

DEMETALİZASYON ELEKTROLİZİNİN TEMEL İLKELERİ ve HÜCRE DİZAYN PARAMETRELERİ

Gökhan ORHAN ve İsmail DUMAN

İTÜ -Kimya-Metalurji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü
80626 Maslak

ÖZET

Demetalizasyon elektrolizini klasik redüksiyon elektrolizinden ayıran önemli özellik demetalizasyon elektrolizinde başlangıç ve nihai metal konsantrasyonunu arasında çok küçük farkın olmasıdır. Bu tip elektrolizi en çok ağır metal iyonu içeren atıksuların geri kazanım proseslerinde görürüz. Atıksu işleme proseslerinde kullanılan bu hücreler amaca göre dizayn edilmiş özel elektroliz hücreleridir. Bu hücreler; birim hacimde en hızlı elektrolizi gerçekleştirmeli ve akım verimi ekonomik sınırlar içinde kalarak yüksek elektroliz akımında çalışılabilirlerdir. Bu çalışmada özel elektroliz hücrelerinden istenilen özellikleri gösterebilmesi için gerekli dizayn parametreleri ve temel ilkeler anlatılmaktadır.

Anahtar Kelimeler : Madde transferi, Difüzyon tabakası, difüzyon limit akımı

FUNDAMENTAL ASPECTS OF DE-METALIZATION ELECTROLYSIS and CELL DESIGN PARAMETERS

The most important difference between the classical reduction and de-metallization electrolyses is the small variation between the initial and final electrolyte concentrations in de-metallization electrolysis. This type of electrolysis is mostly utilized in the treatment of heavy metal ion containing effluents. Specially designed electrolysis cells are used in this waste water treatment processes. These cells must be capable of working at the highest possible electrolysis velocity at a given unit cell volume. Additionally, they must reach high current densities within economical current efficiencies. This study, investigates the required design parameters for obtaining the optimum conditions expected from an electrolysis cell and explains the basic principles.

Keywords: Mass transfer, Diffusion layer, Diffusion limiting current density.

1. GİRİŞ

Metal kaplama tesislerinde ortaya çıkan atık suların neredeyse tamamı kaplanmış malzemenin banyodan alındıktan sonra üzerindeki kimyasalların uzaklaştırılması için yapılan son yıkama işleminde ortaya çıkar. Düşük metal konsantrasyonuna sahip bu çözeltiler, proses içerisinde su açığı varsa bu açığı kapatmak üzere geri çevrilmeli; şayet yoksa, metal iyon konsantrasyonları çevre standartlarınca belirlenmiş belli sınır değerlere düşürüldükten sonra alıcı ortama verilmelidir. Endüstriyel uygulamalarda bu tip düşük konsantrasyonda ağır metal iyonu içeren çözeltilerin işlenmelerinde farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemleri dayandıkları temellere göre kimyasal (nötralizasyon, kimyasal çöktürme), fiziksel (buharlaştırma) ve elektrokimyasal (elektroliz) olarak üçe ayırmak mümkündür [1]. Elektroliz dışındaki hiç bir atık su işleme yöntemi günümüzün çağdaş atık su işleme kriterlerini -özellikle de “sıfır atık” prensibini- tam olarak karşılayamaz. Çünkü bunlar, ya arıtma prosesinde yeni atık üretirler ya da arıtmada elde edilen ürünü sisteme yararlı kılmak üzere başka işlem kademelerine ihtiyaç duyarlar. Bu nedenle demetalizasyon elektrolizlerinin endüstrideki kullanımı geçmiş yıllara oranla hızla artmaktadır.

Bu çalışmada; demetalizasyon elektrolizinin esasları, temel ilkeler ve hücre dizayn kriterleri anlatılmıştır.

