TÜBİTAK

Metal Sülfür Bileşiklerinden Ergimiş Tuz Elektroliz Yöntemi ile Metal Kazanımı

Program Kodu: 1002

Proje No: 215M154

Proje Yürütücüsü:

Arş. Gör. Levent KARTAL

Araştırmacı(lar):

Prof. Dr. Servet TİMUR

EKİM 2016

İSTANBUL

ÖNSÖZ

Küresel ısınmanın etkilerinin azaltılması için karbotermik esaslı indirgenme yöntemlerinin yerini daha çevresel üretim sistemlerine bırakması kaçınılmazdır. Dünya sanayisinin dönüşümü bu kapsamda incelendiğinde elektroliz sistemlerinin karbotermik üretim sistemlerine alternatif olabilecek seviyede gelişmeler gösterdiği görülmektedir. Mevcut elektroliz sistemlerinden ergimiş tuz elektrolizi (ERTE) günümüzde birincil metal üretimi (Alüminyum, Magnezyum, Sodyum, Potasyum, Lityum), alaşım üretimi, elektrolitik rafinasyon, nadir toprak metallerinin üretimleri ve saflaştırılması, elektronik atıklardan metal kazanımı ve nükleer atık bertarafı gibi pek çok alanda kullanılmaktadır.

Ergimiş tuz elektrolizi ile oksitli cevherlerden metal üretimi konusunda yapılan çalışmalar son 20 yılda hız kazanmıştır. Oksitli cevherler yanında birçok demir dışı ($CuFeS_2$, PbS, Cu_2S, vb.) metalin kaynağını da sülfürlü cevherler oluşturmaktadır. Sülfürlü cevherlerden ergimiş tuz elektroliz yöntemi ile metal/alaşım üretimi konusunda yeterli çalışma yapılmadığı görülmüştür.

Bu proje kapsamında çevresel bir üretim sistemi olan ergimiş tuz elektroliz sistemi ile metal sülfür bileşiklerinden metal ve alaşım üretimi gerçekleştirilerek sülfürlü bileşiklerin çevresel olarak değerlendirilebileceği bu proses hakkında yeterli tecrübenin edinilmesi amaçlanmıştır.

Bu proje, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 215M154 no'lu 1002 hızlı destek programı kapsamında desteklenmiştir. Çalışmaya verilen bu destekten ötürü proje ekibi adına teşekkür ederim.

Arş. Gör. Levent KARTAL

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....ii
ŞEKİL LİSTESİ.....iv
ÇİZELGE LİSTESİ.....v
ÖZET.....vi
ABSTRACT.....vii
1. GİRİŞ.....1
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....2
2.1 Oksitli Bileşiklerden Ergimiş Tuz Elektrolizi İle Metal Üretimi.....3
2.2 Sülfürlü Bileşiklerden Erğimiş Tuz Elektrolizi İle Metal Üretimi.....4
2.3 Ergimiş Tuz Elektrolizi İle Alaşım Üretimi.....6
3. GEREÇ ve YÖNTEM.....9
3.1 Kimyasal Çöktürme ile Bakır Sülfür (CuS) Sentezi.....10
3.2 Eritiş ile Bakır Sülfür (Cu_xS_y) Sentezi.....12
3.3 Kimyasal Çöktürme ile Nikel Sülfür (Ni_xS_y) Sentezi.....13
3.4 Eritiş ile Nikel Sülfür (Ni_xS_y) Sentezi.....14
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....16
4.1 Ergimiş Tuz Elektrolizi ile Bakır Kazanımı.....16
4.1.1 Akım Yoğunluğunun Akım Verimine Etkisi.....16
4.1.2 Elektroliz Süresinin Bakır Kazanımına Etkisi.....20
4.2 Ergimiş Tuz Elektrolizi ile CuNi Alaşım Üretimi.....22
4.2.1 Bakır-Nikel(CuNi) Alaşım Üretimi için Peletlerin Hazırlanması.....22
4.2.2 Deney Süresinin CuNi Alaşım Üretimi Üzerine Etkisi.....24
4.2.3 Hücre Voltajının CuNi Alaşım Üretimi Üzerine Etkisi.....26
5. SONUÇ.....29
6. KAYNAKLAR.....29

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 3.1. Deney düzeneği (a – ç, b – veri toplama sistemi, c – doğru akım kaynağı (±0. 1 mA), d – fırın kontrolörü, e – gaz yıkama şişeleri, f – fırın, g – anot, h –grafit pota, i – gaz çıkışı, j – gaz girişi, k – katot bağlantısı, l – anot bağlantısı, m – o – debi ölçer, n – N_2 tüpü. 9
Şekil 3.2. KBİ' den temin edilen beyaz mat(Cu_2S)'a ait XRD difraktogramı.....10
Şekil 3.3 : FactSage programında çizilen Cu-S-H_2O Eh-pH diyagramı [T= 298.15K (log_{10} m(HS[-])= -10, m=1)].....11
Şekil 3.4. FactSage programında çizilen Ni-S-H_2O Eh-pH diyagramı [T= 298.15K (log10 m(HS[-])= -1, m=1)].....13
Şekil 4.1. Akım yoğunluğu ile deneysel ve teorik metal kazanım grafiği [15 dk., 1200°C, boraks].....17
Şekil 4.2. Akım yoğunluğu ile akım veriminin değişimi *i* [15 dk., 1200°C, boraks].....17
Şekil 4.3. Farklı akım yoğunluklarında hücre potansiyelinin değişimi [15 dk., 1200°C, boraks].....18
Şekil 4.4. Farklı akım yoğunluğu ile enerji tüketim değişimi [15 dk., 1200°C, boraks].....18
Şekil 4.5. Katot ürününe ait SEM görüntüsü [600 mA/cm^2, 1200°C, 15 min.].....19
Şekil 4.6. Sistemdeki gaz emisyon içeriği [600mA/cm^2, 1200 °C, 15 dk., boraks].....19
Şekil 4.7. Elektroliz süresi ile akım verimi değişimi, *t* [400 mA/cm^2, 1200°C].....20
Şekil 4.8. Katot ürünün XRD difraktoğramı [JCPDF no. 85-1326, 400 mA/cm^2, 90 dk., 1200°C].....21
Şekil 4.9. 90 dk. elektroliz süresinde üretilen katot ürününün SEM görüntüsü [400 mA/cm^2, 1200°C, 90 dk.].....21
Şekil 4.10. Alaşım hammaddesi olarak hazırlanan peletlere ait SEM (a) sinterlenme öncesi (b) sinterlenme sonrası görüntüleri ve (c) sinterlenmiş numuneye ait EDS analizi.....24
Şekil 4.11. 4 ve 8 saatlik deneylere ait SEM görüntüleri ve EDS ve XRD(JCPDF no 03-065-7246) analiz sonuçları (a) 4 saat, (b) 8 saat [LiCl+KCl, 500 ºC, 2.5 V].....26
Şekil 4.12. 2,5 V ve 3,0 V hücre potansiyellerinde üretilen alaşıma ait SEM görüntüleri (a) 2,5 V, (b) 3,0 V [LiCl+KCl, 500 ºC, 4 saat].....27
Şekil 4.13. 2,5 V ve 3,0 V hücre potansiyellerinde üretilen alaşıma ait SEM görüntüleri (a) 2,5 V, (b) 3,0 V [LiCl+KCl, 500 ºC, 8 saat].....28

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 3.1. Cu_2S (Beyaz Mat) Kimyasal bileşim.....10
Çizelge 3.2. Çöktürme deneyinde kullanılan parametreler.....11
Çizelge 3.3. Çöktürme ile üretilen Cu_xS_y' e ait kimyasal analiz sonuçları.....11
Çizelge 3.4. Eritiş yönteminde kullanılan parametreler.....12
Çizelge 3.5. Eritişle üretilen Cu_xS_y e ait kimyasal analiz sonuçları.....13
Çizelge 3.6. Çöktürme deneyinde kullanılan parametreler.....13
Çizelge 3.7. Çöktürme ile üretilen Ni_xS_y' e ait kimyasal analiz sonuçları.....14
Çizelge 3.8. Eritiş yönteminde kullanılan parametreler.....15
Çizelge 3.9. Eritişle üretilen Ni_xS_y'e ait kimyasal analiz sonuçları.....15
Çizelge 4.1. Ergimiş tuz elektrolizinde bakır kazanım deney parametreleri.....16
Çizelge 4.2 : Cu_2S'den Cu kazanım deney sonuçları [1200°C, 15 dk., boraks].....16
Çizelge 4.3. Elde edilen katot ürününün kimyasal bileşimi [600 mA/cm^2, 15 dk., 1200°C]. .18
Çizelge 4.4. Şekil 8'de verilen SEM fotoğrafında işaretlenen noktalara ait EDS analizi [600 mA/cm^2, 1200°C, 15 dk.,boraks].....19
Çizelge 4.5. Elektroliz süresi deney sonuçları [1200°C, 400 mA/cm^2, 60 g Cu_2S].....20
Çizelge 4.6. Katot ürününün kimyasal bileşimi [400 mA/cm^2, 90 min., 1200°C, boraks].....21
Çizelge 4.7. Ergimiş tuz elektrolizinde CuNi alaşım üretim deney parametreleri.....22
Çizelge 4.8. Eritişle üretilen Cu_xS_y'e ait kimyasal analiz sonuçları.....23
Çizelge 4.9. Eritişle üretilen Ni_xS_y'e ait kimyasal analiz sonuçları.....23
Çizelge 4.10. 4 ve 8 saatlik deney süresi sonunda üretilen alaşımlara ait kimyasal analiz sonuçları [LiCl+KCl, 500 ºC, 2.5 V.....25
Çizelge 4.11. 2,5 V ve 3,0 V hücre potansiyellerinde üretilen alaşıma ait kimyasal analiz sonuçları [LiCl+KCl, 500 ºC, 4 saat].....26
Çizelge 4.12. 2,5 V ve 3,0 V hücre potansiyellerinde üretilen alaşıma ait kimyasal analiz sonuçları [LiCl+KCl, 500 ºC, 8 saat].....27

ÖZET

Bu projede, ilk defa çevresel bir yöntem kullanılarak boraks elektroliti kullanılarak ergimiş tuz elektrolizi ile beyaz mattan (Cu_2S) bakır üretimi gerçekleştirilmiştir.

Ergimiş tuz elektroliz sistemi ile metal üretiminde boraks elektrolit olarak kullanılarak bakır sülfürden metalik bakır, 100-800 mA/cm^2 arasında değişen akım yoğunluklarında 1200 °C'de tek adımda üretilmiştir. Bakır üretim deneylerinde akım yoğunluğu ve elektroliz süresinin akım verimi ve bakır üretim verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Sabit sıcaklıkta (1200 °C) elektroliz süresi (15-60 dk.), akım yoğunluğu 100 - 800 mA/cm^2 taranmıştır. Akım verimleri akım yoğunluğunun 100 mA/cm^2'den -800 mA/cm^2 arttırılması ile % 32'lerden % 43' lere yükselmiştir.

İkinci bir deney serisinde düşük sıcaklıkta direkt CuNi eldesine yönelik olarak LiCl-KCl elektroliti ile çalışılmıştır. CuNi alaşım üretiminde hücre voltaj ve deney süresinin alaşım üretimi üzerine etkileri incelenmiştir. Cu_xS_y ve N_xS_y bileşiklerinden (Ni:Cu = 1:9) hazırlanmış peletler sisteme katot olarak bağlanarak LiCl+KCl elektroliti içerisinde sabit süre(4-8 saat) ve sabit voltaj (2,5-3,0 V) değerlerinde 500 °C sıcaklıkta indirgenerek CuNi alaşımı üretilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ergimiş tuz elektrolizi, Bakır üretimi, CuNi alaşım üretimi,

ABSTRACT

In this project, environmentally-friendly salt electrolyte(borax) was applied for the extraction of copper from Cu_2S and CuNi alloy produced from mixed sulphur compounds (Cu_xS_y, Ni_xS_y) in LiCl-KCl electrolyte at 500 °C temperature.

The effects of process parameters namely current density and time on the cathodic current efficiency and the copper yield were investigated. The molten salt electrolysis was performed at a constant temperature of 1200 °C in a borax electrolyte at current densities ranging from 100 to 800 mA/cm^2 for periods of 15 to 60 minutes. The highest cathodic current efficiency (η_c) was found as 42.93% at 600 mA/cm^2 for 15 minutes. However, the yield of copper was raised to 98.09 % after a longer process time; for instance, 45.7 g Cu was recovered from 60 g Cu_2S at 400 mA/cm^2 in 90 minutes.

The effects of process parameters process time and cell voltage on CuNi alloy production were investigated. The sintered sulphide pellets were wrapped with the copper wire- mesh, and then attached to an iron rod. This mixed sulphide cathode was then inserted into the molten salt and constant voltage (2.5–3.0 V) with a graphite anode.

Keywords: Molten salt electrolysis, copper production, CuNi alloy production

1. GİRİŞ

Malzemelerin üretim ve geri dönüşüm prosesleri sonucu ortaya çıkan sera gazı salınımını azaltmak büyük teknolojik problemleri beraberinde getirmektedir. Metal endüstrisinin karbonu metal oksitlerin indirgenmesinde ve ısı kaynağı olarak kullanarak yüksek karbon dioksit salınımına sebebiyet verdiğinden dolayı bu tespit özellikle yüksek sıcaklık metal üretim endüstrisi için önem arz etmektedir. Dünya küresel ısınmada geri dönülmez bir aşamaya geçmeden önce insanoğlunun indirgeyici olarak karbonun kullanılmadığı çevresel metal üretim sistemlerine geçmesi elzem gözükmektedir.

