

114418

**SEYRELTİK ÇÖZELTİLERDEN
GÜMÜŞ İYONLARININ UZAKLAŞTIRILMASINDA
ELEKTRODİYALİZİN UYGULANMASI**

**Belgin Karabacakoğlu
Doktora Tezi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
2001**

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

**SEYRELTİK ÇÖZELTİLERDEN
GÜMÜŞ İYONLARININ UZAKLAŞTIRILMASINDA
ELEKTRODİYALİZİN UYGULANMASI**

Belgin Karabacakoğlu

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

Danışman: Yrd.Doç.Dr. Altan Güvenç

114418

Ekim-2001

**APPLICATION OF ELECTRODIALYSIS
FOR THE REMOVAL OF SILVER IONS
FROM DILUTE SOLUTIONS**

**Belgin Karabacakoğlu
Ph. D. Thesis
Department of Chemical Engineering
2001**

BELGİN KARABACAKOĞLU'nun DOKTORA tezi olarak hazırladığı “Seyreltik Çözeltilerden Gümüş İyonlarının Uzaklaştırılmasında Elektrodiyalizin Uygulanması” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

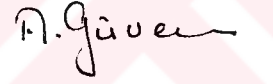
Üye: Prof. Dr. M. Ercengiz Yıldırım



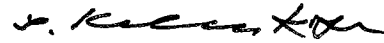
Üye: Prof. Dr. Ö. Mete Koçkar



Üye: Y. Doç. Dr. Altan Güvenç



Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 20.12.2001..... gün
ve ...2001-19/1..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Prof. M. Selami KILIÇKAYA

Enstitü Müdürü

ÖZET

Son yıllarda, çözeltilerinde düşük seviyelerde bulunduğu zaman bile zehirli olarak düşünülen gümüş, kadmiyum ve civa gibi değerli ağır metallerin seyreltik akımlarından giderimi dikkati çekmektedir. Bu çalışmada gümüşün seyreltik çözeltilerinden bir elektrokimyasal membran ayırma süreci olan elektrodializ yöntemi ile uzaklaştırılabilirliği incelenmiştir. Deneyler üç bölmeli hücrede kesikli olarak yürütülmüştür.

Çalışmalarda gümüş iyonları içeren model çözelti ve gümüş kaplama tesisi durulama banyosundan alınan atık su kullanılmıştır. Model çözelti ile yapılan deneylerde uygulanan gerilim, pH, başlangıç gümüş derişimi, sıcaklık ve membran tipinin gümüş giderimine, akım verimine ve enerji tüketimine etkileri incelenmiştir. Uygunluğu belirlenen membran çiftleri kullanılarak bir gümüş kaplama banyosu durulama atık suyunun arıtılabilirliği araştırılmıştır.

Elde edilen sonuçlar elektrodializin seyreltik akımlardan gümüşün uzaklaştırılması için etkili bir yöntem olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler

Elektrodializ

Gümüş

Membran süreçleri

Ağır metal uzaklaştırılması

Atık su arıtımı

SUMMARY

In recent years, the removal of valuable heavy metals such as silver, cadmium and mercury from dilute solutions have gained attention because of their potential for being toxic when present as low levels in solutions. In this study, the feasibility of the removal of silver from its dilute solutions by electrodialysis, which is an electrochemical membrane separation method, has been investigated. Experiments have been conducted at a three compartment cell by applying batch mode.

In this study, a synthetic waste water containing silver ions and an actual sample of waste water from a local silver plating plant has been used. In the experiments, the effects of applied potential, flow rate, pH, temperature and the types of membrane were examined on the removal rate of silver, current efficiency and energy consumption, using synthetic waste water. Furthermore, an actual sample of waste water from a local silver plating plant has been treated in the same reactor with ion-exchange membranes that gives more convenient results in the experiments performed by using synthetic waste water.

The results obtained from the experiments have indicated that electrodialysis is a effective method for removal silver ions from dilute solutions.

Key Words

Electrodialysis

Silver

Membrane processes

Waste water treatment

Heavy metal removal

TEŞEKKÜR

Çalışmaların sırasında beni yönlendiren, bu çalışmayı yapabilmem için her türlü olanağı sağlayan, yardım ve desteğini çalışmalarımın her aşamasında esirgemeyen hocam Yrd.Doç.Dr.Altan Güvenç' e,

Beni yetiştiren hocalarıma ve tezimin yazım aşamasında yardımlarını gördüğüm Araş.Gör. Fatma Tümsek başta olmak üzere tüm bölüm arkadaşlarıma,

Ayrıca bana maddi ve manevi her konuda destek olan eşime ve aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xvii
 1. GİRİŞ	 1
 2. METAL KİRLİLİĞİ	 4
2.1. Metal Kirliliği ve Yasal Düzenlemeler	4
2.2. Atıksularda Kirlilik Oluşturan Ağır Metaller ve Zararları	5
2.3. Gümüş ve Gümüşün Su Kirliliğine Etkileri	7
2.3.1. Gümüş kaynakları ve kullanım alanları.....	7
2.3.2. Gümüşün insan ve çevre sağlığına etkileri	8
2.3.3. Gümüşün geri kazanımı ve bu konuda yapılan çalışmalar	8
2.3.3.1. Fotoğraf ve X-Ray filmlerinden gümüşün geri kazanılması ...	9
2.3.3.2. Atık çözeltilerinden gümüşün geri kazanılması.....	10
 3. MEMBRANLAR VE MEMBRAN AYIRMA SÜREÇLERİ	 13
3.1. Membranın Tanımı	13
3.2. Membran Türleri	14
3.2.1. Mikro gözenekli membranlar	14
3.2.2. Homojen membranlar	16
3.2.3. İyon değişim membranları	17
3.3. Membranda Ayırma Mekanizması ve Membran Süreçleri	17
3.3.1. Derişim farkının yürütücü kuvvet olduğu membran prosesleri	20
3.3.2. Basınç farkının yürütücü kuvvet olduğu membran prosesleri	21
3.3.2.1. Ters Ozmoz (Hiperfiltrasyon)	21

İÇİNDEKİLER(devam)

Sayfa

3.3.2.2. Ultrafiltrasyon	22
3.3.2.3. Mikrofiltrasyon	24
3.3.3. Elektrik potansiyel farkınıyürütücü kuvvet olduğu prosesler	25
4. ELEKTRODİYALİZ	27
4.1. Elektrodiyaliz Sürecinin Prensibi	27
4.2. Elektrodiyaliz Hücresi	28
4.2.1. İyon değişim membranları	29
4.2.1.1.İyon değişim membranlarının yapısı ve ayırma mekanizması	29
4.2.1.2. İyon değişim membranlarının özellikleri	32
4.2.2.Elektrotlar ve özellikleri.....	33
4.3. Sınır Akım Yoğunluğu ve Derişim Polerizasyonu.....	35
4.4. Elektrodiyalizde Enerji Gereksinimi	37
4.4.1. Bir moleküler karışımı ayırmak için gerekli minimum enerji	37
4.4.2. İyon aktarımı için gereken enerji	38
4.4.3. Yığın boyunca çözeltileri pompalamak için gerekli enerji	39
4.4.4. Elektrodiyaliz ve diğer ayırma süreçlerindeki enerji tüketimlerinin karşılaştırılması	39
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	42
5.1. Yöntem	42
5.2. Kullanılan Yardımcı Araçlar ve Kimyasal Maddeler	43
5.3. Gümüş Tayini	44
5.4. Elektrodiyaliz Hücresinde Kesikli Çalışma	44
5.5. Deneysel Hesaplamalarda Kullanılan Eşitlikler	47
5.5.1. Yüzde giderim	47
5.5.2. Akım verimi	47
5.5.3. Enerji tüketimi	48

İÇİNDEKİLER(devam)

Sayfa

6. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR.....	49.
6.1. Nafion 424-Ionac 3475 MA İyon Değişim Membran Çifti Kullanılarak	49
Yapılan Deneysel Çalışmalardan Elde Edilen Sonuçlar	
6.1.1. Uygulanan gerilimin gümüş giderimi, akım verimi ve enerji	50
tüketimi üzerine etkisinin incelendiği deney sonuçları	
6.1.2. pH değerinin gümüş giderimi, akım verimi ve enerji tüketimi	50
üzerine etkisinin incelendiği deney sonuçları	
6.1.3. Başlangıç derişiminin gümüş giderimi, akım verimi ve enerji	50
tüketimi üzerine etkisinin incelendiği deney sonuçları	
6.1.4. Çözelti sıcaklığının gümüş giderimi, akım verimi ve enerji	50
tüketimi üzerine etkisinin incelendiği deney sonuçları	
6.2. K-501 ve A-501 iyon değişim membran çifti kullanılarak yapılan	65
deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar	
6.2.1. Uygulanan Gerilimin Gümüş Giderimi, Akım Verimi ve Enerji.....	65
Tüketimi Üzerine Etkisinin İncelendiği Deney Sonuçları	
6.2.2. pH Değerinin Gümüş Giderimi, Akım Verimi ve Enerji Tüketimi	65
Üzerine Etkisinin İncelendiği Deney Sonuçları	
6.2.3. Başlangıç Derişiminin Gümüş Giderimi, Akım Verimi ve Enerji	65
Tüketimi Üzerine Etkisinin İncelendiği Deney Sonuçları	
6.2.4. Çözelti Sıcaklığının Gümüş Giderimi, Akım Verimi ve Enerji	66
Tüketimi Üzerine Etkisinin İncelendiği Deney Sonuçları	
6.3. Neosepta AMX-CMX İyon Değişim Membran Çifti Kullanılarak	79
Yapılan Deneysel Çalışmalardan Elde Edilen Sonuçlar	
6.3.1. Uygulanan Gerilimin Gümüş Giderimi, Akım Verimi ve Enerji	79
Tüketimi Üzerine Etkisinin İncelendiği Deney Sonuçları	
6.3.2. pH Değerinin Gümüş Giderimi, Akım Verimi ve Enerji Tüketimi	79
Üzerine Etkisinin İncelendiği Deney Sonuçları	
6.3.3. Başlangıç Derişiminin Gümüş Giderimi, Akım Verimi ve Enerji	79
Tüketimi Üzerine Etkisinin İncelendiği Deney Sonuçları	

İÇİNDEKİLER(devam)

	<u>Sayfa</u>
6.3.4. Çözelti Sıcaklığının Gümüş Giderimi, Akım Verimi ve Enerji 80	
Tüketimi Üzerine Etkisinin İncelendiği Deney Sonuçları	
6.4. Gümüş Kaplama Banyosu Durulama Atık Suyu İle Yapılan.....96	
Deneysel Çalışmalar ve Sonuçları	
7. SONUÇ VE TARTIŞMA	105
EK AÇIKLAMALAR.....	110
KAYNAKLAR DİZİNİ	112

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Bir membran sisteminin şematik gösterimi	14
3.2. Mikrogözenekli membranların şematik gösterimi.....	15
3.3. Homojen bir membranın şematik gösterimi.....	16
3.4. Membran taşınımında yürütücü kuvvetler ve akılar.....	18
3.5. Ters ozmoz ile ayırma.....	21
3.6. Ultrafiltrasyon ile ayırma.....	22
3.7. Mikrofiltrasyon membranları ile ayırma.....	24
4.1. Elektrodializ hücresinde ayırma işlemi.....	27
4.2. Bir iyon değişim membranının modeli.....	30
4.3. Elektrodializ sırasında katyon değişim membranının her iki yüzeyinde laminar sınır katmanındaki katyonların derişim profillerinin şematik gösterimi.....	36
4.4. Ters ozmoz ve elektrodializin işlem prensibini açıklayan şematik gösterim.....	40
4.5. Besleme çözeltisi tuz derişiminin fonksiyonu olarak elektrodializ ve ters ozmozdaki tersinmez enerji kaybı için şematik gösterim.....	41
4.6. Tuzlu su artımı için çeşitli süreçlerin maliyetlerinin karşılaştırılması.....	41
5.1. Ag^{+} nın elektrodializ yöntemi ile ayrılması	45
5.2. Elektrodializ deney düzeneği.....	46
6.1. 100 mg/L Ag^{+} başlangıç derişimi ve pH=2,5 için uygulanan gerilimin giderime etkisi.....	59
6.2. 100 mg/L Ag^{+} başlangıç derişimi ve pH=2,5 için uygulanan gerilimin akım verimine etkisi.....	59
6.3. 100 mg/L Ag^{+} başlangıç derişimi ve pH=2,5 için uygulanan gerilimin enerji tüketimine etkisi.....	60
6.4. 100 mg/L Ag^{+} başlangıç derişimi için pH değerinin giderime etkisi (E=15V).....	60
6.5. 100 mg/L Ag^{+} başlangıç derişimi için pH değerinin akım verimine etkisi (E=15V).....	61

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.6. 100 mg/L Ag^+ başlangıç derişimi için pH değerinin enerji tüketimine etkisi (E=15V).....	61
6.7. Ag^+ başlangıç derişiminin giderime etkisi (pH=2,5; E=15 V).....	62
6.8. Ag^+ başlangıç derişiminin akım verimine etkisi (pH=2,5; E=15 V).....	62
6.9. Ag^+ başlangıç derişiminin enerji tüketimine etkisi (pH=2,5; E=15 V).....	63
6.10. 100 mg/L Ag^+ başlangıç derişimi için sıcaklığın giderime etkisi (pH=2,5; E=15 V).....	63
6.11. 100 mg/L Ag^+ başlangıç derişimi için sıcaklığın akım verimine etkisi (pH=2,5; E=15 V).....	64
6.12. 100 mg/L Ag^+ başlangıç derişimi için sıcaklığın enerji tüketimine etkisi (pH=2,5; E=15 V).....	64
6.13. 100 mg/L Ag^+ başlangıç derişimi ve pH=2,5 için uygulanan gerilimin giderime etkisi.....	73
6.14. 100 mg/L Ag^+ başlangıç derişimi ve pH=2,5 için uygulanan gerilimin akım verimine etkisi.....	73
6.15. 100 mg/L Ag^+ başlangıç derişimi ve pH=2,5 için uygulanan gerilimin enerji tüketimine etkisi.....	74
6.16. 100 mg/L Ag^+ başlangıç derişimi için pH değerinin giderime etkisi (E=15V).....	74
6.17. 100 mg/L Ag^+ başlangıç derişimi için pH değerinin akım verimine etkisi (E=15V).....	75
6.18. 100 mg/L Ag^+ başlangıç derişimi için pH değerinin enerji tüketimine etkisi (E=15V).....	75
6.19. Ag^+ başlangıç derişiminin giderime etkisi (pH=2,5; E=15 V).....	76
6.20. Ag^+ başlangıç derişiminin akım verimine etkisi (pH=2,5; E=15 V).....	76
6.21. Ag^+ başlangıç derişiminin enerji tüketimine etkisi (pH=2,5; E=15 V).....	77
6.22. 100 mg/L Ag^+ başlangıç derişimi için sıcaklığın giderime etkisi (pH=2,5; E=15 V).....	77

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.23. 100 mg/L Ag^+ başlangıç derişimi için sıcaklığın akım verimine etkisi (pH=2,5; E=15 V).....	78
6.24. 100 mg/L Ag^+ başlangıç derişimi için sıcaklığın enerji tüketimine etkisi (pH=2,5; E=15 V).....	78
6.25. 100 mg/L Ag^+ başlangıç derişimi ve pH=2,5 için uygulanan gerilimin giderime etkisi.....	88
6.26. 100 mg/L Ag^+ başlangıç derişimi ve pH=2,5 için uygulanan gerilimin akım verimine etkisi.....	88
6.27. 100 mg/L Ag^+ başlangıç derişimi ve pH=2,5 için uygulanan gerilimin enerji tüketimine etkisi.....	89
6.28. 100 mg/L Ag^+ başlangıç derişimi için pH değerinin giderime etkisi (E=15V).....	89
6.29. 100 mg/L Ag^+ başlangıç derişimi için pH değerinin akım verimine etkisi (E=15V).....	90
6.30. 100 mg/L Ag^+ başlangıç derişimi için pH değerinin enerji tüketimine etkisi (E=15V).....	90
6.31. Ag^+ başlangıç derişiminin giderime etkisi (pH=2,5; E=15 V).....	91
6.32. Ag^+ başlangıç derişiminin akım verimine etkisi (pH=2,5; E=15 V).....	91
6.33. Ag^+ başlangıç derişiminin enerji tüketimine etkisi (pH=2,5; E=15 V).....	92
6.34. 100 mg/L Ag^+ başlangıç derişimi için sıcaklığın giderime etkisi (pH=2,5; E=15 V).....	92
6.35. 100 mg/L Ag^+ başlangıç derişimi için sıcaklığın akım verimine etkisi (pH=2,5; E=15 V).....	93
6.36. 100 mg/L Ag^+ başlangıç derişimi için sıcaklığın enerji tüketimine etkisi (pH=2,5; E=15 V).....	93
6.37. 100 mg/L Ag^+ derişimi ve 15 V gerilim için kullanılan membranın giderime etkisi.....	94

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.38. 100 mg/L Ag ⁺ derişimi ve 15 V gerilim için kullanılan membranın akım verimine etkisi.....	94
6.39. 100 mg/L Ag ⁺ derişimi ve 15 V gerilim için kullanılan membranın enerji tüketimine etkisi.....	95
6.40. 101,8 mg/L derişimindeki gümüş kaplama durulama banyosu için gerilimin giderim üzerindeki etkisi(pH=7,78; KDM: Nafion 424).....	100
6.41. 101,8 mg/L derişimindeki gümüş kaplama durulama banyosu için gerilimin akım verimi üzerindeki etkisi(pH=7,78; KDM: Nafion 424).....	101
6.42. 101,8 mg/L derişimindeki gümüş kaplama durulama banyosu için gerilimin enerji tüketimi üzerindeki etkisi(pH=7,78; KDM: Nafion 424).....	101
6.43. 101,8 mg/L derişimindeki gümüş kaplama durulama banyosu için gerilimin giderim üzerindeki etkisi(pH=7,78; KDM: K 501).....	102
6.44. 101,8 mg/L derişimindeki gümüş kaplama durulama banyosu için gerilimin akım verimi üzerindeki etkisi(pH=7,78; KDM: K 501).....	102
6.45. 101,8 mg/L derişimindeki gümüş kaplama durulama banyosu için gerilimin enerji tüketimi üzerindeki etkisi(pH=7,78; KDM: K 501).....	103
6.46. 101,8 mg/L derişimindeki gümüş kaplama durulama banyosu için kullanılan membranın giderim üzerindeki etkisi(pH=7,78).....	103
6.47. 101,8 mg/L derişimindeki gümüş kaplama durulama banyosu için kullanılan membranın akım verimi üzerindeki etkisi(pH=7,78).....	104
6.48. 101,8 mg/L derişimindeki gümüş kaplama durulama banyosu için kullanılan membranın enerji tüketimi üzerindeki etkisi(pH=7,78).....	104
7.1. 100 mg/L Ag ⁺ derişimindeki çözeltiler için pH ile çözelti iletkenliğinin değışimi.....	107

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Metal sanayii için boşaltım sınırları	5
2.2. Atık sularda bulunan ağır metallerin kaynakları ve etkileri.....	6
3.1. Membran ayırma süreçleri ve uygulamaları.....	19
4.1. Katyon ve anyon değişim membranlarında kullanılan iyon değişim grupları.....	31
4.2. En çok kullanılan elektrot malzemeleri.....	34
5.1. Deneylerde kullanılan iyon değişim membranlarının özellikleri.....	43
6.1. 10 V gerilim, 100 mg/L Ag ⁺ derişimi ve pH=2,5 için deney sonuçları.....	51
6.2. 15 V gerilim, 100 mg/L Ag ⁺ derişimi ve pH=2,5 için deney sonuçları.....	52
6.3. 20 V gerilim, 100 mg/L Ag ⁺ derişimi ve pH=2,5 için deney sonuçları.....	52
6.4. 30 V gerilim, 100 mg/L Ag ⁺ derişimi ve pH=2,5 için deney sonuçları.....	53
6.5. pH=2,0; 100 mg/L Ag ⁺ derişimi ve 15 V gerilim için deney sonuçları.....	53
6.6. pH=3,0; 100 mg/L Ag ⁺ derişimi ve 15 V gerilim için deney sonuçları.....	54
6.7. pH=4,0; 100 mg/L Ag ⁺ derişimi ve 15 V gerilim için deney sonuçları.....	54
6.8. pH=5,0; 100 mg/L Ag ⁺ derişimi ve 15 V gerilim için deney sonuçları.....	55
6.9. pH=6,0; 100 mg/L Ag ⁺ derişimi ve 15 V gerilim için deney sonuçları.....	56
6.10. 50 mg/L Ag ⁺ derişimi, 15 V gerilim ve pH=2,5 için deney sonuçları.....	56
6.11. 200 mg/L Ag ⁺ derişimi, 15 V gerilim ve pH=2,5 için deney sonuçları.....	57
6.12. 300 mg/L Ag ⁺ derişimi, 15 V gerilim ve pH=2,5 için deney sonuçları.....	58
6.13. 100 mg/L Ag ⁺ derişimi, 15 V gerilim ve pH=2,5 için deney sonuçları (T=35 °C).....	58
6.14. 10 V gerilim, 100 mg/L Ag ⁺ derişimi ve pH=2,5 için deney sonuçları.....	66
6.15. 15 V gerilim, 100 mg/L Ag ⁺ derişimi ve pH=2,5 için deney sonuçları.....	67
6.16. 20 V gerilim, 100 mg/L Ag ⁺ derişimi ve pH=2,5 için deney sonuçları.....	67
6.17. 30 V gerilim, 100 mg/L Ag ⁺ derişimi ve pH=2,5 için deney sonuçları.....	68
6.18. pH=2,0; 100 mg/L Ag ⁺ derişimi ve 15 V gerilim için deney sonuçları.....	68
6.19. pH=3,0; 100 mg/L Ag ⁺ derişimi ve 15 V gerilim için deney sonuçları.....	69
6.20. pH=4,0; 100 mg/L Ag ⁺ derişimi ve 15 V gerilim için deney sonuçları.....	69

ÇİZELGELER DİZİNİ (devamı)

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
6.21. pH=5,0; 100 mg/L Ag ⁺ derişimi ve 15 V gerilim için deney sonuçları.....	70
6.22. pH=6,0; 100 mg/L Ag ⁺ derişimi ve 15 V gerilim için deney sonuçları.....	70
6.23. 50 mg/L Ag ⁺ derişimi, 15 V gerilim ve pH=2,5 için deney sonuçları.....	71
6.24. 200 mg/L Ag ⁺ derişimi, 15 V gerilim ve pH=2,5 için deney sonuçları.....	71
6.25. 300 mg/L Ag ⁺ derişimi, 15 V gerilim ve pH=2,5 için deney sonuçları.....	72
6.26. 100 mg/L Ag ⁺ derişimi, 15 V gerilim ve pH=2,5 için deney sonuçları (T=35 °C).....	72
6.27. 10 V gerilim, 100 mg/L Ag ⁺ derişimi ve pH=2,5 için deney sonuçları.....	81
6.28. 15 V gerilim, 100 mg/L Ag ⁺ derişimi ve pH=2,5 için deney sonuçları.....	82
6.29. 20 V gerilim, 100 mg/L Ag ⁺ derişimi ve pH=2,5 için deney sonuçları.....	82
6.30. 30 V gerilim, 100 mg/L Ag ⁺ derişimi ve pH=2,5 için deney sonuçları.....	83
6.31. pH=2,0; 100 mg/L Ag ⁺ derişimi ve 15 V gerilim için deney sonuçları.....	83
6.32. pH=3,0; 100 mg/L Ag ⁺ derişimi ve 15 V gerilim için deney sonuçları.....	84
6.33. pH=4,0; 100 mg/L Ag ⁺ derişimi ve 15 V gerilim için deney sonuçları.....	84
6.34. pH=5,0; 100 mg/L Ag ⁺ derişimi ve 15 V gerilim için deney sonuçları.....	85
6.35. pH=6,0; 100 mg/L Ag ⁺ derişimi ve 15 V gerilim için deney sonuçları.....	85
6.36. 50 mg/L Ag ⁺ derişimi, 15 V gerilim ve pH=2,5 için deney sonuçları.....	86
6.37. 200 mg/L Ag ⁺ derişimi, 15 V gerilim ve pH=2,5 için deney sonuçları.....	86
6.38. 300 mg/L Ag ⁺ derişimi, 15 V gerilim ve pH=2,5 için deney sonuçları.....	87
6.39. 100 mg/L Ag ⁺ derişimi, 15 V gerilim ve pH=2,5 için deney sonuçları (T=35 °C).....	87
6.40. 10 V gerilim ve pH=7,78 için deney sonuçları (KDM: Nafion 424).....	96
6.41. 15 V gerilim ve pH=7,78 için deney sonuçları (KDM: Nafion 424).....	97
6.42. 20 V gerilim ve pH=7,78 için deney sonuçları (KDM: Nafion 424).....	97
6.43. 30 V gerilim ve pH=7,78 için deney sonuçları (KDM: Nafion 424).....	98
6.44. 10 V gerilim ve pH=7,78 için deney sonuçları (KDM: K 501).....	98
6.45. 15 V gerilim ve pH=7,78 için deney sonuçları (KDM: K 501).....	99
6.46. 20 V gerilim ve pH=7,78 için deney sonuçları (KDM: K 501).....	99
6.47. 30 V gerilim ve pH=7,78 için deney sonuçları (KDM: K 501).....	100

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
A	Etkin membran alanı (cm^2)
C	Son derişim (mg/L)
C_0	Başlangıç derişimi (mg/L)
D_i	Yayınırılık katsayısı (cm^2/s)
EPA	Environmental Protection Agency
F	Faraday sabiti (96500 As/eşg)
I	Yığından geçen akım (A)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
J_i	Molar akı ($\text{mol}/\text{cm}^2\text{s}$)
KDM	Kasyon değişim membranı
k_L	Kütle aktarım katsayısı (cm/s)
n	Elektrodiyaliz yığınınındaki hücre çifti sayısı
QA	Kuaterner amonyum
R	Yığın direnci (ohm)
SA	Kuvvetli asit
T	Mutlak sıcaklık (K)
t	Zaman (dk)
V	İşlem gören çözelti hacmi(L)
ZSF	Zehirlilik seyrelme faktörü

1. GİRİŞ

Günümüzde insanoğlunun çeşitli aktiviteleri sonucu meydana gelen atıklar, çevrede hızla artmaları sonucu bazı önemli çevresel problemlere neden olmaktadır. Kirleticilerin en önemlileri arasında ortamda uzun süre kalıcı ve zehirli etkilere sahip olan kimyasal maddeler ve türevleri yer alır. Bu kirleticiler belirli düzeylerden sonra normal ortamda yaşayan ekosistem bireylerinin yaşamsal aktivitelerinde olumsuz etkiler oluşturmaktadır. Bu kirleticiler içerisinde yer alan ağır metal deyimi doğadaki tüm metal ve metalloidleri kapsamaktadır. Ağır metaller ile kirlenmiş atık sular genel olarak biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ) değeri düşük ve asidik olduğundan suda yaşayan ve suyu kullanan canlılar için çok zehirlidir. Bu nedenle bu maddelerin derişimlerinin çoğunlukla önlenmesi ve kontrol edilmesi gerekir (Beyazıt ve Peker, 1998; Mittal and Ratra, 2000).

Ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılması, kimyasal çöktürme, iyon değişimi, soğurma ve indirgeme gibi yöntemlerle sağlanmaktadır. Ancak hangi yöntemin uygulanacağı metalin cinsi, suda bulunma şekli ve derişimine bağlıdır. Bu yöntemler arasında en tutulanı etkisiz hale getirme ya da çöktürme sürecidir. Ancak bu yöntem metal hidroksitlerini içeren önemli miktarda çamur üretir. Diğer bir deyişle atığın içerdiği metal oluşan çamurda daha derişik hale gelecek ve bu kez de çamurun arıtılması gerekecektir (Gaballah and Kilbertus, 1998).

Endüstriyel atıklardan ağır metallerin giderimi için yeni, ucuz, esnek ve çevre ile dost yöntemlerin gelişimi önemli konulardır (Gaballah and Kilbertus, 1998). Bu tip süreçler arasında yer alan membran ayırma yöntemleri ileri arıtım tekniklerindendir. Membran teknolojisindeki gelişmeler ve ilerlemeler son 20 yılda daha fazla olmuş kimya, petrokimya, mineral ve metalurji, gıda, biyoteknoloji, ilaç, elektronik, kağıt ve kağıt hamuru ve su arıtımı gibi pek çok endüstriyel sektörde uygulama alanı bulmuştur. Membran süreçleri seçici adsorpsiyon, absorpsiyon, çözücü özütleme, damıtma, kryogenik (aşırı soğutma ile) gaz ayırma ve kristalizasyon gibi fiziksel ayırma yöntemleri ile rekabet edebilmektedir (Scott, 1996). Bu tip süreçler günümüzde deniz suyunun tuzunun giderilmesi, hemodiyaliz, endüstriyel atıkların temizlenmesi (kimi zaman ekonomik açıdan değerli bazı

bileşenlerin geri kazanılması) ve gıda teknolojisi gibi pek çok endüstriyel ölçekteki uygulamalarda kullanılmaktadır (Pinto et al., 1999). Son yıllarda atık su artımında membran süreçlerinin kullanımı daha yaygın hale gelmiş ve bu yöntemlerin geliştirilmesi üzerinde araştırmalar sürmektedir. Özellikle sentetik membran üretimindeki gelişmeler membran süreçlerinin kullanılabilirlik sınırlarını önemli derecede artırmıştır. Membran ayırma yöntemlerinin diğer geleneksel yöntemlere göre önemli üstünlükleri ortam sıcaklığında ve faz değişimi olmaksızın ayırma işleminin yapılabilmesi ve pahalı çözücülere gereksinim duyulmamasıdır (Huang and Köseoğlu, 1993; Audinos, 1997).

Membran ayırma tekniklerinden biri olan elektrodializ, anyon ve katyon değişim membranları kullanılarak bir elektrik akımı uygulanmasıyla iyonik çözeltiden bileşenlerin ayrılmasıdır (Rockstraw and Scamehorn, 1997). Elektrodializ yönteminde, buharlaştırma ve ters ozmoz gibi diğer ayırma süreçlerinde olduğu gibi kirletici bileşenlerden suyu uzaklaştırmak yerine kirletici bileşenler sudan uzaklaştırılır. Dolayısıyla bu yöntem özellikle seyreltik bileşenlerin giderimi için diğer süreçlere göre daha ekonomik ve etkilidir (Brown, 1992). İyon değişim rejenerasyon atıklarından asit ve kostiğin geri kazanılması (Nott, B.R., 1981), sodalı suların tuzunun giderimi (Adhikary et al., 1991), nitrat uzaklaştırma (Indusekhar et al., 1991), kromatografi için örnek hazırlama işlemi (Merbel et al., 1993) ve laktik asit üretimi (Boniardi et al., 1997) gibi pek çok uygulama alanına sahip olan elektrodializ son yıllarda atık sulardan ağır metal giderimi ve geri kazanımında başarıyla uygulanmaktadır (Hansen et al, 1999; Gering and Scamehorn, 1998; Rockstraw and Scamehorn, 1997; Cherif et al, 1993).

Ağır metallerden biri olan gümüş fotoğrafçılık, elektronik, mücevherat yapımı, dekoratif amaçlı, amalgam üretimi, ayna yapımı ve korozyona karşı uygulamalar gibi pek çok endüstride kullanılmaktadır. Hem zehirli hem de değerli bir metal olması nedeniyle endüstriyel atıklardan gümüşün ayrılması ve geri kazanılması büyük ilgi çekmektedir (El Bachiri et al., 1996). Kullanım alanının bu kadar geniş olması her yıl tüketilen gümüş miktarını artırmakta buna karşın dünyadaki gümüş miktarının sabit olması diğer tüm kaynaklarda olduğu gibi gümüşün geri kazanılmasını zorunlu kılmaktadır. Dünya gümüş ihtiyacının yaklaşık

% 25'i atıklarından geri kazanım yoluyla elde edilmektedir (Nakiboğlu, 1998). Ancak bu süreçlerin bazılarının sonucunda geriye kalan atığın boşaltım sınırlarının üzerinde gümüş derişimine sahip olması gümüşün geri kazanımının yanında 0,1 mg/L olarak öngörülen boşaltım sınır değerlerinin altına düşürölmesi de çevre sağlığı açısından önemlidir.

Bu çalışmada elektrodializ yöntemi ile kesikli süreçte gümüş iyonlarının seyreltik model çözeltilerinden giderimi incelenmiş, ayrıca bir gümüş kaplama banyosu durulama atık suyunun arıtılabilirliği araştırılmıştır.



2. METAL KİRLİLİĞİ

2.1. Metal Kirliliği ve Yasal Düzenlemeler

Canlı bünyesine girdiği zaman ona zararlı olan metallere zehirli metaller denir. Zehirlilik metalden metale, canlıdan canlıya değiştiği gibi derişime bağılı olarak da değişir. Bu metaller canlı bünyesine havadan, sudan ve özellikle de alınan besinlerden girer ve zamanımızda en zararlı çevre kirleticiler arasında yer alır (Gündüz, 1994).

Su kirlenmesinde önemli bir yer tutan ağır metal kirliliğinin nedenleri arasında başta madencilik endüstrisi olmak üzere bu metallerin kullanıldığı endüstriyel süreçler yer almaktadır. Örneğin cevherlerden metallerin kazanılması sırasında meydana gelen atıklar, çoğu kez geçirdikleri işlemlere bağılı olarak aktifleşip birer kirlilik kaynağı haline gelmektedirler (Beyazıt ve Peker, 1998). Metalik kirliliklerin çoğu sularda toplanır. Sularda toplanma, sularda çözünme şeklinde olabileceği gibi, çözünmeden suların dibinde toplanma şeklinde de olabilir. Bu şekilde bir kirlenme endüstriyel ve zirai atıklardan ileri geldiği gibi herhangi bir yolla atmosfere verilen metalik maddelerden de gelebilir. Atmosfere verilen metalik maddeler sonunda yeryüzüne dönerler ve akarsular vasıtasıyla su yataklarına sürüklenirler. Metalik kirlenmeler, organik kirlenmeler gibi kimyasal ve biyolojik yollarla parçalanmazlar. Olsa olsa, bir metal bileşiği bir başka bileşiğe dönüşür ve dönüşme ne olursa olsun, metal iyonu kaybolmaz. Bu dönüşümler sırasında bazen bir metalin çok daha zehirli ve suda çözünen bir bileşiği de meydana gelebilir (Gündüz, 1994).

Tüm dünya için önemli bir sorun olan metal kirliliği ile ilgili her ülke kendi standartlarına uygun belirli yasal düzenlemelere sahiptir. Başta EPA gibi uluslararası kuruluşlar olmak üzere pek çok kuruluş çevrenin ve doğal su kaynaklarının korunması için önemli çabalar göstermektedir. Ülkemizde de çevre bilinci giderek gelişmektedir. 4 Eylül 1988 tarihinde “Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği” yayımlanmıştır. Bu yönetmelik su kirliliğini önlemede en kapsamlı ve en ayrıntılı düzenleme olup önemli bir boşluğu doldurmuş bulunmaktadır (Koparal, 1996). Yönetmelikte farklı endüstriler için ölçülmesi gereken parametreler ve sınır değerleri çizelgeler halinde verilmiştir. Bu çizelgeler gerektiği zaman güncelleştirilerek dünya standartlarına uygun hale

getirilmektedir. Ülkemizde metal sanayii için öngörülen boşaltım sınırları Çizelge 2.1’ de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Metal sanayii için boşaltım sınırları (Resmi Gazete, 1999)

Parametreler	Birim	Kompozit Numune 2 Saatlik	Kompozit Numune 24 Saatlik
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)	(mg/L)	250	-
Askıda Katı Madde(AKM)	(mg/L)	125	-
Yağ ve Gres	(mg/L)	20	-
Amonyum Azotu (NH ₄ -N)	(mg/L)	150	-
Sülfür (S ²⁻)	(mg/L)	2	-
Kurşun (Pb)	(mg/L)	2	-
Cıva (Hg)	(mg/L)	0.05	-
Kadmiyum (Cd)	(mg/L)	0.15	0.1
Demir (Fe)	(mg/L)	3	-
Bakır (Cu)	(mg/L)	2	-
Nikel (Ni)	(mg/L)	3	-
Çinko (Zn)	(mg/L)	5	-
Gümüş (Ag)	(mg/L)	0.1	-
Balık Biyodeneyi (ZSF)		8	-
pH		6-9	6-9

Metal endüstrilerinden atılan ve önemli derecede kirlilik oluşturan atıklar, aynı zamanda hammaddenin önemli miktarının kaybolmasına da neden olur. Bu kayıplar metal kirliliği olarak karşımıza çıkmaktadır (Audinos, 1986).

2.2. Atık Sularda Kirlilik Oluşturan Ağır Metaller ve Zararları

Ağır metallerden bazıları kirleticilerin en zararlı olanları arasındadır. Bu elementler periyodik tablonun sağ köşesine yakın olup aralarında demir gibi önemli elementlerin yanında kadmiyum, kurşun ve cıva gibi zehirli metaller de bulunur (Manahan, 1997).

Ağır metaller ile kirlenmiş atık sular genel olarak biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ) değeri düşük ve asidik olduğundan suda yaşayan ve suyu kullanan canlılar için

çok zehirlidir. Özellikle metal kaplama ve demir çelik endüstrisinden gelen atık sular içindeki ağır metallere kadmiyum, cıva ve kurşun besin zincirleriyle girdikleri canlı bünyelerinden atılamadıkları için, canlılarda fizyolojik birikime neden olurlar. Bünyede belirli sınır derişimlerinin aşılması halinde ise canlıda zehirleyici etkiler söz konusu olur. Birikim sonucunda bu sulara yaşayan balıklar ve diğer canlılar ölebilir ve hatta bu tür su ürünleriyle beslenen insanların bile sağlık açısından olumsuz etkilere uğramaları söz konusu olabilir (Beyazıt ve Peker, 1998; Figueira et al., 2000).

Ağır metallerin çoğu sülfür ile kolaylıkla bağ yapabilir ve enzimlerdeki sülfür ile etkileşir. Böylece enzimler işlevlerini yerine getiremeyecek şekilde hareketsizleşirler. Protein, karboksilli asit ($-CO_2H$) ve amino ($-NH_2$) grupları ile kimyasal olarak bağ oluştururlar. Kadmiyum, bakır, kurşun ve cıva iyonları hücre membranlarına yapışır ve hücre duvarı boyunca taşınım süreçlerini engeller. Bu ağır metallerin zararlı etkilere sahip olanlarından bazılarının bulundukları kaynaklar ve etkileri Çizelge 2.2' de verilmiştir (Manahan, 1997).

Çizelge 2.2. Atık sularda bulunan ağır metallerin kaynakları ve etkileri (Manahan, 1997)

Element	Kaynakları	Etkileri
Bakır	Metal kaplama, endüstriyel ve evsel atıklar, madencilik	Bitkiler ve suda yaşayan canlılar için orta seviyelerde zehirli
Cıva	Endüstriyel atıklar, madencilik, kömür	Şiddetli ve müzmin zehirlilik
Gümüş	Jeolojik kaynaklar, madencilik, elektrokaplama, film işleme atıkları	Cilt, mukoza membranları ve gözlerde mavi-gri renklenmeye yol açar.
Kadmiyum	Madencilik ve metal kaplama atıkları, endüstriyel deşarjlar, su boruları	Biyokimyasal olarak çinkonun yerini alır, yüksek kan basıncı ve böbrek hasarına neden olur, kırmızı kan hücrelerini yok eder, sucul ortam için zehirlidir.
Krom	Metal kaplama, soğutma kulelerinde suya ilave (kromat) olarak bulunur	Önemli iz elementlerden olmasına karşın Cr(VI) olarak kanserojendir.
Kurşun	Endüstriyel kaynaklar, madencilik, tesisat boruları ve yakıtlar	Zehirlilik (anemi, böbrek ve kalıcı beyin hasarı), yabancı hayatın yok olması.
Nikel	Metal kaplama, madencilik, otomotiv endüstrisi	Mide bulantısı ve kusmaya yol açar. Bazı bileşikler kanserojendir.