2. TEMEL İLKELER

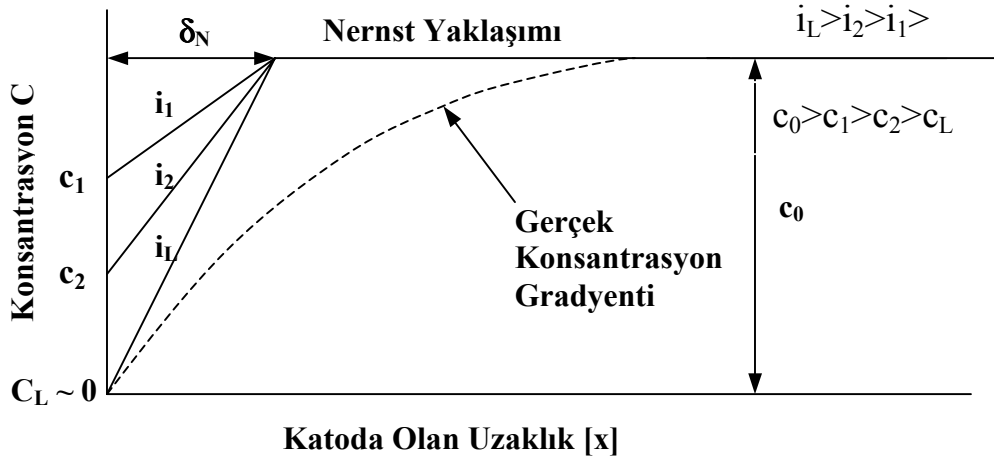
2.1. Madde Transferi

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 çözeltilere kolayca ulaşabilmesi

gerekmektedir. Elektrot/elektrolit arayüzeyini mercek altına alırsak; kütle transferi olarak adlandırılan bu karşılıklı taşınım olaylarında başlıca üç faktör görürüz [1,2,3,4,5].

- a) Elektrotlar arasındaki elektriksel alanda iyon göçü, migrasyon
- b) Elektrot/elektrolit arasında oluşan veya oluşturulan bağıl hareket, konveksiyon.
- c) Elektrot/elektrolit arayüzeyinde iyon yayınması, difüzyon

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 yok denecek kadar az olacağı ve migrasyonun teknik uygulamada şarj ve kütle transferini önemli ölçüde etkileyemeyeceğidir.



Şekil 1 : İyon Tabakası İçerisinde İyon Konsantrasyon Değişimi [3]

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 cm^2/s V değerindedir. Bu değer 25°C sıcaklıkta H^+ iyonları için 350, OH^- iyonları için 200 cm^2/s V olup, bu iki iyon istisna oluştururlar [3].

Katota yakın elektrolit bölgesinde katot yüzeyinde gerçekleşen metal redüksiyondan dolayı ($Me^{n+} + ne^- = Me^0$) metal iyon konsantrasyonu sürekli azalır (Şekil 1), bunun sonucu olarak elektrot yüzeyi ile elektrolit arasında bir konsantrasyon gradyenti oluşur. Artan katotik akım yoğunluklarında bu konsantrasyon gradyenti katotik difüzyon tabakası boyunca dikleşir. Katotun çok yakınında, elektrot yüzeyine iyon takviyesi konveksiyon yoluyla gerçekleşemez. Çünkü faz sınırındaki hidrodinamik akış, sürtünme kuvvetleri nedeniyle sıfır değerine düşer. Konveksiyonla etkilenemeyen bu ince katmana “adherend tabaka” veya durağan tabaka adı verilir. Elektrota çok yakın bu bölgede madde transferinin hakim mekanizması difüzyondur.

2.2. Limit Akım Kavramı

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 katota ulaşan mol sayısıdır. Katotun çok yakınında, elektrot yüzeyine iyon takviyesi konveksiyon yoluyla gerçekleşemez. Çünkü faz sınırındaki akış hızı 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;

$$i \approx \frac{c_0 - c_i}{\delta_N} \quad (1)$$

orantısıyla ifade edilebilir.

Difüzyon tabakasının kalınlığı her ne kadar difüzyon katsayısına ve çözeltili 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. Elektroliz

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

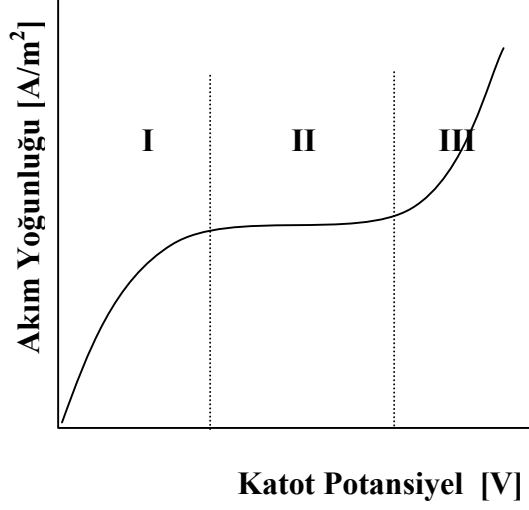
$$i_L = zFD \frac{c_0}{\delta_N} \quad (2)$$

