

ELEKTROMETALURJİ

1. Giriş	2
2. Elektrotermik.....	2
3. Elektroliz ve Temel Kavramlar	4
3.1. Elektrolitik Reaksiyonlar.....	4
3.2. Teorik Hücre Voltajı.....	7
3.3. Faraday Kanunu	9
3.4. Elektrokimyasal İşlem Cihazlarının Tasarımını Etkileyen Faktörler	11
3.4.1. Elektrotlar	11
3.4.2. Elektrolit	12
3.5. Elektroliz Sürecinde Ürünün Özelliğine Etki Eden Faktörler.....	15
3.5.1. Akım Yoğunluğu.....	15
3.5.2. Elektrolit (Çözelti) Konsantrasyonu	15
3.5.3. Sıcaklık.....	15
3.5.4. Elektrolit Banyosunun Karıştırılması.....	16
3.5.5. Elektrolit İçinde Koloidal Bileşenlerin Etkisi.....	17
4. Elektroliz Esaslı Elektrometalurjik Süreçler.....	17
4.1. Elektrokazanım	18
4.1.1. Alüminyumun Elektrokazanım Yoluyla Üretimi	18
4.2. Elektroarıtma	23
4.2.1. Bakırın Elektroarıtma Yoluyla Arıtılması.....	23
4.3. Elektrokaplama	26
4.4. Elektroşekillendirme	28
5. Elektroliz Uygulamalarına Yönelik Örnek Problemler	28
6. KAYNAKLAR.....	33

ELEKTROMETALURJİ

1. Giriş

Elektrometalurji, cevher veya her çeşit madde içindeki metallerin, elektrik enerjisi kullanılarak üretilmesi işlemidir. Bu amaçla elektrik enerjisinden iki şekilde yararlanılır. Elektrometalurjik uygulamaların bir kısmı elektrik akımının direnç vasıtasıyla ısıya dönüştürüldüğü elektrik fırınlarında, diğer kısmı ise iyon transferinin esas olduğu elektroliz hücrelerinde gerçekleştirilmektedir. Birincisi için, değişik şekillerde direnç kullanılarak ısıtmanın sağlandığı elektrik fırınlarının tümü örnek verilebilir. İkincisi için ise bakırın sulu bir çözelti ortamından kazanılması ve arıtılması veya alüminyumun ergimiş bir tuz banyosunda oksidinden indirgenmesi örnek gösterilebilir.

2. Elektrotermik

Elektrik enerjisi, metalurjik işlemlerde ısı sağlamak amacıyla da kullanılır. Elektrik fırınları çeşitli metal veya alaşımların arıtılması, ergitilmesi, alaşım yapma ve dökümü amacıyla ergitilmesi için kullanılmaktadır.

Bu uygulamalarda gereksinilen yüksek sıcaklık direnç, ark veya endüksiyon yoluyla sağlanmaktadır. Isı metalin veya şarjın içinde oluşur. Isının elektrikle sağlanması;

- (a) Normal yakıtlarla erişilemeyen yüksek sıcaklıkların elde edilebilmesi,
- (b) Büyük miktarlarda yakıt havasının ısıtılması gibi bir durumun olmaması,
- (c) Daha temiz bir ürünün elde edilmesi

gibi önemli avantajlara sahiptir. Ancak giderler diğer yakıtlarla yapılan izabe işlemlerinden daha fazladır. Çeşitli fırın ve yakıt türlerine göre değişen ergitme hızı, sıcaklık ve ergitme türü ile ilgili bilgiler Tablo 2.1’de verilmiştir.

Ferro alaşımlar ve birçok alaşımlı çelikler ancak elektrik fırınlarında yapılabilir. Elektrotermik metotların sakıncası, enerji maliyetinin çok yüksek olmasıdır. Bu nedenle elektrik enerjisinin ucuz olduğu yerlerde daha çok kullanılmaktadır.

Elektrik enerjisi yukarıdaki kullanım şekilleri ile birlikte daha çok fiziksel karakterli birçok ara aşamada da kullanılmaktadır. Bu uygulamalardan bazıları,

- (a) Katı, sıvı ve gaz ürünlerin reaksiyon bölgesinden uzaklaştırılması,
- (b) Malzemeyi kurutma,
- (c) Hammadde veya ürünleri harmanlama veya karıştırma,
- (d) Çözeltiyi buharlaştırma,
- (e) Gazları toz ve zehirli bileşenlerinden temizlemedir.

Tablo 2.1. Çeşitli fırın ve yakıt türlerine göre uygulama değerleri

Ergitme Fırını	Yakıt	Kapasite (ton Fe)	Ergitme hızı (Ton Fe/h)	Uygulanan sıcaklık (°C)	Ergitilen Metaller
Pota	Fuel-oil, gaz, kok	0.5–1.0	0.4–0.75	200–1400	Al, Zn, pirinç, dökme demir, vb.
Döner	Fuel-oil, pulvarize kömür	0.5–5.0	0.1–5.0	800–1500	Al alaşımları, pirinç, bronz, dökme demir, çelik vb.
Direkt ark	Elektrik	200'e kadar	2–40	1250–1750	Çelik, dökme demir, Cu ve Ni alaşımları, vb.
İndirekt ark	Elektrik	0.25–2.0	0.25–1.0	1000–1750	Özel dökme demirler bronz, bazı Ni ve Cu alaşımları
İndüksiyon	Elektrik	25–50	0.5–3.0	600–1750	Al veya yüksek ergime noktalı ve özellikle pahalı alaşımlar (Co, W, Ni, V, Cu)

3. Elektroliz ve Temel Kavramlar

Elektroliz, bir elektrolit ile temas halinde olan elektrotlara dışarıdan bir elektromotor kuvveti uygulayarak elektrot/elektrolit ara yüzeyinde elektron transferi vasıtasıyla gerçekleşen bir elektrokimyasal reaksiyondur. Elektroliz hücresi temel olarak elektrotlar (anot/katot), elektrolit, doğru akım kaynağı ve bağlantı elemanlarından oluşur. Doğru akım kaynağının (+) kutbuna anot, (-) ucuna bağlı elektroda katot denmektedir. Hücredeki 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. Diğer bir tanımla, anyonlar anot yüzeyinde oksitlenirken, katyonlar da katotta indirgenmektedir. Buna bağlı olarak elektrolizde reaksiyonları katodik ve anodik reaksiyonlar olmak üzere iki grupta toplamak mümkündür. 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 olanağı yoktur. Elektroliz hücreleri, dışardan bir gerilim uygulanarak elektriksel enerjiyi kimyasal işe dönüştüren hücrelerdir.

3.1. Elektrolitik Reaksiyonlar

Bu tür reaksiyonlar, elektrik akımının katot ve anot elektrotları ile elektrolit arasındaki arayüzeylerden geçişi ile meydana gelmektedir. Diğer heterojen reaksiyonlar gibi, elektrot arayüzeyinde bir sınır tabaka mevcuttur. Bu sınır tabaka nedeniyle elektrolitik reaksiyonlarda difüzyon olayı çok önemlidir. Örneğin, katottan hidrojen yayılmasında başlıca şu kademeler yer almaktadır (Şekil 3.1):

- (a) İyonların sınır tabaka arasından difüzyonu,
- (b) İyonların dehidratasyonu,
- (c) İyonların serbest kalması,
- (d) Hidrojen moleküllerinin oluşumu,
- (e) Hidrojen gazının elektrottan serbest kalması,
- (f) Hidrojenin elektrottan uzaklaşması,

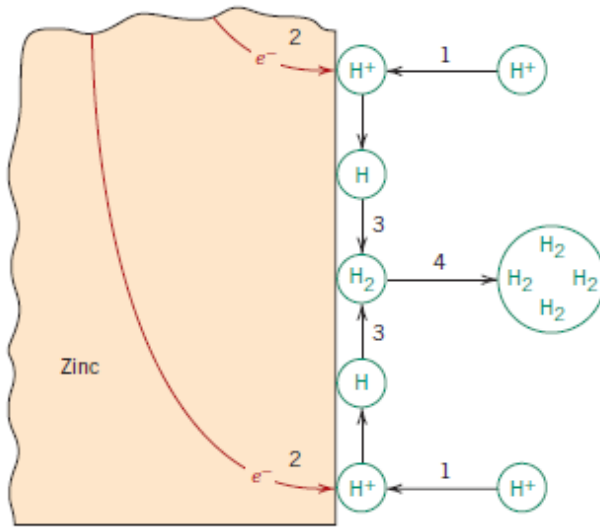


Figure 17.6 Schematic representation of possible steps in the hydrogen reduction reaction, the rate of which is controlled by activation polarization. (From M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3rd edition. Copyright © 1986 by McGraw-Hill Book Company. Reproduced with permission.)

Şekil 3.1. Hidrojenin indirgenmesinde olası aşamaların şematik gösterimi (Callister)

Bu kademelerden bir tanesi reaksiyonu kontrol eden (sınırlayan) kademedir. Dolayısıyla, bir elektrolitik reaksiyon difüzyon, kimyasal veya ara ürün tesirlerinden birisinin sınırlayıcı etkisi altında olabilir.

Bir elektroliz hücresinde (Şekil 3.2), katot elektronların kullanıldığı, anot ise elektronların üretildiği bir elektrot görevi yapmaktadır. Örneğin, 804 °C'nin üzerindeki bir sıcaklıkta ergimiş sodyum klorürün elektrolizinde ortamda yalnızca Na⁺ ve Cl⁻ iyonları mevcuttur. Bu nedenle katottaki reaksiyon,



şeklinde. Başka bir ifade ile bu koşullarda bir indirgenme ve ergime (sıvı sodyum erg. 98°C) olayı söz konusudur. Anottaki reaksiyon,



şeklinde. Burada da, bir oksidasyon ve klor gazı oluşumu söz konusudur ve klor bir yan ürün değerindedir. Katodik ve anodik reaksiyonların sınıflandırılması Tablo 3.1 de verilmiştir.

Seyreltik sülfürik asitli bir ortamda elektroliz söz konusu ise ortam yalnızca H⁺ ve SO₄²⁻ iyonlarını değil aynı zamanda suyun parçalanmasıyla oluşan OH⁻ iyonlarını da içermektedir. Böylece, katot hidrojen gazının, anot ise SO₄²⁻ ve OH⁻ iyonlarının toplandığı bir yer olmaktadır. Hidroksil iyonlarının deşarj olma potansiyeli sülfat iyonlarınınkinden çok daha düşük değerde olduğu için anodik bir reaksiyonla elektronlarını kolaylıkla kaybetmekte,



anotta oksijen çıkışına neden olmaktadır.

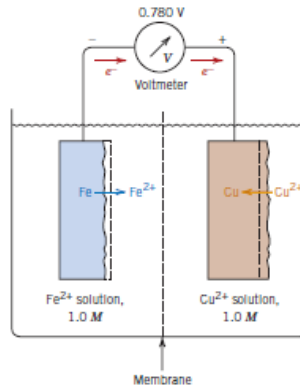
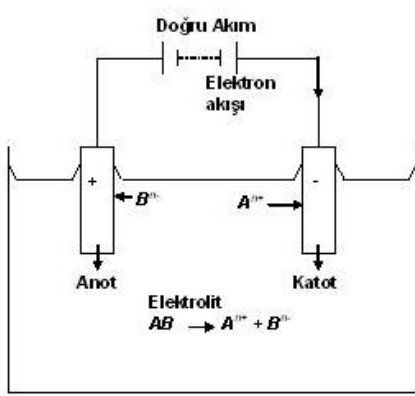


Figure 17.2 An electrochemical cell consisting of iron and copper electrodes, each of which is immersed in a 1M solution of its ion. Iron corrodes while copper electrodeposits.

