

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAKIR ELEKTROLİTTEN ELEKTROLİZ
YÖNTEMİ İLE ARSENİK GİDERİLMESİ

Yüksek Kimya Müh. Ömer KÜÇÜKNANE

79148

F.B.E Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında
hazırlanan

DOKTORA TEZİ



79148

Tez Savunma Tarihi

: 13 Mart 1998

Tez Danışmanı

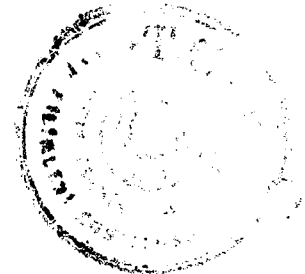
: Prof. Dr. Ferruh ERTÜRK (Y.T.Ü)

Jüri Üyeleri

: Prof. Dr. Adnan AYDIN (M.Ü.)

: Prof. Dr. M. Ali GÜRKAYNAK (İ.Ü.)

İSTANBUL , Mart 1998



İÇİNDEKİLER

SEMBOL LİSTESİ	VII
ŞEKİL LİSTESİ	VIII
TABLO LİSTESİ	XI
TEŞEKKÜR	XIII
ÖZET	XIV
ABSTRACT	XV
LİTERATÜR TARAMASI	XVI

1. GİRİŞ.....	1
---------------	---

2. ATIK SULARIN ELEKTROKİMYASAL ARITIMI.....	3
--	---

2.1 Elektrolitik Oksidasyon ve İndirgeme Teknolojisi.....	7
---	---

2.1.1 Geri Dönüşümlü Oksidasyon - İndirgeme İşlemleri.....	8
--	---

2.1.2 Geri Dönüşümsüz Oksidasyon - İndirgeme İşlemleri.....	8
---	---

2.1.2.1 Elektrolitik İndirgeme	9
--------------------------------------	---

2.1.2.2 İrreversibil Elektroliz Hızına Etki Eden Faktörler.....	10
---	----

2.1.2.2.1 Elektrod Potansiyeli ve Depolarizan Hızı	10
--	----

2.1.2.2.2 Elektrot Maddesinin Türü	12
--	----

2.1.2.2.3 Elektrod Maddesinin Fiziksel Halinin Etkisi.....	12
--	----

2.1.2.2.4 Depolarizanın Konsantrasyonu	13
--	----

2.1.2.2.5 Sıcaklık	13
--------------------------	----

2.1.2.2.6 Katalizörlerin Etkisi.....	13
--------------------------------------	----

2.1.2.2.7 Ortamın Asid veya Alkali Oluşu.....	14
---	----

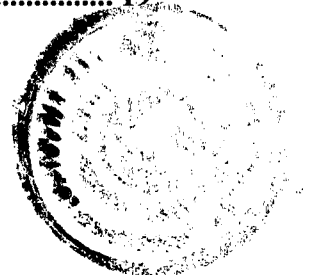
2.1.3 Elektrolitik Redüksiyonun Uygulanması.....	14
--	----

2.1.4 Elektrolitik Oksidasyon	15
-------------------------------------	----

2.1.5 Elektrolitik Oksidasyonun Uygulanması.....	16
--	----

2.2 Elektrokimyasal Gerilim Sırası.....	17
---	----

2.3 Standart - Hidrogen elektrodu ve normal potansiyeller.....	19
--	----



2.4	Konsantasyon ile normal potansiyel arasındaki münasebet	22
2.5	Aşırı Gerilim	23
2.6	Oksidoredüksiyon	23
2.7	Bir Elektrolitin Ayrılma Gerilimi	23
2.8	İyonların Ayrılma (deşarj) Geriliminin Tayini	27
2.9	Polarizasyon ve Aşırı Gerilim.....	28
2.10	İletkenlik Üzerine Etki Eden Etkenler	30
2.10.1	İletkenlik Üzerine Konsantrasyonun Etkisi.....	30
2.10.1.1	Kondüktivite'nin Konsantrasyonla Değişmesi:	30
2.10.1.2	Molar Kondüktivitenin Konsantrasyonla Değişmesi:	31
2.10.2	İletkenlik Üzerine Sıcaklığın Etkisi.....	33
2.10.3	Çözücünün İletkenlik Üzerine Etkisi.....	34
2.10.4	İyonik Kondüktivite - İyonların Mobiliteleri	36
2.11	Elektrolizde Elektrod Kinetiği	38
2.11.1	Reversibil Elektrod Potansiyellerinin Kinetiği	38
2.11.2	Akım şiddeti-Potansiyel Arasındaki Genel Bağntı	44
2.11.3	Aktivasyon Aşırı Gerilimin Elektrod Kinetiği	46
2.11.3.1	Alçak aşırı gerilim.....	49
2.11.3.2	Yüksek aşırı gerilim	49
2.11.4	Aktivasyon Aşırı Gerilimi ve Sebepleri	53
2.11.4.1	Elektrod Malzemesinin ve Yüzey Halinin Etkisi.....	54
2.11.4.2	Kolloidlerin Etkisi	55
2.11.4.3	Sıcaklığın Etkisi	55
2.11.4.4	Akım Yoğunluğunun Etkisi.....	55
2.11.4.5	pH nin Etkisi	58
2.11.4.6	Çözücünün Etkisi.....	58
2.11.4.7	Zehirlerin Etkisi	59

3. ELEKTROLİTİK BAKIR TEKNOLOJİSİ VE ELEKTROLİTİNİN ARITILMASI	60
3.1 Elektrolitin Elektrokimyasal Rafinasyonu	67
3.2 İyonların Elektroliz Yolu İle Müşterek Ayrılması	68
3.3 Elektrolitten Arsenik Giderilmesi.....	69
3.4 Konsantrasyon Polarizasyonu ve Hızlı Elektroliz.....	74
3.4.1 Limit Difüzyon Akımı	76
3.4.2 Difüzyon Tabakasının Kalınlığı	77
3.4.3 Konsantrasyon Aşırı Gerilimi ile Akım Şiddeti Arasındaki Bağınıt.....	78
3.4.4 Hızlı Reaksiyon ve Arsenik Giderilmesi.....	80
4. ELEKTROLİT ARITIMI, ARSENİK ELEKTROLİZİ DENEYLERİ.....	82
4.1 Arsenik Elektrolizi Laboratuvarı Çalışmaları	83
4.1.1 Laboratuvar Deneyi - 1	83
4.1.2 Laboratuvar Deneyi - 2.....	84
4.1.3 Laboratuvar Deneyi - 3.....	85
4.1.4 Laboratuvar Deneyi - 4.....	87
4.1.5 Laboratuvar Deneyi - 5.....	88
4.2 Laboratuvar Deneyi - 6 Metal İyonlarının Evaporasyonla Sülfatları Halinde Kristallendirilmesi	89
4.3 Reçine Sistemi ile Elektrolit Arıtımı	91
4.4 Elektrolit Arıtımı Arsenik Elektrolizi Pilot Tesis Çalışmaları.....	93
4.4.1 Pilot Tesis Elektrolit Arsenik Elektrolizi Deneyleri	94
4.4.1.1 Pilot Deneyi - 1.....	94
4.4.1.2 Pilot Deneyi - 2.....	94
4.4.1.3 Pilot Deneyi - 3.....	97
4.4.1.4 Pilot Deneyi - 4.....	99



4.4.1.5	Pilot Deneyi - 5.....	100
4.4.1.6	Pilot Deneyi - 6.....	103
4.4.1.7	Pilot Deneyi - 7.....	105

5. LABORATUVAR VE PİLOT TESİS DENEY SONUÇLARI

DEĞERLENDİRMESİ..... 108

5.1 Bakır Elektrolitten Arsenik Ayırma Proseslerinin Hızlı Elektroliz Prosesi ile Mukayesesi..... 110

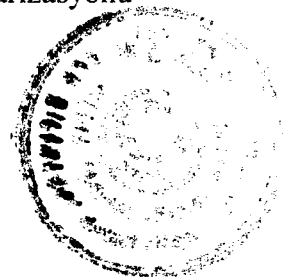
5.2 Genel Sonuçlar ve Öneriler111

KAYNAKLAR 113



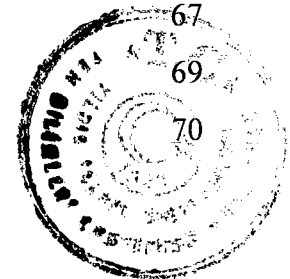
SEMBOL LİSTESİ

KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
AKM	: Askıda Katkı Madde Miktarı
NH ₄ -N	: Amonyum Azotu
NO ₂ -N	: Nitrit Azotu
Pb	: Kurşun
Cd	: Kadmiyum
Cu	: Bakır
Ni	: Nikel
Hg	: Civa
Ag	: Gümüş
Zn	: Çinko
Sn	: Kalay
Q	: Elektrik yükü Coulomb
n _e	: Elektrokimyasal değerlik
A	: Elementin iyon tartısı
F	: Faraday = 96500 Coulomb
m	: Ayrılan maddenin gram miktarı
t	: Zaman
I	: Akım şiddeti
e	: Elektrik yük = 1.6028×10^{-19} coulomb
j	: Akım yoğunluğu
E ₀	: Normal elektrot potansiyeli
E	: Ölçülen redoks potansiyeli
n	: Redoks olayında yer değiştiren elektron sayısı
R	: Gaz sabiti
T	: Mutlak sıcaklık
a	: İyonların çözeltideki aktiviteleri
C _{oks} , C _{red}	: Ohmik, konsantrasyon, aktivasyon polarizasyonu
Ed	: Ayrılma gerilimi

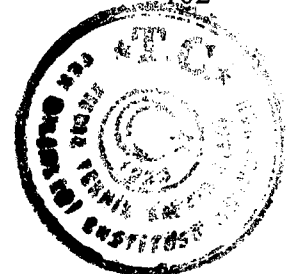


ŞEKİL LİSTESİ

ŞEKİL 2.1	Metal İyonları İhtiva Eden Atığın Tipik Katot Polarizasyon Eğrisi	4
ŞEKİL 2.2	Akışkan Yatak Elektroliz Hücresi	5
ŞEKİL 2.3	ECO Elektroliz Hücresi	5
ŞEKİL 2.4	ENVIRO Elektroliz Hücresi	6
ŞEKİL 2.5	Elektrolitik Redüksiyonda Katod Potansiyeli ile Akım Yoğunluğu	11
ŞEKİL 2.6	Elektron Akışı	18
ŞEKİL 2.7	Ayrılma Gerilimi	24
ŞEKİL 2.8	Bir İyonun Ayrılma Gerilimini Ölçmek İçin Montaj	27
ŞEKİL 2.9	Elektrolitlerin Kondüktiviteilerinin Konsantrasyonla Değişmesi	30
ŞEKİL 2.10	Çeşitli Elektrolitlerin Molar Kondüktiviteilerinin Konsantrasyonun Kare Köküyle Değişmesi	32
ŞEKİL 2.11	291/K De 1:1 Değerlikli Tuzların Suda Molar Kondüktiviteilerinin $\sqrt{c}$ ile Değişmesi	33
ŞEKİL 2.12	İletkenliğe İyon Hızlarının Etkisi	37
ŞEKİL 2.13	Dengenin Hızla Oluştugu $M \leftrightarrow M^+ + E$ Sistemi İçin Akım-Gerilim İlişkisi	39
ŞEKİL 2.14	Yavaş ya da İrreversibil Bir Sistemde Akım-Gerilim İlişkisi.	39
ŞEKİL 2.15	Reaksiyon Koordinatı Diyagramı	39
ŞEKİL 2.16	Reaksiyon Ko-Ordinatı Diyagramı	40
ŞEKİL 2.17	Akım-Aşırı Gerilim Eğrileri.	48
ŞEKİL 2.18	Akım Yoğunluğu - Aşırı Gerilim Değişmesi.	52
ŞEKİL 2.19	Tafel Denkleminin Grafiği	58
ŞEKİL 3.1	Bakır Elektrolitlenmesinin Genel Akım Şeması	62
ŞEKİL 3.2	CMSA'nın Orjinal Proses Akım Şeması.	63
ŞEKİL 3.3	CMSA'nın Elektrolitteki Arsenik ve Nikel Konsantrasyonları	64
ŞEKİL 3.4	Bakır Elektrolit Arıtma Prosesi	67
ŞEKİL 3.5	Metallerin Birlikte Çökmesinde Akım-Gerilim Eğrileri.	69
ŞEKİL 3.6	Elektroliz Hücresinde Cu ve As Konsantrasyon Değişimi	70



ŞEKİL 3.7	Elektroliz Hücresinde Sb ve Bi Konsantrasyon Değişimi.	71
ŞEKİL 3.8.	Elektrolit Arıtımında AsH ₃ (Arsin) Gazının Bakır Konsantrasyonu ve Katod Potansiyeline Göre Emisyonu.	72
ŞEKİL 3.9.	Elektrolit Sirkülasyon Debisinin Arsin (AsH ₃) Emisyonuna Etkisi	73
ŞEKİL 3.10	Elektrolitten Bakır Gidermede Elektrolit Sıcaklıklarının Arsin(AsH ₃) Emisyonuna Etkileri. Bakır Konsantrasyonu 0,9 ± 0.1 G/Lt	73
ŞEKİL 3.11	Konsantrasyon Elektroda Olan Uzaklık Arasındaki Bağını	74
ŞEKİL 3.12	Difüzyon Akımının Konsantrasyon Polarizasyonu ile Değişmesi.	80
ŞEKİL 4.1	Elektroliz Cihaz Şeması	82
ŞEKİL 4.2	Laboratuvar Deneyi -1 Deneyinde Arseniğin Konsantrasyon, Azalma Hızı ve Verimin Zamanla Değişimi	84
ŞEKİL 4.3	Laboratuvar Deneyi -2 Deneyinde Arseniğin Konsantrasyon, Azalma Hızı ve Verimin Zamanla Değişimi	85
ŞEKİL 4.4	Laboratuvar Deneyi -3 Deneyinde Arseniğin Konsantrasyon, Azalma Hızı ve Verimin Zamanla Değişimi	86
ŞEKİL 4.5	Laboratuvar Deneyi -4 Deneyinde Arseniğin Konsantrasyon, Azalma Hızı ve Verimin Zamanla Değişimi	87
ŞEKİL 4.6	Laboratuvar Deneyi -5 Deneyinde Arseniğin Konsantrasyon, Azalma Hızı ve Verimin Zamanla Değişimi	88
ŞEKİL 4.7	Elektrolit Evaporasyonu ve İyon Konsantrasyon Değişimi	91
ŞEKİL 4.8	Elektrolit Arıtma Pilot Tesisinin Şematik Görünüşü	93
ŞEKİL 4.9	Pilot Deneyi-2 Arsenik Konsantrasyonu, Arsenik Azalma Hızı, Arsenik Verimi ve Arsin Gazı Çıkışının Değişimi	96
ŞEKİL 4.10	Pilot Deneyi-3 Arsenik Konsantrasyonu, Arsenik Azalma Hızı, Arsenik Verimi ve Arsin Gazı Çıkışının Değişimi	98
ŞEKİL 4.11	Pilot Deneyi-4 Arsenik Konsantrasyonu, Arsenik Azalma Hızı, Arsenik Verimi ve Arsin Gazı Çıkışının Değişimi	100
ŞEKİL 4.12	Pilot Deneyi-5 Arsenik Konsantrasyonu, Arsenik Azalma Hızı, Arsenik Verimi ve Arsin Gazı Çıkışının Değişimi	102

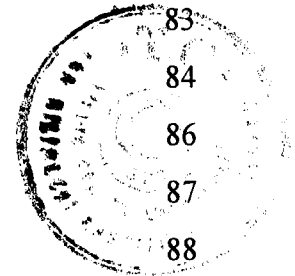


ŞEKİL 4.13	Pilot Deneyi-6 Arsenik Konsantrasyonu, Arsenik Azalma Hızı, Arsenik Verimi ve Arsin Gazı Çıkışının Değişimi	104
ŞEKİL 4.14	Pilot Deneyi-7 Arsenik Konsantrasyonu, Arsenik Azalma Hızı, Arsenik Verimi ve Arsin Gazı Çıkışının Değişimi	107

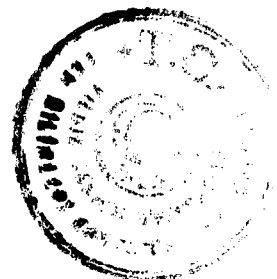


TABLO LİSTESİ

TABLO 2.1	Atık Sularda Müsade Edilen pH=8 de Hidroksit Çökmesi ve Metal Konsantrasyonarı ile Kalan Metal Konsantrasyonarı	3
TABLO 2.2	Metal Sanayii Atık Su Kirletici Limitleri	3
TABLO 2.3	ENVIRO Elektroliz Hücresinin Uygulamaları	7
TABLO 2.4	25°C'deki Standart Elektrot Potansiyelleri	21
TABLO 2.5	1 N Çözeltilerde Ayrılma Gerilimleri (Pt ELEKTRODLAR)	26
TABLO 2.6	Sulu Çözeltilerde 298.15 K de Değişik Konsantrasyonlarda Molar Kodüktiviter Λ ($\Omega^{-1} \text{ CM}^2 \text{ MOL}^{-1}$). Ω^{-1}	31
TABLO 2.7	298,16 K de Çeşitli Çözücülerde Bazı Elektrolitlerin Limit Molar Kondüktiviteri ($\Omega^{-1} \text{ CM}^2 \text{ MOL}^{-1}$)	34
TABLO 2.8	Çözücülerin Dielektrik Sabitleri İle Disosyasyon Güçleri Arasındaki Bağntı	35
TABLO 2.9	Molar İletkenliğe Viskositenin Etkisi	35
TABLO 2.10	1 N H ₂ SO ₄ Çözeltisinde Çeşitli Metal Katodların Hidrojen İçin Aşırı Gerilimleri(Volt.)	54
TABLO 2.11	Metal İyonlarının Sıcaklığa Bağlı Olarak Aşırı Gerilimleri	55
TABLO 2.12	Değişik Metaller Üzerinde Hidrojenin Katodik Çıkışında TAFEL Denklemindeki A ve B Sabitlerinin Değerleri, T = 20 ± 2 C.	56
TABLO 2.13	Hidrojen İyonunun Deşarj İşlemindeki Karakteristikleri	57
TABLO 3.1	Yıllık Ortalama Analiz Değerleri	60
TABLO 3.2	Nikel Sülfatın ve Kalsiyum Sülfatın Sudaki Çözünürlüğü	65
TABLO 3.3	Arsenik Tuzlarının Çözünürlük Çarpımları	66
TABLO 3.4	Elektrokimyasal Reaksiyonlar Ve Standart Potansiyelleri	67
TABLO 4.1	Standart Elektrod Potansiyelleri	82
TABLO 4.2	Laboratuvar Deneyi -1 Parametre ve Sonçları	83
TABLO 4.3	Laboratuvar Deneyi - 2 Parametre ve Sonçları	84
TABLO 4.4	Laboratuvar Deneyi - 3 Parametre ve Sonçları	86
TABLO 4.5	Laboratuvar Deneyi - 4 Parametre ve Sonçları	87
TABLO 4.6	Laboratuvar Deneyi - 5 Parametre ve Sonçları	88



TABLO 4.7	Arsenik amurunun Kimyasal Analizi	89
TABLO 4.8	Laboratuvar Deneyi -6 Elektrolit ve Safsızlıkların Giderilmesi	90
TABLO 4.9	Atıkların Düzenli Depo Tesislerine Depolanabilme Kriterleri	92
TABLO 4.10	Pilot Deneyi 2 Parametre Ve Sonuçları	95
TABLO 4.11	Pilot Deneyi 3 Parametre Ve Sonuçları	97
TABLO 4.12	Pilot Deneyi-4 Parametre Ve Sonuçları	99
TABLO 4.13	Pilot Deneyi-5 Parametre Ve Sonuçları	101
TABLO 4.14	Pilot Deneyi-6 Parametre Ve Sonuçları	103
TABLO 4.15	Pilot Deneyi - 7 Parametre Ve Sonuçları	105
TABLO 5.1	Arsenik Elektrolizi Pilot alışmaları zet Tablosu ve Laboratuvar Deneyi - 5 ile Mukayese	117



TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı yöneten, yakın ilgilerini, teşvik, bilgi, deneyim ve yardımlarını gördüğüm Çevre Bölüm Başkanı, hocam Prof. Dr. Ferruh ERTÜRK'e teşekkürlerimi sunarım.

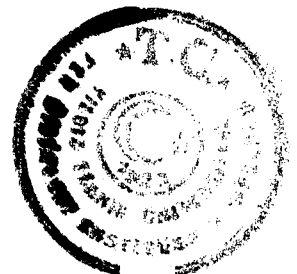
Beni bilime, mühendislik konularına yönelten, bilimsel araştırmaya teşvik eden ve destekleyen Muhterem Anne ve Babama, çalışmalarım boyunca beni sabırla destekleyen eşime de şükranlarımı sunarım.

Bu çalışma sırasında bilgisayarlarından yararlanmam konusunda gerekli kolaylığı gösteren, yazılımda bana büyük destek veren Elektronik Müh. Hasan Genç ve Elektronik Müh. Servet H. Karabaş'a teşekkürlerimi sunarım. Meslek ve iş hayatında başarılar dilerim.

Bu çalışma yirmi üç yıllık mühendislik çalışmalarımın bilgi birikiminin bir sonucudur. Dolayısıyla yardım, bilgi ve deneyimleri ile bilimsel tecrübemin artmasına sebep olan herkese teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 1997

Ömer KÜÇÜKNANE



ÖZET

Bakırın sülfat ve sülfirik asitli ortamda elektrolizi esnasında anottan kaynaklanan çözünen ve kısmen çözünen minerallerin bakır, arsenik, nikel, çinko ve antimon gibi iyonların elektrolitte birikmeleri sonucu elektrolit kirlenir. Kaliteli katot üretimi için elektrolitteki bakır ve diğer gayri safiyetlerin kontrolü önemlidir. Bundan dolayı bakır rafinelerinin kirli elektrolitlerini temizlemeleri ve tekrar kullanmaları zorunludur.

Çevre kanunlarının sanayi üzerine zorlayıcı etkilerinin artması münasebetiyle kirli elektrolitlerin işlenmesi için güçlü, ekonomik proseslere ihtiyaç duyulmaktadır. Bazen elektroliti kirleten en büyük safsızlık arsenik olduğundan temizlenmesi önemlidir. Geliştirdiğimiz arseniği kazanan hızlı elektroliz prosesi, kolay uygulanabilir alternatif bir prosestir. Hızlı elektrolizle arsenik geri kazanım prosesi uygulandığında arsin gazı (AsH_3) çıkışı riski azalır. Hatta ortadan kalkar. Hızlı elektroliz ile arsenik geri kazanım test sonuçları aşağıda verilmiştir:

Kirli elektrolit sıcaklığı ; $60-65^{\circ}C$, Arsenik ve bakır konsantrasyonlar; 5.0 gr/L , Akım yoğunluğu; 230-258 Amp/ m^2 , Gerilim; 1.8-2.1 volt, karıştırma hızı; ~2000 devir/dk. . Üretilen teknolojinin temiz, meydana gelen arsenik çamurunun(kek), ekonomik bir değerinin olması kolay uygulanabilirliği, hızlı elektroliz prosesinin cazibesini artırmaktadır.

Elektrolit içinde bulunan diğer kirleticiler metal iyonları evaporasyon neticesinde müşterek iyon etkisi ile (sülfat iyonlarının etkisi) meydana gelen ham nikel sülfat içinde kristallenerek elektroliti terkederler.

Böylece kirleticilerden arıtılmış konsantre (1100 gr/L) sülfirik asit (siyah asit) meydana gelir ve tekrar kullanılabilir. Elektrolit rafinasyon prosesinde tamamlanmış olur.



ABSTRACT

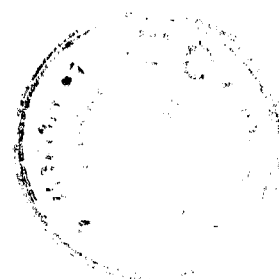
During the electrorefining of copper in sulfate and sulfuric acid media, the soluble and partly soluble minerals from the anodes, like copper, arsenic, nickel, zinc and antimony accumulate in the copper electrolyte. The control of copper and other impurities is very important for better cathode production. So copper refineries must clean and recycle electrolyte bleed from the tank house.

As environmental legislation become more stringent on industrial activities, so more stringent processes are necessary for bleed treatment. This research has developed an alternate for the removal of arsenic by process of speedy electrowinning. Because sometimes arsenic is one of the major impurities in copper electrolyte. Speedy electrowinning processing is reducing the risk of AsH_3 (arsin) gas evolution.

The results of the arsenic electrowinning tests are as follows: Temperature of bleed is $60-65^\circ\text{C}$, Arsenic and copper concentrations $> 5.0 \text{ gr/L}$, the current density $230-258 \text{ amp./m}^2$, voltage $1.8-2.1 \text{ volt}$, mixing speed $\sim 2000 \text{ p/min.}$.

The technology is a clean and economic process with a valuable outlet for arsenic sludge (cake) on the cathode. An evaporation step to recover other metal ions as metallic sulfates like crude Nickel Sulfate, Zinc Sulfate etc. and to produce black acid ($1100 \text{ g / L H}_2\text{SO}_4$). So Acid Purification Unit (APU) is completed.

KEYWORDS : Arsenic, Removal, Electrolyte



LİTERATÜR TARAMASI

Bakır elektrolitten arsenik giderilmesi oldukça özel bir ihtisas dalı olduğundan dolayı 1976-1997 yılları arasında değişik ülkelerin A.B.D patent ofisinden aldığı yedi adet patente, “Current Contents” ve “Chemical Abstract” literatürlerinde konu ile ilgili iki, atık, atık sulardan arsenik giderme ile ilgilide iki makaleye rastlanmıştır. “The International Metallurgy and Materials Congres” de (Met. Müh. Odası, 1997) konu ile ilgili hiçbir tebliğ sunulmamıştır.

Söz konusu uygulamalı patent ve makalelerde arsenik giderimi ve geri kazanımı iki temel proses üzerinde odaklaşmaktadır.

1. ELEKTROLİZ İLE GERİ KAZANIM PROSESİ (Elektrowinning)
2. SOLVENT EKSTRAKSİYON PROSESİ

Konu ile ilgili dünyadaki araştırma-geliştirme ve uygulamalar şöyledir.

1. Kanadada dört patent ve bir makale referans olarak gösterilen bir patentte, arsenik ve bakır ihtiva eden elektrolit, periyodik ters akım ile elektrolize tabi tutularak, arsin gazı çıkışı minimize edilmek suretiyle arsenik arsenik çamuru halinde geri kazanılmıştır. (Houlachi et. al. 1976)
2. Houlachi ve arkadaşları dört patent ve iki makaleyi referans olarak gösterdikleri yeni patentlik çalışmalarında, arsenik ve bakır ihtiva eden elektrolit, periyodik ters akım ve kesikli akımla (interrupted current) elektrolize tabi tutularak, arsin gazı çıkışı azaltıp, arsenik arsenik çamuru halinde geri kazanılmış olup, mevcut alt yapıdan dolayı her iki yeniliğin de bakır rafinelerine uygun birer proses oldukları ifade edilmektedir. (Houlachi et. al. 1977)
3. Üç referans gösteren İtalyan kaynaklı bir çalışmada arsenik ve bakır ihtiva eden elektrolit polihidroksibenzen türevleri ile selektif ekstraksiyona tabi



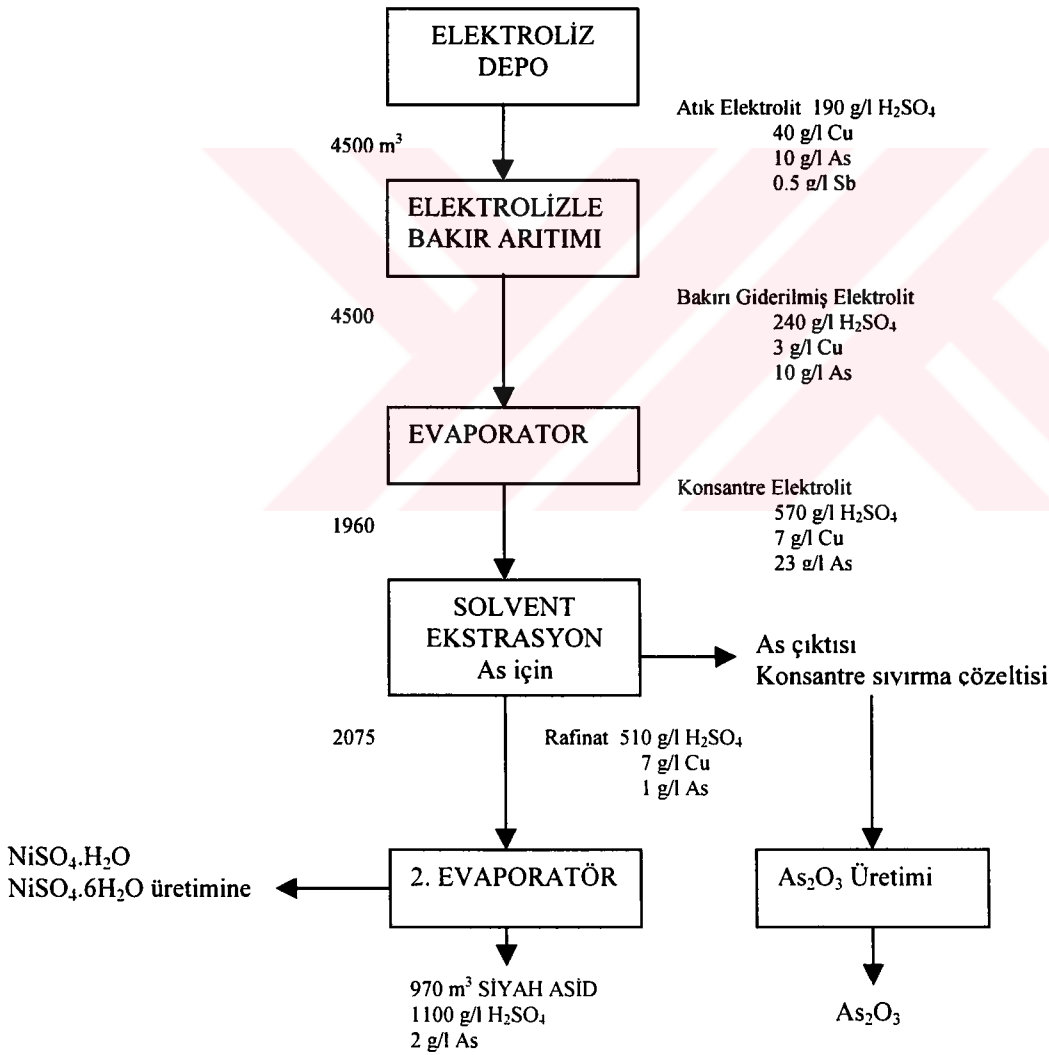
tutularak arsenik geri kazanılmış yenilik patentle sonuçlanmıştır. (Baradel et.al. 1985)

4. Kanadada on patent referanslı başka bir çalışmada mineral asitli (HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4) ortamda bulunan arsenik, elektrolitin üç boyutlu oldukça geniş yüzeye sahip katod ile uzun süre elektrolize tabi tutulması sonucunda geri kazanılmıştır. (Twardowsky et.al. 1986)
5. Onaltı patent ve iki makale referanslı bir başka patentlik çalışmada (Holbrook, MA) , Akü asidini kirletici parametrelerden “Solvent ekstrasyon ve Filtrasyon “ operasyonlarını uygulayarak temizlemiştir. (Spitz, 1989)
6. Spitz ve arkadaşları otuzyedi patent ve sekiz makaleyi referans olarak gösteren patentlerdeki bir çalışmada Akü asidini ihtiva ettiği kirletici parametrelerden “Ekstraksiyon ve Filtrasyon “ operasyonlarını uygulayarak temizlemiştir. (Spitz et.al. 1989)
7. Almanyada yapılan sekiz patent ve bir makaleyi referans olarak gösteren yenilikte, antimon, bizmut ve arsenik ihtiva eden elektrolitten, Arsenik, hidroksiamik solventi kullanılarak ekstrakte edilmiştir. (Kehl et.al. 1989)
8. Dünyanın ünlü bakırcılarının zirvesi olan Copper’95 sempozyomunda Belçikadan sunulan bir tebliğde bakırlı elektrolitten arsenik TBP (Tributyl Phosphate) ile ekstrakte edilmekte ve yenilik, elektrolizle arsenik geri kazanıma alternatif olarak gösterilmektedir. (Rondas et.al. 1995)
9. Copper’95 sempozyomuna Brezilyadan sunulan uygulamalı bir çalışmada elektrolitten arsenik elektroliz yöntemi ile geri kazanılmaktadır.(Bravo 1995)
10. Japonyada arsenikli atık sudan arseniği elektroliz yöntemi ile geri kazanan bir çalışma mevcuttur. (Kato et. el. 1996) Son üç çalışma “Chemical Abstract”a geçmiştir.

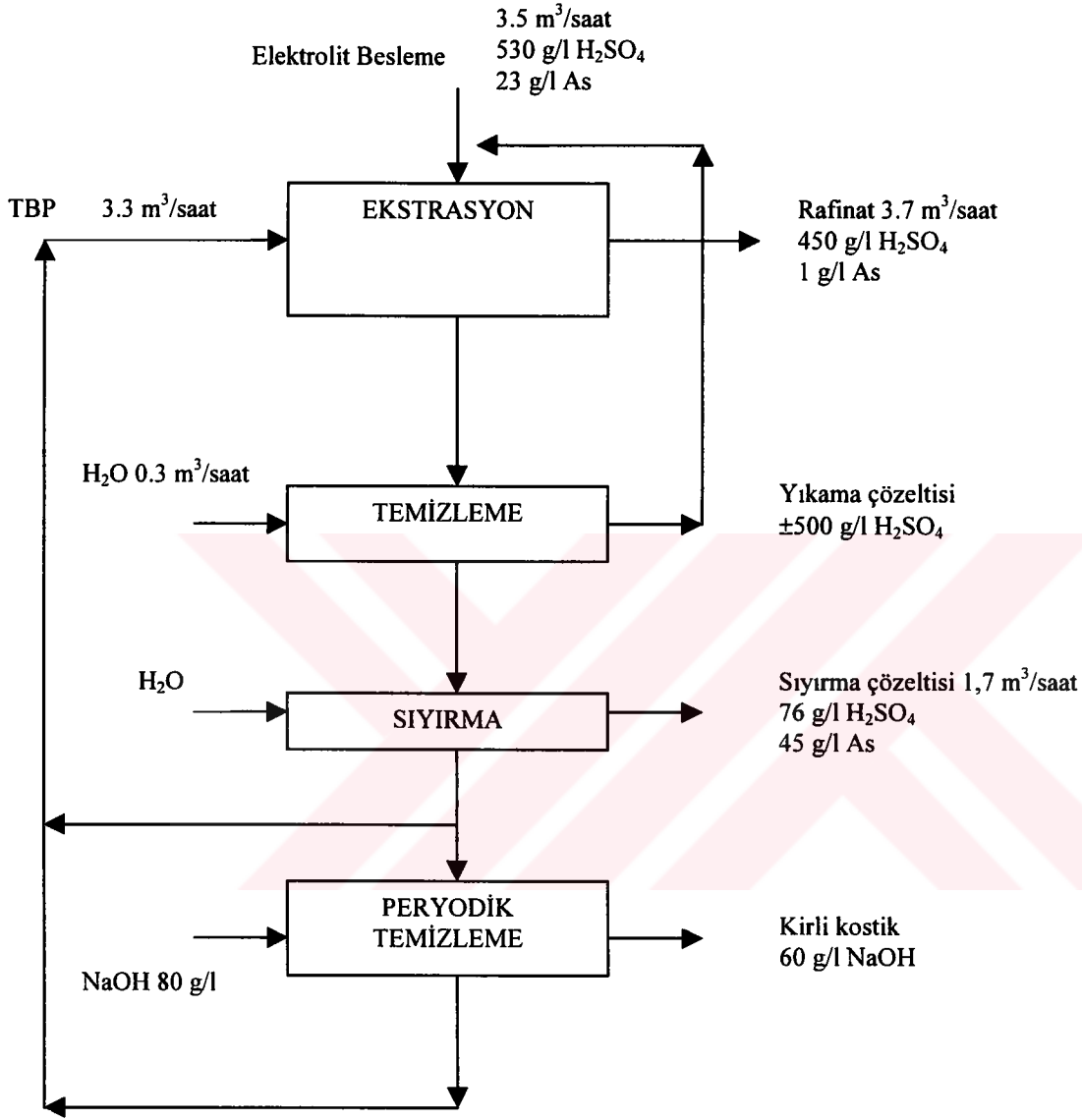


11. Copper'95 sempozyomuna sunulan bir başka tebliğde atıksuda bulunan arsenik, ferrik arsenat veya kalsiyum arsenatları halinde kimyasal yöntemle giderilmektedir. (Dalewski et. al. 1995)

Elektrolit arıtımında arsenik giderimi, bakır geri kazanımından (elektrowinning) sonra yapılması gerekmektedir. "The Union Miniere" nin komple elektrolit arıtımın teknolojisi ve solvent ekstrasyon prosesi işletme şartlarını göstermesi nedeni ile aşağıda verilmiştir. Böylece elektrolizle geri kazanım prosesi ile daha kolay karşılaştırma yapılabilir.



The Union Miniere'nin kirli elektroliti arıtma prosesleri (OLEN PLANT)



Sx Union Miniere'nin konsantre kirli elektrolitten As kazanımı prosesi



1. GİRİŞ

Sürdürülebilir kalkınmanın, doğal hayata saygılı üretimin gerçekleştirilmesinin en önemli faktörlerinden biri çevreyi kirletmemek ve geriye dönüşümlü prosesleri uygulamaktır. Bu çalışmada da elektrolitteki arsenik arsenik çamuru halinde geriye kazanılmaktadır.

Bakırın elektrokimyasal rafinasyonunda kullanılan elektrolit, Anod bakırların ihtiva ettikleri safsızlıklara bağlı olarak zamanla kirlenebilir. Kirlilik parametrelerinden olan metal veya ametal iyonları konsantrasyonlarının belli limitlere ulaşması rafinasyonun verimine ve üretilen katodun kalitesine etki edebilir. Söz konusu sebeple zamanla temizlenmesi gerekebilir. Bakır elektroliti reçinelerle temizlendiği takdirde, reçinenin rejenerasyonunda atık suya geçecek olan sülfirik asit ve kirletici iyonları nötralize etmek, çöktürmek için çeşitli nötralizasyon ve çöktürücü kimyasalları kullanmak gerekir. Çöktürme sonucunda Kalsiyum Sülfat çamuru ve çöktürülmüş iyonlardan meydana gelen bir atık çamur oluşur. Bu katı atık tehlikeli atık grubuna girer bundan dolayı özel depolama gerektirir.

Bakır elektrolitinden arsenik geri kazanımında solvent ekstrasyonu prosesinin kullanımı, solvent buharlarının insan sağlığına zararları, solventin küvlerin içinde bulunan lastik malzemeyi bozması(çözmesi), üretim esnasındaki solvent kayıpları, solventin yanıcı olması gibi teknik ve ekonomik sebeplerden dolayı bakır rafinasyon tesislerine uygulanabilirliği zayıftır. Elektrokimyasal geri kazanıma göre de lüktür.

Sanayide bakır elektrolitinden bakır iyonları, bakır katodlar halinde geri kazanılmaktadır. Diğer metal iyonları da şüphesiz elektrokimyasal yöntemle geriye kazanılabilir.

Bu çalışmada elektrolitte bulunabilecek arsenik iyonlarının elektrokimyasal yöntemle geri kazanılması için gerekli en uygun şartlar araştırılmıştır. Elektrokimyasal verime etki eden klasik parametreler haricinde, hızlı elektroliz yöntemi , mekanik karıştırıcı ila



edilerek uygulandı. Sözkonusu yöntemle arseniğin katod reaksiyonunun tam meydana gelmesi sağlanıp özellikle arsin gazı çıkışına sebep olan bir takım yan reaksiyonların meydana gelmesi önlendi.

Üretilen arsenik çamuru, bakırı alınmış elektrolitin ihtiva ettiği bakır konsantrasyonuna bağlı olarak bir miktar bakır ihtiva edebilir. Bakır konsantrasyonu talebe bağlı olarak ayarlanabilir.

Bakır elektrolitinde bulunan, kirletici parametrelerden birisi olan arsenik de sözkonusu elektrokimyasal yöntemle geri kazanılarak tekrar ekonomiye kazandırılması bir geri dönüşümlü prosestir. Atık sulardan metal iyonlarının elektrokimyasal yöntemle geriye kazandırılması, konu ile ilgili makina techizat gelişimi projeleri AR-GE projeleri olarak kabul edilmektedir. EUREKA'nın ENV.-218 Nolu AR-GE projesi böyle bir projedir.

2. ATIK SULARIN ELEKTROKİMYASAL ARITIMI

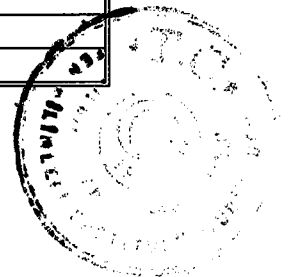
Atık sulardan ağır metallerin arıtımı son yıllarda büyük bir önem kazanmış olup , ülkeler sıvı atıklarındaki ağır metal konsantrasyonlarını sınırlayan çevre koruma yönetmelikleri yayınlamışlardır. pH=8 de klasik kimyasal çöktürme işlemleri ile sıvı atıkda kalabilen minimum metal konsantrasyonları ve ülkelerde mücadele edilen maksimum metal konsantrasyonları aşağıdaki Tablo 2.1'de gösterilmiştir. (Ulmann V.9 1987)

Tablo 2.1

Atık sularda mücadele edilen metal konsantrasyonları.(p.p.m)				pH=8 de hidroksit çökmesi sonucu kalan metal konsantrasyonları(p.p.m)
Metal	Almanya	ABD	İsviçre	Hidroksit Çökeltme Sonrası
Pb	2.0	0.5	0.5	21
Cd	0.5	0.3	0.1	1500
Cu	2.0	0.5	0.5	1
Ni	3.0	0.5	2.0	340
Hg	0.05		0.01	
Ag	2.0		0.10	
Zn	5.0	0.5	2.0	2.6
Sn	5.0		2.0	

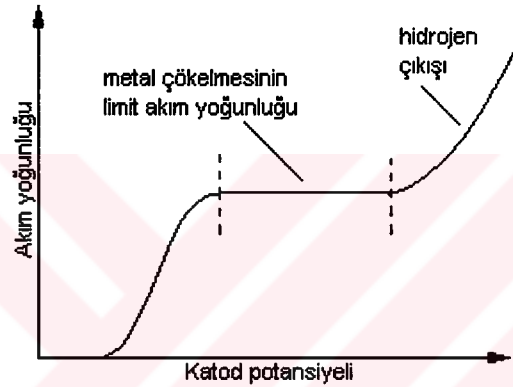
Tablo 2.2 Metal sanayii atık su kirletici limitleri

No	Parametre	S.K.K.Y. Tablo: 15.2 - 15.5 - 15.9 mg / L
1	KOI	100
2	AKM	125
3	YAĞ-GRES	20
4	NH4-N	100
5	AKTİF KLOR	0.5
6	TOPLAM KROM	1
7	KROM+6	0.5
8	KURŞUN	1
9	TOP. SİYANÜR	0.2
10	KADMİYUM	0.5
11	ALÜMİNYUM	3
12	DEMİR	3
13	FLORÜR	50
14	BAKIR	2
15	NİKEL	3
16	ÇİNKO	3
17	GÜMÜŞ	0.1
18	NO2-N	5
19	SÜLFÜR	2
20	PH	6-9



Türkiyede metal sanayi atık sularında bulunmasına müsaade edilen kirletici konsantrasyonları Tablo 2.2'de gösterilmiştir. (T.C. Çevre Bakanlığı 1996)

Atık sulardan metal iyonlarını kimyasal çöktürme ile giderme yöntemine (hidroksit çöktürmesi) alternatif olarak iyon değiştirici reçine sistemi gelişmiş ise de, söz konusu sistemin bazı iyonların giderimi için çok pahalı oluşu, her metal için rejenere edilebilir reçinenin zor bulunması, işlemler sonucunda bir geri kazanım olmaması v.b. nedenlerden dolayı reçine sistemi pek cazip görünmemektedir.