2.3. Gümüş ve Gümüşün Su Kirliliğine Etkileri

Gümüş periyodik tabloda I B grubunda yer alan geçiş elementlerindendir. Atom ağırlığı 107,78 g, erime noktası 961 °C, kaynama noktası 1950 °C' dir. Yer kabuğunda 0,1 ppm oranında, deniz suyunda da 0,01 ppm oranında bulunur (Perry and Green, 1986).

Gümüş yumuşak, kolayca şekil verilebilen, parlak ve beyaz bir metaldir. Tüm metaller içerisinde en yüksek elektriksel ve ısı iletkenliğe sahiptir. Oksijen varlığında değişime uğramadığı halde hava ile temasında kararır. Bu kararma hidrojen sülfür taneciklerinin gümüşün üzerinde ince siyah bir gümüş sülfür oluşturmayayla gerçekleşir, ancak sülfür bileşiklerine maruz kalmadıkça havada ve suda oldukça kararlıdır Gümüş soy metallerden biri olduğundan hidroklorik asit gibi yükseltgenmez asitlerin içinde çözünmez, fakat nitrik asit gibi yükseltgen asitlerin içinde kolayca çözünür. Çoğu bileşiklerinde Ag^+ olarak bulunur. Özel yükseltgenme koşulları altında gümüşün değerliklerinin +2 ve +3 olduğu bileşikler üretilebilmektedir (Alp, İ., 1992).

2.3.1. Gümüş kaynakları ve kullanım alanları

Başlıca atık gümüş kaynakları jeolojik, madencilik, elektro kaplama ve film işleme atıklarıdır (Manahan, 1997). Elektro kaplama atık sularında bulunan gümüş, kaplama banyosuna bağlı olarak çoğunlukla gümüş siyanür ve gümüş nitrat bileşikleri halinde bulunur. Film işleme atıklarında ise sürecin türüne bağlı olarak çözünmez gümüş iyodür ya da gümüş bromür, çözünebilen gümüş tiyosülfat kompleksi, gümüş iyonu veya elementel gümüş şeklinde olabilir. Bu atık sulardaki derişimi kaynağına göre yaklaşık 5 mg/L ve 7 g/L arasında değişir.

Gümüş pek çok endüstriyel üründe kullanılan ve alternatifi olmayan değerli bir metaldir. Işığa duyarlı olma özelliği fotoğrafçılıkta yeri doldurulamayan bir metal olmasını sağlamıştır. En yüksek elektriksel ve ısı iletkenliğe sahip metal olması nedeniyle yüksek iletkenlik gerektiren özel parçaların yapımında kullanılır. Ancak pahalı olması nedeniyle bu parçalar saf gümüşten üretilmez, bakır gibi daha ucuz metallerin üzerine gümüş kaplanması yoluyla elde edilir. Gümüşün yaygın kullanım

alanlarından diğerkleri mücevherat ve dekoratif amaçlı ev eşyası yapımıdır. Bunun dışında dişçilikte amalgam üretiminde de kullanılır.

2.3.2. Gümüşün insan ve çevre sağlığına etkileri

Gümüş insan vücuduna solunum ve sindirim yoluyla girer. Dokularda birikerek renk değişikliği yapar (argyria). Bu renk değişimi göz çevresinde, yüzde, ellerde ve kollarda olabilir. İnsanlarda küçük miktarda bile uzun süre gümüş alınması gümüş zehirlenmesine neden olabilir. Uzun süreli gümüşe maruz kalma durumunda kandaki gümüş derişimi artar ve bunun sonucu olarak anemi ve kalbin genişlemesi gibi etkiler görülebilir. Kuşlarda ve memeli hayvanlarda test edilen kronik gümüş zehirlenmesinin işaretleri anemi, bağışıklık sisteminin zayıflaması, membran geçirgenliği ve böbrek patolojisinin değişimi ve yaşam süresinin azalmasıdır (Anonymous, 1996).

Gümüş, suda yaşayan mikroorganizmalar için en zehirli metallerden biridir. Su sertliği, maruz kalma süresi ve organizmanın boyutu zehirlenme derecesini etkiler. Bu canlılar için iyonik gümüş gümüş bileşiklerine göre daha zehirlidir ve dolayısıyla gümüş klorür, gümüş sülfid ve gümüş tiyosülfat gibi suda çözünmeyen bileşiklerine göre oldukça yüksek çözünürlüğe sahip olan gümüş nitrat bu canlılar için daha da zehirleyici etkiye sahiptir (Anonymous, 1996). Sucul ortamda akut ve kronik etkiler oluşturan gümüş derişimlerini etkileyen en önemli değişken su sertliğidir. Gerçekten çevre su kalite ölçütleri gümüş miktarını su sertliğine bağlı olarak açıklar ve genellikle gümüş için öngörülen sınır değeri tüm koşullarda 0,1 mg/L' nin altındadır (Anonymous, 1981).

2.4. Gümüşün geri kazanımı ve bu konuda yapılan çalışmalar

Dünya gümüş ihtiyacının yaklaşık %25' i başta film işleme atıklarından olmak üzere geri kazanım yoluyla elde edilmektedir (Nakiboğlu, 1998). Bu yüzden gümüşün geri kazanımı konusunda pek çok araştırma yapılmıştır. Gümüşün geri kazanımı için kullanılacak yöntem atığın türüne (katı ya da sıvı) ve içerdiği gümüş derişimine

bağılıdır. Örneğin iyon değişimi gibi yöntemler yüksek gümüş derişimine sahip atık sular için uygun değildir. Değerli bir metal olmasının yanında EPA' nın zehirli metaller listesindeki sekiz metalden biri olan gümüş için öngörülen sınır değerleri çok düşüktür ve bu nedenle geri kazanımının yanında giderimi de önemli bir konudur.

2.4.1. Fotoğraf ve X-Ray filmlerinden gümüşün geri kazanılması

Jelatin gümüş tabakası içeren fotoğraf filmleri iyi bir ikincil gümüş kaynağıdır. Bu atıklardan gümüşün geri kazanılması için uzun yıllardan beri çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalar işlevleri dikkate alınarak aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir:

(1) doğrudan yakma, (2) gümüşün yükseltgenmesi ve elektroliz ile geri kazanılması, (3) jelatin gümüş tabakasının sıyrılması ve oluşan çamurdan yakılarak eldesi veya HNO_3 ile çamurda bulunan gümüşün çözündürülmesi ve elektroliz ile geri kazanılması (Nakiboğlu, 1998).

Kullanılmış fotoğraf filmlerinin kontrollü koşullar altında yakılmasıyla oluşan külden eritilerek ya da elektrostatik bir çökeltici kullanılarak gümüş geri kazanılmaktadır (Fisher and O'Brian, 1960; Ewell and Piper, 1970). Atık filmlere bazı araştırmacılar tarafından 500-600 °C aralığında piroliz işlemi uygulanmış ve oluşan külden gümüş geri kazanılmıştır (Cameron, 1971). Ancak doğrudan yakma işleminin önemli bir sakıncası, filmlerin polimerden yapılmış olması nedeniyle yakma sırasında çevreye zararlı olan bazı gazların da açığa çıkmasıdır.

Fotoğraf filmlerinde bulunan gümüşün yükseltgenme ile geri kazanılması için çeşitli kimyasallar kullanılmaktadır. Bunlar asidik ortamda KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ve $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ve NaCN varlığında H_2O_2 (Moreno, 1986) gibi maddelerdir. Yükseltgenme sonucu açığa çıkan Ag^+ iyonu daha sonra elektroliz ile geri kazanılmaktadır.

Atık filmlerde bulunan jelatin gümüş tabakasının sıyrılması için sıcak su, alkali hidroksitler ve enzimler kullanılmaktadır. Gümüşün su ile sıyrılarak geri kazanılması için, filmler küçük parçalara kesilerek ılık su banyosunda karıştırılır. Banyodan bu parçaların ayrılmasından sonra kalan çözeltiden gümüş elektroliz yöntemi ile elde edilir (Lindau, 1970). Diğer bir çalışmada ise kullanılmış filmler yarım saat kadar suya daldırılmış, seyreltik HCl ile pH değeri 4' e ayarlandıktan sonra yaklaşık bir saat 80 °C'

ye ısıtılmış ve gümüş-jelatin tabakası $Al_2(SO_4)_3$ ile 60 °C' da pıhtılaştırılmıştır. Oluşan gümüş çöktürülerek ayrılmış, yıkanmış ve kurutulmuştur (Srivastava et al., 1972).

Atık filmdeki jelatin tabakanın ayrışması için enzim üreten bakterilerin de kullanılabileceği önerilmektedir. Örneğin, Gehre ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada atık fotoğraf filmleri su içerisine daldırılarak jelatin tabakasını uzaklaştırmak için *Pseudomonas B 132* ile kuluçkaya yatırılmış ve gümüş geri kazanılmıştır (Gehre et al., 1989). Bir diğer çalışmada atık filmlerden gümüş ve destek geri kazanımı için sodyum hidroksit yöntemi ve enzim yöntemi adı verilen iki yöntem geliştirilmiştir. Sodyum hidroksit yönteminde atık film üzerindeki jelatin gümüş tabakası teflon veya polietilen bir kapta 80 °C sıcaklıkta 1 M NaOH ile sıyrılmıştır. Enzim yönteminde ise atık film üzerindeki jelatin gümüş katmanı pH=8 ve 50 °C' de *Bacillus subtilis* ATCC 6633 isimli mikroorganizmadan elde edilen özüt ile sıyrıldıktan sonra oluşan çamur şeklindeki gümüş, boraks varlığında 1100 °C' da fırında yakılarak geri kazanılmıştır. Her iki koşulda da elde edilen gümüşün saflığı >%99 olarak bulunmuştur. Çalışmanın ikinci bölümünde atık filmlerden geri kazanılan gümüş ve destek kullanılarak yeni filmler hazırlanmıştır (Nakiboğlu, 1998).

2.4.2. Atık çözeltilerinden gümüşün geri kazanılması

Gümüş içeren atık çözeltilerin önemli bir bölümü fotoğraf endüstrisi, hastanelerin röntgen bölümü ve metal kaplama endüstrisi tarafından üretilmektedir.

Atık suda bulunan gümüşün geri kazanılması için kullanılan en yaygın yöntemler elektrolitik kaplama, metalik yer değiştirme, iyon değişimi ve kimyasal çöktürmedir. Gümüşün elektrolitik olarak geri kazanılmasının en önemli üstünlüğü kayıp gümüş miktarını azaltması ve bazı durumlarda kimyasal korumayı sağlayabilmesidir. Metalik yer değiştirme yönteminin kullanımı kolay ve nispeten ucuz olmasının yanı sıra gümüşü saflaştırma maliyeti ve artan demir boşaltımı sakıncalı yönüdür. İyon değişimi, büyük hacimlerdeki yıkama sularının arıtımında kullanılan en yaygın yöntemdir. Buna karşın biyolojik büyüme, reçine kirlenmesi ve çözeltinin içerdiği tiyosülfat nedeniyle reçineden gümüşün ayrılması gibi işlem güçlükleri gösterir. Bu sorunlar süreç ve donanım değişiklikleri ile yavaş yavaş çözülmektedir. Kimyasal çöktürme ise bugün yaygın olarak kullanılmayan en eski gümüş kazanma tekniklerinden

biridir. Büyük hacimdeki derişik çözeltileri kısa sürede geri kazanma üstünlüğüne sahiptir ve geriye kalan atıktaki gümüş içeriğı düşüktür. Katı-sıvı ayırma basamağı ve tekrar kullanılmasını önleyecek şekilde çözeltinin kirlenme olasılığı çöktürme tekniklerinin sakıncaları arasındadır. Tek başına kullanıldığında bu yöntemlerin gümüş için öngörülen 0,1 mg/L olan gerekli boşaltım sınırını sağlaması da güçtür (Cooley, 1993).

Elektrolitik olarak gümüşün geri kazanılmasındaki işlem tiyosülfat ile kompleks halindeki gümüş çözeltisinden metalik gümüşün katotta toplanarak geri kazanılmasıdır. İki elektrot arasına düşük bir gerilim uygulandığı zaman negatif yüklü katotta gümüş tiyosülfat kompleksi metalik gümüşe ve tiyosülfat iyonuna indirgenir. Katotta toplanan gümüş mekanik olarak katot yüzeyinden sıyrılır. Ayrıca kütle aktarımını artırmak için karıştırma ya da katodun döndürülmesi de sıkça uygulanmaktadır (Anonymous, 1999).

Metalik yer değıştirme demir gibi aktif bir metalin daha az aktif olan gümüş kompleksleri veya iyonlarını içeren çözelti ile temas ettirilmesiyle gerçekleşir. Daha aktif metal, iyon ya da kompleks olarak çözeltiye geçer ve buna karşılık daha az aktif metal çöker veya daha aktif olan metalin yüzeyinde birikir. Gümüşün bu yöntemle geri kazanılmasında en yaygın kullanılan aktif metal demirdir. Bunun dışında alüminyum, bakır ve çinko da denenmiştir. Bu metallerden bakır ve çinko daha pahalı olması ve demire göre çevre açısından daha ciddi denetim altında olması nedeniyle çok fazla tercih edilmemektedir. Gümüşün metalik yer değıştirme ile geri kazanılmasındaki en büyük üstünlük düşük donanım maliyeti ve kullanım kolaylığıdır. Çok etkin bir yöntem olmasına karşın çözelti ile tepkimeye giren demirin çoğunun bir atık oluşturması nedeniyle düşük demir sınır değerine sahip yasal düzenlemelerin uygulandığı yerlerde kullanılamaz. Aynı zamanda demir ile karışmış gümüşün saflaştırılma maliyeti de yüksektir (Cooley, 1993).

İyon değışimi daha düşük gümüş derişimine sahip çözeltilere uygulanır ve derişik çözeltilerinden gümüşün geri kazanılması için etkili bir yöntem değildir. Anyonik bir kompleks olan gümüş tiyosülfat anyon değışim reçinesinde adsorplanır. Bir iyon değışim reçinesinin gümüş tiyosülfatı adsorplama yeteneğı hem gümüş hem de tiyosülfat gibi diğer tuzların derişimine bağlıdır (Lorenzo, 1988). İşlem görmüş akımdaki gümüş derişimi tipik olarak 0,5-1 mg/L aralığındadır ve son derece dikkatli işlem koşullarında bu değer 0,1-0,2 mg/L değerine kadar düşürülebilmektedir. Bu

yöntem kullanıldığında çözeltide bulunan organik maddelerin iyon değişim reçinesinde adsorblanarak reçinenin değişim yeteneğini zamanla azaltabilmesine karşın reçinenin belirli zaman aralıklarıyla değiştirilmesi bu sorunu ortadan kaldırmaktadır (Nakiboğlu, 1998).

Diğer bir yöntem, gümüş ve çözünmeyen gümüş bileşiklerinin sodyum sülfid gibi kimyasal maddeler aracılığıyla kimyasal olarak çöktürülmesidir. Bu yöntemle büyük çözelti hacimleri ile işlem yapılabilir ancak kullanılan ilave kimyasal maddelerin denetiminin güç oluşu, zehirliliği ve katı-sıvı ayırma basamağındaki güçlükler önemli sakıncaları arasındadır. Ek olarak sodyum sülfid ve sülfid içeren bileşikler bazı işlem koşullarında çok zehirli bir gaz olan hidrojen sülfür üretebilir (Nakiboğlu, 1998).

Gümüşün geri kazanımı fotoğraf endüstrisindeki ticari firmalar içinde önemli bir ilgi alanıdır. Bu amaçla Kodak firması, Kodak Gümüş Geri Kazanma Ajanı (KSRA) adında özel bir madde geliştirmiştir. Kokusuz, kristal bir katı olan bu madde gümüş içeren çözelti ile karıştırıldığında çözünmeyen sarı renkli bir KSRA-gümüş tuzu oluşturmaktadır. İki fazı birbirinden yerçekimi etkisiyle ayırma sağlayacak dibi konik bir tankta gerçekleştirilen bu işlemden sonra gümüş içeren alttaki faz saflaştırma işlemine tabi tutulmaktadır. Üstteki fazda kalan gümüş miktarı ise en fazla 1-5 mg/L aralığındadır (Anonymous, 2000).

Seyreltik gümüş derişimine sahip fotoğrafçılık atık suları için gümüşün geri kazanımı ekonomik değildir fakat çevre sağlığı açısından uzaklaştırılması daha önemlidir. Bu amaçla yapılan bir çalışmada, gümüşe dirençli bir mikroorganizma kullanılarak fotoğraf stüdyolarından toplanan ve yaklaşık 8,92 mg/L gümüş içeren atık sudan gümüşün giderimi incelenmiştir. Ancak bu yöntemle mevcut gümüşün en fazla % 32' si uzaklaştırılabilmektedir (Shakibaie et al., 1999).

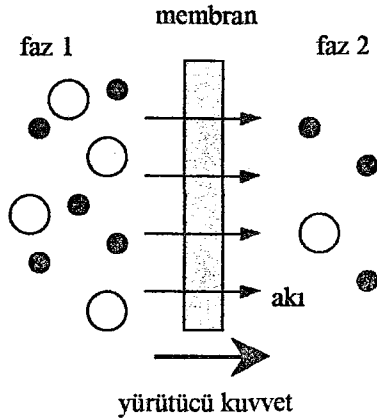
3. MEMBRANLAR VE MEMBRAN AYIRMA SÜREÇLERİ

Membran ayırma yöntemlerini diğer ayırma tekniklerinden ayıran özellik membranın diğer bir faz olarak bulunmasıdır. Katı, sıvı ya da gaz olabilen bu faz ayırma işleminde bulunan iki yığın faz arasında bir ara yüzey sağlar ki bu da verimi ve seçiciliği artırabilir (Scott, 1996). Membran kullanılan süreçlerde kütle aktarımının gerçekleşebilmesi için bir akış oluşturmak amacıyla bir kuvvet uygulanmalıdır. Uygulanan kuvvet ve ortaya çıkan akış arasındaki ilişki kimyasal türlerin ve membranın doğasına bağlı olan faktörler tarafından yürütülür. Bir membrandan bir türün mutlak geçiş hızı geçirgenlik, iki farklı maddenin geçiş hızları arasındaki oran da seçicilik olarak adlandırılır. Membran süreçleri işlevleri ve farklı uygulama alanları ile ilgili olarak çok büyük değişiklik göstermelerine karşın sahip oldukları bazı ortak özellikler onları ayırma alanında çekici alternatifler haline getirmiştir. Genellikle bu süreçler daha hızlı, daha verimli ve diğer ayırma tekniklerinden daha ucuzdur. Ek olarak, çoğu durumda bu süreçler oda sıcaklığında yürütülürler. Bu da ısıya duyarlı türlerin işlenmesi ve ayrılmasında büyük üstünlük sağlar (Pinto et al., 1999).

3.1. Membranın Tanımı

Farklı membran ayırma süreçlerinde sürece özel membranlar kullanılır ve ayırma prensibi de buna göre farklılık gösterir. Bu yüzden membran için kesin bir tanım yapmak güç olmakla beraber genel olarak iki faz arasında seçici bir engel olarak tanımlanabilir (Merbel et al., 1993).

Bir membran sisteminin şematik gösterimi Şekil 3.1' de verilmiştir. Burada faz 1 genellikle besleme veya verici ve faz 2' de sızıntı veya alıcı faz olarak adlandırılır. Genelde membranın mükemmel bir yarı geçirgen engel olmadığı bilinmesine rağmen, ayırma işlemi membranın verici fazdan alıcı faza bazı bileşenleri diğerlerinden daha kolaylıkla taşıma yeteneğine sahip olması nedeniyle gerçekleşir (Merbel et al., 1993). Bir ayırma işleminde membran bazı molekülleri diğerlerinden daha hızlı taşımalıdır. Bu yüzden bazı bileşenler için yüksek ve diğerleri için düşük geçirgenliğe sahip olmalı yani seçici geçirgenliği yüksek olmalıdır (Weber, 1972).



Şekil 3.1. Bir membran sisteminin şematik gösterimi (Merbel et al., 1993).

3.2. Membran Türleri

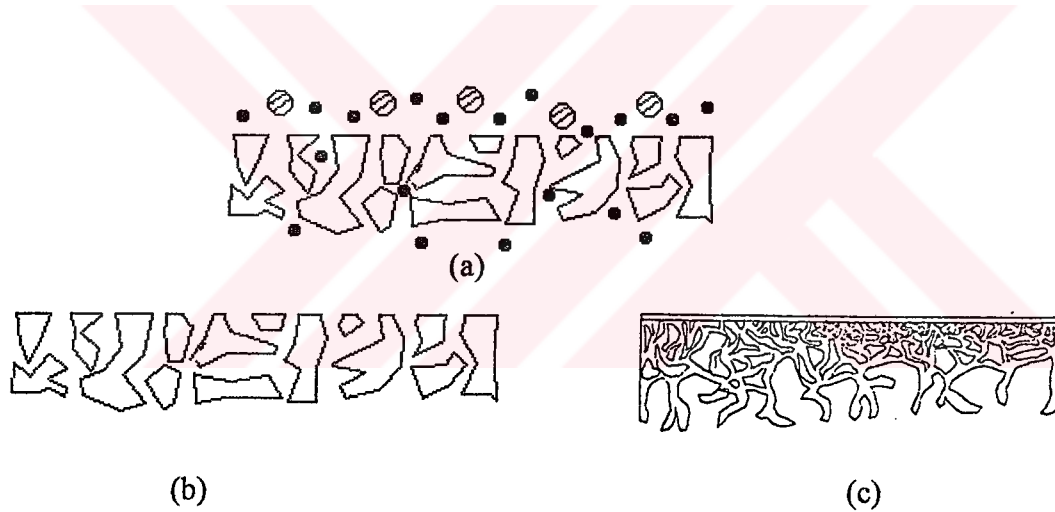
Oldukça fazla olan membran türleri, farklı bakış açılarına göre sınıflandırılabilir. Bu sınıflandırma biyolojik veya sentetik olarak kaynağına, yapısına, uygulama alanına veya ayırma mekanizmasına göre yapılabilir. Ancak bu sınıflandırmalar birbiriyle ilişkilidir ve genel olarak membran yapısı ve ayırma mekanizması göz önünde bulundurulur (Merbel et al., 1993). Günümüzde en fazla kullanılan sentetik membranlar çok farklı kimyasal yapıya sahip olmaları ve farklı özellik göstermelerine karşın genel olarak mikro gözenekli, homojen ve iyon değişim membranı olmak üzere üç grup altında sınıflandırılabilir. Bununla beraber bu sınıflandırma açık değildir ve bazı durumlarda belirli membran yapıları dikkate alındığında uygun olmayabilir. Mikro gözenekli ve homojen membranlar arasındaki fark boş yerlerin boyutunun belirlediği sınıra bağlıdır. Bu boş yerler daha büyük ya da daha küçük boyutta bütün makroskopik yapılarda bulunur (Pinto et al., 1999).

3.2.1. Mikro gözenekli membranlar

Bu tip membranlar gözenek çapı 5 nm ve 50 μ m aralığında değişen katı bir matristen oluşur. Bir karışımdan farklı bileşenlerinin ayrılması membranın gözenek çapı ve ayrılacak bileşenin boyutunun temel değişken olduğu boyut-ayırma mekanizmasına göre gerçekleşir (Pinto et al., 1999). Gözenekli membranlar seçici değildir ve bu yüzden uygun boyuttaki herhangi bir bileşenin gözenekler içerisinden basit yayınma yoluyla

taşınımına açıktır. Bununla beraber çözünen maddenin moleküllerinin membran malzemesinde çözünmesi sıklıkla görülür (Merbel et al., 1993).

Gözenekli membranlar kendi içinde simetrik ve asimetrik olmak üzere iki alt gruba ayrılabilir (Şekil 3.2). Simetrik membranların geometrik özellikleri membran boyunca aynı iken, asimetrik membranlar ince bir membran (tipik olarak 0,1-0,5 μm) ile kaplanmış kalın sabit gözenekli bir polimer (250 μm ' ye kadar) olmak üzere iki farklı tabakadan oluşur (Merbel et al., 1993). Asimetrik terimi membranın yapısının kesitinde önemli bir değişikliği belirtmek için kullanılır. Bu membranlar gözeneklerde asimetri gerektiği zaman veya oldukça gözenekli bir destek üzerinde mümkün olduğu kadar ince etkili bir membran gerektiği zaman yararlıdır. Bu aynı zamanda ayrılacak bileşenin aktarım hızını ve membranın mekanik direncini artıracaktır (Pinto et al., 1999).



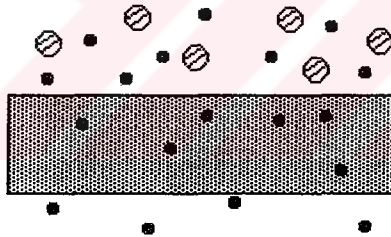
Şekil 3.2. Mikrogözenekli membranların şematik gösterimi; (a) gözenekli, (b) simetrik gözenekli, (c) asimetrik gözenekli (Merbel et al., 1993).

Asimetrik membranlar integral ve bileşik membranlar olmak üzere iki tipte düşünülebilir. Birinci tiptekiler faz-dönüşüm süreci ile elde edilirler ve çok ince bir tabakadan oluşan etkin membran kalınlığı 0,1 ve 1 μm arasında iken toplam membran kalınlığı 100-200 μm ' yi bulur. Bu tip membranlar ile elde edilebilen akış aynı özelliklere sahip simetrik membranlar ile ulaşılabilenden 10 ve 100 kat arasında daha büyüktür. İntegral asimetrik membranların gelişimiyle ultrafiltrasyon ve ters ozmoz

uygulamalarında önemli ilerlemeler görülmüştür (Pinto et al., 1999). Bileşik membranlar ise iki farklı tabakadan oluşur. Her iki tabaka aynı ya da farklı malzemeden yapılabilir. Asimetrik membranların önemli bir üstünlüğü membran kalınlığının artması ile basınç dirençlerinin artmasıdır (Merbel et al., 1993).

3.2.2. Homojen membranlar

Yoğun membranlar olarak da bilinen homojen membranlar gözenekleri olmayan bir filminden oluşur (Şekil 3.3). Bu membranlar boyunca taşınım yalnızca yayınma tarafından değil aynı zamanda önemli derecede membranda mevcut kimyasal türlerin çözünürlüğü tarafından yürütülür. Geçirgenliği belirleyen parametreler membranın kalınlığına, tipine ve kimyasal özelliğine bağlıdır (Pinto et al., 1999). Bir sıvı ya da polimer filminden oluşan homojen membrandan bir molekülün geçebilmesi için membranda çözünmesi gereklidir. Bu yüzden sıvı yığın faz ve membran arasında bir bileşiğin dağılım katsayısı taşınım süreci üzerinde önemli bir etkiye sahip değişkendir (Merbel et al., 1993).



Şekil 3.3. Homojen bir membranın şematik gösterimi (Merbel et al., 1993).

Homojen membranlar farklı malzemelerden yapılabilirler ve buna göre metalik, camsı, polimer ve sıvı membranlar olarak sınıflandırılır. Ayırma süreçleri açısından en önemli homojen membran grupları polimer ve sıvı membranlardır (Pinto et al., 1999).

Polimerik homojen membranlar bir polimer çözeltisinden çözücünün buharlaştırılmasıyla veya termoplastik polimerler durumunda ise füzyon, kalıplama ve soğutma ile katılaştırma süreçleri kullanılarak hazırlanabilir. Genelde kütle aktarımı amorf polimerlerde kristal olanlardan daha büyüktür ve bu nedenle mümkün olduğu kadar kristallikten kaçınılır. Bu tip membranlar için kullanılan malzemeler arasında iyi geçirgenliği nedeniyle sıklıkla silikon tercih edilir. Polimerik homojen membranlar gaz

ayırma süreçlerinde ve sıvı-sıvı özütleme için kurulan düzeneklerde kullanılır (Pinto et al., 1999).

Sıvı membranlar, emülsiyonlar ve destekli sıvı membranlar olmak üzere ikiye ayrılabilir. Emülsiyon membran durumunda içteki faz dıştaki faz ile karışabilmesine rağmen membranda oluşan faz her ikisi ile de karışmamalıdır. Emülsiyonu kararlı halde tutmak için genellikle yüzey aktif özelliklere sahip maddeler kullanılır. Bu yüzden bu tip membranlar yüzey aktif membranlar olarak da tanımlanırlar (Pinto et al., 1999).

3.2.3. İyon değişim membranları

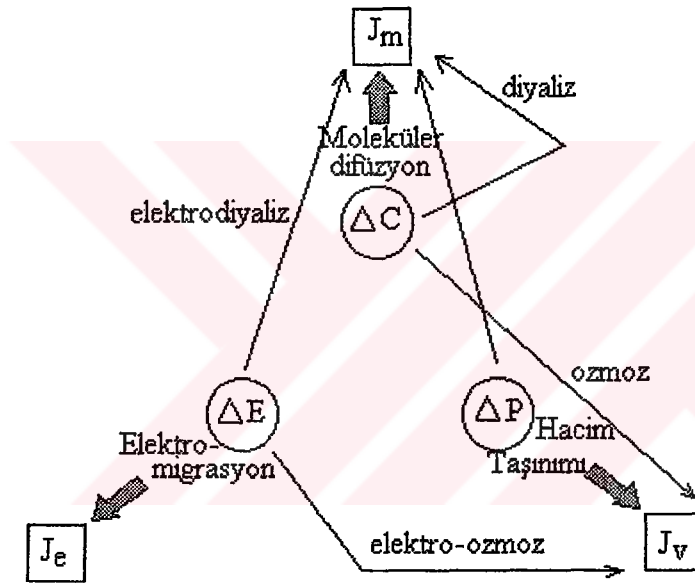
İyon değişim membranları sabit yüklü polimer bir maddeden yapılmıştır. Bu sabit yükün işaretine bağlı olarak anyonik ve katyonik olarak sınıflandırılırlar. Anyonik membranlarda, fosfonyum ve sulfonyum grupları da kullanılmalarına rağmen genellikle kuaterner amonyum iyonları kullanılır. Katyonik membranlarda fosforik, karboksilik ve arsenik grupları kullanılmasına rağmen en çok kullanılan gruplar sülfoniktir (Pinto et al., 1999).

Bu membranların seçiciliği sabit yük ile aynı işaretli iyonları itmesinden ve sabit yüke göre zıt yüklü iyonları geçirmesinden kaynaklanır. Taşınım mekanizması, membranın yapıldığı madde ile etkileşimi içerir, öyle ki bu durum çözelti-yayınma mekanizması olarak bilinir. Aynı zamanda çoğu iyonik membranda yapıdaki boşluk hacminin 0,5 ve 0,3 nm arasında olması nedeniyle bazı yazarlar bu tip membranları homojen membranlar olarak sınıflandırır (Pinto et al., 1999). İyon değişim membranları hakkında daha ayrıntılı bilgi Bölüm 4' te verilecektir.

3.3. Membranda Ayırma Mekanizması ve Membran Süreçleri

Membran esaslı süreçlerde ayırma işlemi ara-yüzey boyunca kimyasal türlerin taşınım hızlarındaki farklılıklar sonucunda gerçekleşir (Pinto et al., 1999). Bir ayırma sürecinde membranın fonksiyonu karışımdaki farklı bileşenler için onların taşınım özellikleri tarafından belirlenir. Membran boyunca bir bileşenin taşınım hızı ise membranda o bileşenin geçirgenliği ve yürütücü kuvvet tarafından saptanır (Strathman, 2001). Membranlarda ayırma mekanizması üç temel termodinamik yürütücü kuvvete göre sınıflandırılır: (i) derişim farkı, ΔC (mol/m³), (ii) elektriksel potansiyel farkı, ΔE

(V) ve (iii) basınç farkı, ΔP (bar) (Merbel et al., 1993). Dördüncü yürütücü kuvvet olan sıcaklık farkına kullanımda olan önemli bir ısıl membran süreci olmadığından değinilmemiştir. Bir yürütücü kuvvet uygulandığı zaman membran boyunca madde taşınımı gözlenir ve bu olay akı olarak bilinir. Yukarıda sayılan yürütücü kuvvetlerin neden olduğu üç temel akı (i) molar akı, J_m (mol/m²s), (ii) elektriksel akı, J_e (C/m²s veya A/m²) ve (iii) hacimsel akıdır, J_v (m³/m²s). Bu yürütücü kuvvetler, akılar ve birbirleriyle bağlantılarının basitleştirilmiş şematik bir gösterimi Şekil 3.4' te verilmiştir.



Şekil 3.4. Membran taşınımında yürütücü kuvvetler ve akılar (Merbel et al., 1993).

Yürütücü kuvvetler, karşılık gelen akıları içeren dıştaki üçgen tarafından çevrilmiş içteki üçgende gösterilmiştir. Kalın oklar yürütücü kuvvet uygulandığı zaman ortaya çıkan taşıma olayını, ince oklar ise gerçek membran ayırma sürecini gösterir. Şekil 3.4' ten anlaşıldığı gibi belirli bir akı bir yürütücü kuvvetten daha fazlası tarafından ortaya çıkabilir. Matematiksel olarak her akının tüm yürütücü kuvvetlerle orantılı olduğu Onsager ilişkisi ile ifade edilir:

$$J_i = \sum_j c_{ij} F_j \quad (3.1)$$

burada J , yukarıda adı geçen akılardan biri, F_j yürütücü kuvvetlerden biri ve c_{ij} sabiti ise kullanılan sistemin karakteristiğidir (Merbel et al., 1993). Bu eşitlik membran yapısından bağımsızdır ve dolayısıyla herhangi bir membrana uygulanabilir. Böylece Eşitlik 3.1 membran boyunca kütle aktarımını yalnızca yürütücü kuvvetlerin lineer bir fonksiyonu olarak değil de aynı zamanda farklı akılar arasındaki olası kinetik birlikteliği de ifade eder (Strathmann, 2001).

Membran ayırma süreçleri kullanılan yürütücü kuvvete göre derişim farkının, basınç farkının ve elektriksel potansiyel farkının neden olduğu süreçler olarak üç gruba ayrılabilir. Çizelge 3.1 membran ayırma süreçlerini ve uygulama alanlarını göstermektedir.

Çizelge 3.1. Membran ayırma süreçleri ve uygulamaları (Merbel et al., 1993)

Ayırma Süreci	Yürütücü Kuvvet	Ayırma Mekanizması	Uygulama	Membran Yapısı
Diyaliz	Derişim farkı	Yayınma hızındaki fark	Yüksek ve düşük molekül kütleli bileşenlerin birbirinden ayrılması	Simetrik, Gözenekli/gözeneksiz
Ozmoz	Derişim farkı	Yayınma hızındaki fark	Suyun tuzunun giderilmesi	Simetrik, Gözenekli/
Ters ozmoz	Basınç farkı (1-10 MPa)	Çözünürlük ve yayınma hızındaki fark	Çözeltilerden düşük molekül kütleli bileşenlerin ayrılması	Asimetrik, gözeneksiz (0,1-1 nm)
Ultrafiltrasyon	Basınç farkı (1-10 MPa)	Membrandan geçiş farkı (eleme)	Yüksek ve düşük molekül kütleli bileşenlerin birbirinden ayrılması	Asimetrik, gözenekli (1-100 nm)
Mikrofiltrasyon	Basınç farkı (1-10 MPa)	Eleme	Bakteri filtrasyonu	Simetrik, gözenekli (100-1000 nm)
Elektrodiyaliz	Elektriksel potansiyel farkı	Seçici iyon taşınımı	Suyun tuzunun giderilmesi	Simetrik, iyonik
Elektro-ozmoz	Elektriksel potansiyel farkı	Yayınma hızındaki fark	Toprağın kurutulması	Simetrik, iyonik
Gaz ayırma	Basınç farkı	Çözünürlük ve yayınma hızındaki fark	Gaz karışımlarının ayrılması	Asimetrik, gözeneksiz
Pervaporasyon	Basınç farkı	Çözünürlük ve yayınma hızındaki fark	Sıvı karışımlarının ayrılması	Asimetrik, gözeneksiz

3.3.1. Derişim farkının yürütücü kuvvet olduğu membran süreçleri

IUPAC derişim farkının neden olduğu tüm membran süreçleri için diyaliz teriminin kullanılmasını tavsiye eder (Pinto et al.,1999). Gözenekli membranlar kullanılarak yapılan diyaliz, prensipleri 19. Yüzyılın başlarına kadar dayanan en eski membran ayırma sürecidir (Merbel et al., 1993). Mikro-gözenekli filmler boyunca akış Fick yasası ile ifade edilir fakat burada kıvrıntılılık (tortuosity) olarak adlandırılan türlerin geçişine membranın direncini de eşitliğe dahil etmek gereklidir:

$$J_m = -\frac{D}{\tau} \frac{dc}{dx} \quad (3.2)$$

burada J_m , molar akı, birim zaman başına membran boyunca taşınan çözünmüş türlerin sayısı ($\text{mol/m}^2\text{s}$), D çözünenin yayınlık katsayısı (m^2/s), dc/dx membran boyunca derişim farkı (mol/m^4) ve τ , membranın kıvrıntılılık değeridir ve tüm membran etkilerini içine alan bu sabit normalde 2 ve 6 arasındadır. Bu eşitlik 3.1' in yalnızca derişim farkının neden olduğu bir akışı ifade eden özel bir durumudur. Yayınlık katsayısı olan D Stokes-Einstein ilişkisi ile ifade edilebilir:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (3.3)$$

burada k Boltzman sabiti (J/K), T mutlak sıcaklık (K), η ortamın vizkozitesi (kg/m s) ve r yayınlık türlerin molekül çapıdır (m). İki çözünenin ayrılması yalnızca moleküler boyut farkından ortaya çıkan akılardaki farklılık sonucu gerçekleşir. Bu yüzden, diyaliz esas olarak yüksek molekül kütleli çözünenden düşük olanı ayırmak için kullanılır (Merbel et al., 1993). Bu süreçte kolloidler gibi çok büyük moleküller veya küçük tanecik yığınları inorganik iyonlar gibi küçük moleküllerden ayrılır. Ayırma, membranda farklı materyallerin tutulması ve hareketleri sonucunda oluşur. Bileşenler bir derişim farkının etkisi altında yayılır (Scott, 1996).

Diyaliz için membran materyali olarak en sık kullanılan malzeme farklı biçimlerde kolaylıkla üretilebilen, pekçok organik maddeye karşı dirençli ve pH 2-8 aralığında kullanılabilen rejenere edilmiş selüloz ve selüloz asetat gibi simetrik hidrofilik polimerlerdir. Ancak bu malzemeler kimyasal ve ısı olarak çok kararlı

değildir ve bakteriyolojik bozunmaya meyillidir. Membran kalınlıkları ise genellikle 10-200 μm aralığındadır (Merbel et al., 1993).

