

T.C

177704

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTUSU
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DÜŞÜK KONSANTRASYONLU
DEĞERLİ AĞIR METALLERİN SULU
ORTAMLARLARDAN ELEKTROKİMYASAL
BİR METOD İLE GERİ KAZANILMASI

Aras GEZER
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Prof.Dr. Bülent KESKİNLER

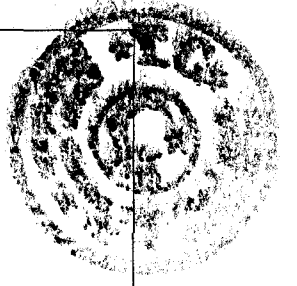
GEBZE

2006



GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ
ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU



Aras GEZER 'in tez çalışması, G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 03.06.2006 tarih ve 2006/1 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof.Dr.Bülent KESKİNLER

ÜYE

: Prof.Dr. Anatoly DİMOGLO

ÜYE

: Doç.Dr.Erhan DEMİRBAŞ

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 16.02.2006 tarih ve 2006/7 sayılı kararı.

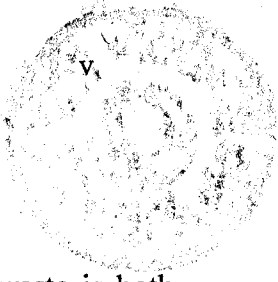
İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Metallerin endüstriyel atık sulardan verimli şekilde geri kazanılması veya giderilmesi endüstriyel ve mali açıdan önem teşkil etmektedir. Bu yüzden metal geri kazanımının ve arıtımının birleştirildiği teknolojilerin önemleri artmaktadır. Elektrokimyasal depolama (ED), konsantrasyonu düşük çözeltilerden, ağır metallerin ekonomik olarak geri kazanılması ve arıtılması için kullanılan elektrokimyasal bir tekniktir. Metallerin elektrokimyasal depolanması, gözenekli, iletken, yüksek yüzey alanına sahip katotlar ile yapılmaktadır. Genel olarak, bu katotlar iletken karbon keçe gibi, poroz iletken veya yarı iletken materyallerden yapılmaktadır.

Bu çalışmada, poliüretan köpüğün kimyasal oksidasyon polimerizasyon metodu ile iletkenleştirilmesiyle yeni, gözenekli, iletken katot elde edilmiştir. Daha ucuz olan bu iletken polimer katot, iletken karbon keçe ile karşılaştırılmıştır. 5, 10, 20, 50 mg/l Cu^{+2} konsantrasyonlarındaki çözeltiler, karbon keçe ve iletken polimerin katot olarak, platin elektrotun ise anot olarak kullanıldığı sürekli akışlı bir elektrolitik hücre içerisinde çalışılmıştır. Başlangıçta, elektrolit iletkenliği (16mS/cm-35mS/cm), pH (1-4), akış hızı (12-30 ml/min), hücre akımı (60-250 A/m²), gibi tüm parametreler karbon keçe katot ile çalışılmış ve her konsantrasyon için optimum elektrokimyasal depolama verimlerinin şartları bulunmuştur. Daha sonra 0.2 M Na_2SO_4 içeren tüm konsantrasyonlar, pH 2 de, 500 A/m² akımda 25 ml/dak akış hızında iletken polimer katot ile çalışılmış ve max. verimler hesaplanmıştır. 5 mg/l Cu^{+2} konsantrasyonu, 0,2 mg/l ye, 10 mg/l Cu^{+2} konsantrasyonu, 0,29 mg/l ye, 20 mg/l Cu^{+2} konsantrasyonu 0,33 mg/l ye, ve 50 mg/l Cu^{+2} konsantrasyonu 7,6 mg/l ye 150 dakikada indirilmiştir.

Bu çalışmada, ED deneyleri sırasında, iletken polimer katot ile %90 gibi bir verim elde edilmiştir. Bu sonuçlar, iletken polimer katodun, iletken karbon keçe yerine alternatif, gözenekli katot olarak kullanılabileceğini göstermiştir.



SUMMARY

Efficient recovery and removal of metal ions from industrial waste is both industrial and financially important. Technologies, which combine metal removal with metal recovery, thus of increasing importance. Electrodeposition is an electrochemical technique, which has been used for removal or recovery of metals from dilute solutions economically. Electrodeposition of metals was achieved with porous, high surface area and conductive cathode. Generally, this cathode is made of conductive or semi-conductive, porous organic materials such as carbon felt.

In this thesis study, a new porous, conductive organic cathode was improved which was obtained from polyurethane foam was rendered conductive with chemical oxidative polymerization method. This less expensive conductive polymer cathode was compared with carbon felt. 5, 10, 20, 50 mg/l Cu^{+2} solutions were operated in a continuous flow electrolytic cell where both cathode, carbon felt and conductive polymer composite cathode and platinum electrode was used as anode. Firstly, all parameters such as electrolyte conductivity (16mS/cm-35mS/cm), pH (1-4), flow rate (12-30 ml/min), cell current (60-250 A/m²) were with carbon felt cathode and optimum electrodeposition efficiency conditions were found for each concentration. Then each concentration which had 0.2 M Na_2SO_4 at pH 2, 500 A/m² and 25 ml/min flow rate was performed with conductive polymer cathode and max. efficiencies were determined.

5 mg/l Cu^{+2} concentration was reduced to 0,2 mg/l, 10 mg/l Cu^{+2} concentration was reduced to 0,29 mg/l, 20 mg/l Cu^{+2} concentration was reduced to 0,33 mg/l Cu^{+2} and 50 mg/l Cu^{+2} concentration was reduced to 7,6 mg/l in 150 minutes.

In this study %90 removal efficiency was obtained with conductive polymer cathode during electrodeposition experiments. This results showed that, conductive porous polymer cathode can be used for electrodeposition applications like an alternative porous cathode instead of carbon felt.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında, maddi ve manevi desteğini, bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen hocam, Sayın Prof. Dr. Bülent KESKİNLER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman ilgi ve destekleriyle yanımda olan, değerli hocalarım; Prof. Dr. Mehmet KARPUZCU'ya, Doç. Dr. Elif ERHAN'a, Yrd. Doç.Dr. Ahmet KARAGÜNDÜZ'e, ve Yrd. Doç.Dr Salim ÖNCEL'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma arkadaşlarım; Arş.Gör.Derya Yüksel KÖSEOĞLU'na, Arş.Gör. Aytuğ SİVASLIGİL'e, Arş.Gör. Şeyda KORKUT'a, Arş.Gör. Banu BAHŞİ'ye oluşturdukları çalışma ortamı, fikir ve yardımları için ayrı ayrı teşekkür ederim.

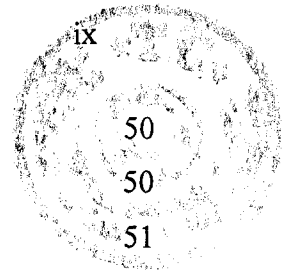
Hayatım boyunca her zaman yanımda olan, destek ve sevgileri hiç tükenmeyen çok değerli aile fertlerim, babam Sayın Ehliman GEZER'e, annem Ayşe GEZER'e ve abim Arda GEZER'e sonsuz teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. AĞIR METALLERİN VE ÇEVRESEL ÖNEMİ	3
2.1. Ağır Metal Nedir?	3
2.2. Ağır Metaller ve Toksidite	3
2.3. Ağır Metal Kirliliğinin Kaynakları	4
2.4. Ağır Metal Giderim Metotları	8
2.4.1. Hızlı karıştırma –Çöktürme-Filtrasyon-Çamur Giderme	8
2.4.1.1. Metallerin Hidroksit Formunda Çöktürülmesi	8
2.4.1.2. Hızlı Karıştırma	11
2.4.1.3. Çöktürme	11
2.4.1.4. Filtrasyon	12
2.4.1.5. Çamur Arıtımı	12
2.4.2. Ters Osmoz	13
2.4.3. İyon Değişirme	14
2.4.4. Buharlaştırarak Geri Kazanım	15
2.4.5. Aktif Karbon Absorbsiyonu	15
2.4.6. Ultrafiltrasyon	16
2.4.7. Elektrodializ	16
2.4.8. Biyosorbsiyon	17
3. ELEKTROKİMYASAL ATIKSU ARITIM PROSESLERİ	20
3.1. Elektrooksidasyon Prosesi ve Uygulamaları	20
3.1.1. Dolaylı Elektrooksidasyon Prosesi	21
3.1.2. Direk Anodik Oksidasyon	21
3.2. Elektrokoagülasyon	22

3.3. Elektroflotasyon	26
3.4. Elektrokimyasal Depolama Metodu	26
3.4.1. Elektrolitik Hücre İçerisinde Katot Üzerindeki Depolanmayı Etki	
Eden Faktörler	27
3.4.1.1. Ortamın pH sı	27
3.4.1.2. Ortamın İletkenliği	28
3.4.1.3. Depolanacak Metalin Türü	28
3.4.1.4. Akım Yoğunluğu	28
3.4.2. Elektrokimyasal Depolama Teknikleri ve Uygulamaları	29
3.4.2.1. Elektrolitik Anodizasyon	29
3.4.2.2. Elektrokimyasal Kazanım	30
3.4.2.3. Elektrokimyasal Formlaşma	30
3.4.2.4. Elektrokimyasal Kaplama	30
3.4.3. Uygulanan Reaktör Tipleri	31
3.4.4. Elektrot Materyali	35
3.4.4.1. İletken Polimerler	36
3.4.4.2. İletken Polimerlerin Hazırlama Prosedürleri	37
3.5. Uygulama Alanları	38
4. MATERİYAL – METOT	39
4.1. Materyal	39
4.1.1. Bakır	39
4.1.2. İletken Keçe	41
4.1.3. Platin Levha	42
4.1.4. Kimyasal Maddeler	42
4.1.5. Deney Düzenegi	42
4.2. Metot	44
4.2.1. Bakır içelikli Elektrolit Çözeltinin Hazırlanması	44
4.2.2. Bakır Analizi	45
4.2.3. İletken Poliüretan Köpüğün Hazırlanması	45
4.2.4. Deneylerin Yapılışı	47
4.2.4.1. İletken Karbon Keçe İle Yapılan Çalışmalar	47
4.2.4.2. İletken Polimer İle Yapılan Çalışmalar	48
4.2.5. Demir Analizi	48



5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. ED Sistemi İçin Uygun Anot Seçimi İle ilgili Deneyler

5.2. Karbon Keçe Katot ile Yapılan Deneylerden Elde Edilen Veriler

5.3. İletken Polimer ile Yapılan Deneylerden Elde Edilen Verilerin

Karşılaştırılması

5.4. Kinetik Hesaplamalar

6. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

KAYNAKLAR

ÖZGEÇMİŞ

50

50

51

59

61

66

69

73

ŞEKİLLER DİZİNİ



<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>	
2.1	Metallerin Hidroksit Formda Çöktürülmesi	9
2.2	Farklı pH larda Bakır Hidroksitin Teorik Çözünürlüğü	9
2.3	Farklı pH larda Gümüş Hidroksitin Teorik Çözünürlüğü	10
2.4	Farklı pH larda Nikel Hidroksitin Teorik Çözünürlüğü	10
2.5.	Metal Hidroksitlerden Flok Oluşumu	11
2.6.	Metal Hidroksit Partiküllerin Çöktürülmesi	11
2.7.	Metal Hidroksit Partiküllerin Filtreden Geçirilmesi	12
2.8.	Ters Osmoz Membran Tipleri	14
3.1	Elektrokimyasal Hücre	27
3.2.	Tank Hücre	31
3.3.	Elektrot Düzenlemeleri	32
3.4.	Filtrepres Reaktör	32
3.5	Döner Silindirik Elektrot	33
3.6	Pompa Hücre	33
3.7	Akışkan Yataklı Reaktör	34
3.8.	Döner Yataklı Elektrot	34
3.9.	Dolgu Yataklı Reaktör	35
4.1.	Deney Düzeneği	43
4.2.	Polipirolün Hazırlanma Basamakları	46
5.1.	Fe ⁺² İçin Kalibrasyon Eğrisi.	50
5.2.	Farklı pH değerlerinde Anodun Çözünmesinden Gelen Fe ⁺² Miktarı	51
5.3.	50 mg/l Cu ⁺² İçerikli Elektrolit Çözeltinin Farklı Akımlarda Karbon Keçe Katot Üzerindeki Depolanma Verimleri	53
5.4.	5 mg/l Cu ⁺² İçerikli Elektrolit Çözeltinin Farklı pH larda Karbon Keçe Katot Üzerindeki Depolanma Verimleri	54
5.5.	5 mg/l Cu ⁺² İçerikli Elektrolit Çözeltinin Farklı Debilerde Karbon Keçe Katot Üzerindeki Depolanma Verimleri	55
5.6.	10 mg/l Cu ⁺² İçerikli Elektrolit Çözeltinin Farklı pH larda Karbon Keçe Katot Üzerindeki Depolanma Verimleri	55



5.7.	10 mg/l Cu^{+2} İçerikli Elektrolit Çözeltinin Farklı Debilerde Karbon Keçe Katot Üzerindeki Depolanma Verimleri	56
5.8.	50 mg/l Cu^{+2} İçerikli Elektrolit Çözeltinin Farklı pH larda Karbon Keçe Katot Üzerindeki Depolanma Verimleri	57
5.9.	50 mg/l Cu^{+2} İçerikli Elektrolit Çözeltinin Farklı Debilerde Karbon Keçe Katot Üzerindeki Depolanma Verimleri	57
5.10.	5 mg/l Cu^{+2} konsantrasyonunda İletken Polimer Katottaki ve Karbon Keçe Katottaki Depolanma Verimleri	59
5.11.	10 mg/l Cu^{+2} konsantrasyonunda İletken Polimer Katottaki ve Karbon Keçe Katottaki Depolanma Verimleri	60
5.12.	20 mg/l Cu^{+2} konsantrasyonunda İletken Polimer Katottaki ve Karbon Keçe Katottaki Depolanma Verimleri	60
5.13.	50 mg/l Cu^{+2} konsantrasyonunda İletken Polimer Katottaki ve Karbon Keçe Katottaki Depolanma Verimleri	61
5.14.	5 mg/l Cu^{+2} Konsantrasyonda Karbon Keçe Katodun Cu^{+2} Depolama Hız Sabiti	62
5.15.	10 mg/l Cu^{+2} Konsantrasyonda ile Karbon Keçe Katodun Cu^{+2} Depolama Hız Sabiti	62
5.16.	20 mg/l Cu^{+2} Konsantrasyonda ile Karbon Keçe Katodun Cu^{+2} Depolama Hız Sabiti	63
5.17.	50 mg/l Cu^{+2} Konsantrasyonda ile Karbon Keçe Katodun Cu^{+2} Depolama Hız Sabiti	63
5.18.	5 mg/l Cu^{+2} Konsantrasyonunda, İletken Polimer Katodun Cu^{+2} Depolama Hız Sabiti	64
5.19.	10 mg/l Cu^{+2} Konsantrasyonunda, İletken Polimer Katodun Cu^{+2} Depolama Hız Sabiti	64
5.20.	20 mg/l Cu^{+2} Konsantrasyonunda, İletken Polimer Katodun Cu^{+2} Depolama Hız Sabiti	65
5.21.	50 mg/l Cu^{+2} Konsantrasyonunda, İletken Polimer Katodun Cu^{+2} Depolama Hız Sabiti	65

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge

Sayfa

2.1	Dünya Sağlık Teşkilatı(WHO), A.B.D. ve Hollanda İçme Suyu Standartları	6
2.2	Ağır Metal Sanayi Atık Su Deşarj Limitleri	7
4.1	Bakır Elementinin Fiziksel Özellikleri	40
4.2	Karbon Keçe Elektrotun Fiziksel Özellikleri	41



1. GİRİŞ

Her yıl yüksek miktarlarda organik ve inorganik madde, insan faaliyetleri sonucu doğaya salınmaktadır. Bu kirleticiler bazen bilerek ve düzenli olarak salınmakta (endüstriyel emisyonlar gibi), bazıları ise kazara olmaktadır.(Kimyasal veya yağların dağılması gibi)

Birçok endüstriler, elektro kaplamacılık ve cevher içerikli işletmelerin çıkış suları yüksek değerlerde uranyum, krom, civa, bakır gibi ağır metal içermektedirler. Arıtılmamış bu tip sanayi çıkış suları doğaya salındıklarında, zararlı etki yapmaktadır. Ağır metaller, teknolojinin gelişmesi ve endüstriyel faaliyetler sonucu, toksiditeleri, besin zincirinde oluşturdıkları birikim ve karalılıklarından dolayı, doğaya ve insan yaşamına karşı tehdit oluşturmaya başlamışlardır.

Metaller, tüm aerobik ve bazı anaerobik mikroorganizmalar için yararlı elementlerdir. Buna rağmen, bakır, kurşun, civa, krom gibi bazı ağır metallerin geniş miktarları insan sağlığına ciddi etkiler göstermektedirler. İnsan vücudu ne ağır metalleri bünyesinde üretebilmekte, ne de vücuda çeşitli yollarla alınmış ağır metalleri parçalayabilmektedir. Sonuç olarak bu metalleri iç organları içerisinde depolanmaktadırlar. Vücut içerisindeki uzun vadeli geniş depolanmalar, ters reaksiyonların gerçekleşmesini veya ciddi hasarların meydana gelmesini sağlayacaktır.

Doğadan, ağır metallerin giderilmesi için kullanılan geleneksel metotlar genel olarak, pahalı ve de arıtım sırasında oluşan toksik yan ürünlerinden dolayı risk teşkil etmektedirler.

Çıkış sularındaki metal iyonlarının giderimi için önerilen ve uygulanan giderim metotları ticari olarak pratik değildir. Hemen hemen hepsinde maliyetli arıtımlarında meydana gelen çamurların arıtım sıkıntısı ortaya çıkmaktadır. Örneğin klasik arıtım metotlarından iyon değiştirme, kimyasal çöktürme, buharlaştırarak geri kazanım gibi metotlar çoğu zaman etkisiz ve/veya maliyeti yüksek olabilmektedirler.

Metal arıtımında ve/veya geri kazanımında geliştirilen en önemli gelişme düşük konsantrasyonlu (1-100 mg/l) metal içerikli atık suların arıtılması ve geri kazanılması veya yüksek konsantrasyonlu metal içerikli atık suların çok düşük konsantrasyonlara indirgenerek arıtılmasıdır.

Düşük konsantrasyonlu metal içerikli atık suların arıtılması, ekolojik ve ekonomik bakış açısıyla bakıldığında, endüstriler için önemli bir sorun teşkil etmektedir. Bu güne kadar çoğu metal endüstrileri muhtemel teknikler kullanmışlardır, fakat elektrokimyasal arıtım proseslerinin uygulanması sırasında kirlilik oluşturabilecek hiçbir yan ürünün oluşmaması nedeniyle, elektrokimyasal arıtım tekniklerine ilgi artmıştır. Bu elektrokimyasal metotlar arasında, basit ekipmanlar ve işletme şartları gerektiren, arıtım çıkışı renksiz, kokusuz ve berrak olan, yüksek kimyasal giderimine sahip ve çamur oluşumu görülmeyen elektrokimyasal depolama (ED) tekniğinin cazip bir arıtım tekniği olarak ilgi çekmektedir [Windeer et.al., 1998]

ED tekniği, ağır metal gideriminin sağlanmasını redoks reaksiyonlarına bağlı kalınarak gerçekleştirmektedir. Bu teknikteki en büyük ilgi çeken nokta, gözenekli üç boyutlu organik iletken ve/veya yarı iletken malzemelerin katot elektrot olarak kullanılarak, çok düşük konsantrasyonlardaki ağır metallerin, ekonomik şekilde geri kazanılmasının ve aynı zamanda bu tip endüstriyel atık suların arıtılmasının başarılı şekilde yapılmasını sağlanabilmesidir. Bu elektrotların çok yüksek yüzey alana sahip olması ve elektrolit çözeltinin bu elektrotlardan geçerken türbülans akımının oluşması önemli şekilde elektrot yüzeyine kütle transferinin oluşmasını sağlamaktadır. [Stavart et.al., 1999]

Bu çalışmada, ED tekniği kullanılmak üzere, yeni bir iletken, gözenekli, organik katot geliştirilmiştir. Geliştirilen bu katodun ana yapısı, yalıtkan özelliğe sahip poroz poliüretan köpük olup, kullandığımız polipirol kimyasal oksidasyon metodu ile poliüratan köpük içerisinde iletken monomer olan pirolün polimerizasyonu gerçekleştirilerek, iletken poroz kompozit elde edilmiştir. Bu katot ile yapılan ED çalışmaları ile ED tekniğinde genel olarak kullanılan, iletken, yanabilir özelliklerinin yanında oldukça pahalı bir katot olan gözenekli, karbon keçe ile yapılan ED çalışmalarının karşılaştırılması yapılmıştır.

2. AĞIR METALLERİN TANIMI VE ÇEVRESEL ÖNEMİ

2.1. Ağır Metal Nedir?

Ağır metallerin profesyonel ve amatör anlamda çok yaygın kullanım alanları olsa da bilimsel temelleri veya kimyasal tanımları yoktur. Buna rağmen temel istisnalar dışında spesifik gravitesi beşten büyük olan elementler ağır metal olarak adlandırılmaktadır. Daha sonradan United Environmental Protection Agency ın (USEPA) yüksek kirlilik listesinde toksik element olarak belirtilmişlerdir. Ağır metaller önemli bir çevresel kaygı olarak belirtilmekte ve de hafif alkali ve toprak alkali metallerin varlığı ise aynı grup üzerinde gösterilmektedir.

Olaya kimyasal bir bakış ile bakıldığında, ağır metallerin, madene benzer şekilleriyle beraber geçiş elementlerini oluşturduğunu söyleyebiliriz. (Arsenik ve selenyum) Bu metaller diğer alkali metallerden ve Ca, Na gibi metallerden daha yüksek graviteye sahiptirler ve hava, toprak ve sulu ortamlarda farklı oksidasyon basamaklarına sahiptir. [USEPA, 1980]

2.2. Ağır Metaller ve Toksidite

Ağır metallerin güvenli olarak kullanılması için, bu metallerin kimyasal prensiplerinin anlaşılması, önceden bilinmesi gereken temel amaçlardandır. Böylece istenilen bir sistemin sınıflandırılması, periyodik cetveldeki elementleri referans alınarak yapılabilir.

Metaller ortak olarak genel özelliklere sahip olsalar da, her biri biyolojik ve toksikolojik özelliklerinin hesaplanmasında, farklı fizikokimyasal özellikler ortaya koymaktadırlar. Ayrıca her birinin doğal döngü sırasında hareketleri çok farklıdır.

Sadece bu da değil, her bir metal çok geniş aralıkta bulunan bileşiklerin ve en ufak çeşit çeşit özelliklerinin içerisinde varolmaktadır. Örneğin; toksidesi çok az olan kalay ile özellikle deni istiridyesi ve salyangozlarına yüksek toksidite gösteren tribütilkalay arasında hiçbir benzerlik yoktur. Bunun yanında paslanmaz çelik içerisinde bulunan toksik olmayan krom ile akciğer kanserine neden olan krom iyonun arasında benzerlik görülmemektedir. Toksidite, ağır metaller arasındaki farklılıklara, metaller ve bileşiklerinin kimyasal özellikleri ve organizmaların biyolojik özellikleri üzerinde yarattıkları risklere ve organizma bünyesindeki birikimlerine bağlıdır.

Bunların kısa ve uzun vadeli toksik etkilerinden dolayı, yasalar doğrultusunda, içme sularında, evsel ve endüstriyel sularda müsaade edilebilir max. konsantrasyonda düzenlenmesi gerekmektedir. Ayrıca kadmiyum, civa, kurşun cevherleri istisna olarak mikro besin maddesi olarak ihtiyaç duyulmaktadır. Canlı hücreleri için kullanışlı ve faydalı içerikleri vardır. Bu elementlerin toksidite etkisi, geniş anlamda konsantrasyonun bir etkisidir. Bu elementlerin faydalı ve besinsel değerleri, kritik dozajlardan daha da düşüktür. Fakat konsantrasyonun artmasıyla, toksik inhibitör etkisi artmaktadır. Başlangıçta her bir ağır metalin toksik konsantrasyonu birbirinden farklıdır ve her bir metalin içinde bulunduğu fiziksel etkilerle kimyasal özellikleriyle toksik değerleri değişmektedir. Buna karşılık zararlı ağır metallerin tüm konsantrasyonlarında inhibitör etkisi görülmektedir. [Duffus, 2002]

Ağır metaller ile ilgili bir başka önemli risk, bu maddelerin uzun vadede toprakta birikim yapmasıdır. Ağır metaller, toprağın adsorbsiyonu, kimyasal reaksiyon ve iyon değişimi sonucu toprakta tutulur. Genel olarak, çinko, bakır ve nikel toplam ağır metallerin büyük bir kısmını teşkil eder. Sıvı atıkların yüzey altına sızdırılmasında, ağır metallerin yeraltı suyuna karışma ihtimali mutlaka göz önünde tutulmalıdır. Bu durumda yeraltı suyunun en az 4.50 m derinde olması gerekir.