Şekil 3.2. Elektroliz hücresi ve oluşan reaksiyonların prensibinin şematik gösterimi

Sulu bir bakır çözeltisinin elektrolizinde



İyonizasyon reaksiyonlarına dikkat edilirse, katodik reaksiyon bakır iyonlarının katotta deşarj olmasıdır. Anodik reaksiyon ise, elektrot malzemesinin cinsine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Şayet anot, platin veya karbon gibi inert (tepkimesiz) malzemeden ise, hidroksil iyonlarının deşarjı vasıtasıyla oksijen gazı çıkarmakta ve seyreltik bir sülfürik oluşmaktadır; anot malzemesi bakır ise, bakırın çözünmeye olan meyli iyonların deşarjından daha fazla olduğundan Cu^{2+} iyonları oluşmaktadır; bu olay aynı zamanda elektrolitik arıtmanın esasını oluşturmaktadır.

Tablo 3.1. Katodik ve anodik reaksiyonların sınıflandırılması (Gupta)

Table 6.15 Classification of cathodic and anodic reactions.

<i>Cathodic reactions</i>	<i>Example</i>	<i>Anodic reactions</i>	<i>Example</i>
Metal discharge	$\text{M}^{n+} + n e^- \rightarrow \text{M}$ $\text{Ni}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Ni}$	Metal dissolution	$\text{M} \rightarrow \text{M}^{n+} + n e^-$ $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 e^-$
Gas evolution	$2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightarrow \text{H}_2$	Gas evolution	$4 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4 e^-$
Gas absorption	$\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 e^- \rightarrow 4(\text{OH})^-$	Gas adsorption	$\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}^+ + 2 e^-$
Reduction of an ion from a higher to lower valency	$\text{M}^{n+} + x e^- \rightarrow \text{M}^{(n-x)}$ $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	Oxidation of an ion from a lower to higher valency	$\text{M}^{(n-x)} \rightarrow \text{M}^{n+} + x e^-$ $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$

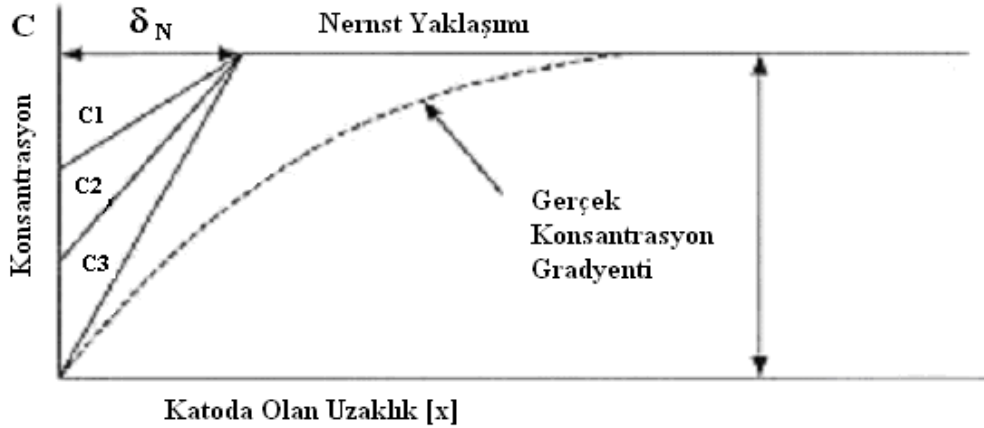
Elektroliz esnasında **indirgenecek metal iyonlarının** çözeltinin iç taraflarından **katot yüzeyine** gelmeleri **difüzyon, konveksiyon** ve **migrasyon** yolu ile gerçekleşir.

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

Katodun hemen yakınındaki **elektrolit tabakasındaki metal iyon konsantrasyonu**, katot yüzeyinde gerçekleşen



indirgeme reaksiyonu dolayısıyla **katot yüzeyi ile elektrolit arasında** bir konsantrasyon gradyanı oluşturacak şekilde **sürekli azalır**.



Katodun hemen yakınında metal iyonlarınca fakirleşmiş bir bölge oluşur, buna difüzyon (Nernst) tabakası denmektedir. Nernst tabakası kalınlığı elektrolizdeki akım şiddetine bağlı olmayıp, hücre potansiyelini arttırmak suretiyle akım yükseltildiğinde faz sınırındaki konsantrasyon düşmektedir.

3.2. Teorik Hücre Voltajı

Bir elektrolit içine daldırılmış olan iletken iki levha arasında ölçülen potansiyel farkına hücre voltajı, bu elektrotlardan biri ile potansiyeli bilinen başka bir elektrot (referans) arasında ölçülen gerilime ise “tek elektrot potansiyeli” veya yarım hücre voltajı adı verilmektedir. Elementlerin EMK serisinde verilen standart potansiyelleri (E°) hidrojen referans elektrotuna göre ölçülmüş tek elektrot potansiyel değerleridir.

Bir reaksiyonun tersinir elektrot potansiyeli veya bir reaksiyonun oluşması için gerekli elektromotive güç (emf)



Nernst bağıntısı kullanılarak hesaplanabilir.

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{A}^0}}{a_{\text{A}^{n+}}} \quad (3.8)$$

Burada E° , A maddesinin standart indirgeme potansiyeli, n reaksiyonda alınıp verilen elektron sayısı, F Faraday sabiti olup bir mol elektron tarafından taşınan yükü gösterir ve değeri 96487

(coulomb (mol elektron)⁻¹), $a_{A^{n+}}$: elektron alıcının aktivitesi, a_{A^0} : elektron vericinin aktivitesidir. Bu genel bağıntı kullanılarak, hücredeki iki elektrot arasındaki bazen tersinir hücre gerilimi olarak isimlendirilen potansiyel farkı ($E_I - E_{II}$) (teorik hücre voltajı) kolayca hesaplanabilir.

Elektrokimyasal reaksiyonların kendiliğinden oluşması durumunda, ($E_I - E_{II}$) belli bir hücrede olabilecek maksimum potansiyel farkını tanımlamaktadır. Reaksiyonları sürdürmek için dışarıdan potansiyel uygulanmasını gerektiren elektrokimyasal reaksiyonlarda, ($E_I - E_{II}$) reaksiyonun ilerlemesi için uygulanması gereken minimum hücre gerilimini tanımlamaktadır.

Asitli bir suya platin elektrotlar daldırıldığında aralarında herhangi bir elektromotor gücü (emf) oluşmamaktadır; ancak bir akım uygulandığında anotta oksijenin, katotta ise hidrojenin çıktığı görülebilir. Söz konusu reaksiyon ancak, elektrotlar arasına uygulanan potansiyelin, söz konusu işlem için gereken teorik miktara erişmesi durumunda (bu örnek için 1.23 V) başlamaktadır. İşte, bu olayın başlaması için gerekli en küçük potansiyele teorik hücre voltajı denmektedir. $E_{\text{hücre}}$ ile gösterilen teorik hücre voltajı iki değişik yoldan hesaplanabilmektedir:

Yine su örneği alınarak,

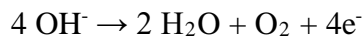
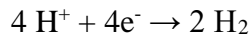
- 1) Verilen örnekte, pH: 7 değerinde anoda ait elektrot potansiyeli, $E_A = +0.817$ V, katoda ait elektrot potansiyeli ise $E_K = -0.413$ V tur.

$$E^{\circ}_{\text{hücre}} = E_K - E_A = -(0.413) - (0.817) = -1.23V$$

- 2) Diğer yolda serbest enerji değişiminden (ΔG°) yararlanılmaktadır:

$$\Delta G^{\circ} = -n.F.E^{\circ}_{\text{hücre}}$$

bağıntısı mevcuttur.



Olayda 4 adet elektron transferi söz konusu olduğundan $n = 4$ alınır ve

$$E^{\circ}_{\text{hücre}} = -\frac{474000}{4.96500} = -1.23V$$

bulunur. Pratikte, reaksiyonun başlayabilmesi için bu değer üzerine çıkılması gerekmektedir.

Aluminyumun aluminadan kriyolit (Na_3AlF_6) banyosundan ergimiş-tuz elektrolizi ile elektrolitik olarak kazanılmasında da, yukarıda incelenen sulu ortamdaki elektroliz prensibinin aynısı uygulanır. Ancak, buradaki farklılık ergitilmiş tuz banyosunun elektrolit görevi yapmasıdır. Bakırın elektroliz yoluyla arıtılmasında da benzer ilkeler uygulanmaktadır.

Bir elektroliz sisteminde toplam hücre potansiyeli;

$$E_T = E_A + E_K + \eta_A + \eta_K + (I \times R)$$

Burada;

E_A ; anot standart elektrot potansiyeli,

E_K ; katot standart elektrot potansiyeli,

η_A ; anodik aşırı (fazla) voltajı,

η_K ; katodik aşırı (fazla) voltajı ve

$(I \times R)$ ise direnç (ohmik) kayıplarını

ifade etmektedir.

Termodinamik açısından mümkün olan reaksiyonlar eğer kinetik koşullar uygun değilse gerçekleşmesi mümkün olmayabilir. Elektroliz sırasında bu açıdan aşırı voltaj kavramı dikkate alınmalıdır. Aşırı voltaj, elektrolizi gerçekleştirmek için uygulanması gereken potansiyel ile teorik olarak gereken potansiyel (E°) arasındaki farka denir:

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

Burada:

η ; Aşırı voltaj [V]

E° ; Elektrotun denge potansiyeli

$E(I)$; Aynı elektrotun 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 transferi, difüzyon, reaksiyon ve kristalizasyon aşırı voltajıdır.

$$\eta_T = \eta_{ST} + \eta_D + \eta_R + \eta_K$$

Buradaki gösterimler sırasıyla toplam, şarj transferi, difüzyon, reaksiyon ve kristalizasyon aşırı voltajlarını göstermektedir. Bunun anlamı, sisteme katotta indirgenecek metalin standart potansiyeline ek olarak, tüm aşırı voltajların toplamı kadar bir potansiyel verilmelidir. İlave bu potansiyel polarizasyon olarak tanımlanır.

3.3. Faraday Kanunu

Elektrolitik reaksiyonlar diğer heterojen reaksiyonlardan, hızının doğrudan akımla orantılı olması yönüyle farklılık gösterir. Kullanılan elektrik enerjisi ile yapılan kimyasal iş arasındaki ilişkiyi veren Faraday kanununa göre, bir çözüldüden veya ergitilmiş tuzdan 1 Faraday (96.500 Coulomb)'lık akımın geçmesiyle katotta bir ekivalent-g madde açığa çıkmaktadır. Faraday kanununa göre "bir çözüldüden akım geçirildiğinde (örneğin gümüş nitrat) bir t süresi sonunda katotta toplanan gümüşün ağırlığı, W, akımla orantılıdır; akımın 2 kat artırılması, toplanan gümüşün de 2 kat artması demektir. Sabit bir I akımında ise toplanan gümüş miktarı elektroliz süresi ile orantılıdır; süre 2 kat artarsa toplanan gümüş miktarı da 2 kat artmaktadır".

