

ÖZEL ELEKTROLİZ HÜCRELERİ (II. BÖLÜM)
*Yüksek Konveksiyonlu Elektroliz Hücreleri / Yüksek Konveksiyonlu ve Büyük Elektrot Yüzeyle
Elektroliz Hücreleri*

Gökhan ORHAN ve Mesut EMRE

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

ÖZET

Ağır metal iyonu içeren atıksular, şayet proses içerisinde çevrilmiyorlarsa, mutlaka arıtılarak işlenmelidirler. Elektroliz dışındaki diğer tüm atıksu işleme yöntemleri (nötralizasyon, membran teknolojileri, iyon değiştiriciler vd) ya ürettikleri yeni atık ürünlerin varlığından (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 duymalarından dolayı günümüzde atık işlemede geçerli “sıfır atık” kriterlerini tam olarak karşılayamaz durumdadırlar. Düşük konsantrasyonlu çözeltilerin elektrometalurjik işlenmesi klasik hücrelerde değil özel elektroliz hücrelerinde gerçekleşir.

Bu çalışmada bir önceki çalışmanın devamı olarak özel hücreler içinde geniş uygulama alanı bulmuş yüksek konveksiyonlu elektroliz hücreleri ile yüksek konveksiyonlu ve büyültülmüş elektrot yüzeyle elektroliz hücreleri geniş bir perspektifte tanıtılmıştır.

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

SPECIAL ELECTROLYSIS CELLS (Part II)

**Electrolysis Cells with High Convection / Electrolysis Cells with High Convection and
Extended Electrode Surfaces**

SUMMARY

Wastewaters must be purified within the plant, where they are generated, if not recycled. All the wastewater treatment techniques (i.e., neutralization, membrane techniques, ion exchangers, etc.), except electrolysis, either require more process steps in order to reach the final product (metal

powder or compact metal) or simply produce some additional wastes (metal hydroxides, metal containing salts and slimes, etc.), and thus do not satisfy the demands of modern criteria set by today's strict regulations, especially the "zero-waste" principle. Effluents with low metal ion concentrations are treated in special electrolysis cells, which have found wide application areas over the last decade. These cells with high convections and extended electrode surfaces have been examined in detail in this study.

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

1. GİRİŞ

Sanayinin bir çok kolunda farklı konsantrasyonlarda ve farklı hacimlerde ortaya çıkan ağır metal iyonları içeren çözeltilerin işlenmesindeki temel amaç : 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.

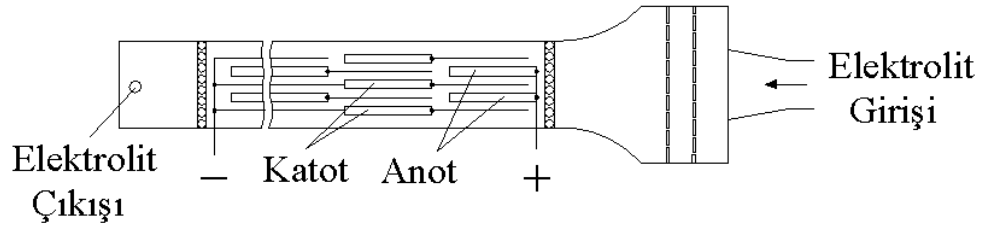
Demetalizasyon elektrolizlerinin gerçekleşebileceği özel elektroliz hücreleri; birim hacimde en hızlı elektrolizi gerçekleştirmeli ve akım verimi ekonomik sınırlar içinde kalarak yüksek elektroliz akımında çalışılabilmelidir. **Bu şartları gerçekleştirebilmek için ise ya elektrot yüzeyini büyültmek yada elektrot/elektrolit bağıl hareketini yani konveksiyonu arttırmak gereklidir.** Swiss-Roll Cell, yığma partikül katotlu hücreler gibi teknolojik uygulama bulmuş büyük veya büyültülmüş elektrot yüzeyli elektroliz hücreleri birinci bölümde ayrıntılı olarak anlatılmıştır. Bu bölümde ise yüksek konveksiyonlu elektroliz hücreleri (*Kanal hücresi, Silindir katotlu hücre*) ile bu iki alternatifini birlikte sunan elektroliz sistemleri (*Chemelec ve Reconwin hücresi, Akışkan yatak elektroliz hücresi, Waelz hücresi vd*) tanıtılacaktır. Çalışmanın sonucunda ise bu hücrelerin endüstriyel boyuttaki performansları birbirleriyle kıyaslanarak verilmiştir.

