

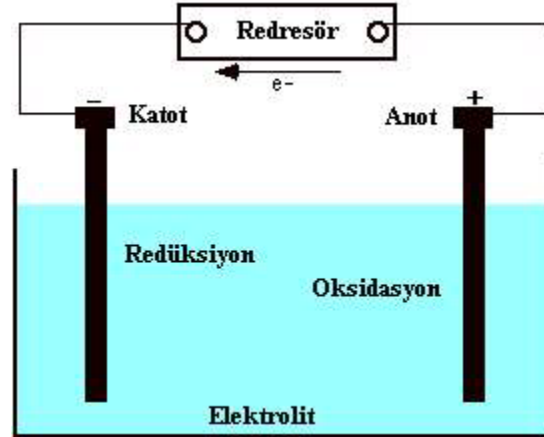
## ELEKTROMETALURJİ DERS NOTU

Elektroliz, bir elektrolit ile temas halinde olan elektrotlara dışarıdan bir elektromotor kuvveti uygulayarak elektrot/elektrolit ara yüzeyinde elektron transferi vasıtasıyla gerçekleşen bir elektrokimyasal reaksiyonudur [1-4].

Elektrik akımını ileten cisimler (iletkenler); 1. sınıf iletkenler ve 2. sınıf iletkenler olarak sınıflandırılmaktadır. Bunlardan 1. sınıf iletkenler (metaller, alaşımlar, metal oksitler, grafit v.s.) elektrik akımını kimyasal bir değişime uğramaksızın geçirebilecek özelliktedirler.

2. sınıf iletkenler ise (iyonik iletkenler), elektrik enerjisini iyonlar yardımıyla taşıdıklarından, bunlar elektrik iletme özelliğini uygun bir ortamda iyonize olduklarında kazanırlar. Dissosiyasyon sonucu elektrik ileten bu iletkenler **elektrolit** olarak tanımlanmaktadır. Gerçek elektrolitler ve potansiyel elektrolitler olmak üzere iki grupta incelenen elektrolitler, su gibi bir çözücüde çözüldüğünde oluşan iyonların (+) ve (-) yükleri birbirine eşittir. Bu özelliğe **elektronötrallite** denmektedir. Faraday, bir doğru akım kaynağından sağlanan elektrik akımının elektrolitten geçirilmesiyle yapılan kimyasal işi **elektroliz** olarak tanımlamıştır [1,2].

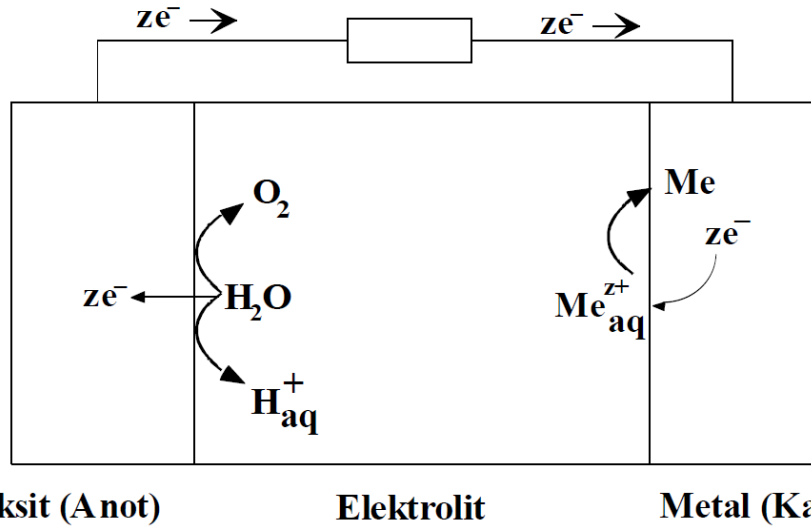
Bir elektroliz hücresi iki veya daha çok elektrodun batırıldığı bir elektrolitten ibaret olup, elektrotlar bir doğru akım kaynağına bağlanmıştır. Dolayısıyla elektrik akımını bir sıvı, katı veya gaz faza ileten ve yüzeylerinde kimyasal reaksiyonların meydana geldiği iletkenler elektrot olarak tarif edilmektedir. Elektroliz hücresinde bağlantı anodun pozitif katodun negatif yükleneceği yöndedir. Şekil 1’de elektroliz hücresinin şematik gösterimi görülmektedir [2-4].



Şekil 1. Elektroliz hücresi

Kimyasal reaksiyonlar sonucu ortaya çıkan enerjinin elektriksel işe dönüştürüldüğü sistemlere EMK hücreleri denir. Bunun ön şartı, toplam hücre reaksiyonuna ait reaksiyon serbest enerjisinin ya da hücre EMK’ nin (+) işaretli olmasıdır. EMK = 0 olması, denge durumunu belirler. (-) işaretli EMK hücrelerinde ise reaksiyon imkanı yoktur. Elektroliz hücreleri, dışardan bir gerilim uygulanarak, hücre reaksiyonunun bu anlatılanın tersine gelişmesini sağlayan ve dolayısıyla elektriksel enerjiyi kimyasal işe dönüştüren hücrelerdir [1-3].