2.3. Ağır Metal Kirliliğinin Kaynakları

Ağır metaller yerküreyi geniş ölçekte zarar vermektedir. Yüksek konsantrasyonlarda ağır metallerin yayılmasıyla, yerküre boyunca karmaşık ve

zararlı etkiler meydana gelmektedir. Volkanik, metamorfolojik, çökelti kayalar ağır metal içermektedirler. Ağır metaller hava vasıtasıyla yeryüzüne kayalardan bu şekilde yayılmaktadırlar. Çözünmüş halde ve ya partikül halde bulunan ağır metaller bu şekilde, denizlerde, göllerde, akarsularda ve toprakta çökelti halinde birirmektedirler. Ayrıca volkanik etkinliklerin sırasında atmosfere ağır metal salınmaktadır.

Son iki yüzyıl boyunca yukarıda anlatılan doğal yollarla yayılan ağır metalin üzerine birde, insan aktiviteleri sonucu salınan ağır metal kirliliği de eklenmiştir.

Maden endüstrisi, demir, kurşun, bakır, nikel gibi ticari değeri yüksek olan metalleri, kaynağında bulup, oradan bu madenlerin çıkarılması sağlanmaktadır. Bu arada yapılan, taşıma, tasfiye ve üretim işlemlerinde ağır metal kirliliği meydana gelmektedir.(Tipik olarak bacalardan ve tesis atık sularından meydana gelmektedir.) Bunların yanında bu metallerden üretilen ürünleri kullanılırken de toksik ağır metal açığa çıkmaktadır. Örneğin gaz yağına eklenen kurşun ile araç motorlarının verimini arttırılmaktadır. Fakat bu kurşun içerikli yakıtın kullanılması ile eksoz gazları sayesinde geniş bir alana uçucu, yüksek toksiditeli ağır metaller salınmaktadır. Ayrıca uzun zamanlardan beri içerisinde ağır metal bulunan zirai pestisitler tarım alanlarına sprey şeklinde püskürtülmekte, bu sırada ağır metal göl, akarsu ve sahil sularına karışmaktadır.

Metaller, birçok ev için gerekli, ortak ürünlerde kullanılmaktadır. Örneğin, civa, saat, batarya ve florosan lambaları gibi elektrikli aletlerde kullanılmaktadırlar. Civanın termometrelerde kullanılması Kuzey Amerika da durdurulmuştur. Diğer ağır metaller, otomobillerde, ev aletlerinde, boya endüstrisi, fotoğraf filmleri ve kimyasallarında kullanılmaktadır. Bu ürünler kullanıldıktan sonra arazi dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadırlar. Çevreye ağır metal salınmasının diğer bir nedeni ise korozyondur.

İnsan aktiviteleri, dolaylı olarak doğal yollar vasıtasıyla çevredeki ağır metal miktarını arttırmaktadır. Örneğin asit yağmurları, akarsu ve nehirleri daha asidik hale getirmektedir.

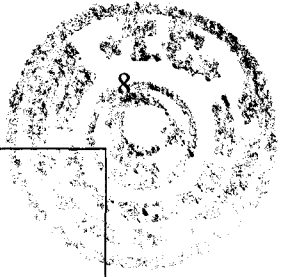
Böylelikle bu sular, kayaçları ve toprakları aşındırabildiği için kolaylıkla ağır metaller sulara karışmaktadırlar. Endüstriyel faaliyetler, doğal prosesler ile salınan ağır metallerle birleşerek göl ve nehir yüzeylerinde tabakalar meydana getirmektedirler. Bu olayları, yeryüzündeki farklı yerlerindeki uzun gözlemler sonucunda doğal proseslerden kaynaklanan ağır metal konsantrasyonları ile insan aktiviteleri sonucu salınan ağır metal konsantrasyonlarını birbirinden ayırt edebiliriz. [Percy, 2004]

Çizelge 2.1 Dünya Sağlık Teşkilatı(WHO), A.B.D. ve Hollanda İçme Suyu Standartları

Toksik Maddeler		WHO			A.B.D.			Hollanda
		Beynelmilel		Avrupa	USPHS		SDWA	DWA
Madde		Standart	Hedef	Standart	Standart	Hedef	Standart	Satndart
Arsenik	mg/l	0.05	-	0,05	0,05	0,01	0,05	0,2
Baryum	mg/l	-	-	-	1	-	1	-
Kadmiyum	mg/l	0,01	-	0,01	0,01	-	0,01	-
Krom (6 değerlik)	mg/l	-	-	0,05	0,05	-	0,05	0,05
Siyanür	mg/l	0,05	-	0,05	0,2	-	0,2	0,01
Kurşun	mg/l	0,1	-	0,1	0,05	-	0,05	0,1
Magnezyum	mg/l							
Çinko	mg/l	15	5	5	-	5	-	-
Bakır	mg/l	1,5	0,05	0,05	-	1	-	-
demir	mg/l	1,0	0,1	0,1	-	0,3	-	-
Mangan	mg/l	0,5	0,05	0,05	-	0,05	-	-
Amonyum	mg/l	-	-	0,05	-	-	-	-

Çizelge 2.2 Ağır Metal Sanayi Atık Su Deşarj Limitleri (Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 2003)

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAAT	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAAT
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	mg/l	200	100
ASKIDA KATI MADDE (AKM)	mg/l	120	50
YAĞ-GRES	mg/l	20	10
AMONYUM AZOTU (NH ₄ -N)	mg/l	100	-
NİTRİT AZOTU (NO ₂ -N)	mg/l	10	5
AKTİF KLOR	mg/l	0,5	-
SÜLFÜR (S ²⁻)	mg/l	2	-
TOPLAM KROM*	mg/l	2	1
KROM Cr+6 *	mg/l	0,5	0,5
KURŞUN (Pb)*	mg/l	2	1
TOPLAM SİYANÜR (CN)*	mg/l	0,5	0,1
CİVA (Hg)*	mg/l	0,05	0,01
KADMİYUM (Cd)*	mg/l	0,5	0,1
ALÜMİNYUM (Al) *	mg/l	3	2
DEMİR (Fe)*	mg/l	3	-
FLORÜR (F)*	mg/l	50	30



BAKIR (Cu)*	mg/l	3	1
NİKEL (Ni) *	mg/l	3	2
ÇİNKO (Zn) *	mg/l	5	3
GÜMÜŞ (Ag) *	mg/l	0,1	-
BALIK BİODENEYİ (ZSF)	mg/l	10	-
Ph	mg/l	6-9	6-9

(*) Bu parametrelerden hangilerinin atık suda bulunması bekleniyorsa, onların analizleri yapılmalıdır. Aksi taktirde bunlar dışındaki parametreler analiz edilerek, tabloda verilen değerlere uygunlukları kontrol edilmelidir.

2.4. Ağır Metal Giderim Metotları

2.4.1. Hızlı karıştırma-Çöktürme-Filtrasyon-Çamur Giderme

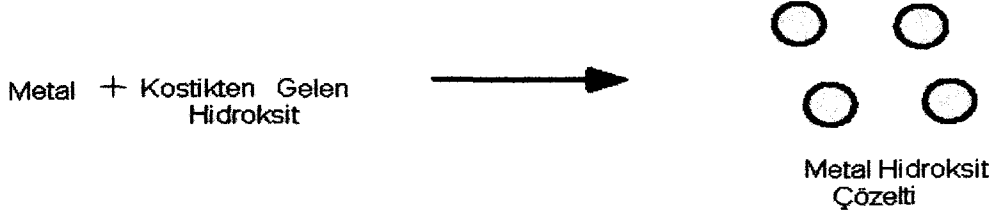
2.4.1.1. Metallerin Hidroksit Formunda Çöktürülmesi

Atık su içerisindeki metaller, arıtım proseslerine girdiğinde, sulu ortam içerisinde çözünmüş, stabil halde ve çamur formuna dönüşümü zor olan kirletici durumdadırlar. Ağır metallerin çöktürülerek giderilmesinde en önemli gaye pH ın (hidroksit iyon konsantrasyonu) ayarlanmasıdır. Bu sayede ağır metaller çöktürülerek, çamur haline gelecek ve bu şekilde arıtılması daha kolay olacaktır.

Ağır metallerin çöktürülmesi başlıca iki faktöre bağlıdır. Birincisi, atık suyun içerisindeki metal konsantrasyonu, ikincisi ise atık suyun pH sıdır.

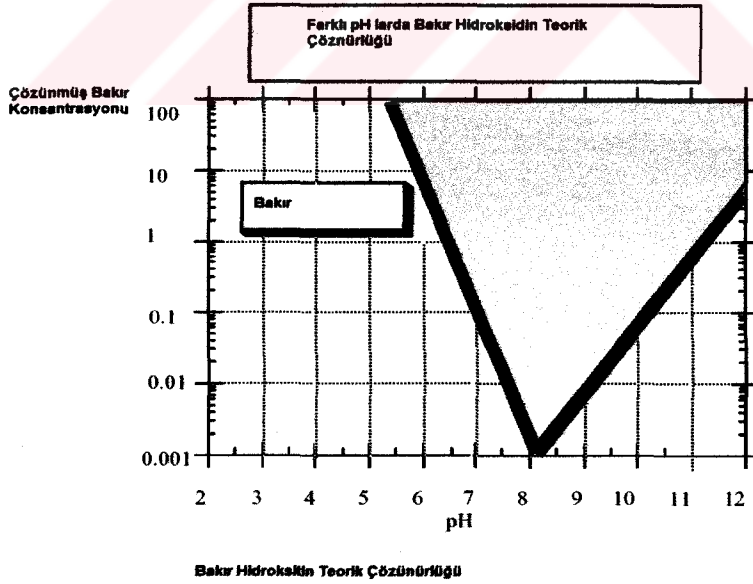
Ağır metaller genel olarak atık su içerisinde düşük konsantrasyonlarda bulunmakta (1-100 mg/l) ve bu tip atık suların pH sı nötr ve asidiktir. (pH < 7) Bu iki

faktörün ağır metal arıtımında dezavantajları vardır. Fakat ağır metal içeren atık suya kostik ilave edilince metaller hidroksil iyonları ile reaksiyona girerek, çökelirler ve çamur haline dönüşürler.

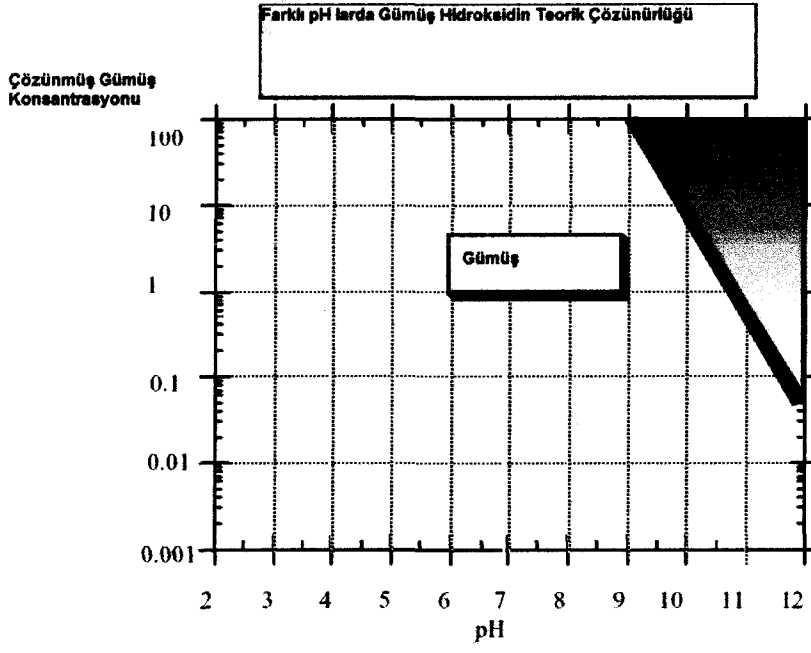


Şekil 2.1. Metallerin Hidroksit Formda Çöktürülmesi

Şekil 2.2, 2.3, 2.4 de, bazı metallerin çökelmesinin pH ya göre değişimini göstermektedir. Y ekseninde atık su içerisindeki ağır metal konsantrasyonunu mg/l cinsinden belirtmektedir. Bu grafiklerdeki alanlar atık sularda metallerin çözünmüş halde ve ya çökelti halinde olduklarını göstermektedir. Grafik alanlarını sınırlayan koyu çizgilerin üstündeki gölge metallerin hidroksit şeklinde çöktüğü kısımlardır. Bu kısımlar çökelme bölgesi olarak ayrılmaktadır.

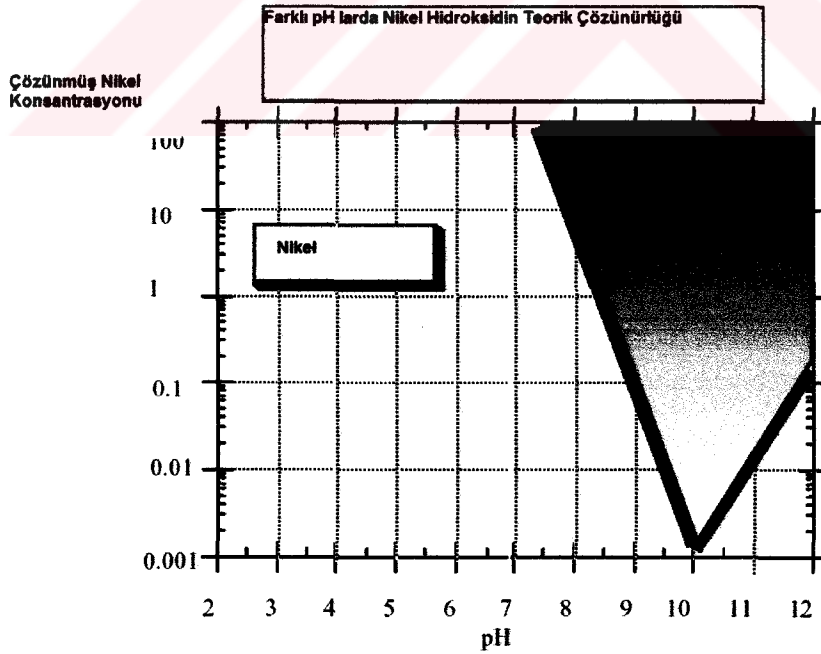


Şekil 2.2. Farklı pH larda Bakır Hidroksit'in Teorik Çözünürlüğü



Gümüş Hidroksidin Teorik Çözünürlüğü

Şekil.2.3. Farklı pH larda Gümüş Hidroksitin Teorik Çözünürlüğü



Nikel Hidroksidin Teorik Çözünürlüğü

Şekil.2.4. Farklı pH larda Nikel Hidroksitin Teorik Çözünürlüğü

2.4.1.2. Hızlı Karıştırma

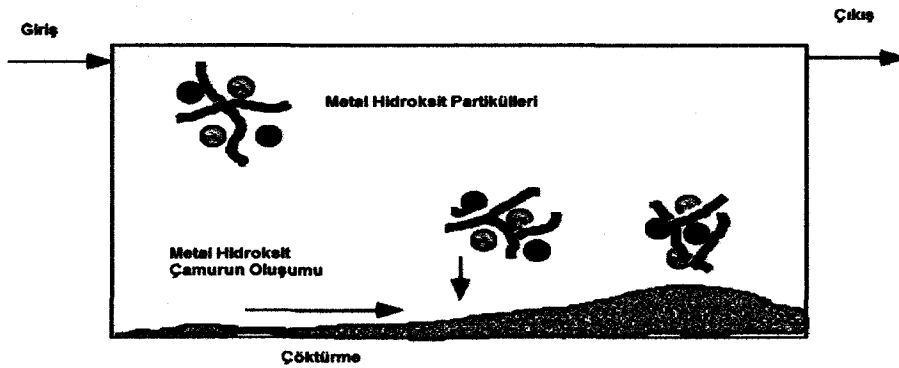
Bu hızlı karıştırmanın asıl amacı, metal iyonlarının hidroksit formuna dönüşebilmesi için pH ayarlaması yapılmasıdır. Kostik ilavesinden sonra alüminyum ve ya demir tozları ya da organik polimerler (koagülantlar) eklenir. Bu polimerler metaller ile reaksiyona girerler. Polimer içindeki metaller giderek karmaşık bir yapı oluşturarak flok oluşumuna neden olurlar. Bu oluşum şekil 2.5'de çok güzel açıklanmıştır.



Şekil.2.5. Metal Hidroksitlerden Flok Oluşumu

2.4.1.3. Çöktürme

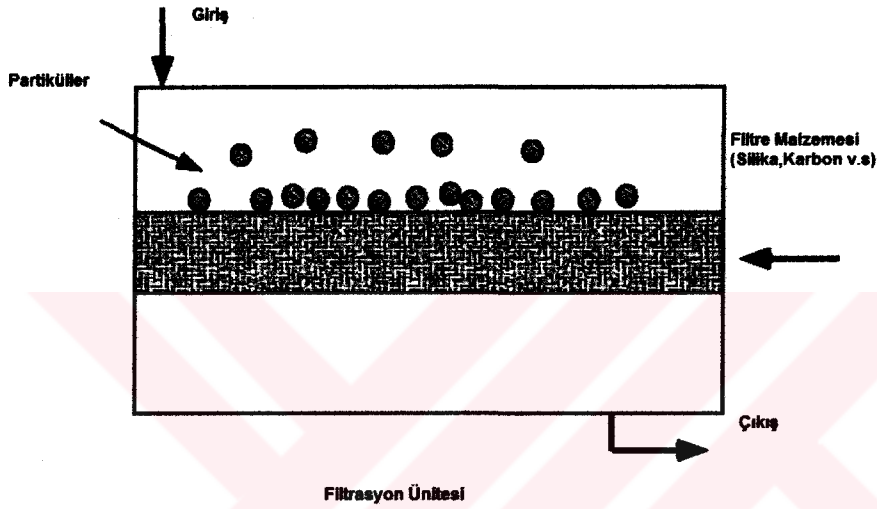
Polimer içerisini sarmaya başlayan partiküllerden oluşan flokların ağırlığı sudan fazladır ve çökmeye başlarlar. Bu işlem çöktürme tanklarında meydana gelmektedir. Çöktürme tankları koagülasyon tanklarının aksine hiçbir karıştırma işlemi yoktur ve sakin bir akış mevcuttur. Çöktürme tankında atık suyun pH sı 9 civarında olmalıdır. Böylece çöken metallerin tekrar çözünmesi engellenmiş olur. Tankta tam verimin sağlandığı kalış süresi 1,5-3 saat arasında değişmektedir.



Şekil. 2.6. Metal Hidroksit Partiküllerin Çöktürülmesi

2.4.1.4. Filtrasyon

Çöktürme işleminden sonra ağır metal içerikli atık sular çöktürme tankına alınmaktadır. Filtrasyon, çökmemiş partiküllerin giderimi için uygulanmaktadır. Filtrasyon birimi, silika, kum, karbon, çift atomlu topraktan oluşabilmektedir. Partiküller filtrasyon malzemesinden filtre edilerek suyun temizlenmesi sağlanmaktadır. Filtrasyon ünitesi metal gideriminin son basamağıdır, deşarjdan önce pH'nın indirilmesi gerekiyorsa pH ayarlanarak, deşarj işlemi yapılır.



Şekil .2.7. Metal Hidroksit Partiküllerin Filtreden Geçirilmesi

2.4.1.5. Çamur Arıtımı

Ağır metallerin çöktürülme ünitesinde meydana gelen (az da olsa filtrasyon işlemi sırasında da oluşmaktadır.) çamurların periyodik olarak arıtılması gerekmektedir. Çamurların içerisindeki fazla suyun alınması için susuzlaştırma ünitesine gönderilmektedir. Susuzlaştırma ünitesinden gelen su içerisinde tamamen ağır serbest ağır metal olup olmadığı belli olmadığı için bu üniteden gelen çıkış suyu tekrar karıştırma tankına geri gönderilir. Susuzlaştırma ünitesinden çıkan toprak, tamamen çöktürülmüş metal hidroksit ihtiva etmektedir. Bu çamur ise tehlikeli atık olarak nitelendirilip, deponi sahalarına ve ya yakma ünitelerine gönderilmektedir.

[Ayres, 1994]

2.4.2. Ters Osmoz

Ters osmoz sistemlerde katyon ve anyon gibi iyonik yapılı, boyutları 0.0001-0.001 μm olan ve suda çözünür halde bulunan maddeleri gidermek mümkündür. Bu özelliklere dayanarak ters osmoz ile ağır metal giderimi yapılabilir.

Su, oda sıcaklığında (20-30 °C) doğadaki en küçük sıvı molekülü maddelerden biridir. Ters osmoz sistemler özellikle suda çözünür halde bulunan sudan daha büyük molekülü maddeleri reddeder. Ters osmoz sistemlerindeki yarı geçirgen membran suda çözünür halde bulunan safsızlıkları tutabilir. Ters osmoz işlemini tanımlamadan önce osmoz olayını anlamak gereklidir. Suda farklı miktarda çözünmüş maddeler içeren iki farklı konsantrasyondaki çözelti yarı geçirgen bir membranla ayrıldığı zaman osmoz olayı gerçekleşir. Bazı maddeler membran arasından geçerken bazıları reddedilir. Suda çözünmüş halde bulunan maddelerin osmotik basıncı, seyreltik bölgeden yoğun bölgeye suyu geçirerek suyun seyrelmesine neden olur. Membranın iki tarafında çözeltilerin konsantrasyonu eşit olunca geçiş durur.

Ters osmoz sistemlerinde pompalama kapasitesi ve işletme basınçları için gerekli enerji 2.4-4.5 kWh/m³ ve besleme suyu akış hızı 1.2-76.2 cm/sn arasında değişir. Plate ve frame sistemler yüksek, hollow fine fiber modeller düşük hızlarda çalışırlar. Membran yüzeyinde konsantrasyon polarizasyonunu minimize etmek için türbülans akım gereklidir.

Ters osmoz ile kaplama banyolarından çıkan atık suların içerisindeki değerli metallerin geri kazanılmasına olan talep gün geçtikçe artmaktadır. Özellikle pH 7 ye yakın nikel çözeltilerden nikelin giderimi için bu proses sıkça kullanılmaktadır. Pahalı nikel kimyasallarının bu yolla geri kazanılması ekonomik olmaktadır. Genellikle ters osmoz ile arıtılan su, durulma banyolarına geri döndürülmekte olup, kaplama banyosundaki kaplama işleminde kullanılan tuzlar yoğun hale gelmektedir. Şekil 2.8'te nikel içeren atık suların değişik ters osmoz sistemleri ile arıtımı gösterilmiştir. Bu sistemlerde borik asit kullanılan membrandan geçmektedir. [Patterson,1985]

Membran Tipi Performans	Banyo Tipi	Toplam	Düşünceler
Polyamid	Nikel Sülfamat	İyi	pH>2.5
	Nikel Floraborat	Orta	pH>2.5
	Elektrolitik Nikel	İyi	-
Selüloz Asetat	Nikel Sülfomat	İyi	-
	Nikel Floraborat	İyi	-

Şekil 2.8. Ters Osmoz Membran Tipleri

2.4.3. İyon Değiştirme

İyon değiştirme metodu, düşük konsantrasyonlu bakır içerikli atık suların yüksek oranlarda giderimi için uygun bir metottur. Özellikle su içeriği yüksek çamurlarda kullanılmaktadır. İyon değiştirme metodu ile yapılan bakır arıtım çalışmalarında, 1.02 mg/l den 0,03 mg/l nin altına inilmiştir Bir iyon değiştirme ünitesinin yatırım maliyeti durulma suyunun hacmine bağlıdır. Düşük konsantrasyonlu atık sularda akış hızı sınırlayıcı faktör olurken, daha yüksek konsantrasyonlar için reçinenin iyon değiştirme kapasitesinin verimleri, hacme bağlı olarak değişmektedir. Bakır arıtımı için uygulanan iyon değiştirme metotlarında kullanılan reçineler üzerinde yapılan araştırmalarda \$ 400-1,200/1,000 gpd kapasite ile \$0,31-0,81/1,000 gal işletme masrafı ortaya konulmuştur. Diğer ağır metal giderim metotlarını bu örnek ile karşılaştırıldığında, iyon değiştirme metodunun pek de uygun olmadığı görülmektedir.

