

**Sb III İYONLARINININ SULU
ÇÖZELTİLERİNDEN ELEKTROKİMYASAL
YÖNTEMLERLE GİDERİMİ**

RUKİYE ÖZGÜR
Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
ARALIK - 2000

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Rukiye ÖZGÜR'ün "Sb III İyonlarının Sulu Çözeltilerinden Elektrokimyasal Yöntemlerle Giderimi" başlıklı Kimya Mühendisliği Anabilim Dalındaki yüksek Lisans tezi 11.12.2000 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve sınav yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı- soyadı

İmza

Üye (Tez danışmanı): Yrd. Doç. Dr. A. Savaş KOPARAL

Üye : Prof. Dr. Ülker BAKIR ÖĞÜTVEREN

Üye : Yrd. Doç Dr. Erdem ALBEK

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun
.13.12.2000... tarih ve3215..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Ulker ÖZGEN
Fen Bilimleri Enstitüsü
Müdürü

Anadolu Üniversitesi
Mühürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ANTİMON III İYONUNUN SULU ÇÖZELTİLERİNDEN ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLERLE GİDERİMİ

RUKIYE ÖZGÜR

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. A Savaş KOPARAL
2000

Yapılan çalışmada Sb III iyonunun sulu çözeltilerinden elektrokimyasal yöntemlerle giderimi ve geri kazanımı irdelenmiştir. Bu amaçla değişik elektrot malzemeleri, Sb III derişimleri, asit derişimleri ve akım yoğunluklarında denemeler yapılmıştır. Bu kapsamda genel olarak ağır metallerin geleneksel yöntemlerle ve elektrokimyasal yöntemlerle giderimi hakkında bilgi verilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Antimon, geri kazanım, giderim, elektrokimyasal yöntem, indirgeme.

ABSTRACT**Master of Science Thesis****REMOVAL OF THE ANTIMONY III ION'S SOLUTION
USING ELECTROCHEMICAL METHODS****RUKIYE ÖZGÜR****Anadolu University
Graduate School Of Naturel And Applied Sciences
Chemical Engineering Program****Supervisor : Assistant Professor A Savaş KOPARAL
2000**

In this study, the removal and recovery of the Sb III ions from their solutions using electrochemical methods have been investigated. For this purpose, various electrode materials and Sb III concentrations, acid concentrations and current density were examined. A general information about the removal of the heavy metals by using traditional and electrochemical methods have been also given.

Keywords: Antimony, recovery, removal, electrochemical method, reduction.

TEŞEKKÜR

Çalışmamın başladığı ilk günden beri bilgi birikimiyle beni yönlendiren, her türlü çalışma olanağını sağlayan, daima anlayış ve sabırla beni dinleyen değerli hocam Yrd. Doç. Dr. A. Savaş KOPARAL'a,

Deneysel çalışmalarım sırasında kullandığım; deney düzeneğinden, yardımcı araçlara kadar her türlü teçhizatı sağlayan Çevre Sorunları Uygulama ve Araştırma Merkezi Müdürü, değerli hocam Prof. Dr. Ülker BAKIR ÖĞÜTVEREN'e

Çalıştığım Kurumda bana her türlü laboratuvar koşullarını sağlayan, her ne koşulda olursa olsun maddi, manevi desteğini benden esirgemeyen TAÇPLAST A.Ş. İşletme Müdürü M. Raif ZİYA Bey'e ve diğer çalışma arkadaşlarıma,

Yetişmemde emeği geçen Anadolu Üniversitesi ve Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünün değerli hocalarına,

Beni yetiştiren, bu günlere gelmemi sağlayan aileme ve tüm sevdiklerime, teşekkürü bir borç bilirim.

Rukiye ÖZGÜR

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. ANTIMONUN GENEL ÖZELLİKLERİ.....	2
2.1 Antimonun Tarihçesi.....	2
2.2 Antimonun Kullanım Alanları.....	4
2.3 Antimon Mineralleri.....	5
2.4 Antimon Üretimi.....	6
2.5 Antimonun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	7
2.5.1 Antimon III iyonu reaksiyonları.....	8
2.6 Antimonun İnsan Sağlığına Etkileri.....	9
3. ATIK SULARDAN METAL GİDERİMİNDE KULLANILAN YÖNTEMLER.....	11
3.1 Geleneksel Arıtım Teknolojileri.....	12
3.2 İleri Arıtım ve Geri Kazanım Teknolojileri.....	13
3.2.1 Buharlaştırma.....	13
3.2.2 İyon değişimi.....	13
3.2.2.1 Metallerin kontrolü için iyon değişimi sınırlamaları ve uygulamaları.....	14
3.2.2.2 İyon değişim araçları.....	15
3.2.2.3 İyon değişim mekanizmaları.....	17
3.2.3 Membran sistemleri.....	18
3.2.4 Ekstraksiyon metalurjisi.....	19

İÇİNDEKİLER (Devam)

3.2.5 Seçici adsorpsiyon.....	20
3.2.6 Diferansiyel çöktürme.....	20
4. ELEKTROKİMYASAL GİDERİM YÖNTEMLERİNİN	
TEMEL İLKELERİ.....	21
4.1 Teorik Prensipler ve Tanımlar	21
4.2 Hücre Bileşenleri ve Materyalleri.....	24
4.2.1 Hücre ayırıcılar.....	25
4.2.2 Elektrot materyalleri.....	25
4.3 Elektriksel Güç Temini.....	26
4.4 Elektrokimyasal Hücre Tasarımı.....	28
4.5 Elektrokimyasal Yöntemle Metal Giderimi.....	34
5. KLASİK VE ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLERLE ANTIMON	
GİDERİMİ İÇİN YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	39
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	42
6.1 Yöntem.....	42
6.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler.....	44
6.1.2 Kullanılan yardımcı araçlar.....	44
6.1.3 Sb^{+3} miktarı tayini.....	44
6.1.4 Standart çalışma doğrusunun çizilmesi ve derişim hesabı.....	44
6.1.5 Verim hesabında kullanılan eşitlikler.....	45
6.1.5.1 Yüzde giderim.....	45
6.1.5.2 Enerji tüketimi.....	45
6.1.5.3 Ortalama derişim.....	45
6.1.5.4 Diferansiyel akım verimi.....	46
6.1.5.5 İntegral akım verimi.....	46
6.2 Deneysel Çalışmalardan Elde Edilen Sonuçlar.....	47

İÇİNDEKİLER (Devam)

6.2.1 Elektrot malzemelerinin giderim üzerine etkilerinin incelendiği deneysel sonuçlar.....	47
6.2.2 H ₂ SO ₄ Derişimlerinin giderim üzerine etkilerinin incelendiği deneysel sonuçlar.....	48
6.2.3 BaşlangıçSb Derişimlerinin giderim üzerine etkilerinin incelendiği deneysel sonuçlar.....	48
7. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	105
8. KAYNAKLAR.....	107
9. EKLER	
EK-1 % 36'lık H ₂ SO ₄ Çözeltisi İçin Çalışma Doğrusu.....	109
EK-2 % 20'lik H ₂ SO ₄ Çözeltisi İçin Çalışma Doğrusu.....	110
EK-3 Örnek Hesaplamalar.....	111
EK 3.1 Derişim Hesabı.....	111
EK 3.2 Yüzde Giderim Hesabı.....	111
Ek 3.3 Enerji Tüketimi Hesabı.....	111
EK 3.4 Ortalama Derişim Hesabı.....	112
EK 3.5 Diferansiyel Akım Verimi Hesabı.....	112
Ek 3.6 İntegral Akım Verimi Hesabı.....	113
EK-4 Bakır Elektrot Yüzeyinde Biriken Sb'nin Kalitatif Analiz Sonuçları.....	114

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
4.1. (a) Tek kutuplu; (b) İki kutuplu bağlantı (11)	27
4.2. Elektrolitik hücrede sıcaklık kontrolü (11)	29
4.3. Paralel plakalı reaktörün şematik gösterimi (11)	30
4.4. Hücrelerde akış şekilleri(11)	31
4.5. Döner elektrotlu hücreler, Döner diskli pompalı hücre	32
4.6. Üç boyutlu elektrotların düzenlenmesi, (a) Flow- Through (c) Flow By	33
4.7. Akışkan yataklı hücre; Dikdörtgen kesitli düzenleme	34
4.8. 6.1 Deneysel çalışmada kullanılan reaktör	42
6.2 Deneysel çalışmaların gerçekleştirildiği deney düzeneği	43
6.3 3500 mg/L Sb içeren % 36'lık H ₂ SO ₄ çözeltisi ile yapılan deneylerde karbon kumaş ve bakır elektrotlarla derişim değişimi	57
6.4 3500 mg/L Sb içeren % 36'lık H ₂ SO ₄ çözeltisi ile yapılan deneylerde karbon kumaş ve bakır elektrotlarla % giderim	58
6.5 3500 mg/L Sb içeren % 36'lık H ₂ SO ₄ çözeltisi ile yapılan deneylerde karbon kumaş ve bakır elektrotlarla enerji tüketimi	59
6.6 3500 mg/L Sb içeren % 36'lık H ₂ SO ₄ çözeltisi ile yapılan deneylerde karbon kumaş ve bakır elektrotlarla integral akım verimi	60
6.7 3500 mg/L Sb içeren % 20'lik H ₂ SO ₄ çözeltisi ile yapılan deneylerde karbon kumaş ve bakır elektrotlarla derişim değişimi	61
6.8 3500 mg/L Sb içeren % 20'lik H ₂ SO ₄ çözeltisi ile yapılan deneylerde karbon kumaş ve bakır elektrotlarla % giderim	62
6.9 3500 mg/L Sb içeren % 20'lik H ₂ SO ₄ çözeltisi ile yapılan deneylerde karbon kumaş ve bakır elektrotlarla enerji tüketimi	63
6.10 3500 mg/L Sb içeren % 20'lik H ₂ SO ₄ çözeltisi ile yapılan deneylerde karbon kumaş ve bakır elektrotlarla integral akım verimi	64
6.11 1500 mg/L Sb içeren % 36'lık H ₂ SO ₄ çözeltisi ile yapılan deneylerde karbon kumaş ve bakır elektrotlarla derişim değişimi	65
6.12 1500 mg/L Sb içeren % 36'lık H ₂ SO ₄ çözeltisi ile yapılan deneylerde karbon kumaş ve bakır elektrotlarla % giderim	66
6.13 1500 mg/L Sb içeren % 36'lık H ₂ SO ₄ çözeltisi ile yapılan deneylerde karbon kumaş ve bakır elektrotlarla enerji tüketimi	67
6.14 1500 mg/L Sb içeren % 36'lık H ₂ SO ₄ çözeltisi ile yapılan deneylerde karbon kumaş ve bakır elektrotlarla integral akım verimi	68
6.15 1500 mg/L Sb içeren % 20'lik H ₂ SO ₄ çözeltisi ile yapılan deneylerde karbon kumaş ve bakır elektrotlarla derişim değişimi	69
6.16 1500 mg/L Sb içeren % 20'lik H ₂ SO ₄ çözeltisi ile yapılan deneylerde karbon kumaş ve bakır elektrotlarla % giderim	70
6.17 1500 mg/L Sb içeren % 20'lik H ₂ SO ₄ çözeltisi ile yapılan deneylerde karbon kumaş ve bakır elektrotlarla enerji tüketimi	71
6.18 1500 mg/L Sb içeren % 20'lik H ₂ SO ₄ çözeltisi ile yapılan deneylerde karbon kumaş ve bakır elektrotlarla integral akım verimi	72

6.19 3500 mg/L Sb içeren ve bakır elektrot ile yapılan deneylerde % 36'lık ve % 20'lik H ₂ SO ₄ ile derişim değişimi	73
6.20 3500 mg/L Sb içeren ve bakır elektrot ile yapılan deneylerde % 36'lık ve % 20'lik H ₂ SO ₄ ile % giderim	74
6.21 3500 mg/L Sb içeren ve bakır elektrot ile yapılan deneylerde % 36'lık ve % 20'lik H ₂ SO ₄ ile enerji tüketimi	75
6.22 3500 mg/L Sb içeren ve bakır elektrot ile yapılan deneylerde % 36'lık ve % 20'lik H ₂ SO ₄ ile integral akım verimi	76
6.23 1500 mg/L Sb içeren ve bakır elektrot ile yapılan deneylerde % 36'lık ve % 20'lik H ₂ SO ₄ ile derişim değişimi	77
6.24 1500 mg/L Sb içeren ve bakır elektrot ile yapılan deneylerde % 36'lık ve % 20'lik H ₂ SO ₄ ile % Giderim	78
6.25 1500 mg/L Sb içeren ve bakır elektrot ile yapılan deneylerde % 36'lık ve % 20'lik H ₂ SO ₄ ile enerji tüketimi	79
6.26 1500 mg/L Sb içeren ve bakır elektrot ile yapılan deneylerde % 36'lık ve % 20'lik H ₂ SO ₄ ile integral akım verimi	80
6.27 3500 mg/L Sb içeren ve karbon kumaş elektrot ile yapılan deneylerde % 36'lık ve % 20'lik H ₂ SO ₄ ile derişim değişimi	81
6.28 3500 mg/L Sb içeren ve karbon kumaş elektrot ile yapılan deneylerde % 36'lık ve % 20'lik H ₂ SO ₄ ile % giderim	82
6.29 3500 mg/L Sb içeren ve karbon kumaş elektrot ile yapılan deneylerde % 36'lık ve % 20'lik H ₂ SO ₄ ile enerji tüketimi	83
6.30 3500 mg/L Sb içeren ve karbon kumaş elektrot ile yapılan deneylerde % 36'lık ve % 20'lik H ₂ SO ₄ ile integral akım verimi	84
6.31 1500 mg/L Sb içeren ve karbon kumaş elektrot ile yapılan deneylerde % 36'lık ve % 20'lik H ₂ SO ₄ ile derişim değişimi	85
6.32 1500 mg/L Sb içeren ve karbon kumaş elektrot ile yapılan deneylerde % 36'lık ve % 20'lik H ₂ SO ₄ ile % giderim	86
6.33 1500 mg/L Sb içeren ve karbon kumaş elektrot ile yapılan deneylerde % 36'lık ve % 20'lik H ₂ SO ₄ ile enerji tüketimi	87
6.34 1500 mg/L Sb içeren ve karbon kumaş elektrot ile yapılan deneylerde % 36'lık ve % 20'lik H ₂ SO ₄ ile integral akım verimi	88
6.35 % 36'lık H ₂ SO ₄ ve bakır elektrot ile yapılan 3500 ve 1500 ppm Sb ile derişim değişimi	89
6.36 % 36'lık H ₂ SO ₄ ve bakır elektrot ile yapılan 3500 ve 1500 ppm Sb ile % giderim	90
6.37 % 36'lık H ₂ SO ₄ ve bakır elektrot ile yapılan 3500 ve 1500 ppm Sb ile enerji tüketimi	91
6.38 % 36'lık H ₂ SO ₄ ve bakır elektrot ile yapılan 3500 ve 1500 ppm Sb ile integral akım verimi	92
6.39 % 20'lik H ₂ SO ₄ ve bakır elektrot ile yapılan 3500 ve 1500 ppm Sb ile derişim değişimi	93
6.40 % 20'lik H ₂ SO ₄ ve bakır elektrot ile yapılan 3500 ve 1500 ppm Sb ile % giderim	94
6.41 % 20'lik H ₂ SO ₄ ve bakır elektrot ile yapılan 3500 ve 1500 ppm Sb ile enerji tüketimi	95

6.42	% 20'lik H_2SO_4 ve bakır elektrot ile yapılan 3500 ve 1500 ppm Sb ile integral akım verimi	96
6.43	% 36'lık H_2SO_4 ve karbon kumaş elektrot ile yapılan 3500 ve 1500 ppm Sb ile derişim değişimi	97
6.44	% 36'lık H_2SO_4 ve karbon kumaş elektrot ile yapılan 3500 ve 1500 ppm Sb ile % giderim	98
6.45	% 36'lık H_2SO_4 ve karbon kumaş elektrot ile yapılan 3500 ve 1500 ppm Sb ile enerji tüketimi	99
6.46	% 36'lık H_2SO_4 ve karbon kumaş elektrot ile yapılan 3500 ve 1500 ppm Sb ile integral akım verimi	100
6.47	% 20'lik H_2SO_4 ve karbon kumaş elektrot ile yapılan 3500 ve 1500 ppm Sb ile derişim değişimi	101
6.48	% 20'lik H_2SO_4 ve karbon kumaş elektrot ile yapılan 3500 ve 1500 ppm Sb ile % giderim	102
6.49	% 20'lik H_2SO_4 ve karbon kumaş elektrot ile yapılan 3500 ve 1500 ppm Sb ile enerji tüketimi	103
6.50	% 20'lik H_2SO_4 ve karbon kumaş elektrot ile yapılan 3500 ve 1500 ppm Sb ile integral akım verimi	104
EK 1.1	% 36'lık H_2SO_4 için standart çalışma doğrusu	109
EK 2.1	% 36'lık H_2SO_4 için standart çalışma doğrusu	110
EK 4.1	Bakır elektrot yüzeyinde biriken Sb'nin kalitatif analiz sonuçları	114

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

2.1 Antimonun bazı özellikleri [4]	8
3.1 Metal kontrolü için uygulanabilir teknolojiler [5]	11
6.1 3500 mg/ l Sb içeren % 36'lık H ₂ SO ₄ çözeltisi ve bakır elektrotla yapılan deneylerin sonuçları	49
6.2 1500 mg/ l Sb içeren % 36'lık H ₂ SO ₄ çözeltisi ve bakır elektrotla yapılan deneylerin sonuçları	50
6.3 3500 mg/ l Sb içeren % 20'lik H ₂ SO ₄ çözeltisi ve bakır elektrotla yapılan deneylerin sonuçları	51
6.4 1500 mg/ l Sb içeren % 20'lik H ₂ SO ₄ çözeltisi ve bakır elektrotla yapılan deneylerin sonuçları	52
6.5 3500 mg/ l Sb içeren % 36'lık H ₂ SO ₄ çözeltisi ve karbon kumaş elektrotla yapılan deneylerin sonuçları	53
6.6 1500 mg/ l Sb içeren % 36'lık H ₂ SO ₄ çözeltisi ve karbon kumaş elektrotla yapılan deneylerin sonuçları	54
6.7 3500 mg/ l Sb içeren % 20'lik H ₂ SO ₄ çözeltisi ve karbon kumaş elektrotla yapılan deneylerin sonuçları	55
6.8 1500 mg/ l Sb içeren % 20'lik H ₂ SO ₄ çözeltisi ve karbon kumaş elektrotla yapılan deneylerin sonuçları	56
EK 1.1 Standart çalışma doğrusunun hazırlanmasında kullanılan derişim değerleri ve bu değerlere karşılık gelen absorbans değerleri	109
EK 2.1 Standart çalışma doğrusunun hazırlanmasında kullanılan derişim değerleri ve bu değerlere karşılık gelen absorbans değerleri	110

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

- C** : Derişim (mg/L)
CE : Akım verimi
C_o : Başlangıç derişimi (mg/L)
E : Elektrot gerilimi (volt)
E_m : Elektrot yüzeyindeki gerilim (volt)
E_s : Çözeltideki gerilim (volt)
F : Faraday sabiti
I : Akım (amper)
Mt : Ayrılan madde miktarı
Q : Ürünlerin aktiflik sayısının girenlerin aktiflik sayısına oranı
m : Çalışma doğrusunun eğimi
n : Mol sayısı
q : Elektrokimyasal hücreden geçen yük
t : Tepkime süresi
y : Çalışma doğrusundaki absorbands değeri
η : Polarizasyon derecesi
v : Reaktör hacmi

1. GİRİŞ

Yeryüzündeki su kaynakları gün geçtikçe azalmakta olup özellikle endüstriyel kaynaklardan deşarj edilen ağır metaller gerek yüzey sularının gerekse yer altı sularının kullanılabilirliğini sınırlamaktadır. Endüstrilerden gelen önemli metaller; bakır, kurşun, çinko, kadmiyum, krom, mangan, demir, selenyum, ve antimondur.

Metal kirliliği içeren atık su kaynakları birkaç grupta incelenebilir. Maden ocakları işletmelerinde, bakır, çinko, kurşun, krom, gümüş gibi metalleri içeren cevherlerin gerek topraktan çıkarılması, gerek temizlenmesi ve saflaştırılması sırasında oldukça fazla su kullanılır, bu da su kirliliğine neden olur.

Metal kirliliği yaratan bir başka kirlilik grubu; kirlilik ve zehirlilik potansiyeli yüksek olan sanayi atıklarıdır. Metal kaplama sanayii, otomotiv, elektrik ve elektronik işlemler, mutfak eşyaları, ev eşyaları, tüfek, boya ve akümülatör sanayii atıkları bu gruba girmektedir.

Antimon insanoğlu tarafından çok uzun zamandır kullanılan bir metaldir. Günümüzde de kaplama alanında, boya sanayiinde askeri alanda, ateşe dayanıklı eşya yapımında ve özellikle de akü sanayiinde kullanılmaktadır.

Kurşun-asit akümülatörlerinin hurda ve proses atıklarında önemli bir kirlletici olan antimonun uzaklaştırılması ve böylece ticari olarak değerli olan asit çözeltilerinin ve bakırın üretim sürecine geri döndürülmesi üzerine çalışmalar yapılmaktadır.

Bu amaçla endüstriyel atık suların ve proses çözeltilerinin arıtılmasında ticari olarak değerli bileşenlerin geri kazanımına olanak sağlayan elektrokimyasal uygulamalar önem kazanmaktadır.

2. ANTİMONUN GENEL ÖZELLİKLERİ

Antimon, Sb, periyodik tablonun 5-A grubuna dahildir ve bu grupta arsenik ve bizmutla birlikte yer alır.+3, +5 veya -3 değerlik alabilir[1].

Antimon azot ailesinin 4. üyesidir ve azot gibi dış yörüngesinde 5 elektron bulundurur. 3,4,5 veya 6 kovalent bağ oluşturabilir.

Antimon sarı ve metalik olmak üzere iki şekilde bulunur. Sarı antimon dayanıksız bir madde olup ancak çok düşük sıcaklıklarda muhafaza edilebilir. Metalik antimon gümüş beyazlığında kırılğan bir maddedir [2].

Metalin 2 allotropu vardır. Bunlardan normal ronbohedral (β antimon) olanı en kararlı şeklidir. Sarı antimon olarak adlandırılan ikinci allotrop ise antimon hidrür (SbH_3), $-90^{\circ}C$ 'de hava ile etkileştiğinde oluşur, ışık ve ısınma etkisi ile siyah antimon şekline döner.

2.1. Antimonun Tarihçesi

Antimon insanlar tarafından çok eskiden beri devamlı olarak kullanılan metallere biridir. Antimon cevherinin ilk arama, üretim ve kullanılışı M.Ö. 4000 yıllarına rastlar. Pudra haline getirilen cevher ya olduğu gibi veya yağ ile karıştırılarak kolay yapışan kaş, göz etrafı ve kirpik boyası olarak kullanılırdı. O zamanlar antimona Sümerce "Simbidiga", Akadça "Cuhlu", Surca "Kuhla", Arapça "El Kohl" ismi verilmiştir [3].

Antimonun Sümerce "sebze madeni" anlamında kullanılması, antimonit kristallerinin çubuklar halinde birbiri içine girmiş şeklinin sebze benzemesinden ileri gelebilir.

Eski Mısır (M.Ö. 2720) ve Mezopotamya'da (M.Ö. 2600) bakır-kalay bronzları önemli bir metalik eşya olarak kullanılırdı.

Tello-Lagash'da, Yeni Sümerler (M.Ö. 2198-2015) zamanına ait saf antimondan yapılmış taşlar, daha sonraki zamanlara ait düğmeler, elbise askıları ve bilyeler bulunmuştur.

Çin ve Japon İmparatorlukları Çin'in güneyinden çıkardıkları cevherden kılıç, ok uçları, çan ve aynalar imal etmişlerdir (M.Ö.200- M.S.800).

İncil'de antimonun göz boyası olarak kullanıldığına dair kayıtlar vardır.

Antimonit adı ilk önce M.S. 1060 yılında Kantantinus Afrikanus adlı mütercim Arap kimyacı tarafından kullanılmıştır. Stibnium, M.Ö. 2270-2278 yıllarında eski Mısırlılar tarafından cevhere verilen isimdir.

Antimon metaline “regülüs”, “kral metali”, “şeytanın oğlu”, “en büyük yargıç” gibi fantezi isimler takılmıştır.

Ortaçağın başlangıcına kadar antimonit ve bileşikleri, tıpta sadece dıştan sürülen merhemler halinde kullanılırdı. 1526'da Paracelsus ilk defa iç hastalıklarına karşı kullandı. 1540 yılında Bungicio antimon tuzlarından seramik boyası olarak faydalandı. Basilius Valentinis, 1604 yılında yazdığı “ Antimon Zaferi” adlı eserinde, antimonun kurşun niteliğinde ve kurşunla karışınca onu sertleştiren bir metal olduğundan bahseder. Bu eserde, antimonit ve kavrulmuş antimon gibi ürünlerin çan, ayna, matbaa harfi, alaşım metali ve boya maddesi olarak kullanılması tavsiye edilmiştir.

Antimonitin kükürtü ilk defa Kimyacı Bergmann tarafından ayrılmış ve bundan sonra antimon metali ve cevheri şeklinde isimlendirilmiştir.

XX. yüzyılın başında 7500 ton olan dünya yıllık antimon tüketimi hızla artmaya başlamış ve bu ihtiyaç uzun süre Çin tarafından karşılanmıştır.

Antimonun önemi savaş malzemesi yapımında kullanım alanlarının

keşfedilmesiyle artmıştır. 1905'teki Rus-Japon Savaşı esnasında önemi anlaşılmissa da, asıl göze batışı Birinci Dünya Savaşı sırasında olmuştur. Bu savaşta tüketim hızla artmış, Bolivya ve Kuzey Amerika'daki bazı yataklar işletmeye açılmıştır.

Birinci Dünya Savaşından sonraki barış döneminde, savaş sanayiinin üretimi düşürmesi ile antimon fiyatları düşmüştür. Savaş sırasında fiyatların çok yükselmesi nedeniyle, önceleri işletilmesi ekonomik olmayan kaynaklar işletilmiştir. Savaş sonrası fiyatlar düşünce bu madenlerin hepsi kapatılmıştır.

Savaş piyasasının kalkmasıyla 1919'dan sonra azalan antimon tüketimi, daha sonra antimon-kurşun alaşımlarının bataryalarda kullanılmaya başlanmasıyla akümülatör piyasası ve otomobil endüstrisinin gelişmesi ile birlikte 1930 yıllarından sonra tüketimi artmıştır.

2.2. Antimonun Kullanım Alanları

Antimon metal olarak kurşun-antimon alaşımları şeklinde , akümülatör, kimyasal pompa ve tüp, kablo kılıfı, ince saç levha, mermi, matbaa harfi, sürtünmeye dayanıklı aksam yapımında kullanılır. Bu alaşımlarda antimonun fonksiyonu, mukavemeti arttırmak, korozyonu önlemektir. Antimon matbaa harfi alaşımında, sertliği artırır, büzülme önler [3].

Hassas kalıp yapabilmeye olanak sağlaması, sağlamlığı, güzel metalik görünüşü ve ekonomik oluşu, antimon alaşımlarının dekoratif dökümlerde aranan bir madde oluşunu sağlamıştır. Ayrıca hava ile temasında çabuk kararmadığı için de dekoratif kaplama alanında yaygın olarak kullanılmaktadır.

Antimon oksit, Sb_2O_3 , en fazla metal ve seramiklerin kaplanmasında ve boyalarda (beyaz boya) kullanılır. Antimon trioksit aynı zamanda silis gibi camlaşma yeteneğine sahiptir. Bu nedenle bazı optik aletlerin yapımında kullanılır. Değişik kimyasal bileşikleri, boya endüstrisi için önemli bazı renklere

(sarı, siyah, kırmızı ve portakal rengi) dolgu maddesi yapımına elverişlidir. Bazı antimon sülfidler kızıl ötesi ışınları yansıtırlar. Bundan dolayı da, savunmada askeri araç ve gereçler, antimon sülfidli boyalarla boyanırlar. Antimon pentasülfid kauçuk endüstrisinde kauçuğu vulkanize etmede kullanılır. Tekstil endüstrisinde klorlu parafin ve kireçle birleşmiş oksit elyafi işlemede ilave madde olarak katılır. Sb_2O_3 'ün rolü güneşin, elyafi bozan ultraviyole ışınlarını önlemektir.

Antimon trioksit veya antimon triklorit büyük miktarda askeri alanda, ateşe dayanıklı eşya yapımında kullanılır. İlk tutuşmayı takip eden alevler, kimyasal muameleye tabi tutulmuş kumaş tarafından serbest bırakılan kimyasal reaktifle sınırlandırılır veya yok edilir.

Antimon; mermi, şarapnel bombaları, iz mermileri yapımında kullanılır. Kurşun-antimon alaşımları mermileri sertleştirir. İz mermilerinde, yanan antimon sülfid arkasında koyu beyaz bir duman oluşturur.

Yüksek saflıktaki antimon metali, elektronik yarı iletken ve termoelektrik cihazlarda kullanılır. Ayrıca kibrit, cam, mil yatağı sanayiinde de kullanım sahası vardır.

2.3 Antimon Mineralleri

Metalik Antimon (Sb) : Doğada nadir bulunur. Metalik antimon içeriği pratikte en düşük %93,5 Sb, en yüksek %99,89 olarak saptanmıştır [3].

Kalay beyazı renkte olup, bazen gri ve sarı nüanslar gösterir. Çizgi rengi kurşun grisidir. Özgül ağırlığı $6,6-6,8 \text{ g/cm}^3$, ergime derecesi $630 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Kolay kırılır. Soğuk HCl ve seyreltik H_2SO_4 antimona etki etmez. Sıcak derişik H_2SO_4 içinde beyaz antimon sülfat oluşur. $SbCl_3$, $SbCl_5$ veya HNO_3 içinde toz halinde çeşitli antimon oksitlerine dönüşür.

Antimonit (Stibnit) (Sb_2S_3) : Kimyasal bileşimi %71,4 Sb, %28,6 S'dir.

Prit, zinober, altın, gümüş, galen ve arsenikle birlikte, bazen de saf olarak bulunur. Çelik grisi, çelik mavisi, siyahımsı ve alacalıdır. Metalik bir parlaklığa sahiptir. Sertliği 2, özgül ağırlığı 4,52-4,62 g/cm³'tür.

Kral suyunda çözünür. Derişik KOH içinde 1-3 dakika bırakılırsa portakal rengi tortu bırakır. Alevde kolayca erir.

Gudmundit (FeSbS) : 1928'de İsveçli K. Johansson tarafından keşfedilmiş olup, teorik bileşiminde %58,08 Sb bulunur. Monoklinal sistemde kristallenir. Rengi gümüş beyazından çelik grisine kadar değişir. Özgül ağırlığı 6,28 g/cm³, sertliği 4'tür. Türkiye'de Turhal'da bulunur.

Jamesonit (2PbS.Sb₂S₃) : Monoklinal sistemde kristallenir. Bir çok hallerde demir, bazen de gümüş, bakır ve çinko içerir. Metalik parlaklığa sahiptir. Rengi çelik grisi veya koyu kurşun grisidir. Sertliği 2-3, özgül ağırlığı 5,5-6 g/cm³'tür.

Livingtonit (HgSb₄S₇) : Doğal bir civa antimon sülfürdür. Rengi kurşun grisidir.

Metastibnit (Sb₂S₃) : Rengi kırmızıdır. Çok kırılımandır, sertliği 2'dir.

Kermesit (Sb₂S₂O) : Antimonitin değişmesiyle meydana gelen, metal parlaklığında, griden kiraz kırmızısına kadar çeşitli renklerde olan bir mineraldir. Teorik olarak bileşiminde %75,25 Sb bulunur. Özgül ağırlığı 4,5-4,6 g/cm³, sertliği 1-1,5'tir. Bıçakla kesilebilir.

Berthierit (FeS.Sb₂S₃) : Demir siyahı, koyu çelik grisi renkte olup özgül ağırlığı 4,0-4,62 g/cm³, sertliği 3-4'tür. Kırılımandır.

2.4. Antimon Üretimi

Antimon kaynakları fazla derinde olmadığından, damara giriş derin olmayan bir

kuyu veya kısa bir galeri ile olur. Cevher baş aşğılar açmak suretiyle çıkarılır. Bazen de, açık işletme yöntemleri kullanılır. Çıkarılan cevher düşük dereceli ise zenginleştirilir [3].

% 45-60 antimon içeren cevherler genellikle Sb_2S_3 içeriğini arttırmak, antimon sülfürü ayırmak veya doğrudan doğruya pazarlanabilecek bir ürün yapmak için sıvılaştırılır. Cevher konsantre bir pota veya reverber fırınında erime noktasının üzerine kadar ısıtılır. Erimiş sülfür ağırlığından dolayı cevher yığının arasından aşağı iner ve daha alçakta bulunan bir kapta toplanır. Ham antimon denen bu cins antimon bir çok askeri ve endüstri dallarında doğrudan doğruya kullanılır.

Metal antimon ise, oksit cevherin izabesinden, ham antimon yüksek ısıdaki fırında yüksek tenörlü sülfidin demirle muamelesinden elde edilir. Demir, oksijen veya kükürtle birleşir, antimon serbest kalır. Meydana gelen az yoğunluktaki matın içinden ağırlığı nedeniyle antimon çöker.

Antimon, kurşun rafinelerinde yan ürün olarak da elde edilebilmektedir.

2.5 Antimonun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Antimonun bazı özellikleri Çizelge 2.1'de gösterilmiştir. Antimon elektrik ve ısıyı az iletir. Siyah ve sarı antimon olarak adlandırılan iki kararsız allotropu vardır. Siyah antimon amorf yapıdadır ve antimon buharının su ile soğutulması yoluyla oluşur. Sarı antimon kovalent yapıdadır ve stibinin oksijen veya klor ile -90 °C sıcaklıkta oksidasyonu ile oluşur. Patlayıcı antimon bazı durumlarda üçüncü modifikasyon olarak gösterilir ve antimon klorür ve antimon iyodürün özel şartlarda elektrolizi yoluyla üretilir [1].

Elektronik yapısı (IG) $(n-1) d^{10} ns^2 np^3$ şeklinde gösterilir. Burada (IG) $n= 4$ ve 5 için inert gazlar olan argon ve kriptonun elektronik yapısını göstermektedir [4].

Antimon III oksitleri, temel çözücülerde çözünerek oksii/ hidroksi türler oluştururlar. Üç değerlikli antimon nitratlar, sülfatlar ve fosfatlarla oksii-tuzlar oluşturur.

Antimon kararlıdır ve hava ve nem ile kolay tepkime vermez. Özel koşullarda oksijenle tepkimeye girerek Sb_2O_3 , Sb_2O_4 ve Sb_2O_5 üretilir [1].

Antimon, klor ile tepkime verir ve antimon tri-pentaklorür üretilir. Kükürtle her oranda birleşerek Sb_2S_3 oluşturur. Hidrojenle direkt olarak etkileşmez ancak kuvvetli zehirli madde olan stibin, SbH_3 , Zn_3Sb_2 gibi bileşiklerde antimon, hidroklorik asit etkisi ve hidrolizle oluşturulabilir.

Okyanuslarda $Sb(OH)_6$ şeklinde 0,03–13 $\mu\text{g/L}$ derişimlerinde bulunabilir. Tatlı sularda ise SbV şeklinde 0,001–5 $\mu\text{g/L}$ arasında rastlanabilir.

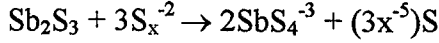
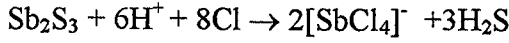
Çizelge 2.1. Antimonun bazı özellikleri

Valans kabuğu yapısı	$5s^2 5p^3$
Atomik ağırlığı	121,75
Yoğunluk (g/cm^3)	6,68
Erime noktası ($^{\circ}\text{C}$)	630,7
Kaynama noktası ($^{\circ}\text{C}$)	1587
Elektronegative	2,05
Atomizasyon enerjisi(Kj / mol)	262
Oksidasyon değerlikleri	-3,3,5
Kararlı izotop sayısı	2

2.5.1. Antimon III iyonu reaksiyonları

1-2 damla 0.1 M antimon III klorür çözeltisi üzerine birkaç damla H_2S içeren su edildiğinde portakal renkli Sb_2S_3 elde edilir. Elde edilen bu

çökelek hidroklorik asitte ve amonyum ve alkali sülfürlerinde çözünür [16].



Küçük bir SbCl_3 kristali üzerine birkaç damla su ilave edilirse beyaz bir bulanıklık meydana gelir. Bu bulanıklık seyreltik mineral asitlerle ve tartarik asitle kaybolur [16].



0,1M antimon III klorür çözeltisine 0.1 M sodyum hidroksit konduğunda amonyakta çözünmeyen fakat sodyum hidroksitte çözünen antimonil hidroksitten ibaret beyaz bir çökelek meydana gelir [16].

0,1mM antimon III klorür çözeltisine birkaç granüle çinko ve 6 mM hidroklorik asit konduğunda hidrojenle birlikte stibin çıkar [16].

0,1mM antimon III klorür üzerine 3M hidroklorik asit ilave edilerekçözeltiye demir bir tel daldırılırsa siyah renkli metalik antimon çöker [16].

Aynı reaksiyon gümüş metali ile de yapılabilir. Bu amaçla gümüş metali üzerine antimon III klorür ve hidroklorik asit damlatılır. Çözeltiye bir demir tel veya kalay levhası sokulacak olursa, meydana gelen pilden dolayı antimon, gümüş üzerine siyah leke halinde kaplanır [16].

2.6. Antimonun İnsan Sağlığına Etkileri

Ciltle temasında antimon bileşikleri ciltte ve mukoz membranlarda tahrişe ve yanmaya sebep olur. Solunması ve yutulması sonucu ağızda, burunda

ve boğazda iltihaplanmaya sebep olur. Ağızda kurşun gibi metalik bir tat bırakır. Zehirlenme belirtileri kusma ve ishaldir. Kronik etkileri; sindirim güçlüğü, kilo kaybı ve iştahsızlıktır. Arsenik gibi kanserojen özellik taşımaktadır [4].

3. ATIKSULARDAN METAL GİDERİMİNDE KULLANILAN YÖNTEMLER

Ağır metallerin ve bunların kullanıldığı proses atıklarının deşarjı son 50 yıldır özel bir dikkatle incelenmektedir. 50 yıldan uzun bir süredir atıksulardan ağır metal giderimi üzerinde çalışılmaktadır [5].

Metal kontrolü için kullanılan teknolojiler iki ana başlıkta toplanabilir:

1. Geleneksel Metal Arıtım Teknolojileri,
2. İleri Arıtım ve Geri Kazanım Teknolojileridir.

Çizelge 3.1 Metal kontrolü için uygulanabilir teknolojiler [5].

GELENEKSEL ARITIM TEKNOLOJİLERİ
<p>Çöktürme</p> <p>Yükseltgeme / Çöktürme</p> <p>İndirgeme / Çöktürme</p>
İLERİ ARITIM VE GERİ KAZANIM TEKNOLOJİLERİ
<p>Buharlaştırarak Geri Kazanım</p> <p>İyon Değişimi</p> <p>Membran Sistemleri</p> <p>Elektroliz</p> <p>Seçimli Adsorpsiyon</p> <p>Diferansiyel Çökeltim</p> <p>Ekstraksiyon Metalurjisi</p>

3.1. Geleneksel Arıtım Teknolojileri

Atık sulardan ağır metal gideriminde, klasik kimyasal çöktürme tekniği en yaygın kullanılan arıtım yöntemidir [6]. Spesifik bir pH'ta inorganik maddelerin varlığına bağlı olarak karbonat, hidroksit ve sülfür kullanılarak uygulanan üç temel çöktürme yöntemi vardır [7].

Hidroksitler şeklinde çöktürme, inorganik maddeler ve metallerin uzaklaştırılmasında en geniş kullanım alanı bulan sistemdir. Sistem pH ayarlaması için kireç ve sodyum hidroksit ilavesi gerektirir. Bununla birlikte hidroksit bulamacı çoğunlukla jelatinimsi yapıdadır ve çamurun suyundan arındırılması oldukça zordur [8].

Atık sularda metallerin çökmesini engelleyen kompleks yapıcı bileşikler bulunduğunda öncelikle bu bileşiklerin giderilmesi gereklidir. Bu durumda sülfürle çöktürme doğrudan kullanılabilirdiği için tercih edilebilir [9].

Kimyasal çöktürme verimini etkileyen bir çok parametre bulunmakla birlikte en önemlileri aşağıda verilmiştir [6];

- Atık suyun pH'ı,
- Oluşan metal kompleksi,
- Oluşum kinetiği,
- Kompleks oluşturucu ajan.

Yükseltgeme ve indirgemenin çöktürmeyi takip ettiği arıtım sistemlerinde, metal indirgenerek veya yükseltgenerek çökebilecek kompleks bir metal iyonu haline getirilir. Altı değerlikli kromun indirgenerek üç değerlikli krom iyonuna dönüştürülmesi ve ardından da alkali çöktürme uygulanması bu sisteme örnek verilebilir [5].

3.1 İleri Arıtım ve Geri Kazanım Teknolojileri

3.2.1. Buharlaştırma

Buharlaştırma, suyun buharlaştırılarak atık suyun derişik hale getirilmesi prensibine dayanır. İstenilen derişimde bir ürün elde edilebilmesi için buharlaştırılacak su hacmiyle doğrudan ilişkili olan işletme masrafları genelde yüksektir. Çok etkili buharlaştırıcılar yüksek enerji verimliliğinde çalıştığından bu sistemlerde tercih edilir [5].

Buharlaştırarak geri kazanım teknolojisinde amaç, daha derişik olarak elde edilen ürünün tekrar prosese döndürülmesini ve yeniden kullanımını sağlamaktır.

3.2.2. İyon değişimi

İyon değişimi, sıvı – katı fazları arası iyon transferinin gerçekleştiği fizikokimyasal süreci tanımlar. İyonlar katı yüzeyindeki yüklenmiş fonksiyonel grupların elektrostatik kuvvetiyle tutulurlar ve katının temasta olduğu çözeltideki benzer yüklü iyonlarla yer değiştirirler [6].

İyon değişimi özellikle su yumuşatılmasında idealdir. Metal kirliliği kontrolü için iyon değişimi uygulamaları sınırlıdır. İyon değişimi, deşarjdan veya direkt geri kazanımdan önce bir üçüncül arıtım yöntemi olarak kullanılmaktadır.

İyon değişiminin avantajları:

- İsteğe göre çalıştırılabilir,
- Diğer ileri arıtım tekniklerine göre işletimi çok da zor değildir,
- Çıkış kirletici derişimini sıfıra indirmek mümkündür,
- Çok çeşitli reçineler kullanılabilir,
- Rejenerasyonla genellikle yararlı maddelerin seçilerek geri kazanımı

mümkündür.

İyon değişiminin dezavantajları;

- Tükenmiş rejenerasyon çözeltilisinin bertarafı gereklidir.
- Ortamdaki diğer iyonlara bağlı olarak çok değişken çıkış suyu kalitesi elde edilebilir.
- Genellikle toplam çözünmüş katı düzeyi çok yüksek olduğunda uygulanabilirliği düşüktür.

3.2.2.1. Metallerin kontrolü için iyon değişimi sınırlamaları ve uygulamaları

İyon değişimi uygulamasının kullanıldığı metal işleme tesislerindeki üç temel kullanım alanları şunlardır [6],

1. Atık su arıtımı ve geri döngü,
2. Boru sonu kirletici kontrolü,
3. Kimyasal madde geri kazanımı.

Uygulamanın ilk alanında, izin verilen karışık çözeltiler arıtılmış suyun yeniden kullanımı için deiyonize edilirler. İyon değişimi uygulaması, atık su arıtımı ve geri döngü sistemi su ihtiyacını ve atık su değarj hacmini önemli ölçüde azaltır. Böylece kanalizasyona verilen su azalır ve arıtma sisteminin boyutu ile maliyeti de büyük ölçüde küçülür.

İkinci uygulamada metaller değarjdan önce atık sudan seçilerek uzaklaştırılır. İyon değişim süreci, boru sonu kirletici kontrolü için iki farklı şekilde kullanılabilir.

Bu yaklaşımların ikisinde de atık suyun arıtımı için ön hazırlık safhası, pH'ın reçine için uygun işlem aralığında olduğunun kesinleşmesi için pH ayarlaması ve reçine yatağının askıda katı maddeler tarafından kirletilmesini önlemek için filtrasyon işlemlerini gerektirir.

Kimyasal geri kazanım uygulamasında, ayrılmış kaplama banyosu suları, kaplama kimyasal maddelerinin kaplama banyosuna geri döngüsü için arıtılır. İyon değişim süreçleri seyreltik bir atık sudaki metal derişimini arttırarak, metal geri kazanımına daha uygun derişik bir metal çözeltisi haline getirir. Saflaştırılmış kaplama banyosu da geri döndürülür.

3.2.2.2. İyon değişim araçları

İyon değişimi özelliği gösteren, doğal veya sentetik birçok katı madde mevcuttur. İyon değişimi özelliği gösteren maddelerin fiziksel ve kimyasal bileşiminden bağımsız olarak ortak bir özellikleri vardır: bunlar çözünmeyen elektrolitlerdir. Bu elektrolitler, elektro nötralizasyona sahip olması için zıt yüklü karşı iyonlarla dengelenen bağlı iyonik gruplara sahiptir. Bu karşı iyonlar, çözeltideki iyonlarla yer değiştiren anyon ve katyonlardır [6].

Kil mineralleri ve proteinler, iyon değişimi özelliği gösteren, doğal olarak oluşan maddelerdir. Bununla birlikte, günümüzde kullanılan organik reçineler spesifik uygulamalara uyarlanabilen yoğun kullanılan çeşitlerdir. Bir organik iyon değişim reçinesi, ortamdan benzer yüklü iyonlarla kendi hareketli iyonlarını değiştiren, yüksek moleküler ağırlığa sahip poli elektrolitlerden oluşur. Her reçine; birim reçine başına maksimum değişim kalitesi sağlayan, farklı sayıda hareketli iyon siteleri içerir.

İyon değişim reçineleri; değişim için kullanılan pozitif yüklü hareketli iyonlara sahip katyon değiştiriciler ve değişebilen iyonları negatif yüklü olan anyon değiştiriciler olarak sınıflandırılabilir. Anyon ve katyon reçinelerinin her ikisi de aynı temel organik polimerlerden üretilirler. Reçineler, geniş kapsamda kuvvetli veya zayıf asit, kuvvetli veya zayıf baz iyon değiştiriciler ve ağır metal seçici şelatlayıcı reçineler olarak sınıflandırılabilir.

Kuvvetli asit katyon reçineleri: Kuvvetli asit reçineleri, kimyasal davranışları kuvvetli asitlerin davranışına benzer olduğu için bu şekilde adlandırılırlar. Reçineler; belirli pH aralığının üzerinde, hem tuz (R-SO₃Na), hem asit (R-SO₃H)

Kapasite: Bir iyon değişim reğinesinin kapasitesi, değiştirici tarafından alınabilen karşı iyon miktarı olarak tanımlanır. Toplam kapasite, değiştirilebilen toplam karşı iyon miktarı ile belirlenebilir. Kolonda yararlanılabilen toplam kapasite (etkin kapasite), rejenerasyon akış hızı ve servis akış hızı gibi işlem koşullarına bağlıdır. Reçinenin toplam kapasitesi ise kopolimer yataktaki fonksiyonel grupların sayısına bağlıdır.

Partikül boyutu: Partikül boyutunun iyon değişim uygulamalarına iki önemli etkisi vardır. İlki değişimin kinetiğe olan etkisidir. Değişim oranı partikül çapı ve partikül çapının karesiyle ters orantılıdır. İkincisi, partikül boyutunun hidrolik ve kolon tasarımında büyük etkisinin olmasıdır. Küçük partikül boyutu, yatak boyunca basınç düşüşünü artırır ve suyu reçine yatağından itmek için daha yüksek bir yer gerektirir. İyon değişimi tasarımı hem reçine yatağının hidrolik sınırlarını hem de iyon değişim kimyasını baz alır.