Elektroliz hücresi temel olarak, elektrotlar (anot/katot), elektrolit, doğru akım kaynağı ve bağlantı elemanlarında oluşur. Hücrede elektrotlar; anodun pozitif, katodun negatif yükleneceği yönde dış akım kaynağına bağlanmıştır; yani elektrolit dışında elektronların hareket yönü anottan katoda, elektrolit içinde ise katottan anoda doğrudur. Sisteme akım verildiğinde çözeltide mevcut olan pozitif yüklü katyonlar ( $Me^{z+}$ ) elektriksel çekimin etkisiyle katoda yönelirken, negatif yüklü anyonlar ( $X^{n-}$ ) anoda yönelir (Şekil 2).



**Şekil 2.** Elektro-indirgemedede elektrot reaksiyonlarının şematik gösterilmesi [2]

Elektro-arıtma ve elektro-indirgemedede katot reaksiyonları (1) aynı iken anot reaksiyonları (2) tamamen farklıdır. Rafinasyon elektrolizinde anottan çözünen metal iyonları katotta redüklenirken, redüksiyon elektrolizinde çözünmeyen anot (kurşun alaşımları, soy metal kaplı titanyum (DSA), platin, grafit vd.) kullanıldığından anot reaksiyonu elektrolitte bulunan bir anyonun oksidasyonu ile sağlanmak zorundadır. Sulu çözeltilerde genellikle anodik reaksiyon, suyun oksidasyondur ve suyun anodik oksidasyon sonucu anot yüzeyinde gaz halinde oksijen deşarjı gerçekleşir.

Elektroliz sistemine akım verildiğinde, eğer katot çözeltide bulunan katyonun standart potansiyelli ( $E^\circ$ ) kadar polarize edilirse pozitif yüklü katyon katotta (1) nolu reaksiyon uyarınca redüklenir [3].



Elektroliz esnasında anotta biriken elektronlar -anot çözünmediği taktirde- anot polarizasyonu sürekli olarak artmakta ve suyun oksidasyon potansiyeline ulaştığında ise anot yüzeyinden oksijen deşarjı başlamaktadır (2).



Anodik reaksiyon sonucu açığa çıkan elektronlar, birinci sınıf iletkenler (metaller, alaşımlar, v.b.) yardımı ile katoda ulaştırılır. Böylece anodik ve katodik reaksiyonlar birbirine paralel olarak gerçekleşir. Sistemden geçen akım miktarına bağlı olarak katoda redüklenecek katyon veya anotta oksitlenecek anyon miktarı teorik olarak **Faraday Kanunu** (3) ile belirlenir. Pratikte de elektroliz neticesinde katoda indirgenen madde miktarı ile Faraday Kanunu ile hesaplanan teorik miktarın oranı, yapılan elektrolizin **Akım Randımanını** [% Verim] verir (4).

$$m(\text{g}) = \frac{A_{z\text{n}} \times I \times t}{z \times 96500} \quad (3)$$

$m$ : Katotta toplanan metal miktarı (gram)

$A_{z\text{n}}$ : Katotta toplanan metalin atomik ağırlığı (g/mol)

$I$ : Uygulanan akım miktarı (amper)

$t$ : Elektroliz süresi (saniye)

$z$ : Üretilecek metalin valans elektron sayısı

$$[\% \text{ Verim}] = \frac{M_P}{M_T} \times 100 \quad (4)$$

$[\% \text{ Verim}] = \text{Akım Randımanı}$

$M_P = \text{Elektroliz sonunda katoda toplanan metal miktarı [g]}$

Termodinamiksel olarak mümkün olan reaksiyonlar eğer kinetiksel koşullar uygun değilse gerçekleşmesi mümkün olmayabilir. Elektroliz esnasında bu noktada aşırı voltaj kavramı düşünülmelidir. **Aşırı voltaj**, elektrolizi gerçekleştirmek için uygulanması gereken potansiyel ile teorik olarak gereken potansiyel ( $E^\circ$ ) arasındaki farka denir (5) [2-4].

$$\eta = E(I) - E^\circ \quad (5)$$

$\eta$  = Aşırı voltaj [V]

$E^\circ$  = Elektrodun denge potansiyeli [V]

$E(I)$  = Aynı elektrodun dışarıdan akım uygulanması neticesindeki etkin potansiyeli [V]