Nikelin geri kazanımı da iyon değiştirme metodu ile gerçekleştirilebilmiştir. Proses atığındaki nikelin geri kazanılması diğer metallere oranla daha ilgi çekmektedir. Bunun sebebi nikelin değerli bir metal olmasından kaynaklanmaktadır. Durulma sularından nikelin geri kazanılmasının nikelin 150-900 mg/l seviyesindeki konsantrasyonları için yaklaşık 211,34-1849,2 \$/m³ civarındadır. [Patterson,1985]

2.4.4. Buharlaştırarak Geri Kazanım

Buharlaştırarak geri kazanım prosesi 20 yıldan fazladır kullanılmaktadır. Bu proses, yüksek konsantrasyonlardaki bakır içerikli atık suların arıtımı, çoğu zaman çinko gibi diğer bazı metallerin arıtımından daha caziptir. Son yapılan çalışmalarda bakır çözeltilerindeki geri kazanımın 100-500 mg/l aralığında ve maliyetinin de \$ 0,6-3,00/1000 galon olduğu belirtilmiştir. Pirinç yıkama suları 40-250 mg/l bakır içermektedir ve maliyet değerleri de \$0,2-1,2/1000 gal olarak belirtilmiştir.

Nikel kaplama atıklarının buharlaştırarak geri kazanımı ile kullanımı ekonomik açıdan uygulanabilir olduğu, sermaye maliyetinin 2,885\$/m³ gün ve işletme-bakım maliyetinin ise 4,46 \$/m³ ifade edilmiştir. Bundan dolayı, geri kazanılan nikelin ekonomik değerinin 44,39 \$/m³ olduğu bulunmuştur. Nikel kaplama çözeltilerinin maliyetinin 1038 \$/m³ olduğu belirtilmiştir. Yaygın olarak kullanılan buharlaştırma gideri 45,000 \$ ve yılda geri kazanım geliri ise 100,000 \$ olmaktadır. Sonuç olarak yaklaşık 55,000 \$ 'lık bir girdi sağlanmaktadır [Besselièvre,1969]

2.4.5. Aktif Karbon Adsorbsiyonu

Atık sularda yüksek konsantrasyonlarda çözünmüş halde bulunan ağır metal kirleticilerin uzaklaştırılması, kimyasal çökeltme veya elektrokimyasal metotlarla gerçekleştirilir. Bu kirleticilerin düşük konsantrasyonlarda bulunması durumunda ise, aktif karbon adsorbsiyonuna veya iyon değiştiricilerle uzaklaştırılmaları mümkün olmaktadır. Aktif karbon karmaşık ve parçalanamayan organik maddelerin uzaklaştırılması için yaygın şekilde kullanılmaktadır.[Kobyas,2001]

Maliyeti yüksek olmasına rağmen atık sulardan ağır ve değerli metallerin geri kazanımı ve arıtımında aktif karbon adsorbsiyonu tercih edilmektedir. Ancak adsorbsiyonda son yıllarda düşük maliyetli, doğal maddelerin ve endüstriyel atıkların kullanımı düşüncesi yaygınlaşmaktadır. Ağır metallerin aktif karbon üzerine adsorbsiyonunun yanı sıra; kil mineralleri [Sharma et al., 1990], oksit adsorbentler MnO₂, kırmızı çamur ve uçucu kül adsorbsiyonları yapılmaktadır.

2.4.6. Ultrafiltrasyon

Ultrafiltrasyon membranları iki tabakalıdır. Üst tabakada gerçek filtrasyon olayı meydana gelir. Alt tabaka üst tabakaya mesnet oluşturur. Membranın en üst tabakasında delik çapı 0.05-1 nm arasında değişir. Akışkandan çözünmüş molekülleri ve küçük partikülleri ayırmak için kullanılır. Ayırmada temel etken, molekül büyüklüğü olmakla beraber, molekül şekli ve yükü de rol oynar. Ultrafiltrasyonun bu özelliklerine dayanarak ağır metal giderimi de yapılmaktadır. Maddelerin iyonize olma seviyeleri moleküler ağırlık engelleme sınırı (MWCO) ile ifade edilir. Her bir membran için bu değer belirtilmiştir. Belirli bir MWCO değerinin altındaki maddeler membranda tutulamaz. Ultrafiltrasyon membranları tarafından, moleküler ağırlıkları 1 000-1 000 000 arasında değişen maddeler tutulur.

Ultrafiltrasyon membranları, filtre tarafından tutulan metallerin yoğunlaştırılması veya filtreden geçen akışkanın saflaştırılması işlemlerinin her ikisi içinde kullanılır. Membranda yüksek moleküler ağırlıklı maddeler tutulur. Diğerleri membrandan geçer.

2.4.7. Elektrodializ

Kaplama ve metal endüstrilerinin atık sularının arıtımında uygun bir yöntemdir. Patterson, elektrodializ prosesinin enerji ihtiyacının her 1000 galon başına 10 kWh olduğunu ve membran kirliliğinin ciddi problemlere yol açabileceğini belirtmiştir.

Örneğin bir nikel kaplama tesisi atık suları bir elektrodializ sistemi ile arıtılmıştır. Elektrodializ sisteminde arıtılan süzüntü suyu durulma banyosuna geri döndürülmüştür. Kaplama banyosunda zamanla buharlaşmadan dolayı sıvı hacminde azalma sonucu nikel çözeltisi yoğun hale gelmektedir. Elektrodializ sistemindeki süzüntü suyunun geri devri ile kaplama banyosundaki sıvı çözelti denge sağlanmaktadır.[Patterson, 1985]

2.4.8. Biyosorbsiyon

Son zamanlarda alternatif metodların altı çizilmektedir. Bunlardan birisi de biyoteknolojinin biliminin altında yapılan biyolojik materyalleri adsorbent olarak kullanılan biyosorpsiyon metodudur. Biyomaslar (alg, fungi, mantar) biyolojik adsorbent olarak kullanılıp, ağır metal giderimi üzerinde çalışılmaktadır. Düşük maliyetli bu tür biyolojik adsorbentlerin kullanılması, önerilen arıtımın maliyetini düşürmekte ve aşağıda sıralanmış olan ağır metal içerikli çıkış sularının detoksidite etmektedir.

- Metal kaplama ve metal imalathaneleri
- Metal prosesleri, akümülatör, pil imalathaneleri
- Termal güç üretimi
- Nükleer güç üretimi

Maden ve metal işletme endüstrilerinde açığa çıkan düşük konsantrasyonlu metal içerikli atık suların arıtımı teknik ve maliyet bakımından uygun değildir. Bu yüzden biyoabsorbent kullanımı alternatif olarak ileri sürülmüştür. Biyoabsorbent maddeler endüstriyel alanlarda sadece metal içerikli atık suların arıtımı için değil, metal geri kazanımı için de ilgilenilen maddelerdir. Biyoadsorbenler, metal kaplama, metal imalat ve maden arama sahalarında yaygın olarak kullanılabilmektedirler. Son yıllarda bazı metallerin fiyatlarının artmasıyla, metal geri dönüşümüne olan ilgiyi bir kat daha arttırmıştı. Biyoabsorbentlerin kullanılmasıyla arıtım ve geri dönüşüm prosesleri metaller üzerinde uygulanabilmektedir.

Düşük konsantrasyonlu ağır metallerin sulu ortamlardan arıtımı için, biyolojik orjinli adsorbentlerin, biyopolimerlerin kullanılması ileri sürülmüştür. Kalsiyum alcinat düşük konsantrasyonlu ağır metallerin sulu ortamlarda giderilmesi için kullanılan en yaygın biyopolimerdir. [Chen et al, 1993; Jang et al, 1991] Diğer yaygın olarak kullanılan adsorbent çitosandır. Çitosan bir polimerdir (D-glukozamin), kitinden yapılamaktadır, kitinin asetamid grupları ile güçlü bazik ortamda deasetilasyonu sonucu meydana gelmektedir.

Çitosan biyopolimeri, deniz istiridyесinden, midye kabuğu fungilerden ekstrakte edilerek yapılmaktadır. Çitosan glukozamin varlığında, her zaman metallerin tutuklanması için uygun, doğal bir adsorbenttir. [Muzzarelli, 1973]



Biyosorbsiyonun diğer klasik yöntemlerle karşılaştırılması aşağıda maddeler halinde sıranmıştır.

- Ucuz olması: Biyoadsorbenlerin fiyatları bol bulunan ve atık malzemelerden üretilmesinden dolayı ucuzdur. Biyoadsorbentin fiyatları 10-15 \$/ kg iken, iyon değiştirmede kullanılan reçine fiyatı 30-50 \$/ kg civarındadır.
- Metal Seçiciliği: Metal adsorbsiyon performansı, farklı biyomas türlerine ve farklı metal cinslerine göre değişmektedir. Adsorbsiyon olayı, sulu ortamdaki karışıma, biyomasın türüne ve hazırlanmasına, olayın gerçekleştiği çevrenin fizikokimyasal durumuna göre değişmektedir.
- Rejenerasyonu: Metal geri kazanımından sonra biyoadsorbent madde tekrar kullanılabilir.
- Proses için gerekli ekipmanlar bilinmektedir.
- Çamur Sorunun Olmaması: Çöktürme gibi diğer tekniklerde meydana gelen çamur oluşumu, biyoadsorbsiyon prosesinde görülmemektedir. Böylelikle ikinci bir arıtıma gerek duyulmamaktadır.
- Metal Geri Kazanımı: Sulu ortamlardaki ağır metallerin biyoadsorbsiyonu ile metaller geri kazanılmaktadır.
- Yarışmalı Performansı: Biyoadsorbsiyon, ağır metal gideriminde benzer bir metot olan iyon değiştirme ile rekabet içerisinde. Fakat biyoadsorbentlerin maliyeti, reçinelerin maliyetinden daha düşük olması bu rekabette biyoadsorbsiyonu daha önde kılmaktadır.



Biyosorbsiyon, adsorbent olarak kullanılan biomasın cinsine, orijinine, metabolizmasına ve arıtılacak olan suyun kimyasına bağı olarak iyon değıştirme, adsorbsiyon, hücre duvarlarında ve membranda düfizyon gibi bir seri mekanizmaları içermektedir.

Bioredimention 'bio' canlı-redimention 'iyileştirme' kelimelerinin birleşimidir. Kısaca bioredimention metodu ile canlı mikroorganizmalar ile kirleticiler arıtmaya çalışılmaktadır. Bioredimention metodu ile iyonik kurşun, krom, selenyum, uranyum, civa, arsenik, çinko, kadmiyum, bakır, altın, gümüş, nikel biyolojik aktiviteler ile parçalanamazlar. Fakat aşağıdaki metotlar takip edilerek, modifiye edilebilir, tutuklanabilir, ve/veya detoksidite edilebilirler.

- Biosorbsiyon (metal-organik kompleks hücre duvarı, kapsül)
- Biyolojik birikme (Metallerin indirgenmesi için dışarıdan enerjiye ihtiyaç vardır.)
- İndirgenme
- Çözündürme
- Metilleme
- Çöktürme

[Gavrilescu, 2004]

3. ELEKTROKİMYASAL ATIKSU ARITIM PROSESLERİ

Elektrokimyasal atıksu arıtımında en çok oksidasyon, elektroflotasyon ve elektrokoagülasyon prosesleri kullanılmaktadır. Bu prosesler birlikte veya ayrı olarak bir sistem içerisinde olabilir. Atıksuda bulunan kirleticiler bu prosesler ile okside, adsorbe veya reaktör yüzeyinde birikerek ayrımı sağlamaktadır.

Elektrokimyasal atıksu arıtım proseslerini birbirinden ayıran en önemli özellik kirleticilerin giderilmesini sağlayan elektrokimyasal prosesin şekli ve yapısıdır. Bu durumu belirleyen kullanılan elektrotların özellikleridir. Elektrooksidasyon ve elektroflotasyon proseslerinde ortama karşı dayanıklı, çözünmeyen, inert metal veya metal alaşımlarından yapılmış elektrotlar (Ti/Sn, Ti/Ru, Pt/Ti/Ir, çelik gibi) kullanılmaktadır. Ortam özelliklerinin oldukça önemli olduğu durumlarda elektrotlardan çıkan gazlar (O_2 ve H_2) ile organik maddelerin oksidasyonu gerçekleşmektedir. Elektroflotasyonda ise oksidasyondan ziyade çıkan gazlar yardımıyla kirleticilerin reaktör yüzeyinde toplanarak ayrılması sağlanır.

Elektrokoagülasyonda ortamda çözünen metal elektrotlar (Al ve Fe) gibi kullanılmaktadır. Bu elektrotlardan çözünen metal iyonları ortam koşullarına göre metal-polimer kompleksleri oluşturup, kirleticiler adsorblanır ve koagüle olmaktadır. Elektrokoagülasyon prosesinde kirleticilerin kısmen de elektrooksidasyonu gerçekleşmektedir. Elektrokoagülasyonun diğer proseslerden farkı ortamdan kirletici gideriminin oksidasyon ve flotasyon olayları birlikte oluşabilmektedir. Ancak elektrokoagülasyon prosesinde kirleticilerin oksidasyonu pek açık olmayıp, ortam şartlarına bağlıdır. Elektrokimyasal atık su arıtım prosesleri aşağıda detaylı bir şekilde ele alınmıştır.

3.1. Elektrooksidasyon Prosesi ve Uygulamaları

Çözünmeyen metal/metal oksit elektrotlar (Pt/Ti, Ti/Ru/Ir, Ni/Ti/Ga, çelik gibi) ile ortamdaki kileticilerin okside olduğu proses elektrooksidasyon prosesi olarak bilinir.

Elektrooksidasyonda en iyi sonuçların metal oksit anotlarla alındığı belirtilmiştir. RuO_2 , CO_3O_4 ve MnO_2 , titanyum bazı üzerine tatbiki ile oluşturulan anodun diğer anotlara göre daha iyi katalitik aktivite göstermektedirler. Bununla beraber, kurşun, grafit anotlar da çok iyi sonuçlar vermektedir. Elektrotların bulunduğu ortam çok önemli olup, iki oksidasyon sözkosudur. Bunlar anodik (direkt) ve dolaylı (indirekt) oksidasyondur.

3.1.1. Dolaylı Elektrooksidasyon Prosesi

Kirleticilerin parçalanmasında anodik olarak oluşan klor ve hipoklorürün kullanılması çok yaygındır. Bu teknik yüksek klorür konsantrasyonunda birçok inorganik ve organik kirleticileri oksitlemektedir. Ara ve son ürün olarak klorlu organik bileşiklerin oluşması bu teknolojinin uygulama alanlarını sınırlar.

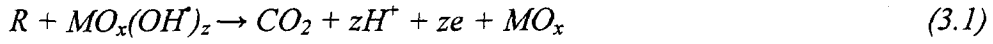
Kirleticiler elektrokimyasal teknolojilerde oluşan hidrojen peroksit ile de parçalanabilir. Bu sistemde katot, gözenekli karbon politetrafloraetilen (PTFE) den, anot ise Pb/PbO_2 , Ti/Pt/PbO_2 veya Pt'den yapılmıştır. Fe^{+2} tuzları elektro-fenton reaksiyonlarını gerçekleştirmek için atıksuya eklenmiştir veya çözülen demir anottan oluşmuştur. Anilin UV ile 95% oranında parçalanmıştır. Atıksu arıtımında elektriksel kuvvetle elde edilen ozonda bilinmektedir.

Diğer bir çeşit elektrooksidasyon prosesi ise tehlikeli atıklarda metal iyonlarını uzaklaştıran oksidasyon prosesidir. Bu proseste metal iyonları anot üzerinde okside olup, stabil hale gelirler. Oluşan hidroksil radikalleri organik kirleticilerin parçalanmasını hızlandırır. Anot üzerinde metal iyonlarının tekrar oluşumu sık sık görülen bir durumdur. Bilinen ara maddeler Ag^{+2} , Co^{+3} , Fe^{+3} , Ce^{+4} ve Ni^{+2} 'dir. Ara madde oluşturan elektrooksidasyon genellikle asidik şartlarda gerçekleştirilmelidir. Bunun yanında, eklenen ağır metallerden kaynaklanan ikinci bir kirletici vardır. Bu da prosesin en önemli dezavantajıdır.

3.1.2. Direk Anodik Oksidasyon

Kirleticilerin elektrooksidasyonu, fiziksel olarak adsorblanan aktif oksijen (adsorblanan hidroksil radikali, $\text{OH}^\bullet$) veya kimyasal olarak adsorblanan aktif oksijen

(oksidlenen kafes içindeki oksijen, MO_{x+1}) tarafından direk olarak anot üzerinde olur. Proses genellikle anodik oksidasyon veya direk oksidasyon olarak tanımlanır. Fiziksel olarak adsorbalanan aktif oksijen organik bileşiğin (R) tamamen yanmasına neden olur ve kimyasal olarak adsorbalanan aktif oksijen ise seçilmiş oksidasyon ürünlerinin oluşmasına katkı sağlar.



Genellikle $OH^\cdot$ radikali kirleticilerin oksidasyonunda MO_{x+1} 'de bulunan oksijene göre daha etkili bir radikaldir. Anot üzerinde oksijenin oluşması için yüksek potansiyel gerekmektedir.

Anodik oksidasyonlarda atıksuya çok fazla kimyasal eklemeye veya katotu O_2 ile beslemeye gerek yoktur. Bu avantajlar anodik oksidasyonu diğer elektrooksidasyon proseslerine göre daha avantajlı hale getirmiştir. Anyonik oksidasyonda en önemli nokta anot materyalidir. Anot materyali olarak camısı karbon, Ti/RuO_2 , $Ti/Pt-Ir$, fiber karbon, MnO_2 , Pt-karbon siyahı, gözenekli karbon, paslanmaz çelik kullanılır. Fakat bunların hiçbiri yeterli düzeyde aktiviteye ve stabiliteye sahip değildir. Yaygın olarak kullanılan anotlar grafit, Pt, PbO_2 , IrO_2 , TiO_2 ve SnO_2 'dir. [Mollah et al; 2004]

3.2. Elektrokoagülasyon

Elektrokoagülasyon (EK) atıksu akımına iyon kazanmak için tükenabilir elektrotların kullanıldığı, birçok kimyasal ve fiziksel olguyu içeren karmaşık bir prosestir. EK proseslerinde ortamda koagülasyon iyonları oluşur ve bu işlem aşağıda belirtilen üç aşamada gerçekleşir.

- i- Sacrificial elektrotların elektrolitik oksidasyonu ile koagülantların oluşması
- ii- Kirleticilerin destabilizasyonu, partiküllerin süspansiyonu ve emülsiyonların kırılması
- iii- Destabilize fazın birleşerek floklar oluşturmaları

Yukarıdaki üç aşama diğer bölümlerde açıklanmıştır ve aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

- Sacrificial anotun oksidasyonu ile oluşan iyonların iç hareketleriyle yüklenmiş türler etrafında oluşan çift tabakanın sıkıştırılması
- Sacrificial anodun elektrokimyasal çözülmesiyle üretilen farklı yüklü iyonlarla, atıksuda bulunan iyonların nötralize olarak yüklenmesi. Bu farklı yüklü iyonlar, partiküller arası itme kuvvetlerini sahip oldukları Van Der Waals kuvvetleri kadar azaltarak koagülasyonu sağlarlar. Bu prosesin sonucunda net olarak sıfır yükleme olur.
- Flok oluşumu: koagülasyonun sonunda hala suda kalan koloidal partiküllerin birleşmesi ve birbirine tutunmasıyla bir çamur tabakası oluşturan floklar oluşur.

Katı oksitler, hidroksitler ve oksihidroksitler kirletici parçacıkların adsorpsiyonu için aktif yüzeyler sağlarlar.

Elektrokoagülasyon metallerin, askıda partiküllerin, kil minerallerinin, organik boyaların ve çeşitli endüstriyel deşarjlardan kaynaklanan yağ ve gresin giderilmesinde başarıyla kullanılmıştır. Tipik demir veya alüminyumdan yapılmış metal anotlara potansiyel uygulanan bu proses sonucunda iki ayrı reaksiyon oluşur.

- Demir/alüminyum anotta çözünerek derhal polimerik demir ve alüminyum hidroksitlere hidroliz olan karşıt metal iyonları oluşur. Bu polimerik hidroksitler mükemmel koagülasyon maddeleridir. Tükenebilir metal anotları, anot etrafında sürekli polimerik hidroksitler oluşturmak için kullanılır. Negatif partiküllerle birleşen bu metal katyonları elektroforetik hareketlerle anotun etrafına taşındığında koagülasyon oluşur.
- Atıksu akımı içerisindeki kirleticiler ya kimyasal reaksiyon ve önçökellemeyle ya da elektrotların aşınmasıyla oluşan koloidal maddelere fiziksel ve kimyasal olarak bağlanmalarıyla giderilir. Daha sonra bunlar elektroflotasyon veya çökeltme ve filtrasyonla sistemden uzaklaştırılır. Böylece konvansiyonel koagülasyon proseslerinde olduğu gibi koagülant maddelerin

eklenmesindense, bu koagülasyon maddeleri sistem içerisinde meydana getirilmektedir.

- Su da paralel reaksiyonlarla elektrolize olarak anotta oksijen ve katotta hidrojen kabarcıkları oluşur. Bu gaz kabarcıkları floküle olmuş partiküllere etkiyerek kirleticileri su yüzeyine çıkararak flotasyonunu sağlar.

Ayrıca EK hücresinde aşağıdaki fizikokimyasal reaksiyonlarda yer alabilir.

- Atıksuda bulunan katodik maddelerin katodik indirgenmesi (redüksiyonu)
- Çözeltideki iyonların elektroforetik yerdeğiştirmesi
- Elektrotlarda üretilen O_2 ve H_2 kabarcıkları tarafından koagüle edilmiş parçacıkların elektroflotasyonu
- Katotta metal iyonlarının indirgenmesi
- Diğer kimyasal ve elektrokimyasal prosesler.

Bir EK deneyinde elektrot veya elektrot grubu genelde harici bir DC kaynağına bağlanmıştır. Çözülen veya biriken metal miktarı elektrolitik çözeltiden geçen elektrik miktarına bağlıdır. Akım yoğunluğu ($A\ cm^{-2}$) ve çözülen madde miktarı ($M; g\ cm^{-2}$) arasında faraday kanunlarından türetilerek basit bir ilişki kurulabilir.

$$w = (itM)/nF \quad (3.3)$$

Burada w çözünen elektrot madde miktarı (g olarak $M\ cm^{-2}$), i akım yoğunluğu ($A\ cm^{-2}$), t zaman (sn), M ilgili elektrodun relatif molar kütlesi, n oksidasyon/redüksiyon reaksiyonunda elektron sayısı, F faraday sabiti $96500\ C \cdot mol^{-1}$ olarak alınır. Sistemden geçirilen tanımlı bir elektrik miktarıyla hesaplanan çözünmüş madde miktarı ile deneysel olarak tanımlanan miktar arasında uygunluk olması beklenmektedir.

Ancak elektrot grubunun geometrisine dikkat edilmezse ve EK hücresinin işletilmesi için optimum koşullar sağlanmazsa çok önemli oranlarda hatayla karşılaşılabilir. EK hücresinde ölçülen potansiyel de kesin olmayan alanlardan biridir. Ölçülen potansiyel aşağıda gösterildiği gibi üç bileşenin toplamıdır.

$$\mu_{AP} = \mu_K + \mu_{M1} + \mu_{IR}$$

(3.4)

Burada μ_{AP} uygulanan aşırı potansiyel (V), μ_K kinetik aşırı potansiyel (V), μ_{M1} aşırı potansiyel konsantrasyonu, μ_{IR} çözelti direncinden kaynaklanan aşırı potansiyel veya ohmik potansiyel (IR) kaybıdır.

IR kaybı, d elektrotlar arasındaki mesafe (cm), A katotun yüzey alanı (cm²), k çözeltinin spesifik iletkenliği (mSm⁻¹) ve I (A) ile ilgilidir ve aşağıdaki denklem ile gösterilir.

$$\mu_{IR} = (Id)/(Ak)$$

(3.5)

IR kaybı elektrotlar arasındaki mesafeyi arttırarak ve elektrotların köşeler arasındaki alanlarının ve çözeltinin spesifik iletim katsayısının azaltılarak kolayca minimize edilebilir. Kütle transfer veya difüzyon aşırı potansiyeli olarak da bilinen aşırı potansiyel konsantrasyonu, elektrot reaksiyonları nedeniyle elektrot yüzeyine yakın oluşan analit konsantrasyonlarındaki değişiklikten dolayı oluşur. Bu aşırı potansiyel çözelti hacmi ve elektrot yüzeyi arasındaki elektroaktif türlerin konsantrasyonundaki farklılıklar sebebiyle oluşur. Reaksiyon oranı sabiti kütle transfer sabitinden çok daha küçük olunca konsantrasyon aşırı gerilmesi ihmal edilebilecek kadar küçük olur. Kütle taşınım aşırı potansiyeli anot yüzeyinden çözelti hacmine taşınan metal iyonlarının kütlelerini azaltarak düşürülebilir ve çözeltinin türbülansını arttırarak elde edilebilir.

Bazı mekanik katkılar kullanılmasıyla elektrolit çözeltisinin anottan katoda hızlı geçirilmesi sağlanarak bu durumun üstesinden gelinebilir.

