

**BAKIR ve NİKEL İYONLARININ HİBRİT
İYON DEĞİŞİMİ-ELEKTRODİYALİZ
SÜRECİ İLE GİDERİLMESİ**

Burcu Çetin

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ağustos - 2006

**THE REMOVAL OF COPPER AND NICKEL IONS
BY USING HYBRID
ION EXCHANGE-ELECTRODIALYSIS PROCESS**

Bureu Çetin

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

August - 2006

**BAKIR ve NİKEL İYONLARININ HİBRİT İYON
DEĞİŞİMİ-ELEKTRODİYALİZ
SÜRECİ İLE GİDERİLMESİ**

Burcu Çetin

**Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.**

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Belgin Karabacakoğlu

Ağustos - 2006

BURCU ÇETİN'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Bakır ve Nikel İyonlarının Hibrit İyon Değişimi-Elektrodiyaliz Yöntemi ile Giderilmesi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Üye: Yrd. Doç. Dr. Belgin KARABACAKOĞLU

Üye: Doç. Dr. Savaş KOPARAL

Üye: Yrd. Doç. Dr. Hakan DEMİRAL

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun gün
ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr .Abdurrahman KARAMANCIOĞLU
Enstitü Müdürü

ÖZET

Son yıllarda gittikçe sertleşen çevre koruma yasaları nedeniyle endüstriyel çözeltilerden ağır metallerin giderimi ve geri kazanımı büyük ilgi görmektedir. Çoğu ağır metal çok zehirlidir ve büyük çevresel zararlara neden olmaktadır.

Metal iyonlarının giderimi için hidroksit çökeltme ve doğrudan indirgenme gibi geleneksel teknikler, başarılı giderim verimine imkan vermemektedir. Seyreltik çözeltilerinden metal iyonlarının giderimi için iyon değişimi ile elektrodializi birleştiren hibrit sistemler büyük ilgi görmektedir.

Bu çalışmada, uygulanan gerilim altında seyreltik çözeltilerinden bakır ve nikel iyonlarının giderimi için hibrit iyon değişimi-elektrodializ yöntemi kullanılmıştır. Bu süreç, orta bölmesi iyon değiştirici tanecik yatağı ile doldurulmuş üç bölmeli elektrodializ tipi hücrenin kullanımını içermektedir.

Giderim yüzdesi, akım verimi, enerji tüketimi ve molar akı; uygulanan gerilim, metal derişimi, pH, sıcaklık ve akış hızının bir fonksiyonu olarak hesaplanmıştır. Ayrıca iyon değiştirici reçine tipinin etkisi incelenmiştir.

Anahtar sözcükler

Katyon değişimi

Elektrokimyasal iyon değişimi

Metal giderimi

Elektrorejenerasyon

SUMMARY

The removal and recovery of heavy metals from industrial process solutions has received great attention in recent years because of more stringent legislations for the protection of environment. Most heavy metals are very toxic and cause great environmental damage.

The conventional techniques for the removal of metal ions abatement such as hydroxide precipitation or direct electroreduction do not allow sufficient removal efficiency. Hybrid systems combining ion-exchange with electrodialysis for the removal of metal ions from dilute solutions has received great attention.

In this study, the removal of copper and nickel ions from dilute solutions under applied potential by using hybrid ion-exchange-electrodialysis process is examined. This process involves the use of electrodialysis type three-compartment cell in which the centre compartment is filled with a packed bed of ion exchange particles.

The removal efficiency, current yield, energy consumption and molar flux were determined as a function of applied potential, metal concentration, pH, temperature and flow rate. In addition, the effect of ion-exchange resin was investigated.

Key words

Cation Exchange

Electrochemical ion-exchange

Metal removal

Electroregeneration

TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenen ve tez çalışmam sırasında yardım ve desteğini esirgemeyen değerli danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Belgin KARABACAĞOĞLU'na;

Deneysel çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. Fatma TŪMSEK, Yrd. Doç. Dr. Hakan DEMİRAL ve Araş. Gör. Murat DOĞRU'ya;

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca emek ve destekleriyle bugünlere gelmemi sağlayan tüm ESOGŪ Kimya Mühendisliği Bölümü elemanlarına;

Çalışmalarım sırasında anlayış ve desteğini esirgemeyen, her an yanımda olan aileme teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ	1
2. AĞIR METALLERİN KİRLETİCİ ETKİLERİ	3
3. ELEKTROKİMYASAL ATIKSU ARITIM YÖNTEMLERİ	7
3.1. Elektrokoagülasyon (Elektrokimyasal Pıhtılaştırma)	8
3.2. Elektroflotasyon	10
3.3. Elektrokimyasal Yükseltgenme	11
3.4. Membran Destekli Yöntemler	12
3.4.1. Elektrodializ	12
3.4.2. Katı Polimer Elektrolit (SPE).....	13
3.4.3. Hibrit iyon değişimi-elektrodializ yöntemi	14
4. HİBRİT İYON DEĞİŞİMİ-ELEKTRODİYALİZ YÖNTEMİ	15
4.1. İyon Değişimi	15
4.1.1. İyon değişiminin teorisi.....	16
4.1.2. İyon değiştiriciler	18
4.1.2.1. <u>İyon değiştiricilerin yapısı</u>	20
4.1.2.2. <u>Çapraz bağlanma</u>	21
4.1.2.3. <u>İşlevsel grup</u>	21
4.1.2.4. <u>İyonik tür</u>	22
4.1.2.5. <u>Su kapasitesi</u>	22
4.1.2.6. <u>pH aralığı</u>	23

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
4.1.2.7. <u>Kimyasal kararlılık</u>	23
4.1.2.8. <u>İyon değişim kapasitesi</u>	24
4.1.2.9. <u>Isıl kararlılık</u>	25
4.1.2.10. <u>Fiziksel özellikler</u>	26
4.1.3. Elektrokimyasal iyon değişimi.....	26
4.2. Elektrodializ	28
4.2.1. Elektrodializ Sürecinin Prensipleri.....	29
4.2.2. Elektrodializ hücresi.....	31
4.2.3. İyon değişim membranları	33
4.2.3.1. <u>İyon değişim membranlarının yapısı ve ayırma mekanizması</u>	33
4.2.3.2. <u>İyon değişim membranlarının özellikleri</u>	35
4.2.4. Elektrotlar ve özellikleri.....	36
4.3. Hibrit İyon Değişimi-Elektrodializ Yöntemi	38
5. DENEYSEL ÇALIŞMA	41
5.1. Yöntem	41
5.1.1. Deney düzeneği	41
5.1.2. Kullanılan yardımcı araçlar ve kimyasal maddeler.....	44
5.1.3. Deneylelerin Yapılışı	45
5.1.4. Bakır ve nikel iyonlarının tayini	46
5.2. Hibrit İyon Değişimi-Elektrodializ Yöntemi ile Bakır İyonlarının Giderimi	46
5.3. Hibrit Elektrodializ -İyon Değişimi Yöntemi ile Nikel İyonlarının Giderimi	48
5.4. Farklı Reçine Kullanılarak Hibrit Elektrodializ-İyon Değişimi Yöntemi ile Bakır ve Nikel İyonlarının Giderimi	48
5.5. Deneysel Hesaplamalarda Kullanılan Eşitlikler.....	49
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR DANI ELDE EDİLEN SONUÇLAR.....	50
6.1. Hibrit Elektrodializ-İyon Değişimi Yöntemi ile Bakır İyonlarının Giderimi için Yapılan Deneysel Çalışmalardan Elde Edilen Sonuçlar	50
6.1.1. Gerilimin etkisi.....	51
6.1.2. pH değerinin etkisi	51
6.1.3. Başlangıç bakır derişiminin etkisi	51

6.1.4. Akış hızının etkisi	52
6.1.5. Çözelti sıcaklığının etkisi	52
6.2. Hibrit Elektrodializ-İyon Değişimi Yöntemi ile Nikel İyonlarının Giderimi için Yapılan Deneysel Çalışmalardan Elde Edilen Sonuçlar	70
6.2.1. Gerilimin etkisi.....	70
6.2.2. pH değerinin etkisi	71
6.2.3. Başlangıç nikel derişiminin etkisi	71
6.2.4. Akış hızının etkisi	71
6.2.5. Çözelti sıcaklığının etkisi	72
6.3. Farklı Reçine Kullanılarak Yapılan Deneylelerden Elde Edilen Sonuçlar	90
7. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	96
7.1. Uygulanan Gerilimin Etkisi	96
7.2. pH Değerinin Etkisi.....	97
7.3. Başlangıç Derişiminin Etkisi.....	97
7.4. Akış Hızının Etkisi	97
7.5. Çözelti Sıcaklığının Etkisi.....	98
7.6. Reçine Türünün Etkisi.....	98
8. EK AÇIKLAMALAR.....	99
9. KAYNAKLAR.....	101

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Elektrokimyasal hücrenin şematik görünüşü	7
3.2. Bir katyon değişim membranını destekleyen birleşik yanma ve anyon giderimi için SPE yapılandırması	13
4.1. Elektrodializ hücresinde ayırma işlemi	31
4.2. Bir iyon değişim membranının modeli	34
4.3. Bir hibrit iyon değişimi-elektrodializ hücresi	39
4.3. Akımın izleyebileceği yollar.....	39
5.1. Deney düzeneğinin şematik gösterimi	42
5.2. Deney düzeneğinin fotoğrafı.....	42
5.3. Elektrodializ hücresinin bölümlerinin şematik gösterimi	43
5.4. Cu^{2+} 'nin hibrit elektrodializ-iyon değişim yöntemi ile ayrılması.....	46
6.1. Farklı gerilim değerleri için zamana karşı Cu^{2+} giderim yüzdesi ($C_{Cu^{2+}}=100$ mg/L; pH=2,5; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15°C).....	60
6.2. Farklı gerilim değerleri için zamana karşı akım verimi yüzdesi ($C_{Cu^{2+}}=100$ mg/L; pH=2,5; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C).....	60
6.3. Farklı gerilim değerleri için zamana karşı enerji tüketimi ($C_{Cu^{2+}}=100$ mg/L; pH=2,5; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C).....	61
6.4. Farklı gerilim değerleri için zamana karşı molar akı ($C_{Cu^{2+}}=100$ mg/L; pH=2,5; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C).....	61
6.5. Farklı pH değerleri için zamana karşı Cu^{2+} giderim yüzdesi (E=2,5 V; $C_{Cu^{2+}}=100$ mg/L; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C).....	62
6.6. Farklı pH değerleri için zamana karşı akım verimi yüzdesi (E=2,5 V; $C_{Cu^{2+}}=100$ mg/L; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C)	62
6.7. Farklı pH değerleri için zamana karşı enerji tüketimi (E=2,5 V; $C_{Cu^{2+}}=100$ mg/L; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C)	63
6.8. Farklı pH değerleri için zamana karşı molar akı (E=2,5 V; $C_{Cu^{2+}}=100$ mg/L; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C).....	63
6.9. Farklı derişim değerleri için zamana karşı Cu^{2+} giderim yüzdesi (E=2,5 V; pH=2,5; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C).....	64
6.10. Farklı derişim değerleri için zamana karşı akım verimi yüzdesi (E=2,5 V; pH=2,5; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C).....	64

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.11. Farklı derişim değerleri için zamana karşı enerji tüketimi ($E=2,5$ V; $pH=2,5$; Orta bölme akış hızı= $0,145$ mL/s; $T=15$ °C).....	65
6.12. Farklı derişim değerleri için zamana karşı molar akı ($E=2,5$ V; $pH=2,5$; Orta bölme akış hızı= $0,145$ mL/s; $T=15$ °C).....	65
6.13. Farklı akış hızı değerleri için zamana karşı Cu^{2+} giderim yüzdesi ($E=2,5$ V; $C_{Cu^{2+}}=100$ mg/L; $pH=2,5$; $T=15$ °C).....	66
6.14. Farklı akış hızı değerleri için zamana karşı akım verimi yüzdesi ($E=2,5$ V; $C_{Cu^{2+}}=100$ mg/L; $pH=2,5$; $T=15$ °C).....	66
6.15. Farklı akış hızı değerleri için zamana karşı enerji tüketimi ($E=2,5$ V; $C_{Cu^{2+}}=100$ mg/L; $pH=2,5$; $T=15$ °C)	67
6.16. Farklı akış hızı değerleri için zamana karşı molar akı ($E=2,5$ V; $C_{Cu^{2+}}=100$ mg/L; $pH=2,5$; $T=15$ °C).....	67
6.17. Farklı sıcaklık değerleri için zamana karşı Cu^{2+} giderim yüzdesi ($E=2,5$ V; $C_{Cu^{2+}}=100$ mg/L; $pH=2,5$; Orta bölme akış hızı= $0,145$ mL/s)	68
6.18. Farklı sıcaklık değerleri için zamana karşı akım verimi yüzdesi ($E=2,5$ V; $C_{Cu^{2+}}=100$ mg/L; $pH=2,5$; Orta bölme akış hızı= $0,145$ mL/s)	68
6.19. Farklı sıcaklık değerleri için zamana karşı enerji tüketimi ($E=2,5$ V; $C_{Cu^{2+}}=100$ mg/L; $pH=2,5$; Orta bölme akış hızı= $0,145$ mL/s).....	69
6.20. Farklı sıcaklık değerleri için zamana karşı molar akı ($E=2,5$ V; $C_{Cu^{2+}}=100$ mg/L; $pH=2,5$; Orta bölme akış hızı= $0,145$ mL/s).....	69
6.21. Farklı gerilim değerleri için zamana karşı Ni^{2+} giderim yüzdesi ($C_{Ni^{2+}}=100$ mg/L; $pH=2,5$; Orta bölme akış hızı= $0,145$ mL/s; $T=15$ °C).....	80
6.22. Farklı gerilim değerleri için zamana karşı akım verimi yüzdesi ($C_{Ni^{2+}}=100$ mg/L; $pH=2,5$; Orta bölme akış hızı= $0,145$ mL/s; $T=15$ °C).....	80
6.23. Farklı gerilim değerleri için zamana karşı enerji tüketimi ($C_{Ni^{2+}}=100$ mg/L; $pH=2,5$; Orta bölme akış hızı= $0,145$ mL/s; $T=15$ °C).....	81
6.24. Farklı gerilim değerleri için zamana karşı molar akı ($C_{Ni^{2+}}=100$ mg/L; $pH=2,5$; Orta bölme akış hızı= $0,145$ mL/s; $T=15$ °C).....	81
6.25. Farklı pH değerleri için zamana karşı Ni^{2+} giderim yüzdesi ($E=2,5$ V; $C_{Ni^{2+}}=100$ mg/L; Orta bölme akış hızı= $0,145$ mL/s; $T=15$ °C).....	82
6.26. Farklı pH değerleri için zamana karşı akım verimi yüzdesi ($E=2,5$ V; $C_{Ni^{2+}}=100$ mg/L; Orta bölme akış hızı= $0,145$ mL/s; $T=15$ °C).....	82
6.27. Farklı pH değerleri için zamana karşı enerji tüketimi ($E=2,5$ V; $C_{Ni^{2+}}=100$ mg/L; Orta bölme akış hızı= $0,145$ mL/s; $T=15$ °C).....	83

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.28. Farklı pH değerleri için zamana karşı molar akı ($E=2,5$ V; $C_{Ni^{2+}}=100$ mg/L; Orta bölme akış hızı= $0,145$ mL/s; $T=15$ °C).....	83
6.29. Farklı derişim değerleri için zamana karşı Ni^{2+} giderim yüzdesi ($E=2,5$ V; $pH=2,5$; Orta bölme akış hızı= $0,145$ mL/s; $T=15$ °C).....	84
6.30. Farklı derişim değerleri için zamana karşı akım verimi yüzdesi ($E=2,5$ V; $pH=2,5$; Orta bölme akış hızı= $0,145$ mL/s; $T=15$ °C).....	84
6.31. Farklı derişim değerleri için zamana karşı enerji tüketimi ($E=2,5$ V; $pH=2,5$; Orta bölme akış hızı= $0,145$ mL/s; $T=15$ °C).....	85
6.32. Farklı derişim değerleri için zamana karşı molar akı ($E=2,5$ V; $pH=2,5$; Orta bölme akış hızı= $0,145$ mL/s; $T=15$ °C).....	85
6.33. Farklı akış hızı değerleri için zamana karşı Ni^{2+} giderim yüzdesi ($E=2,5$ V; $C_{Ni^{2+}}=100$ mg/L; $pH=2,5$; $T=15$ °C).....	86
6.34. Farklı akış hızı değerleri için zamana karşı akım verimi yüzdesi ($E=2,5$ V; $C_{Ni^{2+}}=100$ mg/L; $pH=2,5$; $T=15$ °C).....	86
6.35. Farklı akış hızı değerleri için zamana karşı enerji tüketimi ($E=2,5$ V; $C_{Ni^{2+}}=100$ mg/L; $pH=2,5$; $T=15$ °C).....	87
6.36. Farklı akış hızı değerleri için zamana karşı molar akı ($E=2,5$ V; $C_{Ni^{2+}}=100$ mg/L; $pH=2,5$; $T=15$ °C).....	87
6.37. Farklı sıcaklık değerleri için zamana karşı Ni^{2+} giderim yüzdesi ($E=2,5$ V; $C_{Ni^{2+}}=100$ mg/L; $pH=2,5$; Orta bölme akış hızı= $0,145$ mL/s).....	88
6.38. Farklı sıcaklık değerleri için zamana karşı akım verimi yüzdesi ($E=2,5$ V; $C_{Ni^{2+}}=100$ mg/L; $pH=2,5$; Orta bölme akış hızı= $0,145$ mL/s).....	88
6.39. Farklı sıcaklık değerleri için zamana karşı enerji tüketimi ($E=2,5$ V; $C_{Ni^{2+}}=100$ mg/L; $pH=2,5$; Orta bölme akış hızı= $0,145$ mL/s).....	89
6.40. Farklı sıcaklık değerleri için zamana karşı molar akı ($E=2,5$ V; $C_{Ni^{2+}}=100$ mg/L; $pH=2,5$; Orta bölme akış hızı= $0,145$ mL/s).....	89
6.41. Farklı reçine tipleri için zamana karşı Cu^{2+} giderim yüzdesi ($E=2,5$ V; $C_{Cu^{2+}}=100$ mg/L; $pH=2,5$; Orta bölme akış hızı= $0,145$ mL/s; $T=15$ °C).....	91
6.42. Farklı reçine tipleri için zamana karşı akım verimi yüzdesi ($E=2,5$ V; $C_{Cu^{2+}}=100$ mg/L; $pH=2,5$; Orta bölme akış hızı= $0,145$ mL/s; $T=15$ °C).....	92
6.43. Farklı reçine tipleri için zamana karşı enerji tüketimi ($E=2,5$ V; $C_{Cu^{2+}}=100$ mg/L; $pH=2,5$; Orta bölme akış hızı= $0,145$ mL/s; $T=15$ °C).....	92

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.44. Farklı reçine tipleri için zamana karşı molar akı ($E=2,5$ V; $C_{Cu^{2+}}=100$ mg/L; $pH=2,5$; Orta bölme akış hızı= $0,145$ mL/s; $T=15^{\circ}C$).....	93
6.45. Farklı reçine tipleri için zamana karşı Ni^{2+} giderim yüzdesi ($E=2,5$ V; $C_{Ni^{2+}}=100$ mg/L; $pH=2,5$; Orta bölme akış hızı= $0,145$ mL/s; $T=15^{\circ}C$).....	93
6.46. Farklı reçine tipleri için zamana karşı akım verimi yüzdesi($E=2,5$ V; $C_{Ni^{2+}}=100$ mg/L; $pH=2,5$; Orta bölme akış hızı= $0,145$ mL/s; $T=15^{\circ}C$).....	94
6.47. Farklı reçine tipleri için zamana karşı enerji tüketimi ($E=2,5$ V; $C_{Ni^{2+}}=100$ mg/L; $pH=2,5$; Orta bölme akış hızı= $0,145$ mL/s; $T=15^{\circ}C$).....	94
6.48. Farklı reçine tipleri için zamana karşı molar akı ($E=2,5$ V; $C_{Ni^{2+}}=100$ mg/L; $pH=2,5$; Orta bölme akış hızı= $0,145$ mL/s; $T=15^{\circ}C$).....	95

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Atıksularda bulunan ağır metallerin insan sağlığına etkileri	6
2.2. TSE, WHO ve ABD EPA için toksik maddelerin sınır değerleri	6
4.1. En çok kullanılan elektrot malzemeleri	37
5.1. Deneylerde kullanılan iyon değişim membranlarının özellikleri.....	44
5.2. İyon değişim reçinesinin özellikleri.....	45
5.3. Diğer katyon değişim reçinesinin özellikleri	48
6.1. 2,5 Volt gerilim için deney sonuçları ($C_{Cu^{2+}}=100$ mg/L; pH=2,5; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C).....	52
6.2. 5 Volt gerilim için deney sonuçları ($C_{Cu^{2+}}=100$ mg/L; pH=2,5; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C).....	53
6.3. 7,5 Volt gerilim için deney sonuçları ($C_{Cu^{2+}}=100$ mg/L; pH=2,5; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C).....	53
6.4. 10 Volt gerilim için deney sonuçları ($C_{Cu^{2+}}=100$ mg/L; pH=2,5; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C).....	54
6.5. pH=3,5 için deney sonuçları ($C_{Cu^{2+}}=100$ mg/L; E=2,5 Volt; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C).....	54
6.6. pH=4,5 için deney sonuçları ($C_{Cu^{2+}}=100$ mg/L; E=2,5 Volt; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C).....	55
6.7. pH=5,5 için deney sonuçları ($C_{Cu^{2+}}=100$ mg/L; E=2,5 Volt; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C).....	55
6.8. 50 mg/L Cu^{2+} derişimi için deney sonuçları (E=2,5 Volt; pH=2,5; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C).....	56
6.9. 200 mg/L Cu^{2+} derişimi için deney sonuçları (E=2,5 Volt; pH=2,5; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C).....	56
6.10. 300 mg/L Cu^{2+} derişimi için deney sonuçları (E=2,5 Volt; pH=2,5; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C).....	57
6.11. 0,313 mL/s akış hızı için deney sonuçları ($C_{Cu^{2+}}=100$ mg/L; E=2,5 Volt; pH=2,5; T=15 °C)	57
6.12. 0,556 mL/s akış hızı için deney sonuçları ($C_{Cu^{2+}}=100$ mg/L; E=2,5 Volt; pH=2,5; T=15 °C)	58
6.13. 0,769 mL/s akış hızı için deney sonuçları ($C_{Cu^{2+}}=100$ mg/L; E=2,5 Volt; pH=2,5; T=15 °C)	58

ÇİZELGELER DİZİNİ (Devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
6.14. T=25 °C için deney sonuçları ($C_{Cu^{2+}}=100$ mg/L; E=2,5 Volt; pH=2,5; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s)	59
6.15. T=35 °C için deney sonuçları ($C_{Cu^{2+}}=100$ mg/L; E=2,5 Volt; pH=2,5; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s)	59
6.16. 2,5 Volt gerilim için deney sonuçları ($C_{Ni^{2+}}=100$ mg/L; pH=2,5; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C).....	72
6.17. 5 Volt gerilim için deney sonuçları ($C_{Ni^{2+}}=100$ mg/L; pH=2,5; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C).....	73
6.18. 7,5 Volt gerilim için deney sonuçları ($C_{Ni^{2+}}=100$ mg/L; pH=2,5; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C).....	73
6.19. 10 Volt gerilim için deney sonuçları ($C_{Ni^{2+}}=100$ mg/L; pH=2,5; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C).....	74
6.20. pH=3,5 için deney sonuçları ($C_{Ni^{2+}}=100$ mg/L; E=2,5 Volt; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C).....	74
6.21. pH=4,5 için deney sonuçları ($C_{Ni^{2+}}=100$ mg/L; E=2,5 Volt; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C).....	75
6.22. pH=5,5 için deney sonuçları ($C_{Ni^{2+}}=100$ mg/L; E=2,5 Volt; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C).....	75
6.23. 50 mg/L Ni^{2+} derişimi için deney sonuçları (E=2,5 Volt; pH=2,5; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C).....	76
6.24. 200 mg/L Ni^{2+} derişimi için deney sonuçları (E=2,5 Volt; pH=2,5; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C).....	76
6.25. 300 mg/L Ni^{2+} derişimi için deney sonuçları (E=2,5 Volt; pH=2,5; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C).....	77
6.26. 0,313 mL/s akış hızı için deney sonuçları ($C_{Ni^{2+}}=100$ mg/L; E=2,5 Volt; pH=2,5; T=15 °C)	77
6.27. 0,556 mL/s akış hızı için deney sonuçları ($C_{Ni^{2+}}=100$ mg/L; E=2,5 Volt; pH=2,5; T=15 °C)	78
6.28. 0,769 mL/s akış hızı için deney sonuçları ($C_{Ni^{2+}}=100$ mg/L; E=2,5 Volt; pH=2,5; T=15 °C)	78
6.29. 25 °C için deney sonuçları ($C_{Ni^{2+}}=100$ mg/L; E=2,5 Volt; pH=2,5; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s)	79
6.30. 35 °C için deney sonuçları ($C_{Ni^{2+}}=100$ mg/L; E=2,5 Volt; pH=2,5; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s)	79

ÇİZELGELER DİZİNİ (Devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
6.31. Lewatit reçine için deney sonuçları (E=2,5 V; $C_{Cu^{2+}}=100$ mg/L; pH=2,5; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C)	90
6.32. Lewatit reçine için deney sonuçları (E=2,5 V; $C_{Ni^{2+}}=100$ mg/L; pH=2,5; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C).....	91

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
S	Etkin membran alanı (cm ²)
C	Son derişim (mg/L)
C ₀	Başlangıç derişimi (mg/L)
E	Gerilim (Volt)
E ₀	Kimyasal potansiyel (Volt)
E _{cons}	Enerji tüketimi (kWh/L)
F	Faraday sabiti (96500 As/eşg)
I	Yığından geçen akım şiddeti (A)
n	Elektrodiyaliz yığmındaki hücre çifti sayısı
Q _ç	Besleme çözeltisi akış hızı (mL/s)
R	İdeal gaz sabiti (atm.L/mol.K)
T	Mutlak sıcaklık (K)
t	Zaman (dk)
V	İşlem gören çözelti hacmi (L)
η	Akım verimi
N _i	Molar akı (mol/m ² s)
D _i	Yayırlık katsayısı
z	Yük sayısı
u	İyon hareketliliği (m ² /Vs)
ϕ	Potansiyel farkı (V)
v	Çözelti hareket hızı (m/s)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
cm	Santimetre
s	Saniye
et al.	Ve diğerleri
vd.	Ve diğerleri
g	Gram

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (Devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
L	Litre
mg	Miligram
mm	Milimetre
cm	Santimetre
cm ²	Santimetre Kare
cm ³	Santimetre Küp
µm	Mikrometre
Å	Angstrom
eşg	Eşdeğer gram
kWh	Kilowatt Saat
mA	Miliamper
V	Volt
N	Normal
ED	Elektrodiyaliz
EİD	Elektrokimyasal iyon değişimi
SPE	Katı polimer elektrolit
DVB	Divinilbenzen
TBP	Tributilfosfat
TPB	Tetrafenilborat

1. GİRİŞ

Çoğu endüstriyel süreç ciddi çevresel problemlere neden olan ağır metaller gibi kirleticileri içeren atık akımları üretmektedir. Özellikle yüzey işleme ve kaplama endüstrilerinin atıkları izin verilebilir seviyelerin üstünde metal iyonu derişimine sahiptir. Bu nedenle atık sulardan zehirli etkiye sahip ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması su kirliliği alanındaki çevresel problemlerin başında gelmektedir. Ağır metal içeren endüstriyel atıksuların yüksek zehirliliği nedeniyle boşaltım sınır değerleri oldukça düşüktür ve çevreye verilmeden önce arıtılması gereklidir. Gittikçe sertleşen çevre koruma yasaları nedeniyle endüstriyel süreç çözeltilerinden ağır metallerin giderimi ve geri kazanımı büyük ilgi görmektedir (Mahmoud et al., 2003).

Maden, metal kaplama, metal işleme ve boya endüstrileri atık sularında bakır(II) ve nikel(II) kirliliğine rastlanmaktadır. Çoğu ağır metalde olduğu gibi bakır ve nikel iyonları için boşaltım sınır değerleri oldukça düşüktür. Atıksulardan bakır ve nikel iyonlarının giderilmesi amacıyla farklı yöntemler uygulanabilmektedir ancak özellikle düşük derişimdeki çözeltilerin arıtımında uygulanabilecek yeni yöntemler araştırılmaktadır.

Ağır metal içeren atık suların arıtımı için kullanılan pek çok yöntem vardır. Bu yöntemler temel prensiplerine göre kimyasal, fiziksel ve elektrokimyasal yöntemler olarak üç grupta toplanabilir. Bu yöntemler tek başına kullanılabilirdiği gibi birkaç yöntem ardışık olarak veya iki yöntemin birleşiminden oluşan hibrit süreçler şeklinde uygulanabilir (Orhan et al., 2002). Atıkların elektrokimyasal olarak arıtımı maliyet ve güvenlik açısından birçok yarar sağlar. En yaygın olarak kullanılan elektrokimyasal arıtım yöntemleri arasında elektrokoagülasyon, elektrokimyasal yükseltgeme ve membran destekli elektrokimyasal arıtım yöntemleri verilebilir (Grimm et al., 1998).

Elektrodiyaliz, sulu çözeltilerden iyonları ayırmak için içerisinde elektriksel yüklü membranların ve elektriksel potansiyel farkının kullanıldığı iyi geliştirilmiş bir membran ayırma sürecidir. Bununla beraber elektrodiyalizde sürecin verimi büyük

oranda çözeltinin iletkenliğine bağlıdır. Bu durum düşük iyon derişimine sahip çözeltilerde sürecin verimini azaltmaktadır. Elektrodializ verimini arttırmak için yapılan uygulamalardan biri de klasik elektrodializ hücreindeki membranların arasına iyon değiştirici reçine doldurulmasıdır (Mahmoud et al., 2003).

Hibrit iyon değişimi/elektrodializ sisteminde iyon değişim membranları tarafından ayrılmış olan orta bölme veya besleme bölmesine doldurulan iyon değiştirici reçine sahip olduğu yüksek iletkenliği nedeniyle hücrenin iletkenliğini ve aynı zamanda besleme çözeltisi ile temas alanını artırır (Scott and Hughes, 1996). İşlem sırasında eş zamanlı olarak iyon değişimi ve elektrodializ işlemleri ile arıtım gerçekteşirken anot bölmesinde de suyun elektrolizi ile H⁺ iyonları üretilir. Anotta açığa çıkan H⁺ iyonları gerilimin itici gücü altında orta bölmeye geçer ve böylece ilave kimyasal madde olmaksızın iyon değiştirici reçinenin rejenerasyonu sağlanır (Vasilyuk et al., 2004).

Bu yöntem radyoaktif atıkların arıtımında (Neville et al., 1998), ultra saf su üretiminde (Bouhidel and Lakehal, 2006) ve Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Co²⁺ gibi ağır metal iyonlarının giderimi (Mahmoud et al., 2003; Smara et al., 2005; Spoor et al., 2002; Song et al., 2004; Basta et al., 1998) için uygulanmıştır.

Bu çalışmada, Ni²⁺ ve Cu²⁺ iyonlarını içeren iki farklı model çözeltilerden bu metallerin uzaklaştırılması amacıyla hibrit iyon değişimi-elektrodializ yöntemi uygulanmış ve hem bakır hem de nikel iyonları için gerilim, başlangıç derişimi, ortam pH değeri, çözelti akış hızı ve çözelti sıcaklığı gibi değişkenlerin giderim, akım verimi, molar akı ve enerji tüketimine etkileri incelenmiştir. Ayrıca reçine tipinin etkisinin incelenmesi amacıyla farklı bir reçine kullanılarak aynı yöntem uygulanmıştır.

2. AĞIR METALLERİN KİRLETİCİ ETKİLERİ

Canlı bünyesine girdiği zaman canlıya zarar veren metallere zehirli metaller denir. Zehirlilik metalden metale, canlıdan canlıya değiştiği gibi derişime bağı olarak da değişir. Bu metaller canlı bünyesine havadan, sudan ve özellikle de alınan besinlerden girer (Gündüz, 1994).

Ekosistemin bir bölümünü oluşturan su ortamı, kullanılmış sular ve diğer atıklar için bir alıcı ve uzaklaştırıcı bölge olarak kullanıldığından, ekosistem içinde hava ve toprağa oranla en yoğun kirlenmeye uğrayan kısım halini almıştır. Doğal dengeyi bozan bu kirletici unsurlar organik maddeler, endüstriyel atıklar, petrol türevleri, yapay tarımsal gübreler, deterjanlar, radyoaktivite, pestisidler, inorganik tuzlar, yapay organik kimyasal maddeler ve atık ısı şeklinde gruplandırılabilir. Ağır metaller bu sınıflandırmaya göre, endüstriyel atıklar ve bazı pestisidler içinde yer alır. Ağır metal deyimi, doğadaki tüm metal ve metalloidleri kapsamaktadır (Yarsan vd., 2000).

Normal koşullarda ağır metallerin doğadaki düzeyi düşüktür. Ancak insan nüfusunun hızlı artışına bağı olarak, endüstriyel gelişmeler ve kentleşme sonucu yer küredeki ağır metal yükü artış göstermiştir. Ağır metallerin başlıca kaynakları maden ocakları, metal ve kağıt endüstrisinin atık suları, gübreler, fosil yakıtlar, pestisitler ve çeşitli kimyasallardır. Genellikle, ağır metal içeren sanayi ve kent atıkları su yardımıyla daha uzak noktadaki büyük sucul ortamlara verilmektedirler. Denizlere taşınan ağır metaller en fazla dip sedimentinde, sudaki asılı partiküllerde ve canlılarda yoğunlaşmaktadırlar (Kalay vd., 2004).

Ağır metal içeren atık sular genel olarak biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOI) değeri düşük, asidik, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlılar için çok zehirli ve inorganik karakterli sulardır. Kirliliği oluşturan; krom, kurşun, bakır, demir, çinko, arsenik, civa, kadmiyum gibi ağır metal iyonlarıdır. Özellikle metal kaplama ve demir çelik endüstrilerinden gelen atık sular içindeki ağır metallere kadmiyum, civa, kurşun

ve krom besin zinciri ile girdikleri canlı bünyelerinden atılmadıkları için, canlılarda fizyolojik birikime neden olurlar. Bünyede belirli sınır derişimlerinin aşılması halinde ise canlıda toksik etkiler gözlenir. Bu birikim sonucunda sularda yaşayan balıklar ve diğer canlılar ölebilir ve hatta bu tür su ürünleriyle beslenen insanların olumsuz etkilere uğramaları söz konusudur (Aydın ve Yıldız, 2004).