Elektrik enerjisi ile indirgeyici ajan olarak kullanılan elektronlar, karbonun en önemli alternatifini oluşturmaktadır. Ergimiş tuz elektroliz sistemleri birincil üretim ve malzeme işlenmesinde kullanılabilirliğini kanıtlamıştır. Özellikle yenilenebilir enerji kaynakları tarafından sağlanan elektrik ile desteklenen elektroliz sistemleri sıfır sera gazı salınımı ile üretim imkânı sunmaktadır. Ergimiş tuz elektrolizi alüminyum, titanyum, silisyum ve magnezyumun üretimi, saflaştırılması ve geri dönüşümü konusunda kullanılmaktadır.

Oksitli cevherler yanında birçok demirdışı ($CuFeS_2$, PbS, Cu_2S, vb.) metalin doğal kaynağını da sülfürlü cevherler oluşturmaktadır. Sülfürlü cevherlerden metal üretimi gaz (CO_2, CO, SO_2) salınımı fazla, yatırım maliyeti yüksek, alanında tekel olmuş firmaların (Umicore, Outokumpo, Noranda, vb.) entegre pirometalurjik tesislerinde gerçekleştirilmektedir. Entegre tesislerin belli bölgelerde bulunması bu tesislere uzak küçük ölçekli sülfürlü cevherlerin, sülfür çöktürme ile elde edilen metal sülfür çamurlarının kaynağından binlerce kilometre uzaktaki tesislere taşınarak değerlendirilmeye çalışılması ekonomik kayıplara neden olmaktadır.

Ergimiş tuz elektroliz sistemi ile oksitli ve sülfürlü bileşiklerden metal üretimi mümkündür. Yatırım maliyeti, kapasitesi vb. teknolojik prosesler entegre tesislere kıyasla çok daha uygulanabilir olduğu için sülfürlü cevherden ve metal sülfür çamurlarından metal/alaşım üretimine kullanılabilecek bir teknolojidir.

Bu proje kapsamında, ergimiş tuz elektroliz yöntemi kullanılarak Cu_2S'den bakır ve Cu_xS_y/Ni_xS_y'den bakır/nikel alaşımı üretilerek bu alanda çalışmaya yönelik deney sistematiği oluşturulmuş ve diğer sülfürlü bileşiklerden hareketle metal ve alaşım üretimi konusunda altyapı kurulmuştur.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Ergimiş tuz elektrolizi(ERTE) İlk olarak İngiliz kimyacı H. Davy tarafından 1807 yılında Na'un NaOH'dan eldesi ve aynı zamanlarda Michael Faraday'ın ergimiş kurşun halojenür kullanarak, elektroliz hakkında kendi kuralını hesaplaması ile başlamıştır. Kostik üretimin CaO ve HgO, kalsiyum'dan kalsiyum amalgamı, $BaSO_4$ kullanımı ile baryum amalgamı, MgO ile magnezyum amalgamı eldesi takip etmiştir. H. Davy 1818 yılında ise $LiCO_3$'tan lityum metalini kazanabilmiştir. 19. Yüzyılın sonunda ABD'den C.M Hall ve Fransa'dan P.L.T. Heroult kriyolit-alümina karışımından ergimiş tuz elektrolizi ile alüminyum üretmeyi başarmışlardır (Kartal, 2011; Sun, 2012).

Metalik değerler/alaşımlar katot üzerinde biriktirildiğinden katot malzemesi ürünlerin saflığının bozulmaması için ürün ile elektrolit reaksiyona girmemeli, üretim ve enerji veriminin yüksek olması için ıslanabilirlik özelliklerinin iyi olması gerekmektedir. Karbon malzemeleri oldukça iyi yüksek sıcaklık ve korozyon dayanımına sahiptir. Katot olarak seramik malzemeler de kullanılabilmektedir. Bunlar sert refrakter metalleri içeren borür, karbür ve nitrürlerdir. Ergimiş tuz elektrolizinde anottan sürekli gaz (O_2, CO_2, Cl_2, F_2, CF_4) çıkışı olduğu için anot olarak kullanılacak malzeme yüksek oksidasyon direncine sahip olmalıdır. Anot olarak grafit, seramik ve bazı metaller tercih edilebilmektedir. Metal bileşiklerinin sulu ya da ergimiş tuzlarından üretilebileceği uzun zamandır bilinmektedir. Elektrolitik olarak metalik olmayan safsızlıklardan arındırılabileceği ise 1960 yılında Ward ve Hoard'ın çalışmasıyla anlaşılmıştır. Ward ve Hoard ergimiş bakırdan oksijen, selenyum, sülfür ve tellürü ergimiş baryum klorür içerisinde uzaklaştırmayı başarmıştır. 1997 yılında FFC Cambridge prosesinin geliştirilmesi ile ise ergimiş tuz elektrolizinin oksitli cevherlerden metal üretiminde kullanılma çalışmaları hızlanmıştır. Ergimiş tuz elektroliz işlemi iki aşamadan oluşmaktadır; birinci aşama metalik değerleri içeren konsantre veya metal tuzunun nispeten yüksek sıcaklıkta uygun elektrolit içerisinde çözünmesi, ikinci aşama ise elektrolitin parçalanma voltajı altında uygun bir voltaj değeri uygulanarak elektroliz ile metal veya alaşımların katot üzerinde biriktirilmesidir (Kartal, 2011; Mishra, 2005). Ergimiş tuz elektrolizi günümüzde birincil metal üretimi (Alüminyum, magnezyum, sodyum, potasyum, lityum) (Oishi vd, 2011), alaşım üretimi (Yasudaa vd, 2013), elektrolitik rafinasyon (Al, Cd, Mg) (Takenaka vd, 2003), nadir toprak metallerinin üretim ve saflaştırılması, elektronik atıklardan metal kazanımı (Flandinet vd, 2012) gibi pek çok alanda kullanılmaktadır.

Yüksek sıcaklık karbotermik ve metalotermik prosesler sonucunda oluşan curuflar yüksek oranda metal içermekte ve bunların kazanılması için yeni ekonomik ve yeşil proseslere ihtiyaç duyulmaktadır. Son zamanlarda curuflardan metal kazanımı konusunda da ergimiş tuz elektrolizinden yararlanmaya çalışılmaktadır (Sadoway, 1991).

Ergimiş tuz teknolojisinin kullanım alanlarından bazıları aşağıdaki çizelgede verilmiştir(bknz çizelge 3,1).

Çizelge 3.1. Ergimiş tuz teknolojisinin kullanım alanları (Lovering, 1982)

Enerji	Metaller/Malzemeler	Kimyasallar
Piller: dolum seviyesi, çekiş	➢ Kazanım: refrakter metaller, aktinitler, lântanitler, geçiş ve hafif metaller ➢ İşlem: ısıl işlem, tavlama, su verme, temizleme, sementasyon, elektrolitik şekillendirme	Piroliz, geri dönüşüm, hurda değerlendirme, zehirli/toksik malzemelerin bertarafı
Yakıt piller	➢ Yüzey işlem: anot, kaplama ➢ Kompozit, Geri kazanım	Sentez: organikler, gazlar, Özel kullanımlarda: sıvı kristaller, tek kristal büyütme

2.1 Oksitli Bileşiklerden Ergimiş Tuz Elektrolizi İle Metal Üretimi

Ergimiş tuz elektroliz yöntemi ile birçok metalin oksitli bileşiklerinden metal kazanmak mümkündür. Özellikle karbotermik indirgeme için çok yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulan metallerin üretimi konusunda çalışılmış ve farklı oksitli titanyum bileşiklerinin titanyuma elektrolitik olarak indirgenme örneğinde olduğu gibi başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Oksitli bileşiklerden metal üretimi kabaca aşağıda verilen reaksiyonlar uyarınca gerçekleşmektedir. Oksitli cevherlerin ergimiş tuz elektrolizinde elektrolit olarak genellikle son ürün (CaO) çok stabil olduğu için $CaCl_2$ kullanılmaktadır. Verilen denklemlerde M metali, x ise katsayıyı göstermektedir.

$$x\ Ca^{2+} + 2x\ e^- = x\ Ca$$

$$MOx + x\ Ca = M + x\ CaO \qquad (\ CaO = Ca^{2+} + O^{2-}\ )$$

$$xCa^{2+} + MOx + 2x\ e^- = M + x\ CaO$$

Ergimiş tuz elektrolizi özellikle düşük tenörlü oksitli cevherler ve curuflardan metal kazanımı konusunda da gelecek vaat eden çevresel bir üretim yöntemidir. Kromit cevherleri ile elektrik ark fırını cüruflarından Cr ve Fe kazanımında ERTE ile elektrolitik indirgeme yöntemi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Cr ve Fe kazanımı için gerekli en önemli parametrelerin cürufun elektrolit içerisinde çözünmesi, sıcaklık, çözünme süresi, flaks miktarı ve flaks/cevher oranı olduğu belirtilmektedir. Çalışma ile uygulanan prosesin metal değerleri içeren cüruf, düşük tenöre sahip cevher ve oksitli refrakter metallerin 600 °C ve üzerinde ergimiş tuz elektrolizi ile kazanımının mümkün olduğunu göstermektedir (Ge vd., 2010).

Başta TiO_2 olmak üzere SiO_2, NiO, Fe_2O_3, Cr_2O_3 vb. birçok oksitli cevherden ergimiş tuz elektrolizi yöntemi ile metal üretimi gerçekleştirilmiştir. Klasik titanyum üretimi TiO_2'nin $TiCl_4$'e

ve $TiCl_4$'ün Mg ile metalik titanyuma indirgenme aşamaları ile 3 adımda gerçekleşmektedir. Ergimiş tuz elektrolizi ile tek adımda titanyum üretimine yönelik çalışmalar yoğun olarak devam etmektedir. Araştırmacılar $CaCl_2$ elektroliti içerisinde farklı oranlarda CaO çözümlendirilerek yaklaşık 900-1300 °C aralıklarında yapılan deneylerde süngerimsi yapıda titanyum üretmeyi başarmışlardır (Suzuki, 2005).

ERTE sistemleri ile Nb üretimi $CaCl_2$-NaCl elektroliti kullanılarak 850-900 °C sıcaklıklarında Nb_2O_5 'ten Nb üretimi sabit 3,1 V potansiyelde çalışılmıştır. Nb_2O_5' ten Nb' ye dönüşümün çok hızlı gerçekleştiği ve 4,2 saat gibi bir sürede dönüşümün %90' ının tamamlandığı tespit edilmiştir (Yan, Fray, 2002).

Silisyum da oksitli bileşikleri çok yüksek sıcaklıklarda ergiyen ve üretimi zorlu metallerden birisidir. Silisyum üretimi tek kademede elektro-redüksiyon yöntemiyle ergimiş $CaCl_2$ içerisinde denenmiş ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Deneyler 0,70 ve 1,25 V arasında değişen sabit voltajlarda yapılmış ve Si metal olarak elde edilmiştir (Yasuda vd., 2005).

Gd_2O_3 ve CeO_2' den LiCl–KCl–$AlCl_3$ elektroliti kullanılarak deneyler yapılmış ve Ce' un Mo' den katot ve Gd' un Al katot üzerindeki davranışları incelenmiştir. Farklı negatif (-2,07) potansiyellerde Ce ve Gd tek adımda indirgenerek Al ile 500 °C sıcaklıkta birlikte indirgenebilmişlerdir (Liu vd., 2013; Wang vd., 2015).

Ergimiş tuz elektrolizi ile oksitli bileşenlerden metal üretimi konusundaki çalışmalar çevresel duyarlılığın artması ile giderek artmaktadır. Yapılan çalışmalarda genel olarak klorürlü elektrolitlerin kullanıldığı görülmüştür. Ergimiş tuz elektroliz prosesleri aşırı korozif ortamda gerçekleştiği için malzeme seçimi çok önemlidir. İncelenen çalışmalarda elektroliz hücresi olarak daha çok alümina veya grafit pota kullanıldığı görülmüştür. Hücre, anot ve katot son ürünü kirletmemelidir bu nedenle anot olarak grafit, katot olarak ise daha çok hammadde olarak kullandığımız bileşiğin özel hazırlanmış peletlerinin kullanımı tercih edilmektedir.

2.2 Sülfürlü Bileşiklerden Erğimiş Tuz Elektrolizi İle Metal Üretimi

Sülfürlü mineraller birçok demirdışı ($CuFeS_2$, PbS, Cu_2S, MoS_2, WS_2, Sb_2S_3) metalin doğal kaynağını oluşturmaktadır. Sülfürlü cevherlerden metal kazanımı sağlayan klasik üretim prosesleri enerji yoğun ve SO_2 ve CO_2 salınımına neden olan proseslerdir. Birincil bakır üretiminde kullanılan cevherlerin %90' dan fazlasını sülfürlü cevherler ($CuFeS_2$, Cu_2S, CuS, Cu_5FeS_4) oluşturmaktadır. Bu cevherler flotasyon ile konsantre edildikten sonra mat ergitme (Flaş, Mitsubishi, Noranda vd.) ve konvertisaj işlemleri ile blister bakıra dönüştürülmektedir.