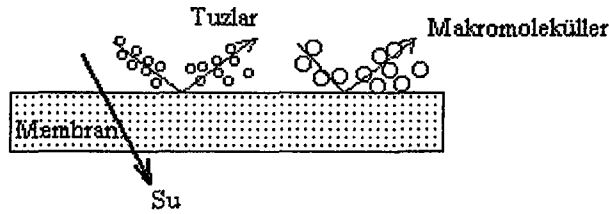
Diyalizin en önemli uygulama alanı yapay böbrek ve plazma saflaştırılmasında tıp alanındaki kullanımıdır. Endüstrideki uygulaması ise viskoz rayon üretimi sırasında oluşan hemiselüloz çözeltilerinden kostiğin geri kazanılmasıdır. Diyaliz ayrıca biradan alkolün uzaklaştırılması için de kullanılır (Scott, 1996).

3.3.2. Basınç farkının yürütücü kuvvet olduğu membran süreçleri

Basınç uygulanması aracılığıyla taşınımın gerçekleştiği membran süreçleri mikrofiltasyon, ultrafiltasyon ve ters ozmoz olmak üzere üçe ayrılır. Bunların farklılığı membran tarafından alıkonan çözünenlerin boyutuna bağlıdır. 0,1-1 nm arasında ters ozmoz, 1-10² nm arasında ultrafiltasyon , 10²-10⁴ nm arasında çözünen boyutları için mikrofiltasyon kullanılır (Pinto et al.,1999).

3.3.2.1. Ters ozmoz (hiperfiltasyon)

Ters ozmoz basınç uygulaması ile normal ozmotik akışın tersine çevrilmesini esas alır. Bir seyreltik çözelti ve diğer derişik çözelti yarı geçirgen membran tarafından ayrıldığı zaman suyun normal akışı seyreltik çözeltilerden derişik olana doğrudur. Eğer derişik çözelti tarafına ozmotik basınçtan daha büyük bir basınç uygulanır ise su derişikten seyreltiğe doğru geçer (Pinto et al., 1999). Ters ozmoz membranları çözeltilerden hem organik hem de inorganik tüm çözünen türlerini ayırabilir (Şekil 3.5.).



Şekil 3.5. Ters ozmoz ile ayırma (Scott, 1996).

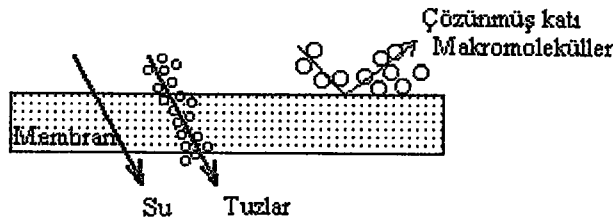
Türleri ayırma mekanizması onların boyutu, şekli, iyonik yükü ve membran ile etkileşimleri ile ilgili süreçleri esas alır. Bu mekanizma çözücü özütlemesine benzer termodinamik kontrollü ayırma olarak düşünülebilir. Çözelti-yayınma modeli olarak

bilinen bu işlem prensibi, çözücü ve çözünenin çözündüğü ve yayındığı membranın serbest amorf polimer olan yüzey tabakasında gerçekleşir. Membrandan geçenler ve membran polimeri arasındaki sürtünmeyi yenmek için, yayınma sırasında 30-100 bar aralığında işlem basınçları gereklidir. Ters ozmoz için kullanılan membranlar 50-150 μm kalınlığında gözenekli alt tabaka ile desteklenmiş 1 μm ' den daha küçük kalınlıkta yoğun üst tabakaya sahip asimetrik ya da bileşik membranlardır. Bu tip membranlar aromatik polyamidden selüloz triasetat gibi selüloz esterlerinin faz dönüşümü ile elde edilirler (Scott, 1996).

Ters ozmoz, sodalı su ve deniz suyunun tuzunun giderilmesi, çeşitli endüstrilerde saf su üretimi, gıda ürünleri, ilaç, çözeltiler ve kimyasal akımların deriştirilmesi, atık su arıtımı, nitrat uzaklaştırılması ve yumuşatma gibi tuz giderme yöntemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Scott, 1996; Crolı, 1992).

3.3.2.2. Ultrafiltrasyon

Membran ultrafiltrasyonu, ters ozmozda olduğu gibi basıncın yürütücü kuvvet olduğu bir süreçtir. Gözenekli membran sıvı çözelti veya karışımındaki bazı bileşenler için geçirgen özellik gösterirken diğerlerini geçirmez. Ancak ters ozmozdan farklı olarak ozmotik basınç tarafından engellenemez ve 5-100 psi gibi düşük basınç farklarından etkilenebilir. Membran ultrafiltrasyonunda etkin ayırma mekanizması gözenekler boyunca seçici elemedir (Şekil 3.6). Belirli bir madde için membranın itme özelliği, işlem koşulları yanında maddenin moleküler şekli, boyutu ve esnekliğiyle ilgilidir (Weber, 1972).



Şekil 3.6. Ultrafiltrasyonla ayırma (Scott, 1996).

Prensip olarak çözünenin akısına hem derişim hem de basınç farkı neden olur. Bununla birlikte çoğu ultrafiltrasyon sürecinde yayınma akısı hacim taşınımının neden olduğu akı yanında ihmal edilebilir. Eğer gözenekler boyunca çözücü akışı laminar kabul edilirse, hidrodinamik teoriye göre gözenekler boyunca akı uygulanan basınç farkı ile orantılıdır. Buna göre aşağıdaki eşitlik yazılabilir:

$$J_v = \frac{\epsilon R^2}{8\eta} \frac{dP}{dx} \quad (3.4)$$

burada J_v membran boyunca hacimsel akı (m^3/m^2s), ϵ membran boşluk kesri, R gözenek çapı (m), η çözücü vizkozitesi (kg/ms) ve dP/dx membran boyunca basınç değişimidir(bar/m). Eşitlik 3.1' in diğer bir gösterim şekli olan bu eşitliğe göre akı uygulanan basınç farkının lineer bir fonksiyonudur. Beklendiği gibi yüksek bir akı elde etmek için büyük membran alanı, büyük gözenek çapı, yüksek boşluk kesri ve düşük vizkozite gereklidir. Çözelti filtre edilirken membrandan geçemeyen bir çözünen varsa bir sorun ortaya çıkar. Bu durumda membran yüzeyinde çözünenin birikimi ile oluşan jel tabakası kütle aktarımına ek bir direnç oluşturur. Derişim polarizasyon tabakası olarak adlandırılan bu olay membran yüzeyinde alıkonmuş olan çözünen maddenin sürekli uzaklaştırılması ya da tabaka oluşumunun önlenmesi ile azaltılabilir. Bu durum daha düşük basıncın uygulanması, karıştırma ve çapraz akış filtrasyonu ile engellenebilir. Bir diğer yöntem de sıcaklığın artırılarak birikintilerin tekrar yığın faza dönmesini sağlamaktır (Merbel et al., 1993).

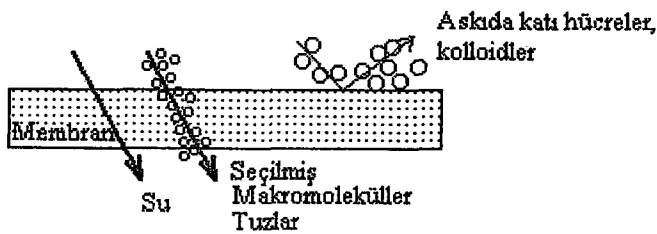
Ekonomik ayırmayı sağlamak için ultrafiltrasyon membranı dar bir molekül ağırlığı kesimine ve düşük basınç farklarında yüksek çözücü akısına sahip olmalıdır (Weber, 1972). Ultrafiltrasyonda 10 barın üstündeki yüksek basınçlarda özellikle mükemmel kimyasal ve ısı kararlılıkları nedeniyle polivinilklorür ve politetrafloroetilenden yapılmış hidrofilik polimer asimetrik membranlar kullanılır. Bununla birlikte bu tip membranlar proteinleri adsorplamaya eğilimlidir ve böylece belirgin bir derişim polarizasyonuna neden olurlar. Bu yüzden selüloz ve selüloz asetat gibi hidrofilik polimerlerin kullanımı artmaktadır. Bu maddeler düşük adsorpsiyon özelliği gösterir, fakat basıncın etkisi altında zamanla akının azalması nedeniyle istenmezler. Ultrafiltrasyon için en yaygın kullanılan membran materyali 125 °C' a

kadar olan çalışma sıcaklıklarında ve 1-13 pH aralığında kullanılabilen polisülfondur (Merbel et al.,1993).

Bu yöntem bakteri, virüs, nişasta, zatk, protein, kil ve boya pigmentleri gibi çok yüksek olmayan derişimdeki düşük ozmotik basınca sahip ve molekül ağırlığı 500' ün üzerinde olan çözünenlerin ayırımı için uygundur (Weber, 1972). Ultrafiltrasyon, kimyasal ve nükleer endüstride atık su ve akımların arıtılmasında, elektrokaplama banyosundan geri kazanım işlemlerinde, kağıt ve kağıt hamuru endüstrisinde, meyve suyu ve şarapların süzülerek saflaştırılmasında ve sütün steril filtrasyonu için gıda ve süt endüstrisinde, antibiyotik üretiminde, kan ve plazmanın arıtılması için biyoloji ve ilaç endüstrilerinde kullanılmaktadır(Scott, 1996).

3.3.2.3. Mikrofiltrasyon

Mikrofiltrasyon daha büyük boyutlu taneciklerin ayrılması için kullanılır. Ayırma için kullanılan membran genellikle tekdüze gözenek boyutunda ve yaklaşık %80 gibi yüksek gözenek yoğunluğuna sahip ince polimer filmten yapılmıştır (Şekil 3.7). Mikrofiltrasyonda, membran yüzeyi ve çözelti arasındaki etkileşimlerle ayırma gerçekleşmesine rağmen taneciklerin ortamdan ayrılması eleme olarak karakterize edilir. Ancak mekanik filtrelerde görülen partikül parçalarının filtrasyon ortamından kaçabilmesi gibi olumsuzluklar membran filtrasyonunda görülmez. Gözeneklerin membranın toplam hacminin %80' ini oluşturması nedeniyle hidrodinamik direnci düşüktür ve bu yüzden akış hızları yüksektir (Scott, 1996).



Şekil 3.7. Mikrofiltrasyon membranları ile ayırma (Scott, 1996).

Mikrofiltrasyon işlemi, kimyasal, biyolojik, ilaç ve gıda endüstrileri ile sıvı ve gaz akımlardan taneciklerin uzaklaştırılmasında, ısıya duyarlı çözeltilerin steril filtrasyonu ve temizlenmesinde, elektronik endüstrisindeki saf su üretiminde, kimya

endüstrisindeki süreçlerde çözücülerin geri kazanımında, gaz filtrasyonu ve ürün saflaştırılmasında ve atık su arıtımında kullanılmaktadır (Scott, 1996).

3.3.3. Elektrik potansiyel farkının yürütücü kuvvet olduğu süreçler

Elektrik potansiyel farkının uygulanmasını esas alan, en yaygın olarak kullanılan süreç elektrodializdir. Sistem bir anot ve katot arasında sıralanmış anyon ve katyon değişim membran serilerinden oluşur. Elektrodializ hem yüksüz hem de yüklü membranlar kullanılarak yapılabilir. Yüksüz membranlar kullanılarak gerçekleştirilecek bir elektrodializin klasik diyaliz yöntemi ile olan farkı derişim farkından çok daha büyük bir kuvvet uygulanmasıdır ve böylece daha büyük akışlar elde edilir. Yüklü membranların kullanılması durumunda ise membrana göre aynı yüke sahip türlerin alıkonması nedeniyle seçici ayırım sağlanmıştır. Yük akışı yayınma ve elektriksel göç ile akışın birleşimi olan Nernst-Planck eşitliği ile ifade edilir (Pinto et al., 1999).

Bir membran boyunca moleküler ya da iyonik türlerin akışı J_i (mol/cm²s) derişim, kuvvet ve orantı sabitinden oluşan üç terimden oluşur (Lakshminarayanaiah, 1965). Yayınma akısına $J_{i(d)}$, kimyasal potansiyel farkı ($-d\mu_i/dx$) ile gösterilen kuvvet neden olur.

$$J_{i(d)} = \frac{D_i}{RT} C_i \left(-\frac{d\mu_i}{dx} \right) = -D_i C_i \left(\frac{d \ln a_i}{dx} \right) \quad (3.5)$$

Burada D_i yayınlılık katsayısı, R ideal gaz sabiti ve T mutlak sıcaklıktır. Eşitlik 3.5' te a_i yerine $a_i = C_i \gamma_i$ yazılırsa ifade aşağıdaki gibi düzenlenebilir.

$$J_{i(d)} = -D_i C_i \left(\frac{d \ln C_i}{dx} + \frac{d \ln \gamma_i}{dx} \right) \quad (3.6)$$

$$J_{i(d)} = -D_i \left(\frac{dC_i}{dx} + \frac{C_i d \ln \gamma_i}{dx} \right) \quad (3.7)$$

İdeal durumda γ_i aktivite katsayısı sabit olduğu için akı eşitliği Fick' in yayınma yasasına indirgenir.

$$J_{i(d)} = -D_i \frac{dC_i}{dx} \quad (3.8)$$

Yayınma diğer bir yürütücü kuvvet olan bir elektrik alanı (yayınma potansiyeli) yaratır. Böylece bir elektrik alanının $(-d\psi/dx)$ neden olduğu akı aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$J_{i(e)} = -u_i z_i C_i \frac{d\psi}{dx} \quad (3.9)$$

Burada u_i elektrokimyasal mobilité ve z_i iyonun değeriğidir. Mobilitéyi yayınma katsayısına (ideal çözelti) bağlayan Nernst-Einstein eşitliğı,

$$u_i = D_i \frac{F}{RT} \quad (3.10)$$

şeklinde kabul edildiğinde membran sistemlerine uygulanabilir ve Eşitlik 3.9' da yerine yazıldığında Eşitlik 3.11 elde edilir.

$$J_{i(e)} = -D_i \frac{F}{RT} z_i C_i \frac{d\psi}{dx} \quad (3.11)$$

Böylece ideal bir sistem için toplam akı aşağıdaki eşitlikle verilebilir.

$$J_i = J_{i(d)} + J_{i(e)} = -D_i \left(\frac{dC_i}{dx} + z_i C_i \frac{F}{RT} \frac{d\psi}{dx} \right) \quad (3.12)$$

Eşitlik 3.12 aktivite katsayısı terimi de dikkate alındığında aşağıdaki şekilde düzenlenebilir.

$$J_i = -D_i \left(\frac{dC_i}{dx} + z_i C_i \frac{F}{RT} \frac{d\psi}{dx} + C_i \frac{d \ln \gamma_i}{dx} \right) \quad (3.13)$$

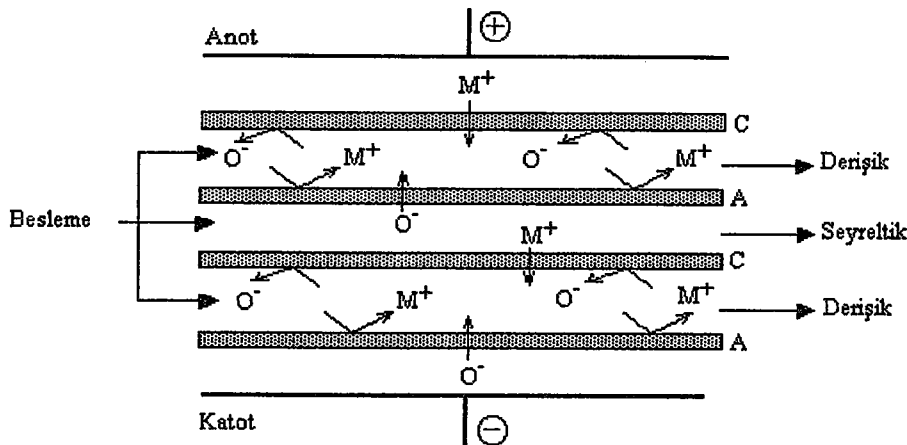
Bir elektrodializ sürecinde membran ve sınır katmanında göç bileşeni yayınma teriminden oldukça büyüktür, fakat hücreden geçen akımın çok düşük olması halinde bu durum geçerli olmayabilir (Norton and Buehler, 1994).

4. ELEKTRODİYALİZ

Bir elektrik alanının etkisi altında seçici geçirgenliğe sahip membranlar boyunca iyonların aktarıldığı bir elektrokimyasal ayırma süreci olan elektrodializ (Perrez-Herranz et al., 2000), diyaliz ve elektrolizin bileşiminden oluşan bir süreçtir. Bu iki sürecin birlikte kullanımı ilk kez 1890 yılında Maigrot ve Sabates tarafından şeker çözeltisinin demineralizasyonunda gerçekleştirilmiştir. Elektrodializ hakkında bilimsel bir dergide yayımlanan ilk makale ise 1903 yılında Morse ve Pierce tarafından yapılmıştır (Shaposhnik and Kesore, 1997). Günümüze kadar pek çok bilim adamı tarafından yapılan çalışmalarla elektrodializ yönteminde önemli ilerlemeler kaydedilmiş ve iyon değişim membranlarındaki yenilikler sayesinde bugünün en önemli süreçleri arasında yerini almıştır. Elektrodializ dünya çapında işlem gören sistemlerde kullanılan iyi gelişmiş bir teknolojidir ve geniş olarak saflaştırmada, ayırmada, kimyasal, petrokimyasal ve metalürjik süreçlerden değerli bileşenlerin geri kazanımında kullanılır (Mishra and Battacharya, 1984; Shah and Scamehorn, 1987; Rockstraw and Scamehorn, 1997).

4.1. Elektrodializ Sürecinin Prensipleri

Elektrodializ hücresi anot ve katot arasında sıralı olarak yerleştirilmiş anyon ve katyon değişim membran serilerini içerir. Şekil 4.1 genel bir elektrodializ hücresindeki ayırma işlemini göstermektedir (Scott, 1996).



Şekil 4.1. Elektrodializ hücresinde ayırma işlemi (C: katyon değişim membranı, A: anyon değişim membranı).

Eğer sulu tuz çözeltisi gibi iyonik bir çözelti bu hücrelere pompalandığı ve anot ve katot arasında elektriksel bir potansiyel farkı kurulduğu zaman, pozitif yüklü katyonlar katoda doğru negatif yüklü anyonlar ise anoda doğru hareket eder. Katyonlar negatif yüklü katyon değişim membranından geçerken pozitif yüklü anyon değişim membranı tarafından tutulurlar. Benzer şekilde negatif yüklü anyonlar anyon değişim membranından geçerken katyon değişim membranı tarafından tutulurlar. Sonuç olarak bazı bölmelerde iyon derişimi artarken diğer bölmelerde zamanla tükenir. Genel olarak iyon derişiminin azaldığı bölmelere seyreltik, diğerlerine derişik adı verilir (Strathmann, 1994). Elektrodializ hücresi için en ciddi tasarım problemi bu bölmeler içerisinde uniform bir akış dağılımının sağlanması ve içindeki kaçakların önlenmesidir. Özellikle derişik çözelti bulunan bölmeden seyreltik çözelti bölmesine kaçakların olması çok önemli bir sorundur (Strathmann, 1986).

4.2. Elektrodializ Hücresi

Bir elektrodializ hücresi genellikle plaka ve çerçeve tasarımına sahiptir. Hücrenin dış tarafında elektrik akımının uygulandığı iki elektrot vardır. İç tarafta elektrotlar arasına iyon değişim membranları yerleştirilmiştir. Membran tabakaları arasındaki uzaklık olabildiğince küçük olmalıdır. Endüstride bulunan elektrodializ hücrelerindeki membran mesafeleri 0,5 ile 2 mm arasında değişmektedir (Koparal, 1996). Membran tabakalarını ayırmak, bölmeler oluşturmak ve türbülensi ilerletmek için ayırıcılar kullanılır. Pek çok hücre tasarımında hem membranı desteklemek hem de besleme çözeltisinin akış dağılımını kontrol etmek için membran tabakaları arasına bazı tip dağıtıcılar yerleştirilir (Kraaijeveld et al., 1995).

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

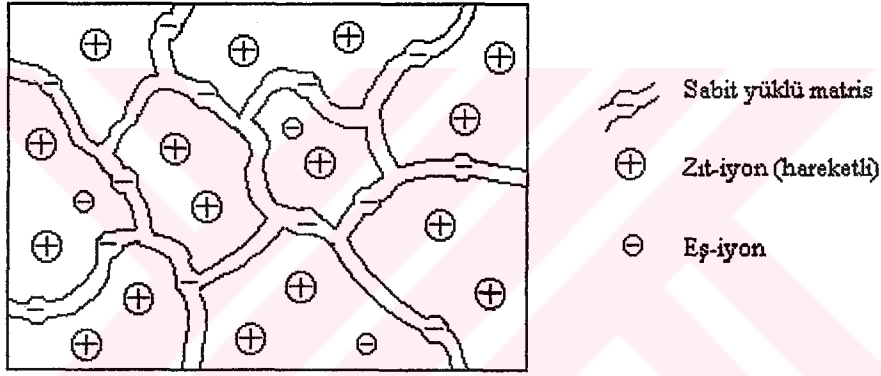
4.2.1. İyon değişim membranları

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

4.2.1.1. İyon değişim membranlarının yapısı ve ayırma mekanizması

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

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



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

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

potansiyel farkı Donnan potansiyeli olarak bilinir Donnan itme dengesi ve böylece membranın seçiciliği sabit yüklerin derişimine, eş-iyonların değerliğine, karşı-iyonların değerliğine ve elektrolit çözeltisinin derişimine bağlıdır (Strathmann, 1994).

İyon değişim membranlarının seçiciliği ve elektriksel özellikleri esas olarak polimer matrisinde sabit iyonik yüklerin türü ve derişimi tarafından belirlenir. Bu farklı anyonik ve katyonik gruplar Çizelge 4.1’ de verilmiştir. Sülfonik asit ve karboksilli asit katyon değişim membranı hazırlamak için en yaygın kullanılan gruplardır. Sülfonik asit grupları kuvvetli asit özellik gösterirler ve hemen hemen tüm pH aralığında tamamen ayrışır. Karboksilli asit grupları ise zayıf asitlerdir ve $\text{pH} < 3$ değerlerinde ayrışmazlar. Anyon değişim membranları hazırlamak için çoğunlukla kullanılan gruplar, geniş bir pH aralığında ayrışmaları nedeniyle quaterner amonyum gruplarıdır ve kuvvetli bazik özellik gösterirler. Daha az kuvvetli bazik gruplar olarak tersiyer, sekonder ve primer aminler ile fosfonyum ve sülfonyum grupları kullanılır (Scott, 1994).

Çizelge 4.1. Katyon ve anyon değişim membranlarında kullanılan iyon değişim grupları (Scott, 1994)

Katyon Değişim Membranları			Anyon Değişim Membranları		
İşlevsel grup	Yapı	Özellikler	İşlevsel grup	Yapı	Özellikler
Sülfonik asit	$\begin{array}{c} \text{O}^- \\ \\ -\text{S}-\text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}$	kuvvetli asit	Quaterner amin	$\begin{array}{c} \text{R}^+ \\ \\ -\text{N}-\text{R} \\ \\ \text{R} \end{array}$	kuvvetli bazik
Karboksilli asit	$\begin{array}{c} \text{O}^- \\ \\ -\text{C} \\ \\ \text{O} \end{array}$	zayıf asit	Tersiyer amin	$\begin{array}{c} \text{H}^+ \\ \\ -\text{N}-\text{R} \\ \\ \text{R} \end{array}$	zayıf bazik
Fosfonik asit	$\begin{array}{c} \text{O}^{2-} \\ \\ -\text{P}-\text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}$	kuvvetli asit	Sekonder amin	$\begin{array}{c} \text{H}^+ \\ \\ -\text{N}-\text{R} \\ \\ \text{H} \end{array}$	zayıf bazik
Fosfinik asit	$\begin{array}{c} \text{O}^- \\ \\ -\text{P}-\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	zayıf asit	Primer amin	$\begin{array}{c} \text{H}^+ \\ \\ -\text{N}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	zayıf bazik
Arsenik asit	$\begin{array}{c} \text{O}^{2-} \\ \\ -\text{As}-\text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}$	zayıf asit	Quaterner fosfonyum	$\begin{array}{c} \text{R}^+ \\ \\ -\text{P}-\text{R} \\ \\ \text{R} \end{array}$	zayıf bazik
			Tersiyer sülfonyum	$\begin{array}{c} \text{R}^+ \\ \\ -\text{S} \\ \\ \text{R} \end{array}$	zayıf bazik

4.2.1.2. İyon değişim membranlarının özellikleri

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

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

- Düşük elektriksel direnç: Elektrik potansiyel farkının yürütücü kuvveti altında membrandaki IR kayıplarını ve böylece sistemin güç gereksinimini azaltmak için mümkün olduğunca düşük olmalıdır.
- Yüksek seçici geçirgenlik: Karşı-iyonlar için çok iyi geçirim sağlarken, eş-iyonlar, iyonlaşmamış moleküller ve çözücüler için geçirgen olmamalıdır.
- İyi mekaniksel ve şekil kararlılığı: Membran seyreltikten derişik iyonik çözeltilere geçişte elektrolit çözücüsü ile yüksek derecede şişme ve ozmotik etkiler nedeniyle büzüşmeye karşı mekaniksel olarak dayanıklı olmalıdır. Ancak membranda meydana gelebilecek kırıma veya gerilmeleri önlemek için membranı sürekli nemli tutmak önemlidir.
- Yüksek kimyasal kararlılık: Membranın kararlılığı sürecin başarısı için en önemlisidir. Yüksek maliyetleri nedeniyle membran materyalleri birkaç yıl süreyle işlem görmeyi gerektirir. İyon değişim membranları yükseltgeyici ajanların varlığında geniş bir pH aralığında ve geniş sıcaklık aralıklarında iyi kimyasal kararlılık sergilemelidir.
- İyi işlem karakteristikleri: Değişen sıcaklık, yüksek akım yoğunluğu ve pH koşulları altında işlem yapabilmelidir.

Bununla beraber iyon değişim membranlarının özelliklerini optimize etmek güçtür, çünkü farklı özellikleri belirleyen bu parametreler çoğunlukla zıt etkilere

sahiptir. Örneğin çapraz bağların yüksek derecede olması membranın mekaniksel dayanıklılığını geliştirirken aynı zamanda elektriksel direncini de artırır. Membran matrisindeki sabit iyonik yüklerin yüksek yoğunlukta olması elektriksel direnci düşürdüğünden istenen bir özelliktir fakat zayıf mekaniksel kararlılığa, seçiciliğin azalmasına ve aşırı su taşınımına yol açar. Eğer membran yüksek sıcaklıkta kullanılacaksa iyi bir ısıl kararlılığa da sahip olması istenir. Ayrıca deniz suyundan sofra tuzu üretiminde olduğu gibi kullanıldığı sürece göre membranların aynı yükü taşıyan iyonlar arasında seçici olması da gerekebilir (Scott, 1994)

4.2.2. Elektrotlar ve özellikleri

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

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

Bir hücre içindeki her iki elektrot yeterli mekanik dayanıklılığa, erozyona karşı dirence ve elektrolit, tepkimeye girenler ve ürünler tarafından oluşabilecek fiziksel etkilere dayanabilme özelliklerine sahip olmalıdır. İnert elektrotlar durumunda kimyasal etkilere karşı direnç önemlidir ve korozyon, istenilmeyen oksit, hidrür veya istenilmeyen organik filmlerden hem işlem koşulları altında hem de pasif durumlarda kaçınılmalıdır. Elektrotların fiziksel şekli yoğunlukla çok önemlidir. Önceden tasarımı

yapılmış bir hücrenin denetimi, bakımı sırasında uygun elektriksel bağlantıları gerçekleştirebilmek için bu elektrotların hücreyle kolaylıkla uyum sağlayabilmesi istenir. Bir elektrodun yüzey koşulları ve şekli, gaz veya katılar gibi ürün ayırımındaki gereksinime göre dikkate alınmalıdır. Sonuç olarak, elektrot maliyeti düşük olmalı ve mümkün olduğu kadar uzun süre verimli bir şekilde kullanılabilmelidir (Walsh, 1993). Yaygın olarak kullanılan elektrot malzemeleri Çizelge 4.2’ de gösterilmiştir.

Çizelge 4.2. En çok kullanılan elektrot malzemeleri (Walsh and Pletcher, 1993)

KATOTLAR	ANOTLAR
Hg, Pb, Ni	Pt, Pt/Ti, Ir/Ti, Pt-Ir/Ti (Pt/Nb, Pt/Ta)
Grafit ve çoğu zaman organikler ve polimerlerle, porozite, yoğunluk, korozyon direnci, nemliliği iyileştirmek için belli sıcaklıklarda işlem görmüş karbonun diğer şekilleri	Grafit veya karbonun diğer şekilleri (işlenmiş) Asit – sülfat ortamında Pb Ti, Nb veya C üzerinde PbO_2
Çelikler	Alkali ortamda Ni
Paslanmaz çelikler	
Çelik üzerinde düşük H_2 aşırı gerilim materyalleri kaplaması Örnek: Ni, Ni/Al, Ni/Zn	Boyutsal olarak kararlı anotlar Örnek: Ti üzerinde Cl_2 için Ru – Ti oksit karışımı veya Ti üzerinde O_2 için IrO_2
Ni-Mo-Fe veya Ni-Mo-Cr alaşımları	Fe_3O_4
TiO_x	İletken seramikle Ti_4O_7

Metal elektrotların genel bir üstünlüğü sahip oldukları yüksek iletkenlikleridir. Elektrotların yüzeyleri, elektrokimyasal birikim veya karbon elektrotlarda uygulandığı gibi kimyasal işlemlerle iyileştirilebilir. Metal elektrot kullanımının diğer bir yararı ise elektrot malzemesinin yapımının ve yüzeyinin temizlenmesinin kolaylığıdır (Brett and Brett, 1993).

Elektrodiyaliz işleminde yaygın olarak kullanılan elektrotlardan karbon çeşitli biçimlerde bulunur. Elektrokimyasal tepkimeler normal olarak karbondaki metal elektrotlara göre yavaştır. Elektron aktarım kinetiği, yapı ve yüzey hazırlanmasına bağlıdır. Karbon yüksek yüzey aktivitesine sahip olması nedeniyle organik bileşiklerle zehirlenmeye karşı hassastır. Hidrojen, hidroksil ve karboksil ile yapılan bağlar ve bazen kinonlar karbon yüzeyinde oluşabilir. Bu grupların varlığı, bu elektrotların davranışlarının pH değerine karşı çok duyarlı olduğunu belirtir. Fonksiyonel grupların varlığı, elektrot yüzeyini, yeni elektrot özellikleri elde etmek amacıyla iyileştirmek için kullanılmıştır.

Elektrot olarak karbonun çeşitli tipleri kullanılır. Bunlar camsı karbon, karbon lifleri, siyah karbon, grafitin çeşitli türleri ve karbon macundur (inert yapı içerisinde birleşiktir ve grafit parçacıkları içerir). Bunlardan en çok kullanılan izotropik olan camsı karbondur. Bununla beraber sertlik ve kırılabilirliğinden dolayı elektrot yapımı oldukça güçtür. Karbon lifleri saç teli kalınlığına benzer (2–20 μm) bir çapa sahiptir. Yapımı genelde hem poliakrilonitril (PAN) den hem de ziftten sağlanır. Mikro elektrot olarak kullanılmasının dışında yüksek elektroliz veriminin gerekli olduğu gözenekli elektrotlarda kullanılır (Brett and Brett, 1993). Ayrıca karbon kumaş, karbon keçe ve ağ şekilli camsı karbon gibi üç boyutlu elektrotlar da karbon elektrotların farklı biçimleridir. Bu elektrotlar, birim elektrot hacmi başına yüksek alana ve yüksek kütle aktarım karakteristiklerine sahip olduğundan elektrokimyasal süreçlerde kullanımı giderek artmaktadır (Walsh, 1993).

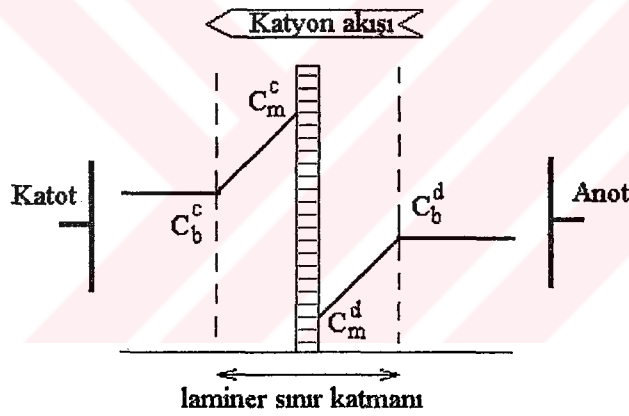
Metal elektrotlar yapımında kullanılan çelik, benzer malzemelere nazaran çok ucuz olduğundan önemli bir elektrot malzemesidir. Esas itibarıyla bir demir-karbon alaşımı olup, işlenebilir bir hale dökülebilir. Muhtelif cinsten çelikler, 25 veya daha fazla sayıda elementin bir bileşimi olabilirler ki fiziksel özellikleri de buna bağlı olarak değişir. Paslanmaz çelikler, demir–krom–nikel alaşımlarıdır ve % 16–28 krom ve % 6–20 nikel ihtiva ederler. Paslanmaz çeliklerde, yerine göre mangan nikelin kısmen veya tamamen yerine geçebilir. Mangan ilavesiyle krom–nikel paslanmaz çeliklerinin sıcakta işleme kabiliyetleri artar (Ün, 1968).

4.3. Sınır Akım Yoğunluğu ve Derişim Polarizasyonu

Sınır akım yoğunluğu daha yüksek elektriksel direnç, daha düşük akım verimi ya da membranın kirlenmesi gibi işlemsel sorunların sonucunda ortaya çıkan etkiler olmaksızın verilen bir membran alanından geçebilen en yüksek akımdır. Sınır akım yoğunluğu, bir elektrodializ sürecinde katyon değişim membranının yüzeyindeki sınır katmanında katyonların derişim profilini gösteren Şekil 4.3’ te verildiği gibi derişim polarizasyon etkileri ve seyreltik akımdaki iyon derişimi tarafından belirlenir (Strathman, 1994). Bir elektrodializ işlemi sırasında membranın seçici geçirgenliği

nedeniyle membran yüzeyinde çözünenlerin birikimi ya da tükenmesi gerçekleşebilir. Böylece membran yakını ve çözelti arasında bir derişim farkı kurulur. Bu olay polarizasyon olarak bilinir. Polarizasyondaki artış genellikle membrandan daha kolay geçebilen bileşenin akısının azalması şeklinde sürecin ayırma verimini azaltır (Scott, 1994).

Bir iyon değişim membran serisi boyunca katot ve anoda iyonların taşınımı, seyreltik hücre tarafına bakını membran yüzeyindeki laminar sınır katmanında karşı iyonların derişiminin azalmasına ve derişik taraftaki membran yüzeyinde ise karşı iyon derişiminin artmasına yol açar. Derişik bölmedeki derişimin artmasının neden olduğu derişim polarizasyonunun etkisi çok önemli değildir. Karşı iyonların derişimini azalması doğrudan sınır akım yoğunluğunu etkiler ve sınır katmanındaki çözeltinin elektriksel direncini artırır (Strathmann, 1994).



Şekil 4.3. Elektrodializ sırasında katyon değişim membranının her iki yüzeyinde laminar sınır katmanındaki katyonların derişim profillerinin şematik gösterimi (C, iyon derişimi, b ve m alt indisleri yığın çözeltiyi, c ve d üst indisleri ise derişik ve seyreltik akımı ifade eder).

Polarizasyonun etkileri hücre gerilimi ve diğer türlerin taşınımını artırmasıdır. Örneğin metal katyon derişimi sıfıra yaklaştığı zaman H^+ iyonları yüksek hareketliliği nedeniyle membranda kolayca taşınır. H^+ iyonlarının kaynağı su ayrışması olayı ile desteklenebilir. Benzer etki anyon değişim membranlarında OH^- iyonlarının hareketliliği nedeniyle yaşanır. Bu olaylar elektrolit çözeltilerinde anyon ve katyonların hareketliliklerindeki farklılıklar nedeniyle pH değerinde değişikliklere yol açar (Scott, 1994).

4.4. Elektrodializde Enerji Gereksinimi

Bir elektrodializ işleminde gereken enerji iki terimden oluşur: (1) bir çözeltiden iyonik bileşenleri aktarmak için gerekli enerji, (2) elektrodializ ünitesi boyunca çözeltileri pompalamak için gerekli enerji. Çeşitli işlem parametrelerine bağlı olarak, özellikle besleme derişimi, toplam enerji maliyetinin belirlenmesinde bu iki terimden biri daha etkin olur. Yüksek besleme çözeltisi derişimlerinde iyon aktarımı için gerekli enerji daha önemli iken çok düşük besleme çözeltisi derişimlerinde yığın boyunca çözeltinin pompalanması için gereken enerji daha önemli olabilir (Strathmann, 1994).

4.4.1. Bir moleküler karışımı ayırmak için gerekli minimum enerji

Diğer ayırma işlemlerinde olduğu gibi elektrodializ işleminde de bir karışımdan çeşitli bileşenleri ayırmak için minimum bir enerji gereklidir. Bir tuz çözeltisinden tuzu uzaklaştırmak için bu enerji aşağıdaki gibi verilir:

$$\Delta G^{\circ} = RT \ln \frac{a_w^o}{a_w^s} \quad (4.1)$$

Burada ΔG° bir çözeltiden bir mol suyu uzaklaştırmak için gerekli Gibbs serbest entalpisi, R ideal gaz sabiti, T mutlak sıcaklık, a_w^o ve a_w^s saf su ve çözeltide suyun aktivite katsayısıdır. Tersinir Gibbs serbest enerjisi ise aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$\Delta G = \sum n_i z F \Delta \phi \quad (i= 1,2,3.....n) \quad (4.2)$$

burada F faraday sabiti, z elektrokimyasal değerlik, n mol sayısı ve $\Delta \phi$ seyreltik ve derişik çözeltideki derişim farkının neden olduğu potansiyel düşüşüdür. Yarı geçirgen bir membran tarafından ayrılan iki çözelti arasındaki potansiyel düşüşü genellikle derişim potansiyeli olarak bilinir (Strathmann, 1994).

4.4.2. İyon aktarımı için gereken enerji

Bir elektrodializ hücresi boyunca toplam elektriksel potansiyel düşüşü yalnızca kısmen derişim potansiyelinden oluşur, diğer kısmı hücrenin omik direncini aşmak için kullanılır. Bu omik dirence membran ile çeşitli iyonların ve bir çözeltiden diğerine aktarılırken su moleküllerinin sürtünmesi yol açar ve ısı üretimi biçiminde tersinmez bir enerji ayrışması ile sonuçlanır. Omik direnci aşmak için gerekli enerji çoğu pratik uygulamada derişim potansiyelinden daha büyüktür, bu yüzden elektrodializdeki pratik enerji tüketimi teorik olarak gerekenden daha büyüktür (Strathmann, 1994).

Bir çözeltiden tuzları uzaklaştırmak için gerekli enerji yığın boyunca geçen toplam akım ve yığındaki iki elektrot arasındaki voltaj düşüşü ile doğrudan orantılıdır. Pratik elektrodializ ayırma işleminde enerji tüketimi aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$E_{\text{Prod}} = I^2 n R^e t \quad (4.3)$$

burada E_{Prod} enerji tüketimi, I yığın boyunca geçen akım, R_e hücre çiftinin direnci, n yığındaki hücre çifti sayısı ve t ise zamandır.