Kararlılık: İyon değişim reğinesinin kararlılığı; belirli fiziksel, kimyasal, ve/veya radyoaktif koşullar altında, bir çok uygulamada en önemli görevi üstlenecektir. Fiziksel gerilme reçinenin yapısını değiştirebilir. En yaygın fiziksel gerilme, yatakta kırılmalara yol açabilen, aşırı ozmotik şişme ve büzülmedir. Aşırı sıcaklık reçinenin fiziksel ve kimyasal özelliklerini çok çabuk bozabilir. Kimyasal bozunma, polimer ağının kırılmasıyla, fonksiyonel grupların modifikasyonu ile veya reçinenin çözeltideki türler tarafından kirletilmesiyle oluşabilir.

3.2.2.3. İyon değişim mekanizmaları

İyon değişimi, çözeltideki bir iyonun, hareketsiz bir katı partikülüne bağlanmış, benzer yüklü iyonla değiştiği stokiyometrik ve tersinir bir kimyasal tepkimedir. İyon değişimi, poröz bir katı ve elektrolit çözeltisinde aşağıdaki basamakları içerir [6];

- Katı yüzeyine iyonların difüzyonu,
- Çözelti hacmine difüzyon.

Üç difüzyonel süreç, iyon değişiminin kinetiğini belirleyebilir. Birincisi, çözelti fazında difüzyon, genellikle kinetiği etkilemez ama, yüksek molekül ağırlıklı iyonik türlerden oluşan viskoz bir çözelti içinde poröz olmayan bir katı gerektirir. İkinci süreç katı partikül çevresinde, sıvı bir filmde geçerek difüzyonu içerir. Bu film partikülle temas halinde olan çözelti ve partikül yüzeyindeki başlangıçta mevcut koşullar arasında iyon değişimiyle meydana gelir. Üçüncü süreçte katı partikülün kendi içine iyonların difüzyonudur.

Çok seyreltik çözeltilerde, elektrolitin değiştirici çevresinde, film sınırından difüzyon hızı hız kontrollüdür. Derişim arttıkça; kinetik, katıdaki difüzyondan ve filmde karşıya difüzyondan belirlenebilir. Daha yüksek derişimlerde, katı difüzyonu hız belirleyici basamak haline gelir. Konsantrasyon aralıklarının, değiştirici ve değişen iyonun yapısıyla değişmesine rağmen, film difüzyonu genellikle 0,001 N'den düşük derişimleri; katı difüzyonu da 0,3 N'den yüksek derişimleri kontrol eder.

Derişim faktörlerine ek olarak; değiştiricinin yapısı ve değişen iyonlar, değiştiricinin partikül boyutu ve sıcaklık gibi faktörlerde iyon değişimi kinetiğinde büyük öneme sahiptir.

İyon değişim derecesine etki eden faktörler:

- Değişime giren iyonların yükü ve boyutu,
- Suda veya çözeltideki iyon derişimi,
- İyon değişim maddesinin fiziksel ve kimyasal yapısı,
- Sıcaklıktır.

3.2.3. Membran sistemleri

Membran süreçleri fiziksel ayırma (ultrafiltrasyon gibi) veya fiziksel-kimyasal olayları (örneğin ters ozmoz, elektrodializ vb.) içerir. İkincisi inorganik katyonik zehirlerin kontrolü için kesin bir yaklaşımdır. Elektrodializ, tuzlu su

elde edilmesi için daha uygunken, ters ozmoz geniş kapsamda kirletici kontrolü ve ürün geri kazanımı için uygulanır. Endüstriyel atık su uygulaması, genel olarak nikel ve çinko geri kazanımı içindir [6].

Ters ozmoz, atık suyun, çözünmüş tuzların neden olduğu ozmotik basınçtan daha büyük bir basınçta yarı geçirgen membrandan geçirilip filtre edilmesiyle çözümlerden çözünmüş tuzların ayrılıp temiz suyun elde edildiği proseslerdir [8].

Ters ozmoz suyun geçişine izin verip sudan başka moleküllerin ve iyonların geçişine izin vermediği için kullanışlı bir ayırma yöntemidir. Ters ozmoz sürekli veya kesikli şekilde uygulanabilir. Bu yöntem tüm kirliliklerin tek bir işlemle yüksek oranda giderilebilmesi nedeniyle atık su arıtımında büyük bir öneme sahiptir. Membran kirlenmesi ve akışın azalması, sistem performansının düşmesine neden olan, en genel sorunlardır.

Membran teknolojisindeki hızlı gelişme ve ters ozmoz süreçlerinde işlem hacmine göre enerji tüketiminin gün geçtikçe azalması hem uygulama koşullarını basitleştirdiğinden hem de daha ekonomik hale getirdiğinden, ters ozmoz, buharlaştırma gibi süreçlere göre ön plana çıkmıştır.

Endüstriyel atık su arıtımı uygulaması, genel olarak nikel ve çinko geri kazanımı içindir. Atık su derişimi ve kaplama kimyasal maddeleri geri kazanımı için ters ozmoz uygulamaları gelişmektedir. En çok rastlanan ticari birimler nikel kaplama çözümlerinin arıtılması içindir [6].

3.2.6. Ekstraksiyon metalürjisi

Ekstraksiyon, atık su arıtım çamurlarından metal geri kazanımı için yoğun olarak kullanılmaktadır [5]

Ancak ekstraksiyon tek başına yeterli olmamakta, genellikle ürünün

değiştirilmesi için iyon değişimi, membran ayırma sistemleri, elektroliz gibi diğer arıtım sistemlerine ihtiyaç duyulmaktadır.

3.2.5. Seçici adsorpsiyon

İki faz arasındaki sınır düzeyde derişim değişmesi ya da başka bir deyişle gaz ya da çözünen birikmesi olayına adsorpsiyon denir. Bu iki faz sıvı-sıvı, sıvı-katı, gaz-sıvı, gaz-katı olabilir. Ara yüzeydeki derişimin artması halinde pozitif adsorpsiyon azalışı halinde negatif adsorpsiyon gerçekleşir [8].

1970'lerin ortalarında, insanların endüstriyel atıklar, tarımsal kimyasal maddeler ve kanalizasyon deşarjlarıyla kirlenen su kaynaklarıyla ilgilenir hale gelmesiyle içme sularında bir süreç olarak adsorpsiyona ilgi artmıştır.

Seçici adsorpsiyonda, biyolojik materyaller, mineral oksitler, polimer reçineler kullanılarak adsorpsiyon gerçekleştirilir. Burada amaç, kompleks bir atık su akımını içerdiği metallere sırayla ayırmak ya da atık su akımından hedef kirleniciyi tek başına ayırmaktır [5].

3.2.6. Diferansiyel çöktürme

Diferansiyel çöktürme teknolojisi, seçilen titrasyon noktalarında spesifik bir metal tuzu çökeleğinin oluşturulması için, kompleks bir atık su akımının çok basamaklı titrasyonunu içerir [5].

Bu stratejinin uygulandığı bir tesiste pH'ın yaklaşık 5 olduğu koşullarda bakır sıyırılması yapılabilmektedir. pH ayarı için NaOH kullanılmaktadır.

Diferansiyel çöktürme prosesi sonrasında oluşan çamur ekstrakte edildiğinde metal geri kazanılabilir.

4. ELEKTROKİMYASAL GİDERİM YÖNTEMLERİNİN TEMEL İLKELERİ

Endüstriler, ticari ürünlerin üretiminde kullanılan materyal kaynaklarını daha verimli kullanmaları için çevresel ve ekonomik yönden baskı altında kalmaktadırlar. Bu yaklaşım bir çok endüstri dalını kullanılan hammaddenin atıktan ayrılarak yeniden kullanılması için üretim süreçlerini değiştirmeye yönlendirmiştir. Diğer taraftan endüstriyel atıklar genellikle toksik ve tehlikelidir ve bertaraf edilmesi gerekir. Bir atık su akımından ya da proses suyundan tehlikeli ve toksik atıkların geri kazanımı ve yeniden kullanımı bu atıkların azaltılmasında en etkin metottur [11].

Elektrolitik süreçler, ağır metallerin giderimi ve geri kazanımında uygulanabilir. Bunlar; derişik atık sudan toksik metal giderimi ve seyreltik metal içeren su akımlarının arıtılması olarak sıralanabilir [6].

Genellikle elektrolitik yöntemler, bir çok çözünmüş organik madde ve organik atık akımlarının veya viskoz ve katranımsı sıvıların arıtımında şu an uygulanabilir değildir. Siyanürlerin bozunması ve kromlu atıkların arıtılması konusunda daha ayrıntılı bir çalışma ve pilot tesis mevcuttur.

4.1. Teorik Prensipler ve Tanımlar

Elektrokimyasal bir hücre iki elektrot içerir. Yükseltgenmenin gerçekleştiği elektrot "anot", indirgenmenin gerçekleştiği elektrot ise "katot" olarak adlandırılır. İçinde gerçekleşen reaksiyon sonucu elektrik üretilen elektrokimyasal hücreye "galvanik hücre" denilir. Dışsal bir akım kaynağı tarafından yürütülen bir tepkimenin gerçekleştiği elektrokimyasal hücreye de "elektrolitik hücre" adı verilir [6].

Galvanik bir hücrede, katot anoda göre daha yüksek bir gerilime sahiptir. Bu, tepkimeye giren bileşikler tarafından, katottan elektronların çekilmesiyle,

üzerinde göreceli olarak pozitif yük kalması nedeniyle olur. Anotta yükseltgenme, elektronların elektroda aktarımıyla sonuçlanır; böylece, düşük bir gerilime karşılık göreceli olarak negatif yük verilir.

Bir elektrolitik hücrede anot, yükseltgenmenin yer aldığı bölümdür; ama elektronlar, tepkime kendiliğinden gerçekleşmediği için bu bölmedeki bileşiklerden çekilmelidir ve katot tepkimesinin sürdürülmesi için elektron kaynağı olmalıdır. Bu yüzden, elektrolitik bir hücrede anot gerilimi katoda göre pozitif hale getirilmelidir.

Eğer elektronlar çözeltideki yerel katyon derişimini arttırırlarsa, yakın çevresindeki çözeltiye bağlı olarak elektrot pozitif yüklenir. İç yüzey için en temel model, elektrot yüzeyinde pozitif yük ve hemen yanında negatif yük taşıyan iki tabakadan oluşan elektriksel çift tabakadır. Çift tabakanın en önemli özelliği, elektrot yakınında sahip olduğu elektrik gerilimidir. Bir çözelti düşük metal derişimi içeriyorsa; iyonik bileşiklerin elektrolitten elektroda difüzyonu, kontrol faktörü haline gelir ve tabakanın kalınlığını azaltmak için güç verilir.

Bir elektrokimyasal hücreden geçen yük, q , aşağıdaki denklemden hesaplanır [11]:

$$q = \int I. dt \quad (4-1)$$

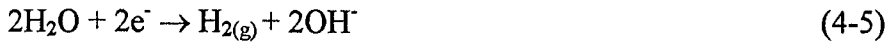
Burada; I geçen akımı, t ise tepkimenin süresini ifade etmektedir.

Elektrolizde katotta biriken metal miktarı Faraday Yasasından hesaplanabilir. Biriken madde miktarı; M_t , mol sayısı; n , ve Faraday Sabiti; F ile gösterilecek olursa :

$$m = q / n.F \text{ dir} \quad (4-2)$$

Elektroliz veya elektrolit tepkimesi, basit bir yükseltgenme, indirgenme

mekanizmasıdır ve uygulanan gerilimin etkisi altında, kimyasal çözeltiye batırılmış iletken elektrotların yüzeyinde gerçekleşir. Negatif elektrotta (katotta), metal iyonunun indirgenmesi veya; sulu ortamda, hidrojen iyonu veya suyun hidrojen iyonuna indirgenmesi gerçekleşir.



Pozitif elektrotta (anotta) karşı yükseltgenmeler meydana gelir ve oksijen veya hidrojen iyonları oluşur.



Elektrotlarda birden fazla tepkime gerçekleştiğinden iletilen akımın hepsi istenilen tepkime için harcanmamaktadır. Bu durumda, akım verimi önemli bir parametre olmaktadır [11].

Akım verimi (CE, Current Efficiency), istenilen tepkime için tüketilen elektrik yükünün toplam elektrik yüküne oranıdır. Deneysel olarak akım verimi sürecin sonunda biriken madde miktarının teorik olarak birikmesi gereken madde miktarına oranı belirlenerek saptanabilir.

25°C'de gerçekleşen bu ve benzeri tepkimelerin birim aktiflikleri için, tepkimeye giren maddeler ve ürünlerin gerilimi, E° terimiyle gösterilmektedir. Tüm reaksiyona giren maddeler ve ürünlerin birim aktiflikte olmadığı koşullarda, gerekli potansiyel Nernst Eşitliği ile verilmiştir [6].

$$E = E^\circ - (0.0592/n) \cdot \text{Log}Q \quad (4.7)$$

Burada n ; yükseltgenme ve indirgenme basamağında gereken elektron sayısı, Q ; ürünlerin aktiflikleri çarpımının girenlerin aktiflikleri çarpımına oranıdır.

Bir elektrokimyasal tepkimenin gerçekleşmesi için gerekli olan gerilim, elektrot gerilimi olarak tanımlanır. Elektrot gerilimi (E), elektrodun yüzeyindeki gerilimle (E_m) çözültideki derişim (E_s) arasındaki farktır. Denge gerilimi, anot ve katot denge gerilimlerinin bir fonksiyonudur ve matematiksel olarak aşağıdaki şekilde ifade edilir: (11)

$$E_0 = (E_e)_{\text{katot}} - (E_e)_{\text{anot}} \quad (4-8)$$

Devreden akım geçtiğinde denge gerilimleri değişir ve elektrotlarda polarizasyon gerçekleşir. Bu durumda elektrot gerilimi E ile gösterilir ve polarizasyon derecesine (η) bağlı olarak belirlenir.

$$E = \eta + E_e \quad (4-9)$$

Bir elektrokimyasal reaktör, mühendislik tasarımı ile oluşturulmuş elektrokimyasal hücredir. Elektrokimyasal reaktör birimi, bir çok elektrokimyasal hücre elektriksel ve hidrolik olarak bağlanarak oluşturulabilir.

Bir elektrokimyasal hücrenin enerji tüketimi ürünün safsızlaştırılması ve geri döngü sırasında harcanan enerjinin toplamına eşittir.

$$\text{Enerji Tüketimi} = n.F.E_{\text{hücre}}/3600.M.CE \quad (4-10)$$

Formülünden hesaplanabilir.

4.2. Hücre Bileşenleri ve Materyalleri

Elektrotlar ve hücre ayırıcılar elektrokimyasal reaktörlerde kullanılan iki önemli materyaldir [11]:

4.2.1. Hücre ayırıcılar

Elektrokimyasal reaktörlerde, anot ve katot süreçlerini birbirinden ayırmak üç noktada önemlidir.

- Yüksek seçicilik ve ürün verimliliğini arttırmak için,
- Ürünü ayırabilmek için,
- İşletim güvenliğini sağlamak için,

Elektrokimyasal ayırıcılarda istenen özellikleri aşağıdaki gibi sıralayabiliriz;

- Uygun geçirimsizlik ve seçicilik,
- Hücre çevresine karşı inert, sıcaklık ve kimyasal değişikliklerde kararlı olmalı,
- Yüzey alanı boyunca uniform özellikler taşınmalı ve homojen akış sağlamalı,
- Büyük gerilim farkları oluşturmamalı,
- Yeterince ince olmalıdır.

Hücre ayırıcı olarak kullanılabilen pek çok materyal vardır ve bunlar genellikle, inorganik, organik ve kompozit olarak üç ana kategoride sınıflandırılırlar.

4.2.2. Elektrot materyalleri

Elektrokimyasal prosesin yürütülebilmesi için uygun elektrot seçimi önemli bir noktadır. Elektrot seçiminde dikkat edilmesi gereken hususlar aşağıda sıralanmıştır [11];

- Uygun elektrokatalitik ve kimyasal özellikler,
- Kimyasal ve elektrokimyasal kararlılık,

- İyi bir elektrik iletkenliği,
- Fiziksel ve termal kararlılık,
- Düşük gerilim,
- Çevresel uygunluk,
- Düşük maliyet,
- Uygun fiziksel şekildir.

4.3. Elektriksel Güç Temini

Bir hücreye, sabit elektrik gücünün verilmesi üç alternatif yöntem ile sağlanabilir [11].

- Sabit bir elektrot geriliminde,
- Sabit bir akımda,
- Sabit bir hücre geriliminde.

Elektrokimyasal süreçlerde, başlıca maliyet faktörü, hücre işletimi için gerekli gücün karşılanmasıdır. Gerekli güç, güç kaynakları veya potansiyostatlarla sağlanabilir.

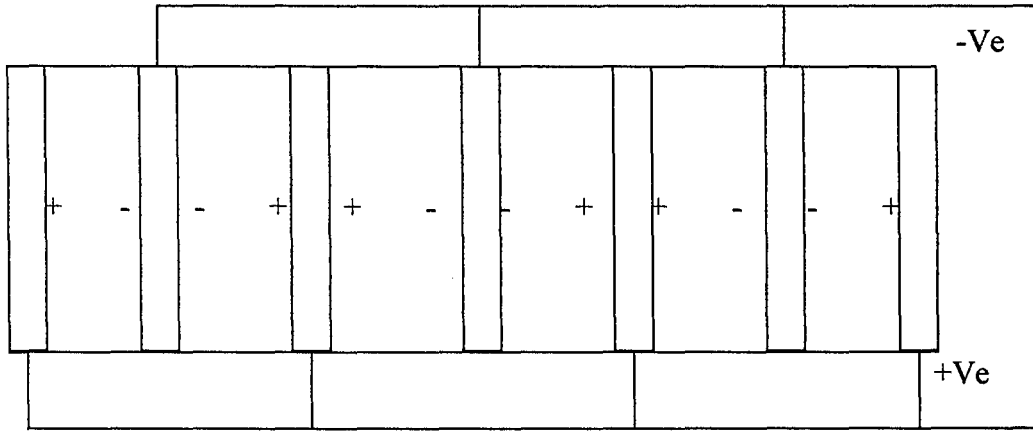
Güç kaynaklarının kullanımı, potansiyostatlara göre daha ucuz olmakla birlikte potansiyostatlarda akım verimi daha yüksektir. Ancak büyük ölçekli uygulamalarda çok yüksek maliyetler doğurması pratikte potansiyostatların kullanımını kısıtlamaktadır. Bu nedenle pratikte elektroliz süreçlerinde gerilim kaynakları gibi daha ucuz güç kaynakları kullanılır.

Endüstriyel elektrokimyasal reaktör sistemleri genellikle bir çok elektrokimyasal hücre topluluğundan oluşur. Hücre grupları, bir çok elektrokimyasal hücre içeren birimlerdir. Bu hücrelerdeki elektrotlar genellikle geniş olurlar ve birime gücün nasıl besleneceği, bu elektrotların elektriksel dirençlerine bağlı olarak seçilir. Eğer materyalin elektriksel direnci büyükse (karbon elektrotlardaki gibi) materyaldeki büyük gerilim kayıplarından dolayı,

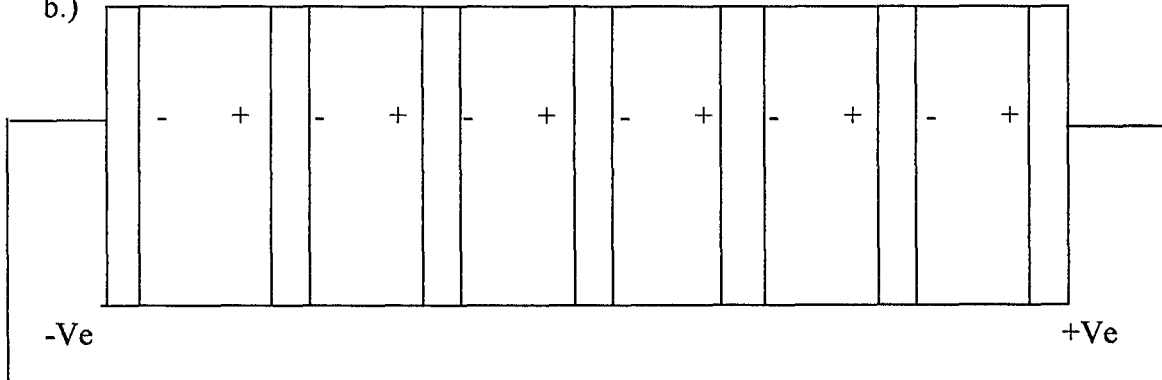
kenardaki bir noktadan her bir elektroda tek kutuplu konfigürasyonda (bkz. Şekil 4.1) akım vermek pratik değildir. Bu gibi durumlar için tek kutuplu düzenlemeye alternatif olarak iki kutuplu düzenleme (bkz. Şekil 4.1) geliştirilmiştir. Bu, elektriksel bağlantının sadece son elektroda yapıldığı yaygın bir uygulamadır. Bağlantının yapıldığı elektrot “besleyici elektrot” olarak adlandırılır. Bu tasarım, $I \times R$ kayıplarını minimize edecek şekilde tasarlanır ve uniform bir akım yoğunluğu dağılımı sağlar.

İki kutuplu bağlantının bir dezavantajı, birbirini takip eden hücrelerin arasında hidrolik bağlantıya bağlı olarak elektrot çevresinde akımın başka bir elektrokimyasal yol bulmasıyla oluşan “by-pass”lardır. Bu olay fazla güç tüketimine sebep olur. Gerekli donanım ve uygun tasarım ile by-pass’lar engellenebilir.

a.)



b.)



Şekil 4.1 (a) tek kutuplu; (b) iki kutuplu bağlantı

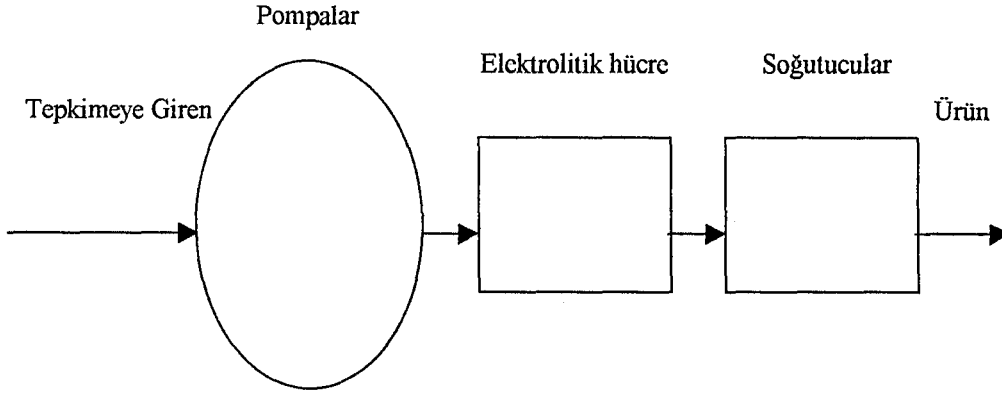
4.4. Elektrokimyasal Hücre Tasarımı

Elektrokimyasal reaktör tasarımı, işletim koşulları, elektrolit özellikleri, ürünün şekli (katı,sıvı,gaz), elektrot materyalinin tipi ve konfigürasyonuna bağlıdır.

Tasarımda dikkat edilmesi gerekli noktalar aşağıda sıralanmıştır;

- Yüksek üretim verimi,
- Kütle aktarım verimi,
- Sıcaklık Kontrolü,
- Düşük elektriksel direnç,
- İşletim kolaylığı,
- İşletim emniyeti,
- Hücre ayırıcı için yeniliklere ve teknolojik gelişmelere adapte edilebilirlik,
- Gaz bileşiklerle çalışabilme,
- Minimum maliyet.

Bir elektrolitik reaktöre, elektrik enerjisi verilmesi, elektrolitin ısınmasına bağlı olarak bir sıcaklık artışı meydana getirir. tasarlanırken, gerekli ısı aktarım karakteristikleri sonuçta oluşacak sıcaklık değişimini sınırlamak ve kontrol edebilmek için belirlenmelidir. Bu bağlamda hücre tipi, prosesin koşulları ve kinetiği önemli bir rol oynamaktadır. Prosesin verimi için, sıcaklık değişimlerinin çok az olması istendiği durumlarda ısı giderimi gerekli olabilir. Sıcaklık genellikle, reaktör dışında bulunan ısı değiştiricilerle kontrol edilebilir. Bir elektrolitik hücrede sıcaklık kontrolü için minimum donanım Şekil 4.2'de gösterilmektedir.



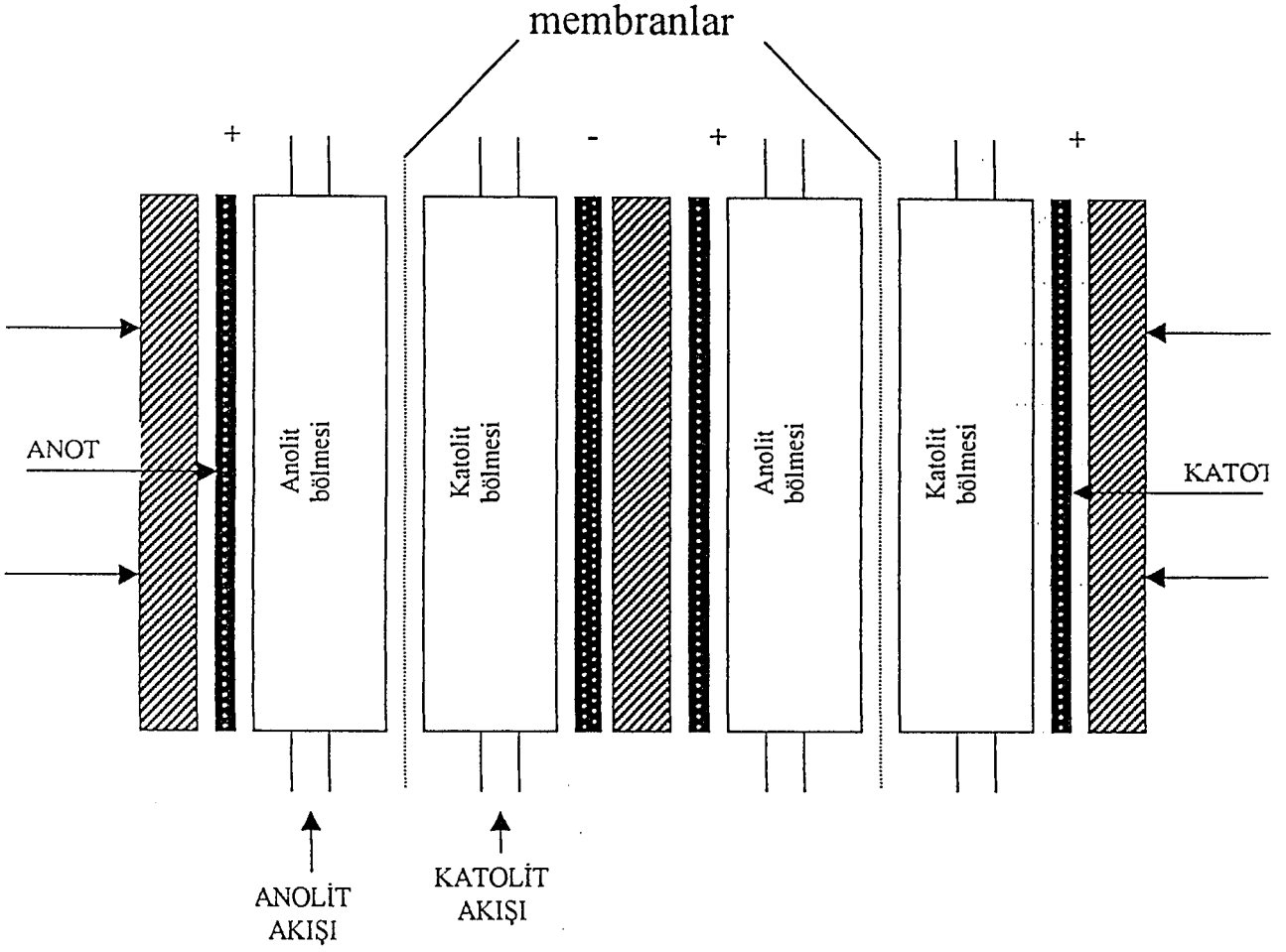
Şekil 4.2 Elektrolitik hücrede sıcaklık kontrolü

Genelde iki tip reaktör tasarımı vardır; tank elektrolizörlerde, bir çok durumda; kumaş, kafes, ince tel şeklindeki elektrotlar dikey olarak tank içine daldırılırlar, anot ve katot olarak düzenlenirler. Bu tasarımın bir avantajı, sağlam olması ve hücre içinin ve elektrotların kontrolüne olanak sağlamasıdır. Elektrolitik geri kazanım ve elektrolitik saflaştırma reaktörleri tank elektrolizörlere örnek olarak verilebilir. Tank hücrelerinde elektrolit genellikle durgundur ve bu nedenle kütle aktarımı sınırlanmaktadır. Bu dezavantaj nedeniyle, paralel plakalı, üç boyutlu ve döner diskli akışlı reaktör hücreleri geniş uygulama alanları bulmaktadır.

Akışlı hücrelerin endüstride uygulamaları genellikle paralel plakalı düzenlemedir. En yaygın tasarım şekli, Şekil 4.3'te gösterilmiştir. Reaktörde, elektrolit her bir bölmeye pompalanmakta, böylece kütle aktarımı artırılabilir ve elektrolitten gaz giderimi sağlanmaktadır.

Akışlı elektrolizörlerde, elektrot yüzeyinde ve hücreler arasında üniform akış düzeninin sağlanması önemlidir. Bu nedenle tasarımda, uygun akış giriş ağızları dikkate alınmalıdır.

Üretimde bir artış veya ölçek büyütülmek istendiğinde paralel ve seri bağlı kombinasyonlar oluşturarak sistem geliştirilebilmektedir. Paralel ve seri akışlı hücreler Şekil 4.4.'te gösterilmektedir.

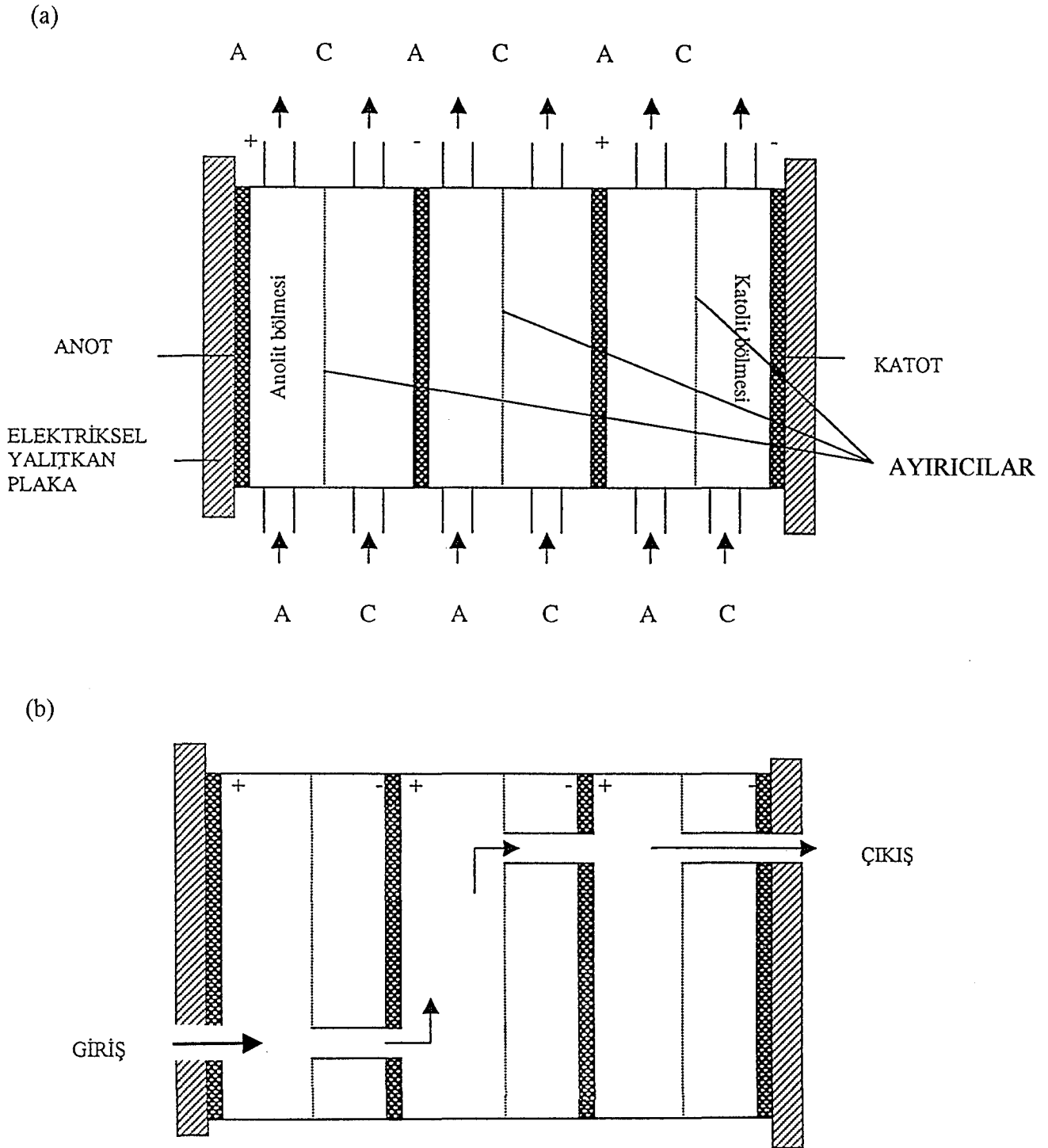


Şekil 4.3. Paralel plakalı reaktörün şematik gösterimi [11].

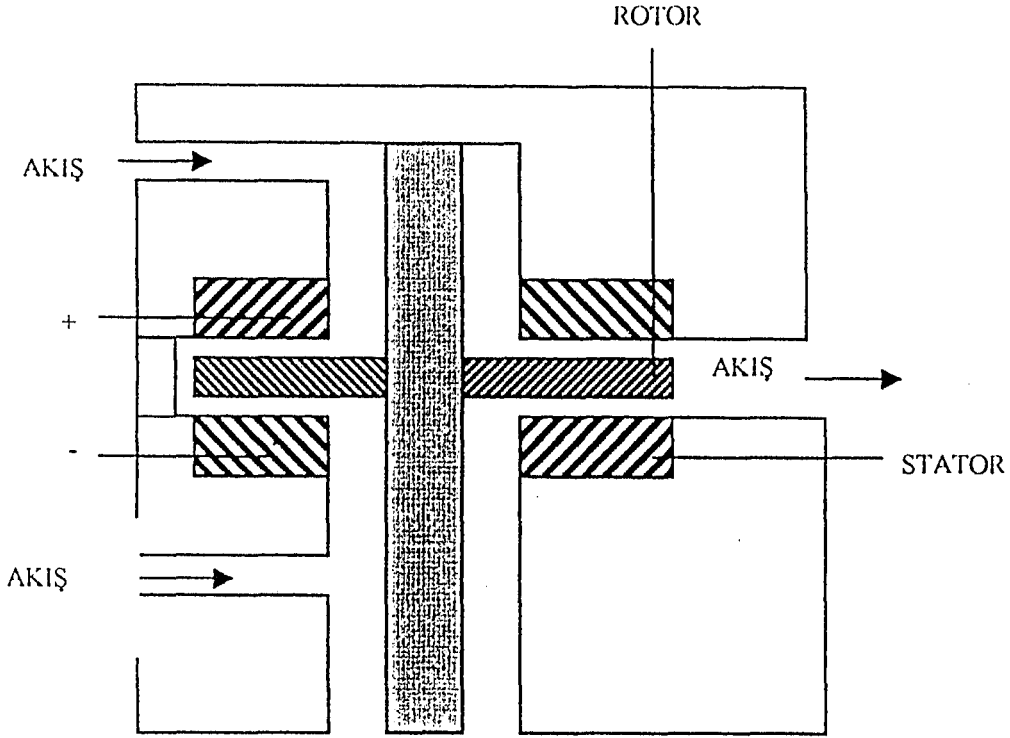
Elektrolitin hücre içinde alıkonma zamanının nispeten büyük olması istendiğinde, seri bağlı reaktörler tercih edilirken büyük kapasiteli tesislerde paralel akışlı hücreler tasarımılandırılmalıdır.

Bir elektrot döndürülerek, hücre içinde alıkonma zamanı arttırılmadan kütle aktarımı arttırılabilir. Bu tip sistemlere 'döner elektrot hücreleri' denir. Döner disk uygulamaları Şekil 4.5'te görülmektedir.

Döner silindir tasarımı, atıksu akımlarından metal geri kazanımında kullanılmaktadır.



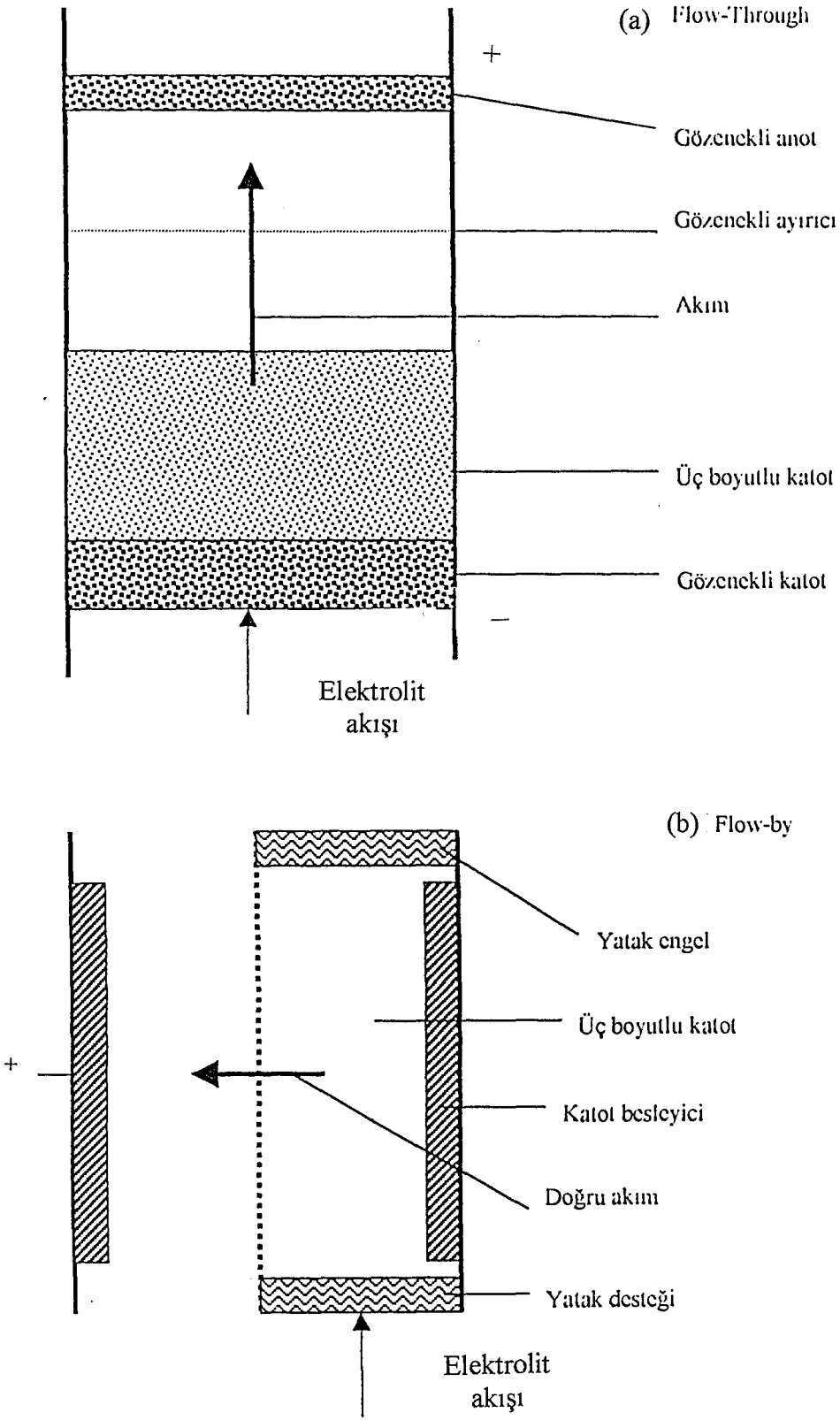
Şekil 4.4. Akış şekilleri: (a) paralel (b) seri



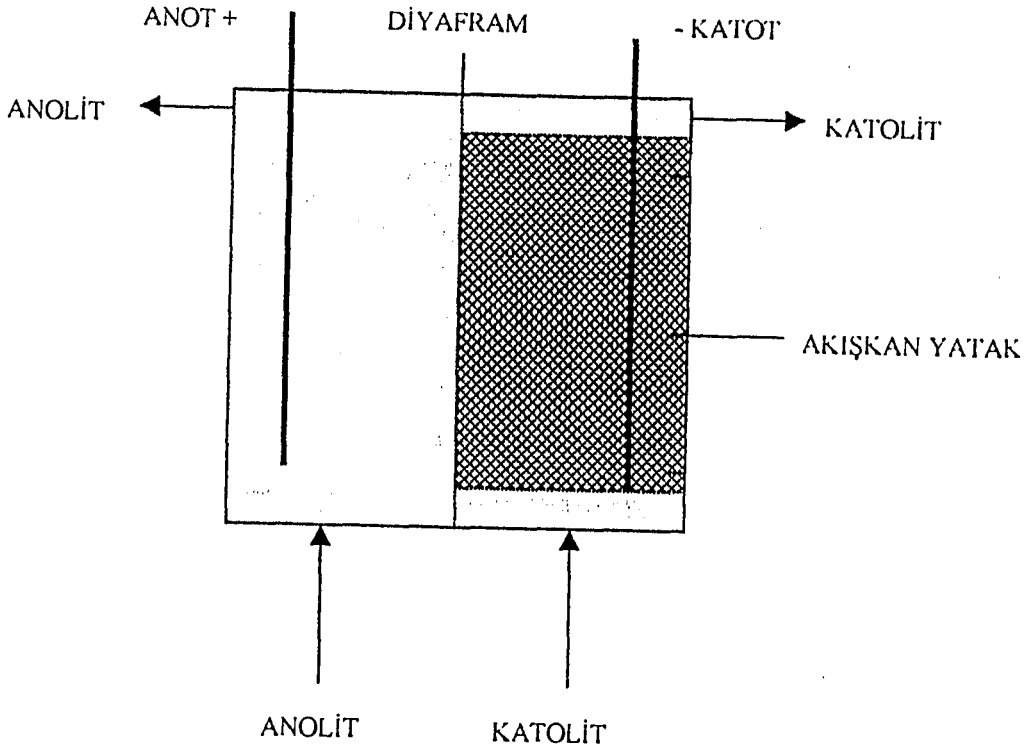
Şekil 4.5. Döner elektrotlu hücreler: döner diskli pompalı hücre

Birim hücre başına gerekli yüzey alanının büyük olması istendiği durumlarda üç boyutlu elektrotlar kullanılır. Büyük yüzey alanı, üç boyutlu elektrotlarda partikül veya poröz ortamların yaratılmasıyla sağlanır. Bu ortamdan elektrot akımının geçmesiyle istenilen kütle aktarım hızına ulaşılabilir. En yaygın kullanımı atıksu arıtımındadır. Üç boyutlu elektrotlar kullanılarak tasarlanan akışlı reaktörlerin en yaygın tipleri Şekil 4.6'da görülmektedir.

Üç boyutlu elektrotlar, sabit veya hareketli yataklar şeklinde düzenlenebilir. Akışkan yataklı tipik bir dikdörtgen konfigürasyon Şekil 4.7'de görülmektedir.



Şekil 4.6. Üç boyutlu elektrotların düzenlenmesi: (a) Flow- Through, (b) Flow-by



Şekil 4.7 Akışkan yataklı hücre dikdörtgen kesitli düzenleme

4.5. Elektrokimyasal Yöntemle Metal Giderimi

Elektrolitik metal geri kazanımı diğer elektrolitik uygulamalara göre daha eski bir teknolojidir ve uzun yıllardır madencilik endüstrisinde maden cevherinin elektrolitik arıtımı için kullanılmaktadır. Bu yöntem, yıllardır durulama çözeltilerinden bakırı ayırmak için kullanılmaktadır. Son 25 yıldır, elektrolitik metal geri kazanımı, kaplama tanklarından metal geri kazanımı amacıyla çalışılmıştır. Atıksu arıtımında elektroliz kullanımı üç ana sınıfa ayrılabilir; çözülmüş bir bileşiğin katotta indirgenmesi, (örneğin bir metal kirleticinin kaplama yoluyla giderimi), çözülmüş bir bileşiğin anotta yükseltgenmesi, (siyanürün bozunması gibi) ve elektroflotasyonda olduğu gibi çözücünün elektrolizi olarak tanımlanabilir [6].

En yaygın uygulama, atıksu akımlarından kısmi olarak derişik metallerin geri döngü ve yeniden kullanım amacıyla giderimidir. Bu arıtımda, anot genellikle çözünmezdir ve genellikle de yüksek potansiyel avantajından dolayı kurşundan yapılmıştır. Katot saf metal bir çubuktur. Süreç sırasında, metaller katot üzerinde birikirler.

Etkili maden elektro – geri kazanımı için işletme koşulları, kazanım işlemi sırasındaki, çözültiden maddenin açığa çıkışı, katot ve çözülti ara yüzeyinde düşük çözülti sıcaklığı olarak belirlenmiştir (Tipik olarak $< 60^{\circ} \text{C}$).

Çözültilerden elektrolitik birikim ile metallerin geri kazanımı çözültideki arıtılacak metal iyonunun derişimine bağılı olarak iki şekilde gerçekleştirilebilir [11];

- Besleme çözültisinde metal iyonu derişimi $1-3 \text{ g/dm}^3$ arasında ise; genellikle iki boyutlu katotlar kullanılarak çıkış derişimleri $0,1-0,5 \text{ g/dm}^3$ 'e düşürülür.
- Besleme çözültisindeki metal iyonu derişimi 100 mg/dm^3 (100 ppm)'e kadar olan ve çıkış derişiminin 1 mg/dm^3 (1 ppm)'den az olması istenen durumlarda üç boyutlu elektrotlar kullanılır.

Elektrolitik birikim hücreleri sürekli yada kesikli olarak işletilebilirler. Elektrolitik arıtım sonucu çözültideki metal yeniden kullanılabilir, toz haline getirilebilir veya geri döngüye tabi tutulabilir.

Yaklaşık olarak 32 metal elektrolitik birikim ile geri kazanılabilmektedir.

Metalin geri kazanımı için en basit yol, metal iyonunun direkt indirgenmesidir.



Bazı durumlarda metal serbest iyon olarak bulunduğu bir çözültiden değil

de, bir inorganik veya organik ligant ile kompleks yapmış olduğu bir çözeltilerden geri kazanılabilir.



Bu durumda birikim, daha büyük indirgenme gerilimine ihtiyaç duyulduğundan daha zor olur.

Elektrolitik birikim hücrelerinde elektrot gerilimi, sistemin termodinamik ve kinetik özelliklerine bağlıdır. Elektrokimyasal sistemlerde oluşan tepkimelerin olabilirliği, Nernst Eşitliğinden hesaplanabilir. Bir çok süreçte pH önemli bir rol oynar ve denge koşulları genellikle gerilim -pH diyagramlarıyla (Pourboix) ifade edilebilir. Elektrolitik sistemlerde performans, besleme çözeltisinin bileşimi, sıcaklık, aşırı gerilim ve elektrot materyaline bağlı olarak değişir.

Metalleri atıksu akımlarından gidermek için kullanılan bir başka yöntem, özellikle metal geri kazanımının istendiği durumda, sementasyondur. Sementasyon terimi bir metalin, genellikle tuzunun sulu çözeltisinden, daha elektropozitif bir metal yardımıyla elektrokimyasal çöktürülmesini tanımlamak için kullanılır. Sementasyon sürecinde, iyonlaşmış metalin geri kazanımı, diğer bir metalin yükseltgenmesi yoluyla metalik hale indirgenmesiyle gerçekleştirilir [6].

