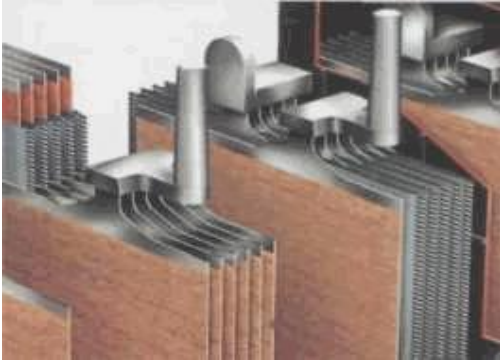
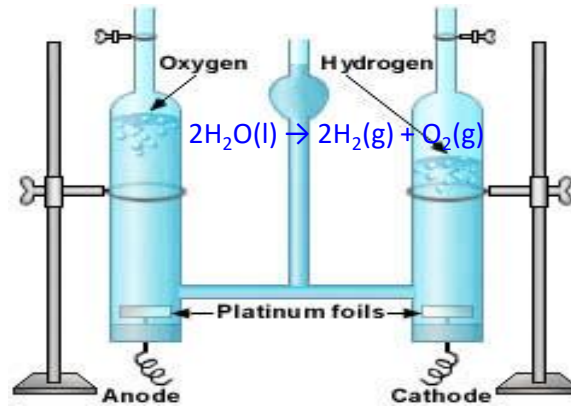




BÖLÜM 11

ELEKTROLİTİK ENDÜSTRİLERİ



Elektrik enerjisi, kimyasal proses endüstrisinde, yüksek sıcaklık oluşturmak ve doğrudan kimyasal değişimlere sebep olmak gibi yaygın olarak tüketilmektedir.

Elektrik enerjisi yardımıyla; kostik soda, hidrojen ve magnezyum gibi diğer yöntemlerle de üretilebilen maddelerin yanında diğer yöntemlerle üretilmesi ekonomik olmayan pek çok kimyasal madde elde edilebilmektedir.

Aluminyum, magnezyum ve sodyum gibi pek çok metal elektrolitik yöntemlerle üretilmektedir (kadmium, krom, nikel, çinko, titanyum ve bakır gibi).

Grzele 11.1'de, elektrokimyasal olarak üretilen kimyasal ve metaller görülmektedir.

11.1. Aluminyum

Aluminyum yeryüzünde en bol bulunan metallerden biridir. Her ülkede büyük aluminyum içeren madde kaynakları olmasına rağmen bu bileşiklerden metalik aluminyum elde etme henüz ekonomik değildir.

Elektrokimyasal Yöntemlerle Elde Edilen Kimyasallar ve Metaller

Material	Process	MJ/kg	Voltage per Cell or Furnace	Yearly Energy Consumption
Alumina, fused	Electrothermal fusion	8-12	100-110	Large
Aluminum	Electrolytic reduction of alumina to aluminum	75-85	5.5-7	Very large
Ammonia, synthetic	Electrolytic hydrogen; pressure hydrogenation	51	—	Small
Cadmium	Electrolytic precipitation of zinc-lead residues	6	2.6	Small
Calcium	Electrothermal reduction	175-190	—	Small
Calcium carbide	Electrothermal reduction	10-11	—	Very large
Calcium cyanamid	Electrothermal reduction	10	—	Large
Caustic soda, chlorine	Electrolysis of brine	10.6	3.4-4.3	Very large
Copper	Copper electrowinning	8-12	1.9-2.4	Large
	Electrolytic refining	0.7-1.3	0.18-0.4	Very large
Ferrochromium, 70%	Electrothermal smelting	16-24	90-120	Large
Ferromanganese, 80%	Electrothermal reduction	12-24	90-115	Very small
Ferromolybdenum, 50%	Electrothermal smelting	24-32	50-150	Small
Ferrosilicon, 50%	Electrothermal smelting	16-28	75-150	Very large
Ferrotungsten, 70%	Electrothermal smelting	12-16	90-120	Small
	and refining			
Ferrovandium	Electrothermal smelting	16-28	150-250	Small
Gold	Electrolytic refining	1.2	1.3-1.6	Very small
Graphite	Electrothermal change	12-16	80-200	Large
Hydrogen and oxygen	Electrolysis of alkalized water	438	—	Small

Hypochlorite	Electrolysis of salt solution with mixing	—	—	medium
Iron	Reduction in arc furnace	8-12	—	None
Iron castings	Electric melting			
	Duplex system	0.55	—	Very small
	Continuous	1.78		
Iron, sponge	Electrothermal low-temperature reduction	1.6	—	Very small
Lead	Electrolytic refining	0.7	0.35-0.6	Small
Magnesium, metallic	Electrolysis of magnesium chloride	60-100	6-7	Very large
Phosphoric acid	Electrothermal reduction to phosphorus; oxidation	21	—	Large
Phosphorus	Electrothermal reduction	32-43	—	Large
Potassium hydroxide	Electrolysis of potassium chloride solution	8-9.5	—	Small
Quartz, fused	Electrothermal fusion	40-63	—	Small
Silicon	Electrothermal reduction	48	—	Small
Silicon carbide	Electrothermal reduction	25-30	75-230	Large
Sodium, metallic	Electrolysis of fused sodium chloride	56-58	—	Large
Sodium chlorate	Electrolysis of sodium chloride solution (mixing)	20	2.8-3.5	Small
Steel castings	Electric melting cold charge	2-2.4	—	Large
Steel ingot	Electric melting or refining of molten charge	0.8	—	Large
Zinc	Electrolytic precipitation	11-12	3.5-3.7	Very large

SOURCE: Based on House Doc. 103, 73d Congr.

11.1.1. Tarihçe

Aluminyum metal, ilk kez 1825 yılında Oersted tarafından AlCl₃ in potasyum-cıva amalgamı (K.Hg) ile ısıtılmasıyla saf olarak elde edilmiştir. 1854'de Henri Sainte-Claire; sodyum-aluminyum klorürü metalik sodyum ile ısıtarak, aluminyum elde etmiştir. 1886'da Charles Hall; günümüzdeki üretim kapasitesi gibi büyük üretim kapasiteli bir prosese, erimiş kriyolit ile elektroliz ederek ilk kez elektrolitik yöntemle aluminyum üretmiştir. Aynı yıl Fransız Paul Heroult bu prosese herzer bir proses için patent almıştır. 1893'den sonra bu yöntemle aluminyum üretiminin çok hızlı artması, aluminyumun fiyatını (4,40 \$/kg) düşürmüştür. 1945'de fiyat 33 sent'e kadar düşmüştür. Ancak, daha sonraki fiyat dereceleri olarak artmıştır (1980'de 1,58 dolar/kg).

11.1.2. Ekonomi ve kullanım

Aluminyum endüstride ve günlük hayatımızda en çok kullanılan metallere biridir. A.B.D.'de kullanıldığı alanlar çizelge 11-2'de görülmektedir. Aluminyumun hafif ve dayanıklı olması diğer metallerle üstünlük sağlar. Aluminyum, bakıra göre 1/3 kat daha fazla iletken ve yüksek sıcaklıklarda daha yumuşak ve esnektir (kolay şekillenebilir).

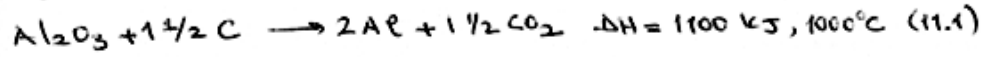
Çizelge 11.2. A.B.D'de alüminyumun kullanıldığı alanlar.

Kullanım alanı	%
Yapı - İnşaat - - - - -	24
Taşımacılık - - - - -	22
Kutu-ambalaj - - - - -	23
Elektriksel - - - - -	11
Dayanıklı tüketim malları - - - - -	8
Makine ve ekipmanları - - - - -	7
Diğer - - - - -	4

Alüminyum genel olarak; Cu, Mg, Zn, Si, Cr ve Mn gibi metallerle alaşım elde etmek üzere etkileştirilir. Metalik alüminyum veya alaşımları özellikle de Mg, uçak, otomobil, kamyon ve tren vagonlarında elektrik aksamında; döşüm veya küçük parça imalinde kullanılır. Alüminyum düzgün kullanıldığında korozyonu önler. Dayanıklı ve esnek olması; çelik ve demirin tersine sıfırın altındaki sıcaklıklarda bu özelliğinin daha da artmasına sebep olur.

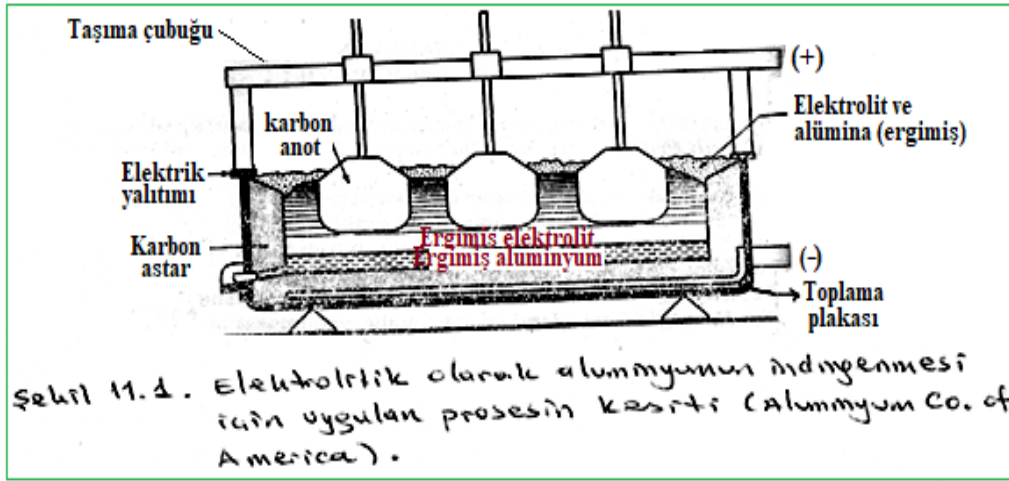
11.1.3. Üretim

Metalik alüminyum; erimiş kriyolit banyosu içinde bulunan saf alüminanın elektrolizi ile üretilir. Alüminanın karbon ile indirgenmesi, Al_2O_3 oluşturma ve alüminyum ile CO_2 buharlarının yoğunlaştırıcıda (kondensör) etkilenecek tekrar alüminyum oksit oluşturmaya sebebiyle mümkün olmaz.



