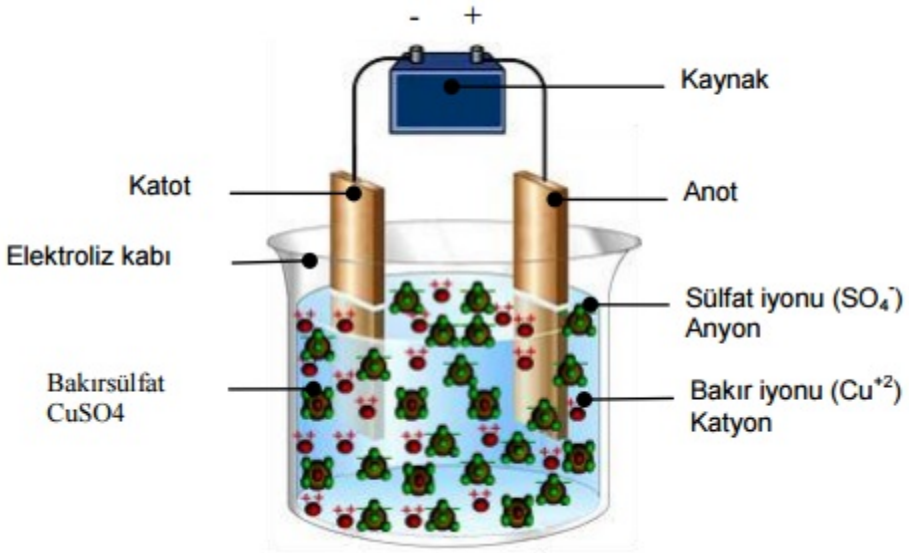
Elektrometalurji

Elektroliz Nedir?

Elektroliz, elektrik akımının sulu veya eriyik elektrolitlerden geçmesiyle meydana gelen kimyasal ayrışma neticesi katotta metal iyonlarının ve anotta ise metalik olmayan iyonların serbest hale geçmesi olayıdır. İyonlar, elektrotlarda deşarj olarak ya serbest hale gelirler veya elementel olarak toplanır veyahut da elektrot ile reaksiyon yaparlar.

Bir tuz çözeltisine veya erimiş bir tuza batırılmış iki metal elektrot arasından bir akım kaynağı yardımıyla elektrik akımı geçirilecek olursa, elektrolitik iletkenlik yardımıyla devre tamamlanır. Elektrotların sıvıya batan kısımlarında bazı kimyasal olaylar meydana gelmektedir. Bu şekilde akım kaynağından sağlanan elektrik enerjisi kimyasal olayları meydana getirmek için kullanılmıştır. Meydana gelen bu değişmelerin tümüne "elektroliz" adı verilmektedir. Basit bir elektroliz şeması aşağıda Şekil-1'de verilmiştir



Şekil 1. Elektroliz sisteminin basit görünüşü

Elektroliz esnasında negatif elektrikle yüklü elektrot "katot", pozitif yüklü olan ise "anot" olarak adlandırılır.

Elektroliz olayının başlayabilmesi için katot ile anot arasına belirli bir en az (minimum) gerilimden yüksek değerde bir potansiyel farkı uygulanmaktadır. Potansiyel farkının bu minimum değerine "ayrışma potansiyeli" denilmektedir.

Elektroliz esnasında pozitif yüklü iyonlar (katyonlar) negatif yüklü elektroda (katoda), negatif yüklü iyonlar(anyonlar) ise pozitif yüklü elektroda (anoda) göç ederler. Bu yüzden pozitif yüklü iyonlara ''katyon'', negatif yüklü iyonlara da ''anyon'' adı verilmektedir. Anot ya da katod da önce reaksiyona girecek olan anyon ve katyonların sırasını onların minimum ayrışma potansiyeli (standart elektrot potansiyeli) belirlemektedir. Tablo-1'de bazı katyonların indirgenme potansiyelleri ile anyonların yükseltgenme potansiyelleri verilmiştir

