

ÖZEL ELEKTROLİZ HÜCRELERİ (I. BÖLÜM)
Büyük veya Büyültülmüş Elektrot Yüzeyle Elektroliz Hücreleri

Gökhan ORHAN ve Mesut EMRE

İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü
34469 Maslak

ÖZET

Düşük miktarlarda ağır metal iyonu içeren atıksular, başta metalurji olmak üzere bir çok sanayi kolunda ortaya çıkmaktadır. Bu çözeltiler ya proses içerisinde çevrilmeli yada metal iyon konsantrasyonları çevre standartlarca belirlenmiş belli sınır değerlere düşürüldükten sonra alıcı ortama verilmelidir. Bu çözeltileri işleme yöntemlerinden biride elektrolizdir. Ancak bu tip (düşük konsantrasyonlu) çözeltiler, klasik elektroliz hücrelerinde değil hacim – zaman verimleri klasik hücrelere göre çok yüksek olan özel elektroliz hücrelerinde işlenirler. Bu hücrelerin dizaynı, düşük konsantrasyonlu çözeltilerin elektrolizini mümkün kılacak elektrokimyasal, kinetik ve hidrodinamik şartlar göz önüne alınarak yapılmıştır.

Bu çalışmada özel hücreler içinde önemli uygulama alanı bulmuş büyük veya büyültülmüş elektrot yüzeyle elektroliz hücreleri geniş bir perspektifte tanıtılmıştır.

***Anahtar Kelimeler :** Demetalizasyon elektrolizi, hacim zaman verimi, özel elektroliz hücreleri*

SPECIAL ELECTROLYSIS CELLS (Part I)
Electrolysis Cells with extended electrode surfaces

SUMMARY

Wastewater streams containing heavy metal ions in low concentrations emerge in many branches of the industry, principally in metallurgy. These effluents must either be recycled within the process or be discarded to the receiving medium after decreasing their metal ion contents to acceptable levels set forth by the environmental regulations and/or standards. Electrolysis is one of the methods applied for the treatment of these types of industrial effluents. However, effluents

with low metal ion concentrations must be treated in special electrolysis cells with very high volume-time efficiencies, contrary to the classical electrolysis cells. These special cells are designed by considering the electrochemical, kinetics, and hydrodynamic conditions as such that they can handle the electrolysis of solutions with low ion concentrations. These special cells with extended electrode surfaces are defined in this study from a wide perspective.

Keywords: *De-metallization electrolysis, volume-time efficiency, special electrolysis cells*

1. GİRİŞ

Bir veya birden fazla türden metal iyonu içeren seyreltik çözeltiler, gerek zorunlu proses atıkları (Kaplama Endüstrisi) gerekse düşük tenörlü cevherlerden elde edilen elektrolitler şeklinde ortaya çıkarlar. 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 kullanabilir su durumunda sisteme geri döndürerek işlem maliyetlerini karşılamak, kirliliğe yol açan iyonları redükleyerek rafine edilebilir yada doğrudan satılabilir metale dönüştürmek.

Kaplama endüstrisi, metalurjik alanda ağır metal iyonu ile kirletilmiş atık çözeltinin olduğu en önemli sektörlerden biridir. Elektroliz, bu tip ağır metal iyonu içeren düşük konsantrasyonlu çözeltilerin işlenmesinde kullanılan en etkin yöntemlerden biridir. Ancak artırım amaçlı gerçekleştirilen demetalizasyon elektrolizi klasik elektrolize göre gerek temel prensipler gerekse uygulama yönünden farklılıklar gösterir.

Günümüzde artan kaplama üretim hızına paralel olarak atıksu işleme hızları da artmalıdır. Bir elektroliz sisteminde yüksek hızda metal toplanması, ancak elektrolitin ve elektroliz hücresinin bu amaca uygun modifiye edilmesiyle mümkündür. 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. Bu nedenle demetalizasyon elektrolizinin gerçekleştirilmesi bu amaçla dizayn edilmiş özel hücrelerde gerçekleştirilir.