Kinetik aşırı potansiyelin (aktivasyon potansiyeli) kaynağı elektron transfer reaksiyonlarındaki aktivasyon enerjisi eşliğindedir. Hem kinetik hem de aşırı potansiyel konsantrasyonu akım arttıkça artar. Ancak bu değişimlerin, sulu çözeltilerde spesifik çeşitler için fiziksel ve kimyasal türlerinin etkilerinin araştırılması gerekmektedir. İlgili yüzeye elektrik alan gradyeninin etkisi ve çözelti reaksiyonları açıkça tanımlanmalıdır. Literatürde yapılan incelemede, elektrotlar üzerindeki birikimin karakterizasyonu için çok az çalışma yapıldığı görülmüştür. EK

tekniklerinin performansının optimizasyonu için ara reaksiyonlar olduğu kadar her iki çözelti fazının elektrokimyasal potansiyel ve pH etkisi de iyi bir şekilde anlaşılmalıdır. [Mollah et al; 2004]

3.3. Elektroflotasyon

Elektroflotasyon basit bir prosestir. Bu proseste suyun elektrolizi sonucu oluşan hidrojen ve oksijen kabarcıkları tarafından kirleticiler su yüzeyine doğru yüzdürülür. Bundan dolayı, katottaki ve anottaki elektrokimyasal reaksiyonlar hidrojen ve oksijen oluşturan reaksiyonlardır.

Elektroflotasyon sisteminde performansı kirletici uzaklaştırma verimi ve güç ve/veya kimyasal tüketim miktarı yansıtır. Kirletici uzaklaştırma verimi genellikle oluşan kabarcık boyutuna bağlıdır. Güç tüketimi için ise hücre dizaynı, elektrot materyali ve işletme şartları (akım yoğunluğu, su iletkenliği) önemlidir.

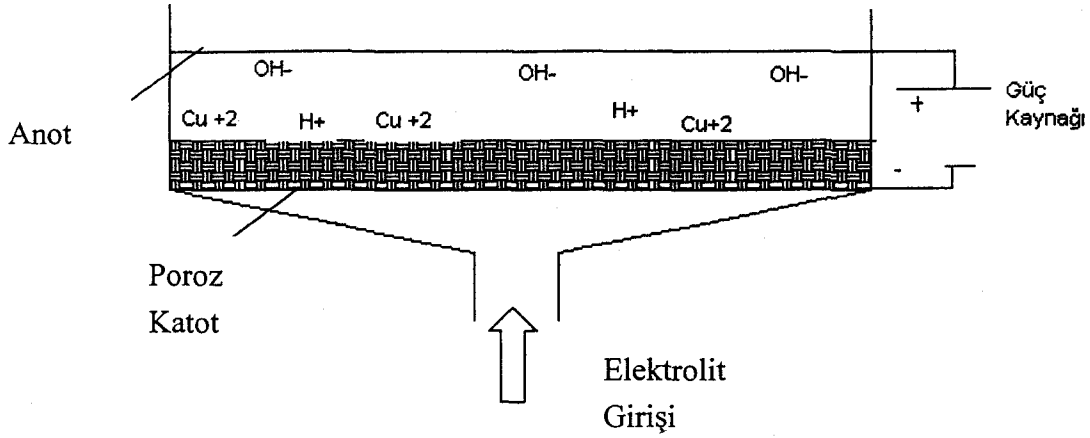
Oluşan kabarcıkların boyutları suyun pH'ına ve elektrot materyallerine bağlıdır. Hidrojen kabarcıkları pH 7'de en küçüktür. O₂ kabarcıkları ise pH ile birlikte artar. Katot ve anot materyallerinin hidrojen kabarcıklarının boyutunu etkileyeceği unutulmamalıdır. [Mollah et al; 2004]

3.4. Elektrokimyasal Depolama Metodu

Elektrokimyasal teknoloji, ağır metal giderimini redoks reaksiyonlarını geliştirerek kirliliği etkili şekilde kontrol altına almak adına öneriler sunmuştur. Bu önerilerden biri de "elektrokimyasal depolama" (electrodeposition) olarak adlandırılan elektrokimyasal bir yöntemdir. Bu yöntem, metal iyonlarının, su ortamından gözenekli bir hücre kullanılarak giderilmesi esasına dayanmaktadır.

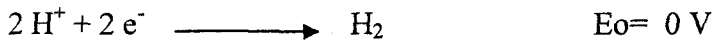
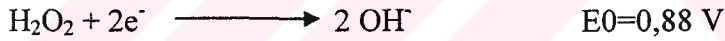
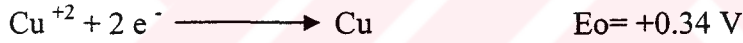
Sistemde, metal iyonları içerikli sulu ortamda (elektrolit), metal anot ve gözenekli bir katottan meydana gelen elektrolitik hücre içerisinde gerçekleşmektedir. Ortamdaki artı yüklü metal iyonları dışarıdan sağlanan elektron akımı ile gözenekli katot üzerinde indirgenerek atom halini alırlar, her bir iyon yüzeyde formlaşarak poroz yapı üzerinde tabaka meydana getirirler. [Gale, 2003]

Şekil 3.1'te içerisinde Cu^{+2} iyonlarının elektrokimyasal olarak depolandığı elektrolitik hücrenin şekli ve içerisinde meydana gelen elektrokimyasal tepkimeler gösterilmiştir.

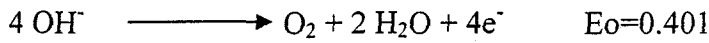


Şekil 3.1. Elektrokimyasal Hücre

Katodik reaksiyonlar:



Anodik Reaksiyonlar:



3.4.1. Elektrolitik Hücre İçerisinde Katot Üzerindeki Depolanmayı Etki Eden Faktörler

3.4.1.1. Ortamın pH sı

Katot üzerindeki depolamanın yapıldığı pH değerleri 1-4,5 arasında değişmektedir. Katodik birikim sırasında pH artışı, birikimin değerini düşürecek ve

katot yapısı organik madde menşeli ise bozunmalara neden olacaktır.



3.4.1.2. Ortamın İletkenliği

Elektrokimyasal depolamada kullanılan elektrolitlerin iletkenliği, 10-50 mS/cm aralığında değişmektedir. Düşük iletkenlik değerleri sert kaplama eldesine, işlem voltajının ve dağıtma gücünün düşmesine neden olur. Yüksek iletkenlik değerleri ise, akım miktarı ile ilgili verimin ve buna karşı gelen işlem voltajının ve dağıtma gücünün düşmesine neden olur.

3.4.1.3. Depolanacak Metalin Türü

Elektrolit çözelti içerisinde bulunan metal iyonların standart elektrot potansiyellerine ve katot üzerine oluşturdıkları kütle transferine bağlı olarak, farklı depolama zamanları ve uygun elektrot seçimi gereksinimlerini ortaya koymaktadır.

3.4.1.4. Akım Yoğunluğu

Genel olarak, metal parça üzerine kaplama yapılabilmesi için minimum akım yoğunluğuna ulaşma gereği vardır. Kaplama ve dekoratif amaçlı uygulamalar için yüksek akım kullanılmalıdır, fakat metallerin arıtım ve/veya geri kazanımı için yapılan uygulamalarda daha yumuşak bir birikimin eldesi için düşük akım yoğunlukları kullanılmalıdır. [Saraç, 1995]

Metallerin elektrokimyasal olarak depolanması (ED), özellikle sulu ortamlardaki ED si, metal kaplamacılık, metal işleme ve elektronik endüstrilerinin çıkış sularındaki metal iyonların geri kazanımı ve arıtılması için kullanılan cazip metotlardan biridir. Bu yöntemin gittikçe artan öneminden dolayı, laboratuvar düzeyinde ED mekanizmalarının incelenmesi daha da arttırılmıştır. Kıymetli ve/veya ağır metalleri içeren sulu ortamlardaki otuzu aşkın metalin ED si yapılabilmektedir. Bu metallerin çoğu, doğaya zararlıdır ve genellikle yönetmelikler ile bu tip metal içerikli atık suların çıkış miktarı ve konsantrasyonu minimuma indirilmeye çalışılmaktadır.

Ayrıca birden çok metal iyonu içerikli atık sulardaki metallerin geri kazanımı için, diğer metal giderim metotlarına göre daha fazla cazip görülmektedir. Mesela, Ni/Cd içerikli pil endüstrisi atık suları. Burada her bir metal en ekonomik ve verimli şekilde ayrılması gerekmektedir ve böyle bir durumda çöktürme işlemi gibi çamur içinden seçici olarak bu metallerin geri kazanılması yerine elektrokimyasal depolama yoluyla seçici olarak metallerin geri kazanılması daha avantajlı görünmektedir. Karışık metal iyonları içeren suların ED metodu ile giderilmesi üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Mesela, Cu/Ni, Pb/Cu, ve Zn/Cu... Bu örneklerde, özellikle Cu içerikli atık sulara, standart elektrot potansiyelindeki farklılıklar, seçici ED nin işe yarar ve araştırılabilir olduğu işaret edilmiştir ve kanıtlanmıştır. Buna karşılık Ni/Co içerikli suların standart potansiyellerinin kapallığı seçici ED metodunu güçleştirmektedir. [Armstrong, 1996]

3.4.2 Elektrokimyasal Depolama Teknikleri ve Uygulamaları

Kimyasal reaksiyonlar ile sıvı fazlardan, inorganik ince filmlerin geliştirilmesi öncelikle elektrokimyasal reaksiyonlarla ve de kimyasal depolama prosesleri ile oluşturulmaktadır. Diğer sıvı fazdan ince film oluşturma metotlarından biri ise, kimyasal reaksiyonları temel alan, mekaniksel tekniklerle film oluşturma tekniğidir. [Fenton, 1988]

3.4.2.1 Elektrolitik Anodizasyon

Anodizasyonda, termal oksidasyonda olduğu gibi, substrattan bir toksik film oluşturulmaktadır. Anot, çözelti içerisindeki elektrolitin içerisindeki negatif yüklü iyonları reaksiyona girer ve katotta hidrojen gazı meydana gelirken, birçok özel metal ve yarı iletken maddeler üzerinde oksit ve ya hidrat oksit kaplaması oluşmaktadır. Gözenekli olmayan ve iyi tutuklanmış oksit formları, alüminyum, tantalyum, titanyum, zirkonyum ve silikon üzerinde oluşabilmektedirler. En önemli uygulama alanları ise, alüminyum ve alüminyum alaşımları üzerinde boyama işlemi ile uygulanan korozyon koruyucu filmler ve dekoratif amaçlı kaplamalardır.

3.4.2.2. Elektrokimyasal Kazanım

Metalleri, kendi cevherlerinden üreten elektrokimyasal prosestir. Çoğu metal madenlerinde doğal olarak oksitlenmiş formlarında bulunurlar. Sayısız miktarda, madenlerdeki metalleri indirgemenin birçok yolu vardır. Birçok metal için elektrokimyasal redüksiyon en pratik yoldur. Cevher, asidik ortamda metal eriği tuzlarında eritilir ve elektrolit çözelti elektroliz işlemine tabi tutulur. Anodik reaksiyonda genellikle O_2 nin buharlaşması görülürken, metal katot üzerinde depolanır. Bakır ve çinko, bu iki metal genellikle sıvı elektroliz işlemi ile üretilirler. Alüminyum, magnezyum, sodyum gibi bazı metaller metal eriği tuzlarının elektrolizinden elde edilirler. Alüminyum için en uygun metot elektrokimyasal kazanım (EW) metodur, “metal kazanım” ve ya “elektrokimyasal metal çıkarma” olarak da adlandırılabilirler.

3.4.2.3. Elektrokimyasal Formlaşma

Metalik objelerin çok hassas kaplama yaparak üretildiği bir tekniktir. Metal, istenilen kalıp veya form vericinin kullanılan bölgelerinde depolanır, bundan sonra serbest metal objenin üretilmesi için kalıptan arındırılır. Bu üretim tekniğinin avantajlarından biri birçok karmaşık şekillerin tek bir işlem ile üretilebilir olmasıdır. Çok hassas optik malzemelerin, elektronik cihazların, bilgisayar çiplerinin yapımında kullanılmaktadır. Pratik olarak herhangi bir metal veya alaşım kaplanabiliyorsa elektrokimyasal formlaşma (EF) olayına maruz kalabilir. Bu proseste temizlenebilir kalıpların kullanılması hazırlanması önemli bir basamaktır.

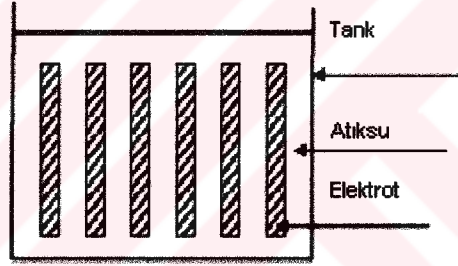
3.4.2.4. Elektrokimyasal Kaplama

Metal kaplama yöntemi olan elektrokimyasal kaplama (EP) elektrolit hücre içinde meydana gelmektedir. Elektrolit hücre, bir elektrolit çözelti içerisindeki negatif elektrot (katot), pozitif elektrot (anot) tan meydana gelmektedir. Elektrolit çözelti içerisinde elektrotlar arasındaki elektrik akımı vasıtasıyla, katot üzerinde elektrokimyasal depolamanın oluşmasını temel almıştır.

Prosesin nicel olarak geliştirilmesi Faraday Kanunları ile gerçekleştirilmektedir. EP de en önemli değerler; akım verimi, akım yoğunluğu, akımın dağılımı, pH, sıcaklık ve çözelti kombinasyonudur. Sulu ortamlardan birçok metal ve metal alaşımları başarılı bir şekilde elektrokimyasal olarak kaplanmaktadır. EP, endüstride çok ince filmlerden, çok kalın filmlerin (EF) kaplanmasına kadar çok geniş aralıklarda kullanılmaktadır. [Kern and Schuegraf, 2001]

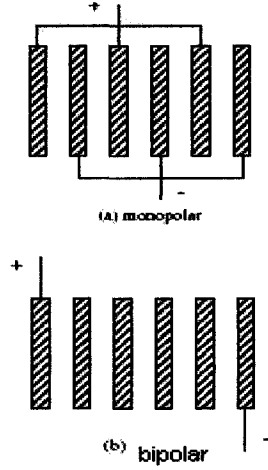
3.4.3. Uygulanan Reaktör Tipleri

Metal geri kazanımında ve gideriminde kullanılan birkaç tip reaktör vardır. Bunlar, tank hücre, levha ve kafes hücre ve döner hücredir. Bunların yanında üç boyutlu reaktör sistemleri (Akışkan Yataklı, Dolgulu Yatak Hücre veya Gözenekli Karbon Dolgulu Hücre) de kullanılmaktadır.



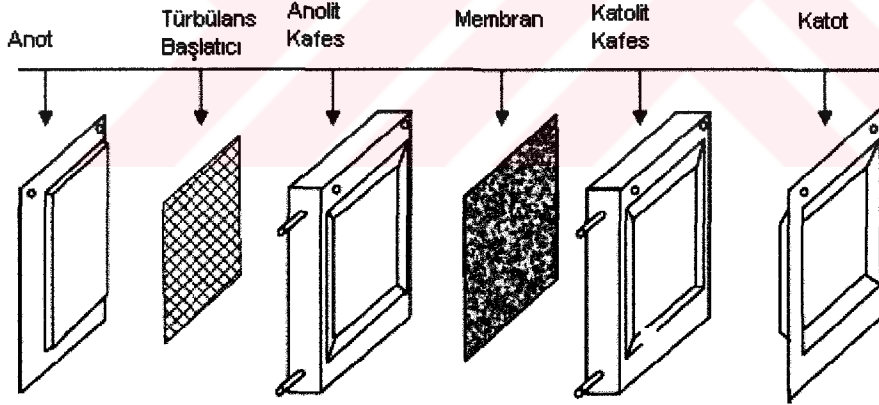
Şekil 3.2. Tank Hücre

Bu teknolojiye en basit fakat en çok kullanılan reaktör tipi tank hücredir. Prosesin yüküne göre kolaylıkla reaktörün büyüklüğü değiştirilebilir. Elektrotlar mono-polar veya bi-polar şekilde düzenlenebilir.(Şekil 3.3). Bu tip reaktörler, daha çok yüksek konsantrasyonlu proses akımlarından metalin geri kazanılmasında kullanılır. Bu proseslerde elektrot sayısı 10- 100 arasında değişir. Suyun akışı genellikle yerçekimi kuvvetine dayandırılmaktadır.



Şekil 3.3. Elektrot Düzenlemeleri

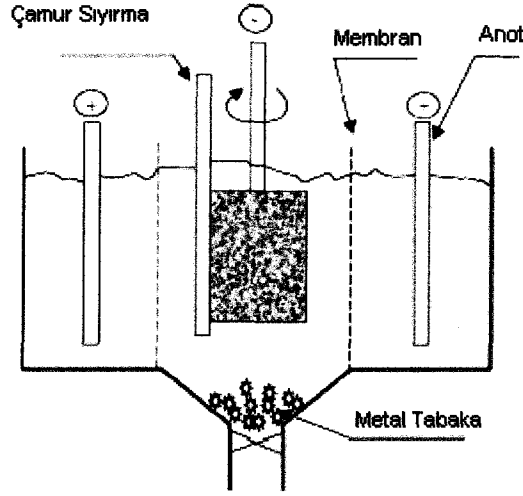
En çok kullanılan diğer bir elektrot tipi ise Levha ve kafes hücreleridir. Bunlar filtrepres olarak da adlandırılmaktadır (Şekil 3.4.). Bu tip reaktörler genellikle anot, katot ve membran kısımlarından oluşur. Bu modül sistem, reaktörün dizaynını, kurulumunu ve çalıştırılmasını nispeten daha kolay hale getirir. [Montillet ,1993]



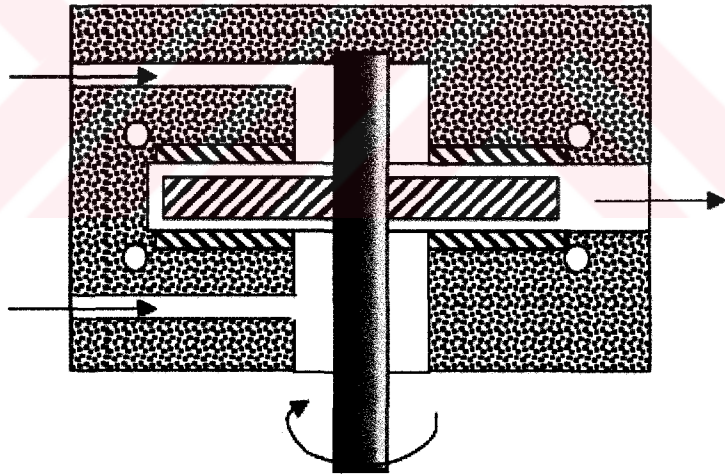
Şekil 3.4. Filtrepres Reaktör

Bölmelerden elektrot yüzeyine kütle transferini arttırmak ve katotta biriken metal tozlarını uzaklaştırmak için döner katot hücreleri dizayn edilmiştir. (Şekil3.5) Bu sistemle bakır içeriği 50 ppm'den 16 ppm'e kadar düşürülmüştür. Döner katot hücresinin diğer bir şekli pompa hücrelerdir (Şekil 3.6).

Bu tür reaktörlerde statik anot ve döner disk katot bulunur ve elektrotlar arasındaki dar boşluk akıntının girişine izin verir. Metaller elektrik kuvveti ile kazanılır ve toz şeklinde sıyrılır. [Mirkova, 1994]



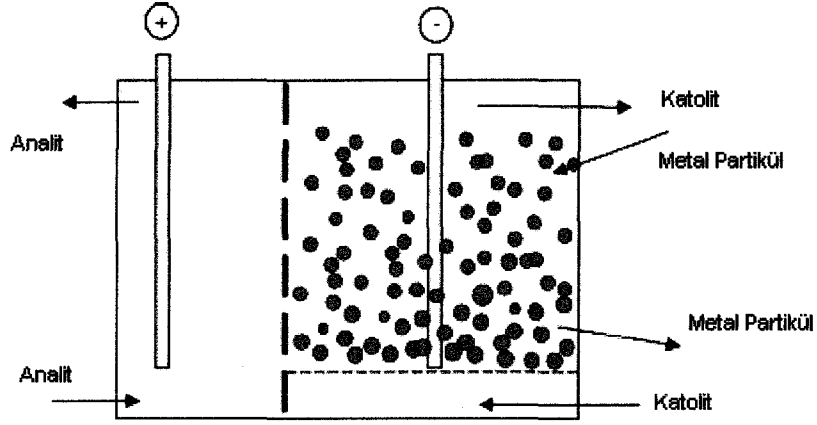
Şekil 3.5. Döner Silindirik Elektrot



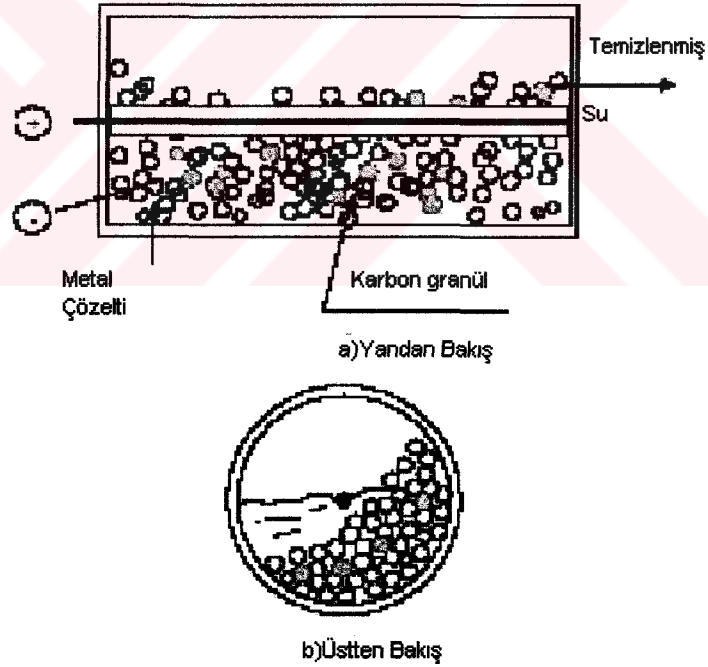
Şekil 3.6. Pompa Hücre

Katotun yüzeyinde metal birikimi olduğundan, yüzey-zaman verimini arttırmak için spesifik yüzey alanını arttırmak gerekir. Bundan dolayı akışkan yataklı elektrot dizayn edilmiştir (Şekil 3.7). Katotun gözenekli besleyici elektrotla temas halinde olması için iletken partiküllerden meydana gelir. Elektrotun spesifik alanı $200 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 'dür. Suyun akışı yardımı ile partiküllerin hareketi için her zaman

elektriksel temas kurulmaz. Bundan dolayı da akım sürekli üniform değildir. Katot partiküllerle elektrot besleyici arasındaki teması arttırmak için birçok ilave çubuk kullanılır. Döner yataklı elektrotlar da kullanışlıdır (Şekil 3.8).



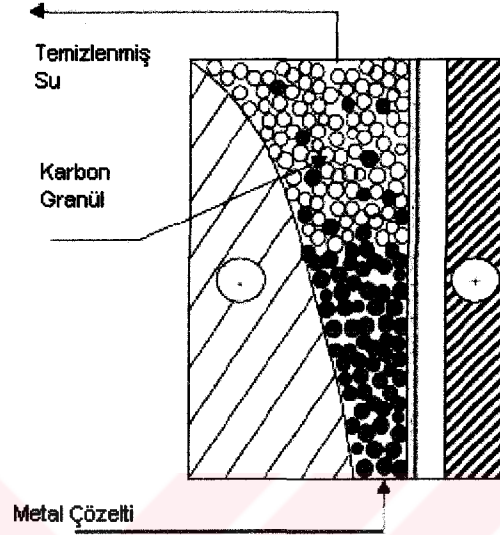
Şekil 3.7. Akışkan Yataklı Reaktör



Şekil 3.8. Döner Yataklı Elektrot

Dolgulu yataklı hücreler akışkan yataklı hücrelerde karşılaşılan temas sorunun üstesinden gelebilen bir reaktör tipidir (Şekil 3.9). Karbon granüller hücre içine doldurulur. Anot diyafram yardımı ile ayrılır.

