

**GALVANOTEKNİK ENDÜSTRİSİ ATIK ÇÖZELTİLERİNİN
YÜKSEK KONVEKSİYONLU ELEKTROLİZ HÜCRELERİNDE
DEMETALİZASYONU**

DOKTORA TEZİ
Y. Müh. Gökhan ORHAN
(506952005)

112251

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 15 Şubat 2001
Tezin Savunulduğu Tarih : 13 Haziran 2001

Tez Danışmanı :

Doç.Dr. Cüneyt ARSLAN

Diğer Jüri Üyeleri

Prof.Dr. İsmail DUMAN (İ.T.Ü.)

Doç.Dr. Servet TİMUR (İ.T.Ü.)

Prof.Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU (Y.T.Ü.)

Doç.Dr. İbrahim YUSUFOĞLU (İ.Ü.)

HAZİRAN 2001

ÖNSÖZ

Tez çalışması süresince sürekli desteğini ve yardımlarını gördüğüm hocam sayın Doç. Dr. Cüneyt ARSLAN'a tüm desteklerinden dolayı,

Hocam Prof. Dr. İsmail DUMAN'a herşey için ama en çok çoğu zaman sabahlara kadar süren çalışmalarımızda bana öğrettikleri için;

Ağabeyim ve o her ne kadar kabul etmese de aynı zaman da hocam Doç.Dr. Servet TİMUR'a tartışmalı, yemekli, neredeyse zamanı unutarak yaptığımız ve benim için çok öğretici olan ve eminim (en azından kendim için) günü geldiğinde özlemle anacağımız saatler için; yani hem hocam hem ağabeyim hem de dostum olduğu için;

Beraber çalışmanın benim için çok büyük zevk olduğu dostlarım; Dr. Yük. Müh. Sebahattin GÜRMEN'e, Met.Y.Müh. Mesut EMRE'ye ve Met. Müh. Aybars GÜVEN'e gösterdikleri ilgi, destek ve yardımlarından çok bütün bunları neşe, sevgi ve muhabbetle yaptıkları için;

çok teşekkür ederim.

Kimyasal analizlerimi büyük bir titizlikle yapan Kimya Müh. sayın İnci KOL'a teşekkür ederim.

Çalışmalarımın bir kısmını yürüttüğüm TU Bergakademie Freiberg "NE-Metallurgie und Reinstoffe" bölümündeki Prof. Dr. M.STELTER ve Dr.-Ing. H.BOMBACH'a ve yurtdışı çalışmalarımın finansal destek sağlamış olan DAAD'ye teşekkür ederim

Bugünlere gelmemde büyük emekleri olan canım anacığım ve ailemin diğer üyelerine şükran ve minnetlerimi sunarım.

Şubat 2001

Gökhan ORHAN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
SEMBOL LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK İNCELEMELER	4
2.1. Bakır Kaplama	4
2.2. Nikel Kaplama	5
2.3. Kaplama Tesislerinin Şematik Yapısı	5
2.3.1. Yıkama İşlemi	6
2.4. Atıksu İşleme Yöntemleri	8
2.4.1. Nötralizasyon	8
2.4.2. Kimyasal Çöktürme	10
2.4.3. Kristalizasyon	11
2.4.4. Buharlaştırma	12
2.4.5. İyon Değiştirici Membran Yöntemleri	12
2.4.6. Difüzyon Diyalizi	13
2.4.7. Elektrodializ	15
2.4.8. Retardasyon (Asit Çevrimi)	17
2.4.9. İyon Değiştiriciler	19
2.4.10. Ters Osmoz	20
2.4.11. Elektroliz	21
2.4.11.1. Hücre Zaman Verimleri Yükseltilmiş Özel Elektroliz Hücreleri	28
2.4.11.2. Boyutsuz Parametreler	37
3. KONUyla İLGİLİ OLARAK DAHA ÖNCE YAPILAN ÇALIŞMALAR	45
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	51
4.1. Yuvarlanan Yığın Hücresi (Rollschichtzelle)	52
4.2. Döner Silindir Katotlu Hücre	56
4.3. Deneylerde Kullanılan Elektrolit Bileşimleri ve İncelenen Parametreler	59
4.4. Deneylerin Yapılışı	60
4.4.1. Kinematik Viskozite Ölçümü	60

4.4.2. Deneylerde Kullanılan Teçhizatlar	60
4.5. Kullanılan Analiz Teknikleri	61
4.5.1 Formaldehit ve NaOH Analizi	61
4.5.2 Serbest NaOH Analizi	61
4.5.3 Formaldehit Analizi	61
4.5.4 Quadrol Analizi	61
4.6. Grafiklerin Çizimi	62
5. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER	63
5.1. Yuvarlanan Yığın Hücre’de Gerçekleştirilen Deneyler	63
5.1.1. Sülfatlı Yıkama Sularından Bakırın Geri Kazanımı	63
5.1.2. Sülfatlı Yıkama Sularından Nikelin Geri Kazanımı	76
5.1.3. Kimyasal Bakır Kaplama Banyo Atıklarından Bakır Geri Kazanım Deneyleri	83
5.2. Silindirik Katotlu Hücrelerde Gerçekleştirilen Deneyler	102
6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	113
KAYNAKLAR	116
ÖZGEÇMİŞ	127

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1 : Bakır iyon konsantrasyonuna bağlı difüzyon limit akım değerlerinin değişimi	26
Tablo 2.2 : Farklı hidrodinamik şartlardaki limit akım değerleri ve difüzyon tabakası kalınlıkları	44
Tablo 3.1 : W.Blatt'ın Ni elektrolizine ait verileri	48
Tablo 3.2 : Cu ve Ni içerikli atıksuların ultra filtrasyon yöntemiyle arıtımı	50
Tablo 3.3 : Çeşitli elektroliz hücrelerine ait teknik-ekonomik veriler	50
Tablo 5.1 : Akım yoğunluğuna bağlı elektroliz parametrelerinin değişimi	67
Tablo 5.2 : Farklı elektroliz sıcaklıklarında elektroliz parametrelerinin değişimi	70
Tablo 5.3 : Farklı asit konsantrasyonlarında elektroliz parametrelerinin değişimi	74
Tablo 5.4 : Nikel geri kazanımında pH değerine bağlı elektroliz parametreleri	78
Tablo 5.5 : Nikel geri kazanımında sıcaklık ve akım yoğunluğuna bağlı elektroliz parametreleri	80
Tablo 5.6 : Kimyasal bakır kaplamada kullanılan bazı kompleks yapıcılar	83
Tablo 5.7 : Konsantrasyon ve sıcaklığa bağlı ölçülmüş kinematik viskozite değerleri	103
Tablo 5.8 : Konsantrasyon, sıcaklık ve devir sayısına bağlı olarak hesaplanmış teorik limit akım yoğunlukları ve boyutsuz parametreler	103

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : Bir metal kaplama tesisine ait temel proses akım şeması	6
Şekil 2.2 : Çok kademeli yıkamanın şematik gösterimi	7
Şekil 2.3 : Atıksu-elektrokimyasal arıtım arasındaki çevrim seçenekleri	8
Şekil 2.4 : pH değerine bağlı olarak metallerin çözünürlük değişimi	9
Şekil 2.5 : Farklı metal iyonlarının sıcaklıkla sudaki çözünürlük değişimleri	11
Şekil 2.6 : Şematik difüzyon diyalizi	13
Şekil 2.7 : Şematik bir elektrodializ hücresi	16
Şekil 2.8 : Anyon değiştirici örnekte, retardasyonda gerçekleşen olayların şematik gösterimi	18
Şekil 2.9 : Ters Osmozun şematik gösterimi	20
Şekil 2.10 : Sulu çözeltilerdeki metal ve hidrojen iyonlarının akım yoğunluğu-katot potansiyeli ilişkisini gösteren polarizasyon diyagramları	21
Şekil 2.11 : Elektrolit/elektrot faz sınırında akım yoğunluğuna bağlı olarak konsantrasyon değişimi	23
Şekil 2.12 : Çift tabaka yapısı	24
Şekil 2.13a: Akım yoğunluğu-potansiyel ilişkisi değişimi	26
Şekil 2.13b: Akım yoğunluğu-potansiyel ilişkisinin konsantrasyonla değişimi	26
Şekil 2.14 : Akım yoğunluğu-fazla voltaj ilişkisi	27
Şekil 2.15 : Swiss Rolle hücresinin şematik yapısı	31
Şekil 2.16 : Partikül katotlu sabit yatak hücresi	32
Şekil 2.17 : Kanal hücresinin şematik yapısı	32
Şekil 2.18 : Reconwin hücresinin şematik gösterimi	33
Şekil 2.19 : Eco-Cell hücresinin şematik yapısı	34
Şekil 2.20 : Akışkan yatak elektroliz hücresi	35
Şekil 2.21 : Waelz hücresinin şematik yapısı	36
Şekil 2.22 : Çubuklu değirmen hücresi (Schlagstabreaktor)	36
Şekil 4.1 : Yuvarlanan yığın hücresinin şematik gösterimi	52
Şekil 4.2 : Yuvarlanan yığın hücresindeki hareketlerin şematik yapısı	53

Şekil 4.3	: Granüllerin yığın içindeki hareketleri ...	54
Şekil 4.4	: Granül yüzeyinde oluşan difüzyon tabakası	54
Şekil 4.5	: Katot yığınının farklı dönüş hızlarındaki hareketleri	55
Şekil 4.6	: Yuvarlanan yığın hücresine ait deney setinin şematik yapısı	55
Şekil 4.7	: Deneylerin gerçekleştirildiği yuvarlanan yığın katotlu hücrenin fotoğrafı	56
Şekil 4.8	: Döner silindir katotlu hücrenin üst ayrıntısı	57
Şekil 4.9	: Döner silindir katotlu hücrenin kapak ayrıntısı	57
Şekil 4.10	: Döner silindirik katotlu hücreye ait deney setinin şematik yapısı	58
Şekil 4.11	: Döner silindirik katotlu hücreye ait fotoğraf	58
Şekil 5.1	: Elektroliz akım yoğunluğunun bakır kazanımına etkisi	65
Şekil 5.2	: Farklı akım yoğunluklarında bakırsızlaştırma eğrileri	66
Şekil 5.3	: Akım randımanının elektrolitte kalan bakır konsantrasyonu ile değişimi	68
Şekil 5.4	: Sıcaklığın bakır geri kazanımına etkisi	68
Şekil 5.5	: Amonyumsülfatlı bakır dağlama çözeltilerinden bakır geri kazanımında sıcaklığın etkisi	71
Şekil 5.6	: Katot çapının bakır geri kazanımına etkisi	71
Şekil 5.7	: Hücre devir hızının bakır geri kazanımına etkisi	73
Şekil 5.8	: Farklı hücre hızlarında (a) 4 dev/dak (b) 10 dev/dak katot granüllerinin hücre içindeki hareketleri	73
Şekil 5.9	: Asit konsantrasyonunun bakır kazanımına etkisi	74
Şekil 5.10	: Optimum şartlarda bakır geri kazanımında akım veriminin tüm reaksiyon süresince değişimi	75
Şekil 5.10b	: Optimum şartlarda bakır geri kazanımında akım veriminin ekonomik sınırlarda konsantrasyonla değişimi	75
Şekil 5.11a	: Nikele ait 25 °C sıcaklıktaki potansiyel-pH diyagramı	76
Şekil 5.11b	: Nikele ait 100 °C sıcaklıktaki potansiyel-pH diyagramı	76
Şekil 5.12	: Nikel kazanımının pH değerine bağlı olarak değişimi	77
Şekil 5.13	: Sıcaklık ve akım yoğunluğunun nikel kazanımına etkisi	79
Şekil 5.14	: Nikel geri kazanımında sıcaklık ve akım yoğunluğunun nikel kazanımına etkisi	80
Şekil 5.15	: Sıcaklığın nikel geri kazanımına etkisi	81
Şekil 5.16	: Katot granül çapının nikel geri kazanımına etkisi	82
Şekil 5.17	: Akım yoğunluğunun bakır geri kazanımına etkisi	85
Şekil 5.18	: Formaldehit miktarının bakır geri kazanımına etkisi	87
Şekil 5.19	: Formaldehit miktarının bakır geri kazanımına etkisi	87

Şekil 5.20 : Formaldehit varlığının bakır geri kazanımına etkisi	88
Şekil 5.21 : 12 saatlik deney sonucunda Quadrol, formaldehit ve bakır giderimleri	89
Şekil 5.22 : Farklı akım yoğunluklarında ve sıcaklıklarda quadrol ve formaldehit dekompozisyonları	91
Şekil 5.23a : Quadrol parçalanmasında formaldehit etkisi	91
Şekil 5.23b : Formaldehit içermeyen düşük konsantrasyonlardaki quadrolün elektrolitik parçalanması	91
Şekil.5.24a : Farklı sıcaklıklarda formaldehitin Cu[II] ile kimyasal reaksiyonu	92
Şekil 5.24b : Reaksiyona giren HCOH/Cu[II] oranları	92
Şekil 5.25 : Katot çapının bakır geri kazanımına etkisi	93
Şekil 5.26 : Bakır geri kazanımına pH ve sıcaklık etkisi	95
Şekil 5.27 : Quadrol ve bakır içeren elektrolitlerin sabit akım altındaki polarografik değişimleri	97
Şekil 5.28 : Bakır geri kazanımında pH ve sıcaklık etkisi	100
Şekil 5.29 : Bakır geri kazanımında akım yoğunluğunun etkisi	104
Şekil 5.30 : Sıyırıcı mesafesinin bakır geri kazanımındaki etkisi	105
Şekil 5.31 : Sıyırıcı mesafesinin katot potansiyel değişimine etkisi	107
Şekil 5.32 : Düşük katot devirlerinde sıyırıcı mesafesinin bakır geri kazanımındaki etkisi	108
Şekil 5.33 : Elektrolit sıcaklığının bakır geri kazanımındaki etkisi	109
Şekil 5.34 : Katot potansiyelinin zamana bağlı değişimi	110
Şekil 5.35 : Akım yoğunluğunun katot potansiyeli ile değişimi	110

SEMBOL LİSTESİ

A	: Amper
c_o	: Elektrolit konsantrasyonu
c_e	: Faz sınırındaki konsantrasyon değeri
D	: Difüzyon katsayısı
d	: Silindir katodun çapı
EMF	: Elektromotor kuvvet serisi
E_k	: Katot potansiyeli
F	: Faraday sabiti
g	: Yerçekimi ivmesi
Gr	: Grashof sayısı
i_D	: Akım yoğunluğu
i_L	: Limit akım
k	: Şarj transfer katsayısı
L	: Elektrot uzunluğu
Me	: Metal
Re	: Reynolds sayısı
Sc	: Schmidt sayısı
Sh	: Sherwood sayısı
St	: Stanton sayısı
U	: Çizgisel hız
q	: Spesifik elektrot yüzeyi
z	: Valans sayısı
λ₀	: İyon hareketliliği
Δc	: Konsantrasyon farkı
η	: Akım verimi
ξ (HZV)	: Hacim-zaman verimi
δ_N	: Difüzyon tabakası kalınlığı
ρ₀	: Çözeltinin bulk yoğunluğu
ρ_f	: Faz sınırındaki yoğunluk
v	: Kinematik vizkozite
($\vec{V}$)	: Vektörel hız
($\vec{N}$)	: Kütlesel akış

GALVANOTEKNİK ENDÜSTRİSİ ATIK ÇÖZELTİLERİNİN YÜKSEK KONVEKSİYONLU ELEKTROLİZ HÜCRELERİNDE DEMETALİZASYONU

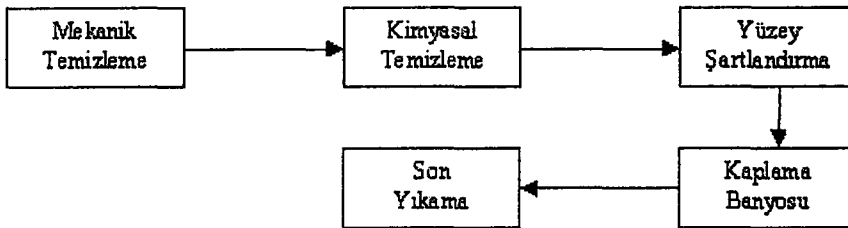
ÖZET

Metal kaplamalar, metallerin korozyona karşı korunmasında ve dekoratif görünüm kazandırmada çok eski zamanlardan beri kullanılan yöntemlerden biridir. Metal kaplama temelde, kaplanacak metalin katot olarak kullanıldığı bir redüksiyon elektrolizidir. Amaca yönelik olarak kullanılan farklı kaplama yöntemleri vardır ve genel prensipler aynı olmak üzere kaplama koşulları metalden metale büyük farklılıklar gösterir. Kaplama endüstrisi, metalurjik alanda ağır metal iyonu ile kirlenmiş atık çözeltinin oluştuğu en önemli sektörlerden biridir.

Kaplama sanayiinde oluşan atıksular öncelikle düşük metal iyon konsantrasyonlu yıkama suları iken aynı zamanda belirli zaman aralıklarıyla kirlenen banyoların değiştirilmesinden dolayı yüksek metal iyon konsantrasyonuna sahip atıklar da oluşmaktadır.

Kaplama Tesislerinin Şematik Yapısı :

Metal kaplama yapan tesise ait genel akım şeması Şekil 1 de verilmektedir. Toplam beş temel kademede gerçekleştirilen işlemler kaplamanın cinsine bağlı olmaksızın uygulanır. Prosesin çeşitli adımlarında atıksu üretilmesine rağmen, ağır metal iyonları içeren ve hacimce diğer proses adımlarındaki sulardan fazla olan proses suyu son yıkamada ortaya çıkar .



Şekil 1. Bir metal kaplama tesisine ait temel proses akım şeması

Yıkama İşlemi:

Kaplama banyolarından gelen atıksuların neredeyse tamamı, kaplanmış malzemenin banyodan alındıktan sonra üzerindeki kimyasalların uzaklaştırılması için yapılan yıkama adımıyla ortaya çıkar. Banyolarda kullanılan kimyasalların hepsi ya zehirli ya da zararlı olduğundan bu işlemin hem insan sağlığı hem de banyo işletmeciliği açısından titizlikle

yapılması gerekmektedir. Yıkamanın yeterli yapılamaması durumunda parça üzerinde görünümünü bozacak lekeler olacaktır. Ayrıca parça üzerinde kalan banyo kalıntıları malzemenin kullanım süresince bu bölgelerden tercihi olarak korozyona uğramasına neden olur. Bu olumsuz etkilerin giderilmesi için parça üzerindeki banyo çözeltisi, kaskatlı yıkama tekniği uygulanarak 1000 - 10.000 kez seyreltilecek şekilde yıkanır. Yıkama tiplerini; yerinde yıkama, akan suda yıkama ve kaskatlı yıkama olarak üçe ayırmak mümkündür.

Atıksu İşleme Yöntemleri:

Yıkama sularının işlenmesinde farklı yöntemler tek başlarına veya birbirleriyle kombine edilerek kullanılırlar. Bu yöntemler dayandıkları prensibe bağlı olarak

- a) Kimyasal yöntem,
- b) Fiziksel yöntem,
- c) Elektrokimyasal yöntem

Nötralizasyon ve kimyasal çöktürme kimyasal proses iken, buharlaştırma, ve kristalizasyon fiziksel, elektroliz ve elektrodializ ise elektrokimyasal prosesler arasında yer alır.

Atık suların elektrokimyasal yöntemlerle demetalizasyonu bu tez çalışmasının konusudur.

Düşük konsantrasyonlu çözeltilerin elektrokimyasal proseslerde işlenme prensibi:

Atık suyun sürekli olarak ortaya çıktığı sistemlerde temizleme hızı yüksek olmalıdır. Günümüzde, atık suların işlenmesinde elektroliz metodu, kaplama hızına uygun olarak, ya tek başına ya da diğer metotlarla kombine olarak uygulanmaktadır. Bir elektroliz sisteminde yüksek hızda metal kazanımı ancak elektrolit ve elektroliz hücresinin uygun şekilde ayarlanması ile mümkündür. Bu tez kapsamında, elektroliz sistemleri ve koşulları, gerek dizayn gerekse işlenen çözeltilerin çeşitliliği ile ilişkili parametreler açısından incelenmektedir.

Bir elektroliz sisteminde, proses hızını etkileyen en önemli adım, elektrolit/elektrot arayüzeyine ulaşan iyon miktarı ve bu iyonların gerçekleştirdikleri ara kademeler ve nihai olarak redüksiyondur. Elektrokimyasal proseslerde, dönüşen maddelerin çözelti içinden elektrotlara iletilmesi ve elektrotlarda oluşanların da çözeltiye kolayca ulaşabilmesi gerekmektedir. Elektrot/elektrolit arayüzeyini mercek altına alırsak; kütle transferi olarak adlandırılan bu karşılıklı taşınım olaylarında başlıca üç olanak söz konusudur.

- Elektrotlar arasındaki elektriksel alanda iyon göçü, migrasyon
- Elektrot/elektrolit arayüzeyinde iyon yayılması, difüzyon
- Elektrot/elektrolit arasında oluşan veya oluşturulan bağıl hareket, konveksiyon.

Difüzyon tabakasının kalınlığı her ne kadar difüzyon katsayısına ve çözelti viskozitesine bağlı ise de onu esas etkileyen faktör karıştırmanın türü ve yeğinliğidir. Elektrot ile elektrolit birbirlerine karşı ne kadar şiddetle hareket ettirilirse difüzyon tabakası kalınlığı o kadar azalır. Ancak tabaka kalınlığı hiç bir zaman elektroliz akımının şiddetine bağlı değildir. Elektroliz banyosuna uygulanan gerilimin yükseltilmesiyle artan akım

yoğunluğu faz sınırındaki konsantrasyon değerinin (c_e) azalmasına yol açar, ancak c_e değeri sıfırın altına düşemez. Bu durumda banyo gerilimini yükseltme yoluyla elektroliz hızı arttırılamaz (sistemden daha fazla akım geçirilemez); yani limit akım yoğunluğuna ulaşılmıştır. Böylece 1. Fick kanunu uyarınca

$$i_L = zFD \frac{c_0}{\delta_N}$$

eşitliği yazılabilir.;

$$\frac{i}{zF} = D \frac{c_0}{\delta_N}$$

Aynı ifadenin şeklinde yazılmasıyla elektriksel büyüklüklerin hidrodinamik büyüklüklere denk olduğu açıkça gösterilebilmektedir. Limit akım yoğunluğu mevcut karıştırma koşullarında metal ayrışmasının maksimum hızına karşılık gelir ve yalnızca kütle transferi koşullarının iyileştirilmesiyle yükseltilebilir.

Düşük konsantrasyonlu çözeltilerle çalışmak çok önemli iki teknolojik sorunun üstesinden gelmeyi gerektirir:

1. Prosesin tamamını ekonomik kılabilmek için sistemin hacim–zaman verimi
2. Mümkün olan en düşük difüzyon tabakasına (δ_N) sahip olmalı

Bu nedenlerle düşük konsantrasyonlu çözeltilerin elektrokimyasal işlenmesinde teknolojik çözüm; “egzotik hücreler” olarak tanımlanan özel elektroliz düzeneklerinde bulunmuştur. Zamanı kısaltmanın yani elektroliz akımını yükseltmenin başlıca iki yolu vardır:

- 1) Elektrot yüzeyini büyütmek (böylece akım yoğunluğunu yükseltmeksizin akım şiddetini, dolayısıyla birim zamanda ayrışan madde miktarını arttırmak)
- 2) Elektrot/elektrolit bağlı hareketini yani konveksiyonu arttırmak (böylece difüzyon tabakasını inceltip, difüzyon yolunu kısaltmak).

Birinci seçeneğin ağırlıklı olarak uygulandığı en tipik düzenekler Swiss-Roll Cell ve yığılma partikül katotlu hücrelerdir. Bununla beraber ikinci seçeneğe örnek olarak kamnal hücreleri, disk veya silindir katotlu hücreler, gaz çıkarımlı hücreler ve ultrasonik hücreler verilebilir. Akışkan yataklı hücreler, schlagstabreaktor, walzrohrzelle ve rollschichtzelle bu iki sistemi kombine ederek çalışan sistemlerdir.

Bu tez çalışması çerçevesinde kullanılan elektroliz sistemleri :

- Yuvarlanan yığın hücresi
- İTÜ Metalurji ve Malzeme mühendisliği Bölümü Üretim Metalurjisi laboratuvarlarında geliştirilen döner silindir katotlu elektroliz hücresi

Düşük konsantrasyonlu bakır sülfat çözeltilerinden bakır geri kazanımı:

Bu doktora çalışmasında, durulama ve dağlama çözeltilerinden metalik değerlerin kazanılmasına yönelik olarak elektrolitik metotlar tercih edilmiştir. Geri kazanımın teknolojik uygulama sınırlarını ve ekonomik kriterlere uygunluğunu araştırmak amacıyla farklı tesislerin çözeltileri simüle edilmiştir. Her biri tekrarlı olarak gerçekleştirilen deneylerde, 5 ve 10 g/l Cu^{2+} içeriği sabit tutulmak üzere aşağıdaki parametreler incelenmiştir:

- katodik akım yoğunluğu ($325 - 650 \text{ A/m}^2$)
- elektrolit sıcaklığı ($20 - 65^\circ\text{C}$)
- farklı katot granül çapları (ϕ 5, 7, 9 mm ve karışımlar)
- hücre devir hızı (2,4,10 dev/dak)
- H_2SO_4 konsantrasyonu ($10 - 300 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4$)

Yuvarlanan katotlu hücrede 10 g/l Cu^{2+} , 150 g/l H_2SO_4 başlangıç konsantrasyonlu bakır sülfat çözeltisinden bakır geri kazanmak amacıyla gerçekleştirilen deneylerde maksimum metal geri kazanımı için saptanan optimum koşullar: 325 A/m^2 akım yoğunluğu (5 Amper), oda sıcaklığı, katot olarak 450 cm^3 hacminde 5 mm çapında bakır kürecikler ($\Delta l_{\text{anot-katot}}=3 \text{ cm}$) ve 4 devir/dakika hücre devinimidir. Anot olarak aktifleştirilmiş titanyum yüzey kullanılmıştır. Bu şartlar altında 6.5 saat süreyle devam eden elektroliz sonrası nihai bakır konsantrasyonu 5 ppm'e düşmüştür. Bakırın %99.95'i toplam %68 akım verimi ve 4.4 kWh/kg Cu enerji tüketimi ile geri kazanılmıştır. Aynı bakır konsantrasyonuna sahip ancak 10 g/l H_2SO_4 içeren elektrolitin optimize edilen bu şartlar altındaki 7 saat süren elektrolizinde nihai konsantrasyon 5 ppm dir. Akım verimi %65, spesifik enerji tüketimi ise 5.6 kWh/kg Cu dır.

Düşük konsantrasyonlu nikel sülfat çözeltilerinden nikel geri kazanımı:

Nikel içeren çözeltilerin demetalizasyon deneylerinde aşağıdaki parametreler incelenmiştir :

- elektrolitin pH değeri (2.25–5.90),
- katodik akım yoğunluğu ($130-325 \text{ A/m}^2$),
- elektrolit sıcaklığı ($20-65^\circ\text{C}$),
- farklı katot granül çapları (ϕ 5, 7, 9 mm ve karışımlar)

Deneysel çalışmaların sonucunda; nikel elektrolitin $\text{pH} = 5.5 \pm 0.05$ değerinde, 50°C 'de, 325 A/m^2 akım yoğunluğunda, 450 cm^3 hacminde 5 mm nikel granüllerinin katot olarak kullanıldığı elektroliz şartlarında başlangıç konsantrasyonu 2 g/l Ni^{2+} , 1g/l H_3BO_3 olan çözeltilerden %74 akım verimiyle nikelin %90'nı 4.2 kWh/kg Ni enerji tüketimi ile geri kazanılmıştır.

Kimyasal bakır kaplama banyo atıklarından bakırın geri kazanılması:

Kimyasal bakır kaplama tesislerinin atık banyoları ve yıkama sularının yuvarlanan katotlu hücrelerde elektrokimyasal olarak işlenmesinde, 130 A/m^2 akım yoğunluğunda,

oda sıcaklığında, 3 mm çapındaki katot granüllerinin kullanımında elektrolitte formaldehit varlığında bakırın tamamı %85 akım verimiyle geri kazanılmıştır. Toplam spesifik enerji tüketimi 3.03 kWh/kg Cu'dır. Diğer şartları sabit tutarak 5 mm çapındaki granüllerin katot olarak kullanılması durumunda ise bakırın tamamı (nihai konsantrasyon 0.1 ppm) %75'lik akım verimiyle ve 4.4 kWh/kg Cu spesifik enerji tüketimiyle geri kazanılmıştır. Elektrolit içerisinde formaldehitin bulunmadığı durumlarda ise elektroliz sonrası nihai bakır konsantrasyonu 5 ppm olması durumunda akım verimi %62 ve spesifik enerji tüketimi 6.02 kWh/kg Cu'dır.

Formaldehitin bozulması, akım yoğunluğundan çok elektrolit sıcaklığına bağlıdır. 50°C ve 130 A/m² akım yoğunluğunda formaldehitin elektrolit içinde tamamen bozunması için 7.5 saat gerekirken 325 A/m² akım yoğunluğunda ve oda sıcaklığında formaldehit konsantrasyonunun sıfırlanması için gereken süre 9 saattir. 50°C ve 130 A/m² de 1 g formaldehitin bozunması için gereken enerji 1.7 A h iken , bu değer 325 A/m² ve 20°C'de 5 Ah'e çıkar. Bakırın optimum kazanım şartlarında ise (130 A/m²- 20°C) 1 g formaldehitin bozunması için gereken enerji 2-2.2'tir.

Quadrolün parçalanmasını etkileyen parametreler; akım yoğunluğu, elektrolitteki formaldehit varlığı ve sıcaklıktır. 30 g/l başlangıç konsantrasyonundaki quadrolün 325 A/m² – oda sıcaklığı şartlarında gerçekleştirilen elektrolizinde şayet elektrolit formaldehit içeriyorsa quadrol konsantrasyonu 24 saat sonra sıfırlanırken, formaldehitsiz elektrolit için bu değere 14 saatte ulaşmak mümkündür. 1 g quadrolün parçalanması için gerekli enerji 0.6-1 A h arasında değişir.

Düşük konsantrasyonlu bakır sülfat çözeltilerinden bakır geri kazanımı:

Döner silindir katotlarla gerçekleştirilen bakırsızlaştırma deneylerinde 5 g/l Cu²⁺ ve 7.5 g/l H₂SO₄ içeren elektrolitin 1000 A/m² akım yoğunluğunda 60°C yaklaşık 90 dakikalık elektroliz işlemi sonucunda, %80 akım verimi ve 3.2 kWh/kg Cu spesifik enerji tüketimi ile nihai konsantrasyon 3 ppm değerine düşmüştür. Düşük konsantrasyonlarda yüksek akım verimi; katodun üzerinde ayrışan dendritik yapıdaki bakırın katoda 1 mm mesafedeki bir sıyrıcı sayesinde katot yüzeyinden uzaklaştırılmasıyla sağlanmıştır.

Böylece döner elektrot hem hücre içindeki hidrodinamik şartları iyileştirirken hem de sıyrıcı sayesinde büyüyen yüzeyinden dolayı hücrede geçerli olan hidrodinamik şartlardaki teorik limit akımın 9-10 kat üstünde bu akım veriminde hissedilir ölçüde değiştirmeyecek kadar hidrojen çıkararak çalışabilmektedir.

DEMETALIZATION OF GALVANOTECHNIQUE INDUSTRIES' WASTE SOLUTIONS IN HIGHLY CONVECTIONAL ELECTROLYSIS CELLS

SUMMARY

Metal plating has been historically used for the protection of metals and decorative purposes. In fact, it is a reduction electrolysis where the metal to be plated is the cathode. There are different plating techniques, conditions of which deviate from one metal to another, although basic principles remain the same. Plating industry is one of the most important sectors in the field of metallurgy, where great amounts of waste solutions laden with heavy metal ions materialize.

Although, waste solutions come out in plating industry are primarily the rinse waters with low metal ion contents, waste solutions containing high metal contents also form when the old metal baths are replenished.

Structure of the Plating Plants:

Schematic of a typical plating plant is given in Figure 1. As seen, there are five major steps applied independently from the type of the plating. Even though, spent solutions form in every step of the process, "final rinsing" step produces spent solutions of the largest volume containing heavy metal ions.

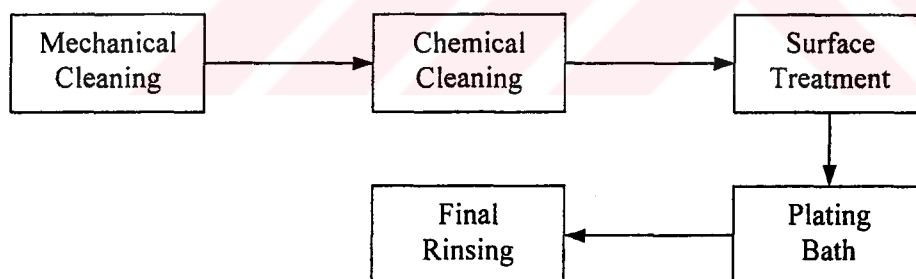


Figure 1. Schematic layout of a typical plating plant.

Rinsing Operation:

Almost all the waste solutions, coming from plating baths, form during the final rinsing of the plated product to get rid of the chemicals on its surface. Rinsing operation must be carried out with utmost care, both from the viewpoints of human health and a conscientious plant management, as all the chemicals used in baths are either poisonous or hazardous to human health. Objectionable stains will form on the surfaces of finished products if insufficient rinsing is performed. Moreover, chemicals left on the surfaces will cause preferential corrosion of the object from these regions. Bath solutions on the plated product must be so rinsed that it becomes diluted 1,000 to 10,000 times, in order to eliminate these negative effects. There are three types of rinsing: in-situ rinsing, rinsing with running water and cascaded rinsing.

Methods of Waste Solution Processing:

There are various methods available for the processing of waste solutions, which are either employed distinctly or in combination thereof. These methods can be separated into three groups based on their principles:

- a) Chemical processes,
- b) Physical processes,
- c) Electrochemical processes.

Methods such as naturalization and chemical precipitation are considered as chemical processes, while evaporation and crystallization are physical; electrolysis and electrodialysis are electrochemical.

Demetalization of the waste solutions will be carried out via electrochemical methods (namely: electrolysis) within the framework of this thesis.

Principles of the Electrochemical Processes for Solutions of Low Concentration:

Purification speed must be high in systems where the waste solutions are produced continuously. Today, electrolysis is utilized either alone or in combination with other methods in order to treat waste solutions at a speed matching up with the plating. High-speed metal recovery in an electrolysis system is only possible by the appropriate adjustments of the electrolyte and electrolysis cell. Within the framework of this thesis, electrolysis systems and their conditions are investigated, both from the viewpoints of design and other parameters related with the types of treated solution.

In an electrolysis system, the most important steps determining the process speed are the amount of ions reaching the electrode/electrolyte interface, intermediate reactions of these ions, and finally the reduction reaction. In electrochemical processes, exchangeable materials exist in the solution must easily reach to the electrodes, while those formed on the electrodes should simply return to the electrolyte. Three possible mass transport steps appear when considering the electrode/electrolyte interface:

- transfer of ions in the electrical field between the electrodes (migration),
- diffusion of ions on electrode/electrolyte interface (diffusion), and
- relative motion, either exist or forced externally between the electrode and electrolyte (convection).

Motion of ions is controlled by the diffusion mechanism in the electrolysis of dilute solutions. The chief factor affecting the thickness of the diffusion layer is the type and intensity of the stirring applied to the solution, although it also depends on the diffusion coefficient and viscosity of the solution. Its thickness decreases by the increased stirring, though, by no means affected by the applied current density. Increased current densities -as a result of increased potential difference applied to the electrolysis cell, cause concentration on the phase boundary to drop, though never reaching zero. In conclusion, it is impossible to accelerate the electrolysis speed by increasing the potential difference (passed current cannot be increased) and thus a "limiting current density" value is reached. Fick's first law states:

$$i_L = zFD \frac{c_0}{\delta_N} \quad [1]$$

Re-arranging it gives:

$$\frac{i}{zF} = D \frac{c_0}{\delta_N} \quad [2]$$

indicating that the electrical quantities would be equal to the hydrodynamic quantities. Limiting current density, in fact, corresponds to the maximum metal deposition speed attainable from the solution under the stirring conditions at hand, and can only be increased by the improved mass transfer conditions.

Two technological problems must be overcome when handling the solutions of low concentration:

1. Volume-time efficiency must be increased in order to make the whole process economical, and
2. The lowest possible diffusion layer thickness (δ_N) must be attained.

Thus, specifically arranged electrolysis cells (so-called: “the exotic cells”) emerge as the technological breakthrough for the electrochemical treatment of dilute solutions. There are two ways to increase the current density:

1. increasing the electrode surface (thus, higher current could be applied without increasing the current density and eventually larger amounts of material would be deposited per unit time),
2. increasing the relative motion between electrode and electrolyte, i.e. increasing the convection (causing thinner diffusion layer and shorter diffusion path).

Swiss-Roll Cells and Packed-Particle Cathode Cells are the typical systems where the first option is utilized primarily. Meanwhile, channel cells, cells with disc or cylindrical cathodes, gas-sparging cells, cells with gas blowing cathodes and ultrasonically vibrating cells are the examples of the second type. Examples to the systems, which combine these two types, are; fluidized bed cells, cells with rod mills (schlagstabreaktor), walzrohrzelle and rollschichtzelle.

Electrolysis systems used within the framework of this thesis are:

- mobile and packed-particle cathode cells
- rotating cathode cell, manufactured on a pilot scale in the Extractive Metallurgy Laboratories of Metallurgy and Materials Engineering Department at I.T.U.

Recovery of Copper from the Copper Sulfate Containing Rinse Waters:

Electrolytic methods were preferred in this doctoral research, when recovering the metallic values from this type of rinsing waters and etching solutions. Solutions of different plants were simulated in order to investigate the technological applicability range of recovery and its appropriateness to the economical criteria. Following parameters were studied by the experiments -each repeated twice, while keeping the 5 and 10 g/l Cu^{2+} content constant:

- cathodic current density (325–650 A/m^2),
- electrolyte temperature (20–65°C),
- different cathode granule diameters (5, 7, 9 mm and their mixtures),

- rotational speed of the cell (2, 4, 10 min⁻¹),
- H₂SO₄ concentration (10–300 g/l).

Optimized parameters for the maximum metal recovery are found to be as: room temperature, cathode material of copper particles with 5 mm diameter (450 cm³), activated titanium anode ($\Delta l_{\text{anode-cathode}} = 3$ cm) and a rotational speed of 4 min⁻¹. Under these conditions, the final copper concentration dropped to 5 ppm from the initial value of 10 g/l Cu²⁺ (150 g/l H₂SO₄), at the end of 6.5 h electrolysis period. A 99.95% of copper recovery was obtained at a 68% current efficiency and 4.4 kWh/kg Cu energy consumption. However, 5 ppm final copper concentration was reached at the end of 7 hours of electrolysis, starting with an initial solution of 10 g/l H₂SO₄, although the copper content was the same (10 g/l). The current efficiency attained was 65%, at a specific energy consumption of 5.6 kWh/kg Cu, in this case.

Recovery of Nickel from the Nickel Sulfate Containing Rinse Waters:

Following parameters were investigated during the de-metalization experiments of nickel containing solutions:

- pH value of the electrolyte (2.25–5.90),
- cathodic current density (130–325 A/m²),
- electrolyte temperature (25–65°C),
- different cathode granule diameters (5, 7, 9 mm and their mixtures).

As a result of the experimental work, 90% of the nickel was recovered at a 74% current efficiency and 4.2 kWh/kg Ni energy consumption, from the solutions containing 2 g/l nickel initially. Conditions of the electrolysis were: pH = 5.5±0.05, 50°C temperature, 325 A/m² current density and 5-mm-diameter cathode granules, occupying 450 cm³ volume.

Recovery of Copper from the Waste Solutions of Chemical Copper Plating Baths:

Copper recovery curve corresponding to the conditions optimized by the experiments where the waste solutions of chemical copper plating baths, containing 2.3 g/l Cu, 2.5 g/l HCOH and 30 g/l quadrol are treated.

Approximately 100% of copper recovery was reached, accompanied with 85% current efficiency and 3.03 kWh/kg Cu specific energy consumption, in the electrolysis of waste solutions of chemical copper plating baths, containing formaldehyde, carried out in “Rollschichtzelle” and by using 3 mm-diameter cathode granules at 130 A/m² current density and at room temperature. On the other hand, when 5 mm-diameter cathode granules were utilized, while keeping the other conditions constant, 100% copper recovery was accomplished, but this time with a 75% current efficiency and 4.4 kWh/kg Cu specific energy consumption. In the case where the electrolyte did not contain formaldehyde, final copper concentration of 5 ppm was reached with 62% current efficiency and 6.02 kWh/kg Cu specific energy consumption.

Disintegration of formaldehyde is more closely related with the electrolyte temperature than the current density. Formaldehyde completely decomposes at the end of nine-hour electrolysis, carried out at room temperature and at 325 A/m² current density while it takes only 7.5 hours if the electrolysis is conducted at 50°C

temperature and at 130 A/m^2 current density. Required energy for 1 g formaldehyde to decompose is 1.7 A h at 50°C temperature and at 130 A/m^2 current density, while it reaches to 5 Ah at 20°C temperature and at 325 A/m^2 current density. Under the optimum copper recovery conditions (20°C , 130 A/m^2), 2-2.2 A h energy is required for formaldehyde to decay.

The parameters affecting the decomposition of quadrol are current density, existence of formaldehyde in the electrolyte and the temperature. Although, 24 hours of electrolysis is required for solutions containing formaldehyde, at 325 A/m^2 current density and at room temperature for quadrol to disintegrate fully, only 14 hours of electrolysis is satisfactory when the solution has no formaldehyde. Required energy for 1 g quadrol to decompose is between 0.6 and 1 A h.

Recovery of Copper from the Copper Sulfate Containing Rinse Waters:

In copper recovery experiments, carried out with rotating cylindrical cathodes, final copper concentrations of 3 ppm were reached with 80% current efficiency and 3.2 kWh/kg Cu specific energy consumption, by the electrolysis of solution containing 5 g/l Cu^{2+} and $7.5 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4$, at 60°C and 1000 A/m^2 current density for 90 minutes. High current efficiencies, reached at low concentrations, could be achieved by scraping the dendrites of copper deposits with a Plexiglass plate, positioned and fixed exactly 1mm away from the cathode surface.

The rotating electrode not only improves the hydrodynamic conditions in the cell but it also permits working at current densities which are 9 to 10 times higher than the theoretical limiting current valid for the shiny cylindrical cathodes, by keeping the length of dendrites (and thus, the enlarged cathode surface) constant, on account of the scraper. Meanwhile, hydrogen evolution was allowed to sustain up to a certain degree, above which it would disturb the current efficiency noticeably.

1.GİRİŞ

Çevre bilinci, endüstrileşme sürecinde 1973 yılına kadar başka bir deyişle çevre ile uyumlu çalışma ya göz ardı edilmiş ya da hiç dikkate alınmamıştır [1]. (Avrupada su arıtımının uyarı olmaktan yasa haline dönüştürülmesi 1976, ABD’de atık su konsantrasyon sınırlarının belirlenmesi 1975, uygulanması 1977) [2-4]. Yetmişli yıllarda “her ne pahasına olursa olsun üretim” mantığı 80’li yıllarda yerini “çevreyle uyumlu üretim” sloganına bırakmıştır. 90’lı yıllarda ise çevre bilinci –çevre dostu üretim- kavramları dünyanın neresinde olursa olsun üretim yapan endüstrileri bağlayan standartlar (EN ISO 14000 vb) yoluyla toplumlardan topluma değişen bir kavram olmaktan çıkmış ve alıcı durumundaki gelişmiş ülkelerin ticari baskısı ile yaptırımlar haline gelmiştir.

Bu standartlaşma sadece gelişmiş ülkelerdeki firmaların karşı karşıya kaldıkları bir durum değil, bu ülkeler ile her türlü ticari ilişkide bulunan ülkeler için de geçerli katı ve kesin uygulamalardır. Yasalar yoluyla artan çevresel baskıların en yoğun hissedildiği ülkeler, gelişmekte olan ve AB adayı ülkelerdir. Bu nedenle, AB üyelik sürecinde bulunan ülkemizde çevre dostu üretim yapmak bir zorunluluktur.

Ülkemizde var olan diğer tüm sanayii kolları gibi metalurji sektörü de bu olguya konunun hassasiyetine uygun olarak yaklaşmalıdır. Metalurji sanayi atıkları temelde iki ana gruba ayrılabilir. Bunlar;

1. Çeşitli metal üretim proseslerinde ortaya çıkan ve proses dışında değerlendirilme zorunluluğu olan katı atıklar ile; içerdikleri değerli metaller nedeniyle servis sürelerinin dolmasından sonra işlenecek olan çeşitli hurdalar,
2. Bir veya birden fazla türden metal iyonu içeren seyreltik çözeltiler gerek zorunlu proses atıkları (Galvanoteknik Endüstrisi) gerekse düşük tenörlü cevherlerden elde edilen elektrolitler şeklinde ortaya çıkan sıvı atıklardır. Bu özelliğe sahip çözeltilerin kimyasal ve/veya metalurjik yollarla işlenmesi genelde şu amaca yöneliktir; Çevre kirliliğine yol açmayacak nitelikte

atılabilir artık üretmek ve demetalize edilmiş çözeltiyi kullanılabilir su durumunda sisteme geri döndürerek işlem maliyetlerini azaltmak, kirliliğe yol açan iyonları redükleyerek rafine edilebilir ya da doğrudan satılabilir metale dönüştürmek.

Otomotiv, elektronik, savunma, inşaat, beyaz ve kahverengi ev eşyaları ve diğer pek çok kitlesel sanayi üretiminin temeli olan metal sektöründe, ağır metal iyonu içeren atık çözeltiler, işlem prosesine bağlı olarak çok farklı ve miktarsal olarak da ihmal edilemeyecek boyuttadır. Metalurji alanında özellikle galvanizhaneler, dekapaj atölyeleri, anodizasyon işletmeleri, sıcak daldırma ile kaplama işletmeleri, ısıtma tesisleri, akü fabrikaları, emaye işletmeleri, lak ve boya atölyeleri en fazla atık su oluşturan alt sektörlerdir.

Metal iyonları içeren bir işletme atık suyunun değerlendirilmesinde uygulanacak teknoloji şu kriterlere bağlıdır [3-10];

- Atık su miktarı,
- Atık suyun içerdiği maddelerin toplam konsantrasyonu,
- Atık suyun içerdiği tehlikeli ve zehirli iyon ve maddelerin konsantrasyonu,
- İşletmenin olanakları,
- Ön akışlarda izin verilebilen maksimum konsantrasyon sınırı,
- Taze su hazırlama ve satın alma maliyeti

Bununla beraber, atık su içinde bulunan metal iyonunun cinsine bağlı olarak uygulanması gereken teknoloji ve inilmesi gereken alt sınır değerleri de önemli bir kriteri oluşturmaktadır. Atık sularda bulunan civa, kadmiyum ve bileşikler çok zehirli olarak sınıflandırılır ve 1. Grupta yer alırlar. Bu gruptaki metal ve bileşikler atık sudan mutlaka tam olarak temizlenmelidir. Siyanür, florür, amonyak, nitrit ve kaplamacılıkta çok sık olarak kullanılan bakır, nikel, krom, çinko, kurşun, kalay, gümüş ve elementel borun atık sulardaki konsantrasyonlarının kabul edilebilir değerlere düşürülmesinin yeterli olduğu kabul edilmektedir. Ancak 2. Grupta yer alan metallerin üst sınır değerleri sabit olmayıp sürekli gelişen teknolojilere paralel olarak güncelleştirilmektedir [2,3,5,10-14].

Bu araştırma kapsamı içinde yapılan deneylerle, 2. Grup metallere dahil olan ve kaplama sektöründe çok yaygın kullanılan bakır ve nikel iyonları, formaldehit gibi çok zehirli reaktifler, ve NNN'-Tetrakis-2-hydroxipropylethylendiamin (quadrol)

gibi kompleks yapıcılar içeren farklı işlem ve işletmelere ait endüstriyel atık sulardan elektrolitik yöntemlerle metalik değerlerin geri kazanılması ve atık suyun iyon içeriğinin standartlarda izin verilen değerlere getirilmesi için gerekli çalışma koşullarının belirlenmesine çalışılmıştır. Deneysel çalışmalarda klasik sistemler yerine hızlı madde transferine olanak sağlayan hareketli katot ve hareketli hücre-katot sistemleri dizayn edilerek bu sistemlerin çalışma ve ekonomik parametreleri araştırılmıştır.



2. TEORİK İNCELEMELER

Metal kaplamalar, metallerin korozyona karşı korunmasında ve dekoratif görünüm kazandırmada çok eski zamanlardan beri kullanılan yöntemlerden biridir. Metal kaplama temelde, kaplanacak metalin katot olarak kullanıldığı bir redüksiyon elektrolizidir. Amaca yönelik olarak kullanılan farklı kaplama yöntemleri vardır ve genel prensipler aynı olmak üzere kaplama koşulları metalden metale büyük farklılıklar gösterir. Kaplama endüstrisi, metalurjik alanda ağır metal iyonu ile kirletilmiş atık çözeltinin olduğu en önemli sektörlerden biridir.

Kaplama sanayiinde oluşan atıksular öncelikle düşük metal iyon konsantrasyonlu yıkama suları iken aynı zamanda belirli zaman aralıklarıyla kirlenen banyoların değiştirilmesinden dolayı yüksek metal iyon konsantrasyonuna sahip atıklar da oluşmaktadır.

Bu tez kapsamında incelenen bakır, nikel ve akımsız bakır kaplama banyolarının bileşimleri ve çeşitleri aşağıda verilmektedir.