2. ÖZEL ELEKTROLİZ HÜCRELERİ

Düşük konsantrasyonlu çözeltilerin elektrokimyasal olarak işlenmesinde kullanılacak hücreler yüksek hacim-zaman verimine sahip olmalıdır. Yine bu hücrelerden, yüksek akım yoğunluklarındaki çalışma şartlarında ekonomik olarak kabul edilebilir akım verimlerine ulaşabilmesi istenir. Klasik elektroliz hücreleri, düşük konsantrasyonlu çözeltilerin demetalizasyon elektrolizi için gerekli olan bu talepleri karşılayamaz. Bu nedenlerle düşük konsantrasyonlu çözeltilerin elektrokimyasal işlenmesinde teknolojik çözüm; “egzotik hücreler” olarak tanımlanan özel elektroliz düzeneklerinde bulunmuştur. Elektroliz süresini kısaltmanın yani elektroliz akımını ve hacim-zaman verimini yükseltmenin başlıca iki yolu vardır [1,2,3]:

- 1- Elektrot yüzeyini büyültmek (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).

Özel elektroliz hücreleri işte bu iki temel kriterden en az birine sahip olmalıdır.

2.1. Büyük veya Büyültülmüş Elektrot Yüzeyle Elektroliz Hücreleri

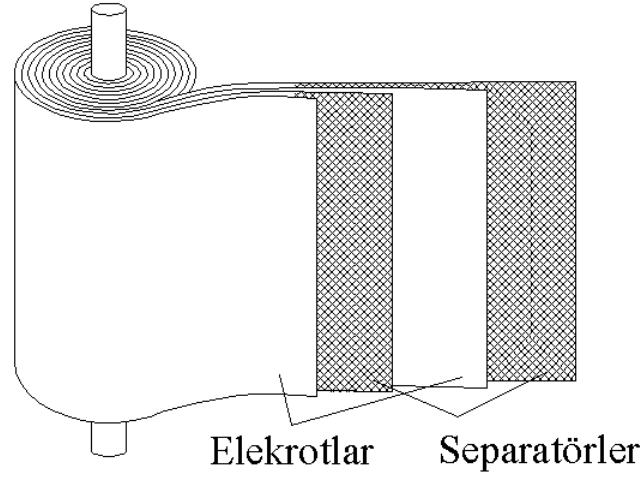
Yüksek elektroliz akımında çalışabilmek amacıyla yukarıda belirtilen birinci seçeneğin ağırlıklı olarak uygulandığı en tipik düzenekler Swiss-Roll Cell ve yığma partikül katotlu hücrelerdir.

2.1.1. *Swiss-Roll Cell*

Zorlanmış konveksiyona sahip hareketli elektrolitlerde enerji tüketiminin elektrot mesafesinin küçülmesi ile azalacağı prensibine göre N.Ibl ve P.M. Robertson tarafından geliştirilen Swiss Rolle hücresi (Şekil 1) prensip olarak plakaları üst üste sarılmış bir sargı kondansatörüne

benzemektedir. 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 sarınımın 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 [4,5,6,7]. Bu elektroliz hücresinin önemli işletme zorluklarından biride, hücre sarımlarından geçen yüksek basınçlı çözeltiye karşı anot reaksiyonu sonucu meydana gelmesi gereken oksijenin oluşma güçlüğüdür [3].

Yapı olarak Swiss-Roll hücresine çok benzeyen ESE (*extended surface electrolyses*) hücresinde plaka elektrot yerine ağ/elek şeklinde elektrotlar kullanılır. Bu hücreden endüstriyel boyutta bakır iyonu içeren atıksuların temizlenmesinde yararlanılmaktadır. hücrenin katodu paslanmaz çeliktendir ve katot ile elek formundaki anot birbirlerinden mekanik diyaframla ayrılmışlardır. Elektrolit Swiss-Roll hücresindeki gibi düşeyde değil yatayda hareket eder [6].

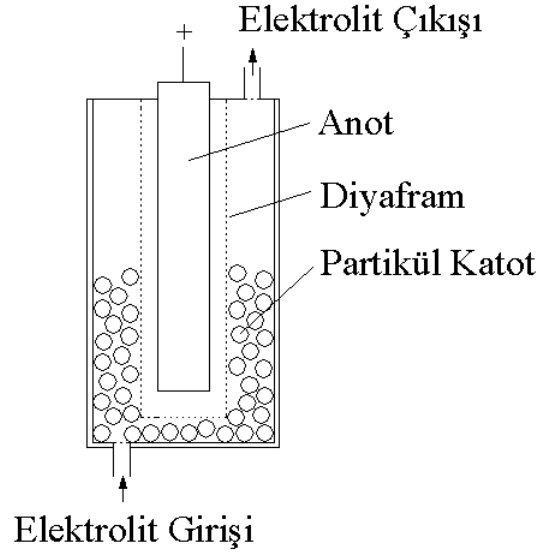


Şekil 1. Swiss Rolle Hücresinin Şematik Yapısı [7,8]