Doğal kaynakların hızla azalması geri kazanımın önemini her geçen gün daha da arttırmaktadır. Kaplama atık suları çok sayıda renkli metal içermekte ve geri kazanım yapılamadığında bu değerler doğaya salınarak çok büyük ekonomik kayba, çevre kirliliğine neden olmaktadır. Özellilkle son zamanlarda artan metal fiyatları, sertleşen çevre normları

ve gelişen teknolojilere paralel olarak bunlar, Me(OH)x lapası yerine sülfürlenerek metal sülfür (MeS) olarak çöktürülmektedir. MeS çökeltilerinden metal geri kazanımı büyük pirometalurjik tesislerde yapılmakta ve bu proseslerde işleme sırasında SO_2 gas emisyonu gibi ilave bir çevre kirliliğine neden olmaktadır. Bunlara alternatif olarak üretim tesisi içerisinde veya bölgesel olarak kurulabilecek ucuz, çevreye duyarlı ergimiş tuz sistemleri ile metal sülfür bileşiklerinden metal kazanımı SO_2 salınımı olmadan mümkündür. Bunun yanında bu küçük işletmeler ülkemiz açısından ekonomik değer ve iş gücü yaratarak önemli avantajlar getirme potansiyeline de sahiptir.

Sülfürlü bileşiklerden ergimiş tuz elektrolizi ile metal eldesi, MeS bileşiğinin uygun bir elektrolit içerisinde yüksek sıcaklıkta çözünmesine ve uygun voltajda katot üzerinde selektif toplanmasına dayanmaktadır. Katot ve anot reaksiyonları kabaca aşağıda verildiği gibi gerçekleşmektedir.

$$\text{Katot : } MX_{(katı)} + ne^{+} = M_{(katı)} + X^{n-}(\text{elektrolit içinde})$$

$$\text{Anot : } bX^{n-}(_{\text{elektrolit içinde}}) = X_{b(gaz)} + bne$$

M metal(Ti, Nb, Mo vb.) ya da yarı metal (Si, B,Te vb.) X ametal (O, Cl ve S) ve MX metal bileşiği, b ve n katsayıları göstermektedir.

Sülfürlü metal bileşiklerinin çoğu termodinamik açıdan oksitli formlarından daha az stabildir. Örnek vermek gerekirse 900 °C de MoS_2 ve MoO_2 oluşum serbest enerji değerleri değerleri aşağıda verilmiştir.

$$Mo+O_2 = MoO_2 \qquad \Delta G° = -376\ kJ \qquad \Delta E° = 0{,}974\ V$$

$$Mo+S_2 = MoS_2 \qquad \Delta G° = -185\ kJ \qquad \Delta E° = 0{,}479\ V$$

Yukarıda verilen değerler incelendiğinde sülfürlü bileşiklerden ergimiş tuz elektrolizi ile metal üretiminin oksitlilere oranla daha az enerji ile gerçekleştiği görülmekte buda sülfürlü cevherleri ergimiş tuz elektrolizi ile metal eldesi için uygun hammadde yapmaktadır. Ergimiş tuz elektrolizinde sülfürlü bileşik kullanılmasının diğer bir avantajı ise sistemde genellikle grafit anot kullanıldığından oksitli cevherler kullanıldığında CO ve CO_2 gazı ortaya çıkmaktadır. Sülfürlü bileşik kullanıldığında ise redüksiyon sonucunda aşağıda verilen ilk reaksiyona göre S^{2-} oluşacak ikinci reaksiyona göre ise değerli elementel S oluşmasıdır.

$$MX_{(katı)} + ne^{-} = M_{(katı)} + Xn^{-}$$

$$bX^{n-} = Xb_{(gaz)} + bne$$

Termodinamik olarak karbonun sülfür ile bileşik oluşturma isteği oksijen ile oluşturma isteğinden daha düşük olduğu için sülfürlü bileşiklerin ergimiş tuz elektrolizi ile üretiminde zararlı gaz emisyonu ihmal edilecek kadar azdır. Aşağıda 900 °C de için hesaplanan verilerde bunu kanıtlar niteliktedir (Li, vd., 2007).

$$C + S_2 = CS_2 \qquad \Delta G° = -18{,}5\ kJ$$

$$C + 1/2S = CS \qquad \Delta G° = 109\ kJ$$

$$C+O_2 = CO_2 \quad \Delta G° = -396\ kJ$$

$$C+1/2\ O_2 = CO \quad \Delta G° = -215\ kJ$$

Ergimiş tuz sisteminde yapılan sülfürlü metal bileşiklerinden metal üretim çalışmalarına bakılırsa 700 °C gibi düşük sıcaklıklarda, eşit oranda NaCl ve KCl elektrolit olarak kullanılarak WS_2 peletleri katı wolfram ve elementel S'e redüklenebilmiştir. Ön hazırlık aşamasında 1,7-1,8 g ağırlıklarındaki WS_2 tozlar, 20 mm çapında ve 2 mm kalınlığında poroz peletler üretilmek amacıyla 200 °C de molibden meşler arasında sıkıştırılmışlardır. 1,6-2,7 V arasında değişen sabit voltajlarda elektroliz gerçekleştirilmiştir. Anot olarak grafit kullanılan çalışmada reaksiyon mekanizması aşağıdaki gibi açıklanabilmektedir;

$$WS_2 + xL^+ + xe = LxWS_2 \qquad L= Na, K$$

$$LxWS_2 + (4-x)e = W + 2S^{2-} + xL+$$

$$2S^{2-} + 4e= S_2$$

Bu çalışma ile NaCl-KCl elektroliti kullanılarak metal sülfürlerden elektroliz ile CO_2 emisyonu olmadan metal kazanılabildiği belirtilmektedir (Wang vd., 2013).

Argon atmosferi altında elektrolizi yapılan (Cu_2S) ve Cu_2S/FeS peletlerinden sırasıyla elementel Cu, S ve Cu, Fe, S elde edilmiştir. Voltaj kontrollü yapılan çalışmalarda voltaj ürünlerin ve elektrolitin teorik dekompozisyon değeri dikkate alınarak belirlenmektedir. Cu_2O, FeS ve Cu_2S in teorik dekomposizyon voltaj değerli sırasıyla 0,469 V, 0,467 V ve 0,529 V olduğundan sülfürlü bileşiklerden elektrokimyasal bakır eldesinde dekompozisyon voltaj değeri 0,5 V olarak seçmişlerdir (Ge, vd., 2009). Yapılan çalışmada akım verimleri bakır üretimi için %32' lerde bakır-demir alaşımı için ise %23' lerde bulunmuştur.

Literatürde temel bir takım çalısmalar bulunmakla birlikte, sülfürlü bileşiklerden ergimiş tuz elektrolizi ile metal üretim konusunda reaksiyon mekanizması ve kitlesel üretim için kullanılacak koşulları açıklayan çalışmalar yapılmamıştır. Yukarıda da özetlenen çalısmalarda (Li, vd., 2007; Wang, vd.,2011; Ge, vd.,2009) kullanılan anot, katot malzemesi ve elektrolit için benzeri nitelikte uygun seçimler yapılarak deneysel çalışmaların yürütülmesi planlanlanmaktadır.

2.3 Ergimiş Tuz Elektrolizi İle Alaşım Üretimi

Ergimiş tuz elektrolizi yüksek sıcaklık alaşım üretimi konusunda efektif bir yöntemdir. Literatürde özellikle yüksek sıcaklıkta ergiyen metal alaşımlarının ve ağır nadir toprak elementlerinden alaşım üretimi konusunda başarılı sonuçlar elde edildiği görülmektedir.

Elektrokimyasal yöntem ile alaşım üretimi oksitli cevherlerden metal üretim sisteminden çok farklı değildir. Alaşımda istenen elementlerin bileşikleri karıştırılarak peletlenir ve katot olarak sisteme bağlanır. Sistemden akım geçmesiyle indirgenen elementler alaşımı

oluşturmaktadırlar. Alaşım üretimine Nb–Ti–Ni alaşım üretimi üzerinden bakarsak sistemde elektrolit olarak oksijen afinitesi sebebiyle $CaCl_2$ kullanılmıştır. Alaşımı oluşturacak metallerin oksitli cevherleri (NiO, Nb_2O_5, TiO_2) peletlenerek katot olarak kullanılmıştır. Sisteme oksit bileşenlerin parçalanma voltajı üzerinde bir voltaj verilmesiyle aşağıda verilen reaksiyonlar gerçekleşmeye başlamış ve katotta Nb–Ti–Ni alaşımı üretilmiştir (Enmei vd., 2013).

$$CaO = Ca^{2+} + O^{2-} \quad (1)$$

$$Ca^{2+} + 2e^{-} = Ca \text{ (katot)} \quad (2)$$

$$nO^{2-} + C = COn + 2ne- \text{ (n = 1 veya 2)(anot)} \quad (3)$$

$$Nb_2O_5 + 5Ca = 2Nb + 5CaO \text{ (indirgenme)} \quad (4)$$

$$TiO_2 + 2Ca = Ti + 2CaO \text{ (indirgenme)} \quad (5)$$

$$NiO + Ca = Ni + CaO \text{ (indirgenme)} \quad (6)$$

$$Nb + Ti + Ni = Nb–Ti–Ni \text{ alaşım} \quad (7)$$

$$O(Ti) + Ca = CaO \text{ (deoksidasyon)} \quad (8)$$

Nadir toprak metalleri ve demir esaslı alaşımlar güçlü manyetik özelliklerinden dolayı ilgi çekmektedir. Tb_4O_7 ve Fe_2O_3 tozları karıştırılarak peletlenmiş ve $CaCl_2$ elektroliti içerisinde 2,6–3,2 V sabit voltaj uygulanarak 900 °C sıcaklıkta $TbFe_2$ intermetalik bileşiği üretimi üzerine çalışılmıştır. Hücre voltajının 3,2 V' a arttırılması ile Tb kazanımının %97' lere kadar arttığı tespit edilmiştir (Qiu vd. 2006).

Bilindiği gibi Ti biyolojik ortamlarda gösterdiği üstün korozyon direnci onu biyolojik uygulamalarda aranan metal haline getirmiştir. Ti' un aşınma direncinin arttırılması amacı ile W ile alaşımının yapılması üzerine çalışmalar yapılmıştır. TiO_2–WO_3 tozları karıştırılarak oluşturulan peletler sinterlenerek 900 °C 'de $CaCl_2$ elektroliti içerisinde eletroliz edilmiştir. Tek adımda 1,5-3,2 V arasında uygulanan sabit voltaj ile Ti–10W alaşımlarının üretimi başarı ile gerçekleştirilmiştir (Dring, vd., 2007).

Deniz suyuna dirençli alaşımların geliştirilmesi günümüzde en çok araştırılan konulardandır. Deniz koşullarına dayanıklı Fe-Ti alaşımlarının diğer çeliklerden deniz suyunun korozif etkisine karşı daha dayanıklı olduğu görülmüş ve demir-titanyum oranı yüksek cüruflardan Fe-Ti alaşımlarının üretimi üzerine ergimiş tuz sistemleri ile çalışmalar yapılmıştır. 800–1000 °C sıcaklıkta, 2,8–3,2 V arasında değişen sabit voltajlarda farklı oranlarda Fe_2O_3 ve TiO_2 içeren peletlerin $CaCl_2$ içerisinde yapılan deneylerde Fe-Ti alaşımları üretilebilmiştir. Demir oranı %50'nin altındaki peletlerin kullanımı ile üretilen ürün çoğunlukla Ti ve FeTi yapısında olurken, demir oranı %50 ve üzerindeki peletlerin üretimi ile baskın faz yapısı Fe ve Fe_2Ti

olmuştur. Demirce zengin Fe-Ti alaşımlarının yapılan korozyon testlerinde gemi yapımında kullanılan klasik çeliklerden daha fazla korozyon direncine sahip olduğu görülmüştür (Li vd., 2009).

Benzer şekilde MnO_2 ve ZrO_2 tozları kullanılarak üretilen peletlerin sabit 3,1 V potansiyelde ve 900 °C sıcaklıkta $CaCl_2$ içerisinde elektro-redüksiyonu ile $ZrMn_2$ alaşım üretimi incelenmiştir. 12 saatlik elektroliz işlemi sonucu üretilen alaşımlar ergimiş tuz elektrolizi ile $ZrMn_2$ alaşım üretiminin mümkün olduğunu göstermiştir (Dai, vd., 2014).

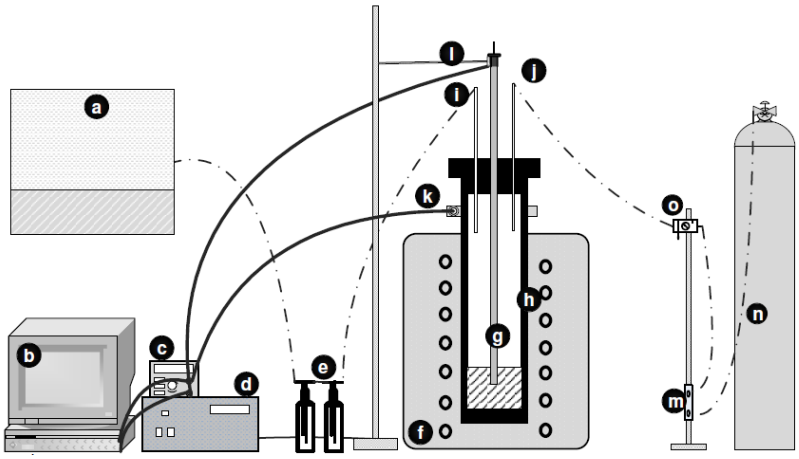
Ergimiş tuz elektrolizi oksitli cevherlerden metal üretiminde olduğu gibi sahip olduğu basit, ucuz ve ekonomik özelliklerinden dolayı birçok alaşım üretiminde kullanılmış ve birçoğu konusunda da üretim çalışmaları devam etmektedir.