Aynı ifadenin;

$$\frac{i}{zF} = D \frac{c_0}{\delta_N} \quad (3)$$

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 redüklenebilir 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 [5]. Limit akım değerine gelindiğinde katot polarizasyonunun artmasına rağmen akım yoğunluğunda değişim olmaz, yani limit akım bir nokta değeri değil, (Şekil 2, 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, III. Bölge)



Şekil 2. Akım Yoğunluğu-Potansiyel ilişkisi Değişimi

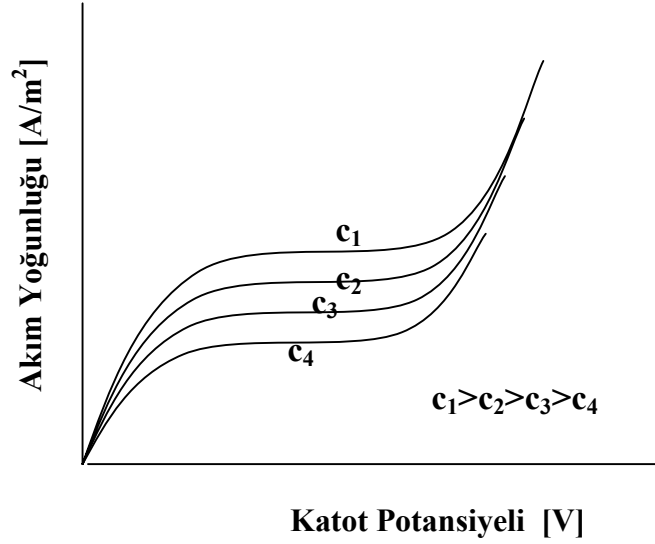
Limit akımın hesaplanabilmesinde ortalama iyon konsantrasyonu, difüzyon katsayısı ve difüzyon tabakası kalınlığı en önemli parametrelerdir. Düşen limit akım değerinin pratikteki anlamı Şekil 2 de görülen III. Bölgeye geçişin yani yan reaksiyonların başlamasının kolaylaşmasıdır ki; bu aynı zamanda hem akım verimini düşürecek hem de buna bağlı olarak speifik enerji tüketimini yükseltecektir.

2.2.1 İyon Konsantrasyonunun Limit Akıma Etkisi

Şekil 3'de şematik olarak görüldüğü gibi limit akım; elektrolitteki metal iyon konsantrasyonuna bağlı olarak azalır. Konsantrasyona bağlı olarak değişen limit akım değerleri Tablo 1' de verilmiştir.

Tablo 1. Bakır iyon konsantrasyonuna bağlı difüzyon limit akım değerlerinin değişimi (120 g/L serbest H₂SO₄ içeren elektrolit) [6]

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



Şekil 3. Akım Yoğunluğu-Potansiyel İlişkisinin İyon Konsantrasyonu ile Değişimi

2.2.2. Difüzyon Katsayısının Limit Akıma Etkisi

Difüzyon katsayısı elektrolit içindeki sayısız parametrelerden etkilendiği için onu bir formül ile tanımlayabilmek oldukça zordur.

$$D \approx \frac{K_B T}{\eta q} \quad (4)$$

4 numaralı eşitlikte difüzyon katsayısının sıcaklıktan, sıcaklıkla değişen dinamik viskoziteyle (η) ve iyon çapıyla (q) değiştiği görülmektedir. Ancak eşitlikteki iyon çapı reel çalışma şartlarında bulunma olasılığı çok düşük olan küre şeklindeki iyon tanecikleri için anlamlıdır. Genellikle elektrolit içindeki mevcut iyonların geometrik şekli ile q nun etkisi tanımlanamaz. Bundan dolayı D katsayısını elektrokimyasal olarak ölçmek gerekir. Düşük konsantrasyonlu

çözeltilerde geçerli olmak üzere D katsayısı $10^{-5} - 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{s}$ mertebesinde [3]. Difüzyon katsayısı (D) arttıkça, limit akım değeri artar.