En yaygın kullanılan sementasyon metalidir demirdir. Bakır sementasyonu durumunda; demir, çözünen anot olarak görev alır ve çözünmesiyle çözeltideki bakır iyonlarının yerini alır.



Bu süreç dışsal bir akım olmadan, birikim oluşturur ve galvanik korozyon hücresi olarak tanımlanabilir. Katodik bakır kalıntıları demirin

çözünmeye başladığı submikroskopik alanlar dışında anodu kaplar. Elektronlar anottan katoda doğru temel metalden geçerler. Bu kısa devre galvanik hücre biçimindedir. Bu anodik bölümler etkin bir şekilde demir yüzeyi çevresinde hareket ederler; bu yüzden bütün demir parçası çözünebilir.

Biriken bakır, demir yüzeyinden kuvvetli sıyırma ile sementasyon sürecinde ayrılabilir ve elde edilen bakır çamuru biriktirilip yüksek saflıkta bakır geri kazanılabilir. İşlem bir asit çözeltisinde gerçekleştirilir ve demirin çözünmesiyle sonuçlanır. Daha sonra demir, kalan bakır ile birlikte kireç çöktürme yöntemiyle giderilir.

Elektrolitik arıtma en çok bakır gideriminde ve geri kazanımında kullanılmıştır. Parlich ve Willard tarafından geliştirilen bir süreç, bakır metalinin bir elektrolit ve \ veya özellikle yapılmış ve konfigüre edilmiş katotlardan geri kazanımını gerektirir. Biriken metal, katotlardan, herhangi bir mekanik veya kimyasal katodik sıyırma işlemine gerek duyulmadan giderilebilir [6].

Daha spesifik bir uygulamada; süreç, bakırın geri kazanımı için sürekli bakırII klorür-hidroklorik asit aşındırıcı sistemi ile ilişki kurulabilir.

Aşınmış bakır; gevşek, süngerimsi, ince taneli kalıntılar şeklinde geri kazanılır. Geri kazanılmış bakır kalıntıları, halihazırda bir su püskürtme biriminden geçirilerek katotlardan ayrılabilir.

Atıksu yüksek derişimde metal içerdiğinde, (örneğin % 2-7 bakır) sistem değerli metalleri daha fazla geri kazanabilecek şekilde tasarlanmalıdır. Metalleri seyreltik akımlardan geri kazanmak gerektiğinde (% 1'den az), giderim hızı, metal iyonlarının katot yüzeyine difüzyon hızından bağımsızlaşır.

Son yıllarda seyreltik kaplama banyosu sularından metal kazanımı konusuna olan ilgi artmıştır. Yaklaşımlardan biri katodun yüzey alanının arttırılmasıdır. Yüksek katodik yüzey elektroliz teknolojisi , seyreltik, şelatlanmış kaplama banyosu sularından bakır %80- 85'lik verim ile giderilebilmektedir.

Demir klorür çözeltisinden alüminyum ile birlikte bakır sementasyonu sürecini Shut'ko ve arkadaşları araştırmıştır. Elektrot gerilimindeki farka bağlı olarak, bakır ve demir, demir klorür çözeltisi tarafından, bakırın alüminyumla temas değişimiyle azalmıştır. En önemli yan tepkime hidrojenin ayrılmasıdır. Bakırın tamamen ayrılmasından sonra kullanılan çözelti, atıksuyun arıtılması için bir koagülant olarak ve krom içeren atıksuların arıtım süreçlerinde Cr^{6+} 'yı Cr^{3+} 'e indirgemek üzere kullanılabilen, alüminyum ve demir (II) klorürlerden oluşan bir karışımdır [6].

Bütün elektrolitik süreçlerde en yaygın sorun, yüksek performanslı elektrot yüzeyidir. Anotlar genellikle daha fazla yararlı olamayacakları kadar çok aşınırlar ve atılırlar. Katottaki boyutsal değişiklikler metal birikimine bağlıdır ve kolay tahmin edilebilir. Ancak diğer küçük değişiklikler de değerlendirilmelidir. Örneğin, hidrojen oluşumu için seçilen bir katot 'M' metali ile kaplanacaktır ve 'M' elektrodu özelliklerini sergilemeye başlayacaktır. Katot etkinliği böylece düşebilir.

En yaygın sorunlardan biri de elektrot yüzeyinde biyolojik filmler, organik maddeler, oksitler ve çözünmeyen tuzlar ile oluşan elektrot kirliliğidir. Bunlar kaplamaya bağlı olarak istenilen elektrolitik potansiyelin arasında yüksek direnç oluştururlar.

5. KLASİK VE ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLERLE ANTIMON GİDERİMİ İÇİN YAPILAN ÇALIŞMALAR

Achimi, Tokunaga ve Eyema yeni bir çelatlayıcı reçine kullanarak, endüstriyel atık sulardan arsenik III, antimon II, bakır III iyonlarının giderimi üzerine yaptıkları çalışmada, (arsenik için 2,54 mmol/g, antimon için 0,72 mmol/g, bakır için 0,41 mmol/g) üç değişik tip çelatlayıcı reçine kullanmışlardır. Reçineler birer çelatlayıcı ajan olan thionalit, dithiozen ve bizmutoil-II ile beraber bir poröz polimerin emdirilmesiyle üretilmiştir. Oldukça asidik ortamda thionalit reçinenin bakır ve antimon iyonlarını seçici bir şekilde adsorpladığı belirlenmiştir [10].

Leslee ve arkadaşları San Manuel Rafinerisi için yaptıkları bir çalışmada, bakır elektrolitteki antimon ve bizmut safsızlığının çözücü ekstraksiyonu ile giderilmesi ve metallerin geri kazanımını araştırmışlardır. Bu amaçla, A CORGA SBX -50 ayırıcı ve patentli bir sistem olan klorür sıyırma sisteminin kullanıldığı SX sistemini kullanmışlardır [13].

Anda ve Tsuchida tarafından bakır elektrolitin safsızlaştırılması için adsorpsiyon-desorpsiyon, elektro kazanım basamaklarını içeren bir çalışma yapılmıştır. Çelatlayıcı reçine olarak MX-2 ve C-467 olmak üzere iki ayrı reçine kullanmışlardır. Antimon ve bizmut çelatlayıcı reçinede SbO^+ ve BiO^+ olarak adsorplanmış ve $SbCl_4^-$ ve $BiCl_4^-$ olarak uzaklaştırılmış, çözeltide Fe^{3+} iyonunun varlığında iyon daha güçlü bir şekilde adsorplandığından, antimon ve bizmut içeren suların adsorpsiyonla arıtımında öncelikle Fe^{3+} iyonun uzaklaştırılması gerektiğini görmüşlerdir [14].

Elektro kazanım testlerinde, bir membran hücre kullanmışlar, katot olarak bir niobium plaka, anot olarak da kurşunu seçmişlerdir. Hücre bir katyon değiştirici membranla ayrılmıştır. Anolit olarak 250 g/L derişimindeki sülfürik asit kullanmışlardır.

Elektrolitte, antimon ve bizmutun derişimleri düşük olsa da elektrolitik birikim gerçekleşebildiği için sistem bakır elektrolitten antimon ve bizmut geri kazanımı için uygun bir metot olarak belirlenmiştir. Ancak çalışmalar pilot tesis uygulamalarıyla henüz desteklenmemiştir.

Marachevski, Voisgant, Klebonou ve Kal'ko, laboratuvar koşullarında kurşun akümülatör atıklarından kurşunun geri kazanımı amacıyla yaptıkları çalışmada kurşun anot kullanılarak 400°C'de NaOH çözeltisinden kurşun ve antimonu ayırmışlardır. Anotta toplanan kurşunun ağırlıkça %0,006'dan az antimon içerdiği görülmüştür. [12].

Bergmann, Rittel, Koparal ve Öğütveren bir akü grubuyla işbirliği yaparak antimonun geri kazanılması olasılıkları üzerinde çalışmışlardır. Yapılan çalışmanın amacı giderimden elde edilen asidi herhangi bir risk içermeksizin yeni akümülatörlerde kullanmaktır [17].

Çalışma; sülfürik asit içindeki antimonun analizi (pologrofi ve fotometri), kinetik çalışmaları, laboratuvar ölçekli deneyleri, pilot bir akü tasarımı ve bunun için yapılan deneyleri içermektedir.

Yaptıkları ilk deneylerde bölünmüş ve bölünmemiş laboratuvar hücrelerinde karbon kumaş, platin, titan, bakır ve grafit elektrotlar kullanmışlardır.

Yapılan çalışmalarda, bölünmemiş hücrelerde gerçekleştirilen deneylerin, bölünmüş hücrelerle gerçekleştirilenlere nazaran daha az kazançla sonuçlandığı görülmüştür. En iyi sonuçlar anyon değişim membranları kullanıldığında elde edilmiştir. Bu yöntemle %20-30'luk sülfürik asit içindeki antimon derişimi 0,2 mg/l'den daha aza indirilmiştir. Yine bu çalışmayla plaka elektrotların üç boyutlu elektrotlardan daha uygun olduğu kanıtlanmıştır. Çalışmalarda kullanılan akım yoğunluğu 20 A/m² ile 50 A/m² arasında değiştirilmiştir [17].

İşlem boyunca akım veriminin 0,00004%'e kadar düştüğü gözlenmiştir. Bu küçük akım verimi değerlerine rağmen üç boyutlu elektrotların kullanıldığı

elektroliz hücrelerinden (110-225 kWh/m³) daha az enerji harcadığı (15 kWh/m³) görülmüştür.

Bu sonuçların doğruluğunu 100 litrelik pilot ölçekli bir akümülatörde kanıtlamışlardır [17].

Krumbein ve Retter 4.3 M HCl ve HClO₄ çözeltilerindeki Sb³⁺ iyonunu damlayan civa elektrot (DME) kullanarak indirgemek amacıyla bir çalışma yapmışlar ve çalışma sonucunda 0,4 M HCl derişimine kadar hem besleme transfer direncinin hem de adsorpsiyon düzene geçiş zamanının azaldığını ve her ikisinin de 3 M HCl derişimine kadar sabit kaldığını gözlemişlerdir. Bu denemeleri farklı Sb III bileşikleri açısından incelemişlerdir [18].

Bojinov ve Pavlov klebelsbergite elektrodunu kullanarak 0,5-4,5 M derişimli H₂SO₄ çözeltilerindeki antimonun anotta yükseltgenmesini incelemişlerdir [19].

Lın ve Rao yaptıkları çalışmada klor çözeltilerindeki antimon derişiminin 2 ppm kadar düşük derişimlerinin bile katodik bakırı kolayca kirlettiğini gözlemlemişler, bakır polarizasyonunun yüzeye yakın olmadığı durumlarda antimon depolanmasının beklenmeyen biçimlerde gerçekleştiğini görmüşlerdir [20].

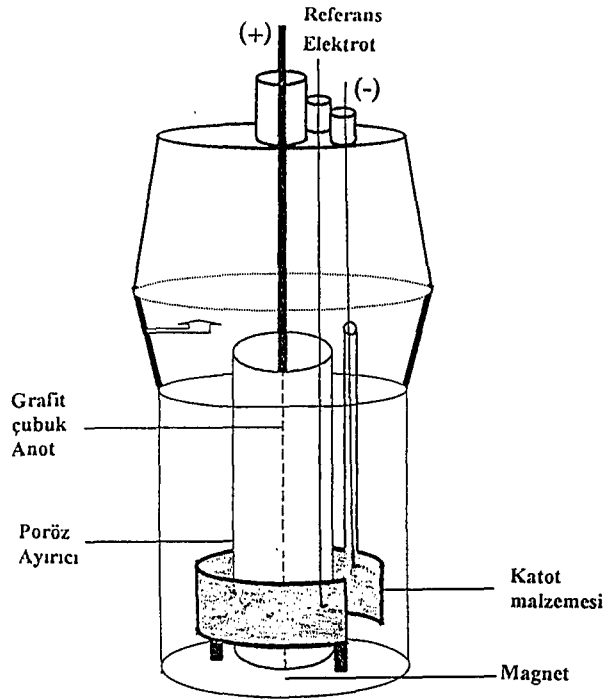
Wannian ve Sijia yaptıkları çalışmada Bi ve Sb'yi, Cu elektrolitik çözeltisinden aminoalkilfosfat D411 reçinesiyle muamele ederek gidermişlerdir. 1,89 g Sb ve 190g/l H₂SO₄ içeren çözeltiye 4 saat boyunca D411 ile muamele etmişler ve Sb'nin %94,6'sının reçineye absorplandığını görmüşlerdir. Absorplanan Sb'yi reçineden desorbe etmek içinde 3N HCl kullanmışlardır [21].

Quingaang ve Nickolas bakırdan bakır metali elde etmek için fırın kullandıklarında elde edilen metalin yüksek derecede safsızlık (As, Sb, Bi) içerdiğini görmüşler ve bu safsızlıkları erimiş bakırdan sülfür hegzaflorür ile gidermişlerdir [22].

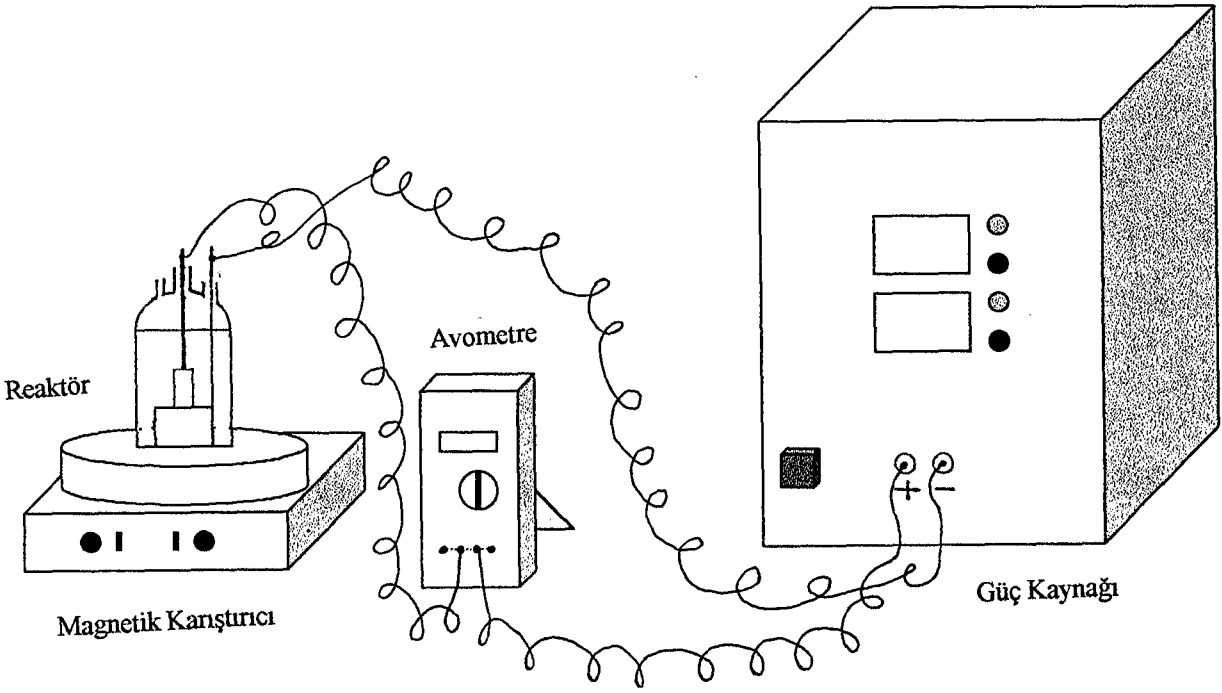
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. Yöntem

Sb^{+3} 'ün sulu çözeltilerinden giderimi için elektrokimyasal biriktirme yöntemi uygulanmıştır. Bu amaçla Şekil 6.1'de görülen elektrokimyasal reaktör kullanılmıştır. Laboratuvar ölçekli bu çalışmada kullanılan elektrolitik reaktörün çapı 60 mm, boyu 75 mm ve hacmi yaklaşık 200 mL'dir. Yapılan çalışmada hücre ayırıcı olarak içerisi agar jel ile doldurulmuş su emme oranı %21,26 ve %21,37 Al_2O_3 ile %85,35 kilden oluşan seramik ayırıcı kullanılmıştır. Reaktör içerisinde karbon kumaş elektrotu dikmeye yarayan cam iskelet yer almaktadır. Yapılan çalışmalarda çözeltinin homojenliğini sağlamak amacıyla magnetik karıştırıcı kullanılmıştır. Tüm çalışmalarda anot olarak agar jel içerisine daldırılmış grafit çubuk kullanılmıştır. Tüm çalışmalarda kullanılan çözelti hacmi 100 mL'dir. Deneysel çalışmalarda kullanılan düzenek ve bağlantılar Şekil 6.2' de görülmektedir.



Şekil 6.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan reaktör



Şekil 6.2. Deneysel çalışmaların gerçekleştirildiği deney düzeneği

Tasarlanan sistem sürekli olarak çalıştırılmış, çalışma çözeltisi olarak çözülmüş SbIII içeren H_2SO_4 çözeltisi kullanılmıştır. Bu çalışmada başlangıç Sb derişiminin giderime etkisini belirlemek amacıyla 1500 mg/L ve 3500 mg/L Sb içeren iki ayrı çözelti kullanılmıştır. Asit derişiminin etkisini belirlemek amacıyla da %36'lık ve % 20'lik H_2SO_4 çözeltileri kullanılmıştır.

Sistem verimini ve enerji tüketimini doğrudan etkilediği için, 1,2,3 ve 5 mA/cm² akım yoğunluğunda çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca elektrot malzemesinin giderime, ve sistem verimine etkisini incelemek amacıyla yüzey alanı; 120 cm² olan bakır elektrot ve 55 cm² olan karbon kumaş elektrot kullanılmıştır. Elektrokimyasal birikim sonunda bakır elektrot yüzeyinde toplanan Sb'nin kalitatif analiz sonuçları Ek.4'te görülmektedir.

6.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Sb III'ün çözünmesi için; nitrik asit (HNO_3), hidroklorik asit (HCl) ve sülfürik asit (H_2SO_4) ve antimonun cam yüzeyine adsorplanmasını önlemek için tartarik asit kullanılmıştır.

Agar jel hazırlanmasında ise; agar ve sodyum asetat kullanılmıştır.

6.1.2. Kullanılan yardımcı araçlar

Reaktöre 16 Volt gerilim, 6,4 A akım uygulayabilecek kapasitede STATRON marka güç kaynağı, devreden geçen akımı hassas olarak ölçebilmek için OGSM 3900 Dijital avometre, çözeltide homojenliği sağlamak amacıyla Elektro-Mag marka magnetik karıştırıcı, tartım işlemleri için OHAUS marka analitik terazi ve çözeltilerdeki Sb derişimlerinin analizinde Varian Spectra A A marka atomik absorpsiyon cihazı kullanılmıştır.

6.1.3. Sb III miktarı tayini

Deneylerde; hazırlanan standart çözeltilerdeki Sb III derişimlerine karşı atomik absorpsiyon cihazında okunan absorbans değerleri grafiğe geçirilerek, standart çalışma doğruları çizilmiştir. (Bkz. Ek 1-2) Bu çalışma doğruları yardımıyla Sb III derişimleri belirlenmiştir.

6.1.4. Standart çalışma doğrusunun çizilmesi ve derişim hesabı

Derişimleri bilinen bir seri çözelti hazırlanarak bu çözeltilerin atomik absorpsiyon cihazında okunan absorbans değerleri grafiğe geçirilmiş ve standart çalışma doğruları elde edilmiştir. Standart çalışma doğruları Ek 1 ve Ek 2'de örnek hesaplamalar Ek 3' te verilmiştir.

Reaktörden alınan numunenin derişimini belirlemek amacıyla standart çalışma doğrusundan elde edilen denklem kullanılmıştır. Bu denklem;

$$y = mC + n \quad (6-1)$$

Burada;

y = Absorbans

m = Eğim

C = Derişim

n = Sabit'tir.

6.1.5. Verim hesabında kullanılan eşitlikler;

6.1.5.1. Yüzde Giderim

$$\% \text{ Giderim} = \frac{(C_0 - C) \times 100}{C_0} \quad (6-2)$$

Burada;

C₀ = Başlangıç derişimi (mg/L)

C = Son derişim (mg/L)

6.1.5.2. Enerji tüketimi

$$\text{Enerji tüketimi (kWh/g)} = \frac{I \times V \times t \times 10^{-3}}{(C_0 - C)} \quad (6-3)$$

Burada,

I = Reaktörden geçen akım (Amper, A)

V = Reaktör Gerilimi (Volt, V)

t = Zaman (saat, h)

C₀ = Başlangıç derişimi (mg/L)

C = Son derişim (mg/L)

6.1.5.3. Ortalama derişim

$$\text{Ortalama derişim (mg/L)} = \frac{(C_0 + C)}{2} \quad (6-4)$$

Burada;

C_0 = Başlangıç derişimi (mg/L)

C = Son derişim (mg/L)

6.1.5.4. Diferansiyel akım verimi

1 saatte 1A'lık akım uygulandığında +3 değerlikli Sb iyonu için Faraday yasasına göre ayrılan madde miktarı

$$(M_t) \text{Ayrılan madde miktarı} = \frac{(M \times I \times t)}{n \times F}$$

$$\text{Ayrılan madde miktarı} = \frac{(121,75 \times 1 \times 1)}{3 \times 26,8} = 1,589 \text{ g/ Ah}$$

Burada;

M = Antimonun molekül ağırlığı (g)

n = Antimonun değerliği

F = 26,8 A.h (Faraday sabiti)

I = Akım (A)

t = Zaman (saat,h)

$$\text{Diferansiyel Akım Verimi} = \frac{(C_0 - C_1) \times v}{I \times t \times M_t} \quad (6-5)$$

Burada;

v = Reaktör Hacmi (Litre, L)

C_0 = Başlangıç antimon derişimi (g/L)

C_1 = Son derişim (g/L)

M_t = 1,589 (g/Ah)

6.1.5.4. İntegral akım verimi

$$\text{İntegral Akım Verimi} = \frac{(C_0 - C_1) \times v}{I \times t \times M_t} \quad (6-6)$$

Burada;

I = Reaktörden geçen akım (Amper,A)

v = Reaktör Hacmi (Litre, L)

C_0 = Başlangıç derişimi (g/L)

C_1 = Son derişim (g/L)

Mt = 1,589 (g/Ah)

İntegral akım veriminin diferansiyel akım veriminden tek farkı C_0 olarak sürekli başlangıç derişiminin alınması. Diferansiyel akım veriminde ise C_0 son derişimden önceki derişimdir.

Eşitlik 6-1, 6-2, 6-3, 6-4, 6-5, 6-6 ile ilgili örnek hesaplamalar Ek 3'te verilmiştir.

6.2. Deneysel Çalışmalardan Elde Edilen Sonuçlar

SbIII iyonlarının sulu çözeltilerinden katodik indirgeme ile giderilebilirliğinin incelendiği çalışmada; 1,2,3,5 mA/cm² akım yoğunluğunda: 3500 mg/L Sb içeren % 36'lık H₂SO₄ çözeltisi ve bakır elektrotla yapılan deneylerin sonuçları çizelge 6.1.'de, 1500 mg/L Sb içeren % 36'lık H₂SO₄ çözeltisi ve bakır elektrotla yapılan deneylerin sonuçları çizelge 6.2.'de, 3500 mg/L Sb içeren % 20'lik H₂SO₄ çözeltisi ve bakır elektrotla yapılan deneylerin sonuçları çizelge 6.3.'te, 1500 mg/L Sb içeren % 20'lik H₂SO₄ çözeltisi ve bakır elektrotla yapılan deneylerin sonuçları çizelge 6.4.'te, 3500 mg/ L Sb içeren % 36'lık H₂SO₄ çözeltisi ve karbon kumaş elektrotla yapılan deneylerin sonuçları çizelge 6.5.'te, 1500 mg/ L Sb içeren % 36'lık H₂SO₄ çözeltisi ve karbon kumaş elektrotla yapılan deneylerin sonuçları çizelge 6.6.'da, 3500 mg/ L Sb içeren % 20'lik H₂SO₄ çözeltisi ve karbon kumaş elektrotla yapılan deneylerin sonuçları çizelge 6.7.'de, 1500 mg/ L Sb içeren % 20'lik H₂SO₄ çözeltisi ve karbon kumaş elektrotla yapılan deneylerin sonuçları çizelge 6.8.'de verilmiştir.

6.2.1. Elektrot malzemelerinin giderim üzerine etkisinin incelendiği deneysel sonuçlar

H₂SO₄ derişimi, başlangıç Sb derişimi ve akım yoğunluğunun sabit

tutulduğu çalışmalarda, elektrot malzemesi olarak karbon kumaş elektrot ve bakır elektrot kullanılarak, elektrot malzemesinin; Sb derişiminin zamanla değişimine, giderim verimine, enerji tüketimine ve akım verimine etkisi incelenmiştir. Şekil 6.3., 6.7., 6.11. ve 6.15.'te derişim değişimleri, 6.4., 6.8., 6.12. ve 6.16'da giderim %'leri, 6.5, 6.9, 6.13 ve 6.17'de enerji tüketimleri ve 6.6, 6.10, 6.14 ve 6.18.'de de integral akım verimleri kıyaslanmıştır.

6.2.2 H₂SO₄ derişimlerinin giderim üzerine etkisinin incelendiği deneysel sonuçlar

Elektrot malzemesi, Sb derişimi ve akım yoğunluğunun sabit tutulduğu çalışmalarda % 20'lik ve % 36'lık H₂SO₄ çözeltileri kullanılarak H₂SO₄ derişiminin; Sb derişiminin zamanla değişimine, giderim verimine, enerji tüketimine ve akım verimine etkisi incelenmiştir. Şekil 6.19., 6.23., 6.27. ve 6.31. 'de Sb derişim değişimleri, 6.20., 6.24., 6.28. ve 6.32.'da giderim %'leri, 6.21., 6.25., 6.29. ve 6.33.'de enerji tüketimleri ve 6.22., 6.26., 6.30. ve 6.34.'te de integral akım verimleri kıyaslanmıştır.

6.2.3. Başlangıç Sb derişiminin giderim üzerine etkisinin incelendiği deneysel sonuçlar

Elektrot malzemesi, H₂SO₄ derişimi ve akım yoğunluğunun sabit tutulduğu çalışmalarda, 3500 mg/L ve 1500 mg/L Sb içeren çözeltiler kullanılarak, başlangıç Sb derişiminin; Sb derişiminin zamanla değişimine, giderim verimine, enerji tüketimine ve akım verimine etkisi incelenmiştir. Şekil 6.35., 6.39., 6.43. ve 6.47. 'de Sb derişim değişimleri, 6.36., 6.40., 6.44. ve 6.48.'de giderim %'leri, 6.37., 6.41., 6.45. ve 6.49.'da enerji tüketimleri ve 6.38., 6.42., 6.46. ve 6.50.'de de integral akım verimleri kıyaslanmıştır.

Çizelge 6.1. 3500 mg/L Sb İçeren %36'lık H₂SO₄ Çözeltisi ve Bakır Elektrotla Yapılan Deneylerin Sonuçları

AKIM (mA)	GERİLİM (VOLT)	ZAMAN (SAAT)	KALAN DERİŞİM (mg/L)	ORTALAMA DERİŞİM (mg/L)	% GİDERİM	DİFERANSİYEL AKIM VERİMİ(%)	İNTEGRAL AKIM VERİMİ(%)	ENERJİ TÜKETİMİ (kWh/g)
120 mA (1mA/cm ²)	2,5	0	3500		0			
		1	2100	2800	40	73,4	73	0,00214
		2	875	1488	75	64,2	69	0,00459
		3	192	534	94	35,8	58	0,00898
		4	75	134	97	6,1	45	0,03462
		6	55	68	98	0,5	30	0,33462
240 mA (2 mA/cm ²)	2,6	0	3500		0			
		1	725	2113	79	72,8	73	0,00225
		2	325	625	91	10,5	42	0,01785
		3	117	321	96	5,5	30	0,04785
		3,5	100	109	97	0,9	25	0,23138
		4	70	85	98	1,6	22	0,33538
6	50	60	99	0,3	15	0,95938		
360 mA (3 mA/cm ²)	3	0	3500		0			
		1	692	2096	80	49,1	49	0,00385
		2	286	489	92	3,6	28	0,03045
		3	100	193	97	6,7	20	0,08851
4	50	75	99	0,9	15	0,30451		
600mA (5mA/cm ²)	4	0	3500		0			
		0,25	2600	3050	26	37,8	38	0,00667
		0,5	1700	2150	51	37,8	38	0,01333
		1	640	1170	82	22,2	30	0,02465
		2	250	445	93	4,1	17	0,08619
		3	70	160	99	1,9	12	0,21952
4	40	55	99	0,3	9	1,01952		

Çizelge 6.2. 1500 mg/L Sb İçeren %36'lık H₂SO₄ Çözeltisi ve Bakır Elektrotla Yapılan Deneylerin Sonuçları

AKIM (mA)	GERİLİM (VOLT)	ZAMAN (SAAT)	KALAN DERİŞİM (mg/L)	ORTALAMA DERİŞİM (mg/L)	% GİDERİM	DİFERANSİYEL AKIM VERİMİ(%)	İNTEGRAL AKIM VERİMİ(%)	ENERJİ TÜKETİMİ (kWh/g)
120 mA (1mA/cm ²)	2,3	0	1500		0			
		0,5	650	1075	56	89,2	89	0,00162
		1	525	588	65	13,1	51	0,01266
		2	333	429	78	10,1	31	0,02703
		3	200	267	87	7	23	0,04778
		4	150	175	90	2,6	18	0,10298
		5	125	138	92	1,3	14	0,21338
		7	52	89	97	1,9	11	0,28899
240 mA (2 mA/cm ²)	2,5	0	1500		0			
		0,5	360	930	76	59,8	60	0,00263
		1	320	330	79	3,1	31	0,07763
		2	175	238	88	3,3	17	0,11901
		3	130	153	91	1,2	12	0,25234
		4	140	123	92	0,4	9	0,65234
		5	115	108	93	0,4	7	1,05254
		7	60	80	96	1	6	1,20254
		35	48	98	0,7	5	1,44254	
360 mA (3 mA/cm ²)	3,1	0	1500		0			
		0,25	1120	1310	25	15,9	16	0,00734
		0,5	760	940	49	15,1	16	0,01550
		1	200	480	87	11,7	14	0,02546
		2	133	167	91	0,7	7	0,19859
		3	100	117	93	0,3	5	0,55011
		4	80	90	95	0,2	4	1,13011
							1,71011	
600 mA (5mA/cm ²)	3,2	0	1500		0			
		0,25	1080	1290	28	17,6	18	0,01143
		0,5	720	900	52	15,1	16	0,02476
		1	185	453	95	11,2	14	0,04270
		2	100	143	97	0,9	7	0,26858
		3	60	80	98	0,4	5	0,74858
		4	40	50	99	0,2	4	1,70858

Çizelge 6.3. 3500 mg/L Sb İçeren %20'lik H₂SO₄ Çözeltisi ve Bakır Elektrotla Yapılan Deneylerin Sonuçları

AKIM (mA)	GERİLİM (VOLT)	ZAMAN (SAAT)	KALAN DERİŞİM (mg/L)	ORTALAMA DERİŞİM (mg/L)	% GİDERİM	DİFERANSİYEL AKIM VERİMİ(%)	İNTEGRAL AKIM VERİMİ(%)	ENERJİ TÜKETİMİ (kWh/g)
120 mA (1mA/cm ²)	2,2	0	3500		0			
		1	2230	2865	36	66,6	67	0,00208
		2	1482	1856	58	39,2	53	0,00561
		3	866	1174	75	32,3	46	0,06063
		4	466	668	87	21	40	0,08043
		5	237	352	93	12	34	0,09196
		6	60	149	98	9,3	30	0,10688
240 mA (2 mA/cm ²)	2,3	0	3500		0			
		0,5	2000	2750	43	78,7	79	0,00184
		1	894	1447	74	58	68	0,00434
		2	373	634	90	13,7	41	0,01494
		3	116	245	97	6,7	30	0,03642
		4	37	77	99	2,1	23	0,10629
360 mA (3 mA/cm ²)	2,5	0	3500		0			
		0,25	2700	3100	23	55,9	56	0,00281
		0,5	2000	2350	43	48,9	52	0,00602
		1	867	1435	75	39,6	46	0,00999
		2	223	545	94	11,3	29	0,02397
		3	49	136	99	3	20	0,07569
600 mA (5mA/cm ²)	2,8	0	3500		0			
		0,25	1366	2437	61	89,5	90	0,00197
		0,5	1037	1202	70	13,8	52	0,01474
		1	552	795	84	10,2	31	0,03206
		2	94	323	97	4,8	18	0,06874
		3	26	60	99	0,7	12	0,31580
4	20	23	99	0,1	9	3,1158		

Çizelge 6.4. 1500 mg/L Sb İçeren %20'lik H₂SO₄ Çözeltisi ve Bakır Elektrotla Yapılan Deneylein Sonuçları

AKIM (mA)	GERİLİM (VOLT)	ZAMAN (SAAT)	KALAN DERİŞİM (mg/L)	ORTALAMA DERİŞİM (mg/L)	% GİDERİM	DİFERANSİYEL AKIM VERİMİ(%)	İNTEGRAL AKIM VERİMİ(%)	ENERJİ TÜKETİMİ (kWh/g)
120 mA (1mA/cm ²)	2,2	0	1500		0			
		0,5	580	1040	61	96,5	96	0,00143
		1	380	480	75	21	59	0,00803
		2	109	245	93	14,2	36	0,01777
		3	30	70	98	4,1	29	0,05119
		4	20	25	99	0,5	19	0,31519
240 mA (2 mA/cm ²)	2,4	0	1500		0			
		0,5	362	931	76	59,7	60	0,00253
		1	209	286	86	8	34	0,02135
		2	60	135	97	3,9	19	0,06000
360 mA (3 mA/cm ²)	2,8	0	1500		0			
		0,25	373	937	75	78,8	79	0,00224
		0,5	230	302	85	10	44	0,01986
		1	116	173	92	4	24	0,06407
		2	30	73	98	1,5	13	0,18128
600 mA (5mA/cm ²)	3	0	1500		0			
		0,25	237	869	84	53	53	0,00356
		0,5	181	209	88	2,3	28	0,08392
		1	100	141	93	1,7	15	0,19503
		2	16	58	99	0,9	8	0,40932

Çizelge 6.5. 3500 mg/L Sb İçeren %36'lık H₂SO₄ Çözeltisi ve Karbon Kumaş Elektrotla Yapılan Deneylerin Sonuçları

AKIM (mA)	GERİLİM (VOLT)	ZAMAN (SAAT)	KALAN DERİŞİM (mg/L)	ORTALAMA DERİŞİM (mg/L)	% GİDERİM	DİFERANSİYEL AKIM VERİMİ(%)	İNTEGRAL AKIM VERİMİ(%)	ENERJİ TÜKETİMİ (kWh/g)
55 mA (1 mA/cm ²)	2	0	3500		0			
		1	3050	3275	13	51,5	51	0,00244
		2	2692	2871	23	41	46	0,00551
		3	2420	2556	34	31,1	41	0,00955
		4	2100	2260	40	36,6	40	0,01322
		6	1700	1900	51	22,9	34	0,01872
		7	1250	1475	64	51,6	37	0,02001
		10	858	1054	75	15	30	0,02843
		24	260	559	93	4,9	15	0,05468
27	192	226	95	2,6	14	0,10321		
110 mA (2 mA/cm ²)	2,5	0	3500		0			
		0,5	2775	3138	20	83	83	0,00190
		1	2692	2734	23	9,5	46	0,01847
		2	2425	2559	31	15,3	31	0,02877
		3	2300	2363	34	7,2	23	0,05077
		4	2120	2210	39	10,3	20	0,06605
		6	1917	2018	45	5,8	15	0,09314
		30	30	974	99	4,5	7	0,12812
165 mA (3 mA/cm ²)	2,7	0	3500		0			
		1	2692	3096	23	30,8	31	0,00551
		2	2120	2406	39	21,8	26	0,01330
		3	1720	1920	51	15,3	23	0,02444
		4	1325	1523	62	15,1	21	0,03572
		6	1029	1177	71	5,6	16	0,06582
		7	858	944	75	6,5	14	0,09187
275 mA (5 mA/cm ²)	2,9	0	3500		0			
		0,25	3000	3250	14	45,8	46	0,00399
		1	2192	2596	37	24,7	30	0,01139
		2	1450	1821	56	17	23	0,02214
		3	725	1088	79	16,6	21	0,03314
4	525	625	85	4,6	17	0,07302		

Çizelge 6.6. 1500 mg/L Sb İçeren %36'lık H₂SO₄ Çözeltisi ve Karbon Kumaş Elektrotla Yapılan Deneylerin Sonuçları

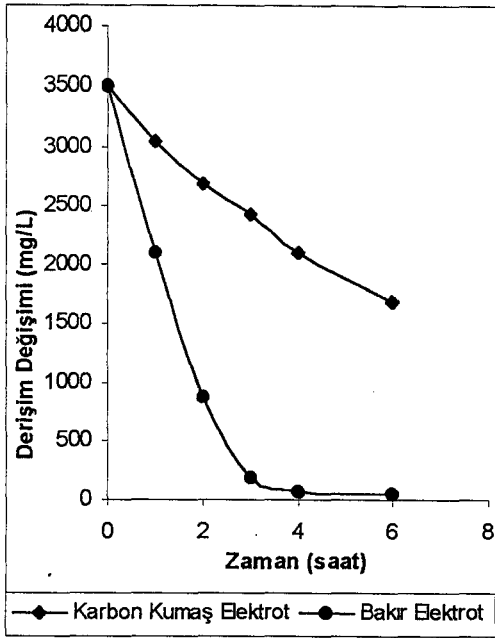
AKIM (mA)	GERİLİM (VOLT)	ZAMAN (SAAT)	KALAN DERİŞİM (mg/L)	ORTALAMA DERİŞİM (mg/L)	% GİDERİM	DİFERANSİYEL AKIM VERİMİ(%)	İNTEGRAL AKIM VERİMİ(%)	ENERJİ TÜKETİMİ (kWh/g)
55 mA (1mA/cm ²)	2,2	0	1500		0			
		1	1400	1450	7	11,4	11	0,0121
		2	1320	1360	12	9,2	10	0,02723
		3	1200	1260	20	13,7	11	0,03731
		4	1040	1120	31	9,2	11	0,04487
		9	692	866	54	10	10	0,06226
		10	642	667	57	5,7	10	0,20111
		24	520	581	65	1	5	0,25696
		30	390	455	74	2,5	4	
110 mA (2 mA/cm ²)	2,4	0	1500		0			
		1	1160	1330	23	19,5	19	0,00776
		2	910	1035	39	14,3	17	0,01832
		3	600	755	60	17,7	17	0,02684
		4	438	519	71	9,3	15	0,04314
		7	292	365	81	2,8	10	0,09739
		23	125	209	92	0,6	3	0,35032
		26	67	96	96	1,1	3	0,48687
165 mA (3 mA/cm ²)	3	0	1500		0			
		1	1100	1300	27	15,3	15	0,01238
		2	725	913	52	14,3	15	0,02558
		3	360	543	76	13,9	14	0,03914
		4	170	265	87	7,2	13	0,06519
		5	120	145	92	1,9	11	0,16419
		6	100	110	93	0,8	9	0,41169
		20	70	85	95	0,1	3	2,72169
275 mA (5mA/cm ²)	3,3	0	1500		0			
		1	800	1150	47	16	16	0,01296
		2	323	562	78	10,9	13	0,03199
		3	230	277	85	2,1	10	0,12957
		4	138	184	91	2,1	8	0,22821
		6	66	102	96	0,8	5	0,48029

Çizelge 6.7. 3500 mg/L Sb İçeren %20'lik H₂SO₄ Çözeltisi ve Karbon Kumaş Elektrotla Yapılan Deneylerin Sonuçları

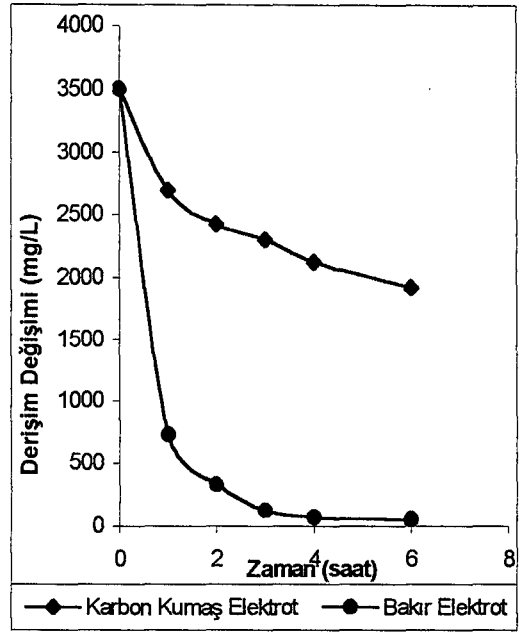
AKIM (mA)	GERİLİM (VOLT)	ZAMAN (SAAT)	KALAN DERİŞİM (mg/L)	ORTALAMA DERİŞİM (mg/L)	% GİDERİM	DİFERANSİYEL AKIM VERİMİ(%)	İNTEGRAL AKIM VERİMİ(%)	ENERJİ TÜKETİMİ (kWh/g)
55 mA (1mA/cm ²)	2	0	3500		0			
		1	3000	3250	14	57,2	57	0,002220
		2	2500	2750	26	57,2	57	0,00440
		3	2000	2250	43	57,2	57	0,00660
		4	1580	1790	55	48,1	55	0,00922
		5	1150	1365	67	49,2	54	0,01178
		7	1080	1115	69	4	40	0,04321
		23	46	563	99	7,4	17	0,06023
		30	23	35	99	0,4	13	0,39501
110 mA (2 mA/cm ²)	2,4	0	3500		0			
		1	1980	2740	43	87	87	0,00173
		2	1391	1686	60	33,7	60	0,00573
		3	963	1177	72	24,5	48	0,01189
		4	537	750	85	24,4	42	0,01809
		5	123	330	96	23,7	39	0,02447
		6	109	116	97	0,8	32	0,21304
		20	66	88	98	0,2	10	1,07257
165 mA (3 mA/cm ²)	2,5	0	3500		0			
		0,25	3000	3250	14	76,3	76	0,00206
		0,5	2500	2750	29	76,3	76	0,00412
		1	1721	2111	51	59,4	68	0,00676
		2	950	1336	73	29,4	49	0,01211
		3	580	765	83	14,1	37	0,02326
		4	173	377	95	15,5	32	0,03340
		5	116	145	97	2,2	26	0,10577
		9	19	68	99	0,9	15	0,27587
275 mA (5mA/cm ²)	2,8	0	3500		0			
		0,5	2300	2900	34	54,9	55	0,00321
		1	1500	1900	57	36,6	46	0,00802
		2	416	958	88	24,8	35	0,01512
		3	100	258	97	7,2	26	0,03949
		4	66	83	98	0,8	20	0,26596
		6	62	64	98	0	13	

Çizelge 6.8. 1500 mg/L Sb İçeren %20'lik H₂SO₄ Çözeltisi ve Karbon Kumaş Elektrotla Yapılan Deneylerin Sonuçları

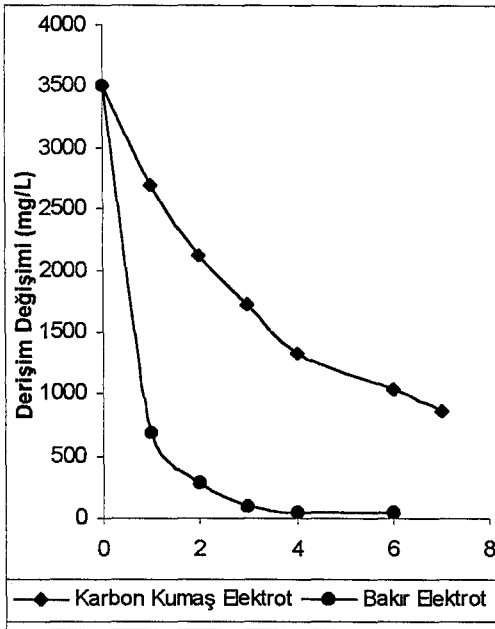
AKIM (mA)	GERİLİM (VOLT)	ZAMAN (SAAT)	KALAN DERİŞİM (mg/L)	ORTALAMA DERİŞİM (mg/L)	% GİDERİM	DİFERANSİYEL AKIM VERİMİ(%)	İNTEGRAL AKIM VERİMİ(%)	ENERJİ TÜKETİMİ (kWh/L)
55 mA (1mA/cm ²)	2,1	0	1500					
		0,5	1240	1370	19	59,5	59	0,00222
		1	1040	1140	31	45,8	53	0,00511
		2	560	800	63	54,9	54	0,00751
		3	209	385	86	40,2	49	0,01080
		4	100	155	93	12,5	40	0,02140
		5	66	83	96	3,9	33	0,05537
		8	45	56	97	0,8	21	0,22037
110 mA (2 mA/cm ²)	2,3	0	1500		0			
		0,5	800	1150	47	80,1	80	0,00181
		1	337	569	78	53,0	67	0,00454
		2	100	219	93	13,6	40	0,01522
		3	30	65	98	4	28	0,05136
		4	16	23	99	0,8	21	0,23207
165 mA (3 mA/cm ²)	3	0	1500		0			
		0,25	850	1175	43	99,2	99	0,00190
		0,5	613	732	59	36,2	68	0,00712
		1	280	447	81	25,4	47	0,01455
		2	60	170	98	8,4	27	0,05955
		3	16	38	99	1,7	19	0,17205
275 mA (5mA/cm ²)	3,1	0	1500		0			
		0,25	545	1023	64	87,4	87	0,00223
		0,5	402	437	73	13,1	50	0,01713
		1	240	321	84	7,4	29	0,04344
		2	27	134	98	4,9	17	0,08346
		3	16	22	99	0,3	11	0,85846



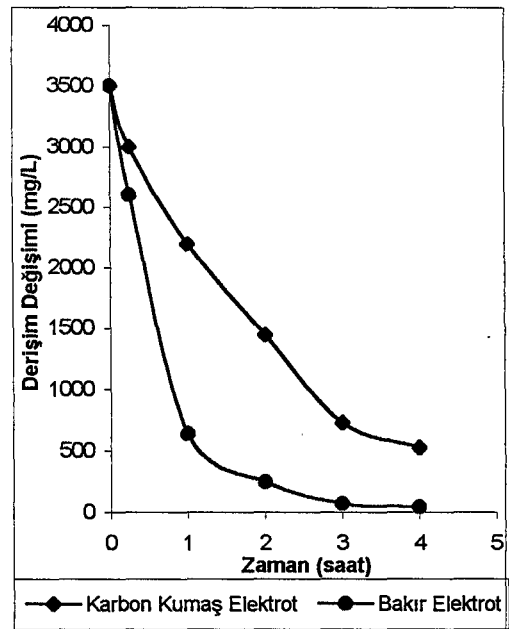
(a)



(b)

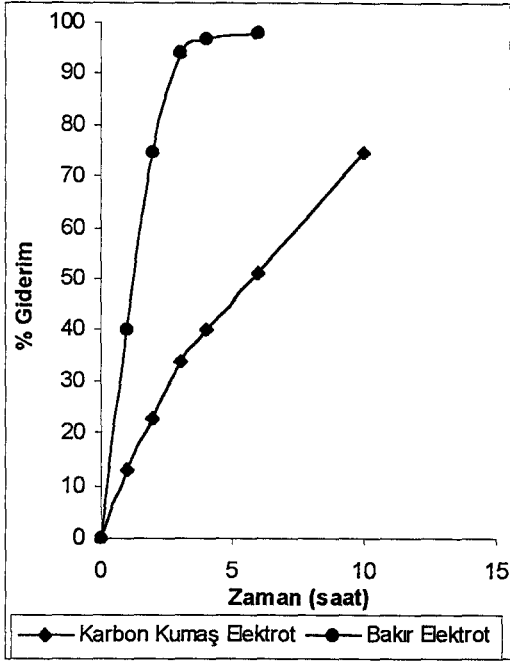


(c)