Faraday kanununa göre, elektrot üzerinde toplanan (veya çözünen) herhangi bir madde miktarı;

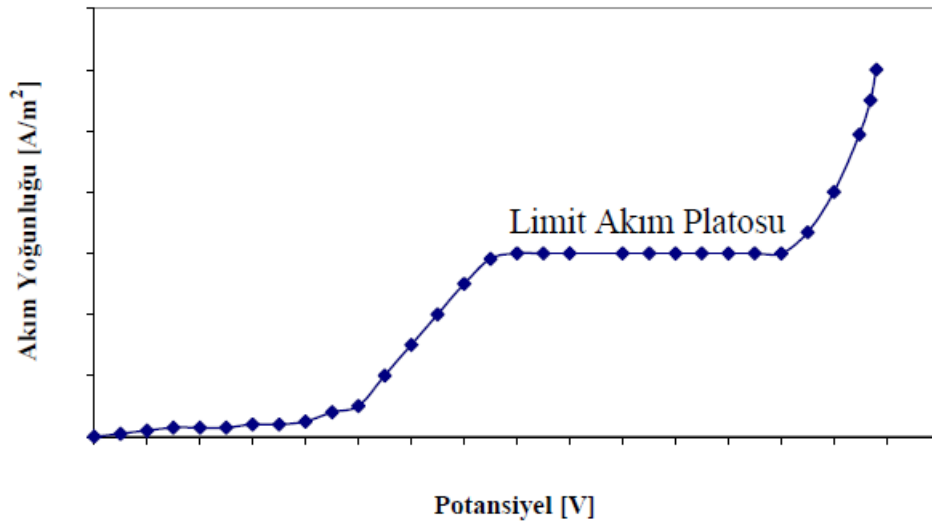
$$m = \frac{W \cdot I \cdot t}{n \cdot F} \quad (3.15)$$

eşitliğinden hesaplanır. Burada;

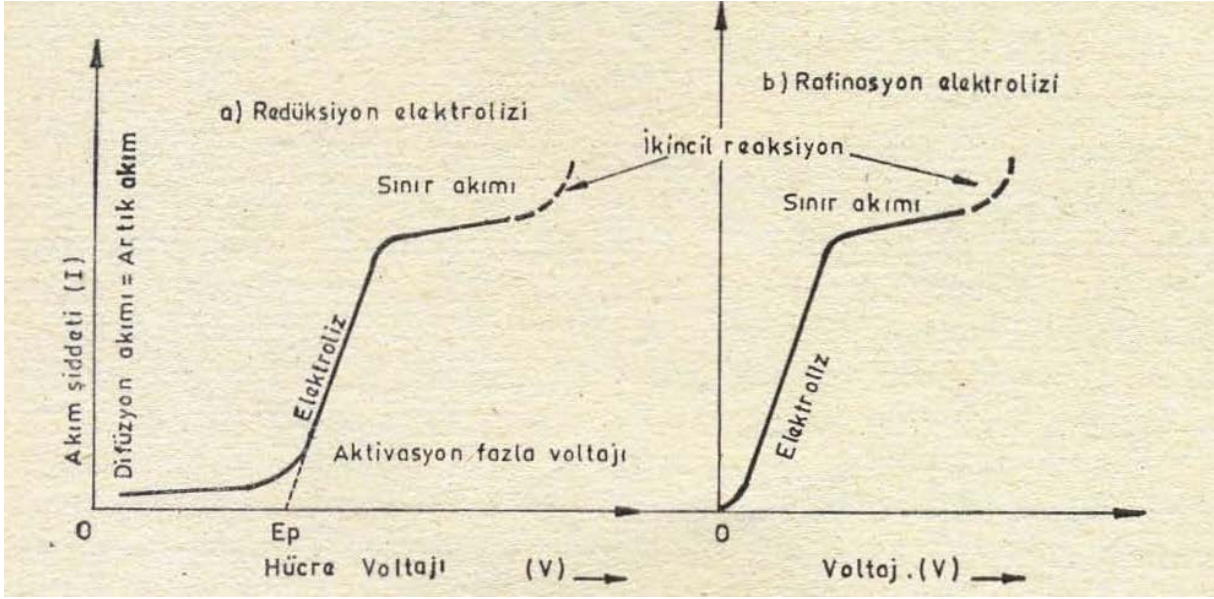
m: Deşarj olan madde miktarı (g) , t: süre (saniye)
W: Deşarj olan maddenin atom ağırlığı n: deşarj olan maddenin değeri
I: Akım şiddeti (amper) F: Faraday sabiti (96500 J)

Bazen bu denklemde $\frac{W}{n}$ terimi yerine Z terimi kullanılmaktadır. Kimyasal veya elektrokimyasal eşitlik olarak bilinen bu terim, genellikle 1 den fazla değeriye sahip elementler söz konusu olduğunda daha kullanışlıdır.

Nerst tabakasındaki konsantrasyon gradyanı nedeniyle yüksek akım yoğunluklarında indirgenen metal iyonu miktarı Faraday Yasası uyarınca gerçekleşemez ve sistemden istenilen akım geçmez. Diğer bir ifade ile sistem limit akım (I_{lim}) değerine ulaşır.



Parçalanma voltajı (E_p): Men^+ iyonlarının katotta indirgenerek metal halinde kristalize olması için uygulanması gereken en küçük voltajdır. Voltajın sınır akımın üzerindeki değerlere çıkarılması ile ana metal yanı sıra daha az asal olan ikinci bir metal de katotta indirgenmeye başlar. Sınır akımın %50'sini geçmeyen akımlarda çalışılması rafinasyon elektrolizi için en uygun olanıdır. Bu sayede ana metal katotta birikebilir. Limit akımın %50'sinin üzerinde difüzyon akımı (Artık-Fazla Akım) metalin katot yüzeyinde birikmesine engel olarak ana metalin toz şeklinde üretilmesi gerçekleşir.

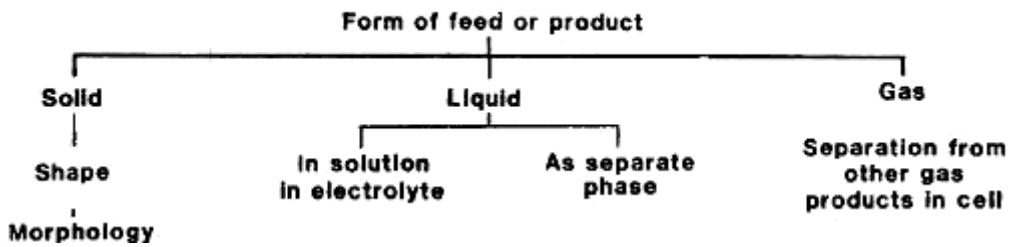


Pratikte elektroliz sonunda katotta indirgenen (toplanan) madde miktarı (M_P) ile Faraday Kanunu ile hesaplanan teorik miktarına (M_T) oranı, yapılan elektrolizin Akım Verimini (Randımanını) [%] verir:

$$\text{Akım verimi (randımanı) (\%)} = (M_P / M_T) \times 100$$

3.4. Elektrokimyasal İşlem Cihazlarının Tasarımını Etkileyen Faktörler

Elektrokimyasal reaksiyonlarla belli bir ürünün kazanılmasına karar verildiğinde sorun artık uygun reaksiyon hücresinin seçimi olarak karşımıza çıkar. Başlangıçta olası besleme ve ürün şekilleri ile onların saflıkları hakkında karar vermek önemlidir. Bu belli bir ilk adım olarak görünmesine rağmen bu seçeneklerin belirlenmesiyle süreç için hücre tasarımındaki sınırlamalar ve kullanılacak elektrotlar ve elektrolitin belirlenmesinde çok uzun bir yol alınmış olur (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Elektrokimyasal hücrelere olası besleme şekilleri ve reaksiyon ürünleri

3.4.1. Elektrotlar

Elektrokimyasal süreçlerde kullanılan elektrotlar katı, taneli veya sıvı olabilir. Elektrot malzemesi tüketilebilir veya çözüldüden birikerek elektrokimyasal reaksiyonlarda gerçekten yer alabilir veya reaksiyonların meydana gelebileceği arayüzeyi sağlayarak nötr kalabilir.

Yöntemin güç gereksinimini minimuma indirmek üzere her çeşit elektrotun sağlaması gereken üç özellik vardır:

- i. Malzeme iyi bir elektrik iletkeni olmalıdır.
- ii. Elektrotlardaki aktivasyon üst potansiyeli düşük olmalıdır, (düşük Tafel eğimi).
- iii. İşlem sırasında elektrotlar pasifleşmemelidir, yani istenilen elektrokimyasal reaksiyonların ilerlemesini engelleyecek bileşikler elektrot üzerinde oluşmamalıdır.

Katı elektrotların kullanılması durumunda yeterli hücre performansı elde etmek için diğer bazı özelliklerde gereklidir:

- i. Elektrot kolaylıkla üretilmeli veya hazırlanmalıdır.
- ii. Hücre içindeki bileşenlere karşı korozyon dirençli olmalıdır.
- iii. Boyutsal kararlılık, dayanım ve bazı durumlarda aşınma direncine sahip olmalıdır.
- iv. Maliyeti düşük olmalıdır.

3.4.2. Elektrolit

Üretim metalurjisinde kullanılan birçok elektrokimyasal hücrede elektrolitler sıvı halindedir. Katı elektrolitler yaygın olarak pil üretiminde kullanılır, fakat bazı durumlarda yarı geçirgen membranlar da üretim hücrelerinde kullanılabilir.

Etkili bir elektrolitin sahip olması gerekli özellikler;

- i. Yüksek iyon iletkenliği,
- ii. Yüksek kimyasal kararlılık,
- iii. İyonik maddelerle reaksiyona girenler için yüksek çözünebilirlik.

Tanımından da anlaşılacağı üzere elektrolitlerde en önemli yük taşıyıcıları elektronlardan çok iyonlardır. Çözeltinin iletkenliğinin azalması elektrik devresinde daha yüksek direnç demektir. Bu durum dışarıdan destekli hücrelerde belli bir akım yoğunluğunu sağlamak için uygulanan potansiyelde ve bu nedenle güç tüketiminde de görünür bir artışa neden olmaktadır. Kendiliğinden oluşan reaksiyonlarda elektron veya iyon akımına karşı herhangi bir direnç bulunması sistemde elde edilecek korozyon akım yoğunluğunu azaltacaktır.

İşlem sırasında elektrolitin bozunmaması gereklidir, tamamen değilse bile bu malzeme değiştirme nedeniyle işletme maliyetlerinin artmasına yol açar, fakat çok daha önemlisi hücrenin akım verimi düşer ve ürünün saflığı etkilenebilir. Bu nedenle genelde elektrolit malzemesi hücre ürünlerinden daha kararlı olmalıdır. Bu durum özellikle belirtilmiş olup, termodinamik açısından düşük elektrot kinetikleri nedeniyle ürünlere göre kararsız elektrotlar da hücrelerde kullanılabilir.