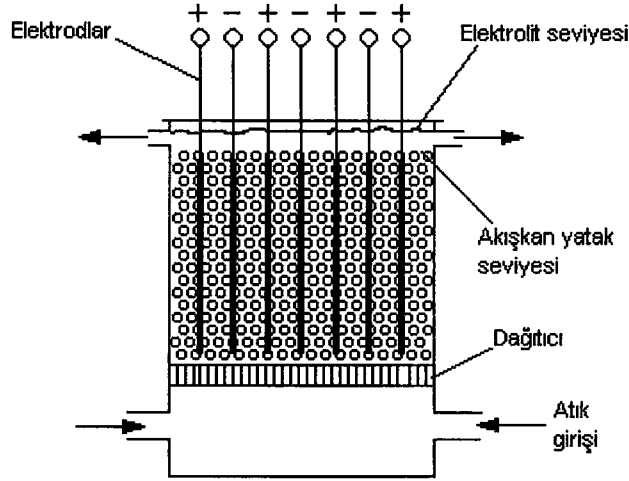
Şekil 2.1 Metal iyonları ihtiva eden atığın tipik katot polarizasyon eğrisi

Geri kazanımın olması ve ekonomik nedenlerden dolayı son yıllarda kirlilik kontrolünde elektrokimyasal metotlar büyük bir önem kazanmaktadır. Sıvı atıklarda metal konsantrasyonlarının ppm mertebesinde olmasından dolayı harcanan elektrik enerjisi miktarı oldukça düşüktür.

Elektrokimyasal arıtım sonucu bir metal geri kazanımı da söz konusu, bundan dolayı elektrokimyasal metod ekonomik ve çevre açısından büyük bir önem kazanmakta olup uygulamaları hızla yaygınlaşmaktadır.

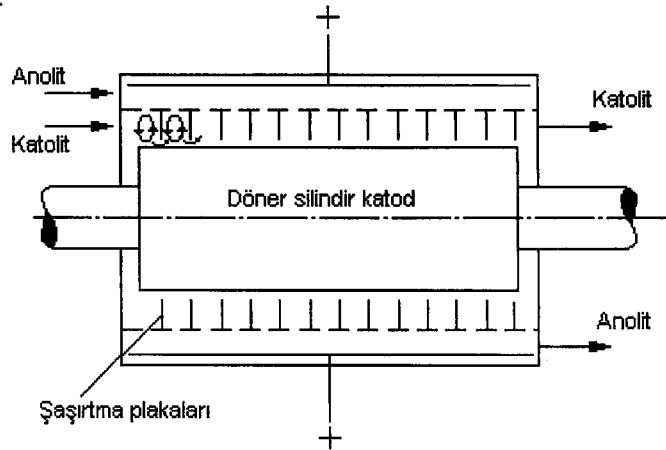
Elektrokimyasal arıtım iyonların, anod, katot potansiyellerine bağlıdır. Ağır metallerin, katodik potansiyeli, akım yoğunluğu metal çökmesinin limit akım yoğunluğu. ihtiva eden şematik polarizasyon eğrisi Şekil 2.1 de gösterilmiştir. (Ulmann V.A.9 1987)





Şekil 2.2 Akışkan yatak elektroliz hücresi

Elektrokimyasal arıtmada, katot çevresindeki iyon konsantrasyonu çok önemlidir. Elektrolozin hızlı olabilmesi, yüksek akım verimi ile çalışabilmesi için, elektrolitteki iyon akımının migrasyon, difüzyona ilaveten elektrolitin karıştırılması ile yüksek değerlere çıkartılması gerekmektedir. Katot çevresinde sürekli deşarj olmayı bekleyen metal iyonları konsantrasyonunun yüksek olması gerekmektedir.

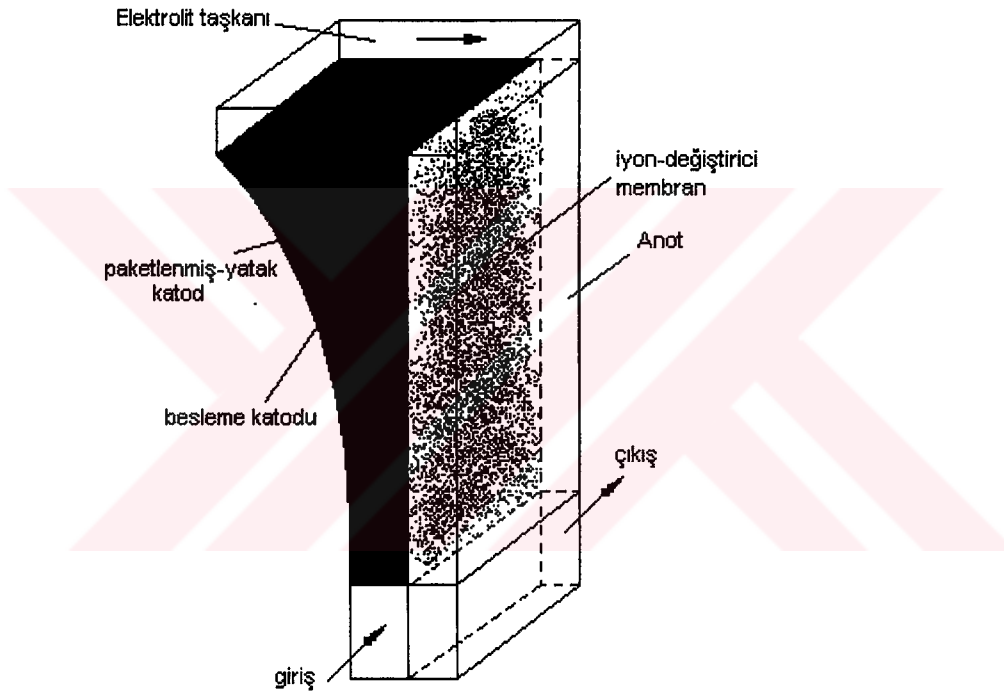


Şekil 2.3 ECO Elektroliz hücresi



Şekil 2.2 de gösterilen akışkan yatak elektroliz hücresinde elektrolit sirkülasyon hızı yüksek tutularak ve gerekirse pervaneli bir karıştırıcı monte edilerek yüksek kütle transferleri sağlanabilir.

ECO cell gibi bazı elektrokimyasal arıtım yapan elektroliz hücrelerinde katot çevresindeki iyon fakirleşmesini gidermek ve geniş bir katot yüzeyi temin etmek için yüksek devirle dönen katot sistemleri uygulanmaktadır (Şekil 2.3).



Şekil 2.4 ENVIRO Elektroliz hücresi

ECO elektroliz hücresi ile atık sulardan bakır ve gümüş iyonları da geri kazanılabilir. 8 m³/saat debili atık su 1.7 m² yüzeye sahip elektrottan geçilerek bakır konsantrasyonu 100 ppm den 2ppm'e düşürülebilir. Söz konusu değerlerin sağlanabilmesi için uygulanan akım 1000 A akım etkinliği % 65 1 m³ atık su başına tüketilen enerji miktarı 4.5 kw-saattir.

Geniş bir uygulama alanı bulan ENVIRO Elektroliz hücresi (Şekil 2.4) ile bazı atık sulardan metal iyonu giderme çalışmaları Tablo 2.3 de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi



hiçbir atık ve dolasıyla katı atık depolama, işleme sorunları çıkartmayan elektrokimyasal arıtma teknolojileri ekonomik olup uygulanması hızla yaygınlaşmaktadır. Konu ile ilgili teorik bilgilerin son derece iyi bilinmesi teknolojinin gelişimini hızlandırıp uygulanması kolaylaştıracaktır.

Tablo 2.3 ENVIRO elektroliz hücresinin uygulamaları (Ulmann V.A.9 1987)

Uygulama, sektör	Metal	Debi m ³ /h	Konsantrasyon , ppm		Eneji tüketimi kWh/m ³	Anod Alanı m ²
			Giriş	Çıkış		
Ölçükontrol cihazları	Hg	0.3	300	0.05	1.2	1
Film prosesi	Ag	0.2	15	1.0	0.15	1
Tuz üretimi	Pb	0.5	2	0.1	0.07	1
Galvano teknik	Cd	0.2	20	1.0	0.18	1
Pil üretimi	Hg/Cd	0.08	500	0.01	1.7	3
Selüloz asetat üretimi	Cu	20	20	1.9	0.08	40
Asitte temizleme	Cu	3	150	50	0.19	5
Boya üretimi	Cu	6	400	2.0	4.0	90
Boya üretimi	Hg	2	4	0.05	2.5	15

2.1 Elektrolitik Oksidasyon ve İndirgeme Teknolojisi

Elektrik yardımıyla yapılan oksidasyon ve redüksiyon elektrolitik oksidasyon ve redüksiyon denir. Bütün elektrokimyasal olaylar oksidasyon ve redüksiyondur: katodda redüksiyon, anodda da oksidasyon olur. Çözeltide bulunup redüklenmek veya oksidlenmek suretiyle hidrojen ve oksijenin çıkışına engel olan cisimlere *depolarizan* denir. Bizzat redüklenmek suretiyle hidrojenin çıkışına engel olanlara *katodik depolarizan* , oksidlenmek suretiyle oksijenin çıkışına engel olanlara da *anodik depolarizan* denir. Elektrolitik oksidasyon ve redüksiyonlar reversibil ve irreversibil olarak ikiye ayrılabilir.

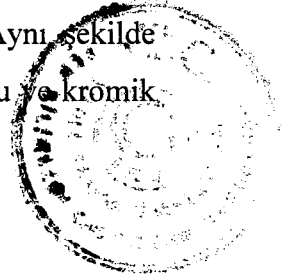


2.1.1 Geri Dönüşümlü Oksidasyon - İndirgeme İşlemleri

Oksidasyon ve redüksiyon belli bir reversibil potansiyelde vukubulur. En basit hal, iki farklı değerli halde bulunan iyonlar halidir. Reaksiyon elektron alış verişiyle vukubulur. Redoks potansiyeli $[Ox]/[Red]$ oranına bağlıdır. Dengede bulunan bir redoks sistemi düşünüldüğünde katod potansiyeli denge potansiyelinden biraz daha negatif, ve anod potansiyeli de biraz daha pozitif yapılırsa katotda redüksiyon anodda da oksidasyon olur. Örneğin eşit moleküllü Fe^{2+} ve Fe^{3+} çözeltisine iki platin elektrot batırıp akım geçirildiğinde; katod potansiyeli denge potansiyeli olan 0.74 volttan biraz daha negatif olduğunda Fe^{3+} redüklenir. Anod potansiyeli 0.74 volttan biraz daha pozitif olduğunda Fe^{2+} oksidlenir. Büyük akım yoğunluklarında , elektrodlar dolayında iyon konsantrasyonu azalması olacağından konsantrasyon polarizasyonu kendini gösterir; elektrolizin devamı için potansiyeli artırmak gerekir ve böylece çözeltideki diğer iyonların da (H^+ , OH^- , Cl^-) redüksiyon veya oksidasyonu mümkün olur ve asıl verim azalır. Bazı şartlarda redoks potansiyel değerine bağlı olarak aynı zamanda başka reaksiyonlar da vukubulur. Örneğin asid çözeltide eşit moleküllü Ti^{4+} ve Ti^{3+} halinde reversibil redoks potansiyeli $E = 0.056$ volttur. Eğer elektrod olarak platinlenmiş platin kullanılırsa $E_h = 0$ olduğundan , katodda $H^+ \rightarrow H$ ve $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$ redüksiyonları birlikte vukubulur ve dolayısıyla verim azalır. Parlak platin veya hidrojen için büyük aşırı potansiyel gösteren elektrodlar kullanıldığında verim %100 olur. Klorhidrik çözeltide Sn^{4+} ün Sn^{2+} ye redüksiyonunda ($E_{Sn^{4+}, Sn^{2+}} = 0.15$ volt) aynı zamanda kalay ($E_{Sn^{2+}, Sn} = -0.136$ volt) hidrojen ayrılması da vardır. Böylece elektrod bir kalay elektrod halini aldığından aşırı gerilimi değiştirmek mümkün değildir; ancak temperaturu değiştirmek suretiyle verim artırılabilir. (Berkem 1984)

2.1.2 Geri Dönüşümsüz Oksidasyon - İndirgeme İşlemleri

Oksidasyon ve redüksiyon reversibil potansiyelde vukubulamaz. Bu hal özellikle iyonlaşmamış organik bileşiklerde görülür; nitrobenzenin aniline katodik redüksiyonu ve etil alkolün asetik aside anodik oksidasyonu irreversible olaylardır. Aynı şekilde nitrik asid veya nitratların hidrosilamin ve amonyağa eletrolitik redüksiyonu ve kromik



iyonların kromata elektrolitik oksidasyonu da muhtemelen irreversibildir. Bunlar genellikle büyük bir aşırı potansiyelle vukubulurlar.

2.1.2.1 Elektrolitik İndirgeme

Elektrolitik redüksiyon esas itibariyle iki mekanizma ile olur. Birinci mekanizmada, redüksiyon elektron almak suretiyle olur ve bunlar reversibildir. İkinci mekanizmada, önce hidroksonyum iyonlarının deşarj olup meydana gelen hidrojen atomlarının daha sonra bileşiği redüklediği düşünülebilir. Bu düşünce, çeşitli katotlarda hidrojen aşırı gerilimiyle redüksiyon veriminin ilişkili olduğu keyfiyetiyle desteklenmiş bulunur. Keton ve oksim gibi redüksiyonu güç olan bileşikler hidrojen için aşırı gerilimi oldukça büyük olan metallerde (Pb, Hg, Cd,...) kolayca redüklenirler; oysa kolayca redüklenabilen nitro grupları hidrojen için aşırı gerilimi küçük olan Pt, Cu yahut Ni elektrotlarda kolayca redüklenirler. Fakat platin elektrotta kinonun hidrokinona redüksiyonunun hidrojen atomlarından ziyade direkt deşarj işleminden ($Q + 2H_3O^+ + 2e \rightarrow H_2Q + 2H_2O$) ileri geldiği daha muhtemeldir.

Aşırı potansiyelle redükleyici etkinin daima elele gitmemesi dolasıyla katot maddesinin redüksiyon hızı üzerine katalitik bir etkide bulunduğu meydana çıkar. Örneğin civa katodda NO_3^- ın NO_2^- e redüksiyonu platinlenmiş platine göre 0.6 volt daha negatif bir potansiyelde olur, bu da metalin tamamıyla katalitik etkisine atfedilir.

Redüksiyonun hidrojen atomlarıyla olması halinde hidrojen gazının çıkışına, yani $2H \rightarrow H_2$ reaksiyonunun oluşumuna mümkün mertebe engel olunmalıdır. Elektroliz sırasında hidrojenin çıkışı depolarizanın redüksiyon hızını azaltır. İrreversibil redüksiyon ve oksidasyonun gidişi ve hızı üzerine bir çok etkenin etkisi vardır: Elektrod potansiyeli, elektrod maddesinin türü, elektrod maddesinin fiziksel hali, depolarizanın konsantrasyonu, temperatur, katalizör ve ortamın asid veya alkali oluşu.

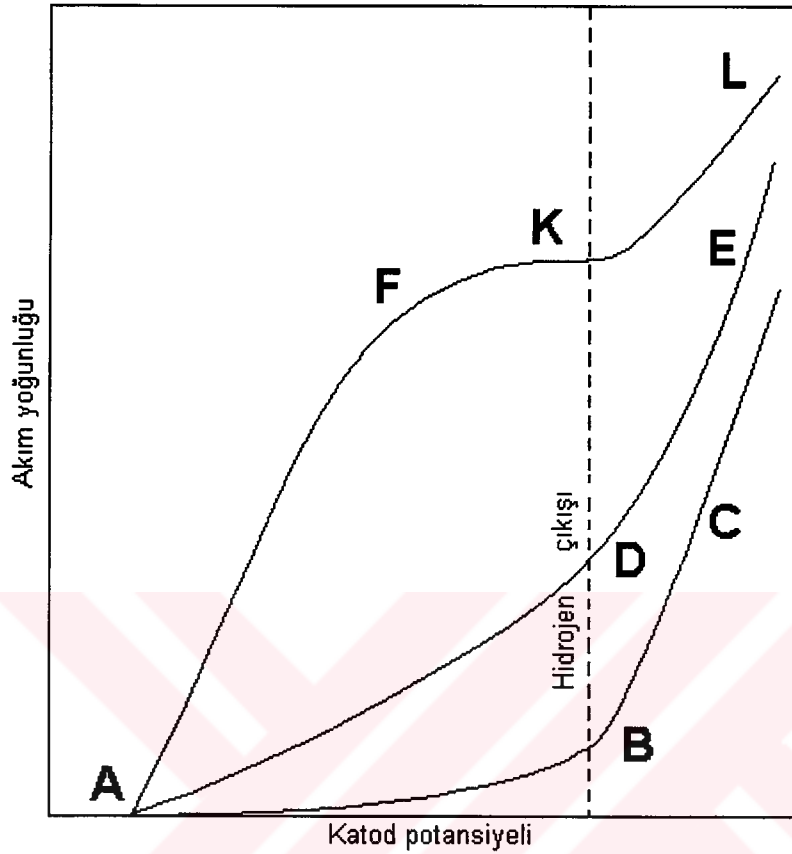


2.1.2.2 İrreversibil Elektroliz Hızına Etki Eden Faktörler

2.1.2.2.1 Elektrod Potansiyeli ve Depolarizan Hızı

Aynı bir depolarizanla meydana gelen redüksiyonun niteliği katod potansiyeline geniş ölçüde bağlıdır. Bununla beraber redüksiyon işlemi yalnız redüksiyon enerjisinin bir ölçüsü olan katod potansiyeline değil, aynı zamanda sekonder işlemin hızına bağlıdır. Eğer $H^+ + e \rightarrow H$ reaksiyonu aktif hidrojenle depolarizan arasındaki reaksiyondan daha hızlı ise, aktif hidrojen konsantrasyonun ve buna bağlı olarak katot potansiyelinin giderek artacağı tabiidir. Katot potansiyeli yeter bir potansiyele erişince katotta hidrojen ayrılmaya başlar. Elektrolitik redüksiyonda katod potansiyeliyle akım yoğunluğu arasındaki bağıntı Şekil 2.5 de verilmiştir. ABC eğrisi depolarizan bulunmadığı takdirde katod potansiyelinin akım yoğunluğuyla değişmesini gösterir. B noktası hidrojenin çıkışına karşılıktır. Eğer çözeltide bir depolarizan varsa, depolarizanın aktif hidrojenle verdiği reaksiyon hızına göre eğri değişik biçim alır. ADE oldukça yavaş, AFKL de daha hızlı redüksiyon işlemine karşılıktır. D ve K noktalarından itibaren hidrojen çıkışı vardır. Bu noktalardan önce redüksiyon verimi %100 dür, bundan sonra akım verimi azalır. O halde akım yoğunluğunu ayarlamak suretiyle katot potansiyelini oldukça belli bir değerde tutmak mümkündür. Hızlı redüksiyona karşılık olan AFKL halinde katod potansiyeli, limit akıma erişilinceye kadar giderek artar. Bundan sonra ani artış olur ve hidrojen çıkar. O halde, depolarizasyon hızı ne kadar fazla ise depolarizanın redüksiyonu da o kadar ekonomiktir. Yüksek akım yoğunluğu yalnız katod potansiyelini artırmakla kalmaz, depolarizanın katod dolayındaki konsantrasyonu da azaltır; bu nedenle genellikle, akım yoğunluğu ne kadar azsa, elektrolitik redüksiyon da o kadar hızlı ve tam olur. O halde geniş katod yüzeyi kullanılmalıdır. Depolarizan konsantrasyonunun fazla olması ve karıştırma da redüksiyon verimini artırır.





Şekil 2.5 Elektrolitik redüksiyonda katod potansiyeli ile akım yoğunluğu arasındaki bağıntı (Berkem 1984)

Haber (1898) nitrobenzenin bir alkali ve alkollü sulu çözeltisinin platin elektrodla redüksiyonunda katoda hidrojenin 0.09 amp/cm^2 akım yoğunluğundan sonra başladığını ve redüksiyon ürününün redüklenebilen azobenzen olduğu bulmuştur. Akım yoğunluğu 0.02 amp/cm^2 ye düşürüldüğünde hidrojen çıkışı önlenir ve nitrobenzen yaklaşık olarak teorik akım verimiyle hidrozobenzene redüklenir. Hidrazo, azoya göre daha yüksek bir redüksiyon derecesine malik olduğuna göre, katod akım yoğunluğunu yükseltmek suretiyle çok oksidan bir cisim redüksiyonu önlemek mümkündür. Bu yöntem kloratların üretiminde hipokloritlerin katodik redüksiyonunu önlemek hususunda kullanılmıştır.



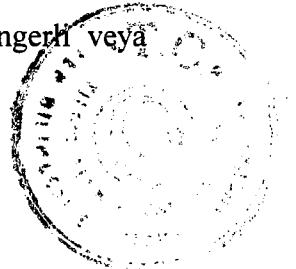
2.1.2.2.2 Elektrot Maddesinin Türü

Katodu oluşturan maddenin türünün elektrolitik redüksiyonlarda önemi çok büyüktür. Bazı cisimler redüklenebilmek için hidrojen iyonlarının deşarj potansiyeline eşit veya daha büyük bir potansiyele gerek gösterirler. Güçlkle redüklenebilen bu cisimler arasında ketonlar, oksimler, pridin, v.b. sayılabilir. Bu cisimler hidrojen için büyük aşırı gerilim gösteren katodlar kullanıldığında ancak redüklenebilirler. Örneğin pridin piperidine redüksiyonu ancak katod olarak, örneğin Pb ve Hg kullanıldığında mümkündür. Bu metalleri kullanmak suretiyle ketonları pinakon yada sekonder alkollere redüklemek kabil olur. Bu örnekler aşırı gerilim etkisini açık olarak göstermektedir. Nitrobenzenin alkali alkollü sulu çözeltisinin adi temperaturda Pt, Ni, Hg katodlarla redüksiyonunda azobenzenle birlikte azoksibenzen oluşur; oysa aynı şartlarda Zn, Sn, veya Pb katodla hidrazobenzen oluşur. Cu katodla başlıca ürün anilindir.

Daha öncede işaret edildiği gibi, katod maddesinin aşırı potansiyeli elektrolitik redüksiyonun kontrolünde önemli olmakla beraber, daima esas faktör değildir. Örneğin alçak aşırı potansiyelli süngerli bakırla nitrik asidin amonyağa redüksiyonunda elde edilen akım verimi %93 olduğu halde en yüksek aşırı potansiyel gösteren kurşun malgamasıyla akım verimi %17 dir. Burada bakırın katalitik etkiye örnek olarak doymamış yağ asidlerinin doymuş yağ asidlerine redüksiyonu sayılabilir; redüksiyon parlak platin, Cu ya da Pb katodlarla pek az olduğu halde platinlenmiş platin ve nikelle çok fazladır.

2.1.2.2.3 Elektrod Maddesinin Fiziksel Halinin Etkisi

Katod maddesinin fiziksel halinin elektrolitik redüksiyonlarda etkisi büyüktür. Örneğin nitritlerin, nitratların redüksiyonu katod metalinin katalitik etkisine bağlıdır. Parlak bakırla redüksiyon amonyağa kadar gider, parlak bakır süngerli bakırla kaplanırsa redüksiyon nitritte kalır. Çinko katodla mavi indigonun beyaz indigoya redüksiyonu çinkonun katalitik etkisinden ileri gelir. Redüksiyon, katod yüzeyinin süngerli veya



pürüzlü olması halinde, parlak olması halindekiinden daha kolay ve daha büyük hızla olur.

2.1.2.2.4 Depolarizanın Konsantrasyonu

Genel kural olarak depolarizan konsantrasyonunun fazlalığı redüksiyon ürünün tabiatına etki etmez; ama redüksiyon akım verimine etki eder. Depolarizanın konsantrasyonu artırıldığında veya çözelti karıştırıldığında katod reaksiyonun hızı artar ve hidorjen çıkışı olmaksızın akım yoğunluğu da artırılabilir. Depolarizanın katoda taşınmasına yardım eden her etken yararlıdır.

2.1.2.2.5 Sıcaklık

Sıcaklığın artırılması üç esas etkide bulunur: 1) Aşırı gerilim azalır; 2) depolarizanla hidrojen arasındaki reaksiyon hızı artar; 3) depolarizanın katoda difüzyonu kolaylaşır. O halde eğer yüksek bir aşırı gerilime gerek yoksa, temperaturun artırılması yararlıdır. Eğer reaksiyon çok negatif bir potansiyele gerek gösteriyorsa temperaturun artışı verimi azaltır.

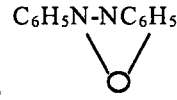
2.1.2.2.6 Katalizörlerin Etkisi

Elektrolite kimi cisimlerin ilavesi redüksiyonu hızlandırır ve böylece verim artmış olur. Bunlar iki tiptir. Birinci tiptekiler, yüksek aşırı gerilim gösteren metal (örneğin Zn, Sn, Hg) tuzlarıdır. Elektroliz sırasında bunlar katodda toplanır ve aşırı potansiyeli artırırılar. İkinci tiptekiler, iki farklı değerli iyon halinde bulunabilen cisimlerdir. Fe^{+++}/Fe^{++} Cu^{++}/Cu^{+} ; Ti^{++++}/Ti^{+++} ; Ce^{++++}/Ce^{+++} . Bunlar redüksiyonun alçak potansiyelde olmasını sağlarlar. Örneğin bir Ox oksidanyla C^{++}/C^{+} redox çiftini düşünelim. Redüksiyon $Ox + ne \rightarrow Red$ biçiminde değil, $Ox + C^{+} \rightarrow C^{++} + Red$ ve $C^{++} + e \rightarrow C^{+}$ biçiminde iki aşamalı olur. Böylece örneğin az miktarda titanöz klorür karşısında asid çözelti ve platin elektrodta kinon iyi bir verimle hidrokinona redüklenir.



2.1.2.2.7 Ortamın Asid veya Alkali Oluşu

Elektrolitin türünün de elektrolitik redüksiyon ürünleri üzerine etkisi vardır. Nitrobenzenin nötral çözeltide Ni, C, Ag ya da Pt katodla redüksiyonunda ürün esas itibariyle fenil hidroksilamindir: C_6H_5NHOH . Aynı şekilde asid çözeltide bu katodlarda p-amino fenol $C_6H_4-NH_2-OH$, benzidin $NH_2C_6H_4-C_6H_4NH_2$ ve anilin $C_6H_5NH_2$

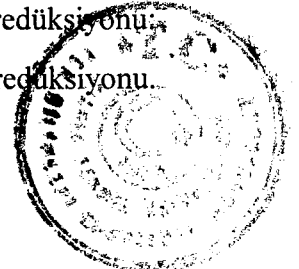


bulunur. Oysa alkali çözeltide son ürün azoksibenzendir . Bu son halde reaksiyon şöyledir: $C_6H_5NHOH + C_6H_5NO$ (nitrobenzen) $\rightarrow$ Azoksibenzen + H_2O . Bu reaksiyon OH^- yonlarıyla katalizlenir. Fakat asid ve alkali çözeltide farklı ürünlerin meydana gelmesi keyfiyeti tam belli değildir. Aromatik aldehydlerin alkali çözeltide kurşun katodda redüksiyonu esas itibariyle karşılık olarak hidrobenzeni verir. Asid ortamda ilaveten primer alkoller meydana gelir.

2.1.3 Elektrolitik Redüksiyonun Uygulanması

Elektrokimyasal redüksiyon yöntemlerinin kimyasal yöntemlere göre bir çok üstünlüğü vardır. Elektroliz şartlarını değiştirmek suretiyle aynı bir depolarizandan bir sıra redüksiyon bileşikleri elde edilebilir. Oysa aynı reaksiyonlar kimyasal yöntemlerle yapıldığında her bir redüksiyon ürünü için ayrı bir redüktör kullanmak gerektir. Bununla beraber şunu da söylemek gerektir ki, kimi hallerde elektroliz şartlarını iyice ayarlamak suretiyle bir redüksiyonu veya oksidasyonu istenilen bir aşamada durdurmak mümkünse de genellikle değişmeler kimyasal türden etkenlere bağlıdır; böylece herhangi bir redüksiyon veya oksidasyonu yüksek bir verimle belli bir aşamada tutmak güçtür.

Katodda oluşan ürünlerin anodda oksidlenmeleri ihtimalini gözönünde tutarak anodu bir diyaframa ile katoddan ayırmak gerektir. Bugün bir çok cisim elektrokimyasal yolla elde edilir, bu alanda daha bir çok şeyler de beklenebilir. Yukarıda çeşitli vesilelerle verdiğimiz örneklere ilaveten şunlar sayılabilir: Bisülfitin hidrosülfite redüksiyonu: $2HSO_3^- + 2H^+ + 2e \rightarrow S_2O_4^{2-} + 2H_2O$; nitrik asid veya nitratların redüksiyonu.



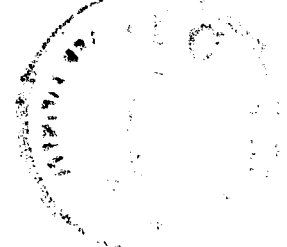
Yöntemin değeri hidroksilamin NH_2OH ve amonyağın üretimi bakımındandır. H_2O_2 elde etmede, katodda perhidrolün bir alkali tuzu elde edilip $(2\text{H}^+ + 2\text{e} + \text{O}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KHO}_2 + \text{H}_2\text{O})$ distilasyonla perhidrol elde edilir.

Organik alanda, aromatik nitro bileşiklerin redüksiyonuyla çok ve çeşitli ürünler elde edilir. Nitro bileşikleri gibi, karbonil grubu içeren cisimler de gerek alkali gerekse asitli çözeltide kolayca redüklenebilirler ve böylece aldehidlerden, ketonlardan, karboksilli asitlerden (özellikle bunların esterlerinden), asid aminlerden, imitlerden bir çok bileşik elektrokimyasal olarak elde edilmiştir. Organik bileşiklere hidrojen katılması da yapılabilir. Örneğin pridinden piperidin, mavi indigodan beyaz indigo elde edilmiştir. Oleik asidin stearik aside dönüştürülmesi ve şekerlerin kendilerine karşılık olan alkollere redüksiyonunun teknik önemi vardır.

2.1.4 Elektrolitik Oksidasyon

Bir çok elektrolitik oksidasyon elektron kaybıyla olur. Polimerizasyon reaksiyonlarını da oksidasyona idhal etmek mümkündür. Bir çok organik cismin oksidasyonu elektrolitik oksijenle olur. Bu halde anod oksidasyonunun $2\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O} + 2\text{e}$ reaksiyonundan sonra oluştuğu düşünülebilir. Anodda yüksek metal oksidlerin de oksijen taşıyıcısı olarak rol oynadıkları varsayılabilir. Kimi hallerde organik cisimle OH^- direkt olarak birleşir, sonra elektron anoda terkedilir.

Genel bir şekilde elektrolitik redüksiyona etki eden etkenler elektrolitik oksidasyona da etki eder. Elektroliz sırasında anodun mümkün olduğu kadar az etkiye uğraması gerektiğinden alkali çözeltide oluşan oksidasyonlarda Pt, Ir, Pa, C, Fe ve Ni, asid çözeltilerde ise platin grubu metalleri kullanılır. H_2SO_4 çözeltilerde PbO_2 anod olarak kullanılabilir. Öteki işler için en elverişli anodlar şunlardır: sülfat çözelti için kurşun; klorür çözelti için Acheson grafiti; alkali çözelti için saf nikel veya yüksek oranda nikeli içeren çelik. Elektrolitik oksidasyonlarda katalizör, yani oksijen taşıyıcısı olarak en fazla kullanılan maddeler seryum, mangan, titan, vanadyum tuzlarıyla ferrisiyanur ve kromatlardır. En aktif olanı seryum tuzlarıdır. Örneğin antrasenin sulu sülfürik asid içindeki bir süspansiyonu elektroliz edildiğinde vakit çok az bir oksidasyonun olmasına

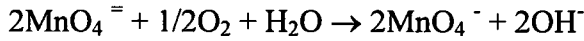


karşılık karışıma çok az miktarda seryum sülfat ilave edilecek olursa, antrakınon %80 e eşit bir akım verimiyle oluşur. Bunların etkisi redüksiyonda işaret edilen mekanizmaya göredir.

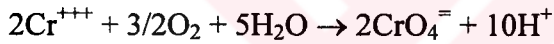
Oksidasyon ürünlerinin katodda redüklenmelerini önlemek için bir diyafragma kullanılır.

2.1.5 Elektrolitik Oksidasyonun Uygulanması

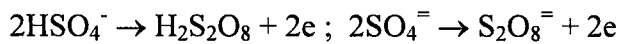
Bir çok ve değişik anodik oksidasyonlar yapılmış olup bunların sınai önemi ve uygulaması fazladır. Bunlar arasında Fe^{2+} nin Fe^{3+} e, Sn^{2+} nin Sn^{4+} e, manganatın permanganata,



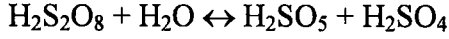
krom tuzlarının kromatlara,



ferronun ferriye oksidasyonu sayılabilir. Enterasan oksidasyon tipleri olarak sülfatların persülfatlara ($2\text{SO}_4^{=} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{=}$) ; karbonatların perkarbonatlara ($2\text{CO}_3^- \rightarrow \text{C}_2\text{O}_6^{=}$) ; boraksın sodyum perborata ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \rightarrow \text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) polimerizasyon reaksiyonları gösterilebilir. Derişik H_2SO_4 çözeltisi parlak platin elektrodlarla yüksek akım yoğunluğunda elektroliz edildiğinde HSO_4^- ve $\text{SO}_4^{=}$ iyonlarıyla OH^- iyonları deşarj olur ve,



reaksiyonlarına göre persülfürik asid meydana gelir. NH_4^+ ve K^+ iyonları karşısında anodda amonyum ve potasyum persülfat bilurlaşır. Oksijen için küçük aşırı gerilim gösteren platinlenmiş platin ve iridyum gibi metaller kullanılırsa persulfat oluşmaz. Uygun şartlarda (yüksek asid konsantrasyonu ve düşük temperaturda) %80 persülfat oluşur. Aynı şekilde anodik oksidasyonla perkarbonat, perfosfat elde edilir. Bunlar persülfatta olduğu gibi hidrojen peroksid elde etmek için kullanılırlar:



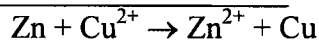
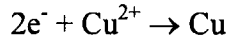
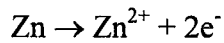
Alkali klorür çözeltilerinin elektroliziyle hipoklorit, klorat; alkali hidroksid ve erimiş sodyum klorürün elektrolizi ile de sodyum metali elde edilir.

Organik alanda her sınıftan organik bileşiklerle pek çok sayıda elektrolitik oksidasyon denemeleri yapılmıştır. Örneğin anilin şartlara göre, anilin siyahına; hidrokinon, şartlara göre kinon veya p-amidofenol haline; tolüen benzalhedide ve o-toluen sülfamid sakkarin haline oksidlenmişlerdir. Glüközün da elektrokimyasal oksidasyonu başarı ile yapılmış ve bu glükonik asidin sınai ölçüde üretimini sağlayan yöntemin gelişmesine vesile olmuştur. Bir alkali halogenür; organik bileşikler karşısında elektrolizlenecek olursa çoğu kez molekül içinde halogen süstitüsüyonu olur. Bu, önemli bir elektrokimyasal oksidasyondur. Alkol veya aseton içeren bir alkali halogenür çözeltisi elektroliz edilecek olursa kullanılan halogenin türüne göre kloroform, iyodoform veya bromoform elde edilir.

2.2 Elektrokimyasal Gerilim Sırası

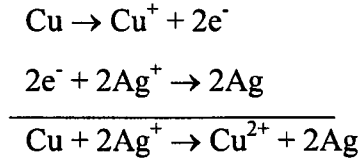
İyonların elektrik akımı tesiriyle anoda ve katoda göç ettiğini, anodda bir oksidasyon katodda ise redüksiyon vukubulur.

Bir çinko çubuğu bir Bakır sülfat çözeltisine batırılacak olursa Çinko çubuğunun Bakırla kaplandığı görülür. Çünkü Çinko Bakır iyonlarına elektron vermeye isteklidir. (Yonar 1979)

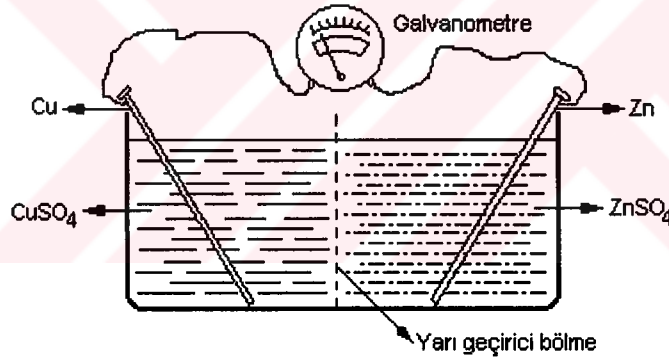


Demek ki, Çinko metali Bakır iyonlarını metalik Bakıra redükler. Bu sefer bir Bakır çubuğu Çinko sülfat çözeltisine daldıralım. Bakır çinko iyonlarını metalik çinkoya indirgeyemez. Şayet bakır çubuk bir gümüşnitrat çözeltisine daldırılırsa bakır bu sefer Ag iyonlarına karşı bir redüksiyon vasıtası gibi tesir eder. (Yonar 1979)



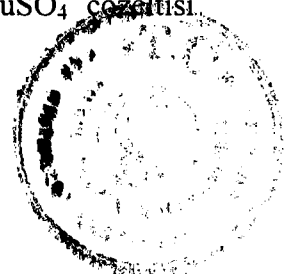


Bu gibi denemeler bir çok metal ve ametal tuzları çözeltileriyle yapılabilir. Her seferinde belirli bir metalden, çözeltide bulunan diğer metale bir elektron geçişi görülür. O halde akla gelen soru elektronları sevkeden kuvvetlerin ne olduğudur. Bir çözeltiye batırılan bir metal çubuğu ile çözelti arasında bir gerilim (Potansiyel) farkı mevcuttur. Bu gerilim dolasıyle, mevcut sistemde yüksek seviyeden, yani potansiyeli yüksek olan taraftan alçak olan seviyeye, yani potansiyeli düşük olan tarafa doğru bir akım meydana gelir. Çinko ile Bakır arasındaki potansiyel farkını, Çinko çubuğunu, Bakır sülfat çözeltisine batırmak suretiyle denel olarak ölçmek mümkün değildir. Çünkü atom-atom arasındaki elektron alışverişi sadece atomal dimensiyondadır. Fakat bir Çinko sistemi



Şekil 2.6 Elektron Akışı

yani ZnSO_4 çözeltisine batırılmış bulunan Çinko çubuğundan ibaret sistem, bir Bakır sisteminden, yani Bakır sülfat çözeltisine batırılmış bulunan Bakır çubuğundan ibaret sistemden bir diyafragma (gözenekli ayırma duvarı) vasıtasıyla ayrılacak ve Çinko ile Bakır çubukları üstten bir tel birleştirilecek olursa (Şekil 2.6) Çinkonun elektronları bu tel vasıtasıyla Bakır çubuğa göç ederler. Cu-Zn arasındaki potansiyel farkıda bir Voltmetre ile ölçülebilir. Bahsettiğimiz şartlar altında ve ZnSO_4 , CuSO_4 çözeltisi



konsantrasyonu litrede 1g iyon olduğu zaman potansiyel farkı 1.11 Volttur. Zn yüksek ve Cu alçak potansiyel sistemini temsil eder.

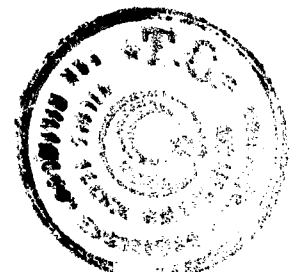
Eğer aynı denemeyi Bakır ve Çinko yerine Bakır Gümüş sistemiyle yaparsak elektronların bu sefer aksi yönde, yani Bakırdan Gümüşe doğru aktığı görülür ve teşekkül eden galvanik elementin 1 molar çözelti için gösterdiği potansiyel farkı 0.46 voltur. Şimdi Zn/Ag den ibaret bir sistem alalım; denemeyle tespit ederiz ki, böyle bir pil bize 1.57 Voltluk bir potansiyel farkı gösterir; bu değer 1.11+0.46, yani Cu/Ag, Zn/Cu sistemlerinin voltajları toplamıdır.

2.3 Standart - Hidrogen Elektrodu ve Normal Potansiyeller

Bir Platin parçası Platin süngeri diye isimlendirilen, gözenekli platin metali ile kaplanır ve bir molar asid çözeltisi içinde ve 1 atmosfer baskı altında etrafına H_2 gazı sevk edilirse böyle bir elektrod Hidrogenin çözeltiye karşı *normal potansiyelini* gösterir. İşte bu elektroda *Standart Hidrogen elektrodu* adı verilir. Hidrogen elektrodunun potansiyeli keyfi olarak sıfır kabul edilir.

Bir Çinko sülfat çözeltisine batırılmış Çinko çubuğundan müteşekkil sistemin Hidrogen elektroduna karşı *relatif* potansiyeli ölçülürse 0.76 volt bulunur. Bu değer, Çinkonun normal potansiyeli adını alır ve E_0 ile ifade edilir. O halde $Zn/ZnSO_4/H_2SO_4/H_2$ (Pt) sisteminden elde edilen Çinkonun normal potansiyeli E_0 : -0.76 Volttur. Eşitlikteki (-) işareti Çinkonun negatif kutup olduğuna delalet eder. Tarifimize göre Hidrogen için E_0 : 0.00 Volt olup diğer metallerin + ve - çeşitli değerleri mevcuttur. Örneğin Nikel için E_0 : -0.25 V.; Bakır için E_0 : +0.35 V. dur. Normal potansiyeli (+) olan metaller asal, (-) olan metaller *asal olmayan* metallerdir. Bu şekilde asallığın değerinin ve ölçülüşünün bir boyutunu vermiş oluyoruz. Katyonlar artan E_0 değerlerine göre dizilirse *Metallerin gerilim sırası* ele geçmiştir olur.