Aşırı voltaj bütün elektrot reaksiyonlarında aşılması gereken bir potansiyel olup sıralı kısmi reaksiyonlardan oluşur. Dört olası kısmi reaksiyon vardır ve dolayısıyla hızı kontrol eden 4 aşama vardır, bunlar; şarj transfer, difüzyon, reaksiyon ve kristalizasyon aşırı voltajdır (6). Bunun anlamı, sisteme katotta redüklenerek metalin standart potansiyeline ek olarak, tüm aşırı voltajların toplamı kadar bir potansiyel verilmelidir. İlave bu potansiyel **polarizasyon** olarak tanımlanır [4].

$$\eta_T = \eta_{ST} + \eta_D + \eta_R + \eta_K \quad (6)$$

$\eta_T$  = Toplam aşırı voltajı

$\eta_{ST}$  = Şarj transfer aşırı voltajı

$\eta_D$  = Difüzyon aşırı voltajı

$\eta_R$  = Reaksiyon aşırı voltajı

$\eta_K$  = Kristalizasyon aşırı voltajı

Redüksiyon elektrolizinde, elektrolitteki başlangıç metal iyon konsantrasyonu sistemden akım geçmeye başladığı andan itibaren değişir. Katot yüzeyine çok yakın bir bölgede iyonların anında redüklenerek katotta toplanmasından dolayı ince bir ara tabaka (Nernst sınır tabakası) oluşur (Şekil 3). Bu ara tabakadaki iyon konsantrasyonu sürekli redüksiyon nedeniyle, tabaka dışındaki iyon konsantrasyonundan çok düşüktür. Bu fark aşılması gereken bir pil voltajı ortaya çıkarır ve katot polarizasyonu olarak tanımlanır. Benzer durum anotta da aynen oluşur; ikisinin toplamına ise **konsantrasyon polarizasyonu** olarak adlandırılır.

Elektrot/elektrolit ara yüzeyinde kütle transferi olarak adlandırılan bu karşılıklı taşınım olaylarında temel olarak üç mekanizma söz konusudur.

- Elektrotlar arasındaki elektriksel alanda iyon göçü, **migrasyon**
- Elektrot/elektrolit ara yüzeyinde iyon yayılması, **difüzyon**
- Elektrot/elektrolit arasında oluşan veya oluşturulan bağıl hareket, **konveksiyon**

İyon konveksiyonu homojen bir ortam içindeki küreciklerin, sürtünme kuvvetleri ile frenlenmiş hareketi olarak tanımlanabilir. Konveksiyonun etkisi (hidrodinamik hareket) elektrot/elektrolit faz sınırında göz ardı edilebilecek derecede azalır. Böylece elektrot yüzeyine çok yakın bölgede kütle ve şarj transfer hızını sadece difüzyon mekanizması kontrol eder. Katodun hemen yakınındaki elektrolit tabakasındaki metal iyon konsantrasyonu, katot yüzeyinde gerçekleşen (1) reaksiyondan dolayısıyla katot yüzeyi elektrolit arasında bir konsantrasyon gradyenti oluşturacak şekilde sürekli azalır (Şekil 2) [9].



1. **Rafinasyon Elektrolizi;** Hidrojenden daha soy olan metallerin saflaştırılmasında

2. **Redüksiyon Elektrolizi;** EMK serisinde mangan ve daha soy metallerin sulu çözeltilerinden elektrolitik kazanımında

3. **Elektrodializ;** Atık çözeltilerin regenerasyonu, kısmı tuz giderimi, elektronötral bileşiklerin ve bozunma ürünlerinin proses çözeltilerden ayırımında v.b. kullanılmaktadır.

Rafinasyon elektrolizi, gelişen teknolojiye paralel olarak artan saf metal ihtiyacı ile doğru orantılı olarak önemini korumaktayken; redüksiyon elektrolizi özellikle bazik metallerin kazanımında ve toz metal üretim tekniğinde vazgeçilmez bir proses veya proses adımı olarak günümüzde önemini korumaktadır. Diğer taraftan sürekli artan çevre koruma bilinci ve pek çok sektörde oluşan (galvanoteknik, elektronik, dericilik v.b.) metal iyonlarını içeren atık çözeltilerden metal geri kazanımı ve atık çözeltileri metallerden arındırılma zorunluluğu, redüksiyon elektrolizi uygulamalarının artmasına ve çeşitlenmesine neden olmaktadır.

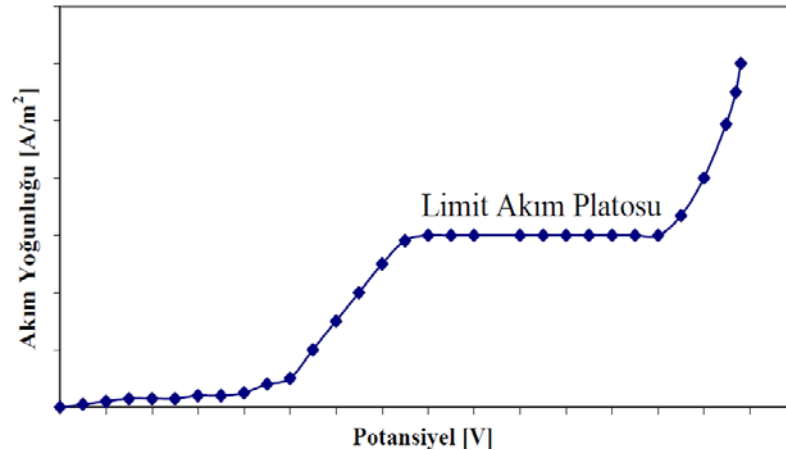
Tablo 1’de sülfatlı sulu çözeltilerden redüksiyon elektrolizi yolu ile kazanılan metallerden bazılarının ortalama işletme değerleri verilmiştir [6,7].