Bu sonraki husus sulu çözeltiler durumunda gösterilmiştir. Bazı metal iyonlarının sulu çözeltide standart indirgeme potansiyellerinin incelenmesi (Tablo 3.2) metallerin üç gruba ayrıldığını göstermektedir. Pozitif elektrot potansiyeline sahip birinci gruptaki iyonlar H^+ iyonlarından önce

seçimli olarak indirgenecektir. Metal iyonlarından oluşan ikinci grup çözeltilerden indirgenemez, bunlarda H^+ iyonlarının tercihli olarak indirgenmesi beklenir. Hidrojen gazının üretimindeki zorluklar ve metal katot üzerinde bu reaksiyonun mübadele akım yoğunluklarının düşük olması nedeniyle bu metallerin oldukça yüksek akım verimi sulu çözeltilerden indirgenebileceği uygulamada gösterilmiştir. Çok düşük indirgeme potansiyelli metal iyonları üçüncü gurubu oluşturmaktadır. Sulu çözeltilerden bu iyonların indirgenmesi için yapılan denemeler suyun elektrolizi ile sonuçlanır. Bu gruptaki metallerin indirgenmesi yalnızca ergimiş kararlı tuz çözeltileriyle gerçekleştirilebilir.

Elektrokimyasal reaksiyonların hızları sıklıkla elektrolit içinde iyonların kütle taşınımı ile sınırlandırılır. Reaksiyon arayüzeyinde ve karma çözelti içinde iyonların taşınımı için itici güç maddelerin aktiviteleri ve derişimleri arasındaki farklılıklarla belirlenir. Bu nedenle yüksek üretim hızları elde etmek için elektrolit içindeki reaktif iyonik maddelerin çözünürlüklerinin yüksek olmasını sağlamak gereklidir.

Önemli diğer elektrolit özellikleri ve etkileri Tablo 3.3’de verilmiştir.

Tablo 3.2. Bazı metal iyonlarının standart indirgeme potansiyelleri (H.M.)

Tepkime	$E^{\circ}_{A^+/A}$ (Volt)	Tepkime	$E^{\circ}_{A^+/A}$ (Volt)
(1) $Au^{3+} + 3e^- \longrightarrow Au^{\circ}$	+1.50	(2) $Zn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Zn^{\circ}$	-0.763
(1) $Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag^{\circ}$	+0.799	(2) $Cr^{3+} + 3e^- \longrightarrow Cu^{\circ}$	-0.740
(1) $Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu^{\circ}$	+0.337	(2) $Mn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Mn^{\circ}$	-1.18
(1) $2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2^{\circ}$	0.000	(3) $Ti^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ti^{\circ}$	-1.43
(2) $Pb^{2+} + 2e^- \longrightarrow Pb^{\circ}$	-0.126	(3) $U^{4+} + 4e^- \longrightarrow U^{\circ}$	-1.50
(2) $Sn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Sn^{\circ}$	-0.136	(3) $Zr^{4+} + 4e^- \longrightarrow Zr^{\circ}$	-1.53
(2) $Ni^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ni^{\circ}$	-0.250	(3) $Al^{3+} + 3e^- \longrightarrow Al^{\circ}$	-1.36
(2) $Co^{2+} + 2e^- \longrightarrow Co^{\circ}$	-0.277	(3) $Mg^{2+} + 2e^- \longrightarrow Mg^{\circ}$	-2.37
(2) $Cd^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cd^{\circ}$	-0.403	(3) $Th^{4+} + 4e^- \longrightarrow Th^{\circ}$	-1.90
(2) $Fe^{2+} + 2e^- \longrightarrow Fe^{\circ}$	-0.440	(3) $Ca^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ca^{\circ}$	-2.87

(1) sulu çözeltilerden kolayca indirgenebilen iyonlar

(2) hidrojen aşırı (üst) potansiyeli yoluyla sulu çözeltilerden indirgenebilen iyonlar

(3) sulu çözeltilerden indirgenemeyen iyonlar, ergimiş tuz elektrolit kullanılır

Bir tepkimenin soldan sağa kendiliğinden ilerleyebilmesi için E° değerinin (+) olması gereklidir. Tablodaki elementlerin, büyük (-) değere doğru indirgeme özelliği; büyük (+) değere doğru oksitleme (yükseltme) özelliği artmaktadır.

Pozitif elektrot potansiyeline sahip birinci (1) gruptaki iyonlar H^+ iyonlarından önce seçimli olarak indirgenir. Metal iyonlarından oluşan ikinci (2) grup çözeltiden indirgenemez, bunlarda H^+ iyonlarının tercihli olarak indirgenmesi beklenir. Hidrojen gazının üretimindeki zorluklar ve metal katot üzerinde bu reaksiyonun mübadele akım yoğunluklarının düşük olması nedeniyle bu metallerin oldukça yüksek akım verimi ile sulu çözeltilerden indirgenebileceği uygulamada gösterilmiştir. Çok düşük indirgeme potansiyelli metal iyonları üçüncü (3) grubu oluşturmaktadır. Sulu çözeltilerden bu iyonların indirgenmesi için yapılan denemeler suyun elektrolizi ile sonuçlanır. Bu gruptaki metallerin indirgenmesi yalnızca ergimiş kararlı tuz çözeltileriyle (banyolarıyla) gerçekleştirilebilir.

Elektrokimyasal reaksiyonların hızları sıklıkla elektrolit içinde iyonların kütle taşınımı ile sınırlandırılır. Reaksiyon arayüzeyinde ve karma çözelti içinde iyonların taşınımı için itici güç maddelerin aktiviteleri ve derişimleri arasındaki farklılıklarla belirlenir. Bu nedenle yüksek üretim hızları elde etmek için elektrolit içindeki reaktif iyonik maddelerin çözünürlüklerinin yüksek olmasını sağlamak gereklidir.

Tablo 3.3. Sıvı elektrolitlerin gerekli fiziksel ve kimyasal özellikleri

Özellik	Etki
Yüksek iyonik iletkenlik	IR kayıplarında azalma
Yüksek kimyasal kararlılık	Yüksek akım verimi ve ürün saflığı
Yüksek reaktif çözünürlüğü	Üretim hız sınırının artması
Düşük aktivasyon üst potansiyeli	Belli bir potansiyel için üretim hızında artış
Düşük ergime sıcaklığı	Isıtma gereksiniminde azalma
Düşük buhar basıncı	Elektrolit kayıplarında azalma
Düşük viskozite	Kütle taşınım hızının artması
Yüksek arayüzey enerjisi	Elektrolitin sıvı elektrottan ayrılma kolaylığı
Yüksek yoğunluk farkı	
Korozif değil	Hücre malzeme maliyetinin azalması
Zehirli değil	İşçi sağlığı riskinde azalma
Düşük maliyet	Üretim maliyetinde azalma

3.5. Elektroliz Sürecinde Ürünün Özelliğine Etki Eden Faktörler

Faraday kanununa göre metalin katot üzerinde toplanma hızı sıcaklık, konsantrasyon gibi parametrelerden daha çok yalnızca uygulanan akıma bağlıdır. Toplanan metal daima kristal halindedir. Ancak, özelliği iri ve yapışkan taneden çok ince ve gevşek tanelere kadar değişebilmektedir. Tane boyutu, elektroliz sırasında çekirdek oluşumu veya kristal büyümesi olaylarının elektroliz sırasındaki oranına bağlıdır. Nükleasyon hızı kristal büyümesi hızından çok fazla büyükse ürün çok ince toz, bunun tersi söz konusu ise ürün iri taneli yapıdadır. Başka bir ifade ile süreç difüzyon kontrollü oluşuyorsa nükleasyon olayı, kristal büyümesi olayından çok büyüktür ve ürün toz halde toplanmaktadır. Eğer süreç kimyasal kontrollü oluşuyorsa, ürünün iri taneli şeklinde toplanması söz konusudur. Elektroliz sürecinde ürünün özelliğine etki eden faktörler aşağıda kısaca incelenmiştir.

3.5.1. Akım Yoğunluğu

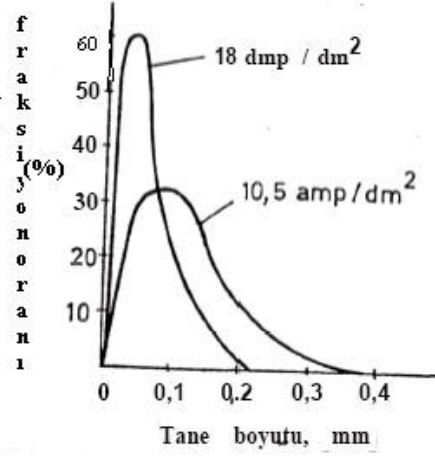
Düşük akım yoğunluğunda elektroliz yavaştır, bu ise sürecin kimyasal kontrollü oluşması demektir. Bu durumda kristal büyümesi olayı nükleasyondan çok büyüktür; bu nedenle ürün iri tanelidir: Yüksek akım yoğunluğunda ise durum tam tersidir. Şekil 3.4, tane boyutu dağılımı üzerinde akım yoğunluğunun etkisini göstermektedir. Görüldüğü üzere, elektrolitik bakır üretimi için genelde kullanılan 10.5 Amp./dm² akım yoğunluğunda ürün tane boyutunun 0.5 mm olmasına karşılık, 18 Amp./dm² için bu değer 0.05 mm olmaktadır.

3.5.2. Elektrolit (Çözelti) Konsantrasyonu

Düşük elektrolit konsantrasyonunda difüzyon hızı yavaştır ve süreç difüzyon-kontrollüdür, dolayısıyla ürünün toz halde oluşması söz konusudur. Yüksek elektrolit konsantrasyonda ise bunun tersi geçerlidir. Tablo.3.4'te, çok seyreltik elektrolitle yapılan elektroliz işleminde ürünün çok ince tane boyutunda toplandığı açıkça görülmektedir.

3.5.3. Sıcaklık

Sıcaklığın artışı elektrolizi iki şekilde etkiler: a) Difüzyon hızını artırır, b) Kristal büyüme hızını artırır. Her iki faktör de iri tane oluşumunu teşvik etmektedir. Bu nedenle yüksek sıcaklık kaba taneli bir ürünün oluşmasına yol açmaktadır.



Şekil 3.4. Elektrolitik kazanımda akım yoğunluğunun tane boyutu dağılımı üzerindeki etkisi

Tablo 3.4. Elektrolit konsantrasyonunun bakır tozu tane boyutu üzerindeki etkisi

[Cu ²⁺] (g/l)	Tozun yoğunluğu (g/cm ³)	Tane boyutu analizi (%)	
		< 74 µm	< 44 µm
5	0.420	82.3	62.4
10	0.663	68.2	33.9
20	0.776	66.9	32.8
30	1.060	59.0	25.1
40	2.040	47.7	21.0
45	2.440	29.2	11.8

3.5.4. Elektrolit Banyosunun Karıştırılması

Yüksek karıştırma hızı, sınır tabaka kalınlığını azaltmak suretiyle; difüzyon hızını arttırmakta dolayısıyla ürünün kaba taneli toplanmasını teşvik etmektedir. Söz konusu süreç kimyasal-kontrollüdür (Tablo 3.5).

Tablo 3.5. Karıştırma hızının bakır tozu tane boyutu üzerindeki etkisi

Karşılaştırma Hızı (d/d)	Fraksiyon (%)			
	160–140	112–160	80–112	80
300	9.7	12.2	35.6	40.5
600	21.6	16.2	27.4	41.5
900	23.3	18.8	31.5	24.5
1500	46.6	15.2	14.5	16.6
2200	43.0	18.9	20.6	14.8

3.5.5. Elektrolit İçinde Koloidal Bileşenlerin Etkisi

Elektrolit içinde az miktarda jelatin, zank, peptonez, şeker vb. maddelerin bulunması düzgün ve ince taneli toplanmayı teşvik etmektedir. Ancak bu tür bileşenlerin yaklaşık 0.05 g/l den fazla miktarda olması yapıda gevşek bir toplanmaya neden olmaktadır.