Cetvel metallerin gerilim sırasına göre düzenlenmiştir. Burada görüldüğü gibi her metal /-metal katyonu çifti bir *redoks çiftini* temsil eder. Cetvelin en ucunda bulunan metaller

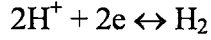
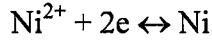


kuvvetli redüksiyon vasıtaları olup kolayca oksidlenebilirler (asal olmayan metaller) Cetvelin sonundakiler ise çok güç oksidlenirler (asal metaller).

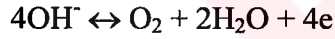
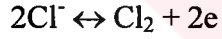
Bu cetvelden biz metallerin asidlerle çözünürlükleri hakkında değerli bilgiler elde ederiz. Hidrojen sistemi üstünde bulunan elementler asidlerden serbest Hidrojen meydana getirerek çözünürler, altta bulunanlar ise çözünmezler.

Elektrodlarla çözelti arasında potansiyel doğuran kimyasal olaylardan bazı örnekler Tablo(aşağıda) sıralanmıştır.

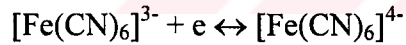
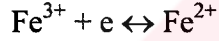
1) Katyonlarla metaller veya hidrojen arasındaki denge:



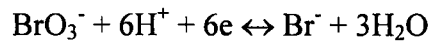
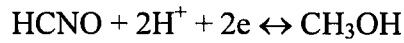
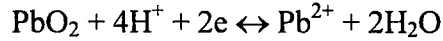
2) Anyonlarla ametaller arasındaki denge:



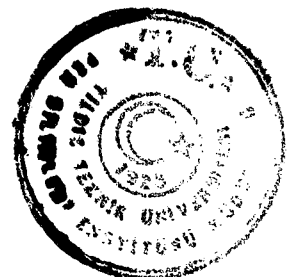
3) Katyon ve anyonların farklı değerlikleri arasındaki denge:



4) Redoks sistemlerinin dengesi: (Sarıkaya 1979)



Potansiyel doğuran reaksiyonların yürüdüğü elektrotların bir kısmının standart elektrot potanssiyelerinin 25° C'deki değerleri Tablo 2.4'de verilmiştir. (Mc Ketta 1983)



Standart elektrot potansiyellerinin tabloda verilen sırasına elektro kimyasal gerilim sırası veya aktiflik sırası da denir. Her metal kendisinden önce gelen metallere göre daha az aktif, kendisinden sonra gelen metallere göre ise daha aktiftir. Her metal üst sıradaki metalleri yükseltgeyerek kendisi indirgenir. Tersine alt sıradaki metalleri indirgeyerek kendisi yükseltgenir.

Tablo 2.4 25°C'deki standart elektrot potansiyelleri

Elektrot	Elektrot reaksiyonu (asitli çözeltilerde)	E ⁰ (V)
Li ⁺ /Li	Li ⁺ + e ↔ Li	-3.045
K ⁺ /K	K ⁺ + e ↔ K	-2.925
Cs ⁺ /Cs	Cs ⁺ + e ↔ Cs	-2.923
Ba ²⁺ /Ba	Ba ²⁺ + 2e ↔ Ba	2.906
Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ + 2e ↔ Ca	-2.866
Na ⁺ /Na	Na ⁺ + e ↔ Na	-2.717
Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ + 2e ↔ Mg	-2.363
Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ + 3e ↔ Al	-1.662
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2e ↔ Zn	-0.7628
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2e ↔ Fe	-0.4402
Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ + 2e ↔ Cd	-0.4029
Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ + 2e ↔ Sn	-0.136
Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2e ↔ Pb	-0.126
Fe ³⁺ /Fe	Fe ³⁺ + 3e ↔ Fe	-0.036
D ⁺ /D ₂ /Pt	2D ⁺ + 2e ↔ D ₂	-0.0034
H ⁺ /H ₂ /Pt	2H ⁺ + 2e ↔ H ₂	0
Sn ⁴⁺ , Sn ²⁺ /Pt	Sn ⁴⁺ + 2e ↔ Sn ²⁺	+0.15
Cu ²⁺ , Cu ⁺ /Pt	Cu ²⁺ + e ↔ Cu ⁺	+0.153
S ₂ O ₃ ²⁻ , S ₄ O ₆ ²⁻ /Pt	S ₄ O ₆ ²⁻ + 2e ↔ 2S ₂ O ₃ ²⁻	+0.17
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2e ↔ Cu	+0.337
I ⁻ /I ₂ /Pt	I ₂ + 2e ↔ 2I ⁻	+0.5355
Fe(CN) ₆ ⁴⁻ , Fe(CN) ₆ ³⁻ /Pt	Fe(CN) ₆ ³⁻ + e ↔ Fe(CN) ₆ ⁴⁻	+0.69
Fe ²⁺ , Fe ³⁺ /Pt	Fe ³⁺ + e ↔ Fe ²⁺	+0.771
Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ + e ↔ Ag	+0.7991
Hg ²⁺ /Hg	Hg ²⁺ + 2e ↔ Hg	+0.854
Hg ₂ ²⁺ , Hg ₂ ²⁺ /Pt	2Hg ²⁺ + 2e ↔ Hg ₂ ²⁺	+0.92
Br ⁻ /Br ₂ /Pt	Br ₂ + 2e ↔ 2Br ⁻	+1.0652
Mn ²⁺ , H ⁺ /MnO ₂ /Pt	MnO ₂ + 4H ⁺ + 2e ↔ Mn ²⁺ + 2H ₂ O	+1.23
Cr ³⁺ , Cr ₂ O ₇ ²⁻ , H ⁺ /Pt	Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14H ⁺ + 6e ↔ 2Cr ³⁺ + 7H ₂ O	+1.33
Cl ⁻ /Cl ₂ /Pt	Cl ₂ + 2e ↔ 2Cl ⁻	+1.3595
Ce ³⁺ , Ce ⁴⁺ /Pt	Ce ⁴⁺ + e ↔ Ce ³⁺	+1.61
Co ²⁺ , Co ³⁺ /Pt	Co ³⁺ + e ↔ Co ²⁺	+1.808
SO ₄ ²⁻ , S ₂ O ₈ ²⁻ /Pt	S ₂ O ₈ ²⁻ + e ↔ 2SO ₄ ²⁻	+2.01
bazık çözeltilerde		
OH ⁻ /Ca(OH) ₂ /Ca/Pt	Ca(OH) ₂ + 2e ↔ 2OH ⁻ + Ca	-3.02
H ₂ PO ₂ ⁻ , HPO ₃ ²⁻ , OH ⁻ /Pt	HPO ₃ ²⁻ + 2e ↔ H ₂ PO ₂ ⁻ + 3OH ⁻	-1.565
ZnO ₂ ²⁻ , OH ⁻ /Zn	ZnO ₂ ²⁻ + 2H ₂ O + 2e ↔ Zn + 4OH ⁻	-1.215
SO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ , OH ⁻ /Pt	SO ₄ ²⁻ + H ₂ O + 2e ↔ SO ₃ ²⁻ + 2OH ⁻	-0.93
OH ⁻ /H ₂ /Pt	2H ₂ O + 2e ↔ H ₂ + 2OH ⁻	-0.82806
OH ⁻ /Ni(OH) ₂ /Ni	Ni(OH) ₂ + 2e ↔ Ni + 2OH ⁻	-0.72
CO ₃ ²⁻ /PbCO ₃ /Pb	PbCO ₃ + 2e ↔ Pb + CO ₃ ²⁻	-0.509
OH ⁻ , HO ₂ ⁻ /Pt	HO ₂ ⁻ + H ₂ O + 2e ↔ 3OH ⁻	+0.878

2.4 Konsantasyon ile normal potansiyel arasındaki münasebet

Bir redoks sisteminde reaksiyon çiftlerinin konsantrasyonu değişecek olursa E_0 normal potansiyel ve tabiatıyla oksidasyon ve redüksiyon kuvvetleri de değişir. Bu usus Nernst tarafından verilen bir denklemle ifade edilir:

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \cdot \frac{1}{n} \log a$$

Burada E ile ölçülen redoks potansiyeli, E_0 = normal potansiyel, n = redoks olayında yer değiştiren elektron sayısı, R gaz sabiti, T mutlak temperatur, F faraday ve a madde iyonlarının çözültideki aktivitesidir. RT/F ifadesi 18°C temperatur için sabit olarak ifade edilir ve a maddenin oksidasyon ve redüksiyon basamaklarının konsantrasyonu alınırsa formül şöyle ifade edilir:

$$E = E_0 + \frac{0.0576}{n} \cdot \frac{1}{n} \log \frac{C_{oks}}{C_{red}}$$

E : Ölçülen redoks potansiyeli

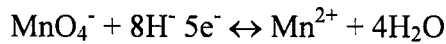
E_0 : Normal potansiyel

n : Redoks olayında yer değiştiren elektron sayısı

C_{oks} , ve C_{red} : Oksidasyon ve redüksiyon basamağı, konsantrasyonlar çarpımıdır.

Örneğin:

Permanganat sisteminde



$$E = 1.5 + 0.012 \log \frac{C_{\text{MnO}_4^-} \times C_{\text{H}}^8}{C_{\text{Mn}^{2+}} \times C_{\text{Su}} (\text{Sabit})}$$

yazılabilir. O halde belirli bir $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ iyonları konsantrasyonunda oksidasyon kuvvetli Hidrojen iyonları konsantrasyon ile değişir. (Baykut 1967)



2.5 Aşırı Gerilim

Hidrojen ve diğer gazlar metal yüzeylerinde daima gerekli olan gerilimle ayrılmayıp, çoğu zaman fazla gerilime ihtiyaç gösterirler. İşte teorik miktardan fazla olan bu gerilime *Aşırı gerilim* adı verilir.

Örneğin Hidrojenin cilalı platin levha üzerinden ayrılması için lazım gelen aşırı gerilim 0.08 Volt, Kurşun elektrodu üstünden ayrılması için 0.78 Volt, Demir üstündeki aşırı gerilimi 0.24 Volt ve Platinde 0.44 Volt dur.

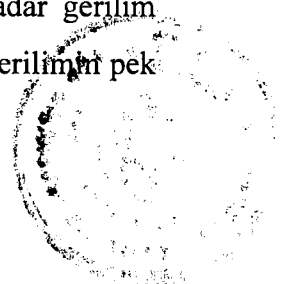
Aşırı gerilimi sebebi şu şekilde ifade edilir: Örneğin Hidrojenin çıkışı bir elektrod üstünde, $\text{OH}_3^+ + e^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ reaksiyonuna göre belirli sınırlı bir hızla cereyan eder. İyonlar elektrod yüzeyinde önce yüklerini boşaltırlar. Meydana gelen çift tabaka, bir kondansatör gibi hareket eder ve çözeltiye karşı potansiyel sıçraması yükselir. Atom yoğunluğu ne kadar büyük olursa, yüksüz iyonlar yüzeyde o kadar fazla toplanır ve aşırı gerilim de o kadar fazla olur.

2.6 Oksidoredüksiyon

Bazı elementler Elektronötral durumda veya ortalama bir değerlik basamağında bulunurlar. Bunlardan iki ayrı ve daha düşük veya daha yüksek oksidasyon basamaklı atomları havi yeni bileşikler meydana gelebilir. Örneğin Potasyum klorat ısıtıldığında zaman Potasyum perklorat ve Potasyum klorür meydana gelir veya Klor Sodyum hidroksid çözeltisinden geçirilirse yanyana hipoklorit ve klorür anyonları meydana gelir.

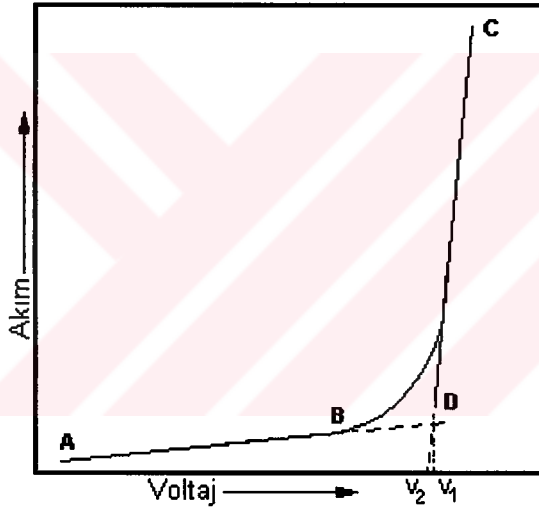
2.7 Bir Elektrolitin Ayrılma Gerilimi

Elektroliz sırasında inert elektrodların bile aktif elektrod haline geçip bir karşı E.M.K. meydana getirmelerinden bir elektrolitin sürekli bir şekilde elektrolizi minimum bir gerilime gerek olduğu görülmektedir. İşte bir elektrolitin devamlı elektrolizi için uygulanması gerekli olan bu minimum gerilime elektrolitin *ayrılma gerilimi* (potansiyeli) adı verilir. Gerilim sıfırdan itibaren elektrolizin sürekli surette olduğu değere kadar giderek artırıldığı zaman, elektrolizin başlama noktasına kadar gerilim arttığı halde ya sıfır veya pek azdır. Elektroliz serbest olarak başladığında gerilim pek



az değişmesine karşılık akımın birden bire arttığı görülür. Gerilim-akım şiddet eğrisi çizilirse Şekil 2.7 deki gibi bir eğri elde edilir. Elektrolizin başlamasından önceki AB kısmından geçen akım pek azdır. B den sonra eğri birden yükselme gösterir ve gerilimin pek az değişmesine karşı akımın fazla miktarda arttığı görülür. Bu kısımda sürekli elektroliz olur. Bu halde elektrolizin tam olarak başladığı belli bir gerilim yoktur. AB; ayrılma geriliminin altında, BC de üstünde olduğundan ayrılma gerilimi olarak bu iki doğrunun kesişme noktası alınabilir, ya da BC doğrusu uzatıp yatay eksen (absisi) kestiği nokta alınır.

Elektroliz sırasında inert elektrodların bile aktif elektrod haline geçip bir karşı E.M.K.



Şekil 2.7 Ayrılma gerilimi (Berkem 1984)

meydana getirmelerinden bir elektrolitin sürekli bir şekilde elektrolizi minimum bir gerilime gerek olduğu görülmektedir. İşte bir elektrolitin devamlı elektrolizi için uygulanması gerekli olan bu minimum gerilime elektrolitin *ayrılma gerilimi* (potansiyeli) adı verilir. Gerilim sıfırdan itibaren elektrolizin sürekli surette olduğu değere kadar giderek artırıldığı zaman, elektrolizin başlama noktasına kadar gerilim arttığı halde ya sıfır veya pek azdır. Elektroliz serbest olarak başladığında gerilimin pek az değişmesine karşılık akımın birden bire arttığı görülür. Gerilim-akım şiddet eğrisi çizilirse Şekil 2.7 deki gibi bir eğri elde edilir. Elektrolizin başlamasından önceki AB kısmından geçen akım pek azdır. B den sonra eğri birden yükselme gösterir ve gerilimin pek az değişmesine karşı akımın fazla miktarda arttığı görülür. Bu kısımda sürekli

elektroliz olur. Bu halde elektrolizin tam olarak başladığı belli bir gerilim yoktur. AB; ayrılma geriliminin altında, BC de üstünde olduğundan ayrılma gerilimi olarak bu iki doğrunun kesişme noktası alınabilir, ya da BC doğrusu uzatıp yatay eksen (absisi) kestiği nokta alınır.

Ayrılma geriliminden önceki akıma *artık akım* denir. Bu akım reversibil ve irreversibil bütün reaksiyonlarda görülür. Artık akımın nedeni şudur: Elektrodlar üzerinde toplanan cisimler orada kalmayıp çözeltiliye doğru yavaşça diffüze edilirler. Diffüzyon sonucu vukubulan bu kaybı karşılamak için pilden az bir akımın geçmesi gereklidir ki kaybolan

Ayrılma geriliminden önceki akıma *artık akım* denir. Bu akım reversibil ve irreversibil bütün reaksiyonlarda görülür. Artık akımın nedeni şudur: Elektrodlar üzerinde toplanan cisimler orada kalmayıp çözeltiliye doğru yavaşça diffüze edilirler. Diffüzyon sonucu vukubulan bu kaybı karşılamak için pilden az bir akımın geçmesi gereklidir ki kaybolan maddeyi tekrar meydana getirmiş olsun. Diffüzyon sürekli surette vukubulduğundan akımın da sürekli surette sağlanması gereklidir bu da elektrolizden önce gözlenen az ama sürekli akımı açıklar. Örneğin HCl in platinle kaplanmış elektrodlarla elektrolizinde dıştan uygulanan V gerilimi 1 Volttan daha az olduğu sürece geçen akım çok azdır: belli gerilimden sonra daha hızla artar ve elektrodlardan gaz çıkışı görülür. Katotta hidrojen, anodda da klor gazı çıkar. Elektrodlarda bir miktar gazın toplanması ile Pt, Cl₂/HCl/H₂, Pt pili oluşur ki bu pilin 298 K de E.M.K. *i*,

$$E = 1.3587 - 0.1183 \log a_{\pm} + 0.0295 \log p_{H_2} p_{Cl_2}$$

bağıntısı ile verilmiştir. 1.184 M HCl için $a_{\pm} = 1$ dir. Örneğin $E = 1$ volt ise $p = 10^{-6}$ atm bulunur. V gerilimi artıktıkça p de artar ; daima $a_{\pm} = 1$ halinde $E^0 = V_0 = 1.3587$ olduğunda $p = 1$ atm dir ve elektroliz başlamıştır. O halde aktivitesi bire eşit bir HCl çözeltisinin ayrılma gerilimi 1.3787 volttur. $a_{\pm} < 1$ halinde V_a ayrılma gerilimi V_0 dan daha büyüktür, asidin seyreltilmesi ile artar ve 1.70 volta varır. O halde HCl in değişik çözeltilerinde elektroliz ürünleri hidrojen ve klor; seyreltiklerinde ise hidrojen ve oksijendir, çünkü suyun ayrılma gerilimine varılır.



Tablo 2.5 de 1 N kimi elektrolitiklerin platin elektrodlarla oda sıcaklığında ayrılma gerilimleri, elektroliz ürünleri ve hesaplanan reversibil gerilimleri verilmiştir. 1 N çözeltilerinde oksijen vermeyen Hcl, Hbr, HI, CoCl₂, NiCl₂, ZnBr₂ çözeltileri halinde, bulunan ayrılma gerilimleri teorik olarak hesaplananlardan pek farklı değildir. O halde bunlarla iyonların platin elektrodlarda ayrılması aşağı yukarı reversibil bir biçimde olur. Öte yandan sülfürik, nitrik, perklorik, fosforik ve bir çok organik asitle bir çok baz gibi, oksijen veren elektrolitlerde, elektrolitik ayrılma gerilimi ile teorik olarak hesaplanan değerler arasında oldukça fark vardır ve birinciler daha büyüktür.

Genellikle hidrojen ve metaller platin üzerinde reversibil olarak ayrıldıklarından görülen fark, irreversibilliğin oksijenin platin üzerinde yayımdan ileri geldiğini gösterir.

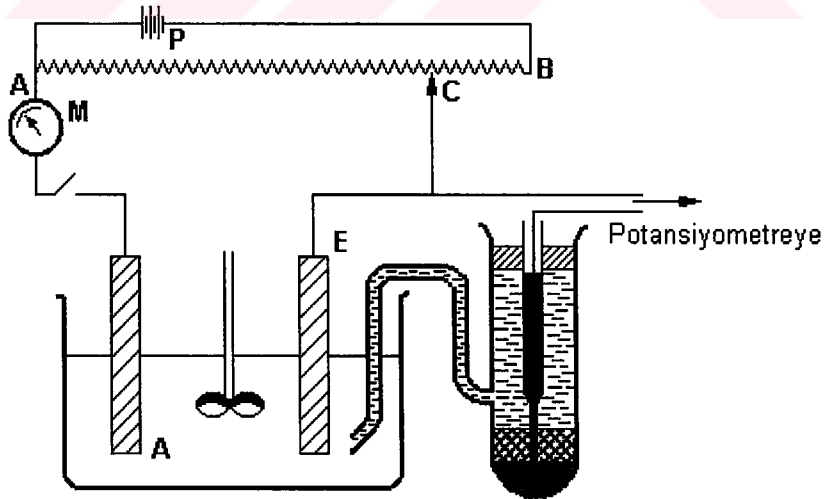
Tablo 2.5 1 N Çözeltilerde Ayrılma Gerilimleri (Pt elektrodlar) (Berkem 1984)

Elektrolit	Ayrılma gerilimi E_d	Elektroliz ürünleri	Rev. ayrılma gerilimi E_R	$E_d - E_R$
HNO ₃	1.69	H ₂ + O ₂	1.23	0.46
CH ₂ ClCOOH	1.72	H ₂ + O ₂	1.23	0.49
CHCl ₂ COOH	1.66	H ₂ + O ₂	1.23	0.43
HClO ₄	1.65	H ₂ + O ₂	1.23	0.42
H ₂ SO ₄	1.67	H ₂ + O ₂	1.23	0.44
H ₃ PO ₄	1.70	H ₂ + O ₂	1.23	0.47
NaOH	1.69	H ₂ + O ₂	1.23	0.46
KOH	1.67	H ₂ + O ₂	1.23	0.44
NH ₄ OH	1.74	H ₂ + O ₂	1.23	0.51
N(CH ₃) ₄ OH	1.74	H ₂ + O ₂	1.23	0.51
HCl	1.31	H ₂ + Cl ₂	1.37	-0.06
HBr	0.94	H ₂ + Cl ₂	1.08	-0.14
HI	0.52	H ₂ + I ₂	0.55	-0.03
Cd(NO ₃) ₂	1.98	Cd + O ₂	1.25	0.73
CdSO ₄	2.03	Cd + O ₂	1.26	0.77
CoCl ₂	1.78	Co + Cl ₂	1.69	0.09
CoSO ₄	1.92	Co + O ₂	1.14	0.78
CuSO ₄	1.49	Cu + O ₂	0.51	0.98
Pb(NO ₃) ₂	1.52	Pb + O ₂	0.96	0.56
NiCl ₂	1.85	Ni + Cl ₂	1.64	0.21
NiSO ₄	2.09	Ni + O ₂	1.10	0.99
AgNO ₃	0.70	Ag + O ₂	0.04	0.66
ZnBr ₂	1.80	Zn + Br ₂	1.87	-0.07
ZnSO ₄	2.55	Zn + O ₂	1.60	0.95



2.8 İyonların Ayrılma (deşarj) Geriliminin Tayini

İyonların da bir minimum ayrılma gerimleri vardır. Bir iyonun minimum ayrılma gerilimini meydana koymak için Şekil 2.8 de görülen düzenden yararlanılabilir. C sürgüsü ile direnci değiştirmek suretiyle devreden istenilen bir akım geçirilir. Örneğin E elektrodunun potansiyelini incelemek için bir elektrodu bu elektrod öteki bir kalomel elektrod olmak üzere oluşturulan pil bir potansiyometreye bağlanır. Ohmik düşmeyi önlemek için kalomel elektroda bağlı kapiler ucun mümkün mertebe elektrod yüzüne yakın olması gereklidir. Şekil 2.8 de *Luggin kapileri* gösterilmiştir; bunun yerine başka çeşit sondalar da önerilmiştir. C sürgüsü hareket ettirilmek suretiyle akım şiddeti düzgün şekilde artırılır ve bunun her değerine karşılık potansiyometre yardımıyla evvela pilin E.M.K. i ve bundan da incelen elektrod potansiyeli bulunur. Böylece elektrod potansiyeli-akım şiddeti değişmesi elde edilir. Elektrolit halinde olduğu gibi akım şiddeti; gerilim arttığında önce az değişir ve belli bir gerilimden sonra hızla artar. Eğri net bir kırık nokta göstermediği için bir iyonun ayrılma potansiyelinin bir elektrolit halinde olduğu gibi tayini güçtür. Genellikle akım şiddeti yerine akım yoğunluğu alınır. Elde edilen akım yoğunluğu gerilim eğrisine de *polarizasyon eğrisi* adı verilir.



Şekil 2.8. Bir iyonun ayrılma gerilimini ölçmek için montaj (Berkem 1984)



2.9 Polarizasyon ve Aşırı Gerilim

Suyun elektrolizi için 1.70 voltluk bir gerilime gerek olduğu yukarıda görüldü. Oysa hidrojen ve oksijen elektrodlarından oluşmuş bir pilin E.M.K. i 1.23 voltur. O halde bu iki değer arasında fark; ohmik direnci yenmek için uygulanan ($R\dot{I}$) değeri çıkarıldıktan sonra kalan miktar, gazları platin elektrodlardan ayırmak için gerekli gerilimdir ki bu aşağı yukarı 0.47 voltur. *Gözlenen gerilimle teorik gerilim arasındaki fark polarizasyon gerilimidir. Akımın geçmesiyle bir pilin E.M.K. inin veya bir elektrodun elektrod potansiyelinin reversibil değerinden sapmasına ve bu sapma ile doğrudan doğruya ilgili olan olaylara polarizasyon; elektrodlara veya pile de polarize olmuştur denir.* Polarizasyon genel bir terimdir ve daha ziyade kalitatif anlamda kullanılır. Oysaki aşırı gerilim kantitatif bir terimdir. *Bir elektrodun aşırı gerilimi, belli bir akım yoğunluğunun geçmesi için gerekli olan elektrod potansiyeli ile aynı çözeltideki reversibil potansiyel arasındaki farktır.* O halde bir i akım yoğunluğunda bir elektrodun η_i aşırı gerilimi, $\eta_i = E_i - E_r$ dir; burada E_i , elektrod-çözelti yüzünden i amper/cm² geçtiğindeki elektrod potansiyeli; E_r de reversibil elektrod potansiyeldir. *Polarizasyon; reversibil değerlerine göre anodu daha pozitif, katodu ise daha negatif kılar.*

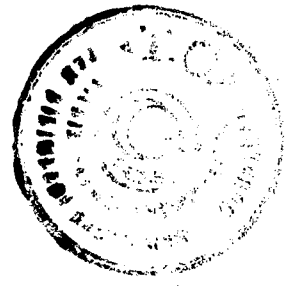
Üç eşit polarizasyon vardır:

a) Ohmik Polarizasyon (η_0)

Elektrod üzerinde yüksek dirençli bir tabakanın oluşumu ile akımın geçmesine karşı bir direnç göstermesinden ileri gelir.

b) Konsantrasyon Polarizasyonu (η_c)

Elektroliz sırasında elektrodların dolayında konsantrasyon değişmesinden ileri gelir.



c) Aktivasyon Polarizasyonu (η_a)

Bir elektrodta oluşan işlemlerin reversibil haldekinden daha yavaş olmasından ve daha fazla bir aktivasyon enerjisine gerek göstermesinden ileri gelir. Bu polarizasyon tipi aşağıda ayrıntılı olarak incelenecektir.

O halde gözlenen aşırı gerilim bu üç tip aşırı gerilimin toplamıdır:

$$\eta = \eta_0 + \eta_c + \eta_a$$

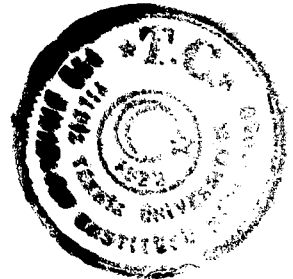
Buna göre, genel olarak, bir elektrolitin ayrılma gerilimi,

$$E_d = E_{a(r)} - E_{k(r)} + \eta + RI$$

dir. Burada $E_{a(r)}$ ve $E_{k(r)}$, anyon ve katyonun reversibil ayrılma potansiyelleri; η her iki elektrodaki aktivasyon ve konsantrasyon aşırı gerilimlerinin cebrik toplamı; R elektrodlar arasındaki direnç; I geçen akım şiddeti, IR ohmik azalmadır. Aşırı gerilim anodik ve katodik ayrılabilir. Buna göre

$$E_d = (E_{a(r)} + \eta_a) + (E_{k(r)} + \eta_k) + RI$$

η_a anoddaki, η_k katoddaki aşırı gerilimdir.

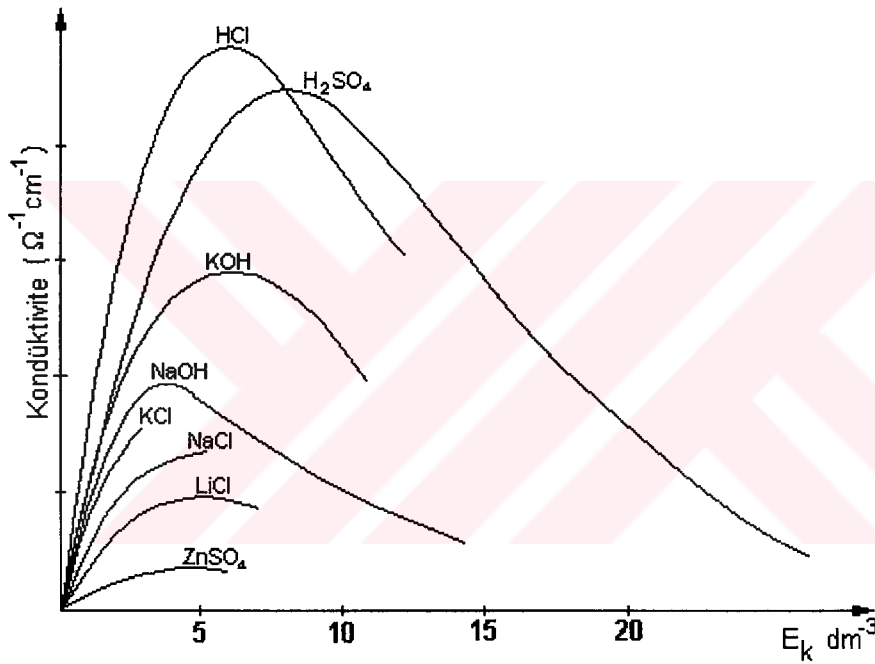


2.10 İletkenlik Üzerine Etki Eden Etkenler

Bir elektrolitin iletkenliği üzerine a) konsantrasyon, b) sıcaklık ve c) çözücünün etkisi vardır:

2.10.1 İletkenlik Üzerine Konsantrasyonun Etkisi

2.10.1.1 Kondüktivite'nin Konsantrasyonla Değişmesi:



Şekil 2.9 Elektrolitlerin kondüktivitelerinin konsantrasyonla değişmesi (Berkem 1984)

Şekil 2.9 de 288 K de elektrolitlerin sulu çözeltilerde kondüktivitelerinin konsantrasyonla değişmesi verilmiştir. Kondüktivite sıfır konsantrasyonda sıfır alınmıştır (aslında deney sıcaklığında çözücünün kondüktivitesinden başlaması gereklidir, çünkü sıfır konsantrasyonlu bir çözelti çözücü demektir, onun da bir kondüktivitesi vardır.) Kondüktivite başlangıçta konsantrasyonla artar, bir maksimuma varır ve sonra azalır.



Kimi elektrolitler için maksimuma varılmaz, çünkü örneğin potasyum klorürde olduğu gibi, elektrolitin çözünürlüğü yeter değildir.

Dikkat edilecek olursa aynı bir konsantrasyon için asid ve bazların kondüktiviteleri tuzlarındakinden daha büyüktür; bir iyonun mobilitesi çözeltide mevcut öteki iyonlarındakinden bağımsız olmamasına rağmen fark oldukça büyüktür bu da H^+ iyonlarının mobilitesinin de öteki katyonlarındakinden, OH^- iyonlarının mobilitesinin de öteki anyonlarındakinden daha büyük olduğunu kanıtlamaktadır.

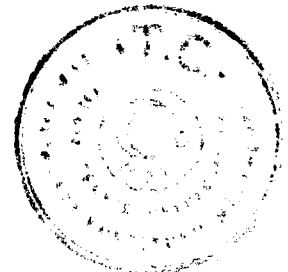
2.10.1.2 Molar Kondüktivitenin Konsantrasyonla Değişmesi:

Elektrolitlerin molar kondüktiviteleri seyreltme ile düzgün biçimde artar (Tablo 2.6'e bak) ve konsantrasyon sıfır olduğunda bir limit değere varır ki buna limit molar kondüktivite denir ve Λ^0 ya da Λ^∞ ile gösterilir.

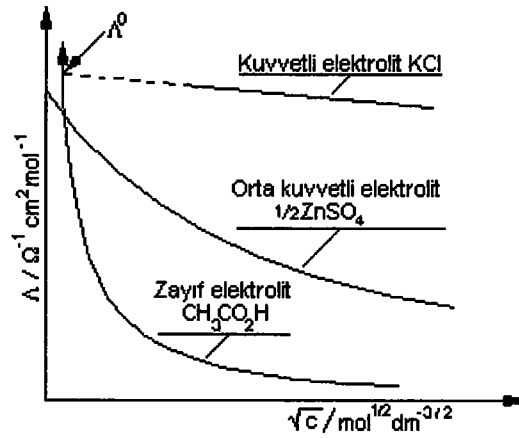
Tablo 2.6 Sulu Çözeltilerde 298.15 K de Değişik Konsantrasyonlarda Molar Kodüktiviteler Λ ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$). Ω^{-1} elde etmek için verilen değerleri 10^4 ile bölmek gerektir. (Berkem 1984)

Konsantrasyon mol dm^{-3}	Elektrolit							
	HCl	KCl	NaCl	AgNO_3	ZnSO_4	NiSO_4	H_2SO_4	Hac
0.0000	476.2	149.80	126.45	133.36	265.6		429.6	390.7
0.0005	422.7	147.81	124.50	131.4	242.8	237.4	413.4	67.7
0.001	421.4	147.0	123.74	130.5	229.0	226.2	399.4	48.63
0.005	415.8	143.6	120.60	127.2	191.0	186.4		22.80
0.01	412.0	141.3	128.51	124.8	169.8	165.4	336.4	16.20
0.02	407.2	138.2	115.8	121.41	148.4	144.6		11.57
0.05	399.1	133.4	111.1	115.24	124.4	118.4		7.30
0.10	391.3	129.0	106.7	109.14	105.2	101.6	250.8	5.20

Çeşitli elektrolitlerin molar kondüktivitelerinin konsantrasyonun kare kökü ile değişmesi incelendiği zaman esas itibariyle iki tip iletkenlik elde edilir (Şekil 2.10). Birinci tiptekilerde (K^+Cl^- , Na^+Cl^- gibi) molar kodüktivite konsantrasyonla yavaş olarak değişmekte; ikinci tiptekilerde ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ gibi) ise değişme çok hızlı olmaktadır. Birinci tipten eğri veren elektrolitlere *kuvvetli elektrolit*, ikinci tipten eğri verenlere de *zayıf elektrolit* denmiştir. Bu son sınıftaki elektrolitleri çoğunlukla organik asid ve



bazılar oluşturur. Kohlrausch, kuvvetli elektrolitlerin molar kondüktivitelerinin konsantrasyonun kare kökü ile orantılı olduğu gözlenmiştir:



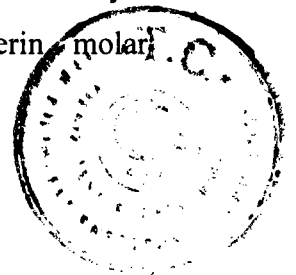
Şekil 2.10 Çeşitli elektrolitlerin molar kondüktivitelerinin konsantrasyonun kare köküyle değişmesi (Berkem 1984)

$$\Lambda = \Lambda^0 - K\sqrt{c}$$

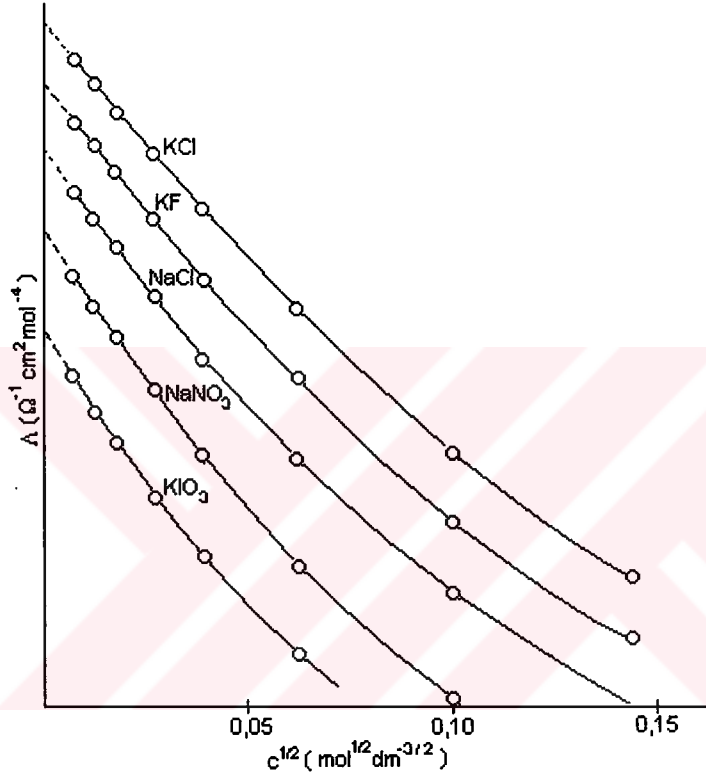
yatay eksene (absise) konsantrasyonun kare kökü, düşey eksene (ordinata) da karşılık molar kondüktiviteleri koymak suretiyle elde edilen doğrunun uzatımından (ekstrapolasyonundan) Λ^0 bulunur.

Genellikle bu iki sınıf elektrolit arasında kesin bir sınır yoktur; örneğin çinko sülfat gibi kimi elektrolitleri iki uç arasında yer alır. Bu sınıfa giren elektrolitlere de *orta kuvvetli elektrolitler* denir, geçiş metallerinin tuzları en önemlileridir.

Zayıf elektrolitlerin molar kondüktivitelerinin konsantrasyonla değişmesi esas itibariyle iyonlaşma derecesinin değişmesinden ileri gelir. Seyreltme arttıkça iyonlaşma da artar ve dolayısıyla iletkenlik de artar. Sonsuz seyreltikte bütün moleküller iyonlaşmış olduklarından molar iletkenlik limit değerini alır. Böylece, zayıf elektrolitlerde limit molar iletkenlik (Λ^0), bir elektrolitin bütün moleküllerinin tümüyle iyonlaşmış olduğu zamanki iletkenliğidir. Kuvvetli elektrolitlerin her konsantrasyonda tamamiyle iyonlaşmış oldukları kabul edildiğine göre, bu sınıftaki elektrolitlerin molar



kondüktiviteilerinin konsantrasyonla değışmesi, zayıf elektrolitlerde olduğu gibi, kısmi iyonlaşma teorisiyle açıklanamaz. İleride kuvvetli elektrolitler hakkında Debye-Hückel kuramından sözedildiğinde görüleceği gibi, iyonlararası çekme kuvvetleri elektrolitlerin molar kondüktiviteilerinin konsantrasyonla değışmesinden en önemli etkendir.



Şekil 2.11 291/K de 1:1 değerkli tuzların suda molar kondüktiviteilerinin $\sqrt{c}$ ile değışmesi

2.10.2 İletkenlik Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Elektrolitlerin iletkenliği sıcaklıkla büyük ölçüde değışir. Çünkü çözeltinin vizkozitesi azalır ve dolayısıyla iyonların hızları artar. Bu itibarla ölçüler sırasında sıcaklığın sabit tutulması gereklidir. Seyreltik çözeltilerde ,

$$\Lambda_T = \Lambda_{298} \left[1 + \alpha(T - 298) + \beta(T - 298)^2 + \delta(T - 298)^3 \right]$$



yazılabilir. β ve δ sıcaklık katsayıları küçüktürler, böylece sıcaklık 298 K den çok farklı olmadığı hallerde, iletkenlik sıcaklıkla doğrusal olarak değişir:

$$\Lambda_T = \Lambda_{298} [1 + \alpha(T - 298)]$$

Asid ve bazlar dışında, sulu çözeltilerde ve 0.01 M konsantrasyonda bütün elektrolitlerde $\alpha = 0.02$ mertebesinde dir. Asid ve bazlarda, α daha küçüktür.

2.10.3 Çözücünün İletkenlik Üzerine Etkisi

Bir elektrolitin iletkenliği üzerine çözücünün etkisi üç yöndendir:

a) dielektrik sabitinden, b) viskoziteden ve c) solvatasyondan.

a) Kondüktivite üzerine çözücünün dielektrik sabitinin etkisi

Elektrolitlerin iletkenlikleri çözücünün dielektrik sabiti ile büyük ölçüde değişir. Çözücünün dielektrik sabiti küçüldükçe, ortamın iletkenliği azalır. Tablo 2.7 de bazı elektrolitlerin limit molar kondüktiviteleri verilmiştir.

Tablo 2.7 298,16 K de Çeşitli Çözücülerde Bazı Elektrolitlerin Limit Molar Kondüktiviteleri ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)

Elektrolit	H ₂ O (D=78.6)	CH ₃ OH (D=31.5)	C ₂ H ₅ OH (D = 24.3)
HCl	426.16	-	81.8
LiCl	115.03	90.9	39.2
NaCl	126.45	69.9	42.5
KCl	149.86	105.0	-
LiNO ₃	110.13	100.2	42.7
KNO ₃	118.00	114.5	-

Walden, çözücülerin dielektrik sabitiyle disosyasyon güçleri arasında Walden Kuralı denilen şu ifadeyi vermiştir:

$$D\sqrt{V_\alpha} = \text{Sabit}$$

Burada V_α karşılaştırılan bütün çözeltilerde aynı iyonlaşma derecesini bulmak için gerekli seyreltmedir. $\alpha = 0.83$ için elde edilen sonuçlar Tablo 2.8 de verilmiştir.



Tablo 2.8 Çözücülerin Dielektrik Sabitleri ile Disosyasyon Güçleri Arasındaki Bağntı

Çözücü	D	$V_\alpha = 0.83$	$D^3\sqrt{V_\alpha} = 0.83$
Su	81.7	32	254
Nitrometan	40	200	234
Metanol	32.5	400	240
Asetilaseton	26	1000	260
Anisaldehyd	15.5	3100	226

b) Viskozitenin Etkisi

Molar iletkenlik çözücünün viskozitesine de bağlıdır. Walden , limit molar kondüktivite Λ^0 ile η viskozite sabiti çarpımının,

$$\Lambda^0 \times \eta = \text{sabit}$$

olduğunu bildirmiştir (Walden kuralı). Walden'in tetraetilamonyum pikrat için bazı çözücülerde bulduğu sonuçlar şöyledir:

Tablo 2.9 Molar iletkenliğe viskositenin etkisi

Çözücü	t (°C)	Λ^0 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$	η^0 santi puvaz	$\Lambda^0\eta^0$ $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$
Su	18	53.3	1.053	0.561
Metanol	25	103	0.5445	0.561
Asetonitril	25	163.8	0.344	0.563
Etanol	25	51.45	1.078	0.555
Aseton	25	177.3	0.3040	0.539
Kloroform	25	105	0.542	0.569
Ortalama				$0.558 \pm \%2$

Yukarıdaki sonuçlardan $\Lambda^0 \times \eta$ in %1 yaklaşık sabit olduğu görülmektedir.