**Tablo 1.** Redüksiyon elektrolizi yoluyla sülfatlı çözeltilerden kazanılan metallerden bazılarına ait tipik işletme değerleri [6,7]

Metal	Elektrolit	T [°C]	$U_{teo}$ [V]	$U_H$ [V]	$I$ [A/m <sup>2</sup> ]	[%]	$W_s$ [kWh/kg]
Cu	Sülfat+H <sub>2</sub> O	40	0,89	1,9-2,3	170	85-90	1,9-2,4
Co	Sülfat+H <sub>2</sub> O	60	1,52	3,5-4	160	80-90	3,7
Cd	Sülfat+H <sub>2</sub> O	35	1,66	2,8	100	90	1,5
Zn	Sülfat+H <sub>2</sub> O	35	2,00	3,1-3,9	400-1000	90-94	3,1-3,9
Mn	Sülfat+H <sub>2</sub> O	35	2,41	6,0	400-600	65-70	9

### Bakır Redüksiyon Elektrolizi

Oksitli bakır cevherleri genellikle hidrometalurjik olarak değerlendirilirler. Hidrometalurjik bakır üretimini ise bakır redüksiyon elektrolizini zorunlu kılmaktadır. Özellikle son yıllarda solvent ekstraksiyon ve iyon değiştirici reçine teknolojisindeki gelişmeler, redüksiyon elektroliz uygulamalarında önemli gelişme ve değişimlere yol açmaktadır. Örneğin bu üretim hızını artması, başlangıç yıllarında bakır redüksiyon elektrolizinde 100A/m<sup>2</sup> akım yoğunluğu kullanılırken, günümüzde gelişmelere paralel olarak standart işletmelerde çalışma akım yoğunluğu 280A/m<sup>2</sup>’ye yükselmiştir. Diğer taraftan jumbo elektrot kullanılan ve aşırı zorlanmış konveksiyon uygulamalı işletmelerde uygulama akım yoğunluğu 600 A/cm<sup>2</sup> seviyelerindedir. Şekil 4’te redüksiyon elektrolizi ait tipik bir akım yoğunluğu – potansiyel değişimi gösterilmiştir.



Şekil 4. Redüksiyon Elektrolizinde Akım Yoğunluğu – Potansiyel İlişkisi [1]

Her ne kadar oksitli bakır cevherlerinin işlenmesi esnasında, liç işleminde ve bunu takip eden solvent ekstraksiyon kademesinde yavaş madde alışverişi ve büyük kütlelerin taşınma zorunluluğu nedeni ile hidrometalurjik bakır kazanımı enerji yoğun ve büyük yatırımları zorunlu kılıyorsa da, dünya bakır üretiminin yaklaşık % 15'i ( $1,25 \times 10^6$  t) redüksiyon elektrolizi yolu ile üretilmektedir. Bakır redüksiyon elektrolizinde gerçekleşen katodik ve anodik reaksiyonlar şunlardır;



Toplam hücre reaksiyonu ise aşağıdaki şekildedir;



Termodinamik olarak bakır redüksiyon elektrolizi 0,89 V'ta gerçekleşirken, pratikte uygulanması gereken potansiyel, 200 A/m<sup>2</sup> akım yoğunluğu için, 2 - 2,4 değerlerine ulaşmaktadır. Pratik koşullarda uygulanan hücre geriliminin dağılımı şöyledir;

Reaksiyon 12 için gerekli hücre gerilimi  $\approx 0,89 \text{ V}$

Oksijen fazla voltajı  $\approx 0,5 - 0,9 \text{ V}$

Katodik fazla voltajlar toplamı  $\approx 0,05 \text{ V}$

200 A/m<sup>2</sup> akım yoğunluğunda oluşan ohmik kayıplar  $\approx 0,5 \text{ V}$

### Bakır Rafinasyon Elektrolizi

Elektrolitik bakır rafinasyonunun ilk uygulamaları dinamunun keşfi ile başlayıp, ilk patent 1883'de Elkington (ABD) tarafından alınmış ve Balbach tarafından kurulan ilk bakır rafinerisi 1918 yılına kadar çalıştırılmıştır. Elektrolitik rafinasyon uygulaması iki nedenle zorunluluk arz eder. Temel amaç empüritelerin neden olduğu iletkenlik azalmasını ortadan kaldırmakken, rafinasyon esnasında zenginleşmiş olarak anot çamuruna geçen soy metal ve yarı metalik metaller (Se, Te) rafinasyon maliyetini karşıladıkları gibi işletmeye artı değerde kazandırır. Tablo 2'de dünyanın belli işletmelerine ait ortalama anot bakır bileşimi verilmiştir.