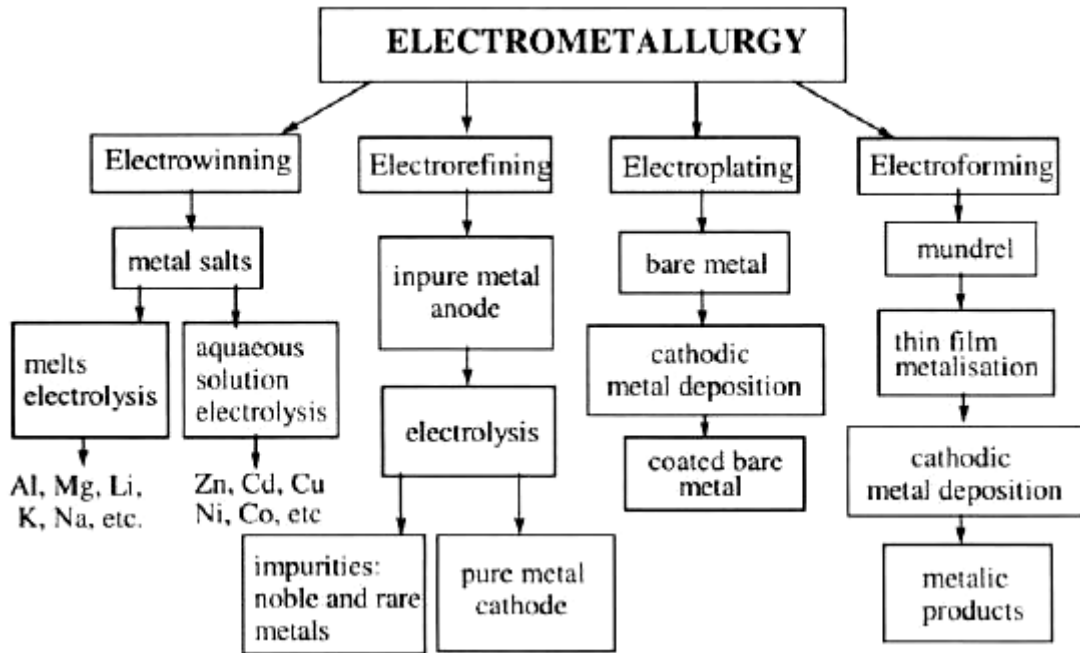
4. Elektroliz Esaslı Elektrometalurjik Süreçler

Elektroliz, elektrik enerjisi kullanılarak kimyasal ayrışma sonunda katotta metal iyonlarının anotta ise metal olmayan iyonların serbest hale geçmesidir.

Elektroliz esaslı elektrometalurjik süreçler dört ana grupta sınıflandırılabilir;

- Elektrokazanım (electrowinning)
- Elektroarıtma (electrorefining)
- Elektrokaplama (electroplating)
- Elektroşekillendirme (electroforming)

Elektrometalurjik süreçler ve uygulama aşamaları Şekil 4.1’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Elektrometalurjik süreçler ve uygulama aşamaları

4.1. Elektrokazanım

Elektrokazanım, metallerin sulu çözeltilerinden veya ergimiş tuzlarından elektrodopolama yoluyla kazanılmasıdır. Elektrobiriktirme, metal tuzlarının sulu çözeltilerinden çok saf kadmiyum, çinko ve bakırın kazanılmasının yanı sıra sulu çözeltilerinden kazanılamayan alüminyum ve magnezyum gibi elektronegatif elementlerin ergimiş metal tuzlarından kazanılması için kullanılır.

Örneğin, liç işleminden sonra elde edilen ve belirli metal iyonu derişimine sahip CuSO_4 çözeltisinden elektroliz yoluyla katotta saf bakır toplanmaktadır. Çinko kalsinesinin sulu sülfürik asit ile çözülmesinden sonra elektroliz ile katotta çinko metali elde edilir.

Oksit veya diğer bağlantılardan normal pirometalurjik yöntemlerle karbon veya karbonmonoksit tarafından indirgenemeyecek ölçüde oksijene karşı aktiviteye sahip olan metaller, ergimiş tuzlarının elektrolizi ile elde edilir. Alüminyum, magnezyum, berilyum, sodyum, kalsiyum ve diğer bazı metaller bu şekilde elde edilir.

Elektrometalurjik süreçlerle metal bileşiklerinin de üretilmesi söz konusudur. Metal bileşiklerinin elektrokimyasal hücrelerde üretimi için en iyi örnek klor gazı ve sodyum hidroksit üretimi için kullanılan kloralkali hücresidir.

4.1.1. Alüminyumun Elektrokazanım Yoluyla Üretimi

Alüminyumun birincil kaynaklardan üretimi tamamen ergimiş tuz elektrolizi (fused salt electrolysis) yoluyla gerçekleştirilir, başka bir ifade ile ergimiş tuz banyosu elektrolit olarak kullanılmaktadır. Boksitin Bayer süreci ile arıtılmasıyla elde edilen alumina, % 1–8 oranında az miktardaki CaF_2 ve AlF_3 katkıları ile birlikte ergitilmiş kriyolit ($\text{cryolite-Na}_3\text{AlF}_6$) çözeltisine ilave edilir böylece kriyolitın 1010 °C olan ergime sıcaklığı düşürülür. Elektroliz işlemleri 900–1000 °C sıcaklık aralığında yapılır.

Elektroliz hücresinin (Şekil 4.1) astarı karbon olup, anot ve katot olarak davranır. Elektrik enerjisi bara sistemi ile hücreye gelir ve yine bara sistemi ile bir sonraki hücreye geçer. Boyutları, tipleri ve sayıları tesislere göre değişen elektroliz hücrelerinin her biri bağımsız üretim birimi olup elektriksel olarak birbirlerine seri bağlanmıştır.

Endüstriyel hücreler anotlarına göre iki kategoriye ayrılmaktadır:

1. Söderberg karbon anotlu hücreler, artık terkedilmekte olan, koklaşma sürecinin işlem sırasında fırınlanarak sertleştirilen hücre üzerinde (self-baked) oluştuğu sürekli anot tipli hücrelerdir. Söderberg anotlar, bağlayıcı olarak % 25-28 taşkömürü zifti ve petro kok agregatından oluşur. Anot pişme işlemi, hücre üzerinde, elektroliz sırasında

yaklaşık 960°C’de gerçekleşir ve anot tükendikçe yeni blok formundaki anotlar eklenir.

2. **Prebaked = ön-piştirilmiş anot**lu hücreler ise koklaşma sürecinin başka bir birimde gerçekleştiği, bloklar halinde elektrolizhanelere getirilip kullanılan, ön piştirilmiş anot tipli hücreler. Ön piştirilmiş anotlar % 13-16 arasında bağlayıcı olarak taşkömürü zifti ve petrokokdan oluşur. Özel anot piştirme fırınlarında 1150-1200 °C’de piştirilerek anot formunu alır.

Katot malzemelerini 3 grupta incelemek mümkündür:

1. **Antrasitik /yarı-grafitik** malzemeler, elektrikli veya gaz ısıtmalı fırınlarda kalsine edilmiş, antrasit bazlı malzemelerdir. Grafit ilavesi yapılarak veya yapılmadan 1200 °C’de piştirilerek üretilir.
2. **Grafitik** malzemeler, % 100 grafit bazlıdır ve 1200 °C’de piştirilerek üretilir.
3. **Grafitize** malzemeler, petrol ve zift koku ana bileşenleridir. 800 °C’de yapılan piştirme işleminin ardından, 2500 °C’ nin üzerindeki sıcaklıklarda grafitize edilir.

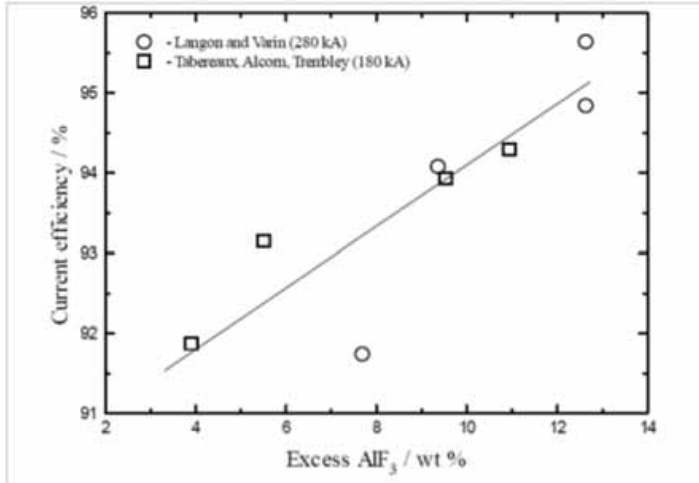
Elektroliz hücrelerindeki elektrolitin ana bileşenleri kriyolit (Na_3AlF_6), alüminyum florür (AlF_3), kalsiyum florür (CaF_2) ve alüminadır. Bu bileşenlerden oluşan elektrolit akışkan ve oldukça korozif bir sıvıdır. Özgül ağırlığı 20 °C’de 2.95 g/cm³ ve 960 °C’ de 2.1 g/cm³’dür. Birincil alüminyum elektroliz hücrelerinde elektrolit daima asidiktir. Tipik elektrolit bileşimi (ağırlıkça):

- % 80 kriyolit (Na_3AlF_6),
- % 8-12 alüminyum florür (AlF_3),
- % 4-7 kalsiyum florür (CaF_2),
- % 2-4 alumina.

NaF/ AlF_3 oranı: 2.2-2.8

Bazı tesislerde elektrolite %2-3 lityum florür (LiF) ve %2-4 magnezyum florür (MgF_2) de eklenir. Elektrolit bileşiminde AlF_3 ’ün artması ile akım verimi de artar (Şekil altta). Kriyolit alüminayı en iyi çözüdüren maddedir. Yapısına %16’ya kadar alumina alabilir. Metalik alüminyum, elektrolitten daha yüksek yoğunluğa sahip olduğundan, hücre tabanında, karbon katot blok üzerinde birikir.

Alüminyum busbarlardan elektrik akışı elektron hareketi ile gerçekleşirken (elektronik), elektrolit içindeki elektrik akışı Na^+ ve F^- iyonlarının hareketi (iyonik) ile gerçekleşir. Elektrot yüzeyindeki elektrik akışı ise elektrokimyasaldır. Yani elektrokimyasal reaksiyon sonucu iyonik mekanizma elektronik mekanizmaya dönüşür.



Elektroliz sırasında alüminyum katot üzerinde toplanırken



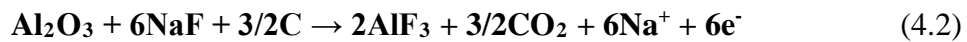
ekzotermik reaksiyonuna göre, anot karbonu ile oksijen reaksiyonuna girerek karbondioksit yayınır.

Bu, elektrolitin sıcaklığının kontrol edilmesine yardım eder, ancak karbon anodu tüketir. Alüminyumdan daha asil (daha katodik) olan demir ve silisyum gibi empüriteler Bayer süreci sırasında uzaklaştırılmamışlarsa katotta toplanır.