2.2.3. Difüzyon Tabakası Kalınlığının Limit Akım Yoğunluğuna Etkisi

Difüzyon limit akımı difüzyon tabakası ile belirlenir. Difüzyon tabakasının inceltmesi ile limit akım değeri yükselir. Nernst tabakasının mümkün en küçük değeri alabilmesi elektrot/elektrolit arasında bağıl bir hareketle mümkün olur. Elektrot/elektrolit arasında farklı şekillerde bir hareket oluşturulmasıyla difüzyon tabakası kalınlığının değişimi Tablo 2’de verilmiştir.

Difüzyon tabakasının kalınlığı her ne kadar difüzyon katsayısına ve çözelti viskozitesine bağlı ise de onu esas etkileyen faktör karıştırmanın türü ve şiddetidir. Tablo 2 deki örneklerde görüldüğü gibi elektrot/elektrolit arasındaki hareket ne kadar etkinse, difüzyon tabakası o nispette incilir ve difüzyon limit akım değeri büyür. Ancak difüzyon tabaka kalınlığı hiç bir zaman elektroliz akımının şiddetine bağlı değildir.

Tablo 2. Elektrolit/Elektrolit Sistemlerinde Difüzyon Tabakası ve Limit Akım Değerleri [5]

Elektrot/Elektrolit Sistemi	δ_N (mm)	i_L (mA/cm ²)
Doğal konveksiyon (düşey elektrot)	0,2	14,4
Doğal konveksiyon (yatay elektrot)	0,08	36,5
Laminer akımlı düz elektrot ($v = 25 \text{ cm/s}$)	0,1	30
Türbülanslı akış	0,0008	365
Döner silindir katot (180 dev/dak)	0,036	81
Gaz çıkaran elektrot ($13 \text{ cm}^3 \text{ gaz cm}^{-2} \text{ dak}^{-1}$)	0,004	720
Gaz çıkaran elektrot ($1 \text{ cm}^3 \text{ gaz cm}^{-2} \text{ dak}^{-1}$)	0,015	194
Frit ile gaz çıkaran elektrot (65 μm , 0,1 l/dak)	0,1	27,6
Frit ile gaz çıkaran elektrot (65 μm , 17 l/dak)	0,02	132
Ultrasonik hücreler (7 W/cm^2)	0,006	500

3. Özel Elektroliz Hücreleri Dizaynında Temel İlkeler

Klasik elektrolizde, 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. Limit akım yoğunluğuna yakın akım yoğunluklarında çalışmak, yalnızca redüklenebilir katyon konsantrasyonu aşırı düşük elektrolitler söz konusu olduğunda gerçekten ekonomik anlam taşır. Böyle bir duruma en tipik örnek ise demetalizasyon elektrolizleridir ve bu tip çözeltilerde çalışmak çok önemli iki teknolojik sorunun üstesinden gelmeyi gerektirir [7]:

1) Prosesin tamamını ekonomik kılabilmek için sistemin hacim–zaman verimi (HZV) yükseltilmelidir [8,9].

$$\xi = q \times k \times c \quad (5)$$

Burada ξ : hacim-zaman verimi (HZV), q : spesifik elektrot yüzeyi (m^2/m^3), k şarj transfer katsayısıdır (m/sec). Yani bir elektroliz sisteminde yüksek HZV elde edebilmek için teknolojik olarak mümkün en büyük katot alanı seçilmelidir.

2); Eğer elektrot yüzeyindeki konsantrasyon değişimi lineer kabul edilirse difüzyon yoluyla gerçekleşen kütle transferi 1. Fick Kanunu ile hesaplanabilir [7, 9,10]:

$$\frac{dm}{dt} = D \times q \frac{c_o - c_e}{\delta_N} \quad (6)$$

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

$$\frac{dm}{dt} = \frac{M}{z \times F} I \times \eta \quad (7)$$

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;

$$I = \frac{D \times z \times F}{M} \frac{1}{\eta} q \frac{c_o - c_e}{\delta_N} \quad (8)$$

elde edilir. Şayet elektroliz akımı belli bir değere ayarlanır ve değiştirilmezse eşitlik (10) daki bazı büyüklükler bir katsayı halinde özetlenebilir ve böylece eşitlik (11) elde edilir.

$$I = k \times q \frac{\Delta c}{\delta_N} \quad (9)$$

Eşitlik 9'a 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 çözüldüğüde 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 11' den çıkan bir başka sonuç, kullanılacak elektrot yüzeyinin büyütülmesi ile elektrolizde kullanılacak akımın artmasıdır.