Tablo 1. Katyonların indirgenme potansiyelleri

Yarı Reaksiyonlar	Minimum Potansiyel (Volt)
Katyonlar	
$Li^{+} + e \longrightarrow Li$	-3,045
$K^{+} + e \longrightarrow K$	-2,93
$Ba^{+2} + 2e \longrightarrow Ba$	-2,91
$Ca^{+2} + 2e \longrightarrow Ca$	-2,87
$Na^{+} + e \longrightarrow Na$	-2,72
$Mg^{+2} + 2e \longrightarrow Mg$	-2,63
$Al^{+3} + 3e \longrightarrow Al$	-1,66
$Zn^{+2} + 2e \longrightarrow Zn$	-0,76
$Cr^{+3} + 3e \longrightarrow Cr$	-0,74
$Fe^{+2} + 2e \longrightarrow Fe$	-0,44
$Cd^{+2} + 2e \longrightarrow Cd$	-0,40
$Ni^{+2} + 2e \longrightarrow Mg$	-0,25
$Sn^{+2} + 2e \longrightarrow Sn$	-0,14
$Pb^{+2} + 2e \longrightarrow Pb$	-0,13
$2H^{+} + 2e \longrightarrow H_2$	0,00
$Cu^{+2} + 2e \longrightarrow Cu$	+0,34
$Cu^{+} + e \longrightarrow Cu$	+0,52
$Fe^{+3} + 3e \longrightarrow Fe$	+0,77
$Ag^{+} + e \longrightarrow Ag$	+0,80
$Pt^{+2} + 2e \longrightarrow Pt$	+1,20
$Au^{+} + e \longrightarrow Au$	+1,70
Anyonlar	
$2F^{-} \longrightarrow F_2 + 2e$	-2,87
$2Cl^{-} \longrightarrow Cl_2 + 2e$	-1,36
$4OH^{-} \longrightarrow O_2 + 2H_2O + 2e$	-1,23
$2Br^{-} \longrightarrow Br_2 + 2e$	-1,09
$2I^{-} \longrightarrow I_2 + 2e$	-0,54

Endüstride elektroliz iki maksatla yapılmaktadır:

1- Sıvı ortamdaki (sulu solüsyondaki) metalleri kazanmak için Elektrovinning veya elektroredüksiyon (elektro kazanma)

2- Saf olmayan metalleri, içindeki yabancı maddelerden kurtarıp katotta saf halde toplamak için (Elektrolitik rafinasyon veya elektrolitik tasfiye).

Elektrovinning=Redüksiyon Elektrolizi

Genellikle hidrometalurji tatbikatı olarak, liç işlemlerinden sonra elde edilen metalce zengin çözeltilerden veya metal üretimi zor hatta imkansız olan aluminyum ve magnezyum gibi kararlı bileşikler yapan mineralleri eriyik tuz banyosunda elektroliz ederek metallerin kazanılması demektir.

- Örneğin bakır cevherleri liç işlemleriyle çözündürülerek bakır, bakırsülfat olarak çözeltiye alındıktan sonra elektrovinning işlemi ile saf bakır olarak katotta toplanmaktadır.
- Çinko kalsinelerinin sülfürik asitli çözeltilerde liç yapıldıktan sonra elektroliz yoluyla katotta toplanması da yine elektrovinning tatbikatıdır.

- Bu çeşit elektroliz işlemlerinde daima çözünmeyen anot kullanılmaktadır.
- Eriyik tuzlar kullanılarak elektroliz yoluyla elde edilen metaller, pirometalurji metodlarıyla C veya CO tarafından redüklenemeyecek ölçüde oksijene karşı aşırı nisbette aktiviteye sahiptirler.
- Aynı şekilde bu metalleri, sulu elektrolitler kullanarak katodda toplamak da mümkün değildir.
- Çünkü bu metallerin Emf (Elektro motor kuvveti) değerleri hidrojene nazaran negatif(Örneğin Zn:-0,763, Al:-1,66, Mg:-2,37V) değerdedir. Böylece elektroliz neticesinde bu metallerden önce hidrojen katyonları katodda serbest hale geçecektir.

Bu nedenle örneğin aluminadan saf Al'un kazanılmasında daha önce de belirtildiği gibi eriyik tuz elektrolizi yöntemi uygulanmaktadır. Bu yöntemde alumina ilave edilen kriyolit karışımı 900-1000 °C' lerde eritilerek elektroliz hücresinde elektroliz edilmektedir.