Son zamanlarda, arıtma çamurlarının araziye uygulanması tercih edilen bir yol olmuştur. Doğal gübrelemelere olan ilginin arttığı günümüzde arıtma çamurlarının, toprağın organik madde içeriği ile tarımsal ürünün ihtiyaç duyduğu bitki besin elementlerini sağladığı, ürün verimi ile kalitesini arttırdığı, bitkilerde olumlu gelişmeye neden olduğu ve ayrıca farklı bölgelerdeki ve farklı iklim koşulları altındaki verimsiz toprakların fiziksel ve biyolojik özelliklerini geliştirdiği de belirlenmiştir. Ancak kentsel organik atığın devamlı uygulanması ağır metallerin toprakta belirgin bir artışına yol açar (Öbek vd., 2004).

Ağır metallerin tarım ürünleri tarafından alınmasıyla besin zincirine girmesi ya da topraktan yıkanarak su ortamına ulaşma olasılığı, büyük bir çevresel tehlike yaratmaktadır. Ayrıca bu tip metaller toprakta mevcut doğal organik asitler ile bileşikler oluştururlar. Bu da metallerin topraktan aşağı taşınımını hızlandırarak yeraltı suyuna karışmalarına ve dolayısıyla içme ve sulama sularının kirlenmesine neden olmaktadır (Köleli ve Kantar, 2005).

Özellikle fosforlu gübrelerin aşırı miktarda uygulandığı topraklarda Cd derişiminin sınır değeri (3 mg/kg toprak) aşp aşmadığının belirlenmesi önem arz etmektedir. Toprakta bitkiye geçiş oranı çok yüksek olan (1-10) ve toprakta oldukça hareketli olan Cd'un çok düşük derişimlerde bile özellikle Zn noksanlığında bitkiler tarafından kolaylıkla alınması ve bitkinin yenilen kısımlarında birikmesi bu metalin çevre sağlığı açısından büyük bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir. Türkiye tarım topraklarının yaklaşık %50'sinde Zn noksanlığı olduğu bildirilmektedir (Köleli ve Kantar, 2005).

Normal olarak Cd ve Pb bitkilerde bulunmazlar. Bitkilerde bu ağır metallerin eser miktarlarda bile bulunmaları bir kirlenme işaretidir. Bazı ağır metaller esasen yol kenarlarındaki ve refüjlerdeki bitkileri etkilemekte ve bu bitkilerin üzerinde ve dokularının içinde birikmektedir. Bu metallerin etkilerinin yoldan uzaklıkla azaldığı görülmektedir. Trafik yoğunluğu ve rüzgar yönüne bağlı olarak da birikme düzeyi artıp azalabilmektedir. Yapılan bir çalışmada; Fe, Al ve Cr kirliliğinde çimento fabrikası emisyonlarının etkisinin tamamen baskın olduğu, Ni ve Cd kirliliğinde endüstriyel ve dizel taşıt emisyonlarının, Pb ve Cu kirliliğinde ise endüstriyel ve ağır trafik emisyonlarının baskınlık gösterdiği saptanmıştır (Elik ve Akçay, 2000).

Laboratuvar ve doğal ortamlarda incelenen birçok bitki türünde, ağır metallere Co, Cd ve Ni'in fotosentezi azaltıp inhibe ettiği, stomatal faaliyeti engellediği; Cd, Cr, Zn ve Mn'in nekrozis ve klorozise neden olduğu; Cu, Hg, Cd, Mn, Co ve Zn'nin tohum çimlenmesini engellediği; Ni, Hg, Cd, Cu ve Pb'nin hormonal dengeyi bozduğu anlaşılmıştır (Öbek vd., 2004).

Bilinen tüm canlı organizmalar için gerekli bir element olan bakır, parçalanmaz ve yanmayla bozunmaz. Toprak, atmosfer, yeryüzü ve yer altı suları arasında döngü halindedir. Atık olarak bakırın birincil kaynağını metal ve madeni kaplama prosesleri oluşturur. Bakır aynı zamanda bakır tuzları ve bakır katalizleri kullanan kimyasal üretim proseslerinin atıksularında da mevcuttur. Normal seviyelerin üzerinde bakır içeren suların içilmesi kusma, boğaz krampları ve bulantıya yol açabilir. İçme suyundaki yüksek bakır miktarı nedeniyle süt bebeklerinde akciğer hastalıkları da görülebilmektedir. Uzun dönem bakır tozuna maruz kalmak, burun, ağız ve gözleri tahriş edebilir ve baş ağrısı, baş dönmesi ve bulantıya neden olabilir (Mohammadi, et al., 2004; Beyazıt ve Peker, 1998; Güngör, 2005).

Nikel özellikle metal proses endüstrileri, çelik dökümhaneleri, motorlu taşıt ve uçak endüstrileri atıksularında bulunur. Siyanür gibi kompleks yapan ajanların varlığında nikel iyonları çözünebilir kompleks formlardadır. Nikel yüksek derecede alerjik bir maddedir. Almanya'da her dört kişiden birinin nikel karşı alerjisi

bulunmaktadır. Terleme sonucu derinin her cm²'sinde bulunabilecek 10–40 ppm nikel, alerjik tepkimelere neden olabilmektedir. Nikel tuzları; özellikle mücevherat ve toka yapımında çalışan işçi kadınlar arasında kontakt dermatit belirtileri meydana getirmesi ile tanınmaktadır. Nefes yoluyla alınabilecek tozları, hayvan denemelerinde kanser yapıcı olarak sınıflandırılmaktadır (Beyazıt ve Peker, 1998; Güngör, 2005). Diğer ağır metallerin insan sağlığına etkileri Çizelge 2.1. de, bu metallerin sınır değerleri ise Çizelge 2.2. de özetlenmiştir.

Çizelge 2.1. Atıksularda bulunan ağır metallerin insan sağlığına etkileri (Aydın ve Yıldız, 2004).

Lityum	Nörolojik yan etkiler, yorgunluk, kas güçsüzlüğü, konsantrasyon güçlüğü, entelektüel yetersizlik
Kurşun	Diş eti mavileşmesi, kansızlık, kas kilitlenmesi, inme, akıl bozukluğu, beyin kanaması, sinir sistemi hastalıkları
Bakır	Karın ağrısı, kusma, kanama, bitkinlik, kansızlık, sarılık, soluma zorluğu, akyuvar çoğalması
Kadmiyum	Böbrek üstü bezi etkileri, kansızlık, indirgenmiş hemoglobin düzeyleri
Demir	Bazı alerjik rahatsızlıklar ve siroz gibi hastalıklar
Arsenik	Saç, tırnak, karaciğer ve böbreklerde kanserojen etki
Çinko	Akut metal duman humması, boğaz tahrişi, öksürme, solunum güçlüğü, adale ve eklem ağrıları, mide tahrişi, peptik ülserler ve çeşitli karaciğer sorunları
Krom	Deri lezyonları, ülser, kanser, sindirim yaraları, solunum yolları zedelenmesi
Nikel	Mide bulantısı, kusma, kanserojen etki

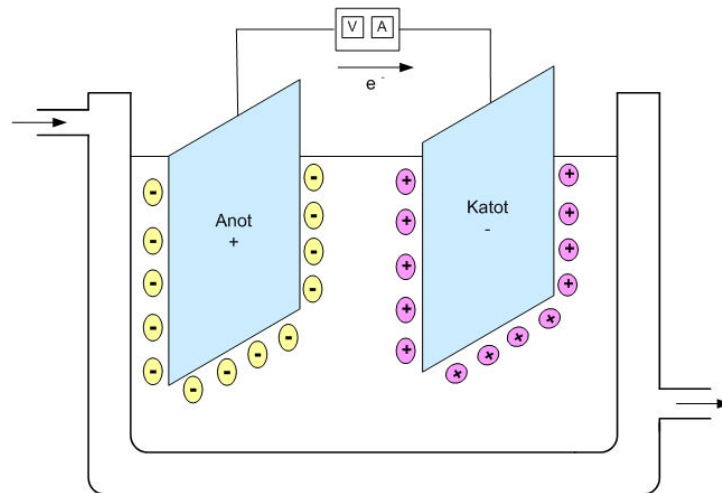
Çizelge 2.2. TSE, WHO ve ABD EPA için toksik maddelerin sınır değerleri, (mg/L) (Aydın ve Yıldız, 2004).

Metal	Türk Standartları Enstitüsü TSE 266	Dünya Sağlık Örgütü WHO	ABD Çevre Koruma Örgütü EPA
Cd	0,01	0,01	0,01
Co	0,01	0,01	0,01
Cr	0,05	0,05	0,05
Cu	3,00	3,00	3,00
Fe	0,30	0,10	0,30
Ni	0,02	0,02	0,02
Pb	0,05	0,05	0,05
B	0,30	0,30	0,30
V	1,00	1,00	1,00
Ba	1,00	1,00	1,00
Ph	6,50-9,20	6,50-8,50	6,50-8,50

3. ELEKTROKİMYASAL ATIKSU ARITIM YÖNTEMLERİ

Fizikokimyanın bir dalı olarak elektrokimya, bilim ve teknolojinin birçok alanında önemli roller oynar. Üstelik elektrokimya, bugün yüzleştığımız ve yakın gelecekte yüzleşeceğimiz çevresel sorunlar ve enerji problemleriyle başa çıkmak için önemli bir yol olarak kabul edilmekte ve atıkların elektrokimyasal olarak ortadan kaldırılması, maliyet ve güvenlik açısından birçok yarar sağlamaktadır. En yaygın olarak kullanılan elektrokimyasal arıtım yöntemleri arasında elektrokoagülasyon, elektroflotasyon, elektrokimyasal yükseltgeme ve membran destekli elektrokimyasal arıtım yöntemleri verilebilir (Grimm et al.,1998).

Elektrokimyasal tepkimeler, elektrolitten göç eden iyonik bileşiklerin anotta ve katotta yükseltgendiği veya indirgendiği heterojen iyon transferi tepkimeleridir. Anot ve katotta genellikle metal, karbon veya yarı iletken elektrot kullanılmaktadır. Bir elektroliz hücresinin şematik görünüşü Şekil 3.1.'de verilmiştir. Bir elektroliz işleminin gerçekleşebilmesi için; anot ve katot arasında bir bağlantı ve elektroliz çözeltisinde belli bir iletkenlik (anyon ve katyonlar) olması gerekir (Uygun, 2003).



Şekil 3.1. Elektrokimyasal hücrenin şematik görünüşü (Uygun, 2003).

3.1. Elektrokoagülasyon (Elektrokimyasal Pıhtılaştırma)

Elektrokimyasal pıhtılaştırma, uygun bir anot kullanılarak anodun yükseltgenmesi ile pıhtılaştırıcı maddenin yerinde üretimini içeren bir yöntemdir. Bu yöntemle; atık suda bulunan yüklü iyonik türler zıt yüke sahip bir iyon ile tepkimeye girerek, metaller ise metal hidroksitleri şeklinde uzaklaştırılırlar (Chen, G., 2004).

Elektrokimyasal pıhtılaştırma hücresinde kullanılan anoda göre oluşan tepkimeler farklılık gösterir. Bu tip hücrelerde genellikle demir ve alüminyum anot metali olarak kullanılır. Metal iyonları üretimi anotta olur. Aynı zamanda katotta açığa çıkan hidrojen gazı folikülleşmiş parçacıkların suyun dışında yüzmesine yardımcı olur. Anotta oluşan kimyasal tepkimeler aşağıda verilmiştir (Chen, G., 2004):

Alüminyum anot için:



Alkali durumlarda;



Asidik durumlarda;



Demir anot için:



Alkali koşullarda;



Asidik durumlarda;



Katottaki tepkime;



Alüminyum genellikle su arıtımı için, demir ise atık su arıtımı için kullanılır. Elektrokoagülasyonun avantajları aşağıdaki gibi özetlenebilir (Uygun, 2003):

- Basit ekipmanlar ve işletme şartları gerektirir.
- Arıtım çıkışı renksiz, kokusuz ve berraktır.
- Oluşan çamur, metal oksit ve metal hidroksitlerden oluştuğu için kolaylıkla stabil hale getirilir ve susuzlaştırılabilir, çamur miktarı azdır.
- Oluşan floklar kimyasal floklara benzemekle birlikte, daha büyük floklar olma eğiliminde ve daha az bağıl su içermektedir. Asidik ortama dirençli ve stabil olup filtrasyonla daha hızlı ayrılabilirler.
- Kimyasal arıtma ile karşılaştırıldığında elektrokoagülasyon, çıkış suyu daha az toplam çözünmüş katılar içerir.
- Elektrokoagülasyon süreçler, en küçük koloidal parçacıkları giderme avantajına sahiptirler. Çünkü cihazların uyguladığı elektrik alan onların daha hızlı hareket etmelerini sağlayarak koagülasyonu kolaylaştırır.
- Elektrokoagülasyonda kimyasal madde kullanımından kaçınılır ve böylece kimyasal koagülasyonda ilave edilen yüksek derişimdeki kimyasal maddelerin sebep olduğu ikincil kirlenme olasılığı ve aşırı olan kimyasal maddelerin nötralizasyonu problemi ortadan kaldırılmış olur.
- Elektroliz sırasında üretilen gaz kabarcıkları kirleticileri çözültü yüzeyine taşıyabilir, daha kolay ayrılmaları sağlanır.
- Elektrokoagülasyon hücresi içindeki elektrotlar sabit konumda olup, elektriksel olarak kontrol edilir, böylece daha az bakım gerektirir.
- Elektrokoagülasyon süreci için kırsal alanlarda elektrik, sürece ilave edilen güneş panellerinden temin edilebilir.

Elektrokoagülasyonun dezavantajları ise şu şekilde sıralanabilir (Uygun, 2003):

- Çözünen “harcanan elektrot”ların düzenli olarak yenilenmesi gerekmektedir.
- Bazı yerlerde elektrik kullanımı pahalı olabilir.
- Katot üzerinde geçirimsiz bir film tabakası oluşumu sürecin verimliliğini düşürebilir.

- Atıksu çözeltilerinin yüksek iletkenliğe sahip olması gerekir.
- Bazı durumlarda jelatinli hidrokisit çözünme yönüne meyledebilir.

Elektrokoagülasyonla arıtılabilecek fabrika atığı sıvılara örnek olarak tekstil endüstrisi atık suları, su-petrol emülsiyonları, kil süspansiyonları, gıda, boya, yağ, maden sanayi atık suları, organik madde içeren sızıntı suları verilebilir. (Chen, G., 2004; Uygun, 2003)

3.2. Elektroflotasyon

Atıksu arıtımında en fazla kullanılan elektrokimyasal arıtım süreçlerinden biri de elektroflotasyondur. Elektroflotasyon, elektrolitik şartlara göre oluşan gaz kabarcıkları (H_2 , O_2 gibi) tarafından koloidal partiküllerin adsorplanarak su yüzeyine doğru hareket ettirilerek toplanması işlemidir. Oldukça yüksek dispersiyona sahip bu kabarcıklar, 5-100 μm çapındadır. Elektrot yüzey alanına bağlı olarak kabarcıkların sayısı 10-20 milyon/ cm^2 arasında değişmektedir. İşlem elektroflotatör adı verilen reaktörlerde gerçekleştirilir. Elektroflotatör yüzeyinde toplanan yumaklar köpük sıyrıcılar yardımıyla sıyrılarak filtrasyona gönderilir. Elektroflotasyonun verimi; oluşan kabarcıkların hacmine ve sayısına, oluşan kabarcıkların boyutu ise; akım yoğunluğu, elektrot cinsi ve şekline bağlıdır (Uygun, 2003).

Elektroflotasyon, yağ-su emülsiyonları, metal kaplama atölyeleri, mandıra, konserve, yemek üretim, çiftlik, kağıt, tekstil, boya, kimya, deri endüstrileri atık sularının arıtımında kullanılmaktadır. Ayrıca gemi sintire ve güverte sularının arıtımında, maden cevherleri ve atıklardan değerli metallerin eldesi ve geri kazanımı, deniz suyundan magnezyum eldesi, radyoaktif ve toksik metal atık sularının arıtımı, biyoteknolojide bir kısım maddelerin eldesi ve ayrılması işlemlerinde de kullanılmaktadır (Uygun, 2003).

3.3. Elektrokimyasal Yükseltgenme

Anodik yükseltgenme, sudaki organik maddelerin işlem görmesi için, özellikle endüstriyel sıvı atıklardaki organik maddelerin giderimi düşünüldüğünde çok güçlü bir araçtır. Sürecin ana amacı herhangi bir organik maddeyi H₂O ve CO₂'ye yükseltgemektir. Bunun için iki farklı yaklaşım seçilebilir (Grimm et al.,1998):

- Organik maddelerin elektrot yüzeyinde yok edildiği doğrudan anodik yükseltgenme,
- Bir arabulucunun (örneğin Ag²⁺) yükseltgenmeyi gerçekleştirmesi için elektrokimyasal olarak üretildiği doğrudan olmayan yükseltgenme.

İstenmeyen organik maddelerin doğrudan anodik yükseltgenmesi için literatürde iki farklı yol belirtilmiştir:

- Elektrokimyasal dönüşüm,
- Elektrokimyasal yanma.

Elektrokimyasal dönüşüm sadece zehirli ve biyolojik olarak uyumlu olmayan kirleticileri, biyolojik olarak uyumlu kirleticilere dönüştürür. Böylece biyolojik arıtım elektrokimyasal yükseltgenmeden sonra hala gereklidir. Bunun tersine, elektrokimyasal yanmada ürün olarak su ve CO₂ açığa çıkar ve ikinci bir arıtıma gerek yoktur (Grimm et al.,1998).

Doğrudan olmayan elektrokimyasal yükseltgenme sırasında organik kirleticiler ClO⁻/Cl⁻ ve Ag²⁺/Ag⁺ gibi bir elektron ajanı tarafından yok edilirler (Grimm, et al.,1998).



tepkimesinin son derece yüksek standart potansiyeli (1,96 V, nitrik asit ortamında) gümüş iyonlarını tributil fosfat (TBP), tetrafenilborat (TPB), ve benzen gibi organik türlere saldıracak ideal ajan olmasını sağlar (Grimm et al.,1998).

İdeal bir elektrokimyasal yükseltgenme sürecinde, arıtım veriminin yüksek olması ve en önemlisi arıtım sonucu oluşacak ürünlerin hiçbirinin toksik olmaması beklenir. Kirleticilerin yükseltgenmesinden oluşacak ikincil ürünlerin, biyolojik ayrışabilirliğinin mümkün olmasının yanı sıra uygun deşarj standartlarının da sağlanması gerekmektedir (Scott, 1995).

3.4. Membran Destekli Yöntemler

Membranlar, separatörler ve katı elektrolitler olarak uygulamalı elektrokimyanın birçok alanında görev yaparlar.

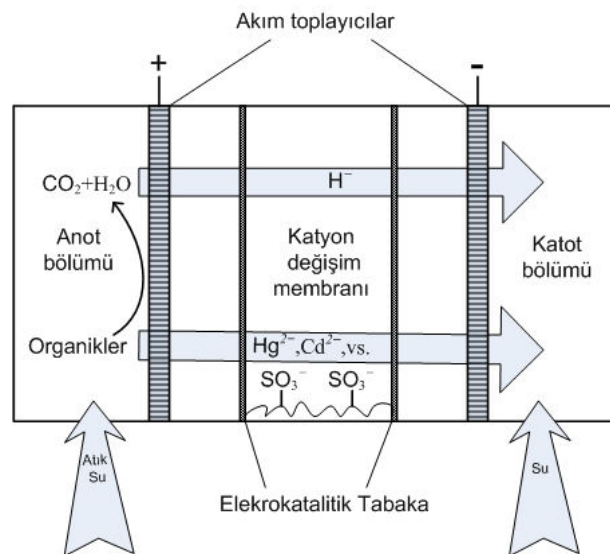
3.4.1. Elektrodializ

Elektrokimyasal arıtım yöntemleri içinde en yaygın olarak kullanılan membran destekli süreç elektrodializdir. Sistem bir anot ve katot arasında sıralanmış anyon ve katyon değişim membran serilerinden oluşur. Elektrodializ hem yüksüz hem de yüklü membranlar kullanılarak yapılabilir. Yüksüz membranlar kullanılarak gerçekleştirilecek bir elektrodializin klasik diyaliz yöntemi ile olan farkı derişim farkından çok daha büyük bir kuvvet uygulanmasıdır ve böylece daha büyük akışlar elde edilir. Yüklü membranların kullanılması durumunda ise membrana göre aynı yüke sahip türlerin alıkonması nedeniyle seçici ayırım sağlanmıştır (Grimm et al.,1998).

3.4.2. Katı polimer elektrolit (SPE)

Su arıtımı için bir elektrokimyasal yükseltgenme yaklaşımı kullanımının ters bir etkisi atık suyun birçok tipinin düşük iyonik iletkenliğidir. Elektro-yükseltgenme sürecinin organik kirleticiler için etkili olması için, bir elektrolit oluşturmak üzere asit, baz veya tuz eklenmelidir. Bu, pek çok amaç için pratikten yoksundur. İyon değişim membranları iletken olmayan membranlarda bile katı polimer elektrolitler olarak (SPE) çalışırlar. Membran sürecindeki özel önem, elektrotlarda kütle transferini artırmak için kullanılması gereken ve böylece seçiciliği ve ürünü geliştiren membran içinden elektro-osmotik taşınımıdır (Grimm et al.,1998).

Kütle aktarımının yönü anyon veya katyon değişim membranı seçimi ile belirlenir. Şekil 3.2. bir SPE yapılandırmasının prensiplerini gösterir. İyonik akı protonlar ile devam ettirilir ve ağır metallerin elektrodiyalitik giderimi eş zamanlı gerçekleştirilebilir. Ayırma için bir anyon değişim membranı kullanıldığı zaman organik maddeler katotta iyonlaştırılır. Ayırma için bir katyon değişim membranı kullanıldığı zaman, organik maddeler anotta iyonlaştırılır ve membran içerisinden elektrokimyasal yükseltgenmenin gerçekleştiği anoda doğru yönlendirilir (Grimm et al.,1998).



Şekil 3.2. Bir katyon değişim membranını destekleyen birleşik yanma ve anyon giderimi için SPE yapılandırması

3.4.3.Hibrit iyon değişimi-elektrodiyaliz yontemi

Elektrodiyalize alternatif bir metot olarak, elektrokimyasal iyon değişimi (EİD), atık miktarını azaltmak ve atık akımlarındaki ağır metal iyonlarını gidermek için kullanılır. EİD süreci, bir değişim malzemesini veya reçineyi bir elektrot yapılandırmasının içinde birleştirir. Metal iyonları, üç boyutsal matrinden oluşan bir matrise bağlanmış iyonik fonksiyonel gruplar, karşı koyan iyonlar ve çözücü, iyon değiştirici reçine tarafından soğurulacaktır (Seader and Henley, 1998).

Yapısal olarak bir EİD hücresi, değişim sürecini kontrol etmek için bir elektrik potansiyeli uygulanmasına izin verecek anot ve katot arasına yerleştirilmiş bir iyon değiştirici reçine yatağından oluşur (Bridger et al., 1990). İyon değişimi destekli elektrodiyaliz yonteminde elektrokimyasal iyon değişiminden farklı olarak iyon değiştirici reçine iyon değişim membranlarının arasına yerleştirilir. Böylece sürecin seçiciliği ve verimliliği artırılır (Spoor, 2002).

Madde I.**Madde II. 4. HİBRİT İYON DEĞİŞİMİ-ELEKTRODİYALİZ YÖNTEMİ**

Hibrit iyon değişimi-elektrodiyaliz sistemleri, bu iki bağımsız sistemin avantajlarının birleştirilmesini amaçlamaktadır. Bu bölümde iyon değimi, elektrodiyaliz ve hibrit iyon değişimi-elektrodiyaliz sistemlerine yer verilmiştir.

Madde III. 4.1. İyon Değişimi

Doğadaki sürekli değişimin önemli nedenlerinden biri iyon değişimidir. Toprak, kum ve kayalar gibi cansız varlıklarda ve canlı organizmalardaki yaşamsal işlevlerde iyon değişimine ait birçok örnek mevcuttur (Orhun, 1997).

Bir iyon değişim tepkimesi iyonların, bir katı faz (iyon değiştirici) ile bir çözelti fazı arasında tersinir değişimi şeklinde tanımlanabilir. Değişimin gerçekleştiği ortamda iyon değiştirici çözünmez özelliktedir. Değiştirici iyon olarak A^+ katyonlarını taşıyan M^+A^+ şeklindeki bir iyon değiştirici, B^+ katyonları içeren bir sulu çözelti fazına yerleştirilirse aşağıdaki gibi bir iyon değişim tepkimesi gerçekleşebilir (Harland, 1994):



Yukarıda verilen denge tepkimesi bir katyon değişimine örnektir. M^- iyonları iyon değiştiricinin çözünmeyen sabit anyonik kısmını oluşturur ve genellikle sabit iyon olarak adlandırılır. İyon değiştiricinin sabit anyonları ile aynı yükü taşıyan çözelti içindeki iyonlar eş-iyon olarak adlandırılırken katyonlar A^+ ve B^+ karşıt iyon olarak tanımlanır. Benzer şekilde anyon kavrayıcı bir ortamda çalışıldığında anyonların

değişimi sağlanabilir. Anyon değişimini gösteren bir tepkime örneği şu şekilde yazılabilir (Harland, 1994):



İyon değişimi, sorpsiyonu içerir. Her iki durumda da çözünen iyonlar katı tarafından tutulurlar. İyon değişimi ve sorpsiyon arasındaki tipik fark şudur: Sorpsiyonun tersine, iyon değişimi stokiyometrik bir işlemdir. Çözeltiden uzaklaşan her iyon, aynı işaretli diğer iyonik türlerin eşdeğer miktarıyla yerdeğiştirir. Sorpsiyonda ise, elektrolit veya elektrolit olmayan çözünen, diğer iyon türleriyle yerdeğiştirmeksizin tutulur. Bu fark oldukça açık olmasına karşın, pratikte bunu uygulamak bazen oldukça zordur. Çünkü hemen hemen her iyon değişim işlemine, elektrolit sorpsiyon veya desorpsiyonu eşlik eder. Bundan dolayı aktif karbon ve alumina gibi adsorban maddeler iyon değiştirici olarak davranabilirler (Orhun, 1997).

İyon değişiminin uygulama alanları; su işlemleri, hidrometalurji, gıda endüstrisi, ilaç endüstrisi, kimyasal süreç endüstrisi, tıp, biyokimya, biyoteknoloji, analitik kimya, fotoğrafçılık, kirlilik kontrolü, izotopların ayrılması ve deniz suyundan ayırmalar şeklinde sıralanabilir. İyon değiştirici reçinelerin kullanım amaçları ise; yer değiştirme, saflaştırma, ayırma, giderim, geri kazanım, özütleme, kromatografi, izolasyon, kurutma ve katalizlemedir (Yamaç, 2002).

4.1.1. İyon değişiminin teorisi

A bir karşıt iyon olmak üzere, A türündeki bir iyon değiştirici, BY elektrolitinin çözeltisine temas ettirilirse A karşıt iyonları değiştiriciden çözeltiliye, B karşıt iyonları çözeltiden değiştiriciye göç ederler. Yani karşıt iyon değiş-tokuşu meydana gelir. Belli bir süre sonra, iyon değişim dengesi kurulur. Artık hem iyon değiştirici hem çözelti,

hem A hem de B karşıt iyon türlerini içerirler. Fakat iki karşıt iyon derişiminin, her iki fazda aynı olması gerekmez (Orhun, 1997).

İlke olarak, iyon değiştirici ozeltiyle temasta olduğunda, gözenekler yalnızca karşıt iyonlar tarafından değil oz c  ve oz nen tarafından da işgal edilirler. Giren oz c n n artışı iyon değiştiricinin şişmesine yol açar. Giren oz nenin artışı sorpsiyon adı verilen bir olguya neden olur. Yani gözenek sıvısı ve değiştiricinin dışındaki ozelti şeklindeki iki sıvı faz arasında oz nenin dağılımı değişir (Orhun, 1997).

Elektrolitin sorpsiyonu, iyon değiştiricinin karşıt iyon içeriğini arttırır. Çatıdaki yükü dengeleyen yüklere ilaveten sorplanan karşıt iyonlar, eş-iyonların eşdeğer miktarı ile bir arada bulunurlar. Eş-iyon terimi, değiştirici çatısı ile aynı yük işaretili bütün hareketli iyonik türler anlamına gelmektedir. Bu nedenle, bir iyon değiştiricinin karşıt iyon içeriği yalnızca çatıdaki yükün büyüklüğüne değil, eş-iyon içeriğine de bağlıdır. İyon değişiminin stokiyometrik bir işlem olması ve kapasitesinin karşıt iyonun doğasına bağlı olmamasının nedeni elektriksel nötrlük koşuludur. İyon değişimi, çatı ve eş-iyonların yer almadığı bir işlem olarak tanımlanabilir. İyon değişimi bir yayınım (difüzyon) işlemidir. Yayınım hızı, karşıt iyonların devingenliğine bağlıdır. Elektriksel kuvvetler, iyonların akışını etkiler ve akışta sapmalara neden olur (Orhun, 1997).

İyon değişim dengesinde, iyon değiştirici ve ozeltideki karşıt iyon türlerinin derişim oranları aynı değildir. Kural olarak, iyon değiştirici bir türü diğerine tercih eder. Karşıt iyonların yeniden dağılımının tamamen istatistiksel olmayışı bundan kaynaklanır. Bir iyon türünün tercih edilmesinin çeşitli nedenleri olabilir:

1. Yüklü atı ve karşıt iyonlar arasındaki elektrostatik etkileşmeler, karşıt iyonun boyutuna ve özellikle değerliğine bağlıdır.

2. Elektrostatik kuvvetlere ilaveten iyonlar ve çevresi arasındaki diğer etkileşmeler de etkilidir.

3. Büyük karşıt iyonlar, iyon değiştiricinin dar gözeneklerine giremezler (Orhun, 1997).

Reçine için iyonların tercih edilme durumu şu kurallarla genelleştirilmiştir (Bektaş, 2005):

1. Genellikle yüksek değerlikli iyonlar düşük değerlikli iyonlara göre daha fazla tercih edilir ($Fe^{3+} > Mg^{2+} > Na^+$; $PO_4^{3-} > SO_4^{2-} > NO_3^-$). Bu tercihte öncelik üstünlüğü çözeltildeki iyon derişimlerinin azalmasıyla artar.

2. Bazı değerlikli iyonlar için değişim tepkimesinin kapsamı suyun azalması ve atom numarasının artmasıyla artar ($Ca^{2+} > Mg^{2+} > Be^{2+}$; $K^+ > Na^+ > Li^+$).

3. Yüksek iyon derişimli çözeltiler için değişim tepkimesinin kapsamı genel olmayan kuralları izler ve daima geri dönüşlüdür.

4. İyon değişiminin derecesi ve hidratasyonun boyutu arasındaki bağıntı iyon değişim tepkimesinin kapsamını etkileyebilir.

4.1.2. İyon değiştiriciler

İyon değiştiriciler, değişebilir katyon ve anyonları taşıyan, çözüner olmayan katı maddelerdir. İyon değiştirici, bir elektrolit çözeltili ile temasta iken, bu iyonlar aynı işaretli diğer iyonların stokiyometrik olarak eşdeğer miktarıyla yerdeğiştirebilirler. Değişebilir katyonların taşıyıcıları katyon değiştiriciler; değişebilir anyonların taşıyıcıları anyon değiştiriciler adını alır. Bazı maddeler de hem anyon, hem de katyon değişimi yeteneğine sahip olup amfoterik iyon değiştiriciler olarak adlandırılırlar (Orhun, 1997).

İyon değiştiriciler, kimyasal bağlarla veya örgü enerjisi ile bir araya getirilmiş çatıya sahiptir. Bu çatı, karşıt iyon adı verilen zıt işaretli iyonlarla dengelenen pozitif veya negatif elektriksel yük fazlalığı taşır. Karşıt iyonlar çatıda serbestçe hareket ederler ve aynı işaretli diğer iyonlarla yerdeğiştirebilirler. Katyon değiştiricinin çatısına, makromoleküler kristal yapılı polianyon olarak bakılabilir. Bir anyon değiştirici çatısı ise polikatyon şeklindeyir (Orhun, 1997).

Basit bir örnekle açıklarsak, iyon değiştirici, gözeneklerinde karşıt iyonların yüzdüğü bir sünger görüntüsü sergiler. Sünger bir çözeltiliye batırıldığında, karşıt iyonlar gözenekleri terk edebilirler. Bu işlemde elektriksel nötrlüğün korunması gerekir. Süngerin elektriksel yük fazlalığı, her an gözeneklerdeki karşıt iyonların stokiyometrik olarak eşdeğer sayısıyla dengelenmelidir. Böylece, anlık olarak diğer bir karşıt iyon girdiğinde ve çatıdaki yükün dengelenmesi koşuluyla karşıt iyon süngeri terk edebilir. Bu modele göre, iyon değişim kapasitesi adı verilen iyon değiştiricinin karşıt iyon içeriği, çatı yükünün büyüklüğüyle verilen ve karşıt iyonun doğasına bağlı olmayan bir sabittir (Orhun, 1997).

İdeal bir iyon değiştiriciyi tanımlayan en önemli özellikler şunlardır (Harland, 1994):

1. Düzenli ve iyonların yayınmasına izin verecek kadar hidrofilik bir yapı.
2. Kontrol edilebilir ve etkin iyon değişim kapasitesi.
3. Tersinir ve yüksek değişim hızı.
4. Elektrolit çözeltilerine karşı kimyasal kararlılık.
5. Fiziksel kararlılık.
6. Isıl kararlılık.
7. Endüstriyel ölçekli uygulamalar için hidrolik tasarım ihtiyaçlarına uygun tanecik boyutu ve etkin yüzey alanı.
8. Katyon veya anyon değişiminden birini seçmeye imkan sağlayacak değiştirici tipi seçeneği.

Doğal iyon değiştiriciler, zeolitler, iyon değiştirici kömürler, kil mineralleri, magnezyum ve aluminasilikatlar, aktif alumina, kaolinit, odun, kağıt, lignin, pamuk vb. dir (Bektaş, 2005).

İyon değiştiricilerin özellikleri iki grupta sınıflandırılabilir; reçinenin fiziksel özelliklerini fiziksel yapı, tanecik şekli, tanecik boyutu, gözenek boyutu, yüzey alanı, yoğunluk, kimyasal özelliklerini ise, aę yapısı, çapraz bağlanma derecesi, fonksiyonel grupların çeşidi, iyonik türü, iyon değişim kapasitesi, pH aralığı, kimyasal kararlılık, ısı

kararlılık, tersinir ve tersinmez şişme özelliği, su kapasitesi belirler (Harland, 1994; Yamaç, 2002).