2. Yüksek Konveksiyonlu Elektroliz Hücreleri

Hücre dizayn parametrelerinde ikinci seçeneğin ağırlıklı olduğu düzenekler kanal hücreleri, disk veya silindir katotlu hücreler, gaz üflemeli (gas sparging) hücreler, katottan gaz çıkaran hücreler ve ultrasonik titreşimli hücrelerdir.

2.1. Kanal hücresi

Konvektif kütle transferini kolaylaştırmak amacı ile teklif edilen hücrelerin en önemlisi kanal hücresidir (Şekil 1). Bunların temel özelliği elektrolit akımının yatay ve elektrolit yüzeylerine paralel olmasıdır. Elektrolit hızı 13 m/dak olduğunda 2200 Amperlik hücre akımı uygulanarak akım yoğunluğu 500 A/m^2 ye ayarlanmıştır. Bu şartlar altında sistemin özgül enerji sarfıyatı 580 kWh/t Cu dır. Akım yoğunluğunun 235 A/m^2 ye ayarlandığı durumlarda ise spesifik enerji tüketimi 300 kWh/t Cu a düşer [1].

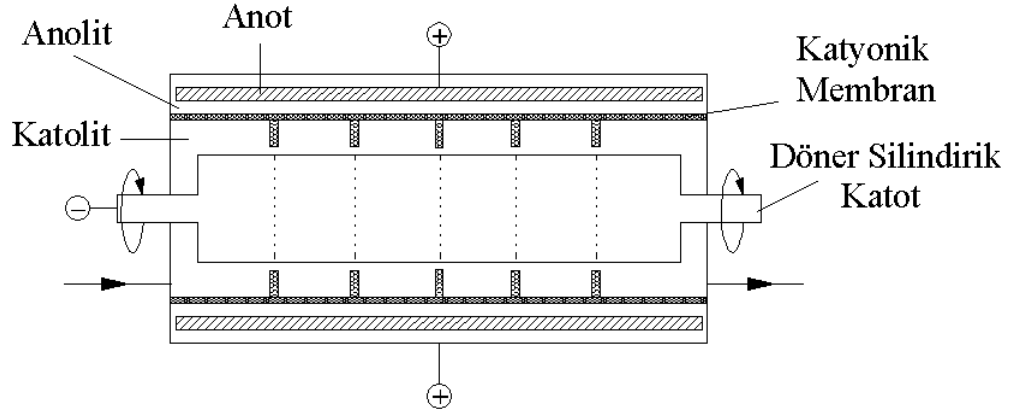


Şekil 1. Kanal hücresinin şematik yapısı [1]

2.2. Silindir katotlu hücre

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). 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 ayrılan 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 aşılr. 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 silindri elektrot uygulamasının son yıllarda gerçekleştirilen büyük ölçekli bir örneği Eco-cell patent adıyla bilinmektedir. Bu hücrelerden bazıları saatte 60 m³ 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. Silindir katodun yatay olarak döndürüldüğü Eco cell hücresinin bir modifikasyonu Şekil 10 da verilmiştir. Kaskatlı Eco cell olarak adlandırılan bu hücrede atıksu elektrolizi yapmak da mümkün olmaktadır. 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 [2,3,4].