**Tablo 2.** Dünyanın Belli Başlı İşletmelerinde Kullanılan Anot Bakır Bileşimi [6]

Metal	Anot Bakır İçeriği [%]	Metal	Anot Bakır İçeriği [%]
Cu	99,0-99,5	Sb	0,05 - 0,1
Pb	0,08 - 0,13	As	0,05 - 0,2
Ni	0,1 - 0,4	Se	<0,002 - 0,25
Ag	0,02 - 0,3	Te	<0,005 - 0,01
Bi	0,005 - 0,013	O	0,2 - 0,35

Bakır elektrolizinde anot ve katot arasına akım uygulandığı zaman  $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  türü elektrolitlerde prensipte şunlar gerçekleşir:

a) Anottan anodik oksidasyon sonucu  $\text{Cu}^{2+}$  iyonları halinde çözünerek çözeltiliye geçerken, elektronlar anot metal üzerinden devreye iletilir.



b) Anot üzerinden dış elektrik devresine iletilen elektronlar katoda ulaşarak devreyi tamamlamaktadır.

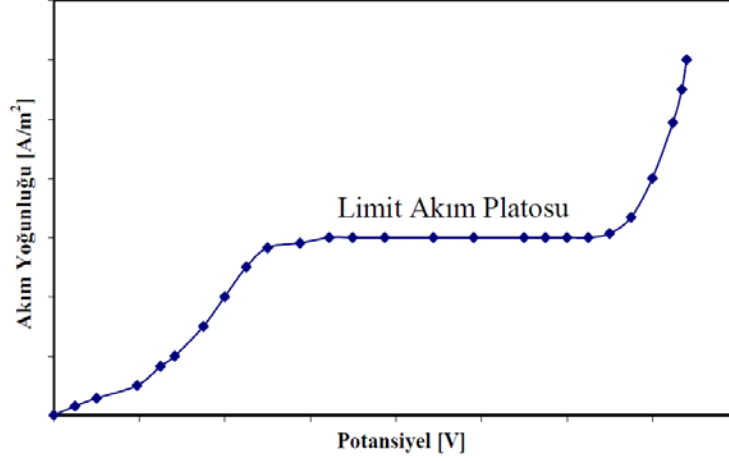
c) Elektrolit içindeki  $\text{Cu}^{2+}$  iyonları migrasyon (konveksiyon ve difüzyon) sonucu katot yüzeyine ulaşırlar.

d) Katot yüzeyine ulaşan  $\text{Cu}^{2+}$  iyonları-anottan iletilmiş olan elektronlarla tekrar birleşerek metal formuna redüklenirler.



a-d kademeleri göz önüne alındığında bakır rafinasyon elektrolizinde termodinamik olarak enerji

tüketiminin olmadığı görülmektedir. Ancak pratikte anodik ve katodik reaksiyonlar kinetik engelli olduklarından sisteme fazla voltajların uygulanması gerekir. Bağlantı yerlerindeki dirençler ve anot-katot arasındaki  $I \times R$  düşüşü ile beraber  $200 \text{ A/m}^2$  akım yoğunluğu için  $200\text{-}350 \text{ mV}$ ' luk hücre voltajına ihtiyaç duyulur. Redüksiyon elektrolizine ait akım yoğunluğu – potansiyel diyagramı Şekil 5'te verilmiştir.



**Şekil 5.** Rafinasyon Elektrolizinde Akım Yoğunluğu – Potansiyel İlişkisi [1]

$\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  elektrolitli bir rafinasyon sisteminde, anot bakırda bulunan elementlerin elektrolitik rafinasyon sırasındaki davranışlarını elektrokimyasal özelliklerine bağlı olarak dört ana grupta toplamak mümkündür:

- 1- Bakırdan daha bazik olan metaller; Fe, Sn, Zn, Ni, Cd
- 2- Bakıra yakın standart potansiyeli olan metaller; As, Sb, Bi
- 3- Bakırdan daha soy metaller; Au, Ag ve Pt grubu metaller
- 4- Çözünmeyen bileşikler oluşturan elementler; Se, Te, Sn, Pb