4.1.2.1. İyon değiştiricilerin yapısı

Bir iyon değiştirici reçine taneciği esnek ve çok sayıda iyonlaşabilen grup bulduran, üç boyutlu hidrokarbon ağı olarak görülebilir. Hidrokarbon ağının yapısı, iyon değiştiricinin kimyasal davranışını etkiler, fakat tipini etkilemez. En ideal hidrokarbon ağı, stiren ve divinilbenzenin (DVB) birlikte polimerleştirilmesiyle elde edilir. Genellikle reçinenin çözümezliği ve dayanıklılığı için DVB polimere çapraz bağlanarak kullanılırken, stiren molekülleri reçinenin temel kalıbını oluşturur. Reçinenin üç boyutlu düzeninde çapraz bağlar önemlidir. Çünkü bu gözenek yapısını belirler ki bu, değişebilir iyonların iç hareketleri üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Ayrıca çapraz bağların yoğunluğu, ağın gözenek genişliği ve reçinenin şişme yeteneği üzerinde de etkilidir. Oldukça fazla çapraz bağlı reçinenin gözenek genişliği birkaç angstrom biriminde olmasına karşın, oldukça zayıf bağlı ve tamamen şişen reçinenin gözenek genişliği 100 Å'ı açabilir (Bektaş, 2005).

Reçinenin polimer yapısı, reçinenin mekanik gücünü, şişme özelliklerini, iyon değişim dengesini ve değişim kinetiği özelliklerini büyük oranda etkilediğinden önem taşır. Matris olarak genellikle stiren-divinilbenzen veya akrilik-divinilbenzen kopolimerleri arasında seçim yapılır. Katyon değişim reçinelerinin seçimi kolaydır çünkü stirenik reçineler güçlü asidik, akrilik reçineler zayıf asidik özellik gösterirler. Katyon değişimi için kopolimer seçimi yapılırken daha çok uygulanan süreç ve çalışılan pH dikkate alınır. Anyon değişimi için akrilik reçine ve onun stirenik eşdeğeri arasında seçim yapılırken çoğunlukla çalışılan değişim kapasitesi, fiziksel güç ve kompleks yüksek molekül ağırlıklı organik anyonlarla kirlenmeye karşı direnç etkenleri göz önünde bulundurulur. Yapısal özellikler (jel ya da makrogözenekli olması) dikkate alınmadığında daha rigid stiren temelli kopolimere göre akrilik matris daha elastiktir, dolayısıyla dayanıklıdır (Harland, 1994).

4.1.2.2. Çapraz bağlanma

Çapraz bağlanma derecesi reçineye fiziksel gücünü verir ve kuru iyon değişim reçinesinin şişme özelliklerini düzenler. Daha zayıf çapraz bağlı reçinelerin su kavraması ve şişmesi daha fazladır. Fakat endüstriyel kullanım için zayıf çapraz bağlı bir ürün çok yumuşak, aşırı çapraz bağlı bir reçine ise kırılacak, iyonların değişimini nispeten yavaşlatacak ve elverişsiz işlem denge özellikleri gösterecektir (Harland, 1994).

Makrogözenekli reçineler daha fazla çapraz bağ içerirler ve genellikle jel eşdeğerlerinden daha dayanıklıdır. Mekanik kuvvetler, osmotik hacim değişimleri ve yükseltgenlerin hareketi ile çapraz bağlanmaların kimyasal indirgenmesi sonucu oluşacak fiziksel bozulmalara karşı daha dirençlidirler. Yüksek oranda çapraz bağlı makrogözenekli reçinelerde yüksek yük yoğunluğu heterojen bir dağılıma sahiptir. Bu sebepten dolayı makrogözenekli bir reçinenin inorganik bir iyonla ilgisi genellikle bir jel reçineden fazladır (Harland, 1994).

4.1.2.3. İşlevsel grup

Sabit iyonun doğası reçinenin işlevselliğini genellikle aşağıdaki gibi sınıflandırır (Harland, 1994):

1. Güçlü asidik katyon – sülfonat, $-\text{SO}_3^-$
2. Zayıf asidik katyon – karboksilat, $-\text{COO}^-$
3. Güçlü bazik anyon – Tip 1 ve Tip 2

Tip 1 – benziltrimetilamonyum, $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$

Tip 2 – benzildimetiletanolamin, $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})^+$

4.1.2.4. İyonik tür

Tanım gereğince bir iyon değişim reçinesi herhangi bir karşıt iyon biçimine hemen hemen dönüşebilir, ancak ticari olarak üretilmiş iyonik biçimlerin en sık rastlananları şunlardır (Harland, 1994):

1. Güçlü asidik katyon

Hidrojen biçimi, $-\text{SO}_3\text{H}^+$

Sodyum biçimi, $-\text{SO}_3\text{Na}^+$

2. Zayıf asidik katyon

Hidrojen biçimi, $-\text{COOH}^+$

3. Güçlü bazik anyon

Tip 1, klorit biçimi, $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}^-$

Tip 2, klorit biçimi, $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})^+\text{Cl}^-$

4. Zayıf bazik anyon

Serbest baz biçimi, $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$

Klorit biçimi, $-\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_3)_2^+\text{Cl}^-$

Çoğu iyonik biçimli reçine kolonundan 1-2 eşg/L derişiminde uygun asit, alkali veya tuz çözeltisinin aşırı miktarının 20-30 dakika üzerinde bir sürede geçirilmesiyle hazırlanabilir. Reçinenin dönüşümü, parçacık boyutunun, çapraz bağlanmanın ve yerdeğıştiren iyonların yükünün azalmasıyla kolaylaşır (Harland, 1994).

4.1.2.5. Su kapasitesi

Su kapasitesi ya da şişme suyu, bir iyon değıştirici reçinenin su tutmasının ölçüsü olarak görülebilir. Su kuru reçineye nüfuz eder böylelikle sabit iyonlar ve karşıt iyonlar hidratlanır, aynı zamanda çapraz bağların kısıtlamasına karşı reçinenin şişmesini sağlar. Reçinenin daha fazla su tutmasına karşı koyan iç şişme basıncı sayesinde bir osmotik dengeye ulaşılır. Reçinenin şişmesi su kapasitesi ile ölçülür. Su

kapasitesi çapraz bağlanma derecesi ile ters orantılıdır ve en önemli yapısal özelliktir (Harland, 1994).

4.1.2.6. pH aralığı

Reçinenin ve işlemin türüne göre farklı pH aralıklarında çalışılır. Genel olarak şu şekilde sınıflandırılabilir (Harland, 1994):

1. Güçlü asidik katyon: Herhangi bir pH
2. Zayıf asidik katyon: >4
3. Güçlü bazik anyon: Herhangi bir pH
4. Zayıf bazik anyon: <9

4.1.2.7. Kimyasal kararlılık

Reçinenin kimyasal kararlılığı, mikroelektronik ürünlerin, ecza ürünlerinin ve güç üretim endüstrileri için ultra saf su üretimi uygulamalarında özellikle önem taşır. Makroskopik seviyede atmosfer sıcaklıklarında modern reçinelerin kimyasal kararlılığı mükemmeldir ve tüm yaygın organik çözücüler ve elektrolit çözeltilerinde çözünmezler. Ancak nitrik asit, kromik asit, klorat iyonları, halojenler ve peroksi bileşenleri gibi güçlü yükseltgen maddelere maruz kalması reçinelerin bozulmasına neden olabilir. Katyon değişim reçinelerinde nitrik asitle ilgili bir tehlike görülmezken, anyon değişim reçineleri derişik nitrik asitle temas ettirildiğinde şiddetli patlamalar meydana gelebilir. Seyreltik nitrik asite maruz kalmalarında bir sakınca yoktur ancak nitrik asit derişiminde olabilecek artışlara karşı önlem alınmalıdır. Katyon değişim reçinelerinde 3 eşg/L den daha derişik nitrik asite maruz kalmaya bağlı olarak çapraz bağlanmalarda oksidatif bozulmalar gözlenebilir (Harland, 1994).

Tüm katyon değişim reçineleri ve zayıf bazik anyon değişim reçineleri oldukça kararlıdır. Kapasite kaybı ve işlem görebilme ömrü daha çok mekanik baskılar ve

kirleticilerin varlığından etkilenir. Güçlü bazik anyon değişim reçineleri için durum biraz farklıdır. Bu reçineler dörtlü amonyum işlevsel gruplarına özgü olarak daha fazla kararsızlık gösterirler. Güçlü bazik reçinelerin hidrosit biçimi en kararsız biçimdir. Eğer çalışılan reçinenin bir süre için biriktirilmesi gerekiyorsa ıslak ve standart biçiminde tutulması en iyisidir (Harland, 1994).

4.1.2.8. İyon değişim kapasitesi

Bir iyon değiştiricinin kaç karşıt iyon tutabileceğinin nicel bir tanımına olanak sağladığı için, bir iyon değiştiricinin en önemli özelliği iyon değişim kapasitesidir. Kapasite için çeşitli tanımlar ve ölçü birimleri verilebilir. Öncelikle toplam kapasite ile etkin kapasitenin ayrımı yapılmalıdır. Toplam kapasite, iyon değiştiricinin toplam karşıt iyon sayısından elde edilir. Etkin kapasite ise seçilen koşullarda iyon değişim kolonundan yararlanılabilen kapasitedir. Toplam kapasitenin kuru ya da şişmiş iyon değiştiricinin ağırlığına ya da hacmine göre tanımlanmasına bağlı olarak, kapasiteyi ağırlık ya da hacim cinsinden elde ederiz. Kuru ya da şişmiş halde, iyon değiştiricinin ağırlık ve hacmi büyük ölçüde farklı olduğundan tanımlanan değerler bağlı olduğu değişkenin fonksiyonu olarak, kapasiteye ait oldukça farklı değerler elde edilir. Bu nedenle kapasite değeri verildiğinde, birimler ve koşulların mutlaka belirtilmesi gerekir (Orhun, 1997).

Kuru ağırlık kapasitesi, belirtilen bir biçimde kuru reçinenin kilogramı başına değişebilir iyonların eşdeğerinin toplam sayısı olarak tanımlanır (milieşdeğer / g). İyon değişim eşdeğer kütlesi olarak ise birim iyon yükü başına gram olarak iyon kütlesi (ya da molar kütlesi) şeklinde tanımlanır. Kuru ağırlık kapasitesi, reçinenin özelliğini tanımlayan başlıca kapasitedir (Harland, 1994).

Standart iyonik biçimde kuru ağırlık kapasitesinin hesaplanması genellikle iyonların doğrudan titrasyonu ile belirlenir. Bunun için miktarı bilinen kuru reçine ya da su içeriği ayrıca belirlenmiş kütlesi bilinen şişmiş reçine kullanılır. İyon değişim

reçinelerinin nötralizasyonu asit ve baz biçimlerinde sırasıyla standart alkali ya da asit çözeltileri eklenerek pH titrasyonu ile kolaylıkla yapılabilir. Titrasyon eğrileri geleneksel asit-baz sistemleri için çizilenlere benzerdir (Harland, 1994).

İyon değişiminin birçok laboratuvar ve endüstriyel uygulamalarında reçinelerle kolonlarda ve küresel basınç kaplarında çalışılmaktadır. Bu nedenle bir yığının hacmine dayanan toplam değişim kapasitesi değeri daha anlamlıdır. Elüsyon metotları hacim kapasitesi belirlenmesinde kullanılır. Bu yolla reçinenin birim hacmi başına değişebilir iyonların toplam eşdeğer sayısı hesaplanır ve sonuç genellikle litre reçine başına eşdeğer olarak verilir (eş/L) (Harland, 1994).

4.1.2.9. Isıl kararlılık

Reçineler için izin verilebilir sıcaklıkların üzerinde bozunma özellikleri, reçinenin tipine, iyonik biçimine ve kuru ya da sulu bir çevrede oluşuna bağlıdır. Hidrojen biçimindeki kuru stirensülfonik asit reçineler 600 °C civarındaki piroliz sonucu ürün olarak sülfürdioksit, çeşitli aromatik hidrokarbonlar ve karbonlu artıklar verirler. Kuru hidroksit biçimindeki güçlü bazik anyon değiştiriciler ise çeşitli aromatik ürünlerin yanında azot oksitler, hidrojenklorür ve hidrojensiyanit vererek bozunurlar. Kalsiyum biçimindeki stirensülfonik asit reçineler ise saf kalsiyumsülfat vererek zararlı şekilde oksitlenirler. Sulu ortamda artan basınç ve sıcaklıklarda katyon değişim reçineleri, asidik çözeltiler verecek şekilde hidrolize olurlarken, anyon değiştiriciler reçine tipi ve iyonik biçimine bağlı olarak çeşitli pH'larda çözeltiler verirler. Ancak iyon değişimi uygulamalarında çalışma sıcaklığı 5-90 °C aralığında olduğundan yüksek sıcaklık koşulları için geçerli bu durumlarla karşılaşılmaz. Katyon değişim reçineleri, özellikle de tuz biçiminde ise tamamen kararlıdır. Hidroksit ve serbest bazik biçimleriyle kıyaslandığında tuz biçimindeki bazik anyon değişim reçineleri daha kararlıdır. Bazik akrilik anyon değiştiriciler, stirenik eşdeğerlerine göre önemli derecede daha kararsızdırlar ve artan sıcaklığın etkisi ile değişim kapasitesi kaybı hızlanır (Harland, 1994).

Reçinelerde sıcaklık etkisi ile ısıl bozunma ya da ısıl şok gerçekleşebilir. Isıl bozunma, kimyasal bir bozunmayı gerektirir. Isıl şok ise reçinenin aşırı yüksek sıcaklıklara maruz bırakılmasından kaynaklanır ve tanecik kırıklarına yol açarak fiziksel özellikleri etkiler. Jel yapıdaki reçineler, ısıl bozunmaya daha fazla direnç gösterirken makrogözenekli reçineler ısıl şoklara karşı daha dirençlidir. Jel reçinelerdeki üstün ısıl kararlılığın nedeninin çapraz bağlanmaların azalması ile matriste artan elastiklik olduğu düşünülmektedir. Çünkü artan elastiklik, matrisin ısıl enerjiyi soğurmasını mümkün kılar ancak mekanik bozulma görülür. Isıl şoka neden olacağından reçinelerin dondurucu koşullarla karşı karşıya gelmesi istenmez. Dondurma iç kısmındaki sulu jel fazı etkilemez ancak aradaki suyun donmasından kaynaklanan genişleme reçinenin taneciklerinin ezilmesiyle sonuçlanır (Harland, 1994).

4.1.2.10. Fiziksel özellikler

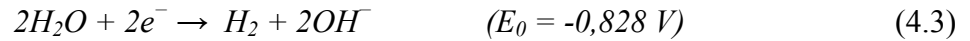
Modern reçinelerin çoğu polimerizasyon yöntemi ile üretilir ve küresel tanecik şeklini alır. Az sayıda kondenzasyon polimer ürünler elde edilebilir ve bunlar amorf tanecik görünümüne sahiptir. Jel reçineler genellikle parlak görünümündedir ve ışığı iyi geçirirler. Makrogözenekli reçineler ise genellikle saydam olmayan ya da yarı saydam görünümde donuk taneciklerdir (Harland, 1994).

Madde IV. 4.1.3. Elektrokimyasal iyon değişimi

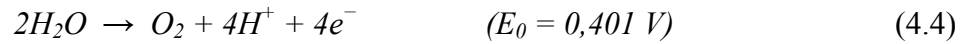
Elektrokimyasal iyon değişimi (EİD), uygun bir birleştirici yardımıyla değişim malzemelerinin elektrot yapısına katılmasıyla oluşturulan gelişmiş bir iyon değişim sürecidir (Greig, 1996). Elektrokimyasal iyon değişimi yöntemindeki en önemli üstünlük ise klasik iyon değişimi yöntemindeki reçine rejenerasyonu işleminin kimyasal

kullanmaksızın elektrot tepkimeleri sonucu açığa çıkan iyonlarla yapılabilmesidir (Paidar et al.,1999) .

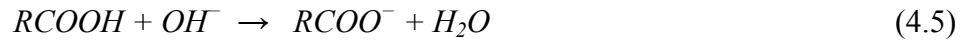
Elektrokimyasal iyon değişimi hücresi anot, katot ve ayırıcılar arasında yerleştirilmiş iyon değiştirici reçine yatağından oluşur. Hücreye gerilim uygulandığı zaman aşağıdaki tepkimeye göre katotta su hidrojene ve bir hidroksil radikaline indirgenirken yerel pH artar (Paidar et al.,1999).



Bu sırada anotta su oksijene ve serbest protonlara yerel pH'yi azaltan aşağıdaki tepkimeyle yükseltgenir;



Elektrolizin ardından zayıf bir asit olan reçine, iyon değişimi sayesinde metal katyonunu soğurabilir. Elektrolizdeki katotta hidroksil radikali üretiminin bir sonucu olarak reçine proton kaybetmiştir;



Böylece reçinenin konjuge bazı metal iyonunu soğurabilecektir.



Metal iyonunun reçine tarafından tutulmasının ardından reçinenin rejenerasyonu için elektrotların kutuplaşmasının tersine çevrilmesi gereklidir. Böylece reçine tekrar proton kazanır (Paidar et al.,1999).



Sulu atıklarla çalışma tekniği olarak EİD'in en önemli özellikleri aşağıdaki gibi özetlenebilir (Bridger et al., 1991):

1. EİD sistemi oldukça dayanıklıdır. Bir EİD elektrodu performansında herhangi bir düşüş olmaksızın anodik / katodik 2000 çevrim gerçekleştirebilir.
2. Yüksek giderim faktörleri elde edilebilmektedir, belli koşullarda türlerin ölçülebilir seviyelerin altına düşürülmesi sağlanabilir.
3. Elde edilen değişim kapasitesi, teorik kapasitenin yaklaşık % 75'i kadardır.
4. Son zamanlarda kirlilik giderimi için nükleer endüstride kullanılan metotlarla kıyaslandığında sistemin enerji gereksinimi çok düşüktür (buharlaştırmanın yaklaşık % 0,3'ü kadar).
5. Tek yatak hacmi ile derişimi 0,25 mol/L olan atık çözeltileri elde edilebilir.
6. Hem organik hem de inorganik değişim malzemeleri kullanılarak yüksek derecede seçicilik mümkündür.

Madde V.

Madde VI. 4.2. Elektrodializ

Elektrodializ, 1900'lerin başında elektrolit çözeltilerinde diyaliz oranını artırmak amacıyla diyalize, elektrotların ve doğru akım kaynağının eklenmesiyle uygulanmaya başlanmıştır. Ancak 1940'lardan beri diyalizden birçok yönüyle farklı bir membran ayırma süreci olarak geliştirilmiştir. Bugün elektrodializ, bir sulu elektrolit besleme çözeltisini derişik ve seyreltik akımlara ayırmak için elektriksel alan ve iyon seçici membranların kullanıldığı bir elektrolitik süreci ifade etmektedir (Seader and Henley, 1998).

Elektrodializ kullanım alanları;

1. Tuzlu sulardan tuz giderme,
2. Sofra tuzu üretiminde ilk basamağı,
3. Buhar kazanı besleme suyunun deiyonizasyonu,
4. Ultra saf su üretimi,

5. Otomobil gövdelerinin elektriksel kaplaması,
6. Tuzların asit ve bazlara ayrılmasıdır (Humphrey, 1997).

Bölüm 6.01 4.2.1. Elektrodiyaliz Sürecinin Prensibi

Elektrodiyaliz hücresi anot ve katot arasına sıralı olarak yerleştirilmiş anyon ve kation değişim membran serilerini içerir. Şekil 4.1. genel bir elektrodiyaliz hücresindeki ayırma işlemini göstermektedir (Scott, 1996).

Anot ve katot boyunca bir doğrusal akım uygulanması anottan katoda doğru elektrik hattı boyunca elektronların metalik iletimi ile bir akımın oluşmasına ve böylece hücre boyunca katottan anoda doğru iyonik iletme neden olur. Her iki elektrot da kimyasal olarak nötr metallerdir; anot genellikle paslanmaz çelik, katot ise platin kaplı tantal, niobium ya da titanyumdur. Bu malzemeler elektrotlarda yükseltgenme ve indirgenme olmasına olanak vermezler. Ancak her iki elektrotta da yarı tepkimeler meydana gelmek zorundadır. Genellikle kolay yükseltgenen türler anotta yükseltgenirken kolay indirgenen türler katotta indirgenir (Seader and Henley, 1998).

Katotta gerçekleşen suyun indirgenme yarı tepkimesi aşağıdaki gibidir:



Anotta gerçekleşen yükseltgenme yarı tepkimesi;



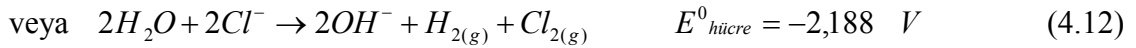
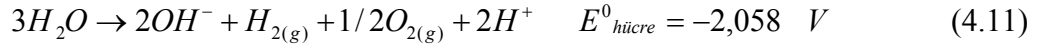
ya da klor iyonları bulunuyorsa;



şeklinde. Bu değerler 25 °C'de iyonların 1 molar çözeltisi ve gaz ürünlerin kısmi basınçlarının 1 atmosfer olduğu durum için elektrot potansiyellerinin standart

değerleridir. °E değerleri standart olmayan durumlar için Nernst eşitliği kullanılarak düzeltilbilir (Seader and Henley, 1998).

Tüm hücreye karşılık gelen tepkimeler;



ilk durum için net tepkime:

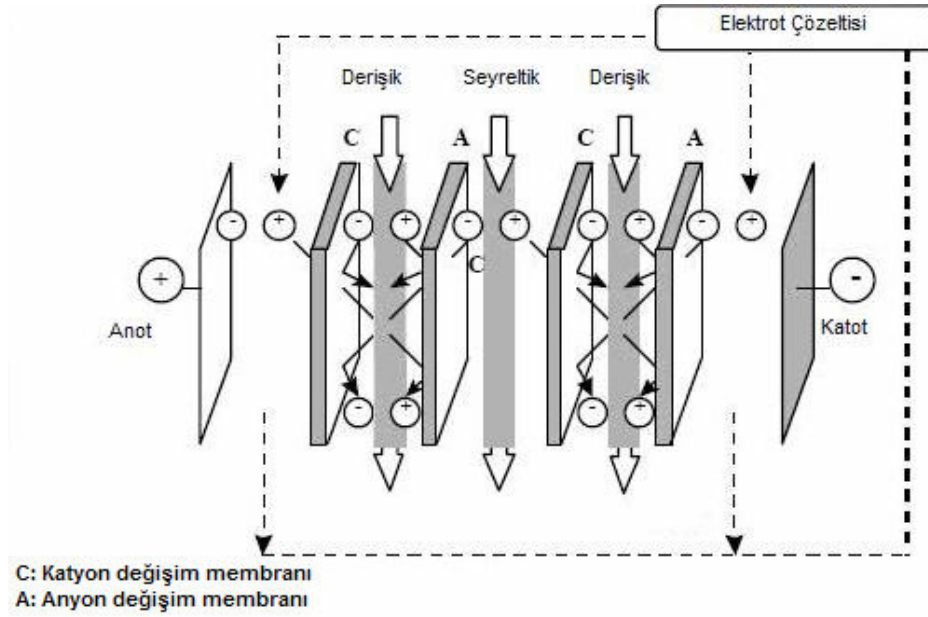


şeklindedir (Seader and Henley, 1998).

Hücre boyunca uygulanan toplam gerilim ya da elektriksel potansiyel;

1. Elektrot potansiyellerini,
2. İki elektrotta gaz oluşumuna bağlı gerilim yükselmelerini,
3. Her bir bölme içindeki elektrolitin omik direncini yenmek için gerekli gerilimi,
4. Her bir membranın direncini yenmek için gerekli gerilimi,
5. Membran yüzeyi ile bitişik elektrolit çözeltisindeki kütle aktarım dirençlerinden kaynaklanan derişim polarizasyonu etkilerini yenmek için gerekli gerilimi içerir. Büyük yığınlar için son üç gerilim artışı üstünlük gösterir ve akım yoğunluğuna bağlıdır (Seader and Henley, 1998).

Eğer sulu tuz çözeltisi gibi iyonik bir çözelti bu hücrelere pompalanır ve anot ve katot arasında elektriksel bir potansiyel farkı kurulursa, pozitif yüklü katyonlar katoda doğru, negatif yüklü anyonlar ise anoda doğru hareket eder. Katyonlar negatif yüklü katyon değişim membranından geçerken, pozitif yüklü anyon değişim membranı tarafından tutulurlar. Benzer şekilde negatif yüklü anyonlar, anyon değişim membranından geçerken, katyon değişim membranı tarafından tutulurlar. Sonuç olarak bazı bölmelerde iyon derişimi artarken diğer bölmelerde zamanla tükenir. Genel olarak iyon derişiminin azaldığı bölmelere seyreltik, diğerlerine derişik adı verilir (Strathmann, 1994).



Şekil 4.1. Elektrodializ hücresinde ayırma işlemi (www.es.anl.gov)

Bölüm 6.02 4.2.2. Elektrodializ hücresi

Bir elektrodializ hücresi genellikle plaka ve çerçeve tasarımına sahiptir. Hücrenin dış tarafında elektrik akımının uygulandığı iki elektrot vardır. İç tarafta elektrotlar arasında iyon değişim membranları yerleştirilmiştir. Membran tabakaları arasındaki uzaklık olabildiğince küçük olmalıdır (Koparal, 1996). Genel uygulamalarda membranlar, bir anot ve bir katot arasında, ince plastik ayırıcılar kullanılarak 5 ile 2 mm aralıklarla bir yığın oluşturacak şekilde ard arda dizilirler. Bu şekilde hücre olarak adlandırılan ayrı bölmeler oluşturulur. Hücreye elektrik akımı uygulanması ile iyonlar harekete geçer ve anyonlar anota doğru anyon değişim membranından geçerek, katyonlar katota doğru katyon değişim membranından geçerek hareket ederler. Böylece zamanla bir hücre iyonca zenginleşirken diğerinde iyonlar tükenir ve sırasıyla derişik ve seyreltik akımları oluştururlar. Bir derişik ve bir seyreltik bölmenin birleşimi hücre çifti

olarak adlandırılır. Bir ED hücre yığnında 300'den fazla hücre çifti bulunabilir (Seader and Henley, 1998; Koparal, 1996).

Hücre içindeki derişik ve seyreltik akımlara ilave olarak anot ve katota bitişik iki akım daha bulunur. Bu elektrot akımları (elektrolitler), akımın hücre yığını boyunca etkin olarak iletimini sağlar ve çözeltileri elektrot tepkimeleri ile iyon değişimine uğramaktan korur. Katolit çözeltisi katyonları fazlaca içerir ve genellikle katotta hidrojen iyonlarının indirgenmesi ile hidrojen gazı oluşumu gözlenir. Çok fazla anyon içeren anolit çözeltisinde ise hidroksit iyonlarının yükseltgenmesi ile oksijen gazı, tuz varlığında ise klor gazı oluşumu gerçekleşebilir (Scott, 1996).

Pek çok hücre tasarımında hem membranı desteklemek hem de besleme çözeltilisinin akış dağılımını kontrol etmek için membran tabakaları arasına bazı tip dağıtıcılar yerleştirilir (Kraaijeveld et al., 1995). Büyük hücre yığınlarında, yığın gerilimini orta değerlerde tutmak için orta elektrotlarda kullanılabilir. Bir hücre çiftinde tek bir hücre direncini yenmek için gerekli gerilim çoğunlukla seyreltik ve derişik akımların iyonik derişimleri ve tuz giderme derecesi ile belirlenir. Tipik tuz giderme işlemlerinde, yüksek iyon derişimine sahip derişik bölmedeki direnç, seyreltik bölme ile karşılaştırıldığında ihmal edilebilecek düzeyde olmaktadır (Scott, 1996).

Elektrodiyaliz sürecinde kesikli ve sürekli olmak üzere iki farklı işlem türü vardır. Tüm membran esaslı süreçlerde olduğu gibi, uzun süreli kullanımda elektrodiyalizin verimi iyon değişim membranlarının kirlenmesi veya tıkanması ile bozulmasından etkilenebilir. Çoğu laboratuvar uygulamalarında kirlenmiş membran ve elektrotların yenileri ile değiştirilmesinin kolay olması bakımından kesikli işlemler tercih edilir. Endüstriyel uygulamalarda ise kesikli geri döngülü veya sürekli olarak uygulanır (Parulekar, 1998).

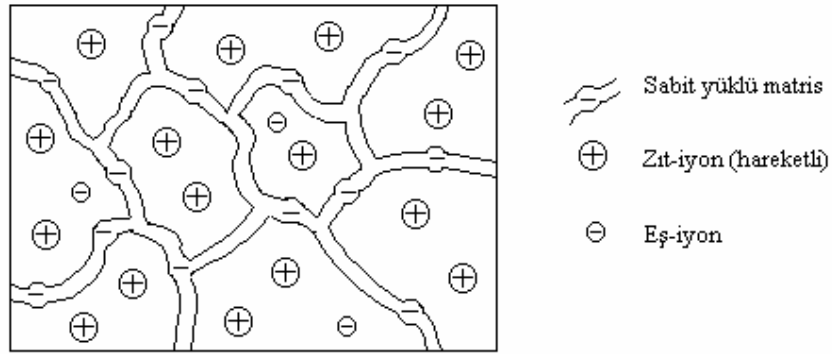
(a) 4.2.3. İyon değişim membranları

Bir elektrodializ sürecinin en önemli kısmı iyon değişim membranlarıdır. İyon değişim membranlarının özellikleri büyük ölçüde sürecin teknik uygunluğunu ve ekonomisini belirler (Strathmann, 1994). İyon değişim materyalleri katyonlar ve anyonlar arasında bir ayırım sağlayacak özelliğe sahiptir. Bunun yanında elektrokimyasal hücrelerde anot ve katot süreçlerinin ayrılması yüksek verim ve seçiciliğin yanında işlemin emniyetini de sağlar. Bir elektrodializ hücresinde iyon değişim membranlarının iki işlevi vardır. Birincisi, bir bölmeden diğerine geçen anyon ve katyonları kontrol altında tutmasıdır. Böylece Şekil 4.1.'de görüldüğü gibi negatif yüklü türün katotta tepkimeye girmesi engellenmiş olur. İkincisi de, bölmelerde pH değerini kontrol altında tutmasıdır. Örneğin anyon değişim membranının kullanımı anottaki üretim sırasında ortaya çıkan pozitif yüklü iyonların katot bölmesine taşınımını engeller ve böylece hücreler arasında pH farkının kurulmasına izin verir (Scott, 1994).

(b) 4.2.3.1. İyon değişim membranlarının yapısı ve ayırma mekanizması

İyon seçici membranları film biçiminde iyon değişim reçineleridir ve sabit pozitif ve negatif yükler taşıyan yüksek derecede şişen jeller içerir. İyon değişim membranlarının iki farklı türü vardır: (1) polimer matrisine negatif yüklü gruplar içeren katyon değişim membranı ve (2) polimer matrisine pozitif yüklü gruplar içeren anyon değişim membranı (Strathmann, 1994). Bu membranlarda kendi içinde heterojen ya da homojen olmak üzere ikiye ayrılır. Heterojen membranlar iyon değişim reçinelerinden hazırlanır ve genellikle yüksek bir elektriksel direnç gösterir ve su ile yüksek oranda şişmesinden dolayı mekaniksel dayanıklılığı nispeten zayıftır. Homojen membranlar ise polistiren, politetrafloroetilen veya poliflorür vinil eter ile divinil benzeni esas alan çapraz bağlı kopolimer filmine iyonik grupların bağlanması ile yapılır (Scott, 1996). Bunların dışında silika, bentonit ve alüminyum ve zirkonyumun oksihidratlarını içeren inorganik membranlarda vardır. Ancak iyon değişim membranları çoğunlukla sentetik polimerlerden yapılır (Scott, 1994).

Bir katyon değişim membranının tipik yapısı Şekil 4.2.'de gösterilmiştir. Membran sabit negatif yüklü gruplar içeren bir polimer matrisinden oluşur. Bu negatif yüklü gruplar elektro-nötralliği sağlamak için karşı-iyon olarak adlandırılan sabit pozitif yüklü katyonlarla karşılıklı denge halindedir. Eş-iyon olarak adlandırılan hareketli anyonlar sabit negatif yüklü gruplar ile aynı yükü taşıdıklarından elektrostatik kuvvetler tarafından az ya da çok itilirler. Bu süreç Donnan itmesi olarak adlandırılır. Sabit negatif yüklü gruplar taşıyan bir katyon değişim membranında eş-iyonların itilmesi nedeniyle yalnızca katyonların geçişine izin verilir. Anyon değişim membranları ise polimer matrisinde sabit pozitif yükler taşıdığından tüm katyonlar itilir ve yalnızca anyonlarının geçişine izin verilir (Scott, 1994).



Şekil 4.2. Bir iyon değişim membranının modeli (Scott, 1994)

Kuvvetli bir elektrolitin seyreltik çözeltisindeki bir katyon değişim membranı için, membranda katyon derişimi genellikle çözeltidekinden daha büyüktür. Çünkü katyonlar membrandaki sabit negatif yüklü iyonlar tarafından tutulurlar. Diğer taraftan çözeltideki hareketli iyonların derişimi membrandakinden daha fazladır. Böylece membran ve çözelti arasında bir derişim farkı kurulur. Bu fark hareketli katyonların çözelti içine ve hareketli anyonların membrana doğru hareket etmesi için yürütücü kuvvet olarak etki eder. Elektronötrallik gerektiği için, katyonların çözeltiye ve anyonların iyon değişim membranına doğru nüfuz etmesi dengelenmemiş iyonlar nedeniyle zıt etkiye sahip boşluk yüküne yol açar. Membranın bir tarafındaki yayınma girişimi ve diğer tarafındaki elektriksel potansiyel farkının kurulması arasında bir denge kurulur. İyon değişim membranı ve bitişik tuz çözeltisi arasındaki bu elektriksel

potansiyel farkı Donnan potansiyeli olarak bilinir. Donnan itme dengesi ve böylece membranın seçiciliği sabit yüklerin derişimine, eş-iyonların değerliğine, karşı-iyonların değerliğine ve elektrolit çözeltisinin derişimine bağlıdır (Strathmann, 1994). İyon değişim membranlarının seçiciliği ve elektriksel özellikleri esas olarak polimer matrisinde sabit iyonik yüklerin türü ve derişimi tarafından belirlenir (Scott, 1994).

(c)

(d) **4.2.3.2. İyon değişim membranlarının özellikleri**

İyon değişim membranlarının özellikleri temel polimer matrisi ve fonksiyonel grubun türü ve derişimi olmak üzere iki parametre tarafından belirlenir. Temel polimer matrisi büyük oranda mekanik, kimyasal ve ısıl kararlılığı belirler. Bir iyon değişim membranı çözünmemeli fakat belirli bir derecede şişme kabiliyetine sahip olmalıdır (Scott, 1994). Bu membranların karakterizasyonu için önemli parametreler polimer ağının yoğunluğu, polimer matrisinin hidrofobik ve hidrofilik özellikleri, yük yoğunluğunun dağılımı ve membranın kendi morfolojisidir. Tüm bu parametreler yalnızca mekanik özelliklerini belirlemez, aynı zamanda elektrolit ve elektrolit olmayanların tutunması ve şişme üzerinde etkilidir (Strathmann, 1994).