2.10.4 İyonik Kondüktivite - İyonların Mobiliteleri

İletkenlikle İyon Hızı Arasındaki Bağntı

Bir elektrolitin iletkenliği taşıdığı elektrik akımının bir ölçüsüdür. Elektrolitik iletkenlerde elektrik akımı iyonlar yardımıyla taşınır. İyonların birbirlerinin etkisinden tamamiyle uzak oldukları elektrolitin çok seyreltik hali düşünüldüğünde iletkenliğin sadece anyon ve katyonlara bağlı olması gereklidir. Bir elektrolitin iletkenliği şu üç etkene bağlıdır.

- 1) Her iyonun taşıdığı elektrik yük sayısına; çok değerlikli bir iyon bir değerlikli bir iyondan daha fazla yük taşır.
- 2) İyonların konsantrasyonuna; birim hacimde ne kadar fazla yük taşıyıcısı varsa taşınan yük sayısı da o kadar fazladır.
- 3) İyonların hızına; iyonun hızı ne kadar fazla olursa birim zamanda o kadar fazla yük taşır.

Bir iyonun hızı ayrıca şu dört etkene bağlıdır:

a) *Elektrik alan şiddetine*. Bir elektrolitte iki elektrod arasına bir gerilim uygulandığı zaman bir elektrik alan meydana gelir. İki elektrod arasına uygulanan gerilim V volt, iki elektrod arasındaki uzaklıkta l ise *alan şiddeti*, yani birim uzunluğa karşılık olan gerilim E sisteminde:

$E = V / l$ volt/metre dir. Bu alan içindeki bir i iyon türü,

$$v_i = E_i \times u_i$$

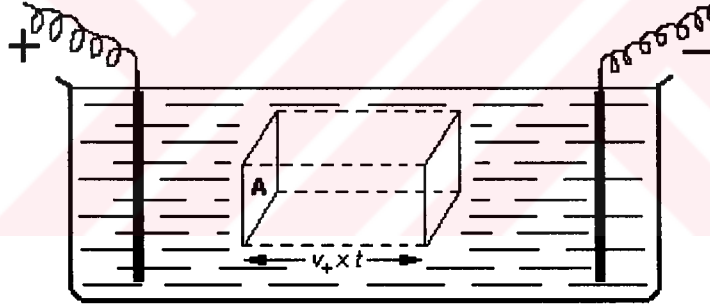
hızı ile hareket eder ve katyon halinde alan yönünde, anyon halinde ise ters yöndedir, u_i , i iyon türünün birim uzunluk başına 1 voltluk gerilim gradyenti (farkı) altında E sisteminde $m^2 \text{ volt}^{-1} s^{-1}$ cinsinden mutlak *iyonik hızı* ya da *iyon mobilitesi*dir ve her bir iyon türü için karakteristik bir sabittir.



b) *Çözücünün viskozitesine*. Eğer iyon sadece alan şiddeti etkisiyle hareket etmiş olsa, iyon gittikçe hızlanır. Ama çözücünün sürtünme etkisi, iyonun hızı ile artar ve iyonun hızlanmasına engel olur. Kısa bir süre sonra, iyon düzgün bir hızla hareket eder.

c) *Elektroforetik etkiye*. Bu etkiye bir çözelti içinde harekette bulunan iyonun durgun (stasyoner) bir ortamda değil, ama hareketi, iyonun hareketinin ters yönünde olan bir ortamda hareket etmesinden ileri gelir.

Bir elektrolitin iletkenliğinin (kondüktans) iyon hızlarına göre bağılılığı şöyle bulunabilir. Elektrolitin konsantrasyonu c , katyon ve anyonun konsantrasyonları c_+ ve c_- iyonlaşma derecesi de α (kuvvetli elektrolit halinde $\alpha=1$ dir) olsun. Elektrolite dıştan uygulanan E alan şiddeti altında katyon ve anyonun hızları da v_+ ve v_- ; mobiliteleri de u_+ ve u_- olsun. Çözelti içinde, akım doğrultusuna dik bir A alanını düşünelim (Şekil 2.12) A alanı üzerinde bulunan bir katyon t zamanında katoda doğru $v_+ \times t$ yolunu alır.



Şekil 2.12 İletkenliğe iyon hızlarının etkisi

Bu zaman içinde A alanından geçen elektrik yük miktarı, alanı A , boyu $v_+ \times t$ olan bir dikdörtgen prizma içindeki yük kadardır. Bu dikdörtgen prizma hacmi $A \times v_+ \times t$ olup bundaki katyonların miktarı $c_+ \times v_+ \times t \times A$ dir. Bir katyonun taşıdığı yük z ise bir mol gramın taşıdığı yük $z_+ F$ (F , faradaydır) olduğuna göre A alanından t zamanı içinde katyonların taşıdığı yük miktarı $c_+ \times v_+ \times t \times A \times z_+ \times F$ dir. Aynı şekilde anyonların taşıdığı yük miktarı da $c_- \times v_- \times t \times A \times z_- \times F$ dir. Birim zamanda taşınan yük miktarı

akım şiddeti verdiği göre katyon ve anyonun I_+ ve I_- akım şiddetleri gözönüne alınmak suretiyle,

$$I_+ = c_+ \times v_+ \times t \times A \times z_+ \times F \times E$$

$$I_- = c_- \times v_- \times t \times A \times z_- \times F \times E$$

ve toplam akım da,

$$I = c_+ \times v_+ \times t \times A \times z_+ \times F \times E + c_- \times v_- \times t \times A \times z_- \times F \times E$$

dir.

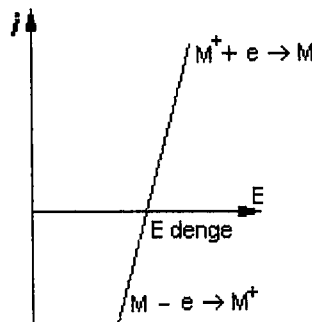
2.11 Elektrolizde Elektrod Kinetiği

2.11.1 Reversibil Elektrod Potansiyellerinin Kinetiği

Bir elektrod reversibil potansiyelinde olduğunda, sistemin yükseltgenmiş ve indirgenmiş türleri arasında bir redoks dengesi vardır:



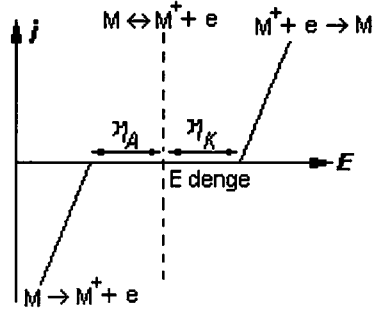
Elektrodlar çözelti arasında herhangi bir potansiyel oluşmadan önce ileri ve geri reaksiyonların hızları birbirinden farklıdır. Başlangıçta ileri reaksiyon daha hızlı ise, elektrod çözeltiye göre pozitif olarak yüklenir ve bu ileri reaksiyonu yavaşlatır geri reaksiyonu ise hızlandırır. Her bir halde elektrodun potansiyeli yavaş olan reaksiyonu hızlandırır ve hızlı olanı yavaşlatır ve bu hal bir dengeye kadar sürer. Bu durumda elektrodla çözelti arasındaki gerilim farkının artışı durur ve bir denge değerine varır.



Şekil 2.13 Dengenin hızla oluştuğu $M \leftrightarrow M^+ + e$ sistemi için akım-gerilim ilişkisi

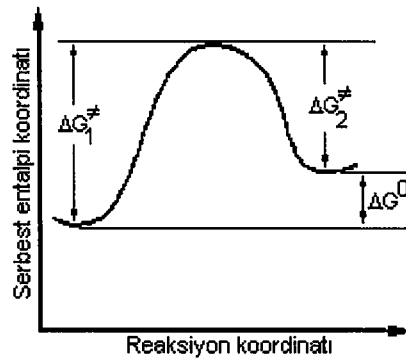


Şekil 2.13'de dengenin hızla oluştuğu $M \leftrightarrow M^+ + e$ sistemine ait akım-gerilim ilişkisi görülmektedir.



Şekil 2.14 Yavaş ya da irreversible bir sistemde akım-gerilim ilişkisi. Bu halde $M^+ + e \rightarrow M$ reaksiyonu için η_K ve $M \rightarrow M^+ + e$ reaksiyonu için de η_A aşırı gerilimi gereklidir. Bu hallerde $M \leftrightarrow M^+ + e$ denge şartı oluşmaz ve E_{denge} hipotetiktir. (Berkem 1984)

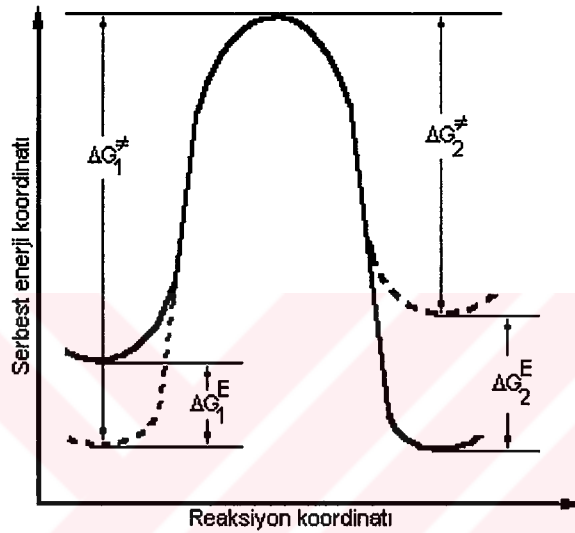
Elektroliz olayının incelenmesinde, elektrolitik pilden akımın yönü (+); pil, galvanik pil olarak çalıştığında akımın yönü (-) olarak alınması alışkanlık halindedir. Akım-gerilim eğrileri reversibil pillerde dik, irreversible pillerde ise yatıktır. Şekil 2.13 de görülen hafif eğim, kütle transferi işleminin elektron alış verişi hızına göre daha yavaş olmasındandır.



Şekil 2.15 Reaksiyon koordinatı diyagramı



Eğer yüksek bir gerilim uygulanır ve yüksek bir akım geçerse elektrod işlemleri tek yönlü olur ve irreversibildir. Yani gerilim katodik (redüksiyon) işlemi için daha negatif, anodik (oksidasyon) işlemi için daha pozitif olur. İrreversibil ve reversibil gerilimler arasındaki fark aşırı gerilimi verir. İrreversibil bir sistemde akım-gerilim eğrisi Şekil 2.14 de görüldüğü gibidir.



Şekil 2.16 Reaksiyon ko-ordinatı diyagramı

Herhangi bir gerilim farkının yokluğunda ileri ve geri reaksiyonların hızları v_1^0 ve v_2^0 ; hız sabitleri k_1^0 ve k_2^0 ; yükseltgenmiş türün aktivitesi a_0 ve indirgenmiş türünki de a_R olsun. Mutlak hız kuramına göre hız sabitleri reaksiyonların aktivasyon standard serbest entalpilerine göre şu şekilde ifade edilebilirler:

$$k_1^0 = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_1^\ddagger}{RT}\right); k_2^0 = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_2^\ddagger}{RT}\right) \quad (2,2)$$

Burada $\Delta G_1^\ddagger$ ve $\Delta G_2^\ddagger$, ileri ve geri reaksiyonların aktivasyon standard serbest entalpileridir. Şekil 2.15 reaksiyon ko-ordinat diyagramını göstermektedir.

Eğer $v_1^0 \neq v_2^0$ ise, elektrod bir E potansiyeline sahip olur ve bu da yavaş reaksiyonu hızlandırır, hızlı olanı yavaşlatır. Girdilerin aktivitelerindeki ihmal edilebileceğinden



değişikliğin nedeni hız sabitlerinden ve dolayısıyla reaksiyonların enerji engeli yüksekliklerinin değişmesinden ileri gelir. Başlangıçta $v_1^0 < v_2^0$ olduğu varsayılırsa ileri reaksiyon hızlandırılmış geri reaksiyon ise yavaşlatılmış olur. İleri reaksiyonun aktivasyon enerjisinin ΔG_1^E kadar artırıldığını, geri reaksiyonun da ΔG_2^E kadar azaltıldığını varsayalım. Durum Şekil 2.16 de görüldüğü gibidir. E potansiyelinden ileri gelen enerji engellerinin değişmesinin bir sonucu olarak ileri ve geri reaksiyonların hızları değişir. Yeni durumdaki hızlar v_1 ve v_2 ;hız sabitleri de k_1 ve k_2 olsun.

Bu halde,

$$v_1 = k_1 [\text{Ox}]_e \text{ ve } v_2 = k_2 [\text{Red}]_e \quad (2,3)$$

dır. Burada, $[\text{Ox}]_e$ ve $[\text{Red}]_e$ oksidlenmiş ve redüklenmiş türlerin elektrod yüzeyine çok yakın yani difüz çift tabakanın kenarındaki konsantrasyonlarıdır.

k_1 ve k_2 ise şu ifadelerle verilmiştir:

$$k_1 = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_1^\ddagger - \Delta G_1^E}{RT}\right)$$

$$k_2 = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_2^\ddagger - \Delta G_2^E}{RT}\right) \quad (2,4)$$

Kimyasal değişmelerde bir cismin reaksiyona girebilmesi için enerji engelini yenmesi, yani enerjinin aktivasyon enerjisini aşması gereklidir. Ama elektrokimyasal olaylarda ayrıca elektrod-çözelti yüzündeki elektrik alanını da düşünmek gerekir. Bu alan elektrokimyasal reaksiyonu bir yönde kolaylaştırır, öteki yönde güçleştirir. Eğer E elektrod potansiyeli ise, bu potansiyelin αE kısmı ileri reaksiyonu hızlandırır; $(1 - \alpha)E$ kısmıda geri reaksiyonu yavaşlatır. α ya *geçiş (transfer) katsayısı* adı verilir. O halde,

$$\Delta G_1^E = -\alpha.z.F.E \text{ ve } \Delta G_2^E = -(1-\alpha).z.F.E$$

dir. Bunlar (2,4) de gözönüne alındığında,



$$k_1 = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_1^\ddagger + \alpha \cdot z \cdot F \cdot E}{RT}\right)$$

$$k_2 = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_2^\ddagger - (1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot E}{RT}\right) \quad (2,5)$$

ya da,

$$k_1 = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_1^\ddagger}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot E}{RT}\right)$$

$$k = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \exp\left(\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot E}{RT}\right) \quad (2,6)$$

(2,2) ile karşılaştırıldığında,

$$k_1 = k_1^0 \exp\left(-\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot E}{RT}\right)$$

$$k_2 = k_2^0 \exp\left(\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot E}{RT}\right) \quad (2,7)$$

bulunur. Bu denklemler E potansiyelinin bulunduğu bir elektrod reaksiyonunun hız sabitini potansiyel bulunmadığı zamanki hız sabitine bağlar.

Reaksiyonların hızları (2,3) e göre verildiğine göre:

$$v_1 = k_1^0 [Ox]_e \exp\left(-\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot E}{RT}\right)$$

$$v_2 = k_2^0 [Red]_e \exp\left(\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot E}{RT}\right) \quad (2,8)$$

dir. Burada k_1^0 ve k_2^0 elektrod potansiyeli sıfır ($E = 0$) olduğu zamanki hız sabitleri; z reaksiyonda yer alan elektron sayısı; E elektrod potansiyelidir. Dengede E , reversibil potansiyeldir ve $v_1 = v_2$ dir. O halde,



$$k_1^0 [Ox]_e \exp\left(-\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot E}{RT}\right) = k_2^0 [Red]_e \exp\left(\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot E}{RT}\right)$$

İki tarafın logaritmaları alındığında,

$$\ln[Ox]_e + \ln k_1^0 - \frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot E}{RT} = \ln[Red]_e + \ln k_2^0 + \frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot E}{RT}$$

Bir düzenleme yapıldığında,

$$\frac{z \cdot F \cdot E}{RT} = \ln \frac{[Ox]_e}{[Red]_e} + \ln \frac{k_1^0}{k_2^0}$$

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{k_1^0}{k_2^0} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[Ox]_e}{[Red]_e} \quad (2,9)$$

bulunur. k_1^0 ve k_2^0 in yerlerine (2,2) deki değerler alındığında,

$$\ln \frac{k_1^0}{k_2^0} = \ln \left[\exp\left(-\frac{\Delta G_1^*}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta G_2^*}{RT}\right) \right]$$

$$\ln \frac{k_1^0}{k_2^0} = \frac{\Delta G_2^* - \Delta G_1^*}{RT}$$

$$\Delta G_2^* - \Delta G_1^* = -\Delta G^0$$

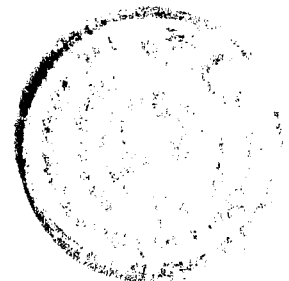
olduğundan,

$$\ln \frac{k_1^0}{k_2^0} = -\frac{\Delta G^0}{RT}$$

bulunur. Öteyandan, $\Delta G^0 = -zFE^0$ olduğundan,

$$\ln \frac{k_1^0}{k_2^0} = \frac{zFE^0}{RT}$$

elde edilir. Bu değer (2,9) da yerine konulduğunda,



$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[Ox]_e}{[Red]_e} \quad (2,10)$$

bulunur. Burada,

$$E^0 = \frac{RT}{zF} \ln \frac{k_1^0}{k_2^0} \quad (2,11)$$

dir. (2,10) denklemi daha önce termodinamik yolla elde edilen redoks potansiyelinin ifadesidir. Standart potansiyel de (2,11) e göre, hız sabitlerine göre ifade edilmiştir.

2.11.2 Akım şiddeti-Potansiyel Arasındaki Genel Bağntı

Yukarıdan beri sözü edilen ileri reaksiyon bir indirgeme reaksiyonu yani bir katodik reaksiyondur. Geri reaksiyon da bir yükseltgenme reaksiyonu olup bir anodik reaksiyondur. İleri reaksiyon hızı bir katodik akım şiddeti (ya da daha doğru olarak akım yoğunluğu) j_k ; geri reaksiyon hızı da anodik akım yoğunluğu j_a ile ifade edilebilir.

Reaksiyon hızı belli olduğu takdirde akım şiddetini bulmak için hızı, elektrod yüzeyi ve bir mol cismin redüksiyonunda yer alan elektrik yükü ile çarpmak gerektir. $\dot{I} = s \cdot z \cdot F \cdot v$ Burada s , elektrodun alanı, z iyonun değeriği ya da alınan veya verilen elektron sayısı; F faraday; v de reaksiyon hızıdır. Birim alan ($s = 1$) için j_k katod (indirgeme) ve j_a anod (yükseltgenme) akım yoğunlukları şöyledir:

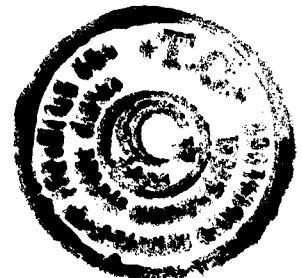
$$j_k = z \cdot F \cdot [Ox] k_1^0 \exp\left(-\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot E}{RT}\right)$$

$$j_a = z \cdot F \cdot [Red] k_2^0 \exp\left(\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot E}{RT}\right) \quad (2,12)$$

Net akım yoğunluğu,

$$j = j_k - j_a = zF \left[k_1^0 [Ox] e^{-\alpha \cdot z \cdot F \cdot E / RT} - k_2^0 [Red] e^{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot E / RT} \right] \quad (2,13)$$

dir. (2,11) gözönüne alındığında,



$$j = zFk \left[[Ox] \exp \left[-\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{RT} (E - E^0) \right] - [Red] \exp \left[\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F}{RT} (E - E^0) \right] \right] \quad (2,14)$$

bulunur. (2,13) ve (2,14) karşılaştırıldığında,

$$k = k^0_1 e^{\frac{-\alpha \cdot z \cdot F \cdot E^0}{RT}} = k^0_2 e^{\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot E^0}{RT}} \quad (2,15)$$

dir ki buradan,

$$j_k = z \cdot F \cdot k [Ox] e^{\frac{-\alpha \cdot z \cdot F}{RT} (E - E^0)} \quad (2,16)$$

$$j_a = z \cdot F \cdot k [Red] e^{\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F}{RT} (E - E^0)} \quad (2,17)$$

bulunur. Bu son halde akım, $(E - E^0)$ ile orantılıdır. Oysa (2,13) de E ile orantılıdır. Böylece k ; elektrod işleminin gerçek bir karakteristiğidir. Oysa k^0_1 ve k^0_2 , standard elektrod potansiyelinin seçimine bağlıdır. Bu bakımdan elektrod işlemlerinin karakteristiklerinin karşılaştırılmasında k , k^0_1 ve k^0_2 ye göre daha uygundur.

Dengede $v_1 = v_2$ dir ve j_k nın j_a ya eşit olması gereklidir. j_k ve j_a nın bu ortak j_0 değerine *değişmeli (exchange) akım yoğunluğu* denir. Böylece,

$$j_0 = z \cdot F \cdot [Ox]_e k^0_1 \exp \left(-\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot E}{RT} \right) = z \cdot F \cdot [Red]_e k^0_2 \exp \left(\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot E}{RT} \right) \quad (2,18)$$

dir. Burada E reversibil elektrod potansiyeldir.

O halde dengede bir elektrod aynı zamanda bir anod ve bir katod olarak davranır ve anod akımı katod akımına tamamiyle eşittir ve net akım sıfırdır.

Şu noktaya işaret edelimki (2,18) denkleminle tanımlanan değişim akım yoğunluğu zahiri değişme akım yoğunluğudur, zira bir bakımdan elektrik çift tabakanın yapısına bağlıdır. Aynı düşünceler *geçiş (transfer) katsayısı* adı verilen α için de söz konusudur.

Bu noktalar elektrod reaksiyonlarının aydınlatılması bakımından önemlidir.

2.11.3 Aktivasyon Aşırı Gerilimin Elektrod Kinetiği

Yukarıda incelenen elektrod kinetiği aktivasyon aşırı geriliminde de kullanılabilir. Basitlik için elektrod işlemlerinin (prosesinin) kütle taşınması etkilerine bağlı olmadığı düşünülecektir. Ayrıca girdilerin (reaktanların) ve çıktılarının (ürünlerin) elektrod üzerinde özel bir adsorpsiyonunun olmadığı varsayılacaktır.

Bir kaynaktan elektrod üzerine E reversibil potansiyelinden başka bir E' geriliminin uygulandığını düşünelim. Bu uygulanan gerilim ileri ve geri reaksiyonları değiştirecek ve birini hızlandırıp ötekini yavaşlatacaktır. Eğer E' > E ise, anod reaksiyonu hızlandırılacak ve katod reaksiyonu yavaşlatılacaktır. Bunun anlamı $j_a > j_k$ olup bu halde bir net akım geçecek ve bu da bir anod akımı olacaktır. Tersine, eğer E' < E ise, katod reaksiyonu anod reaksiyonundan daha hızlı olacak ve elektroda net davranış katodik olacaktır.

E' gerilimde katod ve anod reaksiyonlarının hızları v_1' ve v_2' , hız sabitleri de k_1' ve k_2' olsun. O halde,

$$v_1' = k_1' \cdot [\text{Ox}] \text{ ve } v_2' = k_2' \cdot [\text{Red}] \quad (2,19)$$

dir. k_1' ve k_2' hız sabitleri k_1^0 ve k_2^0 hız sabitlerine (2,7) denklemiyle bağlıdır:

$$k_1' = k_1^0 \exp\left(-\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot E'}{RT}\right)$$

$$k_2' = k_2^0 \exp\left(\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot E'}{RT}\right) \quad (2,20)$$

Burada α , E' geriliminin katod reaksiyonunu hızlandıran kısmı ve $(1-\alpha)$ kısımda anod reaksiyonunu yavaşlatan kısımdır. Öteyandan,

$$E' = E + \eta$$

olduğundan (2,20) de yerine konulduğunda,



$$\begin{aligned}
 k'_1 &= k^0_1 \exp\left(-\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot (E + \eta)}{RT}\right) \\
 k'_2 &= k^0_2 \exp\left(\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot (E + \eta)}{RT}\right)
 \end{aligned} \tag{2,21}$$

ya da,

$$\begin{aligned}
 k'_1 &= k^0_1 \exp\left(-\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot E}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta}{RT}\right) \\
 k'_2 &= k^0_2 \exp\left(\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot E}{RT}\right) \exp\left(\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta}{RT}\right)
 \end{aligned} \tag{2,22}$$

Bu değerler yerine (2,19) da yerine konulduğunda,

$$\begin{aligned}
 v'_1 &= k^0_1 [Ox] \exp\left(-\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot E}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta}{RT}\right) \\
 v'_2 &= k^0_2 [Red] \exp\left(\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot E}{RT}\right) \exp\left(\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta}{RT}\right)
 \end{aligned}$$

Bu hızlar akım yoğunluğu cinsinden ifade edilirse,

$$\begin{aligned}
 j_k &= z \cdot F [Ox] k^0_1 \exp\left(-\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot E}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta}{RT}\right) \\
 j_a &= z \cdot F [Red] k^0_2 \exp\left(\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot E}{RT}\right) \exp\left(\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta}{RT}\right)
 \end{aligned} \tag{2,23}$$

(2,18) ile (2,23) karşılaştırıldığında,

$$j_k = j_0 \exp\left(-\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta}{RT}\right); j_a = j_0 \exp\left(\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta}{RT}\right) \tag{2,24}$$

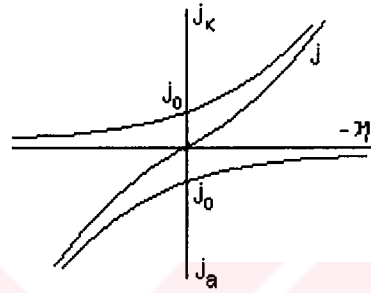
bulunur. (2,24) denkleminde göre , eğer η negatif ise $j_k > j_a$ dır ve elektrod katod olarak davranır. Tersine, eğer η pozitif ise $j_k < j_a$ dır ve elektrodun davranışı anodiktir.



Herhangi bir elektrodada anod ve katod akımının geçmesi bu iki akımın karşılık değerlerine bağlıdır. Net akım yoğunluğu j nin şöyle yazılması adettendir:

$$j = j_k - j_a \quad (2,25)$$

Böylece eğer $j_k > j_a$ ise; j pozitifdir ve katod akımının pozitif olduğu kabul edilir. Eğer $j_k < j_a$ ise; j negatifdir ve anod akımı negatif olarak alınır.



Şekil 2.17 Akım-aşırı gerilim eğrileri.

j_a ve j_k kişisel akım yoğunluklarının aşırı gerilim ile grafik olarak değişmesi, absise aşırı gerilim ordinata da akım yoğunluğunu koymak suretiyle gösterilir. Bu göstermede j_a negatif miktar olarak alınır ve η nın negatif değerleri absis eksenin başlangıç noktasının sağ yanına konur (Şekil 2.17). (2,23) denkleminde j_k yı düşünelim; $\eta = 0$ olduğunda $j_k = j_a$ olur. Ayrıca, $\eta \rightarrow +\infty$ için $j_k \rightarrow 0$; $\eta \rightarrow -\infty$ için $j_k \rightarrow \infty$ olur. (2,24) denkleminde j_a için: $\eta = 0$ olduğunda $j_a = j_0$ dir. $\eta \rightarrow -\infty$ için $j_a \rightarrow 0$ ve $\eta \rightarrow +\infty$ için $j_a \rightarrow \infty$ olur. Şekil 2.17 de (2,23) denklemi grafik olarak gösterilmiştir; anodik akım yoğunlukları negatif olarak gösterilmiştir. Net akım yoğunluğu j ; j_k ve j_a nın toplamıdır ve Şekil 2.17 de eksenlerin başlangıcından geçen eğriyle gösterilmiştir. Böylece, $\eta = 0$ olduğunda $j = 0$ dir. η negatif olduğunda, j pozitifdir ve net bir katodik akımı gösterir; η pozitif olduğunda, j negatifdir ve net bir anodik akımı gösterir.

j net akımını veren denklem, (2,23) ifadesindeki değerleri (2,25) de yerine koymak suretiyle bulunur.



$$j = j_0 \left[\exp\left(-\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta}{RT}\right) \right] \quad (2,26)$$

Bu denklem, herhangi bir elektrodta akım yoğunluğunu aşırı gerilime bağlar. (2,26) bağıntısı iki uç halde basitleştirilebilir:

2.11.3.1 Alçak aşırı gerilim

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots$$

dizisi gözönüne alındığında: eğer x küçükse, $e^x \approx 1 + x$ dır. Bu halde (2,26) denklemi şu şekli alır:

$$j = j_0 \left[1 - \frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta}{RT} - \left(1 + \frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta}{RT} \right) \right]$$

ya da,

$$j = -j_0 \frac{z \cdot F \cdot \eta}{RT}$$

Buradan,

$$\eta = -\frac{RT}{zF} \frac{j}{j_0} \quad (2,27)$$

bulunur. (-) işareti eğer η pozitif j nin negatif olduğunu yani net akımın anodik olduğunu gösterir. Alçak aşırı gerilimler için, (2,27) denklemi; j nin η ile direkt orantılı olduğunu ve Şekil 6.5 de net akım yoğunluğunun da eksenlerin başlangıç bölgesinde doğrusal olduğunu gösterir. Bu halde platin elektrodta hidrojen ve kimi metallerin ayrılmasında rastlanır.

2.11.3.2 Yüksek aşırı gerilim

Aşırı potansiyel yüksek olduğunda, anodik ve katodik akımların her ikisi de ihmal edilebilirler. İki hal düşünülebilir.



a). *Net katodik davranış.*

Eğer aşırı potansiyel yüksekse ve negatif ise (2,26) denkleminde ikinci tarafındaki kroşe içindeki ikinci terim, aşırı gerilim pozitif ya da negatif olsun, birinci terime göre ihmal edilebilir ve denklem şu şekli alır:

$$j = j_0 \exp\left(-\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta}{RT}\right)$$

Logaritmaları alındığında,

$$\ln j = \ln j_0 - \frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta}{RT}$$

bulunur. Logaritmalar on tabanına dönüştürüldüğünde ve η yalnız bırakıldığında,

$$\eta = \frac{2.303RT}{\alpha \cdot z \cdot F} \log j_0 - \frac{2.303RT}{\alpha \cdot z \cdot F} \log j \quad (2,28)$$

$$a = \frac{2.303RT}{\alpha \cdot z \cdot F} \log j_0 \quad (2,29)$$

$$b = \frac{2.303RT}{\alpha \cdot z \cdot F} \quad (2,30)$$

alındığında,

$$\eta = a - b \log j \quad (2,31)$$

bulunur. Aşırı gerilimi net katod akım yoğunluğuna bağlayan bu denkleme *Tafel denklemini* denir. Yüksek akım yoğunluklarında, aşırı gerilimin akım yoğunluğunun logaritmasının doğrusal bir fonksiyonu olduğunu gösterir. Değerliği z olan bir iyon halinde doğrunun eğimi $2.303RT/\alpha \cdot z \cdot F$ ve 25°C da $0.05916/\alpha z$ dir. α , 0 ile 1 arasındadır. Böylece alçak akım yoğunluğu dışında Tafel denklemini hidrojen halinde olduğu gibi metal çökmesine de uygulanabilir. α genellikle 0.4 ile 0.5 arasındadır.



b) Net anodik davranış

Bu halde anodik denkleminin birinci terimi ikincisi yanında ihmal edilebilir ve,

$$-j = j_0 \exp\left(\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta}{RT}\right)$$

bulunur. Logaritmalar alındığında (- işaret atılıp değer alınarak),

$$\ln|j| = \ln j_0 + \frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta}{RT}$$

veya,

$$\eta = -\frac{2.303RT}{(1-\alpha)zF} \log j_0 + \frac{2.303RT}{(1-\alpha)zF} \log|j| \quad (2,32)$$

$$a' = -\frac{2.303RT}{(1-\alpha)zF} \log j_0 \quad (2,33)$$

$$b' = \frac{2.303RT}{(1-\alpha)zF} \quad (2,34)$$

alındığında,

$$\eta = a' + b' \log|j| \quad (2,35)$$

bulunur. (2,35) denklemi anodik akıma uygulanan Tafel denklemdir.

(2,29), (2,30) ve (2,33), (2,34)

denkleminde,

$$a/b = -a'/b' = \log j_0 \quad (2,36)$$

bulunur. Eğer bir elektrodun aşırı potansiyeli değişik net akım yoğunluklarında tayin edilir ve η nın $\log j$ ye göre grafiği çizilecek olursa, eğrinin eksenini kestiği noktadan a

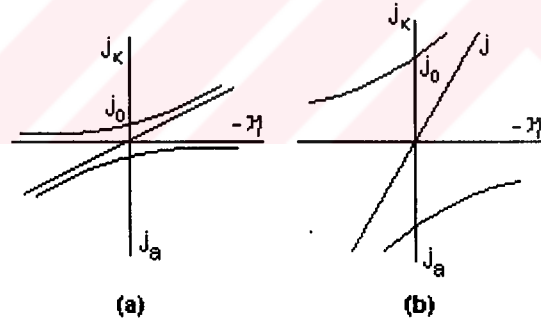


(ya da a') değerleri; eğrinin eğiminden de b (ya da b') değerleri bulunur. O halde bir elektrod sistemin exchange akım yoğunluğu (2,36) dan bulunur. Transfer katsayısı da eğrinin eğiminden bulunabilir.

Değiştirmeli (Exchange) Akım Yoğunluğunun Anlamı

Değişim akım yoğunluğu, reversibil potansiyelinde olan bir elektrodta katod ve anod reaksiyonlarının hızlarının bir ölçüsüdür.

Yukarıda görüldüğü gibi aktivasyon polarizasyonu bir elektrodta elektrokimyasal olaylardan herhangi bir aşamanın yavaş, yani irreversibil olarak meydana gelmesinden ileri gelir. Elektrod reaksiyonu ne kadar yavaş olursa polarizasyon da o kadar kolaylıkla gelişir. Değişim akım yoğunluğu elektrod reaksiyonun hızının bir ölçüsü olduğuna göre, bir elektrod sisteminde polarizasyon olabilirliğinin bir işaretini vermiş olacaktır. Exchange akım yoğunluğu küçük olan bir elektrodta reaksiyon yavaştır ve kolayca polarize olur.

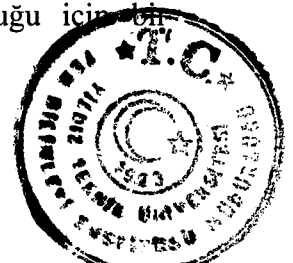


Şekil 2.18 Akım yoğunluğu - aşırı gerilim değişmesi : (a) küçük j_0 ; (b) büyük j_0 .

Bu hususlar akım yoğunluğunu aşırı gerilime bağlayan denklemlerden kolayca görülebilir. Düşük aşırı gerilimler için (2,28) denklemi,

$$\eta = -\frac{RT}{zF} \ln j / j_0 \quad (2,37)$$

dır. Bu denklemden net bir j akım yoğunluğu için j_0 , değerinin büyüklüğü oranında aşırı gerilim düşük olacaktır. Bir başka deyişle, verilen bir akım yoğunluğu için j_0



elektrodun değişim akım yoğunluğunun küçüklüğü oranında polarizasyon yüksek yani aşırı gerilim büyük olacaktır.

Katodda yüksek aşırı gerilimler için (2,31) denklemi geçerlidir ve şöyle yazılabilir:

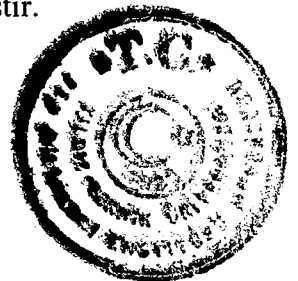
$$-\eta = b(\log j - \log j_0) \quad (2,38)$$

Bu denkleme göre verilen bir j net akım yoğunluğu için, j_0 ın büyüklüğü oranında katod aşırı gerilimi ($-\eta$) o kadar küçüktür.

Şekil 2.18 da akım yoğunluğunun aşırı gerilimle değişmesi gösterilmiştir. Verilen bir net akım yoğunluğu için j_0 ın küçüklüğü oranında aşırı gerilim o kadar büyüktür.

2.11.4 Aktivasyon Aşırı Gerilimi ve Sebepleri

Aktivasyon aşırı gerilimi maddenin elektrod üzerinde elektrolitik olarak ayrılması sırasında kendini gösterir. Bu aşırı gerilim elektroddaki işlemlerin tamamıyla elektrokimyasal reaksiyon hızıyla kontrol edildiği (yani ne difüzyon ve ne ohmik polarizasyon karıştığı) haldeki aşırı gerilim olup elektrodta oluşan işlemlerin reversibil hale karşılık olandan daha yavaş vukubulması ve daha büyük bir aktivasyon enerjisine gerek göstermesinden ileri gelir. Aşırı gerilim genel bir olay olup hem katyon, hem de anyonlarda görülür. İncelenmesi çok önemlidir, zira bizzat elektrolizin mekanizması buna sıkı surette bağlıdır. Esas itibariyle hidrojen ve oksijenin aşırı gerilimi incelenmiştir. Bununla beraber öteki katyon ve anyonlarda da az çok bir aşırı gerilim görülür. Her ne kadar bir metalin katod üzerine çökmesinde gözlenen polarizasyonun en önemli kaynağı konsantrasyon değişmesinden ileri gelirse de, başka nedenlerden ileri gelen polarizasyon da kendini gösterir. Genel bir kural olarak bu son polarizasyon oldukça azdır. Demir grubu metalleri yani demir, nikel, kobalt ve krom; öteki metal iyonlarına göre daha fazla bir aşırı gerilim gösterirler. Bundan başka, bütün metaller kompleks tuz halinde iken fazla aşırı gerilime maliktirler. Elektrolizde gecikmeyi gösteren aşırı gerilim birçok faktöre bağlıdır. Aşağıda verilen hususlar tamamıyla genel olmakla beraber, örnekler özellikle hidrojen ve hidroksil iyonları için verilmiştir.



2.11.4.1 Elektrod Malzemesinin ve Yüzey Halinin Etkisi

Genellikle bir iyonun bir elektrodaki aşırı gerilimi elektrodun tabiatına bağlıdır. Örneğin Cu^{2+} , Cd^{2+} ... metalik iyonlarının kaba yüzeyleri üzerindeki aşırı gerilimleri aynı elektrodların parlak yüzeyleri üzerindeki belirsiz surette daha küçüktür.

Tablo 2.10 a) 1 N H_2SO_4 çözeltisinde çeşitli Metal Katodların Hidrojen için Aşırı Gerilimleri(volt.) (Berkem 1984)

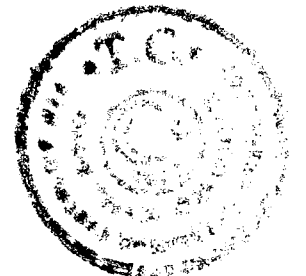
Akım yoğunluğu : j (amp/cm ²)	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}
Pt (siyah)	0.003	0.01	0.03
Pt (parlak)		0.02	0.07
Au	0.12	0.24	0.39
Fe	0.22	0.40	0.56
Ni	0.20	0.56	0.74
C	0.29	0.55	0.70
Ag	0.30	0.48	0.76
Cu	0.35	0.48	0.58
Pb	0.45	0.52	1.09
Al	0.50	0.57	0.83
Zn	0.55	0.72	0.75
Hg	0.60	0.78	0.93

b) 298 K de 1 N H_2SO_4 çözeltisinde çeşitli metallerin oksijen için aşırı gerilimleri

Metal	Ni (süngerli)	Ni (parlak)	Kobalt	Demir	Platin (siyah)	Platin (parlak)	Kurşun	Gümüş
Aşırı gerilim (volt)	0.18	0.25	0.26	0.37	0.37	0.52	0.37	0.65

Fakat olay özellikle hidrojen ve oksijen için incelemiştir. Hidrojeni iyi absorplayan metaller hidrojen yayımı için düşük bir aşırı gerilim gösterirler. Yüzeyin tabiatının etkisi, aktif merkezlerin rolüne bağlanır, iyonların deşarjı bu noktalarda tercihan vukubulur.

Tablo 2.10 de hidrojen ve oksijenin 298 K da 1 N H_2SO_4 çözeltisinde parlak ve süngerli yapıda çeşitli metaller üzerindeki aşırı gerilimlerinin yaklaşık değerleri verilmiştir.



2.11.4.2 Kolloidlerin Etkisi

Aşırı gerilimin incelendiği çözeltiye jelatin, albümin, kazein v.b. gibi bir kolloidden çok az miktarda ilave edilecek olursa aşırı gerilim artar ve bu artış düşünülen iyonla göre değişir ve çözeltinin pH sine bağlıdır. Kolloidlerin bu etkisinden bir çözeltideki metallerin ayrılmasında yararlanır.

2.11.4.3 Sıcaklığın Etkisi

Genel bir şekilde sıcaklık arttırıldığında aşırı gerilim azalır. Tablo 2.11 de demir grubu metallerinde aşırı gerilim üzerine sıcaklığın etkisi görülmektedir.

Tablo 2.11 Metal İyonlarının Sıcaklığa Bağlı Olarak Aşırı Gerilimleri

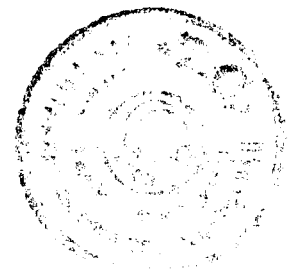
Metal iyonları	Volt cinsinden aşırı gerilim		
	288 K	328 K	368 K
Fe ²⁺	0.22	0.003	0.00
Co ²⁺	0.25	0.15	0.05
Ni ²⁺	0.35	0.19	0.05

2.11.4.4 Akım Yoğunluğunun Etkisi

Aşırı gerilimin akım yoğunluğu ile değişmesi, *Tafel denklemi* adıyla anılan,

$$\eta = a + b \log j \quad (2,39)$$

denklemine göre olur. Burada j akım yoğunluğu, a ve b de sabit miktarlardır. a ; akım yoğunluğuna bağlı olmayıp belli bir sıcaklıkta metalin karakteristiğidir ve bir metalden ötekine büyük ölçüde değişir. Örneğin platinde, 0.1 V; kurşunda ise 1.5 V olur. a , aynı zamanda elektrod yüzünün tabiatına da bağlıdır. Kimi değerler Tablo 2.12 de verilmiştir.