2.1. Bakır Kaplama :

Bakır, bir metal üzerine dekoratif veya koruma amaçlı kaplanır. Bakırın, korozyona karşı direnci yüksek olmasına rağmen atmosfere açık ortamda karararak lekelenebileceğinden bazı özel uygulamalar dışında dış kaplama malzemesi olarak genellikle kullanılmaz. Bakır kaplama, genellikle nikel ve krom kaplamanın altına bu kaplamaların iyi yapışmasını sağlamak ve dökülmesini önlemek amacıyla 3-5 mikron seviyesinde ara tabaka olarak uygulanır. Bakır kaplamada en çok kullanılan banyo türleri aşağıda belirtilmiştir.

a) Sülfatlı Bakır Banyoları : Temel banyo bileşenleri [15,16];

Cu^{2+} : 50-65 g/l, serbest asit $(\text{SO}_4)^{2-}$: 70-100 g/l

b) Siyanürlü Bakır Kaplama Banyoları: Siyanürlü bakır kaplama banyolarının bileşimi [15,17]; $\text{Cu}(\text{CN})_2$: 22.5 g/l, NaCN : 33.5 g/l, serbest siyanür $(\text{CN})^-$: 7.5 g/l, Na_2CO_3 : 15-20 g/l

c) Akımsız Bakır Kaplama Banyoları: Kimyasal bakır kaplama banyolarının bileşimi [4,9,15,18]; Quadrol veya EDTA : 25-30 g/l, Cu^{2+} : 2-5 g/l, Formaldehit: 2.5-3 g/l, NaOH : 8-10 g/l

2.2. Nikel Kaplama :

Atmosferik korozyona direnci yüksek olan nikel kaplamalar dekoratif ve korozyona karşı korunma amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Nikel kaplama çelik, pirinç ve çinko üzerine olduğu gibi alüminyum ve magnezyum alaşımlarının kaplanması ve krom kaplamaların alt kaplaması olarak kullanılır. Nikel kaplamada kullanılan banyo türleri;

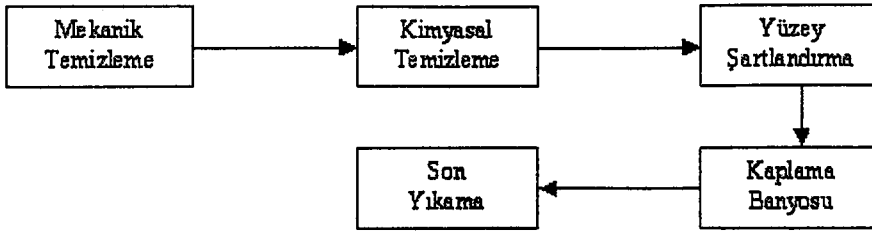
a) Watts Banyoları : Temel banyo bileşenleri [15,16,19]; Ni^{2+} : 40-50 g/l, nikel klorür ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) : 45-75 g/l, borik asit (H_3BO_3) : 22-30 g/l

b) Klorürlü Nikel Banyoları : Temel banyo bileşenleri [15]; nikel klorür ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) : 98-100 g/l, HCl : 5-10 g/l

c) Sülfatlı Nikel Banyoları : Temel banyo bileşenleri [15,20,21]; Ni^{2+} : 20-25 g/l, H_2SO_4 : 0-100 g/l, H_3BO_3 : 45 –70 g/l

2.3. Kaplama Tesislerinin Şematik Yapısı :

Metal kaplama yapan tesise ait genel akım şeması Şekil 2.1 de verilmektedir. Toplam beş temel kademedeki gerçekleştirilen işlemler kaplamanın cinsine bağlı olmaksızın uygulanır [3,22-24]. Prosesin çeşitli adımlarında atıksu üretilmesine rağmen, ağır metal iyonları içeren ve hacimce diğer proses adımlarındaki sulardan fazla olan proses suyu son yıkamada ortaya çıkar [3,4].



Şekil 2.1 Bir metal kaplama tesisine ait temel proses akım şeması [3,22].

2.3.1. Yıkama İşlemi

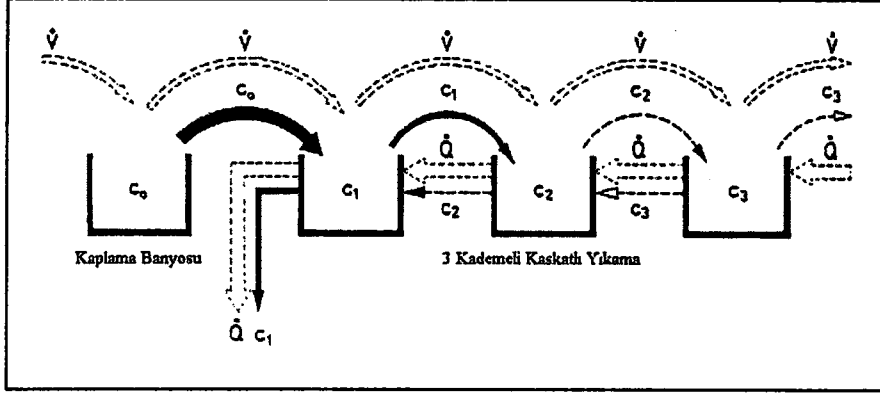
Kaplama banyolarından gelen atıksuların neredeyse tamamı, kaplanmış malzemenin banyodan alındıktan sonra üzerindeki kimyasalların uzaklaştırılması için yapılan yıkama adımıyla ortaya çıkar. Banyolarda kullanılan kimyasalların hepsi ya zehirli ya da zararlı olduğundan bu işlemin hem insan sağlığı hem de banyo işletmeciliği açısından titizlikle yapılması gerekmektedir. Yıkamanın yeterli yapılamaması durumunda parça üzerinde görünümünü bozacak lekeler olacaktır. Ayrıca parça üzerinde kalan banyo kalıntıları malzemenin kullanım süresince bu bölgelerden tercihli olarak korozyona uğramasına neden olur. Bu olumsuz etkilerin giderilmesi için parça üzerindeki banyo çözeltisi, kaskatlı yıkama tekniği uygulanarak 1000 - 10.000 kez seyreltilecek şekilde yıkanır [3,4,25].

Yıkama tiplerini; yerinde yıkama, akan suda yıkama ve kaskatlı yıkama olarak üçe ayırmak mümkündür [3,4,26].

Klasik yıkamada parça, su ile dolu bir kap içerisinde durulanır. Zaman içerisinde metal iyonu konsantrasyonu artan yıkama suyu bir iyon değiştiriciden geçirilerek tekrar yıkama teknesine verilir. Böylece yıkama suyunun çevrimi iyon değiştirici sayesinde sağlanmış olur. Ancak özellikle Avrupa ülkelerindeki standartlara göre kaplama parçasının en az üç kere yıkanma zorunluluğu bu yıkama prosesinin kullanımını sınırlandırmıştır .

Tek akımlı yıkamada günümüzde kullanılan zehirli kimyasalların yıkama kriterlerine göre yıkanması için çok su harcanması gerektiğinden, bu tür yıkama neredeyse tamamen uygulamadan kalkmıştır. Sadece ön yıkama gerektiren yerlerde sınırlı oranda kullanılmaktadır .

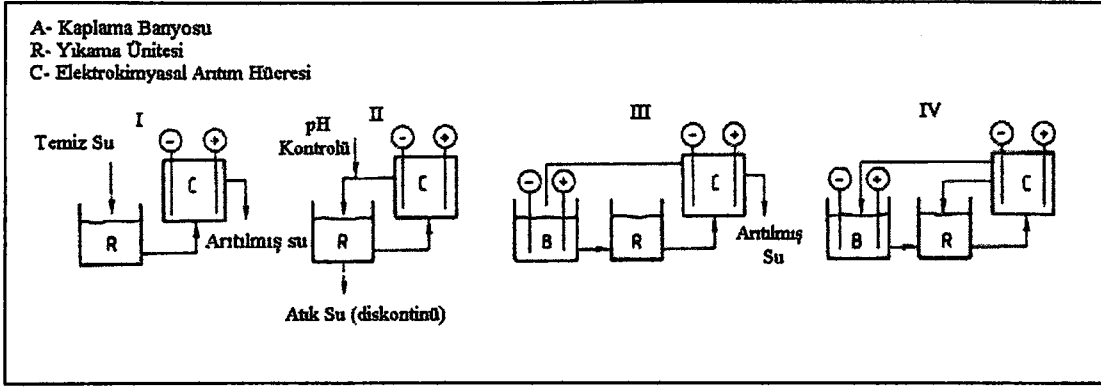
Çok kademeli yıkama (kaskatlı) günümüzde en sık kullanılan yıkama şeklidir. Yıkama suyu çalışma yönünün tersine birbiri ardına dizilmiş yıkama havuzlarına sırasınca akar. Birinci kademedeki konsantre yıkama suyu varken, son kademedeki temiz sudur. Yıkama suyu üniteler arasındaki yer değiştirme sırasında ara bir işlem görmez (Şekil 2.2.) [3].



Şekil 2.2 Çok kademeli yıkamanın şematik gösterimi [3].

Atık suları elektrokimyasal yöntemle işleyen bir kaplama tesisinde, atık su – elektrokimyasal arıtım arasındaki çevrim Şekil 2.3’de verildiği gibi çeşitli alternatiflere bağlı olarak değişir [27,28].

Şekil 2.3 I ve III de arıtılmış atıksu arıtım hücresinden direkt alınır. Bu tip çevrimlerde kullanılan elektrokimyasal arıtımın büyük hacimlerdeki atıksuyu tek bir kademedeki ve sınır değerlerine indirebilecek ölçüde etkin çalışması beklenir. Şekil 2.3 II ve IV de ise arıtılmadan çıkan su yıkama ünitesine geri döner. Böylece arıtım ünitesinden çıkan elektrolitin nihai konsantrasyonu tolere edilebilir sınırlar içinde kalabilir ve standartlarca belirlenen değerlere ulaşma zorunluluğu ortadan kalkar. Taze suyun pahalı ve değerli olduğu göz önüne alınırsa bu yöntemlerin daha ekonomik olduğu söylenebilir. Şayet geri kazanım, düşük konsantrasyonda metal iyonu içeren atıksudan konsantre metal tuzları elde etmek şeklindeyse geri kazanım ünitesinden çıkan elektrolit kaplama banyosuna geri dönebilir (III ve IV). Diğer taraftan geri kazanılan metal, toz veya kompakt yapıda ise kaplama banyosunda anot olarak kullanılabilir (I ve II). Şekil 2.3 IV de görülen çalışma prensibi hem yıkama ünitesine hem de proses banyosuna geri dönüşümlü olduğundan “sıfır deşarj” olarak tanımlanan ideal durumu göstermektedir.



Şekil 2.3 Atıksu-elektrokimyasal arıtım arasındaki çevrim seçenekleri [27,28].

2.4. Atıksu İşleme Yöntemleri

Yıkama sularının işlenmesinde farklı yöntemler tek başlarına veya birbirleriyle kombine edilerek kullanılırlar. Bu yöntemler dayandıkları prensibe bağlı olarak kimyasal, fiziksel ve elektrokimyasal olarak temelde üç gruba ayrılırsada bu üç yöntemin prensiplerini birlikte içeren veya tamamen farklı prensiplere dayanan yöntemler mevcuttur [4,5,7,29,30].

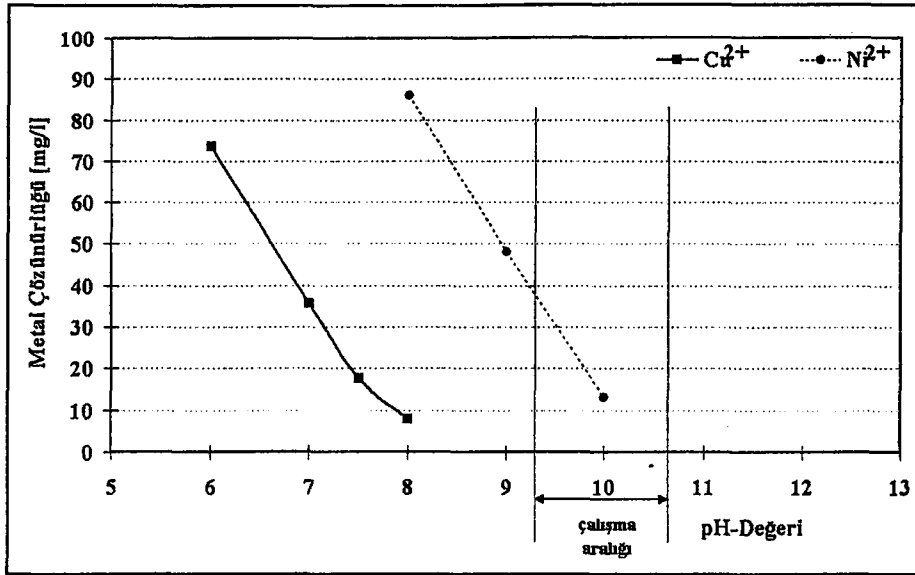
2.4.1. Nötralizasyon

Nötralizasyon, kaplama sanayiinde ortaya çıkan yıkama sularının ve çeşitli proses sularının metallsizleştirilmesinde, gelişmiş ülkelerde terk edilmiş olmasına rağmen, ülkemizde çok eskiden beri sıkça kullanılan bir yöntemdir.

Bilindiği gibi tuzlar, asitler ve bazlar suda dissosiyeye olmuş halde yani iyonlar halinde bulunurlar. Pozitif yüklü olanları katyonlar (H^+ , Cu^{2+} , Na^+ , vb.) ve negatif yüklü olanlar ise anyonlar (OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} vb.) olarak adlandırılırlar. Suyun içerdiği hidrojen iyonunun aktivitesinin logaritmik ifadesi 1 nolu eşitlik uyarınca pH-değeri olarak tanımlanır (2. Sørensen Kanunu).

$$pH = -\log a_{H^+} \quad [2.1]$$

Diğer taraftan metal iyonlarının suda çözünürlüğü çözeltinin pH değerine bağlı olarak şiddetle değişir. Kaplamacılıkta en çok kullanılan metallerin, çözelti pH değerine bağlı çözünürlük değişimleri Şekil 2.4'de verilmiştir.



Şekil 2.4 pH değerine bağlı olarak metallerin çözünürlük değişimi [31]

Atık çözeltilerde metal iyonu konsantrasyonunu düşürmek için Şekil 2.4 de verilen diyagramdan veya metal hidroksitin çözünürlük çarpanından hareketle, çözelti pH değeri NaOH veya Ca(OH)₂ kullanılarak çözeltiden uzaklaştırılmak istenen metal iyonunun minimum çözünürlük değerine sahip olduğu pH-değerine ayarlanır ve böylece metal iyonları suda çözünmeyen katı veya jelimsi metal hidroksitlere dönüştürülür.



Bu yöntem her ne kadar tek metal iyonu için uygulama açısından basit gibi görünse de, bu yöntemde sadece çözeltinin kıymetli metal içeriği kaybedilmekle kalmaz, aynı zamanda çok miktarda nötralizasyon reaktifi kullanılır ve filtre keki tamamen susuzlaştırılmadığından katı atık miktarı çok fazladır. Örneğin; 1 kg bakırın eldesi için yapılan nötralizasyon işleminde 2.8 kg, 1 kg nikel eldesi içinde 3.1 kg %33'lük NaOH harcanır.

Nötralizasyon işleminde endüstride karşılaşılan dezavantajları genel olarak sıralayacak olursak [3,4];

- Atık çözeltilerde bulunan pahalı metalik değerlerin kazanılması veya tekrar kullanılması mümkün değildir.

- Atıksuda bulunan tüm metal iyon konsantrasyonlarını, aynı pH değerinde izin verilen sınırların altına getirmek çoğu uygulamada mümkün değildir.
- Oluşan metal hidroksitlerin askıda kalmasını engellemek için mutlaka flokülant ve polielektrolit ilavesi gereklidir. Askıda kalan 0,1 ml/l metal hidroksit miktarı 2 - 5 mg/l metale eşdeğerdir ki, ağır metal iyonları için izin verilen atılabilir sınır değeri genellikle 0,5 mg/l dir.
- Oluşan metal hidroksitlerin askıda kalmaması için 1 saatten uzun bir süre sabit pH değerinde beklemek gerektiğinden, nötralizasyonu takiben dinlenme (sedimentasyon) tankı zorunludur.
- Atıksu nikel ve/veya krom içeriyorsa, atılabilir iyon sınırlarına inebilmek için adsorbant ve flokülant olarak mutlaka Fe^{3+} ilavesi zorunluluk arz eder. Bu da nihai filtrasyon işlemini zorlaştırmakla beraber aynı zamanda katı atık miktarını ve reaktif giderini artırır.
- Atıksuda bulunan organik bileşikler ve kompleks yapıcılar (yağ alma banyolarından ve/veya kaplama banyosunda kullanılan parlaticılar, ıslatıcılardan kaynaklanan, polifosfatlar, amonyum, amin bileşikler, sodyumglukonat, polioksikarbonik asitler, laktat, süt asidi, sitrik asit, mono-, di-, tri-etilenamin, fosfonik asit, EDTA, HEDTA v.b.) metal hidroksitlerin 5 μ m'den büyük flokül oluşumunu engellediklerinden, eğer bunların konsantrasyonları yüksek ise nötralizan olarak NaOH yerine $Ca(OH)_2$ kullanılması zorunludur. Bu durumda katı atık hacmi ve dolayısı ile depolama maliyetleri çok yükselir.

Nötralizasyon uygulaması yerine günümüz ekonomik şartları ve çevre bilinci gözönüne alındığında atık çözeltinin metal içeriğini kazanmaya veya yeniden değerlendirmeye olanak tanıyan diğer yöntemlerin kullanılması gerektiği ortadadır.

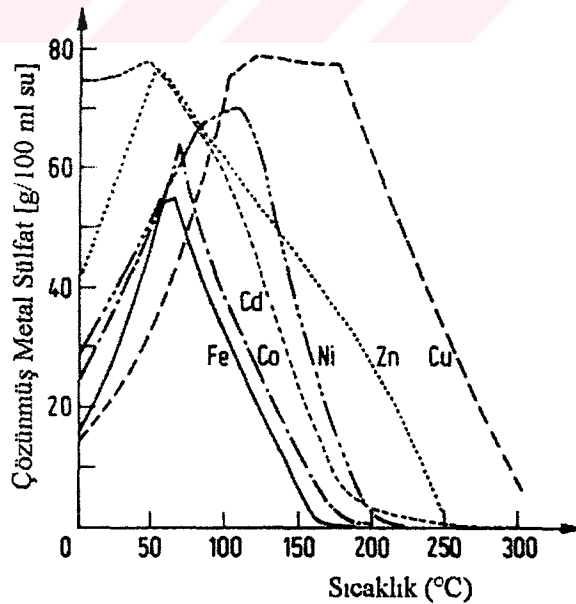
2.4.2. Kimyasal Çöktürme

Çöktürme, bir çözeltide bulunan metal iyonlarının çeşitli ilavelerle veya fiziksel şartların zorlamasıyla katı madde oluşturması ve bu katının çözeltiden ayrılması esasına dayanır. Böyle bir yeni faz teşekkül reaksiyonu çeşitli nedenlerle ortaya çıkabilir veya oluşturulabilir. Bir elementin herhangi bir çözücü ortam içinde iyon halinde bulunması belirli koşulların sağlanmasına bağlıdır. Bunlar arasında; pH değeri, sıcaklık, sistem üzerindeki basınç, çözeltide bulunan diğer bileşenlerin cinsi

ve fiziksel hali, söz konusu iyonun değeriği vb faktörler sayılabilir. Çözeltiye gaz, sıvı yada katı fazda yabancı bir bileşkenin ilavesi ile çözünürlüğünün azaltılmasına veya ortadan kaldırılmasına kimyasal çöktürme denir [32,33].

2.4.3. Kristalizasyon

Kristalizasyon, metal veya metal tuzlarının kristal oluşumu sayesinde sulu fazdan çökmesiyle gerçekleşen bir ayırma işlemidir. Kristal oluşabilmesi için çözünmüş maddenin aşırı doymuşluk sınırına ulaşması gerekmektedir. Kristaller halinde çökmesi istenen iyonun, doymuşluk sınırına ulaşabilmesi için de iyon çözünürlüğünün çözünürlük sınırının altına düşmesi gerekmektedir. Bu sınıra ancak fiziksel yolla ulaşılabilirdiğinden, kristalizasyon düşük konsantrasyonlu çözeltiler için enerji yoğun, dolayısı ile pahalı bir yöntemdir. Kristalizasyon; soğutma, ısıtma, eşlenik iyon ilavesi veya buharlaştırma yoluyla gerçekleştirilir. Çeşitli metal iyonlarının sudaki çözünürlüklerinin sıcaklıkla değişimi Şekil 2.5'dedir [32-34]. Şekilden anlaşıldığı gibi örneğin bakır sülfat kristalize etmek için sisteme sülfürik asit ilave edildiğinde bakır sülfat kristalize olmaktadır. Çöken kristaller metalin özelliğine ve çökme şartlarına bağlı olarak su bağlayarak ayrıldığından çözeltideki asit konsantrasyonu dolaylı yoldan yükselmektedir.



Şekil 2.5 Farklı metal iyonlarının sıcaklıkla sudaki çözünürlük değişimleri [32-34].

2.4.4. Buharlaştırma

Buharlaştırma konsantre haline getirmenin en eski yöntemi olup halen kullanılmaktadır. Metal tuzları suyun buharlaştırılması sonucu durulama suyundan konsantre çözelti veya tuz kristalleri olarak geri kazanılır. Buharlaştırma ve susuzlaştırma işlemleri temelde aynı fiziksel esaslara dayanır. Ancak buharlaştırmada konsantrasyon artışı suyun kaynama noktasında sistemden uzaklaştırılmasına dayanırken, susuzlaştırma işleminde proses kaynama noktasının altında yürütülür. Bu nedenle her iki teknik kullanım şekilleri açısından önemli farklar içerir [35].

Yöntemin dezavantajları, çok yüksek enerji gereksinimi (1 litre suyun buharlaşması için 0.8 kWh enerjiye ihtiyaç vardır) ve eğer konsantre çözelti prosese geri dndrlyorsa, proseste her çevrimde gittikçe artan kirletici iyon ve organik faz konsantrasyonudur. Özellikle siyanürlü kaplama işleminde oluşan yıkama sularının geri çevriminde kaplama banyosunda karbonat artışı büyük problemlere yol açmaktadır. Buharlaştırma yolu ile atık azaltma veya konsantre çözelti elde etmede karşılaşılan önemli diğer bir problem de buharlaştırıcılarda, korozyona dayanıklı malzeme seçimidir.

2.4.5. İyon Değiştirici Membran Yöntemleri

Teknikde membran yöntemleri, iyon değiştirici membranların kullanıldığı elektrodializ, diyaliz (asit diyalizi) ve sınırlı bir çerçevede membranlı elektrolizi kapsar [3,31].

Membran tekniklerinde prensip, sulu çözeltelerde çözünmüş küçük moleküller ve metal iyonlarının, iyon değiştirici membran sayesinde oluşturulmuş konsantrasyon gradyanının etkisiyle ve herhangi bir fiziksel veya kimyasal değişim olmaksızın iyonların bir çözeltiden diğerine amaca uygun olarak taşınmasıdır. Elektrodializde iyon taşınımını teşvik eden kuvvet elektriksel potansiyel farkı iken, difüzyon diyalizinde konsantrasyon farklılığıdır. Ayırma etkisi her iki proseste de kullanılan membranların özelliğine dayalıdır.

Günümüzde kullanılan membranlarda porozite söz konusu değildir. Bu membranlar suda dissosiyeye olabilen fonksiyonel grupları içeren polimerdir. Bu nedenle bunlar

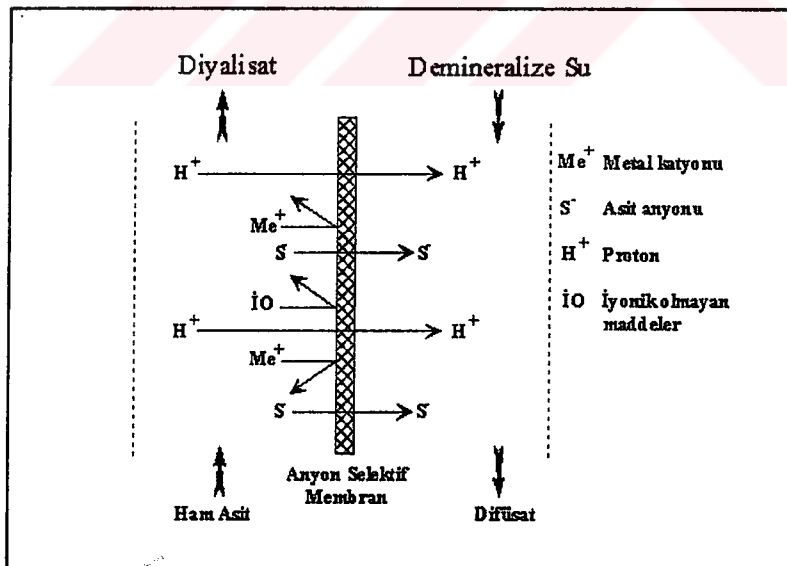
üzerinde iyon değiştirici reçinelerde olduğu gibi bağlanma yani herhangi bir kimyasal reaksiyon söz konusu değildir.

İyon değiştirici membranlarda aranan özellikler şöyle sıralanabilir [3-5];

- Herhangibi bir iyon yüküne karşı yüksek selektivite
- Yapısında minimum su içermesi
- Koroziye proses sularına karşı yüksek dayanıklılık
- Mekanik stabilite
- Düşük elektrik direnci
- Düşük difüzyon direnci

2.4.6. Difüzyon Diyalizi

Kuvvetli mineral asitlerin içerdiği safsızlıkların giderilmesi için geliştirilmiş bir yöntemdir. Genellikle metal tuzlarının asitlerden, dağlama çözeltilerinden, anodizasyon elektrolitlerinden vb. uygulamalardan kazanımı için kullanılır. Prensip olarak tüm kuvvetli asitlerde (H_2SO_4 , HCl , HNO_3) bu asitlerin karışımlarında ve bu asitlerin kullanıldığı çözeltilerde kullanılabilen bir yöntemdir. Yöntemin çalışma prensibi Şekil 2.6'da verilmiştir.



Şekil 2.6 Şematik difüzyon diyalizi [3-5].

Ham asit ve demineralize su bir anyon değiştirici membran ile ayrılır. İki oda arasındaki konsantrasyon farkından dolayı asit membrandan su odasına difüze olur.

Ham asit ve demineralize su birbirine paralel ve zıt yönlerde sirküle ettirilerek iki oda arasındaki konsantrasyon farkı işlem süresince sürekli sabit tutulur. Özel durumlarda, örneğin yüksek tuz konsantrasyonlarında, başlangıçta demineralize su bulunan odanın asit konsantrasyonu (diffusat) işlenecek ham asitin konsantrasyonuna hatta bazen daha yüksek konsantrasyona kadar ulaşabilir. Bunun nedeni ham asit tarafındaki metal tuzu konsantrasyonunun yüksekliğinden dolayı suyun osmotik basınç oluşturmastır. Ancak asit konsantrasyonunun 6-7 N den daha yüksek olması üretici firmalar tarafından tavsiye edilmemektedir. Aksi taktirde çözelti çok fazla ısınır ve özellikle düşük hacimlerde çalışılması durumlarında membranlar onarılamayacak şekilde bozulurlar [3,36-38].

Sürekli devam eden su transferi geri kazanılacak asit hacminin devreye giren ilk demineralize su hacminden daha az olmasına neden olur aynı şekilde asit tarafında da hacim farklılaşması görülür. Atık ürünün (diyalizat) hacmi işlemeye giren ham asitten fazladır.

Difüzyon diyalizinde dikkat edilmesi gereken en kritik nokta, membranların birbirine olan yakınlığıdır. Prosesin hızı, membran önünde oluşan laminar difüzyon tabakasının difüzyon hızına eşittir. Bu nedenle membran yüzeyinde laminar akış oluşumuna izin vermemeli yani membranlar arası mesafe mümkün olduğunca az olmalıdır.

Difüzyon diyalizi esaslı bir prosesin oluşturulmasından önce dikkate alınması gereken parametreleri şöyle sıralamak mümkündür;

- işlenecek çözeltinin içerdiği asit veya asitlerin cinsi,
- proses banyolarının cinsi,
- bir saatte banyodan dışarı taşınan metal miktarı,
- banyoda izin verilen metal iyon konsantrasyon sınırları,
- banyonun ortalama kullanılma ömrü,
- banyo hacmi ve
- günlük banyo çalışma saati.

Metalurji sektöründe difüzyon diyalizinin kullanımına en tipik örnek alüminyum dağlama çözeltilerinin değerlendirilmesidir. Alüminyum dağlama banyolarında, H_2SO_4 -HCl karışımında dağlama sonucu elektrolitte $Al_2(SO_4)_3$ ve $AlCl_3$ oluşur.

Elektrolit içinde olması gerek maksimum Al^{3+} konsantrasyonu 7 g/l dir. Klasik yöntemde bu banyolar nötralizasyona tabi tutulurlar ve yıllık ortalama 18000 ton çamur oluşur, su ve reaktif [H_2SO_4 , HCl , $Ca(OH)_2$] tüketimi kaçınılmazdır. Bunun yerine difüzyon diyalizi kullanılması durumunda, kirlenmiş banyoda kalan asitleri metal tuzlarından ayırmak ve difusat dağlama banyosuna sadece % 20 asitlendirerek geri döndürüp, diluatta tutulan metal tuzlarını [$Al_2(SO_4)_3$ ve $AlCl_3$] yüksek kalitede, satılabilir ürün olarak kristalize edip değerlendirmek mümkündür [4,36].

2.4.7. Elektrodiyaliz

Elektrodiyaliz, çözelti içinde bulunan anyon ve katyonların, anyon ve/veya katyon değiştirici membranlı hücrelerde doğrusal akım uygulanarak anolit ve katolit içinde uzaklaştırılması, zenginleştirilmesi ve/veya fakirleştirilmesi esasına dayanan fiziksel bir yöntemdir. Sistemin çalışması tek membranlı bir hücre ele alınırsa basit iki elektrotlu elektroliz hücresidir. Elektrodiyaliz hücrelerinde genellikle birbirlerinden membranlarla ayrılmış ve çok bölümlü üniteler kullanılır. Anyon ve katyon değiştirici membranlar değişimli olarak ve 1 mm aralıkla dizilirler böylece membranın bir tarafında konsantre çözelti (konsantrat) diğer tarafta ise seyreltik çözelti (diluata) toplanır. Elektrodiyalizde diluatta inilebilecek ekonomik iyon konsantrasyon sınırı 150 mg/l iken, konsantratta çıkılabilecek tuz konsantrasyon sınırı genellikle tuzun çözünübilirlik sınırı olmakla beraber 160 g/l konsantrasyon değerlerinden itibaren suyun tuzdan ayrılması zorlaştığından bu konsantrasyon konsantrat için sınır değeri teşkil eder. Şekil 2.7’de elektrodiyaliz hücresinin şematik görüntüsü verilmiştir [23,39,40].

Elektrodiyaliz ünitelerinin kullanımı kolay ve ekonomiktir. Basit bakımlarla sürekli çalıştırılabilirler. En büyük dezavantajları membranların “Fouling” (yağ ve bakteriyel etki ile bozunum) problemi ve piyasada membran üreticilerinin azlığıdır. Diğer negatif bir unsur ise, teorik olarak fosfatlama-yıkama sularını da uygulanabilir görünmekle beraber özellikle otomobil endüstrisinde karoserinin belirli bölgelerinde kalan yağ artıklarının membranları bloke etmesinden dolayı bu alanda kullanılamıyor olmalarıdır. Elektrodiyaliz yönteminde gerçekleşen elektrodiyalitik madde transferi Faraday Kanununa uygun olarak gerçekleşir (1 ekivalen maddenin transferi için 1 faradaylık (96500 A·sn) enerji transferi gerekir). Bu nedenle proses dizaynında en kritik nokta uygulanacak akım yoğunluğudur. Artan akım yoğunluğu ile kullanılması

gereken membran yüzeyi ve hücre boyutları azaldığından sabit yatırım masrafları azalırken sisteme gerekli yüksek akımı sağlamadan ve efektif akım kullanımının azalmasından (limit akım yoğunluğu aşıldığında elektrotlar üzerinde suyun elektrolitik reaksiyonları gerçekleşir) dolayı işletme giderleri yükselir. Bu nedenle endüstriyel bir elektrodializ ünitesi dizayn edilmeden önce kullanılması düşünülen membran cinsi, ulaşılmak istenen ürün kaliteleri (diluat ve konsantrat konsantrasyonları), membran aralıkları ve hücre geometrisi mutlaka laboratuvar deneyleri ile belirlenmelidir [5,41]. Şekil 2.7’de nikel kaplama sonrası yıkama suyunun elektrodializine ait şematik bir hücre verilmiştir.

- yıkama sularının kapalı devre kullanılmasında ve yıkama suyunun sertliğinin giderilmesinde (kaplama atölyeleri, boyahane, vb.)
- yıkama sularına taşınan elektrolitin geri kazanımında (kaplama atölyeleri, özellikle nikel, kadmiyum, krom, asitli veya siyanürlü elektrolitik bakır kaplama ve akımsız bakır kaplama işletmelerinde)
- temperleme ve su verme tuzlarının geri çevriminde (çelik endüstrisi)
- asit geri kazanımında (akü endüstrisi),
- dağlama çözeltilerinin konsantre edilmesi ve anodik oksidasyonunda

Sekil 2.7 Şematik bir elektrodializ hücresi [3,5].

Sisteme akım uygulandığında, nikel iyonları polarizasyon nedeni ile katot yönünde hareket ederek katyon değiştiriciden geçer ve anyon değiştirici membran nikel iyonları için fiziksel engel oluşturur. Aynı şekilde SO_4^{2-} ve Cl^- iyonları anoda doğru hareket ederek anyon değiştirici membrandan geçerlerken katyon değiştirici bunlar için fiziksel engeli oluşturur. Böylece komşu iki hücrenin birinde diluat (yıkama suyu olarak sisteme geri gönderilir) diğesinde ise konsantrat (kaplama hücresine geri gönderilir) toplanır. Nikel kaplama ardında kullanılan bir elektro diyaliz hücresinde anot ($2\text{Cl}^- \Rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$) ve katotta ($\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{Ni}$) istenmeyen reaksiyonların olmasını engellemek için son odalarda uygun farklı elektrolitler kullanılması gerekirken, kromaj atıklarında durum daha farklıdır. Yabancı iyonlarla kirlenen krom elektroliti ve 1. ve 2. yıkama sularının elektrodializle geri çevriminde, kaplama sırasında redüksiyona uğramış ($\text{Cr}^{6+} + 3\text{e}^- \Rightarrow \text{Cr}^{3+}$) elektrolit ana komponentlerinin aynı zamanda anodik oksidasyonunu da ($\text{Cr}^{3+} \Rightarrow \text{Cr}^{6+} + 3\text{e}^-$) elektrodializ hücrelerinde sağlamak olasıdır. Bu durumda elektrodializ yönteminin ekonomiklik faktörü diğeri yöntemlere karşı tartışılmaz bir üstünlük sağlar.

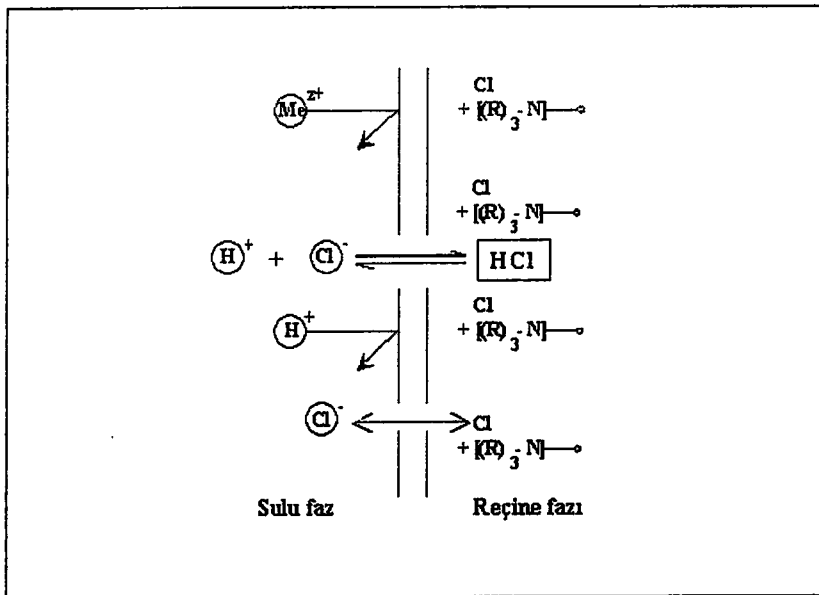
2.4.8. Retardasyon (Asit Çevrimi)

Yüzey işlemleri tekniklerinde (dağlama, aşındırma, elektro korozyon, anodizasyon) , proses asidinde sürekli olarak işlemi negatif yönde etkileyen metal iyonlarının konsantrasyonu yükselir. Aynı problemler hidrometalurjik metal kazanımı, metal rafinasyonu esnasında, kimyasal veya elektrokimyasal nihai işlemlerde ortaya çıkmaktadır. Proses çözeltilisinde zamanla yükselen metal iyonlarının ve safsızlıkların konsantrasyonu etkili asit konsantrasyonunu azalttıklarından prosesi negatif yönde etkilerler. Standart bir kaliteyi tutturmak amacıyla işletme değerleri değiştirilmek zorunda kalınır (daha uzun reaksiyon süresi, daha yüksek akım uygulanması v.b.) ki bu da işletmenin ekonomikliğine etki eder. Bu durumlarda başvuru diğeri bir uygulama ise düzenli olarak proses çözeltilisinin bir kısmının sistemden çekilerek yerine taze çözelti ilavesidir. Sistemden çekilen çözelti, nötralizasyon yolu ile izin verilen iyon konsantrasyonlarına getirildikten sonra atık su olarak kanalizasyona verilir. Sadece her geçen gün keskinleşen atık su değerleri açısından diğeri aynı zamanda işletme ve ülke kaynaklarını korumak, işletmede sürekli aynı kalite ve çalışma şartlarını gerçekleştirebilmek için yani sistem standardı gereklerine uyum gösterebilmek açısından, özellikle hidrometalurjik işletmelerde pahalı reaktif ve

istenmeyen metal iyonları içeren çözeltilerden, metal ve asidi ayrı ayrı kazanmaya yönelik istekler sürekli devam etmektedir. Bu ayrımı retardasyon yöntemi ile gerçekleştirmek daha doğrusu sürekli olarak gerçekleştirmek mümkündür.

Retardasyon işleminin temel prensibini tanımlamak için her ne kadar dört farklı hipotez var ise de bunların dördü de olayı tam olarak açıklamaya yetmemektedir. Uzmanlar retardasyonda gerçekleşen reaksiyon dengesini yazabilmek açısından 2 farklı (kimyasal ve fiziksel denge) denge reaksiyonu kullanmalarına rağmen yine de prosesi tam açıklamak mümkün olmamaktadır. Şekil 2.8’de anyon değiştirici membran üzerinde retardasyonun gerçekleşmesi şematik olarak verilmiştir.

Aluminyum anodizasyonunda yüklenme esnasında dissosiyeye olmamış ve dolayısı ile yüksüz asit molekülleri (HCl) reçine faza $(Cl^- + [(R)_3-N]—O)$ difüze olurlar. Reçine, bünyesine su alarak şişme özelliğine sahip olduğundan difüzyonun gerçekleşmemesi için hiçbir neden yoktur. Reçine içine su difüzyonu sürekli devam eder ve reçineye bağlanmış ve adissosiyeye asit molekülü bu su içinde dissosiyeye olur. Asit dissosiyeye olduğunda pozitif yüklü H^+ iyonları, reçinenin katı pozitif iyonları tarafından elektrostatik olarak itilirler. Elektronötralityi sağlamak için de hidrojen iyonları beraberlerinde anyonlarını (örnekte Cl^-) beraberce taşırlar. Böylece retardasyona tabi tutulan çözeltilerden sürekli olarak asit, reçine üzerinden ikinci çözeltiliye geçerken, pozitif yüklü metal iyonları başlangıç çözeltisinde kalırlar.



Şekil 2.8 Anyon değiştirici örnekte, retardasyonda gerçekleşen olayların şematik gösterimi [3-5].

Reterdasyon yöntemi metal ve yüzey işlemleri proseslerinde, özellikle alüminyumun anodizasyonunda, elektro-korozyonla kalıp imalinde, demir dekapajında kullanılan çözeltilerden ve bakır ve çinko elektrolizleri esnasında sistemden alınan blend-off çözeltilerinden asit geri kazanımında kullanılabilir.

2.4.9. İyon Değiştiriciler Reçineler

İyon değiştiricilerin en eski ve en yaygın uygulaması saf suyun üretimidir. İyon değiştiricilerin atıksu teknolojisinde kullanılma alanı ise çok düşük konsantrasyonlarda metal iyonu içeren çözeltilerden metalik değerin kazanılmasıdır. Bu çalışmada ele alınan temel atık çözelti değerlendirme yöntemlerinden sadece iyon değişimi yönteminde, başka bir işleme gerek kalmadan durulama sularının değerlendirilmesi mümkündür. Son yıllarda iyon değiştirici reçinelerin yüzey işlemleri teknolojisinde kullanılmasına, asitli proses çözeltilerinden (örneğin krom elektrolitleri, kromat banyoları, fosforik asitli dağlama çözeltileri) proseste çözünen metal katyonlarını uzaklaştırmada, soy metal kaplama durulama sularından kıymetli metallerin kazanılmasında ve durulama sularından özellikle nikel ve bakırın kazanılmasında rastlanmaktadır. İyon değiştiricilerin çalışma prensipleri tamamen kimyasal reaksiyon (Reaksiyon 2.3) üzerinden gerçekleşir [26,42-44].



2.3 nolu reaksiyon, reçine kolonunda asla stokiometrik olarak gerçekleşmez. Çünkü reçineden metal iyonlarını sıyırmak için de zaten H^+ iyonu kullanılır. Bu nedenle reaksiyon, çözeltinin asit ve metal iyonlarının oluşturduğu bir konsantrasyon profiline bağlı olarak dengeye ulaşır. Reaksiyonun dengesi elektrolitteki iyonların adsorbe olacak iyon oranı ile elektrolitin asit konsantrasyonuna bağlı olarak değişir.

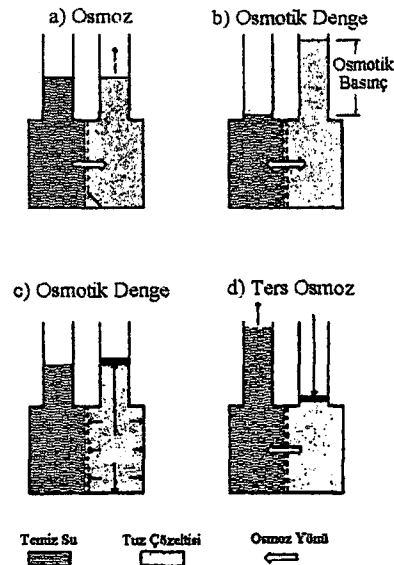
Krom elektrolitlerinde Fe^{n+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} ve Cr^{3+} iyonlarının konsantrasyonlarının artması elektrolitin iletkenliğini düşürürken aynı zamanda dağılma özelliği ile akım verimini de kötü yönde etkilerler. Bu iyonların uzaklaştırılması için elektrolit 100-200 g/l CrO_3 konsantrasyonuna kadar seyreltilerek reçine ile uzaklaştırılmak istenen iyonlar arasında uygun bir reaksiyon denge koşulunun oluşması sağlanır. Yüklü reçineler sistem dışına alınarak

rejenerasyona tabi tutulur. Normal şartlarda reçineler 400-1200 kez kullanılabilirler [45,46].

Soy metal kaplama işlemine ait durulama sularından yüksek konsantrasyondaki çözeltiler öncelikle elektroliz yolu ile değerlendirilirken, bir kaç mg/l metal içeren çözeltiler iyon değiştirici reçinelerde değerlendirilirler. Altın kazanımı amacıyla kuvvetli bazik reçineler kullanılır ve bu reçinelerin kapasitesi 100 g Au/l dir.

2.4.10. Ters Osmoz

Seyreltik bir çözeltinin yarı geçirgen bir zardan daha derişik bir çözeltiliye doğru difüzyon yapması olayına osmoz denir [47,48]. Açık bir sistemde bir kap içerisinde su ve tuz çözeltisi yarı geçirgen bir zarla birbirlerinden ayrıldıklarında; odacıklar arasında ortaya çıkan konsantrasyon farkı suyun tuz çözeltisine doğru hareket etmesiyle dengelenmeye çalışılacaktır. Böylece zayıf çözelti daha da seyrelecektir (Şekil 2.9-a). Su sütunu tuz çözeltisinin osmotik basıncından ortaya çıkan hidrostatik basınca bağlı olarak yükselir (b). Su sütununun yükselmesini engelleyecek şekilde tuz çözeltisi dış atmosfere kapatıldığında hacmin değişmediği durumda kaptaki iç basınç osmotik basınçtır (c). Şayet dış atmosfere kapalı tuz çözeltisinin bulunduğu kaba kaptaki osmotik basınçtan daha büyük bir dış basınç uygulanırsa tuz çözeltisindeki çözücü su molekülleri doğal akış yönlerinin tersine hareket ederek tuz çözeltisinin konsantre olmasına neden olurlar (d).



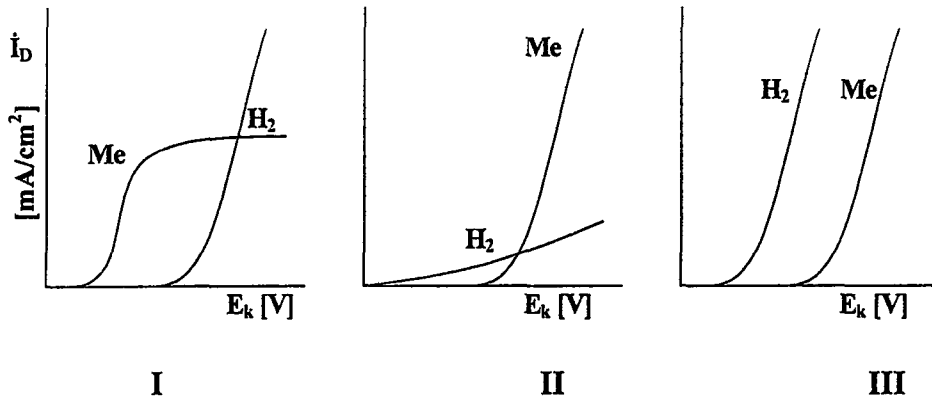
Şekil 2.9 Ters osmozun şematik gösterimi [47].

2.4.11. Elektroliz

Yukarıdaki bölümlerde özetlenen atıksu işleme yöntemleri uygulamada (nötralizasyon, kimyasal çöktürme vb gibi kimyasal esasa dayalı yöntemler) ya ürettikleri yeni atık ürünlerin varlığı (metal hidroksitler, metal içerikli tuzlar ve çamurlar) ya da çalışma prensibi açısından nihai ürün elde edebilmek (metal tozu veya kompakt metal) için kendinden sonra başka bir işleme ihtiyaç duyarlar (elektrodiyaliz, membran teknolojileri, iyon değiştiriciler). Bu nedenle söz konusu yöntemler günümüzde geçerli “sıfır atık” kriterlerini tam olarak karşılayamaz durumdadır.

Özellikle sürekli atıksu üreten sistemlerde arıtım hızı yüksek olmalıdır. Günümüzde kaplamanın üretim hızına paralel olarak artan atıksuyu yeterli hızda işleyebilmek için elektroliz yöntemi ya tek başına ya da diğer yöntemlerle kombine edilerek kullanılmaktadır. Bir elektroliz sisteminde yüksek hızda metal toplanması, ancak elektrolitin ve elektroliz hücresinin bu amaca uygun modifiye edilmesiyle mümkündür. Bu tez çalışmasında kullanılan elektroliz sistemleri ve elektroliz koşulları, işlenen çözelti türüne göre gerek dizayn gerekse parametreler yönünden incelenmiştir.

Elektroliz parametrelerinin hidrodinamik büyüklüklerle ve dolayısıyla hücre dizayn parametreleri ile ilişkisine girmeden önce, sulu çözeltilerden elektrolitik metal kazanım olanaklarını, söz konusu metalleri gruplandırarak irdelemek yerinde olur. Buna göre, sulu çözeltilerdeki metalleri akım-polarizasyon davranışlarına göre üç farklı gruba ayırmak mümkündür (Şekil 2.10).



Şekil 2.10 Sulu çözeltilerdeki metal ve hidrojen iyonlarının akım yoğunluğu-katot potansiyeli ilişkisini gösteren polarizasyon diyagramları [33,34,49].

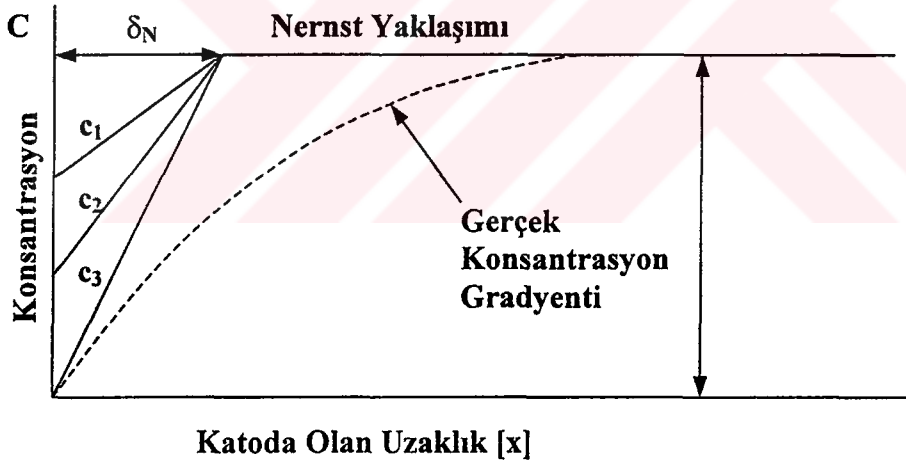
- I. Polarizasyon eğrileri açısından bu gruba giren yarı soy ve soy metallerin elektrolitik kazanımında geçerli olan şart, limit akım yoğunluğuna kadar ve/veya bunun çok az üzerindeki akım yoğunluğu değerlerinde çalışmak suretiyle yüksek akım verimi elde etmektir (Cu,Ag vb). Ayrıca yüksek akım yoğunluklarında çalışma sonucu oluşan yüksek elektrolit sıcaklığı elektroliz için dezavantaj değil azalan viskozite artan iletkenlik gibi nedenlerden dolayı avantaj oluşturmaktadır.
- II. Akım yoğunluğu-polarizasyon değişiminde H₂ eğrisinin belirleyici olması durumunda, EMF serisinde hidrojenin altında Mn'a kadar yer alan bazı metallerin karakteristik polarizasyon davranışı gözlenirken, bu metallere ait elektrolitik kazanımda ön plana çıkan koşul, yüksek akım yoğunluklarında nispeten yüksek enerji tüketimlerini göze alarak, mümkün olan en düşük elektrolit sıcaklıklarında çalışmaktır (Zn, Ni, Cd vb). Yüksek akım yoğunluklarında çalışmanın sonucu olarak elektrolitte meydana gelen ısınma, H₂ eğrisinin dikleşmesine neden olarak akım veriminin düşmesine yol açmaktadır. Bu dezavantaj elektrolitin soğutulması yoluyla giderilebilmektedir.
- III. Hidrojen eğrisinin her elektroliz koşulunda metal eğrisinin önünde kaldığı polarizasyon davranışlarında bu gruba dahil metallerin sulu çözeltilerinden elektrolitik olarak kazanımının mümkün olmadığı görülmektedir (Alkali, Toprak Alkali ve Toprak Metalleri).

Bir elektroliz sisteminde, proses hızını etkileyen en önemli adım, elektrolit/elektrot arayüzeyine ulaşan iyon miktarı ve bu iyonların gerçekleştirdikleri ara kademeler ve nihai olarak redüksiyondur. Elektrokimyasal proseslerde, dönüşen maddelerin çözelti içinden elektrotlara iletilmesi ve elektrotlarda oluşanların da çözeltiye kolayca ulaşabilmesi gerekmektedir. Elektrot/elektrolit arayüzeyini mercek altına alırsak; kütle transferi olarak adlandırılan bu karşılıklı taşınım olaylarında başlıca üç olanak söz konusudur [5,6,34,49,50].