İyon değişim membranlarının sahip olması gereken özellikler aşağıdaki gibidir (Scott, 1994; Strathmann, 1994; Juarez-Islas et al., 1999):

- Düşük elektriksel direnç: Elektrik potansiyel farkının yürütücü kuvveti altında membrandaki IR kayıplarını ve böylece sistemin güç gereksinimini azaltmak için mümkün olduğunca düşük olmalıdır.
- Yüksek seçici geçirgenlik: Karşı-iyonlar için çok iyi geçirim sağlarken, eş-iyonlar, iyonlaşmamış moleküller ve çözücüler için geçirgen olmamalıdır.
- İyi mekaniksel ve şekil kararlılığı: Membran seyreltikten derişik iyonik çözeltilere geçişte elektrolit çözücüsü ile yüksek derecede şişme ve ozmotik etkiler nedeniyle büzüşmeye karşı mekaniksel olarak dayanıklı olmalıdır. Ancak membranda meydana gelebilecek kırılma veya gerilmeleri önlemek için membranı sürekli nemli tutmak önemlidir.

- Yüksek kimyasal kararlılık: Membranın kararlılığı prosesin başarısı için en önemlisidir. Yüksek maliyetleri nedeniyle membran materyalleri birkaç yıl süreyle işlem görmeyi gerektirir. İyon değişim membranları yükseltgeyici ajanların varlığında geniş bir pH aralığında ve geniş sıcaklık aralıklarında iyi kimyasal kararlılık sergilemelidir.
- İyi işlem karakteristikleri: Değişen sıcaklık, yüksek akım yoğunluğu ve pH koşulları altında işlem yapabilmelidir.

Bölüm 6.03 4.2.4. Elektrotlar ve özellikleri

Çoğu elektrokimyasal sürecin karmaşıklığı teorik olarak en uygun elektrot malzemesini seçmeyi imkansız kılar. Daha çok deneysel bir yaklaşımla başlangıç seçimi yapılır. Yine de kullanılan materyalin kullanım ömrünü tahmin etmek zordur. Elektrot malzemesinin seçimi çalışılan sürece özeldir. Bununla beraber kullanılacak elektrodun seçimi yapılırken aşağıdaki özelliklere dikkat edilmesi önemlidir (Walsh, 1993):

1. Yüksek fiziksel dayanıklılık,
2. Yüksek kimyasal kararlılık,
3. Yüksek elektriksel iletkenlik,
4. Uygun bir fiziksel biçime getirmek için işlem kolaylığı,
5. Uygun elektrokatalitik özellikler,
6. Uzun kullanım ömrü,
7. Kirlilik yaratmaması,
8. Düşük maliyet,
9. Güvenlik,
10. Kolayca elde edilebilir ve onarılabilir olması.

Bir hücre içindeki her iki elektrot yeterli mekanik dayanıklılığa, korozyona karşı dirençliliğe ve elektrolit, tepkimeye girenler ve ürünler tarafından oluşabilecek fiziksel

etkilere dayanabilme özelliklerine sahip olmalıdır. İnerit elektrotlar durumunda kimyasal etkilere karşı direnç önemlidir ve korozyon, istenilmeyen oksit, hidrür veya istenilmeyen organik filmlerden hem işlem koşulları altında hem de pasif durumlarda kaçınılmalıdır. Elektrotların fiziksel şekli çoğunlukla çok önemlidir. Önceden tasarımı yapılmış bir hücrenin denetimi ve bakımı sırasında uygun elektriksel bağlantıları gerçekleştirebilmek için bu elektrotların hücreyle kolaylıkla uyum sağlayabilmesi istenir. Bir elektrodun yüzey koşulları ve şekli, gaz veya katılar gibi ürün ayırımındaki gereksinime göre dikkate alınmalıdır. Sonuç olarak, elektrot maliyeti düşük olmalı ve mümkün olduğu kadar uzun süre verimli bir şekilde kullanılabilmelidir (Walsh, 1993). Yaygın olarak kullanılan elektrot malzemeleri Çizelge 4.1.'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. En çok kullanılan elektrot malzemeleri (Walsh and Pletcher, 1993)

1) <i>KATOTLAR</i>	2) <i>ANOTLAR</i>
3) <i>Hg, Pb, Ni</i>	4) <i>Pt, Pt/Ti, Ir/Ti, Pt-Ir/Ti (Pt/Nb, Pt/Ta)</i>
Grafit ve çoğu zaman organikler ve polimerlerle, porozite, yoğunluk, korozyon direnci, nemliliği iyileştirmek için belli sıcaklıklarda işlem görmüş karbonun diğer şekilleri	Grafit veya karbonun diğer şekilleri (işlenmiş) Asit – sülfat ortamında Pb Ti, Nb veya C üzerinde PbO ₂
Çelikler	Alkali ortamda Ni
Paslanmaz çelikler	
Çelik üzerinde düşük H ₂ aşırı gerilim materyalleri kaplaması Örnek: Ni, Ni/Al, Ni/Zn	Boyutsal olarak kararlı anotlar Örnek: Ti üzerinde Cl ₂ için Ru – Ti oksit karışımı veya Ti üzerinde O ₂ için IrO ₂
Ni–Mo–Fe veya Ni–Mo–Cr alaşımları	Fe ₃ O ₄
TiO _x	İletken seramikle Ti ₄ O ₇

(b)

Metal elektrotların genel bir üstünlüğü, düşük (genellikle ihmal edilebilir) akımla sonuçlanan yüksek iletkenlikleridir. Katı elektrotlarda, zorlanmış ulaşım hassasiyeti ve yeniden üretilebilirliği artırmak oldukça kolaydır. Yüzeyleri elektriksel birikim veya kimyasal işlemlerle iyileştirilebilir. İkinci durum karbon elektrotları ile

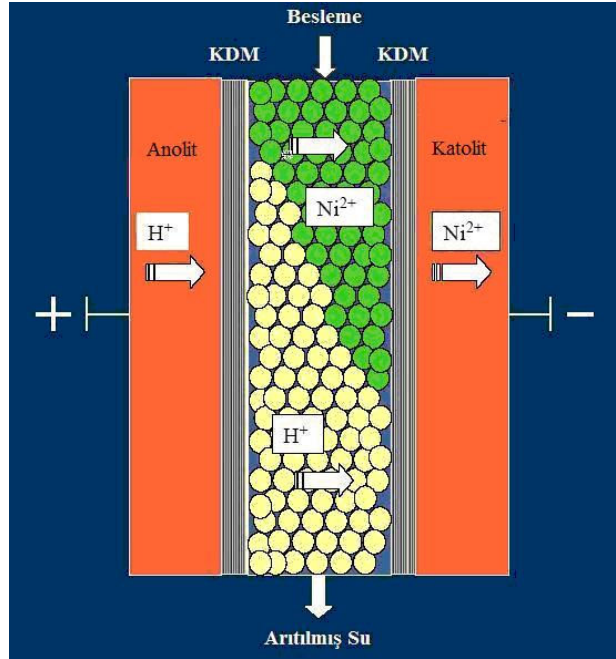
daha yaygındır. Metal elektrot kullanımının diğer bir yararı ise elektrot malzemesinin yapım ve onarım kolaylığıdır (Brett, 1993).

Elektrodiyaliz işleminde yaygın olarak kullanılan elektrotlardan olan karbon çeşitli biçimlerde bulunur. Elektrokimyasal tepkimeler normal olarak karbonda metal elektrotlara göre yavaştır. Elektron aktarım kinetiği, yapı ve yüzey hazırlanmasına bağlıdır. Karbon yüksek yüzey aktivitesine sahiptir. Bu durum karbonun organik bileşiklerle zehirlenmeye karşı hassasiyetiyle açıklanabilir. Hidrojen, hidroksil ve karboksil ile yapılan bağlar ve bazen kinonlar karbon yüzeyinde oluşabilir. Bu grupların varlığı, bu elektrotların davranışlarının pH'ye karşı çok duyarlı olduğunu belirtir. Fonksiyonel grupların varlığı, elektrot yüzeyini, yeni elektrot özellikleri elde etmek amacıyla iyileştirmek için kullanılmıştır (Brett, 1993).

4.3. Hibrit İyon Değişimi-Elektrodiyaliz Yöntemi

Metal iyonlarının gideriminde uygulanan geleneksel yöntemler, her zaman hedeflenen giderim verimine ulaşamamakta ve ikincil arıtım işlemlerini gerektirmektedir. İyon değişimi ve elektrodiyaliz önemli ikincil arıtım teknikleri arasında yer alır. Hibrit iyon değişimi-elektrodiyaliz yöntemi ise bu iki bağımsız tekniğin avantajlarının birleştirilmesini amaçlar (Mahmoud et al., 2003).

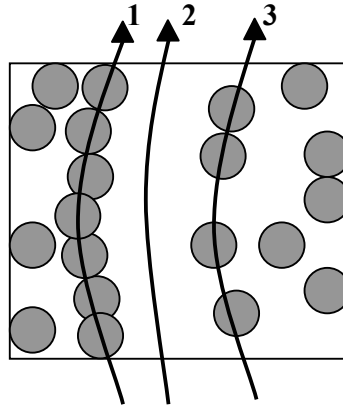
Hibrit iyon değişimi-elektrodiyaliz yönteminde, elektrokimyasal iyon değişiminden farklı olarak iyon değişim membranlarının arasına iyon değiştirici reçine yerleştirilir. Böylece sürecin seçiciliği ve verimliliği artırılır (Spoor, 2002). Şekil 4.3.'de seyreltik çözeltilerden Ni^{2+} giderimi için kullanılan bir hücre görülmektedir. Burada Ni^{2+} giderimi ve reçine rejenerasyonu eş zamanlı olarak gerçekleştirilebileceği gibi birbirini ardına iki işlem olarak da uygulanabilir (van Erkel and Bisselink, 2004).



Şekil 4.3. Bir hibrit iyon değişimi-elektrodializ hücresi (van Erkel and Bisselink, 2004).

İyon değişim reçinesi, matrisi içinde metal iyonlarının derişimini ve dolayısıyla hücrenin iletkenliğini artırır. Elektriksel potansiyel uygulanması ise metal iyonlarının ilerlemesini destekleyerek hızlandırır. Sistemde iyonik taşınım dolayısıyla akımın iletilmesi üç yolla (Şekil 4.4.) gerçekleşir (Spoor et al., 2002):

1. Yalnızca iyon değişim yatağı boyunca.
2. Yalnızca çözelti fazı boyunca.
3. Çözelti ve reçine fazları boyunca değişimli olarak.



Şekil 4.4. Akımın izleyebileceği yollar (Song et al., 2004).

Burada çözeltili fazının iletkenliği, reçinenin iletkenliğine göre daha düşük olduğundan iyonik taşınım için ilk mekanizma daha baskındır (Spoor et al., 2001).

Homojen iyon değiştirici yatağı boyunca iyonların taşınımı Nerst-Planck bağıntısıyla açıklanabilir (Spoor et al., 2001):

$$N_i = \bar{D}_i \frac{d\bar{C}_i}{dx} + z_i \bar{C}_i \bar{u}_i \text{grad}\varphi + v \bar{C}_i \quad (4.14)$$

Burada N_i , i -iyonlarının potansiyel farkın altında katot bölümüne akışıdır. Eşitliğin sağındaki ilk terim derişimi C_i ve yayınlılığı D_i olan bir i iyonunun yayınlmasını tanımlar. İkinci terim yük sayısı z_i ve hareketliliği u_i olan i iyonunun göçünü açıklar. φ yataktaki potansiyel farkıdır. Üçüncü terim taneciklerin arasında v hızındaki çözeltilinin hareketini tanımlar ve Eşitlik 4.15 ile verilir:

$$v = \frac{wFx}{\rho\varepsilon} \text{grad}\varphi \quad (4.15)$$

Bir iyonun parçacık yatağındaki hareketliliği ise, u_i , Nerst-Einstein denklemiyle açıklanır.

$$u_i = (D_i F)/(z_i RT) \quad (4.16)$$

Bu denklem, yayınlılık katsayısı D_i ile iyonların hareketliliği arasında bağlantı kurar. Bundan dolayı bir potansiyel farkı altında iyonların taşınımı, doğrudan iyon değiştirici reçine taneciklerinde iyonların yayınlılık katsayısı ile doğrudan ilişkilidir. Reçinedeki yüzey grupları ile iyonların etkileşme derecesi ve iyonların hidratlaşmasının miktarı yayınlılık katsayısını etkileyen önemli faktörlerdir (Vasilyuk et al., 2004). Bir iyon değiştirici taneciğinde bir iyonun yayınlılık katsayısını belirleyen en önemli özelliklerden bazıları iyonun boyutu ve değeri ile reçinenin çapraz bağlanma derecesidir. Düşük değeriye daha küçük iyonlar çapraz bağlanma derecesi düşük olan bir iyon değiştirici reçinede yüksek yayınlılık katsayısına sahip olacaktır. Yayınlılık katsayısını etkileyen diğer özellikler, iyon değişim kapasitesi, çözeltili fazındaki iyonların derişimi, çözücü türü ve sistemde bulunan eş iyonların türüdür (Spoor, 2001).

Madde VII. 5. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu bölümde, kullanılan deney düzeneği, yardımcı araçlar, kimyasal maddeler ve hesaplamalarda kullanılan eşitlikler hakkında açıklamalara yer verilmiştir.

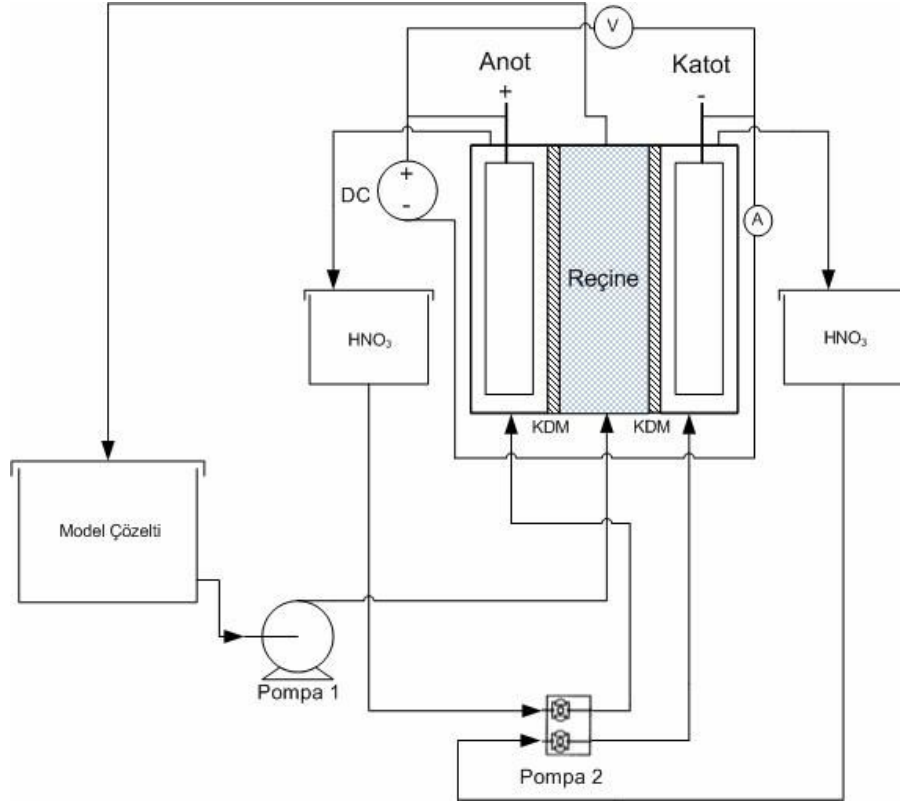
Madde VIII.

Madde IX. 5.1. Yöntem

Bu çalışmada, Ni^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarını içeren iki farklı model çözeltilerden bu metallerin uzaklaştırılması amacıyla hibrit iyon değişimi-elektrodiyaliz yöntemi uygulanmıştır. Deneysel çalışmaların birinci kısmında gerilim, başlangıç derişimi, ortam pH değeri, çözelti sıcaklığı ve çözelti akış hızı gibi değişkenlerin Cu^{2+} giderimi, akım verimi, molar akı ve enerji tüketimine etkileri incelenmiştir. Çalışmaların ikinci kısmında ise benzer deneyler Ni^{2+} için yapılmıştır. Ayrıca deneylerin son kısmında reçine tipinin etkisi incelenmek üzere farklı bir reçine kullanılarak aynı yöntem uygulanmıştır.

5.1.1. Deney düzeneği

Deney sistemi, orta bölüme iyon değişim reçinesi doldurulmuş üç bölmeli bir elektrodiyaliz hücresi, üç adet çözelti deposu ve dolaşım hattı, güç kaynağı ve ona bağlı ölçüm cihazlarından oluşmaktadır (Şekil 5.1. ve Şekil 5.2.). Deney hücresi pH= 2,5 değerine sahip HNO_3 çözeltilisinin dolaştırıldığı anot ve katot bölmeleri ile belirli bir metal derişimi ve pH değerindeki model çözeltilinin dolaştırıldığı orta bölmeden oluşmaktadır. Çözeltilerin bölmelerde dolaşımı peristaltik pompalar aracılığıyla sağlanmıştır. Orta bölmenin her iki tarafına Ionac MC 3475 katyon değişim membranı yerleştirilmiş ve membranların arasına Amberlite IR-120 H^+ katyon değişim tipi reçine doldurulmuştur. Hem bakır ve hem de nikel iyonlarının giderimi deneylerinde aynı deney düzeneği kullanılmıştır.

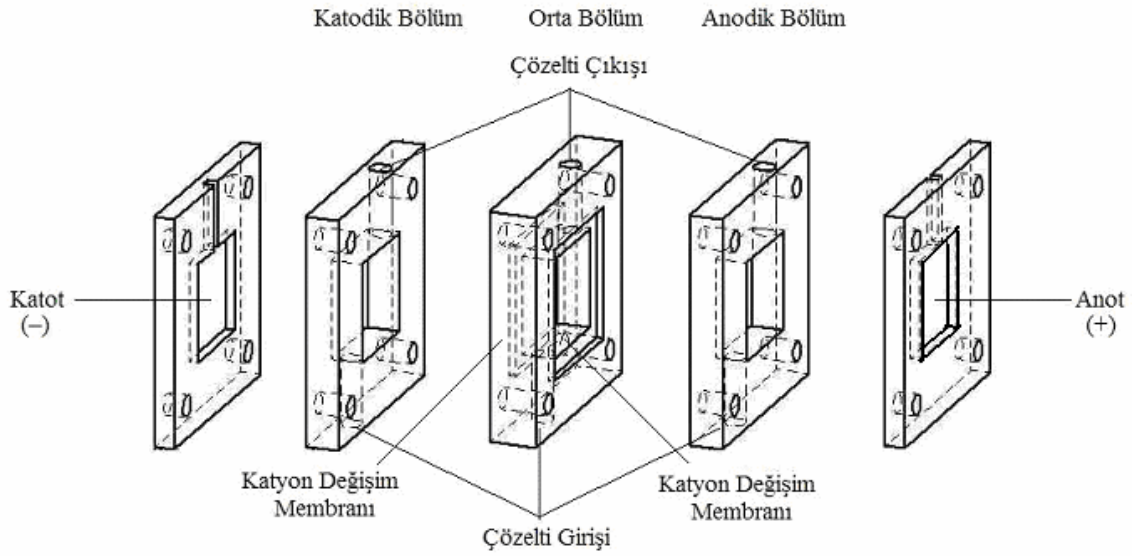


Şekil 5.1. Deneý düzeneğinin şematik gösterimi



Şekil 5.2. Deneý düzeneğinin fotoğrafı

Elektrodiyaliz hücresi esas olarak pleksiglastan yapılmış eni ve boyu 9,5 cm olan beş farklı parçanın birleşiminden oluşmaktadır (Şekil 5.3). Şekilde de görüldüğü gibi hücrenin en dışındaki kısımlar elektrotların yerleştirildiği parçalardır. Deneylerde anot olarak karbon kumaş katot olarak paslanmaz çelik kullanılmıştır. Kalınlığı 1 cm olan ortadaki parçanın dış taraflarına katyon değişim membranları yerleştirilmiştir. Bu membranlar arasında oluşan bölüm ise yaklaşık 20 cm³ hacminde hidrojen katyon değiştirici reçine ile doldurulmuştur. 0,5 cm kalınlıktaki diğer iki parça ise elektrot çözeltisinin dolaşımı için kullanılmaktadır. Elektrodiyaliz hücreleri dış kısımlarından sıkıştırılarak bir araya getirilmiştir. Ayrıca sızdırmazlığı sağlamak için her parçanın arasına kauçuk contalar yerleştirilmiştir. Elektrodiyaliz hücresinde kullanılan membranların ve elektrotların yüzey alanı 30,25 cm² dir. Anot ve katot bölmelerinin hacmi yaklaşık 15 cm³ iken orta bölme veya seyreltik bölmenin hacmi yaklaşık 30 cm³ tür.



Şekil 5.3. Elektrodiyaliz hücresinin bölümlerinin şematik gösterimi

5.1.2. Kullanılan yardımcı araçlar ve kimyasal maddeler

Deneylerde hücreye gerilim uygulamak için 220 V girişli DC güç kaynağı ve elektrodializ hücresinden geçen akımı ölçmek için Hung Chang HC 5050E ampermetre kullanılmıştır. pH ölçümleri Eutech marka pH metre ile yapılmıştır. Hücrelerde çözelti dolaşımını sağlamak amacıyla Multifix MC 1000 ve Heidolph 5001 model peristaltik pompalar kullanılmıştır.

Kullanılan kimyasalların tümü Merck marka olup, model çözeltileri hazırlamak için $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, stok çözeltideki gümüş derişimini korumak amacıyla HNO_3 , çözeltilerin iyon şiddetini ayarlamak için NaNO_3 ve pH değerlerini ayarlamak için HNO_3 ve NaOH kullanılmıştır.

Deneylerde Bayer firması Türkiye temsilciliğinden temin edilen Sybron Chemicals firması ürünü kation değiştirici membranlar kullanılmıştır. Membranlar hücreye yerleştirilmeden önce şişmeyi sağlamak için 30 dakika kadar sıcaklığı 40°C 'yi aşmayacak şekilde distile suda bekletilmiştir. Çalışmalarda kullanılan membranların ve iyon değişim reçinesinin aracı firmadan temin edilen özellikleri Çizelge 5.1. ve Çizelge 5.2.'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Deneylerde kullanılan iyon değişim membranlarının özellikleri

MEMBRAN ADI	IONAC MC 3470
Membran Tipi	Kasyonik
İyonik biçimi	Na^+
Seçici geçirgenlik	%96
Elektriksel direnç ($\Omega \text{ cm}^2$)	25 (0,1 N NaCl' de)
Mullen-Burst dayanıklılığı (Psi, kg/cm^2)	150
Isıl kararlılık	Max. 80°C
İyon değişim kapasitesi (meq/g)	1,4
Su geçirgenliği ml/st/ft^2	25
Membran kalınlığı (mm)	0,50–0,52
İzin verilen pH aralığı	1–10

Çizelge 5.2. İyon değişim reçinesinin özellikleri

Ticari adı	Amberlite IR-120 (Fluka)
Üretici firma	Rohm and Haas
Matrix yapısı	Styrene-DVB
İyonik form	H ⁺
pH kullanım aralığı	0-14
Toplam değiştirme kapasitesi	Kuru; meq/g 4,4 Yaş; meq/g 1,9
Nem içeriği	%44-48
Crosslinkage (%DVB)	8
Maksimum çalışma sıcaklığı (K)	393
Partikül boyutu (mm)	0,45-0,60
Asitlik	Asidik formda

5.1.3. Deneylerin Yapılışı

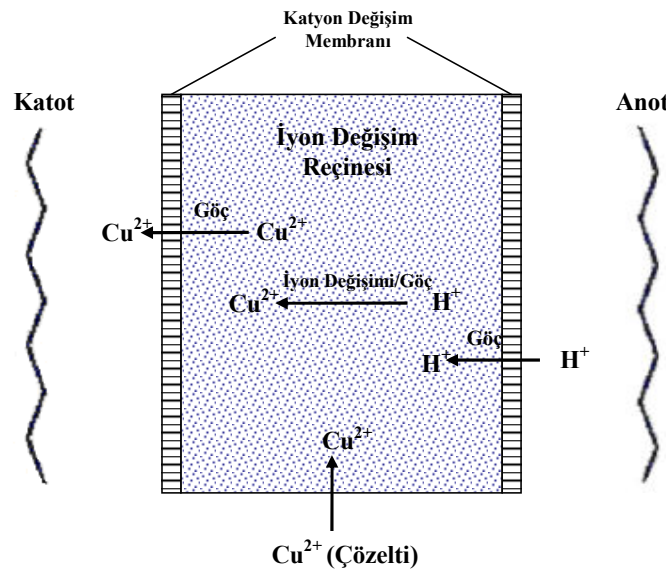
Çalışma çözeltisi olarak deneylerin ilk kısmında Cu²⁺, ikinci kısmında ise Ni²⁺ iyonları içeren model çözeltiler kullanılmıştır. Model çözeltiler Cu(NO₃)₂.3H₂O ve Ni(NO₃)₂.6H₂O'in damıtık suda çözünmesiyle hazırlanmıştır. Elektrot çözeltisi olarak pH=2,5 değerine sahip seyreltik HNO₃ çözeltisi kullanılmıştır. Deneyler, kesikli-geri dolaşımli olarak yürütülmüştür. Anot ve katot yerleştirilerek iletken kablolar yardımıyla güç kaynağına bağlanmıştır. Elektrodializ hücresinin anot, katot ve orta bölmelerine peristaltik pompalar aracılığı ile önceden belirlenen derişimde ve pH değerinde hazırlanan hacimleri 100'er mL olan model çalışma çözeltileri belirli akış hızlarında stok kaplarından gönderilerek ayrı ayrı dolaştırılması sağlanmıştır. Deneyler süresince her 10 dakika zaman aralığı ile seyreltik bölmeden 1'er mL'lik örnekler alınmış ve akım değerleri kaydedilmiştir. Alınan örneklerdeki metal derişimleri UV spektroskopisi kullanılarak belirlenmiştir. Bir saatlik süre tamamlandığında deneylere son verilmiştir.

5.1.4. Bakır ve nikel iyonlarının tayini

Alınan 1'er mL'lik örneklerdeki Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının derişiminlerinin belirlenmesi için Thermo Spectronic Aquamate 2000E model UV spektrofotometresi kullanılmıştır. Bunun için her 1 mL'lik örnek üzerine 20 mL 1,5 N NH_3 çözeltisi ve Cu^{2+} tayini için 0,2 mL, Ni^{2+} tayini için 1 mL %1'lik $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NNaS}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi ilave edilerek damıtık su ile 25 mL'ye tamamlanarak UV spektrofotometresinde okuma yapılmıştır.

5.2. Hibrit İyon Değişimi-Elektrodiyaliz Yöntemi ile Bakır İyonlarının Giderimi

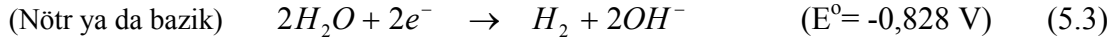
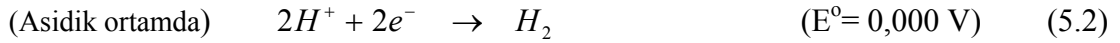
Deney hücresine dışarıdan bir gerilim uygulandığında çözelti içindeki (+) ve (-) yüklü iyonlar uygulanan gerilimin itici gücü altında sırasıyla katoda ve anoda doğru yönelirler. Şekil 5.4.'de Cu^{2+} 'nin hibrit elektrodiyaliz / iyon değişim yöntemi ile ayrılması gösterilmektedir. Elektrodiyaliz hücresine gerilim uygulandığı zaman Cu^{2+} iyonları katoda yönelerek katyon değişim membranından geçer. Seyreltik bölmede Cu^{2+} iyonlarının derişimi azalırken, katot bölgesindeki çözeltide Cu^{2+} iyonları derişimi artar.



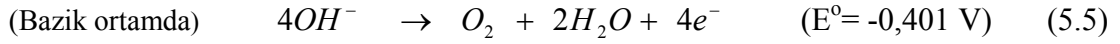
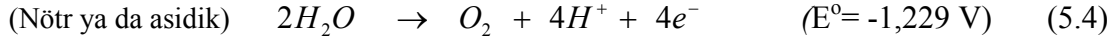
Şekil 5.4. Cu^{2+} 'nin hibrit elektrodiyaliz / iyon değişim yöntemi ile ayrılması

Elektrodiyaliz hücresinde iyon değişim membranlarından (+) ve (-) yüklü iyonlar seçimli olarak ayrılırken elektrotlarda oluşan tepkimeler aşığıda verildiği şekilde gerçekleşir. Bu tepkimeler ortam pH'sından da önemli derecede etkilenir (Juang and Lin, 2000).

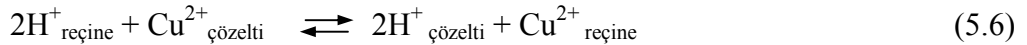
Katot tepkimeleri:



Anot tepkimeleri:



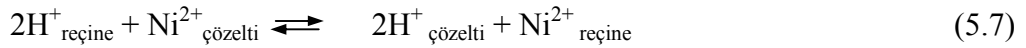
Şekil 5.4.'den de görüldüğü gibi anotta nötr veya asidik ortamda suyun yükseltgenmesi sonucu açığa çıkan H^{+} iyonundan yararlanmak için anot tarafına da katyon değişim membranı yerleştirilmiştir. Reçinedeki H^{+} ve çözeltideki Cu^{2+} iyonları arasındaki iyon değişim süreci aşığıdaki gibidir:



Eşitlik 5.6.'ya göre iyon değiştirici reçine içeren orta bölmede Cu^{2+} iyonları içeren çözelti dolaştırıldığı zaman, başlangıçta reçinedeki H^{+} iyonları ile Cu^{2+} iyonları yer değiştirirken aynı zamanda anotta açığa çıkan H^{+} iyonları ile reçinedeki Cu^{2+} iyonları yer değiştirerek reçinenin rejenerasyonu sağlanmaktadır. Bu sırada çözeltideki Cu^{2+} iyonları da hücreye uygulanan gerilimin itici gücü altında katyon değişim membranından geçerek katot üzerinde metalik bakır olarak birikmektedir.

5.3. Hibrit Elektrodializ / İyon Değişimi Yöntemi ile Nikel İyonlarının Giderimi

Bakır iyonlarının giderilmesi işleminde olduğu gibi elektrodializ hücresine gerilim uygulandığı zaman Ni^{2+} iyonları katoda yönelerek katyon değişim membranından geçer. Orta bölmede Ni^{2+} iyonlarının derişimi azalırken, katot bölgesindeki çözeltide Ni^{2+} iyonları derişimi artar. Reçinedeki H^+ ve çözeltideki Ni^{2+} iyonları arasındaki iyon değişim süreci aşağıdaki gibidir:



Başlangıçta reçinedeki H^+ iyonları ile Ni^{2+} iyonları yer değiştirirken aynı zamanda anotta açığa çıkan H^+ iyonları ile reçinedeki Ni^{2+} iyonları yer değiştirerek reçinenin rejenerasyonu sağlanmaktadır.

5.4. Farklı Reçine Kullanılarak Hibrit Elektrodializ / İyon Değişimi Yöntemi ile Bakır ve Nikel İyonlarının Giderimi

Deneylerin son kısmında reçine tipinin etkisini gözleyebilmek için farklı bir reçine kullanılmıştır. Bu kısımda yine aynı deney düzeneği kullanılmış, yalnızca reçine değiştirilmiştir. Kullanılan reçinenin özellikleri Çizelge 5.3.'de verilmiştir.

Çizelge 5.3. Diğer katyon değişim reçinesinin özellikleri

Ticari adı	Lewatit TP 207
Üretici firma	Bayer
Matrix yapısı	Çapraz bağlı polistren
İyonik form	Na^+
pH kullanım aralığı	1,5-9
Toplam değiştirme kapasitesi	meq/L 2,2
Nem içeriği	% 53-58
Maksimum çalışma sıcaklığı (°C)	80
Partikül boyutu (mm)	0,4-1,25
Asitlik	Asidik formda

5.5. Deneysel Hesaplamalarda Kullanılan Eşitlikler

Yapılan çalışmalarda incelenen deney değişkenlerinin etkisini belirlemek amacıyla elde edilen deneysel verilerden yararlanarak giderim yüzdesi, molar akı, elektrokimyasal verim parametreleri olan akım verimi ve enerji tüketimi değerleri hesaplanmıştır.

1. Yüzde giderim:

$$\%Giderim = \frac{(C_o - C)}{C_o} \times 100 \quad (5.8)$$

2. Akım verimi:

$$\eta = \frac{V \Delta C F}{n i S t} \quad (5.9)$$

3. Enerji tüketimi:

$$Enerji \ tüketimi \ (kWh/L) = \frac{E I S t}{V} \quad (5.10)$$

4. Molar akı:

$$N_i \ (mol/cm^2 s) = \frac{V \Delta C}{S \Delta t} \quad (5.11)$$

C_o = Başlangıç derişimi (mg/L)

η = Akım verimi

V = İşlem gören çözelti hacmi (L)

ΔC = Derişim farkı (mg/L)

F = Faraday sabiti (96500 As/eşg)

E = Gerilim (V)

C = Son derişim (mg/L)

t = Zaman (s)

I = Yığından geçen akım şiddeti (A)

n = Elektrodializ yığındaki hücre çifti sayısı

S = Etkin membran alanı (cm^2)

N_i = molar akı ($mol/cm^2 s$)

6. DENEYSEL SONUÇLAR

Yapılan çalışmalarda; model çözelti kullanılarak uygulanan gerilimin, başlangıç bakır ve nikel derişiminin, pH değerinin, akış hızının ve sıcaklığın bakır ve nikel giderim yüzdesine, akım verimine ve enerji tüketimine ve molar akıya olan etkileri her defasında tek etken yöntemi uygulanarak araştırılmıştır. Anot ve katot bölmelerinde çözelti akış hızı 0,145 mL/s değerinde sabit tutulmuştur. Bakır ve nikel çözeltileri ile yapılan çalışmalar ve farklı reçine kullanılarak yapılan çalışmalar ayrı ayrı üç bölüm halinde verilmiştir.

6.1. Hibrit Elektrodializ / İyon Değişimi Yöntemi ile Bakır İyonlarının Giderimi için Yapılan Deneysel Çalışmalardan Elde Edilen Sonuçlar

Bu bölümde, hibrit elektrodializ / iyon değişimi yöntemi uygulanarak farklı değişkenler için elde edilen deneysel sonuçlar verilmektedir.