Elektrolitik yöntemle metalik alüminyum üretim prosesi (Şekil 11.1) aşağıdaki basamakları içerir:

- Hücre astarlanır,
- Karbon anotlar üretilir ve hücrede kullanılır,
- Kriyolit banyosu hazırlanır ve bileşimi kontrol edilir,
- Erimiş kriyolit banyosu içinde alümina çözülür,
- Erimiş kriyolit çözeltisi içindeki alümina elektroliz edilerek metalik alüminyum elde edilir. Metalik alüminyum katot olarak görev yapar,
- Karbon anot, ağır çıkan oksijen tarafından yükseltgenir,
- Erimiş alüminyum hücreden alınılarak dışarı alınır. İstenirse alaşımı hazırlanır veya külçe şeklinde kalıplanarak soğutulur.



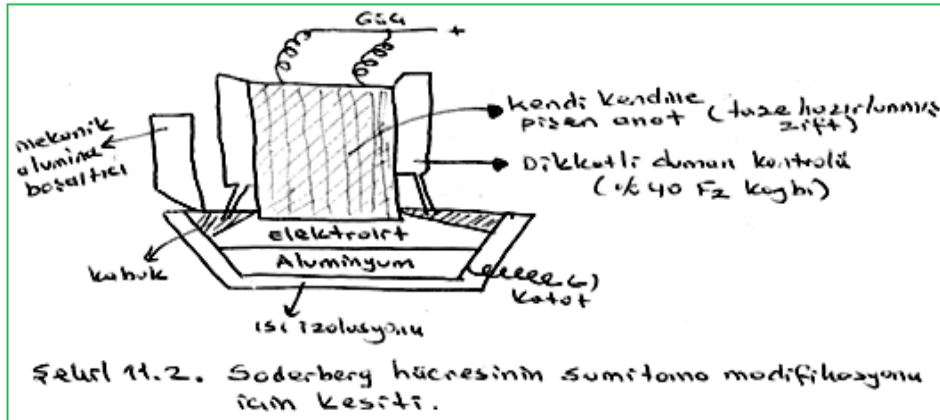
Elektrolitik hücreler, büyük kutu şeklindeki gelik kup-
lurdan yapılmıştır. Hücresinin iç kısmı, ya katran ve
antrasit kömürünün karıştırılıp sıkıştırılmasıyla oluşan
malzeme ile ya da elektrik akımı geçirilerek kömürün
pişirilmesiyle oluşan kekeleşmiş malzeme ile kaplanmıştır.

Bu astar hücrede katot görevi yapar. Astar ile
gelik gövde arası, ısı yalıtımı sağlamak için' sıfır toplası,
asbest veya benzer maddelerle izole edilmiştir. Astar-
ların ömrü yaklaşık 2 ile 4 yıldır.

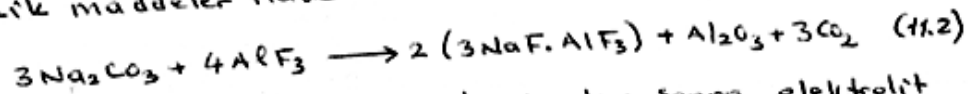
Hall-Héroult prosesinde iki tür hücre kullanılır;
Birmüsi; Foklu ve önceden pişirilmiş anotlardan ikincisi,
geride pişirilen veya "Söderberg anotlarından" oluşmuştur.

Her tür türdeki anotlar, hücrenin üzerine yerleştiren bir destek üzerine usulmiştir. Böylece, destek üzerinde rahat-
ça hareket ettirilebilmesi sağlanmıştır. Önceden ısıtılmış
anot blokları, düşük küllü içeren kalsine edilmiş petrol
koku, zift veya katrondan üretilmiştir.

Soderberg anot hücreleri; hücre bölümlerinin büyük bir
kısmını kaplayan büyük bir anottan oluşur. Anot, özeli
açık gelik bir hücreye; hücrenin altındaki elektrolit gözet-
tisinin içine girerek şekilde dik olarak yerleştirilmiştir.
Anot ve katot bölmeleri arasındaki mesafe yaklaşık 5 cm'dir.
Elektrolit maddeleri hücreye ilave edilir ve dereceli olarak
erir. Erimiş elektrolit gözetitir baslıca kinyolit
($3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$) yanında, %6-10 CaF_2 ve %2-6 Al_2O_3 ile AlF_3 'ün
azımsını içerir. Proseste kullanılan hücre şekli 11.2'de
gösterilmiştir.

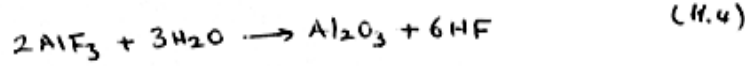
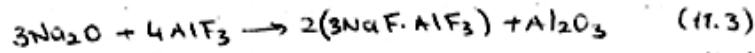


Alüminyum üretim sürecinde; elektrolit bilezinin kontrolü en önemli işlemdir. Saf kriyalitin erime noktası 1009°C olduğu için, alüminun erimesi süresince olutan flüorpar (CaF_2) ve AlF_3 'ün azırısı erime sıcaklığını düşürür ve böylelikle hücrede $940-980^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralıklarında kalırmak mümkün olur. AlF_3 'ün azırısı hücre verimini artırır. Kriyalit iimde, NaF/AlF_3 'ün kütlece oranı 1,50'dir. Elektrolit iimdeki azırı AlF_3 miktarı NaF/AlF_3 oranı; 1,10 ile 1,40 arasında olacak şekilde ayarlanır. Elektrolitin astar ve yalıtım malzemesi tarafından absorplanması, özellikle de sodyum iğzeren kısmının) NaF/AlF_3 değeri iısteren değerin altına düşürür. Bundan dolayı, hücredeki astarın bir kaç hafta kullanımdan sonra yenisiyle değıştırılması gerekir. Sodyum iğzeriğini artırmak yani NaF/AlF_3 oranını tekrar arzu edilen düzeye yetirmek için, ortuma soda külü gibi bazı maddeler ilave edilir:



Hücrenin ilk bir kaç kalıştırılmasından sonra, elektrolit iimdeki AlF_3 ; AlF_3 bakımından zengin bileziklerin buharlaşması, alümina iimdeki artık kostik soda ile reaksiyon,

hava veya ilave edilen maddeler içindeki su ile hidroliz reaksiyonu sonucunda, azalma eğilimi gösterir.



Uçucu florürler ve HF gazı hücreden salınan diğer gazlarla birlikte gaz toplama burularından geçirilerek, gaz dönüştürme işlemleri için toplanır. Kuru yıkama dönüştürücüsünde gaz içindeki kütü kalıntıları temizlenerek HF'nin Al_2O_3 ile reaksiyon vermesi sağlanır ve hücreye beslenir.

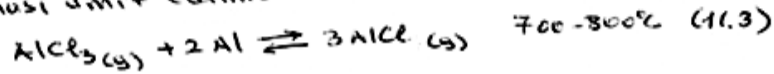
Hücrenin çalışması sırasında, erimiş elektrolit banyosunun üzerinde donmuş bir kabuk oluşur. Bu kabuğun aşırma alumina ilave edilir. Orada 50 ısıtmaya, ısıtma ve ısıtılan suya mekanik olarak absorplar. Elektrolit içindeki alumina derişimini (0/2-6 oranında) istenilen düzeyde tutmak için, kabuk periyodik olarak kırılarak elektrolit içine alumina ilave edilir. Bu yapılmaz ve elektrolit içindeki alumina tüketirse, anot yüzeyi CF_4 ince film tabakasıyla kaplanır ve hücre potansiyeli birden birne yükselir. Bu olay, "anot etkisi" olarak adlandırılır. Bu olduğunda, ortama alumina ilave edilerek elektroliz prosesi ve hücre potansiyeli normale döndürülür.

Elektrolit banyosu içindeki gözünmüş alüminyumun elektrolitik olarak çözünme mekanizması tam olarak bugün dahi bilinmemektedir. Varılan en son sonuç; anottan oksijen salınması ve katotta metalik alüminyumun toplanması şeklindedir. Oksijen karbon anot ile CO ve CO₂ (dahil çok) vermek üzere etkilidir.

11.2. Alternatif Prosesler

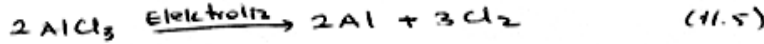
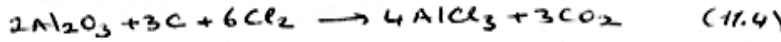
Alüminyum elde edilmesi için büyük miktarlarda elektrik enerjisi kullanılması zorunluluğu, daha az enerji gerektiren sistemleri araştırılmasına sebep olmuştur. Bu amaçla; karbon (karbotermik), sodyum (sodyotermik), mangan (metallotermik) gibi indirgen ve yöntemlerle, AlF₃ ve AlCl₃ içeren özel reaksiyonlar ile AlCl₃'ün elektrolizi gibi elektrolitik yollardan alüminyum elde etmeye çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlardan; C ile indirgeme pratik olmadığı, mangan ile indirgemenin; ekonomik ve teknik değerlendirmesinin yeterince incelenmediği, sodyumla indirgemenin ise maliyetinin çok yüksek olduğu anlaşılmıştır.

Klorür yöntemi olarak adlandırılan ve usupida reaksiyonu görülen yöntemin ise üretim aşamasında başarılı olması ümit edilmektedir.



Bu yöntemde, yüksek sıcaklıklarda uçucu ve korrosif $AlCl_3$ elde edilmiş ve sıcaklık düşürülerek reaksyon serbest alüminyum tarafına kaydırılmıştır. Bu prosesinde, pratikte korozyon problemleri sebebiyle uygulanamayacağı konisi olmuştur.

"Alcoa" tarafından uygulanan orta kapasiteli bir proces- te, en iyi kapasitede çalışan Hall-Héroult hücre sistem- lerne göre %30'lara varan enerji tasarrufu sağlanmıştır. Proses kapalı bir sistemde gerçekleştirilmiş ve oluşan reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir:



11.3. Magnezyum

Magnezyum, çok hafif ve gümüş renginde bir metaldir. Dünyada en bol bulunan sekizinci elementtir. Deniz suyu en önemli ve pratik magnezyum kaynağıdır. En önemli magnezyum kaynağıları ve filizleri; dolomit ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$), magnezit ($MgCO_3$), karnalit ($MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$)'dır.