Tablo 2.12 Değişik Metaller Üzerinde Hidrojenin Katodik Çıkışında Tafel Denklemindeki a ve b sabitlerinin Değerleri, $t = 20 \pm 2$ C. (Berkem 1984)

Metal	Asid Çözelti		Alkali Çözelti		Metal	Asid Çözelti		Alkali Çözelti	
	a	b	a	b		a	b	a	b
Ag	0.95	0.10	0.73	0.12	Mo	0.66	0.08	0.67	0.14
Al	1.00	0.10	0.64	0.14	Nb	0.8	0.10	-	-
Au	0.40	0.12	-	-	Ni	0.63	0.11	0.65	0.10
Be	1.08	0.12	-	-	Pb	1.56	0.11	1.36	0.25
Bi	0.84	0.12	-	-	Pd	0.24	0.03	0.53	0.13
Cd	1.40	0.12	1.05	0.16	Pt	0.10	0.03	0.31	0.10
Co	0.62	0.14	0.60	0.14	Sl	1.00	0.11	-	-
Cu	0.87	0.12	0.96	0.12	Sn	1.20	0.13	1.28	0.23
Fe	0.70	0.12	0.76	0.11	Ti	0.82	0.14	0.83	0.14
Ge	0.97	0.12	-	-	Tl	1.55	0.14	-	-
Hg	1.41	0.114	1.54	0.11	W	0.43	0.10	-	-
Mn	0.8	0.11	0.90	0.12	Zn	1.24	0.12	1.20	0.12

Bi, Fe, Ni, W ve platinlenmiş platin gibi birçok katod malzemesiyle elde edilen aşırı gerilim sonuçları cm^2 başına 1 ampere kadar olan akım yoğunluklarında bu denkleme mükemmel bir şekilde uyar. Bu değerın üstünde aşırı gerilim akım yoğunluğu ile önemli miktarda artar (10 A/cm^2 de 1 V kadardır). Hg, Cu, C, Cd, Sn, Al, Pt, Pa ve kurşun katodlarda elde edilen aşırı gerilim, yüksek akım yoğunluklarında sabit kalma eğilimi gösterir ve sonuçta (2,38) denklemi bu metaller halinde gerçekleşmez.

Tafel denklemindeki b sabitinin değeri 0.03 ile 0.14 arasındadır ve metale bağlıdır. Bir çok katod için (örneğin Hg, Ga, Ag, Ni, Pa, Al, Cu ve Au) 0.12 ye yakın olduğu bulunmuştur. O halde bu sabit ($2 \times 2.303 \text{ RT/F}$ ye yakındır ki 25° C da 0.118 dir. Eğer $b = 2.303 \text{ RT}/\alpha F$ alınır (2,38) denklemi şu şekli alır:

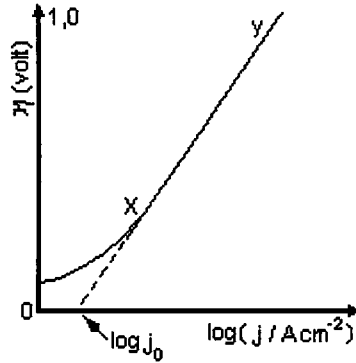
$$\eta = 2.303 \frac{RT}{\alpha F} (\log j_0 - \log j)$$

Aşırı gerilim $-\log j$ eğrisi Şekil 2.19 de verilmiştir. Tafel bağıntısı X ve y arasında uyarlıktadır ve bu doğru parçası, konsantrasyon aşırı gerilimi önlendiği takdirde, yüksek akım yoğunluklarına kadar uygulanabilir. Eğrinin doğru kısmının $\eta = 0$ a kadar ekstrapolasyonundan $\log j_0$ değeri bulunur. α ya *geçiş (transfer) katsayısı* veya *faktörü* denir. Çoğu hallerde değeri yaklaşık 0.5 dir. j_0 a da *değişme (exchange) akım yoğunluğu* denir ve α belli olunca bir metalin herhangi bir akım yoğunluğunda hidrojen için aşırı



Tablo 2.13 Hidrojen İyonunun Deşarj İşlemindeki Karakteristikleri

Elektrod	Oda sıcaklığında 1 N HCl de ve değişik j (A/cm^2) değerlerinde aşırı gerilimler (η)				25° C da çeşitli bileşimli çözeltilerde j_0 ve α değerleri		
	$j = 10^{-3}$	$j = 10^{-2}$	$j = 10^{-1}$	$j = 1$	Çözelti	j_0 (A/cm^2)	α
Ag	0.44	0.66	0.76	-	HCl 0.1 N	10^{-6}	0.5-0.6
Ag	-	-	-	-	HCl 7 N	10^{-7}	0.53
Al	0.58	0.71	0.74	0.78	H ₂ SO ₄ 2 N	10^{-10}	0.6
Au elektro	0.17	0.25	0.32	0.42	HCl 1 N	10^{-5} - 10^{-6}	0.7-1.3
Be	0.63	0.73	-	-	HCl 1 N	10^{-9}	0.5
Bi	0.69	0.83	0.91	1.01	HCl 1 N	10^{-7}	0.4-0.6
C flamans	0.95	1.13	1.18	1.17	-	-	-
C grafit	0.47	0.76	0.99	1.03	-	-	-
C ark	0.27	0.34	0.41	0.41	-	-	-
karbonu							
Cd	0.91	1.20	1.25	1.23	HCl 1 N	10^{-7}	0.3
Cr	-	-	0.67	0.77	-	-	-
Cu	0.60	0.75	0.82	0.84	HCl 1 N	$2 \cdot 10^{-7}$	0.50
Cu elektro	0.50	0.62	0.74	0.80	-	-	-
Fe	0.40	0.53	0.64	0.77	H ₂ SO ₄ 2 N	10^{-6}	0.50
Ga	-	-	-	-	H ₂ SO ₄ 0.2 N	$2 \cdot 10^{-7}$ (87°)	0.50
Hg	1.04	1.15	1.21	1.24	HCl 0.1 N	$5-6 \cdot 10^{-13}$	0.50-0.51
Hg	-	-	-	-	HCl 10 N	$2 \cdot 10^{-11}$	0.61
Hg	-	-	-	-	KOH 0.1 N	$4 \cdot 10^{-16}$	0.62
In	0.80	1.05	1.19	-	-	-	-
Mo	0.30	0.44	0.57	-	HCl 1 N	10^{-6}	1.5
Nb	0.65	0.74	0.82	-	HCl 1 N	10^{-7}	0.6
Ni	0.33	0.42	0.51	0.59	NaOH 1 N	$4 \cdot 10^{-7}$	0.58
Pb	0.67	0.97	1.12	1.08	HCl 0.1 N	$2 \cdot 10^{-13}$	0.48
Pb elektro	0.91	1.24	1.25	1.22	-	-	-
Pd	-	-	-	-	HCl 0.6 N	$2 \cdot 10^{-4}$	2.0
Pd	-	-	-	-	NaOH 1 N	10^{-4}	0.45
Pt parlak	0.09	0.39	0.50	0.44	HCl 1 N	$0.8-1.0 \cdot 10^{-3}$	2.0
Pt elektro	0.25	0.35	0.40	0.40	-	-	-
Pt platinli	0.01	0.03	0.05	0.07	-	-	-
Rh	0.08	0.22	0.33	0.34	-	-	-
Sb	-	-	-	-	H ₂ SO ₄ 2 N	10^{-9}	0.58
Sn	0.85	0.98	0.99	0.98	HCl 1 N	10^{-8} - 10^{-10}	0.45
Ta	0.41	0.75	0.90	-	HCl 1 N	10^{-5}	0.7
Tl	1.05	1.13	1.15	-	-	-	-
W	0.27	0.35	0.47	0.54	HCl 5 N	10^{-3}	0.53



Şekil 2.19 Tafel denkleminin grafiği

gerilimi hesaplanabilir. Tablo 2.13 de çeşitli katod malzemesi için j_0 ve α değerleri verilmiştir.

2.11.4.5 pH nin Etkisi

Seyreltik çözeltilerde, yüksek aşırı gerilim gösteren metaller halinde (örneğin Hg veya Pb) hidorjenin aşırı gerilimi 0.1 N asid çözeltilere kadar pH ye bağlı değildir. Daha derişik çözeltilerde aşırı gerilimde biraz azalma görülür. Alçak aşırı gerilimli metaller halinde (örneğin Ni ya da Pt) konsantrasyona bağlı olma 0.001 N den itibaren başlar, konsantrasyon arttırıldığında aşırı gerilim azalır. Belli bir akım yoğunluğuyla çözeltiye tuz ilavesi aşırı gerilimi azaltır ve pH ye bağıllık artar. Alkali çözeltiler halinde pek araştırma yapılmıştır; bununla beraber durum asid çözeltiler halinden farklı değildir.

2.11.4.6 Çözücünün Etkisi

Aşırı gerilim metil ve etil alkol, glikol, formik asid, eter, dioksan ve mümkün olduğu takdirde bunların su ile karışımları halinde incelenmiştir. Çözücünün etkisi elektrod maddesinin özgül bir özelliğidir. Yüksek aşırı gerilim gösteren metallerde yukarıda verilen su dışındaki çözücülerde ve özellikle alkollerde aşırı gerilim sudakinden daha azdır. Alçak aşırı gerilim gösteren metallerde, örneğin Ni de, aşırı gerilim çözücüye göre pek az fark eder. Karışık çözücülerde Tafel denklemindeki a ve b değerleri, özellikle



yüksek aşırı gerilimli metallerde arı çözücülerde değerlerden çok farklıdır. Örneğin Pb halinde yaklaşık %50 metanollu çözeltilerde sabit akım yoğunluğunda aşırı gerilim bir maksimumdan geçer.

2.11.4.7 Zehirlerin Etkisi

Katalitik zehir olarak tanınan kimi cisimlerin pek az miktarda varlıkları hidrojen aşırı gerilimine etki yapar. Alçak aşırı gerilime etki yapacak zehir miktarı, kimyasal olarak tayin edilebilen miktardan daha azdır ve sadece elektrolitik çöktürme ile ayırt edilebilir.



3. ELEKTROLİTİK BAKIR TEKNOLOJİSİ VE ELEKTROLİTİNİN ARITILMASI

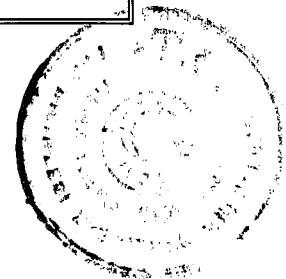
Anod bakır bünyesinde nikel, arsenik, antimon ve bizmut v.b. gibi safsızlıklar ihtiva ettiği için, Elektrokimyasal yolla arıtılarak daha yüksek safiyette bakır ihtiva eden Bakır katoda dönüştürülür. Nikel, arsenik, antimon ve bizmut gibi iyonlar elektrolitte çözünürler ve zamanla elektrolitteki konsantrasyonları artar. Diğer iyonlar anod çamuru halinde çözünmeyen tuzları şeklinde çökerek elektrolitten uzaklaşırlar.

Elektrolitte çözünen ve konsantrasyonu artan sözkonusu iyonlar, üretilen bakır katod üzerinde toplanacağından, safiyeti daha düşük olan bakır katod üretimine ve akım veriminin düşmesine sebep olurlar. Sözkonusu sebeplerden dolayı bakırın elektrokimyasal yolla rafinasyonunda kullanılan elektrolitin, başta Arsenik ve Nikel olmak üzere artan safsızlıklardan temizlenmesi gerekir. Antimon ve Bizmut Anod çamuru ve elektrolit arasında kendini dengelediği için problem olmayabilir. Nikel ise 20-25 gr/lt ye kadar önemli bir problem teşkil etmez. Bir fikir vermesi için "Onahama Smelting Refining Co. Japan" kullanılan ANOD, KATOD ve ELEKTROLİTİN, yıllık ortalama analiz değerleri aşağıdaki Tablo 3.1 de verilmiştir.

Tablo 3.1 Yıllık Ortalama Analiz Değerleri

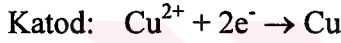
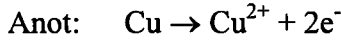
ANOD			KATOD	
Cu	99.47	%	99.99	%
Au	29.5	g/T	0.1	ppm
Ag	584	g/T	5.3	ppm
Pb	0.109	%	0.6	ppm
Zn	0.003	%	0.6	ppm
Fe	0.006	%	3.0	ppm
Ni	0.142	%	0.3	ppm
Se	0.036	%	0.2	ppm
Te	0.018	%	0.6	ppm
As	0.045	%	0.2	ppm
Sb	0.014	%	0.1	ppm
Bi	0.011	%	0.1	ppm
Sn	0.002	%	0.2	ppm
S	0.002	%	6	ppm

ELEKTROLİT		
FA	180.89	g/l
Cu	45.13	g/l
Zn	0.49	g/l
Fe	1.80	g/l
Ni	19.03	g/l
Sn	0.003	g/l
As	2.03	g/l
Sb	0.21	g/l
Bi	0.19	g/l
Cl	32.04	mg/l
Al	1.13	g/l
Te	0.004	g/l



Şekil 3.1 de Bakır elektorafinerisinin genel akım şeması gösterilmiştir. Elektrolit kütlerde bakır rafinasyonu yapılmaktadır. Anod olarak ateşle rafine edilmiş bakır, katod olarak elektrolitik bakır başlangıç levhaları ve elektrolit olarak 160-200 gr/l sülfirik asit, 40-45 gr/l bakır ihtiva eden çözelti kullanılır. Rafinerilerin büyük çoğunluğunda elektroliz parametreleri takriben şöyledir: Akım yoğunluğu 175-230 A/m², Bakır konsantrasyonu 30-50 gr/L . Elektrolit sıcaklığı 55-65°C, Elektrolit sirkülasyon debisi (elektroliti karıştırma) 10-20 L/dk. dır.

Rafinasyonda bakır aşağıdaki denkleme göre anoddan katoda transfer olur, dolayısıyla bakır anodda sürekli bir çözünme azalma, katodda saf bakır birikmesi olur.



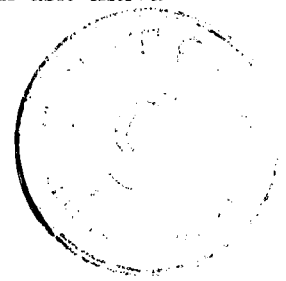
Arsenik, antimon, Nikel, Bizmut v.b. çözünen safsızlıkların bir kısmı elektrolitte çözünmüş olarak kalır. Bir kısımda çözünmeyen safsızlıklarla birlikte Anod çamuruna geçerler.

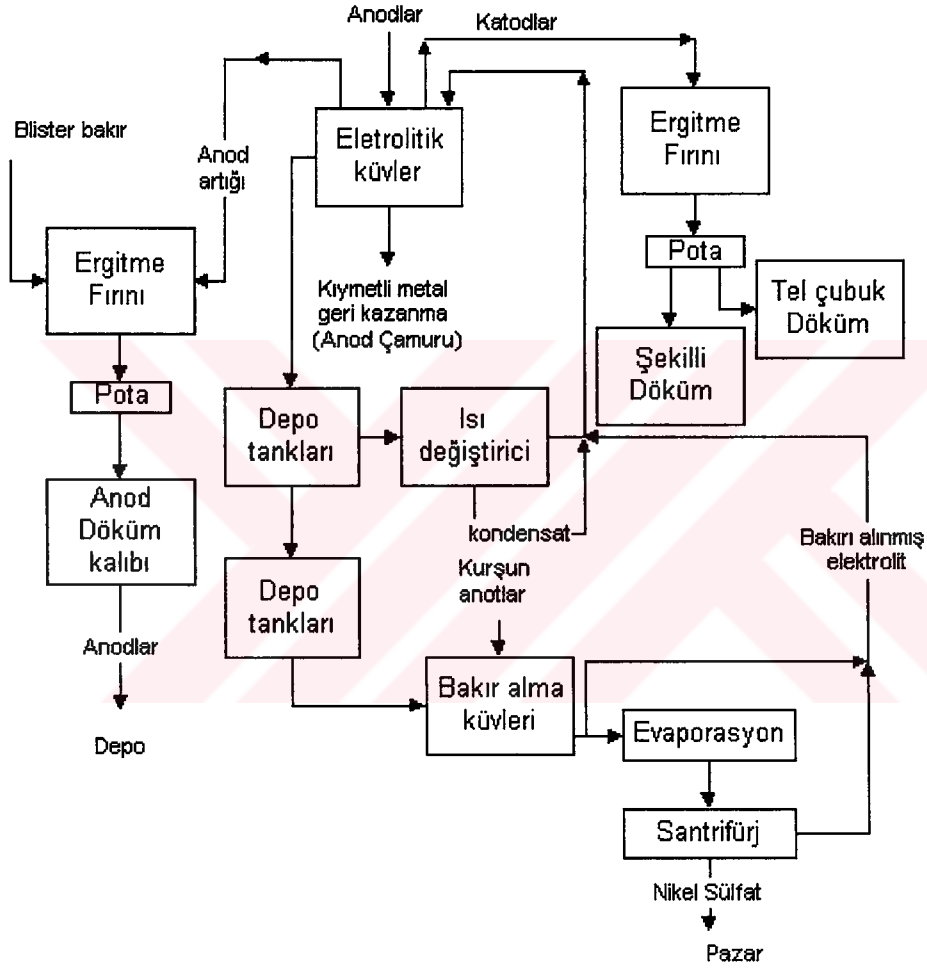
Elektrolitik Bakır üretim kapasitesi 170.000 t/y civarında olan "Caraiba Metals Rafinerisine (CMSA) ait olan bir elektrolit rafinasyon tesisinin akım şeması Şekil 3.2 de gösterilmiştir.

CMSA'nın kullandığı Anoddaki arsenik ve Nikel konsantrasyonları önemli miktarda olduğundan elektrolit arıtımı sözkonusu firma için öncelikle çözülmesi gereken bir probleme dönüşmüştür.

CMSA'nın yıllara göre, elektrolit bakır üretim miktarı, Anoddaki, Elektrolitteki Arsenik Nikel miktarları , Arsenik Çamuru ve Nikel Sülfat miktarları Şekil 3.3 deki grafiklerde gösterilmiştir.

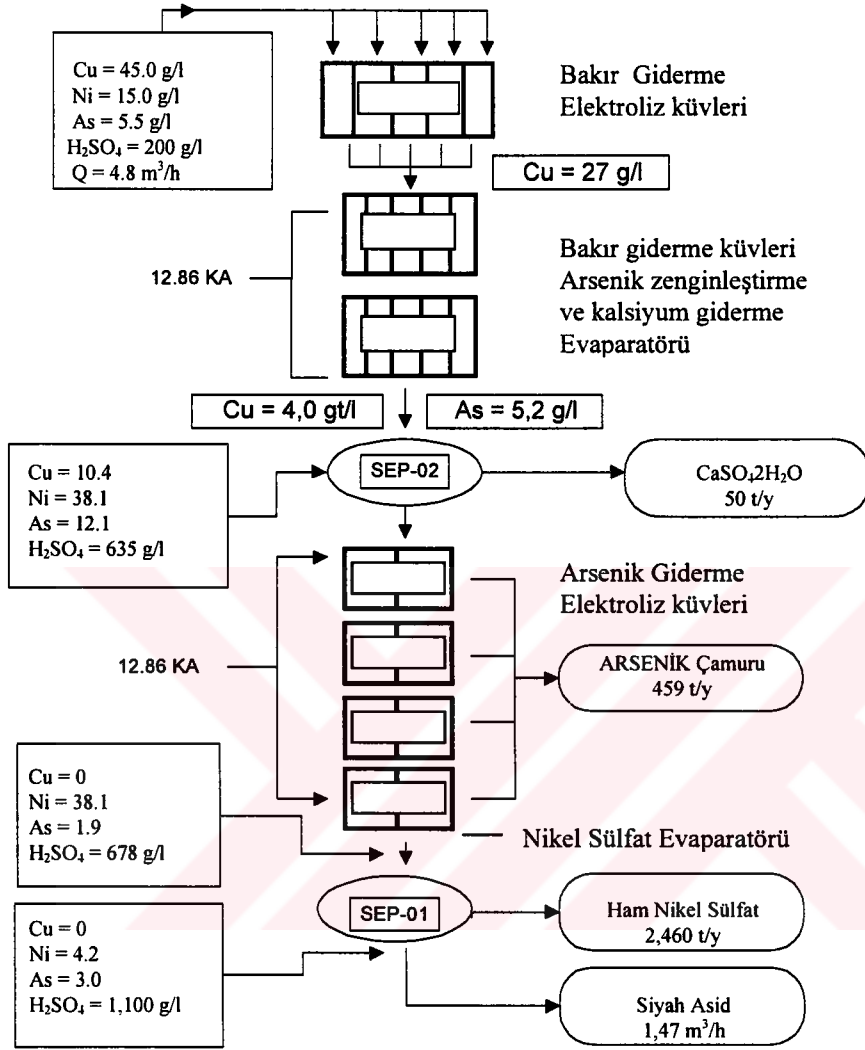
Elektrolit Rafinasyon şemasında görüldüğü gibi, Bakır Rafinasyonundan gelen kirli elektrolit, 45 gr/l bakır, 15 gr/l Nikel, 5.5 gr/l Arsenik, 200 gr/l sülfirik asit ihtiva etmektedir.



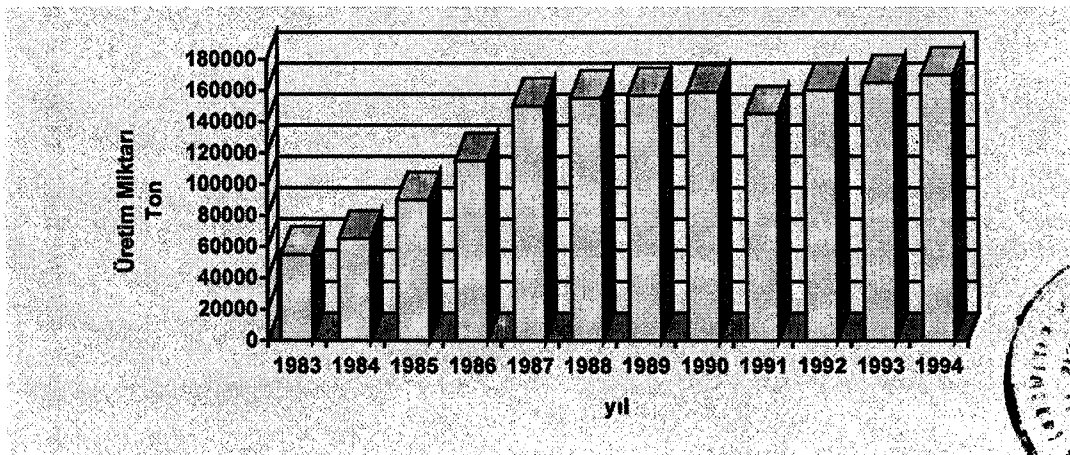


Şekil 3.1 Bakır elektrorafinerisinin genel akım  eması (Kirk Othmer V.6 1979)

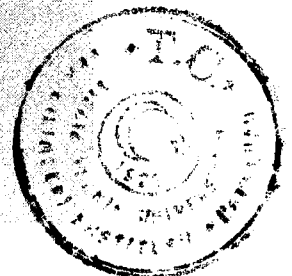


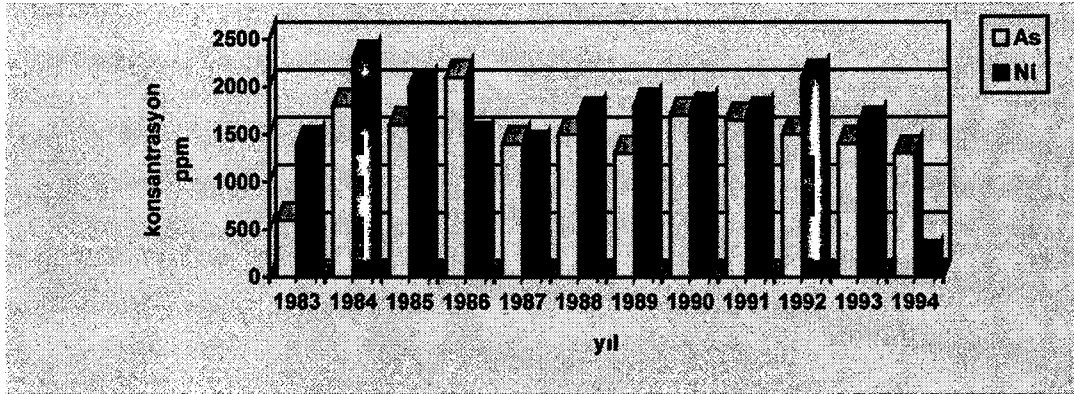


şekil 3.2CMSA'nın orijinal proses akım şeması. (Bravo 1995)

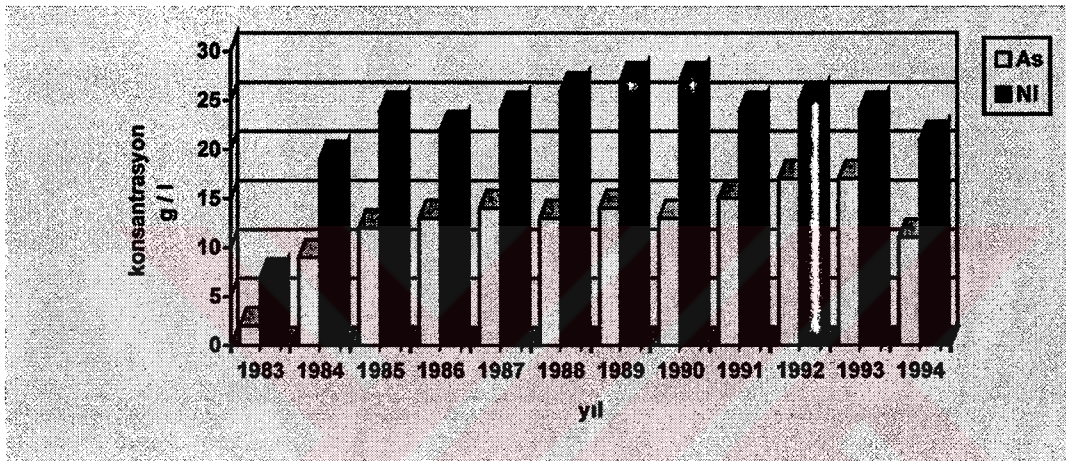


şekil 3.3 a) CMSA 'nin Bakır elektrolitik bakır üretimi

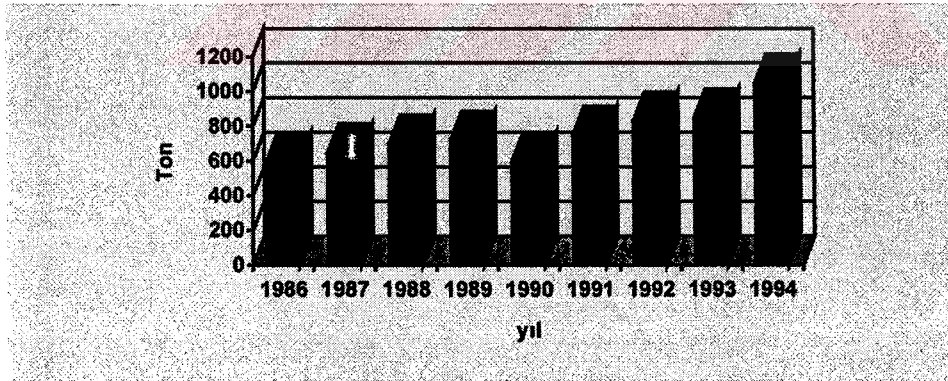




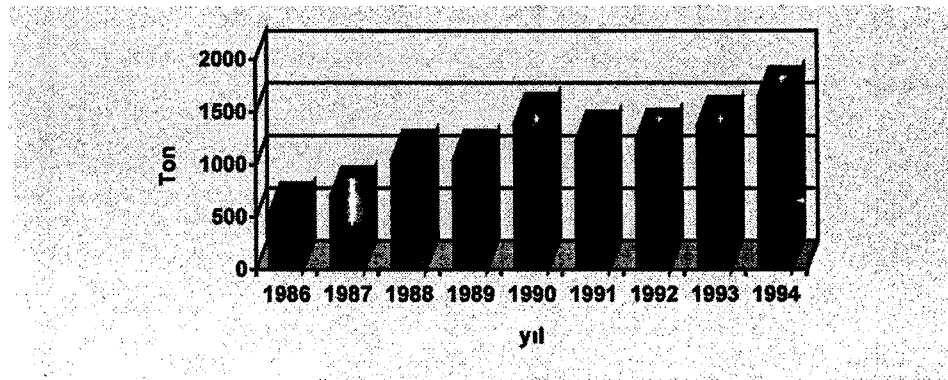
Şekil b) CMSA'nin anoddaki Arsenik ve Nikel miktarları



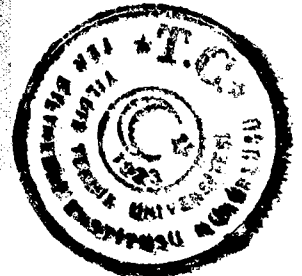
Şekil c) CMSA'nin Elektrolitteki Arsenik ve Nikel konsantrasyonları



Şekil d) CMSA'nin Arsenik çamuru üretimi

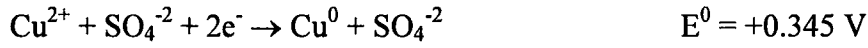


Şekil 3.1 e) CMSA'nın ham nikel sülfat üretimi



Bakır geri kazanma elektroliz hücrelerinde, bakırın önemli bir kısmı katod üretimi ile geri kazanılır. Bakır geri kazanma elektroliz hücrelerinde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar şöyle yazılabilir. (Vitiello 1995, Yonar 1979)

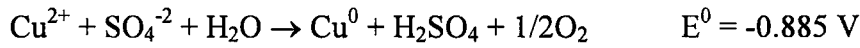
Katot Reaksiyonu



Anot Reaksiyonu



Toplam elektroliz reaksiyonu



Bakır geri kazanmadan sonra, evaporasyon sistemi ile elektrolitteki, arsenik, nikel konsantrasyonu artırılarak, elektrolit arsenik giderme elektroliz hücrelerine gönderiliyor. Söz konusu elektroliz hücrelerinde Arsenik katodda bakırla birlikte ayrılarak arsenik çamurunu meydana getirirler. Arsenik giderme ünitesinden bakır konsantrasyonu=0 Arsenik 1.9 gr/l, Ni 38.1 gr/l sülfirik asit 678 gr/l olarak çıkar.

Bakırı ve arseniği alınmış elektrolit, evaporasyona tabii tutularak içindeki nikel sülfat kristallendirilerek elektrolitten uzaklaştırılır. Böylelikle elektrolit Nikelden de artılmış olur.

Sülfirik asidin konsantrasyonunun artması ile Nikel Sülfatın kristallenmesinin analitik sebebi müşterek iyon tesiridir. Nikel Sülfat ile Sülfirik asit müşterek sülfat iyonlarını ihtiva ettikleri için Nikel Sülfat kristallenerek ortamdan ayrılır. (Perry 1973) Nikel Sülfatın ve Kalsiyum Sülfatın sudaki çözünürlüğü şöyledir.(Tablo 3.2) (Lurie 1975)

Tablo 3.2 Nikel Sülfatın ve Kalsiyum Sülfatın sudaki çözünürlüğü

Madde formülleri*	SICAKLIK										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	27.22	32.0	-	42.46	-	-	-	-	-	-	-
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$						50.15	54.80	59.44	63.17	-	76.7
$\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.18	0.19	0.20	0.21	0.21	-	0.20	0.20	0.19	-	0.16

* madde miktarları gr. susuz madde/100 gr. su

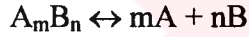
Anoddan elektrolite geçen arseniğin bir kısmı da çözünmeyen tuzları halinde anot çamuruna geçerler. Arsenik özellikle pH'ın 2den büyük olduğu hallerde çözünmeyen tuzuna dönüşür.

Güç çözünen arsenik tuzlarının sudaki çözünürlük çarpımları aşağıdaki Tablo 3.3 de gösterilmiştir. (Lurie 1975)

Tablo 3.3 Arsenik tuzlarının çözünürlük çarpımları

Güç çözünen Metalik arsenat	K _{sp} Çözünürlük Çarpımı	Güç çözünen Metalik arsenat	K _{sp} Çözünürlük Çarpımı
Ca ₃ (AsO ₄) ₂	6.8×10 ⁻¹⁹	Cd ₃ (AsO ₄) ₂	2.2×10 ⁻³³
Zn ₃ (AsO ₄) ₂	1.07×10 ⁻²⁷	Ba ₃ (AsO ₄) ₂	7.8×10 ⁻⁵¹
Pb ₃ (AsO ₄) ₂	4.10×10 ⁻³⁶	Al(AsO ₄)	1.6×10 ⁻¹⁶
Ni ₃ (AsO ₄) ₂	3.10×10 ⁻²⁶	Ag ₃ AsO ₃	1.0×10 ⁻¹⁷
Mg ₃ (AsO ₄) ₂	2.10×10 ⁻²⁰	Ag ₃ AsO ₄	1.0×10 ⁻²²
FeAsO ₄	5.8×10 ⁻²¹		

Güç çözünen bir tuzun çözünürlük çarpımı aşağıdaki denkleme göre yazılabilir.



$$K_{sp} = C_A^m \cdot C_B^n$$

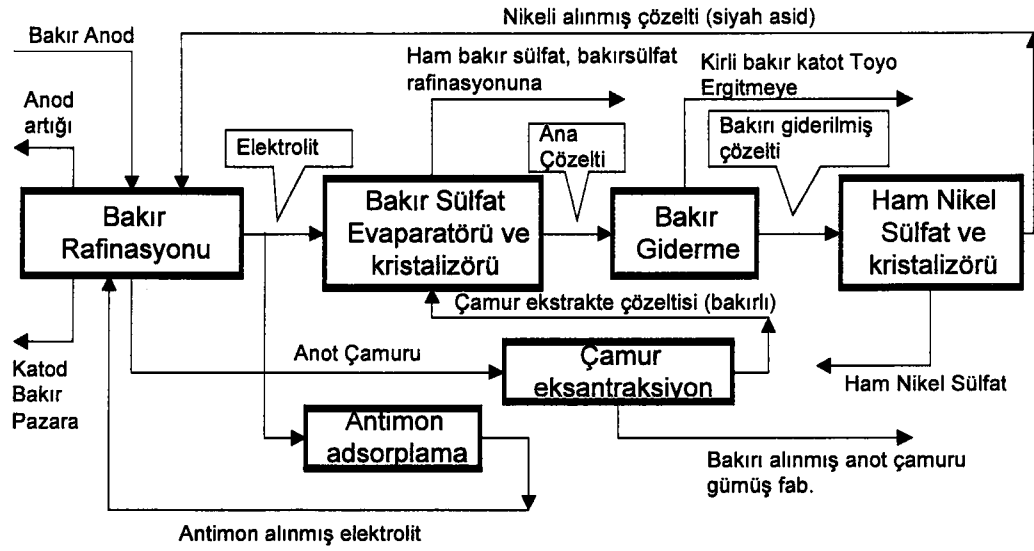
$$C_A = A \text{ iyonunun konsantrasyonu iyon-gr/l}$$

$$C_B = B \text{ iyonunun konsantrasyonu iyon-gr/l}$$

$$C_{AB} = AB \text{ maddesinin çözünürlüğü mol-gr/l}$$

Japonyada bir bakır rafineri tesisinin akım şeması Şekil 3.4 de gösterilmektedir. Proses safhaları şöyledir: Bakır rafinasyonundan çıkan anot artıkları tekrar eritilerek anot üretimi için Anot döküme, üretilen yüksek safiyetteki katot bakır da pazara gitmektedir. Anod çamuru bakırı alındıktan sonra kıymetli metallerin değerlendirilmesi için gümüş fabrikasına gönderilmektedir. Elektrolitin antimonu reçine sistemi ile temizlenmektedir. Kirli elektrolitten bakır önce bakır sülfat halinde uzaklaştırılmakta, kısmen bakırı alınmış elektrolit elektroliz hücrelerinde bakırı katod üzerinde toplanarak alınıp, evapolasyonla Nikel Sülfat halinde nikeli giderilmektedir. Nikeli alınmış asid (siyah asit) gayri safiyetlerden temizlenmiş asid olduğu için tekrar bakır rafinasyon sistemine beslenmektedir.





Şekil 3.4. Bakır Elektrolit Arıtma Prosesi

3.1 Elektrolitin Elektrokimyasal Rafinasyonu

Elektroliz yöntemi ile elektrolitten arsenik gidermek için elektroliz esnasında meydana gelebilecek elektrokimyasal reaksiyonların ve standart potansiyelleri Tablo 3.4 de gösterilmiştir. (Lurie 1975, Considine 1974)

Tablo 3.4 Elektrokimyasal reaksiyonlar ve standart potansiyelleri

Elektrokimyasal reaksiyonlar	E ⁰ Standart Potansiyel Volt.
$As + 3H^+ + 3e^- \rightarrow AsH_3$	- 0.607
$Sb + 3H^+ + 3e^- \rightarrow SbH_3$	- 0.510
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	+ 0.00
$Sb^{3+} + 3e^- \rightarrow Sb$	+ 0.212
$As^{3+} + 3e^- \rightarrow As$	+ 0.248
$Bi^{3+} + 3e^- \rightarrow Bi$	+ 0.320
$AsO_4^{3-} + 2H_2O + 2e^- \rightarrow AsO_2^- + 4OH^-$	- 0.71
$AsO_2 + 2H_2O + 2e^- \rightarrow As + 4OH^-$	- 0.68
$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow HAsO_2 + H_2O$	+ 0.56
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	+ 0.337
$Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3} + 1e^-$	- 0.770

Arseniğin standart potansiyeli, Bakır, Bizmut, antimona yakın olduğu için elektroliz esnasında diğer iyonlarda, Arsenikle birlikte katodda redüklenebilirler. Elektrolitteki iyonların konsantrasyonları, aşırı gerilimlerinin de katodda redüklenmeleri üzerinde etkileri vardır. Metallerin birlikte çökmesinin teknik izahı aşağıda yapılmıştır.



3.2 İyonların Elektroliz Yolu İle Müşterek Ayrılması

Redoks potansiyeli, Normal potansiyel, aşırı gerilim iyon aktivitesi ilişkisi bir elektroliz olayında, elektrotlarda ayrılan iyonlar en az ayrılma gerilimine malik olanlardır. Toplam R direnci ihmal edildiği takdirde anod (a) ve katod (k) potansiyelleri aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$E_a' = E_a + \eta_a \quad E_k' = E_k + \eta_k \quad E_d = E_a' - E_k'$$

E_k' sabit varsayıldığında E_a' ne kadar küçük pozitif ise E_d de o kadar küçük olur. Bundan dolayı anodda ayrılma sırası anyonlardan en küçük pozitif değere malik olanlardan başlar. E_a' sabit varsayalım. E_k' ne kadar büyük pozitif ise E_d o kadar küçük olur. Katod da ayrılma sırası, katyonlardan en büyük pozitif değere malik olanlardan başlar ve sıra ile devam eder. Bir sulu çözelti (elektrolit) çoğu zaman birden fazla katyon ve anyon ihtiva eder. İyonların anod ve katodda ayrılmaları onların konsantrasyonlarına da bağlıdır. Elektrolitteki A ve B katyonları varsa bunların reversibil deşarj potansiyelleri şöyle yazılabilir.

$$E_{A(r)} = E_A^0 + \frac{RT}{Z_A F} \ln a(A^{Z_A^+})$$

$$E_{B(r)} = E_B^0 + \frac{RT}{Z_B F} \ln a(B^{Z_B^+})$$

bağıntılarıyla verilmiştir. Fakat gerçek deşarj potansiyellerini elde etmek için iyonların aşırı gerilimlerini de dikkate almak gerekir. Bundan dolayı ayrılma başlangıç gerilimleri şöyle yazılabilir.

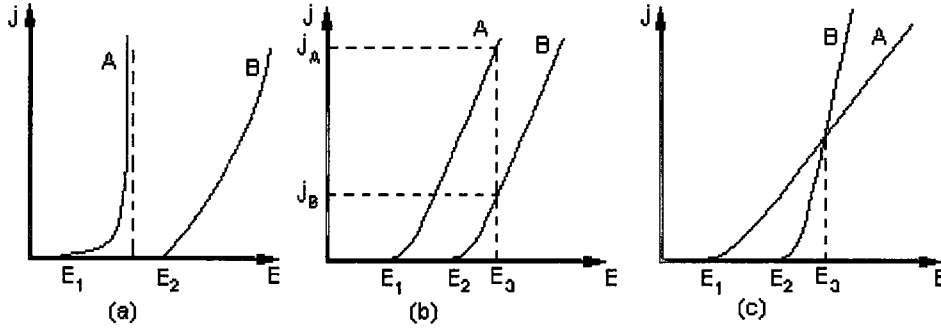
$$E_{A(d)} = E_A^0 + \frac{RT}{Z_A F} \ln a(A^{Z_A^+}) + \eta_A$$

$$E_{B(d)} = E_B^0 + \frac{RT}{Z_B F} \ln a(B^{Z_B^+}) + \eta_B$$

Katodda katyonların indirgenmesi katod potansiyeli en fazla pozitif olan metalin potansiyelini aştığı zaman başlar. $E_{A(d)}$ ve $E_{B(d)}$ nin değerlerine göre A ve B iyonları elektroliz sırasında, ayrı ayrı veya birlikte ayrılabilirler. Katodda bir veya birkaç iyonun birlikte indirgenip indirgenmediğini akım gerilim eğrilerinden görmek mümkündür.



Şekil 3.5 (a)'da $E_{A(d)}$ ve $E_{B(d)}$ birbirinden çok farklıdır. Elektrod potansiyeli giderek arttırıldığında önce yalnız A iyonları deşarj olur. A iyonlarının tamamen deşarj olmalarından sonra B iyonlarının deşarj potansiyeline ulaşılır. İki metal birbirine göre ne kadar fazla asal ise bunlar birbirinden o kadar kesin olarak ayrılırlar.



Şekil 3.5 Metallerin birlikte çökmesinde akım-gerilim eğrileri.

Şekil 3.5 (b)'de ise $E_{A(d)}$ ve $E_{B(d)}$ birbirine yakındır, ama akım-gerilim eğrileri birbirini kesmez. E_2 E_3 bölgesinde A^{Z_A+} ve B^{Z_B+} iyonları birlikte deşarj olurlar ve oranları

$$\frac{j_A}{j_A + j_B} \text{ ve } \frac{j_B}{j_A + j_B}$$

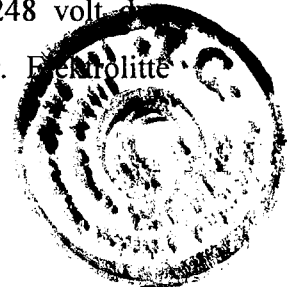
dir.

Şekil 3.5 (c)'de ise aşırı gerilim eğrileri birbirini keser. E_1 E_2 bölgesinde yalnız A^{Z_A+} iyonları, E_2 E_3 bölgesinde A^{Z_A+} ve B^{Z_B+} iyonları birlikte deşarj olur. Yalnız E_2 E_3 bölgesinde A'nın miktarı B'ninkinden, E_3 den sonra da B'ninki A'ninkinden daha fazladır.