- Metalin elektrolit rafinasyonu ve elektrowinning işlemleri sırasında amper-saat başına biriken metal miktarı aynı olmasına rağmen, ergimiş tuz elektrolitinin kullanıldığı elektroliz işlemlerinde daha fazla enerji ve dolayısıyla daha yüksek bir elektrik gücü gerekmektedir.
- Çünkü akım yalnız anodun gösterdiği direnci yenmekle kalmayıp, ısı açığa çıkararak tuz banyosunu sıvı halde tutması icap etmektedir. Böyle bir durumda, yan reaksiyonlar sebebiyle (metalin banyo içinde yeniden çözünmesi ve radyasyon yoluyla ısı kaybı gibi nedenlerle) hücre verimi daha düşük olmaktadır.

Elektrolitik Tasfiye-Elektro Rafinasyon

Saf olmayan anot metalin bir elektroliz hücresinde anotta elektrolit içinde çözünerek çözeltiye iyonlar halinde geçmesi, akabinde katoda giderek saf metal halinde toplanması olayıdır.
Katotta serbest hale gelen metal, iri kristalli olur ve katot yüzeyine yapışmayarak elektroliz hücresinin tabanına dökülmesi ile metal pudralarının üretimi bir elektroliz tatbikatıdır.
Elektrolit içinde mevcut herhangi belirli bir maddenin çökelme miktarı zaman ve amperajın bir fonksiyonu olup, Faraday kanununa göre "bir çözeltiden akım geçirildiğinde (örneğin gümüş nitrat) bir t süresi sonunda katotta toplanan metal ağırlığı, elektrik miktarı ile orantılıdır''. Akımın 2 kat artırılması, toplanan gümüşünde 2 kat artması demektir. Sabit bir I akımında ise, toplanan metal miktarı elektroliz süresi ile orantılıdır. Süre 2 kat artarsa toplanan gümüş miktarı da 2 kat artmaktadır".

Elektrot üzerinde toplanan herhangi bir madde miktarı, Faraday kanununa göre,

$m = A.I.t./n.F$

şeklindedir. Burada,

m : Deşarj olan (katota biriken) madde miktarı (g)

A : Deşarj olan maddenin atom ağırlığı

I : Akım şiddeti (amper)

t : Süre (saniye)

n : Deşarj olan maddenin değerliği

F : Faraday sabiti (96500 kulon)

Böylece hesap edilen metal miktarının %100 mertebesinde bir akım ve elektroliz hücre verimi sağlayacağı aşikardır. Tatbikatta bu değer, kısa devreler, akım kaçakları ve polarizasyon (hücre direncinin artmasına yol açan gaz kabarcıklarının anot ve katot üzerinde toplanması) gibi birçok sebepten ötürü hiçbir zaman elde edilemez.

Metalin katot üzerinde Faraday kanununa göre toplanma hızı sıcaklık, konsantrasyon vb. gibi parametrelerden çok, yalnızca uygulanan akıma bağlıdır.

Toplanan metal daima kristal halindedir. Ancak, özelliği iri ve daha az yapışkan taneden, çok ince ve daha yapışkan tanelere kadar değişebilmektedir.