Bu nedenlerle düşük konsantrasyonlu çözeltilerin elektrokimyasal işlenmesinde teknolojik çözüm; "egzotik hücreler" olarak tanımlanan özel elektroliz düzeneklerinde bulunmuştur.

Denklem 5 ve 9'a bakıldığında, zamanı kısaltmanın yani elektroliz akımını yükseltmenin başlıca iki yolu vardır [7,11]:

- 1) Elektrot yüzeyini büyütme (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).

SONUÇ

Kaplama sanayii yıkama suları veya dağlama çözeltileri gibi metalurjik proseslerde ortaya çıkan düşük metal konsantrasyonlu çözeltilerin elektrokimyasal olarak işlenmesi için gerekli proses şartları [11];

- a. Yüksek akım yoğunluklarında çalışabilmek için limit akımı yükseltmek
- b. Limit akımda kullanılan katodik redüksiyon bölgesini genişletmek
- c. Mümkün en küçük difüzyon tabakasında çalışmaktır.

Klasik elektroliz hücrelerinde bu şartları sağlamak mümkün değildir. Bu nedenle bu tip çözeltilerin demetalizasyon amaçlı elektrolizleri yukarıda belirtilen çalışma şartlarını sağlayabilen ve bir sonraki çalışmada özetlenecek olan ve “ **özel elektroliz hücreleri** ” nde gerçekleştirilir. Bu hücreler takip eden çalışmalarda ayrıntılı olarak anlatılacaktır.

Semboller ve Kısaltmalar :

c_o	: Elektrolit konsantrasyonu	z	: Valans sayısı
c_i	: Faz sınırındaki konsantrasyon değeri	Δc	: Konsantrasyon farkı
D	: Difüzyon katsayısı	η	: Akım verimi
i_L	: Limit akım	ξ (HZV)	: Hacim-zaman verimi
k	: Şarj transfer katsayısı	λ_0	: İyon hareketliliği
Me	: Metal	δ_N	: Difüzyon tabakası kalınlığı
q	: Spesifik elektrot yüzeyi	K_B	: Boltzmann sabiti

REFERANSLAR

- [1] Scott, K., 1995. Electrochemical Processes for Clean Technology, The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- [2] Fischer, G., 1983. Metallrückgewinnung durch Electrolyse, Galvanotechnik, 74,145-150.
- [3] Pawlek, F., 1983. Metalhüttenkunde, Walter de Gruyter, Berlin, New York.
- [4] Pletcher, D. and Walsh, F. C., 1993. Industrial Electrochemistry, Blackie Academic & Professional, Londra, Glasgow,
- [5] Friedrich, F. und Raub J., 1983. Die galvanische Metallabscheidung bei hohen Elektrolysegeschwindigkeiten (Teil 1), Metalloberfläche, 37, 153-156.
- [6] Kirchoff, A., 1987. Ein Beitrag zur elektrolytischen Herstellung von schuttfähigem Anodennickel, Doktora Tezi, TU Bergakademie, Freiberg
- [7] Duman, İ., 1985. Beiträge zur hydrometallurgischen Aufarbeitung kupfer-und zinkhaltiger Sekundaervorstoffe, Dissertation, TU Berlin.
- [8] Kreysa, G., 1981. Moderne Konzepte und Prozesse zur elektrochemischen Abwasserreinigung, Metalloberfläche, 35, 211-217.
- [9] Kreysa, G., 1980. Reinigung und Recycling metallhaltiger Abwasser durch Festbettelektrolyse, Metalloberfläche, 34, 494-500.
- [10] 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.
- [11] Orhan G., Galvanoteknik Endüstrisi Atık Çözeltilerinin Yüksek Konveksiyonlu Elektroliz Hücrelerinde Demetalizasyonu, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Şubat 2001.