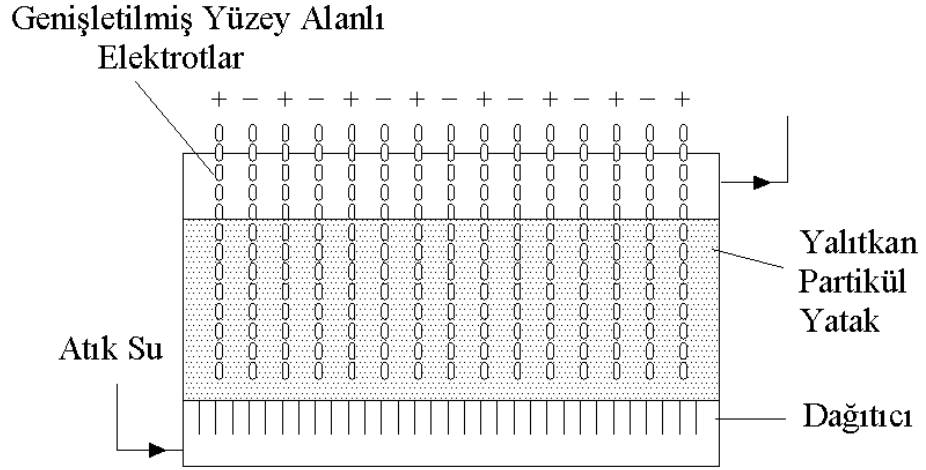
Şekil 2. Eco-Cell hücresinin şematik yapısı [2,3]

3. Yüksek Konveksiyonlu ve Elektrot Yüzeyi Büyük Elektroliz Hücreleri

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

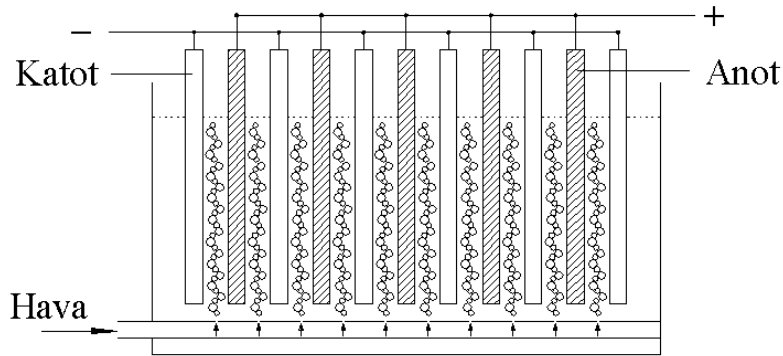
3.1. Chemelec ve Reconwin hücresi

Metal geri kazanımı amacıyla geliştirilen chemelec hücresinde elektrotlar ızgara şeklindedir. Böylece düzgün katot yüzeylerine oranla büyültülmüş yüzeyler elde edilmiştir. Katot yüzeyinde turbilans sağlamak, elektrolit akışını hızlandırmak ve dolayısıyla elektrot yüzeyinde iyi bir madde transferi sağlayabilmek amacıyla cam kürecikler belli bir hızda hücre içine pompalanır. Bu tip bir hücrenin yıkama banyosu ile beraber çalışması mümkündür. Elektroliz sonrası çok düşük metal konsantrasyonlarına inebilen bu hücrede akım verimi %10 seviyesindedir [1,2,5].