Bir çözeltinin tuzunu ayırmak için gerekli elektrik akımı besleme akımından derişik akıma iyon değışim membranları boyunca aktarılan iyonların sayısı ile orantılıdır ve aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$I = \frac{z F Q \Delta C}{\xi} \quad (4.4)$$

Burada F faraday sabiti, z elektrokimyasal değerlik, Q besleme çözeltisi akış hızı, ΔC besleme çözeltisi ve seyreltik bölme arasındaki derişim farkı ve ξ akım verimidir. Akım verimi yığındaki hücre çifti sayısı ile doğru orantılıdır.

Elektrodializde gerekli elektrik enerjisi yalnızca tuz miktarı ile orantılı değildir, aynı zamanda hücrelerin elektriksel direncinin de bir fonksiyonudur. Hücrelerin elektriksel direnci ise membranların direnci ve hücrelerdeki çözeltilerin dirençlerine bağlıdır. Çözeltinin direnci ise onun iyon derişimi ile orantılı olduğundan, hücrenin toplam direncini çoğu durumda seyreltik çözeltinin direnci belirleyecektir.

Elektrodiyaliz işlemi süresince seyreltik hücredeki derişim azalacağından buna bağı olarak direnci giderek artar.

4.4.3. Yığın boyunca çözeltileri pompalamak için gerekli enerji

Kesikli geri döngülü ya da sürekli olarak elektrodiyaliz işlemi yapılıyorsa anlatılan diğ er enerji maliyetlerinin yanında çözeltileri hücre boyunca pompalamak için de enerji gereksinimi olacaktır. Böyle bir elektrodiyaliz sisteminde seyreltik, derişik ve elektrot durulama çözeltilerini yığın boyunca dolaştırmak için iki ya da üç pompa gereklidir. Bu çözeltileri pompalamak için gerekli enerji dolaştırılacak çözelti hacmi ve basınç düşüşü ile belirlenir ve aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$E_p = k_D Q_D \Delta P_D + k_B Q_B \Delta P_B + k_E Q_E \Delta P_E \quad (4.5)$$

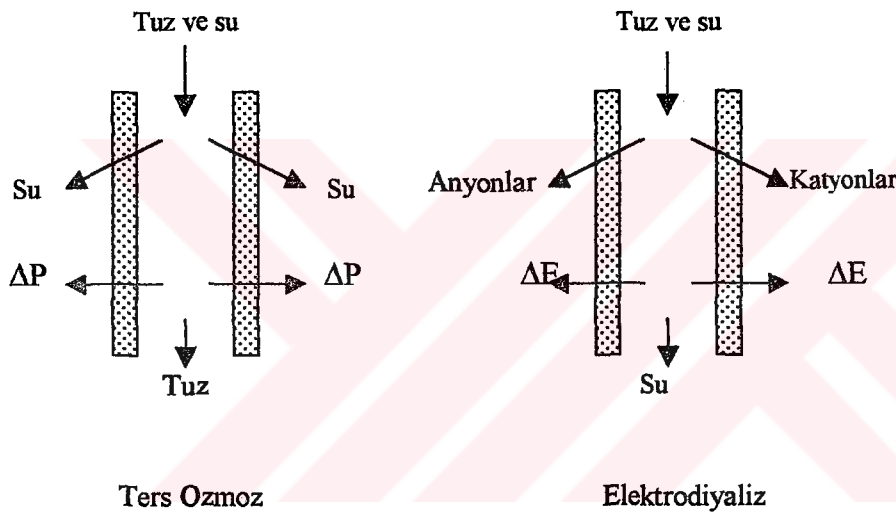
Burada E_p pompa enerjisi, k pompa verimini ifade eden bir sabit ve ΔP seyreltik bölmedeki basınç kaybını ifade eder; D, B ve E alt indisleri seyreltik, derişik ve elektrot durulama çözeltilerini belirtmek için kullanılmıştır. Hücrelerdeki basınç kayıplarını ise çözelti akış hızları ve hücre tasarımı tarafından belirlenir. Sistem boyunca çözeltileri dolaştırmak için gerekli enerji düşük tuz derişimine sahip çözeltiler kullanıldığında daha önemli olabilir.

Enerji tüketen süreçlerden biri de elektrotlarda gerçekleş en elektrokimyasal tepkimelerdir. Bununla beraber çok hücreli düzenlemelerde elektrotlarda tüketilen enerji iyon aktarımın için kullanılan toplam enerjinin %1' inden daha azdır ve bu yüzden ihmal edilebilir.

4.4.4. Elektrodiyaliz ve diğ er ayırma süreçlerindeki enerji tüketimlerinin karşılaştırılması

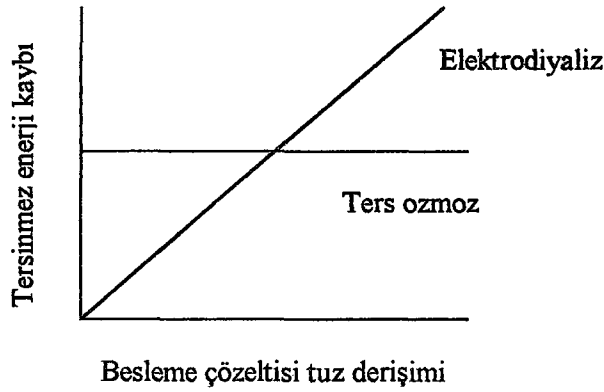
Elektrodiyaliz sahip olduğı bazı üstünlükleri nedeniyle çoğı uygulamada ters ozmoz, iyon değışimi ve diyaliz gibi diğ er ayırma süreçleri ile rekabet halindedir. Bu üstünlükleri; yüklü bileşenler için yüksek seçicilik sağlama sı, yüksek ürün geri kazanma

oranına sahip olması, besleme suyu bileşenlerini en az değişikliğe uğratması, besleme suyu için belirgin bir ön işlem veya kimyasal madde gerektirmemesi ve düşük enerji ve yatırım maliyeti ile sürekli işlem yapabilmesidir (Scott, 1994). Tüm ayırma süreçleri için teorik olarak gerekli minimum enerji hemen hemen aynı iken tersinmez enerji dağıtımında belirgin farklılıklar vardır. Bir tuz çözeltisinin tuzunun giderilmesinde elektrodialize ek olarak ters ozmoz, iyon değişimi ve damıtma kullanılabilir. Bu süreçler için teorik olarak gereken minimum enerji aynıdır fakat tersinmez enerji dağıtımı Şekil 4.4' te elektrodializ ve ters ozmoz için şematik olarak gösterildiği gibi her süreç için farklıdır (Strathmann, 1994).



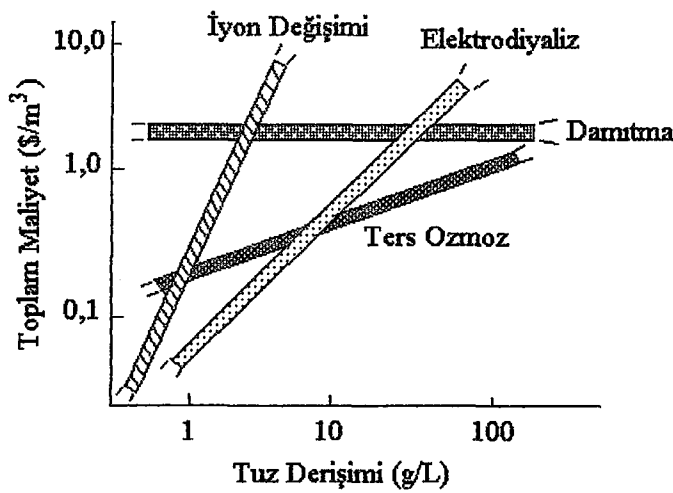
Şekil 4.4. Ters ozmoz ve elektrodializin işlem prensibini açıklayan şematik gösterim

Ters ozmoz ve elektrodializ arasındaki temel farklılık; ters ozmozda hidrostatik basınç farkının yürütücü kuvveti altında membrandan su geçerken elektrodializ işleminde elektriksel potansiyel farkının etkisiyle membrandan tuzun geçmesidir. Ters ozmozda tersinmez enerji kaybına membran matrisinden geçerken her bir su molekülünün sürtünme kaybı neden olur. Elektrodializde ise bu enerji kaybına membran içinden seyreltik bölmeden derişige geçerken her bir iyonun sürtünmesi neden olur ve dolayısıyla tersinmez enerji kaybı iki bölme arasındaki derişim farkına bağlıdır. Bu yüzden düşük tuz derişimine sahip besleme çözeltileri için enerji gereksinimi elektrodializ işleminde ters ozmoza göre daha az iken, Şekil 4.5' te görüldüğü gibi yüksek tuz derişimlerinde bu durum tersine döner (Strathmann, 1994).



Şekil 4.5. Besleme çözeltisi tuz derişiminin fonksiyonu olarak elektrodializ ve ters ozmozdaki tersinmez enerji kaybı için şematik gösterim.

Enerji tüketimi açısından diğer süreçler ile karşılaştırıldığında elektrodializde enerjinin pahalı bir biçimi olan elektrik kullanılırken damıtmada daha ucuz olan ısı kullanılır. İyon değişiminde doğrudan enerji gereksinimi çok azdır, fakat reçinelerin rejenerasyonu için kullanılan kimyasal maddeler önemli bir maliyet getirir. Ayrıca toplam maliyete göre bu süreçler karşılaştırıldığında çok düşük tuz derişimlerinde en ekonomik sürecin iyon değişimi olduğu görülmektedir (Şekil 4.6). 500 mg/L civarında ise elektrodializ daha ekonomik görünmektedir (Strathmann, 1994).



Şekil 4.6. Tuzlu su arıtımı için çeşitli süreçlerin maliyetlerinin karşılaştırılması.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Yöntem

Bu çalışmada, seyreltik çözeltilerinden gümüş iyonlarının uzaklaştırılması amacıyla elektromembran arıtım yöntemlerinden biri olan elektrodializ uygulanmıştır. Elektrodializ hücresi kullanım kolaylığı ve dayanıklılığı açısından pleksiglastan yapılmıştır. Hücrenin yüksekliği 8,8 cm, eni 7,9 cm ve boyu ise 6,7 cm' dir. Toplam hacmi 465,78 cm³ tür. Hücre anyon ve katyon değiştirici membranlar ile 3 eşit bölüme ayrılmıştır.

Elektrodializ hücresinde kullanılan iyon değişim membranları hücreye çerçeveler aracılığıyla yerleştirilmiştir. Membranların etkin yüzey alanı 32,45 cm²'dir. Anot olarak ucuz, inert ve kolay bulunabilen karbon kumaş, katot olarak paslanmaz çelik kullanılmıştır (Mishra and Bhattacharya, 1984). Hücrenin dışında sıcaklığı denetlemek üzere devir ettirilecek su için bir soğutma ceketini bulunmaktadır. Tasarımı yapılan elektrodializ hücresi ile kesikli süreçte çalışılmıştır.

Çalışma çözeltisi olarak, Ag⁺ iyonları içeren model çözelti ve gümüş kaplama tesisi durulama banyosundan alınan atık su kullanılmıştır. Model çözelti AgNO₃' in damıtık suda çözünmesiyle hazırlanmıştır. Model çözeltinin belirli derişimini korumak ve gümüşün çalışma donanımlarınca adsorplanmasını önlemek üzere 1 litrelik çözeltiye 1+1 derişik HNO₃' ten 5 ml ilave edilmiştir (Standart Methods, 1985).

Model çözelti ile yapılan deneylerde; membran tipinin etkisini belirlemek amacıyla farklı membran çiftleri kullanılarak üç grupta yürütülen deneylerde uygulanan gerilim, başlangıç derişimi, pH ve sıcaklık değerleri değiştirilerek Ag⁺ giderimine etkileri incelenmiştir. Ayrıca uygunluğu belirlenen membran çiftleri kullanılarak bir gümüş kaplama tesisi durulama atık suyunun orijinal derişim ve pH değerlerinde, farklı gerilimlerin uygulanmasıyla arıtılabilirliği araştırılmıştır.

5.2. Kullanılan Yardımcı Araçlar ve Kimyasal Maddeler

Deneylerde hücreye gerilim uygulamak için 220 V girişli Süper marka DC güç kaynağı ve elektrodializ hücresinden geçen akımı ölçmek için HC 5050 E Analog

ampermetre kullanılmıştır. Derişim ve sıcaklık ölçümleri Orion marka 710 A pH/ISE metre ile yapılmıştır. Gümüş derişimini ölçmek için Orion 9616 BN İon Plus Gümüş/ Sülfid seçici elektrot ve sıcaklık ölçümleri için Orion 917005 ATC çubuğu kullanılmıştır. Hanna HI 8314 pH metre ile pH ölçümleri yapılmıştır. Çözeltilerin iletkenliği ise CMD 630 dijital iletkenlik ölçüm cihazı ve Kent EIL 2000 iletkenlik ölçüm hücresi ile belirlenmiştir. Orijinal atık sudaki gümüş derişimi Varian Spectr AA 250 atomik absorpsiyon cihazı ile ölçülmüştür.

Deneylerde farklı firmalardan sağlanan üç farklı iyon değişim membran çifti kullanılmıştır. Çalışmalarda kullanılan membranların üretici firmalardan temin edilen özellikleri Çizelge 5.1’ de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Deneylerde kullanılan iyon değişim membranlarının özellikleri

ÜRETİCİ FİRMA	DUPONT	IONAC	ASAHI CHEMICAL		ASAHI GLASS	
MEMBRAN ADI	Nafion 424	MA 3470	K 501	A 501	Neosepta CMX	Neosepta AMX
Membran Tipi	Katyonik	Anyonik	Katyonik	Anyonik	Kuvvetli asidik, katyonik	Kuvvetli bazik, anyonik
İyonik biçimi	K ⁺	Cl ⁻	SA	QA	Na ⁺	Cl ⁻
Seçici geçirgenlik	> % 99	% 99	% 95	% 95	> % 92	> 94
Elektriksel direnç (Ω cm ²)	4,7 (0,6 N KCl’ de)	17 (0,1 N NaCl’ de)	2-3,5 (0,5 N NaCl’ de)	2-3,5 (0,5 N NaCl’ de)	2,5-3,5	2,5-3,5
Mullen-Burst dayanıklılığı (kg/cm ²)	---	14	3,5 - 6	4 - 5,5	5,1 - 6,1	4,6 - 5,6
Isıl kararlılık	---	Max. 80 °C	---	---	0-40 °C	0-40 °C
İyon değişim kapasitesi (meq/g)	---	1,0	1,0	---	1,5-1,8	1,4-1,7
Su geçirgenliği	---	---	---	---	~6 mol/F	~6 mol/F
Membran kalınlığı (mm)	0,20-0,22	0,50-0,52	0,18	0,18	0,17-0,19	0,16-0,18
İzin verilen pH aralığı	---	---	---	---	0-10	0-10

İyon değişim membranları hücreye yerleştirilmeden önce şişmeyi sağlamak için 30 dakika kadar sıcaklığı 40 °C'ı aşmayacak şekilde damıtık suda, hücreye yerleştirildikten sonra ise ön şartlandırmayı sağlamak üzere yaklaşık 3 saat kadar Ag^+ iyonları içeren çözeltide bekletilmiştir.

Kullanılan kimyasal maddelerin tümü Merck marka olup, model çözeltileri hazırlamak için $AgNO_3$, stok çözeltideki gümüş derişimini korumak amacıyla HNO_3 , çözeltilerin iyon şiddetini ayarlamak için $NaNO_3$ ve pH değerlerini ayarlamak için $NaOH$ kullanılmıştır.

5.3. Gümüş Tayini

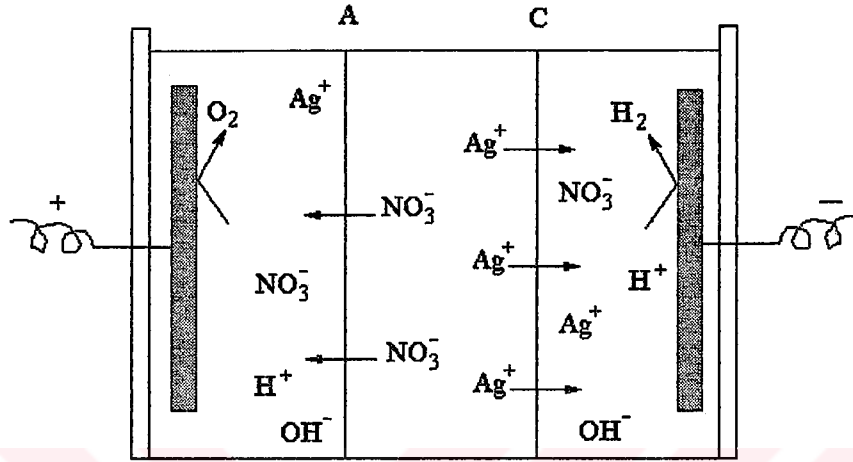
Elektrodiyaliz deneyleri boyunca, orta bölmedeki gümüş derişimindeki değişim iyon seçici elektrot kullanılarak iyon metreden okunmuştur. Bu amaçla kullanılacak çözelti derişimini kapsayacak şekilde, Ag^+ derişimi bilinen üç seri ayar çözeltisi hazırlanmış ve bu çözeltiler yardımıyla elektrodun ayarı otomatik olarak yapılmıştır. Daha sonra Ag^+ derişimleri mg/L olarak iyon metreden okunmuştur.

Sonuçlar aynı zamanda atomik absorbsiyon cihazında yapılan analizler ile de kontrol edilmiştir.

5.4. Elektrodiyaliz Hücresinde Kesikli Çalışma

$AgNO_3$ içeren model çalışma çözeltisi önceden belirlenen derişimde ve pH değerinde hazırlanır. Çözeltiye iyon şiddetini ayarlamak ve dolayısıyla elektrodun daha hassas okuma yapmasını sağlamak amacıyla 100 mL çözelti başına 2 mL 0,1 M $NaNO_3$ çözeltisi ilave edilir. Elektrodiyaliz hücresinin anot, katot ve seyreltik bölmeleri hazırlanan çözelti ile doldurulur (115 mL). Anyon değişim membranı tarafına anot ve katyon değişim membranı tarafına katot yerleştirilerek iletken kablolar yardımıyla güç kaynağına bağlanır. Elektrodiyaliz hücresine dışarıdan bir gerilim uygulandığında çözelti içindeki (+) ve (-) yüklü iyonlar uygulanan gerilimin itici gücü altında sırasıyla katoda ve anoda doğru yönelirler. Ag^+ iyonları katoda yönelerek katyon değişim membranından, benzer şekilde NO_3^- iyonları anoda yönelerek anyon değişim membranından geçer (Şekil 5.1). Seyreltik bölmede Ag^+ ve NO_3^- iyon derişimi azalırken, katot bölgesindeki çözeltide Ag^+ derişimi, anot bölgesindeki çözeltide NO_3^-

derişimi artar. Deneyler süresince her 5 dakika zaman aralğı ile seyreltik bölmedeki Ag^+ derişimi iyon seçici elektrot yardımıyla ölçölür ve % 100 giderime ulaşıldığı zaman deneylere son verilir (Şekil 5.2).



Şekil 5.1. Ag^+ nın elektrodializ yöntemi ile ayrılması (A: Anyon değışim membranı, C: katyon değışim membranı).

Elektrodializ hücresinde iyon değışim membranlarından (+) ve (-) yüklü iyonlar seçimli olarak ayrılırken elektrotlarda oluşan tepkimeler aşağıda verildiğı şekilde gerçekleşir. Bu tepkimeler ortamın pH değışerinden de önemli derecede etkilenir (Shim et al., 1999).

Asit ortamında ;

anot yüzeyinde suyun elektrolizi ile hidrojen iyonları (Brett and Brett, 1993),



katot yüzeyinde ise H^+ iyonlarının indirgenmesiyle hidrojen gazı üretilir (Walsh, 1993).

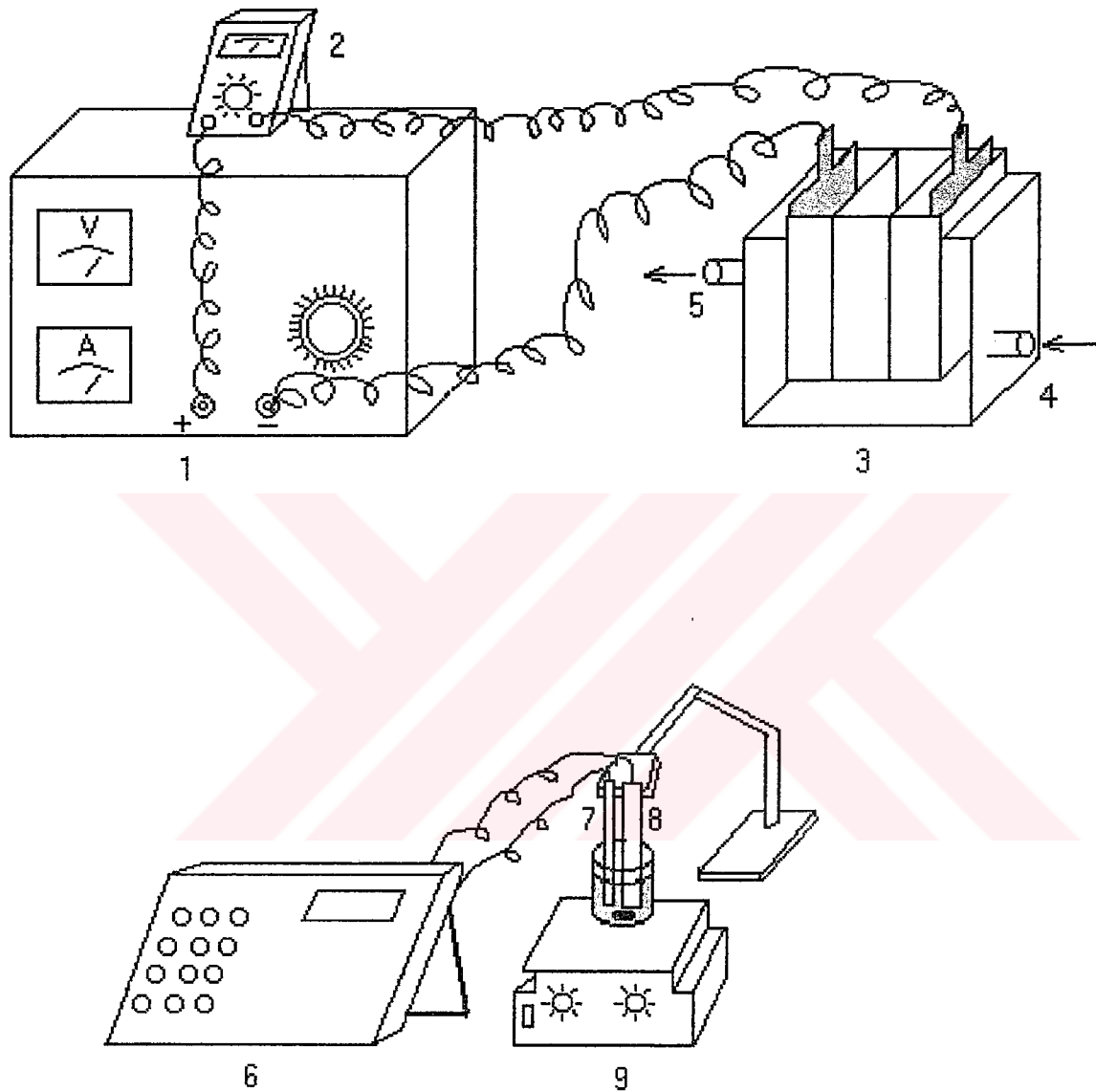


Bununla beraber nötral ya da alkali ortamda, suyun elektrolizi ile katotta hidrojen gazı ve OH^- iyonları oluşur (Brett and Brett, 1993).



Seyreltik bölmeden katot bölmesine göç eden Ag^+ iyonları da katotta elektrolitik olarak indirgenir (Brett and Brett, 1993).





Şekil 5.2. Elektrodiyaliz deney düzeneği: (1) DC güç kaynağı, (2) Ampermetre, (3) Elektrodiyaliz hücresi, (4,5) Soğutma suyu girişi ve çıkışı, (6) pH-iyon metre, (7) Otomatik sıcaklık kontrol çubuğu, (8) Gümüş seçici elektrot, (9) Manyetik karıştırıcı.

5.5. Deneysel Hesaplamalarda Kullanılan Eşitlikler

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

5.5.1. Yüzde giderim

Giderim yüzdesi, gümüşün herhangi bir t zamanındaki derişim değışiminin başlangıç derişimine oranıdır ve 4.1 eşitliğine göre hesaplanmıştır.

$$\% \text{Giderim} = \frac{(C_o - C)}{C_o} \times 100 \quad (5.1)$$

C_o = Başlangıç derişimi (mg/L)

C = Son derişim (mg/L)

5.5.2. Akım verimi

Kesikli bir sistem için akım verimi, η aktarılan iyonun eşdeğer gramının yığın boyunca geçen elektriğin eşdeğerine oranıdır ve matematiksel olarak aşağıdaki gibi ifade edilir (Weber, 1972; Andres et al., 1994):

$$\eta = \frac{V \Delta C F}{n i A t} \quad (5.2)$$

V = İşlem gören çözelti hacmi (L)

ΔC = Derişim farkı (eşg/L)

F = Faraday sabiti (96500 As/eşg)

n = Elektrodiyaliz yığınınındaki hücre çifti sayısı

t = Zaman (s)

i = Akım yoğunluğu (A/cm²)

A = Etkin membran alanı (cm²)

5.5.3. Enerji tüketimi

Elektrodiyaliz için toplam enerji tüketimi, hücreye uygulanan gerilime ve akım şiddeti değerlerine göre hesaplanır ve işlem gören çözelti hacmine ya da giderimi yapılan madde miktarına göre farklı birimlerde ifade edilebilir.

$$\text{Enerji tüketimi (kWh/g)} = \frac{E \cdot i \cdot A \cdot t}{\Delta C \cdot V \cdot M_A} \quad (5.3)$$

E = Gerilim (V)

M_A = Gümüşün eşdeğer ağırlığı (107,87 g/eşg)



6. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Yapılan çalışmalarda başlangıçta model çözelti kullanılarak membran türünün, uygulanan gerilimin, pH değerinin, çözelti derişiminin, ve sıcaklığın gümüşün giderim yüzdesine, akım verimine ve enerji tüketimine olan etkileri incelenmiştir.

Bu amaçla üç farklı membran çifti kullanılarak ortam sıcaklığında ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$);

- i) Gerilimin etkisini incelemek üzere 100 mg/L başlangıç derişiminde ve $\text{pH}=2,5$ olarak hazırlanan çözeltilere 10, 15, 20 ve 30 V' luk gerilimlerin uygulanmasıyla farklı gerilim değerlerinde,
- ii) pH değerinin etkisini incelemek üzere 15 V gerilimde ve 100 mg/L başlangıç derişimde hazırlanan çözeltinin pH değerlerinin 2, 2.5, 3, 4, 5, 6 olarak değiştirilmesiyle farklı pH değerlerinde,
- iii) Başlangıç derişiminin etkisini incelemek üzere yine 15 V gerilimde ve $\text{pH}=2,5$ değerinde 50, 100, 200 ve 300 mg/L derişimlerinde hazırlanan çözeltilerin kullanılmasıyla farklı derişim değerlerinde çalışılmıştır.

Sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla soğutma suyu ceketinden $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de su geçirilmiş 100 mg/L derişim, 15 V gerilim ve $\text{pH}\ 2,5$ değerlerinde deneyler yapılmıştır.

Ayrıca en uygun sonucu veren membran çiftleri ile bir gümüş kaplama tesisi durulama banyosundan alınan atık suyun orijinal pH ve derişim değerlerinde 10, 15, 20 ve 30 V' luk değişen gerilim değerlerinde deneyler yapılarak atık sudaki gümüş giderimi incelenmiştir.

6.1. Nafion 424-Ionac 3475 MA İyon Değişim Membran Çifti Kullanılarak Yapılan Deneysel Çalışmalardan Elde Edilen Sonuçlar

Bu bölümde Nafion 424-Ionac 3475 MA iyon değişim membran çifti kullanılarak uygulanan gerilimin, başlangıç derişiminin, pH ve sıcaklığın gümüşün giderim yüzdesine, akım verimine ve enerji tüketimine olan etkileri incelenmiştir.

6.1.1. Uygulanan gerilimin gümüş giderimi, akım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisinin incelendiği deney sonuçları

Uygulanan gerilimin sabit gümüş başlangıç derişimi ($C_o=100$ mg/L) ve ($pH=2,5$) değerinde gümüş giderimine, akım verimine ve enerji tüketimine etkisinin incelendiği deney sonuçları Çizelge 6.1-4'te verilmiştir. Ayrıca Şekil 6.1'de uygulanan gerilimin gümüş giderimine, Şekil 6.2' de akım verimine ve Şekil 6.3' te ise enerji tüketimine olan etkileri gösterilmiştir.

6.1.2. pH değerinin gümüş giderimi, akım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisinin incelendiği deney sonuçları

Sabit gerilim ($E=15$ V) ve başlangıç derişiminde ($C_o=100$ mg/L) farklı pH değerlerinin gümüş giderimine, akım verimine ve enerji tüketimine etkisinin incelendiği deney sonuçları Çizelge 6.2, 6.5-9' da verilmiştir. Ayrıca pH değışiminin gümüş giderimine, akım verimine ve enerji tüketimine olan etkileri Şekil 6.4-6' da gösterilmiştir.

6.1.3. Başlangıç derişiminin gümüş giderimi, akım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisinin incelendiği deney sonuçları

Sabit gerilim ($E=15$ V) ve ($pH=2,5$) değerinde farklı başlangıç derişimlerinin gümüş giderimine, akım verimine ve enerji tüketimine etkisinin incelendiği deney sonuçları Çizelge 6.2, 6.10-12' de verilmiştir. Ayrıca başlangıç derişiminin gümüş giderimine, akım verimine ve enerji tüketimine olan etkileri Şekil 6.7-9'da gösterilmiştir.

6.1.4. Çözelti sıcaklığının gümüş giderimi, akım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisinin incelendiği deney sonuçları

Sabit gerilim ($E=15$ V), başlangıç derişimi ($C_o=100$ mg/L) ve ($pH=2,5$) değerlerinde çözelti sıcaklığının gümüş giderimine, akım verimine ve enerji tüketimine

etkisinin incelendiği deney sonuçları Çizelge 6.13' te verilmiştir. Ayrıca sıcaklık değişiminin gümüş giderimine, akım verimine ve enerji tüketimine olan etkileri ise Şekil 6.10-12' de gösterilmiştir.

Çizelge 6.1. 10 V gerilim, 100 mg/L Ag^+ derişimi ve pH=2,5 için deney sonuçları

Zaman (dk)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kwh/g).10 ²
0	1,23	100,0	0,0		
5	1,14	89,1	10,9	29,8	0,83
10	1,14	76,0	24,0	33,2	0,75
15	0,99	63,5	36,5	35,1	0,71
20	0,92	57,5	42,5	31,8	0,78
30	0,77	43,8	56,2	29,4	0,84
40	0,71	34,8	65,2	26,8	0,93
50	0,65	27,1	72,9	25,1	0,99
60	0,49	18,2	81,8	24,7	1,00
70	0,46	12,1	87,9	23,9	1,04
80	0,39	7,9	92,1	23,1	1,08
90	0,34	5,6	94,4	22,1	1,12
100	0,28	3,9	96,1	21,3	1,17
110	0,22	3,4	96,6	20,5	1,21
120	0,22	2,5	97,5	19,9	1,25
130	0,22	1,2	98,8	19,4	1,28
140	0,15	1,0	99,0	18,9	1,31
150	0,15	0,3	99,7	18,5	1,34
160	0,12	0,0	100,0	18,2	1,37

Çizelge 6.2. 15 V gerilim, 100 mg/L Ag^+ derişimi ve pH=2,5 için deney sonuçları

Zaman (dk)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi (kwh/g).10 ²
0	2,93	100,00	0,0		
5	2,31	86,10	13,9	16,8	2,22
10	1,66	66,10	33,9	23,4	1,60
15	1,05	44,60	55,4	29,5	1,27
20	0,62	28,60	71,4	33,0	1,13
25	0,43	16,10	83,9	35,5	1,05
30	0,31	9,10	90,9	36,1	1,03
35	0,23	5,13	94,9	36,0	1,03
40	0,17	2,51	97,5	35,8	1,04
45	0,15	1,67	98,3	35,1	1,06
50	0,14	0,98	99,0	34,5	1,08
55	0,14	0,91	99,1	33,8	1,10
60	0,12	0,68	99,3	33,2	1,12
65	0,11	0,47	99,5	32,8	1,14
70	0,09	0,21	99,8	32,4	1,15
75	0,11	0,00	100,0	32,0	1,17

Çizelge 6.3. 20 V gerilim, 100 mg/L Ag^+ derişimi ve pH=2,5 için deney sonuçları

Zaman (dk)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kwh/g).10 ²
0	4,16	100,00	0,0		
5	3,30	72,10	27,9	24,3	2,05
10	2,16	53,10	46,9	23,7	2,09
15	1,85	35,70	64,3	24,3	2,05
20	1,45	21,80	78,2	24,6	2,02
25	1,08	13,50	86,5	24,1	2,07
30	0,99	7,39	92,6	23,4	2,12
35	0,77	3,71	96,3	22,7	2,19
40	0,62	2,13	97,9	21,8	2,28
45	0,52	1,03	99,0	21,1	2,35
50	0,37	0,21	99,8	20,6	2,41
55	0,31	0,00	100,0	20,1	2,47

Çizelge 6.4. 30 V gerilim, 100 mg/L Ag^+ derişimi ve pH=2,5 için deney sonuçları

Zaman (dk)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kwh/g).10 ²
0	5,55	100,00	0,0		
5	3,54	54,20	45,8	32,7	2,28
10	2,22	29,90	70,1	30,2	2,47
15	1,73	13,60	86,4	28,7	2,60
20	1,17	4,34	95,7	27,3	2,73
25	0,80	2,21	97,8	25,4	2,94
30	0,49	0,58	99,4	24,3	3,07
35	0,43	0,00	100,0	23,3	3,20

Çizelge 6.5. pH=2,0; 100 mg/L Ag^+ derişimi ve 15 V gerilim için deney sonuçları

Zaman (dk)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kwh/g).10 ²
0	8,01	100,00	0,0		
5	7,55	90,20	9,8	4,1	9,05
10	6,93	80,10	19,9	4,3	8,59
15	5,61	69,90	30,1	4,7	7,98
20	3,85	58,20	41,8	5,3	6,97
25	2,87	45,20	54,8	6,2	6,03
30	1,94	34,20	65,8	6,8	5,46
35	1,45	23,10	76,9	7,5	4,95
40	1,14	12,00	88,0	8,2	4,53
45	0,99	7,25	92,8	8,4	4,46
50	0,83	4,60	95,4	8,3	4,47
55	0,62	2,22	97,8	8,4	4,46
60	0,40	1,45	98,6	8,3	4,50
65	0,37	1,34	98,7	8,2	4,56
70	0,31	9,00	99,0	8,1	5,01
75	0,28	0,68	99,3	8,0	4,64
80	0,22	0,41	99,6	8,0	4,67
85	0,18	0,20	99,8	7,9	4,70
90	0,15	0,00	100,0	7,9	4,72

Çizelge 6.6. pH=3,0; 100 mg/L Ag⁺ derişimi ve 15 V gerilim için deney sonuçları

Zaman (dk)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kwh/g).10 ²
0	2,47	100,00	0,0		
5	2,00	77,10	22,9	32,5	1,11
10	1,54	58,70	41,3	32,7	1,11
15	1,23	39,60	60,4	35,3	1,02
20	0,82	27,00	73,0	35,9	1,01
25	0,62	15,50	84,5	37,1	0,97
30	0,46	9,64	90,4	36,6	0,99
35	0,34	4,96	95,0	36,3	0,99
40	0,25	3,79	96,2	35,3	1,02
45	0,18	3,43	96,6	34,3	1,05
50	0,22	3,51	96,5	33,2	1,09
55	0,18	2,80	97,2	32,6	1,11
60	0,15	2,00	98,0	32,2	1,12
65	0,12	1,20	98,8	31,9	1,13
70	0,12	0,69	99,3	31,5	1,15
75	0,11	0,51	99,5	31,1	1,16
80	0,09	0,34	99,7	30,8	1,17
85	0,09	0,21	99,8	30,4	1,19
90	0,09	0,00	100,0	30,2	1,20

Çizelge 6.7. pH=4,0; 100 mg/L Ag⁺ derişimi ve 15 V gerilim için deney sonuçları

Zaman (dk)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kwh/g).10 ²
0	1,85	100,00	0,0		
5	1,39	88,60	11,4	22,3	1,62
10	1,33	65,60	34,4	35,9	1,01
15	1,23	46,50	53,5	39,0	0,93
20	1,08	35,90	64,1	37,0	0,98
25	0,92	25,70	74,3	36,3	1,00
30	0,74	18,20	81,8	35,4	1,02
35	0,57	11,50	88,5	35,2	1,03
40	0,48	9,40	90,6	33,7	1,07
45	0,40	5,74	94,3	33,3	1,09
50	0,34	4,25	95,8	32,3	1,12
55	0,29	2,83	97,2	31,7	1,14
60	0,23	1,95	98,1	31,0	1,16
65	0,23	1,16	98,8	30,5	1,19
70	0,18	0,85	99,2	29,9	1,21
75	0,15	0,52	99,5	29,5	1,23
80	0,15	0,28	99,7	29,0	1,24
85	0,15	0,17	99,8	28,6	1,26
90	0,14	0,00	100,0	28,2	1,28

Çizelge 6.8. pH=5,0; 100 mg/L Ag⁺ derişimi ve 15 V gerilim için deney sonuçları

Zaman (dk)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kwh/g).10 ²
0	1,54	100,00	0,0		
5	1,33	79,10	20,9	46,2	0,78
10	1,33	58,10	41,9	47,5	0,76
15	1,23	37,70	62,3	48,6	0,74
20	1,05	24,60	75,4	46,2	0,78
25	0,77	15,40	84,6	44,4	0,81
30	0,62	11,60	88,4	41,6	0,87
35	0,43	8,96	91,0	39,8	0,91
40	0,43	6,86	93,1	38,1	0,95
45	0,40	5,46	94,5	36,5	0,99
50	0,39	4,28	95,7	35,1	1,03
55	0,34	3,69	96,3	33,8	1,07
60	0,32	3,48	96,5	32,6	1,11
65	0,28	2,50	97,5	31,9	1,13
70	0,23	1,30	98,7	31,4	1,15
75	0,22	1,10	98,9	30,7	1,18
80	0,20	0,84	99,2	30,1	1,20
85	0,18	0,71	99,3	29,6	1,22
90	0,17	0,56	99,4	29,1	1,24
95	0,15	0,51	99,5	28,6	1,26
100	0,12	0,25	99,8	28,3	1,28
105	0,12	0,00	100,0	28,0	1,29