2.1.2 Yiğma partikül katotlu hücreler

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’de 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 [8,9,10]. Partikül katotlu elektroliz hücresinde düzgün ve tanımlı bir katot alanı olmadığından akım yoğunluğundan çok akım miktarından söz edilir. Örneğin; Şekil 2 de verilen partikül katotlu sabit yatak hücresinde 2.3 mm çapındaki kurşun bilyeler katot olarak kullanılmıştır ve elektroliz

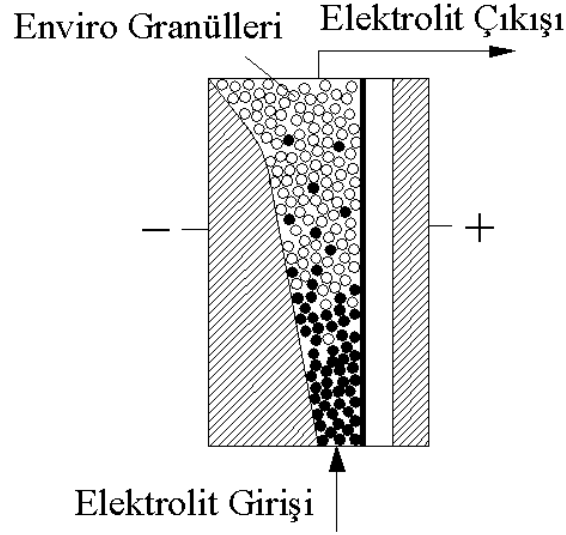
akımı 7 amperdir. Bu tip hücrelerde en önemli problem, homojen bir akım yoğunluğunu tüm partikül yüzeyinde sağlayabilmektir. Bunun için partikül katod yığını içerisinde çeşitli yönlerden ve noktalardan çok sayıda katod barası sokulur ve akım tüm katod yüzeyi boyunca homojenize edilir.



Şekil 2. Partikül Katotlu Sabit Yatak Hücresi [10]

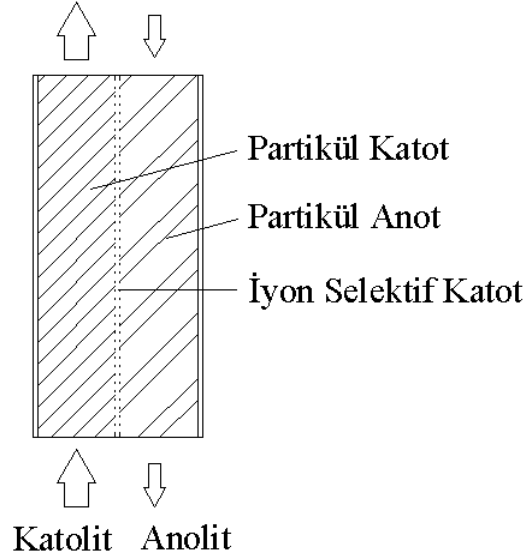
Partikül katotlu sabit yatak hücrelerinin teknolojik uygulama yolundaki en büyük engeli, bu hücrelerdeki yatak yüksekliğinin sınırlı kalmak zorunda olmasıdır. Sabit yataklarda akım yoğunluğu dağılımı yüzeyden içlere doğru azalma gösterir. Ancak çözeltideki iyon konsantrasyonunun düşmesi ve iletkenliğin artması, etkin yatak yüksekliğinin artmasını sağlayabilmektedir. Bu nedenle; 10 cm veya altında olması gereken yatak yüksekliği-çözeltinin elektroliz süresince azalan konsantrasyonunu da dikkate alarak – arttırabilmek için Şekil 3 de verilen hücre tipi geliştirilmiştir. Karbon partikül yığının katot olarak görev yaptığı bu hücrede, katot yüksekliği aşağıdan yukarıya doğru grafit anot boyunca artmaktadır. Hücrenin altından içeri pompalanan çözelti sabit kesit alanından sabit ortalama debi ile yukarıya doğru yükselirken elektrolit metal konsantrasyonu azalır ve asit konsantrasyonu artar. Bunun sonucu olarak akım

yoğunluğu dağılım özelliği iyileşmekte ve daha büyük katot yığın yükseklikleri tolere edilebilir hale gelmektedir. Bu hücrede kullanılan karbon partikül alüminyum elektrolizinde kullanılan Soderberg tipi elektrodun ufalanmış parçalarıdır. Elektroliz sonrası yüklenen bu karbon partiküller hücre dışına alınarak bir potada yakılırlar. Oluşan kül curuflaştırılırken, metal pota dibinde birikir [3].