Şekil 3. Chemelec Hücresinin Şematik Gösterimi [1]

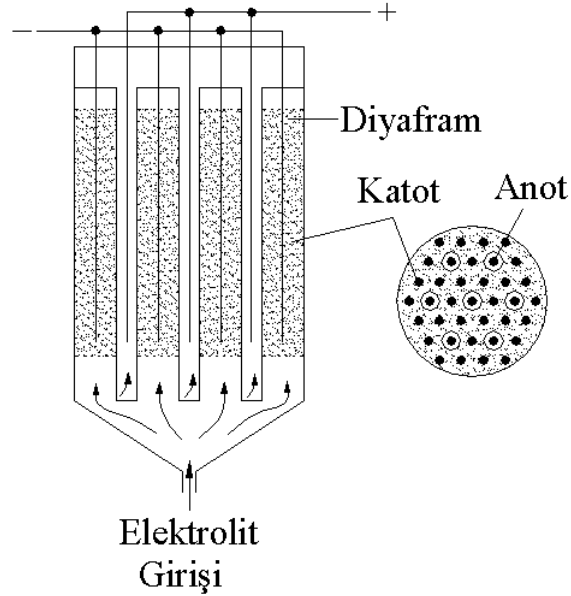
Reconwin hücresinde (Şekil 4) ise zorlanmış konveksiyonu oluşturmada tozlaşma etkisi yapan cam tanecikler yerine hücre içine gaz (genellikle hava) üfleyerek etkili bir elektrolit hareketi sağlanmıştır. Diğer tüm şartlar aynı kalmak üzere porozitesi 65 μm olan firitten 17 l/dak debi ile gaz üflenerek 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 [2].



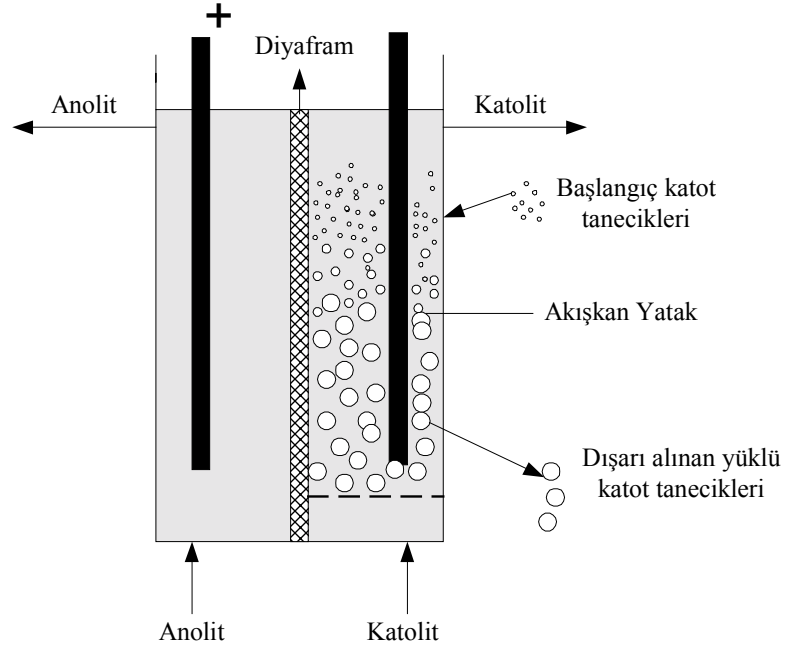
Şekil 4. Reconwin Hücresinin Şematik Gösterimi [2]

3.2. Akışkan yatak elektroliz hücresi

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 5 ve 6'da şematik yapısı görülen akışkan yatak hücrelerinin en büyüğü 2000 Amperlidir [2,6,7]. Akışkan yatak elektroliz hücrelerinde, katot yığın toplanacak metalin tozudur. Etkatif bir akışkan ortam için yatağın boşluk oranı 0.45'i aşmalıdır.