- Elektrotlar arasındaki elektriksel alanda iyon göçü, migrasyon
- Elektrot/elektrolit arayüzeyinde iyon yayınması, difüzyon

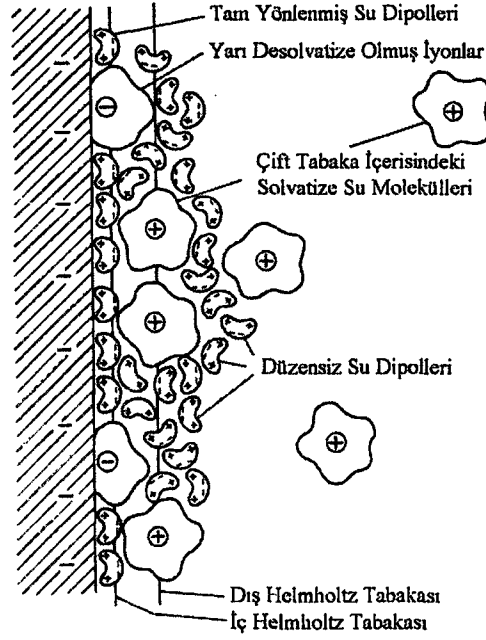
- Elektrot/elektrolit arasında oluşan veya oluşturulan bağıl hareket, konveksiyon.

İyon konveksiyonu, homojen bir ortam içindeki küreciklerin, sürtünme kuvvetleri ile frenlenmiş hareketi olarak tanımlanabilir. İyon hareketliliği (λ_0), hemen hemen tüm iyonlar için 40-100 cm²/s V değerindedir. (Bu değer 25°C sıcaklıkta H⁺ iyonları için 350, OH⁻ iyonları için 200 cm²/s V ile istisna oluştururlar) [34]. İyon hareketliliğinden yararlanarak migrasyon hızları hesaplanabilmektedir. Örneğin 18°C ve 3 V potansiyel farkı altındaki bir Ag⁺ iyonu 4 cm lik elektrotlar arasındaki mesafeyi (interpolar gap) üç saatte kateder. Bunun pratikteki anlamı; çözeltideki iyon konsantrasyonunun düşük olduğu atıksu elektrolizlerinde, migrasyon etkisinin de yok denecek kadar az olacağı ve migrasyonun teknik uygulamada şarj kütle transferini önemli ölçüde etkileyemeyeceğidir. Ancak, diyafram kullanılan hücrelerde difüzyon güçleşip konveksiyon önlendiğinde migrasyon sisteme hakim olur. Bu ise anolit ve katolit arasında hissedilir konsantrasyon gradyentlerinin oluşumuna yol açabilir (Şekil 2.10).



Şekil 2.11 Elektrolit/elektrot faz sınırında akım yoğunluğuna bağlı olarak konsantrasyon değişimi [34].

Konveksiyonun etkisi (hidrodinamik hareket) elektrot/elektrolit faz sınırında gözardı edilebilecek derecede azalır. Böylece elektrot yüzeyine çok yakın bölgede (Şekil 2.12) kütle ve şarj transfer hızını sadece difüzyon mekanizması kontrol eder. Katodun hemen yakınındaki elektrolit tabakasındaki metal iyon konsantrasyonu, katot yüzeyinde gerçekleşen ($Me^{n+} + ne = Me^0$) reaksiyonu dolayısı ile katot yüzeyi - elektrolit arasında bir konsantrasyon gradyenti oluşturacak şekilde sürekli azalır.



Şekil 2.12 Çift tabaka yapısı [34].

Elektroliz akımı, birim zaman başına deşarj olan metal katyonlarının mol sayısı (N) ile belirlenir : $i = z F N$ (z : valans sayısı, F : Faraday sabiti). Başka bir deyişle N birim zaman içinde katoda ulaşan mol sayısıdır. Katodun çok yakınında, elektrot yüzeyine iyon takviyesi konveksiyon yoluyla gerçekleşemez. Çünkü faz sınırındaki hidrodinamik akış, sürtünme kuvvetleri nedeniyle sıfır değerine düşer. Böylece; söz konusu bölgede N sayısı 1. Fick kanunu uyarınca konsantrasyon gradyenti (dc/dx) ile (yani difüzyon yoluyla katyon transferinin itici gücü ile) doğru orantılıdır: ($N \approx dc/dx$). Konsantrasyon değişiminin doğrusal olduğu varsayılarak ($c \approx x$) integrasyonun sonucu;

$$i \approx \frac{c_0 - c_e}{\delta_N} \quad [2.4]$$

orantısıyla ifade edilebilir.

Difüzyon tabakasının kalınlığı her ne kadar difüzyon katsayısına ve çözelti viskozitesine bağlı ise de onu esas etkileyen faktör karıştırmanın türü ve şiddetidir. Elektrot ile elektrolit birbirlerine karşı ne kadar şiddetle hareket ettirilirse difüzyon tabakası kalınlığı o kadar azalır. Ancak tabaka kalınlığı hiç bir zaman elektroliz akımının şiddetine bağlı değildir [51]. Elektroliz banyosuna uygulanan gerilimin

yükseltilmesiyle artan akım yoğunluğu faz sınırındaki konsantrasyon değerinin (c_e) azalmasına yol açar, ancak c_e değeri sıfırın altına düşemez. Bu durumda banyo gerilimini yükseltme yoluyla elektroliz hızı arttırılamaz (sistemden daha fazla akım geçirilemez); yani limit akım yoğunluğuna ulaşılmıştır. Böylece 1. Fick kanunu uyarınca

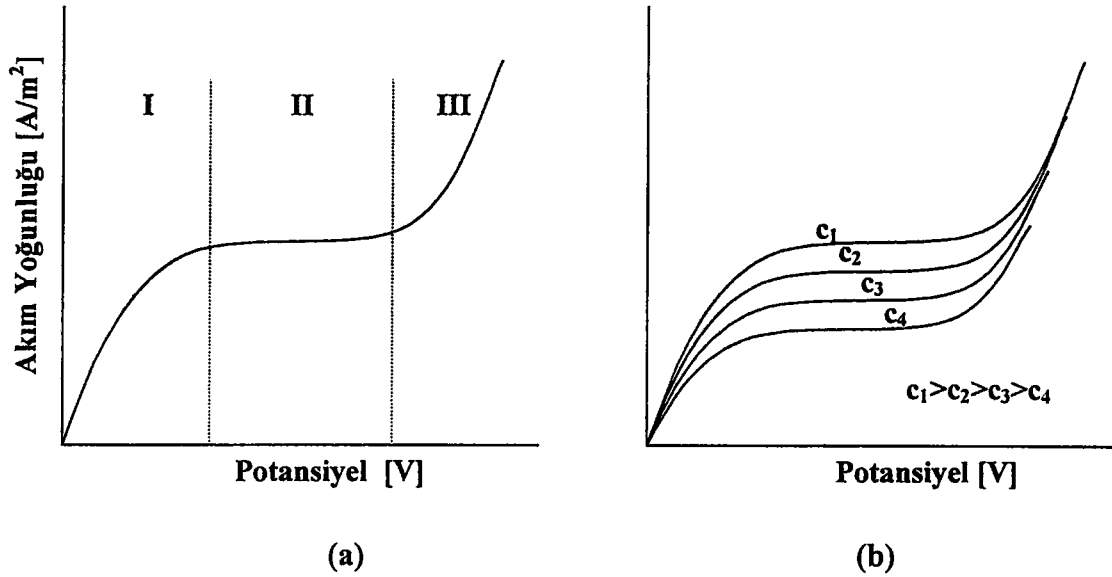
$$i_L = zFD \frac{c_0}{\delta_N} \quad [2.5]$$

eşitliği yazılabilir. Burada D değeri tüm sulu çözeltilerde geçerli olmak üzere 10^{-5} - 10^{-6} cm²/sn mertebesinde [34,49-52]. Aynı ifadenin;

$$\frac{i}{zF} = D \frac{c_0}{\delta_N} \quad [2.6]$$

şeklinde yazılmasıyla elektriksel büyüklüklerin hidrodinamik büyüklüklere denk olduğu açıkça gösterilebilmektedir. Limit akım yoğunluğu mevcut karıştırma koşullarında metal ayrışmasının maksimum hızına karşılık gelir ve yalnızca kütle transferi koşullarının iyileştirilmesiyle yükseltilebilir. Limit akım yoğunluğu bir işletmenin minimal büyüklüğünü ve buna bağlı olarak da en düşük yatırım maliyetini belirler. Ancak limit akım yoğunluğuna yakın akım yoğunluklarında çalışmak, yalnızca redüklenabilir katyon konsantrasyonu aşırı düşük elektrolitler söz konusu olduğunda gerçekten ekonomik anlam taşır. Böyle bir duruma en tipik örnek ise demetalizasyon elektrolizleridir. Akım yoğunluğunda sağlanacak her yükseliş yatırım maliyetinin azalmasına yol açmakla birlikte işletme maliyetinin artmasına yol açar. Çünkü yüksek akım nedeniyle katodik fazla voltaj ve buna bağlı olarak da hücre potansiyeli ve enerji sarfıyatı artar [50].

Limit akım değerine gelindiğinde katot polarizasyonunun artmasına rağmen akım yoğunluğunda değişim olmaz, yani limit akım bir nokta değeri değil, (Şekil 2.13a, II. Bölge) aksine, redüklenecek metal iyonunun denge potansiyeline ve elektrot malzemesinin hidrojen fazla voltajı değerine bağlı olarak büyüklüğü değişen bir platodur. Katot potansiyelinin artmasına paralel olarak belirli bir polarizasyon değerinden itibaren, akım yoğunluğu ani bir artış gösterir. Bunun nedeni elektrolit içindeki redüklenecek metalden daha elektronegatif iyonların (örneğin hidrojen) katotta redüklenmeye başlamasıdır (Şekil 2.13a, III. Bölge)



Şekil 2.13 (a) Akım yoğunluğu-potansiyel ilişkisi değişimi (b) Akım yoğunluğu-potansiyel ilişkisinin konsantrasyonla değişimi [27,53].

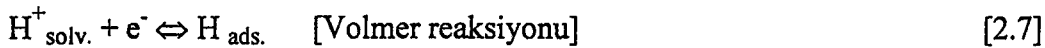
Şekil 2.13b de şematik olarak görüldüğü gibi limit akım, elektrolitteki metal iyon konsantrasyonuna bağlı olarak azaldığından düşük konsantrasyonlu çözeltilerdeki limit akım değeri 1 mol/l Cu^{2+} değerine göre hesaplanmış değerden çok daha düşüktür. Konsantrasyona bağlı olarak değişen limit akım değerleri Tablo 2.1'dir.

Tablo 2.1. Bakır iyon konsantrasyonuna bağlı difüzyon limit akım değerlerinin değişimi (25°C - 40 g/l H_2SO_4) [54].

$C_{\text{Cu}^{2+}}(\text{g/l})$	8	4	2	1	0.5	0.15
$i_L (\text{A/m}^2)$	180	85	40	22	15	<10

Elektrolit içerisinde her zaman var olan hidrojen iyonu ve eğer varsa redüklenmesi istenen metal iyonundan daha elektronegatif metal iyonları, limit akıma ulaşıldığında katotta redüklenmeye başlayacaktır. Örneğin hidrojen iyonunun redüklenerek gaz formuna geçişi aşağıda verilen reaksiyon sırasına göre gerçekleşir [55,56].

1. Hidrojen iyonunun elektrokimyasal çift tabakaya transferi
2. Hidrojen iyonunun aşağıdaki reaksiyonlara göre oluşumu



3. Adsorblanmış iki H atomunun H_2 molekülüne adsorbsiyonu



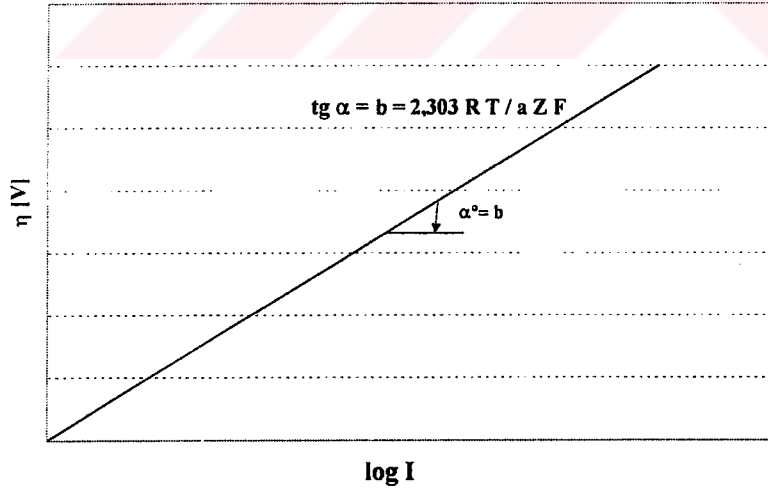
4. Adsorblanmış hidrojen molekülünün desorbsiyonu



Her ne kadar hız belirleyici adım Volmer reaksiyonu olsa da, katotta hidrojen gazı çıkışını belirleyen parametreler; akım yoğunluğu, elektrolit bileşimi, elektrolit pH değeri, sıcaklık gibi elektroliz parametreleri ve elektrot yüzeyi, elektrot malzemesi gibi dizayn parametreleridir. Katodik akım yoğunluğuyla hidrojen fazla voltajı arasındaki ilişkiyi Tafel bağıntısı verir.

$$|\eta| = a + b \log |i| \quad [2.10]$$

Bu eşitlikte; η : fazla voltaj olup teorik olarak 0.04-0.124 V değerleri arasında değişir. Öte yandan eşitlikteki a, anot üzerinde oluşan tabakanın özelliğine, elektroliz şartlarına ve hücre dizaynına, b ise anot üzerinden oksijen deşarjındaki elektron sayısına bağlı olarak değişir, i ise akım yoğunluğudur [55,57]. Tafel bağıntısına göre artan akım yoğunluklarında tüm metallerde hidrojen fazla voltajı ($10^{-9} - 10^2 \text{ A/cm}^2$ sınırları içinde) [55] logaritmik olarak artar (Şekil 2.14).



Şekil 2.14 Akım yoğunluğu-fazla voltaj ilişkisi (Tafel doğrusu) [55].

2.4.11.1. Hücre Zaman Verimleri Yükseltmiş Özel Elektroliz Hücreleri

Düşük konsantrasyonlu çözeltilerle çalışmak çok önemli iki teknolojik sorunun üstesinden gelmeyi gerektirir:

1) Prosesin tamamını ekonomik kılabilmek için sistemin hacim–zaman verimi (HZV) yükseltilmelidir [27,50].

$$\xi = q \frac{i \times \eta \times M}{z \times F} \quad [2.11]$$

Burada ξ : hacim-zaman verimi (HZV), q : spesifik elektrot yüzeyi (m^2/m^3), M : molar ağırlık (kg/mol), z : valans sayısı, F : Faraday sabitidir. Difüzyon kontrollü bir sistemde limit akım yoğunluğu eşitlik [2.5] ile hesaplanır ve sonuçta HZV için aşağıdaki denklik elde edilir;

$$\xi = q \times k \times c \quad [2.12]$$

Burada, k şarj transfer katsayısıdır (m/sec). Yani bir elektroliz sisteminde yüksek HZV elde edebilmek için teknolojik olarak mümkün en büyük katot alanı seçilmelidir. Düşük konsantrasyonlu çözeltilerin miktarı, primer üretim tesislerinin çözelti miktarıyla (plant volume) karşılaştırıldığında çok düşüktür, başka bir deyişle klasik bir elektrolizhanede ancak birkaç küvü dolduracak kadardır. Bu tür çözeltilerin alışlagelmiş plaka katotlu hücrelerde demetalize edilme süresi, tekno-ekonomik açıdan anlamını yitirecek kadar uzundur.

2) Klasik elektroliz hücrelerinde yan reaksiyonların gelişimini engellemek, yüksek akım verimlerinde çalışabilmek ve düzgün –kompakt bir katot yüzeyi elde edebilmek için limit akımın %30-35 değerlerindeki akım yoğunluklarında çalışılır. Oysa atıksu elektrolizi gibi düşük konsantrasyonlu çözeltilerin elektrolizi difüzyon kontrollüdür ve difüzyon limit akım değeri, düşen konsantrasyona bağlı olarak düşecektir, çünkü difüzyonun itici gücü bulk konsantrasyon ile faz sınırı konsantrasyonu arasındaki farktır ve bu fark seyreltik çözeltilerde aşırı derecede küçüktür. Bu sonuç elektrokimyasal prensipler ışığında şöyle ispatlanabilir; Eğer elektrot yüzeyindeki konsantrasyon değişimi lineer kabul edilirse difüzyon yoluyla gerçekleşen kütle transferi 1. Fick Kanunu ile hesaplanabilir [8,58]:

$$\frac{dm}{dt} = D \times q \frac{c_o - c_e}{\delta_N} \quad [2.13]$$

$\Delta c = c_o - c_e$ konsantrasyon farkı difüzyon tabakası kalınlığı (δ_N) bağlıdır. Konsantrasyon farkının nedeni elektrot yüzeyine çok yakın tabakadaki iyonların katotta redüksiyonu nedeniyle sürekli azalmasıdır. Kütle transferi Faraday kanununu yardımıyla

$$\frac{dm}{dt} = \frac{M}{z \times F} I \times \eta \quad [2.14]$$

şeklinde verilmektedir. Düşük konsantrasyonlu çözelti elektrolizinde elektrolizin hızını sadece difüzyon belirlediğinden Fick ve Faraday kanunlarıyla yukarıda tanımlanan kütle transferi bağıntıları eşitlenip akıma (I) göre çözüldüğünde

$$I = \frac{D \times z \times F}{M} \frac{1}{\eta} q \frac{c_o - c_e}{\delta_N} \quad [2.15]$$

elde edilir. Şayet elektroliz akımı belli bir değere ayarlanır ve değiştirilmezse eşitlik [2.15] daki bazı büyüklükler bir katsayı halinde özetlenebilir ve böylece eşitlik [2.16] elde edilir.

$$I = k \times q \frac{\Delta c}{\delta_N} \quad [2.16]$$

Eşitlik 2.16 ye göre akım (I); elektrot yüzeyi (q) ve konsantrasyon gradyentine ($\Delta c / \delta_N$) bağlıdır. Mümkün en yüksek elektroliz akımına ulaşabilmek için büyük elektrot yüzeyi ve mümkün olduğunca dik bir konsantrasyon gradyenti seçilmelidir. Atıksu elektrolizinde metalin çözüldüğü kalan konsantrasyonunun olabildiğince düşük olması istendiğinden ve giriş konsantrasyonları da zaten yüksek olmadığından konsantrasyon farkı (Δc) çok küçüktür. Bu durumu dengeleyebilmek için mümkün olabildiğince küçük difüzyon tabakası kalınlıklarına (δ_N) ulaşmak zorunluluğu vardır. Eşitlik 2.16 dan çıkan bir başka sonuç, kullanılacak elektrot yüzeyinin büyütülmesi ile elektrolizde kullanılabilecek akımın artmasıdır.

Düşey plaka elektrotlardaki difüzyon kontrollü ayrışma hızı her ne kadar doğal konveksiyonla bir miktar artabilmekteyse de, kompakt metal almak üzere

uygulanabilecek akım yoğunlukları 5-20 A/m² yi geçmez. Alışıl gelmiş bir elektroliz küvünde limit akım yoğunluklarına yaklaşıldığında veya üstüne çıkıldığında toz halinde ayrılan metal, katot yüzeyine tutunamayıp bir yandan hücre dibine dökülürken, diğer yandan metal tozu süspansiyonu olarak çözelti içinde yüzeceğinden, üç türlü geri çözünme ortaya çıkar; a- anot ile temas sonucu, b- içinde oksijen çözünmüş asit ile uzun süreli temas sonucu, c- metalik bakır ile Cu²⁺ iyonlarının teması sonucu ters disproporsiyonlaşma.

Bu nedenlerle düşük konsantrasyonlu çözeltilerin elektrokimyasal işlenmesinde teknolojik çözüm; “egzotik hücreler” olarak tanımlanan özel elektroliz düzeneklerinde bulunmuştur. Denklem 2.16’ya bakıldığında, zamanı kısaltmanın yani elektroliz akımını yükseltmenin başlıca iki yolu vardır:

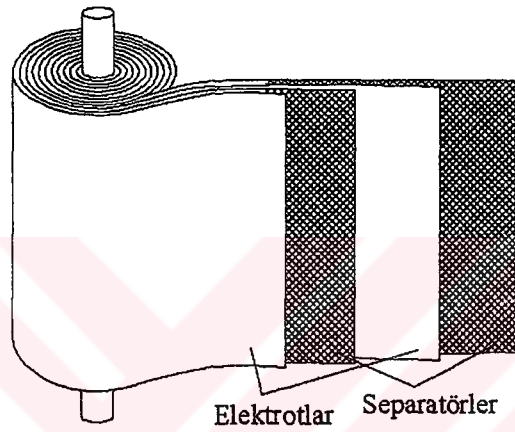
- 1) Elektrot yüzeyini büyütmek (böylece akım yoğunluğunu yükseltmeksizin akım şiddetini, dolayısıyla birim zamanda ayrılan madde miktarını arttırmak)
- 2) Elektrot/elektrolit bağıl hareketini yani konveksiyonu arttırmak (böylece difüzyon tabakasını inceltip, difüzyon yolunu kısaltmak).

Birinci seçeneğin ağırlıklı olarak uygulandığı en tipik düzenekler Swiss-Roll Cell ve yağma partikül katotlu hücrelerdir.

Zorlanmış konveksiyona sahip hareketli elektrolitlerde enerji tüketiminin elektrot mesafesinin küçültülmesiyle azalacağı prensibine göre N.Ibl ve P.M. Robertson tarafından geliştirilen Swiss Rolle hücresi (Şekil 2.15) prensip olarak plakaları üst üste sarılmış bir sargı kondansatörüne benzetilmektedir. Katotla anot yapraklarının birbirine değmemesi için anot sargısı naylon elyaftan dokunmuş şeritlerle çift taraflı sarılmıştır. Bu izolatörler aynı zamanda hücre içinde elektrolit akımının türbülansını yükseltir. İşlenecek çözelti, pompalarla sarınının bir ucundan diğer ucuna doğru pompalanır.

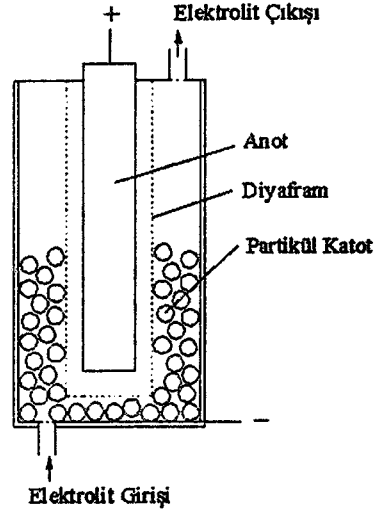
Hücrenin metal üretim kapasitesi, elektroliz akımı düşük olmasına rağmen katot yüzeyinin küçük hacim içindeki olağanüstü büyüklüğünden dolayı hayli yüksektir. Elektroliz teknolojisinde yaygın olarak bu hücrelerin kullanılmamasının temel nedeni bu hücrelerde başlangıç konsantrasyonunun 100 ppm altında olması zorunluluğudur. Aksi takdirde anot-katot mesafesinin çok az olmasından dolayı katot yüzeyinde

metal toplanacak fazla yer olmadığından katot kalınlığı tolere edilebilecek sınırların üstüne çıkar ve hücre şişer. Bu hücrelerde ikinci sorun toplanan metalin dışarı alınmasıdır. Bu işlem anot plakasının iki yanındaki izolasyon sargılarının türüne göre değişir. Naylon elyaf bez kullanıldığında katotta toplanan metal az miktardaki konsantre nitrik asit çözeltisi ile yıkanarak kimyasal çözme ile dışarı alınır. İzolasyon sargıları iyon selektif membrandan yapılırsa katot metal elektrokimyasal olarak geri çözülüp, kompresörle dışarı alındıktan sonra klasik elektrolize elverişli konsantre bakır sülfat çözeltisi elde edilir [5,49,59].



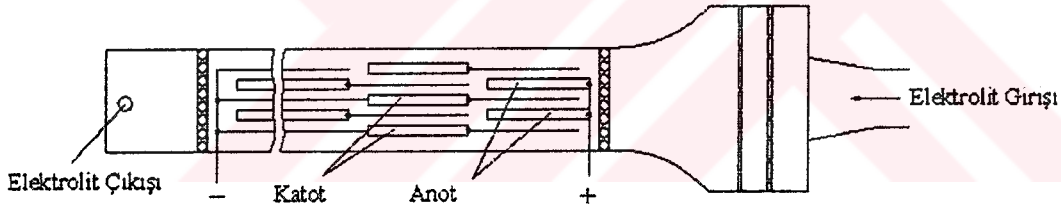
Şekil 2.15 Swiss Rolle hücresinin şematik yapısı [59].

Partikül katotlu hücrelerde elektroliz akımı elektrot yüzeyi ile doğru orantılıdır. Hücrede aktif yüzey alanı çok büyük olacağından bu tip elektrotlara sahip hücreler özellikle düşük konsantrasyonlu çözeltilerin elektrolizinde büyük önem taşır. Katot yığını oluşturarak partiküller elektrik iletkenliği iyi, bipolar etki göstermeyen aksine pratikte potansiyelleri sabit taneciklerdir. Eğer katot görevi gören bu partiküller (katot yığını) hareketli değilse sabit yatak olarak tanımlanırlar ve bu tip katoda sahip hücrelere de sabit yataklı hücreler denir. Çok farklı tiplere sahip olan sabit yataklı hücrelerin en ilkelinde, katot partikül yığını ile anot birbirinden mekanik diyafram veya iyon selektif membran ile ayrılmıştır. Şekil 2.16'da silindirik kesitli bir sabit yatak hücresi görülmektedir. Kurşun bilya yığını ile anodun kısa devre teması delikli bir kapsül ile önlenmektedir. Hücrenin altından giren çözelti fakirleşerek üst taraftan dışarı çıkmaktadır [5,60].



Şekil 2.16 Partikül katotlu sabit yatak hücresi [60].

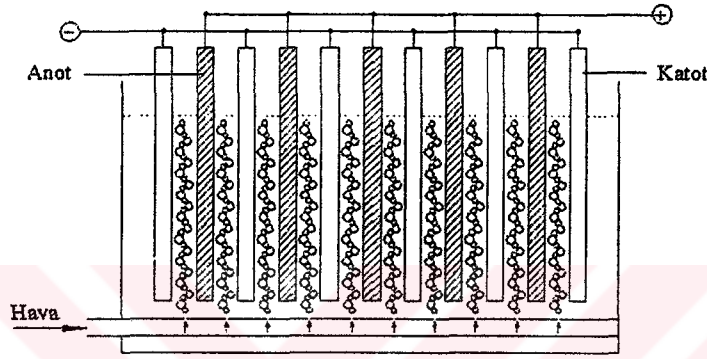
İkinci seçeneğin ağırlıklı olduğu düzenekler kanal hücreleri, disk veya silindirik katodlu hücreler, gaz üflemlili (gas sparging) hücreler, katottan gaz çıkaran hücreler ve ultrasonik titreşimli hücrelerdir.



Şekil 2.17 Kanal hücresinin şematik yapısı [61].

Konvektif kütle transferini kolaylaştırmak amacı ile teklif edilen hücrelerin en önemlisi kanal hücresidir (Şekil 2.17). Bunların temel özelliği elektrolit akımının yatay ve elektrolit yüzeylerine paralel olmalarıdır. Hücre boyutları 11x1x0.5 m dir. Hücresinin giriş ve çıkış alt duvarlarında önlü arkalı tel kafesler arasına doldurulmuş cam küreciklerden oluşan akış düzenleyiciler yer almaktadır. Elektrolit hızı 13 m/dak olduğunda 2200 Amperlik hücre akımı uygulanarak akım yoğunluğu 500 A/m² ye ayarlanmıştır. Bu şartlar altında sistemin özgül enerji sarfıyatı 580 kWh/t Cu dır. Akım yoğunluğunun 235 A/m² ye ayarlandığı durumlarda ise spesifik enerji tüketimi 300 kWh/t Cu a düşer [61].

Reconwin hücresinde ise zorlanmış konveksiyonu oluşturmada tozlaşma etkisi yapan cam tanecikler yerine hücre içine gaz (genellikle hava) üfleyerek etkili bir elektrolit hareketi sağlanmıştır [5,60,61]. Diğer tüm şartlar aynı kalmak üzere porozitesi 65 μm olan firitten 17 l/dak debi ile gaz üflenerek yaratılmış zorlanmış konveksiyonlu bir hücredeki difüzyon tabaka kalınlığı, doğal konveksiyonlu bir hücredekine göre 10 kat daha küçüktür. Bir pompa yardımıyla hava üflenerek sağlanan elektrolit hareketi enerji tüketimini doğal konveksiyonlu bir hücreye göre oldukça aşağıya çekmiştir (Şekil 2.18) [5].



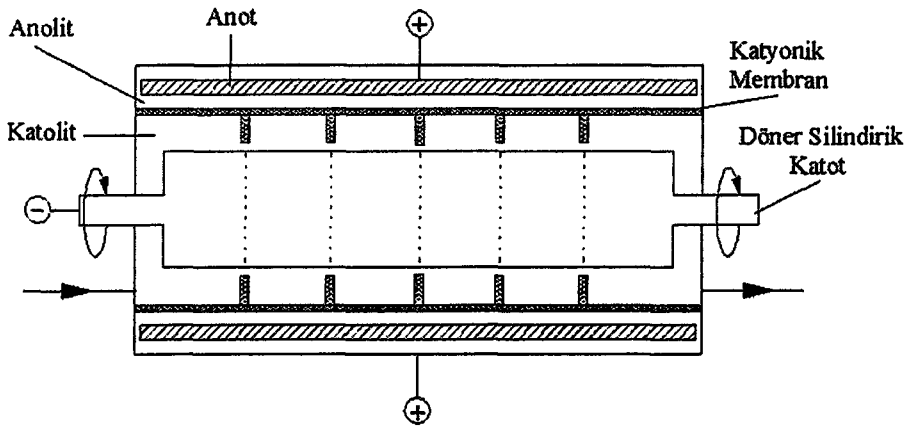
Şekil 2.18 Reconwin hücresinin şematik gösterimi [5].

Silindir katotlu hücrelerde, silindir şeklindeki katodun düşey eksen etrafında dönmesiyle katotla elektrolit arasında tanımlanabilir bir hareket sağlanmıştır. Bu hücrelerde anotlar yine silindirik olarak tasarlanmış ve katotla diyafram veya iyon selektif membranlar yardımıyla birbirinden ayrılmıştır (Şekil 2.19).

Silindirik katotlar uzun zamandan beri kullanılmış film banyolarından gümüş üretmek üzere teknolojik olarak kullanılmaktadır. Katot yüzeyine yakın bölgede daha etkin bir türbülans sağlayabilmek için elektrolit, katot odasına katodun dönme yönüne ters yönde pompalanır. Katodu 2 m/s dönüş hızına sahip bir hücrede 100 ppm bakır konsantrasyonunda 100 A/m² akım yoğunluğunda 40°C ve 1.5 pH değerinde elde edilen akım verimi %50 dir. Seyreltik çözeltilerin elektrolizinde döner katot kullanımı sırasında ortaya çıkan en önemli sorunlardan biri de ayrışan metalin kompakt yapı oluşturması ve buna bağlı olarak katot çapının büyümesi ve çalışma koşullarının sürekli değişmesidir. Bu sorun, çalışma akım yoğunluğunu en az limit akım yoğunluğuna yakın seçerek metali pudra/toz halinde toplamak ve bu toz metali

katot yüzeyinden bir sıyırıcı yardımıyla sıyırmak sayesinde aşılır. Katotta elde edilen bu toz metalin yüksek akım yoğunluklarında hücre içinde hakim olan oksijenden dolayı geri çözünmesini engellemek amacıyla metalsizleştirilen elektrolit, çalışma şartlarında oluşan hidrojen ile birlikte hücreden alınıp önce bir hidrosiklona ve oradan da bir separatöre taşınır. Düşük konsantrasyonlu bakır ve çinkonun elektrolizinde bu yöntem kullanılmaktadır. Atıksu arıtmak amacıyla döner silindirik elektrot uygulamasının son yıllarda gerçekleştirilen büyük ölçekli bir örneği Eco-cell patent adıyla bilinmektedir. Bu hücrelerden bazıları satte 60 m^3 çözeltiyi 100 ppm den 1 ppm e indirme kapasitesine sahiptir. Redüklenmiş metal tozlarının anoda giderek geri çözünmesini engellemek için anot-katot bölgesi bir membran veya diyaframla birbirinden ayrılmıştır. İyon değiştirici membran kullanılması durumunda anolit (anot odası) içine ayrı bir çözelti (genelde sülfürik asit çözeltisi) ilave edilir ve sirküle edilir. Katolit ise işlenecek atıksudur [49,51].

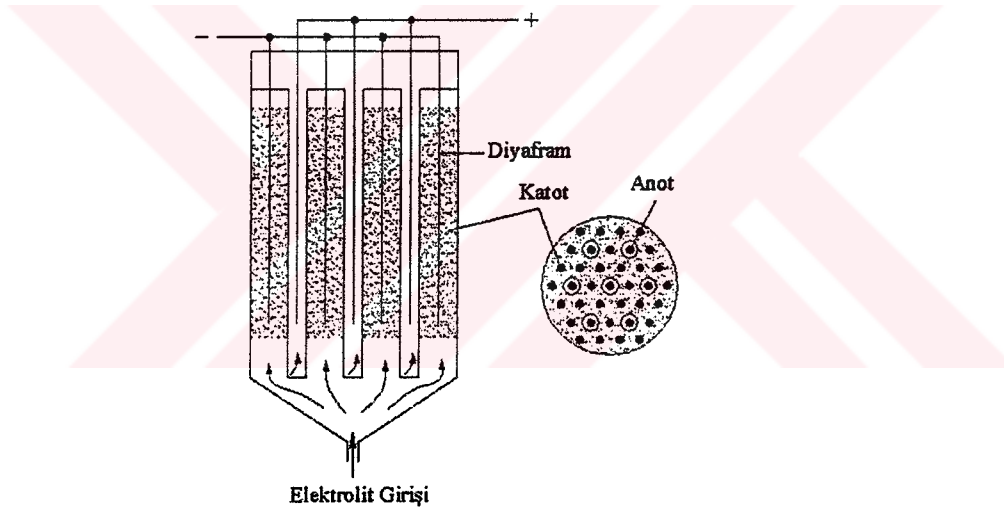
Silindir katodun yatay olarak döndürüldüğü Eco cell hücresinin bir modifikasyonu Şekil 2.19 da verilmiştir. Kaskatlı Eco cell olarak adlandırılan bu hücrede metal geri kazanımının yanında atıksu elektrolizi yapmak da mümkün olmaktadır. Bu hücrede ayırma duvarları ile birbirlerinden ayrılmış bölümler için yaklaşık 50 cm çapındaki bir silindir katot kullanılır. Duvarlar sayesinde bölümlere ayrılmış katot odasında bir bölümden diğerine konsantrasyonu azalarak hareket eden çözelti bu ayırma duvarları ve anot-katot mesafesinin 1-2 cm tutulmasıyla birbirine karışmadan son kamaraya ulaşır [5,27,49,59].



Şekil 2.19 Eco-Cell hücresinin şematik yapısı [5,27,59].

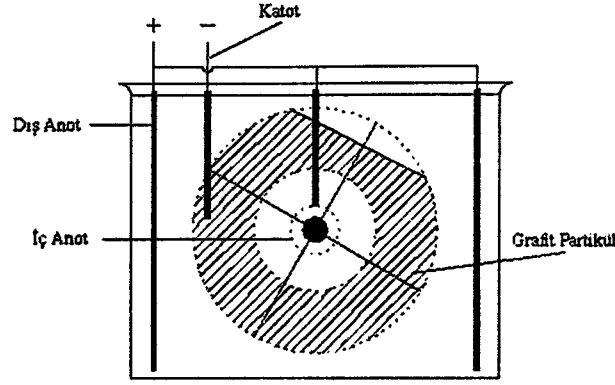
Bu iki alternatifi birleştiren sistemlerin başında yer alanlar ise akışkan yataklı hücreler, çubuklu değirmen hücreleri (Schlagstabreaktor), Waelz hücresi ve yuvarlanan yığın hücrelerdir (Rollschichtzelle).

Akışkan yatak elektroliz hücresi prensip olarak akışkan yatak fırınına çok benzer. Bu hücrelerde akışkanlaştırma ortamı, hücrenin altından pompalanan elektrolittir. Ortalama 1 mm nin altında tane çapına sahip parçacıkların anot ile teması mekanik diyaframla veya iyon değiştirici membranla sağlanır. Zorlanmış konveksiyonun en etkili uygulaması olan bu hücrelerin en önemli dezavantajı tanelerin zamanla büyüyerek akışkanlık şartlarının sürekli değişmesidir. Ayrıca %20 lik bir yatak şişmesi hücre direncini on kat arttıracığından çözelti hızı ancak sınırlı yükseltilebilir. Şekil 2.20 de şematik yapısı görülen akışkan yatak hücrelerinin en büyüğü 2000 Amperliktir [5,59-61].



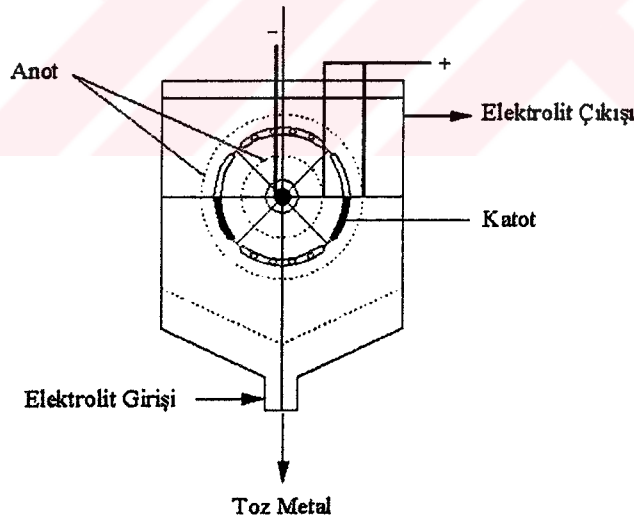
Şekil 2.20 Akışkan yatak elektroliz hücresi [5].

Waelz hücresinin çalışması bilinen tambur kaplama prensibine dayanır. Hareketli tambur etkin olarak dönebilmesi için tamamen grafit patiküllerle doldurulmaz. Katodik olarak yüklenmiş tambur, akımı homojen dağılımına ulaşmak için iç ve dış anotlar tarafından çevrilmiştir (Şekil 2.21) [27,59,62].



Şekil 2.21 Waelz hücresinin şematik yapısı [62].

Kammel ve Lieber tarafından geliştirilen çubuklu değirmen hücresi (Şekil 2.22) Bu elektroliz hücresinde bir taşıyıcı içerisindeki çubuk şeklindeki katotlar silindir manto yüzeyi boyunca yavaşça hareket eder. Katot yüzeyinde redüklenen metal, hareketli ortam içinde çubukların birbirine çarpması sonucu toz olarak hücrenin dibine çöker ve oradan alınır. Bu hücredeki spesifik enerji tüketimi 14.2 kWh/m^3 'tür [27,59].



Şekil 2.22 Çubuklu değirmen hücresi (Schlagstabreaktor) [27]

Partikül katotlu hücrelerin gelişimine ilk örnekte; partikül katot kullanılarak katot yüzey alanı artırıldığı ve zorlanmış konveksiyonun sadece elektrolit hareketiyle sağlandığı hücrelerde, katotların hareketsiz olmasından dolayı katot akım dağılımı son derece kötüdür. Bu nedenle katot granüllerinin hareket ettirilme gereği ortaya

çıkıştır. Granül katotların kullanıldığı ve zorlanmış konveksiyonun hem katot hem de elektrolit hareketiyle sağlandığı hücre tiplerinden biri de D.Schab tarafından geliştirilen ve bu tez kapsamında incelenen Rollschicht tipi hücrelerdir. Bu hücre tipi “Deneysel Çalışmalar” bölümünde ayrıntılı olarak anlatılmaktadır.

2.4.11.2. Boyutsuz Parametreler

Tüm bu hücre tipleri karıştırma (konveksiyon) yardımıyla çözelti içinden difüzyon tabakasına iyon transferini hızlandırır. Bununla birlikte faz sınırının geçilişi yine difüzyon sayesinde gerçekleşir. Bu nedenle bu özel taşınım türüne “konvektif difüzyon” adı verilir. Konveksiyon akımlarını oluşma nedenlerine göre alt sınıflara ayırmak mümkündür. Dış bir etkiyle (katodun veya elektrolitin karıştırılması yoluyla) gerçekleşen taşınım zorlanmış konveksiyon (forced convection) denir. Durgun elektrolit içindeki düşey plaka elektrotların yüzeyinde yoğunluk değişiminden kaynaklanan çözelti hareketine ise doğal konveksiyon adı verilir (natural convection).

Doğal konveksiyonun tek itici güç olduğu plaka elektrotların yüzeyindeki taşınım olayını tarif eden temel boyutsuz parametre Grashof sayısıdır :

$$Gr = \frac{g(\rho_0 - \rho_f)L^3}{\rho_0 \nu^2} \quad [2.17]$$

Burada; g: yerçekimi ivmesi, ρ_0 : çözeltinin bulk yoğunluğu, ρ_f : faz sınırındaki yoğunluk, L : karakteristik uzunluk (elektrot uzunluğu), ν : kinematik viskozitedir. Grashof sayısı 10^4 - 10^9 arasında bir değer alır [34,63].

Konvektif difüzyondaki taşınım olaylarını tanımlayabilmek için başlıca şu değişkenlerden yararlanılır [63-65]:

V : hız,

ν : kinematik viskozite,

D : Difüzyon katsayısı,

k : kütle transfer katsayısı,

L : akış modelinin geometrisini tanımlayan karakteristik uzunluk.

Bu değişkenleri boyutsuz parametreler biçiminde elektroliz parametreleriyle ilişkilendirmek mümkündür. Konvektif difüzyon bir diferansiyel denklem sistemi yardımıyla genel olarak tanımlanabilir. Reaksiyona giren bileşenin kütleli akışı ($\vec{N}$) migrasyon terimi ihmal edilerek aşağıdaki bağıntıyla verilebilir [64,65].

$$\vec{N} = -D \text{ grad } c + \vec{V} \times c \quad [2.18]$$

Bu bağıntı 1. Fick kanununun konveksiyon terimi ile genişletilmiş halidir. Bir hacimsel elementin kütle bilançosuna uygulandığında

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\text{div } \vec{N} \quad [2.19]$$

ortaya çıkan diferansiyel denklem konvektif difüzyonu tanımlar.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \times \Delta c + \vec{V} \text{ grad } c \quad [2.20]$$

Bu denklem aynı zamanda II. Fick kanununun genişletilmiş bir ifadesidir. Bu denklemin çözümü için gerekli vektörel hız alanını tanımlamak için Navier-Stokes diferansiyel denklemler sisteminden yararlanılır. Sıkıştırılamayan sıvılar söz konusu olduğunda bu sistemin diferansiyel denklemlerinden ilki;

$$\rho \frac{D\vec{V}}{Dt} = \text{grad } p + \mu \Delta \vec{V} + \vec{K} \quad [2.21]$$

bağıntısıdır.

Bu bağıntıda hidrostatik basınçların ($\text{grad } p$) + iç sürtünme kuvvetlerinin ($\mu \Delta \vec{V}$) + ağırlık gibi dış kuvvetlerin ($\vec{K}$) toplamına birim hacim için kütle ve ivmeden oluşan çarpıma eşit olması gerektiği anlatılmaktadır.

Sistemin ikinci diferansiyel denklemi ise sıkıştırılamaz sıvıların süreklilik koşulunu ifade eder.

$$\text{div } \vec{V} = 0 \quad [2.22]$$

Bu denklem aynı zamanda kütle sakınımı prensibini de içermektedir.

Konveksiyon yolu ile kütle transferini tarif etmek için gerekli tüm büyüklükler 6-8 diferansiyel sistemi ile açıkça tanımlanmaktadır. Ancak ne var ki; bu karmaşık sistemin analitik çözümü, karmaşık geometriye sahip düzeneklerin ve özellikle türbülanslı akışların söz konusu olduğu sistemlerde artık mümkün değildir. Bu durumlarda kütle transfer katsayısının (k) ve difüzyon tabakası kalınlığının (δ_N) parametrik bağımlılığını ortaya koyabilmek için genel boyutsuz bir denklem oluşturulur. Benzerlik teorisinden yararlanılarak oluşturulan bu boyutsuz denklemin katsayıları ve kuvvetleri yalnızca deneysel olarak saptanabilir. Düşünülecek her analitik çözüm, problemi belirleyen değişkenler arasında birim ve boyut açısından doğru bir denklem ortaya koyabilmelidir. Benzerlik teorisinin π (Π) teoremine göre her denklem kendisini oluşturan değişkenlerin boyutsuzlaştırılmış bir çarpımı olarak ifade edilebilir.

$$\Pi = L^\alpha k^\beta D^\gamma v^\delta V^\eta \quad [2.23]$$

Bu denklemde yazılan tüm kuvvetler (üstel sayılar) π 'nin boyutsuz olmasını sağlayacak şekilde seçilmek zorundadır. Bunu sağlamak için satırına temel değişkenler ve sütununa temel boyutlar olan uzunluk ve zaman yazıldığı; içine ise temel boyutun değişkendeki kuvvetlerinin döşendiği bir matriks oluşturulduğunda

	L	k	D	v	V
L	1	1	2	2	1
T	0	-1	-1	-1	-1

ve bu matriks homojen denklem sistemlerine dönüştürüldüğünde

$$\alpha + \beta + 2\gamma + 2\delta + \eta = 0 \quad [2.24]$$

$$-\beta - \gamma - \delta - \eta = 0 \quad [2.25]$$

bu denklemlerden çözülen α ve β kuvvetleri 2.23 nolu denkleme oturtulduğunda

$$\Pi = L^{\beta+\eta} + k^\beta + D^\gamma + v^{-\beta-\gamma-\eta} + V^\eta \quad [2.26]$$

ifadesi bulunur ki bu ifadenin yeniden düzenlenmesi ile;

$$\mathbb{I} = (k L/v)^{\beta} \times (V L/v)^{\eta} \times (D/v)^{\gamma} \quad [2.27]$$

Parantez içinde bulunan ve başlangıçta keyfi olarak seçilmiş bu parametrelerin $(v/D)^{\beta}$ ile genişletilmesi sonucunda ön koşul gereği taşınımın gerçekten tanımlanmasını sağlayan boyutsuz gruplar elde edilir.

$$\mathbb{I} = (k L/D)^{\beta} \times (V L/v)^{\eta} \times (v/D)^{-\gamma-\beta} \quad [2.28]$$

parantezdeki boyutsuz parametreler aşağıda tanımlanmıştır [34,49,50,63-66].

$$Sh = \frac{k L}{D} \quad [2.29]$$

Sherwood sayısı (Sh) : efektif kütle taşınımının moleküler difüzyona oranı

$$Re = \frac{V L}{v} \quad [2.30]$$

Reynolds sayısı (Re) : Atalet kuvvetinin sürtünme kuvvetine oranı

$$Sc = \frac{v}{D} \quad [2.31]$$

Schmidt sayısı (Sc) : İmpuls taşınımının moleküler difüzyon taşınımına oranı

Bu tanımlar yardımıyla denklem [2.28]'den yararlanarak taşınım olaylarını tarif etmek üzere kurulan denklem Nusselt Potenz yasası olarak bilinir [64-65].

$$Sh = a Sc^b Re^c \quad [2.32]$$

a sabiti ile b ve c kuvvetlerinin sayısal değerleri, analitik çözüm mümkün değilse deneysel olarak saptanırlar. Akış parametrelerinin, elektroliz parametreleri ile bağıntılandırılması Sherwood sayısı üzerinden gerçekleşir.

Difüzyon kontrollü bir elektroliz reaksiyonunun limit akım yoğunluğu 2.5 eşitliği ile belirlenir. Kütle transfer katsayısı (k); difüzyon katsayısının, difüzyon tabaka kalınlığına oranı olarak tanımlanır.

$$k = \frac{D}{\delta_N} \quad [2.33]$$

[2.5] ve [2.33] numaralı denklemlerden ve Sherwood eşitliğinden [2.29] yararlanılarak;

$$Sh = \frac{L}{z \times F \times c \times D} \times i_L \quad [2.34]$$

elde edilir.

Boyutsuz parametreler için verilen bu bağıntılarda seçilen hücre tipine göre özellikle Re sayısının karakteristik büyüklükleri başka büyüklüklerle yer değiştirmektedir. Karakteristik uzunluk elektrotlar arası mesafe olabildiği gibi elektrot yüksekliği de olabilmektedir. Döner elektrotlu hücreler için ise karakteristik uzunluk döner katodun çapı olmaktadır. Reaksiyon hızı (v) yerine döner elektrotta çizgisel hız (U) geçmektedir.

Bölüm 2.4.11.1 de tanımlanan hücre türlerinden **Döner Silindirik Katotlu Hücre** ile aynı bölümde belirtilen ve iki alternatifin karışımı niteliğindeki **Yuvarlanan Yığın Hücresi**, bu çalışmada örnek deney sistemleri olarak seçilmiştir.

Hareketli partikül hücrelerde taşınım olaylarını tariflenebilir bir hidrodinamik özellikler grubu bağlamında ortaya koymak mümkün değildir. Deneysel bölümde daha yakından görülebileceği gibi yuvarlanan yığın hücresinde hakim olan hidrodinamik koşullar ve hücre geometrisi son derece karmaşık olduğundan geçerli boyutsuz parametreleri sağlayacak analitik bir çözüme gidilemeyeceği gibi deneysel veri toplamak da son derece zordur. Hatta bazı verilerin eldesi tümüyle olanaksızdır. Elektrolitin kinematik viskozitesi ve difüzyon katsayısı ölçülse bile katot küreciklerinin dönme ve ötelenme hızları saptanamamaktadır. Hangi geometrik elemanın karakteristik uzunluk seçileceğini söyleyen uluslararası bir kabul yoktur. Böyle bir kabulü temellendirebilecek limit akım yoğunluğunun saptanması da mümkün değildir; çünkü referans elektrodu kullanılmadığından elektrolizi hedeflenen iyonlar için sınır akım yoğunluğuna ulaşıp ulaşılmadığını kanıtlayacak bir katot potansiyeli ölçümü yapılamamaktadır. Örneğin çözelti rengi ve benzeri koşullar elverdiği sürece hidrojen çıkışı izlenebilse de böyle bir gözlem ölçülebilir bir deneysel veri olmaktan çok uzaktır.

Bu tez çerçevesinde dizayn edilip incelenen döner silindir katotlu hücrelerin her ölçekte dizaynını sağlayacak karakteristik büyüklükler ve bunların boyutsuz parametreler şeklinde korelasyonları çok sayıda araştırmacı tarafından incelenmiştir. Ancak burada unutulmaması gereken en önemli nokta tüm deneysel verilerin ve analitik çözümlerin düzgün-pürüzsüz (sabit boyutlu) silindir için geçerli olduklarıdır.