11.3.1. Tarihçe

Metolik magnezyum ilk kez 1829 yılında Bussy tarafından, izole edilmesine karşın, Davy tarafından 1818 yılında keşfedilmiştir. 1918 yılına kadar hemen hemen bütün magnezyum, fotoğrafçılıta flash ışığında ve piroteknikte (yüksek sıcaklık) kullanılmıştır.

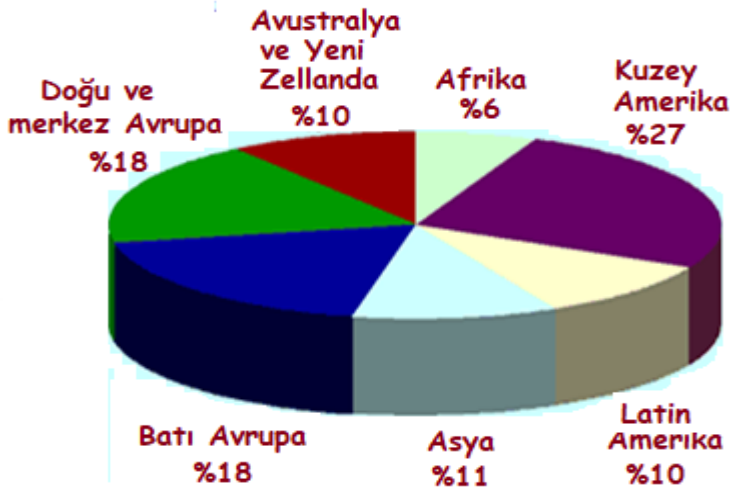
Aluminyum

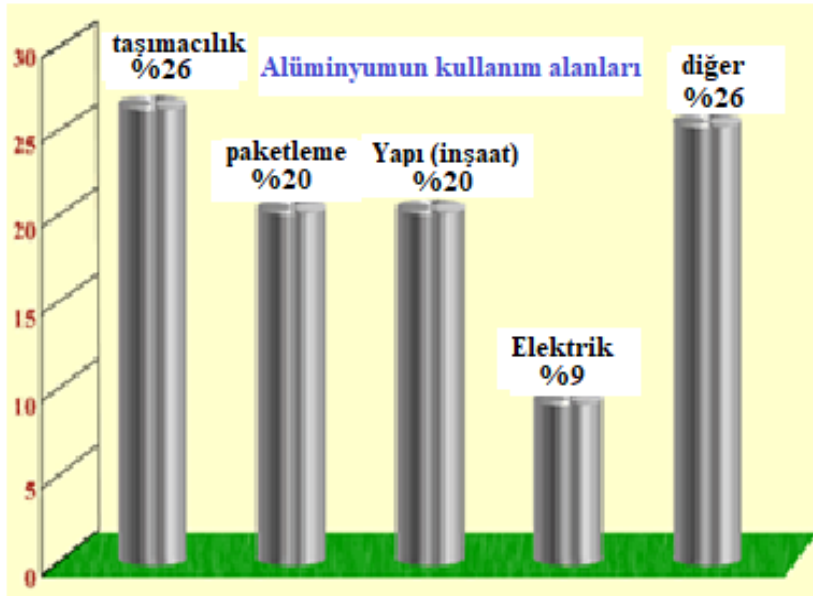
²⁷
13 Al



Ergime N. 660.32°C
K.N. 2519°C

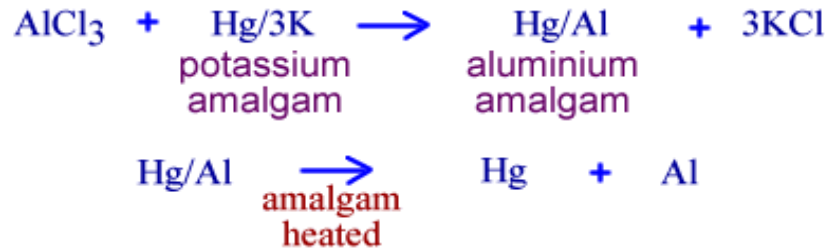
Bölgelere Göre Alüminyum Üretimi





Eski Üretim Yöntemleri

En eski üretim yöntemleri, alüminyum bileşiklerinden çıkarmak için cıva amalgamında çok reaktif metaller kullanıyordu. Bu yöntemle yalnızca küçük miktarlarda üretilebiliyordu ve bu nedenle alüminyum pahalı bir lüks metaldi.



İki önemli gelişme şunlardı:

- Elektrolitik çıkarma yönteminin keşfi
- Elektroliz için alüminyum oksit üretmek üzere etkin bir proses geliştirilmesi

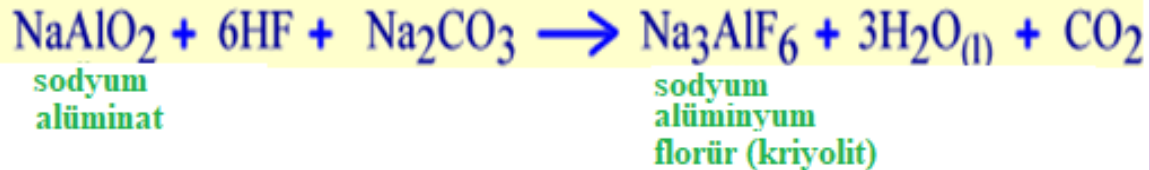
Alüminyum üretiminin kısa tarihi

1855	Potasyum/cıva amalgamı kullanılarak alüminyum klorürden üretim. Pahalı ve küçük ölçekli
1886	Paul Heroult (Fransa) ve Charles Hall (ABD), bağımsız olarak çalışarak elektrik kullanarak alüminyum oksitten ("alümina") metalik alüminyum üretmeyi başardılar
1888	Karl Bayer (Almanya) boksit cevherinden alüminyum oksit üretimi için bir proses geliştirdi. "Hall-Heroult" prosesiyle ticari alüminyum üretimi başladı
1900	1000 tonluk üretim
2000	Hall-Heroult prosisi hala kullanılıyor. Üretim 30 milyon tonu aştı

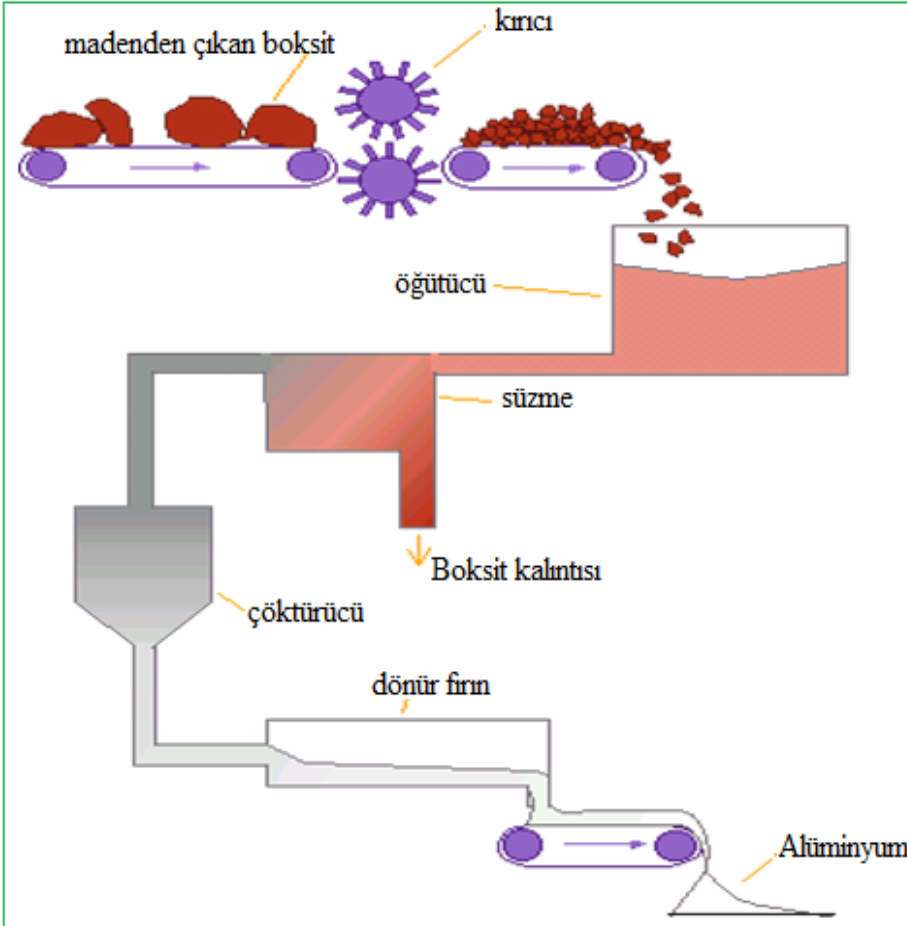
Kriyolit Yapımı

Elektroliz sırasında alüminyum oksit, trisodyum alüminyum hekza florür (Na_3AlF_6) olan "kriyolit" içinde çözülür. Kriyolit, sülfürik asit kullanılarak mineral florspardan üretilen sodyum alüminat ve hidrojen florür kullanılarak yapılır.

"Kriyolit" sodyum alüminattan yapılır

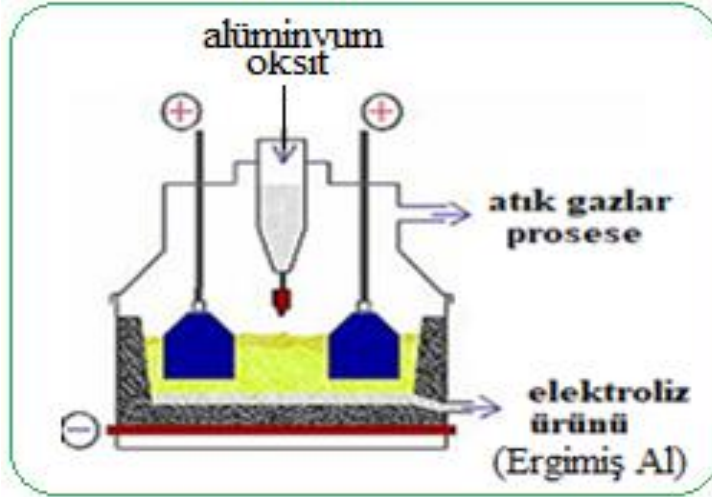


Bayer Prosesi



Alüminyum endüstrisinde, boksitten alümina üretmek için en önemli proseslerden biri, Bayer prosesidir. Bu, alüminyum metalinin üretimi için hayati önem taşıyan alüminayı elde etmenin en ekonomik yollarından biri ve en önemlisidir. Proseste, bir ton alüminyum üretmek için yaklaşık iki ton alümina gereklidir.