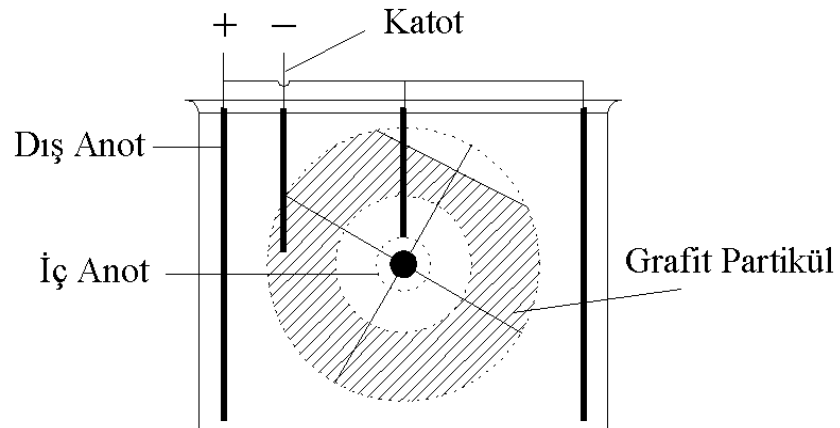
Şekil 5. Akışkan Yatak Elektroliz Hücresi [2]



Şekil 6. Akışkan Yatak Elektroliz Hücresi [7]

3.3. Waelz hücresi

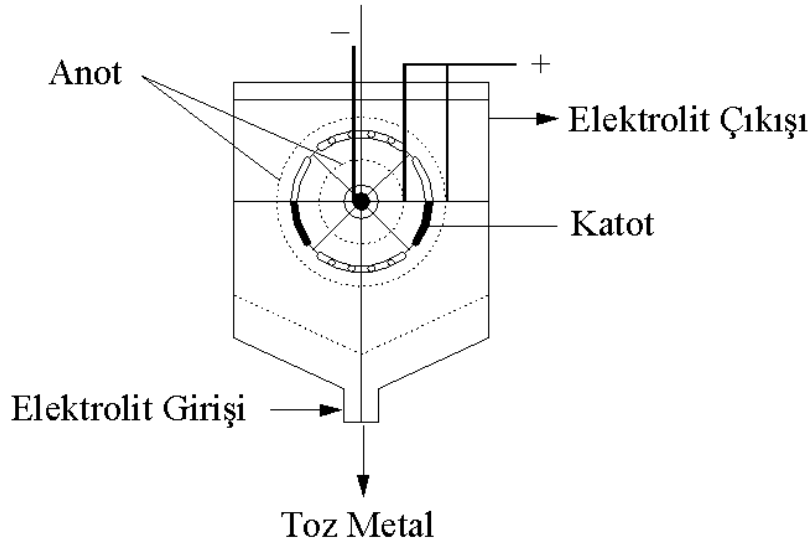
Waelz hücresinin çalışması bilinen tambur kaplama prensibine dayanır. Hareketli tambur etkin olarak dönebilmemesi için tamamen grafit patiküllerle doldurulmaz. Katodik olarak yüklenmiş tambur, akımı homojen dağılımına ulaşmak için iç ve dış anotlar tarafından çevrilmiştir (Şekil 7) [2,6,8].



Şekil 7. Waelz Hücresinin Şematik Yapısı [2,8]

3.4. Çubuklu değirmen hücresi

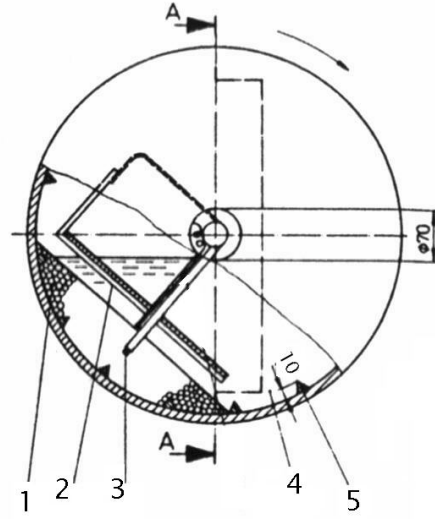
Kammel ve Lieber tarafından geliştirilen çubuklu değirmen hücresi Şekil 8 de verilmektedir. Bu elektroliz hücresinde bir taşıyıcı içerisinde çubuk şeklindeki katotlar silindir manto yüzeyi boyunca yavaşça hareket eder. Katot yüzeyinde redüklenen metal, hareketli ortam içinde çubukların birbirine çarpması sonucu toz olarak hücrenin dibine çöker ve oradan alınır. Bu hücredeki spesifik enerji tüketimi 14.2 kWh/m^3 'tür [7].