Boyutsuz parametrelerin (Re, Sc, Sh) elektrodun döner olması durumunda aşağıdaki ölçülebilir büyüklüklerden oluşur [63-65]:

i_L : limit akım (mA/cm²)

F : Faraday sabiti (mA s/mmol)

z : valans sayısı

c : elektroaktif madde konsantrasyonu (mmol/cm³)

U : çizgisel hız (cm/s) veya açısal hız (rad/s)

d : silindir katodun çapı (cm)

D : difüzyon katsayısı (cm²/s)

ν : kinematik vizkozite (cm²/s)

Taşıma olayları açısından fizikokimyasal özelliklerin tarifi Schmidt sayısı [2.31] ile yapılır.

Zorlanmış konveksiyon altındaki akış koşulları Re sayısı ile tarif edilir [63-69] :

$$Re = \frac{U \times d}{\nu} \quad [2.35]$$

Bu büyüklüklerin akım yoğunluğu ile ilişkisi hıza bağımlı taşıma katsayısı olan Sherwood sayısı ile kurulur [63-69].

$$Sh = \frac{d}{z \times F \times c \times D} \times i_L \quad [2.36]$$

veya aynı ilişki Stanton sayısı ile verilir [63-69];

$$St = \frac{i_L}{z \times F \times c \times U} \quad [2.37]$$

Ölçülebilir büyüklüklerin boyutsuz gruplar halinde ilk sistematik korelasyonu Eisenberg tarafından yapılmıştır [64*,68*,69*]. İlgili çalışmada ferrisiyanürün redoks reaksiyonu incelenmiş ve aşağıdaki bağıntı elde edilmiştir,

$$i_L = 0,0791 z F c U^{0.7} d^{-0.3} \nu^{-0.344} D^{0.644} \quad [2.38]$$

Bu bağıntının boyutsuz parametreler altında gruplandırılması sonucu

$$Sh = 0,0791 Re^{0.7} Sc^{0.356} \quad [2.39]$$

veya alternatif şekliyle

$$St = 0.0791 Re^{-0.3} Sc^{-0.644} \quad [2.40]$$

denklemleri elde edilmiştir.

Robinson ve Gabe bakır sülfatlı çözeltiler için Sh sayısını [70-72]

$$Sh = 0.0791 Re^{0.69} Sc^{0.41} \quad [2.41]$$

şeklinde bulmuşlardır.

1g/l Cu^{2+} , 40 g/l Zn^{2+} ve 40 g/l H_2SO_4 içeren çözeltiler için 20-60°C arasında geçerli olmak üzere Duman tarafından bulunan eşitlik ise [64]

$$St = 0.0791 Re^{-0.31} Sc^{-0.59} \quad [2.42]$$

şeklindedir.

Bu eşitliğin limit akıma göre açılımı

$$i_L = 0.0791 z F c U^{0.7} d^{-0.31} \nu^{-0.28} D^{0.59} \quad [2.43]$$

şeklindedir.

Tablo 2.2'de farklı hidrodinamik şartlardaki limit akım değerleri ve difüzyon tabakası kalınlıkları verilmektedir.

Tablo2.2. Farklı hidrodinamik şartlardaki limit akım değerleri ve difüzyon tabakası kalınlıkları [34,49,65]

Sistem	Korelasyon	Boyutsuz parametredeki karakteristik büyüklük	Geçerlilik aralığı	i_L [A/m ²]	δ_N [mm]
Doğal konveksiyonlu düşey elektrotlar (laminer akış)	$Sh=0,66(ScGr)^{1/4}$	Elektrot yüksekliği	$500 < Sc < 80.000$ $10^4 < Gr < 10^9$ $5 \cdot 10^6 < ScGr < 5 \cdot 10^{12}$	144	0.2
Doğal konveksiyonlu düşey elektrotlar (türbulanslı akış)	$Sh=0,31(ScGr)^{0.28}$	Elektrot yüksekliği	$4 \cdot 10^{13} < ScGr < 10^{15}$	-	-
Doğal konveksiyonlu yatay elektrotlar (laminer akış)	$Sh=0,19(ScGr)^{1/3}$	Elektrot mesafesi	$10^8 < ScGr < 1.410^{12}$ $2.1 \cdot 10^3 < Sc < 5.2 \cdot 10^4$	365	0.08
Hareketli parlak silindir	$Sh=0.0791Sc^{0.356}Re^{0.7}$	Silindir çap ve hızı	$1000 < Re < 100.000$ $835 < Se < 11490$	810	0.036
Gaz çıkaran elektrotlar (13 cm ³ gaz/cm ² dak)	-	-	-	1940	0.015
Gaz çıkaran elektrotlar (1 cm ³ gaz/cm ² dak)	-	-	-	276	0.1
Laminer akışta hareketli disk katot	$Sh=0.62Re0.5Sc0.33$	Disk çapı	$10^2 < Re10^4-10_5$	-	-
Türbülanslı akışta hareketli disk katot	$Sh=0.011Sc^{0.356}Re^{0.7}$	Disk çapı	$Re > 10^6$	-	-
Ultrasonik ses dalgalı (7 W/cm ²)	-	-	-	-	0.006

3. KONUYLA İLGİLİ DAHA ÖNCE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Kaplama sanayiinden gelen ve düşük konsantrasyonlu ağır metal iyonları içeren çözeltilerden çeşitli yöntemlerle metal geri kazanımı amacıyla son 10 yılda yapılan çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Fornari ve Abbruzzese [73] 180 cm³ hacmindeki laboratuvar çaplı elektroliz hücresinde gerçekleştirdikleri deneylerinde 3.5 cm çap, 5 cm yüksekliğine sahip paslanmaz çelik silindir katot ve platin anot kullanmışlardır. 10 g/l Cu²⁺, 100 g/l H₂SO₄ içeren başlangıç çözeltilerinden bakır %78 akım verimiyle 2.97 kWh/kg Cu spesifik enerji tüketimi ile geri kazanmışlardır. Yine aynı çalışmada 10 g/l Ni²⁺ içeren nikel çözeltilerinden nikelin %99.5'i 3.05 kWh/kg Ni spesifik enerji tüketimi ile geri kazanılmıştır.

Solisio ve arkadaşları [74] katotları birbiri ardısıra dizilerek katot yüzey alanı klasik elektroliz hücresine oranla modifiye edilmiş bir hücrede başlangıç konsantrasyonu 500 mg/l Cu²⁺ olan çözeltileri işlemişlerdir. Çalışmada, elektrolitin hücreye giriş debisi ve buna bağlı elektroliz parametreleri incelenmiştir. Akım verimi çözelti debisi ile doğru orantılı artarken (6m³/saatte ≈ %20), metal (bakır) kazanma verimleri debiyle ters orantılı değişmiştir. Yapılan çalışmada 100 ppm bakır konsantrasyonlarındaki akım verimi % 10'nun altında kalmıştır.

Marco [75] ve arkadaşlarının yaptığı pilot çapta benzer bir çalışmada, 340 mg/l Cu²⁺ başlangıç konsantrasyonundaki elektrolitin 1000 l/saat'lik hızla hücreye giriş debisinde bakırın %90 nı 140 dakikada %20 akım verimi ile kazanmışlardır. Yine aynı çalışmada 500 l/saat debisinde bakırın % 90'ını 4.5 saat süren elektroliz işlemi sonucunda %10 akım verimi ile >15 kWh /kg bakır spesifik enerji tüketimi ile geri kazanabilmişlerdir.

Schab [76] ve arkadaşları, PbSb₄ anot ve bakır granüllerin katot olarak kullanıldığı 300 litre hacmindeki bir partikül katotlu hücrede 15 g/l Cu²⁺ başlangıç konsantrasyonuna sahip elektrolitten bakır, %85 katodik akım verimi ile ve 4 kWh/kg Cu enerji tüketimi ile geri kazanmışlardır.

Schab [77] tarafından yapılmış bir başka çalışmada pilot çaptaki bir hareketli yığın katotlu hücrede (kullanılan katot granül hacmi : 55 dm³) 2100 A/m² akım yoğunluklarında yapılan çalışmalarda akım verimi %45 dir. Bakır konsantrasyonu hidrojen gazı çıkmaksızın 1 g/l' ye kadar düşürülebilmektedir. Yine aynı araştırmacının gümüş geri kazanımında elde ettiği sonuçlar; spesifik enerji tüketimi : 1.1 –1.6 kW/h Ag, akım verimi: 40 Amperde %90 - 10 Amperde ≈%50 civarındadır.

Hertwig [78] tarafından hareketli yığma katodlu (Walzkathodenzele) hücrede CuSO₄/H₂SO₄ sistemi incelenmiştir. 500-1000 mg/l Cu²⁺ başlangıç konsantrasyonuna sahip elektrolit 5A akım şiddetinde 10 ppm nihai konsantrasyonuna kadar %76 akım verimi ile geri kazanılmıştır. Düşen bakır konsantrasyonlarında akım veriminin düştüğü ve spesifik enerji veriminin ekonomik kabul edilebilir sınırı aştığı yazar tarafından belirtilmiştir.

Gülbaş [79] tarafından düşük konsantrasyonlu çözeltilerin işlenmesi üzerine yapılmış bir çalışmada; 10-15 g/l Cu²⁺ içerikli dağlama çözeltilerinden farklı hücrelerde yapılmış bakır geri kazanımında 750-1000 A/m² akım yoğunluklarında çalışıldığı ve bu çalışmalarda düşük sıcaklıklarda (30°C) yüksek sıcaklıklara göre (50-60°C) daha yüksek akım verimi (≈%70) sağlandığı belirtilmiştir. Aynı makalede; düşük konsantrasyonlu çözeltilerin endüstriyel olarak işlenmesinde, 5 V hücre potansiyeline sahip elektroliz sistemlerinde bakır için 4-4.5 kWh/kg, nikel için 4,5-5 kWh/kg metal enerji tüketimlerini gerekli enerji tüketimi olarak vermektedir.

Puippe [80] farklı metallerin geri kazanımı için Turbocel ismini verdiği döner silindir katotlu hücrede yapmış olduğu çalışmada iki farklı silindir çapı kullanmıştır. Daha önce Walsh ve Gabe [69,70] tarafından döner silindir katotların (RCE) verim faktörü olarak verilen $k_L A$ (k_L : şarj transfer katsayısı-m²/s, A : silindir yüzey alanı-m²) sayısını araştırmacı 20 cm katot çapı için >10⁻⁵ m³/s (model 80 l) , 50 cm katot çapı için (model 500 l) 10⁻⁴m³/s ve 50 cm'lik iki silindirin kullanıldığı hücre sistemi (model 1000 l) için 2x10⁻⁴m³/s değerlerini deneysel olarak saptamıştır.

Bombach [17] ve arkadaşları 5 g/l CN⁻ , 2g/l Cu²⁺ içerikli siyanürlü bakır çözeltilerini, yuvarlanan katotlu bir hücrede elektroliz işlemine tabi tutmuşlardır. Anot olarak paslanmaz çelik ve grafit kullandıkları çalışmalarında; 0,5 g/l CN⁻ konsantrasyonuna kadar akım verimi %100 iken 0.1 – 0.5 g/l siyanür konsantrasyonu aralığında ise akım verimi % 75'e düşmüştür. Spesifik enerji tüketimi hücre voltajına

bağlı olarak 20-40 kWh/kg arasında değişmiş çok küçük siyanür konsantrasyonlarında ise 100 kWh/kg siyanüre kadar çıkmıştır. Siyanür konsantrasyonu 0.5 mg/l nin altına düştüğünde elektrolit pH değeri 9.6-10.8'e düştüğünden bu konsantrasyon değerinin altına inilmemiştir.

Puippe'nin [80] Au, Ag ve Ni içeren yıkama sularından bu metalleri geri kazanmak için yapmış olduğu yarı endüstriyel çalışmalarda elde ettiği sonuçlar şöyledir :

- 1000 l hücresinde başlangıç konsantrasyonu 200 ppm Au, dokuz saat süren elektroliz sonrası 1 ppm değerine düşmüştür (50 A/m^2)
- 500 l hücresinde pH kontrolü amonyak ile yapılan 1800-2000 ppm başlangıç konsantrasyonuna sahip nikel içerikli yıkama sularının 24 saat süren elektroliz işlemi sonucu nikelin %80'ni geri kazanılmıştır

Schab ve Hein [81] farklı çaplardaki hareketli silindir katot kullanarak yaptıkları deneysel çalışmalarda silindirlerin devir sayısı arttıkça (28 mm çapındaki sistem için 400 dak^{-1} , 14 mm çapındaki sistem için 700 dak^{-1} e kadar) limit akım değeri (1 g/l Ag^+ konsantrasyonundaki çözelti için oda sıcaklığında) arttığı belirtilmiştir. Aynı elektrolite aynı koşullarda ancak düşey ekseninde aralarında mesafe olmaksızın paralel hareket eden iki silindir elektrodun katot olarak kullanıldığı hücrede ise limit akım değeri 60 dak^{-1} 'lik devir hızından sonra çapların büyüklüğünden bağımsız olarak (14 ve 28 mm çiftlerinde) sabit kalmıştır.

Müller [82] akımsız bakır kaplama tesisinden gelen quadrol benzeri EDTA kompleksli bakır çözeltisinden EDTA'yı sabit yataklı bir elektroliz hücresinde parçalamıştır. 5 g/l EDTA, 1 g/l Cu^{2+} içerikli elektrolitin 14 saat süreli elektroliz işlemi sonucunda EDTA konsantrasyonu 0.2 g/l'ye düşmüştür .

Danneels [83] yapmış olduğu bir çalışmada ; 5.52 g/l başlangıç konsantrasyonundaki nikel çözeltisini 30 saati aşan elektroliz işlemi sonucu 0.04 g/l nihai konsantrasyona %1 in altına düşen akım verimlerinde işlemiştir.

Raats ve arkadaşları, [4] akışkan yatak benzeri bir elektroliz hücresinde gerçekleştirdikleri elektrolizde, katot olarak kullanılan 0.5 mm çapındaki partiküller sistemin akışkan yatak özelliğini bozmayacak boyuta kadar [yaklaşık 1mm] büyümüşlerdir. $3500\text{-}4000 \text{ m}^2$ ye varan katot yüzeyleri sayesinde limit akıma ulaşılmadan 100 ppm giriş çözeltisi 1000-2000 A akım altında %70 akım verimlerinde işlenerek 1ppm e kadar inilmiştir.

J.b Wiaux [4] elektroliti düşey olarak klasik elektroliz hücresine pompalayarak yaptığı çalışmada siyanürlü bakır kaplamadan gelen 2 g/l Cu^{2+} konsantrasyonundaki giriş çözeltisini %10 akım verimi ile işlemiş ve 2 ppm Cu^{2+} nihai konsantrasyonuna erişmiştir. Yine Wiaux asitli bakır kaplamadan gelen 3 g/l Cu^{2+} içerikli yıkama sularını %35 akım verimi ile 0.8 ppm e düşürebilmiştir.

Wiaux [4] ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada; başlangıç konsantrasyonu 3.5 g/l Ni^{2+} olan nikel sülfat çözeltisini 200-250 A/m² akım yoğunluklarında %30 akım verimliliği ile işlemiş ve 5 ppm nihai konsantrasyona ulaşmıştır. Yine aynı araştırmacının sülfamat banyolarıyla yaptığı çalışmada, elektrolitin kötü iletkenliğinden dolayı artan hücre voltajı, akım verimlerini %10 nun altına düşürmüştür.

Blatt'ın [84] farklı nikel banyolarına ait yıkama sularını membranlı ve membransız çalışabilen ve birbiri ardına dizilmiş anot ve katotlardan oluşan HKE-M-300 (Heraeus Kompakt Elektrolyse) isimli elektroliz hücresinde işlemiştir. Blatt'ın elde ettiği sonuçlar Tablo 3.1 de verilmiştir.

Tablo 3.1 Blatt'ın Nikel elektrolizine ait verileri [84].

Başlangıç Ni^{2+} kons.[g/l]	Nihai Ni^{2+} kons.[g/l]	η [%]	Hücre tipi
13	1.8	67	Membranlı
13	0.3	45	Membranlı
3.5	0.3	25	Membranlı
5.5	0.2	60	Membranlı
11	0.2	48	Membransız
5.5	0.5	30-70	Membransız

Mayr ve arkadaşlarının [85] sülfatlı bakır banyolarından gelen yıkama sularını HKE-M-250 elektroliz hücresinde işlemişlerdir. 2.5 g/l Cu^{2+} başlangıç konsantrasyonundaki çözeltilerini nihai konsantrasyonları olan 250 ppm Cu^{2+} değerine düşürebilmek için 620 Amper saatlik enerji kullanmışlardır.

Huss ve arkadaşlarının [86] yaptıkları bir çalışmada düşük konsantrasyonda nikel içeren yıkama sularını önce $\text{Ni}(\text{OH})_2$ olarak çöktürmüş ve sonra bu hidroksiti $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$ karışımıyla 24 saat süren çözündürme işlemine tabi tutmuştur. Çözündürmeden gelen çözelti (40-60 g/l Ni^{2+} ve 0.2-0.4 g/l Cl^-) diyaframlı bir elektroliz hücresinde 50°C de işlenmiştir. Optimum şartları ve elektroliz işlemi parametreleri şöyledir :

- Hücre voltajı :15.5 V
- Akım : 120-130 A
- Akım verimi : %82-85
- Elektrolit pH değeri : 2.5-4.5
- Nihai konsantrasyon : 1-2 g/l
- Elektrolit sıcaklığı : 50 C

Torres ve arkadaşlarının [87] yapmış olduğu bir çalışmada nikel kaplama tesisinden gelen Ni - Zn   zeltisi önce glycine ile li  etmiş daha sonra NaOH ilavesi ile Ni-Zn çözeltisini demir, kalsiyum gibi diğer bileşenlerinden ayırmış ve pH = 8 değerinde elektroliz işlemi uygulayarak Ni-Zn alaşımı elde etmiştir.

Marquardt [88] ise yıkama sularını hidrokisit çöktürme yerine bir katyon değiştiriciden geçirmiş ve H₂SO₄ ile rejenere ederek elde ettiği çözeltiyi membranlı bir hücrede katolit olarak kullanmıştır.

Markovic ve Heller [4] 220cm²x0.1cm boyutundaki elektrodializ hücresinde 150 ppm nikel konsantrasyonunu 18 A/m² akım yoğunluğunda ve 4-5 pH değerinde işleyerek 3 g/l Ni²⁺ konsantrasyonuna çıkar mışlardır.

Demir dışı ağır metal iyonları içeren proses sularından ve yıkama sularından bu metalleri geri kazanmak için kullanılan elektrokimyasal proseslerde elektroliz sonrası yasalarca belirlenmiş standartlar çerçevesinde ulaşılması hedeflenen nihai konsantrasyon ancak düşük konsantrasyonlu çözeltilerin elektrolizi için dizayn edilmiş özel hücrelerde teknolojik olarak mümkünse de ekonomik olarak anlam ifade etmez [6,7,11,29,37].

Ağır metal iyonları içeren proses sularının işlenmesinde, kullanılacak elektrokimyasal yöntemin cinsine göre çözelti arıtım ünitesini 1 g/l den 1 mg/l ye kadar değişen konsantrasyonlarda terkeder [44].

Elektrolizin sürdürülmesinin ekonomik olmadığı konsantrasyonlarda, elektroliz işlemi sona erdirilir ve çözelti konsantrasyonu ya iyon değiştirici membranlarda ya da ultra filtrasyon işlemleriyle istenilen sınırlara indirilir.

Ripperger'in [89] yapmış olduğu bir çalışmada mikro filtrasyon ile son işlemi yapılmış çözeltilerin giriş konsantrasyonlarına göre filtrasyon sonrası konsantrasyonlarının değişimi Tablo 3.2 de verilmiştir.

Tablo 3.2. Cu ve Ni içerikli atıksuların ultra filtrasyon yöntemiyle arıtımı [89].
(c_i : başlangıç konsantrasyonu , c_s : nihai konsantrasyon)

Metal	c_i [ppm]	c_s [ppm]
Cu	1,5	0,1
Cu	20	0,06
Ni	400	0,04
Ni	20	0,1

Ağır metal iyonları içeren atıksuların işlenmesine ait laboratuvar çaplı araştırmalar devam etmekle birlikte günümüzde bu amaca hizmet eden ve endüstride kullanılan çok sayıdaki elektroliz hücrelerine ait veriler Tablo 3.3’de sunulmuştur.

Tablo 3.3. Çeşitli elektroliz hücrelerine ait tekno-ekonomik veriler [27,59].
(c_s : nihai konsantrasyon)

Yöntem	Metal	Boyut	c_s [ppm]	i [A/cm ²]	U_B [V]	η [%]	W_s [kWh/m ³]
Eco-Cell	Cu	End.	2	0.059	12	65	1.5
Ç.D.H*	Ag	End.	4	-	5	15	50
A.Y.H**	Cu	End.	5	-	3	71	0.27
W. H***	Ag	End.	0.4	-	6.5	0,5	14.2
Swiss Rolle	Cu	Lab.	25	0.5×10^{-3}	1.5	38	1.23

* : Çubuklu değirmen hücresi

** : Akışkan yatak hücresi

*** : Waelz hücresi

Günümüzde bu konuda yapılan çalışmalar, laboratuvar ve pilot çapta dizayn edilmiş elektroliz hücrelerinin endüstriyel boyuta simülasyonu üzerine yoğunlaşmaktadır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Metal kaplama sanayiinde bileşimlerinin bozulmasından dolayı değerlendirilme zorunluluğu doğan banyolar dışında ortaya çıkan atık suların neredeyse tamamına yakını kaplanmış parçaların yıkanması aşamasında oluşan durulama sularıdır. Günümüzde geçerli uluslararası standartlar çerçevesinde kaplama sonrası yapılan bir yıkama işleminde (Şekil 2.2), birinci yıkama ünitesi en yüksek konsantrasyonlu yıkama suyudur. Bu banyoda kullanılan su genellikle kaplama banyosunun bileşimine kullanıma bağlı olarak yaklaştığından, diğer banyolardan farklı olarak ana kaplama çözeltisinin buharlaşma kayıplarını telafi etmek amacıyla kaplama banyosuna buharlaşma kayıpları oranında ilave edilir. İkinci yıkama ünitesinde kullanılan su ise birinci yıkama banyosunun eksiği oranında birinci yıkama hücresine alınır. Endüstriyel uygulamalarda üçüncü ünite genellikle son yıkama ünitesidir ve içerdikleri düşük metal konsantrasyonundan dolayı sistemin herhangi bir kademesine direkt olarak gönderilemezler, içerdikleri ağır metal iyonlarından temizlenmek amacıyla atık su işleme ünitesine gönderilir. Söz konusu bu atık suların içerdikleri metal miktarları ve debileri işletme şartlarına bağlı olarak değişim gösterir.

Atık sulardan metal geri kazanımında farklı metodlar mevcuttur. Bu yöntemler ayrı ayrı veya birbirleriyle kombine olarak kullanılabilir. Bu çalışmada atık su işleme ve metalik değerlerin geri kazanılması amacıyla yapılan araştırmalarda kullanılan metodlar elektrokimyasal esastır.

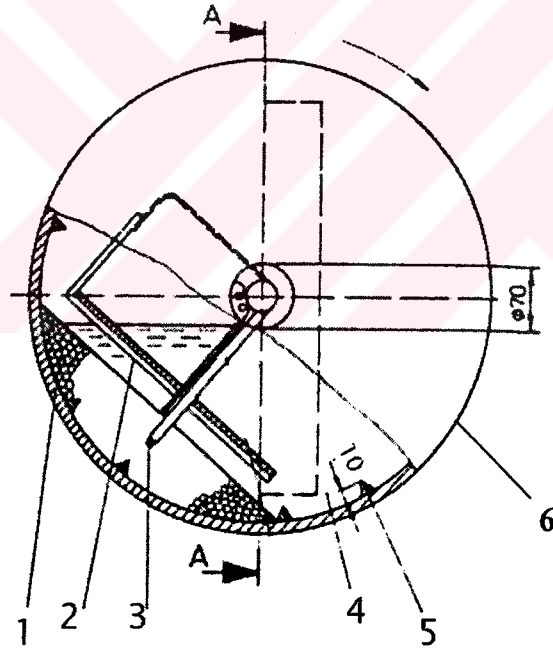
Deneylerin bir kısmı TU Bergakademi Freiberg bir kısmı da İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi laboratuvarlarında yapılmış ve deneyler laboratuvar pilot ölçekli iki tür hücrede gerçekleştirilmiştir. Böylece aynı tip çözeltilerin işlenmesinde bu hücre türlerinin kullanılması durumunda optimum çalışma parametreleri ve iki farklı hücre türünün birbiriyle karşılaştırılması olanağı doğmuştur.

Deneylerde kullanılan hücrenin ve katodun hareketli olduğu sistem Rollschichtzelle olarak adlandırılmaktadır ve TU Bergakademi Freiberg Demir Dışı Metal ve Saf

Metaller Enstitüsü tarafından geliştirilmiştir. Döner silindir katotlu diğer elektroliz ünitesi ise bu tez çalışması çerçevesinde dizayn edilerek, deneyler süresince hücre üzerinde ihtiyaç duyulan değişiklikler gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan elektroliz sistemleri aşağıda ayrıntılı olarak ele alınmaktadır.

4.1. Yuvarlanan Yığın Hücresi (Rollschichtzelle)

TU Bergakademi’de Dr. Schab , Dr. Lange ve Dr. Hein tarafından geliştirilen bu hücrenin (Şekil 4.1) düşey eksenindeki dönüşü ve katot olarak kullanılan metal granüllerin hareketini ve elektrolit türbülansını birlikte sağlar. Hücre, elektrolit ve katotun eş zamanlı hareketinden dolayı artan zorlanmış konveksiyon özellikle elektrolit/katot arayüzeyinde oluşan sınır tabakada madde transferini klasik hücrelere göre çok büyük oranda iyileştirmektedir [76,77,81,90] .



Şekil 4.1 Yuvarlanan yığın hücresinin şematik gösterimi [90].

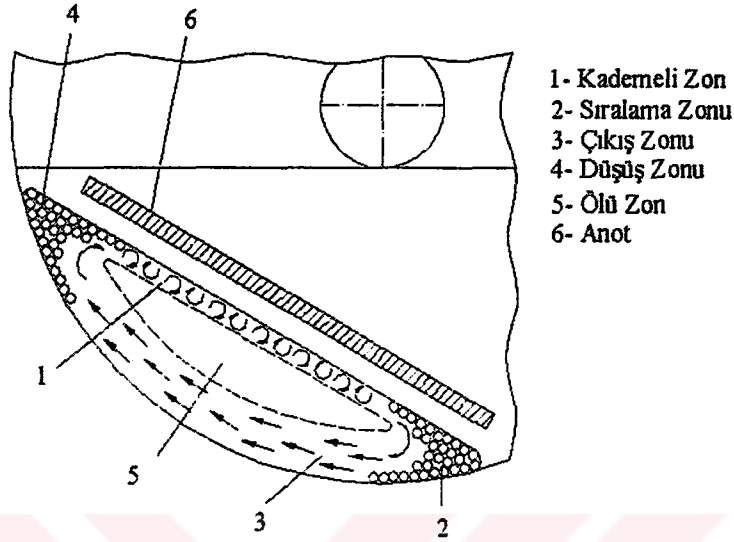
1-Katot granülleri 2-plaka anot 3-katodik kontak 4- elektrolit 5- katot taşıyıcı (10 mm) 6- tambur

Kullanılan hücreye ait büyüklükler şöyledir :

Tambur çapı : 385 cm Tambur genişliği : 6 cm

Katot alanı : 153,8 cm² Anot alanı : 80 cm²

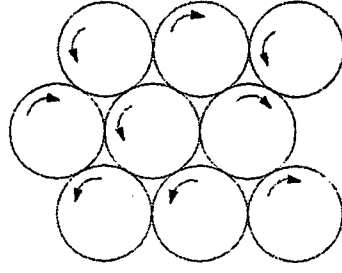
Katot granülleri dönen hücre içindeki hareketlerine göre beş bölgede bulunurlar (Şekil 4.2). Hareket halindeki katot granülleri şu temel zonlara ayrılır; kademeli zon, sıralanma zonu, çıkış zonu, düşüş zonu ve ölü zon [77].



Şekil 4.2 Yuvarlanan yığın hücreindeki hareketlerin şematik yapısı (4 dev/dak) [77]

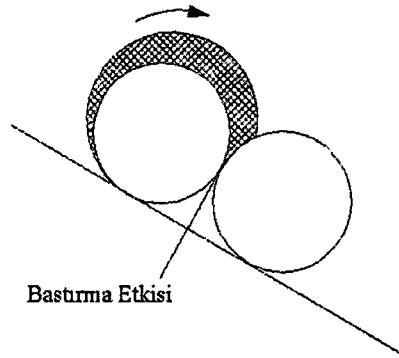
- anodun hemen karşısındaki konumundan dolayı katodik reaksiyonun gerçekleştiği kademeli zon, -bu zondaki granüller kayma ve yuvarlanma hareketi yaparlar- ,
- hücre çeperinde düzene geçtikleri sıralanma zonu,
- hücrenin yukarılarına doğru hareket ettikleri çıkış zonu,
- çıkış zonundan kademeli zona geçmek için sıralandıkları dönüş zonu ve
- granül hareketini minimum olduğu ölü zon.

Kademeli zondaki bir katot granülünün tüm bu hareket süresince tekrar kademeli zona geliş süresi bu zondaki kalış süresinden 3,5-4 kat daha fazladır [77]. Çevrimin gerçekleşmesi için gereken süre, granül üzerinde katodik reaksiyon gerçekleşme süresine oranla çok daha uzundur. Katodik reaksiyonunun gerçekleştiği kademeli zondan derine inildikçe akımın etkisi bu bölgedeki potansiyeli akımsız denge potansiyeline yaklaştıracak kadar azalır. Böylece granül bu bölgede bulunduğu sürece, üzerinde katodik reaksiyon gerçekleşmez [76,77,81]. Granüllerin yuvarlanma hareketinde hücre içindeki katot granülleri birçok noktadan birbirleri ile temas halindedirler. Bu temas hücre içindeki granüllerin farklı dönüş hızlarına ve farklı dönüş yönlerine sahip olmasına neden olur (Şekil 4.3).



Şekil 4.3 Granüllerin yığın içindeki hareketleri [71].

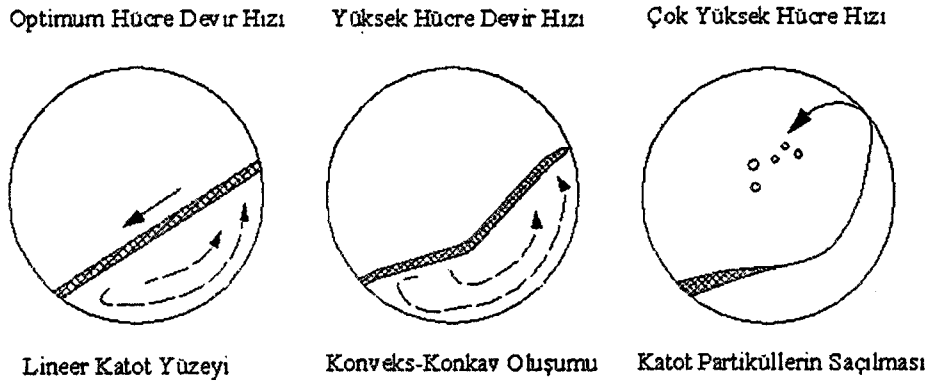
Granüllerin birbirleri ile sürekli temas halinde olmaları kendi yüzeylerindeki difüzyon tabakasının kalınlığını ve sürekliliğini de etkiler. Hücre içindeki granül hareketi hücrenin dönüş yönüne ters olacağından granüller arasında temas noktalarını arttırıcı bir sürtünme hareketi ortaya çıkacaktır [71]. Şekil 4.4 de temas halindeki iki granülün yüzeylerinde oluşan difüzyon tabakasının yapısı şematik olarak verilmektedir. Hücrenin çevrimi sırasında sürekli hareket halindeki granüller kendi çevresi boyunca tam bir dönüş yapamazlar, bu nedenle bir granül komşu/komşuları ile sürekli temasta bulunur. Temas noktalarında difüzyon tabakasını incelten (minimum kalınlığa indiren) bastırma etkisi ortaya çıkar ve bu etki sonucu incelen difüzyon tabakası sayesinde tüm sistem, limit akıma ulaşmadan yüksek akım değerlerinde çalışabilir.



Şekil 4.4 Granül yüzeyindeki oluşan difüzyon tabakası [81].

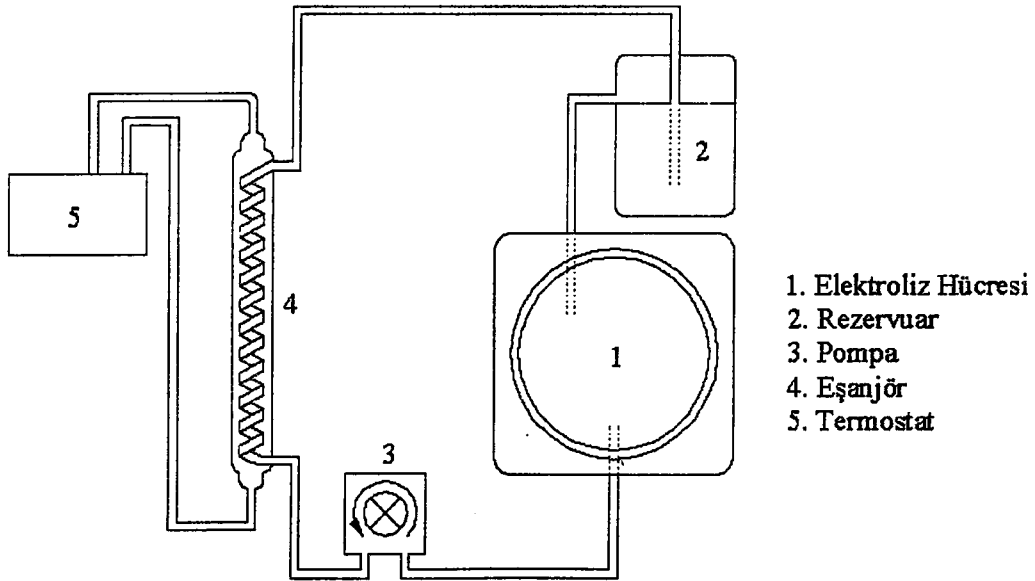
Teorik olarak granül çapının küçülmesi ile granüllerin hareket hızları, birbirleri ile temas etme sıklığı ve bunlara bağlı olarak bastırma etkisi artarak, difüzyon tabaka kalınlığı azalır. Ancak granül çapının çok küçülmesi durumunda ise; anot-katot

arasındaki mesafe ve kaskat zonunun lineer formu granüllerinin kontrol edilemeyen hareketinden dolayı bozulmaktadır. Elektrokimyasal reaksiyonun yürüdüğü zon olan kademeli zonun, lineer formunu bozan ve dolayısıyla verim kayıplarına neden olan bir başka elektroliz parametresi de hücrenin dönüş hızıdır. Artan dönüş hızlarında katot granüllerinin davranışı Şekil 4.5 de verilmiştir [71,78,81].



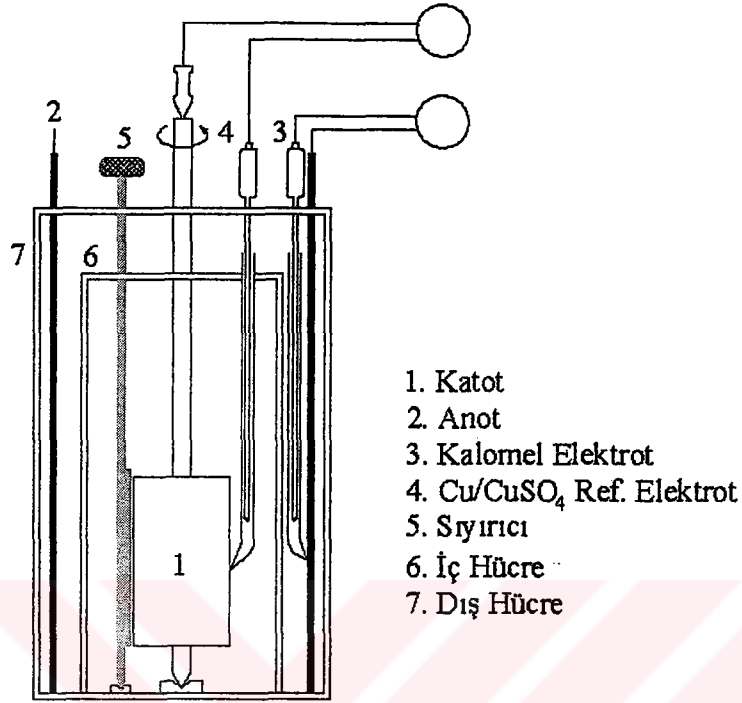
Şekil 4.5 Katot yığınının farklı dönüş hızlarındaki hareketleri [78].

Şekil 4.6'da yuvarlanan yığın hücrelerine ait deney setinin şematik yapısı, Şekil 4.7'de hücrenin fotoğrafı verilmiştir.



Şekil 4.6 Yuvarlanan yığın hücrelerine ait deney setinin şematik yapısı.

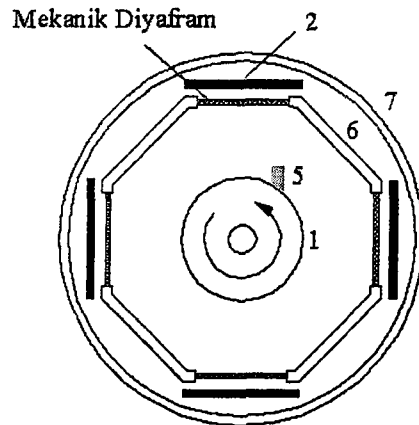
Şekil 4.8’de döner silindirik hücrenin elektroliz ünitesi, 4.9’da kapak ayrıntısı, 4.10’da deney setinin şematik yapısı, 4.11’de fotoğrafı verilmektedir.



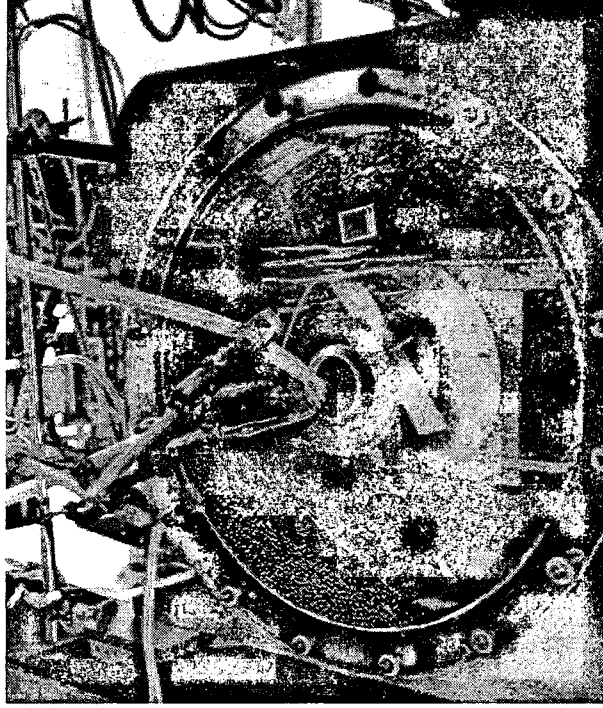
Şekil 4.8 Döner silindir katotlu hücrenin üst ayrıntısı

Katot : ϕ 6.5 cm, h :10 cm (316 Paslanmaz çelik)

Anot : PbSb6 4 adet (18cm x 6 cm)



Şekil 4.9 Döner silindir katotlu hücrenin kapak ayrıntısı

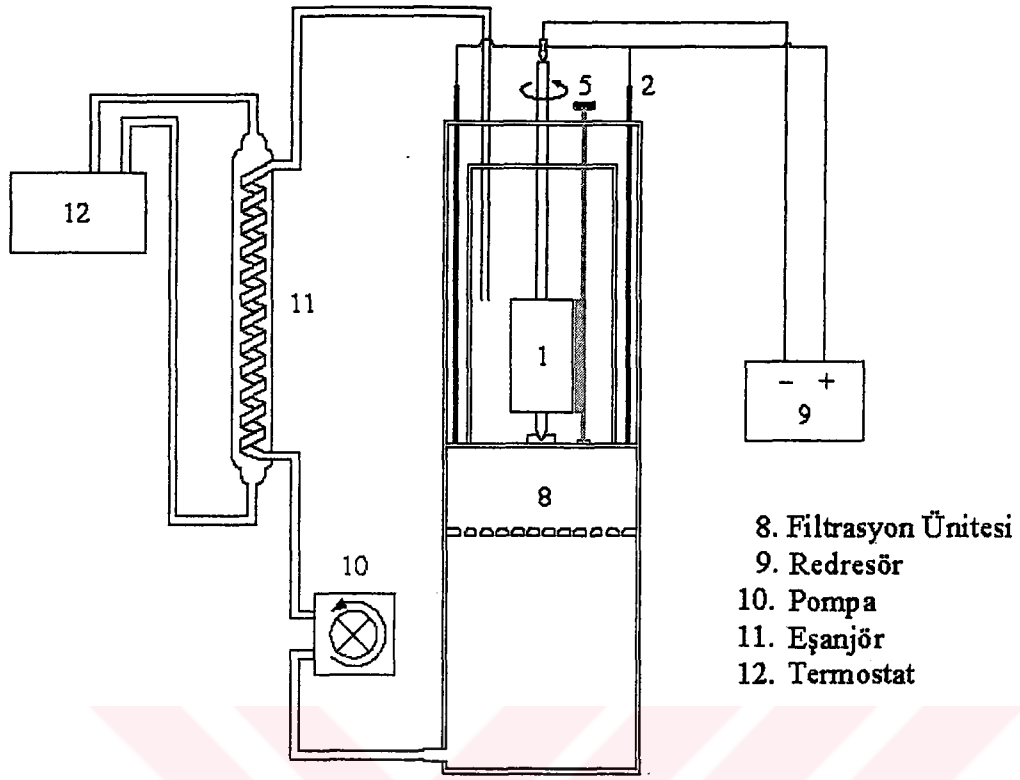


Şekil 4.7 Deneylerin gerçekleştirildiği yuvarlanan yığın katotlu hücrenin fotoğrafı [NE - Metallurgie und Reinststoffe/Freiberg izniyle yayımlanmıştır].

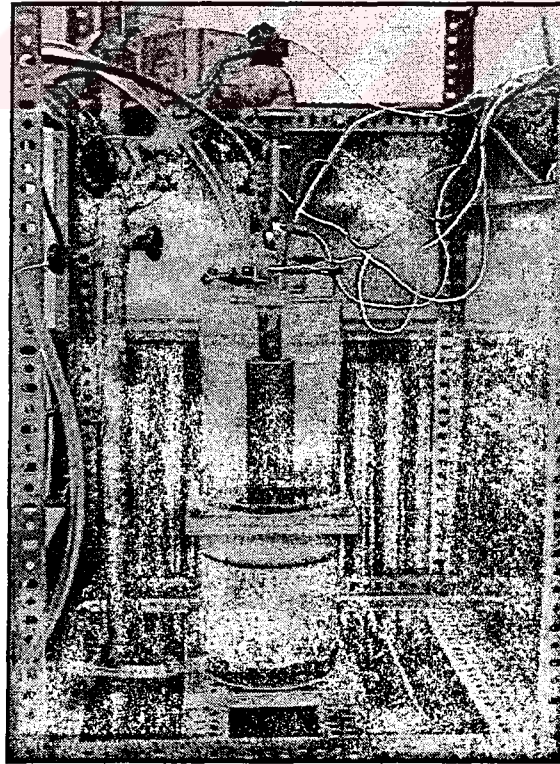
4.2. Döner Silindir Katotlu Hücre

İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi Üretim Metalurjisi Anabilim Dalı Laboratuvarlarında dizayn edilip pilot çapta imal edilen döner silindir katotlu hücrenin şematik yapısı Şekil 4.10 da verilmiştir. Katot olarak silindirik paslanmaz çelik kullanılmıştır. Bir üstten karıştırıcı sayesinde düşey ekseninde döndürülen katodun hızının yükseltilmesi ile hücre içindeki kütle transfer hızı da arttırılmıştır.

Anolit ve katolit bölgeleri bir mekanik diyafram yardımıyla birbirinden ayrılmıştır. Esas itibarıyla hücre iki kısımdan oluşmaktadır. Birinci bölüm elektrolizin gerçekleştiği hücre bölümü, ikinci bölüm ise çalışma şartlarında toz olarak geri kazanılan metalin sıvı sirkülasyon pompasına kaçmasını önleyen filtrasyon bölümüdür. Metal iyonları içeren atık suların elektroliz yöntemi ile işlenmesinde karşılaşılan en önemli teknik sorunlardan biri, katot boyutunun değişmesi nedeniyle işlem sürekliliğinin sağlanamamasıdır. Bu tez çerçevesinde geliştirilen hücrede ise, toz halinde elde edilen katodik ürünün bir sıyrıcı yardımıyla katot yüzeyinden kazınarak çözelti içine (oradan da filtre üzerine) dökülmesiyle sabit boyutlu elektroda geçiş yapılmış ve süreksizlik sorunu çözülmüştür.



Şekil 4.10 Döner silindirik katotlu hücreye ait deney setinin şematik yapısı



Şekil 4.11 Döner silindirik katotlu hücreye ait fotoğraf

4.3. Deneylerde Kullanılan Elektrolit Bileşimleri ve İncelenen Parametreler

Bakır, nikel ve akımsız bakır kaplama banyolarından gelen atık sulardan metal geri kazanımı amacıyla gerçekleştirilen deneylerde kullanılan elektrolitlerin bileşim aralığı aşağıda verilen sınırlar arasında değişmektedir.

Sülfatlı çözeltilerden bakır geri kazanımı deneylerinde kullanılan elektrolit ve incelenen parametreler (Yuvarlanan Yığın Hücresi) :

Elektrolit bileşimi : Cu^{2+} 5-10 g/l, serbest H_2SO_4 10-300 g/l
İncelenen parametreler : katodik akım yoğunluğu ($325 - 650 \text{ A/m}^2$)
elektrolit sıcaklığı ($20 - 65^\circ\text{C}$)
farklı katot granül çapları (ϕ 5, 7, 9 mm ve karışımlar)
hücre dönüş hızı (2,4,10 dev/dak)
 H_2SO_4 konsantrasyonu ($10 - 300 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4$)

Sülfatlı çözeltilerden nikel geri kazanımı deneylerinde kullanılan elektrolit ve incelenen parametreler :

Elektrolit bileşimi : Ni^{2+} 2 g/l, H_3BO_3 1 g/l
İncelenen parametreler : katodik akım yoğunluğu ($130 - 325 \text{ A/m}^2$)
elektrolit sıcaklığı ($20 - 65^\circ\text{C}$)
farklı katot granül çapları (ϕ 5, 7, 9 mm ve karışımlar)
elektrolit pH değeri (2.5-6.00)

Akımsız bakır kaplama çözeltilerinden bakır geri kazanımında kullanılan elektrolit bileşimi ve incelenen parametreler :

Elektrolit bileşimi : Cu^{2+} 2.3 g/l , Formaldehit (HCOH) 2-4 g/l
Quadrol 30 g/l
 $(\text{H}_3\text{C}-\text{CHOH}-\text{CH}_2)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_3)_2$
İncelenen parametreler : katodik akım yoğunluğu ($0-325 \text{ A/m}^2$)
elektrolit sıcaklığı ($20 - 50^\circ\text{C}$)
farklı katot granül çapları (ϕ 5, 7, 9 mm ve karışımlar)
elektrolit pH değeri (8-12)
formaldehit miktarı ($0 - 2.2 \text{ g/l}$)

Sülfatlı çözeltilerden bakır geri kazanımı deneylerinde kullanılan elektrolit ve incelenen parametreler (Döner Silindir Katotlu Hücre) :

İncelenen parametreler : katodik akım yoğunluğu ($500-2000 \text{ A/m}^2$)
sıyırıcı-katod mesafesi (0-2 mm)
katot devir sayısı (50-250 dev/dak)
sıcaklık (30 – 60°C)

4.4. Deneylerin Yapılışı

Deney düzenekleri şematik olarak Şekil 4.6 ve Şekil 4.10'da görülmektedir. En az iki tekrarlı gerçekleştirilen deneylerde kullanılan elektrolitler endüstriyel veriler dikkate alınarak sentetik olarak hazırlanmıştır. Metal iyonlarının (Cu^{2+} , Ni^{2+}) ve organik bileşiklerin (formaldehit, quadrol) incelenen elektroliz şartlarında çözeltiden giderilme miktarları zamana bağlı olarak hücreden alınan numunelerin standartlara uygun olarak yapılan analizleri ile belirlenmiştir. Yuvarlanan yığın katotlu hücrede gerçekleştirilen deneylerde hücre yapısının katodik ve anodik polarizasyonların standart ölçümlerine olanak vermediğinden dolayı yapılamamıştır. Döner silindir katotlu hücrede ise katot polarizasyonu öncelikle katot yüzeyinin düşük akım yoğunluklarında ve düşük devirde hareketinde mikron kalınlıkta homojen bakır ile kaplanmasından sonra Luggin kapileri içinde Cu/CuSO_4 referans, anot potansiyelleri ise yine Luggin kapileri içinde SCE kullanılarak ölçülmüştür.

4.4.1. Kinematik Viskozite Ölçümü

Kinematik viskozite (ν), dinamik viskozitenin (η) yoğunluğa (ρ) olan oranıdır ve birimi cm^2/s dir. Deneyde kullanılan elektrolitlere ait viskozite ölçümleri KPG-UBBELOHDE viskozimetresi ile yapılmıştır.

4.4.2. Deneylerde Kullanılan Teçhizatlar

Yığın katotlu ve döner silindir katotlu hücre olmak üzere iki farklı elektroliz sisteminde gerçekleştirilen deneylerde güç kaynağı olarak Ruhrstrat marka 44T - 20R10 tip ve Mersan marka (15V-100A) iki tip doğru akım kaynağı, geçen akım kontrolü için 40 A (0-60 mV lineer) Shunt, elektrolitin ısıtılmasında Haake D8 marka

termostat ($\pm 0.1^{\circ}\text{C}$), elektrolit sirkülasyonu için iki adet Multifix MC 2000 PEC pompa, nikel deneylerinde katkı ilavesinde Ismatec IPN marka dozaj pompası, pH ölçümü için WTW marka pH metre ve deneysel çalışmalarda polarizasyon eğrilerinin çiziminde Linseis x-t yazıcısı, çeşitli elektroliz büyüklüklerinin ölçümünde ise Keithley elektrometresi ve LT 8300 multimetreler kullanılmıştır.

4.5. Kullanılan Analiz Teknikleri

Element analizleri, standartlara uyularak AAS yöntemi ile yapılmıştır.

4.5.1 Formaldehit ve NaOH Analizi :

Analiz Numunelerinin Hazırlanması ve Gravimetrik Analiz Prosedürü : Elektroliz hücresinden alınan 20 ml numune, saf su ilavesi ile 100 ml ye seyreltilir. Daha sonra çözelti pH değeri (0.5 N H_2SO_4 çözeltisi kullanılarak) titrasyon yoluyla 10.5 değerine getirilir, kullanılan H_2SO_4 miktarı (A) belirlenir. Çözeltiye 50 ml sodyum sülfür çözeltisi ilave edilir ve karıştırılır. Karışım tekrar 0.5 N H_2SO_4 ile pH değeri 10.5 olana kadar titre edilir ve kullanılan asit miktarı (B) değeri belirlenir [91].