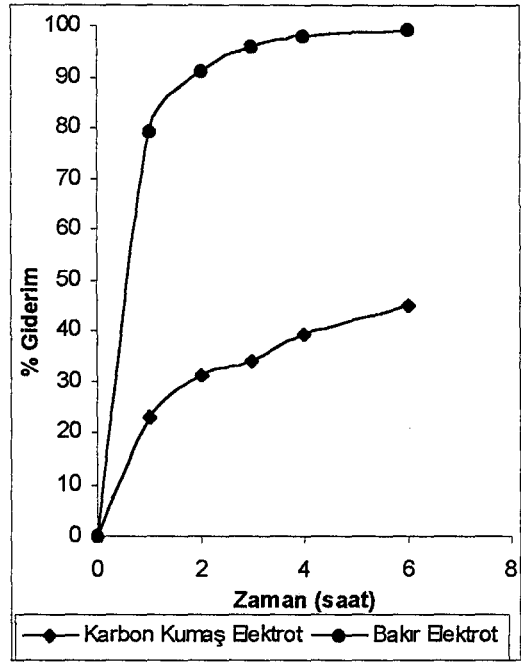


(d)

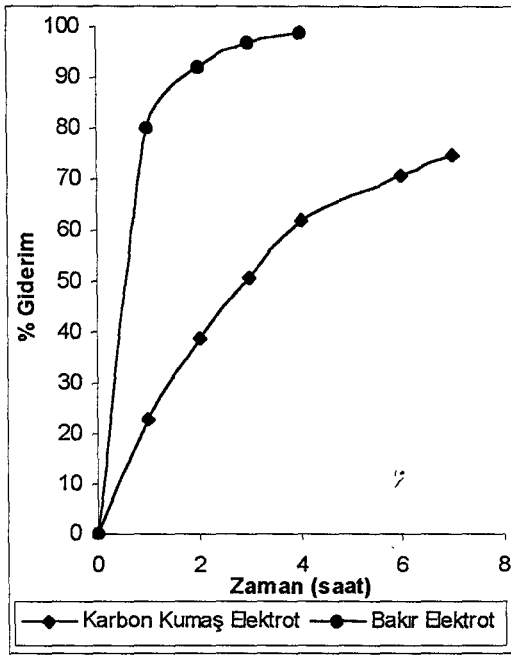
Şekil 6.3. 3500 mg/L Sb içeren % 36'lık H_2SO_4 çözeltisi ile yapılan deneylerde; (a) 1 mA/cm^2 , (b) 2 mA/cm^2 , (c) 3 mA/cm^2 , (d) 5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda karbon kumaş ve bakır elektrotlarla derişim değişimi



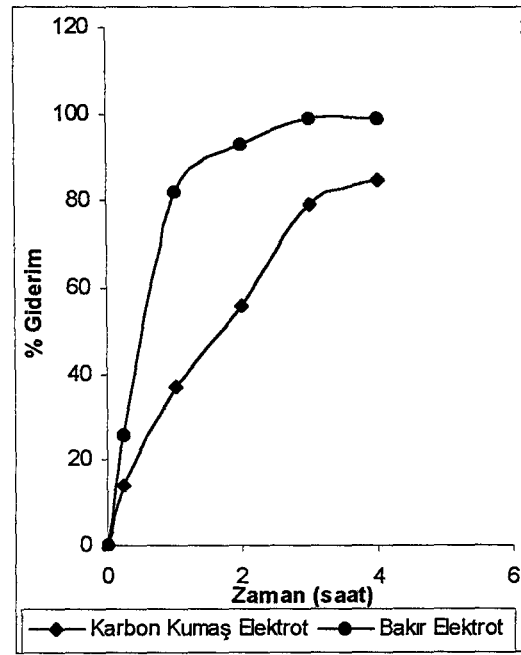
(a)



(b)

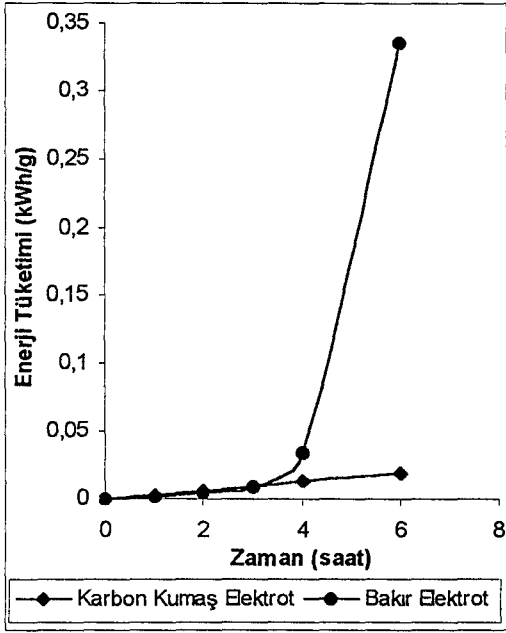


(c)

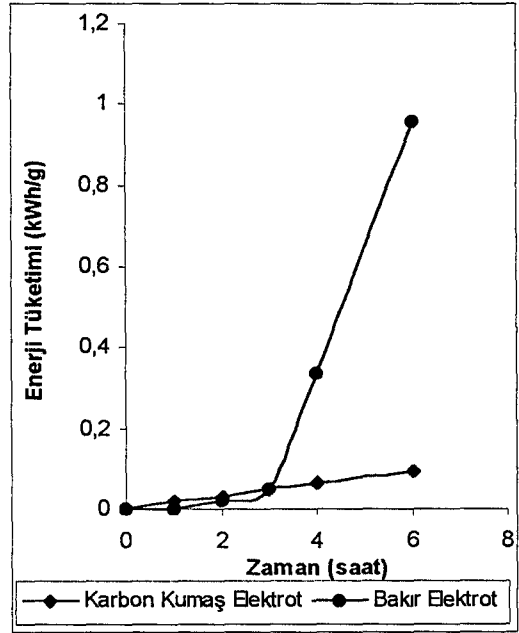


(d)

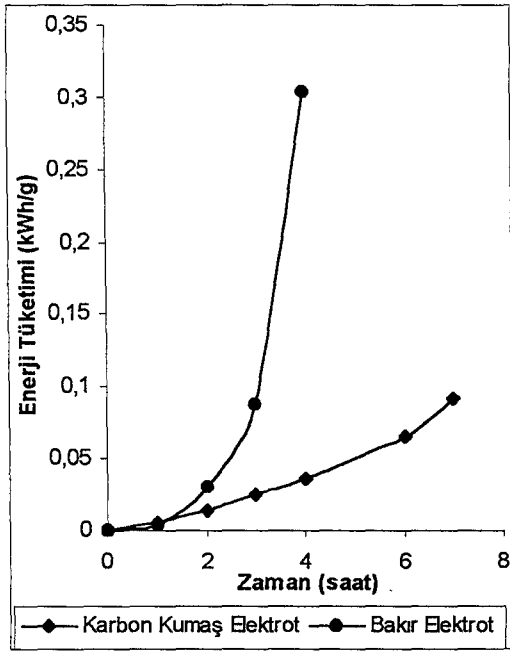
Şekil 6.4. 3500 mg/L Sb içeren % 36'lık H_2SO_4 çözeltisi ile yapılan deneylerde; (a) 1 mA/cm², (b) 2 mA/cm², (c) 3 mA/cm², (d) 5 mA/cm² akım yoğunluğunda karbon kumaş ve bakır elektrotlarla % giderim



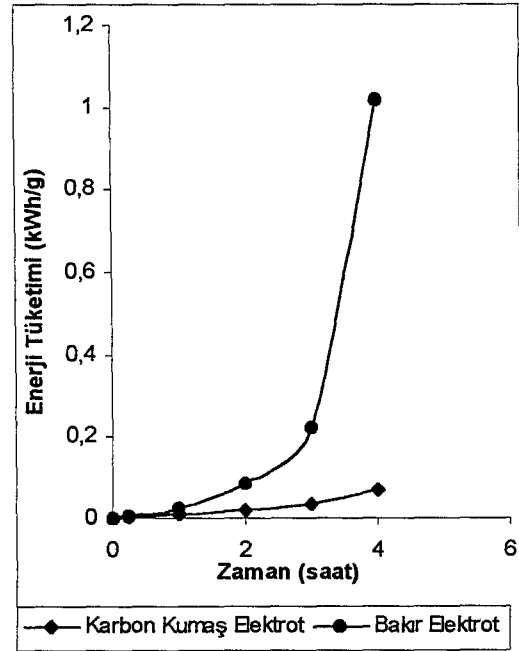
(a)



(b)

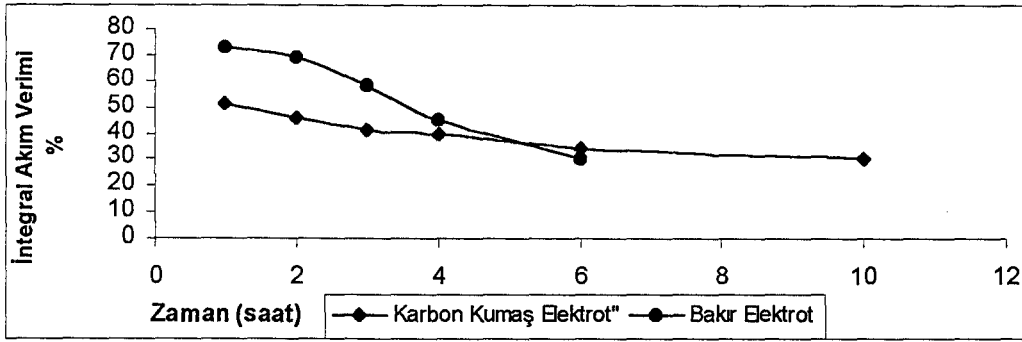


(c)

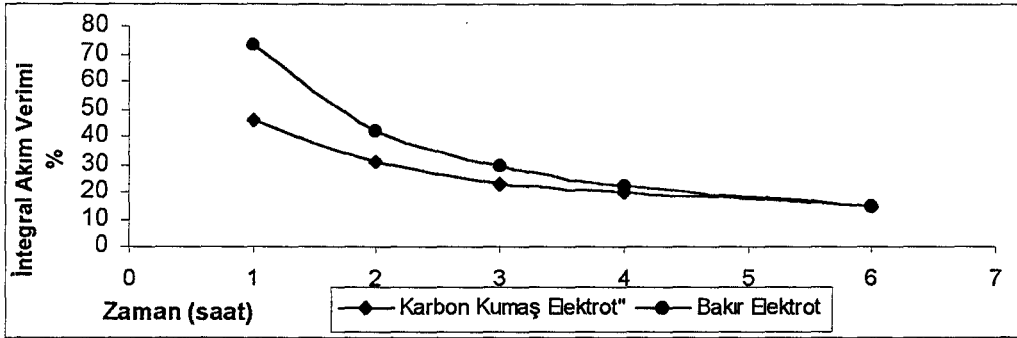


(d)

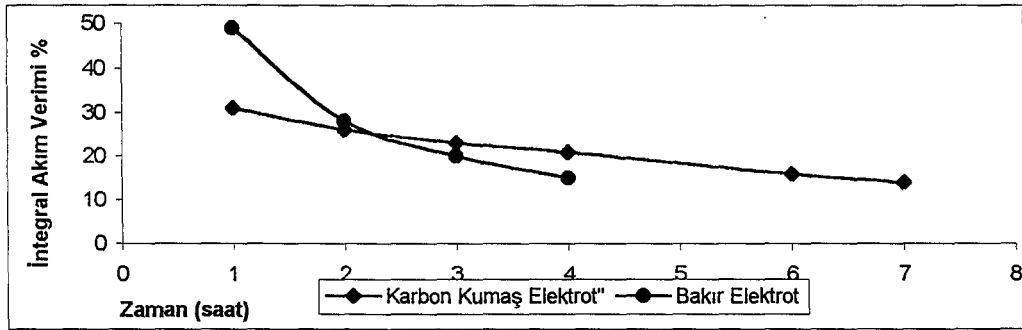
Şekil 6.5. 3500 mg/L Sb içeren % 36'lık H_2SO_4 çözeltisi ile yapılan deneylerde (a) 1 mA/cm^2 , (b) 2 mA/cm^2 , (c) 3 mA/cm^2 , (d) 5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda karbon kumaş ve bakır elektrotlarla enerji tüketimi



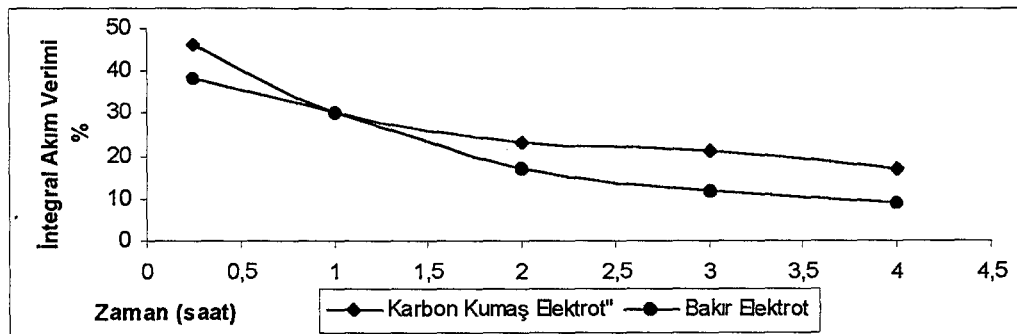
(a)



(b)

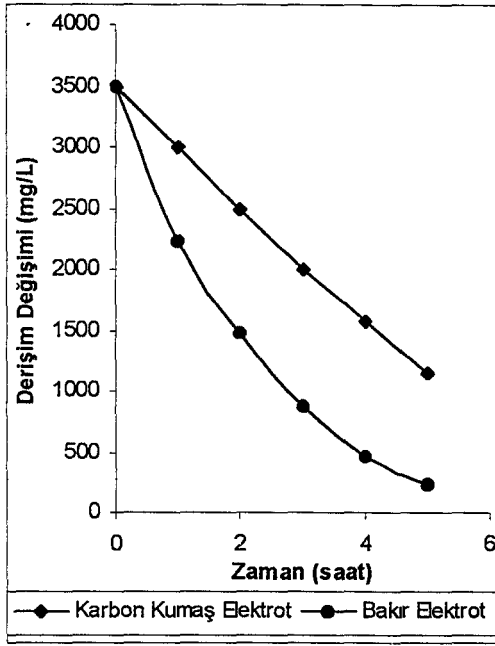


(c)

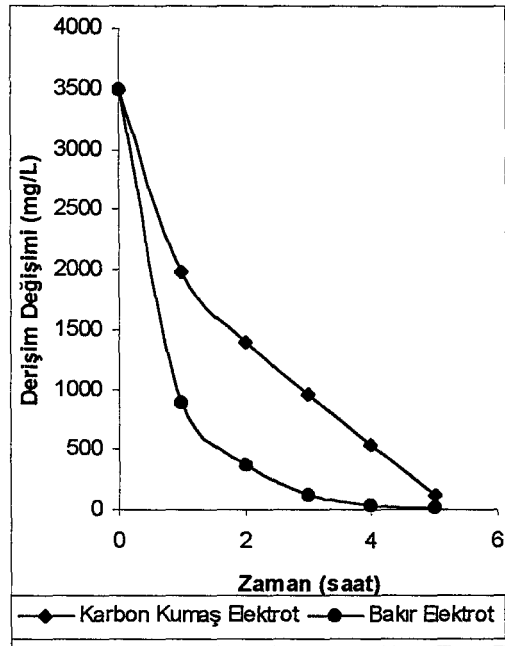


(d)

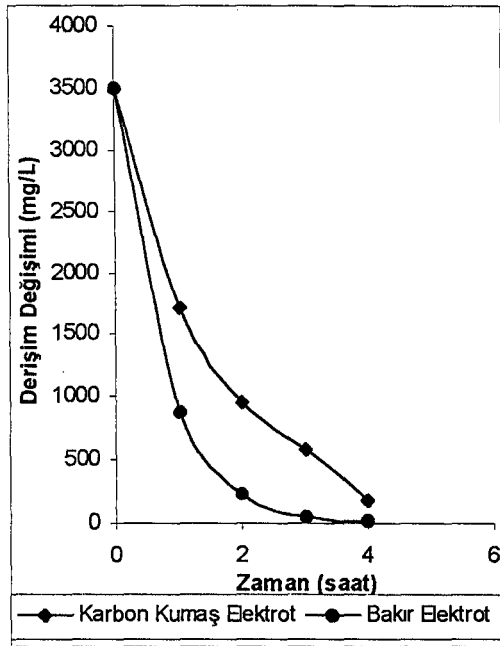
Şekil 6.6. 3500 mg/L Sb içeren % 36'lık H_2SO_4 çözeltisi ile yapılan deneylerde; (a) 1 mA/cm^2 , (b) 2 mA/cm^2 , (c) 3 mA/cm^2 , (d) 5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda karbon kumaş ve bakır elektrotlarla integral akım verimi



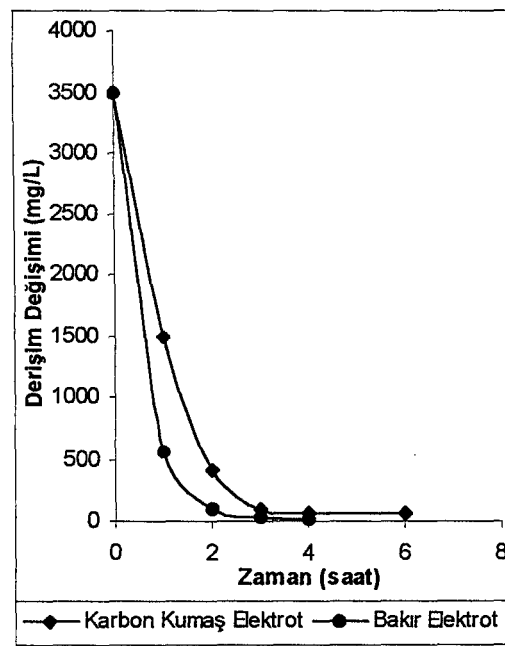
(a)



(b)

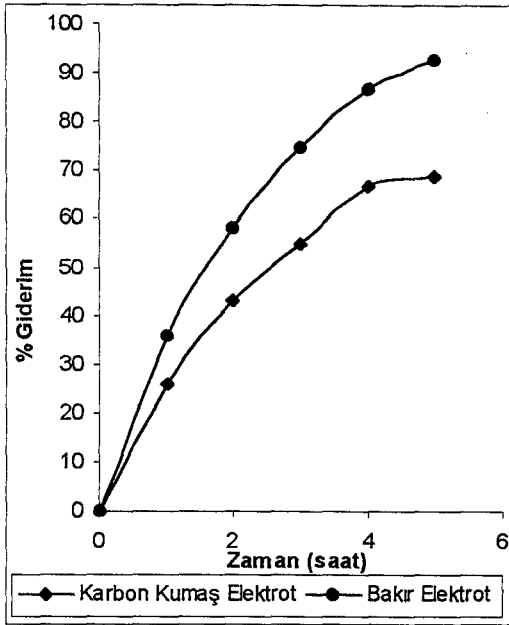


(c)

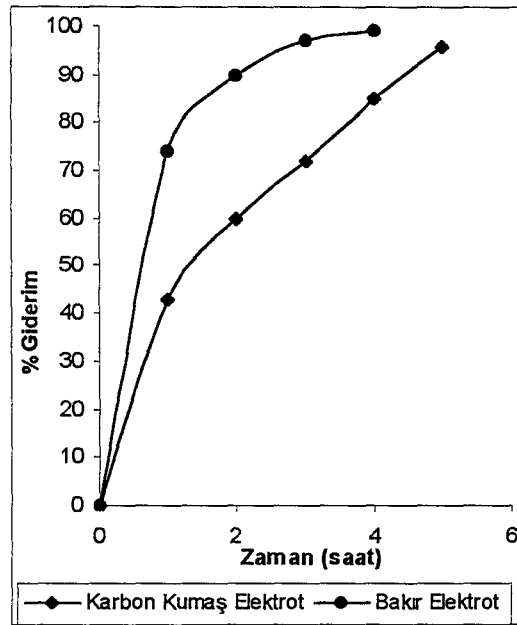


(d)

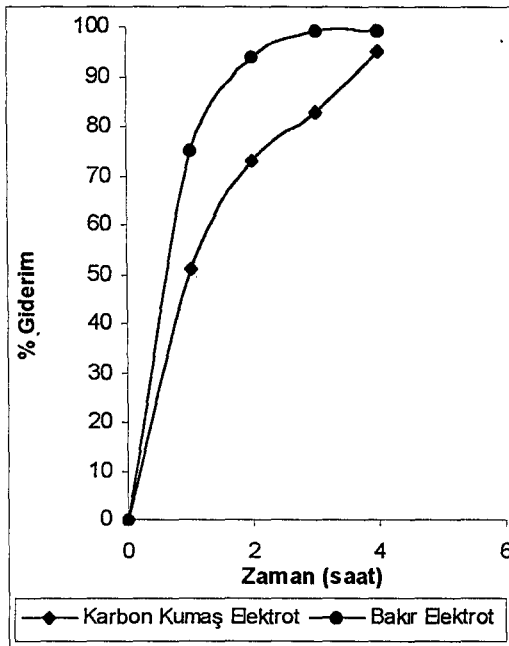
Şekil 6.7. 3500 mg/L Sb içeren % 20'lik H_2SO_4 çözeltisi ile yapılan deneylerde (a) 1 mA/cm^2 , (b) 2 mA/cm^2 , (c) 3 mA/cm^2 , (d) 5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda karbon kumaş ve bakır elektrotlarla derişim değişimi



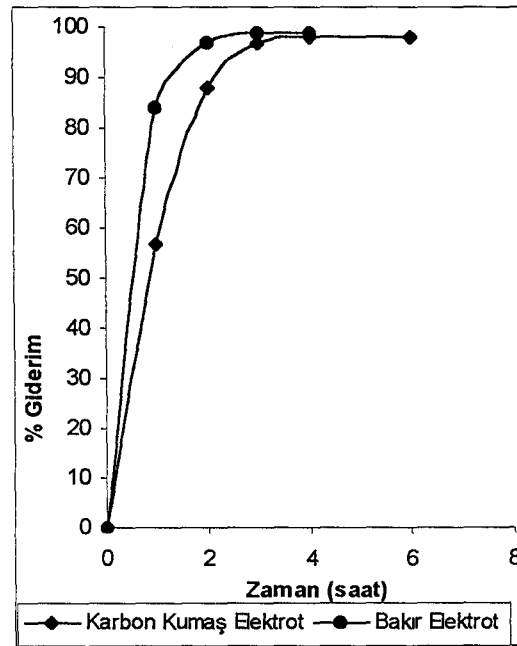
(a)



(b)

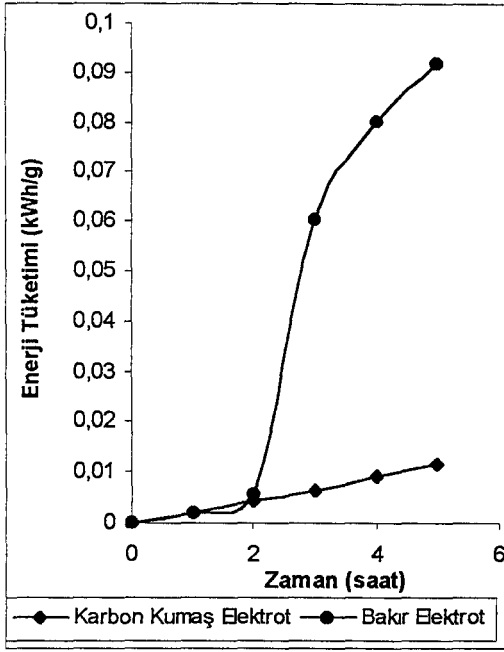


(c)

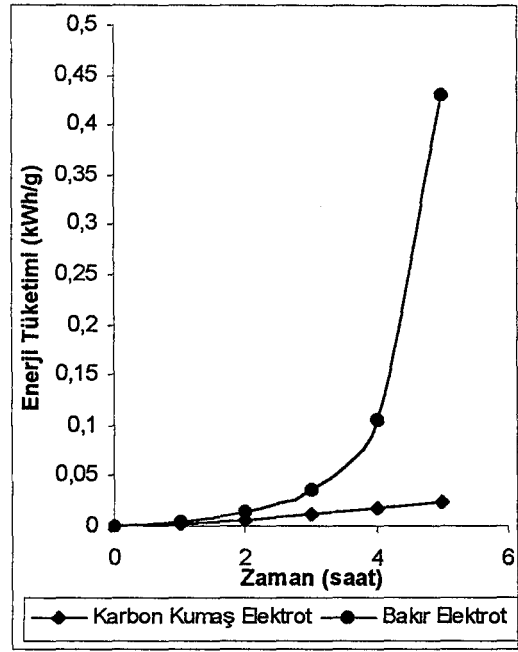


(d)

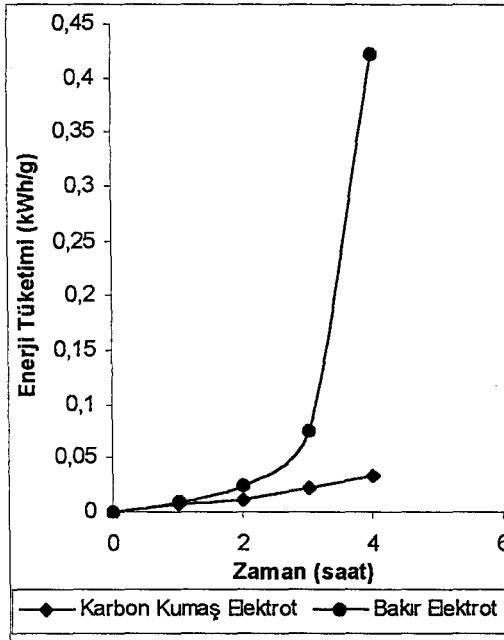
Şekil 6.8. 3500 mg/L Sb içeren % 20'lik H_2SO_4 çözeltisi ile yapılan deneylerde (a) 1 mA/cm^2 , (b) 2 mA/cm^2 , (c) 3 mA/cm^2 , (d) 5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda karbon kumaş ve bakır elektrotlarla % giderim



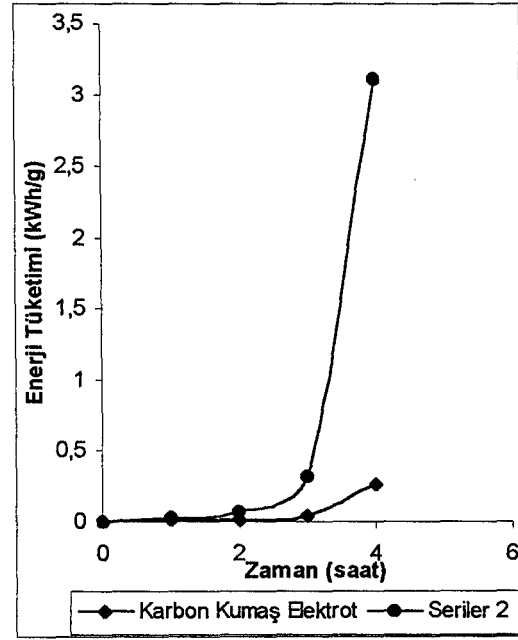
(a)



(b)

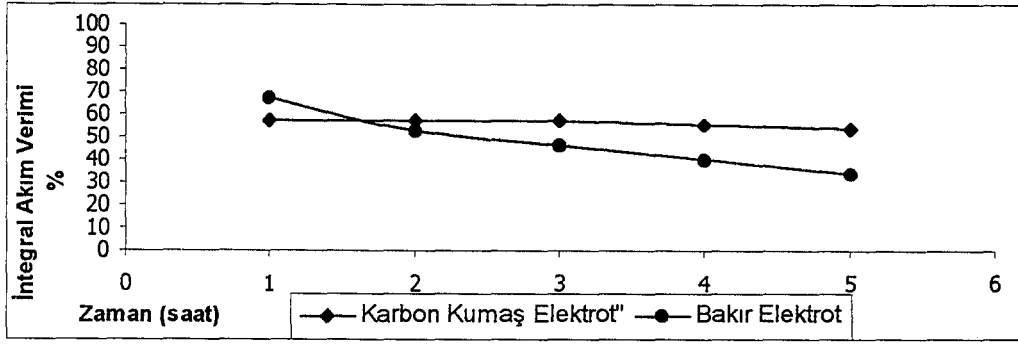


(c)

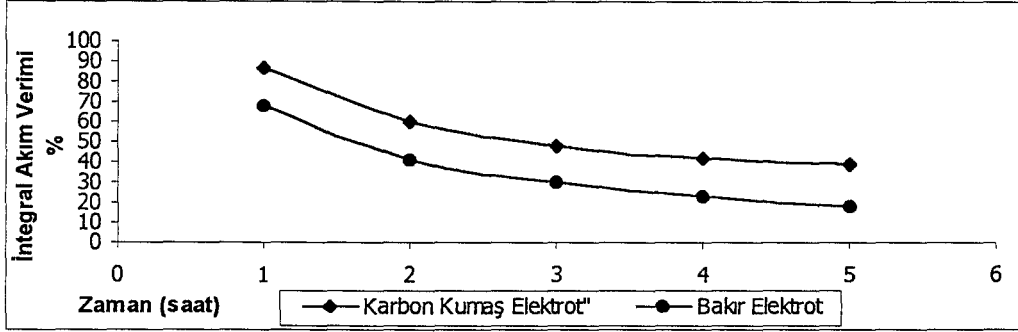


(d)

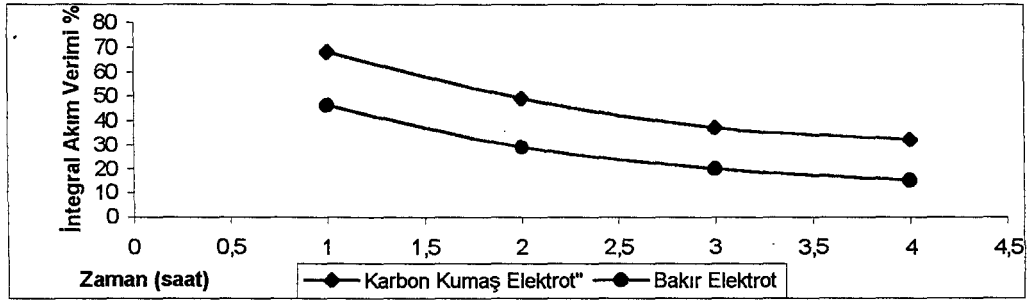
Şekil 6.9. 3500 mg/L Sb içeren % 20'lik H_2SO_4 çözeltisi ile yapılan deneylerde (a) 1 mA/cm^2 , (b) 2 mA/cm^2 , (c) 3 mA/cm^2 , (d) 5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda karbon kumaş ve bakır elektrotlarla enerji tüketimi



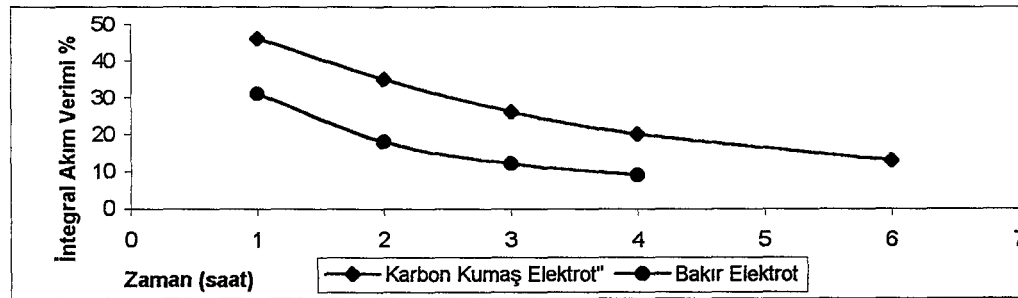
(a)



(b)

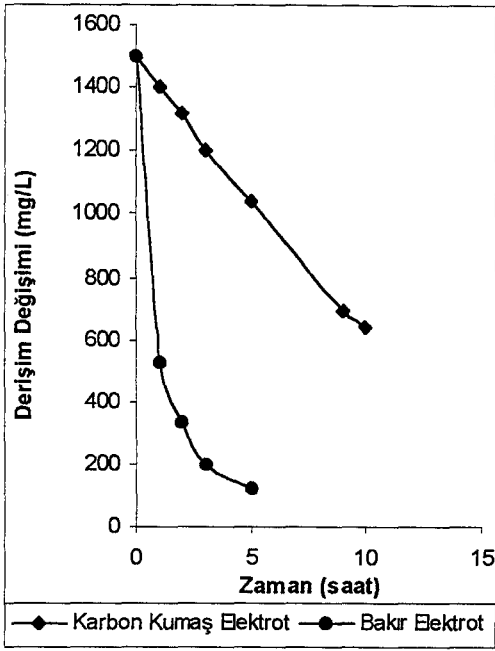


(c)

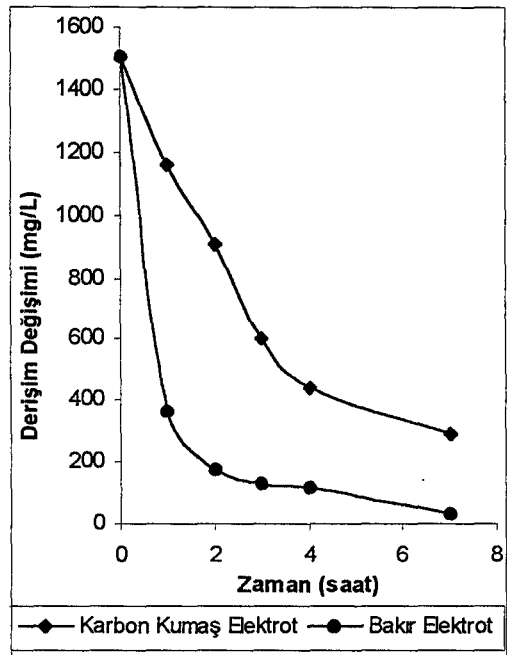


(d)

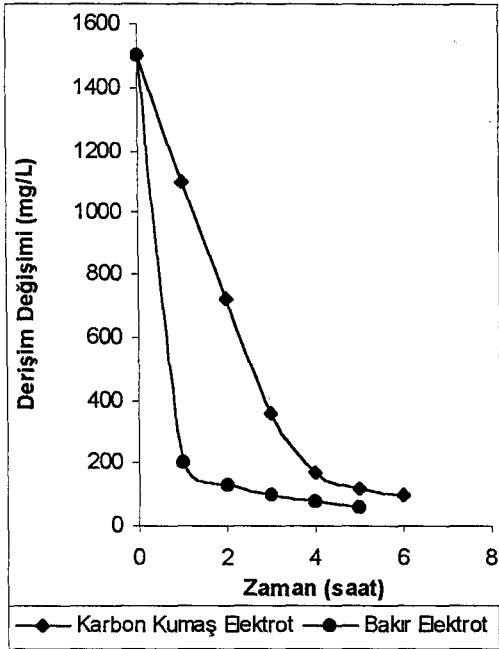
Şekil 6.10. 3500 mg/L Sb içeren % 20'lik H_2SO_4 çözeltisi ile yapılan deneylerde (a) 1 mA/cm^2 , (b) 2 mA/cm^2 , (c) 3 mA/cm^2 , (d) 5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda karbon kumaş ve bakır elektrotlarla integral akım verimi



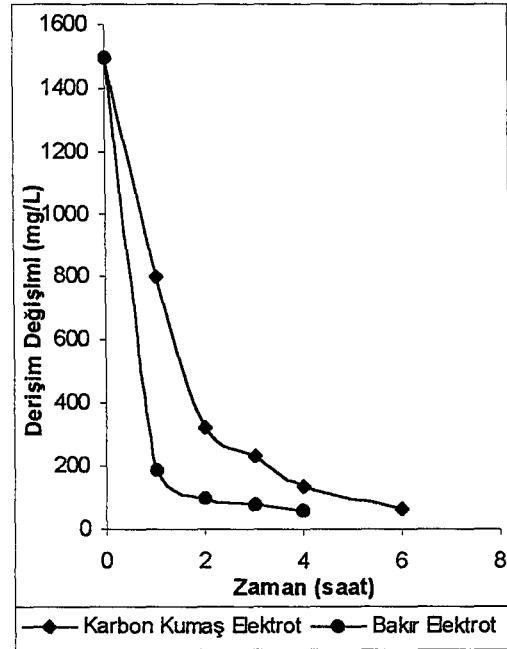
(a)



(b)

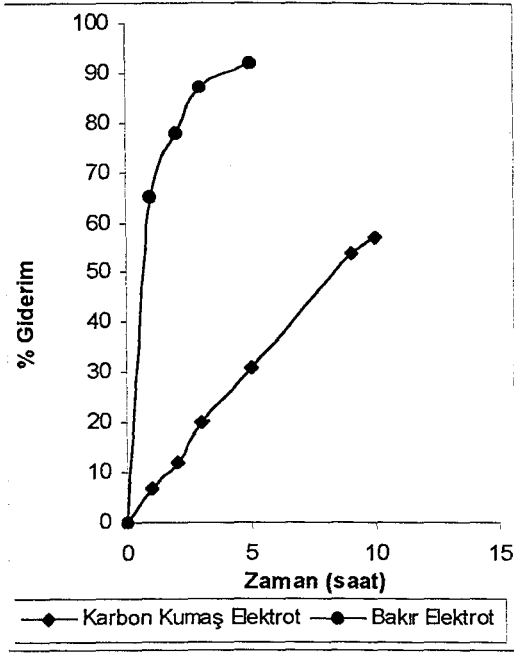


(c)

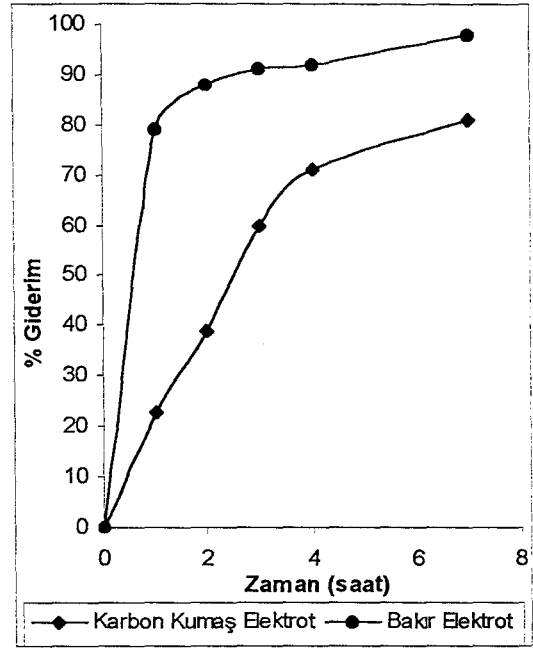


(d)

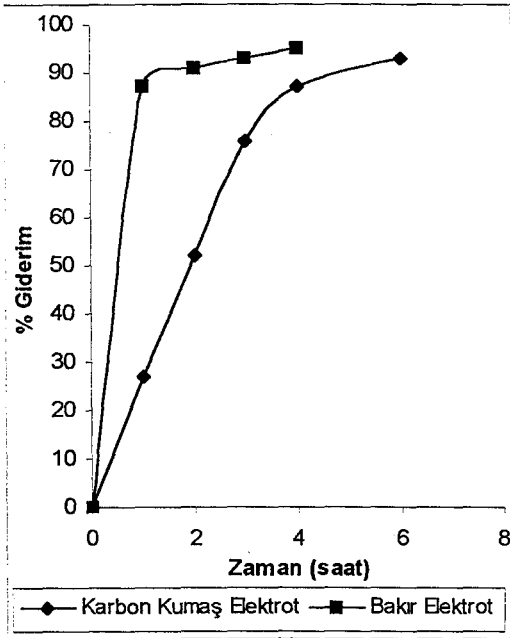
Şekil 6.11. 1500 mg/L Sb içeren % 36'lık H_2SO_4 çözeltisi ile yapılan deneylerde; (a) 1 mA/cm^2 , (b) 2 mA/cm^2 , (c) 3 mA/cm^2 , (d) 5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda karbon kumaş ve bakır elektrotlarla derişim değişimi



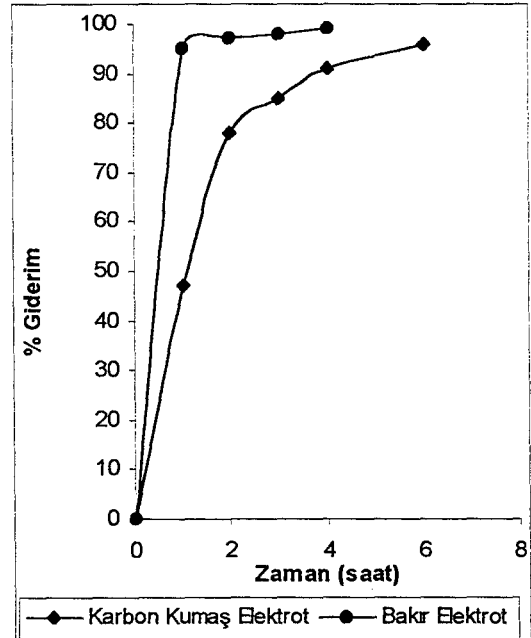
(a)



(b)

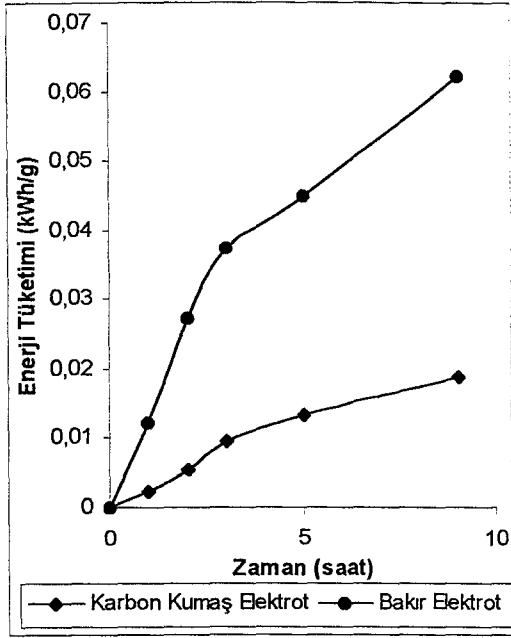


(c)

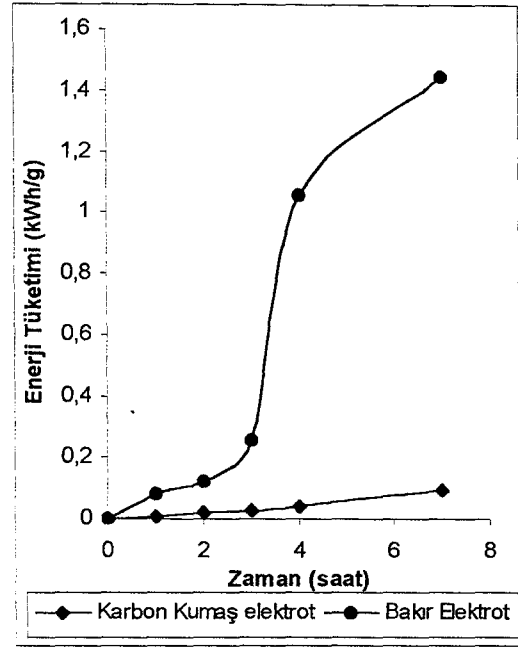


(d)

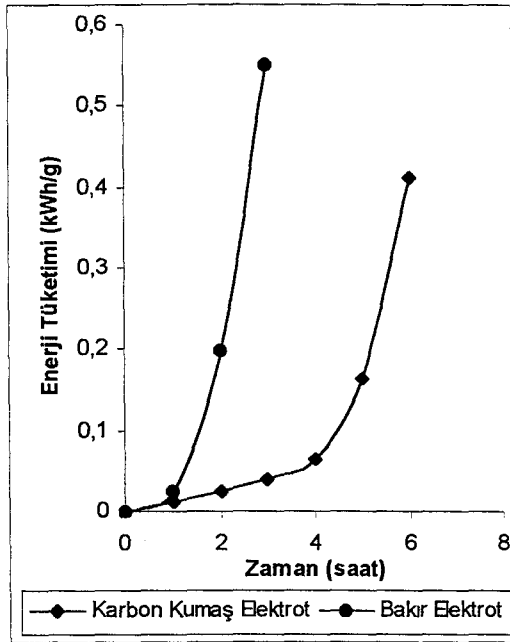
Şekil 6.12. 1500 mg/L Sb içeren % 36'lık H_2SO_4 çözeltisi ile yapılan deneylerde; (a) 1 mA/cm^2 , (b) 2 mA/cm^2 , (c) 3 mA/cm^2 , (d) 5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda karbon kumaş ve bakır elektrotlarla % giderim



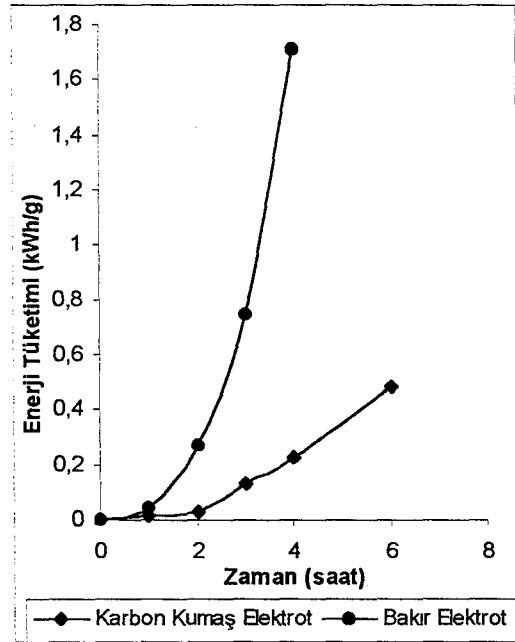
(a)



(b)

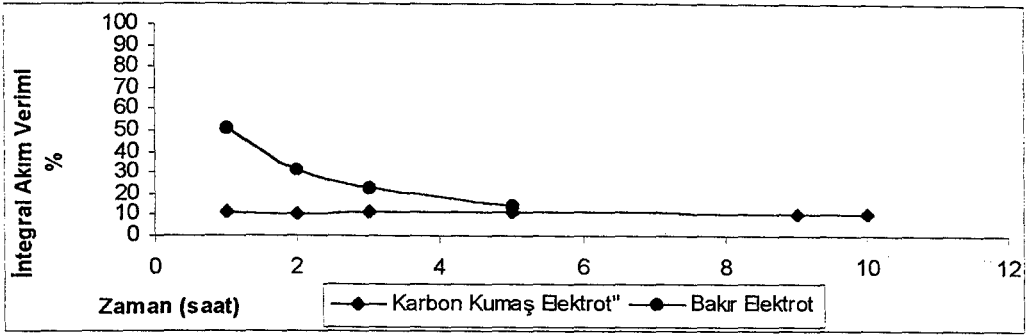


(c)

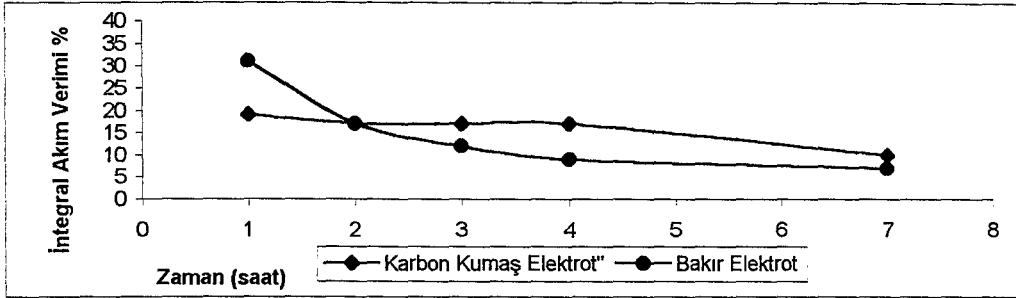


(d)