Alaşım üretiminde genel olarak klorür esaslı $AlCl_3$, NaCl, KCl, $CaCl_2$ tuzlarının elektrolit olarak kullanıldığı görülmüştür. Elektroliz sistemlerinde çok büyük önem arz eden anot ve katot malzemesi olarak ise anot için grafit, katot için ise alaşımı üretilecek malzemelerden bir tanesi veya alaşımı üretilecek malzemenin oksitli karışımının kullanıldığı görülmektedir. Hücre potansiyel değeri seçiminde bileşiklerin redüklenme potansiyelleri göz önünde bulundurulmakta, elektrolit olarak kullanılan malzemenin redüksiyon potansiyeli altındaki voltajlarda çalışılmaktadır.

3. GEREÇ ve YÖNTEM

Ergimiş tuz elektroliz yöntemi ile metal / alaşım üretimini etkileyen en önemli parametrelerin (1) akım yoğunluğu, (2) elektrolit sıcaklığı, (3) deney süresi, (4) uygulanan olduğu söylenebilir.

Metal üretim çalışmalarında kullanılan deney düzeneğine ait şematik çizim şekil 3.1'de görülmektedir. Elektroliz hücresi katot olarak davranan grafit pota ve anot olarak kullanılan 16 mm çapında grafit anottan oluşacak şekilde tasarlanmıştır. Isıtma elektrolit karıştırma etkisi göz önünde bulundurularak indüksiyon (50 kHz, 30 kW, 40A) fırını ile yapılmıştır. Elektroliz için gerekli akım doğru akım kaynağı tarafından sağlanmıştır. Elektroliz sırasında elektrolit sıcaklığı Pt-PtRh13 thermokupl ve lazer termometre ile ölçülerek, deney süresince hücre potansiyeli, sıcaklık gibi parametreler analog dijital dönüşüm programları ile izlenmiştir.

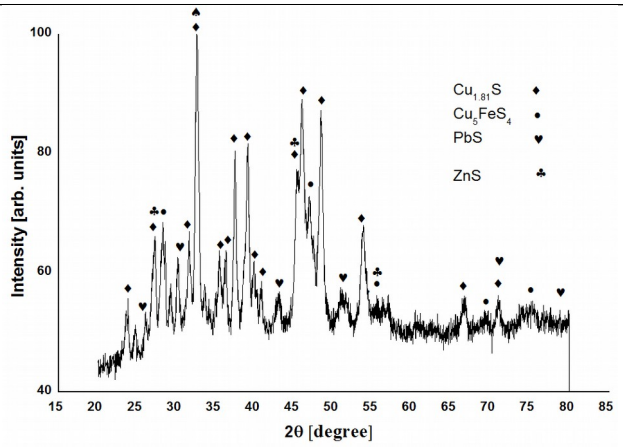


Şekil 3.1. Deney düzeneği (a – ç, b – veri toplama sistemi, c – doğru akım kaynağı (±0. 1 mA), d – fırın kontrolörü, e – gaz yıkama şişeleri, f – fırın, g – anot, h –grafit pota, i – gaz çıkışı, j – gaz girişi, k – katot bağlantısı, l – anot bağlantısı, m – o – debi ölçer, n – N_2 tüpü

Çizelge 3.1'de deneylerde kullanılmak üzere Karadeniz Bakır İşletmeleri'nden temin edilen beyaz mat(Cu_2S)'a ait kimyasal bileşim görülmektedir. Beyaz mat' a ait faz analizi şekil 2'de verilmiştir. Faz analizi sonucunda beyaz mat'ın bakır yanında kurşun, çinko ve demirinde sülfürlü bileşiklerini içerdiği anlaşılmıştır.

Çizelge 3.1. Cu_2S (Beyaz Mat) Kimyasal bileşim

Element	Cu	Pb	Zn	Fe	S
Ağ. %	77,655	1,188	1,367	2,41	Bal.

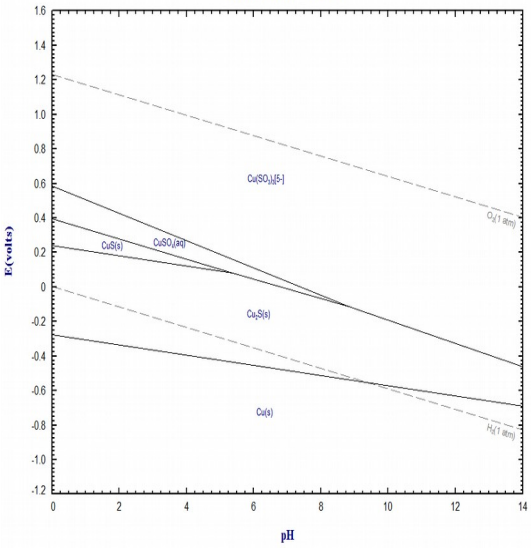


Şekil 3.2. KBİ' den temin edilen beyaz mat(Cu_2S)'a ait XRD difraktogramı

Karadeniz bakır işletmelerinden temin edilen bakır sülfür kurşun, çinko, demir gibi safsızlıkları içerdiği için alaşım üretiminde kullanılması uygun görülmemiştir. Bakır-Nikel alaşım üretiminde kullanılacak bakır sülfür ve nikel sülfür çöktürme ve eritiş yöntemi laboratuvarlarımızda ile üretilmiştir.

3.1 Kimyasal Çöktürme ile Bakır Sülfür (CuS) Sentezi

Metal sülfür çöktürmede temel olarak üç önemli etken vardır: Bunlar seçilen metal için uygun pH'ın belirlenmesi, sülfür kaynağının seçimi ve sülfür reaktifinin uygun dozda beslenmesidir. Sodyum sülfür(Na_2S) kullanılarak bakır sülfür bileşiği üretilmiştir. İlk adımda, FactSage programı kullanılarak Eh-pH diyagramları ve bu metallerin bulundukları bölgelerde sülfürlenme davranışları tespit edilmiştir.



Şekil 3.3. FactSage programında çizilen Cu-S-H_2O Eh-pH diyagramı [T= 298.15K (log_{10} m(HS[-])= -10, m=1)].

Bakır Sülfür (CuS/Cu_2S) üretimi amacıyla bakır sülfat($CuSO_4$) ve sodyum sülfür (Na_2S) kullanılarak yapılan çöktürme sırasında gerçekleşen reaksiyon denklem 4.1'de tanımlanmıştır.

$$Cu^{2+} + Na_2S \rightarrow CuS + 2Na^{+} \qquad (3.\ 1)$$

Cu^{2+} iyonları Şekil 4.1'de gösterilen Cu-S-H_2O diyagramında da görüldüğü üzere pH 0-14 aralığında uygun potansiyel değerlerinde CuS/Cu_2S olarak çökmektedir. Cu-S-H_2O Eh-pH diyagramı yardımıyla çizelge 3.2'de verilen parametreler uyarınca deneyler yapılmıştır.

Çizelge 3.2. Çöktürme deneyinde kullanılan parametreler

Cu^{2+}× stokiyometrik Na_2S	1:1,5
pH	2
Sıcaklık (°C)	25
Süre	45 dk.

Çöktürme ile üretilen bakır sülfür bileşiği kimyasal analize tabi tutulmuş ve sonuçlar çizelge 3.3'de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Çöktürme ile üretilen Cu_xS_y' e ait kimyasal analiz sonuçları

Element	**Cu**	**S**	**Balans(O,H)**
Ağ. %	53.42	27.63	17.97

Açık atmosferde çöktürme ile üretilen bakır sülfür bileşiğinin üretim ve sonrasındaki kurutma işlemleri sırasında çok hızlı oksitlendiği görülmüştür.

3.2 Eritiş ile Bakır Sülfür (Cu_xS_y) Sentezi

Kimyasal çöktürme yöntemi ile üretilen bakır sülfür bileşiklerinin çok hızlı oksitlenmesinden dolayı alaşım hammaddelerin eritiş yöntemi ile hazırlanılmasına karar verilmiştir.

Eritiş deneylerinde belirlenen malzemelerin (sodyum karbonat, elementel kükürt, metalik bakır, odun talaşı) homojen bir şekilde karışması sağlandıktan sonra deneylerin gerçekleştirileceği seramik potaya konulmuştur. Toz karışımın üzeri odun talaşı ile kapatılarak reaksiyonun başlangıcı sırasında pota üzerindeki oksijen ile kükürtün reaksiyona girmesi engellenmiştir. Bilindiği üzere ortamdaki oksijeni tüketmenin en ucuz ve kolay yolu bir karbon kaynağı ile tam yanmanın sağlanmasıdır. Daha önceden ısıtılmış fırında (950°C) metalik bakır, elementel kükürt ile reaksiyon vererek bakır sülfür bileşiğini oluşturmaktadır.

Oluşan CuS/Cu_2S matı cürufun içerisinden yoğunluk farkından dolayı süzülerek potanın dibinde toplanmaktadır. Reaksiyon süresince fırın sıcaklığı sabit tutulmakta ve reaksiyon süresi dolduğunda pota fırın içerisinden çıkartılarak oda sıcaklığına kadar soğutulmaktadır. Soğumuş pota kırılarak CuS/Cu_2S cüruftan ayrılmaktadır.

Eritiş yöntemi ile bakır sülfür üretiminde çizelge 3.4'de verilen parametreler kullanılarak deneyler yapılmıştır.

Çizelge 3.4. Eritiş yönteminde kullanılan parametreler

Malzeme	Miktar (g)
Boraks ($Na_2B_4O_7$)	60 g
Sodyum Karbonat(Na_2CO_3)	30 g
Cu_xS_y	50 g
Kükürt (S)	50 g
Sıcaklık (°C)	950 °C
Süre (dk.)	90 dk.

Üretilen malzemeler kimyasal analize tabi tutulmuş ve sonuçlar çizelge 3.5'te verilmiştir. Üretilen bakır sülfür bilşeğinde oksijen çöktürme ile üretilen malzemeye oranla çok daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 3.5. Eritişle üretilen Cu_xS_y e ait kimyasal analiz sonuçları

Element	Cu	S	Bal.

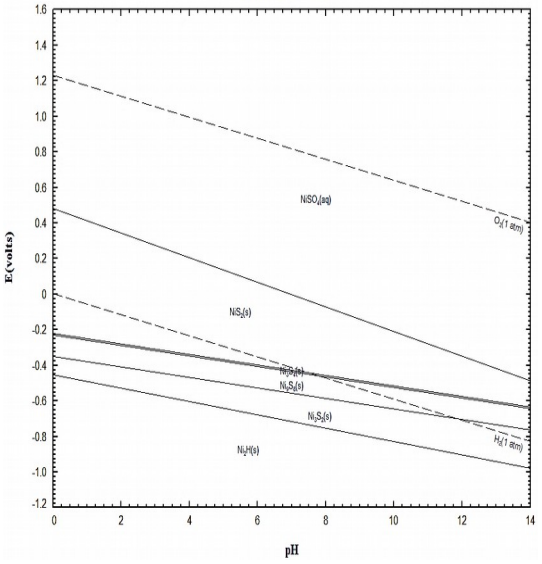
Ağ. %	60.14	30.40	9.07

3.3 Kimyasal Çöktürme ile Nikel Sülfür (Ni_xS_y) Sentezi

Nikel çöktürme sentetik nikel klorür çözeltisinden Na_2S kullanılarak gerçekleştirilen çöktürme deneylerinde gerçekleşen reaksiyon aşağıda verilmiştir.

$$Ni^{2+} + Na_2S \rightarrow NiS + 2Na^{+} \qquad (3.2)$$

Ni^{2+} iyonları, Şekil 3.4'de gösterilen Ni-S-H_2O diyagramında da görüldüğü üzere sülfürlerle geniş bir pH aralığında birçok bileşik yapabilmektedir. Ni-S-H_2O diyagramı incelendiğinde pH 6'dan itibaren çözeltide hidroksit bileşiklerinin görülür olduğu anlaşılmıştır. Hidroksit çökelmesinin önüne geçmek için nikel sülfür sentezi için uygun pH 5 olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.4. FactSage programında çizilen Ni-S-H_2O Eh-pH diyagramı [T= 298.15K (log10 m(HS[-])= -1, m=1)]

Çöktürme deney parametreleri çizelge 3.6'da görülmektedir.

Çizelge 3.6. Çöktürme deneyinde kullanılan parametreler

Ni^{2+}× stokiyometrik Na_2S	1:1,5
pH	5
Sıcaklık (°C)	25
Süre	45 dk.

Bakır sülfür sentezinde karşılaşılan oksitlenme sorunu nikel sülfür üretim deneylerinde de karşımıza çıkmış ve üretilen malzemenin balans değeri(oksijen) analizler sonucunda % 21 olarak belirlenmiştir. Çöktürme ile elde edilen numuneye ait kimyasal analiz sonuçları çizelge 3.7'de görülmektedir.