Alüminyum Elektroliz Hücresi



Hücre voltajı 4 V civarındadır, ancak akım her hücrede 300.000 ampere kadar çıkabilir. Elektrik akımının ısıtma etkisi hücrenin sıcaklığını korumaktan sorumludur.

1930'dan sonra; döküm, levha ve dövme şeklinde işlenmeye başlanmış, ayrıca bir kaynak yöntemi geliştirilerek başarıyla uygulanmıştır.

II. dünya savaşı sırasında, çok dayanıklı ve hafif magnezyum alaşımlarının kullanılması uçak endüstrisinin gelişmesinde önemli olmuştur. En yaygın magnezyum alaşımları; AZ91B: Al %65, Mn %0.2, Zn %3 ve geri kalanı Mg (basınç altındaki kalıplama işlemlerinde metal kalıp olarak kullanılır) ve AZ31: Mn %1.5 ve geri kalanı magnezyumdur (dövme, işlenmemiş magnezyum).

11.3.2. Kullanım ve ekonomi

Dünyada kullanılan en hafif yapı malzemesi olan magnezyumun alüminyum alaşımları; uzay araçlarında ve otomotiv endüstrisinde kullanılmaktadır. Bunun dışında; organik sentezlerde ve özellikle Grignard reaksiyonlarında reaktif olarak, patlayıcılarda ve korozyon önleme çalışmalarında anot (kurban edilebilir anot) olarak kullanılmaktadır. Ayrıca; Ti, Be, U ve Zr üretiminde indirgen reaktifdir.

11.3.1. Üretim

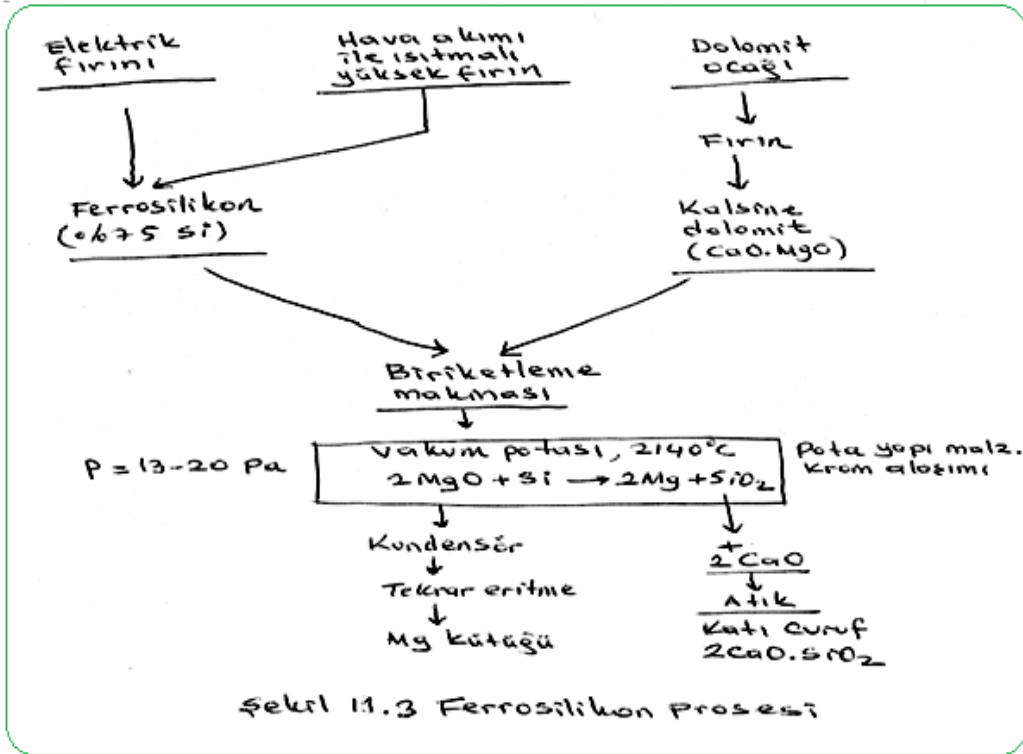
Magnezyum elde etmek için en ucuz yöntem, elektrolitik proseslerdir. II. Dünya Savaşı sırasında Mg, iki yöntemle elde edilmiştir: "silikotermik" veya "ferrosilikon proses" ve "Karbon indirgeme" proses. Bunlardan birincisi başarılı olamamış bu sebeple fazla kullanılmamıştır. İkinci proses, enerjinin pahalı olduğu ve az miktarda Mg üretiminin yeterli olduğu durumlarda hala uygulanmaktadır (şekil 11.3).

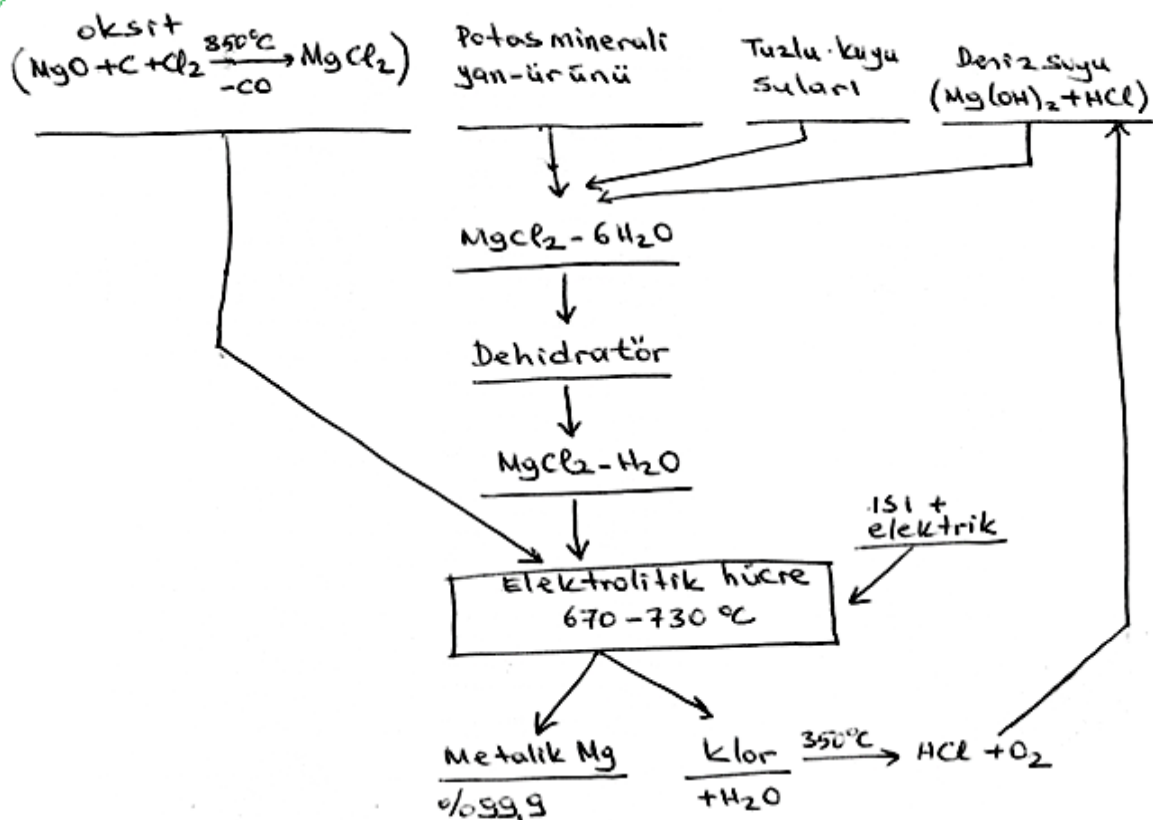
13.3.1.1. Magnezyum klorürün elektrolizi

İhtiyaç duyulan $MgCl_2$; (1) tuzlu sulardan, (2) tuzlu su bulunduran kayulardan ve (3) $Mg(OH)_2$ (dolomit ve deniz suyundan elde edilen) ile HCl arasındaki reaksiyon ile elde edilerek kullanılır.

Elektrolizin yapılacağı hücreler, büyük dikdörtgen şeklinde geliktir yapılmış ve içi seramik ile kaplanmıştır. 1,5 m genişliğinde, 3,3 m uzunluğunda ve 1,8 m derinliğindedir. Kapasitesi 9 tondur. Hücresinin iç kısımları katot ödevi görün. Anot olarak, hücresinin üst kısmına asılmış 22 adet grafit çubuk kullanılır. Elektrolit sıvı, erime noktasını düşürmek ve iletkenliği artırmak için tuz ilave edilir.

Elektrolit içindeki tuzlar, gaz yakıtlı horici bir fırından sağlanan yaklaşık 7100°C 'deki ısı ile eritilir. Her bir hücre, 6 V potansiyel ve 80 000 ile 100 000 A akım altında çalıştırılır. Elektroliz sonunda katotda oluşan Mg, elektrolit banyosunun yüzeyinde toplanır. Buradan, boru ile hücrenin önündeki toplama kaplarına akıtılır. Elde edilen Mg, %99,9 oranında saftır (Şekil 11.4).



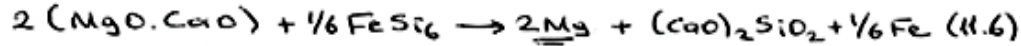


Şekil 11.4. Magnezyum klorürün elektrolizi için izlenen basamakları gösteren bir akım-diagramı.

11.3.1.2. Silikotermik veya Ferrosilikon prosesi

II. dünya savaşı sırasında kullanılan bir yöntemdir. A.B.D'de kapasitesi 64000 t/yıl olan 6 adet silikotermik fabrikası kurulmuş ancak daha sonra, bu alanda geliştirilen yeni teknolojilerden dolayı sökülüştür. Ancak, A.B.D "Selma Ala. ve Addy, Wash" firmaları tarafından bu yöntem hala kullanılmaktadır (Şekil 11.3).