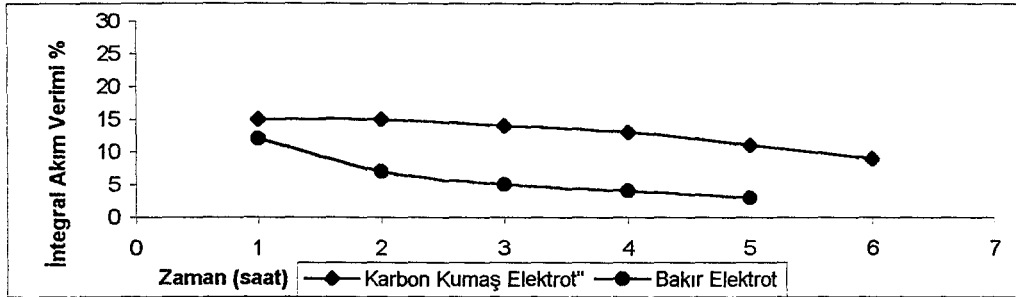
Şekil 6.13. 1500 mg/L Sb içeren % 36'lık H_2SO_4 çözeltisi ile yapılan deneylerde; (a) 1 mA/cm^2 , (b) 2 mA/cm^2 , (c) 3 mA/cm^2 , (d) 5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda karbon kumaş ve bakır elektrotlarla enerji tüketimi



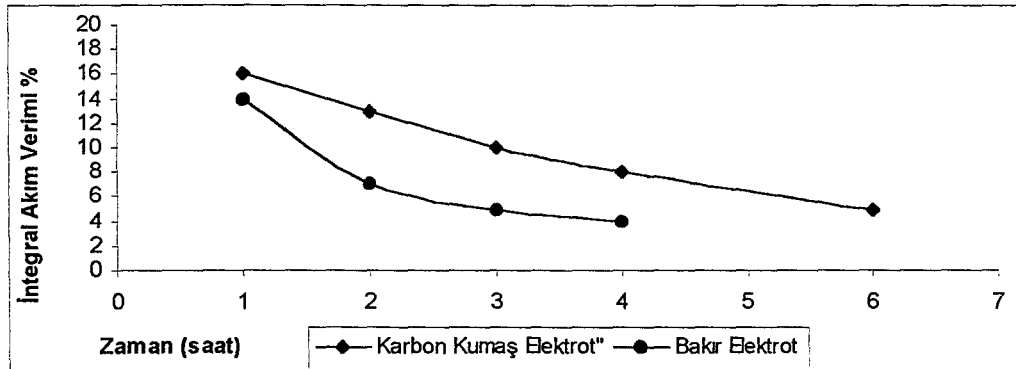
(a)



(b)

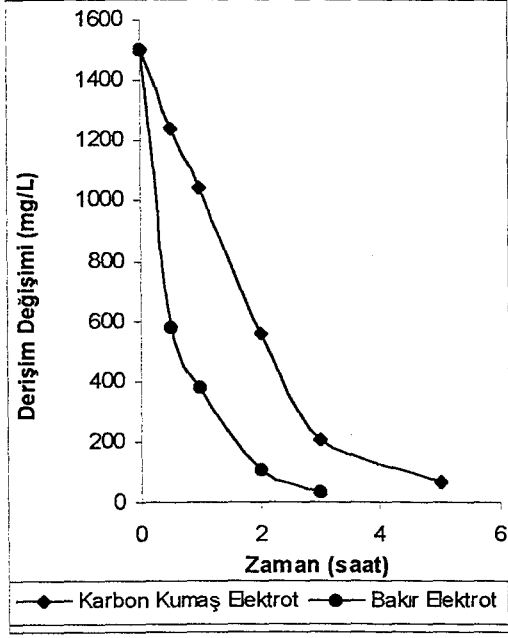


(c)

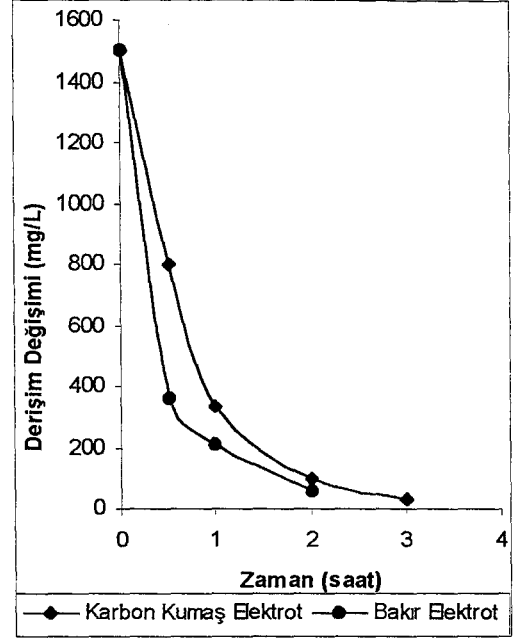


(d)

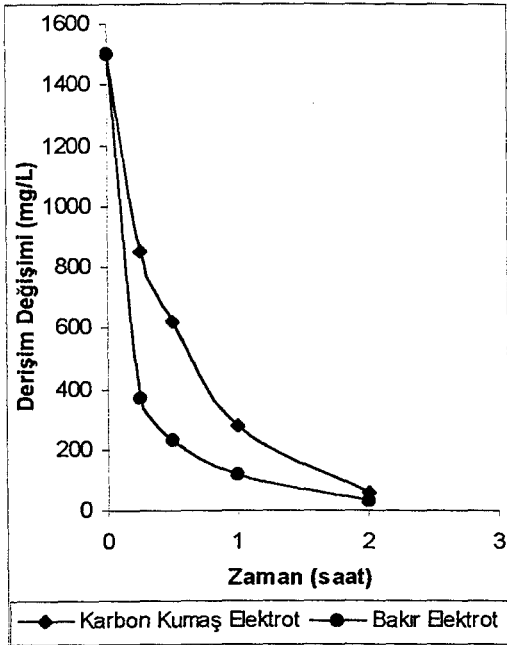
Şekil 6.14. 1500 mg/L Sb içeren % 36'lık H_2SO_4 çözeltisi ile yapılan deneylerde; (a) 1 mA/cm^2 , (b) 2 mA/cm^2 , (c) 3 mA/cm^2 , (d) 5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda karbon kumaş ve bakır elektrotlarla integral akım verimi



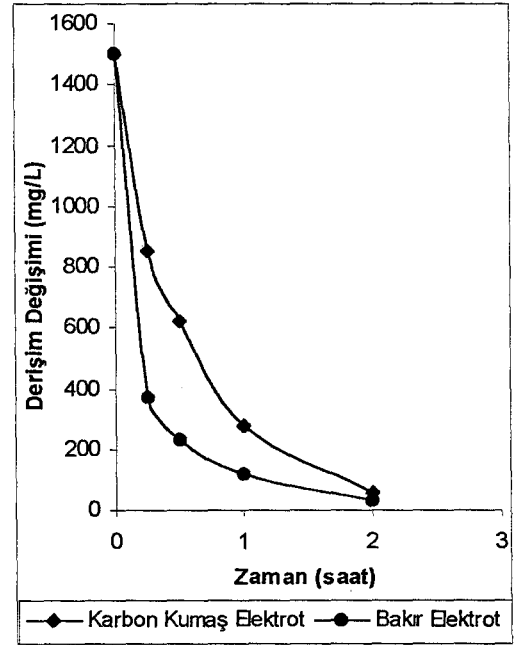
(a)



(b)

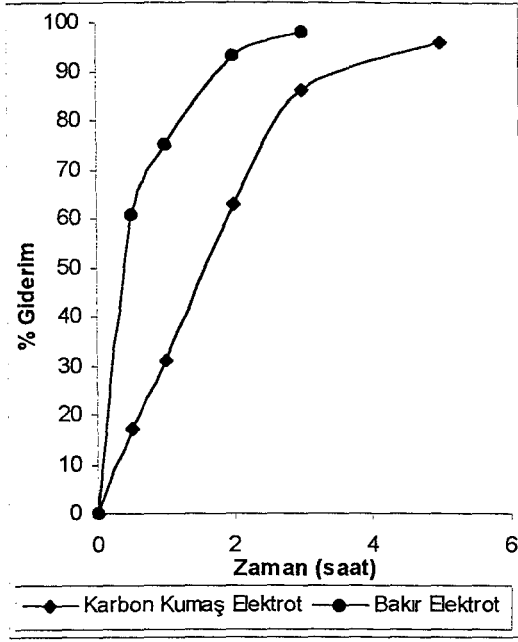


(c)

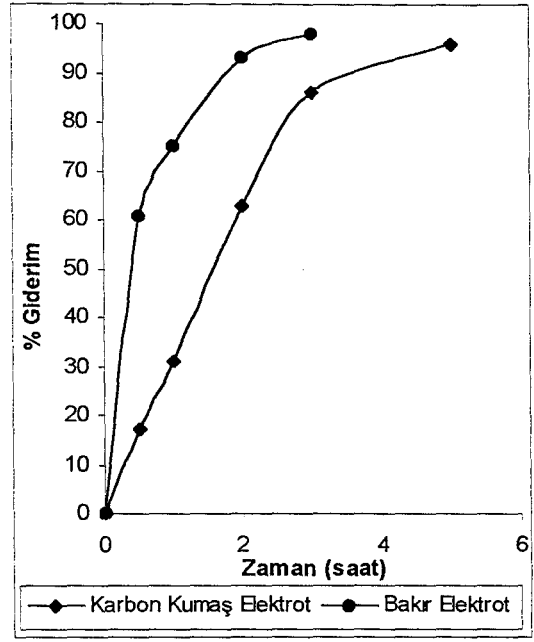


(d)

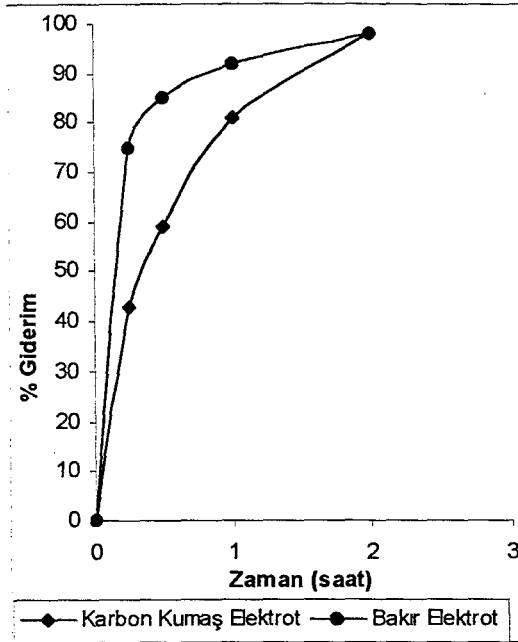
Şekil 6.15. 1500 mg/L Sb içeren % 20'lik H_2SO_4 çözeltisi ile yapılan deneylerde; (a) 1 mA/cm^2 , (b) 2 mA/cm^2 , (c) 3 mA/cm^2 , (d) 5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda karbon kumaş ve bakır elektrotlarla derişim değişimi



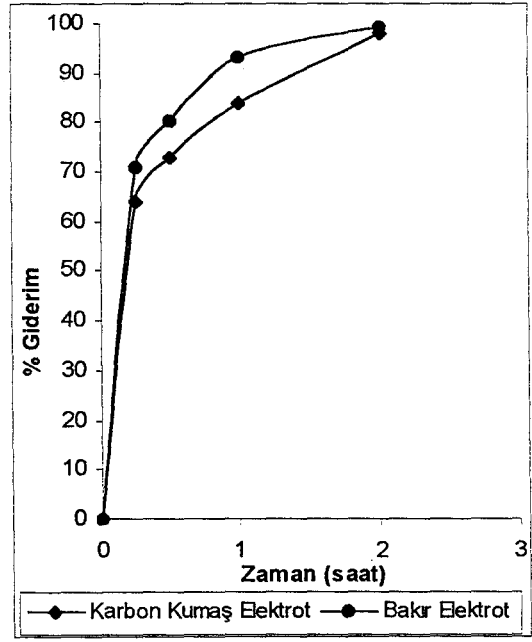
(a)



(b)

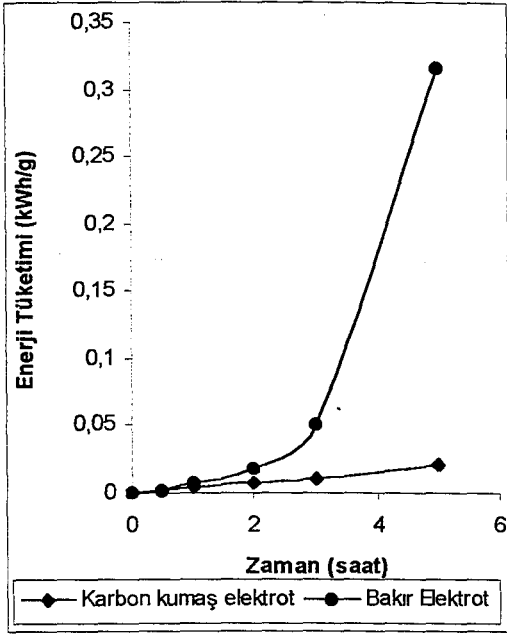


(c)

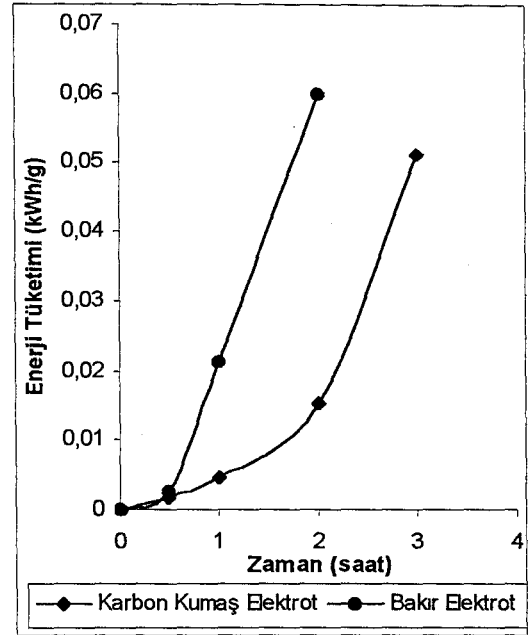


(d)

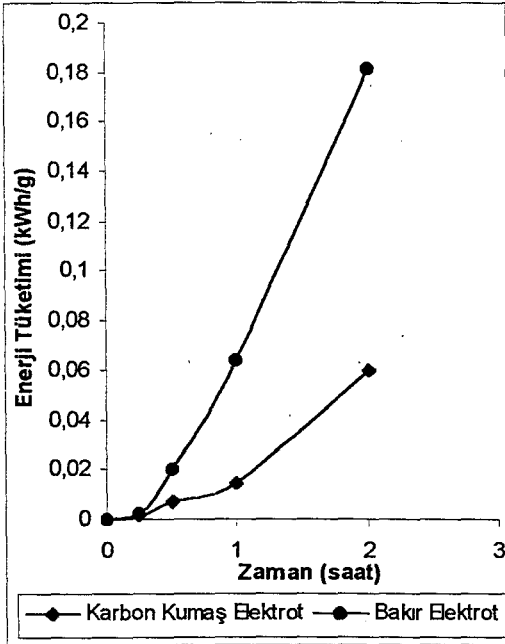
Şekil 6.16. 1500 mg/L Sb içeren % 20'lik H_2SO_4 çözeltisi ile yapılan deneylerde; (a) 1 mA/cm², (b) 2 mA/cm², (c) 3 mA/cm², (d) 5 mA/cm² akım yoğunluğunda karbon kumaş ve bakır elektrotlarla % giderim



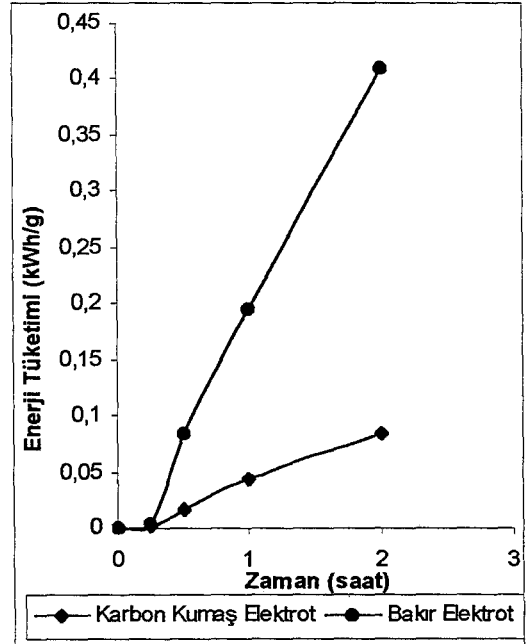
(a)



(b)

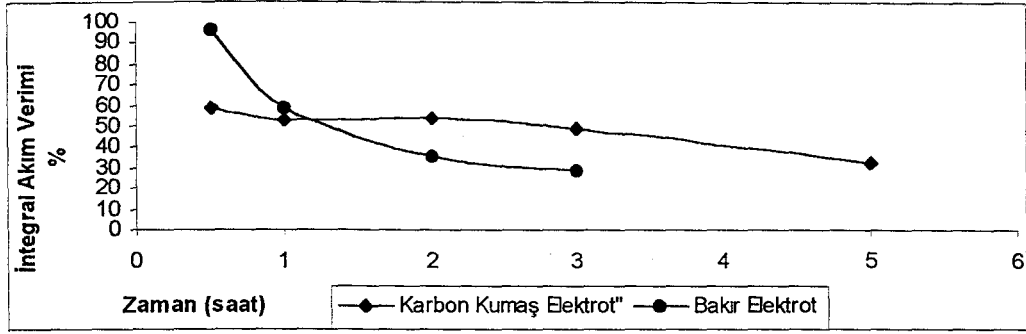


(c)

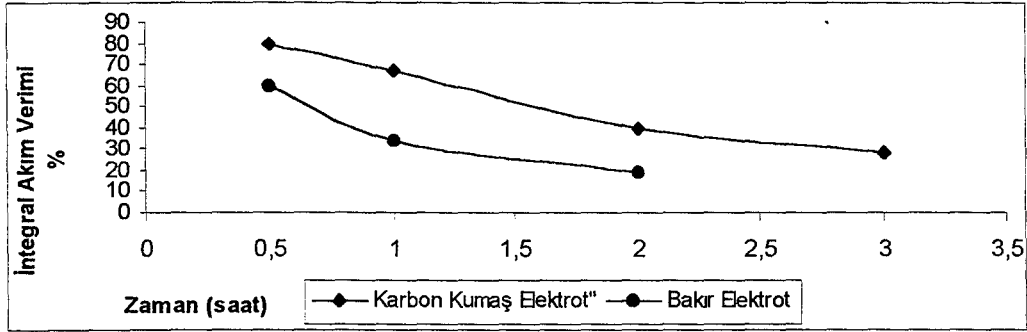


(d)

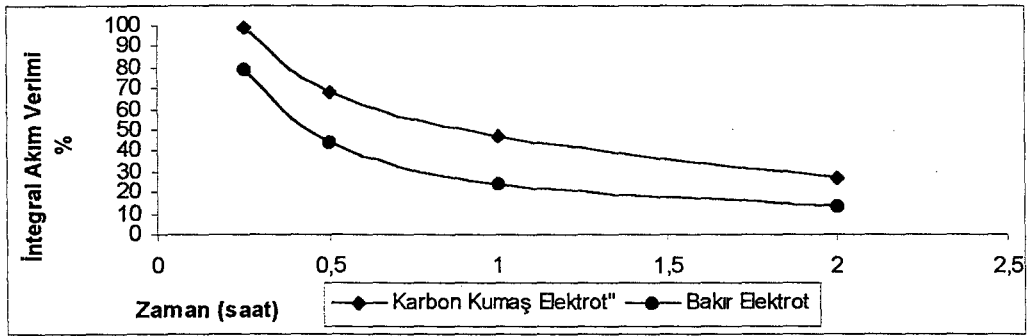
Şekil 6.17. 1500 mg/L Sb içeren % 20'lik H_2SO_4 çözeltisi ile yapılan deneylerde; (a) 1 mA/cm^2 , (b) 2 mA/cm^2 , (c) 3 mA/cm^2 , (d) 5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda karbon kumaş ve bakır elektrotlarla enerji tüketimi



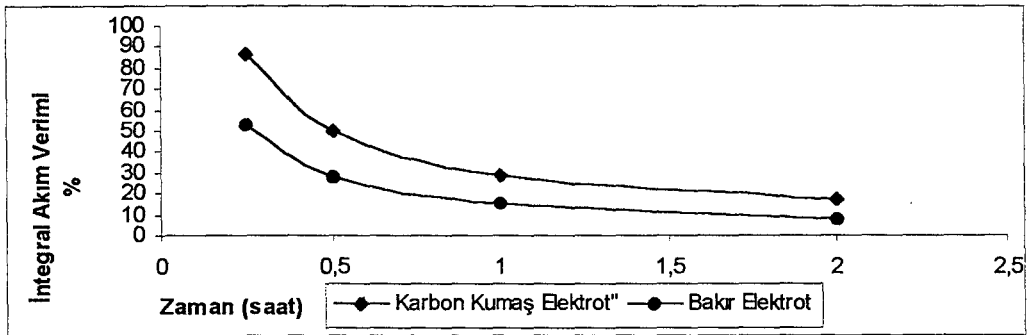
(a)



(b)

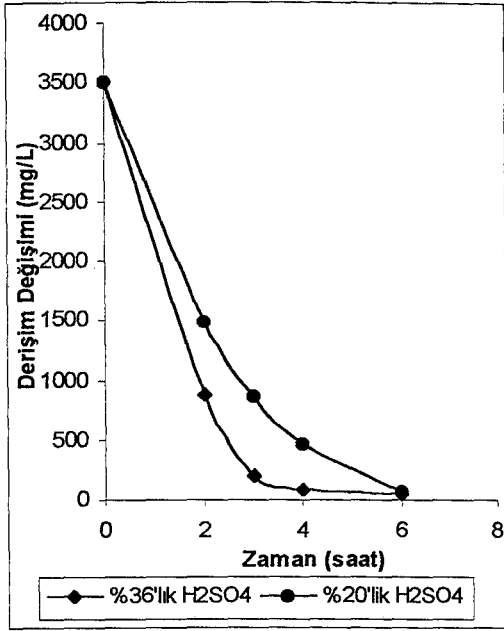


(c)

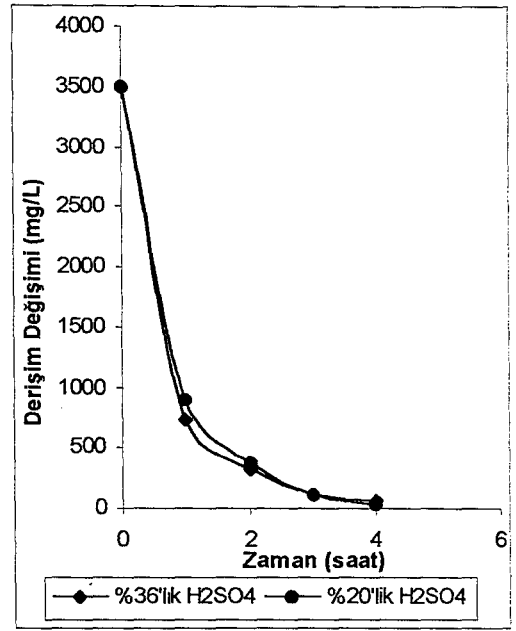


(d)

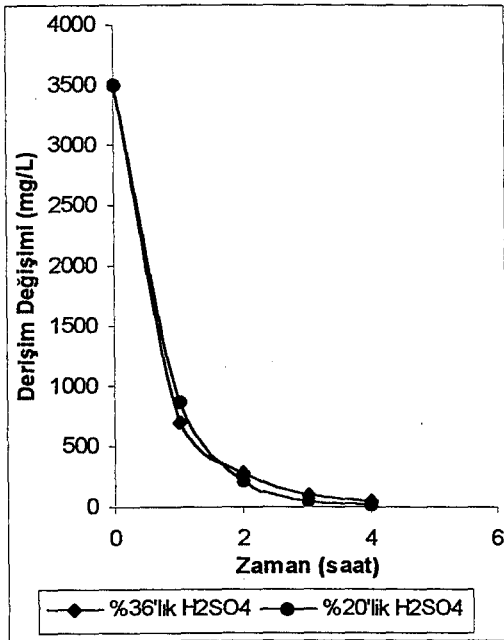
Şekil 6.18. 1500 mg/L Sb içeren % 20'lik H_2SO_4 çözeltisi ile yapılan deneylerde; (a) 1 mA/cm^2 , (b) 2 mA/cm^2 , (c) 3 mA/cm^2 , (d) 5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda karbon kumaş ve bakır elektrotlarla integral akım verimi



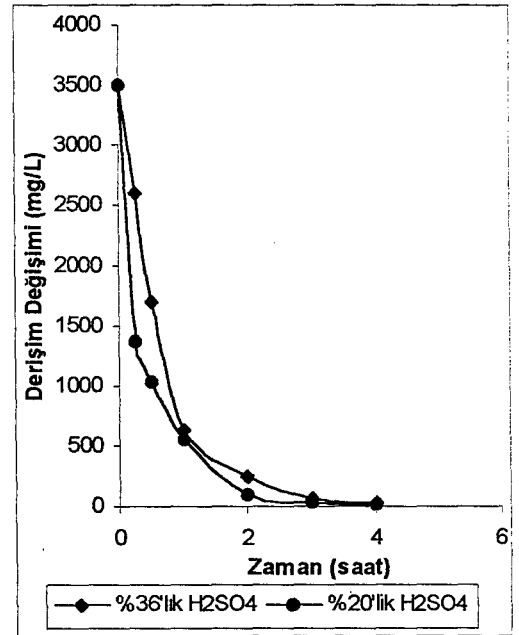
(a)



(b)

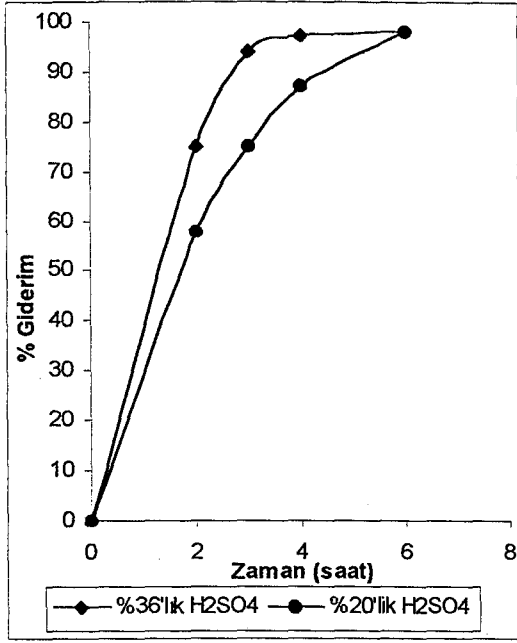


(c)

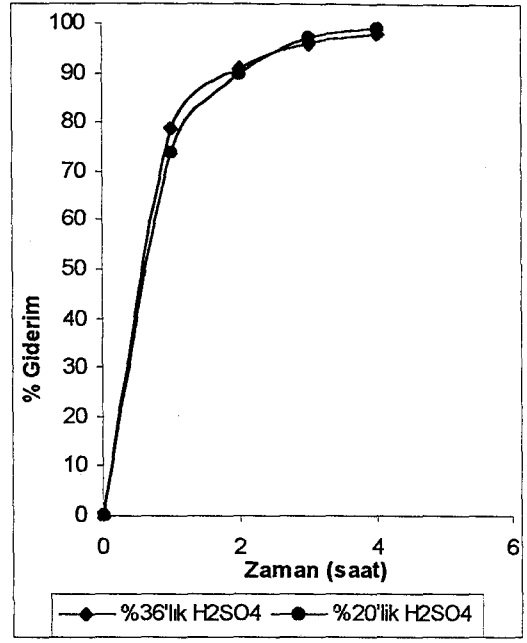


(d)

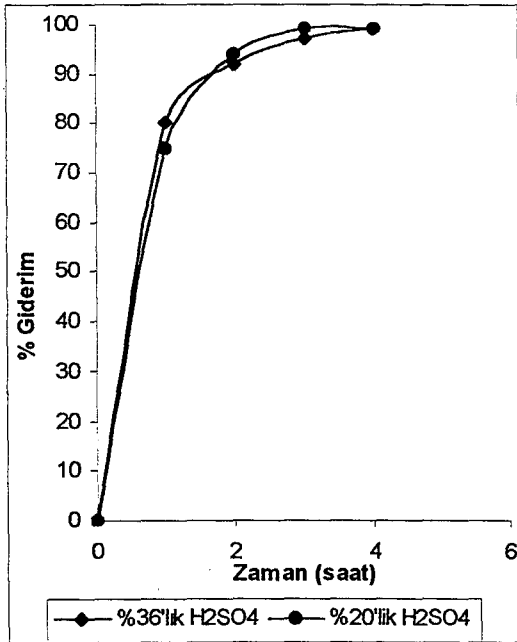
Şekil 6.19. 3500 mg/L Sb içeren ve bakır elektrot ile yapılan deneylerde; (a) 1 mA/cm², (b) 2 mA/cm², (c) 3 mA/cm², (d) 5 mA/cm² akım yoğunluğunda % 36'lık ve % 20'lık H₂SO₄'le derişim değişimi



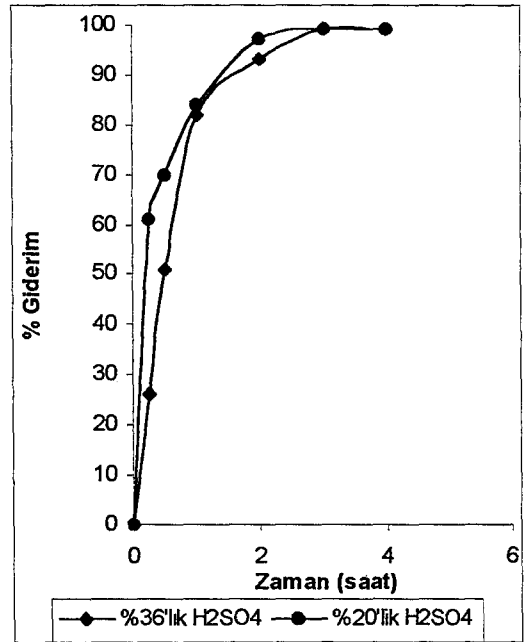
(a)



(b)

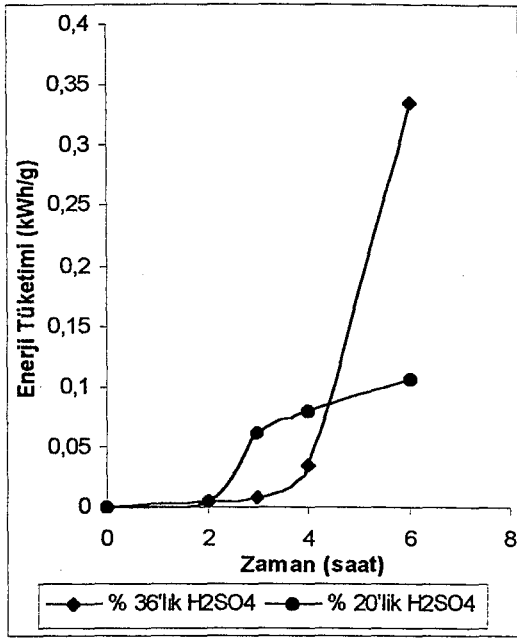


(c)

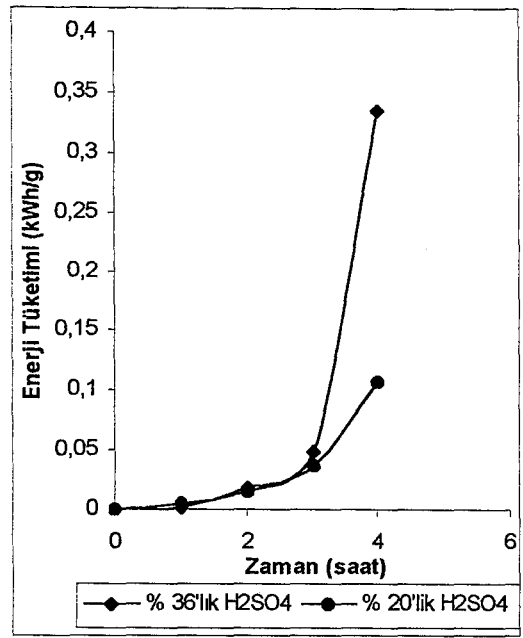


(d)

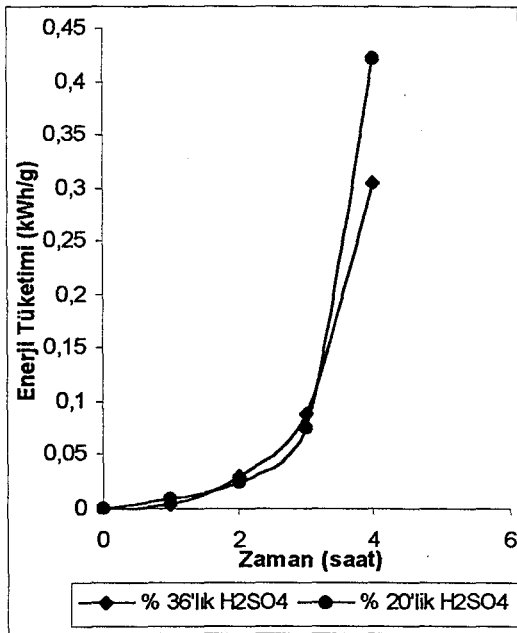
Şekil 6.20. 3500 mg/L Sb içeren ve bakır elektrot ile yapılan deneylerde; (a) 1 mA/cm², (b) 2 mA/cm², (c) 3 mA/cm², (d) 5 mA/cm² akım yoğunluğunda % 36'lık ve % 20'lik H₂SO₄'le % giderim



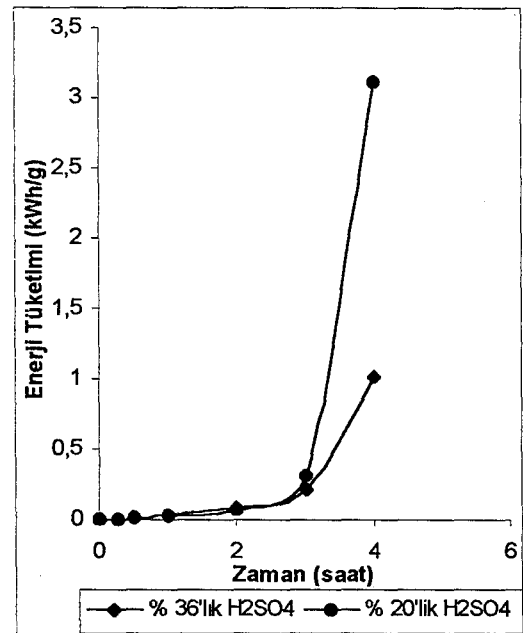
(a)



(b)

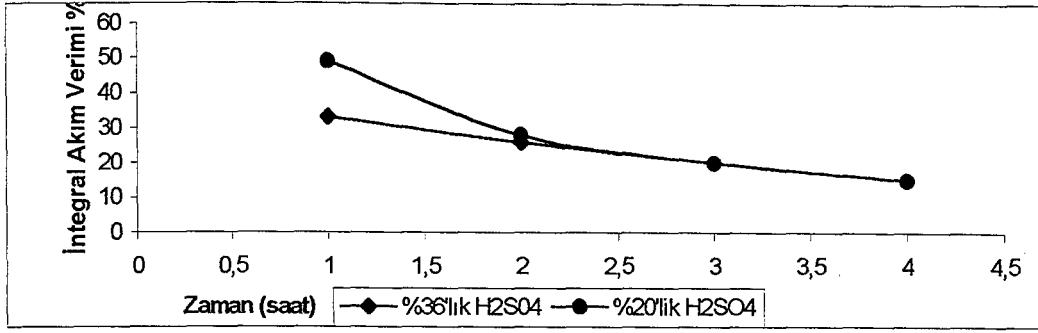


(c)

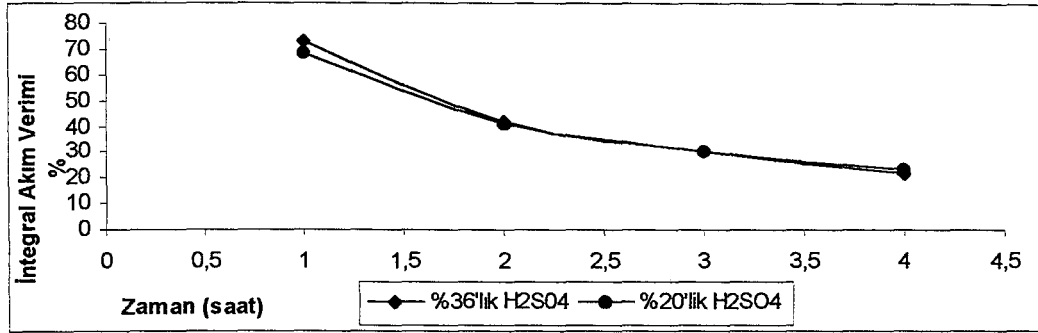


(d)

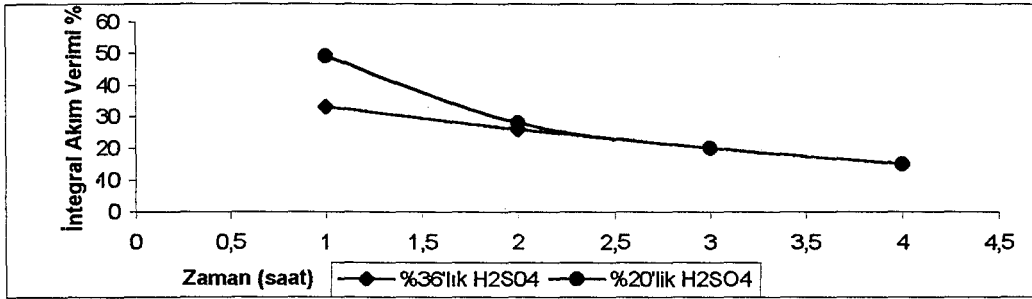
Şekil 6.21. 3500 mg/L Sb içeren ve bakır elektrot ile yapılan deneylerde; (a) 1 mA/cm², (b) 2 mA/cm², (c) 3 mA/cm², (d) 5 mA/cm² akım yoğunluğunda % 36'lık ve % 20'lik H₂SO₄'le enerji tüketimi



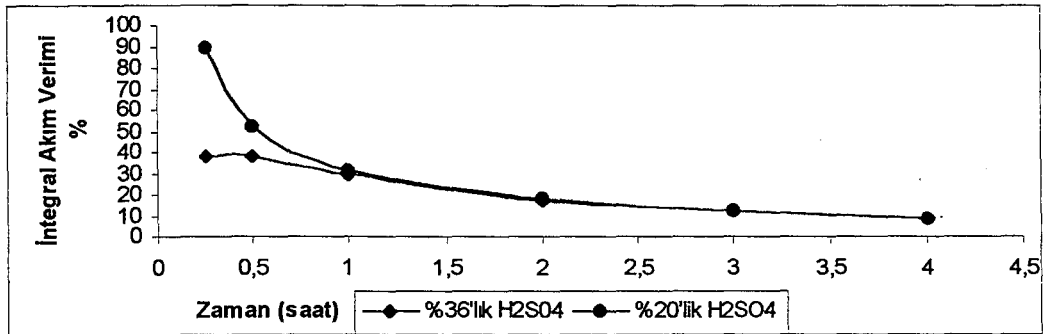
(a)



(b)

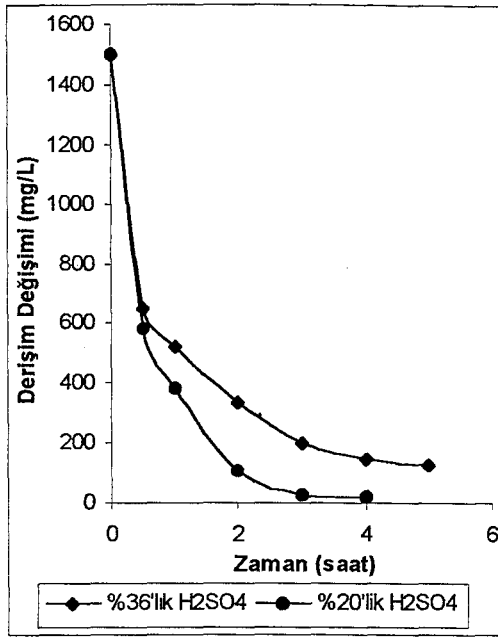


(c)

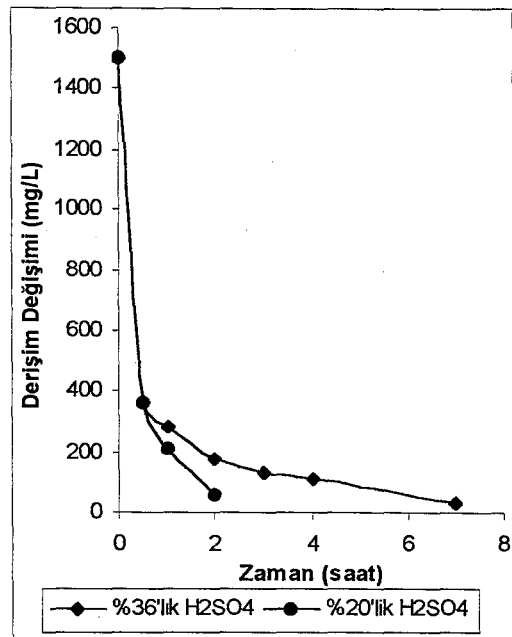


(d)

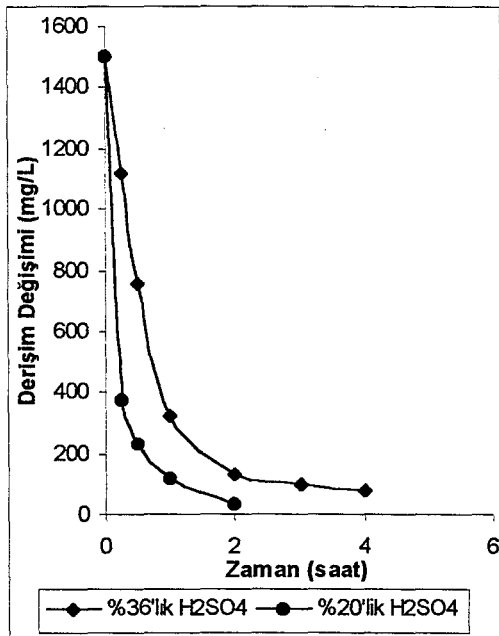
Şekil 6.22. 3500 mg/L Sb içeren ve bakır elektrot ile yapılan deneylerde; (a) 1 mA/cm², (b) 2 mA/cm², (c) 3 mA/cm², (d) 5 mA/cm² akım yoğunluğunda % 36'lık ve % 20'lik H₂SO₄'le integral akım verimi



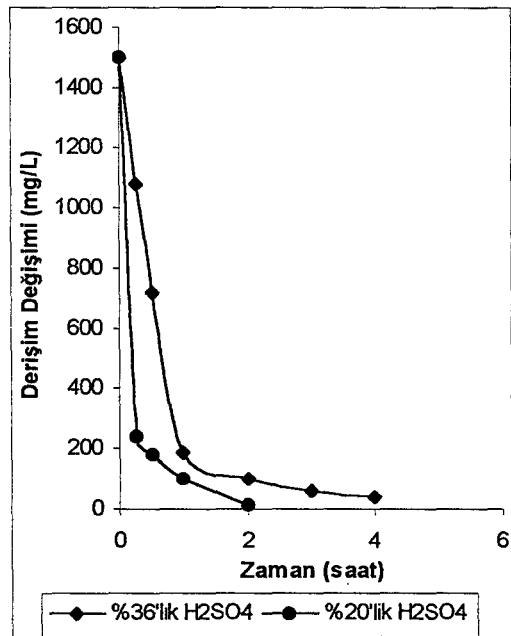
(a)



(b)

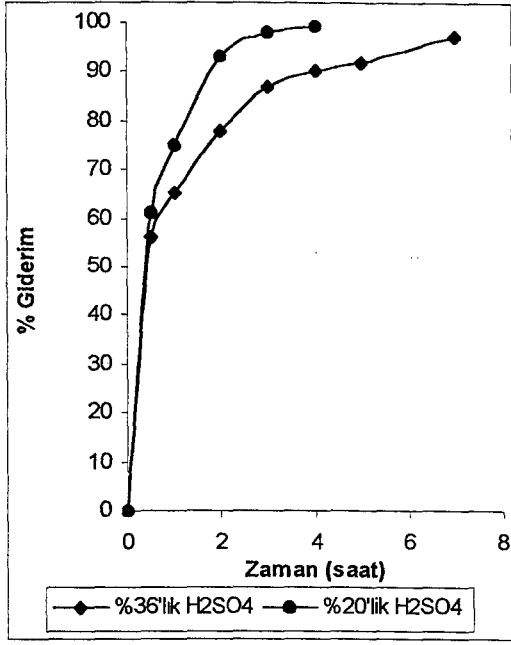


(c)

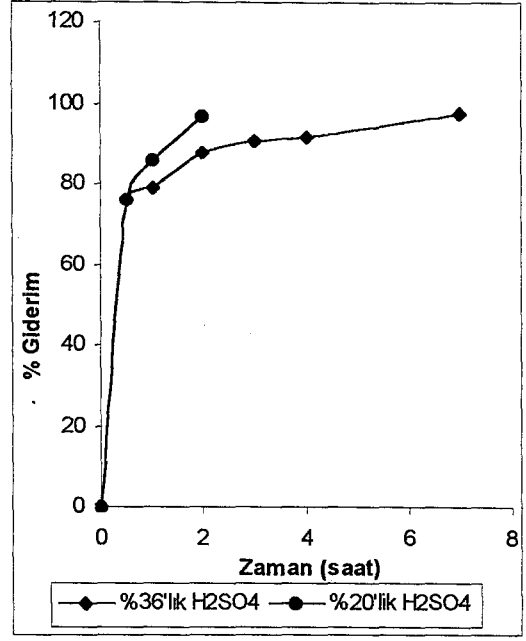


(d)

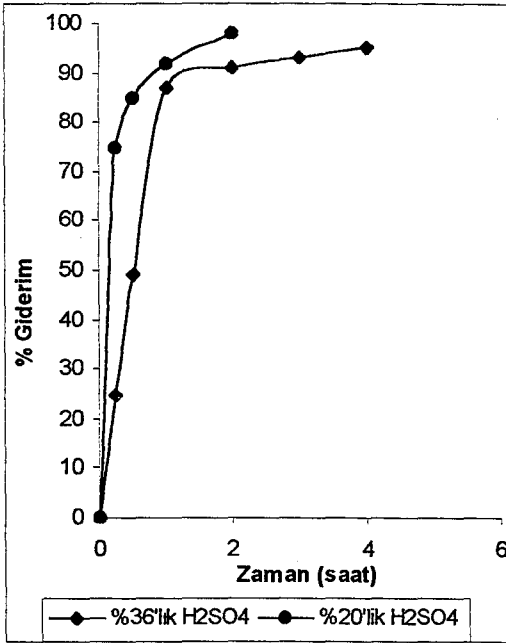
Şekil 6.23. 1500 mg/L Sb içeren ve bakır elektrot ile yapılan deneylerde; (a) 1 mA/cm², (b) 2 mA/cm², (c) 3 mA/cm², (d) 5 mA/cm² akım yoğunluğunda % 36'lık ve % 20'lik H₂SO₄'le derişim değişimi