Çizelge 3.7. Çöktürme ile üretilen Ni_xS_y' e ait kimyasal analiz sonuçları

Element	Ni	S	Bal.
Ağ. %	46.84	31.40	21.00

3.4 Eritiş ile Nikel Sülfür (Ni_xS_y) Sentezi

Eritiş ile Nikel Sülfür (Ni_xS_y) sentezi deneylerinde belirlenen malzemeler (boraks, sodyum karbonat, nikel oksit, elementel kükürt, yemeklik un ve odun talaşı) bakır sülfür üretiminde olduğu gibi homojen bir şekilde karışması sağlandıktan sonra deneylerin gerçekleştirileceği seramik potaya konulmuştur. Toz karışımın üzeri odun talaşı ile kapatılmış ve reaksiyonun başlangıcı sırasında pota üzerindeki oksijen ile kükürdün reaksiyona girmesi engellenmiştir. Gerçekleştirilen tüm üretimlerde pota üzerindeki oksijen basıncı odun talaşının yakılması ile minimize edilmiştir. NiO un mevcut karbon kaynağı ile redüksiyonu sonucunda nikele (Ni) dönüşmektedir (3.3). Bu dönüşüm sonucu oluşan Ni elementel kükürt ile reaksiyon vererek nikel sülfürü oluşturmaktadır (3.4).

$$NiO_{(k)} + C_{(k)} = Ni_{(k)} + CO_{(g)} \quad (3.3)$$

$$xNi_{(k)} + yS_{(k)} = Ni_xS_{y(k)} \quad (3.4)$$

Oluşan Ni_xS_y matı cürufun içerisinden yoğunluk farkından dolayı süzülerek potanın dibinde toplanmaktadır. Soğumuş pota kırılarak Ni_xS_y cüruftan ayrılmaktadır.

Eritiş yöntemi için seçilen parametreler çizelge 3.8'de verilmiştir.

Çizelge 3.8. Eritiş yönteminde kullanılan parametreler

Boraks ($Na_2B_4O_7$)	60 g
Sodyum Karbonat(Na_2CO_3)	30 g
NiO	50 g
Kükürt (S)	50 g
Sıcaklık (°C)	950 °C
Süre (dk)	90

Eritiş yöntemiyle üretilen nikel sülfürün kimyasal analizi yapılmış ve sonuçlar çizelge 3.9'da verilmiştir. Üretilen malzemedeki oksijen miktarının çöktürme yönteminde üretilen malzemeye oranla daha az olduğu ve % 9'un altında kaldığı görülmüştür.

Çizelge 3.9. Eritişle üretilen Ni_xS_y'e ait kimyasal analiz sonuçları

Element	Ni	S	Bal.
Ağ. %	54.65	35.20	8.56

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Ergimiş Tuz Elektrolizi ile Bakır Kazanımı

Ergimiş tuz elektrolizi ile bakır üretim deneyleri esnasında bakır sülfür kaynağı olarak Karadeniz Bakır İşletmelerinden(KBİ) temin edilen beyaz mat(Cu_2S), elektrolit olarak ise boraks kullanılmıştır. Deney sistematiği dahilinde kullanılan sabit ve optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilen değişken parametreler çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Ergimiş tuz elektrolizinde bakır kazanım deney parametreleri

Grup	Parametre	Sabit Parametreler	Değişkenler
I	Akım Yoğunluğu	$Na_2B_4O_7$, 1200°C, 15 dk.	100-200-400-600-800 mA/cm^2
II	Süre	$Na_2B_4O_7$, 1200°C, 400 mA/cm^2	15-30-45-60,90 dk.

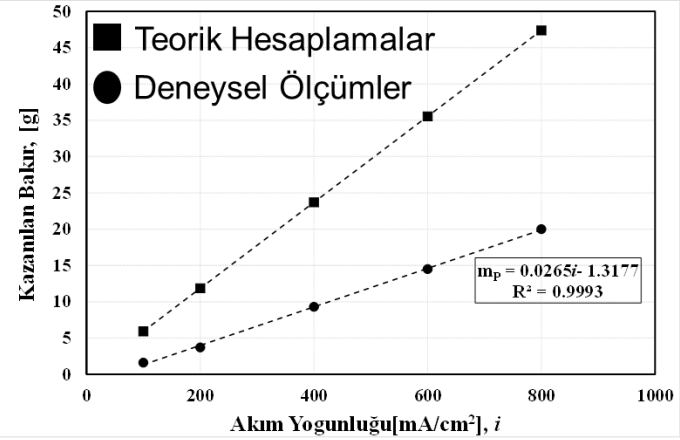
4.1.1 Akım Yoğunluğunun Akım Verimine Etkisi

Ergimiş tuz elektrolizi ile bakır matından (Cu_2S) bakır kazanım deneylerinde uygulanan akım miktarı indirgenen metal miktarı ile doğrudan ilişkili olduğu için akım yoğunluğu elektrokimyasal indirgeme çalışmalarında ana parametrelerden birisi olmuştur. Akım yoğunluğunun metal kazanımına ve akım verimine etkisi 1200 °C sabit sıcaklık ve 15 dk.'lık deney sürelerinde incelenmiştir. Değişken akım yoğunluğu ile yapılan deneylere ait sonuçlar çizelge 4.2'de görülmektedir.

Çizelge 4.2 : Cu_2S'den Cu kazanım deney sonuçları [1200°C, 15 dk., boraks]

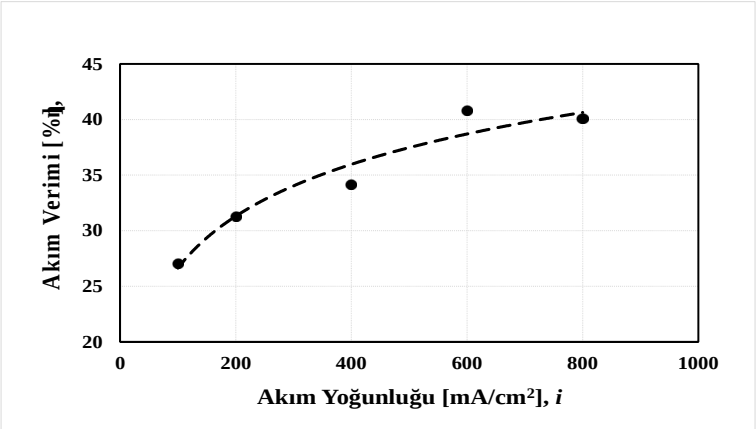
Cu_2S Miktarı, g	Akım Yoğunluğu, *i*	Kazanılan Bakır, g	Kazanılan Bakır Verimi, %
8.51	100	1.6	24.21
17.5	200	3.7	27.23
30.76	400	9.3	38.94
60	600	14.5	31.12
60	800	20	42.93

Teorik ve deneysel akım yoğunlukları faraday kanuna göre hesaplanarak grafikleri oluşturulmuştur. Şekil 4.1'den de görüldüğü gibi akım yoğunluğu arttıkça metal kazanımı da lineer olarak artmaktadır. Metal kazanım değeri 800 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 15 dk. gibi kısa bir sürede 20 g'a kadar yükselme göstermiştir.



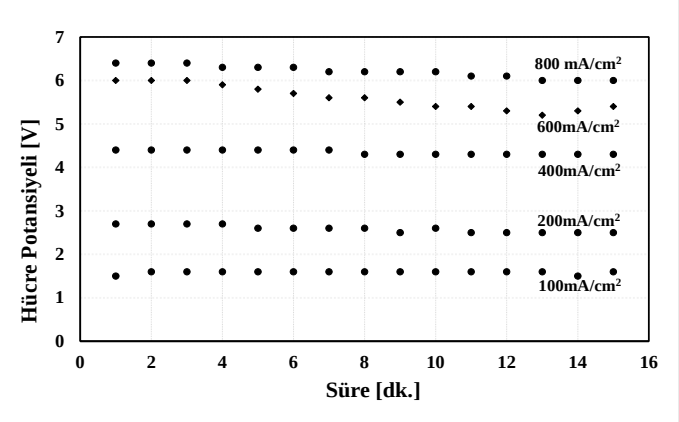
Şekil 4.1. Akım yoğunluğu ile deneysel ve teorik metal kazanım grafiği [15 dk., 1200°C, boraks].

Akım yoğunluğunun akım verimine etkisi 100-800 mA/cm^2 arasında değişen 5 farklı akım yoğunluklarında 15 dk. elektroliz süresince deneyler yapılarak incelenmiştir. Akım yoğunluğu arttıkça akım veriminin 600 mA/cm^2 değerine kadar arttığı 600 mA/cm^2 ve 800 mA/cm^2 de ise neredeyse değişmediği görülmüştür.



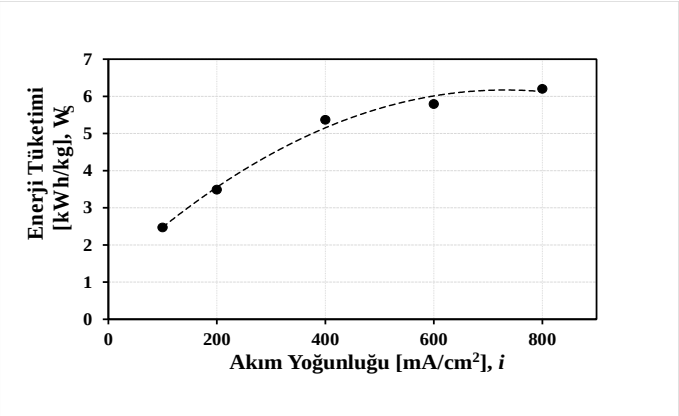
Şekil 4.2. Akım yoğunluğu ile akım veriminin değişimi [15 dk., 1200°C, boraks].

Zamana bağlı olarak görülen hücre potansiyellerindeki değişim hücrede meydana gelen pek çok olayın açıklanması açısından önem arz etmektedir. Bu nedenle hücre potansiyel değerleri deneyler süresince dikkatle izlenmiştir. Elektroliz zamanı ile hücre potansiyel değişimleri (şekil 4.3) elektrolizin stabil şartlarda gerçekleştiğini göstermektedir. Potansiyel değerleri artan akım yoğunlukları ile orantılı olarak artmış ve deney süresince neredeyse sabit kalmıştır.



Şekil 4.3. Farklı akım yoğunluklarında hücre potansiyelinin değişimi [15 dk., 1200°C, boraks].

Endüstriyel uygulamalarda enerji tüketimi çok önemlidir. Özellikle alüminyum gibi enerji yoğun elektrolizler için çok önemli olan özgül enerji tüketimleri akım yoğunluğuna bağlı olarak artan hücre potansiyellerinden dolayı 6,20 kWh/kg değerine kadar arttığı görülmüştür.



Şekil 4.4. Farklı akım yoğunluğu ile enerji tüketim değişimi [15 dk., 1200°C, boraks].

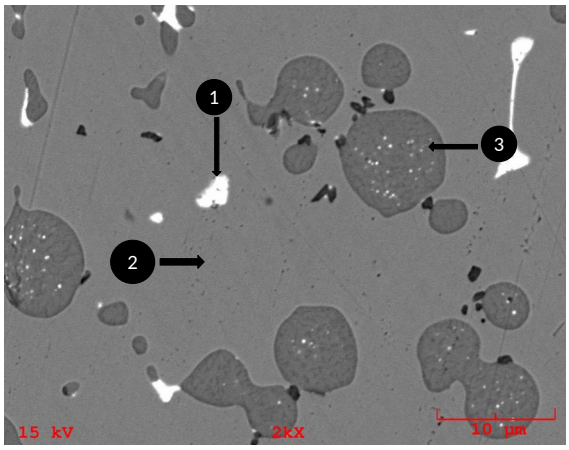
Yapılan kimyasal analiz sonuçlarına(çizelge 4,3) göre katot ürününde başlangıç malzemesi (beyaz mat)'ne göre ağırlıkça bakır ve kurşun oranları artmış demir ve çinko ise azalmıştır. Çinkonun düşük buharlaşma sıcaklığı (906 ˚C) nedeniyle 1200 ˚C sıcaklıkta gerçekleştirilen deneyler esnasında katot ürünleri içerisindeki oranının buharlaşarak azaldığı kondanse edilen gazın analizi ile tespit edilmiştir.

Çizelge 4.3. Elde edilen katot ürününün kimyasal bileşimi [600 mA/cm^2, 15 dk., 1200°C]

Element	**Cu**	**Pb**	**Zn**	**Fe**	**S**
[Ağ. %]	97.179	2.099	0.328	0.256	0.138

Katot ürününü SEM ve EDS ile incelendiğinde 3 farklı faz içerdiği belirlenmiştir. Şekil 4.5'den ve çizelge 4.4'te verilen EDS analiz sonuçlarından görüldüğü gibi elde edilen katot ürününün 1

numaralı bölgesi kurşun oranı yüksek fazlardan oluşurken, tamamen bakırdan oluşan 2 numaralı bölge ve bakır, kurşun demir ve çinko sülfür içeren 3 numaralı bölgelerden oluştuğu görülmektedir.