Alüminanın elektrolit içinde ayrışması (bozunması)



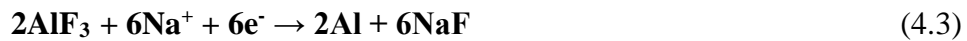
veya



ve katodik reaksiyon



veya

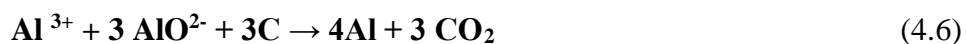


ve anodik reaksiyon



şeklinde verilebilir.

Anodik ve katodik reaksiyonların toplamı, elektroliz hücresindeki tam reaksiyonu verir:



veya



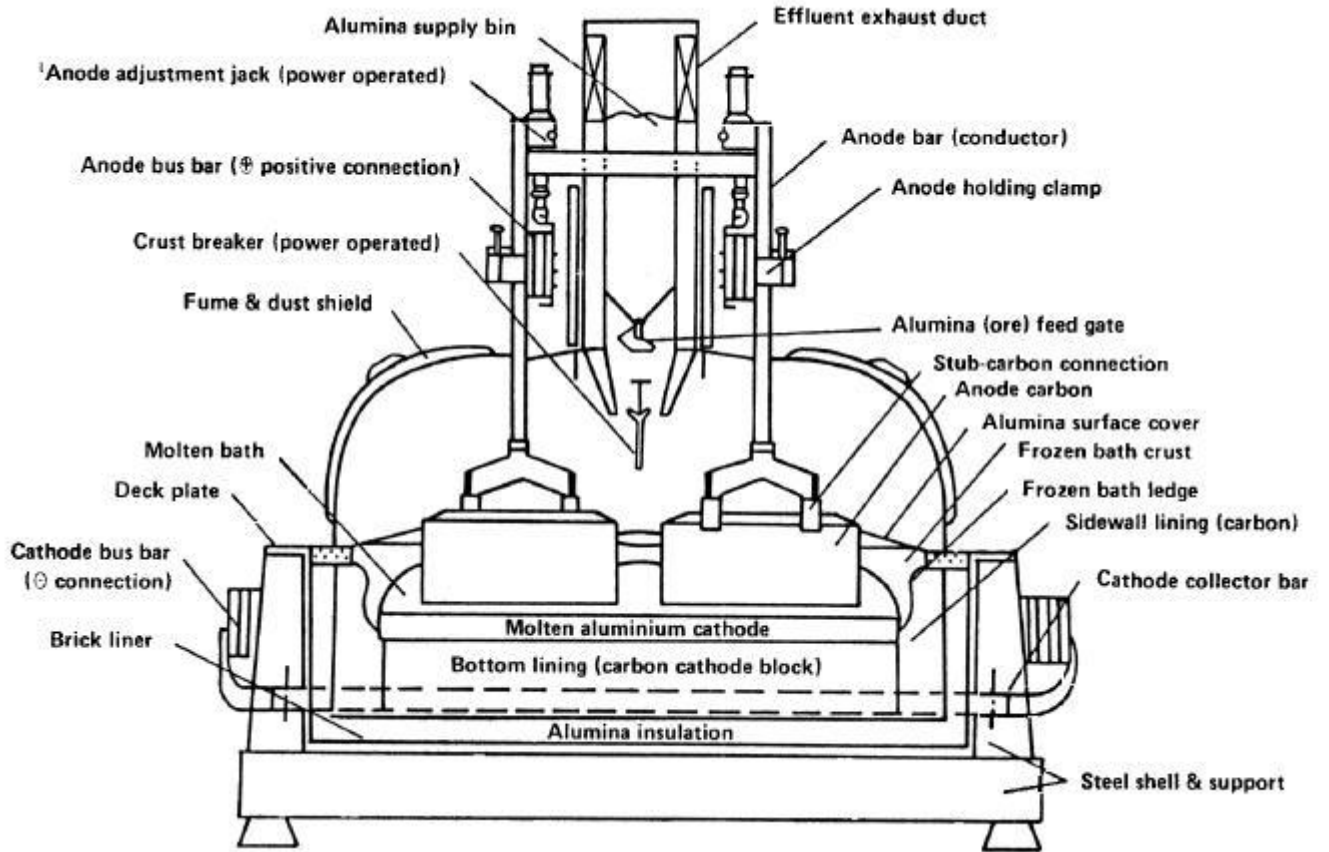
1000 °C deki ayrışma reaksiyonu için

$$E^\circ_{1273} = -\frac{1362000}{n.F} = \frac{1362000}{3.96500} = -1.176\text{V}$$

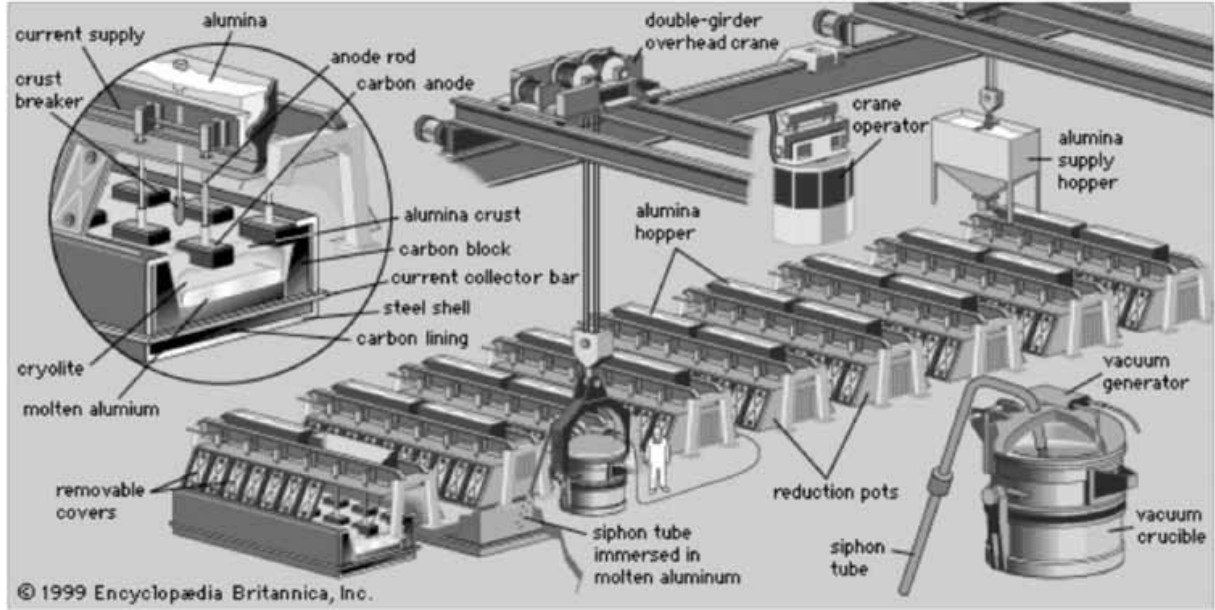
($n=3$, $F=96500 \text{ J}$) bir potansiyel gerektirir. Al_2O_3 'ün elektrolit içindeki aktivitesi 0.08 ise teorik ayrışma potansiyeli ($a_c=a_{\text{Al}}=1$ ve $P_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm}$ kabul edilerek)

$$E_{1273} = E^\circ_{1273} - \frac{RT}{n.F} \ln a^2_{\text{Al}_2\text{O}_3} = -1,176 + \frac{8,3 \times 1273}{3 \times 96500} \ln(0,08)^2 = -1,50\text{V}$$

Akım verimi % 75-90 gibi düşük olup bunun nedeni, elektrolit içinde çözünen alüminyumun anodik oksidasyona uğraması olarak kabul edilmektedir. Bu durum, katotta herhangi bir birikme olmadan daha fazla ayrışmayı gerektirmektedir. Bu nedenle, düşük verimliliği ve polarizasyon etkilerini yenmek üzere ve aynı zamanda yeterli bir üretim hızını sağlamak için 4-5 V luk bir hücre akımının uygulanmasını gerektirmektedir. Bu ise alüminyum üretiminde 13-18 kWh/kg gibi büyük enerji tüketimine yol açmaktadır. Birincil alüminyum üretim teknolojilerinin ve performanslarının karşılaştırılması Tablo X'de görülmektedir.



Şekil 4.1. Hall-Heroult sürecinde alüminyum üretiminin şematik gösterimi



Şekil 4.2. Alüminyum elektroliz hücresi ve elektrolizhane

Tablo 2.8: Birincil alüminyum üretim teknolojilerinin karşılaştırılması.

	AP	DUBAL	HYDRO	RUSAL	GAMI
Anodik akım yoğunluğu (A/cm ²)	0.80	0.84	0.78	0.81	0.75 – 0.78
Anot-katot mesafesi (cm) (teorik)	4.4	n.m.	n.m.	n.m.	4.5
Elektrolitteki AlF ₃ konsantrasyonu (%)	12 - 14	n.a.	12 – 14	11 - 13	11 - 13
Elektrolit sıcaklığı (° C)	955	960	955	960	960
Magnetik optimizasyon (BZ: max. Gauss) ²⁾	17	n.a.	19	n.m.	14
Nokta besleme (European or American)	E	A	E	E & A	E
Proses kontrol algoritması					
Sofistikasyon: 1 – 10 (en yüksek)	10	8	9	7	9
Toz-gaz tutma verimliliği (%)	98	96	98	96	96

Tablo 2.9: Birincil üretim teknolojileri performans karşılaştırılması.

	AP	DUBAL	HYDRO	RUSAL	GAMI
DC Elektrik tüketimi (MWh / t Al)	12.7	13.7	13.3	13.5	13.2
Akım verimi (% Faraday)	95.2	94.5	95.0	94	94
Alümina tüketimi (t/ t Al)	1.92	n.a.	1.92	1.93	1.95
Net anot tüketimi (t / t Al)	0.400	0.420	0.405	0.435	0.420
Florid tüketimi (t / t Al)	0.018	0.020	0.018	0.023	0.020
Hücre ömrü (ay)	90/70 ⁵⁾	70	80	60	72
Florid salınımı (kg / t Al)	0.40	0.60	0.40	0.90	0.70
Anot etkisi frekansı (sayı/gün.hücre)	0.1 max.	0.2	0.1	0.3	0.3

Seydişehir Alüminyum Fabrikası'nda 4 adet elektroliz ünitesi bulunmaktadır. Her bir ünite 62 hücre olmak üzere toplam 248 hücre yer almaktadır.

4.2. Elektroarıtma

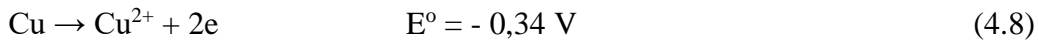
Elektroarıtma, metallerin elektroliz yoluyla arıtılmasıdır. Saf olmayan metal anodik olarak çözünürken ve saf metal katodik olarak toplanırken empüritelere anot çamuru olarak veya iyonlar halinde çözelti içinde kalır. Bunun bir örneği blister bakırdan katot bakırı üretimidir. Safsızlık olarak bulunan metaller elektrolitte çözünmeyen ve anot çamuru olarak adlandırılan bir artıktaki toplanır. Bakırın bu yolla arıtılması sırasında blister bakırdaki altın ve gümüş anot çamurunda toplanır. Elektrik iletimi için kullanılacak bakır ve değerli elementler gibi birçok metale elektroarıtma işlemi uygulanır. Kurşun, altın, gümüş, kadmiyum, nikel gibi metaller elektroliz yolu ile arıtılabilir. Elektroarıtma aynı zamanda metallerin geri kazanılmasında uygulanan işlemlerden biridir. Elektrometalurjik fabrikalarda metal üretimi için çok fazla elektrik enerjisi tüketilir ve bunun önemle dikkate alınması gerekir. Metallerin elektroarıtılmasında ve elektrokazanımında ürünün saf ve kompakt olması temel gerekliliktir. Bu düşük akım yoğunluklarında yapılır. Kalitatif olarak benzer fakat daha düşük derişimli çözeltilerden daha yüksek akım yoğunluklarında toz şeklinde ürün elde edilir. Toz elektrobiriktirme işlemi, sinterleme veya farklı uygulamalar için uygun formlarda metal ürünlerinin üretildiği elektroarıtma veya elektrokazanım işlemi olarak ele alınabilir.