Çizelge 6.9. pH=6,0; 100 mg/L Ag⁺ derişimi ve 15 V gerilim için deney sonuçları

Zaman (dk)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kwh/g).10 ²
0	1,54	100,00	0,0		
5	1,33	76,80	23,2	51,3	0,70
10	1,29	57,60	42,4	48,5	0,75
15	1,26	40,50	59,5	46,4	0,78
20	1,23	32,20	67,8	40,4	0,89
25	1,08	23,10	76,9	37,8	0,96
30	0,86	16,50	83,5	35,9	1,01
35	0,71	11,50	88,5	34,5	1,05
40	0,62	7,20	92,8	33,4	1,08
45	0,55	5,14	94,9	31,9	1,13
50	0,43	3,17	96,8	31,0	1,17
55	0,43	2,10	97,9	29,9	1,21
60	0,40	1,95	98,1	28,7	1,26
65	0,40	1,39	98,6	27,7	1,30
70	0,39	0,82	99,2	26,9	1,34
75	0,34	0,72	99,3	26,1	1,38
80	0,28	0,62	99,4	25,5	1,42
85	0,25	0,52	99,5	24,9	1,45
90	0,23	0,44	99,6	24,5	1,48
95	0,25	0,43	99,6	24,0	1,51
100	0,22	0,21	99,8	23,6	1,53
105	0,18	0,00	100,0	23,3	1,55

Çizelge 6.10. 50 mg/L Ag⁺ derişimi, 15 V gerilim ve pH=2,5 için deney sonuçları

Zaman (dk)	Akım Yoğunluğu (mA/ cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kwh/g).10 ²
0	3,24	50,00	0,0		
5	2,16	39,60	20,8	12,2	3,05
10	1,69	32,90	34,2	11,5	3,25
15	1,23	25,20	49,6	12,6	2,96
20	0,92	15,60	68,8	14,7	2,53
25	0,65	10,70	78,6	15,1	2,47
30	0,46	5,44	89,1	15,9	2,34
35	0,37	3,50	93,0	15,7	2,37
40	0,29	1,72	96,6	15,6	2,39
45	0,23	0,94	98,1	15,4	2,43
50	0,18	0,45	99,1	15,1	2,47
55	0,17	0,27	99,5	14,8	2,52
60	0,15	0,19	99,6	14,5	2,56
65	0,15	0,17	99,7	14,3	2,61
70	0,14	0,14	99,7	14,1	2,65
75	0,14	0,12	99,8	13,8	2,69
80	0,14	0,00	100,0	13,7	2,73

Çizelge 6.11. 200 mg/ L Ag⁺ derişimi, 15 V gerilim ve pH=2,5 için deney sonuçları

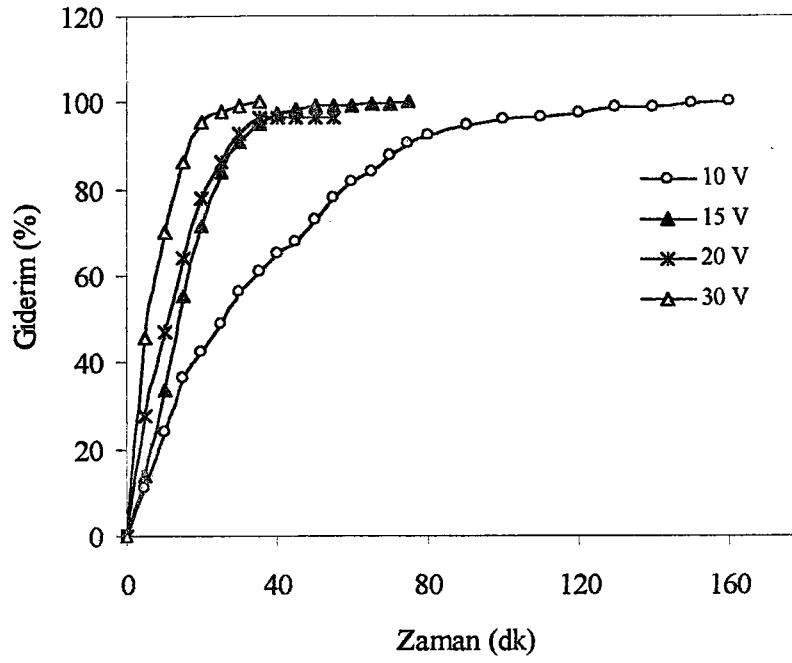
Zaman (dk)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/ L)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi (kwh/g).10 ²
0	3,70	200,00	0,0		
5	2,93	155,00	22,5	21,5	0,87
10	2,31	129	35,5	18,9	0,99
15	1,76	93,1	53,5	21,1	0,88
20	1,39	53,5	73,3	24,0	0,78
25	1,08	36,4	81,8	23,7	0,79
30	0,80	25,1	87,5	23,2	0,80
35	0,43	13,7	93,2	23,5	0,79
40	0,34	8,27	95,9	23,2	0,80
45	0,23	5,92	97,0	22,8	0,82
50	0,20	4,81	97,6	22,4	0,83
55	0,18	3,26	98,4	22,2	0,84
60	0,15	2,82	98,6	21,8	0,85
65	0,15	2,29	98,9	21,6	0,86
70	0,15	1,82	99,1	21,3	0,88
75	0,14	1,02	99,5	21,1	0,88
80	0,14	0,81	99,6	20,9	0,89
85	0,12	0,56	99,7	20,7	0,90
90	0,12	0,31	99,8	20,5	0,91
95	0,09	0,20	99,9	20,3	0,92
100	0,09	0,00	100,0	20,2	0,92

Çizelge 6.12. 300 mg/ L Ag⁺ derişimi, 15 V gerilim ve pH=2,5 için deney sonuçları

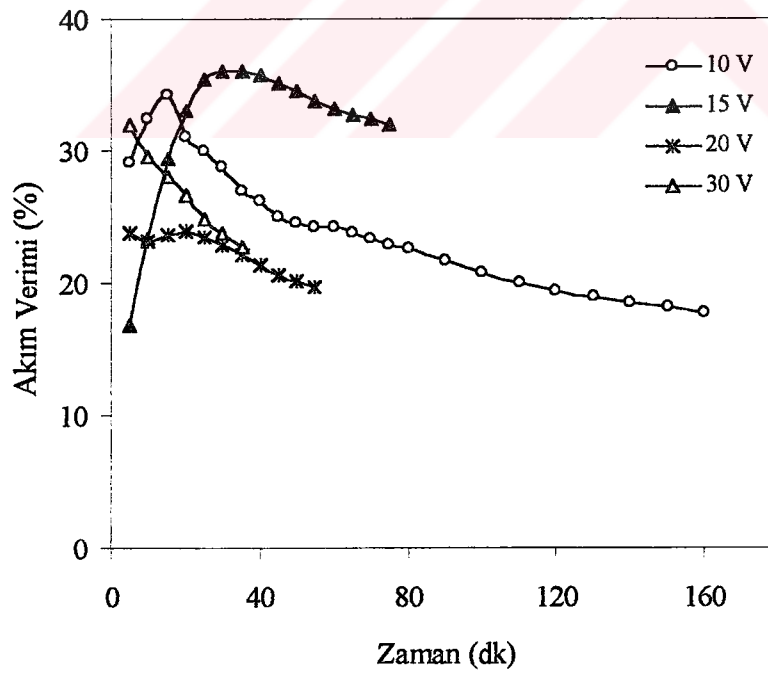
Zaman (dk)	Akım Yoğunluğu (mA/ cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi (kwh/g).10 ²
0	4,62	300,00	0,0		
5	4,22	234,00	22,0	47,3	0,79
10	3,48	180,00	40,0	46,3	0,81
15	2,71	113,00	62,3	52,6	0,71
20	2,00	70,00	76,7	53,5	0,70
25	1,17	29,60	90,1	56,5	0,66
30	0,86	19,40	93,5	54,4	0,69
35	0,55	11,80	96,1	53,2	0,70
40	0,43	7,48	97,5	52,0	0,72
45	0,34	6,39	97,9	50,7	0,74
50	0,32	3,81	98,7	49,8	0,75
55	0,25	3,24	98,9	48,9	0,76
60	0,22	2,11	99,3	48,3	0,77
65	0,18	1,61	99,5	47,7	0,78
70	0,18	1,08	99,6	47,1	0,79
75	0,17	0,88	99,7	46,6	0,80
80	0,15	0,82	99,7	46,1	0,81
85	0,15	0,64	99,8	45,6	0,82
90	0,15	0,43	99,9	45,2	0,82
95	0,14	0,21	99,9	44,8	0,83
100	0,14	0,18	99,9	44,4	0,84
105	0,12	0,00	100,0	44,1	0,85

Çizelge 6.13. 100 mg/L Ag⁺ derişimi, 15 V gerilim ve pH=2,5 için deney sonuçları (T= 35 °C).

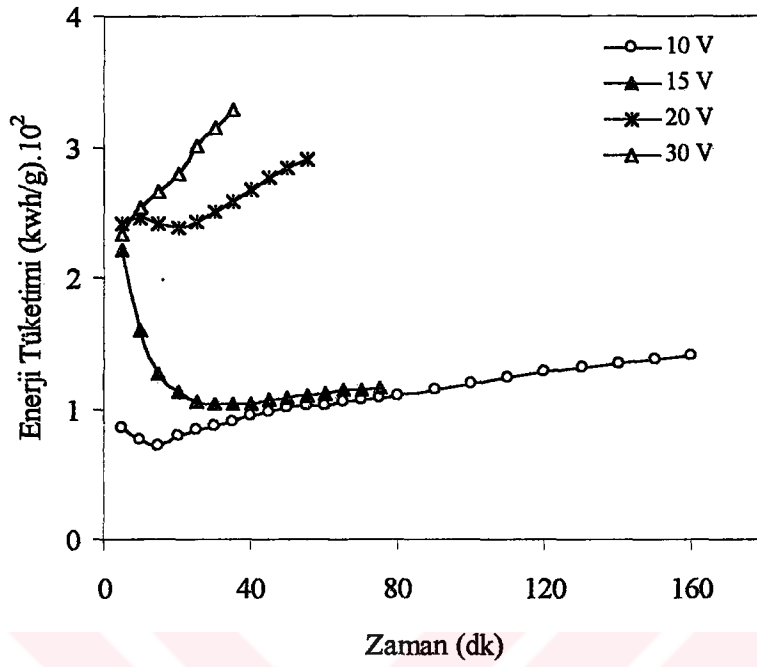
Zaman (dk)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji Tüketimi (kwh/g).10 ²
0	3,39	100,00	0,0		
5	2,47	82,10	17,9	19,4	1,92
10	1,54	60,20	39,8	25,6	1,46
15	0,92	41,00	59,0	30,0	1,24
20	0,77	27,20	72,8	31,7	1,17
25	0,55	15,10	84,9	33,5	1,11
30	0,40	8,70	91,3	33,6	1,11
35	0,25	5,11	94,9	33,4	1,12
40	0,20	2,10	97,9	33,3	1,12
45	0,15	1,60	98,4	32,6	1,14
50	0,17	1,63	98,4	31,7	1,18
55	0,15	0,87	99,1	31,3	1,19
60	0,15	0,81	99,2	30,6	1,22
65	0,12	0,42	99,6	30,2	1,23
70	0,12	0,18	99,8	29,8	1,25
75	0,11	0,00	100,0	29,5	1,27



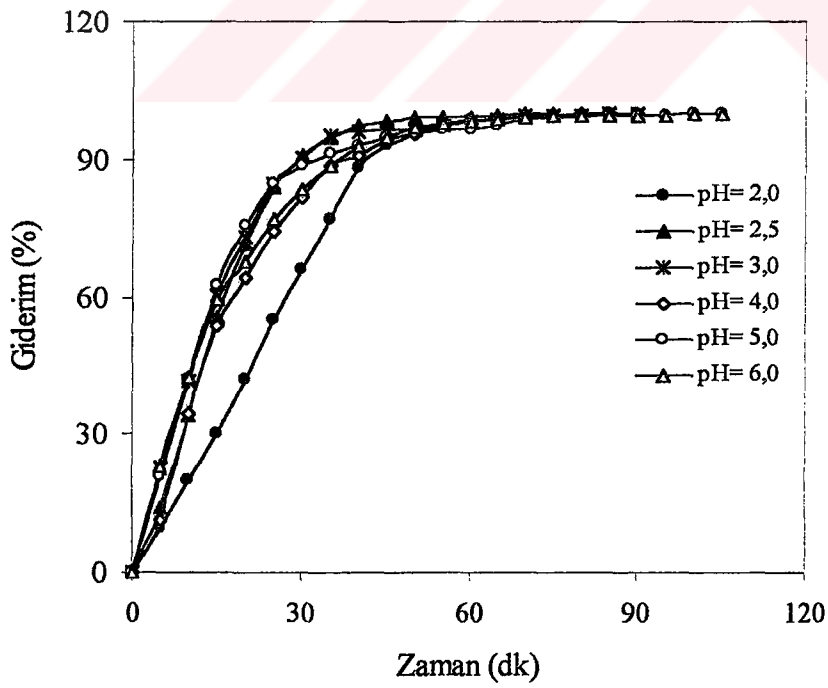
Şekil 6.1. 100 mg/L Ag^+ başlangıç derişimi ve pH=2,5 için uygulanan gerilimin giderime etkisi.



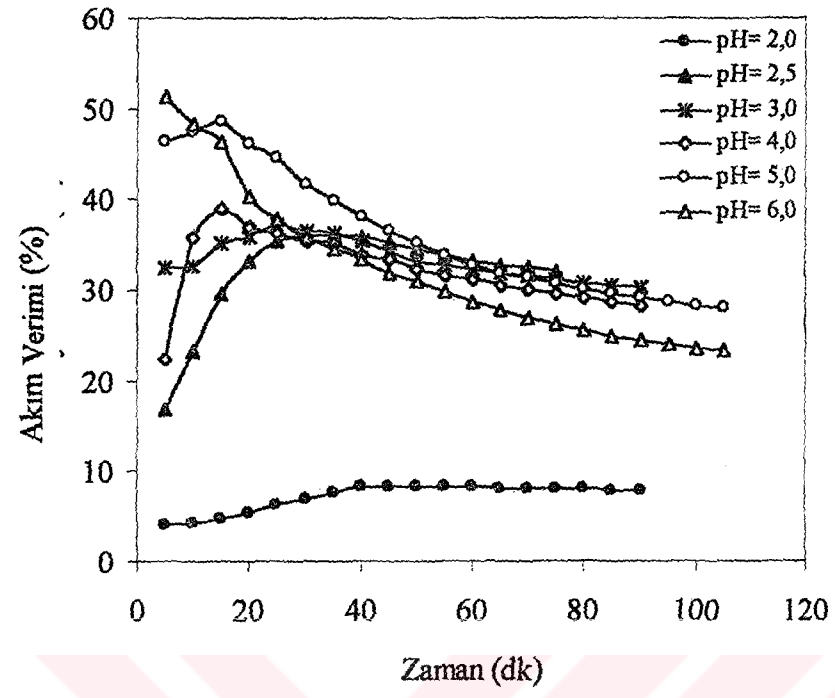
Şekil 6.2. 100 mg/L Ag^+ başlangıç derişimi ve pH=2,5 için uygulanan gerilimin akım verimine etkisi.



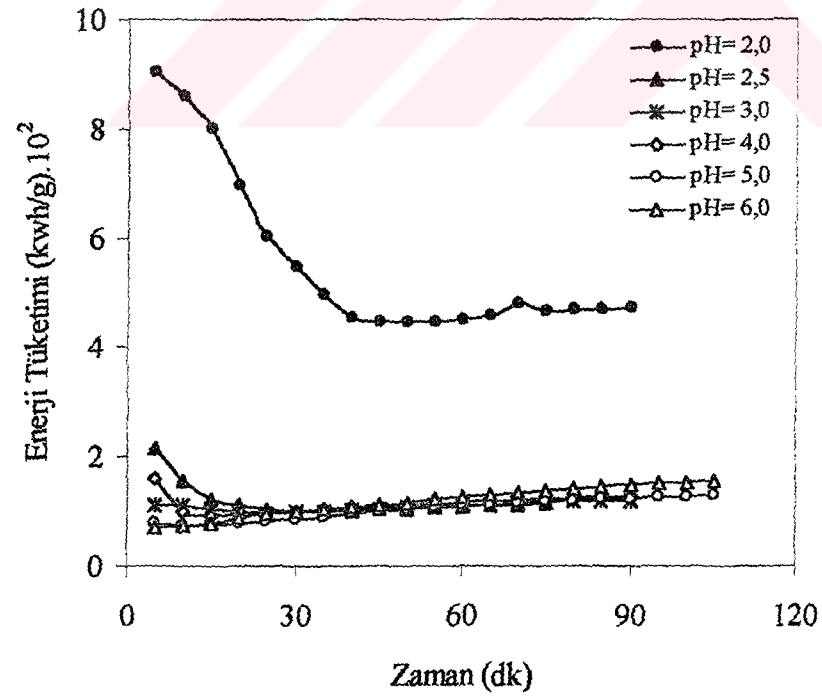
Şekil 6.3. 100 mg/L Ag^+ başlangıç derişimi ve pH=2,5 için uygulanan gerilimin enerji tüketimine etkisi.



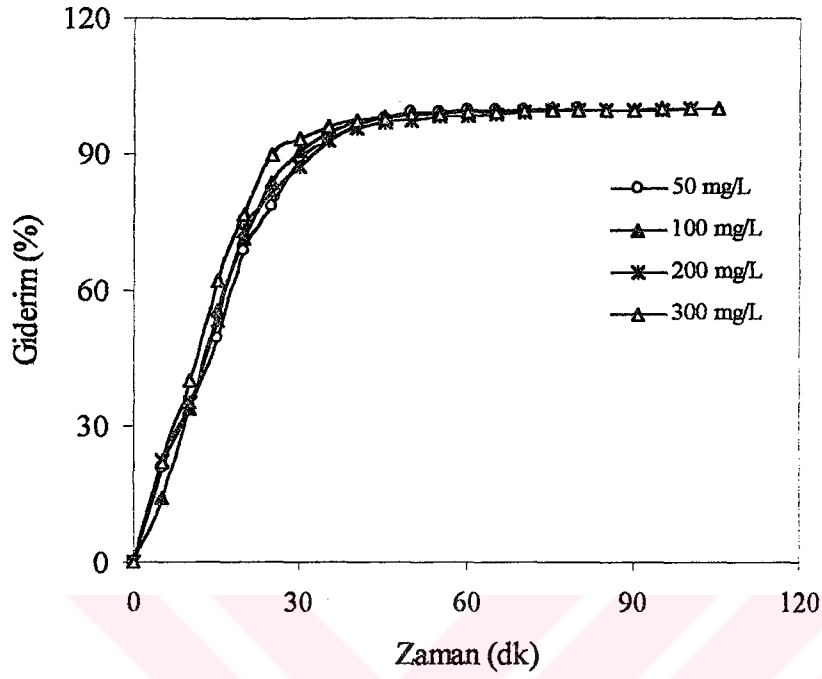
Şekil 6.4. 100 mg/L Ag^+ başlangıç derişimi ve için pH değerinin giderime etkisi ($E=15$ V).



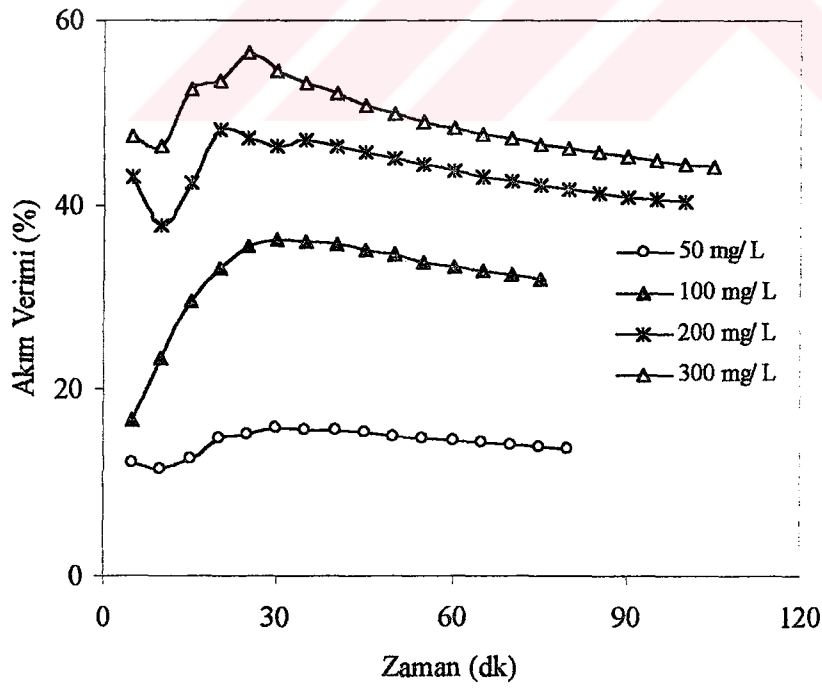
Şekil 6.5. 100 mg/L Ag^+ başlangıç derişimi için pH değerinin akım verimine etkisi (E=15 V).



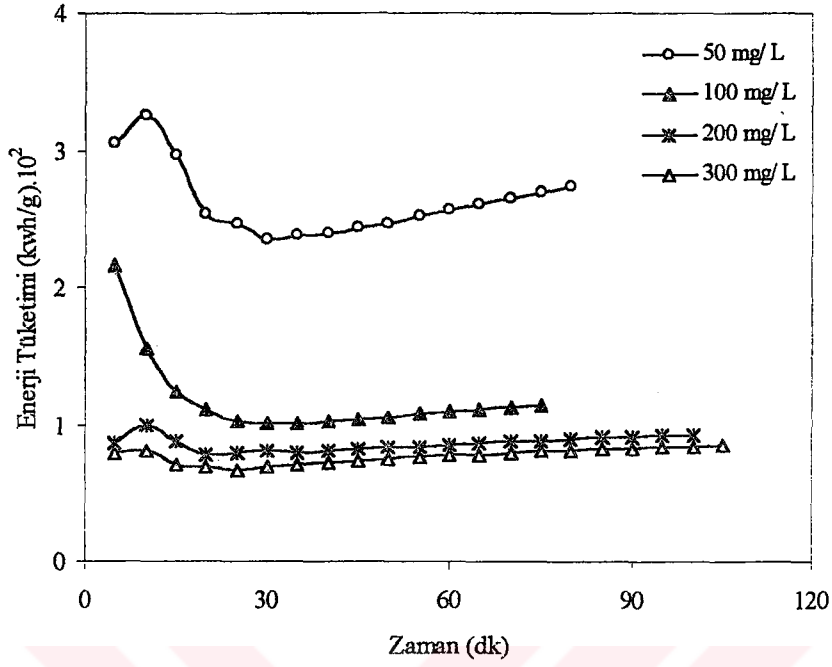
Şekil 6.6. 100 mg/L Ag^+ başlangıç derişimi için pH değerinin enerji tüketimine etkisi (E=15 V).



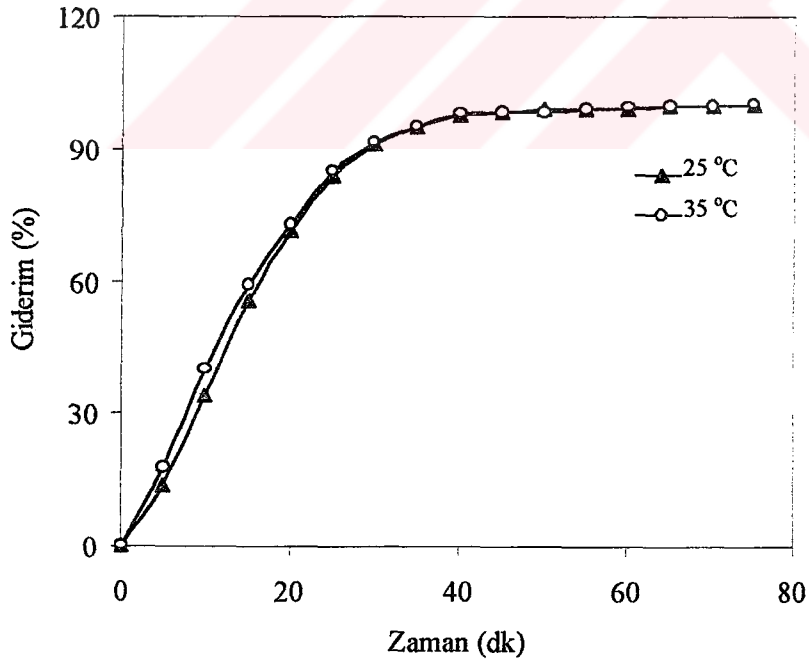
Şekil 6.7. Ag⁺ başlangıç derişiminin giderime etkisi (pH=2,5; E=15 V).



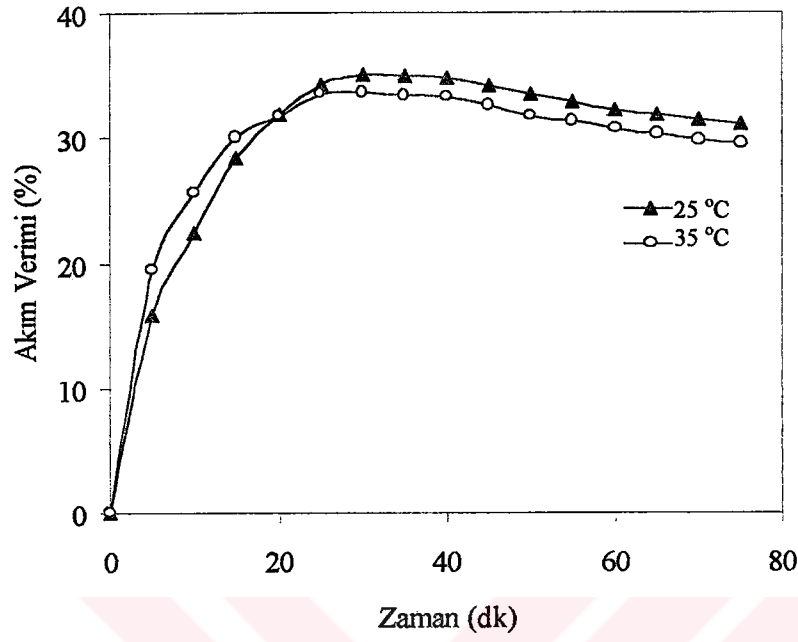
Şekil 6.8. Ag⁺ başlangıç derişiminin akım verimine etkisi (pH=2,5; E=15 V).



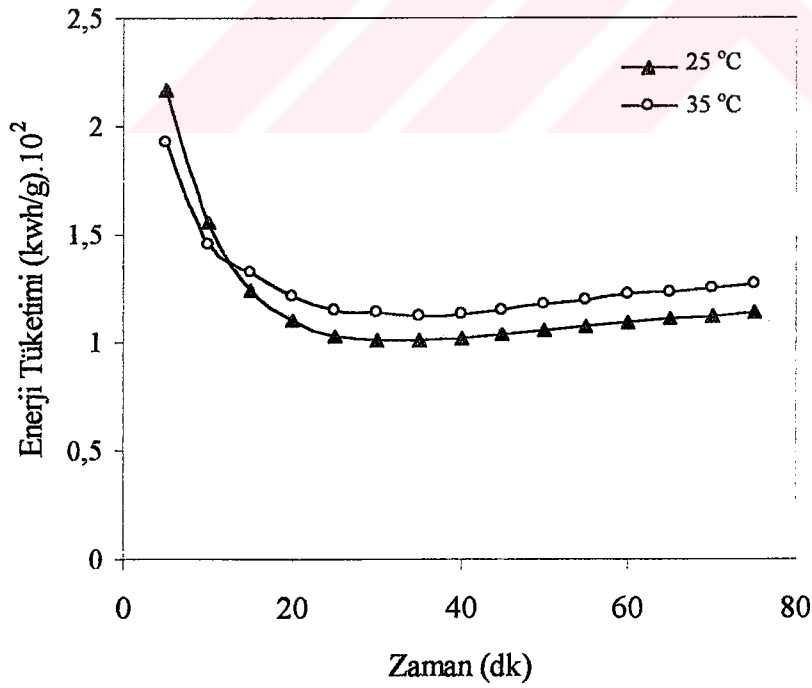
Şekil 6.9. Ag^+ başlangıç derişiminin enerji tüketimine etkisi ($\text{pH}=2,5$; $E=15 \text{ V}$).



6.10. 100 mg/L Ag^+ başlangıç derişimi için sıcaklığın giderime etkisi ($\text{pH}=2,5$; $E=15 \text{ V}$).



6.11. 100 mg/L Ag⁺ başlangıç derişimi için sıcaklığın akım verimine etkisi (pH=2,5; E=15 V).



6.12. 100 mg/L Ag⁺ başlangıç derişimi için sıcaklığın enerji tüketimine etkisi (pH=2,5; E=15 V).

6.2. K-501 ve A-501 İyon Değişim Membran Çifti Kullanılarak Yapılan Deneysel Çalışmalardan Elde Edilen Sonuçlar

Bu bölümde K-501 ve A-501 iyon değişim membran çifti kullanılarak uygulanan gerilimin, başlangıç derişiminin, pH ve sıcaklığın gümüşün giderim yüzdesine, akım verimine ve enerji tüketimine olan etkileri incelenmiştir.

6.2.1. Uygulanan gerilimin gümüş giderimi, akım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisinin incelendiği deney sonuçları

Uygulanan gerilimin sabit Ag^+ başlangıç derişimi ($C_o=100$ mg/L) ve ($pH=2,5$) değerinde gümüş giderimine, akım verimine ve enerji tüketimine etkisinin incelendiği deney sonuçları Çizelge 6.14-17’de verilmiştir. Ayrıca Şekil 6.13’te uygulanan gerilimin gümüş giderimine, Şekil 6.14’ te akım verimine ve Şekil 6.15’ te ise enerji tüketimine olan etkileri gösterilmiştir.

6.2.2. pH değerinin gümüş giderimi, akım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisinin incelendiği deney sonuçları

Sabit gerilim ($E=15$ V) ve başlangıç derişiminde ($C_o=100$ mg/L) farklı pH değerlerinin gümüş giderimine, akım verimine ve enerji tüketimine etkisinin incelendiği deney sonuçları Çizelge 6.15, 6.18-22’ de verilmiştir. Ayrıca pH değişiminin gümüş giderimine, akım verimine ve enerji tüketimine olan etkileri Şekil 6.16-18’ de gösterilmiştir.

6.2.3. Başlangıç derişiminin gümüş giderimi, akım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisinin incelendiği deney sonuçları

Sabit gerilim ($E=15$ V) ve ($pH=2,5$) değerinde farklı başlangıç derişimlerinin gümüş giderimine, akım verimine ve enerji tüketimine etkisinin incelendiği deney sonuçları Çizelge 6.15, 6.23-25’ te verilmiştir. Ayrıca başlangıç derişiminin gümüş

giderimine, akım verimine ve enerji tüketimine olan etkileri Şekil 6.19-21' de gösterilmiştir.

6.2.4. Çözelti sıcaklığının gümüş giderimi, akım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisinin incelendiği deney sonuçları

Sabit gerilim ($E=15$ V), başlangıç derişimi ($C_0=100$ mg/L) ve ($pH=2,5$) değerlerinde çözelti sıcaklığının gümüş giderimine etkisinin incelendiği deney sonuçları Çizelge 6.26' da verilmiştir. Ayrıca sıcaklık değişiminin gümüş giderimine, akım verimine ve enerji tüketimine olan etkileri ise Şekil 6.22-24' te gösterilmiştir.

Çizelge 6.14. 10 V gerilim, 100 mg/L Ag^+ derişimi ve $pH=2,5$ için deney sonuçları

Zaman (dk)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi (kwh/g).10 ²
0	2,16	100			
5	1,69	90,5	9,5	15,5	1,61
10	1,39	82,5	17,5	15,7	1,58
15	0,99	66,4	33,6	22,6	1,10
20	0,68	50,6	49,4	28,0	0,89
25	0,55	42	58	29,2	0,85
30	0,46	33,6	66,4	30,7	0,81
35	0,37	23,2	76,8	33,2	0,75
40	0,31	15,9	84,1	34,5	0,72
45	0,25	12,7	87,3	34,4	0,72
50	0,22	7,7	92,3	35,1	0,71
55	0,18	4,5	95,5	35,3	0,70
60	0,15	4,2	95,8	34,6	0,72
65	0,12	3,1	96,9	34,3	0,72
70	0,12	2,6	97,4	33,9	0,73
75	0,12	1,7	98,3	33,6	0,74
80	0,09	1,1	98,9	33,4	0,74
85	0,09	0,8	99,2	33,1	0,75
90	0,09	0,3	99,7	32,8	0,76
95	0,09	0,2	99,8	32,5	0,77
100	0,09	0	100	32,2	0,77

Çizelge 6.15. 15 V gerilim, 100 mg/L Ag^+ derişimi ve pH=2,5 için deney sonuçları

Zaman (dk)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi (kwh/g).10 ²
0	3,39	100,00	0		
5	2,47	80,80	19,2	20,6	1,81
10	1,39	46,30	53,7	34,9	1,07
15	0,92	30,60	69,4	35,5	1,05
20	0,49	18,10	81,9	37,0	1,01
25	0,39	12,10	87,9	36,5	1,02
30	0,31	8,76	91,2	35,6	1,05
35	0,26	6,26	93,7	34,9	1,07
40	0,18	2,87	97,1	34,9	1,07
45	0,14	2,30	97,7	34,2	1,09
50	0,11	1,10	98,9	33,9	1,10
55	0,09	0,70	99,3	33,5	1,11
60	0,09	0,00	100	33,2	1,12

Çizelge 6.16. 20 V gerilim, 100 mg/L Ag^+ derişimi ve pH=2,5 için deney sonuçları

Zaman (dk)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi (kwh/g).10 ²
0	4,31	100	0,0		
5	3,70	78,6	21,4	16,7	2,97
10	1,39	40,6	59,4	29,7	1,67
15	0,71	18	82,0	33,9	1,47
20	0,46	6,97	93,0	34,5	1,44
25	0,34	3,8	96,2	33,2	1,50
30	0,20	1,95	98,1	32,3	1,54
35	0,15	1,12	98,9	31,4	1,58
40	0,12	0,3	99,7	30,9	1,61
45	0,09	0,1	99,9	30,3	1,64
50	0,06	0	100,0	29,9	1,66

Çizelge 6.17. 30 V gerilim, 100 mg/L Ag^+ derişimi ve pH=2,5 için deney sonuçları

Zaman (dk)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi (kwh/g).10 ²
0	7,70	100			
5	4,01	50	50,0	26,8	2,79
10	1,54	16,9	83,1	29,5	2,53
15	0,86	5,45	94,6	28,0	2,66
20	0,55	2,95	97,1	25,9	2,88
25	0,31	1,55	98,5	24,7	3,02
30	0,18	0,85	99,2	23,9	3,12
35	0,22	0,55	99,5	23,2	3,22
40	0,18	0,21	99,8	22,6	3,30
45	0,14	0,15	99,9	22,1	3,37
50	0,11	0	100,0	21,8	3,42

Çizelge 6.18. pH=2,0; 100 mg/L Ag^+ derişimi ve 15 V gerilim için deney sonuçları

Zaman (dk)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi (kwh/g).10 ²
0	13,10	100,00			
5	12,33	80,30	19,70	4,9	7,68
10	7,09	62,70	37,30	5,4	6,91
15	3,39	45,40	54,60	6,4	5,87
20	1,63	30,70	69,30	7,2	5,15
25	1,14	16,10	83,90	8,2	4,57
30	0,71	8,49	91,51	8,5	4,39
35	0,52	5,08	94,92	8,5	4,38
40	0,46	2,82	97,18	8,5	4,39
45	0,37	1,83	98,17	8,4	4,44
50	0,34	1,28	98,72	8,3	4,50
55	0,32	0,73	99,27	8,2	4,55
60	0,31	0,66	99,34	8,1	4,61
65	0,28	0,53	99,47	8,0	4,66
70	0,23	0,4	99,60	7,9	4,71
75	0,22	0	100,00	7,9	4,73

Çizelge 6.19. pH=3,0; 100 mg/L Ag⁺ derişimi ve 15 V gerilim için deney sonuçları

Zaman (dk)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi (kwh/g).10 ²
0	2,31	100,00			
5	2,16	67,80	32,20	45,2	0,83
10	1,85	52,40	47,60	35,4	1,05
15	1,54	34,30	65,70	34,9	1,07
20	1,08	21,40	78,60	34,5	1,08
25	0,69	11,10	88,90	34,7	1,07
30	0,52	8,36	91,64	33,0	1,13
35	0,43	6,70	93,30	31,6	1,18
40	0,37	5,04	94,96	30,6	1,22
45	0,32	3,20	96,80	29,9	1,25
50	0,23	1,74	98,26	29,4	1,27
55	0,22	0,79	99,21	28,9	1,29
60	0,15	0,32	99,68	28,5	1,31
65	0,12	0	100,00	28,1	1,33

Çizelge 6.20. pH=4,0; 100 mg/L Ag⁺ derişimi ve 15 V gerilim için deney sonuçları

Zaman (dk)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi (kwh/g).10 ²
0	2,31	100,00			
5	2,25	70,50	29,50	40,5	0,92
10	2,16	50,50	49,50	34,6	1,08
15	1,85	28,40	71,60	34,9	1,07
20	1,23	18,50	81,50	32,6	1,14
25	1,02	11,80	88,20	30,7	1,22
30	0,83	7,74	92,26	29,0	1,29
35	0,62	5,60	94,40	27,6	1,35
40	0,52	4,10	95,90	26,4	1,41
45	0,43	2,20	97,80	25,8	1,45
50	0,31	1,60	98,40	25,1	1,49
55	0,23	0,82	99,18	24,6	1,51
60	0,22	0,38	99,62	24,2	1,54
65	0,18	0	100,00	23,8	1,56

Çizelge 6.21. pH=5,0; 100 mg/L Ag⁺ derişimi ve 15 V gerilim için deney sonuçları

Zaman (dk)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi (kwh/g).10 ²
0	2,00	100,00	0,00		
5	1,85	60,80	39,20	63,8	0,58
10	1,94	37,40	62,60	50,8	0,73
15	1,54	24,10	75,90	43,2	0,86
20	1,08	14,40	85,60	39,9	0,94
25	3,81	8,86	91,14	28,0	1,33
30	0,57	5,04	94,96	27,1	1,37
35	0,46	3,08	96,92	26,2	1,42
40	0,39	1,90	98,10	25,4	1,47
45	0,32	1,50	98,50	24,6	1,52
50	0,25	0,71	99,29	24,1	1,55
55	0,23	0,27	99,73	23,6	1,58
60	0,22	0,00	100,00	23,2	1,61

Çizelge 6.22. pH=6,0; 100 mg/L Ag⁺ derişimi ve 15 V gerilim için deney sonuçları

Zaman (dk)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi (kwh/g).10 ²
0	1,85	100,00			
5	1,69	62,00	38,00	67,2	0,55
10	1,63	47,50	52,50	47,7	0,78
15	1,57	30,70	69,30	42,9	0,87
20	1,54	18,90	81,10	38,3	0,97
25	1,08	10,50	89,50	35,9	1,04
30	0,72	4,71	95,29	34,5	1,08
35	0,54	2,03	97,97	33,0	1,13
40	0,40	1,02	98,98	31,6	1,18
45	0,29	0,31	99,69	30,6	1,22
50	0,26	0,00	100,00	29,7	1,25