4.5.2 Serbest NaOH Analizi :

$$C_{\text{NaOH}} = C_{\text{eq H}_2\text{SO}_4} \cdot A \cdot 2$$

C_{NaOH} = serbest NaOH konsantrasyonu (g/l)

$C_{\text{eq H}_2\text{SO}_4}$ = Sülfürik asidin ekivalent konsantrasyon (0.5N)

4.5.3 Formaldehit Analizi :

$$C_{\text{HCOH}} = (B) C_{\text{eq H}_2\text{SO}_4} \cdot 3.71$$

C_{HCOH} = %37 lik formaldehit konsantrasyonu (ml/l)

4.5.4 Quadrol Analizi :

7.0153 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ 1000 ml destile suda çözülür. Banyo çözeltisinden 50 ml alınır. 2 ml %35 lik NaOH, 2 ml %37 lik HCOH ve 2 ml ENPLATE 850 aktivatör numuneye ilave edilir. Karışım 66-77°C arasında ısıtılarak tüm bakırın çökmesi sağlanır. Katı/sıvı ayrımından sonra çözeltiden 20 ml alınarak 50 ml saf su ile

seyreltilir ve 0.5 N H₂SO₄ ile pH değeri 9.5 a ayarlanır ve daha önce hazırlanan bakırsülfat çözeltisi ile mavi-yeşil renk başlangıcına kadar titre edilir [91].

$$C_{\text{quadrol}} = C_{\text{CuSO}_4} V_{\text{CuSO}_4} 29.2$$

C_{CuSO_4} : Kullanılan bakır sülfatın konsantrasyonu (0.0282 mol/l)

V_{CuSO_4} : Harcanan bakır sülfat miktarı (ml)

4.6 Grafiklerin Çizimi

Yapılan deney serilerinde farklı parametrelere ait değişkenlerin etkilerini görebilmek için çizilen grafikler; başlangıç konsantrasyonundan hareketle elektroliz süresince elektrolitte redüklenmeden kalan metal iyon konsantrasyonun zamana göre değişimine göre çizilmiştir. Yapılan deneylerde elektroliz verimini grafik üzerinde görebilmek için çizilen “teorik doğrular” deney şartlarına özellikle de elektrolit hacmine bağlıdır. Bu nedenle kullanılan elektrolit hacimleri deney serilerinde sabittir.

5. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEMELER

Sülfatlı bakır, sülfatlı nikel ve akımsız bakır kaplama banyolarından gelen yıkama sularının ve dağlama çözeltilerinin içerdikleri metalleri geri kazanmak amacı ile yapılan deneysel çalışmalar, “Deneysel Çalışmalar” bölümünde ayrıntılı olarak anlatılan iki farklı elektroliz yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Bunlar yuvarlanan yığın hücre (Rollschichtzelle) ve bu tez çalışmasında kullanılmak üzere dizayn edilen döner silindir katotlu (Eco-Cell benzeri) hücrelerdir.

5.1. Yuvarlanan Yığın Hücre’de Gerçekleştirilen Deneyler

5.1.1. Sülfatlı Yıkama Sularından Bakırın Geri Kazanımı

Sülfatlı bakır kaplama banyoları yüzey gerilim değiştirici, akım düzenleyici amaçlı kullanılan genellikle organik esaslı çeşitli banyo katkılarının dışında temelde 50-75 g/l Cu^{2+} ve 75-100 g/l serbest H_2SO_4 içerirler. Banyo kompozisyonuna bağlı olarak yıkama suları da 5-7 g/l Cu^{2+} ve 7.5-10 g/l H_2SO_4 içerir. Buna karşın basılı devre vb. üretimlerde kullanılan dağlama çözeltileri işletme koşullarına bağlı olarak değişmekle birlikte büyük farklılık göstermez ve yaklaşık bileşimleri 10-15 g/l Cu^{2+} ve 100-175 g/l H_2SO_4 ’dür [15,16].

Bu tip yıkama sularından ve dağlama çözeltilerinden metalik değerlerin geri kazanımına yönelik olarak gerçekleştirilen bu tez çalışmasında elektrolitik yöntemler tercih edilmiştir. Yapılan çalışmalarda geri kazanımın teknolojik uygulanabilirlik sınırlarını ve ekonomik kriterlere uygunluğunu tespit için farklı işletmelerden gelen çözeltileri simüle etmek amacıyla 5 ve 10 g/l Cu^{2+} içerikleri sabit tutulmak koşulu ile aşağıda verilen parametreler standart araştırma koşullarına uyularak en az 2 tekrarlı deney ile incelenmiştir;

-
- katodik akım yoğunluğu ($325 - 650 \text{ A/m}^2$)
 - elektrolit sıcaklığı ($20 - 65^\circ\text{C}$)
 - farklı katot granül çapları ($\phi 5, 7, 9 \text{ mm}$ ve karışımlar)
 - hücre dönüş hızı (2, 4 ve 10 dev/dak)
 - H_2SO_4 konsantrasyonu ($10 - 300 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4$)

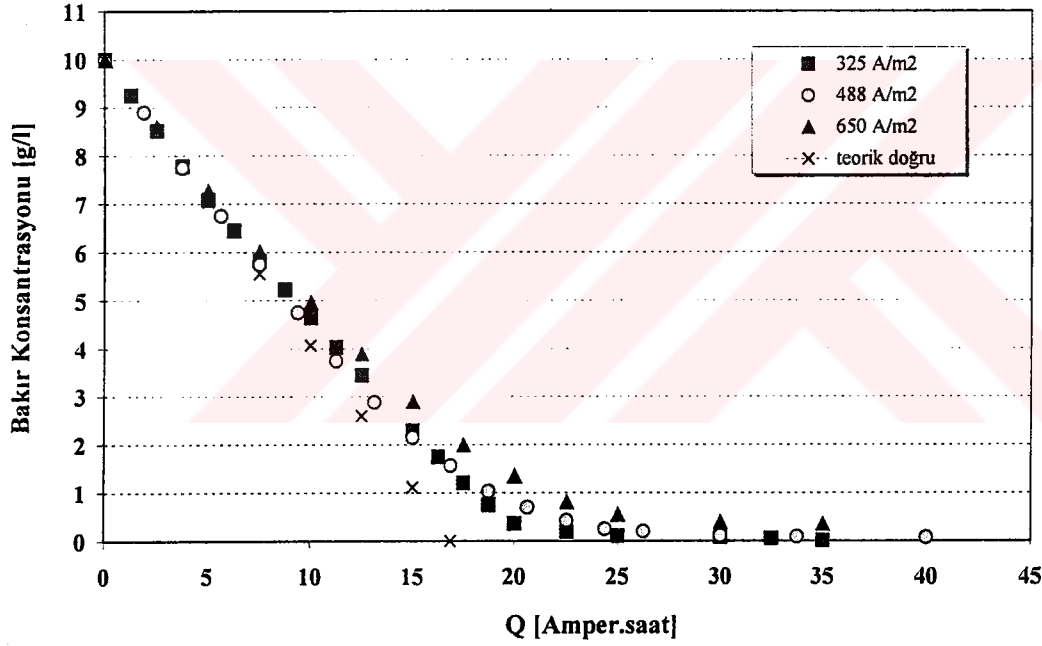
Bunlara paralel deney serilerinde ise dağlama çözeltilerine oranla daha düşük oranda bakır ve sülfürik asit konsantrasyonuna sahip, sülfatlı bakır kaplama yıkama suları da simülasyon deneylerinde tespit edilmiş olan şartlarda incelenmiştir.

Yapılan deneylerin birinci aşamasında incelen parametre, akım yoğunluğudur. Elektroliz deneyleri oda sıcaklığında, katot olarak 5 mm çapında bakır kürecikler (450 cm^3) ve aktifleştirilmiş titanyum anot kullanılarak ($\Delta l_{\text{anot-katot}} = 3 \text{ cm}$), 4 dev/dak hücre devriminde gerçekleştirilmiştir. Bu deney serisinde çalışılan elektrolit toplam hacmi 21 litredir.

Şekil 5.1 de başlangıç konsantrasyonu 10 g/l Cu^{2+} , $150 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4$ olan dağlama çözeltilerini simüle eden elektrolite ait farklı akım yoğunluklarında elektroliz süresine bağlı olarak ölçülen bakır iyon konsantrasyon değişimi verilmiştir. Teorik doğru; Faraday kanununa göre (eşitlik [2.14]) birim amper saatte teorik olarak redüklenmesi gereken metal miktarını göstermektedir.

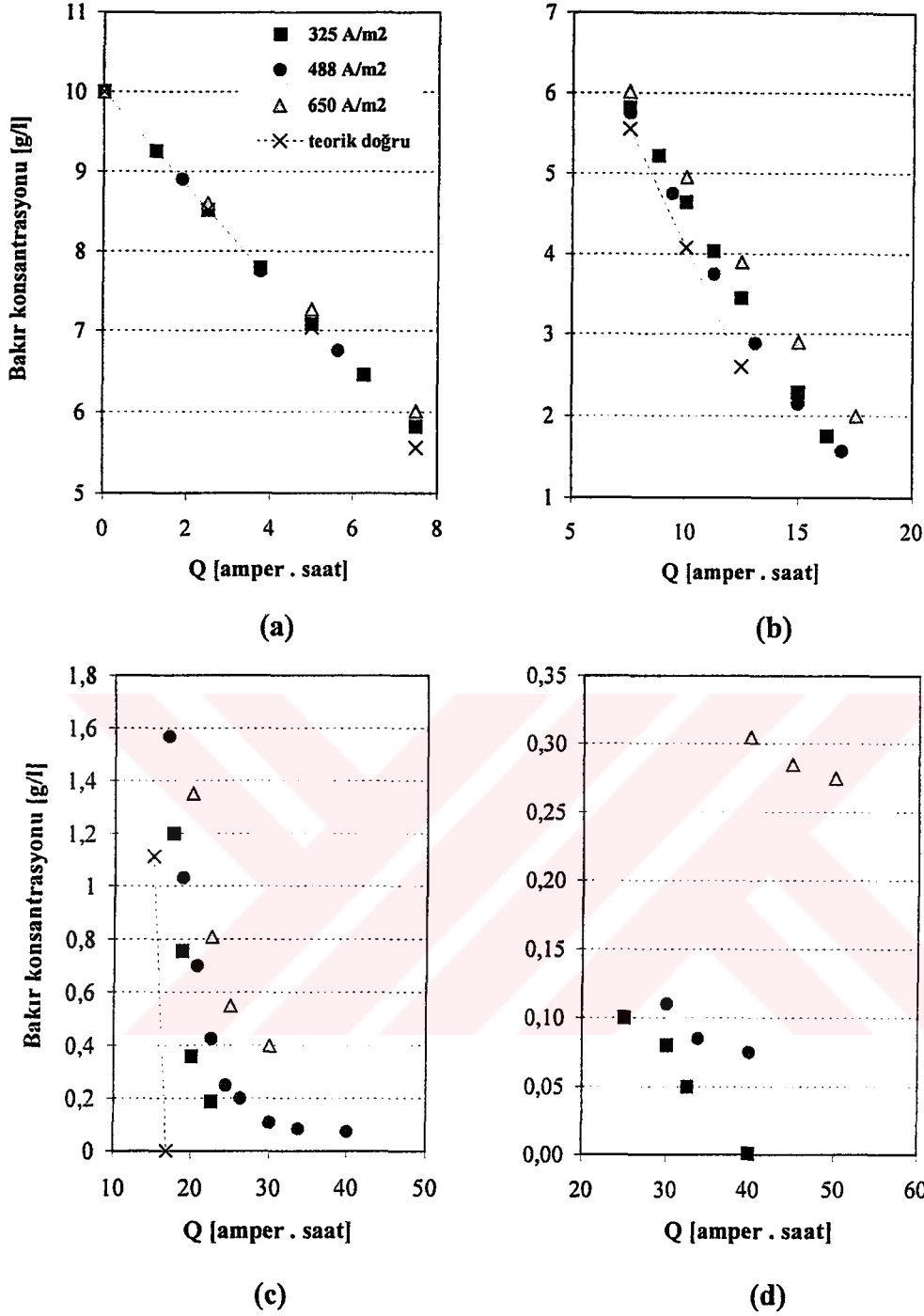
Grafikten görüldüğü gibi düşük akım yoğunluğunda (325 A/m^2) belirli bir değerdeki konsantrasyon sınırına ulaşmak için tüketilen enerji miktarı (Amper.saat) yüksek akım yoğunluklarına göre daha azdır. Diğer bir ifade ile, metal geri kazanım hızı 325 A/m^2 lik akım yoğunluklarında düşük olup artan akım yoğunluğu ile artmaktadır. Bu farkın nedeni, Nernst kanunu ile (termodinamiksel olarak) tam olarak açıklanamamakla beraber, elektrot-elektrolit ara yüzeyinde oluşan difüzyon tabakasında gerçekleşen adımlarla (Şekil 2.12) daha net olarak açıklanabilmektedir. Nernst denklemi ve difüzyon reaksiyonlarını farklı bakır konsantrasyonlarındaki elektrolitlere ait potansiyel-akım yoğunluğu eğrilerinde (Şekil 2.13) birlikte irdelemek mümkündür. Şekil 2.13b'den görüldüğü gibi azalan iyon konsantrasyonu ile limit akım değeri küçülmekte ve yan reaksiyonlar ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$) için tüketilen enerji miktarı artmaktadır. Şekil 5.1 deki düşük Amper.saat değerler aralığı (0-5 A.h) incelendiğinde, redüklenen bakır iyonu konsantrasyonunun farklı akım yoğunluğu

değerlerinde yaklaşık doğrusal olduğu görülmektedir. Bu değerden itibaren sistemde kullanıma hazır iyon sayısı ile sistemden birim zamanda redüklenmek istenen iyon sayısı arasında uyumsuzluk bakır iyonları aleyhine gelişirken, ara yüzeyde redüklenmeyi bekleyen (elementler arası redüksiyon soyluluk sıralaması) protonlar lehine gelişir. Bu nedenle yüksek akım yoğunluklarında redüklenen bakır iyonu miktarında azalma başlarken, grafikte bu azalma, çözeltide kalan Cu^{2+} iyon konsantrasyonunda fazlalık olarak görülmektedir. Ancak elektrolitte kalan iyon miktarındaki bu fazlalığı yine de sadece katodik olaylara bağlı olarak açıklamak yeterli değildir. Yüksek akım yoğunluklarında artan anodik akım yoğunluğu, anodik reaksiyonların hızlanmasını beraberinde getirmektedir. Bu nedenle anot yüzeyine hücre ve elektrolit hareketi ile temas eden redüklenmiş bakır taneciklerinin geri oksidasyonu hızlanmaktadır.



Şekil 5.1 Elektroliz akım yoğunluğunun bakır kazanımına etkisi.
[10 g/l Cu^{2+} , 150 g/l H_2SO_4 , 20°C, $\phi 5\text{mm}$, 4 dev/dak]

Elektrolit içindeki bakır iyon konsantrasyonuna bağlı olarak teorik eğriden sapma miktarı çeşitli konsantrasyon aralıklarında incelenerek Şekil 5.2 a,b,c, ve d de gösterilmiştir.



Şekil 5.2 Farklı akım yoğunluklarında (a) 10-6 g/l (b) 6-2 g/l (c) 1.8-0.2 g/l (d) 100-0.1 ppm konsantrasyon aralıklarında bakırsızlaştırma eğrileri [10 g/l Cu^{2+} , 150 g/l H_2SO_4 , 20°C, ϕ 5 mm, 4 dev/dak]

Şekil 5.2a'da görüldüğü gibi tüm akım yoğunluklarında (325-650 A/m²) elektrolitteki bakır 10 g/l'den 6 g/l'ye inerken teorik eğimden önemli sapma göstermemişlerdir. Bunun nedeni; elektrolizin ilk saatlerinde elektrolizin gerçekleştiği akımlarda yan reaksiyonların gerçekleşmemesi, katot reaksiyonunun sadece ($\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^0$) reaksiyonunu vermesidir. 6 g/l-1.5 g/l arasındaki bakır

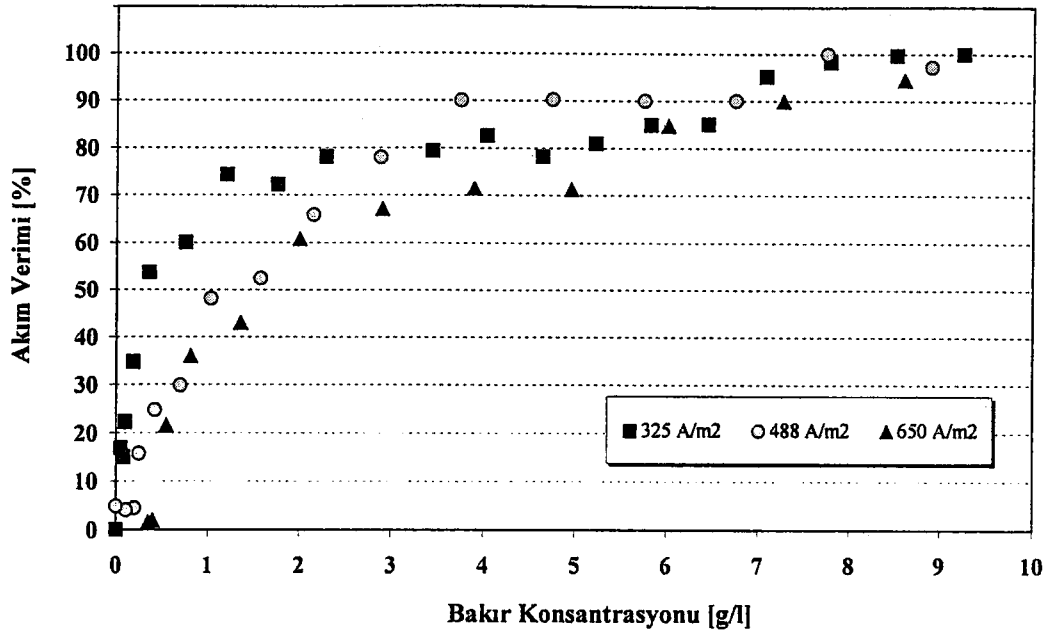
konsantrasyonlarında ise (Şekil 5.2b) 325-488 A/m² lik akım yoğunluklarında gerçekleşen elektroliz deneyleri, teorik doğrudan eşit miktarlarda saparken, yüksek akım yoğunluklarında katodik polarizasyonun büyük negatiflere sapmasıyla ortaya çıkan yan reaksiyonların hızlanması nedeniyle (suyun parçalanması) katodik akım yoğunluklarının düşmesine neden olan teoriden sapmalar kuvvetlenmiştir. 1.5-0.2 g/l konsantrasyon aralığında (Şekil 5.2c) düşen bakır iyon konsantrasyonuna bağlı olarak; elektrolit içindeki difüzyon tabakasının kalınlaşması, limit akım değerinin çok düşmesi gibi nedenlerle akım yoğunluğunun artmasına paralel olarak akım verimlerinde düşüşler görülmüştür. c_e değerinin sıfıra yaklaştığı redüksiyonun son aşamasında ise limit akım değeri bağıntı (eşitlik[2.5]) uyarınca çok düşmüş ve ($2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2$) reaksiyonu her üç akım değerlerinde gerçekleşen elektrolizlerde birincil katot reaksiyonu olmuştur (Şekil 5.2d).

Oda sıcaklığında, farklı akım yoğunluklarında gerçekleştirilen deneylere ait sonuçlar Tablo 5.1'dir.

Tablo 5.1 Akım yoğunluğuna bağlı elektroliz parametrelerinin değişimi
[10 g/l Cu²⁺, 150 g/l H₂SO₄, 20°C, ϕ 5mm, 4 dev/dak, nihai Cu²⁺ konsantrasyonu 100 ppm]

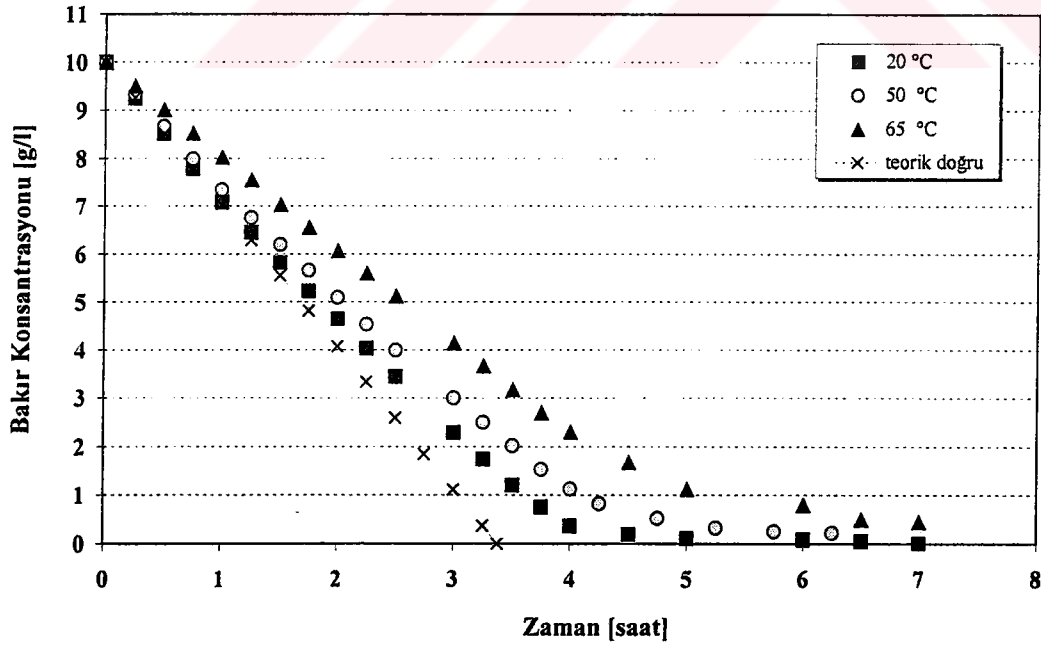
i [A/m ²]	W _s [kWh/kg]	η [%]	U _B [V]
325	3.1	73	2,45
488	4.0	59	2,65
650	6.6	43	3,00

Şekil 5.3'de her üç akım yoğunluğuna ait konsantrasyona bağlı akım verimi değişimi verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi 6 g/l lık konsantrasyona kadar beraber devam eden akım verimleri bu konsantrasyondan sonra değişen akım yoğunluklarına göre farklılık göstermektedir. 325 A/m² akım yoğunluğunda gerçekleşen elektrolizde yan reaksiyonların başladığı ve buna bağlı akım veriminin düştüğü nokta 0.85 g/l'dir. Benzer durum artan akım yoğunluklarında artmakta, 488 A/m² ve 625 A/m² değerlerinde deneysel olarak da gözlenen yan reaksiyonun başladığı bakır konsantrasyonu yaklaşık 1.5-2 g/l Cu²⁺ konsantrasyon aralığıdır.



Şekil 5.3 Akım randımanının elektrolitte kalan bakır konsantrasyonu ile değişimi
[10 g/l Cu^{2+} , 150 g/l H_2SO_4 , 20°C, $\phi 5\text{mm}$, 4 dev/dak]

Optimum akım yoğunluğu 325 A/m² olarak belirlendikten sonra, optimum elektroliz sıcaklığını belirlemeye yönelik deneyler akım yoğunluğu sabit tutularak oda sıcaklığı (21-23°C), 50°C ve 65°C sıcaklıklarında gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 5.4 te verilmiştir.



Şekil 5.4 Sıcaklığın bakır geri kazanımına etkisi
[10 g/l Cu^{2+} , 150 g/l H_2SO_4 , 20°C, $\phi 5\text{mm}$, 4 dev/dak, 325 A/m²]

Artan sıcaklığa bağlı olarak bakır kazanım veriminin ve akım randımanının düşmesi teorik beklentileri karşılamamaktadır. Teorik olarak, artan elektroliz sıcaklığı ile redüksiyon hızının artması ve dolayısı ile akım randımanı artarken spesifik enerji tüketiminin azalması gerekirken, deneysel sonuçlar bu beklentinin tam aksi yönde olmuştur. Bu farklılık, disproporsiyonlaşma reaksiyonunda dengenin artan sıcaklıkla sola kayması ve +1 değerlikli bakırın denge konsantrasyonunun artması nedeniyle de metal kazanım veriminin azalması şeklinde açıklanabilmektedir. Benzer sonuçlar pek çok araştırmacı tarafından da bulunmuştur [4,92-94]. $\text{Cu}/\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ dengesini standart elektroliz koşullarında incelersek;



$$E_h = 0,520 + 0,0591 \log a_{\text{Cu}^+} \quad [5.2]$$



$$E_h = 0,337 + 0,0295 \log a_{\text{Cu}^{2+}} \quad [5.4]$$

$$K_c = \frac{C_{\text{Cu}^{2+}}}{(C_{\text{Cu}^+})^2} \quad [5.5]$$

$$\log K_c = \frac{4342}{T} - 8,439 \quad [5.6]$$



$$E_h = 0,153 + 0,0591 \log a_{\text{Cu}^{2+}} / a_{\text{Cu}^+} \quad [5.8]$$

$\text{Cu}/\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ denge sistemini incelersek reaksiyon 5.1 ve 5.3'e ait potansiyel eşitlikleri ile 5.2 ve 5.8'den denklemlerinden $K = 1,6 \cdot 10^6$ g-iyon/l sonucuna ulaşılmaktadır. Bu teorik değer, Schab [92] tarafından deneysel koşullarda $1,7 \cdot 10^6$ g-iyon/l olarak bulunmuştur. Bu hesaplamalar ve literatürden elektroliz koşulları için tespit edilen Cu^+ iyon sabiti değerleri, Şekil 5.3'te verilmiş olan sıcaklıkla çözeltide kalan iyon konsantrasyonu arasındaki ters ilişkiyi açıklamaktadır. Gerçekte artan sıcaklıkla katot ve hücre polarizasyonu artış gösterirken, bu tez çalışmasında simüle edilmeye çalışılan düşük konsantrasyonlu atık çözeltilerden metal geri kazanım amaçlı elektrolizlerde, sistemde kalacak iyon miktarı,

termodinamik dengelerin değil, aksine elektroliz koşullarında gerçekleşen çözünmüş oksijenle geri çözünme, disproporsiyonlaşma vb. türden kimyasal esaslı ve kontrol edilemeyen reaksiyonların sonucunda belirlenir. Şekil 5.3'te de benzer bir durum olduğu açıkça görülmekte ve artan sıcaklıkla çözeltide kalan bakır miktarı artış göstermektedir.

Artan sıcaklığa bağlı olarak elektrolitte kalan bakır iyon miktarının artmasında rol oynayan diğer bir neden de katodik reaksiyon sonucu oluşan Cu^+ nın hareketli elektrolit şartlarında anota ulaşması ve burada ya elektrolitik oksidasyon (reak. 5.9) ya da anotta oluşan oksijenle reaksiyona girerek Cu^{++} ye (reak 5.10) yükseltgenmesidir.

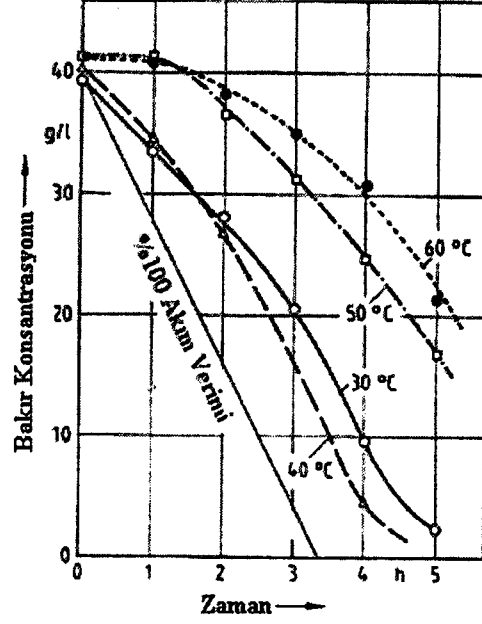


325 A/m² akım yoğunluklarında ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylere ait sonuçlar Tablo 5.2 dedir.

Tablo 5.2 Farklı elektroliz sıcaklıklarında elektroliz parametrelerinin değişimi
[10 g/l Cu^{2+} , 150 g/l H_2SO_4 , $\phi 5\text{mm}$, 4 dev/dak, 325 A/m², nihai Cu^{2+} konsantrasyonu : 200 ppm]

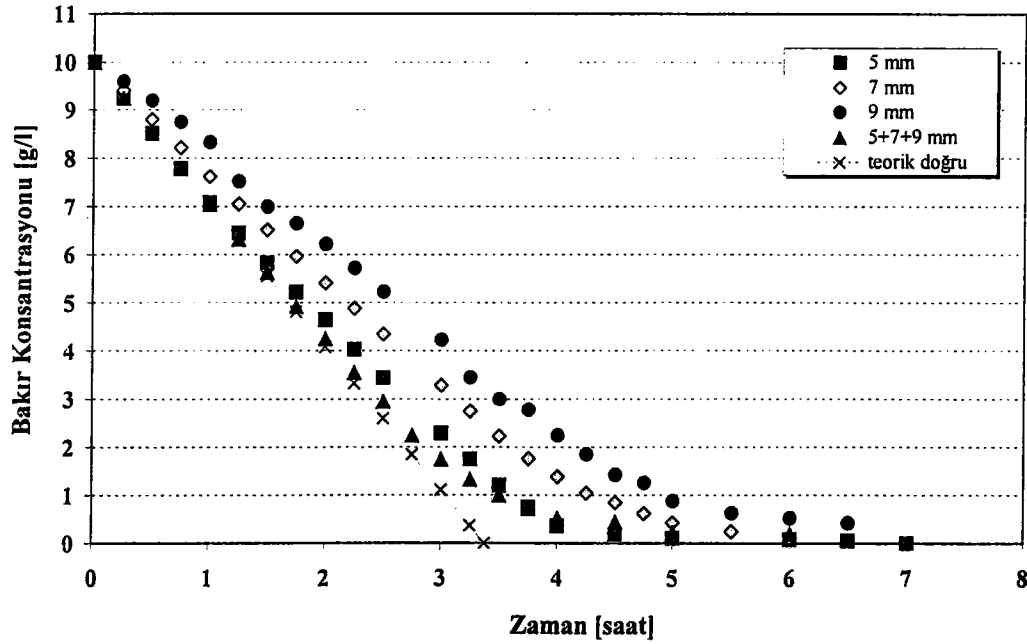
Sıcaklık [°C]	W_s [kWh/kg]	η [%]	U_B [V]
20	2.8	77	2.45
50	3.7	60	2.30
65	4.0	55	2.25

Amonyum sülfatlı bakır dağlama çözeltilerinden bakır geri kazanımında, artan sıcaklıklara bağlı olarak akım veriminde düşme Bringmann tarafından deneysel olarak saptanmıştır. (Şekil 5.5) [79].



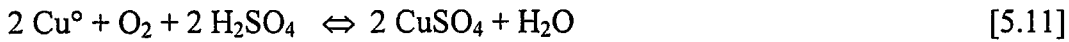
Şekil 5.5 Amonyumsülfatlı bakır dağlama çözeltilerinden bakır geri kazanımında sıcaklığın etkisi [79]

Farklı katot çaplarının metal geri kazanımına etkisini incelemek amacıyla oda sıcaklığında ve 325 A/m^2 de yapılan deneylerin sonuçları Şekil 5.6 da verilmiştir. Granül çaplarının artmasıyla (efektif yüzey alanının azalmasıyla) iyon redüksiyon hızı azalmaktadır. Bunun nedeni, sabit hacimde küçük granül çaplarında daha büyük yüzey alanının elde edilebilmesidir.



Şekil 5.6 Katot çapının bakır geri kazanımına etkisi
[10 g/l Cu^{2+} , 150 g/l H_2SO_4 , 20°C, 4 dev/dak, 325 A/m^2]

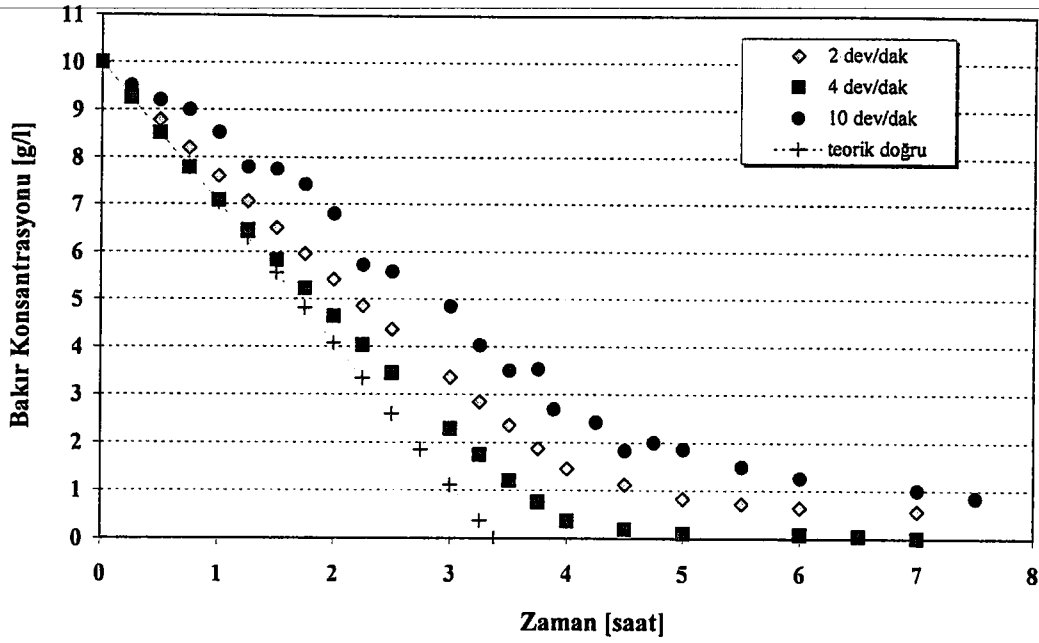
Hacimce 1/3 lük oranlarda 5+7+9 mm lik granüllerin karışımında ise yüksek bakır konsantrasyonlarında en iyi akım verimi (metal kazanma verimi) elde edilmiş ancak elektrolitte bakır fakirleşmesine bağlı olarak bu metal kazanım hızı yüksek konsantrasyonlara oranla düşmüştür. Şekil 5.6 incelendiğinde karma granüllerle yapılan redüksiyon işlemlerinde teorik doğruya en yakın eğim elde edilmiş fakat ilerleyen redüksiyonla beraber çözeltide azalan iyon konsantrasyonuna bağlı olarak metal toplanma miktarında azalma meydana gelmektedir. Bu azalma hareket halindeki bilyaların birbirlerine teması sonucu kısmen katodik bakır parçalarının dökülmesine neden olmakta ve granül karışımın iyon alışverişini engelleyecek kadar uniform davranması sonucu hücre içinde ölü zonlar oluşmaktadır. Özellikle bu alanlarda etkin olmak üzere, sistemde 5.10 nolu reaksiyon ve 5.11 nolu reaksiyon etkinleşmektedir.



Elektroliz hücresinin devir sayısının metal geri kazanımına etkisini incelemek amacı ile oda sıcaklığında, 325 A/m² akım yoğunluğunda ve 5 mm çapındaki katot granülleriyle yapılan deneylerin sonuçları Şekil 5.7 de verilmiştir.

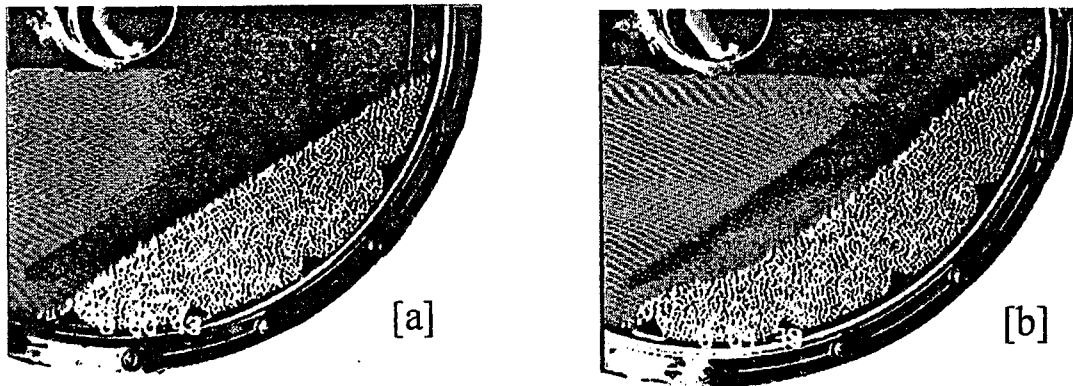
Şekilden de görüldüğü gibi 4 dev/dak devir hızında optimum metal geri kazanımı yapılırken devir hızının artmasında ve azalmasında metal geri kazanım hızı düşmüştür.

Hareketli granül katotların kullanıldığı sistemlerde sistem devir sayısının katodun yüzey geometrisini bozmayacak düzeyde olması istenir. Hücre devir hızına bağlı olarak katot granüller 4 dev/dak devir hızında anoda eşit uzaklıkta ve yaklaşık paralel dağılımlı iken 10 dev/dak'lık devirde katot geometrisi konkavtan konvekse değişim göstermektedir (Şekil 5.8). Dolayısı ile anot katot arası mesafe homojen olmadığından ve katot yüzeyinde (granüllerde) akım yoğunluğu konuma bağlı olarak farklılık gösterdiğinden, bazı bölgelerde aşırı yüksek akım yoğunluklarına ulaşılırken (toz veya dendritik metal büyümesi) bazı bölgelerde düşük akım yoğunluğu hatta aşırı düşük akım yoğunluk zonları oluşmaktadır. Bu etkiler elektrolitte kalan iyon miktarı üzerinde etkin olmakta ve 4 dev/dak değerinden yüksek veya düşük devir hızlarında bakır redüksiyon süresi uzamaktadır.



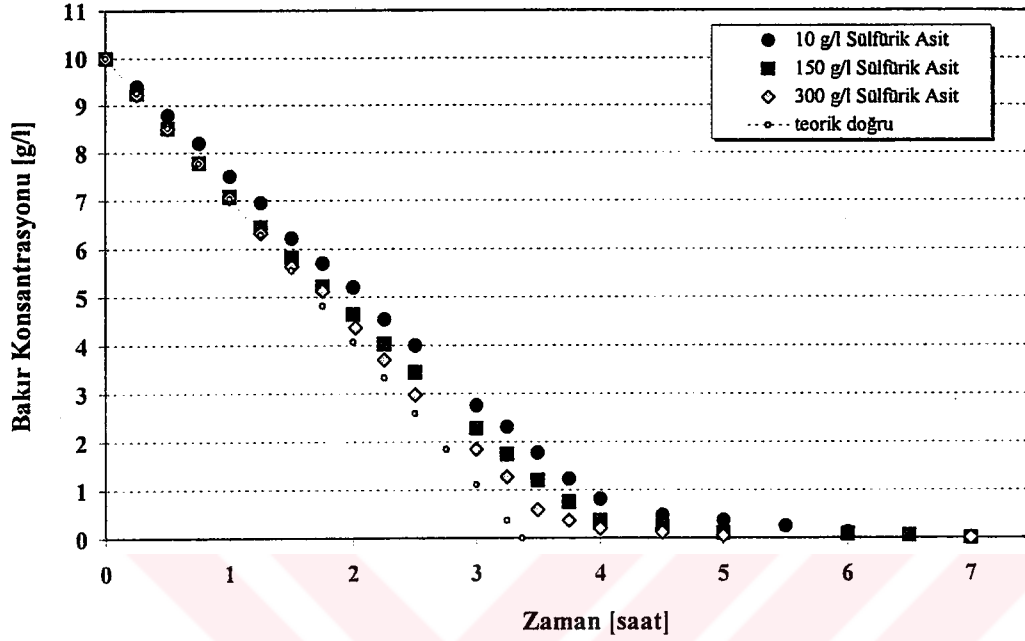
Şekil 5.7 Hücre devir hızının bakır geri kazanımına etkisi
[10 g/l Cu^{2+} , 150 g/l H_2SO_4 , 20°C, 325 A/m², ϕ 5 mm]

Hücre devir sayısının 4 dev/dak'dan çok hızlı olduğu koşullarda, redüksiyon yeriminin azalmasına katot olarak kullanılan granüllerin anota göre homojen dağılmamaları neden olurken, 2 dev/dak hücre dönüş hızında ise bu tip düşük konsantrasyonlu çözeltilerin işlenmesinde gerekli olan optimum elektrolit hareketi yani zorlanmış konveksiyon koşulları sağlanamadığından metal kazanma verimi düşük kalmaktadır.



Şekil 5.8 Farklı hücre hızlarında (a) 4 dev/dak (b) 10 dev/dak katot granüllerinin hücre içindeki hareketleri [ϕ 5 mm] [76]

Asit konsantrasyonunun metal geri kazanımına etkisini incelemek amacıyla farklı asit konsantrasyonları içeren elektrolitlerle yapılan bakırsızlaştırma deney sonuçları Şekil 5.9 da verilmiştir.



Şekil 5.9 Asit konsantrasyonunun bakır kazanımına etkisi
[10 g/l Cu^{2+} , 20°C, 325 A/m², ϕ 5 mm]

Grafikten de görüldüğü gibi artan asit konsantrasyonuna bağlı olarak metal kazanım verimi artmaktadır. Bunun nedeni, bir taraftan yüksek asit konsantrasyonlarında Cu^+ denge konsantrasyonunun azalması ve diğer taraftan da artan H_2SO_4 konsantrasyonlarında Cu^+ in geri oksidasyonunun azalmasıdır [92]. Deneylere ait elektroliz koşulları ve sonuçları Tablo 5.3'dir.

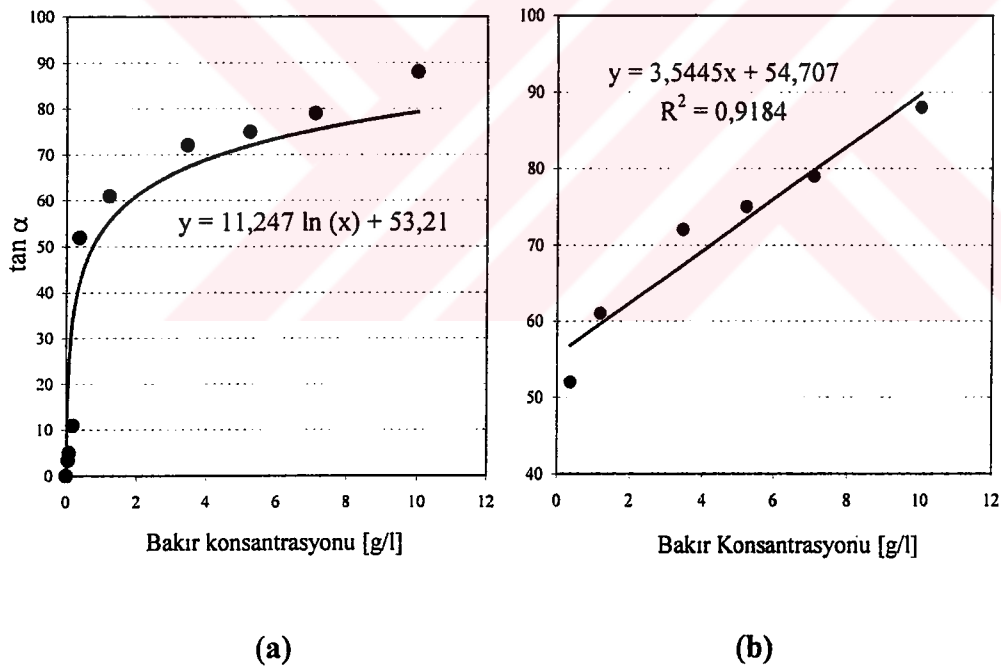
Tablo 5.3 Farklı asit konsantrasyonlarında elektroliz parametrelerinin değişimi
[10 g/l Cu^{2+} , 325 A/m², 20°C, ϕ 5mm, 4 dev/dak., nihai Cu^{2+} konsantrasyonu 5 ppm]

Asit konsantrasyonu [g/l]	W_s [kWh/kg]	η [%]	U_B [V]
300	4.0	75	2.3
150	4.4	68	2.7
10	5.6	65	3.2

Şekil 5.10a ve ondan türetilen Şekil 5.10b; Şekil 5.1'deki (325 A/m^2 için) bakırsızlaştırma grafiğindeki azalan bakır konsantrasyonlarında değişen eğimlerine göre seçilen konsantrasyon aralıklarındaki akım verimi eğimlerinin ($\tan \alpha$) bu akım verimlerindeki konsantrasyonlara göre çizilmesiyle elde edilmiştir.

Hücre voltajı, elektrolitte kalan bakır konsantrasyonu bağlı olarak $2.10\text{-}3.05 \text{ V}$ (20°C , katot granül çapı $\phi 5\text{mm}$, 4 dev/dak , 325 A/m^2 , $150 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4$) arasında değiştiğinden sistemin ekonomikliğini etkileyen parametre, elektroliz devam ederken elektrolit içerisinde kalan bakır iyonlarının konsantrasyonu, dolayısıyla da bu kalıntı bakır iyonlarını redüklemek için harcanacak akımın miktarıdır.

Şekil 5.10a incelendiğinde, teknolojik olarak bakır konsantrasyonunu sıfırlamak mümkün görünmektedir. Ancak dikkat edilmesi gereken nokta düşen akım verimlerinden dolayı işlemin ekonomik olmaktan çıkmasıdır.



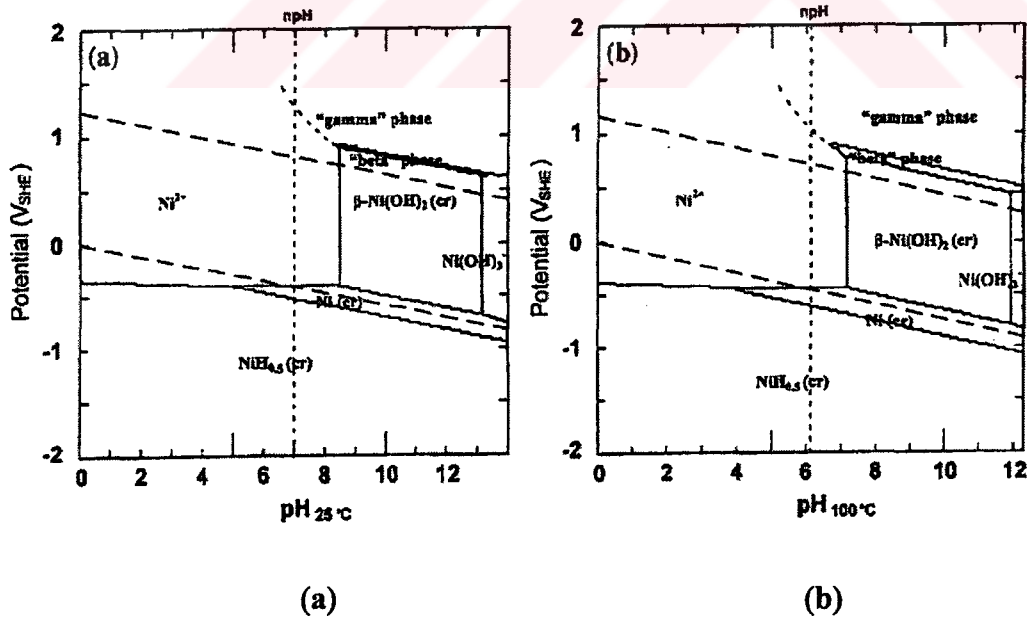
Şekil 5.10 Optimum şartlarda bakır geri kazanımında akım veriminin (a) tüm reaksiyon süresince (b) ekonomik sınırlarda konsantrasyonla değişimi [$150 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4$, 20°C , ϕ Katot granül çapı 5 mm , 4 dev/dak , 325 A/m^2]

Tablo 5.3 de verilen değerler $10^4 - 5 \text{ ppm}$ aralığında olup ortalama akım randımanı $\%65\text{-}68$ 'dir. Şekil 5.10a'daki veriler ise belirli bir konsantrasyon veya konsantrasyon aralığına ait olup bu değerlerin birbirleri ile kıyaslanması mümkün değildir.

5.1.2. Sülfatlı Yıkama Sularından Nikelin Geri Kazanımı

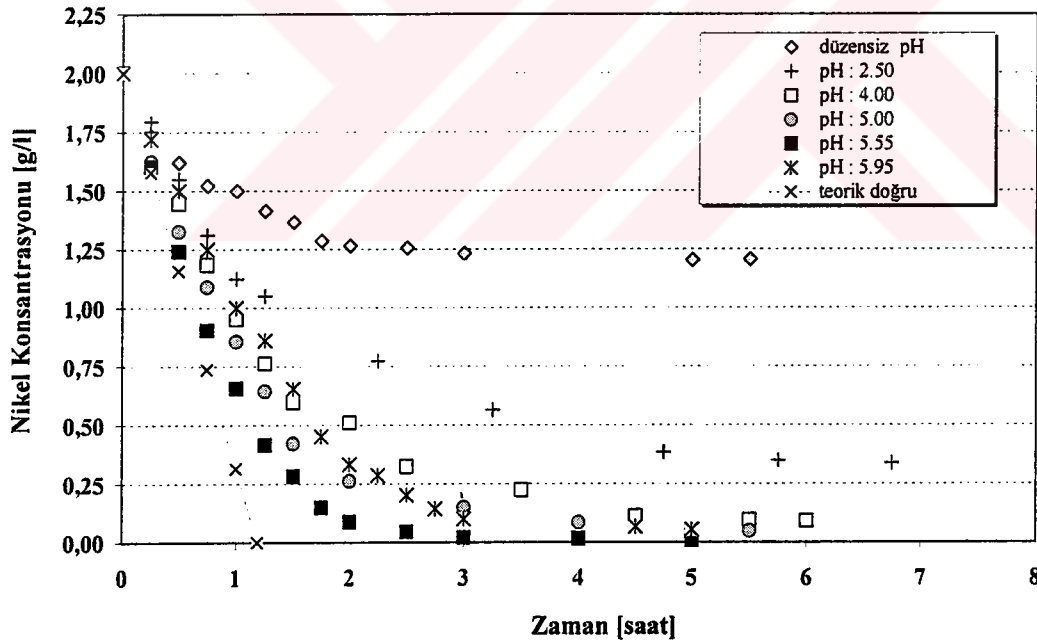
Sülfatlı nikel kaplama banyolarının genel bileşimi 20-25 g/l Ni^{2+} , 0-100 g/l H_2SO_4 , 45 -70 g/l H_3BO_3 ve çeşitli katkılarıdır [15,20,21,95]. Bu tip banyoların yıkama suları 2-3 g/l Ni^{2+} , 1-1.5 g/l H_3BO_3 ve çok düşük miktarda H_2SO_4 içerir. Bu tip bir yıkama suyundan nikel geri kazanımı için incelenen parametreler; akım yoğunluğu, elektrolitin pH değeri, sıcaklık ve katot granül çaplarıdır. Bu deney serisinde kullanılan toplam elektrolit hacmi 3.250 litredir.