Proseste yürüyen temel reaksiyon aşağıdaki gibidir:



Proseste; iyice pürülmüş dolomit %70-80 ferrosilikon ve %1 florspar (öğütülmüş) ile karıştırılır ve pelletlenir. Daha sonra, vakum uygulanarak yüksek sıcaklıklarda (2140°C) tekrar püritilir. Kavrulmuş karışım içinde erimeden kalan CaO püritme potasından alınır. Yüksek vakum altında metalik Mg serbest hale geçer ve kondensör astarında toplanır. Fırın kısmen soğutularak, Mg kondensörden alınır.

11.4. Sodyum

Sodyum gümüş beyazı renginde çok aktif bir metaldir. Sodyum silikat minerallerinin bileşiminde bulunur: Albit, $NaAlSi_3O_8$; Şili Güherçilesi, NaN_3 ; Soda, $Na_2CO_3.10H_2O$;

Kernit, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; Boraks, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ gibi. NaCl, kaya tuzu ve deniz tuzu olarak en önemli Sodyum kaynağıdır.

So ile çok şiddetli reaksiyon verir, bu sebeple azot baltanyesi altında tutulurak saklanır. Ancak, daha çok kurutulmuş sıvı kerosen içinde tutularak havuyla temas etmesi önlenir.

Tetraetil ve tetrametil kurşun üretiminde yaklaşık 70 000 ton Sodyum tüketilmektedir. Bunun dışında, Na_2O_2 , NaCN, üretiminde, boya ilacı ve herbisitlerde kullanılmaktadır. Ayrıca, organik sentezlerde indirgen olarak yararlanılmaktadır.

11.4.1. Üretim

En önemli üretim yöntemi, erimiş NaCl'ün Downs hücreinde elektroliz edilmesidir. Hücre, refrakter astarlı çelik malzemeden yapılmıştır. Anot ve katot bölmeleri, oluşan Na ve Cl_2 arasındaki etkilşmeyi önlemek için tel bir kafes ile ayrılmıştır. Anot, karbon- dan katot ise demirden yapılmıştır. NaCl'ün erime noktası (804°C) yüksek olduğu için ortama CaCl_2 ilave edilerek erime noktası düşürülür. Bu durumda, hücre 600°C 'de çalıştırılabilir.

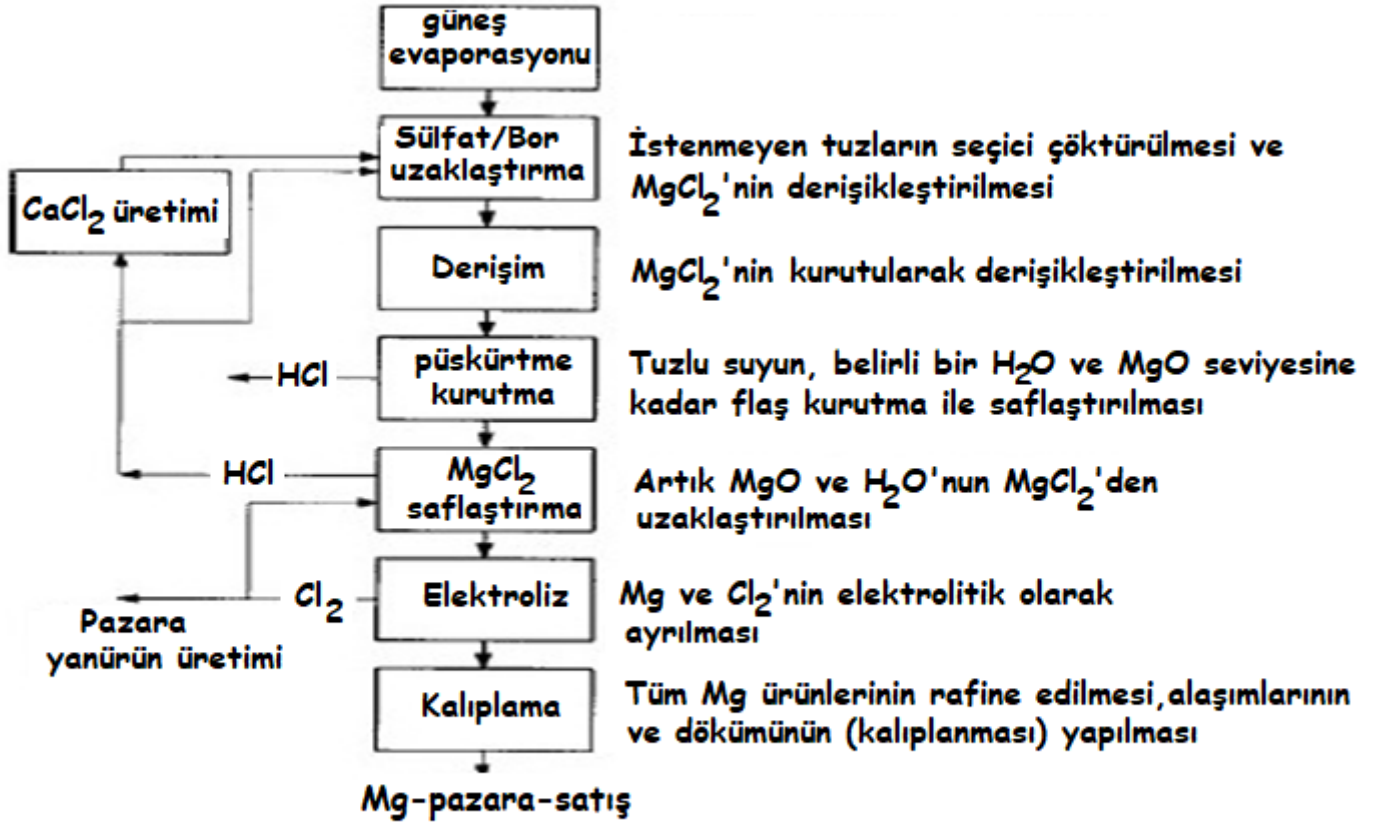
Elektrolitik Proseslerle Magnezyum Üretimi

Magnezyumun elektrolitik kazanımı da önemli bir endüstriyel procestir en yaygın kullanılan endüstriyel proseslerden biridir. Ancak hala karbon, kalsiyum karbür veya ferrosilikon ile yüksek sıcaklıklarda magnezyum bileşiklerinin kimyasal indirgenmesi gibi diğer yöntemler de kullanılmaktadır. Magnezyum üretimi için ham madde, yaklaşık %0,13 kütlece magnezyum içeren kuyu tuzlu suları veya daha yaygın olarak deniz suyudur. Mg^{2+} iyonu, $CaCO_3$ 'ün (kireç taşı veya istiridye kabukları) kalsine edilmesiyle (güçlü ısıtma) üretilen CaO (sönmemiş kireç) eklenmesiyle deniz suyundan çöktürölür. Çözünmeyen $Mg(OH)_2$, süzölerek uzaklaştırılır. Bu katının bir bulamacının ve sulu bir $MgCl_2$ çözeltisinin HCl ile asidik yapılmasıyla, $Mg(OH)_2$ 'yi çözünebilir $MgCl_2$ 'ye dönüştürür ve bu da buharlaştırma yoluyla katı $MgCl_2$ olarak geri kazanılır. Bu, bir elektrolitik hücrenin hammaddesi olarak kullanılan hidrat $MgCl_2 \cdot 1.5H_2O$ 'ya kadar kurutulur.

Hücre elektroliti yaklaşık %25 MgCl_2 - %15 CaCl_2 - %60 NaCl içeren erimiş bir karışımdır ve hücre 700 °C ile 750 °C arasında çalıştırılır. Hücre elektrolitik reaksiyonu şudur:

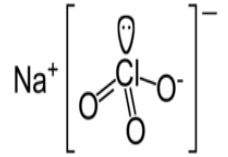


Üretilen magnezyum hücreden geldiği haliyle yaklaşık %99,9 saflıktadır, çünkü ne sodyum ne de kalsiyum magnezyumdan daha kolay indirgenemez. Hücrede üretilen klor, doğal gaz ve buharla reaksiyona girerek veya bir hidrojen/klor yakıcıda asitlendirme işleminde kullanılmak üzere HCl 'ye dönüştürülür.

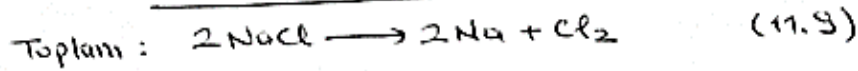
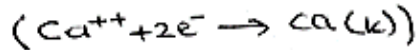
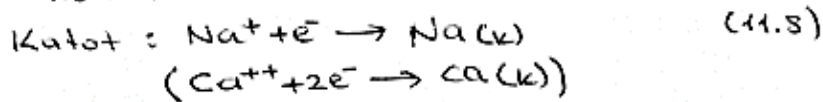
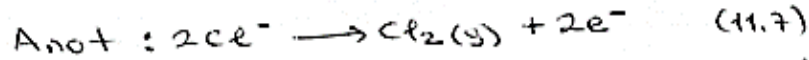


Şekil. MagCorp tarafından gerçekleştirilen Mg üretimi için basitleştirilmiş akım çizelgesi

Elektrolit, %33,2 NaCl ve %66,8 CaCl_2 karışımından oluşur. Elektroliz sonunda, Na-Ca karışımı katotta toplanır ancak sıcaklıkla düşürüldükçe, kalsiyumun sodyum içindeki çözünürlüğü azalır ve soğutulunca ağır kalsiyum kristalleri banyo ortamında kalır ve ham sodyum $105-110^\circ\text{C}$ 'de süzülür elde edilen saflık %99,9'dur. Erimiş sodyum azot doldurulmuş tanklara alınarak katılaştırılır (Şekil 11.5).