Bu üç boyutlu gözenekli yapı klasik iki boyutlu hücre ile karşılaştırılırsa, karbon katot 500 kat daha fazla levha alanı sağlar. Seyreltilmiş metal kirleticileri katotta biriktirmek için prosesin başlangıcında yoğun metal çözeltisi kullanarak sisteme metal tozları vermek önerilir. Besleme tankında pH kontrolü metalin çökmemesi için gereklidir. [Masse; 1995]



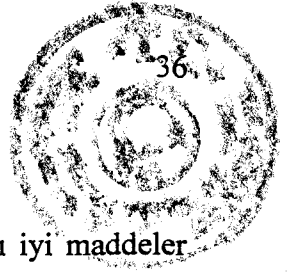
Şekil 3.9. Dolgu Yataklı Reaktör

Biriken metal katottan çubuk hücreye anot olarak kullanılan karbon besleme elektrotu ile gönderilir. Bu sistem tek bir metalde de, metal karışımında da kullanılabilir. Devir akış hızı 15-30 l/dak arasında değişmektedir. Akım yoğunluğu 100-300 A/m² tercih edilmektedir. Yüksek asidite veya alkalinite olan durumlarda akım yoğunluğu 300-800 A/m² arasında olur. [Chen, 2003]

3.4.4. Elektrot Materyali

Metal geri kazanımında anot elektrot olarak çelik veya boyutsal kararlı anot (DSA) kullanılır. Kararlı anot, titanyum substratı üzerine tutturulmuş soylu metal oksitlerin ince tabakasından yapılmıştır.

Bu genellikle elektrokimya endüstrisinde kullanılır. Katot elektrot çelik veya titanyumdur. Katot materyalleri, sonradan geri kazanılan metaller için, grafit, karbon keçe [Malpass,2004], metalik köpük [Dharmasena, 2002] ve üç boyutlu iletken organik maddelerden yapılmaktadır.[Tentorio, 1978]



3.4.4.1. İletken Polimerler

Polimerler, ilk kullanımlarından bu yana elektriksel yalıtkanlığı iyi maddeler olarak bilinirler. Bu özelliklerinden dolayı elektriksel yalıtkanlığın arandığı, kabloların kılıflanması gibi alanlarda önemli kullanım yerleri bulmuşlardır. Kolay işlenmeleri, esneklikleri, estetik görüntüleri, hafiflikleri ve kimyasal açıdan inert olmaları bazı üstün özelliklerindendir.

Metaller ise, elektrik iletkenliği yüksek, üstün mekaniksel özelliklere sahip başka madde grubunu oluşturur. Ancak metaller polimerlerden ağırdırlar, pahalıdırlar ve polimerler gibi kolayca şekillendirilemezler. Korozyon metaller için önemli bir sorundur.

Metallerin elektriksel iletkenlik ve mekaniksel özelliklerini, polimerlerin özellikleriyle birleştirerek bir tek malzemede toplayabilmek her zaman ilgi çeken bir araştırma noktası olmuştur.

Bu amaçla yapılan ilk yaklaşımlar, polimerlerin uygun iletken maddelerle karışımlarının hazırlanmasına yöneliktir. Denenen yollardan birisi, polimerlere metal tuzları gibi parçacıkların katılması ve iletkenliğin polimer örgüsüne sokulan metal faz üzerinden sağlanması olmuştur. Polimer içerisinde uygun bir tuz çözün iyonik iletkenlikten yararlanmak bir başka yaklaşımdır. Her iki yöntemde de polimer, iletkenliği sağlayan parçacıklar için bir bağlayıcı faz olarak işlev yapar ve kendisi elektrik iletimine katılmaz. Sözü edilen yöntemlerle polimerlere ancak belli düzeyde iletkenlik kazandırılabilir.

Poliasetilen, uzun yıllardır iletken olmadığı bilinen ve normalde siyah toz halinde bir polimerdir. Ziegler-Natta katalizörü kullanarak metalik görüntüde ancak yeterince iletken olmayan gümüş renginde poliasetilen filmler hazırlanmış ve sözü edilen poliasetilen filmlerin iyot, flor veya klor düzeyine çıktığı gözlenmiştir. [Shirakawa,1977] Bu değer, yalıtkan karakterli teflonun iletkenliği olan 10^{-18} S/cm den çok yüksektir ve gümüş bakır gibi metallerinin iletkenliği olan 10^6 S/cm düzeyine yakındır. Shirakawa, Heeger ve MacDiarmid bu çalışmalardan dolayı 2000 yılı Kimya Nobel ödülü almıştır.

Polimer menşeli iletken materyaller, iletken ve yarı iletkenlerin yerine elektrik ve elektronik cihazlarda geniş olarak kullanılmasından dolayı son zamanlarda çok dikkat çekmektedir. Günümüzde polipirol, polianilin, politiyofen, polifuran, poli (N-vinil karbozal) gibi çok sayıda polimerlerin iletken olduğu bilinmekte; bazılarının toz, süspansiyon, film veya levhalar halinde ticari üretimi yapılmaktadır. Ana bileşeni polipirol olan lifler, polipirol ve polianilin kaplı karbon tozları, polipirol kaplı lifler diğer ticari ürünlere örneklerdir. İletken polimerler içerisinde polipirol ve polianilinin özel bir yeri vardır ve bu iki polimer organik metal olarak adlandırılır. [Saçak, 2002]

3.4.4 2. İletken Polimerlerin Hazırlama Prosedürleri

Son birkaç yıllarda, çevresel stabilitesinin iyi olmasından dolayı, iletken poli-heterosiklik polimerler üzerinde çok fazla çalışma yapılmıştır. Bu poli-heterosiklik polimerlerin arasında en çok çalışılan polipirol (PP) dır. PP, hem kimyasal oksidasyon polimerizasyon metodu ile hem de elektrokimyasal oksidasyon polimerizasyon metodu ile hazırlanmaktadır. Pirolün elektrokimyasal polimerizasyonunda serbest halde iletkenliği oda koşullarında 10^2 S cm^{-1} iletken filmler üretilmektedir. Buna karşın, kimyasal oksidasyon metodunda hazırlama koşullarına bağlı olarak değişen iletkenliğe sahip ($10^{-15} \text{ Scm}^{-1}$ den başlan geniş bir aralık) çok iyi biçimde bölümlenmiş siyah toz oluşmaktadır. Bunların yanında elektrokimyasal olarak hazırlanan PP filmlerinin ve kimyasal olarak hazırlanan PP tozlarının müdahale edilmesi çok zordur ve uygulamalarda bu polimerlerin potansiyellerini sınırlamaktadır. Bu polimerlerin mekanik özelliklerinin geliştirilmesi için en uygun yaklaşım, hibritlerin sentezlenmesidir, ko-polimerler ve polimer bantları gibi...[Son et. al, 1998]

İletken kompozit polimerler, polipirol esas alınarak hazırlanmaktadır. Polietilen, poli vinil klorid, polietilen oksit, poli vinil alkol, politetra hidrofuran ve poliüretan içerikli matriks polimerler kullanılmaktadır. Diğer bir metot ise, yalıtkan polimer matriks içerisinde iletken polimer monomerlerinin kimyasal olarak polimerizasyonuna bağlıdır. Yalıtkan polimer içerisinde iletken polimerin içine

yeterince yüksek kapasitede nüfus etmesi, yüksek iletken polimer kompozitlerin hazırlanmasında temel faktörü oluşturmaktadır. Bu prosedür ile gözenekli ve gözenekli olmayan polimerler üzerinde iletkenleştirme çalışmaları yapılmıştır.



Daha önce çalışılmış bir çalışmada, gözenekli metil meta-akrilat farklı spesifik yüzey alanlarında partiküllerini emülsiyon polimerizasyon ve solvent ekstraksiyon basamakları ile hazırlamış ve çalışmalar sonucu, iletken polimerlerin iletkenliğinin artırılmasındaki önemli faktörün, yalıtkan (konakçı) polimerin porozitesine ve kullanılan solventin gözenekli yapı oluşturabilme kapasitesine bağlı olduğunu bulmuştur. [Son et.al.,1998] Bu prosedür ile iletken gözenekli kompozitlerin iletkenliğinin $0,02 \text{ S cm}^{-1}$ kadar yüksek olabileceğini kanıtlamıştır.

3.5. Uygulama Alanları

Metallerin elektrokimyasal yöntemlerle geri kazanılması, metal yüzeylerinin cilalanmasında kullanılır. Bu yöntemler endüstrilerin atık yönetim problemlerinin hepsinin çözebilen bir proses değildir. Bunun sebebi, bu proses ile hem teknik hem de ekonomik açıdan bütün metaller arıtilamaz. Metallerin elektrokimyasal olarak geri kazanımı 2 basamaktan oluşur. Bunlardan birincisi, ağır metallerin toplanması, ikincisi ise toplanan metallerin ayrıştırılmasıdır. Günümüzde metal tozları karbon katot üzerinde oluşur. Bundan dolayı, bunların ayrılmasında fiziksel metodlar yeterlidir. Metal geri kazanımı tamamen yüksek saflıktadır.

Diğer bir uygulama, karton imalat endüstrisidir. Çıkış suyunun seyreltik olmasından dolayı, metal konsantrasyonunu arttırmak için iyon değişim ünitesi kullanılır. Bunun yanında madencilik endüstrisinde metal geri kazanımında oldukça verimli bir prosestir. [Chen, 2003]



4. MATERYAL – METOT

4.1. Materyal

4.1.1 Bakır

Kimyasal, fiziksel ve estetik özellikleri, bakıra, endüstride ve ileri teknoloji uygulamaları alanında çok geniş bir kullanım sahası yaratmaktadır. Yüksek elektrik ve ısı iletkenliği ile maddeden çekilebilme ve dövülebilme özelliklerine sahip olan bakır, aynı zamanda paslanma ve aşınmaya karşı da dirençlidir. Bakırın, çinko, alüminyum, kalay, nikel gibi metallerle çok çeşitli alaşımları bulunmaktadır. Bakırın çinko ile alaşımından pirinç, alüminyum ya da kalay ile alaşımından ise bronz elde edilmektedir. Bu alaşımlar ile bakıra, değişik özellikteki uygulamalarda kullanımı için yeni karakteristikler kazandırılmaktadır.

Yukarıda sıralanan özellikleri ile bakır, endüstrinin temel girdilerinden biri olmuştur. Bakırın en temel kullanım alanları; elektrik ve ısı üretim ve iletim endüstrisi, elektronik ve iletişim sektörleri, inşaat sektörü, ulaşım sektörü ve makina-teçhizat imalat sanayidir. Bakırın, bunların dışında da pek çok kullanım alanlarını saymak mümkündür.

Bakırın bir başka özelliği ise, tüm diğer metaller arasında geri kazanımı en fazla olan metal olmasıdır. 1997 yılı itibarıyla tüm bakır tüketiminin %37'si geri kazanılmış bakırdır. Fiziksel ve kimyasal özelliklerini yitirmeden tekrar tekrar kullanılabilme özelliği nedeniyle bakır, bazı uzmanlar tarafından yenilenebilir kaynak olarak da tanımlanmaktadır. İkincil bakır olarak da adlandırılan geri kazanılmış bakırın, doğrudan cevherden üretilen birincil bakırdan ayırt edilmesi oldukça güçtür. [Tamzok, 2004]

Bakırın önemi, başlıca üç nedenden kaynaklanmaktadır:

- Dünya'nın hemen hemen tüm bölgelerinde bulunması nedeniyle geniş ölçüde üretiminin yapılabilmesi,
- Elektriği diğer bütün metaller içinde gümüşten sonra en iyi ileten metal olması,
- Endüstriyel önemi yüksek, pirinç, bronz gibi alaşımlar yapması.

Çizelge. 4.1 Bakır Elementinin Fiziksel Özellikleri

Fiziksel özellikleri	Değer
Simgesi	Cu
Atom numarası	29
Molekül ağırlığı	63,546 g/mol
Yoğunluğu	8,96 g/cm ³
Ergime sıcaklığı	1084,62°C
Kaynama sıcaklığı	2562°C
Elektron dizilimi	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹
Ergime Isısı	13,26 kJ/mol
Buharlaştırma Isısı	300,4 kJ/mol
Isıl Kapasitesi (25°C'de)	24,440 J/(mol·K)
Kristal Yapısı	Yüzey merkezli kübik
Oksidasyon Seviyeleri	(2+) ve (1+)
Elektro-negatiflik	1,90 (Pauling ölçeği)
Elektrik Direnci	16,78 nΩ·m (20°C'de)
Isıl İletkenliği	401 W/(m·K) (300K'de)
Isıl Genleşme	16,5 µm/(m·K) (25°C'de)
Mohs sertliği	3,0
Vickers sertliği	369 MPa
Brinell sertliği	874 MPa

(<http://tr.wikipedia.org/wiki/Bak%C4%B1r>)

4.1.2. İletken Keçe

Çizelge 4.2 Karbon Keçe Elektrodun Fiziksel Özellikleri

Ürün kodu	SG221
Kalınlığı (m)	0,01
Yüzey Alanının Ağırlığı (g/m ²)	500
Boşluk Hacmi (%)	97
Spesifik Yüzey Alanı (m ² /m ³)	93,75
Flament Çapı (µm)	13
Elektrik Direnci (10 ⁻² ohm cm)	0,3
Yoğunluk (gr/cm ³)	0,05
Karbon İçeriği (wt.%)	min. 99
Spesifik Yoğunluğu	1,64

4.1.3. Platin Levha

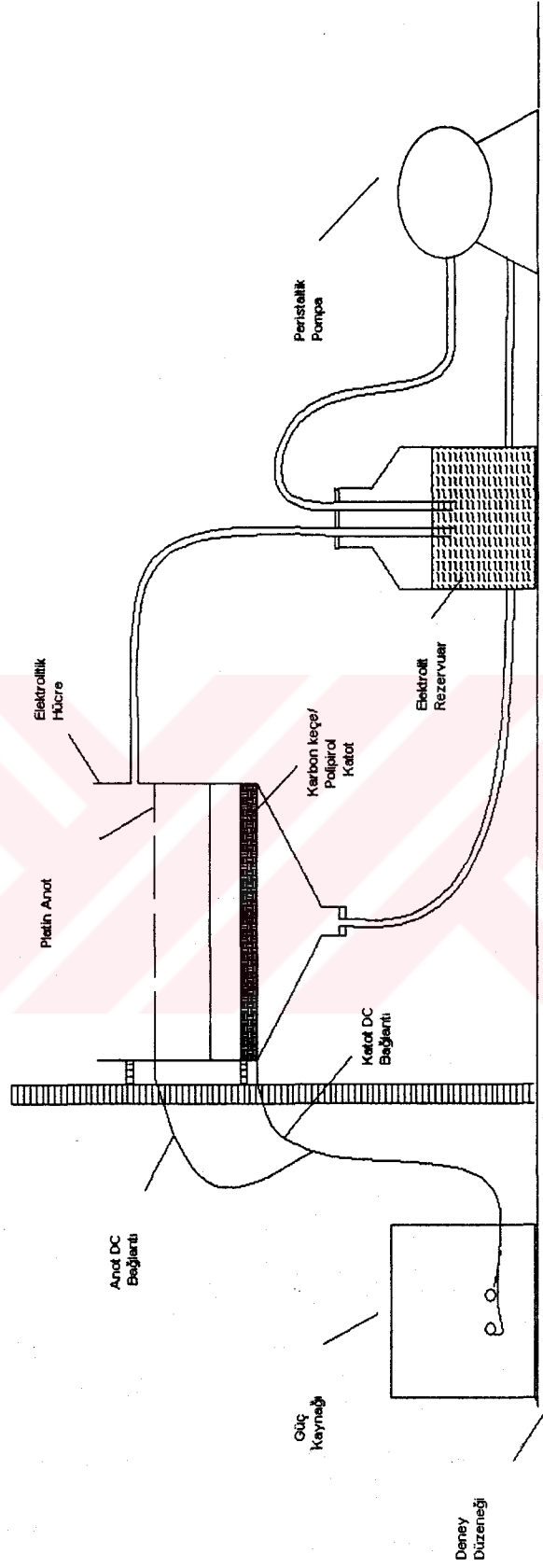
Çalışmada anot olarak, %99,9 saflıkta, 3,2 çapında platin levha kullanılmıştır.

4.1.4. Kimyasal Maddeler

Deneyisel çalışmalarda kullanılan kimyasallardan, bakır sulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), sodyum sülfat (Na_2SO_4), sülfirik asit (H_2SO_4 %95-98), $\text{FeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Metanol, Dietil Eter Merck'den, Pirol Aldrich'den temin edildi.

4.1.5. Deney Düzeneği

Sulu ortamdaki bakırın ED yöntemi ile giderimi için elektrokimyasal hücre, peristaltik pompa, doğru akım güç kaynağı ve elektrolit çözelti rezervuarından oluşan bir deney düzeneği kurulmuştur. Elektrokimyasal hücrenin çapı 3.2 cm, uzunluğu ise 4 cm dir. Hücrenin üst kısmı atmosfere açık olup, alt ve üst kısmındaki çıkış yerlerinden elektrolit çözeltinin aşağıdan yukarı doğru sirküle edilmesi peristaltik pompa vasıtasıyla sağlanmıştır. Hücre içerisinde katot olarak kullanılan karbon menşeli keçe ve iletkenleştirilmiş poliüretan köpük, değişimli olarak hücrenin alt kısmını oluşturan başlık içerisine gerekli şekillendirme yapılarak yerleştirilmiştir. Katotun hemen 1.5 cm yukarısında katota paralel olacak şekilde delikli platin anot yerleştirilmiştir. Elektrotların güç kaynağı ile bağlantılarının sağlanabilmesi için elektrot yuvalarının bulunduğu yerlerden bağlantı delikleri açılmıştır. Ayrıca katotun hemen altına elektrolit çözeltinin katottan homojen şekilde geçebilmesi için paslanmaz çelikten yapılmış delikli dağıtıcı yerleştirilmiştir.



Şekil 4.1. Deney Düzeneci

4.2. Metot

Çalışmada elektrokimyasal depolama tekniği ile sulu ortamlardaki değerli ağır metal geri kazanılması amaçlanmıştır. Bu yüzden, farklı standart potansiyeller altında seçici elektrokimyasal depolanması işe yarar ve araştırılabilir olduğu birçok çalışmada kanıtlanmış, değerli bir ağır metal olan bakır ile çalışmalar yapılmıştır.

Elektrokimyasal depolama metodu için düşük konsantrasyonlu, 5, 10, 20, 50 mg/l Cu^{+2} elektrolit çözeltiler kullanılmıştır. Çalışmada üzerinde depolama işleminin gerçekleştiği iki katot kullanılmıştır. Bunlardan bir tanesi literatürde birçok çalışmada kullanılmış gözenekli, karbon, keçe diğeri ise laboratuarda kendimizin hazırlamış olduğumuz iletken poliüretan köpüktür. Karbon keçe katot ile yapılan deneylerde tüm konsantrasyon denemeleri için, pH, debi, akım, iletkenlik parametrelerine bakılarak optimum verimlerin elde edilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca elde edilen sonuçlar, iletken poliüretan köpük ile yapılan deney sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

Gözenekli, iletken poliüretanın katot olarak kullanıldığı deneylerde ise, 5, 10, 20, 50 mg/l Cu^{+2} konsantrasyonlu çözeltiler kullanılarak, iki katot arasında ekonomik karşılaştırma yapılmıştır.

4.2.1. Bakır İçerikli Elektrolit Çözeltinin Hazırlanması

Çalışmada yapılan deneye bağlı olarak 5, 10, 20, 50 mg/l Cu^{+2} içerikli, elektrolit çözeltiler $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kullanarak hazırlanmıştır. Bu elektrolit çözeltiler istenilen iletkenliğe ulaşabilmesi için Na_2SO_4 kullanılarak iletkenlikleri artırılmış, pH ayarlaması ise 1 M lık H_2SO_4 ile yapılmıştır.

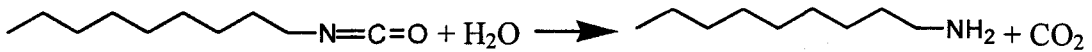
4.2.2. Bakır Analizi

Bakır analizleri için 50 mg/l lik Cu^{+2} denemelerinde, 100 kat, 20 mg/l lik Cu^{+2} denemelerinde 40 kat, 10 mg/l lik Cu^{+2} denemelerinde 20 kat, 5 mg/l lik Cu^{+2} denemelerinde ise 10 kat seyreltme yapılmıştır. Seyreltme işleminden sonra Perkin Elmer Sima 6000 Simultaneous Multielemental Atomik Absorbsiyon Spectrometre (AAS) cihazında analizleri yapılmıştır.

4.2.3. İletken Poliüretan Köpüğün Hazırlanması

Çalışmamızda, polipirol kimyasal oksidasyon metodu ile poliüretan köpük içerisinde iletken monomer olan pirolün polimerizasyonu gerçekleştirilerek, iletken poroz kompozit elde edilmiştir.

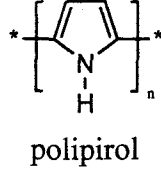
Dow marka Hypol 2002 den 4 gr alınarak, 46 ml su ile cam 100 ml beher içerisinde köpük oluşumu başlayıncaya kadar elle hızla karıştırılmıştır. Polimerizasyon işleminin tamamlanması için 1 saat bekletilmiştir. Poliüretan köpük beherden çıkarılarak 1 cm kalıgında disk şeklinde kesilmiş ve destile su ile iyice yıkandıktan sonra kurutulmaya bırakılmıştır. Disk şeklindeki poliüretan köpüklerin her birine iletkenleştirme prosedürü uygulanmıştır..



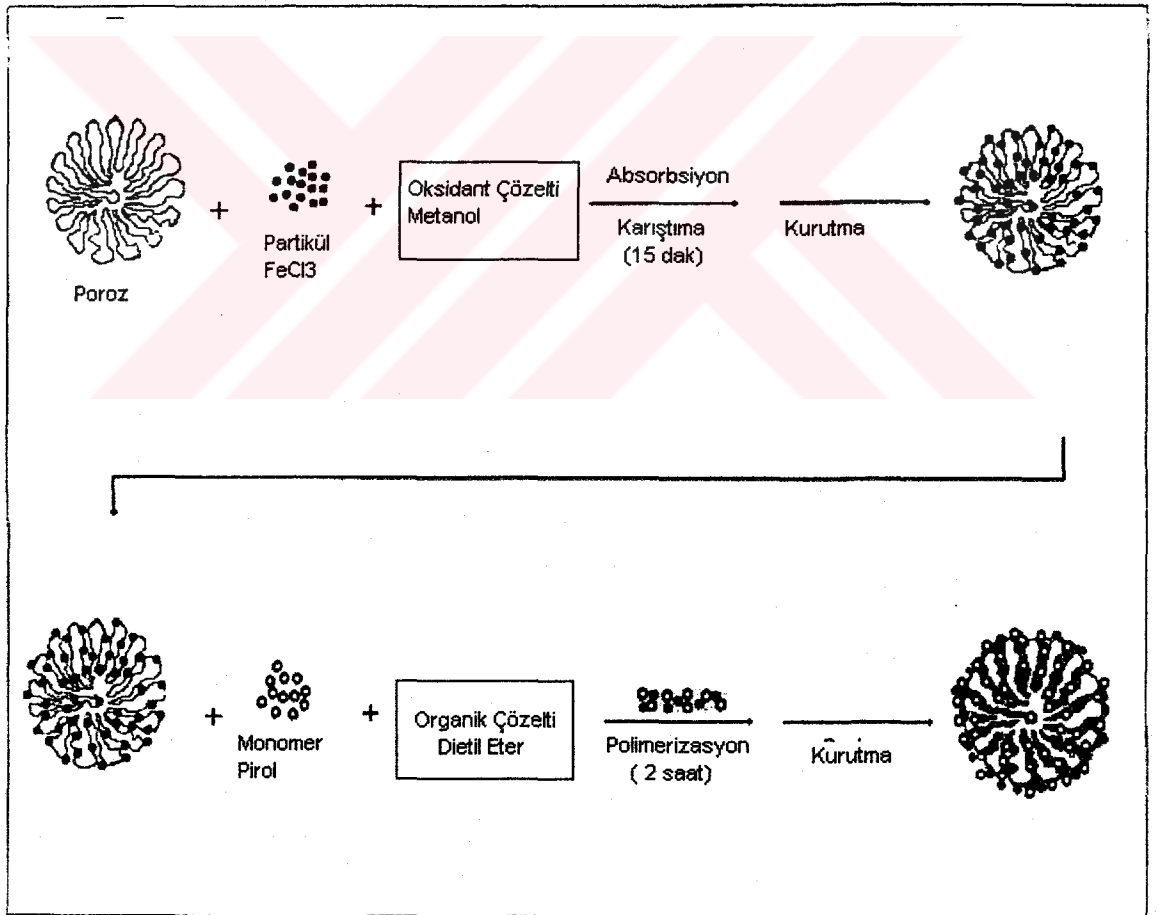
Poliüretan zinciri

10 ml metanolde 2 gr FeCl_3 olacak şekilde 500 ml lik stok oksidant çözelti hazırlanmıştır. Çok iyi kurutulmuş poliüretan köpük disk tartıp ve 1 g için 10 ml Fe oksidant çözeltisi olacak şekilde oksidant çözeltinin hacmi hesaplanmış ve diskler bu çözeltiye daldırılıp ve 15 dakika karıştırılmıştır. Tamamen poliüretan diskler doygunluğa ulaştıktan sonra, oda koşullarında kuruyuncaya kadar bekletilmiştir. Daha sonra oksidasyon işlemine tabi tutulmuş poliüretan diskler tekrar tartılmıştır. 3 g disk için 10 ml dietileter ve 10 gr pirolde oluşan organik çözelti içerecek şekilde tekrar çözelti hacmi hesaplanmış ve diskler çözeltiye daldırılmıştır.