İyonların ayrı veya birlikte deşarjları üç faktöre bağlıdır: *standart potansiyel, iyonların aktivitesi ve aşırı gerilim.*

3.3 Elektrolitten Arsenik Giderilmesi

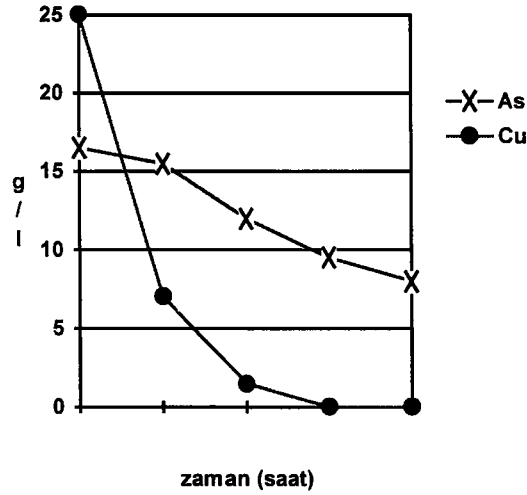
Bakır rafinasyonundaki elektrolitte önemli kirleticilerden birisi arseniktir. Elektrolitte arsenik konsantrasyonun artması söz konusu iyonun, katoddaki deşarj gerilimini artırır. Bakırın standart potansiyeli $E^0 = +0.337$ volt arseniğin ki ise $E^0 = 0.248$ volt'dır. Görüldüğü gibi standart potansiyeller arasında önemli bir fark yoktur. Elektrolitte



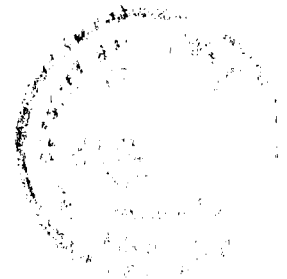
arsenik konsantrasyonunun artması ile birlikte katodda arsenik de toplanmaya başlayacaktır. Arsenik ihtiva eden katod tel çekmede kopmalara neden olur. Arsenikli elektrolit aynı zamanda akım veriminin düşmesine de sebebiyet verir. Söz konusu sebeplerden dolayı elektrolitte arsenik konsantrasyonunun artması istenmez.

Elektrolitten arseniğin giderilmesi için, solvent ekstraksiyon, spesifik reçine ile arsenik yakalama gibi metotlar mevcut ise de en ekonomik metod arseniği geri kazanan elektroliz metodudur. Elektrolitten arsenik, arsenik çamuru denen bakırlı karışım halinde elde edilir. Arsenik çamurundaki bakır konsantrasyonu da elektrolitteki bakır konsantrasyonuna bağlı olarak artar veya azalır.

Elektrolitten arseniğin giderilmesi için önce, elektrolitteki bakır konsantrasyonunu düşürmek gerekir. (Rondas 1995) Evaporasyonla (müşterek sülfat iyonlarının etkisi ile) bakır sülfat kristallendirmek ve elektrolizle elektrowinning bakır almak suretiyle (katodda üretimi) elektrolitteki bakır konsantrasyonu düşürülebilir. Aksi takdirde elektrolizle arsenik gidermede, bakır ve arsenik iyonlarının standart potansiyelleri birbirine yakın olduğu için fazla bakır kaybı söz konusu olur.



Şekil 3.6 Elektroliz hücresinde Cu ve As konsantrasyon değişimi



Elektrolizle bakır geri kazanmada elektrolitte bakır ve arsenik konsantrasyonlarının zamanla değişimi Şekil 3.6 da gösterilmiştir. Bakırın standart potansiyeli, arseniğinkinden daha pozitif ve büyük olduğu için, katodda toplanma hızı daha yüksektir. Elektrolitte bakır konsantrasyonu zamanla sıfırlanabiliyor ama arseniğin sıfırlanması çok uzun zaman alır ve ekonomik olmayabilir.

Arsenik çamuru üretiminde, bakırın sıfırlandığını buna mukabil arsenik konsantrasyonunun sıfırlanamadığı CMSA'nın üretim şemasından da görmek mümkündür.

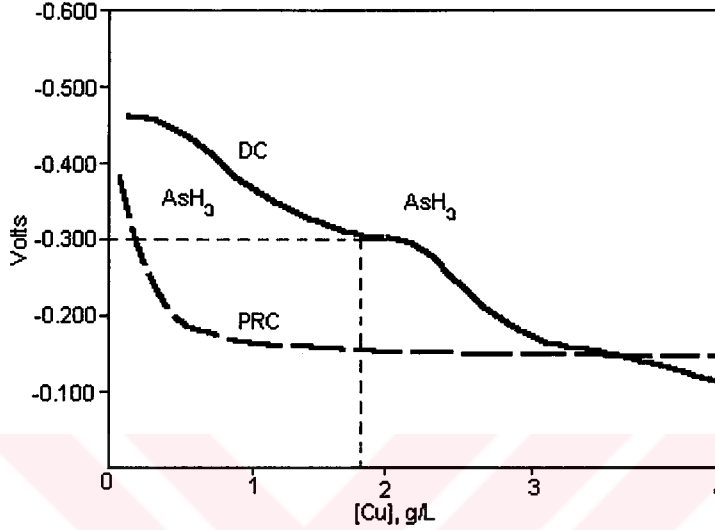
Antimon ve bizmut elektrolitte zararlı konsantrasyonda olmamalarına rağmen (p.p.m) elektroliz de bunlar da katodda toplanırlar. (Keerfoot 1978) Antimonun standart potansiyeli daha az pozitif olduğu halde, elektrolitteki konsantrasyonu yüksek olursa ayrışma deşarj gerilimi Bizmuttan yüksek olabilir. Antimon ve bizmutun zamanla elektrolitteki konsantrasyon değişimleri Şekil 3.7 de gösterilmiştir.



Şekil 3.7 Elektroliz hücresinde Sb ve Bi konsantrasyon değişimi. (Dreisinger 1995)

Arsenik çamuru üretiminde, elektrolitteki çözülebilir safsızlıklar, Arsenik, antimon ve bizmut gibi, katod potansiyeli azaldıkça katodda toplanma hızları artar. (Noguchi 1995)

Bakır konsantrasyonunun 1-3 gr/l olduğu durumlarda katotta hidrojen çıkışı ile birlikte son derece zehirli gaz olan Arsin gazı (AsH_3) meydana gelebilir.

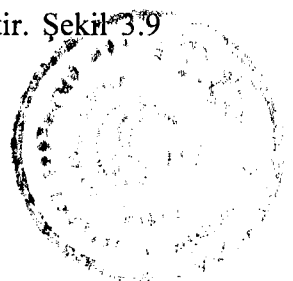


Şekil 3.8. Elektrolit arıtımında AsH_3 (Arsin) gazının bakır konsantrasyonu ve katod potansiyeline göre emisyonu. (Thiriar 1983)

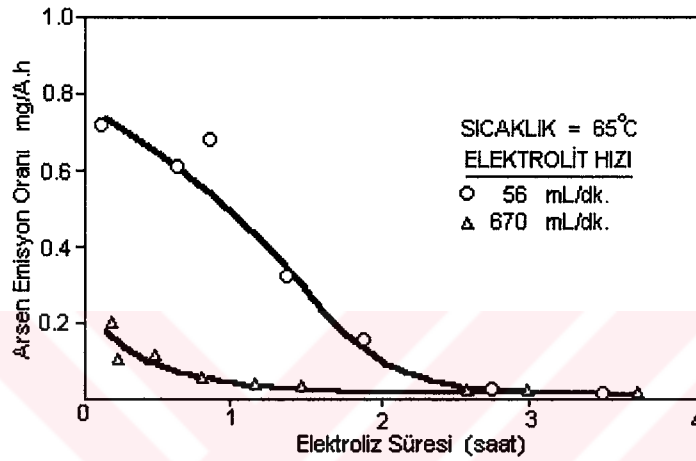


Arsin gazının çıktığı anda bakır konsantrasyonu 2 gr/l , buna tekabül eden katod potansiyeli -0.290 volt dur. Elektrolit rafinasyonunda, elektrolitteki bakır konsantrasyonuna bağlı olarak, katod potansiyeli değişimi ve Arsin gazının çıkışını Şekil 3.8 de izlenebilir. CMSA'nın arsenik çamuru üretmede bakır konsantrasyonunu başlangıçta 10.4 gr/l tutmasının sebeplerinden biriside yüksek arsenik çamuru verimi sağlamak ve Arsin gazı oluşumuna engel olmak olabilir. Tabii ki yüksek bakır konsantrasyonunda başlamaktan dolayı, arsenik çamurundaki bakır konsantrasyonu artacağından bakır kaybı fazla olacaktır.

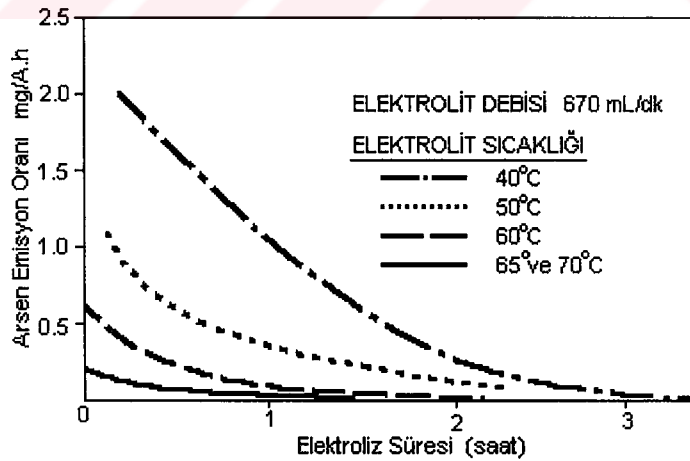
Arsin gazının çıkışının elektrolit sıcaklığına sirkülasyon hızına da bağlı olduğu, elektrolitteki düşük bakır konsantrasyonlarında bile sözkonusu parametrelerin ayarlanması ile Arsin emisyonunun azaltılabileceği deneylerle gösterilmiştir. Şekil 3.9



daki parametreler PRC akımı altında yapılmış ise de, elektrolit sıcaklığının artması elektrolit hızının artması elektroliz verimini artıracak, elektrolizin temel kuralları arasındadır. Sözkonusu parametrelerin yüksekliğinden dolayı katod potansiyeli daha yüksek pozitif değerde kalabilir ve Arsin gazı çıkışı önlenir.



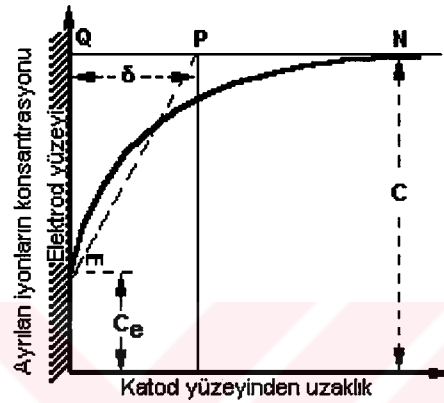
Şekil 3.9. Elektrolit sirkülasyon debisinin ARSİN (AsH_3) emisyonuna etkisi (Thiriar 1983)



Şekil 3.10. Elektrolitten bakır gidermede elektrolit sıcaklıklarının Arsin(AsH_3) emisyonuna etkileri. Bakır konsantrasyonu $0,9 \pm 0,1$ g/l (Thiriar 1983)

3.4 Konsantrasyon Polarizasyonu ve Hızlı Elektroliz

İyonların katodda ayrılması sırasında bu iyonların elektrod-çözelti sınırındaki konsantrasyonu çözelti içindekinden daha azdır. Konsantrasyon, elektrod yüzeyinden çözelti içerisine doğru gidildikçe bir değişme gösterir. Konsantrasyon ile katoddan itibaren olan uzaklık arasındaki bağıntı Şekil 3.11 deki mN eğrisiyle verilmiştir. Burada



Şekil 3.11 Konsantrasyon elektrodta olan uzaklık arasındaki bağıntı (Berkem 1984)

m elektrod üzerindeki c_e konsantrasyonu; N de çözelti içindeki c konsantrasyonunu gösterir. Basit teori düşünceleri için bu konsantrasyon farkının mP doğrusal farkına matematik olarak eşdeğer olduğu kabul edilir. QP uzaklığına *difüzyon tabakası kalınlığı* adı verilir ve δ ile gösterilir. Tabakanın kalınlığı statik şartlarda 0.05 cm; şiddetle karıştırıldığında 0.001 cm ye düşebilir. Oysa difüzyon tabakası m den N ye uzanır. Ama etkin difüzyon kalınlığının Q den P ye uzandığı kabul edilir. Bir özel iyon türünün mP tabakasına difüzyon hızı Fick kanununa göre,

$$\frac{dn}{dt} = -DA \frac{dc}{dx} \quad (3,1)$$

bağıntısıyla verilmiştir. dn/dt , elektrolitle temasta bulunan elektrodun A alanından birim zamanda dc/dx konsantrasyon gradienti altında difüzlenen madde miktarıdır. D, iyonların difüzyon katsayısıdır. Öteyandan,



$$\frac{dc}{dx} = \frac{c - c_e}{\delta} \quad (3,2)$$

olduğundan,

$$\frac{dn}{dt} = DA \frac{c - c_e}{\delta} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (3,3)$$

olur. Katodda denge oluştuğunda akım tarafından iyonların ayrılma (deşarj) hızı (3,3) bağıntısının verdiği iyonların difüzyon hızına eşit olur: $v_{ay.} = v_{dif}$. Eğer i akım şiddeti ise iyonlarındeşarj hızı I_d / zF dir. Burada z deşarj olan iyonun değeri (ya da alınan verilen elektron sayısı), F de faraday'dır. O halde,

$$\frac{I_d}{zF} = \frac{DA}{\delta} (c - c_e) \quad (3,4)$$

$$I_d = \frac{zFDA}{\delta} (c - c_e) \quad (3,5)$$

dir. Bu bağıntıdeşarj olan iyonların elektrodada sadece difüzyonla gelmiş oldukları esasına göre elde edilmiştir. Oysa iyonlar elektrodada konsantrasyon farkından ileri gelen difüzyon (I_d) ve faraday kanununa göre iyonik göç (migrasyon) (I_m) ile gelirler:

$$I = I_m + I_d$$

dir. Öteyandan

$$I_m = I \cdot t_i$$

dir. t_i , katoda gelen i iyon türünün difüzyon tabakasındaki taşıma sayısıdır. O halde,

$$I = I \cdot t_i + \frac{zFDA}{\delta} (c - c_e) \quad (3,6)$$

ya da,



$$I = \frac{z_i F D A}{(1 - t_i)} \frac{c - c_e}{\delta} \quad (3,7)$$

dir. Kimi amaçlar için (polarografide olduğu gibi) migrasyon akımını sıfır kılma yoluna gidilir. Bunun için elektrolite denemenin yapıldığı şartlarda ne oksidlenen ne de redüklenen ve *taşıyıcı elektrolit* denilen bir elektrolitten (örneğin KCl, KNO₃...) fazla miktarda ilave edilir.

Bu şartlar altında aşağı yukarı bütün migrasyon akımı konsantrasyonu fazla olan bu taşıyıcı elektrolitin iyonları tarafından taşınır ve deşarjı incelenen iyonun bundaki payı ihmal edilebilir. Bu halde $t_i = 0$ olur, yani düşünülen iyon migrasyon akımına katılmaz ve

$$I = z F D A \frac{c - c_e}{\delta} = I_d \quad (3,9)$$

olur ki I_d nin aynıdır.

3.4.1 Limit Difüzyon Akımı

Taşıyıcı elektrolit temasında toplam akım difüzyon akımından ibarettir ve,

$$I = z_i F D A \frac{c - c_e}{\delta}$$

ye eşittir. Katod potansiyeli gittikçe daha negatif kılınırsa iyonlar gittikçe hızlanır ve sonunda elektroda gelen iyonlar hemen deşarj olurlar ve $c_e = 0$ olur. Bu halde akımın aldığı değer *difüzyon limit akımı* olur:

$$I_l = z_i F D A c / \delta \quad (3,10)$$

$$I_l = k \cdot c \quad (3,11)$$

$$k = \frac{z_i F A D}{\delta} \quad (3,12)$$

Burada z_i konsantrasyonu c olan iyon türünün değeridir. I_l , düşünülen iyon türünün *mümkün maksimum* ayrılma hızı olduğuna göre akımın daha da artırılması için yapılacak herhangi bir girişim katod gerilimini başka iyon türlerinin ayrılmasına karşılık olan bir başka değere çıkarır. Yalnız bir tür metal katyonu içeren sulu çözeltilerde öteki iyon türü hidrojenidir. (3,11) bağıntısına göre limit akım, elektroaktif iyonun çözeltideki konsantrasyonu ile orantılı olduğunu gösterir ki bu, elektropolarografik analizin esasını oluşturur.

3.4.2 Difüzyon Tabakasının Kalınlığı

(3,10) bağıntısından difüzyon tabakası kalınlığı için,

$$\delta = \frac{zFDAc}{I_l} \quad (3,13)$$

bulunur. Bir iyonun cm^2s^{-1} cinsinden difüzyon katsayısı, $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ cinsinden molar kondüktivitesine,

$$D = \frac{\Lambda_i RT}{F^2} \text{cm}^2\text{s}^{-1} \quad (3,14)$$

bağıntısıyla bağlıdır. O halde (3,13) ve (3,14) den

$$\delta = \frac{\Lambda_i RT}{F^2} \cdot \frac{z_i c}{I_e} \quad (3,15)$$

bulunur. Sabitlerin değerleri yerlerine konulduğunda,

$$\delta = 8,62 \cdot 10^{-5} \frac{\Lambda_i T z_i c}{I_l} \text{cm}. \quad (3,16)$$

bulunur. Burada c , 1 cm^3 çözeltide iyongram cinsinden konsantrasyondur. Çeşitli elektrod olayları tiplerinde (redoks işlemleri, metallerin ayrılması, anyonların deşarjı) (3,16) denkleminde *kariştirilmemiş* sulu çözeltilerde bulunan δ değeri 0.05 cm dir. Çözeltinin mekanik olarak kariştirilmesi ve sıcaklığının artırılması δ nın değerini azaltır

ve şiddetli karışırtırmalarda yaklaşık 0.001 cm limit değerine varır. Sıcaklığın etkisi oldukça azdır. Elektrolitik olarak metal ayrılması işlemlerinde daima iyi bir karıştırma sağlanır.

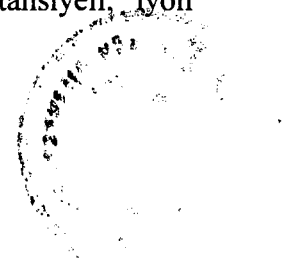
δ nın değerinin bilinmesi verilen bir iyonun aktivite ve değerliğine bağlı olarak I_l nin sayısal değerinin tayinine yarar. Bir çok elektrolit için orta konsantrasyonda Λ_i yaklaşık $50 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ dir. Bir çok cisim için difüzyon katsayısının ortalama değeri $1,3 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ dir ve 20°C da $\delta = 0.05 \text{cm}$ alındığı takdirde (3,10) dan,

$$I_l = 0.025 \text{zc amp/cm}^2 \quad (3,17)$$

bulunur. Burada c konsantrasyonu litrede iyon veya molgram cinsindendir. Bu denklem difüzyon katsayısı $1,3 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ yani $1.1 \text{cm}^2 \text{gün}^{-1}$ olan bütün iyon ve moleküllere uygulanabilir. Eğer difüzyon katsayısı bu değerden büyük veya küçükse (3,17) denklemindeki 0.025 katsayısı da bu miktarla orantılı olarak büyür veya küçülür. Örneğin kinon için yaklaşık olarak $D = 0.8 \text{cm}^2 \text{gün}^{-1}$ olduğundan $\delta = 0.018 \text{cm}$ dir. Bu halde $n = 2$ alınmak suretiyle $I_l = 0.03 c$ bulunur. (3,17) denkleminin yaklaşık olmasına karşılık belli konsantrasyonlu bir elektrolitin oksidasyon veya redüksiyonunu veya bir metalin elektrolitik çöktürülmesinde limit akımı hesaplamak hususunda pratik değeri büyüktür. Düşünülen bir iyonun deşarjına karşılık olan gerilim bir başka iyonun, örneğin katodda hidrojen anodda oksijen veya halogenin deşarjına ait gerilimden aşağı olmak şartıyla limit akım şiddeti aşılmadıkça akım verimi %100 dür. Eğer akım, limit akım şiddetinin yukarısına çıkartılırsa esas işlemin verimi %100 ün altına düşer ve akımın bir kısmı bir başka reaksiyona ayrılmış olur. Şunu da unutmamak gerektir ki elektrolizin devamı sırasında cismin çözeltideki konsantrasyonu, herhangi bir yolla karşılanmazsa, azalır. O halde %100 verim için limit akım şiddeti de gittikçe azalır.

3.4.3 Konsantrasyon Aşırı Gerilimi ile Akım Şiddeti Arasındaki Bağını

Difüzyondan başka öteki bütün elektrod işlemleri hızlı, yani elektrod reaksiyonunun hızı yalnız difüzyona bağlı ise verilen bir I akım şiddetinde katod potansiyeli, iyon



konsantrasyonu (ya da daha doğru olarak iyon aktivitesi) elektrod yüzeyindeki c_e değeri olmak üzere reversibil elektrod potansiyeline aşağı yukarı eşittir:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln c_e \quad (3,18)$$

Akım geçmediğinde reversibil elektrod potansiyeli iyonların çözelti içindeki c konsantrasyonuna bağlıdır.

$$E' = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln c \quad (3,19)$$

η konsantrasyon aşırı gerilimi,

$$\eta = E - E' = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_e}{c} \quad (3,20)$$

dir. (3,9) dan,

$$c_e = c - \frac{I\delta}{zFDA}$$

değeri (3,20) de yerine konulduğunda,

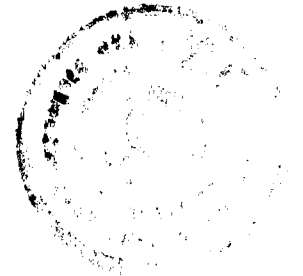
$$\eta = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c - (I\delta / zFDA)}{c} \quad (3,21)$$

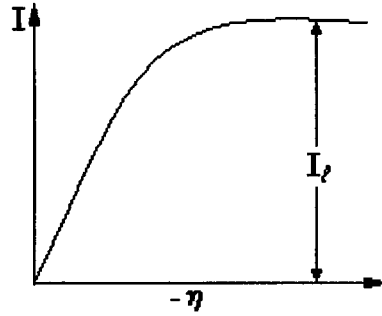
$$\eta = \frac{RT}{zF} \ln \frac{(zFDAc / \delta) - I}{zFDAc / \delta}$$

veya (3,12) gözönüne alındığında

$$\eta = \frac{RT}{zF} \ln \frac{kc - I}{kc} \quad (3,22)$$

$$\eta = \frac{RT}{zF} \ln \frac{I_l - I}{I_l} \quad (3,23)$$





Şekil 3.12. Difüzyon akımının konsantrasyon polarizasyonu ile değişmesi.

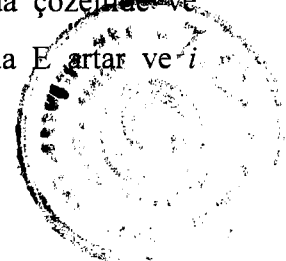
bulunur. Burada I_l limit akım; I de η konsantrasyon polarizasyonunda geçen akımdır. Bu bağıntı konsantrasyon polarizasyonunu hesaplamak için çoğu kez kullanılan bir bağıntıdır. (3, 23) e göre verilen bir I için η değeri konsantrasyon artmasıyla azalır. Aynı şekilde k nın artmasıyla da azalır. k nın artması δ nın azaltılması veya D nin artırılması suretiyle sağlanır. Yukarıda da görüldüğü gibi, elektroliti karıştırmak suretiyle difüzyon tabakası kalınlığı azaltılır. Belli bir iyon türü için sıcaklığı artırmakla D artırılır. Eğer k ve c ve dolayısıyla I_l sabit tutulursa, (3,22) ye göre η nın I nin küçük değerleri için bunun doğrusal bir fonksiyonu olduğu görülür. I arttığında I_l ye yaklaşır ve $I = I_l$ olduğunda (3,23) e göre konsantrasyon polarizasyonu teorik olarak $-\infty$ a eşit olur ve bu, elektrodta ayrılan iyonun c_e konsantrasyonunun sıfır olduğu hale karşılıktır. I nin η ya göre değişmesi Şekil 3.12 de verilmiştir.

3.4.4 Hızlı Reaksiyon ve Arsenik Giderilmesi

Elektrolizde bir iyonun ayrılma hızı akım şiddetine bağlıdır. Sözkonusu değer aşağıdaki formülle verilmiştir:

$$E_d = E_{a(r)} - E_{k(r)} + \eta + 1R$$

Örneğin CuSO_4 ın elektrolizini düşünelim. Burada $V = 2.05$ ve $E = 1.45$ voltdur. Bir ohmluk direnç altında akım şiddeti 0.6 amperdir. Elektroliz esnasında çözeltide ve özellikle elektrod çevresinde bakır iyonları konsantrasyonu azaldığında E artar ve i



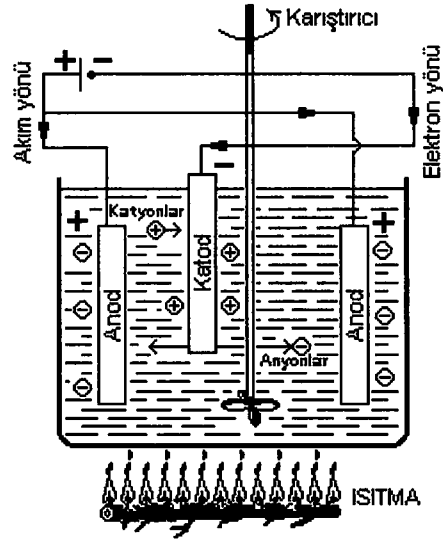
azalır. Şayet bakırın ayrılması ile meydana gelen fakirleşme çözelti içinde elektroda doğru bakır iyonları difüzyonu ile karşılanırsa elektroliz aynı hızla devam eder. Bundan dolayı bakır iyonlarının difüzyon hızını artırmaya yarayan her faktör bakırın ayrılma hızını artırır dolayısıyla elektroliz süresini kısaltmış olur. V yi artırmak suretiyle i artırılabilir, fakat elektroliz hızlı olacağından elektrod çevresinde bakır iyonu fakirleşmesi fazla olur ve difüzyonla karşılanamaz. Bunun sonucu E artar ve böylece katodda bakırla birlikte hidrojen gazı çıkışı da başlar. Bundan dolayı yapılacak iş elektrod çevresindeki bakır iyonları konsantrasyon azalmasını gidermek için ya sıcaklığı artırmak veya elektroliti karıştırmaktır. Bunu için ya dönen elektrod kullanılabilir veya mekanik bir karıştırıcı ile elektrolit karıştırılabilir. Bu şekilde yapılan elektroliz hızlı elektroliz denir.

Yukarıdaki örnekte karıştırma ile katod potansiyelinin düşmesi dolayısıyla daha düşük potansiyelde meydana gelen istenmeyen reaksiyonların meydana gelmesi önlenmiş olur. Sözkonusu sistemi Arsenik giderme elektroliz sistemine uyguladığımız takdirde, hidrojen gazı çıkışı ve dolayısıyla arsin gazı emisyonun önlenmesi gerekir.

Yukarıda anlatılan (Şekil 3.9 ve 3.10) sıcaklığın artırılması ve elektrolit sirkulasyon debisinin yükseltilmesi ile Arsin gazının emisyonunun azalması örneğinin teknolojisi de hızlı kütle transferi ile katod çevresinde arsenik konsantrasyonunun düşmesinin dolayısıyla katod potansiyeli azalmasının önlenmesi esasına dayanmaktadır.

Elektrolitin elektrokimyasal metotla arsenikten arıtılması esnasında, hızlı elektroliz yöntemi ile katod çevresinde Arsenik konsantrasyonu fakirleşmesi önlendiği takdirde, H_2 gazı çıkışı önlenecek dolayısıyla katod potansiyelinin (-) değerlere düşmemesi sağlanacaktır. Arsenin (-) elektrod potansiyellerinde Arsin gazına dönüşme reaksiyonları da meydana gelmeyecek, bundan dolayı insan ve çevre sağlığına zararlı olan Arsin gazı çıkışı olmaksızın elektrolitten Arsenik uzaklaştırılması gerçekleştirilebilir.





Şekil 4.1 Elektroliz cihaz şeması

sistemi kullanıldı, yetersizliği anlaşılnca, pervaneli mekanik karıştırıcı monte edilip kullanıldı. Anod olarak kurşun plakalar, katod olarak da bakır köpük silindir ve elektrolit bakır başlangıç plakaları kullanılmıştır.(Şekil 4.1)

Tablo 4.1 Standart Elektrod Potansiyelleri

Elektrokimyasal Reaksiyon	Standart Potansiyel Volt.
$\text{As} + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{AsH}_3$	-0.607
$\text{Sb} + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{SbH}_3$	-0.510
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	+0.00
$\text{Sb}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Sb}$	+0.212
$\text{As}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{As}$	+0.248
$\text{Bi}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Bi}$	+0.320
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0.337



Sıcaklık, karıştırma hızı, akım yoğunluğu ve voltaj parametreleri ile ayarlanarak katod potansiyelinin düşmemesine dolayısıyla istenmeyen Arsin gazı çıkışı önlenmeye çalışıldı. Meydana gelebilecek elektrokimyasal reaksiyonlar yukarıda göstermiştir. (Tablo 4.1)

4.1 Arsenik Elektrolizi Laboratuvar Çalışmaları

Laboratuvardaki arsenik elektroliz denemelerine cam beherle başlanmıştır. Elektrolit hacmi 1250 ml. olup, balıklı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Anod olarak kurşun plaka ve katod olarak bakır köpük silindir ile çalışılmıştır. Elektrolitte meydana gelen su kayıpları saf su ilave edilerek telafi edilmiş olup, deneyde elde olunan sonuçlar aşağıda sunulmuştur. (Tablo 4.2)

4.1.1 Laboratuvar Deneyi - 1

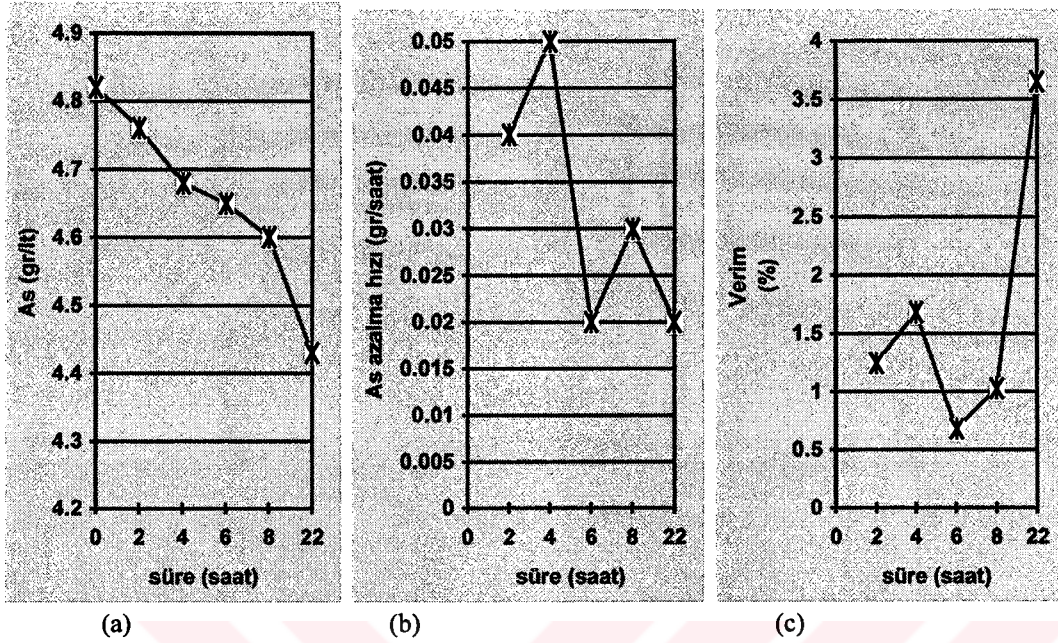
Başlangıç Elektroliti:

H ₂ SO ₄	: 470,71	gr/lt
Cu	: 5.80	gr/lt
Ni	: 8.00	gr/lt
As	: 6.03	gr/lt
Zn	: 5.84	gr/lt
Sb	: 0.26	gr/lt

Bu deneyde elde edilen sonuçlara göre 22 saatlik bir deney süresi içinde As kazanım veriminin %1.6 dan % 8.05 seviyesine çıkarılabileceği görülmüştür.

Tablo 4.2 Lab -1 deneyi parametre ve sonuçları

Numune No	Süre (saat)	Akım (A)	Gerilim (V)	As (gr/l)	Toplam As (gr)	Azalma hızı (gr/saat)	Verim (%)
1.0	0.0	1.0	2.0	4.82	6.03	-	-
1.1	2.0	1.0	2.2	4.76	5.95	0.04	1.25
1.2	4.0	1.0	2.3	4.68	5.85	0.05	1.68
1.3	6.0	1.0	2.3	4.65	5.81	0.02	0.68
1.4	8.0	1.0	2.3	4.60	5.75	0.03	1.03
1.5	22.0	1.0	2.3	4.43	5.54	0.02	3.65



Şekil 4.2 Lab-1 deneyinde arseniğin konsantrasyon, azalma hızı ve verimin zamanla değişimi

Deneyde sıcaklık kontrolüne pek dikkat edilmedi, karıştırma düzgün yeterli yapılamadı. Arsin gazı çıkışı çok fazla oldu.

4.1.2 Laboratuvar Deneyi - 2

Başlangıç Elektroliti:

H ₂ SO ₄	:	471,00	gr/lt
Cu	:	5.70	gr/lt
As	:	4.17	gr/lt

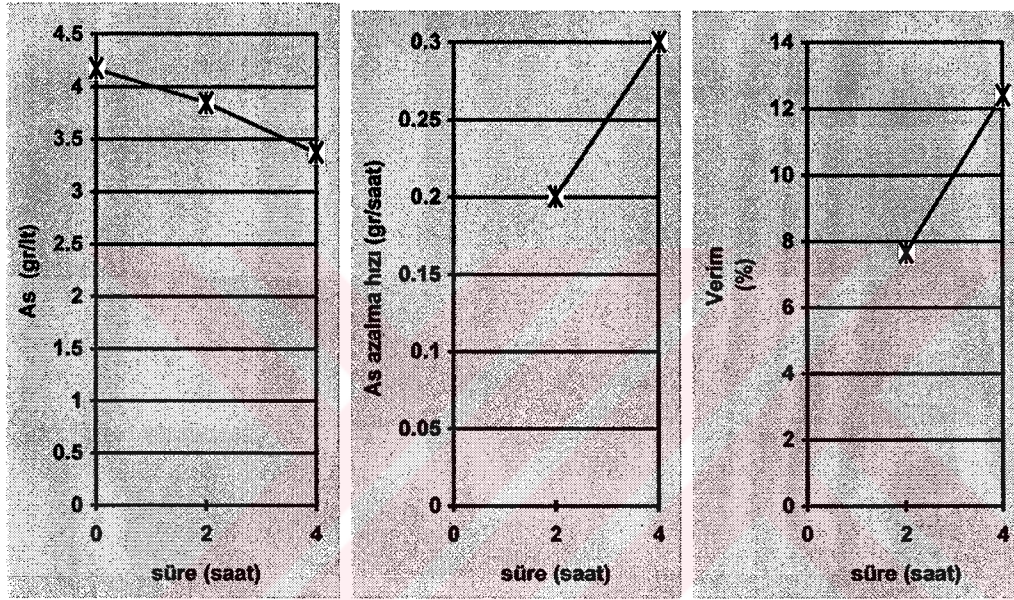
Yukarıdaki laboratuvar şartları ile sadece katod olarak bakır başlangıç levhası kullanılarak yapılan ikinci laboratuvar deneyi sonuçları aşağıdaki Tablo 4.3 da gösterilmiştir.

Tablo 4.3 Lab – 2 deneyi parametre ve sonuçları

Numune No	Süre (saat)	Akım (A)	Gerilim (V)	As (gr/l)	Toplam As (gr)	Azalma hızı (gr/saat)	Verim (%)
2.0	0.0	1.0	2.4	4.17	5.210	-	-
2.1	2.0	1.0	2.4	3.85	4.81	0.20	7.68
2.2	4.0	1.0	2.4	3.37	4.21	0.30	12.40

Bu deneyde alınan sonuçlardan görüldüğü gibi kullanılan katod başlangıç bakır plakası As verimini 4 saatlik süre içinde %20 seviyesine çıkartmıştır. (Şekil 4.3)

Voltajın gerekenden yüksek olmasından dolayı elektroliz neticesi bol miktarda AsH_3 gazının çıktığı tespit edildi. Isıtılmadan yapılan deneylerde meydana gelen arsenik çamurunun katod levhada birikmeyip elektrolit içinde sürüklendiği gözlemlendi. Ayrıca balıklı manyetik karıştırıcı ile deneyin sağlıklı geliştirilemeyeceği tespit edildi.



Şekil 4.3 Lab-2 deneyinde arseniğin konsantrasyon, azalma hızı ve verimin zamanla değişimi

4.1.3 Laboratuvar Deneyi - 3

Başlangıç Elektroliti:

H_2SO_4	:	468	gr/lt
Cu	:	5.65	gr/lt
As	:	4.00	gr/lt

Bu deneyde anod olarak kurşun plaka, katod olarak elektrolitik bakır başlangıç plakası kullanılmış olup akım yoğunluğu $131.4 A/m^2$ seviyesine çıkartılmıştır. Karıştırma üstten, pervaneli mekanik bir karıştırıcı ile sağlanmış olup, karıştırma devir sayısı 60 devir/dak. dan kademeli olarak 300 devir/dak ya çıkarılmıştır. Kullanılan elektrolit 1-5

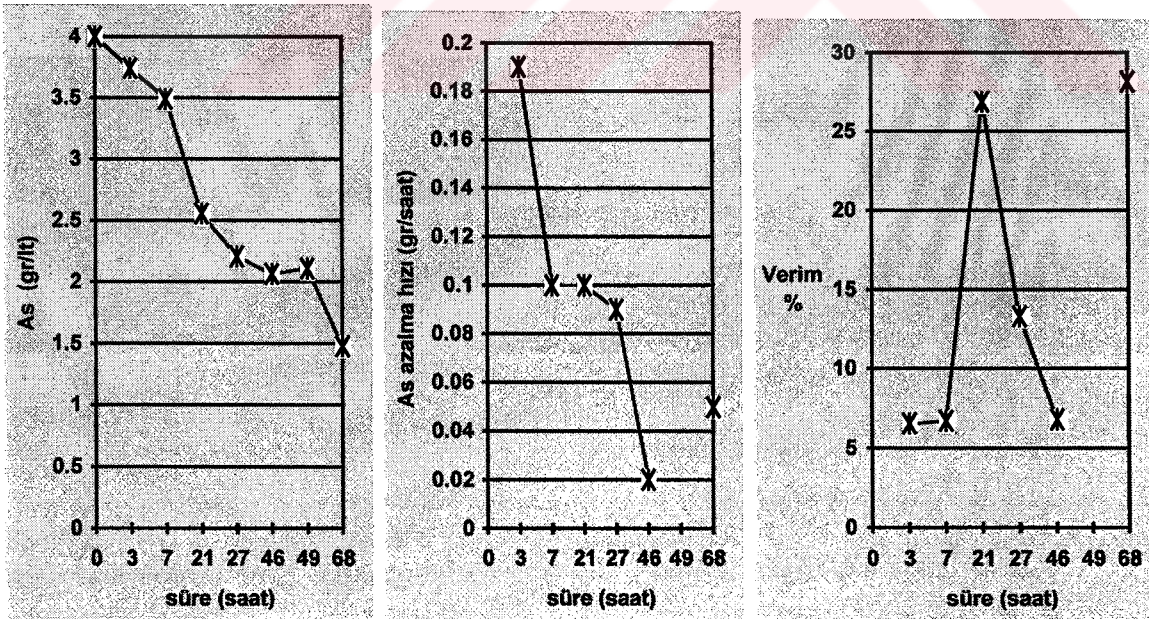


litre olup sıcaklığı 60°C da tutulmuştur. Deney sonuçları aşağıdaki tabloda gösterilmiştir.(Tablo 4.4)

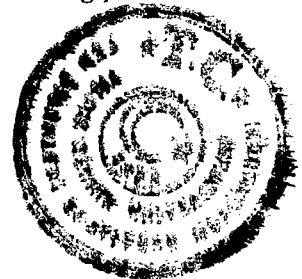
Tablo 4.4 Lab - 3 deneyi parametre ve sonuçları

Numune No	Süre (saat)	Akım (A)	Gerilim (V)	As (gr/l)	Toplam As (gr)	Azalma hızı (gr/saat)	Verim (%)
3.0	0.00	1.5	3.00	4.00	6.00	-	-
3.1	3.00	1.5	3.00	3.74	5.61	0.19	6.5
3.2	7.00	1.4	3.00	3.49	5.23	0.10	6.7
3.3	21.0	1.1	2.90	2.55	3.82	0.10	26.9
3.4	27.0	1.3	2.90	2.21	3.31	0.09	13.3
3.5	46.0	1.3	2.90	2.06	3.09	0.02	6.8
3.6	49.0	1.4	2.85	2.11	3.16	-	-
3.7	68.0	1.2	2.85	1.48	2.22	0.05	28.15

Yukarıdaki sonuçlardan görüldüğü gibi akım yoğunluğunun, artırılması, karıştırma devir sayısının yükseltilmesi Arsenik giderme verimini artırmış olup, Arsenik konsantrasyonu 68 saat sonucunda %63 oranında azaldığı gözlenmiştir. Deney sırasında Arsenhidrür gazı çıkışı önemli boyutlara yükselmiş olup davlumbaz, fan kullanımı sayesinde deney ortamında Arsenhidrür konsantrasyonu 0.01 ppm de tutulmuştur. (Müsade edilen limit max. 0.05 ppm dir.)