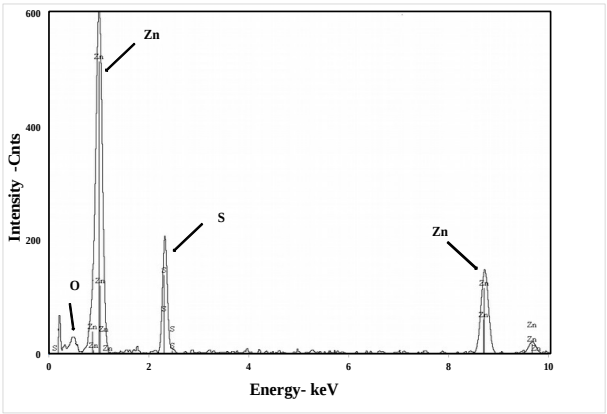
Şekil 4.5. Katot ürününe ait SEM görüntüsü [600 mA/cm^2, 1200°C, 15 dk.]

Çizelge 4.4. Şekil 4.5'de verilen SEM fotoğrafında işaretlenen noktalara ait EDS analizi [600 mA/cm^2, 1200°C, 15 dk.,boraks]

Bölge	Cu	Pb	Fe	Zn	S
1	12,208	86,793	0,268	0,731	-
2	100	-	-	-	-
3	65,839	16,715	3,361	0,584	13,501

Sistemdeki gaz emisyonu soğuk yüzey üzerinde kondanse edilerek incelenmiş ve Zn, S ve oksijen içerdiği görülmüştür. Çinko düşük buharlaşma sıcaklığı nedeniyle 1200 °C deney sıcaklığında buharlaşmaktadır. $S_{2(g)}$ ise aşağıda verilen reaksiyona göre anotta açığa çıkmaktadır. Açığa çıkan sülfür sistemin soğuk bölgelerinde de kondanse olduğu için tüm içeriği toplamak mümkün olmamıştır.

$$S^{2-} - 2e = 1/2S_{2(g)}$$



Şekil 4.6. Sistemdeki gaz emisyon içeriği [600mA/cm^2, 1200 °C, 15 dk., boraks]

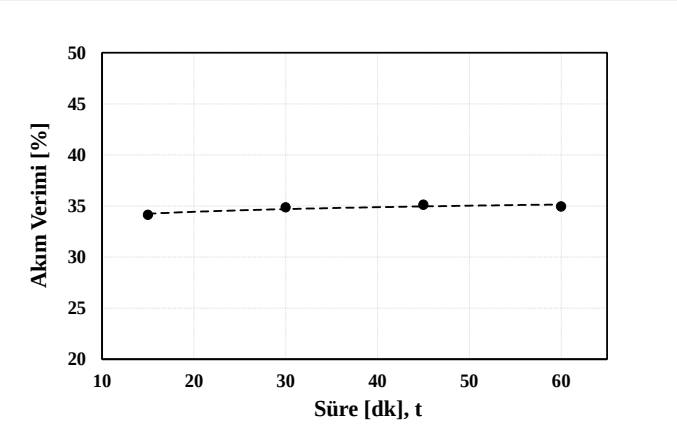
4.1.2 Elektroliz Süresinin Bakır Kazanımına Etkisi

Elektroliz süresi de kazanılan metal miktarı açısından akımla birlikte önemli bir parametrelerden birini oluşturmaktadır. Elektroliz süresine bağlı olarak metal kazanım miktarı ve akım verimi 1200 ˚C sabit sıcaklık ve 400 mA/cm^2 sabit akım yoğunluğunda, 15-90 dk. arasında değişen 5 farklı sürede deneyler yapılarak incelenmiştir. Şekil 4,7'den da görüldüğü üzere zamanla sistemin metal kazanım veriminde bir değişme olmamış ve doğru orantılı olarak artmıştır.

Çizelge 4.5. Elektroliz süresi deney sonuçları [1200°C, 400 mA/cm^2, 60 g Cu_2S]

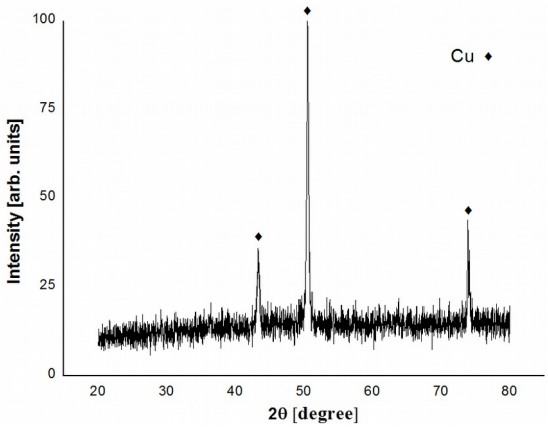
Elektroliz Süresi, dk.	Katot ürünü, g	Katot verimi, %
15	9,3	19,96
30	19	40,78
45	28,7	61,60
60	38,1	81,78
90	45,7	98,09

Sabit akım yoğunluklarında yapılan deneylerde elektroliz süresinin akım verimine etkisi 400 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 15-60 dk. sürelerin de deneyler yapılarak incelenmiş ve akım veriminin(şekil 4.7) süreye bağlı olarak beklendiği gibi hemen hemen hiç değişmediği görülmüştür.



Şekil 4.7. Elektroliz süresi ile akım verimi değişimi, *t* [400 mA/cm^2, 1200°C].

Elde edilen katot ürünün faz içeriği XRD analizi ile incelenmiş ve ürünün sadece metalik bakırdan oluştuğu belirlenmiştir.

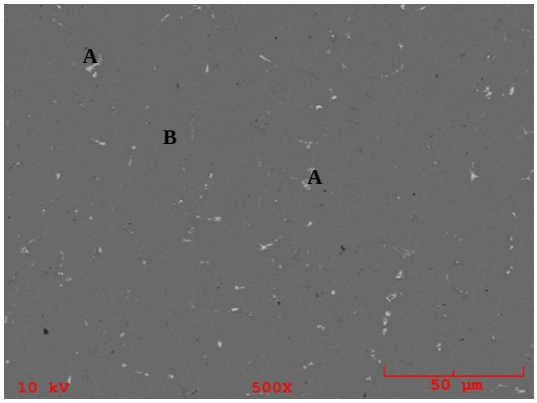


Şekil 4.8. Katot ürünü bakıra ait XRD difraktogramı [JCPDF no. 85-1326, 400 mA/cm^2, 90 dk., 1200°C]

AAS ile yapılan analizlerde elde edilen metalik katot ürününün ağırlıkça % 0,851 Pb, 0,0187 Zn, 0,308 Fe içerdiği anlaşılmıştır.

Çizelge 4.6. Katot ürününün kimyasal bileşimi [400 mA/cm^2, 90 min., 1200°C, boraks]

Element	Cu	Pb	Zn	Fe
[Ağ. %]	98,822	0,851	0,0187	0,308



Şekil 4.9. 90 dk. elektroliz süresinde üretilen bakırın SEM görüntüsü [400 mA/cm^2, 1200°C, 90 dk.]

Deney başlangıç malzemesinin tamamının dönüşmediği kısa süreli deneylerde katot ürününün sülfürlü yapılar içerdiği yapılan analizler sonucunda görülmüştür (bknz şekil 4.5). Deney süresi arttırılarak sülfürlü yapıların tamamen redüklenmesi sağlanmış ve SEM ile incelenmiştir. Şekil 4.9'da 90 dk. lık deney ile tüm sülfür yapıların redüklendiği katot ürününe ait SEM fotoğrafı görülmektedir.

4.2 Ergimiş Tuz Elektrolizi ile CuNi Alaşım Üretimi

Bakır ve nikel metalleri birbiri içerisinde tam çözünen çok benzer iki elementtir. Bakır nikel alaşımları atmosferik ve sulu ortamlarda çok iyi korozyon direnci sahip olduklarından korozif ortamlarda çalışan malzemelerin yapımında tercih edilirler.

Bu çalışmada bakır nikel alaşımı, sülfürlü bileşiklerin peletlenmesi ile hazırlanan numunelerin LiCl-KCl elektroliti içerisinde indirgenmesi ile üretilmiştir. LiCl-KCl elektroliti ergimiş tuz elektrolizinde birçok metal ve alaşım üretiminde düşük ergime sıcaklığı, iyi elektrik ve iyon iletkenliğine sahip olması nedeni ile tercih edilmektedir.

Alaşım üretim deneyleri şekil 3.1' de şematik çizimi verilen deney düzeneğinde yapılmıştır. Alaşım üretimi peletler üzerinden elektrokimyasal redüksiyon ile gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan peletler demir çubuğun ucuna bakır tel ile tutturularak, anot olarak işlev gören grafit pota içerisinde elektroliz edilmiştir.

Deney sonrasında katot ürünü elektrolit içerisinden çıkarılarak pota üzerinde azot ortamında soğumaya bırakılmıştır. Soğuyan ürün saf su içerisine daldırılarak alaşım üzerinde ve alaşımın iç kısımlarında katılaşan elektrolitin çözünmesi sağlanmıştır. Elektrolitten temizlenen katot ürünü fırında 100 °C sıcaklıkta kurutularak gerekli analizler yapılmıştır.

Alaşım üretiminde deney süresi ve voltaj parametreleri değiştirilerek en uygun şartlarda alaşım eldesi için çalışılmıştır. Ergimiş tuz elektrolizinde ergimiş tuz elektrolizinde CuNi alaşım üretim deney parametreleri çizelge 4.7 'de görülmektedir.

Çizelge 4.7. Ergimiş tuz elektrolizinde CuNi alaşım üretim deney parametreleri

Parametre	Sabit Parametreler	Değişkenler
Süre	LiCl+KCl, 500°C, 2.5 V	4-8 saat
Hücre Voltajı (V)	LiCl+KCl, 500°C,(4-8 saat)	2,5- 3,0 V

4.2.1 Bakır-Nikel(CuNi) Alaşım Üretimi için Peletlerin Hazırlanması

Bakır-Nikel(CuNi) alaşım üretiminde eritiş yöntemi ile kendi laboratuvarlarımızda üretilen Cu_xS_y ve N_xS_y bileşikleri kullanılmıştır. Üretilen bileşiklere ait kimyasal analiz sonuçları çizelge 4.8 ve çizelge 4.9'da görülmektedir. Kimyasal analizler XRF cihazı ile yapılmıştır. Balans değerleri, numunedeki XRF cihazının analiz yeteneğinin olmadığı oksijen, hidrojen gibi elementleri belirttiğinden eritiş esnasında oluşabilen oksitli fazların ve bekleme kaynaklı nemin içerdiği oksijen ve hidrojen içeriği olarak bilinmektedir.

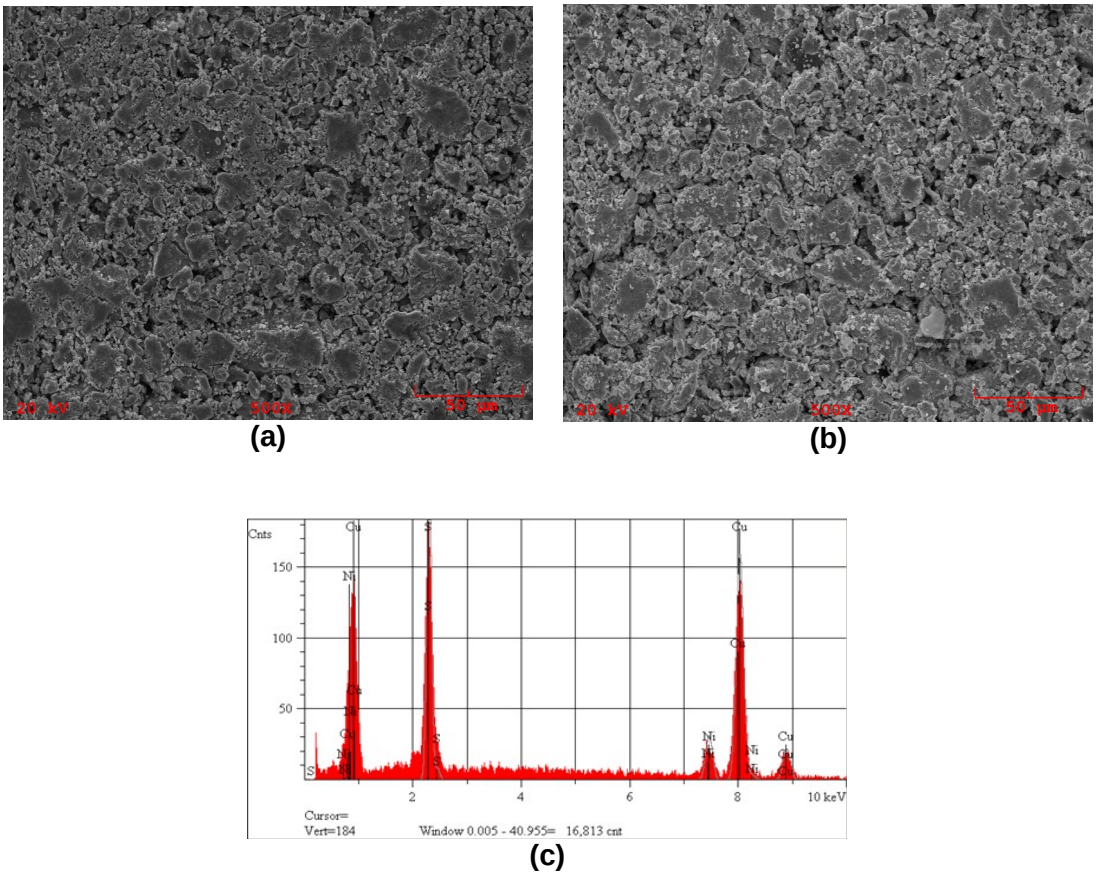
Çizelge 4.8. Eritişle üretilen Cu_xS_y'e ait kimyasal analiz sonuçları

Element	Cu	S	Bal.
Ağ. %	60.14	30.40	9.07

Çizelge 4.9. Eritişle üretilen Ni_xS_y'e ait kimyasal analiz sonuçları

Element	Ni	S	Bal.
Ağ. %	54.65	35.20	8.56

Cu_xS_y ve N_xS_y bileşiklerinden (~2 g, Ni:Cu = 1:9) hazırlanan tozlar, toz karıştırıcılar ile 2 saat karıştırılarak homojen bir karışım elde edilmiş ve 5 MPa basınç altında 12,5 mm çapında 3-4 mm yüksekliğinde peletler halinde basılmıştır. Peletler deney koşullarında dağılmaması için 400 °C sıcaklıkta 2 saat azot ortamında sinterlenmiştir. Hazırlanan numunelerin sinter öncesi ve sonrasındaki değişimleri SEM ile incelenmiştir. Şekil 4,10 da sinterleme öncesi ve sonrasına ait SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.10. Alaşım hammaddesi olarak hazırlanan peletlere ait SEM **(a)** sinterlenme öncesi **(b)** sinterlenme sonrası görüntüleri ve **(c)** sinterlenmiş numuneye ait EDS analizi

İncelenen peletlerde sinterleme öncesi ve sonrasında ciddi mikroyapısal ve kimyasal bileşim değişikliklerin olmadığı görülmüştür.