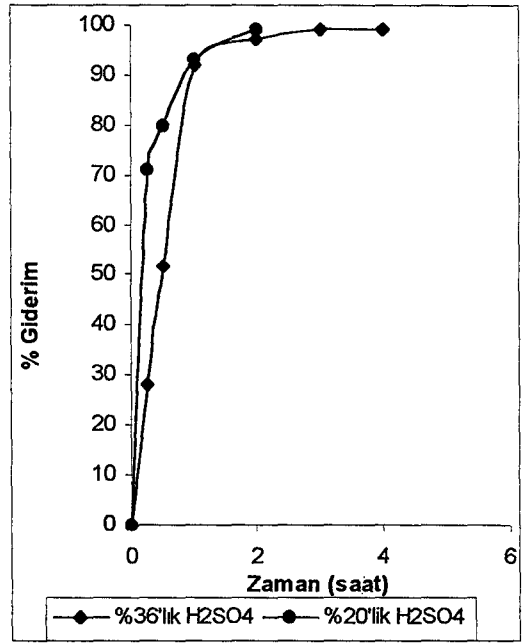
(a)



(b)

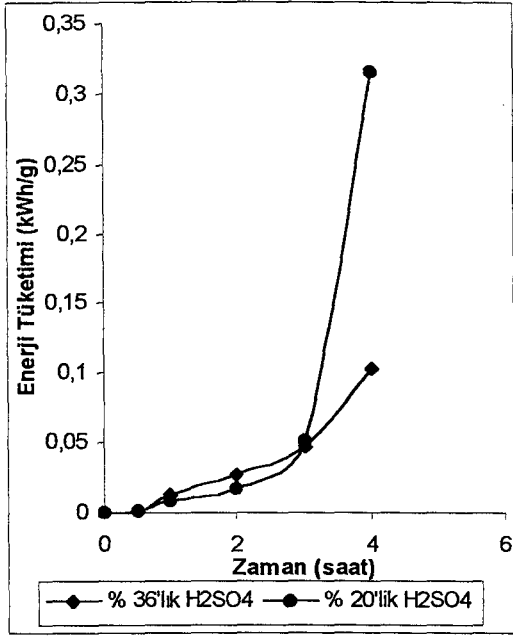


(c)

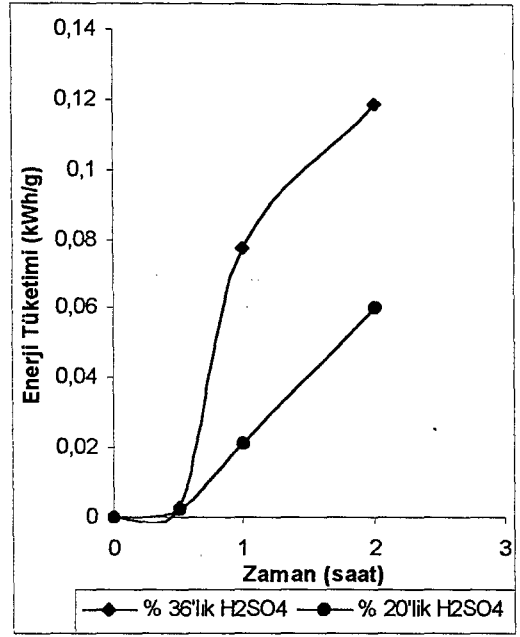


(d)

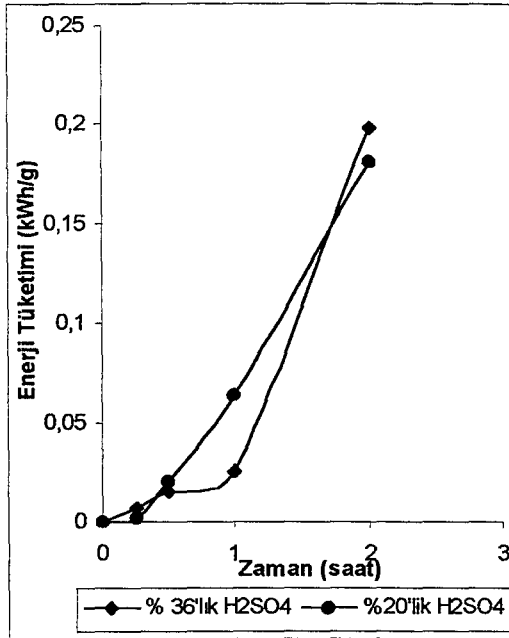
Şekil 6.24. 1500 mg/L Sb içeren ve bakır elektrot ile yapılan deneylerde; (a) 1 mA/cm², (b) 2 mA/cm², (c) 3 mA/cm², (d) 5 mA/cm² akım yoğunluğunda % 36'lık ve % 20'lik H₂SO₄'le % giderim



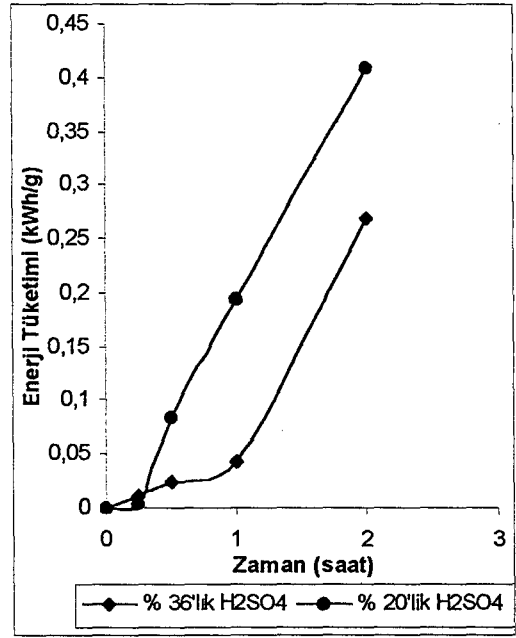
(a)



(b)

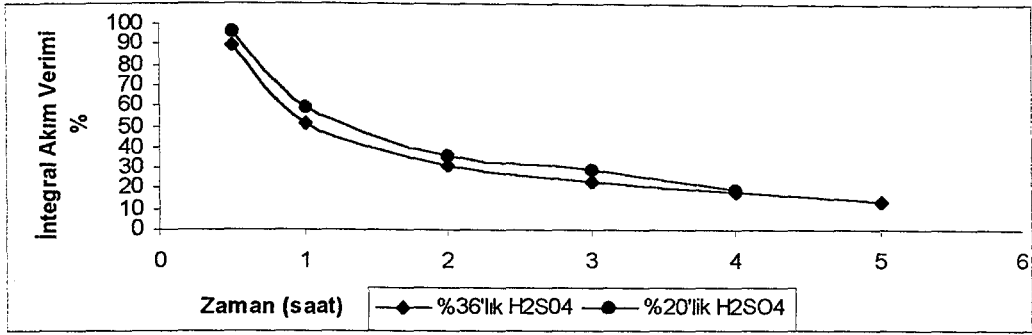


(c)

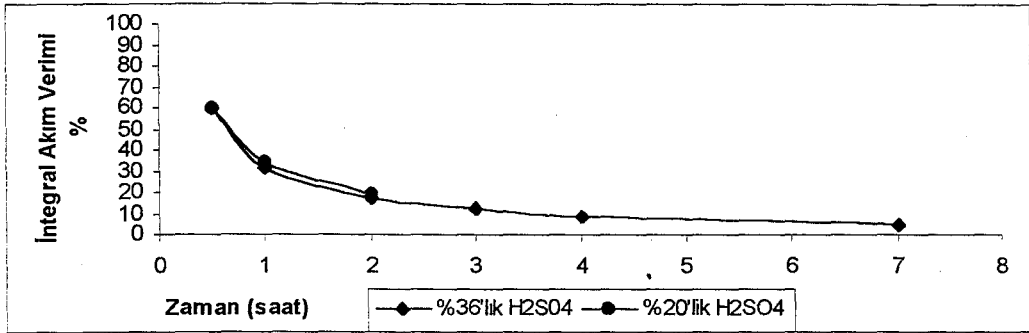


(d)

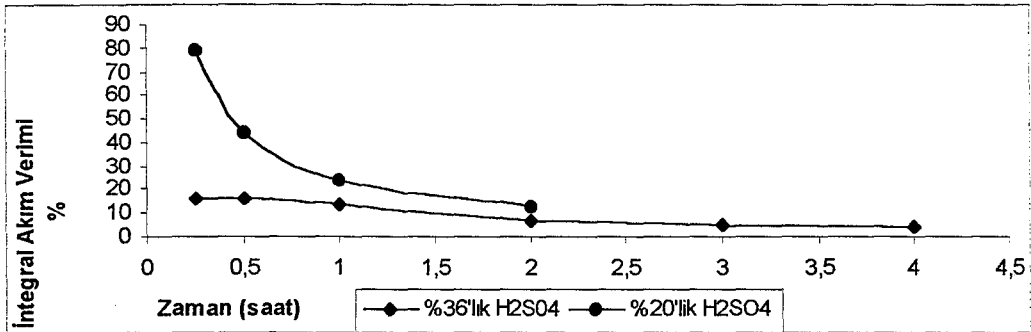
Şekil 6.25. 1500 mg/L Sb içeren ve bakır elektrot ile yapılan deneylerde; (a) 1 mA/cm², (b) 2 mA/cm², (c) 3 mA/cm², (d) 5 mA/cm² akım yoğunluğunda % 36'lık ve % 20'lik H₂SO₄'le enerji tüketimi



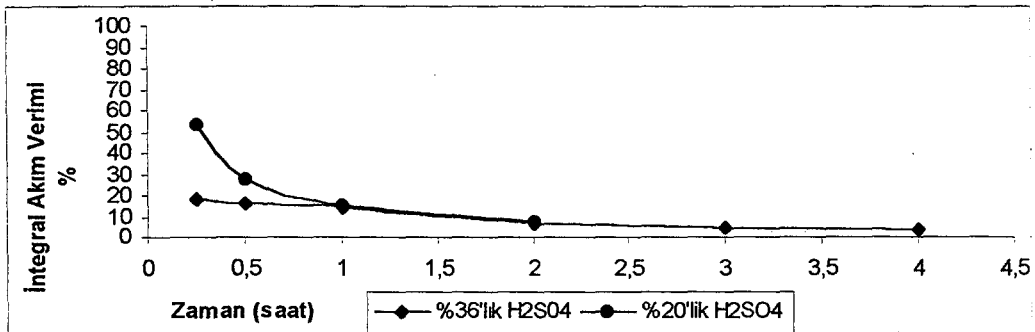
(a)



(b)

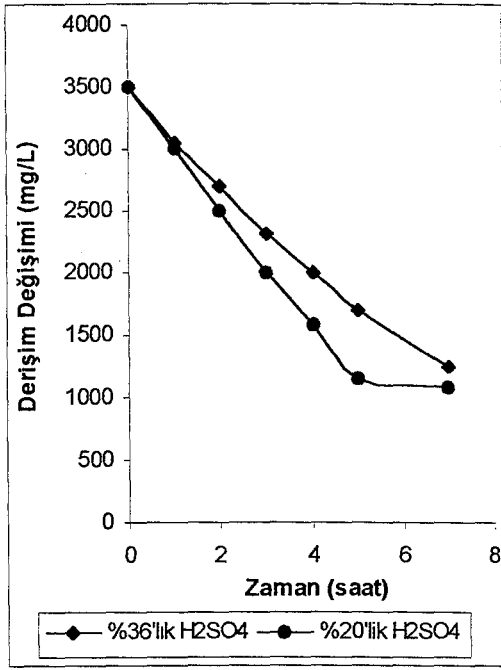


(c)

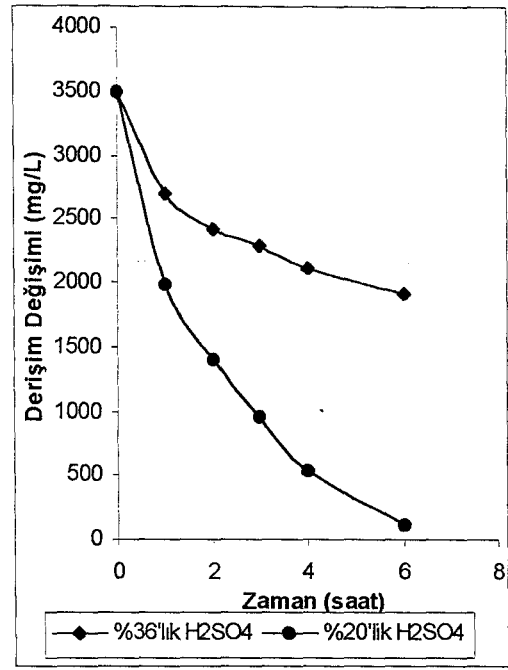


(d)

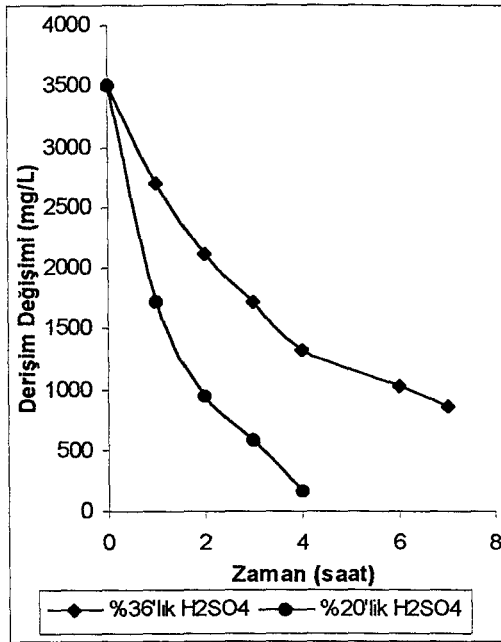
Şekil 6.26. 1500 mg/L Sb içeren ve bakır elektrot ile yapılan deneylerde; (a) 1 mA/cm², (b) 2 mA/cm², (c) 3 mA/cm², (d) 5 mA/cm² akım yoğunluğunda % 36'lık ve % 20'lik H₂SO₄'le integral akımverimi



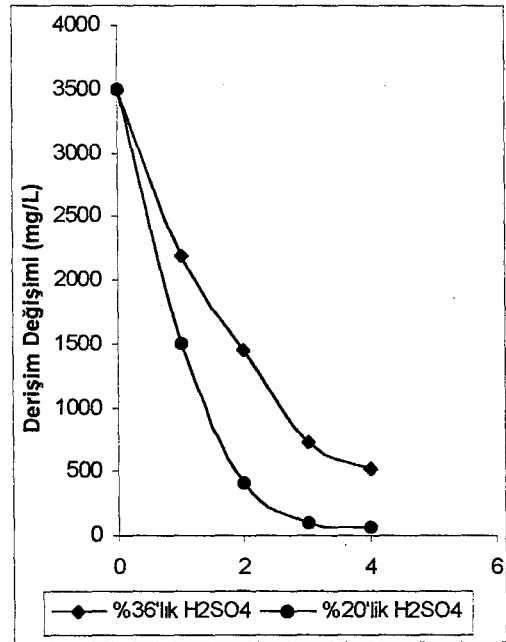
(a)



(b)

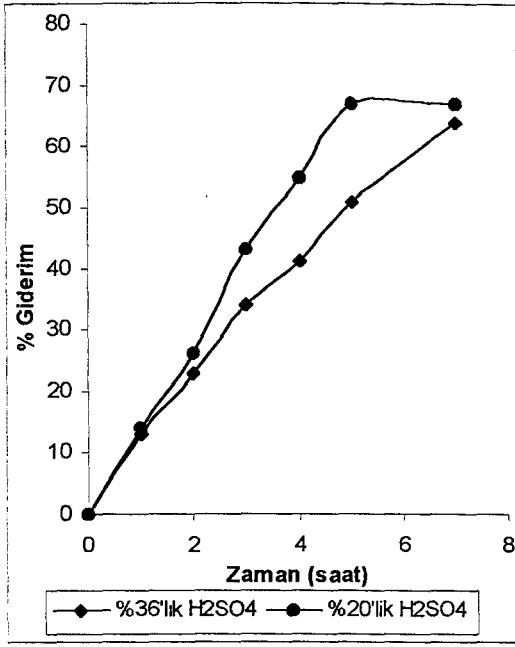


(c)

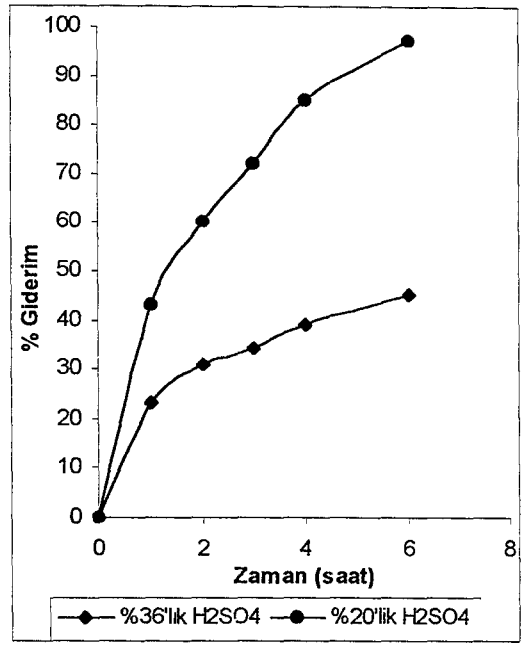


(d)

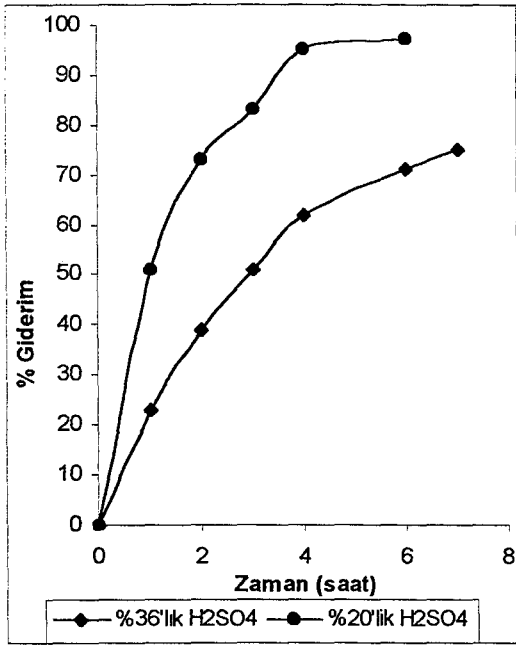
Şekil 6.27. 3500 mg/L Sb içeren ve karbon kumaş elektrot ile yapılan deneylerde; (a) 1 mA/cm², (b) 2 mA/cm², (c) 3 mA/cm², (d) 5 mA/cm² akım yoğunluğunda % 36'lık ve % 20'lik H₂SO₄'le derişim değişimi



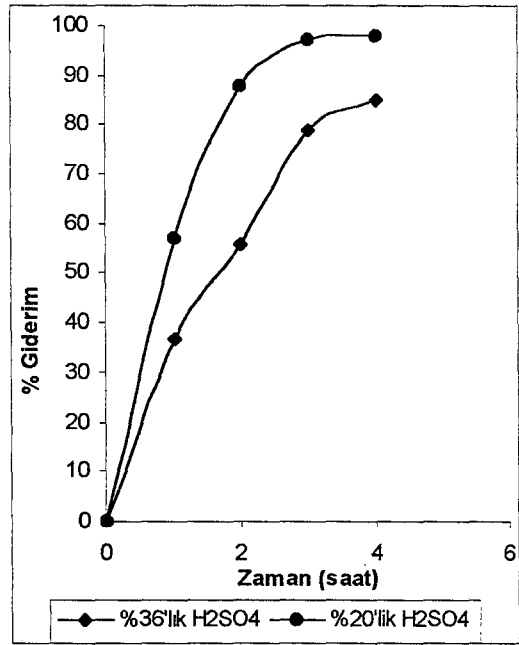
(a)



(b)

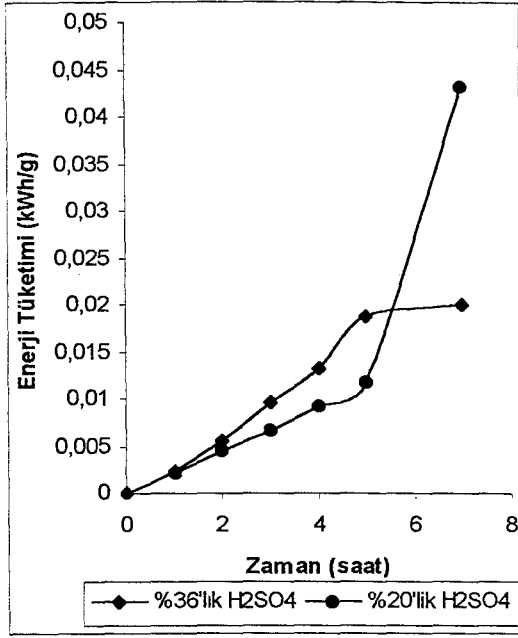


(c)

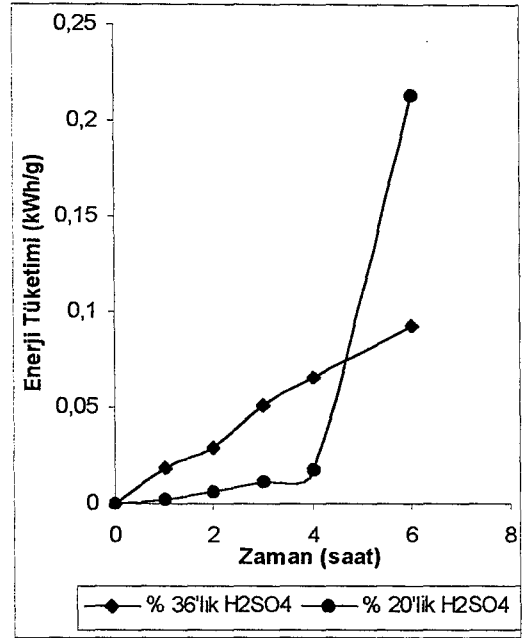


(d)

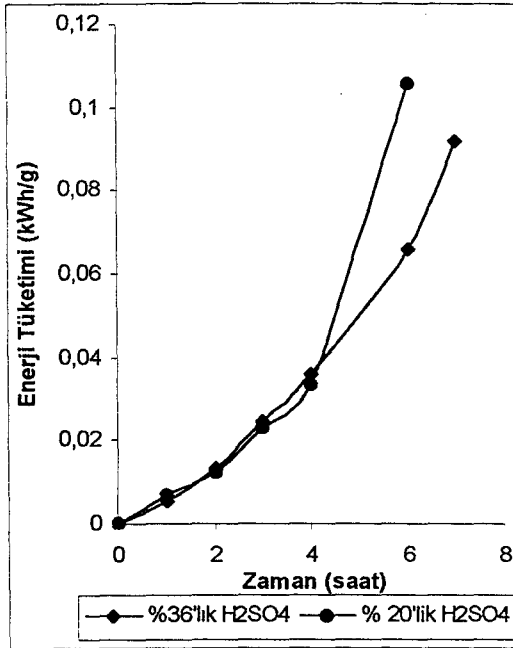
Şekil 6.28. 3500 mg/L Sb içeren ve karbon kumaş elektrot ile yapılan deneylerde; (a) 1 mA/cm², (b) 2 mA/cm², (c) 3 mA/cm², (d) 5 mA/cm² akım yoğunluğunda % 36'lık ve % 20'lik H₂SO₄'le % giderim



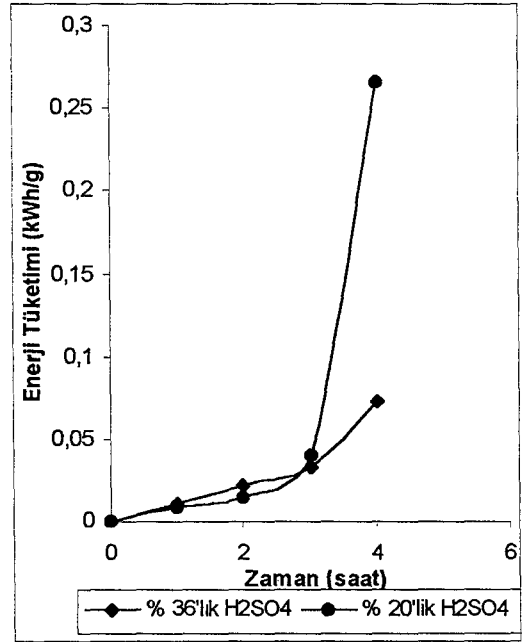
(a)



(b)

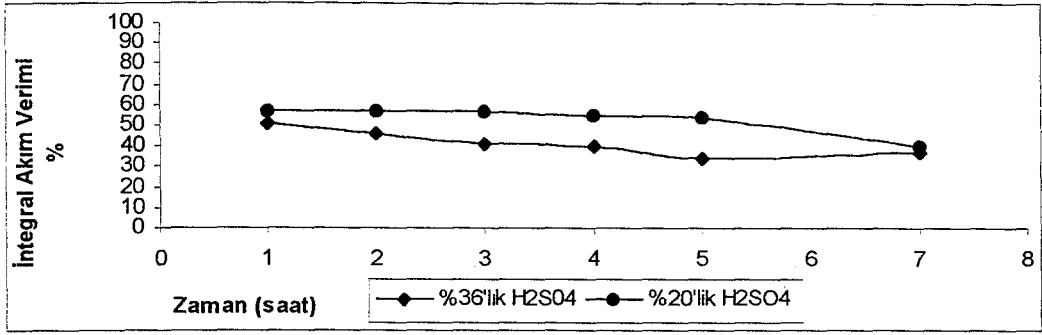


(c)

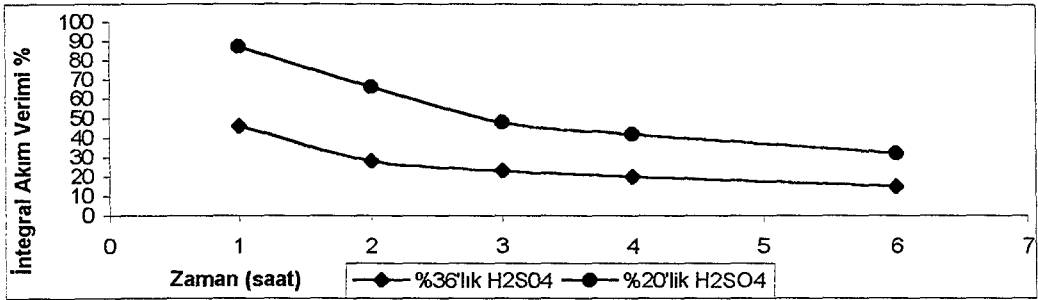


(d)

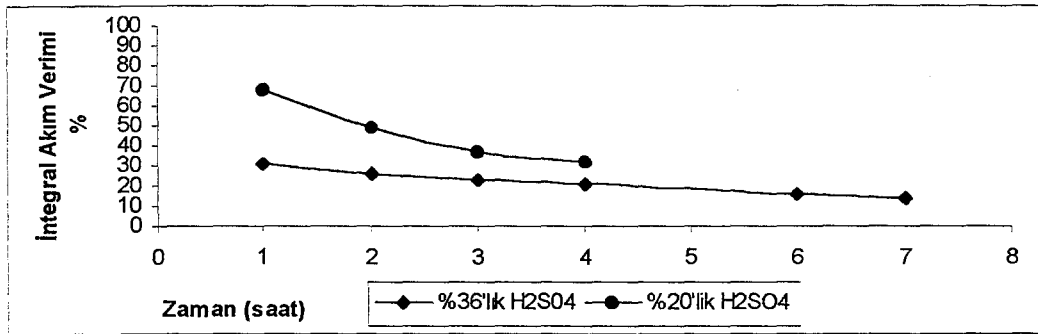
Şekil 6.29. 3500 mg/L Sb içeren ve karbon kumaş elektrot ile yapılan deneylerde; (a) 1 mA/cm², (b) 2 mA/cm², (c) 3 mA/cm², (d) 5 mA/cm² akım yoğunluğunda % 36'lık ve % 20'lik H₂SO₄'le enerji tüketimi



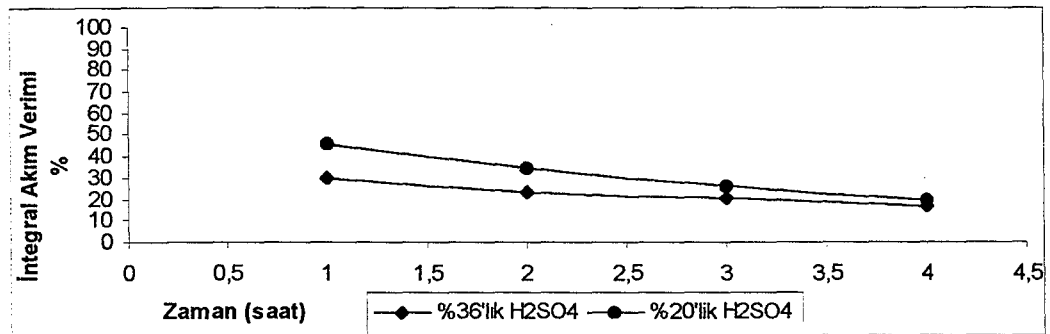
(a)



(b)

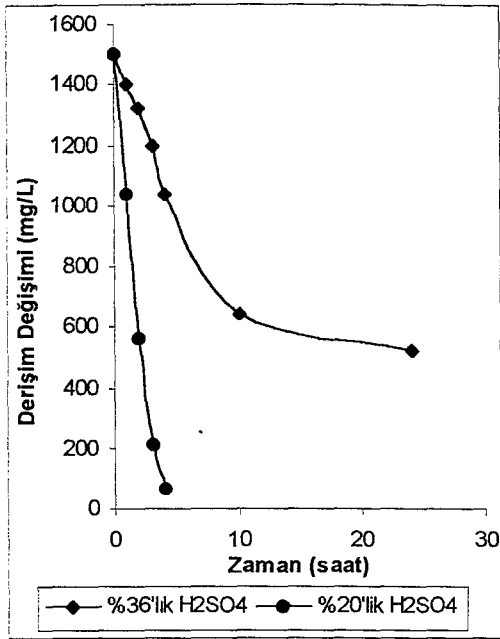


(c)

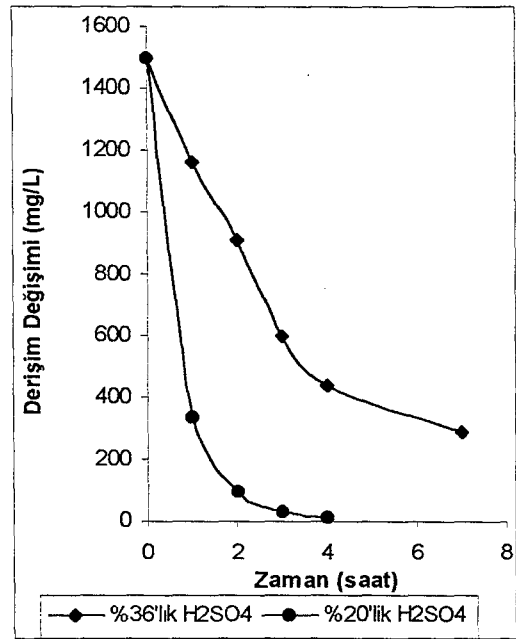


(d)

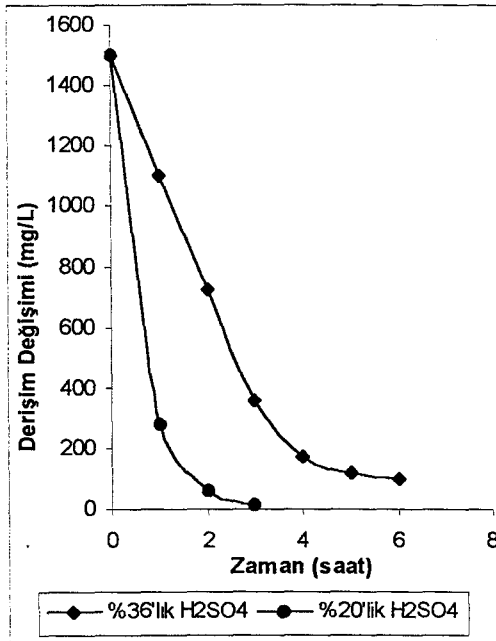
Şekil 6.30. 3500 mg/L Sb içeren ve karbon kumaş elektrot ile yapılan deneylerde; (a) 1 mA/cm², (b) 2 mA/cm², (c) 3 mA/cm², (d) 5 mA/cm² akım yoğunluğunda % 36'lık ve % 20'lik H₂SO₄'le integral akım verimi



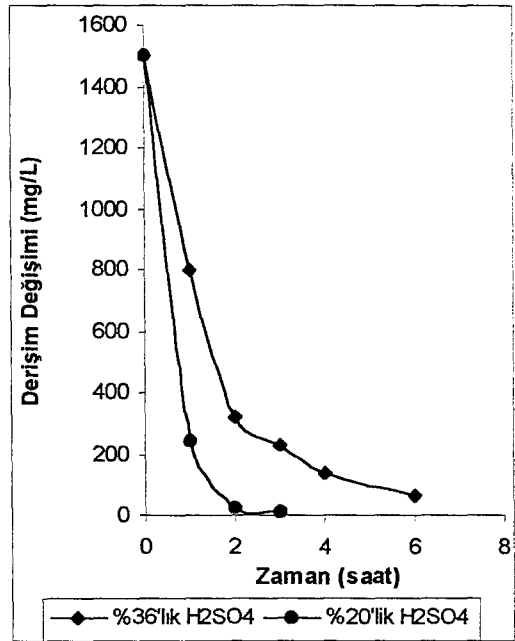
(a)



(b)

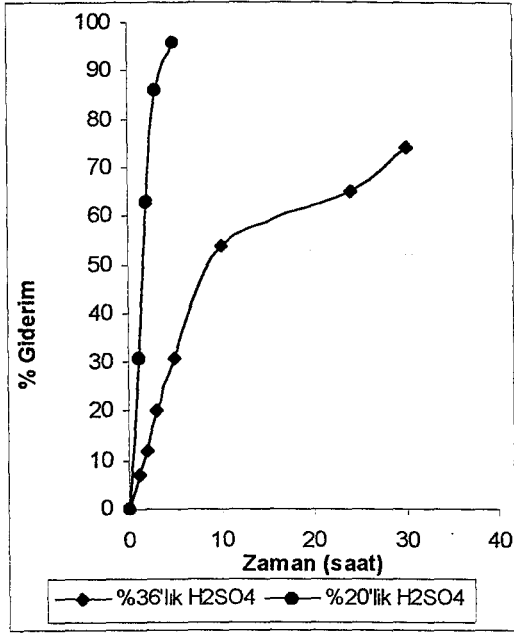


(c)

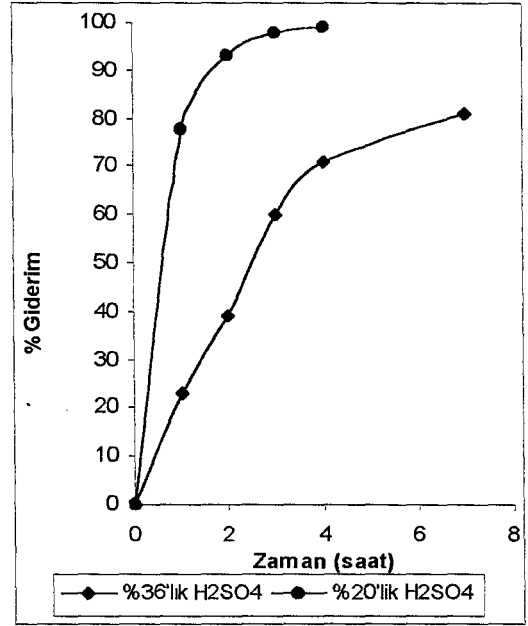


(d)

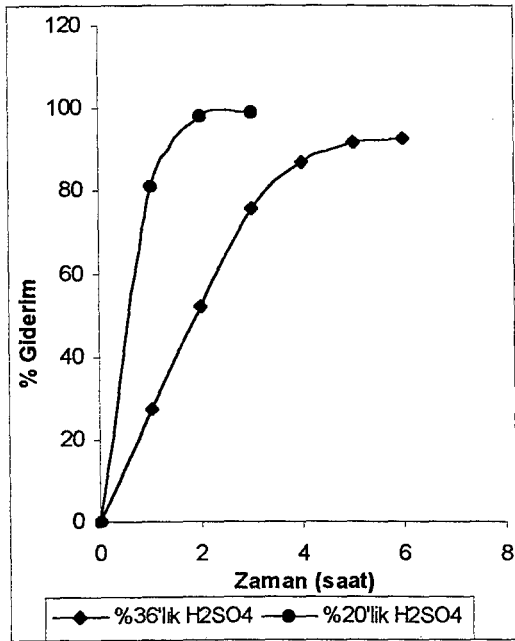
Şekil 6.31. 1500 mg/L Sb içeren ve karbon kumaş elektrot ile yapılan deneylerde; (a) 1 mA/cm², (b) 2 mA/cm², (c) 3 mA/cm², (d) 5 mA/cm² akım yoğunluğunda % 36'lık ve % 20'lık H₂SO₄'le derişim değişimi



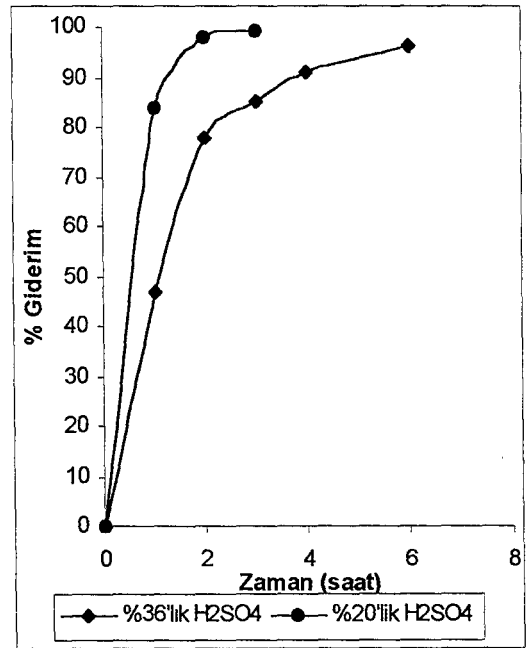
(a)



(b)

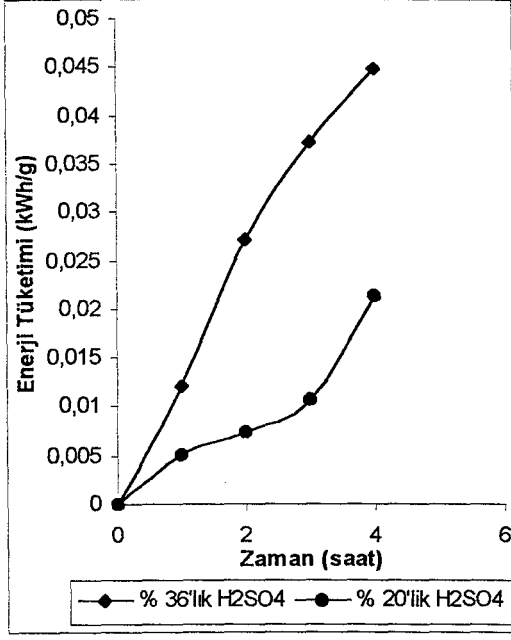


(c)

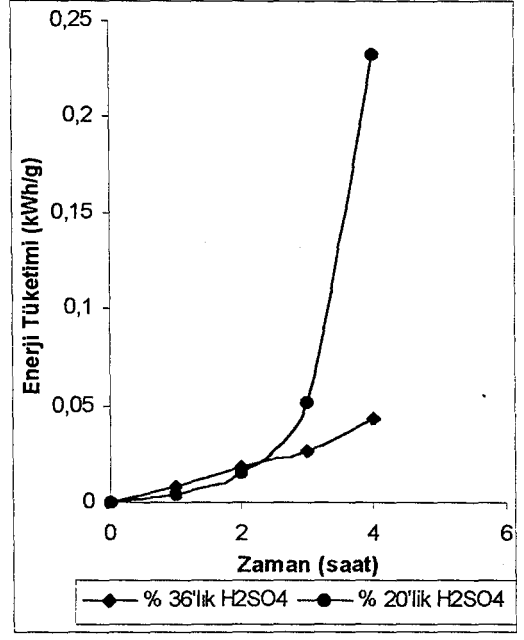


(d)

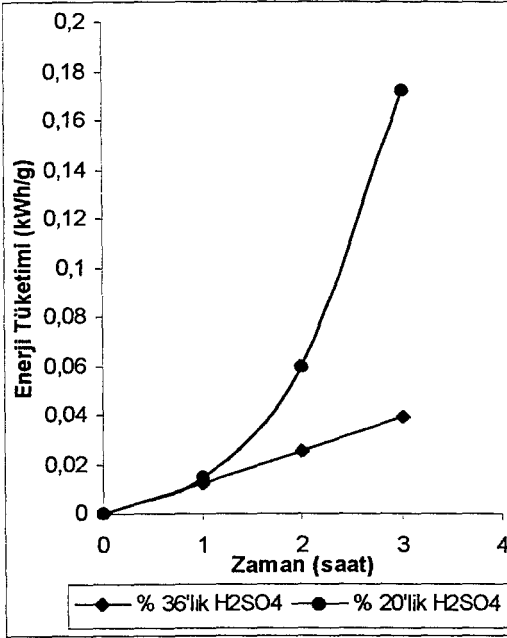
Şekil 6.32. 1500 mg/L Sb içeren ve karbon kumaş elektrot ile yapılan deneylerde; (a) 1 mA/cm², (b) 2 mA/cm², (c) 3 mA/cm², (d) 5 mA/cm² akım yoğunluğunda % 36'lık ve % 20'lik H₂SO₄'le % giderim



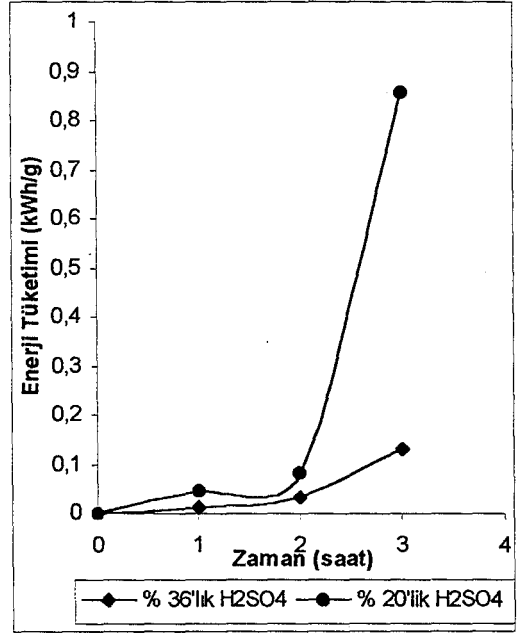
(a)



(b)

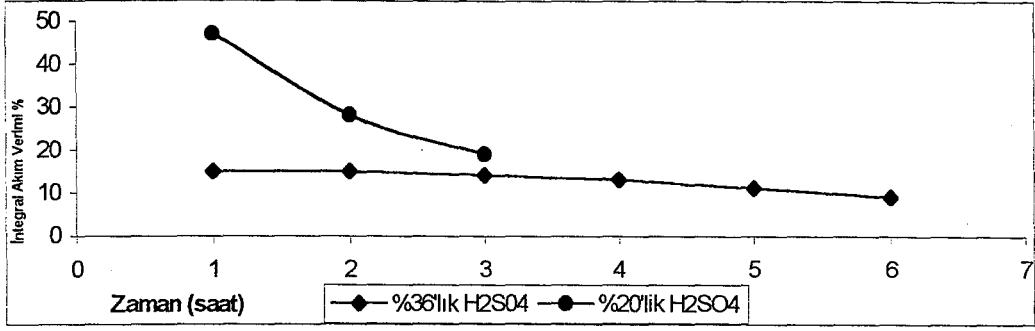


(c)

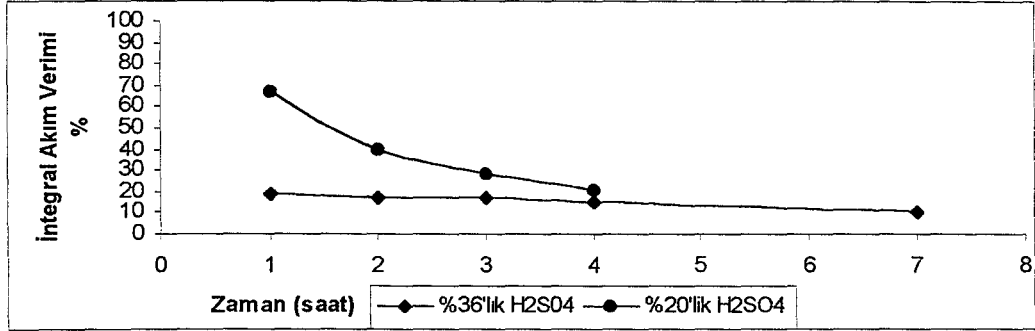


(d)

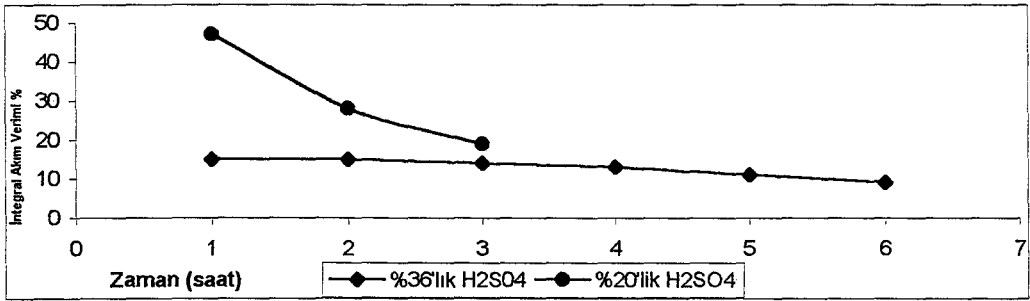
Şekil 6.33. 1500 mg/L Sb içeren ve karbon kumaş elektrot ile yapılan deneylerde; (a) 1 mA/cm², (b) 2 mA/cm², (c) 3 mA/cm², (d) 5 mA/cm² akım yoğunluğunda % 36'lık ve % 20'lik H₂SO₄'le enerji tüketimi



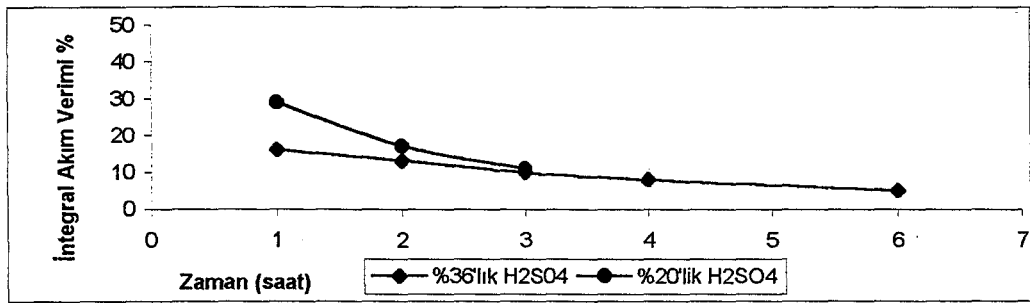
(a)



(b)

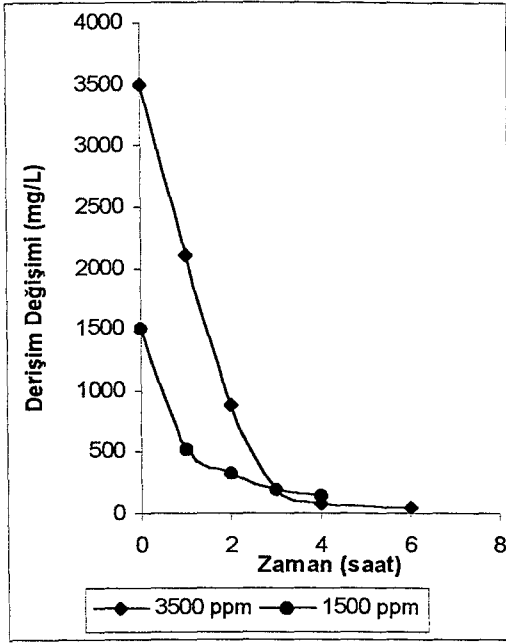


(c)