4.2.1. Bakırın Elektroarıtma Yoluyla Arıtılması

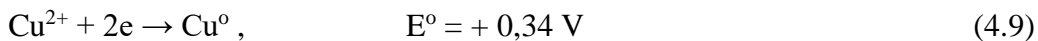
Bakırın elektrolizi konusunda ilk patent 1870 yılında alınmış ancak, bakır elektrolizine ait prensipler 1902 yılında tespit edilmiştir. Bakır elektrolizi iki değişik maksatla yapılmaktadır:

1. Ham bakırın kullanım özelliklerine uygun olan bir saflığa getirmek,
2. Temiz ve derişik bakırlı çözeltilerdeki bakırın kazanmak.

Sulu bir çözelti ortamında, örneğin bakırın çözeltilere iyonlar halinde geçmesi,



reaksiyonu ile temsil edilmekte ve "Anodik Çözünme" olarak ta tarif edilmektedir. Bu olayın tersi, bakır iyonlarının bir elektroliz hücresinde,



reaksiyonu ile katotta toplanmasıdır. Elektrolitik arıtma işlemlerinde empürite içeren ham bakır anot olarak yerleştirilmekte ve buradan çözeltilere geçen bakır, saf olarak katot üzerinde toplanmaktadır.

25 °C sıcaklıkta söz konusu arıtma işlemi için gerekli elektromotive güç (emf)

$$E^0_{298} = E^0_{hücre} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Cu}(\text{empüriteli})}}{a_{\text{Cu}(\text{saf})}}$$

NERST eşitliği ile bulunabilir. Burada,

$E^0_{\text{hücre}}=0$ (yukarıdaki çözünme ve toplanma reaksiyonlarına ait standart elektromotive güç toplamı)

$a_{\text{Cu}}= 1$ (saf maddenin aktivitesi)

$a_{\text{Cu}}= 0,9$ (empüriteli bakırın aktivitesi)

$n= 2$ (alınan/verilen iyon sayısı)

Bu değerler NERST denkleminde yerine yazılırsa,

$$E^0_{298} = \frac{4,2 \times 298}{2 \times 96500} \ln 0,9 = -0,029V$$

bulunur. Ancak, uygulamada “Polarizasyon” etkilerini ortadan kaldırabilmek için daha yüksek (örneğin 0,4 V) voltaj uygulanmaktadır. Pratikte %90–95’lik bir akım verimi kabulü ile 1 kg rafine bakır elde etmek için 0,4 kWh elektrik enerjisi tüketimi söz konusudur.

Elektroliz sırasında anottan bakır çözünmekte ve elektrolitik oksidasyon yoluyla çözeltilmektedir; çözeltilmeye geçtikten sonra da elektrolitik indirgenme yoluyla katotta toplanmaktadır. Çözelti doğrudan bir liç devresinden geliyorsa, yukarıdaki reaksiyonlara ilaveten,



dönüşümleri meydana gelmektedir.

Bakırın elektroliz yoluyla arıtılmasında, elementlere ait emf çizelgesinde (Tablo 3.2) bakır, hidrojene göre oldukça yüksek bir pozitif deşarj potansiyeline sahip olduğu için, hassas ayarlamalara gerek duyulmadan, yüksek amper verimi ile katotta toplanabilmektedir. Elektrolit bakır sülfat ve sülfürik asitten ibaret olduğu için kontrolü ve çalıştırılması basittir. Soy metaller (Au, Pt, Pd, Ag) bakırdan daha yüksek pozitif deşarj potansiyeline sahip oldukları için (Tablo 3.2), uygulanan amper yoğunluklarında çözeltilmeye geçmezler ve çözünmeyen diğer yabancı maddelerle birlikte anot çamuru oluşturulur.

Ham bakırın elektrolitik arıtılması sırasında, elektrolitte çözündüğü oranda (az da olsa) gümüş katotta toplanabilir ve bu nedenle elektrolite NaCl veya HCl ilave edilmek suretiyle, az miktarda klor iyonu temini ile çözülmüş gümüş tekrar çökeltilmektedir. Ham bakırdan ibaret anot içindeki selen, tellür ve kükürt, Ag_2Se , Cu_2Se , Ag_2Te ve Cu_2S bileşikleri şeklinde bulunmaktadır, elektroliz sırasında bunların hepsi anot çamurunda yer alır. Elementlerin emf çizelgesinde As, Sb ve Bi bakırla hidrojen arasında bulunmaktadır. Düşük bakır derişimli bir çözeltilenin elektrolizi (<10 g/l Cu) sırasında bu elementler bakırla birlikte katotta toplanmaktadır; yani bu tür elementlerin katotta toplanması, konsantrasyonlarından çok, bakır konsantrasyonu ile ilgilidir. Örneğin, 50 °C sıcaklık ve 270 A/m² yoğunluğundaki elektroliz

şartlarında elektrolitteki bakır konsantrasyonu 18 g/l'ye düşerse As katotta kolayca toplanmaya başlamaktadır. Anot içinde bulunabilen Sb, Sn, Ni, Co, Fe ve Zn gibi elektronegatif elementler ise, elektrokimyasal yoldan çözünmek suretiyle elektrolite geçebildiklerinden, katotta bakırla birlikte toplanmaları söz konusudur. Ancak katotta bakırla birlikte toplanabilmeleri için ayrıca konsantrasyonlarının bakırinkini geçmesi gerekmektedir. Tablo 4.1'de bu konularda örnek olmak üzere empürite elementlerinin anot çamuru, elektrolit ve katottaki dağılımları verilmiştir.

Amper yoğunluğunun artırılması elektrik sarfiyatının artmasına neden oluyorsa da, gerekli tesis ve elektroliz süresinin küçülmesi gibi bir avantaj kazandırmaktadır. Elektrik enerjisi tüketimi ile elektrolit sıcaklığı ters orantılıdır. Sıcaklığın artırılması anot çözünmesini hızlandırmakta, dolayısıyla elektrolitte bakır ve asit konsantrasyonunu arttırmaktadır. Elektrolitteki serbest asit miktarı artınca da elektrik enerjisi tüketimi azalmaktadır. Ancak, asit miktarının artırılması zararlı olmaktadır. Elektrolitteki bakır miktarının artması ise elektrik enerjisi tüketimini arttırmaktadır; Ancak, toplanan bakırın yapısı ve kimyasal bileşimi iyileşmektedir. Elektrolitte yabancı madde miktarı arttıkça hücre voltajı, dolayısıyla elektrik tüketimi artmakta, ayrıca bunların katotta toplanma olasılığı da artmaktadır. Tablo 4.2'de çeşitli elektroliz örneklerine ait bu değerler toplu olarak verilmiştir.

Tablo 4.1. Örnek bir bakır elektroliz ortamında empüritelerin anot çamuru, elektrolit ve katottaki dağılımı

Elektroliz şartları							
		Minimum		Maksimum			
Amper yoğunluğu, (A/m ²)		120		275			
Elektrolit sıcaklığı (°C)		48		65			
Elektrolitteki bakır, (g/l)		34		52			
Elektrolitteki serbest H ₂ SO ₄ , (g/l)		125		225			
Elektrolit sirkülasyonu, (l/dk)		6.5		23			
Elektrolitteki empüriteler, (g/l)				21			
Ni		1.5		21			
Fe		0.2		6.0			
As		0.5		12.0			
Sb		0.3		0.8			
Cl		0.003		0.045			
Empüritelerin Dağılımı							
	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

4.3. Elektrokaplama

Elektrokaplama, bir metalin veya nadiren metalik olmayan yüzeylerinin modifiye edilmesi işlemi olarak tanımlanabilir. Elektrokaplamanın amacı, önceleri yüzeyin görünüşünü değiştirmek idi, fakat günümüzde yüzeyin görünüşünü geliştirmek, korozyon veya aşınma direncini artırmak için tüm malzemenin özelliklerini değiştirmeden yüzey özelliklerini altlık malzemesinin özelliklerinden kaplama malzemesinin özelliklerine değiştirmektir. Kaplama kompakt, gözeneksiz ve iyi tutunmuş olması durumunda yüzeyine kaplandığı malzemenin yüzey özelliklerini başarı ile değiştirmektedir. Günlük hayatımızda elektrokaplı metallerle her geçen gün daha çok karşılaşmamıza karşın elektrokaplama teknolojisinin en önemli uygulaması devre kesiciler ve kontaktörler gibi elektronik devreleri ve parçalarıdır. Elektrokaplama, kaplanacak metalin özelliklerine bağlı olarak ergimiş tuzlarla, sulu veya susuz çözeltilerden, fakat en fazla sulu çözeltilerden yapılmaktadır. Anodik oksidasyon da elektrometalurjinin ilgi alanına girmektedir.

Tablo 4.2. Bazı metallerin elektrolitik kazanımında elektroliz verileri

Metal	Elektrolit türü	Teorik emf (V)	Pratikte kullanılan emf (V)	Akım verimi (%)	Enerji tüketimi (kWh/kg⁻¹)	Notlar
Bakır	6.5–8 % CuSO ₄ +1.7–4.6 % H ₂ SO ₄	-0.89	1.8–2.5	80–90	2.0–3.0	Pb-Sb veya Pb-Ag anotları. Fe ³⁺ veya Fe ²⁺ iyonları akım verimini düşürür.
Çinko	10 % ZnSO ₄ + 0.5–22 % H ₂ SO ₄	-1.99	3.2–3.7	90–95	3.0–3.5	30°C nin altındaki sıcaklık Al katotlar üzerinde yüksek bir H ₂ overvoltajı sağlar ve prosesi mümkün hale getirir. pH=7. Pb, Pb-Sb veya Pb-Ag anotlar
Mangan	13 % (NH ₄) ₂ SO ₄ +%0.01 SO ₂ + %3 Mn SO ₄	-2.41	5–5.3	40–70	8.6–11.6	Yüksek bir H ₂ overvoltajı sağlamak için pH: 8.2-8.4 arasında kontrol. Empürite atomları ayırt etmek için elektrotlarda diyafram kullanılır.
Aluminyum	3.5 % Al ₂ O ₃ ergimiş Na ₂ AlF ₆ içerisinde (970 °C de)	-1.50	4.0–5.0	75–90	17–20	Karbon anotlar ve hücre tabanı astarı olarak karbon katotlar
Magnezyum	7–15 % MgCl ₂ + 20 % + KCl + 20– 40 % CaCl ₂ +30– 45 % NaCl (750 °C de ergimiş tuz karışımı)	-2.46	6–9	75–90	17.6–20	Karbon anotlar ve çelik katotlar. Seramik perdeler kullanılarak anot ve katot bölümleri ayrılmakta.