Nikel kaplama banyolarından gelen yıkama sularından nikeli optimum şartlarda geri kazanmak amacı ile yapılan deneylerin ilk adımında elektrolit pH değerinin nikel geri kazanımına etkisi incelenmiştir. Bu amaçla yapılan deneylerde 325 A/m² katodik akım yoğunluğu, 50°C elektrolit sıcaklığı, 4 dev/dak hücre dönüş hızı, titanyum anot ve katot olarak 5 mm çapındaki nikel granüller deney sabiti olarak alınmıştır. Kullanılan katot hacmi anot-katot mesafesi 3 cm olacak şekilde 450 cm³ tür. Elektrolitin pH değeri, elektroliz süresince otomatik pH kontrol ünitesi bir dozaj pompası ile elektrolite 2N NaOH çözeltisi ilave edilerek kontrol edilmiştir (pH düzenlemesinin yapılmadığı deney hariç).



Şekil 5.11 Nikele ait 25 (a) ve 100°C (b) sıcaklıklardaki potansiyel-pH diyagramları [96]

Şekil 5.11a'dan görüldüğü gibi nikelin katodik redüksiyonu (bakıra oranla) ancak çok dar bir pH aralığında mümkündür. Katodik nikel redüksiyonu Eh-pH diyagramına göre termodinamik olarak ancak pH 4.9 – 8.3 aralığında mümkün görünmekle beraber, bu değer aralığı ancak elektrolitin bulk asiditesi için geçerlidir. Oysa katodik redüksiyon koşullarında Nernst difüzyon tabakası içinde pH değeri dış Helmholtz tabakasından başlayan iç Helmholtz tabakasına doğru eksponansiyel bir eğimle katodik redüksiyon nedeni ile aşırı bazikleşir. Bu bazikleşmenin pratikteki anlamı Şekil 5.11a'dan görüldüğü gibi katot yüzeyinde $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ oluşumudur. Bilindiği gibi $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ ile metalik nikel arasında standart potansiyel farkı vardır ve nikel, oksihidroksitlerine dönüşerek galvanik akım oluşturur. Bu özellik Ni/Cd ve Ni-Hibrit tekrar yüklenebilir pillerde kullanılır. Bu istenmeyen ara reaksiyon ve fazlar nedeni ile nikel elektroliz çalışma koşulları kontrol edilebilirlikten uzaklaştığından endüstriyel uygulamalarda nikel redüksiyon elektrolizi mümkün olan en yüksek pH değerinde gerçekleştirilmek istenir. Bu çalışmada da bu amaçla farklı pH değerlerinde yapılan elektroliz deney sonuçları Şekil 5.12'de verilmiştir.



Şekil 5.12 Nikel kazanımının pH değerine bağlı olarak değişimi
[2 g/l Ni^{2+} , 1 g/l H_3BO_3 , 20°C, ϕ 5 mm]

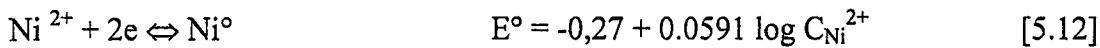
pH değerinin 2.50-5.95 aralığında değiştirildiği bu deneylerde maksimum nikel kazanımı pH 5.45 – 5.55 de gerçekleşmiştir. Daha yüksek pH değerlerinde (5.9 – 6.0) çözeltide kalan nikel miktarında tekrar yükselme eğilimi başlamaktadır.

Optimum pH değerinden (5.5 ± 0.05) daha yüksek ve daha düşük pH koşullarında hem çözültide kalan nikel miktarı yükselirken, aynı zamanda spesifik enerji tüketimi, hücre voltajı vb. parametreler de yükselme eğilimi göstermektedir. Elektrolitin pH değerine bağlı olarak elektroliz koşullarında ekonomik açıdan önem taşıyan parametreler Tablo 5.4’de toplu olarak verilmiştir.

Tablo 5.4 Nikel geri kazanımında pH değerine bağlı elektroliz parametreleri [2 g/l Ni^{2+} , 1 g/l H_3BO_3 , 50°C, 325 A/m², ϕ 5 mm]

pH	W_s [kWh/kg]	η [%]	U_B [V]
pH Kontrolsüz	26-34	23	3.51-4.15
2,25-2,50	14	39	3,25
3,55-4,00	10,5	44	4,25
4,85-5,00	6,04	60	4,35
5,45-5,55	4,2	74	4,00
5,90-6,00	7,5	42	4,30

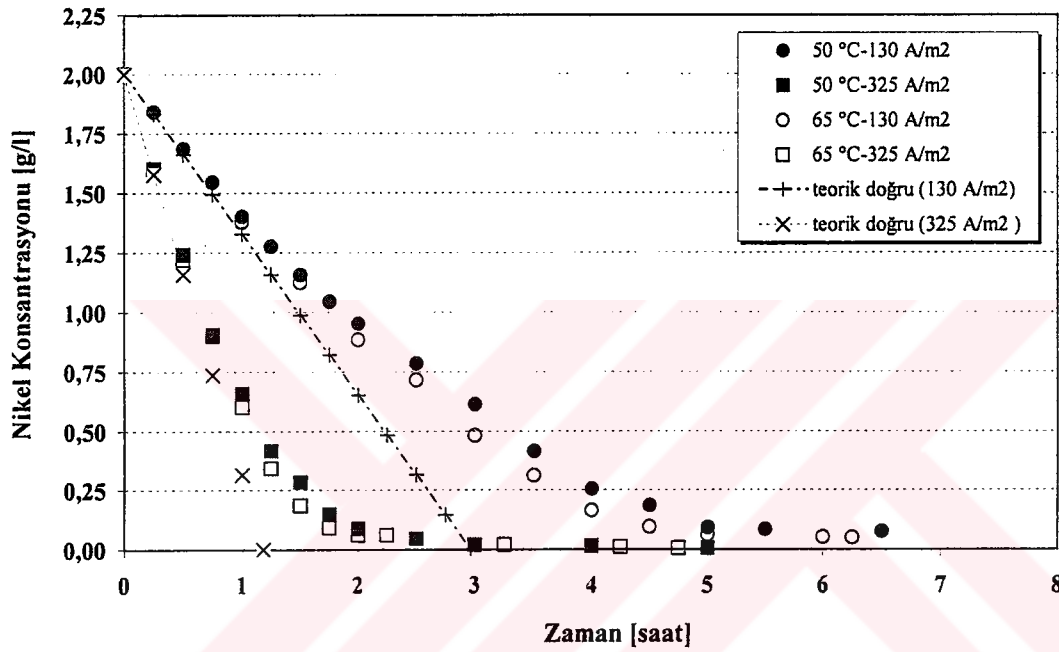
Elektrolite nötrleştirici ilavesinin yapılmadığı bir deneyde ise, katodik reaksiyona paralel olarak elektrolitte serbest asit konsantrasyonunun reaksiyon hızına (zamanla doğru orantılı gerçekleştiği kabulü ile) yükselmesine bağlı olarak meydana gelen pH değerindeki düşüş, elektrolitik redüksiyonu engellemekte ve ilk iki saatte redüksiyon hızı yavaşlama eğilimi göstererek devam ederken daha sonra tamamen durmaktadır (bkznz. Şekil 5.12). Nötrleştirici ilavesinin yapılmadığı deneyde akım verimi elektrolizin birinci saatinde % 29 da kalırken bu değer pH 2.50 de yapılan deneyde %50, pH 5.55 de ise % 85 dir. Elektrolit pH sınır nikel elektrolizindeki önemi nikelin hidrojen den daha elektronegatif bir metal olmasıdır [34,49,95-98].



Başlangıç nikel konsantrasyonu 20-25 g/l olan bir çalışmada, maksimum oranda nikelin, optimum şartlarda geri kazanılabilmesi için saptanan minimum pH aralığı 3.5 - 4 olarak saptanmış, bu pH değerinin üstüne nikelin hidroksit yaparak çökmesi tehlikesinden dolayı çıkılamadığı belirtilmiştir [56]. Başlangıç konsantrasyonu

yaklaşık 1 g/Ni²⁺ olan başka bir çalışmada, optimum nikel redüksiyonu için belirlenen pH değeri 5.3 olmuştur [98].

Akım yoğunluğunun nikel geri kazanımındaki etkisini incelemek amacıyla elektrolitin pH değeri 5.45-5.55 ve diğer tüm şartlar sabitken farklı katodik akım yoğunluklarında deneyler yapılmış ve ölçülen değerler farklı sıcaklıklarda tekrarlanarak sonuçlar karşılaştırmayı kolaylaştırmak amacıyla Şekil 5.13 de gösterilmiştir.



Şekil 5.13 Sıcaklık ve akım yoğunluğunun nikel kazanımına etkisi
[2 g/l Ni²⁺, 1 g/l H₃BO₃, ϕ 5 mm, pH=5.45-5.55]

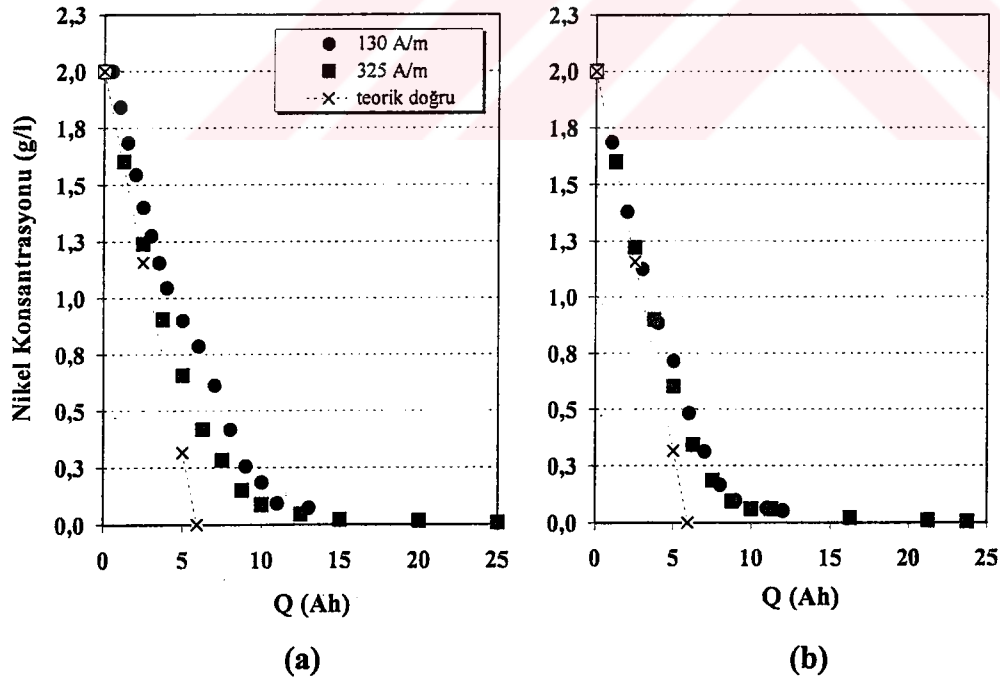
Şekil 5.12 de farklı akım yoğunluklarında zamana bağlı olarak elektrolitte kalan nikel konsantrasyonu baz alınarak elektrolitik reaksiyon hızına yaklaşım yapıldığında, ilk bir saatlik süre zarfında katodik reaksiyonun her iki akım yoğunluğu değeri içinde termodinamik hesaplamalara uygun geliştiği ancak düşük akım yoğunluğu (130 A/m²) için 1-3 saat dilimi arasında ikinci bir eğilimin ortaya çıktığı görülmektedir. Bu aralıkta çözeltide kalan nikel konsantrasyonu teorik eğriden zamana bağlı olarak gittikçe uzaklaşmaktadır. 3 – 6 saat arasında kalan dilimde ise üçüncü bir kazanım eğilimi ortaya çıkmaktadır ancak bu redüksiyon hızını teorik eğri 3 saat sonunda sıfıra ulaştığından, teorik eğri ile karşılaştırmak mümkün olmamaktadır. Yüksek akım yoğunluğunda (325 A/m²) yapılan deneyde ise ilk 1 saatte teorik eğriye yakın bir eğim gözlenirken 1-3 saat aralığında ikinci bir

eğilim ortaya çıkmakta ve bu akım yoğunluğunda üç saat sonunda elektrolitte sıfır nikel konsantrasyonuna ulaşılmaya dahi, çözeltide ihmal edilebilecek oranlarda nikel iyonu kalmaktadır.

Tablo 5.5 Nikel geri kazanımında sıcaklık ve akım yoğunluğuna bağlı elektroliz parametreleri [2 g/l Ni^{2+} , 1 g/l H_3BO_3 , pH 5.5 ± 0.05 , 50°C , $\phi 5$ mm]

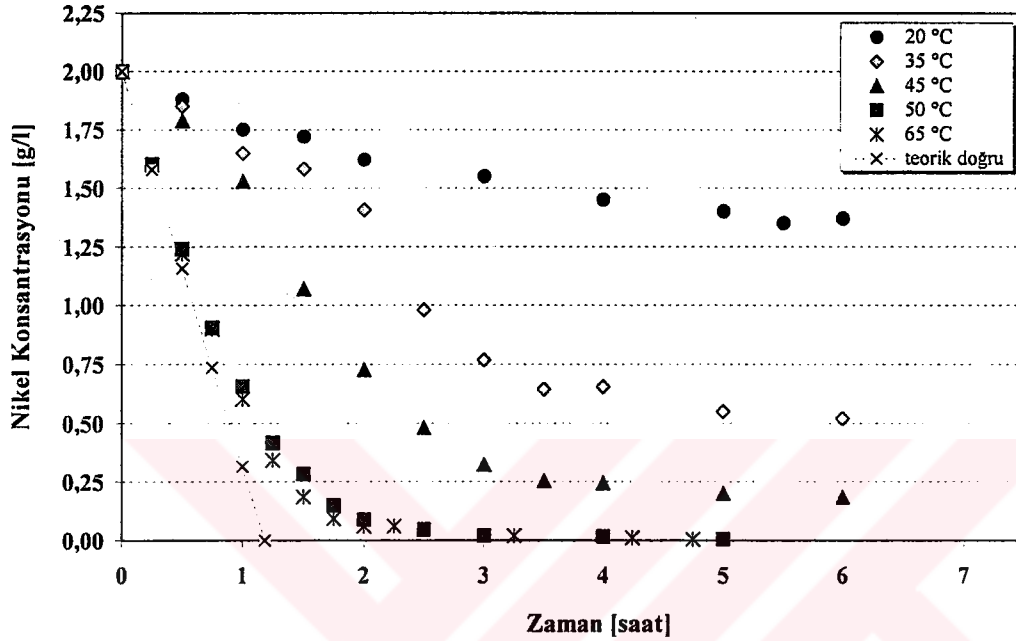
i [A/m^2]	Sıcaklık [$^\circ\text{C}$]	W_s [kWh/kg]	η [%]	U_B [V]
130	50	3,61	70	3,25
	65	3,33	72	3,00
325	50	4,21	74	4,00
	65	3,44	80	3,75

Tablo 5.5 de görüldüğü gibi 50°C , 130 ve $325 \text{ A}/\text{m}^2$ lik akım yoğunluklarının enerji tüketimleri arasında farklılık söz konusu iken (Şekil 5.14a) 65°C de her iki akım yoğunluğunda da spesifik enerji tüketimleri arasında değişim söz konusu olmamıştır (Şekil 5.14b).



Şekil 5.14 Nikel geri kazanımında sıcaklık ve akım yoğunluğunun nikel kazanımına etkisi (a) 50°C (b) 65°C
[2 g/l Ni^{2+} , 1 g/l H_3BO_3 , $\phi 5$ mm, pH= 5.5 ± 0.05]

Sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla yapılan deneylerde, akım yoğunluğu (325 A/m^2), $\text{pH}=5.5\pm0.05$ ve granül çapı (5mm) sabit parametreler olarak alınmış ve elektrolit sıcaklığı 20°C ile 65°C arasında değiştirilmiştir. Şekil 5.15’de nikel geri kazanımının, sıcaklık artışına paralel olarak hızlandığı ve efektif nikel kazanımının ancak 50°C ’den daha yüksek sıcaklıklarda mümkün olduğu görülmektedir.

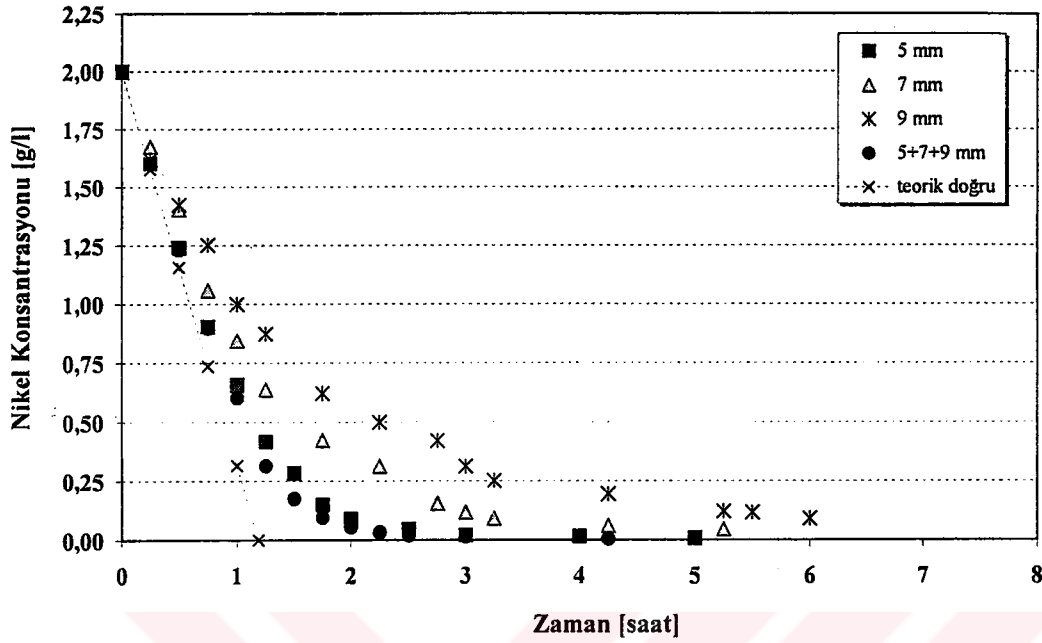


Şekil 5.15 Sıcaklığın nikel geri kazanımına etkisi
[$\text{pH}=5.5\pm0.05$, ϕ 5 mm, 325 A/m^2]

Katot granül çapının metal kazanım verimine etkisini incelemek amacıyla daha önce yapılan deneylerde saptanan optimum şartlarda ancak farklı granül çaplarında yapılan deneyler Şekil 5.15 de gösterilmiştir.

Bakır geri kazanma deneylerinde katot çaplarına ilişkin saptanan sonuçlar nikel için de değişmemiş; 5 mm, 7 mm, 9 mm lik nikel granüllerin hacimce 1/3 oranındaki karışımı, anot karşısında en üniform yapıya sahip olduğundan, yüksek metal kazanma verimi elde edilmiştir. Nikel elektrolizinde, elektrolit pH değeri elektroliz verimini etkileyen en önemli elektroliz şartlarından biridir. Hücre içindeki elektrolit/elektrod arasındaki ara yüzeyde maksimum nikel kazanımı için optimize edilmiş pH değerinin ($\text{pH}=5.5\pm0.05$) tüm elektrolit içinde homojen olarak kalabilmesi kullanılan katot çapına da bağlıdır.

Bu nedenle kullanılacak katot boyutu, elektrolit içinde – katotlar arasında ölü zonlar yaratmayacak şekilde olmalıdır.



Şekil 5.16 Katot granül çapının nikel geri kazanımına etkisi
[2 g/l Ni²⁺, 1 g/l H₃BO₃, pH=5.5±0.05, 325 A/m²]

Yapılan deneysel çalışmaların sonucunda; elektrolitin pH 5.5±0.05 değerinde, 50°C de, 325 A/m² akım yoğunluğunda, 450 cm³ hacminde 5 mm katot granüllerinin kullanıldığı elektroliz şartlarında hareketli yığma katot elektroliz sisteminde başlangıç konsantrasyonu 2 g/l olan çözeltilerden %74 akım verimiyle nikelin %90'ını 4.2 kWh /kg Ni enerji tüketimi ile geri kazanılmıştır. Aynı şartlarda nikel kazanım oranı %95'e çıktığında akım verimi %45'e düşmekte ve spesifik enerji tüketimi de 14 kWh/kg' a çıkmaktadır.

Diğer tüm şartların aynı olduğu durumlarda yalnızca elektrolit sıcaklığı 50°C den 65°C ye çıkartıldığında akım verimi %80 e çıkmıştır. Spesifik enerji tüketimi yine %90 metal geri kazanım şartlarında 3.44 kWh/kg değerine düşmüştür.

130 A/m² lik akım yoğunluğunda spesifik enerji tüketimi düşükken (50°C'de 3.61 ve 60°C'de 3.33 kWh/kg) akım verimleri 325 A/m²'de elde edilen akım verimlerine göre sıcaklığa bağlı olarak %6-8 arasında düşmüştür.

5.1.3. Kimyasal Bakır Kaplama Banyo Atıklarından Bakır Geri Kazanım Deneyleri

Kimyasal bakır kaplama, ağırlık veya malzeme tasarrufu istenen alanlarda kimyasal metal kaplama uygulanmış plastik malzemelerin kullanımına elektronik endüstrisinde çok sık rastlanır. Amaca uygun olarak alt matriks olarak yalıtkan, termoset vb. esaslı plastikler kullanılır. Baskı devre üzerinde sadece istenilen alanlarda elektrik iletkenliği sağlamak üzere ince hatların oluşturulmasında kullanılan yöntem ise genellikle akımsız olarak bakır kaplanmasıdır. Kimyasal bakır kaplama banyoları temel olarak **inorganik bakır tuzu** (bakırsülfat), **baz** (NaOH), **redükleyici madde** [formaldehit(HCOH), hidrazin (N₂H₄), borhidrit (BH₄⁻), hipofosfit (H₂PO₂⁻), vb.] ve kimyasal bakır kaplama şartlarında (pH=11-13) bakırın hidroksit oluşturarak çökmesini engellemek için **kompleks yapıcı** (bknz. Tablo 5.6) içerirler.

Tablo 5.6 Kimyasal bakır kaplamada kullanılan bazı kompleks yapıcılar [9,99,100]

Kompleks Yapıcı	Formül
Etilendiamin [ED]	H ₂ C-CH ₂ -CH ₂ -NH ₂
Etilendiaminasetat [EDTA]	(HOOC-CH ₂) ₂ N-CH ₂ -CH ₂ -N(CH ₂ COOH) ₂
Şarap asidi	HCOOC-CHOH-CHOH-COOH
Limon asidi	HOOC-CH ₂ -C(OH)(COOH)-CH ₂ -COOH
NNN'/-Tetrakis-2-hydroxipropylethylendiamin [THPED] "Quadrol"	(H ₃ C-CHOH-CH ₂) ₂ N-CH ₂ -CH ₂ -N(CH ₂ -CHOH-CH ₃) ₂

Kimyasal bakır kaplama banyolarında işlem süresince banyo bileşimi bakır ve formaldehit açısından sürekli fakirleşir. Banyodaki bakır konsantrasyonunun yaklaşık 500 ppm civarına inmesi durumunda kaplama prosesi kilitlenir [101,102]. Bu bakır konsantrasyonunun altında, istenilen kalitede kaplama yapmak artık imkansız hale gelir. Bu nedenle kaplama prosesi devam ederken bakır ve formaldehit konsantrasyonları sürekli kontrol edilir ve ihtiyaç halinde bakır ve gerekirse formaldehit ilaveleri yapılır. Sisteme azalan kimyasalların ilavesiyle banyo ömrünü uzatmak mümkünse de, bir kaç ilaveden sonra banyonun tümüyle değiştirilmesi

kaçınılmaz bir zorunluluk halini alır. Değiştirilme zorunluluğu olan bu banyoların işlenmesi, kaplanmış parçaların yıkanması sırasında ortaya çıkan durulama sularının işlenmesine oranla daha problemlidir. Özetlemek gerekirse kimyasal bakır kaplama tesislerinde ortaya çıkan proses suları durulamadan gelen yıkama sularının yanında, sülfatlı bakır banyolarına göre daha sık değiştirilme zorunluluğu olan ana kaplama banyosu sularıdır. Bu iki proses sularının içerdikleri inorganik kimyasallar aynı olmakla birlikte gerek konsantrasyonları arasındaki farktan gerekse bünyelerinde barındırdıkları diğer tuzların kimyasal ve elektrokimyasal davranışlarının farklılığından dolayı bu tez çalışmasında ayrı ayrı ele alınacaktır.

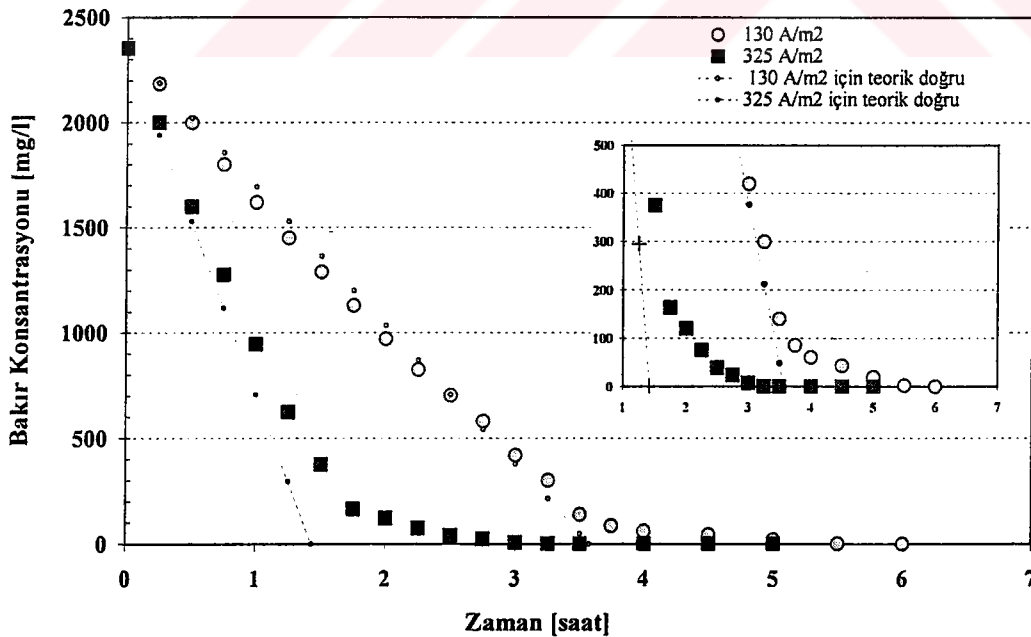
Bu çalışmada kullanılan çözeltiler, Saxonia Edelmetalle GmbH tarafından sağlanmış olan ve orijin olarak Enthone OMI GmbH' ın ürettiği ve ticari ismi ENPLATE Cu 872 olan elektrolittir. Bu elektrolitin bileşim aralığı ise; 2 –3.5 g/l Cu^{2+} , 8-15 g/l NaOH, 2.2-4.8 g/l formaldehit, 25-30 g/l quadroldür.

Akımsız kaplama banyolarının recycling işleminde, ağır metal iyon konsantrasyonunun ve tüm redükten konsantrasyonunun atık su standartlarında tanımlanmış kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) değerlerinden dolayı belirli bir sınır değere kadar giderilmesi zorunludur. Bu nedenle endüstriyel uygulamada atık olarak sistemden çekilen çözelti, redükten için tanımlanmış alt sınır değerine ulaşılan kadar işlenmelidir. İşin doğası gereği hem bakır konsantrasyonunu hem de redükten miktarını düşürmenin en pratik yolu, hurda demir vb. malzeme kullanarak akımsız kaplamaya devam edilmesidir. Ancak bu durumda örneğin hurda demir talaşı kullanıldığı varsayılırsa, atık su redükten açısından temizleme işlemine tabi tutulmuşken işlem sonucunda bakır kaplı demir talaşları oluşmaktadır. Bu demir talaşlarının atık olarak sınıflandırılması önemli bir problem kaynağı olmakta ve uygulanan yöntemde mutlaka değerlendirilmesi gereken yeni bir atık oluştuğundan, bu sistem günümüzde geçerli atık temizleme prosesleri kavramına uymamaktadır. Oysa aşağıdaki bölümlerde ayrıntılı olarak ele alınmış olan elektrolitik redüksiyon yöntemi uygulanarak bu atık çözeltilerden hem bakır metalik olarak elde etmek hem de atık su bileşiminde bulunan oksijen tüketici redükten miktarını atık su standartlarında istenilen sınırlara düşürmek mümkün olmaktadır. Bunun yanısıra elektrolitik yöntem ile quadrolün de, diğer bileşenler (Cu^{2+} ve redükten) kadar hızlı olmamakla beraber parçalandığı deneysel olarak tespit edilmiştir. Akımsız kaplama ile bakır ve redükten giderimi sistemlerinde oluşan bakır

kaplı demir talaşlarını değerlendirecek bir ara yöntem bulunsa dahi elektrolitik yöntemin bu sisteme karşı diğer bir avantajı da, elektrolitik akım uygulaması ile akımsız kaplama için geçerli olan 5-8 mikron kaplama sınırına bağımlı kalmanın gerekmeysi ve redüksiyonun, akımsız sistemin aksine, kaplama kalınlığından bağımsız devam ettirilebilmesidir.

Bu nedenle deneysel sonuçlar; sentetik hazırlanmış çözeltilerde çözelti bileşimi 500 ppm Cu^{2+} konsantrasyonuna ulaşana kadar bir ön elektroliz işlemi gibi değerlendirilmiş ve takip eden bölümlerde bu aşamada elde edilen sonuçlar verilmiştir. Ön elektroliz işlemini takiben, (500 ppm Cu^{2+}) Bakır Konsantrasyonu-Zaman eğrilerinin değişimi ve buna bağlı olarak tespit edilen elektriksel büyüklükler ve ekonomiklik ve çevresel açıdan önemli parametreler incelenmiş ve ölçüm sonuçları büyük grafiklerin içinde büyütülmüş kesit alanı olarak ifade edilmiştir (Şekil 5.17).

Birinci aşamada diğer deney serileri ile paralelliğin sağlanması amacıyla öncelikle akım yoğunluğunun etkisi incelenmiştir. Bu amaçla 2,3 g/l Cu, 2,5 g/l HCOH ve 30 g/l quadrol içeren çözelti, 20°C, 4 dev/dak dönme hızında, 5 mm çapındaki bakır katotlar kullanılarak, Rollschichtzelle’de farklı akım yoğunluklarında (130 ve 325 A/m^2) Cu^{2+} iyon konsantrasyonunun değişimi incelenmiştir (Şekil 5.17).

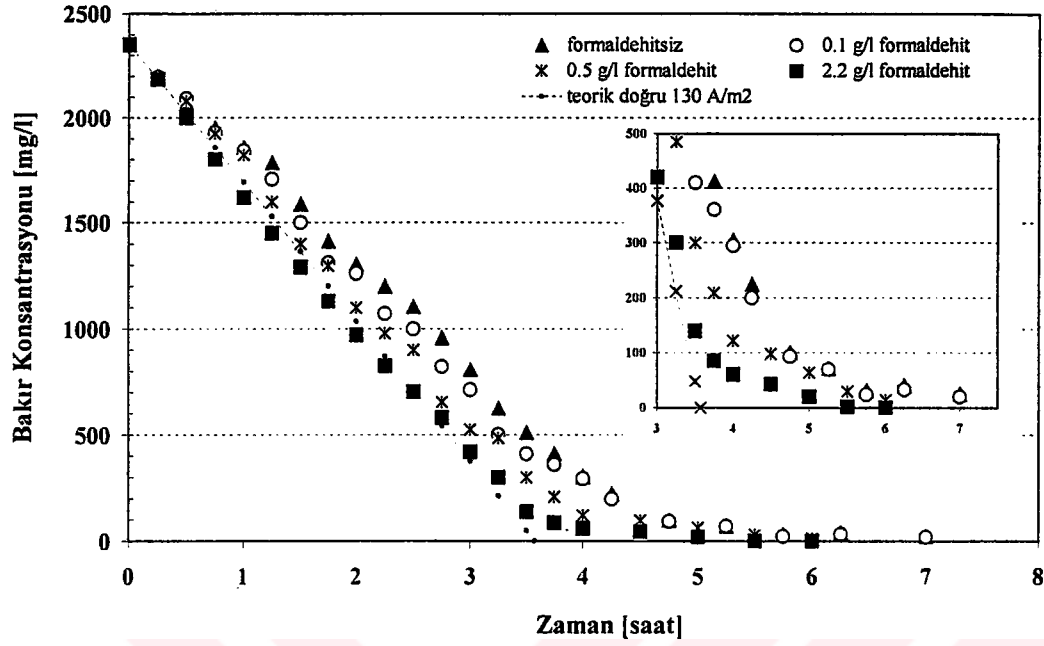


Şekil 5.17 Akım yoğunluğunun bakır geri kazanımına etkisi
[2,3 g/l Cu, 2,5 g/l HCOH ve 30 g/l quadrol, 20°C, 4 dev/dak, ϕ 5 mm]

Şekil 5.17'den de görüldüğü gibi 125 A/m^2 akım yoğunluğunda sistemde sadece elektrolitik redüksiyonun değil, aynı zamanda çözelti bileşiminde bulunan formaldehitin katodik akım altında katalitik etki göstermesine bağlı olarak, kimyasal redüksiyon mekanizmasının da etkin olduğu görülmektedir. Bu nedenle çözeltilerden bakır iyonu redüksiyonu teorik değerden daha fazla olmakta ve sistem akım randımanı $>100\%$ olarak gerçekleşmektedir. Formaldehit ile kimyasal redüksiyon, çözeltide Cu^{2+} konsantrasyonu yaklaşık 600 ppm sınırına ulaşana kadar devam etmektedir. Bu aşamada kimyasal redüksiyonun yavaşlamasının Cu^{2+} konsantrasyonuna mı yoksa serbest formaldehit konsantrasyonuna mı bağlı olduğunu bulmak amacıyla bu aşamadayken ($t = 2,5$ saat) alınan çözeltide yapılan kimyasal analiz sonucunda çözeltide 1,2 g/l formaldehit bulunduğu tespit edilmiştir. Bu analiz ve literatürde yer alan akımsız kaplama banyolarının kullanım sınırına yönelik veriler dikkate alındığında, kimyasal redüksiyon hızının çözelti bakır iyon konsantrasyonu ile sınırlı olduğu görülmektedir. Bu noktadan hareketle bu tür çözeltilerin veya bu proseslerden kaynaklanan yıkama sularının iyon konsantrasyon değerlerinin standartlara uyumlu hale getirilmesi için mutlaka elektroliz veya kimyasal tuz oluşturma (oksitleyici kompleks parçalama + nötralizasyon veya çözünmeyen tuz çöktürme) yöntemlerinin uygulanması gerektiği açıkça görülmektedir.

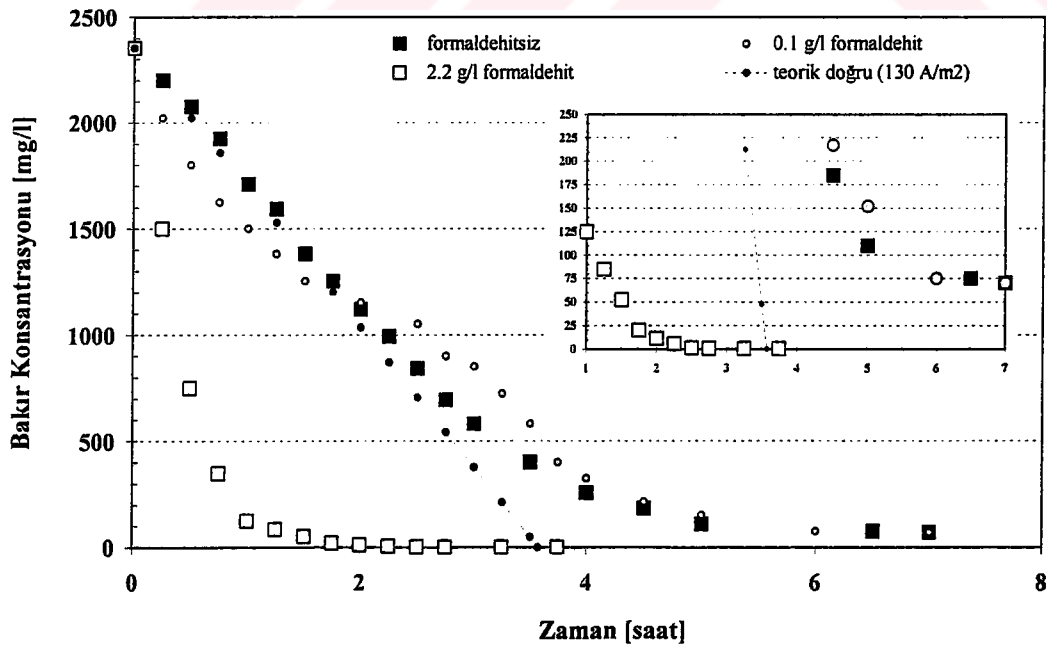
Şekil 5.17'de verilen grafik incelendiğinde aslında 150 ppm Cu^{2+} sınır değerinde çözelti bakır iyon içeriğinin azalım eğrisinde net bir eğilim değişikliğinin olduğu da açıkça görülmektedir. Şekil 5.18'te verilen farklı formaldehit içeriğine bağlı olarak bakır konsantrasyon değişimi incelendiğinde ise, çözelti Cu^{2+} konsantrasyon değişimi çözeltinin başlangıç formaldehit oranı ile doğrusal değişim göstermekte iken, Cu^{2+} konsantrasyonu 150 ppm civarına düştükten sonra tüm eğrilerde benzer bir trend değişimi ortaya çıkmakta ve bakırsızlaşma hızı sadece sistemden geçen akım miktarı ve elektroliz zamanına bağımlı hareket etmektedir. Bölüm 5.1.1'de ayrıntısı ile ele alınmış olduğu gibi, örneğin Şekil 5.1'deki (sy.65) sülfatlı elektrolitlerde bakırsızlaşma eğilimi deney sonuçları ile akımsız kaplama çözeltilerine ait eğilimler 150 ppm'den düşük bölgeler bazında karşılaştırıldığında bakırsızlaşma eğiliminin benzer karakter taşıdığı görülmektedir. Yani yüksek konsantrasyonlu atık çözeltilerde ($> 250 \text{ ppm Cu}^{2+}$) çözelti bileşiminde bulunan redüktan madde elektrolitik akım nedeniyle oluşan katalitik aktivasyona paralel

gerçekleşirken, bu aktivasyon düşük konsantrasyonlu çözeltilerde veya bakırsızlaştırmanın son kademelerinde etkin olmaktan uzaktır.



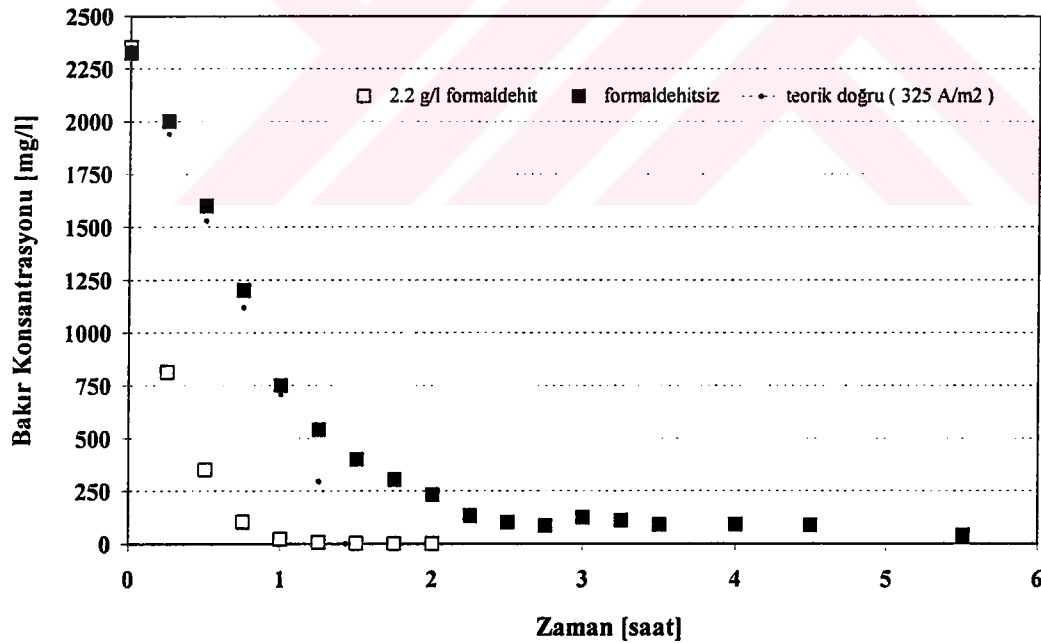
Şekil 5.18 Formaldehit miktarının bakır geri kazanımına etkisi
[20°C, 4 dev/dak, φ 5 mm]

Çözeltide bulunan formaldehitin bakırsızlaşma üzerinde etkin olduğu şartları belirlemek için yüksek sıcaklıklarda (50°C) yapılan deney sonuçları Şekil 5.19'da verilmiştir.



Şekil 5.19 Formaldehit miktarının bakır geri kazanımına etkisi
[50°C, 4 dev/dak, φ 5 mm]

Şekil 5.19 incelendiğinde görülmektedir ki, 130 A/m^2 akım yoğunluğu ile çalışılan bir Rollschicht sisteminde bakır konsantrasyon azalımı, teorik kazanım randımanından çok daha hızlı gerçekleşmektedir. Yaklaşık olarak iki saat sonunda teorik olarak çözeltide halen 1300 ppm Cu^{2+} olması gerekirken, **elektrokimyasal aktive edilmiş kimyasal redüksiyon nedeniyle** çözelti nihai Cu^{2+} konsantrasyonu atılabilir sınır değeri 0.5 ppm değerine ulaşmaktadır. Ancak buna rağmen bu çözeltilerde atık suyun 50°C 'a ısıtılması ile oluşacak ilave giderlerin, prosesin hızlanmasına bağlı olarak kabul edilebilir bir gider olabileceği sonucuna varılmamalıdır. Çünkü bu kısa elektroliz sürecinde akımsız banyo kaplama bileşiminde bulunan quadrol bileşiği henüz parçalanma reaksiyonunu tamamlamamıştır. İki saat sonunda halen çözelti içinde 28 g/l gibi yüksek oranda quadrol bulunmaktadır. Kompleks yapıcı özellikteki bu bileşiğin atık su içerisinde bulunması, uygulanan bu işleme ve bakırsızlaşmaya rağmen çözeltinin atılabilir olmasını sağlayamamaktadır. Bu noktadan hareketle, yüksek akım yoğunluklarında çalışmak suretiyle quadrol parçalanmasının hızlandırılabilme olasılığını görmek amacı ile yüksek akım yoğunluğunda yapılan deney sonuçları Şekil 5.20'de verilmiştir.

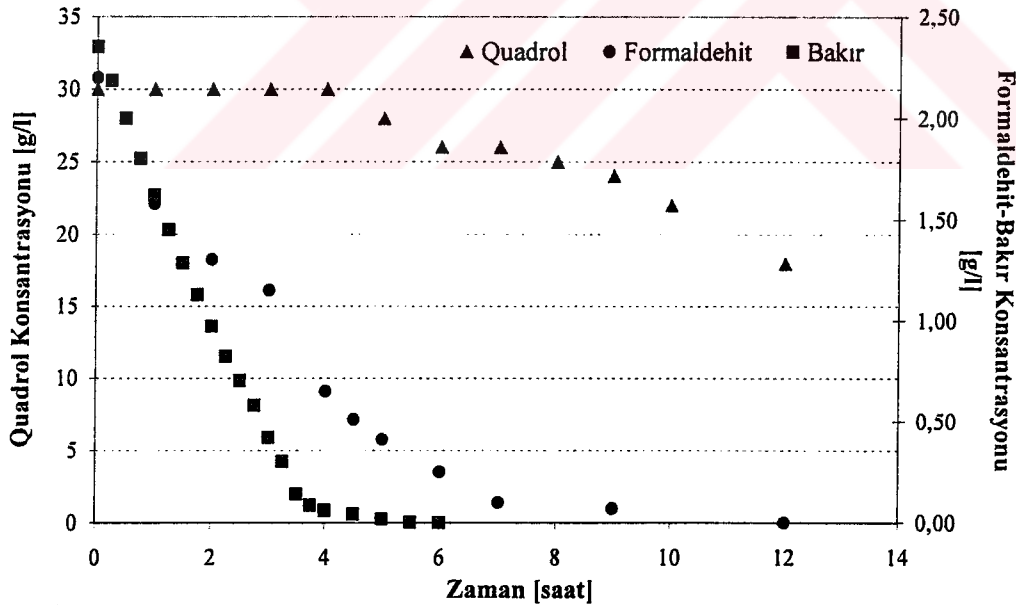


Şekil 5.20 Formaldehit varlığının bakır geri kazanımına etkisi
 $[325 \text{ A/m}^2, 20^\circ\text{C}, 4 \text{ dev/dak}, \phi \text{ Katot granülleri } 5 \text{ mm}]$

Şekil 5.20 den görüldüğü gibi elektroliz sistemine uygulanan yüksek akım yoğunluğu, çözeltinin bakırsızlaşma hızı üzerinde yine de etkin mekanizma

olamamakta, bakır teorik elektrolitik redüksiyondan çok daha hızlı bir şekilde formaldehit tarafından kimyasal redüksiyona uğratılmaktadır. Yine aynı şartlarda formaldehit içermeyen çözelti ile yapılan deney sonuçları da etkin mekanizmanın kimyasal redüksiyon olduğunu açıkça göstermektedir. Kimyasal redükthanın bulunmadığı durumda redüksiyon hızı sadece elektrolitik redüksiyonla sınırlı kalmakta ve akım verimi %100 den küçük olmaktadır.

Bu deney serisinde elde edilen sonuçları inorganik asitli çözeltilerle yapılan deneylerle karşılaştırdığımızda akımsız banyo bileşiminde bulunan kompleks yapıcı quadrolün, bakırın giderilmesi üzerinde yadsınamayacak bir etkisinin olduğu açıkça görülmektedir. 20°C ve 325 A/m² akım yoğunluğu ile çalışma koşullarında sülfatlı banyolarda yaklaşık 7. saat sonunda atılabilir konsantrasyonda bir çözelti elde edilebilirken, kompleks yapıcı içeren banyolarda 10 saatlik süre sonucunda bu değerler ancak sağlanabilmektedir. Diğer taraftan akımsız kaplama çözeltilisinin tüm bileşenleri ile atılabilir sınır değerlerine ulaştığı koşulları belirlemek üzere yapılan elektroliz deneylerinde bileşenlerin zamana bağlı konsantrasyon değişimi Şekil 5.21’de gösterilmiştir.



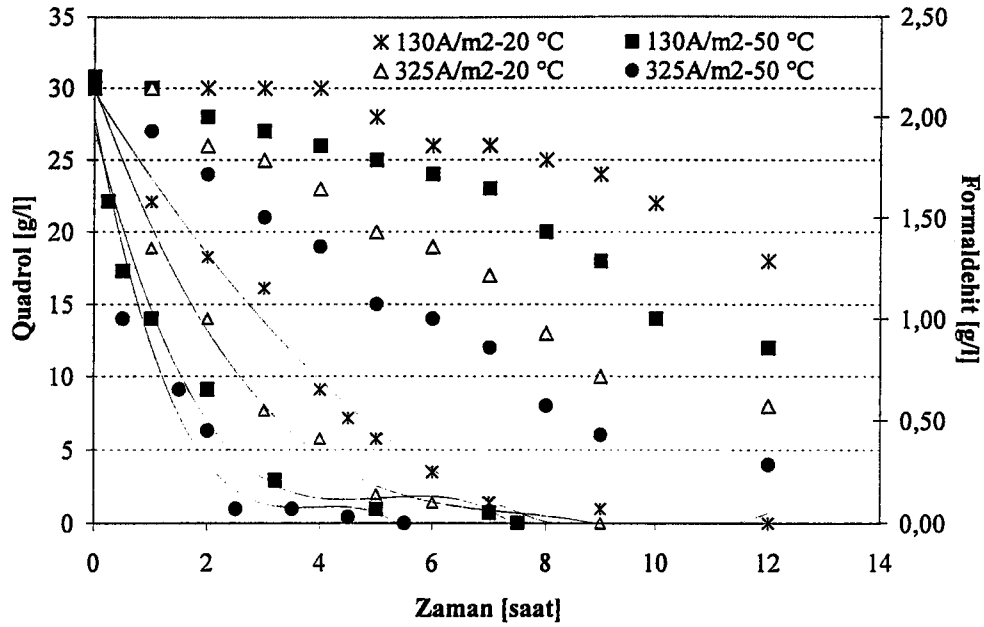
Şekil 5.21 12 saatlik deney sonucunda Quadrol, formaldehit ve bakır giderimleri [20°C, 130 A/m², 4 dev/dak., ϕ 5 mm]

Yapılan deneylerden, aslında bakır geri kazanma açısından yüksek sıcaklık ve formaldehit içeriğine direkt bağımlı ancak akım yoğunluğundan bağımsız çalışma

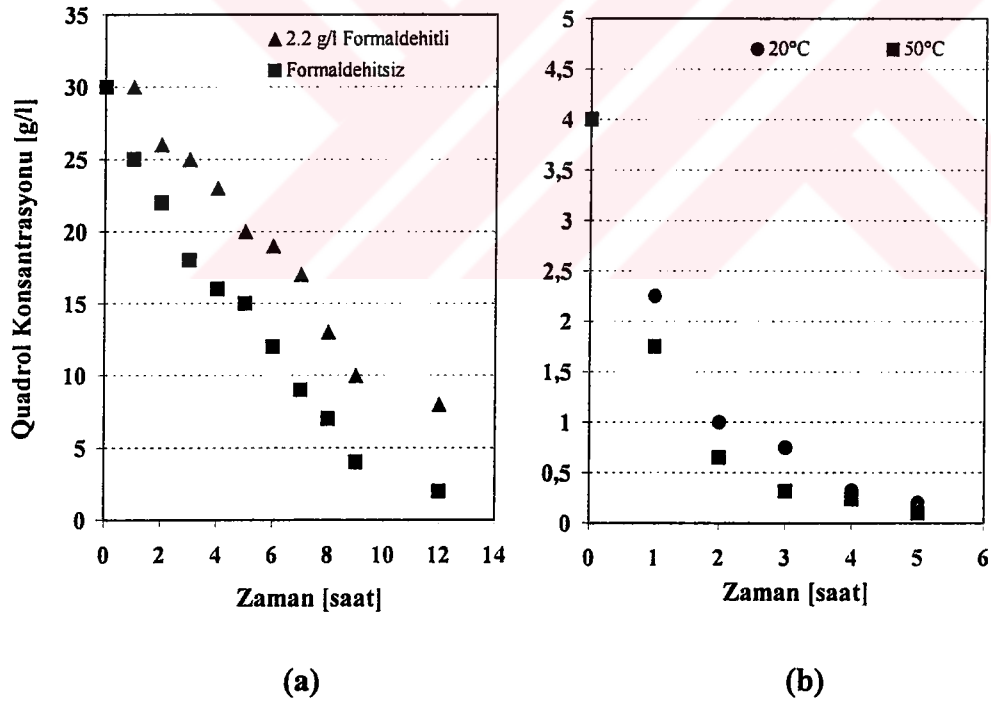
koşullarının çözeltinin bakırsızlaştırılması için yeterli olduğu sonucuna ulaşılmaktadır (Şekil 5.17-18-19-20). Ancak her ne kadar ülkemizde çözültide bulunan iyon ve tuzların kimyasal formuna bağlı olarak atılabilirlik sınırlarının belirlenmesi tam anlamı ile uygulanmıyorsa da (genellikle sadece KOİ ve BOİ değerlerine bakılmakta veya sadece CN^- , SO_4^{2-} gibi katyon konsantrasyon değerleri baz alınmaktadır) akımsız bakır kaplama çözülteleri içinde bulunan quadrol, EDTA benzeri kompleks oluşturan bir bileşik olup, mutlaka atık sudan uzaklaştırılması gerekmektedir. Bilindiği gibi kompleks yapıların reaksiyon yetenekleri ve katı halde stabil formda bulunan pek çok ağır metali kompleks iyon olarak suda çözünebilir hale getirme özellikleri mevcuttur. Bu nedenle yapılan deneyler, elektrolizin mutlaka quadrol konsantrasyonu kabul edilebilir sınır değerlere (200 ppm) ulaşana kadar 24 saat devam etmesi gerekmektedir.