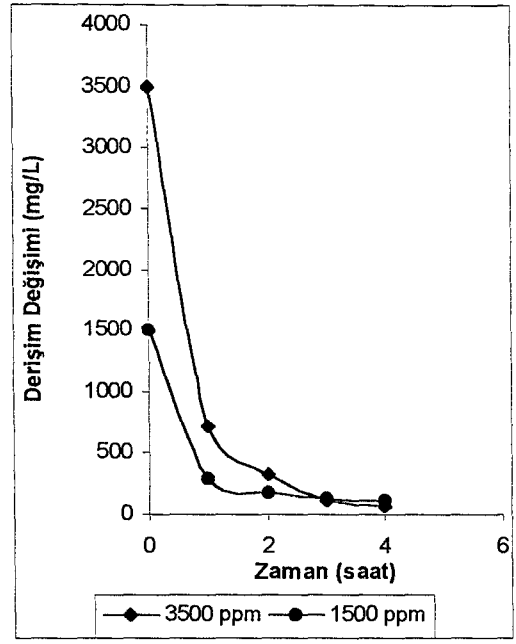


(d)

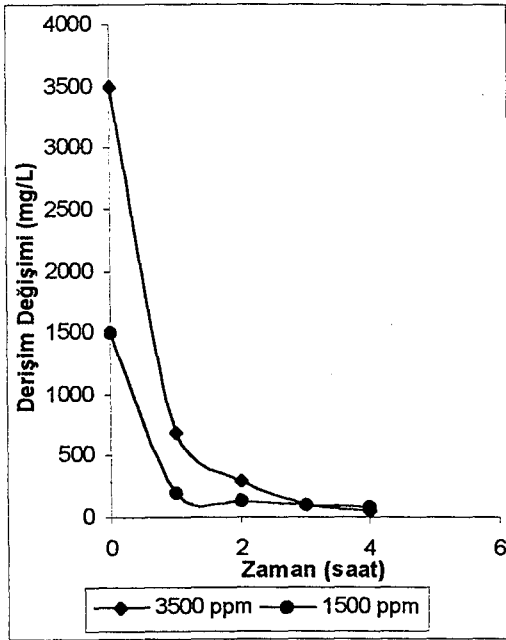
Şekil 6.34. 1500 mg/L Sb içeren ve karbon kumaş elektrot ile yapılan deneylerde; (a) 1 mA/cm², (b) 2 mA/cm², (c) 3 mA/cm², (d) 5 mA/cm² akım yoğunluğunda % 36'lık ve % 20'lik H₂SO₄'le integral akım verimi



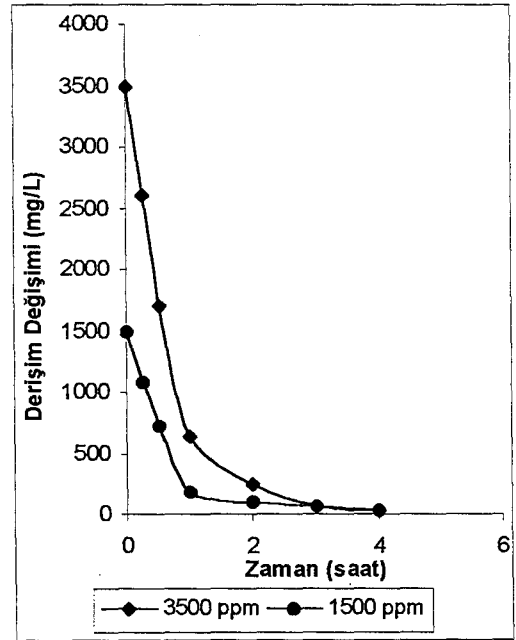
(a)



(b)

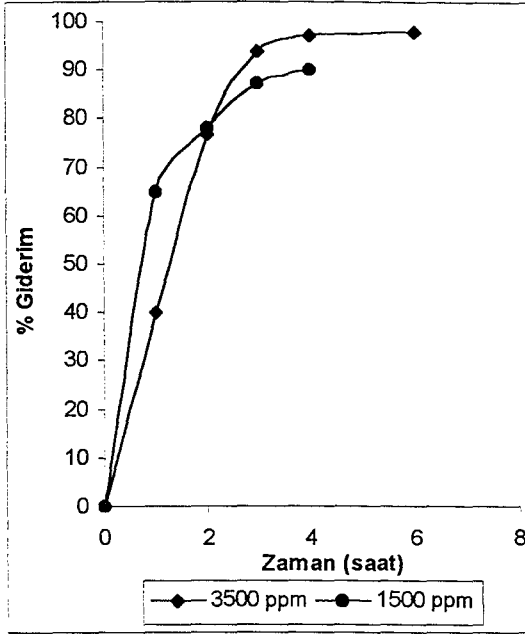


(c)

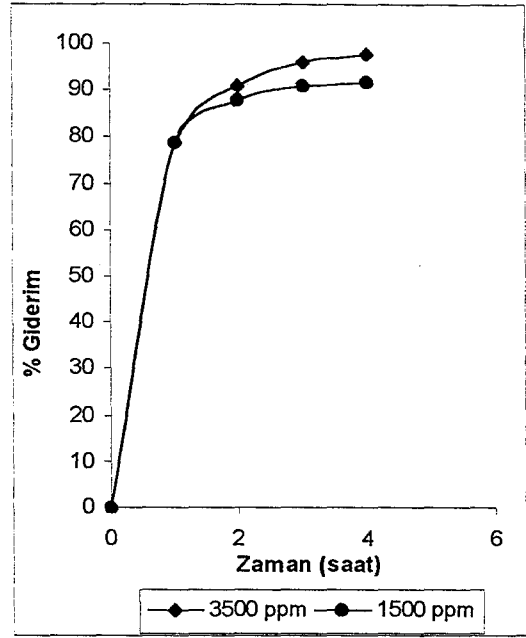


(d)

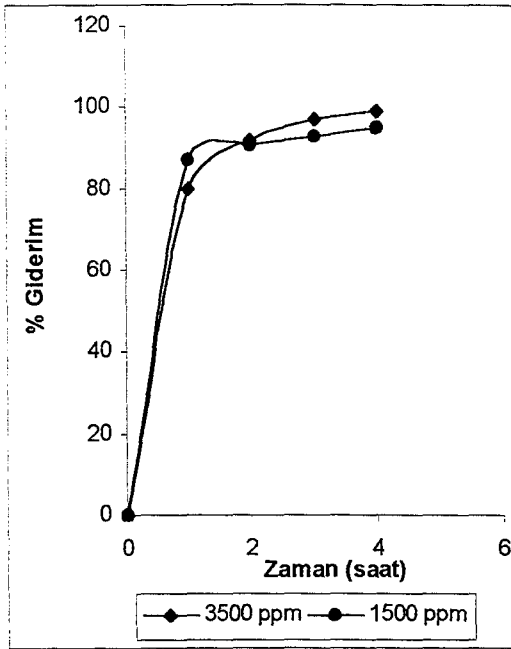
Şekil 6.35. % 36'lık H_2SO_4 ve bakır elektrot ile yapılan deneylerde; (a) 1 mA/cm^2 , (b) 2 mA/cm^2 , (c) 3 mA/cm^2 , (d) 5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 3500 ppm ve 1500 ppm Sb'le derişim değişimi



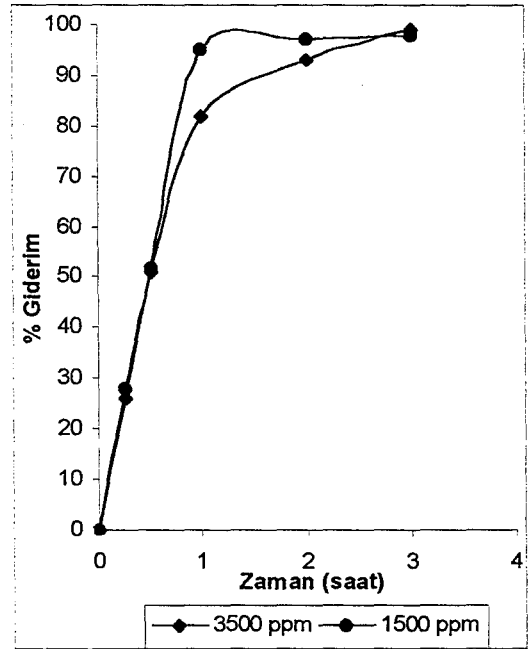
(a)



(b)

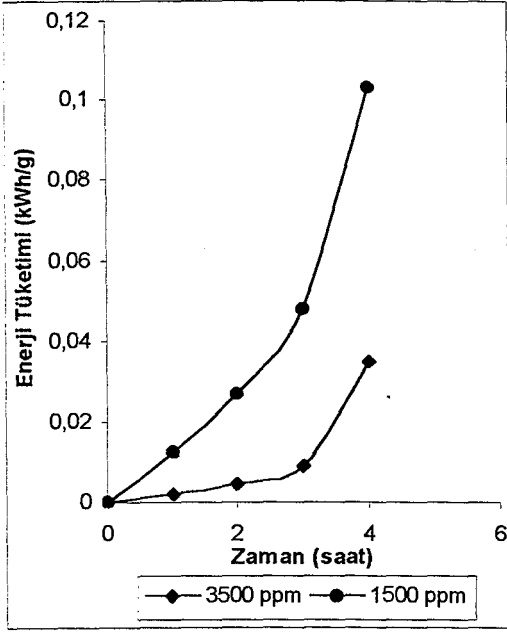


(c)

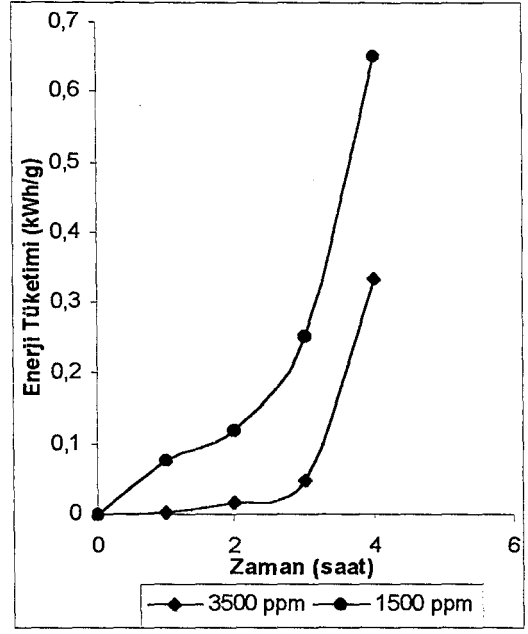


(d)

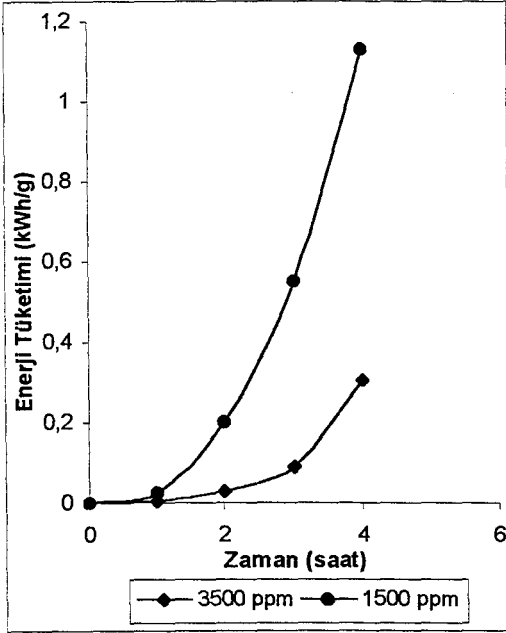
Şekil 6.36. % 36'lık H_2SO_4 ve bakır elektrot ile yapılan deneylerde; (a) 1 mA/cm^2 , (b) 2 mA/cm^2 , (c) 3 mA/cm^2 , (d) 5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 3500 ppm ve 1500 ppm Sb'le % giderim



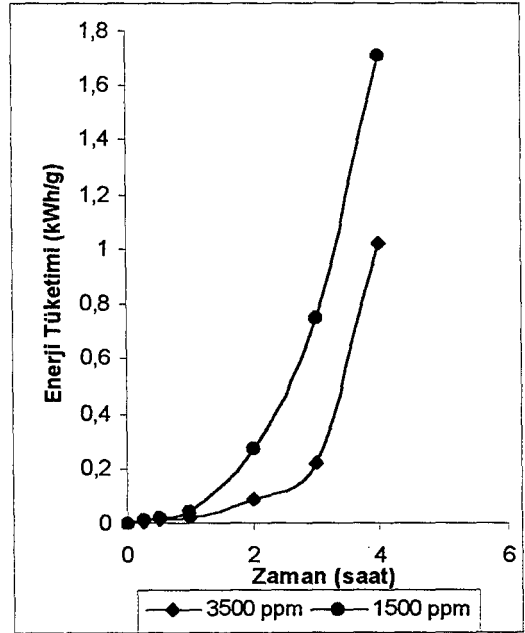
(a)



(b)

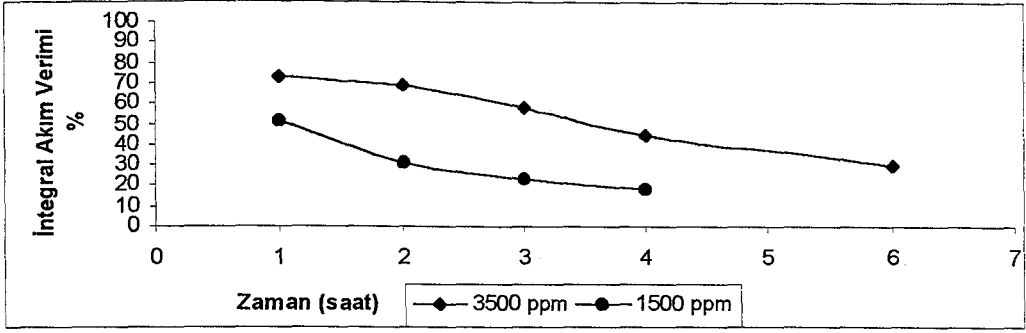


(c)

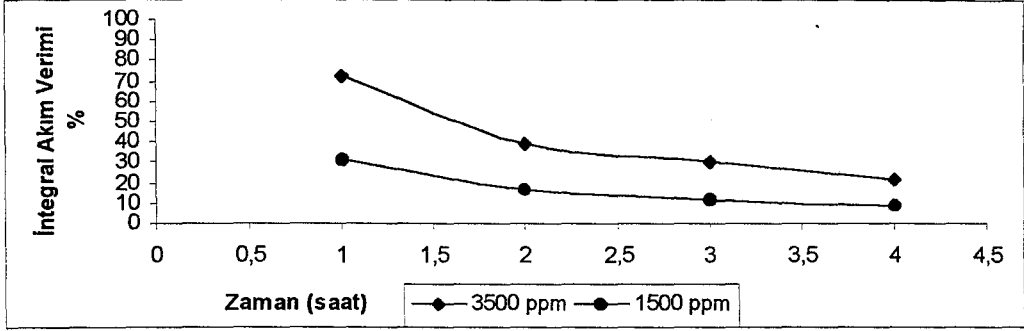


(d)

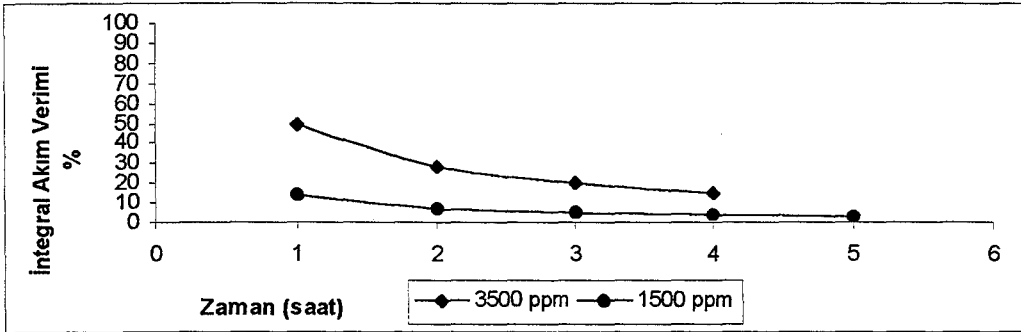
Şekil 6.37. % 36'lık H_2SO_4 ve bakır elektrot ile yapılan deneylerde; (a) 1 mA/cm^2 , (b) 2 mA/cm^2 , (c) 3 mA/cm^2 , (d) 5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 3500 ppm ve 1500 ppm Sb'le enerji tüketimi



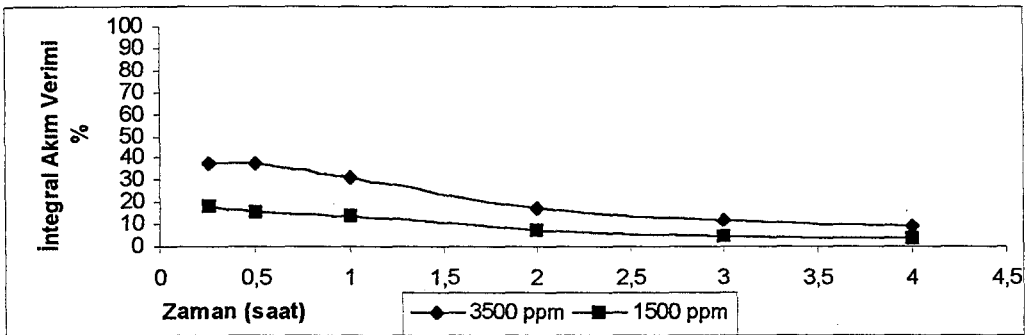
(a)



(b)

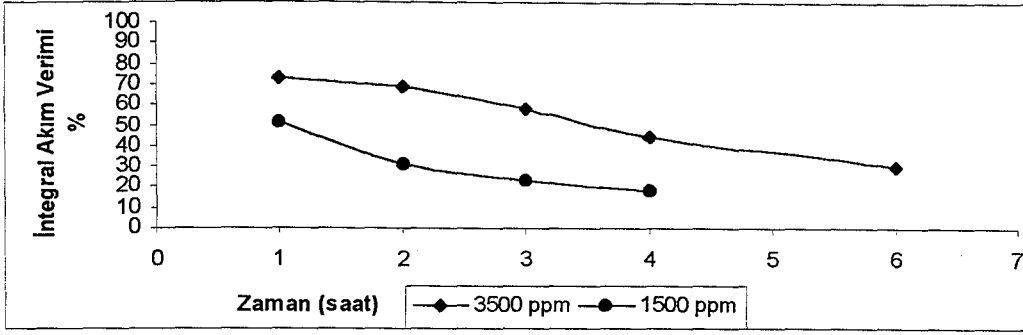


(c)

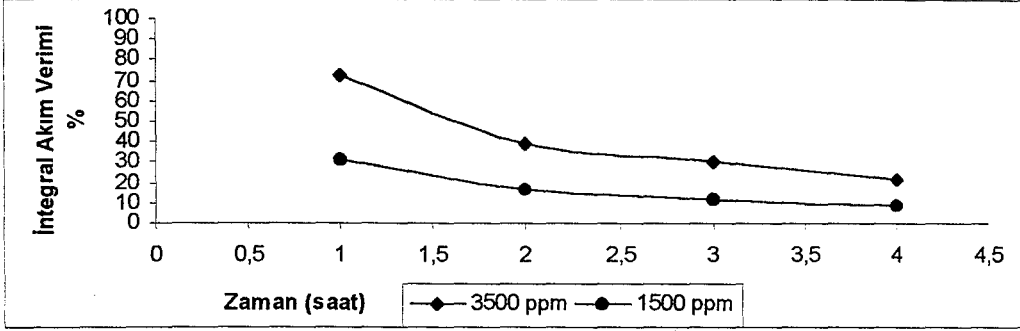


(d)

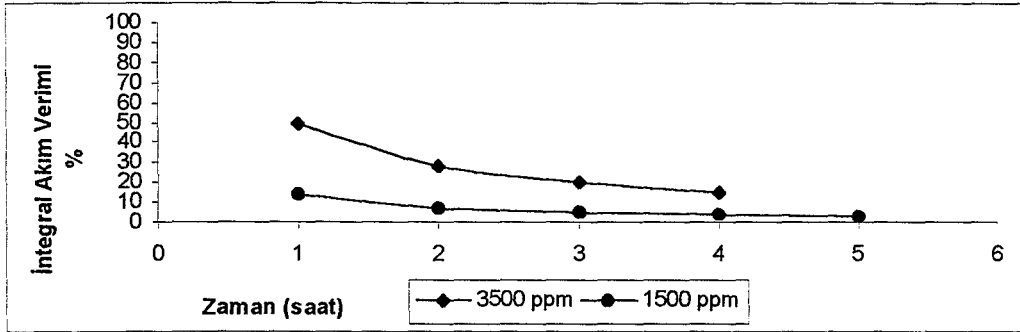
Şekil 6.38. % 36'lık H_2SO_4 ve bakır elektrot ile yapılan deneylerde; (a) 1 mA/cm^2 , (b) 2 mA/cm^2 , (c) 3 mA/cm^2 , (d) 5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 3500 ppm ve 1500 ppm Sb'le integral akım verimi



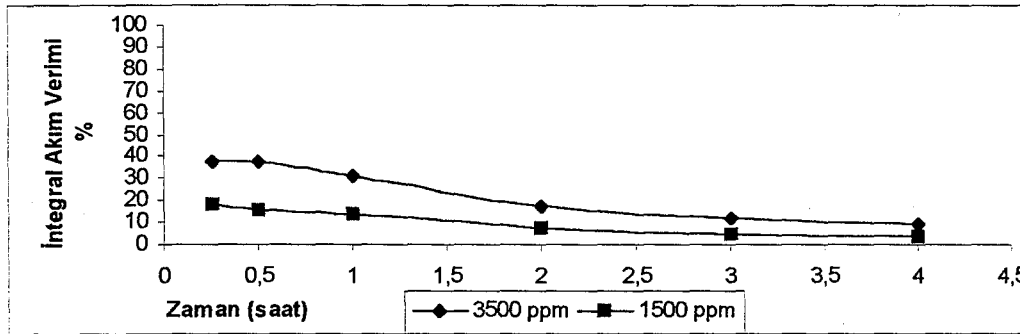
(a)



(b)

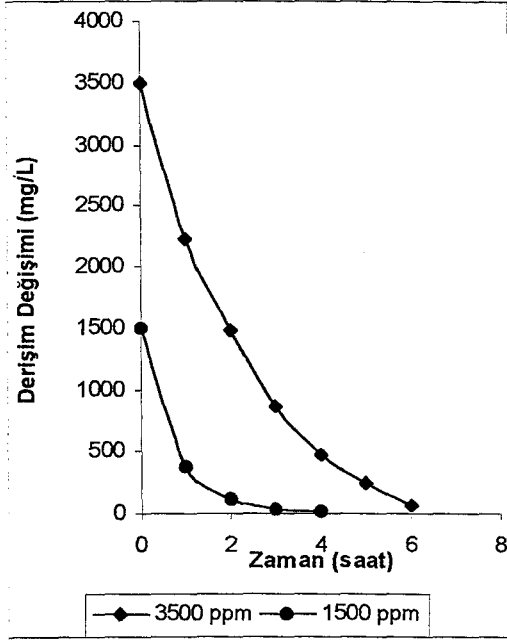


(c)

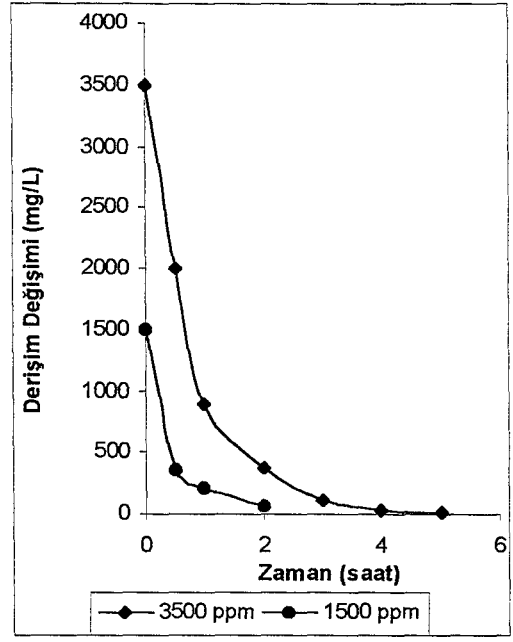


(d)

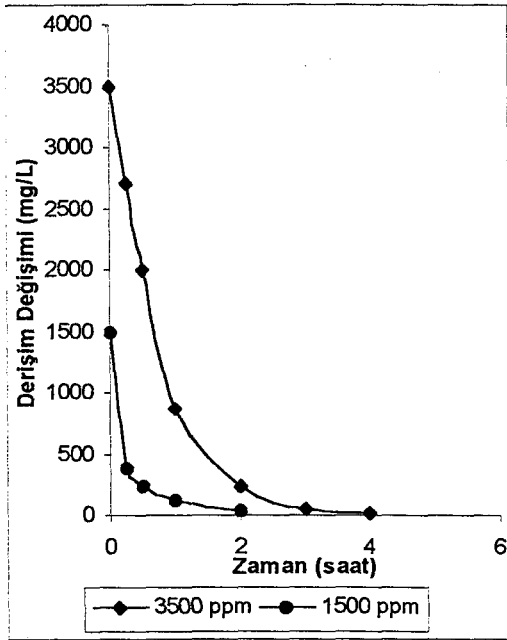
Şekil 6.38. % 36'lık H_2SO_4 ve bakır elektrot ile yapılan deneylerde; (a) 1 mA/cm^2 , (b) 2 mA/cm^2 , (c) 3 mA/cm^2 , (d) 5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 3500 ppm ve 1500 ppm Sb'le integral akım verimi



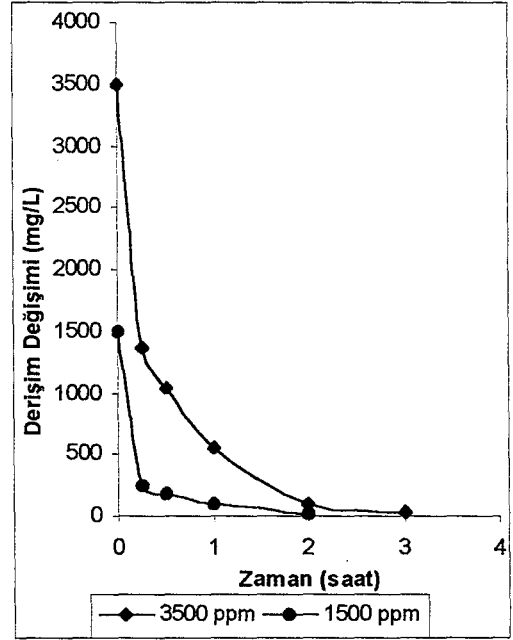
(a)



(b)

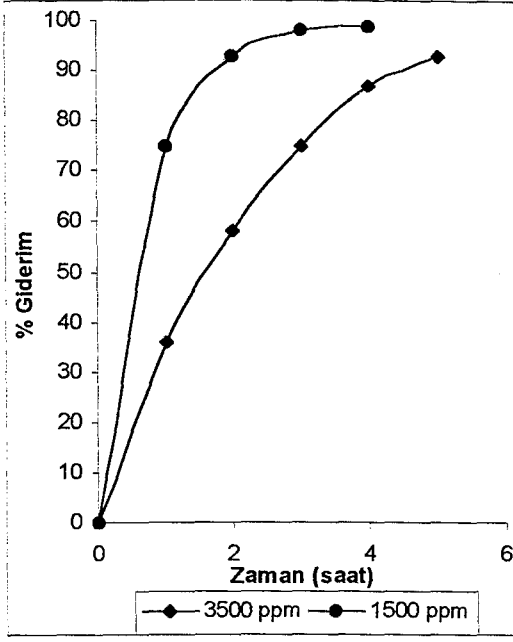


(c)

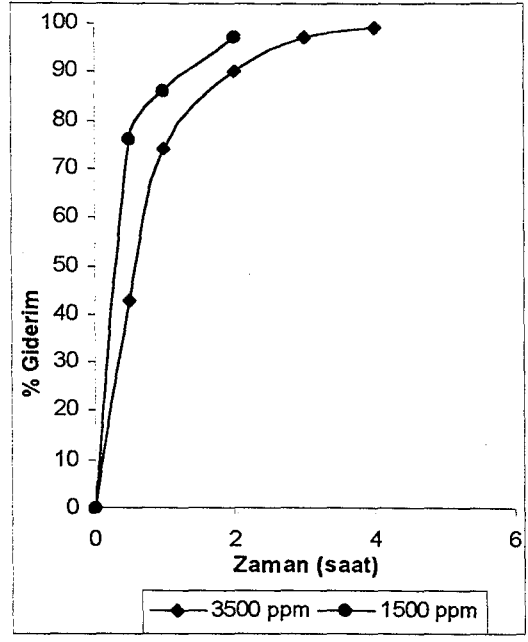


(d)

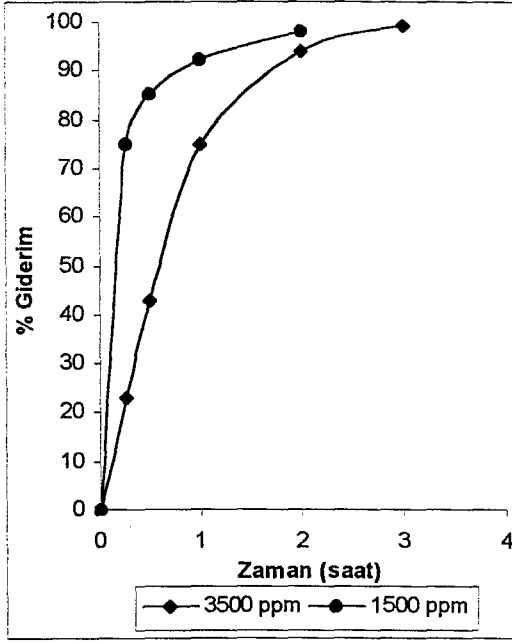
Şekil 6.39. % 20'lik H_2SO_4 ve bakır elektrot ile yapılan deneylerde; (a) 1 mA/cm^2 , (b) 2 mA/cm^2 , (c) 3 mA/cm^2 , (d) 5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 3500 ppm ve 1500 ppm Sb'le derişim değişimi



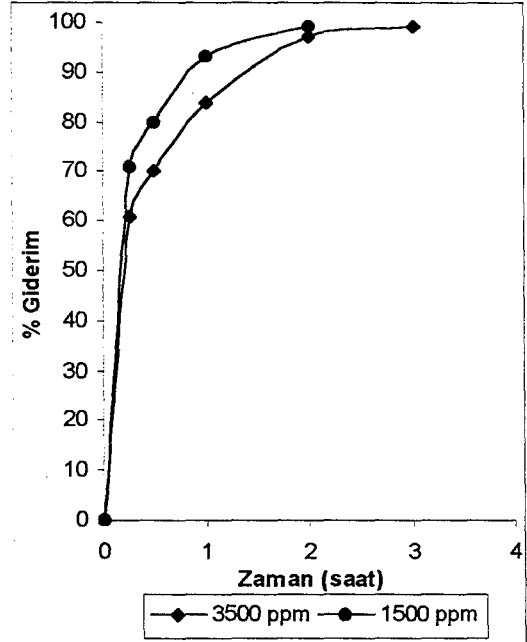
(a)



(b)

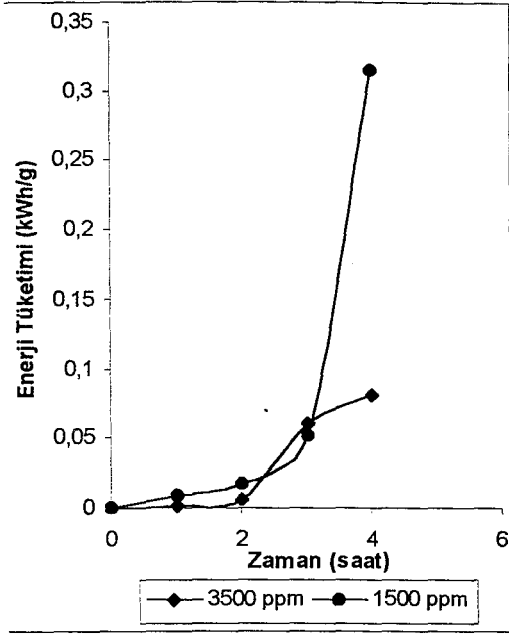


(c)

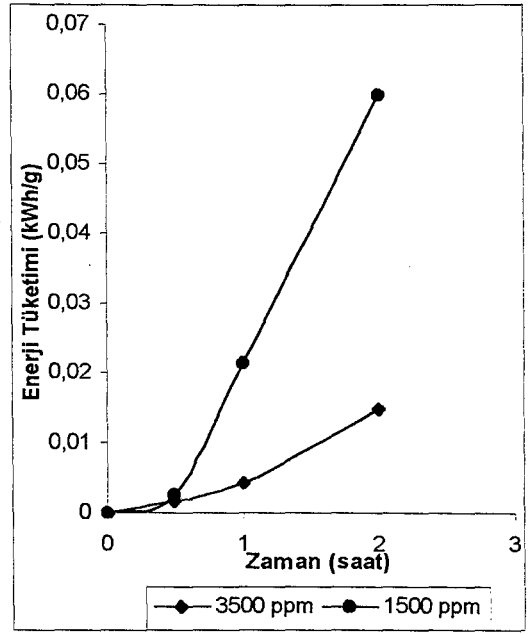


(d)

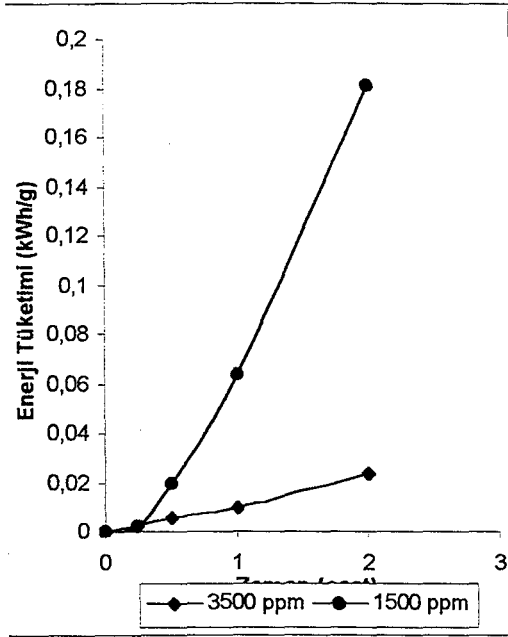
Şekil 6.40. % 20'lik H_2SO_4 ve bakır elektrot ile yapılan deneylerde; (a) 1 mA/cm^2 , (b) 2 mA/cm^2 , (c) 3 mA/cm^2 , (d) 5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 3500 ppm ve 1500 ppm Sb'le % giderim



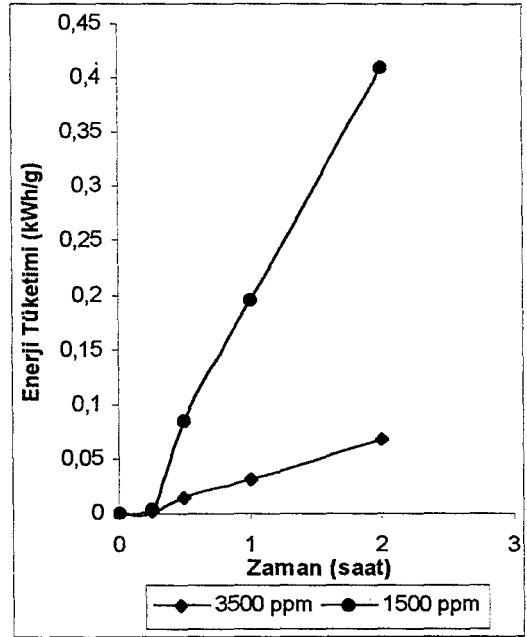
(a)



(b)

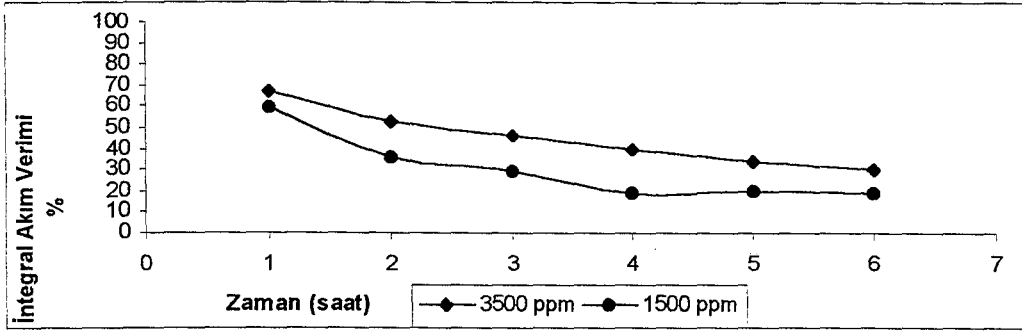


(c)

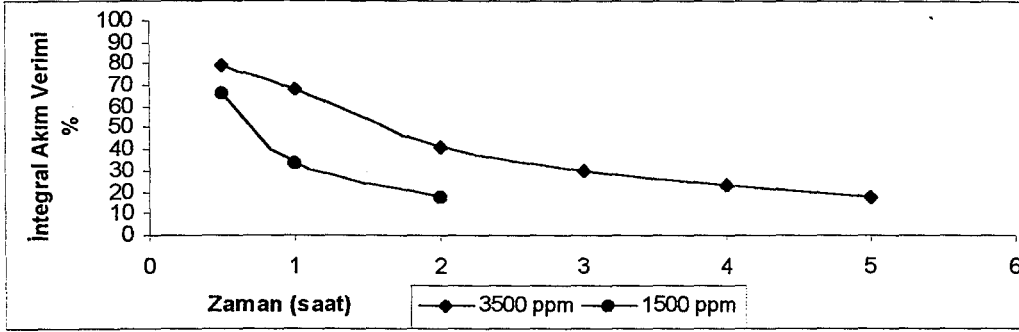


(d)

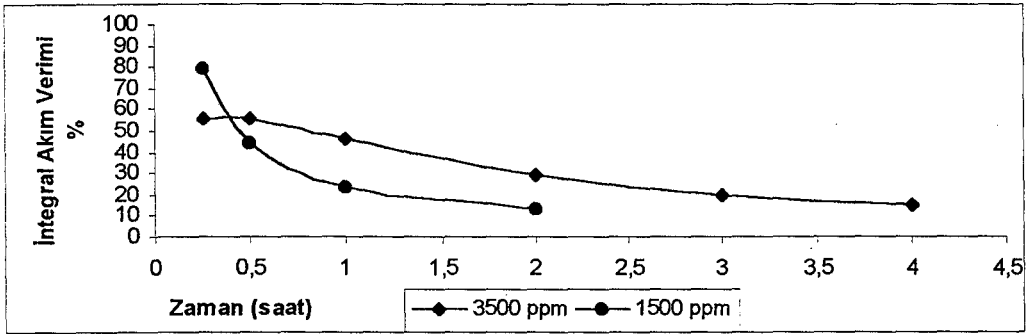
Şekil 6.41. % 20'lik H_2SO_4 ve bakır elektrot ile yapılan deneylerde; (a) 1 mA/cm^2 , (b) 2 mA/cm^2 , (c) 3 mA/cm^2 , (d) 5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 3500 ppm ve 1500 ppm Sb'le enerji tüketimi



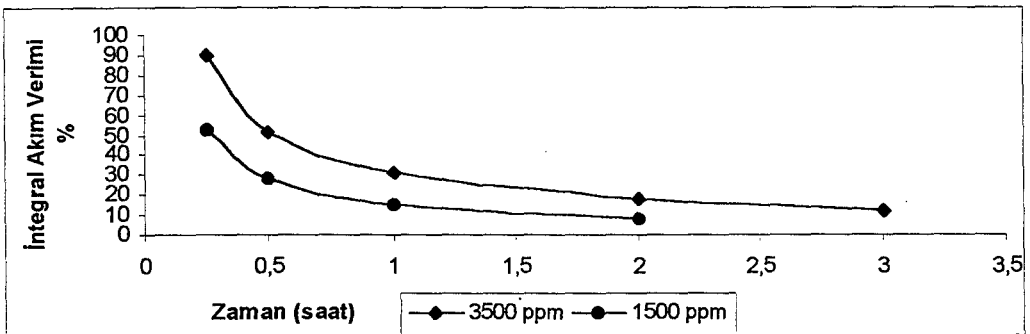
(a)



(b)

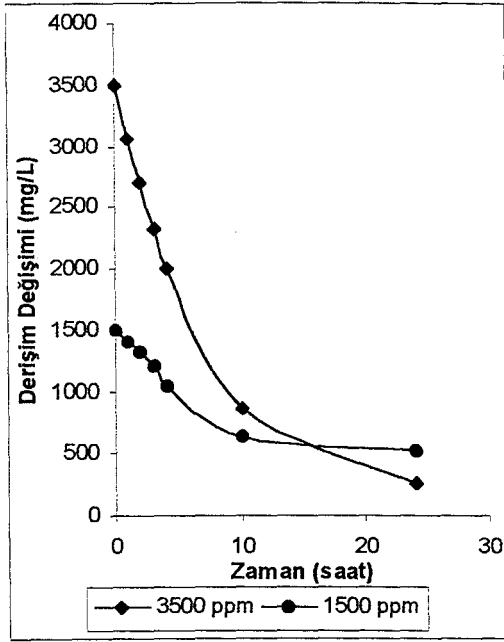


(c)

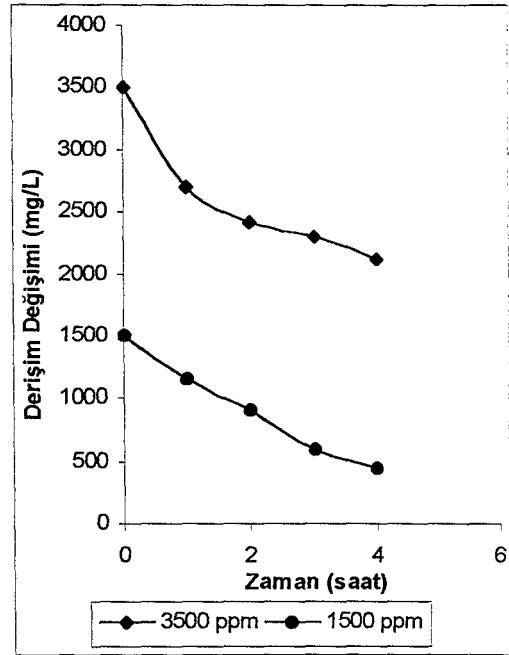


(d)

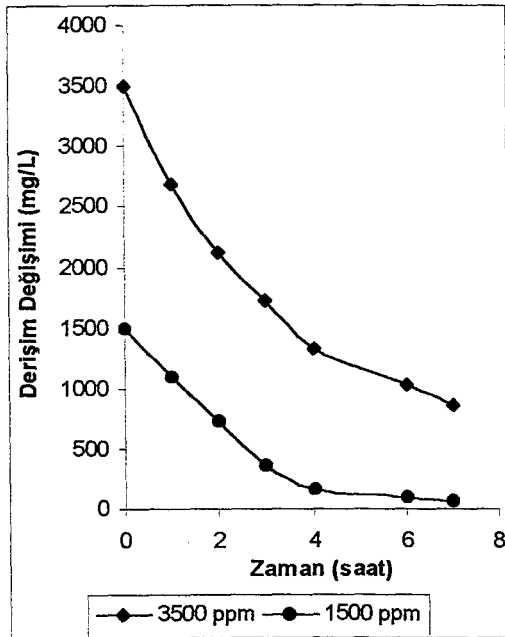
Şekil 6.42. % 20'lik H_2SO_4 ve bakır elektrot ile yapılan deneylerde; (a) 1 mA/cm^2 , (b) 2 mA/cm^2 , (c) 3 mA/cm^2 , (d) 5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 3500 ppm ve 1500 ppm Sb'le integral akım verimi



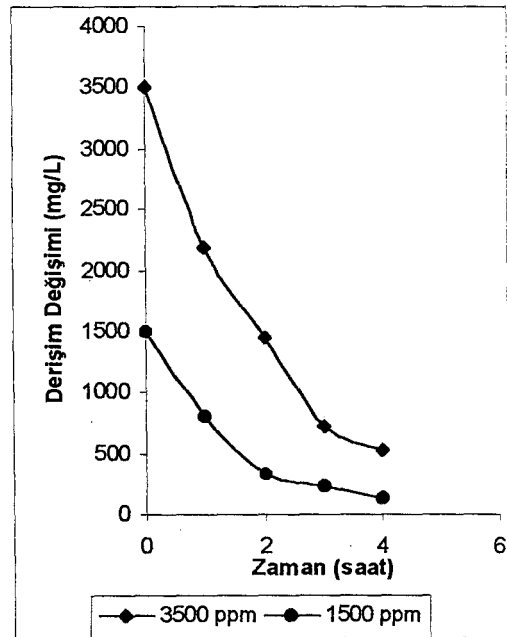
(a)



(b)

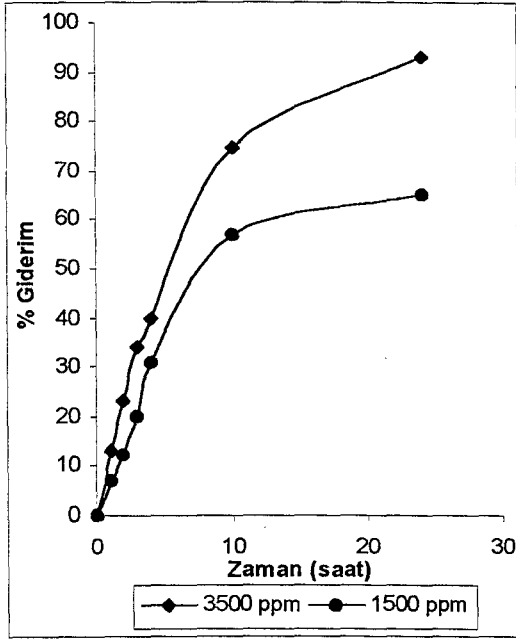


(c)

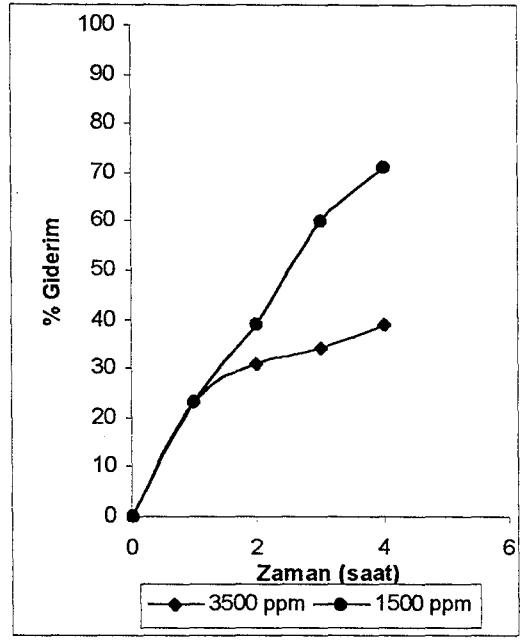


(d)

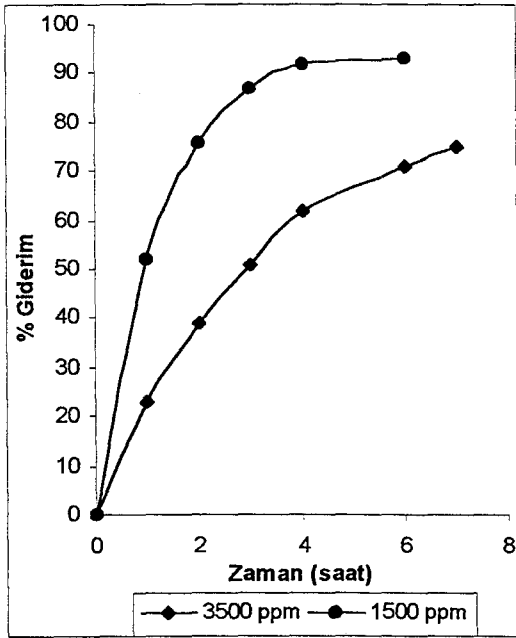
Şekil 6.43. % 36'lık H_2SO_4 ve karbon kumaş elektrot ile yapılan deneylerde; (a) 1 mA/cm^2 , (b) 2 mA/cm^2 , (c) 3 mA/cm^2 , (d) 5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 3500 ppm ve 1500 ppm Sb'le derişim değişimi