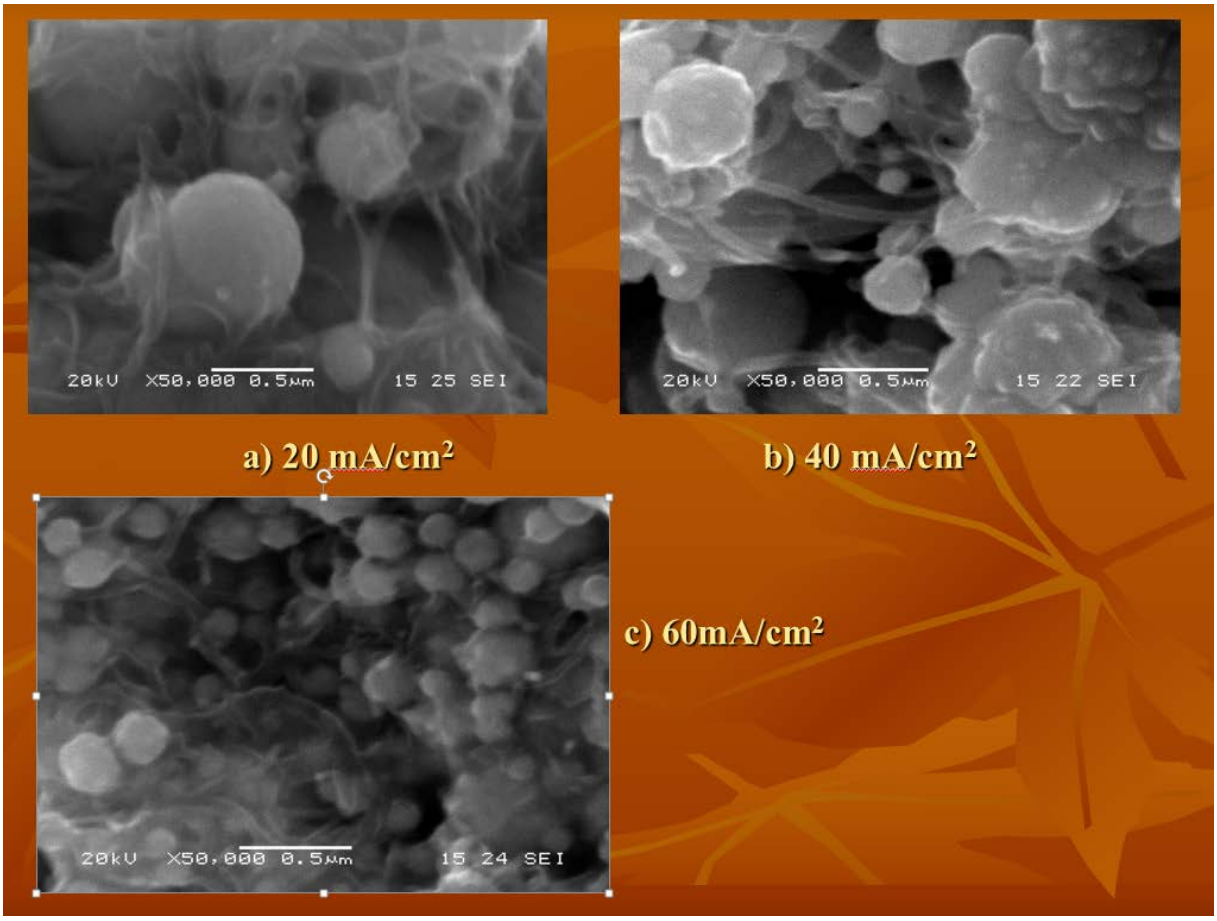
Tane boyutu, elektoliz sırasında kristallenme ve kristal büyümesi olayının elektrolizdeki oranına bağlıdır.

Elektrolizde Ürünün Özelliğine Etki Eden Faktörler

a) Akım Yoğunluğu

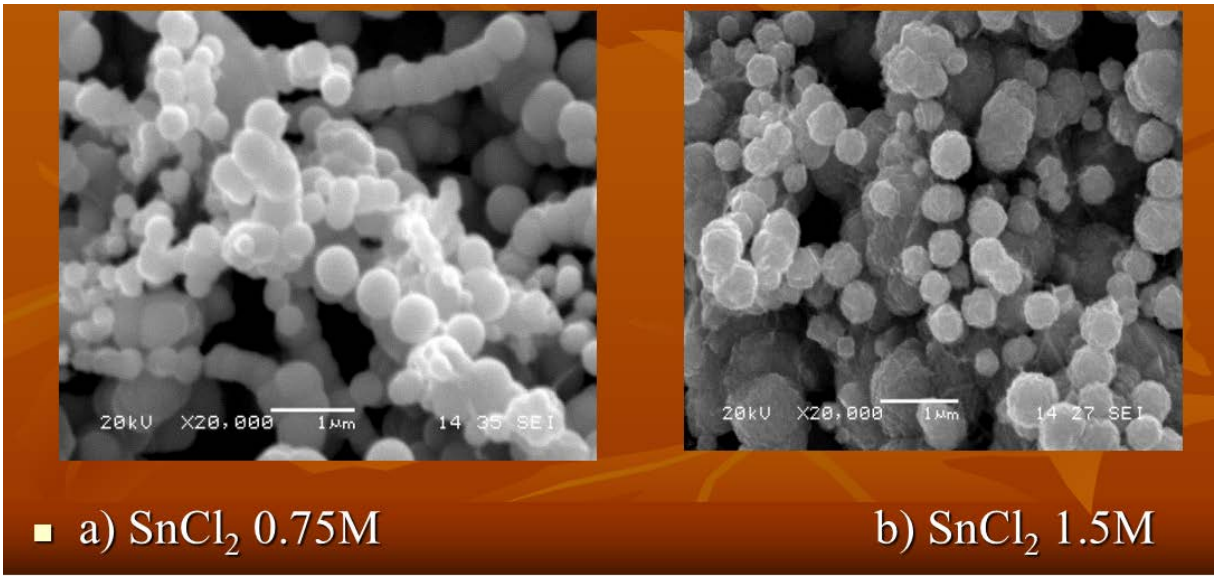
Düşük akım yoğunluğunda elektroliz yavaştır. Bu ise prosesin kimyasal kontrol altında cereyan etmesi demektir. Kristal büyümesi olayı kristallenmeden çok büyüktür. Bu nedenle ürün iri tanelidir.