Şekil 8. Çubuklu Değirmen Hücresi (Schlagstabreaktor) [7]

3.5. Yuvarlanan yığın hücresi

Hücrenin (Şekil 9) düşey eksenindeki dönüşü, katot olarak kullanılan metal granüllerin hareketini ve elektrolit türbülansını birlikte sağlar. Elektrolit ve katodun eş zamanlı hareketinden dolayı artan zorlanmış konveksiyon özellikle elektrolit/katod arayüzeyinde oluşan sınır tabakada madde transferini klasik hücrelere göre çok büyük oranda iyileştirmektedir [9]. 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 [8,9].



1-Katot granülleri 2-plaka anot 3-katodik kontak 4- elektrolit 5- katot taşıyıcı (10 mm) 6- tambur
Şekil 9. Yuvarlana Yığın Hücresi (Rollschichtzelle) [9]

4. GENEL DEĞERLENDİRME

Elektroliz sisteminin ekonomikliği enerji giderleriyle birinci dereceden ilgilidir. Bu ve bir önceki çalışmada tanımlanan çeşitli elektroliz hücrelerine ait teknolojik veriler Tablo 1’dedir.

Tablo 1. Çeşitli elektroliz hücrelerine ait tekno-ekonomik veriler [3,7,10].

Yöntem	Metal	Boyut	c_0 [ppm]	c_s [ppm]	v_R [l]	v_D [l/saat]	i [A/cm ²]	U_B [V]	η [%]
Eco Cell	Cu	End.	100	2	275	8000	0.059	12	65
Ç.D.H	Ag	End.	6000	4	200	12,5	-	5	15
Swiss Roll	Cu	Lab.	380	25	0,3	0,7	0.5×10^{-3}	1.5	38
A.Y.H	Cu	End.	77	5	192	7000	-	3	71
W.H	Ag	End.	81	0.4	40	6,9	-	6.5	0,5

Ç.D.H : Çubuklu Değirmen hücresi **A.Y.H** : Akışkan yatak hücresi **W.H** : Waelz hücresi

Farklı hücreleri birbirleriyle karşılaştırmak için bir başka yolda Tablo 2’de verilmiş olan değerlendirme kriterleri ışığında yapılabilir. Bu değerlendirme kriterleri; 1 m³ atıksuyun demetalizyonunda farklı yöntemlere ait enerji verimleri ve spesifik enerji tüketimleridir.

Tablo 2. Çeşitli elektroliz hücrelerine ait tekno-ekonomik veriler [7].

Yöntem	Es [kW/m ³]	β
Eco Cell	1,5	0,05
Ç.D.H ⁽¹⁾	50	0,01
Swiss Roll	1,23	0,22
A.Y.H ⁽²⁾	0,27	0,2
W. H ⁽³⁾	14,2	0,001

1 : Çubuklu Değirmen Hücresi 2 : Akışkan Yatak Hücresi 3 :Waelz Hücresi

SONUÇ

Elektroliz, ağır metal iyonu içeren çözeltilerden metal geri kazanımında kullanılan etkin yöntemlerden biridir. Düşük konsantrasyonda metal iyonu içeren çözeltilerin elektroliz yöntemi ile işlenmesi için elektroliz hücresinin bu amaca göre dizayn edilmesi gerekmektedir. Bu dizayn, demetalizasyon elektrolizini mümkün kılacak elektrokimyasal, kinetik ve hidrodinamik şartlar göz önüne alınarak yapılmalıdır.