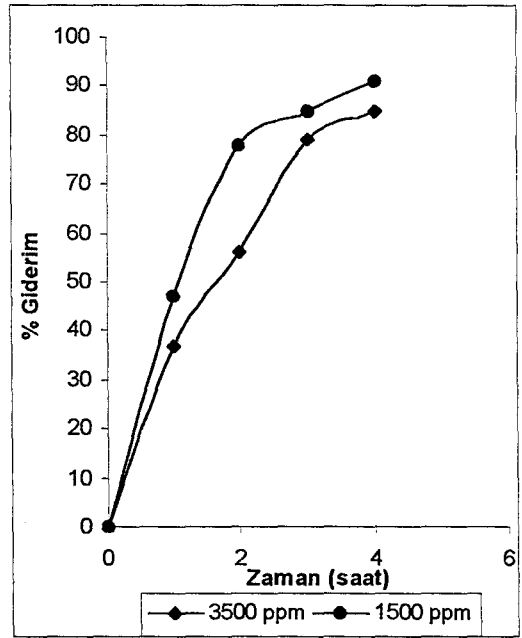
(a)



(b)

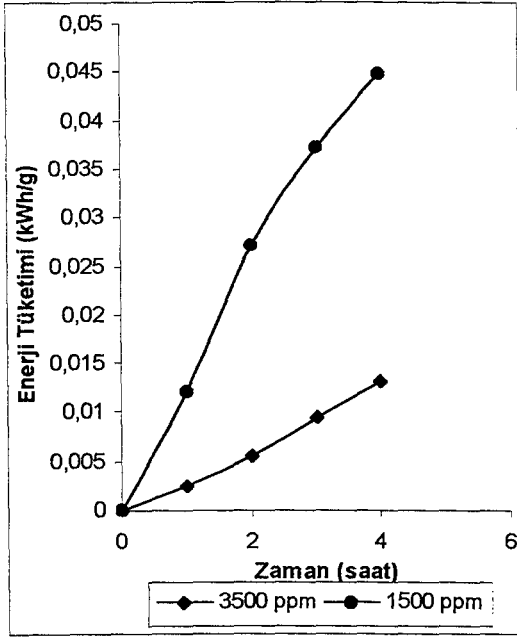


(c)

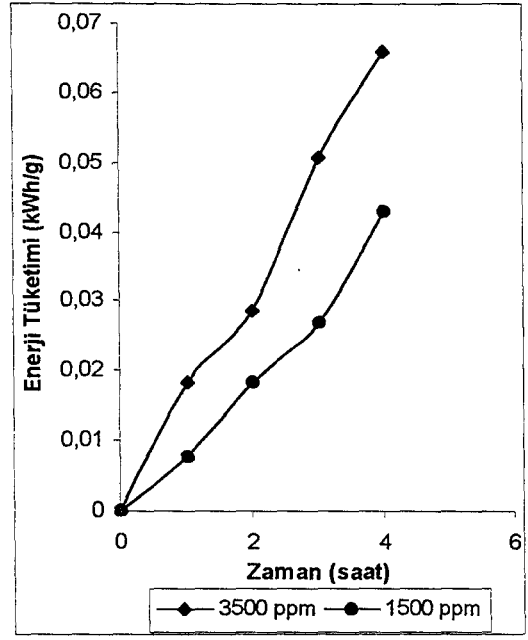


(d)

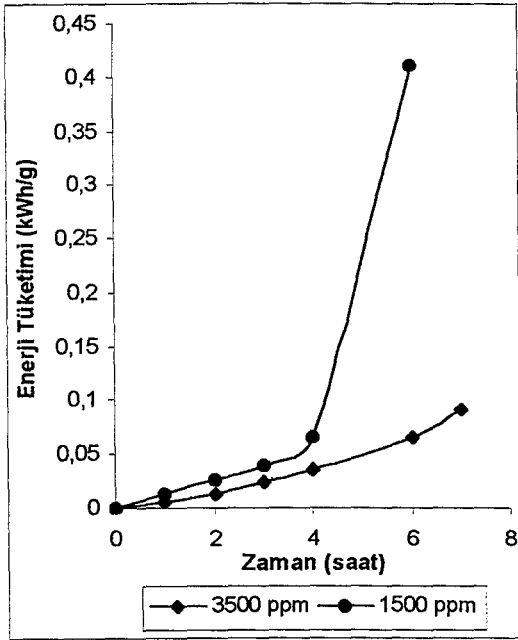
Şekil 6.44. % 36'lık H_2SO_4 ve karbon kumaş elektrot ile yapılan deneylerde; (a) 1 mA/cm^2 , (b) 2 mA/cm^2 , (c) 3 mA/cm^2 , (d) 5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 3500 ppm ve 1500 ppm Sb'le % giderim



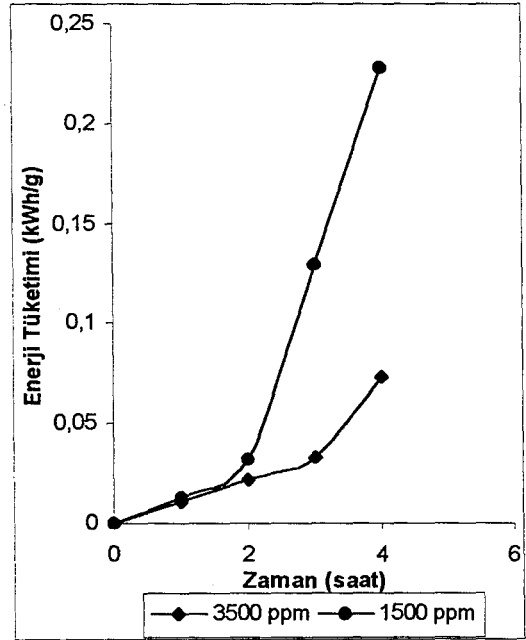
(a)



(b)

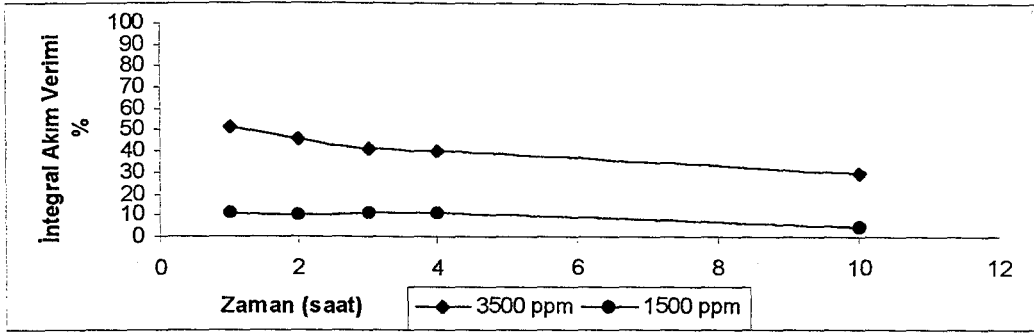


(c)

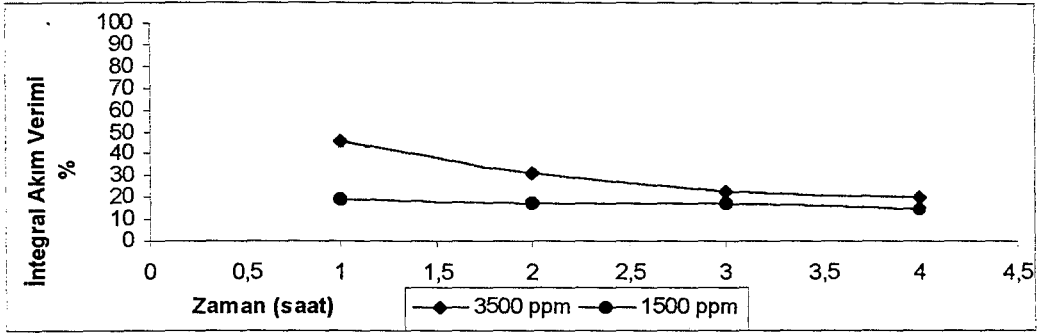


(d)

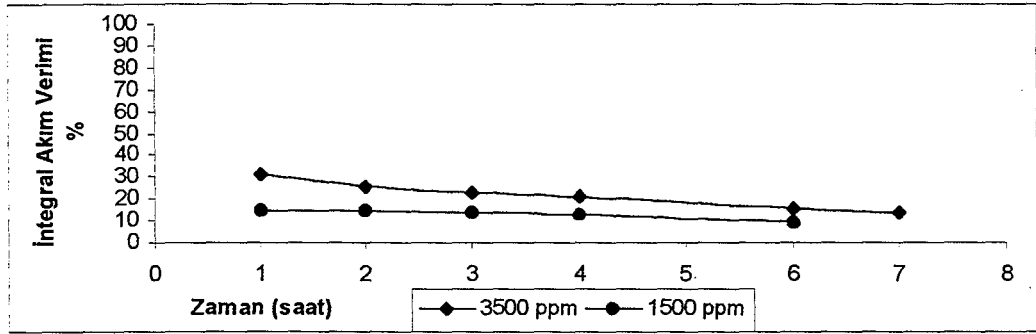
Şekil 6.45. % 36'lık H_2SO_4 ve karbon kumaş elektrot ile yapılan deneylerde; (a) 1 mA/cm^2 , (b) 2 mA/cm^2 , (c) 3 mA/cm^2 , (d) 5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 3500 ppm ve 1500 ppm Sb'le enerji tüketimi



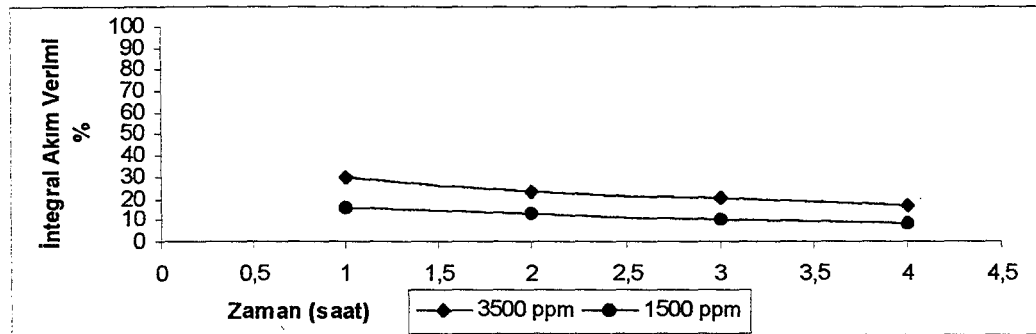
(a)



(b)

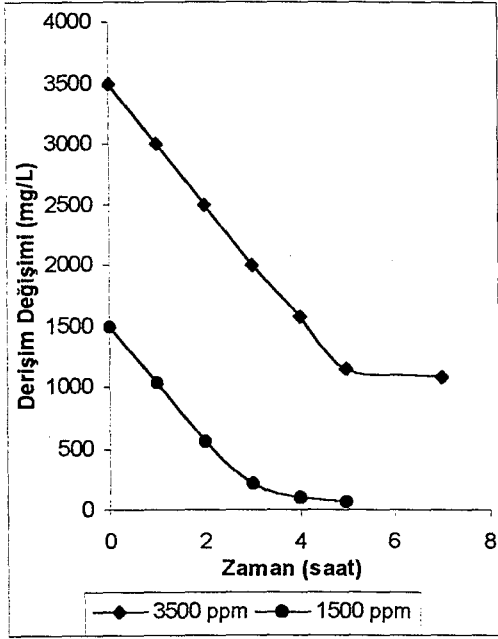


(c)

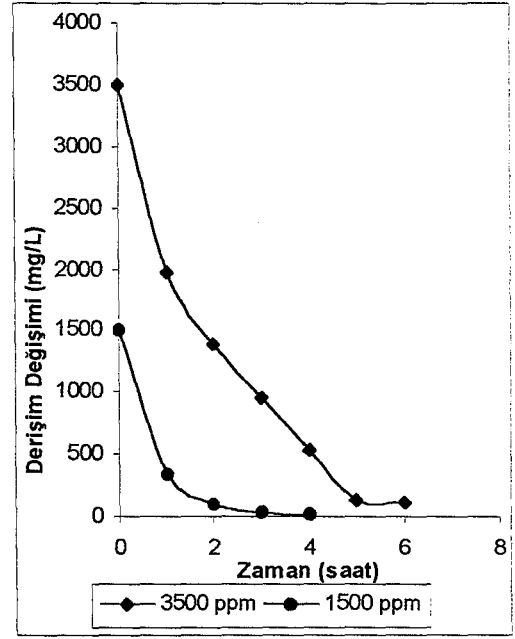


(d)

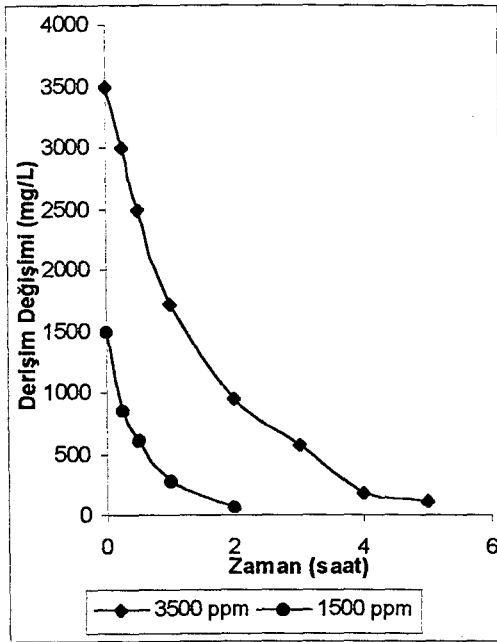
Şekil 6.46. % 36'lık H_2SO_4 ve karbon kumaş elektrot ile yapılan deneylerde; (a) 1 mA/cm^2 , (b) 2 mA/cm^2 , (c) 3 mA/cm^2 , (d) 5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 3500 ppm ve 1500 ppm Sb'le integral akım verimi



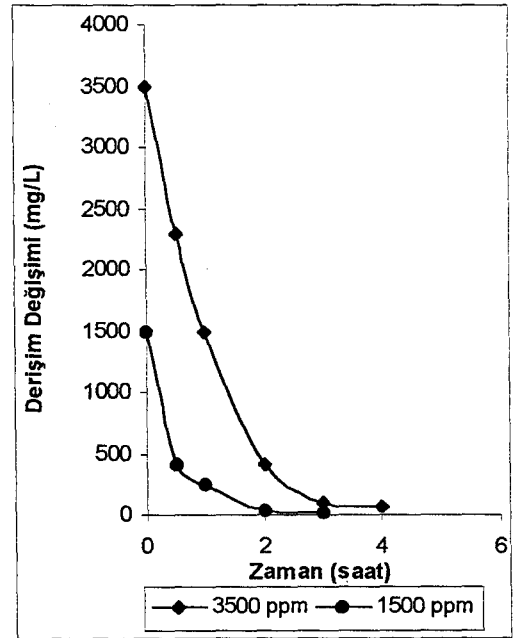
(a)



(b)

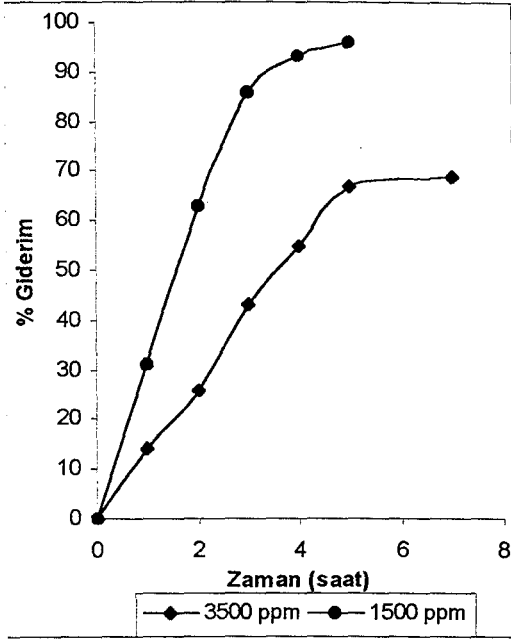


(c)

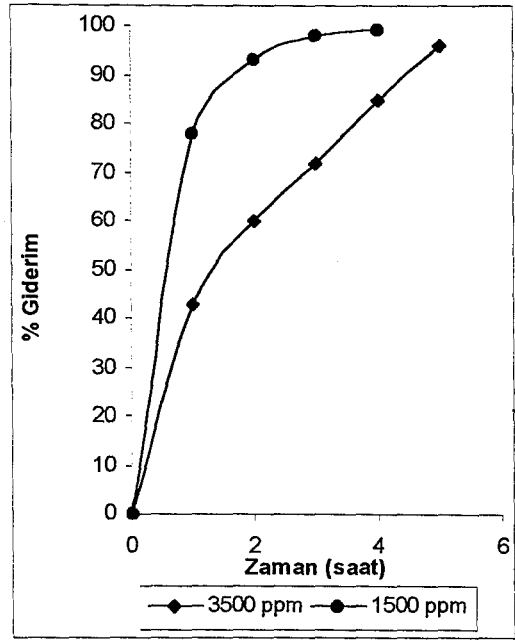


(d)

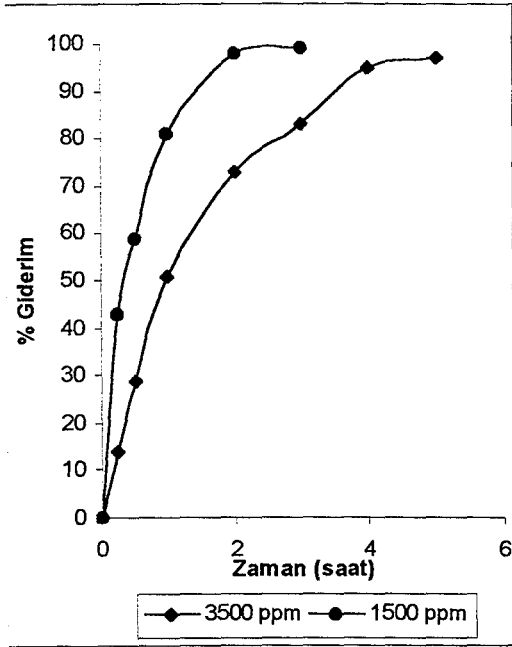
Şekil 6.47. % 20'lik H_2SO_4 ve karbon kumaş elektrot ile yapılan deneylerde; (a) 1 mA/cm^2 , (b) 2 mA/cm^2 , (c) 3 mA/cm^2 , (d) 5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 3500 ppm ve 1500 ppm Sb'le derişim değişimi



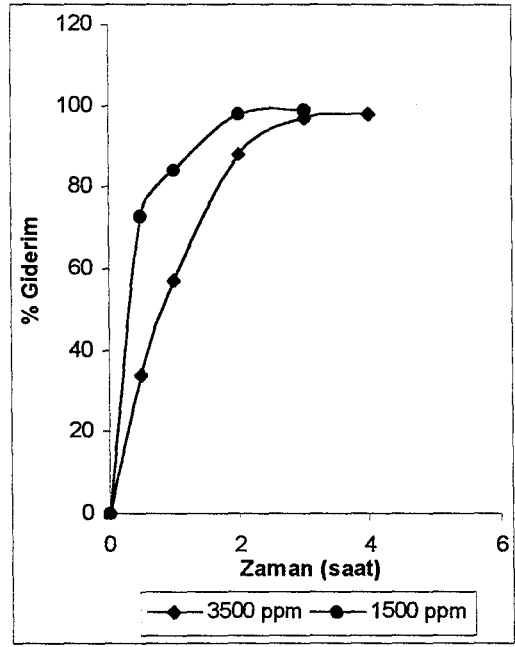
(a)



(b)

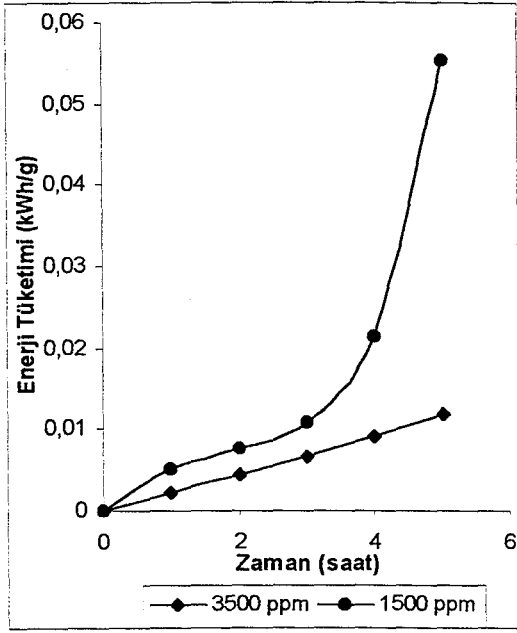


(c)

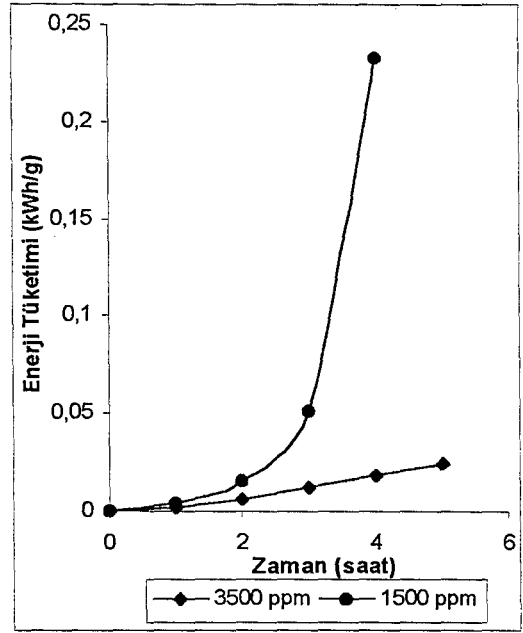


(d)

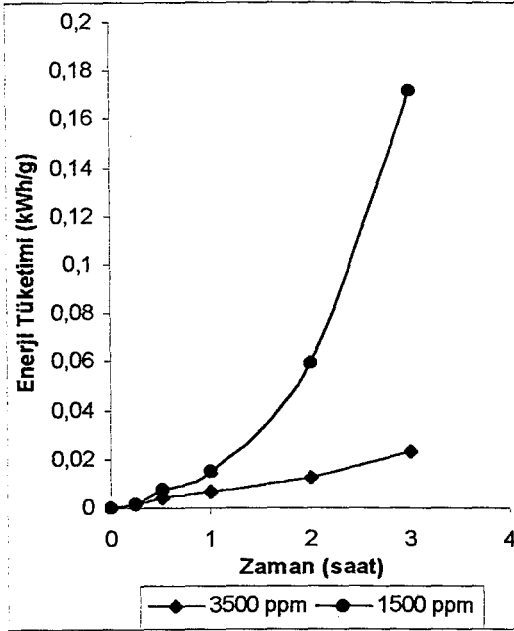
Şekil 6.48. % 20'lik H_2SO_4 ve karbon kumaş elektrot ile yapılan deneylerde; (a) 1 mA/cm^2 , (b) 2 mA/cm^2 , (c) 3 mA/cm^2 , (d) 5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 3500 ppm ve 1500 ppm Sb'le % giderim



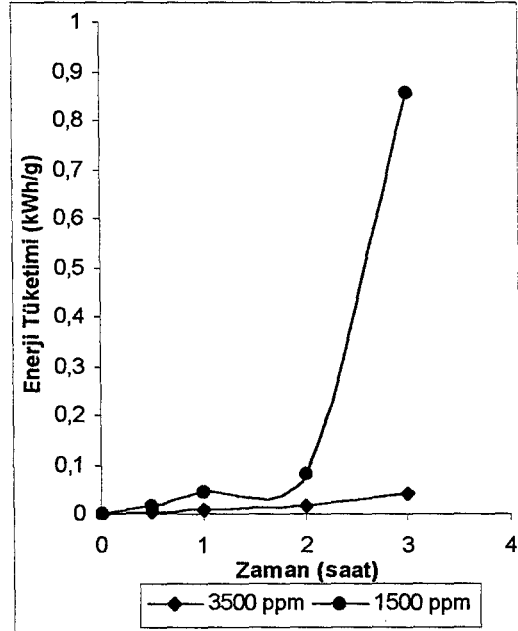
(a)



(b)

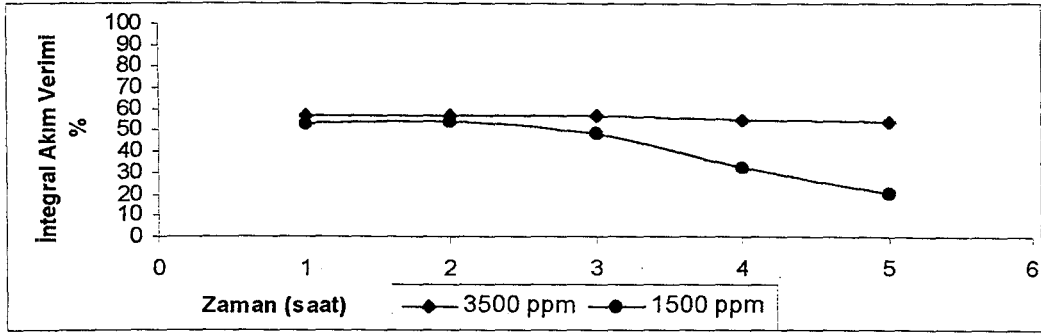


(c)

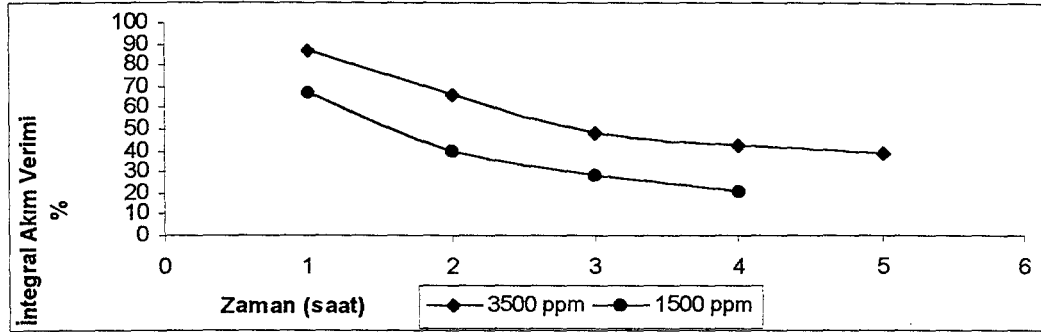


(d)

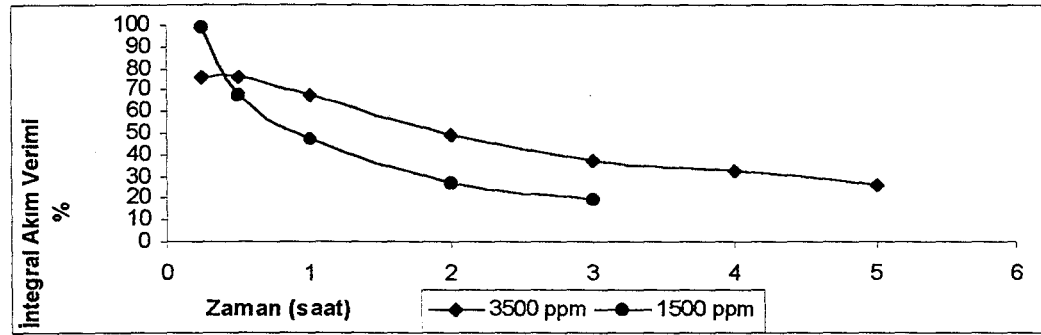
Şekil 6.49. % 20'lik H_2SO_4 ve karbon kumaş elektrot ile yapılan deneylerde; (a) 1 mA/cm^2 , (b) 2 mA/cm^2 , (c) 3 mA/cm^2 , (d) 5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 3500 ppm ve 1500 ppm Sb'le enerji tüketimi



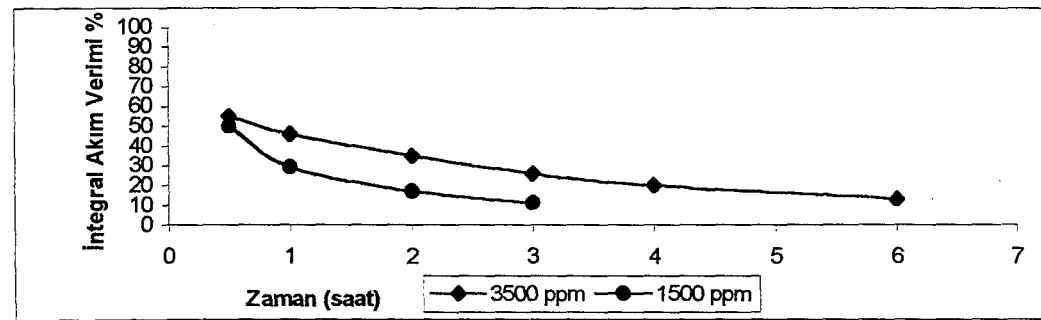
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 6.50. % 20'lik H_2SO_4 ve karbon kumaş elektrot ile yapılan deneylerde; (a) 1 mA/cm^2 , (b) 2 mA/cm^2 , (c) 3 mA/cm^2 , (d) 5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 3500 ppm ve 1500 ppm Sb'le integral akım verimi

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Antimonun asidik çözeltilerinden gideriminin incelendiği bu çalışmada; parametre olarak iki farklı asit derişimi, asit çözeltisindeki antimonun farklı başlangıç derişimleri ve akım yoğunlukları incelenmiştir. Ayrıca bu çalışmalarda elektrot malzemesi olarak bakır metali ve karbon kumaş olmak üzere iki farklı elektrot malzemesi kullanılmıştır. İncelenen bu parametrelerin antimon giderimine, akım verimine ve enerji tüketimine olan etkileri irdelenmiştir.

Yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar kısaca şu şekilde özetlenebilir.

Bakır elektrotla yapılan deneylerde 1 mA/cm^2 gibi çok düşük bir akım yoğunluğu değerinde bile 3500 mg/L Sb'nin 5-6 saat gibi çok kısa bir sürede % 98-99'u giderilmiştir. Bu süre karbon kumaş elektrotta 20-25 saate kadar çıkmaktadır. Her iki elektrot malzemesiyle yapılan deneylerin tamamında akım yoğunluğu yükseltildikçe giderim hızı artmakta fakat beraberinde enerji tüketimi de artmaktadır. (bkz. Şekil 6.3- 6.18)

H_2SO_4 derişiminin giderim üzerine etkisi incelendiğinde; % 20'lik H_2SO_4 çözeltisinden antimon giderim hızının % 36'luk H_2SO_4 çözeltisi ile kıyaslandığında daha yüksek olduğu ve akım veriminin de daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum her iki elektrot malzemesinde de gözlenmiştir. (bkz. Şekil 6.19- 6.34)

Başlangıç Sb derişiminin giderime etkisi incelendiğinde; başlangıç Sb derişimi daha yüksek olan çözeltilerde aynı giderim verimi için, giderim hızının daha yüksek olduğu , enerji tüketiminin daha az olduğu ve akım veriminin daha yüksek olduğu görülmüştür. Kütle aktarım kontrollü tipik sistemlerle bu sonuçlar uyum göstermektedir. Kullanılan akım yoğunluğundaki artış giderimde artışı sağlamakla beraber enerji tüketimini de arttırdığı için giderim maliyeti artmaktadır. Çizelge 6.1.den 1 mA/cm^2 akım yoğunluğunda % 94'lük giderim

veriminde enerji tüketimi 0,009 kWh/g iken giderimde % 4'lük ilave bir artış için 0,032 kWh/g ek enerji sarf edilmiştir. Buradan hareketle giderim derecesi ve maliyet optimize edilmelidir. (bkz. Şekil 6.35-6.50)

Yukarıdaki değerlendirmelerden de anlaşılacağı gibi asit derişiminin düşük, antimon derişiminin yüksek olduğu durumlarda en iyi sonuçlar alınmıştır.

Sonuç olarak bir elektrokimyasal reaktörde katodik indirgeme yöntemiyle Sb, H₂SO₄ çözeltilerinden verimli ve ekonomik bir şekilde uzaklaştırılabilir. Bu yöntemde elektrik enerjisi sarfiyatı oldukça azdır. Ayrıca çalışmalar sonucunda arıtılan H₂SO₄ tekrar kullanılabilir.

Daha kesin sonuçlara ulaşmak için bir pilot tesiste çalışmak gereklidir. Pilot ölçekte çalışılarak kesin maliyet hesapları yapıp diğer yöntemlerle karşılaştırılabilir.

KAYNAKLAR

1. OTHMER, K., *Concise Encyclopedia of Chemical Technology*, A Wiley Interscience Publication, John Wiley & Sons, Volume 3, New York, 1985
2. ÖZDEMİR, H., *İlaveli Anorganik ve Teknik Kimya*, İstanbul, 1981
3. ANONİM, *Türkiye Antimon Envanteri*, Maden Tetkik Arama Enstitüsü Yayınları, Ankara, 1979
4. FERGUSSON, J.E., *The Heavy Elements*, Chemistry, Environmental Impact and Health Effects, New Zealand, 1990
5. PATTERSON, J.W., MINEAR, A., GASCA, J.E., *Metals In Surface waters*, 1998
6. FORD, D.L., *Toxicity Reduction: Evaluation and Control*, Volume 3, Technomic Pub., Lancaster 1992
7. CANTER, L.V., and KNOX, R.C., *Groundwater Pollution Control* Lewis Pub Inc, Michigan, 1996
8. KUMOVA, A., *Petrol Formasyon suyundaki Tuzluluğun Adsorpsiyonla Giderimi*, Bitirme Ödevi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 1999
9. ÖĞÜTVEREN, Ü.B., *Elektrokimyasal Arıtım Yöntemleri ders notları*, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 1999 (yayımlanmamış)
10. ACHIMI, A., TOKUNAGA, S., EYAMA, T., *Removal of Heavy Metals From Industrial wastewater Development and New Chelating Rising From Arsenic(III), Antimony(III) and Copper(III) Ions*, Proceeding of The 1st International Conference on Processing Materials For Properties, Honolulu, 1993
11. SCOTT, K., *Electrochemical Processes For Clean Technology*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1995
12. MARACHEVSKII, A.G., VOISGANT, Z. I., KLEBANOV, E. B., *Antimony Removal in Lead Purification in the Treatment of Filling Pastes of Lead Accumulator Scrap*, San-Peter Burgzkii Gosudarstvennyi Tekhnicheskii Universitet, St Petersburg, 1996
13. KIM, D. K., LEESE, T. A., NEILD, M. P., SOITO, B. R., YOUNG, S. K., *Use of Solvent Extraction to Removal Bismuth and Antimony From Copper Electrolyte at San Manuel Refinery*, Minerals, Metals & Materials Society, USA, 1998

KAYNAKLAR (Devam)

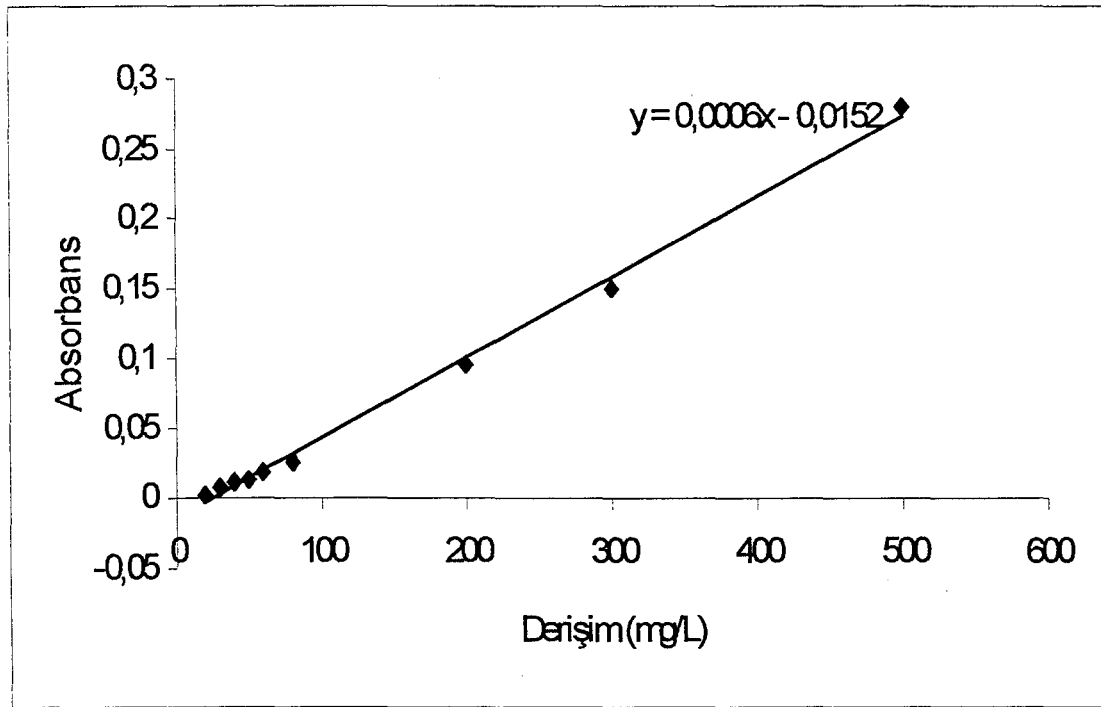
14. ANDO, K., TSCUCHIDA, N., *Recovering Bi and Sb From Copper Electrorefining*, Minerals, Metals & Materials Society, USA, 1997
15. BERGMANN, H., RITTEL, A., KOPARAL, A.S., ÖĞÜTVEREN, Ü.B., *Antimomun Elektrokimyasal Yöntemlerle Giderimi*
16. GÜNDÜZ, T., *Yarı-Mikro Kalitatif Analiz*, A.Ü. Fen Fakültesi, Ankara, 1996
17. BERGMANN, H., RITTEL, A., KOPARAL, A.S., ÖĞÜTVEREN, Ü.B., *Antimony Removal From Concentrated Electrolytes*, (yayımlanmamış)
18. KRUMBEIN, A., RETTER, U., *Investigation of The Adsorption of Sb(III) From Chloride Solutions at the DME by Ac Measurement*, J. Electroanal. Chem., 315, Germany, 1991
19. BOJINOV, M., PAVLOV, D., *The Antimony/Klebensbergite Electrode*, J. Electroanal. Chem., 367, Bulgaria, 1994
20. LIN, H.K., WU, X., RAO P.D., *Cathodic Behaviour of Antimony(III) Species in Chloride Solutions*, j. Applied Electrochemistry, 24, Alaska, 1994
21. WANNIAN, H., SİJIA, H., *Removal of Bismuth and Antimony From Copper Electrolyte by Exchange-Adsorption*, Youse Jinshu, Yelian, 5, 1996
22. BAOZHONG, Z., QINGGANG, Z., *Removal of As, Sb and Bi From Molten Copper by Injection of SF₆*, Miner. Met. Mater. Soc., USA, 1995

EK 1. % 36'LİK H₂SO₄ ÇÖZELTİSİ İÇİN ÇALIŞMA DOĞRUSU

% 36'lık H₂SO₄ Çözeltisi ile hazırlanmış derişimleri belirli olan antimon çözeltilerinin Atomik Absorpsiyon cihazında okunan absorbans değerleri derişime karşı grafiğe geçirilerek standart çalışma doğrusu elde edilmiştir.

Çizelge EK 1.1. Standart çalışma eğrisinin hazırlanmasında kullanılan derişim değerleri ve bu değerlere karşılık gelen absorbans değerleri

Derişim (mg/L)	20	30	40	50	60	80	200	300	500
Absorbans	0,002	0,007	0,011	0,013	0,018	0,025	0,095	0,150	0,280



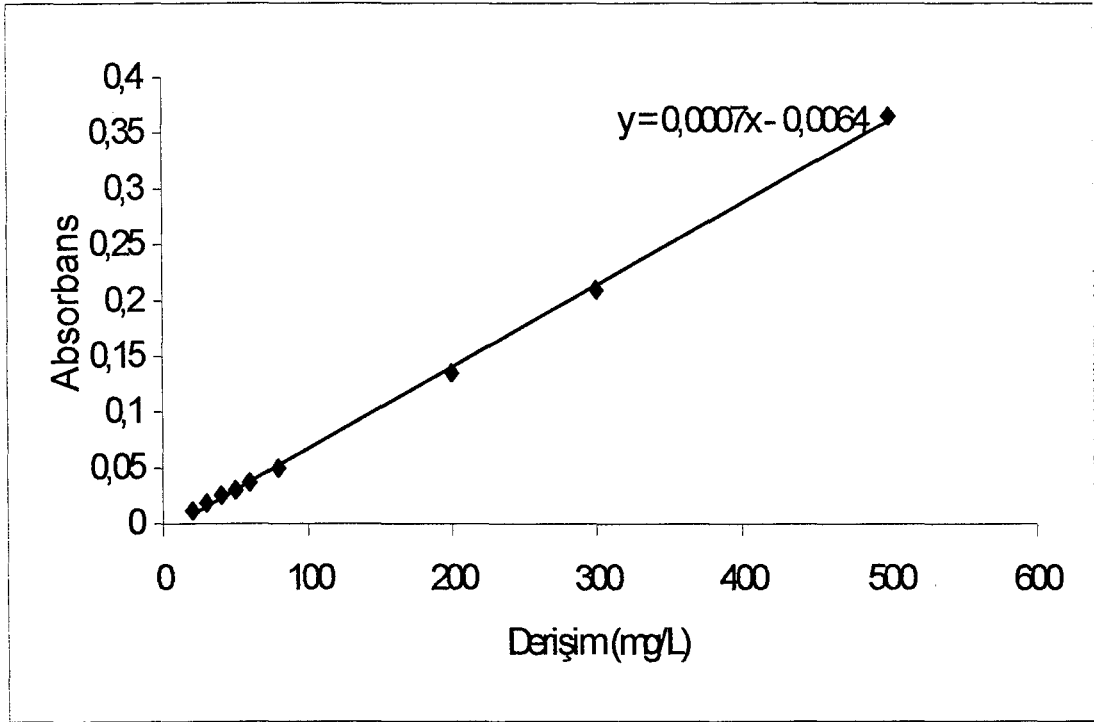
Şekil EK 1.1. % 36'lık H₂SO₄ için standart çalışma doğrusu

EK 2. % 20'LİK H₂SO₄ ÇÖZELTİSİ İÇİN ÇALIŞMA DOĞRUSU

% 20'lik H₂SO₄ Çözeltisi ile hazırlanmış derişimleri belirli olan antimon çözeltilerinin Atomik Absorpsiyon cihazında okunan absorbans değerleri derişime karşı grafiğe geçirilerek standart çalışma doğrusu elde edilmiştir.

Çizelge EK 2.1. Standart çalışma eğrisinin hazırlanmasında kullanılan derişim değerleri ve bu değerlere karşılık gelen absorbans değerleri

Derişim (mg/L)	20	30	40	50	60	80	200	300	500
Absorbans	0,012	0,018	0,025	0,030	0,037	0,050	0,135	0,210	0,365



Şekil EK 2.1. % 20'lik H₂SO₄ İçin standart çalışma doğrusu

EK 3. ÖRNEK HESAPLAMALAR

Ek 3.1. Derişim Hesabı

Çizelge 6.1’de içerisinde 3500 mg/l Sb bulunan 100 ml %36’lık H₂SO₄ çözeltisiyle 120 mA’lik akım ve 2.5 Volt gerilimde yapılan deneysel çalışmalar sonucunda 2 saat sonunda reaktörden alınan numune atomik absorpsiyon cihazında analiz edildiğinde absorbans değeri 0,510 olarak okunmuştur. Derişimde aşağıdaki eşitlik 6.1 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$y = 0,0006 C - 0,00152$$

$$0,510 = 0,0006 C - 0,00152$$

$$C = 875 \text{ mg/L}$$

Ek 3.2. Yüzde Giderim Hesabı

Çizelge 6.1’de içerisinde 3500 mg/l Sb bulunan 100 ml %36’lık H₂SO₄ çözeltisiyle 120 mA’lik akım ve 2.5 Volt gerilimde yapılan deneysel çalışmalar sonucunda 2 saat sonunda reaktörden alınan numunede 875 mg/L Sb bulunduğu tespit edilmiştir. % Giderim Eşitlik 6.2 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Giderim} = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100$$

$$\% \text{ Giderim} = \frac{(3500 - 875)}{3500} \times 100$$

$$\% \text{ Giderim} = 75$$

Ek 3.3. Enerji Tüketimi Hesabı

Çizelge 6.1’de içerisinde 3500 mg/l Sb bulunan 100 ml %36’lık H₂SO₄ çözeltisiyle 120 mA’lik akım ve 2.5 Volt gerilimde yapılan deneysel çalışmalar sonucunda 2 saat sonunda reaktörden alınan numunede 875 mg/L Sb bulunduğu tespit edilmiştir. Enerji Tüketimi Eşitlik 6.3 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Enerji Tüketimi (kWh/g)} = \frac{(V \times I \times t) \times 10^{-3}}{(C_0 - C)}$$

$$\text{Enerji Tüketimi (kWh/g)} = \frac{(2,5 \times 0,120 \times 2) \times 10^{-3}}{(3,500 - 0,875)}$$

$$\text{Enerji Tüketimi (kWh/g)} = 0,0003692 \text{ (1,625 g için)}$$

$$\text{Enerji Tüketimi (kWh/g)} = 0,000229 \text{ (1,0 g için)}$$

Ek 3.4. Ortalama Derişim Hesabı

Çizelge 6.1'de içerisinde 3500 mg/l Sb bulunan 100 ml %36'lık H₂SO₄ çözeltisiyle 120 mA'lık akım ve 2.5 Volt gerilimde yapılan deneysel çalışmalar sonucunda 2 saat sonunda reaktörden alınan numunede 875 mg/L Sb bulunduğu tespit edilmiştir. Ortalama derişim Eşitlik 6.4 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Ortalama Derişim (mg/L)} = \frac{(C_0 + C)}{2}$$

$$\text{Ortalama Derişim (mg/L)} = \frac{(3500 + 875)}{2}$$

$$\text{Ortalama Derişim (mg/L)} = 2188$$

Ek 3.5. Diferansiyel Akım Verimi Hesabı

Çizelge 6.1'de içerisinde 3500 mg/l Sb bulunan 100 ml %36'lık H₂SO₄ çözeltisiyle 120 mA'lık akım ve 2.5 Volt gerilimde yapılan deneysel çalışmalar sonucunda 2 saat sonunda reaktörden alınan numunede 875 mg/L Sb bulunduğu tespit edilmiştir. Diferansiyel akım verimi Eşitlik 6.5 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Diferansiyel Akım Verimi} = \frac{(C_1 - C_2) \times V \times 100}{I \times t \times 1,589}$$

$$\text{Diferansiyel Akım Verimi} = \frac{(3,500 - 0,875) \times 0,1 \times 100}{0,12 \times 2 \times 1,589}$$

$$\text{Diferansiyel Akım Verimi} = 68,8$$

Ek 3.6. İntegral Akım Verimi Hesabı

Çizelge 6.1’de içerisinde 3500 mg/l Sb bulunan 100 ml %36’lık H₂SO₄ çözeltisiyle 120 mA’lık akım ve 2.5 Volt gerilimde yapılan deneysel çalışmalar sonucunda 3 saat sonunda reaktörden alınan numunede 192 mg/L Sb bulunduğu tespit edilmiştir. İntegral akım verimi Eşitlik 6.6 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{İntegral Akım Verimi} = \frac{(C_0 - C_2) \times V \times 100}{I \times t \times 1,589}$$

$$\text{İntegral Akım Verimi} = \frac{(3,500 - 0,192) \times 0,1 \times 100}{0,12 \times 3 \times 1,589}$$

$$\text{İntegral Akım Verimi} = 58$$

EK 4.

ANTİMON ELEKTROT YÜZEYİNDE BİRİKEN ANTİMONUN KALİTATİF ANALİZ SONUÇLARI