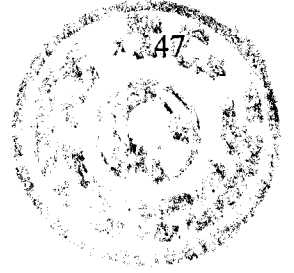
Çözeltinin polimer içerisine nüfus etmesi ve polimerizasyonun tamamlanarak gözenekli yapının oluşumu için 2 saat bekletilmiştir. Daha sonra kompozit polimerler oda koşullarında kurutulmuştur.



Şekil 4.2. poliüretan köpükler için uygulanan iletkenleştirme prosedürü anlatılmaya çalışılmıştır.



Şekil.4.2. Polipirolün Hazırlanma Basamakları



4.2.4. Deneylerin Yapılışı

4.2.4.1. İletken Karbon Keçe İle Yapılan Çalışmalar

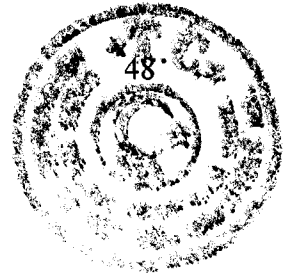
Karbon keçe ile yapılan çalışmalarda ilk önce 5, 10, 20, 50 mg/l Cu^{+2} elektrolit konsantrasyonlarının her biri için optimum elektrokimyasal depolama veriminin elde edilmesi amacıyla farklı pH, iletkenlik, elektrolitik hücreden geçen akım miktarı ve hücreden geçen elektrolitik çözeltinin akış hızı gibi parametreler üzerinde çalışmalar yapılmıştır.

- pH denemeleri

5, 10, 20, 50 mg/l Cu^{+2} konsantrasyonlarının herbiri 1M lık H_2SO_4 ilave edilerek 1, 2, 3, 4 pH aralıklarına bakılmıştır. Her bir pH çalışmasında hücreye verilen akım 250 A/m^2 olarak elektrot alanından hesaplanmış ve 0.2 A lik sabit akım verilmiştir. Hazırlanan her bir elektrolit çözelti içerisinde 0.1 M Na_2SO_4 içermiş ve iletkenliğin 16 mS/cm civarında olması sağlanmıştır. Peristaltik pompa vasıtasıyla 25 ml/dak debi ile hücreye elektrolit çözelti gönderilmiştir. 1.5 saat lik deneylerden 5 dakika ara ile hücreye gönderilen elektrolit çözeltiden AAS da analiz edilmek üzere örnekler alınmıştır.

- Debi Denemeleri

0.1 M Na_2SO_4 içeren iletkenlikleri 16 mS/cm civarında olan 5, 10, 20, 50 mg/l Cu^{+2} konsantrasyonlarının pH ları 1M lık H_2SO_4 ile 2 ye ayarlanmıştır. Hücreye 250 A/m^2 lik sabit akım altında, 12 ml/dak, 20 ml/dak, 25 ml/dak lık 3 farklı debi ile her bir konsantrasyon çalışılmıştır. 1.5 saatlik deneyler boyunca AAS da analiz edilmek üzere, 5 er dakika ara ile hücreye gönderilen elektrolit çözeltiden numuneler alınmıştır.



- Akım Denemeleri

Bu denemelerde 60 A/m^2 (0.05 A), 120 A/m^2 (0.10 A) ve de 250 A/m^2 lik (0.20 A) üç farklı akım için 50 mg/l lik Cu^{+2} + 0.1 M Na_2SO_4 ihtiva eden pH sı 2, iletkenliği 16 mS/cm olan elektrolitik çözeltiler 20 ml/dak sabit debide çalışılmıştır. 1.5 saatlik deneylerin boyunca AAS da analiz edilmek üzere, 5 er dakika ara ile hücreye gönderilen elektrolit çözeltisinden numuneler alınmıştır.

- İletkenlik Denemeleri

Bu denemelerde, 50 mg/l lik Cu^{+2} elektrolit çözelti içerisinde 0.05 M, 0.1 M, 0.2 M Na_2SO_4 ihtiva eden 3 farklı çözelti hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin her birinin pH sı 2 ye ayarlanarak, 20 ml/dak sabit debide, 0.2 A sabit akımda çalışılmıştır. 1.5 saatlik deneylerin boyunca AAS da analiz edilmek üzere, 5 er dakika ara ile, hücreye gönderilen elektrolit çözeltisinden numuneler alınmıştır.

4.2.4.2. İletken Polimer İle Yapılan Çalışmalar

İletken poliüretan köpüğün katot olarak kullanıldığı deneysel çalışmalarda, 5, 10, 20, 50 mg/l Cu^{+2} konsantrasyonları ile çalışılmıştır. Bu denemelerde iletkenliğin 35 mS/cm civarında olması için çözeltilerde 0.2 M Na_2SO_4 olacak şekilde Na_2SO_4 ilave edilmiştir. 20 ml/dak lık debide, 500 A/m^2 lik sabit akımda deneyler yapıldı. 2.5 saat lik deney süreleri boyunca ASS da analiz edilmek üzere belli aralıklarda numune alınmıştır.

4.2.5. Fe^{+2} Analizi

Demir tayininde en tercih edilen standart yöntem olan Fenantrolin metodu kullanılmıştır [Standart Metotlar, 1995]. Bu yöntemde 1,10 fenantrolin adı verilen madde, Fe^{+2} iyonu ile turuncu-kırmızı renkte kompleks iyon teşkil eder.



Bu rengin koyu ya da açık oluşu sudaki Fe^{+2} iyonlarına bağlı olduğu için kolorimetrik yöntemle niceliksel olarak tayin olanağı sağlar. Renk yoğunluğu pH 3-9 arasında pH'a bağımlı değildir.

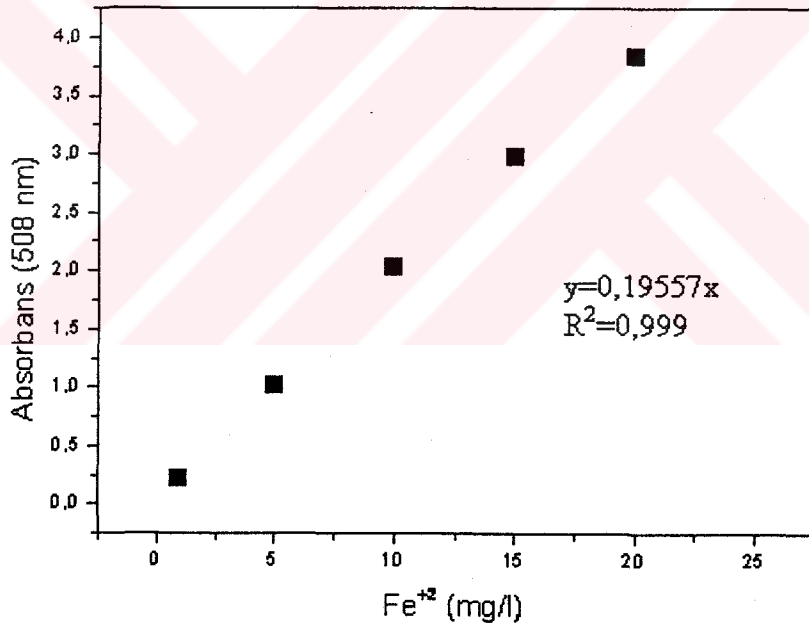
Analizler için 100 mg 1,10 fenantrolin monohidrat ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$) 100 mL destile suda karıştırılmış, çözülmesi için 2 damla derişik HCl eklenmiştir. Amonyum asetat tamponunun hazırlanmasında 250 gr amonyum asetat ($\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$), 150 mL distile suda çözülmüş, 700 mL derişik asetik asit yavaş yavaş ilave edilmiş ve 1 L'ye tamamlanmıştır.

Kalibrasyon aralığı çalışmalarda kullanılan Fe^{+2} konsantrasyonlarına göre yapılmıştır. Kalibrasyon için $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ kimyasalı kullanılmıştır. 1-20 mg/L Fe^{+2} konsantrasyon aralığı için kalibrasyon yapılmıştır. 200 mg/L Fe^{+2} içeren stok $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinden 0,5, 2,5, 5, 7,5, 10 mL alınmış ve 100 mL'lik balon jojelere konulmuştur. Her bir kaba son hacim 50 mL olana kadar distile su eklenmiştir. Daha sonra 20 mL 1,10 fenantrolin monohidrat, 10 mL amonyum asetat çözeltisi şiddetle karıştırılarak ilave edilmiştir. Bu şekilde işlem görmüş çözeltiler 100 mL'ye tamamlanmış ve 5-10 dakika içinde 508 nm'ye ayarlanmış GBC marka UV-Spektrofotometrede destile su ile ve tüm reaktiflerin ilavesi ile hazırlanmış şahide karşı okunmuştur.

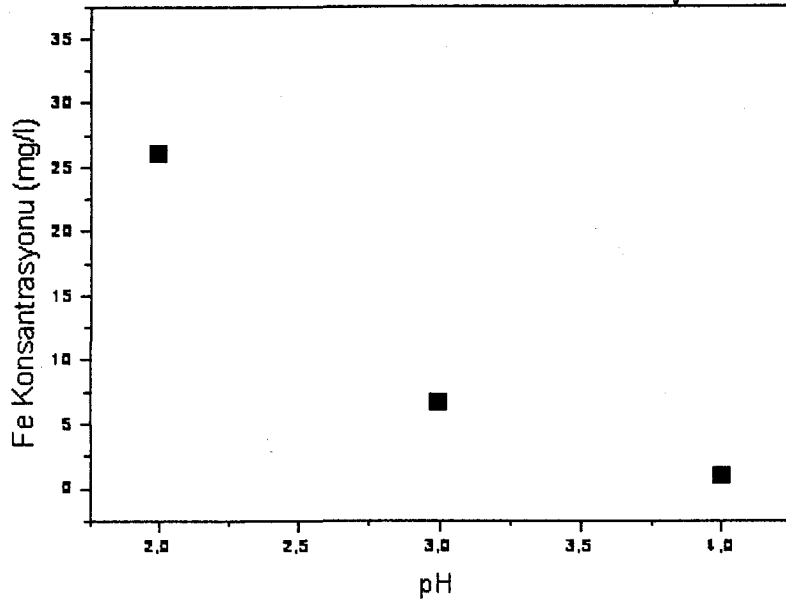
5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. ED Sistemi İçin Uygun Anot Seçimi ile İlgili Deneyler

Elektrokimyasal depolama tekniğinde, en önemli sistem parametrelerinden biri uygun anot seçimidir. Bunun için sistem düzeneği kurulmadan önce uygun anot seçimi için ön denemeler yapılmıştır. Çalışmaların başında anot olarak kullanılan, paslanmaz çelik elektrot ile 0.2 A sabit akım altında ve 25 ml /dak lık debide, pH ları 2, 3, 4 olan 50 mg/l Cu^{+2} + 1 M Na_2SO_4 içeren üç farklı çözelti için denemeler yapılmıştır. 1,5 saatlik deneylerin sonunda elektrolit çözeltisinde oluşan Fe^{+2} miktarına fenantrolin metodu ile bakılmıştır.



Şekil 5.1. Fe^{+2} İçin Kalibrasyon Eğrisi.



Şekil 5.2. Farklı pH değerlerinde, Anotun Çözünmesinden Gelen Fe^{+2} Miktarı

Şekil.5.2. incelendiğinde, yapılan 3 deneyde de sistemden çıkan elektrolit çözeltilerinde Fe^{+2} varlığı görülmüştür. Grafikten, Fe^{+2} konsantrasyonun, pH azaldıkça, yükseldiği görülmektedir. Bu yüzden elektrokimyasal reaksiyonlara karşı daha dayanıklı ve korozif olmayan platin anot ile deneylerin devam edilmesine karar verilmiştir. Bu tez çalışmasında yapılan deneylerde platin anot kullanılmıştır ve elektrolit hücre içersinde uygulanan tüm elektrokimyasal koşullardan etkilenmediği gözlemlenmiştir.

5.2.Karbon Keçe Katot ile Yapılan Deneylerden Elde Edilen Veriler

Aşağıda, karbon keçe elektrodun kabaca yüzey alanı hesaplanmaya çalışılmıştır.

Karbon Keçenin Yüzey Alanın Ağırlığı=500 g/m²

Karbon Keçenin Yoğunluğu=0,05 g/cm³

Karbon Keçe Elektrot Yarıçapı=1,6 cm

Karbon Keçe Elektrot Ağırlığı=0,402 g

Karbon Keçe Elektrotun Geometrik Hacmi=8,0384 cm³

Flament Çapı=13 μ m

Yoğunluk=1,64g/cm³

$$d = \left(\frac{m}{V} \right)$$

d=Karbon keçenin yoğunluğu, g/cm³

m=Karbon keçenin kütlesi, g

V=Karbon keçenin hacmi, cm³

$$1,64 = \left(\frac{0,402}{V} \right)$$

$$V = 0,2452 \text{ cm}^3$$

$$V = \left[\frac{\pi * D^2 * l}{4} \right]$$

V=Hacim, m³

D=Karbon keçe içersindeki flamentlerin yarıçapı, μ m

l=Karbon keçe içersindeki toplam flament boyu, m

$$V = \left[\frac{3,14 * (13 * 10^{-6})^2 * l}{4} \right] = 0,2452 * 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$l = 1848,2645 \text{ m}$$

$$Y.A = \pi * D * l$$

Y.A=Karbon keçenin yüzey alanı, m²

D= Karbon keçe içersindeki flamentlerin yarıçapı, μ m

l=Karbon keçe içersindeki toplam flament boyu, m

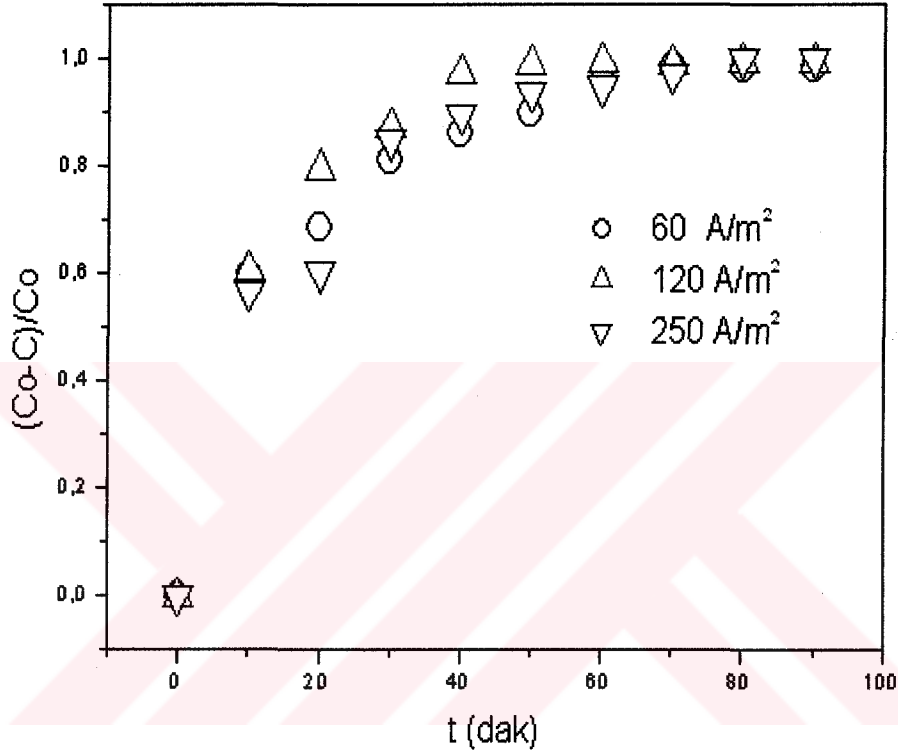
$$Y.A = 3,14 * 13 * 10^{-6} * 1848,2645 = 0,0755 \text{ m}^2$$

Deneysel çalışmalara başlamadan önce, elektrolitik hücreden geçen sabit akım miktarı, karbon katot keçenin kesit alanı temel alınarak hesaplanmıştır.

$$\text{Karbon keçenin kesit alanı} = 8,0384 * 10^{-6} \text{ m}^2$$

Yukarıda hesaplanan kesit alanından, 250A/m², 120 A/m², 60A/m² lik akımlar, sırasıyla 0,20A, 0,10A, 0,05A olarak hesaplanmıştır ve Cu⁺² geri kazanımı için en uygun akım bulunmuştur.

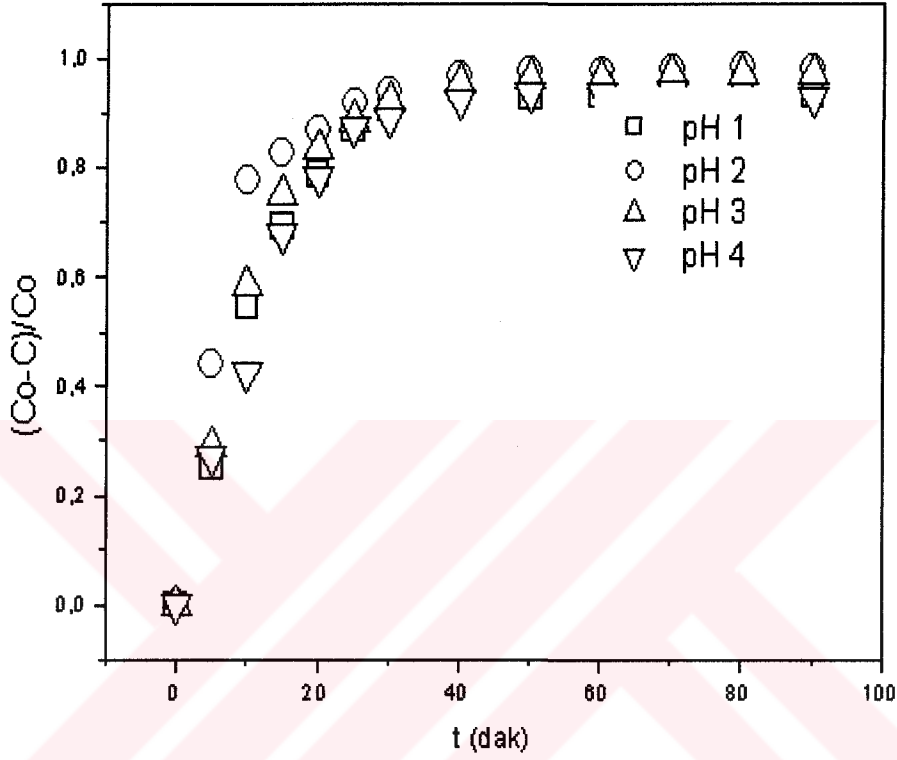
Şekil 5.3.'de verilen datalar, 25 ml/dak akış hızında, 0.1 M Na_2SO_4 içeren, iletkenliği 16.5 mS/cm olan 50 mg/l Cu^{+2} çözeltisi ile 3 farklı akımda çalışılarak bulunmuştur.



Şekil 5.3. 50 mg/l Cu^{+2} İçerikli Elektrolit Çözeltinin Farklı Akımlarda Karbon Keçe Katot Üzerindeki Depolanma Verimleri

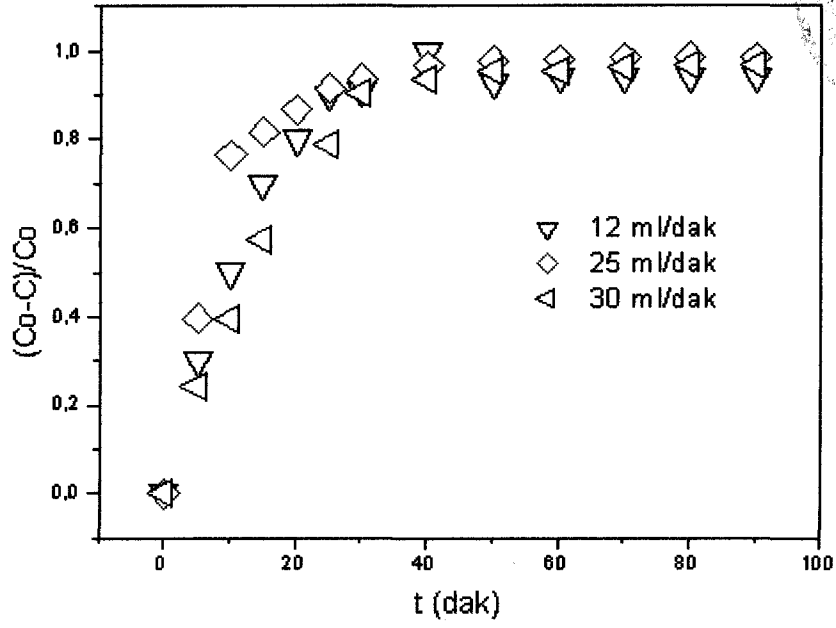
Karbon keçenin katot olarak kullanıldığı deney çalışmalarında her bir konsantrasyon için pH, iletkenlik, debi, akım gibi parametrelerinin Cu^{+2} geri kazanımı üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Şekil 5.4.' de verilen datalar 0.2 A sabit akım altında, 25 ml/dak lık debide, 0,1 M Na₂SO₄ içeren, iletkenliği 16 mS/cm olan 5 mg/l Cu⁺² elektrolit çözeltileri ile çalışılmıştır.

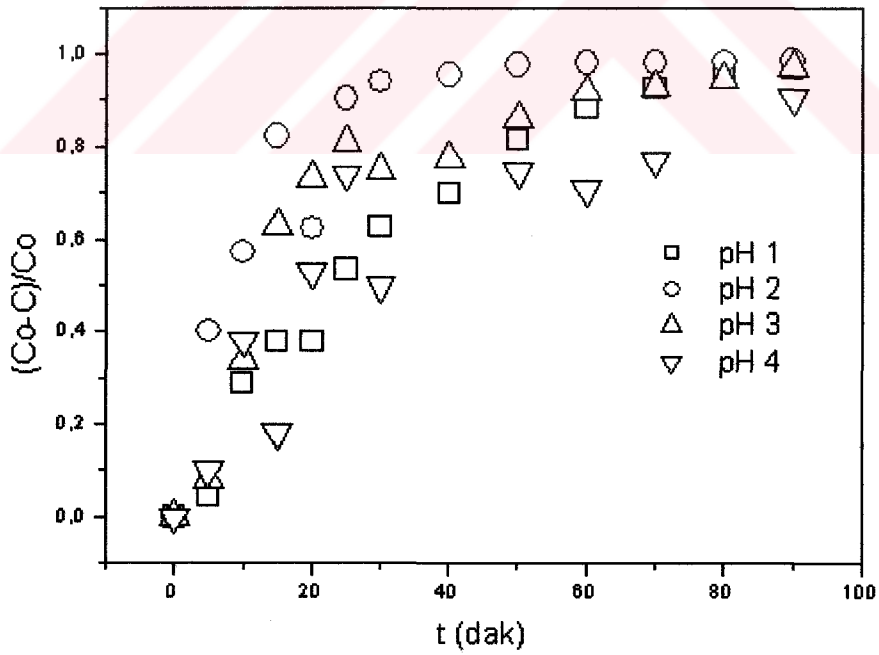


Şekil 5.4. 5 mg/l Cu⁺² İçerikli Elektrolit Çözeltinin Farklı pH larda Karbon Keçe Katot Üzerindeki Depolanma Verimleri

Şekil 5.4.'de verilen datalar 0.2 A sabit akım altında, 0.1 M Na₂SO₄ içeren, iletkenliği 16 mS/cm, pH sı 2 olan 5 mg/l Cu⁺² elektrolit çözeltileri ile 3 farklı debide çalışılarak bulunmuştur.