4.2.2 Deney Süresinin CuNi Alaşım Üretimi Üzerine Etkisi

CuNi alaşım üretimi üzerine deney süresinin etkisi 4 ve 8 saatlik sürelerde deneyler yapılarak incelenmiştir. Deneyler LiCl-KCl elektroliti kullanılarak sabit 2,5 V voltajda, 500 ºC reaksiyon sıcaklığında, azot atmosferinde yapılmıştır. Deney sonrasında elde edilen ürünler SEM, EDS, XRD ve kimyasal analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

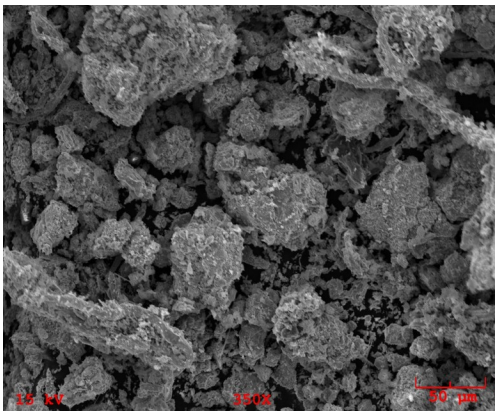
4 ve 8 saatlik deneylere ait kimyasal analiz sonuçları çizelge 4.10' da verilmiştir. Çizelge 4.10'da verilen kimyasal analiz sonuçlarından, 4 saat gibi ergimiş tuz elektrolizi için nispeten kısa deney sürelerinde dahi sülfür oranının % 6 'lara indiği görülmüştür.

Alaşımdaki sülfür içeriğinin daha fazla giderilebilmesi için deney süresi iki katına yani 8 saate çıkarılarak sabit şartlarda deney tekrarlanmış ve ürün karakterize edilmiştir. Kimyasal analiz sonucunda deney süresinin artması ile alaşımdaki sülfür miktarı yaklaşık % 1,5'lere kadar düşmüştür.

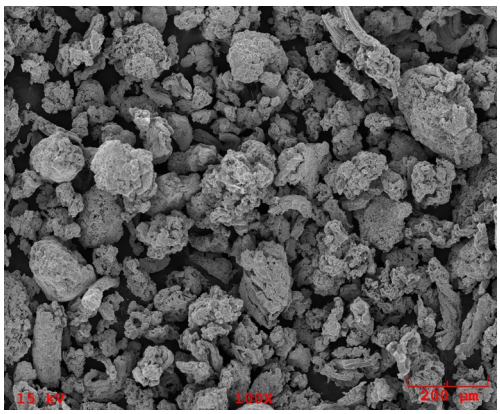
Şekil 4.11'de 4 ve 8 saatlik deneylere ait SEM, EDS ve XRD analiz sonuçları görülmektedir. SEM görüntülerinde 4 saatlik deneye göre iğnesel yapıların azaldığı küreselliğin arttığı tespit edilmiştir. Yapıda küreselleşmenin artmasının muhtemel nedeni olarak deney süresinin artmasına bağlı olarak meydana gelen sinterlenmeden kaynaklandığı düşünülmekte ve bu konudaki çalışmalar halen devam etmektedir. EDS ve XRD analizlerinde numunede safsızlığa rastlanmamıştır.

Çizelge 4.10. 4 ve 8 saatlik deney süresi sonunda üretilen alaşımlara ait kimyasal analiz sonuçları [LiCl-KCl, 500 ºC, 2.5 V]

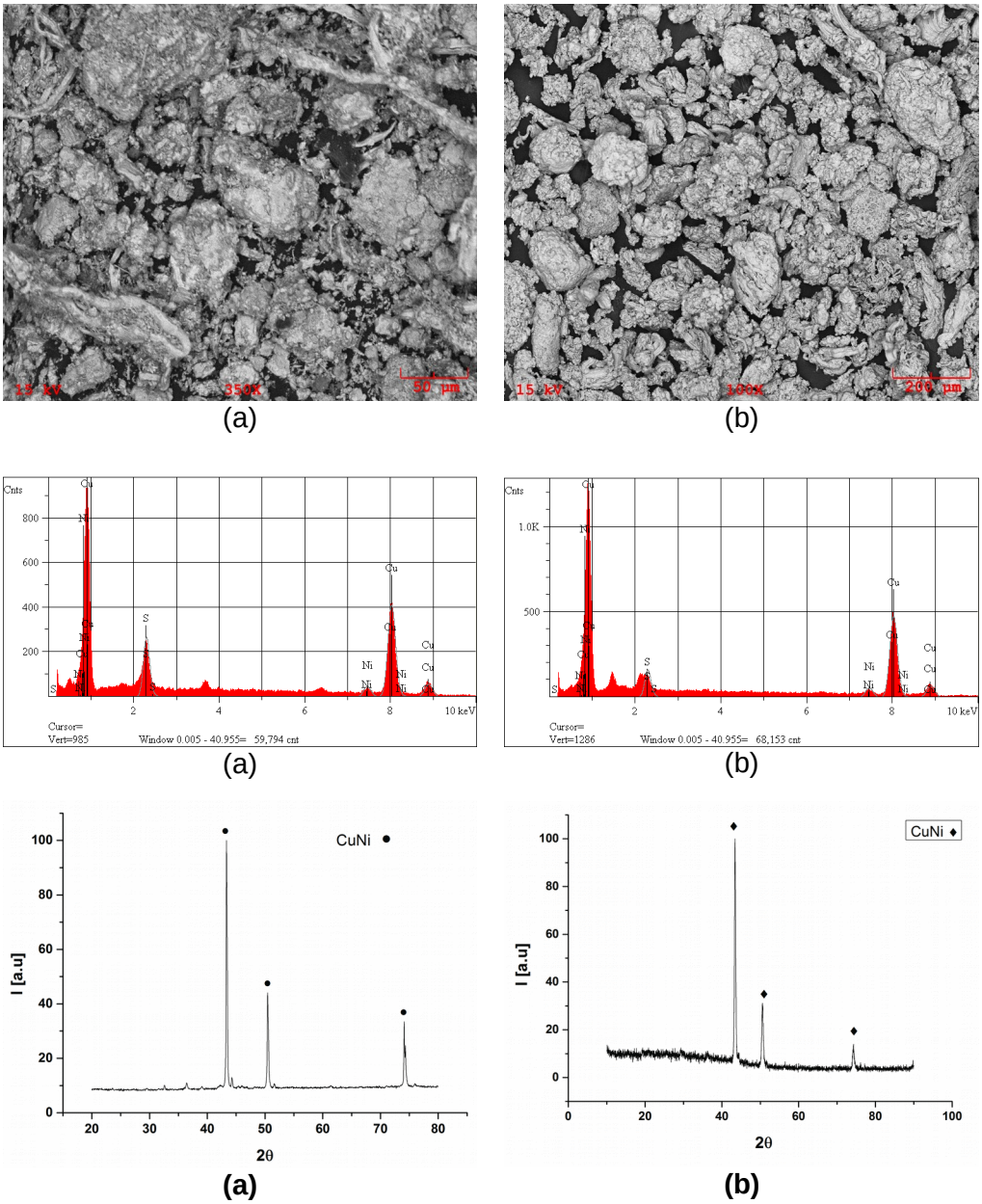
Element [Ağ. %]	Cu	Ni	S	Bal
4 Saat	76.341	7.112	6.382	7.522
8 Saat	78.386	5.701	1.677	13.665



(a)



(b)



Şekil 4.11. (a) 4 saat **(b)** 8 saatlik deneylere ait SEM görüntüleri, EDS ve XRD(JCPDF no 03-065-7246) analiz sonuçları, [LiCl-KCl, 500 ºC, 2.5 V]

SEM analizlerinde iğnesele yakın ve küresel yapıların bir arada olduğu, geri saçılım SEM görüntüsü incelendiğinde ise üretilen ürünün nispeten homojen olduğu anlaşılmaktadır.

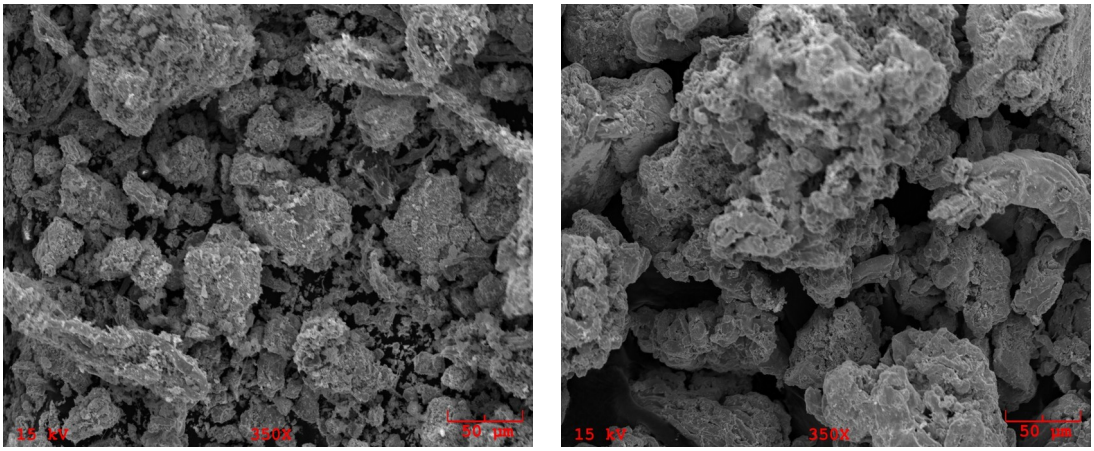
4.2.3 Hücre Voltajının CuNi Alaşım Üretimi Üzerine Etkisi

Ergimiş tuz elektrolizi ile metal / alaşım üretiminde hücre voltajı, deney süresi ile birlikte oksijen, sülfürün giderilmesini etkileyen önemli bir parametredir. Uygulanan voltajın alaşım üzerindeki etkisinin belirlenmesi için elektrolit parçalanma voltajı altında kalan 2,5 V ve 3,0 V değerleri seçilmiş, 4 ve 8 saat deney süreleri, 500 °C sıcaklıkta LiCl-KCl elektroliti kullanılarak incelemeler yapılmıştır.

Sabit 2,5 V ve 3,0 V voltaj değerlerinde üretilen numunelere ait kimyasal analiz sonuçları çizelge 4,11'de verilmiştir. Çizelge 4,11'de verilen kimyasal analiz sonuçları incelendiğinde voltajın 2,5 V'dan 3,0 V'a yükseltildiğinde 4 saatlik deney sürelerinde üretilen ürünlerdeki sülfür oranlarında yarı yarıya bir düşüşün olduğu belirlenmiştir. 2,5 V hücre voltaj değerinde yapılan deney sonucunda elde edilen numunenin yaklaşık % 7 sülfür içerdiği görülürken, hücre voltajı 3,0 V'a yükseltildiğinde elde edilen numunede sülfür içeriği % 3,3 değerine kadar düşmüştür.