Yüksek akım yoğunluğunda ise durum tam tersidir. Örneğin elektrolitik bakır üretiminde genelde kullanılan 10,5 amper/dm2 akım yoğunluğunda ürün tane boyutunun 0,5 mm olmasına karşılık, 18 amper/dm2 de bu değer 0,05 mm' dir.



b) Elektrolit (Çözelti) Konsantrasyonu

Düşük elektrolit konsantrasyonunda difüzyon hızı yavaştır ve proses difüzyon kontrol etkisi altında cereyan etmektedir. Dolayısıyla ürünün toz halinde teşekkülü söz konusudur. Yüksek konsantrasyonda ise bunun tersi geçerlidir.



c) Sıcaklık

Sıcaklığın artışı elektrolizi iki şekilde etkilemektedir:

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 teşekkülüne neden olmaktadır.

d) Elektrolit Banyosunun Karıştırılması

Yüksek karıştırma hızı, sınır tabaka kalınlığını azaltmak sureti ile, difüzyon hızını artırmakta, dolayısıyla ürünün kaba taneli toplanmasını teşvik etmektedir. Söz konusu proses kimyasal kontrol altında cereyan etmektedir.

e) Elektrolit İçinde Koloidal Bileşenlerin Etkisi

Elektrolit içinde az miktarda jelatin, zamk, 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 gevşek yapıda bir toplanmaya neden olmaktadır.

Elektrometalurjik Problem Örnekleri

Problem 1. Bir çinko elektroliz bataryasına 160 g/l konsantrasyonunda Zn+2 ihtiva eden liç çözeltisinden saatte 200 litre verilmektedir. Hücreleri terk eden çözeltinin 50 g/l konsantrasyonunda Zn+2 ihtiva ettiği bilinmektedir. Elektroliz bataryası 20.000 amper şiddetinde bir akımla çalışmaktadır.

a) Çözeltideki çinkonun % kaçı alınmaktadır?

b) Bataryada 24 saatte kaç kg Zn üretilir?

c) Elektrolizin akım verimini hesaplayınız.

Çözüm

a) 1 litre çözeltiden ayrılan Zn miktarı: 160-50 = 110 g

Çözeltideki Zn nun alınma yüzdesi : (110/160)100 = %68,75

b) Giren çözelti miktarı : 24x200 = 4800 litre

Ayrılan Zn miktarı : 4800x110 = 528.000 g

veya : 528 kg

c) Teorik olarak ayrılması gereken Zn miktarı şöyle bulunur:

mt = A.I.t/n.96500 = (65x20000x24x60x60/2x96500) = 581.968,9 g veya 581,97 kg

Akım Verimi : (mgerçek/mteorik).100 = (528/581,97)100 = % 90,73

Problem 2. Her birinde 50 adet katot bulunan 10 tane küvden oluşmuş bir bakır elektroliz bataryasında, 24 saat süre ile elektroliz yapılmaktadır. Sistemdeki her bir elektrottan geçen akım 150 amperdir. Bu tesisin 24 saatte ürettiği elektrolitik bakır miktarı 1,8 ton olduğuna göre, elektrolizdeki % akım randımanını hesaplayınız. (Cu: 63,5)

Çözüm:

m_t = (63,5x150x24x60x60/2x96500) = 4266,73 g veya 4,267 kg

Bataryada birikmesi gereken toplam bakır miktarı m_t = 4,267x50x10 = 2133,4 kg

% Akım Randımanı = (1800/2133,4)x100 = % 84,37