, F. C.** (1990). *Industrial Electrochemistry* (2. b.). USA: Kluwer Publishing.
- [4] **Scott, K. & Lobato, J.** (2002). Determination of a mass-transfer coefficient using the limiting-current technique, *Chem. Educator*, 7, 214-219.
- [5] **Berger, F. P. & Ziai, A.** (1983). Optimisation of experimental conditions for electrochemical mass transfer measurements, *Chem. Eng. Res. Des.*, 61, 377-382.
- [6] **Bard, A. J. & Faulkner, L. R.** (2001). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* (2. b.). Phoenix: John Wiley & Sons Inc.
- [7] **Ponce-de-Leon, C., Low, C. T., Kear, G. & Walsh, F. C.** (2007). Strategies for the determination of the convective-diffusion limiting current from steady state linear sweep voltammetry, *J. Appl. Electrochem*, 37, 1261–1270.
- [8] **Faulkner, L. R.** (1983). *Physical Methods in Modern Chemical Analysis* (Cilt 3). (T. Kuwana, Dü.) New York: Elsevier Science.
- [9] **Wang, J.** (2006). *Analytical Electrochemistry* (3. b.). New Jersey: John Wiley & Sons Inc.
- [10] **Levich, V. G.** (1962). *Physicochemical Hydrodynamics*. New Jersey: Prentice-Hall Inc.
- [11] **Nikolic, J., Expósito, E., Iniesta, J., González-García, J. & Montiel, V.** (2000). Theoretical concepts and applications of a rotating disk electrode, *Journal of Chemical Education*, 9(77), 1191–1194.
- [12] **Zoski, C. G.** (2007). *Handbook of Electrochemistry*. Oxford: Elsevier Science.
- [13] **Moretto, L. M. & Seeber, R.** (2014). Nanostructure Science and Technology. In D. J. Lockwood, L. M. Moretto, K. Kalcher (Eds.), *Environmental Analysis by Electrochemical Sensors and Biosensors: Fundamental* (Vol. 1, pp.239-282). New York: Springer.

- [14] **Xing, W., Yin, G. & Zhang, J.** (2013). *Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*. Amsterdam: Elsevier.
- [15] **de França Neta, L. S., Borges, C. P. & Habert, A. C.** (2017). Evaluation of mass transfer in a novel hollow fiber module design using an electrochemical technique, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 34 (03), 789-798.
- [16] **Selman, J. R. & Tobias, C. W.** (1978). Mass-transfer measurements by the limiting-current technique, *Adv. Chem. Eng.*, 10, 211–318.
- [17] **Aydin, Ö. & Yapici, S.** (2018). A novel method for the measurement of mixing time: a new application of electrochemical limiting diffusion current technique, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 99, 242-250.
- [18] **Eroğlu, E., Yapici, S. & Şara, O. N.** (2011). Some transport properties of potassium ferri/ferro-cyanide solutions in a wide range of schmidt numbers, *J. Chem. Eng. Data*, 56, 3312-3317.
- [19] **Landau, U.** (1981). Determination of laminar and turbulent mass transport rates in flow cells by the limiting current technique, *AIChE Symposium Series*, 77 (204), 75-87.
- [20] **Fischl, D. S.** (1998). *Effects Of Small Flow Obstacles On The Limiting Current And Pressure Drop In A Square Duct* (Master's thesis). Retrieved from <http://escholarship.org/uc/item/5qx3k9sd>
- [21] **Aromaa, J.** (2007). *Encyclopedia of Electrochemistry Vol. 5: Electrochemical Engineering*. (D. D. McDonald & P. Schmuki, Dü) Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH.
- [22] **Kreysa, G., Ota, K. & Savinell, R. F.** (2014). *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*. New York: Springer.
- [23] **Fuller, T. F. & Harb, J. N.** (2018). *Electrochemical Engineering*. New Jersey: Wiley&Sons Inc.
- [24] **Hsueh, L. & Newman, J.** (1966). Mass transfer and polarization at a rotating disk electrode (Report No. UCRL-16746). Berkeley: University of California.
- [25] **Lvov, S. N.** (2014). *Introduction to Electrochemical Science and Engineering*. Florida: CRC Press.
- [26] **Brett, C. M. & Brett, A. O.** (1993). *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*. New York: Oxford University Press.
- [27] **Newman, J. & Thomas-Alyea, K. E.** (2004). *Electrochemical Systems* (3. b.). New Jersey: John Wiley & Sons Inc.
- [28] **Geankoplis, C. J.** (2011). *Taşıma Süreçleri ve Ayırma Süreci İlkeleri* (4. b.). (S. Yapıcı, Çev.) İzmir: Güven Bilimsel.
- [29] **Çengel, Y. A. & Ghajar, A. J.** (2015). *Heat and Mass Transfer: Fundamentals & Applications* (5 b.). New York: McGraw-Hill Education.
- [30] **Bergman, T. L. & Lavine, A. S.** (2017). *Fundamentals of Heat and Mass Transfer* (8. b.). New Jersey: John Wiley & Sons Inc.