Şekil 3. Partikül Katotlu Sabit Yatak Hücresi [10]

İyon selektif membran kullanılan ilginç bir sabit yatak hücreside (Şekil 4) hem katot hem de anot partikül yığından oluşmaktadır. Bu tür hücrelerde işlenen çözelti (katolit) anolite göre çok daha büyük debilerle (100:1 oranında) pompalanmakta ve katot odasında toplanan metal daha sonra kutupların ters bağlanmasıyla küçük miktardaki anolit çözeltisi içinde elektrokimyasal olarak çözünerek konsantre elektrolit oluşturmaktadır. İyon selektif membran, çözeltilerin birbirine karışmasını önlediği gibi, ters bağlama sırasında (eski katottan yani yeni anottan) çözünen metalin (yeni katotta yani eski anotta) yeniden toplanmasını da engeller [10].

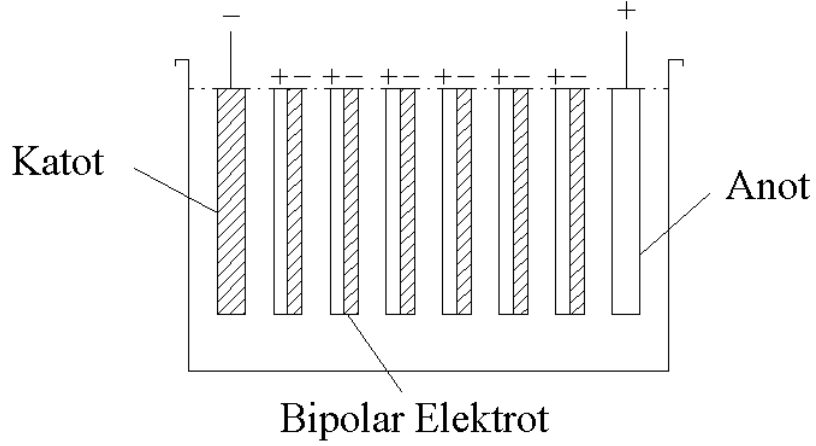


Şekil 4. İyon Selektif Membranlı Sabit Yatak Hücresi [10]

2.1.3 Bipolar katotlu hücreler

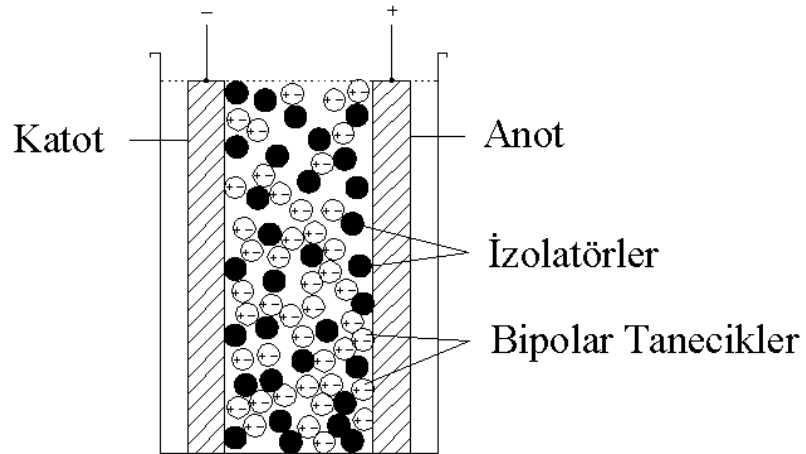
Bipolar hücreler hidrojen elektrolizi, klor-alkali elektrolizinde, hipoklorit ve klorat üretiminde kullanılmaktadır. Bu elektrokimyasal proseslerde gaz halindeki reaksiyon ürünlerinden dolayı açık değil kapalı elektroliz hücreleri kullanılır.