Şekil 4.4 Lab-3 deneyinde arseniğin konsantrasyon, azalma hızı ve verimin zamanla değişimi



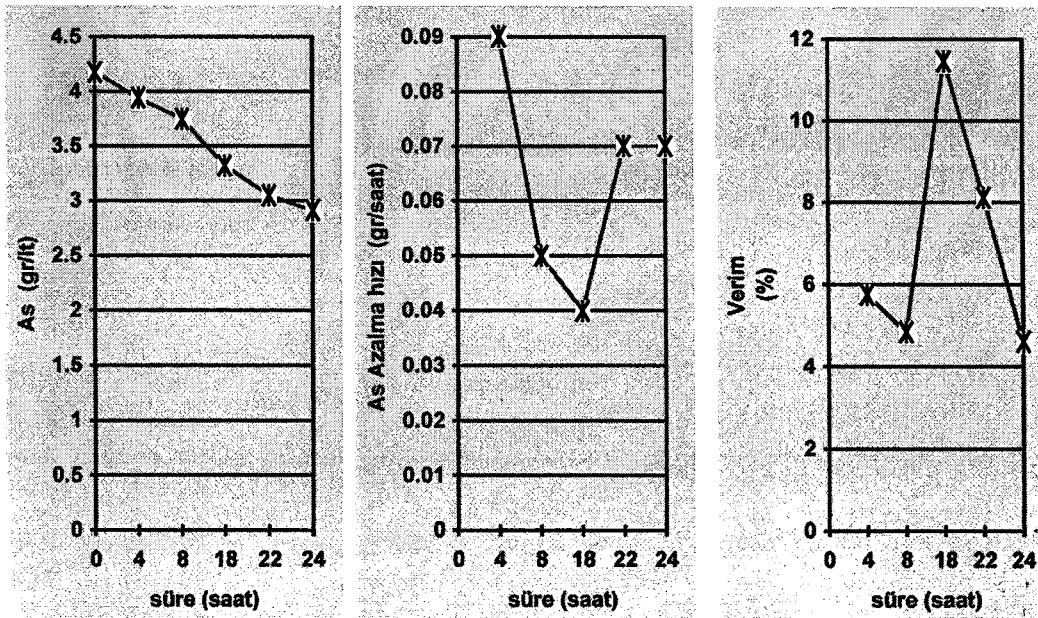
4.1.4 Laboratuvar Deneyi - 4

Bu deneyde özellikle sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Akım yoğunluğu da biraz artırılarak 200 A/m^2 seviyesine çıkartılmıştır. Anod olarak kurşun levha ve katod olarak da yine elektrolitik bakır başlangıç plakası kullanılmıştır. Deney boyunca elektroliz düzeneğinin ısıtıcısı çalıştırılmış olup muhtelif sıcaklıklarda Arsenhidrür çıkışı gözlenmiştir. Sıcaklık ortalama 56°C seviyesinde tutulmuştur. 24 saat süren deneyin sonuçları aşağıda sunulmuştur. (Tablo 4.5)

Tablo 4.5 Lab - 4 deneyi parametre ve sonuçları

Numune No	Süre (saat)	Akım (A)	Gerilim (V)	As (gr/l)	Toplam As (gr)	Azalma hızı (gr/saat)	Verim (%)
4.0	0.0	1.2	2.9	4.18	6.27	-	-
4.1	4.0	2.5	2.9	3.94	5.91	0.09	5.74
4.2	8.0	1.9	2.8	3.75	5.63	0.05	4.82
4.3	18.0	1.8	2.8	3.32	4.98	0.04	11.47
4.4	22.0	1.8	2.8	3.05	4.58	0.07	8.13
4.5	24.0	1.8	2.8	2.91	4.37	0.07	4.59

Yukarıdaki deney şartlarında 24 saatte Arsenik miktarında %30 bir azalma söz konusu olmuştur. Sıcaklık artırıldıkça Arsenhidrür gazının çıkışının azaldığı gözlenmiş olup özellikle 60°C nin üzerinde arsenik çamurunun tamamen katod plakaya yapışarak berrak bir elektrolit ortamının meydana gelmesi sağlanmıştır.



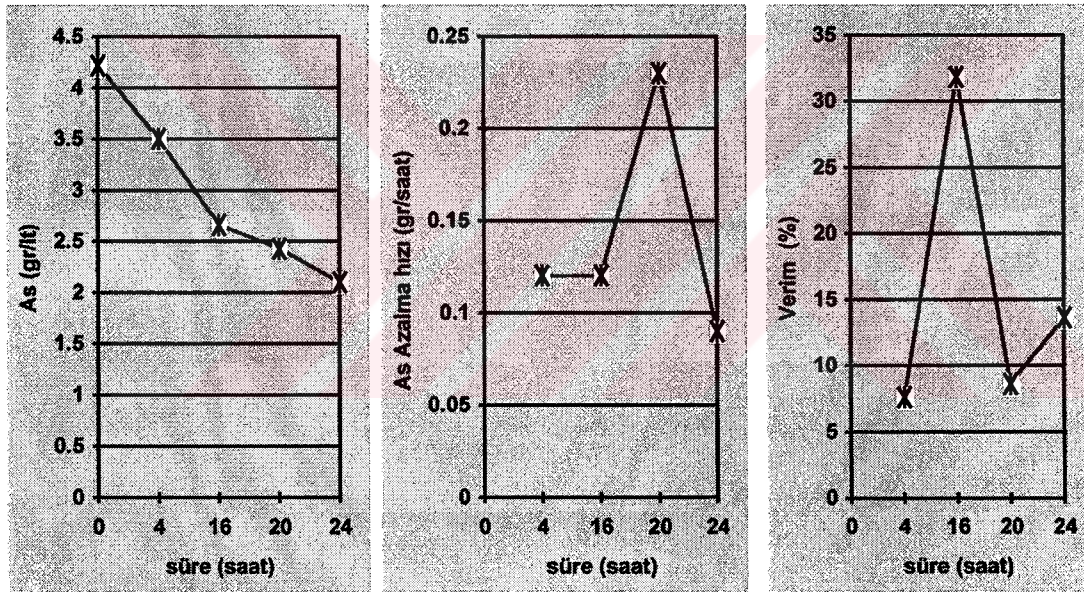
Şekil 4.5 Lab-4 deneyinde arseniğin konsantrasyon, azalma hızı ve verimin zamanla değişimi

4.1.5 Laboratuvar Deneyi - 5

Bu deneyde akım yoğunluğu biraz artırılarak 312.5 A/m^2 yapılmıştır. Sıcaklık ortalama 63°C da tutulmuştur. Karıştırıcı devir sayısı 450-500 devir/dak. ya çıkartıldı. Deney sonuçları aşağıda gösterilmiştir. (Tablo 4.6)

Tablo 4.6 Lab - 5 deneyi parametre ve sonuçları

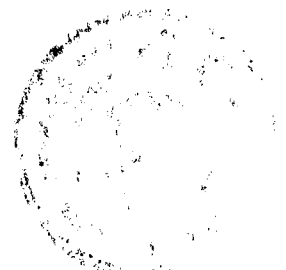
Numune No	Süre (saat)	Akım (A)	Gerilim (V)	As (gr/l)	Toplam As (gr)	Azalma hızı (gr/saat)	Verim (%)
5.0	0.0	2.5	3.0	4.22	6.33	-	-
5.1	4.0	2.8	3.0	3.50	5.85	0.12	7.58
5.2	16.0	2.5	3.0	2.66	3.99	0.12	31.80
5.3	20.0	2.5	3.0	2.43	3.65	0.23	8.65
5.4	24.0	2.6	3.0	2.10	3.15	0.09	13.58



Şekil 4.6 Lab-5 deneyinde arseniğin konsantrasyon, azalma hızı ve verimin zamanla değişimi

Yukarıdaki sonuçlardan görüldüğü gibi, deneyde 24 saatte elektrolitte bulunan toplam arseniğin %50.24 kazanılmıştır. Bu deneyde elde edilen parametreler pilot tesis çalışmalarında kullanılarak araştırmalara devam edilecektir.

Deneylerde katodda toplanan Arsenik çamurunun kimyasal analizi yapılmış olup aşağıda gösterilmiştir. (Tablo 4.7)



Tablo 4.7 Arsenik çamurunun kimyasal analizi

Elementler	%
As	52.170
Cu	24.850
Ni	0.050
Fe	0.023
Zn	0.003

Yukarıdaki değerlerden görüldüğü gibi Arsenik çamuru %72.09 oranında metal içermekte ve geri kalan %22.91 'i de Oksijen olabilir.

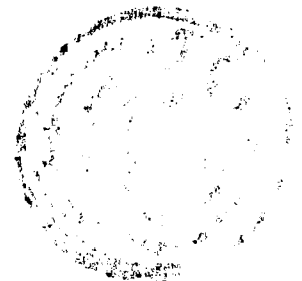
4.2 Laboratuvar Deneyi - 6

METAL İYONLARININ EVAPORASYONLA SÜLFATLARI HALİNDE KRİSTALLENDİRİLMESİ

Elektrolitte bulunan metal iyonları, elektrolit evaporasyona tabi tutulduğu takdirde zamanla artacaktır. Elektrolitin sülfürik asit konsantrasyonu dolayısıyla sülfat iyonları konsantrasyonunda yükselecektir. Sülfat iyonları müşterek iyon etkisinden dolayı metal iyonlarının sülfatları halinde çökmesini sağlayacaktır. Yukarıda sözü edilen teknik sebeplerden dolayı Nikel Sülfat üretimi ile elektrolitteki, Arsenik iyonu haricindeki bütün iyonları ortamdan uzaklaştırmak mümkündür. Arseniği giderilmiş bir elektrolit Nikel Sülfat üretimine tabi tutulduğu takdirde , tamamen rafine edilmiş bir elektrolit üretmek mümkün olabilecektir. Elektrolitin evaporasyonu ile ortamdaki iyon değişimleri Tablo 4.8 ve Şekil 4.7 de gösterilmiştir.

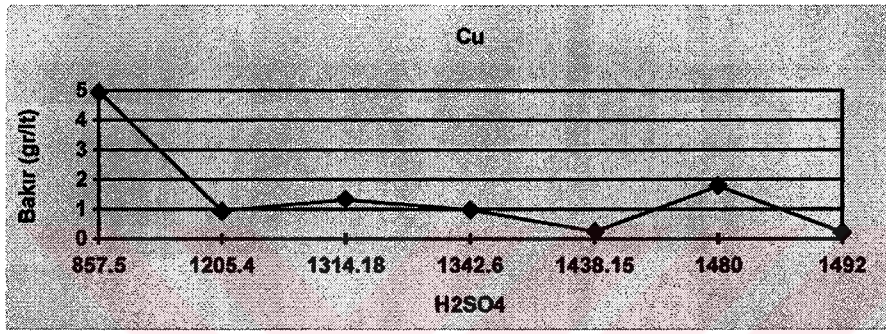
Başlangıç Elektroliti:

H ₂ SO ₄	: 479,71	gr/lt
Cu	: 6.30	gr/lt
Ni	: 8.73	gr/lt
As	: 7.04	gr/lt
Zn	: 6.46	gr/lt
Sb	: 0.26	gr/lt

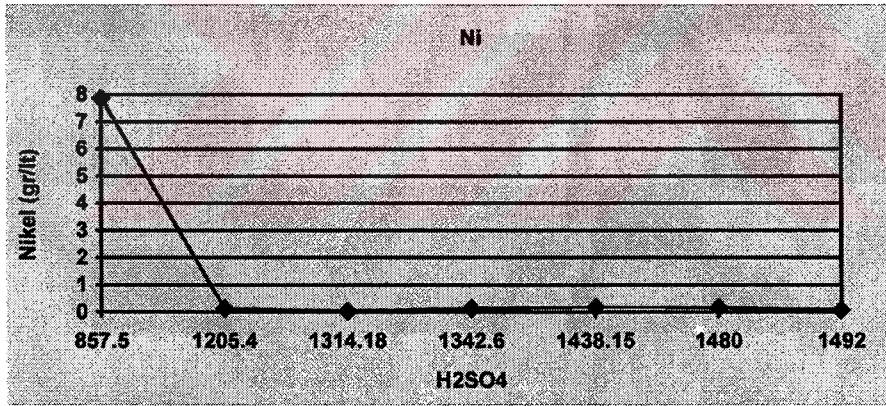


Tablo 4.8 Lab-6 Elektrolit ve safsızlıkların giderilmesi

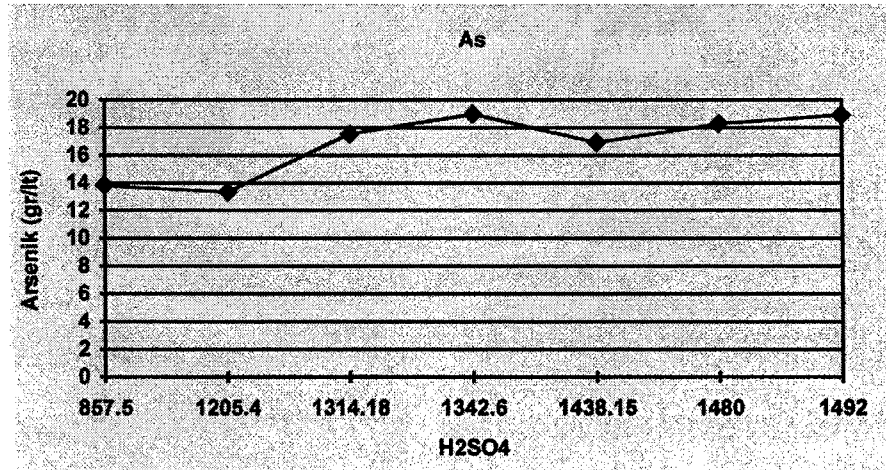
Sonuç Elektroliti	Deney 1	Deney 2	Deney 3	Deney 4	Deney 5	Deney 6	Deney 7
(gr/lt)H ₂ SO ₄	857.50	1205.40	1314.18	1342.60	1438.15	1480.00	1492.00
(gr/lt) Cu	4.95	0.95	1.32	0.98	0.25	1.78	0.23
(gr/lt) Ni	7.87	0.13	0.04	0.14	0.18	0.16	0.09
(gr/lt) As	13.78	13.33	17.55	18.96	16.93	18.27	18.91
(gr/lt) Zn	1.36	0.34	0.38	0.48	0.37	1.00	0.99
(gr/lt) Sb	0.33	0.55	0.59	0.61	0.59	0.64	0.64



Şekil 4.7 (a)

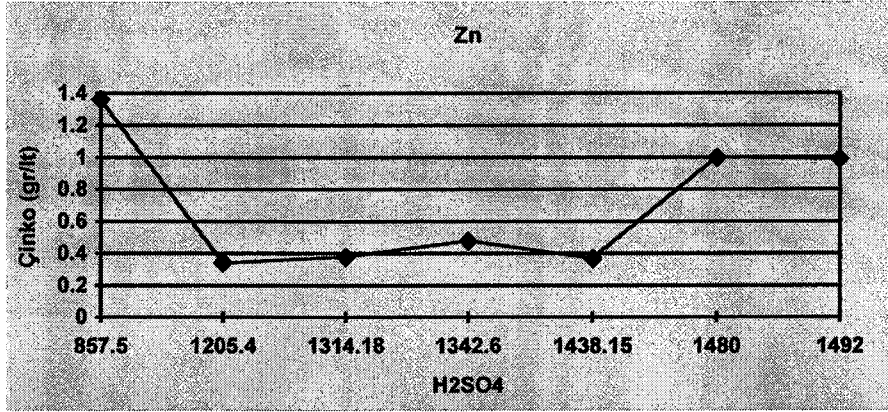


Şekil 4.7 (b)

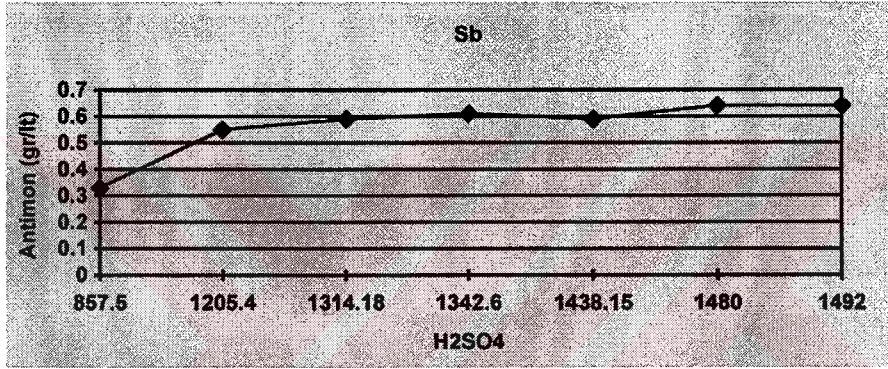


Şekil 4.7 (c)





Şekil 4.7 (d)



Şekil 4.7 (c)

Şekil 4.7 Elektrolit Evaporasyonu ve iyon konsantrasyon değişimi

4.3 Reçine Sistemi ile Elektrolit Arıtımı

Reçine sistemi (Retardasyon Reçineleri) ile elektrolit arıtımının sonucunda yukarıda analizi verilen safiyette elektrolit üretmek mümkün değildir. Refardasyon reçineleri takriben metal iyonlarının %30-45'ini arıtabilir.

Asıl önemli olan husus da, reçinenin rejenerasyonu ile atık suya geçen metal iyonlarının kimyasal çöktürme yöntemi çöktürmeleri ve meydana gelen çamurun toksik madde ihtiva etmesinden dolayı depolama zorluğudur. Kimyasal çökelmeye uğramış metal iyonlarının da geri kazanımı artık çok zordur. Endüstriyel çamurun kimyasal bileşimi takriben şöyledir.

Element	%	Element	%
Ca	15 - 17	Fe	0.5 - 1.3
As	1.0 - 5.0	Sb	0.13 - 0.8
Ni	1.5 - 14.6	Bi	0.05 - 0.08
Cu	0.5 - 1.7	SO ₄	30.0 - 45.6
Zn	1.0 - 2.0	Nem	21.5 - 38.3

Aşağıda Tablo 4.9 da atıkların depolanabilme kriterleri verilmiştir.

Tablo 4.9 Atıkların düzenli depo tesislerine depolanabilme kriterleri (Resmi Gazete Sayı : 22858)

		Tehlikeli Atık	İnert Atık
1.01	pH	4 - 13 mg/l	4 - 13
1.02	Toplam organik karbon	40 - 200 mg/l	< 200 mg/l
1.03	Arsenik III	0.2 - 0.1 mg/l	< 0.11 mg/l
1.04	Kurşun	0.4 - 0.2 mg/l	1.04 ile 1.10 arasında yer alanların toplamı < 5 mg/l ⁽¹⁾
1.05	Kadmiyum	0.1 - 0.5 mg/l	
1.06	Krom VI	0.1 - 0.5 mg/l	
1.07	Bakır	2 - 10 mg/l	
1.08	Nikel	0.4 - 0.2 mg/l	
1.09	Civa	0.02 - 0.1 mg/l	< 10 mg/l
1.10	Çinko	2 - 10 mg/l	
1.11	Fenoller	20 - 100 mg/l	
1.12	Florür	10 - 50 mg/l	
1.13	Amonyum	0.2 - 0.1 N / l	
1.14	Klor	1.2 - 6.0 g / l	< 0.5 mg/l
1.15	Siyanür ⁽²⁾	0.2 - 1.0 mg/l	< 0.1 mg/l
1.16	Sülfat ⁽³⁾	0.2 - 1.0 g / l	< 1 mg/l
1.17	Nitrit	6 - 30 mg/l	< 3 mg/l
1.18	Halojenli organik bileşikler ⁽⁴⁾	0.6 - 0.3 mg/l	< 0.3 mg/l
1.19	Tiner ve çözücü ve sökücü maddeler ⁽⁵⁾	0.02 - 0.10 mgCl/l	< 10 µg Cl/l
1.20	Pestisidler	1 - 5 µg Cl/l	< 0.5 µg Cl/l
1.21	Yağda çözünen maddeler	0.4 - 2.0 mg/l	< 1 mg/l

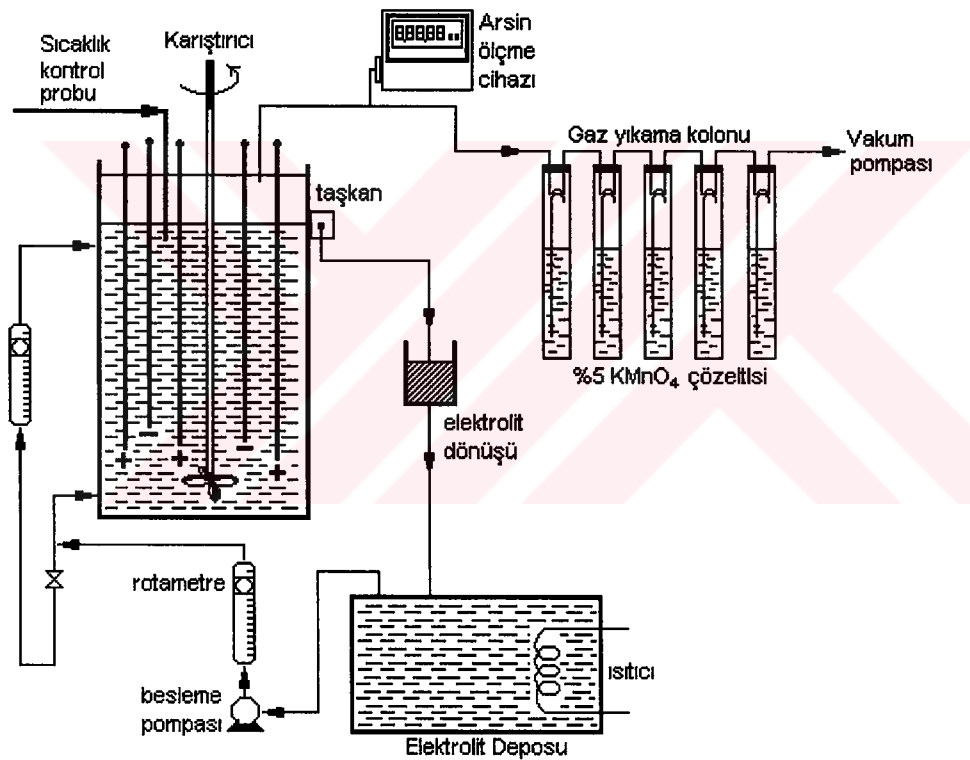
- 1) Ağır metallerle ait inert atık değerlerinin hiçbirisi, tehlikeli atık için verilen alt sınır değerini geçemez.
- 2) Kolay ayrılan / uçucu.
- 3) Mümkünse < 500 mg/l olmalıdır.
- 4) Organik şekilde bağlı olup absorbe olan halojenler
- 5) Klorlanmış

Reçine sistemi ile elektrolit arıtımında sistemin işletme masrafları, atık suyun nötralizasyonu için kullanılacak kimyasal maddeler için yapılacak harcamalar, meydana gelen atık çamurun depolanması ve depolama giderleri sürekli masraf unsurları olup söz konusu yöntemin hiçbir getirisi yoktur.



4.4 Elektrolit Arıtımı Arsenik Elektrolizi Pilot Tesis Çalışmaları

Laboratuvar çalışmalarında arseniğin elektrolitten 24 saatte %50 civarında giderilerek arsenik çamuru üretilmesi pilot tesis çalışmalarına başlamamız için güzel bir sebep olmuştur. Laboratuvar da hızlı elektrolizi belli ölçeklere kadar uygulayabildik. Elektrolit sirkülasyon sistemimiz yoktu, mekanik karıştırıcının devrini de en fazla 400-500 devir/dak. ya çıkartılabildi. Daha yüksek devirlerde karıştırma ile sistemin dengesi bozulduğu için deney yapılamadı.

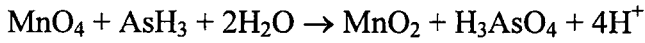
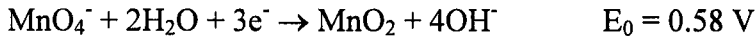


Şekil 4.8. Elektrolit arıtma pilot tesisinin şematik görünüşü

Arsin gazının çıkmaması için katod potansiyelinin düşürülmemesi $As + 3H^+ + 3e^- \rightarrow AsH_3$ reaksiyonunun meydana gelmemesi gerekiyordu. Bunun için elektrolit deposu ile elektroliz hücresi arasında sirkülasyon debisi 1000 lit./saat ve mekanik karıştırma hızı 2000 devir/dak. ya çıkartılmıştır. Kullanılan pilot tesiste elektroliz hücresinin boyutları:

eni = 49 cm; genişliği = 34 cm, yüksekliği = 50 cm elektrolit deposu boyutları en = 38 cm, uzunluğu = 106 cm, yüksekliği = 34 cm dir.

Elektrod levhaları arası 4.5 cm dir. Redresör sisteminin yetersizliğinden dolayı Akım şiddeti istenen değerlere çıkartılamadığından küçük katod plaka ile çalışıldı. Elektrolizden çıkan gaz KMnO_4 çözeltisi ile yıkanarak çıkabilecek Arsin gazı nötralize edildi.



Pilot tesis çalışmaları ile işletme çapında Arsenik çamuru üretimi gerçekleştirebilmek için gerekli olan parametreler araştırılmıştır. Kullanılacak anod, katod seçimi, sirkülasyon debisi, karıştırma hızı, akım yoğunluğu, elektrolit sıcaklığı, araştırılarak optimum parametreler tespit edilmiştir.

4.4.1 Pilot Tesis Elektrolit Arsenik Elektrolizi Deneyleri

4.4.1.1 Pilot Deneyi - 1

Pilot tesiste birinci deney, pilot tesise mekanik karıştırıcının, ısıtıcının yerleştirilmesi, anod, katod düzenlemeleri, redresörde akım-voltaj, ayarlamalarının yapılması nedenlerinden dolayı elde edilen deney sonuçları değerlendirmeye dahil edilmemiştir.

4.4.1.2 Pilot Deneyi - 2

Pilot tesis $49 \times 34 \times 50 \text{ cm}^3$ boyutlarında elektroliz hücresi ve $38 \times 106 \times 34 \text{ cm}^3$ boyutlarında elektrolit deposuna haiz olup depo ile elektroliz hücresi arasında elektrolit 1000 litre/saat debi ile sürekli sirküle ettirilmiştir. Ayrıca elektroliz hücresinin üstüne yerleştirilen, ayarlanabilir devir ile çalışan pervaneli bir mekanik karıştırıcı ile elektrolit istenen devirde karıştırılmıştır. Isıtıcı elektrolit deposuna yerleştirilip, ısıtma buharla yapılmıştır. Akım yoğunluğu 100 Amp./m^2 voltaj 2.12 volt deney süresi 30 saat tutulmuş olup Anot olarak Titanoksit Çelik kafes, katod olarak Elektrolitik bakır plaka



kullanılmıştır. Elektrolit hacmi ise 119 lt dir. Deney sonuçları aşağıda gösterilmiştir.
(Tablo 4.10)

Tablo 4.10 Pilot deneyi 2 parametre ve sonuçları

Numune No	AsH ₃ ppm	Süre saat	Akım (A)	Enerji kwh gösterge	Gerilim (V)	As gr/lt	As azalma hızı	Verim %
2.0	2.62	0.00	20.0	2.08	2.00	4.17	-	-
2.1	0.38	4.00	19.0	-	2.12	4.03	0.035	3.35
2.2	2.30	8.00	20.0	-	2.11	3.98	0.012	1.24
2.3	5.70	12.00	20.0	2.45	2.16	3.85	0.030	3.26
2.4	12.60	23.00	19.0	2.85	2.12	3.82	0.002	0.70
2.5	13.00	30.00	20.0	3.12	2.12	3.55	0.038	7.00

Elektroliz hücresindeki elektrolit 400-500 d/dak. ile elektrodların altından pervaneli mekanik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Deney süresince elektrolit sıcaklığı 65°C da tutulmuştur.

Başlangıç Elektroliti:

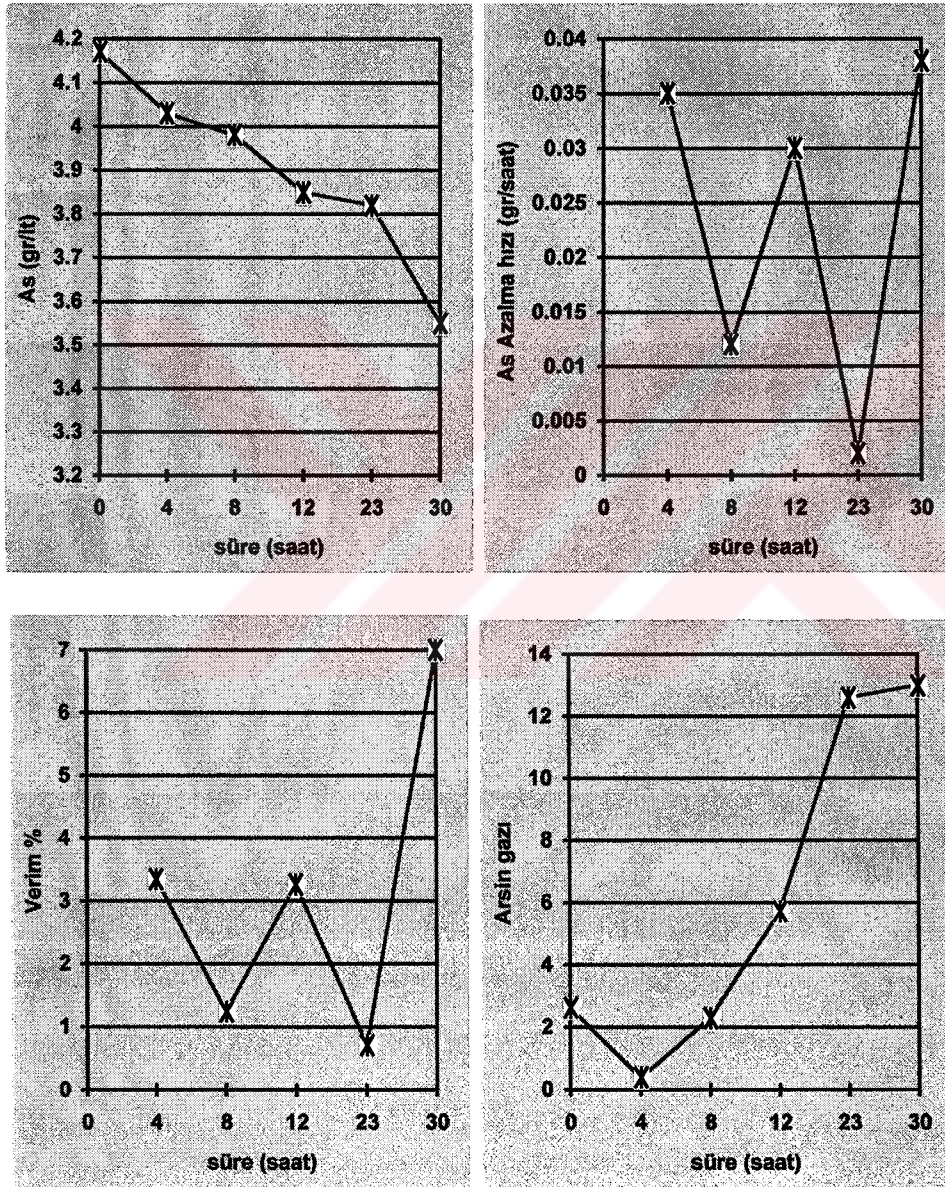
H ₂ SO ₄	: 470,51	gr/lt
Cu	: 5.60	gr/lt
Ni	: 7.70	gr/lt
As	: 4.17	gr/lt
Zn	: 5.60	gr/lt

Deney parametreleri aşağıda gösterilmiştir:

1. Anot : Titanoksit Çelik kafes
2. Katot : Elektrolitik Bakır
3. Elektrolit Hacmi : 119 litre
4. Elektrolit debisi : 1000 lt/saat
5. Akım Yoğunluğu : 100 Amp/m²
6. Deney Süresi : 30 saat
7. Başlangıç As konsantrasyonu : 4.17 gr/lt
8. Bitiş As konsantrasyonu : 3.55 gr/lt
9. Konsantrasyon farkı : 0.62 gr/lt



10. Akım : 20.00 Amper
 11. Gerilim : 2.12 volt
 12. Toplanan arsenik : 73.80 gr
 13. Harcanan enerji : 1.04 kwh
 14. Birim Enerji Tüketimi : 14 kwh/kgr. As



Şekil 4.9 Pilot deneyi-2 arsenik konsantrasyonu, arsenik azalma hızı, arsenik verimi ve arsin gazı çıkışının değişimi



Deney Sonucu Çıkan Arsenik Çamurunun Analizi:

Arsenik	% 44.66
Bakır	% 40.14
Nikel	% 0.03
Demir	% 0.005
Çinko	% 0.001

4.4.1.3 Pilot Deneyi - 3

Pilot tesis çalışmalarına akım yoğunluğunu artırarak 150 Amp/m² ye çıkartılarak devam edilmiş olup diğer parametrelerin mümkün olduğunca sabit tutulmasına dikkat edilmiştir. (Tablo 4.11)

Başlangıç Elektroliti:

H ₂ SO ₄	: 473,24	gr/lt
Cu	: 6.10	gr/lt
As	: 4.78	gr/lt

Tablo 4.11 Pilot deneyi 3 parametre ve sonuçları

Numune No	AsH ₃ Ppm	Süre saat	Akım (A)	Enerji kwh gösterge	Gerilim (V)	As gr/lt	As azalma hızı	Verim %
3.0	0.20	0.00	18.0	3.15	2.00	4.78	-	-
3.1	1.60	3.00	22.0	-	2.06	4.76	0.006	0.4
3.2	1.36	5.00	22.0	3.30	2.04	4.75	0.005	0.2
3.3	3.70	11.00	22.0	3.50	1.83	4.64	0.018	2.3
3.4	2.50	22.00	21.0	3.88	1.83	4.34	0.027	6.4
3.5	1.20	29.00	50.0	4.10	2.06	4.31	0.004	0.7

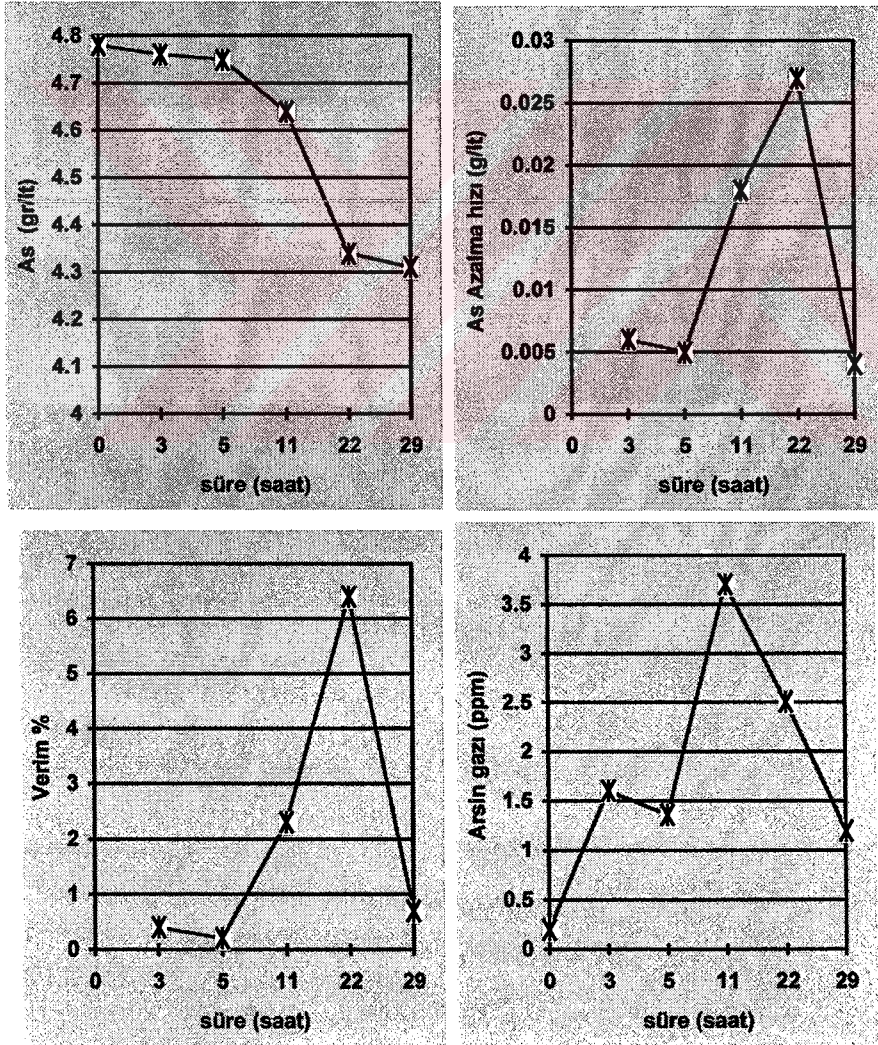
Kullanılan elektrolit miktarı 99.2 litredir. Sıcaklık 66°C da tutulmaya çalışılmıştır.

Deney parametreleri aşağıda gösterilmiştir:

1. Anot : Titanoksit Çelik kafes
2. Katot : Elektrolitik Bakır
3. Elektrolit Hacmi : 99.20 litre
4. Elektrolit debisi : 1000.00 lt/saat
5. Akım Yoğunluğu : 150.00 Amp/m²



6. Deney Süresi	: 29.00 saat
7. Başlangıç As konsantrasyonu	: 4.78 gr/lt
8. Bitiş As konsantrasyonu	: 4.31 gr/lt
9. Konsantrasyon farkı	: 0.47 gr/lt
10. Akım	: 21.00 Amper
11. Gerilim	: 2.04 volt
12. Toplanan arsenik	: 46.62 gr
13. Harcanan enerji	: 0.95 kwh
14. Birim Enerji Tüketimi	: 20.00 kwh/kg. As



Şekil 4.10 Pilot deneyi-3 arsenik konsantrasyonu, arsenik azalma hızı, arsenik verimi ve arsin gazı çıkışının değişimi



4.4.1.4 Pilot Deneyi - 4

Bu deneyde Anod levhalarla değişiklik yapılmış olup kurşun plakalar kullanılmıştır. Elektrolit hacmi 101.1 lt olup Akım yoğunluğu 145 Amp/m² olarak tutulmuştur. Deney sonuçları aşağıdaki tabloda gösterilmiştir. (Tablo 4.12)

Başlangıç Elektroliti:

H ₂ SO ₄	: 465	gr/lt
Cu	: 5.90	gr/lt
As	: 4.70	gr/lt

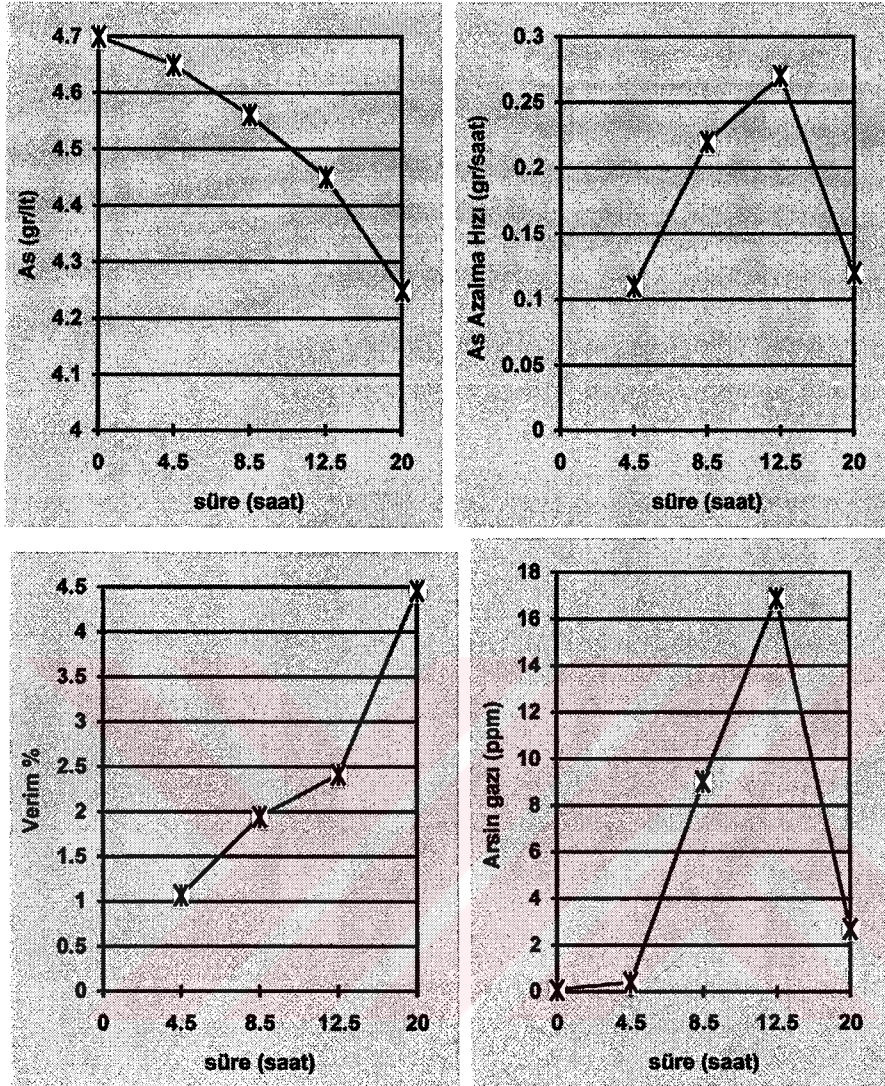
Tablo 4.12 Pilot deneyi-4 parametre ve sonuçları

Numune No	AsH ₃ ppm	Süre saat	Akım (A)	Enerji kwh gösterge	Gerilim (V)	As gr/lt	As azalma hızı	Verim %
4.0	0.08	0.00	16	4.10	2.3	4.70	-	-
4.1	0.40	4.50	20	4.25	2.3	4.65	0.011	1.06
4.2	9.00	8.50	20	4.39	2.3	4.56	0.22	1.94
4.3	16.90	12.50	20	4.53	2.3	4.45	0.27	2.41
4.4	2.70	16.00	20	5.05	2.3	4.25	0.12	4.45

Deney parametreleri aşağıda gösterilmiştir:

1. Anot : Kurşun Levhalar
2. Katot : Elektrolitik Bakır plaka
3. Elektrolit Hacmi : 101.1 litre
4. Elektrolit debisi : 1000.00 lt/saat
5. Akım Yoğunluğu : 145.00 Amp/m²
6. Deney Süresi : 30.0 saat
7. Başlangıç As konsantrasyonu : 4.7 gr/lt
8. Bitiş As konsantrasyonu : 4.23 gr/lt
9. Konsantrasyon farkı : 0.47 gr/lt
10. Akım : 20.00 Amper
11. Gerilim : 2.30 volt
12. Toplanan arsenik : 47.53 gr
13. Harcanan enerji : 0.95 kwh
14. Birim Enerji Tüketimi : 20.00 kwh/kgr. As





Şekil 4.11 Pilot deneyi-4 arsenik konsantrasyonu, arsenik azalma hızı, arsenik verimi ve arsin gazı çıkışının değişimi

4.4.1.5 Pilot Deneyi - 5

Bu deneyde Akım yoğunluğu 190 Amp/m^2 çıkartıldı. Elektroliz hücresine üstten karıştırıcı ilave edildi. Elektrodların altına inen pervaneli karıştırıcı ile istenen devirde elektrolit karıştırıldı. Karıştırıcı devir sayısı 2000 devir/dak. tutuldu. Deney sonuçları aşağıdaki tabloda gösterilmiştir. (Tablo 4.13)



Başlangıç Elektroliti:

H ₂ SO ₄	: 475.05	gr/lt
Cu	: 5.30	gr/lt
As	: 5.20	gr/lt

Tablo 4.13 Pilot deneyi-5 parametre ve sonuçları

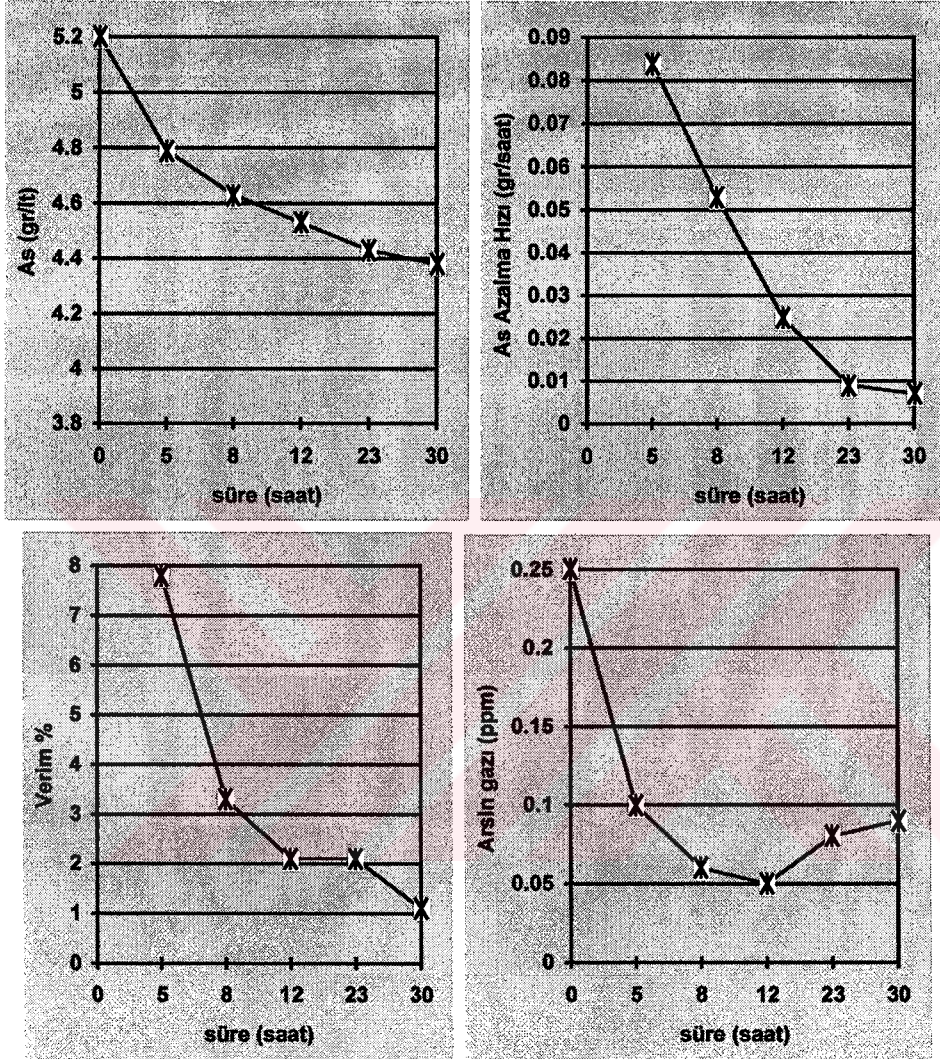
Numune No	AsH ₃ ppm	Süre saat	Akım (A)	Gerilim (V)	Enerji kwh gösterge	As gr/lt	As azalma hızı	Verim %
5.0	0.25	0.00	25	2.1	5.05	5.20	-	-
5.1	0.10	5.00	25.5	2.1	5.25	4.79	0.084	7.8
5.2	0.06	8.00	26.0	2.1	5.36	4.63	0.053	3.3
5.3	0.05	12.00	25.0	2.1	5.52	4.53	0.025	2.1
5.4	0.08	23.00	26.0	2.1	5.90	4.43	0.009	2.1
5.5	0.09	30.00	25.0	2.1	6.16	4.38	0.007	1.1

Deney parametreleri aşağıda gösterilmiştir:

1. Anot : Kurşun Levhalar
2. Katot : Elektrolitik Bakır plaka
3. Elektrolit Hacmi : 122 litre
4. Elektrolit debisi : 1000 lt/saat
5. Akım Yoğunluğu : 190 Amp/m²
6. Deney Süresi : 30.0 saat
7. Başlangıç As konsantrasyonu : 5.2 gr/lt
8. Bitiş As konsantrasyonu : 4.38 gr/lt
9. Konsantrasyon farkı : 0.82 gr/lt
10. Akım : 25.5 Amper
11. Gerilim : 2.1 volt
12. Toplanan arsenik : 100.04 gr
13. Harcanan enerji : 1.11 kwh

14. Birim Enerji Tüketimi : 11.1 kwh/kgr. As

15. Mekanik karıştırma : 2000 devir/dak.



Şekil 4.12 Pilot deneyi-5 arsenik konsantrasyonu, arsenik azalma hızı, arsenik verimi ve arsin gazı çıkışının değişimi

Deney sistemine karıştırıcı ilave edilmek suretiyle Elektroliz hücresinde mevcut olan elektrolit akışı çok daha hızlandırılıp (kütle transferi) HIZLI ELEKTROLİZ sağlandı. Hızlı elektrolizde Arsenhidrür çıkışında önemli azalma, Arsen çamuru elde etmede yüksek verim ve düşük enerji sarfiyatı sağlanmıştır.