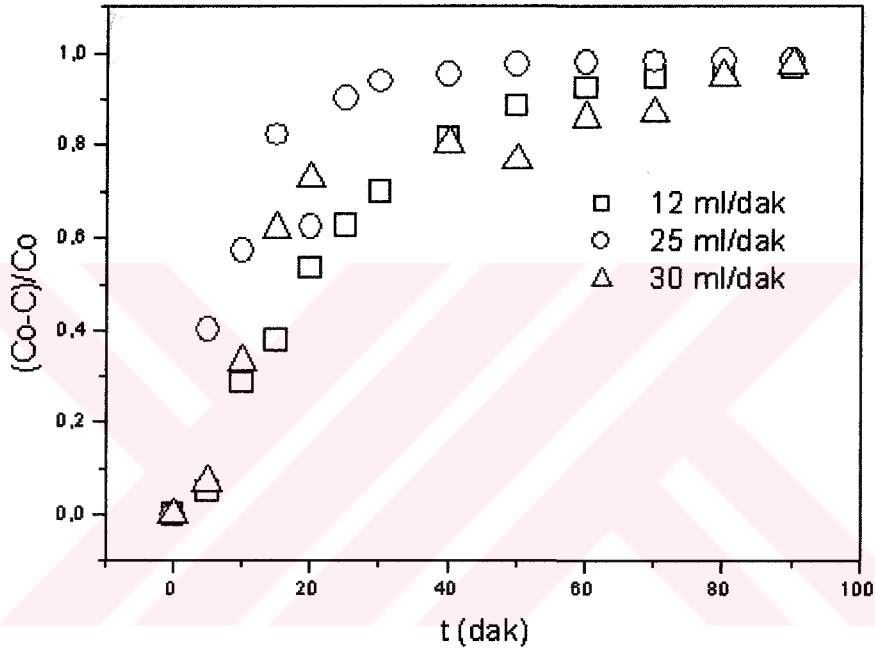
Şekil 5.5. 5 mg/l Cu^{+2} İçerikli Elektrolit Çözeltinin Farklı Debilerde Karbon Keçe Katot Üzerindeki Depolanma Verimleri



Şekil.5.6. 10 mg/l Cu^{+2} İçerikli Elektrolit Çözeltinin Farklı pH larda Karbon Keçe Katot Üzerindeki Depolanma Verimleri

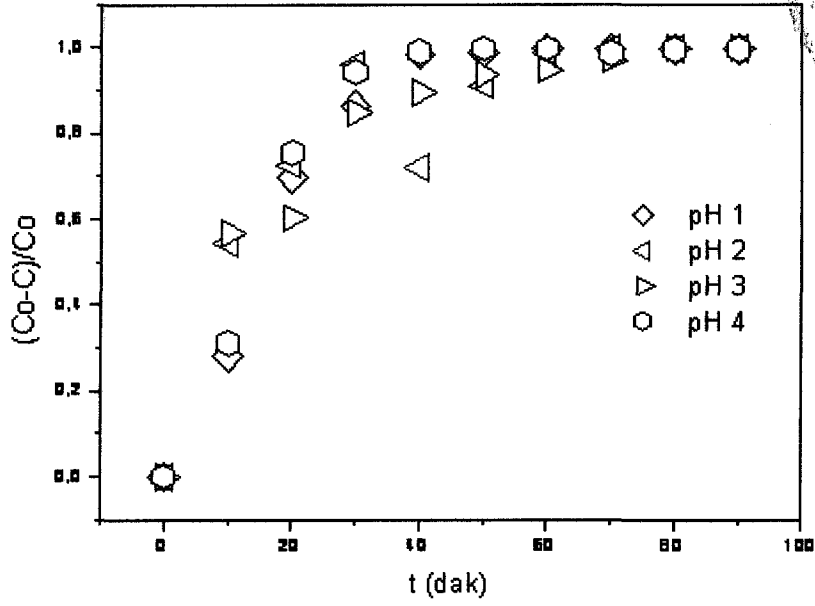
Şekil.5.6.'da verilen datalar 0.22 A sabit akım altında ve 25 ml/dak akış hızında, 0.1 M Na_2SO_4 içeren, iletkenliği 16.5 mS/cm, 10 mg/l Cu^{+2} elektrolit çözeltileri ile 4 farklı pH da çalışılarak bulunmuştur.

Şekil 5.7.'de verilen datalar 0.22 A sabit akım altında, 0.1 M Na_2SO_4 içeren, iletkenliği 16.5 mS/cm, pH sı 2 olan 10 mg/l Cu^{+2} elektrolit çözeltileri ile 3 farklı debi de çalışılarak bulunmuştur.

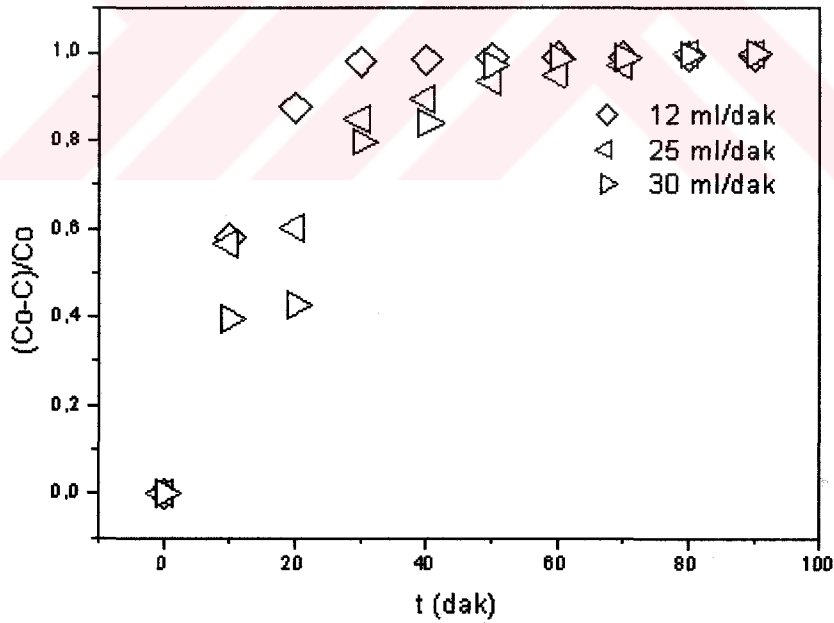


Şekil .5.7. 10 mg/l Cu^{+2} İçerikli Elektrolit Çözeltinin Farklı Debilerde Karbon Keçe Katot Üzerindeki Depolanma Verimleri

Şekil 5.8.'de verilen datalar 0.22 A sabit akım altında ve 25 ml/dak akış hızında, 0.1 M Na_2SO_4 içeren, iletkenliği 16.5 mS/cm, 50 mg/l Cu^{+2} elektroliti çözeltileri ile 4 farklı pH da çalışılarak bulunmuştur.



Şekil .5.8. 50 mg/l Cu^{+2} İçerikli Elektrolit Çözeltinin Farklı pH lar da Karbon Keçe Katot Üzerindeki Depolanma Verimleri



Şekil 5.9. 50 mg/l Cu^{+2} İçerikli Elektrolit Çözeltinin Farklı Debilerde Karbon Keçe Katot Üzerindeki Depolanma Verimleri

Şekil 5.9.'da verilen datalar 0.2 A sabit akım altında ve 25 ml/dak akı hızında 0.1 M Na₂SO₄ içeren, iletkenliği 16.5 mS/cm, 50 mg/l Cu⁺² elektrolit çözeltileri ile 3 farklı debide çalışılarak bulunmuştur.

Grafikler incelendiğinde uygulanan her bir konsantrasyon için, geniş pH aralıklarında ve debi aralıklarında genel olarak % 99 gibi yüksek verimin elde edildiğini görülmüştür. Çalışmamızın asıl amacı düşük konsantrasyonlu Cu⁺² geri kazanımı olmasından dolayı, ED işlemine tabi tutulan elektrolit çözeltinin işlem sonunda içerdiği Cu⁺² konsantrasyonunun ppb düzeyindeki miktarı önem teşkil etmektedir. Bunlar dikkate alındığında, pH 2-3 aralığında ve akış hızının 25 ml/dak olarak uygulandığı deneylerde Cu⁺² konsantrasyonunun 0.1 ppm in altına düştüğü görülmüştür.

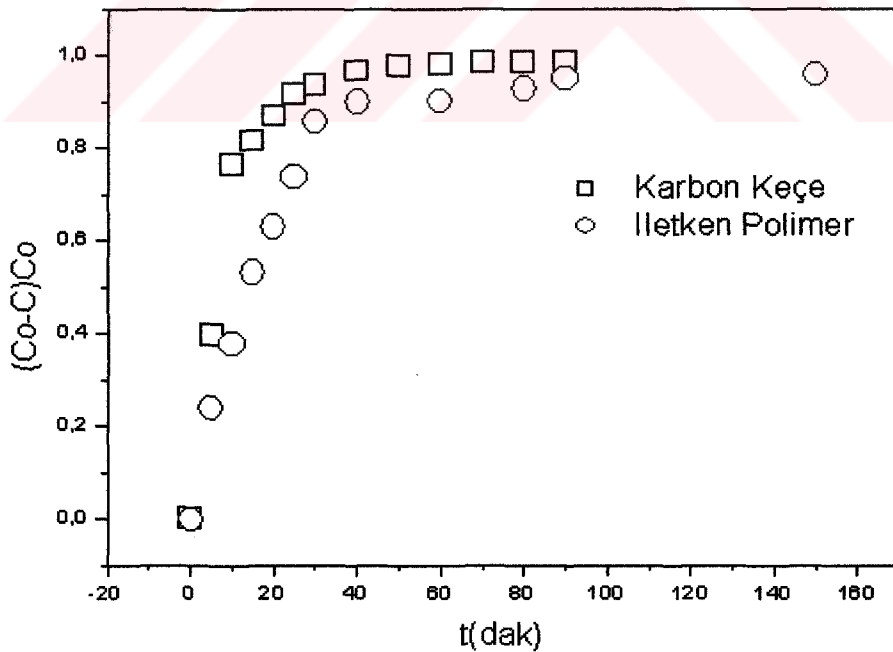
Elektrolit çözeltilerin iletkenlikleri karşılaştırıldığında 0.1 M lık Na₂SO₄ içerikli 16-17 mS/cm civarında iletkenliğe sahip olan elektrolit çözeltisinin ED prosesine tabi tutulduktan sonra 0.1 ppm in altında değerlere düştüğü bulunmuştur. 0.1 M lık Na₂SO₄ ün üzerindeki tuz konsantrasyonlarında da yüksek verimler elde edilmesine rağmen aşırı kimyasal kaybı ve işlem sonrası katot üzerinde oluşan tuz tabakasının oluşumunu önlemek için bu konsantrasyonların uygun olmayacağı sonucuna varılmıştır.

Şekil 5.1.'te görüldüğü gibi üç farklı akımda deneysel çalışmalar yapılmıştır. 50 mg/l Cu⁺² konsantrasyonu ile yapılan bu deneylerde, 0,2 A lık sabit akım altında 0.1 mg/l ye, 0,09 A lık akım altında 0,34mg/l ye, 0,05 A lik akım altında ise 0,894 mg/l ye düşürülmüştür. Bu veriler doğrultusunda 0,2 A sabit akımında en yüksek verime ulaşıldığı bulunmuştur.

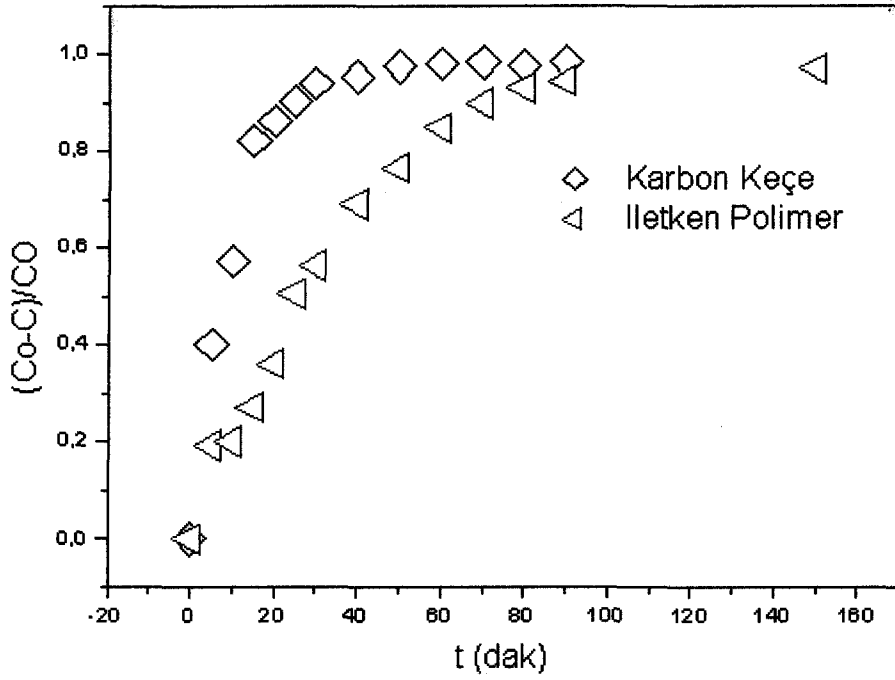


5.3. İletken Polimer ile Yapılan Deney Verilerinin Karşılaştırılması

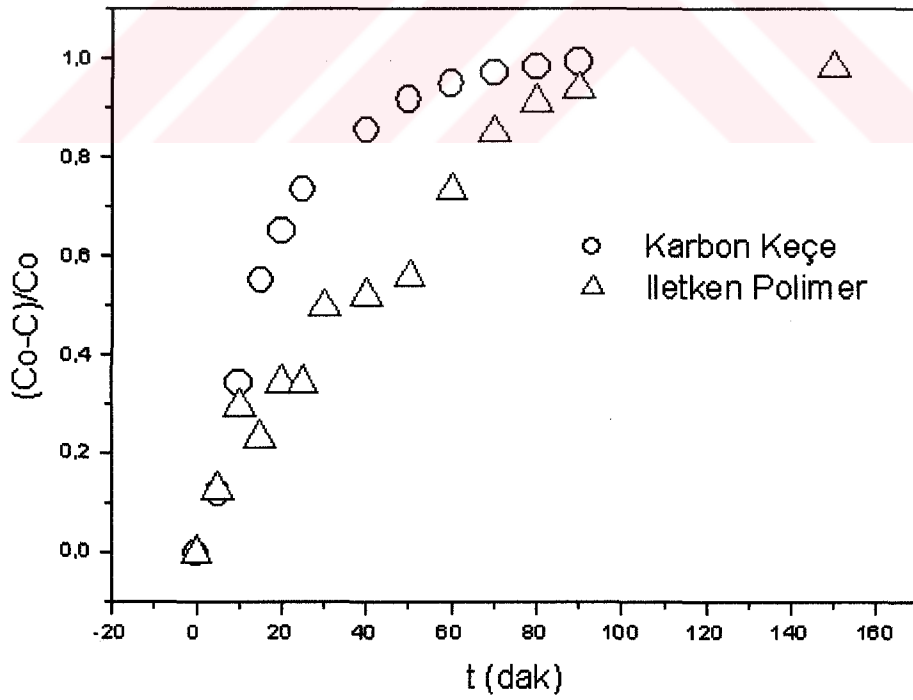
Bu bölümde yapılan, deneylerde iletkenleştirdiğimiz polimer, katot olarak kullanılmıştır. Karbon keçe katodun kullanıldığı 6.2. bölümdeki deneylerde aldığımız max verimlerin koşulları, iletken polimer katotun kullanıldığı deneyler için referans alınmıştır. 25 ml/dak debi ve 500 A/m^2 lik sabit akım altında, pH sı 2 olan herbir konsantrasyondaki elektrolit çözeltilerine $0.2 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ katılarak, iletkenlikler 35 mS/cm yapılmıştır. Bu deneylerden alınan sonuçlar, daha önce aynı şartlar altında fakat 250 A/m^2 lik sabit akım altında karbon keçe elektrodun kullanıldığı deney sonuçları ile karşılaştırılmıştır. İletken polimerin katot olarak kullanıldığı deneylerde elektrolitik hücreye uygulanan sabit akım değeri, iletken polimer katotun yüzey kesit alanı temel alınarak hesaplanmıştır. Literatürden, kimyasal oksidasyon metodu ile iletkenleştirilen polipirollerin yüzey alanları referans alınarak, geliştirmiş olduğumuz iletken polimerin yüzey alanı $81,90 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak kabul edilmiştir [Son et. al, 1998]



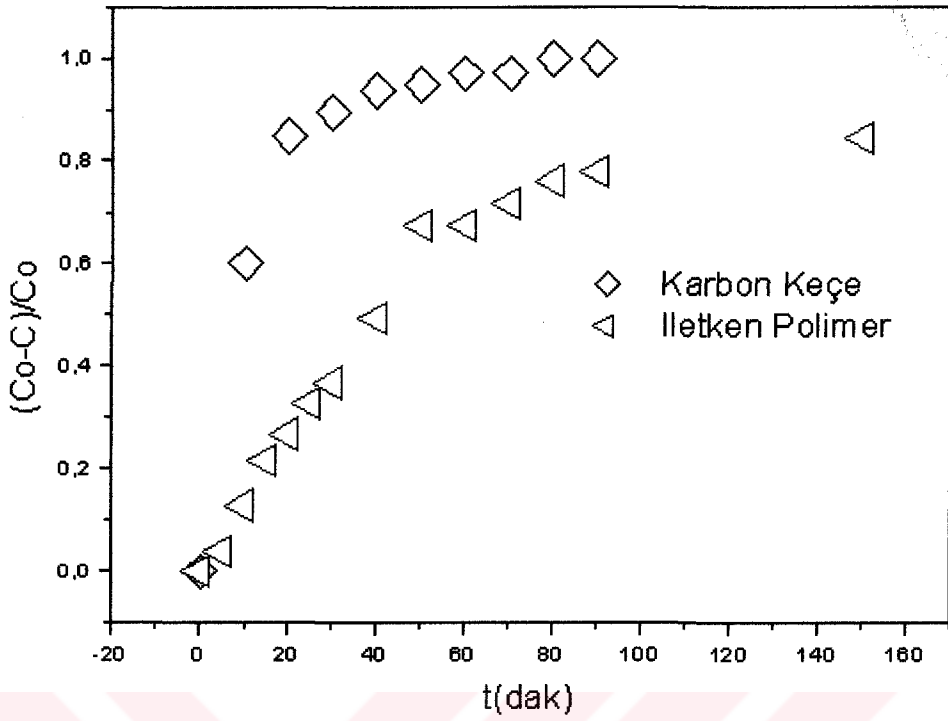
Şekil 5.10. 5 mg/l Cu^{+2} konsantrasyonunda İletken Polimer Katottaki ve Karbon Keçe Katottaki Depolanma Verimleri



Şekil 5.11. 10 mg/l Cu^{+2} konsantrasyonunda İletken Polimer Katottaki ve Karbon Keçe Katottaki Depolanma Verimleri



Şekil 5.12. 20 mg/l Cu^{+2} Konsantrasyonunda, İletken Polimer Katottaki ve Karbon Keçe Katottaki Depolanma Verimi

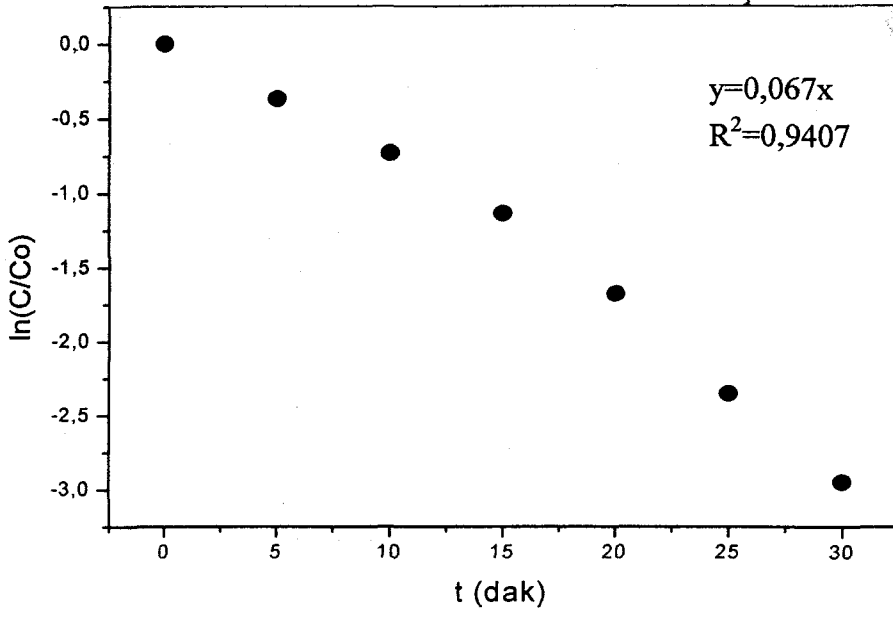


Şekil 5.13. 50 mg/l Cu^{+2} konsantrasyonunda, İletken Polimer Katottaki ve Karbon Keçe Katottaki Depolanma Verimleri

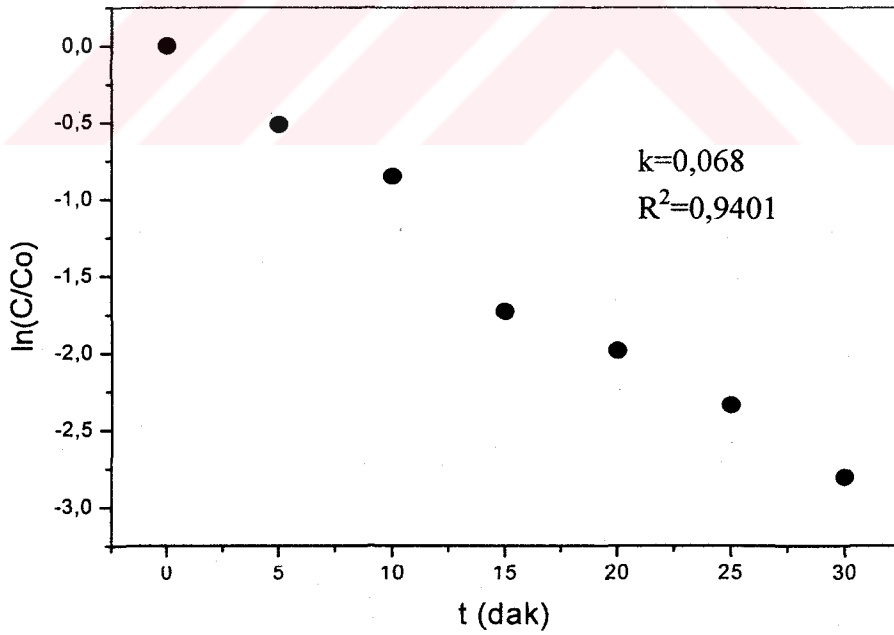
Şekillerde görüldüğü gibi iletken polimer katot ile yapılan 2,5 saatlik deneylerin sonlarında 5, 10, 20 mg/l lik çözeltilerin Cu^{+2} konsantrasyonu, sırasıyla 0,2, 0,29, 0,33 mg/l ye düşürülmüş, 50 mg/l lik çözeltinin konsantrasyonu ise 7 mg/l ye düşürülmüştür.