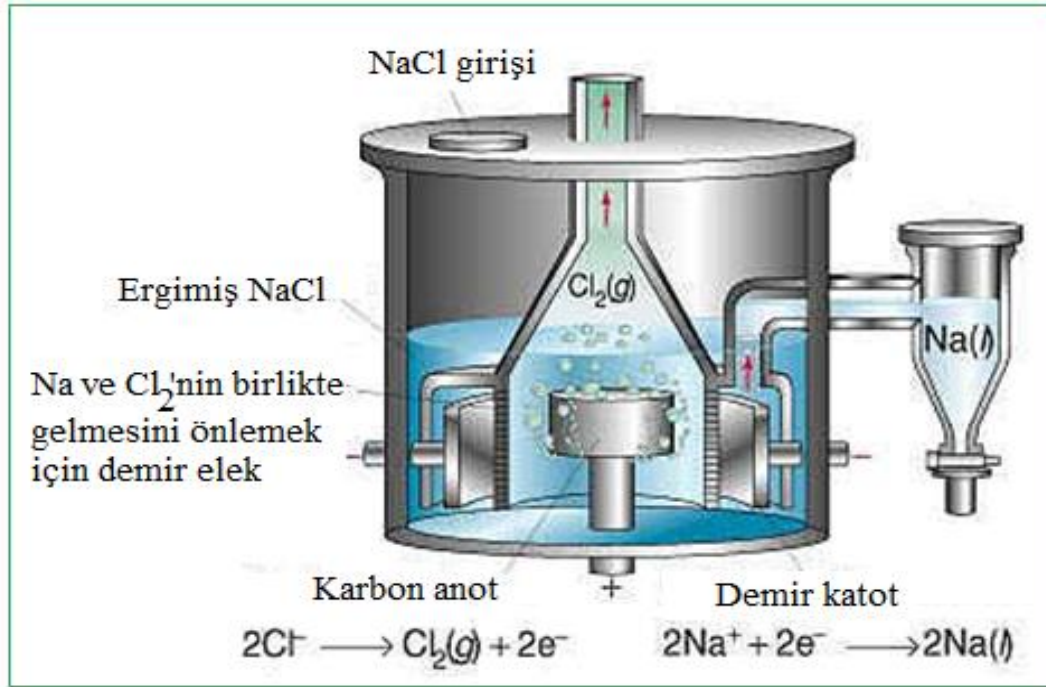


Elektrokimyasal hücrede gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir:



11.5. Klorat ve perkloratlar

Sodyum klorat büyük miktarlarda üretimi olan ve kağıt hamurunun ağartılmasında, katı roket yakıtlarında, ziraat tarım ilaçlarında ve patlayıcı üretiminde (KClO_4) kullanılan önemli bir kimyasaldır.

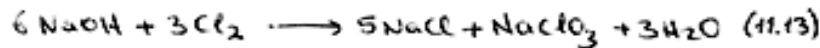
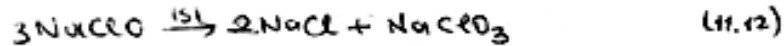
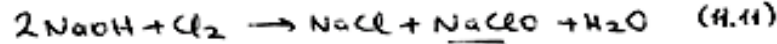
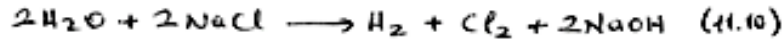
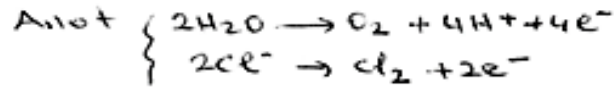
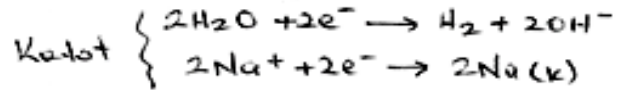


Şekil 11.5. Tuzlu sudan elektrolizle sodyum elde edilmesi için kullanılan **Downs Hücresinin** şematik gösterimi.

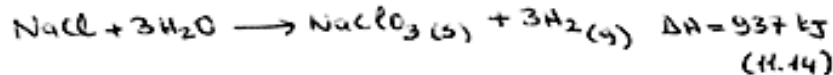
11.5.1. Üretim

Sodyum klorat (NaClO_3), doymuş ve asitlendirilmiş tuz çözeltisinin elektrolizi ile elde edilir. Elektroliz çözeltisi iğine ortamda bulunan hipokloröz asitin (HOCl) korozif etkisini azaltması için $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (yüksek 2 g/L) katılır. Tuz çözeltisi, kalsiyum ve magnezyumu uzaklaştırılarak süflaştırılmış kuyu tuzundan saf su kullanılarak hazırlanır. Küçük elektroliz hücrelerinde, grafit katot ve gelik anot; büyük hücrelerde ise her iki elektrotta da grafit kullanılır. Hücre dikdörtgen şeklinde gelikten yapılmıştır. Yeni hücre tasarımlarında, titanyum ile kaplanmış anotlar kullanılmaktadır. Ayrıca, tantal ve niobyum da bu amaçla denenerek incelenmiştir. Bu şekilde geliştirilmiş anotların kullanıldığı sistemlerde, yüksek hücre verimi ve akım verimleri elde edilmiştir. Elektroliz, 40°C sabit sıcaklıkta yapılmıştır (Bu sıcaklık, hücrenin etrafındaki soğutma çeperlerinden soğuk su geçirilerek sabit tutulmuştur). Elektroliz ürünleri gerçekte, katotta NaOH ve anotta Cl_2 gazından oluşmuştur. Ancak, anot ve katot bölmeleri birbirinden ayrılmadığı için anot ve katot ürünleri sulu ortamda sodyum

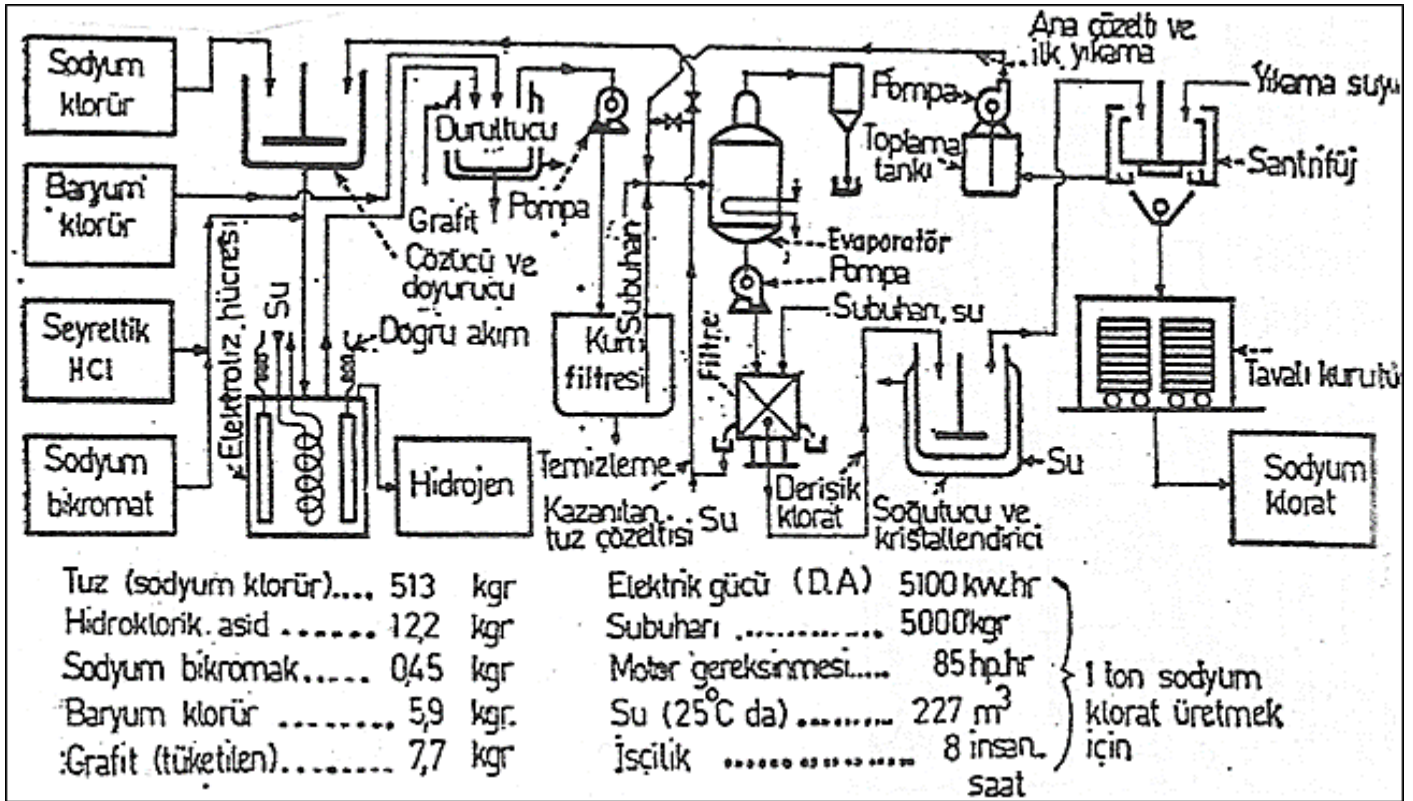
hipoklorit oluşturmak üzere reaksiyona girer. Daha sonra NaOCl'in yükseltgenmesi sonucunda NaClO₃ oluşur. Reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir.



Toplam reaksiyon:



Sodyum klorat üretimi ile ilgili akım-diyaagramı Şekil 11.6'da verilmiştir.



Şekil 11.6. Sodyum klorat üretimi için akım-çizelgesi

Proses aşağıdaki hususları içerir:

- Elektrokimyasal hücreden alınan çözelti, buharla 50°C'ye ısıtılan göçürme tankına pompalanır. Burada, ortamda bulunan hipoklorit hızlandırulur. Kromatı göçürmek için BuCl_2 ilave edilir.
- Elektrotlardan gelen grafit kamuru safsızlığı ve baryum kromat süzülür ve evaporatör tankına herrek çözelti pompalanır. Burada, soda külü ile nötralizasyon edilerek çift etkili evaporatörde sodyum klorat derişim i litrede 750 g olacak şekilde buharlaştırma yapılır. NaCl 'i uzaklaştırmak için çözelti bekletilir.
- Omlendirilmiş çözelti süzülür ve soğutulur. NaCl, kristalleri santrifüjlenerek bir araya toplanır.
- Tepsili kurutuculara yerleştirilerek fırında kurutulur.

14.5.1.1. Potasyum perklorat

Potasyum perklorat; sodyum kloratı, sodyum perklorata dönüştürme yöntemiyle elde edilir. Bunun için, 5,5-6,0 V ve 2500 A akım altında Pt anotların kullanıldığı çeliktan yapılmış bir elektroliz hücresi kullanılır. Elektroliz

65°C sıcaklıkta yapılır. Elektroliz sırasında elde edilen NaClO₂ çözeltisine, KCl çözeltisi ilave edilerek KClO₂ çöktürülür. Çöken kristaller süzülerek çözeltisinden ayrılır. Suyu yikarır ve kurutulur. KClO₂, KCl çözeltisinin elektrolizi ile de elde edilebilir.