50°C de gerçekleşen deneylerde bakır kazanımı akım yoğunluğundan bağımsız olarak elektrokimyasal redüksiyon yanında çok hızlı gelişmektedir. 50°C de 2.2 g/l formaldehit içeren elektrolitin akımsız olarak işlenmesinde kimyasal redüksiyonun ilk üç saatinde reaksiyona giren formaldehit/bakır ($\text{HCOH}/\text{Cu}[\text{II}]$) mol oranı ≈ 2 iken, reaksiyonun son iki saatinde bu oran ≈ 1 dir (Şekil 5.22b). Yaklaşık 300 ppm civarında duran reaksiyondan sonra formaldehit konsantrasyonundaki düşme formaldehitin yan reaksiyonlarından dolayıdır [eşitlik 5.16a-5.16c, 5.17a-5.17c] [18,103-105].

Bakırın giderilmesi sürecinde quadrolün ve formaldehitin parçalanması da gerçekleşmektedir. Quadrolün parçalanmaya başlaması elektrolit içerisindeki formaldehitin konsantrasyonunun 0.45-0.55 g/l ye düştüğü saatten itibaren başlar ve elektrolitteki formaldehitin azalmasıyla hızlanır. Quadrol ve formaldehitin parçalanma eğrilerine baktığımızda, sıcaklık formaldehit parçalanmasında etkin parametre iken, quadrol için etkin parametre akım yoğunluğudur (Şekil 5.22). Quadrol parçalanmasının hızlanmasında elektrolit içerisindeki formaldehit varlığı, parçalanma hızını etkilemektedir (Şeki5.23a). Formaldehit içermeyen ve konsantrasyonu kimyasal bakır kaplama banyolarından gelen durulama sularına göre oldukça yüksek olan (4 g/l) quadrol kompleksinin, 325 A/m² akım yoğunluğunda gerçekleştirilen deneylerinde (Şekil 5.23b) 20°C de nihai quadrol konsantrasyonu 200 ppm iken bu sonuç 50°C de gerçekleştirilen deneylerde 100 ppm dir.



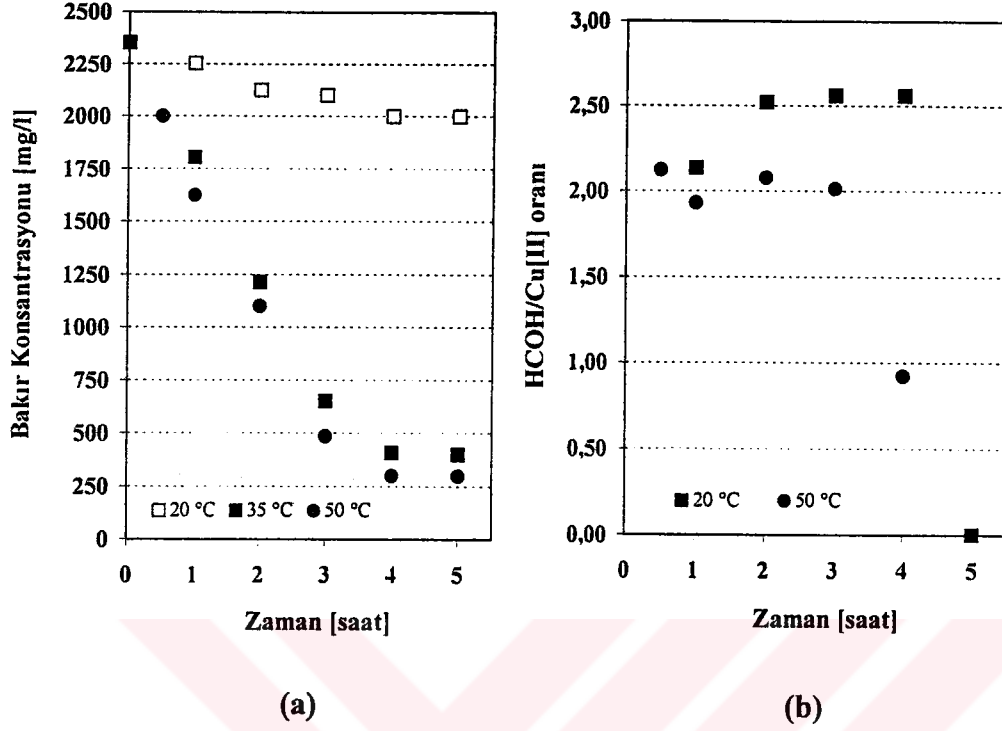
Şekil 5.22 Farklı akım yoğunluklarında ve sıcaklıklarda quadrol ve formaldehit dekompozisyonları [ϕ 5 mm]



Şekil 5.23 (a)Quadrol parçalanmasında formaldehit etkisi (b) Formaldehit içermeyen düşük konsantrasyonlardaki quadrolün elektrolitik parçalanması [325 A/m^2 , ϕ 5 mm]

Formaldehit içeren çözeltilerin elektrokimyasal redüksiyon ile paralel gerçekleştirdiği kimyasal reaksiyonun etkisini belirlemek amacıyla 2.2 g/l

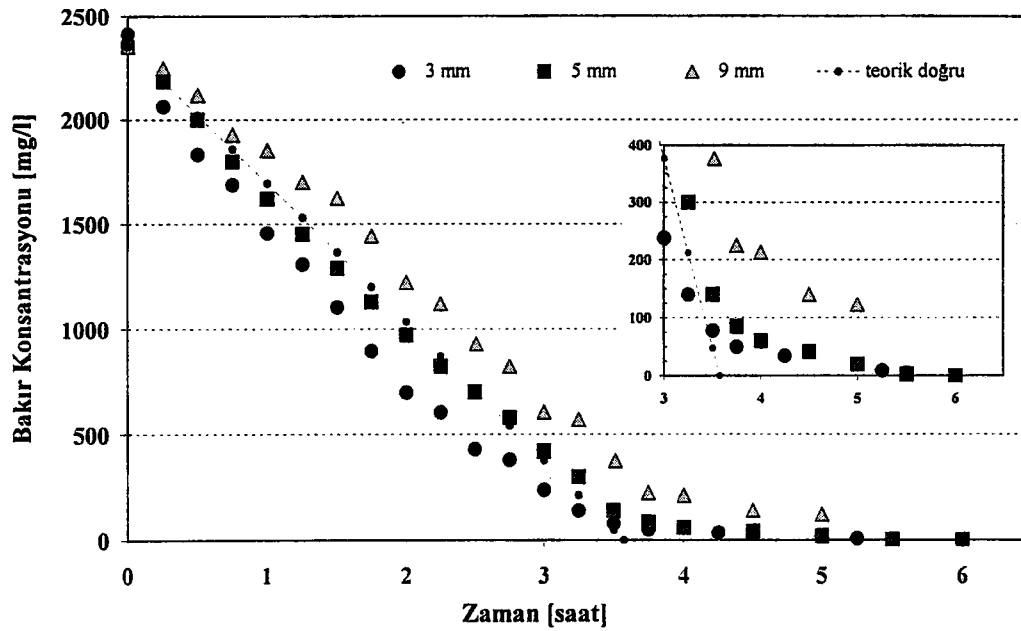
formaldehit içeren çözeltilerin farklı sıcaklıklarda akımsız olarak gerçekleştirilen deney sonuçları Şekil 5.24a dadır.



Şekil 5.24 (a) Farklı sıcaklıklarda formaldehitin Cu[II] ile kimyasal reaksiyonu (b) reaksiyona giren HCOH/Cu[II] oranları [akımsız, φ 5 mm]

20 °C de gerçekleşen kimyasal reaksiyon hızı çok yavaştır. Kimyasal redüksiyon, oda sıcaklığında bakır konsantrasyonu 2 g/l, formaldehitin konsantrasyonu 1.85 g/l olduğu dördüncü saatte durur. Kimyasal reaksiyon ile uzaklaşan bakır miktarı 352 ppm'dir ve bu sonuç 130 A/m^2 ve oda sıcaklığında gerçekleşen (Şekil 5.17) bakırsızlaştırma deneyindeki bakır kazanma eğrisinin teoriden sapmasını açıklamaktadır. Formaldehitin elektrolit içinde bulunan serbest $(\text{OH})^-$ iyonları ile çalışma şartlarında (20 °C, pH = 12) yan reaksiyon vermemesinden dolayı [9,100-105] konsantrasyon değişimi bakırın redüksiyonu için gerekli miktarla sınırlı kalmıştır. Kimyasal redüksiyon süresince redüklenen bakır ve HCOO^- dönüşümünü gerçekleştiren formaldehit mol oranları ilk dört saatinde Cu[II]/HCOH 2-2.55 iken 2 g/l bakır konsantrasyonunda duran kimyasal redüksiyon sonucunda formaldehitin formaline dönüşümü de durmuştur (Şekil 5.24b)

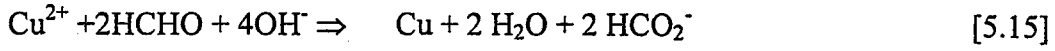
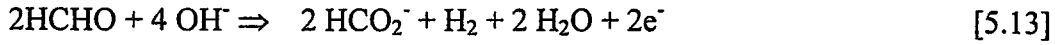
Formaldehit içeren çözeltilerde katot yüzey alanının etkisini incelemek amacıyla farklı katot çaplarıyla gerçekleştirilen deneylerin sonuçları Şekil 5.25’de verilmiştir.



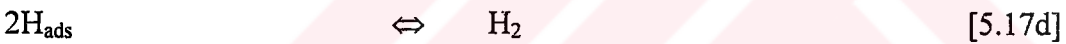
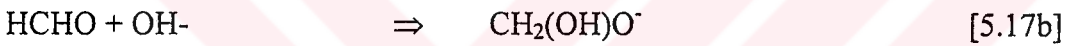
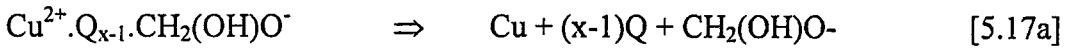
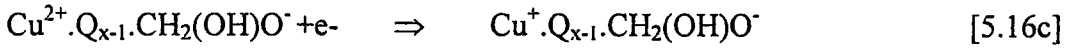
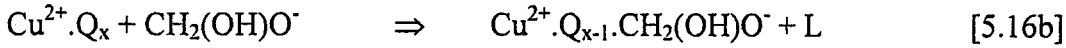
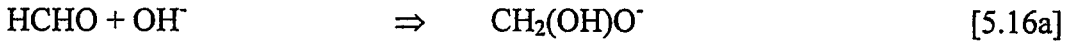
Şekil 5.25 Katot çapının bakır geri kazanımına etkisi
[130 A/m², ϕ 5 mm, 20°C, 2.2 g/l formaldehit]

Elektrokimyasal redüksiyonda, artan katot çapına bağlı olarak elektrolitteki bakır toplanma hızının azalması sülfatlı banyolarda yapılan deneylerle de tespit edilmişti. Elektrokimyasal redüksiyonun yavaşlamasına ek olarak, artan granül çapı ile azalan katot yüzeyi, kimyasal redüksiyonu da yavaşlatmaktadır. Buna paralel olarak azalan katot çaplarında kimyasal reaksiyon hızlandığından, 3 cm lik katot çapında gerçekleştirilen deneyde metal kazanma verimi Faradaya göre çizilen teorik doğrunun altında kalmaktadır. Katot granül çapının değişimine bağlı olarak elektrolitin nihai konsantrasyonu da değişmektedir. Elektrolizin 5. saatinde elektrolitte kalan Cu²⁺ konsantrasyonu 3, 5 ve 9 mm katot çaplarında gerçekleştirilen deneylerde sırasıyla 123, 19 ve 9 ppm dir. Diğer taraftan quadrol içeren çözeltilerde bakır iyonlarının kompleks bağlı oldukları gözönüne alındığında, azalan katot çapı ve artan aktif yüzey alanına bağlı olarak bakırsızlaşma hızının artması gayet doğaldır. Bilindiği gibi akımsız kaplama yapılan yüzeylerde kaplama hızı (bakır redüksiyon hızı), zamanın ve bakır iyonları kompleks bağlı olduklarından elektroaktif yüzey alanının bir fonksiyonudur. Quadrol içeren çözeltilerde gerçekleşen reaksiyonlar dikkate alındığında [83, 103-110] ;

Temel Reaksiyonlar



Ara Reaksiyonlar

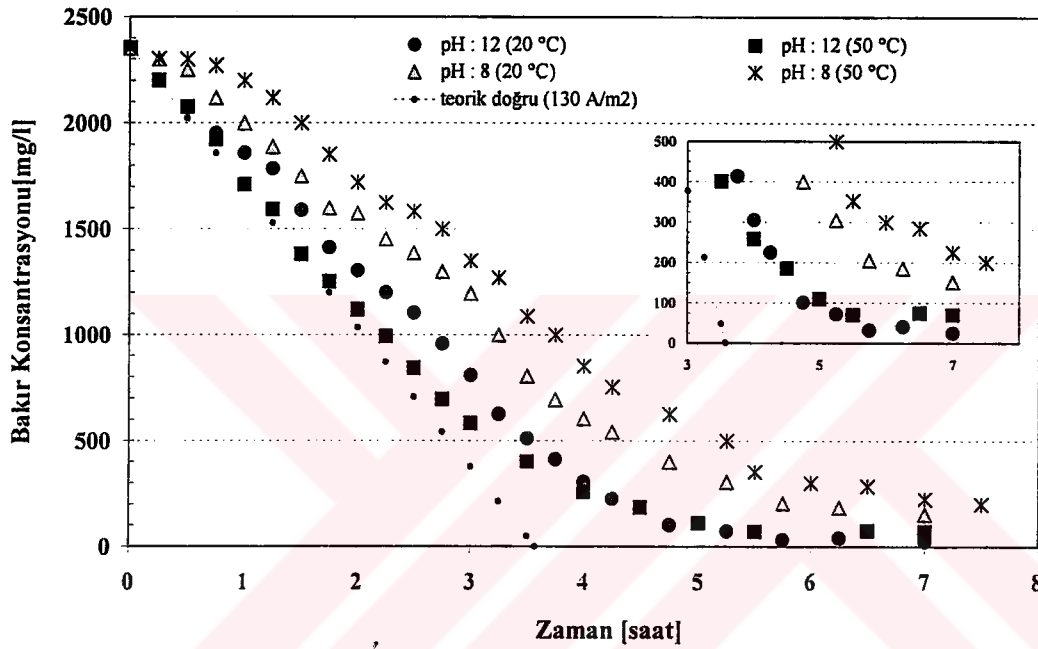


L : Ligand (quadrol, OH^- , O^{2-} , vb.)

Yukarıdaki ara reaksiyonlardan görüldüğü gibi, kimyasal redüksiyon reaksiyonunun ilerlemesi ancak aktif alanda adsorpsiyon ile mümkündür. Bu nedenle küçük granül çapları kullanımına bağlı olarak artan aktif yüzey alanı, bakırsızlaştırma hızını direkt olarak belirlemektedir. Aktif yüzey alanına ve ara kimyasal reaksiyonlara bağlı gerçekleşen reaksiyonlar ve sistemin koordinasyon kimyası açısından değerlendirilmesi ilerleyen bölümlerde daha ayrıntılı olarak ele alınacaktır.

Quadrolün bakır iyonları ile oluşturduğu kompleks iyonların stabilite alanı ve kimyasal özellikleri, çözelti pH değerine bağlı olarak keskin değişimler göstermektedir. Özellikle çözelti pH değerinin 8 ve 12 olması durumunda, reaksiyon mekanizmasının tamamen değiştiğine dair literatür verilerinden hareketle, elektrolit

pH sınırın bakır kazanımına etkisini incelemek amacıyla, bu seri deneyler formaldehit içermeyen quadrollü çözeltilerde pH değerinin 8 ve 12 olduğu durumda gerçekleştirilmiştir. Diğer taraftan, kompleks yapıcı içeren bazik çözeltilerden akımsız bakır kaplama sisteminde bakır redüksiyonunun ve bakırın disproporsiyonlaşma reaksiyonunun sıcaklığa bağlı değişim gösterdiği gerçeğinden hareketle, farklı pH değerleri deneyi iki farklı (20, 50°C) sıcaklıkta gerçekleştirilmiş ve sonuçlar, irdelemenin karşılaştırmalı yapılmasını sağlamak üzere Şekil 5.26'da topluca gösterilmiştir.



Şekil 5.26 Bakır geri kazanımına pH ve sıcaklığın etkisi
[130A/m², katot granülleri ϕ 5 mm, 20°C, formaldehitsiz]

Elektrolitik redüksiyonun, çözelti pH değerinin 8 olduğu, quadrol ile kompleks dengesi sağlanmış çözeltilerde, pH değeri 12 olan çözeltilere nazaran daha zor olduğu görülmektedir. Redüksiyon hızı sıcaklık değişimi ile farklı pH değerleri ile aynı eğilimde kalmaktadır. Ancak, aynı pH değerine sahip çözeltilerin sıcaklığının 20°C'den 50°C'ye çıkarılması ile yapılan deneylerde ise sıcaklığın bakır giderim hızına etkisinin çözelti pH değerine bağlı olarak standardize edilemeyecek bir karakter kazandığı görülmektedir.

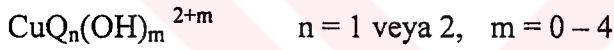
Deneysel verilerdeki bu sıradışı eğilimler nedeniyle öncelikle deneysel verilerde bir hata olabileceği varsayımından hareket edilmiş ancak tekrarlı deneylerle, verilerde

herhangi bir hata bulunmadığı, elektrolit sıcaklığının redüksiyon hızını farklı pH değerlerinde farklı etkilediği görülmüştür.

Bu farklı eğilimin oluşumu ile yapılan literatür çalışmaları ile birleştirildiğinde, sistem dengelerinin tamamen kompleks yapıcı iyonlar tarafından belirlendiği ve bakır iyonunun redüksiyonu üzerinde etkin mekanizmayı koordinasyon kimyasında geçerli molekül koordinat sistemlerinin belirlediği görülmektedir.

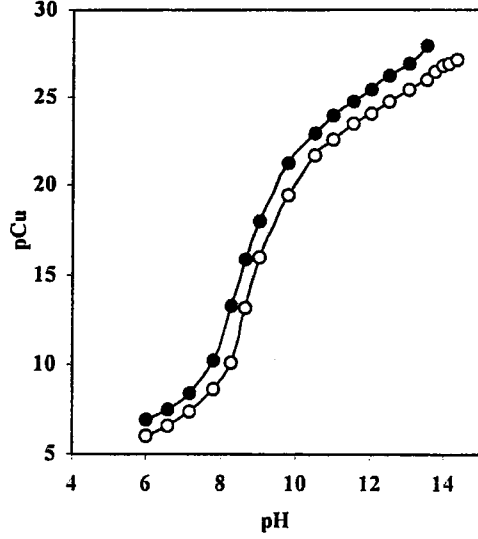
Redüksiyon sisteminde etkin mekanizmaya yaklaşım yapabilmek amacıyla, Şekil 5.21'de verilen formaldehit katkılı sistemlerde sıcaklık ve çözelti pH değerine bağlı değişimler formaldehitsiz çözeltilerde elde edilen veriler sistem kompleks iyon dengeleri ve olası reaksiyonlarıyla birlikte değerlendirilmiştir.

Quadrol ile kompleks iyon haline getirilmiş bakır sülfat çözeltilerinde çözelti pH değerine bağlı olarak oluşması muhtemel kompleks bileşikler genel olarak şunlardır;



Diğer taraftan çözelti içinde hidrojen bağlı quadrol moleküllerinin olabilirliği göz önüne alındığında ise HQ^+ , $\text{Cu}(\text{HQ})^{3+}$, $\text{CuQ}(\text{HQ})^{3+}$, $\text{Cu}(\text{QH})_2^{4+}$ bileşiklerinin, çözelti pH değerine ve çözelti quadrol içeriğine veya Nernst tabakasında iç Helmholtz tabakasında adsorbe veya labil molekül halinde ligand oluşturma özelliğine sahip OH^- , $\text{OH}^\bullet$, $\text{O}^\bullet$, O^{2-} , O^- , O^{2-} , vb. hidroksi veya oks radikallerin mevcudiyetinde bunların bakır iyonları ile kompleks oluşturabilmesi de mümkündür [57,111,112].

Quadrollü bakır çözeltilerinin olası yapıları ve bu yapılara bağlı bakır redüksiyon özelliğinin değişimini inceleyen sayılı çalışmaları yürüten E. NORKUS ve arkadaşlarının [109], quadrol ile Cu^{2+} iyonlarının sabit akım polarografik incelemesinde elde ettikleri sonuçlar şekil 5.27'de verilmiştir.

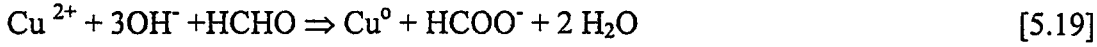


Şekil 5.27 Quadrol ve bakır içeren elektrolitlerin sabit akım altındaki polarografik değişimleri [109]

Çözelti pH değerinin 6 – 8 aralığındaki değişimine bağlı olarak yükselen bir trende olarak pCu değerinin arttığı ve ancak pH değerinin 8 olduğu koşullarda quadrol ile kompleks oluşumunun başladığını bulmuşlardır. Araştırmacılar, çözelti pH değerinin 10'dan büyük olduğu durumlarda ise, polarografik ölçüm sonuçlarının aşırı yükselme gösterdiğini ve bu yükselişin çözeltide bulunabilecek serbest Cu^{2+} oranının logaritmik olarak azalması ile açıklanabileceğini belirtmektedirler. Bu sonuçlar ile elde edilen deneysel koşullar karşılaştırıldığında, elektrolitik bakır giderim deneylerinde çözelti pH değerinin 8'den 12'ye yükseltilmesi ile redüksiyon hızı dolayısı ile bakır giderme hızı arasında belirgin bir fark oluşmaktadır.

Çözelti pH değerlerinin sabit tutulduğu ancak sıcaklığın artırıldığı deney serilerinde sıcaklık artışının pH değeri 8 olan çözeltilerde sıcaklık, bakır redüksiyon hızını azaltıcı etki gösterdiği halde çözelti pH değerinin 12 olduğu çözeltilerde ise bunun tam tersi bir etki ile bakırsızlaşma hızını artırmaktadır. Bu sonuçlardan genel olarak, redüksiyon hızının farklı pH değerleri ve farklı sıcaklık için birbirinden tamamen bağımsız ve farklı olduğu çıkmaktadır. Bu durumda çözelti pH değerine bağlı olarak çözelti yapısının ve oluşan yapıların sıcaklığa bağlı olarak reaksiyon (elektrolitik redüksiyon) eğilimlerinin farklı olması sonucunu doğurmaktadır. Farklı pH değerlerinde çözeltide oluşan kompleks yapılar, literatür verileri çerçevesinde incelenirse;

Akımsız bakır kaplama banyosu temel olarak bakır iyonu (genellikle CuSO₄), baz (NaOH), redüktan (H₂CO) ve kompleks yapıcıdan (Tablo 5.6) oluşmaktadır. Kompleks yapıcı olarak quadrol (Q) kullanılması durumunda sistemde oluşan reaksiyonlar ve stabilite koşulları şunlardır [104,108,109];



Hidrojen iyonu deşarjı durumunda ise



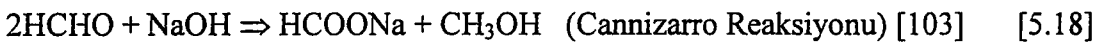
reaksiyonu da gerçekleşir. Bu temel reaksiyonların yanısıra pekçok yan reaksiyon da gerçekleşmektedir. Bu reaksiyonlar son yıllarda yapılan yoğun araştırmalara rağmen henüz tanımlanamamış olmakla birlikte temel yan kimyasal reaksiyonlar şunlardır,



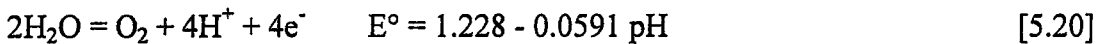
Bu reaksiyon sonucu oluşan Cu₂O aslında şu ara reaksiyon sonucu oluşur,



bu reaksiyon tek başına gerçekleşmez ve çözeltinin bulunduğu koşullara bağlı olarak çözelti içinde stabil kalabilecek orandan daha yüksek konsantrasyona ulaşan Cu⁺ iyonları diğer taraftan disproporsiyonlaşma reaksiyonu ile metalik bakır ve Cu²⁺ iyonuna dönüşürler ;



Şekil 5.20 deki deney serisinde, formaldehit kullanılmadığı gözönüne alındığında, elektrokimyasal sistemde oluşması muhtemel temel reaksiyonlar basitçe şunlardır;



Kurşun anot üzerinde oksijen deşarj reaksiyonu (5.20) basitleştirilmiş olarak suyun oksidasyonu halinde yazılmasına rağmen, gerçekte bu reaksiyon pek çok ara reaksiyon üzerinden gelişmekte ve tam mekanizma tam olarak bilinmemektedir.

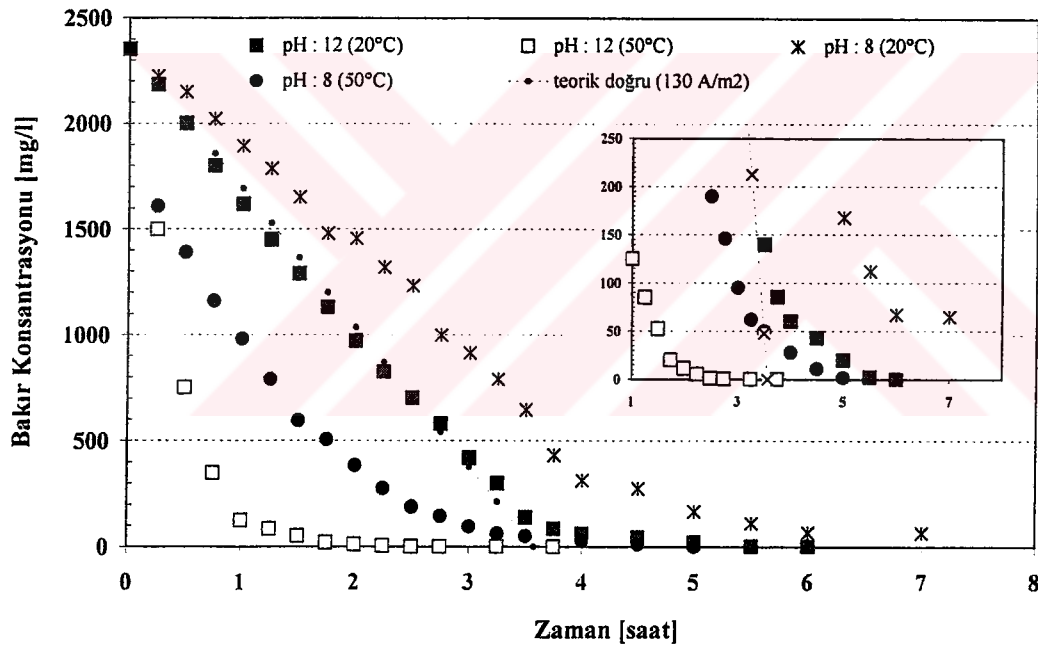
Ancak olası reaksiyon mekanizması için kabul edilen üç farklı hipotez mevcuttur. Bunlardan kurşun anotlar üzerinde gerçekleşen reaksiyon mekanizması için genel kabul gören “Oksitlenme Mekanizması” na göre reaksiyonlar şunlardır;



Diğer reaksiyon mekanizmalarında da benzer şekilde ana reaksiyonlar ara yüzeyde gerçekleşen adsorbe labil radikaller üzerinden gerçekleşmektedir. Diğer taraftan OH_{ads} olarak belirtilen labil fazın oluşumu ve bu radikalden O_{ads} radikaline geçiş sürecinde tümü ligand olabilme özelliğine sahip O, OH, HO_2 , $\text{O}^\cdot$, $\text{O}_2^\cdot$, vd. radikallerin oluştuğu bilinmektedir.

Bu aktif radikallerin quadrole bağlı bakır etrafında ligand tabakasına dahil olmaları sonucu $\text{Cu}^{2+}.\text{Q}_x\text{O}^\cdot$, $\text{Cu}^{2+}.\text{Q}_x(\text{OH})^\cdot$, $\text{Cu}_2\text{O}.\text{Q}^\cdot$, $\text{Cu}.\text{Q}_{x-1}(\text{OH})^\cdot$, $\text{Cu}^{2+}.\text{Q}_{x-1}.\text{O}(\text{OH})^\cdot$ ve benzeri sayısız kompleks yapılar oluşturması olası görülmektedir. Bu kompleks yapıların tanımlanmasına yönelik olarak Norkus [109] ve arkadaşları yaptıkları araştırmalarda, çözelti bazikliği $\text{pH} = 5 - 6$ aralığında iken CuQ^{2+} yapısının dominant olduğunu ve artan pH değerine bağlı olarak $\text{pH} = 7 - 8$ aralığında CuQ_2^{2+} kompleksinin dominant özellik kazandığını ve $\text{pH} > 10$ koşullarında ise $\text{CuQ}_2(\text{OH})_2$ kompleksinin dominant olduğunu bulmuşlardır. Norkus’a göre $\text{pH} < 8$ koşullarında $\text{CuQ}_x(\text{OH})_y$ molekülüne ve bu yapının hidroksi türevlerine $\text{pH} < 7$ koşullarına kesinlikle rastlanmamaktadır. Çözelti pH değerinin > 8 olması koşullarında hem Cu(II) kompleksinin strüktüründe hem de ligand molekül yapısında yeni kompleks yapılar oluşmakta ve bu yapıların oluşması için kritik sınır değerinin $\text{pH} > 8$ koşulları olduğu belirtilmektedir (benzer oluşumlar ve kompleks stabilite alanlarına Cu(II) -Tartarat yapılarında da rastlanmaktadır). Bu veriler ışığında elektrolitik redüksiyon esnasında katot/elektrolit arayüzeyinde oluşan ligand olabilme özelliğine sahip radikallerin quadrol ile beraber bakır iyonları etrafında ligand tabakasını oluşturmaları söz konusu olabilmektedir. Diğer taraftan katot/elektrolit arayüzeyinde limit akımın geçilmesi koşulunda adsorbe $\text{H}^\cdot$ radikalinin ve anot/elektrolit arayüzeyinde oluşan genel olarak adsorbe $\text{OH}^\cdot$ olarak kabul edilebilecek oksi-hidroksi radikallerinin quadrol ile reaksiyona girmeleri kaçınılmaz olmaktadır. Bu

durumuda formaldehitli sistemde ana ve ara reaksiyon mekanizmalarında tanımlanmış $\text{CuQ}_n(\text{OH})_m^{2+m}$ komplekslerinin oluştuğu kabulü yapılabilmektedir. $\text{CuQ}_n(\text{OH})_m^{2+m}$ komplekslerinin oluşumu sonucunda pH değeri 8 olan elektrolitlerde katot yüzeyi aşırı bazikleşme sonucu yüksek pH değerlerine kaydığından ara redüksiyon kademesinde oluşan Cu^+ -kompleks bağlı iyon Cu_2O oluşturmaktadır. Bu kompleks yapıdan bakır redüklenmesi ancak [5.17] nolu reaksiyon üzerinden gerçekleşmektedir. Oysa yukarıda açıklanan nedenlerden dolayı katot/elektrolit ara yüzeyinde aşırı bazikleşme sonucu OH^- iyon konsantrasyonu aşırı yükseldiğinden [5.17] nolu reaksiyonun gerçekleşmesi zorlaşmaktadır. Benzer durum endüstriyel uygulamalarda akımsız kaplama yapılırken kontrolsüz redüksiyonun engellenmesi amacıyla sisteme CH_3OH ilavesi ile [5.18] nolu Cannizaro reaksiyonunun engellenmesi amaçlı kullanılmaktadır.



Şekil 5.28 Bakır geri kazanımına pH ve sıcaklığın etkisi
[130A/m², ϕ 5 mm, 20°C, 2.2 g/l formaldehit]

Gerek elektrokimyasal redüksiyonun gerekse redükleyici iyon yardımı ile gerçekleşen (elektrokimyasal) redüksiyon mekanizmalarının benzerliğini ortaya koymak için formaldehit içeren çözeltiler, elektrokimyasal redüksiyonla bakırsızlaştırma deneylerinde kullanıldığında (Şekil 5.28) redüksiyon hızının hem sıcaklık hem de çözelti pH değerine bağlı olarak değiştiği görülmektedir. Bu veriler de kompleks yapıcı olarak quadrol kullanılan sistemlerde redüksiyon

mekanizmasının ligand tabakasında yer alan oksi-hidroksi radikaller $[CuQ_n(OH)_m^{2+m}]$ tarafından kontrol edildiğini teyit etmektedir. Sistemde bu kompleks ara bileşiklerin oluşması için tüm olası reaksiyonlar incelendiğinde en kritik reaksiyonların 5.16a, 5.17b, 5.20, 5.21, 5.22 ve 5.18 nolu reaksiyonlardan biri olduğu görülmektedir. Bu reaksiyonlar, sistemde bulunan OH^- iyonlarının tüketilmesine bağlı olarak (Cannizarro reaksiyonu veya 5.20 nolu elektrolitik oksidasyon reaksiyonu) daha düşük oranda gerçekleşmektedir. Yani redüksiyon ister elektrolitik olarak isterse redüktan iyon tarafından sağlanmış olsun en önemli parametre sistemde serbest OH^- iyon konsantrasyonu ve OH^- iyonlarının gerçekleştirdikleri ara reaksiyonlardır. Katodik akımla aktive edilmiş sistemlerde (Şekil 5.22) artan elektrolit pH'sına ($pH = 12$) bağlı olarak redüksiyon hızı teorik hızı aşmakta ve kimyasal redüksiyon ile elektrolitik redüksiyon aynı anda gerçekleşmektedir. Akım randımanı (Cu redüksiyon hızı) elektrolit içinde formaldehit bulunmasına rağmen pH değerinin 8 olduğu durumda ($20^\circ C$) %100 den küçüktür. Bakır iyonlarının ligand tabakasında (sistemde yeterli OH^- iyonu bulunmadığından $Cu(II)$ 2 quadrol ile oluşturulmuş CuQ_2^{2+} kompleksi dominant) sadece quadrol bulunduğu ve bu bileşiğin 1/15 ağırlık oranı koşullarında stabil olmasına bağlı olarak redüksiyon hızının yavaşladığı sonucuna ulaşmak olası olmaktadır. Diğer taraftan artan elektrolit sıcaklığında ise katot yüzeyinde hidrojen fazla voltajının azalması yani daha çok hidrojen deşarjına bağlı olarak katot/elektrolit arayüzeyinde OH^- iyon konsantrasyonunun artması, elektrolit vizkozitesinin düşmesi ve iyon hareketliliğinin hızlanmasına bağlı olarak redüksiyon hızı artmaktadır.

5.2. Silindir Katotlu Hücrelerde Gerçekleştirilen Deneyler

Döner silindir katot hücrede gerçekleştirilen deneylerin tümünde 5 g/l Cu²⁺, 7.5 g/l H₂SO₄ konsantrasyonuna sahip elektrolit kullanılmıştır ve parametreler şunlardır:

- Akım yoğunluğu : (500-2000 A/m²)
- Sıcaklık : (30-60°C)
- Katot - Sıyırıcı Mesafesi (KSM) : (0-2 mm)
- Silindir katot devir hızı : (50-250 dev/dak.)

Başlangıç konsantrasyonu 5 g/l Cu²⁺ -7.5 g/l H₂SO₄ olan elektrolitin silindir katotlu hücrede akım yoğunluğunun optimizasyonu amacıyla gerçekleştirilen deney sonuçları Şekil 5.29'dadır. Tüm konsantrasyon – zaman grafiklerinden görüleceği gibi, başlangıç bakır konsantrasyonu ne olursa olsun, 1.5 g/l Cu²⁺ düşülmüncye kadar teorik Faraday doğrusuna çok yakın seyretmektedir. Eğrilerin hemen tümünde özellikle de 1 g/l Cu²⁺ konsantrasyon değerinin altında önemli saçılmalar ve farklar ortaya çıkmaktadır. Teorik Faraday doğrusu üzerine ve yakınına oturan noktalarda, elektroliz işleminin yüksek akım randımanıyla yürüdüğü ve hemen hemen hiç hidrojen çıkarmadan toz metal ayrıştırıldığı söylenebilir. Konsantrasyon zaman eğrileri kırılarak zaman eksenine asimptotik seyretmeye başladığı bölgeler ise, mevcut hidrodinamik koşulların, uygulanan sabit elektroliz akımını (galvanostatik çalışma) limit akım yoğunluğunun altında tutmaya yetmediği anlaşılmaktadır. Buna rağmen elde edilen verimler söz konusu konsantrasyon aralıklarında geçerli olabilecek teorik limit akım yoğunluklarının hayli üzerinde çalışıldığı halde, beklenenden yüksek bulunmaktadır (Şekil 5.29).

Teorik incelemelerin son bölümünde çeşitli araştırmacılar tarafından önerilmiş olan boyutsuz parametre korelasyonlarından hareketle farklı çözelti konsantrasyonları ve sıcaklıklar için devir sayısına bağlı olarak döner silindir elektrot üzerinde oluşması gereken limit akım yoğunlukları eşitlik [2.43] ve boyutsuz parametreler eşitlik [2.35] ile [2.42] Tablo 5.7'de verilen kinematik viskozite değerleri ve deneylerde kullanılan elektrolitler için literatürde verilmiş difüzyon katsayılarıyla hesaplanarak aşağıda tablolandırılmıştır (Tablo 5.8).

Tablo 5.7 Konsantrasyon ve sıcaklığa bağlı ölçülmüş kinematik viskozite değerleri

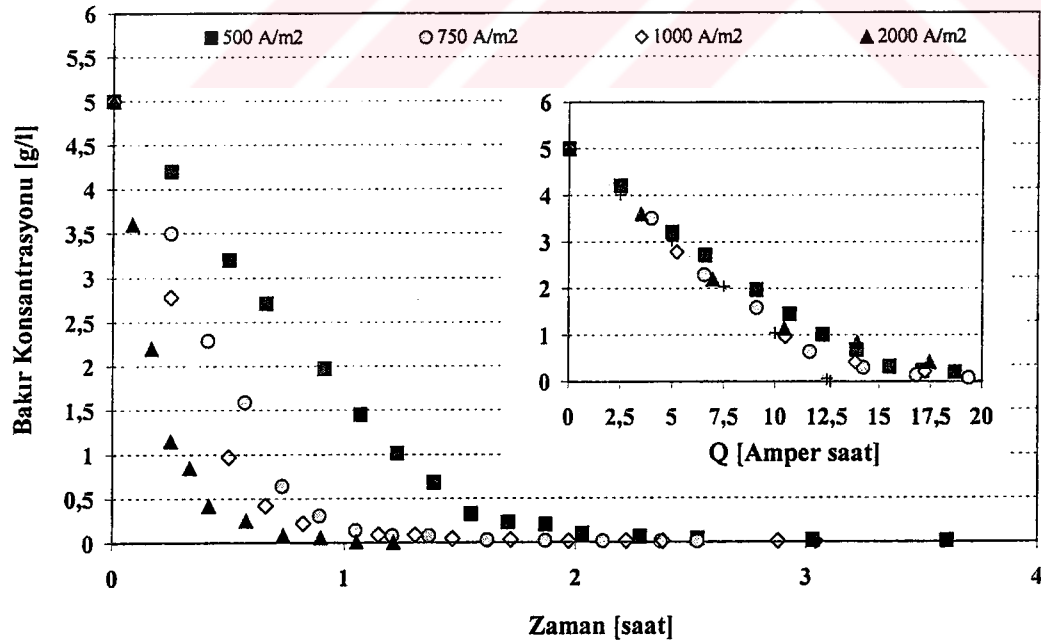
2 g/l Cu²⁺	
30°C	0,007268 [cm ² /sn]
60°C	0,004386 [cm ² /sn]
1 g/l Cu²⁺	
30°C	0,006375 [cm ² /sn]
60°C	0,00415 [cm ² /sn]
0.2 g/l Cu²⁺	
30°C	0,006 [cm ² /sn]
60°C	0,004 [cm ² /sn]

Tablo 5.8 Konsantrasyon, sıcaklık ve devir sayısına bağlı olarak hesaplanmış teorik limit akım yoğunlukları ve diğer boyutsuz parametreler

2 g/l Cu ²⁺					
Sıcaklık [°C]	dev/dak.	i _L [A/m ²]	St (x10 ⁵)	Re (x10 ⁻³)	Sc(x10 ⁻³)
30	50	71	6.5	15.2	1.069
	250	212	3.96	76	
60	50	99	9.22	25.2	0.439
	250	307	5.74	126	
1 g/l Cu ²⁺					
30	50	36	7.03	16.8	0.885
	250	113	4.28	84	
60	50	53	10.14	26.6	0.377
	250	165	6.15	133	
0.2 g/l Cu ²⁺					
30	50	7.2	7.63	18.4	0.740
	250	25	4.63	92	
60	50	13	12.3	27.6	0.267
	250	40	7.46	138	

Elektrolit redüksiyon prosesinin özellikle düşük iyon konsantrasyonlarında gerçekleştirilmesi sırasında ulaşılabilen limit akım yoğunlukları ise yukarıdaki tabloda verilen hesaplanmış değerlerin birkaç kat üzerindedir.

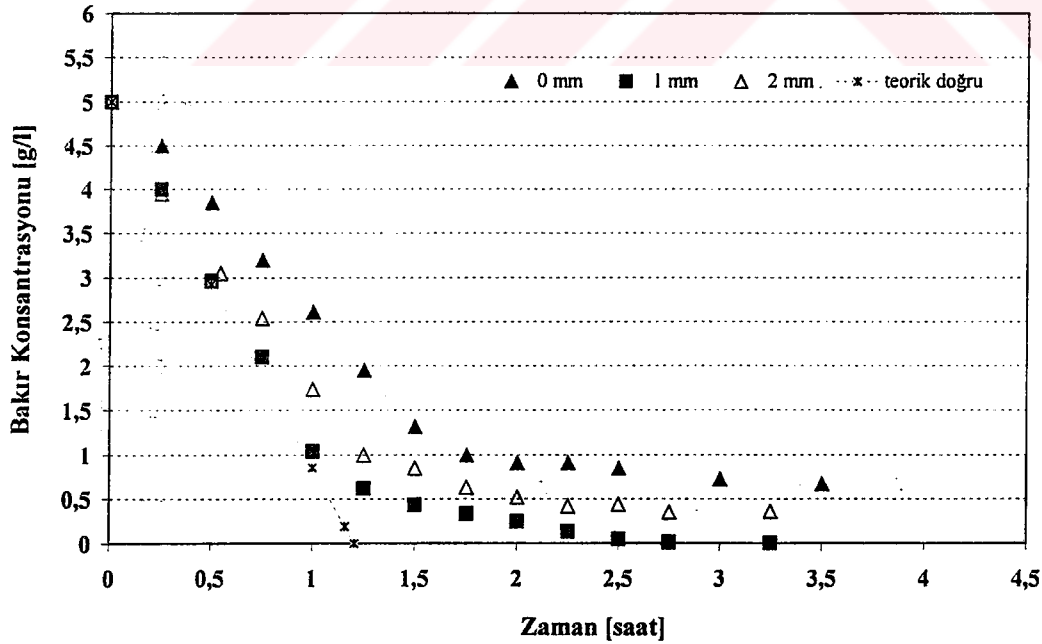
Düşen çözelti konsantrasyonuna rağmen yüksek akım verimine yani, önemli ölçüde gaz çıkmazsınız limit akım platosunda veya altında kalarak toz metal ayırıştırabilmenin iki yolu vardır. Bunlardan ilki elektrodun devir sayısını ve çapını arttırarak Re sayısını büyütmek (başka bir deyişle hidrodinamik koşulları iyileştirmek) ikincisi ise silindirin rijid olarak kabul edilen manto yüzey alanını – dendrit oluşmasına izin vererek – daha geniş bir efektif yüzey haline getirmektir. Gerçekten de Tablo 5.8’de gösterilen hesaplanmış teorik limit akım yoğunlukları değerleri parlak yüzeyli (smooth) elektrotlar ve 100.000 değerini aşmayan Re sayıları için geçerlidir. Buna karşılık döner silindiri hem yüzeyi büyütülmüş elektrot hem de döner katot olarak kullanmak mümkündür. Ancak, sistemin üretim sürekliliğini sağlamak ve tüm sistemi yerleşik hidrodinamik koşullarda işletebilmek için dendrit oluşumunun da kontrol altında tutulması gerekmektedir. Bu kontrolün sağlanması için elektroliz hücresine bir katot sıyrıcı bıçak monte edilmiştir. Konum açısı ve buna bağlı olarak da katoda olan mesafesi ayarlanabilir bu sıyrıcı yardımıyla en yüksek akım veriminde en hızlı elektrolizin gerçekleştirebileceği koşullar aranmıştır.



Şekil 5.29 Bakır geri kazanımında akım yoğunluğunun etkisi
[30°C, KSM : 1mm, 250 dev/dak.]

Literatür verilerine göre akım randımanını aşırı etkilemeyecek kadar hidrojen ayrışmasına izin verilen döner katotlu hücrelerdeki silindir çevresinde oluşan difüzyon tabakasının kalınlığı 15 μm mertebesinde olup tamamen hidrojenli ancak limit akım platosunda gelişen elektrolizlerde ise 25-30 μm civarındadır. Buradan hareketle dendritik elektrokristalizasyon gerçekleştirilirken dendrit boylarının 30 μm üzerine çıkmasına izin verildiğinde difüzyon tabakasında ortaya çıkacak yırtılmaların ve türbülansın, başka herhangi bir “egzotik hücrede” kolay kolay oluşturulamayacağı ortadadır.

Şekil 5.30’a bakıldığında sıyrıcının katoda temas etmesi halinde, düzgün yüzeyli silindir koşullarının hakim olduğu ve örneğin 1.5 saatlik toplam elektrolizin 0.65 saatinde hidrojene çalışıldığı görülür. Böyle bir durumda elektroliz akım yoğunluğu (1000 A/m^2) teorik limit akım yoğunluğunun (112 A/m^2) yaklaşık 9 kat üzerindedir. Bu süre zarfında 22.5 gr bakır redüklenirken katot yüzeyinden 5.7 litre’de hidrojen çıkmaktadır. Sıyrıcının katoda olan mesafesinin 1 mm olduğu durumda aynı süre zarfında elektroliz yaklaşık % 100 akım randımanıyla süregelmiştir. Yani elektroliz akımı, limit akım yoğunluğunun üzerine hala çıkmamış demektir. Başka bir deyişle düzgün silindir yüzeyine refere edilen akım yoğunluğu kat kat üzerinde çalışılıyor olmasına rağmen dendrit oluşumu nedeniyle efektif elektrot yüzeyi yaklaşık 9 kat büyümüştür ve sıyrıcı tarafından elektroliz süresince bu düzeyde tutulmaktadır.



Şekil 5.30 Sıyrıcı mesafesinin bakır geri kazanımındaki etkisi
[250 dev/dak., 1000 A/m^2 , oda sıcaklığı]

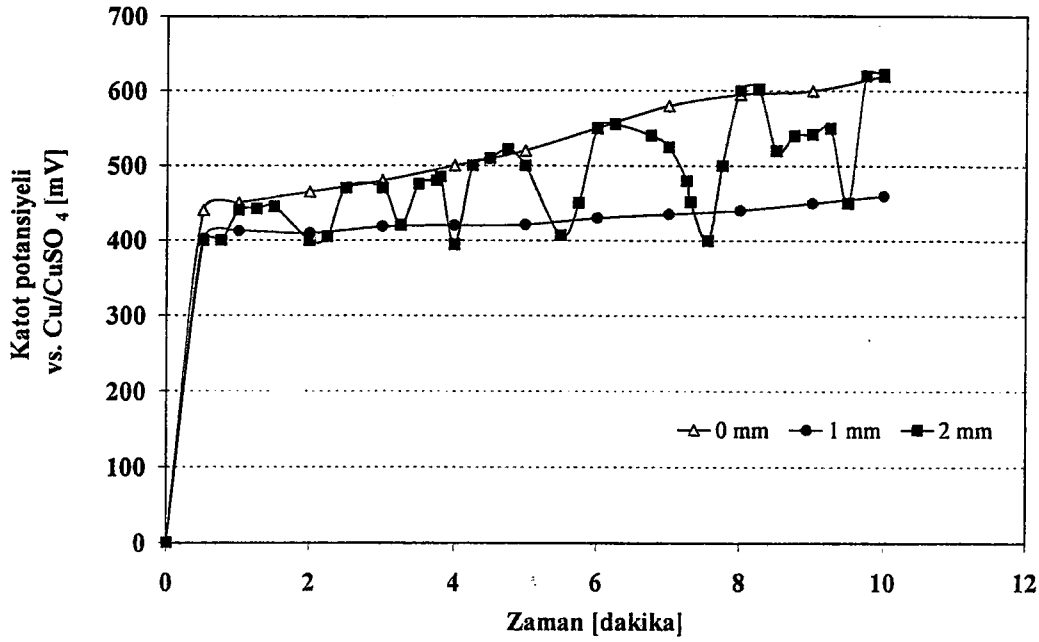
Düsey plaka elektrotlar yüzeyinde 25°C sıcaklıkta 2 g/l Cu^{2+} konsantrasyonundaki bir elektrolit için ölçülen limit akım yoğunluğu 40 A/m²'dir. Düzgün yüzeyli silindir katot (sıyrılma mesafesi 0 mm olan katot) yüzeyinde bu değer 5.27 kat artarak 211 A/m²'ye ulaşmaktadır. Sıyrıcı kontrollü 1 mm dendritlerle kaplanmış aynı silindir katot yüzeyinde ise 9-10 kat yüzey büyümesine bağlı olarak 2000 A/m² lik akım yoğunluğu % 100 randımanıyla uygulanabilmektedir. Bunun pratikteki anlamı, böyle silindirik elektrot kullanıldığında, aynı yüzey alanına sahip bir plaka elektrottakine göre 50 kat hızlı elektroliz yapılabildiğidir.