Çizelge 6.23. 50 mg/L Ag^+ derişimi, 15 V gerilim ve pH=2,5 için deney sonuçları

Zaman (dk)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi (kwh/g).10 ²
0	3,24	50,00			
5	2,16	39,60	20,8	12,1	3,07
10	1,69	32,90	34,2	11,3	3,28
15	1,23	25,20	49,6	12,5	2,98
20	0,92	15,60	68,8	14,6	2,55
25	0,65	10,70	78,6	14,9	2,49
30	0,46	5,44	89,12	15,7	2,36
35	0,37	3,50	93	15,5	2,39
40	0,29	1,72	96,56	15,4	2,41
45	0,23	0,94	98,12	15,2	2,45
50	0,18	0,45	99,1	14,9	2,49
55	0,17	0,27	99,46	14,6	2,54
60	0,15	0,19	99,62	14,4	2,58
65	0,15	0,17	99,66	14,1	2,63
70	0,14	0,00	100	13,9	2,67

Çizelge 6.24. 200 mg/ L Ag^+ derişimi, 15 V gerilim ve pH=2,5 için deney sonuçları

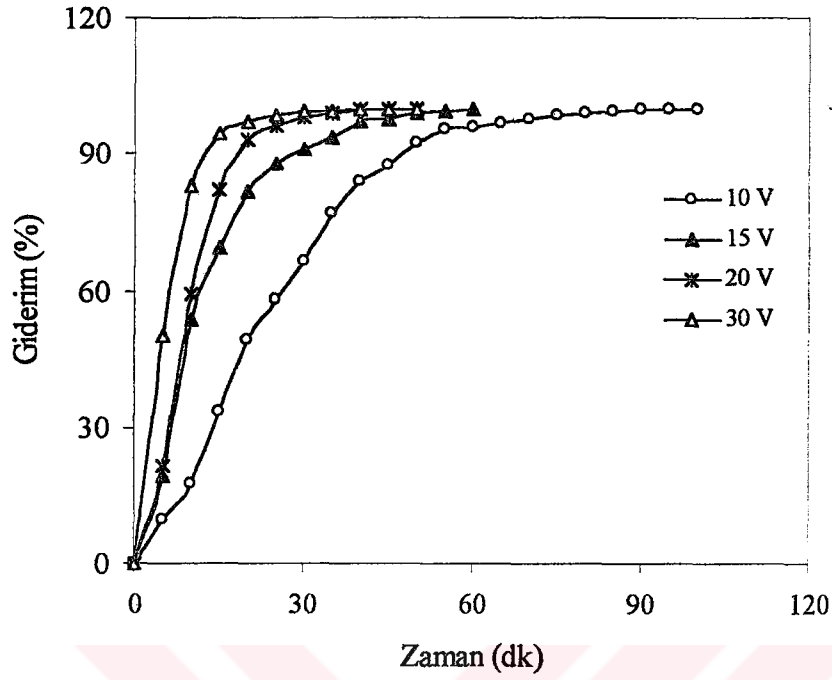
Zaman (dk)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi (kwh/g).10 ²
0	3,39	200,00			
5	3,24	141,00	29,5	55,8	0,67
10	2,77	94,50	52,8	52,8	0,70
15	2,31	61,90	69,1	49,3	0,75
20	1,85	41,10	79,5	45,9	0,81
25	1,45	24,60	87,7	43,9	0,85
30	1,08	19,00	90,5	41,1	0,90
35	0,92	12,10	94,0	39,6	0,94
40	0,68	6,59	96,7	38,5	0,96
45	0,51	3,83	98,1	37,5	0,99
50	0,42	2,70	98,7	36,5	1,02
55	0,40	2,20	98,9	35,6	1,04
60	0,34	1,10	99,5	34,9	1,07
65	0,25	0,67	99,7	34,3	1,08
70	0,22	0,00	100,0	33,9	1,10

Çizelge 6.25. 300 mg/L Ag^+ derişimi, 15 V gerilim ve pH=2,5 için deney sonuçları

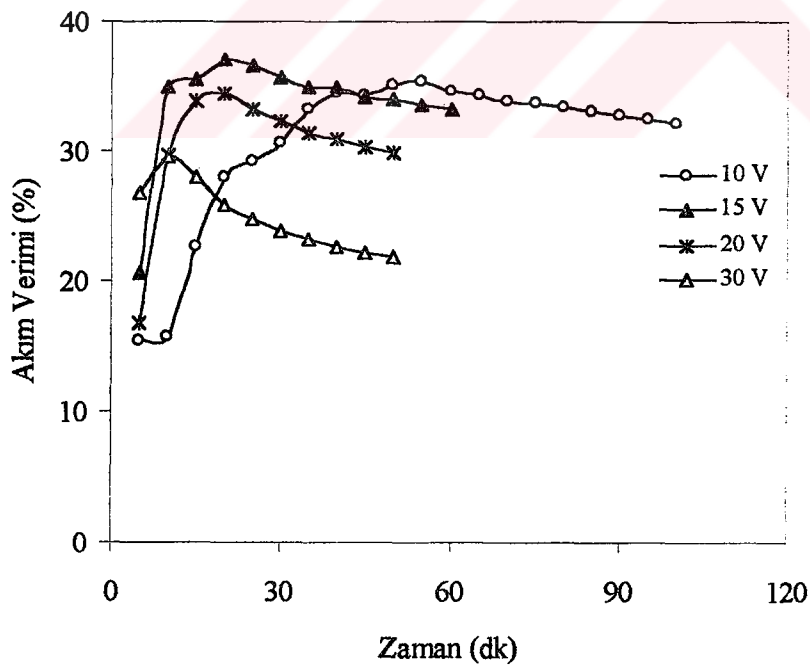
Zaman (dk)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi (kwh/g).10 ²
0	4,47	300,00	0,0		
5	4,16	229,00	23,7	51,6	0,72
10	3,76	129,00	57,0	64,9	0,57
15	3,24	73,00	75,7	60,7	0,61
20	2,00	31,20	89,6	59,7	0,62
25	1,48	19,80	93,4	55,1	0,67
30	1,08	11,10	96,3	52,3	0,71
35	0,77	6,90	97,7	50,1	0,74
40	0,49	4,28	98,6	48,6	0,76
45	0,46	2,52	99,2	47,3	0,79
50	0,40	1,34	99,6	46,1	0,81
55	0,31	0,59	99,8	45,2	0,82
60	0,25	0,32	99,9	44,5	0,84
65	0,22	0,16	99,9	43,8	0,85
70	0,20	0,00	100,0	43,3	0,86

Çizelge 6.26. 100 mg/L Ag^+ derişimi, 15 V gerilim ve pH=2,5 için deney sonuçları (T= 35 °C).

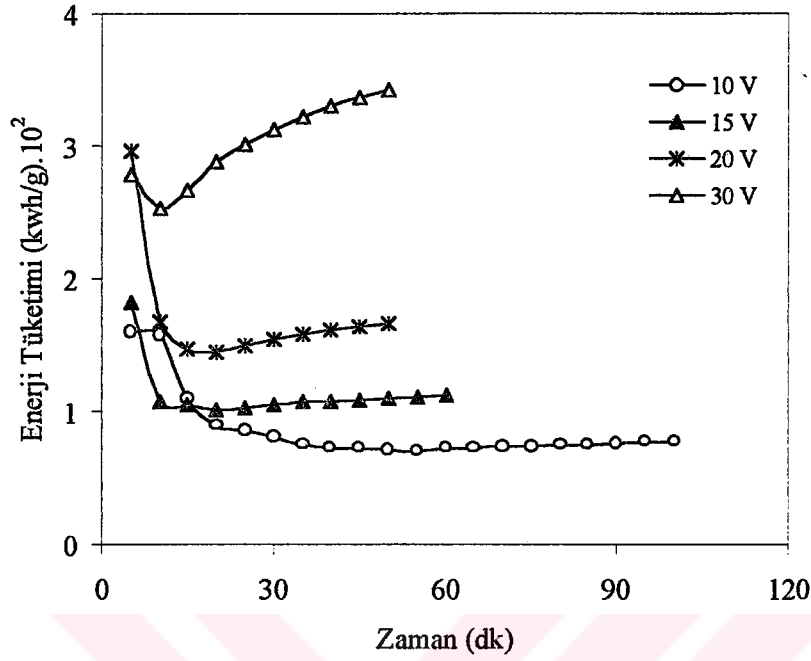
Zaman (dk)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi (kwh/g).10 ²
0	3,76	100,00	0,00		
5	3,24	80,40	19,60	17,6	2,12
10	1,90	52,00	48,00	25,4	1,47
15	1,28	33,70	66,30	27,2	1,37
20	0,91	20,30	79,70	28,2	1,32
25	0,65	11,10	88,90	28,5	1,31
30	0,42	5,20	94,80	28,5	1,31
35	0,29	2,70	97,30	28,0	1,33
40	0,23	1,43	98,57	27,4	1,36
45	0,18	0,67	99,33	26,9	1,38
50	0,15	0,43	99,57	26,4	1,41
55	0,14	0,31	99,69	25,9	1,44
60	0,11	0,21	99,79	25,6	1,46
65	0,09	0,00	100,00	25,3	1,47



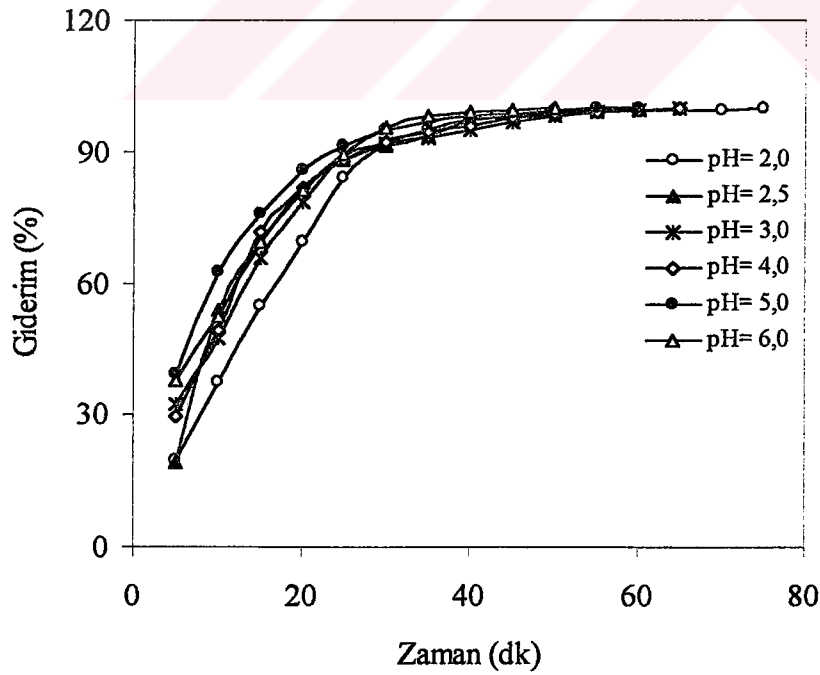
Şekil 6.13. 100 mg/L Ag^+ başlangıç derişimi ve pH=2,5 için uygulanan gerilimin giderime etkisi.



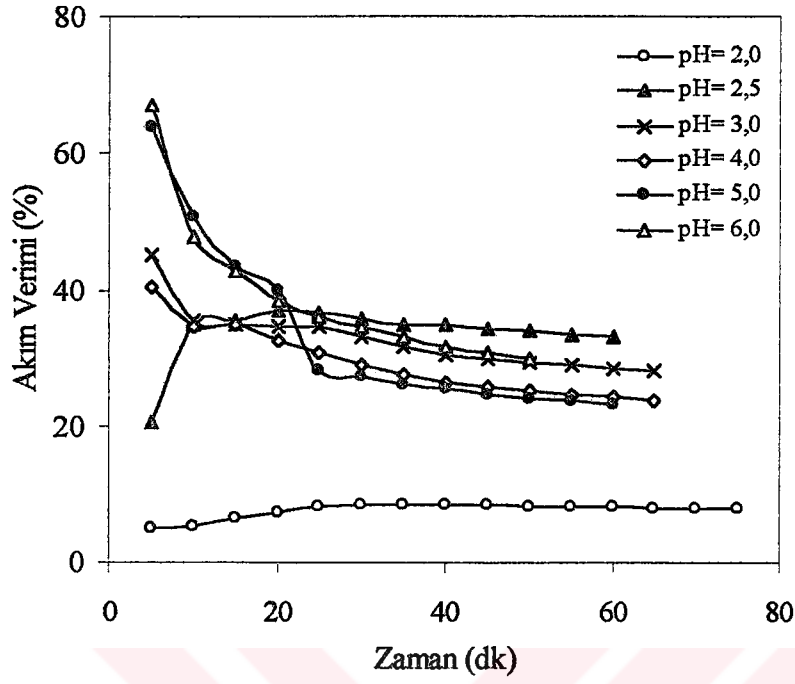
Şekil 6.14. 100 mg/L Ag^+ başlangıç derişimi ve pH=2,5 için uygulanan gerilimin akım verimine etkisi.



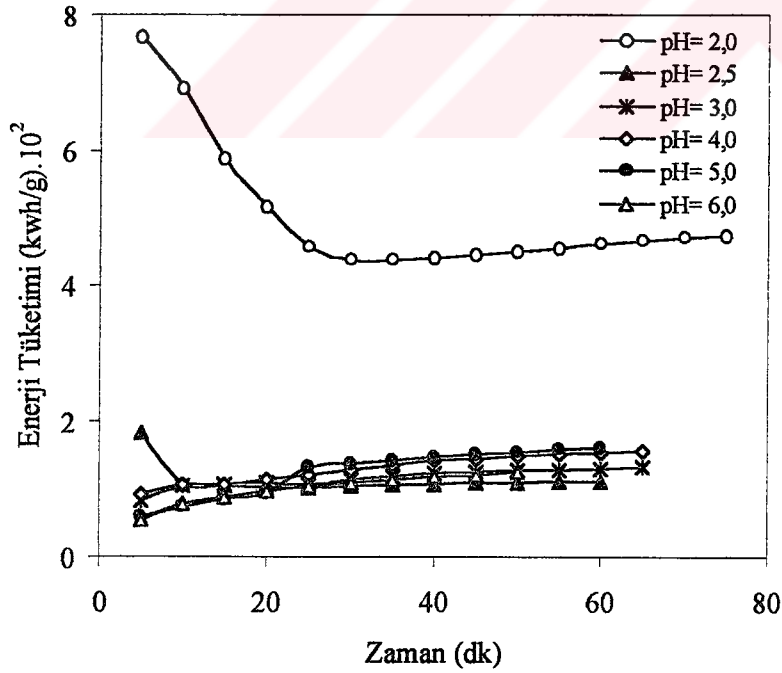
Şekil 6.15. 100 mg/L Ag^+ başlangıç derişimi ve pH=2,5 için uygulanan gerilimin enerji tüketimine etkisi.



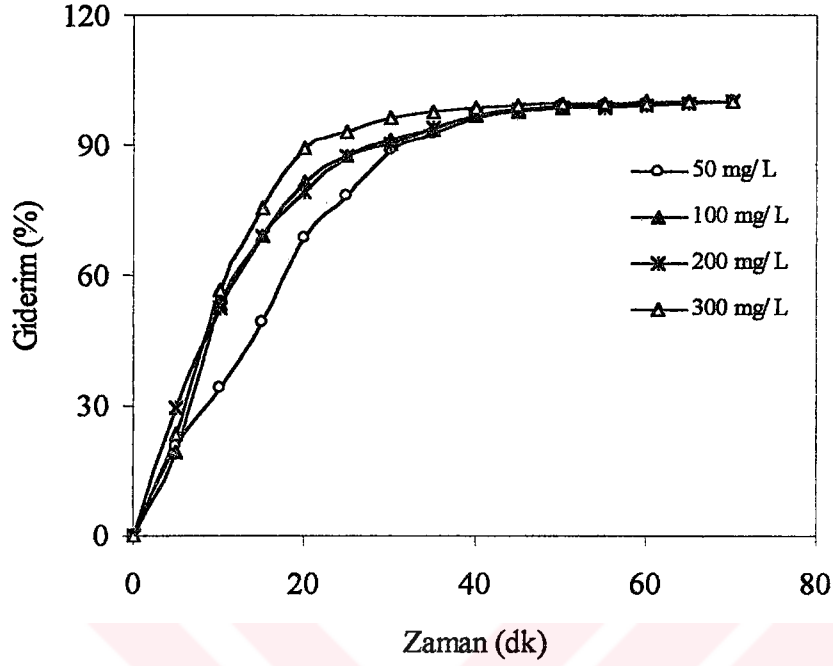
Şekil 6.16. 100 mg/L Ag^+ başlangıç derişimi ve için pH değerinin giderime etkisi (E=15 V).



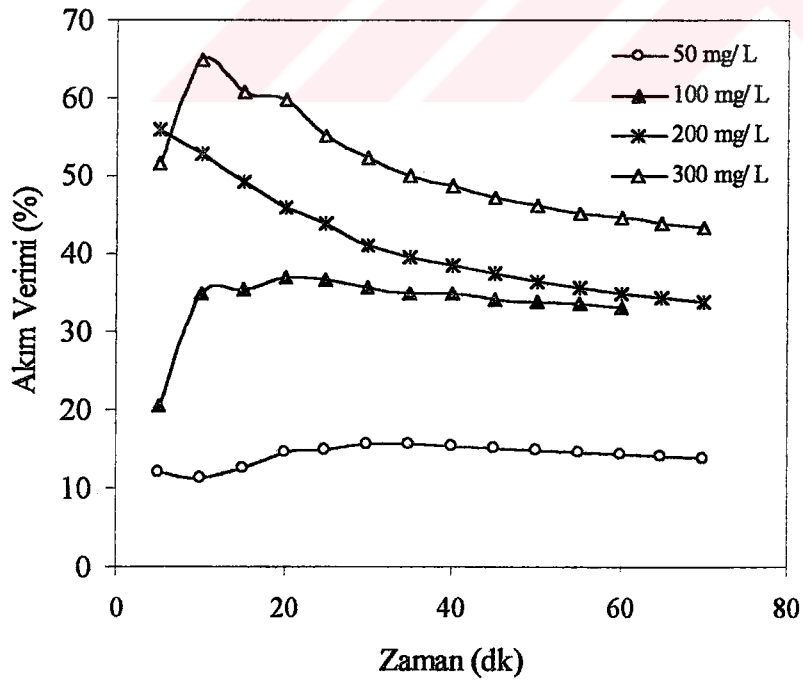
Şekil 6.17. 100 mg/L Ag^+ başlangıç derişimi için pH değerinin akım verimine etkisi (E=15 V).



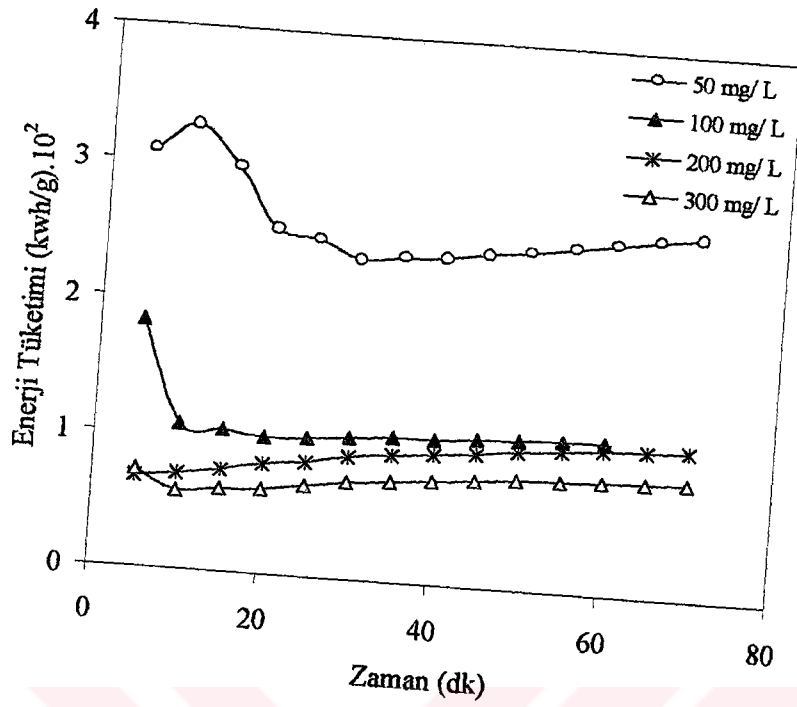
Şekil 6.18. 100 mg/L Ag^+ başlangıç derişimi için pH değerinin enerji tüketimine etkisi (E=15 V).



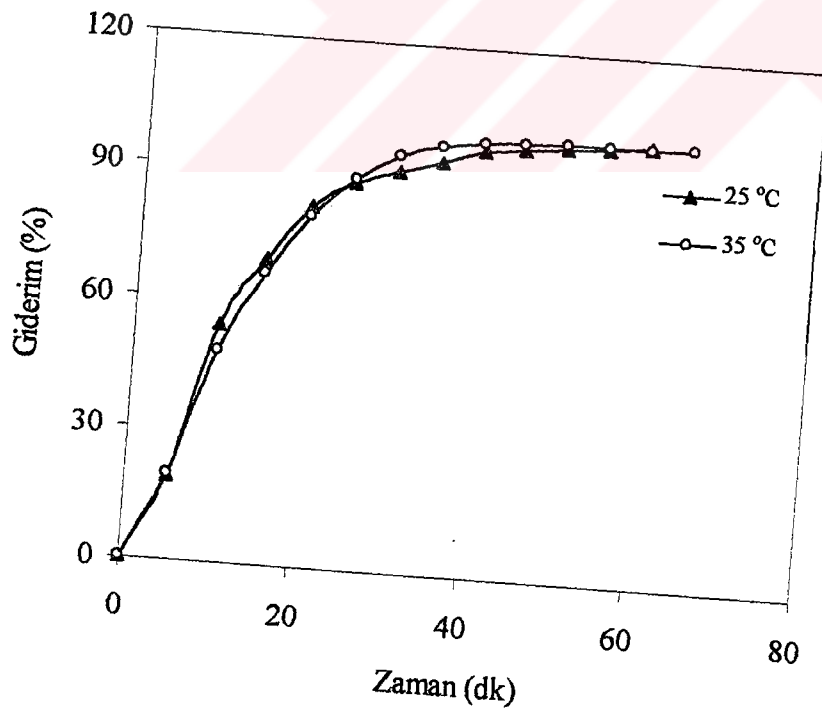
Şekil 6.19. Ag^+ başlangıç derişiminin giderime etkisi (pH=2,5; E=15 V).



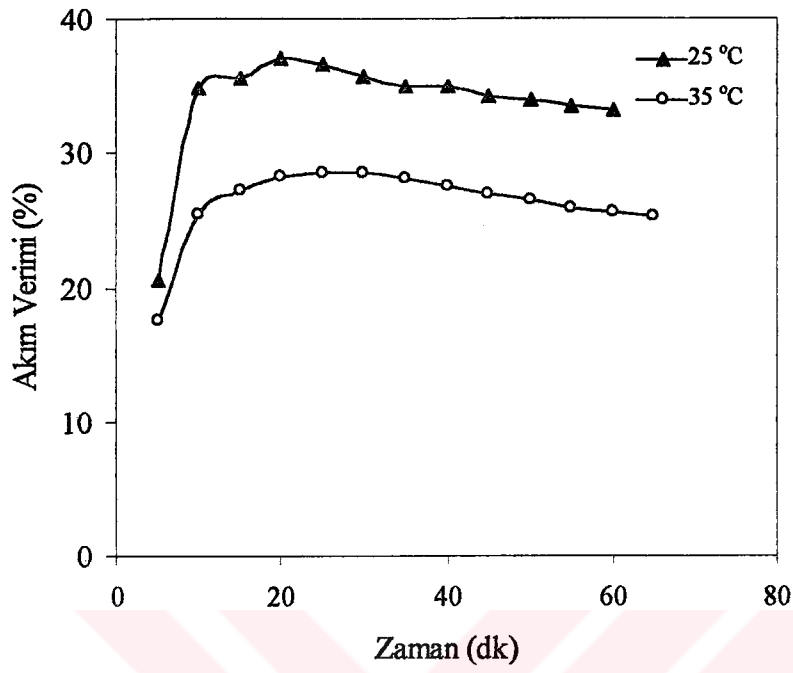
Şekil 6.20. Ag^+ başlangıç derişiminin akım verimine etkisi (pH=2,5; E=15 V).



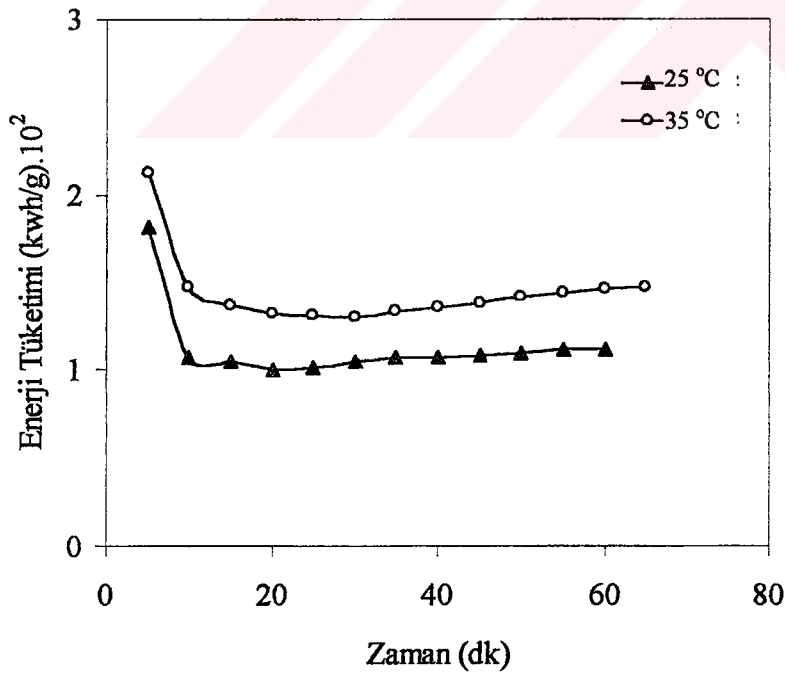
Şekil 6.21. Ag^+ başlangıç derişiminin enerji tüketimine etkisi (pH=2,5; E=15 V).



6.22. 100 mg/L Ag^+ başlangıç derişimi için sıcaklığın giderime etkisi (pH=2,5; E=15 V).



6.23. 100 mg/L Ag^+ başlangıç derişimi için sıcaklığın akım verimine etkisi (pH=2,5; E=15 V).



6.24. 100 mg/L Ag^+ başlangıç derişimi için sıcaklığın enerji tüketimine etkisi (pH=2,5; E=15 V).

6.3. Neosepta AMX-CMX İyon Değişim Membran Çifti Kullanılarak Yapılan Deneysel Çalışmalardan Elde Edilen Sonuçlar

Bu bölümde Neosepta AMX-CMX iyon değişim membran çifti kullanılarak uygulanan gerilimin, başlangıç derişiminin, pH değerinin ve sıcaklığın gümüşün giderim yüzdesine, akım verimine ve enerji tüketimine olan etkileri incelenmiştir.

6.3.1. Uygulanan gerilimin gümüş giderimi, akım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisinin incelendiği deney sonuçları

Uygulanan gerilimin sabit gümüş başlangıç derişimi ($C_0=100$ mg/L) ve ($pH=2,5$) değerinde gümüş giderimine, akım verimine ve enerji tüketimine etkisinin incelendiği deney sonuçları Çizelge 6.27-30'da verilmiştir. Ayrıca Şekil 6.25'te uygulanan gerilimin gümüş giderimine, Şekil 6.26' da akım verimine ve Şekil 6.27' de ise enerji tüketimine olan etkileri gösterilmiştir.

6.3.2. pH değerinin gümüş giderimi, akım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisinin incelendiği deney sonuçları

Sabit gerilim ($E=15$ V) ve başlangıç derişiminde ($C_0=100$ mg/L) farklı pH değerlerinin gümüş giderimine, akım verimine ve enerji tüketimine etkisinin incelendiği deney sonuçları Çizelge 6.28, 6.31-35' te verilmiştir. Ayrıca pH değişiminin gümüş giderimine, akım verimine ve enerji tüketimine olan etkileri Şekil 6.28-30' da gösterilmiştir.

6.3.3. Başlangıç derişiminin gümüş giderimi, akım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisinin incelendiği deney sonuçları

Sabit gerilim ($E=15$ V) ve ($pH=2,5$) değerinde farklı başlangıç derişimlerinin gümüş giderimine, akım verimine ve enerji tüketimine etkisinin incelendiği deney sonuçları Çizelge 6.28, 6.36-38' de verilmiştir. Ayrıca başlangıç derişiminin gümüş

giderimine, akım verimine ve enerji tüketimine olan etkileri Şekil 6.31-33' te gösterilmiştir.

6.3.4. Çözelti sıcaklığının gümüş giderimi, akım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisinin incelendiği deney sonuçları

Sabit gerilim ($E=15$ V), başlangıç derişimi ($C_o=100$ mg/L) ve ($pH=2,5$) değerlerinde çözelti sıcaklığının gümüş giderimine, akım verimine ve enerji tüketimine etkisinin incelendiği deney sonuçları Çizelge 6.39' da verilmiştir. Ayrıca sıcaklık değişiminin gümüş giderimine, akım verimine ve enerji tüketimine olan etkileri ise Şekil 6.34-36' da gösterilmiştir.

Ayrıca kullanılan iyon değişim membranlarını etkisini görmek için, membran tipinin sabit gerilim (15 V), pH (2,5), derişim (100 mg/L) ve sıcaklık (25 °C) değerlerinde giderim, akım verimi ve enerji tüketimine olan etkileri Şekil 6.37-39' da verilmiştir.

Çizelge 6.27. 10 V gerilim, 100 mg/L Ag^+ derişimi ve pH=2,5 için deney sonuçları

Zaman (dk)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/ L)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi (kwh/ g).10 ²
0	2,00	100,00			
5	1,54	93,00	7,0	12,4	2,01
10	1,29	84,70	15,3	14,9	1,67
15	1,08	74,10	25,9	18,3	1,36
20	0,83	65,10	34,9	20,3	1,23
25	0,77	55,20	44,8	22,4	1,11
30	0,55	44,80	55,2	25,0	0,99
35	0,46	35,40	64,6	27,1	0,92
40	0,31	26,60	73,4	29,3	0,85
45	0,22	20,10	79,9	30,7	0,81
50	0,18	17,60	82,4	30,7	0,81
55	0,17	12,60	87,4	31,7	0,78
60	0,14	9,56	90,4	32,1	0,77
65	0,12	7,35	92,7	32,3	0,77
70	0,11	5,70	94,3	32,4	0,77
75	0,09	4,01	96,0	32,5	0,76
80	0,08	3,40	96,6	32,3	0,77
85	0,06	2,67	97,3	32,2	0,77
90	0,05	1,50	98,5	32,4	0,77
95	0,05	0,00	100,0	32,6	0,76

Çizelge 6.28. 15 V gerilim, 100 mg/L Ag⁺ derişimi ve pH=2,5 için deney sonuçları

Zaman (dk)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/ L)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi (kwh/ g).10 ²
0	3,30	100,00			
5	2,31	79,40	20,60	23,0	1,62
10	1,39	58,10	41,90	28,2	1,32
15	0,86	34,60	65,40	34,8	1,07
20	0,49	15,60	84,40	39,6	0,94
25	0,31	9,06	90,94	39,5	0,94
30	0,20	6,70	93,30	38,5	0,97
35	0,17	4,80	95,20	37,8	0,99
40	0,14	3,30	96,70	37,2	1,00
45	0,11	2,90	97,10	36,4	1,02
50	0,09	1,90	98,10	36,1	1,03
55	0,09	1,70	98,30	35,5	1,05
60	0,09	1,40	98,60	35,0	1,06
65	0,08	0,90	99,10	34,7	1,07
70	0,06	0,28	99,72	34,5	1,08
75	0,06	0,20	99,80	34,2	1,09
80	0,05	0,00	100,00	34,0	1,10

Çizelge 6.29. 20 V gerilim, 100 mg/L Ag⁺ derişimi ve pH=2,5 için deney sonuçları

Zaman (dk)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi (kwh/ g).10 ²
0	4,25	100,00			
5	3,39	74,10	25,9	21,2	2,34
10	1,69	44,30	55,7	28,0	1,77
15	0,92	21,20	78,8	32,1	1,55
20	0,31	10,50	89,5	33,2	1,50
25	0,25	5,20	94,8	33,0	1,51
30	0,18	1,84	98,2	32,6	1,52
35	0,12	1,36	98,6	31,8	1,57
40	0,11	1,05	99,0	31,1	1,60
45	0,09	0,76	99,2	30,5	1,63
50	0,09	0,51	99,5	30,0	1,65
55	0,09	0,35	99,7	29,6	1,68
60	0,09	0,12	99,9	29,2	1,70
65	0,09	0,00	100,0	28,9	1,72

Çizelge 6.30. 30 V gerilim, 100 mg/L Ag^+ derişimi ve pH=2,5 için deney sonuçları

Zaman (dk)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi (kwh/ g).10 ²
0	7,09	100,00			
5	3,24	58,10	41,9	25,4	2,93
10	1,08	19,70	80,3	33,1	2,25
15	0,49	7,47	92,5	32,5	2,29
20	0,23	2,11	97,9	31,6	2,36
25	0,17	1,69	98,3	30,1	2,48
30	0,11	1,41	98,6	29,1	2,57
35	0,11	0,17	99,8	28,6	2,61
40	0,08	0,00	100,0	28,0	2,66

Çizelge 6.31. pH=2,0; 100 mg/L Ag^+ derişimi ve 15 V gerilim için deney sonuçları

Zaman (dk)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/ L)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi (kwh/ g).10 ²
0	10,79	100,00			
5	10,02	83,80	16,2	4,9	7,64
10	8,88	66,60	33,4	5,3	7,05
15	7,47	52,10	47,9	5,4	6,92
20	6,22	27,20	72,8	6,6	5,67
25	5,32	13,40	86,6	6,7	5,57
30	4,64	8,20	91,8	6,3	5,92
35	4,12	5,60	94,4	5,9	6,33
40	3,70	2,27	97,7	5,6	6,62
45	3,36	1,81	98,2	5,3	7,03
50	3,08	1,50	98,5	5,0	7,42
55	2,84	1,01	99,0	4,8	7,76
60	2,63	0,71	99,3	4,6	8,08
65	2,46	0,38	99,6	4,5	8,37
70	2,31	0,34	99,7	4,3	8,67
75	2,18	0,42	99,6	4,2	8,96
80	2,06	0,29	99,7	4,0	9,21
85	1,95	0,25	99,8	3,9	9,46
90	1,86	0,26	99,7	3,8	9,70
95	1,78	0,14	99,9	3,8	9,92
100	1,70	0	100,0	3,7	10,12

Çizelge 6.32. pH=3,0; 100 mg/L Ag⁺ derişimi ve 15 V gerilim için deney sonuçları

Zaman (dk)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi (kwh/ g).10 ²
0	2,00	100,00			
5	1,69	80,50	19,5	33,0	1,13
10	1,54	62,50	37,5	33,6	1,11
15	1,39	40,10	59,9	37,8	0,99
20	1,08	23,30	76,7	39,0	0,96
25	0,92	14,70	85,3	37,2	1,00
30	0,77	8,67	91,3	35,5	1,05
35	0,52	6,80	93,2	33,6	1,11
40	0,34	4,90	95,1	32,7	1,14
45	0,25	2,01	98,0	32,5	1,15
50	0,22	1,60	98,4	31,6	1,18
55	0,15	1,07	98,9	31,1	1,20

Çizelge 6.33. pH=4,0; 100 mg/L Ag⁺ derişimi ve 15 V gerilim için deney sonuçları

Zaman (dk)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/ L)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi (kwh/ g).10 ²
0	2,00	100,00			
5	1,79	77,30	22,7	37,5	0,99
10	1,69	42,70	57,3	49,1	0,76
15	1,39	21,00	79,0	48,0	0,78
20	1,17	16,70	83,3	40,6	0,92
25	0,83	9,20	90,8	38,5	0,97
30	0,49	3,91	96,1	37,5	0,99
35	0,40	2,47	97,5	35,8	1,04
40	0,32	1,23	98,8	34,5	1,08
45	0,26	0,87	99,1	33,3	1,12
50	0,22	0,52	99,5	32,4	1,15
55	0,17	0,51	99,5	31,7	1,18

Çizelge 6.34. pH=5,0; 100 mg/L Ag⁺ derişimi ve 15 V gerilim için deney sonuçları

Zaman (dk)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/ L)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi (kwh/ g).10 ²
0	2,00	100,00			
5	1,73	72,80	27,20	45,7	0,82
10	1,63	35,40	64,60	56,6	0,66
15	1,42	23,30	76,70	47,3	0,79
20	1,11	14,20	85,80	42,6	0,87
25	0,83	5,90	94,10	40,6	0,92
30	0,46	4,10	95,90	38,2	0,98
35	0,43	2,90	97,10	36,2	1,03
40	0,37	1,30	98,70	34,8	1,07
45	0,31	0,81	99,19	33,6	1,11
50	0,25	0,52	99,48	32,5	1,15
55	0,18	0,34	99,66	31,8	1,17
60	0,18	0,21	99,79	31,1	1,20

Çizelge 6.35. pH=6,0; 100 mg/L Ag⁺ derişimi ve 15 V gerilim için deney sonuçları

Zaman (dk)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/ L)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi (kwh/ g).10 ²
0	1,85	100,00			
5	1,69	71,20	28,8	50,9	0,73
10	1,54	38,10	61,9	57,2	0,65
15	1,39	25,50	74,5	48,1	0,77
20	1,08	15,40	84,6	43,9	0,85
25	0,86	6,84	93,2	41,6	0,90
30	0,49	4,23	95,8	39,3	0,95
35	0,43	3,56	96,4	37,0	1,01
40	0,32	1,65	98,4	35,9	1,04
45	0,25	1,20	98,8	34,7	1,07
50	0,22	0,97	99,0	33,7	1,11
55	0,22	0,61	99,4	32,9	1,13
60	0,18	0,42	99,6	32,1	1,16
65	0,17	0,41	99,6	31,4	1,19

Çizelge 6.36. 50 mg/L Ag⁺ derişimi, 15 V gerilim ve pH=2,5 için deney sonuçları

Zaman (dk)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/ L)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi (kwh/ g).10 ²
0	2,47	50,00			
5	1,85	38,90	22,2	16,1	2,31
10	1,23	30,00	40,0	16,9	2,20
15	0,77	21,10	57,8	19,1	1,95
20	0,48	12,80	74,4	21,4	1,74
25	0,39	7,41	85,2	22,3	1,67
30	0,26	4,80	90,4	22,2	1,68
35	0,20	2,85	94,3	22,1	1,69
40	0,15	1,82	96,4	21,8	1,71
45	0,12	1,43	97,1	21,4	1,75
50	0,12	1,06	97,9	21,0	1,78
55	0,09	0,81	98,4	20,7	1,80
60	0,08	0,49	99,0	20,5	1,82
65	0,06	0,28	99,4	20,3	1,84
70	0,06	0,00	100,0	20,1	1,85

Çizelge 6.37. 200 mg/ L Ag⁺ derişimi, 15 V gerilim ve pH=2,5 için deney sonuçları

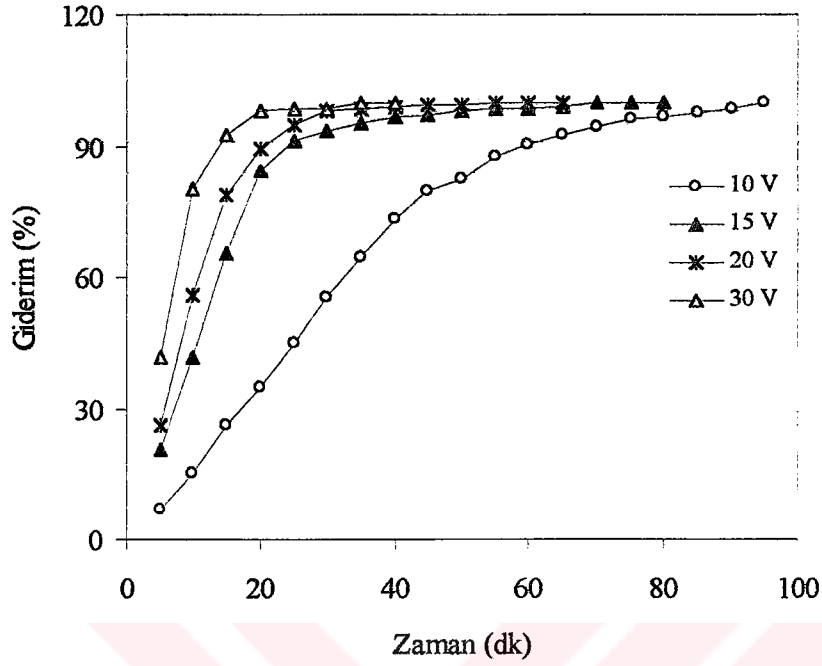
Zaman (dk)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/ L)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi (kwh/g).10 ²
0	3,85	200,00			
5	2,93	151,20	24,4	45,1	0,83
10	2,31	117,10	41,5	42,9	0,87
15	1,76	80,90	59,6	45,9	0,81
20	1,39	55,10	72,5	46,4	0,80
25	1,08	28,70	85,7	48,4	0,77
30	0,83	17,20	91,4	47,2	0,79
35	0,62	10,20	94,9	46,0	0,81
40	0,46	5,80	97,1	45,0	0,83
45	0,34	2,91	98,5	44,1	0,85
50	0,25	1,21	99,4	43,3	0,86
55	0,20	0,83	99,6	42,5	0,88
60	0,18	1,10	99,5	41,7	0,89

Çizelge 6.38. 300 mg/ L Ag⁺ derişimi, 15 V gerilim ve pH=2,5 için deney sonuçları

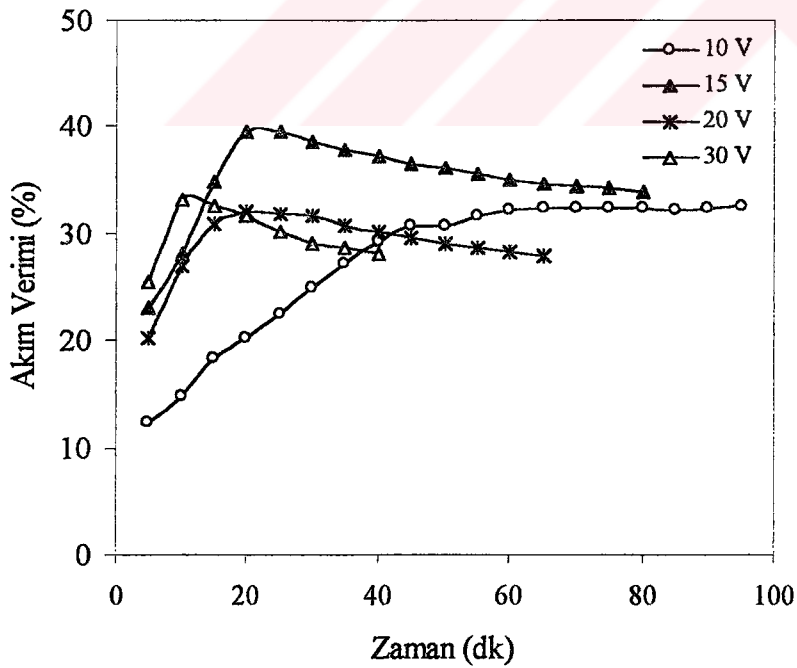
Zaman (dk)	Akım Yoğunluğu (mA/ cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi (kwh/g).10 ²
0	5,55	300			
5	4,78	222	26,00	47,4	0,79
10	3,85	165	45,00	44,8	0,83
15	2,93	100	66,67	48,9	0,76
20	2,00	54,7	81,77	50,3	0,74
25	1,54	36,7	87,77	48,0	0,78
30	0,92	13,5	95,50	48,6	0,77
35	0,49	8,23	97,26	47,4	0,79
40	0,35	4,37	98,54	46,5	0,80
45	0,31	2,2	99,27	45,6	0,82
50	0,25	0,97	99,68	44,9	0,83
55	0,25	0,62	99,79	44,1	0,85
60	0,22	0,45	99,85	43,4	0,86

Çizelge 6.39. 100 mg/L Ag⁺ derişimi, 15 V gerilim ve pH=2,5 için deney sonuçları (T= 35 °C).