Ag, Au ve Pt grubu soy metaller; Au ve Pt grubu metaller sülfat çözeltilerinde çözünmez. Ag düşük bir çözünürlüğe sahiptir, fakat elektrolite NaCl ilavesi ile AgCl halinde çöktülebilir. Bu metaller Cu'dan daha yüksek elektrot potansiyellerine sahip olduğundan, eğer elektrolit içinde çözünemediklerinden katotta Cu'a oranla seçimli olarak toplanmaz. Anot çözüldükçe bu metaller hücre tabanında oluşan anot çamurunda birikir. S, Se ve Te; Bu elementler örneğin  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se}$  ve  $\text{Ag}_2\text{Te}_4$  gibi Cu veya Ag bileşikleri halinde anotta bulunur ve elektrolit içinde çözünmez ve anot çamurunda birikir. Pb ve Sn; Sülfat çözeltisinde Pb ve Sn çözünürlüğü düşüktür ve bu elementler  $\text{PbSO}_4$  ve  $\text{Sn}(\text{OH})_2\text{SO}_4$  oluşturarak anot çamurunda yer alır.

As, Bi, Co, Fe, Ni ve Sb; bu elementlerin hepsi Cu'dan daha negatif standart elektrot potansiyeline sahiptir ve bu nedenle çözelti içindeki iyonları Cu iyonlarından daha karardır.

<b>Empürilerin Dağılımı (g/l)</b>							
	Ag	Au	Se ve Te	Pb	Ni	As	Sb
Çamurda	97.7	98.6	97.6	98.3	3.7	24.7	57.6
Elektrolitte	0.0	0.0	0.0	0.0	94.9	73.8	40.4
Katotta	2.3	1.4	2.4	1.7	1.4	1.5	2.0



Günümüz teknolojisinde uygulanan rafinasyon elektrolizi şartları özetle Tablo 3’de verilmiş olan sınırlardadır.

**Tablo 3.** Klasik bakır rafinasyon elektroliz çalışma koşulları [5].

<b>Elektrolit konsantrasyonu</b>	35-40g/l Cu <sup>2+</sup> , 140-220 g/l serbest H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
<b>Elektrolit hareketi</b>	18-20 l/dak
<b>Akım yoğunluğu</b>	150-250 A/m <sup>2</sup>
<b>Sıcaklık</b>	50-65 <sup>0</sup> C
<b>Kolloidler (jelatin, tiyoüre vb.)</b>	~3-6g/t katot Cu
<b>Hücre Voltajı</b>	0.2-0.35 V

Anotlar genelde 150-300 kg ağırlığındadır ve % 85’i çözüne kadar banyoda kalırlar. Bu arada 50 ile 150 kg arasında ağırlığa ulaşan katotlar sistemden dışarı alınırlar. Bir katodun oluşum süresi 7 ile 14 gün, buna göre bir anodun banyoda kalış süresi 21 ile 28 gün civarındadır. Katot bakır en az % 99,9 Cu safiyetindedir. Rafinasyon elektrolizi ortalama

% 90-95 akım randımanı ile çalışır ve enerji tüketimi 0,2 – 0,25 kWh/kgCu gibi çok düşük değerlerdedir [5].

### **Çinko Redüksiyon Elektrolizi**

Metallerin yeryüzünde bulunma sıklığı sıralamasında bakır ve nikel arasında 24.sırada yer alan Çinko’nun üretiminin % 90’dan fazlası sülfürlü cevherlerden sağlanmaktadır. Diğer bir cevherleşme türü de oksitli cevherlerdir. Metal kazanımı açısından sülfürlü çinko konsantreleri kavurma yoluyla, karbonatlı çinko cevherleri ise Waelz işlemi ile işlendikten sonra elde edilen kalsine (ZnO), klinkerleştirme (yoğunlaştırma) işlemi sonunda çinko üretim prosesinin **I. adımını** teşkil eden liç işleminde sülfürik asit ile çözümlendirilmektedir. Elde edilen sülfat çözeltileri demiri çöktürüldükten (Jarosit prosesi, Götite prosesi, Hematit prosesi) sonra çinko tozu ile yapılan sementasyon [**III. Adım**] (pH ~ 3-5) işlemi sonunda çözeltilere geçmiş olan empüritelere (Cd, Ni, Co, Cu) arındırılmaktadır. Çinkonun elektrolitik redüksiyonu empüritelere son derece hassas bir işlem olup çok temiz bir çözeltili gerektirir. Elektrolizden önceki çözümlendirme ve çözeltili temizleme kademelerinde çinkonun bu özel durumunu gözetme zorunluluğu vardır. Çözümlendirme esnasında çinko ile birlikte sülfat çözeltilisine geçebilecek empüritelere 4 grupta toplamak mümkündür [4,5]:

1. Çinkodan daha elektronegatif potansiyel değerine sahip olan elementler (K, Na, Ca, Mg, Al, Mn). Bunlar elektrokimyasal işlemi etkilemezler. Sulu çözeltilerinden kazanılmalarına (Mn hariç) imkan olmadığı için katot metalini kirletemezler. Toplam konsantrasyonları 60 g/l ile sınırlandırılmıştır.