- [31] **Afshar Ghotli, R., Raman, A. A., Ibrahim, S. & Baroutian, S.** (2013). Liquid-liquid mixing in stirred vessels: a review, *Chemical Engineering Communications*, 200 (5), 595–627.
- [32] **El-Shazly, A. H., Nosier, S. A., El-Abd, M. Z. & Sedahmed, G. H.** (1997). Solid-liquid mass transfer at the walls of a rectangular agitated vessel, *Chemical Engineering Communications*, 158, 31-41.
- [33] **El Shazly, Y. M.** (2011). Mass transfer controlled corrosion of baffles in agitated vessels, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 46 (6), 701-705.
- [34] **Shimizu, K. & Osteryoung, R. A.** (1981). Determination of diffusion coefficients of anions at a rotating silver disk electrode, *Anal. Chem.*, 53, 2350-2351.
- [35] **Şara, O. N., Erkmen, J., Yapici, S. & Çopur, M.** (2008). Electrochemical mass transfer between an impinging jet and a rotating disk in a confined system, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 35, 289–298.
- [36] **Şara, O. N., İçer, F., Yapici, S. & Sahin, B.** (2011). Effect of suspended CuO nanoparticles on mass transfer to a rotating disc electrode, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 35, 558–564.
- [37] **Askew, W. S., & Beckmann, R. B.** (1965). Heat and mass transfer in an agitated vessel, *I & EC Process Design and Development*, 4 (3), 311-318.
- [38] **Mizushina, T., Ito, R., Hiraoka, S., Ibusuki, A. & Sakaguchi, I.** (1969). Transport phenomena at the wall of agitated vessels, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 2 (1), 89-94.
- [39] **Sedahmed, G. H., Abdo, M. S., Kamal, M. A., Fadaly, O. A. & Osman, H. M.** (2001). A mass transfer study of the electropolishing of metals in mechanically agitated vessels, *Int. Comm. Heat Mass Transfer*, 28 (2), 257-265.
- [40] **El-Shazly, Y. M., Zahran, R. R., Farag, H. A. & Sedahmed, G. H.** (2004). Mass transfer in relation to flow induced corrosion of the bottom of cylindrical agitated vessels, *Chemical Engineering and Processing*, 43, 745-751.
- [41] **Sedahmed, G. H., Khatab, M. A., Mahgob, F. M. & Al-Azzony, M. R.** (2004). Solid-liquid mass transfer at the base of a rectangular agitated vessel, *Chemical Engineering Communications*, 191 (2), 168-181.
- [42] **Kato, Y., Kamei, N., Tada, Y., Iwasaki, Y., Nagatsu, Y., Iwata, S., Lee, Y. & Koh, S.** (2007). Transport phenomena around cylindrical baffles in an agitated vessel measured by an electrochemical method, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 40 (8), 611-616.
- [43] **Abdel-Aziz, M. H.** (2013). Solid–liquid mass transfer in relation to diffusion controlled corrosion at the outer surface of helical coils immersed in agitated vessels, *Chemical Engineering Research and Design*, 91 (1), 43-50.
- [44] **Sedahmed, G. H., El-Taweel, Y. A., Abdel-Aziz, M. H. & El-Naqeara, H. M.** (2014). Mass and heat transfer enhancement at the wall of cylindrical agitated vessel by turbulence promoters, *Chemical Engineering and Processing*, 80, 43-50.

- [45] **Atef, N. M., Abdel-Aziz, M. H., Fouad, Y. O., Farag, H. A. & Sedahmed, G. H.** (2015). Mass and heat transfer at an array of horizontal cylinders placed at the bottom of a square agitated vessel, *Chemical Engineering Research and Design*, 94, 449-455.
- [46] **Soliman, M. S., Nosier, S. A., Hussein, M., Sedahmed, G. H. & Mubarak, A. A.** (2017). Mass and heat transfer behavior of a new heterogeneous stirred tank reactor with serpentine tube baffles, *Chemical Engineering Research and Design*, 124, 211-221.
- [47] **Eczacıbaşı-Lincoln Electric.** (2011). *ASKAYNAK Ürünleri Kataloğu* (10. b.). Kocaeli: ASKAYNAK.
- [48] **Incropera, F. P. & De Witt, D. P.** (1985). *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. Hoboken: John Wiley&Sons.
- [49] **Zhou, Y. & Scharfer, P.** (n.d.). *Influence of Local Gas Phase Mass Transport on the Drying Process of Polymer Films*. Retrieved March 15, 2020 from <http://tft.kit.edu>
- [50] **Storck, A. & Coeuret, F.** (1977). Mass and momentum transfer at a wall in the presence of turbulence promoters, *Electrochimica Acta*, 22, 1155-1160.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : İlhan Altay
Doğum Tarihi ve Yeri : 02.01.1995 Malatya
E-posta : altay.ilhan@yandex.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2017, İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü