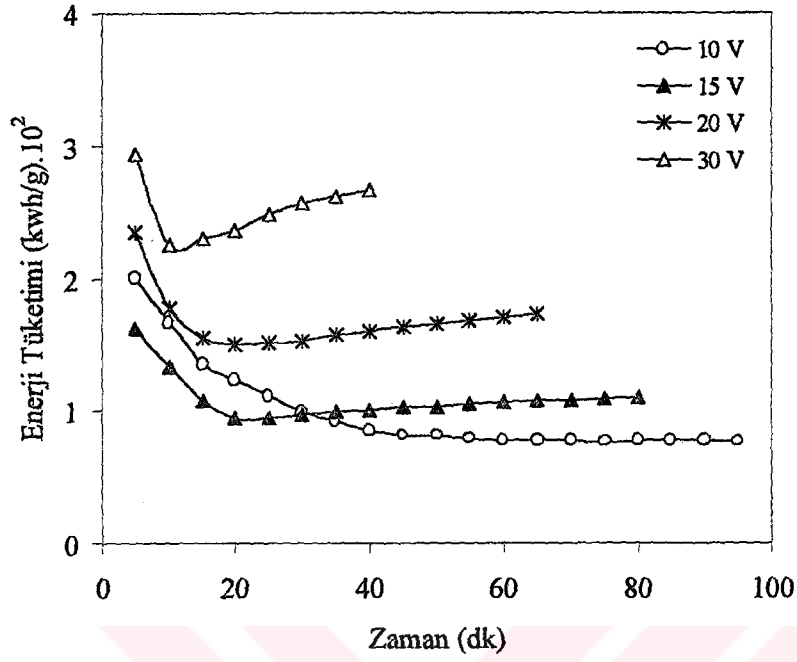
Zaman (dk)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi (kwh/g).10 ²
0	4,31	100,00			
5	3,08	80,10	19,90	16,9	2,21
10	2,47	57,20	42,80	20,4	1,83
15	1,85	33,10	66,90	23,9	1,56
20	1,23	14,20	85,80	26,0	1,44
25	1,08	8,60	91,40	24,5	1,52
30	0,77	7,10	92,90	23,0	1,62
35	0,43	4,80	95,20	22,4	1,66
40	0,37	3,50	96,50	21,8	1,71
45	0,31	1,95	98,05	21,5	1,74
50	0,25	1,31	98,69	21,1	1,77
55	0,22	0,86	99,14	20,7	1,80
60	0,18	0,48	99,52	20,4	1,83
65	0,15	0,31	99,69	20,1	1,85
70	0,15	0,20	99,80	19,9	1,88
75	0,12	0,00	100,00	19,7	1,89



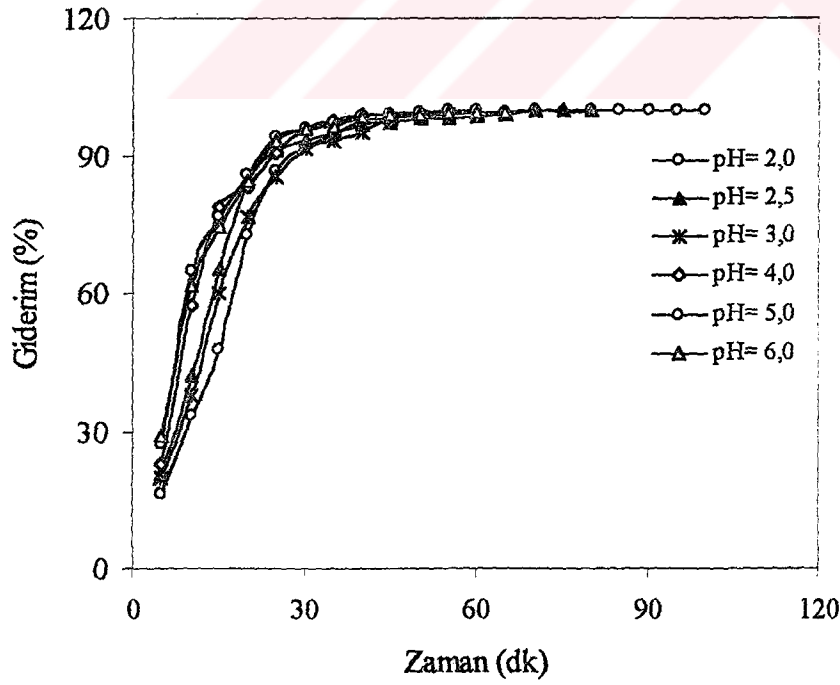
Şekil 6.25. 100 mg/L Ag^+ başlangıç derişimi ve pH=2,5 için uygulanan gerilimin giderime etkisi.



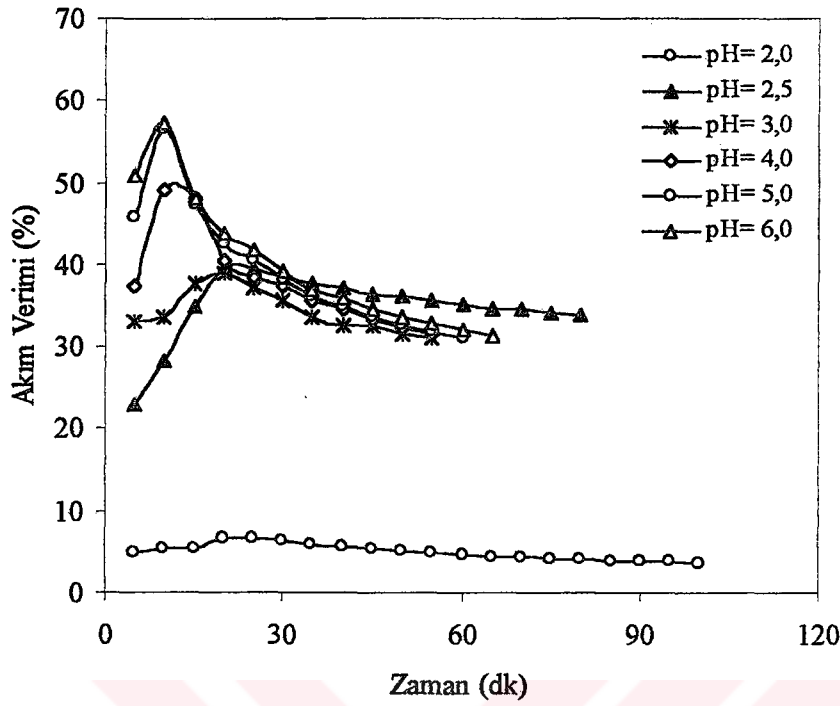
Şekil 6.26. 100 mg/L Ag^+ başlangıç derişimi ve pH=2,5 için uygulanan gerilimin akım verimine etkisi.



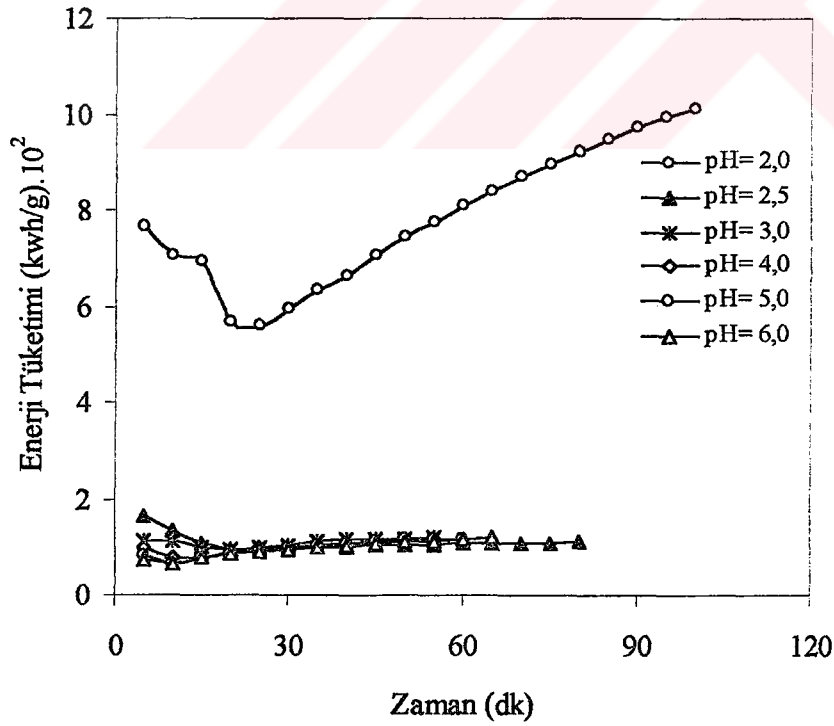
Şekil 6.27. 100 mg/L Ag^+ başlangıç derişimi ve pH=2,5 için uygulanan gerilimin enerji tüketimine etkisi.



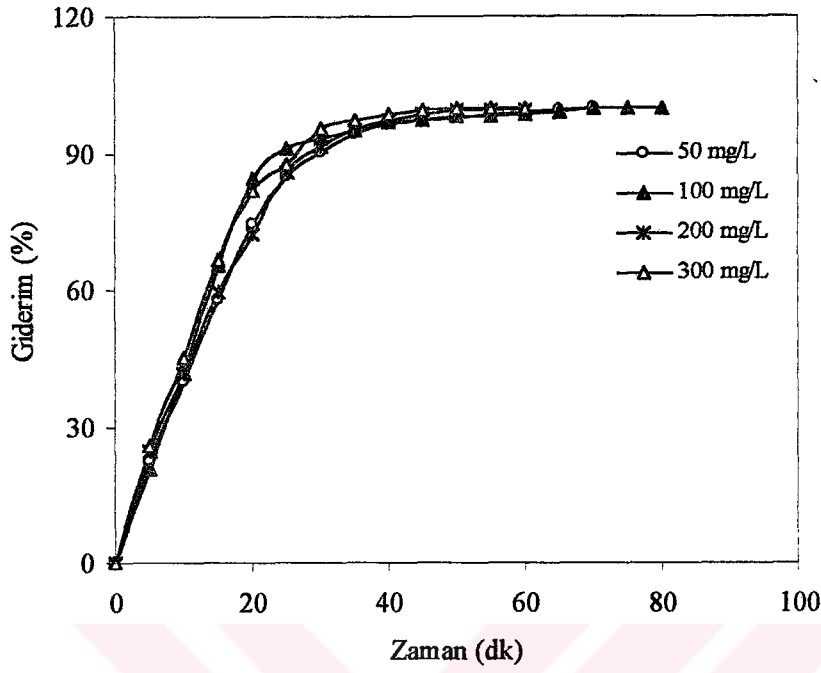
Şekil 6.28. 100 mg/L Ag^+ başlangıç derişimi ve için pH değerinin giderime etkisi ($E=15$ V).



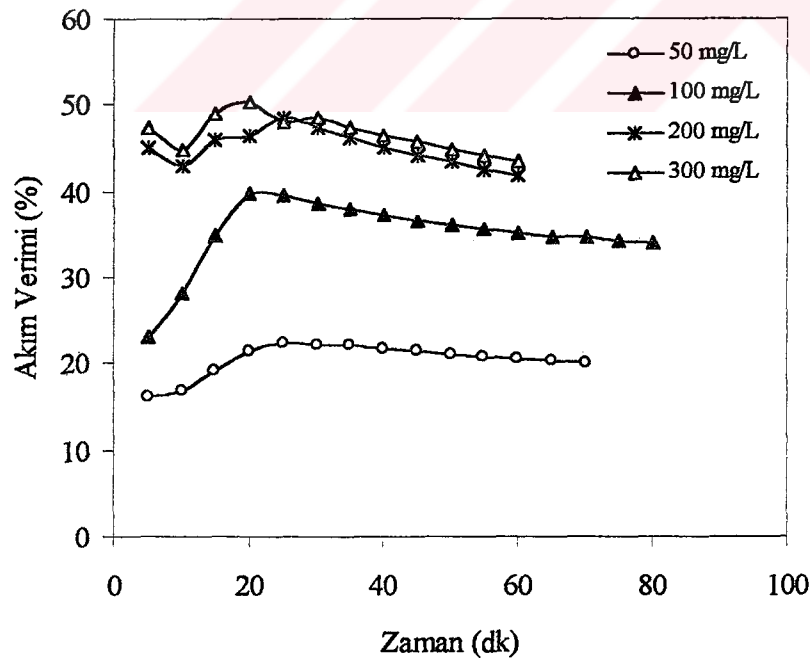
Şekil 6.29. 100 mg/L Ag^+ başlangıç derişimi için pH değerin akım verimine etkisi (E=15 V).



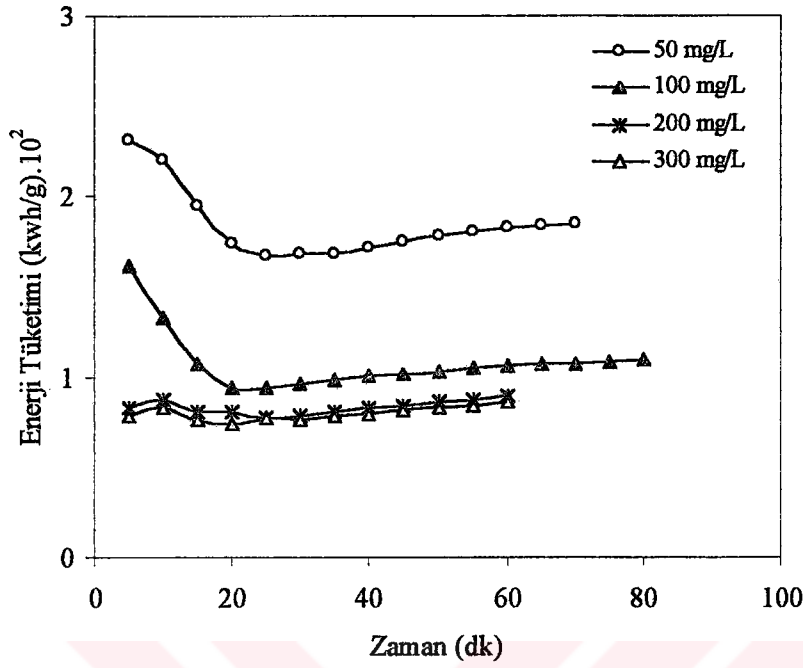
Şekil 6.30. 100 mg/L Ag^+ başlangıç derişimi için pH değerin enerji tüketimine etkisi (E=15 V).



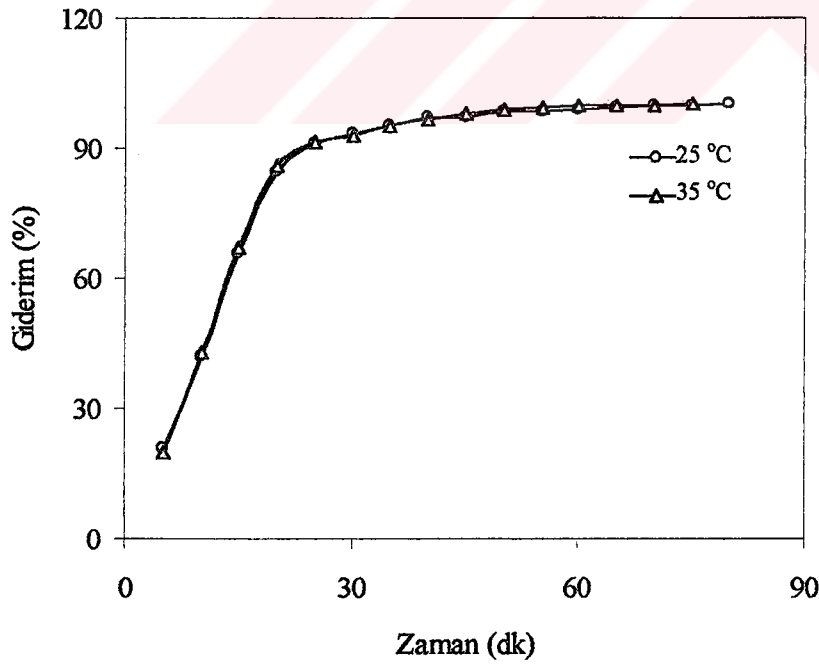
Şekil 6.31. Ag⁺ başlangıç derişiminin giderime etkisi (pH=2,5; E=15 V).



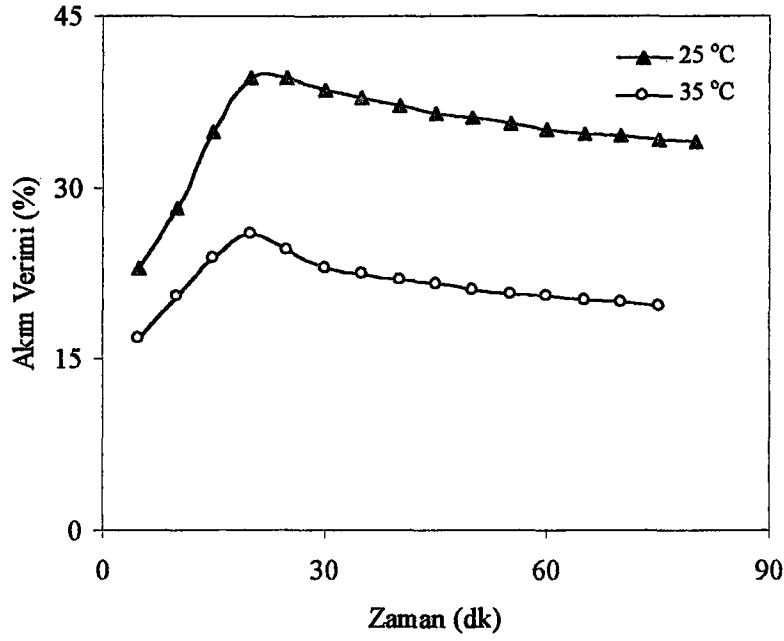
Şekil 6.32. Ag⁺ başlangıç derişiminin akım verimine etkisi (pH=2,5; E=15 V).



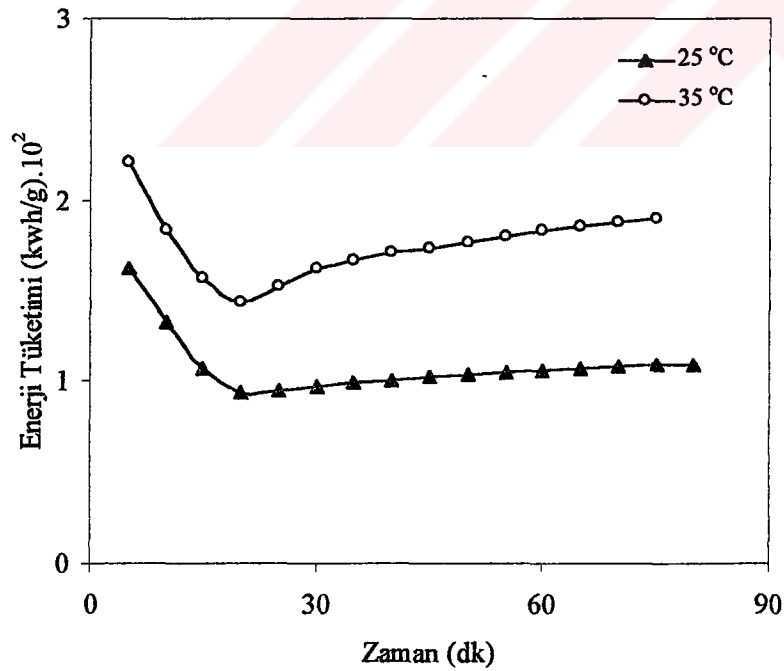
Şekil 6.33. Ag^+ başlangıç derişiminin enerji tüketimine etkisi ($\text{pH}=2,5$; $E=15 \text{ V}$).



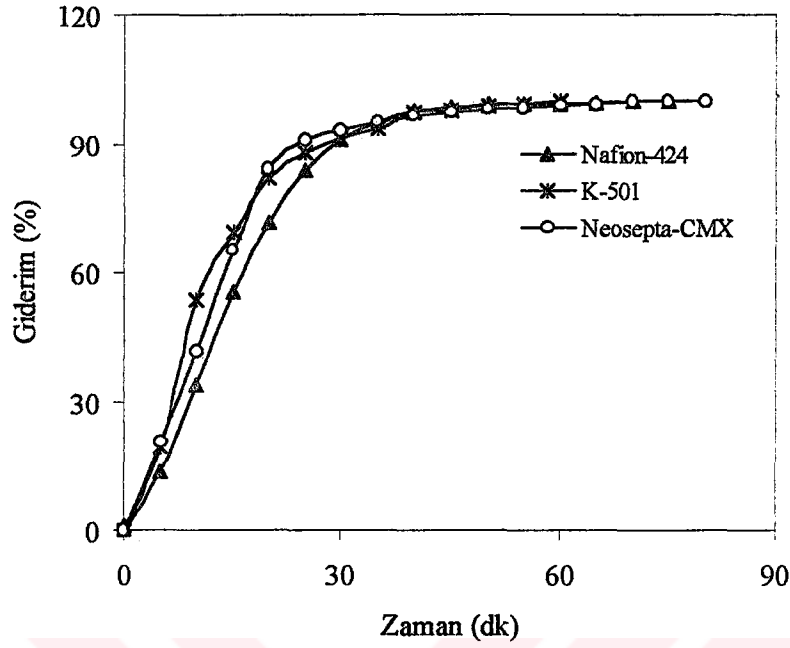
6.34. 100 mg/L Ag^+ başlangıç derişimi için sıcaklığın giderime etkisi ($\text{pH}=2,5$; $E=15 \text{ V}$).



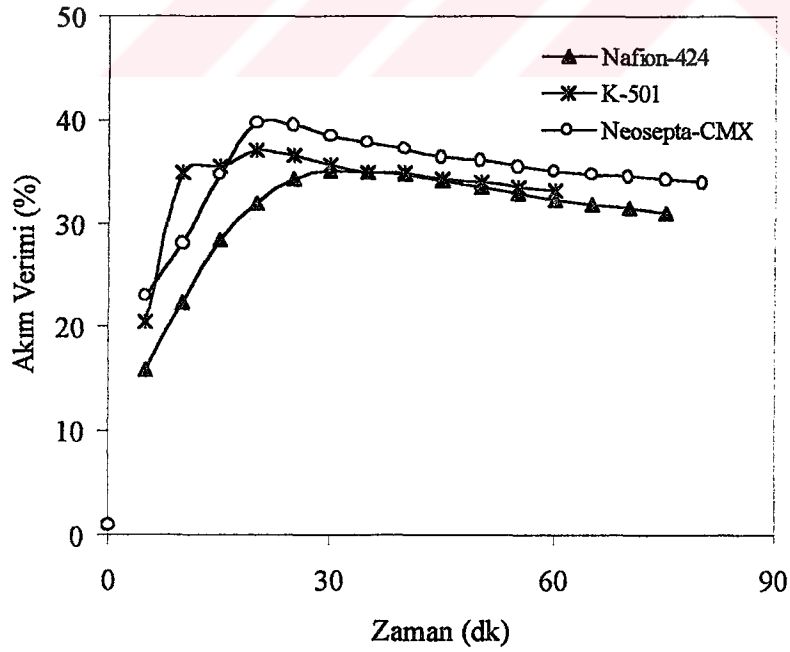
6.35. 100 mg/L Ag^+ başlangıç derişimi için sıcaklığın akım verimine etkisi ($\text{pH}=2.5$; $E=15 \text{ V}$).



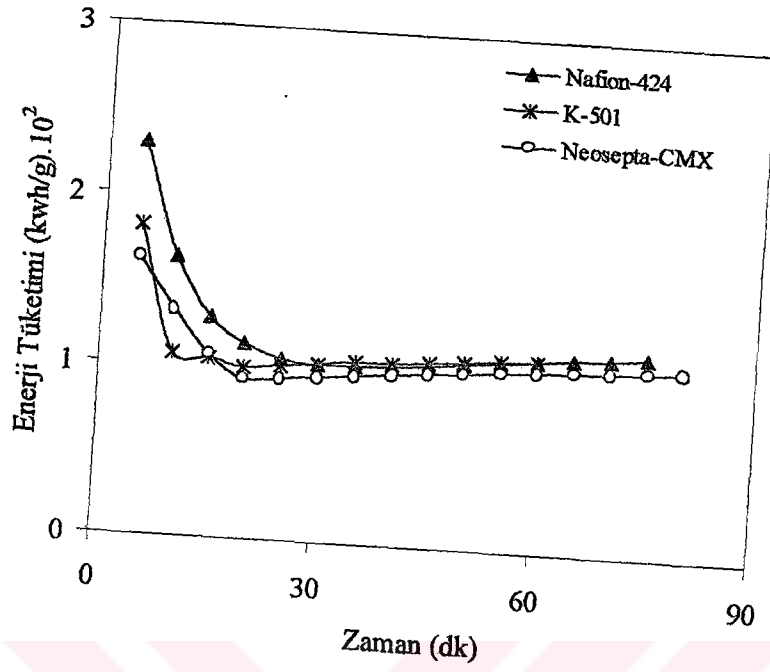
6.36. 100 mg/L Ag^+ başlangıç derişimi için sıcaklığın enerji tüketimine etkisi ($\text{pH}=2.5$; $E=15 \text{ V}$).



Şekil 6.37. 100 mg/L Ag^+ derişimi ve 15 V gerilim için kullanılan membranın giderim yüzdesine etkisi (pH=2,5).



Şekil 38. 100 mg/L Ag^+ derişimi ve 15 V gerilim için kullanılan membranın akım verimine etkisi (pH=2,5).



Şekil 6.39. 100 mg/L Ag^+ derişimi ve 15 V gerilim için kullanılan membranın enerji tüketimine etkisi (pH=2,5).

6.4. Gümüş Kaplama Banyosu Durulama Atık Suyu İle Yapılan Deneysel Çalışmalar ve Sonuçları

Bu deneylerde bir elektrolitik gümüş kaplama banyosu durulama atık suyu kullanılmıştır. Atık su berrak, açık sarı renkte, yaklaşık 100 mg/L derişiminde ve pH değeri 8 civarındadır.

Bu çalışmalarda model çözelti ile yapılan deneylerde daha uygun sonuç veren Bölüm 6.1 ve 6.2' deki membran çiftleri kullanılmış, gerilimin etkisini görmek amacıyla atık suyun orijinal pH ve derişiminde 10, 15, 20 ve 30 V' luk gerilim değerlerinde çalışılmıştır. Deney sonuçları Çizelge 6.40-47' de verilmiştir. Ayrıca gerilimin giderim, akım verimi ve enerji tüketimine etkileri Şekil 6.40-45' te verilmiştir.

Ayrıca atık su ile yapılan deneylerde kullanılan iyon değişim membran çiftinin etkisini görmek amacıyla, 15 V gerilim için membran tipinin giderim, akım verimi ve enerji tüketimine etkileri Şekil 6.46-48' de gösterilmiştir.

Çizelge 6.40. 10 V gerilim ve pH=7,78 için deney sonuçları (KDM: Nafion 424)

Zaman (dk)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi (kwh/g).10 ²
0	3,08	101,8	0		
10	2,62	95,00	6,68	3,78	9,86
20	2,16	91,80	9,82	3,03	12,32
30	2,00	66,80	34,38	7,50	4,97
40	1,85	43,50	57,27	9,86	3,78
50	1,39	37,80	62,87	9,30	4,01
60	1,08	31,50	69,06	9,17	4,06
70	0,92	25,50	74,95	9,15	4,07
80	0,77	18,50	81,83	9,36	3,98
90	0,65	10,00	90,18	9,79	3,81
100	0,54	8,20	91,94	9,57	3,90
110	0,46	6,50	93,61	9,41	3,96
120	0,43	3,60	96,46	9,39	3,97
130	0,40	2,30	97,74	9,26	4,03
140	0,37	1,60	98,43	9,09	4,10
150	0,31	0,70	99,31	8,98	4,15
160	0,31	0,00	100,00	8,87	4,20

Çizelge 6.41. 15 V gerilim ve pH=7,78 için deney sonuçları (KDM: Nafion 424)

Zaman (dk)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi (kwh/g).10 ²
0	4,31	101,80	0,0		
10	3,85	92,60	9,0	3,5	10,44
20	3,24	81,20	20,2	4,2	8,68
30	2,62	62,30	38,8	5,8	6,26
40	1,69	48,20	52,7	6,6	5,52
50	1,17	22,80	77,6	8,7	4,19
60	0,62	14,50	85,8	9,1	4,04
70	0,46	1,25	98,8	10,0	3,68
80	0,39	0,00	100,0	9,7	3,77

Çizelge 6.42. 20 V gerilim ve pH=7,78 için deney sonuçları (KDM: Nafion 424)

Zaman (dk)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi (kwh/g).10 ²
0	8,47	101,80	0,0		
10	6,47	86,40	15,1	3,2	11,41
20	5,39	61,20	39,9	4,7	7,85
30	3,70	42,40	58,3	5,1	7,14
40	2,93	30,60	69,9	5,1	7,12
50	2,47	16,40	83,9	5,4	6,75
60	2,16	6,30	93,8	5,5	6,67
70	1,85	2,40	97,6	5,3	6,92
80	1,54	0,00	100,0	5,1	7,18

Çizelge 6.43. 30 V gerilim ve pH=7,78 için deney sonuçları (KDM: Nafion 424)

Zaman (dk)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi (kwh/g).10 ²
0	10,79	101,8	0		
10	8,47	78,20	23,18	3,88	9,60
20	5,39	52,60	48,33	4,75	7,86
30	3,85	28,30	72,20	5,45	6,84
40	2,47	11,70	88,51	5,76	6,47
50	1,85	6,40	93,71	5,53	6,74
60	1,39	3,20	96,86	5,33	6,99
70	1,23	0,00	100,00	5,20	7,16

Çizelge 6.44. 10 V gerilim ve pH=7,78 için deney sonuçları (KDM: K 501)

Zaman (dk)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi (kwh/g).10 ²
0	4,62	101,8	0,0		
10	4,07	93,1	8,5	3,2	11,74
20	3,24	84,2	17,3	3,5	10,62
30	2,84	73,1	28,2	4,1	9,07
40	2,40	64,3	36,8	4,3	8,61
50	1,88	53,1	47,8	4,9	7,66
60	1,66	41,2	59,5	5,4	6,89
70	1,39	32,1	68,5	5,7	6,52
80	1,17	17,4	82,9	6,5	5,76
90	0,77	11,1	89,1	6,6	5,61
100	0,65	8,6	91,6	6,6	5,66
110	0,62	5,2	94,9	6,6	5,65
120	0,55	3,4	96,7	6,5	5,70
130	0,52	2,2	97,8	6,4	5,78
140	0,49	0,8	99,2	6,4	5,84

Çizelge 6.45. 15 V gerilim ve pH=7,78 için deney sonuçları (KDM: K 501)

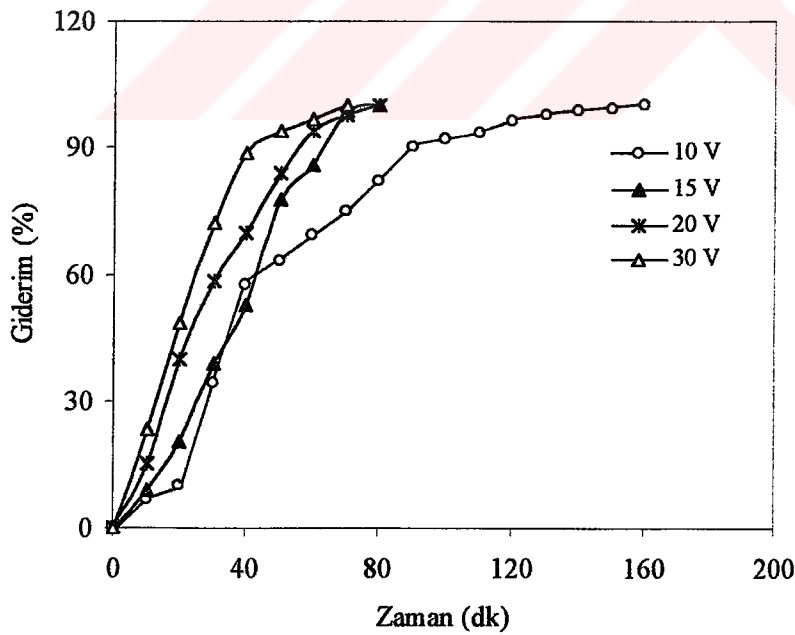
Zaman (dk)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi (kwh/g).10 ²
0		101,8	0,0		
10	6,93	86,3	15,2	3,5	10,52
20	5,70	76,8	24,6	3,1	11,88
30	3,14	58,6	42,4	4,3	8,59
40	2,00	38,3	62,4	5,7	6,58
50	1,14	18,9	81,4	6,9	5,37
60	1,08	10,9	89,2	7,2	5,17
70	0,92	4,3	95,8	7,4	5,05
80	0,92	1,4	98,6	7,3	5,12
90	0,77	0,6	99,4	7,1	5,26
100	0,77	0,0	100,0	6,9	5,40

Çizelge 6.46. 20 V gerilim ve pH=7,78 için deney sonuçları (KDM: K 501)

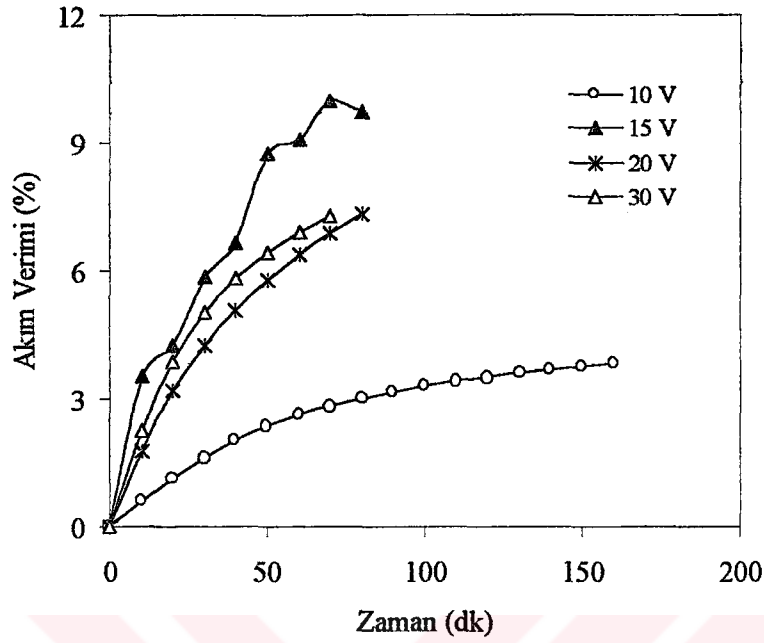
Zaman (dk)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi (kwh/g).10 ²
0	9,86	101,8	0,0		
10	7,70	77,1	24,3	4,4	8,36
20	5,24	49,7	51,2	5,3	6,86
30	3,24	35,2	65,4	5,3	6,90
40	2,16	21,8	78,6	5,5	6,63
50	1,85	14,2	86,1	5,4	6,72
60	1,54	7,6	92,5	5,4	6,76
70	1,45	3,4	96,7	5,3	6,91
80	1,39	1,4	98,6	5,1	7,17
90	1,23	0,0	100,0	4,9	7,41

Çizelge 6.47. 30 V gerilim ve pH=7,78 için deney sonuçları (KDM: K 501)

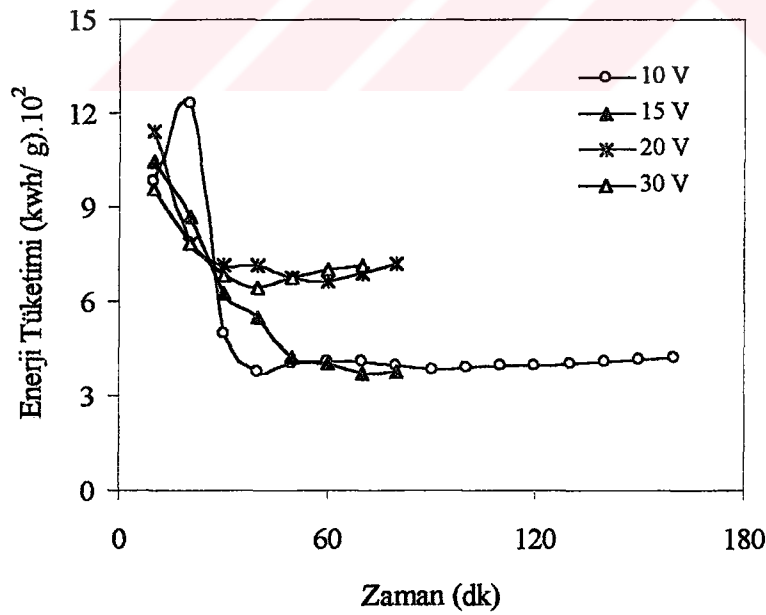
Zaman (dk)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Son Derişim (mg/L)	Giderim (%)	Akım Verimi (%)	Enerji tüketimi (kwh/g).10 ²
0	14,79	101,8	0		
10	11,71	64,2	36,94	4,5	8,29
20	9,09	42,7	58,06	3,9	9,44
30	6,93	21,1	79,27	4,0	9,29
40	4,62	13,2	87,03	3,7	10,01
50	2,93	7,1	93,03	3,6	10,36
60	2,16	2,4	97,64	3,5	10,59
70	0,99	0,9	99,12	3,4	10,85
80	0,62	0,0	100,00	3,4	11,05



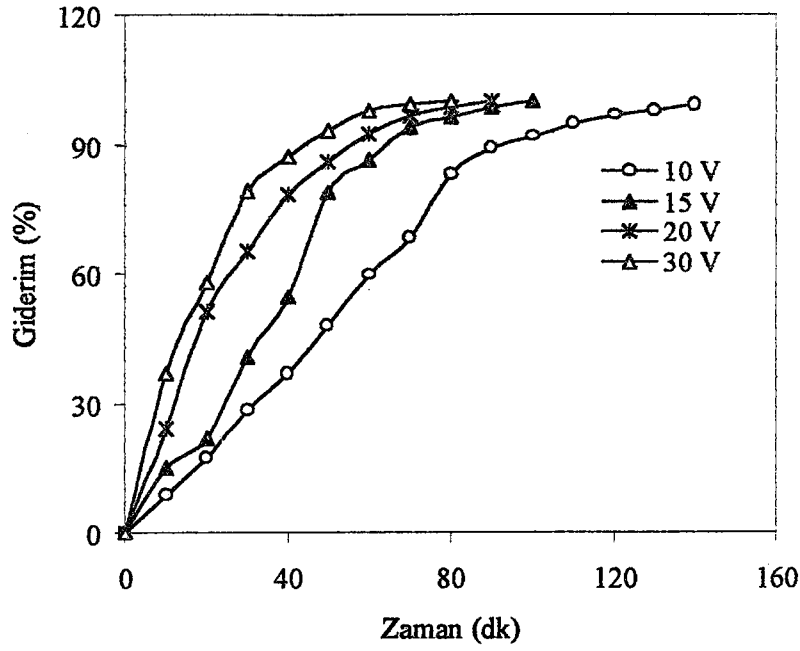
Şekil 6.40. 101,8 mg/L derişimindeki gümüş kaplama durulama banyosu için gerilimin giderim üzerindeki etkisi (pH=7,78; KDM:Nafion 424)



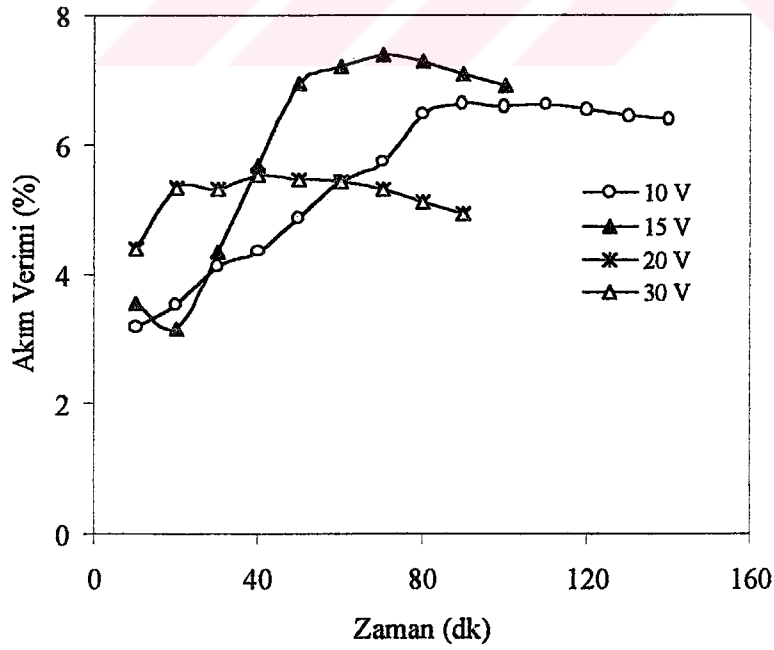
6.41. 101,8 mg/L derişimindeki gümüş kaplama durulama banyosu için gerilimin akım verimi üzerindeki etkisi (pH=7,78; KDM:Nafion 424)



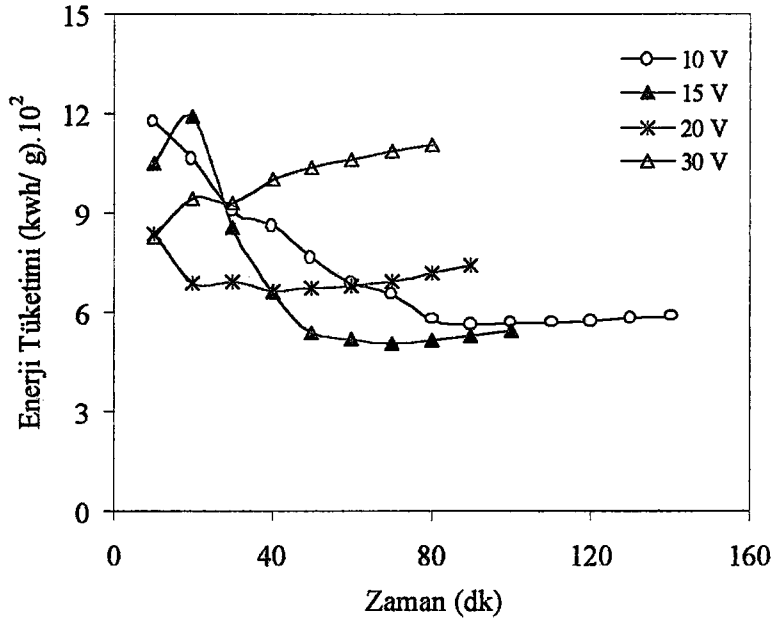
Şekil 6.42. 101,8 mg/L derişimindeki gümüş kaplama durulama banyosu için gerilimin enerji tüketimi üzerindeki etkisi (pH=7,78; KDM:Nafion 424)



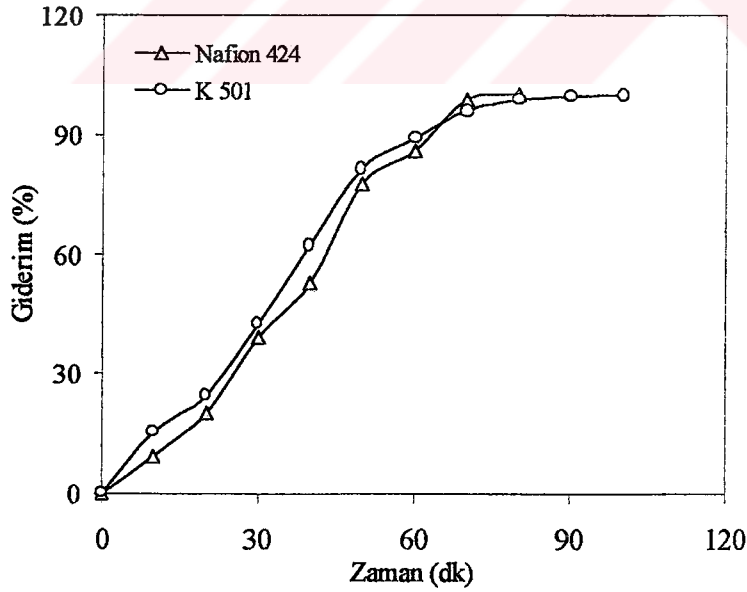
Şekil 6.43. 101,8 mg/L derişimindeki gümüş kaplama durulama banyosu için gerilimin giderim üzerindeki etkisi (pH=7,78; KDM:K 501)



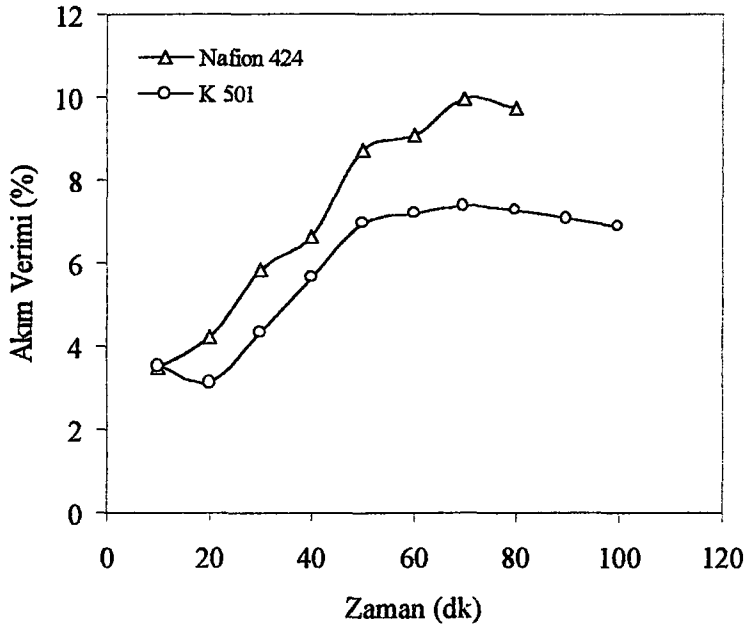
Şekil 6.44. 101,8 mg/L derişimindeki gümüş kaplama durulama banyosu için gerilimin akım verimi üzerindeki etkisi (pH=7,78; KDM:K 501)



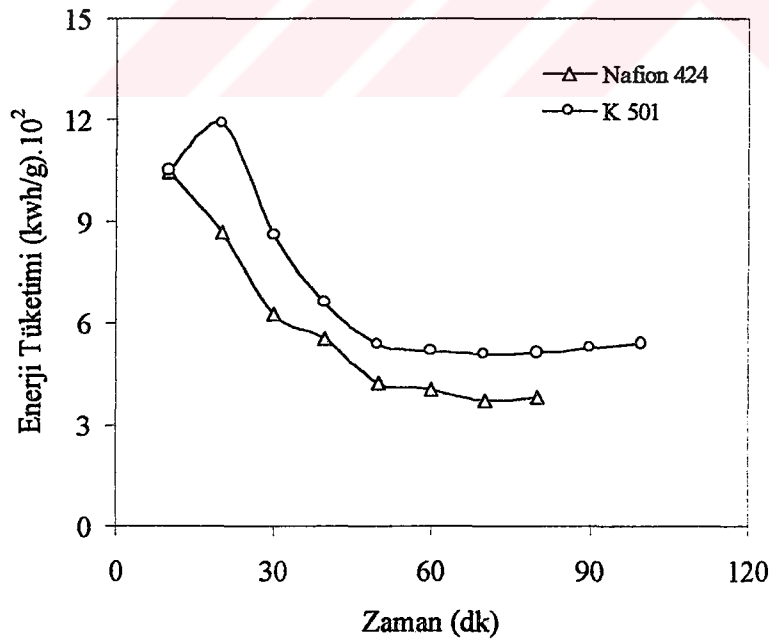
Şekil 6.45. 101,8 mg/L derişimindeki gümüş kaplama durulama banyosu için gerilimin enerji tüketimi üzerindeki etkisi (pH=7,78; KDM:K 501).



Şekil 6.46. 101,8 mg/L derişimindeki gümüş kaplama durulama banyosu için kullanılan membranın giderim üzerindeki etkisi (pH=7,78).



Şekil 6.47. 101,8 mg/L derişimindeki gümüş kaplama durulama banyosu için kullanılan membranın akım verimi üzerindeki etkisi (pH=7,78)



Şekil 6.48. 101,8 mg/L derişimindeki gümüş kaplama durulama banyosu için kullanılan membranın enerji tüketimi üzerindeki etkisi (pH=7,78)

7. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada elektrodializ yöntemi ile seyreltik çözeltilerinden %100 giderimle gümüş iyonlarının uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Bir membran ayırma süreci olan elektrodializ yönteminde giderimin yanında elektrokimyasal verim parametreleri olan akım verimi ve enerji tüketimini de dikkate almak gereklidir. Bu parametreler sürecin ekonomikliğini belirler ve elektrokimyasal süreçlerde en yüksek akım verimi ve en düşük enerji tüketimi ile işlem yapmak önemlidir.

Çalışma çözeltisi olarak, Ag^+ iyonları içeren model çözelti ve gümüş kaplama tesisi durulama banyosundan alınan atık su kullanılmıştır. Model çözelti ile yapılan deneylerde uygulanan gerilim, pH, başlangıç gümüş derişimi, sıcaklık ve membran tipinin gümüş giderimine, akım verimine ve enerji tüketimine etkileri incelenmiştir. Uygunluğu belirlenen membran çiftleri kullanılarak bir gümüş kaplama banyosu durulama atık suyunun orijinal derişim ve pH değerlerinde farklı gerilimlerde artırılabilirliği araştırılmıştır.

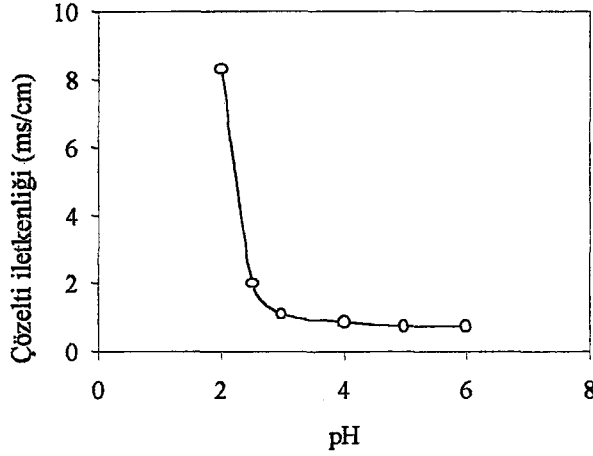
7.1. Uygulanan Gerilimin Etkisi

Gerilimin etkisinin incelendiği deneylerde genel olarak gerilimin artışı % 100 giderime ulaşma süresini önemli ölçüde azaltmıştır. Şekil 6.1' de görüldüğü gibi Nafion 424 katyon değişim membranı kullanılarak yapılan deneylerde, 100 mg/L' lik derişimde Ag^+ iyonlarını tamamen uzaklaştırmak için 10 V gerilim uygulandığında 160 dakika arıtım süresi gerekli iken, uygulanan gerilimin 30 V olması durumunda bu süre 35 dk' ya düşmektedir. Diğer iki membranın kullanımı ile yapılan deneylerde Şekil 6.13 ve 6.25' te görüldüğü gibi, membran tipine bağlı olarak 10 V gerilim değerinde giderim süresi 100 dk, 30 V' ta ise 45 dakika olarak gözlenmiştir. Gerilimin artışı Ohm yasasına göre doğrudan hücreden geçen akımı ve dolayısıyla molar akıyı artırmaktadır. Molar akıdaki artış yüksek kütle aktarım katsayısı ile sonuçlanır ve bu da iyonların anot ve katoda göçünü hızlandırmaktadır (Hwang and Lai, 1987). Ancak 20 ve 30 V gibi yüksek gerilim değerlerinde her üç membran tipi için enerji tüketimi artmış ve akım verimi azalmıştır (Şekil 6.2-3, 6.14-15, 6.26-27). Gerilimin dolayısıyla akımın artışı, anot ve katot bölmesine iyonların göçünü hızlandırırken aynı zamanda bu bölmelerde

elektronötrallliği sağlamak için H_2 ve O_2 gazı çıkışı gibi elektrot tepkimeleri de artmaktadır. Bu da yüksek gerilimlerde akım veriminin azalmasına yol açmaktadır (Shim et al., 1999). 10 ve 15 V enerji tüketimi açısından birbirine yakın olmakla beraber akım verimi açısından değerlendirildiğinde 15 V ile daha yüksek sonuçlar elde edilmiştir (Şekil 6.2-3). Diğer iki membran kullanılarak yapılan deneylerde ise Şekil 6.14-15 ve 6.26-27' de görüldüğü gibi 15 V gerilim için akım verimi 10 V' a göre daha yüksek olmasına karşın enerji tüketimi açısından daha yüksek sonuçlar elde edilmiştir. Genel olarak 15 V gerilim değeri ile kullanılan her üç membran için de % 100 giderime daha yüksek akım verimi ile daha kısa sürede ulaşılmaktadır.

7.2. pH Değerinin Etkisi

100 mg/L' lik derişimde Ag^+ iyonlarını tamamen uzaklaştırmak için pH değerinin etkisinin incelendiği her üç membran çifti ile yapılan deneylerde pH=2,5 ve 6 değerleri arasında giderim süresi birbirine yakın iken pH=2 değerinde K 501 ve Neosepta CMX membranları kullanılması durumunda bu süre biraz artmıştır (Şekil 6.4, 6.16, 6.28). Akım verimi ve enerji tüketimi açısından değerlendirildiğinde ise, her üç membran tipi için de pH=2' de çok düşük akım verimi ve yüksek enerji tüketimi elde edilirken pH=2,5 ve pH=6 değerleri arasında giderim süresinin artmasıyla birbirine yakın yüksek akım verimi ve düşük enerji tüketimi değerleri elde edilmiştir (Şekil 6.5-6, 6.17-18, 6.29-30). pH' nın 2,5 değerinden 2' ye düşmesi akım veriminde yaklaşık % 70' lik bir azalmaya neden olmuştur. Akım verimindeki bu dikkate değer azalmanın nedeni artan asit derişimi ile akımın önemli bir kısmının Ag^+ iyonlarından çok H^+ iyonları tarafından taşınmasıdır. pH=2 ve 2,5 arasındaki bu belirgin fark Şekil 7.1' de de görülmektedir. pH=2,5 ve 6 arasında çözelti iletkenliği birbirine yakın değerler gösterirken pH=2 değerinde iletkenlik yaklaşık 4 kat artmaktadır. Buna göre çalışma çözeltisinde bulunan $NaNO_3$ ve HNO_3 ' in pH=2 olması durumunda tampon görevini yerine getiremediği sonucuna varılabilir. Bir elektrodializ hücresinde çözeltinin pH değeri aynı zamanda membran direnci ve çözelti direncinin toplamı olan yığın direnci açısından da önemlidir. Ortamdaki asit derişiminin azalması yığın direncini artırmaktadır (Gering and Scamehorn, 1988).



Şekil 7.1. 100 mg/L Ag^+ derişimindeki çözeltiler için pH ile çözeltili iletkenliğinin değışimi.

Sonuç olarak pH, akım verimi ve yığın dirençleri açısından bir optimizasyon değışkeni olarak kullanılabilir. Ayrıca asit ilavesi elektrodializ hücresinde çökmeyi önlemek için sık sık kullanılır. Bu yüzden asidik ortamda çalışmak iyon değışim membranlarının kullanım ömrünü uzatır ve yığın dirençlerini azaltır, fakat daha düşük akım verimine neden olur. Asidik ağır metal çözeltilerinde 100 saatlik işlem sonucunda iyon değışim membranlarında hasar meydana gelmez. Pratik uygulamalarda birkaç bin saatlik işlemde membran hasarının olup olmadığını izlemek gerekebilir (Gering and Scamehorn, 1988).

7.3. Başlangıç Derişiminin Etkisi

Her üç membran çifti kullanılarak dört farklı derişimde (50, 100, 200 ve 300 mg/L) yapılan çalışmalarda derişimin artmasıyla giderim süresinde belirgin bir artış gözlenmemiştir (Şekil 6.7, 6.19, 6.31). Ancak 200 ve 300 mg/L gibi yüksek derişimlerde akım verimi artmıştır (Şekil 6.8, 6.20, 6.32). Bunun nedeni ortamda Ag^+ iyonlarının fazla olması ve hücreden geçen akımın bu iyonlar tarafından kullanılmasıdır. Enerji tüketimi açısından değerlendirildiğinde 50 mg/L olan düşük derişim için enerji tüketimi değeri diğerlerine göre yüksektir (Şekil 6.9, 6.21, 6.33). Bu durum 50 mg/L için akım veriminin düşük olması ile açıklanabilir.

7.4. Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklığın etkisini görmek amacıyla 35 °C sıcaklıkta yapılan deneylerde sıcaklığın artmasıyla her üç membran tipi için de giderim hızında belirgin bir farklılık gözlenmemiştir (Şekil 6.10, 6.22, 6.34). Nafion 424 membranı ile sıcaklık artışının akım verimi ve enerji tüketimi üzerinde önemli bir etkisi görülmezken diğer iki membran tipi için farklı sonuçlar gözlenmiştir (Şekil 6.11-12, 6.23-24, 6.35-36). Bu iki membran çifti ile yapılan deneylerde 35 °C için akım verimi azalmış ve enerji tüketimi artmıştır. Akım veriminin azalmasının nedeni sıcaklık artarken membran gözeneklerinin genişlemesine bağlı olabilir. Daha büyük gözenek çapı eş iyon geçişinin artmasına ve böylece akım veriminin azalmasına yol açabilir. Sıcaklığın artışı aynı zamanda yığın dirençlerini de azaltır. Her bir °C sıcaklık artışı için iyon değişim membranlarının elektriksel direnci yaklaşık olarak %1-1,8 oranında ve çözelti dirençleri ise yaklaşık %2 oranında azalır (Gering and Scamehorn, 1988).

7.5. Membran Tipinin Etkisi

Her üç membranın kullanımı ile yapılan deneylerde 100 mg/L Ag⁺ derişimi, pH=2,5 ve 15 V gerilim değeri için elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında zamana karşı giderim, akım verimi ve enerji tüketimi açısından çok belirgin bir farklılık görülmemektedir (Şekil 6.37-39). Her üç membran çiftinin kullanımı ile de yaklaşık %33'lük akım verimi ve 1,1.10⁻² kwh/g'lık enerji tüketimi ile %100 giderime ulaşılmıştır. Ancak Nafion 424 katyon değişim membranı deneyler sırasında daha yüksek kimyasal kararlılık göstermiş ve yüksek pH ile çalışılan deneylerde diğer membranlarda oluşan kirlilik sorunu bu membranda gözlenmemiştir. K-501 ve Neosepta CMX membranlarının özellikleri birbirine yakındır, ancak K-501 katyon değişim membranı deneyler sırasında şekil olarak daha kararlı kalmıştır.

Model çözelti ile yapılan deneyler sırasında daha yüksek kimyasal kararlılık gösteren Nafion 424 ve şekil kararlılığı daha yüksek olan K501 katyon değişim membranları kullanılarak bir gümüş kaplama tesisi durulama atık suyunun orijinal derişimi (101,8 mg/L) ve pH=7,78 değerlerinde arıtımı için uygulanan gerilimin etkisi

incelenmiştir. Buna göre her iki membran çifti için 15 V gerilimin akım verimi ve enerji tüketimi açısından daha uygun sonuçlar verdiği gözlenmiştir (Şekil 6.40-45). Sonuçta Nafion 424 katyon değişim membranı kullanılarak K501' e göre daha kısa sürede, %9,7' lik akım verimi ve $3,8.10^{-2}$ kwh/g gibi oldukça düşük enerji tüketimi ile %100 giderime ulaşılmıştır (Çizelge 6.41, 6.45).

Sonuç olarak elektrodializ yöntemi seyreltik akımlardan gümüşün uzaklaştırmasında ekonomik olarak uygulanabilir. Yapılan çalışmalarda ilave bir kimyasal maddeye gerek duyulmaması önemli bir üstünlüktür. Aynı zamanda bu yöntemle sadece atık su arıtımı değil değerli metallerin saf olarak geri kazanılması da gerçekleştirilebilir. Ancak kullanılan düzenek ölçek büyütme aşamasında değildir. Hücrenin boyutlarının değişmesi ile membran ve elektrot boyutları da artacağından, hücreye uygulanan gerilim değerlerinin seçimi yapılırken boyut değişimi de dikkate alınmalıdır. Bunun yanı sıra hücredeki membran çifti sayısını da artırmak gerekebilir. Ayrıca hücre geometrisinin yanında süreç tipi kesikli yerine kesikli geri döngülü veya sürekli uygulanarak bu süreçler için giderim süresi, akım verimi ve enerji tüketimi değerleri incelenebilir.

Uygulamalarda gümüş kaplama banyolarında genellikle $AgNO_3$ ve $AgCN$ çözeltileri kullanılmaktadır. Bu nedenle Ag^+ iyonlarının giderimi ve geri kazanımı yanında çevre açısından oldukça zararlı olan NO_3^- ve CN^- giderimi de incelenerek çok yönlü bir çalışma yapılabilir.

EK AÇIKLAMALAR

ÖRNEK HESAPLAMALAR

Yüzde giderim

Çizelge 6.2' den alınan 100 mg/L derişimindeki gümüş çözeltisi için 15 V gerilim uygulandığında 75 dakikalık işlem sonucunda % giderim (5.1) eşitliği kullanılarak aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

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

$$\% \text{ Giderim} = \frac{(100 - 0)}{100} \times 100$$

$$\% \text{ Giderim} = 100$$

Akım verimi

Çizelge 6.2' den alınan 100 mg/L derişimindeki gümüş çözeltisi için 15 V gerilim uygulandığında 75 dakikalık işlem sonucunda akım verimi (5.2) eşitliği kullanılarak aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

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

$$\Delta C = \frac{(100 - 0) \text{ mg/L}}{107,87 \text{ g/eş g}} \cdot \frac{1 \text{ g}}{10^3 \text{ mg}} = 9,27 \cdot 10^{-4} \text{ eş g/L}$$

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

75 dakikalık işlem süresi boyunca hücreden geçen akım yoğunluğu değerlerinin ortalaması $i_{ort} = 0,66 \text{ mA/cm}^2$ dir.

$$\eta = \frac{0,345 \text{ L} \cdot 9,27 \cdot 10^{-4} \text{ eş g/L} \cdot 96500 \text{ As/eş g}}{1,066 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2 \cdot 32,45 \text{ cm}^2 \cdot 75 \text{ dk} \cdot (60 \text{ s/1 dk})} \cdot 100$$

$$\eta = \%32$$

Enerji tüketimi

Çizelge 6.2' den alınan 100 mg/L derişimindeki gümüş çözeltisi için 15 V gerilim uygulandığında 75 dakikalık işlem sonucunda enerji tüketimi (5.3) eşitliği kullanılarak aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$\text{Enerji tüketimi} = \frac{E i A t}{\Delta C V M_A}$$

$$\text{Enerji tüketimi} = \frac{15 \text{ V} \cdot 0,66 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2 \cdot 32,45 \text{ cm}^2 \cdot 75 \text{ dk} \cdot (1 \text{ h/60 dk})}{9,27 \cdot 10^{-4} \text{ eş g/L} \cdot 0,345 \text{ L} \cdot 107,87 \text{ g/eş g}} \cdot \frac{1 \text{ kw}}{10^3 \text{ w}}$$

$$\text{Enerji tüketimi} = 1,17 \cdot 10^{-2} \text{ kwh/kg}$$

7. KAYNAKLAR DİZİNİ

- Adhikary, S.K., Narayanan, P.K., Thampy, S.K., Dave, N.J., Chaunan, D.K. and Indusekhar, V.K., 1991, Desalination of brackish water of higher salinity by electrodialysis, *Desalination*, 84, 189-200.
- Alp, İ., 1992, Kütahya Gümüşköy Atıklarından Gümüş ve Baritin Kazanılması, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Andres, L.J., Riera, F.A., Alvarez, R. and Audinos, R., 1994, Separation of strong acids by electrodialysis with membranes selective to monovalent ions. An approach to modeling the process, *Can. J. Chemical Eng.*, 72, 848-853.
- Anonymous, 1981, An exposure and risk assessment for silver, EPA Working Group, www.epa.gov.
- Anonymous, 1996, Ambient water quality criteria for silver, Environmental Protection Compendium, www.epa.gov.
- Anonymous, 1999, The technology of silver recovery for photographic processing facilities, Kodak Environmental Information, J-212, www.kodak.com.
- Anonymous, 2000, Silver recovery using Kodak Silver Recovery Agent for large photofinishing labs, Kodak Environmental Information, CIS155, www.kodak.com.
- Audinos, R., 1997, Ion-exchange membrane processes for clean industrial chemistry, *Chem. Eng. Technol*, V 20, 247-258.
- Audinos, R., 1986, Improvement of metal recovery by electrodialysis, *Journal of Membrane Science*, 27, 143-154.
- Beyazıt, N., Peker, İ., 1998 , Atık sulardan ağır metal kirliliği ve giderim yöntemleri, Kayseri 1. Atık su sempozyumu , Ed V. Atlı , İ. Belenli , 22-24 , Haziran 1997 Bildiri kitabı.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Boniardi, N., Rota, R., Nano, G. and Mazza, B., 1997, Lactic acid production by electrodialysis Part I: Experimental tests, *J. Appl. Electrochemistry*, 27, 125-133.
- Brett, C.M.A., Brett, A.M.O., 1993, *Electrochemistry Principles, Methods and Applications*, Oxford University Press, Oxford, 427 p.
- Brown, C.J., 1992, Metal recovery by ion exchange and electrowinning, *Electrochemistry for a Cleaner Environment*, D.Genders and N.Weinberg (Eds.), Electrosynthesis Company Inc., New York, 183-205.
- Cameron, E.C., 1971, Recovery of silver from used photographic materials, *Chemical Abstract*, 74, P 89788b.
- Cherif, A.T., Elmidaoui, A., and Gavach, C., 1993, Separation of Ag^+ , Zn^+ and Cu^+ ions by electrodialysis with monovalent cation specific membrane and EDTA, *Journal of Membrane Science*, V .76, 39-49.
- Cooley, A.C., 1993, Silver recovery for environmental compliance in photographic processing, *J. Imaging Science Technology*, 37(4), 374-379.
- Croli, B.T., 1992, Membrane technology the way forward, *J. Inst. Water Environ.Manage.* 6(2), 121-129.
- El Bachiri, A., Hagege, A. and Burgard, M., 1996, Recovery of silver nitrate by transport across a liquid membrane containing dicyclohexano 18 crown 6 as a carrier, *J.Membrane Science* 121, 159-168.
- Ewell, T.W. and Piper, J., 1970, Silver recovery incinerator, *Ind.Water*, 7(11), 30-32.
- Figuiera, M.M., Valesky, B., Ciminelli, V.S., Tand, V.S. and Roddick, F.A., 2000, Biosorption of metals in brown seaweed biomass, *Water Research*, 34 (1), 196-204.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Fisher, E.W. and O'Brian, J.E., 1960, Silver recovery from photographic wastes, Chemical Abstract, 54, P 20598.
- Gaballah, I. and Kilbertus, G., 1998, Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks, J.Geochemical Exploration, 62, 241-286.
- Gehre, C., Iske, U., Glombitza, F. and Klein, I., 1989, Recovery of silver and carrier from waste film by use gelatin degrading microbes, Chemical Abstract, 110(22), P 198681d.
- Gering, K. L. and Scamehorn F, J., 1998, Use of electrodialysis to remove heavy metals from water, Separation Science and Technology, 23(14-15), 2231-2267.
- Gündüz, T., 1994, Çevre Sorunları, A.Ü. Fen Fak. Kimya Bölümü, Ankara, 200 s.
- Hansen, H.K., Ottosen, L.M. ,Hansen ,L., Kliem ,B.K., Villamsen, A., and Bach, G. N., 1999, Electrodialytic remediation of soil polluted with heavy metals, key parameters for optimization of process, Trans I Chem E, 77, 218-221.
- Huang, Y. C. and Köseoğlu, S. S., 1993, Separation of heavy metals from industrial waste streams by membrane separation technology, Water Management 13(5-7), 481-501.
- Hwang, J.Y. and Lai, J.Y., 1987, The effect of temperature on limiting current density and mass transfer in electrodialysis, J.Chem. Tech. Biotechnol., 37, 123-132.
- Indusekhar, V.K., Trivedi, G.S. and Shah, B.G., 1991, Removal of nitrate by electrodialysis, Desalination, 84, 213-221.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Juaraz-Islas, F., Carrillo-Romo, F. And Roman-Moguel, G., 1999, Metals separation by the joint process of facilitated transport and electrodialysis, employing a liquid membrane compound by D2EHPA-kerosene-formamide, Canadian Metallurgical Quarterly, 38 (3), 187-192.
- Koparal, A.S., 1996, Nitratın Sudan Elektrokimyasal Yöntemlerle Uzaklaştırılması, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 180 s.
- Kraaijeveld, G., Sumberova, V., Kuindersma, S. and Wesselingh, H., 1995, Modeling electrodialysis using the Maxwell-Stefan description, Chem. Eng. J., 57, 163-176.
- Lakshminarayanaiah, N., 1965, Transport phenomena in artificial membranes, Chemical Reviews, 65 (5), 491-565.
- Lindau, E.S., 1970, Recovery of silver from film, Chemical Abstract, 73, P 40453p.
- Lorenzo, G.A., 1988, In-situ ion exchange silver recovery for population control, J. Imaging Technology, 14, 174-178.
- Manahan, S.E., 1997, Environmental Science and Technology, Lewis Publishers, Boca Raton, Newyork CRC Press, 641 p.
- Merbel, N.C., Hageman, J.J. and Brinkman, U.A., 1993, Membrane-based sample preparation for chromatography, J. Chromatography, 634, 1-29.
- Mishra, A.K., and Bhattacharya, P.K., 1984, Alkaline black liquor treatment by batch electrodialysis, The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 62 ,723-727.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Mittal, S.K. and Ratra, R.K., 2000, Toxic effect of metal ions on biochemical oxygen demand, *Water Research*, 34 (1), 147-152.
- Moreno, G.R., 1986, The recovery of silver from photographic film: A study of the leaching reaction with cyanide solution for industrial use, *Hydrometallurgy*, 16(3), 395-400.
- Nakiboğlu, N, 1998, Recovery of silver from used photographic film and preparation of new photographic film, PhD Thesis, Ege University Graduate School of Natural and Applied Sciences, İzmir.
- Norton, J.D. and Buehler, M.F., 1994, Separation of Monovalent Cations by Electrodialysis, *Sep.Sci.Technology*, 29(12), 1553-1566.
- Nott, B.R., 1981, Electrodialysis for recovering acid and caustic from ion exchange regeneration wastes, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 20, 170-177.
- Parulekar, S.J., 1998, Optimal current and voltage trajectories for minimum energy consumption in batch electrodialysis, *J. Memb. Sci.*, 148, 91-103.
- Perez-Herranz, V., Guinon, J.L. and Garcia-Anton, J., 2000, A new technique for the visualization of the concentration of the concentration boundary layer in an electrodialysis cell, *J. Appl. Electrochem.*, 30. 809-816.
- Perry, R.H., Green, D.W. and Maloney, J.O., 1984, *Perry's Chemical Engineers Handbooks*, Sixth Edition, McGraw Hill.
- Pinto, C.G., Laespodo, E.D., Pavan, J.L.P and Cordero, B.M., 1999, Analytical applications of separation techniques through membranes, *Laboratory Automation and Information Management* 34, 115-130.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Resmi Gazete, 1 Temmuz 1999, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde Değişiklik Yapılması Hakkındaki Yönetmelik, Sayı: 23742.
- Rockstaw, D. A. and Scamehorn, F.J., 1997, Use of electrodialysis to remove acid, soft and heavy metal mixtures from aqueous, Separation Science and Technology, 32(11), 1861-1883.
- Scott, K., 1994, Membrane Materials, Transport and Electrodialysis, An Intensive Course on Electrochemical Process Engineering, The University of Newcastle Upon Tyne, UK.
- Scott, K., 1996, Overview of The Application of Synthetic Membrane Processes, Industrial Membran Separation Technology, K. Scott and R. Hughes (Eds), Blackie and Academic Professional, Chapman and Hall, Glasgow, 8-32.
- Shah, P.M. and Scamehorn, J.F., 1987, Use of electrodialysis to deionize acidic wastewater streams, Ind.Eng.Chem.Res., 26, 269-277.
- Shakibaie, M., Kapadnis, B.P., Dhakephalker, P. and Chopade, B.A., 1999, Removal of silver from photographic wastewater effluent using *Acinetobacter Baumannii* BL54, Can.J.Microbiol. 45, 995-1000.
- Shaposhnik, V.A. and Kesore, K., 1997, An early history of electrodialysis with permselective membranes, J. Membrane Science, 136, 35-39.
- Shim, J.B., Oh, W.Z., Lee, B.J., Park, H.S. and Kim, J.D., 1999, Electrodialysis of vanadium(III) and iron(II) from a simulated decontamination solution, Sep. Sci. Technology, 34 (10), 1963-1979.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Srivastava, S.P., Laxmi, S., Krisha, P.V. and Lyander, M.S., 1972, Processing photographic waste, Chemical Abstract, 77, P 130423.

Standart Methods for The Examination of Water and Wastewater, 1985, APHA, Inc. 1740 Broadway, NewYork, N.Y. 10019, 770 p.

Strathmann, H., 1986, Electrodialysis state of the art, 3, 25–68.

Strathmann, H., 1994, Electrodialytic membrane processes and their practical application, Studies in Environmental Science 59 Environmental Oriented Electrochemistry, C.A.C. Sequeira (Ed.), Elsevier Science, Amsterdam, 495-533.

Strathmann, H., 2001, Membrane separation processes: Current relevance and future oppurtinues, AIChE Journal, 47 (5), 1077-1087.

Ün, R., 1968, Metal Kimyası, İstanbul Üniversitesi Yayınları, 630 s.

Walsh, F.C., Pletcher, D., 1993, Industrial Electrochemistry, Second Edition, The electrosynthesis Co. Inc., NewYork, 92 p.

Walsh, F.C., 1993, A First Course In Electrochemical Engineering, The electrosynthesis Co. Inc., NewYork, 341 p.

Weber, W.J., 1972, Physicochemical Processes for Water Quality Control, Vol. 7, 336–337.