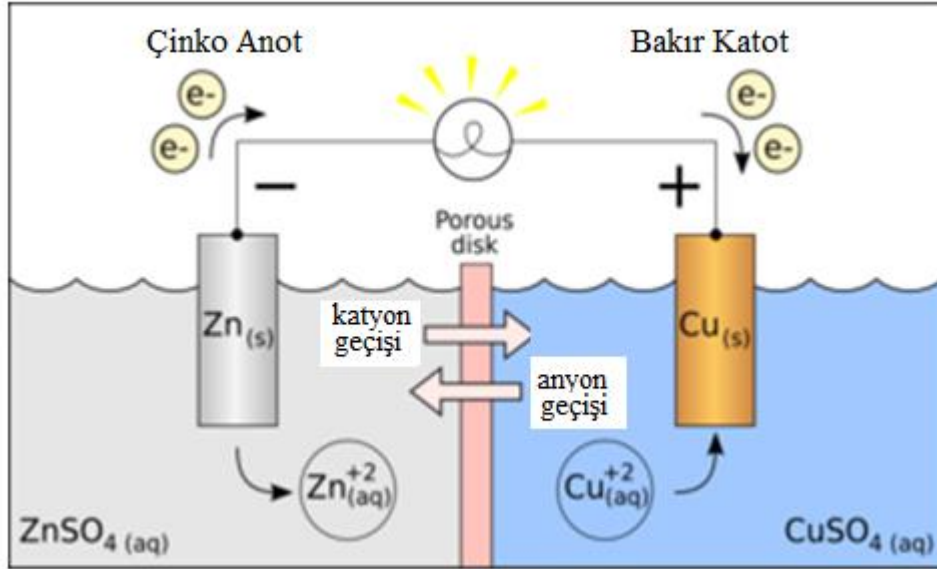
11.6. Diğer Elektrolitik Prosesler
Gazeta 11.3'de özetlenmiştir.

11.7. Birincil ve İkincil Hücreler

Kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülmesi için, kimyasal reaksiyonlar kullanılmaktadır. Bu amaçla, özel olarak tasarlanmış hücreler veya kutupalar (pil) kullanılır. Birincil (primary) hücrelerde, elektrik enerjisi tersinir olmayan (tersinmez) bir kimyasal reaksiyonla üretilir, ikincil (secondary) hücrelerde ise tersinir bir kimyasal reaksiyon ile elektrik enerjisi üretilir. Bu durum, larda, kimyasal maddelerin yenilenmesine gerek duyulmaz.

Yaygın olarak kullanılan kuru hücreler aslı Leclanche hücreleri prensibine dayanan çok eski hücrelerdir. Bunlarda, anot olarak karbon çubuk anot olarak çinko kullanılır. Elektrolit ise; nişasta ve su gibi jelleştirici bir madde ile pasta haline getirilmiş, $ZnCl_2$ - NH_4Cl karışımı ile MnO_2 'den oluşur.

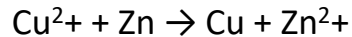
GALVANİK HÜCRE



Katot : $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ ($E = +0.34 \text{ V}$)

Anot: $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$ ($E = -0.76 \text{ V}$)

Toplam reaksiyon:



Elektrik Potansiyeli: $+0.34 \text{ V} - (-0.76 \text{ V}) = 1.10 \text{ V}$

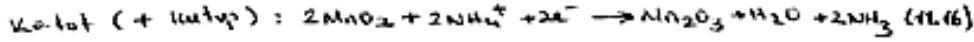
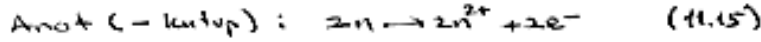
Çizelge 11.3. Diğer önemli elektrolitik prosesler (1)

ÜRÜN	REAKTİF	DURUM	GELİŞTİRİCİ	PROSES
2-Metil-1-naftilasetat	2-Metilnaftalin	C	BASF	Anodik süstitüsyon
Asetilen dikarboksilik asit	2-bütün-1,4-diol	P	BASF	Fonks.grup yükseltgenmesi
Propiyonik asit	Propenil alkol	P	BASF	Fonks.grup yükseltgenmesi
2,5-dimetoksi dihidrofuran	Furan	C	BASF	Yükseltgen katılma
Maltol/Etil maltol	Furfuril alkol	C	Otsuka	Yükseltgenme
Antrakinin	Antrasen	C	Holiday	Dolaylı (indirekt) yükseltgenme
Benzaldehit	Toluen	P/C	Technische Hochschule India	Dolaylı (indirekt) yükseltgenme
1,4-Dihidronaftalin	Naftalin	P	Hoechst	İndirgenme
1,4-Dihido naftil eterler	Naftil eterler	P	Hoechst	İndirgenme
Dihidroftalik asit	Ftalik asit	C	BASF	İndirgenme
Hekzahidro karbazol	Tetrahidro karbazol	C	BASF	İndirgenme
Piperidin	Piridin	C	Robinson Bros.	İndirgenme
Süksinik asit	Maleik asit	C	India	İndirgenme
Adiponitril	Asetonitril	C	Rhone-Poulenc. Monsanto Asahi chemical	İndirgen eşleşme (coupling)
Pinakol	Aseton	P	Diamond Sharmrock, BASF, Bayer, Japan	İndirgen eşleşme (coupling)

Çizelge 11.3. Diğer önemli elektrolitik prosesler (2)

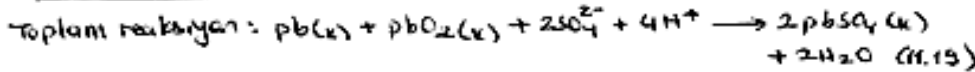
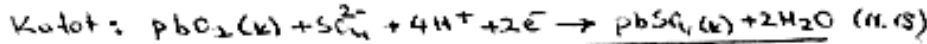
ÜRÜN	REAKTİF	DURUM	GELİŞTİRİCİ	PROSES
o-Aminobenzil alkol	Antranilik asit	P	BASF	Fonks. grup indirgenmesi
p-Karbometoksi benzil alkol	Dimetil teraftalat	P	Hoechst	Fonks. grup indirgenmesi
Glioksalik asit	Okzalik asit	C	Rhone-Poulenc. Steetley Chem., Japan	Fonks. grup indirgenmesi
Metanilik asit	m-nitrobenzen sülfonik asit	P/C	Rusya, BASF, Holiday, CJB Developments	Fonks. grup indirgenmesi
Salisil aldehit	Salisilik asit	C	Hindistan, Rusya	Fonks. grup indirgenmesi
1-Amino-4-metoksi naftalinler	Nitronaftalinler	P	BASF	İndirgen çevrilme
p-Aminofenol	Nitrobenzen	P/C	Bayer, Miles Labs. Japan, Holiday, CJB Dev., Hindistan	İndirgen çevrilme
p-Anisidin	Nitrobenzen	P/C	BASF	İndirgen çevrilme
Hidrokinon	Benzen	P	Union Rhenische Braunkohlen	Çift (paired) sentez veya anodik yükseltgenme

Kuru pil olarak adlandırılan böyle bir elektrolitli -
yasal hücrede aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşir:



Yalıt hücreleri de birinci hücreler ründe yer alır.

En önemli ilacil hücreler "kurşun akümülatörleridir". Bu tip
sistemler, kurşun anot ve kurşun dioksit katotdan oluşur.
elektrolit olarak seyreltik H_2SO_4 kullanılır. Hücrede meydana
gelen yarı-hücre reaksiyonları aşağıdaki gibi yârür:



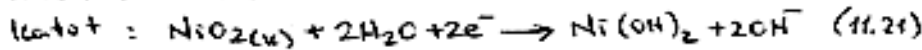
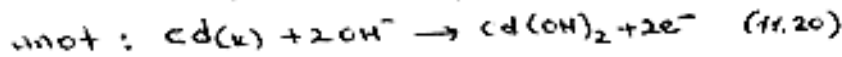
(11.19) nolu reaksiyon oluştuğunda elektrik enerjisi üretilir.
Bu hücrenin elektromotor kuvveti yaklaşık 2V'dur. Üç
veya aşırı hücre seri bağlanarak 6 V veya 12 V'lık
akümülatörler elde edilir.

Akümülatör bozulduğunda (11.19) nolu reaksiyonu
oluşturan (11.18 ve 11.17) yarı-hücre reaksiyonları
elektrik enerjisi verilerek tersine döndürülerek dolduru-
lur (şarj etme). Her bir hücre 2 V elektromotor kuvvetine
ulaştığında akümülatör dolmuştur.

Akümülatör akım verirken H₂SO₄ miktari azalacağından sık sık gözetimini yoğunluğa ölçülerek %20'lik H₂SO₄ gözetimisi yoğunluğuna uygun olup olmadığını kontrol edilmelidir.

İkincil hücelere diğer bir örnek uygun olarak kullanılan "Edison akümülatörüdür" pozitif plaka, nikel peroksit ve metalik nikel; negatif plaka ise demirden oluşmuştur. Elektrolit olarak; KOH ve LiOH karışımı kullanılır.