Düşük konsantrasyonlu ağır metal iyonu içeren proses sularının demetalizasyon elektrolizinde kullanılan elektroliz hücre tiplerinin tanıtıldığı bu çalışmalarda (Özel Elektroliz Hücreleri I ve Özel Elektroliz Hücreleri II); tanıtılan hücre tipleri şu sınıflandırmaya göre yapılmıştır.

- a. *Büyük veya Büyültülmüş Elektrot Yüzeyle Elektroliz Hücreleri* (Swiss Rolle, Yığma Partikül Katotlu, Bipolar Katotlu Hücreler)
- b. *Yüksek Konveksiyonlu Elektroliz Hücreleri* (Kanal Hücresi, Silindir Katotlu Hücre)
- c. *Yüksek Konveksiyonlu ve Büyük veya Büyültülmüş Elektrot Yüzeyle Elektroliz Hücreleri* (Chemelec ve Reconwin Hücresi, Akışkan Yatak Elektroliz Hücresi, Waelz Hücresinin, Çubuklu Değirmen Hücresi, Çubuklu Değirmen Hücresi ve Yuvarlanan Yığın Hücresi)

Özel elektroliz hücrelerin birbirlerine göre avantajları-dezavantajları mevcuttur. Atık su işlenmesinde elektroliz yöntemini seçen firmalar, buna bağlı olarak hangi elektroliz sistemini kullanabileceklerini oluşturan atık su miktarlarına, atık suyun içerdiği maddelerin toplam konsantrasyonuna, işletmenin olanaklarına bağlı olarak belirlemelidirler.

Semboller ve Kısaltmalar

c_0 : Başlangıç metal iyon konsantrasyonu

c_s : Nihai metal iyon konsantrasyonu

v_R : Hücre hacmi

v_D : Elektrolit sirkülasyonu

E_s : Spesifik enerji tüketimi

i : Katodik akım yoğunluğu

β : Enerji verimi

U_B : Hücre Voltajı

η : Akım verimi

KAYNAKLAR

- [1] 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.
- [2] Scott, K., 1995. Electrochemical Processes for Clean Technology, The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- [3] Jüttner, K., Galla, U. and Schmieder, H., 2000. Electrochemical approaches to enviromental problems in the process industry, Electrochimica Acta, 45, 2575-2594
- [4] Graf, Hartinger, Lohmayer, Schwering, 1994. Abwassertechnik in der Produktion, WEKA Fachverlag, Augsburg
- [5] Pletcher, D. and Walsh, F. C., 1993. Industrial Electrochemistry, Blackie Academic & Professional, Londra, Glasgow
- [6] Kammel, R. und Lieber, H.W., 1978. Möglichkeiten zur Behandlung galvanischer Abwässer unter Vermeidung von Sonderabfällen, Teil 8: Metallrückgewinnung statt Schlammdeponie, Galvanotechnik, 69, 317-324.
- [7] Kreysa, G., 1981. Moderne Konzepte und Prozesse zur elektrochemischen Abwasserreinigung, Metalloberfläche, 35, 211-217.
- [8] Kammel, R. und Lieber, H.W., 1978. Möglichkeiten zur Behandlung galvanischer Abwässer unter Vermeidung von Sonderabfällen, Teil 9: Metallrückgewinnung statt Schlammdeponie, Galvanotechnik, 69, 317-324.
- [9] Hertwig, K., Bergmann, H. und Nieber, F., 1992. Die Wälzkathodenzelle-ein neuer Reaktortyp für die elektrochemische Abwasserreinigung (Teil 1), Galvanotechnik, 83, 1696-1701.
- [10] Ayres, R. U., 1997. Metals recycling: economics and enviromental implications, Resources, Conservation and Recycling, 21, 145-173.
- [11] Orhan G., Galvanoteknik Endüstrisi Atık Çözeltilerinin Yüksek Konveksiyonlu Elektroliz Hücrelerinde Demetalizasyonu, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Şubat 2001.