4.4. Elektroşekillendirme

Elektroşekillendirme, nesnelerin elektrobiriktirme veya elektroerozyon yoluyla şekillendirilmesidir. Depozit, elektrokaplama bakımından iyi ise (yapışma-tutunma hariç) ve bir bütün olarak katottan ayrılabiliriyorsa bu şartlarda elektroşekillendirmeye uygundur. Elektroşekillendirme, esasen elektrokaplamanın bir kolu olup master (taslak) üretimi, hazırlanması ve ayrılması gibi bir takım farklı aşamaları kapsamaktadır.

5. Elektroliz Uygulamalarına Yönelik Örnek Problemler

Örnek 1:

Bir demir parçası 1 molar Zn^{+2} çözeltisine batırıldığında dengedeki Fe^{+2} derişimi nedir?

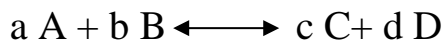


$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0,059}{n} \log K = 0 \implies K = 10^{\frac{\Delta E^0 + n}{0,059}}$$

$$K = 10^{\frac{(2) \times (0,0323)}{0,059}} = 1 \times 10^{-10,85} = 10^{0,15} \times 10^{-11}$$

$$K = \frac{[Fe^{+2}]}{[Zn^{+2}]} = \frac{[Fe^{+2}]}{1} = 1,4 \times 10^{-11} \implies [Fe^{+2}] = 1,4 \times 10^{-11} M$$

Açıklama:



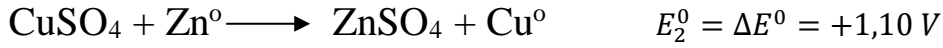
$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0,059}{n} \log K$$

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Örnek 2:

Sulu bakır sülfat çözeltisi içine çinko metali atıldığında ne olur?

CuSO₄ çözeltisi içine Zn metali atıldığında tepkimenin sağa doğru ilerlemesi tepkimeye ait E⁰ değerinin (+) olması ile mümkündür.



Örnek 3:

Verilen:



Aşağıdaki iki tepkimeden hangisinin ilerleme eğilimi fazladır?



$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0,059}{2} \log K$$

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

1 tepkimesi için;

$$\Delta E_1 = 0,03 - \frac{0,059}{2} \log \frac{0,1}{1} = 0,003 + 0,03 = 0,06$$

2 tepkimesi için;

$$\Delta E_2 = 0,03 - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{1} = 0,03$$

(1) nolu tepkimesinin ilerleme eğilimi daha fazladır.

$$(1) > (2) > 0$$

Örnek 4:

10 amper uygulanan bir elektrolitik kaplama işleminde, kromik asit çözeltisinden (CrO_3), Cr^{6+} iyonlarının 90 dakika sonunda 0.9 gram toplandığını dikkate alarak akım verimini bulunuz (Cr atom ağırlığı: 52).

Çözüm:

Faraday'ın 1. kanunu kullanılarak, toplanan krom miktarı, m,

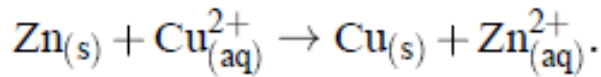
$$m = \frac{52 \cdot 10 \cdot (90 \cdot 60)}{6.96500} = 4.85 \text{ g}$$

$$\text{akımverimi} = \frac{0.9}{4.85} \cdot 100 = \% 18.6$$

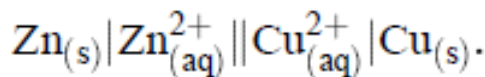
Genellikle, kromik asitten yararlanarak yapılan krom kaplamada akım verimi % 12–20 arasında değişmektedir. Aluminadan elektroliz yoluyla alüminyum üretimi gibi süreçlerde ise bu rakam % 99'un üzerindedir. Teorik ve fiili akım verimlerinin farklı olması üzerinde birçok etkenler rol oynamaktadır.

Örnek 5:

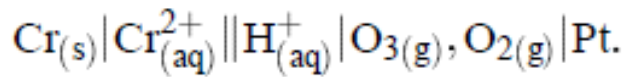
Hatırlatma:



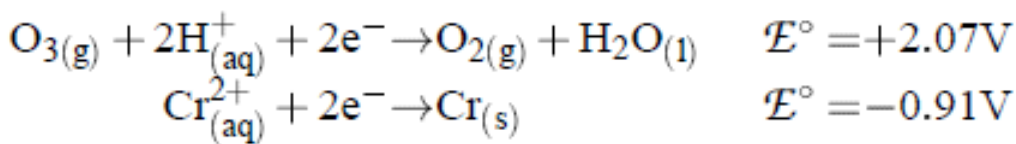
reaksiyonunun yarı hücre şeklinde gösterimi aşağıdaki şekildedir:



Soru: Bir elektrolizdeki hücre diyagramı şu şekilde gösterildiğine göre:

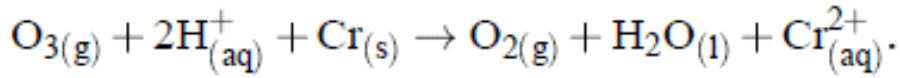


Platin elektrot olarak kullanılmakta ve inerttir. Yarı hücredeki Cr(II) konsantrasyonu 1 mol/l ve sağ yarım hücrenin pH'ı 3'tür. Oksijen ve ozonun kısmi basınçları sırasıyla 0,2 bar ve 0,01 bardır. Nernst denkleğini kullanarak hücre voltajını hesaplayınız.



Tüm sürecin kendiliğinden oluşması için ikinci reaksiyonun ters yönde oluşması, örneğin kromun oksidasyonu gereklidir.

Bu nedenle tüm reaksiyon şu şekildedir:



Bu reaksiyona göre Nernst bağıntısı yazılırsa:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{a_{\text{O}_2} a_{\text{Cr}^{2+}}}{a_{\text{O}_3} a_{\text{H}^+}^2}$$

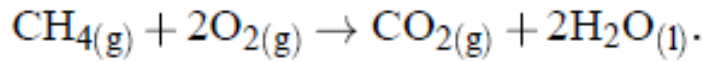
Standart hücre potansiyeli, $E^\circ = 2,07 - (-0,91) = 2,98 \text{ V}$ bulunur. Elektron sayısı $n=2$ dir.

Buna göre hücre voltajı:

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= 2,98 \text{ V} - \frac{8,31441 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{2 \cdot 9,648456 \times 10^4 \text{ C/mol}} \ln \frac{0,2 \cdot 1}{0,01 \cdot (10^{-3})^2} \\ &= 2,76 \text{ V}. \end{aligned}$$

Örnek 6:

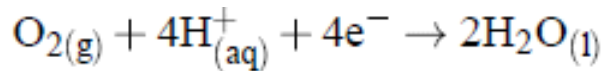
Bir yakıt hücresinde metan ve oksijen kullanılmaktadır. Tüm reaksiyon aşağıda verilmiştir;



Bu reaksiyonunun standart serbest enerjisi $\Delta G^\circ = -817,93 \text{ kJ/mol}$ olduğuna göre hücre potansiyelini hesaplayınız.

Hücre potansiyelinin hesaplanması için reaksiyonda alınıp verilen elektron sayısı bilinmelidir.

Oksijen yarı reaksiyonu bilindiğine göre:



Bir metan molekülünün oksidasyonu için iki molekül oksijen gerektiğine göre, $n= 8$ olur.

$$\mathcal{E}^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{n\mathcal{F}} = \frac{817,93 \times 10^3 \text{ J/mol}}{8(96485,342 \text{ C/mol})} = 1,06 \text{ V}$$

Metanın basıncı 1 atm ve oksijen basıncı 0,2 atm ise oluşan karbondioksitin basıncı 0,1 atm olacaktır. Bu durumda 298 K için Nernst bağıntısından voltaj hesaplanabilir:

$$\mathcal{E} = 1,06 - \frac{(8,314472 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1})(298 \text{ K})}{8(96485,342 \text{ C/mol})} \ln \frac{0,101325}{(1,01325)(0,20265)^2} = 1,06 \text{ V}$$

Örnek 7:

Asidik bir bakır (Cu^{2+}) sülfat çözeltisi kullanılarak anot bakırın elektro-arıtma (elektro-rafinasyon) işlemi gerçekleştirilmektedir. Elektroliz işleminde uygulanan akım 15000 A ve potansiyel farkı 0,4 V'dur. Yüzey alanı 10 m^2 olan katot yüzeyinde 24 saat sonunda 408,5 kg bakır toplanmışsa elektrolizin akım randımanını (%), enerji verimini (kWh/kg), akım yoğunluğunu ve katotta depolanan bakırın kalınlığını hesaplayınız. Faraday Kanunu eşitliğini kullanabilirsiniz. (Elementlerin atom ağırlıkları: H=1, O=16, S=32, Cu=64 g/mol) ($d_{\text{Cu}}=8930 \text{ kg/m}^3$) (Faraday sabiti: 96485 A.s/mol)

ÇÖZÜM:

$$M_T = \frac{A \times I \times t}{n \times F}$$

- A_{Cu} : Bakırın moleküler ağırlığı (g/mol)
I : Akım şiddeti (A)
t : Süre (s)
n : Değerlik elektronu sayısı
F : Faraday sabiti (96485 A.s/mol)
W : Biriken metal miktarı (g)
A : Alan (m^2)
h : Kalınlık (m)

olmak üzere teorik olarak toplanan madde miktarı Faraday kanununa göre hesaplanır:

$$\text{Teo. metal miktarı} = (64 \text{ g/mol} \times 15000 \text{ A} \times (24 \times 60 \times 60) \text{ s}) / (2 \times 96485 \text{ A.s/mol}) = \mathbf{429,83 \text{ kg}}$$

$$\% \text{ Akım Randımanı} = (408,5 \text{ kg}) / (429,83 \text{ kg}) \times 100 = \mathbf{\%95,04}$$

$$\text{Enerji Verimi} = (I \text{ (A)} \times E \text{ (V)} \times t \text{ (h)}) / (W \text{ (kg)}) = \mathbf{0,35 \text{ kWh/kg}}$$

$$\text{Akım yoğunluğu} = (I / A) = 15000 / 10 = \mathbf{1500 \text{ A/m}^2}$$

Bakır kalınlığı: bakırın yoğunluğu ve toplanan bakır miktarı bilindiğine göre toplanan bakır hacmi (V) hesaplanır:

$$d = m / V$$

$$8930 \text{ (kg/m}^3) = 408,5 \text{ (kg / V)}$$

$$V = \mathbf{0,045 \text{ m}^3} \text{ Buradan katotta toplanan bakırın kalınlığı (h):}$$

$$V = A \times h$$

$$10 \text{ m}^2 \times h = 0,0457 \text{ m}^3$$

$$h = 4,57 \times 10^{-3} \text{ m} = \mathbf{4,57 \text{ mm}}$$

bulunur.

6. KAYNAKLAR

Chemical Metallurgy	J. J. MOORE
Unit Processes of Extractive Metallurgy	Robert D.PEHLKE
Process Selection in Extractive Metallurgy	P. C. HAYES
Üretim Metalurjisi	Mustafa AKDAĞ
Hidrometalurji	Mustafa AKDAĞ
Hidrometalurji	Fikri KAHRAMAN
Kimyasal Madencilik	Hasan MORDOĞAN
Chemical Metallurgy	Chiranjib Kumar GUPTA