- Bakır giderimine gerilimin etkisini incelemek için 2,5; 5; 7,5 ve 10 V'luk gerilim değerlerinde ($C_o=100$ mg/L; pH=2,5; $Q_c=0,145$ mL/s; $T=15$ °C),
- Çözeltinin pH değerinin etkisini belirlemek için 2,5; 3,5; 4,5 ve 5,5 pH değerlerinde ($C_o=100$ mg/L; $E=2,5$ V; $Q_c=0,145$ mL/s; $T=15$ °C),
- Başlangıç bakır derişiminin etkisini incelemek için 50, 100, 200 ve 300 mg/L derişim değerlerinde (pH=2,5; $E=2,5$ V; $Q_c=0,145$ mL/s; $T=15$ °C),
- Orta bölme akış hızının etkisini incelemek için 0,145; 0,313; 0,556 ve 0,769 mL/s hızlarında ($C_o=100$ mg/L; $E=2,5$ V; pH=2,5; $T=15$ °C),
- Çözelti sıcaklığının etkisini incelemek için 15, 25 ve 35 °C'de ($C_o=100$ mg/L; $E=2,5$ V; $Q_c=0,145$ mL/s; pH=2,5),

çalışılmıştır. Bu deneysel değişkenlerin bakırın giderim yüzdesine, akım verimine, enerji tüketimine ve molar akıya olan etkileri incelenmiştir.

6.1.1. Gerilimin etkisi

Bu grup deneylerde sabit başlangıç bakır derişimi, pH, akış hızı ve çözelti sıcaklığı ($C_o=100$ mg/L; $pH=2,5$; $Q_c=0,145$ mL/s; $T=15$ °C) değerlerinde çalışılarak farklı gerilim değerleri (2,5; 5; 7,5; 10 V) için bakır giderimi incelenmiştir. Uygulanan gerilimin bakır giderimine etkisinin incelendiği deney sonuçları Çizelge 6.1.–4.’te verilmiştir. Ayrıca gerilimin bakır giderimine, akım verimine, enerji tüketimine ve molar akıya olan etkisi Şekil 6.1.–4.’te gösterilmiştir.

6.1.2. pH değerinin etkisi

Bu grup deneylerde sabit gerilim, başlangıç bakır derişimi, akış hızı ve çözelti sıcaklığı ($E=2,5$ V; $C_o=100$ mg/L; $Q_c=0,145$ mL/s; $T=15$ °C) değerlerinde çalışılarak farklı pH değerleri (2,5; 3,5; 4,5; 5,5) için bakır giderimi incelenmiştir. Farklı pH değerlerinin bakır giderimine etkisinin incelendiği deney sonuçları Çizelge 6.1., 6.5–7.’de verilmiştir. Ayrıca pH değişiminin bakır giderimine, akım verimine, enerji tüketimine ve molar akıya olan etkisi Şekil 6.5–8.’de gösterilmiştir.

6.1.3. Başlangıç bakır derişiminin etkisi

Bu grup deneylerde sabit gerilim, pH, akış hızı ve çözelti sıcaklığı ($E=2,5$ V; $pH=2,5$; $Q_c=0,145$ mL/s; $T=15$ °C) değerlerinde çalışılarak farklı başlangıç bakır derişimi değerleri (50; 100; 200; 300 mg/L) için bakır giderimi incelenmiştir. Farklı başlangıç derişimlerinin bakır giderimine etkisinin incelendiği deney sonuçları Çizelge 6.1., 6.8–10.’de verilmiştir. Ayrıca başlangıç derişiminin bakır giderimine, akım verimine, enerji tüketimine ve molar akıya olan etkisi Şekil 6.9–12.’de gösterilmiştir.

6.1.4. Akış hızının etkisi

Bu grup deneylerde sabit gerilim, başlangıç bakır derişimi, pH ve sıcaklık ($E=2,5$ V; $C_o=100$ mg/L; $pH=2,5$; $T=15$ °C) değerlerinde çalışılarak orta bölmedeki farklı akış hızı değerleri (0,145; 0,313; 0,556; 0,769 mL/s) için bakır giderimi incelenmiştir. Farklı çözelti sıcaklıklarının bakır giderimine etkisinin incelendiği deney sonuçları Çizelge 6.1.,6.11–13.'de verilmiştir. Ayrıca akış hızının bakır giderimine, akım verimine, enerji tüketimine ve molar akıya olan etkisi Şekil 6.13–16.'da gösterilmiştir.

6.1.5. Çözelti sıcaklığının etkisi

Bu grup deneylerde sabit gerilim, başlangıç bakır derişimi, akış hızı ve pH ($E=2,5$ V; $C_o=100$ mg/L; $Q_c=0,145$ mL/s; $pH=2,5$) değerlerinde çalışılarak farklı çözelti sıcaklığı değerleri (15; 25; 35 °C) için bakır giderimi incelenmiştir. Farklı çözelti sıcaklıklarının bakır giderimine etkisinin incelendiği deney sonuçları Çizelge 6.1., 6.14–15.'de verilmiştir. Ayrıca çözelti sıcaklığının bakır giderimine, akım verimine, enerji tüketimine ve molar akıya olan etkisi Şekil 6.17–20.'de gösterilmiştir.

Çizelge 6.1. 2,5 Volt gerilim için deney sonuçları ($C_{Cu^{2+}}=100$ mg/L; $pH=2,5$; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; $T=15$ °C)

Zaman (dk)	Akım Şiddeti (mA)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Bakır Derişimi (mg/ L)	Bakır Giderim Yüzdesi (%)	Molar Akı $\times 10^9$ (mol/cm ² s)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi $\times 10^3$ (kwh/L)
0	35	1,16	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	35	1,16	28,18	71,82	12,45	103,88	0,15
20	35	1,16	9,36	90,64	7,86	65,55	0,29
30	35	1,16	7,17	92,83	5,37	44,76	0,44
40	35	1,16	4,24	95,76	4,15	34,63	0,58
50	30	0,99	4,25	95,75	3,32	28,37	0,71
60	30	0,99	3,92	96,08	2,78	24,15	0,84

Çizelge 6.2. 5 Volt gerilim için deney sonuçları ($C_{Cu^{2+}}=100$ mg/L; pH=2,5; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C)

Zaman (dk)	Akım Şiddeti (mA)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Bakır Derişimi (mg/ L)	Bakır Giderim Yüzdesi (%)	Molar Akı x10 ⁹ (mol/cm ² s)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi x10 ³ (kwh/L)
0	85	2,81	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	85	2,81	17,28	82,72	14,35	49,26	0,71
20	85	2,81	10,75	89,25	7,54	25,91	1,42
30	85	2,81	5,27	94,73	5,48	18,81	2,13
40	85	2,81	4,61	95,39	4,14	14,20	2,83
50	80	2,64	4,13	95,87	3,33	11,53	3,51
60	80	2,64	4,18	95,82	2,77	9,67	4,18

Çizelge 6.3. 7,5 Volt gerilim için deney sonuçları ($C_{Cu^{2+}}=100$ mg/L; pH=2,5; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C)

Zaman (dk)	Akım Şiddeti (mA)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Bakır Derişimi (mg/ L)	Bakır Giderim Yüzdesi (%)	Molar Akı x10 ⁹ (mol/cm ² s)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi x10 ³ (kwh/L)
0	155	5,12	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	155	5,12	36,26	63,74	11,05	20,82	1,94
20	155	5,12	23,17	76,83	6,66	12,55	3,88
30	155	5,12	10,00	90,00	5,20	9,80	5,81
40	155	5,12	6,82	93,18	4,04	7,61	7,75
50	150	4,96	4,64	95,35	3,31	6,26	9,64
60	150	4,96	4,31	95,68	2,77	5,26	11,52

Çizelge 6.4. 10 Volt gerilim için deney sonuçları ($C_{Cu^{2+}}=100$ mg/L; pH=2,5; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C)

Zaman (dk)	Akım Şiddeti (mA)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Bakır Derişimi (mg/ L)	Bakır Giderim Yüzdesi (%)	Molar Akı x10 ⁹ (mol/cm ² s)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi x10 ³ (kwh/L)
0	200	6,61	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	210	6,94	28,39	71,61	12,42	17,68	3,42
20	230	7,60	16,90	83,10	7,21	9,86	7,11
30	230	7,60	11,06	88,94	5,14	6,90	10,88
40	240	7,93	10,95	89,05	3,80	4,99	14,80
50	240	7,93	7,50	92,50	3,21	4,16	18,75
60	230	7,60	5,41	94,59	2,73	3,54	22,57

Çizelge 6.5. pH=3,5 için deney sonuçları ($C_{Cu^{2+}}=100$ mg/L; E=2,5 Volt; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C)

Zaman (dk)	Akım Şiddeti (mA)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Bakır Derişimi (mg/ L)	Bakır Giderim Yüzdesi (%)	Molar Akı x10 ⁹ (mol/cm ² s)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi x10 ³ (kwh/L)
0	38,0	1,26	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	33,7	1,11	33,34	66,66	11,56	94,13	0,15
20	32,9	1,09	6,81	93,19	8,08	67,65	0,29
30	31,7	1,05	5,87	94,13	5,44	46,61	0,43
40	31,4	1,04	3,19	96,81	4,20	36,53	0,56
50	30,8	1,02	2,93	97,07	3,37	29,71	0,69
60	30,1	1,00	2,94	97,06	2,81	25,08	0,82

Çizelge 6.6. pH=4,5 için deney sonuçları ($C_{Cu^{2+}}=100$ mg/L; E=2,5 Volt; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C)

Zaman (dk)	Akım Şiddeti (mA)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Bakır Derişimi (mg/ L)	Bakır Giderim Yüzdesi (%)	Molar Akı x10 ⁹ (mol/cm ² s)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi x10 ³ (kwh/L)
0	36,4	1,20	100	0,00	0	0,00	0,00
10	32,1	1,06	24,901	75,10	13,02	111,00	0,14
20	30,1	1,00	11,042	88,96	7,71	68,51	0,27
30	29,5	0,98	4,649	95,35	5,51	50,24	0,40
40	30,4	1,00	3,1489	96,85	4,20	38,67	0,53
50	29,4	0,97	3,5479	96,45	3,35	31,18	0,65
60	28,8	0,95	2,3781	97,62	2,82	26,61	0,77

Çizelge 6.7. pH=5,5 için deney sonuçları ($C_{Cu^{2+}}=100$ mg/L; E=2,5 Volt; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C)

Zaman (dk)	Akım Şiddeti (mA)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Bakır Derişimi (mg/ L)	Bakır Giderim Yüzdesi (%)	Molar Akı x10 ⁹ (mol/cm ² s)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi x10 ³ (kwh/L)
0	34,1	1,13	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	30,4	1,00	18,36	81,64	14,16	128,15	0,13
20	30,5	1,01	8,56	91,44	7,67	70,75	0,26
30	29,9	0,99	3,43	96,57	5,58	52,19	0,39
40	29,3	0,97	3,78	96,23	4,17	39,49	0,51
50	29,1	0,96	5,19	94,81	3,29	31,42	0,64
60	30,2	1,00	4,00	96,00	2,77	26,56	0,76

Çizelge 6.8. 50 mg/L Cu²⁺ derişimi için deney sonuçları (E=2,5 Volt; pH=2,5; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C)

Zaman (dk)	Akım Şiddeti (mA)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Bakır Derişimi (mg/ L)	Bakır Giderim Yüzdesi (%)	Molar Akı x10 ⁹ (mol/cm ² s)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi x10 ³ (kwh/L)
0	36,1	1,19	50,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	30,1	1,00	38,55	22,91	1,99	17,52	0,14
20	29,7	0,98	25,95	48,09	2,09	19,04	0,27
30	29,3	0,97	15,55	68,90	1,99	18,57	0,39
40	29,1	0,96	10,06	79,88	1,73	16,38	0,51
50	29,4	0,97	6,95	86,11	1,49	14,24	0,64
60	30,0	0,99	6,03	87,95	1,27	12,15	0,76

Çizelge 6.9. 200 mg/L Cu²⁺ derişimi için deney sonuçları (E=2,5 Volt; pH=2,5; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C)

Zaman (dk)	Akım Şiddeti (mA)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Bakır Derişimi (mg/ L)	Bakır Giderim Yüzdesi (%)	Molar Akı x10 ⁹ (mol/cm ² s)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi x10 ³ (kwh/L)
0	31,2	1,03	200,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	30,5	1,01	110,30	44,85	15,56	147,20	0,13
20	30,6	1,01	64,90	67,55	11,71	111,15	0,26
30	30,0	0,99	37,38	81,31	9,40	89,75	0,38
40	29,2	0,97	9,73	95,14	8,25	79,48	0,51
50	29,7	0,98	7,65	96,18	6,67	64,49	0,63
60	29,4	0,97	7,06	96,47	5,58	54,11	0,75

Çizelge 6.10. 300 mg/L Cu^{2+} derişimi için deney sonuçları (E=2,5 Volt; pH=2,5; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C)

Zaman (dk)	Akım Şiddeti (mA)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Bakır Derişimi (mg/ L)	Bakır Giderim Yüzdesi (%)	Molar Akı $\times 10^9$ (mol/cm ² s)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi $\times 10^3$ (kwh/L)
0	35,3	1,17	300,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	36,1	1,19	145,20	51,60	26,85	219,51	0,15
20	35,2	1,16	75,50	74,83	18,34	150,63	0,30
30	34,9	1,15	30,22	89,93	15,60	128,69	0,44
40	33,7	1,11	26,08	91,31	11,88	98,94	0,58
50	33,6	1,11	17,45	94,18	9,80	82,21	0,73
60	33,3	1,10	10,86	96,38	8,36	70,54	0,86

Çizelge 6.11. 0,313 mL/s akış hızı için deney sonuçları ($C_{\text{Cu}^{2+}}=100$ mg/L; E=2,5 Volt; pH=2,5; T=15 °C)

Zaman (dk)	Akım Şiddeti (mA)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Bakır Derişimi (mg/ L)	Bakır Giderim Yüzdesi (%)	Molar Akı $\times 10^9$ (mol/cm ² s)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi $\times 10^3$ (kwh/L)
0	35,5	1,17	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	29,9	0,99	23,56	76,44	13,26	118,34	0,14
20	33,1	1,09	8,94	91,06	7,90	70,20	0,27
30	35,9	1,19	7,14	92,86	5,37	46,64	0,42
40	34,8	1,15	6,85	93,15	4,04	34,84	0,56
50	33,5	1,11	6,38	93,62	3,25	28,06	0,70
60	33,1	1,09	7,25	92,75	2,68	23,23	0,84

Çizelge 6.12. 0,556 mL/s akış hızı için deney sonuçları ($C_{Cu^{2+}}=100$ mg/L; $E=2,5$ Volt; $pH=2,5$; $T=15$ °C)

Zaman (dk)	Akım Şiddeti (mA)	Akım Yoğunluğu (mA/cm^2)	Bakır Derişimi (mg/ L)	Bakır Giderim Yüzdesi (%)	Molar Akı $\times 10^9$ (mol/cm^2s)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi $\times 10^3$ (kwh/L)
0	32	1,06	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	31,2	1,03	26,78	73,22	12,70	117,30	0,13
20	29,8	0,99	10,20	89,81	7,79	73,33	0,26
30	29,4	0,97	7,40	92,60	5,35	51,06	0,38
40	27,9	0,92	6,95	93,05	4,03	39,18	0,50
50	28,7	0,95	6,51	93,49	3,24	31,73	0,62
60	27,8	0,92	7,39	92,61	2,68	26,45	0,74

Çizelge 6.13. 0,769 mL/s akış hızı için deney sonuçları ($C_{Cu^{2+}}=100$ mg/L; $E=2,5$ Volt; $pH=2,5$; $T=15$ °C)

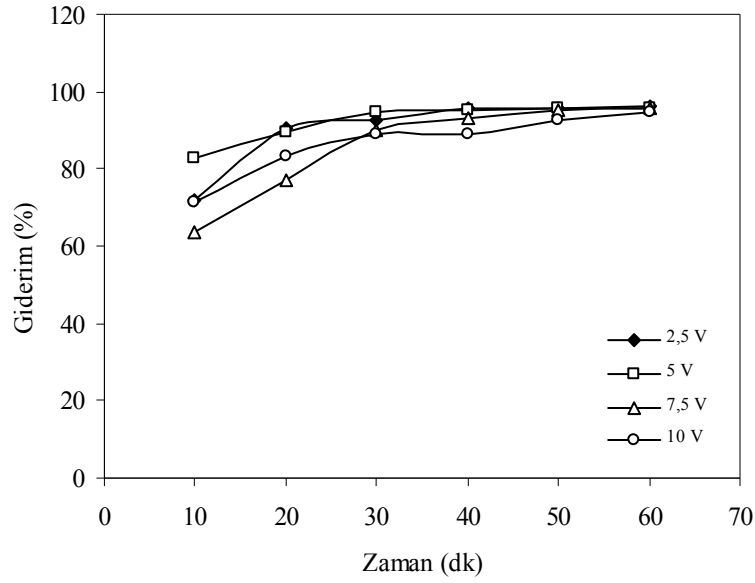
Zaman (dk)	Akım Şiddeti (mA)	Akım Yoğunluğu (mA/cm^2)	Bakır Derişimi (mg/ L)	Bakır Giderim Yüzdesi (%)	Molar Akı $\times 10^9$ (mol/cm^2s)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi $\times 10^3$ (kwh/L)
0	39,8	1,32	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	39,1	1,29	13,38	86,63	15,02	111,16	0,16
20	38,1	1,26	7,62	92,38	8,01	59,96	0,33
30	38,0	1,26	7,57	92,43	5,34	40,25	0,48
40	37,6	1,24	6,95	93,05	4,03	30,57	0,64
50	35,8	1,18	6,84	93,16	3,23	24,78	0,79
60	32,1	1,06	7,18	92,82	2,68	21,04	0,93

Çizelge 6.14. T=25 °C için deney sonuçları ($C_{Cu^{2+}}=100$ mg/L; E=2,5 Volt; pH=2,5; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s)

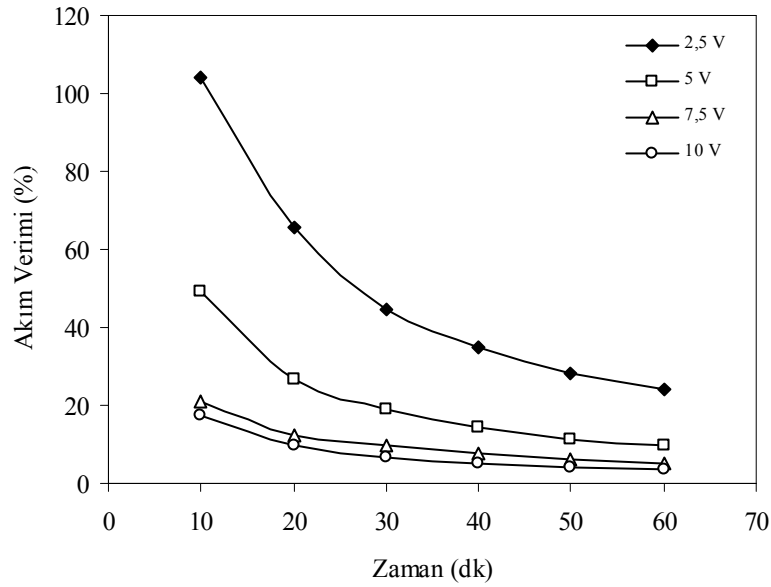
Zaman (dk)	Akım Şiddeti (mA)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Bakır Derişimi (mg/ L)	Bakır Giderim Yüzdesi (%)	Molar Akı $\times 10^9$ (mol/cm ² s)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi $\times 10^3$ (kwh/L)
0	40,1	1,33	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	38,4	1,27	37,13	62,87	10,90	81,09	0,16
20	37,1	1,23	18,23	81,77	7,09	53,71	0,32
30	34,4	1,14	13,22	86,78	5,02	39,05	0,47
40	34,5	1,14	9,36	90,64	3,93	31,09	0,62
50	30,8	1,02	8,50	91,50	3,17	25,82	0,75
60	30,1	1,00	9,51	90,49	2,62	21,78	0,88

Çizelge 6.15. T=35 °C için deney sonuçları ($C_{Cu^{2+}}=100$ mg/L; E=2,5 Volt; pH=2,5; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s)

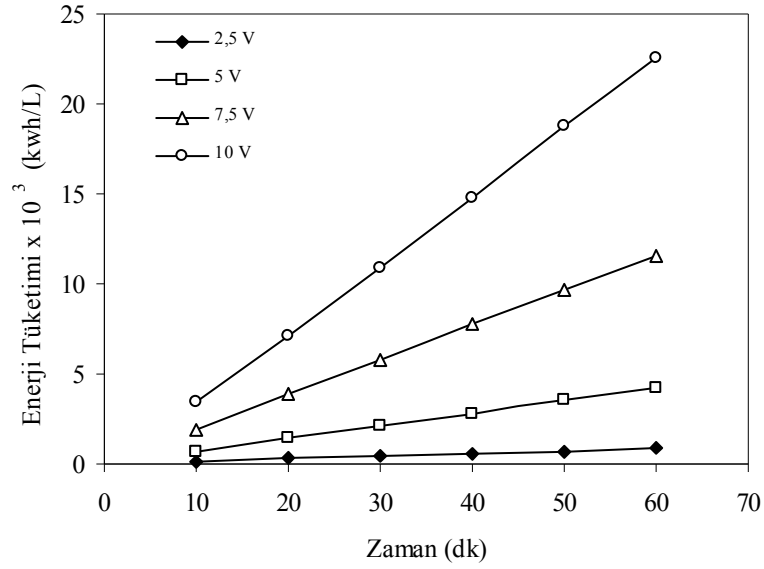
Zaman (dk)	Akım Şiddeti (mA)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Bakır Derişimi (mg/ L)	Bakır Giderim Yüzdesi (%)	Molar Akı $\times 10^9$ (mol/cm ² s)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi $\times 10^3$ (kwh/L)
0	29,7	5,12	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	22,7	5,12	33,91	66,09	11,46	21,59	0,65
20	20,6	5,12	20,88	79,13	6,86	12,92	1,29
30	19,9	5,12	13,00	87,00	5,03	9,47	1,94
40	18,9	5,12	9,55	90,45	3,92	7,39	2,58
50	18,6	4,96	8,57	91,43	3,17	6,00	3,21
60	18,9	4,96	7,91	92,09	2,66	5,06	3,84



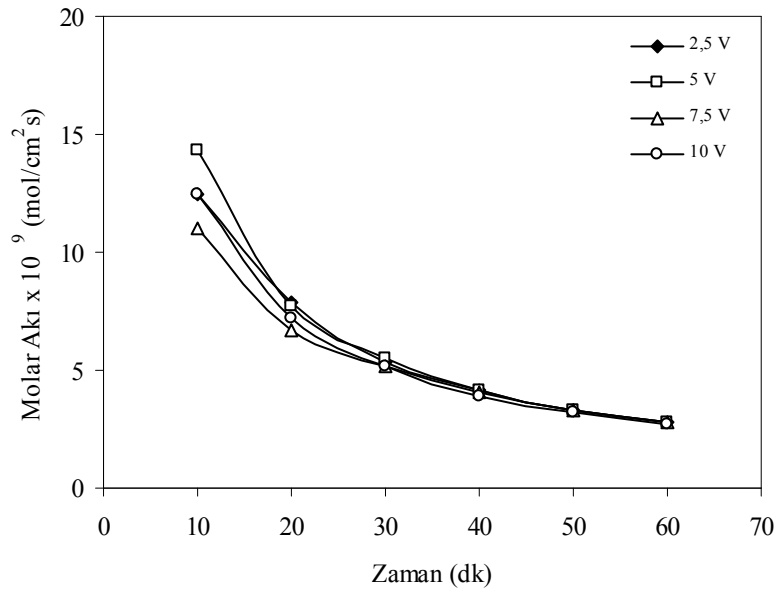
Şekil 6.1. Farklı gerilim değerleri için zamana karşı Cu^{2+} giderim yüzdesi ($C_{\text{Cu}^{2+}}=100$ mg/L; pH=2,5; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; $T=15$ °C)



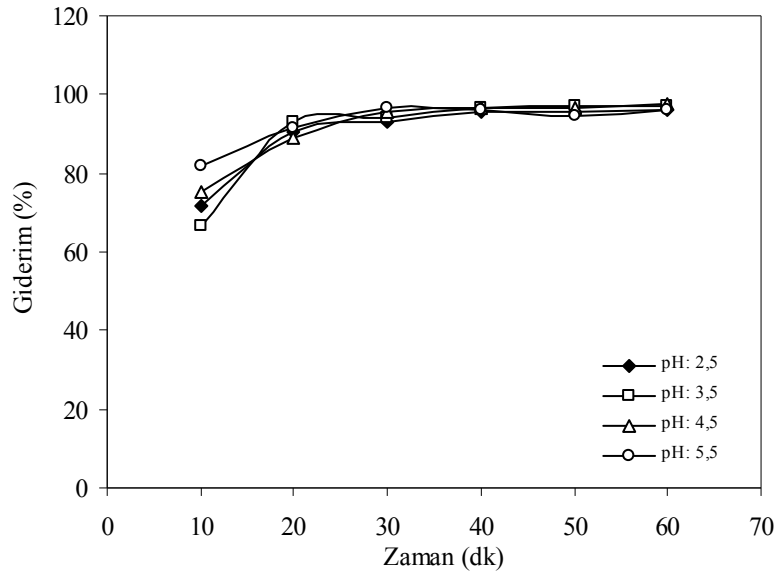
Şekil 6.2. Farklı gerilim değerleri için zamana karşı akım verimi yüzdesi ($C_{\text{Cu}^{2+}}=100$ mg/L; pH=2,5; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; $T=15$ °C)



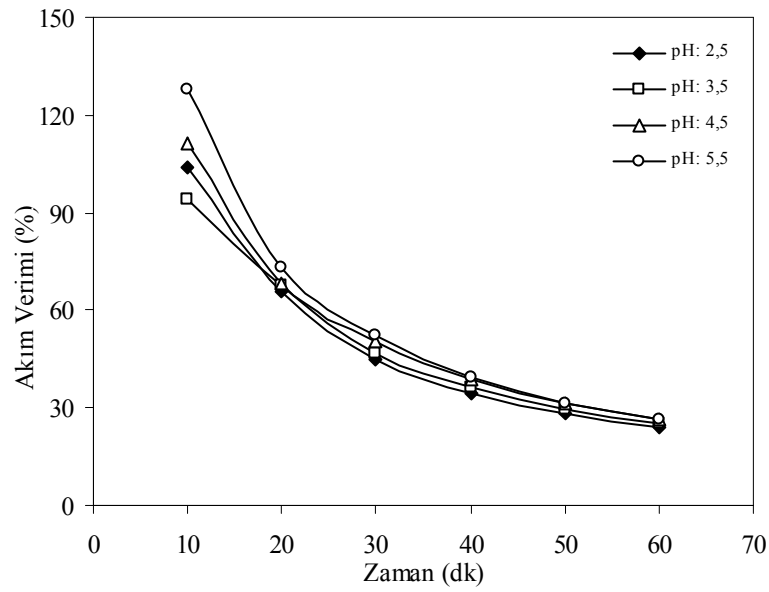
Şekil 6.3. Farklı gerilim değerleri için zamana karşı enerji tüketimi ($C_{Cu^{2+}}=100$ mg/L; pH=2,5; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C)



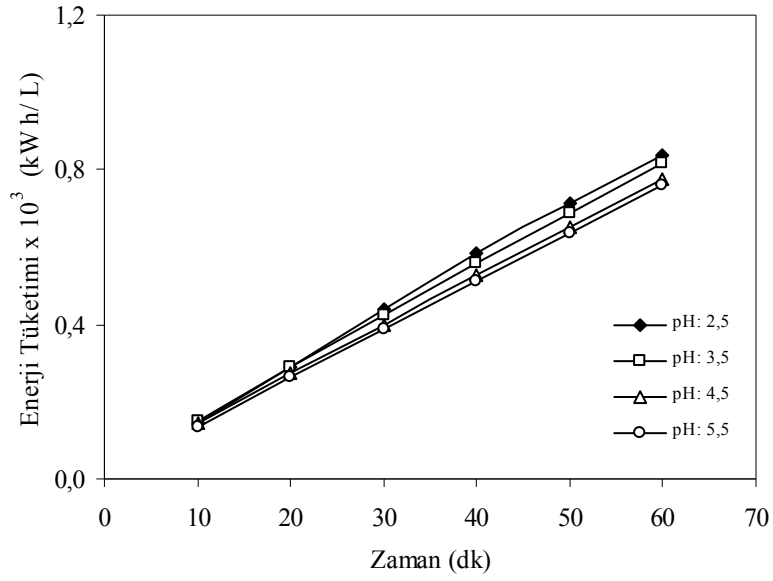
Şekil 6.4. Farklı gerilim değerleri için zamana karşı molar akı ($C_{Cu^{2+}}=100$ mg/L; pH=2,5; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C)



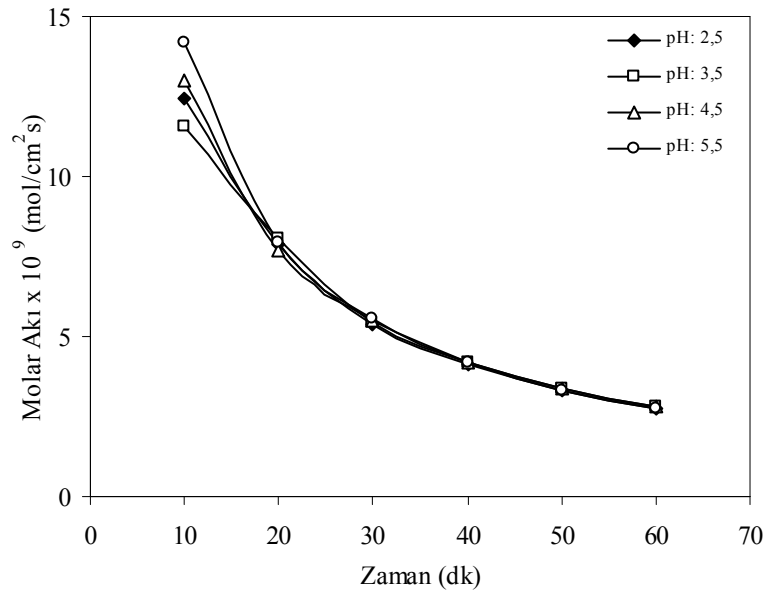
Şekil 6.5. Farklı pH değerleri için zamana karşı Cu²⁺ giderim yüzdesi (E=2,5 V; C_{Cu²⁺}=100 mg/L; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C)



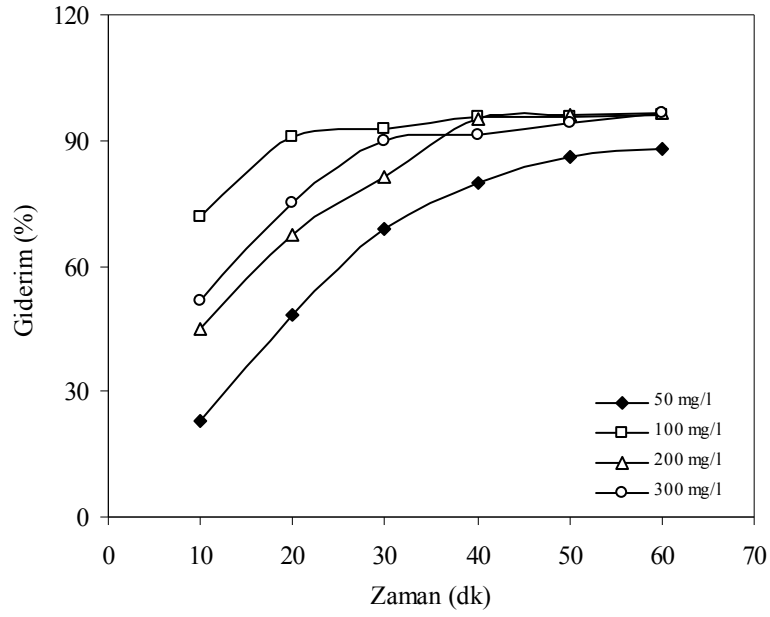
Şekil 6.6. Farklı pH değerleri için zamana karşı akım verimi yüzdesi (E=2,5 V; C_{Cu²⁺}=100 mg/L; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C)



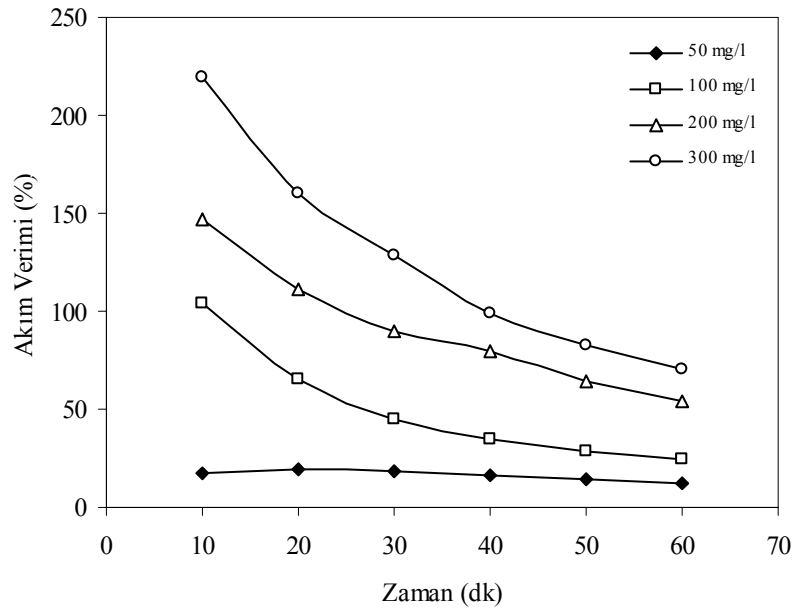
Şekil 6.7. Farklı pH değerleri için zamana karşı enerji tüketimi ($E=2,5 \text{ V}$; $C_{\text{Cu}^{2+}}=100 \text{ mg/L}$; Orta bölme akış hızı= $0,145 \text{ mL/s}$; $T=15 \text{ }^\circ\text{C}$)