2. Potansiyel değerleri Hidrojen ile Çinko arasında yer alan metaller:

a) Pb, Cd, Ta, Sn: Kolayca çinkodan önce deşarj olup katot metalini kirletirler.

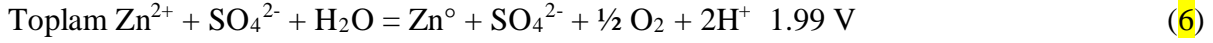
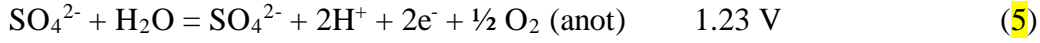
b) Fe, Co, Ni: Bunların üzerindeki HFV çinkonunkinden daha düşüktür. Bu nedenle redüklenmeleri çok zordur.

3. Standart potansiyelleri çinkodan daha pozitif olan metaller (Cu, As, Sb, Te, Ge, In) HFV’nin düşüşüne sebep olurlar.

4. Lokal pil yaparak Çinkonun redüklenmişken geri çözünmesine yol açan metaller (Ni, Cu, Co, As, Sb)

Temizlenmiş ve iletkenliğinin yüksek olması için asitlendirilmiş ZnSO<sub>4</sub> çözeltilerinden elektrolitik redüksiyon (redüksiyon elektrolizi) [**III. Adım**] yoluyla çinko kazanımı gerçekleştirilmektedir. Elektrolitik redüksiyonda katotta ve anotta meydana gelen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir [4,5].





Kinetik faktörler ihmal edildiğinde, doğru akım kaynağından (redresörden) sağlanması gereken voltaj 1.99 voltur (Bknz. 4-6 no'lu reaksiyonlar).

Standart potansiyeli -0,76 V olan çinkonun sulu çözeltilerden ayrıştırılması termodinamik olarak mümkün değildir (Bknz. Tablo 2.1).

**Tablo 2.1.** Çeşitli metallere ait redüksiyon potansiyelleri

Me <sup>n+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	H <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Au <sup>+</sup>
V	-2.84	-1.66	-1.18	-0.76	-0.40	0.00	0.34	0.80	1.7



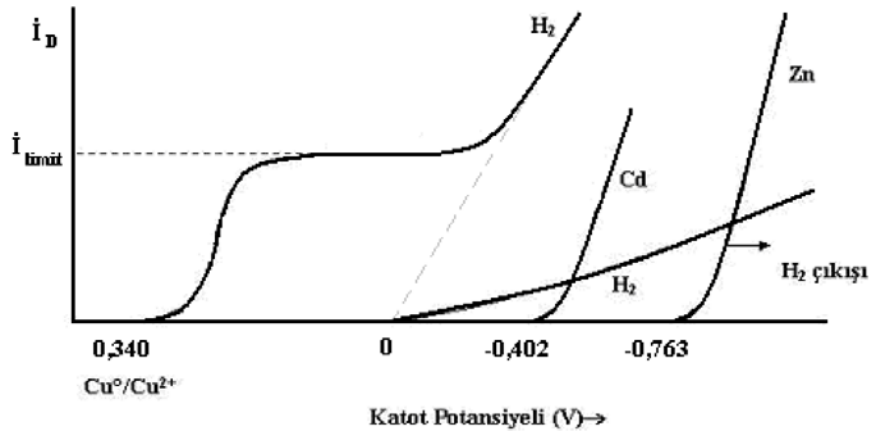
Çünkü katot olarak yüklenen bir metal levhanın potansiyeli 0.0 mV' un altına indirildiğinde H<sup>+</sup> iyonlarının redüksiyonu başlar. Ancak, özellikle bazik metallerin (yani EMF serisinde hidrojenin altında yer alan metallerin) yüzeyinde H<sup>+</sup> iyonlarının redüksiyonu, dolayısıyla da H<sub>2</sub> gazının çıkışı hayli fazla voltajlar gerektirir (Bknz. Tablo 2.2). Hidrojenin katotta redüklenip gaz hale geçmesi üç kademe gerçekleşmektedir. Bu adımlar hidrojen iyonunun elektron alması "Volmer-Reaksiyonu", hidrojen molekülünün oluşumu "Tafel Reaksiyonu" ve gaz fazına geçiştir. Bu reaksiyonlardan birinin yavaş gerçekleşmesi, örneğin hidrojen gazı oluşmaması bir nevi konsantrasyon polarizasyonudur. Gaz çıkışının gerçekleştirmek için uygulanması gereken ilave potansiyelle de "Hidrojen Fazla Voltajı" adı verilir. [4-6].