6.4.Kinetik Hesaplamalar

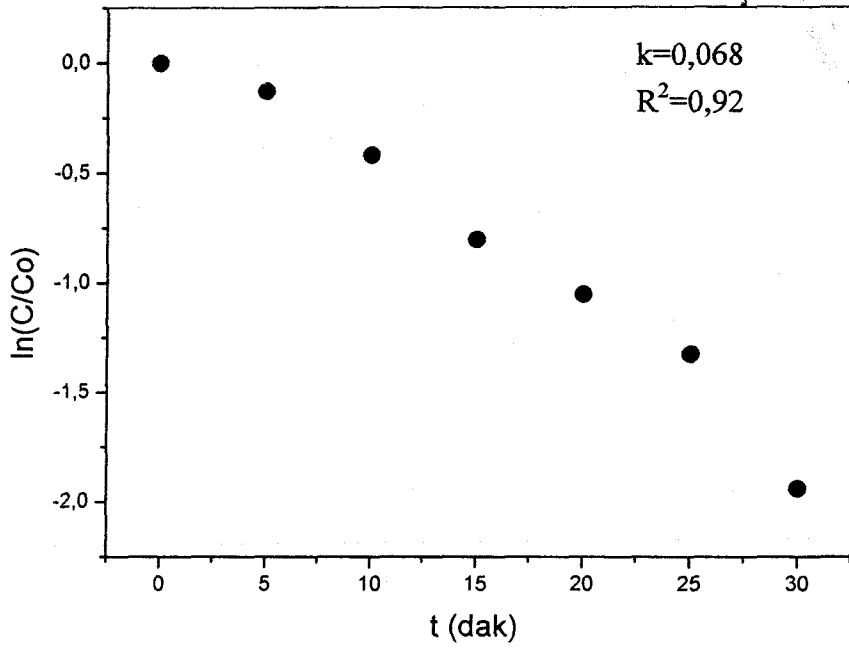
Karbon keçe ve iletken poliüretan köpüğün katot olarak kullanıldığı ve max. verimlerin elde edildiği deneylerin kinetik hesaplamaları yapılarak, her iki katotun her bir konsantrasyondaki Cu^{+2} depolama hız sabitleri hesaplanmıştır



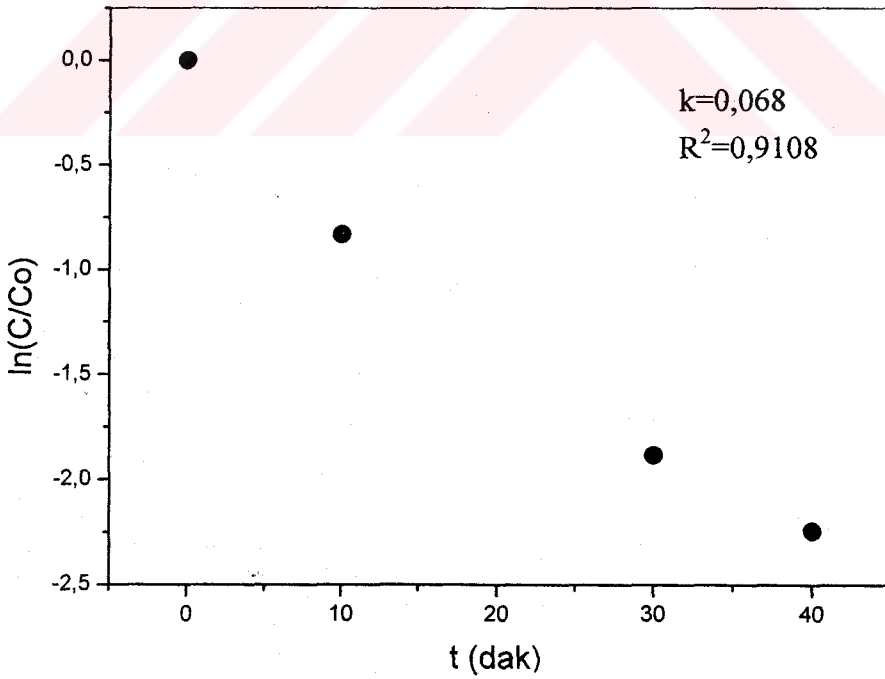
Şekil 5.14. $5 \text{ mg/l } Cu^{+2}$ Konsantrasyonda Karbon Keçe Katodun Cu^{+2} Depolama Hız Sabiti



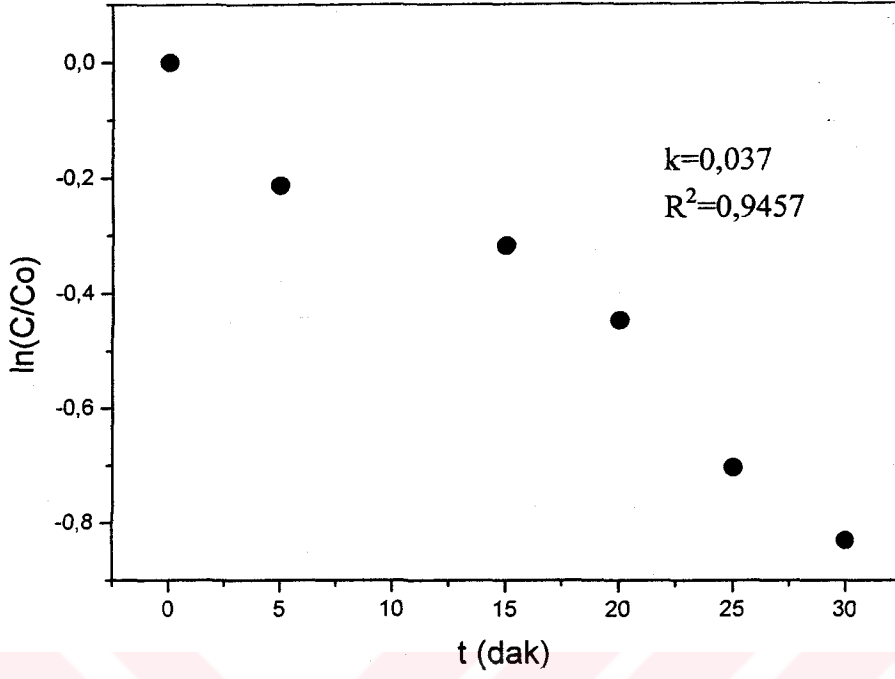
Şekil 5.15. $10 \text{ mg/l } Cu^{+2}$ Konsantrasyonda ile Karbon Keçe Katodun Cu^{+2} Depolama Hız Sabiti



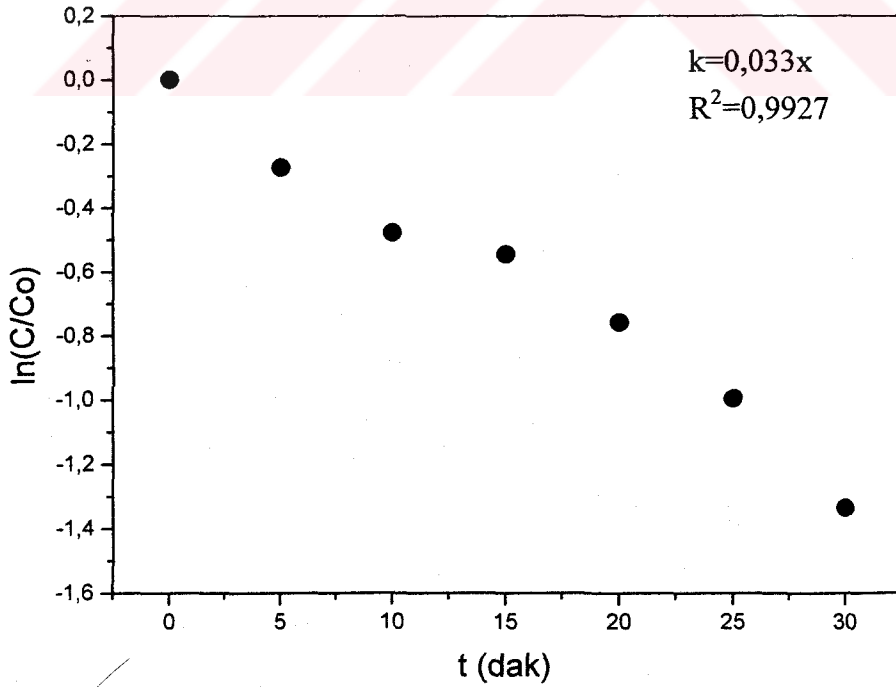
Şekil .5.16. 20 mg/l Cu^{+2} Konsantrasyonda Karbon Keçe Katodun Cu^{+2} Depolama Hız Sabiti



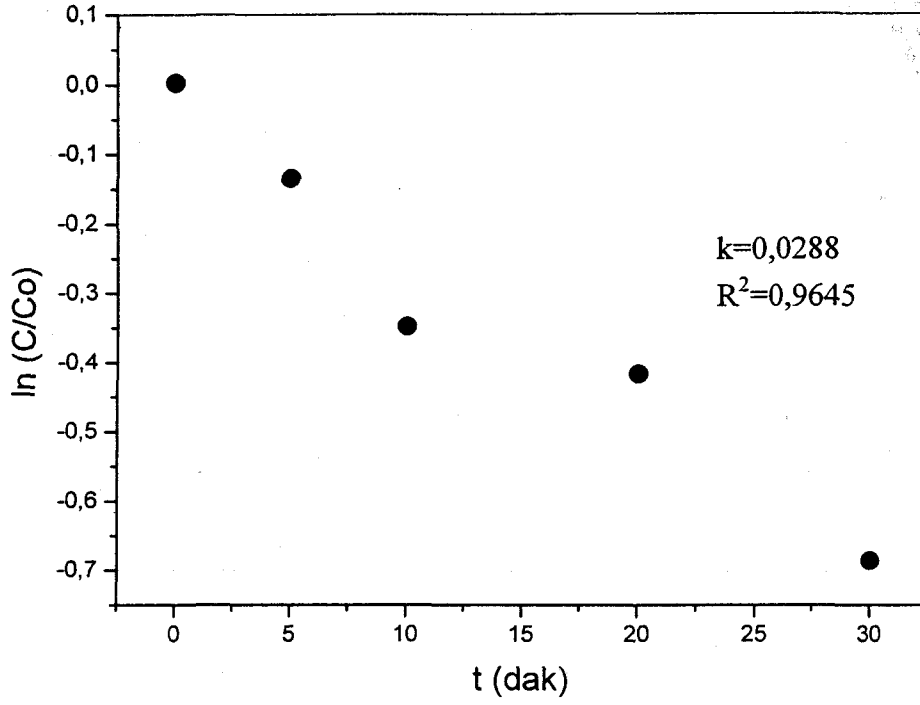
Şekil.5.17. 50 mg/l Cu^{+2} Konsantrasyonunda Karbon Keçe Katodun Cu^{+2} Depolama Hız Sabiti



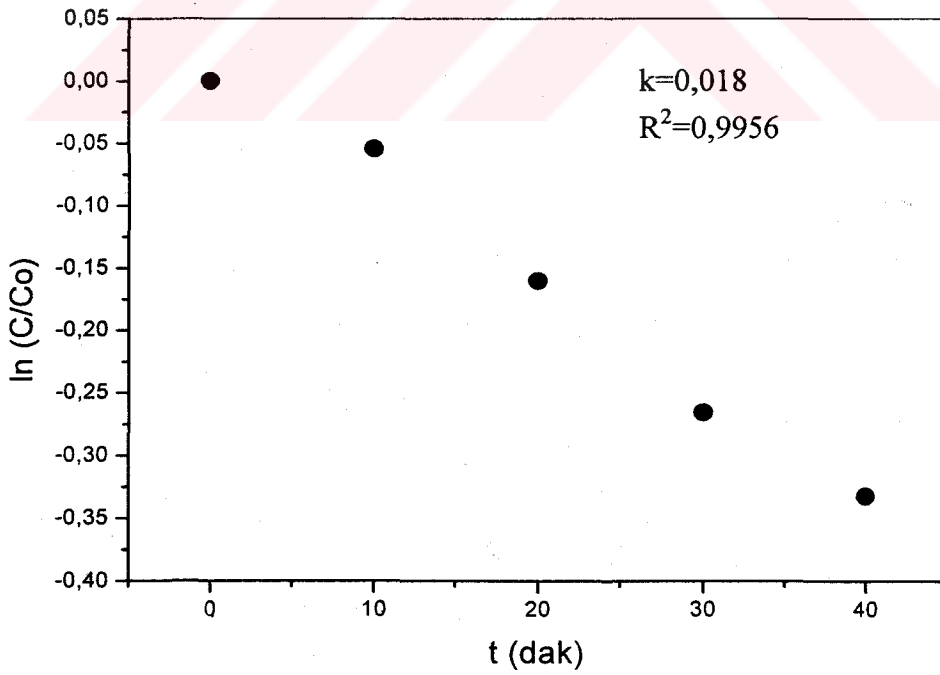
Şekil 5.18. 5 mg/l Cu^{+2} Konsantrasyonunda, İletken Polimer Katodun Cu^{+2} Depolama Hız Sabiti



Şekil 5.19. 10 mg/l Cu^{+2} Konsantrasyonun İletken Polimer Katodun Cu^{+2} Depolama Hız Sabiti



Şekil 5.20. 20 mg/l Cu^{+2} Konsantrasyonun İletken Polimer Katodun Cu^{+2} Depolama Hız Sabiti



Şekil 5.21. 50 mg/l Cu^{+2} Konsantrasyonun İletken Polimer Katodun Cu^{+2} Depolama Hız Sabiti

6. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Deney sonuçlarının ışığı altında, laborotuar koşullarında ürettiğimiz, gözenekli, ucuz, aynı zamanda düşük konsantrasyonlu ağır metal gideriminde yüksek verim (% 90) elde ettiğimiz ve piyasadaki karbon keçe gibi birçok iletken, gözenekli, organik materyalin yerini alabilecek bu iletken polimerin ED prosesinde kullanılabilir olduğunu ortaya koymuştur. Bunların yanında ED tekniğinde en çok kullanılan karbon keçenin, elektrokimyasal prosesler için çok uygun fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olmaları bu tip proseslerde büyük bir avantaj yaratsa da, yüksek maliyetleri proseslerin yapım aşamasında caydırıcı bir faktör olarak ortaya çıkmaktadır.

Gözenekli, tübüler karbon keçe katot ve titanyum kaplı tübüler anot içeren bir elektrokimyasal hücre ile yapılan patent çalışmasında, 10.7 mg/l Cu^{+2} içeren 500 ml endüstriyel atık suya, 0,05 M olacak şekilde Na_2SO_4 ilave edildiği ve pH 3 e ayarlandığı belirtilmiştir. Bu elektrolit daha sonra 200 A/m^2 lik sabit akım altında ve 20 l/dak akış hızında tübüler hücre içersinde ED prosesi uygulanmıştır. 15 dakika sonra ise Cu^{+2} konsantrasyonunun miktarının 1 mg/l nin altına indiği belirtilmiştir. [Sunderland, 1997] Yapmış olduğumuz çalışmada ise, 10 mg/l Cu^{+2} ve 0,1 M Na_2SO_4 içeren ve pH sı 3 olan elektrolit çözeltisi 250 A/m^2 lik sabit akım altında, 25 ml/dak akış hızında 15 dakika sonra karbon keçe elektrot kullanılarak, konsantrasyonu 1.7 ppm e indirilmiştir. 10 mg/ Cu^{+2} + 0,2 M Na_2SO_4 içeren pH sı 2 olan elektrolit çözelti ise, 500 A/m^2 sabit akım altında ve 25 ml/dak akış hızında 70 dakika sonra 1 mg/l ye düşürülmüştür.

Aynı patent çalışmasında, 20.3 mg/l Cu^{+2} içeren 50 l endüstriyel atık suya, 0,05 M olacak şekilde Na_2SO_4 ilave edilmiş ve pH 3 e ayarlanmış. Bu elektrolit daha sonra 200 A/m^2 lik sabit akım altında ve 20 l/dak akış hızında tubuler hücre içersinde ED prosesi uygulanmış ve 1 saat sonra ise Cu^{+2} konsantrasyonunun miktarının 0.5 mg/l nin altına indiği gözlemlendiği belirtilmiştir. Yapmış olduğumuz çalışmada ise, 20 mg/ Cu^{+2} + 0,2 M Na_2SO_4 içeren pH sı 2 olan elektrolit çözeltisi ise, 500 A/m^2 sabit akım altında ve 25 ml/dak akış hızında 150 dakika sonra 0.33 mg/l ye düşürülmüştür.

Ayrıca, çalışmada iletken polimer ve karbon keçe için Cu^{+2} geri kazanım hız kinetikleri hesaplanarak, hız sabitleri bulunmuştur. Yapılan kinetik hesaplamalarında geri kazanım reaksiyonlarının literatürdeki elektrokimyasal çalışmalarında da belirtildiği gibi birinci derece reaksiyon tipine uygun olduğu görülmüştür. [Huang et. al,1993] Karbon keçe katot için Cu^{+2} geri kazanım hız sabiti $0,06 \text{ dak}^{-1}$, iletken poliüretan köpük için hız sabiti $0,03 \text{ dak}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Her iki katot için maliyet karşılaştırılması yapılmıştır. Bu karşılaştırma yapılırken, depolanma hız sabitlerinden ve deneylerde uygulanan elektriksel potansiyel farklardan yararlanılmıştır. Karbon keçe katodun kullanıldığı deneylerde, hücrenin potansiyel fark $4,2 \text{ volt}$ civarında seyir etmiş, iletken polimer katodun kullanıldığı deneylerde ise, elektrik direnci 9 volt civarında seyir etmiştir. Her iki katot için kWatt cinsinden 30 dakikada tüketilen enerji aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

Karbon Keçe Katot için: $(0,22\text{A} \cdot 4,2\text{V} \cdot 30\text{dak} \cdot 60)/1000 = 1,66 \text{ kWatt}$

İletken Poliüretan köpük için: $(0,44\text{A} \cdot 9\text{V} \cdot 30\text{dak} \cdot 60)/1000 = 7.1 \text{ kWatt}$

İletken, organik, gözenekli materyallerin ED tekniğinde katot olarak kullanılmasındaki en büyük avantajlardan biri, düşük konsantrasyondaki değerli ağır metallerin katot üzerinde depolanarak geri kazanılmasıdır. Gözenekli katotta toplanan metallerin geri kazanılması tekrar bu elektrodun elektroliz işlemine tabi tutularak, metal iyonların desorbsiyonu sağlanabilir. Fakat tekrar bir elektrokimyasal işlem gerektirdiği için pek uygun görülmemektedir. Diğer bir yol ise, organik menşeli olan katot yakılarak, saf halde metalin geri kazanılmasıdır. Karbon keçe yapım aşamasında presleme işlemine tabi tutulduklarından ve bazı kimyasal maddelerin yapısında barındırmasından dolayı yüksek (900°C gibi) sıcaklıklarda $4-5$ saat bekletildikten sonra 3.2 cm çapında, kalınlığı 1 cm olan karbon keçenin tamamının yanmadığı gözlemlenmiştir. Tamamiyle organik madde içeren iletken polimer katotun ise aynı sıcaklıklarda daha kolay yakıldığı ve depolanmış bakırın saf şekilde geri kazanıldığı gözlemlenmiştir. İletken polimer katodun üzerinde depolanmış metallerin daha düşük sıcaklıklarda ve daha kolay saf şekilde geri kazanılması karbon keçe elektroda karşı bir artıdır. Ayrıca ucuz ve pratik elde edilmesi, iletken polimerin ED proseslerinde elektrot olarak kullanılabilirliğini arttırmaktadır.

Sonuç olarak, tez çalışmasında iki önemli amaç gerçekleştirilmiştir. Bunlardan biri, karbon keçenin katot olarak kullanıldığı ED tekniği ile değerli bir ağır metal olan bakırın yüksek verimler elde edilerek sulu ortamlardan geri kazanıldığı gösterilmiştir. Diğer ise, iletkenleştirmiş olduğumuz iletken poliüretan köpüğün bu ED tekniğinde katot olarak kullanılabileceği ve değerli ağır metallerin geri kazanımında kullanılabileceği gösterilmiştir.



KAYNAKLAR

Armstrong R.D., Todd M., Atkinson J.W. and Scott K., Selective Electrodeposition of Metals from Simulated Waste Solutions, *J. Appl. Electrochem.*, **26**, 379 (1996).

Ayres D.M., Allen P.D. Gietka P.M., Removing Heavy Metals from Wastewater, *Engineering Research Center Report*, University of Maryland, (1994)

Besselièvre E.B., Treatment of Industrial Wastes, McGraw-Hill Inc., New York (1969)

Chen G., Electrochemical Technologies in Wastewater Treatment, *Seperation of Purification Technology*, **38**, 11–41, (2004)

Clescer L.A., greenberg A.E. Eaton A.D., Standart methods for the examination of water and wastewater. 19th edition. American Public Health Association. Washington.(1995) p:3-68

Dharmasena K.P. and Wadley H.N.G., Electrical Conductivity of Open-Cell Metal Foams, *Metarial Research Society*, **17**, 625-631, (2002)

Duffus J.H., "Heavy Metals" –A meanings Term? (*IUPAC Technical Report*), **74**, 5, 793- 807, (2002)

Fenton J.M. and Alkire R.C., Mass Transfer in Flow-Through Porous Electrodes with Two-Phase Liquid Flow, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2200-2209, (1988)

Gale B.K., Fundamentals of MicrofabricationElectro Chemical Deposition: Principles, Methods and Applications *Electrochemical Science and Technology Information Resource*, **14**, 523-531, (2003)

<http://tr.wikipedia.org/wiki/Bak%C4%B1r>

Huang J.S., Lee C.and Lin. B.J., Recovery of Heavy Metal from Scarp Metal Pickling Wastewater by Electroysis, *Wat. Sci. Tech.*, **28**, 7, 223-229, (1993)

Kern W. and Schuergraf K.K., Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques, First Edition, ISBN: 0-8155-1442-5, p:11-41, (2001)

Koby M., Sabit Yataklı Granül Aktif Karbon (GAC) Üzerine Metallerin Adsorbsiyonunun Modellenmesi, Proje No:99-A-03-05-09, (2001)

Langlois S., Coeuret F., Flow-Through and Flow-by Porous Electrodes of Nickel Foam. I. Material Characterization, *J. Appl. Electrochem*, **19**, 43-50, (1988)

Ling X., Gu Z.H., Fahidy T.Z., Effect of Operating Conditions on Anode Passivation in the Electrefining of Copper, *J. Appl. Electrochem*, **24**, 1109-1115, (1994)

Gavrilescu M., Removal of Heavy Metals From the Environment by Biosorption, *Eng. Life Soc.*, **4**, 219-232, (2004)

Malpass G.R.G., Kalaji M., Venancio E.C., Motheo A.J., Electrodeposition of Nickel on Carbon Felt, *Electrochimica Acta*, **49**, 4933-4938, (2004)

Masse N., St. Pierre J., Bergeron M., Copper Removal from Aerated Solution Containing Various Metal Ions Using an Undivided Rotating Cylinder Electrode Reactor, *J. Appl. Electrochem*, **25**, 340-346, (1995)

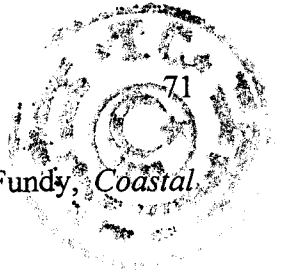
Mirkova L., St. Rashkov, Anodic Behaviour of Copper During Electrefining Using a Rotating Ring-Disc Electrode, *J. Appl. Electrochem*, **24**, 420-425, (1994)

Mollah M.Y.A., Morkovsky P., Gomes J.A.G., Kesmez M., Parga J., Cocke D.L., Fundamentals, Present and Future Perspectives of Electrocoagulation, *Separation of Purification Technology*, **114**, 1-3, (2004)

Montillet A., Comiti J., Legrand J., Application of Metallic Foams in Electrochemical Reactors of Filter Press Type, Part I: Flow Characterization, *J. Appl. Electrochem.*, **23**, 1045-1050, (1993)

Montillet A., Comiti J., Legrand J., Application of metallic Foams in Electrochemical Reactors of Filter Press Type, Part II: Mass Transfer Performance, *J. Appl. Electrochem.*, **24**, 384-389, (1994)

Patterson J.W., Industrial wastewater treatment technology, Butterworth Boston, USA p:217-231, (1985)



Percy K.E., Contaminant Concerns Heavy Metals and the Bay of Fundy, *Coastal Zone Canada, Conference & Youth Forum*, issue 25, (2004)

Muzzarelli R.A.A., Natural chelating polymers, *Pergamon Press Ltd.*, Hungary, 96-103, (1973)

Saçak M., Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara, p:228-440, (2002)

Saraç.S.A, Metal Kaplama ve Elektrokimyasal Teknolojiler, Çağlayan Kitabevi İstanbul, p:185-186, (1995)

Sharma Y.C., Gupta G.S., Prasad G. And Rupainwar D.C., Use of Wollastonite in the Removal of Ni (II) from Aqueous Solutions, *Water, Air and Soil Pollution*, **49**, 69-79, (1990)

Shirakawa H., Louis E.J., Gau S.C., and MacDiarmid A.G., Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene, *The American Physical Society*, **39**, 1098-1101, (1978)

Stavart A., Leroy C., Lierde A.V., Potential Use of Carbon Felt in Gold Hydrometallurgy, *Minerals Engineering*, **12**, 545-554, (1999)

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, Çevre ve Orman Bakanlığı, (2003)

Sunderland J.G., Dalrymple I.M., Cell and Method for The Recovery of Metals from Dilute Solutions, United States Patent, US Patent Number, 5, 690, 806, (1997)

Son.S.H, Lee H.J, Park Y.J & Kim J.-H., Preparation of Conducting Polymer Composites: Effects of Porosity on Electrical Conductivity, *Polymer International*, **46**, 308-312, (1998)

Tamzok N., Bakır Madenciliğindeki Son Gelişmeler ve Türkiye, Türkiye Maden Mühendisleri Odası Birliği Raporu, (1994)

Tentorio A. And Casolo-Ginelli U., Characterization of Reticulate, Three-Dimensional Electrodes, *J. Appl. Electrochem.*, **8**, 195-205, (1978)

USEPA; Treability Studies for The İnorganik Chemicals Manufacturing Point Source Category, USEPA 440/1-80/103, July, (1980)



Windeer R.C., Sausa M.F.B., Bertazzoli R., Electrolytic Removal of Lead Using a Flow-through Cell with a Reticulated Vitreous Carbon Cathode, *J. Appl. Electrochem.*, **28**, 201-207, (1998)



ÖZGEÇMİŞ



Aras Gezer 1980 yılında İstanbul'da doğdu. İlköğrenimini Petkim İlkokulunda, ortaöğrenimini Yarımca Ortaokulunda, lise öğrenimini ise İzmit Lisesinde tamamladı. 1999 yılında Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümünde lisans eğitimine başladı. 2003 yılında lisans öğreniminden mezun oldu ve aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümünde yüksek lisans eğitimine başladı 2004 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Çevre Mühendisliği bölümünde araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladı ve halen bu görevini sürdürmektedir.