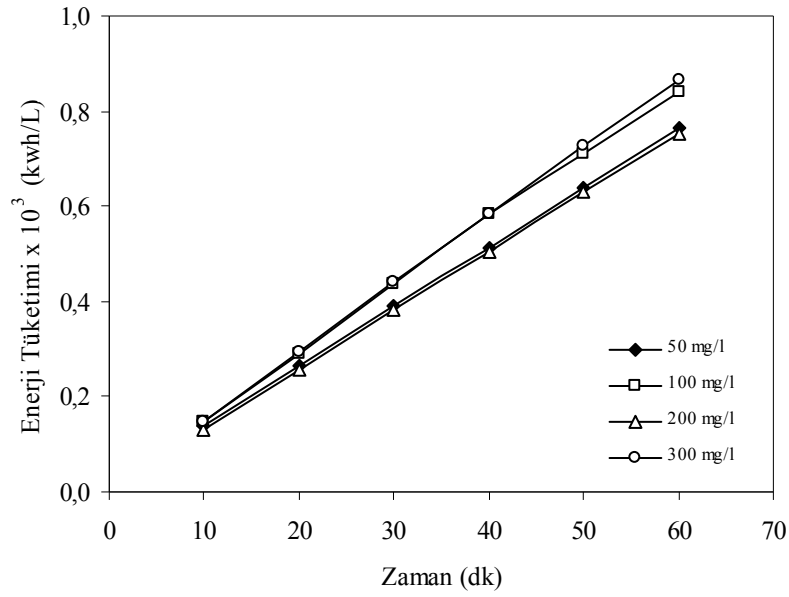
Şekil 6.8. Farklı pH değerleri için zamana karşı molar akı ($E=2,5 \text{ V}$; $C_{\text{Cu}^{2+}}=100 \text{ mg/L}$; Orta bölme akış hızı= $0,145 \text{ mL/s}$; $T=15 \text{ }^\circ\text{C}$)



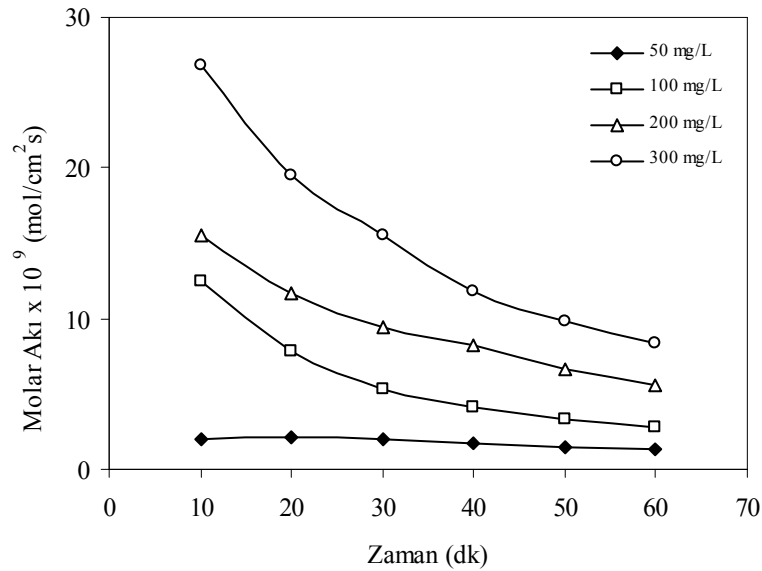
Şekil 6.9. Farklı derişim değerleri için zamana karşı Cu^{2+} giderim yüzdesi ($E=2,5 \text{ V}$; $\text{pH}=2,5$; Orta bölme akış hızı= $0,145 \text{ mL/s}$; $T=15 \text{ }^\circ\text{C}$)



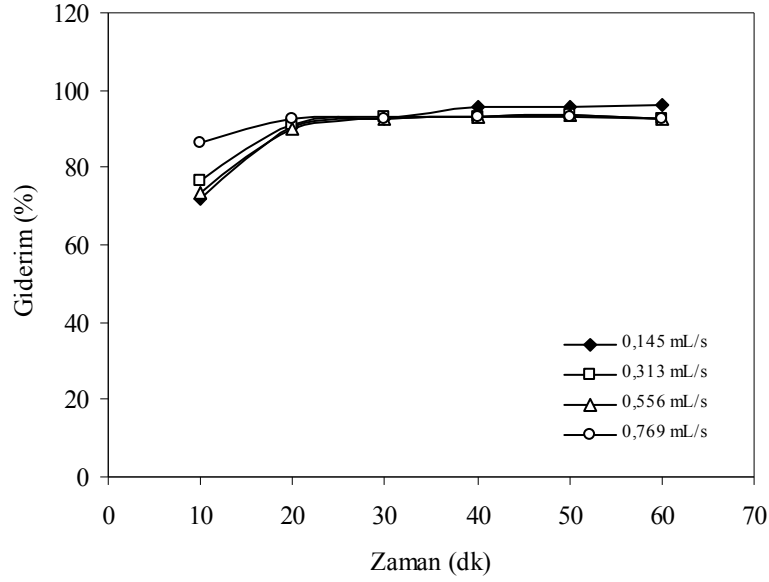
Şekil 6.10. Farklı derişim değerleri için zamana karşı akım verimi yüzdesi ($E=2,5 \text{ V}$; $\text{pH}=2,5$; Orta bölme akış hızı= $0,145 \text{ mL/s}$; $T=15 \text{ }^\circ\text{C}$)



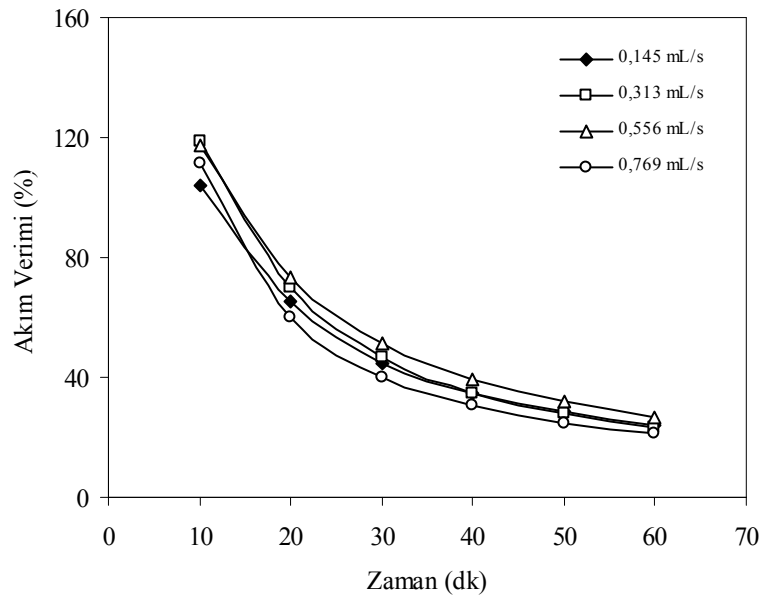
Şekil 6.11. Farklı derişim değerleri için zamana karşı enerji tüketimi ($E=2,5$ V; $pH=2,5$; Orta bölme akış hızı= $0,145$ mL/s; $T=15$ °C)



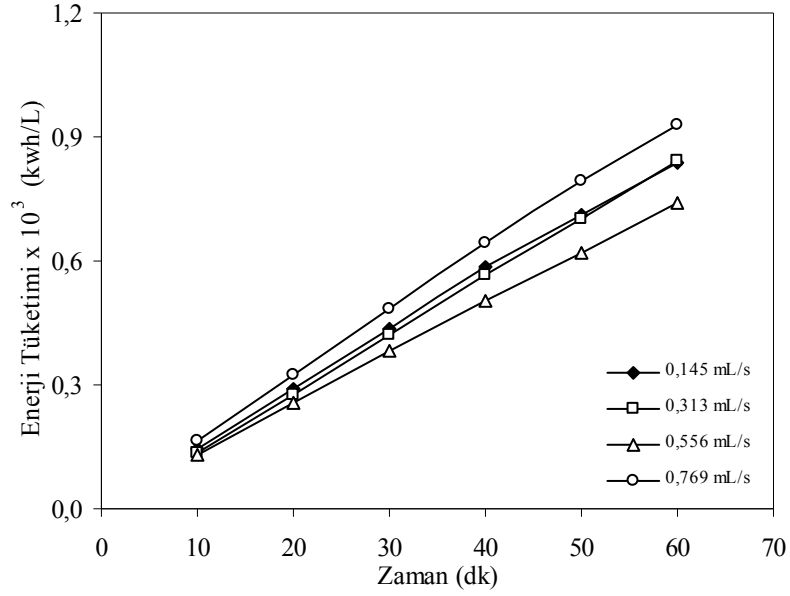
Şekil 6.12. Farklı derişim değerleri için zamana karşı molar akı ($E=2,5$ V; $pH=2,5$; Orta bölme akış hızı= $0,145$ mL/s; $T=15$ °C)



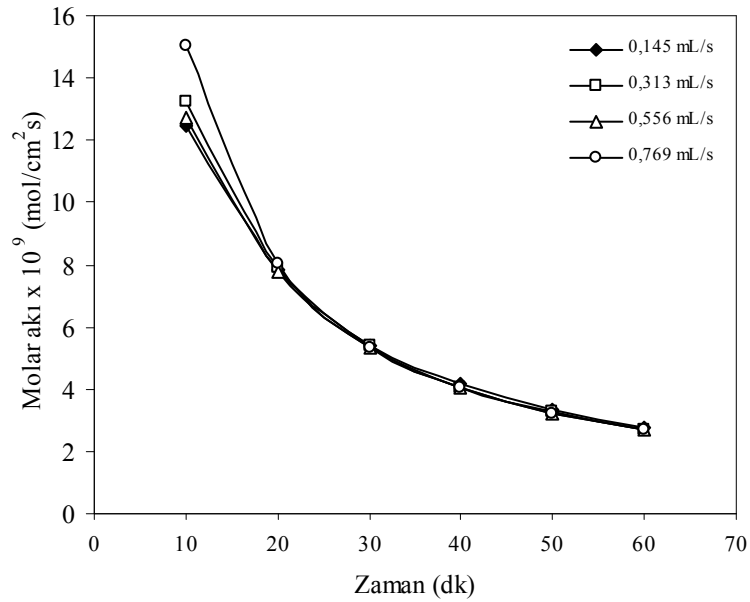
Şekil 6.13. Farklı akış hızı değerleri için zamana karşı Cu^{2+} giderim yüzdesi ($E=2,5$ V; $C_{\text{Cu}^{2+}}=100$ mg/L; $\text{pH}=2,5$; $T=15$ °C)



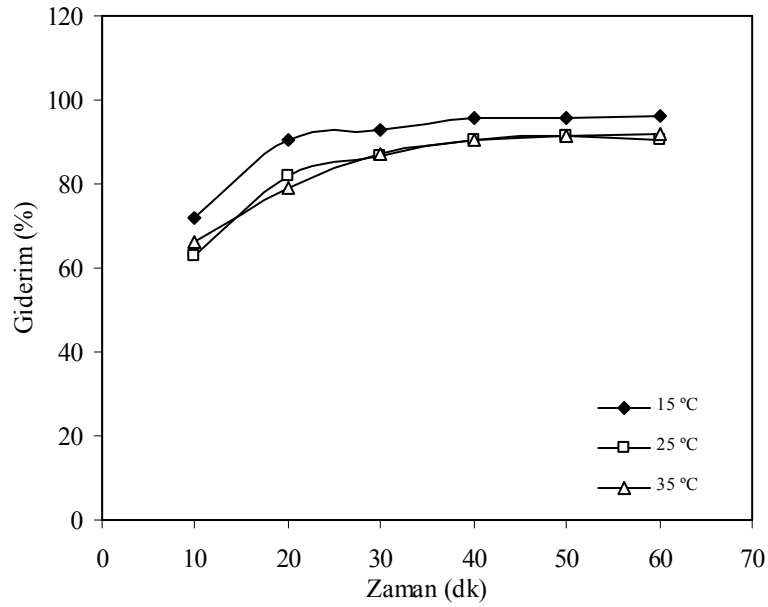
Şekil 6.14. Farklı akış hızı değerleri için zamana karşı akım verimi yüzdesi ($E=2,5$ V; $C_{\text{Cu}^{2+}}=100$ mg/L; $\text{pH}=2,5$; $T=15$ °C)



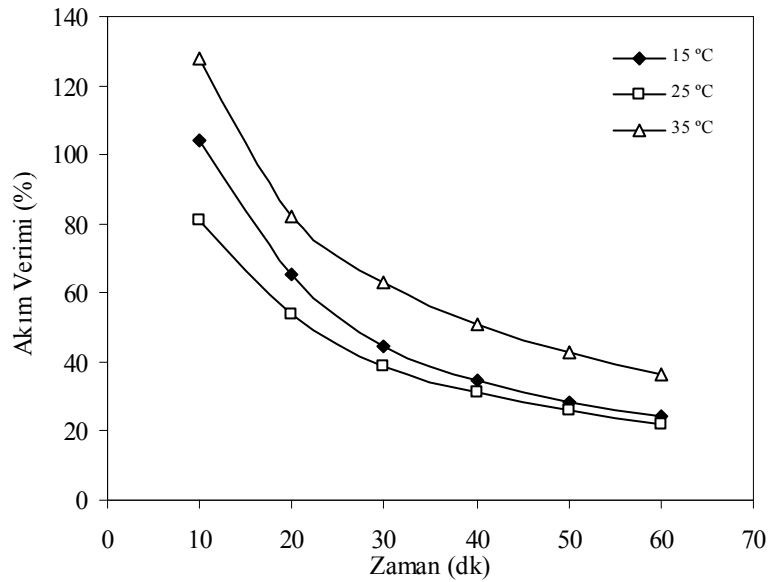
Şekil 6.15. Farklı akış hızı değerleri için zamana karşı enerji tüketimi ($E=2,5$ V; $C_{Cu^{2+}}=100$ mg/L; $pH=2,5$; $T=15$ °C)



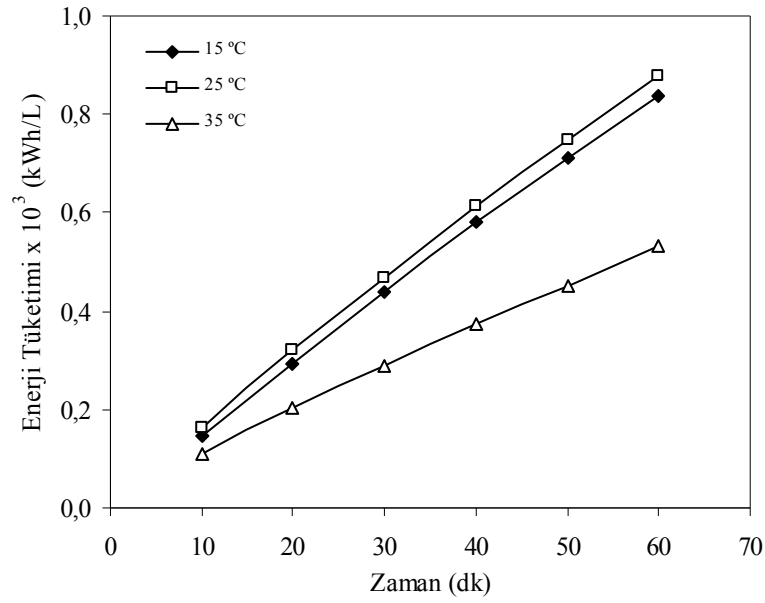
Şekil 6.16. Farklı akış hızı değerleri için zamana karşı molar akı ($E=2,5$ V; $C_{Cu^{2+}}=100$ mg/L; $pH=2,5$; $T=15$ °C).



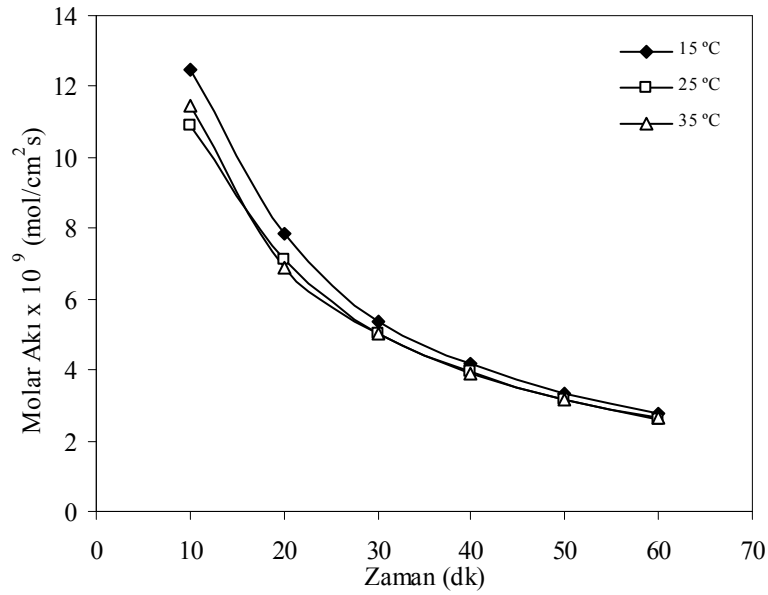
Şekil 6.17. Farklı sıcaklık değerleri için zamana karşı Cu²⁺ giderim yüzdesi (E=2,5 V; C_{Cu²⁺}=100 mg/L; pH=2,5; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s)



Şekil 6.18. Farklı sıcaklık değerleri için zamana karşı akım verimi yüzdesi (E=2,5 V; C_{Cu²⁺}=100 mg/L; pH=2,5; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s)



Şekil 6.19. Farklı sıcaklık değerleri için zamana karşı enerji tüketimi ($E=2,5$ V; $C_{Cu^{2+}}=100$ mg/L; $pH=2,5$; Orta bölme akış hızı= $0,145$ mL/s)



Şekil 6.20. Farklı sıcaklık değerleri için zamana karşı molar akı ($E=2,5$ V; $C_{Cu^{2+}}=100$ mg/L; $pH=2,5$; Orta bölme akış hızı= $0,145$ mL/s)

6.2. Hibrit Elektrodializ / İyon Değişimi Yöntemi ile Nikel İyonlarının Giderimi için Yapılan Deneysel Çalışmalardan Elde Edilen Sonuçlar

Bu bölümde, hibrit elektrodializ / iyon değişimi yöntemi uygulanarak farklı değişkenler için elde edilen deneysel sonuçlar verilmektedir.

- Nikel giderimine gerilimin etkisini incelemek için 2,5; 5; 7,5 ve 10 V'luk gerilim değerlerinde ($C_o=100$ mg/L; pH=2,5; $Q_c=0,145$ mL/s; $T=15$ °C),
- Çözeltinin pH değerinin etkisini belirlemek için 2,5; 3,5; 4,5 ve 5,5 pH değerlerinde ($C_o=100$ mg/L; $E=2,5$ V; $Q_c=0,145$ mL/s; $T=15$ °C),
- Başlangıç nikel derişiminin etkisini incelemek için 50, 100, 200 ve 300 mg/L derişim değerlerinde (pH=2,5; $E=2,5$ V; $Q_c=0,145$ mL/s; $T=15$ °C),
- Orta bölme akış hızının etkisini incelemek için 0,145; 0,313; 0,556 ve 0,769 mL/s hızlarında ($C_o=100$ mg/L; $E=2,5$ V; pH=2,5; $T=15$ °C),
- Çözelti sıcaklığının etkisini incelemek için 15, 25 ve 35 °C'de ($C_o=100$ mg/L; $E=2,5$ V; $Q_c=0,145$ mL/s; pH=2,5)

çalışılmıştır. Bu deneysel değişkenlerin nikelin giderim yüzdesine, akım verimine, enerji tüketimine ve molar akıya olan etkileri incelenmiştir.

6.2.1. Gerilimin etkisi

Bu grup deneylerde sabit başlangıç nikel derişimi, pH, akış hızı ve çözelti sıcaklığı ($C_o=100$ mg/L; pH=2,5; $Q_c=0,145$ mL/s; $T=15$ °C) değerlerinde çalışılarak farklı gerilim değerleri (2,5; 5; 7,5; 10 V) için nikel giderimi incelenmiştir. Uygulanan gerilimin nikel giderimine etkisinin incelendiği deney sonuçları Çizelge 6.16.–19.'te verilmiştir. Ayrıca gerilimin nikel giderimine, akım verimine, enerji tüketimine ve molar akıya olan etkisi Şekil 6.21.–24.'te gösterilmiştir.

6.2.2. pH değerinin etkisi

Bu grup deneylerde sabit gerilim, başlangıç nikel derişimi, akış hızı ve çözelti sıcaklığı ($E=2,5$ V; $C_o=100$ mg/L; $Q_c=0,145$ mL/s; $T=15$ °C) değerlerinde çalışılarak farklı pH değerleri (2,5; 3,5; 4,5; 5,5) için nikel giderimi incelenmiştir. Farklı pH değerlerinin nikel giderimine etkisinin incelendiği deney sonuçları Çizelge 6.16., 6.20.–22.' de verilmiştir. Ayrıca pH değişiminin nikel giderimine, akım verimine, enerji tüketimine ve molar akıya olan etkisi Şekil 6.25.–28.'de gösterilmiştir.

6.2.3. Başlangıç nikel derişiminin etkisi

Bu grup deneylerde sabit gerilim, pH, akış hızı ve çözelti sıcaklığı ($E=2,5$ V; $pH=2,5$; $Q_c=0,145$ mL/s; $T=15$ °C) değerlerinde çalışılarak farklı başlangıç nikel derişimi değerleri (50; 100; 200; 300 mg/L) için nikel giderimi incelenmiştir. Farklı başlangıç derişimlerinin nikel giderimine etkisinin incelendiği deney sonuçları Çizelge 6.16., 6.23.–25.'de verilmiştir. Ayrıca başlangıç derişiminin nikel giderimine, akım verimine, enerji tüketimine ve molar akıya olan etkisi Şekil 6.29.–32.'de gösterilmiştir.

6.2.4. Akış hızının etkisi

Bu grup deneylerde sabit gerilim, başlangıç nikel derişimi, pH ve sıcaklık ($E=2,5$ V; $C_o=100$ mg/L; $pH=2,5$; $T=15$ °C) değerlerinde çalışılarak orta bölmedeki farklı akış hızı değerleri (0,145; 0,313; 0,556; 0,769 mL/s) için nikel giderimi incelenmiştir. Farklı çözelti sıcaklıklarının nikel giderimine etkisinin incelendiği deney sonuçları Çizelge 6.16., 6.26.–28.'de verilmiştir. Ayrıca akış hızının nikel giderimine, akım verimine, enerji tüketimine ve molar akıya olan etkisi Şekil 6.33.–36.'da gösterilmiştir.

6.2.5. Çözelti sıcaklığının etkisi

Bu grup deneylerde sabit gerilim, başlangıç nikel derişimi, akış hızı ve pH ($E=2,5$ V; $C_o=100$ mg/L; $Q_c=0,145$ mL/s; $pH=2,5$) değerlerinde çalışılarak farklı çözelti sıcaklığı değerleri (15; 25; 35 °C) için nikel giderimi incelenmiştir. Farklı çözelti sıcaklıklarının nikel giderimine etkisinin incelendiği deney sonuçları Çizelge 6.16., 6.29.–30.'de verilmiştir. Ayrıca çözelti sıcaklığının nikel giderimine, akım verimine, enerji tüketimine ve molar akıya olan etkisi Şekil 6.37–40.'da gösterilmiştir.

Çizelge 6.16. 2,5 Volt gerilim için deney sonuçları ($C_{Ni^{2+}}=100$ mg/L; $pH=2,5$; Orta bölme akış hızı= $0,145$ mL/s; $T=15$ °C)

Zaman (dk)	Akım Şiddeti (mA)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Nikel Derişimi (mg/ L)	Nikel Giderim Yüzdesi (%)	Molar Akı $\times 10^9$ (mol/cm ² s)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi $\times 10^3$ (kwh/L)
0	30,8	1,32	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	27,5	1,02	42,40	48,05	9,02	74,57	0,15
20	26,7	1,01	13,43	84,13	7,89	68,24	0,28
30	25,6	0,94	7,16	97,05	6,07	54,69	0,41
40	26,1	0,96	5,11	99,30	4,66	42,84	0,53
50	25,9	0,96	2,27	99,54	3,74	34,88	0,65
60	25,2	0,93	0,65	99,67	3,12	29,53	0,77

Çizelge 6.17. 5 Volt gerilim için deney sonuçları ($C_{Ni^{2+}}=100$ mg/L; pH=2,5; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C)

Zaman (dk)	Akım Şiddeti (mA)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Nikel Derişimi (mg/ L)	Nikel Giderim Yüzdesi (%)	Molar Akı $\times 10^9$ (mol/cm ² s)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi $\times 10^3$ (kwh/L)
0	110,9	3,67	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	103,1	3,41	27,96	72,04	13,52	36,88	0,89
20	101,1	3,34	5,29	94,71	8,89	24,70	1,75
30	98,2	3,25	2,25	97,75	6,11	17,27	2,58
40	98,9	3,27	1,52	98,48	4,62	13,17	3,41
50	98,7	3,26	1,97	98,03	3,68	10,55	4,24
60	99,1	3,28	0,87	99,13	3,10	8,92	5,07

Çizelge 6.18. 7,5 Volt gerilim için deney sonuçları ($C_{Ni^{2+}}=100$ mg/L; pH=2,5; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C)

Zaman (dk)	Akım Şiddeti (mA)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Nikel Derişimi (mg/ L)	Nikel Giderim Yüzdesi (%)	Molar Akı $\times 10^9$ (mol/cm ² s)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi $\times 10^3$ (kwh/L)
0	135,9	4,49	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	118,7	3,92	47,65	52,35	9,82	22,53	1,59
20	114,9	3,80	24,61	75,39	7,07	16,76	3,08
30	113,4	3,75	10,28	89,73	5,61	13,57	4,53
40	111,6	3,69	5,95	94,05	4,41	10,83	5,95
50	109,4	3,62	1,34	98,66	3,70	9,21	7,33
60	102,5	3,39	0,41	99,59	3,11	7,89	8,64

Çizelge 6.19. 10 Volt gerilim için deney sonuçları ($C_{Ni^{2+}}=100$ mg/L; pH=2,5; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C)

Zaman (dk)	Akım Şiddeti (mA)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Nikel Derişimi (mg/ L)	Nikel Giderim Yüzdesi (%)	Molar Akı x10 ⁹ (mol/cm ² s)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi x10 ³ (kwh/L)
0	189,2	6,25	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	149,6	4,95	44,46	55,54	10,42	17,96	2,82
20	148	4,89	13,47	86,53	8,12	14,61	5,41
30	145,5	4,81	2,51	97,49	6,10	11,26	7,90
40	141,9	4,69	2,02	97,98	4,60	8,67	10,32
50	141,7	4,68	1,06	98,94	3,71	7,10	12,72
60	140,9	4,66	0,54	99,46	3,11	6,02	15,10

Çizelge 6.20. pH=3,5 için deney sonuçları ($C_{Ni^{2+}}=100$ mg/L; E=2,5 Volt; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C)

Zaman (dk)	Akım Şiddeti (mA)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Nikel Derişimi (mg/ L)	Nikel Giderim Yüzdesi (%)	Molar Akı x10 ⁹ (mol/cm ² s)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi x10 ³ (kwh/L)
0	30,1	1,00	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	25,2	0,83	50,23	27,60	5,18	54,68	0,12
20	24,2	0,80	16,10	83,90	7,87	86,72	0,22
30	23,3	0,77	2,93	97,07	6,07	68,97	0,32
40	22,7	0,75	1,20	98,80	4,64	53,91	0,42
50	22,4	0,74	1,00	99,00	3,72	44,00	0,51
60	21,5	0,71	0,50	99,50	3,11	37,54	0,61

Çizelge 6.21. pH=4,5 için deney sonuçları ($C_{Ni^{2+}}=100$ mg/L; E=2,5 Volt; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C)

Zaman (dk)	Akım Şiddeti (mA)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Nikel Derişimi (mg/ L)	Nikel Giderim Yüzdesi (%)	Molar Akı x10 ⁹ (mol/cm ² s)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi x10 ³ (kwh/L)
0	30	0,99	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	25,3	0,84	56,32	18,96	3,56	37,57	0,12
20	24,1	0,80	34,21	65,79	6,17	68,08	0,22
30	23,2	0,77	15,47	84,53	5,29	60,17	0,32
40	24,8	0,82	5,44	94,56	4,44	50,82	0,42
50	23,7	0,78	6,51	93,49	3,51	40,67	0,52
60	23,5	0,78	3,42	96,58	3,02	35,35	0,62

Çizelge 6.22. pH=5,5 için deney sonuçları ($C_{Ni^{2+}}=100$ mg/L; E=2,5 Volt; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C)

Zaman (dk)	Akım Şiddeti (mA)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Nikel Derişimi (mg/ L)	Nikel Giderim Yüzdesi (%)	Molar Akı x10 ⁹ (mol/cm ² s)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi x10 ³ (kwh/L)
0	27,9	0,92	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	22,3	0,74	70,36	21,47	4,03	46,85	0,10
20	21,5	0,71	60,53	39,47	3,70	45,24	0,20
30	21,2	0,70	45,29	54,72	3,42	43,02	0,29
40	20,6	0,68	26,56	73,44	3,45	44,31	0,38
50	20,2	0,67	18,53	81,48	3,06	40,06	0,46
60	20,1	0,66	17,53	82,47	2,58	34,27	0,55

Çizelge 6.23. 50 mg/L Ni²⁺ derişimi için deney sonuçları (E=2,5 Volt; pH=2,5; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C)

Zaman (dk)	Akım Şiddeti (mA)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Nikel Derişimi (mg/ L)	Nikel Giderim Yüzdesi (%)	Molar Akı x10 ⁹ (mol/cm ² s)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi x10 ³ (kwh/L)
0	29,9	1,19	50,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	29,2	1,00	17,69	22,91	2,15	18,95	0,14
20	22,6	0,98	4,73	48,09	2,26	20,60	0,27
30	21,1	0,97	2,29	68,90	2,16	20,10	0,39
40	21,9	0,96	1,07	79,88	1,87	17,73	0,51
50	22,3	0,97	0,64	86,11	1,62	15,41	0,64
60	22,5	0,99	0,56	87,95	1,38	13,15	0,76

Çizelge 6.24. 200 mg/L Ni²⁺ derişimi için deney sonuçları (E=2,5 Volt; pH=2,5; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C)

Zaman (dk)	Akım Şiddeti (mA)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Nikel Derişimi (mg/ L)	Nikel Giderim Yüzdesi (%)	Molar Akı x10 ⁹ (mol/cm ² s)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi x10 ³ (kwh/L)
0	35,6	1,18	200,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	24,7	0,82	41,43	79,29	29,76	288,11	0,13
20	23,6	0,78	14,31	92,85	17,42	181,86	0,23
30	23,4	0,77	4,09	97,96	12,25	133,36	0,34
40	21,6	0,71	1,99	99,00	9,29	105,19	0,43
50	22,0	0,73	1,50	99,25	7,45	86,47	0,52
60	22,6	0,75	0,99	99,51	6,22	73,31	0,62

Çizelge 6.25. 300 mg/L Ni²⁺ derişimi için deney sonuçları (E=2,5 Volt; pH=2,5; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C)

Zaman (dk)	Akım Şiddeti (mA)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Nikel Derişimi (mg/ L)	Nikel Giderim Yüzdesi (%)	Molar Akı x10 ⁹ (mol/cm ² s)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi x10 ³ (kwh/L)
0	34,9	1,15	300	0,00	0	0,00	0,00
10	24,9	0,82	172,596	42,47	23,91	233,42	0,12
20	23,6	0,78	29,756	90,08	25,36	266,26	0,23
30	22,9	0,76	8,758	97,08	18,22	200,11	0,33
40	22,2	0,73	9,724	96,76	13,62	154,68	0,43
50	21,8	0,72	5,758	98,08	11,04	128,69	0,52
60	22	0,73	3,876	98,71	9,26	109,84	0,62

Çizelge 6.26. 0,313 mL/s akış hızı için deney sonuçları (C_{Ni}²⁺=100 mg/L; E=2,5 Volt; pH=2,5; T=15 °C)

Zaman (dk)	Akım Şiddeti (mA)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Nikel Derişimi (mg/ L)	Nikel Giderim Yüzdesi (%)	Molar Akı x10 ⁹ (mol/cm ² s)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi x10 ³ (kwh/L)
0	33	1,09	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	26,5	0,88	20,55	79,45	14,91	146,30	0,12
20	25,9	0,86	8,83	91,18	8,55	87,73	0,24
30	25,7	0,85	8,51	91,49	5,72	60,15	0,35
40	26,1	0,86	6,39	93,62	4,39	46,72	0,46
50	26,2	0,87	4,89	95,12	3,57	38,26	0,57
60	26,9	0,89	3,89	96,11	3,01	32,28	0,68

Çizelge 6.27. 0,556 mL/s akış hızı için deney sonuçları ($C_{Ni^{2+}}=100$ mg/L; $E=2,5$ Volt; $pH=2,5$; $T=15$ °C)

Zaman (dk)	Akım Şiddeti (mA)	Akım Yoğunluğu (mA/cm^2)	Nikel Derişimi (mg/ L)	Nikel Giderim Yüzdesi (%)	Molar Akı $\times 10^9$ (mol/cm^2s)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi $\times 10^3$ (kwh/L)
0	29,2	0,97	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	25,2	0,83	9,87	90,13	16,91	181,52	0,11
20	25,1	0,83	4,44	95,56	8,97	98,77	0,22
30	24,1	0,80	1,67	98,33	6,15	69,33	0,32
40	24,2	0,80	0,88	99,12	4,65	53,11	0,43
50	23,8	0,79	0,98	99,02	3,72	42,94	0,53
60	23,9	0,79	0,45	99,55	3,11	36,25	0,63

Çizelge 6.28. 0,769 mL/s akış hızı için deney sonuçları ($C_{Ni^{2+}}=100$ mg/L; $E=2,5$ Volt; $pH=2,5$; $T=15$ °C)

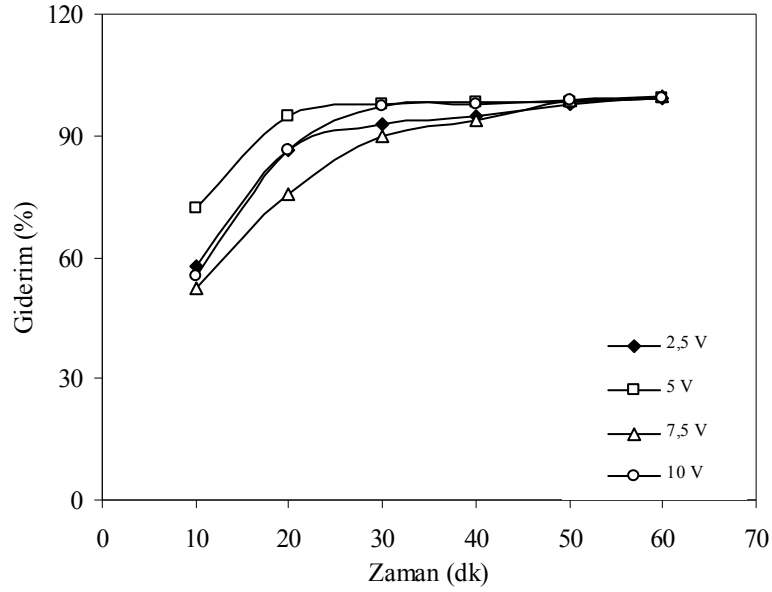
Zaman (dk)	Akım Şiddeti (mA)	Akım Yoğunluğu (mA/cm^2)	Nikel Derişimi (mg/ L)	Nikel Giderim Yüzdesi (%)	Molar Akı $\times 10^9$ (mol/cm^2s)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi $\times 10^3$ (kwh/L)
0	30,0	0,99	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	26,9	0,89	12,42	87,58	16,43	168,63	0,12
20	26,1	0,86	2,71	97,29	9,13	96,32	0,23
30	25,6	0,85	0,96	99,04	6,20	66,61	0,34
40	25,4	0,84	0,95	99,05	4,65	50,61	0,45
50	24,9	0,82	0,88	99,12	3,72	41,01	0,55
60	24,8	0,82	0,72	99,29	3,11	34,54	0,66