Çizelge 4.11. 2,5 V ve 3,0 V hücre potansiyellerinde üretilen alaşıma ait kimyasal analiz sonuçları [LiCl-KCl, 500 ºC, 4 saat]

	Cu [Ağ. %]	**Ni**	**S**	**Bal.**
2,5 V	76,341	5,701	6,604	7,300
3,0 V	77,341	7,849	3,382	10,066



(a) **(b)**

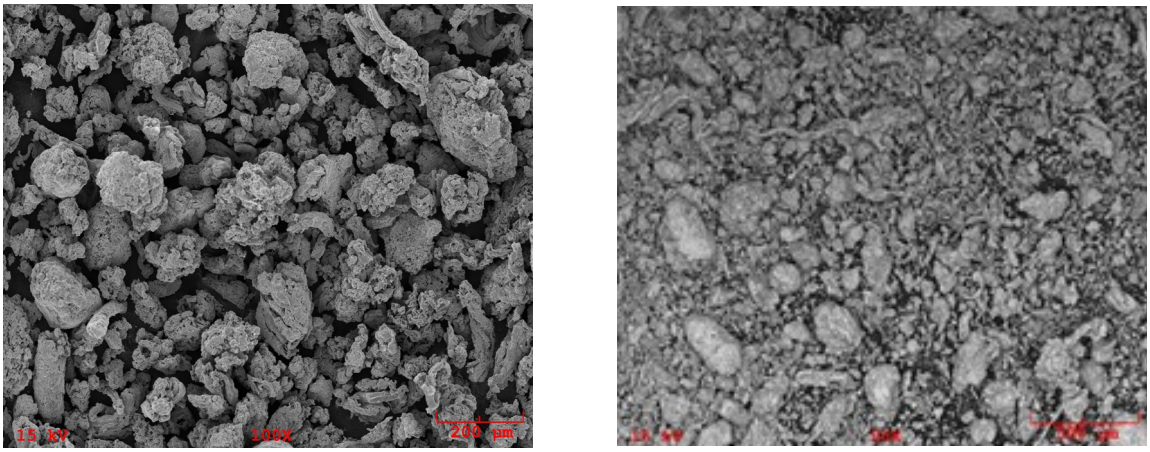
Şekil 4.12. 2,5 V ve 3,0 V hücre potansiyellerinde üretilen alaşıma ait SEM görüntüleri **(a)** 2,5 V, **(b)** 3,0 V [LiCl-KCl, 500 ºC, 4 saat]

Şekil 4.12'de 2,5 V ve 3,0 V sabit potansiyel değerlerinde 4 saat elektroliz sonucu üretilen numunelere ait SEM görüntüleri incelendiğinde voltaj değişiminin alaşımı oluşturan partiküller üzerinde partikül oluşum değişim yaratmadığı görülmüştür.

Deney süresi 8 saate çıkarılarak sabit 2,5 V ve 3,0 V potansiyel değerlerinde deneyler tekrarlanarak alaşım içerisindeki sülfürün tamamının giderilmesi amaçlanmıştır. Üretilen ürünlerdeki sülfür oranları incelendiğinde kayda değer bir düşme görülmemiştir (bknz çizelge 4.12).

Çizelge 4.12. 2,5 V ve 3,0 V hücre potansiyellerinde üretilen alaşıma ait kimyasal analiz sonuçları [LiCl-KCl, 500 ºC, 8 saat]

Element	Cu [Ağ. %]	Ni	S	Bal.
2,5 V	78,386	7,112	1,677	13,665
3,0 V	79,671	9,211	1,526	10,954



(a) **(b)**

Şekil 4.13. (a) 2,5 V ve **(b)** 3,0 V hücre potansiyellerinde üretilen alaşıma ait SEM görüntüleri [LiCl-KCl, 500 ºC, 8 saat]

2,5 V ve 3,0 V potansiyel değerlerinde üretilen alaşımların SEM görüntüleri incelendiğinde yapısal olarak çok büyük değişiklikler meydana gelmediği görülmektedir (bknz şekil 4.13).

5. SONUÇ

Bu proje kapsamında metal sülfür bileşiklerinden ergimiş tuz elektroliz yöntemi ile metal üretimi ve karışık metal sülfür bileşiklerinden alaşım üretimi olmak üzere 2 farklı amaç doğrultusunda incelemeler yapılmıştır.

Metal sülfür bileşiklerinden metal kazanım çalışması sonucunda;

- Bakır sülfürden bakır kazanımında çevresel riski olmayan boraksın elektrolit olarak kullanılabileceği,
- Uygulanan akım yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak katot ürün miktarı verilen şartlar dahilinde aşağıda ki denklem ile hesaplanabileceği,
    - MP = 0.0265 i – 1.3177 100 mA/cm^2 ≤ i ≤ 800 mA/cm^2; (1200° C, 15 dk.).
- Bakır kazanım deneylerinde en yüksek akım veriminin 800 mA/cm^2 akım yoğunluğu, 15 dk. deney süresi ve 1200 °C reaksiyon sıcaklıkları şartlarında η_c % 42,93 olduğu,
- Bakır kazanımının deney süresi ile doğru orantılı olarak arttığı ve 90 dk. deney süresi sonunda elektrolit içerisindeki bakırın % 98'inin kazanılabildiği,

anlaşılmıştır.

Karışık metal sülfür bileşiklerinden alaşım üretim konusunda yapılan çalışma sonucunda;

- 8 saatlik elektroliz işlemi sonucu üretilen alaşımlar ergimiş tuz elektrolizi ile CuNi alaşım üretiminin mümkün olduğu,
- 3,0 V voltaj, 500 °C elektrolit sıcaklığı ve 8 saatlik deney süresinin alaşımdaki sülfürün tamamının giderilmesi için yeterli olmadığı alaşımdaki sülfür oranının %1,5'larda kaldığı,
- Voltajı 2,5 V'dan 3,0 V'a arttırmanın sülfür giderilmesine 500 °C elektrolit sıcaklığı ve 8 saatlik deney süresi koşullarında kayda değer bir etkisi olmadığı voltaj yerine deney süresinin arttırılması gerektiği,

anlaşılmıştır.

Bu konuda ilerde yapılacak çalışmalar için öneriler;

- Bakır sülfür'den bakır üretimden peletler hazırlanarak boraks elektroliti içerisinde daha düşük sıcaklıklarda üretimi incelenebilir,
- Alaşım üretim deneyleri nispeten düşük 500 °C elektrolit sıcaklığında incelenmiştir. Sıcaklık sistematik olarak yükseltilerek etkisi incelenebilir,

6. KAYNAKLAR

1 Sun, T. 2012 . ''Extraction of Mn and Cr from slags by molten salt electrolysis Extraction of Mn and Cr from slags by molten salt electrolysis'', Royal Institute of Technology (KTH)

2 Kartal G**.** 2011. Katodik redüksiyon-termal difüzyon yöntemi ile metallerin borlanmasi (krtd-bor) ve süreçlerin optimizasyonu.İstanbul, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü(Doktora Tezi)

3 Mishra, B., David L. Olson, 2005. ''Molten salt applications in materials processing'', Journal of Physics and Chemistry of Solids, Volume 66, Issues 2–4, Pages 396–401

4 Oishi, T., Watanabe, Koyama M., Tanaka, K., Saegusa, 2011. ''Process for Solar Grade Silicon Production by Molten Salt Electrolysis Using Aluminum-Silicon Liquid Alloy'', Journal of The Electrochemical Society, 93-99

5 Yasudaa, K., Kobayashi, S., Nohiraa, T., Hagiwaraa, R. 2013.''Electrochemical formation of Dy–Ni alloys in molten NaCl–KCl–$DyCl_3$'', Electrochimica Acta 106 293–300

6 Takenaka, T., Isazawa, S., Mishina, M.,Kawakami M. 2003. ''Electrorefining of Magnesium in Molten Salt and Its Application for Recycling'', Materials Transactions, 44, 546- 551

7 Flandinet, L., Tedjar F., Ghettac, V.,Fouletier, J. 2012.''Metals recovering from waste printed circuit boards (WPCBs) using molten salts'', Journal of Hazardous Materials, 213–214, 485–490

8 Sadoway D.R. 1991.''Metalurgicall Electrochemistry: the interface between materials science and molten salt chemistry'' Materials Science Forum, 73, 555-560

9 Lovering, D.G., 1982. Molten Salt Technology, New York, Plenum Pres,

10 Ge, X. L., Grinder, O., Seetharaman, S. 2010.''The salt extraction process: a novel route for metal extraction Part I – Cr, Fe recovery from EAF slags and low grade chromite ores'', Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 119, 93-100

11 Suzuki, R. O. 2005.''Calciothermic reduction of TiO_2 and in situ electrolysis of CaO in the molten CaCl2''. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 66(2-4), 461–465.

12 Yan, X. Y., Fray, D. J. 2002. ''Production of Niobium Powder by Direct Electrochemical Reduction of Solid Nb 2O5 in a Eutectic CaCl2 -NaCl Melt'', Metallurgical and Materials Transactions B, 33, 685–693.

13 Yasuda, K., Nohira, T., Ito, Y. 2005. ''Effect of electrolysis potential on reduction of solid silicon dioxide in molten CaCl2''. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 66(2-4), 443–447.

14 Liu, K., Liu, Y.L., Yuan, L.Y., Zhao, X.L., Chai, Z.F.,Shi, W.Q. 2013. ''Electroextraction of gadolinium from Gd2O3 in LiCl–KCl–AlCl3 molten salts'', Electrochimica Acta, 109, 732–740.

15 Wang, L., Liu, Y.L., Liu, K., Tang, S.-L., Yuan, L.-Y., Su, L.-L., Shi, W.-Q. 2014. ''Electrochemical extraction of cerium from CeO2 assisted by AlCl3 in molten LiCl-KCl'', Electrochimica Acta, 147, 385–391.

16 Enmei R., Kikuchi, T.,Suzuki O., R., 2013. ''Production of Nb-Ti-Ni alloy in molten CaCl2'', Electrochimica Acta 100, 257–260

17 Qiu, G., Wang, D., Ma, M., Jin, X., Chen, G. Z. 2006. ''Electrolytic synthesis of TbFe2 from Tb4O7 and Fe2O3 powders in molten CaCl2'', Journal of Electroanalytical Chemistry, 589(1), 139–147.

18 Dring, K., Bhagat, R., Jackson, M., Dashwood, R.,Inman, D. 2006. ''Direct electrochemical production of Ti–10W alloys from mixed oxide preform precursors'',Journal of Alloys and Compounds, 419(1-2), 103–109.

19 Li, G., Jin, X., Wang, D., & Chen, G. Z., 2009. ''Affordable electrolytic ferrotitanium alloys with marine engineering potentials'', Journal of Alloys and Compounds, 482(1-2)

20 Dai, L., Wang, S., Wang, L., Yu, Y., & Shao, G. 2014.''Preparation of ZrMn2 hydrogen storage alloy by electro-deoxidation in molten calcium chloride'', Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 24(9), 2883–2889.

21 Meng, F., Lu, H. 2013. ''Electrochemical Fabrication of Niobium Silicon Alloys from Oxide Powder Mixtures''. ISRN Metallurgy, 2013, 1–5.

22 Li, G., Wang, D., Jin, X.,Chen, G. 2007.''Electrolysis of solid MoS2 in molten CaCl2 for Mo extraction without CO2 emission'', Electrochemistry Communications, 9(8), 1951–1957.

23 Wang, T., Gao, H., Jin, X., Chen, H., Peng, J., Chen, G. Z. 2011.''Electrolysis of solid metal sulfide to metal and sulfur in molten NaCl–KCl'', Electrochemistry Communications, 13(12), 1492–1495.

24 Ge, X., Wang, X.,Seetharaman, S. 2009.''Copper extraction from copper ore by electro-reduction in molten CaCl2–NaCl'', Electrochimica Acta, 54(18), 4397–4402.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	LEVENT KARTAL
Proje No:	215M154
Proje Başlığı:	Metal Sülfür Bileşiklerinden Ergimiş Tuz Elektroliz Yöntemi Ile Metal Kazanımı
Proje Türü:	1002 - Hızlı Destek
Proje Süresi:	10
Araştırmacılar:	SERVET İBRAHİM TİMUR
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	İSTANBUL TEKNİK Ü.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	15/10/2015 - 15/08/2016
Onaylanan Bütçe:	29997.0
Harcanan Bütçe:	29995.58
Öz:	Bu projede, ilk defa çevresel bir yöntem kullanılarak boraks elektroliti ergimiş tuz elektroliti ile beyaz mattan (Cu2S) bakır kazanımı gerçekleştirilmiştir. Ergimiş tuz elektroliz sistemi ile metal kazanımında boraks elektrolit olarak kullanılarak bakır sülfürden metalik bakır 100-800 mA/cm2 arasında değişen akım yoğunluklarında 1200 °C?de tek adımda kazanılmıştır. Bakır kazanım deneylerinde akım yoğunluğu ve elektroliz süresinin akım verimi ve bakır kazanım verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Sabit sıcaklıkta (1200 °C) elektroliz süresi (15-60 dk), akım yoğunluğu 100 - 800 mA/cm2 taranmıştır. Akım verimleri akım yoğunluğunun artması ile % 32?lerden % 43? lere çıkmıştır. İkinci bir deney serisinde düşük sıcaklıkta direkt CuNi eldesine yönelik olarak LiCl-KCl elektroliti ile çalışılmıştır. CuNi alaşım üretiminde hücre voltaj ve deney süresinin alaşım üretimi üzerine etkileri incelenmiştir. CuxSy ve NxSy bileşiklerinden (Ni:Cu = 1:9) hazırlanmış peletler sisteme katot olarak bağlanarak LiCl+KCl elektroliti içerisinde sabit süre(4-8 saat) ve sabit voltaj (2,5-3,0 V) değerlerinde 500 °C sıcaklıkta indirgenerek CuNi alaşımı üretilmiştir.
Anahtar Kelimeler:	Ergimiş tuz elektrolizi, Bakır üretimi, CuNi alaşım üretimi,
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır

TÜBİTAK