Limit akım yoğunluğuna çok yaklaşıldığında veya henüz hidrojen çıkarmayacak bir akım yoğunluğu değerinde elektroliz yapıldığında elde edilen dendritik tozların substrat (katot malzemesi) yüzeyi ile oluşturduğu bağlar yeterince güçlü olmadığından dendrit büyütürken yüzeyi daha fazla genişletmek olanaksızdır. 1 mm'yi aşan dendrit boyları söz konusu olduğunda bunların çözeltiye sürtünmeleri ve elektrot manto yüzeyinden dışa doğru yönelen merkezkaç kuvvetleri nedeniyle elektrot üstündeki örtü, tamamen rastlantısal anlarda ve rastgele bölgelerde irili ufaklı boşluklar bırakarak kopar. Elektrot yüzeyinde "çıplak" kalan bu bölgelerde yoğun şekilde hidrojen gazı ayrıştığı deneyler esnasında gözlemlenmiştir.

Elektrot – sıyrıcı mesafesini optimize etmek için değişik sıyrıcı konumlarını kapsayan 15'er dakikalık elektroliz deneyleri yapılmış ve sabit akım altında katot potansiyelinin değişimi zamana bağlı olarak izlenmiştir. (Şekil 5.31) Bir tür galvanostatik-potansiyodinamik elektroliz işlemi olan bu deneyin sonucunda en ilgi çekici değişim, katot-sıyrıcı mesafesinin 1 mm'yi aştığı durumda ortaya çıkmaktadır.

Yüzeyi tümüyle sıyrılan düzgün parlak silindir elektrotta negatif yönde kayarak hidrojen çıkış bölgesine daha çok yerleşen katot potansiyeli, akım verimi giderek düşen bir elektroliz işaret etmektedir.

Elektrot yüzeyinin 1 mm uzaktan sıyrılması durumunda ise dendrit boyları ve buna bağlı olarak efektif yüzey alanı büyük ölçüde sabit kaldığından, potansiyel grafiği yüksek akım verimi ile elektrolizi ifade eden sakin bir seyir izlemektedir.

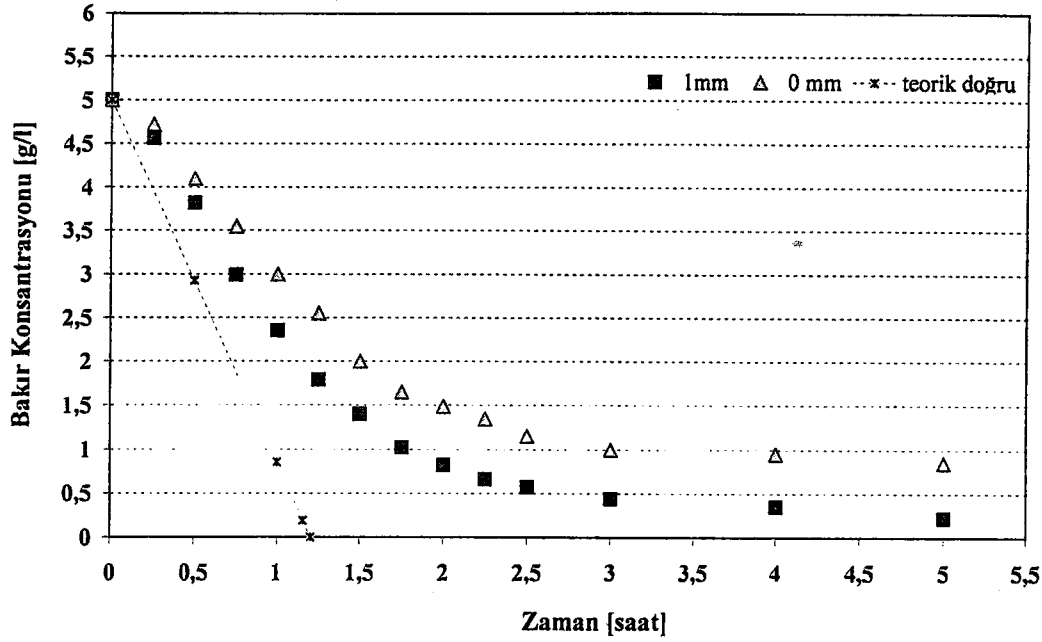


Şekil 5.31 Sıyırıcı mesafesinin katot potansiyel değişimine etkisi
[250 dev/dak., 1500 A/m²]

Hidrodinamik şartların ve sıyırıcı mesafesinin birbirine etkilerini ve bu iki etkinin bileşkesini görebilmek amacıyla 250 ve 50 dev/dak. katod devir hızında ve sıyırıcının 0 - 1 mm sıyırıcı mesafelerinde deneyler yapılmıştır. Deney sonuçları Şekil 5.32’de verilmiştir.

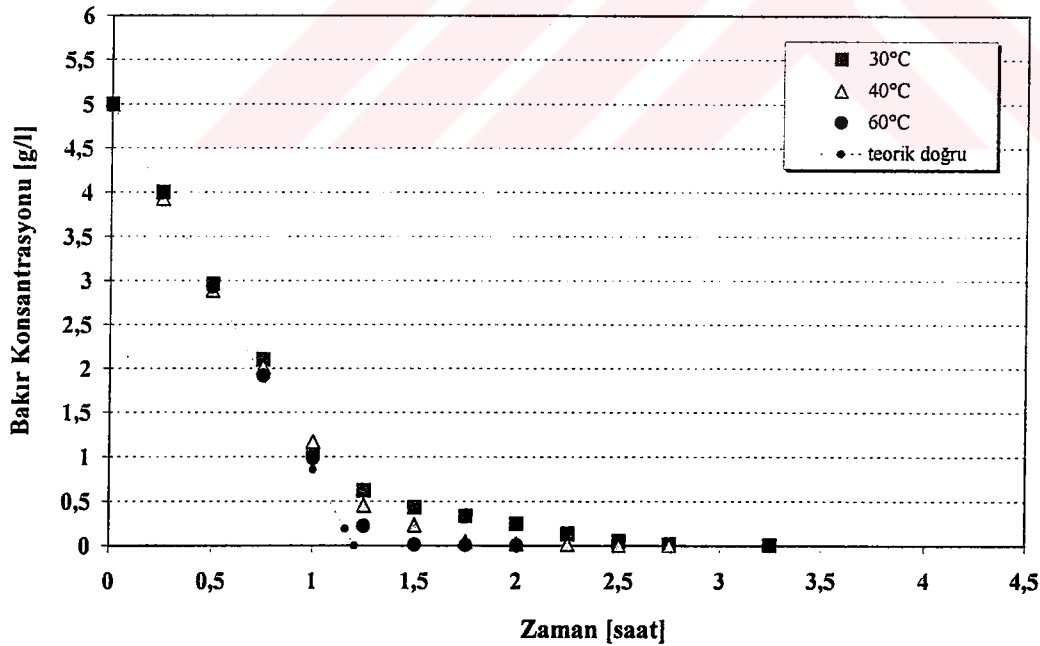
Teorik olarak aynı şartlarda (1 g/l Cu²⁺ ve 30°C’de) ve katot devir hızının 5 kat azalması durumunda parlak yüzeyli katotlarda (sıyırıcı mesafesi 0 mm) limit akım yoğunluğu %30-35 oranında düşer (Tablo 5.8) Ancak Şekil 5.32’den de görüldüğü gibi 50 dev /dak karıştırma hızında gerçekleştirilen deneylerde azalan katot devir sayısına bağlı olarak bozulan hidrodinamik şartlardan dolayı katotta hidrojen çıkışı bastırılmamaktadır. Başka bir deyişle düşen limit akım değerlerine bağlı olarak akım randımanı düşmüştür. 50 dev/dak katot devrinde sıyırıcı-katot mesafesi ile elde edilen etki, 250 dev/dak devir hızında farklı sıyırıcı-katot mesafelerinde elde edilen etkiye oranla azalmaktadır.

Azalan devir sayısı, sıyırıcı mesafesinin katoda 0 mm olması durumunda katodun tam bir tur dönüş zamanını 5 kat azalttığından yüzeyde dendritlerin büyümesine izin vermekte ve bu da düşük devirde, sıyırıcının katoda mesafesini yüksek devire oranla daha az etkilemesine yol açmaktadır



Şekil 5.32 Düşük katot devirlerinde sıyrıcı mesafesinin bakır geri kazanımındaki etkisi [50 dev/dak., 1000 A/m², oda sıcaklığı]

Silindir katotlu hücrede sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla optimize edilen şartlarda (katot-sıyrıcı mesafesi 1 mm, 250 dev/dak, 1000 A/m²) 40 ve 60°C’de yapılan deney sonuçları Şekil 5.33’de dir.



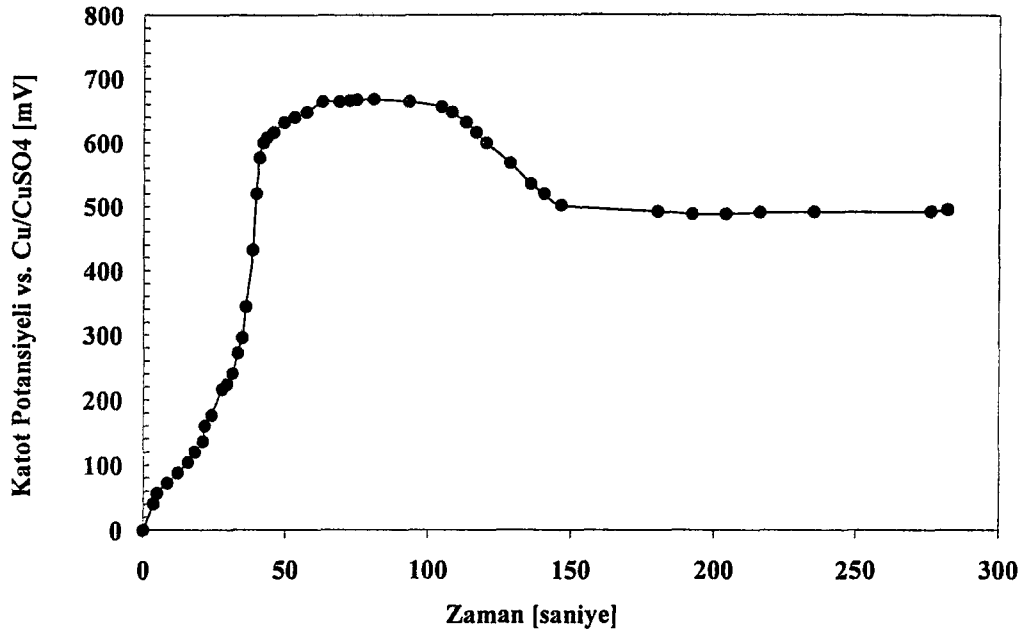
Şekil 5.33 Elektrolit sıcaklığının bakır geri kazanımındaki etkisi [50 dev/dak, 1000 A/m², oda sıcaklığı]

30 - 60°C aralığında yapılan deneylerde, 30°C'lik sıcaklık farkı, difüzyon katsayısının (D) büyümesine, kinematik viskozitenin (ν) ise iyon konsantrasyonuna bağlı olarak 1.5-1.6 kat ($10^{0.2}$ mertebesinde) azalmasına yol açmaktadır. Böylece Schmidt sayısı (ν/D) azalırken, Reynolds sayısı ($U \times d/\nu$) büyür. Yani, çözelti sıcaklığına bağlı olarak iyileşen hidrodinamik şartlar, hidrojen fazla voltajının düşmesine rağmen akım veriminin yükselmesini sağlar. Diğer bir ifade ile 30 –60°C aralığında artan çözelti sıcaklığı ile elektroliz sisteminin akım verimi yükselmektedir.

Döner silindir katotlarla gerçekleştirilen bakırsızlaştırma deneylerinde ise 5 g/l Cu^{2+} ve 7.5 g/l H_2SO_4 elektrolitin 1000 A/m² akım yoğunluğunda 60°C'de yaklaşık 90 dakikalık elektroliz işlemi sonucunda %80 akım verimi, 3.7 kWh/kg_{Cu} spesifik enerji tüketimi ile 3 ppm nihai Cu^{2+} konsantrasyon değerine düşmüştür. Düşük konsantrasyonlarda yüksek akım verimi; katodun üzerinde ayrışan dendritik yapıdaki bakırın katoda 1 mm mesafedeki bir sıyrıcı sayesinde katot yüzeyinden uzaklaştırılmasıyla sağlanmıştır. Böylece döner elektrot, bir yandan hücre içindeki hidrodinamik şartları iyileştirirken diğer yandan da dendrit boylarını (ve dolayısıyla büyümüş yüzeyi) sabit tutan sıyrıcısı sayesinde aynı hidrodinamik şartlarda parlak silindir katotlardaki teorik limit akımın 9-10 kat üstünde çalıştırılabilmektedir; bu arada akım verimini hissedilir ölçüde değiştirmeyecek kadar hidrojen çıkmasına izin verilmiştir.

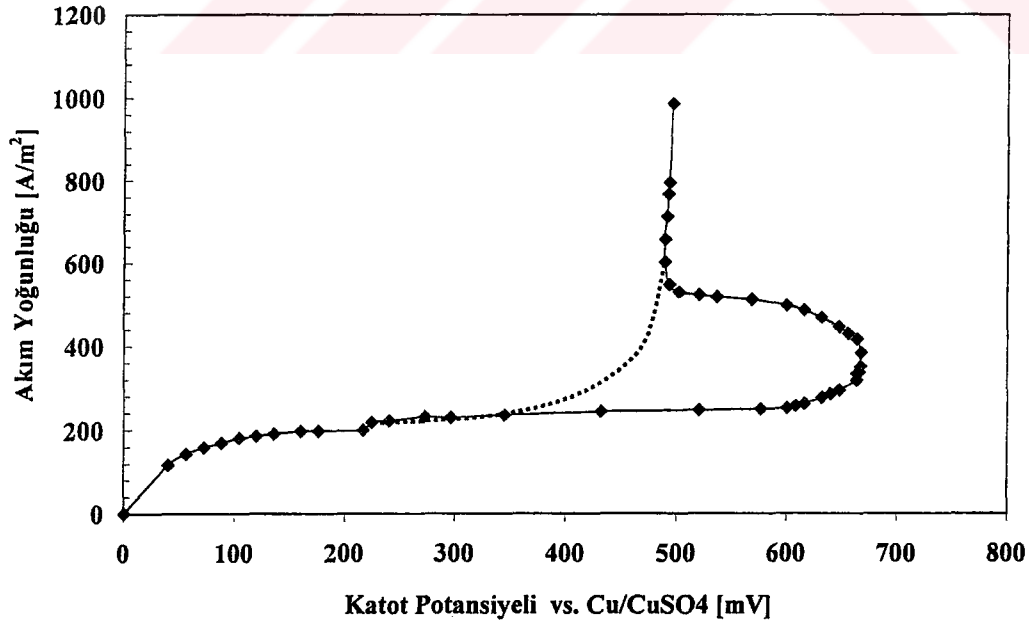
Sıyrıcının, elektroliz sistemine ve limit akım değerinin değişimine etkisini göstermek amacıyla galvanostatik koşullarda yapılan tekrarlı deney sonuçlarına ait zaman – katot polarizasyon değişimi Şekil 5.35 de verilmiştir. Bu seri deneylerde öncelikle düşük akım yoğunluklarında 2 dakika boyunca düzgün kompakt bakır kaplama yapılarak referans elektrodun alt matriksten etkilenecek hatalı değer göstermesi engellenmiş ve daha sonra deneyler gerçekleştirilmiştir.

Şekil 5.35'den görüldüğü gibi deney başlangıcını takiben oluşan dendrit boyuna ve ilerleyen zamana bağlı olarak değişen dendrit taneler arası doluluk oranına bağlı olarak katot polarizasyon değeri farklı zaman dilimlerinde farklı eğimlerle pozitif değerlere kayma göstermektedir. Polarizasyon eğrisinde meydana gelen bu değişimlerin daha net görülmesi için deney sisteminde değişiklik yapılarak, redüktör ile devir sayısı kontrol edilebilen bir sistem yardımı ile redresör, galvanostatik çalışma koşullarına ayarlanmışken, sistemden geçen akım ve akıma bağlı oluşan katot polarizasyon değerleri bir grafik halinde Şekil 5.36'da gösterilmiştir.



Şekil 5.35 Katot potansiyelinin zamana bağlı değişimi
[2 g/l Cu^{2+} , 7.5 g/l H_2SO_4 , 250 dev/dak, 30°C, KSM : 1 mm]

Şekil 5.36'dan görüldüğü gibi öncelikle artan akım değerine bağlı olarak katot polarizasyon değeri pozitif bölgelere kaymakta ve yaklaşık olarak 200 A/m^2 akım yoğunluğunda limit akım platosuna ulaşılmaktadır. Ancak 210 mV katot polarizasyon değerine ulaşıldığında limit akım platosunda 226 A/m^2 değerine doğru



Şekil 5.36 Akım yoğunluğunun katot potansiyeli ile değişimi
[2 g/l Cu^{2+} , 7.5 g/l H_2SO_4 , 250 dev/dak, 30°C, KSM : 1 mm]

bir sıçrama gerçekleşmekte ve katot polarizasyon değerindeki artışa bağlı olarak limit akım platosu düşey katotlu sistemlerin aksine paralel kalamamakta ve sürekli küçük sıçramalarla 590 mV değerine kadar 240A/m^2 değerine yükselmektedir. Bu değerden daha negatif polarizasyonlarda ise akım yoğunluğu eğrisi düzenli bir yükselme göstermekte ve 675 mV civarında hızlı bir yükseliş ve ardından pozitif yönde hareket etmektedir. Geri dönüş 486 mV değerine ulaştığında ise katot yüzeyinde aktif olarak hidrojen deşarjı başlamakta ve sistem akım yoğunluğu su redüksiyonu ile birlikte eksponansiyel bir yükseliş göstermektedir.

Şekil 5.36 dan görüldüğü gibi sıyrıcı ile kontrol altında tutulan dend

rit tane boyu ve dendritik büyüme ile gerçekleşen efektif yüzey alanı artışına bağlı olarak döner katotlu sistemlerde çalışma limit akım değeri düşey ve sabit sistemlere nazaran katot devir hızının fonksiyonu olarak en az 2 kat artırılabilir. Şekil 5.36'dan görüldüğü gibi en efektif çalışma koşulları ($W = U \times I$) polarizasyon eğrisinin geri dönüşüm gösterdiği ve henüz limit akım değerine ulaşmadığı koşullarda gerçekleştirilmelidir.

Diğer taraftan Şekil 5.36 incelendiğinde, sistemin limit akım platosunun ve limit akım değerinin kesikli çizgi ile gösterilen düşey ve hareketsiz sistemlerle aynı olduğu, döner elektrotlu sistemlerde en etkin verim artırıcı unsurun, sıyrıcı katot mesafesi olduğu görülmektedir. Sıyrıcı mesafesi ile ayarlanan dendrit boyu sistemde optimum oranda yüzey aktif alanlar (site) oluşmasına olanak sağlamakta ve bu olumlu etki ile katot polarizasyon değeri geniş bir aralıkta değişmesine rağmen minimum spesifik enerji tüketiminin sağlanabileceği düşük katot (ve dolayısı ile hücre potansiyeli) polarizasyonu ve hidrojen çıkışsız maksimum çalışma akım yoğunluğu değerine ulaşmayı mümkün kılmaktadır. Yani döner katotlu bir sistemde (250 dev/dak, 10 cm katot çapı) çalışma akım yoğunluğu yükseltilerek aynı sürede en az 2 kat üretim hızına ulaşılabilir. Bu oran yukarıdaki bölümlerde ayrıntılı olarak ele alındığı gibi daha düşük konsantrasyonlarda (0,5 g/l) teorik olarak 5.1 kata kadar yükseltilebilir. Sonuç olarak döner katotlu elektrot sistemlerinin optimize edilmiş sıyrıcı katot mesafesi ile düşük konsantrasyonlu atık sulardan metalik değerlerin geri kazanılmasında gerek alan/üretim gerekse enerji/üretim açısından en ekonomik ve etkin yöntem olduğunu söylemek mümkündür.

Sonuç olarak döner silindir katotlarla gerçekleştirilen bakırsızlaştırma deneylerinde 5 g/l Cu^{2+} ve 7.5 g/l H_2SO_4 içeren elektrolitin 1000 A/m^2 akım yoğunluğunda 60°C 'de ve yaklaşık 90 dakikalık elektroliz işlemi sonucunda %80 akım verimi 3.08 kWh/kg Cu spesifik enerji tüketimi ile nihai bakır konsantrasyonu 3 ppm değerine düşmüştür. Ekonomik olarak inilen bu değer, elektroliz işleminden sonra başka bir prosese ihtiyaç kalmayacak kadar küçüktür.

Düşük konsantrasyonlarda yüksek akım verimi; katodun üzerinde ayrılan dendritik yapıdaki bakırın katoda 1 mm mesafedeki bir sıyrıcı sayesinde katot yüzeyinden uzaklaştırılmasıyla sağlanmıştır.

Böylece döner elektrot hem hücre içindeki hidrodinamik şartları iyileştirilirken hem de sıyrıcı sayesinde büyüyen yüzeyinden dolayı hücrede geçerli olan hidrodinamik şartlardaki teorik limit akımın 9-10 kat üstünde bu akım veriminde hissedilir ölçüde değiştirmeyecek kadar hidrojen çıkararak çalışabilmiştir.



GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER

1. Yuvarlanan katotlu hücrede 10 g/l Cu^{2+} , 150 g/l H_2SO_4 başlangıç konsantrasyonlu bakır sülfat çözeltisinden bakır geri kazanmak amacıyla gerçekleştirilen deneylerde maksimum metal geri kazanımı için saptanan optimum koşullar: 325 A/m² akım yoğunluğu (5 Amper), oda sıcaklığı, katot olarak 450 cm³ hacminde 5 mm çapında bakır kürecikler ($\Delta l_{\text{anot-katot}}=3$ cm) ve 4 devir/dakika hücre devinimidir. Anot olarak aktifleştirilmiş titanyum yüzey kullanılmıştır. Bu şartlar altında 6.5 saat süreyle devam eden elektroliz sonrası nihai bakır konsantrasyonu 5 ppm'e düşmüştür. Bakırın %99.95'i toplam %68 akım verimi ve 4.4 kWh/kg Cu enerji tüketimi ile geri kazanılmıştır. Aynı bakır konsantrasyonuna sahip ancak 10 g/l H_2SO_4 içeren elektrolitin optimize edilen bu şartlar altındaki 7 saat süren elektrolizinde nihai konsantrasyon 5 ppm dir. Akım verimi %65, spesifik enerji tüketimi ise 5.6 kWh/kg Cu dir.

2. Aynı hücrede nikel geri kazanımı amacıyla yapılan deneysel çalışmaların sonucunda; elektrolitin pH = 5.5 ± 0.05 değerinde, 50°C'de, 325 A/m² akım yoğunluğunda, 450 cm³ hacminde 5 mm nikel granüllerinin katot olarak kullanıldığı elektroliz şartlarında başlangıç konsantrasyonu 2 g/l Ni^{2+} , 1g/l H_3BO_3 olan çözeltilerden %74 akım verimiyle nikelin %90'nı 4.2 kWh/kg Ni enerji tüketimi ile geri kazanılmıştır. Aynı şartlarda nikel kazanım oranı %95'e çıktığında akım verimi %45'e düşmekte ve spesifik enerji tüketimi de 14 kWh/kg a çıkmaktadır. Diğer tüm şartların aynı olduğu durumlarda yalnızca elektrolit sıcaklığını 50°C den 65°C ye çıkartıldığında akım verimi %80'e çıkmıştır. Spesifik enerji tüketimi %90 metal geri kazanımında ise 3.44 kWh/kg Ni değerine düşmüştür.

3. Kimyasal bakır kaplama tesislerinin atık banyoları ve yıkama sularının yuvarlanan katotlu hücrelerde elektrokimyasal olarak işlenmesinde, 130 A/m² akım yoğunluğunda, oda sıcaklığında, 3 mm çapındaki katot granüllerinin kullanımında elektrolitte formaldehit varlığında bakırın tamamı %85 akım verimiyle geri kazanılmıştır. Toplam spesifik enerji tüketimi 3.03 kWh/kg Cu'dır. Diğer şartları sabit tutarak 5 mm çapındaki granüllerin katot olarak kullanılması durumunda ise bakırın

tamamı (nihai konsantrasyon 0.1 ppm) %75'lik akım verimiyle ve 4.4 kWh/kg Cu spesifik enerji tüketimiyle geri kazanılmıştır. Elektrolit içerisinde formaldehitin bulunmadığı durumlarda ise elektroliz sonrası nihai bakır konsantrasyonu 5 ppm olması durumunda akım verimi %62 ve spesifik enerji tüketimi 6.02 kWh/kg Cu'dır.

Formaldehitin bozulması, akım yoğunluğundan çok elektrolit sıcaklığına bağlıdır. 50°C ve 130 A/m² akım yoğunluğunda formaldehitin elektrolit içinde tamamen bozunması için 7.5 saat gerekirken 325 A/m² akım yoğunluğunda ve oda sıcaklığında formaldehit konsantrasyonunun sıfırlanması için gereken süre 9 saattir. 50°C ve 130 A/m² de 1 g formaldehitin bozunması için gereken enerji 1.7 A h iken , bu değer 325 A/m² ve 20°C 5 A h'e çıkar. Bakırın optimum kazanım şartlarında ise (130 A/m²-20°C) 1 g formaldehitin bozunması için gereken enerji 2-2.2 A h'tir.

Quadrolün parçalanmasını etkileyen parametreler; akım yoğunluğu, elektrolitteki formaldehit varlığı ve sıcaklıktır. 30 g/l başlangıç konsantrasyonundaki quadrolün 325 A/m² – oda sıcaklığı şartlarında gerçekleştirilen elektrolizinde şayet elektrolit formaldehit içeriyorsa quadrol konsantrasyonu 24 saat sonra sıfırlanırken, formaldehitsiz elektrolit için bu değere 14 saatte ulaşmak mümkündür. 1 g quadrolün parçalanması için gerekli enerji 0.6-1 A h arasında değişir.

4. Döner silindir katotlarla gerçekleştirilen bakırsızlaştırma deneylerinde 5 g/l Cu²⁺ ve 7.5 g/l H₂SO₄ içeren elektrolitin 1000 A/m² akım yoğunluğunda 60°C yaklaşık 90 dakikalık elektroliz işlemi sonucunda, %80 akım verimi ve 3.2 kWh/kg Cu spesifik enerji tüketimi ile nihai konsantrasyon 3 ppm değerine düşmüştür. Düşük konsantrasyonlarda yüksek akım verimi; katodun üzerinde ayrışan dendritik yapıdaki bakırın katoda 1 mm mesafedeki bir sıyrıcı sayesinde katot yüzeyinden uzaklaştırılmasıyla sağlanmıştır.

Böylece döner elektrot, hem hücre içindeki hidrodinamik şartları iyileştirirken hem de sıyrıcı sayesinde büyüyen yüzeyinden dolayı hücrede geçerli olan hidrodinamik şartlardaki teorik limit akımın 9-10 kat üstünde bu akım veriminde hissedilir ölçüde değiştirmeyecek kadar hidrojen çıkararak çalışabilmiştir.

5. Yuvarlanan Yığın Hücre'sinde kullanılan granüllerin çapına bağlı olarak aktif yüzey 8 kata kadar arttırılabilirken, **Döner Silindir Katotlu Hücre'de** aktif yüzey alanı sıyrıcı-katot mesafesi optimizasyonu ile en az 100 kat arttırabilmektedir.

Öneriler :

1. Yuvarlanan yığın hücresinde, katot yığınının anodun hemen karşısındaki aktif zondan derine inildikçe potansiyelinin denge potansiyeline düşmesi yığının ölü zonlarında bipolar etki göstermesine neden olabilir. Bu nedenle, bu hücrede katot yığın yüksekliğinin hücrenin efektif çalışmasına olan etkisi incelenmelidir.
2. Bu çalışmada kullanılan döner silindir katotlu hücrede elektroliz sistemine ilave edilen sıyırıcı sayesinde düşük sayılabilecek katot devir hızında (250 dev/dak.) bile hızlı demetalizasyon gerçekleştirilmiştir. Oysa bu tip hücrelerde hidrodinamik şartları en çok katot çapının yanında katodun devir hızı etkiler. Bu nedenle sıyırıcı-katot optimizasyonunun yanında kullanılan katot çapı değişmeksizin daha yüksek devirde (>1000 dev/dak.) elektroliz yapmak sistemin demetalizasyon hızında etkin parametreyi saptamak açısından yararlı olacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] **Duman, İ.**, 2001. Kişisel Görüşme.
- [2] **Kammel, R. und Lieber, H.W.**, 1977. Möglichkeiten zur Behandlung galvanischer Abwässer unter Vermeidung von Sonderabfällen, Teil 1: Metallrückgewinnung statt Schlammdeponie, *Galvanotechnik*, **68**, 57-62.
- [3] **Graf, Hartinger, Lohmayer, Schwering**, 1994. Abwassertechnik in der Produktion, WEKA Fachverlag, Augsburg.
- [4] **Hartinger, L.**, 1990. Handbuch der Abwasser-und Recyclingtechnik, Carl Hanser Verlag, Münih
- [5] **Scott, K.**, 1995. Electrochemical Processes for Clean Technology, The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- [6] **Fischer, G.**, 1983. Metallrückgewinnung durch Electrolyse, *Galvanotechnik*, **74**, 145-150.
- [7] **Marquart, K.**, 1978. Metalle in fester Form aus Abwasser gewinnen, Teil 1: Die Electrolyse, ein vorteilhaftes Rückgewinnungsverfahren, *Galvanotechnik*, **69**, 7-15.
- [8] **Hartinger, L.**, 1977. Rückgewinnung von Wertstoffen in Flüssiger Form, *Galvanotechnik*, **68**, 721-730.
- [9] **Hartinger, L.**, 1991. Abwasser- und Recyclingtechnik beim Einsatz außenstromlos arbeitender Metallisierungverfahren, *Galvanotechnik*, **82**, 1681-1690.
- [10] **Kubitz, R.**, 1994. Die Elektroyse in der Abwasserbehandlung, *Galvanotechnik*, **85**, 1607-1613.
- [11] **Marquart, K.**, 1978. Metalle in fester Form aus Abwasser gewinnen, Teil 3: Rückgewinnung von Chromsäure aus Spulwässern und Reinigung von

Konzentratbädern mit Ionenaustauschern in Kombination mit dem Ionodialyse-Verfahren, *Galvanotechnik*, **69**, 421-429.

- [12] **Kammel, R. und Lieber, H.W.**, 1977. Möglichkeiten zur Behandlung galvanischer Abwässer unter Vermeidung von Sonderabfällen, Teil 2: Metallrückgewinnung statt Schlammdeponie, *Galvanotechnik*, **68**, 123-130.
- [13] **Ayres, R. U.**, 1997. Metals recycling: economics and enviromental implications, *Resources, Conservation and Recycling*, **21**, 145-173.
- [14] **Timur, S., Duman, İ.**, 1998. Metaller Ne Kadar Suçlu?, *Metal Dünyası*, **59**, 54-56
- [15] **Brimi, M. A. and Luck, J. R.**, 1965. Electrofinishing, Elsevier Publishing Company, New York.
- [16] **www.surtec.de**
- [17] **Bombach, H., Hein, K. und Schab, D.**, 1995. Untersuchungen zur Cyanidoxidation in einer Rollschichtzelle mit bewegter Partikelanode, *Galvanotechnik*, **86**, 512-517.
- [18] **Gehring, U., Kittel, M., U. und Raub, J.**, 1989. Untersuchungen an außenstromlos arbeitenden Kupferbädern, *Galvanotechnik*, **80**, 406-419.
- [19] **Fischer, G.**, 1984. Rückgewinnung von Nickel aus galvanischen Przossen, *Galvanotechnik*, **75**, 563-565.
- [20] **Brillas, E., Rambla, J. and Casado, J.**, 1999. Nickel electrowinning using a Pt catalysed hydrogen-diffusion anode. Part I: Effect of chloride and sulfate ions and a magnetic field, *J. of App. Electroc.*, **29**, 1367-1376
- [21] **Huß, R., Fischer, G. und Peters, W.**, 1980. Verfahren zur Entfernung organischer Abbauprodukte aus Glanznickelelectrolyten mit vollständiger Nickelrückführung, Teil 1: Trennung Organik von Anorganik durch Fällung, *Galvanotechnik*, **71**, 712-720.
- [22] **Delaey, K.**, 1995. Rückgewinnungstechniken für Abwasserprobleme, *Galvanotechnik*, **86**, 2586-2592.

- [23] **Gülbaş, M.**, 1990. Elektrodialyse in der Umwelt- und Recyclingtechnik, *Metalloberfläche*, **44**, 475-478.
- [24] **Müller, K. J.**, 1983. Festbettelektrolyse bei der elektrochemischen Abwassereinigung, *Galvanotechnik*, **74**, 902-906.
- [25] **Czeska, B.**, 1994. Geschlossene Systeme in der Praxis, *Galvanotechnik*, **85**, 2624-2629.
- [26] **Kammel, R. und Lieber, H.W.**, 1977. Möglichkeiten zur Behandlung galvanischer Abwässer unter Vermeidung von Sonderabfällen, Teil 3: Metallrückgewinnung statt Schlammdeponie, *Galvanotechnik*, **68**, 415-418.
- [27] **Kreysa, G.**, 1981. Moderne Konzepte und Prozesse zur elektrochemischen Abwasserreinigung, *Metalloberfläche*, **35**, 211-217.
- [28] **Demant, U.**, 1991. Effiziente Edelmetall-Rückgewinnung aus galvanischen Lösungen mittels Elektrolyse, *Galvanotechnik*, **82**, 581-584.
- [29] **Marquart, K.**, 1978. Metalle in fester Form aus Abwasser gewinnen, Teil 2: Ionolyse eine Ergänzung des Katiolyse-Verfahrens, *Galvanotechnik*, **69**, 115-121.
- [30] **Chimielewski, A. G., Urbański, T. S. and Migdal, W.**, 1997. Separation technologies for metals recovery from industrial wastes, *Hydrometallurgy*, **45**, 333-344.
- [31] **Timur S., Kavaklıoğlu B., Taptık Y.**, 1998. Metal Üretim, İşleme ve Yüzey İşlemler Sektörü Örneğinde Çevre ve Kalite Felsefe-Standartlar-Teknikler ve Uygulamalar, *Yüzey İşlemler*, **3**, 28-32.
- [32] **Kammel, R. und Lieber, H.W.**, 1977. Möglichkeiten zur Behandlung galvanischer Abwässer unter Vermeidung von Sonderabfällen, Teil 4: Metallrückgewinnung statt Schlammdeponie, *Galvanotechnik*, **68**, 710-715.
- [33] **Bor, F. Y.**, 1989. Ekstraktif Metalurji Prensipleri, Kısım II, İTÜ, Gümüşsuyu.
- [34] **Pawlek, F.**, 1983. Metalhüttenkunde, Walter de Gruyter, Berlin, New York.

- [35] **Czeska, B.**, 1996. Abwasserbehandlung und Recycling mit Verdampfern, **87**, 190-196.
- [36] **Rautenbach, R. and Albrecht, R.**, 1989. Membrane Processes, John Wiley & Sons, New York.
- [37] **Marquart, K.**, 1993. Membranverfahren in der Praxis, Teil1, *Galvanotechnik*, **84**, 906-917.
- [38] **Dengler, H.**, 1996. Einsatzmöglichkeiten von Membranverfahren, u.a. Umkehrosmose, in Galvaniken, *Galvanotechnik*, **87**, 1979-1986.
- [39] **Marquart, K.**, 1993. Membranverfahren in der Praxis, Teil3, *Galvanotechnik*, **84**, 1648-1655.
- [40] **Kammel, R. und Lieber, H.W.**, 1977. Möglichkeiten zur Behandlung galvanischer Abwässer unter Vermeidung von Sonderabfällen, Teil 5: Metallrückgewinnung statt Schlammdeponie, *Galvanotechnik*, **68**, 789-794.
- [41] **Marquart, K.**, 1993. Membranverfahren in der Praxis, Teil2, *Galvanotechnik*, **84**, 1286-1291.
- [42] **Kimmerl, P. und Blatt, W.**, 1994. Wirtschaftliche Lösungswege zur Wertstoffrückgewinnung mit Ionenaustauschern, Verdunster und Elektrolysezellen in Kombination, *Galvanotechnik*, **85**, 531-546.
- [43] **Karrs, S., Buckley, D. M. and Steward, F. A.**, 1986. Ion Exchange for Metal Recovery: A Discussion of Trade-Offs, *Plating and Surface Finishing*, **4**, 60-66.
- [44] **Spanier, G.**, 1977. Restmetall-Entfernung durch Ionenaustausch nach der Abwasser-Elektrolyse, **68**, 705-709.
- [45] **Dannels, L.**, 1990. Kostensenkung durch Recycling Teil 2, *Galvanotechnik*, **81**, 1350-1364.
- [46] **Bergmann, H., Yurtschuk, T. E. and Kruglikov, S. S.**, 1997. Untersuchungen zur Regenerierung von Chromelektrolyten, **88**, 775-784.
- [47] **Götzelmann, W.**, 1973. Die Umkehr-Osmose, *Galvanotechnik*, **64**, 589-600.

- [48] **Marquart, K.**, 1987. Membranprozesse in der Frisch- und Abwasseraufbereitung, Teil 1: Die Umkehrosmose, *Galvanotechnik*, **78**, 353-362.
- [49] **Pletcher, D. and Walsh, F. C.**, 1993. Industrial Electrochemistry, Blackie Academic & Professional, Londra, Glasgow
- [50] **Friedrich, F. und Raub J.**, 1983. Die galvanische Metallabscheidung bei hohen Elektrolysegeschwindigkeiten (Teil 1), *Metalloberfläche*, **37**, 153-156.
- [51] **Duman, İ.**, 2001. Kişisel Görüşme
- [52] **Moats, M. S., Hiskey, J. B. and Collins, D. W.**, 2000. The effect of copper, acid , and temperature on the diffusion coefficient of cupric ions in simulated electrefining electrolytes, *Hydrometallurgy*, **56**, 255-268.
- [53] **Kreysa, G.**, 1980. Reinigung und Recycling metallhaltiger Abwasser durch Festbettelektrolyse, *Metalloberfläche*, **34**, 494-500.
- [54] **Kirchoff, A.**, 1987. Ein Beitrag zur elektrolytischen Herstellung von schuttfähigem Anodennickel, *Doktora Tezi*, TU Bergakademie, Freiberg
- [55] **Hein, K.**, 1977. Grundlagen der Metallelektrolyse in wässrigen Systemen, Habilitation, TU Bergakademie Freiberg.
- [56] **Liese, F.**, (Editor) 1997. Elektrolyseverfahren in der Metallurgie, 33. Metallurgische und Weiterbildung Seminar (GDMB), GDMB-Informationsgesellschaft mbH, Lünen.
- [57] **Timur, S.**, 1996. Einfluss von Co, Rh und Palladium auf die Sauerstoffdepolarisation an elektrochemisch beschichteten Bleianoden *Doktora Tezi*, TU Bergakademie Freiberg.
- [58] **Kammel, R. und Lieber, H.W.**, 1977. Möglichkeiten zur Behandlung galvanischer Abwässer unter Vermeidung von Sonderabfällen, Teil 6: Metallrückgewinnung statt Schlammdeponie, *Galvanotechnik*, **68**, 883-886.

- [59] **Jüttner, K., Galla, U. and Schmieder, H.**, 2000. Electrochemical approaches to enviromental problems in the process industry, *Electrochimica Acta*, **45**, 2575-2594.
- [60] **Kammel, R. und Lieber, H.W.**, 1978. Möglichkeiten zur Behandlung galvanischer Abwässer unter Vermeidung von Sonderabfällen, Teil 8: Metallrückgewinnung statt Schlammdeponie, *Galvanotechnik*, **69**, 624-630.
- [61] **Kammel, R. und Lieber, H.W.**, 1978. Möglichkeiten zur Behandlung galvanischer Abwässer unter Vermeidung von Sonderabfällen, Teil 7: Metallrückgewinnung statt Schlammdeponie, *Galvanotechnik*, **69**, 317-324.
- [62] **Kammel, R. und Lieber, H.W.**, 1978. Möglichkeiten zur Behandlung galvanischer Abwässer unter Vermeidung von Sonderabfällen, Teil 9: Metallrückgewinnung statt Schlammdeponie, *Galvanotechnik*, **69**, 687-696.
- [63] **Chin, D.T.**, (Editor) 1988. Modeling and Simulation of Eletrolytic Solution Processes, The Electrochemical Society, Pennington.
- [64] **Duman, İ.**, 1985. Beitrage zur hydrometallurgischen Aufarbeitung kupfer-und zinkhaltiger Sekundarvorstoffe, *Doktora Tezi*, TU Berlin.
- [64*] **Eisenberg, M., Tobias, C. W. und Wilke, C. R.** 1956. *Journal of Applied Electrochemistry*, **38**, 1021-1029
- [65] **Kreysa G. and Heitz, E.**, 1977. Grundlagen der Technischen Electrochemie, Verlag Chemie, Weinheim, New York.
- [66] **Friedrich, F. und Raub J.**, 1983. Die galvanische Metallabscheidung bei hohen Elektrolysegeschwindigkeiten (Teil 1), *Metalloberfläche*, **37**, 194-202.
- [67] **Pak, D., Chung, D. and Ju, J. B.**, 2001. Design Parameters for an electrochemical cell with porous electrode to treat metal-ion solution, *Water Research*, **35**, 57-68.
- [68] **Robinson, D. and Walsh F. C.**, 1991. The performance of a 500 Amp rotating cylinder electrode reactor. Part 1: Current-potential data and single pass studies, *Hydrometallurgy*, **26**, 93-114.

- [68*] Eisenberg, M., Tobias, C. W. und Wilke, C. R. 1956. *Journal of Applied Electrochemistry*, **38**, 1021-1029
- [69] Robinson, D. and Walsh F. C., 1991. The performance of a 500 Amp rotating cylinder electrode reactor. Part 2: Batch recirculation studies and overall mass transport, *Hydrometallurgy*, **26**, 115-133.
- [69*] Eisenberg, M., Tobias, C. W. und Wilke, C. R. 1956. *Journal of Applied Electrochemistry*, **38**, 1021-1029
- [70] Gabe, D. R., 1974. The Rotating Cylinder Electrode, *Journal of Applied Electrochemistry*, **4**, 91-108.
- [71] Maciel, J. M. and Agostinho, S. M. L., 1999. Construction and characterization of a rotating cylinder electrode for different technological applications, *Journal of Applied Electrochemistry*, **29**, 741-745.
- [72] Gabe, D. R., Wilcox, G. D., Gozales G. J. and Walsh, F.C., 1998. Rotating cylinder electrode: its continued development and application, *Journal of Applied Electrochemistry*, **28**, 759-780.
- [73] Fornari, P. and Abbruzzese, C., 1999. Copper and nickel selective recovery by electrowinning from electronic and galvanic industrial solutions, *Hydrometallurgy*, **52**, 209-222.
- [74] Solisio, C., Panizza, M., Paganelli, P. and Cerisola, G., 1999. Electrochemical remedition of copper (II) from an industrial effluent Part I: monopolar plate electrodes, *Resources, Conservation and Recycling*, **26**, 115-124.
- [75] Marco, P., Carlo, S. and Giacomo, C., 1999. Electrochemical remedition of copper (II) from an industrial effluent Part II: three-dimensional foam electrodes, *Resources, Conservation and Recycling*, **27**, 299-307.
- [76] Schab, D. und Pekow, D., 1994. Optimierung des Kupferrecyclings Durch Gewinnungselektrolyse mit rollenden Kathoden Partikeln, 2nd *European Metals Conference, EMC'94: From Agricola to the Present- A Meeting between West and East- Responsibility to the Future*, Freiberg and Dresden, Germany, 14-18 June, 1994.

- [77] **Schab, D., und Hein, K.,** 1990. Der Einsatz der Schüttgutelektrolyse im Rahmen abproduktfreier Technologien in der Metallindustrie, *Metall*, **44**, 362-365.
- [78] **Hertwig, K., Bergmann, H. und Nieber, F.,** 1992. Die Wälzkathodenzelle-ein neuer Reaktortyp für die elektrochemische Abwasserreinigung (Teil 1), *Galvanotechnik*, **83**, 1696-1701.
- [79] **Gülbaş, M.,** 1988. Abwasser- und Recyclingtechnik, *Metalloberfläche*, **42**, 191-194.
- [80] **Puippe, J., C.,** 1995. Turbocel®-eine hochleistungsfähige Metallrückgewinnungsanlage, *Galvanotechnik*, **86**, 2124-2129.
- [81] **Schab, D., Kammer, U. und Hein, K.,** 1992. Untersuchungen zum Stoffübergang an rollenden Kathodenpartikeln, *Erzmetall*, **45**, 101-106.
- [82] **Müller, K., J., Bolch, T. und Mertz, K.,** 1988. Festbettelektrolyse zum Abbau bzw. Zur Rückgewinnung von organischen Komplexbildnern im Abwasser, *Galvanotechnik*, **79**, 172-176.
- [83] **Danneels, L.,** 1990. Aufbereitung und Behandlung von Abwässern in der Galvanotechnik, *Metalloberfläche*, **44**, 465-474.
- [84] **Blatt, W. und Schneider, L.,** 1996. Elektrolytische Rückgewinnung von Nickel aus konzentrierten galvanotechnischen Prozeßwässern bzw. Aufkonzentrierten Eluaten, *Galvanotechnik*, **87**, 1118-1124.
- [85] **Mayr, M., Blatt, W., Ströder, U. und Heinke, H.,** 1991. Kompaktelektrolyse zur Aufarbeitung schwermetallhaltiger galvanotechnischer Abwässer, *Galvanotechnik*, **82**, 2068-2073.
- [86] **Huß, R., Fischer, G. und Peters, W.,** 1980. Verfahren zur Entfernung organischer Abbauprodukte aus Glanznickelelektrolyten mit vollständiger Nickelrückführung, Teil 2: Elektrolytische Abscheidung von Nickel, *Galvanotechnik*, **71**, 818-823.
- [87] **Rodriguez-Torres, I., Valentin, G., Chanel, S. and Lapique, F.,** 2000. Recovery of zinc and nickel from electrogalvanisation sludges using glycine solutions, *Electrochimica Acta*, **46**, 279-287.

- [88] Marquart, K., 1987. Membranprozesse in der Frisch- und Abwasseraufbereitung, Teil 2: Ultrafiltration, *Galvanotechnik*, **78**, 1279-1287.
- [89] Ripperger, S., 1984. Mikrofiltration in der Galvanotechnik, *Galvanotechnik*, **75**, 566-569.
- [90] Křištofová, D., und Schab, D., 1994. Beitrag zur elektrolytischen Silberrückgewinnung aus verbrauchten Fixierlösungen, *Transactions of the University of Mining and Metallurgy*, **1115**, 67-76.
- [91] Saxonia Edelmetalle GmbH, Information.
- [92] Schab, D. und Hein, K., 1970. Untersuchungen zum $2\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Cu} + \text{Cu}^{2+}$ unter den Bedingungen der elektrolytischen Kupferraffination, *Neue Hütte*, **15**, 461-467.
- [93] Schab, D. und Bombach, H., 1997. Zum Einfluß von Kupfer (I)-Ionen auf die Stromausbeute bei der Kupferraffinationselektrolyse, *Metall*, **51**, 625-629.
- [94] Schab, D. und Beyer, H., 1992. Einfluß der Redoxreaktionen von Kupfer und Eisenionen auf die Stromausbeute bei der Kupfergewinnungselektrolyse in Rollschichtzellen, *Metall*, **46**, 1147-1152.
- [95] Itagaki, M., Nakazawa, H., Watanabe, K. and Noda, K., 1997. Study of dissolution mechanisms of nickel in sulfuric acid solution by electrochemical quartz crystal microbalance, *Corrosion Science*, **39**, 901-911.
- [96] Beverskog, B. And Puigdommenech, I., 1997. Revised Pourbaix Diagrams for Nickel at 25-300°C, *Corrosion Science*, **39**, 969-980.
- [97] Notoya, R., 1997. Components of overvoltage of hydrogen electrode reaction on nickel, *Electrochimica Acta*, **42**, 899-905.
- [98] Njau, K. N., Woude, M., Visser, G. J. and Janssen, L. J., 2000. Electrochemical removal of nickel ions from industrial wastewater, *Chemical Engineering Journal*, **79**, 187-195.

- [99] **Götzelmann, W.**, 1976. Metallkomplexhaltige Abwässer ihre Toxikologie und die Möglichkeiten ihrer Behandlung, *Galvanotechnik*, **67**, 351-356.
- [100] **Hartinger, H.**, 1980. Chemische Verfahren zur Entfernung von Metallen aus komplexbildnerhaltigen Lösungen in der Leiterplattentechnik, *Galvanotechnik*, **71**, 797-805.
- [101] **Foeckler, E. P.**, 1996. Treatment of Electroless Plating Waste Streams, *United States Patent*, No:5523001, dated 4.6.1996
- [102] **Koubek, E.**, 1977. Oxidation of Refractory Organics in Aqueous Waste Streams by H_2O_2 and UV light, *United States Patent*, No: 4012321 dated: 15.03.1977.
- [103] **Ehrich, H. J.**, 1977. Moderne Aspekte der chemischen Verkupferung zur Herstellung gedruckter Schaltungen, *Galvanotechnik*, **68**, 960-969.
- [104] **Jola, M.**, 1979. Die automatische Konzentrationsmessung und -regelung beider chemischen Verkupferung, *Galvanotechnik*, **70**, 1067-1079.
- [105] **Kronenberg, W.**, 1990. Stand der außenstromlosen formaldehydfreien Kupferabscheidung, *Galvanotechnik*, **81**, 1235-1239.
- [106] **Norkus, E.**, 2000. Diffusion coefficient of Cu (II) complexes with ligands used in alkaline electroless copper plating solutions, *J. Applied Electrochemistry*, **30**, 1163-1168.
- [107] **Juang R., S. and Shioh-Wen W.**, 2000. Electrolytic recovery of binary metals and EDTA from strong complexed solutions, *Water Research*, **34**, 3179-3185.
- [108] **Norkus, E., Vaškelis, A. and Stalnionienė, I.**, 2000. Changes of the Cu electrode real surface area during the process of electroless copper plating, *J. Solid State Electrochem.*, **4**, 337-341.
- [109] **Norkus, E., Vaškelis, A., Žakaitė I. and Reklaitis J.**, 1995. Polarographic investigation of Cu (II) complexes with N, N, N', N' – tetrakis- (2-hydroxypropyl)-ethylenediamine, *Talanta*, **42**, 1701-1705.
- [110] **Vaškelis, A., Norkus, E., Juškeenas, R., Matulionis, E. Und Stalnionis, G.**, 1995. Einfluß der Liganden auf den Prozeß der stromlosen Verkupferung, *Galvanotechnik*, **86**, 2114-2123.

[111] **Kirk-Othmer**, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Edition,

[112] **Hollemen, A. F. and Wiberg, E.**, 1995. Lehrbuch der Anorganischen Chemie
Walter de Gruyter, Berlin.



ÖZGEÇMİŞ

1968 yılında İstanbul'da doğan Gökhan ORHAN, 1987 yılında İTÜ Kimya – Metalurji Fakültesi Metalurji Mühendisliği Bölümünde başlayan yüksek öğrenimini 1991 yılında tamamladıktan sonra aynı bölümde yüksek lisans eğitimini 1995 yılında bitirmiştir. Aynı yıl Üretim Metalurjisi Anabilim Dalında araştırma görevlisi olarak çalışmaya başlamıştır ve halen bu görevini sürdürmektedir.