**Tablo 2.2.** Bazı metallere ait HFV değerleri.

Metal	Pt kaplı Pt	Pt	Cu	Zn	Pb
HFV (V)	0.0	0.1	0.4	0.8	1.0

Hidrojen fazla voltajının çinko yüzeyinde, artan akım yoğunluğu ile hızlı artması çinko elektrolizini mümkün kılan en önemli kinetik faktördür. Hidrojen gazı deşarjı çinko redüksiyonuna her zaman refakat etmekle birlikte, yüksek akım yoğunluklarındaki payı

%2' ye kadar düşebilmektedir. Çözelti sıcaklığının artışı ve çinkoya göre daha soy olan metal iyonlarının (empüriteler) katotta redüklenmeleri hidrojen fazla voltajını şiddetle düşüren ve böylece de akım randımanında önemli düşüşlere neden olan faktörlerdir. Çinko elektrolizinin örneğin bakır elektrolizine göre çok daha yüksek akım yoğunluklarında yapılmasının sebebi şekil 2.3'deki diyagramda özetlenmiştir [5,6].



**Şekil 2.3.** Bakır ve çinko elektrolizi için akım yoğunluğu-potansiyel diyagramları

Çinko redüksiyon elektrolizi, rafinasyon elektrolizinden farklı olarak Pb anotlar ve Al katotlar ile gerçekleştirilmektedir. Kullanılan kurşun anotlar, alaşım elementi olarak % 0.25-% 1 arasında Ag ve % 6' ya varan oranlarda Sb içerirken, akım yoğunluğu bu elektroliz türünde 600-1000 A/m<sup>2</sup> arasında değişmektedir [5].

Yüksek akım yoğunluğu ile çalışılan tesislerde elektrolit çözeltisinin yüksek oranlarda H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içermesi zorunludur. 1000 A / m<sup>2</sup> 'lik akım yoğunluğunun üzerindeki değerlerde uzun süre çalışmak mümkün değildir. Çünkü elektrolit kendi direncini düşürüp, ısınmaya başlayacaktır. Bu da Şekil 1'de verilen eğrinin dikleşmesine neden olup, elektrolizin akım randımanının düşmesine neden olacaktır. Katotta toplanan çinko sıyrılması çok zor olduğu için alüminyum katotlar 4-6 haftada bir parlatılır. Aynı zamanda ortalama 2 günde bir katotların dışarı alınıp sıyrılması gerekmektedir. Elektrolizde empürilerin zararlı etkileri, bakır rafinasyon elektrolizinde olduğu gibi elektrolite organik katkı maddeleri ilave etme yoluyla da minimuma indirilebilmektedir. Elektroliz işlemi sonunda elde edilen katotlardan elle veya özel sıyırma makinaları ile sıyrılan çinkodan ergitme işlemini takiben külçe çinko eldesi mümkündür [4-6].

## KAYNAKLAR

- [1] **Bor F.Y.**, 1989 Ekstraktif Metalurji Prensipleri, Kısım II, İTÜ, Gümüşsuyu.
- [2] **Timur S.**, 1996 Einfluss von Co, Rh, und Palladium auf die Sauerstoffdepolisation an Electrochemisch Beschichteten Bleianoden, Doktor Tezi, TU Bergakademie Freiberg.
- [3] **Duman İ.**, Ekstraktif Metalurji Prensipleri II Ders Notları.
- [4] **Paunovic M., Schlesinger M.**, 1998, Fundamental of Electrochemical Depositon, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- [5] **Hein K.**, 1977 Grundlagen der Metallelektrolyse in Wassrigen Systemen, Habilitation, TU Bergakademie Freiberg.
- [6] **Graf, Hartinger, Lohmayer, Schwering**, 1994, Abwassertechnik in der Produktion, WEKA Fachverlag, Augsburg.
- [7] **Hartinger L.**, 1990, Handbuch der Abwasser-und Recyclingtechnik, Carl Hanser Verlag, Münih.
- [8] **Pawlek F.**, 1983 Metalhüttenkunde, Walter de Gruyter, Berlin, Newyork.
- [9] **Orhan G.**, 2001. Galvanoteknik Endüstrisi Atık Çözeltilerinin Yüksek Konveksiyonlu Elektroliz Hücrelerinde Demetalizasyonu, *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [10] **Hein K, Morgenstern G**, 1981, Die Elektrolytische Kupperraffination, Bergakademie Freiberg, Section Metallurgie und Werkstofftechnik.
- [11] **Winnacker-Küchler**, 1980, Chemische Technologie, Band 4, 4 Auflage, Carl Hanser Verlag München

1- İsfendiyaroğlu, A., Saraç, S., "Elektrokimyanın Endüstriye Uygulanması", İTÜ, 1980. 2- Habashi, F.:"Handbook of Extractive Metallurgy", Volume II, Wiley-VCH, 1997.

3- Lexikon der Metalle, NA, Hamburg, 1994.

4- Bor, F.Y., "Ekstraktif Metalurji Prensipleri Kısım II", İTÜ, 1989.

5- Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 19, S. 133-138, Weinheim 1978.

6- Lueger Lexikon Der Technik (A-Z), Band 5, S. 747-749.