Bipolar katotlu hücreler bakırın rafinasyon elektrolizinde de uzun yıllardan beri kullanılagelmiş bir hücre tipidir. Şekil 5’de şematik olarak verilen hücrede bipolar elektrotlar dikey olarak sabit anot ve katot arasında bir biri peşi sıra dizilmişlerdir. Bu basit sayılabilecek hücre iç dizaynında efektif elektrot yüzeyi ve işlenebilecek elektrolit hacmi artmıştır. Şayet bu bipolar elektrotlar iyi bir elektron iletimi sağlayamazlarsa hücre kısa devreye uğrar ve elektroliz durur. Bipolar elektrot olarak kullanılan partiküller yüksek elektrik iletkenliğine sahip olmalıdır. Aksi durumda beklenen bipolar etki görülmez. Ancak sulu çözeltilerin özellikle bu tip hücrelerde işlenecek düşük metal ve düşük asit konsantrasyonuna sahip çözeltilerin elektrik iletkenliği kötü olduğundan grafit hatta magnetit gibi nispeten kötü iletken malzemeler bipolar elektrot olarak kullanılabilir.



Şekil 5. Bipolar Elektrotlu Açık Hücre [8, 9, 10]

Bir hücre içerisinde; metalik iletken ve yalıtkan partiküller karıştırılıp anot ve katot arasında yerleştirilirse çok sayıda bipolar elektrot ve bunun sonucu olarakta büyük elektrot yüzeyi elde edilir. Şekil 6'da şematik olarak verilen bu hücrede yıkama sularından metal geri kazanımında kullanılmaktadır. İleten ve yalıtkan partiküller küre şeklindedir [10, 11].



Şekil 6. Bipolar Elektrotlu Sabit Yatak Hücresi [7,10]

SONUÇ

Bu bölümde; düşük konsantrasyonlu ağır metal iyonu içeren proses sularının demetalizasyon elektrolizinde kullanılan elektroliz hücre tiplerinden olan “*Büyük veya Büyültülmüş Elektrot Yüzeyle Elektroliz Hücreleri*” tanıtılmıştır. Akım yoğunluğunu yükseltmeksizin akım şiddetinin arttığı bu hücrelerde bu sayede birim zamanda ayrışan madde miktarı artmaktadır. Bu temele dayanarak dizayn edilen ve endüstride kullanılan hücreler; Swiss Rolle, yığma partikül katotlu, bipolar katotlu hücreler ve bunların çeşitli modelleridir. Swiss Rolle hücresi işletilmesinde başlangıç metal konsantrasyonu 100 ppm üstünde olması durumunda problem yaşanır. Bu yüzden çok seyreltik çözeltilerin işlenmesinde kullanılır. Hücrenin spesifik enerji tüketimi 1.23 kWh/kg metal, enerji verimi ise 0.22’dir. Yığma partikül katotlu hücrelerin sabit ve hareketli olmak üzere iki temel modeli vardır. Bu hücre tipinin endüstride kullanılması daha çok hareketli partikül katotlu hücreler ile olmaktadır. Bipolar elektrotlu elektroliz hücrelerinin bipolar etki gösteren elektrotlara sahip farklı modelleri vardır.

Bir sonraki çalışmada özel elektroliz hücrelerinden “*Yüksek Konveksiyonlu Elektroliz Hücreleri*” ile “*Yüksek Konveksiyonlu ve Büyük veya Büyültülmüş Elektrot Yüzeyle Elektroliz Hücreleri*” tanıtılacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Orhan G., Galvanoteknik Endüstrisi Atık Çözeltilerinin Yüksek Konveksiyonlu Elektroliz Hücrelerinde Demetalizasyonu, Doktora Tezi, İTÜ Fen bilimleri Enstitüsü, Şubat 2001
- [2] Friedrich, F. und Raub J., 1983. Die galvanische Metallabscheidung bei hohen Elektrolysegeschwindigkeiten (Teil 1), *Metalloberfläche*, 37, 153-156.
- [3] Duman, İ. Elektrod Prosesleri Yüksek Lisans Ders Notları, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü
- [4] 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.
- [5] Graf, Hartinger, Lohmayer, Schwering, 1994. Abwassertechnik in der Produktion, WEKA Fachverlag, Augsburg
- [6] Pletcher, D. and Walsh, F. C., 1993. Industrial Electrochemistry, Blackie Academic & Professional, Londra, Glasgow
- [7] Scott, K., 1995. Electrochemical Processes for Clean Technology, The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- [8] Kreysa, G., 1981. Moderne Konzepte und Prozesse zur elektrochemischen Abwasserreinigung, *Metalloberfläche*, 35, 211-217.
- [9] Jüttner, K., Galla, U. and Schmieder, H., 2000. Electrochemical approaches to enviromental problems in the process industry, *Electrochimica Acta*, 45, 2575-2594.
- [10] 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.
- [11] 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.