4.4.1.6 Pilot Deneyi - 6

Elektrotlarda bir değişiklik yapıldı. Anod olarak kurşun plaka yerine Titanoksit Çelik kafes kullanıldı. Katod olarak yine elektrolitik bakır plaka kondu. Akım yoğunluğu 258 Amp/m² ye çıkartıldı. Karıştırma 2000 devir/dak. yapıldı. Deney sonuçları aşağıdaki tabloda gösterilmiştir. (Tablo 4.14)

Başlangıç Elektroliti:

H ₂ SO ₄	: 473.25	gr/lt
Cu	: 5.28	gr/lt
As	: 5.39	gr/lt

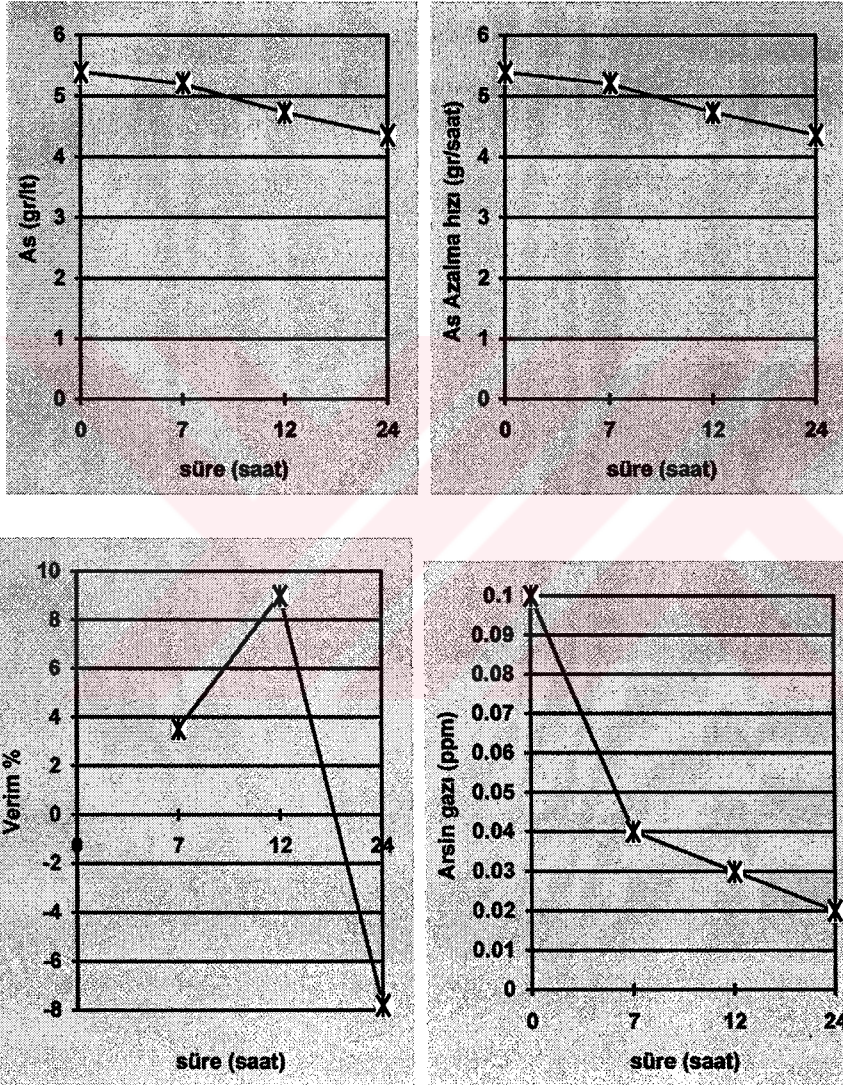
Tablo 4.14 Pilot deneyi-6 parametre ve sonuçları

Numune No	AsH ₃ ppm	Süre saat	Akım (A)	Gerilim (V)	Enerji kwh gösterge	As gr/lt	As azalma hızı	Verim %
6.0	0.10	0.00	24	1.9	6.18	5.39	-	-
6.1	0.04	7.00	27	1.8	-	5.20	0.027	3.5
6.2	0.03	12.00	27	1.8	6.66	4.73	0.094	9.0
6.3	0.02	24.00	27	1.8	7.11	4.36	0.003	-7.8

Deney parametreleri aşağıda gösterilmiştir:

1. Anot : Titanoksit Çelik Kafes
2. Katot : Elektrolitik Bakır plaka
3. Elektrolit Hacmi : 122 litre
4. Elektrolit debisi : 1000 lt/saat
5. Akım Yoğunluğu : 258 Amp/m²
6. Deney Süresi : 24 saat
7. Başlangıç As konsantrasyonu : 5.39 gr/lt
8. Bitiş As konsantrasyonu : 4.36 gr/lt
9. Konsantrasyon farkı : 1.03 gr/lt
10. Akım : 27 Amper

11. Gerilim : 1.8 volt
 12. Toplanan arsenik : 125.66 gr
 13. Harcanan enerji : 0.93 kwh
 14. Birim Enerji Tüketimi : 7.4 kwh/kg. As
 15. Mekanik karıştırma : 2000 devir/dak.



Şekil 4.13 Pilot deneyi-6 arsenik konsantrasyonu, arsenik azalma hızı, arsenik verimi ve arsin gazı çıkışının değişimi

Kurşun plakaların gerilim yükseltici etkisi, titanoksit çelik kafes kullanılmak suretiyle ortadan kaldırılmış oldu. Arsenik çamuru üretimi için tüketilen enerji miktarı, bilinen uluslararası enerji tüketim değerinin takriben %50 si kadardır. Lab.5 deneyi ile



mukayesi yapılırsa, $\frac{\text{pilot katod yüzeyi}}{\text{lab katot yüzeyi}} = \frac{502.5}{40} = 12.56$ pilot elektrolit hacmi aynı oranda artsa idi $12.56 \times 1.5 = 18.84$ litre olması gerekirdi. Bu hacimde pilot tesiste deney yapılamaz. Redresördeki teknik durumdan dolayı akım şiddeti de artırılmaz. Akım şiddeti artırılabilse idi Arsenik konsantrasyonu çok aşağı değerlere çekilebilirdi.

4.4.1.7 Pilot Deneyi - 7

Bu deneyde deney parametrelerinden sadece akım yoğunluğu artırılmış olup 323 Amp/m² ye çıkartılmıştır. 177 litre elektrolitle çalışılmıştır. Elektrolit sıcaklığı 65°C da tutulmuştur. Karıştırma 2000 devir/dak. yapıldı. Deney sonuçları aşağıdaki tabloda gösterilmiştir. (Tablo 4.15)

Başlangıç Elektroliti:

H ₂ SO ₄	: 465.26	gr/lt
Cu	: 5.22	gr/lt
As	: 5.14	gr/lt

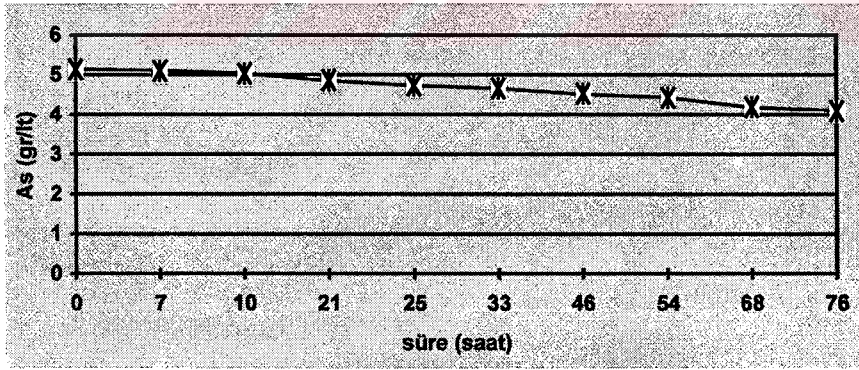
Toplanan Arsenik çamuru miktarında bir artış söz konusu olmakla beraber bu zamanla lineer bir yükseliş göstermemiştir. Dolayısıyla enerji tüketiminde birim arsenik çamuru başına düşen değerde bir artış söz konusudur.

Tablo 4.15 Pilot deneyi - 7 parametre ve sonuçları

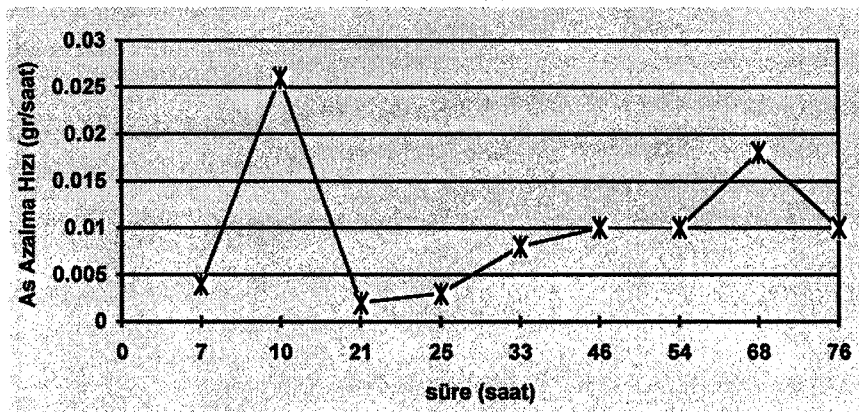
Numune No	AsH ₃ ppm	Süre saat	Akım (A)	Enerji kwh	Gerilim (V)	As gr/lt	As azalma hızı	Verim %
7.0	0.04	0.00	28	7.11	1.85	5.14	-	-
7.1	0.02	7.00	28	7.33	1.85	5.11	0.004	0.58
7.2	0.03	10.00	27	7.50	1.90	5.03	0.026	1.56
7.3	0.02	21.00	27	7.92	1.90	4.85	0.002	3.57
7.4	0.02	25.00	27	8.05	1.90	4.73	0.003	2.47
7.5	0.02	33.00	26	8.38	2.00	4.66	0.008	1.48
7.6	0.02	46.00	26	8.86	2.00	4.51	0.010	3.22
7.7	0.02	54.00	22	9.18	2.18	4.43	0.010	1.77
7.8	0.02	68.00	22	9.75	2.18	4.18	0.018	5.64
7.9	0.01	76.00	22	9.81	2.18	4.10	0.010	1.90

Deney parametreleri aşağıda gösterilmiştir:

- | | |
|--------------------------------|----------------------------|
| 1. Anot | : Titanoksit Çelik Kafes |
| 2. Katot | : Elektrolitik Bakır plaka |
| 3. Elektrolit Hacmi | : 177 litre |
| 4. Elektrolit debisi | : 1000 lt/saat |
| 5. Akım Yoğunluğu | : 323 Amp/m ² |
| 6. Deney Süresi | : 76 saat |
| 7. Başlangıç As konsantrasyonu | : 5.14 gr/lt |
| 8. Bitiş As konsantrasyonu | : 4.10 gr/lt |
| 9. Konsantrasyon farkı | : 1.04 gr/lt |
| 10. Akım | : 28-27-22 Amper |
| 11. Gerilim | : 1.8-1.9-2.2 volt..... |
| 12. Toplanan arsenik | : 184.08 gr |
| 13. Harcanan enerji | : 2.7 kwh |
| 14. Birim Enerji Tüketimi | : 14.67 kwh/kg. As |
| 15. Mekanik karıştırma | : 2000 devir/dak. |

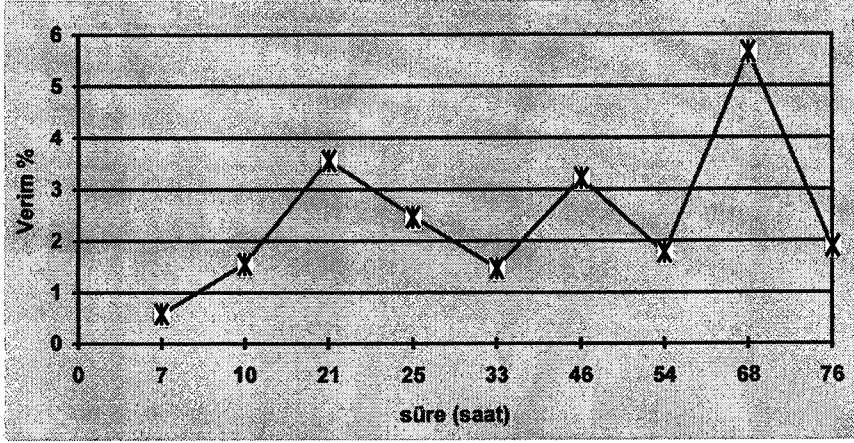


Şekil 4.14 (a)

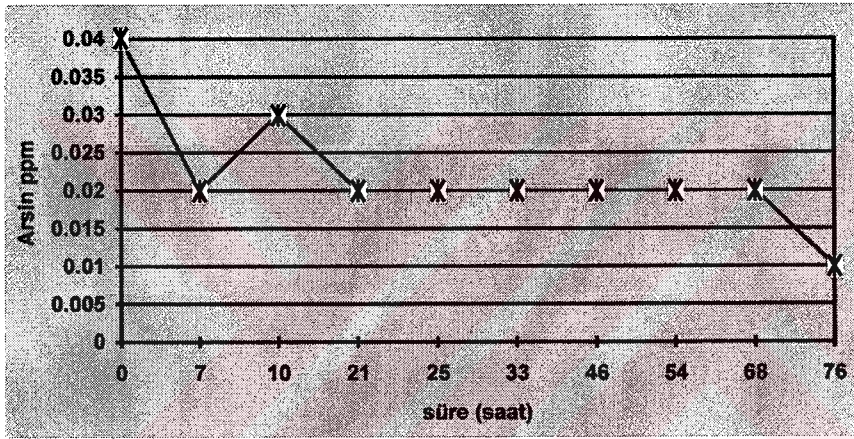


Şekil 4.14 (b)





Şekil 4.14 (c)



Şekil 4.14 (d)

Şekil 4.14 Pilot deneyi-7 arsenik konsantrasyonu, arsenik azalma hızı, arsenik verimi ve arsin gazı çıkışının değişimi

Deney Sonucu Çıkan Arsenik Çamuru Analizi:

Arsenik	% 45.84
Bakır	% 38.25
Nikel	% 0.05
Demir	% 0.003
Çinko	% 0.001



5. LABORATUVAR VE PİLOT TESİS DENEY SONUÇLARI DEĞERLENDİRMESİ

Bakırı alınmış elektrolit ($\text{Cu} < 1.0 \text{ gr/lit}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 363 \text{ gr/lit}$) ve düşük bakır konsantrasyonlu elektrolit ($\text{Cu} \cong 5-6 \text{ gr/lit}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cong 460-480 \text{ gr/lit}$) elektroliz yöntemi ile arsenik gidermeye tabi tutulmuştur. Bakır ve arseniğin ayrışma gerilimleri birbirine yakın olduğu için düşük bakır konsantrasyonlarında bakır ve arsenik birlikte gelmekte olup bakırın ayrışma gerilimi yüksek olduğundan dolayı da daha hızlı ayrılmaktadır.

Elektroliz süresince iyon konsantrasyonlarındaki fakirleşmeden dolayı katod potansiyelinin (-) değerlere düşmesini önlemek, dolayısıyla arsin gazının çıkışını engellemek amacıyla, elektroliz hücresi ile elektrolit deposu arasında elektrolitin 1000 litre/saat sirkülasyon debisine ilave olarak, elektroliz hücresinde elektrolit, elektrodların altından 2000 devir/dak. hızla karıştırılıp elektrolit sıcaklığı 65°C civarında tutularak pilot tesis uygulamaları yapılmıştır. Neticede sözkonusu şartlarda Arsin gazı emisyonunun emniyet limitlerini aşması önlenmiştir. Elektrolitten arsenik giderimi için optimum şartların pilot deneyi - 6 ile gerçekleştirildiği toplu sonuçların gösterildiği Tablo 5.1 de görülmektedir.

Araştırmamızın orijinalliği elektrolit sıcaklığını ayarlayarak, hızlı elektrolizle katod potansiyelinin düşmesini önleyerek Arsin gazını veren reaksiyonun oluşmasını engellemek olup başarı ile sonuçlanmıştır.

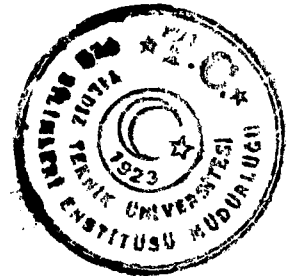
Elektrolitten nikel sülfat üretimi yapılması ile (evaporasyon), elektrolitte bulunan kirletici iyon parametrelerinin (demir, çinko, nikel) konsantrasyonlarının binde mertebelere düşürülebileceği gözlenmiştir. Evaporasyonla elektrolitten arsenik giderilmesi arseniğin çözünmüş asiti halinde bulunmasından dolayı gerçekleşmemiştir.

Elektroliz yöntemi ile bakır elektrolitinden arsenik giderimi, arseniğin geri kazanımı sözkonusu olduğundan dolayı bu araştırmamız çevre dostu bir çalışmadır.



Tablo 5.1 ARSENİK ELEKTROLİZİ PİLOT ÇALIŞMALARINI ÖZET TABLOSU VE LAB.5 DENEYİ İLE MUKAYESE

PARAMETRELER	DENEY 1	DENEY 2	DENEY 3	DENEY 4	Karıştırıcı DENEY 5	Karıştırıcı DENEY 6	Karıştırıcı DENEY 7	LAB-5 DENEY 8
ANOD		Titanoksit çelik kafes	Titanoksit çelik kafes	Kurşun Levhalar	Kurşun Levhalar	Titanoksit çelik kafes	Titanoksit çelik kafes	Kurşun Levhalar
KATOT		Elektrolitik bakır	Elektrolitik bakır	Elektrolitik bakır	Elektrolitik bakır	Elektrolitik bakır	Elektrolitik bakır	Elektrolitik bakır
ELEKTROLİT HACMİ (lt)		119	99.2	101.1	122	122	177	1.5
ELEKTROLİT DEBİSİ (lt/saat)		1000	1000	1000	1000	1000	1000	
AKIM YOĞUNLUĞU (A/m ²)		100	150	145	190	258	323	312.5
DENEY SÜRESİ (saat)		30	29	30	30	24	76	24
BAŞLANGIÇ As KONS. (gr/lt)		4.17	4.78	4.7	5.2	5.39	5.14	4.22
BİTİŞ As KONS. (gr/lt)		3.55	4.31	4.23	4.38	4.36	4.1	2.1
KONSANTRASYON FARKI		0.62	0.47	0.47	0.82	1.03	1.04	2.12
AKIM (I)		20	21	20	25.5	27	28-27-22	2.5
GERİLİM (V)		2.12	2.04	2.3	2.1	1.8	1.8-1.9-2.2	3
TOPLANAN ARSENİK (gr)		73.8	46.62	47.53	100.04	125.66	184.08	3.18
HARCANAN ENERJİ (kWh)		1.04	0.95	0.95	1.11	0.93	2.7	0.18
BİRİM TÜKETİM (kWh / kg As)		14	20	20	11.1	7.4	14.67	56.6



5.1 Bakır Elektrolitten Arsenik Ayırma Proseslerinin Hızlı Elektroliz Prosesi ile Mukayesesi

Bakır rafinasyon sektöründe elektrolit arıtımında geri kazanım proseslerinin üzerinde çalışılması, söz konusu proseslerin kullanımının (bakır, nikel, arsenik kazanımları) en büyük sebepleri ekonomik ve çevreci oluşlarıdır.

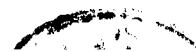
Elektrolit arıtımında retardasyon reçine sistemi kullanıldığı takdirde elde edilecek rafinasyon derecesi , safsızlıklara göre %10-40 arasında değişmekte olup, elektroliz ve evaporasyona göre (%99-99.5) çok düşüktür.

Retardasyon reçinesinin rejenarasyon suyu %5-15 civarında H_2SO_4 ve diğer safsızlıkları ihtiva eder. Söz konusu suyun arıtımında kullanılan kalsiyumhidroksit, kostik, demir-3-klorür, hipoklorit veya hidrojen peroksit, polielektrolit gibi kimyasal madde sarfiyat giderleri oldukça yüksektir.

Atık suyun nötralizasyonu sonucu meydana gelen kalsiyum sülfat ağırlıklı çamur, ağır metal ihtiva ettiğinden dolayı tehlikeli atık grubuna girer ve depolama masrafları fazla olup takriben kullanılan kimyasal madde giderleri kadardır.

Solvent ekstraksiyon prosesinde solventin yanıcı olması, elektrolitte az miktarda kalan solventin , işletme şartlarında havayı kirlemesi (emniyet limiti 10 mgr/m^3) , solventin bazı bakır rafinasyon küvleri içinde bulunan kaplama malzemesi plastiği çözmesi, solvent geri kazanımın ayrı bir işletme gerektirmesi , geri kazanımda solvent kayıplarının (takriben %5) maliyetleri artırdığı bir gerçektir. Yukarıda anılan sebeplerden dolayı solvent ekstraksiyon prosesinin, bakır rafinasyon tesislerine uyarlanabilmesi, elektrokimyasal yöntemle göre zordur.

Elektrolizle arsenik geri kazanımı ise mevcut alt yapıdan dolayı (Bakır geri kazanım sistemi) bakır rafinelerine kolaylıkla uygulanabilir bir prosestir. Elektroliz küvlerine uygun mekanik karıştırıcılar takılması ile hızlı elektrolize geçiş de kolaylıkla sağlanabilir.



Bakır elektrolitinden arsenik gideren mevcut elektroliz yöntemleri peryodik ters akım, kesikli akım kullanmak suretiyle akımla oynayarak arsin gazı çıkışını istenen limitlere çekmektedir.

Elektroliz küvlerine hızlı karıştırma için üstten mekanik karıştırıcılar yerleştirilmesinin, elektrik sistemini değiştirmekten daha sade ve ekonomik olduğu kanaatindeyim. Elektroliz küvlerinde mevcut olan elektrolit akışını (18-25 litre/dk.) artırmakla mekanik karıştırıcının sağladığı yüksek sirkülasyona ulaşmak zordur.

Hızlı elektroliz prosesimizle arsin gazı çıkışı emniyet limitleri (0.05 ppm) altına düşürüldüğü için ayrıca gaz yıkama sistemi (Vircikova et. al. 1995) kurmaya gerek kalmamaktadır.

Son yıllarda endüstriyel atık suların bertarafındaki gelişmeler, elektrokimyasal tekniği çok önemli hale getirmiş olup, katodik metal ayırma tekniği tercih edilen bir teknoloji haline gelmiştir. (Ertel et. al. 1997)

Yukarıda anılan sebeplerden dolayı hızlı elektrolizle arsenik geri kazanım prosesi, Bakır rafinasyon tesisleri için alternatif proseslerden daha ekonomik ve kolay uygulanabilir bir prosestir.

5.2 Genel Sonuçlar ve Öneriler

1. Bakır elektrolitinden evaporasyonla metal iyonlarının müşterek iyon etkiden dolayı çökelerek ortamdan uzaklaşmalarına rağmen arsenik iyonlarını elektrolitten uzaklaştırmak mümkün değildir.
2. Bakır elektrolitinden referdasyon reçineleri veya diğer reçine sistemleri kullanılarak, arsenik giderildiği takdirde, rejenarasyon atık çözeltisinin nötralizasyonundan dolayı tehlikeli atık kapsamına giren atık çamur çıktısı meydana gelmekte olup geriye dönüşüm mümkün olmamaktadır. Solvent ekstrasyon yöntemi de, işletme şartlarından ve solventlerin teknik özelliklerinden dolayı bakır rafinasyon tesislerine kolaylıkla uygulanabilen bir proses değildir.

3. Bakır alınmış (istenen limitlere düşürülmüş) bakır elektrolitinden arsenik giderimi elektrokimyasal yöntemle arsenik çamuru üreterek sağlanabilmektedir. Arsenik çamuru üretimi için üretim parametreleri pilot deneyi-6 da üretilmiştir.
4. Kirli bakır elektrolitinden arsenik giderimi bakır alınmış elektrolitin hızlı elektrolizi, takriben 230-258 Amper/m² akım yoğunluğu, 2.1-2.8 volt gerilim ve 60-65⁰ C sıcaklıkta elektroliz yapılması ile sağlanabilmektedir.
5. Bakır ve arseniği giderilmiş bakır elektroliti; evaporasyonla metal iyonları da uzaklaştırıldıktan sonra sisteme geri verilerek tekrar kullanılabilir.
6. Doğal kaynakları korumak tehlikeli atık oluşumunu önlemek için atıkların rafinasyonunda geri dönüşümlü prosesler tercih edilmelidir. Elektrokimyasal yöntemle sıvı atıklardaki metal iyonlarının, bakır elektrolitinden bakır ve arseniğin geri kazanımı mümkün olduğu için reçine sistemleri ve kimyasal çöktürme, (solvent) prosesleri yerine sözkonusu elektrokimyasal proses tercih edilmelidir.



KAYNAKLAR

1. Asare K. Osseo and Miller J.D. , 1983. Hydrometallurgy Research Development and Plant Practise, Thiriar J. et. al. 1983 Electrolyte Purification with Minimum Arsine Gas Evolution Using Periodic Reversal of Current, Atlanta, Georgia 1983.
2. Baykut Fikret , 1967. Modern Genel Anorganik Kimya. , İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi Anorganik Kimya Kürsüsü, İstanbul - 1967
3. Baykut Fikret , Aydın Adnan, Baykut Sacide, 1987. Çevre Sorunları ve Koruma, İstanbul Üniversitesi Yayınları Sıra:3449, İstanbul-1987
4. Berkem Ali Rıza,1984. Elektrokimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları Sayı:3298, İstanbul - 1984
5. Bravo José Luiz Rodrigues, 1995. Studies for Changes in The Electrolyte Purification Plant at Caraiba Metais, Brazil Cooper W.C. e.t. al. 1995, Copper-95 Cobre 95 International Conference, Volume III Electrefining and Hydrometallurgy of Copper. The Metallurgy Society of CIM, p.p. 315-324
6. Budavari Susan et. al., 1989. The Merck Index , Merck Co., Inc. Rahway, N.J. U.S.A. , Rahway-1989.
7. Chen T. T. and Dutrizac J. E. , 1995. The Mineralogical Behaviour of Tellurium During Copper Electrefining, Cooper W.C. e.t. al. 1995, Volume III Electrefining and Hydrometallurgy of Copper., Copper-95 Cobre 95 International Conference, The Metallurgy Society of CIM, p.p. 207-225
8. Considine M. Douglas, 1974. Chemical and Process Tecnology Encyclopedia, Mc.Graw-Hill Book Company, ISBN: 0-07-012423-X, New York 1974.
9. De Maere Christiane and Winand René, 1995. Study of the Influence of Additives in Copper Electrefining, Simulating Industrial Conditions., Cooper W.C. e.t. al.

- 1995, Volume III Electrorefining and Hydrometallurgy of Copper., Copper-95 Cobre 95 International Conference, The Metallurgy Society of CIM, p.p. 267-286
10. Dreisinger B. David and Scholey Brenna J.Y. , 1995. Ion Exchange Removal of Antimony and Bismuth from Copper Refinery Electrolytes., Cooper W.C. et. al. 1995, Volume III Electrorefining and Hydrometallurgy of Copper., Copper-95 Cobre 95 International Conference, The Metallurgy Society of CIM, p.p. 305-314
 11. Hawley G. Gessner , 1977. The Condensed Chemical Dictionary Published by Van Nostrand Reinhold Company, ISBN: 0-442-23240-3, Canada - 1977
 12. Kerfoot G.E. Derek, Edgware, 1978. Method for Removing Arsenic from Copper/or Nickel Bearing Aqueous Acidic Solutions by Solvent Extraction, United Nations Patent No = 4.115.512, Norando Mines Limited Toronto-1976.
 13. Kirk R.E. and Othmer D.F. , 1979. Encyclopedia of Chemical Technology, Volume:6 , ISBN:0471-04154-8, 1979, p.p. 840-852
 14. Kohno Hiroshi et. al. , Tankhouse at Onahama Smelter and Refinery., Onahama Smelting and Refining Co. Ltd. Japan.
 15. Lurie J.U. , 1975. Handbook of Analytical Chemistry, Mir Publisher, Moscow-19975.
 16. McKetta John J., 1983. Encyclopedia of Chemical Processing and Design. V. 17, ISBN: 0-8247-2451-8, Marcel Dekker Inc - 1983, p.p. 375-385.
 17. Noguchi Fumio, Itoh Hideyuki and Nakamura Takashi, 1995. Effect of Impurities on the quality of electrorefined cathode copper; behaviour on antimony in the anode copper W.C. et. al. 1995., Volume III Electrorefining and Hydrometallurgy of Copper., Copper-95 Cobre 95 International Conference, The Metallurgy Society of CIM, p.p. 337-345



18. Perry H. Robert and Chilton Cecil H., 1973. Chemical Engineers Handbook, McGraw-Hill Chemical Engineering Series, ISBN: 0-07-049478-9, Tokyo-1973.
19. Resmi Gazete, Sayı:22858, Sayfa:57, Tehlikeli Katı Atıklar, 25 Aralık 1996.
20. Rondas F. Scoyer J. and Greenen C., 1995. Solvent Extraction of Arsenic With TBP-The Influence of High Iron Concentration on the Extraction Behaviour of Arsenic., Cooper W.C. et. al. 1995., Volume III Electrefining and Hydrometallurgy of Copper., Copper-95 Cobre 95 International Conference, The Metallurgy Society of CIM, p.p. 325-335
21. Sandoval S. P., Dolinan W. J., Langhans J.W. and Lei K. P. V. , 1995. A Substituted Anode Reaction for Electrowinning Copper., Cooper W.C. et. al. 1995., Volume III Electrefining and Hydrometallurgy of Copper., Copper-95 Cobre 95 International Conference, The Metallurgy Society of CIM, p.p. 423-435
22. Sarıkaya Yüksel, 1979. Fizikokimya ve Uygulamaları , Milli Eğitim Bakanlığı Devlet Kitapları, Ankara-1979.
23. T.C. Çevre Bakanlığı Kocaeli İl Çevre Müdürlüğü Raporu , 1996.
24. Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Volume A.9, ISBN: 0-89573-159-2 , Fifth Edition, 1987, 188-231.
25. Vitiello Luigi, 1995. Modern Teknik ve Pratik Kuyumculuk, Milli Eğitim Bakanlığı Devlet Kitapları, Ankara-1995.
26. Yılmaz Muslu, 1985. Su Temini ve Çevre Sağlığı Cilt III , İstanbul Teknik Üniversitesi Kütüphanesi Sayı : 1314, İstanbul-1985.
27. Yonar Kenan İ., 1979. Galvano Teknik, Milli Eğitim Bakanlığı Devlet Kitapları, İstanbul – 1979



28. Houlachi George J. , Claessens; Pierrel. 1976 Arsenic Removal From Electrolytes With Application Of Periodic Reverse Current. United States Patent No:4.083.761 Apr. 11, 1978. Norando Mines Limited (Toronto, CA)
29. Houlachi George J. , Claessens; Pierrel. 1976 Arsenic Removal From Electrolytes. United States Patent No:4.146.447 Marc. 11, 1978. Norando Mines Limited (Toronto, CA)
30. Baradel; Agostino; Guerriero; Renato Veronese; Giuseppe 1985. Process For Separating Arsenic From Acid Solutions Containing It. United States Patent No:4.701.311 Oct. 20, 1987. Consiglio Nazionale Delle Richerche (Rome, IT)
31. Twardoski; Zbigniew 1986. Removal of Arsenic From Acids. United States Patent No:4.692.228 Sept. 8, 1987. Tenneco Canada Inc. (Erco Division) (Islington, CA)
32. Spitz ; Robert A. 1989. Process For The Reclamation Of Battery Acid And Fluid From Expended Lead-Acid Batteries. United States Patent No:4.971.780 Nov. 20, 1990. East Penn Manufacturing Co., Inc(Lyon Station, PA)
33. Spitz; Robert A; Briker; Mark 1989. Process For The Extended Use Of Strip Acid Employed In The Reclamation Of Battery Acid Fluid From Expanded Lead-Acid Batteries. United States Patent No:5.009.868 Apr. 23, 1991) . East Penn Manufacturing Co., Inc(Lyon Station, PA)
34. Kehl; Ralf; Schwab; Werner; Sudderth; Robert B. 1989. Process For Selective Extraction Of Contaminant Elements From Mixtures Of Electrolytes In Solution. United States Patent No: 5.039.496 Aug. 1991. Henkel Kommanditgesellschaft Auf Aktien(Duesseldorf-Holthausen, DE)
35. Kato Isamu; Hatsuta, Takeshi 1996. Apparatus For Treating Arsenic Containing Wastewater Document Type. Patent Ca Section 60 (Waste Treatment And Disposal Jpn. Kokai Tokyo Koho Jp08173976 A2 9 Jul. 1996. Heise, 4 P.P (Japan) Coden:Jkxxaf. Application : Jp 94-327370 28 Dec. 1994.

36. Edita Vircikova And Ivan Imris Arsenic Distribution In Copper Smlter And An Environmentally Friendly Way To Remove It. Volume Ii Mineral Processing And Environment Copper'95 Cobre 95 International Conference, The Metallurgy Society Of Cim P.P 347-360
37. Frank Dalewski And Norbert L. Pirect . Environmental Imlications Of The Process Selection For Arsenic Removal From So₂-Bearing Gases And Downstream Treatment Volume Ii. Mineral Processing And Environment Copper'95 Cobre 95 International Conference, The Metallurgy Society Of Cim P.P 399-420
38. P. Godbehere, D. Pinard And J. Guimont Development Of A Treatment Process For An Arsenic-Bearing Weak Acid Effluent Using Iron And Zinc Derived From Acid Mine Drainage And Smelter Precipitator Dust. Volume Ii. Mineral Processing And Environment Copper'95 Cobre 95 International Conference, The Metallurgy Society Of Cim P.P 377-389.
39. J. Ertel , M . Schmidt, Dr. Ay. 1997 . Metal İşleme Sanayiinde Atık Suların Bertarafı, Endüstriyel Atık Suların Bertarafındaki Gelişmeler ve Koşullar. Mineral Atıkların Ayrılması ve Değerlendirilmesi . Cottbus Tekn. Üniv. – Brandenburg. Sanayide katı atık yönetimi- Atıkların Azaltılması, Geri Kazanımı ve Bertarafı. İstanbul Sanayi Odası – Tepebaşı- İSTANBUL
40. 9 th. Proceeding of the International Metallurgy and Metarials Congres. Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği Metalurji Mühendisleri Odası Yayın No: 33 1997 İSTANBUL.



ÖZGEÇMİŞ

Adı, Soyadı : ÖMER KÜÇÜKNANE
Doğum Yeri ve Tarihi : Adana 1.1.1953
Şirket organizasyonundaki Yeri : Çevre Koruma Şefi
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

İlk ve orta Öğrenim : Ahmet Karabucak İ.O. Atatürk O.O. Adana Erkek Lisesi
Üniversite : İ.T.Ü. Kimya Fak. 670.05 1970-1974
" : İ.Ü. İşletme İktisadi Enst. 1974-1975 İşletme İktisadi
" : M.Ü. Fen Bilimleri Enst. 1987-1990 Y.Lisans
" : Y.Ü. Fen Bilimleri Enst. 1992- Doktora, tez teslim
vesavunma safhası
Kurslar : TS-ISO 9000 eğitimi, İ.T.Ü. Hava Kirliliği, TS-ISO 14000
Çevre Yönetim Standartları, İç Kalite Tetkik Eğitimi, Katılım
ve başarı belgeleri mevcuttur.

Mesleki Tecrübeler:

1. Tarım Bakanlığı TZDK Genel Müdürlüğü; Araştırmacı, Zirai ilaç Formülasyonu Fizibilite etütleri
2. AK-KİM Kimya Sanayi A.Ş. Kimyasal maddeler üretimi, proses mühendisliği, unit operasyonlar, işletme mühendisliği.
3. Ada Entegre Kimya San. A.Ş.:Kurucu mühendis, fabrika kuruluşu, dizayn, işletme kuruluşunda gerekli olan her türlü teknik ve idari tecrübeler, üretim.
4. TÜBİTAK MAM Kimya mühendisliği Bölümü (1983-1995) Araştırmacı, proses mühendisliği endüstriyel kimya, çevre, kristalizasyon, jeotermal sular, hava kirlenmesi vb. konular
5. TEMSAŞ A.Ş. : Deterjan, her türlü genel temizlik maddeleri üretimi, araştırma geliştirme sorumlusu

Temel Mesleki Çalışma Konuları

1. Zirai ilaç formülasyon ve fizibilite etütleri
2. Kristalizasyon, rekristalizasyon, kimyasal maddelerin rafinasyonu, yüksek kalitede Amonyum klorür, Sodyum Sülfat vb. maddelerin üretimi. Prillendirme
3. Deterjan ve kozmetik kimyası ve formülasyonları
4. Jeotermal suların, kabuk ve korozyon etkilerinin kontrolü, su kimyası.
5. PATENT, Van gölü suyundan solar evaporasyon, sodyum klorür ve karbondioksitin etkisi ile soda ve hafif soda üretimi,
6. PATENT, Melasın yem katkıları ile katılaştırılıp granül ve toz hale dönüştürülmesi, Yem Katkı Maddeleri
7. Sınai, Kimya, proses mühendisliği, kimya sanayi ekipmanları, analitik kimya, elektrokimya, inorganik kimya
8. İçme sularından nitrik, nitrat giderilmesi (Kimyasal yöntem)
9. Elektrolit aratımı, kalay çamurundan pirometalurjik yöntemle kalayın kazanılması
10. Kaplıca ve bitkiözlü, saç dökülmesini önleyen banyo şampuanları, Kaşıntı ve sivilce kremlerim piyasalardakilerden farklı ürünler olup araştırma konularımdadır.
11. Şirketime 1996 yılında Kocaeli Sanayi Odası Şahabettin Bilgisu Çevre Proje yarışmasında Yeşil bacada birincilik ödülünü kazandım.
12. 1997 Yılında İstanbul Sanayi Odası Çevre projesi Yarışmasında, Şirketime ilk müracaatta Çevre teşvik ödülü kazandım. Ödülün LOGO 'su 2000 yılına kadar ürünlerimizin ambalajları üzerine vurulacak.
13. 1997 yılı Kocaeli Sanayi Odası Şahabettin Bilgisu Çevre Ödülü yarışmasında da Çevre Teşvik ödülünü kazandım.