Çizelge 6.29. 25 °C için deney sonuçları ($C_{Ni^{2+}}=100$ mg/L; $E=2,5$ Volt; $pH=2,5$; Orta bölme akış hızı= $0,145$ mL/s)

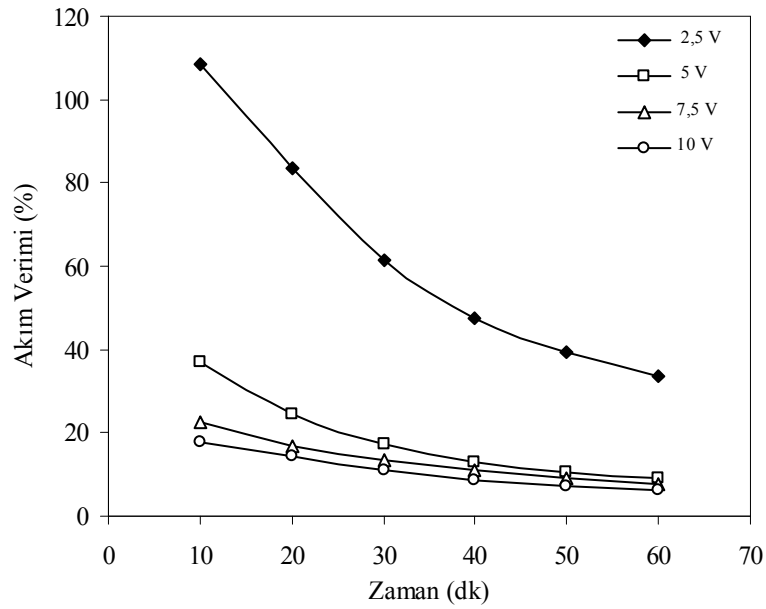
Zaman (dk)	Akım Şiddeti (mA)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Nikel Derişimi (mg/ L)	Nikel Giderim Yüzdesi (%)	Molar Akı $\times 10^9$ (mol/cm ² s)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi $\times 10^3$ (kwh/L)
0	35,6	1,18	100,0	0,00	0	0,00	0,00
10	32,1	1,06	8,97	91,03	17,08	147,32	0,14
20	25,2	0,83	4,22	95,78	8,99	84,71	0,26
30	24,9	0,82	2,93	97,07	6,07	60,19	0,37
40	23,3	0,77	1,68	98,32	4,61	47,71	0,47
50	22,9	0,76	1,47	98,54	3,70	39,50	0,57
60	21,2	0,70	1,31	98,69	3,09	34,06	0,66

Çizelge 6.30. 35 °C için deney sonuçları ($C_{Ni^{2+}}=100$ mg/L; $E=2,5$ Volt; $pH=2,5$; Orta bölme akış hızı= $0,145$ mL/s)

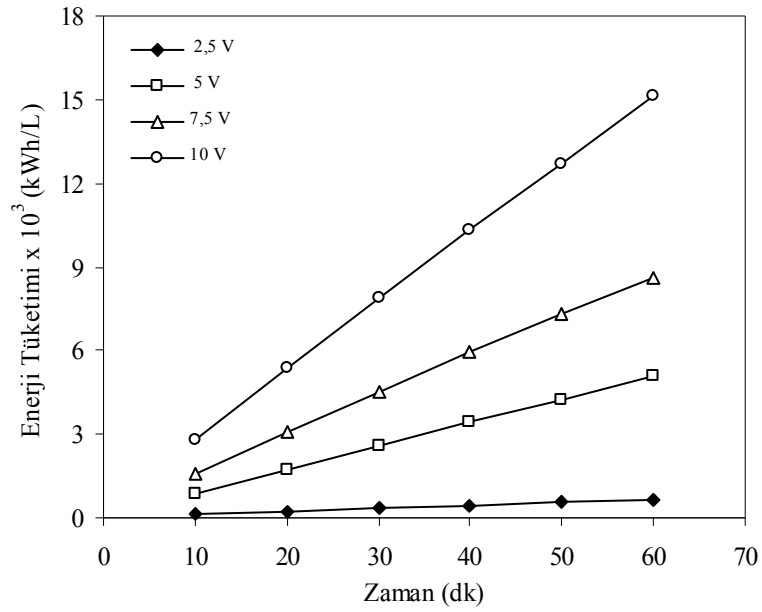
Zaman (dk)	Akım Şiddeti (mA)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Nikel Derişimi (mg/ L)	Nikel Giderim Yüzdesi (%)	Molar Akı $\times 10^9$ (mol/cm ² s)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi $\times 10^3$ (kwh/L)
0	35,4	1,17	100	0,00	0	0,00	0,00
10	23,2	0,77	14,57	85,43	16,03	159,72	0,12
20	22,9	0,76	5,57	94,43	8,86	95,20	0,23
30	21,7	0,72	3,09	96,91	6,06	68,59	0,32
40	19,8	0,65	2,56	97,44	4,57	54,25	0,41
50	19,2	0,63	2,15	97,85	3,67	45,23	0,49
60	18,9	0,62	2,47	97,53	3,05	38,69	0,58



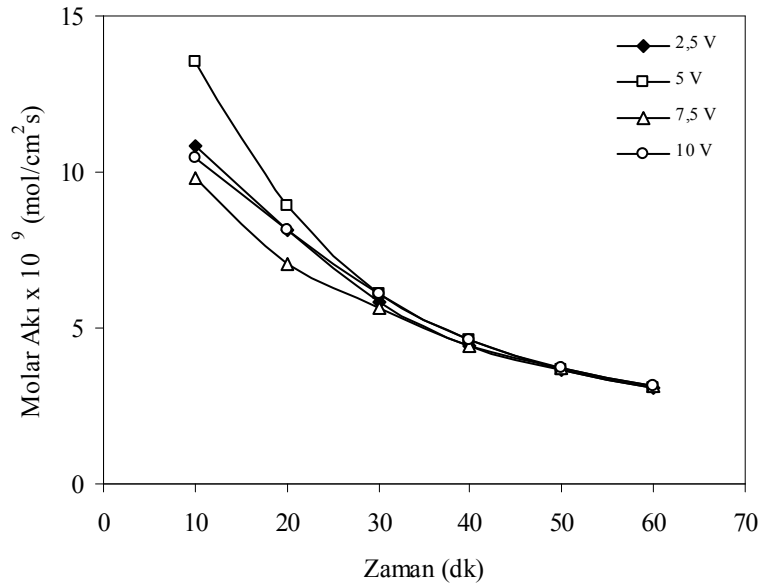
Şekil 6.21. Farklı gerilim değerleri için zamana karşı Ni^{2+} giderim yüzdesi ($C_{\text{Ni}^{2+}}=100$ mg/L; pH=2,5; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C)



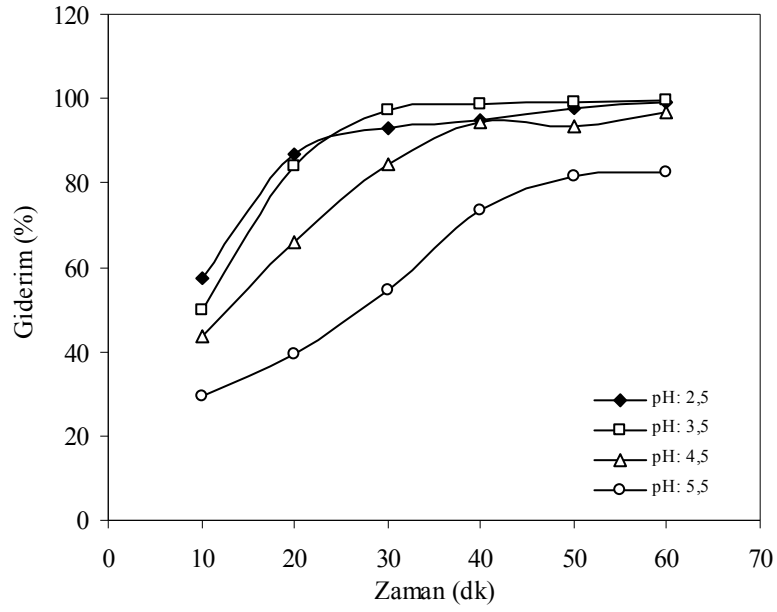
Şekil 6.22. Farklı gerilim değerleri için zamana karşı akım verimi yüzdesi ($C_{\text{Ni}^{2+}}=100$ mg/L; pH=2,5; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C)



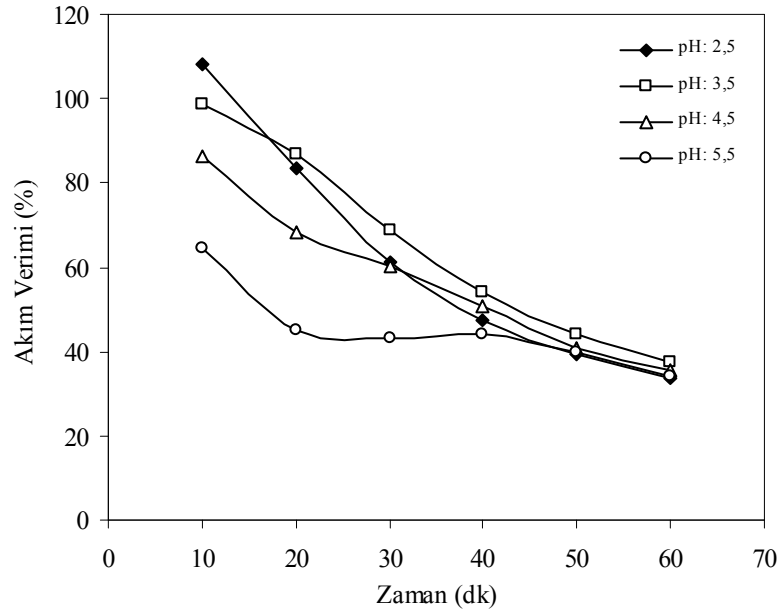
Şekil 6.23. Farklı gerilim değerleri için zamana karşı enerji tüketimi ($C_{Ni^{2+}}=100$ mg/L; pH=2,5; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C)



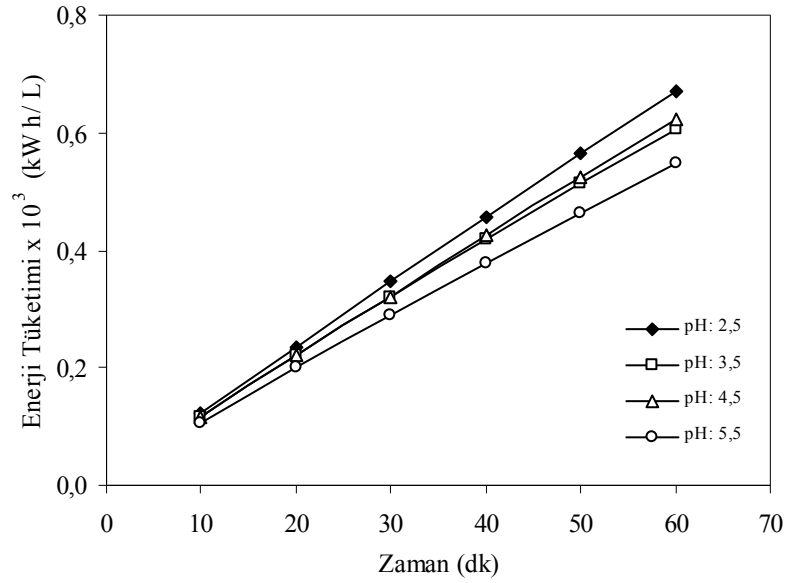
Şekil 6.24. Farklı gerilim değerleri için zamana karşı molar akı ($C_{Ni^{2+}}=100$ mg/L; pH=2,5; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C)



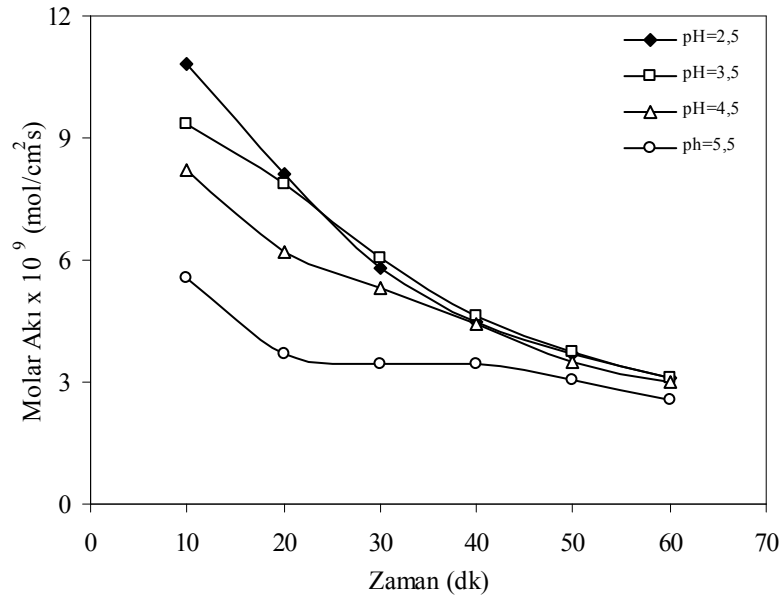
Şekil 6.25. Farklı pH değerleri için zamana karşı Ni²⁺ giderim yüzdesi (E=2,5 V; C_{Ni²⁺}=100 mg/L; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15°C)



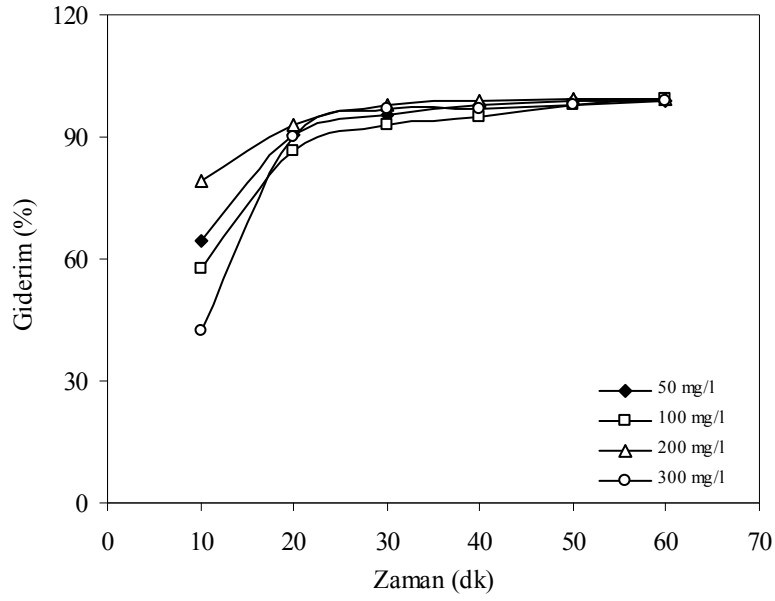
Şekil 6.26. Farklı pH değerleri için zamana karşı akım verimi yüzdesi (E=2,5 V; C_{Ni²⁺}=100 mg/L; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C)



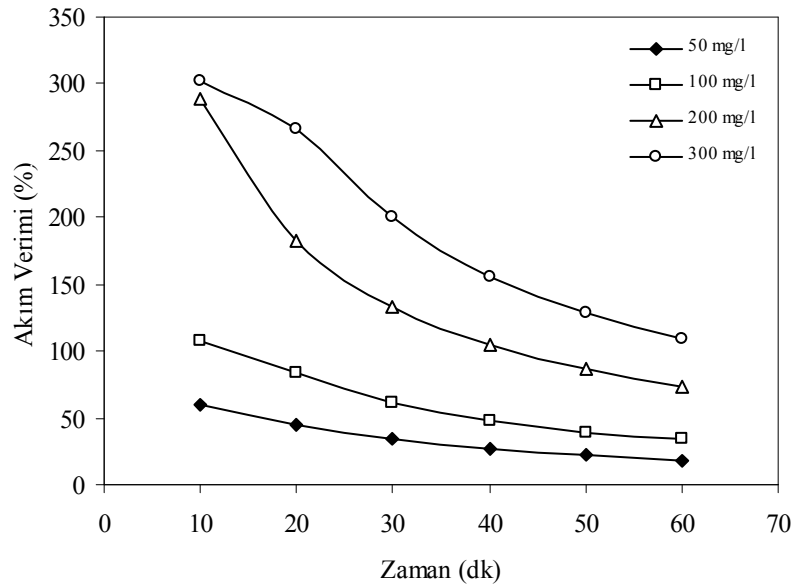
Şekil 6.27. Farklı pH değerleri için zamana karşı enerji tüketimi ($E=2,5$ V; $C_{Ni^{2+}}=100$ mg/L; Orta bölme akış hızı= $0,145$ mL/s; $T=15$ °C)



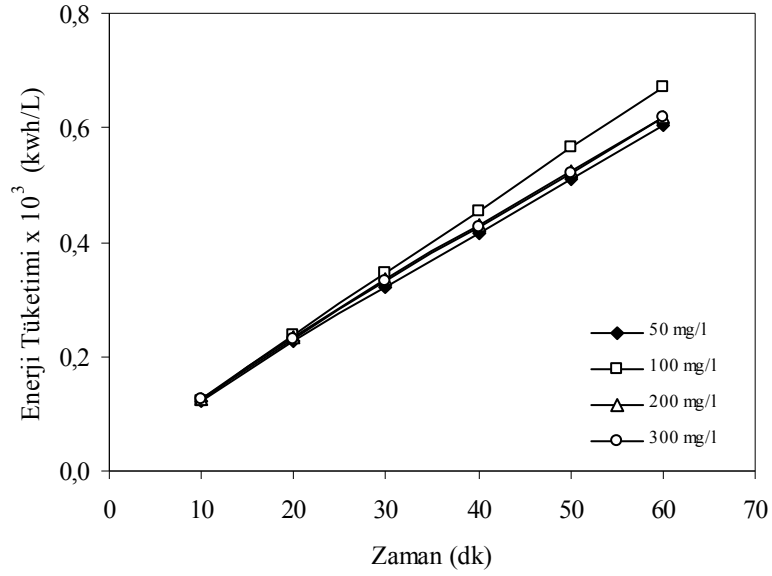
Şekil 6.28. Farklı pH değerleri için zamana karşı molar akı ($E=2,5$ V; $C_{Ni^{2+}}=100$ mg/L; Orta bölme akış hızı= $0,145$ mL/s; $T=15$ °C)



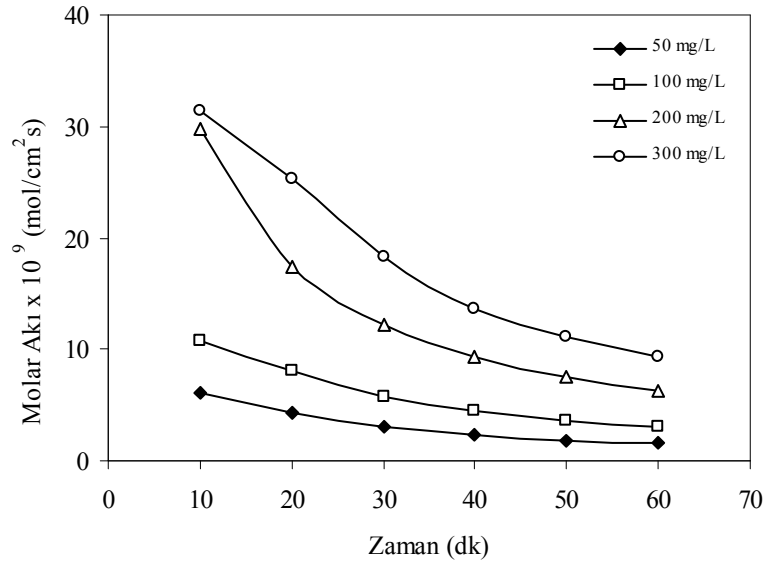
Şekil 6.29. Farklı derişim değerleri için zamana karşı Ni²⁺ giderim yüzdesi (E=2,5 V; pH=2,5; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15 °C)



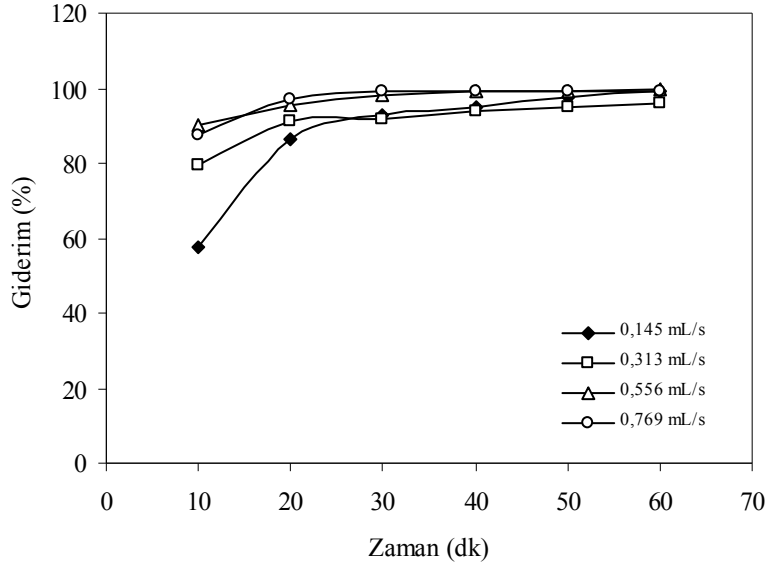
Şekil 6.30. Farklı derişim değerleri için zamana karşı akım verimi yüzdesi (E=2,5 V; pH=2,5; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; T=15°C)



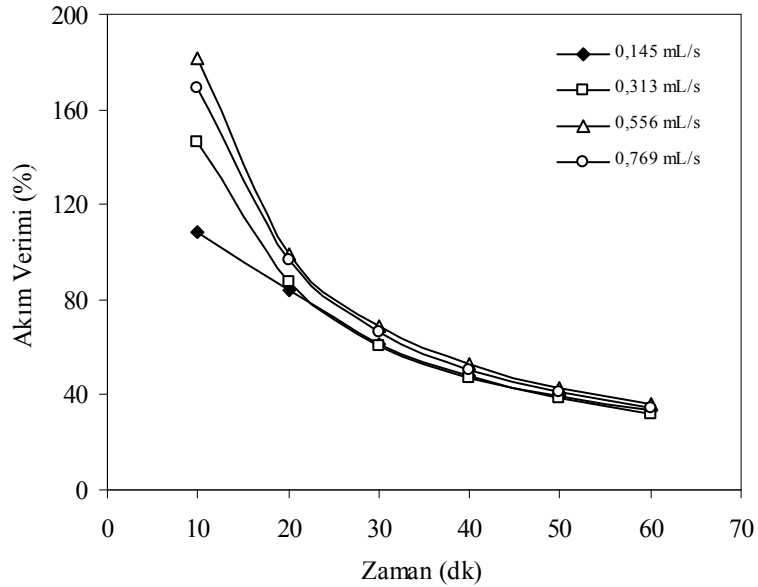
Şekil 6.31. Farklı derişim değerleri için zamana karşı enerji tüketimi ($E=2,5$ V; $pH=2,5$; Orta bölme akış hızı= $0,145$ mL/s; $T=15$ °C)



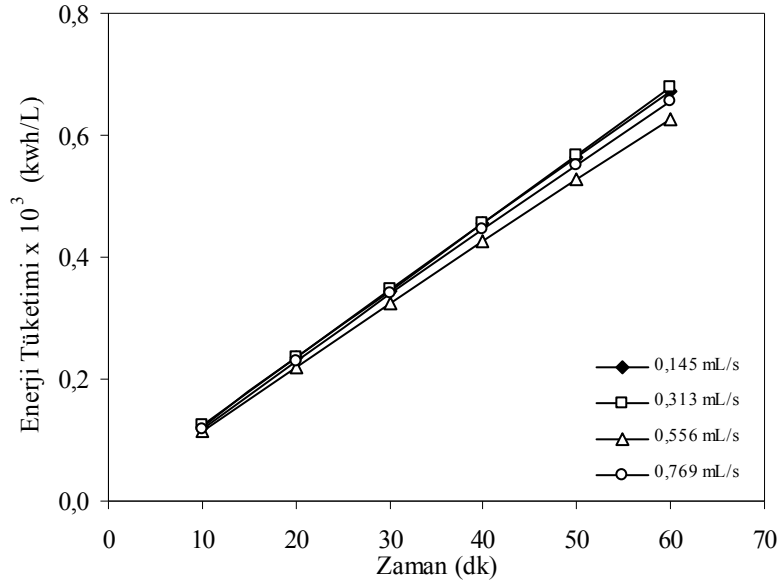
Şekil 6.32. Farklı derişim değerleri için zamana karşı molar akı ($E=2,5$ V; $pH=2,5$; Orta bölme akış hızı= $0,145$ mL/s; $T=15$ °C)



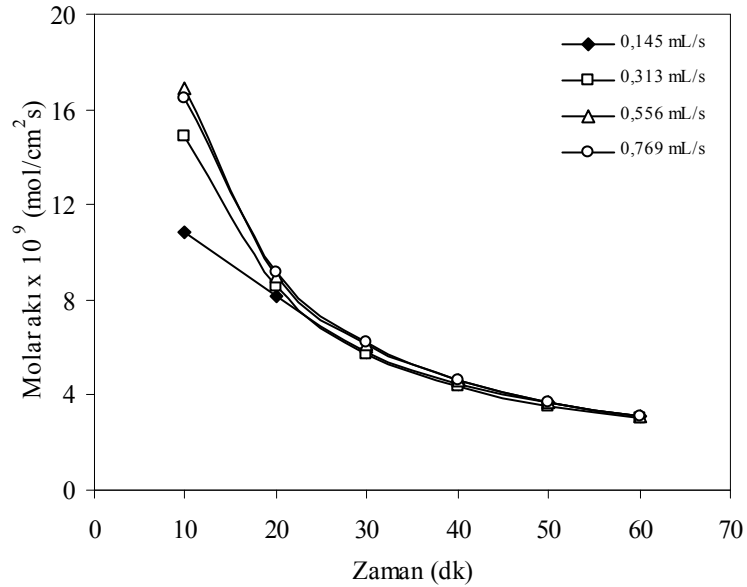
Şekil 6.33. Farklı akış hızı değerleri için zamana karşı Ni²⁺ giderim yüzdesi (E=2,5 V; C_{Ni²⁺}=100 mg/L; pH=2,5; T=15 °C)



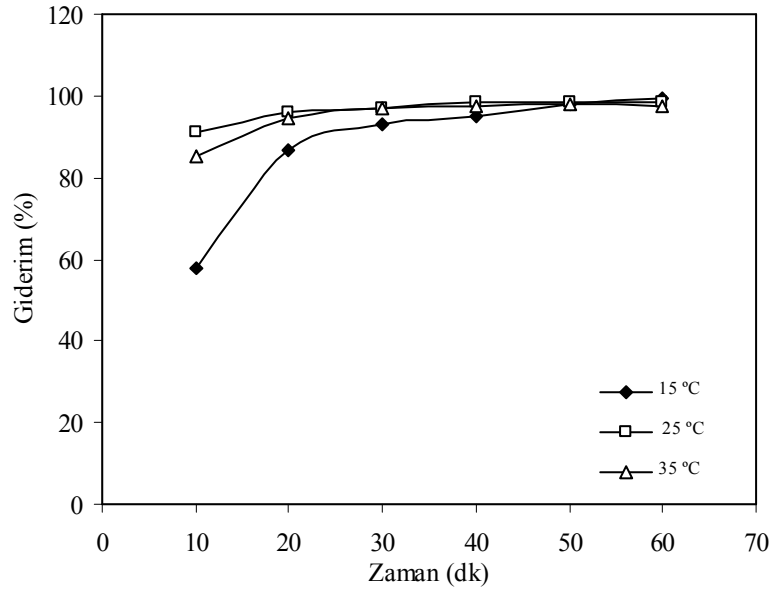
Şekil 6.34. Farklı akış hızı değerleri için zamana karşı akım verimi yüzdesi (E=2,5 V; C_{Ni²⁺}=100 mg/L; pH=2,5; T=15 °C)



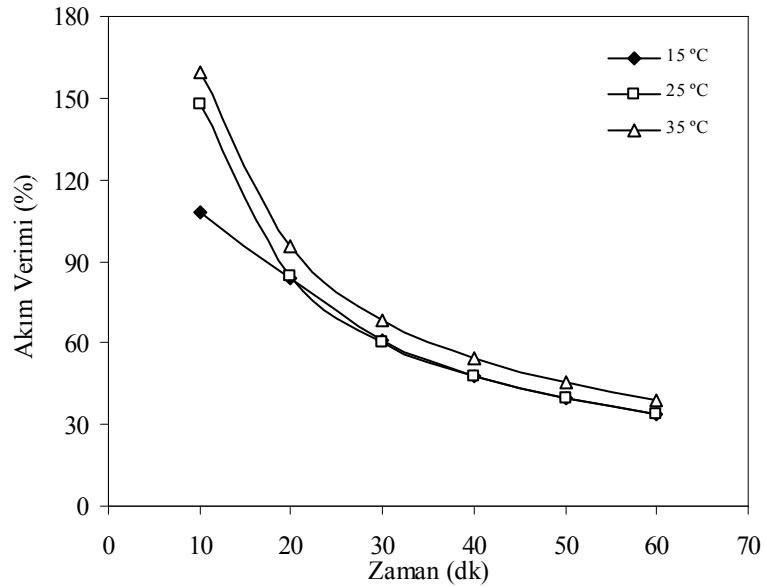
Şekil 6.35. Farklı akış hızı değerleri için zamana karşı enerji tüketimi ($E=2,5$ V; $C_{Ni^{2+}}=100$ mg/L; $pH=2,5$; $T=15$ °C)



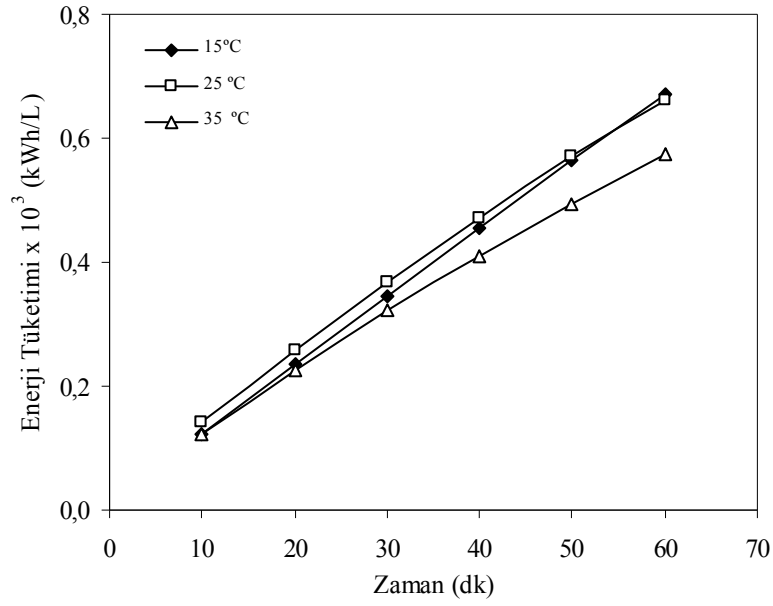
Şekil 6.36. Farklı akış hızı değerleri için zamana karşı molar akı ($E=2,5$ V; $C_{Ni^{2+}}=100$ mg/L; $pH=2,5$; $T=15$ °C).



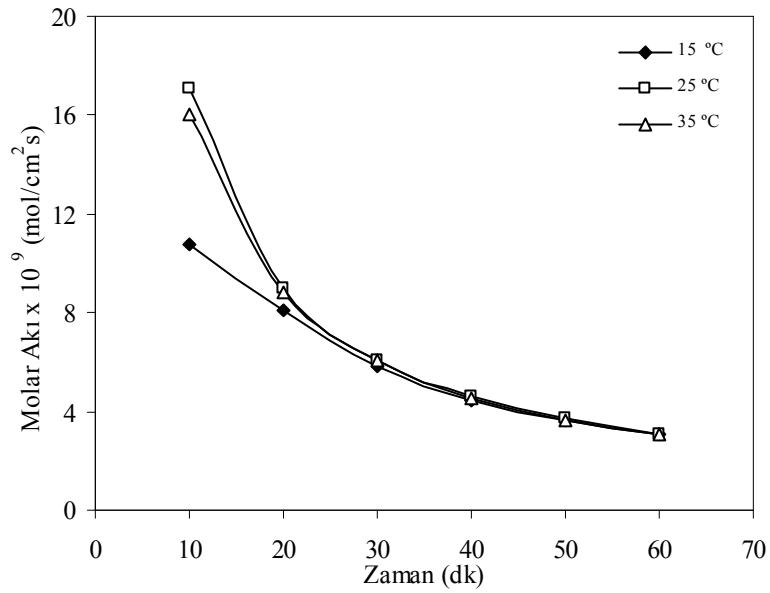
Şekil 6.37. Farklı sıcaklık değerleri için zamana karşı Ni²⁺ giderim yüzdesi (E=2,5 V; C_{Ni²⁺}=100 mg/L; pH=2,5; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s)



Şekil 6.38. Farklı sıcaklık değerleri için zamana karşı akım verimi yüzdesi (E=2,5 V; C_{Ni²⁺}=100 mg/L; pH=2,5; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s)



Şekil 6.39. Farklı sıcaklık değerleri için zamana karşı enerji tüketimi ($E=2,5$ V; $C_{Ni^{2+}}=100$ mg/L; $pH=2,5$; Orta bölme akış hızı= $0,145$ mL/s)



Şekil 6.40. Farklı sıcaklık değerleri için zamana karşı molar akı ($E=2,5$ V; $C_{Ni^{2+}}=100$ mg/L; $pH=2,5$; Orta bölme akış hızı= $0,145$ mL/s)

6.3. Farklı Reçine Kullanılarak Yapılan Deneylelerden Elde Edilen Sonuçlar

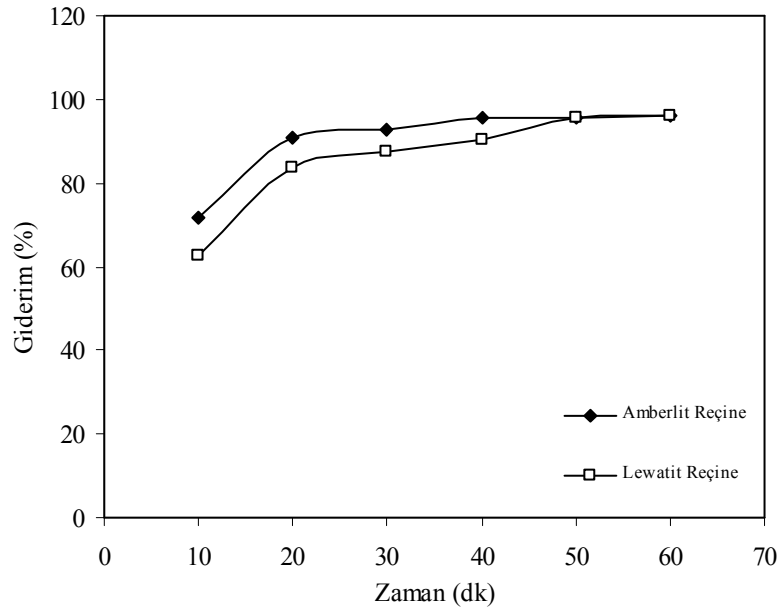
Bu bölümde, hibrit elektrodializ / iyon değişimi sistemine farklı bir reçine doldurularak yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar verilmektedir. Bakır model çözeltisi kullanılarak yapılan deneyden ($C_o=100$ mg/L; $E=2,5$ V; $pH=2,5$; $Q_ç=0,145$ mL/s; $T=15$ °C) elde edilen sonuçlar Çizelge 6.31.'de, nikel model çözeltisi kullanılarak yapılan deneyden ($C_o=100$ mg/L; $E=2,5$ V; $pH=2,5$; $Q_ç=0,145$ mL/s; $T=15$ °C) elde edilen sonuçlar Çizelge 6.32.'de verilmiştir. Ayrıca reçine tipinin giderime, akım verimine, enerji tüketimine ve molar akıya olan etkisi, aynı koşullarda daha önce yapılan çalışma sonuçları ile karşılaştırılarak Şekil 6.41.–48.'de gösterilmiştir.