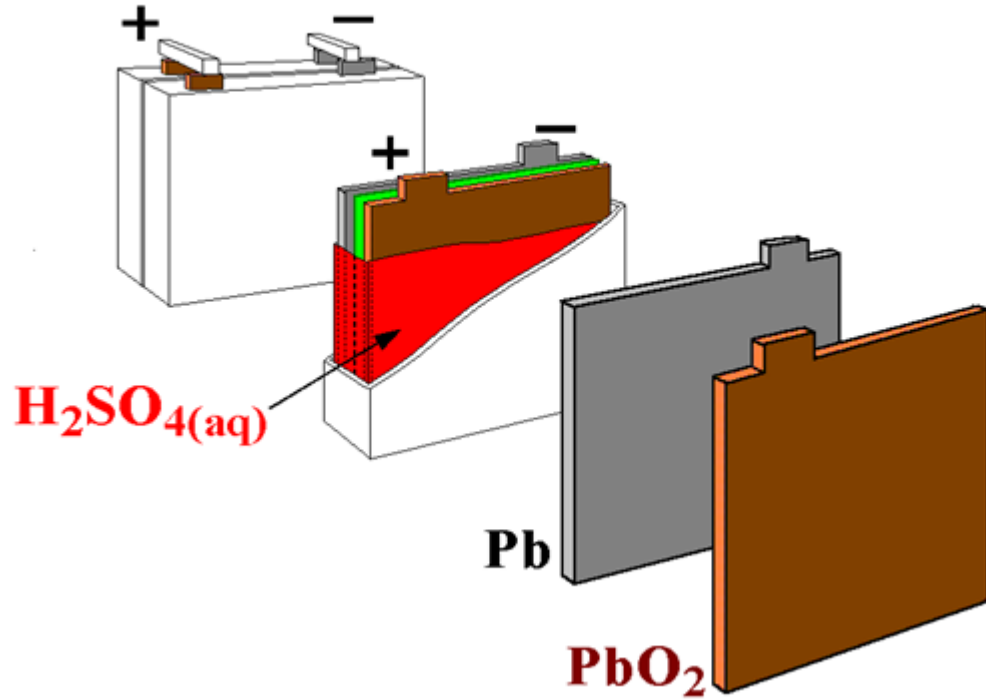
Nikel-Kadmium ikincil hücreleri, Edison Ni-Fe hücrelerine benzer fakat daha fazla depolama özelliğine sahiptir (daha uzun ömürlüdür). Bu hücreler, katot olarak nikel hidroksit, anot olarak kadmium-kadmium hidroksit ve elektrolit olarak sulu KOH içerir. Hücrede gerçekleşen yarı reaksiyonlar:



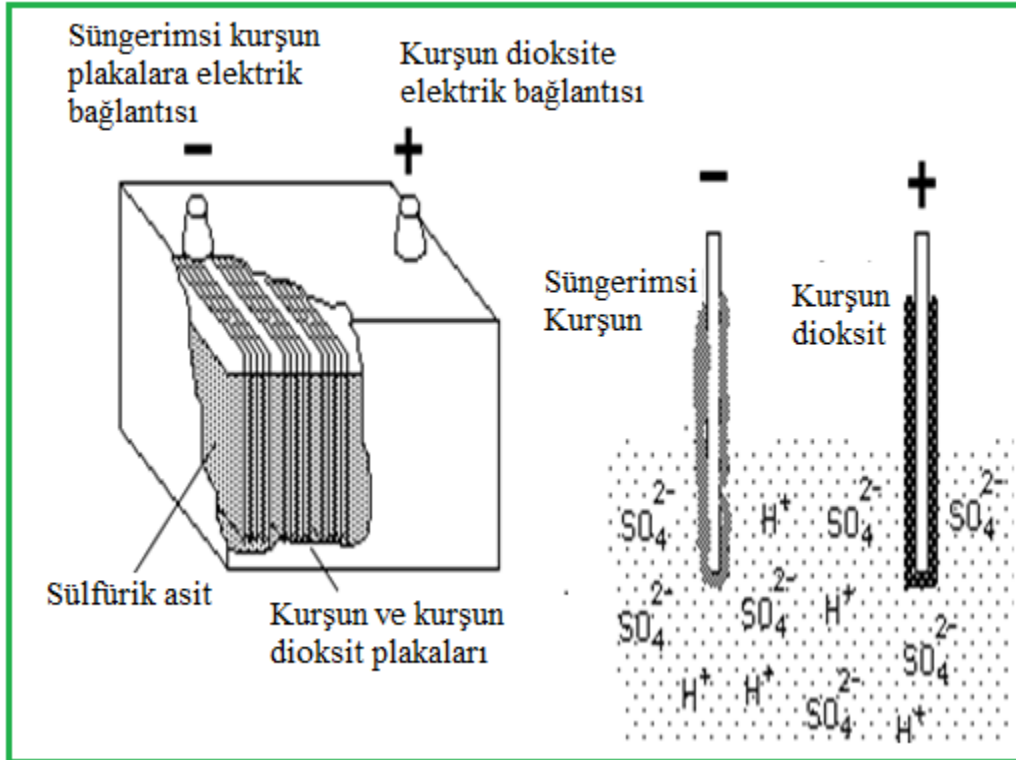
Her bir hücrenin potansiyeli 1,4 V'dur ve boşaltıldığında doldurulabilir.

Yeniden doldurulabilir (şarj edilebilir) pil veya akümülatör sistemlerinin özellikleri çizelge 11.3'de verilmiştir.

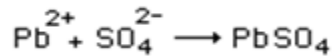
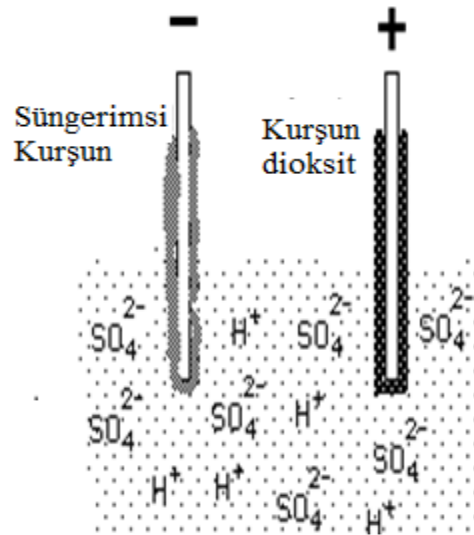
KURŞUN-ASİT AKÜMÜLATÖRÜ



Kurşun-Asit Bataryası



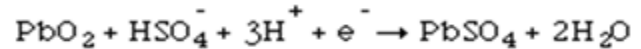
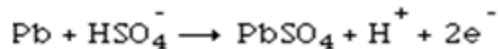
Kurşun-Asit Pilde Voltaj Üretilmesinin Kimyası



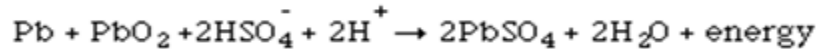
Kurşun elektrot, pozitif iyon kaynağıdır ve negatif kalır



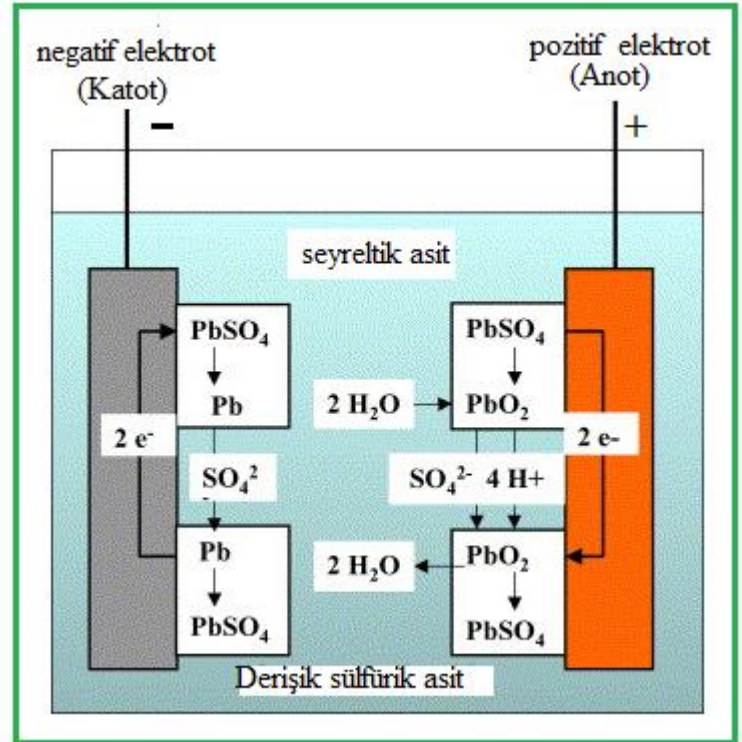
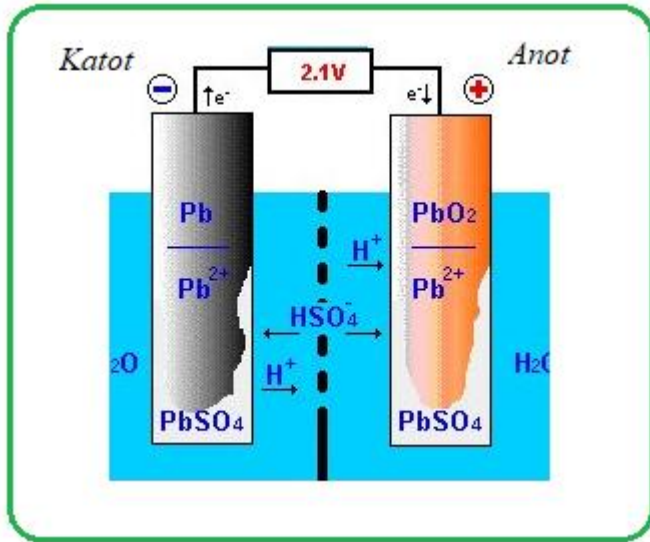
Kurşun dioksit elektrot, elektron kaynağıdır ve pozitif olur



Desari (Boşalma)
Reaks.:



Kurşun ve kurşun dioksidin sülfürik asit elektrolitiyle reaksiyonu bir voltaj üretir. Enerjinin dışarıdan bir dirençle iletilmesi, akünün boşalmasına sebep olur.



Çizelge 11.3. Tekrar doldurulabilir pil-akü sistem-
lerin özellikleri

Sistem	Hücre enerji yoğunluğu kJ/kg	Geliştirme sıcaklığı °C	Hücre Emri doldurma süresi
Kurşun-asit	110-200	20-30	1000
Lityum-demir sülfür	630-470	330-450	1000
Sodyum-antimon klorür	400	200	175
Sodyum-Sülfür	555	250-300	400
Nikel-Cinko	240	20-30	250
Nikel - Demir	160	20-30	3600
Cinko - klor	200	50	100

Günümüzde bu alandaki çalışmalar ve yenilikler hızla devam etmektedir. Örneğin, yapılmalarında hiç bir metal içermeyen, poliasetilen veya poli(p-fenilen) elektrotlar ve propilen karbonat içinde amonyum per-klorat elektroliti içeren "organik piller" kullanılmaya başlanmıştır.

Biyolojik süreçler kullanılarak pil oluşturma gelişmeleri de devam etmektedir.

Bölüm ve Dönem Sonu