Çizelge 6.31. Lewatit reçine için deney sonuçları ($E=2,5$ V; $C_{Cu^{2+}}=100$ mg/L; $pH=2,5$; Orta bölme akış hızı= $0,145$ mL/s; $T=15$ °C)

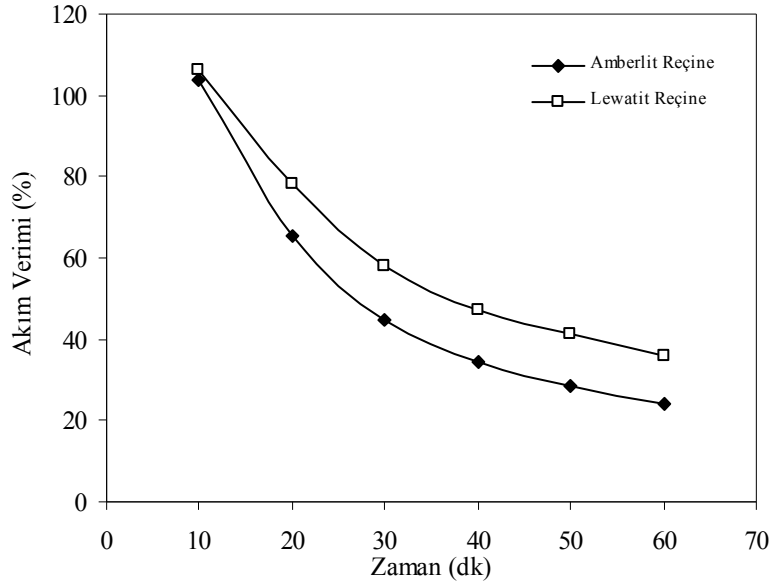
Zaman (dk)	Akım Şiddeti (mA)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Bakır Derişimi (mg/L)	Bakır Giderim Yüzdesi (%)	Molar Akı $\times 10^9$ (mol/cm ² s)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi $\times 10^3$ (kwh/L)
0	35,1	1,16	100,00	0,00	0	0,00	0,00
10	24,5	0,81	37,44	62,56	10,85	106,28	0,12
20	21,7	0,72	16,44	83,56	7,25	78,04	0,23
30	20,2	0,67	12,48	87,52	5,06	58,20	0,32
40	19,9	0,66	9,87	90,13	3,91	46,98	0,40
50	18,6	0,61	4,28	95,72	3,32	41,54	0,49
60	18,7	0,62	3,79	96,21	2,78	35,81	0,57

Çizelge 6.32. Lewatit reçine için deney sonuçları ($E=2,5$ V; $C_{Ni^{2+}}=100$ mg/L; $pH=2,5$; Orta bölme akış hızı= $0,145$ mL/s; $T=15$ °C)

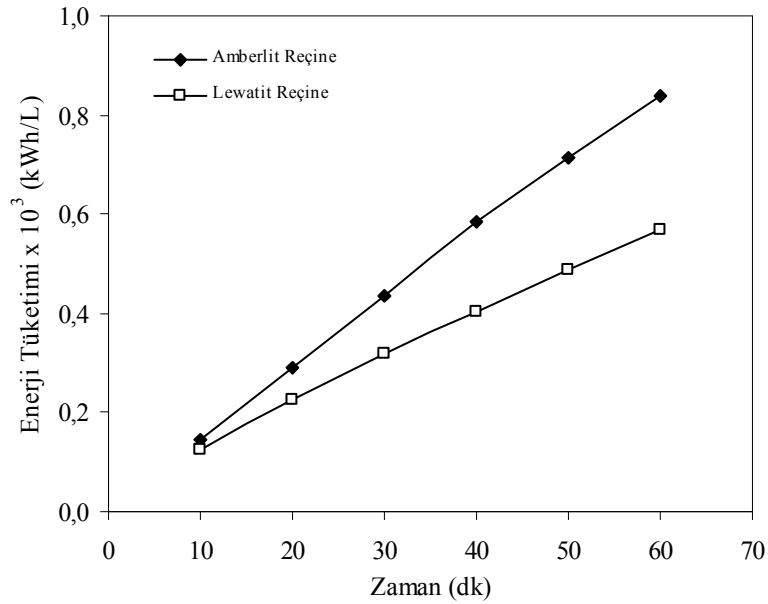
Zaman (dk)	Akım Şiddeti (mA)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Nikel Derişimi (mg/L)	Nikel Giderim Yüzdesi (%)	Molar Akı $\times 10^9$ (mol/cm ² s)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi $\times 10^3$ (kwh/L)
0	30,4	1,00	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	25,4	0,84	73,34	26,66	5,00	52,34	0,12
20	24,7	0,82	56,78	43,22	4,06	44,12	0,22
30	23,6	0,78	49,01	50,99	3,19	35,78	0,33
40	23,1	0,76	37,03	62,97	2,95	33,90	0,42
50	22,6	0,75	30,08	69,92	2,62	30,68	0,52
60	22,4	0,74	25,07	74,93	2,34	27,81	0,62



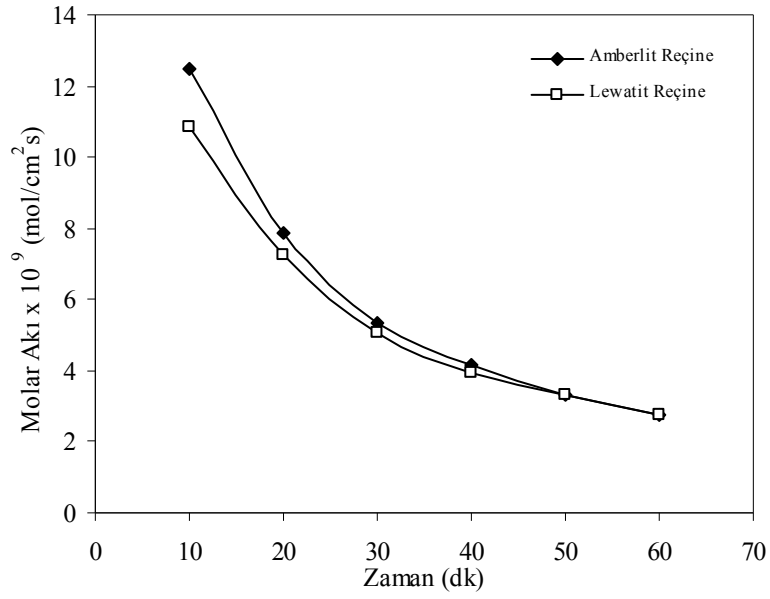
Şekil 6.41. Farklı reçine tipleri için zamana karşı Cu^{2+} giderim yüzdesi ($E=2,5$ V; $C_{Cu^{2+}}=100$ mg/L; $pH=2,5$; Orta bölme akış hızı= $0,145$ mL/s; $T=15$ °C)



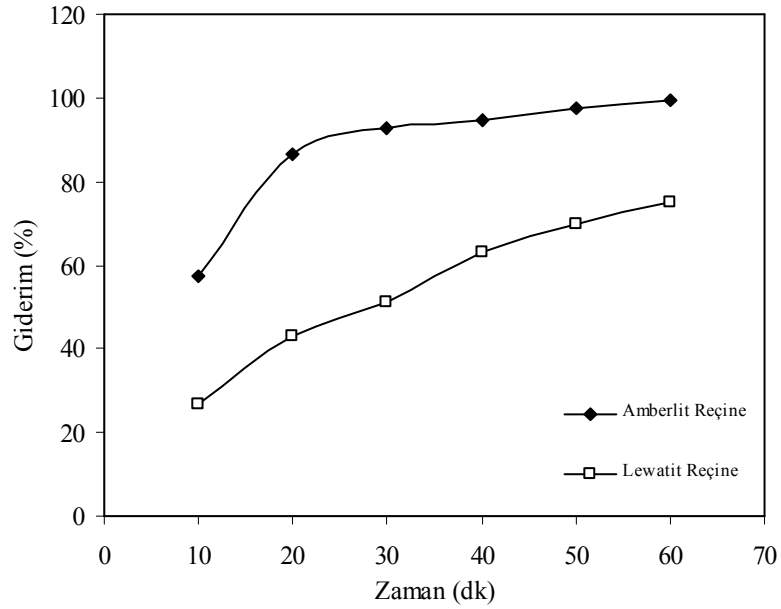
Şekil 6.42. Farklı reçine tipleri için zamana karşı akım verimi yüzdesi ($E=2,5$ V; $C_{Cu^{2+}}=100$ mg/L; $pH=2,5$; Orta bölme akış hızı= $0,145$ mL/s; $T=15$ °C)



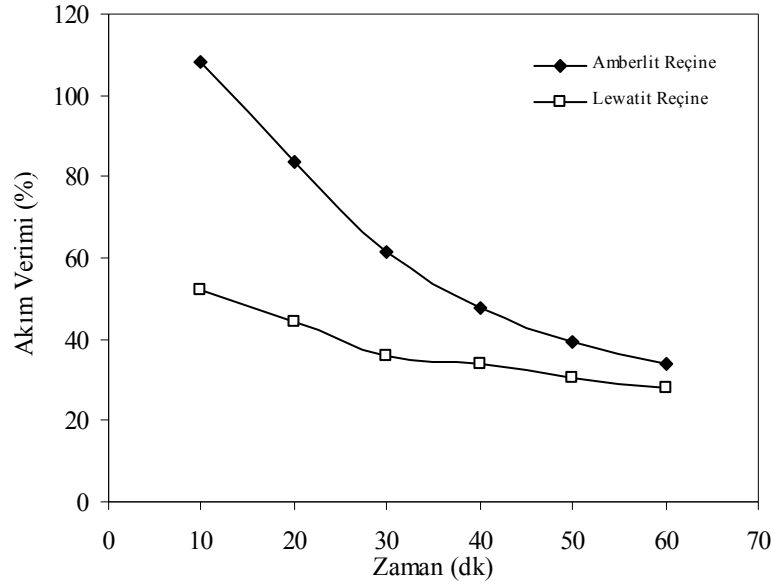
Şekil 6.43. Farklı reçine tipleri için zamana karşı enerji tüketimi ($E=2,5$ V; $C_{Cu^{2+}}=100$ mg/L; $pH=2,5$; Orta bölme akış hızı= $0,145$ mL/s; $T=15$ °C)



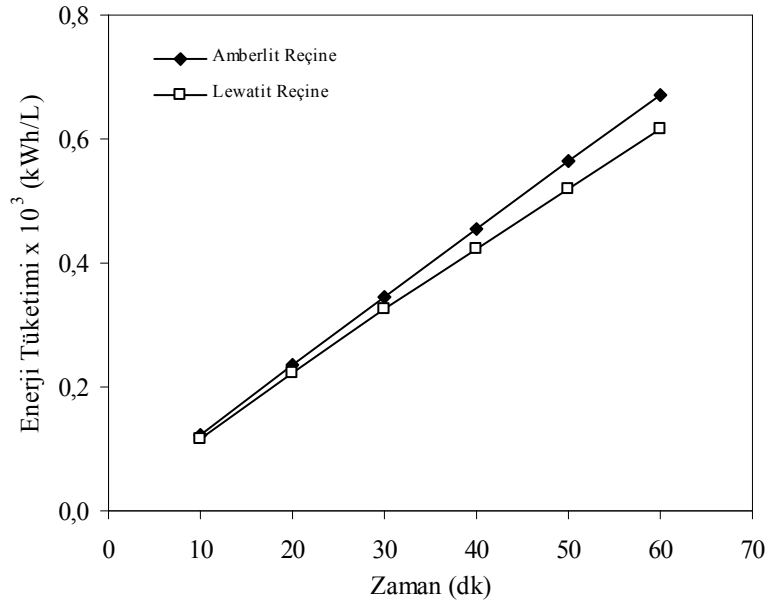
Şekil 6.44. Farklı reçine tipleri için zamana karşı molar akı ($E=2,5$ V; $C_{Cu^{2+}}=100$ mg/L; $pH=2,5$; Orta bölme akış hızı= $0,145$ mL/s; $T=15$ °C)



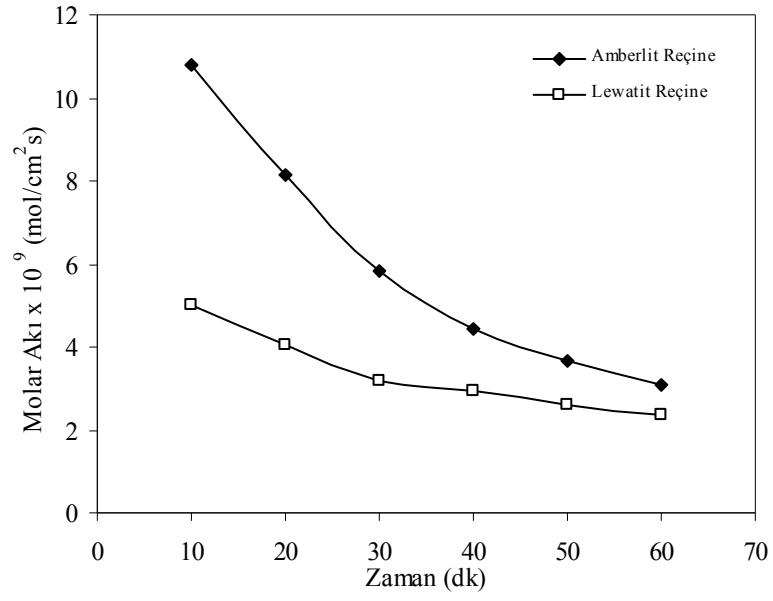
Şekil 6.45. Farklı reçine tipleri için zamana karşı Ni^{2+} giderim yüzdesi ($E=2,5$ V; $C_{Ni^{2+}}=100$ mg/L; $pH=2,5$; Orta bölme akış hızı= $0,145$ mL/s; $T=15$ °C)



Şekil 6.46. Farklı reçine tipleri için zamana karşı akım verimi yüzdesi ($E=2,5$ V; $C_{Ni^{2+}}=100$ mg/L; $pH=2,5$; Orta bölme akış hızı= $0,145$ mL/s; $T=15$ °C)



Şekil 6.47. Farklı reçine tipleri için zamana karşı enerji tüketimi ($E=2,5$ V; $C_{Ni^{2+}}=100$ mg/L; $pH=2,5$; Orta bölme akış hızı= $0,145$ mL/s; $T=15$ °C)



Şekil 6.48. Farklı reçine tipleri için zamana karşı molar akı ($E=2,5$ V; $C_{Ni^{2+}}=100$ mg/L; pH=2,5; Orta bölme akış hızı=0,145 mL/s; $T=15$ °C)

7. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada hibrit iyon değişimi/elektrodiyaliz yöntemi uygulanarak üç bölmeli bir hücrede kesikli geri dolaşımli olarak seyreltik çözeltilerinden Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının uzaklaştırılabilirliği araştırılmıştır. Deneylede zamana karşı orta bölmedeki metal iyonu derişim değışimleri 60 dakika boyunca izlenmiş ve değışkenlerin giderim, molar akı, akım verimi ve enerji tüketimi üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Deneysel çalışmaların birinci kısmında seçilen değışkenlerin Cu^{2+} giderimine etkisi incelenmiş, ikinci kısmında ise Ni^{2+} giderimi için benzer deneyler yapılmıştır. Ayrıca hem Cu^{2+} ve hem de Ni^{2+} giderimine reçine tipinin etkisini belirlemek amacıyla farklı bir reçine türü ile deneyler yapılmıştır. Cu^{2+} ve Ni^{2+} için elde edilen sonuçlar incelenen değışkenlere göre birlikte değerlendirilmiştir.

7.1. Uygulanan Gerilimin Etkisi

Gerilimin etkisinin incelendiğı deneylede genel olarak giderim üzerinde ilk 20 dakikada daha etkili olduğı daha sonra birbirine yakın eğilim gösterdiği görülmüştür (Şekil 6.1 ve 6.21). Hem bakır hem de nikel giderimi için artan gerilimle akım verimi azalmış ve enerji tüketimi artmıştır (Şekil 6.2-3 ve 6.22-23). Gerilimin dolayısıyla akımın artışı, anot ve katot bölmesine iyonların göçünü hızlandırırken aynı zamanda bu bölmelerde elektronötralliğı sağlamak için H_2 ve O_2 gazı çıkışı gibi elektrot tepkimeleri de artmaktadır. Bu da yüksek gerilimlerde akım veriminin azalmasına yol açmaktadır Akım verimi ve enerji tüketimi birlikte değerlendirildiğinde en uygun gerilim değeri 2,5 V olduğı görülmektedir. Çünkü elektrokimyasal arıtım işlemlerinde harcanan elektrik enerjisinin düşük olması ve hücreden geçen akımın büyük oranda arıtım işlemi için kullanılması istenir. Gerilimin artışı Ohm yasasına göre doğrudan hücreden geçen akımı ve dolayısıyla molar akıyı artırmaktadır. Ancak ortamda iyon değıştirici reçinenin varlığı bunun çok belirgin olarak gözlenmesini engellemektedir. Molar akı bakımından incelendiğinde farklı gerilim değeri için birbirine yakın sonuçlar elde edildiğı görülmektedir (Şekil 6.4 ve 6.24).

7.2. pH Değerinin Etkisi

100 mg/L' lik derişimde Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarını tamamen uzaklaştırmak için pH değerinin etkisinin incelendiği deneylerde pH değerindeki değişimin giderim ve molar akı üzerinde çok fazla etkili olmadığı görölmektedir (şekil 6.5 ve 6.25). Akım verimi ve enerji tüketimi açısından değerlendirildiğinde ise, pH=5,5' değerinin daha uygun olduğu görölmektedir (şekil 6.6-7 ve 6.26-27)

7.3. Başlangıç Derişiminin Etkisi

Farklı derişimde yapılan çalışmalarda derişimin artmasıyla Cu^{2+} için 50 mg/L değerinde daha düşük bir giderim elde edilirken 100, 200 ve 300 mg/L değerlerinde birbirine yakın sonuçlar elde edilmiştir (şekil 6.9). Ni^{2+} için ise derişimdeki değişimin giderim hızını çok fazla etkilemediği görölmektedir. giderim süresinde belirgin bir artış gözlenmemiştir (şekil 6.29). Her iki metal için de enerji tüketimi derişim farkından çok fazla etkilenmezken (şekil 6.11 ve 6.31), akım verimi ve molar akı artan derişimle belirgin olarak artmıştır (6.10-12 ve 6.30-32). Akım verimindeki artışın nedeni ortamda bulunan metal iyonu derişiminin artmasıyla akımın büyük aranda bu iyonlar tarafından taşınmasıdır. Molar akıdaki artış ise taşınımın büyük oranda yayınma mekanizması tarafından yürütöldüğünü göstermektedir..

7.4. Akış Hızının Etkisi

Akış hızının etkisini incelemek için 0,145; 0,313; 0,556 ve 0,769 mL/s akış hızı değerlerinde yürütölen deneylerde akış hızındaki değişimin giderim, akım verimi, enerji tüketimi ve molar akı üzerinde ilk 20 dakikadan sonra çok fazla etkili olmadığı görölmektedir. (şekil 6.13-16 ve 6.33-36). Buna göre akış hızının iyon değişimi mekanizması üzerinde daha etkili olduğu söylenebilir. Ancak pompalama maliyetleri dikkate alındığında 0,145 mL/s hızında çalışmak daha uygundur. Bununla beraber daha yüksek derişimlerde düşük akış hızlarında daha uzun sürede giderim gerçekleşebilir. Akış hızı hücre geometrisi ve besleme derişimi ile birlikte düşünölerken optimize edilmelidir (Smara, 2005).

7.5. Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklığın etkisini görmek amacıyla 15, 25 ve 35 °C sıcaklıkta yapılan deneylerde sıcaklığın artmasıyla giderim hızında ve molar akıda belirgin bir farklılık gözlenmemiştir (Şekil 6.17, 6.20 ve 6.37, 6.40). Ancak sıcaklığın artması ile akım veriminin arttığı ve enerji tüketiminin azaldığı görülmektedir (Şekil 6.18-19 ve 6.38-39). Sıcaklığın artışı aynı zamanda yığın dirençlerini de azaltır. Her bir °C sıcaklık artışı için iyon değişim membranlarının elektriksel direnci yaklaşık olarak %1-1,8 oranında ve çözelti dirençleri ise yaklaşık %2 oranında azalır.

7.6. Reçine Türünün Etkisi

Reçine türü incelenen metaller için farklı sonuçlar vermiştir. Deney sonuçlarına göre akım verimi ve enerji tüketimi bakımından Lewatit reçine Cu^{2+} giderimi için daha uygun iken (Şekil 6.41-44), Ni^{2+} giderimi için Amberlit reçine özellikle yüksek giderimin yanında molar akı ve akım veriminin yüksekliği nedeniyle tercih edilebilir (Şekil 6.45-48).

Bu tür çalışmalarda reçinedeki çapraz bağ sayısının fazla olması daha uygundur. Çapraz bağ oranının yüksek oluşu şişme etkilerini en aza indirir. Böylece iyon değişim bölgesindeki basınç düşüşü değişiklikleri, iyonik hareketlilikteki değişimler ve reçinenin sabit yükündeki değişimlere bağlı olan hücre direncindeki değişiklikler azalır.

Hücrede bulunan iyon değiştirici reçine belirgin bir şekilde işlemin performansını arttırmıştır. Bu işlem endüstriyel atıklarda bulunan düşük derişimlerdeki metal kirliliğini gidermek için geliştirilebilir.

Madde X. 8. EK AÇIKLAMALAR

Madde XI. ÖRNEK HESAPLAMALAR

Yüzde giderim

Çizelge 6.1.' den alınan 100 mg/L derişimindeki bakır çözeltilisi için 2,5 V gerilim uygulandığında 60 dakikalık işlem sonucunda % giderim (5.8) eşitliği kullanılarak aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Giderim} = \frac{(C_o - C)}{C_o} \times 100$$

$$\% \text{ Giderim} = \frac{(100 - 3,92)}{100} \times 100$$

$$\% \text{ Giderim} = 96,08$$

Akım verimi

Çizelge 6.1.' den alınan 100 mg/L derişimindeki bakır çözeltilisi için 2,5 V gerilim uygulandığında 60 dakikalık işlem sonucunda akım verimi (5.9) eşitliği kullanılarak aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$\eta = \frac{V \Delta C F}{n i S t}$$

$$\Delta C = \frac{(100 - 3,92) \text{ mg} / L}{31,78 \text{ g} / \text{eş g}} \cdot \frac{1 \text{ g}}{10^3 \text{ mg}} = 3,03 \cdot 10^{-3} \text{ eş g} / L$$

Elektrodiyaliz deneylerinde zamanla çözeltildeki iyon derişiminin azalması sonucunda özellikle seyreltik bölmedeki (orta bölme) direnç artar ve Ohm yasasına göre ($I=E/R$) hücreden geçen akım yoğunluğu başlangıç değerine göre azalır. Bu yüzden akım verimi ve enerji tüketimi hesaplamalarında daha doğru sonuç elde edebilmek için,

hesaplama yapılan zamana kadar hücreden geçen akım yoğunluğu değerlerinin ortalaması alınmıştır.

60 dakikalık işlem süresi boyunca hücreden geçen akım yoğunluğu değerlerinin ortalaması $i_{ort} = 1,11 \text{ mA/cm}^2$ dir.

$$\eta = \frac{0,1L.3,03.10^{-3} \text{ eşg/L} . 96500 \text{ As/eşg}}{1,11.10^{-3} \text{ A/cm}^2 . 30,25 \text{ cm}^2 . 60 \text{ dk} . (60 \text{ s/1dk})} . 100$$

$$\eta = \% 24,15$$

Enerji tüketimi

Çizelge 6.1' den alınan 100 mg/L derişimindeki bakır çözeltisi için 2,5 V gerilim uygulandığında 60 dakikalık işlem sonucunda enerji tüketimi (5.10) eşitliği kullanılarak aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$\text{Enerji tüketimi} = \frac{E I S t}{V}$$

$$\text{Enerji tüketimi} = \frac{2,5V . 1,11.10^{-3} \text{ A/cm}^2 . 30,25 \text{ cm}^2 . 60\text{dk} . (1 \text{ h} / 60 \text{ dk})}{0,1L} \cdot \frac{1 \text{ kw}}{10^3 \text{ w}}$$

$$\text{Enerji tüketimi} = 0,84 \times 10^{-3} \text{ kwh/L}$$

Molar akı

Çizelge 6.1' den alınan 100 mg/L derişimindeki bakır çözeltisi için 2,5 V gerilim uygulandığında 60 dakikalık işlem sonucunda enerji tüketimi (5.11) eşitliği kullanılarak aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$N_i (\text{mol/cm}^2 \text{ s}) = \frac{V \Delta C}{S \Delta t}$$

$$N_i (\text{mol/cm}^2 \text{ s}) = \frac{0,1L.3,03.10^{-3} \text{ mol/L}}{30,25 \text{ cm}^2 . 60\text{dk} . (60 \text{ s/1dk})}$$

9. KAYNAKLAR DİZİNİ

- Aydın, M.E. ve Yıldız, S., 2004, Konya ana tahliye kanalında ağır metal kirliliğinin İcp-Aes tekniği ile incelenmesi, 1. Ulusal Çevre Kongresi, 259-265.
- Bektaş, T. E., 2005, İyon değişimi yöntemi ile sulu çözeltiden bor giderimi üzerine etki eden parametrelerin incelenmesi, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 121 s.
- Beyazıt, N. ve Peker, İ., 1998, Atıksularda ağır metal kirliliği ve giderim yöntemleri, Kayseri 1. Atıksu Sempozyumu Bildiri Kitabı, 209-215.
- Bouhidel, K.E. and Lakehal, A., 2006, Influence of voltage and flow rate on electrodeionization (EDI) process efficiency, Desalination 193 (1-3): 411-421.
- Brett, C.M.A., Brett, A.M.O., 1993, Electrochemistry Principles, Methods and Applications, Oxford University Press, Oxford, 427 p.
- Bridger, N.J., Jones, C.P. and Neville, M.D., 1991, Electrochemical ion exchange, J. Chem. Tech. Biotechnol., 50, 469-481.
- Chen, G., 2004, Electrochemical technologies in waste water treatment, Separation and Purification Technology, 38, 11-41.
- Elik, A. ve Akçay, M., 2000, Sivas kenti'nde ağır metal kirliliğinin yerel ve zamansal değişimi, Turkish Journal of Veterinary & Animal Sciences Tübitak, 24, 15-24.
- Greig, J.A., 1996, Ion Exchange Developments and Applications, Proceedings of EIX '96, The NutraSweet Kelco Company, UK.
- Grimm, J., Bessarobov, D. and Sanderson, R., 1998, Review of electro-assisted methods for water purification, Desalination, 115, 285-294.
- Gündüz, T., 1994, Çevre sorunları, A.Ü. Fen Fak. Kimya Bölümü Yayınları, Ankara, 200 s.
- Güngör, R., 2005, Tekstil, cildimiz ve Sağlık, Online Kozmetoloji Dergisi, cilt 4, sayı 1.
- Harland, C.E., 1994, Ion exchange: theory and practice, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 285 p.
- Humphrey, J.L., Keller, G.E., 1997, Membrane Processes, Separation Process Technology, McGraw-Hill Companies, New York, 408 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Juaraz-Islas, F., Carrillo-Romo, F. And Roman-Moguel, G., 1999, Metals separation by the joint process of facilitated transport and electro dialysis, employing a liquid membrane compound by D2EHPA-kerosene-formamide, Canadian Metallurgical Quarterly, 38 (3), 187-192.
- Kalay, M., Koyuncu, C.E. ve Dönmez, A.E., 2004, Mersin körfezi'nden yakalanan *sparus aurata* ve *mullus barbatus*'un kas ve karaciğer dokularındaki kadmiyum düzeylerinin karşılaştırılması, Çev-Kor Ekoloji Dergisi, 52, 23-27.
- Koparal, A.S., 1996, Nitratın Sudan Elektrokimyasal Yöntemlerle Uzaklaştırılması, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 180 s.
- Köleli, N. ve Kantar, Ç., 2005, Fosfat kayası, fosforik asit ve fosforlu gübrelerdeki toksik ağır metal (Cd, Pb, Ni, As) konsantrasyonu, Çev-Kor Ekoloji Dergisi, 55, 1-5.
- Mahmoud, A., Muhr, L., Vasiluk, S., Aleynikoff, A. And Lapique, F., 2003, Investigation of transport phenomena in a hybrid ion Exchange-electrodialysis system for the removal of copper ions, Journal of Applied Electrochemistry, 33, 875-884.
- Mohammadi, T., Moheb, A., Sadrzadeh and M., Razmi, A., 2004, Separation of copper ions by electro dialysis using Taguchi experimental design, Desalination, 169, 21-31.
- Orhan, G., Arslan, C., Bombach, H. and Stelter, M., 2002, Nickel recovery from the rinse waters of plating baths, Hyrometallurgy, 65, 1-8.
- Orhun, Ö., 1997, Zeolitlerde iyon değişimi, Anadolu Üniversitesi Yayınları No:989, Eskişehir, 53 s.
- Öbek, E., Tatar, Ş.Y., Hasar, H., Arslan, E.I. ve İpek, Ü., 2004, Kentsel ve endüstriyel atıksu arıtma tesisi arıtma çamurlarındaki ağır metal düzeylerinin değerlendirilmesi, Fırat Üniversitesi, Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 16(1), 31-38.
- Paidar, M., I. Rousar, and K. Bouzek, 1999, Electrochemical Removal of Nitrate Ions in Waste Solutions After Regeneration of Ion Exchange Columns, J. Applied Electrochemistry, 29, 612.
- Parulekar, S.J., 1998, Optimal current and voltage trajectories for minimum energy consumption in batch electro dialysis, J. Memb. Sci., 148, 91-103.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Scott, K., 1994, Membrane Materials, Transport and Electrodialysis, An Intensive Course on Electrochemical Process Engineering, The University of Newcastle Upon Tyne, UK.
- Scott, K., 1995, Electrochemical Processes for Clean Technology, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 308 p.
- Scott, K., 1996, Overview of The Application of Synthetic Membrane Processes, Industrial Membran Separation Technology, K. Scott and R. Hughes (Eds), Blackie and Academic Professional, Chapman and Hall, Glasgow, 8-32.
- Scott, K., 1996, Ion exchange and charge driven processes, Industrial Membran Separation Technology, K. Scott and R. Hughes (Eds), Blackie and Academic Professional, Chapman and Hall, Glasgow, 208-211.
- Seader, J.D. and Henley, E.J., 1998, Separation process principles, John Wiley&Sons, Inc. , New York, 886 p.
- Smara, A., Delimi, R., Poinsignon, C. and Sandeaux, J., 2005, Electroextraction of heavy metals from diluted solutions by a process combining ion-exchange resins and membranes, Sep. Pur. Technol., 44, 271-277.
- Song, J.H., Yeon, K.H. and Moon, S.H., 2004, Transport characteristics of Co^{2+} through an ion exchange textile in a continuous electrodeionization (CEDI) system under electro-regeneration, Separation Science and Technology, 39, 3601-3619.
- Spoor, P.B., ter Veen, W.R. and Janssen, L.J.J., 2001, Electrodeionization I: Migration of nickel ions absorbed in a rigid, macroporous cation-exchangeresin, Journal of Applied Electrochemistry, 32, 369-377.
- Spoor, P.B., Koene, L. and Janssen, L.J.J., 2002, Potential and concentration gradients in a hybrid ion-exchange/electrodialysis cell, Journal of Applied Electrochemistry, 31, 523-530.
- Spoor, P.B., Grabovska, L., Koene, L., Janssen, L.J.J. and 2002, Pilot scale deionization of a galvanic solution using a hybrid ion-exchange/electrodialysis system, Chemical Engineering Journal, 89, 193-202.
- Strathmann, H., 1994, Electrodialytic membrane processes and their practical application, Studies in Environmental Science 59 Environmental Oriented Electrochemistry, C.A.C. Sequeira (Ed.), Elsevier Science, Amsterdam, 495-533.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Uygun, R.D., 2003, Demir ve alüminyum elektrotlar kullanılarak tekstil boyalarının elektrokoagülasyon ile arıtımı, Yüksek lisans tezi, Gebze Yüksek Teknoloji ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 122 s.

van Erkel, J., Bisselink, R.J.M.,2004, Regeneration of bonding agent by electrodialysis with monopolar and bipolar membranes, TNO Environment, Energy AND Process Innovation.

Vasilyuk, S.L., Maltseva, T.V. and Beltakov, V.N., 2004, Influence of water hardness on removal of copper ions by ion-exchange assisted electrodialysis, Desalination, 162, 249-254.

Walsh, F.C., 1993, A first course in electrochemical engineering, The electrosynthesis Co. Inc., NewYork, 341 p.

<http://www.es.anl.gov>, 2006.

Yamaç, S.,2002, Removal of boron from wastewater of geothermal power plant by ion exchange, M.S. Thesis, Ege University Graduate School of Natural and Applied Sciences, 90 p.

Yarsan, E., Bilgili, A. ve Türel, İ., 2000, Van Gölü'nden toplanan midye (*Unio stevenianus Krynicky*) örneklerindeki ağır metal düzeyleri, Turkish Journal of Veterinary & Animal Sciences Tübitak, 24, 93-96.